

Oto już piąte wydanie poczytnego podręcznika poświęconego chemicznym metodom analizy ilościowej. Omówiono w nim szczegółowo:

- zagadnienia ogólnoanalityczne,
- czynności pomiarowe w analizie ilościowej,
- analizę wagową,
- analizę miareczkową,
- metody rozdzielania i zagęszczania.

Nowe wydanie wzbogacono obszernym opisem podstawowych metod rozdzielania, które zilustrowano przykładami. Ze względu na bardzo przystępny sposób wyłożenia trudnych zagadnień analizy ilościowej podręcznik może służyć nie tylko studentom, ale też uczniom szkół średnich o profilu chemicznym.

Prof. dr hab. Andrzej Cygański, specjalista w dziedzinie chemii analitycznej (analiza termiczna, spektrofotometria, analiza śladowa), profesor Politechniki Łódzkiej, jest autorem lub współautorem ok. 120 prac badawczych, 7 skryptów, 3 podręczników, 2 słowników. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego (od 1957 r.), Łódzkiego Towarzystwa Naukowego (od 1968 r.) i Komitetu Chemii Analitycznej PAN (od 1978 r.), w którym przez kilkanaście lat pełnił funkcję przewodniczącego Komisji Nauczania Chemii Analitycznej. Od 1981 r. jest redaktorem *Chemii Zeszytów Naukowych* Politechniki Łódzkiej.

Cena 39,- zł
ISBN 83-204-2410-0



9 788320 424102 >

CHEMICZNE METODY ANALIZY ILOŚCIOWEJ

ANDRZEJ CYGAŃSKI

CHEMICZNE METODY ANALIZY ILOŚCIOWEJ

50
lat
WT

Wydawnictwa
Naukowo-Techniczne

ANDRZEJ CYGAŃSKI

CHEMICZNE METODY ANALIZY ILOŚCIOWEJ

Wydanie piąte rozszerzone



Wydawnictwa Naukowo-Techniczne
Warszawa

Opiniodawca *prof. dr hab. Andrzej Rokosz*
 Redaktor *mgr Wiktoria Wrzolek*
 Asystent redaktora *mgr Edyta Ladna*
 Okładkę i strony tytułowe projektował *Tomasz Steifer*
 Redaktor techniczny *Maria Żuchowska*
 Korekta *Zespół*

543.062(021)

W książce omówiono zagadnienia ogólnoanalityczne dotyczące metod chemicznych i instrumentalnych, teorię i praktykę analizy wagowej i miareczkowej oraz metody rozdzielania i zagęszczania.

W każdym rozdziale zamieszczono podstawy teoretyczne metody, opisy wykonania najczęściej stosowanych ćwiczeń laboratoryjnych, ćwiczenia rachunkowe przeznaczone do samodzielnego rozwiązania oraz pytania kontrolne. Na końcu książki podano wyniki ćwiczeń rachunkowych.

Nowe wydanie wzbogacono obszernym opisem podstawowych metod rozdzielania, do których należą ekstrakcja i wymiana jonowa. Przedstawione sposoby rozdzielania uzupełniono przykładami.

Podręcznik jest przeznaczony dla studentów wydziałów chemii, farmacji i medycyny. Mogą z niego także korzystać uczniowie szkół technicznych o profilu chemicznym.

© Copyright by Wydawnictwa Naukowo-Techniczne
 Warszawa 1987, 1999

All Rights Reserved
 Printed in Poland

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

Adres poczty elektronicznej: wnt@pol.pl
 Strona WWW: www.wnt.com.pl

ISBN 83-204-2410-0

WNT Warszawa 1999. Wyd. V
 Ark. wyd. 33,2. Ark. druk. 34,5
 Symbol CLS/20753/WNT

Druk: Cieszyńska Drukarnia Wydawnicza
 Zam. 1732-K/99

Spis treści

Przedmowa	7
1. Zagadnienia ogólnoanalityczne	9
1.1. Zadania i rola chemii analitycznej	9
1.2. Podział analizy chemicznej	12
1.2.1. Analiza jakościowa i ilościowa	12
1.2.2. Analiza klasyczna i instrumentalna	13
1.2.3. Analiza nieorganiczna i organiczna	14
1.2.4. Przemysłowa analiza chemiczna	15
1.2.5. Analiza śladowa	17
1.3. Analityka i jej podział	22
1.3.1. Wprowadzenie	22
1.3.2. Analityka składu	23
1.3.3. Analityka procesowa	25
1.3.4. Analityka rozmieszczenia	27
1.3.5. Analityka strukturalna	28
1.4. Próbką	29
1.4.1. Partia produktu	29
1.4.2. Rodzaje próbek	30
1.4.3. Reprezentatywność próbki analitycznej	31
1.4.4. Zasady pobierania próbek	31
1.4.5. Przeprowadzanie próbki do roztworu	38
1.4.6. Składniki próbki	43
1.5. Metoda analityczna	44
1.5.1. Wprowadzenie	44
1.5.2. Wielkości charakteryzujące metodę analityczną	44
1.5.3. Podział metod analitycznych na chemiczne i instrumentalne	51
1.5.4. Podział metod analitycznych w zależności od wielkości próbki analitycznej	57
1.6. Błędy analizy ilościowej	60
1.6.1. Błąd bezwzględny i względny	60
1.6.2. Błędy przypadkowe, systematyczne i grubo	62
1.7. Statystyczne sposoby interpretacji wyników	64
1.7.1. Zbiorowość generalna i próbna	64
1.7.2. Parametry charakteryzujące zbiorowość generalną i próbną	65
1.7.3. Rozkład Gaussa (rozkład normalny)	73
1.7.4. Przedział ufności	74
1.7.5. Przykład statystycznej oceny metody	78
1.7.6. Przedstawianie wyników analizy	79

1.8.	Podstawowe pojęcia w obliczeniach analitycznych	81
1.8.1.	Definicja mola i masy molowej	81
1.8.2.	Określanie objętości roztworu	82
1.8.3.	Sposoby wyrażania stężeń roztworów	83
1.9.	Ćwiczenia rachunkowe	86
1.10.	Pytania kontrolne	87
2.	Podstawowe czynności pomiarowe w analizie ilościowej	89
2.1.	Wagi i ważenie	89
2.1.1.	Charakterystyka i podział wag	89
2.1.2.	Technika ważenia	95
2.1.3.	Wagi mikroanalityczne i ultramikroanalityczne	104
2.1.4.	Przygotowywanie odważek	105
2.2.	Naczynia miarowe	105
2.2.1.	Rodzaje naczyń	105
2.2.2.	Sprawdzanie pojemności i kalibrowanie naczyń miarowych	113
2.2.3.	Pomiar objętości roztworów mianowanych podczas miareczkowania	123
2.2.4.	Pomiar masy roztworów mianowanych podczas miareczkowania	125
2.2.5.	Mycie naczyń	126
2.3.	Ćwiczenia rachunkowe	128
2.4.	Pytania kontrolne	129
3.	Analiza wagowa	131
3.1.	Zagadnienia teoretyczne analizy wagowej	131
3.1.1.	Wytrącanie osadów	131
3.1.2.	Rozpuszczanie osadów	155
3.2.	Technika pracy w analizie wagowej	168
3.2.1.	Oddzielanie osadu od roztworu	168
3.3.	Przykłady oznaczeń wagowych	181
3.3.1.	Oznaczanie wody	181
3.3.2.	Oznaczanie baru lub siarczanów w postaci siarczanu baru	185
3.3.3.	Oznaczanie żelaza i niklu	190
3.3.4.	Oznaczanie glinu w postaci oksychinolinianu glinu	195
3.3.5.	Odczynniki organiczne stosowane do wytrącania osadów	197
3.4.	Obliczenia w analizie wagowej	199
3.4.1.	Wprowadzenie układu SI w obliczeniach z analizy wagowej	199
3.4.2.	Przykłady obliczeń w analizie wagowej	199
3.5.	Ćwiczenia rachunkowe z analizy wagowej	208
3.6.	Pytania kontrolne	209
4.	Analiza miareczkowa	212
4.1.	Wiadomości ogólne	212
4.1.1.	Klasyfikacja metod miareczkowych	212
4.1.2.	Substancje i roztwory wzorcowe, przygotowanie roztworów mianowanych	217
4.1.3.	Błędy w analizie miareczkowej	218
4.2.	Obliczenia w analizie miareczkowej	220
4.2.1.	Zasady stosowanych metod obliczeniowych	220
4.2.2.	Obliczenia na podstawie stechiometrii reakcji i stężenia molowego	220
4.2.3.	Obliczenia z zastosowaniem współczynników równoważności	231

4.3.	Alkacymetria	249
4.3.1.	Reakcje kwas—zasada	249
4.3.2.	Wskaźniki kwasowo-zasadowe	256
4.3.3.	Krzywe miareczkowania	264
4.3.4.	Roztwory buforowe	284
4.3.5.	Substancje wzorcowe i roztwory mianowane	287
4.3.6.	Przykłady oznaczeń alkacymetrycznych	293
4.3.7.	Miareczkowanie alkacymetryczne w środowisku niewodnym	300
4.3.8.	Ćwiczenia rachunkowe z alkacymetrii	309
4.3.9.	Pytania kontrolne	310
4.4.	Redoksymetria	311
4.4.1.	Reakcje utleniania i redukcji	311
4.4.2.	Charakterystyka aktywności układów redoks	313
4.4.3.	Stała równowagi reakcji redoks	320
4.4.4.	Wpływ pH na przebieg reakcji redoks	322
4.4.5.	Wpływ reakcji kompleksowania i wytrącania osadów na potencjał redoks	324
4.4.6.	Wskaźniki redoks	325
4.4.7.	Krzywa miareczkowania redoks	327
4.4.8.	Manganometria	332
4.4.9.	Jodometria	344
4.4.10.	Zasady innych metod redoksymetrycznych	358
4.4.11.	Ćwiczenia rachunkowe z redoksymetrii	363
4.4.12.	Pytania kontrolne	364
4.5.	Miareczkowe metody wytrąceniowe. Argentometria	365
4.5.1.	Ogólna charakterystyka miareczkowych metod wytrąceniowych	365
4.5.2.	Mianowany roztwór AgNO_3	366
4.5.3.	Oznaczanie chlorków metodą Mohra	367
4.5.4.	Oznaczanie chlorków metodą Volharda	368
4.5.5.	Oznaczanie tioocyanianów metodą Volharda	371
4.5.6.	Oznaczanie chlorowców w obecności wskaźników adsorpcyjnych metodą Fajansa i Hassela	371
4.5.7.	Krzywa miareczkowania wytrąceniowego	372
4.5.8.	Ćwiczenia rachunkowe z argentometrii	376
4.5.9.	Pytania kontrolne	376
4.6.	Kompleksometria	377
4.6.1.	Podział i rozwój kompleksometrii	377
4.6.2.	Podstawy teoretyczne kompleksometrii	380
4.6.3.	Kompleksy	396
4.6.4.	Czynniki wpływające na trwałość kompleksów metali z EDTA	398
4.6.5.	Krzywa miareczkowania kompleksometrycznego	401
4.6.6.	Wskaźniki kompleksometryczne	407
4.6.7.	Sposoby miareczkowania roztworem EDTA	412
4.6.8.	Mianowany roztwór EDTA	413
4.6.9.	Przykłady oznaczeń kompleksometrycznych	414
4.6.10.	Ćwiczenia rachunkowe	418
4.6.11.	Pytania kontrolne	419
5.	Metody rozdzielania i zagęszczania	421
5.1.	Charakterystyka i podział metod rozdzielania i zagęszczania	421
5.2.	Metody wytrąceniowe i wykorzystujące lotność substancji	423
5.2.1.	Selektywne wytrącanie	423
5.2.2.	Współtrącanie z nośnikiem	427
5.2.3.	Prawa podziału	429
5.2.4.	Przykłady wydzielania śladów z nośnikiem	434

5.2.5.	Maskowanie substancji	435
5.2.6.	Metody wykorzystujące lotność związków	439
5.2.7.	Obliczenia	442
5.2.8.	Ćwiczenia rachunkowe	447
5.2.9.	Pytania kontrolne	448
5.3.	Ekstrakcja	449
5.3.1.	Wiadomości wstępne	449
5.3.2.	Wielkości charakteryzujące proces ekstrakcji	450
5.3.3.	Klasyfikacja układów ekstrakcyjnych metali	460
5.3.4.	Ekstrakcja kompleksów jonowo-asocjacyjnych	461
5.3.5.	Ekstrakcja chelatów wewnętrznych	463
5.3.6.	Równowaga procesu ekstrakcji chelatów wewnętrznych	465
5.3.7.	Współczynniki reakcji ubocznych w ekstrakcji chelatów wewnętrznych	469
5.3.8.	Technika ekstrakcji	471
5.3.9.	Przykłady rozdzielania ekstrakcyjnego	474
5.3.10.	Obliczenia	480
5.3.11.	Ćwiczenia rachunkowe	487
5.3.12.	Pytania kontrolne	488
5.4.	Wymiana jonowa	489
5.4.1.	Zasada wymiany jonowej i chromatografii jonowymiennej	489
5.4.2.	Rodzaje i właściwości grup funkcyjnych (jonogennych)	491
5.4.3.	Podział jonitów ze względu na rodzaj związków i strukturę	495
5.4.4.	Otrzymywanie syntetycznych jonitów organicznych	497
5.4.5.	Współczynniki selektywności, podziału i rozdzielania	500
5.4.6.	Zastosowanie współczynnika podziału do obliczenia objętości retencji	506
5.4.7.	Graficzne przedstawienie równowagi wymiany jonowej	509
5.4.8.	Technika procesu wymiany jonowej w kolumnie	513
5.4.9.	Przykłady metod rozdzielania	522
5.4.10.	Obliczenia	527
5.4.11.	Ćwiczenia rachunkowe	532
5.4.12.	Pytania kontrolne	532
6.	Literatura	534
7.	Wyniki ćwiczeń rachunkowych	539
	Skorowidz	543
	Względne masy atomowe pierwiastków	552

Przedmowa

Podręcznik został opracowany na podstawie wykładów dla studentów II i IV roku Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej i III roku Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska oraz na podstawie ćwiczeń laboratoryjnych z chemii analitycznej prowadzonych w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej. Jest on przeznaczony dla studentów wyższych uczelni.

W podręczniku poświęciłem dużo uwagi obliczeniom z zakresu chemii analitycznej, co jest uzasadnione trudnościami, jakie mają studenci w opanowaniu tego ważnego działu chemii analitycznej. Obliczenia analityczne, zwłaszcza w analizie miareczkowej, uległy dodatkowemu skomplikowaniu wskutek wprowadzenia układu SI i wycofania pojęcia gramorównoważnika. W podręczniku są omówione dwie metody obliczeń zgodne z układem SI, stechiometryczna i z zastosowaniem współczynników równoważności — zalecana przez Polskie Normy. Sądzę, że schematy obliczeń podane w zakończeniu omówienia każdej metody umożliwią studentom lepsze zrozumienie zasad obliczeń i obliczanie bez konieczności stosowania gotowych wzorów.

W każdym rozdziale po omówieniu podstaw teoretycznych podano przepisy ćwiczeń laboratoryjnych, a następnie ćwiczenia rachunkowe przeznaczone do samodzielnego rozwiązania przez studenta na podstawie omówionych ogólnych zasad obliczeń. Poprawność rozwiązania można sprawdzić przez porównanie z wynikami ćwiczeń rachunkowych podanymi w rozdz. 7. Na końcu rozdziału umieszczono pytania kontrolne, aby student mógł samodzielnie skontrolować, czy opanował podstawy teoretyczne danej metody, a także w celu zwrócenia uwagi na bardziej istotne zagadnienia oraz ułatwienia powtórzenia materiału.

W piątym wydaniu podręcznika opracowano dwa nowe rozdziały, w których omówiono ekstrakcje i wymianę jonową. Umożliwiło to przedstawienie wszystkich ważniejszych metod rozdzielania i zagęszczania. Metody te mają istotne znaczenie, ponieważ w analizie rzadko ma się do czynienia z próbkami lub ich roztworami zawierającymi tylko składniki oznaczane. W czasie analizy materiałów złożonych, najczęściej jest konieczne oddzielenie oznaczanych jonów od innych składników przeszkadzających, które znajdują się w roztworze. Studenci w pracowni analizy ilościowej powinni poznać nie tylko podstawowe metody oznaczania, ale i podstawowe metody rozdzielania.

Recenzentowi podręcznika Panu prof. dr. hab. Andrzejowi Rokoszowi z Uniwersytetu Jagiellońskiego serdecznie dziękuję za cenne uwagi krytyczne.

AUTOR

1 Zagadnienia ogólnoanalityczne

1.1. Zadania i rola chemii analitycznej

Chemia analityczna, w nowoczesnym ujęciu, jest nauką stosowaną, zajmującą się odkrywaniem i formułowaniem praw, kryteriów i metod umożliwiających ustalenie z określoną czułością, precyzją i dokładnością jakościowego i ilościowego składu obiektów materialnych [1.1]. Z tej definicji wynika podwójny charakter chemii analitycznej, praktyczny — ustalenie składu obiektów materialnych, i podstawowy — badania powiązane z opracowaniem nowych metod i ich oceną.

Z koniecznością ustalenia składu różnych substancji spotykamy się przede wszystkim w naukach przyrodniczych, nie tylko w chemii, ale i geologii, biologii i medycynie. Z tego względu chemia analityczna, podobnie jak niektóre inne dziedziny współczesnej nauki, uległa w okresie powojennym gruntownym przeobrażeniom. Początkowo była ona jedną z typowych nauk chemicznych pod względem badanych obiektów, metod, którymi się posługiwała, jak i celów, którym służyła. Sytuacja ta uległa zasadniczej zmianie w ciągu ostatnich kilkunastu lat i obecnie chemia analityczna ma charakter interdyscyplinarny i bardzo duży zakres zastosowań. Nowoczesne i dobrze pracujące laboratoria analityczne z właściwym zapleczem naukowym są podstawą m.in. kontroli surowców i produktów w przemyśle, w rolnictwie oraz produktów żywnościowych, oceny i poszukiwania surowców mineralnych, oceny zagrożenia środowiska i przebiegu procesów technologicznych oraz diagnostyki medycznej.

Postulowany w kraju wzrost gospodarności w wykorzystaniu surowców i materiałów oraz poprawienie jakości produkcji również nie są możliwe bez właściwie prowadzonej kontroli za pomocą nowoczesnych metod chemii analitycznej [1.1].

Wszzechstronne zastosowanie chemii analitycznej zarówno w nauce, jak i w gospodarce narodowej oraz w życiu codziennym powoduje, że stan chemii analitycznej w danym kraju jest jednym z charakterystycznych kryteriów określających jakość gospodarki narodowej. Za granicą powszechnie rozumiano już, że rozwój chemii analitycznej jest warunkiem postępu w licznych naukach ścisłych, przyrodniczych i technicznych oraz we wszystkich gałęziach przemysłu. Nie do wyobrażenia jest obecnie wysoki poziom badań naukowych, pracy przemysłu i służby zdrowia bez dobrze rozwiniętej, nowoczesnej chemii analitycznej.

W rozwoju nowoczesnego przemysłu, w powiązaniu z automatyzacją i komputeryzacją, chemia analityczna odgrywa zasadniczą rolę, dostarczając w sposób ciągły podstawowych informacji, umożliwiających automatyczne sterowanie procesami technologicznymi przy optymalnych parametrach. Zrozumienie znaczenia ochrony środowiska przyczyniło się do rozwoju ciągłych automatycznych metod analitycznych (monitoringu).

Wprowadzanie robotyzacji do chemii analitycznej jest możliwe dzięki chemometrii (stosowaniu metod matematycznych w analizie chemicznej).

Aby sprostać tym tak ważnym zadaniom, chemia analityczna powinna dysponować odpowiednio wyszkolonymi specjalistami analitykami. Obecnie, według oceny Komitetu Chemii Analitycznej PAN, ok. 40% absolwentów wydziałów chemicznych uniwersytetów i politechnik oraz ok. 20% absolwentów wydziałów farmaceutycznych akademii medycznych pracuje w laboratoriach analitycznych lub ma stały kontakt z zagadnieniami analitycznymi nie tylko w przemyśle chemicznym, lecz także w przemyśle spożywczym, maszynowym, hutniczym, lekkim, w rolnictwie, geologii i medycynie. Dowodem zapotrzebowania na specjalistów analityków z wymienionych dziedzin może być utworzenie w końcu lat siedemdziesiątych oddziałów analityki medycznej przy wydziałach farmaceutycznych.

Absolwenci wyższych uczelni znajdują zatrudnienie w różnych kontrolnych laboratoriach analitycznych:

- w przemysłowych laboratoriach analitycznych, których jest najwięcej (patrz p. 1.2.4);
- w laboratoriach sanitarno-epidemiologicznych, których za-

daniem jest ochrona zdrowia społeczeństwa i zadanie to jest w znacznej części realizowane przez oznaczanie substancji toksycznych;

— w laboratoriach analizy klinicznej, które działają przy wszystkich szpitalach i klinikach oraz w otwartej służbie zdrowia; laboratoria te wykonują bardzo wiele analiz w większości chemicznych, stanowiących podstawę diagnostyki;

— w rolniczych laboratoriach analitycznych oceniających jakość nawozów sztucznych i innych środków chemicznych stosowanych w rolnictwie, a także wykonujących badania roślin i gleb;

— w laboratoriach ochrony środowiska, oznaczających szkodliwe składniki powietrza, wód, gleb i roślin;

— w laboratoriach medycyny sądowej;

— w laboratoriach Państwowej Inspekcji Handlowej i POL-CARGO (atestujących artykuły eksportowe i importowe).

Liczba kontrolnych laboratoriów analitycznych jest oceniana na nie mniej niż 2000. Zatrudnienie w nich znajduje ponad 6000 chemików-analityków i farmaceutów-analityków z wyższym wykształceniem [1.2].

W Polsce oprócz analiz kontrolnych, mających na celu zbadanie składu lub ustalenie stopnia czystości, są prowadzone w różnych ośrodkach prace poznawcze, do których należy opracowanie nowych metod analitycznych, udoskonalanie metod już stosowanych, porównawcza ocena metod, usprawnianie techniki pracy analitycznej i aparatury pomiarowej oraz badania podstawowe nie związane z konkretną metodą analityczną, np. badania równowag i mechanizmów reakcji analitycznych, zastosowania metod matematycznych w analizie i inne. Udział polskich analityków w pracach badawczych z chemii analitycznej jest duży. W latach 1944—1972 polscy autorzy opublikowali ok. 6500 prac z zakresu chemii analitycznej [1.1]. Według ocen zagranicznych [1.3], Polska w 1965 r. zajmowała piąte miejsce na świecie (po ZSRR, USA, Niemczech i Japonii) pod względem liczby opublikowanych prac z chemii analitycznej. Większość prac pochodziła z wyższych uczelni.

Istotną rolę w rozwoju chemii analitycznej w Polsce odegrał Komitet Chemii Analitycznej PAN, który powstał w 1955 r. (początkowo jako komisja, od 1976 r. komitet). Komitet zajmuje się organizacją konferencji naukowych, konwersatoriów specjalistycznych, kursów szkoleniowych z nowoczesnych metod analitycznych, oceną stanu

i prognozami rozwojowymi chemii analitycznej w Polsce, wydawaniem dwumiesięcznika naukowego *Chemia Analityczna*, ukazującego się od 1956 r.

Komitet stwarza płaszczyznę współpracy między analitykami zatrudnionymi w wyższych uczelniach, instytutach PAN, resortowych laboratoriach przemysłowych, służby zdrowia, ochrony środowiska. O zakresie działania Komitetu świadczy liczba działających w jego ramach 20 komisji metodycznych i branżowych, w tym Komisji Nauczania Chemii Analitycznej zajmującej się m.in. dyskusją programów nauczania chemii analitycznej w wyższych uczelniach w Polsce. Organizatorem i wieloletnim (1955—1977) przewodniczącym Komitetu był prof. dr Wiktor Kemula, profesor Uniwersytetu Warszawskiego, a następnie Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. W latach 1978—1995 przewodniczącym Komitetu był prof. dr Jerzy Minczewski, profesor Politechniki Warszawskiej i wieloletni dyrektor Instytutu Badań Jądrowych. W latach 1963—1991 sekretarzem Komitetu był prof. dr Stanisław Rubel (Wydział Chemii UW), obecnie jest nim prof. dr Marek Trojanowicz — także profesor Uniwersytetu Warszawskiego. Od roku 1996 przewodniczącym Komitetu jest prof. dr hab. Adam Hulanicki (Uniwersytet Warszawski).

1.2. Podział analizy chemicznej

1.2.1. Analiza jakościowa i ilościowa

Analizą chemiczną nazywa się zespół czynności prowadzący do ustalenia składu chemicznego, jakościowego i ilościowego badanej substancji [1.4]. Analiza chemiczna jest więc pojęciem węższym od chemii analitycznej, ponieważ dotyczy tylko praktycznego jej charakteru, tj. ustalania składu przez stosowanie odpowiednich metod analitycznych.

Analiza chemiczna dzieli się na dwa zasadnicze działy: analizę jakościową i analizę ilościową.

Zadaniem analizy jakościowej jest ustalenie, z jakich pierwiastków lub związków chemicznych składa się dana substancja. Odpowiada więc ona na pytania: „co się znajduje w badanej próbce?” lub „czy w badanej próbce występuje składnik mający z pewnych względów istotne znaczenie?”. Analiza jakościowa, polegająca na kolejnym oddzielaniu grup jonów za pomocą odczynników grupowych i wy-

krywaniu poszczególnych jonów danej grupy po oddzieleniu jonów przeszkadzających, ma duże znaczenie dydaktyczne, ponieważ uczy poznawać właściwości związków nieorganicznych. Praktyczne jednak zastosowanie w analizie jakościowej mają na ogół metody specyficzne, umożliwiające wykrycie zanieczyszczeń bez konieczności oddzielania. Stosuje się do tego celu specyficzne, bardzo czułe, reakcje analityczne z zastosowaniem przeważnie odczynników organicznych, lub odpowiednie metody instrumentalne, umożliwiające nie tylko wykrycie, lecz także orientacyjne (półilościowe) określenie ilości szukanego składnika.

Zadaniem analizy ilościowej jest ustalenie składu ilościowego substancji, tj. zawartości (ilości) poszczególnych składników. Analiza ilościowa ma bez porównania większe praktyczne znaczenie niż jakościowa.

1.2.2. Analiza klasyczna i instrumentalna

Kryterium podziału na analizę klasyczną i instrumentalną jest rodzaj stosowanej metody. Metody stosowane w analizie klasycznej to metody chemiczne, oparte na reakcjach chemicznych, głównie analiza wagowa i miareczkowa. W metodach stosowanych w analizie instrumentalnej są wykorzystywane zjawiska fizyczne lub fizykochemiczne i odpowiednia aparatura pomiarowa. Podział na analizę klasyczną i instrumentalną na obecnym etapie rozwoju analizy chemicznej nie jest właściwy, ponieważ wyrabia u studentów przekonanie, że istnieją dwa odrębne rodzaje analizy, a nie jedna analiza ilościowa, stosująca w zależności od potrzeb metody chemiczne lub instrumentalne, lub też połączenie tych metod. Właściwy jest więc podział na metody chemiczne i instrumentalne, które wzajemnie się uzupełniają i przenikają.

Podział na analizę klasyczną i instrumentalną jest jednak w świadomości wielu chemików-analityków utrwalony przez historię rozwoju współczesnej analizy. Należy podkreślić nieprecyzyjność określenia „klasyczna”, przez które rozumie się ogólnie metody stosowane od dawna, np. polarografię zmiennoprądową zalicza się do nowych technik polarograficznych, ale polarografię sinusoidalną do klasycznych, ponieważ jest najstarszą odmianą polarografii zmiennoprądowej.

1.2.3. Analiza nieorganiczna i organiczna

Zależnie od badanego materiału analizę dzieli się na nieorganiczną (wykrywanie i oznaczanie składników nieorganicznych) i organiczną (wykrywanie i oznaczanie składników organicznych).

Analiza nieorganiczna ma zwykle charakter analizy pierwiastkowej (wykrywanie lub oznaczanie pierwiastków wchodzących w skład próbki) lub analizy związków (identyfikacja i oznaczenie określonych związków chemicznych).

Analiza organiczna także dotyczy pierwiastków, ale oprócz tego położony jest w niej nacisk na identyfikację związków chemicznych. Na wykrywaniu i oznaczaniu poszczególnych pierwiastków w związkach organicznych polega analiza elementarna.

Pierwiastkami najczęściej oznaczanymi w analizie elementarnej związków organicznych są: węgiel, wodór, azot, siarka, tlen, fosfor i chlorowce. Oznaczenie węgla, wodoru, azotu polega na spalaniu substancji organicznych w specjalnych piecach i obliczeniu na podstawie ilości powstałego CO_2 i H_2O procentowej zawartości węgla i wodoru w badanym związku. Azot oznacza się osobno, zbierając wolny azot w eudiometrze i mierząc jego objętość.

Obecnie rozwija się analiza elementarna automatyczna, która w przypadku jednoczesnego oznaczania węgla, wodoru i azotu polega na błyskawicznym spalaniu próbki, rozdzieleniu gazowych produktów i oznaczeniu dwutlenku węgla, wody i azotu termokonduktometrycznie. Analizę elementarną wykonuje się najczęściej metodą miligramową (mikroanaliza).

W analizie związków organicznych prowadzi się także identyfikację i oznaczanie grup funkcyjnych (atom lub grupa atomów, które zastępują atom wodoru przy atomie węgla i nadają związkowi organicznemu odpowiedni charakter, zmieniając zasadniczo jego właściwości w porównaniu z właściwościami odpowiedniego węglowodoru), np. $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$ itd. Jednak ze względu na występujące zjawisko izomerii, analiza elementarna i analiza grup funkcyjnych często nie wystarczają do pełnej identyfikacji substancji organicznych i muszą być uzupełniane badaniami struktury cząsteczek. Są to badania fizykochemiczne, najczęściej spektrofotometria cząsteczkowa absorpcyjna w podczerwieni, chromatografia, spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, spektrometria mas. Analiza

związków organicznych jest zatem odrębna, zwłaszcza w zakresie ustalania składu i struktury związków. Jednak przy oznaczaniu związków organicznych o znanym składzie występuje wyraźna tendencja łączenia analizy nieorganicznej z analizą organiczną i dlatego wielu analityków podział ten uważa za nieaktualny.

1.2.4. Przemysłowa analiza chemiczna

Przemysłowa analiza chemiczna ma na celu kontrolę produkcji. Zajmuje się badaniem surowców, półproduktów i gotowych produktów oraz materiałów pomocniczych i odpadowych pod względem ich użyteczności i przydatności w przemyśle. Analiza przemysłowa obejmuje wszystkie zagadnienia analityczne związane z danym procesem technologicznym w całym jego przebiegu lub z daną branżą przemysłową. Analiza przemysłowa obejmuje więcej zagadnień niż tradycyjna analiza techniczna, która zajmowała się głównie analizą surowców i produktów przemysłowych [1.17]. Nie można wprowadzić merytorycznego podziału stosowanych metod analitycznych w zależności od branż przemysłowych. Prawie w każdej dziedzinie przemysłu są stosowane różne metody analityczne. Jednak dla niektórych gałęzi przemysłu są charakterystyczne pewne zadania analityczne i stosowane metody, np. w przemyśle spożywczym — oznaczanie śladowych ilości toksycznych składników, przemysł petrochemiczny — analiza mieszanin lekkich węglowodorów przede wszystkim metodami chromatografii gazowej i spektrofotometrii w podczerwieni [1.5]. Z tego względu należałoby każdą branżę przemysłową omawiać oddzielnie, z uwzględnieniem jej odrębności.

W przemysłowej analizie chemicznej występują jednak pewne ogólne zagadnienia wspólne różnym branżom przemysłowym. Dotyczą one zadań i odpowiedzialności kontroli jakości, jej współpracy z innymi jednostkami organizacyjnymi w zakładzie, roli i zadań laboratorium analitycznego w zakładzie przemysłowym oraz jego projektowania i urządzenia. Do innych, ogólnych zagadnień analitycznych można zaliczyć pobieranie próbek i kryteria wyboru metody analitycznej.

Największą grupę laboratoriów analitycznych w przemyśle stanowią kontrolne laboratoria zakładów przemysłowych, których główne zadania są następujące:

— ocena jakościowego i ilościowego składu surowców i półproduktów;

— kontrola międzyoperacyjna, umożliwiająca korygowanie przebiegu procesu technologicznego i uzyskiwanie prawidłowych wydajności tego procesu;

— ocena produktów zakładu, która może jedynie gwarantować odpowiednią jakość tych produktów i zgodność z obowiązującymi normami;

— ocena gazowych, ciekłych i stałych odpadów usuwanych z zakładu pod względem strat ponoszonych przez zakład w wyniku niepełnego przerobu surowców;

— ocena ww. odpadów pod względem ich wpływu na zanieczyszczenie środowiska;

— ocena bezpieczeństwa i higieny pracy pracowników zakładu.

Zadania te wskazują, że przemysłowe laboratoria analityczne mają podstawowe znaczenie w osiąganiu przez zakład właściwej wydajności i jakości produkcji.

W kontroli międzyoperacyjnej stosuje się często analizy ruchowe. Analiza ruchowa (zwana również analizą międzyoperacyjną) jest to analiza wykonana w celu kontroli przebiegającego procesu technologicznego możliwie szybkimi metodami.

Analitycy o dobrym przygotowaniu przemysłowym powinni być szkoleni w ramach specjalizacji „przemysłowa chemia analityczna” lub „kontrola analityczna w przemyśle”. Chemik technolog, ze względu na złożoność i mnogość metod analitycznych, nie jest obecnie w stanie sam zaprojektować i zorganizować odpowiedniej obsługi analitycznej produkcji, szczególnie w zakresie kontroli międzyoperacyjnej. Specjaliści metod wytwarzania muszą obecnie ściśle współpracować ze specjalistami chemii analitycznej. Analitycy są niezbędni przy projektowaniu ciągłych systemów kontroli analitycznej sprzęgniętych z ciągłymi procesami technologicznymi (analiza „on line”). Poprawa jakości produkcji przemysłowej, zwiększenie wydajności procesów technologicznych, a także oszczędność materiałów zależą w przeważającej mierze od dobrej międzyoperacyjnej kontroli analitycznej [1.19—1.21].

Liczba analitycznych laboratoriów przemysłowych w Polsce jest oceniana na ok. 1200 [1.2]. Znajdują się one prawie we wszystkich zakładach produkcyjnych.

1.2.5. Analiza śladowa

Rozwój i zastosowanie analizy śladowej

Analiza śladowa jest działem analizy chemicznej, który zajmuje się wykrywaniem lub oznaczaniem składników próbki występujących w ilościach bardzo małych, tj. poniżej 0,01% [1.22, 1.23]. Analiza śladowa, związana z wieloma ważnymi dziedzinami gospodarki i życia, jest obecnie jednym z priorytetowych działów chemii analitycznej. Znaczenie analizy śladowej i metod instrumentalnych podkreślono w uchwałach Kongresów Nauki Polskiej. Zgodnie z uchwałą II Kongresu Nauki Polskiej (1973) do kierunków, które z zakresu analizy chemicznej powinny się rozwijać w sposób intensywny i priorytetowy, należy instrumentalizacja i automatyzacja metod kontroli ciągłych procesów technologicznych i jakości materiałów oraz analiza śladowa [1.24]. We wnioskach i postulatach na III Kongres Nauki Polskiej (1985) są preferowane prace z dziedziny badań ogólnych, analizy śladowej, specjacji chemicznej (ang. speciation — określenie i oznaczenie postaci chemicznej, w jakiej dany pierwiastek występuje, np. stopnia utlenienia, postaci jonowej, rodzaju kompleksu) oraz analizy procesowej i kontroli produkcji [1.25].

Właściwy rozwój analizy śladowej nastąpił w latach czterdziestych i pięćdziesiątych naszego stulecia. Impuls do rozwoju analizy śladowej dała technika, początkowo materiałów reaktorowych, a następnie materiałów półprzewodnikowych. Wymagania tych nowych przemysłów (energetyka atomowa, mikroelektronika) dotyczące wielkiej czystości stosowanych materiałów, stały się głównym motorem postępu w chemii analitycznej w ogóle, a analizie śladowej nadały stanowisko priorytetowe wśród innych działów analizy. Za początek analizy śladowej w nowoczesnym znaczeniu tego terminu można przyjąć prace związane z oznaczaniem w roślinach tzw. mikroelementów, tj. śladowych zawartości pierwiastków niezbędnych do właściwego przebiegu procesów w organizmach zwierzęcych i roślinnych. Pierwiastkami niezbędnymi do życia i rozwoju są: Co, Cr, Cu, F, Fe, I, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, V, Zn, a dla roślin jeszcze B.

Analiza śladowa ma istotne zastosowanie w następujących dziedzinach [1.16]

- energetyka atomowa
- elektronika (mikroelektronika)

- ochrona środowiska
- biologia
- przemysł spożywczy (ochrona zdrowia)
- metalurgia
- geologia
- kryminologia
- archeologia

Zastosowanie w **energetyce atomowej** obejmuje oznaczanie zanieczyszczeń rzędu 10^{-4} — $10^{-7}\%$ w paliwach jądrowych i materiałach reaktorowych m.in. w uranie, torze, cyrkonie, berylu, glinie, magnezie, graficie. Szczególne znaczenie ma oznaczanie śladów pierwiastków o dużym przekroju czynnym wychwyty elektronów, tj. B, Cd, Li, metali ziem rzadkich; np. grafit czy uran metaliczny nie mogą zawierać więcej boru niż $5 \cdot 10^{-5}\%$.

Zastosowanie w **elektronice** obejmuje analizę materiałów półprzewodnikowych prostych, jak krzem i german, oraz związków podwójnych typu A_3B_5 i A_2B_6 z udziałem Ga, In, Tl, As, P, Sb, Bi, Pb, Cd, Hg, Te, Se, S. Na przykład german czy krzem monokrystaliczny muszą mieć czystość wynoszącą 99,9999%, czyli suma zanieczyszczeń nie może przekraczać $10^{-4}\%$. Wymagania czystości materiałów półprzewodnikowych obejmują zakres stężeń śladów 10^{-4} — 10^{-9} ; np. drut ze złota do łączenia elementów półprzewodnikowych. Nie są jeszcze dokładnie znane korelacje między właściwościami elektrofizycznymi półprzewodników a ich składem chemicznym, ale w krzemie i germanie na pewno są szkodliwe domieszki pierwiastków III i V grupy, a w arsenku, galu i antymonku indu — pierwiastków II i VI grupy.

Zastosowanie analizy śladowej w **ochronie środowiska** polega na badaniu czystości powietrza, wód, ścieków i gleb. Wody różnych rodzajów (naturalne, pitne, ścieki) są częstym obiektem badań na zawartość domieszek śladowych i oznacza się w nich ponad czterdzieści pierwiastków.

Zastosowanie w **biologii** polega na oznaczaniu zawartości toksycznych pierwiastków śladowych w materiałach biologicznych (płyny ustrojowe, tkanki, kości).

Zastosowanie analizy śladowej w **przemysle spożywczym** polega na oznaczaniu śladowych ilości pierwiastków toksycznych w żywności (np. w mięsie, tłuszczach, owocach, mleku). Do pierwiastków szkodliwych dla żywych organizmów w ilościach śladowych należą

przede wszystkim: As, Be, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb, Tl. Występują one w środkach żywnościowych w wyniku postępującej industrializacji i zanieczyszczenia biosfery.

Zastosowanie analizy śladowej w **metalurgii** nabiera coraz większego znaczenia, ponieważ coraz większej liczby metali i stopów dotyczą wymagania nowoczesnej techniki co do zawartości w nich niektórych składników śladowych, mających wpływ na ich właściwości fizyczne.

W stopach żaroodpornych o wysokich wskaźnikach wytrzymałościowych, stosowanych w technice raketowej, zawartość domieszek As, Sb, Sn, Cd, Bi i Pb nie powinna przekroczyć $10^{-4}\%$. Liczba pierwiastków śladowych oznaczanych w różnych gatunkach stali wynosi 25.

Poważna jest rola analizy śladowej w **geologii**, podczas badania skał, minerałów i rud. Geologowie są zainteresowani znajomością zawartości śladowych aż 34 pierwiastków.

Z ciekawych zastosowań w **kryminologii** można wymienić zbadanie na nowo (w roku 1979) pocisków i ich odprysków znalezionych po zamordowaniu prezydenta Kennedy'ego w roku 1963 w Dallas. W samochodzie oprócz prezydenta i jego żony na środkowym siedzeniu jechał gubernator Teksasu, który został ranny. Analiza pocisków wykonana nową techniką aktywacji neutronowej wykazała, że zawartości śladowe niektórych pierwiastków, zwłaszcza antymonu i srebra w badanych obiektach, są różne (tablica 1.1). Pociski należą więc do dwóch różnych zbiorów, a nie do jednego, jak wynikało z badań w laboratorium FBI. W laboratorium tym pociski badano metodą spektrofotografii emisyjnej, która jest znacznie mniej czuła od metody aktywacji neutronowej. Należy jednak zwrócić uwagę, że zawartość

Tablica 1.1. Wyniki analiz pocisków i ich odprysków znalezionych po zamachu na prezydenta Kennedy'ego

Lp.	Miejsce znalezienia pocisku	Ag, %	Sb, %
1	Pocisk, który trafił w gubernatora	$8,8(\pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$8,33(\pm 9) \cdot 10^{-2}$
2	Odłamek pocisku z ręki gubernatora	$9,8(\pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$7,97(\pm 7) \cdot 10^{-2}$
3	Duży odłamek pocisku znaleziony w samochodzie	$8,1(\pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$6,02(\pm 4) \cdot 10^{-2}$
4	Odłamek pocisku z głowy prezydenta	$7,9(\pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$6,21(\pm 1) \cdot 10^{-2}$
5	Mały odłamek pocisku znaleziony w samochodzie	$8,2(\pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$6,42(\pm 6) \cdot 10^{-2}$

antymonu w pociskach nie jest mała (rzędu 0,05%) i jego oznaczenie nie powinno nastęrczać trudności. Z nowych badań wynika więc, że zamachowców musiało być dwóch. Wyniki badania pocisków zostały opublikowane w amerykańskim czasopiśmie „Analytical Chemistry” w roku 1979 [1.26].

Innym przykładem jest analiza włosów Napoleona także metodą aktywacji neutronowej, która wykazała, że podejrzenia o zatrucie go pod koniec życia arsenikiem na wyspie św. Heleny były niesłuszne.

Przykładem zastosowania analizy śladowej w archeologii może być analiza starych zapraw budowlanych, która umożliwia ustalenie, z jakiego okresu pochodzi badany obiekt. Na przykład w Instytucie Chemii Ogólnej PŁ prowadzono badania wielu próbek zapraw murarskich z różnych fragmentów zamku w Inowłodzu. Na podstawie ich wyników wyodrębniono próbki mające największą liczbę cech wspólnych, co nasuwa przypuszczenie, że pochodzą z tego samego okresu. W dawnych czasach w celu zwiększenia trwałości zapraw murarskich dodawano do nich niekiedy kości, krew bydlęcą, trawę, sieczkę, rzadziej jajka lub mleko. Wszystkie te dodatki mają swoje odbicie w zawartości pierwiastków, np. w kościach — fosforu, w roślinach — duża zawartość Li, Na, K, we krwi — żelaza.

W ostatnich latach są prowadzone dokładne badania zapraw murarskich z piramid egipskich i twarzy Sfinksa metodą analizy termicznej [1.34].

Podział analizy śladowej

Zakres stężeń analizy śladowej jest duży i w związku z tym były wprowadzane jego podziały. Podział Minczewskiego [5.9] opierał się na głównych zastosowaniach analizy śladowej i obejmował ślady stanowiące zanieczyszczenia materiałów technicznych (10^{-1} — $10^{-3}\%$), materiałów reaktorowych (10^{-3} — $10^{-6}\%$), półprzewodników (10^{-6} — $10^{-9}\%$), powietrza, wody, gruntów (substancje radioaktywne 10^{-9} — $10^{-12}\%$). Obecnie zakres oznaczanych składników w materiałach reaktorowych przesunięto do $10^{-7}\%$. W analizie śladowej następuje bowiem ciągłe obniżanie granicy wykrywalności. Ogólnie można powiedzieć, że w latach czterdziestych XX wieku osiągnięto w analizie nieorganicznej granice wykrywalności większości pierwiastków rzędu 10^{-6} g/g, w latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych 10^{-9} g/g, a w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych 10^{-12} g/g. Nastąpiło

to dzięki rozwojowi metod oznaczania z dużą precyzją i dokładnością coraz to mniejszych stężeń (spektrometria mas, analiza aktywacyjna).

Podstawą podziału składników śladowych jest ich zawartość w próbce. Podział składników śladowych ustalony przez Komisję Metod Mikrochemicznych i Analizy Śladowej Wydziału Chemii Analitycznej Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) [1.13] jest następujący:

ślady	10^{-2} — $10^{-8}\%$	10^2 — 10^{-4} ppm
mikroślady	10^{-8} — $10^{-11}\%$	10^{-4} — 10^{-7} ppm
nanoślady	10^{-11} — $10^{-14}\%$	10^{-7} — 10^{-10} ppm
pikoślady	10^{-14} — $10^{-17}\%$	10^{-10} — 10^{-13} ppm

Z podanego podziału widać, że górna granica zawartości składnika śladowego wynosi $10^{-2}\%$, czyli 100 ppm, natomiast dolnej granicy nie ustalono. Przesuwa się ona w kierunku coraz mniejszych wartości w miarę potrzeb nauki i techniki oraz powstawania w związku z tym coraz to czulszych metod analitycznych. Obecnie jest możliwe oznaczanie niektórych pierwiastków śladowych w ilości $10^{-10}\%$, a więc w zakresie mikrośladów. Oznaczenia zawartości odpowiadających nanośladom i pikośladom na ogół nie są jeszcze wykonywane. Zawartość składników śladowych wyrażona jest w procentach i ppm, tj. w specjalnych jednostkach stężenia składników w analizie śladowej. 1 ppm odpowiada 1 części na milion (ang. *part per milion*). Dla odważki substancji wynoszącej 1 g, 1 ppm = 10^{-6} g (1 gram zanieczyszczeń w 1 milionie gramów substancji analizowanej) odpowiada to $10^{-4}\%$ lub 1 µg/ml, czyli:

$$1 \text{ ppm} = 10^{-6} \text{ g/g} = 1 \text{ µg/g} = 1 \text{ µg/ml} = 10^{-4}\%$$

Inną jednostką małych stężeń jest 1 ppb — 1 część na miliard (ang. *part per billion*). Billion w piśmiennictwie amerykańskim oznacza miliard (10^9), a nie bilion (10^{12}).

$$1 \text{ ppb} = 10^{-9} \text{ g/g} = 1 \text{ ng/g} = 1 \text{ ng/ml} = 10^{-7}\%$$

Jeszcze mniejszą jednostką jest 1 ppt — 1 część na trilion (ang. *part per trillion*)

$$1 \text{ ppt} = 10^{-12} \text{ g/g} = 1 \text{ pg/g} = 1 \text{ pg/ml} = 10^{-10}\%$$

Najczęściej stosowanymi w analizie śladowej metodami możliwe jest bezpośrednie oznaczenie większości pierwiastków o zawartości ppb, co wymaga na ogół wstępnej operacji zwanej zagęszczaniem lub

wzbogacaniem śladów. Zagęszczanie zwiększa stężenie danego składnika, przez co czułość oznaczania może być zwiększona o 1–3 rzędy, tj. np. zamiast $10^{-4}\%$ można w otrzymanym koncentracji śladów oznaczyć 10^{-5} – $10^{-7}\%$ danego składnika. Metody rozdzielania i zagęszczania są omówione w rozdz. 5.1.

W analizie występuje jeszcze podział na mikroanalizę i makroanalizę, którego podstawą jest wielkość próbki analitycznej (p. 1.5.4). Zasadnicza różnica między mikroanalizą i analizą śladową polegała dotychczas na tym, że w mikroanalizie wielkość próbki była ograniczona, podczas gdy w analizie śladowej była ona nieograniczona, natomiast zawartość składnika była bardzo mała (poniżej 0,01%).

Obecnie rozwija się nowy dział analizy śladowej, tj. *analiza śladowa mikropróbek* zawierających składnik śladowy. Analizy małych próbek (poniżej 0,1 g) znacznie trudniejsze niż oznaczanie składników śladowych w dużych próbkach — są konieczne w nowoczesnej technologii półprzewodników, w badaniach materiałów biologicznych, w ekspertyzach sądowych itp.

1.3. Analityka i jej podział

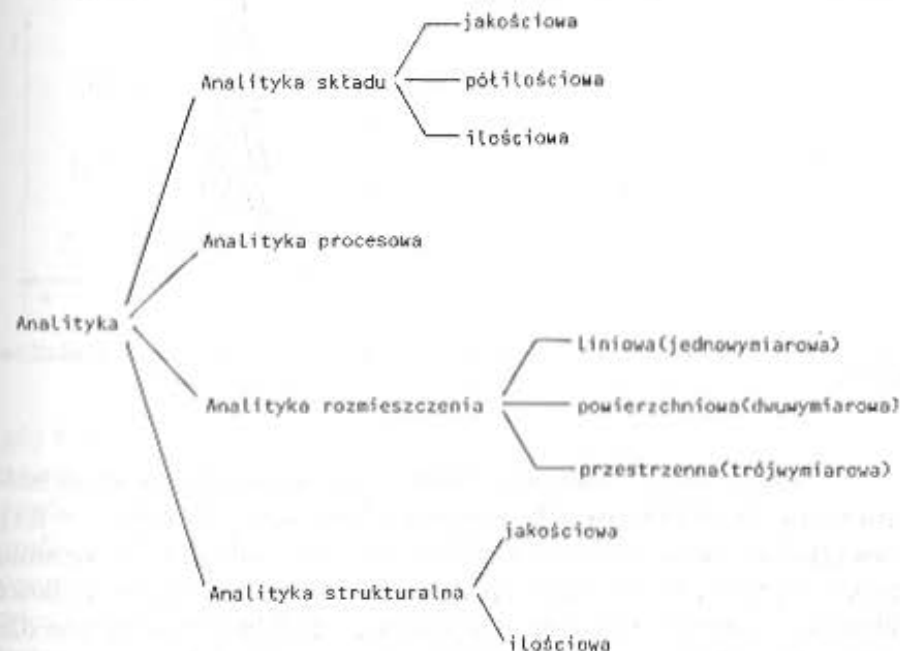
1.3.1. Wprowadzenie

Termin *analityka* dotychczas często był stosowany do określenia metodyki postępowania analitycznego podczas oznaczania związku lub grup związków. W współczesnym ujęciu termin ten jest pojęciem nowym, oznaczającym odrębną dyscyplinę naukową, obejmującą cały obszar nauki poświęcony identyfikacji, badaniu składu i struktury substancji. Termin *analityka* powstał w Niemczech i jest już dość powszechnie stosowany w literaturze rosyjskiej i niemieckiej. W Polsce zaczyna być stosowany. Stosowanie tego terminu ma podkreślić międzydyscyplinarny charakter metod uzyskiwania informacji o układach materialnych, podobnie jak powstałe terminy informatyka, bionika itp. Omówienie podziału analityki i krótkiej charakterystyki poszczególnych jej działów są celowe, gdyż wzbogacają znacznie wiadomości o metodach badania składu substancji w zależności od różnych parametrów (procesowych, rozmieszczenia, strukturalnych).

Współczesna definicja analityki jest następująca [1.6]: „analityka jest to dyscyplina naukowa zajmująca się uzyskiwaniem informacji

o układach materialnych, zwłaszcza o rodzaju i ilości ich składników, włącznie z przestrzennym uporządkowaniem i rozmieszczeniem tych składników, jak też zmianami zachodzącymi w czasie”.

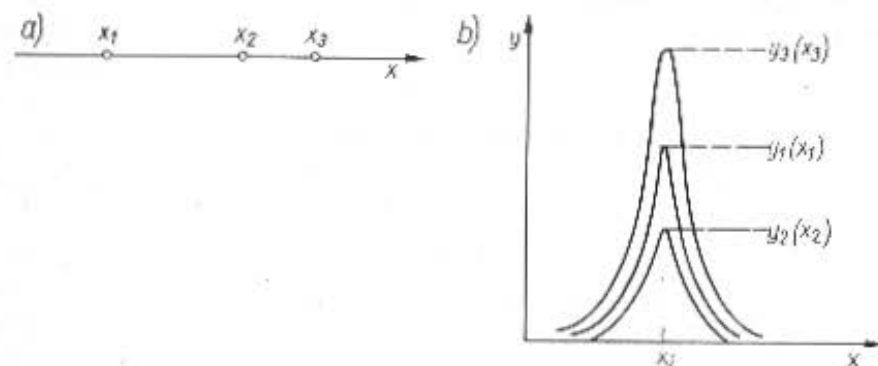
Analityka obejmuje również metodykę niezbędną do uzyskania tych informacji. Ma ona charakter interdyscyplinarny z pogranicza chemii, fizyki, informatyki, techniki. Schemat podziału analityki jest następujący:



1.3.2. Analityka składu

Analityka składu jest to dział analityki obejmujący uzyskiwanie informacji o rodzaju i ilości poszczególnych składników próbki. Uzyskiwane informacje analityczne mogą być jedno- lub dwuwymiarowe. Wykrycie danego jonu w reakcji charakterystycznej jest typowym przykładem jednowymiarowej analizy składu. Odpowiada na pytanie, czy dany składnik występuje lub nie występuje w badanej próbce. Jednowymiarowe informacje analityczne uzyskuje się także przy oznaczaniu ilości znanego składnika. Wynik analizy ilościowej odpowiada wtedy na pytanie: „jaka jest zawartość danego składnika w próbce?”

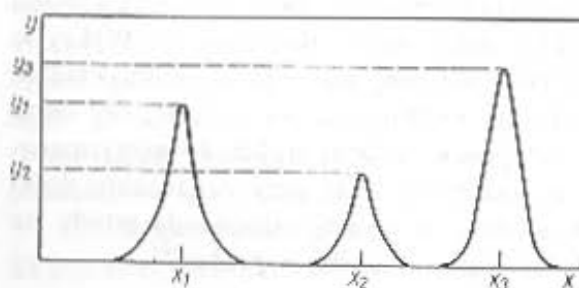
Jeżeli x jest wielkością oznaczającą rodzaj składnika, a y wielkością określającą ilość tego składnika, to jednowymiarowe informacje analityczne o rodzaju i ilości składników w próbce można przedstawić w postaci schematu (rys. 1.1).



Rys. 1.1. Jednowymiarowe informacje analityczne: a) o rodzaju; b) o ilości składników w próbce

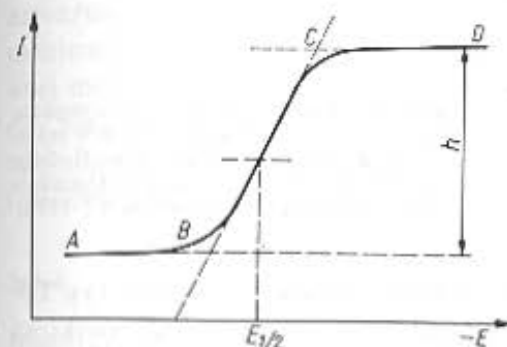
Większość nowoczesnych metod analitycznych dostarcza bezpośrednio dwuwymiarowych informacji analitycznych typu $y = f(x)$, zazwyczaj w postaci wykresu z rejestratora, np. widma, polarogramu, chromatogramu. Umożliwia to równoczesne określenie rodzaju i ilości składników próbki. Takie dwuwymiarowe informacje analityczne dla trzech składników x_1, x_2, x_3 przedstawiono na rys. 1.2.

Przykładem dwuwymiarowych informacji analitycznych może być polarogram danego składnika x_i (rys. 1.3).



Rys. 1.2. Dwuwymiarowe informacje analityczne o rodzaju i ilości składników

W polarografii rejestruje się zależność natężenia prądu I od potencjału elektrody wskaźnikowej E , który zależy od doprowadzonego do elektrod napięcia i zmienia się liniowo w czasie. Krzywa polarograficzna (rys. 1.3) składa się z trzech części AB , BC i CD . Odcinek AB odpowiada prądowi szczątkowemu, BC — części fali polarograficznej,



Rys. 1.3. Krzywa polarograficzna, $I = f(E)$

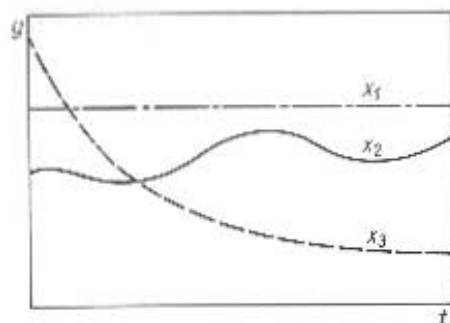
gdy wzrost potencjału powoduje wzrost prądu, CD — prądowi granicznemu. Potencjał półfali $E_{1/2}$ odpowiada połowie wartości natężenia prądu granicznego i określa rodzaj składnika x_i ; wysokość fali polarograficznej h jest równa natężeniu dyfuzyjnego prądu granicznego i jest proporcjonalna do stężenia składnika, określa więc jego ilość y_i . Tak więc na podstawie krzywej polarograficznej można odpowiedzieć na pytania, jaki składnik znajduje się w próbce i ile jest tego składnika. Otrzymuje się więc dwuwymiarową informację analityczną.

1.3.3. Analityka procesowa

Analityka procesowa jest to dział analityki obejmujący uzyskiwanie informacji dotyczących zmian fizycznych i chemicznych zachodzących w próbce w zależności od czasu. W analityce procesowej uzyskuje się informacje analityczne, w których czas t występuje jako jedna ze zmiennych niezależnych. Zmiany ilości składników w zależności od czasu przedstawiono na rys. 1.4.

Rysunek ten przedstawia wyniki procesowej analizy dwuwymiarowej określającej zależność $y = f(t)$. Z rysunku wynika, że

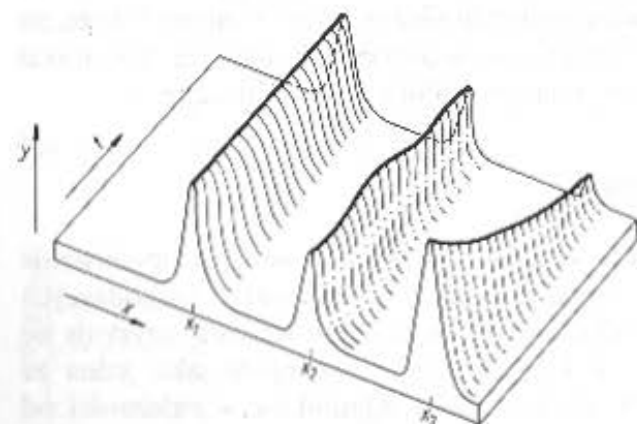
zawartość składnika x_1 nie ulega zmianie w czasie, zawartość składnika x_2 ulega okresowym zmianom, a zawartość składnika x_3 maleje początkowo szybko, a później coraz wolniej.



Rys. 1.4. Analiza procesowa dwuwymiarowa, zmiany zawartości składników w zależności od czasu (Danzer K., Than E., Moloch D., Küchler L.: *Analityka. Ustalanie składu substancji*. Warszawa, WNT 1993)

Analizę procesową trójwymiarową przedstawiono na rys. 1.5. Określa ona zależność ilości składników x_1 , x_2 , x_3 od wielkości charakteryzującej rodzaj składnika x i od czasu t . Przedstawia więc funkcje dwóch zmiennych $y = f(x, t)$. Na podstawie analizy procesowej trójwymiarowej można odpowiedzieć na pytanie, jakie składniki występują w próbce i jak się zmienia ich zawartość w czasie.

Analizę procesową najprościej wykonuje się w sposób nieciągły, pobierając próbki z odpowiednich miejsc w celowo dobranych chwilach.



Rys. 1.5. Analiza procesowa trójwymiarowa, zmiany zawartości składników w zależności od wielkości charakteryzującej rodzaj składnika x i od czasu t (Danzer K., Than E., Moloch D., Küchler L.: *Analityka. Ustalanie składu substancji*. Warszawa, WNT 1993)

Analiza procesowa w ścisłym znaczeniu tego terminu umożliwia rejestrację zmian próbek w czasie w sposób ciągły.

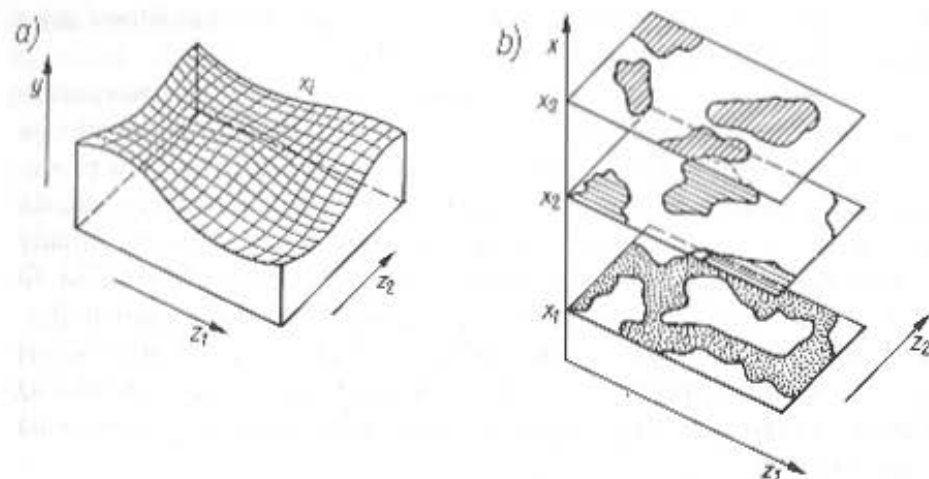
Analiza procesowa jest najbardziej użyteczna w kontroli jednorodnych strumieni cieczy lub mieszanin gazowych podczas przebiegu reakcji. Jest także stosowana do kontroli dopływu substratów w procesie produkcyjnym. W odpowiednich miejscach kontrolowanego układu umieszcza się czujniki pomiarowe, które reagują selektywnie na zmiany zawartości jednego lub kilku składników. Najodpowiedniejsze są tu elektrochemiczne metody pomiaru, ponieważ uzyskane sygnały najłatwiej można przetwarzać. Zastosowanie natomiast analizy procesowej do badań ciał stałych jest dopiero w stadium rozwoju, ponieważ niejednorodność próbek wymaga połączenia analiz rozmieszczenia i procesowych.

1.3.4. Analityka rozmieszczenia

Analityka rozmieszczenia jest działem analityki obejmującym uzyskiwanie informacji, w których jako zmienna niezależna występuje co najmniej jedna współrzędna przestrzenna. Analityka rozmieszczenia dostarcza wielowymiarowych informacji analitycznych o rozmieszczeniu danego składnika. Polega ona na kolejnych analizach punktowych (lokalnych), realizowanych jako analizy liniowe, powierzchniowe i przestrzenne.

Wyniki trójwymiarowe analizy rozmieszczenia przedstawiono przykładowo na rys. 1.6. Informacje o profilu ilościowym składnika x_i na powierzchni z_1 , z_2 , czyli zależność $y = f(z_1, z_2)$ przedstawiono na rys. 1.6a. Na rysunku 1.6b przedstawiono informacje o obecności różnych składników x_1 , x_2 , x_3 na powierzchni z_1 , z_2 (zmiennymi zależnymi są wielkości x_i określające rodzaj danego składnika), czyli zależności: $x_1 = f_1(z_1, z_2)$, $x_2 = f_2(z_1, z_2)$, $x_3 = f_3(z_1, z_2)$.

Do badania rozmieszczenia stosuje się specjalne mikrometody, takie jak mikroanaliza za pomocą wiązki elektronowej, mikroanaliza rentgenowska, spektralna mikroanaliza laserowa i spektrometria masowa ze źródłem iskrowym. Do badania obrazu rozmieszczenia składnika stosuje się autoradiografię (wyznaczanie rozmieszczenia i zawartości substancji promieniotwórczych w badanym obiekcie na podstawie zaczerwieniania materiałów fotograficznych przez promieniowanie jądrowe) lub specjalne metody mikroskopii elektronowej i jonowej.



Rys. 1.6. Trójwymiarowe informacje analityczne: a) o profilu ilościowym składnika x_1 na powierzchni z_1, z_2 ; b) o obecności różnych składników x_1, x_2, x_3 na powierzchni z_1, z_2 (Danzer K., Than E., Moloch D., Kuchler L.: *Analityka. Ustalanie składu substancji*. Warszawa, WNT 1993)

Analizy rozmieszczenia prowadzi się wówczas, gdy zależy nam na określeniu rozmieszczenia składnika w próbce. Na przykład w technologii materiałów wielkiej czystości, oczyszczanych metodą topienia strefowego, w wyniku której składniki śladowe mogą pozostać w próbce rozmieszczone w sposób bardzo niejednorodny. Jeżeli chce się poznać rozkład np. galu i cynku w badanej próbce krzemu wielkiej czystości, to należy dokonać analiz punktowych z zastosowaniem mikroanalizatora laserowego. Jeżeli natomiast zadaniem jest oznaczenie średniej zawartości składnika w próbce, to prowadzi się analizę uśrednioną (analizę integralną [1.4]), ustalającą przeciętny skład danej partii materiałów niejednorodnych. Do wyniku uśrednionego doprowadzi w przytoczonym przykładzie zastosowanie metody aktywacji neutronowej.

1.3.5. Analityka strukturalna

Analitykę strukturalną dzieli się na analitykę strukturalną jakościową i ilościową.

Analityka strukturalna jakościowa jest działem analityki strukturalnej obejmującym informacje o rodzaju i sposobie połączeń elementów struktury (atomów, grup funkcyjnych itp.), przy czym najpierw ustala się rodzaj i liczbę elementów struktury, a następnie w sposób

doświadczalny ich połączenia. W wyniku jakościowej analizy strukturalnej uzyskuje się wzory strukturalne badanego związku.

Analityka strukturalna ilościowa jest działem analityki strukturalnej obejmującym informacje o przestrzennej strukturze cząsteczki (o odległościach między atomami i kątach między wiązaniami). Dotyczy więc określenia pełnej struktury związku, która może być wyznaczona na podstawie badań rentgenostrukturalnych.

1.4. Próbką

1.4.1. Partia produktu

Proces analityczny rozpoczyna się od pobrania próbki, która jest źródłem informacji o składzie badanego materiału. Próbkę pobiera się z partii produktu. Partia produktu jest to całkowita ilość materiału, którą mamy ocenić na podstawie analizy chemicznej. Definicja partii produktu podana w Polskich Normach [1.7] jest następująca: „partia produktu jest to ilość produktu tej samej jakości w jednakowych opakowaniach lub nie opakowanego, przedstawiona jednorazowo odbiorcy przez dostawcę lub wytwórcę do odbioru (np. wagon, cysterna, dostawa jednodobowa lub o określonym tonażu)”. Definicja ta w zależności od rodzaju produktu może ulegać pewnym zmianom istotnym z punktu widzenia pobierania próbek. Na przykład dla odczynników chemicznych [1.8] partia produktu jest to: „ilość jednego i tego samego produktu przedstawiona przez producenta do odbioru, objęta jednym dokumentem, otrzymana — w jednym cyklu produkcyjnym lub, jeżeli nie jest możliwe otrzymanie żądanej ilości w jednym cyklu — w kilku cyklach i charakteryzująca się jednorodnością składu”. Z definicji tej wynika jednorodność składu poszczególnych partii odczynników, na którą kładzie się duży nacisk, ponieważ każde opakowanie powinno zawierać produkt zgodny z normą. Jednorodność partii jest bezwzględnie obowiązująca i sprawdzana w przemyśle farmaceutycznym, gdzie poszczególne partie, zwane seriami, muszą się składać z opakowań zawierających lek o takim samym składzie i właściwościach.

Wielkość partii bywa różna dla różnych materiałów. Masa partii odczynników chemicznych wynosi ok. 500 kg, rudy siarkowej najwięcej 700 t, siarki kruszonej, mielonej, płatkowanej najwyżej 150 t,

węgla 500—1000 t. Partią produktów ciekłych dostarczanych w cysternach jest na ogół zawartość jednej cysterny (np. kwasu azotowego tech., kwasu siarkowego tech., aniliny tech., dwusiarczku węgla tech., eteru fenylogowego). Jeżeli produkt nie jest dostarczany w cysternach, w normie jest określona liczba innych opakowań stanowiących partię, np. dla kwasu azotowego tech. — 100 balonów szklanych, kwasu siarkowego tech. — 250 balonów szklanych napełnionych kwasem jednego rodzaju i gatunku, aniliny tech. — 100 beczek pojemności 200 kg itd.

1.4.2. Rodzaje próbek

Próbka pierwotna [1.7] jest to część partii produktu pobrana jednocześnie z jednego miejsca produktu nie opakowanego lub z jednego miejsca opakowania jednostkowego. Opakowanie jednostkowe jest to każda postać opakowania bezpośredniego (np. beczka, skrzynia, worek, pudełko, butelka, wagon), powtarzającego się jako części partii.

Próbka jednostkowa — część partii produktu złożona ze wszystkich próbek pierwotnych pobranych z jednego opakowania.

Próbka ogólna — część partii produktu złożona ze wszystkich próbek pierwotnych pobranych z jednej partii.

Próbka laboratoryjna^{*)} — próbka przygotowana z próbki ogólnej, reprezentująca właściwości partii produktu, przeznaczona do badań laboratoryjnych, opakowana i przechowywana w sposób zapewniający jej identyczność. Badania próbki laboratoryjnej mają wykazać zgodność produktu z wymaganiami normy i są wykonywane przez dostawcę lub odbiorcę albo przez obie strony. W przypadku reklamacji badania są prowadzone w ramach analizy rozjemczej. W związku z tym wielkość próbki laboratoryjnej powinna być taka, aby można było dokonać trzykrotnie wszystkich przewidzianych badań.

Próbka do badań [1.4] — próbka przygotowana z próbki laboratoryjnej (np. przez mielenie), z której pobiera się próbkę analityczną.

Próbka analityczna — część produktu wydzielona (pobrana) z próbki do badań lub (jeżeli nie zachodzi potrzeba jej przygotowania) z próbki laboratoryjnej, przeznaczona w całości do jednego oznaczenia lub wykorzystania bezpośrednio do badania lub obserwacji [5.21].

^{*)} Próbka laboratoryjna odpowiada dawnej średniej próbce laboratoryjnej.

1.4.3. Reprezentatywność próbki analitycznej

Próbka analityczna jest z reguły bardzo małą częścią partii produktu, ale na podstawie jej badania ocenia się całą partię. Stąd wypływa postulat reprezentatywności próbki. Dlatego próbka musi być tak pobrana, aby była reprezentatywna dla badanego obiektu w odniesieniu do danego zagadnienia. Próbka reprezentatywna, tj. reprezentująca właściwości partii produktu, z którego została pobrana, powinna mieć przeciętny skład i właściwości materiału badanego. Właściwe pobranie próbki często nie jest łatwe. Bywa uważane za punkt newralgiczny procesu analitycznego. Należy jednak zdać sobie sprawę z tego, że nawet najstaranniej wykonana analiza próbki niereprezentatywnej prowadzi do złej oceny partii produktu.

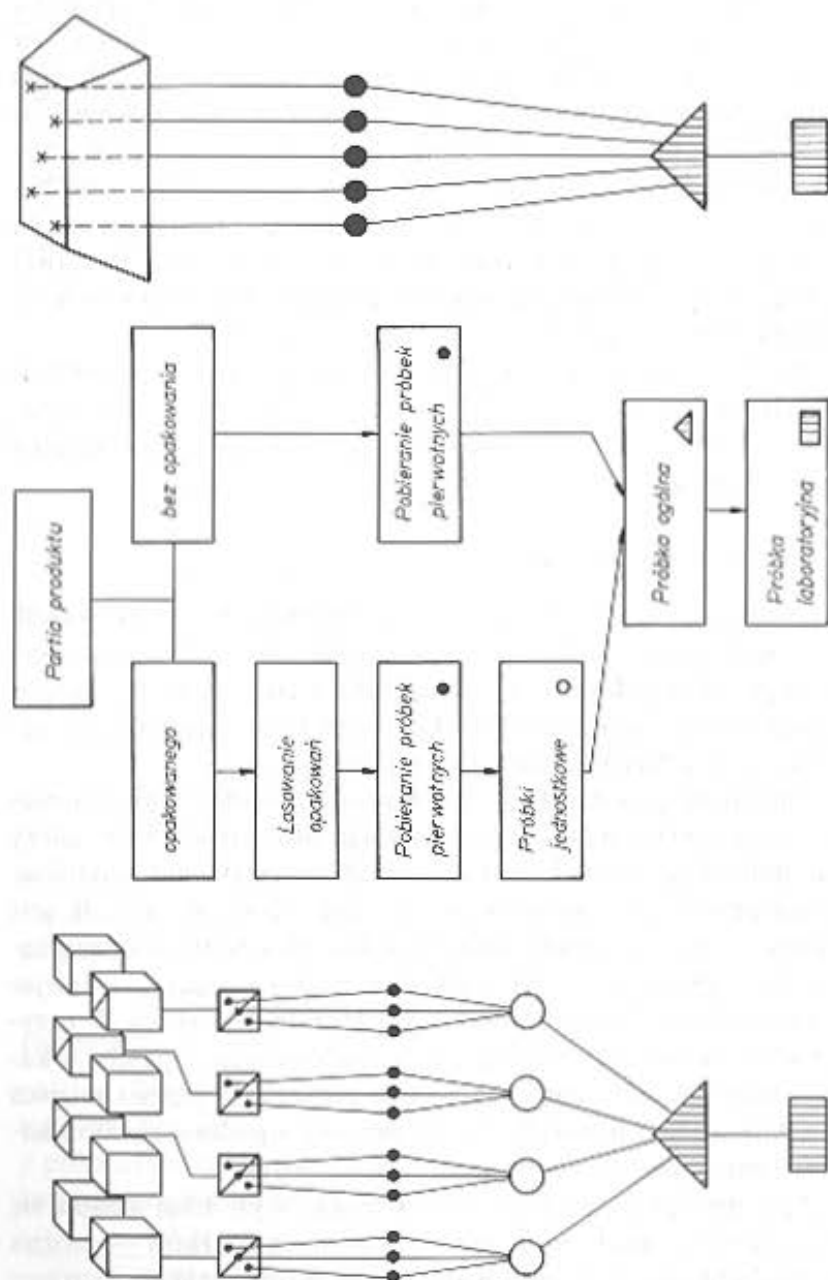
Wytyczne pobierania próbek i przygotowania próbki laboratoryjnej produktów chemicznych ciekłych, półciekłych, mazistych, ciastowatych, sypkich i w kawałkach są przedmiotem odpowiednich szczegółowych norm.

1.4.4. Zasady pobierania próbek

Schemat pobierania próbek produktów chemicznych nie opakowanych i opakowanych przedstawiono na rys. 1.7. W przypadku produktu opakowanego jednorodnego, np. odczynników chemicznych, schemat ten ulega uproszczeniu, ponieważ próbka pierwotna pobrana z jednego opakowania jest zarazem próbką jednostkową.

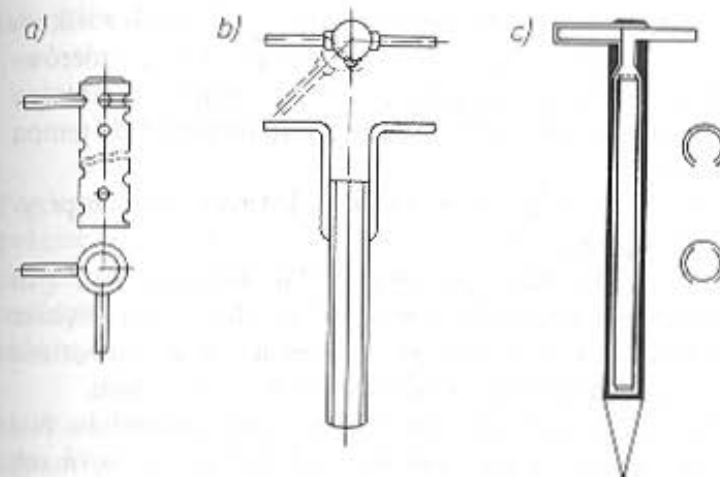
Pobieranie próbek pierwotnych produktów nie opakowanych zależy od ich stanu skupienia. W przypadku produktów ciekłych należy dążyć do pobierania próbek podczas przepompowywania produktu. Jeżeli z uzasadnionych powodów jest to niemożliwe, a zbiornik jest zaopatrzony w otwory, należy do pobierania próbek użyć zgłębnika. Próbkę należy pobierać z całej wysokości słupa cieczy, z miejsc rozmieszczonych możliwie równomiernie wewnątrz zbiornika. W przypadku produktów półciekłych, mazistych, ciastowatych, sypkich i w kawałkach, każdą próbkę pierwotną należy pobierać z innego miejsca produktu. Miejsca te powinny być rozmieszczone możliwie równomiernie w masie produktu w całej grubości jego warstwy.

Zgłębnik do pobierania próbek cieczy (rys. 1.8a) składa się z dwóch koncentrycznych rur, które — za pomocą drążków — można obracać dookoła osi w stosunku do siebie. Rury mają nawiercone



Rys. 1.7. Schemat postępowania przy pobieraniu próbek (wg PN-67/C-04500)

otwory, które w pewnym położeniu się pokrywają. Zamknięty zgłębnik zanurza się w cieczy, otwory się nie pokrywają i dopiero po zanurzeniu otwiera się go na chwilę i napelnia cieczą, po czym zamyka i wyjmuje. Zgłębnik do pobierania próbek produktów półciekłych, mazistych i ciastowatych (rys. 1.8b) jest zbudowany z dwóch połówek rury,



Rys. 1.8. Zgłębniki: a) do pobierania próbek cieczy; b) do pobierania próbek produktów półciekłych, mazistych i ciastowatych; c) do pobierania materiałów proszkowych

połączonych wzdłuż zawiasami, które po wbiciu w materiał zamyka się i wyciąga cały zawarty wewnątrz słup próbki. Zgłębnik do pobierania materiałów proszkowych (rys. 1.8c) ma postać dwóch koncentrycznych niezależnie obracanych rur zaopatrzonych w otwory, które można doprowadzić do pokrycia się, co powoduje załadowanie pojemnika.

Próbki pierwotne produktów opakowanych należy pobierać z opakowań jednostkowych wybranych z partii losowo (przez losowanie numerów opakowań lub przez bezpośrednie pobieranie metodą „na ślepo”). Każdą próbkę pierwotną należy pobierać z innego miejsca opakowania. Miejsca pobierania próbek pierwotnych powinny być rozmieszczone równomiernie wewnątrz opakowania. Należy dążyć do pobierania próbki z całej grubości warstwy produktu. Produkty ciekłe, półciekłe, maziste i ciastowate powinny być, przed pobraniem próbek pierwotnych, dokładnie wymieszane w wylosowanych opakowaniach jednostkowych, w miarę możliwości przez mieszanie mechaniczne. W przypadku trwałego rozwarstwienia produktu, próbki należy pobie-

rać z każdej warstwy oddzielnie, proporcjonalnie do masy produktu w poszczególnych warstwach.

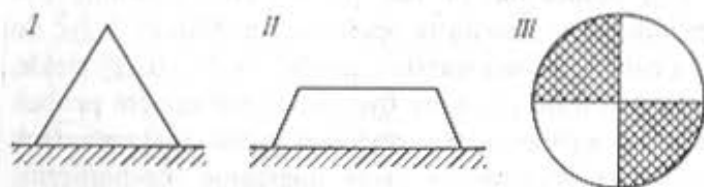
Należy dążyć do pobierania próbek podczas wyladowania, załadowania lub przeładowania produktu. W czasie tych czynności, zachodzących w równomiernym tempie (stała ilość produktu ładowanego w ciągu jednostki czasu), należy pobierać opakowania jednostkowe oraz próbki pierwotne produktu nie opakowanego w równych wielkościach i w zbliżonych odstępach czasu. Jeżeli ładunek przebiega w nierównomiernym tempie, należy pobierać opakowania i próbki pierwotne o równych wielkościach w odstępach czasu proporcjonalnych do tempa przepływu produktu.

Przez połączenie próbek pierwotnych i ich wymieszanie przygotowuje się próbkę ogólną.

Próbki pierwotne, jednostkowe i ogólne, powinny być tym większe, im bardziej niejednorodny jest skład produktu, im większe i bardziej niejednorodne są bryły produktu, im mniejsza jest zawartość poszukiwanego składnika oraz im większa jest partia produktu.

Słowo próbka kojarzy się z jakąś małą ilością materiału. Nie dotyczy to próbki ogólnej, której wielkość jest podana w normach i wynosi na ogół od 1‰ (dla dużych partii) do 1% (dla małych partii) całości partii. Wielkość próbki ogólnej dla dużych partii wynosi ok. 1000 kg. Próbka taka wymaga specjalnego postępowania przy przygotowywaniu z niej średniej próbki laboratoryjnej (rzędu 1 kg). Średnią próbkę laboratoryjną przygotowuje się przez wieloetapowe pomniejszanie próbki ogólnej.

Pobrane próbki pierwotne produktów sypkich i w kawałkach zsypuje się na czyste miejsce zabezpieczone przed zanieczyszczeniem produktu. Produkt w kawałkach rozdrabnia się ręcznie lub maszynowo na mniejsze kawałki o średnicy poniżej 24 mm, tj. wielkości orzecha włoskiego. Otrzymaną w ten sposób próbkę ogólną miesza się dokładnie i zmniejsza na ogół metodą kwartowania (ćwiartkowania, rys. 1.9).



Rys. 1.9. Etapy zmniejszania próbki ogólnej

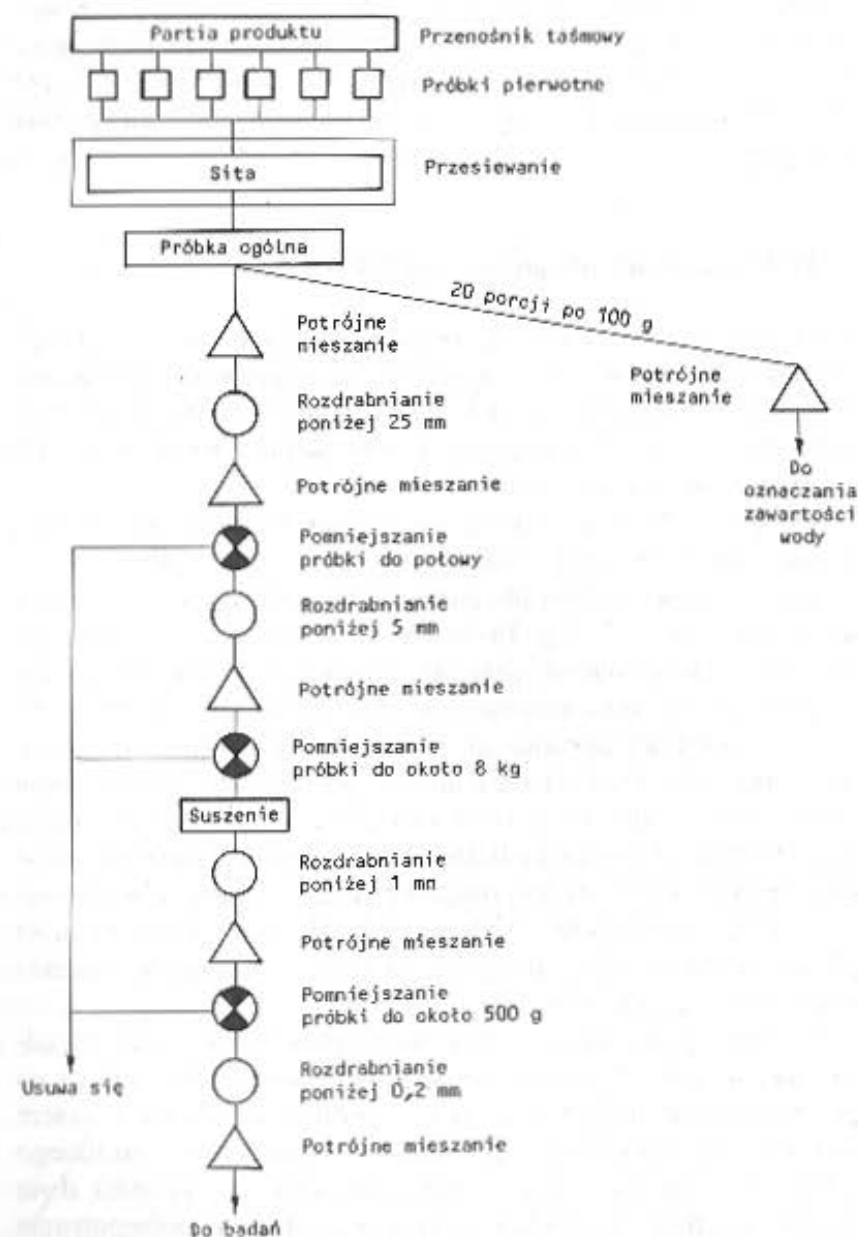
Kwartowanie polega na usypaniu z próbki stożka, rozplaszczaniu go i podziale na 4 części. Dwie z nich, leżące naprzeciw siebie łączy się razem, miesza i z nich ponownie usypuje stożek, a pozostałe odrzuca. Próbkę ogólną zmniejsza się w ten sposób do ok. 50 kg, a następnie rozdrabnia do uzyskania ziarn o średnicy kilku milimetrów. Przez dalsze kwartowanie próbkę zmniejsza się do wielkości średniej próbki laboratoryjnej.

Technika pobierania próbek ciał stałych

Pobieranie próbek ciał stałych następcza na ogół najwięcej trudności, zwłaszcza gdy materiał jest niejednorodny. Najprostsze jest pobieranie próbek cieczy. Pobieranie próbek gazów może następczać pewne trudności, zwłaszcza jeżeli gaz ma podwyższoną temperaturę lub znajduje się pod wysokim ciśnieniem.

Omówimy technikę pobierania próbek ciał stałych na przykładzie rudy siarkowej [1.9], ważnego surowca w przemyśle chemicznym. Wielkość próbki ogólnej dla partii rudy siarkowej powyżej 500 t wynosi co najmniej 1000 kg. Próbki pierwotne, każda o masie co najmniej 30 kg, należy pobierać przy załadunku lub wyladunku z każdej partii za pomocą próbnika automatycznego. Próbki pobiera się z całej szerokości przenośnika taśmowego w jednakowych odstępach czasu. Jeżeli odbiorca żąda badania uziarnienia, pobrane próbki pierwotne należy przesiać przez sito o boku oczek kwadratowych 40 mm i zważyć na wadze dziesiętnej przesiew i odsiew. Następnie całą próbkę (przesiew i odsiew) należy usypać w stożek, rozplaszczyc go i z miejsc równomiernie na nim rozłożonych pobrać 20 porcji, każdą o masie co najmniej 100 g. Pobrane próbki należy połączyć, trzykrotnie wymieszać i przekazać do oznaczenia zawartości wody.

Schemat postępowania przy pobieraniu próbek rudy przedstawiono na rys. 1.10. Potrójne wymieszanie w schemacie oznacza co najmniej trzykrotne usypanie stożka z próbki, za każdym razem w innym miejscu. Pomniejszanie oznacza rozplaszczanie ostatniego stożka i podzielenie na cztery symetryczne części, z których dwie przeciwległe się odrzuca (metoda kwartowania). Stosując postępowanie podane w schemacie, zmniejsza się próbkę ogólną z 1000 kg do 500 g, rozdrabniając ją do ziarn o średnicy 0,2 mm.



Rys. 1.10. Schemat pobierania próbek rudy siarkowej i przygotowywania próbki laboratoryjnej (wg PN-81/C-84084)

Błędy w pobieraniu próbek

Błędy powstające przy pobieraniu próbek dzieli się na systematyczne i przypadkowe [1.10].

Błąd systematyczny powstaje wówczas, gdy stosowany sposób pobierania próbek nie zapewnia jednakowych możliwości wejścia w skład próbki analitycznej wszystkich elementów składowych partii. Jeżeli np. pobiera się próbki cieczy rozwarstwiającej się tylko z jednej warstwy lub tylko na jednym poziomie zbiornika na granicy warstw. Błąd taki powstanie także wówczas, gdy próbki są pobierane okresowo ze strumienia materiału, którego skład ulega okresowym zmianom, a okres tych zmian jest zbliżony do czasu dzielącego poszczególne chwile pobierania próbek. Jeżeli przy pobieraniu próbek produktu ziarnistego posługujemy się narzędziem, którego otwór jest zbyt mały, aby duże ziarna mogły się swobodnie zmieścić, to nie mogą one wejść w skład próbki ogólnej. Jeżeli przy tym ziarna duże istotnie różnią się składem chemicznym od ziaren małych, to proces pobierania próbki zostanie obciążony błędem systematycznym. Jednakowe możliwości wejścia do próbki wszystkich elementów składowych partii może zapewnić *zasada randomizacji*, czyli losowego (przypadkowego) wyboru poszczególnych elementów partii we wszystkich etapach procesu pobierania próbek. Miejsca, z których pobiera się próbki pierwotne, powinny być wybierane drogą losowania zarówno w przypadku materiału ziarnistego, jak i rozwarstwiających się cieczy; losowane powinny być także chwile pobierania próbek ze strumienia materiału znajdującego się w ruchu.

Błąd przypadkowy można określić jako różnicę zawartości oznaczanego składnika w próbce od przeciętnej zawartości tego składnika w partii produktu, przy założeniu, że nie występuje błąd systematyczny w pobieraniu próbek. Błąd przypadkowy charakteryzuje precyzję procesu pobierania próbek. W przypadku materiału ziarnistego konieczność wieloetapowego pomniejszania i rozdrabniania stwarza możliwość powstania znacznego błędu przypadkowego, ponieważ każdy etap pobrania, wymieszania i rozdrobnienia jest obciążony błędem przypadkowym. Błędy etapowe składają się na ogólny błąd przypadkowy pobierania próbki danego materiału.

1.4.5. Przeprowadzanie próbek do roztworu

W metodach chemicznych analizy i w większości metod instrumentalnych konieczne jest przeprowadzenie analizowanej próbki do roztworu. Dlatego następną czynnością ogólną po pobraniu próbki jest jej rozpuszczenie.

Rozpuszczanie próbek

Najprostsze jest rozpuszczenie próbek w wodzie. W wodzie rozpuszczają się często sole, kwasy i zasady. Rozpuszczanie ma charakter procesu fizycznego (patrz p. 3.1.2).

Najczęściej jednak trzeba stosować roztwarzanie próbek w kwasach. Roztwarzanie jest to przeprowadzanie substancji do roztworu w wyniku zachodzących reakcji chemicznych. Roztwarzanie jest często w literaturze określane również jako rozpuszczanie. W niniejszym podręczniku termin rozpuszczanie jest stosowany w znaczeniu zarówno rozpuszczania, jak i roztwarzania.

Do roztwarzania najczęściej stosuje się kwasy. Najkorzystniejszy jest kwas solny, potem azotowy i w końcu siarkowy. Kolejność ta wynika stąd, że kwas solny jest kwasem nieutleniającym, a więc mniej przeszkadzającym w roztworze, a ponadto łatwo go usunąć przez odparowanie. Większość chlorków jest rozpuszczalna w wodzie. Rozpuszczanie próbek w kwasie solnym prowadzi się w naczyniach szklanych, naczynia platynowe ulegają korozji. Kwas azotowy ma działanie utleniające, ale — w przeciwieństwie do siarczanów — większość azotanów rozpuszcza się w wodzie. Rozcieńczony kwas siarkowy nie ma właściwości utleniających i jest rozpuszczalnikiem podobnym do kwasu solnego. Używa się go czasami zamiast solnego, gdy zachodzi obawa, że niektóre pierwiastki mogą się ulotnić w postaci chlorków. Stężony, gorący kwas siarkowy działa utleniająco i koroduje powoli naczynia platynowe. Podczas rozpuszczania najpierw stosuje się kwasy rozcieńczone (2 mol/l), a gdy są one nieskuteczne — kwasy stężone. Ogrzewanie próbek ułatwia ich rozpuszczanie. Często zachodzi konieczność długotrwałego ogrzewania, wówczas należy roztwory zabezpieczyć przed nadmiernym odparowaniem.

Jeżeli rozpuszczenie niektórych substancji wymaga użycia silniejszego utleniacza niż stężony kwas azotowy, to stosuje się mieszaninę stężonego kwasu solnego i stężonego kwasu azotowego w stosunku

objętościowym 3 : 1 (woda królewska, aqua regia). Woda królewska ma jednocześnie działanie utleniające i chlorujące.

Do utlenienia siarczków (np. pirytu) stosuje się mieszaninę stężonego kwasu solnego i stężonego kwasu azotowego w stosunku 1 : 3 (mieszanina Leforta).

Duże znaczenie jako rozpuszczalniki mają również kwasy fluorowodorowy i nadchlorowy. Kwas fluorowodorowy tworzy liczne kompleksy, przez co ułatwia rozpuszczanie, poza tym rozkłada krzemiany tworząc lotny SiF_4 . Kwas fluorowodorowy przechowuje się w butelkach polietylenowych, które nie ulegają działaniu 40-proc. roztworu kwasu nawet w temp. 100°C . Odparowanie roztworu z kwasem nadchlorowym usuwa z roztworu kwasy lotne, np. kwas solny, azotowy lub fluorowodorowy. Kwas nadchlorowy nie ma zdolności tworzenia kompleksów z metalami i dlatego używa się go często do przygotowania roztworów wzorcowych, zwłaszcza że nadchloryny są łatwo rozpuszczalne w wodzie (z wyjątkiem KClO_4).

Kwas nadchlorowy stężony w obecności substancji redukujących rozkłada się wybuchowo; 70-proc., podobnie jak siarkowy, działa utleniająco i odwadniająco.

Do rozpuszczania niektórych metali o charakterze amfoterycznym i niemetalu stosuje się roztwory wodorotlenków sodu lub potasu, czasami z dodatkiem substancji utleniających, jak nadtlenek wodoru lub brom.

Znacznie szybciej i z użyciem o wiele mniejszych ilości kwasów można rozpuścić próbki, jeżeli ogrzewa się je w układzie zamkniętym. Powstające w układzie gazy powodują wzrost ciśnienia, co oprócz wzrostu temperatury wpływa na przyspieszenie roztwarzania. Ostatnio coraz częściej stosuje się tzw. *bombę teflonową*. Jest to proste urządzenie składające się ze szczelnie zamkniętego naczynia teflonowego (z politetrafluoroetyleny) umieszczonego w cylindrycznym korpusie mosiężnym. Bombę z umieszczoną w niej próbką i odpowiednim kwasem ogrzewa się w suszarce (elektrycznej) w temp. $120\text{--}150^\circ\text{C}$. Technikę tę stosuje się do roztwarzania najbardziej trudnych do rozłożenia materiałów, np. niektórych próbek geologicznych, rud, minerałów.

Stapianie próbek

Substancje nieorganiczne, które nie ulegają działaniu kwasów lub alkaliów stapia się z odpowiednio dobranym topnikiem. Wysoka temperatura procesu stapiania i duże stężenie topnika powodują

rozkład odpornych chemicznie substancji. Rozłożoną w wyniku stopienia próbkę łatwo już przeprowadza się do roztworu. Powodzenie procesu stapiania zależy od właściwie dobranego topnika, od dokładnego sproszkowania badanej próbki przed zmieszaniem jej z topnikiem i od doboru odpowiedniego tygla [4.5].

Topniki dzieli się na alkaliczne i kwaśne. Niektóre z nich mają ponadto właściwości utleniające lub redukujące. Do topników alkalicznych należy Na_2CO_3 bezw. lub w mieszaninie z K_2CO_3 , z KNO_3 , z $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, i Na_2O_2 , NaOH lub KOH . Topnikami kwaśnymi są pirosiarczany potasu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, wodorosiarczany potasu, wodorofluorki potasu i amonu, tlenek boru.

Topniki alkaliczne stosuje się do stapiania próbek o charakterze kwasowym, natomiast substancje zasadowe stapia się z topnikami kwaśnymi. Charakter kwasowy mają przede wszystkim krzemiany i glinokrzemiany. Podczas stapiania glinokrzemianów z węglanem sodu (ok. 800°C) krzemionka przechodzi w krzemian sodu Na_2SiO_3 , tlenek glinu w glinian sodu NaAlO_2 , tlenek żelaza w żelazian sodu NaFeO_2 , a wapń i magnez w węglany. Podczas lutowania stopu wodą do roztworu przechodzi krzemian sodu, część glinu jako glinian sodu, w osadzie pozostaje glin jako wodorotlenek, żelazo jako uwodniony tlenek żelaza (III) po rozkładzie żelazianu oraz wapń i magnez jako węglany. Osad ten łatwo rozpuszcza się w kwasie solnym. Charakter zasadowy mają tlenki metali (np. BeO , CaO , Al_2O_3 , ZrO_2), które stapiane z pirosiarczaniem potasu (w temp. ok. 300°C) tworzą rozpuszczalne siarczany pod wpływem wydzielającego się SO_3 . Pirosiarczany sodu lub potasu są bardziej polecane niż wodorosiarczany, ponieważ proces stapiania przebiega bez wydzielania wody.

Stapianie próbek z węglanem alkalicznym prowadzi się w tyglach platynowych, stapianie z Na_2O_2 w tyglach niklowych lub żelaznych (które jednak nieco korodują). Stapianie z wodorotlenkiem sodu lub potasu prowadzi się w tyglach niklowych lub srebrnych, stapianie z pirosiarczaniem potasu w tyglach platynowych lub kwarcowych.

Stapianie próbek należy prowadzić bardzo ostrożnie. Na dno tygla wprowadza się warstwę sproszkowanego topnika, a następnie próbkę dobrze wymieszaną z kilkakrotnym nadmiarem topnika. Jako warstwę wierzchnią stosuje się ponownie czysty topnik. Wypełnienie tygla nie powinno zajmować więcej niż $2/3$ jego pojemności. Tygiel po przykryciu pokrywą ogrzewa się na początku małym płomieniem, aby

ewentualnie spokojnie wyparowała woda z topnika lub z próbki. Następnie wzrost temperatury należy regulować tak, aby wydzielające się gazy nie spowodowały burzliwego przebiegu reakcji.

Mineralizacja próbek

Oznaczenie składników nieorganicznych w próbkach organicznych wymaga usunięcia substancji organicznych, które utrudniają lub wręcz uniemożliwiają analizę. Proces całkowitego usunięcia z próbki składników organicznych w celu oznaczenia składników nieorganicznych nazywa się *mineralizacją*. W wyniku mineralizacji węgiel substancji organicznej zostaje utleniony do CO_2 , wodór do H_2O , a azot związany przechodzi w wolny.

Wszystkie składniki otrzymane w wyniku utleniania są lotne, można więc mineralizację zaliczyć do metod wykorzystujących lotność substancji (patrz p. 5.2.6) [1.5].

Mineralizacja powinna przebiegać ilościowo, tzn. cała część organiczna badanej próbki powinna ulec utlenieniu i ulotnieniu, cała część nieorganiczna natomiast powinna pozostać jako pozostałość po mineralizacji. Przebieg procesu powinien też być szybki w prostej, łatwo dostępnej aparaturze, co ma istotne znaczenie ze względu na masowy charakter analiz.

Rozróżnia się dwa zasadnicze rodzaje mineralizacji: mineralizację suchą i mineralizację mokrą.

Mineralizacja sucha polega w najprostszym przypadku na spalaniu części organicznej w powietrzu. Próbkę umieszcza się np. w tyglu i ogrzewa na palniku lub w piecu. Substancja organiczna ulega najpierw zwęgleniu, a następnie spalaniu na popiół. Popiół rozpuszcza się w odpowiednim kwasie i oznacza składniki nieorganiczne. Temperatura prażenia podczas mineralizacji nie powinna przekraczać 500°C , aby uniknąć strat spowodowanych lotnością niektórych składników mineralnych. Jeżeli są oznaczane produkty gazowe, to spalanie prowadzi się w odpowiedniej aparaturze, w powietrzu wzbogaconym w tlen, w tlenie (w piecu rurowym) lub w tlenie pod ciśnieniem (np. w bombie kalorymetrycznej).

W celu ułatwienia spalania węgla dodaje się związki utleniające, jak np. Na_2O_2 , KNO_3 i KOH , KMnO_4 . W celu niedopuszczenia do ulotniania się w toku mineralizacji niektórych składników wprowadza się specjalne dodatki, np. dodatek tlenku wapnia zapobiega utlenianiu

się próbki boru, wiążąc go w borany. Taką mineralizację nazywa się *suchą z dodatkiem*.

Mineralizacja mokra polega na działaniu ciekłych utleniaczy. Najważniejsze z nich to stężone kwasy: azotowy, siarkowy i nadchlorowy, stosowane oddzielnie lub w mieszaninie. W często stosowanym sposobie Kjeldahla oznaczania azotu w związkach organicznych mineralizuje się próbkę organiczną przez działanie stężonym kwasem siarkowym. Szybciej od kwasu siarkowego działa mieszanina kwasu siarkowego i azotowego, np. mineralizację materiału roślinnego przeprowadza się mieszaniną kwasu azotowego 68-proc. i kwasu nadchlorowego 60-proc. w stosunku objętościowym 2:1. Mineralizację mokrą stosuje się raczej w przypadku próbek mniejszych (nie przekraczających 5 g).

Mineralizacja mokra umożliwia uniknięcie strat związanych z ulatnianiem się składników oznaczanych w czasie mineralizacji suchej. Jest ona jednak bardziej pracochłonna i niebezpieczna oraz mniej ekonomiczna ze względu na większe zużycie odczynników.

Czasami jest stosowana również **mineralizacja kombinowana**, będąca połączeniem mineralizacji suchej i mokrej.

Szczegółowy podział różnych sposobów mineralizacji podano w pracy [1.18] zawierającej przegląd metod oznaczania siarki w związkach organicznych.

Nowoczesne metody mineralizacji roztwarzania

Termin mineralizacja odnosi się do substancji organicznych, a roztwarzanie do substancji nieorganicznych. Zarówno mineralizację, jak i roztwarzanie można przeprowadzić w układzie (systemie) otwartym, jak i w układzie (systemie) zamkniętym. Nowe metody mineralizacji i roztwarzania mają szczególne znaczenie w analizie śladowej (p. 1.2.5). Ze względu na proces rozkładu próbek można podzielić je następująco:

- rozkład na mokro w układzie otwartym lub zamkniętym,
- rozkład na sucho w układzie otwartym lub zamkniętym.

Z rozkładu na mokro w systemie otwartym należy wymienić rozpuszczanie mikrofalowe, mineralizację UV, rozpuszczanie ultradźwiękowe (określenie rozpuszczanie jest stosowane w znaczeniu zarówno mineralizacji jak i roztwarzania).

Rozpuszczanie mikrofalowe różni się tym od metod klasycznych, że energia mikrofalowa (najczęściej o częstotliwości 2450 MHz)

jest dostarczana bezpośrednio do roztworu i próbki bez pośrednictwa naczyń, w których zachodzi proces rozpuszczania. Główną zaletą źródeł mikrofalowych jest szybkość procesu mineralizacji czy roztwarzania, czas procesu zmniejsza się z kilku godzin do kilku lub kilkunastu minut.

Mineralizacja z zastosowaniem promieniowania UV polega na naświetlaniu próbki (często z dodatkiem H_2O_2 , $K_2S_2O_8$) w kwarcowym naczyniu reakcyjnym lampą kwarcową ($\lambda = 254$ nm), nisko- lub wysokociśnieniową. *Rozpuszczanie z użyciem ultradźwięków* wykonuje się przez umieszczenie próbek wraz z naczyniem reakcyjnym, zawierającym kwasy i ewentualnie utleniacze, w łaźni ultradźwiękowej. Jest to metoda szybka i tańsza od rozpuszczania mikrofalowego.

Rozkład na mokro w systemie zamkniętym w bombie teflonowej scharakteryzowano na s. 39. Technika bomby teflonowej została zaadaptowana do rozpuszczania w tzw. bombach mikrofalowych, wykorzystujących mikrofalowe źródła ogrzewania.

Rozkład na sucho w systemie otwartym jest stosowany głównie do związków organicznych. Polega na spopieleniu substancji lub mineralizacji niskotemperaturowej w plazmie tlenowej (80—200°C). W drugiej metodzie wprowadza się bardzo czysty tlen pod niewielkim ciśnieniem do pola elektromagnetycznego o wielkiej częstotliwości (27,12 MHz) i następnie do rury kwarcowej, gdzie spala się próbkę umieszczoną w łódeczce kwarcowej [5.17].

Rozkład na sucho w systemie zamkniętym polega zwykle na spalaniu próbki organicznej w tlenie, w kolbie (metoda Schönigera) lub w bombie tlenowej [1.18].

Z wymienionych metod największą popularność zyskało wykorzystanie energii mikrofalowej, głównie w systemie zamkniętym. Obszerne omówienie różnych metod rozkładu próbek wraz z wymienieniem stosowanej aparatury znajduje się w artykule profesora H. Matusiewicza [5.17].

1.4.6. Składniki próbki

Składniki próbki dzieli się na główne, uboczne i śladowe. Składniki główne, zwane również matrycą próbki, są to składniki, których zawartość w próbce wynosi od 1 do 100%. Składniki uboczne (domieszki) są to składniki, których zawartość wynosi od 0,01 do 1%. Składniki śladowe są to składniki, których zawartość jest mniejsza niż 0,01%.

Oznaczenie składników głównych jest na ogół proste. Największe trudności sprawia oznaczenie składników śladowych, przy czym jest ono tym trudniejsze, im mniejsza jest ilość składnika śladowego. Wybór metody analitycznej zależy od rodzaju i ilości oznaczanego pierwiastka oraz od składu próbki.

1.5. Metoda analityczna

1.5.1. Wprowadzenie

Przy przygotowaniu próbki analitycznej należy dokonać wyboru metody analitycznej. Metodą analityczną nazywa się sposób, w jaki zawarta w próbce informacja dotycząca jej składu zostaje udostępniona. Innymi słowami metoda analityczna jest to określony sposób postępowania, według którego wykonuje się analizę (wykrywania lub oznaczania składnika próbki, np. metoda analityczna oznaczania baru czy żelaza). Należy jednak zaznaczyć, że pojęciu metody analitycznej nadaje się również szerszy zakres w sensie techniki eksperymentalnej. W tym szerszym zakresie przez metodę rozumie się grupę metod wykazujących pewne typowe procesy wspólne dla wielu procedur analitycznych, np. metoda analityczna wagowa lub miareczkowa.

Zawarta w próbce informacja o jej składzie chemicznym przejawia się jako zbiór sygnałów. Sygnał jest to czynnik niosący informację (wiadomość) o składzie próbki. Umożliwia on przenoszenie informacji z miejsca na miejsce. Sygnał analityczny jest to rejestrowany sygnał danego układu analitycznego, wykorzystany do wykrywania lub oznaczania danego składnika. Naturę sygnału określa stosowana metoda analityczna. Analitycznie znaczącymi sygnałami mogą być: wystąpienie osadu, barwa osadu, morfologia osadu, zmiana zabarwienia roztworu, zmiana zabarwienia płomienia, absorpcja promieniowania, wystąpienie linii spektralnych i inne.

Położenie właściwego sygnału na odpowiedniej osi liczbowej x określa rodzaj składnika, natomiast natężenie sygnału y stanowi podstawę jego oznaczenia ilościowego (por. jednowymiarowe informacje analityczne — rys. 1.1).

1.5.2. Wielkości charakteryzujące metodę analityczną

Aby dokonać wyboru metody analitycznej, należy znać wielkości charakteryzujące metody analityczne. W przypadku metody oznaczania

będzie to czułość metody i związana z nią oznaczalność, dokładność i precyzja, selektywność i specyficzność, uniwersalność i szybkość wykonania.

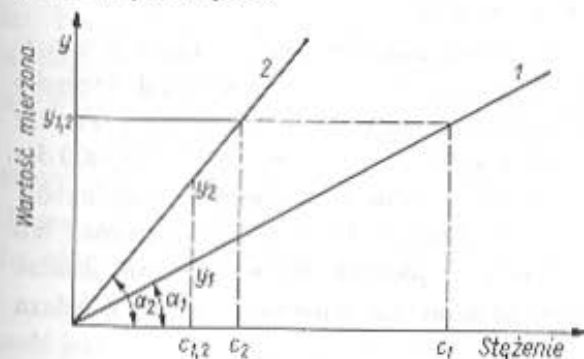
Czułość metody analitycznej

Czułość metody analitycznej definiuje się jako stosunek przyrostu natężenia sygnału analitycznego do odpowiadającego mu przyrostu stężenia (lub zawartości) oznaczanego składnika. Wyraża ją więc stosunek $\Delta y / \Delta c$, gdzie: Δy — przyrost natężenia sygnału, Δc — przyrost stężenia substancji oznaczanej.

Stosując metodę analityczną instrumentalną, często wyznacza się krzywą wzorcową przedstawiającą zależność natężenia sygnału (oś y) w funkcji stężenia oznaczanej substancji (oś x). Czułość metody wyraża się wówczas przez tangens kąta, jaki styczna do krzywej kalibracji tworzy z osią stężeń. Z definicji tej wynika, że czułość metody nie musi być stała w całym zakresie stężeń, w jakim metoda może być stosowana. Jedynie w przypadku prostoliniowego wykresu kalibracyjnego czułość metody jest wielkością stałą.

Metoda, której odpowiada krzywa analityczna nachylona pod większym kątem (rys. 1.11, krzywa 2, kąt α_2) jest czulsza, ponieważ z krzywych 1 i 2 wynika, że temu samemu stężeniu obu składników $c_{1,2}$ w metodzie drugiej odpowiada większa wartość mierzonej wielkości y_2 ($y_2 > y_1$). Natomiast tej samej mierzonej wielkości $y_{1,2}$ odpowiada w metodzie drugiej mniejsze stężenie składnika c_2 ($c_2 < c_1$).

Niesłuszne jest utożsamianie czułości metody analitycznej z jej oznaczalnością czy wykrywalnością. Czułość metody jest pojęciem szerszym, obejmującym cały zakres stężeń, w którym dana metoda może być stosowana, a oznaczalność lub wykrywalność odnoszą się do danej granicy tych stężeń.



Rys. 1.11. Porównanie czułości dwóch metod analitycznych oznaczania tego samego składnika na podstawie kąta nachylenia krzywych analitycznych

Oznaczalność i wykrywalność

Granica oznaczalności (w skrócie oznaczalność) jest to najmniejsze stężenie lub ilość oznaczanego składnika w badanej próbce, przy którym można jeszcze ten składnik oznaczyć daną metodą.

Granica wykrywalności (wykrywalność) jest to najmniejsze stężenie lub ilość wykrywanego składnika w badanej próbce, przy których można go jeszcze wykryć daną metodą z określonym prawdopodobieństwem.

Pojęcie granicy oznaczalności stosowane w metodach ilościowych ma analogiczne znaczenie jak granica wykrywalności w przypadku metod jakościowych, ale zwykle ilość substancji, którą można oznaczyć, musi być 2–3-krotnie większa od ilości tej substancji, którą można wykryć. Granica oznaczalności ogranicza od dołu tzw. *analityczny przedział stężeń*, czyli zakres, w którym dana metoda może być stosowana. Zależy on od precyzji i czułości metody w zakresie minimalnych stężeń.

Pojęcia czułości, wykrywalności i oznaczalności są sobie dość bliskie i często potocznie mówi się o czułości zamiast o wykrywalności czy oznaczalności metody. Metodą czułą nazywa się metodę o małej granicy wykrywalności lub oznaczalności.

Czułość reakcji

Wykrywalność i oznaczalność metody analitycznej polegającej na przeprowadzeniu reakcji chemicznej zależy głównie od czułości zastosowanej reakcji.

Czułość reakcji jest to właściwość reakcji określona przez najmniejszą ilość substancji, która może być wykryta za pomocą danej reakcji [1.4]. Parametrami charakteryzującymi czułość liczbowo są *stężenie graniczne* i *minimum wykrywalne*.

Stężenie graniczne jest to najmniejsze stężenie substancji w roztworze, przy którym można ją jeszcze wykryć daną metodą. Stężenie graniczne określa się stosunkiem masy substancji wykrywanej (zwykle 1 g) do masy (objętości) rozpuszczalnika. Wynosi ono, np. 1 : 500 000 dla reakcji tworzenia $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, a ściślej tworzenia szeregu kompleksów $\text{Fe}(\text{III})$ z jonami SCN^- o wzorze ogólnym $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$. Stosunek ten oznacza, że za pomocą reakcji z jonami SCN^- można jeszcze wykryć Fe^{3+} w roztworze o stężeniu nie mniejszym niż 1 g żelaza w 500 l wody.

Odwrotność stężenia granicznego nosi nazwę **rozcieńczenia granicznego**. Jest to stosunek masy rozpuszczalnika do masy substancji wykrywanej. Rozcieńczenie graniczne wyraża liczba mililitrów roztworu zawierającego 1 g substancji, w którym można ją jeszcze wykryć daną metodą, np. 500 000 dla reakcji powstawania $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

Stężenie graniczne lub rozcieńczenie graniczne, nie charakteryzuje w pełni czułości reakcji, gdyż nie podaje przy jakiej najmniejszej objętości roztworu można przeprowadzić reakcję. Zamiast tej najmniejszej objętości roztworu podaje się tzw. *minimum wykrywalne*. Jest to najmniejsza ilość substancji, wyrażona najczęściej w μg , którą można jeszcze wykryć za pomocą danej metody w ustalonych warunkach wykonania reakcji. Dla wspomnianego przykładu wykrywania żelaza minimum wykrywalne wynosi 0,002 μg . Czułość reakcji charakteryzują więc liczby 1 : 500 000 i 0,002 μg .

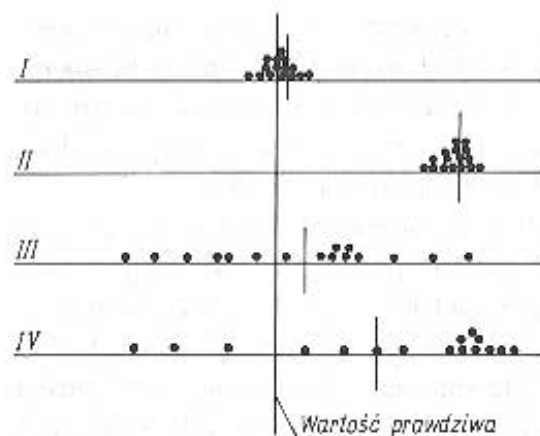
Należy podkreślić, że minimum wykrywalne i stężenie graniczne nie są wielkościami stałymi dla danej reakcji. Zależą one od sposobu wykonania reakcji, jak też od warunków przebiegu reakcji. W analizie stosuje się tylko te reakcje, dla których minimum wykrywalne nie przekracza 50 μg , a rozcieńczenie graniczne 1 : 1000.

Dokładność i precyzja

W celu wyjaśnienia pojęć dokładności i precyzji oraz różnicy między nimi, porównamy wyniki oznaczeń tego samego składnika w tej samej jednorodnej próbce, otrzymane za pomocą czterech różnych metod analitycznych, przedstawione w postaci diagramów na rys. 1.12. Kreska pionowa oznacza wartość rzeczywistą (prawdziwą) oznaczanej wielkości. Na osiach poziomych są odłożone wyniki oznaczeń w postaci wypełnionych kółek. Krótkie kreski pionowe oznaczają wartości średnie wyznaczone daną metodą.

Należy zwrócić uwagę na dwie istotne cechy charakteryzujące te wykresy, tj. odległość poszczególnych wyników od wartości prawdziwej oraz rozrzut tych wyników, tzn. różnicę między wynikiem największym i najmniejszym.

Pierwsza cecha charakteryzuje dokładność metody. **Dokładność** jest to stopień zgodności między wynikiem i wartością prawdziwą



Rys. 1.12. Ilustracja pojęcia dokładności i precyzji oznaczeń tego samego składnika czterema różnymi metodami (Rokosz A.: Wprowadzenie do chemii analitycznej. Kraków, UJ 1980)

mierzonej wielkości [5.2]. Należy odróżnić pojęcie dokładności metody i dokładności pojedynczego wyniku. Przez pojęcie dokładności metody rozumie się różnicę między otrzymaną wartością średnią i wartością prawdziwą. Przez pojęcie dokładności pojedynczego oznaczenia rozumie się różnicę między otrzymanym pojedynczym wynikiem oznaczenia i prawdziwą wartością. Metoda dokładna jest to taka metoda, która daje wyniki bliskie wartości prawdziwej. Cechę taką wykazują metody I i III (rys. 1.12), choć należy zwrócić uwagę, że dokładność pojedynczego oznaczenia w metodzie III jest niekiedy niewielka, znacznie mniejsza niż w metodzie I.

Druga cecha — wielkość rozrzutu wyników — charakteryzuje precyzję metody. **Precyzja metody** jest to wielkość charakteryzująca rozrzut wyników przy wielokrotnym oznaczaniu danego składnika tą samą metodą. Metoda jest tym bardziej precyzyjna, im większa jest zgodność otrzymanych wyników, im mniejszy jest ich rozrzut. Mały rozrzut wykazują metody I i II, jednak metoda II jest mało dokładna. Przy jej stosowaniu otrzymuje się wyniki systematycznie za duże. Z przykładu tego widać, że nie zawsze metody odznaczają się równocześnie dużą precyzją i dokładnością.

Metoda IV charakteryzuje się zarówno małą dokładnością, jak i małą precyzją.

Pojęcie precyzji obejmuje dwa bardziej szczegółowe pojęcia: powtarzalności i odtwarzalności.

Powtarzalność jest to precyzja metody w przypadku jednego wykonawcy pomiarów pracującego w danym laboratorium, otrzymują-

cego kolejne wyniki podczas badania w krótkich odstępach czasu identycznego produktu tą samą metodą i za pomocą tej samej aparatury.

Odtwarzalność jest to precyzja metody, będąca miarą zgodności wyników osiąganych przez różnych wykonawców pracujących w różnych laboratoriach lub w tym samym laboratorium w różnych okresach, przy czym każdy z nich otrzymuje indywidualne wyniki podczas badania identycznego produktu tą samą metodą.

Precyzja jest to liczbowo określana odchyleniem standardowym, względnym odchyleniem standardowym, przedziałem ufności, rozstępem wyników (patrz p. 1.7). **Dokładność** jest liczbowo określana wielkością błędu bezwzględnego lub względnego (patrz p. 1.6).

Selektywność i specyficzność

Pojęcie selektywności i specyficzności może się odnosić do odczynników, reakcji i metody analitycznej.

Selektywność odczynnika jest to zdolność odczynnika do reagowania w określonych warunkach z pewną grupą jonów lub związków. **Specyficzność odczynnika** jest to zdolność odczynnika do reagowania w określonych warunkach z jednym tylko jonem lub związkiem.

Reakcję przeprowadzoną za pomocą odczynnika selektywnego nazywa się reakcją selektywną, a za pomocą odczynnika specyficznego — reakcją specyficzną. Przykładem reakcji specyficznej jest wydzielanie amoniaku z roztworu soli amonowej po zalkalizowaniu roztworu wodorotlenkiem sodu czy potasu. Roztwór wodorotlenku sodu jest w tym przypadku odczynnikiem specyficznym dla jonu amonowego, ponieważ w ten sposób reaguje tylko z tym jonem, niezależnie od obecności innych jonów w roztworze. Reakcji specyficznych jest jednak niewiele. Częściej mamy do czynienia z odczynnikiem selektywnym. Przykładem odczynnika o wysokim stopniu selektywności może być dimetyloglioksym (odczynniki Czugaiewa), który reaguje z Ni(II), tworząc czerwony osad soli wewnątrzkompleksowej. Oprócz niklu podobnie reaguje tylko pallad.

Selektywność metody nazywa się możliwością jej zastosowania do oznaczania lub wykrywania tylko pewnej niewielkiej liczby składników. Wykrycie lub oznaczenie niklu przez zastosowanie reakcji Czugaiewa stanowi metodę selektywną. Selektowność metody chemicznej zależy od selektywności stosowanych odczynników, a selektywność

metod instrumentalnych od właściwości fizycznych lub fizykochemicznych badanych składników lub ich produktów oraz od zdolności rozdzielczej aparatury.

Specyficzność metody jest to możliwość zastosowania metody w określonych warunkach do oznaczenia lub wykrycia tylko jednego składnika. Wykrywanie lub oznaczanie jonu amonowego przez zalkalizowanie roztworu jest przykładem metody specyficznej.

Selektywność i specyficzność są bardzo cennymi zaletami metody analitycznej, ponieważ uzyskany wynik nie ulega zniekształceniu na skutek obecności substancji towarzyszących oznaczanemu składnikowi w próbce.

Uniwersalność

Uniwersalność metody analitycznej oznacza, że można ją stosować w dużym zakresie stężeń oznaczanej substancji lub do oznaczania różnych składników. Metoda uniwersalna powinna więc umożliwiać oznaczanie małych i dużych ilości substancji, np. metodę oznaczania tiocyjanianów przez rozkład termiczny tiocyjanianu miedzi (I) lub srebra można uznać za uniwersalną, ponieważ umożliwia oznaczenie zarówno mikrogramowych, jak i miligramowych ilości SCN^- .

Kryteria oceny

Kryteria oceny metody analitycznej wykrywania i oznaczania przedstawiono w tabl. 1.2. W metodzie wykrywania najważniejsza jest wykrywalność, na podstawie której ocenia się najmniejszą ilość danej substancji, jaką można wykryć, a następnie selektywność metody. W metodzie oznaczania inną jest kolejność kryteriów podczas oznaczania składników głównych i składników ubocznych lub śladowych.

Tablica 1.2. Kryteria oceny metody analitycznej

Metoda wykrywania	Metoda oznaczania	
	składników głównych	składników ubocznych i śladowych
1. Wykrywalność	1. Precyzja	1. Oznaczalność
2. Specyficzność	2. Dokładność	2. Precyzja
3. Sелеktywność	3. Sелеktywność	3. Dokładność
4. Szybkość wykonania	4. Szybkość wykonania	4. Sелеktywność
		5. Szybkość wykonania

W przypadku oznaczania składników głównych najważniejsza jest precyzja i dokładność metody. Najwłaściwsze byłoby zastosowanie metody zarówno dokładnej, jak i precyzyjnej. Jeżeli jednak mamy do wyboru metodę precyzyjną, ale mało dokładną (II metoda, rys. 1.12) i metodę mało precyzyjną, ale względnie dokładną (III metoda), to należy wybrać metodę precyzyjną. Należy bowiem wziąć pod uwagę, że metoda mało precyzyjna, ale względnie dokładna wymaga dużej liczby oznaczeń, aby otrzymać średni wynik zbliżony do wartości prawdziwej (przykład III metody, rys. 1.12). Przy niewielkiej liczbie oznaczeń można otrzymać wyniki nie tylko niepowtarzalne, ale również bardzo niedokładne. Praktycznie taka metoda powinna być odrzucona. Dlatego w tabl. 1.1. precyzja jest wymieniona przed dokładnością. Poza tym metoda precyzyjna może być niedokładna na skutek występowania błędów systematycznych, który może być usunięty przez wprowadzenie odpowiedniej poprawki. W czasie kontroli międzyoperacyjnej ważne jest stwierdzenie, jakie zmiany zachodzą w stężeniu danego składnika podczas procesu technologicznego i metoda precyzyjna daje wtedy właściwy obraz zmian. Mogą jednak występować przypadki, dla których dokładność trzeba będzie postawić na pierwszym miejscu, np. analiza surowców, gdy na podstawie zawartości głównego składnika, np. fosforu w fosforytach czy żelaza w rudach żelaza, ustala się cenę rudy.

W przypadku oznaczania małych zawartości składników na pierwszym miejscu należy wymienić oznaczalność, a następnie precyzję, dokładność i selektywność. Zastosowanie metody precyzyjnej i dokładnej, ale mało czułej, nie umożliwiające oznaczenia śladowej zawartości składnika występującego w próbce, uniemożliwi przeprowadzenie analizy. Natomiast zastosowanie metody mało selektywnej spowoduje konieczność rozdzielania i związane z tym błędy.

1.5.3. Podział metod analitycznych na chemiczne i instrumentalne

Metody stosowane w chemii analitycznej można podzielić na dwie zasadnicze grupy: metody chemiczne, zwane również klasycznymi ze względu na to, że były stosowane od dawna, i metody instrumentalne.

Metody chemiczne są to metody oparte na zjawiskach chemicznych, w których sygnał analityczny uzyskuje się w wyniku reakcji chemicznej. Typowym sygnałem analitycznym w metodzie wagowej jest masa otrzymanego osadu, a w analizie miareczkowej objętość roztworu mianowanego zużytego do miareczkowania.

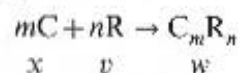
Metody instrumentalne są to metody oparte na zjawiskach fizycznych lub fizykochemicznych, w których sygnał analityczny uzyskuje się za pomocą aparatury o różnym stopniu złożoności.

Do wykonania analizy metodą instrumentalną zawsze konieczny jest mniej lub bardziej skomplikowany aparat i dlatego metody te nazywa się metodami instrumentalnymi. Nie jest to ścisła podstawa podziału, ponieważ do wykonania analizy metodą wagową lub do przygotowania płynów mianowanych w metodach miareczkowych konieczna jest waga analityczna, będąca aparatem fizycznym. Na ogół jednak w metodach chemicznych, poza wagą analityczną, aparatura nie jest używana, dlatego pojęcie metod instrumentalnych odnosi się do takich metod, które wymagają specjalnej aparatury.

W metodach instrumentalnych wykorzystuje się zależność mierzonych wielkości fizycznych lub fizykochemicznych od zawartości (stężenia) oznaczanego składnika w badanej próbce. Na przykład wielkość absorpcji promieniowania przez daną substancję zależy od stężenia tej substancji w roztworze. Można więc na podstawie wielkości absorpcji wyznaczyć zawartość danego składnika.

Zasada i podział metod chemicznych

Podstawą metod chemicznych jest, jak wspomniano, zachodząca w toku analizy reakcja chemiczna. Ogólne równanie reakcji chemicznej i na jej podstawie klasyfikację metod chemicznych [1.11] można przedstawić następująco:



gdzie: C — wzór oznaczanego składnika, R — wzór reagenta, C_mR_n — wzór powstającego związku, x, v, w — odpowiednio ilość składnika, reagenta, produktu.

Jeżeli podstawą oznaczenia jest ilość w tworzącego się produktu C_mR_n , określona przez zważenie, jest to analiza wagowa; jeżeli składnik oznacza się na podstawie ilości v zużytego reagenta, jest to analiza miareczkowa.

Gdy produktem jest gaz, to składnik próbki można oznaczyć na podstawie pomiaru objętości (przy $p = \text{const}$) lub ciśnienia (przy $v = \text{const}$) gazu, wydzielonego z badanej próbki w wyniku reakcji

chemicznej. Analiza tak wykonana nazywa się analizą gazomierniczą (analiza gazometryczna). Analizy gazomierniczej nie należy mylić z analizą gazową, która polega na ustaleniu składu jakościowego lub ilościowego próbki analizowanego gazu lub gazów i może nie polegać na przeprowadzeniu reakcji chemicznej.

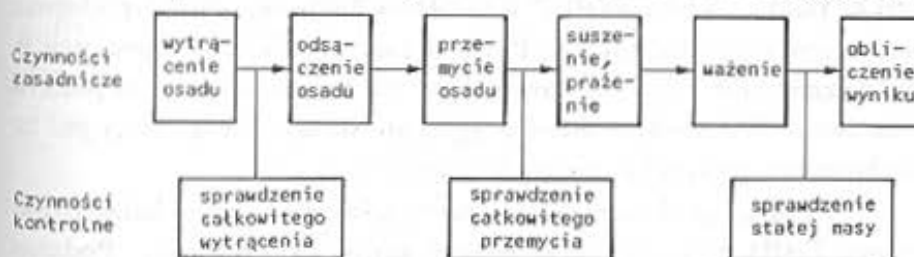
Najważniejsze reakcje, z jakimi mamy do czynienia, to reakcje wytrącania osadów, zobojętniania, utleniania i redukcji oraz kompleksowania. Reakcje wytrącania osadów są podstawą analizy wagowej i działu analizy miareczkowej opartego na wytrącaniu osadów, reakcje zobojętniania są podstawą alkacymetrii, utleniania i redukcji — redoksymetrii, kompleksowania — kompleksometrii.

Najbardziej rozpowszechnionymi działami analizy, w których stosuje się metody chemiczne są analiza wagowa i analiza miareczkowa. W związku z tym niektórzy autorzy nazwie *metody chemiczne* nadają węższy zakres, ograniczając je tylko do analizy wagowej i miareczkowej.

Analiza wagowa (analiza grawimetryczna, grawimetria) jest to dział analizy ilościowej, w którym oznaczenie prowadzi się najczęściej na podstawie masy osadu otrzymanego w wyniku analizy. Analiza wagowa polega więc na wytrąceniu oznaczanego składnika w postaci trudno rozpuszczalnego osadu. Osad ten po odsączeniu, przemyciu, wysuszeniu lub prażeniu waży się na wadze analitycznej. Zasadniczy schemat czynności w analizie wagowej podano na rys. 1.13.

Czynności w analizie wagowej można podzielić na czynności zasadnicze i czynności kontrolne, których celem jest sprawdzenie poprawności wykonania czynności zasadniczych. Powinny one być wykonane podczas każdego oznaczenia.

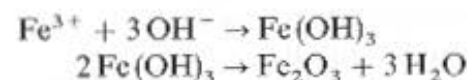
Osad waży się podczas suszenia i prażenia kilkakrotnie. Suszenie lub prażenie uważa się za skończone, jeżeli osad osiągnął stałą



Rys. 1.13. Schemat czynności w analizie wagowej

masę. Masę należy uważać za stałą, jeżeli różnica dwóch kolejnych ważen, przed i po suszeniu lub prażeniu, nie przekracza 0,0005 g (0,0002 g dla mas mniejszych niż 0,005 g) [1.12]. Zasadę obliczania wyniku omówiono na przykładzie oznaczenia żelaza.

Podczas oznaczenia Fe(III) w postaci tlenku zachodzą reakcje



Masa otrzymanego tlenku żelaza(III) jest podstawą obliczenia zawartości żelaza

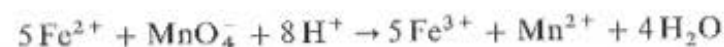
$$m_{\text{Fe}} = m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{2 M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{2 \cdot 55,85}{159,7} = m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot 0,6994$$

gdzie: m_{Fe} — zawartość żelaza w próbce, g, $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ — masa Fe_2O_3 otrzymana podczas analizy, M_{Fe} — masa molowa Fe, $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ — masa molowa Fe_2O_3 , 0,6994 — mnożnik analityczny.

Metody wagowe stosuje się wówczas, gdy oznaczany składnik można przeprowadzić w trudno rozpuszczalny osad, który po prażeniu tworzy substancję o ściśle zdefiniowanym składzie, będącą określonym związkiem chemicznym. Wytrącany osad powinien dawać się łatwo oddzielić od roztworu przez sączenie oraz nie powinien łatwo ulegać zanieczyszczeniu innymi składnikami roztworu.

Analiza miareczkowa jest działem analizy ilościowej, której podstawą jest miareczkowanie, a oznaczanie substancji prowadzi się najczęściej na podstawie mierzenia objętości roztworu, którym się miareczkuje (titrantu). Miareczkowanie jest procesem oznaczania substancji A przez stopniowe dodawanie do jej roztworu porcji substancji B (prawie zawsze jako titrantu), w warunkach umożliwiających stwierdzenie punktu końcowego (PK), odpowiadającego maksymalnemu przereagowaniu substancji A. Podstawą określenia ilości substancji A jest wyznaczenie ilości substancji B potrzebnej do osiągnięcia punktu końcowego. Stosunek, w jakim reagują substancje A i B, znany jest ze stechiometrii reakcji lub z innych danych [5.2].

Zasadę analizy miareczkowej wyjaśniono na przykładzie oznaczania Fe(II) przez miareczkowanie roztworem KMnO_4 . Podczas miareczkowania zachodzi reakcja



Roztwór KMnO_4 dodaje się z biurety stopniowo, małymi porcjami, tzw. miarkami (stąd nazwa analiza miareczkowa), aż do osiągnięcia punktu końcowego, odpowiadającego całkowitemu utlenieniu Fe(II). Punkt końcowy powinien pokrywać się z punktem równoważności, odpowiadającym zużyciu ilości titrantu wynikającej ze stechiometrii reakcji, lub być położony blisko niego. W analizie miareczkowej, stosując metody bezpośrednie, nie dodaje się nadmiaru odczynnika, jak w analizie wagowej, gdzie dodaje się zwykle 1,5-krotną ilość odczynnika wytrącającego. Titrantu dodaje się tyle, ile wynika ze stechiometrii reakcji. Powstaje pytanie, skąd wiadomo, w której chwili wprowadzono potrzebną ilość titrantu i kiedy należy przerwać miareczkowanie. W omawianej reakcji, jeżeli cała ilość Fe(II) obecna w próbce ulegnie utlenieniu, to nadmiar 1—2 kropli roztworu KMnO_4 zabarwi roztwór na kolor różowy, wskazując koniec miareczkowania. Najczęściej do stwierdzenia końca miareczkowania stosuje się odpowiednie wskaźniki zmieniające zabarwienie w punkcie końcowym.

Schemat czynności w analizie miareczkowej (rys. 1.14) jest znacznie prostszy niż w analizie wagowej. Oznaczenia miareczkowe są znacznie szybsze i ich praktyczne znaczenie jest dużo większe.

W podanej definicji analizy miareczkowej podkreślono, że substancję oznacza się na podstawie mierzenia objętości titrantu. Tak jest najczęściej, ale zdarza się, że titrant jest stopniowo wytwarzany w roztworze w wyniku reakcji elektrodowej (miareczkowanie kulometryczne) i zamiast objętości jest wyznaczany ładunek elektryczny określający ilość titrantu lub w miareczkowaniu wagowym (p. 2.2.4) — masa titrantu.



Rys. 1.14. Schemat czynności w analizie miareczkowej

Obliczanie wyniku oznaczenia miareczkowego odbywa się na podstawie objętości roztworu użytego do miareczkowania (titrantu) i jego stężenia, które jest dokładnie wyznaczone. Obliczenia te są bardziej skomplikowane niż w analizie wagowej (rozdz. 4).

Porównanie metod chemicznych i instrumentalnych

Metody chemiczne są metodami „bezwzględny”, co oznacza, że zastosowana reakcja chemiczna doprowadza do wielkości analitycznej, różniącej się tylko mnożnikiem analitycznym od wielkości mierzonej [1.6]

$$y = a w$$

gdzie: y — wielkość analityczna (oznaczana), a — mnożnik analityczny, w — wielkość mierzona.

Mnożnik analityczny może równać się jedności, np. podczas wydzielenia metali na katodzie w oznaczeniu elektroważymetrycznym. Bezwzględne metody analityczne nie wymagają przygotowania wzorców i jest to przewaga metod chemicznych nad metodami instrumentalnymi, które w większości są metodami porównawczymi. Wzorce do metod instrumentalnych analizuje się metodami chemicznymi. Inną zaletą metod chemicznych jest ich większa dokładność i precyzja w porównaniu z metodami instrumentalnymi. Podczas gdy w analizie wagowej lub miareczkowej dokładność oznaczenia jest rzędu 0,1%, to w instrumentalnej jest ok. kilku procent. Podobnie jest ze względną precyzją oznaczeń. W metodach chemicznych względne odchylenie standardowe jest rzędu 0,1% (często nawet 0,01%), a w instrumentalnych jest ok. kilku procent. Ogólnie można stwierdzić, że względna dokładność i precyzja metod chemicznych jest co najmniej o rząd wielkości większa niż metod instrumentalnych. Z analitycznej praktyki przemysłowej wynika, że metody chemiczne są często niezaszczepione. Wprowadzenie na przykład kompleksometrii w nowocześnie wyposażonym w aparaturę laboratorium Huty Pokój w Nowym Bytomiu uprościło wykonanie analiz i przyniosło duże oszczędności [1.32].

Do wad metod chemicznych należy przede wszystkim ich mała czułość i w związku z tym mała wykrywalność i oznaczalność. Dlatego małe zawartości składników oznacza się metodami instrumentalnymi. Metody wagowe charakteryzuje pracochłonność i długi czas wykonywania analizy. Metody miareczkowe są znacznie szybsze od wagowych i dużo częściej stosowane w praktyce — są bardzo użyteczne w przemyśle.

Je. Metody chemiczne na ogół nie nadają się do automatyzacji i charakteryzują się subiektywnością pomiaru.

W związku z rozwojem metod instrumentalnych i ich zaletami często przeciwstawia się je metodom chemicznym. Jest to stanowisko zdecydowanie niesłuszne. Z podanej charakterystyki widać, że metody chemiczne i instrumentalne nie wykluczają się wzajemnie, lecz uzupełniają i przenikają. Tylko umiejętne posługiwanie się zarówno metodami chemicznymi, jak i instrumentalnymi może zapewnić poprawne wykonanie różnych zadań analitycznych [1.5, 1.32 i 1.33]. Charakterystyka i podział metod instrumentalnych jest podany przez autora w podręcznikach [1.30, 1.31].

1.5.4. Podział metod analitycznych w zależności od wielkości próbki analitycznej

Masa próbki użytej do analizy (próbki analitycznej) jest podstawą podziału analizy, zwanego *skalą analizy* lub *skalą metod analitycznych*. Jest to uporządkowany zbiór metod według zmniejszającej się masy próbki. Określenie *skala* stosuje się również do wyrażenia sposobu wykonania analizy, zależnego od wielkości próbki. Podział metod analitycznych w zależności od wielkości próbki analitycznej podano w tabl. 1.3.*)

Jeżeli masa próbki jest nieograniczona (zwykle od 0,1 do 1 g), to stosuje się *analizę w skali makro*. W przypadku próbek o masie 0,1—0,01 g mamy do czynienia z metodą pośrednią między makroanalizą a mikroanalizą i dlatego nazywaną *półmikrometodą* (mezoanalizą). Należy podkreślić, że stosowana dotychczas dla tej metody nazwa *semimikrometoda* nie jest zalecana przez IUPAC, ponieważ nazwa sugeruje skalę wyższą niż mikro. Jeżeli wielkość próbki jest mniejsza od 0,01 g, to stosuje się odpowiednio *mikrometody*.

Podział dotychczas stosowany i obecnie obowiązujący (od 1978 r. [1.13]) w zakresie trzech pierwszych metod pokrywa się (lp. 1—3

*) Podział ten został ustalony przez Komisję Metod Mikrochemicznych i Analizy Śladowej Wydziału Chemii Analitycznej Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC). Postanowienia IUPAC w sprawach nomenklatury, symboli i danych fizykochemicznych są stosowane praktycznie na całym świecie. Polskę w Wydziale Chemii Analitycznej IUPAC reprezentuje Komitet Chemii Analitycznej PAN. Prezydentem Wydziału Chemii Analitycznej IUPAC w latach 1971—73 był prof. dr Wiktor Kemula, a w latach 1991—94 prof. dr hab. Adam Hulanicki z Uniwersytetu Warszawskiego.

Tablica 1.3. Podział metod analitycznych w zależności od wielkości próbki analitycznej

Podział obecnie obowiązujący			Podział dotychczasowy		
Lp.	nazwa metody	masa próbki g	Lp.	nazwa metody	masa próbki g
1	Makroanaliza metoda decygramowa	$> 0,1$	1'	Makrometoda metoda decygramowa	$\geq 0,1$
2	Mezoanaliza, półmikrometoda metoda centygramowa	$0,1-0,01$	2'	Półmikrometoda metoda centygramowa	$0,1-0,01$
3	Mikroanaliza metoda miligramowa	$0,01-0,001$	3'	Mikrometoda metoda miligramowa	$0,01-0,001$
4	Submikroanaliza	$10^{-3}-10^{-4}$	4'	Ultramikrometoda metoda mikrogramowa	$10^{-3}-10^{-6}$
5	Ultramikroanaliza	$< 10^{-4}$	5'	Ultraultramikrometoda submikrometoda metoda nanogramowa	$10^{-6}-10^{-9}$
			6'	Subultramikrometoda metoda pikogramowa	$10^{-9}-10^{-12}$

i 1'—3'). Różnice występują począwszy od lp. 4 i 4'. We współczesnym podziale występuje *submikroanaliza* (podmikroanaliza), w której wielkość próbki zmienia się w podobnym zakresie jak w poprzednich metodach (o jeden rząd wielkości). Metoda, w której wielkość próbki jest mniejsza od 10^{-4} g, nosi nazwę *ultramikroanalizy*. Submikroanaliza odpowiada częściowo dawnej ultramikrometodzie (lp. 4 i 4'). Ultramikroanaliza odpowiada również częściowo dawnej ultramikrometodzie oraz ultraultramikrometodzie i subultramikrometodzie (lp. 5 i 4'—6').

W tablicy 1.3, oprócz nazw potocznych, podano również zalecane przez IUPAC nazwy wynikające z dolnej granicy masy próbki. Zgodnie z układem SI, dziesiętne podwielokrotności jednostek miar można wyrażać przez dołączanie do nazw lub oznaczeń jednostek miar odpowiednich przedrostków.

Przedrostek decy oznacza 0,1 danej jednostki 1 dg = 0,1 g;

centy —	0,01	1 cg = 0,01 g;
mili —	10^{-3}	1 mg = 10^{-3} g;
mikro —	10^{-6}	1 μ g = 10^{-6} g;
nano —	10^{-9}	1 ng = 10^{-9} g;
piko —	10^{-12}	1 pg = 10^{-12} g;

femto —	10^{-15}	1 fg = 10^{-15} g;
atto —	10^{-18}	1 ag = 10^{-18} g;

Przedrostki femto i atto nie są na razie stosowane w nazwach metod mikroanalitycznych.

Charakterystyka metod mikroanalitycznych

Mikroanaliza i makroanaliza nie różnią się na ogół między sobą specyfiką chemiczną, różnią się natomiast skalą i techniką wykonania. W makroanalizie korzysta się ze zwykłych wag analitycznych, naczyń laboratoryjnych normalnej wielkości, stosuje się sączenie przez sączki lub tygle z dnem porowatym. W półmikrometodach i mikrometodach używa się półmikrowag analitycznych, ważących z dokładnością do 0,01 mg o nośności 100 g lub wag mikroanalitycznych o dokładności odczytu masy 0,001 mg i nośności 30 g. Ultramikrowagi umożliwiają wyznaczenie masy z dokładnością 0,01—0,1 μ g; nośność tych wag wynosi kilkaset miligramów. W mikroanalizie nie stosuje się sączenia tylko wirowanie osadów, korzysta się ze specjalnych małych naczyń.

Mikroanaliza umożliwia analizę małych próbek, co ma zasadnicze znaczenie, gdy wielkość próbki jest ograniczona. Stwarza ona również możliwość oszczędności analizowanych cennych materiałów. Do zalet mikroanalizy należy również efekt ekonomiczny, na który składa się oszczędność czasu wykonania analizy oraz oszczędność odczynników. Praca z małymi ilościami substancji umożliwia skrócenie czasu analizy, np. wirowanie, które nie jest wygodne przy dużych objętościach roztworów, przy stosowaniu małych ilości przynosi szybko dobre efekty. Takie czynności, jak odparowywanie i prażenie małej ilości roztworu lub osadu, są szybsze niż w przypadku dużych ilości. Oszczędność odczynników już przy przejściu ze skali makro do półmikro jest bardzo wyraźna, np. przejście od stosowania roztworów 0,1 mol/l do 0,01 mol/l przynosi 90% oszczędności odczynników. Jest to szczególnie istotne w przypadku użycia kosztownych odczynników.

Mikroanaliza ma jednak wady. Największą trudność sprawia uniknięcie strat, których wpływ zwiększa się wraz ze zmniejszaniem ilości badanej substancji. Różne czynniki, nie mające istotnego znaczenia w makroanalizie, wywierają znaczny wpływ na dokładność otrzymanych wyników w mikroanalizie (np. straty osadu rzędu 0,1 mg są w mikroanalizie niedopuszczalne).

Istotnym zadaniem w mikroanalizie jest znalezienie źródeł błędów i sposobów ich usunięcia lub uwzględnienia. Pod tym względem metody mikroanalizy są znacznie bardziej skomplikowane niż odpowiednie makrometody. Często jednak metodyka i technika mikrooznaczeń są doprowadzone do takiej doskonałości, że dokładność mikroanalizy nie ustępuje dokładności makroanalizy.

Mówiąc o mikroanalizie często ma się na myśli tylko elementarną mikroanalizę organiczną. Jest to mniemanie błędne, ponieważ metody mikroanalityczne są stosowane zarówno do analizy substancji nieorganicznych, jak i organicznych. W przypadku związków organicznych metody mikroanalityczne są znacznie bardziej rozpowszechnione, co jest związane z techniką prowadzenia oznaczania.

Analizę elementarną stosuje się do oznaczania poszczególnych pierwiastków, głównie węgla, wodoru, azotu, siarki, tlenu, fosforu i chlorowców, w związkach organicznych. Polega ona na ogół na spaleniu próbki z dodatkiem stałego utleniacza, np. tlenku miedzi, i oznaczeniu ilości wydzielonych gazów. Na przykład na podstawie ilości powstałego CO_2 i H_2O oblicza się procentową zawartość węgla i wodoru w badanym związku. Oczywiście, łatwiej jest spalić małą ilość substancji i pochłonąć małą ilość gazów niż dużą.

W analizie jakościowej związków nieorganicznych rozpowszechnione są metody mikrokrytaloskopowe (mikrokrytaliczne), polegające na wykrywaniu związków lub jonów za pomocą reakcji, w wyniku których tworzą się związki o charakterystycznej postaci krystalicznej obserwowanej pod mikroskopem. Reakcje te służą do wykrycia mikrogramowych ilości substancji w roztworach o objętości 0,001–0,002 ml.

Ilościową mikroanalizę nieorganiczną dzieli się, podobnie jak makroanalizę, w zależności od metod będących podstawą oznaczenia i od techniki wykonania, na: wagową, objętościową, kolorymetrię i inne.

1.6. Błędy analizy ilościowej

1.6.1. Błąd bezwzględny i względny

Przy ocenie dokładności i powtarzalności wyników należy rozróżnić pojęcie błędu bezwzględnego i względnego.

Błąd bezwzględny (absolutny) jest to różnica (w liczbach bezwzględnych) między znalezioną wartością x a prawdziwą (rzeczywistą) zawartością składnika μ

$$b = x - \mu \quad (1.1)$$

gdzie b oznacza błąd bezwzględny.

Znak błędu absolutnego jest dodatni, gdy $\mu < x$ i ujemny przy $x < \mu$. Często jednak wyraża się błąd bezwzględny nie uwzględniając znaku, $b = |x - \mu|$. Jeżeli nie znamy rzeczywistej zawartości składnika, to błąd bezwzględny obliczamy odejmując od wyniku analizy wartość średnią.

Bezwzględna wartość błędu nie daje jednak pojęcia o jakości wyniku, który także zależy od poziomu zawartości danego składnika, np. błąd absolutny 0,05% przy zawartości danego składnika 10% można uważać za mały, ale przy zawartości składnika 0,10% jest to błąd bardzo duży i otrzymany wynik jest bezużyteczny. Wartości błędów bezwzględnych nie są porównywalne między sobą. Porównywać można tylko błędy względne, które mogą być miarą zgodności wyników.

Błąd względny jest to błąd wyrażony stosunkiem błędu bezwzględnego do wartości prawdziwej

$$b_{\text{wrg}} = \frac{b}{\mu} = \frac{x - \mu}{\mu} \quad (1.2)$$

Jest to więc błąd wyrażony jako ułamek wartości prawdziwej. Zwykle w praktyce analitycznej jest on wyrażony w procentach i nazywa się wtedy błędem procentowym

$$b_{\text{wrg}} = \frac{x - \mu}{\mu} \cdot 100\% \quad (1.3)$$

Jeżeli wynik oznaczenia wynosi 240 mg, a prawdziwa zawartość składnika wynosi 250 mg, to błąd bezwzględny $b = 240 - 250 = -10$ mg, a błąd procentowy

$$b_{\text{wrg}} = \frac{-10}{250} \cdot 100 = -4\%$$

W podanym poprzednio przykładzie błąd procentowy wynosił 0,5% (przy zawartości składnika 10%) i 50% (przy zawartości 0,1%).

1.6.2. Błędy przypadkowe, systematyczne i grube

Jeżeli wykonuje się tą samą metodą szereg równoległych oznaczeń z tej samej jednorodnej próbki, to uzyskuje się na ogół wyniki rozbieżne, ponieważ każdy wynik jest obciążony błędem. Błędy obciążające wyniki analiz chemicznych można podzielić w zależności od przyczyn ich powstawania, a tym samym i od ich charakteru, na trzy zasadnicze grupy [1.14]: przypadkowe, systematyczne oraz grube.

Błąd przypadkowy jest to błąd spowodowany zespołem czynników przypadkowych, działających w chwili wykonywania pomiaru. Wielkość i kierunek błędów przypadkowych nie wykazują określonej prawidłowości. Są to błędy różne co do znaku (dodatnie lub ujemne). Ich występowanie tłumaczy się jako skutek sumowania błędów elementarnych (cząstkowych), tj. małych i nie przewidzianych (nie kontrolowanych) błędów powstających w toku poszczególnych operacji postępowania analitycznego. Są to błędy, które powodują, że wyniki wielokrotnych oznaczeń wykonanych jak najstaranniej przez tę samą osobę i możliwie w tych samych warunkach, nie są jednakowe [2.4]. Przyczynami tego typu błędów są np. przypadkowe zanieczyszczenie osadu lub roztworu, przypadkowe straty, zmęczenie analityka i związane z tym chwilowe zmniejszenie uwagi lub niestabilność pracy aparatury. W celu zmniejszenia wpływu błędów przypadkowych powtarza się dane oznaczenie kilkakrotnie i z otrzymanych wyników oblicza się średnią arytmetyczną. Jeżeli jeden z wyników odbiega zbyt od pozostałych, odrzuca się go, uważając, że w toku oznaczenia został popełniony błąd gruby. Błędy przypadkowe są ściśle związane z pojęciem precyzji metody.

Błąd systematyczny jest to odchylenie wartości średniej serii pomiarów od wartości prawdziwej, występujące stale podczas dokonywania pomiarów daną metodą lub za pomocą danego przyrządu. Przyczyną błędów systematycznych jest jednokierunkowe, stałe działanie jakiegoś czynnika lub zespołu czynników, powodujące stałą zmianę wyników oznaczeń. Wskutek tego błędy systematyczne deformują wynik zawsze w określonym kierunku i mają ściśle określoną przyczynę, wynikającą z metody analitycznej (np. stosunkowo dużą rozpuszczalność osadu, niecałkowity przebieg reakcji) albo z niedokładności aparatu pomiarowego czy też niewłaściwego jego użytkowania, a także ze stosowania odczynników o niewystarczającej czystości (ma to znacze-

nie zwłaszcza w analizie śladowej). Przyczynę błędu systematycznego udaje się często ustalić i usunąć. W razie niemożności usunięcia błędu można go wyeliminować przez wprowadzenie odpowiedniej poprawki.

Z pojęciem błędu systematycznego wiąże się pojęcie dokładności metody pomiarowej. Błędy systematyczne ze względu na pochodzenie można podzielić na błędy metodyczne, operacyjne i aparaturowe.

Błędy metodyczne są nieodłącznie związane z daną metodą. Związane są one ze specyfiką metody analitycznej i stosowanego układu chemicznego, np. rozpuszczalnością osadu.

Źródło błędów metodycznych znajduje się w samej metodzie oznaczania. Mogą one być spowodowane np. niezupełnym ilościowym przebiegiem reakcji, charakterystycznym dla danej metody zanieczyszczeniem osadu wskutek adsorpcji lub okluzji, częściowym rozkładem osadu podczas prażenia, właściwościami higroskopijnymi wysuszonego osadu, koniecznością dodania nadmiaru titrantu w celu stwierdzenia punktu końcowego, zachodzącą reakcją uboczną. Przykładem zanieczyszczenia osadu przez adsorpcję może być wagowe oznaczenie ołowiu w postaci chromianu, który adsorbuje z roztworu niewielkie, ale podobne ilości dwuchromianu potasu. Aby wyeliminować ten błąd, stosuje się w metodzie Grotego mnożnik empiryczny 0,6374 zamiast mnożnika teoretycznego 0,6411. Przykładem niezupełnie ilościowego przebiegu reakcji może być wytrącanie siarczanu ołowiu w obecności kwasu azotowego lub octanów zwiększających rozpuszczalność osadu, przykładem ubocznej reakcji zachodzącej podczas prażenia osadu może być powstawanie Fe_3O_4 podczas oznaczania żelaza w postaci Fe_2O_3 po wytrąceniu wodorotlenku żelaza(III). Błędy spowodowane znaczną rozpuszczalnością osadów w wodzie występują przede wszystkim w metodach oznaczania litowców. W określonych warunkach oznaczenia wartość błędu metodycznego jest niezmienna i nie zależy od biegłości i staranności analityka. Wykrycie błędów metodycznych jest możliwe przez porównanie wyników z wynikami uzyskanymi innymi metodami.

Błędy operacyjne (indywidualne) związane są z osobą eksperymentatora, np. brak doświadczenia początkującego analityka jest przyczyną poważnych nawet błędów systematycznych, spowodowanych niewłaściwym wykonaniem czynności analitycznych przez nieświadomość lub niedbalstwo. Błędy te mogą być spowodowane niedostatecznym przemyciem osadu, ważeniem ciepłych tygli, niewłaściwym ustawieniem tygli podczas prażenia, rozpryskiwaniem roztworu pod-

czas odparowania, niedokładnym wyznaczeniem współmierności kolby z pipetą, opróżnianiem pipety przez wydmuchanie, niewłaściwym pomiarem objętości roztworów w biurecie, błędnym wyznaczeniem punktu końcowego miareczkowania. Błędy operacyjne mogą być zmniejszone do minimum, gdy analityk nabierze odpowiedniej wprawy [2.5].

Błędy aparaturowe (przrządu) zwane również błędami instrumentalnymi są wywołane przez niewłaściwą konstrukcję lub niewłaściwe działanie przrządu pomiarowego. Błędy instrumentalne można eliminować przez staranne kalibrowanie przrządów.

Błąd grubo (duży) jest to błąd o wartości tak znacznie odbiegającej od pozostałych błędów w serii, że może być uważany za nie należący do badanej zbiorowości, lecz spowodowany przyczyną działającą przejściowo, np. niepoprawnym wykonaniem pomiaru i użyciem wadliwie działającego przrządu, niewłaściwym pobraniem i przechowywaniem próbki lub omyłką w obliczeniach. Są to przeważnie błędy osobiste wykonawcy analizy, świadczące o utracie przez analityka kontroli nad wykonywanymi czynnościami. Błąd grubo powoduje powstanie tzw. *wyniku wątpliwego*, który nie powinien być uwzględniany przy obliczeniu średniej. Pojawienie się błędu grubego, choćby tylko w jednym z kilku równoległych oznaczeń, może poważnie wpłynąć na poprawność wyniku końcowego. Możliwość występowania błędów grubych powoduje m.in. konieczność wykonywania co najmniej dwóch oznaczeń równoległych.

Jeżeli w przypadku małej liczby oznaczeń nie można odrzucić jakiegoś wyniku, a podejrzewa się istnienie błędu grubego, to zamiast średniej arytmetycznej należy się posłużyć *medianą* (p. 1.7.2), która jest wartością środkową w serii wyników i nie zależy od wątpliwych wyników skrajnych.

1.7. Statystyczne sposoby interpretacji wyników

1.7.1. Zbiorowość generalna i próbna

Wyniki analizy powinny być zinterpretowane pod względem statystycznym. Statystyczna interpretacja ma na celu odrzucenie wyników obarczonych błędem grubym, a następnie ocenę niepewności wyniku

spowodowaną błędami przypadkowymi. Ocena niepewności wyniku ma bardzo duże znaczenie i powinna być podawana wraz z wynikiem analizy.

Zbiorowość generalna (ogólna, populacja generalna) jest to zbiór przedmiotów lub zdarzeń, mający przynajmniej jedną cechę wspólną dla wszystkich jego elementów, kwalifikującą je do tego zbioru oraz przynajmniej jedną cechę, którą elementy tego zbioru mogą się różnić między sobą. Populacja generalna jest przedmiotem badania statystycznego, stanowi ona całość materiału statystycznego. Dlatego można ją również zdefiniować jako określony na podstawie merytorycznych przesłanek zbiór przedmiotów lub wartości, w odniesieniu do którego chcemy formułować wnioski wynikające z doświadczenia. W analizie są to wszystkie możliwe wyniki, jakie można by otrzymać, stosując daną metodę analityczną. Badanie całej zbiorowości generalnej jest najczęściej niemożliwe do wykonania. Przykładem zbiorowości generalnej przedmiotowej, zawierającej skończoną liczbę elementów może być partia ampulek zastrzyków, zwana w przemyśle farmaceutycznym serią. Serie ampulek składają się z kilku lub kilkunastu tysięcy ampulek. Praktycznie niemożliwe jest wykonanie oznaczenia w każdej ampulce, ponieważ uległaby zniszczeniu cała seria, a ponadto wykonanie analizy byłoby bardzo długotrwałe i kosztowne. Badanie nieskończenie licznych zbiorowości generalnych wartości, których elementami są określone wartości, a nie przedmioty, jest nawet teoretycznie niemożliwe. Dlatego bada się tylko część materiału statystycznego.

Część materiału, podlegającą bezpośredniemu badaniu, nazywa się **zbiorowością próbną** (populacją próbną) lub krócej *próbą*. *Próba* jest to podzbiór zbiorowości generalnej, podlegający badaniu, na podstawie którego formułuje się wnioski dotyczące zbiorowości generalnej. W analizie chemicznej zbiorowością próbną jest *średnia próbka laboratoryjna*. W podanym przykładzie serii ampulek są to wyniki oznaczeń wykonanych na materiale zawartym w kilku losowo pobranych ampulkach. Na podstawie tych wyników wyciąga się wnioski dotyczące składu całej serii.

1.7.2. Parametry charakteryzujące zbiorowość generalną i próbną

Zarówno zbiorowość generalną, jak i próbną można opisać za pomocą liczb charakterystycznych [1.15] zwanych *parametrami*. Najważniejsze

z nich to średnia arytmetyczna, wariancja, odchylenie standardowe. Odrębną grupę parametrów próbki stanowią tzw. statystyki pozycyjne, mediana, moda, rozstęp.

Średnia arytmetyczna

Średnia arytmetyczna (średnia) jest to suma wyników zmiennych losowych (wyników oznaczeń lub pomiarów) w serii (próbce), podzielona przez ich liczbę w serii. Średnia arytmetyczna zbiorowości próbnej \bar{x} (serii pomiarów) wynosi

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1.4)$$

gdzie: x — zmienna losowa, w przypadku analizy oznacza wynik poszczególnego oznaczenia tego samego składnika, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ — seria, pewna liczba zmiennych losowych, w przypadku analizy wyniki oznaczeń tego samego składnika, wykonywanych tą samą metodą w jednorodnym materiale, n — liczba zmiennych (liczba oznaczeń), i — kolejny numer zmiennej.

Średnią arytmetyczną zbiorowości generalnej oznacza się literą M . Nie jest ona dokładnie znana, ponieważ badaniu podlega tylko część zbiorowości generalnej. Z definicji średniej arytmetycznej wynika, że jeżeli pomnoży się wartość średniej przez liczbę oznaczeń, to otrzyma się sumę poszczególnych oznaczeń

$$\bar{x}n = \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.5)$$

oraz że wartość średniej arytmetycznej jest zawsze większa od najmniejszej wartości i mniejsza od największej wartości w próbie

$$x_{\min} < \bar{x} < x_{\max}$$

Średnia arytmetyczna zbiorowości próbnej \bar{x} , a tym bardziej średnia arytmetyczna zbiorowości generalnej M , są najlepszymi przybliżeniami poszukiwanej wartości rzeczywistej (prawdziwej) μ . Zgodnie z przewidywaniami statystycznymi, przybliżenie to jest tym wiarygodniejsze, im większa jest liczba pomiarów. Wynika to stąd, że średnia arytmetyczna zbiorowości generalnej M jest granicą, do której dąży

średnia arytmetyczna \bar{x} zbiorowości próbnej wraz ze wzrostem liczby zmiennych.

Gdyby nie występowały błędy systematyczne i czułość metody pomiaru była odpowiednio duża, średnia arytmetyczna zbiorowości ogólnej byłaby równa wielkości mierzonej. Średnia arytmetyczna ma kilka ważnych właściwości.

1. Suma algebraiczna odchyleń od średniej jest równa zero. Przez odchylenie rozumie się różnicę między zmienną i średnią serii (symbolem odchylenia jest wg IUPAC litera d) [5.2]

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1.6)$$

Suma odchyleń od średniej jest równa zero

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) = 0 \quad (1.7)$$

Oznacza to, że średnia arytmetyczna ma właściwości środka ciężkości zbioru liczb, z którego została obliczona. Dzięki tej właściwości można sprawdzić poprawność obliczeń. Zsumowanie odchyleń dodatnich i ujemnych powinno dać wartość równą lub bliską zero.

2. Suma kwadratów odchyleń od średniej jest mniejsza niż suma kwadratów odchyleń od jakiejkolwiek innej wartości różnej od zera

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \text{minimum} \quad (1.8)$$

Średnie odchylenie

Średnie odchylenie jest średnią arytmetyczną sumy bezwzględnych wartości odchyleń poszczególnych wyników od średniej

$$MD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (1.8a)$$

MD — odchylenie średnie (oznaczenie pochodzi od nazwy angielskiej mean deviation); inne oznaczenia — patrz s. 66. W niektórych podręcznikach średnie odchylenie oznacza się literą d stosowaną wg IUPAC dla odchylenia poszczególnego wyniku.

Średnie odchylenie jest miarą rozrzutu wyników pomiarów wokół średniej. Lepszą miarą tego rozrzutu jest odchylenie standardowe.

Wariancja

Drugim ważnym parametrem zbiorowości próbnej i generalnej jest wariancja. **Wariancja zbiorowości generalnej** (ogólnej) σ^2 jest określona następującym wzorem:

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - M)^2}{n} \quad (1.9)$$

Jest to więc średnia arytmetyczna z kwadratów odchyłeń od wartości średniej.

Wariancja zbiorowości próbnej V jest równa sumie kwadratów odchyłeń między zmiennymi a średnią serii, podzielonej przez liczbę zmiennych w serii pomniejszoną o 1, czyli

$$V = s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (1.10)$$

W mianowniku wzoru występuje wyrażenie $n-1$, ponieważ suma kwadratów odchyłeń od średniej \bar{x} znajdująca się w liczniku jest mniejsza od sumy kwadratów odchyłeń liczonych od każdej innej wartości, a więc również M . Licznik ułamka we wzorze (1.10) jest więc mniejszy niż analogiczny licznik występujący we wzorze (1.9). Z tego wynika, że uzyska się lepsze przybliżenie s^2 do σ^2 , dzieląc sumę kwadratów odchyłeń nie przez n , lecz przez liczbę mniejszą, tj. $n-1$. Ma to znaczenie w przypadku małych serii, z czym właśnie analityk ma z zasady do czynienia. Przyczynę występowania w mianowniku wzoru (1.10) $n-1$ można również wyjaśnić poglądowo tym, że w małych seriach oznaczeń analitycznych prawdopodobieństwo pojawienia się dużych odchyłeń jest małe. Wskutek tego suma kwadratów odchyłeń dla małej serii jest z reguły mniejsza niż dla zbiorowości generalnej, co oznacza zaniżenie wariancji. Aby zrekompensować powstający w ten sposób błąd w ocenie wariancji, pomniejsza się mianownik o 1.

Odchylenie standardowe

Odchylenie standardowe (zwane dawniej średnim błędem kwadratowym lub błędem standardowym) jest to pierwiastek kwadratowy z wariancji. Dla zbiorowości generalnej odchylenie standardowe

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - M)^2}{n}} \quad (1.12)$$

Dla zbiorowości próbnej odchylenie standardowe zbiorowości próbnej pojedynczego wyniku

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.13)$$

Odchylenie standardowe stanowi ocenę błędu przypadkowego, jakim obarczone jest poszczególne oznaczenie. Ma ono większe znaczenie niż wariancja. W przypadku metod analitycznych jest to ważny parametr. Standardowe odchylenie jest miarą rozrzutu wyników wokół średniej. Wartość s jest miarą powtarzalności wyników, gdy analizy są wykonywane przez tego samego analityka i miarą odtwarzalności, gdy analizy są wykonywane przez różnych analityków. Im mniejsza jest wartość s , tym mniejszy rozrzut wyników. Metoda, charakteryzująca się małym rozrzutem wyników, umożliwia uzyskanie dokładnych wyników pomiarów tylko wówczas, gdy nie jest obciążona błędem systematycznym. Odchylenie standardowe ma wymiar wielkości mierzonej. W publikacjach odchylenie standardowe bywa oznaczane SD (ang. standard deviation).

Pojęcie odchylenia standardowego jest wyjaśnione również za pomocą krzywej Gaussa. Odchylenie standardowe umożliwia odrzucenie wyników wątpliwych. Zgodnie z ogólną regułą wynik wątpliwy należy odrzucić, jeśli odchylenie od średniej, wyznaczonej bez uwzględnienia wyniku wątpliwego, dwukrotnie przekracza odchylenie standardowe, wyznaczone również bez jego uwzględnienia.

Ze względu na rozkład normalny błędów przypadkowych odchylenie standardowe można znacznie prościej i szybciej obliczyć orientacyjnie na podstawie rozstępu (s. 72)

$$s \cong R \cdot K_r$$

R — rozstęp, czyli różnica między największym a najmniejszym wynikiem w próbie,

K_r — współczynnik, którego wartość zależy od liczby wyników n w próbie w następujący sposób:

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K_r	0,89	0,59	0,49	0,43	0,40	0,37	0,35	0,34	0,33

Względne odchylenie standardowe

Względne odchylenie standardowe (zwane dawniej *współczynnikiem zmienności*) jest parametrem charakteryzującym rozrzut wyników zbiorowości próbnej [5.2]

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (1.14)$$

Względne odchylenie standardowe jest często wyrażane w procentach

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (1.15)$$

Jest to względna wartość odchylenia standardowego, określająca wielkość rozrzutu, a przez to charakteryzująca precyzję metody. W publikacjach stosuje się oznaczenie RSD (ang. relative standard deviation).

Odchylenie standardowe średniej (średni błąd kwadratowy średniej arytmetycznej)

Gdyby wykonano kilka serii pomiarów, przy czym każda seria zawierałaby n oznaczeń, średnie uzyskane z tych pomiarów różniłyby się między sobą. Jednakże w porównaniu z rozrzutem poszczególnych wyników w danej serii, rozrzut średnich byłby oczywiście znacznie mniejszy, gdyż każda średnia \bar{x}_i jest lepszym przybliżeniem średniej M zbiorowości ogólnej (generalnej), niż poszczególne wyniki pomiarów.

Obliczenie rozrzutu zbioru średnich, czyli odchylenie standardowe średniej, jest możliwe, jeżeli znane jest standardowe odchylenie σ zbiorowości ogólnej poszczególnych wyników, uzyskanych w jednej serii pomiarów. Podstawą obliczenia jest teoremat, że jeżeli ze zbiorowości ogólnej pobrać nieograniczenie wielką liczbę prób zawierających po n wyników oznaczeń i obliczyć średnie z tych prób, to uzyskana zbiorowość średnich $\sigma_{\bar{x}}$ ma wariancję n razy mniejszą od wariancji zbiorowości ogólnej σ^2

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \frac{\sigma^2}{n} \quad (1.16a)$$

Wynika z tego, że odchylenie standardowe zbiorowości średnich

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - M)^2}{n^2}} \quad (1.16b)$$

Standardowe odchylenie zbiorowości ogólnej σ nie jest znane, znane jest jedynie jego przybliżenie s , obliczone na podstawie ograniczonej liczby pomiarów

$$s_s = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (1.17)$$

gdzie s_s oznacza standardowe odchylenie średniej zbiorowości próbnej.

Wartość s_s jest miarą precyzji rezultatu pomiarów, których średnia jest \bar{x} . Stanowi ona cechę błędu przypadkowego, jakim obarczona jest średnia arytmetyczna z n wyników równoległych oznaczeń. Z powyższego wzoru wynika, że przy wzroście liczby pomiarów standardowe odchylenie średniej maleje. Oznacza to, że przy bardzo dużej liczbie pomiarów wartość średniej \bar{x} zbiega się z wartością średniej M , która przy założeniu braku błędów systematycznych, reprezentuje wartość mierzoną.

Mediana i moda

Odrębną grupę parametrów próbki stanowią tzw. *statystyki pozycyjne*. Statystyka pozycyjna rzędu K jest to zmienna losowa, która znajduje się na K -tym kolejnym miejscu w próbie o liczebności n uporządkowanej w sposób nie malejący. Jedną z najczęściej stosowanych w praktyce statystyk pozycyjnych jest **mediana**. Jest to środkowa wartość w uporządkowanym szeregu wartości próby. Jeżeli wyniki pomiarów są uszeregowane według rosnących wartości x_1, x_2, \dots, x_n , to za medianę przyjmie się — jeżeli n jest liczbą nieparzystą — wartość środkową

$$m = x_{\frac{n+1}{2}} \quad (1.18)$$

Gdy n jest liczbą parzystą, mediana równa się średniej z dwóch wyników środkowych

$$m = \frac{x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n}{2}+1}}{2} \quad (1.19)$$

Wyznaczenie mediany sprowadza się do uszeregowania wyników według rosnących wartości.

Mediana ma tę zaletę, że nie zależy od wyników skrajnych. W przypadku gdy występują błędy grube i otrzymuje się wartości znacznie odbiegające od reszty wyników, mediana stanowi lepsze przybliżenie do wartości prawdziwej niż średnia arytmetyczna. Modą lub wartością modalną nazywa się wynik, który w danej zbiorowości występuje najczęściej. Termin ten jest niezalecany przez IUPAC [5.2].

Rozstęp

Parametrem zbudowanym na podstawie statystyk pozycyjnych jest **rozstęp w próbie** — różnica między wartością największą i najmniejszą

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (1.20a)$$

Rozstęp w próbie (R) o liczebności n jest więc różnicą między n -tą i pierwszą statystyką pozycyjną

$$R = x_n - x_1 \quad (1.20b)$$

Rozstęp jest miarą rozrzutu wyników w próbie. Może być także kryterium odrzucenia wątpliwego wyniku, jeżeli zastosuje się bardzo prosty rachunkowo test statystyczny, zwany *testem Dixona*. W tym celu oblicza się różnicę między wynikiem wątpliwym x_1 i najbliższym mu wynikiem sąsiednim x_2 i dzieli się ją przez rozstęp

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{R} \quad (1.21)$$

Jeżeli otrzymana wartość Q jest większa od odpowiedniej wartości krytycznej podanej w tabl. 1.4, to wynik należy odrzucić, gdyż z prawdopodobieństwem 95% można uznać, że nie należy on do danej zbiorowości. Oznacza to, że jedynie w 5% ogółu wszystkich możliwych prób pojawiają się wyniki, których odchylenie od średniej będzie większe od odchylenia wyniku wątpliwego.

Zastosowanie testu Dixona wyjaśnia następujący przykład. Wyniki oznaczenia żelaza w rudzie są następujące: 7,3; 8,1; 8,2; 8,4

Tablica 1.4. Wartości krytyczne Q testu Dixona w zależności od liczby oznaczeń n i prawdopodobieństwa 95%

n	3	4	5	6	7	8	9	10	~
Q	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41	0,00

i 8,5%. Wynikiem wątpliwym, który należy odrzucić jest 7,3%, ponieważ obliczona wartość

$$Q = \frac{8,1 - 7,3}{8,5 - 7,3} = \frac{0,8}{1,2} = 0,667$$

jest większa od wartości krytycznej Q podanej w tabl. 1.4 dla pięciu pomiarów (0,64).

Test Dixona może być z powodzeniem stosowany do małych prób (kilku oznaczeń).

1.7.3. Rozkład Gaussa (rozkład normalny)

Jak wspomniano, opisu zbiorowości statystycznej dokonuje się za pomocą liczb charakterystycznych. Można rozwinąć ten opis przez wprowadzenie pojęcia rozkładu. Rozkładem empirycznym z próby nazywa się sposób, w jaki rozmieszczone jest prawdopodobieństwo statystyczne wartości w materiale statystycznym.

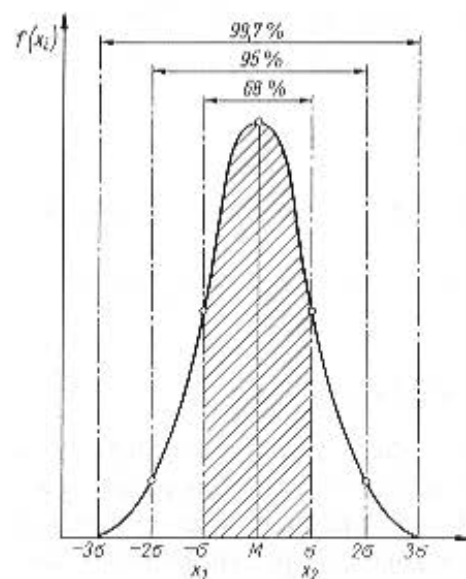
Rozkłady wyników w praktyce najczęściej przedstawia się za pomocą rozkładu Gaussa. Rozkład Gaussa opisuje się za pomocą funkcji gęstości prawdopodobieństwa [1.15]

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-M)^2}{2\sigma^2}} \quad (1.22)$$

Sens tego wzoru jest taki, że prawdopodobieństwo otrzymania wyniku w przedziale $x_1 - x_2$ jest równe całce oznaczonej z funkcji gęstości prawdopodobieństwa w przedziale $x_1 - x_2$.

Obrazem graficznym tej funkcji jest krzywa Gaussa (rys. 1.15). Jest to funkcja symetryczna, typu dzwonkowego, mająca maksimum w punkcie M i dwa symetrycznie położone punkty przegięcia, odpowiadające wartościom współrzędnych $M \pm \sigma$. Wielkość odchylenia standardowego decyduje więc o stopniu spłaszczenia krzywej.

Pole pod krzywą jest równe jedności, co oznacza całkowitą pewność znalezienia danej wartości x_i w przedziale $(-\infty, \infty)$. Pole pod krzywą między odciętymi $-\sigma \dots +\sigma$ jest równe 0,68, co oznacza, że 68% wszystkich wyników zawiera się w granicach wartości zmiennej $M - \sigma \dots M + \sigma$ (rys. 1.15). Gdyby wykonano 100 pomiarów, to zgodnie z przewidywaniami 68 otrzymanych wyników powinno znajdować się w granicach wyznaczonych odchyleniem standardowym $\pm \sigma$. Pozostałe



Rys. 1.15. Wielkość pola pod krzywą Gaussa w zależności od odchylenia standardowego $\pm\sigma$ i jego wielokrotności $\pm 2\sigma$, $\pm 3\sigma$

32 rezultaty miałyby odchylenie większe. W granicach wyznaczonych odchyleniami $M \pm 2\sigma$ znajduje się przeszło 95% wszystkich wyników, a w granicach odchyleni 3σ — 99,7%, 4σ — 99,994%. Jak widać odchylenia większe od 3σ występują bardzo rzadko — 3 na 1000, większe od 4σ , praktycznie biorąc, nie zdarzają się — 6 na 100 000.

1.7.4. Przedział ufności

Przedziałem ufności nazywa się przedział, który z określonym prawdopodobieństwem pokrywa nieznaną wartość szacowanego parametru. Prawdopodobieństwo zdarzenia, że przedział ufności pokryje wartość szacowanego parametru zbiorowości nazywa się *poziomą ufnością*. Sens fizyczny przedziału ufności jest taki, że przy wielokrotnym, np. 100-krotnym, powtórzeniu całego eksperymentu ok. 95 (przy poziomie ufności 0,95) lub 99 (przy poziomie ufności 0,99) wyników, wypadnie w odpowiednim przedziale ufności.

Oceny statystycznej niepewności wyniku, powstałej na skutek błędów przypadkowych, najczęściej dokonuje się przez wyznaczenie przedziału ufności [1.16].

Przy wyznaczaniu przedziału ufności należy rozróżnić dwa przypadki:

1) błąd przypadkowy jest znany z dużą dokładnością, ponieważ odchylenie standardowe jest obliczone na podstawie dużej liczby wyników ($n > 20$);

2) błąd przypadkowy jest oceniany na podstawie małej liczby wyników.

W pierwszym przypadku przedziały ufności μ wyznacza się z rozkładu normalnego:

$$\mu = \bar{x} \pm 1,96s/\sqrt{n} \quad \text{dla } p = 0,95$$

$$\mu = \bar{x} \pm 2,58s/\sqrt{n} \quad \text{dla } p = 0,99$$

W drugim przypadku stosuje się rozkład Studenta, angielskiego matematyka Gosseta, który pod pseudonimem „Student”, opublikował w 1908 r. prace dotyczące statystycznej oceny wyników na podstawie niewielkiej serii pomiarów.

Stosując ten rozkład, przedział ufności oblicza się według wzoru

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm ts_x \quad (1.23)$$

gdzie: \bar{x} — średnia, t — współczynnik, który znajduje się w tablicy rozkładu Studenta (tabl. 1.5), s_x — standardowe odchylenie średniej.

Z wzoru (1.23) wynika, że szukana wartość x oznaczanej wielkości znajduje się w przedziale wyznaczonym odchyleniami $\pm ts_x$ od średniej \bar{x} i maksymalne odchylenie wyniku od średniej wynosi $\pm ts_x$

$$\begin{array}{c} A \quad \bar{x} \quad B \\ \hline \quad \quad \quad x \quad \\ \hline \text{szerość przedziału} \end{array} \quad \begin{array}{l} A = \bar{x} - ts_x \\ B = \bar{x} + ts_x \end{array}$$

Szerokość przedziału zależy od s_x , a więc od uzyskanej precyzji rezultatu oraz od wartości współczynnika t . Wartość współczynnika t zależy od dwóch czynników: założonego prawdopodobieństwa (poziomu ufności) i liczby pomiarów. Im wyższy poziom ufności i im mniejsza liczba pomiarów, tym większa wartość t . Wartości t , w zależności od poziomu ufności i liczby pomiarów, a także od liczby stopni swobody, podano w tabl. 1.5. W obliczeniach z chemii analitycznej poziom ufności przyjmuje się zwykle jako 0,95.

Tablica 1.5. Wartości współczynnika t w zależności od liczby oznaczeń n , poziomu ufności p lub poziomu istotności α i prawdopodobieństwa

Liczba oznaczeń n	Stopnie swobody $K = n - 1$	Poziom ufności p ; poziom istotności α ; prawdopodobieństwo, %			
		$p = 0,5$ $\alpha = 0,5$ 50%	$p = 0,9$ $\alpha = 0,1$ 90%	$p = 0,95$ $\alpha = 0,05$ 95%	$p = 0,99$ $\alpha = 0,01$ 99%
2	1	1,000	6,314	12,706	63,656
3	2	0,816	2,920	4,303	9,920
4	3	0,765	2,353	3,182	5,841
5	4	0,741	2,132	2,776	4,604
6	5	0,727	2,015	2,571	4,032
7	6	0,718	1,943	2,447	3,707
8	7	0,711	1,895	2,365	3,499
9	8	0,706	1,860	2,306	3,355
10	9	0,703	1,833	2,262	3,250
11	10	0,700	1,812	2,228	3,169
21	20	0,687	1,725	2,086	2,845
31	30	0,683	1,697	2,042	2,750

Często zamiast poziomów ufności są podawane *poziomy istotności* α . Jest to uzupełnienie poziomów ufności do 1, np. poziomowi ufności 0,9 odpowiada poziom istotności 0,1 itp. Z tablicy 1.5 wynika, że w miarę zwiększania się liczby n wartości t zmniejszają się najpierw bardzo szybko, później wolniej i w końcu różnice między nimi stają się znikomo małe. Oznacza to, że zwiększenie liczby oznaczeń z 2 do 3 jest związane z istotnym zwężeniem przedziału ufności, a tym samym z poprawą wiarygodności wyniku analizy, podczas gdy zwiększenie liczby oznaczeń z 5 do 6 ma mały wpływ na szerokość przedziału ufności.

Jak wpływa liczba pomiarów na szerokość przedziału ufności, wskazuje następujący przykład. Oznaczając zawartość żelaza w próbce rudy uzyskano wyniki 15,2% i 14,7%. Średnia arytmetyczna $\bar{x} = 14,95\%$, odchylenie standardowe $s = 0,35\%$, odchylenie standardowe średniej $s_x = 0,25\%$. Przedział ufności na poziomie 0,95

$$\mu = 14,95 \pm 12,71 \cdot 0,25 = 14,95 \pm 3,18\%$$

Jest to bardzo szeroki przedział ufności. Gdyby jednak takie samo odchylenie standardowe było wyznaczone na podstawie pięciu pomiarów, przedział ufności wynosilby

$$\mu = 14,95 \pm 2,78 \cdot 0,25 = 14,95 \pm 0,70\%$$

Dla dziesięciu pomiarów

$$\mu = 14,95 \pm 2,26 \cdot 0,25 = 14,95 \pm 0,57\%$$

Z podanych obliczeń wynika kilkakrotne zmniejszenie przedziału ufności wskutek zwiększenia liczby oznaczeń z dwóch do pięciu. Dalsze zwiększenie liczby oznaczeń z pięciu do dziesięciu nie wprowadza już tak istotnych zmian w szerokości przedziału ufności. W rzeczywistości zmniejszenie przedziału ufności byłoby większe niż to wynika z podanych obliczeń, ponieważ ze zwiększeniem liczby n zmniejsza się odchylenie standardowe średniej.

Szerokość przedziału ufności $2ts_x$ wyraża się w takich jednostkach, w jakich podane są wyniki lub jako tzw. *względna szerokość przedziału ufności* τ w procentach

$$\tau = \frac{\bar{x} + ts_x - (\bar{x} - ts_x)}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{2ts_x}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (1.24)$$

Przedział ufności reprezentuje granice, w których z dużym prawdopodobieństwem znajduje się wartość prawdziwa, o ile nie pojawiają się błędy inne niż przypadkowe.

Przedział ufności, podobnie jak odchylenie standardowe, można znacznie prościej i szybciej obliczyć orientacyjnie na podstawie rozstępu

$$\mu \cong \bar{x} + R \cdot \beta_r$$

β_r — współczynnik, którego wartość zależy od liczby wyników i poziomu prawdopodobieństwa (tabl. 1.6).

Tablica 1.6. Wartości współczynnika β_r

Liczba wyników n	Współczynnik β_r dla prawdopodobieństwa		Liczba wyników n	Współczynnik β_r dla prawdopodobieństwa	
	95%	99%		95%	99%
2	6,4	31,83	7	0,33	0,51
3	1,3	3,01	8	0,29	0,43
4	0,72	1,32	9	0,26	0,37
5	0,51	0,84	10	0,23	0,33
6	0,40	0,63		0,00	0,00

1.7.5. Przykład statystycznej oceny metody

W czasie opracowywania w Instytucie Chemii Ogólnej Politechniki Łódzkiej kompleksometrycznej metody oznaczania siarczanów w cieczach warzelnych, stosowanej w przemyśle celulozowo-papierniczym, otrzymano wyniki oznaczenia SO_4^{2-} — w roztworach wzorcowych (tabl. 1.7). Na tej podstawie obliczono średnią \bar{x} , błąd bezwzględny b i względny b_{wz} (różnica między średnią \bar{x} i wartością prawdziwą określoną z odważki substancji wzorcowej). W tablicy 1.7 podano

Tablica 1.7. Statystyczna ocena wyników oznaczania siarczanów metodą kompleksometryczną

Charakterystyczne wielkości	Dane liczbowe
x_i (mg)	40,26; 40,02; 40,26; 40,26; 40,15; 40,03; 40,20; 40,16
\bar{x}	40,17
$b = \bar{x} - x$	40,17 - 40,30 = -0,13
$b_{\text{wz}} = \frac{\bar{x} - x}{x} \cdot 100(\%)$	0,32
$R = x_n - x_1$	40,26 - 40,02 = 0,24
$d = x_i - \bar{x}$	+0,09; -0,15; +0,09; +0,09; -0,02; -0,14; +0,03; -0,01
$\Sigma d = \Sigma (x_i - \bar{x})$	-0,02
MD	0,0775
$d^2 = (x_i - \bar{x})^2$	0,0081; 0,0225; 0,0081; 0,0081; 0,0004; 0,0196; 0,0009; 0,0001
$\Sigma d^2 = \Sigma (x_i - \bar{x})^2$	0,0675
$s = \sqrt{\frac{\Sigma (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	0,098

Tablica 1.7. (cd.)

Charakterystyka wielkości	Dane liczbowe
$s_x = \frac{s}{\bar{x}}$	0,0024
$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100(\%)$	0,24
$s_x = \sqrt{\frac{\Sigma (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$	0,041
$\mu = \bar{x} \pm t_{0,95} s_x (\text{mg})$	40,17 \pm 0,097
$\tau(\%)$	0,48

również rozstęp R , odchylenia poszczególnych wyników od średniej d , sumę tych odchylen Σd , średnie odchylenie MD , kwadrat odchylen poszczególnych wyników d^2 i sumę kwadratów odchylen Σd^2 , odchylenie standardowe s , względne odchylenie standardowe s_x w miligramach i w procentach, odchylenie standardowe średniej s_x , przedział ufności μ przy założonym poziomie ufności 0,95 (95%) i względną szerokość przedziału ufności τ .

Z danych zawartych w tabl. 1.7 widać, że metodę charakteryzuje dobra dokładność (błąd względny 0,32%) i precyzja (względne odchylenie standardowe $s_r = 0,24\%$, przedział ufności $\mu = 40,17 \pm \pm 0,097$ mg). Szerokość przedziału ufności wynosi 0,48%, tzn. że mogą występować odchylenia od wartości średniej 40,17 mg \pm 0,24%.

1.7.6. Przedstawianie wyników analizy

W wyniku analizy należy podawać tylko cyfry znaczące, tj. cyfry mające sens fizyczny, a nie będące tylko rezultatem matematycznych obliczeń. W przedstawionym wyniku powinno być tyle cyfr znaczących, aby tylko ostatnia cyfra była wątpliwa, a przedostatnia — pewna. Ma to znaczenie nie tylko w podawaniu wyników analizy, ale w ogóle w opisie czynności

analitycznych. Tak np. jeżeli odmierza się ciecz zwykłym cylindrem miarowym, wówczas pisze się, że odmierzone np. 25 ml, a nie 25,0 ml, gdyż pomiar cylindrem ma dokładność ± 1 ml. Odmierzanie pipetą o dokładności $\pm 0,01$ ml pozwala na zapis 25,00 ml (ostatnia cyfra nie jest już pewna). Podobnie, podając średni wynik zużycia gazu podczas dwóch miareczkowań, należy uwzględnić możliwą dokładność. Jeżeli odmierza się ciecz z dokładnością do 0,01 ml, to z dwóch wyników: 12,45 i 12,48 ml podaje się wynik 12,47, a nie wynik średni 12,465 ml. Pozostawienie dużej liczby cyfr w wyniku nie wskazuje na zwiększenie dokładności, a może świadczyć o niedostatecznej znajomości dokładności metody analitycznej.

Wagi analityczne (zwykle) mają dokładność odczytu masy do 0,1 mg; wynik zapisuje się z dokładnością do 0,0001 g. Wagi techniczne mają dokładność rzędu 10 mg, wobec czego w tym przypadku podaje się wynik z dokładnością do 0,01 g^{*}.

W podawaniu wyników stosuje się ogólną zasadę, która głosi, że dokładność końcowego wyniku nie może być większa od dokładności najmniej wiarygodnego ogniwa w łańcuchu obliczeń. Jeżeli wynik końcowy uzyskuje się przez dodawanie lub odejmowanie wyników pomiarów, wówczas nie może on zawierać więcej cyfr po przecinku niż najmniej dokładny wynik pomiarowy. Podobnie wynik będący rezultatem dzielenia i mnożenia wyników pomiarów nie powinien mieć więcej cyfr znaczących niż najmniej dokładny wynik pomiarowy. Z powyższego wynika, że dokładność obliczeń należy dostosować do dokładności danych doświadczalnych oraz innych wielkości wchodzących do końcowego obliczenia.

W analizie wagowej odważki badanej substancji i osadu nie przewyższają 1 g. Ponieważ na zwykłej wadze analitycznej waży się z dokładnością do 0,0001 g, więc błąd ważenia jest rzędu

$$\frac{0,0001}{1} \cdot 100 = 0,01\%$$

Przy mniejszych odważkach dokładność odpowiednio zmniejsza się.

^{*} W normach termin dokładność jest obecnie zastępowany określeniami błędów lub niepewności, np. odważyć z błędem nie większym niż 0,0001 g lub odważyć z niepewnością nie większą niż 0,0001 g. Termin dokładność jest pojęciem jakościowym, a więc może być mała lub duża, dostateczna lub niedostateczna itp.

W analizie miareczkowej zużywa się zwykle 10–30 ml cieczy, a dokładność odmierzania cieczy wynosi ok. 0,02–0,03 ml. Błąd pomiaru objętości wynosi więc

$$\frac{0,02}{10} \cdot 100 = 0,2\%$$

1.8. Podstawowe pojęcia w obliczeniach analitycznych

1.8.1. Definicja mola i masy molowej

W Polsce od roku 1975 [1.27] obowiązuje Międzynarodowy Układ Jednostek Miar, określany skrótem SI od nazwy francuskiej „Système International d’Unités”. Układ ten opiera się na siedmiu jednostkach podstawowych (metr, kilogram, sekunda, amper, kelwin, mol, kandela), dwóch jednostkach uzupełniających (radian, steradian) i szeregu jednostek pochodnych wyrażonych za pomocą jednostek podstawowych i uzupełniających.

W chemii analitycznej szczególne znaczenie ma definicja mola. Mol jest siódmą podstawową jednostką układu SI określającą liczbę materii. „Liczba materii” lub inne określenie „ilość materii” jest to liczba cząstek zawartych w określonej ilości danej substancji. Definicja mola jest następująca: „mol jest to liczba materii występująca, gdy liczba cząstek jest równa liczbie atomów zawartych w masie 0,012 kg ¹²C (węgla 12). Przy stosowaniu mola należy określić rodzaj cząstek. Mogą nimi być atomy, cząsteczki (drobiny), jony, elektrony; inne cząstki albo określone zespoły takich cząstek”. Cząstkami mogą być także części cząsteczek np. 1/5 KMnO₄. Poprzednio pojęcie „mol” miało węższe znaczenie i odnosiło się tylko do atomów i cząsteczek. Obecnie ma znacznie większy zakres i dlatego należy określać rodzaj cząstek, podając ich wzór chemiczny lub symbol umowny (p. 1.8.3.).

Liczba atomów węgla zawartych w 12 g czystego nuklidu węgla ¹²C jest równa liczbie Avogadra (6,023 · 10²³ atomów). Można więc zadać pytanie, dlaczego liczba Avogadra nie występuje w definicji mola? Otóż wartość liczby Avogadra może się zmienić, gdy zwiększy się dokładność pomiaru i wówczas trzeba by zmienić definicję mola. Niepoprawne jest także określenie, że mol jest równy liczbie Avogadra. Mol zawiera liczbę cząstek równą liczbie Avogadra, lecz nie jest

jej równy, ponieważ określa liczbę cząstek, które mają określoną masę i objętość. Liczba natomiast jest pojęciem nie związanym z masą i objętością [3.8].

Należy podkreślić, że „mol” jest nie tylko nazwą jednostki liczności materii, ale również symbolem (oznaczeniem) tej jednostki oraz że mol w nowym ujęciu nie jest równoważny gramocząsteczce lub gramoatomowi, które nie wchodzi do składu SI, jako jednostki nie będące podwielokrotnościami kilograma.

Masa molowa jest masą jednego mola cząstek, najczęściej cząsteczek lub atomów. Jednostką miary masy molowej jest kilogram na mol (kg/mol). Kilogram na mol jest to masa molowa jednorodnego ciała o masie 1 kg i o liczności materii 1 mol. Praktycznie jednostką masy molowej jest g/mol. Symbolem masy molowej jest M . Masa molowa zastępuje dotychczas stosowane pojęcia: gramocząsteczka, gramoatom, gramojon.

1.8.2. Określanie objętości roztworu

Objętość roztworu może być wyrażana w dm^3 lub l. Niesłuszny jest pogląd, że objętość musi być wyrażana w dm^3 , a liter jest jednostką nielegalną. III Generalna Konferencja Miar w roku 1901 określiła 1 liter jako objętość 1 kg wody czystej w temperaturze jej największej gęstości przy ciśnieniu 1 atm. XII Generalna Konferencja Miar w 1964 r. określiła liter jako specjalną nazwę dm^3 . Dlatego liter znalazł się w wykazie legalnych jednostek miar nie należących do układu SI, które mogą być stosowane bez ograniczeń terminowych. Może on być używany pełnoprawnie z dm^3 . Obecnie obowiązuje zależność [3.9, 5.20]:

$$1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

Poprzednio występowała zależność

$$1 \text{ l} = 1,000028 \text{ dm}^3$$

Różnica, jaka wynikła z tych dwóch definicji z 1901 r. i 1964 r. wynosi 28 mg/kg, jest więc bardzo mała i poprzednio znaczenie miała tylko przy bardzo dokładnych pomiarach. Jeżeliby zachodziła obawa niejednoznaczności wynikająca z poprzedniej definicji litra, to podczas pomiarów, w których ta różnica odgrywałaby rolę, należy stosować dm^3 .

W chemii analitycznej dużo wygodniejsze jest wyrażanie objętości w litrach, co ma odzwierciedlenie w obecnie obowiązujących normach.

1.8.3. Sposoby wyrażania stężeń roztworów

Do najczęściej stosowanych sposobów wyrażania stężeń roztworów należy stężenie molowe (stężenie molarne), stężenie masowe i ułamek masowy. Rzadziej stosowany jest ułamek objętościowy, ułamek molowy i molalność.

Stężenie molowe jest to stosunek liczności (ilości) materii określonych cząstek B rozpuszczonego składnika do całkowitej objętości danego roztworu zawierającego te cząstki [1.4, 1.12, 4.3]

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1.25)$$

gdzie: c_B — stężenie molowe składnika B, mol/l, B — wzór chemiczny lub symbol umowny cząstki składnika B, n — liczność (ilość) materii cząstek B zawartych w objętości V , wyrażonej w litrach.

Ponieważ jednostką liczności materii jest mol, stężenie molowe można określić jako stosunek liczby moli składnika B do całkowitej objętości roztworu zawierającego ten składnik albo jako liczbę moli składnika B w jednym litrze roztworu.

Jednostką miary stężenia molowego jest mol/l. Mol jest zgodnie z układem SI jednostką liczności materii (p. 1.8.1). Dotychczas stosowano symbol M do wyrażania stężenia molowego, analogiczny do symbolu N dla stężenia normalnego. Symbol ten jest jeszcze powszechnie stosowany w literaturze krajowej i zagranicznej, ponieważ jest bardzo wygodny w użyciu. Należy jednak zwrócić uwagę, że w układzie SI, M jest symbolem masy molowej i mogą tutaj występować dwuznaczności, zwłaszcza przy używaniu symbolów ogólnych. Poza tym mol w układzie SI jest nie tylko nazwą jednostki, lecz także jej oznaczeniem. Dlatego w tym podręczniku jest stosowana jednostka mol/l.

Stężenie molowe określa się niekiedy przymiotnikiem „molowy”, np. 0,5 molowy. Nazwa ta jest jednak jednoznaczna dla jonów i cząsteczek; dla innych cząstek należy określić ich wzór lub symbol.

W Polskich Normach i w normach międzynarodowych do oznaczenia stężenia molowego zaleca się symbol c , z podaniem wzoru

substancji oraz wartości liczbowej stężenia w jednostkach mol/l, np. $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1$ mol/l. Konieczność takiego zapisu stężenia wynika ze stosowanego sposobu wyrażania stężeń w normach obowiązujących w analizie miareczkowej.

Znając masę substancji rozpuszczonej w m_B (g), masę molową składnika B (g/mol) oraz objętość roztworu V (ml), można łatwo obliczyć stężenie molowe składnika B z zależności

$$c_B = \frac{m_B \cdot 1000}{M_B V} \quad (1.26)$$

ponieważ stosunek m_B/M_B wyraża liczbę moli cząstek substancji B znajdującą się w V ml roztworu, zatem w 1 ml roztworu liczba moli wynosi $m_B/M_B V$, a w 1 l jest 1000 razy większa.

W obliczeniach analitycznych często jest potrzebna znajomość liczby moli substancji B zawartej w objętości V ml roztworu o stężeniu molowym c_B . Oblicza się ją następująco:

$$\begin{aligned} \frac{c_B}{1000} & \text{ — liczba moli substancji B w 1 ml roztworu,} \\ \frac{c_B V}{1000} & \text{ — liczba moli substancji B w } V \text{ ml roztworu} \end{aligned} \quad (1.27)$$

Masa molowa danej substancji jest niezmienna i nie zależy od przebiegu reakcji, w przeciwieństwie do gramorównoważnika.

Stężenie masowe jest to stosunek masy określonego składnika do objętości układu (roztworu) zawierającego tę masę

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1.28)$$

gdzie: m_B — masa składnika B, V — objętość układu.

Jednostką stężenia masowego najczęściej używaną w chemii analitycznej jest g/l, mg/ml, $\mu\text{g/ml}$. Symbolem stężenia masowego zgodnie z zaleceniem IUPAC [1.28], obowiązującymi normami [1.12] oraz zaleceniami dla wydawnictw [1.29] jest litera ρ (ro). W podręcznikach często jest stosowany symbol c , który zgodnie z tymi wytycznymi oznacza stężenie molowe.

W literaturze, zwłaszcza w publikacjach prac analitycznych, stężenie jest wyrażane często jako *procent masowo-objętościowy* % (m/V), który oznacza liczbę części masowych substancji zawartych

w 100 częściach objętościowych roztworu. Takie określanie stężenia nie jest właściwe, ponieważ masa i objętość są wyrażone w różnych jednostkach. Jedynie dla roztworów wodnych można przyjąć, że gęstość równa się jedności i $m/V = m/m$. Dla innych rozpuszczalników ta zależność nie występuje i stężenie powinno być wyrażone jako stężenie masowe, tj. zamiast 0,025% (m/V) należy podać 0,25 mg/ml. Biorąc jednak pod uwagę rozpowszechnienie zapisu % (m/V) można go traktować jako specjalną formę wyrażenia stężenia masowego.

Ułamek masowy jest to stosunek masy określonego składnika do masy całego układu (roztworu). Określenie ułamek w wyrażaniu stężeń stosuje się wtedy, gdy ilość składnika w układzie i ilość całego układu są podane w tych samych jednostkach

$$w_B = \frac{m_B}{m_G} \quad (1.29)$$

gdzie: m_B — masa składnika B, m_G — masa całego układu G. Określa on liczbę gramów składnika B w 100 g roztworu.

Często stężenie to jest wyrażane w % i nazywane procentem obliczonym masowo lub krótko *procentem masowym* — % (m/m)*. Dawniej nazywano je *procentem wagowym*. W ten sposób z reguły wyraża się zawartość składników w stężonych roztworach kwasów i zasad; np. 25% (m/m) HNO_3 oznacza, że w 100 g roztworu kwasu znajduje się 25 g HNO_3 . Istotną cechą procentu masowego jest jego niezależność od temperatury.

Ułamek objętościowy jest to stosunek objętości określonego składnika do objętości całego układu (roztworu)

$$v_B = \frac{V_B}{V_G} \quad (1.30)$$

gdzie: V_B — objętość składnika B, V_G — objętość całego układu. Często stężenie to jest wyrażane w % i nazywane *procentem objętościowym* — % (V/V)*. W ten sposób wyraża się stężenie tylko składników ciekłych; w roztworach np. 15% (V/V) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ roztwór oznacza, że 15 ml etanolu rozcieńczono wodą do objętości 100 ml.

* W normach międzynarodowych ISO (International Organization Standardization) i polskich, zapisy % (m/m), % (V/V), % (n/n) są obecnie niezalecane i zastępowane określeniami, które podają pełną nazwę wielkości oznaczonej lub użycie terminu „zawartość” np. ułamek masowy składnika B wynosi 2,35% lub zawartość składnika B wynosi 2,35 g/g [5.19, 5.20]. Procent nie jest jednostką miary i nazwy procent masowy lub procent objętościowy nie są właściwe. Jednak w literaturze wymienione, wygodne zapisy są nadal ogólnie stosowane i tak jest w podręczniku.

Ułamek molowy jest to stosunek liczności materii określonego składnika do sumy liczności materii wszystkich składników układu

$$x_B = \frac{n_B}{\sum n_i} \quad (1.31)$$

gdzie: n_B — liczność materii (liczba moli) składnika B, $\sum n_i$ — suma liczności materii (suma moli) wszystkich składników układu. Jednostka mol/mol. Stężenie to wyraża się również jako *procent molowy* % (n/n)*.

Molalność jest to stosunek liczności materii określonego składnika do masy rozpuszczalnika

$$m_B = \frac{n_B}{m_R} \quad (1.32)$$

gdzie: n_B — liczność materii składnika B, m_R — masa rozpuszczalnika R (kg). Stężenie to wyraża liczbę moli składnika B w 1 kg rozpuszczalnika, a jego jednostką jest mol/kg. Stężenie molalne nie zależy od temperatury w przeciwieństwie do molowego.

1.9. Ćwiczenia rachunkowe

- 1.1. Jaka najmniejsza zawartość procentowa miedzi musi się znajdować w próbce badanej substancji, aby można było stwierdzić jej obecność, stosując reakcje z sześciocyjanożelazianem potasu $K_4[Fe(CN)_6]$? Czulość reakcji powstawania $Cu_2[Fe(CN)_6]_2$, wyrażona jako minimum wykrywalne, wynosi 0,02 µg. Do analizy brano 50 mg substancji.
- 1.2. Jaka powinna być najmniejsza objętość roztworu substancji zawierającej $6,2 \cdot 10^{-4}$ % Ag, aby można było stwierdzić obecność srebra za pomocą reakcji z roztworem HCl? Odważka substancji 20 mg, stężenie graniczne reakcji powstawania AgCl wynosi 1:400 000.
- 1.3. Rozpuszczono 1,58 g $AgNO_3$ w 1 l wody i stwierdzono, że reakcja z K_2CrO_4 zachodzi po 25-krotnym rozcieńczeniu roztworu. Jakie jest stężenie graniczne dla reakcji tworzenia Ag_2CrO_4 ?
- 1.4. Graniczne stężenie reakcji powstawania $KHC_8H_4O_6$ wynosi 1:1000. Jakie musi być najmniejsze stężenie molowe roztworu KCl, w którym jon K^+ może być wykryty za pomocą tej reakcji?
- 1.5. Wykonano pięć oznaczeń siarki całkowitej w słomie pszenicy. Otrzymano następujące wyniki: 0,116%, 0,117%, 0,118%, 0,116%, 0,119% S. Wyznaczyć na podstawie tych danych przedział ufności średniej dla poziomu ufności 0,95.
- 1.6. W elementarnej analizie związku organicznego otrzymano sześć wyników procen-

towej zawartości węgla: 59,09; 59,17; 59,27; 59,13; 59,10; 59,14. Obliczyć względne odchylenie standardowe i szerokość przedziału w procentach ($p = 0,95$).

- 1.7. Wykonano pięć oznaczeń siarki całkowitej w kapusie. Wyznaczony na ich podstawie przedział ufności wynosi $0,780 \pm 0,0035\%$ S (poziom ufności 0,95). Obliczyć wartość odchylenia standardowego.
- 1.8. Odważono 20,00 mg siarki sublimowanej o wysokim stopniu czystości i po rozpuszczeniu przeprowadzono oznaczenia siarki w roztworze trzema metodami spektrofotometrycznymi, wykonując po pięć oznaczeń każdą metodą. Przedział ufności kolejno wynosi:
 - 19,70 ± 0,062 mg (metoda 1, z zastosowaniem chloroaminodifenyli);
 - 19,90 ± 0,023 mg (metoda 2, z 2-aminoprimidyną);
 - 19,80 ± 0,049 mg (metoda 3, z zastosowaniem benzydylu).
 Która z tych metod jest najbardziej dokładna i najbardziej precyzyjna? Określić błąd procentowy każdej metody i szerokość przedziału ufności w procentach.
- 1.9. Otrzymano następujące wyniki oznaczeń chlorków: 30,12; 30,34; 30,42 i 30,48%. Obliczyć medianę. Czy dla obliczenia wyniku analizy należy zastosować średnią arytmetyczną czy medianę?
- 1.10. Wykonano pięć oznaczeń azotu w substancji organicznej. Otrzymano wyniki: 8,00; 8,05; 7,94; 7,70 i 8,02. Który wynik należy odrzucić na podstawie testu Dixona?
- 1.11. Oznaczając kolorymetrycznie mangan otrzymano następujące wyniki: 0,250; 0,268; 0,265; 0,270 i 0,264 mg Mn, który z tych wyników należy odrzucić na podstawie wielkości odchylenia od średniej i odchylenia standardowego?
- 1.12. Oznaczono zawartość procentową siarki w pirycie. W początkowych trzech oznaczeniach uzyskano wyniki: 27,2; 28,6 i 27,7% S. Następnie przeprowadzono jeszcze trzy pomiary i otrzymano 27,6; 28,5 i 27,3% S. Jak zwiększenie liczby pomiarów wpłynęło na zmianę przedziału ufności na poziomie ufności 0,95%?
- 1.13. Oznaczając kwas siarkowy przez miareczkowanie odważek sody, otrzymano wyniki: 0,05106; 0,05096; 0,05175; 0,05127; 0,05112; 0,05116 mol/l. Jakie jest średnie stężenie molowe H_2SO_4 i który wynik należy odrzucić na podstawie testu Dixona?

1.10. Pytania kontrolne

- 1.1. Czym zajmuje się chemia analityczna?
- 1.2. Dlaczego stan chemii analitycznej w danym kraju może być parametrem określającym poziom gospodarki narodowej?
- 1.3. Jaka jest różnica między chemią analityczną a analizą chemiczną?
- 1.4. Jakie są zadania analizy jakościowej i ilościowej?
- 1.5. Czy właściwy jest podział na analizę klasyczną i instrumentalną?
- 1.6. Czym zajmuje się analiza techniczna?
- 1.7. Jakie są zadania analitycznych laboratoriów przemysłowych?
- 1.8. Jaka jest różnica między analityką a chemią analityczną?
- 1.9. Jaki jest podział analityki?
- 1.10. Podać przykłady jednowymiarowych i dwuwymiarowych informacji analitycznych.
- 1.11. Kiedy stosuje się analizę procesową i jakich informacji ona dostarcza?

* Patrz przypis s. 85.

- 1.12. Do jakich substancji stosuje się analizę rozmieszczenia?
- 1.13. Kiedy należy stosować analizę rozmieszczenia, a kiedy analizę uśrednioną?
- 1.14. Z jakich etapów składa się proces analityczny?
- 1.15. Co oznacza reprezentatywność próbek?
- 1.16. Jakie są zasady pobierania próbek?
- 1.17. Jaka jest technika pobierania próbek ciał stałych?
- 1.18. Jak się przygotowuje średnią próbkę laboratoryjną?
- 1.19. Jakie własności powinna mieć średnia próbka laboratoryjna?
- 1.20. Kiedy powstaje błąd systematyczny w pobieraniu próbek?
- 1.21. Wyjaśnić pojęcia precyzji i dokładności metody.
- 1.22. Jak się określa dokładność metody?
- 1.23. Jakie są kryteria wyboru metody wykrywania i metody oznaczania?
- 1.24. Podać klasyfikację metod chemicznych na podstawie ogólnego schematu reakcji.
- 1.25. Jakie reakcje znajdują zastosowanie w poszczególnych działach analizy?
- 1.26. Jakie są czynności zasadnicze i kontrolne w analizie wagowej?
- 1.27. Jaka jest różnica w uzyskiwaniu sygnałów analitycznych w metodach chemicznych i metodach instrumentalnych?
- 1.28. Jaki jest podział metod mikroanalitycznych?
- 1.29. Czy metody w skali makro i mikro różnią się specyfiką chemiczną?
- 1.30. Jakie korzyści przynosi stosowanie metod mikroanalitycznych?
- 1.31. Kiedy trzeba stosować metody mikroanalityczne?
- 1.32. Jakie rodzaje błędów występują w analizie chemicznej?
- 1.33. Jakie mogą być przyczyny błędów systematycznych?
- 1.34. Jakie parametry charakteryzują zbiorowość generalną i próbną?
- 1.35. Jakie właściwości ma średnia arytmetyczna?
- 1.36. Jakie znaczenie mają mediana i rozstęp?
- 1.37. Co charakteryzuje a) odchylenie standardowe pojedynczego wyniku, b) odchylenie standardowe średniej?
- 1.38. Ile wyników występuje w granicach wyznaczonych następującymi odchyleniami od średniej: $\pm s$, $\pm 2s$, $\pm 3s$? (s — odchylenie standardowe).
- 1.39. Jakie parametry określają precyzję metody?
- 1.40. Jak się wyznacza przedział ufności w przypadku małej liczby pomiarów, a jak w przypadku, gdy liczba pomiarów przekracza 20?
- 1.41. Od czego zależy szerokość przedziału ufności wyznaczonego metodą Studenta?
- 1.42. Jakie są kryteria odrzucania wyników obciążonych błędem grubym?
- 1.43. Jaka jest zasada podawania wyników analizy?
- 1.44. Czym się różni rozpuszczanie od roztwarzania?
- 1.45. Jakie właściwości kwasu są korzystne przy stosowaniu go do rozpuszczania?
- 1.46. Kiedy stosuje się topniki alkaliczne, a kiedy kwaśne?
- 1.47. Kiedy stosuje się mineralizację i na czym ona polega?
- 1.48. Jaki jest podział składników śladowych?
- 1.49. W jakich jednostkach wyraża się stężenie składników śladowych?
- 1.50. Jakie jest znaczenie metod zagęszczania?

2 Podstawowe czynności pomiarowe w analizie ilościowej

2.1. Wagi i ważenie

2.1.1. Charakterystyka i podział wag

Podstawowymi czynnościami w analizie ilościowej jest wyznaczenie masy substancji i objętości roztworu. Czynności te mają charakter ogólny i ich znajomość potrzebna jest podczas wykonywania analizy zarówno metodą chemiczną, jak i instrumentalną. Z koniecznością przygotowania odważek substancji wzorcowych, odmierzania objętości roztworów spotykamy się ciągle w analizie klasycznej i instrumentalnej. Natomiast w metodach chemicznych pomiar masy wytrąconego osadu i pomiar objętości titrantu są podstawą określenia zawartości oznaczanego składnika. Pomiaru masy dokonuje się przez ważenie substancji na wagach analitycznych, a pomiaru objętości przy użyciu naczyń miarowych.

Po pobraniu średniej próbki laboratoryjnej, a następnie próbki analitycznej należy przygotować odważki badanej substancji. Dalsze czynności wstępne będą zależały od wyboru metody analitycznej. Niezależnie jednak od dalszego sposobu postępowania masa próbki użytej do badania (próbki analitycznej) musi być ściśle wyznaczona przez zważenie na wadze analitycznej.

Wielkości charakteryzujące wagi

Wielkościami charakteryzującymi każdą wagę są jej nośność i czułość.

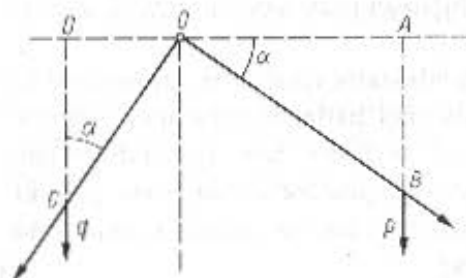
Nośność wagi jest to maksymalne dopuszczalne obciążenie wagi podane przez producenta, nie powodujące odkształcenia belki.

Czułość wagi jest to wychylenie wskazówki wagi z położenia równowagi pod wpływem danej jednostki masy (np. dla wag analitycznych 1 mg), wyrażone jako liczba działek skali wagi przypadająca na jednostkę masy, np. 5 działek/1 mg. Matematycznie czułość wagi S wyraża iloraz przemieszczenia ΔL , wskaźnika równowagi między dwoma położeniami równowagi, do przyrostu obciążenia Δm , który spowodował to przemieszczenie [2.1]

$$S = \frac{\Delta L}{\Delta m} \quad (2.1)$$

Z powyższej definicji wynika, że liczbowo czułość wag analitycznych określa się jako liczbę działek skali, o które wychyla się wskazówka z położenia zerowego (wagi nie obciążonej) lub punktu równowagi (wagi obciążonej) po dodatkowym obciążeniu jednej z szalek masą 1 mg. Podaje się również czasami, jako czułość, odwrotność tej wielkości, tj. liczbę miligramów potrzebną do wychylenia wskazówki o 1 działkę, np. 0,2 mg/działkę. Należy podkreślić, że jest to błędne, ponieważ nie jest to czułość wagi, lecz odwrotność czułości określona zgodnie z definicją IUPAC jako wartość działki wagi [1.13].

Czułość wagi można również matematycznie wyrazić wielkością kąta α , o który belka wychyli się z położenia początkowego pod wpływem dodatkowego ciężarka p .



Rys. 2.1. Czułość wagi wyrażona wielkością kąta

Jeżeli na szalkę zrównoważonej wagi położymy pewien ciężar dodatkowy p , to belka wychyli się z położenia początkowego o kąt α (rys. 2.1). Na ramiona belki działają wtedy dwie siły. Na prawe ramię działa dodatkowy ciężar p , powodujący wychylenie o kąt α , na lewe — ciężar belki i szalki q . W chwili ustalenia równowagi musi nastąpić zrównanie momentów tych sił.

Moment siły M względem punktu O jest to iloczyn z wielkości siły i jej ramienia, tj. prostej prostopadłej do kierunku działania siły wykreślonej z punktu O . Moment siły p

$$M_p = pOA = pOB \cos \alpha \quad (2.2)$$

Ponieważ $OB = l$ (— ramię belki)

$$M_p = pl \cos \alpha \quad (2.3)$$

Moment siły q

$$M_q = qOD = qOC \sin \alpha = qd \sin \alpha \quad (2.4)$$

gdzie $OC = d$ oznacza odległość środka ciężkości C od punktu podparcia O .

Środek ciężkości belki wagi C musi znajdować się poniżej punktu podparcia O . Gdyby środek ciężkości pokrywał się z punktem podparcia, dowolne położenie belki byłoby położeniem równowagi; przy położeniu środka ciężkości powyżej punktu podparcia belka wagi przewracałaby się. Charakterystycznym elementem działania wagi jest powracanie do położenia równowagi po wychyleniu środka ciężkości od linii pionowej przechodzącej przez punkt podparcia. W stanie równowagi

$$M_p = M_q \quad (2.5)$$

$$pl \cos \alpha = qd \sin \alpha \quad (2.6)$$

stąd:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{pl}{qd} \quad (2.7)$$

Z wzoru (2.7) wynika, że im dłuższe jest ramię belki l , tym czulsza jest waga. Jednak zwiększenie długości belki powoduje zwiększenie ciężaru q , co zmniejsza czułość wagi. Poza tym zwiększenie długości belki zwiększa niebezpieczeństwo jej uginania pod wpływem obciążenia oraz przedłuża czas ważenia (powolne wahania). Dlatego belki są krótkie i lekkie.

Im większa jest odległość między punktem podparcia O a środkiem ciężkości C , tym mniejsza jest czułość wagi. Czułość wagi reguluje się właśnie przez zmianę położenia środka ciężkości belki wagi.

Wielkość kąta α , o który wychyli się belka przy tym samym obciążeniu p , może być miarą czułości wagi.

Ponieważ dla danej wagi l , q , d są praktycznie stałe, czułość wagi powinna być wielkością stałą, niezależnie od obciążenia. Jednak zwiększenie obciążenia powoduje zwiększenie q (ciężar belki, szalki, odważników) i czułość bezwzględna (stosunek czułości do całkowitego obciążenia) nieznacznie maleje.

Podział wag ze względu na zasadę działania

Ze względu na zasadę działania wagi dzieli się na 4 grupy [2.2]:

Wagi dźwigniowe — wagi, w których masę ważonego ciała wyznacza się przez zrównanie momentów obrotowych sił działających na dźwignię, przeciwnie skierowanych względem punktu obrotu tej dźwigni, przy czym jeden moment pochodzi od ciężaru ważonego ciała, a drugi od ciężaru znanej masy. W wagach dźwigniowych porównuje się bezpośrednio dwie masy: ważoną i znaną.

Wagi sprężynowe — wagi, w których masę ciała wyznacza się przez odkształcenie (skręcenie, wydłużenie) jednej lub kilku sprężyn, spowodowane przez ciężar tego ciała. Zależność między masą ważonego ciała a wartością odkształcenia sprężyn jest wyznaczona przez pomiar odkształcenia pod wpływem ciężarów znanych mas.

Wagi elektromechaniczne — wagi, w których masę ciała wyznacza się jako funkcję wartości sygnału elektrycznego, wytworzonego przez ciężar ciała w przetworniku elektromechanicznym, a zmierzonego przyrządami elektrycznymi.

Wagi hydrauliczne — wagi, w których masę ciała wyznacza się jako funkcję ciśnienia wywieranego przez ciężar ciała za pośrednictwem tłoka na ciecz w naczyniu zamkniętym.

Podział wag w zależności od ich nośności i dokładności wyznaczania masy

Zależnie od nośności i dokładności wyznaczenia (odczytania) masy, tj. zgodności masy przedmiotu ważonego i masy odważników [5.2] różni się sześć rodzajów wag.

Wagi zwyczajne (np. sklepowe) — o dużej nośności 5–10 kg, ale o małej dokładności, którą wyraża błąd ważenia ok. ± 1 g.

Najmniejsza masa, jaką można na tej wadze wyznaczyć (odczytać), wynosi więc 1 g.

Wagi techniczne, zwane również aptekarskimi wagami laboratoryjnymi — o nośności od 100 do 1000 g, dokładności $\pm 0,01$ g.

Wagi analityczne — o nośności przeważnie od 100 do 200 g, dokładności $\pm 0,1$ mg.

Wagi półmikroanalityczne — o nośności zwykle 100 g, dokładności $\pm 0,01$ mg.

Wagi mikroanalityczne — o nośności przeważnie od 5 do 30 g, dokładności $\pm 0,001$ mg.

Wagi ultramikroanalityczne — o nośności rzędu kilkuset miligramów, dokładności 0,1–0,01 μ g.

Wybór wagi zależy od wielkości ważonej próbki i od zawartości oznaczanego składnika. Na ogół błąd względny, wynikający z niedokładności ważenia, nie powinien przekraczać 0,1%. Dlatego im próbka jest większa, tym mniejszą dokładność wyznaczania masy może wykazywać używana waga.

Podział wag analitycznych dźwigniowych

W laboratoriach analitycznych stosuje się przede wszystkim wagi dźwigniowe działające na zasadzie zrównania momentów sił masy przedmiotu ważonego i masy odważników. Istnieją dwa zasadnicze typy wag analitycznych dźwigniowych.

Wagi periodyczne — wagi dźwigniowe, w których belka zawieszona na centralnym przymacie waha się swobodnie, punkt równowagi wyznacza się na podstawie obserwacji wychyleń. Są to wagi z jednym położeniem równowagi, których czułość zmienia się wraz z obciążeniem.

Wagi aperiodyczne (zwane również wagami tłumikowymi lub uchylnymi) — wagi dźwigniowe, w których wahania belki są hamowane pneumatycznie (dwa cylindry aluminiowe poruszające się jeden w drugim) lub magnetycznie (blaszka ze stopu magnetycznego porusza się w polu stałego magnesu), na skutek czego następuje szybkie ustalenie punktu równowagi. Jest to typ wag dźwigniowych z wieloma położenia-

mi równowagi (tzw. wag uchylnych [2.1]), których czułość jest stała w całym zakresie obciążeń. Urządzenie tłumiące powoduje szybkie ustalenie punktu równowagi (3—4 wzniesienia).

W zależności od konstrukcji urządzenia pomiarowego wagi periodyczne i aperiodyczne dzieli się na 2 typy.

Wagi odważnikowe, w których do równoważenia stosuje się odważniki nie związane z wagą, a nakładanie odważników odbywa się ręcznie.

Wagi włącznikowe, w których do równoważenia stosuje się odważniki włącznikowe wbudowane na stałe w wagę, a nakładanie tych odważników na szale wagi odbywa się za pośrednictwem specjalnych mechanizmów.

Wagi aperiodyczne (uchylne) zależnie od sposobu nakładania odważników dzieli się na 3 typy:

Wagi odważnikowo-uchylne, zwane potocznie zwykłymi, w których odważniki gramowe i miligramowe nakłada się ręcznie. Termin waga odważnikowa określa wagę dźwigniową z urządzeniem równoważącym, złożonym z szalki i odważników.

Wagi odważnikowo-włącznikowo-uchylne, potocznie zwane wagami półautomatycznymi, w których na szalkę ręcznie nakłada się tylko odważniki gramowe. Termin waga włącznikowa oznacza wagę dźwigniową z włącznikowym urządzeniem równoważącym. W aperiodycznych wagach półautomatycznych odważniki o masie dziesiątych i setnych części grama, nakłada się za pomocą systemu dźwigni, które stanowią włącznikowe urządzenia równoważące.

Wagi włącznikowo-uchylne, zwane potocznie automatycznymi, w których wszystkie odważniki (gramy, dziesiąte i setne części grama) nakłada się za pomocą systemu dźwigni. Należy podkreślić, że nazwa automatyczna jest niewłaściwa, ponieważ termin ten oznacza wagę, w której bez udziału obsługującego wykonywane są co najmniej następujące czynności: poszukiwanie zakresu równoważenia, równoważenie ładunku (masy ważonej na wadze), uzyskiwanie wskazań.

W tabelicy 2.1 przedstawiono podział analitycznych wag dźwigniowych oraz nazwy zalecane przez wydawnictwa normalizacyjne i nazwy potoczne. Zgodnie z poprzednio podanymi wyjaśnieniami należy podkreślić niesłuszność nazw potocznych — waga półautomatyczna i automatyczna. Nazwy te powstały od sposobu nakładania odważników i nie mają uzasadnienia w działaniu wagi.

Tabela 2.1. Podział wag analitycznych dźwigniowych

Wagi periodyczne (z jednym położeniem równowagi)		Wagi aperiodyczne — uchylnie, tłumikowe (z wieloma położeniami równowagi)	
nazwy zalecane przez normy	nazwy potoczne	nazwy zalecane przez normy	nazwy potoczne
odważnikowo-konikowa	konikowa	odważnikowo-uchylna	zwykła tłumikowa
odważnikowo-włącznikowo-konikowa	konikowa	odważnikowo-włącznikowo-uchylna włącznikowo-uchylna	półautomatyczna automatyczna

2.1.2. Technika ważenia

Sposoby ważenia

Stosuje się następujące 3 sposoby ważenia.

Ważenie bezpośrednie — sposób ważenia, w którym przedmiot ważony kładzie się na lewą szalkę, prawą zaś równoważy się odpowiednią liczbą odważników, określającą masę przedmiotu ważonego.

Ważenie przez podstawienie, metoda Borda — sposób ważenia, w którym przedmiot ważony kładzie się na prawej szalce i równoważy tarą; następnie na miejsce przedmiotu kładzie się odważniki do uzyskania takiego samego punktu równowagi. Masa odważników wyznacza masę przedmiotu ważonego.

Ważenie podwójne, metoda Gaussa — sposób ważenia, w którym ważony przedmiot umieszcza się początkowo na lewej szalce, a następnie na prawej. Średnia arytmetyczna mas odważników równoważących przedmiot w obu ważeniach daje rzeczywistą masę przedmiotu.

Ważenie przez podstawienie i metoda podwójnego ważenia mają na celu wyeliminowanie błędów, wynikających z nierównoramienności belki. Sposób podwójnego ważenia daje wyniki nieco dokładniejsze niż sposób podstawiania. Sposoby te stosuje się do sprawdzania odważników, wzorcowania dużych kolb mierniczych, niektórych analiz gazomierniczych i innych. W celu wyznaczenia bezwzględnej masy należy wprowadzić poprawkę na ważenie w próżni, ponieważ każde ciało traci w powietrzu tyle ze swej masy, ile waży wyparte przez nie powietrze.

Masę w próżni można obliczyć, znając gęstości powietrza i ważonego ciała, z następującego wzoru

$$M = m \left(1 + \frac{\lambda}{S} - \frac{\lambda}{W} \right) \quad (2.8)$$

gdzie: M — masa przedmiotu w próżni, m — masa przedmiotu w powietrzu wyznaczona odważnikami, λ — gęstość powietrza w danej chwili, S — gęstość ważonego przedmiotu, W — gęstość odważników.

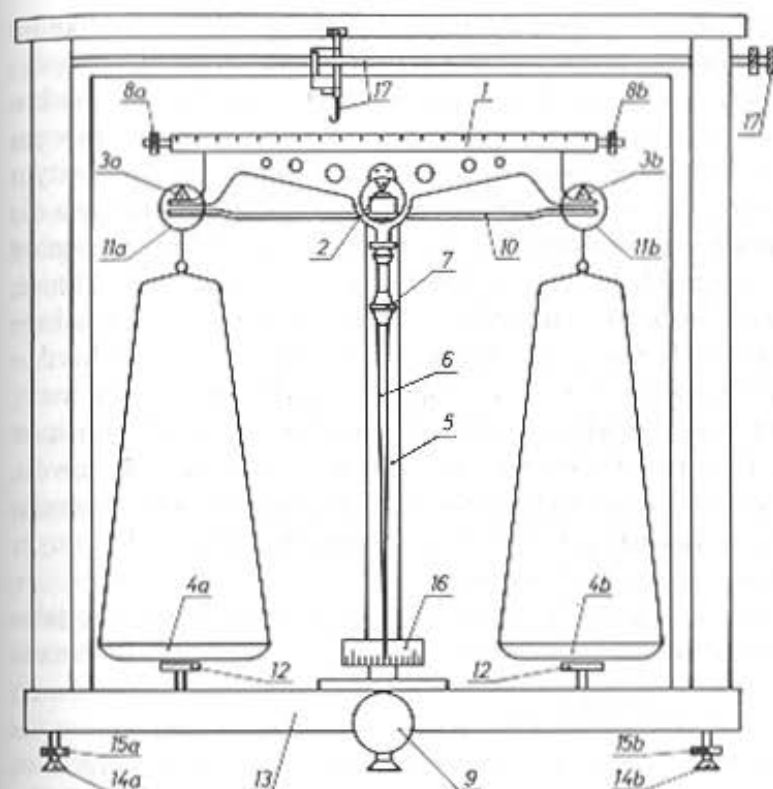
Wyznaczenie poprawki w próżni jest istotne podczas wzorcowania naczyń mierniczych. Jeden kg wody odważony w powietrzu waży w rzeczywistości 1001,6 g.

W oznaczeniach analitycznych nie potrzeba stosować poprawki na ważenie w próżni, gdyż błędy wynikające z ważenia w powietrzu są rzędu setnych części procenta. Również w oznaczeniach analitycznych, które mają charakter porównawczy, stosuje się ważenie bezpośrednie [2.3].

Ważenie na wagach periodycznych

Ważenie na wagach periodycznych jest obecnie rzadko stosowane, ale omówienie schematu budowy wagi periodycznej oraz sposobu ważenia na tych wagach jest konieczne do wyjaśnienia ogólnych zasad ważenia, odnoszących się zarówno do wag periodycznych, jak i aperiodycznych. Schemat budowy wagi periodycznej pokazano na rys. 2.2.

Zasadniczą częścią wagi jest równoramienna belka 1 wyposażona w trzy pryzmaty (tzw. noże, ostrza) — pryzmat środkowy 2 oraz w równych odległościach od punktu podparcia pryzmaty boczne 3a, 3b, służące do zawieszania szalek 4a, 4b. Środkowy pryzmat wagi opiera się na agatowej panewce umieszczonej na kolumnie 5, zwanej również słupkiem lub głównym słupem wagi, która jest podporą dla belki i urządzenia aretującego. Belka jest połączona ze wskazówką 6, która umożliwia obserwowanie wychylenia belki na skali 16. Do przesuwania środka ciężkości belki w kierunku pionowym służy tzw. uczulacz 7, który reguluje czułość wagi. Do przesuwania środka ciężkości belki w kierunku poziomym (regulacja położenia punktu zerowego) służą tarowniki 8a, 8b. Waga jest wyposażona w urządzenie aretujące 10, 12, tj. unieruchamiające wagę przez podparcie szalek. Przy podkręcaniu wyłącznika 9 górna część mechanizmu aretażu 10 podnosi belkę oraz wieszaki 11a i 11b, na których są zawieszone szalki, a część dolna 12



Rys. 2.2. Schemat wagi analitycznej periodycznej

podnosi szalki. Dlatego pryzmaty z panewkami (wieszaki są również zaopatrzone w panewki agatowe) stykają się tylko w czasie ważenia.

Podstawa wagi 13 opiera się zwykle na trzech nóżkach, z których dwie przednie 14a, 14b mają śruby regulacyjne 15 umożliwiające ustawienie wagi w ściśle pionowym położeniu kolumny. Każda waga jest wyposażona w urządzenie do sprawdzania pionowego ustawienia kolumny [1.5, 2.4].

Najczęściej każde ramię belki jest podzielone na 10 równych podziałek, odpowiadających całym miligramom, a każda działka miligramowa jest podzielona na 5 podziałek, z których każda odpowiada 0,2 mg. Zero skali podziałek znajduje się pośrodku belki. Zwykła periodyczna waga analityczna jest wyposażona w mechanizm do nakładania konika 17. Przez nakładanie konika (odważnik z drutu platynowego o masie 0,01 g) na większe (numerowane) podziałki wyznacza się

miligramy (trzecie miejsce po przecinku), a przez nakładanie konika na mniejsze podziałki — decymiligramy (czwarte miejsce po przecinku).

Pierwszą czynnością podczas ważenia jest ustalenie punktu zerowego wagi. *Punkt zerowy wagi* jest to taki punkt skali, nad którym zatrzymałaby się wskazówka nie obciążonej wagi po całkowitym ustaniu wahań. Analogiczny punkt dla wagi obciążonej nazywa się *punktem równowagi*. Ustalenie punktu zerowego i punktu równowagi na wagach periodycznych można przeprowadzać metodą małych wahań, równoważenia konikiem i metodą wahań. Praktycznie największe znaczenie ma *metoda małych wahań*, która jest metodą ważenia bardzo szybką i wystarczająco dokładną. Polega ona na tym, że przy małej amplitudzie wahań (wielkość odchylenia od środka skali nie powinna przekraczać 1—3 podziałek), ruch wahadłowy zanika bardzo powoli. Można więc przyjąć, że wychylenia na prawo i lewo od punktu zerowego są jednakowe. Ewentualny błąd zostaje kompensowany takim samym błędem podczas ważenia przedmiotu.

W metodzie małych wahań punkt zerowy oblicza się jako średnią arytmetyczną dwóch kolejnych wychyleń np. $-3, +2$. Położenie punktu zerowego jest następujące: $\frac{-3+2}{2} = -0,5$.

Po ustaleniu punktu zerowego wagi, przedmiot, uprzednio zważony orientacyjnie na wadze technicznej, stawia się na lewą szalkę unieruchomionej wagi, na prawą kładzie się pincetą odważniki gramowe, poczynając od odważnika orientacyjnie cięższego od ważonego przedmiotu. Następnie bardzo powoli odaretowuje się wagę, obserwując, w jakim kierunku wychyli się wskazówka. Na początku ważenia nie jest potrzebne, a nawet nie wskazane całkowite odaretowanie wagi; wystarczy tylko odaretować częściowo, a z kierunku wychylenia wskazówki można się zorientować, czy masa odważników jest za duża, czy za mała.

Kolejność stawiania odważników po ustaleniu zakresu masy przedmiotu np. 10—15 g jest taka, w jakiej stoją one w pudełku, to znaczy np. do 10 g dokłada się kolejno: 5, 2, 1 g. Po ustawieniu odważników gramowych tak, aby obciążenie odważnikami prawej szalki było nieco mniejsze (lecz aby dodatek 1 g był za duży), ustawia się w kolejności odważniki miligramowe, zaczynając od 500 mg. Po ustawieniu odważników miligramowych tak, aby obciążenie odważnikami było mniejsze (lecz dodatek 10 mg był za duży), równoważy się

konikiem, umieszczając go początkowo na podziałce belki odpowiadającej 5 mg, a następnie znajduje się takie położenie konika, aby wskazówka odchyłała się identycznie, jak przy wyznaczaniu punktu zerowego.

W metodzie równoważenia konikiem, po odaretowaniu wagi i pominięciu kilku pierwszych wahań, odczytuje się trzy lub pięć kolejnych wychyleń i oblicza się średnią wychyleń z lewej strony i średnią wychyleń z prawej strony, a położenie punktu zerowego określa średnia tych wartości.

Ważenie na wagach aperiodycznych

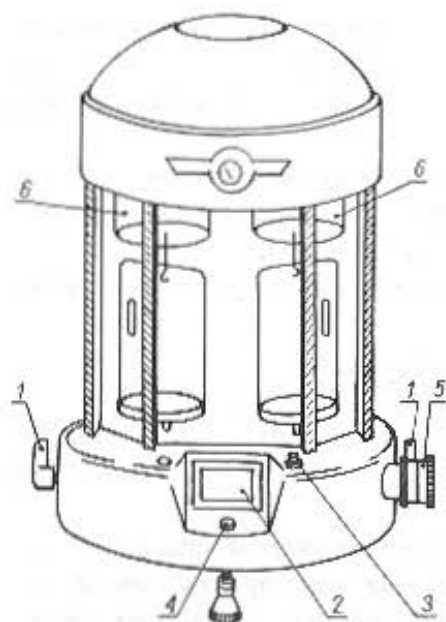
Ważenie na wagach aperiodycznych jest znacznie szybsze i wygodniejsze niż na wagach periodycznych i dlatego obecnie są one powszechnie stosowane w laboratoriach.

Wagi aperiodyczne w zależności od sposobu wyznaczania masy ważonego przedmiotu można podzielić na: *wagi aperiodyczne mające szalkę odważnikową i szalkę ładunkową* (ładunek — masa ważona na wadze), w których masę wyznacza się metodą bezpośrednią przez zrównanie ciężarów działających na obie szalki, oraz *wagi aperiodyczne nie mające szalki odważnikowej*, w których masę wyznacza się metodą podstawiania.

Wagi aperiodyczne z szalką odważnikową. Schemat wagi aperiodycznej mającej szalkę odważnikową i ładunkową przedstawiono na rys. 2.3 [2.3].

Charakterystyczną częścią wagi aperiodycznej są tłumiki powietrzne 6, zawieszone na ramionach belki wraz z szalkami. Tłumik składa się z dwóch cylindrów aluminiowych, wchodzących jeden w drugi. Górny cylinder jest przymocowany do strzemiączka szalki wagi i podczas wahan belki swobodnie podnosi się wewnątrz drugiego cylindra (który jest przymocowany do kolumny wagi), wskutek czego powietrze w zewnętrznym dolnym cylindrze ściska się lub rozpręża i następuje hamowanie wahań belki. Zwykle już po 2—3 wahańciach obraz mikroskali zatrzymuje się przy podziałce skali, odpowiadającej punktowi zerowemu lub punktowi równowagi. Dzięki urządzeniu tłumiącemu wahańci, określenie punktu zerowego lub równowagi odbywa się na podstawie jednego odczytu, a nie kilku, jak w wagach periodycznych.

Mikroskala, której obraz za pomocą urządzenia projekcyjnego



Rys. 2.3. Schemat wagi aperiodycznej produkcji Zakładów Mechaniki Precyzyjnej w Gdańsku

obserwuje się na matówce, jest przymocowana do wskazówki wagi. Gdy opuszcza się dźwignię aretażu, wówczas z tyłu wagi zapala się żarówka. Wiązka światła z tej żarówki przechodzi przez przezroczystą mikroskalę. Obraz tej mikroskali przechodzi przez lupę i za pomocą dwóch luster jest kierowany na matówkę.

W celu ustalenia punktu zerowego, po włączeniu wagi uchwytem 1 (rys. 2.3), obserwuje się na ekranie świetlnym z matowego szkła, tzw. matówce 2, obraz mikroskali. Ostrość obrazu mikroskali reguluje się uchwytem 3. Jeżeli po ustaniu wahań kreska matówki nie pokrywa się z kreską zerową mikroskali, matówkę przesuwają się za pomocą uchwyty 4 do położenia, w którym kreska matówki pokrywa się z kreską zerową mikroskali (ustalenie punktu zerowego).

W wagach włącznikowo-uchyłnych i odważnikowo-włącznikowo-uchyłnych wewnątrz szalki znajdują się mechanizmy z zestawem odważników, które nakładają się na odpowiednie poprzeczki belki za pomocą systemu dźwigni, przez pokręcenie odpowiedniego pokrętła znajdującego się na zewnątrz obudowy. Obciążenie odważnikami nakładanymi za pomocą systemu dźwigni odczytuje się z położenia pokręteł (gramy, dziesiąte i setne części grama — w tzw. wagach automatycznych oraz dziesiąte i setne części grama — w tzw. wagach

półautomatycznych). Uchwyt do nakładania odważników znajduje się u dołu po prawej stronie szalki wagi 5 (rys. 2.3). Po ustawieniu odważników gramowych i miligramowych — jak podano poprzednio — trzecie i czwarte miejsce po przecinku (miligramy i dziesiąte części miligrama) odczytuje się z położenia kreski matówki na oświetlonej mikroskali.

Wagi aperiodyczne nie posiadające szalki odważnikowej są to wagi włącznikowo-uchyłne ze stałym obciążeniem. Ponieważ są to wagi włącznikowe, do równoważenia ważonej masy stosuje się wbudowane w wagę odważniki nakładane za pomocą mechanizmu wskazującego jednocześnie masę nakładanych odważników. Ze względu na to, że są to wagi uchylne uzyskuje się w nich samoczynne równoważenie przez wychylenie przyrządu uchylnego do położenia równowagi odpowiedniego do wartości obciążenia wagi. Wagi te mają jeden tłumik. Wzważanie na nich odbywa się metodą podstawienia. Po umieszczeniu przedmiotu ważonego na szalce doprowadza się dźwignię do położenia równowagi przez wyłączenie części odważników obciążających to samo ramię, na którym jest zawieszona szalka ładunkowa. Masa wyłączonych odważników oraz wychylenia dźwigni odniesione do położenia zerowego są miarą masy ważonego przedmiotu. Wagi te wykazują szereg zalet w stosunku do wag innego typu. Ponieważ masa ważona i odważniki są umieszczone na tym samym ramieniu wagi, wyeliminowany jest błąd nierównoramienności wagi. Waga pracuje pod stałym obciążeniem, wyeliminowany jest więc również błąd wynikający ze zmiany czułości wagi ze wzrostem ważonej masy. Wynik ważenia odczytuje się przez proste zestawienie cyfr.

Typową wagą tego rodzaju jest jednoszalkowa waga analityczna LB-1050/1 produkcji Zakładów Przemysłu Aparatury Pomiarowej „Labor” w Budapeszcie, której schemat przedstawiono na rys. 2.4.

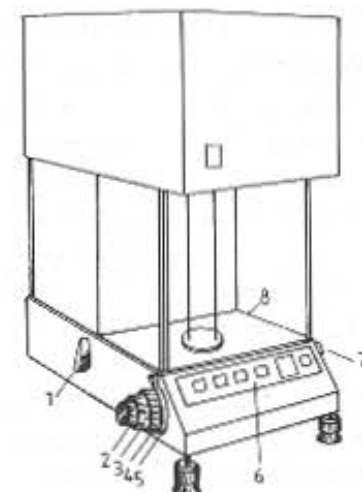
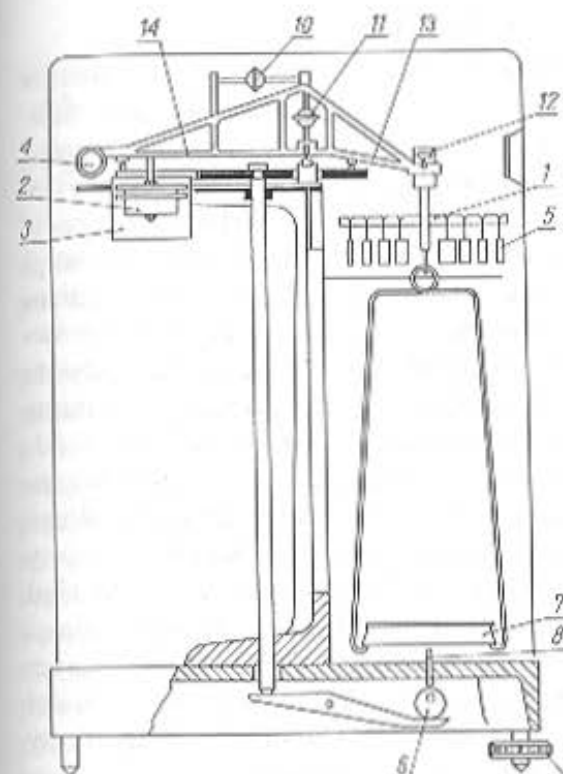
Waga ma belkę nierównoramienną. Na krótszym, przednim ramieniu belki 13 znajdują się odważniki włącznikowe 5 umieszczone na drążku 1 oraz szalka wagi 7 z wieszakiem 12. Pod szalką jest umieszczony bolec hamujący 8, włączany za pomocą włącznika blokady 6. Waga jest ustawiona na trzech nóżkach, których wysokość można zmieniać za pomocą nakrętek 9. Śruba tarująca 10 umożliwia regulację punktu zerowego, a śruba 12 służy do ustalania czułości wagi. Na dłuższym, tylnym ramieniu wagi 14 znajduje się przeciwwaga równoważąca 2, tłumik powietrzny 3 i mikropodziałka 4.

Waga jest przygotowana do rozpoczęcia ważenia, jeżeli wskazania w okienkach odczytowych są zerowe, a kreska zerowa podziałki uchyłnej wyświetlonej na matówce pokrywa się z linią początkową (zerową) noniusza. Po postawieniu ważonego przedmiotu na szalce zdejmują się odważniki włącznikowe aż do uzyskania położenia równowagi w zakresie podziałki uchyłnej. Odważniki włącznikowe zdejmują się za pomocą urządzenia włącznikowego uruchamianego pokrętkami znajdującymi się na zewnątrz obudowy przy układzie odczytowym. Układ odczytowy składa się z okienek wskazujących liczbowo masę odważników włącznikowych i matówki, na której wyświetlany jest obraz podziałki uchyłnej mającej zakres od 0 do 100 mg. Dokładność odczytu do 0,1 mg uzyskuje się za pomocą noniusza znajdującego się na matówce.

W Polsce wagi włącznikowo-uchylne ze stałym obciążeniem są obecnie produkowane przez Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Doświadczalne Robót Przemysłowych „Techmarobot” w Warszawie. Wagi te mają symetryczną dźwignię i dwie szalki. Szalka przednia służy do umieszczenia ważonego przedmiotu (szalka ładunkowa), a szalka tylna jest przeznaczona do tarowania naczyń używanych w czasie ważenia.

Szalka ładunkowa oraz odważniki włącznikowe są zawieszone na tym samym ramieniu dźwigni i zrównoważone stałym obciążeniem drugiego ramienia, na które składa się szalka do tarowania, cylinder tłumika oraz specjalny ciężarek. Zasada działania tych wag (WA-32 i WA-33) jest identyczna jak wagi węgierskiej, ważenie odbywa się metodą podstawienia.

Na rysunku 2.5 przedstawiono wagę WA-33. Do włączania i wyłączania wagi służy uchwyt 1, znajdujący się w lewej ścianie jej dolnej części. Ważenie rozpoczyna się przez obrócenie uchwyty w kierunku zgodnym z ruchem wskazówki zegara, ale na początku ważenia wagę należy włączyć tylko częściowo i dopiero po stwierdzeniu, że różnica obciążeń obu ramion dźwigni mieści się w zakresie uchylnym obraca się uchwyt aż do oporu, dokonując włączenia całkowitego. Przed przystąpieniem do ważenia należy tak ustawić kółko mikromierza za pomocą pokrętła 7, aby kreska zerowa na kółku pokrywała się z kreską na osłonie, a następnie sprawdzić czy kreska zerowa obrazu mikropodziałki pokrywa się dokładnie z kreską matówki. Jeżeli nie, to do pokrycia obu kresek doprowadza się przez obracanie pokrętła 8 umieszczonego z prawej strony wagi i służącego do zerowania. Po ustawieniu



Rys. 2.5. Schemat wagi WA-33

Rys. 2.4. Schemat konstrukcji jednoszalkowej wagi LB-1050/1

na szalce wyłączonej wagi przedmiotu ważonego doprowadza się dźwignię do położenia równowagi przez zdjęcie z wieszaka odważników o łącznej masie równej masie ważonego przedmiotu. Zawieszanie i zdejmowanie odważników odbywa się przez pokręcenie uchwytów 2 (odważnik 100 g), 3 (odważniki 10 g), 4 (odważniki 1 g), 5 (odważniki 0,1 g). Przy zmianie odważników gramowych waga musi być wyłączona. Po wykonaniu ważenia, gdy ustaną wahania dźwigni należy, obracając pokrętką 7, doprowadzić do pokrycia się kreski matówki ze znajdującą się nad nią kreską mikropodziałki. Masę wyłączonych odważników wskazuje licznik 6 umieszczony w przedniej ścianie podstawy wagi. Znajdująca się bezpośrednio za licznikiem matówka, na którą jest rzucony odpowiednio powiększony obraz mikropodziałki, umożliwia odczytanie wielkości masy mierzonej w zakresie uchylnym. Dokonanie tego odczytu z dużą dokładnością umożliwia umieszczony za matówką mikromierz. Dzięki temu masa ważonego przedmiotu jest podana liczbowo i przez proste zestawienie cyfr dokonuje się łatwo dokładnego odczytu.

2.1.3. Wagi mikroanalityczne i ultramikroanalityczne

Wagi mikroanalityczne (nośność 5–30 g, dokładność wyznaczenia masy $\pm 0,001$ mg) i ultramikroanalityczne (nośność kilkaset miligramów, dokładność $\pm 0,1$ – $0,05$ μ g) dzieli się na typu mechanicznego z odczytem na skali i typu elektronicznego z odczytem cyfrowym. Ostatnio wagi te osiągnęły bardzo wysoki poziom techniczny.

Do niedawna stosowano w analizie prawie wyłącznie wagi mikroanalityczne, które były aperiodyczne, tłumikowe, równoramiennne, dwuszalkowe. W 1954 r. ukazała się mikrowaga uchylna nierównoramienna, jednoszalkowa, firmy Metter. W wadze tej szalka z odważnikami została zastąpiona przez przeciwwieźar obciążający jedno ramie belki. Na drugim ramieniu belki jest zawieszona szalka wraz z odpowiednim zestawem odważników, kompensującym stały ciężar. Ważony przedmiot równoważy się zdejmując odpowiednie odważniki. Waga pracuje zawsze pod stałym maksymalnym obciążeniem i ma zalety wynikające z ważenia metodą podstawienia. Wyeliminowany jest błąd wynikający ze zmiany czułości wagi ze wzrostem ważonej masy. Ponieważ ważony przedmiot i odważniki znajdują się na tym samym ramieniu wagi, wyeliminowany jest również błąd nierównoramienności wagi. Ważenie jest szybsze, a sam odczyt dokładniejszy. Waga firmy Metter może być przykładem wagi typu mechanicznego.

Na szczególną uwagę zasługują stosowane od niedawna wagi elektroniczne z odczytem cyfrowym. Ich zalety to bardzo krótki czas ustalania równowagi i duża dokładność [2.5].

Przykładem wagi elektronicznej jest waga Cahn, która ma belkę z przymocowaną na stałe i znajdującą się w polu magnetycznym cewką. W położeniu zerowym w cewce nie występuje żadne napięcie; w momencie wychylenia belki indukowane jest napięcie zmienne, którego amplituda jest proporcjonalna do wielkości wychylenia. Napięcie to steruje regulatorem dającym prąd stały zasilający cewkę. Powstaje przeciwny moment skrętny, kompensujący wychylenie belki. Wielkość prądu stałego jest proporcjonalna do ważonej masy. Prąd ten za pomocą odpowiedniego układu jest przetwarzany na sygnał cyfrowy.

W innych wagach elektronicznych sposób kompensacji elektrycznej wychylenia belki polega na indukowaniu siły elektromotorycznej przy użyciu szczeliny świetlnej. Im bardziej szalka jest wychylona, tym większe jest natężenie promieniowania wpadającego do fotokomórki. Prąd fotokomórki jest wzmacniany i mierzony.

Wprowadzenie wag elektronicznych w znacznym stopniu przyczyniło się do całkowitej automatyzacji niektórych procesów analitycznych.

2.1.4. Przygotowywanie odważek^{*)}

Masa odważki musi być wyznaczona z dokładnością do 0,1 mg. Zależnie od tego, czy masa odważki może się wahać w pewnych granicach, czy też jest ściśle określona, stosuje się różny sposób postępowania.

Jeżeli przygotowuje się odważki z próbki analitycznej w celu przeprowadzenia analizy, to na ogół masa odważki nie jest ściśle określona w przepisach analitycznych. Można ją wyznaczyć wtedy z różnicy dwóch ważeń. Próbkę umieszcza się w naczynku wagowym, waży na wadze analitycznej, a następnie odsypuje część próbki i waży ponownie naczynko. W czasie tej czynności należy zwrócić uwagę na to, aby próbka się nie rozpylała. Otwarcie naczynka i jego ponowne ostrożne zamknięcie musi odbywać się nad naczyniem, do którego próbka została wsypana. Naczynko przed zamknięciem musi znajdować się w położeniu pionowym, a resztki próbki pozostałe na ściankach należy strącić przez kilkakrotne uderzenie palcem w ścianki naczynka. Sposób przygotowania odważki na podstawie różnicy dwóch ważeń jest sposobem najbardziej godnym polecenia.

Jeżeli masa odważki, którą należy przygotować, jest ściśle określona, to naczynko należy uprzednio zważyć, a następnie stopniowo dosypywać lub dozować substancję małymi porcjami, aż do otrzymania odpowiedniej masy odważki. Następnie podczas ilościowego przenoszenia odważki należy naczynko kilkakrotnie dokładnie wypłukać.

2.2. Naczynia miarowe

2.2.1. Rodzaje naczyń

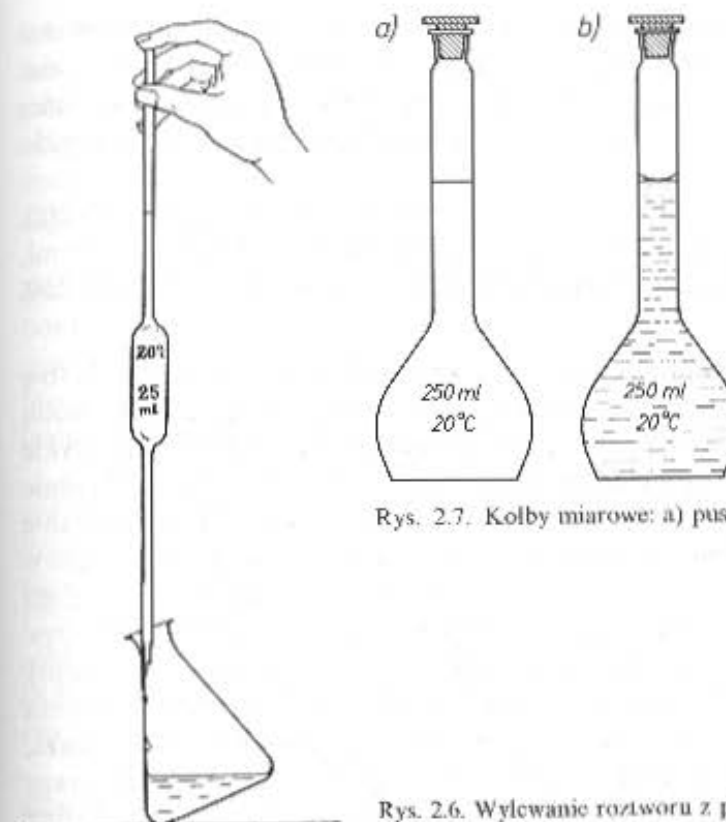
W analizie ilościowej najczęściej używanymi naczyniami miarowymi do dokładnego odmierzania objętości roztworu są pipety i kolby miarowe oraz biurety. Do odmierzania przybliżonych objętości cieczy służą cylindry miarowe.

^{*)} Obecnie w normach termin „odważka” zastąpiono terminem „próbka analityczna” [5.21].

Pipety

Pipeta służy do pobierania z jednego naczynia i przenoszenia do drugiego cieczy o ściśle określonej objętości. Są produkowane pipety zaopatrzone w jedną kreskę — do odmierzania cieczy zawsze o takiej samej objętości (pipety jednomiarowe) i pipety mające skalę umożliwiającą odmierzanie różnych objętości cieczy (pipety wielomiarowe).

Odmierzanie cieczy pipetą należy wykonywać w sposób następujący: trzymając górny koniec czystej pipety dużym i średnim palcem, zanurza się jej dolny koniec w cieczy i ostrożnie wyciąga przez górny otwór powietrze z pipety za pomocą gruszki gumowej (lub w przypadku wody — ustami). Wskutek rozrzedzenia powietrza w pipecie ciecz zostaje do niej wciągnięta. Po napełnieniu ok. 1/5 pojemności pipety, zamyka się jej górny otwór palcem wskazującym, zmienia położenie pipety na poziomie i oplukuje dokładnie całą jej wewnętrzną powierzchnię pobraną cieczą, którą następnie się wylewa. Czyność tę powtarza się 2- lub 3-krotnie. Następnie napełnia się pipetę nieco powyżej kreski i szybko zamyka palcem wskazującym (rys. 2.6), lekko zwilżonym wodą (palec nie powinien być ani zbyt suchy, ani zbyt mokry). Nie należy górnej części pipety obejmować całą dłonią, a otworu zatykać kciukiem, ponieważ utrudnia to obserwację położenia menisku oraz powoduje rozgrzanie powietrza w rurce i wyparowanie cieczy z pipety. Pipetę wyjmując się z roztworu, osusza z zewnątrz kawałkiem bibuły i ostrożnie, lekko odchyla się palec wskazujący tak, aby nadmiar roztworu spływał kroplami z pipety aż do chwili, gdy dolny jego menisk zatrzyma się na kresce. Pipetę należy trzymać pionowo i przy ustalaniu położenia dolnego menisku na kresce pipety „ustawić” oko na wysokości kreski. Po ustaleniu położenia dolnego menisku na wysokości kreski, dotyka się końcem pipety suchej ścianki naczynia, z którego pobiera się płyn, w celu usunięcia pozostałej kropli lub jej części. Pipetę przenosi się nad naczynie, do którego odmierza się roztwór. Trzymając pipetę lekko pochyloną, dotyka się jej końcem ścianki naczynia i odchyla wskazujący palec, powodując swobodny wypływ cieczy (rys. 2.6). Gdy ciecz wypłynie, utrzymuje się pipetę przez 15 s w tej samej pozycji (dotykając ścianki naczynia). Następnie wyjmując się pipetę. W zwężeniu na końcu pipety pozostaje kropla, której nie wolno wytrząsać i wydmuchiwać z pipety, jak również dotykać końcem pipety cieczy w naczyniu. Pipetę należy opróżniać zawsze tym



Rys. 2.7. Kolby miarowe: a) pusta; b) napełniona

Rys. 2.6. Wylewanie roztworu z pipety

samym sposobem — zarówno podczas oznaczania współmierności z innymi naczyniami, jak i kalibrowania.

Kolby miarowe

Kolby miarowe są to naczynia płaskodenne kształtu kulistego lub gruszkowatego z wąską szyjką (rys. 2.7). Pojemność kolby jest zaznaczona kreską znajdującą się na ogół w połowie szyjki kolby. Na kolbie podana jest pojemność naczynia oraz temperatura kalibrowania. Temperatura kalibrowania wynosi najczęściej 20°C, co oznacza, że objętość wody w kolbie w tej temperaturze jest równa objętości deklarowanej. Kolby z jedną kreską są kalibrowane *na wlew*, a więc napis na kolbie wskazuje, że ciecz wlana do kolby zajmuje określoną objętość. Gdyby zawartość takiej kolby przelać do innego naczynia, znalazłaby się w nim objętość mniejsza niż podana na kolbie, gdyż pewna ilość cieczy pozostałaby na ściankach kolby. Czasami spotyka się

kolby z dwiema kreskami. Górna kreska wskazuje wtedy kalibrowanie na wylew, które uwzględnia ciecz zatrzymaną przez ścianki naczynia. Odmierzanie objętości cieczy za pomocą wylewania z kolby jest mniej dokładne niż odmierzanie objętości cieczy przez napełnianie kolby do dolnej kreski.

Pojemność kolb miarowych wynosi zwykle 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 i 5000 ml, a pojemność kolbek miarowych 5, 10, 25, 50 ml. (Studenci w pracowni używają kolb miarowych o pojemności 200, 250, 500 i 1000 ml).

Rozcieńczanie roztworów w kolbie. Roztwór zawarty w kolbie (np. otrzymany w celu wykonania oznaczenia) rozcieńcza się wodą destylowaną początkowo tylko do 4/5 deklarowanej objętości (zwykle granica między szyjką a szeroką częścią kolby), po czym dokładnie miesza, zamykając kolbę szczelnie doszlifowanym korkiem. Mieszanie prowadzi się przez wielokrotne odwracanie kolby dnem do góry. Następnie dopełnia się kolbę do kreski, dodając ostrożnie po kropli wodę z pipety, aż dolny menisk znajdzie się na wysokości kreski (rys. 2.7b). Podczas dodawania wody należy starać się nie zwilżać kolby powyżej kreski albo czekać, aby woda ściekla ze ścianki. Po dopełnieniu kolby zamyka się ją ponownie i zawartość bardzo dokładnie miesza, odwracając kolbę kilkanaście razy dnem do góry. Należy zwracać uwagę na to, aby podczas odwracania powietrze przechodziło od korka do dna kolby i odwrotnie. Woda użyta do rozcieńczania powinna mieć temperaturę bliską 20°C. Roztwór w kolbie powinien mieć jednakowe stężenie w każdym punkcie. Pobrana pipetą próbka roztworu musi mieć taki sam skład, jak roztwór w kolbie; stanowi ona średnią próbkę roztworu w kolbie. Gdy roztwór nie jest dobrze wymieszany, wówczas stężenie jego na różnych poziomach jest różne. Jest to w analizie przyczyną dużych błędów.

Biurety

Biureta służy do dokładnego odmierzania cieczy o określonej objętości podczas miareczkowania lub pomiaru objętości gazu. Jest to wąska, kalibrowana na wylew rurka szklana o jednakowym przekroju na całej długości. Dolna część biurety zakończona jest szklanym kranem lub innym zamknięciem oraz wąską rurką, przez którą ciecz wypływa na zewnątrz. W laboratorium najczęściej używa się biuret o pojemności 25

lub 50 ml. Mają one podziałkę w ml, z zaznaczonymi odstępami co 0,1 lub 0,2 ml. Umożliwia to przy pewnej wprawie, odczytywanie objętości z dokładnością do setnych części ml. Dokładność odczytu zależy w dużej mierze od przekroju biurety. W węższych biuretach odległość między sąsiednimi kreskami podziałki jest większa, toteż łatwiej można odczytać objętość.

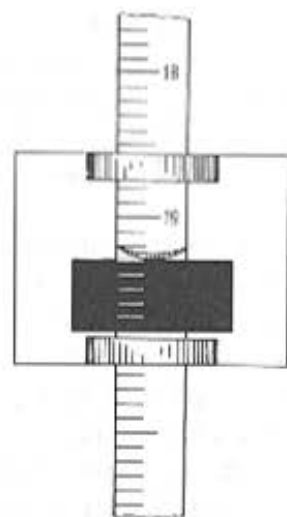
Biurety kończą się najczęściej szklanymi kranami prostymi lub bocznymi. Nie nadają się one do miareczkowania roztworami zasad, ponieważ krany łatwo ulegają zatarciu. Do miareczkowania roztworami mocno alkalicznymi używa się biuret zamkniętych ściskaczem Mohra. Stosowanie perelek szklanych, umieszczonych w wężyku gumowym (zamknięcie Bunsena), jest mniej wygodne i wychodzi z użycia.

Objętość roztworu dodanego z biurety określa się na podstawie różnicy początkowego i końcowego poziomu cieczy. Odczyty tych poziomów są utrudniane faktem, że w wąskich naczyniach powierzchnia roztworów wodnych nie jest płaska, lecz wklęsła; tworzy tzw. menisk [2.4]. Zasadniczo odczytuje się położenie najniższej części menisku (dolny menisk), jedynie w przypadku cieczy mocno zabarwionych (KMnO_4 i I_2), gdy menisk dolny jest niewyraźny, odczytuje się poziom cieczy według górnego menisku.

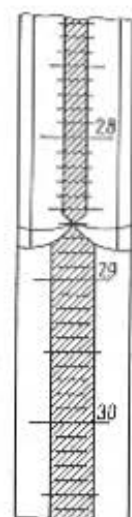
Polepszenie wyrazistości menisku można uzyskać przez zastosowanie tła. Może nim być biała, cienka karta papieru przyłożona bezpośrednio do tylnej ścianki biurety; można również umieścić za biuretą kartkę papieru z naklejonym paskiem czarnego papieru (rys. 2.8) w ten sposób, aby górny brzeg czarnego paska znajdował się ok. 1 mm poniżej menisku. W tych warunkach menisk wydaje się czarny i jest doskonale widoczny na tle białej kartki [2.6].

Najwygodniejsze w użyciu są biurety Schellbacha, w których wzdłuż tylnej ścianki biegnie niebieski pasek na białym, matowym tle. Jeżeli w tej biurecie znajduje się roztwór, to obserwuje się dwie części paska: szerszą część poniżej poziomu cieczy w biurecie i węższą powyżej poziomu (rys. 2.9). W miejscu menisku występuje punkt zetknięcia zwężania się obu części paska.

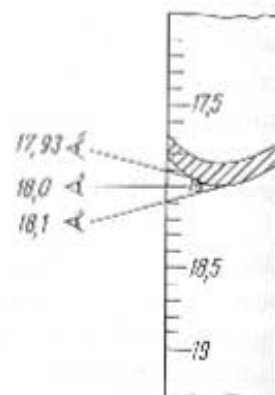
Przy wszelkich odczytach objętości cieczy należy pamiętać, aby oko odczytującego znajdowało się dokładnie na poziomie menisku. Jest to bardzo istotne, ponieważ w przeciwnym przypadku odczyt będzie stale błędny na skutek błędu paralaksy [2.6] (rys. 2.10). Błędu tego można uniknąć, jeżeli kreski podziałki otaczają biuretę całkowicie lub



Rys. 2.8. Tło do odczytywania poziomu menisku na biurecie



Rys. 2.9. Biureta Schellbacha

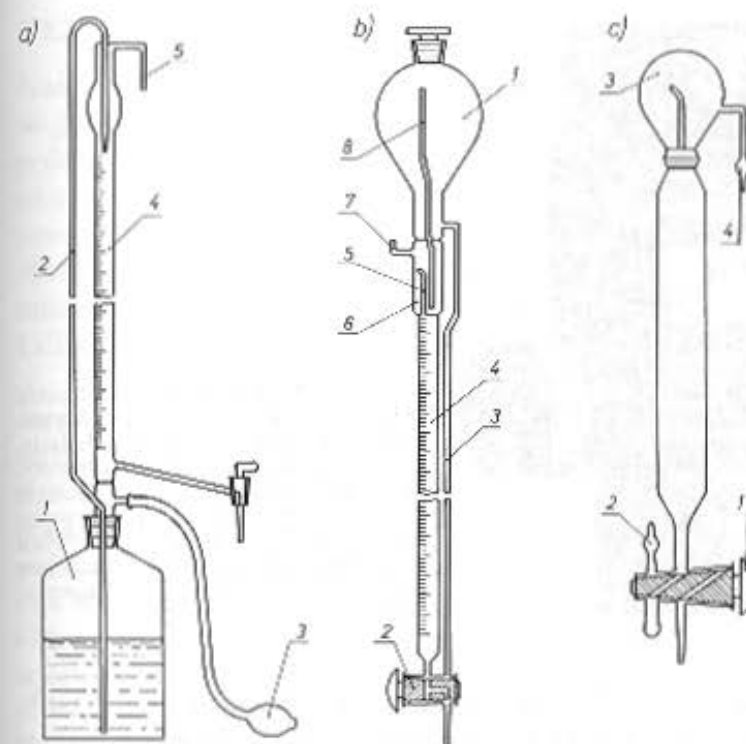


Rys. 2.10. Błędy przy odczytywaniu poziomu cieczy spowodowane paralaksą, odczyty 17,93 i 18,10 ml są nieprawidłowe, odczyt 18,00 jest prawidłowy

więcej niż do połowy obwodu biurety; ustawia się wtedy oko w płaszczyźnie kresk, tzn. tak, aby przednia część kreski pokrywała się z tylną.

Duże przyspieszenie w miareczkowaniu uzyskano przez wprowadzenie biuret z automatycznym nastawianiem zera, w których po napełnieniu poziom cieczy samoczynnie ustala się na poziomie zerowym [1.4]. Potocznie nazywane są biuretami automatycznymi.

Na rysunku 2.11 przedstawiono dwa często spotykane typy tych biuret. W jednej z nich (rys. 2.11a) płyn mianowany znajduje się w zbiorniku 1 i przez rurkę 2 jest on za pomocą gruszki gumowej 3 zasysany do biurety 4. Ponieważ wylot rurki 2 znajduje się na poziomie kreski zerowej skali, zachodzi automatycznie ustawienie menisku roztworu na poziomie kreski zerowej skali biurety. Nadmiar roztworu wylewa się przez rurkę 5. W drugim typie biurety (rys. 2.11b) titrant znajduje się w zbiorniku 1 i przy odpowiednim ustawieniu dwudroźnego kranu 2 przez rurkę 3 napełnia biuretę 4 od dołu. Po ustawieniu poziomu zerowego roztworu, nadmiar titrantu przez rurkę 5 przelewa się do zbiorniczka nad biuretą 6, zaopatrzonego w rurkę przelewową 7. W przypadku zamknięcia rurki 7 nadmiar roztworu jest odprowadzany przez rurkę 8 do zbiornika 1. Na podobnej zasadzie działa pipeta z automatycznym nastawianiem zera (rys. 2.11c). Przy odpowiednim ustawieniu dwudroźnego kranu 1 napełnia się pipetę roztworem przez

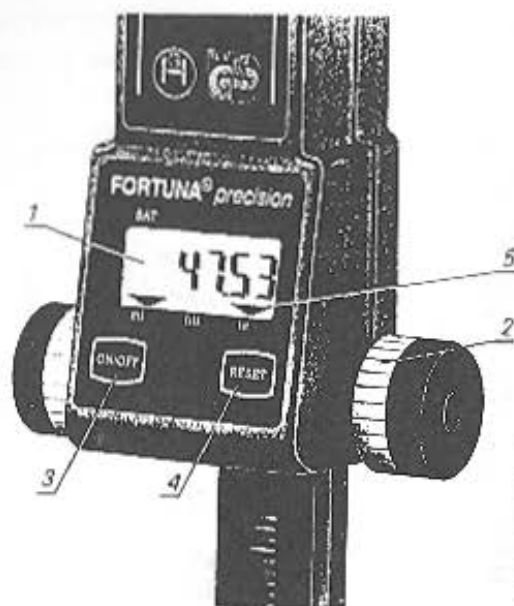


Rys. 2.11. Biurety: a), b) z automatycznym nastawianiem zera; c) pipeta z automatycznym nastawianiem zera

rurkę 2. Po napełnieniu pipety nadmiar roztworu odprowadza się do zbiornika 3, zaopatrzonego w rurkę odpływową 4.

Do oznaczenia małych stężeń przez miareczkowanie stosuje się mikrobiurety. Mikrobiureta jest to biureta o pojemności do 5 ml z działkami co 0,01 ml.

Nowym osiągnięciem przy wykonaniu miareczkowania jest wprowadzenie tłokowych biuret z odczytem cyfrowym zarówno do miareczkowania ręcznego, jak i automatycznego. Jedną z pierwszych biuret do precyzyjnego miareczkowania ręcznego z odczytem cyfrowym jest biureta Optifix produkcji niemieckiej firmy Walter Graf. Biureta umożliwia odczytywanie objętości z dokładnością do 0,01 ml i umożliwia makro- i mikromiareczkowanie. Objętość zużytego titrantu jest wyświetlana na ciekłokrystalicznym wyświetlaczu. Zasadę działania tej biurety, jak również innych biuret cyfrowych wyjaśnia rys. 2.12. Nowszą i wygodniejszą w obsłudze jest przepływowa biureta cyfrowa produkcji niemieckiej firmy Burk. Zapewnia ona ciągłą pracę bez konieczności



Rys. 2.12. Część elektroniczna biurety cyfrowej Optifix: 1 — ciekłokrystaliczny wyświetlacz zasilany baterią, 2 — pokrętła do przesuwania biurety, 3 — przycisk do włączania i wyłączania (ON/OFF), 4 — przycisk do zerowania (RESET), 5 — strzałka wskazująca automatycznie kierunek przepływu roztworu (napełnianie — fill, miareczkowanie — tit)

napełniania jej titrantem, który jest zasysany bezpośrednio z butli. Biuretę można montować bezpośrednio na butlach szklanych, zakres miareczkowania 0,01—999,9 ml, przy powtarzalności 0,1%. Dokładność odczytu wynosi 0,01 ml w zakresie 0,01—99,9 ml, a 0,1 ml w zakresie 100—999,9 ml. Biureta jest rozprowadzana przez firmę „Conbest” w Krakowie i P.H.U. „Elipsa” w Gdańsku.

W automatycznych biuretach tłokowych z odczytem cyfrowym, ciecz jest wypierana z biurety tłokiem poruszającym obrotem silnika elektrycznego. W aparatach do odmierzania cieczy (np. liquid processor firmy Walter Graf) można wykonywać nie tylko miareczkowanie, ale i dokładne dozowanie określonej objętości cieczy, pipetowanie i pobieranie próbek. Biurety te odmierzają i dozują ciecz w zakresie 10 μ l—100 l przy dokładności i powtarzalności $\pm 0,1\%$. Sterować tymi przyrządami można za pomocą komputerów.

Amerykańska firma HACH, która jest liderem w wytwarzaniu sprzętu analitycznego najnowszej generacji, produkuje półautomatyczne biurety cyfrowe wraz z kompletnymi metodykami i zestawami odczynników. Roztwory mianowane znajdują się w wymiennych plastikowych zbiorniczkach-nabojach, które można również napełniać własnymi roztworami mianowanymi.

2.2.2. Sprawdzanie pojemności i kalibrowanie naczyń miarowych

Należy odróżnić sprawdzanie pojemności od kalibracji naczynia miarowego. Sprawdzenie pojemności polega na wyznaczeniu rzeczywistej pojemności naczynia, a kalibrowanie na wyznaczeniu i cechowaniu objętości odpowiadającej deklarowanej pojemności naczynia. Z kalibrowaniem związane jest wyznaczanie poprawek kalibracyjnych, tj. różnicy między deklarowaną a rzeczywistą pojemnością naczynia miarowego. Różnica ta wyrażona w procentach nazywa się błędem kalibracji.

Konieczność sprawdzania pojemności naczyń wynika z tego, że często nie są one dokładnie cechowane i deklarowana pojemność różni się od rzeczywistej pojemności. Dlatego naczynia miarowe powinny być przed użyciem sprawdzane przez zważenie wody destylowanej, wypełniającej naczynie do kreski, przy czym woda powinna mieć temperaturę pokoju wagowego. Należy odróżnić sprawdzanie pojemności na wlew i na wylew. Pojemność kolb miarowych sprawdza się na wlew, a pipet i biuret na wylew. Różnica między pojemnością ustaloną na wlew i na wylew wynika z objętości cieczy, która pozostaje na ściankach naczynia po wylaniu z niej roztworu.

Przy sprawdzaniu pojemności i kalibrowaniu naczyń miarowych należy uwzględnić niżej opisane poprawki.

1. Poprawka na zmianę gęstości wody ze zmianą temperatury.

Jeden „litr” jest objętością, jaką zajmuje 1 kg wody czystej, nie zawierającej powietrza, przy największej jej gęstości i przy ciśnieniu atmosferycznym równym 1 atmosferze fizycznej (1013,25 hPa). Litram jest równy 1,000028 dm³ [2.7]. W 1964 r. X Generalna Konferencja Miar określiła litr jako specjalną nazwę dm³. Temperatura maksymalnej gęstości wody wynosi 4°C. Powyżej 4°C gęstość wody maleje, a więc zwiększa się objętość zajmowana przez jednostkę masy wody, np. 1 kg. Gęstość wody w różnych temperaturach została wyznaczona z dużą dokładnością (tabl. 2.2).

2. Poprawka na stratę masy w powietrzu.

Zgodnie z prawem Archimedesza, każde ciało zanurzone w powietrzu traci na swej masie tyle, ile waży wyparte przez nie powietrze. Taki wpływ wywiera powietrze zarówno na ważoną wodę, jak i na odważniki. Gdyby objętość wody i odważników była taka sama, to wpływ powietrza byłby jednakowy. Jednak gęstość odważników jest znacznie większa i aby

Tablica 2.2. Masa wody zajmującej w temperaturze 20°C objętość 1 l w zależności od temperatury pomiaru

Temperatura °C	Gęstość wody g/ml	$\Sigma \Delta m$	Masa wody g	Temperatura °C	Gęstość wody g/ml	$\Sigma \Delta m$	Masa wody g
15	0,99913	2,07	997,93	26	0,99682	4,07	995,93
16	0,99897	2,20	997,80	27	0,99655	4,31	995,69
17	0,99880	2,34	997,66	28	0,99627	4,55	995,45
18	0,99862	2,49	997,51	29	0,99598	4,82	995,18
19	0,99843	2,65	997,35	30	0,99568	5,08	994,92
20	0,99823	2,83	997,17	31	0,99537	5,38	994,62
21	0,99802	3,00	997,00	32	0,99506	5,65	994,35
22	0,99780	3,20	996,80	33	0,99473	5,94	994,06
23	0,99757	3,41	996,59	34	0,99400	6,25	993,75
24	0,99733	3,62	996,38	35	0,99406	6,55	993,45
25	0,99708	3,84	996,16				

znaleźć rzeczywistą masę wody należy wprowadzić poprawkę na masę powietrza, odpowiadającą różnicy objętości między wodą i odważnikami (por. wzór 2.8). Obliczenie należy przeprowadzić według wzoru

$$m_{rz} = m_{poz} + d_p \left(\frac{m_{poz}}{d_w} - \frac{m_{poz}}{d_{od}} \right) = m_{poz} \cdot 1,00106 \quad (2.9)$$

gdzie: m_{rz} — masa rzeczywista wody, m_{poz} — masa pozorna wody, otrzymana podczas ważenia w powietrzu, d_p — gęstość powietrza (0,0012 g/ml), d_w — gęstość wody, d_{od} — gęstość odważników (dla mosiądzu 8,4 g/ml).

Poprawka ta wynika z faktu, że wodę odważamy w powietrzu, a nie w próżni.

3. Poprawka na zmianę objętości naczynia ze zmianą temperatury powietrza. Wzrost temperatury powoduje stosunkowo małe zwiększenie pojemności naczynia, ponieważ szkło ma mały współczynnik objętościowej rozszerzalności cieplnej (ok. 0,000026). Zmianę pojemności naczynia wyraża wzór

$$\Delta V_{sz} = v(t_1 - t_2) 0,000026 = v(20 - t_2) 0,000026 \quad (2.10)$$

gdzie: ΔV_{sz} — poprawka wynikająca z objętościowej rozszerzalności cieplnej szkła, v — pojemność naczynia, $t_1 = 20^\circ\text{C}$ — ogólnie stosowana temperatura kalibrowania naczyń miarowych, t_2 — temperatura pomiaru, $^\circ\text{C}$.

ΔV_{sz} dla temp. 20°C jest równa zero, natomiast w temperaturze niższej od 20°C objętość naczynia będzie mniejsza i ΔV będzie miała wartość dodatnią (rzeczywista objętość w temp. 20°C będzie większa), a powyżej 20°C objętość naczynia będzie większa niż w temperaturze kalibrowania i ΔV będzie miała wartość ujemną.

Zastosowanie powyższych wzorów ilustruje przykład.

Przykład

Masa wody z kolby miarowej o pojemności 250 ml wynosi 248,50 g w temp. 25°C . Jaką wartość mają poprawki wynikające ze zmiany gęstości wody i straty masy wody w powietrzu oraz rozszerzalności szkła? Jaka jest pojemność kolby po uwzględnieniu tych poprawek?

Rozwiązanie

Masa wody 248,5 g jest równa objętości 248,5 ml w temp. 4°C , a w temp. 25°C ta masa wody zajmuje objętość:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{248,50}{0,99708} = 249,23 \text{ ml}$$

Poprawka wynikająca ze zmiany gęstości wody

$$\Delta V_d = 249,23 - 248,50 = 0,73 \text{ ml}$$

Poprawka wynikająca z pozornej straty masy wody w powietrzu

$$\Delta V_p = 248,76 - 248,50 = 0,26 \text{ g}$$

Wartość 248,76 g wynika z obliczenia

$$m_{rz} = 248,5 \cdot 1,00106 = 248,76$$

$$\Delta V_p = \frac{0,26}{0,99708} = 0,261 \text{ ml}$$

Poprawka wynikająca z rozszerzalności szkła

$$\begin{aligned} \Delta V_{sz} &= V(t_1 - t_2) 0,000026 = V(-5) 0,000026 = \\ &= -0,00013 \text{ V} = -0,00013 \cdot 249,23 = -0,032 \text{ ml} \end{aligned}$$

Pojemność kolby wynosi

$$v = 249,23 + 0,26 - 0,032 = 249,46 \text{ ml}$$

Z przytoczonego przykładu wynika, że największe znaczenie ma poprawka wynikająca ze zmiany gęstości wody. Wynosi ona w stosunku

do pojemności kolby 0,3%. Poprawka wynikająca ze straty masy wody wynosi 0,1%, najmniejsza jest poprawka wynikająca ze zmiany rozszerzalności szkła wraz ze zmianą temperatury (0,013%). Natomiast odchylenie od pojemności nominalnej kolby wynosi 0,22%, podczas gdy specjalne przepisy ustalają maksymalne dopuszczalne odchylenie dla kolb o pojemności 100, 200, 500 i 1000 ml — 0,08; 0,05; 0,03 i 0,03%, a dla pipet o pojemności 10, 25 i 50 ml — 0,2; 0,1 i 0,1%. Dopuszczalna granica (0,08%) jest więc prawie 3-krotnie przekroczona i w dokładniejszych pracach musi być uwzględniona skorygowana pojemność kolby.

Sprawdzenia pojemności naczyń miarowych można dokonać również w sposób odwrotny, tzn. wyznaczyć nie objętość naczynia, lecz masę wody, która w temp. 20°C zajmie określoną objętość, np. 1 litra. Masa tej objętości wody będzie zależała od temperatury pomiaru. Obliczenie masy wody, którą należy odważyć w temperaturze pomiaru i pod ciśnieniem 760 mm Hg (1013,25 hPa) za pomocą mosiężnych odważników, wymaga wprowadzenia analogicznych poprawek, wynikających ze zmiany gęstości wody, straty masy wody w powietrzu i rozszerzalności szkła. Poprawki te będą oczywiście wyrażone w gramach.

Przykład obliczenia poprawek dla temp. 23°C. Gęstość wody w temp. 23°C wynosi 0,99757 g/ml (tabl. 2.2).

Masa 1 l wody w temp. 23°C wynosi

$$m = d \cdot V = 0,99757 \cdot 1000 = 997,57 \text{ g}$$

Poprawka masy związana ze stratą masy na skutek zmiany gęstości wody w stosunku do 4°C, gdy $m = 1000 \text{ g}$ i zajmuje objętość 1 l, będzie wynosiła

$$\Delta m_d = 1000 - 997,57 = 2,43 \text{ g}$$

Poprawkę wynikającą ze straty masy wody ważonej w powietrzu oblicza się według wzoru (2.9)

$$m_{rz} = m_{pow} \cdot 1,00106 = 997,57 \cdot 1,00106 = 998,627 \text{ g}$$

998,627 g jest to masa wody ważonej w próżni. Różnica między masą wody w próżni i w powietrzu stanowi poprawkę

$$\Delta m_{pow} = 998,627 - 997,57 = 1,06 \text{ g}$$

Poprawka wynikająca z rozszerzalności szkła — wzór (2.10) — wynosi

$$\Delta V_{nk} = V(-3)0,000026 = -0,078 \text{ ml}$$

$$\Delta m_{nk} = \frac{-0,078}{0,99757} = -0,0782 \text{ g} = -0,08 \text{ g}$$

Suma poprawek

$$\sum \Delta m = \Delta m_d + \Delta m_{pow} + \Delta m_{nk} = 2,43 + 1,06 - 0,08 = 3,41 \text{ g}$$

Tę sumę poprawek należy odjąć od 1000 g (masy 1 l wody w temp. 4°C, ważonej w próżni, pod ciśnieniem 760 mm Hg = 1013,25 hPa), aby otrzymać masę wody, którą należy odważyć w temp. 23°C i która w temp. 20°C (temperatura kalibracji naczyń miarowych) zajmie objętość 1 l

$$1000 - 3,41 = 996,59 \text{ g}$$

Innymi słowy, 996,59 g wody w temp. 23°C, ważonej w powietrzu odpowiada 1000 g wody w temp. 4°C, ważonej w próżni, czyli odpowiada objętości 1 l.

Sumaryczne poprawki dla różnych temperatur i obliczona na ich podstawie masa wody, którą zajmuje w naczyniu miarowym pojemność dokładnie 1 litra w temp. 20°C, podano w tabl. 2.2. W tablicy tej podano również gęstość wody.

W celu sprawdzenia pojemności kolby litrowej w temp. 23°C należy napelnić ją wodą do kreski i zważyć. Jeżeli masa wody będzie wynosiła 996,59 g, to znaczy, że kolba ma dokładnie pojemność nominalną. Gdyby ta masa wynosiła np. 998,35 g, to znaczy, że kolba ma pojemność większą o 1,76 g, tj.

$$\frac{1,76}{0,99757} = 1,76 \text{ ml}$$

co stanowi 0,18%.

Z omawianych poprawek największe znaczenie ma poprawka związana ze zmianą gęstości wody wraz z temperaturą (Δm_d czy ΔV_d). Nie zawsze jest ona jednak większa od poprawki wynikającej ze straty masy wody ważonej w powietrzu. W temperaturze poniżej 16°C $\Delta m_d < \Delta m_{pow}$. Poprawka Δm_{pow} maleje wraz ze wzrostem temperatury bardzo wolno, natomiast Δm_d szybko rośnie.

Dane zamieszczone w tabl. 2.2 umożliwiają szybkie sprawdzenie pojemności naczyń miarowych (dla objętości mniejszych od 1 l, np. 250, 100 czy 50 ml, oblicza się odpowiednio mniejszą masę wody)

i mają zasadnicze znaczenie podczas kalibrowania naczyń. Na przykład, podczas kalibrowania kolby miarowej na 500 ml w temp. 23°C należy odważyć $\frac{996,59}{2}$ g wody do kolby, zaznaczyć menisk kreską i wówczas pojemność tej kolby w temp. 20°C będzie równa dokładnie 500 ml.

Z podanych w tabl. 2.2 poprawek można w prosty sposób obliczyć pojemność kolby na podstawie masy zawartej w niej wody.

Należy masę wody pomnożyć przez $\frac{1000}{1000 - \sum \Delta m}$.

Kalibrowanie pipet i kolb miarowych

W celu kalibrowania pipety, na górną część pipety nakleja się pasek papieru milimetrowego, po czym kilkakrotnie nabiera się wodę do różnych poziomów i każdorazowo wodę waży, aż do uzyskania takiego poziomu menisku, przy którym pipeta zawiera ilość wody ustaloną na podstawie danych zawartych w tabl. 2.2, jako podwielokrotność 1 l, np. $\frac{1}{50}$ l (20 ml), $\frac{1}{40}$ l (pipeta 25 ml) itd. Następnie szyjkę pipety pokrywa się parafiną, rysuje na poziomie menisku ostrzem dookoła szyjki kreskę i wytrawia fluorowodorem.

Kalibrowanie kolb miarowych jest znacznie prostsze od kalibrowania pipet. Odważa się, w zależności od temperatury pomiaru, odpowiednią ilość wody, (podaną dla 1 l w tabl. 2.2), nakleja pasek papieru, a następnie w miejscu określonym przez dolną krawędź paska wytrawia kreskę dookoła szyjki za pomocą kwasu fluorowodorowego.

Sprawdzanie pojemności pipet i kolb miarowych

Studenci w pracowni analizy ilościowej sprawdzają pojemność pipet i kolb miarowych, a nie kalibrują ich.

W celu sprawdzenia pojemności pipety na wylew wyznacza się masę wylanej z niej wody. Zgodnie z zasadami posługiwania się pipetą, do uprzednio zważonego naczynka wagowego nalewa się zawartość wody z pipety i zamknięte naczynko z wodą waży na wadze analitycznej. Pomiar należy powtórzyć 3-krotnie, przy czym wyniki ważenia nie powinny się różnić między sobą więcej niż 0,01 g. Do obliczenia bierze się średnią z tych trzech oznaczeń. Do sprawdzania pojemności używa się wody destylowanej, która stała przez dłuższy czas w pokoju

wagowym i ma temperaturę pokoju wagowego. Temperaturę wody mierzy się z dokładnością do 0,5°C.

Posługując się pipetą należy pamiętać, że odmierzane roztwory powinny służyć z pipety zawsze w taki sam sposób, w jaki woda służyła przy sprawdzaniu lub kalibrowaniu pipety. Szczególnie ściśle musi być przestrzegany ustalony czas czekania (15 s) po wycieknięciu prawie całej ilości wody, czy roztworu z pipety.

Przykład

Średnia masa wody z pipety o deklarowanej pojemności 25 ml wynosi 24,78 g w temp. 23,5°C. Jaka jest pojemność pipety? Jaka jest różnica między deklarowaną, a wyznaczoną objętością pipety i jaki jest błąd kalibrowania?

Obliczenie poprawki kalibracyjnej można przeprowadzić na podstawie danych zawartych w tabl. 2.2. Teoretyczna masa 1 l wody w temp. 23,5°C, obliczona przez interpolację, wynosi 996,49 g. Przy objętości pipety 25 ml masa wody równa się $\frac{996,49}{40} = 24,91$ g. Jeżeli

woda z pipety ważyłaby 24,91 g, to objętość pipety wyniosłaby dokładnie 25 ml i przy kalibrowaniu pipety należałoby wytrawić kreskę na szyjce. Woda z badanej pipety waży jednak mniej i poprawka kalibracyjna wynosi: $24,91 - 24,78 = 0,13$ ml. Pojemność pipety wynosi więc: $25 - 0,13 = 24,87$ ml, a błąd kalibrowania 0,52%.

Pojemność kolby miarowej na wlew sprawdza się przez wyznaczanie masy wody destylowanej zawartej w kolbie. Kolbę suchą i napełnioną wodą do kreski (szyjka nad kreską powinna być sucha), waży się na wadze technicznej o czułości odczytu masy 0,01 g. Następnie przeprowadza się obliczenie pojemności kolby tak, jak pipety.

Wyznaczanie stosunku pojemności kolby i pipety (współmierności kolby i pipety)

Kolba miarowa bardzo często używana jest łącznie z pipetą, np. badany roztwór rozcieńcza się w kolbie miarowej i jego część pobiera pipetą do analizy. Czynności te wykonują często również studenci w czasie ćwiczeń z analizy ilościowej. W kolbie miarowej otrzymują roztwór, który następnie rozcieńczają do kreski wodą destylowaną i po dokładnym wymieszaniu odmierzają pipetą część roztworu rozcieńczonego w celu przeprowadzenia analizy. Otrzymany średni wynik, co najmniej

dwóch oznaczeń w analizie wagowej, a trzech w analizie miareczkowej, przelicza się na zawartość oznaczanego składnika w całej kolbie. Dlatego konieczne jest ustalenie dokładnego stosunku objętości kolby do pipety, czyli tzw. współmierności danej kolby i pipety. Stosunek ten należy wyznaczyć metodą wagową. W tym celu suche, zamknięte naczynko wagowe o odpowiedniej wielkości waży się na wadze analitycznej, następnie do naczynka odmierza się pipetą wodę destylowaną, która stała w pokoju wagowym dłuższy czas (temperatura pokoju wagowego) i waży szczelnie zamknięte naczynko z wodą. Przy opróżnianiu pipety należy stosować się do wskazówek podanych w rozdz. 2.2.1.

Na wadze technicznej waży się suchą kolbę miarową. Aby kolba była sucha, najlepiej po dokładnym umyciu umieścić ją na kilka godzin w pierścieniu statywu dnem do góry tak, aby wylot szyjki opierał się na bibule. Nie należy kolby suszyć w suszarce. Następnie kolbę należy napelnić wodą destylowaną i zważyć na wadze technicznej. Stosunek masy wody w kolbie i pipecie wyznacza współmierność kolby z pipetą.

Pomiar współmierności należy powtórzyć 3 razy. Wyniki oznaczenia masy wody z pipety nie powinny się różnić między sobą więcej niż o 0,01 g, a wyniki oznaczenia masy wody z kolby miarowej nie powinny się różnić więcej niż o 0,1 g. Oznaczenie współmierności jest oznaczeniem bardzo ważnym. Dokładny wynik oznaczenia danego składnika pomnożony przez źle oznaczoną współmierność prowadzi oczywiście do złego wyniku analizy.

Przy wyznaczaniu współmierności kolby i pipety nie jest potrzebne wprowadzanie poprawek, ponieważ pojemność kolby i pipety wyznacza się w tych samych warunkach. Poprawka związana ze zmianą gęstości wody nie występuje, ponieważ przez gęstość wody w danej temperaturze dzieliliby się zarówno masę wody występującą w liczniku, jak i mianowniku. Poprawka wynikająca ze straty masy w powietrzu występuje, ponieważ masy wody z pipety i kolby znacznie się różnią, ale ma tak małą wartość, że można jej nie uwzględniać (setne części procentu wyznaczonego stosunku); jeszcze mniejszą wartość ma poprawka wynikająca z rozszerzalności szkła. Rozważanie wpływu poprawek na wartość współmierności ma znaczenie teoretyczne, ponieważ praktycznie te same błędy popełnia się podczas wyznaczania współmierności, jak i odmierzania analizowanego roztworu. Następuje więc kompensacja błędów.

Ponieważ do ustalenia współmierności stosuje się wodę, znaną współmiernością można się posługiwać w przypadku rozcieńczonych roztworów wodnych. Stężone roztwory wodne lub roztwory w innych rozpuszczalnikach mają inną lepkość i współmierność będzie inna.

Kalibrowanie biuret

Kalibrowanie biuret polega na ustaleniu poprawek kalibracyjnych dla działek biurety: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 i 50 ml. Kalibrowanie wykonuje się przez zważenie wody wylanej z biurety od działki zerowej do działki 5, następnie od zerowej do 10 itd. Za każdym razem uzupełnia się biuretę do kreski zerowej i opróżnia do odpowiedniej działki. Ważna jest szybkość wypływania wody z biurety. Przy szybkim opróżnieniu na wewnętrznej ściance biurety pozostaje więcej wody niż wtedy, gdy opróżnianie jest powolne. Dlatego przy kalibrowaniu należy stosować ten sam sposób opróżniania, jak podczas późniejszego miareczkowania. Technikę wykonania miareczkowania opisano w rozdz. 4.

Na ogół stosowana szybkość wypływu wynosi 3—4 krople na sekundę. Położenie menisku odczytuje się po 30 s, aby zdążyła wypłynąć woda pozostała na ściance. Każdy pomiar powtarza się 2—3 razy. Wyniki nie powinny różnić się między sobą więcej niż o 0,02 ml.

W tablicy 2.3 podano wyniki kalibrowania biurety w temp. 22°C. Tablica zawiera wyniki 3-krotnego oznaczania masy wody dla działek biurety od 5 do 50 ml, średnią masę wody i wyznaczoną objętość danej części biurety oraz poprawki objętości. Objętość została wyznaczona przez podzielenie średniej masy wody przez masę 1 ml wody w temp. 22°C, odczytaną z tabl. 2.2. Objętość 1 ml odnosi się do temperatury 20°C, w której biureta była kalibrowana przez producenta, podobnie jak wszystkie naczynia miarowe.

Masa wody zajmująca w temp. 20°C objętość 1 ml, w temp. 22°C wynosi 0,9968 g. Obliczenie poprawki np. dla działki biurety 5 ml jest następujące:

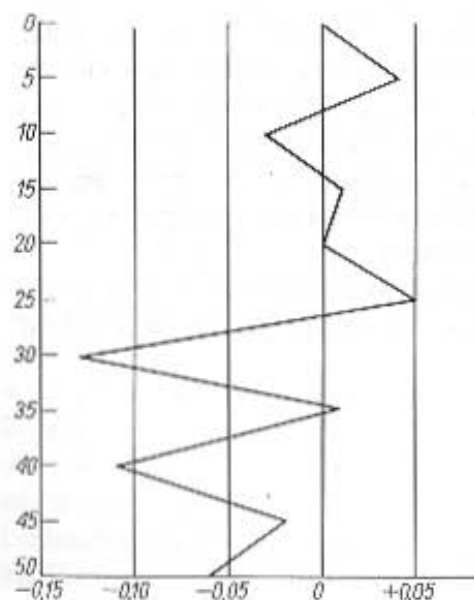
$$\begin{aligned} 1 \text{ ml} &= 0,9968 \text{ g} \\ x \text{ ml} &= 5,0255 \text{ g} \\ x_{\text{ml}} &= \frac{5,0255}{0,9968} = 5,041 \text{ ml} \end{aligned}$$

Poprawka wynosi $5,041 - 5,000 = 0,041 \text{ ml} = 0,04 \text{ ml}$.

Tablica 2.3. Przykład kalibrowania biurety (pomiar wykonano w temp. 22°C)

Odczyt na biurecie ml	Masa wody, g			Średnia masa wody g	Wyznaczona objętość ml	Poprawka ml
	1	2	3			
5	5,0277	5,0362	5,0125	5,0225	5,0410	+0,04
10	9,9212	9,9472	9,9333	9,9339	9,9658	-0,03
15	14,9516	14,9618	14,9780	14,9638	15,0118	+0,01
20	19,9423	19,9219	19,9383	19,9342	19,9982	+0,00
25	24,9619	24,9809	24,9773	24,9734	25,0536	+0,05
30	29,7894	29,7809	29,7667	29,7790	29,8746	-0,13
35	34,8937	34,9088	34,8997	34,9007	35,0127	+0,01
40	39,7619	39,7704	39,7667	39,7663	39,8940	-0,11
45	44,8353	44,8346	44,8312	44,8337	44,9776	-0,02
50	49,7872	49,7707	49,7585	49,7721	49,9319	-0,06

Krzywą poprawek pojemności biurety przedstawiono na rys. 2.13. Z krzywej, wyznaczonej w laboratorium analizy ilościowej Politechniki Łódzkiej dla typowej biurety, jakiej używają studenci, wynika nieregularność zmian średnicy biurety i szczególnie duży błąd kalibracji dla działki 30 ml (0,43%), a następnie 40 ml (0,3%).



Rys. 2.13. Krzywa poprawek dla poszczególnych działek biurety

2.2.3. Pomiar objętości roztworów mianowanych podczas miareczkowania

Dokładnie umytą biuretę (p. 2.2.5), tak aby woda spływała z niej równomiernie nie pozostawiając kropeł, przepłukuje się 2–3-krotnie niewielkimi ilościami roztworu mianowanego i umieszcza się w statywie w położeniu pionowym. Do biurety wlewa się roztwór mianowany powyżej kreski zerowej. Roztwór można wlewać przez lejek odpowiednio przepłukany, który należy wyjąć zaraz po nalaniu roztworu, aby w czasie miareczkowania nie spływały z niego do biurety krople roztworu; lepiej jednak wlewać roztwór bezpośrednio z butelki. Następnie należy usunąć z końcówki biurety powietrze. W biuretach ze ściskaczem Mohra osiąga się to przez zgięcie wężyka gumowego, skierowanie końcówki szklanej w górę i ostrożne otwarcie ściskacza; w biuretach z kranem otwiera się całkowicie kran i usuwa powietrze mocnym strumieniem roztworu. Pozostawienie pęcherzyków powietrza w końcówce biurety, które podczas miareczkowania mogą wydostać się na zewnątrz, może być przyczyną dużych błędów. Po usunięciu powietrza spuszcza się z biurety nadmiar roztworu do wysokości 1–2 mm powyżej kreski zerowej i czeka ok. 30 s na spłynięcie roztworu ze ścianki, po czym doprowadza się poziom roztworu w biurecie dokładnie do kreski zerowej. Jeżeli na końcu biurety pozostanie jeszcze kropla roztworu, należy ją usunąć przez dotknięcie do suchej ścianki zlewki. Pod biuretę podstawia się naczynie z miareczkowanym roztworem



Rys. 2.14. Technika wykonania miareczkowania

(najczęściej kolbę stożkową, kolbę Erlenmeyera). Palcami lewej ręki otwiera się kurek biurety lub ściskacz, a prawą ręką trzyma się kolbę stożkową [2.8], mieszając ciecz ruchem wirowym (rys. 2.14).

Roztwór mianowany (titrant) spuszcza się z biurety najpierw dość szybko, a w miarę zbliżania do PK miareczkowania coraz wolniej, wreszcie po kropli. Ostatnią kroplę lub jej część zbiera się przez dotknięcie wewnętrzną powierzchnią kolby lub zlewki, którą następnie spłukuje się wodą z tryskawki. Poziom roztworu w biurecie po zakończeniu miareczkowania należy odczytywać zawsze po upływie stałego czasu od początku miareczkowania (np. 1–2 min), aby zmniejszyć błąd spływu. Całość miareczkowania należy przeprowadzić przy jednorazowym napełnianiu biurety. Ponowne napełnienie biurety podczas miareczkowania zmniejsza dokładność oznaczenia; trzeba wtedy dokonać czterech odczytów położenia menisku zamiast dwóch. Objętość zużytego titrantu nie powinna też być zbyt mała, np. przy zużyciu 10 ml roztworu błąd 0,03 ml (objętość kropli) stanowi

$$\frac{0,03 \cdot 100}{10} = 0,3\%$$

podczas, gdy dla 30 ml tylko

$$\frac{0,03 \cdot 100}{30} = 0,1\%$$

Dla 30 ml błąd jest więc 3-krotnie mniejszy i mieści się w granicach błędu dopuszczalnego.

Należy więc przyjąć zasadę, że w czasie jednego miareczkowania należy zużywać 20–40 ml titrantu, co uzyskuje się przez odpowiedni dobór ilości substancji miareczkowanej oraz stężenia roztworu mianowanego. W wielu przypadkach trzeba znać wielkość kropli wypływającej z biurety. W celu jej wyznaczenia spuszcza się z biurety równomiernie kolejno 20 kropli i odczytaną objętość dzieli się przez 20. Pomiaru powtarza się 3-krotnie, wyznaczając w ten sposób średnią objętość kropli.

Każde miareczkowanie należy zaczynać od poziomu zerowego. Unika się w ten sposób pomyłek w odczytach objętości oraz zmniejsza błędy wynikające z niedokładności działek [2.4].

Miareczkowanie badanego roztworu wykonuje się 2–3-krotnie, a otrzymane wyniki nie powinny różnić się o więcej niż 0,05–0,15 ml

(zależnie od stosowanej metody). Po skończonym miareczkowaniu dopełnia się biuretę roztworem mianowanym i nakrywa czystą, suchą probówką. Biureta powinna być stale napełniona płynem mianowanym lub wodą destylowaną.

Jeżeli zmiana barwy roztworu zachodzi stopniowo (np. przy miareczkowaniu wobec oranżu metylowego), korzystne jest przygotowanie roztworu porównawczego, czyli tzw. świadka, tj. roztworu o takim zabarwieniu, jakie powinien mieć miareczkowany roztwór w punkcie końcowym. Czasami przygotowuje się roztwór o takim zabarwieniu, jakie powinien mieć miareczkowany roztwór tuż przed, lub zaraz po osiągnięciu punktu końcowego miareczkowania. Sposób ten ułatwia dokładne zaobserwowanie pierwszej zmiany zabarwienia lub osiągnięcie prawidłowej przejściowej barwy wskaźnika. W razie niepewności, czy punkt końcowy miareczkowania został osiągnięty, należy odczytać i zapisać poziom roztworu w biurecie, po czym dodać jeszcze jedną kroplę roztworu i obserwować, czy nastąpiła zmiana barwy.

Miareczkowanie należy przeprowadzać w miejscu dobrze oświetlonym, lecz zabezpieczonym przed bezpośrednim działaniem promieni słonecznych. Pod naczyniem z miareczkowanym roztworem trzeba umieścić arkusz białego papieru, bibułę do sączenia lub płytkę porcelanową, co ułatwia obserwowanie barwy roztworu.

W miarę możliwości należy miareczkować przy świetle dziennym, gdyż światło elektryczne, bardziej żółte od słonecznego, może utrudnić dostrzeżenie zmiany barwy niektórych wskaźników. Wyjątkowo stosuje się czarne tło podczas miareczkowania, np. podczas miareczkowania cyjanków roztworem azotanu srebra.

2.2.4. Pomiar masy roztworów mianowanych podczas miareczkowania

Chcąc wykonać miareczkowanie z większą dokładnością niż to umożliwia pomiar objętości dodawanego titrantu, prowadzi się miareczkowanie wagowe. Miareczkowanie wagowe jest to takie miareczkowanie, w którym ilość titrantu potrzebną do osiągnięcia punktu końcowego wyznacza się nie przez pomiar objętości titrantu, lecz przez pomiar jego masy. Miareczkowanie wagowe prowadzi się przy użyciu biuret wagowych. Biureta taka jest razem z zawartym w niej roztworem mianowanym ważona przed rozpoczęciem miareczkowania i po osiągnięciu

nięciu punktu końcowego. Różnica mas, przed miareczkowaniem i po stwierdzeniu PK miareczkowania, odpowiada masie dodanego roztworu, na podstawie której można obliczyć zawartość oznaczanego składnika. Dokładność ważenia jest zwykle ok. 10-krotnie większa niż pomiar objętości za pomocą biurety [1.5].

2.2.5. Mycie naczyń

Zanieczyszczenia naczyń mogą być różnego rodzaju, np. zanieczyszczenia mechaniczne, pozostałości po uprzednio zawartych w naczyniu substancjach albo ślady tłuszczu z rąk, ścierek itp. Zanieczyszczenia te mogą być przyczyną błędów analitycznych. W analizie wagowej do brudnych i zatłuszczonych ścianek osad przylega nieraz tak mocno, że nie udaje się go zebrać ilościowo. Sączenie przez zatłuszczone lejki odbywa się powoli, gdyż wtedy słupek wody nie utrzymuje się w rurce. Szczególnie szkodliwe jest zatłuszczenie naczyń miarowych. Uniemożliwia to dokładne odczytanie poziomu cieczy, gdyż zmienia kształt menisku, a poza tym powoduje, że po odmierzeniu pewnej objętości na ściankach pozostaje za każdym razem inna objętość cieczy. Jeżeli po wypłukaniu na ściankach naczynia pozostają krople wody, świadczy to o zanieczyszczeniu substancjami tłustymi. W naczyniu czystym woda powinna spływać po ściankach równomiernie, nie pozostawiając kropel.

Środki stosowane do mycia naczyń zależą od rodzaju zanieczyszczeń. W przypadku zanieczyszczenia substancjami tłustymi stosuje się następujące roztwory:

- 1) mieszaninę chromową,
- 2) stężony H_2SO_4 z niewielką domieszką KMnO_4 ,
- 3) alkaliczny roztwór KMnO_4 ,
- 4) mieszaninę stężonych kwasów H_2SO_4 i HNO_3 w stosunku 1:1,
- 5) środki powierzchniowo czynne.

Pośród tych środków najczęściej znajduje zastosowanie mieszanina chromowa. Przygotowuje się ją przez dodanie 15 g technicznego $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ do 500 ml stężonego H_2SO_4 . Roztarty w moździerzu $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dodaje się porcjami. Dwuchromian sodu jest znacznie łatwiej rozpuszczalny w stężonym kwasie siarkowym niż dwuchromian potasu. Z mieszaniny chromowej w zetknięciu z reduktorami (np. substancje organiczne) wydziela się działający utleniająco tlen



W miarę redukcji jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ do Cr^{3+} , ciemnobrunatne zabarwienie mieszaniny przechodzi w brunatnozielone. Mieszanina brunatnozielona nie ma już właściwości utleniających i nie nadaje się do użytku. Należy uważać, aby mieszaniny chromowej nie rozcieńczać wodą w czasie używania. Nalewa się ją do naczynia po możliwie dokładnym usunięciu wody.

Podczas mycia większych naczyń (zlewki, kolby) najlepiej jest przelewać mieszaninę z jednego naczynia do drugiego, stale je obracając, tak aby ścianki zostały równomiernie zwilżone mieszaniną. Górny koniec pipety najlepiej myje się wkładając go do mieszaniny na kilka minut i splukując wodą. Następnie wciąga się ostrożnie za pomocą gruszki gumowej do pipety pewną ilość mieszaniny i obracając pipetą powoduje równomierne zwilżenie jej ścianek. Jeżeli po opłukaniu wodą okaże się, że pipeta nie jest czysta, to nakłada się na górny koniec pipety kawałek rurki gumowej ze ściskaczem i przez rurkę wciąga za pomocą pompki lub gruszki gumowej (nie wolno wciągać ustami) do pipety pewną ilość mieszaniny i obracając pipetą powoduje równomierne zwilżenie jej ścianek. Jeżeli po opłukaniu wodą okaże się, że pipeta nie jest czysta, to ponownie wciąga się mieszaninę prawie do całkowitego napełnienia pipety, zamyka ściskacz i pozostawia na kilkanaście minut.

Mieszaninę chromową po użyciu należy z powrotem przeleć do butelki. Nie wolno jej wylewać, może być używana wielokrotnie. Ze względu na skład mieszaniny chromowej należy podczas jej używania zachować dużą ostrożność.

Naczynia po umyciu mieszaniną chromową należy wielokrotnie wypłukać wodą z kranu, a następnie kilkakrotnie (3—4 razy) małymi ilościami wody destylowanej. Umyte naczynia należy wytrzeć z zewnątrz ścierką. Wewnętrznych ścianek nie należy wycierać, ponieważ ponownie zostałyby zanieczyszczone. Po umyciu naczynia ustawia się dnem do góry, najlepiej na kawałku bibuły umieszczonym na czystej płycie szklanej.

Biurety również myje się za pomocą mieszaniny chromowej. Do biuret z kranem wlewa się mieszaninę chromową przez lejek. Do biuret zamkniętych węzłem gumowym ze ściskaczem Mohra nie można wlewać mieszaniny chromowej, ze względu na możliwość zniszczenia węża. W tym przypadku zanurza się biuretę górnym otworem do naczynia z mieszaniną chromową i zasysa się ją ostrożnie, np. za pomocą pompki

wodnej. Po wylaniu mieszaniny chromowej myje się biurety wodą z kranu, a następnie wodą destylowaną.

W ostatnich latach do mycia naczyń laboratoryjnych wprowadzane są syntetyczne środki powierzchniowo czynne w postaci roztworu (np. Ludwik S). Detergent rozcieńczony wodą dobrze usuwa zanieczyszczenia, zwłaszcza substancjami tłustymi. Po umyciu naczynie spłukuje się dokładnie bieżącą wodą do zaniku piany, a następnie wodą destylowaną. Wskazane jest wstępne mycie naczyń detergentami, a następnie w przypadku stwierdzenia niecałkowitego usunięcia zanieczyszczeń, zastosowanie mieszaniny chromowej.

2.3. Ćwiczenia rachunkowe

- 2.1. W metodzie równoważenia konikiem otrzymano dla wagi nie obciążonej pięć następujących wychyleń: -4 ; $+2,5$; -3 ; $+1,9$; $-2,5$. Jakie jest położenie punktu zerowego i jakie powinno być położenie punktu równowagi po zważeniu przedmiotu o masie $12,1417$ g?
- 2.2. Po równoważeniu przedmiotu o masie $15,436$ g, punkt równowagi wynosił $-0,6$. Punkt zerowy wynosił $+0,3$. Czułość wagi jest $2,5$ podz/mg. Jaka jest masa przedmiotu?
- 2.3. Przedmiot ważony metodą wahnięć ma masę większą niż $5,457$ g, a mniejszą niż $5,458$ g. Punkt równowagi dla obciążenia $5,457$ g wynosi $+4$, punkt zerowy $+1,5$, a czułość wagi 4 podz/mg. Jaka jest masa ważonego przedmiotu?
- 2.4. Podczas sprawdzania odważnika 50 mg metodą podwójnego ważenia otrzymano w stosunku do wzorcowego odważnika 50 mg, punkty równowagi $+0,3$ i $-0,5$, czułość wagi 4 podz/mg. Jaka jest masa sprawdzanego odważnika?
- 2.5. Oznaczona masa tygla wynosi $12,5778$ g. Podczas sprawdzania odważników okazało się, że konik zamiast $0,0100$ g waży $0,0080$ g. Obliczyć prawidłową masę tygla?
- 2.6. Podczas sprawdzania odważników metodą podstawienia otrzymano dla sprawdzanego 20 mg odważnika punkt równowagi $0,3$, a dla odważników wzorcowych (konika i odważnika 10 mg o łącznej masie $20,06$ mg) punkt równowagi wynosił $-0,2$. Czułość wagi 5 podz/mg. Jaka jest masa sprawdzanego odważnika?
- 2.7. Błąd bezwzględny podczas odmierzania roztworu wynosi $0,02$ ml. Jaki jest błąd względny podczas odmierzania 1 ml, 10 ml, 20 ml i 50 ml?
- 2.8. Ile wody o temp. 15°C należy odważyć w kolbie o pojemności 250 ml, aby ją wycechować dla temp. 20°C ?
- 2.9. Ile ml wody zmieści się w kolbie miarowej na 100 ml w temp. 16°C ?
- 2.10. Woda o temp. 15°C z pipety na 50 ml waży $50,03$ g. Jaka jest rzeczywista pojemność pipety? Jaka jest wielkość poprawek objętości wynikająca ze zmiany gęstości wody ΔV_d , straty masy wody ΔV_{pow} w powietrzu i rozszerzalności szkła ΔV_{sk} ?

- 2.11. Woda z kolby miarowej na 200 ml waży $198,9$ g w temp. 20°C . Jaka jest rzeczywista pojemność kolby i wielkość poprawek objętości wynikających ze zmiany gęstości wody ΔV_d , straty masy wody w powietrzu ΔV_{pow} i rozszerzalności szkła ΔV_{sk} ?
- 2.12. Jaką ilość wody należy odważyć w temp. 16°C , aby woda ta zajmowała objętość 1 l w temp. 20°C ? Podać wartości poprawek masy Δm_d , Δm_{pow} , Δm_{sk} .
- 2.13. Woda z kolby miarowej o pojemności 1000 ml w temp. 25°C waży $997,08$ g. Jaka jest poprawka kalibracyjna kolby, tj. różnica między rzeczywistą i nominalną pojemnością kolby?
- 2.14. W przykładzie 2.13 obliczyć procentowy udział poszczególnych poprawek objętości w stosunku do sumy bezwzględnych wartości poprawek.
- 2.15. Obliczyć poprawki związane ze zmianą gęstości Δm_d i związane ze stratą masy w powietrzu Δm_{pow} w temp. 15 , 25 i 35°C dla masy wody zajmującej objętość 1 l w temp. 20°C .

2.4. Pytania kontrolne

- 2.1. Jaki jest podział wag ze względu na zasadę ich działania?
- 2.2. Na jakiej zasadzie działają wagi dźwigniowe i jaki jest ich podział?
- 2.3. Jaka jest zasadnicza różnica między wagami odważnikowo-konikowymi, a wagami uchylnymi?
- 2.4. Jakie wielkości charakteryzują wagi?
- 2.5. Zdefiniować czułość wagi. Jaki stosunek określa czułość wagi?
- 2.6. Co przedstawia krzywa czułości wagi?
- 2.7. Wyrazić czułość wagi tangensem kąta α , o jaki wychyli się belka z początkowego położenia pod wpływem dodatkowego obciążenia.
- 2.8. Jakie istnieją dwa zasadnicze typy wag analitycznych?
- 2.9. Jaka jest różnica w działaniu wag periodycznych i aperiodycznych i z czego ona wynika?
- 2.10. Jaki jest podział wag aperiodycznych?
- 2.11. Czym się różni czułość wagi od czułości odczytu masy?
- 2.12. Jaką czułość odczytu masy i nośność mają wagi analityczne zwykłe i wagi półmikroanalityczne?
- 2.13. Dlaczego wagi powinny mieć belki równoramienne i jak można wyeliminować błąd wynikający z nierównoramicności?
- 2.14. Jaki punkt na skali nazywa się punktem zerowym, a jaki punktem równowagi?
- 2.15. Jak stosuje się metody ważenia na wagach periodycznych?
- 2.16. Jaką zaletę ma (w stosunku do innych metod ważenia na wagach periodycznych) metoda małych wahnięć i dlaczego?
- 2.17. Czym się różni metoda równoważenia konikiem od metody wahnięć?
- 2.18. Na czym polega sprawdzanie odważników i jakimi metodami się je przeprowadza?
- 2.19. Jak się odbywa ustalenie punktu zerowego na wagach aperiodycznych?
- 2.20. Czy punkt zerowy na wagach aperiodycznych powinien pokrywać się z punktem równowagi?

- 2.21. Dlaczego ważenie na wagach aperiodycznych jest znacznie szybsze od ważenia na wagach periodycznych?
- 2.22. Jaką masę ma konik? Od czego zależy masa wskazywana przez konik?
- 2.23. Co wyraża wartość działki wagi?
- 2.24. Jaka jest różnica między sprawdzaniem pojemności, a kalibrowaniem naczyń miarowych?
- 2.25. Czym się różni poprawka kalibracyjna od błędu kalibracji?
- 2.26. Jak można ilościowo określić różnicę między kalibrowaniem na wylew i na wlew danej kolby?
- 2.27. Jakie poprawki należy uwzględnić przy określaniu rzeczywistej pojemności naczynia miarowego?
- 2.28. W jakich temperaturach poprawka na rozszerzalność cieplną szkła ΔV_{sk} ma wartość dodatnią, a w jakich ujemną?
- 2.29. Czy poprawka związana ze zmianą gęstości w zależności od temperatury ma zawsze większą wartość od poprawki wynikającej ze straty masy na skutek ważenia wody w powietrzu?
- 2.30. W jakim kierunku zmieniają się poprawki wymienione w pytaniu 2.29 wraz ze wzrostem temperatury?
- 2.31. Dlaczego przy wyznaczaniu współmierności kolby miarowej i pipety nie trzeba stosować poprawek?
- 2.32. Jak przeprowadza się kalibrowanie pipety?
- 2.33. Jak przeprowadza się sprawdzanie pojemności pipety i oblicza jej rzeczywistą pojemność?
- 2.34. Jakie metody ważenia stosuje się na wagach aperiodycznych?
- 2.35. Jakie są zalety ważenia metodą podstawienia?
- 2.36. Jaka jest zasada działania wag jednoszalkowych?
- 2.37. Jakie zalety mają wagi jednoszalkowe?

3 Analiza wagowa

3.1. Zagadnienia teoretyczne analizy wagowej

3.1.1. Wytrącanie osadów

Wytrącanie osadów jest jedną z najczęstszych i najważniejszych operacji w chemii analitycznej [3.1]. Jest ono procesem prostym w wykonaniu, ale teoretycznie skomplikowanym i otrzymanie osadu o odpowiedniej czystości i postaci nie jest łatwe. Z wytrącaniem osadów ma się stale do czynienia w metodach rozdzielania, wykrywania i oznaczania.

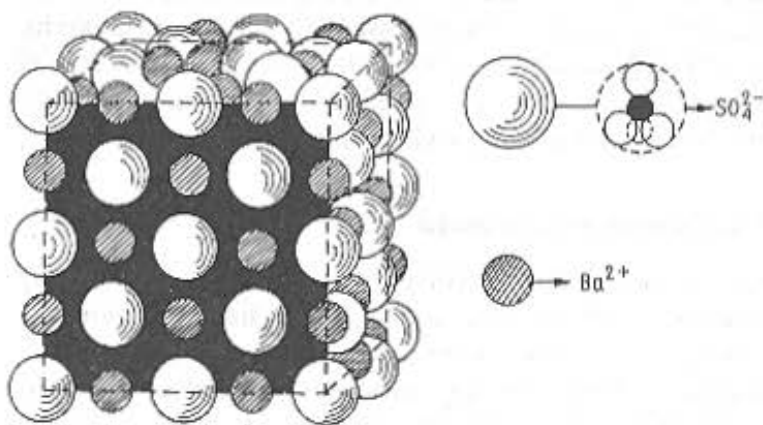
Mechanizm powstawania osadu

Osad krystaliczny powstaje w roztworze w wyniku krystalizacji. Aby proces krystalizacji mógł się rozpocząć, muszą najpierw powstać pierwsze bardzo małe kryształy, zwane *zarodkami krystalizacji* (kryształami zarodkowymi). Tworzenie się zarodków krystalizacji zostało zdefiniowane jako proces tworzenia się wewnątrz macierzystej, metastabilnej (pozornie trwałej) fazy początkowych fragmentów nowej, bardziej trwałej fazy, zdolnej do spontanicznego rozwoju [3.2]. Sposób w jaki powstają pierwsze zarodki nie jest dokładnie znany. Zostało jednak stwierdzone, że roztwory nie są absolutnie homogeniczne, ale wykazują pewne stężeniowe fluktuacje rozpuszczonego ciała, prowadzące do utworzenia niewielkich skupień jonów lub cząsteczek. Początkowo tworzą się ugrupowania liniowe, następnie dwuwymiarowe, w końcu przestrzenne.

W czasie krystalizacji połączeń jonowych w wyniku elektrostatycznego przyciągania się jonów różnoimiennych oraz odpychania się jonów jednoimiennych ustala się między jonami stan równowagi. Równowaga ta prowadzi do powstania prawidłowego układu prze-

strzennego jonów, w którym położenie tych samych jonów powtarza się okresowo w każdym kierunku. Takie układy o prawidłowej budowie wewnętrznej, fizycznie i chemicznie jednorodne, anizotropowe, ograniczone ścianami płaskimi, nazywają się kryształami. Prawidłowość struktury wewnętrznej wynika z faktu, że jony, cząsteczki lub atomy tworzą w przestrzeni charakterystyczną dla danej substancji sieć przestrzenną (kryształiczną).

Osady BaSO_4 , PbSO_4 , CaSO_4 krystalizują w układzie rombowym, w którym sieć przestrzenną definiują trzy wzajemnie prostopadłe osie o różnych odcinkach jednostkowych. Kryształy BaSO_4 są zbudowane z jonów SO_4^{2-} i Ba^{2+} . W jonie SO_4^{2-} niewielki atom siarki jest otoczony czterema atomami tlenu. Znajduje się on w przerwie między stykającymi się, znacznie większymi atomami tlenu (rys. 3.1). Promień



Rys. 3.1. Struktura kryształu BaSO_4

jonowy baru ($1,43 \text{ \AA}$) jest znacznie mniejszy od promienia jonu SO_4^{2-} ($2,3 \text{ \AA}$). W bezpośrednim sąsiedztwie jonu baru znajduje się sześć jonów SO_4^{2-} i odwrotnie, każdy jon SO_4^{2-} jest otoczony sześcioma jonami baru.

Po utworzeniu zarodków krystalizacji następuje wzrost kryształów. Wielkość kryształów zależy w dużym stopniu od tego, czy szybkość wzrostu kryształu jest większa od szybkości tworzenia się nowych zarodków krystalizacji, czy jest odwrotnie. Jeżeli szybkość wzrostu kryształu jest większa, powstają osady grubokryształiczne, w przeciwnym przypadku — drobnokryształiczne, łatwo przechodzące

przez sączek. Oprócz tych procesów zasadniczy wpływ na postać osadu ma szybkość agregacji, aglomeracji i rekrytalizacji.

Agregacja jest to proces tworzenia się agregatu, polegający na łączeniu się poszczególnych zarodków w skupienia. Przez agregat należy rozumieć grupę cząstek (skupienie cząstek) utrzymujących się razem w sposób dowolny.

Aglomeracja jest to proces tworzenia się i wzrostu agregatów, prowadzący ostatecznie do wydzielenia osadów złożonych z cząstek o większych wymiarach niż wymiary cząstek koloidalnych. Różnica między agregacją i aglomeracją polega na tym, że utworzony w wyniku agregacji agregat może znajdować się w roztworze, natomiast aglomeracja prowadzi do wydzielenia osadu [3.2, 5.2].

Rekrytalizacja polega na przejściu pierwotnych skupień o nieuporządkowanej budowie w uporządkowaną sieć kryształiczną w wyniku przekrytalizowania lub na rozpuszczeniu małych kryształów i wzroście większych.

W zależności od tego, jaki jest stosunek szybkości aglomeracji do szybkości rekrytalizacji, mogą się tworzyć różne postacie osadów. Jeżeli szybkość aglomeracji jest dużo większa, otrzymuje się bardzo drobne, kryształiczne osady zbierające się w kłaczki koloidalne, których struktury kryształicznej nie można zaobserwować nawet pod mikroskopem. Można ją stwierdzić tylko za pomocą promieni Roentgena. Gdy różnica między szybkością aglomeracji a rekrytalizacji jest jeszcze większa, otrzymuje się osady galaretowate, w których cząsteczki i jony rozmieszczone są zupełnie chaotycznie; struktury kryształicznej nie można w tym przypadku stwierdzić nawet za pomocą promieni Roentgena. Osady galaretowate zawierają duże ilości cząsteczek wody, przeszkadzających w tworzeniu przez jony uporządkowanej sieci kryształicznej. Są one trudniejsze do odsączenia i przemywania, bardziej zanieczyszczone i łatwiej rozpuszczalne.

Dużej szybkości aglomeracji sprzyja stężenie. Następstwem szybkiej aglomeracji jest szybkie wytrącenie osadu. Typowo jonowe substancje mają dużą szybkość rekrytalizacji; udział wiązania atomowego zmniejsza szybkość rekrytalizacji.

Przesycenie roztworu

Warunkiem tworzenia się zarodków krystalizacji jest, aby roztwór był przesycony. *Roztwór przesycony* jest to roztwór niestabilny o większym

stężeniu substancji rozpuszczonej niż nasycony w takiej samej temperaturze i pod takim samym ciśnieniem [3.2].

Definicję roztworu nasyconego i przesyconego można również podać, posługując się iloczynem rozpuszczalności. Roztwór nasycony trudno rozpuszczalnego związku jest to taki roztwór, w którym iloczyn stężeń jonów jest równy iloczynowi rozpuszczalności. Roztwór przesycony jest to taki roztwór, w którym iloczyn stężeń jonów jest większy od iloczynu rozpuszczalności. Roztwory przesycone otrzymuje się w pierwszej chwili wytrącania, podczas dodawania odczynnika wytrącającego.

Wielkość przesylenia roztworu wyraża się stosunkiem przesylenia. *Stosunek przesylenia* S.R. (ang. Supersaturation Ratio) jest to pierwiastek kwadratowy ze stosunku iloczynów aktywności jonów w roztworze przesyconym p do iloczynu aktywności jonów w roztworze nasyconym n

$$\text{S.R.} = \sqrt{\frac{[a_{(+)}a_{(-)}]_p}{[a_{(+)}a_{(-)}]_n}} \quad (3.1)$$

gdzie: a — aktywności jonów, p — roztwór przesycony, n — roztwór nasycony.

Jeżeli stosunek przesylenia jest bardzo mały, tworzy się zaledwie kilka kryształów. Wraz z jego wzrostem stabilność roztworu maleje, a w końcu przy krytycznym stosunku przesylenia następuje spontaniczne powstawanie kryształów.

La Mer i Dinegar wyznaczyli krytyczny stosunek przesylenia potrzebny do spontanicznego tworzenia się siarczanu baru przez wykreślenie zależności S.R. od czasu potrzebnego do pojawienia się krystalicznej fazy. Z ekstrapolacji krzywej do czasu zerowego wyznacza się wartość krytycznego stosunku przesylenia, która wynosi 21,2 (rys. 3.2) [3.1].

Krytyczny stosunek przesylenia zależy od takich czynników, jak:

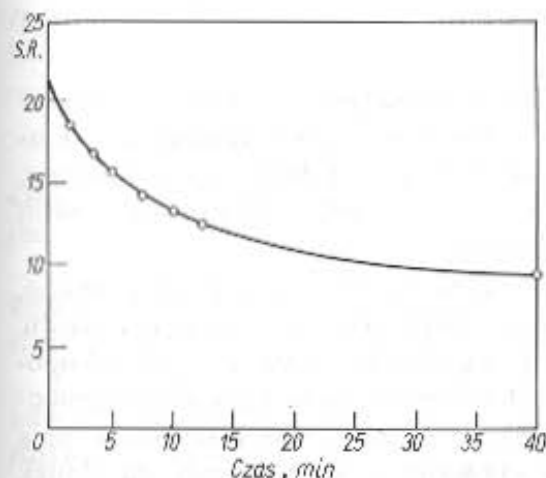
- temperatura — ze wzrostem temperatury krytyczny stosunek przesylenia maleje prawdopodobnie z powodu wzrostu liczby zderzeń sprzyjających agregacji, tj. procesowi polegającemu na łączeniu się poszczególnych zarodków w skupienia;

- rozpuszczalność związku — dla bardziej rozpuszczalnych związków, takich jak np. siarczan strontu lub ołowiu, stosunki krytyczne przesylenia są znacznie mniejsze niż dla siarczanu baru, prawdopodob-

nie dlatego, że zwiększenie stężenia prowadzi do większej liczby zderzeń sprzyjających agregacji;

- czystość roztworu — obecność zanieczyszczeń, zwłaszcza jonów tworzących związki izomorficzne z wytrącanym związkiem, wpływa na obniżenie krytycznego stosunku przesylenia, np. krytyczny stosunek przesylenia dla siarczanu baru z roztworów o wysokim stopniu czystości wynosi ok. 32, a nie 21,2.

Chwilowe przesylenie powstające natychmiast po dodaniu czynnika wytrącającego jest znacznie większe niż przesylenie po upływie krótkiego czasu po wytrąceniu osadu. Na zmniejszenie początkowego stanu przesylenia wpływa wytrącenie osadu i mieszanie roztworu.



Rys. 3.2. Wyznaczenie krytycznego stosunku przesylenia dla BaSO_4

Na ogół wielkość powstających kryształów zależy w przybliżeniu od przesylenia roztworu. Im przesylenie jest większe, tym mniejsze powstają kryształy. Nie zawsze jest to jednak słuszne. W przypadku drobnokrystalicznych osadów, takich jak siarczan ołowiu, siarczan baru i szczawian wapnia zaobserwowano, że dla małych stopni przesylenia wielkość kryształów wzrasta wraz z przesyleniem do pewnej wielkości maksymalnej, a później maleje [1.11].

Przesylenie roztworu wyrazić można również jako przesylenie względne. *Przesylenie względne* jest to stosunek początkowego przesylenia do całkowitego stężenia substancji tworzącej osad, nazywane jest ono również *stosunkiem von Weimarna*. Określa się je wzorem [1.11, 3.1, 3.20]

$$\frac{Q-S}{S} \quad (3.2)$$

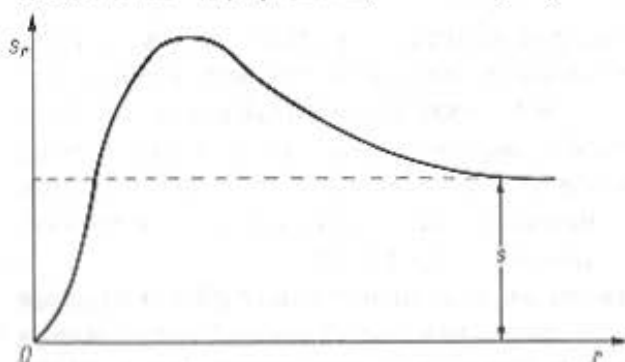
gdzie: $Q-S$ — początkowe przesycenie, tj. przesycenie w chwili rozpoczęcia krystalizacji; Q — stężenie w roztworze substancji tworzącej osad przed wytrąceniem osadu, S — stężenie substancji w roztworze nasyconym po wytrąceniu się osadu.

Jeżeli np. stężenie jonów Ba^{2+} w roztworze przed dodaniem odczynnika wytrącającego wynosi 10^{-2} mol/l, a w roztworze nasyconym siarczanu baru 10^{-5} mol/l (iloczyn rozpuszczalności $K_{s, BaSO_4} = 10^{-10}$), to przesycenie względne [3.20]

$$\frac{Q-S}{S} = \frac{10^{-2} - 10^{-5}}{10^{-5}} = 1000 \quad (3.3)$$

W analitycznej procedurze wytrącania baru lub siarczanów przesycenie względne wynosi do 1500 i powstaje osad drobnokrystaliczny. Przy przesyceniu względnym 125 tworzy się bardzo powoli zwarty, gęsty krystaliczny osad, a przy przesyceniu równym 25 tworzą się powoli duże kryształy w ciągu 2–3 godzin.

W stosunku von Weimarna S oznacza, jak wspomniano, stężenie substancji w roztworze nasyconym po wytrąceniu osadu. Jest to rozpuszczalność kryształów grubych o wymiarach mikroskopowych (większych od $1 \mu m$). S jest rozpuszczalnością kryształów gruboziarnistych, ponieważ wolniej się rozpuszczają niż małe, które mają stosunkowo więcej naroży i krawędzi, z których jony na skutek



Rys. 3.3. Zależność rozpuszczalności kryształów od ich promienia (Kolthoff I. M., Elving P. I., Sandel E. B.: *Treatise on Analytical Chemistry*, Part I, vol. I, New York 1959)

słabszego przyciągania odrywają się łatwiej. Na przykład dla $BaSO_4$ rozpuszczalność kryształów małych ($0,04 \mu m$) jest ok. 1000 razy większa niż grubych. Nie jest to jednak regułą, np. różnica rozpuszczalności małych i dużych kryształów chlorku srebra jest mała.

Rozpuszczalność kryształów grubych S jest w przybliżeniu stała (rys. 3.3). Na rysunku tym przedstawiono zależność rozpuszczalności kryształów S_r od średniej wielkości promienia kryształów r [3.1]. Z rysunku tego widać, że rozpuszczalność kryształów ma wartość maksymalną przy pewnej krytycznej wartości r . Dla kryształów o promieniach większych od tej wartości rozpuszczalność maleje ze wzrostem promienia i zbliża się do wartości S . Dla kryształów o promieniach mniejszych od wartości krytycznej rozpuszczalność zmniejsza się w miarę zbliżania się wartości r do zera. Dążą one do wytworzenia formy koloidowej.

Rodzaje osadów

Osady dzieli się na dwa podstawowe typy: krystaliczne i koloidowe (bezpostaciowe) [2.3].

Osad krystaliczny jest to osad złożony z cząstek o uporządkowanej budowie sieciowej, tworzący podczas rozpuszczania na ogół roztwory rzeczywiste.

Osad koloidowy jest to osad złożony z cząstek o nieuporządkowanej budowie sieciowej, tworzący podczas rozpuszczania na ogół roztwory koloidalne, tj. żele.

Podział osadów na krytaloidy i koloidy wprowadził Graham w 1861 r. *Krytaloidami* nazwał on substancje krystaliczne, które podczas rozpuszczania tworzą roztwory rzeczywiste, natomiast *koloidami* — substancje, które rozpuszczają się z utworzeniem roztworów koloidowych, czyli zoli. Von Weimarn wykazał, że istotna różnica między koloidami i krytaloidami polega na różnej wielkości stopnia dyspersji (stosunku ogólnej powierzchni osadu do jego objętości), który zależy od temperatury, stężenia roztworu i rozpuszczalności osadu. Dodając np. roztwór $MnSO_4$ do $Ba(SCN)_2$ można, zależnie od stężenia jonów SO_4^{2-} i Ba^{2+} , otrzymać osad $BaSO_4$ koloidowy, drobnokrystaliczny, a nawet grubokrystaliczny.

Osady krystaliczne dzieli się na: drobnokrystaliczne (np. $BaSO_4$) i grubokrystaliczne (np. $MgNH_4PO_4$). Tworzenie drobn- lub

grubokrystalicznych osadów zależy w dużym stopniu od sposobu wytrącania.

Osady koloidowe pod względem postaci dzieli się na: serowate (typu AgCl) i galaretowate (typu $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$).

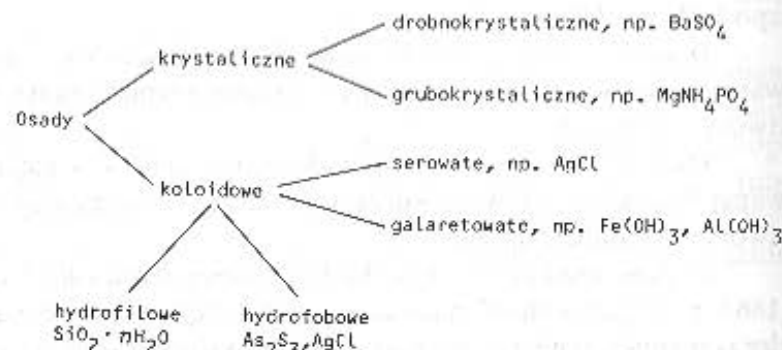
Pod względem powinowactwa do rozpuszczalników osady koloidowe dzieli się na liofilowe (tzw. koloidy odwracalne, „chętnie” przyłączające cząsteczki rozpuszczalnika) i liofobowe (tzw. koloidy nieodwracalne, nie wykazujące powinowactwa do rozpuszczalnika).

W związku z powyższym koloid liofilowy definiuje się jako koloid, którego cząstki fazy rozproszonej są solwatowane przez fazę rozpraszającą, np. zol żelatyny w wodzie lub kauczuku w benzenie.

Koloid liofobowy jest to koloid, którego cząstki fazy rozproszonej nie są solwatowane przez fazę rozpraszającą, np. zole metali szlachetnych w wodzie.

W przypadku, gdy rozpuszczalnikiem jest woda, rozróżnia się koloidy hydrofilowe i hydrofobowe.

Podział osadów można przedstawić następująco:



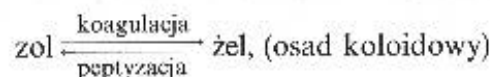
Koloidy hydrofobowe łatwo koaguluja i następuje wytrącenie kłaczkowatego, nieźle sączonego osadu. Właściwości hydrofobowe mają zole metali, siarczków, różnych soli.

Koloidy hydrofilowe trudno koaguluja. Do ich wytrącania potrzeba dużej ilości elektrolitu, a i wówczas tworzą się galaretowate, trudne do sączenia i przemycia osady. Większa trwałość soli koloidów hydrofilowych jest uwarunkowana powłoką solwacyjną utworzoną na skutek adsorpcji rozpuszczalnika, która dodatkowo utrudnia łączenie cząstek. Przykładem koloidów hydrofilowych jest uwodniona krze-

mionka. Zole koloidów hydrofilowych tworzy białko, skrobia i inne związki organiczne.

Wodorotlenki zajmują miejsce pośrednie między koloidami hydrofobowymi i hydrofilowymi.

Podstawowymi procesami związanymi z osadami koloidowymi, mającymi praktyczne znaczenie w chemii analitycznej, są: peptyzacja i koagulacja. Zależność między tymi procesami można przedstawić schematycznie:



Peptyzacja jest to przeprowadzenie żelu, czyli świeżo strąconego osadu koloidowego, w zol pod wpływem przemycania czystym rozpuszczalnikiem. Peptyzacja polega na usunięciu z osadu zaadsorbowanych jonów koagulujących — cząstki koloidalne odzyskują swój pierwotny ładunek i ponownie zaczynają się odpychać. Peptyzację obserwuje się np. podczas przemycania czystą wodą świeżo wytrąconych siarczków metali ciężkich.

Ciecz zawierająca speptyzowany siareczek spływa z sączka do naczynia, w którym znajduje się przesącz po oddzieleniu osadu, zawierający nadmiar wytrącającego elektrolitu. W rezultacie zachodzi ponowna koagulacja i wytrącenie osadu, które w analizie nazywa się *przechodzeniem osadu przez sączek*. W rzeczywistości polega ono na peptyzacji osadu pod wpływem cieczy przemycającej i następnie koagulacji po zetknięciu z przesączem po odsączeniu osadu.

Peptyzacja osadu jest szczególnie niepożądana podczas oznaczeń analitycznych, ponieważ powoduje straty osadu na skutek przechodzenia osadu przez sączek. Zapobiega się peptyzacji przez przemycanie osadów koloidowych roztworami elektrolitów.

Zol (roztwór koloidowy) jest układem koloidowym o wyglądzie układu fizycznego, jednorodnego, w którym fazą rozpraszającą (fazą ciągłą) jest ciecz. Żel natomiast jest układem koloidalnym o konsystencji galaretowatej, w którym faza rozproszona (faza nieciągła) tworzy sieć, porowatą strukturę przestrzenną, wypełnioną fazą rozpraszającą.

Koagulacja (flokulacja) polega na tworzeniu się i wzroście agregatów, prowadzącym ostatecznie do wydzielenia fazy stałej (żelu lub

osadu) w skali makroskopowej. Odróżnia się koagulację nieodwracalną i odwracalną.

Koagulacja nieodwracalna jest to koagulacja, której produktu (żelu lub osadu) nie można przeprowadzić z powrotem w stan zolu, np. koagulacja koloidów liofobowych pod wpływem elektrolitów, denaturacja białek.

Koagulacja odwracalna jest to koagulacja, której produkt (zwykle żel) może być przeprowadzony z powrotem w stan zolu, np. koagulacja koloidu liofilowego pod wpływem roztworu elektrolitu.

Współstrącanie

Współstrącanie jest procesem nieodłącznie związanym ze strącaniem osadu. *Współstrącanie* jest to jednoczesne wytrącanie z roztworu związku rozpuszczalnego w danych warunkach (np. na skutek małego stężenia lub dużej rozpuszczalności) wraz z trudno rozpuszczalnym osadem makroskładnika. W wyniku współstrącania następuje zanieczyszczenie strącanego osadu substancjami, które w warunkach wytrącania są rozpuszczalne w roztworze.

Współstrącanie zachodzi w wyniku adsorpcji powierzchniowej jonów, okluzji, tworzenia kryształów mieszanych, tworzenia określonych związków lub wytrącania następczego.

Adsorpcja powierzchniowa jonów

Adsorpcja jest to zagęszczanie się substancji na powierzchni międzyfazowej (granicy dwóch faz) fazy skondensowanej i płynnej, wynikające z działania sił powierzchniowych. Fazę stanowi część układu oddzielona od pozostałych części układu wyraźnymi granicami i różniąc się od nich w sposób nieciągły właściwościami termodynamicznymi. Fazy skondensowane są to fazy stałe (fazy złożone z substancji w stanie stałym) lub ciekłe (fazy złożone z substancji w stanie ciekłym).

Fazę skondensowaną, na powierzchni której może zachodzić adsorpcja nazywa się *adsorbentem*, a substancję zatrzymaną na powierzchni adsorbentu w wyniku procesu adsorpcji nazywa się *adsorbatem*.

Należy odróżnić adsorpcję od absorpcji. *Absorpcja* jest to proces wymiany masy polegający na pochłanianiu substancji gazowej w całej objętości cieczy lub ciała stałego. Przez wymianę masy należy rozumieć proces przenoszenia jednej lub kilku substancji z jednej fazy do

drugiej. Absorpcja jest więc procesem zachodzącym w całej objętości cieczy lub ciała stałego, a adsorpcja jest procesem zachodzącym na powierzchni adsorbentu.

W chemii analitycznej największe znaczenie ma adsorpcja, w której adsorbentem jest ciało stałe (osad), a adsorbentem substancja rozpuszczona w roztworze. W wyniku adsorpcji zachodzi zatrzymywanie łatwo rozpuszczalnych substancji znajdujących się w roztworze na powierzchni osadów znajdujących się w roztworze. Powoduje to zanieczyszczenie osadów [2.3].

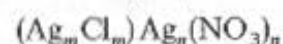
Wyjaśnienie zjawiska adsorpcji jest następujące: gdy wyobrazimy sobie sieć krystaliczną osadu (rys. 3.4), zbudowaną z dodatnich i ujemnych jonów, to łatwo zauważyć, że jony na powierzchni Y_1 , Y_2 mają pole sił skompensowane tylko częściowo.

Y_1	Y_2				
+	-	+	-	+	-
-	+	-	+	-	+
+	-	+	-	Y_3	-
-	+	-	+	-	+
+	-	+	-	+	-
-	+	-	+	-	+
Ag^+	Ag^+	Ag^+			
NO_3^-	NO_3^-	NO_3^-			

Rys. 3.4. Schemat adsorpcji jonów Ag^+ z roztworu przez kryształ $AgCl$

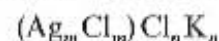
Jon Y_1 znajdujący się w wierzchołku jest otoczony tylko trzema jonami, jon Y_2 położony na krawędzi — czterema jonami, podczas gdy jon Y_3 znajdujący się wewnątrz kryształu — sześcioma jonami o znaku przeciwnym. Dlatego zewnętrzne jony osadu działają swoimi ładunkami na jony o znakach przeciwnych, znajdujące się w roztworze i zmuszają je do osadzania się na powierzchni kryształu. Zaadsorbowane jony wiążą następnie część jonów o przeciwnym znaku, znajdujących się w roztworze. W ten sposób kryształy wytrąconej substancji adsorbują cząsteczki elektrolitów. Na granicy kryształ—roztwór powstaje podwójna warstwa elektryczna. Podczas wytrącania chlorków nadmiarem azotanu srebra adsorpcji ulegnie azotan srebra (rys. 3.4).

Skład zespołu fazy stałej i jej powierzchni można schematycznie wyrazić wzorem [3.6]



przy czym $m \gg n$

We wzorze tym wyrażenia w nawiasach okrągłych odpowiadają składowi wnętrza fazy stałej, natomiast część stojąca poza nawiasem okrągłym — warstwie zaadsorbowanej na powierzchni. Analogicznie skład fazy stałej podczas wytrącania jonów Ag^+ nadmiarem chlorku potasu można wyrazić wzorem



Adsorpcja przez osady krystaliczne jest zawsze *adsorpcją selektywną*, czyli adsorpcją z układu wieloskładnikowego jednego składnika w większym stopniu niż pozostałych. Poniżej podano zasady selektywnej adsorpcji przez osady krystaliczne.

1. W pierwszym rzędzie adsorbowane są jony wspólne z osadem, np. podczas wytrącania jonu SO_4^{2-} chlorkiem baru, osad BaSO_4 adsorbuje głównie jony Ba^{2+} znajdujące się w roztworze.

2. W przypadku, gdy w roztworze znajduje się kilka soli o jonie wspólnym z osadem, lecz różnej rozpuszczalności, adsorpcji ulega przede wszystkim sól najtrudniej rozpuszczalna, np. osad AgCl z roztworu zawierającego AgNO_3 i CH_3COOAg będzie adsorbował CH_3COOAg jako związek trudniej rozpuszczalny.

3. Adsorpcja elektrolitów obcych ma również charakter selektywny, a mianowicie adsorbowane są przede wszystkim jony, które tworzą z jonami osadu związki najtrudniej rozpuszczalne, np. bar wytrąca się kwasem siarkowym w obecności HCl , a nie HNO_3 , ponieważ BaCl_2 ma rozpuszczalność przeszło 5-krotnie większą, a zatem jest adsorbowany w znacznie mniejszym stopniu niż $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

4. Związki słabo zdysocjowane (np. H_2S) są silniej adsorbowane.

Innym typem adsorpcji związanym z rozpuszczalnością osadów jest *adsorpcja wymienna*. Jest to adsorpcja zachodząca w wyniku reakcji między jonami z powierzchni adsorbentu a jonami o tym samym ładunku znajdującymi się w roztworze, np. podczas skłócania siarczanu baru z rozcieńczonym roztworem nadchloranu ołowiu część jonów baru zostaje zastąpiona przez jony ołowiu, tworzące również trudno rozpuszczalny osad z jonami SO_4^{2-} . Taki sam proces zachodzi podczas skłócenia szczawianu wapnia z siarczanem potasu — na powierzchni osadu powstanie nieco siarczanu wapnia. Im trudniej rozpuszczalny związek może powstać z jonów obecnych w roztworze z jednym z jonów osadu, tym łatwiej zachodzi proces adsorpcji wymiennej.

Zaadsorbowane jony są obdarzone pewną swobodą ruchu i mogą się oderwać od powierzchni adsorbentu i przejść ponownie do roztworu. Następuje proces odwrotny do adsorpcji — *desorpcja*.



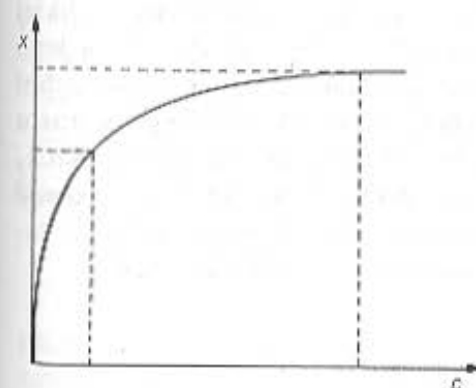
przy czym $m \gg n$.

Desorpcji sprzyjają:

1) podwyższenie temperatury. Adsorpcji towarzyszy zwykle wydzielanie ciepła Q , zgodnie więc z regułą Le Chateliera, podwyższenie temperatury powoduje przesunięcie równowagi w kierunku desorpcji;

2) zmniejszenie stopnia dyspersji (stopień dyspersji jest to stosunek ogólnej powierzchni osadu do jego objętości);

3) zmniejszenie stężenia adsorbowanych jonów.



Rys. 3.5. Izoterma adsorpcji

Adsorpcja przebiega na ogół zgodnie z *izotermą adsorpcji Freundlicha* (rys. 3.5). Jest to zależność empiryczna, która matematycznie wyraża się wzorem

$$x = Kc^n \quad (3.4)$$

gdzie: x — ilość substancji zaadsorbowanej przez jednostkę masy adsorbentu, c — stężenie substancji adsorbowanej w roztworze, K , n — stałe charakterystyczne dla danego układu i danej temperatury.

Ponieważ stała n jest zawsze mniejsza od 1, ilość zaadsorbowanej substancji zmienia się wolniej niż stężenie substancji w roztworze. Jeżeli np. $n = 1/2$, a stężenie maleje do $1/4$ początkowej wartości, to x maleje tylko o połowę. Wskutek tego ostatnie ślady zaadsor-

bowanej substancji są bardzo trudne do usunięcia przez przemywanie. Ogólnie procent adsorpcji jest o wiele większy przy małych stężeniach substancji adsorbowanej niż przy dużych.

Okluzja

Gdyby przyczyną zanieczyszczeń była wyłącznie adsorpcja, to osad wytrącony z roztworu zanieczyszczonego powinien adsorbować te same ilości obcych związków co osad wytrącony z roztworu zupełnie czystego, a następnie umieszczony w roztworze zanieczyszczonym. Doświadczenie takie wykonane z BaSO_4 wykazało, że osad wytrącony z roztworu zanieczyszczonego zawiera znacznie więcej obcych domieszek. Przyczyną tego jest okluzja.

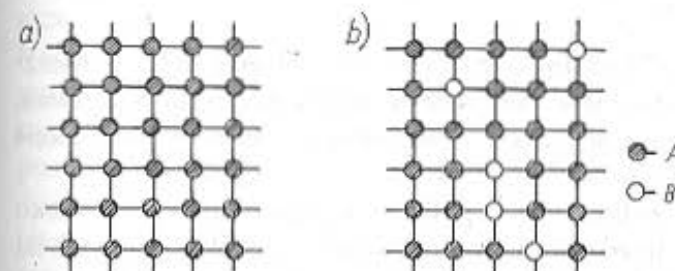
Okluzja jest to proces włączania do osadu cząsteczek substancji obcych, zachodzący w czasie formowania osadu. Okluzja polega na ogół na adsorpcji obcych cząsteczek, które następnie na skutek szybkiej krystalizacji (szybkiego wzrostu kryształu) zostają zatrzymane w jego wnętrzu. Na przykład podczas wytrącania siarczanów na powierzchni BaSO_4 zostanie zaadsorbowany BaCl_2 . Wskutek szybkiego wzrostu kryształu odkłada się na nim warstwa BaSO_4 . W ten sposób BaCl_2 został zamknięty, obudowany, w sieci przestrzennej BaSO_4 — został zaokludowany. Zjawisko okluzji polega więc na mechanicznym zatrzymywaniu obcych jonów przez narastający szybko kryształ.

Tworzenie kryształów mieszanych

Kryształy mieszane tworzone są przede wszystkim przez związki izomorficzne. Pojęcie izomorfizmu wprowadził Mitscherlich, który nazwał połączeniami izomorficznymi związki mające analogiczny skład, podobną postać krystaliczną i zdolność tworzenia kryształów mieszanych w dowolnych stosunkach ilościowych. Określenie Mitscherlicha obejmuje tylko pewien typ izomorfizmu (tzw. izomorfizm wartościowości), ponieważ później przekonano się, że liczne substancje — bynajmniej nie analogiczne pod względem składu chemicznego — tworzą jednorodne kryształy mieszane. Według Goldschmidta izomorfizm polega na zastępowaniu się jonów w sieci kryształu, przy czym o możliwości wzajemnego zastępowania się jonów rozstrzyga nie ich podobieństwo chemiczne i stopień utlenienia, lecz zbliżona wielkość promieni atomo-

wych lub jonowych. Jeżeli promienie dwóch jonów nie różnią się od siebie więcej niż o 15%, to mogą one na ogół zastępować się w sieci krystalicznej w szerokich granicach. Jeżeli różnice są większe, zdolność zastępowania się jonów jest ograniczona.

Kryształy mieszane powstają przez zamianę pewnej liczby elementów budowy kryształów. Na rysunku 3.6a przedstawiono schemat sieci krystalicznej związku A, a na rys. 3.6b schemat sieci krystalicznej kryształu mieszanego. Zastąpieniu mogą ulegać jony, atomy lub cząsteczki. W układzie KCl — KBr zastępują się aniony Cl^- i Br^- , a w układzie KMnO_4 — BaSO_4 — kationy K^+ i Ba^{2+} oraz aniony MnO_4^- i SO_4^{2-} .



Rys. 3.6. Schemat tworzenia się kryształów mieszanych

Tworzenie kryształów mieszanych przez związki BaSO_4 i KMnO_4 jest przyczyną zatrzymywania przez osad BaSO_4 mniejszych lub większych ilości KMnO_4 . Na skutek tego osad BaSO_4 wytrącony w obecności KMnO_4 jest zabarwiony na różowo. Osad taki o zmien-
nym składzie $n \text{BaSO}_4 \cdot m \text{KMnO}_4$ nie odbarwia się podczas przemywania. Reakcja ta została wykorzystana do wykrywania jonów SO_4^{2-} .

Z powyższych rozważań wynika definicja kryształu mieszanego. Kryształ mieszany jest to kryształ, który oprócz zasadniczego, macierzystego składnika zawiera drugi składnik wbudowany i rozprowadzony w sieci krystalicznej macierzystego składnika.

Kryształy mieszane o nieograniczonej mieszalności składników tworzą substancje izomorficzne o podobnych promieniach jonowych lub atomowych (różnica promieni nie powinna przekraczać 15%). W przypadku natomiast mieszalności ograniczonej warunek izomorficzności i podobnych wymiarów może nie być spełniony [2.3].

Powstawanie określonych związków chemicznych

Przyczyną współstrącania może być tworzenie związków między osadami a współstrącającymi się jonami. Ma to miejsce np. podczas wytrącania manganu w postaci H_2MnO_3 w obecności jonów Zn^{2+} . Powstaje przy tym nierozpuszczalny związek ZnMnO_3 i jony cynku przechodzą do osadu. Jeżeli wytrąca się Ba^{2+} za pomocą K_2SO_4 , to dopóki nie ma nadmiaru K_2SO_4 wytrąca się BaSO_4 . W obecności nadmiaru siarczanu potasu wytrąca się związek $\text{K}_2\text{Ba}(\text{SO}_4)_2$. W wyniku powstawania tego związku współstrącaniu ulega K_2SO_4 , związek łatwo rozpuszczalny.

Wytrącanie następce

Wytrącanie następce (postrącanie) polega na wytrącaniu na powierzchni osadu innej substancji, zazwyczaj o wspólnym jonie z osadem, zachodzącym na ogół w czasie powstawania osadu w kontakcie z roztworem macierzystym.

Można je zaobserwować podczas wytrącania w środowisku kwaśnym siarczków miedzi, kadmu, rtęci, ołowiu i pozostawieniu ich na dłuższy czas w obecności niektórych kationów trzeciej grupy. Na warstwie skoagulowanych siarczków powoli osiadają siarczki cynku, niklu, żelaza. Przyczyną tego jest zwiększenie stężenia siarkowodoru na powierzchni siarczków, których skład fazy stałej można zapisać schematycznie



Szczególnie duże współstrącanie cynku z siarczkiem rtęci (II) i miedzi (II) stwierdził Kolthoff. Początkowo 37,3% Zn ulega współstrącaniu z HgS , a 10,1% z CuS . Straty te na skutek wytrącania następczego powiększają się odpowiednio do 94,5% i 65% wyjściowej ilości cynku.

Innym przykładem postrącania, mającym duże znaczenie w analizie ilościowej, jest wytrącanie magnezu w obecności osadu szczawianu wapnia. Magnez tworzy ze szczawianami rozpuszczalne jony kompleksowe $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$. Jeżeli jednak roztwór pozostaje przez dłuższy czas w kontakcie z osadem CaC_2O_4 , to następuje wytrącanie MgC_2O_4 .

Mechaniczne zatrzymywanie

Termin ten stosuje się do określenia mechanicznego zatrzymywania innych faz przez osad [3.2]. Używany jest on w dwóch znaczeniach:

- jako proces przypadkowego zatrzymywania przez tworzący się osad innych faz np. wody, cząstek kurzu itp.;
- jako proces celowego wychwytywania małych ilości innych faz przez dodanie substancji stałej do fazy ciekłej.

Sposoby zapobiegania współstrącaniu [3.3]

W analizie ilościowej otrzymanie czystego osadu jest sprawą zasadniczą. Dlatego na zapobieganie współstrącaniu zanieczyszczeń zwraca się szczególną uwagę. Aby zapobiec współstrącaniu, należy podczas wytrącania osadu odczynnik wytrącający dodawać stopniowo w podwyższonej temperaturze do energicznie mieszanych rozcieńczonych roztworów, zawierających często dodatek substancji zwiększających rozpuszczalność osadu w chwili powstawania oraz unikać dużego nadmiaru odczynnika wytrącającego. Stosowanie ogólnych zasad wytrącania osadów ma na celu otrzymanie osadu nie tylko o odpowiedniej postaci, lecz także czystości, co jest ze sobą powiązane.

W celu uwolnienia wytrąconych osadów od domieszek poddaje się je starzeniu, przemycaniu oraz kilkakrotnemu wytrącaniu.

Starzeniem osadu nazywa się zmianę właściwości osadu pozostającego w roztworze macierzystym w miarę upływu czasu. Zmiana ta może następować na skutek np. wzrostu kryształu, rekrytalizacji, zmniejszenia powierzchni rozdziału faz, straty wody lub współstrąconych jonów [3.2]. Starzenie osadu polega na pozostawieniu osadu na dłuższy czas w kontakcie z roztworem macierzystym. Jedną z form starzenia jest dla osadów krystalicznych *dojrzewanie*, polegające na tworzeniu się większych kryształów z mniejszych, które charakteryzują się większą rozpuszczalnością niż duże (rys. 3.3). W celu przeprowadzenia dojrzewania osadu np. BaSO_4 pozostawia się go po wytrąceniu w zlewce z roztworem — najlepiej w podwyższonej temperaturze na kilka do kilkunastu godzin.

Wytrącanie kilkakrotne (najczęściej 2-krotne) polega na odsączeniu osadu, przemyciu go w celu usunięcia większości domieszek, następnie rozpuszczeniu i powtórnym wytrąceniu oznaczonego składnika. Powtórne wytrącanie odbywa się w roztworze zawierającym małe

stężenie zanieczyszczeń (większość ich została już oddzielona podczas pierwszego sączenia) i dlatego otrzymuje się osad o większym stopniu czystości. Kilkakrotne wytrącanie daje dobre wyniki — zwłaszcza w przypadku adsorpcji i okluzji. Nie zawsze jednak prowadzi ono do pozytywnych wyników i często trzeba przed wytrącaniem usunąć z roztworu jony mogące ulec okluzji, np. w celu zapobieżenia okluzji jonów żelaza (III) przez siarczan baru należy żelazo wytrącić dwukrotnie amoniakiem lub zredukować do żelaza (II).

W przypadku wytrącania kryształów mieszaných, a szczególnie w przypadku powstawania określonych związków chemicznych, konieczne jest uprzednie oddzielenie jonów ulegających współstrącaniu.

Oprócz tych klasycznych metod zapobiegania współstrącaniu są wprowadzane nowe metody. Do nich należy wytrącanie osadów z roztworów jednorodnych i maskowanie jonów (patrz p. 5.4).

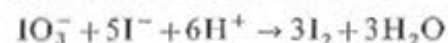
Wytrącanie osadów z roztworów jednorodnych [3.4]

W okresie po II wojnie światowej nastąpił wzrost znaczenia wytrącania osadów jako metody rozdzielania zarówno w chemii analitycznej, jak i w technologii. Zaletami tej metody rozdzielania są prostota wykonania i możliwość stosowania na dużą skalę. W przemyśle szczególnego znaczenia nabrało wytrącanie osadów w technologii materiałów radioaktywnych. Dotychczasowe metody wytrącania okazały się jednak niezadowalające i zostały opracowane nowe metody, zapewniające lepsze właściwości osadu i w związku z tym wyższy stopień rozdzielania. Do metod tych należy przede wszystkim metoda wytrącania osadów z roztworów jednorodnych.

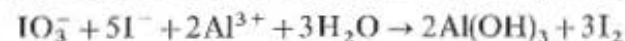
Podczas wytrącania osadu przez dodanie odczynnika wytrącającego, trudno jest uniknąć w miejscu wkraplania lokalnego przesylenia roztworu, nawet przy powolnym dodawaniu odczynnika i intensywnym mieszaniu roztworu. Stopień przesylenia w miejscu wkraplania jest wysoki, co prowadzi do powstania dużej ilości zarodków krystalicznych i otrzymania osadu drobnokrystalicznego. Aby tego uniknąć, prowadzi się strącanie osadów nie przez bezpośrednie dodawanie, lecz przez stopniowe wytwarzanie w roztworze odczynnika wytrącającego.

Do wytrącania wodorotlenków stosowano słabe zasady (fenylohydrazynę), związki zdolne do uwalniania amoniaku (heksametylotet-

raaminę), cyanian amonu, mieszaniny jodku i jodanu, bromku i bromianu. W wyniku reakcji jodanu i jodku następowało związanie jonów wodorowych i wzrost pH środowiska

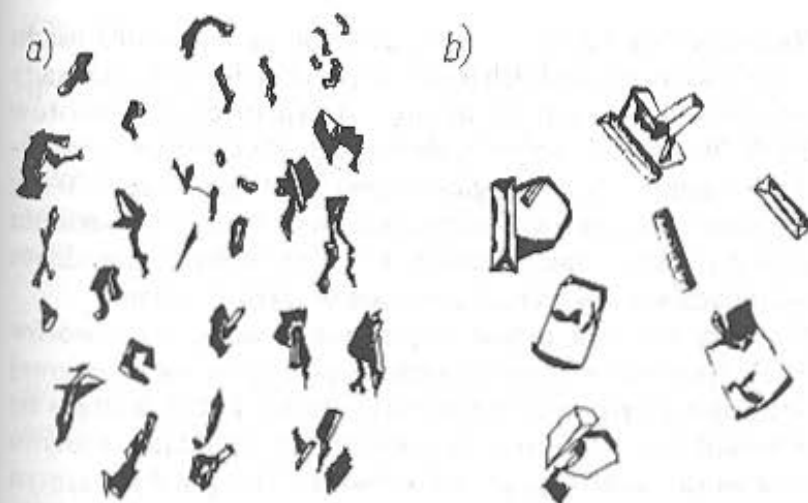


Reakcja wytrącania wodorotlenku glinu przebiega następująco:



Większość wymienionych odczynników reagowała jednak zbyt szybko. Dlatego Willard i współpracownicy opracowali metodę wytrącania osadów drogą pośrednią. Zasada metody Willarda [3.14], tzw. *pośredniego wytrącania osadów z roztworów jednorodnych*, polega na wprowadzeniu do roztworu odczynnika nie zawierającego jonów wytrącających pożądanego osad. Tworzą się one stopniowo, w wyniku rozkładu dodanego odczynnika w roztworze, na ogół w podwyższonej temperaturze. Wskutek tego są one rozmieszczone w całym roztworze jednolicie (jednorodnie) i stężenie ich jest zawsze jednakowo małe. Powoduje to powstawanie zarodków krystalizacji o stężeniach mniejszych niż w metodzie konwencjonalnej. Powstają kryształy duże, dobrze uformowane. Osad grubokrystaliczny zawiera mniej zanieczyszczeń, daje się łatwo przemyć i odsączyć.

Na rysunku 3.7a przedstawiono kryształy szczawianu wapnia wytrącone metodą konwencjonalną, a na rys. 3.7b wytrącone ze



Rys. 3.7. Kryształy szczawianu wapnia: a) wytrącane metodą klasyczną; b) wytrącane z roztworu jednorodnego

środowiska jednorodnego. Osad wytrącony z roztworu jednorodnego zajmuje o wiele mniejszą objętość niż wytrącony metodą konwencjonalną.

Na rysunku 3.8 pokazano jednakowe ilości jodanu toru wytrącone ze środowiska jednorodnego i metodą konwencjonalną. W przypadku soli zasadowych objętość zajmowana przez osad wytrącony amoniakiem jest 50–100-krotnie większa niż w przypadku wytrącania z roztworu jednorodnego za pomocą mocznika. Nawet po dwóch miesiącach starzenia osadu stosunek ten zachowuje dużą wartość i wynosi np. dla soli żelaza (III) 20.



Rys. 3.8. Objętość jodanu toru; 1 — wytrąconego z roztworu jednorodnego, 2 — wytrącanego metodą klasyczną

Należy podkreślić, że zmniejszając szybkość wytrącania osadu można w metodach bezpośrednich (konwencjonalnych) otrzymać osady o właściwościach podobnych do osadów otrzymanych z roztworów jednorodnych. Wytrącanie należy jednak prowadzić bardzo rozcieńczonymi roztworami w ciągu długiego czasu. Wytrącanie np. 100 mg glinu należy prowadzić przez skraplanie roztworu amoniaku o stężeniu 0,002 mol/l w ciągu kilku dni, podczas gdy w środowisku jednorodnym osad o podobnych właściwościach powstaje w ciągu 1 godziny.

W miarę rozwoju metod wytrącania osadów z roztworów jednorodnych opracowano również metody polegające na stopniowej syntezie odczynnika wytrącającego w roztworze, np. kobalt wytrąca się w postaci kompleksu z α -nitrozo- β -naftolem przez dodanie azotynu sodu do roztworu zawierającego sól kobaltu (II) i β -naftol; azotyn nitrozuje β -naftol i jednocześnie utlenia jon kobaltu (II) do kobaltu (III). W wyniku procesu wytrąca się kompleks wytworzonego odczynnika

z jodem kobaltu (III). Znane są również metody polegające na wytwarzaniu w roztworze jonu wytrącającego w wyniku odpowiedniej reakcji utlenienia, np. podczas wytrącania jodanu toru jony jodanowe otrzymuje się przez utlenienie jodu bromianem lub przez redukcję nadjodanów glikolem. W innych przypadkach działanie wytrącające polega tylko na zmianie pH roztworu, w wyniku hydrolizy mocznika lub acetamidu.

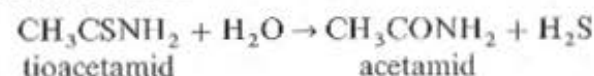
W metodach wytrącania osadów z roztworów jednorodnych może być również wytwarzany stopniowo w roztworze jon wytrącający, a nie odczynnik wytrącający, np. przez wypieranie z kompleksu lub rozkład kompleksu.

Przykładem wypierania z kompleksu może być podstawienie baru niklem w kompleksie z wersenianem dwusodowym. Siarczan baru rozpuszcza się w nadmiarze roztworu wersenianu wobec pH > 9 i dodaje roztworu soli niklu (II). Nikiel wypiera powoli bar z kompleksu i powoduje wytrącenie BaSO₄.

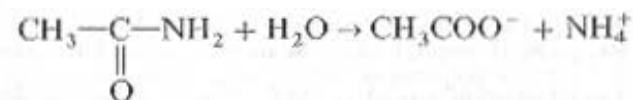
Z podanych przykładów wynika ogólna definicja wytrącania z roztworów jednorodnych — jest to metoda wytrącania osadu, w której jeden z substratów reakcji wytwarzany jest powoli w całej objętości roztworu, co zapewnia korzystne właściwości osadu [1.4]. Wytrącanie z roztworów jednorodnych jest określane również jako homogeniczne określane skrótem PFHS (Precipitation From Homogeneous Solution). Poniżej zostały omówione metody PFHS wytrącania niektórych rodzajów osadów.

Wytrącanie siarczków

Największe zastosowanie w analizie jakościowej i ilościowej zdobyły metody wytrącania siarczków z roztworów jednorodnych. Siarczki wytrącają się wskutek hydrolizy tioacetamidu (AKT), w wyniku której powstaje siarkowodor



W drugim etapie hydrolizy następuje stosunkowo wolna przemiana acetamidu w octan amonu



Tioacetamid został zastosowany w klasycznym toku analizy kationów przez Lipca^{*)} i współpracowników [3.5], dzięki czemu wyeliminowano toksyczny siarkowodor. Badania Lipca wykazały, że tioacetamid może z powodzeniem zastąpić siarkowodor i siarczki amonu w toku analizy kationów, umożliwiając jednocześnie zachowanie klasycznego ich podziału na grupy analityczne. Tioacetamid jest dobrze rozpuszczalny w wodzie i zarówno w kwaśnym, jak i w alkalicznym środowisku po ogrzaniu ulega hydrolizie zgodnie z podaną wyżej reakcją. Osady siarczków otrzymane przez wytrącenie tioacetamidem są krystaliczne, co zostało wykorzystane w analizie ilościowej do oznaczania szeregu kationów [3.15]. Tioacetamid wprowadzono w miejsce gazowego H_2S w wielu wyższych uczelniach nie tylko w Polsce.

Jak duży wpływ na czystość osadu ma wytrącanie z roztworów jednorodnych wykazuje porównanie wyników Kolthoffa i Lipca (tabl. 3.1) współstrącania cynku wraz z siarczkiem rtęci i miedzi [3.16]. Kolthoff prowadził wytrącanie siarczków gazowym siarkowodorem, a Lipiec tioacetamidem z roztworu jednorodnego.

Tablica 3.1. Porównanie współstrącania cynku z siarczkiem rtęci lub miedzi (II) wytrączanych siarkowodorem lub tioacetamidem z roztworu zawierającego: 25 ml roztworu $HgCl_2$ o stężeniu 0,05 mol/l lub 25 ml roztworu $CuCl_2$ o stężeniu 0,05 mol/l i 25 ml roztworu $ZnCl_2$ o stężeniu 0,05 mol/l w roztworze H_2SO_4 o stężeniu 0,2 mol/l

Lp.	Wytrącanie siarkowodorem				Wytrącanie tioacetamidem			
	czas		straty cynku %		czas		straty cynku %	
	przepuszczenia H_2S	starzenia osadu w atm. H_2S	HgS	CuS	gotowania z AKT	starzenia osadu	HgS	CuS
1	3 min	0 min	37,3	10,1	3 min	0 min	1,8	1,5
2	3 min	10 min	89,2	11,0	3 min	10 min	2,4	1,5
3	3 min	20 min	91,5	—	3 min	20 min	2,5	1,5
4	3 min	60 min	94,5	—	3 min	60 min	3,2	1,5
5	3 min	24 h	—	65	3 min	24 h	3,2	1,5
6	3 min	120 h	—	65	3 min	120 h	3,2	1,5

^{*)} Prof. dr Tadeusz Lipiec — profesor Akademii Medycznej w Łodzi, organizator i wieloletni przewodniczący Komisji Nauczania Chemii Analitycznej PAN (patrz s. 12). Z prof. Lipcem współpracował autor podręcznika, który od powstania Komisji (1967 r.) był jej sekretarzem, a w latach 1975—1994 — przewodniczącym.

Straty cynku na skutek współstrącania z HgS wytrącanym przez hydrolizę tioacetamidu wynoszą 1,8% (zamiast 37,3%) i w wyniku współstrącania następczego powiększają się do 3,2% (zamiast do 94,5% w przypadku wytrącania gazowym siarkowodorem).

Drugim odczynnikiem, który został zastosowany w analizie jakościowej i ilościowej do wytrącania siarczków jest tiomocznik. Tiomocznik $H_2N-CS-NH_2$ może być zastosowany do wytrącania siarczków kationów I grupy analitycznej w środowisku kwaśnym oraz II grupy analitycznej w środowisku zasadowym. Nie może być natomiast stosowany do wytrącania kationów III grupy analitycznej i pod tym względem ustępuje tioacetamidowi [3.17].

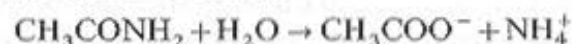
Wytrącanie wodorotlenków i soli zasadowych

Wytrącanie wodorotlenków i soli zasadowych prowadzi się przede wszystkim za pomocą mocznika. W temperaturze pokojowej mocznik hydrolizuje powoli, a dopiero w temp. 90—100°C hydroliza osiąga szybkość wystarczającą do wytrącania wodorotlenków lub soli zasadowych. W wyniku hydrolizy powstaje amoniak, który powoduje wzrost pH środowiska, a wydzielający się dwutlenek węgla wpływa na stałe mieszanie roztworu



Podczas wytrącania w roztworze powinny znajdować się odpowiednie aniony, które zostają włączone do osadu, tworząc sól zasadową. Do wytrącania glinu stosuje się siarczany, bursztyniany, mrówczany, szczawiany i inne. Efektu tego nie dają azotany, chlorki, chlorany, siarczyny i octany. Mocznik jest również często stosowany do wytrącania osadów przez zwiększenie pH, np. wytrącanie chromianów lub szczawianów przez zubożenie kwaśnych roztworów na skutek hydrolizy mocznika.

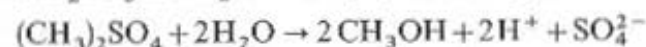
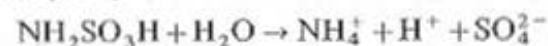
Mniejsze zastosowanie od mocznika znalazł acetamid, który hydrolizuje zgodnie z reakcją



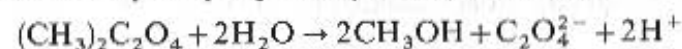
Zaletą mocznika w porównaniu z acetamidem jest znacznie powolniejsza zmiana pH w początkowym etapie wytrącania. Jest to ważne, gdyż powolniejszy wzrost pH w tym etapie przyczynia się do powstania mniejszej liczby zarodków krystalicznych.

Wytrącanie anionów kwasów tlenowych

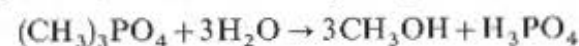
Do wytrącania siarczanów stosuje się kwas amidosulfonowy lub siarczan dimetylowy



Do wytrącania szczawianów stosuje się dwie metody: hydrolizę estrów kwasu szczawowego (szczawianu dimetylowego lub dietylowego) lub zobojętnianie kwaśnego roztworu zawierającego szczawiany amoniakiem otrzymanym przez hydrolizę mocznika



Do wytrącania fosforanów w środowisku jednorodnym stosuje się hydrolizę fosforanu trimetylowego

**Inne współczesne techniki wytrącania osadów**

W miarę opracowywania coraz nowszych metod wytrącania określonych związków, wszystkie te, w których nie dodaje się bezpośrednio odczynnika wytrącającego zaczęto określać jako metody wytrącania z roztworów jednorodnych. Jest to niesłuszne i wszystkie metody, które nie odpowiadają podanej uprzednio definicji wytrącania osadów z roztworów jednorodnych należy zaliczyć do metod innych niż PFHS.

Do grupy tych innych metod należą metody polegające na odparowaniu rozpuszczalnika lub ochłodzeniu roztworu.

Ostatnio zaczyna się stosować wytrącanie przez stopniowe usuwanie odczynnika rozpuszczającego osad. Tak np. oznaczając glin w postaci połączenia z 8-oksychinoliną, rozpuszcza się osad wytrącony z roztworu wodnego przez dodatek acetonu, który następnie się odparowuje. Wytrącanie przez stopniowe ochłodzenie roztworu zastosowano np. do frakcyjnego wytrącania pierwiastków ziem rzadkich. Szczawiany pierwiastków ziem rzadkich rozpuszczano w gorącym roztworze kwasu wersenowego, a następnie roztwór powoli oziębiano.

Ostatnio Rokosz i współpracownicy [3.18] zaproponowali nową metodę wytrącania osadów polegającą na wprowadzeniu odczynnika wytrącającego do układu złożonego z roztworu i trudno rozpuszczalnego związku oznaczanego metalu. Właściwy dla danej metody osad

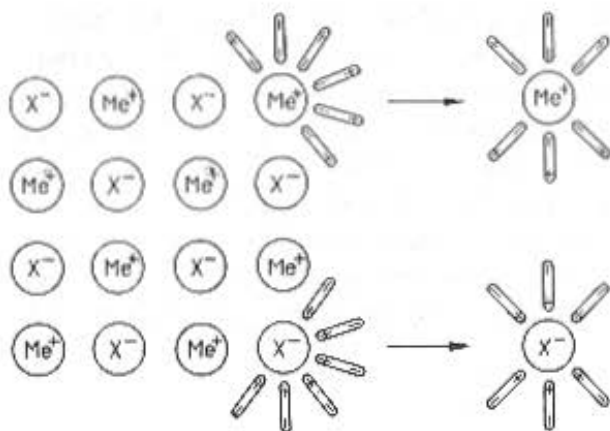
analityczny tworzy się w reakcji zachodzącej w roztworze między odczynnikami wytrącającymi a jonami metalu pochodzącymi z pierwotnego osadu, który stopniowo się rozpuszcza. Osad analityczny musi być trudniej rozpuszczalny od osadu pierwotnego. Nową metodę zastosowano do oznaczania kadmu, cynku, miedzi, magnezu, niklu w postaci oksynianów w alkalicznym środowisku winianowym. Pierwotnymi osadami były w większości wodorotlenki. Wytrącane oksyniany mają dobre właściwości fizyczne (mały stopień dyspersji, dużą czystość), a metody oznaczeń charakteryzują się bardzo dobrą precyzją i dokładnością.

3.1.2. Rozpuszczanie osadów

Procesem przeciwnym do wytrącania osadów jest ich rozpuszczanie w odpowiednio dobranych rozpuszczalnikach. W chemii analitycznej jako rozpuszczalniki stosuje się przede wszystkim wodę i roztwory wodne innych substancji np. roztwory kwasów. Rozpuszczanie jest określane jako proces mieszania dwóch faz, w wyniku którego powstaje roztwór [1.4]. W przypadku osadów rozpuszczanie polega na tworzeniu przez osad z rozpuszczalnikiem jednorodnej mieszaniny, tj. roztworu. Rozpuszczanie nie zawsze ma charakter procesu fizycznego, lecz może zachodzić w wyniku reakcji chemicznej, np. rozpuszczanie węglanów w kwasach. W tym przypadku zachodzący proces określa się jako roztwarzanie.

Mechanizm rozpuszczania

Schemat sieci krystalicznej elektrolitu MX przedstawiono na rys. 3.9. Różnoimiennie naładowane jony są rozmieszczone w sieci krystalicznej w sposób charakterystyczny dla danego związku. Podczas zetknięcia elektrolitu z rozpuszczalnikiem polarnym o dużej stałej dielektrycznej jony położone na powierzchni kryształu zostają otoczone przez cząsteczki rozpuszczalnika. Cząsteczki rozpuszczalnika jako dipole przyjmują odpowiednią orientację, polegającą na zwracaniu się biegunami dodatnimi w kierunku jonów ujemnych, a biegunami ujemnymi w kierunku jonów dodatnich kryształów. Na skutek działania sił przyciągania elektrostatycznego między jonami kryształu a biegunami cząsteczek rozpuszczalnika następuje osłabienie wiązania między jonami kryształu.



Rys. 3.9. Schemat rozpuszczania i solwatacji

Rozpuszczenie następuje wówczas, gdy przyciąganie między cząsteczkami rozpuszczalnika a jonami jest większe niż przyciąganie elektrostatyczne między jonami w sieci krystalu. Proces rozpuszczania można wyrazić równaniem



gdzie R oznaczono cząsteczkę rozpuszczalnika.

W czasie rozpuszczania następuje więc dysocjacja oraz *solwatacja*, tj. przyłączenie cząsteczek rozpuszczalnika. W wyniku solwatacji tworzą się luźne zespoły cząsteczek rozpuszczalnika z jonami elektrolitu, zwane *solwatami*. Skład solwatów w roztworach jest prawdopodobnie zmienny.

Gdy rozpuszczalnikiem jest woda, następuje przyłączanie cząsteczek wody — proces ten nazywa się *hydratacją*. Hydraty uważa się za związki kompleksowe, w których jon centralny koordynuje cząsteczki wody jako ligandy. Dlatego nazywane są one akwokompleksami. Charakterystyczna barwa roztworów, np. soli niklu (zielona), kobaltu (różowa), miedzi (niebieska), jest przypisywana jonom kompleksowym $Ni(H_2O)_6^{2+}$, $Co(H_2O)_6^{2+}$, $Cu(H_2O)_4^{2+}$.

Woda jest najważniejszym i najbardziej polarnym z pospolitych rozpuszczalników. Ma dużą stałą dielektryczną (przenikalność elektryczną względną), $\epsilon = 81,1$. Im stała dielektryczna ośrodka jest większa, tym mniejszą energię E należy włożyć, aby oddzielić parę jonów o ładunkach e_1 , e_2 i promieniach r_1 , r_2

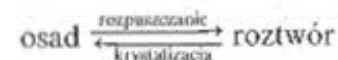
$$E = \frac{1}{\epsilon} \frac{e_1 e_2}{(r_1 + r_2)} \quad (3.5)$$

Skoro wartości sił działających między jonami zmniejszają się wraz ze wzrostem stałej dielektrycznej, im większa stała dielektryczna rozpuszczalnika, tym lepiej rozpuszczają się w nim związki jonowe.

Określanie rozpuszczalności na podstawie iloczynu rozpuszczalności

Rozpuszczalność łatwo rozpuszczalnych związków określa się najczęściej przez podanie ilości substancji w gramach, która może się rozpuścić w 100 g rozpuszczalnika. W przypadku związków trudno rozpuszczalnych właściwsze jest podawanie iloczynu rozpuszczalności, ponieważ na rozpuszczalność tych związków ma wpływ skład roztworu (nadmiar odczynnika wytrącającego, obecność jonów obcych). Na podstawie iloczynu rozpuszczalności oblicza się rozpuszczalność w mol/l.

W roztworze podczas rozpuszczania związku przebiega równolegle proces odwrotny — *krystalizacja*, tj. osadzanie jonów z roztworu na powierzchni kryształu



Gdy szybkości obu procesów zrównają się, roztwór staje się nasycony i ustala się stan równowagi. Równowaga w roztworze nasyconym ma charakter dynamiczny, tzn. w określonym czasie tyle jonów przechodzi z fazy stałej do roztworu, ile się ich osadza na powierzchni kryształu. Szybkość z jaką kationy $V_{(+)}$ lub aniony $V_{(-)}$ elektrolitu przechodzą do roztworu, jest proporcjonalna do ogólnej powierzchni P fazy stałej oraz do liczby tych jonów n w jednostce powierzchni

$$V_{(+)} = K_{(+)} n_{(+)} P \quad V_{(-)} = K_{(-)} n_{(-)} P \quad (3.6)$$

Osadzanie jonów polega na tym, że jony znajdujące się w roztworze w ciągłym ruchu zderzają się z powierzchnią kryształu, ulegają przyciąganiu przez przeciwnie naładowane jony sieci krystalicznej i część z nich zostaje wciągnięta w sieć przestrzenną.

Szybkości V' osadzania się jonów na powierzchni kryształów są proporcjonalne do wielkości tej powierzchni P , do stężenia c danego rodzaju jonów w roztworze (im więcej jonów, tym więcej zderzeń) oraz

do liczby jonów n o przeciwnym znaku w jednostce powierzchni fazy stałej

$$V'_{(+)} = K'_{(+)} P c_{(+)} n_{(-)} \quad V'_{(-)} = K'_{(-)} P c_{(-)} n_{(+)} \quad (3.7)$$

W stanie równowagi szybkości procesów przeciwnych

$$\begin{aligned} V_{(+)} &= V'_{(+)} & V_{(-)} &= V'_{(-)} \\ K_{(+)} P n_{(+)} &= K'_{(+)} P c_{(+)} n_{(-)} \\ K_{(-)} P n_{(-)} &= K'_{(-)} P c_{(-)} n_{(+)} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Po przemnożeniu równań stronami i przegrupowaniu otrzymuje się zależność

$$c_{(+)} c_{(-)} = \frac{K_{(+)} K_{(-)}}{K'_{(+)} K'_{(-)}} = K_s \quad (3.9)$$

Ponieważ wartości współczynników proporcjonalności K i K' zależą od rodzaju elektrolitu i od temperatury, wartość K_s^* dla danego związku w określonej temperaturze jest wartością stałą i nazywa się stężeniowym iloczynem rozpuszczalności. Jest to więc iloczyn ze stężeń jonów trudno rozpuszczalnego elektrolitu w nasyconym roztworze tego związku.

Zgodnie z teorią elektrolitów mocnych, stężenia c powinny być zastąpione przez aktywności jonów. Otrzymuje się wówczas termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności K_{s0}

$$K_{s0} = a_{(+)} a_{(-)} \quad (3.10)$$

Według teorii elektrolitów mocnych Debye'a i Hückela elektrolity mocne są zdysocjowane całkowicie, niezależnie od stężenia. W roztworach ich wraz ze zwiększeniem stężenia następuje tylko zmniejszenie ruchliwości jonów wskutek ich oddziaływania elektrostatycznego (Arrhenius uważał, że zachodzi zmiana stopnia dysocjacji, natomiast ruchliwość jonów pozostaje wielkością stałą). To obniżenie ruchliwości jonów zmniejsza ich zdolność do wstępowania w reakcje chemiczne, wskutek czego zachowują się one w czasie reakcji tak, jakby ich stężenie było mniejsze niż w rzeczywistości. To pozorne stężenie, zgodnie z którym jony wstępują w reakcje chemiczne, nazywa się *aktywnością*. Stosunek aktywności do stężenia danego jonu w roztworze nazywa się *współczynnikiem aktywności* f

1 Poprzednio symbol K_{s0} oznaczał iloczyn rozpuszczalności stężeniowy a K_s^ — iloczyn rozpuszczalności termodynamiczny.

$$f = \frac{a}{c} \quad (3.11)$$

Po podstawieniu w równaniu (3.10) $a = fc$ otrzymuje się

$$K_{s0} = c_{(+)} c_{(-)} f_{(+)} f_{(-)} \quad (3.12)$$

W rozcieńczonych roztworach

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{a}{c} = 1 \quad (3.13)$$

Gdy stężenia jonów w roztworze są bardzo małe, tj. gdy związek jest trudno rozpuszczalny, wówczas współczynniki aktywności są bliskie 1 i zamiast aktywności można podstawić stężenia.

Wartość współczynnika aktywności zależy od wzajemnego oddziaływania jonów w roztworze, które charakteryzuje wprowadzone przez Lewisa pojęcie *siły jonowej* I (mocy jonowej)

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (3.14)$$

gdzie: c_i — stężenie molowe jonu i , mol/l, z_i — ładunek jonu i .

Siła jonowa danego roztworu elektrolitu jest tym większa, im większe jest jego stężenie. W rozcieńczonych roztworach elektrolitów współczynnik aktywności jest określany wzorem Debye'a i Hückela (wzór graniczny)

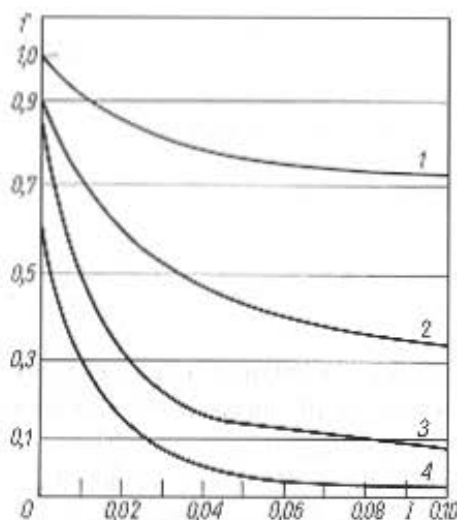
$$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I} \quad (3.15)$$

w którym f_i oznacza współczynnik aktywności jonu i .

Z wzoru (3.15) wynika, że im większa jest siła jonowa, tym mniejsza jest wartość współczynnika aktywności. Wzór ten wyraża *prawo siły jonowej*, której mówi, że „w rozcieńczonych roztworach elektrolitów o jednakowej sile jonowej współczynniki aktywności jonów o tym samym ładunku są w przybliżeniu równe”. Zależność współczynnika aktywności od ładunku jonu i mocy jonowej roztworu przedstawiono na rys. 3.10.

Wzór (3.15) jest słuszny dla małych sił jonowych — do 0,01. Dla $I > 0,01$ należy stosować wzór

$$\lg f_i = \frac{-0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a 0,33 \cdot 10^8 \sqrt{I}} \quad (3.16)$$



Rys. 3.10. Zależność współczynników aktywności od mocy jonowej roztworu: 1 — jony jednowartościowe, 2 — jony dwuwartościowe, 3 — jony trójwartościowe, 4 — jony czterowartościowe

w którym a oznacza średni promień uwodnionego jonu, cm. Wartość tego często jest bliska $3 \cdot 10^{-8}$ cm, wówczas

$$\lg f_i = \frac{-0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (3.17)$$

Wzór (3.17) stosuje się w zakresie sił jonowych $0,01 < I < 0,2$. W ośrodkach bardziej stężonych należy dodać jeszcze człon poprawkowy

$$\lg f = \frac{-0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a 0,33 \cdot 10^8 \sqrt{I}} + AI \quad (3.18)$$

gdzie A zmienia się zależnie od charakteru jonów. W tym podręczniku będą rozpatrywane przypadki roztworów rozcieńczonych i obliczane współczynniki aktywności na podstawie wzorów (3.15) i (3.17).

Przykład

Obliczyć moc jonową roztworu zawierającego 0,001 mol/l KCl i 0,001 mol/l MgSO_4 oraz współczynniki aktywności jonów K^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-} .

Rozwiązanie

Siłę jonową oblicza się zgodnie z wzorem (3.14) jako połowę sumy iloczynów stężeń molowych i kwadratów ładunków jonów znajdujących się w roztworze

$$I = \frac{1}{2} \sum c z^2 = \frac{1}{2} [0,001 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 2^2 + 0,001 \cdot 2^2] = 0,005$$

Ponieważ moc jonowa jest mniejsza od 0,01, współczynniki aktywności oblicza się z wzoru (3.15). Współczynniki aktywności jonów K^+ i Cl^- wynoszą

$$\lg f_{\text{K}^+} = -0,5 z^2 \sqrt{I} = -0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,005} = -0,035 = -1 + 0,966$$

$$f_{\text{K}^+} = f_{\text{Cl}^-} = 0,92$$

Współczynniki aktywności jonów Mg^{2+} i SO_4^{2-} wynoszą

$$\lg f_{\text{Mg}^{2+}} = -0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,005} = -0,14 = -1 + 0,86$$

$$f_{\text{Mg}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,72$$

Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadu

Wpływ wspólnego jonu

W nasyconym roztworze trudno rozpuszczalnego związku iloczyn stężeń jonów jest wielkością stałą, równą iloczynowi rozpuszczalności

$$[\text{M}^+][\text{X}^-] = K_s \quad (3.19)$$

Jeżeli zwiększy się stężenie jednego z jonów, to aby K_s zachowało wartość stałą, trzeba odpowiednio zmniejszyć stężenie drugiego z jonów, np. dla BaSO_4

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_s \quad (3.20)$$

Jeżeli do nasyconego roztworu BaSO_4 doda się kwas siarkowego (a mol/l), to musi ulec zmniejszeniu stężenie jonów Ba^{2+} , czyli rozpuszczalność BaSO_4 ulegnie zmniejszeniu

$$[\text{Ba}^{2+} - b][\text{SO}_4^{2-} + a] = K_s \quad (3.21)$$

Efekt wspólnego jonu jest to zmniejszenie rozpuszczalności osadu na skutek obecności jonu wspólnego (z osadem) w roztworze. Efekt ten jest tym większy, im osad jest trudniej rozpuszczalny. Dlatego do przemysłowania stosuje się na ogół roztwory zawierające wspólny jon z osadem.

Nadmiar odczynnika powinien być niewielki — ok. 50%. Zbyt duży nadmiar zwiększałby rozpuszczalność osadu wskutek zwiększenia mocy jonowej roztworu.

W analizie często nadmiarem nazywa się stosunek ilości odczynnika wziętego do wytrącania do obliczonej ilości odczynnika, jeżeli stosunek ten jest większy od jedności (p. 3.4.2, przykl. 2). Nadmiar

wynoszący 50% określa się wtedy jako 1,5-krotny, choć w rzeczywistości jest on 0,5-krotny.

Wpływ wspólnego jonu na rozpuszczalność związków trudno rozpuszczalnych jest bardzo duży. Na przykład rozpuszczalność BaSO_4 w wodzie wynosi 10^{-5} mol/l, natomiast w roztworze 0,01 mol/l Na_2SO_4 — 10^{-8} mol/l, jest więc 1000-krotnie mniejsza.

Wpływ jonów obcych

Dla trudno rozpuszczalnego związku MX iloczyn rozpuszczalności (zgodnie z równaniem (3.12)) jest następujący:

$$K_{s0} = [\text{M}^+][\text{X}^-]f_{(+)}f_{(-)} \quad (3.22)$$

Jeżeli rozpuszczalność związku oznaczyć przez S , to

$$[\text{M}^+] = S \quad [\text{X}^-] = S$$

$$K_{s0} = S^2 f_{(+)}f_{(-)}$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{s0}}{f_{(+)}f_{(-)}}} \quad (3.23)$$

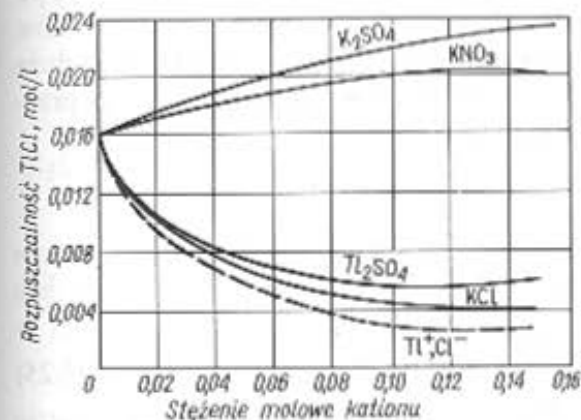
Z równania (3.23) wynika, że im współczynniki aktywności są mniejsze, tym większa jest rozpuszczalność osadu. Współczynniki aktywności są tym mniejsze, im większa moc jonowa roztworu (rys. 3.10).

Siła jonowa zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia jonów w roztworze (3.14), a zatem w obecności soli obcych (nie mających wspólnych jonów z osadem) następuje wzrost rozpuszczalności osadu. Zjawisko to, polegające na zwiększeniu rozpuszczalności substancji o budowie jonowej pod wpływem elektrolitów, nazywa się *efektem solnym*.

Efekt solny nie powinien być utożsamiany tylko z wpływem jonów obcych. Jest on związany z siłą jonową, która zależy od sumy stężeń jonów w roztworze. Duży nadmiar związku zawierającego jon wspólny również wpływa w pewnym stopniu na zwiększenie rozpuszczalności osadu. Wpływ ten jest jednak bez porównania mniejszy niż efektu wspólnego jonu.

Efekt solny występuje w wyniku efektów elektrostatycznych oddziaływania jonów. W praktyce znaczenie efektów elektrostatycznych nie jest zbyt duże, choć różnice w rozpuszczalności przy dużej

zmianie siły jonowej są wyraźne, np. rozpuszczalności BaSO_4 przy $I = 3,93 \cdot 10^{-5}$ wynosi $0,957 \cdot 10^{-5}$ mol/l, a przy $I = 4,3 \cdot 10^{-3}$ — $2,394 \cdot 10^{-5}$; rozpuszczalność MgNH_4PO_4 dla $I = 3,003$ wynosi $5,84 \cdot 10^{-4}$ mol/l, a przy $I = 0,5$ — $16,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l.



Rys. 3.11. Rozpuszczalność chlorku talu (I) w obecności jonów obcych i wspólnych

Na rysunku 3.11 przedstawiono wpływ jonów obcych (K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^-) i wspólnych (Tl^+ , Cl^-) na rozpuszczalność chlorku talu (I). Linią przerywaną przedstawiono krzywą rozpuszczalności obliczoną bez uwzględnienia współczynników aktywności roztworu. Ze względu na wpływ mocy jonowej rozpuszczalność TlCl w roztworze KCl wyznaczona doświadczalnie jest większa niż obliczona bez uwzględnienia współczynników aktywności (linia ciągła KCl).

Wpływ pH

Stężenie jonów wodorowych wywiera bardzo istotny wpływ na rozpuszczalność osadów o dużym analitycznym znaczeniu, tj. wodorotlenków i soli słabych kwasów, przede wszystkim siarczków.

Wpływ pH na rozpuszczalność wodorotlenków. Podczas wytrącania wodorotlenków metali ciężkich wytrącającym jonem jest jon OH^- . Iloczyn rozpuszczalności można zatem wyrazić wzorem ogólnym

$$K_s = [\text{M}^{n+}][\text{OH}^-]^n \quad (3.24)$$

Z równania tego można obliczyć zarówno pH, przy którym zaczyna się wytrącać wodorotlenek metalu, jak i stężenie jonów metalu, znajdujących się w roztworze przy danym pH.

Dla określenia wpływu pH na rozpuszczalność wodorotlenków istotne jest obliczenie pH, przy którym zacznie się wytrącać wodorotlenek metalu (np. dla stężenia 0,1 mol/l jonów M^{n+}) i przy którym nastąpi praktycznie całkowite wytrącenie metalu, tj. pozostanie w roztworze tylko 10^{-5} mol/l jonów metalu. Wartości pH można obliczyć po przekształceniu wzoru (3.24). Natomiast obliczenia stężenia jonów różnych metali, pozostających w roztworze przy danym pH, mają duże znaczenie dla rozdzielania kationów i są omówione w p. 5.2. Z przekształcenia wzoru (3.24) wynika, że

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-]^n &= \frac{K_s}{[M^{n+}]} \\ \frac{[10^{-14}]^n}{[H^+]^n} &= \frac{K_s}{[M^{n+}]} \\ \text{pH} &= 14 - \frac{1}{n} \lg \frac{[M^{n+}]}{K_s} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Przykład

Obliczyć pH, przy którym zacznie się wytrącać $\text{Mg}(\text{OH})_2$ z roztworu o stężeniu 0,1 mol/l jonów Mg^{2+} i pH, dla którego nastąpi praktycznie całkowite wytrącenie magnezu, $K_{s, \text{Mg}(\text{OH})_2} = 1 \cdot 10^{-11}$.

Rozwiązanie

pH, przy którym zacznie się wytrącać $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wynosi

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \lg \frac{0,1}{10^{-11}} = 14 - \frac{1}{2} \lg 10^{10} = 14 - 5 = 9$$

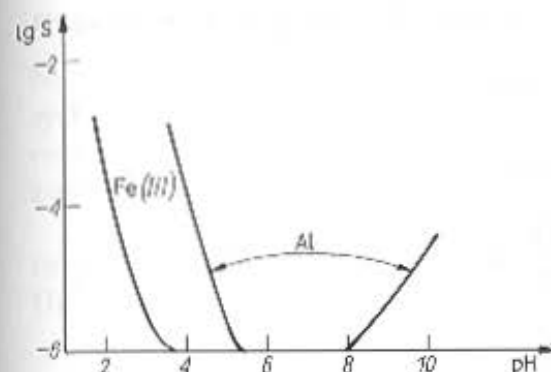
pH odpowiadające całkowitemu wytrąceniu Mg^{2+} o stężeniu 10^{-5} mol/l

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \lg \frac{10^{-5}}{10^{-11}} = 14 - 3 = 11$$

pH, przy którym nastąpi praktycznie całkowite wytrącenie metalu odpowiada nadmiarowi jonów OH^- , zapewniającemu ilościowe oznaczenie.

Nadmiar jonów OH^- w stosunku do ilości teoretycznej zmniejsza rozpuszczalność na skutek efektu wspólnego jonu i występuje dla każdego metalu. W przypadku jednak wodorotlenków amfoterycznych zbyt duży nadmiar jonów OH^- powoduje rozpuszczanie osadu. Dlatego dla wodorotlenków amfoterycznych należy ściśle przestrzegać granic pH, wymienionych w przepisie oznaczenia.

Na rysunku 3.12 przedstawiono zależność rozpuszczalności $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Al}(\text{OH})_3$ od pH. Wodorotlenek żelaza (III) nie rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku, $\text{Al}(\text{OH})_3$ już powyżej pH 8 zaczyna wykazywać



Rys. 3.12. Rozpuszczalność wodorotlenku żelaza i glinu w funkcji pH

wzrost rozpuszczalności (powyżej 10^{-6} mol/l). $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jest trudniej rozpuszczalny ($K_{s, \text{Fe}(\text{OH})_3} = 1,1 \cdot 10^{-36}$) od $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($K_{s, \text{Al}(\text{OH})_3} = 1,9 \cdot 10^{-33}$) i wytrąca się przy mniejszym pH.

Wpływ pH na rozpuszczalność soli słabych kwasów. Uzasadnienie dużego wpływu stężenia jonów wodorowych na rozpuszczalność soli słabych kwasów wynika z następującego rozumowania. Jeżeli mamy do czynienia z trudno rozpuszczalną solą słabego kwasu, w roztworze ustala się równowaga



Po dodaniu do tego roztworu mocnego kwasu, jony H^+ będą wiązać jony A^- w niezdysocjowane cząsteczki kwasu HA , których stężenie będzie tym większe, im mniejsza jest stała dysocjacji

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3.26)$$

Usuwanie jonów A^- z roztworu spowoduje przesunięcie równowagi w prawo, czyli rozpuszczenie osadu.

Typowymi przedstawicielami soli słabego kwasu, mającymi bardzo duże znaczenie w analizie, są siarczki metali. Pod wpływem mocnych kwasów siarczki zwiększają swoją rozpuszczalność na skutek łączenia się protonów z anionem S^{2-}



Dysocjacja H_2S jako kwasu dwuprotonowego zachodzi w dwóch etapach



Odpowiednie stałe dysocjacji H_2S w temp. $25^\circ C$ wynoszą

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 10^{-13}$$

$$K = K_1 K_2 = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

stąd

$$[S^{2-}] = \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} \cdot 10^{-20} \quad (3.27a)$$

Nasycony wodny roztwór H_2S ma stężenie $0,1 \text{ mol/l}$. Przy tak małej stałej dysocjacji można przyjąć, że

$$[H_2S] = 0,1 \text{ mol/l}$$

wtedy:

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-21}}{[H^+]^2} \quad (3.27b)$$

Stężenie S^{2-} zależy więc od stężenia jonów wodorowych w roztworze. Zmieniając pH roztworu siarkowodoru można w dużym zakresie zmieniać stężenie jonów S^{2-} , tak je dobierając, aby został przekroczony iloczyn rozpuszczalności określonego siarczku metalu. Stanowi to podstawę metody rozdziału kationów wielu metali w analizie jakościowej (podział kationów na grupy) i ilościowej.

Iloczyn rozpuszczalności siarczków metali różnią się między sobą w dużym zakresie. Umożliwia to selektywne rozdzielanie, które jest dokładniej omówione w p. 5.2.

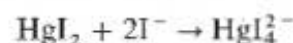
Podobnie jak wzrost rozpuszczalności siarczków, można uzasadnić wzrost rozpuszczalności innych soli słabych kwasów, np. węglanów, fosforanów czy nawet siarczanów. Siarczan baru jest solą mocnej zasady i kwasu, ale jego rozpuszczalność w roztworach mocnych kwasów jest znacznie większa niż w czystej wodzie, np. w roztworze HCl o stężeniu 2 mol/l ok. 14-krotnie. Spowodowane jest to tym, że H_2SO_4 na drugim stopniu dysocjacji nie jest mocnym kwasem, tylko kwasem o średniej mocy

$$K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 10^{-2} \quad (3.28)$$

Wpływ czynników kompleksujących

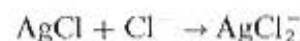
Należy podkreślić, że w niektórych przypadkach dodatek soli zawierających wspólny anion może bardzo zwiększyć rozpuszczalność trudno rozpuszczalnego osadu. Następuje to wówczas, gdy zachodzą reakcje kompleksowania, tj. reakcje utworzenia kompleksu.

Na przykład, trudno rozpuszczalny w wodzie HgI_2 dobrze rozpuszcza się w roztworze KI , ponieważ tworzy się jon kompleksowy HgI_4^{2-}



Reakcję tę wykorzystuje się do przygotowania odczynnika Nesslera.

Bardzo trudno rozpuszczalny w czystej wodzie $AgCl$ rozpuszcza się w stężonym roztworze HCl , jak również w stężonych roztworach KCl i $NaCl$ na skutek powstawania anionów zespolonych

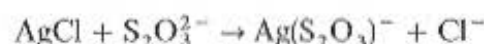
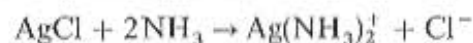


Na przykład, rozpuszczalność $AgCl$ w 5-proc. roztworze HCl wynosi 3,3, a w 10-proc. roztworze HCl — 74 mg/l.

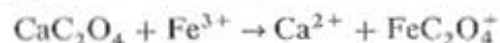
$CuCN$ rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika, przy czym powstaje jon kompleksowy



Przykładów reakcji kompleksowania, w wyniku których zachodzi rozpuszczenie osadu w nadmiarze odczynnika wytrącającego, można by przytoczyć znacznie więcej. Reakcje te zachodzą wówczas, gdy metal w związku tworzącym osad jest koordynacyjnie nienasycony, tzn. ma mniejszą liczbę koordynacji od liczby koordynacji charakterystycznej dla danego kationu (na ogół maksymalnej liczby koordynacji). Metal może zwiększać swoją liczbę koordynacji nie tylko w wyniku reakcji przyłączenia wspólnych jonów, ale również w wyniku reakcji podstawienia przez inne ligandy. I tak chlorek srebra łatwo rozpuszcza się w roztworach amoniaku, tiosiarczanu lub cyjanku z utworzeniem kompleksów, w których chlorki nie wchodzi w sferę koordynacji srebra



Reakcji podstawienia mogą ulegać nie tylko aniony, ale również kationy. Tak na przykład, CaC_2O_4 rozpuszcza się w roztworze soli Fe(III) wskutek powstawania rozpuszczalnego kompleksu szczawianowego Fe(III)



Ogólnym warunkiem przebiegu reakcji podstawienia jest większa trwałość kompleksów będących produktem reakcji niż kompleksów jonów tworzących osad. I tak kompleksy amoniakalne, tiosiarczanowe i cyjankowe srebra są trwalsze niż kompleksy chlorkowe, a kompleksy szczawianowe żelaza są trwalsze niż kompleksy szczawianowe wapnia.

Z przedstawionych przykładów widać, że reakcje kompleksowania mogą w sposób drastyczny zmieniać rozpuszczalność osadów analitycznych.

3.2. Technika pracy w analizie wagowej

3.2.1. Oddzielanie osadu od roztworu

W celu oddzielenia osadu od roztworu macierzystego należy osad odsączyć i przemyć. *Sączenie* jest to mechaniczne rozdzielanie mieszaniny roztwór-osad za pomocą warstw porowatych (sączki filtracyjne, spieki porowate), które zatrzymują cząstki osadu, a przepuszczają roztwór. Przemywanie osadu polega na działaniu na oddzielone osady roztworem lub cieczą przemywającą.

Sączenie

Sposób sączenia zależy od dalszego postępowania z oddzielnym osadem. Jeżeli następnie osad się praży, wówczas stosuje się na ogół sączenie przez bibułę, jeżeli natomiast osad będzie tylko suszony, to sączy się go przez szklane tygle z dnem porowatym. Do sączenia osadów, które praży się w niewysokiej temperaturze (400—600°C, np. PbSO_4) stosuje się porcelanowe tygle z dnem porowatym. Przygotowanie osadu do ważenia zależy od jego właściwości. Są osady, które wystarczy przed ważeniem tylko wysuszyć, inne wymagają prażenia, aby osiągnąć stały skład.

Sączenie przez bibułę

Dobór sączka. Sączki używane w pracowni ilościowej są to sączki bezpopiołowe z bibuły wytrawionej rozcieńczonymi roztworami kwasów solnego i fluorowodorowego. Sączki te po spalaniu pozostawiają

mniej niż 0,1 mg popiołu (zwykle 0,03—0,07 mg). Przy ważeniu z dokładnością do 0,1 mg, masy popiołu można nie uwzględniać. Jeżeli masa popiołu sączka jest większa niż 0,1 mg, należy odejmować ją od masy osadu. Masa popiołu podawana jest na opakowaniu. Najczęściej używane są sączki firmy Schleicher lub firmy Niederschlag.

W zależności od rodzaju osadu stosuje się sączki o różnym stopniu porowatości. Osady drobnoziarniste, np. BaSO_4 , sączy się przez sączki „twarde”, ściste, o najmniejszych porach. Firma Schleicher oznacza sączki twarde niebieskim paskiem na opakowaniu, firma Niederschlag niebieską etykietą. Sączki średnie są stosowane do sączenia większości osadów krystalicznych (np. CuSCN ; ZnNH_4PO_4). Są one oznaczone białym paskiem lub żółtą etykietą. Do sączenia osadów bezpostaciowych galaretowatych (np. Fe(OH)_3 ; Al(OH)_3) stosuje się sączki „miękkie”. Są one oznaczone czarnym paskiem, czerwoną etykietą. Im gęściejszy sączonek, tym wolniej przebiega sączenie.

Wielkość sączka zależy od ilości osadu, a nie od objętości roztworu. Osad powinien zajmować od 1/3 do 1/2 pojemności sączka. Większą ilość osadu trudno byłoby dokładnie przemyć. Poza tym, gdy sączonek jest wypełniony prawie całkowicie, możliwe są straty osadu. Dokładne przemycie utrudnia również zbyt duży sączonek (za mała ilość osadu w sączku). Następuje wówczas znacznie większe zużycie roztworu do przemywania, które trwa dłużej, a przesącz niepotrzebnie się rozcieńcza. Do sączenia osadów bezpostaciowych najczęściej stosuje się sączki o średnicy 11 i 9 cm, a do osadów krystalicznych — 7 cm.

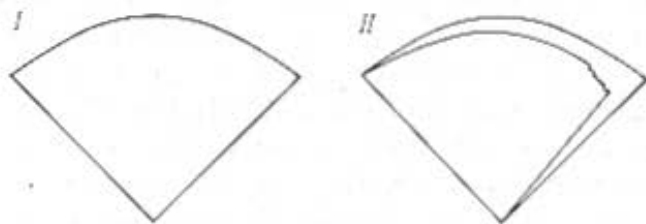
Gdy do dalszej analizy potrzebny jest tylko przesącz, a osad jest zbyt cenny, stosuje się sączonek fałdowany, karbowany. W analizie wagowej nie stosuje się jednak prawie nigdy sączków fałdowanych, ponieważ dokładne przemywanie osadu na takich sączkach jest prawie niemożliwe.

Zakładanie sączka. Do wymiarów sączka dobiera się wielkość lejka. Brzeg sączka powinien znajdować się o 5—15 mm poniżej krawędzi lejka. W żadnym przypadku brzegi sączka nie mogą wystawać poza krawędź lejka. Używane do sączenia lejki mają kształt stożków z kątem 60° przy wierzchołku, co ułatwia zakładanie sączka.

Istnieją dwa sposoby zakładania sączka (rys. 3.13).

Pierwszy sposób polega na złożeniu sączka wzdłuż średnicy na połowę, a następnie znów na połowę, dokładnie pod kątem prostym (rys. 3.13-I). Tak złożony sączonek rozkłada się i otrzymany stożek wkłada do

suchego lejka, przytrzymuje palcem i zwilża wodą destylowaną. Pęcherzyki powietrza pozostałe między sączkiem a powierzchnią lejka usuwa się przez naciskanie palcem. Stosując drugi sposób, sączek składa się na pół, a następnie jeszcze raz w taki sposób, aby zagięte brzegi złożonego we czworo sączka nie pokrywały się (jak w sposobie pierwszym), lecz tworzyły kąt ok. $3-4^\circ$ (rys. 3.13-II). Po rozłożeniu takiego sączka otrzymuje się stożek, którego kąt rozwarcia jest nieco większy od 60° .



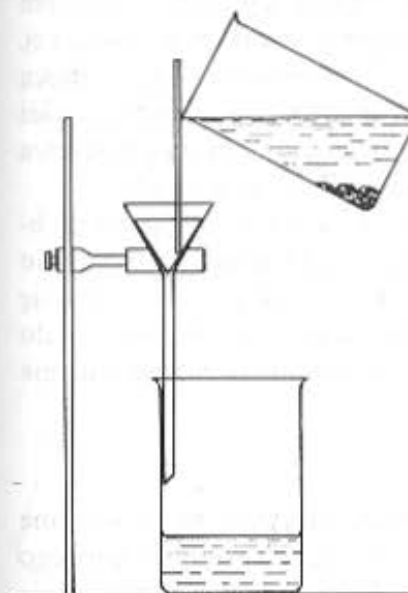
Rys. 3.13. Dwa sposoby składania sączka

Taki sączek dokładnie przylega do ścianek lejka tylko górną swą częścią. Dolna część powinna nieco odstawać od ścianek lejka. Aby zapewnić szczelne przyleganie górnego brzegu sączka do lejka, wskazane jest po złożeniu oberwanie górnego rogu sączka. Powierzchnia sączka jest teraz znacznie większa niż w przypadku szczelnego przylegania całego sączka do lejka, a sączenie odbywa się znacznie szybciej (pod warunkiem, że rurka lejka jest wypełniona wodą), co jest bardzo ważne podczas sączenia osadów koloidowych.

Po założeniu sączka jednym z wyżej wymienionych sposobów należy rurkę lejka napęlnić wodą destylowaną. W tym celu nalewa się do niego wody, która po spłynięciu powinna pozostać w rurce lejka; gdyby to nie nastąpiło, należy napęlnić lejek wodą powyżej brzegu sączka, po czym unieść nieco sączek w górę, aby woda wypełniła rurkę lejka. Następnie sączek należy opuścić i przytrzymując jego krawędź palcami czekać na spłynięcie wody. Czasami przesunięcie sączka w górę i w dół należy wykonać kilkakrotnie. Całkowite wypełnienie wodą rurki lejka oraz brak pęcherzyków powietrza między sączkiem a lejkiem wskazuje na właściwe położenie sączka w lejku. Utrzymanie słupa cieczy w lejku znacznie przyspiesza sączenie.

Wykonanie sączenia. Do sączenia przystępuje się po opadnięciu osadu. Lejek z sączkiem umieszcza się w statywie, pod lejek podstawia zlewkę, której wielkość musi być dobrana do objętości roztworu po

odsączeniu i przemyciu osadu. Rurka lejka powinna dotykać ścianek zlewki, aby spadające podczas sączenia krople cieczy nie rozpryskiwały się przy uderzeniu o powierzchnię cieczy. Rurka lejka powinna być umieszczona dostatecznie wysoko, aby nie dotykała, a tym bardziej nie zanurzała się w przesączu. Ciecz z nad osadu nalewa się na sączek za pomocą pałeczki szklanej — bagietki, którą stosuje się do mieszania roztworu podczas wytrącania osadu. W czasie sączenia pałeczkę trzyma się lewą ręką pionowo lub lekko skośnie nad lejkiem, przy czym dolny koniec pałeczki powinien znajdować się nad tą częścią sączka, gdzie warstwa bibuły jest potrójna (rys. 3.14).



Rys. 3.14. Sączenie przez sączek z bibuły

Sączenie bez użycia pałeczki jest niedopuszczalne. Jej użycie zapobiega rozpryskiwaniu cieczy, jak również spływaniu kropli po zewnętrznej ścianie zlewki, w której znajduje się osad. Koniec bagietki powinien być gładki i równo obtopiony. Podczas sączenia (nie przemycania) sączek powinien być stale dopełniany roztworem, aby nie dopuścić do przerwania słupa cieczy w rurce lejka. Poziom cieczy na sączku powinien znajdować się o 3—5 mm poniżej brzegu sączka. Zlewając początkowo klarowną ciecz, nie należy poruszać osadu z dna, dlatego zlewkę przez czas sączenia trzeba trzymać pochyloną nad lejkiem. Stawia się ją na stole dopiero wówczas, gdy na sączek zaczął się

dostawać cząstki osadu i szybkość sączenia się zmniejsza. Można wtedy odczekać, aż ciecz w sączku opadnie mniej więcej do połowy wysokości sączka, po czym należy dolewać ciecz ponownie.

Przed przeniesieniem głównej masy osadu na sączek należy zwrócić uwagę, czy przesącz jest całkowicie klarowny (gdyby był mętny, przelewa się go drugi raz przez ten sam sączek). W celu przeniesienia osadu na sączek dodaje się do zlewki z osadem kilka mililitrów cieczy przemylającej (taką ilość, aby mieściła się jednorazowo na lejku), skłóca pręcikiem i zlewa zawiesinę po pałeczce na sączek. Czynność tę powtarza się kilka razy. Pomimo to na ściankach zlewki pozostaje nieznaczna ilość osadu, którą usuwa się przez pocieranie mokrym pręcikiem szklanym, którego koniec zanurza się często w cieczy przemylającej, znajdującej się na dnie zlewki, a gdy to nie pomoże — za pomocą pręcika, na którego koniec nałożono rurkę gumową (0,5—1 cm). Czyści się również ścianki zlewki kawałkiem bibuły ilościowej, którą przesuwają się za pomocą bagietki, a następnie spala się wraz z sączkiem.

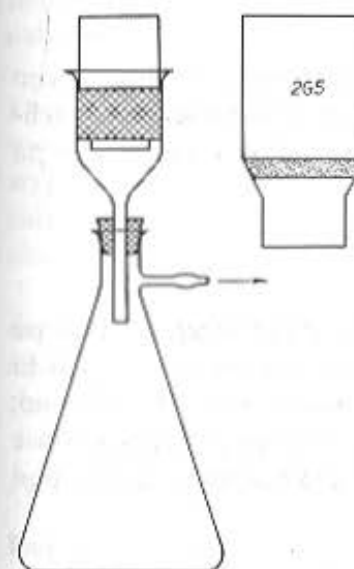
Przy użyciu bagietki z gumką, którą zmywa się całą powierzchnię wewnętrzną zlewki, należy pamiętać o dokładnym jej płukaniu cieczą przemylającą, aby uniknąć strat na skutek przyczepiania się osadu do powierzchni gumy. Dlatego pałeczkę taką stosuje się tylko do usuwania resztek osadu, a nie wolno jej używać podczas wytrącania osadów i przenoszenia ich na sączek.

Sączenie przez tygle z dnem porowatym

Spośród tygli z dnem porowatym największe znaczenie mają używane w pracowni szklane tygle Schotta. Są one zrobione z trudno topliwego szkła, a ich dna są z porowatej masy otrzymanej przez spiekanie proszku szklanego o odpowiedniej ziarnistości. Tygle te, oznaczone symbolem G, mają pięć stopni porowatości oznaczonych cyframi od 1 do 5 za literą G. W analizie ilościowej korzysta się z dwóch rodzajów tygli: G3 (przeciętna średnica porów 20—30 μm) do osadów grubokrystalicznych i G4 (średnica 5—10 μm) do osadów drobnokrystalicznych. Przez tygle z dnem porowatym sączy się zasadniczo tylko osady krystaliczne, ponieważ bezpostaciowe (np. $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{OH})_3$) zatykają łatwo pory i uniemożliwiają sączenie.

Sączenie osadów przez tygle porowate wykonuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Tygiel Schotta umieszcza się w pierścieniu gumowym, który włożony jest do specjalnego szklanego lejka (tzw.

tulipana). Rurka szklanego lejka jest umieszczona w korku lub krawku gumowym zamykającym kolbę próżniową — ssawkową (rys. 3.15). Kolba próżniowa, zabezpieczona poprzez dodatkową kolbę przed dostaniem się do niej wody wskutek zmiany ciśnienia, jest połączona z próżniową pompką wodną. Gdy strumień wody przepływa przez pompkę, w kolbie próżniowej spada ciśnienie, dzięki czemu ciecz z tygla zostanie do niej wciągnięta, osad zaś zatrzymuje się na porowatej płytce szklanej. Sączoną ciecz dolewa się do tygla, nie czekając aż poprzednio nalana porcja zostanie przesączona. Sączenie takie trwa znacznie krócej niż sączenie przez bibułę i stwarza dobre warunki do przemycia osadu.



Rys. 3.15. Zestaw do sączenia próżniowego i tygiel Schotta z porowatym dnem

Tygiel porowaty przed analizą musi być wymyty, wysuszony i zważony. Czyszczenie tygla rozpoczyna się od mechanicznego usunięcia osadu. Resztę osadu rozpuszcza się w odpowiednim rozpuszczalniku, przepuszczając rozpuszczalnik przez tygiel lub ogrzewając go wraz z rozpuszczalnikiem w zlewce. Po usunięciu, np. zanieczyszczeń organicznych, ogrzewa się tygiel w mieszaninie stężonych kwasów siarkowego i azotowego. Następnie tygiel przemylają wielokrotnie wodą wodociągową, po czym kilkakrotnie wodą destylowaną i suszy w odpowiedniej temperaturze. Tygiel pusty powinien być przygotowany w takich samych warunkach, jakie później stosuje się podczas oznaczania.

Mniej rozpowszechnione od tygli szklanych są *tygle porcelanowe z dnem porowatym* (Koeniga). Stosuje się je do odsączania osadów (np. PbSO_4), które następnie muszą być ogrzewane w temp. 400—600°C.

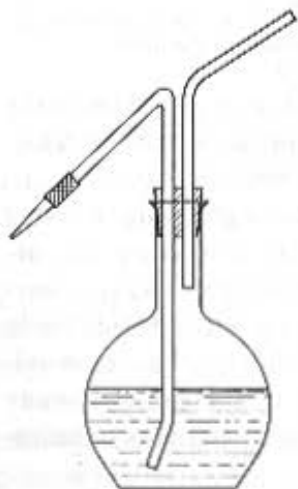
Najstarszym typem tygli porcelanowych do sączenia są *tygle Goocha*, w których sączenie odbywa się przez warstwę azbestu, umieszczoną między dziurkowanym dnem a porcelanową dziurkowaną wkładką oraz nad tą wkładką. Stosowanie tych tygli jest znacznie bardziej kłopotliwe, przede wszystkim ze względu na pracochłonne ich przygotowanie.

Przemywanie osadów

Przemywanie ma na celu oczyszczenie wytrąconego i odsączonego osadu z zanieczyszczeń, których większa część ma charakter powierzchniowy. Stosuje się dwa sposoby przemywania osadów: przemywanie na sączku i przez dekantację.

Przemywanie na sączku

Jest to najczęściej stosowany sposób przemywania. Bezpośrednio po przeniesieniu osadu na sączek przemywa się go za pomocą tryskawki (rys. 3.16). Jest to kolba płaskodenna o pojemności 100—500 ml, zamknięta korkiem z dwoma otworami, przez które przechodzą dwie szklane rurki o różnych długościach. Przez krótszą rurkę (zgiętą pod



Rys. 3.16. Tryskawka

kątem ok. 135°) wdmuchuje się powietrze, a przez dłuższą rurkę (w górnej części zgiętą pod kątem ok. 45°) ciecz wytryskuje z kolby; ma ona górny koniec połączony za pomocą wężyka gumowego z końcówką. Otwór końcówki powinien być mały (ok. 0,5 mm), aby woda wypływała z tryskawki cienkim strumieniem.

Przemywanie można prowadzić w następujący sposób: strumień cieczy przemywającej kieruje się na część sączka wolną od osadu i następnie stopniowo dochodzi się do osadu. Gdy sączek napelni się prawie całkowicie, tak aby odległość cieczy od brzegu sączka wynosiła 1—2 mm, pozwala się jej całkowicie spłynąć. Następnie kilkakrotnie napelnia się sączek cieczą, kieruje osad w dół sączka i czeka, aż ciecz całkowicie spłynie.

Przy drugim sposobie przemywania na sączku kieruje się ciecz kroplami na brzeg sączka, obracając lejek. Jednocześnie osad zmywa się w dół sączka, gdzie styka się on dłużej z przemywającą cieczą. Gdy ciecz wypełni połowę sączka, przestaje się ją dolewać i czeka, aż spłynie całkowicie z osadu, po czym ponownie przemywa się osad kroplami cieczy.

Po kilkakrotnym przemyciu osadu przystępuje się do sprawdzenia, czy przemycie jest dostateczne. W tym celu do próbki pobiera się ok. 5 ml ostatniej porcji przesączu i przeprowadza odpowiednią reakcję, polecaną w danej metodzie oznaczenia.

Przemywanie przez dekantację

Dekantacja jest to metoda oddzielania osadu od cieczy, wykorzystująca sedymentację cząstek osadu, tj. opadanie cząstek fazy stałej w cieczy pod wpływem siły ciężkości. Przemywanie przez dekantację polega na zalaniu osadu cieczą przemywającą, wymieszaniu i po opadnięciu osadu, zlanie cieczy przez sączek.

Przemywanie przez dekantację stosuje się w przypadku osadów, których przemycie na sączku nie jest skuteczne. Dotyczy to przede wszystkim osadów bezpostaciowych.

Przemywanie przez dekantację przeprowadza się przez prawie całkowite zlanie cieczy macierzystej na sączek; pozostawiając osad w zlewce. Następnie po dodaniu do osadu porcji cieczy przemywającej, wymieszaniu osadu pręcikiem, pozostawieniu do opadnięcia i po odstaniu, ponownie zlewa się klarowną cieczą (możliwie bez osadu) przez sączek.

Proces ten powtarza się kilkakrotnie, po czym przenosi osad na sączek i kończy przemywanie na sączku.

Ogólne uwagi dotyczące przemywania

Podczas każdego przemywania osadu należy dążyć do całkowitego odmycia jak najmniejszą ilością cieczy, aby uniknąć strat osadu i zbytecznego rozcieńczania przesączu oraz skrócić czas przemywania. Lepiej jest przemywać osad częściej małymi porcjami cieczy, niż rzadziej dużymi. Efektywność przemycia, jak wynika z poniższego uzasadnienia, jest wówczas większa.

Jeżeli osad jest zwilżony np. a (ml) roztworu macierzystego o stężeniu soli nierozpuszczalnych c_0 (mg/ml), to masę soli nierozpuszczalnych w osadzie m_0 (mg) przed przemyciem wyraża równanie

$$m_0 = ac_0 \quad (3.29)$$

Masa substancji nierozpuszczalnych m_1 po 1-krotnym przemyciu osadu roztworem cieczy przemywającej o objętości b (ml)

$$m_1 = ac_1 = ac_0 \frac{a}{a+b} \quad (3.30)$$

ponieważ

$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{a}{a+b} \quad (3.31)$$

po 2-krotnym przemyciu (zakłada się, że osad zawsze zatrzymuje a ml cieczy)

$$m_2 = ac_2 = a \frac{a}{a+b} c_1 = ac_0 \left(\frac{a}{a+b} \right)^2 \quad (3.32)$$

po n -krotnym:

$$m_n = ac_0 \left(\frac{a}{a+b} \right)^n \quad (3.33)$$

Ponieważ n występuje jako wykładnik, efektywność przemycia będzie znacznie większa, jeżeli przemywa się osad wielokrotnie małymi porcjami, np. osad zatrzymał 1 ml cieczy macierzystej o stężeniu substancji nierozpuszczalnych 10 mg/ml. Zawartość substancji nierozpuszczalnych po 1-krotnym przemyciu 9 ml cieczy wynosi 1 mg, a po 3-krotnym

przemyciu (za każdym razem 3 ml cieczy) — 0,15 mg. Zatem przemycie tą samą objętością cieczy jest w drugim przypadku 7-krotnie efektywniejsze.

Suszenie i prażenie osadów

Osad przed zważeniem musi być wysuszony lub wyprażony w temperaturze zależnej od właściwości osadu. Suszenie lub prażenie ma na celu otrzymanie osadu o ściśle określonym składzie.

Suszenie osadów

Suszenie jest prostsze i łatwiejsze w wykonaniu niż prażenie, ale dla wielu osadów jest niewystarczające do uzyskania stałego składu. Suszenie osadów prowadzi się w suszarkach elektrycznych, na ogół w temp. 105–140°C. Osady w tyglu z dnem porowatym (najczęściej w tyglu Schotta) suszy się do stałej masy (różnica dwóch kolejnych ważen powinna być mniejsza niż 0,0005 g). Czas suszenia do pierwszego ważenia wynosi na ogół 1–2 h, a następnie po 30 min sprawdza się stałość masy. Tygle wstawione do suszarki powinny być od zewnątrz wysuszone za pomocą bibuły. Do suszarki z już podsuszonymi substancjami nie powinno się wstawiać nowych, wilgotnych próbek, ponieważ przedłuży to czas suszenia. Tygiel lub naczynko wagowe, po wysuszeniu wstawia się do eksykatora na kilkanaście minut, aby ochłodziło się do temperatury otoczenia (pokój wagowy).

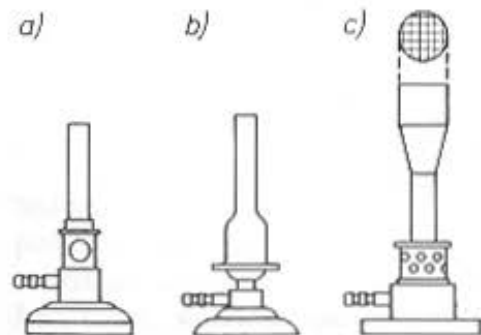


Rys. 3.17. Otwieranie eksykatora

Eksykator jest to grubościennie naczynie szklane z dobrze doszlifowaną pokrywą. W dolnej części znajduje się środek osuszający, najczęściej CaCl_2 . Tygla lub naczynka wstawia się do otworów porcelanowej wkładki. Substancja ważona stygnie w eksykatorze, nie pochłaniając wilgoci ani dwutlenku węgla z powietrza. Eksykator otwiera się przez przesuwanie pokrywy w bok w płaszczyźnie szlif (rys. 3.17), co należy czynić ostrożnie. Eksykator przenosi się, trzymając pokrywę z dwóch stron kciukami rąk. Powierzchnie doszlifowane eksykatora powinny być lekko posmarowane wazeliną.

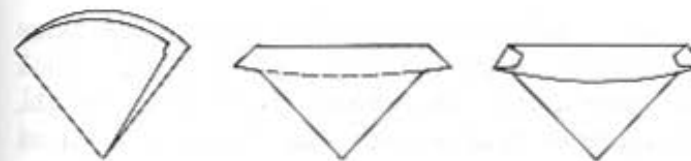
Prażenie osadów

Palniki. Prażenie osadów prowadzi się na palnikach gazowych lub w piecach elektrycznych. Prażenie osadu odsączonego na bibule jest zawsze poprzedzone takimi etapami wstępnymi, jak suszenie osadu z sączkiem, a następnie jego spalanie nad palnikiem. W laboratorium najczęściej stosuje się palniki Bunsena, Teclu i Mekera (rys. 3.18). Palniki te różnią się sposobem regulacji dopływu gazu i powietrza. W palnikach Bunsena i Mekera dopływ powietrza reguluje się za pomocą ruchomych pierścieni z otworami, w palnikach Teclu — przez podnoszenie lub opuszczanie metalowego krążka osadzonego na gwincie. Cechą charakterystyczną palnika Mekera jest nasadka z siatką niklową, która powoduje powstanie licznych, małych płomyków, dających w sumie gorący i skoncentrowany płomień. Temperatura w prażonym tyglu nad palnikiem Mekera wynosi ok. 1000°C , w palniku Teclu ok. 900°C , w palniku Bunsena ok. 800°C . Palnik należy zapalać i gasić zawsze przy zamkniętym całkowicie dopływie powietrza. Należy również zwracać uwagę, aby płomień palnika nie „przeskakiwał”.



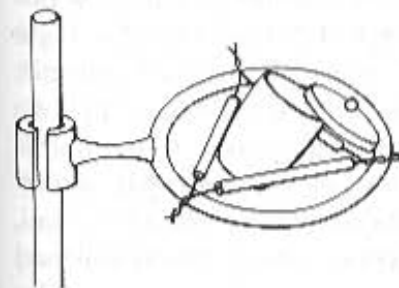
Rys. 3.18. Palniki: a) Bunsena, b) Teclu, c) Mekera

Spalanie sączków. Spalanie sączków z osadem, tzw. spalanie „na mokro”, które stosuje się najczęściej, prowadzi się w następujący sposób: sączek z osadem wyjmuje się ostrożnie z lejka i składa w sposób pokazany na rys. 3.19 (najpierw zawija się górny brzeg sączka przykrywając osad), a następnie wkłada do tygla uprzednio wyprażonego i zważonego tak, aby dolna część sączka z osadem była u góry. Jeżeli osad zatrzymał dużo wody, to przed złożeniem sączek osusza się przez położenie na bibule i bardzo ostrożne naciskanie drugim kawałkiem bibuły.



Rys. 3.19. Składanie sączka z osadem

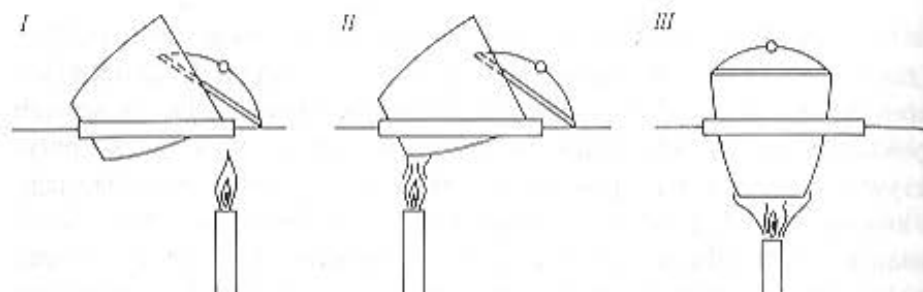
Tygiel z sączkiem umieszcza się w porcelanowym trójkącie, położonym na pierścieniu przymocowanym do statywu, co umożliwia regulowanie ogrzewania tygla przez podnoszenie lub opuszczanie kółka (rys. 3.20). Tygiel przykrywa się ukośnie ustawioną pokrywą, przy czym pokrywa oparta o trójkąt zamyka tygiel tylko do połowy. Palnik



Rys. 3.20. Ustawienie tygla w trójkącie położonym na pierścieniu

z małym, nieświecącym płomieniem (ok. 2 cm) ustawia się pod pokrywą w takiej odległości, aby nie dopuścić do wrzenia cieczy w osadzie. Ogrzane gazy skierowane przez pokrywę suszą osad (rys. 3.21-I).

Po wysuszeniu sączka i osadu przesuwają się mały płomek pod dno tygla (rys. 3.21-II) i przystępuje do zwęglenia sączka. Należy ogrzewać ostrożnie, aby nie dopuścić do gwałtownego wydzielania dużych ilości dymów, a tym bardziej do zapalenia się gazowych produktów rozkładu bibuły, które porywają ze sobą drobniejsze cząstki



Rys. 3.21. Etapy spalania sączka: I — suszenie, II — zwęglanie, III — prażenie osadu

osadu. Po zwęglaniu sączka, gdy ustanie wydzielanie się dymu, zwiększa się nieco płomień. Spalanie węgla z sączka wykonuje się jednak w możliwie niskiej temperaturze, aby uniknąć skoksowania węgla, utrudniającego jego spalanie, oraz redukującego działania węgla na osady.

Prażenie. Po spaleniu węgla z sączka, przystępuje się do prażenia osadu. Tygiel ustawia się pionowo, przykrywa i praży na palniku (rys. 3.21-III) lub w piecu elektrycznym. W czasie prażenia na palniku należy zwracać uwagę, aby dno tygla znajdowało się nieco powyżej wewnętrznego stożka płomienia. Wewnętrzny, niebieski, redukujący stożek na temp. 300—500°C, podczas gdy zewnętrzny, jasnofioletowy ok. 1400°C. Najwyższa temperatura płomienia panuje w odległości kilku mm od stożka wewnętrznego. Umieszczenie dna tygla w wewnętrznym stożku powoduje jego nierównomierne ogrzewanie, które może być przyczyną pęknięcia tygla. W czasie prażenia uchyla się co jakiś czas pokrywkę, aby ułatwić dostęp powietrza i ewentualne wydzielanie się gazów. Po wyprażeniu usuwa się na minutę palnik, aby tygiel ostygł, bierze się go szczypcami metalowymi (z niklu lub ze stali, końcówki szczypiec muszą być bezwzględnie czyste) ogrzanymi nad płomieniem (lecz nie w płomieniu) palnika i wstawia do eksykatora. Po 30 min tygiel waży się, praży ponownie w ciągu 15—30 min i waży. Osad uważa się za całkowicie wyprażony, jeżeli różnica dwóch kolejnych ważeń nie przekracza 0,0005 g [1.12]. Jeżeli różnica jest większa, praży się osad jeszcze raz. Długotrwałe prażenie osadu w celu uniknięcia powtórnego ważenia jest bezwzględnie niewskazane, ponieważ może spowodować znaczne błędy. Czas prażenia osadu do pierwszego ważenia jest podany w przepisach dla danego oznaczenia [1.5; 2.3; 2.4; 3.6; 3.7].

3.3. Przykłady oznaczeń wagowych

3.3.1. Oznaczanie wody

Rodzaje wody w związkach nieorganicznych

W związkach nieorganicznych mogą występować cząsteczki wody, związane w różny sposób.

Woda higroskopijna

Jest to woda, którą substancje zatrzymują na powierzchni wskutek higroskopijności. Nazywa się ją czasami wilgotnością. Jej zawartość zależy od wielkości ogólnej powierzchni, od właściwości tej powierzchni i od wilgotności powietrza. Woda ta jest słabo związana i może być usunięta przez wysuszenie w temp. 110—130°C.

Woda krystalizacyjna

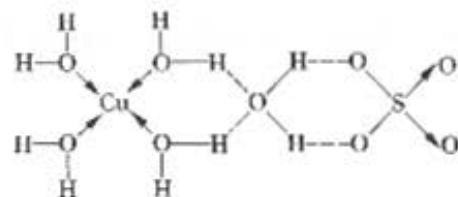
W przeciwieństwie do wody higroskopijnej (wilgotności), występuje ona w określonych stosunkach stechiometrycznych w uwodnionych związkach, zwanych hydratami, które tworzą na ogół duże, dobrze uformowane kryształy. Stąd pochodzi jej nazwa. Woda krystalizacyjna zajmuje określone położenia w sieci krystalicznej i jest na ogół związana bezpośrednio z kationem (woda koordynacyjna kationowa) lub anionem (woda anionowa).

Woda koordynacyjna kationowa jest związana z kationem za pomocą wiązań koordynacyjnych, np. w akwokompleksie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, lub rzadziej za pomocą kowalencyjnych wiązań atomowych np. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Woda anionowa jest związana wiązaniami wodorowymi, nie jest ona często spotykana. Występuje zazwyczaj w uwodnionych siarczanychach, w których liczba cząsteczek wody jest większa od liczby koordynacyjnej jonu metalu.

Oba rodzaje wody krystalizacyjnej występują w pięciowodnym siarczanie miedzi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Cztery cząsteczki wody są związane z jonem miedzi (liczba koordynacji jonu Cu^{2+} wynosi cztery), a piąta

połączona jest z anionem siarczanowym za pomocą dwóch wiązań wodorowych. Ta piąta cząsteczka wody, której usunięcie następuje dopiero w temp. 200–300°C, równocześnie jest związana wiązaniami wodorowymi z dwiema skoordynowanymi przez jon miedzi (II) cząsteczkami wody, co widać na schemacie



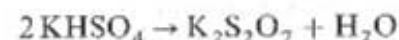
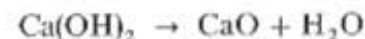
Szczególnym przypadkiem wody krystalizacyjnej jest woda sieciowa, występująca w hydratách w ilościach stechiometrycznych. Zajmuje ona określone miejsca w sieci krystalicznej, lecz nie jest związana bezpośrednio z żadnym poszczególnym kationem lub anionem. Występuje ona wówczas, gdy ani kation, ani anion nie wykazują wyraźnych skłonności do przyciągania cząsteczek wody, np. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, lub gdy liczba cząsteczek wody jest zbyt duża, aby mogły one być skoordynowane przez dany jon, np. w alunach $\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ tylko 6 cząsteczek H_2O jest skoordynowanych oktaedrycznie wokół jonu M^{3+} , pozostałe zaś 6 cząsteczek wody sieciowej jest również oktaedrycznie zgrupowanych, ale wokół jonu Me^+ . Znajdują się one jednak w zbyt dużej odległości, aby można było mówić o normalnej koordynacji.

Woda zeolityczna

Cząsteczki wody zajmują mniej lub bardziej przypadkowe miejsca w sieci krystalicznej i podczas odwadniania są tracone w sposób ciągły, bez pojawiania się nowej fazy stałej. Woda zeolityczna zajmuje miejsce pomiędzy warstwami sieci krystalicznej lub w jej przerwach. Usuwanie jej albo wcale nie zmienia sieci, albo tylko bardzo nieznacznie zmienia jej wymiary. Woda zeolityczna występuje np. w uwodnionych glino-krzemianach, powstających jako pierwsze produkty wietrzenia glino-krzemianów bezwodnych (natrolit $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, skolecyt $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i inne).

Woda konstytucyjna

W związkach zawierających wodę konstytucyjną nie występują cząsteczki wody, tylko grupy wodorotlenowe, dlatego określenie woda jest niewłaściwe. Cząsteczki wody wydzielają się podczas rozkładu termicznego tych substancji, np.



Podczas rozkładu następuje zmiana struktury.

Metody oznaczania wody

Metody pośrednie (oznaczanie wody krystalizacyjnej)

Polegają one na tym, że odważoną próbkę suszy się lub praży, a stratę masy przyjmuje za zawartość wody. Oznaczenie przez suszenie można przeprowadzić tylko dla niektórych soli, np. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Wykonanie oznaczenia. Suche naczynko wagowe suszy się w suszarce przez ok. 2 h w temp. 110–130°C, po czym po ostudzeniu w eksykatorze (ok. 30 min) waży się. Następnie ponownie suszy przez 0,5–1 h i waży. Czynność tę powtarza się aż do uzyskania stałej masy naczynka. Następnie w naczynku odważa się ok. 1 g badanej substancji i suszy przez 2–3 h w temp. 110–130°C. Podstawową zasadą jest suszenie aż do osiągnięcia stałej masy. Różnica między dwoma kolejnymi ważeniami nie powinna być większa niż 0,0005 g. Zawartość wody oblicza się w procentach na podstawie różnicy masy przed i po wysuszeniu substancji.

Metody bezpośrednie

W metodach bezpośrednich oznacza się wodę wydzieloną.

Suszenie w strumieniu powietrza polega na ogrzaniu próbki w strumieniu powietrza lub gazu obojętnego, pochłonięciu pary wodnej w odpowiednim odczynniku i oznaczeniu przyrostu masy naczynia z tym odczynnikiem.

Do oznaczenia stosuje się urządzenie opisane przez Kolthoffa (rys. 3.22). Odważkę próbki umieszcza się w łódeczce D i wstawia do rury



Rys. 3.22. Oznaczenie wody przez suszenie w strumieniu powietrza

C. Powietrze wchodzące do rury przepuszcza się przez odczynniki osuszające A i B. Po przejściu przez ogrzewaną rurę, w której umieszczona jest próbka, powietrze wraz z wydzieloną parą wodną przechodzi przez naczynka w kształcie U-rurek, z których pierwsze E zawiera bezwodny, granulowany chlorek wapnia, a następne (F i G) bezwodny nadchloran magnezu. Naczynka ilościowo zatrzymują parę wodną (rys. 3.22).

Prażenie w rurce jest prostsze i może być stosowane do oznaczenia wody w krzemionce oraz minerałach nie wymagających zbyt silnego prażenia w celu wydzielenia wody. Sposób ten opracowali S.L. Penfield i G.I. Brush.

Próbkę praży się w długiej szklanej rurce zatopionej z jednej strony, woda skrapla się w zimnej części rurki, część rurki z suchą pozostałością odcina się i odrzuca. Dłuższą część rurki z wodą waży się i po usunięciu wody waży ponownie. Różnica oznacza ilość skroplonej wody.

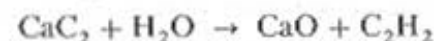
Destylacja z ksylenem polega na wydestylowaniu wody wraz z cieczą wrzącą powyżej temp. 100°C, w której woda nie rozpuszcza się i na odmierzeniu objętości wody. Najczęściej destylację prowadzi się z ksylenem, toluenem lub chlorowanymi węglowodorami. Do badanej próbki dodaje się nadmiar ksylenu i oddestylowuje go wraz z wodą.

Metodę tę można stosować do substancji nie ulegających rozkładowi w temperaturze wrzenia dodanej cieczy i nie zawierających składników lotnych i rozpuszczalnych w wodzie.

Metody chemiczne

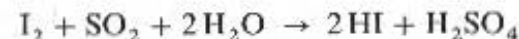
Do oznaczania małych ilości wody stosuje się często metody chemiczne wykorzystujące ilościowy przebieg reakcji wody z dodanym odczynnikiem.

Metoda acetylenowa polega na reakcji karbidu z wodą, w wyniku której powstaje acetylen, którego ilość oznacza się objętościowo lub wagowo



Metoda Fischera, która ma duże zastosowanie, polega na reakcji dwutlenku siarki z jodem, przebiegającej tylko w obecności wody.

Do roztworu zawierającego wodę dodaje się stopniowo z biurety odpowiednio przygotowany roztwór I_2 i SO_2 w pirydynie i obserwuje się odbarwienie I_2 , które następuje dopóki w badanym roztworze jest woda



Z chwilą przereagowania całej zawartości wody w badanym roztworze jod zabarwia roztwór na żółto-brunatny kolor, co wskazuje na koniec reakcji.

3.3.2. Oznaczanie baru lub siarczanów w postaci siarczanu baru

Zasada metody polega na wytrąceniu siarczanu baru z gorącego, kwaśnego roztworu przez dodanie rozcieńczonego kwasu siarkowego (w przypadku oznaczania baru) lub roztworu chlorku baru podczas oznaczania siarczanów.

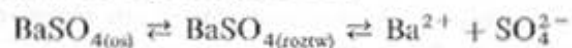
Właściwości osadu. Osad siarczanu baru ulega łatwo zanieczyszczeniu na skutek współstrącania, ponieważ wykazuje charakterystyczną skłonność do łącznego wytrącania wraz z innymi kationami i anionami obecnymi w roztworze. Współstrącanie następuje na skutek adsorpcji, okluzji, tworzenia kryształów mieszanych. Błędy spowodowane współstrącaniem wpływają na otrzymanie wyników za dużych lub za małych. Wyniki za małe otrzymuje się w obecności kationów (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} i innych), wytrącających się wraz z osadem w postaci siarczanów. Zaniżenie wyników następuje ze względu na mniejsze od Ba masy atomowe tych metali. Z kationów dwuwartościowych wymienić należy przede wszystkim Ca^{2+} . Choć CaSO_4 jest dużo łatwiej rozpuszczalny niż BaSO_4 , błędy w jego obecności mogą dochodzić do 7%. Z kationów trójwartościowych największe błędy powoduje obecność Fe^{3+} . Tłumaczy się to hydrolizą i powstawaniem koloidowych roz-

tworów zasadowych soli żelaza(III); cząsteczki te mają ładunek dodatni i dlatego są adsorbowane i okładowane przez ujemnie naładowany osad. Na błąd w oznaczeniu wpływa nie tylko mniejsza masa molowa $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ale i jego rozkład w czasie prażenia. Błąd w obecności Fe^{3+} jest tak duży, że należy je usunąć przez dwukrotne wytrącenie amoniakiem lub zredukowanie do dwuwartościowego za pomocą hydroksyloaminy. Fe^{3+} ulega współstrąceniu tylko w niewielkim stopniu. Ostatnio w obecności kationów 2- i 3-wartościowych stosuje się dodatek soli dwusodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego, jako czynnika maskującego (p. 5.4). Pribil [3.19] otrzymał dobre wyniki, oznaczając w ten sposób siarczany w obecności Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} lub Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

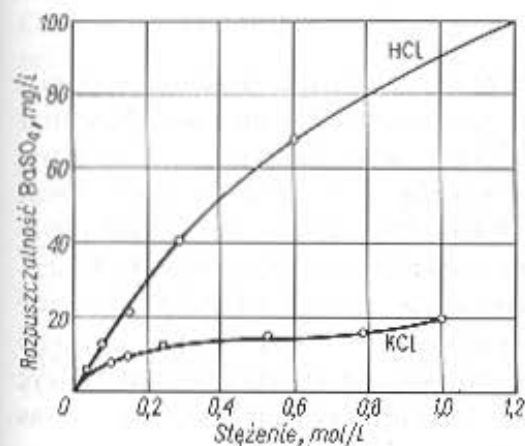
Obecność azotanów, chloranów, fosforanów, nadchloranów i chromianów prowadzi do dużych błędów, przy czym otrzymuje się wyniki za wysokie. Stosując, np. do wytrącania siarczanów $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ zamiast BaCl_2 , otrzymano wyniki o ok. 8% zawyżone. Spowodowane jest to mniejszą rozpuszczalnością $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ niż BaCl_2 i na skutek tego znacznie większą jego okluzją. Azotany należy usuwać z roztworu przez 2–3-krotne odparowanie ze stężonym HCl .

Krystaliczny osad BaSO_4 jest trudno rozpuszczalny w wodzie (ok. 0,3–0,4 mg w 100 ml), dlatego wytrąca się on, zwłaszcza na zimno, w postaci drobnokrystalicznej, przechodzącej przez sączek. Jest on praktycznie nierozpuszczalny w żadnym rozpuszczalniku i dlatego nie można go oczyścić przez powtórne wytrącanie.

Rozpuszczalność BaSO_4 znacznie wzrasta wskutek obecności mocnych kwasów, takich jak kwas solny i azotowy. Porównując rozpuszczalność BaSO_4 w równomolowych roztworach HCl i KCl stwierdza się, że rozpuszczalność w roztworze HCl jest znacznie większa (rys. 3.23). Wzrost rozpuszczalności w roztworach kwasu solnego jest spowodowany nie tylko wzrostem mocy jonowej roztworu, ale i przesunięciem równowagi reakcji tworzenia wodorosiarczanu na prawo, przez co zmniejsza się stężenie jonu SO_4^{2-}



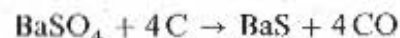
W czasie wytrącania stosuje się dodatek kwasu solnego i wytrącanie prowadzi się na gorąco, aby zwiększyć początkowo rozpuszczalność osadu; powoduje to zmniejszenie krytycznego stosunku



Rys. 3.23. Rozpuszczalność siarczanu baru w roztworach kwasu solnego i chlorku potasu

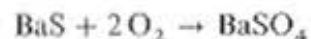
przesycenia. Otrzymuje się w tych warunkach osad czysty i dostatecznie grubokrystaliczny.

Prażenie osadu. Czysty siarczan baru podczas prażenia zaczyna się rozkładać dopiero w temp. ok. 1400°C , jednak w obecności zanieczyszczeń, jak np. żelazo, krzemionka i inne, rozkład zachodzi w znacznie niższej temperaturze. Dlatego nie jest wskazane przekroczenie temp. $800\text{--}900^\circ\text{C}$. W czasie prażenia siarczanu baru w obecności węgla z sączka już w temp. ok. 600°C może nastąpić redukcja BaSO_4 do BaS

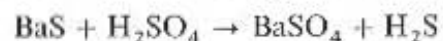


Dlatego też spalanie sączka z osadem należy prowadzić powoli, w możliwie najniższej temperaturze, z dobrym dostępem powietrza, a dopiero gdy węgiel jest już spalony, wypraża się osad w wysokiej temperaturze.

Siarczek baru prażony przez pewien czas w warunkach ułatwiających dostęp powietrza do tygla (tygiel w trójkącie ustawiony skośnie, palnik ustawiony nieco z boku, aby płomień nie obejmował całego tygla) utlenia się z powrotem do siarczanu baru



Jeżeli w osadzie pozostałaby jednak pewna ilość BaS , ulegnie on przekształceniu w siarczan pod działaniem kwasu siarkowego



Oznaczanie baru

Oznaczanie baru jest dokładniejsze niż oznaczanie siarczanów, ponieważ błędy współstrącania są w tym przypadku mniejsze. Nadmiar odczynnika wytrącającego (H_2SO_4) przy wytrącaniu nie jest szkodliwy, gdyż zaadsorbowany odczynnik ulatnia się w czasie prażenia. Osad zanieczyszczony będzie głównie BaCl_2 . Aby współstrącanie BaCl_2 było możliwie małe, należy wytrącanie prowadzić bardzo powoli z rozcieńczonych roztworów podczas intensywnego mieszania (porównaj zasady wytrącania osadów). Aby przeprowadzić chlorek baru — obecny w osadzie — w siarczan, należy wyprażony i ostudzony osad zwilżyć w tyglu kroplą stężonego H_2SO_4 , po czym ostrożnie „odpędzić” kwas i ponownie wyprażyć.

Wykonanie oznaczenia. Otrzymany obojętny roztwór BaCl_2 rozcieńcza się wodą destylowaną do objętości 4/5 kolby miarowej, dobrze miesza przez kilkakrotne odwrócenie kolby dnem do góry, po czym rozcieńcza do kreski i ponownie miesza. Taki sposób postępowania należy stosować przy każdym oznaczeniu. Pobiera się pipetą roztwór chlorku baru do zlewki o objętości 400 ml, dodaje 100 ml wody i 3 ml 2 mol/l roztworu HCl . Roztwór ogrzewa się na siatce, nie doprowadzając do wrzenia. W innej małej zlewce rozcieńcza się 5 ml roztworu H_2SO_4 o stężeniu 1 mol/l do objętości ok. 100 ml i ogrzewa do wrzenia. Następnie dodaje się powoli, po kropli, ten gorący roztwór do ogrzanego roztworu soli baru. Po wytrąceniu osadu przykrywa się zlewkę szkiełkiem zegarkowym i ogrzewa na łaźni wodnej (ok. 1 h) do opadnięcia osadu. Wtedy sprawdza się całkowite wytrącenie, dodając kilka kropli roztworu H_2SO_4 . Zmętnienie nie powinno wtedy wystąpić.

Można również pobrać kilka kropli klarownego roztworu znad osadu na szkiełko zegarkowe lub do próbówki i dodać kilka kropli BaCl_2 . Wytrącanie osadu świadczy o nadmiarze H_2SO_4 w próbce i całkowitym wytrąceniu baru w postaci BaSO_4 . Do sączenia przystępuje się po ostygnięciu roztworu (ok. 1 h po zdjęciu z łaźni). Dobrze jest zostawić zlewkę z osadem na kilka godzin lub na noc. Klarowny roztwór znad osadu zlewa się przez twardy sączek, osad przemywa 2-krotnie przez dekantację, używając za każdym razem 25 ml wody z dodatkiem 5 kropli 1 mol/l roztworu H_2SO_4 . Osad przenosi się na sączek, cząstki osadu przyczepione do ścianek zlewki i przecika (używanego do mieszania) zbiera się za pomocą pałeczki zakończonej gumką.

Osad przemywa się wodą z H_2SO_4 , a następnie czystą wodą do zaniku reakcji na jony Cl^- (5 ml przesączu nie powinno dawać zmętnienia z 1 ml 0,1 mol/l roztworu AgNO_3).

Sączek zwija się, wkłada do wyprażonego do stałej masy tygla i ostrożnie spala. Po 30 min odsuwa się palnik, dodaje kroplę stężonego H_2SO_4 , odpędza nadmiar H_2SO_4 przez bardzo ostrożne ogrzewanie, po czym stopniowo podwyższa się temperaturę i w końcu praży osad przez ok. 15 min. Tygiel studzi się w eksykatorze (30 min), waży i praży do stałej masy.

Mnożnik analityczny do przeliczenia masy BaSO_4 na Ba

$$\frac{M_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = 0,5885 \quad (M — \text{symbol masy molowej})$$

Oznaczanie siarczanów

Oznaczanie siarczanów różni się od oznaczania baru. Aby zmniejszyć błędy powodowane przez współstrącanie, roztwór BaCl_2 dodaje się dość szybko. W tych warunkach zachodzi adsorpcja i okluzja BaCl_2 , co powoduje zwiększenie masy osadu. Ponieważ jednak BaSO_4 wytrącany z roztworów siarczanów alkalicznych, zawiera zawsze domieszkę tych siarczanów (Na_2SO_4 , K_2SO_4), które wpływają na zmniejszenie masy osadu, następuje więc kompensacja błędów. W rezultacie otrzymuje się osad o masie nieco zawyżonej, co zostaje jednak wyrównane stratą osadu wskutek jego rozpuszczalności w wodzie podczas przemywania. Stosuje się niewielki nadmiar odczynnika (10—20%), podczas gdy przy oznaczaniu Ba może być duży nadmiar H_2SO_4 .

Przy oznaczaniu siarczanów należy odsączyć osad BaSO_4 dość szybko (1—1,5 h), aby nie dopuścić do zbytnej adsorpcji BaCl_2 , natomiast przy oznaczaniu baru należy pozostawić go na kilka godzin lub na noc.

Wykonanie oznaczenia. Badany roztwór, zawierający nie więcej niż 0,2 g SO_4^{2-} , rozcieńcza się w zlewce wodą do objętości 200 ml, dodaje 1 ml stężonego HCl (stężenie HCl w roztworze powinno wynosić 0,05—0,1 mol/l) i ogrzewa do wrzenia. W osobnej zlewce należy rozcieńczyć 10 ml 5% (m/m) roztworu BaCl_2 do 50 ml i ogrzać do wrze-

nia. Do roztworu siarczanów dodaje się dość szybko roztwór BaCl_2 (3—4 krople/s), mieszając jednocześnie roztwór pręcikiem szklanym. Roztwór z osadem ogrzewa się na łaźni wodnej przez 1 h, sprawdza na całkowite wytrącenie, dodając kilka kropli roztworu BaCl_2 i obserwuje, czy nie pojawia się zmętnienie. Po ostygnięciu roztwór sączy się przez twardy sączek, przemywa wodą do całkowitego odmycia jonów Cl^- . Sączek ostrożnie spala się i praży osad przez 15 min, po ostygnięciu w eksykatorze waży się i praży ponownie do osiągnięcia stałej masy.

Mnożnik analityczny

$$\frac{M_{\text{SO}_4}}{M_{\text{BaSO}_4}} = 0,4115$$

3.3.3. Oznaczanie żelaza i niklu

Oznaczanie żelaza w postaci tlenku

Zasada metody. Z roztworów soli Fe(III) wytrąca się uwodniony wodorotlenek Fe(III) (a właściwie $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, zawierający zmienną ilość wody). Osad po odsączeniu i przemyciu praży się i waży jako Fe_2O_3 .

Właściwości osadu. Wytrącony osad wyróżnia się wyjątkowo małą rozpuszczalnością w wodzie: w roztworze o pH 4 rozpuszcza się mniej niż 0,05 mg Fe(III) w 1 l, dzięki czemu całkowite wytrącenie Fe(III) następuje już w środowisku słabo kwaśnym. Iloczyn rozpuszczalności Fe(OH)_3 wynosi 10^{-36} . Na wytrącenie ilościowe nie wpływa stężenie jonów OH^- , ponieważ osad nie rozpuszcza się w alkalicznych roztworach.

Wodorotlenek Fe(III) jest koloidem, o charakterze liofilowym. Aby uniknąć tworzenia się zoli, wytrąca się Fe(III) na gorąco z roztworu zawierającego sole amonowe. Ponieważ osad trudno peptyzuje i jest trudno rozpuszczalny, do przemywania można stosować gorącą wodę. Ze względu na dużą powierzchnię osad wykazuje wybitne właściwości adsorpcyjne. W kwaśnym środowisku adsorbowane są głównie aniony (gdy dodaje się powoli amoniak), w zasadowym — kationy. Aby

zmniejszyć adsorpcję kationów, dodaje się dużą ilość soli amonowych, przez co zwiększa się adsorpcję jonów amonowych, a zmniejsza adsorpcję innych kationów.

Wykonanie oznaczenia. Odmierza się pipetą 20—25 ml roztworu soli Fe(III) z kolby miarowej do zlewki, dodaje 1 ml stężonego HCl i ogrzewa do temperatury ok. 70°C (do pojawienia się pierwszych pęcherzyków na dnie zlewki), następnie dodaje się 1 ml stężonego HNO_3 lub 2—3 ml 3% (m/m) roztworu H_2O_2 i ogrzewa roztwór do słabego wrzenia, które utrzymuje się w ciągu kilku minut. Utlenienie Fe(II) jest konieczne, ponieważ amoniak nie wytrąca ilościowo jonów Fe^{2+} . Po utlenieniu roztworu, zlewkę dopełnia się wodą do objętości ok. 150 ml, ogrzewa prawie do wrzenia i w trakcie mieszania dodaje po kropli roztwór amoniaku (1 + 1). Po wytrąceniu osadu roztwór powinien mieć słaby zapach amoniaku. Następnie usuwa się palnik i pozostawia roztwór na kilka minut, aby osad zebrał się na dnie zlewki. Nie należy gotować roztworu po wytrąceniu osadu, ponieważ staje się on wtedy śluzowaty i trudniej się odsąca. Roztwór zlewa się znad osadu przez miękki sączek, starając się pozostawić możliwie cały osad w zlewce i przemywa go 3—4-krotnie przez dekantację, biorąc każdorazowo 70—100 ml gorącej wody. Osad przenosi się na sączek, ścianki zlewki oraz pałeczkę wymywa dokładnie przy użyciu drugiej pałeczki z gumką. Osad przemywa się na sączku gorącą wodą do zaniku reakcji na jony Cl^- . Nie przemytego osadu nie można pozostawiać dłuższy czas na sączku, gdyż podczas wysychania osad pęka i przez te rysy woda spływa nie przemywając osadu. Przemyty osad pozostawia się na sączku do całkowitego spłynięcia wody. Złożony sączek kładzie się na czystej bibule, aby wsiąkła w niego woda z osadu, a następnie umieszcza w tyglu i bardzo ostrożnie podsusza nad małym płomieniem, przy czym palnik umieszcza się początkowo z boku ukośnie ustawionego tygla. Zbyt szybkie ogrzanie może spowodować rozpryskiwanie osadu i pęknięcie tygla. Po wyschnięciu osadu zwiększa się płomień na tyle, aby sączek zwęglił się w możliwie niskiej temperaturze przy dostępie powietrza. Pod koniec praży się nad pełnym płomieniem palnika Teclu w ciągu 15 min w temp. $800\text{—}1000^\circ\text{C}$. Temperatura prażenia nie powinna przekraczać 1000°C , w wyższej temperaturze Fe_2O_3 ulega częściowej redukcji przechodząc w Fe_3O_4 (magnetyt)



Przemiana ta następuje głównie pod wpływem odtleniającego działania węgla i gazów spalinowych. Dlatego spalanie sączka należy przeprowadzać ostrożnie, w wyżej podany sposób.

Po ostygnięciu tygla w ekzykatorze waży się go i powtarza prażenie (10 min) do osiągnięcia stałej masy. Zawartość żelaza w osadzie oblicza się, mnożąc masę osadu przez 0,6994.

Oddzielanie żelaza od niklu metodą octanową

Zasada metody. Kation Fe^{3+} można oddzielić od dwuwartościowych kationów przez wytrącenie amoniakiem. Oddzielenie może następować wskutek tego, że obecne kationy nie tworzą osadu z amoniakiem (np. Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) lub tworzący się początkowo osad rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku (np. Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}). Wytrącający się początkowo osad zasadowej soli lub wodorotlenku kationu(II) rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku wskutek powstawania aminokompleksów (tj. kompleksów metali, w których ligandami są cząsteczki amoniaku). Dodając, np. amoniaku do roztworu soli Ni(II) obserwuje się początkowo wytrącenie soli zasadowej (pH ok. 7), która następnie rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku, tworząc niebieskofioletowy aminokompleks $\text{Ni(NH}_3)_6^{2+}$.

Oddzielenie jednak Fe(III) i Al(III) od kationów, które początkowo tworzą osady z amoniakiem, nie jest dokładne wskutek silnych właściwości adsorbencyjnych Fe(OH)_3 i Al(OH)_3 . Tylko w razie nieznacznych ilości żelaza można osiągnąć dokładne wyniki za pomocą 2-krotnego wytrącania osadu.

Dobre wyniki rozdzielania osiąga się natomiast przez zastosowanie roztworów buforowych. Najczęściej stosowanym roztworem buforowym jest roztwór octanu sodu i kwasu octowego (bufor octanowy). Wytrącaniu ulegają w tym przypadku nie czyste wodorotlenki, lecz zasadowe octany Fe(III) lub Al(III) . Po dodaniu buforu octanowego do roztworu soli Fe(III) powstaje na zimno najpierw ciemnoczerwony wielordzeniowy jon kompleksowy: $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6^+$, który podczas ogrzewania lub rozcieńczania roztworu ulega hydrolizie i wytrącają się trudno rozpuszczalne zasadowe octany żelaza o różnym składzie. Adsorpcja kationów dwuwartościowych przez zasadowe octany jest mała. Wytrącone zasadowe octany żelaza lub glinu po odsączeniu i przemyciu rozpuszcza się w kwasie solnym i wytrąca wodorotlenki.

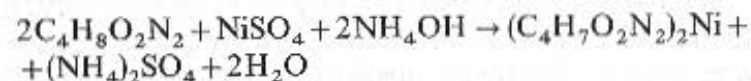
Metoda octanowa stosowana jest w toku oddzielania kationów III grupy od innych kationów dwuwartościowych pozostających w roztworze, np. do oddzielenia Fe(III) i Al(III) w nieobecności Cr(III) .

Wykonanie oznaczenia. Odmierza się pipetą 25 ml badanego roztworu do zlewki o pojemności 400 ml, dodaje ok. 1 ml roztworu stężonego HNO_3 i ogrzewa do wrzenia. Rozcieńcza do ok. 200 ml, ogrzewa do temp. 70°C i dodaje po kropli roztwór NH_3 aż do momentu powstania trwałego zmętnienia. Następnie dodaje się 20 ml buforu octanowego (roztwór zawierający 100 g CH_3COONa i 15 ml 80% (m/m) roztworu CH_3COOH w 1 l i ogrzewa lekko do skoagulowania osadu. Ponieważ octan Fe(III) łatwo hydrolizuje na gorąco, wytrącenie osadu, sączenie i przemycie powinno się odbywać w temperaturze bliskiej wrzenia. Nie należy jednak gotować roztworu, ponieważ kłaczkosad osadu stają się drobniejsze. Osad odsącza się na sączku z bibuły szybko sączącej i przemycywa gorącą wodą z małą ilością buforu octanowego. Octan Fe(III) rozpuszcza się na sączku w 50 ml gorącego HCl (1+4), rozcieńcza wodą do ok. 150 ml i wytrąca na gorąco Fe(OH)_3 .

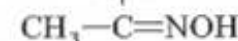
Oznaczanie niklu w postaci dimetylogliksymianu niklu (II)

Zasada oznaczania. Nikiel wytrąca się dimetylogliksymem w roztworze amoniakalnym lub słabo zakwaszonym kwasem octowym, w postaci czerwonego osadu wewnętrznego chelatu. Po przemyciu i wysuszeniu do stałej masy waży się osad o składzie $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Ni}$.

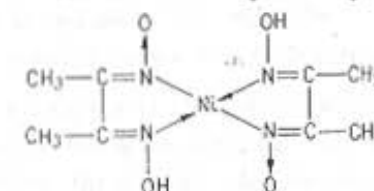
Przebieg reakcji



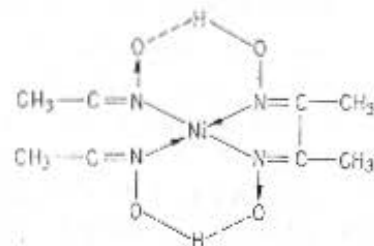
Wzór strukturalny dimetylogliksymu (w skrócie H_2Dm)



Wzór strukturalny dimetylogliksymianu niklu



Nikiel wiąże dwie cząsteczki odczynnika wartościowościami głównymi i koordynacyjnymi. Badania spektrofotometryczne wskazują na istnienie w kompleksie wiązań wodorowych, co prowadzi do utworzenia dwóch dodatkowych pierścieni sześcioczłonowych.



Właściwości osadu. Osad rozpuszcza się w mocnych kwasach, dlatego kwas powstający w czasie reakcji zobojętnia się amoniakiem albo octanem amonu. Małe stężenie amoniaku zmniejsza rozpuszczalność osadu oraz znacznie opóźnia jego wytrącenie. Dimetylogliksymian nikiel trudno rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie octowym w obecności octanu sodu. Osad wykazuje pewną niewielką rozpuszczalność w alkoholu. Ponieważ podczas wytrącania stosuje się alkoholowy roztwór odczynnika (dimetylogliksym trudno rozpuszcza się w wodzie), należy zwracać uwagę, aby po jego dodaniu zawartość alkoholu nie przekroczyła 1/3 objętości cieczy. Również podczas przemywania nie stosuje się alkoholu. Zatrzymanie przez osad odczynnika nie powoduje błędów, ponieważ w czasie suszenia ulega on sublimacji.

Z innych metali bizmut, pallad, platyna tworzą z dimetylogliksymem trudno rozpuszczalne związki. Wagowemu oznaczeniu przeszkadzają również substancje utleniające, ponieważ w ich obecności tworzy się czerwony, rozpuszczalny w wodzie kompleks, w którym nikiel jest na czwartym stopniu utlenienia. Kompleks ten służy do oznaczania małych ilości nikiel. Niektóre kationy, jak Fe^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , tworzą z dimetylogliksymem rozpuszczalne, barwne kompleksy, dlatego w ich obecności należy stosować odpowiedni nadmiar odczynnika. Kompleks $\text{Fe}(\text{II})$ jest zabarwiony na kolor intensywnie czerwony. Jeżeli w roztworze są obecne Fe^{3+} , Cr^{3+} lub Al^{3+} , dodaje się kwasu winowego, który zapobiega wytrącaniu się ich wodorotlenków.

Wykonanie oznaczenia. Badany roztwór, zawierający nie więcej niż 50 mg Ni, rozcieńcza się do 150 ml, dodaje 2 ml roztworu HCl (1 + 1), ogrzewa prawie do wrzenia, usuwa palnik i dodaje 1% (m/m) roztwór

alkoholowy dimetylogliksymu w niedużym nadmiarze (do wytrącenia ok. 50 mg Ni — 30 ml). Następnie dodaje się po kropli rozcieńczony amoniak aż do wystąpienia jego wyraźnego zapachu. Roztwór ogrzewa się na łaźni wodnej w temp. 70°C w ciągu 0,5—1 h, po czym po ostygnięciu odsąca osad przez tygiel z dnem porowatym. Osad przemywa się ciepłą wodą i suszy w ciągu 1—2 h w temp. 120°C do osiągnięcia stałej masy. Zawartość Ni w osadzie oblicza się, mnożąc jego masę przez 0,2032.

Oznaczanie nikiel w obecności żelaza z zastosowaniem maskowania

Zasada oznaczania. Nikiel można oznaczać w postaci dimetylogliksymianu bez konieczności jego oddzielania od żelaza. Wytrącaniu wodorotlenku żelaza zapobiega się przez dodanie kwasu winowego, tworzącego trwały kompleks z $\text{Fe}(\text{III})$ (patrz p. 5.4).

Wykonanie oznaczenia. Odmierza się pipetą 25 ml badanego roztworu do zlewki o pojemności 400 ml, rozcieńcza wodą do ok. 150 ml, dodaje 2 g kwasu winowego. Do roztworu ogrzanego do temp. $60\text{--}70^\circ\text{C}$ dodaje się 60 ml alkoholowego roztworu dimetylogliksymu o stężeniu 1% (m/m) i mieszając dodaje powoli roztwór amoniaku (1 + 1), aż do uzyskania wyraźnego zapachu. Utrzymuje się roztwór w temp. $60\text{--}70^\circ\text{C}$ w ciągu 1 h i po ostygnięciu odsąca zebrany osad przez tygiel z dnem porowatym. W przesączu, w którym powinien być wyczuwalny zapach amoniaku, sprawdza się całkowite wytrącenie Ni przez dodanie kilku mililitrów roztworu dimetylogliksymu. Osad należy przemyć rozcieńczonym amoniakiem (1 + 100), a następnie suszy się go w temp. ok. 120°C do stałej masy.

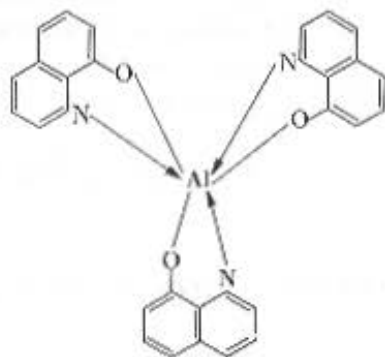
3.3.4. Oznaczanie glinu w postaci oksychinolinianu glinu

Zasada oznaczania. Ze słabo zakwaszonych roztworów soli glinu 8-hydroksychinoliny (zwana również oksychinoliną lub oksyną) wytrąca ilościowo jony glinowe w postaci żółtozielonego osadu:



Otrzymany krystaliczny osad hydroksychinolinianu (oksynianu) glinu odsąca się, przemywa, suszy w temp. $120\text{--}140^\circ\text{C}$ i waży.

Właściwości osadu. Oksynian glinu jest wewnętrznym chelatem o wzorze



Podobnie jak większość wewnętrznych chelatów, jest trudno rozpuszczalny w wodzie. Rozpuszcza się natomiast w rozpuszczalnikach niepolarnych (CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6), co wykorzystano do kolorymetrycznego oznaczenia glinu. 8-hydroksychinolina reaguje prawie ze wszystkimi metalami dwu- i trójwartościowymi. Dlatego muszą one być usunięte lub zamaskowane. Jako odczynniki maskujące stosuje się cyjanki, wersenian dwusodowy, kwas winowy. Zaletą metody jest bardzo mały mnożnik analityczny 0,0587.

Wykonanie oznaczenia. Pobraną próbkę roztworu (25 ml) rozcieńcza się do objętości 150 ml, dodaje 1–2 krople kwasu solnego (1+1), ogrzewa do temperatury ok. 80°C , dodaje 10 ml roztworu 8-hydroksychinoliny o stężeniu 5% (m/m) w kwasie octowym o stężeniu 2% (m/m). Następnie dodaje się roztworu octanu amonu o stężeniu 15% (m/m) aż do chwili, gdy przestanie się wytrącać oksynian glinu, a potem dodatkowo jeszcze 25 ml. Żółte zabarwienie cieczy nad osadem wskazuje na obecność nadmiaru oksyny w roztworze, w przeciwnym razie dodaje się jeszcze trochę odczynnika. Ciecz pozostawia się przez godzinę nie ogrzewając jej, po czym odsącza w tyglu szklanym G4. Osad przemywa się małą ilością gorącej wody, a następnie zimną wodą do całkowitego odbarwienia przesącza. Tygiel z osadem suszy się w temp. $130\text{--}140^\circ\text{C}$ do stałej masy.

Klarowny, żółty lub pomarańczowożółty przesącz często mętnieje wskutek wytrącania samej oksyny, która jest znacznie trudniej rozpuszczalna w zimnej wodzie, lub oksynianu glinu, który nie zdążył całkowicie wykryształizować. W takim przypadku należy mętny przesącz

ogrzać do wrzenia. Całkowite zniknięcie mętnienia podczas ogrzewania jest dowodem, że glin został wytrącony całkowicie, a wzięty był tylko zbyt duży nadmiar oksychinoliny.

3.3.5. Odczynniki organiczne stosowane do wytrącania osadów

Oznaczenia glinu w postaci oksynianu glinu (III) i niklu w postaci dimetyloglioksymianu niklu (II) są przykładami zastosowania organicznych odczynników wytrąceniowych. Odczynniki te mają duże znaczenie i ich rola w chemii analitycznej stale wzrasta.

Spowodowane to jest korzystnymi właściwościami wytrącających się osadów. Osady, które wytrącają się pod działaniem odczynników organicznych różnią się właściwościami od osadów nieorganicznych. Wynika to z charakteru wiązań pomiędzy oznaczonym metalem i odczynnikiem organicznym oraz charakteru wiązań w samym odczynniku organicznym. Są to wiązania koordynacyjne i kowalencyjne. W zależności od rodzaju związku tworzącego się w reakcji wytrącania odczynniki organiczne stosowane w grawimetrii można podzielić na dwie grupy:

Związki organiczne tworzące z wytrącanymi kationami kompleksy. Typowymi przedstawicielami tego typu odczynników są dimetyloglioksym i 8-hydroksychinolina. W wyniku reakcji niklu (II) z dimetyloglioksymem tworzy się kompleks chelatowy złożony z dwóch pierścieni pięcioczłonowych i dwóch sześcioczłonowych z udziałem wiązań wodorowych. W wyniku reakcji glinu z 8-hydroksychinoliną tworzą się trzy pierścienie pięcioczłonowe (patrz p. 3.3.5) odznaczające się największą trwałością.

Pierścienie 5- i 6-członowe są charakterystycznymi elementami budowy kompleksów chelatowych. Powstające wiązania tworzą się poprzez atomy tlenu i azotu. W obu przypadkach tworzą się wewnętrzne chelaty nie mające ładunku, ponieważ dodatni ładunek jonu centralnego został skompensowany ujemnym ładunkiem ligandu. Wewnętrzne chelaty są na ogół tworzone przez dwukleszczowe ligandy (patrz p. 4.6.2) i odznaczają się małą rozpuszczalnością w wodzie.

Organiczne odczynniki wytrąceniowe mogą mieć charakter wybiórczy np. dimetyloglioksym (nikiel, pallad), 1-nitrozo-2-naftol (kobalt) lub grupowy 8-hydroksychinolina, kupferon, kwas antranilowy, tionalid.

Do grupy odczynników tworzących kompleksy zalicza się też związki tworzące tzw. laki (substancje barwne nierozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach, należące do grupy barwników zwanych pigmentami). Typowymi przedstawicielami tej grupy są alizaryna, aluminon, tanina oraz chinalizaryna.

Odczynniki organiczne tworzące sole. Odczynniki należące do tej grupy mają mniejsze znaczenie niż odczynniki kompleksujące i na ogół są od nich mniej selektywne [1.10]. Mają jednak tę zaletę, że wytrącają kationy litowców i berylowców, a także niektóre aniony.

Typowymi przedstawicielami tych odczynników są kwas szczawowy stosowany do wytrącania wapnia, tetrafenyloboran sodu, $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ używany do oznaczania litowców, benzydyna stosowana do oznaczania siarczanów.

Ogólne właściwości odczynników organicznych

Osady otrzymane z odczynnikami organicznymi mają większą objętość niż osady związków nieorganicznych. Odnaczają się one dużymi masami molowymi, dzięki czemu można oznaczać wagowo mniejsze ilości metali (dobrze nadają się do analiz w skali półmikro i mikro). Tworzące się osady są trudno rozpuszczalne w wodzie, a współstrącanie zanieczyszczeń zachodzi w mniejszym stopniu. Selektowność odczynników organicznych jest na ogół lepsza niż nieorganicznych. Ze względu na kowalentny charakter wiązań chemicznych związki te w porównaniu ze związkami jonowymi są łatwo lotne, co warunkuje niskie temperatury suszenia. Hydrofobowość osadu ułatwia suszenie, które następuje szybko.

Do wad odczynników organicznych należy ich słaba rozpuszczalność w wodzie. Dlatego trzeba je dodawać w postaci roztworów alkoholowych lub w kwasie octowym, co stwarza niebezpieczeństwo wytrącania się samego odczynnika, jeżeli doda się zbyt duży jego nadmiar do roztworu wodnego soli metalu. Poza tym osady metaloorganiczne często nie są zwilżane przez wodę, co utrudnia sączenie i przemywanie.

W analizie nieorganicznej odczynniki organiczne oprócz analizy wagowej stosuje się do:

— ekstrakcji metali najczęściej w postaci wewnętrznych chela-tów, które rozpuszczają się na ogół w nie miesających się z wodą

rozpuszczalnikach organicznych, co umożliwia oddzielenie i zagęszczenie ekstrakcyjne (patrz p. 5.1);

— tworzenia związków barwnych z oznaczanymi substancjami odznaczającymi się dużą intensywnością zabarwienia (analiza kolorymetryczna, analiza jakościowa);

— tworzenia kompleksów o dużej trwałości wykorzystanych w analizie miareczkowej (patrz p. 4.6), jak również do maskowania jonów (patrz p. 5.4).

W związku z tak szerokim zastosowaniem odczynników organicznych dzieli się na wytrąceniowe, kolorymetryczne, miareczkowe i inne. Podział ten nie jest jednak ścisły, np. dimetyloglioksym stosuje się jako odczynnik wytrącający, kolorymetryczny oraz do bezpośrednich i pośrednich oznaczeń miareczkowych.

3.4. Obliczenia w analizie wagowej

3.4.1. Wprowadzenie układu SI w obliczeniach z analizy wagowej

W podręczniku pojęcia: mola, masy molowej i stężenia molowego są używane zgodnie z obowiązującym układem SI [3.8]. Wprowadzenie układu SI w obliczeniach analizy wagowej jest znacznie prostsze niż w obliczeniach analizy miareczkowej. Do obliczeń potrzebna jest tylko znajomość definicji mola, masy molowej i stężenia molowego (p. 1.8).

3.4.2. Przykłady obliczeń w analizie wagowej

Przykłady obliczeń w analizie wagowej omówiono w kolejności wynikającej z toku analizy, a więc obliczenie masy odważki wziętej do analizy, objętości roztworu odczynnika wytrącającego oraz obliczenie wyniku analizy [2.3, 3.10—3.13]. Na końcu rozdziału omówiono obliczenia związane z rozpuszczalnością osadów [2.3, 3.10].

Przykład 1

Ile gramów rudy żelaznej zawierającej ok. 50% Fe należy odważyć, aby podczas oznaczania w niej żelaza otrzymać ok. 0,1 g wyprażonego osadu Fe_2O_3 ?

Rozwiązanie

Obliczanie zawartości Fe w 0,1 g Fe_2O_3 :

1 mol cząsteczek Fe_2O_3 odpowiada 2 molom atomów Fe

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159,7 \text{ g/mol} \quad M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g/mol}$$

$$159,7 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 - 2 \cdot 55,85 \text{ g Fe}$$

$$0,1 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 - m_{\text{Fe}}$$

$$m_{\text{Fe}} = \frac{0,1 \cdot 2 \cdot 55,85}{159,7} = 0,07 \text{ g}$$

Masa odważki, którą należy pobrać

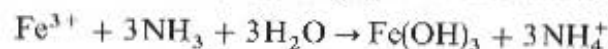
$$x = \frac{0,07 \cdot 100}{50} = 0,14 \text{ g}$$

Przykład 2

Ile ml roztworu amoniaku o stężeniu 10% (m/m) i gęstości 0,96 należy użyć do wytrącenia $\text{Fe}(\text{OH})_3$ z roztworu zawierającego 0,15 g Fe? Nadmiar amoniaku powinien być 3-krotny*).

Rozwiązanie

Wodorotlenek żelaza wytrąca się zgodnie z równaniem:



$$m_{\text{NH}_3} = \frac{3 \cdot 17,03 \cdot 0,15}{55,85} = 0,14 \text{ g NH}_3$$

W 100 g roztworu NH_3 o stężeniu 10% (m/m) znajduje się 10 g NH_3 .
Objętość 100 g roztworu NH_3 o stężeniu 10% (m/m)

$$V = \frac{m}{d} = \frac{100}{0,96} = 104 \text{ ml}$$

zatem 10 g znajduje się w 104 ml, a 0,14 g w 1,46 ml.

*) W analizie przez nadmiar określa się na ogół stosunek ilości odczynnika wziętego do wytrącania osadu do obliczonej ilości odczynnika wtedy, gdy stosunek ten jest większy od jedności [5.18].

Ponieważ nadmiar ma być 3-krotny, należy dodać 4,4 ml roztworu NH_3 .

Przykład 3

Pobrano 1 pipetę roztworu BaCl_2 z kolby miarowej, której współmierność z pipetą jest równa 10,21. Po wykonaniu analizy otrzymano 0,3020 g wyprażonego BaSO_4 . Jaka jest zawartość w gramach Ba i $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w kolbie?

Rozwiązanie

Zawartość Ba w kolbie wynosi

$$m_{\text{Ba}} = 0,3020 \cdot \frac{M_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}} \cdot 10,21 = 0,3020 \cdot 0,5885 \cdot 10,21 = 1,804 \text{ g}$$

gdzie: M_{Ba} — masa molowa Ba, M_{BaSO_4} — masa molowa BaSO_4

$$m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,3020 \cdot \frac{M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{BaSO}_4}} \cdot 10,21 = 0,3020 \cdot \frac{244,27}{233,06} \cdot 10,21 = 3,2376 \text{ g}$$

Przykład 4

Obliczyć zawartość $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ w mineralu, jeżeli z jego odważki o masie 0,8405 g wytrącono 0,6000 g $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Rozwiązanie

Jeden mol cząsteczek $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ równoważny jest 3 molom cząsteczek $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, zatem mnożnik analityczny do obliczenia zawartości fosforanu wapniowego

$$F = \frac{M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{3M_{\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}} = 0,7076$$

Masa $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ w odważce wynosi

$$0,6000 \cdot 0,7076 = 0,4246 \text{ g}$$

Zawartość procentowa $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ w mineralu

$$\frac{0,4246 \cdot 100}{0,8405} = 50,52\%$$

Przykład 5

0,5 g mieszaniny chlorku i bromku srebra zawiera 0,3317 g srebra. Obliczyć masę AgCl i AgBr w mieszaninie. Jaki procent Br zawiera badana próbka?

Rozwiązanie

Zawartość srebra w mieszaninie jest sumą jego zawartości w chlorku i bromku

$$0,3317 = m_{\text{AgCl}} \cdot \frac{M_{\text{Ag}}}{M_{\text{AgCl}}} + m_{\text{AgBr}} \cdot \frac{M_{\text{Ag}}}{M_{\text{AgBr}}}$$

gdzie: m_{AgCl} , m_{AgBr} — masy AgCl i AgBr .

Suma mas AgCl i AgBr

$$m_{\text{AgCl}} + m_{\text{AgBr}} = 0,5 \text{ g}$$

Rozwiązując te dwa równania otrzymujemy

$$m_{\text{AgCl}} = 0,2490 \text{ g} \quad m_{\text{AgBr}} = 0,2510 \text{ g}$$

Zawartość procentowa Br w mieszaninie

$$Z_{\text{Br}} = \frac{0,2510 \cdot 100 \cdot M_{\text{Br}}}{0,5 \cdot M_{\text{AgBr}}} = 21,36\% \quad Z_{\text{Br}} = \frac{m_{\text{Br}}}{m_{\text{odw}}} \cdot 100\%$$

gdzie Z oznacza zawartość składnika w procentach masowych.

Przykład 6

Stop składa się z Al , Mg oraz Ca . Zawartość Ca jest znana i wynosi 6,5%. Z 0,2647 g tego stopu otrzymano 0,2235 g Al_2O_3 . Jaka jest zawartość Mg w stopie? Ile powinno się otrzymać $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ z tej samej odważki?

Rozwiązanie

Zawartość Al w stopie

$$m_{\text{Al}} = 0,2235 \cdot \frac{2M_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 0,1183 \text{ g}$$

Zawartość procentowa Al

$$Z_{\text{Al}} = \frac{0,1183 \cdot 100}{0,2647} = 44,7\%$$

Zawartość procentowa Mg w stopie

$$Z_{\text{Mg}} = 100 - 6,5 - 44,7 = 48,8\%$$

W odważce stopu 0,2647 g będzie się więc znajdowało: $m_{\text{Mg}} = 0,2647 \cdot 0,488 \text{ g Mg}$. Otrzyma się więc $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$$m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = m_{\text{Mg}} \cdot \frac{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}}{2M_{\text{Mg}}} = \frac{0,2647 \cdot 0,488 \cdot 222,7}{2 \cdot 24,32} = 0,595 \text{ g}$$

Przykład 7

Iloczyn rozpuszczalności SrF_2 wynosi $3,4 \cdot 10^{-9}$ *). Obliczyć ile miligramów jonów Sr^{2+} będzie się znajdowało w 300 ml wody użytej do przemywania. Przy przemywaniu woda nasycala się w 25%.

Rozwiązanie

Iloczyn rozpuszczalności SrF_2

$$K_s = [\text{Sr}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

Oznaczając rozpuszczalność osadu przez S , mol/l

$$[\text{SrF}_2] = S \quad [\text{F}^-] = 2S \quad [\text{Sr}^{2+}] = S$$

Zależność między rozpuszczalnością SrF_2 a jego iloczynem rozpuszczalności jest następująca:

$$K_s = S[2S]^2 = 4S^3$$

stąd:

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,4 \cdot 10^{-9}}{4}}$$

*) Jednostką miary iloczynu rozp. jest $(\text{mol/l})^n$, gdzie n — liczba jonów, na które dysocjuje związek; tutaj $n = 3$. Dla uproszczenia w podręcznikach nie podaje się jednostek iloczynów rozpuszczalności.

Stężenie jonów Sr^{2+} równa się liczbowo rozpuszczalności SrF_2 . Aby obliczyć masę jonów Sr^{2+} , należy liczbę moli jonów Sr^{2+} pomnożyć przez masę molową Sr oraz przeliczyć na 300 ml roztworu

$$m_{\text{Sr}} = \sqrt[3]{\frac{3,4 \cdot 10^{-9}}{4}} \cdot 87,62 \cdot \frac{300}{1000} \cdot 1000 \text{ mg}$$

Tyle miligramów jonów Sr^{2+} znajdowałoby się w 300 ml przesączu, gdyby roztwór był nasycony. Ponieważ stopień nasycenia wynosi 25%, więc masa ta jest 4-krotnie mniejsza

$$m_{\text{Sr}} = \sqrt[3]{\frac{3,4 \cdot 10^{-9}}{4}} \cdot 87,62 \cdot \frac{300}{1000} \cdot \frac{25}{100} = 6,21 \text{ mg}$$

Przykład 8

Jakie stężenie molowe powinien mieć roztwór H_2SO_4 stosowany do przemywania osadu SrSO_4 , aby w przesączu zawartość jonów Sr^{2+} wynosiła maksymalnie $2 \cdot 10^{-5}$ g w 250 ml? Iloczyn rozpuszczalności SrSO_4 wynosi $3,8 \cdot 10^{-7}$.

Rozwiązanie

Dopuszczalne stężenie jonów Sr^{2+} wynosi $2 \cdot 10^{-5}$ g w 250 ml, tj.

$$2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1000}{250} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}$$

więc

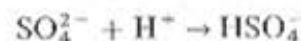
$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{8 \cdot 10^{-5}}{87,62} = 0,91 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Masa molowa Sr wynosi 87,62 g/mol.

Z iloczynu rozpuszczalności SrSO_4 otrzymujemy

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{3,8 \cdot 10^{-7}}{0,91 \cdot 10^{-6}} = 0,42 \text{ mol/l}$$

Osad należy więc przemywać roztworem 0,42 mol/l H_2SO_4 . Rozwiązanie zadania ma charakter jedynie przybliżony, gdyż pominięto zwiększenie rozpuszczalności osadu wywołane reakcją



Przykład 9

Do 15 ml roztworu 0,05 mol/l AgNO_3 dodano 10 ml roztworu 0,05 mol/l KCl i 475 ml wody. Iloczyn rozpuszczalności AgCl wynosi $1,56 \cdot 10^{-10}$. Czy wytrąci się osad w tych warunkach i ile gramów AgCl pozostanie w roztworze?

Rozwiązanie

$$15 \text{ ml } 0,05 \text{ mol/l } \text{AgNO}_3 \text{ zawiera } \frac{15 \cdot 0,05}{1000} \text{ moli jonów } \text{Ag}^+$$

$$10 \text{ ml } 0,05 \text{ mol/l } \text{KCl} \text{ zawiera } \frac{10 \cdot 0,05}{1000} \text{ moli jonów } \text{Cl}^-$$

Ta liczba moli znajduje się w 500 ml roztworu, w 1000 ml będzie ona 2-krotnie większa

$$[\text{Ag}^+] = \frac{15 \cdot 0,05}{1000} \cdot 2 = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10 \cdot 0,05}{1000} \cdot 2 = 10^{-3}$$

Iloczyn ze stężeń jonów wynosi

$$1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-6}$$

Ponieważ iloczyn ze stężeń jonów jest większy od iloczynu rozpuszczalności

$$1,5 \cdot 10^{-6} > 1,56 \cdot 10^{-10}$$

więc osad się wytrąci.

W roztworze pozostaje nadmiar jonów Ag^+ w stosunku do jonów Cl^- , który wynosi

$$[\text{Ag}^+] = 1,5 \cdot 10^{-3} - 10^{-3} = 0,5 \cdot 10^{-3}$$

Rozpuszczalność AgCl oblicza się z iloczynu rozpuszczalności

$$K_s = S[S + 0,5 \cdot 10^{-3}] = S \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} + S^2$$

Ponieważ wartość S^2 w porównaniu z $S \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}$ jest mała, więc można ją pominąć, otrzymujemy

$$K_s = S \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}$$

stąd

$$S = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{0,5 \cdot 10^{-3}} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Liczba gramów AgCl pozostałego w roztworze ($M_{\text{AgCl}} = 143,32 \text{ g/mol}$)

$$3 \cdot 10^{-7} \cdot 143,32 = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

Przykład 10

Obliczyć rozpuszczalność $\text{Cd}(\text{OH})_2$ z uwzględnieniem współczynników aktywności w roztworze KNO_3 o stężeniu 0,1 mol/l. Iloczyn rozpuszczalności $K_{s, \text{Cd}(\text{OH})_2} = 2,52 \cdot 10^{-14}$.

Rozwiązanie

Siła jonowa roztworu KNO_3 o stężeniu 0,1 mol/l

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2] = 0,1$$

Ponieważ siła jonowa jest większa od 0,01, współczynnik aktywności jonów Cd^{2+} i OH^- obliczamy z wzoru

$$\lg f_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,492; \quad f_{\text{Cd}^{2+}} = 0,32$$

$$\lg f_{\text{OH}^-} = \frac{-0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,123; \quad f_{\text{OH}^-} = 0,75$$

Obliczamy rozpuszczalność $\text{Cd}(\text{OH})_2$ korzystając z wyrażenia na iloczyn aktywności jonów

$$K_{s0} = a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 = f_{\text{Cd}^{2+}} [\text{Cd}^{2+}] f_{\text{OH}^-}^2 [\text{OH}^-]^2$$

Oznaczamy rozpuszczalność $\text{Cd}(\text{OH})_2$ przez S . Wówczas

$$[\text{Cd}^{2+}] = S \quad [\text{OH}^-] = 2S$$

Po podstawieniu do powyższego wzoru otrzymujemy

$$K_{s0} = f_{\text{Cd}^{2+}} \cdot S \cdot f_{\text{OH}^-}^2 \cdot 4S^2 = f_{\text{Cd}^{2+}} \cdot f_{\text{OH}^-}^2 \cdot 4S^3$$

stąd

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{s0}}{4 f_{\text{Cd}^{2+}} \cdot f_{\text{OH}^-}^2}} = \sqrt[3]{\frac{2,52 \cdot 10^{-14}}{4 \cdot 0,32 \cdot 0,75^2}} = 3,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Przykład 11

Osad $\text{Bi}(\text{OH})_3$ przemyto na sączku 50 ml roztworu NaOH o stężeniu 0,01 mol/l. Uwzględniając współczynniki aktywności, podać maksymalną stratę osadu w miligramach. Iloczyn rozpuszczalności $\text{Bi}(\text{OH})_3 = 3,98 \cdot 10^{-31}$.

Rozwiązanie

Obliczamy siłę jonową roztworu

$$I = 0,5 \cdot [0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2] = 0,01$$

$$\lg f_{\text{Bi}^{3+}} = \frac{-0,5 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,01}}{1 + \sqrt{0,01}} = -0,409; \quad f_{\text{Bi}^{3+}} = 0,39$$

$$\lg f_{\text{OH}^-} = \frac{-0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,01}}{1 + \sqrt{0,01}} = -0,0455; \quad f_{\text{OH}^-} = 0,90$$

Iloczyn aktywności jonów:

$$K_{s0} = a_{\text{Bi}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3 = f_{\text{Bi}^{3+}} \cdot [\text{Bi}^{3+}] \cdot f_{\text{OH}^-}^3 \cdot [\text{OH}^-]^3$$

Ponieważ

$$[\text{OH}^-] = 0,01 \quad [\text{Bi}^{3+}] = S$$

więc

$$K_{s0} = f_{\text{Bi}^{3+}} \cdot S \cdot f_{\text{OH}^-}^3 \cdot (0,01)^3$$

$$S = \frac{3,98 \cdot 10^{-31}}{f_{\text{Bi}^{3+}} \cdot f_{\text{OH}^-}^3 \cdot (0,01)^3} \text{ mol/l}$$

Ilość osadu, która rozpuściła się w 50 ml wynosi

$$\frac{3,98 \cdot 10^{-31}}{0,39 \cdot 0,9^3 \cdot (0,01)^3} \cdot M_{\text{Bi(OH)}_3} \cdot \frac{50}{1000} \cdot 1000 =$$

$$= 1,8 \cdot 10^{-20} \text{ mg Bi(OH)}_3$$

3.5. Ćwiczenia rachunkowe z analizy wagowej

1. Jaką odważkę substancji zawierającej 15% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ należy odważyć, aby otrzymać 0,3 g osadu Al_2O_3 ?
2. Jaką należy pobrać odważkę substancji zawierającej 60% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i 25% CaHPO_4 , aby w trakcie oznaczenia PO_4^{3-} otrzymać 0,20 g $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?
3. Ile gramów $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ otrzyma się z 10 ml roztworu chemicznie czystego $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, jeśli z 25 ml tego roztworu otrzymano 0,3247 g BaSO_4 ?
4. Ile ml roztworu 0,25 mol/l BaCl_2 potrzeba do całkowitego wytrącenia jonów SO_4^{2-} z 12 ml roztworu H_2SO_4 o gęstości 1,035, zawierającego 5,23% (m/m) H_2SO_4 ?
5. Ile ml 2,5% (m/m) roztworu NH_3 o gęstości 0,989 potrzeba do wydzielenia glinu z roztworu, w którym rozpuszczono 1,234 g $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$? Nadmiar odczynnika powinien być 3-krotny.
6. Ile milimoli FeCl_3 zawierał roztwór, jeżeli do ilościowego wytrącenia osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ użyto 15 ml 15% (m/m) roztworu NH_3 o gęstości 0,942, co stanowiło 3-krotny nadmiar w stosunku do ilości zawartego w roztworze Fe? Ile ważył po wyprężeniu osad Fe_2O_3 ?
7. Ile ml roztworu 0,25 mol/l $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ potrzeba do całkowitego wytrącenia wapnia z roztworu 0,4273 g związku zawierającego 22,4% CaO?
8. Obliczyć mnożniki analityczne dla oznaczenia MnO_2 w postaci Mn_2O_4 ; Cr_2O_3 w postaci PbCrO_4 i MoO_3 w postaci PbMoO_4 .
9. Podać mnożnik dla P_2O_5 , jeżeli w wyniku analizy waży się osad $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.
10. W czasie oznaczenia zawartości Na_2O waży się osad zawierający sól. Mnożnik analityczny tego oznaczenia wynosi 0,02028. Jaka jest masa molowa związku, którego cząsteczka zawiera jeden atom sodu?
11. Z roztworu ZnCl_2 wytrącono ZnNH_4PO_4 . Po wyprężeniu otrzymano 0,1580 g $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7$. Obliczyć zawartość Zn w roztworze wyjściowym.
12. Ile procent Cl^- zawiera badana substancja, jeżeli z odważki o masie 0,2718 otrzymano 0,3121 g osadu AgCl ?
13. W czasie analizy rudy miedzi stwierdzono następujący skład: Cu_2O — 0,72% i CuS — 2,25%. Obliczyć procentową zawartość Cu w rudzie.
14. W czasie analizy stopu składającego się z miedzi, cyny i cynku oznaczono miedź w postaci CuSCN , a cynę w postaci SnO_2 . Masa osadu CuSCN wynosiła 0,3364 g, a SnO_2 — 0,0212 g. Obliczyć procentową zawartość Sn i Zn w stopie, jeżeli procentowa zawartość Cu wynosiła 42,24%.
15. Przeliczyć na substancję suchą procentową zawartość SiO_2 w glinie, jeżeli zawiera

ona 45,80% SiO_2 i 8,22% wilgoci. Jaka będzie ta zawartość, jeżeli wilgotność zmniejszy się o 30% w stosunku do pierwotnej?

16. Z 0,2563 g mieszaniny Na_2SO_4 i K_2SO_4 wytrącono siarczan BaCl_2 i otrzymano 0,3815 g osadu BaSO_4 . Obliczyć procentową zawartość Na i K w próbce pierwotnej.
17. Osad CaC_2O_4 przemawano roztworem 0,01 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Ile gramów Ca znajduje się w 100 ml przesączu, jeżeli iloczyn rozpuszczalności CaC_2O_4 wynosi $1,6 \cdot 10^{-9}$? Przy przemawaniu roztwór nasycił się w 50%.
18. Obliczyć stężenie jonów Ca^{2+} w gramach w nasyconym roztworze CaCO_3 zawierającym jednocześnie 0,01 mol/l Na_2CO_3 . Iloczyn rozpuszczalności CaCO_3 wynosi $4,8 \cdot 10^{-9}$.
19. Obliczyć straty podczas: a) wytrącania wodorotlenku z 200 ml roztworu zawierającego 0,025 g Fe przy $\text{pH} = 4,5$; b) przemawania osadu 250 ml wody. Podać sumaryczną stratę Fe w procentach. $K_{\text{Fe(OH)}_3} = 4 \cdot 10^{-38}$.
20. Jaka jest wartość iloczynu rozpuszczalności BaCrO_4 , jeżeli w 1 l roztworu o stężeniu 0,05 mol/l K_2CrO_4 rozpuszcza się $1,01 \cdot 10^{-6}$ g BaCrO_4 ?
21. Obliczyć stężenie roztworu AgNO_3 , w którym rozpuszczalność Ag_2CrO_4 jest równa 0,1 mg/l. $K_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9,0 \cdot 10^{-12}$.
22. Obliczyć rozpuszczalność AgCl w g/l w roztworze, którego siła jonowa $I = 0,2$. $K_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$.
23. Obliczyć ile miligramów Mg będzie się znajdowało w 100 ml nasyconego roztworu $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Podać w procentach błąd, jaki się popełni, jeżeli w obliczeniach nie uwzględni się wpływu siły jonowej na rozpuszczalność. $K_{\text{Mg(OH)}_2} = 5 \cdot 10^{-12}$.
24. Do 20 ml roztworu 0,02 mol/l $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dodano 5 ml roztworu 1 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i 7 ml wody. Wytrącony osad PbSO_4 odsączono i przemyto 20 ml 0,01 mol/l roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Obliczyć: a) ile miligramów Pb pozostawało w roztworze po wytrąceniu osadu; b) ile miligramów Pb mogło maksymalnie rozpuścić się w czasie przemawania osadu; c) ile miligramów mogą wynosić maksymalne straty Pb i jaki to stanowi procent masy pierwotnej Pb?
W obliczeniach uwzględnić wpływ mocy jonowej na rozpuszczalność osadu PbSO_4 . Iloczyn rozpuszczalności PbSO_4 wynosi $2,2 \cdot 10^{-8}$.

3.6. Pytania kontrolne

1. Jaka jest rola zarodków krystalizacji w powstawaniu osadu?
2. Od czego zależy, czy utworzy się osad grubokrystaliczny czy drobnokrystaliczny?
3. Czym się różni roztwór przesycony od nasyconego?
4. Jakie wielkości charakteryzują przesylenie roztworu?
5. Jak się wyznacza krytyczny stosunek przesylenia?
6. Od jakich czynników zależy krytyczny stosunek przesylenia?
7. Jaki wpływ na postać osadu ma szybkość agregacji, aglomeracji i rekrytalizacji?
8. Jak się zmienia rozpuszczalność kryształów w zależności od wielkości ich promienia?
9. Jakie są dwa podstawowe typy osadów?
10. Jaki jest podział osadów koloidalnych?
11. Na czym polega peptyzacja i jakie jest jej znaczenie w analizie?

- 3.12. Jakie warunki sprzyjają koagulacji?
- 3.13. Na czym polega zjawisko „przechodzenia przez sączek” osadu koloidalnego?
- 3.14. Na czym polega współstrącanie osadów i w wyniku jakich procesów zachodzi?
- 3.15. Wymienić zasady selektywnej adsorpcji jonów przez osady.
- 3.16. Jakie warunki sprzyjają desorpcji?
- 3.17. W jaki sposób powstają kryształy mieszane?
- 3.18. Na czym polega różnica między okluzją a tworzeniem kryształów mieszanych?
- 3.19. Na czym polega wytrącanie następcze i mechaniczne zatrzymywanie?
- 3.20. Klasyczne i współczesne sposoby zapobiegania błędom spowodowanym przez współstrącanie.
- 3.21. Na czym polega starzenie osadów?
- 3.22. Jaka jest różnica między starzeniem a dojrzewaniem osadu?
- 3.23. Jaka jest zasada wytrącania osadów z roztworów jednorodnych?
- 3.24. Na czym polega wytrącanie siarczków z roztworów jednorodnych?
- 3.25. Wymienić różne sposoby wytrącania osadów z roztworów jednorodnych.
- 3.26. Podać przykłady wytrącania osadów z roztworów jednorodnych przez podwyższenie pH roztworu.
- 3.27. Wymienić inne współczesne techniki wytrącania osadów poza wytrącaniem z roztworów jednorodnych.
- 3.28. Jakie procesy zachodzą podczas rozpuszczania osadu elektrolitu?
- 3.29. Określić wpływ stałej dielektrycznej rozpuszczalnika na rozpuszczalność związku o charakterze jonowym.
- 3.30. Jaka jest różnica między stężeniowym a termodynamicznym iloczynem rozpuszczalności?
- 3.31. Co charakteryzuje siła jonowa roztworu i jak się ją oblicza?
- 3.32. Od czego zależy wartość współczynnika aktywności jonu?
- 3.33. Czy za pomocą iloczynu rozpuszczalności można porównywać rozpuszczalność związków o różnych wzorach ogólnych?
- 3.34. Jaki jest wpływ wspólnego jonu na rozpuszczalność osadów?
- 3.35. Dlaczego jony obce powodują zwiększenie rozpuszczalności osadów?
- 3.36. Dlaczego zbyt duży nadmiar odczynnika wytrącającego nie jest wskazany?
- 3.37. Czy zawsze nadmiar odczynnika wytrącającego wpływa na obniżenie rozpuszczalności osadu?
- 3.38. Jaka reakcja zachodzi podczas rozpuszczania soli słabych kwasów w roztworach kwasów? Od czego zależy ta rozpuszczalność?
- 3.39. Jaka jest rola pH roztworu w podziale kationów na grupy analityczne?
- 3.40. Jaki jest wpływ reakcji kompleksowania na rozpuszczalność osadów?
- 3.41. Kiedy zachodzą reakcje kompleksowania polegające na przyłączeniu ligandów, a kiedy na podstawieniu?
- 3.42. Od czego zależy efektywność przemywania osadu?
- 3.43. Dlaczego podczas wytrącania Ba dodaje się początkowo roztwór HCl?
- 3.44. Jakie własności ma osad BaSO_4 ?
- 3.45. Jakie oznaczenie jest dokładniejsze: siarczanów czy baru w postaci BaSO_4 ?
- 3.46. Jak należy postępować, aby zmniejszyć adsorpcję jonów przez $\text{Fe}(\text{OH})_3$?
- 3.47. Jaki typ koloidu stanowi osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

- 3.48. W jaki sposób można oznaczyć Ni w obecności $\text{Fe}(\text{III})$ bez konieczności jego oddzielania?
- 3.49. Jakie są zalety organicznych odczynników wytrąceniowych?
- 3.50. Na jakie grupy można podzielić organiczne odczynniki stosowane w analizie wagowej?
- 3.51. Jakiego typu związki tworzą odczynniki organiczne z kationami i czym się one różnią od związków z odczynnikami nieorganicznymi?
- 3.52. Jakie jest ogólne zastosowanie i znaczenie odczynników organicznych w różnych dziedzinach chemii analitycznej?

4 Analiza miareczkowa

4.1. Wiadomości ogólne

4.1.1. Klasyfikacja metod miareczkowych

Zasada oznaczenia miareczkowego została omówiona w rozdz. 1.5.3.

Metody miareczkowe można podzielić według trzech podstawowych kryteriów:

- typu reakcji zachodzącej podczas miareczkowania i związku będącego titrantem;
- sposobu przeprowadzania oznaczenia miareczkowego;
- sposobu wyznaczenia punktu końcowego.

Podział według typu zachodzącej reakcji i związku będącego titrantem

W odróżnieniu od analizy wagowej, w której wykorzystuje się najczęściej jeden typ reakcji, a mianowicie reakcje wytrącania osadów, w analizie miareczkowej stosuje się reakcje różnego typu, które powinny spełniać następujące warunki:

— reakcja między oznaczaną substancją a dodawanym odczynnikiem musi przebiegać stechiometrycznie, zgodnie z równaniem reakcji;

— przebieg reakcji musi być szybki;

— dodawany odczynnik nie może wchodzić w reakcję z innymi substancjami obecnymi w roztworze;

— musi być możliwe stwierdzenie punktu końcowego miareczkowania, który powinien być zgodny z punktem równoważności reakcji.

W zależności od typu zachodzącej reakcji analizę miareczkową dzieli się na cztery podstawowe działy: alkacymetrię, redoksymetrię, miareczkowania wytrąceniowe i kompleksometrię.

Alkacymetria polega na reakcji kwas-zasada i obejmuje dwa działy:

- alkalimetrię — oznaczanie substancji przez miareczkowanie mianowanym roztworem zasady;
- acydymetrię — oznaczanie substancji przez miareczkowanie mianowanym roztworem kwasu.

Redoksymetria polega na reakcji utleniania i redukcji i obejmuje również dwa działy:

- oksydymetrię — oznaczanie substancji przez miareczkowanie roztworami utleniaczy;
- reduktometrię — oznaczanie substancji przez miareczkowanie roztworami reduktorów.

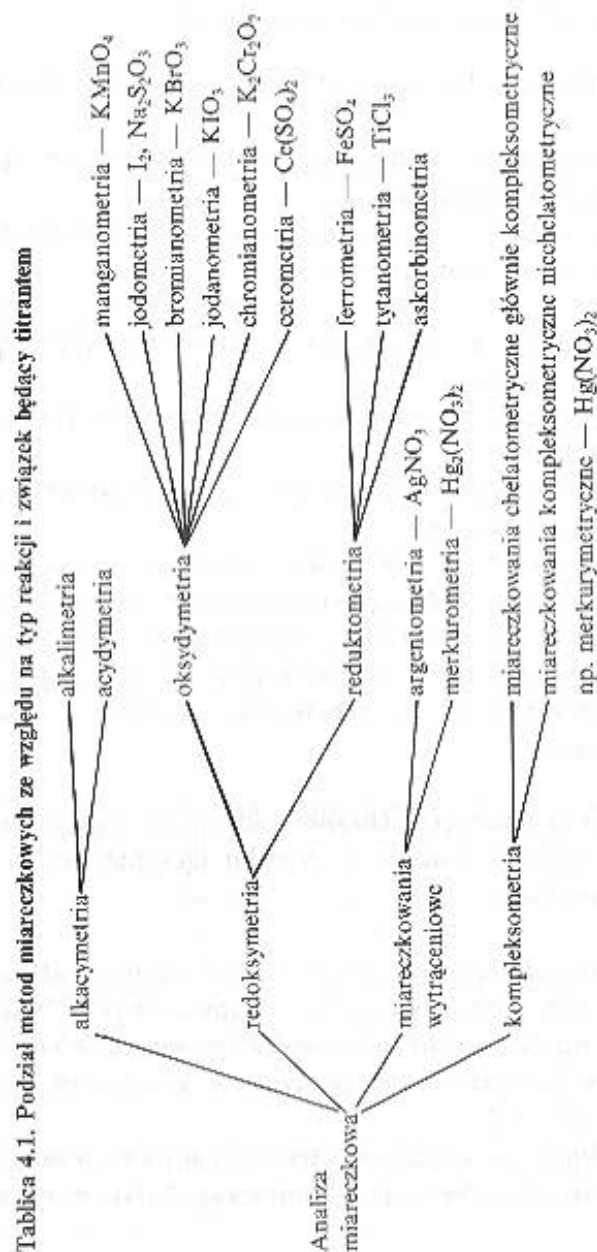
Oksydymetria i reduktometria dzielą się na kilka metod, w zależności od związku będącego titrantem, np. nadmanganometria (KMnO_4) i ferrometria (FeSO_4). Obecnie nazwy poszczególnych metod analizy miareczkowej tworzy się konsekwentnie od nazwy stosowanego roztworu mianowanego, a nie, jak to było dawniej — od nazwy oznaczanej substancji.

Miareczkowania wytrąceniowe polegają na reakcji wytrącania trudno rozpuszczalnych osadów w wyniku łączenia jonów titrantu i substancji oznaczanej.

Kompleksometria polega na tworzeniu rozpuszczalnych, słabo zdysocjowanych (trwałych) związków kompleksowych. Najważniejszym działem kompleksometrii jest *kompleksonometria*, w której titrantami są roztwory kompleksonów tworzących z metalem kompleksy chelatowe (patrz. p. 4.6.2).

Innym działem kompleksometrii jest *miareczkowanie kompleksometryczne*, w którym nie tworzą się kompleksy chelatowe (pierścieniowe) [4.1].

Bardziej szczegółowy podział analizy miareczkowej na metody w zależności od związku będącego titrantem podano w tabl. 4.1.



Podział według sposobu prowadzenia oznaczenia miareczkowego

Ze względu na sposób prowadzenia oznaczenia miareczkowanie dzieli się na bezpośrednie i pośrednie.

Miareczkowanie bezpośrednie polega na tym, że oznaczana substancja reaguje bezpośrednio z dodawanym titrantem. W miareczkowaniu tym używa się tylko jednego roztworu mianowanego (titrantu).

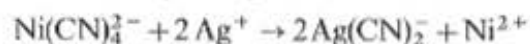
Miareczkowanie pośrednie polega na tym, że oznaczana substancja nie reaguje bezpośrednio z titrantem, lecz pośrednio (przez reakcję stechiometryczną) z inną substancją, którą się miareczkuje. Najczęściej stosowane jest miareczkowanie odwrotne i miareczkowanie podstawieniowe.

Miareczkowanie odwrotne (odmiareczkowanie nadmiaru) polega na tym, że do badanego roztworu dodaje się odmierzoną ilość roztworu mianowanego w nadmiarze, a następnie nadmiar odmiareczkuje się odpowiednio dobranym titrantem. Potrzebne są więc dwa roztwory mianowane: roztwór mianowany, który dodaje się w nadmiarze i titrant. Przykładowo, do oznaczenia chlorków metodą Volharda stosuje się mianowany roztwór AgNO_3 dodawany w nadmiarze i mianowany roztwór NH_4SCN do miareczkowania nadmiaru (titrant). Substancja oznaczana — jony Cl^- nie reagują bezpośrednio z titrantem (roztw. NH_4SCN) tylko z roztworem AgNO_3 , którego nadmiar jest miareczkowany roztworem NH_4SCN .

Miareczkowanie odwrotne stosuje się w przypadku wolno przebiegających reakcji lub wówczas, gdy trudno jest dobrać odpowiedni wskaźnik do miareczkowania bezpośredniego, jak np. podczas oznaczenia chlorków przez miareczkowanie roztworem AgNO_3 w środowisku kwaśnym.

Miareczkowanie podstawieniowe (substytucyjne), polega na tym, że oznaczany składnik A uwalnia z odpowiedniego związku równoważną ilość składnika B, miareczkowaną następnie bezpośrednio. Miareczkuje się zatem nie oznaczany składnik, lecz jego podstawnik, tj. substancję będącą produktem reakcji oznaczanego składnika z odpowiednim odczynnikiem. Ten sposób miareczkowania stosuje się najczęściej w kompleksometrii. Przykładowo, kompleksy srebra z wersenianem dwusodowym (sól dwusodowa kwasu etylenodiaminotetraoc-

towego) nie są dostatecznie trwałe, aby srebro można było miareczkować bezpośrednio wersenianem. Dodaje się wtedy do próbki zawierającej srebro roztwór czterocyjanoniklanu (II). Zachodzi reakcja wypierania niklu z kompleksu cyankowego przez srebro, które tworzy z cyjankami trwalszy kompleks niż nikiel

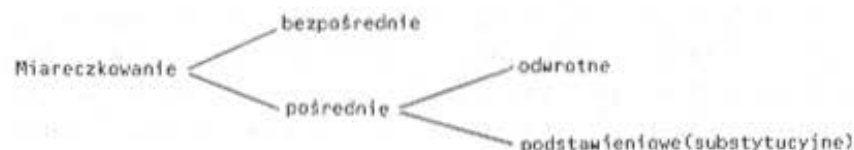


Wydzielony nikiel w ilości równoważnej do srebra miareczkuje się wersenianem



gdzie H_2Y^{2-} skrócony wzór anionu wersenianu dwusodowego (por. rozdz. 4.6.3).

Podział metod miareczkowych ze względu na sposób miareczkowania można przedstawić na schemacie



Podział w zależności od sposobu wyznaczania punktu końcowego

Punkt końcowy miareczkowania (PK) jest to punkt miareczkowania, w którym jakaś własność roztworu, np. barwa spowodowana dodaniem wskaźnika, wykazuje wyraźną zmianę, odpowiadającą dość ściśle punktowi równoważności [1.4]. Jest to więc doświadczalnie ustalony koniec miareczkowania. Punkt końcowy może być określony wizualnie lub za pomocą metod instrumentalnych.

Określenie wizualne PK miareczkowania polega na ogół na zauważeniu zmiany barwy roztworu w wyniku: zmiany barwy wskaźnika, dodania nadmiaru barwnego titrantu, powstania barwnego produktu utworzonego przez nadmiar titrantu itp. Może również następować odbarwienie roztworu albo pojawienie się lub zanik fluorescencji.

Ustalenie PK miareczkowania za pomocą metod instrumentalnych polega na wyznaczeniu zmian mierzonych właściwości fizycznych roztworu (np. absorbancja) lub fizykochemicznych (np. potencjał) następujących podczas miareczkowania titrantem. Punkt końcowy

miareczkowania wyznacza się metodą instrumentalną najczęściej na podstawie przebiegu krzywej miareczkowania.

4.1.2. Substancje i roztwory wzorcowe, przygotowanie roztworów mianowanych

Substancje wzorcowe mają bardzo duże znaczenie w analizie miareczkowej, ponieważ służą do przygotowania roztworów wzorcowych. **Roztwór wzorcowy** jest to roztwór o dokładnie znanym stężeniu pierwiastka, jonu lub grupy pochodzącej z substancji użytej do sporządzenia tego roztworu [4.2]. Roztwór wzorcowy może mieć jeszcze inne ściśle określone własności, jak np. pH, przewodnictwo elektryczne, wzorcową barwę i mętność. Roztwór wzorcowy, którego istotne cechy charakterystyczne są dokładnie znane lub określone, stosowany do oceny roztworu badanego pod względem danej cechy charakterystycznej, nazywa się **roztworem porównawczym**. Zaleca się bliższe określenie roztworu porównawczego za pomocą odpowiedniego przymiotnika, np. wzorcowy roztwór porównawczy kolorymetryczny, turbidymetryczny [4.2].

Cechą charakterystyczną roztworów wzorcowych stosowanych w analizie miareczkowej jest znane stężenie reagującego składnika. Postępowanie mające na celu ustalenie stężenia molowego składnika w titracji lub miana titrantu, nazywa się **mianowaniem**.

Mianowanie roztworów odbywa się najczęściej przez miareczkowanie odważek substancji wzorcowych rozpuszczonych w wodzie. Substancje wzorcowe stosowane w analizie miareczkowej dzieli się na **wzorce pierwotne** i **wzorce wtórne** [4.1].

Wzorcem pierwotnym jest substancja o dużym stopniu czystości, służąca do przygotowania roztworu titrantu o dokładnie znanym stężeniu. Stężenie to ustala się z reakcji stechiometrycznej substancji wzorcowej z titrantem (miareczkowanie odważek) lub przez odważenie samej substancji.

Całkowita dopuszczalna zawartość zanieczyszczeń w substancji wzorcowej pierwotnej nie powinna przekraczać 0,02%, co odpowiada stopniowi czystości określonemu zawartością głównego składnika $100 \pm 0,02\%$.

Wzorcem wtórnym jest substancja stosowana do nastawienia miana, w której zawartość składnika czynnego została ustalona przez porównanie z pierwotną substancją wzorcową.

Stosowane w analizie miareczkowej substancje wzorcowe pierwotne są omówione w poszczególnych działach analizy miareczkowej. W Polskich Normach zamiast *substancja wzorcowa* stosuje się określenie *substancja podstawowa*, którą definiuje się jako substancję o znanym składzie, reagującą w określony sposób w trakcie miareczkowania w określonych warunkach, stosowaną w analizie miareczkowej jako substancja wzorcowa. Substancja podstawowa powinna być między innymi niehigroskopijna oraz łatwa do oczyszczenia i wysuszenia [4.3].

Drugim sposobem mianowania roztworu jest miareczkowanie roztworów substancji wzorcowych, a nie odważek. Jest to sposób mniej dokładny od miareczkowania odważek, ale dość często stosowany.

Roztwory wzorcowe, podobnie jak substancje, dzieli się na roztwory wzorcowe pierwotne i roztwory wzorcowe wtórne.

Roztwór wzorcowy pierwotny jest to roztwór przygotowany z pierwotnej substancji wzorcowej, którego stężenie lub miano jest znane na podstawie masy substancji wzorcowej, znajdującej się w znanej objętości lub masie roztworu.

Roztwór wzorcowy wtórny jest to roztwór, którego stężenie lub miano wyznaczono przez mianowanie lub który został przygotowany ze znanej masy wtórnej substancji wzorcowej.

Przykładem roztworu wzorcowego pierwotnego może być roztwór Na_2CO_3 przygotowany przez rozpuszczenie odważki Na_2CO_3 w znanej objętości roztworu, a przykładem roztworu wzorcowego wtórnego — roztwór HCl , którego miano ustalono przez miareczkowanie odważek Na_2CO_3 , a który służy do ustalenia miana roztworu NaOH .

4.1.3. Błędy w analizie miareczkowej

W analizie miareczkowej odczynnik reagujący z oznaczaną substancją powinno dodawać się w takiej ilości, jaka wynika ze stechiometrii reakcji (patrz p. 1.5.3), tj. w ilości potrzebnej do osiągnięcia punktu równoważności miareczkowania (PR). *Punkt równoważności* ^{*)} [1.10; 4.7], zwany również punktem końcowym stechiometrycznym lub punktem końcowym teoretycznym, odpowiada takiemu punktowi miareczkowania,

^{*)} Określenie „punkt równoważności” zostaje wprowadzone w miejsce „punkt równoważnikowy” ze względu na wycofanie gramorównoważnika w układzie SI i wprowadzenie współczynników równoważności.

w którym ilość dodanego odczynnika miareczkującego jest chemicznie równoważna ilości substancji miareczkowanej [1.4], tzn. dodana jest teoretyczna ilość odczynnika wynikająca ze stechiometrii reakcji. Natomiast *punkt końcowy miareczkowania* (PK) jest to punkt miareczkowania, w którym jakaś właściwość roztworu wskazuje na koniec miareczkowania. Punkt końcowy powinien pokrywać się z punktem równoważności, jednak w praktyce prawie zawsze następuje przed lub po nim. Różnica między objętością titrantu zużytą do osiągnięcia punktu końcowego, a objętością potrzebną do osiągnięcia punktu równoważności miareczkowania, nazywa się *błędem miareczkowania*.

Jeżeli PK występuje przed PR, błąd miareczkowania jest ujemny i otrzymane wyniki są za małe, w przeciwnym przypadku błąd jest dodatni i otrzymane wyniki są za duże.

Błąd miareczkowania jest błędem systematycznym (patrz p. 1.6.2) wynikającym ze sposobu detekcji punktu końcowego i z własności fizykochemicznych układu próbka—titrant. Należy dążyć do tego, aby błąd miareczkowania był jak najmniejszy (0,05—0,1%), co uzyskuje się przez użycie najwłaściwszego w danym przypadku wskaźnika, albo też przez zastosowanie odpowiedniej poprawki [2.4].

Przyczyną innych błędów systematycznych w analizie miareczkowej mogą być źle skalibrowane naczynia miarowe (błędy cechowania), w mniejszym stopniu temperatura pomiaru, jeżeli odbiega ona znacznie od 20°C (błędy temperaturowe).

Błędy przypadkowe analizy miareczkowej wynikają głównie z techniki pomiaru objętości roztworów, zarówno przy dodawaniu titrantu, jak i pipetowaniu roztworu próbki oraz przy sporządzaniu roztworów wzorcowych (dopełnianie kolb miarowych do kreski).

Wśród błędów związanych z pomiarem objętości roztworu rozróżnia się: błąd kropli, błąd splywu i błąd odczytu [1.10].

Błąd kropli wynika z tego, że PK można wyznaczyć tylko z dokładnością 1 kropli, tj. ok. 0,03 ml.

Błąd splywu wynika z tego, że główna masa roztworu splywa z biurety (lub pipety) ze znacznie większą szybkością niż część roztworu przylegająca bezpośrednio do ścianek naczynia, gdzie jest przytrzymywana siłami adhezji. Błąd splywu można zmniejszyć stosując ten sam sposób postępowania podczas oznaczania i kalibrowania naczynia.

Błąd odczytu jest spowodowany głównie niewłaściwym ustaleniem położenia menisku cieczy na skutek błędu paralaksy (rys. 2.14).

4.2. Obliczenia w analizie miareczkowej

4.2.1. Zasady stosowanych metod obliczeniowych

Takie podstawowe pojęcia związane z układem SI, jak jednostki układu SI, definicja mola jako jednostki liczności materii, masa molowa i stężenie molowe, wyrażanie objętości w litrach zostały omówione w p. 1.8, dotyczącym wprowadzenia układu SI w obliczeniach analitycznych. Konsekwencje wprowadzenia układu SI w analizie miareczkowej są znacznie większe niż w analizie wagowej. Związane jest to przede wszystkim z tym, że w układzie SI nie ma pojęcia gramorównoważnika i normalności, zachodzi więc konieczność obliczania bez tych — dotychczas często stosowanych — pojęć.

W rozdziale tym omówiono dwie metody obliczeń, które są zgodne z układem SI:

I metoda — podstawą obliczenia jest stechiometria reakcji i stężenie molowe cząsteczek lub jonów oraz ich masa molowa. Obliczenia tak wykonane cechuje prostota i uniwersalność. Mają one zastosowanie we wszystkich działach analizy miareczkowej. W tym podręczniku ta metoda jest stosowana jako podstawowa.

II metoda — podstawą obliczeń są współczynniki równoważności i stężenia molowe protonów (alkacymetria) i elektronów (redoksymetria) biorących udział w reakcji [4.4]. Metoda ta umożliwia posługiwanie się, bez stosowania pojęcia gramorównoważnika, takimi samymi wartościami liczbowymi, jak przy wyrażaniu stężeń normalnych. Ma to znaczenie ze względu na występowanie jeszcze tych wartości liczbowych w normach zarówno krajowych, jak i zagranicznych [4.2, 4.3, 4.4]. Tę metodę obliczeń podano w podręczniku jako II metodę w redoksymetrii, gdzie ma największe znaczenie.

4.2.2. Obliczenia na podstawie stechiometrii reakcji i stężenia molowego

W analizie miareczkowej zasadnicze znaczenie mają stężenia roztworów mianowanych, tj. titrantów. Roztwór mianowany jest to roztwór o dokładnie znanym stężeniu określonego składnika, przeznaczony do miareczkowania. Stężenie roztworu mianowanego wyraża się jako stężenie molowe (p. 1.8) lub miano roztworu (s. 221) [4.3].

Miano roztworu (titrantu) jest to liczba gramów substancji rozpuszczonej, znajdująca się w 1 ml roztworu lub liczba gramów substancji oznaczanej reagująca z 1 ml danego roztworu mianowanego. Są to dwa najczęściej używane określenia. Obecnie jest obowiązujące to drugie określenie i definicja miana jest następująca: miano jest to stosunek masy substancji oznaczanej (miareczkowanej) do objętości titrantu, potrzebnej do zmiareczkowania tej masy w określonych warunkach postępowania [4.3]

$$T_B = \frac{m_B}{V} \quad (4.1)$$

gdzie: B — wzór oznaczanej substancji, m_B — masa oznaczanej substancji, g, V — objętość titrantu, ml.

Jednostką miana titrantu jest g/ml. Przy wyrażaniu miana określa się substancję miareczkowaną B, podając jej wzór chemiczny lub symbol umowny w indeksie przy literze T, np.:

a) miano roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/l, przeznaczonego do oznaczania NaOH wynosi

$$T_{\text{NaOH}} = 0,00400 \text{ g/ml}$$

b) jeżeli na zmiareczkowanie odważki 0,2050 g Na_2CO_3 zużyto 26,75 ml roztworu HCl, to miano roztworu HCl wynosi

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,2050}{26,75} = 0,007664 \text{ g/ml}$$

co oznacza, że 1 ml roztworu HCl reaguje z 0,007664 g Na_2CO_3 . Obliczanie miana, gdy znane jest stężenie molowe titrantu, prowadzi się według wzoru (4.7b).

Mianowanie roztworów

Mianowanie roztworów polega najczęściej na miareczkowaniu odważek substancji wzorcowych. Jest to sposób dokładniejszy niż miareczkowanie roztworów wzorcowych, gdyż przy oznaczaniu miana jednego roztworu za pomocą drugiego mianowanego roztworu może nastąpić sumowanie błędów. W praktyce laboratoryjnej ten drugi sposób stosuje się w przypadku braku odpowiedniej substancji wzorcowej lub w celu sprawdzenia miana.

Miareczkowanie odważek substancji wzorcowych**Przykład 1**

Na zmiareczkowanie odważki Na_2CO_3 0,2000 g wobec oranżu metyloвого zużyto 34,50 ml roztworu HCl . Jakie jest stężenie molowe roztworu HCl ?

Rozwiązanie

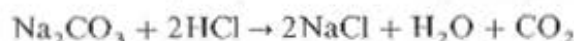
Liczba moli cząsteczek Na_2CO_3 , która przereagowała z roztworem HCl wynosi

$$\frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{0,2}{106} \quad M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106 \text{ g/mol}$$

Liczba moli cząsteczek HCl , która przereagowała wynosi

$$\frac{c_{\text{HCl}} \cdot 34,5}{1000}$$

W czasie miareczkowania roztworu Na_2CO_3 wobec oranżu metylowego zachodzi reakcja



Ze stechiometrii tej reakcji wynika, że stosunek liczby moli wynosi

$$\frac{c_{\text{HCl}} \cdot 34,5}{1000} : \frac{0,2}{106} = 2$$

stąd

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2 \cdot 0,2 \cdot 1000}{34,5 \cdot 106} = 0,1094 \text{ mol/l}$$

Przykład 2

Na zmiareczkowanie odważki 0,3000 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zużyto 23,50 ml roztworu KMnO_4 . Jakie jest stężenie molowe roztworu nadmanganianu c_{KMnO_4} ?

Rozwiązanie

W czasie miareczkowania zachodzi reakcja



Z reakcji tej wynika, że 2 mole jonów MnO_4^- reagują z 5 molami jonów $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Liczbę moli $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, która przereagowała oblicza się dzieląc masę odważki przez masę molową $M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 134,00 \text{ g/mol}$

$$\frac{m_B}{M_B} = \frac{0,3}{134} = 0,00224 \text{ moli } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Liczba moli MnO_4^- , która przereagowała z tą liczbą moli $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wynosi

$$\frac{c_{\text{KMnO}_4} \cdot 23,5}{1000}$$

Stosunek reagujących moli jest równy stosunkowi współczynników stechiometrycznych

$$\frac{c_{\text{KMnO}_4} \cdot 23,5}{1000} : \frac{0,3}{134} = \frac{2}{5}$$

stąd

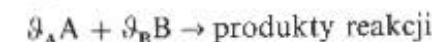
$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \cdot \frac{0,3 \cdot 1000}{134 \cdot 23,5} = 0,03811 \text{ mol/l}$$

Przykład 3 (wyprowadzenie zależności ogólnych)

Na zmiareczkowanie odważki substancji wzorcowej m_B o masie molowej M_B zużyto V_A ml roztworu mianowanego. Jakie jest stężenie molowe c_A roztworu mianowanego?

Rozwiązanie

Z ogólnego schematu reakcji



gdzie: A — wzór składnika titrantu (a nie titrantu), ponieważ titrant jest roztworem określonej substancji, B — wzór substancji miareczkowej w tym przypadku wzorcowej wynika, że ϑ_A moli składnika titrantu (A) reaguje z ϑ_B molami substancji wzorcowej (B), czyli 1 mol składnika titrantu A odpowiada ϑ_B/ϑ_A molom substancji wzorcowej.

Liczba moli substancji wzorcowej, która przereagowała wynosi

$$\frac{m_B}{M_B}$$

Liczba moli składnika titrantu A, która przereagowała jest następująca:

$$\frac{c_A V_A}{1000}$$

Można więc napisać równanie wyrażające stosunek liczby reagujących moli

$$\frac{c_A V_A}{1000} \cdot \frac{m_B}{M_B} = \frac{g_A}{g_A}$$

stąd

$$c_A = \frac{g_A}{g_B} \cdot \frac{1000 m_B}{V_A M_B} \quad (4.2)$$

Wzór (4.2) można również wyprowadzić stosując sposób rozumowania przedstawiony na schemacie

$$\underbrace{\frac{m_B}{M_B}}_{\text{liczba moli substancji B, która przereagowała z } V_A \text{ ml titrantu}} \cdot \underbrace{\frac{g_A}{g_B} \cdot \frac{1}{V_A}}_{\text{liczba moli składnika titrantu A w } V_A \text{ ml}} \cdot 1000 = c_A \quad (4.2a)$$

liczba moli
substancji B,
która przere-
agowała z V_A
ml titrantu

liczba moli składnika
titrantu A w V_A ml

liczba moli składnika titran-
tu A w 1 ml

liczba moli składnika titrantu A
w 1000 ml

Miareczkowanie roztworów wzorcowych

Przykład 4

Na zmiareczkowanie wobec oranżu metylowego 25 ml roztworu Na_2CO_3 o stężeniu 0,1000 mol/l zużyto 17,20 ml roztworu HCl. Jakie jest stężenie molowe roztworu HCl?

Rozwiązanie

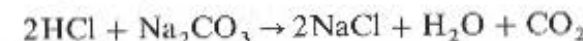
Liczba moli cząsteczek Na_2CO_3 , która przereagowała wynosi

$$\frac{25 \cdot 0,1000}{1000}$$

Liczba moli cząsteczek HCl, która przereagowała wynosi

$$\frac{c_{\text{HCl}} \cdot 17,2}{1000}$$

Stosunek liczby moli HCl i Na_2CO_3 reagujących ze sobą wynosi 2:1, co wynika ze stechiometrii reakcji



A zatem:

$$\frac{c_{\text{HCl}} \cdot 17,2}{25 \cdot 0,1} = 2$$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2 \cdot 25 \cdot 0,1}{17,2} = 0,2907 \text{ mol/l}$$

Przykład 5

Na zmiareczkowanie 25 ml roztworu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o stężeniu 0,0500 mol/l zużyto 18,90 ml roztworu KMnO_4 . Jakie jest stężenie molowe KMnO_4 (c_{KMnO_4})?

Rozwiązanie

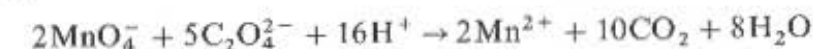
Liczba moli cząsteczek $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, która przereagowała wynosi

$$\frac{0,05 \cdot 25}{1000}$$

Liczba moli cząsteczek KMnO_4 zużytych do miareczkowania wynosi

$$\frac{c_{\text{KMnO}_4} \cdot 18,9}{1000}$$

Z reakcji



wynika, że stosunek reagujących moli KMnO_4 i $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wynosi $\frac{2}{5}$

$$\frac{c_{\text{KMnO}_4} \cdot 18,9}{0,05 \cdot 25} = \frac{2}{5}$$

stąd

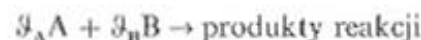
$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \cdot \frac{0,05 \cdot 25}{18,9} = 0,0264 \text{ mol/l}$$

Przykład 6 (wyprowadzenie zależności ogólnych)

Na zmiareczkowanie V_B ml roztworu substancji wzorcowej B o stężeniu molowym c_B zużyto V_A ml roztworu titrantu. Jakie jest stężenie molowe titrantu?

Rozwiązanie

Jeżeli dwa składniki A i B reagują zgodnie z ogólnym schematem reakcji



liczba moli substancji A w V_A ml roztworu wynosi

$$\frac{c_A V_A}{1000}$$

Liczba moli substancji B w V_B ml roztworu wynosi

$$\frac{c_B V_B}{1000}$$

Stosunek liczby moli substancji A do liczby moli substancji B jest równy stosunkowi współczynników stechiometrycznych reagentów A i B

$$\frac{c_A V_A}{c_B V_B} = \frac{g_A}{g_B}$$

stąd

$$c_A = c_B \frac{g_A V_B}{g_B V_A} \quad (4.3)$$

Jeżeli współczynniki stechiometryczne są sobie równe ($g_A = g_B$), to równanie (4.3) upraszcza się do postaci

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{V_B}{V_A} \quad (4.4)$$

Jeżeli oblicza się stężenie molowe roztworu tej samej substancji po rozcieńczeniu wodą, to należy korzystać z analogicznego wzoru

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (4.5)$$

gdzie: c_1 — stężenie molowe substancji A, V_1 — objętość roztworu substancji A przed rozcieńczeniem, c_2 — stężenie molowe substancji A po rozcieńczeniu do objętości V_2 .

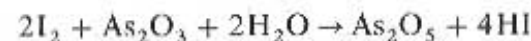
Obliczanie wyników analizy

Przykład 1

Obliczyć zawartość arszeniku w kolbie (w gramach), jeżeli na zmiareczkowanie roztworu z 1 pipety zużyto 24,7 ml roztworu jodu o stężeniu molowym $c_{\text{I}_2} = 0,05 \text{ mol/l}$. Współmierność kolby miarowej z pipetą wynosi 9,73.

Rozwiązanie

Podczas miareczkowania zachodzi reakcja



Liczba moli cząsteczek jodu I_2 , która przereagowała wynosi

$$\frac{0,05 \cdot 24,7}{1000}$$

Liczba moli cząsteczek arszeniku wynosi

$$\frac{m}{M_{\text{As}_2\text{O}_3}}$$

gdzie m — masa arszeniku w miareczkowanej próbce.

Z reakcji wynika, że stosunek liczby moli arszeniku i jodu wynosi $\frac{1}{2}$

$$\frac{m}{M_{\text{As}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{0,05 \cdot 24,7}{1000} = \frac{1}{2}$$

stąd

$$m = \frac{0,05 \cdot 24,7 \cdot 197,84}{1000} \cdot \frac{1}{2}$$

W celu obliczenia zawartości As_2O_3 w kolbie należy m pomnożyć przez współmierność kolby z pipetą

$$m_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{0,05 \cdot 24,7 \cdot 197,84}{1000} \cdot \frac{1}{2} \cdot 9,73 = 1,1890 \text{ g As}_2\text{O}_3$$

Przykład 2

Obliczyć procentową zawartość Na_2CO_3 w próbce technicznego węgla sodu, jeżeli na zmiareczkowanie odważki 1,1000 g zużyto wobec oranżu metylowego 35,00 ml roztworu 0,5000 mol/l HCl.

Rozwiązanie

Podczas miareczkowania zachodzi reakcja



Liczba moli cząsteczek HCl, która przereagowała wynosi

$$\frac{0,5 \cdot 35}{1000}$$

Liczba moli cząsteczek Na_2CO_3 będzie o połowę mniejsza, ponieważ 1 mol cząsteczek HCl reaguje z $\frac{1}{2}$ mola cząsteczek Na_2CO_3

$$\frac{0,5 \cdot 35}{1000} \cdot \frac{1}{2}$$

W celu obliczenia liczby gramów Na_2CO_3 należy liczbę moli Na_2CO_3 pomnożyć przez masę molową Na_2CO_3 ($M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106 \text{ g/mol}$)

$$m = \frac{0,5 \cdot 35}{1000 \cdot 2} \cdot 106 = 0,9275 \text{ g}$$

Stanowi to

$$\frac{0,9275 \cdot 100}{1,1000} = 84,32\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

Przykład 3 (wyprowadzenie zależności ogólnych)

Jaka jest zawartość w gramach i procentach składnika oznaczanego B (miareczkowanego), jeżeli na miareczkowanie odważki (g) substancji zawierającej ten składnik, zużyto V_A ml roztworu titrantu o stężeniu molowym c_A ?

Rozwiązanie

Z równania $\vartheta_A A + \vartheta_B B \rightarrow \text{produkty reakcji}$

gdzie: A — symbol titrantu (ściślej składnika titrantu), B — symbol substancji miareczkowanej (oznaczanej), ϑ_A , ϑ_B — współczynniki stechiometryczne składnika titrantu A i substancji oznaczanej B, wynikające z przebiegu reakcji widać, że 1 mol składnika titrantu A odpowiada $\frac{\vartheta_B}{\vartheta_A}$ moli substancji oznaczanej B.

Na podstawie ilości zużytych ml titrantu i jego stężenia molowego można określić liczbę moli użytą podczas miareczkowania. Wynosi ona

$$\frac{c_A V_A}{1000}$$

Jeżeli tę liczbę moli pomnożymy przez stosunek $\frac{\vartheta_B}{\vartheta_A}$, to otrzymamy liczbę moli substancji oznaczanej.

W celu obliczenia masy substancji oznaczanej należy liczbę moli pomnożyć przez jej masę molową.

Zawartość procentową oblicza się, dzieląc masę substancji oznaczanej przez odważkę i mnożąc przez 100.

Zasada obliczenia jest ilustrowana następującym schematem:

$$\underbrace{\frac{c_A V_A}{1000}}_{\text{liczba moli titrantu A}} \cdot \underbrace{\frac{\vartheta_B}{\vartheta_A}}_{\text{liczba moli substancji oznaczanej B}} \cdot \underbrace{M_B}_{\text{liczba gramów substancji oznaczanej B}} \cdot \frac{100}{m_{\text{odw}}} \quad (4.6)$$

zawartość procentowa substancji oznaczanej B

gdzie: c_A — stężenie molowe titrantu, V_A — objętość titrantu zużyta podczas miareczkowania, M_B — masa molowa oznaczanej substancji B, m_{odw} — odważka analizowanej substancji.

Schemat ten jest wyprowadzeniem wzoru na obliczenie zawartości oznaczanej substancji w gramach:

$$m_B = \frac{c_A V_A}{1000} \cdot \frac{\vartheta_B}{\vartheta_A} \cdot M_B \quad (4.7)$$

Jeżeli do oznaczania pobrano tylko część roztworu próbki analizowanej substancji, to liczba gramów substancji B powinna być pomnożona przez odpowiedni współczynnik (najczęściej współmierność W):

$$m_{\text{B(og)}} = \frac{c_A V_A}{1000} \cdot \frac{\vartheta_B}{\vartheta_A} \cdot M_B \cdot W \quad (4.7a)$$

Wzór (4.7) może znaleźć zastosowanie nie tylko do obliczania wyników analizy. Można na podstawie niego obliczyć stężenie molowe titrantu c_A , gdy znana jest odważka substancji wzorcowej m_B (z przekształcenia wzoru 4.7 względem c_A otrzymuje się wzór 4.2). Z wzoru (4.7) można również obliczyć miano titrantu T , podstawiając $V_A = 1$ ml oraz stężenie molowe titrantu c_A i masę molową substancji oznaczanej M_B

$$T_B = \frac{c_A \cdot 1}{1000} \cdot \frac{\vartheta_B}{\vartheta_A} \cdot M_B \quad (4.7b)$$

gdzie T_B — miano titrantu, g/ml (por. wzór 4.1).

Na podstawie wzoru (4.7) można również obliczyć liczbę ml V_A titrantu o stężeniu molowym c_A potrzebną do zmiareczkowania odważki substancji m_B .

Ze schematu (4.6) widać, że procentową zawartość oznaczanej substancji oblicza się według wzoru

$$Z_B = \frac{c_A V_A}{1000} \cdot \frac{\vartheta_B}{\vartheta_A} \cdot M_B \cdot \frac{100}{m_{\text{odw}}} \quad (4.8)$$

gdzie Z_B — zawartość procentowa oznaczanego składnika B.

Należy zwrócić uwagę, że współczynnik stechiometryczny substancji oznaczanej ϑ_B występuje w liczniku ułamka wyrażającego stosunek współczynników stechiometrycznych $\frac{\vartheta_B}{\vartheta_A}$. Wynika to z przeli-

czenia liczby moli składnika titrantu A na liczbę moli substancji oznaczanej B — wzory (4.7) i (4.8). Podobnie w przypadku obliczania stężenia molowego titrantu wzór (4.2) i (4.3) współczynnik stechiometryczny składnika titrantu ϑ_A występuje w liczniku (wypływa to z przeliczenia liczby moli substancji B na liczbę moli składnika titrantu A, który w tym przypadku jest oznaczany).

Można więc sformułować ogólną zasadę, że w liczniku ułamka wyrażającego stosunek współczynników stechiometrycznych występuje współczynnik stechiometryczny substancji, której zawartość (w gramach lub procentach) lub stężenie molowe obliczamy (np. dla ob-

liczenia m_B stosunek $\frac{\vartheta_B}{\vartheta_A}$, dla c_A stosunek $\frac{\vartheta_A}{\vartheta_B}$). Dzięki tej zasadzie można uniknąć częstych pomyłek wynikających z błędnego stosunku współczynników stechiometrycznych.

4.2.3. Obliczenia z zastosowaniem współczynników równoważności

Obliczenia na podstawie stężeń normalnych^{*)}

Metoda z zastosowaniem współczynników równoważności (patrz p. 4.2.1, metoda II) jest analogiczna do dotychczasowych metod obliczeń z zastosowaniem stężeń normalnych. Dlatego w podręczniku jest omówiona również zasada obliczeń na podstawie stężeń normalnych oraz są dokonane odpowiednie porównania. Umożliwi to lepsze zrozumienie metody II oraz zapozna ze stężeniami normalnymi, które stosowane są jeszcze w podręcznikach i wielu obowiązujących normach.

Stężenie normalne wyraża liczba gramorównoważników^{*)} (wali, wali) w 1 litrze roztworu. Gramorównoważnik jest to liczba gramów substancji, która odpowiada w reakcji chemicznej gramoatomowi wodoru. Symbolem stężenia normalnego jest N, np. roztwór 0,1 N zawiera 0,1 gramorównoważnika w 1 litrze.

Stosowanie stężeń normalnych miało największe znaczenie w alkacymetrii i redoksymetrii. Zasadniczym warunkiem prawidłowego określenia stężenia normalnego jest właściwe obliczenie gramorównoważnika na podstawie równania reakcji chemicznej.

^{*)} Według układu SI te terminy nie są zalecane [przyp. red.].

Gramorównoważnik E_q w alkacymetrii oblicza się dzieląc masę molową substancji przez liczbę protonów lub jonów wodorotlenowych biorących udział w reakcji

$$E_q = \frac{M}{\text{liczba protonów lub jonów wodorotlenowych biorących udział w reakcji}}$$

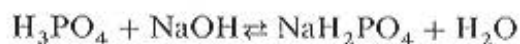
gdzie M — masa molowa związku lub jonu, którego gramorównoważnik się oblicza.

Zasada obliczania gramorównoważnika w redoksymetrii jest następująca:

$$E_q = \frac{M}{\text{liczba elektronów biorących udział w reakcji}}$$

Gramorównoważnik nie jest dla danej substancji wielkością stałą, tak jak masa molowa, lecz zależy od przebiegu reakcji, co stanowi istotną wadę obliczeń wykorzystujących stężenia normalne.

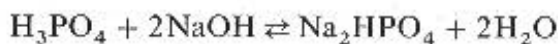
Podczas miareczkowania np. kwasu fosforowego wobec fenoleftaleiny zachodzi reakcja



i wtedy

$$E_{q_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{1} \quad \text{w reakcji bierze udział tylko jeden proton}$$

Podczas miareczkowania roztworu H_3PO_4 wobec oranżu metylowego zachodzi reakcja



$$E_{q_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{2} \quad \text{w reakcji biorą udział dwa protony}$$

Znając masę rozpuszczonej substancji m_A w objętości V ml i jej gramorównoważnik, łatwo można obliczyć liczbę gramorównoważników tej substancji znajdującą się w 1 litrze roztworu, czyli normalność roztworu

$$N = \frac{m_A \cdot 1000}{E_{q_A} V} \quad (4.9)$$

gdzie: N — stężenie normalne (normalność roztworu), m_A — masa substancji A , E_{q_A} — gramorównoważnik substancji A , V — objętość w ml, w której znajduje się m_A gramów substancji A .

Uzasadnienie tej zależności jest analogiczne jak przy obliczaniu stężenia molowego z tą tylko różnicą, że stosunek m_A/E_{q_A} wyraża liczbę gramorównoważników o objętości V ml.

Liczbę gramorównoważników substancji A , znajdującą się w objętości V ml roztworu o normalności N , oblicza się następująco:

$$\frac{N}{1000} \text{ — liczba gramorównoważników substancji } A \text{ w 1 ml roztworu}$$

$$\frac{NV}{1000} \text{ — liczba gramorównoważników w } V \text{ ml roztworu}$$

Obliczenia, w których stosuje się stężenia normalne opierają się na prostej zasadzie, że substancje reagują ze sobą w ilościach odpowiadających ich gramorównoważnikom, tj. taka sama liczba gramorównoważników jednej substancji reaguje z taką samą liczbą gramorównoważników drugiej substancji.

Rozwiązania przykładów z zastosowaniem stężeń normalnych omówione są w p. 4.2.3 wraz z rozwiązaniami na podstawie współczynników równoważności. Stosowanie tych dwóch metod doprowadza do analogicznych równań i tych samych wartości liczbowych.

Współczynniki równoważności

Współczynnik równoważności jest charakterystyczny dla składnika reagującego w czasie miareczkowania i wynika ze stechiometrii reakcji. Oblicza się go w różny sposób dla poszczególnych typów reakcji [5.2].

Współczynnik równoważności alkacymetryczny jest to stosunek liczności materii reagującego składnika (reagentu) do liczności materii protonów lub jonów wodorotlenowych, zawartych w reagentcie i biorących udział w określonej reakcji

$$f_A = \frac{n_A}{n_{\text{H}^+}} \quad \text{lub} \quad f_A = \frac{n_A}{n_{\text{OH}^-}}$$

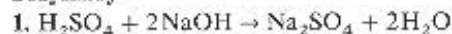
gdzie: f_A — współczynnik równoważności alkacymetryczny reagentu A , A — wzór chemiczny lub symbol umowny reagującego składnika,

n_A — liczność materii reagentu A, n_{H^+} , n_{OH^-} — liczność materii protonów lub jonów wodorotlenowych.

Liczność materii oznacza liczbę cząstek zawartych w określonej ilości danej substancji. Jeżeli rozpatrujemy jeden mol cząsteczek lub jedną cząsteczkę reagenta, to $n_A = 1$ i wtedy powyższe zależności się upraszczają

$$f_A = \frac{1}{n_{H^+}} \quad \text{lub} \quad f_A = \frac{1}{n_{OH^-}}$$

Przykłady

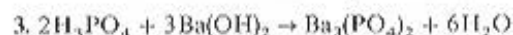


$f_{H_2SO_4} = \frac{1}{2}$, ponieważ 1 mol cząsteczek H_2SO_4 zawiera 2 mole protonów, które biorą udział w tej reakcji (1 cząsteczka H_2SO_4 zawiera 2 protony)

$f_{NaOH} = 1$, ponieważ 1 mol cząsteczek NaOH zawiera 1 mol jonów OH^- , które biorą udział w reakcji.



$$f_{HCl} = 1, \quad f_{Ba(OH)_2} = \frac{1}{2}$$



$$f_{H_3PO_4} = \frac{1}{3}, \quad f_{Ba(OH)_2} = \frac{1}{2}$$

Zasada obliczania współczynnika równoważności w alkacymetrii jest podobna do zasady obliczania gramorównoważnika. Zgodnie z zasadą obliczania gramorównoważnika w alkacymetrii, podaną w p. 4.2.3, gramorównoważniki dla wymienionych przykładów wynoszą

$$Eq_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2}, \quad Eq_{NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{1}$$

$$Eq_{HCl} = \frac{M_{HCl}}{1}, \quad Eq_{Ba(OH)_2} = \frac{M_{Ba(OH)_2}}{2}$$

$$Eq_{H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{3}, \quad Eq_{Ba(OH)_2} = \frac{M_{Ba(OH)_2}}{2}$$

Z porównania współczynników równoważności i gramorównoważników wynika następująca zależność

$$Eq = f_A M_A \quad (4.10)$$

Iloczyn współczynnika równoważności i masy molowej jest równy gramorównoważnikowi i zastępuje dotychczas stosowane pojęcie gramorównoważnika.

Współczynnik równoważności redoksymetryczny jest to stosunek liczności materii reagenta do liczności materii elektronów, zawartych w reagencie i biorących udział w określonej reakcji

$$f_A = \frac{n_A}{n_e}$$

gdzie: f_A — współczynnik równoważności redoksymetryczny reagenta A, A — wzór chemiczny lub symbol umowny reagującego składnika, n_A — liczność materii reagującego składnika, wynosząca 1 mol cząsteczek reagenta (lub 1 cząsteczkę reagenta), n_e — liczność materii elektronów.

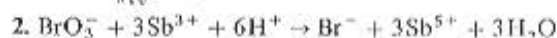
Ponieważ $n_A = 1$, to $f_A = \frac{1}{n_e}$.

Przykłady

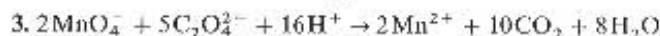


$f_{MnO_4^-} = \frac{1}{5}$, ponieważ 1 mol jonów MnO_4^- odpowiada 5 molom elektronów, które biorą udział w reakcji (1 jon MnO_4^- wymienia 5 elektronów)

$$f_{Fe^{2+}} = 1$$



$$f_{BrO_3^-} = \frac{1}{6}, \quad f_{Sb^{3+}} = \frac{1}{2}$$



$$f_{MnO_4^-} = \frac{1}{5}, \quad f_{C_2O_4^{2-}} = \frac{1}{2}$$

Zasada obliczania współczynnika równoważności w oksydymetrii również jest podobna do zasady obliczania gramorównoważnika w alkacymetrii. Gramorównoważniki związków, dla których podano poprzednio współczynniki równoważności wynoszą

$$Eq_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5}, \quad Eq_{Fe^{2+}} = \frac{M_{Fe^{2+}}}{1}$$

$$Eq_{KBrO_3} = \frac{M_{KBrO_3}}{6}, \quad Eq_{Sb^{3+}} = \frac{M_{Sb^{3+}}}{2}$$

$$Eq_{Na_2C_2O_4} = \frac{M_{Na_2C_2O_4}}{2} \quad \text{lub} \quad Eq_{C_2O_4^{2-}} = \frac{M_{C_2O_4^{2-}}}{2}$$

Podobnie więc jak w alkacymetrii, zależność między współczynnikiem równoważności a gramorównoważnikiem jest następująca:

$$Eq = f_A M_A \quad (4.11)$$

Iloczyn współczynnika równoważności i masy molowej jest równy gramorównoważnikowi.

Współczynniki równoważności w reakcjach wytrącania i kompleksowania mają mniejsze znaczenie i z tego względu nie zostały omówione. Obliczenia w miareczkowaniu wytrąceniowym i kompleksometrii najlepiej wykonywać na podstawie stechiometrii reakcji, stężeń molowych cząsteczek i masy molowej. W kompleksometrii obliczenia z reguły były i są właśnie tak przeprowadzone.

Wyrażanie stężeń molowych protonów lub elektronów

Zastosowanie współczynników równoważności prowadzi do wzorów ułamkowych związków, ponieważ w zapisie $f_A A$ (f_A — współczynnik równoważności, A — wzór związku) na ogół $f_A < 1$. Wyrażenie $f_A A$ określa więc wzór cząstki (będącej częścią cząsteczki A), która w czasie reakcji wymienia jeden proton (alkacymetria) lub jeden elektron (redoksymetria).

Stężenie molowe takich fikcyjnych cząstek wyraża zapis: $c_{f_A A}$ np.

$$c_{\frac{1}{5} \text{KMnO}_4} = 0,1 \text{ mol/l.}$$

Zapis taki oznacza, że w 1 l roztworu znajduje się 0,1 mola cząstek określonych wzorem $\frac{1}{5} \text{KMnO}_4$. Ponieważ jednak 1 cząstka określona tym wzorem wymienia jeden elektron, to 0,1 mola takich cząstek będzie wymieniało 0,1 mola elektronów. Należy więc przyjąć, że zapis $c_{\frac{1}{5} \text{KMnO}_4}$ wyraża liczbę moli elektronów biorących udział w reakcji.

Stężenie $c_{\frac{1}{5} \text{KMnO}_4} = 0,1 \text{ mol/l}$ odpowiada stężeniu $c_{\text{KMnO}_4} = 0,02 \text{ mol/l}$ (jeżeli jeden mol cząsteczek KMnO_4 wymienia w roztworze kwaśnym 5 moli elektronów, to 0,02 mola cząsteczek KMnO_4 będzie wymieniało 0,1 mola elektronów). Inaczej można to uzasadnić rozpatrując liczbę cząstek w roztworze. Cząstek określonych wzorem $\frac{1}{5} \text{KMnO}_4$ jest pięciokrotnie więcej niż cząsteczek KMnO_4 (jedna cząsteczka KMnO_4 odpowiada pięciu cząstkom $\frac{1}{5} \text{KMnO}_4$).

Stężenie $c_{\frac{1}{5} \text{KMnO}_4} = 0,1 \text{ mol/l}$ odpowiada 0,1 gramorównoważnika w 1 litrze, czyli roztworowi 0,1 N, który reagując wymienia 0,1 mola elektronów. Zatem zapis $c_{\frac{1}{5} \text{KMnO}_4} = 0,1 \text{ mol/l}$ odpowiada dotychczasowemu 0,1 N roztwór KMnO_4 .

Podobnie w alkacymetrii, roztwór o stężeniu molowym $c_{\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1000 \text{ mol/l}$ odpowiada dotychczasowemu roztworowi 0,1000 N, tj. roztworowi, w którym w 1 l znajduje się 0,1 mola protonów biorących udział w reakcji. Stężenie molowe cząsteczek H_2SO_4 w tym roztworze wynosi

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0500 \text{ mol/l}$$

Zapis $c_{f_A A}$ należy więc uważać za formę wyrażania stężenia molowego protonów (alkacymetria) lub elektronów (redoksymetria), zdolnych do wymiany w czasie reakcji. Liczbowo odpowiada on stosowanemu dotychczas stężeniu normalnemu^{*)}.

Obliczenia związane z mianowaniem roztworów

Miareczkowanie substancji wzorcowych

Przykład 1

Na zmiareczkowanie odważki 0,2000 g Na_2CO_3 wobec oranżu metylowego zużyto 34,50 ml roztworu HCl . Jakie jest stężenie molowe c_{HCl} ?

Rozwiązanie

Z równania reakcji (str. 222) wynika, że

$$f_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{2}, \quad f_{\text{HCl}} = 1$$

Liczba moli protonów pobranych przez Na_2CO_3 wynosi

^{*)} Symbole umieszczone w indeksie można też podawać na tym samym poziomie co symbol stężenia umieszczając je w nawiasie np. $c_{\frac{1}{5} \text{KMnO}_4}$ lub $c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)$. Zapis taki stosowany w niektórych podręcznikach i normach jest jednak mniej przejrzysty.

$$\frac{m_B}{f_B M_B} = \frac{0,2}{\frac{1}{2} M_{Na_2CO_3}} = \frac{0,2}{\frac{1}{2} \cdot 106}$$

Iloczyn $f_B M_B$ wyraża masę związku, która pobiera 1 mol protonów.

Liczba moli protonów oddanych przez HCl wynosi

$$\frac{c_{HCl} \cdot 34,5}{1000}$$

Liczba moli protonów pobranych przez Na_2CO_3 musi być równa liczbie moli protonów oddanych przez HCl

$$\frac{0,2}{\frac{1}{2} \cdot 106} = \frac{c_{HCl} \cdot 34,5}{1000} \quad (4.12)$$

Identyczne równanie otrzymuje się z obliczenia z zastosowaniem normalności, ponieważ iloczyn $\frac{1}{2} M_{Na_2CO_3}$ odpowiada gramorównoważnikowi Na_2CO_3 . Równanie (4.12) oznacza, że reaguje ze sobą taka sama liczba gramorównoważników, ponieważ stężenie molowe kwasu solnego jest równe stężeniu normalnemu ($f_{HCl} = 1$). Z przekształcenia równania (4.12) otrzymuje się

$$c_{HCl} = \frac{0,2 \cdot 1000}{\frac{1}{2} \cdot 106 \cdot 34,5} = 0,1094 \text{ mol/l}$$

Przykład 2

Na zmiareczkowanie odważki $0,3000 \text{ g } Na_2C_2O_4$ zużyto $23,50 \text{ ml}$ roztworu $KMnO_4$. Jakie jest stężenie $c_{\frac{1}{5}KMnO_4}$ i stężenie normalne roztworu $KMnO_4$?

Rozwiązanie

Z równania reakcji jonów MnO_4^- z $C_2O_4^{2-}$ wynika, że

$$f_{MnO_4^-} = \frac{1}{5} \quad f_{C_2O_4^{2-}} = \frac{1}{2}$$

Liczba moli elektronów pobranych przez nadmanganian wynosi

$$\frac{c_{\frac{1}{5}KMnO_4} V}{1000}$$

Liczba moli elektronów oddanych przez szczawian wynosi

$$\frac{m_B}{f_B M_B} = \frac{0,3}{\frac{1}{2} \cdot 134}$$

Ponieważ liczba elektronów wymienionych między utleniaczem i reduktorem musi być jednakowa, można napisać równanie

$$\frac{c_{\frac{1}{5}KMnO_4} \cdot 23,5}{1000} = \frac{0,3}{67} \quad (4.13)$$

stąd $c_{\frac{1}{5}KMnO_4} = 0,1906 \text{ mol/l}$

Równanie to jest identyczne, jak przy obliczaniu normalności, ponieważ iloczyn $\frac{1}{2} M_{Na_2C_2O_4}$ jest gramorównoważnikiem $Na_2C_2O_4$, a stężenie molowe $c_{\frac{1}{5}KMnO_4}$ odpowiada stężeniu normalnemu. Równanie (4.13) oznacza, że reagują ze sobą te same ilości gramorównoważników. Przy stosowaniu normalności, w równaniu (4.13) zamiast $c_{\frac{1}{5}KMnO_4}$ występowałby symbol normalności N . Zapis $c_{\frac{1}{5}KMnO_4} = 0,1906 \text{ mol/l}$ odpowiada dotychczas stosowanemu $0,1906 \text{ N}$. Stężenie molowe cząstek $c_{\frac{1}{5}KMnO_4}$ lub stężenie normalne jest pięciokrotnie większe niż stężenie c_{KMnO_4} , co jest zrozumiałe, ponieważ cząsteczka $KMnO_4$ wymienia 5 elektronów, natomiast cząstka $\frac{1}{5}KMnO_4$ — 1 elektron.

Przykład 3a (wprowadzenie zależności ogólnych)^{*)}

Na zmiareczkowanie odważki substancji wzorcowej m_B o masie molowej M_B i współczynniku równoważności f_B , zużyto $V \text{ ml}$ roztworu titrantu A o współczynniku równoważności f_A . Jakie jest stężenie molowe składnika titrantu c_{f_A} ?

^{*)} W przykładach a) jest podane wyprowadzenie z zastosowaniem współczynników równoważności.

Rozwiązanie

Jeżeli przez f_A oznaczy się współczynnik równoważności składnika titrantu, a przez A wzór tego składnika, to liczba moli protonów (alkacymetria) lub elektronów (redoksymetria) zdolnych do wymiany, znajdujących się w objętości 1 ml titrantu, będzie wynosiła

$$\frac{c_{f_A A}}{1000} \quad \text{natomiast w } V \text{ ml} \quad \frac{c_{f_A A} V}{1000}$$

Jeżeli f_B oznacza współczynnik równoważności substancji wzorcowej, a B wzór tej substancji, to liczba moli protonów lub elektronów zdolnych do wymiany znajdujących się w odważce m (g) substancji wzorcowej będzie wynosiła

$$\frac{m_B}{f_B M_B}$$

Liczba moli protonów (alkacymetria) lub elektronów (redoksymetria) oddanych lub pobranych przez składnik titrantu musi się równać liczbie protonów lub elektronów pobranych (lub oddanych) przez substancję wzorcową. Wyraża to równanie

$$\frac{c_{f_A A} V}{1000} = \frac{m_B}{f_B M_B}$$

stąd

$$c_{f_A A} = \frac{1000 m_B}{V f_B M_B} \quad (4.14)$$

Wzór (4.14) można również wyprowadzić stosując sposób rozumowania przedstawiony na schemacie:

$$\underbrace{\frac{m_B}{f_B M_B}}_{\text{liczba moli protonów lub elektronów, która ulega wymianie z } V_A \text{ ml titrantu}} \cdot \frac{1}{V_A} \cdot 1000 = c_{f_A A} \quad (4.14a)$$

liczba moli protonów lub elektronów, która ulega wymianie z V_A ml titrantu

liczba moli protonów lub elektronów, która odpowiada 1 ml titrantu

liczba moli protonów lub elektronów zdolnych do wymiany przez 1000 ml titrantu

Przykład 3b (wyprowadzenie zależności ogólnych)*)

Na zmiareczkowanie odważki substancji wzorcowej m_B , której gramorównoważnik jest równy Eq_B , zużyto V ml roztworu titrantu A . Jakie jest stężenie normalne N_A titrantu?

Rozwiązanie

Liczba gramorównoważników substancji B , które przereagowały wynosi

$$\frac{m_B}{Eq_B}$$

Liczba gramorównoważników składnika titrantu A wynosi

$$\frac{N_A V}{1000}$$

Ponieważ reaguje ze sobą taka sama liczba gramorównoważników substancji B i A , można napisać równanie

$$\frac{N_A V}{1000} = \frac{m_B}{Eq_B} \quad \text{stąd} \quad N_A = \frac{1000 m_B}{Eq_B V} \quad (4.15)$$

Wzór (4.15) można również wyprowadzić stosując sposób rozumowania przedstawiony na schemacie

$$\underbrace{\frac{m_B}{Eq_B}}_{\text{liczba gramorównoważników subst. B =}} \cdot \underbrace{\frac{1}{V_A}}_{\text{= liczbie gramorówn. subst. A w } V_A \text{ ml}} \cdot 1000 = N_A \quad (4.15a)$$

liczba gramorównoważników składnika titrantu A w 1 ml

liczba gramorównoważników składnika titrantu A w 100 ml

Miareczkowanie roztworów wzorcowych**Przykład 4**

Na zmiareczkowanie wobec oranżu metylowego 25 ml roztworu Na_2CO_3 o stężeniu $c_1 = 0,2000 \text{ mol/l}$ zużyto 17,2 ml roztworu

HCl . Jakie jest stężenie molowe roztworu HCl ?

* W przykładach b) jest podane wyprowadzenie z zastosowaniem stężeń normalnych.

Rozwiązanie

Liczba moli protonów oddanych przez HCl wynosi

$$\frac{c_{\text{HCl}} \cdot 17,2}{1000}$$

Liczba moli protonów pobranych przez Na_2CO_3 wynosi

$$\frac{c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3} V}{1000} = \frac{0,2000 \cdot 25}{1000}$$

Liczba wymienionych protonów musi być zatem równa

$$\frac{c_{\text{HCl}} \cdot 17,2}{1000} = \frac{0,2000 \cdot 25}{1000}$$

stąd

$$c_{\text{HCl}} = 0,2907 \text{ mol/l}$$

Do identycznego równania i wyniku prowadzi obliczenie na podstawie normalności, przy założeniu, że normalność Na_2CO_3 jest równa 0,2 N.

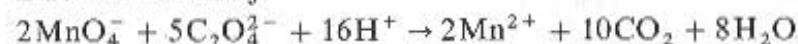
Przykład 5

Na zmiareczkowanie 25 ml roztworu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o stężeniu 0,0500 mol/l zużyto 18,90 ml roztworu KMnO_4 . Jakie jest stężenie molowe KMnO_4

($c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4}$) i stężenie normalne roztworu KMnO_4 ?

Rozwiązanie

Z równania reakcji



wynika, że

$$f_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1}{2} \quad f_{\text{KMnO}_4} = \frac{1}{5}$$

Liczba elektronów oddanych przez $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wynosi

$$\frac{c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 25}{1000}$$

Liczba elektronów pobranych przez KMnO_4 wynosi

$$\frac{c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} \cdot 18,9}{1000}$$

Liczba wymienionych elektronów musi zatem być równa

$$c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 25 = c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} \cdot 18,9$$

Zależność tę można wyrazić ogólnie równaniem

$$\frac{c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4}} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

Z warunków zadania wynika, że $c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,1 \text{ mol/l}$, ponieważ

liczba wymienionych elektronów jest dwukrotnie większa niż stężenie $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Po podstawieniu danych do wzoru

$$\frac{0,1}{c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4}} = \frac{25}{18,9}$$

otrzymuje się

$$c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} = 0,1 \cdot \frac{25}{18,9} = 0,1323 \text{ mol/l}$$

Odpowiada to roztworowi KMnO_4 0,1323 N.

Przykład 6a (wyprowadzenie zależności ogólnych)

Na zmiareczkowanie V_B ml roztworu substancji wzorcowej B, o współczynniku równoważności f_B i stężeniu molowym $c_{f_B B}$, zużyto V_A ml roztworu titrantu. Jakie jest stężenie molowe titrantu $c_{f_A A}$? (f_A — współczynnik równoważności składnika titrantu).

Rozwiązanie

Cząstki określone wzorami $f_A A$ i $f_B B$ są sobie równoważne, ponieważ wymieniają jeden proton (alkacymetria) lub jeden elektron (redoksymetria). Reagują więc one ze sobą w stosunku 1:1. Zależność między stężeniami molowymi roztworów tych cząstek a objętościami roztworów, które przereagowały, jest więc następująca:

$$\frac{c_{f_A A} V_A}{c_{f_B B} V_B} = 1$$

więc

$$\frac{c_{f,A}}{c_{f,B}} = \frac{V_B}{V_A}$$

stąd

$$c_{f,A} = c_{f,B} \frac{V_B}{V_A} \quad (4.16)$$

Zależność ta jest identyczna jak w przypadku wyrażania stężeń za pomocą normalności (por. przykład 6b), co wynika z tego, że reagują ze sobą takie same ilości gramorównoważników różnych substancji, odpowiadające takiej samej liczbie protonów lub elektronów.

Przykład 6b (wyprowadzenie zależności ogólnych)

Na zmiareczkowanie V_B ml substancji wzorcowej o normalności V_B zużyto V_A ml roztworu titrantu. Jakie jest stężenie normalne titrantu?

Rozwiązanie

Liczba gramorównoważników substancji B, która przereagowała wynosi

$$\frac{N_B V_B}{1000}$$

Liczba gramorównoważników składnika A wynosi

$$\frac{N_A V_A}{1000}$$

Ponieważ reagują ze sobą takie same liczby gramorównoważników

$$N_B V_B = N_A V_A \quad \text{lub} \quad \frac{N_A}{N_B} = \frac{V_B}{V_A}$$

więc

$$N_A = N_B \frac{V_B}{V_A} \quad (4.17)$$

Obliczanie wyników analiz

Przykład 1

Obliczyć zawartość arszeniku w kolbie w gramach, jeżeli na zmiareczkowanie roztworu z 1 pipety zużyto 24,7 ml roztworu jodu o stężeniu

molowym $c_{\frac{1}{2}I_2} = 0,1000$ mol/l. Współmierność kolby miarowej z pipetą wynosi 9,73.

Rozwiązanie

Z reakcji utlenienia arszeniku jodem



wynika, że współczynniki równoważności reagentów wynoszą

$$f_{As_2O_3} = \frac{1}{4} \quad f_{I_2} = \frac{1}{2}$$

Cząsteczka As_2O_3 wymienia cztery elektrony, ponieważ zawarte są w niej 2 atomy arsenu zmieniające swój stopień utlenienia z (+3) na (+5). Cząsteczka jodu wymienia 2 elektrony — każdy atom przyjmuje jeden elektron.

Liczba elektronów, którą przyjmuje roztwór jodu wynosi

$$\frac{0,1 \cdot 24,7}{1000}$$

Liczba moli elektronów oddana przez As_2O_3 wynosi

$$\frac{m}{f_A M_A} = \frac{m}{\frac{1}{4} M_{As_2O_3}} = \frac{m}{\frac{1}{4} 197,84} = \frac{m}{49,46}$$

gdzie: m — masa As_2O_3 w miareczkowanej próbce, $f_A M_A$ — iloczyn wyrażający ilość substancji A wymieniającą 1 mol elektronów (iloczyn $f_A M_A$ — odpowiada gramorównoważnikowi substancji A).

Liczba moli elektronów oddanych przez As_2O_3 musi się równać liczbie moli elektronów pobranych przez jod

$$\frac{m}{49,46} = \frac{0,1 \cdot 24,7}{1000} \quad (4.18)$$

$$m = \frac{0,1 \cdot 24,7 \cdot 49,46}{1000}$$

Zawartość As_2O_3 w kolbie wynosi zatem

$$m_{As_2O_3} = \frac{0,1 \cdot 24,7 \cdot 49,46 \cdot 9,73}{1000} = 1,1887 \text{ g}$$

Rozwiązanie za pomocą stężeń normalnych jest analogiczne. Równanie (4.17) wyraża, że reagują ze sobą takie same ilości gramorównoważników, a stężenie $c_1 = 0,1000 \text{ mol/l}$ odpowiada stężeniu roztworu jodu $0,1 \text{ N}$.

Przykład 2

Obliczyć procentową zawartość Na_2CO_3 w próbce technicznego węglanu sodu, jeżeli na zmiareczkowanie odważy 1,1000 g zużyto podczas miareczkowania wobec oranżu metylowego 35,00 ml roztworu $0,5000 \text{ mol/l HCl}$.

Rozwiązanie

Współczynniki równoważności Na_2CO_3 i HCl wynoszą

$$f_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{2} \quad f_{\text{HCl}} = 1$$

Liczba moli protonów oddanych przez HCl wynosi

$$\frac{35 \cdot 0,5000}{1000}$$

Liczba moli protonów pobranych przez Na_2CO_3 wynosi

$$\frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{\frac{1}{2} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

$$\frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{\frac{1}{2} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{35 \cdot 0,5000}{1000} \quad (4.19)$$

stąd

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{35 \cdot 0,5000 \cdot \frac{1}{2} \cdot 106}{1000}$$

$$Z_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{35 \cdot 0,5000 \cdot \frac{1}{2} \cdot 106}{1000} \cdot \frac{100}{1,1} = 84,32\%$$

Obliczanie z zastosowaniem stężeń normalnych jest analogiczne. Równanie (4.19) wyraża liczbę gramorównoważników Na_2CO_3

i HCl , które przereagowały ze sobą, a iloczyn $\frac{1}{2} \cdot 106$ jest równy gramorównoważnikowi Na_2CO_3 .

Przykład 3a (wyprowadzenie zależności ogólnych)

Obliczyć zawartość w gramach i procentach składnika oznaczanego (miareczkowanego) B o współczynniku równoważności f_B , jeżeli na miareczkowanie odważy substancji zawierającej ten składnik zużyto V_A ml roztworu titrantu o stężeniu molowym c_{f_A} ?

Rozwiązanie

Schemat wyprowadzenia wzorów do obliczenia wyników tej analizy jest następujący:

$$\underbrace{\frac{c_{f_A} \cdot V_A}{1000}}_{\text{liczba moli protonów lub elektronów składnika titrantu w objętości } V_A} \cdot \underbrace{f_B M_B}_{\text{liczba gramów substancji oznaczanej reagującej z 1 molem protonów lub elektronów}} \cdot \frac{100}{m_{\text{odw}}} \quad (4.20)$$

liczba gramów substancji oznaczanej B
zawartość procentowa substancji oznaczanej B

gdzie: f_A — współczynnik równoważności składnika titrantu A, c_{f_A} — stężenie molowe protonów (alkacymetria) lub elektronów (redoksymetria) biorących udział w reakcji, $f_A A$ — symbol cząstek wymieniających w reakcji 1 proton lub elektron, f_B — współczynnik równoważności substancji oznaczanej B, M_B — masa molowa substancji oznaczanej B.

Zawartość substancji B w gramach oblicza się więc z wzoru

$$m_B = \frac{c_{f_A} V_A}{1000} \cdot f_B M_B \quad (4.20a)$$

Obliczenie zawartości procentowej substancji B wykonuje się na podstawie wzoru

$$Z_B = \frac{c_{f_A} V_A}{1000} \cdot f_B M_B \cdot \frac{100}{m_{\text{odw}}} \quad (4.20b)$$

Przykład 3b (wyprowadzenie zależności ogólnych)

Obliczyć zawartość w gramach i procentach składnika oznaczanego B, którego gramorównoważnik wynosi Eq_B , jeżeli na zmiareczkowanie

odważki substancji zawierającej ten składnik zużyto V_A ml roztworu titrantu o normalności N_A ?

Rozwiązanie

Schemat wyprowadzenia wzorów do obliczenia wyników analizy za pomocą stężeń normalnych jest bardzo podobny do schematu obliczania z zastosowaniem współczynników równoważności. Różnice polegają na innej formie zapisu. Jak poprzednio wyjaśniono, iloczyn $f_B M_B = Eq_B$, a stężenie $c_{f_A A}$ odpowiada normalnemu N .

Schemat obliczenia jest następujący:

$$\underbrace{\frac{N_A V_A}{1000}}_{\substack{\text{liczba vali składnika} \\ \text{titrantu } A = \text{liczbie} \\ \text{vali substancji B}}} \cdot Eq_B \cdot \frac{100}{m_{\text{odw}}} \quad (4.21)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\substack{\text{liczba gramów substancji} \\ \text{oznaczanej B}}} \\ \text{zawartość procentowa substancji} \\ \text{oznaczanej B}$

gdzie: Eq_B — gramorównoważnik substancji oznaczanej B, m_{odw} — odważka analizowanej substancji, g.

Zawartość substancji B w gramach oblicza się więc ze wzoru

$$m_B = \frac{N_A V_A}{1000} \cdot Eq_B \quad (4.21a)$$

Do obliczenia zawartości procentowej składnika B stosuje się wzór

$$Z_B = \frac{N_A V_A}{1000} \cdot Eq_B \cdot \frac{100}{m_{\text{odw}}} \quad (4.21b)$$

Jeżeli odmierzono tylko część roztworu, to liczbę gramorównoważników składnika titrantu należy pomnożyć przez współmierność W lub przez odpowiedni mnożnik przeliczeniowy na całą objętość roztworu.

Uwagi odnośnie do różnych możliwości zastosowania wzorów (4.20) i (4.21) są identyczne jak dla wzoru (4.7). Dalsze przykłady obliczeń z zastosowaniem współczynników równoważności podane są w redoksymetrii.

4.3. Alkacymetria

4.3.1. Reakcje kwas—zasada

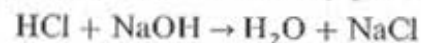
Dział analizy miareczkowej nazwany alkacymetrią polega na wykorzystaniu reakcji kwas—zasada i obejmuje dwie grupy metod: alkalimetrię i acydometrię (patrz p. 4.1.1). Jest znanych kilka teorii tłumaczących istotę pojęcia kwasu i zasady oraz reakcji zachodzących między tymi związkami. Podstawowymi reakcjami w alkacymetrii są reakcje dysocjacji, zobojętnienia i hydrolizy.

Teoria Arrheniusa

W klasycznej teorii dysocjacji elektrolitycznej Arrheniusa definiuje się kwasy jako związki, które w roztworze wodnym dysocjują z utworzeniem jonów H^+ , a zasady — jako substancje, które w wyniku dysocjacji tworzą jony OH^- .

Moc powstałego kwasu lub zasady określa stała dysocjacji lub rzadziej stopień dysocjacji. *Stać dysocjacji* jest stosunkiem iloczynu stężeń jonów, na które dysocjuje dany elektrolit, do stężenia cząsteczek niezdisocjowanych w warunkach równowagi (s. 253). *Stopień dysocjacji* jest to stosunek liczby cząsteczek zdysocjowanych do ogólnej liczby cząsteczek danego elektrolitu przed dysocjacją. Stopień dysocjacji jest więc liczbą ułamkową ($\alpha < 1$), która określa, jaka część ogólnej liczby cząsteczek elektrolitu przy danym jego stężeniu uległa rozpadowi na jony. Stała dysocjacji charakteryzuje elektrolit znacznie lepiej niż stopień dysocjacji, ponieważ zależy tylko od temperatury i natury rozpuszczalnika, a nie zależy od stężenia. Stopień dysocjacji zwiększa się wraz z rozcieńczaniem roztworu i dlatego jest podawane stężenie, przy którym został wyznaczony. Stała dysocjacji i stopień dysocjacji są charakterystyczne dla słabych kwasów lub zasad; mocne kwasy i zasady oraz sole są zdysocjowane całkowicie.

Drugą podstawową reakcją w alkacymetrii jest *reakcja zobojętnienia*, w której z kwasu i zasady powstaje woda i sól

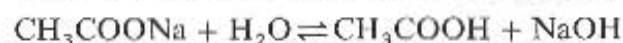


Woda według teorii Arrheniusa jest właściwym produktem reakcji zobojętnienia, gdyż anion pochodzący z kwasu i kation pochodzący z zasady występują w roztworze w takiej samej postaci zarówno przed reakcją, jak i po niej. Utworzenie soli obserwuje się zwykle dopiero po odparowaniu roztworu.

Reakcją odwrotną do reakcji zobojętnienia jest *reakcja hydrolizy*, która według teorii Arrheniusa przebiega między wodą a solami słabych kwasów i mocnych zasad, solami mocnych kwasów i słabych zasad lub solami słabych kwasów i słabych zasad



W wyniku hydrolizy roztwór przyjmuje odczyn kwaśny lub zasadowy zależnie od rodzaju soli. Jako przykład hydrolizy soli słabego kwasu i mocnej zasady może służyć hydroliza octanu sodu



W wyniku reakcji powstaje mocna zasada i słaby kwas, więc odczyn roztworu jest zasadowy. Mechanizm zachodzenia hydrolizy jest jednak bardziej skomplikowany. Jony octanowe pochodzące z dysocjacji octanu sodu reagują z cząsteczkami wody i tworzą kwas octowy



Utworzone jony OH^- zaburzają równowagę dysocjacji wody, jaka się ustaliła w czystym rozpuszczalniku i część protonów pochodzących z dysocjacji wody reaguje z jonami OH^- . Jony OH^- nie łączą się natomiast z jonami Na^+ ponieważ wodorotlenek sodu jako mocny elektrolit jest zdysocjowany całkowicie.

Sole pochodzące od mocnych kwasów i słabych zasad (np. NH_4Cl) wykazują w roztworze wodnym odczyn kwaśny wskutek większego stężenia jonów hydroniowych niż wodorotlenowych.

Sole pochodzące od słabych kwasów i słabych zasad wykazują w roztworach wodnych odczyn albo słabo kwaśny albo słabo zasadowy, zależnie od tego, czy przeważa moc powstałego kwasu czy zasady, albo wyjątkowo odczyn obojętny, gdy stała dysocjacji kwasu i zasady są sobie równe.

Wielkościami charakterystycznymi dla soli ulegających hydrolizie są stała hydrolizy i stopień hydrolizy. *Stała hydrolizy* jest to stała równowagi reakcji hydrolizy, którą dla soli słabego kwasu i mocnej zasady oblicza się ze wzoru

$$K_b = \frac{K_w}{K_{\text{HA}}} \quad (4.22a)$$

gdzie: K_b — stała hydrolizy, K_w — iloczyn jonowy wody, K_{HA} — stała dysocjacji kwasu.

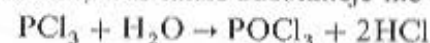
Stała hydrolizy soli mocnego kwasu i słabej zasady jest ilorazem iloczynu jonowego wody i stałej dysocjacji zasady. Stałe hydrolizy są tym większe, im mniejsze są wartości stałych dysocjacji, tj. im słabszy jest kwas lub zasada, z których dana sól powstała.

Stopień hydrolizy określa ułamek całkowitego stężenia soli, która uległa hydrolizie. Zależy on od stałej dysocjacji kwasu lub zasady tworzących sól oraz od stężenia soli i zwiększa się wraz z rozcieńczeniem

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K \cdot c_{\text{sol}}}} \quad (4.22b)$$

gdzie: h — stopień hydrolizy, c — stężenie soli, K — stała dysocjacji kwasu lub zasady.

Stopień hydrolizy roztworów 0,1 mol/l NH_4Cl i CH_3COONa w 25°C wynosi 0,7% (wartości stałych dysocjacji CH_3COOH i NH_3 są zbliżone). Oznacza to, że 0,7% soli uległo hydrolizie. Hydrolizie mogą ulegać nie tylko sole, lecz także substancje nie będące elektrolitami, np.



Wiele substancji organicznych, jak estry, cukry, skrobia, białka, tłuszcze, ulega hydrolizie zwłaszcza w obecności kwasów lub zasad [2.4].

Teoria protonowa

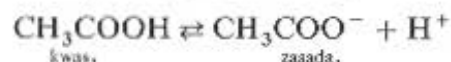
Teoria jonowa Arrheniusa, (która odnosi się tylko do roztworów wodnych) zawodzi, gdy trzeba wyjaśnić pojęcie kwasu, zasady i ich reakcji w środowiskach niewodnych.

Istotny postęp w stosunku do teorii Arrheniusa stanowiła ogłoszona w 1923 r. niezależnie przez Brönsteda i Lowry'ego teoria protonowa. Teoria ta, znana powszechnie pod nazwą *teorii Brönsteda*, definiuje kwasy jako substancje zdolne do oddawania protonów, a zasady jako substancje zdolne do przyłączania protonów. Teoria protonowa dobrze wyjaśnia reakcje kwas—zasada w różnych rozpuszczalnikach, ma charakter bardziej ogólny i obejmuje swoim zasięgiem wiele związków, których z punktu widzenia teorii klasycznej nie można zaliczyć do kwasów lub zasad. Teoria Brönsteda jest obecnie powszechnie przyjęta w chemii analitycznej [4.5]. Definicję Brönsteda można przedstawić za pomocą schematu



Kwas oddaje proton i tworzy zasadę. Reakcja odłączania (przyłączania) protonu jest odwracalna; utworzona zasada może z powrotem przyłączyć proton i utworzyć kwas.

Podany schemat przedstawia sprzężoną parę kwas—zasada, tj. układ złożony z cząsteczki i jonu związanych wymianą protonu. Przykładami sprzężonej pary kwas—zasada mogą być kwas octowy i jon octanowy oraz jon amonowy i amoniak



W świetle teorii Brönsteda właściwości kwasowo-zasadowe mogą mieć także jony. Jon octanowy jest przykładem zasady anionowej. Jon amonowy jest przykładem kwasu kationowego, podobnie jak jon H_3O^+ . Przykładem kwasu anionowego jest jon wodorosiarczany (VI) HSO_4^- . Kwas octowy natomiast jest kwasem cząsteczkowym.

Reakcja oddawania protonu może zachodzić tylko wówczas, gdy w roztworze jest obecna zasada zdolna do przyłączenia protonu. Dysocjacja kwasu octowego w roztworze wodnym jest możliwa dlatego, że cząsteczki wody mogą przyłączać protony*)



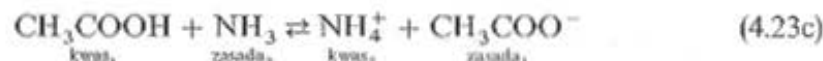
Aby więc zachodziła reakcja wymiany protonu, muszą występować dwie sprzężone pary kwas—zasada: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ i $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$. Dysocjacja amoniaku przebiega według równania



Woda wykazuje więc właściwości amfoteryczne: wobec kwasu octowego zachowuje się jak zasada, a wobec amoniaku jak kwas.

*) Jon wodorowy ze względu na bardzo mały promień wytwarza wokół siebie zbyt silne pole elektryczne, aby mógł egzystować w roztworze wodnym w stanie wolnym. Przyłącza on cząsteczkę wody i tworzy się jon oksoniowy H_3O^+ zwany dawniej hydronowym (przez analogię do jonu amonowego). Dalsze badania wykazały, że w zakresie skali pH od 0 do 14 występują głównie tetrahydraty jonu wodorowego o wzorze $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ lub H_9O_4^+ . W literaturze zazwyczaj podaje się w reakcjach jony oksoniowe.

W reakcji kwasu octowego z amoniakiem proton jest wymieniany bezpośrednio między tymi związkami

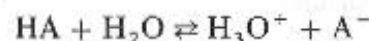


Reakcja wymiany protonu między kwasem oddającym proton i zasadą przyjmującą proton nazywa się *reakcją protolizy*. Termin ten jest synonimem reakcji kwas—zasada, przebiegającej w rozpuszczalniku protonowym, w którym — tak jak w wodzie — dysocjacja jest związana z przeniesieniem protonu z jednej cząsteczki do drugiej (patrz p. 4.3.1).

Rezultatem reakcji protolizy między kwasem₁ i zasadą₂ jest powstanie nowego kwasu₂ i nowej zasady₁. Nasuwają się pytania, jaki będzie kierunek zachodzącej reakcji? Dlaczego kwas₁ reaguje z zasadą₂, a nie kwas₂ z zasadą₁? Wynika to z konkurencyjnego działania dwóch kwasów o różnej mocy i dwóch zasad o różnej mocy. Kwas mocniejszy, łatwiej niż kwas słabszy pozbywa się protonów, zasada mocniejsza łatwiej niż zasada słabsza łączy się z protonem.

W równaniu (4.23c) kwas octowy jest mocniejszym kwasem niż jon amonowy, natomiast amoniak jest mocniejszą zasadą niż jon octanowy. Ma tu zastosowanie ogólna reguła, że *reakcja kwas—zasada będzie przebiegać zawsze w kierunku utworzenia słabszego kwasu i słabszej zasady* [4.6].

Wielkością charakteryzującą moc kwasu lub zasady jest *stała dysocjacji*. Dla słabego kwasu o wzorze ogólnym HA dysocjującego według równania



stechiometryczna stała równowagi wynosi

$$K'_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Stężenie niedysocjowanych cząsteczek wody jest stałe (uwzględniając stopień dysocjacji wody $1,8 \cdot 10^{-9}$) i wynosi $997/18,0 = 55,4$ mol/l. Można więc wprowadzić nową stałą K_{HA}

$$K_{\text{HA}} = K'_{\text{HA}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4.24)$$

Stałą dysocjacji zasady A^- sprzężonej z kwasem wyznacza się z równania

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$$K_{A^-} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad (4.25)$$

Po pomnożeniu stałej dysocjacji kwasu HA i zasady sprzężonej z kwasem otrzymujemy

$$K_{HA}K_{A^-} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} =$$

$$= [H_3O^+][OH^-] = K_w \quad (4.26)$$

gdzie K_w — iloczyn jonowy wody równy 10^{-14} (w temp. $25^\circ C$).

Ze wzoru (4.26) wynika, że im mocniejszy jest kwas, tym słabsza sprzężona jest z nim zasada, ponieważ iloczyn stałych dysocjacji ma wartość stałą.

Po zlogarytmowaniu wzoru (4.26), zmianie znaku i wprowadzeniu wykładników stałych dysocjacji otrzymuje się dla temp. $25^\circ C$ zależność

$$\lg K_{HA} + \lg K_{A^-} = \lg K_w$$

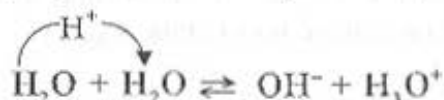
$$- \lg K_{HA} - \lg K_{A^-} = -\lg K_w$$

$$pK_{HA} + pK_{A^-} = 14 \quad (4.26a)$$

Reakcje zobojętniania i hydrolizy

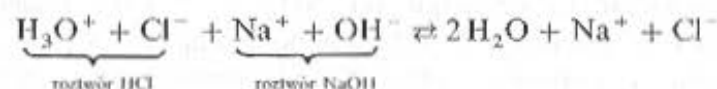
Zaletą teorii protonowej jest jednolite przedstawienie podstawowych reakcji alkacymetrii, tj. dysocjacji, zobojętnienia i hydrolizy jako reakcji protolizy.

Przykłady reakcji dysocjacji kwasów i zasad podano poprzednio. Na uwagę zasługuje reakcja dysocjacji rozpuszczalnika, tj. wody, w której część układu działa jako kwas, a część jako zasada

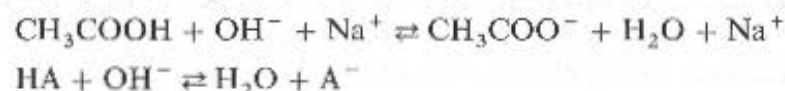


Reakcje autoprotolizy różnych rozpuszczalników są omówione na s. 303.

Zgodnie z teorią protonową reakcje zobojętnienia można przedstawić jako reakcje wymiany protonu między różnymi jonami i cząsteczkami. Reakcja zobojętnienia mocnego kwasu mocną zasadą polega na przeniesieniu protonu z jonu H_3O^+ do jonu OH^-

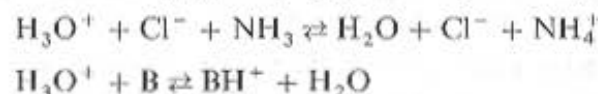


W reakcji zobojętnienia słabego kwasu mocną zasadą proton przechodzi wprost z cząsteczki kwasu do jonu OH^-



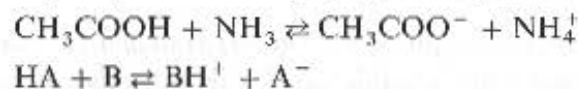
gdzie A^- — symbol zasady anionowej (anionu sprzężonego z kwasem HA).

W reakcji zobojętnienia mocnego kwasu słabą zasadą przeniesienie protonu następuje między jonem H_3O^+ i cząsteczką zasady



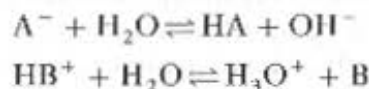
gdzie B — symbol zasady cząsteczkowej.

W reakcji zobojętnienia słabego kwasu słabą zasadą proton jest wymieniany bezpośrednio między tymi związkami



W wyniku reakcji zobojętnienia powstaje cząsteczka rozpuszczalnika, z wyjątkiem reakcji między słabym kwasem i słabą zasadą. Istotną różnicą między reakcjami zobojętnienia i dysocjacji jest to, że w reakcjach dysocjacji biorą udział jako jeden z substratów obojętne cząsteczki rozpuszczalnika.

Reakcje hydrolizy według teorii protonowej tym jedynie się różnią od reakcji dysocjacji słabych kwasów i zasad, że biorą w nich udział kwasy i zasady obdarzone ładunkiem elektrycznym, np.



Z tego względu nie ma potrzeby stosowania terminu hydroliza, ponieważ określa on tylko szczególny przypadek reakcji protolizy. Wskazuje na to również stosowanie tych samych wzorów do obliczania pH roztworów słabego kwasu cząsteczkowego (np. CH_3COOH , s. 269) i słabego kwasu kationowego (np. NH_4^+ , s. 277) lub słabej zasady cząsteczkowej (np. NH_3 , s. 274) i anionowej (np. CH_3COO^- , s. 272). Stosowanie tych samych wzorów dowodzi analogicznego zachowania tych związków niezależnie od tego, czy mają ładunek.

Teoria Lewisa

Najbardziej ogólną definicję kwasów i zasad podaje się w teorii Lewisa (1938). Stosując elektronową teorię wiązań, Lewis definiuje kwasy jako związki o nie zapełnionej powłoce elektronowej, które mogą przyjąć jedną lub więcej par elektronowych od innego atomu, a zasady jako substancje dysponujące wolnymi parami elektronowymi, które mogą przekazać innemu atomowi i utworzyć wiązanie koordynacyjne. Kwasy są więc *akceptorami*, a zasady — *donorami* par elektronowych.

Do celów analitycznych najbardziej przydatna jest teoria protonowa Brönsteda i Lowry'ego [2.4, 4.5] i ona właśnie jest stosowana w podręczniku. Klasyczna teoria Arrheniusa często (zwłaszcza w odniesieniu do roztworów wodnych) wykazywała dużo zalet i długo spełniała podstawową rolę w teorii kwasów i zasad [2.4].

4.3.2. Wskaźniki kwasowo-zasadowe

Wskaźnikami kwasowo-zasadowymi lub *wskaźnikami pH* nazywamy takie związki, przeważnie organiczne, które zmieniają swą barwę w określonym zakresie pH roztworu. Są stosowane do wyznaczenia punktu końcowego miareczkowania alkałimetrycznego i określenia pH roztworu. Zmianę zabarwienia wskaźników w zależności od pH wyjaśniają dwie różne teorie: Ostwalda i Hantzscha [2.8].

Teoria Ostwalda

Pierwszym twórcą teorii wskaźników był Wilhelm Ostwald. Założył on, że wskaźniki są to słabe kwasy lub zasady organiczne, których cząsteczki niezdysocjowane mają inną barwę niż jony. Wskaźnik, który jest słabym kwasem o wzorze ogólnym HIn , dysocjuje i tworzy sprzężoną parę

kwas—zasada



Wzrost stężenia jonów wodorowych przez dodanie mocnego kwasu cofa dysocjację wskaźnika, równowaga przesuną się na lewo, obserwuje się barwę cząstek niezdysocjowanych, które określa się jako formę kwasową wskaźnika. Dodanie jonów wodorotlenowych powoduje zmniejszenie stężenia jonów wodorowych i przesunięcie równowagi na prawo, obserwuje się wtedy barwę jonów In^- , stanowiących formę zasadową wskaźnika. Dużą zaletą teorii Ostwalda jest to, że umożliwia ona matematyczne ujmowanie zmiany barwy wskaźników za pomocą stałych dysocjacji.

Stała dysocjacji wskaźnika HIn wynosi

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (4.28)$$

stąd

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_{\text{HIn}} \cdot \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \\ \text{pH} &= \text{p}K_{\text{HIn}} - \lg \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Wartość pH, przy której obie formy wskaźnika występują w roztworze w jednakowych stężeniach, tj. $[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$, nazywa się wykładnikiem wskaźnika

$$\text{pH}_1 = \text{p}K_{\text{HIn}} \quad (4.30)$$

pH to określa się symbolem pH_1 .

Ponieważ obie formy wskaźnika mają różne barwy, przy jednakowych stężeniach obserwowana barwa odpowiada barwie pośredniej, wypadkowej. Aby określić przedział pH, w którym następuje zauważalna zmiana barwy należy przyjąć, że obserwuje się zabarwienie tylko jednej formy wskaźnika wówczas, gdy znajduje się ona w dziesięciokrotnym nadmiarze, czyli

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = 10 \quad \text{ i } \quad \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = 0,1$$

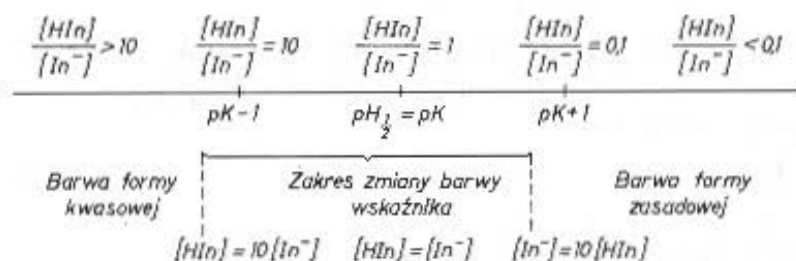
Podstawiając te wartości do równania (4.32) otrzymuje się

$$\text{dla } \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = 10 \quad \text{pH} = \text{pK} - 1 \quad (4.31)$$

$$\text{dla } \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = 0,1 \quad \text{pH} = \text{pK} + 1 \quad (4.32)$$

Z wzorów (4.31) i (4.32) wynika, że całkowita zmiana barwy wskaźnika występuje w zakresie dwóch jednostek pH. Zmiany zabarwienia wskaźnika w zależności od stosunku stężenia formy zasadowej i kwasowej oraz odpowiednich wartości pH przedstawiono na rys. 4.1. Zakres pH, w którym występuje przejściowe zabarwienie wskaźnika nazywa się *zakresem zmiany barwy wskaźnika*.

Najczęściej zakres zmiany barwy wskaźnika zawiera się więc w granicach dwóch jednostek pH (rys. 4.1), ale niektóre bardziej czułe wskaźniki odznaczają się mniejszym zakresem zmiany barwy, a mniej czułe — większym, np. lakmus zmienia barwę w zakresie trzech jednostek pH. Zakres zmiany barwy wskaźnika rozmieszczony jest symetrycznie po obu stronach wartości stałej dysocjacji tylko w tym przypadku, gdy obie barwy są jednakowo intensywne. Jeżeli natomiast intensywność ich jest różna, to zakres zmiany barwy przesuwa się w kierunku barwy mniej intensywnej.



Rys. 4.1. Zmiany zabarwienia wskaźnika w zależności od stosunku $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$ oraz od wartości pH odpowiadające zakresowi zmiany barwy wskaźnika

Dla fenolofaleiny $\text{pK} = 9$ i zakres zmiany barwy leży w granicach pH 8—10. Zmiana barwy oranżu metylowego widoczna jest przy stosunku stężeń obu form wskaźnika wynoszącym 4:1, co powoduje, że zakres zmiany barwy wynosi ok. 1,3 jednostki pH (pK dla oranżu metylowego wynosi 3,4; zakres zmiany barwy 3,1—4,4).

Charakterystykę najczęściej stosowanych wskaźników podano

Tablica 4.2. Charakterystyka najczęściej stosowanych wskaźników pH

Wskaźnik	Barwa postaci		pK _a	Przedział pH	Sposób przygotowania	
	kwasowej	zasadowej			stężenie %	rozpuszczalnik
Błękit tymolowy (k)	czerwona	żółta	1,65	1,2—2,8	0,1	woda
Żółcień metylowa (z)	czerwona	żółta	3,2	2,9—4,0	0,1	90% etanol
Oranż metylowy (k)	czerwona	żółtopomarańczowa	3,4	3,1—4,4	0,1	woda
Błękit bromofenylowy (k)	żółta	purpurowa	4,1	3,0—4,6	0,1	20% etanol
Zieleń bromokrezolowa (k)	żółta	niebieska	4,9	3,8—5,4	0,1	woda
Czerwień metylowa (z)	czerwona	żółta	5,0	4,2—6,2	0,2	90% etanol
Lakmus	czerwona	niebieska	6,0	5,0—8,0	0,5	woda
Błękit bromotymolowy (k)	żółta	niebieska	7,3	6,7—7,6	0,1	20% etanol
Czerwień fenolowa (k)	żółta	czerwona	8,0	6,4—8,0	0,1	20% etanol
Czerwień obojętna (z)	czerwona	żółtobrazowa	7,4	6,8—8,0	0,1	70% etanol
Czerwień krezolowa (k)	żółta	purpurowa	8,2	7,4—9,0	0,1	20% etanol
Błękit tymolowy (k)	żółta	niebieska	9,0	8,0—9,6	0,1	woda
Fenolofaleina (k)	bezbarna	czerwonofioletowa	9,1	8,0—9,8	0,1	70% etanol
Tymolofaleina	bezbarna	niebieska	10,0	9,3—10,5	0,1	90% etanol

w tabl. 4.2. Rozróżnia się wskaźniki dwubarwne (obie formy są zabarwione) i jednobarwne (jedna z form jest bezbarwna).

Zakres zmiany barwy wskaźników jednobarwnych zależy, w przeciwieństwie do wskaźników dwubarwnych, od stężenia całkowitego dodanego wskaźnika. Dlatego przy stosowaniu wskaźników jednobarwnych należy do tej samej objętości roztworu dodawać w przybliżeniu tę samą ilość wskaźnika.

Zmiana barwy niektórych wskaźników nie zawsze jest łatwa do zauważenia. Z tego względu stosuje się wskaźniki mieszane. Są to mieszaniny dwóch odpowiednio dobranych wskaźników kwasowo-zasadowych lub też mieszaniny jednego wskaźnika z obojętnym barwnikiem. Na przykład, zmiana barwy oranżu metylowego staje się bardziej wyraźna, gdy mieszać go z błękitem metylowym. Mieszanina tych barwników jest przy pH 3 fioletowa (mieszanina barwy czerwonej oranżu metylowego i błękitu), a przy pH 5 zielona (mieszanina barwy żółtej oranżu i błękitu).

Wskaźniki mieszane służą również do przybliżonego oznaczania pH, jak np. wskaźnik uniwersalny używany w postaci roztworu lub papierków wskaźnikowych. Wskaźnik uniwersalny jest to mieszanina wskaźników tak dobranych, aby przy ciągłej zmianie pH roztworu dawały skokową zmianę barwy. Istnieją wskaźniki uniwersalne, dzięki którym można oznaczyć pH z dokładnością 0,1 jednostki.

Pomiar pH za pomocą wskaźników powinien być wykonywany jedynie w rozcieńczonych roztworach wodnych, ponieważ obecność znacznych ilości soli obojętnych wywołuje tzw. efekt solny lub błąd solny, powodujący przesunięcie pH zmiany barwy. Błędy wynikające z wpływu mocy jonowej przy $I = 0,5$ wynoszą 0,35 jednostki pH.

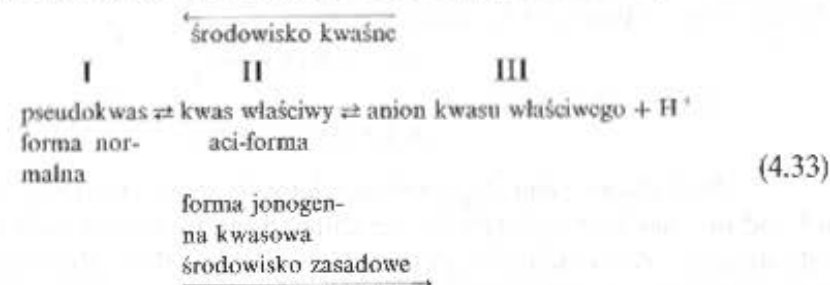
Teoria wskaźników Hantzsch

Teoria Ostwalda w prosty sposób tłumaczy mechanizm zmiany barwy wskaźników i umożliwia matematyczne ujęcie istotnych zależności związanych z właściwościami wskaźników. Ma ona jednak również słabe strony, większość bowiem związków nieorganicznych i organicznych ma w stanie zdysocjowanym i niezdisocjowanym taką samą barwę. Gdyby zmiana barwy była typowym procesem związanym z dysocjacją elektrolityczną, musiałaby zachodzić szybko, a tymczasem niektóre wskaźniki zmieniają swoją barwę dość wolno, np. fenoloftaleina. Obserwowane typowe zmiany barwy substancji są prawie zawsze

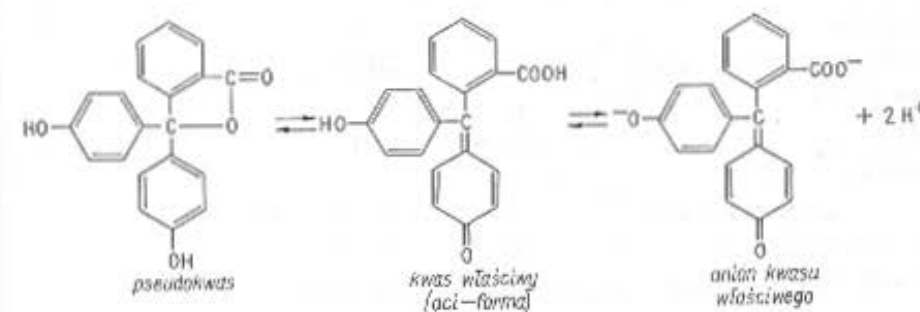
związane ze zmianą struktury cząsteczki. Według teorii chromoforowej, opracowanej przez Hantzsch, Schäffnera, Fiedländera i Börnstena, wskaźniki występują w postaci dwóch lub więcej odmian tautomerycznych różniących się strukturą, barwą i pozostających w stanie równowagi. Przejście jednej odmiany tautomerycznej w drugą zależy od pH roztworu, jedna z postaci tautomerycznych istnieje tylko w stanie cząsteczkowym, inne natomiast dysocjują, odszczepiając jony H^+ lub OH^- . Barwa powstałego jonu może być taka sama, jak barwa cząsteczki dysocjującej.

Odmianami tautomerycznymi, w których występują wskaźniki są: pseudokwas i kwas właściwy lub pseudozasada i zasada właściwa. Pseudokwasy są to związki organiczne o właściwościach związków obojętnych, lecz w środowisku alkalicznym mające właściwości kwasowe. Natomiast pseudozasady w środowisku kwaśnym przechodzą w postać zasadową.

Zmianę barwy wskaźnika o właściwościach słabego kwasu tłumaczy następujące przesunięcie równowagi zależne od pH roztworu

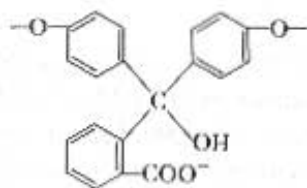


W środowisku zasadowym równowaga przesuwana się w prawo na skutek wiązania jonów wodorowych. Zmiana barwy fenoloftaleiny, która jest słabym kwasem, spowodowana jest przesunięciem równowagi w kierunku powstawania kwasu właściwego



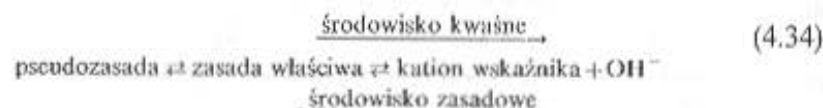
Fenoloftaleina w postaci laktonowej (pseudokwas) nie ma grup chromoforowych i dlatego jest bezbarwna. W środowisku zasadowym powstaje pierścień chinoidowy, będący silną grupą chromoforową, i dlatego odmiana ta jest barwna. Teoria chromoforowa uzasadnia więc zmianę barwy fenoloftaleiny.

W środowisku silnie zasadowym ($\text{pH} \approx 14$) fenoloftaleina przekształca się w niechinoidowy kwas karbonowy i jest bezbarwna.

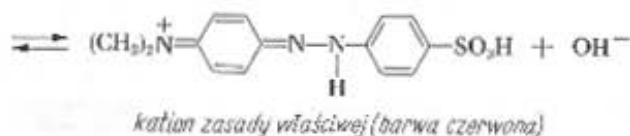
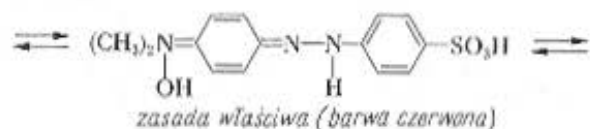
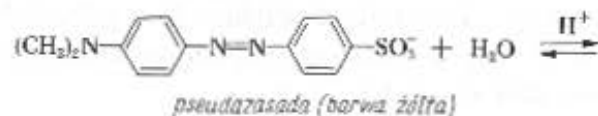


Odbarwienie fenoloftaleiny w środowisku silnie zasadowym nie jest wykorzystane do określania pH roztworu.

Zasadę zmiany barwy wskaźników zasadowych można przedstawić na następującym schemacie:



Przykładem tego typu wskaźnika jest oranż metylowy. Jest to sól sodowa heliantyny, czyli kwasu dimetyloaminofenyloazobenzenu-sulfonowego. W roztworach obojętnych, zasadowych i słabo kwaśnych ($\text{pH} > 5$) zachowuje się on jak pseudozasada.

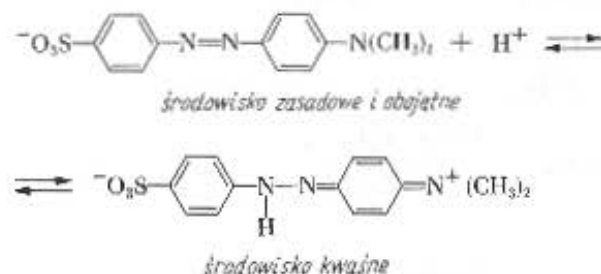


Pseudozasada ma grupę chromoforową $-\text{N}=\text{N}-$ i silną grupę auksochromoforową $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, dlatego jest zabarwiona na żółto. W środowisku kwaśnym następuje przekształcenie pseudozasady w zasadę właściwą, zawierającą pierścień chinoidowy, który wywołuje pogłębianie barwy z żółtej na czerwoną.

Przemiana pseudokwasu w kwas właściwy lub pseudozasady w zasadę właściwą zachodzi stosunkowo powoli, natomiast dysocjacja kwasu lub zasady właściwej — z szybkością charakterystyczną dla reakcji jonowych.

Mechanizm zmiany zabarwienia według teorii Ostwalda i Hantzsch-Schläfera jest inny. Według teorii Ostwalda zmiana zabarwienia jest spowodowana innym zabarwieniem postaci niezdysocjowanej i zdysocjowanej wskaźnika. Natomiast według teorii Hantzsch i Schläfera postać niezdysocjowana (kwas właściwy i zasada właściwa) ma to samo zabarwienie co odpowiednie jony. Zabarwieniem różnią się tylko odmiany tautomeryczne.

Obecnie zmianę barwy oranżu metylowego tłumaczy się przyłączeniem protonu przez anion wskaźnika w środowisku kwaśnym oraz tautomerią postaci azoidowej (benzoidowej) i postaci chinoidowej. Przebieg reakcji jest następujący:



W wyniku reakcji powstaje cząsteczka, która jest w całości obojętna, chociaż ładunki elektryczne nie są równomiernie rozłożone. Związek ten jest kwasem i ma taką strukturę, jaką ma kation indykatora powstający (według poprzednio podanego schematu) w wyniku dysocjacji zasady właściwej. Zabarwienie czerwone oranżu metylowego w środowisku kwaśnym jest więc wywołane obecnością cząsteczek HIn , natomiast żółte w środowisku zasadowym i obojętnym — obecnością anionu In^- .

Należy podkreślić, że oranż metylowy jest związkiem amfoterycznym wykazującym zarówno właściwości kwasowe, jak i zasado-

we. Jego stała dysocjacji jako kwasu jest jednak znacznie większa ($1,6 \cdot 10^{-4}$) od stałej dysocjacji zasadowej ($2 \cdot 10^{-12}$).

Stosunek stężeń różnie zabarwionych postaci wskaźnika, decydujący o barwie roztworu, jest funkcją stężenia jonów wodorowych. Według teorii Ostwalda zależność tę dla dwubarwnego wskaźnika będącego słabym kwasem wyraża równanie wynikające ze stałej dysocjacji kwasu (HIn) — wzór (4.28):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HIn}} \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

W teorii Hantzsch-Schläfera K_{HIn} jest ogólną stałą równowagi, będącą iloczynem stałej równowagi przemiany tautomerycznej i stałej dysocjacji

$$K_{\text{HIn}} = K_{\text{T}} K_{\text{d}}$$

gdzie K_{T} — stała równowagi tautomerycznej

$$K_{\text{T}} = \frac{[\text{HIn}]}{[\text{HIn}^*]}$$

gdzie: HIn* — pseudokwas, HIn — kwas właściwy;

K_{d} — stała dysocjacji kwasu właściwego:

$$K_{\text{d}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$K_{\text{HIn}} = K_{\text{T}} K_{\text{d}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

stąd

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HIn}} \frac{[\text{HIn}^*]}{[\text{In}^-]}$$

Otrzymuje się więc identyczną z teorią Ostwalda matematyczną zależność, wyrażającą się iloczynem stałej i stosunku stężeń różnie zabarwionych postaci wskaźnika. Wnioski matematyczne wynikające z teorii Ostwalda są słuszne dla teorii Hantzsch i Schläfera.

4.3.3. Krzywe miareczkowania

W zależności od właściwości związku miareczkowego i titrantu można rozróżnić następujące warianty miareczkowania alkacymetrycznego:

- miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą,
- miareczkowanie mocnej zasady mocnym kwasem,
- miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą,
- miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem,
- miareczkowanie słabego kwasu słabą zasadą i odwrotnie.

W dwóch pierwszych przykładach miareczkowanie polega na takiej samej podstawowej reakcji protolizy i jest analogiczne. Ostatni przypadek praktycznie nie ma znaczenia, gdyż analityk mający możliwość wyboru rodzaju titrantu zawsze wybierze mocny kwas lub mocną zasadę, dzięki czemu uzyskuje lepsze wyniki.

Są także możliwe miareczkowania alkacymetryczne w układach wielokrotnych, tj. kwasów i zasad wieloprotonowych oraz mieszanin kwasów lub zasad o różnych stężeniach i mocy.

Miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą

Jako przykład tego układu omówiono miareczkowanie roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/l roztworem NaOH o takim samym stężeniu. Dla uproszczenia przyjęto, że objętość miareczkowanego kwasu wynosi 100 ml, a więc na zmiareczkowanie go potrzeba również 100 ml roztworu NaOH. Przy przyjęciu objętości kwasu 100 ml, liczba ml dodanej podczas miareczkowania zasady odpowiada procentowi zmiareczkowania kwasu.

Procent zmiareczkowania jest to stosunek ilości substancji miareczkowanej, która przereagowała z titrantem, do ilości tej substancji przed miareczkowaniem, wyrażony w procentach. Jeżeli np. do 100 ml roztworu HCl dodano 90 ml roztworu NaOH, to procent zmiareczkowania kwasu solnego wynosi 90% (oczywiście jeżeli $c_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}}$).

Krzywa miareczkowania

Krzywa miareczkowania alkacymetrycznego jest obrazem graficznym zależności pH roztworu od objętości dodanego titrantu wyrażoną w ml lub jako procent zmiareczkowania.

Wyniki obliczania punktów krzywej miareczkowania są zestawione w tabl. 4.3. Proces miareczkowania jest podzielony na cztery etapy:

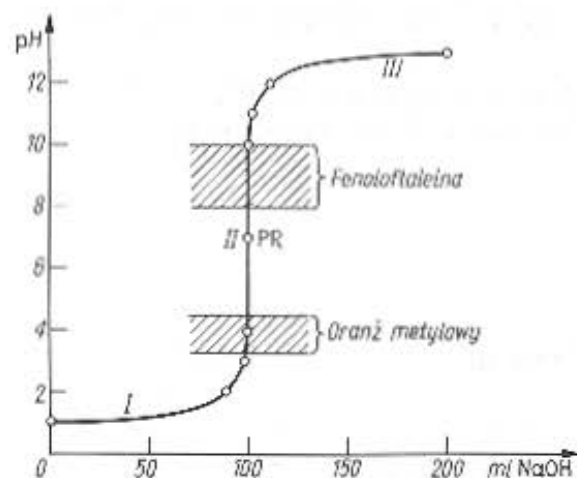
Tablica 4.3. Obliczenie punktów krzywej miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą (100 ml roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/l miareczkowanego roztworem NaOH o stężeniu 0,1 mol/l)

Lp.	Liczba dodanych ml NaOH	Etap miareczkowania	Skład roztworu	Stężenie HCl mol/l	Wzór do obliczenia pH	pH	Uwagi
1	0	0	HCl	0,1	$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg c_{\text{HCl}}$	1	Skok miareczkowania
2	50	I	HCl, NaCl	0,033 $5 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-5}$	$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg c_{\text{HCl}}$	1,48	
3	90					2,3	
4	99					3,3	
5	99,9					4,3	
6	100	II(PR)	NaCl		$\text{pH} = -\lg \sqrt{10^{-14}}$	7	Skok miareczkowania
7	100,1	III	NaOH, NaCl	stężenie NaOH $5 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-3}$	$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg c_{\text{NaOH}}$	9,7	
8	101					10,7	
9	110					11,7	

0 — przed przystąpieniem do miareczkowania;
 I — po dodaniu titrantu w ilości nie wystarczającej do osiągnięcia PR;
 II — PR;
 III — ilość dodanego titrantu jest większa niż potrzeba do osiągnięcia PR.

Dla każdego z tych etapów podano skład roztworu i wzory obliczenia pH.

Z danych zestawionych w tabl. 4.3 i krzywej miareczkowania (rys. 4.2) widać, że początkowo (część I krzywej) pH roztworu zmienia się wolno, np. dodanie 50 ml roztworu NaOH powoduje zmianę tylko o 0,48 jednostki pH, a następnie (w pobliżu PR) w sposób gwałtowny —



Rys. 4.2. Krzywa miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą

dodanie tylko 0,2 ml powoduje zmianę pH o 5,4 jednostki (część II krzywej), odpowiada to zmniejszeniu stężenia jonów wodorowych o około milion razy. Po przekroczeniu PR zmiany pH nie są duże (część III krzywej). Tę gwałtowną zmianę wartości pH w pobliżu punktu równoważności nazywa się *skokiem miareczkowania*. Dokładniejsza definicja określa skok miareczkowania jako bezwzględną różnicę wartości pH miareczkowanego roztworu w punktach odpowiadających doprowadzeniu 99,9% i 100,1% teoretycznej ilości titrantu.

Obliczanie punktów krzywej miareczkowania

0 i I etap miareczkowania. Kwas solny jest kwasem mocnym, całkowicie zdysocjowanym, dlatego pH można obliczyć jako ujemny logarytm ze stężenia kwasu

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg c_{\text{HCl}} \quad (4.35)$$

Stężenie kwasu solnego po dodaniu 50 ml roztworu 0,1 mol/l NaOH (tabl. 4.3, lp. 2) oblicza się w sposób następujący: do 100 ml roztworu 0,1 mol/l HCl dodano 50 ml roztworu 0,1 mol/l NaOH. Nadmiar roztworu HCl wynosi $100 - 50 = 50$ ml roztworu 0,1 mol/l HCl. Sumaryczna objętość roztworu wynosi

$$100 + 50 = 150 \text{ ml}$$

Należy więc obliczyć stężenie molowe roztworu kwasu solnego, jakie otrzymano po rozcieńczeniu 50 ml roztworu 0,1 mol/l HCl do objętości 150 ml.

Zależność między stężeniami molowymi a objętościami roztworów tej samej substancji wg wzoru (4.5) jest następująca:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

po podstawieniu

$$c_1 = 0,1 \text{ mol/l} \\ V_1 = 50 \text{ ml} \quad V_2 = 150 \text{ ml}$$

oblicza się

$$c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2} = \frac{0,1 \cdot 50}{150} = 0,033 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\lg 0,033 = 1,48$$

II etap miareczkowania. W punkcie równoważności pH oblicza się na podstawie iloczynu jonowego wody

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (4.36)$$

w PR $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

czyli

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}$$

$$\text{pH} = 7$$

III etap miareczkowania. Po przekroczeniu PR wartość pH oblicza się na podstawie stężenia NaOH, przyjmując dysocjację tego związku (jako mocnej zasady) za całkowitą. Stężenie jonów wodorotlenowych związane jest ze stężeniem jonów wodorowych iloczynem jonowym wody, który w temp. 25°C wynosi

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

$$\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -14 - \lg[\text{OH}^-] \quad (4.37)$$

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]$$

Po dodaniu 101 ml roztworu NaOH (lp. 8, tabl. 4.3)

$$c_1 = 0,1 \text{ mol/l NaOH}$$

$$V_1 = 1 \text{ ml}, \quad V_2 = 201 \text{ ml}$$

$$c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2} = \frac{0,1 \cdot 1}{201} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l NaOH}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg 5 \cdot 10^{-4} = 10,7$$

Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą

Przykładem takiego miareczkowania jest miareczkowanie 100 ml roztworu CH_3COOH o stężeniu 0,1 mol/l roztworem NaOH o takim samym stężeniu. Obliczenie punktów krzywej miareczkowania jest w tym przypadku bardziej skomplikowane i wymaga wyprowadzenia wzorów, umożliwiających obliczenie pH dla poszczególnych etapów miareczkowania.

Obliczanie punktów krzywej miareczkowania

0 etap miareczkowania. Obliczanie pH słabego kwasu.

Z równania dysocjacji słabego kwasu



wynika, że $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

Po podstawieniu tej zależności do wzoru (4.24) na stałą dysocjacji

$$K_{HA} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA}}$$

Stężenie części niezdysocjowanej kwasu $[HA]$ można przyjąć za równe w przybliżeniu stężeniu analitycznemu kwasu c_{HA} , ponieważ stopień dysocjacji kwasu octowego w roztworze o stężeniu 0,1 mol/l jest mniejszy od 5% (wynosi 1,4%) [4.6]

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{HA}c_{HA}}$$

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_{HA} - \frac{1}{2} \lg c_{HA}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{HA} - \frac{1}{2} \lg c_{HA} \quad (4.38)$$

gdzie $pK_{HA} = -\lg K_{HA}$.

Wartość pH roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,1 mol/l (tabl. 4.4, lp. 1) wynosi

$$pK_{CH_3COOH} = 4,75$$

$$pH = \frac{1}{2} 4,75 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,87 = 2,9$$

I etap miareczkowania. Obliczenie pH roztworu słabego kwasu i soli tego kwasu z mocną zasadą.

Wzór na stałą dysocjacji słabego kwasu przekształca się wyznaczając stężenie jonów hydroniowych

$$K_{HA} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]c_A}{c_{HA}}$$

$$\lg[H_3O^+] = \lg K_{HA} + \lg \frac{c_A}{c_{HA}}$$

$$pH = pK_{HA} + \lg \frac{c_A}{c_{HA}} \quad (4.39)$$

Obliczenie pH roztworu otrzymanego po dodaniu 90 ml roztworu 0,1 mol/l NaOH do 100 ml roztworu 0,1 mol/l CH_3COOH (tabl. 4.4, lp. 3):

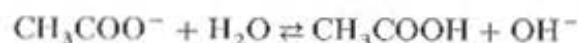
Stosunek stężenia zasady c_{A^-} (octanu) do stężenia kwasu c_{HA} (kwasu octowego) można wyrazić za pomocą liczby ml roztworów o tym

Tablica 4.4. Obliczenie punktów krzywej miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą (100 ml roztworu CH_3COOH o stężeniu 0,1 mol/l) miareczkowano roztworem NaOH o stężeniu 0,1 mol/l)

Lp.	Liczba dodawanych ml NaOH	Etap miareczkowania	Skład roztworu	Stężenie lub stosunek stężeń mol/l	Wzór do obliczenia pH	pH	Skok miareczkowania			
							4,75	5,7	6,7	7,7
1	0	0	CH_3COOH	stężenie c_{HA} 0,1	$pH = \frac{1}{2} pK_{HA} - \frac{1}{2} \lg c_{HA}$	2,9				
2	50	I	CH_3COOH i CH_3COONa	stosunek c_A / c_{HA} 1 9 99 999	$pH = pK_{HA} + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$		4,75	5,7	6,7	7,7
3	90									
4	99									
5	99,9									
6	100	II (PR)	CH_3COONa	stężenie c_A 0,05	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HA} + \frac{1}{2} \lg c_{A^-}$	8,7				
7	100,1	III	$NaOH$ i CH_3COONa	stężenie c_{NaOH} $5 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-3}$	$pH = 14 + \lg [OH^-]$					
8	101									
9	110									

samym stężeniu lub za pomocą liczby moli w próbce. W pierwszym przypadku stosunek ten będzie równy $\frac{90}{10}$, ponieważ 90 ml roztworu kwasu zostało zobojętnione i tyle powstało octanu, a liczba ml nie zobojętnionego kwasu wynosi $100 - 90 = 10$ ml. W drugim przypadku stosunek ten wyniesie $\frac{0,009}{0,001}$ (w 90 ml roztworu 0,1 mol/l NaOH znajduje się $\frac{90 \cdot 0,1}{1000}$ moli NaOH i tyle powstanie moli octanu, a 10 ml roztworu 0,1 mol/l CH_3COOH , które pozostało zawiera $\frac{10 \cdot 0,1}{1000}$ moli CH_3COOH). Ponieważ występuje tu stosunek stężeń nie trzeba przeliczać ich na stężenia molowe.

Obliczenia powyższe prowadzi się z pewnym uproszczeniem, ponieważ ilość powstałego octanu nie odpowiada ściśle ilości dodanych moli NaOH, gdyż jon octanowy reaguje z wodą



Rzeczywiste więc stężenie w roztworze CH_3COOH jest nieco większe, a CH_3COO^- mniejsze. Jednak ta różnica stężenia CH_3COOH jest bardzo mała w porównaniu do stężenia CH_3COOH i CH_3COO^- i może być pominięta.

II etap miareczkowania. Obliczenie pH roztworu soli słabego kwasu i mocnej zasady w PR.

W punkcie równoważności miareczkowania w roztworze znajduje się octan sodu. Jon octanowy zgodnie z teorią protonową jest zasadą o wzorze ogólnym A^- (zasada sprzężona z kwasem HA). Reakcja dysocjacji i stała dysocjacji (wzór 4.25) tej zasady są następujące:



$$K_A = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Z równania reakcji wynika, że $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$

$$K_A = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = K_A \cdot c_A \left(\frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^2 = K_A \cdot c_A \cdot$$

Wartości K_A nie znamy, podana jest natomiast wartość stałej dysocjacji słabego kwasu K_{HA} . Z równania (4.26) wynika, że stałe te są związane zależnością

$$K_A \cdot K_{\text{HA}} = 10^{-14}$$

$$\text{stad } K_A = \frac{10^{-14}}{K_{\text{HA}}}$$

$$\frac{(10^{-14})^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{HA}}} \cdot c_A$$

po redukcji i przekształceniu otrzymuje się równanie

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{10^{-14} \cdot K_{\text{HA}}}{c_A}$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{HA}} + \frac{1}{2} \lg c_A$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HA}} + \frac{1}{2} \lg c_A \quad (4.40)$$

Stężenie octanu (tabl. 4.4, lp. 6) będzie wynosiło 0,05 mol/l (w 200 ml roztworu będzie się znajdowało 0,01 mola CH_3COONa)

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} 4,75 + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 8,7$$

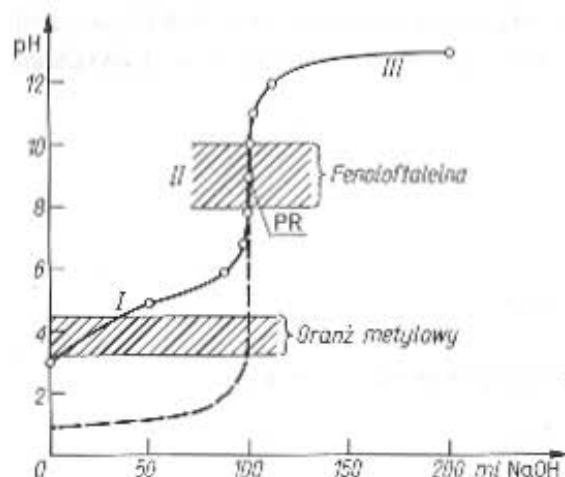
III etap miareczkowania. Obliczenie pH roztworu NaOH i soli słabego kwasu i mocnej zasady. Po przekroczeniu punktu równoważności, gdy w roztworze znajduje się nadmiar NaOH, pH roztworu oblicza się analogicznie jak w przypadku mocnej zasady.

Krzywa miareczkowania

Sposób obliczania kolejnych punktów krzywej miareczkowania oraz inne dane są zestawione w tabl. 4.4, a krzywą miareczkowania przedstawiono na rys. 4.3.

Krzywa miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą jest narysowana linią przerywaną oraz zaznaczone są zakresy zmiany barwy fenoloftaleiny i oranżu metylowego.

Zasadnicze różnice krzywych miareczkowania mocnego kwasu i słabego kwasu mocną zasadą występują w pierwszym odcinku.



Rys. 4.3. Krzywa miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą

Krzywa miareczkowania kwasu octowego rozpoczyna się znacznie wyżej (pH wyjściowe 2,8, podczas gdy dla kwasu solnego I), ma kształt bardziej wypukły, a zmiany pH przy tej samej dodanej ilości NaOH są większe (np. po dodaniu 90 ml NaOH zmiana pH dla roztworu HCl wynosi 1,3, a dla roztworu CH_3COOH 2,8), natomiast skok miareczkowania jest znacznie mniejszy (w zakresie dwóch jednostek pH).

Miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem

Ten układ zostanie omówiony na przykładzie miareczkowania 100 ml roztworu NH_3 o stężeniu 0,1 mol/l roztworem HCl o takim samym stężeniu.

Obliczanie punktów krzywej miareczkowania

0 etap miareczkowania. Obliczenie pH słabej zasady. Zasada cząsteczkowa o wzorze ogólnym B (np. NH_3) dysocjuje w wodzie tworząc kwas kationowy BH^+ (np. NH_4^+) sprzężony z zasadą



stała dysocjacji zasady

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (4.41)$$

Z równania dysocjacji wynika, że $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$, a zatem

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_B}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = K_B c_B$$

$$\left(\frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^2 = K_B c_B$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{(10^{-14})^2}{K_B c_B}$$

$$\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -14 - \frac{1}{2} \lg K_B - \frac{1}{2} \lg c_B$$

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \lg K_B + \frac{1}{2} \lg c_B$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_B + \frac{1}{2} \lg c_B \quad (4.42)$$

Obliczone na podstawie tego wzoru pH roztworu NH_3 o stężeniu 0,1 mol/l (tabl. 4.5, lp. I)

$$\text{p}K_{\text{NH}_3} = 4,85$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} 4,85 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 11,1$$

I etap miareczkowania. Obliczanie pH roztworu słabej zasady i soli tej zasady z mocnym kwasem.

Z wzoru na stałą dysocjacji zasady (4.41) otrzymuje się zależność

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_B c_B}{c_{\text{BH}^+}} \quad \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_B c_B}{c_{\text{BH}^+}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14} \cdot c_{\text{BH}^+}}{K_B c_B}$$

$$\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -14 - \lg K_B + \lg \frac{c_{\text{BH}^+}}{c_B}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B + \lg \frac{c_B}{c_{\text{BH}^+}} \quad (4.43)$$

Tablica 4.5. Obliczanie punktów krzywej miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem (100 ml roztworu NH_3 o stężeniu 0,1 mol/l miareczkowano roztworem HCl o stężeniu 0,1 mol/l)

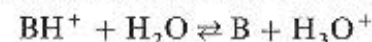
Lp.	Liczba dodanych ml HCl	Etap miareczkowania	Skład roztworu	Stężenie lub stosunek stężeń mol/l	Wzór do obliczenia pH	pH	Uwagi
1	0	0	NH_3	stężenie c_B 0,1	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_B + \frac{1}{2} \lg c_B$	11,1	skok miareczkowania
2	50	I	NH_3 NH_4Cl	stosunek c_B/c_{BH^+} 1 9 99 999	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B + \lg \frac{c_B}{c_{\text{BH}^+}}$	9,2	
3	90					8,2	
4	99					7,2	
5	99,9					6,2	
6	100	II(PR)	NH_4Cl	stężenie c_{BH^+} 0,05	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \lg c_{\text{BH}^+}$	5,3	
7	100,1	III	HCl NH_4Cl	stężenie c_{HCl} $5 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-3}$	$\text{pH} = -\lg c_{\text{HCl}}$	4,3	
8	101					3,3	
9	110					2,3	

Stosunek stężenia kwasu c_{BH^+} (NH_4^+) do zasady c_B (NH_3) oblicza się analogicznie jak dla octanu i kwasu octowego. Wartość pH roztworu otrzymanego po dodaniu 90 ml roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/l do roztworu NH_3 o stężeniu 0,1 mol/l (tabl. 4.5, lp. 3) wynosi

$$\text{pH} = 14 - 4,85 - \lg 9 = 8,20$$

II etap miareczkowania. Obliczanie pH roztworu soli słabej zasady i mocnego kwasu w PR.

Równanie dysocjacji kwasu kationowego BH^+ jest następujące



stała dysocjacji

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

Z równania dysocjacji wynika, że $[\text{B}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ czyli

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{BH}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{\text{BH}^+} \cdot c_{\text{BH}^+}$$

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{10^{-14}}{K_B} \quad (\text{por. równ. 4.25})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{10^{-14}}{K_B} \cdot c_{\text{BH}^+}$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \lg c_{\text{BH}^+} \quad (4.44)$$

Stężenie jonu amonowego (c_{BH^+}) w punkcie równoważności będzie wynosiło 0,05 mol/l — w 200 ml roztworu będzie się znajdowało 0,1 mola NH_4Cl (tabl. 4.5, lp. 6)

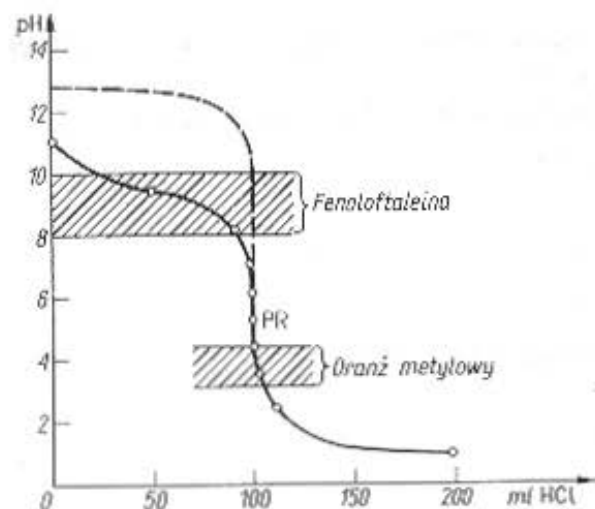
$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} 4,85 - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 5,3$$

III etap miareczkowania. Obliczenie pH roztworu HCl i soli słabej zasady i mocnego kwasu po przekroczeniu PR.

Gdy w roztworze znajduje się nadmiar mocnego kwasu (HCl), to pH roztworu oblicza się analogicznie jak dla mocnego kwasu.

Krzywa miareczkowania

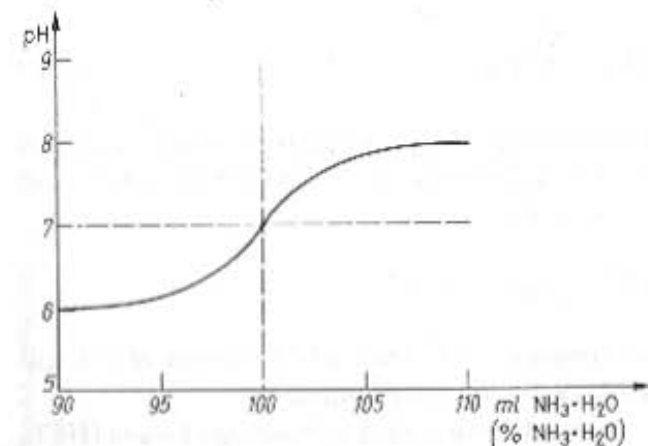
Wyniki obliczeń poszczególnych punktów krzywej miareczkowania wraz z innymi objaśnieniami są zestawione w tabl. 4.5, a krzywa miareczkowania jest przedstawiona na rys. 4.4.



Rys. 4.4. Krzywa miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem (por. rys. 4.3)

Krzywe miareczkowania słabego kwasu słabą zasadą

Miareczkowanie w tym układzie nie ma, jak już wspomniano, praktycznego zastosowania. Na rysunku 4.5 przedstawiono krzywą miareczkowania roztworu CH_3COOH o stężeniu 0,1 mol/l roztworem NH_3



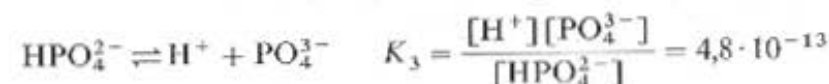
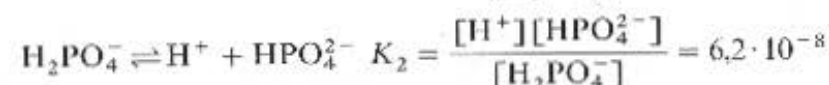
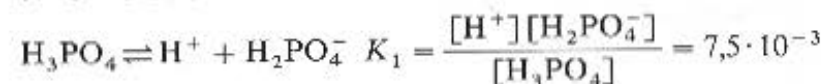
Rys. 4.5. Krzywa miareczkowania słabego kwasu słabą zasadą

o takim samym stężeniu. Z przebiegu krzywej wynika, że wprowadzić punkt równowagi leży w pobliżu $\text{pH} = 7$, lecz nie obserwuje się na krzywej wyraźnego skoku miareczkowania.

Miareczkowanie wieloprotonowych kwasów i zasad

Jako przykład wieloprotonowego kwasu zostanie omówiony kwas fosforowy, a wieloprotonowej zasady węglan sodu.

Kwas fosforowy H_3PO_4 jest kwasem trójprotonowym o średniej mocy, dysocjującym stopniowo

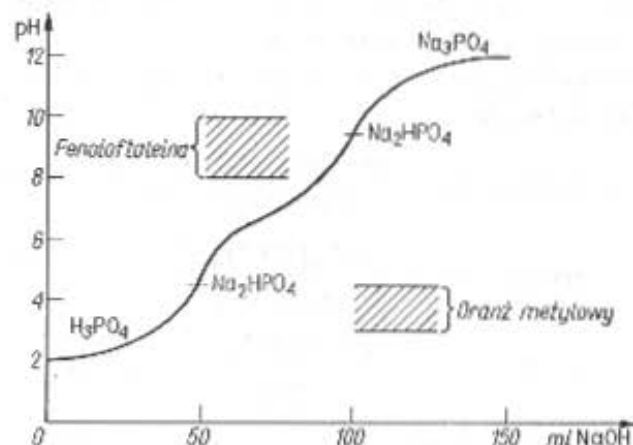


Każdemu stopniowi dysocjacji odpowiada inna stała dysocjacji. Zobojętnienie kwasów wieloprotonowych o różnych stopniowych stałych dysocjacji zachodzi również stopniowo. Początkowo ulegają zobojętnieniu tylko jony wodorowe pochodzące z pierwszego stopnia dysocjacji. Obecność tych jonów w roztworze cofa praktycznie całkowicie dysocjację stopnia drugiego.

Krzywa miareczkowania H_3PO_4 za pomocą NaOH jest przedstawiona na rys. 4.6. Występują na niej dwa skoki miareczkowania. Pierwszy odpowiada punktowi równowagi reakcji zobojętnienia jonów wodorowych pochodzących z pierwszego stopnia dysocjacji, drugi — punktowi równowagi reakcji zobojętnienia jonów wodorowych pochodzących z drugiego stopnia dysocjacji. Na krzywej nie występuje trzeci skok miareczkowania, odpowiadający zobojętnieniu jonów wodorowych pochodzących z trzeciego stopnia dysocjacji kwasu fosforowego, ponieważ tworząca się w tym przypadku sól (Na_3PO_4) ulega w dużym stopniu hydrolizie i jej roztwór ma pH prawie takie samo jak NaOH .

Aby występowała wyraźna różnica w skokach miareczkowania, wartości stopniowych stałych dysocjacji kwasu wieloprotonowego powinny znacznie różnić się między sobą (ok. 10 000 razy).

Podczas miareczkowania roztworu H_3PO_4 w pierwszym punkcie równoważności pH wynosi 4,5, więc jako wskaźnika można tu użyć oranżu metylowego albo żółcieni dimetylowej, a najlepiej — błękitu bromofenolowego. W drugim punkcie równoważności pH wynosi 9,6 (Na_2HPO_4), więc można zastosować tymolofaleinę lub fenolofaleinę.

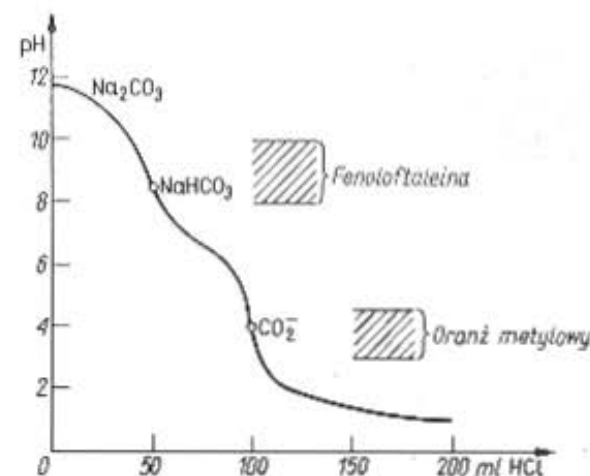


Rys. 4.6. Krzywa miareczkowania roztworu H_3PO_4 roztworem $NaOH$

Węglan sodu jest zasadą dwuprotonową (może przyłączyć dwa protony). Podczas miareczkowania Na_2CO_3 za pomocą HCl zachodzą dwie reakcje:

- 1) $Na_2CO_3 + HCl \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaCl$
 $CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$
- 2) $NaHCO_3 + HCl \rightleftharpoons NaCl + H_2O + CO_2$
 $HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2$

Na krzywej miareczkowania (rys. 4.7) będą występowały dwa skoki miareczkowania. W pierwszym punkcie równoważności, odpowiadającym zobojętnieniu Na_2CO_3 do $NaHCO_3$, pH roztworu wynosi 8,3. W drugim punkcie równoważności, odpowiadającym powstaniu CO_2 , pH roztworu zawierającego $NaCl$ i nasyconego CO_2 , wynosi ok. 4. Drugi skok miareczkowania jest znacznie wyraźniejszy od pierwszego.



Rys. 4.7. Krzywa miareczkowania roztworu Na_2CO_3 roztworem HCl

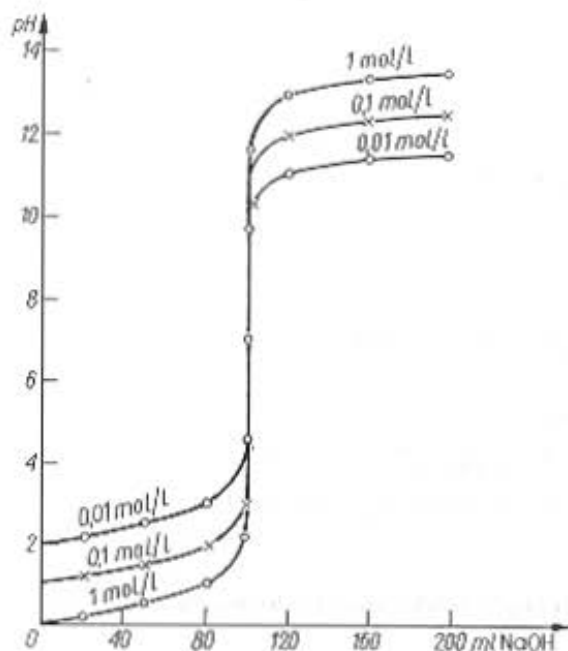
Ogólne wnioski dotyczące skoku miareczkowania w alkacymetrii

Wnioski dotyczące skoku miareczkowania i krzywych miareczkowania w alkacymetrii można ująć w kilku punktach.

1. Skok miareczkowania zależy od stężeń roztworu miareczkowanego i titrantu. Im bardziej są stężone roztwory, tym większy jest skok miareczkowania. Na rysunku 4.8 są przedstawione krzywe miareczkowania dla roztworów o stężeniach 1 mol/l, 0,1 mol/l, 0,01 mol/l. Skoki miareczkowania dla roztworów o tych stężeniach wynoszą odpowiednio: 3,3—10,7; 4,3—9,7; 5,3—8,7 pH. Liczby te wskazują na duży wpływ stężenia roztworów na wielkość skoku miareczkowania. Zależność wielkości skoku miareczkowania od stężenia roztworów występuje nie tylko w alkacymetrii, lecz również we wszystkich innych działach analizy miareczkowej.

2. Punkt równoważności w przypadku miareczkowania słabego kwasu lub słabej zasady nie występuje przy $pH = 7$, ale jest przesunięty w obszar alkaliczny lub kwaśny. Przesunięcie to jest tym większe im słabszy jest miareczkowany kwas lub zasada.

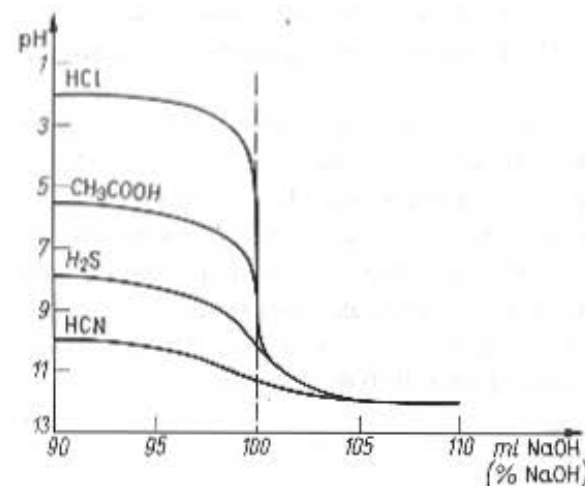
3. Skok miareczkowania zależy od mocy miareczkowanego kwasu lub zasady. W przypadku kwasu solnego jest on dużo większy niż w przypadku kwasu octowego. Stałe dysocjacji CH_3COOH i NH_3 wynoszą $K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ i $K_{NH_3} = 1,4 \cdot 10^{-5}$. Podobna wielkość



Rys. 4.8. Wpływ stężenia miareczkowanego kwasu (HCl) i titrantu (roztwór NaOH) na wielkość skoku miareczkowania

skoku miareczkowania, w granicach dwóch jednostek pH, podczas miareczkowania (tabl. 4.4 i 4.5) wynika ze zbliżonych wartości stałych dysocjacji. Praktycznie kwasów lub zasad o stałej dysocjacji mniejszej niż 10^{-7} miareczkować nie można. Jeżeli miareczkuje się kwasy słabsze od octowego, to skok miareczkowania jest jeszcze mniejszy. Jest on wówczas mniejszy od dwóch jednostek pH, a właściwości wskaźników wymagają, aby skok miareczkowania wynosił co najmniej dwie jednostki pH. Przykładem kwasu słabszego od kwasu octowego jest H_2S ($K_1 = 10^{-7}$) — rys. 4.9. Kwasów bardzo słabych, (np. HCN, $K = 5 \cdot 10^{-10}$) nie można oznaczyć miareczkowo, gdyż zamiast skoku na krzywej miareczkowania otrzymuje się punkt przegięcia. Zmiana barwy wskaźnika następuje w tym przypadku stopniowo, jest bardzo mało wyraźna, co uniemożliwia oznaczenie.

Bardzo słabe kwasy (np. fenol, $K = 1,3 \cdot 10^{-10}$) i zasady (np. anilina, $K = 6 \cdot 10^{-10}$) można oznaczać przez miareczkowanie w środowisku niewodnym, przede wszystkim w rozpuszczalnikach organicznych [2.8]. Przeniesienie substancji o charakterze kwasów lub zasad z wody do różnych rozpuszczalników organicznych umożliwia w bardzo



Rys. 4.9. Wpływ mocy różnych kwasów na przebieg krzywej miareczkowania

dużym zakresie zmiany ich wzajemnych właściwości kwasowych lub zasadowych i prowadzenie miareczkowania niemożliwego do wykonania w środowisku wodnym. Miareczkowanie w środowisku niewodnym często prowadzi się potencjometrycznie lub konduktometrycznie [2.8].

Zasada doboru wskaźnika

W przypadku idealnym wskaźnik powinien zmieniać zabarwienie dokładnie w punkcie równoważności. Takie dobranie wskaźnika jest najczęściej niemożliwe. Dlatego praktycznie stosuje się zasadę, według

Tablica 4.6. Dobór wskaźnika alkacymetrycznego

Lp.	Układ	Skok miareczkowania	PR	Oranż metylowy 3,1—4,4	Czerwień metylowa 4,4—6,3	Fenoloftaleina 8—9,8
1	Mocny kwas — mocna zasada	4,3—9,7	7	+	+	+
2	Słaby kwas — mocna zasada ($CH_3COOH-NaOH$)	7,7—9,7	8,7	—	—	+
3	Słaba zasada — mocny kwas ($NH_4OH-HCl$)	6,3—4,3	5,3	+	+	—

której zakres zmiany barwy wskaźnika powinien znajdować się wewnątrz skoku miareczkowania lub ostatecznie częściowo pokrywać się ze skokiem miareczkowania.

Z tablicy 4.6 wynika, że zgodnie z powyższą regułą podczas miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą można stosować fenoloftaleinę, oranż metylowy lub czerwień metylową. Natomiast do miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą z tych trzech wskaźników nadaje się tylko fenoloftaleina. Podczas miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem można zastosować oranż metylowy i czerwień metylową. Zakresy zmiany barwy oranżu metylowego i fenoloftaleiny są zaznaczone na krzywych miareczkowania (rys. 4.2—4.4).

4.3.4. Roztwory buforowe

Roztworami buforowymi pH (buforami pH) nazywa się roztwory słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą oraz słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem, wykazujące stałe stężenie jonów wodorowych, które praktycznie nie ulega zmianie podczas rozcieńczania lub po dodaniu niewielkich ilości mocnych kwasów lub zasad [1.4] (mniejszych od ilości stechiometrycznych w stosunku do składników buforu). Roztworami buforowymi mogą być również roztwory soli kwasów wieloprotonowych (KH_2PO_4 , Na_2HPO_4). Według teorii protonowej, roztwory buforowe są to układy zawierające sprzężoną parę kwas—zasada, których stężenia analityczne są wystarczająco duże i mogą być zmieniane niezależnie od siebie [3.13].

Roztwory buforowe zachowują podczas rozcieńczania stałe pH, ponieważ zależy ono od stosunku stężeń składników roztworu buforowego, a nie od ich bezwzględnych stężeń. Wzory do obliczenia pH buforów są następujące:

— pH buforu octanowego i fosforanowego wg wzoru (4.39)

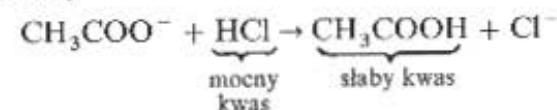
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

— pH buforu amonowego wg wzoru (4.43)

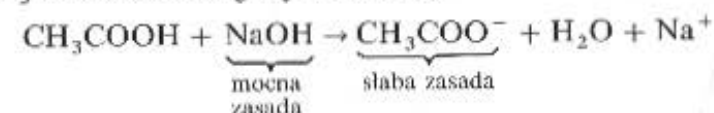
$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{B}} + \lg \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{BH}^+}}$$

W obu wzorach występuje stosunek stężenia zasady (c_{A^-} , c_{B}) do stężenia kwasu (c_{HA} , c_{BH^+}).

Roztwory buforowe wykazują działanie obustronne, tj. zabezpieczają przed zmianą pH zarówno na skutek dodania mocnych kwasów, jak i zasad. Podczas dodawania mocnego kwasu lub mocnej zasady pH roztworu buforowego zmienia się nieznacznie, ponieważ w wyniku reakcji składników roztworu buforowego powstaje słaby kwas lub słaba zasada. Jeżeli np. do buforu octanowego dodać kwasu solnego, to jony octanowe wiążą jony wodorowe na słabo zdysocjowany kwas octowy



Podczas dodawania wodorotlenku sodu reaguje kwas octowy i powstaje słaba zasada (jony octanowe)



Zdolność przeciwstawiania się wpływom zmieniającym pH charakteryzuje *pojemność buforowa*.

Przyjmijmy, że zmiana stężenia mocnej zasady w roztworze dc_z powoduje zmianę pH o wartość dpH . Wyrażenie, które określa związek między ilością wprowadzonej zasady i zmianą pH nazywa się *pojemnością buforową roztworu*

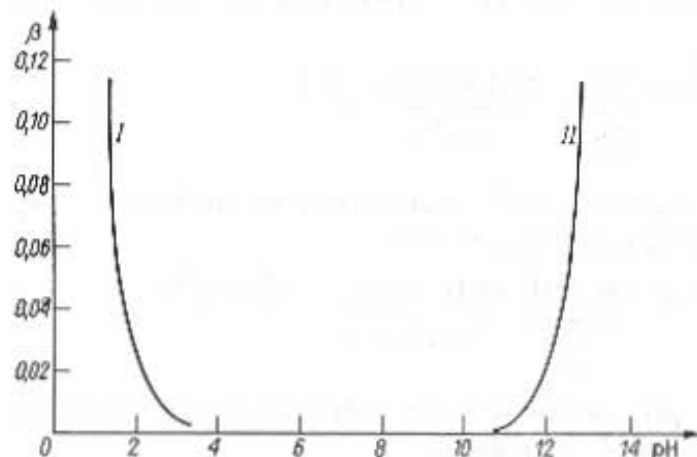
$$\beta = \frac{dc_z}{dpH} \quad (4.45)$$

Zgodnie z podaną definicją β jest zawsze dodatnie, gdyż jeśli $dc_z > 0$, to $dpH > 0$ (ze wzrostem stężenia zasady pH wzrasta). Jeżeli do roztworu wprowadzi się kwas, to stężenie zasady zmaleje, a więc $dc_z < 0$, pH również zmaleje, więc $dpH < 0$ i $\beta > 0$.

Pojemność buforową wyrażało się dotąd w gramorównoważnikach na litr. Roztwór ma pojemność buforową równą 1, jeżeli dodanie do 1 l roztworu gramorównoważnika zasady lub kwasu zmieni pH o 1. W związku z tym, że w układzie SI nie występuje pojęcie gramorównoważnika, w alkacymetrii powinno ono być zastąpione iloczynem alkacymetrycznego współczynnika równoważności i masy molowej (patrz p. 4.2.3) danego kwasu lub zasady ($f_A M_A$). Roztwór będzie miał pojemność buforową równą 1, jeżeli dodanie do 1 l roztworu liczby

gramów zasady lub kwasu równej iloczynowi ich współczynnika równoważności i masy molowej zmieni pH o 1.

Zmiany pojemności buforowej mocnych kwasów i zasad [4.8] przedstawiono na rys. 4.10. Z rysunku tego wynika, że mocne kwasy i mocne zasady na początku miareczkowania mają dużą pojemność buforową i wykazują nieznaczne zmiany pH.



Rys. 4.10. Pojemność buforowa; I — mocnych kwasów, II — mocnych zasad

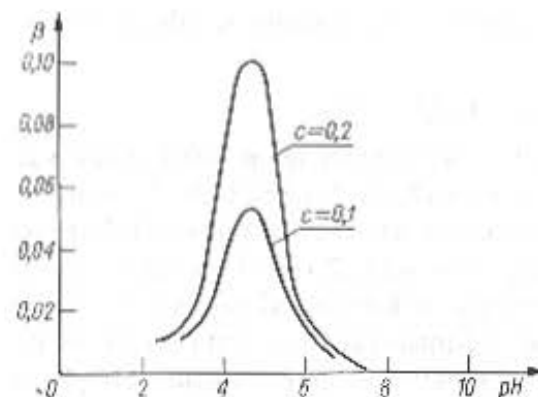
Część I krzywej oznacza pojemność buforową mocnych kwasów i odpowiada części I krzywej miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą (patrz p. 4.3.3, rys. 4.2).

Pojemność buforowa mocnych kwasów ze wzrostem pH szybko maleje i przy pH ok. 3, ma wartość bliską zeru.

Część II krzywej określa pojemność buforową mocnych zasad, która powyżej pH = 11 szybko wzrasta. Pojemność buforową układu $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ przedstawiono na rys. 4.11. Z rysunku tego wynika, że zakres działania buforu octanowego w jednostkach pH wynosi 3,5—6. Maksimum pojemności buforowej przypada przy pH 4,75, wtedy $\text{pH} = \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ i stężenia obu składników roztworu buforowego są równe

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Pojemność buforowa zależy od ogólnego stężenia kwasu i jego soli. Maksymalna pojemność buforowa wzrasta wraz z ogólnym stężeniem i nie zależy od mocy kwasu. Dlatego roztwór, w którym



Rys. 4.11. Pojemność buforowa układu $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

ogólne stężenie octanów ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$) wynosi 0,2 mol/l, ma pojemność buforową prawie dwukrotnie większą niż roztwór o stężeniu octanów 0,1 mol/l.

Zakres pracy buforu amonowego NH_3 , NH_4Cl w jednostkach pH wynosi 8—11 ($\beta_{\text{max}} = 9,24$), a buforu fosforanowego Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 — 5,5—8 ($\beta_{\text{max}} = 7,2$).

4.3.5. Substancje wzorcowe i roztwory mianowane

W alkacymetrii jako titrantów używa się roztworów mocnych kwasów lub zasad, najczęściej są to kwas solny i wodorotlenek sodu.

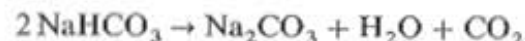
Kwas solny jest kwasem trwałym nie wykazującym własności utleniających, chlorki zaś są związkami na ogół dobrze rozpuszczalnymi. Rzadziej jest stosowany kwas siarkowy, który tworzy trudno rozpuszczalne sole z wapniowcami. Kwasu azotowego w alkacymetrii nie stosuje się, ponieważ zawiera on zawsze pewną ilość kwasu azotawego, który powoduje rozkład wskaźników.

Substancje wzorcowe do mianowania kwasów

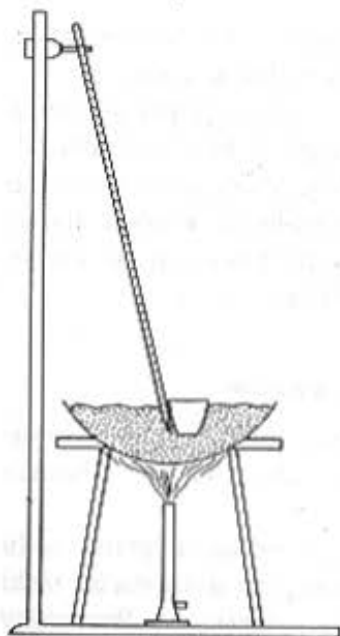
Miano roztworów kwasów ustala się najczęściej stosując jako substancje wzorcowe bezwodny węglan sodu (Na_2CO_3) i boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Węglan sodu czysty otrzymuje się z wodorowęglanu sodu NaHCO_3 cz.d.a. W przypadku, gdy wodorowęglan sodu ma za niski stopień czystości należy go przekrystalizować i wysuszyć. Bezwodny

węglan sodu (sodę) otrzymuje się przez rozkład wodorowęglanu w temp. 270—300°C



Przy ogrzewaniu nie należy przekraczać temp. 300°C, ponieważ grozi to częściowym rozkładem Na_2CO_3 do Na_2O i CO_2 . W pracowniach na ogół ogrzewanie prowadzi się na łaźniach piaskowych (są to metalowe miski zawierające czysty piasek). Rozkład wodorowęglanu prowadzi się w tyglu porcelanowym, w którym odważa się na wadze technicznej odpowiednią ilość wodorowęglanu i ustawia w łaźni, zanurzając w piasku do ok. 2/3 wysokości — poziom wodorowęglanu w tyglu powinien znajdować się poniżej poziomu piasku. Tuż obok tygla umieszcza się termometr z podziałką do 360°C tak, aby w piasku zanurzony był tylko zbiorniczek z rtęcią (rys. 4.12). Temperaturę łaźni zwiększa się stopniowo do 270—300°C i utrzymuje przez godzinę, mieszając zawartość tygla cienkim pręcikiem szklanym. Należy uważać, aby ziarenka piasku nie dostały się do tygla z sodą. Po upływie godziny przenosi się tygiel z sodą do eksykatora w celu ostudzenia (30 min), a następnie przesypuje się zawartość do suchego, szczelnego naczynka, ponieważ bezwodna soda jest higroskopijna i pochłaniając wilgoć z powietrza przechodzi w monohydrat.



Rys. 4.12. Prażenie wodorowęglanu sodu

Inną substancją wzorcową, stosowaną do nastawiania miana HCl jest boraks. Podczas miareczkowania roztworu boraksu kwasem solnym zachodzi reakcja



Mianowanie roztworu HCl

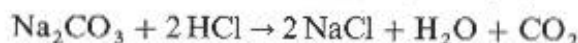
Kwas solny o stężeniu 0,1 mol/l przygotowuje się przez rozcieńczenie stężonego HCl ok. 35% (m/m) o gęstości 1,18 g/ml. Sposób obliczenia objętości stężonego kwasu solnego, którą należy wziąć do przygotowania 1 l roztworu o stężeniu 0,1 mol/l HCl jest następujący:

Z definicji procentów masowo-masowych % (m/m) (dawnych procentów wagowych) wynika, że 35 g HCl znajduje się w 100 g roztworu stężonego, tj. w $\frac{100}{1,18} = 84,7$ ml.

Masa 0,1 mol HCl wynosi $0,1 \cdot M_{\text{HCl}} = 0,1 \cdot 36,5 = 3,65$ g HCl. Ta masa HCl znajduje się w następującej objętości stężonego roztworu kwasu solnego

$$\begin{aligned} 35 \text{ g HCl} &= 84,7 \text{ ml} \\ 3,65 \text{ g HCl} &= V_x \end{aligned} \quad V_x = \frac{3,65 \cdot 84,7}{35} = 8,83 \text{ ml}$$

Należy więc cylinderkiem odmierzyć 9 ml stężonego roztworu HCl i rozcieńczyć do objętości 1 l. Otrzymuje się w ten sposób roztwór o stężeniu przybliżonym, którego dokładne miano ustala się przez miareczkowanie odważek sody otrzymanej z NaHCO_3 . Podczas takiego miareczkowania wobec oranżu metylowego przebiega reakcja



W celu ustalenia miana HCl, w naczynku wagowym odważa się dokładnie 0,15 g Na_2CO_3 i przenosi ilościowo do kolby stożkowej o pojemności 300 ml. Odważony węglan rozpuszcza się w ok. 50 ml wody destylowanej, dodaje 2—3 krople oranżu metylowego i miareczkuje roztworem HCl z biurety. Miareczkowanie prowadzi się aż do pojawienia się barwy cebulkowej, przejściowej między żółtą i czerwoną. Należy wykonać co najmniej 3 oznaczenia.

Pod koniec miareczkowania roztwór jest nasycony CO_2 , który obniża nieco pH roztworu NaCl. W przypadku trudności w ustaleniu końca miareczkowania należy przygotować roztwór porównawczy, tzw.

wzorzec (świadek) miareczkowania, którym jest roztwór o objętości i stężeniu równych objętości i stężeniu roztworu miareczkowanego w końcu miareczkowania. W tym celu należy wziąć np. 70 ml roztworu NaCl o stężeniu 0,04 mol/l i dodać 2–3 krople oranżu metylowego. Ponieważ roztwór pod koniec miareczkowania jest nasycony CO₂, do świadka miareczkowania należy dodać 1 kroplę roztworu HCl.

Stężenie molowe roztworu HCl oblicza się wg wzoru (4.2)

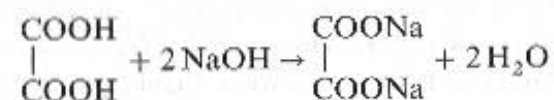
$$c_{\text{HCl}} = \frac{g_{\text{HCl}}}{g_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \cdot \frac{1000 m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{VM_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{2}{1} \cdot \frac{1000 m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V \cdot 106}$$

gdzie: c_{HCl} — stężenie molowe roztworu HCl, $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ — odważka Na₂CO₃, V — objętość roztworu HCl zużyta na miareczkowanie odważki sodu o masie $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$.

Substancje wzorcowe do mianowania zasad

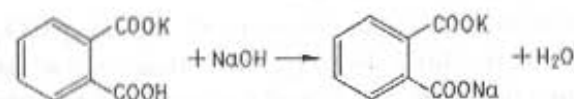
Jako substancje wzorcowe do mianowania zasad stosuje się kwas szczawiowy, wodoroftalan potasu, kwas benzoowy, wodorodian potasu i inne (kwas bursztynowy, kwas amidosulfonowy).

Kwas szczawiowy jest często stosowany do nastawiania miana zasad. Kwas szczawiowy można łatwo otrzymać w stanie czystym nie jest on higroskopijny. W czasie miareczkowania H₂C₂O₄ roztworem NaOH zachodzi reakcja



Podczas przechowywania kwas szczawiowy traci nieco wody krystalizacyjnej i przed zastosowaniem go jako substancji wzorcowej należy go przekrystalizować, zwłaszcza wówczas, gdy zawiera zanieczyszczenia (najczęściej sole wapniowe i potasowe).

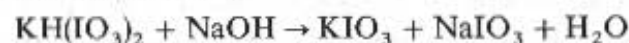
Wodoroftalan potasu jest substancją niehigroskopijną i można go otrzymać w bardzo czystej postaci. Reaguje z NaOH zgodnie z równaniem



Wodoroftalan potasu, jako słaby kwas, miareczkuje się roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny lub tymoloftaleiny. Zaletą wodoroftalanu jest jego duża masa molowa (204,22 g/mol).

Kwas benzoowy C₆H₅COOH krystalizuje w postaci bezwodnej i jest bardzo mało higroskopijny. Ze względu na małą rozpuszczalność w wodzie do miareczkowania zasad stosuje się roztwory kwasu benzoowego w alkoholu etylowym. Miareczkowanie prowadzi się wobec fenoloftaleiny.

Wodorodian potasu KH(IO₃)₂ zachowuje się jak mocny kwas i do jego miareczkowania mocną zasadą można stosować każdy wskaźnik zmieniający barwę w zakresie pH 4–10. Podczas miareczkowania zachodzi reakcja



Mianowany roztwór NaOH

Przygotowanie roztworu NaOH

Wodorotlenek sodu jest substancją higroskopijną i łatwo przylacza CO₂ z powietrza. Preparaty handlowe NaOH, nawet o dużym stopniu czystości, zawierają dość znaczne ilości Na₂CO₃ (kilka procent) oraz wodę. Dlatego nie można przygotować mianowanego roztworu przez odważenie określonej ilości NaOH. Konieczne jest przygotowanie roztworu o stężeniu zbliżonym dożądanego, a następnie dokładne ustalenie jego miana.

Roztwór NaOH o stężeniu ok. 0,1 mol/l przygotowuje się przez odważenie na wadze technicznej, na szkiełku zegarkowym ok. 5 g NaOH. Odważony NaOH słukuje się starannie wodą destylowaną w celu usunięcia znajdującej się na jego powierzchni warstwy węglanu, a następnie rozpuszcza się w litrze świeżo przegotowanej i ostudzonej wody destylowanej. Tak przygotowany roztwór zawiera jednak jeszcze pewną ilość Na₂CO₃. Można go używać do miareczkowania mocnych kwasów wobec oranżu metylowego, ale do miareczkowania wobec fenoloftaleiny roztwór NaOH nie powinien zawierać węglanów.

Najczęściej stosowana metoda przygotowania bezwęglanowych roztworów NaOH polega na wykorzystaniu małej rozpuszczalności Na₂CO₃ w stężonych roztworach NaOH (18 mol/l). W celu otrzymania roztworu NaOH wolnego od węglanów 50 g NaOH

rozpuszcza się w 50 ml wody, stale miesząc (towarzyszy temu silne ogrzewanie się roztworu). Po oziębieniu roztwór przelewa się do wąskiego cylindra, który szczelnie zamyka się korkiem gumowym. Po pewnym czasie Na_2CO_3 osadza się na dnie cylindra, a przezroczysty roztwór nad osadem nie zawiera już tej substancji. Potrzebną ilość tego roztworu (ok. 6 ml) pobiera się ostrożnie pipetą i rozcieńcza do 1 l świeżo przegotowaną (w celu usunięcia CO_2) wodą destylowaną, aby otrzymać roztwór ok. 0,1 mol/l.

Mianowanie roztworu NaOH

Mianowanie roztworu NaOH wykonuje się często przez miareczkowanie odważek kwasu szczawiowego $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Szczawian sodu jest solą słabego kwasu i mocnej zasady; pH roztworu tej soli o stężeniu 0,1 mol/l wynosi 8,3 i dlatego odpowiednim do tego miareczkowania wskaźnikiem jest fenoloftaleina.

W celu ustalenia miana NaOH przygotowuje się odważki kwasu szczawiowego 0,2–0,3 g, rozpuszcza w ok. 50 ml wody, dodaje 3 krople fenoloftaleiny i miareczkuje roztworem NaOH do chwili pojawienia się bladoróżowego zabarwienia, utrzymującego się w ciągu pół minuty. Należy wykonać co najmniej trzy oznaczenia. Wzór do obliczenia stężenia molowego NaOH jest identyczny jak dla kwasu solnego; również dwie cząsteczki składnika titrantu ($\beta_{\text{NaOH}} = 2$) reagują z jedną cząsteczką substancji wzorcowej ($\beta_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1$), $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126,08 \text{ g/mol}$.

Do nastawiania miana roztworu NaOH stosuje się również często wodoroftalan potasu (wykonanie miareczkowania jest podobne jak dla kwasu szczawiowego, tylko odważka wysuszonego w 120°C wodoroftalanu powinna być większa — ok. 1 g) oraz roztwór HCl, którego miano ustalono miareczkując odważki Na_2CO_3 .

Mianowanie za pomocą miareczkowania roztworu wzorcowego jest mniej dokładne niż za pomocą miareczkowania odważek substancji wzorcowych. W przypadku miareczkowania roztworu HCl mogą również wystąpić błędy popełnione podczas ustalania miana roztworu HCl. Sposób ten ma jednak tę zaletę, że miareczkuje się związek, który się później oznacza (roztwór NaOH służy do oznaczenia stężenia HCl) i miareczkowanie prowadzi się wobec oranżu metylowego.

Nastawienie miana NaOH na kwas solny. Do kolby stożkowej odmierza się z biurety 40 ml roztworu 0,1 mol/l HCl, dodaje trzy krople

oranżu metylowego i miareczkuje roztworem NaOH do pierwszego pojawienia się barwy żółtej (nie cebulkowej). Stężenie molowe NaOH oblicza się z wzoru (4.4)

$$c_{\text{NaOH}} = c_{\text{HCl}} \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

4.3.6. Przykłady oznaczeń alkacymetrycznych

Oznaczanie NaOH

Otrzymaną próbkę rozcieńcza się wodą destylowaną do kreski w kolbie miarowej o objętości 250 ml i miesza się. 25 ml tego roztworu odmierza się pipetą do kolbki stożkowej na 100 ml, dodaje 2–3 krople oranżu metylowego i miareczkuje 0,1 mol/l roztworem HCl do zmiany barwy z żółtej na cebulkową. Wynik oblicza się z wzoru (4.7)

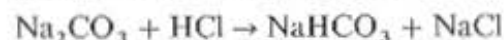
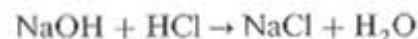
$$m_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{1000} \cdot WM_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{1000} \cdot W \cdot 40 [\text{g}]$$

gdzie: c_{HCl} — stężenie molowe HCl, V_{HCl} — objętość roztworu HCl zużyta podczas miareczkowania, W — współmierność kolby miarowej z pipetą.

Oznaczanie NaOH i Na_2CO_3

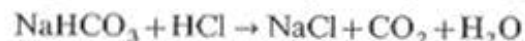
Wodorotlenek sodu zawiera zawsze pewną ilość Na_2CO_3 , gdyż pochłania wilgoć i CO_2 z powietrza. Do oznaczania tych substancji obok siebie najczęściej stosuje się metody Wardera i Winklera.

Metoda Wardera polega na miareczkowaniu mieszaniny Na_2CO_3 i NaOH wobec dwóch wskaźników, których zakres zmiany barwy występuje przy różnych wartościach pH. Najpierw miareczkuje się roztwór kwasem wobec fenoloftaleiny do chwili odbarwienia. Odmiareczkowuje się przy tym całą ilość NaOH i połowę Na_2CO_3 , który przechodzi w wodorowęglan



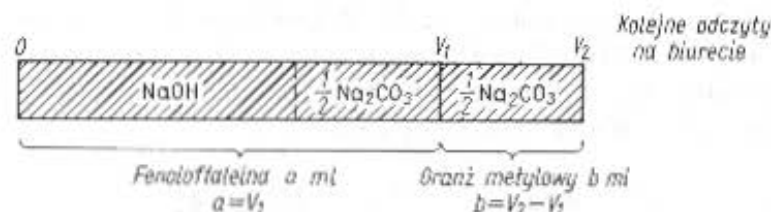
Gdy cała ilość Na_2CO_3 przejdzie w NaHCO_3 (pH roztworu wynosi ok. 8,3), wówczas następuje odbarwienie fenoloftaleiny (rys. 4.7).

Do odbarwionego roztworu dodaje się drugi wskaźnik — oranż metylowy i miareczkuje kwasem do pierwszej zmiany barwy wskaźnika. Podczas tego miareczkowania przebiega reakcja



W drugim punkcie równoważności roztwór zawiera NaCl i jest nasycony CO_2 ; pH takiego roztworu wynosi ok. 4 (rys. 4.7, krzywa miareczkowania Na_2CO_3 roztw. HCl).

Jeżeli na pierwsze miareczkowanie zużyto a ml kwasu, a na drugie b ml kwasu, to zawartość Na_2CO_3 wynosi $2b$ ml, a zawartość NaOH $a-b$ ml. Zależności te pokazano na rys. 4.13.



Rys. 4.13. Kolejne odczyty na biurecie podczas oznaczania NaOH + Na_2CO_3 i zasada obliczenia wyniku

Wykonanie oznaczenia. Do 25 ml roztworu badanego, umieszczonego w kolbie stożkowej, (do rozcieńczonej próbki w kolbie miarowej używa się wody destylowanej świeżo przegotowanej) dodaje się 2—3 krople fenoloftaleiny i powoli, spokojnie mieszając, miareczkuje się roztworem HCl do chwili odbarwienia roztworu (a ml = V_1 ml). Aby uniknąć strat CO_2 , roztwór przed miareczkowaniem wobec fenoloftaleiny należy oziębić w strumieniu zimnej wody lub w wodzie z lodem. Do odbarwionego roztworu dodaje się 1—2 krople roztworu oranżu metylowego i miareczkuje do zmiany barwy wskaźnika z żółtej w czerwoną (b ml = $(V_2 - V_1)$ ml, gdzie V_1 i V_2 — kolejne odczyty na biurecie).

Przykład obliczania wyniku

Dane: $V_1 = 12,30$ ml (liczba ml roztworu HCl o stężeniu 0,1012 mol/l, zużyta na miareczkowanie wobec fenoloftaleiny roztworu z 1 pipety);
 $V_2 = 20,95$ ml (odczyt na biurecie po miareczkowaniu wobec oranżu metylowego);
 9,95 — współmierność kolby miarowej z pipetą.

Obliczenie ilości wodorotlenku i węglanu sodu w gramach

Na zobojętnienie NaHCO_3 (połowy początkowej ilości Na_2CO_3) zużyto
 $V_2 - V_1 = 20,95 - 12,30 = 8,65$ ml HCl

Na zobojętnienie całej ilości Na_2CO_3 zużyto 2-krotnie więcej HCl ($V_2 - V_1$), a więc 17,30 ml.

Na zobojętnienie NaOH zużyto tyle HCl, ile wynosi różnica między ogólną ilością zużytego kwasu, a ilością kwasu, która przereagowała z Na_2CO_3 , $V_2 - 2(V_2 - V_1)$, to jest

$$20,95 - 17,30 = 3,65 \text{ ml}$$

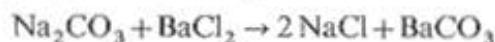
Zawartość NaOH w próbce obliczona według wzoru (4.10) wynosi

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{3,65 \cdot 0,1012 \cdot 40 \cdot 9,95}{1000} = 0,1471 \text{ g}$$

Zawartość Na_2CO_3 w próbce wynosi

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{17,30 \cdot 0,1012 \cdot 106 \cdot 9,95}{1000 \cdot 2} = 0,9233 \text{ g}$$

Metoda Winklera polega na prowadzeniu analizy w dwóch równoległych próbkach. W jednej oznacza się sumę NaOH i Na_2CO_3 przez miareczkowanie roztworem HCl wobec oranżu metylowego, w drugiej zaś miareczkuje się NaOH wobec fenoloftaleiny po wytrąceniu Na_2CO_3 za pomocą BaCl_2

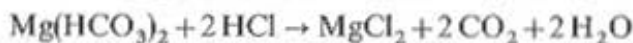
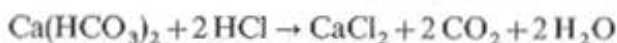


Różnica objętości kwasu zużytego w pierwszym i drugim miareczkowaniu odpowiada zawartości Na_2CO_3 w badanym roztworze.

Oznaczanie twardości węglanowej wody

Twardość węglanową wody naturalnej powodują rozpuszczone w niej wodorowęglany wapnia i magnezu $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Sole te znajdują się w wodzie wraz z rozpuszczonym CO_2 , dzięki któremu istnieją w roztworze jony HCO_3^- . Twardość węglanowa wody jest częścią twardości ogólnej, na którą składają się także niewęglanowe sole wapnia i magnezu.

Oznaczanie twardości węglanowej polega na rozkładzie wodorowęglanów kwasem do CO_2 zgodnie ze schematami



Miareczkowanie prowadzi się wobec oranżu metylowego. Metodę tę można stosować tylko do wód, które nie zawierają innych wodorowęglanów (np. NaHCO_3).

W celu wykonania oznaczenia odmierza się pipetą lub cylindrem miarowym 100 ml badanej wody, następnie dodaje się 2–3 krople oranżu metylowego i miareczkuje roztworem HCl o stężeniu 0,1 mol/l aż do zmiany barwy wskaźnika z żółtej na cebulkową. Zapisuje się objętość zużytego HCl (V ml).

Twardość wody oblicza się w stopniach niemieckich. Stopień niemiecki ($^{\circ}\text{N}$) jest jednostką twardości wody, odpowiadającą zawartości 10 mg CaO w 1 l wody. Twardość węglanową w stopniach niemieckich oblicza się z wzoru

$$\text{tw}_w = V_{\text{HCl}} c_{\text{HCl}} \cdot 28 (^{\circ}\text{N}) \quad (4.46)$$

Uzasadnienie tego wzoru jest następujące:

$$\frac{V_{\text{HCl}} c_{\text{HCl}} \cdot 10}{1000} \frac{\vartheta_{\text{CaO}}}{\vartheta_{\text{HCl}}} \cdot M_{\text{CaO}} \cdot \frac{1000}{10}$$

liczba moli HCl
zużytego na
miar. 1 l wody

liczba moli CaO w 1 l
wody

liczba gramów CaO w 1 l wody

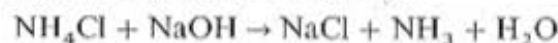
liczba jednostek 10 mg CaO w 1 l wody

$$M_{\text{CaO}} = 56 \text{ g/mol}; \quad \frac{\vartheta_{\text{CaO}}}{\vartheta_{\text{HCl}}} = \frac{1}{2} \text{ ponieważ z 1 cząsteczką CaO}$$

reagują 2 cząsteczki HCl.

Oznaczanie amoniaku w solach amonowych

Zasada oznaczenia. Amoniak jest słabą, lotną zasadą. Jeżeli do soli amonowych doda się w nadmiarze mocnej zasady i roztwór ogrzeje, to amoniak ulatnia się zgodnie z reakcją

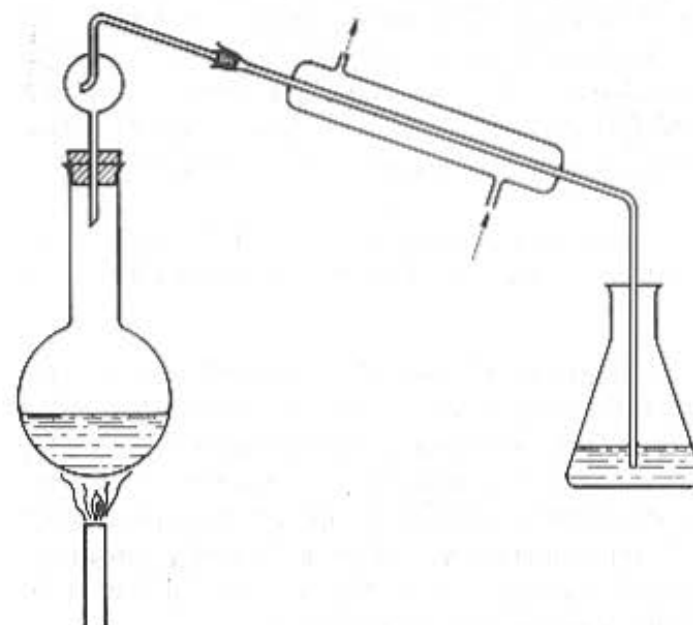


Wywiązujący się NH_3 oddestylowuje się do odbieralnika, zawierającego nadmiar mianowanego kwasu solnego, gdzie zostaje związany zgodnie z reakcją



Nadmiar kwasu odmiareczkowany jest mianowanym roztworem NaOH. Różnica między ilością NaOH zużytego na zmiareczkowanie kwasu przed absorpcją amoniaku i po absorpcji, odpowiada ilości oddestylowanego amoniaku.

Wykonanie oznaczenia. Sól amonową (0,3–0,4 g) wysypuje się do kolby okrągłodennej i dodaje 120 ml wody. Odbieralnik napełnia się 100 mililitrami roztworu 0,1 mol/l HCl. Następnie wrzuca się kilka kawałków porcelany i wlewa 20 ml 15% (m/m) NaOH. Kolbę natychmiast zamyka się korkiem z łapaczem kropeł, który połączony jest z chłodnicą wodną (rys. 4.14) i odbieralnikiem. Ogrzewa się roztwór



Rys. 4.14. Zestaw do destylacji amoniaku

do wrzenia i tak reguluje ogrzewanie, aby wrzenie miało przebieg spokojny. Gdy objętość cieczy w kolbie zmniejszy się do $\frac{1}{3}$, wówczas sprawdza się papierkiem wskaźnikowym czy krople destylatu spływającego z chłodnicy nie zawierają amoniaku. Następnie odłącza się odbieralnik, dodaje kilka kropli czerwieni metylowej i miareczkuje roztworem NaOH o stężeniu 0,1 mol/l do zmiany zabarwienia wskaźnika na żółte.

Zawartość amoniaku oblicza się z wzoru

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{(V_1 - V_2)c_{\text{NaOH}}}{1000} \cdot M_{\text{NH}_3} = \frac{(V_1 - V_2)c_{\text{NaOH}}}{1000} \cdot 17,03 \text{ g} \quad (4.47)$$

gdzie: V_1 — liczba ml NaOH użyta na zmiareczkowanie kwasu przed destylacją, V_2 — liczba ml NaOH użyta na zmiareczkowanie nadmiaru kwasu po destylacji.

Oznaczanie kwasu octowego

Kwas octowy, który jest kwasem słabym, miareczkuje się roztworem wodorotlenku sodu. W wyniku zobojętnienia tworzy się octan sodu (CH_3COONa), którego roztwór ma pH ok. 8,8 (tabl. 4.4) — dlatego miareczkowanie prowadzi się wobec fenoloftaleiny. Do miareczkowania stosuje się roztwór NaOH wolny od węglanów. Miano NaOH w tym przypadku ustala się przez miareczkowanie mianowanym HCl wobec fenoloftaleiny [2.8].

Handlowy kwas octowy zawiera ok. 80% CH_3COOH , natomiast tzw. lodowaty kwas octowy zawiera 3—5% wody i 95—97% CH_3COOH .

Wykonanie oznaczenia. W szczelnym naczynku wagowym umieszcza się ok. 5 ml wody destylowanej i waży. Następnie wprowadza się do niego ok. 1 g badanego kwasu i waży ponownie. Odważkę przenosi się ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 ml i rozcieńcza wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobiera się pipetą 25 ml roztworu, wprowadza do kolby stożkowej, dodaje 2—3 krople fenoloftaleiny i miareczkuje roztworem NaOH do pojawienia się nie znikającego różowego zabarwienia.

Zawartość CH_3COOH oblicza się według wzoru (4.7)

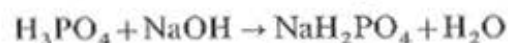
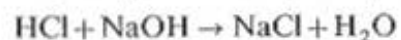
$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{1000} \cdot W \cdot 60 \text{ g}$$

gdzie W oznacza współmierność kolby miarowej z pipetą.

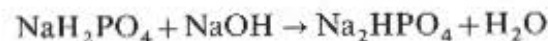
Oznaczanie kwasu solnego i fosforowego obok siebie

Zasada oznaczenia. Miareczkowanie mianowanym roztworem NaOH prowadzi się wobec dwóch wskaźników: oranżu metylowego, a następ-

nie fenoloftaleiny lub tymoloftaleiny. W czasie miareczkowania wobec oranżu metylowego zachodzą reakcje



Roztwór NaH_2PO_4 o stężeniu 0,01—0,05 mol/l ma pH ok. 4,4, a więc w granicach zakresu zmiany barwy oranżu metylowego. W czasie miareczkowania wobec fenoloftaleiny zachodzi reakcja



Roztwór Na_2HPO_4 o stężeniu 0,05 mol/l ma pH ok. 9,6, a więc w granicach zakresu zmiany barwy fenoloftaleiny. Stałe dysocjacji kwasu fosforowego różnią się tak znacznie, że podczas miareczkowania otrzymuje się dwa skoki miareczkowania, odpowiadające utworzeniu NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4 (rys. 4.6). Trzeci skok jest niewyraźny i nie bierze się go w oznaczeniach pod uwagę. Spowodowane jest to daleko posuniętą hydrolizą Na_3PO_4 .

Wykonanie oznaczenia. Do 25 ml roztworu (z 1 pipety), zawierającego mieszaninę HCl i H_3PO_4 dodaje się 1—2 krople oranżu metylowego i miareczkuje do zmiany zabarwienia. Następnie dodaje się kilka kropli fenoloftaleiny, ok. 15 g NaCl na 100 ml roztworu i miareczkuje do powstania różowego zabarwienia. Dodatek NaCl ma na celu zmniejszenie hydrolizy Na_2HPO_4 . W wyniku hydrolizy tej soli zmiana barwy fenoloftaleiny nastąpiłaby przed końcem miareczkowania. Intensywność zabarwienia w PK najlepiej jest porównać z roztworem Na_2HPO_4 o zbliżonym stężeniu, zawierającym taki sam dodatek wskaźnika i NaCl.

Lepszym wskaźnikiem niż fenoloftaleina jest tymoloftaleina. Miareczkuje się wtedy do zabarwienia niebieskiego lub zielonego (mieszanina barwy żółtej i niebieskiej) przy większym dodatku oranżu metylowego w czasie pierwszego miareczkowania.

Obliczanie wyniku. Jeżeli na zmiareczkowanie próbki wobec oranżu metylowego zużyto V_1 ml roztworu NaOH, a wobec fenoloftaleiny V_2 ml roztworu NaOH, to na zmiareczkowanie HCl zużyto $V_1 - V_2$ ml roztworu NaOH, a na zmiareczkowanie H_3PO_4 zużyto $2V_2$ ml roztworu NaOH. Wynika to z przebiegu reakcji zachodzących wobec oranżu metylowego i fenoloftaleiny.

Zawartość HCl w próbce wynosi

$$m_{\text{HCl}} = \frac{(V_1 - V_2)c_{\text{NaOH}}}{1000} \cdot M_{\text{HCl}} \cdot W =$$

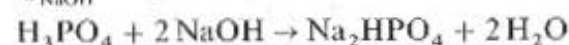
$$= \frac{(V_1 - V_2)c_{\text{NaOH}}}{1000} \cdot 36,6 \cdot W \text{ [g]}$$

Zawartość H_3PO_4 w próbce wynosi

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{2 V_2 c_{\text{NaOH}}}{1000} \cdot \frac{\vartheta_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{\vartheta_{\text{NaOH}}} \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4} =$$

$$= \frac{2 V_2 c_{\text{NaOH}}}{1000} \cdot \frac{1}{2} \cdot 98 \text{ g} \quad (4.48)$$

$$\frac{\vartheta_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{\vartheta_{\text{NaOH}}} = \frac{1}{2}, \text{ zgodnie z reakcją}$$



4.3.7. Miareczkowanie alkałimetryczne w środowisku niewodnym

Wszystkie dotychczas omówione zagadnienia, zarówno teoretyczne, jak i praktyczne, odnosiły się do roztworów wodnych. Obecnie zostanie omówione miareczkowanie alkałimetryczne w środowisku niewodnym [4.24—26].

Zastosowanie rozpuszczalników organicznych zamiast wody umożliwia zmienianie w dużym zakresie względnych właściwości kwasowych lub zasadowych różnych związków, dzięki czemu można ilościowo przeprowadzić wiele reakcji niemożliwych do przeprowadzenia w roztworach wodnych.

Miareczkowanie w środowisku niewodnym ma duże znaczenie w analizie substancji organicznych, których ze względu na słaby charakter zasadowy lub kwasowy względnie słabą rozpuszczalność nie można miareczkować w roztworach wodnych.

Teorią wyjaśniającą te zjawiska w roztworach niewodnych, które pozostawały w sprzeczności z definicją kwasów i zasad Arrheniusa odnoszącą się do roztworów wodnych, jest teoria Brönsteda (patrz p. 4.3.1). Z teorii Brönsteda wypływają następujące wnioski dotyczące rozpuszczalników:

1. Kwasy i zasady istnieją nie tylko w roztworach wodnych, ale również w roztworach niewodnych.

2. Ta sama substancja może reagować jak kwas lub jak zasada, zależnie od właściwości rozpuszczalnika, w którym została rozpuszczona, na przykład mocznik jest w roztworze wodnym związkiem o charakterze obojętnym, w ciekłym amoniaku jest kwasem, a w kwasie octowym zachowuje się jak zasada.

3. Reakcja z rozpuszczalnikiem o właściwościach kwasowych lub zasadowych powoduje dysocjację zasad lub kwasów, przy czym im silniejsze są właściwości rozpuszczalnika, tym pełniejsza jest dysocjacja.

4. Jony wodorowe w rozpuszczalniku ulegają solwatacji przez cząsteczki rozpuszczalnika.

Podział rozpuszczalników

Rozpuszczalniki protolityczne dzieli się na dwie grupy, *rozpuszczalniki zasadowe* (protonoakceptorowe) i *rozpuszczalniki amfiprotyczne* (amfoteryczne) [4.6].

Rozpuszczalniki zasadowe są to rozpuszczalniki, które mogą przyłączać protony, tzn. reagują z kwasami (np. pirydyna i etery).

Rozpuszczalniki amfiprotyczne mają właściwości zarówno protonodonorowe, jak i protonoakceptorowe.

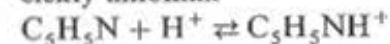
Jest rzeczą interesującą, że nie znamy rozpuszczalników, które miałyby jedynie właściwości kwasowe i nie miały jednocześnie właściwości zasadowych. Dlatego w podanym podziale nie występują rozpuszczalniki kwasowe jako przeciwieństwo rozpuszczalników zasadowych.

Rozpuszczalniki amfiprotyczne mają bardzo różne właściwości protonodonorowe i protonoakceptorowe. Z tego względu dogodny jest dla praktyki analitycznej podział tych rozpuszczalników na trzy grupy:

Rozpuszczalniki protonofilne. W porównaniu z wodą są one mocniejszymi zasadami (łatwiej przyłączają protony), ale słabszymi kwasami (np. ciekły amoniak, etylenodiamina). Reakcje przyłączania protonu przebiegają zgodnie z równaniami

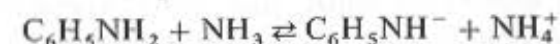


ciekły amoniak

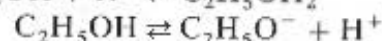
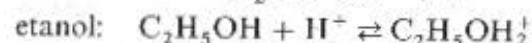
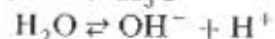
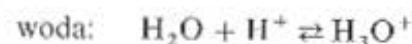


pirydyna

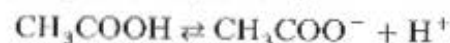
W rozpuszczalnikach tych słabo zasadowe substancje mają właściwości słabych kwasów, np. anilina w ciekłym amoniaku



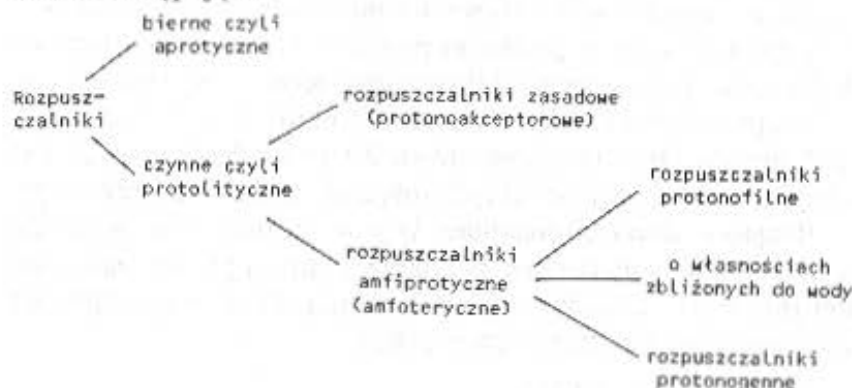
Rozpuszczalniki o właściwościach kwasowo-zasadowych zbliżonych do wody. Zalicza się do nich wodę i alkohole alifatyczne. Rozpuszczalniki te zależne od warunków reakcji mogą przyłączać lub oddawać protony. Zachodzące reakcje przebiegają zgodnie z równaniami



Rozpuszczalniki protonogenne. W porównaniu z wodą są mocniejszymi kwasami (łatwiej oddają protony), ale są słabszymi zasadami niż woda, np. kwasy organiczne (octowy, mrówkowy) lub niektóre kwasy nieorganiczne (siarkowy)



W rozpuszczalnikach tych słabiej protonogenne substancje mogą utracić swoje właściwości kwasowe i zachowywać się jak słabe zasady (patrz p. 4.3.7). Podział rozpuszczalników można schematycznie przedstawić następująco:



Cechami charakterystycznymi rozpuszczalnika są przede wszystkim jego właściwości donorowo-akceptorowe, a następnie przenikalność elektryczna. Przenikalność elektryczna wywiera wpływ na dysocjację jonową. Jeżeli przenikalność elektryczna względna jest duża, to następuje dysocjacja częściowa lub całkowita, gdyż w takim przypadku potrzebna jest mała energia do oddzielania jonów; energia ta jest odwrotnie proporcjonalna do przenikalności elektrycznej względnej

(patrz p. 3.1.2). Jeżeli natomiast przenikalność elektryczna jest mała, to wzajemne oddziaływanie jonów jest silne, na skutek czego są one zasocjowane w postaci par jonów.

Na podstawie wartości przenikalności elektrycznej względnej można przeprowadzić przybliżony podział rozpuszczalników na dysocjujące ($\epsilon > 40$), pośrednie ($15 < \epsilon < 40$) i słabo dysocjujące ($\epsilon < 15$).

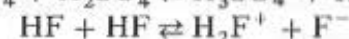
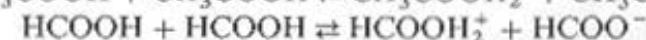
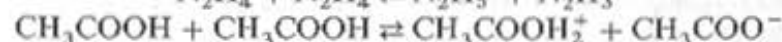
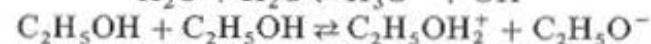
Do pierwszej grupy można zaliczyć rozpuszczalniki, w których podobnie jak w wodzie zachodzi częściowa lub całkowita dysocjacja; są to woda, kwas mrówkowy, kwas siarkowy, amidy. Do drugiej grupy należy glikol etylenowy, metanol, etanol, butanol oraz amoniak, acetonitryl, dimetyloformamid, nitrobenzen, propanol, izopropanol i inne.

Do trzeciej grupy, w której można praktycznie pominąć dysocjację, należą rozpuszczalniki bierne (nasycone i aromatyczne węglowodory, fluorowcowęgłowodory, 1—4-dioksan) oraz kwas octowy, pirydyna, anilina, eter dietylowy i inne. W tych rozpuszczalnikach reakcje kwasu z zasadą prowadzą do produktu niezdysocjowanego, np. w wyniku reakcji pirydyny i kwasu nadchlorowego tworzy się para jonowa



Reakcje autoprotolizy rozpuszczalników

Jeżeli nawet w rozpuszczalniku wyraźnie przeważają właściwości kwasowe (rozpuszczalniki protonodonorowe) lub zasadowe (rozpuszczalniki protonoakceptorowe), wykazują one w pewnej mierze amfoteryczność. Jest rzeczą ciekawą, że nie są znane rozpuszczalniki, które wykazywałyby jedynie właściwości kwasowe i nie miały jednocześnie właściwości zasadowych. Amfoteryczność rozpuszczalników przejawia się przede wszystkim w reakcjach autoprotolizy (własnej jonizacji). Przykłady reakcji autoprotolizy rozpuszczalników różnych typów



Reakcja autoprotolizy jest reakcją dysproporcjonowania kwasowo-zasadowego, w której część układu działa jak kwas, a część jak zasada. Odwróceniem reakcji autoprotolizy jest reakcja prowadząca do wytwarzania cząsteczki obojętnej z kwasowej i zasadowej postaci rozpuszczalnika. Reakcje te zgodnie z nomenklaturą Arrheniusa zwane są *reakcjami zobojętnienia*.

Iloczyn ze stężeń kationu i anionu powstającego w wyniku reakcji autoprotolizy Brönsted nazwał *względą stałą autoprotolizy*. Wartości tych iloczynów jonowych niektórych rozpuszczalników w temp. 20°C są następujące:

kwas octowy

$$[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2,5 \cdot 10^{-13}$$

etanol

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = 8 \cdot 10^{-20}$$

hydrazyna

$$[\text{N}_2\text{H}_5^+] \cdot [\text{N}_2\text{H}_3^-] = 2 \cdot 10^{-25}$$

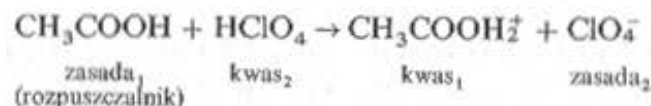
amoniak

$$[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_2^-] = 10^{-28}$$

Podobnie jak dla wody przyjęto, że środowisko jest wówczas obojętne, gdy $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_j$ ($\text{p}K_j$ jest wykładnikiem iloczynu jonowego rozpuszczalnika), a kwaśne, gdy $\text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_j$, i zasadowe, gdy $\text{pH} > \frac{1}{2} \text{p}K_j$.

Zasada oznaczenia w środowisku niewodnym

Słabe właściwości amfoteryczne przejawiające się w reakcji autoprotolizy różnych rozpuszczalników powodują ich różne zachowanie zależne od mocy działającego kwasu lub zasady. Jeżeli np. w roztworze kwasu octowego zostanie rozpuszczony kwas nadchlorowy, to zajdzie reakcja:

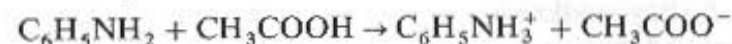


W reakcji tej kwas octowy wobec mocniejszego kwasu nadchlorowego zachowuje się jak zasada.

Jednak charakter zasadowy kwasu octowego jest znacznie

słabszy niż wody. Oddaje on proton znacznie łatwiej. Zostaje więc usunięta zasadnicza trudność przy oznaczaniu słabych zasad w roztworach wodnych, polegająca na silnym wiązaniu jonów protonowych przez cząsteczki wody. W przypadku rozpuszczalników kwasowych słabe zasady, np. anilina ($K = 3,8 \cdot 10^{-10}$), mogą reagować z protonami luźno związanymi z cząsteczkami rozpuszczalnika.

Podczas rozpuszczania aniliny w kwasie octowym będzie zachodziła reakcja

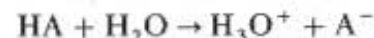


Słaba zasada w rozpuszczalniku kwasowym zachowuje się więc jak mocna zasada i można ją bez trudu zmiareczkować roztworem kwasu nadchlorowego lub solnego w kwasie octowym. Podczas miareczkowania zachodzi reakcja wiązania protonu pochodzącego z kwasu nadchlorowego przez jon octanowy utworzony podczas rozpuszczania zasady w kwasie octowym



W wyniku reakcji odwrotnej do reakcji autoprotolizy powstają cząsteczki niejonizowanego kwasu octowego, podobnie jak podczas miareczkowania alkacymetrycznego w środowisku wodnym tworzą się cząsteczki wody z jonów wodorowych i wodorotlenowych. Zacierają się więc w tym przypadku indywidualne różnice mocy poszczególnych zasad, podobnie jak różnice mocy silnych kwasów w roztworze wodnym. Następuje to w przypadku wody, dlatego że woda wobec silnych kwasów jest rozpuszczalnikiem silnie zasadowym, wiążącym protony z utworzeniem jonów hydroniowych.

Silne kwasy podczas rozpuszczania w wodzie oddają praktycznie całkowicie protony cząsteczkom wody zgodnie z równaniem reakcji



Dodana zasada reaguje nie bezpośrednio z wyjściowym kwasem, lecz z jonem H_3O^+ . Woda jest więc w stosunku do mocnych kwasów rozpuszczalnikiem wyrównującym (wykazuje efekt wyrównujący) i kwasy mocne w roztworach wodnych, takie jak HCl , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , są w niej jednakowo mocne. W rozpuszczalnikach o mocniejszych właściwościach protonodonorowych (bardziej kwasowych) niż woda, np. w kwasie octowym, kwasy te są jedynie częściowo zdyso-

cjowane i wykazują wyraźne różnice mocy. Najmocniejszy jest w tych warunkach kwas nadchlorowy, a następnie siarkowy, chlorowodorowy i w końcu azotowy.

Kwas octowy jest więc w stosunku do kwasów mocnych (określenie „mocnych” odnosi się do roztworów wodnych) rozpuszczalnikiem różnicującym (wykazującym efekt różnicujący), natomiast w stosunku do zasad, jak wspomniano wyżej, rozpuszczalnikiem wyrównującym.

Należy podkreślić, że reakcje zachodzące podczas rozpuszczania zasad w kwasie octowym zależą od ich mocy. Najsłabsze zasady (znacznie słabsze od aniliny) rozpuszczają się w kwasie octowym bez utworzenia octanów. Moc tych zasad nie wystarcza do odebrania protonu od kwasu octowego.

Podobnie jak rozpuszczalniki kwaśne zwiększają moc słabych zasad, rozpuszczalniki zasadowe zwiększają moc słabych kwasów i stwarzają warunki umożliwiające ich miareczkowanie silnymi kwasami, np. tak słaby kwas, jak fenol (stała dysocjacji $1,3 \cdot 10^{-10}$) w środowisku etylenodiaminy można miareczkować roztworem alkoholu alkalicznego.

Stosowane rozpuszczalniki i wskaźniki

Rozpuszczalniki

Rozpuszczalniki stosowane do miareczkowania w środowisku niewodnym zostały praktycznie podzielone przez Pifera na kwasowe, zasadowe, obojętne i mieszane.

Z rozpuszczalników kwasowych największe zastosowanie znalazł kwas octowy, dlatego że jest on dobrym rozpuszczalnikiem dla wielu związków organicznych i nieorganicznych; poza tym jest łatwo dostępny. Kwas octowy w stanie czystym jest bardzo słabym kwasem, mniej niż 0,1% ogólnej ilości cząsteczek kwasu octowego ma zdolność odszczepiania protonu i zachowuje się jak kwas. Pozostałe ponad 99,9% cząsteczek ma budowę pseudokwasu (patrz p. 4.3.2). Dopiero w roztworze wodnym staje się on silniejszym kwasem. Iloczyn jonowy

$$[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2,5 \cdot 10^{13}$$

jest więc dość bliski iloczynowi jonowemu wody. Dlatego największy możliwy skok pH jest tak duży jak w wodzie. Stała dielektryczna kwasu

octowego w temp. 25°C wynosi 6,17; jest więc przeszło 10-krotnie mniejsza od stałej dielektrycznej wody. Mała przenikalność elektryczna jest przyczyną, że tworzące się sole rozpadają się na jony tylko w niewielkim stopniu.

Z rozpuszczalników zasadowych najczęściej są stosowane: etylenodiamina, n-butyloamina, dimetyloformamid i pirydyna; z rozpuszczalników obojętnych: dioksan, benzen, chloroform, metanol i toluen.

Rozpuszczalniki mieszane są to rozpuszczalniki złożone z rozpuszczalnika obojętnego i rozpuszczalnika kwasowego lub zasadowego. Charakteryzuje je większa czułość wyznaczania PK. Na ogół stosuje się rozpuszczalniki obojętne o małej stałej dielektrycznej (benzen, toluen, 1,4-dioksan, chloroform). Z rozpuszczalników mieszanych dość duże zastosowanie ma rozpuszczalnik G-H wprowadzony przez Palita. Jednym z jego składników jest związek typu glikolu (G), a drugim (H) — dowolny rozpuszczalnik węglowodorów, jak alkohole, chloroform, dioksan.

Najlepszym rozpuszczalnikiem jest mieszanina glikolu etylenowego i alkoholu izopropylowego w stosunku 1:1. Glikol etylenowy ma właściwości słabo kwasowe, jego stała dysocjacji wynosi $6 \cdot 10^{-15}$, stała dielektryczna 38,8, stała dielektryczna alkoholu izopropylowego wynosi 13,8.

Dodatkowym więc efektem jest zmniejszenie stałej dielektrycznej rozpuszczalnika G-H w stosunku do glikolu. Wywołuje to zmniejszenie jonizacji rozpuszczonego związku i umożliwia miareczkowanie soli powstających z kwasów i zasad o bardzo różnych stałych dysocjacji. Rozpuszczalnik G-H jest uważany za najlepszy rozpuszczalnik do miareczkowania soli metali alkalicznych monokarboksyłowych kwasów organicznych, a więc soli sodowych kwasu octowego, propionowego, masłowego itp. Jest także stosowany do oznaczania mieszaniny amin. Studenci stosują go w laboratorium do oznaczania aniliny.

Wskaźniki

Niektóre wskaźniki mają zdolność zmiany barwy w zależności od różnej aktywności protonów zarówno w roztworach wodnych, jak i w środowiskach niewodnych. Wymienić tu należy błękit tymolowy, tymoloftaleinę, fenoloftaleinę, fiolet azowy, oranż metylowy i czerwień

obojętną. Ze wskaźników duże zastosowanie znalazł fiolet krystaliczny jako wskaźnik kwasowo-zasadowy w środowisku kwasu octowego, błękit tymolowy w środowisku dimetyloformamidu, fiolet azowy w etylenodiaminie itp.

Wyznaczenie PK w środowisku niewodnym często wykonuje się potencjometrycznie.

Oznaczenie aniliny i fenolu

Do miareczkowania amin w środowisku niewodnym najczęściej używanym rozpuszczalnikiem jest kwas octowy, a najczęściej stosowanym czynnikiem miareczkującym — kwas nadchlorowy w tym samym rozpuszczalniku.

W laboratorium studenci stosują jako rozpuszczalnik mieszaninę G-H, której dodatkową zaletą jest brak ostrego zapachu. Ponieważ w skład rozpuszczalnika wchodzi glikol etylenowy, który jest substancją trującą, należy zachować ostrożność zwłaszcza przy odmierzaniu objętości roztworu aniliny. Czynność tę należy wykonywać za pomocą pipet zaopatrzonych w gruszki gumowe. Nie wolno wciągać płynu ustami!

Wykonanie oznaczenia. Roztwór aniliny w glikolu i alkoholu izopropylowym (1 + 1) rozcieńcza się roztworem glikolu i alkoholu izopropylowego (1 + 1), pobiera się próbkę 25 ml, dodaje kroplę oranżu metylowego i miareczkuje roztworem o stężeniu kwasu nadchlorowego 0,1 mol/l lub roztworem kwasu solnego. Roztwór kwasu solnego (200 ml) przygotowuje się przez rozpuszczenie kwasu (ok. 2 ml stężonego HCl) w mieszaninie glikolu i alkoholu izopropylowego (1 + 1). Miareczkuje się do zmiany zabarwienia z żółtego na różowe.

Miano stosowanego kwasu solnego nastawia się na odważki sodu rozpuszczone w kilku kroplach wody i miareczkowane wobec oranżu metylowego po dodaniu ok. 25 ml mieszaniny glikolu i alkoholu izopropylowego.

Oznaczanie fenolu. Do oznaczania substancji o charakterze fenoli stosuje się najczęściej jako rozpuszczalniki dimetyloformamid lub etylenodiaminę, a jako titrant metanolan sodu.

Przygotowanie roztworu metanolanu sodu. Roztwór metanolanu sodu o stężeniu 0,1 mol/l przygotowuje się w roztworze ben-

zen-metanol. 2,3 g metalicznego sodu rozpuszcza się, chłodząc lodem, w 100 ml bezwodnego metanolu. Po ukończeniu reakcji dodaje się 50 ml metanolu i 850 ml bezwodnego benzenu. Jeżeli występuje zmętnienie lub osad metanolanu sodu, należy dodać trochę metanolu do wyklarowania roztworu.

Należy unikać nadmiaru metanolu, im mniej jest go w roztworze, tym wyraźniejsza jest zmiana barwy wskaźnika. Roztwór należy chronić przed wilgocią, dwutlenkiem węgla i tlenem powietrza.

Do mianowania roztworu stosuje się jako substancję wzorcową kwas benzoowy. Kwas benzoowy miareczkuje się w zubożonym dimetyloformamidzie wobec fioletu azowego (*p*-nitrobenzenoazorezorcyny) jako wskaźnika. W tym celu do 25 ml dimetyloformamidu dodaje się 2 krople nasyconego roztworu fioletu azowego w benzenie i zubożenia roztwór dodając roztwór metanolanu sodu do uzyskania niebieskiego zabarwienia. Następnie do zubożonego roztworu dimetyloformamidu dodaje się odważkę kwasu benzoowego (60—100 mg) i miareczkuje roztworem metanolanu sodu do powrotu niebieskiego zabarwienia. 1 ml roztworu CH_3ONa o stężeniu 0,1 mol/l odpowiada 12,2 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Miareczkowanie fenolu. Postępuje się dokładnie jak podczas ustalania stężenia molowego metanolanu sodu. 1 ml roztworu CH_3ONa o stężeniu 0,1 mol/l odpowiada 9,4 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

4.3.8. Ćwiczenia rachunkowe z alkacymetrii

- 4.3.1. Ile ml stężonego H_2SO_4 o gęstości 1,8 g/ml o stężeniu 87% (m/m) należy wziąć do przygotowania 5 l roztworu o stężeniu 0,1 mol/l H_2SO_4 ?
- 4.3.2. Do 400 ml wody dodano 20 g roztworu HCl o stężeniu 30% (m/m) i gęstości 1,15 g/ml. Określić stężenie molowe i w procentach masowych otrzymanego roztworu, przyjmując jego gęstość 1,01 g/ml.
- 4.3.3. Ile ml roztworu HCl o stężeniu 0,1025 mol/l zużyje się na zmiareczkowanie odważki
 - a) 0,2118 g Na_2CO_3
 - b) 0,3120 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- 4.3.4. Roztwór H_2SO_4 o gęstości 1,027 g/ml zawiera w 25 ml 0,1378 g H_2SO_4 . Jakie jest stężenie molowe, normalne i w procentach masowych roztworu i ile ml kwasu zużyje się na zmiareczkowanie próbki zawierającej 0,35 g NaOH?
- 4.3.5. Roztwór HCl ma miano w stosunku do Na_2CO_3 $T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,00052$ g. Jakie jest stężenie molowe tego roztworu HCl?
- 4.3.6. Jakie jest miano roztworu HCl o stężeniu 0,0125 mol/l w stosunku do $\text{Ba}(\text{OH})_2$?

- 4.3.7. Jak jest miano roztworu 0,1000 mol/l HCl w stosunku do $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i CaO?
- 4.3.8. Do 50 ml roztworu 0,1000 mol/l NaOH dodano próbkę roztworu H_2SO_4 o nieznanym stężeniu. Na odmiareczkowanie nadmiaru roztworu NaOH zużyto 17,50 ml roztworu 0,1250 mol/l HCl. Ile gramów H_2SO_4 było w badanej próbce?
- 4.3.9. Podczas oznaczania twardości węglanowej wody na zmiareczkowanie 200 ml wody zużyto 5 ml roztworu 0,0510 mol/l HCl. Jaka jest twardość wody w stopniach niemieckich?
- 4.3.10. Twardość węglanowa wody wynosi 5°d. Ile ml roztworu 0,0500 mol/l HCl zużyje się na zmiareczkowanie 250 ml tej wody?
- 4.3.11. Obliczyć procentową zawartość boraksu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ w preparacie, jeżeli na zobojętnienie 0,8750 g tego preparatu zużyto 20,40 ml roztworu 0,2120 mol/l HCl.
- 4.3.12. Do 100 ml roztworu 0,1000 mol/l HCl dodano 60 ml roztworu 0,15 mol/l NaOH. Jak jest pH roztworu?
- 4.3.13. Jak jest stężenie roztworu CH_3COOH jeżeli pH roztworu wynosi 2,77 ($\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,7$)?
- 4.3.14. Do 20 g 60% (m/m) CH_3COOH o gęstości 1,064 g/mol dodano 300 ml wody. Jak jest pH otrzymanego roztworu?
- 4.3.15. Do 150 ml roztworu 0,1000 mol/l NH_3 dodano równoważną ilość roztworu 0,1200 mol/l HCl. Jak jest pH badanego roztworu?
- 4.3.16. Ile ml 10% (m/m) wodnego roztworu NH_3 o gęstości 0,960 g/mol należy użyć do zobojętnienia 400 ml 0,1000 mol/l HCl?

4.3.9. Pytania kontrolne

- 4.3.1. Jakie są kryteria podziału metod miareczkowych?
- 4.3.2. Kiedy stosuje się metody miareczkowe wizualne, a kiedy instrumentalne?
- 4.3.3. Jak się wyznacza punkt końcowy w instrumentalnych metodach miareczkowych?
- 4.3.4. Jaki jest podział instrumentalnych metod miareczkowych?
- 4.3.5. Kiedy stosuje się pośrednie metody miareczkowania?
- 4.3.6. Jakie zalety wykazuje teoria kwasów i zasad Brönsteda w porównaniu do teorii Arrheniusa?
- 4.3.7. Jaki układ nazywa się sprzężoną parą kwas-zasada?
- 4.3.8. W jakim kierunku przebiegają reakcje kwas-zasada?
- 4.3.9. Między jakimi związkami jest wymieniany proton w reakcji zobojętniania w zależności od mocy kwasu i zasady?
- 4.3.10. Jaka jest zależność między stałą dysocjacji kwasu i stałą dysocjacji zasady sprzężonej z kwasem?
- 4.3.11. Jakie własności powinna mieć substancja wzorcowa pierwotna i substancja wzorcowa wtórna?
- 4.3.12. Jak jest postępowanie nazywane mianowaniem i jakie są sposoby nastawiania miana?
- 4.3.13. Dlaczego zakres zmiany barwy wskaźnika teoretycznie mieści się w obszarze dwóch jednostek pH?

- 4.3.14. Jaka jest zasada doboru wskaźnika podczas miareczkowania?
- 4.3.15. Co określa błąd miareczkowania?
- 4.3.16. Jakie inne błędy, oprócz błędu miareczkowania, występują w analizie miareczkowej?
- 4.3.17. Podać definicję roztworów buforowych według teorii Brönsteda i Arrheniusa?
- 4.3.18. Na czym polega obustronne działanie roztworów buforowych?
- 4.3.19. Co charakteryzuje pojemność buforową i od czego ona zależy?
- 4.3.20. Porównać krzywe miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą i słabego kwasu mocną zasadą.
- 4.3.21. Od czego zależy wielkość skoku miareczkowania w alkacymetrii?
- 4.3.22. Od czego zależy położenie PR w miareczkowaniu alkacymetrycznym?
- 4.3.23. Porównać krzywą miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą i krzywą pojemności buforowej układu mocny kwas — mocna zasada.
- 4.3.24. Jakie muszą być spełnione warunki, aby na krzywej miareczkowania kwasu lub zasady wieloprotonowej występowało kilka skoków miareczkowania?
- 4.3.25. Jakie związki można oznaczać przez miareczkowanie wobec dwóch wskaźników?
- 4.3.26. Jakich substancji wzorcowych używa się w alkacymetrii?
- 4.3.27. Na czym polega działanie wskaźników alkacymetrycznych według teorii Ostwalda?
- 4.3.28. Co nazywa się wykładnikiem wskaźnika?
- 4.3.29. Jak się tłumaczy mechanizm zmiany barwy wskaźników według teorii Hantzschscha?
- 4.3.30. Co wyraża stała K_{Hantzsch} w teorii Ostwalda i w teorii Hantzschscha-Schläfera?
- 4.3.31. Dlaczego w środowisku niewodnym można oznaczać słabe kwasy lub zasady, których nie można miareczkować w środowisku wodnym?
- 4.3.32. Jaki jest podział rozpuszczalników pod względem ich właściwości kwasowo-zasadowych?
- 4.3.33. Jaki wpływ na właściwości rozpuszczalników ma wartość stałej dielektrycznej?
- 4.3.34. Na czym polega efekt wyrównujący i różnicujący rozpuszczalników?
- 4.3.35. Jak przebiegają reakcje autoprotolizy różnego typu rozpuszczalników?
- 4.3.36. Co wyraża względna stała autoprotolizy i jakie ma ona znaczenie w określaniu charakteru kwasowo-zasadowego środowiska?
- 4.3.37. Jaka jest zasada oznaczania aniliny i fenolu w środowisku niewodnym?

4.4. Redoksymetria

4.4.1. Reakcje utleniania i redukcji

Podstawą tego działu analizy miareczkowej są reakcje utleniania i redukcji. Reakcję redukcji, tj. przyłączania elektronów można schematycznie zapisać



gdzie: Ox_1 — postać utleniona (skrót od łacińskiego *oxydatio* — utlenienie), Red — postać zredukowana (*reductio* — redukcja).

Schemat ten przedstawia układ utleniająco-redukujący, zwany krótko układem redoks. Układ redoks jest to układ zawierający dwa jony, w których ten sam pierwiastek ma różne stopnie utlenienia, np. Fe^{3+} i Fe^{2+} , MnO_4^- i Mn^{2+} .

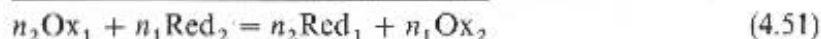
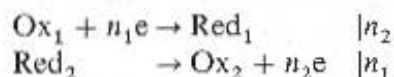
Reakcję zachodzącą w danym układzie redoks podczas redukcji lub utleniania przedstawia się za pomocą tzw. *połówkowej reakcji redoks* np.



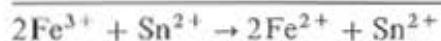
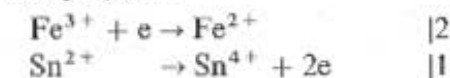
Aby zachodziła reakcja utlenienia i redukcji muszą istnieć w roztworze dwa układy redoks o przemianach zachodzących w kierunkach przeciwnych. Przeciwny redukcji (4.49) będzie układ odpowiadający utlenieniu. Reakcję utleniania, tj. oddawania elektronów przedstawia równanie



Przez dodanie równań (4.49) i (4.50) i po pomnożeniu równania (4.50) przez n_1 , a równania (4.49) przez n_2 tak, aby liczba oddanych elektronów równała się liczbie pobranych (zasada doboru współczynników w reakcjach utleniania i redukcji) otrzymuje się ogólne równanie reakcji redoks



Na przykład

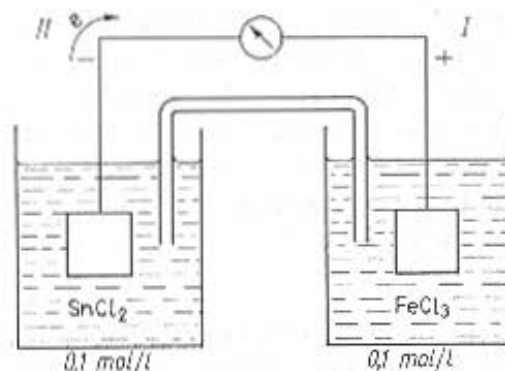


Układ redoks, w którym postać utleniona jest związana z postacią zredukowaną tylko wymianą elektronów, nazywa się *sprzężoną parą redoks*. Przykładami sprzężonych par redoks są układy Fe^{3+}/Fe^{2+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} . Układy redoks zapisuje się wymieniając najpierw postać utlenioną układu, a następnie zredukowaną — Ox/Red .

4.4.2. Charakterystyka aktywności układów redoks

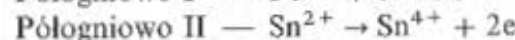
Rozważając różne układy redoks dochodzi się do wniosku, że mają one różną aktywność, np. Fe^{3+} utlenia jodki, a nie utlenia chlorków czy bromków.

Powstaje pytanie — co będzie ilościowo charakteryzowało aktywność układów redoks, tj. ich moc utleniającą (zdolność do pobierania elektronów), lub moc redukującą (zdolność do oddawania elektronów). Rozpatrzmy to zagadnienie na przykładzie reakcji utleniania Sn^{2+} przez Fe^{3+} . Zamiast zmieszania umieszcza się roztwory $SnCl_2$ i $FeCl_3$ o jednakowych stężeniach w oddzielnych naczyniach, do których zanurza się elektrody platynowe odgrywające rolę przewodnika elektronów. W roztworze ładunki elektryczne mogą być przenoszone tylko za pośrednictwem jonów. Zamknięcie obwodu wewnętrznego uzyskuje się przez połączenie obu naczyń mostkiem elektrolitycznym, który stanowi U-rurka napełniona KCl (rys. 4.15). Po zamknięciu



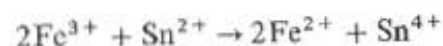
Rys. 4.15. Ogniwo galwaniczne zbudowane z dwóch układów redoks Fe^{3+}/Fe^{2+} i Sn^{4+}/Sn^{2+}

obwodu zewnętrznego, przez połączenie elektrod przewodnikiem metalicznym, na elektrodach zachodzą reakcje:



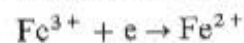
Elektrony oddane przez Sn^{2+} przechodzą za pośrednictwem przewodnika do elektrody zanurzonej w roztworze soli żelaza, gdzie będą pobierane przez jony Fe^{3+} .

Sumaryczna reakcja w ogniwie jest taka sama jak przy bezpośrednim zmieszaniu roztworów. Wówczas następowała przemiana energii chemicznej w ciepłą, a nie w elektryczną

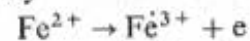


Na rysunku 4.15 przedstawiono chemiczne ogniwo galwaniczne, którym jest każdy układ wytwarzający energię elektryczną w wyniku reakcji chemicznej. Ogniwo galwaniczne jest zbudowane w tym przypadku z dwóch półogniw redoksowych. W obwód ogniwa jest wbudowany galwanometr. Kierunek wychylenia wskazówki galwanometru określa umowny kierunek prądu, który jest przeciwny do rzeczywistego kierunku ruchu elektronów, oznaczonego na rysunku strzałką z literą *e*. Wielkość wychylenia wskazówki galwanometru charakteryzuje aktywność układów redoks, tj. zdolność układu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ do pobierania elektronów, a układu $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ do oddawania elektronów. Aktywność układów redoks określa liczbowo siła elektromotoryczna ogniwa zbudowanego z obu układów redoks, którą wyznacza się, umieszczając w obwodzie woltomierz zamiast galwanometru. Siła elektromotoryczna ogniwa zależy od potencjałów redoks obu układów.

Pojęcie potencjału redoks jako potencjału elektrodowego można wyjaśnić następująco: jeżeli elektrodę z metalu szlachetnego (platyna) zanurzy się do roztworu układu redoks, to metal ten nie wymienia jonów z roztworem tak jak metal nieszlachetny (np. cynk). Nie zachodzi więc reakcja elektrodowa, ale może zachodzić wymiana luźno związanych elektronów, które dzięki swojej ruchliwości w metalach umożliwiają przewodzenie prądu elektrycznego. Jony Fe^{3+} przy zderzeniu z platyną mogą pobrać elektron, przechodząc w jony Fe^{2+} .



Platyna wskutek utraty elektronów zyskuje potencjał dodatni. Jeżeli z platyną zderzą się jony Fe^{2+} , to zachodzący proces ma kierunek przeciwny



Po ustaleniu się równowagi elektroda przybiera względem roztworu potencjał wypadkowy, który zależy m. in. od zdolności jonów Fe^{3+} do redukcji i jonów Fe^{2+} do utleniania oraz od stosunku ich stężeń w roztworze [2.8].

Potencjał redoks układu ma podstawowe znaczenie w redoksymetrii, podobnie jak stała dysocjacji kwasów lub zasad w alkacymetrii. Charakteryzuje on w pewnym sensie powinowactwo postaci utlenionej układu do elektronów. Im wyższy potencjał, tym silniejszym utleniaczem jest dany układ.

Siła elektromotoryczna ogniwa utworzonego z dwóch układów redoks (rys. 4.15) jest równa różnicy potencjałów redoks obu elektrod

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$$

Potencjał redoks jest to potencjał elektrody platynowej lub z innego metalu szlachetnego zanurzonej w roztworze zawierającym układ redoks. Potencjał redoks takiego półogniwa opisuje równanie Nernsta

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (4.52)$$

gdzie: E° — potencjał normalny danego układu redoks; jest to potencjał układu redoks, gdy aktywność postaci utlenionej i aktywność postaci zredukowanej równe są jedności ($a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}}$), R — stała gazowa (8,314 J/K·mol), T — temperatura w kelwinach, n — liczba elektronów biorących udział w reakcji, F — stała Faradaya (96490 C), a_{Ox} , a_{Red} — aktywność utleniacza i sprzężonego z nim reduktora.

Po podstawieniu do wzoru (4.52) wartości liczbowych stałych, temperatury 25°C (298K) i zmienieniu logarytmów naturalnych na dziesiętne otrzymuje się wzór

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (4.52a)$$

Wartość współczynnika przed logarytmem dla temp. 20°C (293K) wynosi 0,058, a dla 30°C (303K) — 0,060.

Uwzględniając zależności $a = fc$ (por. p. 3.1.2), wzór (4.52a) można napisać w postaci

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} \quad (4.53)$$

Współczynniki aktywności postaci utlenionej i zredukowanej mają często zbliżone wartości. Dotyczy to zwłaszcza roztworów rozcieńczonych ($c < 10^{-3}$ mol/l) lub roztworów o ustabilizowanej sile jonowej. Zakładając, że $f_{\text{Ox}} = f_{\text{Red}}$ otrzymuje się równanie

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (4.54)$$

Jeżeli w równaniu układu redoks występują współczynniki

stechiometryczne, to stężenia w równaniu Nernsta mają wykładniki potęgowe równe współczynnikom stechiometrycznym. Przykładowo



$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \quad (4.56)$$

Ponieważ nie można obliczyć ani wyznaczyć bezwzględnych wielkości potencjałów, mierzy się je w stosunku do pewnego potencjału wzorcowego. Oznacza to, że każdy z badanych układów, np. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, łączy się z tym samym układem wzorcowym redoks. Takim wzorcowym układem jest elektroda wodorowa.

Elektrodą wodorową jest najczęściej blaszka platynowa pokryta czernią platynową zanurzona częściowo lub całkowicie do roztworu, zawierającego jon H^+ o aktywności równej jedności.

Blaszka ta jest omywana gazowym wodorem pod ciśnieniem 1013,25 hPa (1 atm). Na powierzchni elektrody ustala się równowaga



Przemiana H_2 w H^+ zachodzi w dwóch etapach. Najpierw następuje dysocjacja wodoru cząsteczkowego na wodór atomowy, który jest w stanie wnikać w sić przestrzenną platyny i przechodzić w jon wodorowy, oddając elektrony elektrodzie. W przeciwnie skierowanej reakcji elektrony są pobierane przez jony wodorowe, które ulegając redukcji przechodzą w wodór atomowy. Platyna w postaci czerni platynowej, dzięki rozwiniętej powierzchni, ma dużą zdolność katalizowania dysocjacji wodoru na wodór atomowy oraz odwrotnie — przechodzenia wodoru atomowego w cząsteczkowy. Ponadto ułatwia ona przechodzenie elektronów przez powierzchnię elektrody. Ilość wodoru, która przechodzi w stan atomowy jest bardzo mała.

Jeżeli jedna z postaci układu redoks (utleniona lub zredukowana) jest gazem, to w równaniu Nernsta występuje ciśnienie cząstkowe tego gazu, wyrażone w atmosferach. Zgodnie więc z równaniem Nernsta potencjał elektrody wodorowej w temp. 25°C (298K) można wyrazić wzorem

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (4.57)$$

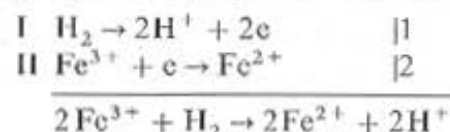
W normalnej elektrodzie wodorowej ciśnienie cząstkowe wodoru wynosi 1 atm, a stężenie jonów H^+ wynosi 1 mol/l, wówczas

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ$$

i wartość E° jest umownie przyjętą za równą 0.

Normalna elektroda wodorowa jest więc wybrana jako wzorec (standard) i stąd często nazywa się ją *elektrodą standardową*.

Jeżeli z normalną elektrodą wodorową połączy się układ redoks, którego potencjał się wyznacza, np. układ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, i zmierzy siłę elektromotoryczną tego ogniwa, to wielkość tej siły będzie zależała od aktywności układu i od stosunku stężeń postaci utlenionej i zredukowanej. Gdy jednak te stężenia są sobie równe $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$, wówczas można określić normalny potencjał układu. Zasadę wyznaczenia tego potencjału dla układu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ przedstawiono na rys. 4.16. Reakcje zachodzące na elektrodach są następujące:

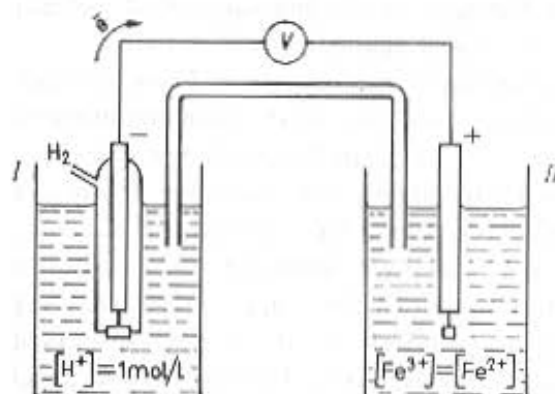


Reakcję wyrażającą stan równowagi podczas wyznaczania potencjału normalnego układu Ox/Red można zapisać równaniem ogólnym



Stężeniowa stała równowagi tej reakcji

$$K = \frac{[\text{Red}]^b [\text{H}^+]^{2n}}{[\text{Ox}]^a [\text{H}_2]^n} \quad (4.59)$$



Rys. 4.16. Zasada wyznaczenia potencjału normalnego (wyznaczenie potencjału normalnego układu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)

Wzór ten dla normalnej elektrody wodorowej upraszcza się do postaci

$$K = \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \quad (4.60)$$

Jak wspomniano, wielkością będącą miarą mocy utleniającej układu Ox/Red jest siła elektromotoryczna ogniwa zbudowanego z dwóch półogniw. Jednego zawierającego badany układ Ox/Red i drugiego, którym jest normalna elektroda wodorowa (rys. 4.16). Siła elektromotoryczna takiego ogniwa, zwana potencjałem redoks układu Ox/Red, zależy od stałej równowagi (4.60), co wyraża zależność

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K} \quad (4.61)$$

Siłę elektromotoryczną ogniwa pozostającego w stanie równowagi (prąd elektryczny nie jest pobierany z ogniwa) wyznacza się w taki sposób, aby w chwili pomiaru prąd nie płynął przez ogniwo. Podstawiając do równania (4.61) wzór wyrażający stałą równowagi (4.60) otrzymuje się równanie Nernsta wyrażające potencjał redoks danego układu — por. wzór (4.56)

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

gdzie E° oznacza normalny potencjał układu Ox/Red, gdy stężenia równowagowe są równe tj. $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$ — równanie (4.52) lub, gdy występują przy nich wykładniki potęgowe $[\text{Ox}]^a = [\text{Red}]^b$ — równanie (4.56).

Dodatnia wartość potencjału normalnego układu Ox/Red oznacza, że postać utleniona układu Ox ma silniejsze właściwości utleniające niż jony wodorowe, lub że postać zredukowana Red wywiera słabsze działanie redukujące niż wodór elementarny.

Potencjał normalny charakteryzuje zarówno właściwości utleniające, jak i redukujące układu. Dodatnia wartość potencjału normalnego układu Ox/Red oznacza, że reakcja (4.58) przebiega w prawo, ujemna — w lewo. W tablicy 4.7 przedstawiono normalne potencjały redoks układów często spotykanych w praktyce analitycznej.

Potencjał normalny jest wielkością termodynamiczną, odnoszącą się do silnie rozcieńczonego roztworu zawierającego tylko badany układ redoks, którego składniki mają taką samą aktywność. Natomiast przebieg reakcji utleniania i redukcji zależy od pH roztworu, obecności

Tablica 4.7. Potencjały normalne niektórych układów redoks

Układ redoks	Potencjał normalny E° V
$\text{F}_2 + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	+2,87
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_4^{2-}$	+2,05
$\text{Co}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,82
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3 \text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,67
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{Ce}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1,45
$2 \text{BrO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,44
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+1,4
$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,35
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,3
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{VO}_3^- + 6 \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,2
$2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{Br}_2 + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	+1,08
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{OH}^-$	+1,0
$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,95
$2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,914
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$	+0,90
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,81
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,75
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,58
$\text{MnO}_4^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,54
$\text{I}_2 + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	+0,535
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,44
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e} \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$	+0,41
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,41
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,15
$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,14
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	+0,00
$\text{Ti}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$	-0,04
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14

Tablica 4.7 (cd.)

Układ redoks	Potencjał normalny E° V
$\text{Cd}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,43
$\text{Fe}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$\text{Zn}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Mg}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,34
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,06

i stężenia substancji kompleksujących i siły jonowej roztworu. Ta zależność potencjału redoks od środowiska spowodowała, że wprowadzono pojęcie formalnego (warunkowego) potencjału elektrody. *Potencjał formalny* E_f° definiuje się jako potencjał układu redoks, w przypadku, gdy analityczne (a nie równowagowe, jak we wzorze 4.54) stężenia postaci utlenionej i zredukowanej są równe. Jest on charakterystyczny dla danej reakcji elektrodowej przebiegającej w określonym środowisku (przy określonym pH, stężeniu elektrolitu podstawowego itp.) i może stanowić podstawę obliczeń w takich warunkach, w jakich został doświadczalnie wyznaczony.

4.4.3. Stała równowagi reakcji redoks

W miarę zachodzących reakcji w ogniwie (rys. 4.15) następuje zmiana potencjałów redoks związana ze zmianą stężeń postaci utlenionej i zredukowanej. Potencjały reagujących układów, zgodnie z wzorem Nernsta, wynoszą

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,75 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (4.62)$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \quad (4.63)$$

Potencjał układu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ maleje, ponieważ na skutek zachodzącej reakcji redukcji zmniejsza się stężenie jonów Fe^{3+} . Poten-

cjał układu $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ rośnie, ponieważ stężenie jonów Sn^{4+} w miarę przebiegu reakcji wzrasta. W stanie równowagi następuje zrównanie potencjałów obu reagujących układów

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} \quad (4.64)$$

$$0,75 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Po przekształceniu tego równania otrzymuje się wzór wyrażający stałą równowagi reakcji

$$\lg K = \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2} = \frac{(0,75 - 0,15) \cdot 2}{0,059} = 20 \quad (4.65)$$

Duża wartość stałej równowagi $K = 10^{20}$ wskazuje, że reakcja przebiega praktycznie całkowicie, ponieważ iloczyn ze stężeń jonów Sn^{4+} i kwadratu stężenia jonów Fe^{2+} jest 10^{20} -krotnie większy od analogicznego iloczynu stężeń jonów Sn^{2+} i Fe^{3+} .

Ogólny wzór do obliczania stałej równowagi reakcji na podstawie potencjałów normalnych układów redoks jest następujący

$$\lg K = \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)n_1n_2}{0,059} \quad (4.66)$$

gdzie: E_1° — potencjał normalny utleniacza (układu o wyższym potencjale), E_2° — potencjał normalny reduktora, n_1 — liczba elektronów pobranych przez utleniacz, n_2 — liczba elektronów oddanych przez reduktor.

Stała równowagi reakcji utleniania Fe^{2+} roztworem KMnO_4 ma wartość jeszcze większą

$$\lg K = \frac{5(1,52 - 0,75)}{0,059} = 65 \quad (4.67)$$

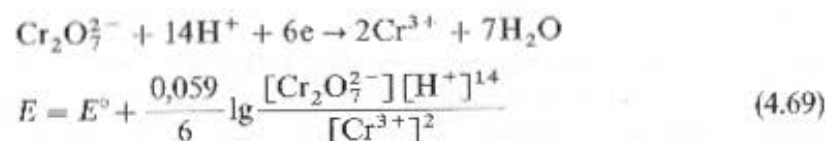
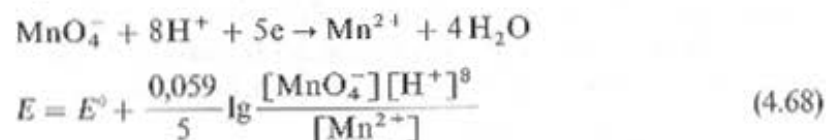
$$K = 10^{65}$$

Z równania (4.65) wyrażającego stałą równowagi wynika, że jeżeli różnica potencjałów normalnych układów jest dostatecznie duża, to reakcja redoks praktycznie przebiega całkowicie. Jeżeli jednak potencjały normalne są sobie bliskie, to reakcje redoks są odwracalne (patrz p. 4.4.3). Wartości stałych równowagi (4.65) i (4.67) wskazują, że reakcje utleniania i redukcji przebiegają w kierunku tworzenia słabszych utleniaczy i reduktorów z mocniejszych, a nie odwrotnie, np. Sn^{4+} jest

słabszym utleniaczem niż Fe^{3+} , a Fe^{2+} jest słabszym reduktorem niż Sn^{2+} . Wynika to z wartości normalnych potencjałów redoks, które charakteryzują nie tylko postać utlenioną, ale również zredukowaną. Im większy jest normalny potencjał redoks, tym mocniejszym utleniaczem jest odpowiednia postać utleniona, a jednocześnie tym słabszym reduktorem jest postać zredukowana (patrz p. 4.4.2). W wyniku reakcji otrzymujemy więc po prawej stronie równania słabszy utleniacz i słabszy reduktor i dlatego reakcja w kierunku odwrotnym zachodzi w minimalnym stopniu.

4.4.4. Wpływ pH na przebieg reakcji redoks

Wpływ stężenia jonów wodorowych na wartość potencjału redoks uwidacznia się w przypadku, gdy w reakcji biorą udział jony H^+ lub OH^- . Przykładowo, dla reakcji



W reakcjach tych jony H^+ wiążą atomy tlenu i wzrost ich stężenia bardzo zwiększa potencjał redoks układu. Wzory (4.68) i (4.69) można zapisać w postaci wskazującej na to, że potencjał normalny jest funkcją pH i maleje liniowo ze wzrostem pH. Przykładowo, dla układu $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

$$E = \underbrace{1,51 - 0,096 \text{ pH}}_{E^*} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (4.70)$$

Jak wspomniano, jeżeli potencjały normalne dwóch układów są zbliżone, to reakcje redoks są odwracalne. Jeżeli potencjał jednego z tych układów zależy od pH, to stosując odpowiednie pH można zwiększyć lub zmniejszyć potencjał układu, uzyskując w ten sposób różnice potencjałów wystarczającą do przebiegu reakcji w jednym kierunku.

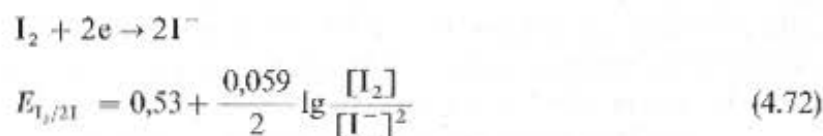
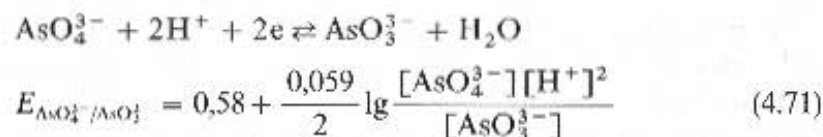
Typowym przykładem jest reakcja utlenienia arseninu jodem



Potencjały normalne układów biorących udział w tej reakcji są bardzo zbliżone i wynoszą

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^\circ = 0,58 \text{ V} \quad E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\circ = 0,53$$

Równania połówkowe układów redoks mają postać



Ze wzorów (4.71) i (4.72) wynika, że pH wywiera wpływ na potencjał układu $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$, ponieważ we wzorze występuje stężenie jonów wodorowych. Aby zachodziła reakcja utlenienia jodem należy potencjał układu $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ zmniejszyć przez zwiększenie pH do 7, wówczas potencjał układu przy założeniu upraszczającym, że $[\text{AsO}_4^{3-}] = [\text{AsO}_3^{3-}]$ wynosi

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0,58 + \frac{0,059}{2} \lg [10^{-7}]^2 = 0,58 - 0,41 = 0,17 \text{ V} \quad (4.73)$$

Przy pH = 7 nastąpiło więc duże obniżenie potencjału układu (z 0,58 V do 0,17 V) i w tych warunkach można przeprowadzić reakcję utlenienia AsO_3^{3-} jodem. Potencjał układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$ nie ulega zmianie w dużym zakresie pH — równanie (4.72). Reakcję utleniania prowadzi się po dodaniu NaHCO_3 , który ulega w środowisku kwaśnym częściowemu rozkładowi



Otrzymuje się w ten sposób mieszaninę buforową zawierającą NaHCO_3 i CO_2 , której pH wynosi ok. 7 (roztwór czystego NaHCO_3 ma pH = 8,3). Dozwolone do oznaczania granice pH wynoszą 4—9, gdyż w środowisku bardziej zasadowym tworzyłby się podjodyn, prze-

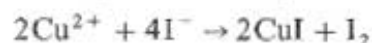
chodzący następnie w jodan



4.4.5. Wpływ reakcji kompleksowania i wytrącania osadów na potencjał redoks

Na potencjał redoks duży wpływ mają reakcje kompleksowania lub wytrącania osadów, którym ulega jedna z form układu redoks. Jony Fe^{3+} tworzą trwałe kompleksy fluorkowe FeF_6^{3-} , dlatego dodatek fluorków do roztworu zawierającego jony Fe^{3+} i Fe^{2+} zmniejsza znacznie stężenie jonów Fe^{3+} , co powoduje znaczne obniżenie potencjału utleniającego układu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Obniżenie potencjału jest tak duże, że łatwo przebiegająca w zwykłych warunkach reakcja utleniania jonów I^- jonami Fe^{3+} może być zahamowana.

Przykładem wpływu reakcji wytrącania osadów na potencjał układu redoks może być jodometryczne oznaczenie Cu^{2+} . Normalny potencjał układu $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ wynosi 0,17 V, natomiast potencjał normalny układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$ wynosi 0,53 V. Należałoby więc przewidywać, że jony Cu^+ powinny być utleniane przez jod do Cu^{2+} . W rzeczywistości zachodzi reakcja w odwrotnym kierunku



Wytłumaczenie tego przebiegu reakcji jest następujące: potencjał redoks układu $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ wynosi

$$E = 0,17 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \quad (4.74)$$

Wskutek wytrącania trudno rozpuszczalnego osadu CuI , w roztworze pozostaje bardzo małe stężenie jonów Cu^+ . Iloczyn rozpuszczalności $K_{\text{s,CuI}} = 10^{-12}$, a więc stężenie jonów Cu^+ w roztworze 0,1 mol/l KI wyniesie

$$[\text{Cu}^+] = \frac{10^{-12}}{[\text{I}^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 10^{-11} \text{ mol/l}$$

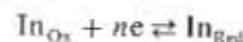
Wobec tak małego stężenia formy zredukowanej, potencjał układu ulegnie znacznemu zwiększeniu, osiągając dla roztworu soli miedzi o stężeniu 0,1 mol/l, wartość

$$E = 0,17 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{10^{-1}}{10^{-11}} = 0,76 \text{ V}$$

Dzięki tak dużemu wzrostowi potencjału (z 0,17 V do 0,76 V) jony Cu^{2+} utleniają jony I^- i reakcja przebiega w kierunku tworzenia CuI i I_2 , którego miareczkowe oznaczenie stanowi podstawę oznaczenia Cu^{2+} w roztworze.

4.4.6. Wskaźniki redoks

Koniec miareczkowania w redoksymetrii może być stwierdzony różnymi sposobami. Często na koniec miareczkowania wskazuje zabarwienie roztworu, występujące na skutek dodania nadmiaru silnie zabarwionego titrantu (w przypadku, gdy produkty reakcji są bezbarwne lub słabo zabarwione). Jako przykłady można tu wymienić miareczkowanie roztworem KMnO_4 (różowe zabarwienie), roztworem jodu (żółte zabarwienie) i roztworem $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (żółte zabarwienie, jeszcze bardziej wyraźne niż dla I_2). W innych przypadkach miareczkowań wizualnych stosuje się wskaźniki redoks. Wskaźnikami redoks nazywa się substancje barwne, które tworzą układy redoks, przy czym postać utleniona (In_{Ox}) wskaźnika jest inaczej zabarwiona niż postać zredukowana (In_{Red}). Wskaźnik redoks zmienia barwę w punkcie lub blisko punktu równoważności



Układ redoks utworzony przez wskaźnik ma potencjał określony wzorem

$$E = E_{\text{In}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{In}_{\text{Ox}}]}{[\text{In}_{\text{Red}}]} \quad (4.75)$$

gdzie E_{In}° oznacza normalny potencjał redoks wskaźnika, w którym

$$[\text{In}_{\text{Ox}}] = [\text{In}_{\text{Red}}]$$

Barwa wskaźnika zależy od stosunku stężeń postaci utlenionej i zredukowanej. Zakładając, że podobnie jak w przypadku wskaźników alkacymetrycznych obserwuje się zabarwienie tylko jednej postaci przy stosunkach stężeń

$$\frac{[\text{In}_{\text{Ox}}]}{[\text{In}_{\text{Red}}]} = 10 \quad \frac{[\text{In}_{\text{Ox}}]}{[\text{In}_{\text{Red}}]} = \frac{1}{10}$$

otrzymuje się obszar zmiany barwy wskaźnika w granicach wartości potencjału redoks

$$E = E^\circ \pm \frac{0,059}{n} \quad (4.76)$$

Znając obszar zmiany barwy wskaźnika (albo jego potencjał normalny) można przewidzieć jego barwę w roztworze o określonym potencjale redoks. Możemy więc tak dobrać wskaźnik, aby obszar zmiany jego barwy przypadał na wartość potencjału punktu równowagi miareczkowania. Jako przykład może posłużyć miareczkowanie soli Fe^{2+} solami Ce^{4+} przebiegające zgodnie z reakcją



Potencjały normalne reagujących układów wynoszą

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,75 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,45 \text{ V}$$

Obliczony na podstawie przebiegu reakcji i potencjałów normalnych potencjał redoks punktu równowagi (por. p. 4.4.7), wynosi 1,16 V. Do miareczkowania należy więc użyć wskaźnika o obszarze zmiany barwy w pobliżu 1,16 V. Jeżeli założy się, że błąd miareczkowania nie może być większy niż 0,1%, to potencjał redoks składnika titrantu (utleniacza) powinien wynosić

$$E_{\text{Ox}} = E^\circ_{\text{Ox}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{0,1}{100} = E^\circ_{\text{Ox}} - 3 \cdot \frac{0,059}{n} \quad (4.77)$$

W przypadku układu $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ potencjał wynosi

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,45 - 3 \cdot 0,059 = 1,27 \text{ V}$$

Potencjał redoks układu, który jest miareczkowany (reduktora) wynosi

$$E_{\text{Red}} = E^\circ_{\text{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{99,9}{0,1} = E^\circ_{\text{Red}} + 3 \cdot \frac{0,059}{n} \quad (4.78)$$

W przypadku układu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ potencjał wynosi

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,75 + 3 \cdot 0,059 = 0,93 \text{ V}$$

Zatem wskaźnik redoks powinien zmieniać barwę w zakresie potencjałów 0,93—1,27 V. Warunek ten spełnia kwas 0,0'-difenylaminodikarboksylowy, którego $E^\circ_{\text{in}} = 1,12 \text{ V}$. W tablicy 4.8 przedstawiono

przykłady wskaźników redoks. W przeciwieństwie do wskaźników kwasowo-zasadowych, liczba wskaźników redoks jest niewielka.

Tablica 4.8. Charakterystyka niektórych wskaźników redoks

Wskaźnik	Barwa postaci		Potencjał normalny redoks V
	zredukowanej	utlenionej	
Safranina T	bezbarna	czerwona	0,24
Czerwień obojętna	bezbarna	czerwona	0,24
Fenosafranina	bezbarna	czerwona	0,28
Tetrasulfonian indyga	bezbarna	niebieska	0,36
Błękit Nilu	bezbarna	niebieska	0,41
Błękit metylenowy	bezbarna	niebieska	0,53
Dibromofenoloindofenol	bezbarna	niebieska	0,67
Błękit wariaminowy	bezbarna	niebieska	0,71
Difenylamina (difenylbenzydina)	bezbarna	fioletowa	0,76
Kwas difenylaminosulfonowy	bezbarna	czerwona	0,85
Kwas N-fenylantranilowy	bezbarna	fioletowa	0,88
Erioglucyna A	zielona	czerwona	1,00
p-Nitrodifenylamina	bezbarna	fioletowa	1,06
Kwas 0,0'-difenylaminodikarboksylowy	bezbarna	niebieska	1,12
Ferroina	czerwona	niebieskawa	1,2
Nitroferroina	czerwona	niebieskawa	1,3

Oprócz wskaźników redoks odwracalnych, w których przejścia między różnie zabarwioną postacią zredukowaną i utlenioną są odwracalne, stosowane są również wskaźniki redoks nieodwracalne. Przy określonym potencjale redoks ulegają one nieodwracalnej reakcji utlenienia z równoczesną zmianą barwy. Przykładem takiego wskaźnika może być oranż metylowy, który służy jako wskaźnik do miareczkowania Sb^{3+} za pomocą KBrO_3 ; nadmiar bromianu powoduje nieodwracalne odbarwienie wskaźnika.

4.4.7. Krzywa miareczkowania redoks

Krzywa miareczkowania redoks jest wykresem zmian potencjału redoks zachodzących w czasie miareczkowania na skutek zmian stosunku stężeń postaci utlenionej i zredukowanej. Zmiany potencjału redoks

można określić z pomiarów potencjału lub obliczyć teoretycznie na podstawie wzoru Nernsta i znanych potencjałów formalnych E_f° dla obu reagujących układów w określonych warunkach.

Jako przykład krzywej miareczkowania oksydometrycznego zostanie omówione miareczkowanie soli Fe^{2+} roztworem KMnO_4 .

Do 100 ml roztworu 0,1 mol/l FeSO_4 dodano roztwór 0,02 mol/l KMnO_4 . Stężenia molowe roztworów zostały tak dobrane, że 1 ml roztworu KMnO_4 reaguje z 1 ml roztworu FeSO_4 . Potencjały formalne tych układów, w roztworze o stężeniu jonów H^+ 1 mol/l (H_2SO_4) wynoszą

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0,67 \text{ V} \quad \text{ i } \quad E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ = 1,51 \text{ V}$$

Obliczenie potencjału dla poszczególnych etapów miareczkowania (tabl. 4.9) jest następujące:

I etap miareczkowania. Potencjał roztworu przed osiągnięciem PR zależy tylko od potencjału układu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (dodane jony MnO_4^- praktycznie całkowicie zostały zredukowane do Mn^{2+}), który jest określony równaniem

$$E = 0,67 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (4.79)$$

Potencjał ten zależy od stosunku stężeń jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} , który zmienia się w miarę dodawania titrantu. Rozcieńczenie roztworu w czasie miareczkowania nie ma więc wpływu na wartość potencjału.

Potencjał po dodaniu 90 ml roztworu KMnO_4 do 100 ml roztworu FeSO_4 (tabl. 4.9, lp. 2) oblicza się następująco: ponieważ 1 ml roztworu KMnO_4 reaguje z 1 ml roztworu FeSO_4 pozostało w roztworze $100 - 90 = 10$ ml nie utlenionego roztworu FeSO_4 , natomiast stężenie soli Fe^{3+} odpowiada 90 ml utlenionego roztworu. Stosunek $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ można, podobnie jak w przypadku miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą (patrz p. 4.3.3), wyrazić stosunkiem liczby ml, wynosi on $\frac{90}{10} = 9$. Stosunek ten można również obliczyć z liczby moli

lub stężeń molowych. Potencjał układu dla tego stosunku stężeń postaci utlenionej do zredukowanej wynosi

$$E = 0,67 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,67 + 0,059 \lg 9 = 0,726 \text{ V}$$

Tablica 4.9. Obliczenie punktów krzywej miareczkowania redoksymetrycznego (100 ml roztworu 0,1 mol/l FeSO_4 miareczkowano roztworem 0,02 mol/l KMnO_4)

Lp.	Liczba dodanych ml KMnO_4	Etap miareczkowania	Skład roztworu	Stosunek stężeń mol/l	Wzór do obliczenia potencjału	Potencjał mV	Uwagi
							Skok miareczkowania
1	50	I	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ 1 9 99 999	$E = 0,67 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	670	1370
2	90					726	
3	99					788	
4	99,9					847	
5	100	II (PR)	$\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$		$E_{\text{PR}} = \frac{1,51 \cdot 5 + 0,67 \cdot 1}{6}$	1370	
6	100,1	III	$\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-$	$\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$ 10^{-3} 10^{-2} 10^{-1}	$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$ [H^+] = 1 mol/l	1475	
7	101					1486	
8	110					1498	

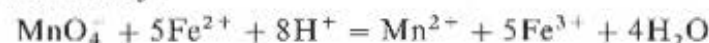
Analogicznie oblicza się potencjał w innych punktach miareczkowania przed osiągnięciem PR (tabl. 4.9, lp. 1—4).

II etap miareczkowania — PR. W punkcie równoważności (tabl. 4.9, lp. 5) następuje zrównanie potencjałów obu układów

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{PR}} \\ E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= 0,67 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} &= 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \end{aligned} \quad (4.80)$$

dla $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/l}$.

Z równania reakcji:



wynika, że w PR

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{1}{5} [\text{Fe}^{3+}]$$

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{1}{5} [\text{Fe}^{2+}]$$

po podstawieniu tych wartości do wzoru na potencjał otrzymuje się

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (4.81)$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,67 - \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (4.82)$$

Równanie (4.81) mnoży się przez pięć, aby otrzymać jednakową wartość współczynników przed logarytmem i dodaje się stronami do równania (4.82), oznaczając potencjał w PR przez E_{PR}

$$6E_{\text{PR}} = 5 \cdot 1,51 + 0,67$$

$$E_{\text{PR}} = \frac{5 \cdot 1,51 + 0,67}{6} = 1,37 \text{ V} \quad (4.83)$$

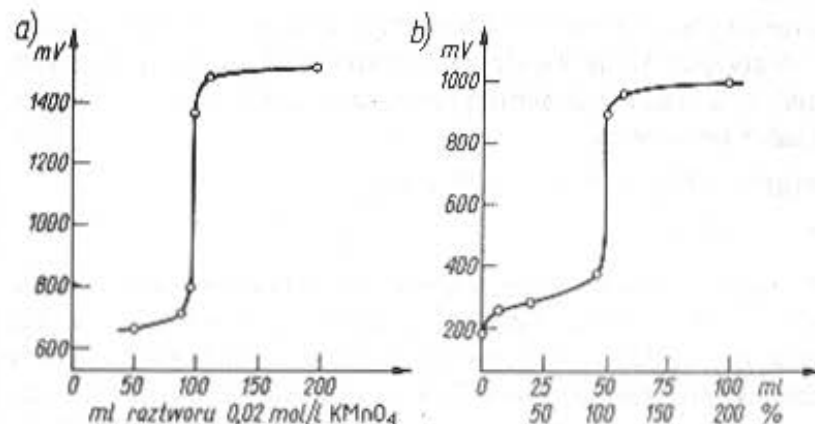
Równanie ogólne wyrażające potencjał w PR miareczkowania ma postać

$$E_{\text{PR}} = \frac{E_1^0 n_1 + E_2^0 n_2}{n_1 + n_2} \quad (4.84)$$

III etap miareczkowania (tabl. 4.9, lp. 6—8). Potencjał roztworu po przekroczeniu PR zależy wyłącznie od stosunku stężeń $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (jony Fe^{2+} zostały praktycznie całkowicie utlenione do Fe^{3+}) i może być obliczony z wzoru (4.83). Zakłada się, że stężenie $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/l}$ pozostaje w czasie miareczkowania bez zmian. Obliczenie potencjału układu po dodaniu 101 ml roztworu $0,02 \text{ mol/l}$ KMnO_4 do 100 ml roztworu $0,1 \text{ mol/l}$ FeSO_4 (tabl. 4.9, lp. 7): 100 ml roztworu FeSO_4 przereagowało ze 100 ml roztworu KMnO_4 , nadmiar roztworu KMnO_4 wynosi 1 ml. Ten 1 ml reprezentuje stężenie MnO_4^- , natomiast stężenie Mn^{2+} odpowiada 100 ml roztworu KMnO_4 , które uległy redukcji, utleniając roztwór Fe^{2+} . Stosunek stężeń wyrażony stosunkiem liczby ml będzie zatem równy: $\frac{1}{100} = 0,01$, a potencjał układu

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 0,01 = 1486 \text{ mV}$$

Krzywą miareczkowania oksydometrycznego wykonaną na podstawie obliczonego potencjału (tabl. 4.9) przedstawiono na rys. 4.17a. Krzywą wyznaczoną przez miareczkowanie potencjometryczne przedstawiono na rys. 4.17b. Na krzywej (rys. 4.17b) widoczne są dwa skoki potencjału. Pierwszy skok występuje po dodaniu pierwszych kropeł nadmanganianu, których wprowadzenie do roztworu zawierającego



Rys. 4.17. Krzywe miareczkowania roztworu FeSO_4 roztworem KMnO_4 : a) krzywa na podstawie potencjału obliczonego (tabl. 4.11); b) krzywa wyznaczona przez miareczkowanie potencjometryczne wobec nasyconej elektrody kalomelowej (NEK)

znikome stężenie jonów Fe^{3+} (po przeprowadzonej redukcji) powoduje olbrzymi wzrost jonów Fe^{2+} , przy jednoczesnym nieznaczym zmniejszaniu stężenia jonów Fe^{2+} .

Drugi skok potencjału jest skokiem miareczkowania. Wielkość skoku miareczkowania zależy od różnicy potencjałów reagujących układów i stężeń roztworów.

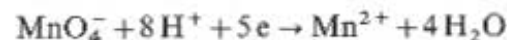
4.4.8. Manganometria

Właściwości utleniające i zastosowanie roztworu nadmanganianu potasu

Manganometria jest działem oksydymetrii, w którym oznaczanie substancji prowadzi się za pomocą miareczkowania roztworem nadmanganianu, najczęściej potasowego [1.4]. Ponieważ titrantem jest roztwór KMnO_4 , niektórzy autorzy stosują nazwę nadmanganianometria [2.4]. Ogólnie jest jednak stosowana nazwa manganometria [1.5; 1.10; 2.6; 4.7].

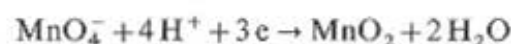
Nadmanganian potasu należy do najsilniejszych utleniaczy stosowanych w metodach oksydymetrycznych. Jest on substancją łatwo dostępną i intensywnie zabarwioną, co sprawia, że w większości przypadków nie wymaga stosowania specjalnych wskaźników końca miareczkowania. Może być stosowany do oznaczania związków nieorganicznych i organicznych zarówno w środowisku kwaśnym, jak i alkalicznym.

Przebieg reakcji redukcji nadmanganianu zależy od pH środowiska. W roztworze silnie kwaśnym (stężenie $0,05 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ lub większe) redukcja nadmanganianu przebiega do jonu Mn^{2+} , w reakcji bierze udział 5 elektronów



$$E^\circ = 1,52 \text{ V}$$

Reakcję tę stosuje się w analizie do oznaczania m.in. Fe^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, nadtlenu wodoru i sodu, nadboranów, nadwęglanów oraz do oznaczeń pośrednich, polegających na redukcji nadmiarem roztworu FeSO_4 lub NaAsO_2 i odmiareczkowaniu nadmiaru reduktora roztworem KMnO_4 . W roztworach słabo kwaśnych i alkalicznych jon MnO_4^- redukuje się do Mn^{4+} , w reakcji biorą udział 3 elektrony

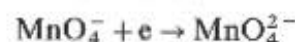


$$E^\circ = 1,67 \text{ V}$$

Reakcja ta umożliwia oznaczanie substancji w środowisku obojętnym lub słabo alkalicznym, tj. w środowisku, w którym niektóre związki utleniają się w sposób ilościowy, m.in. cyjanki do cyjanianów, siarczki, siarczyny i tiosiarczany do siarczanów.

Redukcja jonu MnO_4^- do MnO_2 jest stosowana również do oznaczania Mn^{2+} metodą Volharda-Wolffa.

W środowisku silnie alkalicznym (stężenie 1 mol/l NaOH lub większe) zachodzi redukcja MnO_4^- do Mn^{6+} , w reakcji bierze udział jeden elektron



$$E^\circ = 0,54 \text{ V}$$

Istnieje wiele ważnych analitycznych reakcji utleniania, które przebiegają w środowisku zasadowym. W ten sposób można oznaczać np. jodki obok bromków nie ulegających utlenieniu, aldehyd mrówkowy, który utlenia się do węglanu, fosforyny i podfosforyny, które utleniają się do fosforanów oraz wiele substancji organicznych, które utleniają się do węglanów i szczawianów.

Przygotowanie i mianowanie roztworu nadmanganianu potasu

Nadmanganianu potasu nie można otrzymać w postaci dostatecznie czystej, aby mógł być używany jako substancja wzorcowa do bezpośredniego przygotowania roztworu mianowanego. Kryształy KMnO_4 są na powierzchni zanieczyszczone MnO_2 . Ponadto, roztwory wodne KMnO_4 zmieniają miano początkowo szybko, a następnie powoli na skutek utleniania śladów substancji organicznych znajdujących się na ściankach naczyń oraz pyłu. Sam nadmanganian ulega powolnemu rozkładowi, zgodnie z równaniem

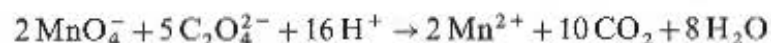


Reakcję tę katalizuje MnO_2 . Aby uzyskać stabilność roztworu KMnO_4 , należy z niego usunąć MnO_2 i substancje organiczne. Osiąga się to przez pozostawienie roztworu KMnO_4 na okres dwóch tygodni przed użyciem lub przez gotowanie roztworu KMnO_4 w ciągu 30–60

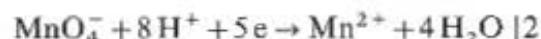
min w celu przyspieszenia procesu redukcji nadmanganianu. Następnie roztwór sączy się przez tygiel z dnem porowatym, aby oddzielić wydzielony MnO_2 . Roztwór KMnO_4 należy chronić przed przedostawaniem się doń kurzu. Butelek nie należy zamykać korkiem zwykłym lub gumowym, gdyż kawałeczki korka mogą dostać się do roztworu i wywoływać jego redukcję. Butelki winny być zamykane doszlifowanymi korkami szklanymi. Należy również stosować butelki z ciemnego szkła, gdyż światło słoneczne przyspiesza redukcję KMnO_4 . W celu przygotowania 1 l roztworu KMnO_4 o stężeniu 0,02 mol/l należy odważyć 3,2 g czystego KMnO_4 i rozpuścić w 1 l wody destylowanej. Do mianowania roztworu KMnO_4 najczęściej stosuje się szczawian sodu, kwas szczawiowy, trójtlenek arsenu, żelazo.

Mianowanie roztworu KMnO_4 szczawianem sodu

Szczawian sodu i kwas szczawiowy można otrzymać w stanie dużej czystości, są więc dobrymi substancjami wzorcowymi. Szczawian sodu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nie zawiera wody krystalizacyjnej i jest prawie niehigroskopijny. Czystą sól można otrzymać przez krystalizację i wysuszenie w temp. 105–110°C. Związek ten przechowuje się w słoiku z doszlifowanym korkiem i przed użyciem usuwa się ślady wilgoci przez wysuszenie w podanej temperaturze. Roztwory $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nie są trwałe i dlatego nie należy ich przechowywać, lecz sporządzać bezpośrednio przed miareczkowaniem. Nadmanganian utlenia jon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ do CO_2 zgodnie z reakcją

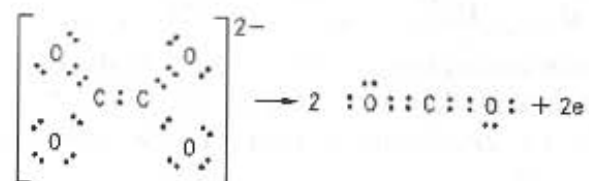


Równanie to powstaje z dodania stronami dwóch równań reakcji połówkowych

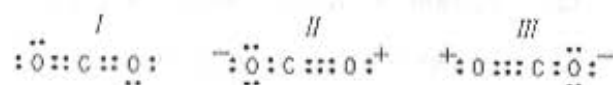


Liczba elektronów oddanych przez $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ wynika z obliczenia stopnia utlenienia węgla w szczawianie (III) i dwutlenku węgla (IV). Ponieważ w jonie $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ występują dwa atomy węgla, liczba oddanych elektronów wynosi dwa. Nie należy jednak stopnia utlenienia, który jest

pojęciem umownym, utożsamiać z wartościowością (liczbą wiązań atomowych utworzonych przez atom). Z równania elektronowego widać, że wartościowość węgla zarówno w szczawianie jak i dwutlenku węgla wynosi cztery (cztery wiązania utworzone przez cztery pary elektronowe) oraz, że powstanie CO_2 jest związane z oddaniem dwóch elektronów łączących dwa atomy węgla w szczawianie.



Powyższe wzory przedstawiają jedną z form (struktur) rezonansowych różniących się między sobą rozmieszczeniem elektronów, np. struktura cząsteczki CO_2 jest rezultatem rezonansu między następującymi trzema formami [4.9]



Reakcja nadmanganianu ze szczawianem przebiega wolno. Odbarwienie pierwszych kropli KMnO_4 wymaga dość długiego czasu. Reakcję prowadzi się w temperaturze ok. 80°C. Stwierdzono, że jony Mn^{2+} , będące produktami redukcji KMnO_4 przyspieszają proces, więc redukcja nadmanganianu po odbarwieniu pierwszych kropli KMnO_4 (po upływie 10–15 s) przebiega szybciej. W celu oznaczenia miana roztworu KMnO_4 w naczynku wagowym odważa się dokładnie 0,2 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ i przenosi ilościowo do kolby stożkowej o pojemności 300 ml, a następnie rozpuszcza w 200 ml wody destylowanej, dodaje 10 ml H_2SO_4 rozcieńczonego (1:4) i ogrzewa do temp. 70 °C. Tak przygotowany roztwór miareczkuje się roztworem KMnO_4 . Początkowo wprowadza się płyn z biurety małymi porcjami, czekając aż kolejna porcja się odbarwi, a następnie miareczkuje się, w sposób ciągły, stale mieszając. Pod koniec miareczkowania dodaje się kroplami roztwór nadmanganianu, aż do wystąpienia trwałego (w ciągu 30 s) zabarwienia różowego.

Obliczanie stężenia molowego roztworu KMnO_4

W redoksymetrii wykonanie obliczeń podane jest dwiema metodami: na podstawie stechiometrii reakcji i na podstawie współczynników równoważności.

I metoda na podstawie stechiometrii reakcji — wzór (4.2)

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 1000}{M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{KMnO}_4}} \cdot \frac{\vartheta_{\text{KMnO}_4}}{\vartheta_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 1000}{134 \cdot V_{\text{KMnO}_4}} \cdot \frac{2}{5}$$

gdzie: $m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ — odważka szczawianu sodu, V_{KMnO_4} — liczba ml roztworu KMnO_4 zużyta na zmiareczkowanie odważki $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

II metoda na podstawie współczynników równoważności — wzór (4.14)

$$c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 1000}{f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{1000 m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{\frac{1}{2} \cdot 134 V_{\text{KMnO}_4}}$$

gdzie $f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ — współczynnik równoważności szczawianu wynosi 1/2, ponieważ jon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ oddaje w reakcji dwa elektrony; stężenie $\frac{1}{5} \text{KMnO}_4$ jest 5-krotnie większe niż stężenie KMnO_4 .

Oznaczanie żelaza

Zasada oznaczenia. Manganometryczne oznaczanie żelaza polega na utlenieniu jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} nadmanganianem w środowisku kwaśnym (roztwór powinien zawierać 4–6 mol/l HCl)

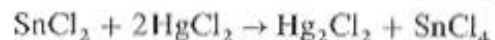


Właściwe oznaczenie musi być poprzedzone redukcją jonów Fe^{3+} , obecnych w analizowanej próbce, do Fe^{2+} . Najbardziej rozpowszechniona jest redukcja za pomocą SnCl_2 . Jony Sn^{2+} redukują Fe^{3+} zgodnie z reakcją



Roztwór soli Fe^{3+} zakwasza się kwasem solnym i wkrapla na gorąco SnCl_2 , aż do odbarwienia się roztworu. Mały nadmiar SnCl_2 obecny po redukcji Fe^{3+} należy usunąć, gdyż w czasie miareczkowania roztworem KMnO_4 ulegałby on utlenieniu i w wyniku otrzymano by

za duże stężenie żelaza. Usuwa się go za pomocą HgCl_2 , który zostaje zredukowany do trudno rozpuszczalnego Hg_2Cl_2



Należy unikać nadmiaru SnCl_2 , gdyż redukcja HgCl_2 może zajść częściowo do wolnej rtęci ($\text{SnCl}_2 + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{Hg}$), a ta z kolei może redukować nadmanganian podczas miareczkowania. Chlorek rtęci (I) natomiast redukuje KMnO_4 bardzo powoli.

Otrzymany w wyniku reakcji roztwór Fe^{2+} zawiera chlorki i kwas solny. Pod działaniem pośrednich produktów redukcji KMnO_4 substancje te mogą się utleniać do wolnego chloru. Reakcji tej można uniknąć, jeśli do roztworu wprowadzi się nadmiar soli manganu (II). Jony Mn^{2+} katalizują reakcję między MnO_4^- i Fe^{2+} , nie dopuszczając do zużycia MnO_4^- na utlenienie Cl^- . Żółte zabarwienie roztworu, powstające podczas miareczkowania od powstających jonów Fe^{3+} , usuwa się przez dodanie H_3PO_4 , który wiąże jony Fe^{3+} w bezbarwny kompleks o wzorze $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$ lub $\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$. W tych celach wprowadza się do roztworu tzw. płyn Zimmermanna-Reinhardta, zawierający MnSO_4 , H_3PO_4 i H_2SO_4 . Otrzymuje się go w sposób następujący: 70 g $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w 500 ml wody, następnie chłodząc kolbę wodą, dodaje się powoli, cały czas mieszając, 130 ml stężonego H_2SO_4 ($d = 1,82$) i 130 ml stężonego H_3PO_4 ($d = 1,7$) i uzupełnia wodą do 1 l. Roztwór SnCl_2 otrzymuje się przez rozpuszczenie 100 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 100 ml stężonego HCl i rozcieńczenie do 1 l.

Wykonanie oznaczenia. Do 25 ml roztworu pobranego z kolby miarowej dodaje się 10 ml stężonego kwasu solnego, ogrzewa do wrzenia i stale mieszając dodaje po kropli roztwór SnCl_2 , aż do odbarwienia roztworu i dwie krople nadmiaru. Następnie dodaje się 100 ml wody i 10 ml 5% (m/m) roztworu HgCl_2 i pozostawia na kilka minut, aż do utworzenia się osadu. Strącający się osad Hg_2Cl_2 powinien być drobnokrystaliczny, jedwabisty i tworzyć tylko lekką mgiełkę w roztworze. Jeżeli strąci się kłaczkowaty, ciemniejszy osad (szary lub czarny), co świadczy o wydzielaniu się rtęci, wówczas próbkę należy odrzucić (zawiera za duży nadmiar SnCl_2). Następnie przenosi się roztwór do zlewki o pojemności 600 ml, dodaje 400 ml wody destylowanej, świeżo przegotowanej (rozcieńcza się w celu zmniejszenia stężenia chlorków) oraz 25 ml płynu Zimmermanna-Reinhardta. Roztwór ten miareczkuje się 0,02 mol/l KMnO_4 , mieszając bagietką

szklaną, aż do pojawienia się znikającego w ciągu 10 s różowego zabarwienia (po upływie pewnego czasu barwa ta znika, gdyż KMnO_4 reaguje z jonami Cl^- i Hg_2Cl_2).

Obliczanie zawartości żelaza w gramach

I metoda — według wzoru (4.7a)

$$m_{\text{Fe}} = \frac{c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{1000} \cdot \frac{9_{\text{Fe}}}{9_{\text{MnO}_4^-}} \cdot M_{\text{Fe}} W =$$

$$= \frac{c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{1000} \cdot \frac{5}{1} \cdot 55,85 \cdot W$$

II metoda — według wzoru (4.20a)

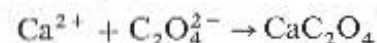
$$m_{\text{Fe}} = \frac{\frac{c_1}{5} \text{KMnO}_4 V_{\text{KMnO}_4}}{1000} \cdot f_{\text{Fe}} \cdot M_{\text{Fe}} W =$$

$$= \frac{\frac{c_1}{5} \text{KMnO}_4 V_{\text{KMnO}_4}}{1000} \cdot 1 \cdot 55,85 \cdot W$$

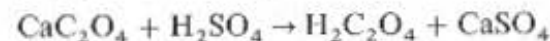
gdzie $f_{\text{Fe}} = 1$, ponieważ jon Fe^{2+} oddaje 1 elektron.

Oznaczanie wapnia

Zasada oznaczania. Manganometryczna metoda oznaczania wapnia polega na wytrącaniu jonu Ca^{2+} szczawianem amonu w postaci szczawianu wapnia



następnie odsączeniu tego osadu, przemyciu, rozpuszczeniu w kwasie siarkowym zgodnie z reakcją



i oznaczeniu wydzielonego kwasu szczawiowego przez miareczkowanie nadmanganianem



Oznaczenie wapnia jest więc oznaczeniem pośrednim; ilość wapnia jest równoważna ilości kwasu szczawiowego. Z tego względu osad CaC_2O_4 nie może zawierać szczawianu amonu lub innych

szczawianów. Aby uniknąć błędów w analizie, należy ściśle przestrzegać warunków wytrącania CaC_2O_4 i dbać o jego dokładne przemycie. Szczawian wapnia, wytrąca się na gorąco, gdyż na zimno wytrąca się osad drobnokrystaliczny, którego nie można odsączyć. Do bardzo zakwaszonego roztworu wprowadza się szczawian amonu. W tych warunkach CaC_2O_4 nie wytrąca się, gdyż jest on rozpuszczalny w mocnych kwasach. Osad wytrąca się przez powolne zalkalizowanie roztworu za pomocą amoniaku wobec oranżu metylowego i w podwyższonej temperaturze. W takich warunkach wytrąca się grubokrystaliczny CaC_2O_4 . Roztwór z osadem ogrzewa się jeszcze przez pewien czas na łaźni wodnej — sprzyja to również powstawaniu osadu grubokrystalicznego.

Wykonanie oznaczenia. Roztwór wapnia rozcieńcza się do objętości 200 ml wodą destylowaną, a następnie dodaje 5 ml stężonego HCl , kilka kropli oranżu metylowego oraz 50 ml gorącego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ o stężeniu 4% (m/m). Roztwór ogrzewa się prawie do wrzenia, następnie wprowadza się po kropli, stale mieszając, roztwór amoniaku o stężeniu 10% (m/m) aż do zmiany barwy wskaźnika z czerwonej na żółtą. Roztwór z osadem pozostawia się na łaźni wodnej na 1 godzinę (lub dłużej), aż do opadnięcia osadu. Następnie roztwór odsąca się przez tygiel szklany z dnem porowatym (G-4), a osad w zlewce przemywa się 2—3-krotnie przez dekantację. W razie braku tygla szklanego osad sący się przez ścisły sączek. Początkowo przemywa się go roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ o stężeniu 0,1% (m/m), a następnie małymi ilościami zimnej wody destylowanej, aż do zaniku reakcji na jon Cl^- (próba z AgNO_3). Tygiel z osadem wstawia się do zlewki zawierającej 100 ml roztworu H_2SO_4 o stężeniu 1 mol/l ogrzanego do temp. 70°C . Roztwór miesza się bagietką w celu szybszego rozpuszczenia się osadu. W przypadku gdy CaC_2O_4 był odsączany przez sączek z bibuły, należy sączek z osadem wyjąć z lejka i po rozłożeniu przylepić do wewnętrznej ścianki zlewki powyżej roztworu, (100 ml gorącego roztworu H_2SO_4) o stężeniu 1 mol/l, spłukać osad CaC_2O_4 silnym strumieniem wody z tryskawki i ogrzać lekko, aż do rozpuszczenia się osadu. Roztwór miareczkuje się KMnO_4 o stężeniu 0,02 mol/l aż do pojawienia się różowego zabarwienia.

Pod koniec miareczkowania — w przypadku stosowania sączka z bibuły — sączek zanurza się w roztworze i szybko kończy

miareczkowanie (KMnO_4 jest zużywany na utlenianie celulozowych włókienek bibuły, dlatego roztwór po wprowadzeniu nadmiaru KMnO_4 będzie się stale odbarwiał).

Obliczanie zawartości wapnia w gramach

I metoda — według wzoru (4.7a)

$$m_{\text{Ca}} = \frac{c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{1000} \cdot \frac{\vartheta_{\text{Ca}}}{\vartheta_{\text{MnO}_4^{2-}}} \cdot M_{\text{Ca}} W =$$

$$= \frac{c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{1000} \cdot \frac{5}{2} \cdot 40,08 \cdot W$$

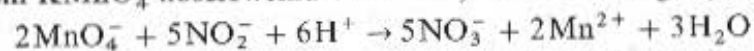
II metoda — według wzoru (4.20a)

$$m_{\text{Ca}} = \frac{c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{1000} \cdot f_{\text{Ca}} M_{\text{Ca}} W = \frac{c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{1000} \cdot \frac{1}{2} \cdot 40,08 \cdot W$$

gdzie $f_{\text{Ca}} = \frac{1}{2}$, ponieważ jon Ca^{2+} odpowiada jonowi $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, a jon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ oddaje w reakcji dwa elektrony.

Oznaczanie azotynów*)

Zasada oznaczania. Azotyny w roztworach kwaśnych ulegają pod wpływem KMnO_4 ilościowemu utlenieniu, zwłaszcza na gorąco



Miareczkowanie nadmanganianem zakwaszonego roztworu azotynu daje wyniki za małe ze względu na lotność kwasu azotawego i jego łatwość utleniania się w zetknięciu z powietrzem. Sposób Lungego polegający na miareczkowaniu azotynem nadmanganianu, daje również wyniki za małe. Bardziej poprawne wyniki można osiągnąć przez dodanie nadmiaru KMnO_4 , a następnie zakwaszenie roztworu i dodanie KI. Jod wydzielony przez nadmiar KMnO_4 odmiareczkuje się tiosiarczanem. Jednak i w tej metodzie jest dość duży błąd [4.10].

Dobre wyniki uzyskano utleniając azotyny nadmiarem KMnO_4 w środowisku alkalicznym, a następnie redukując nadmiar KMnO_4 nadmiarem $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, który odmiareczkuje się roztworem KMnO_4 .

*) Według obowiązującej nomenklatury — azotany(III) [przyp. red.].

Wykonanie oznaczenia. Do 20 ml roztworu zawierającego ok. 0,05 mol/l azotynu dodaje się 25 ml roztworu NaOH o stężeniu 2 mol/l, a następnie 50 ml roztworu KMnO_4 o stężeniu 0,02 mol/l i po chwili 5 ml stężonego H_2SO_4 , 50 ml roztworu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o stężeniu 0,05 mol/l. Roztwór ogrzewa się do temp. 80°C i miareczkuje roztworem KMnO_4 do słabo różowego zabarwienia (V_{miar}).

Obliczenie wyniku

I metoda

Objętość KMnO_4 , która przereagowała z roztworem $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oblicza się z wzoru (4.3)

$$\frac{c_A V_A}{c_B V_B} = \frac{\vartheta_A}{\vartheta_B}$$

Z reakcji jonu MnO_4^- z jonem $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ wynika, że

$$\vartheta_{\text{MnO}_4^-} = 2 \quad \text{a} \quad \vartheta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 5$$

zatem

$$\frac{c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{2}{5} \quad \text{czyli} \quad \frac{0,02 \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{0,05 \cdot 50} = \frac{2}{5}$$

$$V_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \cdot \frac{0,05 \cdot 50}{0,02} = 50 \text{ ml}$$

Objętość roztworu KMnO_4 zużytą na utlenienie azotynów, oblicza się odejmując od ogólnej objętości KMnO_4 ($50 + V_{\text{miar}}$) objętość, która przereagowała ze szczawianem sodu (V_{KMnO_4}). Zawartość azotynów w gramach oblicza się z wzoru

$$m_{\text{NO}_2^-} = \frac{[(50 + V_{\text{miar}}) - V_{\text{KMnO}_4}] \cdot 0,02 \cdot \frac{5}{2}}{1000} \cdot 48,01 \quad (4.85)$$

II metoda

Objętość roztworu KMnO_4 , która przereagowała z roztworem szczawianu oblicza się na podstawie wzoru (4.16)

$$\frac{c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4}}{c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

stąd

$$V_{\text{KMnO}_4} = \frac{c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4}} = \frac{0,1 \cdot 50}{0,1} = 50 \text{ ml}$$

gdzie $c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,1 \text{ mol/l}$, ponieważ stężenie $c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ jest 2-krotnie większe niż stężenie $c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$, które wynosi $0,05 \text{ mol/l}$. Stężenie $c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} = 0,1 \text{ mol/l}$, ponieważ to stężenie jest 5-krotnie większe niż stężenie $c_{\text{KMnO}_4} = 0,02 \text{ mol/l}$.

Masę azotynów w gramach oblicza się z wzoru (4.20a)

$$m_{\text{NO}_2} = \frac{c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} [(50 + V_{\text{miar}}) - V_{\text{KMnO}_4}] f_{\text{NO}_2} M_{\text{NO}_2}}{1000} =$$

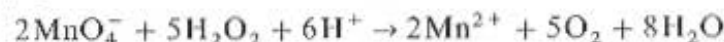
$$= \frac{0,1 [(50 + V_{\text{miar}}) - 50] \cdot \frac{1}{2} \cdot 48,01}{1000}$$

gdzie $f_{\text{NO}_2} = \frac{1}{2}$, ponieważ jon NO_2^- oddaje dwa elektrony.

Inne oznaczenia manganometryczne

Na początku p. 4.4.8 wymieniono substancje, które można oznaczać manganometrycznie, natomiast w tym rozdziale omówiono zasady ważniejszych oznaczeń manganometrycznych.

Przez bezpośrednie miareczkowanie roztworem nadmanganianu można oznaczyć nadtlenek wodoru H_2O_2 . Związek ten redukuje KMnO_4 zgodnie z równaniem



Miareczkowanie prowadzi się w temperaturze pokojowej w roztworze zawierającym H_2SO_4 . Częsteczka H_2O_2 rozkłada się do H_2O i tlenu (dwa atomy tlenu zawarte w cząsteczce H_2O_2 utleniają się oddając 2 elektrony).

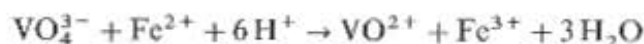
Wanad oznacza się przez utlenianie jonów wanadylowych VO^{2+} , zawierających wanad na IV stopniu utlenienia, do wanadanów

VO_4^{3-} , zawierających wanad na V stopniu utlenienia

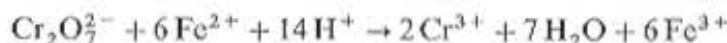


Próbkę przygotowuje się do analizy w ten sposób, że początkowo utlenia się wanad do wanadanów nadmiarem KMnO_4 , następnie redukuje dwutlenkiem siarki nadmiar KMnO_4 do Mn^{2+} , a wanadany — do jonów wanadylu. Po usunięciu SO_2 (strumieniem CO_2) prowadzi się miareczkowanie.

W metodzie Willarda i Younga oznaczania wanadu w stali, wanad utlenia się kwasem nadchlorowym, a wanadany mianowanym roztworem FeSO_4 , który następnie odmiareczkuje się roztworem KMnO_4 w obecności ferroiny do zmiany barwy różowej na niebieską. Przebieg reakcji redukcji wanadanów jest następujący:



Chrom oznacza się w stali podobnie jak wanad: utlenia kwasem nadchlorowym do dwuchromianów, które redukuje się następnie nadmiarem mianowanego roztworu FeSO_4



Metodą powyższą można oznaczać w stali wanad i chrom jednocześnie, utleniając ponownie wanad (IV) nadmanganianem po zobojętnieniu kwasu nadchlorowego octanem sodu, ponieważ reakcja utlenienia wanadu (IV) w roztworze bardzo kwaśnym zachodzi tak wolno, że nie przeszkadza odmiareczkowaniu żelaza (II). Podobnie można oznaczać wiele innych metali.

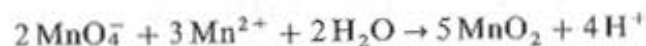
Sześciocyjanożelaziany (II) miareczkuje się w roztworze zawierającym H_2SO_4 . Do roztworu dodaje się nadmiar KMnO_4 , który utlenia jony $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$



Nadmiar nadmanganianu oznacza się przez miareczkowanie mianowanym roztworem $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; wskaźnikiem są jony Fe^{3+} , które z nadmiarem $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ tworzą błękit pruski.

Sześciocyjanożelaziany (III) redukuje się w alkalicznym roztworze FeSO_4 do sześciocyjanożelazianów (II), które w kwaśnym roztworze oznacza się jak podano wyżej.

Mangan w postaci Mn^{2+} oznacza się metodą Volharda przez utlenienie nadmanganianem w środowisku obojętnym



W wyniku reakcji mangan z siódmego stopnia utlenienia w KMnO_4 przechodzi na czwarty stopień utlenienia w MnO_2 .

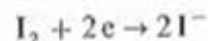
Jeżeli w roztworze nie ma innych jonów, na powierzchni MnO_2 ulegają adsorpcji jony Mn^{2+} — niektórzy autorzy uważają, że uwodniony MnO_2 wiąże jony Mn^{2+} , tworząc $\text{Mn}(\text{MnO}_3)$ lub $\text{Mn}(\text{HMnO}_3)_2$. Aby tego uniknąć miareczkowanie prowadzi się na gorąco i dodaje zawieszinę tlenku cynku. Zobojętnia się w ten sposób nadmiar kwasu, wprowadza do roztworu jony cynku, które są adsorbowane i wytrąca z roztworu Fe^{3+} w postaci $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

4.4.9. Jodometria

Jodometria jest działem redoksymetrii, w którym substancje oznacza się za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem jodu lub odmiareczkowania wydzielonego jodu. Jodometria zajmuje więc szczególną pozycję w redoksymetrii i należy ją zaliczyć zarówno do metod oksydometrycznych (miareczkowanie roztworem jodu), jak i metod reduktometrycznych (miareczkowanie wydzielonego jodu najczęściej roztworem tiosiarczanu). Stosowane w niektórych podręcznikach terminy jodometria (dla miareczkowania roztworem jodu) i jodometria (dla miareczkowania wydzielonego jodu) nie są zalecane przez IUPAC.

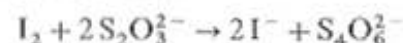
Substancje, które oznacza się jodometrycznie można podzielić na dwie grupy:

1. Substancje, których potencjały utleniające są niższe od potencjału układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$ (potencjał normalny układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$ wynosi 0,535 V). Substancje te można bezpośrednio miareczkować mianowanym roztworem jodu; są to np. siarczki, siarczyny, tiosiarczany, As (III), Sn (II) i inne. Podczas miareczkowania zachodzi reakcja redukcji jodu przez oznaczane substancje



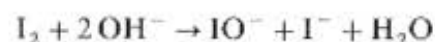
2. Substancje o potencjale utleniającym wyższym od potencjału układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$, które utleniają jony I^- do wolnego jodu. Wydzielony jod w ilości równoważnej do ilości substancji oznaczanej,

odmiareczkowuje się mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, który utlenia się do czteroionianu



Metodą pośrednią (przez miareczkowanie tiosiarczanem) oznacza się liczne substancje utleniające, jak np. bromiany, jodany, dwuchromiany, chromiany, nadmanganiany, chlor, nadtlenek wodoru, Cu (II), Fe (III).

Podział oznaczanych substancji na te dwie grupy jest możliwy dlatego, że jod jest stosunkowo słabym utleniaczem i jego potencjał normalny znajduje się między potencjałami mocnych utleniaczy i mocnych reduktorów. Potencjał układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$ nie zależy od stężenia jonów wodorowych w zakresie do pH 9. W roztworach alkalicznych o pH > 9 potencjał ten maleje, gdyż zmniejsza się stężenie jodu na skutek reakcji



Utworzony podjodyn ulega szybko reakcji dysproporcjonacji



Reakcje te uniemożliwiają miareczkowanie jodem w środowisku zasadowym.

Wskaźnikiem końca miareczkowania może być sam jod, który w wodnym roztworze jodku (zależnie od stężenia) wykazuje żółte lub brunatne zabarwienie. Do wykrywania śladowych ilości jodu stosuje się wodną zawieszinę skrobi, która tworzy z jodem charakterystyczne granatowe zabarwienie. Roztworami mianowanymi stosowanymi w jodometrii są roztwór I_2 i roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

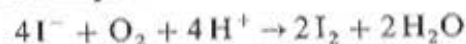
Roztwór mianowany jodu

Jod rozpuszcza się w wodzie tylko w nieznacznym stopniu, dlatego rozpuszcza się go w roztworze KI, przy czym zachodzi reakcja



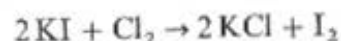
Reakcja ta jest odwracalna i nadmiar jodków przesuwają na prawo. Utworzenie jonu I_3^- zmniejsza błędy wynikające z lotności jodu, ponieważ jest on nielotny. W czasie miareczkowania, w miarę reagowania cząsteczek jodu, równowaga przesuwają się na lewą stronę. W roztworach stosuje się duży (kilkukrotny) nadmiar jodku potasu. Jony

jodkowe ulegają, zwłaszcza w środowisku kwaśnym, powolnemu utlenianiu tlenem powietrza

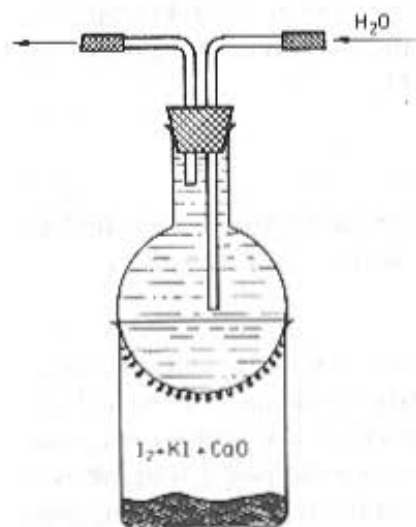


Reakcję tę przyspiesza światło. Wskutek naświetlania stężenie jodu w roztworze wzrasta. Dlatego też roztwory jodu powinny być przechowywane w naczyniach z ciemnego szkła. Utlenione roztwory jodków poznaje się po zabarwieniu. Roztwory takie mogą być używane po ostrożnym odbarwieniu ich tiosiarczanem.

Jod bardzo czysty uzyskuje się przez dwukrotną sublimację. Handlowy jod jest zazwyczaj zanieczyszczony chlorem i bromem oraz zawiera wodę. W celu jego oczyszczenia odważyć 10–12 g rozciera się w moździerzu z 1 g KI i 2 g CaO. W ten sposób chlor i brom ulegają przemianom w chlorek i bromek zgodnie z reakcją



a woda zostaje związana przez CaO. Tak utartą mieszaninę wsypuje się następnie do suchej zlewki (o pojemności ok. 300 ml), a zlewkę przykrywa kolbą okrągłodenną. Następnie zlewkę ogrzewa się bardzo małym płomieniem. Jod szybko sublimuje i w postaci krystalicznej skorupy osiada na dolnej części kolby. Po zakończeniu sublimacji, gdy w zlewce znikną zupełnie fioletowe pary jodu, odstawia się palnik, a po ostygnięciu wyjmuje się kolbę wraz z mocno przywartą do jej dna skorupą jodu. Po przepuszczeniu przez kolbę zimnej wody za pomocą



Rys. 4.18. Zestaw do sublimacji jodu

rurek umieszczonych w korku kolby (rys. 4.18) skorupa jodu po lekkim potarciu bagietką łatwo się oddziela jako zwarta bryła. Otrzymane kryształy jodu przenosi się na szkiełko zegarkowe, rozgniata na drobniejsze cząstki i sublimuje ponownie (bez dodawania KI i CaO) w możliwie niskiej temperaturze, co umożliwia otrzymanie jodu zupełnie wolnego od KI. Powtórnie przesublimowany jod zbiera się na szkiełku zegarkowym, rozdrabnia i suszy w eksykatorze nad CaO lub BaO. Jodu nie wolno suszyć nad kwasem siarkowym czy chlorkiem wapnia, z którymi lotny jod reaguje zanieczyszczając się produktami tej reakcji. Pokrywki i brzegów eksykatora nie należy w tym przypadku smarować wazeliną, ponieważ utworzyć się może jodowodór, który spowoduje ponowne zanieczyszczenie jodu.

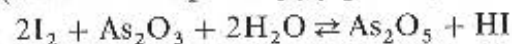
Jod dwukrotnie sublimowany jest substancją wzorcową i może służyć do przygotowania roztworu o znanym stężeniu na podstawie wielkości odważki jodu lub do nastawienia miana $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na odważki jodu. W obu przypadkach odważki jodu przygotowuje się przez zważenie w naczynku wagowym 3-krotnie większej od stechiometrycznej ilości KI, rozpuszczonego w niewielkiej ilości wody destylowanej, dodanie odważki jodu (zważonego uprzednio na wadze technicznej) i powtórne zważenie naczynka na wadze analitycznej.

Roztwór jodu o stężeniu 0,05 mol/l stosowany jako titrant przygotowuje się przez rozpuszczenie 33 g KI w 100 ml wody w kolbie miarowej o pojemności 1 l, a następnie 12,7 g resublimowanego jodu, odważonego na wadze analitycznej w szczelnym naczynku. Kolbę zamyka się i wytrząsa do całkowitego rozpuszczenia jodu, dopełnia wodą do kreski, dokładnie miesza i przelewa do butelki z ciemnego szkła z doszlifowanym korkiem.

Jeżeli do przygotowania roztworu jodu stosuje się preparat niesublimowany, to miano jego nastawia się na odważki As_2O_3 albo na uprzednio mianowany roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Nastawienie miana jodu na trójtlenek arsenu. Odważkę 0,2 g As_2O_3 , wysuszonego w eksykatorze nad stężonym H_2SO_4 , rozpuszcza się w 10 ml roztworu 1 mol/l NaOH. Ponieważ alkaliczny roztwór AsO_3^{3-} utlenia się bardzo łatwo, należy zaraz po rozpuszczeniu próbki w NaOH zakwasić roztwór H_2SO_4 o stężeniu 0,5 mol/l, dodając go do chwili odbarwienia się fenoloftaleiny i 1 ml nadmiaru kwasu. Następnie do roztworu dodaje się 2 g NaHCO_3 rozpuszczonego w 50 ml wody,

2—3 ml roztworu skrobi i miareczkuje roztworem jodu aż do pojawienia się trwałej niebieskiej barwy. Roztwór skrobi przygotowuje się następująco: 2 g skrobi i 0,01 g HgI_2 uciera się z ok. 10 ml zimnej wody na jednolitą rzadką pastę. Zawiesinę wlewa się do 200 ml wrzącej wody, stale mieszając i gotuje się przez 5 min, następnie pozostawia na noc, po czym zlewa klarowną ciecz znad osadu. W czasie mianowania zachodzi reakcja podana na s. 345. Do obliczenia miana jodu (lub zawartości arseniku — s. 346) wygodniejsza jest reakcja, w której utlenianiu ulega trójtlenek arsenu (a nie arsenin powstający po rozpuszczeniu As_2O_3 w NaOH)



Obliczanie stężenia molowego roztworu jodu

I metoda

Z równania reakcji widać, że $g_{\text{I}_2} = 2$, a $g_{\text{As}_2\text{O}_3} = 1$. Stężenie molowe jodu oblicza się z wzoru (4.2)

$$c_{\text{I}_2} = \frac{m_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot 1000}{M_{\text{As}_2\text{O}_3} V_{\text{I}_2}} \cdot \frac{g_{\text{I}_2}}{g_{\text{As}_2\text{O}_3}} = \frac{m_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot 1000}{197,84 \cdot V_{\text{I}_2}} \cdot 2$$

gdzie $m_{\text{As}_2\text{O}_3}$ oznacza odważkę arseniku, na której miareczkowanie zużyto V_{I_2} ml roztworu jodu.

II metoda

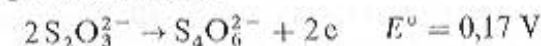
Stężenie molowe jodu oblicza się z wzoru (4.14)

$$c_{\frac{1}{2}\text{I}_2} = \frac{m_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot 1000}{f_{\text{As}_2\text{O}_3} M_{\text{As}_2\text{O}_3} V_{\text{I}_2}} = \frac{m_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot 1000}{\frac{1}{4} \cdot 197,84 \cdot V_{\text{I}_2}}$$

gdzie $f_{\text{As}_2\text{O}_3} = 1/4$, ponieważ 1 cząsteczka As_2O_3 oddaje w reakcji cztery elektrony, stężenie $c_{\frac{1}{2}\text{I}_2}$ jest 2-krotnie większe niż stężenie c_{I_2} .

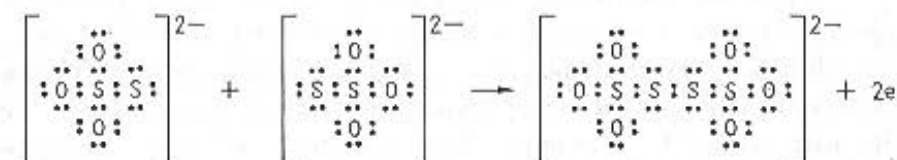
Roztwór mianowany tiosiarczanu sodu

Roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jest titrantem stosowanym w jodometrii, mającym jeszcze większe znaczenie niż roztwór jodu. Utlenienie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ przebiega zgodnie z reakcją

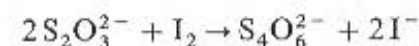


W reakcji utleniania oddawane są 2 elektrony. Liczby oddanych elektronów nie można w tym przypadku obliczyć na podstawie zmiany stopnia utlenienia atomu siarki, ponieważ siarka występuje na

różnych stopniach utlenienia zarówno w tiosiarczanie, jak i w cztero-tionianie. W tiosiarczanie jeden atom siarki występuje na stopniu utlenienia -2 , a drugi $+6$. Oddanie dwóch elektronów przez dwa łączące się ze sobą atomy siarki na stopniu utlenienia -2 widać wyraźnie, gdy reakcje napisze się, stosując wzory elektronowe

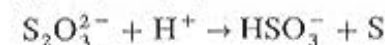


Pod działaniem silnych utleniaczy jon tiosiarczanowy utlenia się do innych kwasów wielotionowych, a nawet do jonu SO_4^{2-} . Z tego względu zastosowanie tiosiarczanu ogranicza się w analizie do reakcji z jodem, która stanowi podstawę metod jodometrycznych



Reakcja tiosiarczanu z jodem przebiega szybko, ma to znaczenie ze względu na środowisko reakcji. Miareczkowanie tiosiarczaniem prowadzi się w środowisku kwaśnym, ponieważ w alkalicznym $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ utlenia się częściowo do siarczanu. Jednak w środowisku bardzo kwaśnym jon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jest nietrwały i rozkłada się z wydzielaniem siarki. Rozkład tiosiarczanu pod działaniem kwasów odbywa się tak powoli, że można miareczkować jod tiosiarczaniem w środowisku kwaśnym. Miareczkuje się roztwory zawierające nawet 1 mol/l HCl pod warunkiem, że są one w czasie miareczkowania intensywnie mieszane.

Tiosiarczan sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ można otrzymać w stanie czystym, jednak hydrat tej soli nie jest trwały i nie można tego związku traktować jako substancji wzorcowej. Świeżo przygotowany roztwór tiosiarczanu też nie jest trwały i zmienia nieco swoje stężenie w okresie 8—14 dni. Główną przyczyną nietrwałości roztworów tiosiarczanu jest obecność w wodzie CO_2 (i ewentualnie innych kwasów) oraz bakterii. Kwas węglowy reaguje z tiosiarczaniem powodując jego rozkład



Powstanie siarczyny^{*)} zwiększa miano roztworu. Dlatego zaleca się przygotowanie roztworów tiosiarczanu przy użyciu wody

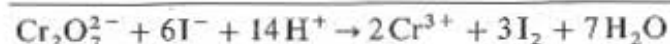
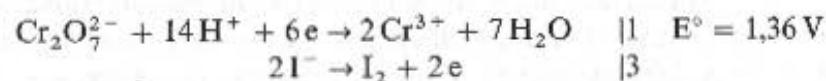
^{*)} Według obowiązującej nomenklatury siarczanów(IV) [przyp. red.].

destylowanej pozbawionej CO_2 przez gotowanie i dodanie niewielkiej ilości Na_2CO_3 (0,1 g/l) w celu zalkalizowania roztworu. Aby uniknąć działania bakterii, które również powodują wydzielanie siarki, stosuje się dodatek środków aseptycznych, np. chloroformu (0,5 g/l) lub alkoholu amyłowego (1 g/l).

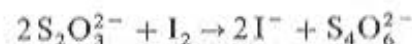
Roztwór tiosiarczanu o stężeniu $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,1 \text{ mol/l}$ przygotowuje się przez rozpuszczenie 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w wodzie i rozcieńczenie do 1 litra oraz dodanie 0,1 g Na_2CO_3 i 0,5 g chloroformu. Miano tiosiarczanu nastawia się po upływie 10 dni, stosując jako substancje wzorcowe $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, bromian potasu, jod lub wodorotlenek potasu $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$.

Nastawianie miana tiosiarczanu na $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Dwuchromian potasu można otrzymać w bardzo czystej postaci, toteż jest on dobrą pierwotną substancją wzorcową. Roztwory wodne $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ odznaczają się nieograniczoną trwałością. Związek ten suszy się w suszarce w temp. 140°C . Nastawienie miana odbywa się drogą pośrednią przez wydzielenie jodu, ponieważ dwuchromian ma zbyt silne właściwości utleniające i reakcja utleniania tiosiarczanu do czterotlenianu nie przebiegałaby ilościowo, na skutek częściowego tworzenia się siarczanów. Natomiast reakcja utlenienia jodków dwuchromianem przebiega w środowisku kwaśnym stechiometrycznie i ilość wydzielonego elementarnego jodu jest równoważna ilości dwuchromianu. Reakcję prowadzi się wobec kilkukrotnego nadmiaru jodku.

Zachodzące przy nastawianiu miana reakcje przebiegają według następujących równań:



Z równania pierwszego wynika, że redukcja jonu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ zachodzi z pobraniem sześciu elektronów. Reakcja utlenienia $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jodem zachodzi według omówionego poprzednio równania



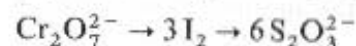
Nastawienie miana tiosiarczanu prowadzi się w sposób następujący: do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem wsypuje się odważkę ok. 0,15 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wysuszonego w temp. 150°C do stałej masy,

rozpuszcza w 20 ml wody, dodaje 25 ml roztworu 1 mol/l H_2SO_4 i 2 g KI. Kolbę zamyka się korkiem i odstawia w ciemne miejsce na 15 min. Następnie wydzielony jod miareczkuje się roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Pod koniec miareczkowania, gdy roztwór ma słabo żółte zabarwienie, dodaje się 2 ml roztworu skrobi i dalej miareczkuje do zmiany barwy z ciemnogrnatowej na zieloną. Zabarwienie zielone pochodzi od obecności jonów Cr^{3+} . Zmiana barwy w PK jest wyraźna.

Obliczanie stężenia molowego tiosiarczanu

I metoda — według wzoru (4.2)

Stosunek współczynników stechiometrycznych $\beta_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}/\beta_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, wynosi $\frac{6}{1}$, ponieważ 1 mol jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ odpowiada 3 molom I_2 , które odpowiadają 6 molom jonów $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, co można zapisać schematycznie



$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot 1000}{294,2 \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{6}{1}$$

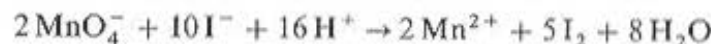
gdzie $m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ oznacza odważkę dwuchromianu potasu.

II metoda — według wzoru (4.14)

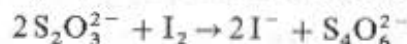
$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot 1000}{f_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot 1000}{\frac{1}{6} \cdot 294,2 \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

gdzie $f_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{1}{6}$, ponieważ jon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pobiera w reakcji 6 elektronów.

Nastawienie miana tiosiarczanu na mianowany roztwór KMnO_4 . Sposób ten jest mniej dokładny od poprzedniego, ponieważ oznaczenie miana jednego roztworu za pomocą drugiego mianowanego roztworu stwarza możliwość sumowania się błędów obu mianowań; praktycznie jest on jednak często stosowany. W czasie oznaczenia zachodzi reakcja



Wydzieloną równoważną w stosunku do MnO_4^- , ilość jodu miareczkuje się roztworem tiosiarczanu



Wykonanie oznaczenia. Do kolby miarowej wlewa się 15–20 ml 10% roztworu KI, 30–40 ml roztworu 1 mol/l H_2SO_4 oraz dokładnie odmierzoną objętość 20–25 ml mianowanego roztworu KMnO_4 . Po upływie 3 min roztwór rozcieńcza się 150 ml wody i miareczkuje tiosiarczanem do otrzymania słomkowożółtego zabarwienia, a następnie — po dodaniu 3 ml skrobi — miareczkuje do chwili zniknięcia niebieskiego zabarwienia.

Obliczenie stężenia molowego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

I metoda — według wzoru (4.3)

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{\vartheta_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\vartheta_{\text{KMnO}_4}} \cdot c_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{10}{2} \cdot c_{\text{KMnO}_4}$$

Stosunek współczynników stechiometrycznych wynosi $\frac{10}{2}$, ponieważ 2 mole jonów MnO_4^- wydzielają 5 moli cząsteczek I_2 , co odpowiada w reakcji 10 molom jonów $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

II metoda — według wzoru (4.16)

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \cdot c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4}$$

Przykłady oznaczeń jodometrycznych

Oznaczanie arsenu

Reakcja oznaczania arsenu przez miareczkowanie jodem została omówiona na s. 348. Jest to reakcja typowo odwracalna i na jej przebieg ma bardzo istotny wpływ pH roztworu (p. 4.4.4).

Wykonanie oznaczenia. Do próbki roztworu As_2O_3 (25 ml) w NaOH dodaje się, jak przy nastawianiu miana jodu, roztwór 0,5 mol/l H_2SO_4 aż do odbarwienia fenoloftaleiny. Następnie dodaje się 1 g stałego NaHCO_3 i 2–3 ml roztworu skrobi. Otrzymany roztwór miareczkuje się roztworem jodu aż do pojawienia się niebieskiego zabarwienia. Pod koniec miareczkowania szybkość reakcji jodu z arseninem się zmniejsza, wskutek czego niebieskie zabarwienie roztworu (wskazujące na obecność nadmiaru jodu) po pewnym czasie znika. Dlatego miareczkowanie prowadzi się aż do pojawienia niebieskiego zabarwienia nie znikającego podczas mieszania roztworu.

Obliczenie zawartości arsenu w gramach

I metoda — według wzoru (4.7a)

$$m_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{V_{\text{I}_2} c_{\text{I}_2}}{1000} \cdot \frac{\vartheta_{\text{As}_2\text{O}_3}}{\vartheta_{\text{I}_2}} \cdot M_{\text{As}_2\text{O}_3} W = \\ = \frac{V_{\text{I}_2} c_{\text{I}_2}}{1000} \cdot \frac{1}{2} \cdot 197,84 \cdot W$$

gdzie W oznacza współmierność kolby z pipetą.

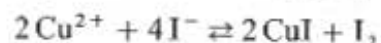
II metoda — według wzoru (4.20a)

$$m_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{V_{\text{I}_2} c_{\frac{1}{2}\text{I}_2} f_{\text{As}_2\text{O}_3} M_{\text{As}_2\text{O}_3} W}{1000} = \frac{V_{\text{I}_2} c_{\frac{1}{2}\text{I}_2} \cdot \frac{1}{4} \cdot 197,84}{1000} \cdot W$$

gdzie $f_{\text{As}_2\text{O}_3} = 1/4$ (por. s. 348).

Oznaczanie miedzi

Miedź oznacza się jodometrycznie metodą pośrednią. Do lekko kwaśnego roztworu (pH 4–5) dodaje się nadmiar KI. Miedź redukuje się do miedzi (I), utleniając jony jodkowe do jodu, który miareczkuje się mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Potencjał normalny układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$ jest wyższy niż potencjał układu $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, ale (jak wyjaśniono w p. 4.4.5) wskutek wytrącenia się trudno rozpuszczalnego osadu CuI , potencjał układu $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ulega znacznemu podwyższeniu do ok. 0,76 V i dlatego zachodzi reakcja ilościowego utleniania jodków. Reakcja ta jest odwracalna i dlatego jest potrzebny duży nadmiar jodku potasu (40–60-krotny). Miareczkowanie należy prowadzić dość szybko, aby zapobiec utlenianiu jodków tlenem powietrza (jony Cu^{2+} katalizują tę reakcję). W roztworze nie powinno być chlorków tworzących kompleksy z jonami miedzi.

Wykonanie oznaczenia. Do około 25 ml roztworu zawierającego ok. 150 mg Cu(II) w postaci siarczanu wprowadza się 4–8 ml roztworu H_2SO_4 o stężeniu 1 mol/l, a następnie dodaje się 1,5–2 g KI rozpuszczonego w niewielkiej ilości wody. Roztwór

natychmiast miareczkuje się mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do uzyskania jasnożółtego zabarwienia. Następnie dodaje się 4 ml roztworu skrobi i miareczkuje do zaniku niebieskiego zabarwienia roztworu.

W celu zaoszczędzenia KI można jego ilość zmniejszyć do 0,3 g i po wprowadzeniu H_2SO_4 dodać 15 ml 10-proc. roztworu KSCN. Tworzący się CuSCN jest trudniej rozpuszczalny niż CuI , co dodatkowo zmniejsza stężenie jonów Cu^+ w roztworze, powodując jeszcze większy wzrost potencjału utleniającego układu $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

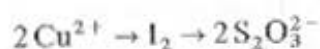
Obliczanie wyników

I metoda — według wzoru (4.7)

$$m_{\text{Cu}} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000} \cdot \frac{g_{\text{Cu}}}{g_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \cdot M_{\text{Cu}} =$$

$$= \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000} \cdot \frac{1}{1} \cdot 63,54$$

Stosunek współczynników stechiometrycznych wynosi 1, ponieważ



II metoda — według wzoru (4.20a)

$$m_{\text{Cu}} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} f_{\text{Cu}^{2+}} M_{\text{Cu}}}{1000} =$$

$$= \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 1 \cdot 63,54}{1000}$$

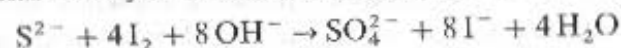
gdzie $f_{\text{Cu}^{2+}} = 1$, ponieważ jon Cu^{2+} pobiera w reakcji 1 elektron.

Oznaczanie siarczków

W środowisku kwaśnym siarczki przechodzą w siarkowodor, który zostaje utleniony do wolnej siarki



Reakcja przebiega ilościowo. W środowisku alkalicznym część jonów siarczkowych utlenia się do siarczanów



Siarczki oznacza się w środowisku kwaśnym. Ponieważ jednak w środowisku kwaśnym siarkowodor się ulatnia, nie można jonów siarczkowych miareczkować bezpośrednio jodem.

Pośrednie oznaczenie prowadzi się przez dodanie do alkalicznego roztworu zawierającego siarczki, nadmiaru mianowanego roztworu jodu, zakwaszonego HCl w takiej ilości, aby po dodaniu jodu roztwór był kwaśny. Nadmiar jodu odmiareczkowuje się następnie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Jodometryczne oznaczanie siarczków wykorzystuje się również do oznaczania pośredniego wielu metali, np. cynku, kadmu, ołowiu, które wytrąca się najpierw jako siarczki, a po odsączeniu i przemyciu zadaje nadmiarem zakwaszonego mianowanego roztworu jodu. Nadmiar nieprzereagowanego jodu odmiareczkowuje się $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Wytrącanie siarczków może być również wykorzystane do oznaczania siarczków, np. przy oznaczaniu siarki w stali, siarkowodor powstały pod działaniem kwasu solnego na próbkę stali pochłania się w amoniakalnym roztworze ZnSO_4 . Po dodaniu kwasu solnego rozpuszcza się siarczki i powstały siarkowodor oznacza się jodometrycznie. Siarkowodor w mieszaninie gazowej oznacza się przepuszczając określoną objętość gazu przez płuczkę, zawierającą odmierzoną objętość zakwaszonego roztworu jodu, a następnie przez zmiareczkowanie nieprzereagowanego nadmiaru jodu roztworem tiosiarczanu.

Wykonanie oznaczenia. Do kolby stożkowej o pojemności 500 ml odmierza się pipetą 50 ml roztworu 0,05 mol/l mianowanego roztworu jodu, dodaje 150 ml zimnej świeżo wygotowanej wody destylowanej i tyle ml roztworu HCl o stężeniu 2 mol/l, aby po wprowadzeniu do alkalicznej próbki siarczków, roztwór pozostał kwaśny. Następnie za pomocą tej samej pipety wlewa się do kolby 50 ml próbki, zawierającej ok. 50 mg siarczków. Próbkę wlewa się powoli, ciągle mieszając roztwór. Nadmiar jodu miareczkuje się mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu 0,1 mol/l do zabarwienia słomkowego. Dodaje się kilka ml roztworu skrobi i miareczkuje do zaniku niebieskiej barwy roztworu.

Obliczenie wyniku

I metoda — według wzorów (4.3) i (4.7)

$$m_{\text{S}^{2-}} = \left[\left(\frac{V_{\text{I}_2} c_{\text{I}_2}}{1000} \right) - \left(\frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000} \cdot \frac{g_{\text{I}_2}}{g_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}} \right) \right] \cdot \frac{g_{\text{S}^{2-}}}{g_{\text{I}_2}} \cdot M_{\text{S}^{2-}}$$

Stosunek współczynników stechiometrycznych wynosi

$$\frac{g_{S^{2-}}}{g_{I_2}} = 1 \text{ (reakcja str. 354), a } \frac{g_{I_2}}{g_{S_2O_3^{2-}}} = \frac{1}{2} \text{ (reakcja str. 349)}$$

$$M_{S^{2-}} = 32,064 \text{ g/mol}$$

II metoda — według wzoru (4.20a)

$$m_{S^{2-}} = \left[\frac{V_{I_2} c_{I_2}}{1000} - \frac{V_{Na_2S_2O_3} c_{Na_2S_2O_3}}{1000} \right] f_{S^{2-}} M_{S^{2-}}$$

gdzie $f_{S^{2-}} = \frac{1}{2}$, ponieważ jon S^{2-} oddaje dwa elektrony.

Zasady innych oznaczeń jodometrycznych

W rozdziale 4.4.9 substancje, które można oznaczyć jodometrycznie zostały podzielone na dwie grupy:

— substancje o potencjale niższym niż potencjał układu $I_2/2I^-$, które można miareczkować bezpośrednio roztworem jodu (reduktory w stosunku do jodu);

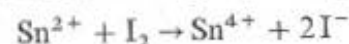
— substancje o potencjale wyższym niż potencjał układu $I_2/2I^-$, które wydzielają jod z roztworów jodków (utleniacze w stosunku do jodków), który miareczkuje się tiosiarczanem.

Z przykładu oznaczenia miedzi wynika, że podstawą tego podziału powinny być potencjały formalne, a nie normalne.

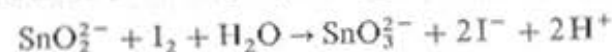
Oznaczanie substancji o potencjale niższym niż potencjał układu $I_2/2I^-$

Cynę oznacza się na zasadzie reakcji utleniania $Sn(II)$ do $Sn(IV)$ zarówno w środowisku kwaśnym, jak i alkalicznym.

W środowisku kwaśnym przebiega reakcja

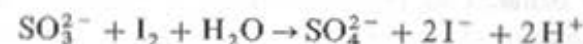


W środowisku alkalicznym przebiega reakcja



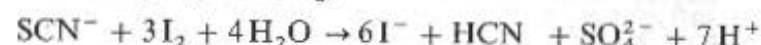
Przed miareczkowaniem zazwyczaj zachodzi potrzeba redukcji Sn^{4+} do Sn^{2+} . Do redukcji stosuje się takie metale, jak: żelazo, nikiel, antymon, ołów, które przechodząc do roztworu nie przeszkadzają w miareczkowaniu Sn^{2+} roztworem jodu.

Kwas siarkawy^{*)} i siarczyny^{*)} oznacza się przez wprowadzenie badanego roztworu do roztworu mianowanego jodu. Po zakończeniu reakcji



oznacza się nadmiar jodu przez miareczkowanie tiosiarczanem.

Tiocyaniany oznacza się również przez utlenienie jodem w środowisku alkalicznym ($NaHCO_3$)



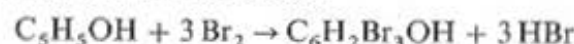
Jodometrycznie można oznaczać również substancje organiczne.

Aldehyd mrówkowy $HCHO$ utlenia się jodem w środowisku alkalicznym do mrówczanu

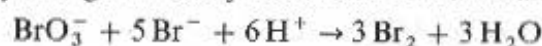


Po zakwaszeniu roztworu oznacza się nadmiar jodu przez miareczkowanie tiosiarczanem.

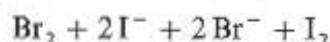
Fenol C_6H_5OH oznacza się w ten sposób, że poddaje się go bromowaniu do tribromofenolu



Bromowanie prowadzi się dokładnie znaną ilością bromu wywiązywanego w reakcji bromianu z bromkiem



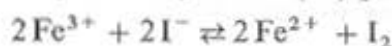
Nadmiar bromu oznacza się jodometrycznie, przez dodanie jodku potasu



Wydzielony jod odmiareczkowuje się tiosiarczanem.

Oznaczanie substancji o potencjale wyższym niż potencjał układu $I_2/2I^-$

Oznaczenie jodometryczne $Fe(III)$ polega na reakcji



Reakcja powyższa jest odwracalna, prowadzi się ją w środowisku kwaśnym (HCl), w obecności nadmiaru KI (w celu obniżenia

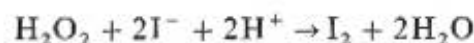
^{*)} Według obowiązującej nomenklatury — kwas siarkowy(IV) i siarczany(IV) [przyp. red.].

potencjału redoks układu $I_2/2I^-$). Wydzielony jod odmiareczkowuje się tiosiarczanem.

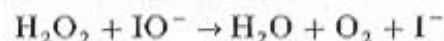
Ołów i bar oznacza się pośrednio przez wytrącenie w postaci chromianu, rozpuszczenie chromianu w kwasie i oznaczenie wydzielonego jodu



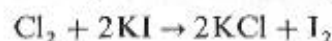
Nadtlenek wodoru utlenia jodki zgodnie z równaniem



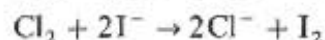
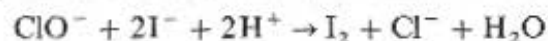
Reakcja ta wymaga stosowania molibdenianu amonowego jako katalizatora. W środowisku alkalicznym oznacza się nadutlenek wodoru przez rozkład podjodynem:



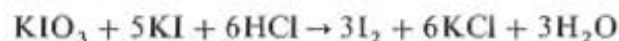
Dwutlenek manganu i inne wyższe tlenki utleniają HCl do wolnego chloru, który absorbuje się w roztworze KI, a następnie miareczkuje wydzielony jod tiosiarczanem



Podchloryny i wodny chlor oznacza się ilościowo na podstawie reakcji



Mocne kwasy oznacza się na podstawie reakcji



Reakcję tę wykorzystuje się do dokładnego nastawiania miana rozcieńczonych roztworów kwasów (patrz p. 4.4.10).

4.4.10. Zasady innych metod redoksymetrycznych

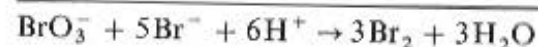
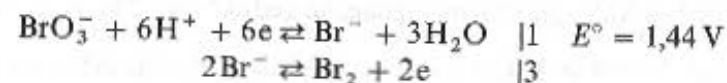
W tablicy 4.1 podano podział redoksymetrii na dwa działy — oksydymetrię i reduktymetrię. Każdy z tych działów w zależności od titrantu

dzieli się na kilka metod, które teraz (poza omówioną już manganometrią i jodometrią) zostaną krótko scharakteryzowane.

Bromianometria

Bromianometria jest to metoda oznaczania substancji za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem bromianu, najczęściej potasu.

W roztworach kwaśnych bromian jest silnym utleniaczem. W pierwszym etapie reaguje z substancjami redukującymi tworząc bromki, a w następnym reaguje z wytworzonymi bromkami, utleniając je do bromu



W oznaczeniach bromianometrycznych stosuje się sam mianowany roztwór bromianu albo układ bromian-bromek, który w roztworze kwaśnym reaguje jak równoważny roztworowi bromu.

Metodą bezpośredniego miareczkowania roztworem bromianu można oznaczyć takie metale jak: Sn (II), Fe (III), Sb (III), As (III), Ti (I). W miareczkowaniach tych bromian redukuje się do bromku, a utlenianie bromków przez nadmiar bromianu wykorzystuje się do wyznaczania PK miareczkowania.

W miareczkowaniach bezpośrednich roztworem $KBrO_3$ stosuje się nieodwracalne wskaźniki redoks, np. oranż metylowy, czerwień metylowa. Zmiana barwy z czerwonej na bezbarwną polega na tym, że po przekroczeniu punktu równoważności, nadmiar bromianu reaguje z obecnym w roztworze bromkiem (reakcja s. 345) z wydzielaniem bromu, który jest podstawiany w cząsteczce wskaźnika, powodując jego odbarwienie.

Metodą z zastosowaniem bromu (układ bromian-bromek) można oznaczyć wiele związków organicznych o charakterze fenoli, np. fenol, anilinę, kwas sulfanilowy. Substancje te po rozpuszczeniu zadaje się KBr i miareczkuje bromianem w środowisku kwaśnym. Wydziela się przy tym brom (reakcja s. 345) in statu nascendi, który podstawia atomy wodoru w pierścieniu benzenowym.

Nadmiar bromu oznacza się przez zadanie roztworem KI i odmiareczkowanie wydzielonego jodu roztworem $Na_2S_2O_3$.

Jodanometria

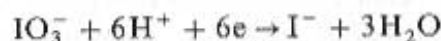
Jodanometrią nazywa się metodę oznaczania substancji za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem jodanu, najczęściej potasu. Największe zastosowanie ma układ jodan-jodek, który w kwaśnym roztworze wywiązuje od razu jod, reagujący tak samo jak zwykły roztwór jodu. Reakcja ma przebieg następujący:



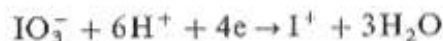
Jod powstaje zarówno w wyniku redukcji jodanu, jak i utlenienia jodku. W ten sposób otrzymuje się roztwór o znanej zawartości jodu, za pomocą którego można oznaczać reduktory. Roztwór zawierający w litrze 3,5969 g KIO_3 ($\frac{1}{60}$ masy molowej) odpowiada roztworowi 0,05 mol/l jodu.

Ilość jodu wydzielonego w powyższej reakcji zależy dokładnie od ilości jonów H^+ obecnych w roztworze, można więc metodę tę wykorzystać do jodometrycznego oznaczania kwasów; do roztworu wprowadza się mieszaninę KIO_3 i KI , a wydzielony jod odmiareczkować się $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Przebieg redukcji jodanu zależy od warunków i składu roztworu. Może powstawać jod elementarny oraz jony I^+ (chlorek jodu ICl) oraz I^- . Reakcja, w której zachodzi redukcja jodanu do jodku według równania



na ogół nie znajduje zastosowania, gdyż najczęściej nie przebiega do końca. Praktyczne zastosowanie znalazły metody, w których powstaje jon I^+ . Wszystkie metody oznaczenia, w których powstaje I^+ polegają na reakcji



Stopień utlenienia jodu w jodanie zmienia się o 4. Warunki w czasie reakcji dobiera się tak, aby powstały jon I^+ przechodził natychmiast w trwały związek np. ICl , ICN . Oznaczenie prowadzi się zazwyczaj w roztworze HCl o stężeniu 6 mol/l, w zamkniętym naczyniu z dodatkiem niewielkiej ilości CCl_4 lub chloroformu. Początkowo jodan redukuje się do jodu elementarnego, który rozpuszcza się w chloroformie i zabarwia go na kolor fioletowy. W następnym etapie miarecz-

kowania jod zostaje utleniony do ICl , który ma barwę żółtą. Koniec miareczkowania poznaje się po zaniku fioletowego zabarwienia warstwy chloroformowej. W ten sposób można oznaczać takie aniony, jak: Br^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SnO_4^{2-} , SCN^- oraz kationy: Fe^{2+} , Sn^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Ti^+ .

Chromianometria

Chromianometria jest metodą oznaczania substancji za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem dwuchromianu, najczęściej $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, który ma właściwości pierwotnej substancji wzorcowej, a jego wodne roztwory należą do najtrwalszych roztworów mianowanych. Potencjał utleniający $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ jest niższy niż potencjał KMnO_4 i $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$. Dwuchromian jest więc słabszym utleniaczem od nich. Przebieg redukcji dwuchromianu można zapisać równaniem



Zaletą dwuchromianu jest to, że nie utlenia on w temperaturze pokojowej chlorowodoru, jeżeli stężenie jego nie jest większe niż 1–2 mol/l. Jest to ważna właściwość ponieważ HCl jest często stosowany do rozpuszczania stopów, rud i innych materiałów. Główne zastosowanie dwuchromian znalazł do oznaczenia żelaza w obecności jonów chlorkowych.

Cerometria

Cerometria jest to metoda oznaczania substancji za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem soli ceru (IV). Sole ceru są silnie utleniające, ale ich oddziaływanie zależy od właściwości kompleksujących anionu. Najsilniej utleniający jest nadchloran ceru $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4$, najslabiej chlorek ceru CeCl_4 . Największe znaczenie jako titrant uzyskał siarczan ceru (IV). Można go otrzymać w stanie czystym w postaci soli podwójnej siarczanu cerowo-amonowego $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Siarczan ceru (IV) jest związkiem silnie utleniającym w roztworach kwaśnych. Reakcja redukcji przebiega jednoelektronowo

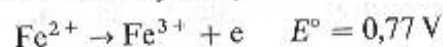


Siarczan ceru (IV) ma takie zastosowanie jak nadmanganian. Wykazuje on jednak w porównaniu z nadmanganianem większą

trwałość roztworów mianowanych, nie rozkłada się podczas miareczkowania (dlatego oznaczenia z zastosowaniem nadmiaru odczynnika mogą być prowadzone w temperaturze wrzenia), wyraźniejszy punkt końcowy z zastosowaniem ferroiny jako wskaźnika, dokładniejszy odczyt w biurecie, ponieważ żółta barwa $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ nie jest tak intensywna jak KMnO_4 . W obecności HCl można miareczkować nawet gorące roztwory. Ujemną cechą $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ jako titrantu jest wolniejszy w niektórych przypadkach przebieg reakcji utleniania.

Ferrometria

Ferrometria jest metodą oznaczania substancji za pomocą miareczkowania mianowanymi roztworami soli $\text{Fe}(\text{II})$, które mają właściwości reduktorów średniej mocy

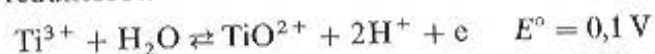


Sole są stosowane do miareczkowego oznaczania substancji silnie utleniających, m. in. związków $\text{Mn}(\text{VII})$, $\text{Ce}(\text{IV})$, $\text{Cr}(\text{VI})$ i $\text{V}(\text{V})$. Na uwagę zasługuje też metoda oznaczania azotanów w stężonym H_2SO_4 przez miareczkowanie roztworem FeSO_4 (metoda Szébelledyego).

Jako titrany stosowane są przeważnie roztwory FeSO_4 oraz tzw. soli Mohra $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Roztwory FeSO_4 nie są trwałe, ponieważ ulegają działaniu utleniającemu powietrza. Trwałość ich zwiększa się przez zakwaszenie, niemniej jednak wymagają one każdorazowego sprawdzenia miana.

Tytanometria

Tytanometria jest to metoda oznaczania substancji za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem soli $\text{Ti}(\text{III})$, które należą do bardzo silnych reduktorów

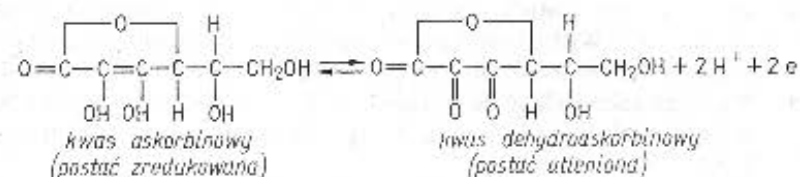


Można je stosować do oznaczania wielu substancji ulegających redukcji, np. soli $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{VI})$, azotanów, chloranów, nadchloranów, nadsiarczanów, nadboranów, soli metali ciężkich i szlachetnych, a także organicznych związków nitrowych, nitrozowych, azowych i in. Sole $\text{Ti}(\text{III})$, podobnie zresztą jak sole $\text{Cr}(\text{III})$ i $\text{Sn}(\text{II})$, utleniają się tak szybko w powietrzu, że zarówno przy przechowywaniu, jak i miareczkowaniu

należy zachować specjalne środki ostrożności i stosować atmosferę gazu obojętnego (H_2 , CO_2 , N_2). Utrudnia to tak analizę, że wskazane jest stosowanie tej metody tylko w przypadku oznaczeń seryjnych.

Askorbinometria

Jest to dział reduktometrii, w którym do oznaczania substancji stosuje się mianowane roztwory kwasu askorbinowego (witamina C), który ma właściwości redukujące, wynikające z reakcji



Cząsteczka kwasu traci podczas utleniania się 2 elektrony. Potencjał redoks tego kwasu przy pH 7 wynosi 0,19 V.

Askorbinometrycznie można oznaczyć I_2 , IO_3^- , BrO_3^- , NO_3^- , MnO_4^- , AsO_4^{3-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , Ag^+ , Hg^{2+} , a ponadto wiele związków organicznych. Metody oznaczenia są czułe, a poza tym dość specyficzne. Można np. oznaczyć żelazo w obecności azotanów, fosforanów, a nawet fluorków, które przeszkadzają w innych metodach. Ujemną cechą odczynnika jest jego nietrwałość.

4.4.11. Ćwiczenia rachunkowe z redoksymetrii

- 4.4.1. Na zmiareczkowanie odważki 0,2517 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zużyto 24,6 ml KMnO_4 . Jakie jest stężenie molowe roztworu KMnO_4 i jego miano w stosunku do żelaza?
- 4.4.2. Do 25 ml roztworu KMnO_4 o stężeniu 0,02 mol/l dodano nadmiar KI . Na zmiareczkowanie wydzielonego jodu zużyto 21,50 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Jakie jest stężenie molowe roztworu tiosiarczanu? Ile ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużyto by, gdyby jego stężenie molowe $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,1215 \text{ mol/l}$?
- 4.4.3. Stężenie molowe roztworu KMnO_4 ustalono przez miareczkowanie odważki As_2O_3 . Na zmiareczkowanie odważki 0,2050 g As_2O_3 zużyto 27,35 ml roztworu KMnO_4 . Jakie jest stężenie molowe roztworu KMnO_4 ?
- 4.4.4. Stężenie molowe roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ustalono przez miareczkowanie jodu wydzielonego z KI przez odważkę 0,2517 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Na zmiareczkowanie zużyto 27,83 ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Jakie jest stężenie molowe roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i jaka powinna być odważka $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, aby liczba ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużyta na miareczkowanie wynosiła 25,0 ml?
- 4.4.5. Odważkę 0,4815 g soli $\text{Fe}(\text{II})$ miareczkowano roztworem KMnO_4 używając 22,5 ml roztworu KMnO_4 , którego miano $T_{\text{Fe}} = 0,00567 \text{ g/ml}$. Obliczyć procen-

- ową zawartość Fe w próbce, stężenie molowe KMnO_4 i liczbę ml roztworu KMnO_4 zużytą na miareczkowanie przy zawartości 60% Fe w próbce?
- 4.4.6. Odważkę 0,35 g minerału zawierającego wapń rozpuszczono w HCl i oznaczono wapń manganometrycznie, zużyto 23,4 ml KMnO_4 . Stężenie roztworu KMnO_4 ustalono przez miareczkowanie odważek $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, zużyto 18,5 ml roztworu KMnO_4 na odważkę 0,2000 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Jaka jest procentowa zawartość wapnia w mineralu i miano roztworu KMnO_4 w stosunku do wapnia i tlenu wapnia?
- 4.4.7. Ile ml roztworu KMnO_4 o stężeniu 0,0100 mol/l należy zużyć na zmiareczkowanie żelaza zawartego w 25 ml roztworu, który zawiera 1,0200 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 200 ml roztworu?
- 4.4.8. Do mieszaniny KMnO_4 i K_2CrO_4 o masie 0,1600 g dodano po zakwaszeniu nadmiar KI. Wydzielony jod zmiareczkowano 46,41 ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu 0,0986 mol/l. Obliczyć procentową zawartość Cr i Mn w mieszaninie.
- 4.4.9. Na zmiareczkowanie 10 ml roztworu H_2O_2 zużyto 47,2 ml roztworu 0,041 mol/l KMnO_4 . Obliczyć zawartość H_2O_2 w gramach w próbce oraz w 1 litrze roztworu H_2O_2 .
- 4.4.10. Dymiący kwas siarkowy (oleum) zawiera H_2SO_4 , wolny SO_3 i SO_2 . Analizę prowadzono w sposób następujący: z odważki 1,0000 g oleum sporządzono 500 ml roztworu wodnego. Odmierzono 50 ml tego roztworu i zmiareczkowano roztworem NaOH o stężeniu 0,1 mol/l wobec oranżu metylowego, zużywając 21,2 ml NaOH (H_2SO_4 zobojętnia się przy tym do NaHSO_4). Następnie miareczkowano 100 ml tego roztworu roztworem jodu o stężeniu 0,01 mol/l zużywając go w ilości 9,25 ml. Określić procentową zawartość SO_2 i SO_3 w badanym oleum.
- 4.4.11. W odważce 5,00 g stali oznaczono siarkę, wydzielając H_2S . Wydzielony H_2S po pochłonięciu miareczkowano jodem, zużywając 3,50 ml roztworu jodu zawierającego 0,00386 g jodu w 1 ml. Obliczyć procentową zawartość siarki w stali.

4.4.12. Pytania kontrolne

- 4.4.1. Jaka jest różnica między układem redoks a sprzężoną parą redoks?
- 4.4.2. Co charakteryzuje aktywność układów redoks?
- 4.4.3. Jak się wyznacza potencjał normalny układów redoks?
- 4.4.4. Dlaczego normalna elektroda wodorowa nazywa się również elektrodą standardową, a potencjał normalny potencjałem standardowym?
- 4.4.5. Jak jest zbudowana elektroda wodorowa i jaka reakcja na niej zachodzi, gdy potencjał normalny badanego układu ma wartość ujemną?
- 4.4.6. Dlaczego stężenia postaci utlenionej i zredukowanej we wzorze Nernsta są stężeniami równowagowymi?
- 4.4.7. Jaka jest różnica między stałą równowagi stężeniową i termodynamiczną?
- 4.4.8. Czy potencjał normalny charakteryzuje tylko właściwości utleniające układu redoks?
- 4.4.9. Jaka jest różnica między normalnym potencjałem redoks E° a potencjałem formalnym E_f° ?
- 4.4.10. W jakim kierunku przebiegają reakcje utleniania i redukcji?

- 4.4.11. Jak można obliczyć stałą równowagi redoks?
- 4.4.12. Jaką zależność przedstawia krzywa miareczkowania redoksymetrycznego i od czego zależy wielkość skoku miareczkowania?
- 4.4.13. Jak się oblicza potencjał w czasie miareczkowania przed PR, w PR i po przekroczeniu PR?
- 4.4.14. Na potencjał jakich układów ma wpływ pH roztworu?
- 4.4.15. Czy wytrącanie osadu lub reakcja kompleksowania ma wpływ na potencjał układu redoks?
- 4.4.16. W jakich granicach wartości potencjału występuje obszar zmiany barwy wskaźnika redoks?
- 4.4.17. Jaka jest zasada doboru wskaźników redoks?
- 4.4.18. Od czego zależy przebieg reakcji redukcji nadmanganianu? Podać odpowiednie równania półokwowe.
- 4.4.19. Omówić dokładnie przebieg reakcji utlenienia nadmanganianem szczawianów i jodem tiosiarczanów.
- 4.4.20. Omówić zasady oznaczeń manganometrycznych: Fe(II), Ca, NO_2^- , H_2O_2 , V(IV), Cr(III), sześciocyjanożelazianów (II), Mn(II).
- 4.4.21. Jaki jest podział substancji, które oznaczają się jodometrycznie i dzięki czemu jest on możliwy?
- 4.4.22. Jakie roztwory mianowane stosuje się w jodometrii?
- 4.4.23. Jaki jest wpływ pH na potencjał układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$?
- 4.4.24. Dlaczego powstanie siarczynów w roztworze $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pod wpływem CO_2 powoduje zwiększenie miana tiosiarczanu?
- 4.4.25. Jakie substancje wzorcowe stosuje się do nastawiania miana roztworów: KMnO_4 , I_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?
- 4.4.26. Omówić zasady oznaczeń jodometrycznych: As_2O_3 , Cu(II), S^{2-} , Fe(III), H_2O_2 , ClO^- , SO_3^{2-} , SCN^- , HCHO i $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.
- 4.4.27. Omówić zasady następujących metod redoksymetrycznych: bromianometrii, jodanometrii, chromianometrii, cerometrii, ferrometrii, tytanometrii, askorbino-metrii.

4.5. Miareczkowe metody wytrąceniowe. Argentometria

4.5.1. Ogólna charakterystyka miareczkowych metod wytrąceniowych

Do tego działu analizy miareczkowej należą metody polegające na reakcjach tworzenia się trudno rozpuszczalnych osadów o ściśle określonym składzie, powstających szybko i łatwo opadających na dno naczynia. Wytrącanie osadu następuje podczas dodawania mianowanego roztworu odczynnika wytrącającego. Koniec miareczkowania stwierdza się najczęściej stosując odpowiednie wskaźniki, które są indywidualnie dobierane do danej metody.

W miareczkowych metodach wytrąceniowych spotyka się również reakcje stosowane w analizie wagowej, np. oznaczenie srebra czy chlorków w postaci AgCl . Zasadnicza różnica w warunkach oznaczania polega na tym, że w analizie wagowej dodaje się nadmiar odczynnika wytrącającego, podczas gdy w miareczkowaniach wytrąceniowych ilość dodanego odczynnika musi być ściśle równoważna ilości składnika oznaczanego. Nadmiar odczynnika wytrącającego, stosowany w analizie wagowej w celu zmniejszenia rozpuszczalności osadu, nie występuje podczas miareczkowych oznaczeń wytrąceniowych. Dlatego w oznaczeniach tych stosuje się reakcje, w wyniku których tworzą się osady bardzo trudno rozpuszczalne.

Miareczkowej analizy wytrąceniowej nie można podzielić na grupy tak, jak alkacymetrii lub redoksymetrii. Większość oznaczeń musi być traktowanych oddzielnie. Stosunkowo największą grupę stanowią oznaczenia argentometryczne, polegające na tworzeniu się trudno rozpuszczalnych soli srebra, np. AgCl , AgI , AgSCN . Ponieważ stosuje się tutaj mianowany roztwór AgNO_3 , stąd nazwa *argentometria* (łac. *argentum* — srebro). Należy jednak podkreślić, że oznaczenia argentometryczne nie zawsze polegają na wytrącaniu osadów. Podczas oznaczania cyjanków, w czasie miareczkowania roztworu cyjanku mianowanym roztworem AgNO_3 , tworzy się rozpuszczalny kompleks $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ i dopiero nadmiar AgNO_3 powoduje zmętnienie wywołane powstaniem trudno rozpuszczalnego osadu AgCN . Metodę tę, jako opartą na tworzeniu rozpuszczalnego kompleksu, należy zaliczyć do kompleksometrii (patrz p. 4.6.1).

4.5.2. Mianowany roztwór AgNO_3

Argentometria jest działem wytrąceniowej analizy miareczkowej, w której oznaczanie substancji prowadzi się przez miareczkowanie mianowanym roztworem soli srebra, najczęściej AgNO_3 , który można przygotować następującymi sposobami:

— przez rozpuszczenie w wodzie odważki azotanu srebra o wysokim stopniu czystości;

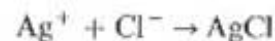
— przez rozpuszczenie odważki chemicznie czystego srebra (w postaci druciku) w 10 ml ok. 30% (m/m) HNO_3 ; po rozpuszczeniu srebra roztwór odparowuje się w celu usunięcia tlenków azotu (odbarwienie roztworu);

— miano roztworu AgNO_3 oznacza się stosując jako substancję wzorcową NaCl lub KCl .

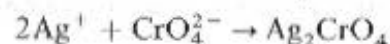
W pracowni analizy ilościowej miano roztworu AgNO_3 o stężeniu 0,05 mol/l ustala się na odważki wysuszonego w temp. 110°C NaCl lub KCl . Odważkę NaCl (ok. 150 mg) rozpuszcza się w ok. 60 ml wody destylowanej (nie zanieczyszczonej chlorkami), dodaje kilka kropli K_2CrO_4 i miareczkuje roztworem AgNO_3 aż do powstania wyraźnego czerwono-brunatnego zabarwienia nie znikającego w ciągu 20 s mieszania (por. oznaczenie chlorków metodą Mohra).

4.5.3. Oznaczanie chlorków metodą Mohra

Zasada oznaczenia. Metoda Mohra polega na bezpośrednim miareczkowaniu obojętnego roztworu chlorku mianowanym roztworem AgNO_3 w obecności K_2CrO_4 jako wskaźnika. W czasie miareczkowania wytrąca się najpierw trudno rozpuszczalny osad AgCl



Gdy praktycznie cała ilość jonów Cl^- zostanie wytrącona, nadmiar roztworu AgNO_3 wytrąca chromian srebra, którego brunatno-czerwone zabarwienie wskazuje na koniec miareczkowania



Odczyn roztworu powinien być obojętny, ponieważ w roztworze kwaśnym jony wodorowe łączą się z jonami CrO_4^{2-} , tworząc jony HCrO_4^- i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Powoduje to zmniejszenie stężenia jonów CrO_4^{2-} , a w bardziej kwaśnych roztworach osad nie wytrąca się wcale.

Ag_2CrO_4 , jako sól słabego kwasu, ulega rozpuszczeniu w kwaśnych roztworach. W roztworach silnie zasadowych ($\text{pH} > 10,5$) następuje wytrącanie osadu Ag_2O



Metody Mohra nie można stosować do oznaczania chlorków w obecności anionów tworzących w roztworach obojętnych trudno rozpuszczalne sole srebrne (Br^- , I^- , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}), kationów tworzących trudno rozpuszczalne chromiany (Ba^{2+} , Pb^{2+}) oraz substancji redukujących AgNO_3 do srebra metalicznego (np. jony Fe^{2+}).

Metodą Mohra można oznaczać bromki. Nie można jednak stosować tej metody do oznaczania jodków i tiocyjanianów, ponieważ jodek i tiocyjanian srebra silnie adsorbują jony chromianowe, przez co punkt równoważności nie jest wyraźny. Metodę tę można stosować do oznaczania srebra przez dodanie nadmiaru mianowanego roztworu NaCl, który odmiareczkowuje się roztworem AgNO_3 .

Historycznie pierwszą miareczkową metodą wytrąceniową była metoda Gay-Lussaca (1829 r.). Polegała ona na wytrącaniu AgCl przez dodawanie roztworu NaCl. Gay-Lussac nie używał żadnego wskaźnika, tylko koniec miareczkowania stwierdzał sposobem kropłowym, obserwując czy dodana kropla odczynnika wytrąca jeszcze osad. Metodę Gay-Lussaca udoskonalił właśnie Mohr, wprowadzając w 1856 r. jako wskaźnik chromian potasu.

Wykonanie oznaczenia. Po rozcieńczeniu próbki w kolbie miarowej odmierza się pipetą 25 ml (lub 20 ml) roztworu i przenosi do kolby stożkowej. Roztwór rozcieńcza się do objętości ok. 60 ml, dodaje 5–6 kropli roztworu K_2CrO_4 o stężeniu 1 mol/l i miareczkuje mianowanym roztworem AgNO_3 aż do powstania zabarwienia czerwono-brunatnego, nie znikającego w ciągu 20 s mieszania.

Obliczanie wyników. Zawartość chlorków w próbce oblicza się na podstawie wzoru (4.7)

$$m_{\text{Cl}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3}}{1000} \cdot 35,45 \text{ W}$$

gdzie: c_{AgNO_3} — stężenie molowe roztworu AgNO_3 , V_{AgNO_3} — liczba ml roztworu AgNO_3 zużyta na zmiareczkowanie, W — współmierność kolby miarowej z pipetą.

4.5.4. Oznaczanie chlorków metodą Volharda

Zasada oznaczania. Metoda Volharda polega na dodaniu nadmiaru mianowanego roztworu AgNO_3 do zakwaszonego kwasem azotowym roztworu chlorków. Nadmiar AgNO_3 odmiareczkowuje się mianowanym roztworem KSCN lub NH_4SCN w obecności alunu żelazowo-amonowego jako wskaźnika.

Po wytrąceniu srebra kropla nadmiaru roztworu tiocyjanianu powoduje powstanie różowego zabarwienia, ponieważ tworzy się czerwony kompleks FeSCN^{2+} .

Należy podkreślić, że Fe (III) tworzy z tiocyjanianami szereg kompleksów o wzorze ogólnym $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$, w którym liczba koordynacji n przyjmuje wartości od 1 do 6. Skład tych kompleksów zależy od stężenia tiocyjanianów. W roztworach rozcieńczonych $c_{\text{SCN}^-} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l wobec nadmiaru jonów Fe^{3+} tworzy się najprostszy kompleks FeSCN^{2+} .

Zawartość chlorku oblicza się z różnicy początkowej objętości roztworu AgNO_3 i objętości dodanego nadmiaru, którą określa się na podstawie zużytej objętości roztworu tiocyjanianu.

Dużą zaletą metody Volharda jest możliwość miareczkowania chlorków w środowisku kwaśnym. Nie zawsze można tak zubożyć roztwór, jak tego wymaga metoda Mohra. W metodzie Volharda nie przeszkadzają takie aniony, jak PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ lub AsO_4^{3-} oraz kationy, które ulegają hydrolizie, np. Al^{3+} , Fe^{3+} .

W metodzie Volharda miareczkowany roztwór znajduje się w zetknięciu z dwoma osadami: AgCl i AgSCN o różnej rozpuszczalności (AgSCN jest trudniej rozpuszczalny niż AgCl ; $K_{s,\text{AgCl}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $K_{s,\text{AgSCN}} = 1,0 \cdot 10^{-12}$). Po odmiareczkowaniu więc AgNO_3 tiocyjanianem, nadmiar dodanego NH_4SCN zaczyna reagować z uprzednio wytrąconym AgCl , na skutek czego roztwór się odbarwia



Barwa kompleksu FeSCN^{2+} zanika w ciągu ok. minuty, dalszy dodatek NH_4SCN przywraca chwilowo różowe zabarwienie, które następnie zanika na skutek powyższej reakcji. Dlatego zużycie tiocyjanianu będzie znacznie większe niż jest to konieczne do osiągnięcia punktu równoważności (PR). Jak wykazały obliczenia błąd może być rzędu 10%. Aby zapobiec reakcji tiocyjanianu z AgCl można zastosować odsączenie AgCl przed dodaniem tiocyjanianu. Taki sposób stosowano dawniej, obecnie na ogół dodaje się niewielką ilość nitrobenzenu i „wykłóca” zawiesinę. Nitrobenzen ulega silniej adsorpcji na powierzchni cząstek osadu, lepiej zwilża osad niż woda i oddziela fazę stałą od roztworu wodnego, uniemożliwiając tym samym reakcję jonów SCN^- z AgCl . Dodanie nitrobenzenu ma tu dodatkową zaletę, ponieważ zapobiega adsorpcji AgNO_3 na osadzie AgCl .

Podczas miareczkowania bromków i jodków nie potrzeba dodawać nitrobenzenu, ponieważ iloczyny rozpuszczalności tych związków są mniejsze niż iloczyn rozpuszczalności AgSCN .

Mianowany roztwór NH_4SCN . W metodzie Volharda używa się dwóch mianowanych roztworów: AgNO_3 i NH_4SCN . W celu przygotowania 0,5 l roztworu 0,05 mol/l NH_4SCN należy rozpuścić ok. 2 g krystalicznego NH_4SCN w 0,5 l wody. Do ustalenia molowości tego roztworu służy roztwór mianowany AgNO_3 . Odmierza się 25 ml roztworu AgNO_3 , rozcieńcza do 100 ml, dodaje 5 ml HNO_3 (1+1) oraz 3 ml roztworu alunu żelazowo-amonowego i miareczkuje powoli roztworem tiocyjanianu, intensywnie mieszając, aż do różowego zabarwienia roztworu nad osadem.

Wykonanie oznaczenia. 25 (20) ml badanego roztworu rozcieńcza się w kolbie stożkowej o pojemności 300 ml do objętości 70 ml, dodaje 5 ml HNO_3 (1+1) i z biurety lub pipety odmierzoną ilość mianowanego roztworu AgNO_3 tak dobraną, aby jego nadmiar wynosił ok. 10 ml. Następnie dodaje się 3 ml nitrobenzenu. Kolbę zamyka się korkiem i wytrząsa jej zawartość w ciągu minuty. Skoagulowany osad chlorku powinien opadać na dno, pozostawiając klarowny roztwór. Następnie dodaje się 1 ml roztworu alunu żelazowo-amonowego o stężeniu 40% (m/m) i nadmiar azotanu srebra odmiareczkuje się roztworem NH_4SCN o stężeniu 0,05 mol/l aż do wystąpienia różowego zabarwienia roztworu nie znikającego w ciągu 1-minutowego mieszania.

Obliczanie wyniku

$$\left[\frac{c_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3}}{1000} - \frac{c_{\text{NH}_4\text{SCN}} V_{\text{NH}_4\text{SCN}}}{1000} \right] \cdot 35,45 \cdot W \quad (4.86)$$

gdzie: V_{AgNO_3} — liczba ml roztworu AgNO_3 o stężeniu molowym c_{AgNO_3} , dodana do próbki, $V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ — liczba ml roztworu NH_4SCN o stężeniu molowym $c_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ zużyta na odmiareczkowanie nadmiaru roztworu AgNO_3 , W — współmierność kolby miarowej z pipetą.

Ponieważ 1 mol jonów Ag^+ reaguje z 1 molem jonów SCN^- , wyrażenie w nawiasie oznacza liczbę moli jonów Ag^+ , która przereagowała z chlorkami (liczba moli wprowadzona, pomniejszona o liczbę moli znajdujących się w nadmiarze w stosunku do ilości chlorków w próbce). Ponieważ 1 mol jonów Ag^+ reaguje z 1 molem jonów Cl^- , liczba moli jonów Ag^+ jest równa liczbie moli jonów Cl^- . Liczbę gramów chlorków otrzymuje się po pomnożeniu liczby moli jonów Cl^- przez ich masę molową.

4.5.5. Oznaczanie tiocyjanianów metodą Volharda

Wykonanie oznaczenia. 25 (20) ml badanego roztworu rozcieńcza się w kolbie stożkowej o pojemności 300 ml do objętości ok. 70 ml, dodaje się 5 ml HNO_3 (1+1) i z biurety lub pipety odmierzoną ilość mianowanego roztworu AgNO_3 tak dobraną, aby jego nadmiar wynosił ok. 10 ml. Następnie dodaje się 1 ml roztworu alunu żelazowo-amonowego o stężeniu 40% (m/m) i nadmiar azotanu srebra odmiareczkuje się roztworem 0,05 mol/l NH_4SCN . Koniec miareczkowania poznaje się po wystąpieniu różowego zabarwienia roztworu. Miano roztworu NH_4SCN nastawia się na roztwór AgNO_3 . Roztwór musi być kwaśny, ponieważ w środowisku obojętnym lub zasadowym jony Fe^{3+} ulegałyby hydrolizie i zabarwiały roztwór, utrudniając stwierdzenie końca miareczkowania.

Obliczanie wyniku

$$\left(\frac{c_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3}}{1000} - \frac{c_{\text{NH}_4\text{SCN}} V_{\text{NH}_4\text{SCN}}}{1000} \right) \cdot 58,08 \cdot W \quad (4.87)$$

4.5.6. Oznaczanie chlorowców w obecności wskaźników adsorpcyjnych metodą Fajansa i Hassela

Zasada oznaczenia. Metoda Fajansa i Hassela polega na wykorzystaniu właściwości adsorpcyjnych fluorowcowych związków srebra. W PR miareczkowania następuje zmiana ładunku na powierzchni osadu i adsorpcja wskaźnika, czemu towarzyszy zmiana zabarwienia. Zmiana ładunku na powierzchni osadu jest związana z rodzajem (znakiem) ładunku adsorbowanych jonów, np. podczas oznaczania chlorowców osad ma ładunek ujemny na skutek adsorpcji jonów chlorowców. Skład osadu można wyrazić wzorem

$$[m(\text{AgCl})]n\text{Cl}^- n\text{Na}^+ \quad (4.88a)$$

Po zakończonym miareczkowaniu, kiedy w roztworze znajduje się nadmiar jonów Ag^+ , one przede wszystkim, jako jony wspólne z osadem ulegają adsorpcji i powierzchnia osadu ma ładunek dodatni

$$[m(\text{AgCl})]n\text{Ag}^+ n\text{NO}_3^- \quad (4.88b)$$

Warstwa przeciwjonów (Na^+ , NO_3^-) jest adsorbowana słabo i może być łatwo zastąpiona przez inne jony. Silniej od jonów

azotanowych są adsorbowane aniony wskaźników adsorpcyjnych fluoresceiny, cozyny (tetrabromofluoresceiny), dichlorofluoresceiny. Zastąpienie anionu NO_3^- przez anion fluoresceiny, która jest bardzo słabym kwasem, jest związane z powstaniem na powierzchni osadu zabarwionego na kolor czerwony związku srebra z fluoresceiną. Jeżeli do takiego roztworu dodać nadmiar jonów chlorkowych, to osad odbarwi się, ponieważ zamiast jonów Ag^+ zostaną zaadsorbowane jony Cl^- i nastąpi desorpcja jonów fluoresceiny. Tak więc wskaźniki adsorpcyjne wykazują zmianę barwy nie roztworu, lecz powierzchni wytrąconego osadu. Fluoresceina i jej pochodne są wskaźnikami jonów Ag^+ zaadsorbowanych na powierzchni osadu.

Wykonanie oznaczenia. Do badanego osadu chlorowców dodaje się kilka kropli 0,1-proc. roztworu wodnego fluoresceiny lub dichlorofluoresceiny i miareczkuje roztworem AgNO_3 o stężeniu 0,1 mol/l. Z chwilą, gdy osad AgCl zacznie zbijać się w kłaczki, dodaje się bardzo powoli roztwór AgNO_3 , energicznie mieszając, aż do raptownego zabarwienia się osadu na czerwono.

Stężenie molowe AgNO_3 należy ustalić tym samym sposobem, stosując jako substancję wzorcową NaCl . Obliczenie wyniku jest identyczne jak przy oznaczaniu chlorków metodą Mohra.

4.5.7. Krzywa miareczkowania wytrąceniowego

Krzywa miareczkowania reakcji wytrąceniowej przedstawia zmiany stężenia jonów miareczkowanych X, wyrażone jako pX — wykładnik stężenia danych jonów. X ($\text{pX} = -\lg [\text{X}]$) w miarę dodawania roztworu mianowanego. Jako przykład omówiono krzywą miareczkowania chlorków azotanem srebra (metoda Mohra).

Obliczanie punktów krzywej miareczkowania

0 i I etap miareczkowania (tabl. 4.10). Wykładnik stężenia jonów chlorkowych oblicza się jako ujemny logarytm ze stężenia jonów chlorkowych. Stężenie jonów chlorkowych po dodaniu 50 ml roztworu AgNO_3 (lp. 2) oblicza się, uwzględniając, że objętość roztworu po dodaniu titrantu wynosi 150 ml (objętości zajmowanej przez osad nie uwzględnia się). W tych 150 ml roztworu znajduje się 50 ml roztworu

Tablica 4.10. Obliczenie punktów krzywej miareczkowania wytrąceniowego, argentometrycznego (100 ml roztworu Cl^- o stężeniu 0,1 mol/l miareczkowane roztworem AgNO_3 o stężeniu 0,1 mol/l)

Lp.	Liczba dodawanych ml AgNO_3	Etap miareczkowania	Stężenie $[\text{Cl}^-]$ mol/l	Wzór do obliczenia pCl	pCl	Skok miareczkowania	
1	0	0	0,1	$\text{pCl} = -\lg [\text{Cl}^-]$	1	1,5 2,3 3,3 4,3	5 5,7 6,7 7,7
2	50	I	$0,033$	$\text{pCl} = -\lg [\text{Cl}^-]$			
3	90		$5 \cdot 10^{-3}$				
4	99		$5 \cdot 10^{-4}$				
5	99,9		$5 \cdot 10^{-5}$				
6	100	II(PR)	$\sqrt{K_{\text{AgCl}}}$	$\text{pCl} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{AgCl}}$			
7	100,1	III	Stężenie $[\text{Ag}^+]$	$\text{pCl} = \text{p}K_{\text{AgCl}} + \lg [\text{Ag}^+]$			
8	101		$5 \cdot 10^{-5}$				
9	110		$5 \cdot 10^{-3}$				

Cl^- o stężeniu 0,1 mol/l, które nie przereagowały z AgNO_3 . Należy więc obliczyć stężenie molowe chlorków, jakie otrzymuje się po rozcieńczeniu 50 ml roztworu Cl^- o stężeniu 0,1 mol/l do objętości 150 ml. Obliczenia prowadzi się na podstawie zależności (4.5) między stężeniami molowymi a objętościami roztworów tej samej substancji

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \frac{50}{150} = \frac{c}{0,1}$$

skąd $c = 0,033$ mol/l

$$\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-] = -\lg 0,033 = 1,5 \quad (4.89)$$

Analogicznie oblicza się pCl dla innych punktów tego etapu miareczkowania.

II etap miareczkowania (tabl. 4.10, lp. 6). W PR miareczkowania stężenie jonów Cl^- jest równe stężeniu jonów Ag^+ i rozpuszczalności osadu. Jeżeli przez S oznaczy się rozpuszczalność AgCl , to

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = S_{\text{AgCl}}$$

zatem

$$[\text{Cl}^-]^2 = K_{s,\text{AgCl}} \quad [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{s,\text{AgCl}}} = \sqrt{10^{-10}} \quad (4.90)$$

$$\text{pCl} = 5$$

III etap miareczkowania (tabl. 4.10). Stężenie jonów chlorkowych po przekroczeniu PR miareczkowania oblicza się na podstawie iloczynu rozpuszczalności AgCl i stężenia nadmiaru jonów Ag^+ . W obecności nadmiaru jonów Ag^+ rozpuszczalność osadu zmniejsza się

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{s,\text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]}$$

$$\text{pCl} = \text{p}K_{s,\text{AgCl}} + \lg[\text{Ag}^+] \quad (4.91)$$

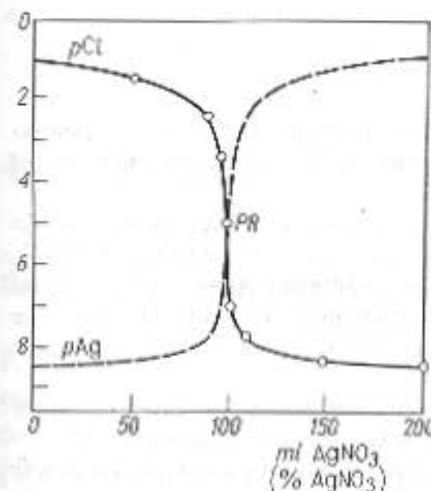
Stężenie jonów Ag^+ po dodaniu 101 ml roztworu AgNO_3 (tabl. 4.10, lp. 8) wynosi

$$\frac{201}{1} = \frac{0,1}{c} \quad c = 1 \cdot \frac{0,1}{201} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pCl} = 10 + \lg 5 \cdot 10^{-4} = 10 - 3,3 = 6,7$$

Analogicznie oblicza się pCl dla lp. 7 i 9. Krzywą miareczkowania jonów chlorkowych roztworem AgNO_3 przedstawiono na

rys. 4.19. Krzywa ta jest analogiczna do krzywych odpowiadających reakcji zobojętniania lub reakcji redoks. W miarę dodawania odczynnika wytrącającego stężenie chlorków maleje, początkowo powoli, następnie spadek pCl jest coraz szybszy i wreszcie w pobliżu PR następuje skokowa zmiana pCl, np. po dodaniu 90% AgNO_3 (90 ml) stężenie jonów chlorkowych zmienia się 20-krotnie (od 0,1 do $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l), natomiast w okolicy PR taką zmianę powoduje 0,2% AgNO_3 (0,2 ml).



Rys. 4.19. Krzywa miareczkowania chlorków roztworem AgNO_3

Po przejściu przez PR miareczkowania stężenie chlorków nie jest równe zero, ale przyjmuje wartości bardzo małe, nie mające praktycznego znaczenia. Stężenie to, jak wspomniano, oblicza się na podstawie stężenia nadmiaru jonów Ag^+ i iloczynu rozpuszczalności (III etap miareczkowania).

Na rysunku 4.19 linia przerywana wskazuje zmianę stężenia jonów Ag^+ , wyrażoną w jednostkach pAg. Krzywa pAg jest jakby odbiciem lustrzanym krzywej pCl, stężenie jonów Ag^+ zwiększa się odpowiednio do zmniejszania się stężeń Cl^- . W punkcie równowagi stężenia jonów Cl^- i Ag^+ są równe i dlatego krzywe przecinają się.

Wielkość skoku miareczkowania w miareczkowaniu wytrąceniowym zależy od rozpuszczalności tworzącego się osadu. Im mniejsza jest rozpuszczalność osadu, tym większy jest skok miareczkowania. Porównanie skoku miareczkowania dla chlorków, bromków i jodków oraz wykładników iloczynów rozpuszczalności ich soli srebrnych jest następujące:

$pK_{s, AgCl} = 10$	skok miareczkowania 4,3—5,7 pCl
$pK_{s, AgBr} = 12,4$	skok miareczkowania 4,3—8,1 pBr
$pK_{s, AgI} = 16$	skok miareczkowania 4,3—11,7 pI

Wielkość skoku miareczkowania zależy od rozpuszczalności osadu i, podobnie jak w innych działach analizy miareczkowej, od stężenia titrantu i roztworu miareczkowanego. Powyższe dane dotyczą roztworów o stężeniach 0,1 mol/l.

4.5.8. Ćwiczenia rachunkowe z argentometrii

- 4.5.1. Ile miligramów chlorków znajduje się w 500-miligramowej próbce soli, jeżeli po rozpuszczeniu jej w wodzie na zmiareczkowanie chlorków zużyto 41,3 ml roztworu $AgNO_3$ o stężeniu 0,0980 mol/l?
- 4.5.2. 5 g substancji zawierającej KCl i K_2SO_4 rozpuszczono w wodzie i rozcieńczono do obj. 1000 ml. Odmierzono 50 ml tego roztworu i dodano 25 ml roztworu $AgNO_3$ o stężeniu 0,1 mol/l. Na odmiareczkowanie nadmiaru $AgNO_3$ zużyto 12 ml NH_4SCN o stężeniu 0,13 mol/l. Jaka jest procentowa zawartość chlorków? Ile zużyto by ml roztworu $AgNO_3$ o stężeniu 0,1 mol/l, gdyby zawartość chlorków wynosiła 50%?
- 4.5.3. Ile ml 0,1 mol/l $AgNO_3$ zostanie zużyte na zmiareczkowanie chlorków w roztworze zawierającym 0,5 g mieszaniny NaCl i $NaNO_3$ w stosunku masowym 1:2?
- 4.5.4. Sucha mieszanina KCl i KSCN waży 0,3460 g. Po rozpuszczeniu mieszaniny zmiareczkowano chlorki i tiocyjaniany, zużywając 40,3 ml roztworu $AgNO_3$ o stężeniu 0,1000 mol/l. Obliczyć procentową zawartość KSCN w mieszaninie.
- 4.5.5. Nastawiając miano roztworu $AgNO_3$, zużyto przeciętnie 21,0 ml $AgNO_3$ na odważkę 0,2000 g NaCl. Jakie jest stężenie molowe roztworu $AgNO_3$? Jak jest jego miano względem KCl? Ile ml roztworu NH_4SCN o stężeniu 0,13 mol/l odpowiada 1 ml roztworu $AgNO_3$?
- 4.5.6. Ile ml NH_4SCN zużyje się na odmiareczkowanie roztworu $AgNO_3$, jeżeli do roztworu 0,7500 g substancji zawierającej 13,2% chlorków dodano 35,00 ml roztworu $AgNO_3$ o stężeniu 0,1020 mol/l? 1 ml roztworu NH_4SCN odpowiada 1,11 ml $AgNO_3$.

4.5.9. Pytania kontrolne

- 4.5.1. Jakie właściwości powinny wykazywać osady wytrącane w analizie miareczkowej wytrąceniowej?
- 4.5.2. Czy argentometria jest tylko działem miareczkowej analizy wytrąceniowej?
- 4.5.3. Dlaczego podczas oznaczania chlorków metodą Volharda dodaje się nitrobenzenu, a podczas oznaczania bromków i jodków dodatek ten jest niepotrzebny?
- 4.5.4. Dlaczego metody Mohra nie można stosować w środowisku kwaśnym?

- 4.5.5. Dlaczego w metodzie Volharda oznaczania tiocyjanianów nie miareczkuje się bezpośrednio $AgNO_3$, tylko dodaje jego nadmiar, który następnie się odmiareczkuje?
- 4.5.6. Jaki odczyn i dlaczego powinien mieć roztwór podczas oznaczania metodą Volharda?
- 4.5.7. Na czym polega działanie wskaźników adsorpcyjnych?
- 4.5.8. W jakiej metodzie, Mohra czy Volharda, błąd w wyznaczeniu PK jest mniejszy?
- 4.5.9. Od czego zależy wielkość skoku miareczkowania w miareczkowaniach wytrąceniowych?
- 4.5.10. Jak się oblicza wykładnik stężenia jonów X^- przed PR miareczkowania, w PR miareczkowania i po przekroczeniu PR miareczkowania?

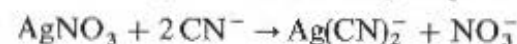
4.6. Kompleksometria

4.6.1. Podział i rozwój kompleksometrii

Kompleksometrią nazywa się dział analizy miareczkowej, w którym oznacza się substancje za pomocą miareczkowania, w czasie którego następuje utworzenie rozpuszczalnych i słabo zdysocjowanych kompleksów. Określenie „kompleksometria” obejmuje więc w zasadzie wszystkie metody polegające na tworzeniu w czasie miareczkowania rozpuszczalnych i trwałych kompleksów. W zależności od rodzaju tworzącego się kompleksu, miareczkowania kompleksometryczne można podzielić na takie, w których tworzą się kompleksy niechelatowe (kompleksy utworzone przez ligandy jednofunkcyjne) jednomiejscowe (por. 4.6.2) i kompleksy chelatowe, utworzone przez ligandy wielofunkcyjne (wielokleszczowe). W tym drugim przypadku IUPAC zaleca określenie: *miareczkowanie chelatometryczne* [4.1].

Do metod polegających na tworzeniu kompleksów niechelatowych (miareczkowanie kompleksometryczne niechelatometryczne) zalicza się np. argentometryczne oznaczenie cyjanków i oznaczenia merkurymetryczne.

Argentometryczne oznaczanie cyjanków metodą Liebiga było historycznie pierwszą metodą kompleksometryczną (1851 r.). Polega ono na tworzeniu rozpuszczalnego kompleksu w czasie miareczkowania cyjanku mianowanym roztworem $AgNO_3$



4.6.2. Podstawy teoretyczne kompleksometrii

Wiadomości podstawowe

Kompleks składa się z dwóch zasadniczych składników: atomu centralnego i ligandów. Atom centralny jest akceptorem, a ligand donorem elektronów. Tworzenia się kompleksu można przedstawić ogólnym równaniem



Cechą charakterystyczną kompleksów są wiązania koordynacyjne, w których wiążąca para elektronowa pochodzi od ligandu. Wiązanie takie oznacza się zwykle strzałką biegnącą od atomu ligandowego do metalu ($L \rightarrow M$). Atom ligandowy (donorowy, koordynacyjny) jest to atom bezpośrednio połączony z atomem centralnym [4.11].

Atomem centralnym nazywa się atom lub jon będący ośrodkiem koordynacji. Najczęściej jest to jon metalu z grupy metali przejściowych. Dookoła atomu centralnego koordynowane są ligandy — jony lub cząsteczki połączone bezpośrednio wiązaniem koordynacyjnym z atomem centralnym.

Atom centralny wraz z ligandami tworzy wewnętrzną sferę koordynacji, którą we wzorach umieszcza się na ogół w nawiasach kwadratowych (ostatnio podaje się też wzory kompleksów w rozтворach bez nawiasów kwadratowych). Wewnętrzną sferę koordynacji można określić jako przestrzeń wokół jonu centralnego zajmowaną przez koordynowane ligandy. Zewnętrzną sferę koordynacji stanowią jony znajdujące się poza wewnętrzną sferą koordynacji, zobojętniające ładunek jonu kompleksowego. W związku kompleksowym $K_4[Fe(CN)_6]$ wewnętrzną sferę koordynacji stanowi jon kompleksowy $[Fe(CN)_6]^{4-}$, natomiast zewnętrzną — jony K^+ . Jon kompleksowy jest to jon wieloatomowy złożony z atomu centralnego i koordynowanych ligandów. Związek zawierający jon kompleksowy, którego ładunek jest zobojętniony przez odpowiedni kation lub anion — nazywa się *solą kompleksową*.

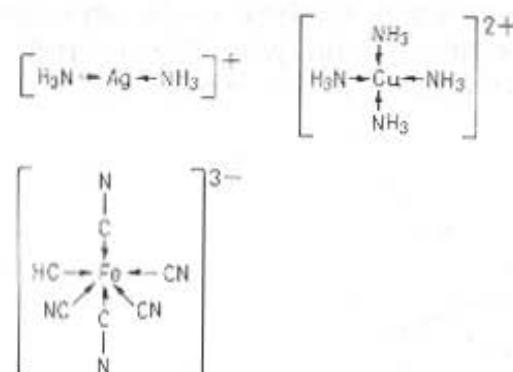
Kompleks może mieć ładunek lub być cząsteczką obojętną. Ładunek kompleksu wynika z algebraicznej sumy ładunków atomu centralnego i ligandów.

Liczba koordynacji jest to liczba wiązań koordynacyjnych utworzonych przez atom centralny, czyli liczba ligandów, które są zgrupowane w kompleksie prostym, dookoła atomu centralnego. Najczęściej liczby koordynacji wynoszą 4 i 6. Liczba koordynacji wiąże się z przestrzenną strukturą kompleksów.

Wyróżniamy liczbę koordynacji maksymalną i charakterystyczną. Maksymalna liczba koordynacji określa największą liczbę wiązań koordynacyjnych, które może utworzyć atom centralny. Charakterystyczna liczba koordynacji jest to liczba koordynacji występująca najczęściej dla danego metalu. Na ogół liczby te pokrywają się, choć mogą być wyjątki np. dla jonu Cu^{2+} charakterystyczna liczba koordynacji wynosi 4, natomiast maksymalna 6. Kompleks, w którym liczba wiązań koordynacyjnych jest równa maksymalnej liczbie koordynacji atomu centralnego, nazywa się *kompleksem koordynacyjnie nasyconym*.

Liczba koordynacji określa liczbę miejsc koordynacyjnych atomu centralnego — atom centralny ma tyle miejsc koordynacyjnych, ile wynosi jego maksymalna liczba koordynacji. Ligand zależnie od swoich właściwości może zajmować jedno albo kilka miejsc koordynacyjnych atomu centralnego. Ligandy, które zajmują jedno miejsce w wewnętrznej sferze koordynacji jonu centralnego, nazywają się *ligandami jednofunkcyjnymi* (jednomiejscowymi). Ligandy, które zajmują dwa lub więcej miejsc koordynacyjnych, nazywają się *ligandami wielofunkcyjnymi*, *wielokleszczowymi* lub *chelatowymi*. Jedno miejsce koordynacyjne zajmują takie ligandy, jak: H_2O , NH_3 , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- i in.

Kompleksy homoligandowe (utworzone przez jednofunkcyjne ligandy) nazywają się kompleksami prostymi, są to przykładowo



W podanych przykładach Ag^+ ma liczbę koordynacyjną 2, Cu^{2+} — 4, a Fe^{3+} — 6. Każdy z tych ligandów zajmuje jedno miejsce koordynacyjne, dlatego liczba ligandów zgrupowanych wokół jonu centralnego jest równa liczbie koordynacji.

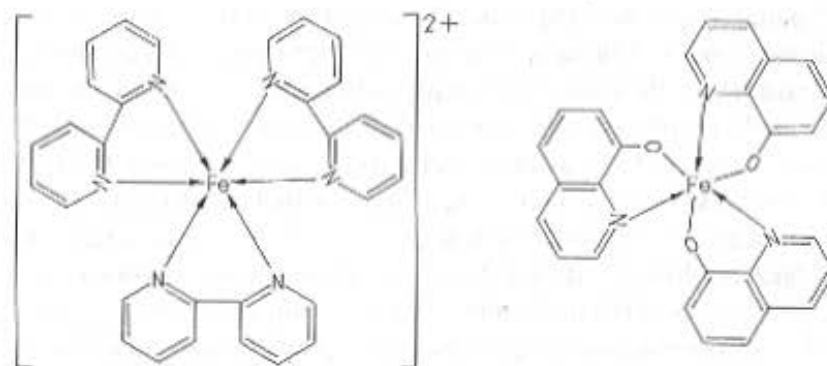
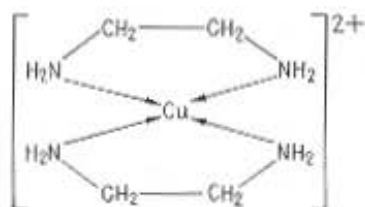
Kompleks zawierający jeden jon centralny i więcej niż jeden rodzaj ligandów nazywa się kompleksem heteroligandowym (różnoligandowym, mieszanym). Kompleks zawierający jeden rodzaj ligandów nazywa się kompleksem homoligandowym. Przykładami kompleksów homoligandowych są wymienione wyżej kompleksy proste i kompleksy metali z kompleksonami. Przykładami kompleksów heteroligandowych są kompleksy $[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{I}_2]^{2-}$ i $[\text{Bi}(\text{SCN})_3\text{Br}_3]^{3-}$. W kompleksometrii przykładem kompleksów heteroligandowych mogą być hydroksykompleksy $\text{MY}(\text{OH})$, gdzie $\text{Y} = \text{EDTA}$.

Zależnie od liczby atomów centralnych w cząsteczce, kompleksy można podzielić na jednordzeniowe — zawierające jeden atom centralny (ML_n) i wielordzeniowe — zawierające 2 lub więcej atomów centralnych (M_mL_n), których ligandy tworzą sfery koordynacji łączące się za pośrednictwem grup mostkowych.

W kompleksometrii mamy do czynienia przede wszystkim z kompleksami jednordzeniowymi, homoligandowymi i chelatowymi.

Kompleksy chelatowe

Kompleksy chelatowe, będące podstawą kompleksometrii, tworzą ligandy wielokleszczowe. Ligandy wielokleszczowe (wielofunkcyjne) muszą oczywiście zawierać więcej niż jeden atom ligandowy. Charakteryzują się tym przede wszystkim odczynnikami organiczne. Jako przykłady ligandów wielofunkcyjnych wymienić można etylenodiaminę, α, α' -dipirydył, 8-hydroksychinolinę (oksychinolinę, oksynę). Wzory kompleksów utworzonych przez te ligandy są następujące:



Z wzorów tych widać, że każda cząsteczka etylenodiaminy, dipirydyłu lub oksyny zajmuje dwa miejsca koordynacyjne $\text{Cu}(\text{II})$ lub $\text{Fe}(\text{III})$. Są to więc ligandy dwukleszczowe (dwufunkcyjne, dwumiejscowe). Na skutek tego liczba przyłączonych cząsteczek ligandu jest 2-krotnie mniejsza niż w przypadku ligandów jednofunkcyjnych (tzn. $\text{Cu}(\text{II})$ zamiast 4 cząsteczek amoniaku przyłącza 2 cząsteczki etylenodiaminy, a $\text{Fe}(\text{III})$ zamiast 6 jonów CN^- przyłącza 3 cząsteczki dipirydyłu itd.).

Utworzenie kompleksów przez ligandy wielokleszczowe jest związane z powstaniem pierścieni. Kompleks, w którym metal wchodzi w skład pierścienia utworzonego przez koordynację ligandu wielokleszczowego, nazywa się *kompleksem chelatowym* (pierścieniowym). Są to więc cykliczne związki kompleksowe utworzone przez jon centralny i wielokleszczowe ligandy. Termin *chelata* pochodzi od greckiego słowa *chela* oznaczającego szczypce, kleszcze [4.5].

Kompleksy chelatowe są trwalsze niż odpowiednie kompleksy proste, np. kompleks $\text{Cu}(\text{II})$ z etylenodiaminą jest trwalszy niż kompleks $\text{Cu}(\text{II})$ z amoniakiem. Zwiększenie trwałości kompleksu chelatowego, w porównaniu z kompleksem niechelatowym o podobnych ligandach, nazywa się *efektem chelatowania*. Wzrost trwałości jest spowodowany większą zmianą entropii podczas reakcji tworzenia kompleksu chelatowego i większą kowalentnością wiązania [4.12].

We wzorze oksychinolinianu $\text{Fe}(\text{III})$ zaznaczone są wiązania odpowiadające wartościowości głównej (linia ciągła) i pobocznej (strzałka). Pojęcie *wartościowości głównej* i *pobocznej* wprowadził Werner, który jest twórcą teorii koordynacji. Teoria ta pojęcie kompleksu i koordynacji opiera na trzech najważniejszych postulatach: 1) metale mają dwa rodzaje wartościowości — główną i poboczną;

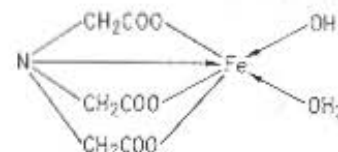
2) metale dążą do wysycenia obu rodzajów wartościowości; 3) wartościowości poboczne mają określone kierunki w przestrzeni dookoła jonu centralnego. W nowszym ujęciu, liczba wartościowości głównych odpowiada stopniowi utlenienia metalu, natomiast wartościowość poboczna odpowiada wiązaniu koordynacyjnemu. Żelazo (III) przyłącza 3 cząsteczki oksyny, łącząc się z każdą z nich wartościowością główną i poboczną. Połączenie wartościowością główną, charakterystyczne dla połączeń zdolnych do dysocjacji, następuje z wyrugowaniem wodoru z grupy OH. Etylenodiamina oraz α, α' -dipirydyl zostają przyłączone tylko za pomocą wartościowości pobocznych, charakterystycznych dla połączeń niezdolnych do dysocjacji.

Obecnie uważa się, że nie ma różnicy między wiązaniami wartościowością główną i poboczną. Oba wiązania są wiązaniami koordynacyjnymi, ale mogą mieć charakter jonowy lub kowalencyjny. Grupy kwasowe (patrz s. 385) tworzą przede wszystkim wiązania jonowe, natomiast charakter wiązania grupy koordynacyjnej może być różny, zależnie od atomu donorowego, np. N i S tworzą przeważnie wiązania kowalencyjne [4.13].

Należy zwrócić uwagę, że oksychinolinian Fe(III) nie ma ładunku; dodatni ładunek kationu został całkowicie skompensowany ujemnymi ładunkami trzech cząsteczek ligandu. Obojętny kompleks chelatowy, w którym dodatni ładunek jonu centralnego został skompensowany ujemnym ładunkiem ligandu, nazywa się *wewnętrznym chelatem*. Związki utworzone przez ligandy dwukleszczowe mają duże znaczenie analityczne, ponieważ są z reguły trudno rozpuszczalne w wodzie, dobrze natomiast rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych takich, jak chloroform i czterochlorek węgla. Umożliwia to ich ekstrakcję z roztworów wodnych do fazy organicznej i następnie najczęściej kolorymetryczne oznaczenie małych ilości metali. Wewnętrzne chelaty mają najczęściej intensywne, charakterystyczne zabarwienie i postać krystaliczną. W bardzo małym stopniu dysocjują, odznaczają się dużą odpornością chemiczną, niektóre z nich mogą sublimować bez rozkładu. Dzięki tym właściwościom znalazły one zastosowanie do wykrywania i oznaczania wagowego oraz w metodach fizykochemicznych, zwłaszcza optycznych.

Do kompleksów chelatowych nie mających ładunku zaliczyć należy niektóre związki utworzone przez ligandy wielokleszczowe (cztero-, sześciokleszczowe). Są to związki na ogół dobrze rozpuszczalne

w wodzie, np. Fe(III) tworzy się z kwasem nitrylotrioctowym ($\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ — komplekson I) kompleks obojętny. Kwas nitrylotrioctowy jest przykładem ligandu czterokleszczowego, podstawia on cztery miejsca koordynacyjne Fe, tworząc trzy pierścienie pięcioczłonowe. Ponieważ liczba koordynacyjna Fe wynosi 6, zostają jeszcze przyłączone dwie cząsteczki wody



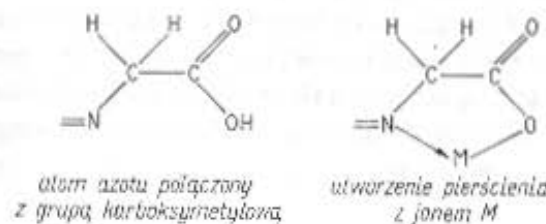
Możliwość powstania kompleksów chelatowych uwarunkowana jest obecnością grup kwasowych (solotwórczych) i grup koordynacyjnych (koordynujących) w cząsteczce odczynnika organicznego.

Grupy kwasowe są to grupy wchodzące w skład odczynnika chelatującego, których koordynacja przez jon metalu związana jest na ogół z odszczepieniem protonu. Do ważniejszych grup kwasowych należą hydroksylowa $-\text{OH}$, karboksylowa $-\text{COOH}$, oksymowa $=\text{N}-\text{OH}$, iminowa $=\text{NH}$, tiolowa $-\text{SH}$. Grupy te zawierają wodór, który może być zastąpiony przez metal.

Grupy koordynujące są to grupy wchodzące w skład odczynnika chelatującego, zawierające atom z wolną parą elektronową, np. grupy aminowe $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, grupa azowa $-\text{N}=\text{N}-$, karbonylowa $=\text{CO}$, tionylowa $=\text{CS}$, eterowa $-\text{O}-$ itp.

Z obecnością i wzajemnym położeniem grup kwasowych i koordynujących jest związane powstawanie i trwałość kompleksów chelatowych. Grupy te powinny być tak usytuowane, aby powstający pierścień zawierał 5 lub 6 atomów, bowiem pierścienie zawierające inną liczbę atomów są mniej trwałe.

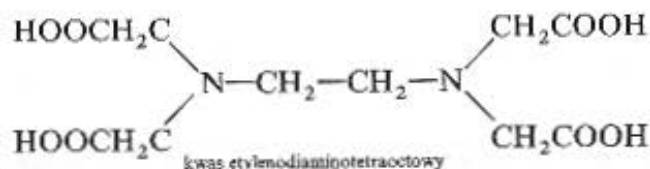
Pierścień utworzony przez kompleksony, których charakterystycznym ugrupowaniem jest atom N połączony z dwiema grupami karboksymetyłowymi $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, można przedstawić następująco:



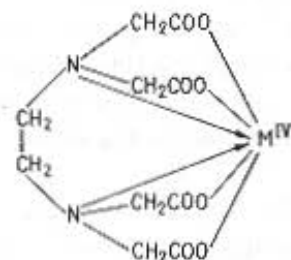
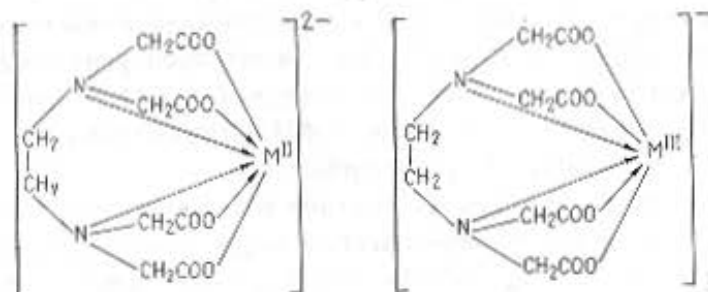
W wyniku chelatowania powstaje heterocykliczny pierścień pięcioczłonowy, który jak wynika z badań Pfeiffera, jest najtrwalszy.

W kompleksonach jest więc bardzo korzystne usytuowanie grup kwasowych i koordynacyjnych, umożliwiające powstanie pierścieni pięcioczłonowych.

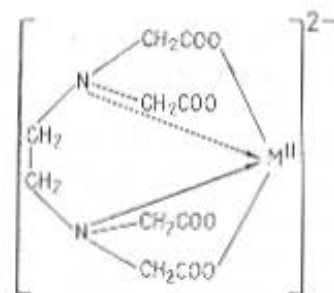
Kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA, komplekson II), tworzy z kationami bardzo trwale kompleksy



Wzory kompleksów z EDTA kationów o stopniu utlenienia (II), (III), (IV) i liczbie koordynacji 6 są następujące [4.14]:

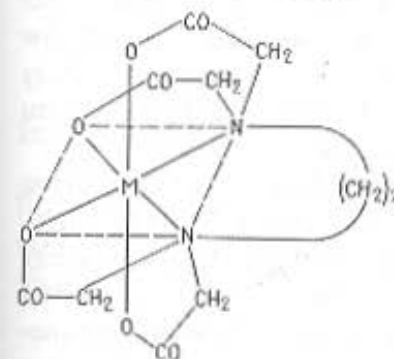


Z wzorów tych widać, że EDTA jest podstawnikiem sześciokleszczowym (zajmuje 6 miejsc koordynacyjnych atomu centralnego) i powstaje pięć pierścieni pięcioczłonowych. Jest to istotne, ponieważ kompleksy wielopierścieniowe powstają szybko bez tworzenia kompleksów pośrednich. Wzór kompleksu metalu dwuwartościowego o liczbie koordynacji 4 jest następujący:



Budowę przestrzenną kompleksu metalu o liczbie koordynacji 6 i stopniu utlenienia (II) przedstawiono na rys. 4.21.

Należy zwrócić uwagę na centralne położenie atomu w pięcioczłonowych pierścieniach chelatowych.



Rys. 4.21. Przestrzenna budowa kompleksu EDTA z dwuwartościowym kationem o liczbie koordynacji sześć

Określanie trwałości kompleksów

W kompleksometrii mają zastosowanie reakcje kompleksowania, w wyniku których tworzą się trwałe kompleksy. W rozdziale tym zostaną omówione czynniki wpływające na trwałość kompleksów i wielkości charakteryzujące trwałość kompleksów.

Czynniki wpływające na trwałość kompleksu

Czynniki wpływające na trwałość kompleksu można podzielić na wewnętrzne i zewnętrzne. Czynniki wewnętrzne zależą od właściwości atomu centralnego i ligandów. Czynniki zewnętrzne zależą od warunków prowadzenia reakcji, np. temperatura i ciśnienie mają duże znaczenie w przypadku związków kompleksowych zawierających ligandy lotne,

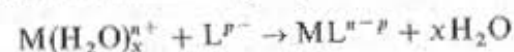
jak woda, amoniak, etylenodiamina. Są one mniej trwałe w podwyższonej temperaturze i pod zmniejszonym ciśnieniem. Duży wpływ na trwałość, a nawet na istnienie jonu kompleksowego w roztworze ma stężenie ligandu i jonu centralnego. W przypadku kompleksów mało trwałych, tworzących się stopniowo, stosuje się duży nadmiar ligandu w stosunku do metalu. Stwarza się przez to warunki umożliwiające całkowite związanie metalu w kompleks, a następnie jego oznaczenie (kolorymetryczne) lub wydzielenie (ekstrakcyjne). Jeżeli w wyniku reakcji tworzenia się kompleksu powstają również jony H^+ , to duży wpływ na trwałość tworzących się kompleksów ma pH roztworu. Bardzo ważnym analitycznym przykładem takiego wpływu jest zależność trwałości kompleksów metali z kwasem etylenodiaminotetraoctowym i jego solą sodową (kompleksonem II i III) od pH roztworu.

Trwałość kompleksu zależy przede wszystkim od właściwości metalu i ligandu. Największą zdolność do tworzenia kompleksów wykazują jony metali przejściowych, a z właściwości ligandu duży wpływ na trwałość wiązania metal-ligand ma elektroujemność atomu ligandowego (atomu mającego wolną parę elektronową) [2.8, 4.9].

Bardzo istotny wpływ na trwałość powstającego kompleksu ma możliwość utworzenia przez dany ligand pierścienia. Ligandy wielokleszczowe (patrz p. 4.6.2) tworzą kompleksy chelatowe (pierścieniowe), które odznaczają się znacznie większą trwałością, np. wapń tworzy na ogół mało trwałe kompleksy, natomiast z kwasem etylenodiaminotetraoctowym i jego solą sodową (komplekson II i III) wapń tworzy kompleks chelatowy tak trwały, że może on być zastosowany do oznaczania kompleksometrycznego. Z roztworu zawierającego EDTA nie można wytrącić wapnia w postaci węglanu lub szczawianu (por. 5.2.5).

Stale trwałości

W roztworach wodnych metale znajdują się nie w postaci wolnych jonów, lecz w postaci akwokompleksów, tj. kompleksów, w których ligandami są cząsteczki wody. Reakcje tworzenia się kompleksu można przedstawić równaniem ogólnym



W każdej reakcji ustala się określony stan równowagi. Na podstawie prawa działania mas można napisać wzory stałych równowag. Stała

równowagi reakcji tworzenia kompleksu nazywa się *stałą trwałości* lub *stałą tworzenia* i wyraża się wzorem

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (4.93a)$$

Im większą wartość ma stała trwałości, tym trwalszy jest dany kompleks.

Stała równowagi reakcji przeciwnej, reakcji dysocjacji (rozpadu) kompleksu nazywa się *stałą nietrwałości* lub *stałą dysocjacji kompleksu* i wyraża się wzorem

$$K = \frac{[M][L]}{[ML]} \quad (4.93b)$$

Stała równowagi i stała trwałości są związane zależnością

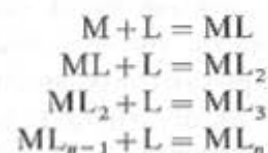
$$\beta = \frac{1}{K}$$

Im mniejsza jest stała nietrwałości tym trwalszy jest kompleks.

Aby nie wyrażać stałych nietrwałości ujemnymi potęgami liczby 10, przyjęto podawać wykładniki stałej nietrwałości. Wykładnik stałej nietrwałości pK jest równy logarytmowi dziesiętnemu ze stałej nietrwałości ze znakiem ujemnym lub logarytmowi stałej trwałości

$$pK = -\lg K = \lg \beta \quad (4.94)$$

Jeżeli jon centralny M przyłącza więcej niż jedną cząsteczkę ligandu, to proces tworzenia kompleksów, jak również ich rozpadu jest stopniowy, tzn. ligandy kolejno przyłączają się do atomu centralnego tworząc kompleksy pośrednie zanim powstanie kompleks koordynacyjny nasycony. Równania wyrażające stopniowe tworzenie się kompleksu przez przyłączenie ligandu są następujące:



W równaniach tych dla uproszczenia pominięto cząsteczki wody i ładunki jonów.

Każda z wymienionych reakcji osiąga określony stan równowagi i każdy z tych kompleksów jest scharakteryzowany *stopniową stałą*

trwałości (zwaną również kolejną stałą trwałości), która jest stałą równowagi kolejnej reakcji stopniowego powstawania kompleksu [4.15]

$$k_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad k_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \\ k_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \quad k_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (4.95)$$

Ze względu na to, że ligand już skoordynowany odpycha zbliżające się ligandy tego samego typu, wartości liczbowe tych stałych niemal zawsze zmniejszają się w kolejności

$$k_1 > k_2 > k_3 > \dots > k_n$$

Sumaryczna stała trwałości, zwana również skumulowaną, całkowitą, pełną stałą trwałości (tworzenia), wyraża się równaniem

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (4.96)$$

Sumaryczna stała trwałości jest równa iloczynowi kolejnych stałych trwałości

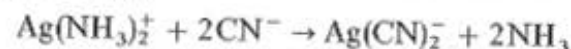
$$\beta_n = k_1 k_2 k_3 \dots k_n \quad (4.97)$$

Również reakcja odwrotna, tj. dysocjacja kompleksu ML_n jest stopniowa i każda z kolejnych reakcji dysocjacji może być scharakteryzowana za pomocą stopniowych, kolejnych stałych nietrwałości, będących odwrotnością odpowiednich stałych trwałości. Terminy stała nietrwałości kolejna (stała nietrwałości stopniowa) oraz stała nietrwałości całkowita czy stała dysocjacji kompleksu całkowita, wychodzą z użycia i obecnie coraz częściej używa się *stałych trwałości*.

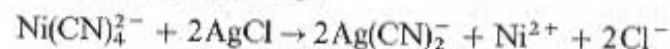
Stała trwałości jest wielkością charakterystyczną dla kompleksów, podobnie jak stała dysocjacji dla kwasów lub zasad, normalny potencjał utleniający dla układów redoks, a iloczyn rozpuszczalności dla związków trudno rozpuszczalnych. Za kompleksy trwałe uważa się te, które praktycznie nie ulegają w roztworze dysocjacji, charakteryzują się one dużymi wartościami stałych trwałości (powyżej 10^7) i małymi wartościami stałych nietrwałości. Kompleksy nietrwałe łatwo ulegają dysocjacji w roztworze.

Znajomość stałych trwałości umożliwia przewidywanie kierunku reakcji ligandów lub jonów centralnych. Ligand tworzący kompleks

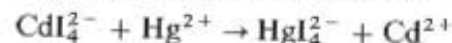
trwalszy będzie wypierał z kompleksu ligand tworzący z tym metalem kompleks słabszy, np. jony CN^- wypierają NH_3 z jego kompleksu z Ag^+ ($pK = 7,6$). Powstaje przy tym trwalszy cyjankowy kompleks srebra ($pK = 21,1$):



Po dodaniu do roztworu zawierającego jony $Ag(NH_3)_2^+$ roztworu CN^- , kompleks amminowy srebra $Ag(NH_3)_2^+$ przejdzie praktycznie całkowicie w kompleks $Ag(CN)_2^-$. Natomiast dodanie amoniaku do roztworu zawierającego kompleks $Ag(CN)_2^-$ nie będzie praktycznie powodowało powstawania kompleksu amminowego srebra. Kompleks cyjankowy srebra jest również trwalszy niż kompleks cyjankowy Ni^{2+} . Reakcja wypierania Ni^{2+} przez Ag^+ umożliwia kompleksometryczne oznaczenie chlorków przez miareczkowanie uwolnionego Ni^{2+} . W czasie oznaczania zachodzi reakcja



Podobnie jak reakcja wymiany ligandów, może zachodzić wymiana jonów centralnych. Jon centralny tworzący bardziej trwały kompleks będzie wypierał metal tworzący kompleks słabszy, np. kompleksy jodkowe rtęci ($pK = 30,3$) są dużo trwalsze od kompleksów jodkowych kadmu ($pK = 6,1$), jon Hg^{2+} będzie więc wypierał Cd^{2+} z jego kompleksu zgodnie z równaniem



Reakcje wypierania (podstawiania) mają bardzo duże znaczenie w kompleksometrii, ponieważ podczas oznaczania kompleksometrycznego prowadzonego wobec wskaźników metalochromowych zachodzi wymiana ligandów (anion wskaźnika zostaje wyparty przez anion kompleksonu).

Nie wszystkie kompleksy są zdolne do wymiany ligandów. Pod względem zdolności wymiany ligandów dzielimy kompleksy na *labilne* i *biernie*. Kompleksy labilne są to kompleksy, w których ligandy można łatwo zastąpić innymi grupami, ponieważ charakteryzują się one dość dużą szybkością wymiany ligandów.

Kompleksy biernie są to kompleksy, które nie ulegają reakcji podstawienia lub ulegają jej z trudnością, ponieważ charakteryzuje je dość mała szybkość wymiany ligandów. Labilność (bierność) kompleksów jest związana z naturą jonu centralnego, nie zależy ona od trwałości

kompleksu. Są kompleksy, które mają bardzo duże stałe trwałości, a są labilne np. HgI_4^{2-} , $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

Kompleksy stosowane w oznaczeniach kompleksometrycznych powinny mieć odpowiednią trwałość i być labilne.

Warunkowe stałe trwałości

We wzorze na sumaryczną stałą trwałości (4.96) występuje stężenie kompleksu $[\text{ML}_n]$, wolnych, tzn. nie związanych w kompleksie, jonów metalu $[\text{M}]$ i ligandu $[\text{L}]$. Określenie stężenia wolnych jonów metalu i ligandu jest możliwe w przypadku, gdy nie występują reakcje uboczne. Jeżeli obok głównej reakcji kompleksowania zachodzą inne reakcje wynikające z obecności różnych jonów w roztworze, to określenie stężeń wolnych jonów metalu i ligandu jest trudne. W miareczkowaniu bezpośrednim dla analityka najważniejszy jest ilościowy przebieg reakcji kompleksowania. Jeżeli np. miareczkuje się magnez za pomocą EDTA, to nie jest ważne, w jakiej postaci znajduje się nie zmiareczkowany magnez (hydroksokompleksu, kompleksu amminowego czy octanowego czy też akwokompleksu), lecz istotne jest, jaka część początkowej ilości obecnego w roztworze magnezu utworzyła kompleks z EDTA. Ringbom wprowadził warunkową stałą trwałości do określania stężeń metalu i ligandu

$$\beta = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}'] [\text{L}]^n} \quad (4.98)$$

gdzie: β — warunkowa stała trwałości, $[\text{M}']$ — stężenie jonu metalu obecnego w roztworze we wszystkich postaciach z wyjątkiem kompleksu ML_n , $[\text{L}]$ — stężenie ligandu we wszystkich postaciach z wyjątkiem kompleksu ML_n .

Warunkowe stałe trwałości zależą od składu roztworu. Określenie „stała warunkowa” wskazuje, że „stała” jest stałą tylko w określonych warunkach doświadczalnych (np. stężenia, pH) i wraz ze zmianą tych warunków ulega zmianie.

Reakcją uboczną metalu może być tworzenie kompleksów z innymi ligandami obecnymi w roztworze o wzorze MX_i lub hydroksokompleksów, ligand natomiast bardzo często ulega reakcji protonowania. Reakcje uboczne w analizie mają duże znaczenie w miareczkowaniu metodą podstawiania.

W celu określenia wpływu ubocznych reakcji jonów obecnych

w roztworze Schwarzenbach wprowadził pojęcie współczynników reakcji ubocznych. Współczynnik reakcji ubocznych α jest wielkością charakteryzującą stopień przebiegu innych reakcji niż główna reakcja danego składnika. Współczynnik reakcji ubocznych metalu jest określony równaniem

$$\alpha_{\text{M(X)}} = \frac{[\text{M}']}{[\text{M}]} = \frac{[\text{M}] + [\text{MX}] + [\text{MX}_2] + \dots}{[\text{M}]} \quad (4.99)$$

gdzie: $[\text{M}']$ — oznacza stężenie jonu metalu obecnego w roztworze we wszystkich postaciach z wyjątkiem kompleksu ML_n , tworzącego się w wyniku reakcji głównej, $[\text{M}]$ — rzeczywiste stężenie wolnych jonów metalu, X — ligand reagujący ubocznie, tworzący kompleks MX_i .

Jeżeli M reaguje tylko z ligandem L , to $\alpha_{\text{M}} = 1$, gdy M wchodzi w uboczne reakcje konkurujące, to $\alpha_{\text{M}} > 1$, ponieważ rzeczywiste stężenie jonów metalu M jest mniejsze (na skutek utworzenia dodatkowych kompleksów) od pozornego stężenia jonów metalu M' , α może osiągać wartości równe nawet 10^{20} .

Stężenie poszczególnych, kolejnych kompleksów wyraża się przez iloczyny sumarycznych stałych trwałości γ i stężenia równowagowe $[\text{M}]$ i $[\text{X}]$, podstawia się je do wzoru (4.99), a następnie dzieli licznik i mianownik przez $[\text{M}]$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{M(X)}} &= \frac{[\text{M}']}{[\text{M}]} = 1 + [\text{X}] \gamma_{1(\text{MX})} + [\text{X}]^2 \gamma_{2(\text{MX}_2)} + \dots = \\ &= 1 + \sum \gamma_{i(\text{MX}_i)} [\text{X}]^i \end{aligned} \quad (4.100)$$

gdzie: $\alpha_{\text{M(X)}}$ — współczynnik reakcji ubocznej metalu M z ligandem X , γ — stałe trwałości (sumaryczne) kompleksów powstających w reakcji ubocznej M z X , tj. MX , MX_2 , ..., i — liczba tworzących się kompleksów ubocznych.

W podobny sposób można wyrazić współczynnik reakcji ubocznych ligandu np. dla ubocznej reakcji ligandu L z kationem B

$$\alpha_{\text{L(B)}} = \frac{[\text{L}']}{[\text{L}]} = 1 + [\text{B}] \gamma_{1(\text{BL})} + [\text{B}]^2 \gamma_{2(\text{BL}_2)} + \dots \quad (4.101)$$

gdzie: $[\text{L}']$ — pozorne stężenie ligandu, tj. stężenie ligandu obecnego w roztworze we wszystkich postaciach z wyjątkiem kompleksu ML_n , tworzącego się w wyniku reakcji głównej, $[\text{L}]$ — rzeczywiste stężenie wolnych jonów ligandu (nie związanych w żadnej postaci), $[\text{B}]$ — stężenie konkurującego kationu reagującego z ligandem.

Bardzo często uboczną reakcją ligandu jest protonowanie. Wówczas $\alpha_{L(H)}$ jest funkcją stałych protonowania

$$\alpha_{L(H)} = \frac{[L]}{[L]} = \frac{[L] + [LH] + [LH_2] + \dots}{[L]} = \frac{[L] + [H^+][L]K_1 + [H^+]^2[L]K_1K_2 + \dots}{[L]}$$

Stężenie ligandu w postaci sprotonowanej wyraża się na podstawie kolejnych stałych protonowania

$$K_1 = \frac{[LH]}{[H^+][L]} \quad [LH] = K_1[H^+][L]$$

$$K_2 = \frac{[LH_2]}{[LH][H^+]}$$

$$[LH_2] = K_2[H^+][LH] = K_2K_1[H^+]^2[L]$$

Po podzieleniu licznika i mianownika przez $[L]$ otrzymuje się zależność

$$\alpha_{L(H)} = 1 + [H^+]K_1 + [H^+]^2K_1K_2 + \dots \quad (4.102)$$

Gdy jony metalu M lub ligand biorą udział w więcej niż jednej reakcji ubocznej, wówczas należy dodać odpowiednie współczynniki dla metalu lub ligandu.

Zależność między stałą trwałości β_{ML} i warunkową stałą trwałości β'_{ML} otrzymuje się podstawiając we wzorze (4.98) wielkości wynikające z zależności (4.99) i (4.101)

$$[M] = \alpha_{M(X)}[M] \quad [L] = \alpha_{L(H)}[L] \\ \beta' = \frac{[ML_n]}{\alpha_{M(X)}[M] (\alpha_{L(H)}[L])^n} = \frac{\beta_{ML_n}}{\alpha_{M(X)} \alpha_{L(H)}^n} \quad (4.103)$$

Dla kompleksu ML zależność ta upraszcza się

$$\beta' = \frac{\beta_{ML}}{\alpha_{M(X)} \alpha_{L(H)}} \quad (4.104)$$

Warunkowa stała równowagi ma duże znaczenie praktyczne w określaniu położenia równowagi reakcji głównej, zwłaszcza gdy nie jest ważne w jakiej postaci znajduje się w roztworze nieskompleksowany w reakcji głównej metal lub ligand.

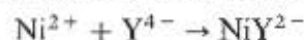
Przykład

Obliczanie warunkowej stałej trwałości. Oznaczenie kompleksometryczne niklu prowadzono w roztworze zawierającym amoniak (0,1 mol/l) i chlorek amonu (0,1 mol/l). Stała trwałości kompleksu Ni-EDTA jest równa $10^{18,6}$. Jaka będzie warunkowa stała trwałości? Czy reakcje uboczne nie uniemożliwiają kompleksometrycznego oznaczania niklu?

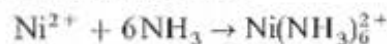
Logarytm współczynnika ubocznej reakcji Ni-NH₃, $\lg \alpha_{Ni(NH_3)} = 4,2$ (dla $c_{NH_3} = 0,1$ mol/l), stała dysocjacji amoniaku $K_{NH_3} = 10^{-4,65}$, logarytm współczynnika ubocznej reakcji protonowania EDTA $\lg \alpha_{EDTA(H^-)} = 1,32$ przy pH 9 i 0,4 przy pH 10.

Rozwiązanie

W czasie oznaczania niklu zachodzi reakcja główna



oraz dwie reakcje uboczne



przy pH 10 istnieją w roztworze EDTA jony Y^{4-} i HY^{3-} (rys. 4.22).

Wpływ ubocznej reakcji tworzenia amminokompleksu niklu określony jest przez podany współczynnik. Współczynnik ubocznej reakcji protonowania EDTA należy wyznaczyć, obliczając pH roztworu na podstawie stałej dysocjacji jonu amonowego.

Iloczyn stałej dysocjacji kwasu i sprzężonej z nim zasady wynosi (wzór 4.26)

$$K_{NH_3}K_{NH_4^+} = 10^{-14}$$

$$K_{NH_4^+} = \frac{10^{-14}}{K_{NH_3}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,65}} = 10^{-9,35}$$

$$K_{NH_4^+} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[0,1][H^+]}{[0,1]} = 10^{-9,35}$$

$$[H^+] = 10^{-9,35}$$

$$pH = 9,35$$

Zależność współczynnika ubocznej reakcji protonowania EDTA od pH w granicach 9–10 można przyjąć za liniową i wartość współczynnika obliczyć przez interpolację

$$\lg \alpha_{EDTA(H^-)} = 1,0 \quad \text{dla} \quad pH \ 9,35$$

Znając wartość współczynnika ubocznych reakcji oblicza się warunkową stałą trwałości kompleksu Ni—EDTA na podstawie wzoru (4.104)

$$\lg \beta'_{\text{Ni(EDTA)}} = 18,6 - 4,2 - 1 = 13,4$$

Otrzymany wynik wskazuje na duże obniżenie stałej trwałości kompleksu Ni—EDTA (z $10^{18,6}$ do $10^{13,4}$) na skutek ubocznych reakcji, przy czym znacznie większy wpływ na zmniejszenie stałej trwałości ma reakcja niklu z amoniakiem niż reakcja protonowania EDTA. Jednak warunkowa stała trwałości $\beta'_{\text{Ni(EDTA)}}$ jest dostatecznie duża (większa od 10^7 , patrz p. 4.6.4), aby oznaczenie kompleksometryczne niklu można było przeprowadzić.

4.6.3. Kompleksy

Twórca kompleksometrii, Schwarzenbach, nazwał kompleksonami grupę kwasów aminopolikarboksylowych, pochodnych kwasu iminodioctowego. Charakterystycznym ugrupowaniem kompleksonów jest atom N połączony z dwoma grupami karboksymetyłowymi: $-\text{N}=(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. Najprostszy więc kompleksonem jest kwas iminodioctowy $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

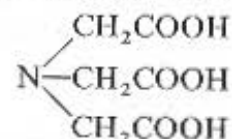
Niektóre kompleksy znane były już na kilka lat przed II wojną światową. Koncern niemiecki I. G. Farbenindustrie produkował je pod nazwą trilonów jako opatentowane środki do zmiękczenia wody, ponieważ tworzyły one trwałe kompleksy z metalami ziem alkalicznych. Kompleksonami zainteresowano się ze względu na tworzenie trwałych kompleksów z berylowcami, które mają słabe zdolności kompleksotwórcze.

Rozwój kompleksometrii rozpoczął się od opublikowania przez Schwarzenbacha w 1948 roku pracy pt. *Nowa, łatwa metoda oznaczania twardości wody*. Metoda ta, polegająca na tworzeniu kompleksów Ca^{2+} i Mg^{2+} z EDTA, została ogólnie uznana za najdokładniejszą metodę oznaczania twardości wody.

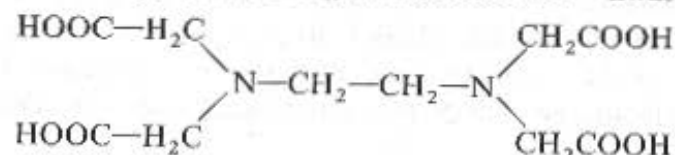
W latach powojennych Schwarzenbach ze swoimi współpracownikami, badając bliżej właściwości fizykochemiczne kompleksonów odkrył ich cenne właściwości analityczne. Okazało się, że kompleksy tworzą bardzo trwałe związki kompleksowe niemal ze wszystkimi kationami wielowartościowymi. Kompleksy te są tak trwałe, że nie można za pomocą zazwyczaj stosowanych reakcji wykryć danych kationów — następuje ich maskowanie (patrz p. 5.2.5).

Obecnie znanych jest ok. 20 związków typu kompleksonów. Ze związków tych większe znaczenie praktyczne zyskały następujące:

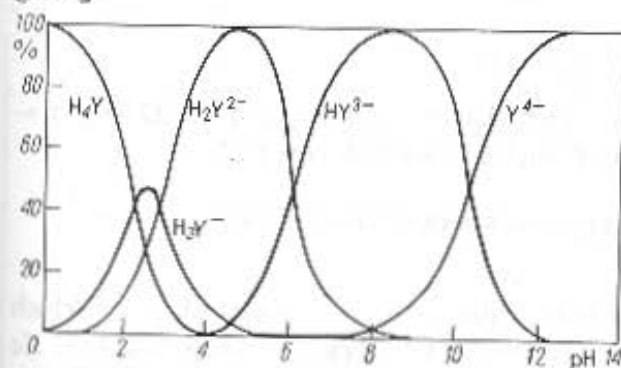
Komplekson I — kwas nitrylotrioctowy (NTA), wyprowadza się z kwasu imidodioctowego przez podstawienie wodoru grupy imidowej grupą karboksymetylową



Komplekson II — kwas etylenodiaminotetraoctowy, etylenodinitrylotetraoctowy (H_4Y , EDTA), nazwa handlowa — kwas wersenowy



Skrót EDTA pochodzi od nazwy angielskiej: ethylenediaminetetraacetic acid. Jest to kwas czterozasadowy. Wartości wykładników stałych dysocjacji wynoszą: $\text{p}K_1 = 1,99$; $\text{p}K_2 = 2,67$; $\text{p}K_3 = 6,16$; $\text{p}K_4 = 10,26$. W czasie miareczkowania tego kwasu ługiem najpierw zostają podstawione równocześnie 2 atomy wodoru, a następnie kolejno trzeci i czwarty. Dysocjacja EDTA zależy od pH roztworu — rys. 4.22 [4.16].



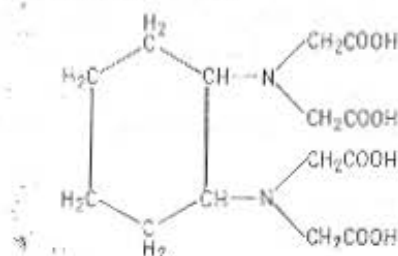
Rys. 4.22. Występowanie w roztworze różnych jonów EDTA w zależności od pH (Pribil R.: *Analytical Applications of EDTA and Related Compounds*. Oxford, Pergamon Press 1972)

Komplekson III — sól dwusodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Skrót nazwy można stosować taki sam, jak dla kwasu etylenodiaminotetraoctowego — EDTA [4.1].

W podręczniku, dla uniknięcia dwuznaczności skrót EDTA stosowano tylko dla soli dwusodowej, kwas skrótowo określano wzorem H_4Y . Nazwa handlowa soli $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$: wersenian dwusodowy. Komplekson III ma największe znaczenie ze wszystkich kompleksonów. W porównaniu z kompleksonem II odznacza się on większą rozpuszczalnością w wodzie. Rozpuszczalność soli $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ wynosi 10,8 g w 100 ml (22°C) roztworu, natomiast kwasu H_4Y tylko 0,2 g. Rozpuszczalność soli sodowych kwasu H_4Y wzrasta z liczbą podstawionych przez atomy sodu atomów wodoru i np. dla soli Na_4Y wynosi 60 g w 100 ml roztworu. Do celów analitycznych rozpuszczalność Na_2H_2Y jest zupełnie wystarczająca.

Wersenian dwusodowy traci cząsteczki wody w temp. 120–140°C, bezwodny jest jednak higroskopijny, natomiast sól dwuwodna jest trwała w dużym zakresie wilgotności powietrza. Dlatego roztwory mianowane należy przygotowywać przez odważenie soli dwuwodnej.

Komplekson IV — kwas 1,2-diaminocykloheksano-N,N',N'-tetraoctowy (CDTA)



Tworzy trwalsze kompleksy niż komplekson III. Dzięki pracom Pribila zyskał ostatnio większe zastosowanie [4.17].

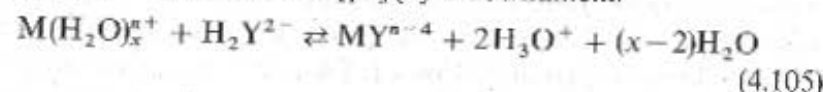
4.6.4. Czynniki wpływające na trwałość kompleksów metali z EDTA

Sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego tworzy w zwykłych warunkach z większością kationów kompleksy w stosunku 1:1. Ze względów analitycznych jest to bardzo ważne, ponieważ przede wszystkim tworzą się od razu kompleksy koordynacyjne nasycone i większość kompleksów tworzy się natychmiast. Nie następuje tu stopniowe tworzenie kilku kompleksów, co podczas oznaczania utrudnia obserwację punktu końcowego. Ponadto stechiometria reakcji jest bardzo prosta.

Reakcja tworzenia kompleksów z EDTA jest zgodna z równaniem ogólnym (s. 388). Tworzy się kompleks o składzie ML^{n-p} . Sól dwusodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego w roztworze wodnym dysocjuje na jony



Jon H_2Y^{2-} ma silne właściwości kompleksotwórcze i reaguje z kationami M^{n+} zgodnie z następującym równaniem:



Stała trwałości tego kompleksu jest określona wzorem

$$\beta = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}]} \quad (4.106)$$

W kompleksometrii określa się trwałość kompleksu najczęściej przez podanie logarytmu stałej trwałości (patrz p. 4.6.2). Trwałość kompleksów metali z EDTA zależy od stopnia utlenienia kationu. Kationy jednowartościowe tworzą kompleksy bardzo słabe. Dlatego nie można ich oznaczać przez bezpośrednie miareczkowanie kompleksometryczne. Kompleksy kationów dwuwartościowych są już znacznie

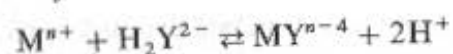
Tablica 4.11. Logarytmy stałych trwałości kompleksów metali z EDTA w temp. 20°C w roztworze HCl o stężeniu 0,1 mol/l

Kation	lg β	Kation	lg β
Na ⁺	1,66	Cu ²⁺	18,80
Li ⁺	2,80	Zn ²⁺	16,50
Ag ⁺	7,20	Cd ²⁺	16,46
Mg ²⁺	8,7	Pb ²⁺	18,04
Ca ²⁺	10,96	Hg ²⁺	21,80
Sn ²⁺	8,6	La ³⁺	15,5
Ba ²⁺	7,8	Ce ³⁺	15,98
Cr ²⁺	13,0	V ³⁺	25,9
Mn ²⁺	14,04	Cr ³⁺	24,0
Fe ²⁺	14,3	Fe ³⁺	25,1
Co ²⁺	16,31	Co ³⁺	36,0
Ni ²⁺	18,62	Al ³⁺	15,5
		Ga ³⁺	19,9
		Th ⁴⁺	23,2

trwalsze, a największą trwałością charakteryzują się kompleksy kationów trój- i czterowartościowych — tabl. 4.11.

W przypadku takiego samego stopnia utlenienia, trwałość kompleksu zależy od konfiguracji zewnętrznej powłoki elektronowej. Kationy z 8-elektronową powłoką tworzą słabsze kompleksy niż kationy z niepełną i pełną 18-elektronową powłoką zewnętrzną, np. logarytmy stałych trwałości kompleksów wapniowców wynoszą 8—11, a dwuwartościowych kationów metali przejściowych 14—18, kompleksy litowców są dużo słabsze niż kompleksy miedziowców (tabl. 4.11).

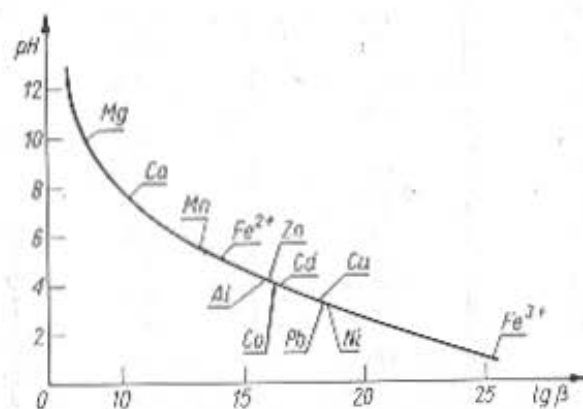
Trwałość kompleksów EDTA zależy nie tylko od czynników wewnętrznych, tj. właściwości danego kationu, ale również od zewnętrznych, tj. pH roztworu (patrz p. 4.6.2). Wzrost stężenia jonów wodorowych powoduje zmniejszenie trwałości kompleksu, co wynika z przebiegu reakcji



Dlatego w czasie miareczkowania kompleksometrycznego pH roztworu można zmniejszyć tylko do takiej wartości, przy której dany kompleks ma jeszcze wystarczającą trwałość, tj. $\lg \beta = 7$.

Ogólnie słuszna jest reguła, że kompleksy z kationami dwuwartościowymi są trwałe w środowisku alkalicznym lub słabo kwaśnym, kompleksy z kationami trójwartościowymi są trwałe w roztworach o pH 1—2, a kompleksy metali czterowartościowych mogą istnieć w roztworach o pH < 1.

Ringbom [4.18] uszeregował kationy na krzywej (rys. 4.23), przedstawiającej zależność pH (przy którym kompleks o stężeniu



Rys. 4.23. Krzywa Ringboma

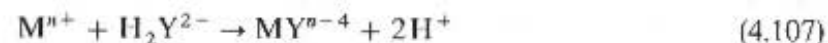
10^{-5} mol/l wiąże się w kompleks 99,9% danego kationu) od stałych trwałości. Z krzywej Ringboma wynika, że im większa jest stała trwałości, tym mniejsza jest wartość pH, przy której można oznaczyć dany pierwiastek. Metoda kompleksotwórcza może być specyficzna tylko w takich przypadkach, gdy stałe trwałości tworzących się kompleksów różnią się znacznie, np. Fe-Mg, Fe-Ca. Żelazo można oznaczyć przy małym pH (ok. 2), przy którym wersenian Mg^{2+} lub Ca^{2+} jest zdysocjowany prawie całkowicie, a następnie przy zwiększeniu pH miareczkować Mg^{2+} lub Ca^{2+} . Im mniejsza jest wartość pH, przy której można oznaczać dany kation, tym mniej jest pierwiastków, które danemu oznaczeniu przeszkadzają.

4.6.5. Krzywa miareczkowania kompleksometrycznego

Krzywa miareczkowania kompleksometrycznego przedstawia zmianę stężenia miareczkowanych jonów metalu, wyrażonego jako wykładnik stężenia jonów metalu ($pM = -\lg[M^{n+}]$) w miarę dodawania roztworu mianowanego. Krzywa miareczkowania jest omówiona na przykładzie miareczkowania soli Mg^{2+} roztworem EDTA.

Obliczanie punktów krzywej miareczkowania

0 i I etap miareczkowania (tabl. 4.12). Stężenie jonów metalu w miarę miareczkowania maleje na skutek reakcji



Wykładnik stężenia jonów metalu oblicza się jako logarytm ze stężenia jonów metalu ze znakiem ujemnym. Obliczanie stężenia jonów metali w I etapie jest analogiczne jak dla krzywej miareczkowania wytrąceniowego (patrz p. 4.5.7).

II etap miareczkowania. W PR miareczkowania cała ilość metalu jest związana w kompleks MY^{n-4} , który w bardzo niewielkim stopniu dysocjuje



Z reakcji dysocjacji wynika, że: $[M^{n+}] = [Y^{4-}]$. Stała trwałości kompleksu β , po uwzględnieniu tej zależności, wynosi

$$\beta = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]^2}$$

Tablica 4.12. Obliczenie punktów krzywej miareczkowania kompleksometrycznego (100 ml roztworu Mg^{2+} o stężeniu 0,1 mol/l miareczkowanie roztworem EDTA o stężeniu 0,1 mol/l)

Lp.	Ilość do- danych ml EDTA	Etap miarecz- kowania	Skład roztworu	Stężenie $[M^{n+}]$ mol/l	Wzór do obliczenia pM	pM	Uwagi
1	0	0	M^{n+}	0,1	$pM = -\lg[M^{n+}]$	1	
2	50	I	M^{n+} MY^{n-4}	0,033	$pM = -\lg[M^{n+}]$	1,48	skok miarecz- kowania
3	90			$5 \cdot 10^{-3}$		2,3	
4	99			$5 \cdot 10^{-4}$		3,3	
5	99,9			$5 \cdot 10^{-5}$		4,3	
6	100	II(PR)	MY^{n-4}	stężenie $[MY^{n-4}]$ 0,05	$pM = \frac{1}{2} \lg \beta - \frac{1}{2} \lg c_{MY^{n-4}}$	5	
7	100,1	III	MY^{n-4} H_2Y^{2-}	stosunek stężeń $[Y^{4-}]:[MY^{n-4}]$	$pM = \lg \beta + \lg \frac{c_{Y^{4-}}}{c_{MY^{n-4}}}$	5,7	
8	101			0,001		6,7	
9	110			0,01 0,1		7,7	

skąd

$$[M^{n+}]^2 = \frac{[MY^{n-4}]}{\beta}$$

$$\lg[M^{n+}] = \frac{1}{2} \lg[MY^{n-4}] - \frac{1}{2} \lg \beta$$

$$pM = \frac{1}{2} \lg \beta - \frac{1}{2} \lg c_{MY^{n-4}} \quad (4.108)$$

W obliczeniach zakłada się, że $c_{MY^{n-4}}$ jest równe całkowitemu, początkowemu stężeniu metalu c_M .

Obliczenie pM w punkcie równoważności miareczkowania dla soli Mg^{2+} jest następujące:

$$c_{MgY^2} = c_{Mg^{2+}} = 0,05 \text{ mol/l}$$

Ponieważ roztwór Mg^{2+} o stężeniu 0,1 mol/l został rozcieńczony dwukrotnie (do 100 ml roztworu Mg^{2+} 0,1 mol/l dodano 100 ml roztworu EDTA). Stała trwałości: $\beta_{MgY^2} = 5 \cdot 10^8$, $\lg \beta = 8,7$.

Zatem pM w punkcie równoważności wynosi

$$pMg = \frac{1}{2} \lg 5 \cdot 10^8 - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 5$$

III etap miareczkowania. Po przekroczeniu PR miareczkowania stężenie jonów metalu oblicza się podobnie jak w PR, na podstawie stałej trwałości:

$$\beta = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad [M^{n+}] = \frac{[MY^{n-4}]}{[Y^{4-}]\beta}$$

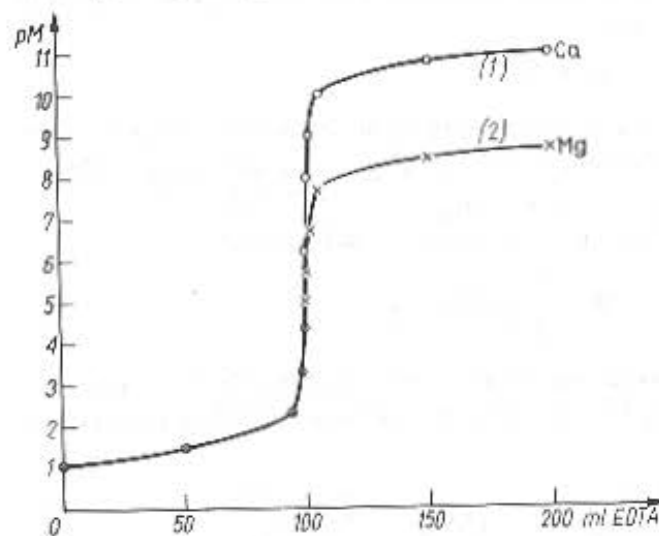
$$\lg[M^{n+}] = -\lg \beta + \lg \frac{[MY^{n-4}]}{[Y^{4-}]}$$

$$pM = \lg \beta + \lg \frac{c_{Y^{4-}}}{c_{MY^{n-4}}} \quad (4.109)$$

Stosunek stężenia nadmiaru EDTA ($c_{Y^{4-}}$) do stężenia kompleksu $c_{MY^{n-4}}$ można obliczyć jako stosunek liczby ml roztworu EDTA, podobnie jak w przypadku krzywej miareczkowania redoksometrycznego. Stosunek ten będzie wynosił $\frac{1}{100}$ w przypadku 1 ml nadmiaru roztworu EDTA w stosunku do 100 ml roztworu EDTA, które zostały

zużyte na wytworzenie kompleksu (tabl. 4.12, lp. 8). pM dla tego przypadku oblicza się z wzoru $pMg = \lg 5 \cdot 10^8 + \lg 0,01 = 6,7$. Analogiczne oblicza się pM w punktach 7 i 9 tabl. 4.12.

Krzywą miareczkowania kompleksometrycznego magnezu przedstawiono na rys. 4.24 (krzywa 2, tabl. 4.12). W miarę przebiegu reakcji tworzenia kompleksu (4.107) stężenie jonów metalu maleje początkowo powoli (wykładnik stężenia wzrasta), w pobliżu punktu równoważności maleje skokowo, a po przekroczeniu PR zmiany pM są niewielkie. Krzywa miareczkowania kompleksometrycznego wykazuje więc analogię do krzywej miareczkowania alkacymetrycznego lub redoksometrycznego.

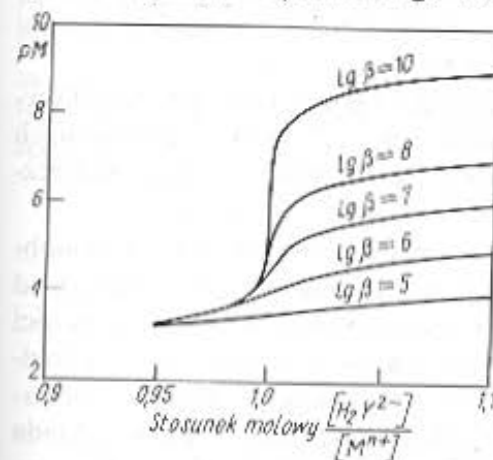


Rys. 4.24. Krzywa miareczkowania kompleksometrycznego magnezu i wapnia

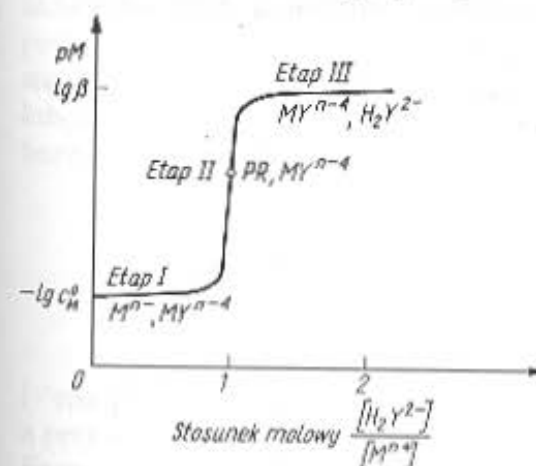
Punktowi równoważności PR odpowiada zawsze stosunek molowy $\frac{[EDTA]}{[M^{n+}]} = 1$. Wynika on z ogólnego równania reakcji (4.107), w którym współczynniki stechiometryczne $\vartheta_{H_2Y^{2-}} = \vartheta_{MY^{n-4}} = 1$, jak również z wzorów strukturalnych podanych w p. 4.6.2. Zawsze 1 mol kationów, bez względu na ich wartościowość, reaguje z jednym molem cząsteczek EDTA, niezależnie od tego, czy tworzą się kompleksy typu MY^{n-4} czy wodorokompleksy MHY albo hydroksykompleksy $MYOH$. Dlatego w kompleksometrii zawsze stężenia roztworów wyrażało się jako stężenia molowe, a nie normalne jak w innych działach analizy

miareczkowej. Operowanie stężeniem molowym w kompleksometrii jest znacznie prostsze i bardziej uniwersalne niż w innych działach analizy miareczkowej.

Miareczkowanie kompleksometryczne jest tym dokładniejsze, im większy jest skok pM w pobliżu punktu równoważności (PR). Wielkość skoku miareczkowania zależy przede wszystkim od trwałości tworzącego się kompleksu. Im większa jest trwałość kompleksu (im większą wartość ma $\lg \beta$), tym większy jest skok pM . Zależność wielkości skoku miareczkowania od wartości stałych trwałości przedstawiono na rys. 4.25 [4.19]. Z rysunku tego widać, że dla $\beta = 10^5$ skok miarecz-



Rys. 4.25. Zależność wielkości skoku miareczkowania od wartości stałej trwałości $c_M = 10^{-2}$ mol/l

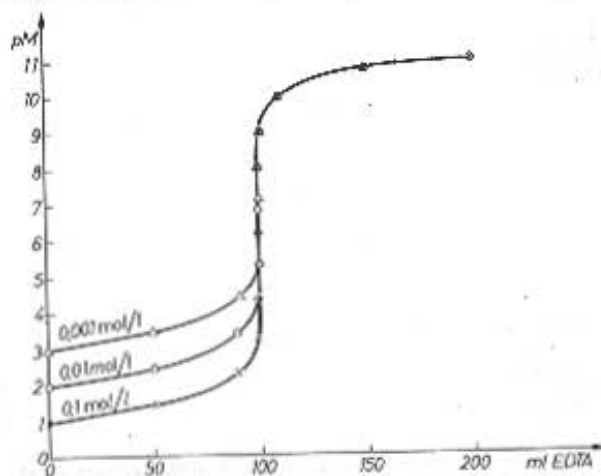


Rys. 4.26. Zależność I odcinka krzywej miareczkowania kompleksometrycznego od stężenia początkowego kationu i III odcinka krzywej od logarytmu stałej trwałości tworzącego się kompleksu

kowania nie występuje, a dla $\beta = 10^6$ jest on zbyt mały. Aby można było prowadzić miareczkowanie wizualne stała trwałości powinna być większa niż 10^7 . Na rysunku 4.24 przedstawiono krzywe miareczkowania jonów Mg^{2+} (krzywa 2) i jonów Ca^{2+} (krzywa 1) przy stężeniach roztworów 0,1 mol/l. Początkowe odcinki tych dwóch krzywych pokrywają się, różnice występują jedynie w położeniu PR i w wielkości skoku miareczkowania. Spowodowane to jest tym, że położenie początkowego I odcinka krzywej (rys. 4.26) zależy tylko od początkowego stężenia kationu, natomiast położenie odcinka III (rys. 4.26) zależy od logarytmu stałej trwałości. Przedstawiono to schematycznie na rys. 4.26, na którym wymieniono również składniki roztworu w poszczególnych etapach miareczkowania.

Należy również zwrócić uwagę, że początkowy przebieg krzywych (odcinek I rys. 4.24) jest identyczny jak w miareczkowaniach wytrąceniowych (rys. 4.19), ponieważ początkowe stężenia miareczkowanych jonów były identyczne, $pCl = pMg = pCa = 1$.

Wielkość skoku miareczkowania w kompleksometrii, podobnie jak i w innych działach analizy miareczkowej, zależy również od stężenia titrantu i roztworu miareczkowanego. Zależność wielkości skoku miareczkowania od stężenia reagujących roztworów przedstawiono przykładowo na rys. 4.27, na którym podano krzywe miareczkowania jonów Ca^{2+} dla stężeń: 0,1; 0,01; 0,001 mol/l (zawsze zakłada się, że wyjściowe stężenia jonów metalu i titrantu są sobie równe).

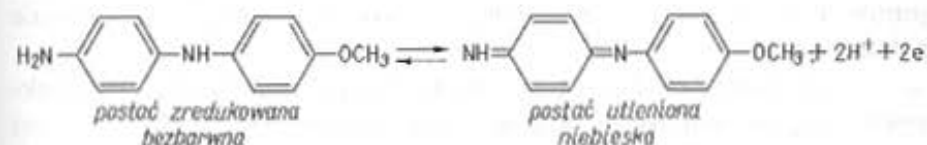


Rys. 4.27. Krzywe miareczkowania kompleksometrycznego jonów wapnia o stężeniu 0,001 mol/l, 0,01 mol/l i 0,1 mol/l

4.6.6. Wskaźniki kompleksometryczne

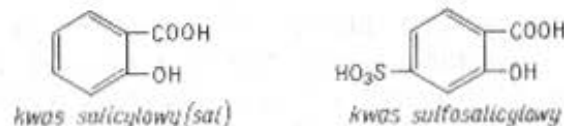
Wskaźniki stosowane w kompleksometrii można podzielić na wskaźniki redoks i tzw. *metalowskaźniki* (podział Körbla i Pribila [4.20—21]).

Do wskaźników redoks należy przede wszystkim błękit wariaminowy i 3,3'-dimetylonafitydyna. Oznaczenie kompleksometryczne wobec wskaźników redoks polega na zmianie potencjału układu na skutek związania kationu w trwały kompleks, np. miareczkowanie Fe^{3+} lub Cu^{2+} roztworem EDTA wobec błękitu wariaminowego prowadzi się do zmiany niebieskofioletowego zabarwienia roztworu. Odbarwienie roztworu następuje na skutek gwałtownego zmniejszenia potencjału redoks układu Fe^{3+}/Fe^{2+} lub Cu^{2+}/Cu^{+} (w roztworze występują zawsze śladowe ilości Fe^{2+} lub Cu^{+}). Postać zredukowana błękitu jest bezbarwna. Błękit wariaminowy B jest to chlorowodorek 4-metoksy-4'-amino-difenyloaminy



Metalowskaźniki można podzielić na trzy grupy.

Grupa I są to związki praktycznie bezbarwne, np. kwas salicylowy, tiocyjanian amonu (stosowany do oznaczania Fe) oraz jodek potasu lub tiomocznik (stosowane w oznaczeniach Bi). Związki te reagując z kationami tworzą barwne kompleksy, np. kwas salicylowy lub sulfosalicylowy, reagując z jonami Fe^{3+} tworzy kompleksy, których barwa zależy od pH roztworu



W środowisku bardzo kwaśnym powstaje fioletowy kompleks $[Fe(sal)]^+$, przy pH 4 pomarańczowoczerwony kompleks $[Fe(sal)_2]^-$, a przy pH 9 jasnożółty $[Fe(sal)_3]^{3-}$. Oznaczając kompleksometrycznie Fe przy pH 2—3, miareczkuje się do zmiany zabarwienia z fioletowego, charakterystycznego dla kompleksu $[Fe(sal)]^+$, na jasnożółte — barwa kompleksu FeY^- .

Grupa II metalowskaźników są to związki, które reagując z kationem powodują zmętnienie, np. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dla Ca^{2+} , lub tworzą zabarwione, nierozpuszczalne lub koloidalne laki (np. galocyjanina dla Ga).

Grupa III, tzw. wskaźniki metalochromowe są to barwniki organiczne zdolne do tworzenia kompleksów z metalami, przy czym reakcji towarzyszy zmiana zabarwienia. Zmiany zabarwienia wskaźników tej grupy są ostrzejsze i wyraźniejsze niż wskaźników należących do grup poprzednich.

Wymagania stawiane wskaźnikom tworzącym kompleksy z metalami, a więc przede wszystkim wskaźnikom metalochromowym, są następujące:

1. Barwna reakcja metalu ze wskaźnikiem musi być na tyle czuła, aby tuż przed punktem równoważności, gdy prawie całkowita ilość kationu jest związana w kompleks z EDTA i stężenie wolnych jonów metalu jest bardzo małe, roztwór był jeszcze intensywnie zabarwiony.

2. Barwna reakcja powinna być specyficzna lub na tyle selektywna, aby wyeliminować wpływ jonów przeszkadzających.

3. Kompleks metal-wskaźnik musi mieć odpowiednią trwałość. Jeżeli nie jest on wystarczająco trwały, nie otrzymuje się wyraźnej zmiany barwy w punkcie końcowym ze względu na dysocjację tego kompleksu. Stała trwałości kompleksu metal-wskaźnik nie powinna być mniejsza niż 10^4 – 10^5 :

$$\beta_{\text{M-In}} = \frac{[\text{MIn}]}{[\text{M}][\text{In}]} = 10^4 - 10^5$$

Trwałość kompleksu M-In musi być mniejsza niż trwałość kompleksu M-EDTA, gdyż w przeciwnym przypadku nie będzie zachodziła reakcja wypierania jonów metalu z kompleksu M-In. Trwałość kompleksu M-In musi być o tyle mniejsza, aby powstaniu kompleksu M-EDTA towarzyszyło gwałtowne przesunięcie równowagi, wywołujące wyraźną zmianę barwy. Stosunek stałych trwałości tych kompleksów powinien wynosić 10^4 – 10^5

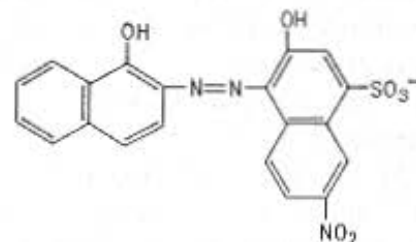
$$\frac{\beta_{\text{M-EDTA}}}{\beta_{\text{M-In}}} = 10^4 - 10^5$$

4. Dobór wskaźnika wymaga uwzględnienia kinetyki reakcji. Reakcja wskaźnika z metalem powinna zachodzić praktycznie natych-

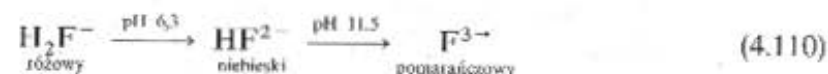
miast. Reakcja kompleksu M-In z EDTA musi zachodzić również szybko, aby zmiana w punkcie końcowym była wystarczająco wyraźna.

5. Różnica barw między wolnym wskaźnikiem a kompleksem wskaźnika z metalem powinna być wyraźna i łatwo dostrzegalna. Do najważniejszych wskaźników metalochromowych należą czerń eriochromowa i mureksyd.

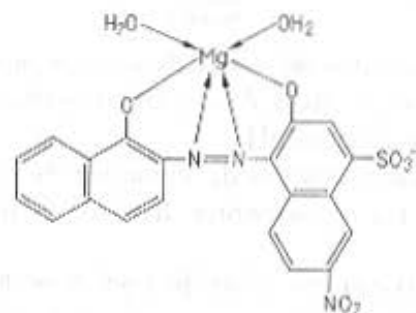
Czerń eriochromowa T (czerń kwasu chromowego ET) jest to sól sodowa kwasu 1(1-hydroksy-2-naftylazo)-6-nitro-2-naftolo-4-sulfonowego, w skrócie H_2F^- . Wzór anionu tego barwnika jest następujący:



Czerń eriochromowa zachowuje się jak wskaźnik alkacymetryczny, mający dwa przejścia barwne odpowiadające dwustopniowej dysocjacji protonów z grup hydroksylowych



Oznaczenie wykonuje się najczęściej w roztworach o pH 10, przy którym następuje wyraźna zmiana barwy. Czerń eriochromowa tworzy z niektórymi kationami kompleksy o barwie czerwonej (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+}). Wzór strukturalny kompleksu z Mg^{2+} jest następujący:



pH 12–14. W czasie miareczkowania następuje bardzo wyraźna zmiana barwy z czerwonej na czysto niebieską.

4.6.7. Sposoby miareczkowania roztworem EDTA

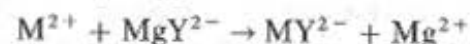
Miareczkowanie metali za pomocą EDTA może być prowadzone w sposób bezpośredni, odwrotny lub podstawieniowy.

Miareczkowanie bezpośrednie polega na stopniowym dodawaniu mianowanego roztworu EDTA do roztworu o odpowiednim pH, zawierającego oznaczany kation i wskaźnik. Roztwór EDTA dodaje się do zmiany zabarwienia roztworu. Metoda ta jest najczęściej stosowana w kompleksometrii i przez bezpośrednie miareczkowanie można oznaczyć kationy: Mg, Ca, Zn, Cd, Cu(II), Ni, Co, Pb, Sr, Ba, Mn, Al, Fe, Ce, Bi, Zr, Sc, Ga, In, Hg, Tl oraz metali ziem rzadkich.

Miareczkowanie odwrotne, czyli odmiareczkowanie, polega na dodaniu do roztworu zawierającego dany kation nadmiaru mianowanego roztworu EDTA, który następnie odmiareczkuje się mianowanym roztworem MgSO_4 lub ZnSO_4 . Następują tu zmiany barwy odwrotne niż w miareczkowaniu bezpośrednim, tzn. najpierw roztwór ma zabarwienie wolnego wskaźnika, a następnie w punkcie końcowym — zabarwienie kompleksu z kationem, którego roztworem miareczkuje się. Metodę tę można stosować wówczas, gdy trwałość kompleksu kationu użytego do odmiareczkowania jest mniejsza niż trwałość kompleksów pierwiastków oznaczanych. Stosuje się ją do oznaczania kationów, które zbyt wolno reagują z EDTA, lub które w roztworach o pH koniecznym do miareczkowania wytrącają się jako osady (wodorotlenki, zasadowe sole). Stosuje się je również do oznaczania kationów, które tworzą trwałe kompleksy z EDTA, lecz nie reagują ze wskaźnikami (Tl) lub takich kationów, które tworzą zbyt trwałe kompleksy ze wskaźnikami (kompleksy Co, Ni i Al z czernią eriochromową).

Metoda miareczkowania odwrotnego jest najważniejszą z pośrednich metod kompleksometrycznych. Stosuje się ją do oznaczania Mn(II), Pb(II), Al, Hg(II), Tl, Co i Ni nawet wówczas, gdy występują one w postaci nierozpuszczalnych osadów (Pb można oznaczać w PbSO_4 , Mg w $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, Ca w CaC_2O_4).

Miareczkowanie podstawieniowe polega na miareczkowaniu kationu wypartego z kompleksu. Wiele kationów tworzy z EDTA kompleksy bardziej trwałe niż kompleksy magnezu i cynku. Jeżeli do roztworu takiego kationu doda się wersenianu magnezu lub cynku, to zachodzi reakcja wypierania



Uwolniony Mg^{2+} w ilości równoważnej do oznaczonego kationu M^{2+} miareczkuje się bezpośrednio mianowanym roztworem EDTA, a interesujący nas kation zostaje oznaczony pośrednio.

Metodę tę stosuje się przede wszystkim do oznaczania jonów Ca^{2+} wobec czerni eriochromowej. Wapń tworzy z czernią kompleks zbyt mało trwały, aby można było miareczkować go bezpośrednio wobec tego wskaźnika.

4.6.8. Mianowany roztwór EDTA

Jeżeli dysponuje się odpowiednio czystym wersenianem dwusodowym, to można roztwór przygotować przez rozpuszczenie w wodzie odpowiedniej odważki dwuwodnej soli. Nie należy jednak wersenianu suszyć, ponieważ bezwodna sól jest higroskopijna i musi być przechowywana w eksykatorze nad P_2O_5 , podczas gdy sól uwodniona jest trwała w dużym zakresie wilgotności powietrza. Masa molowa wersenianu dwusodowego $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wynosi 372,10 g/mol. Do przygotowania roztworu o stężeniu 0,05 mol/l należy rozpuścić 18,6050 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O}$ w wodzie i rozcieńczyć wodą do objętości 1 l. W przypadku związku o mniejszej lub niepewnej czystości należy nastawić jego miano stosując odpowiednie substancje wzorcowe. Substancje wzorcowe, które zostały z pozytywnymi wynikami zastosowane do nastawiania miana roztworów EDTA, można podzielić na dwie grupy [4.18]:

- 1) metale i tlenki metaliczne (Mg, Cu, Ni, Zn, Cd, MgO, PbO, ZnO);
- 2) nieorganiczne sole bezwodne (MgSO_4 , CaCO_3 , PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).

Najlepiej jest nastawiać miano roztworu EDTA na roztwór wzorcowy oznaczanego metalu w warunkach określonej metody. Nie jest to jednak regułą w kompleksometrii.

Z substancji wzorcowych często stosowany jest węglan wapnia [4.17], który po wysuszeniu rozpuszcza się w HCl. Nastawienie miana wersenianu na odważki CaCO_3 prowadzi się następująco: CaCO_3 należy wysuszyć w temp. 110°C w ciągu 1,5 h. Odważkę wysuszonego CaCO_3 (ok. 0,1 g) rozpuszcza się w kilku ml roztworu HCl o stężeniu 1 mol/l, rozcieńcza wodą destylowaną do objętości ok. 200 ml, zobojętnia roztworem NaOH o stężeniu 1 mol/l i dodaje 10 ml nadmiaru tego roztworu. Następnie dodaje się 0,2 g kalcesu i miareczkuje do zmiany barwy z różowej na niebieską. Można również wykonywać miareczkowanie wobec mureksydu. Następuje przy tym zmiana barwy z różowej na fioletową, która jest jednak mało wyraźna. Stężenie molowe EDTA ustala się na podstawie trzech zgodnych miareczkowań.

Stężenie molowe EDTA oblicza się z wzoru (4.2)

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{1000 m_{\text{CaCO}_3}}{V M_{\text{CaCO}_3}}$$

W miareczkowaniach kompleksometrycznych stosuje się najczęściej roztwory o stężeniach 0,1—0,01 mol/l. Duża czułość wskaźników kompleksometrycznych umożliwia stosowanie roztworów nawet o stężeniu 0,001 mol/l [4.22].

4.6.9. Przykłady oznaczeń kompleksometrycznych

Oznaczanie niklu

Nikiel miareczkuje się bezpośrednio wersenianem wobec mureksydu jako wskaźnika. Otrzymany roztwór rozcieńcza się w kolbie miarowej do 250 ml i pobiera 25 ml do kolby stożkowej o pojemności 300 ml. Następnie dodaje się 15 ml stężonego amoniaku, 170 ml wody destylowanej i 0,1 g mureksydu. Miareczkuje się roztworem EDTA o stężeniu 0,02 mol/l, intensywnie mieszając aż do zmiany barwy z żółtej na różowofioletową.

Ponieważ reakcja wersenianu z jonami niklu nie zachodzi szybko, roztwór EDTA należy dodawać stosunkowo powoli. Zawartość niklu w gramach oblicza się z wzoru (4.7)

$$m_{\text{Ni}} = \frac{c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}}{1000} \cdot 58,71 \cdot W$$

$$\vartheta_{\text{Ni}} = \vartheta_{\text{EDTA}} = 1$$

gdzie: c_{EDTA} — stężenie molowe roztworu EDTA; V — liczba ml roztworu EDTA zużyta na miareczkowanie; W — współmierność kolby miarowej z pipetą; 58,71 — masa molowa niklu.

Oznaczanie żelaza

Żelazo oznacza się wobec kwasu salicylowego jako wskaźnika (patrz p. 4.6.6). Miareczkuje się do odbarwienia fioletowego kompleksu $\text{Fe}(\text{sal})^+$. Otrzymany roztwór należy rozcieńczyć w kolbie do kreski (250 ml) i pobrać pipetą (25 ml) do erlenmajerki o pojemności 300 ml. Dodać 5 ml roztworu HCl o stężeniu 2 mol/l i 5 ml wody utlenionej o stężeniu 3% (m/m). Zawartość erlenmajerki ogrzać na siatce do stanu wrzenia i odstawić. Następnie wlać 50 ml chłodnej wody destylowanej. Do tak przygotowanego roztworu wkraplać z pipety stężony roztwór octanu sodu, aż do pojawienia się pomarańczowego zabarwienia, tj. do pH 2—3 (nie dopuścić do wytrącania się osadu). Dodać 1 ml 2% (m/m) alkoholowego roztworu kwasu salicylowego i miareczkować EDTA, aż do zmiany zabarwienia z fioletowego na żółte. Zawartość żelaza w gramach oblicza się z wzoru (4.7)

$$m_{\text{Fe}} = \frac{c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}}{1000} \cdot 55,85 \cdot W$$

Oznaczanie wapnia w wodzie

Do kolby stożkowej o pojemności 200—300 ml odmierza się 200 ml wody, dodaje z biurety mianowanego roztworu HCl w ilości odpowiadającej uprzednio wyznaczonej twardości węglanowej, następnie dodaje się 10 ml roztworu NaOH o stężeniu 1 mol/l, 0,1 g mureksydu lub kalcesu i miareczkuje mianowanym EDTA aż do zmiany barwy z różowej na fioletową (mureksyd) lub z różowej na czysto niebieską (kalces). Zawartość wapnia w gramach w 1 l wody oblicza się z wzoru

$$m_{\text{Ca}} = \frac{c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}}{1000} \cdot 40,08 \cdot 5$$

Uwaga: jeżeli analizowana próbka nie zawiera wodorowęglanów, dodatek HCl jest niepotrzebny.

Oznaczanie wapnia i magnezu w wodzie (twardości wody)

Oznaczenie sumy wapnia i magnezu wykonuje się wobec czerni eriochromowej. W wodzie musi być obecny magnez, ponieważ sam

wapń tworzy z czernią niestrawny kompleks i zmiana zabarwienia nie byłaby wyraźna. Kompleks wapnia z EDTA jest trwalszy niż kompleks magnezu. Wynik oznaczenia podaje się w stopniach niemieckich; $1^\circ \text{n} = 10 \text{ mg CaO w 1 l wody}$.

Wykonanie oznaczenia. Do kolby stożkowej o pojemności 200–300 ml odmierza się 100 ml badanej wody, dodaje się z biurety mianowanego roztworu HCl w ilości odpowiadającej uprzednio wyznaczonej twardości węglanowej (patrz p. 4.3.6). Następnie dodaje się 10 ml buforu amonowego o pH 10 (roztwór buforowy przygotowuje się przez rozpuszczenie 70 g NH_4Cl w wodzie, dodanie 570 ml stężonego amoniaku i rozcieńczenie roztworu wodą do 1 l), 0,1 g czerni eriochromowej i miareczkuje roztworem EDTA 0,05 mol/l aż do zmiany barwy z różowej na niebieską.

Obliczanie wyników. Twardość całkowitą oblicza się z wzoru

$$t_{w_{og}} = 56,08 \cdot cV \quad (\text{wyprowadzenie wzoru w przykładzie 1})$$

gdzie: $t_{w_{og}}$ — twardość całkowita w stopniach niemieckich ($^\circ \text{n}$), c — stężenie molowe roztworu EDTA, V — objętość roztworu EDTA zużyta do miareczkowania. Zgodnie z PN-71/C-04554 jednostką twardości wody jest 1 mval/l, wtedy $t_{w_{og}} = 20 \text{ cV}$ [5.7].

Oznaczanie siarczanów

Oznaczanie siarczanów jest przykładem kompleksometrycznego oznaczania anionów metodą pośrednią (patrz p. 4.1.1). Siarczany wytrąca się mianowanym roztworem chlorku baru, którego nadmiar miareczkuje się za pomocą EDTA wobec czerni eriochromowej. Aby zmiana barwy w PK była wyraźna, w roztworze musi być obecny magnez, dlatego dodawany roztwór mianowany zawiera nie tylko BaCl_2 , ale również MgCl_2 .

Wykonanie oznaczenia. Otrzymany roztwór rozcieńcza się w kolbie miarowej do 250 ml i pobiera 25 ml do zlewki o pojemności 400 ml, dodaje 100 ml wody, 25 ml roztworu HCl o stężeniu 0,5 mol/l, zagotowuje i do gorącego roztworu dodaje 25 ml mianowanego roztworu zawierającego 0,05 mol BaCl_2 i 0,025 mol MgCl_2 w 1 litrze. Po ostygnięciu roztworu dodaje się 25 ml roztworu buforowego przygotowanego przez rozpuszczenie 16,5 g NH_4Cl w wodzie, dodanie 225 ml stężonego amoniaku i rozcieńczenie roztworu do 1000 ml. Następnie

miareczkuje się ten roztwór EDTA wobec czerni eriochromowej do zmiany barwy z różowej na niebieską. Odsączanie osadu przed miareczkowaniem nie jest potrzebne. Roztwór BaCl_2 o stężeniu 0,05 mol/l i MgCl_2 o stężeniu 0,025 mol/l przygotowuje się przez rozpuszczenie 12,3 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 5,1 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w wodzie i rozcieńczenie do 1000 ml. Miano tego roztworu ustala się przez miareczkowanie 25 ml roztworu, do którego dodano 150 ml wody, 25 ml buforu amonowego i czerni eriochromową.

Uwaga. Wyraźna zmiana barwy w punkcie końcowym zależy od właściwego stosunku baru do magnezu. Wobec różnych danych literaturowych stosunek podany w oznaczeniu ustalono w Instytucie Chemii Ogólnej PŁ podczas opracowania metody oznaczania siarczanów w cieczach warzelnych. W metodzie tej zastosowano jeden roztwór mianowany zamiast dwóch roztworów mianowanych, tj. roztworu chlorku baru i roztworu chlorku magnezu [4.27] lub zamiast dodatku wersenianu magnezu.

Obliczenie wyniku.

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{(V_1 - V_2) c_{\text{EDTA}} W \cdot 96,07}{1000}$$

gdzie: $m_{\text{SO}_4^{2-}}$ — masa siarczanów w gramach, V_1 — liczba ml EDTA zużyta do miareczkowania 25 ml roztworu chlorku baru i magnezu, V_2 — liczba ml EDTA zużyta do miareczkowania próbki zawierającej siarczany, c_{EDTA} — stężenie molowe roztworu EDTA (ok. 0,05 mol/l).

Przykłady obliczeń

Przykład 1

Podczas oznaczania twardości całkowitej wody zużyto na zmiareczkowanie 100 ml wody wobec czerni eriochromowej w środowisku amoniakalnym 15 ml roztworu EDTA o stężeniu 0,031 mol/l. Jaka jest twardość wody w stopniach niemieckich?

Rozwiązanie

Jeden stopień niemiecki twardości wody odpowiada zawartości 10 mg CaO w 1 l. Dlatego oznaczoną sumę zawartości wapnia i magnezu przelicza się na tlenek wapnia. Obliczona w ten sposób ilość tlenu wapnia w 1000 ml wody wynosi $\frac{15 \cdot 0,031 \cdot 56,08}{1000} \cdot 10$, gdzie 56,08 jest masą

molową CaO. Tę ilość przelicza się na miligramy mnożąc przez 1000, następnie dzieli się przez 10, aby otrzymać liczbę jednostek 10 mg (stopnie twardości niemieckie) [5.18]

$$t_{w_{\text{og}}} = \frac{15 \cdot 0,031 \cdot 56,08}{1000} \cdot 10 \cdot \frac{1000}{10} = 15 \cdot 0,031 \cdot 56,08 = 26,08^\circ \text{n}$$

Przykład 2

Twardość wody wynosi 25°n . Na zmiareczkowanie wapnia wobec mureksydu w 200 ml wody zużyto 24 ml roztworu EDTA o stężeniu 0,02 mol/l. Jaka jest zawartość magnezu w 100 ml wody?

Rozwiązanie

Zawartość wapnia w 1000 ml wody wynosi $\frac{24 \cdot 0,02 \cdot 40,08}{1000} \cdot 5$. Odpowiadająca tej zawartości wapnia ilość tlenu wapnia wynosi

$$\frac{24 \cdot 0,02 \cdot 40,08 \cdot 5}{1000} \cdot \frac{56,08}{40,08} = \frac{24 \cdot 0,02 \cdot 56,08}{1000} = 0,135 \text{ g} = 135 \text{ mg}$$

$$135 \text{ mg CaO} = 13,5^\circ \text{n}$$

Różnica twardości całkowitej i twardości spowodowanej obecnością wapnia wynosi: $25 - 13,5 = 11,5^\circ \text{n}$, tj. 115 mg CaO. Ta ilość tlenu wapnia odpowiada następującej zawartości magnezu w 1 l wody:

$$m = \frac{115 \cdot 24,31}{56,08} = 49,85 \text{ mg magnezu w 1000 ml, a w 100 ml} = 4,985 \text{ mg}$$

4.6.10. Ćwiczenia rachunkowe

- 4.6.1. Jakie jest stężenie molowe roztworu EDTA, jeżeli na zmiareczkowanie odważył 0,1050 g CaCO_3 zużyto 25,5 ml EDTA? Ile miligramów Ca i Mg odpowiada 1 ml tego roztworu?
- 4.6.2. Ile dwuwodnego wersenianu dwusodowego należy rozpuścić w 250 ml roztworu, aby otrzymać roztwór, którego miano $T_{\text{Ni}} = 2 \text{ mg}$? Jak będzie stężenie molowe tego roztworu?
- 4.6.3. Jaki procent Fe zawierała badana próbka, jeżeli po rozpuszczeniu 0,7500 g odważył zużyto na zmiareczkowanie kompleksometryczne 28,9 ml roztworu, którego 1 ml odpowiadał 0,65 mg Zn?
- 4.6.4. Odważył 0,5 g stopu rozpuszczono i rozcieńczono do 250 ml. Na zmiareczkowanie sumy Cu i Zn w 50 ml roztworu zużyto 47,25 ml roztworu EDTA o stężeniu

0,01011 mol/l, a na zmiareczkowanie Zn po zamaskowaniu Cu 32,50 ml roztworu EDTA o takim samym stężeniu. Obliczyć procentowe zawartości Cu i Zn w stopie.

- 4.6.5. Na zmiareczkowanie sumy Ca i Mg w 100 ml wody zużyto 20,5 ml roztworu EDTA o stężeniu 0,025 mol/l, a na zmiareczkowanie Ca w 200 ml wody 12,3 ml roztworu EDTA o stężeniu 0,025 mol/l. Jaka jest twardość wody w stopniach niemieckich i zawartość magnezu w wodzie?
- 4.6.6. Twardość wody wynosi $31,5^\circ \text{n}$. Zawartość Mg wynosi 23,5 mg w 250 ml. Jaka jest zawartość Ca? Ile stopni twardości odpowiada zawartości Ca, a ile zawartości Mg?

4.6.11. Pytania kontrolne

- 4.6.1. Jaki jest podział kompleksometrii?
- 4.6.2. Jakie są przyczyny dużego rozwoju kompleksometrii?
- 4.6.3. Czy wytrącenie i oznaczanie Zn w postaci związku $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ należy do metod kompleksometrycznych?
- 4.6.4. Jakie ligandy tworzą kompleksy chelatowe?
- 4.6.5. Jakie kompleksy nazywa się wewnętrznymi chelatami i jakie jest ich analityczne zastosowanie?
- 4.6.6. Czy aby powstał kompleks chelatowy ligand musi zawierać zarówno grupy kwasowe jak i koordynacyjne?
- 4.6.7. Jakie związki nazywa się kompleksonami i który z kompleksonów ma największe zastosowanie?
- 4.6.8. Jakie warunki muszą być spełnione przez ligand, aby tworzyły się trwałe kompleksy chelatowe?
- 4.6.9. Od jakich czynników zależy trwałość kompleksów i jaka wielkość ją charakteryzuje?
- 4.6.10. Dlaczego reakcje wypierania (podstawiania) mają bardzo duże znaczenie w kompleksometrii?
- 4.6.11. Jaki jest wpływ pH na oznaczenia kompleksometryczne?
- 4.6.12. Od czego zależy wielkość skoku miareczkowania w kompleksometrii i jak się oblicza pM przed osiągnięciem punktu równoważności, w punkcie równoważności PR i po przekroczeniu PR?
- 4.6.13. Jaki jest podział metalowskażników?
- 4.6.14. Jakie warunki powinny spełniać wskaźniki metalochromowe?
- 4.6.15. Na czym polega działanie wskaźników metalochromowych?
- 4.6.16. Dlaczego wobec czerni eriochromowej nie można miareczkować magnezu w środowisku kwaśnym?
- 4.6.17. Wyjaśnić zasadę oznaczenia kompleksometrycznego na przykładzie oznaczenia Ni(II) wobec mureksydu.
- 4.6.18. Na czym polega blokowanie wskaźnika?
- 4.6.19. Napisać kolejno wszystkie reakcje zachodzące podczas oznaczania ogólnej twardości wody.
- 4.6.20. Jak można oznaczać kationy, które tworzą trwałe kompleksy z EDTA, ale nie reagują ze wskaźnikami?

- 4.6.21. Czym się różni stała trwałości od warunkowej stałej trwałości?
 4.6.22. Co charakteryzuje współczynnik reakcji ubocznych?
 4.6.23. Podać równania wyrażające współczynnik reakcji ubocznej metalu i ligandu.
 4.6.24. Czy współczynnik reakcji ubocznej może być mniejszy od jedności?
 4.6.25. Czy warunkowa stała trwałości może być większa od stałej trwałości lub być jej równa?

5 Metody rozdzielania i zagęszczania

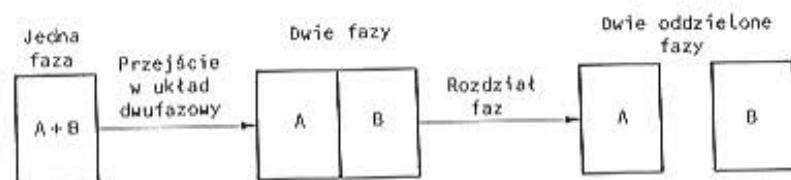
5.1. Charakterystyka i podział metod rozdzielania i zagęszczania

W praktyce analitycznej rzadko mamy do czynienia z próbkami lub ich roztworami, w których znajduje się tylko składnik oznaczany. Zazwyczaj oznaczanym składnikom towarzyszą inne, najczęściej przeszkadzające w oznaczeniu. Przed oznaczeniem danego jonu trzeba go wobec tego oddzielić od innych składników próbki. Oddzielania można często uniknąć przez stosowanie w toku analizy maskowania jonów (p. 5.2.5) lub przez wykonanie specyficznych dla danego jonu reakcji. Stosowane metody analityczne nie są na ogół dostatecznie selektywne i dlatego w analizie materiałów złożonych najczęściej jest konieczne przeprowadzenie rozdzielania. Metody rozdzielania dzielą się na dwie grupy.

Grupa I — metody, w których rozdzielenie składników mieszaniny zachodzi przez podział między dwie nie mieszające się ze sobą fazy.

Grupa II — metody wykorzystujące różnice w szybkości wędrowania substancji w obrębie jednej fazy, często pod wpływem zewnętrznego pola sił, np. elektroforeza, elektrodializa i sedymentacja. Techniki chromatograficzne można również rozpatrywać jako należące do tej grupy, mimo że decydującym procesem jest tu podział między dwie fazy [1.10].

Metody wchodzące w skład grupy I mają największe znaczenie w analizie chemicznej i są często stosowane. Schematycznie zasadę procesu rozdzielania dwóch składników A i B przez przeprowadzenie ich do dwóch różnych faz, przedstawiono na rys. 5.1. W każdej z tych metod można wyróżnić dwa etapy:

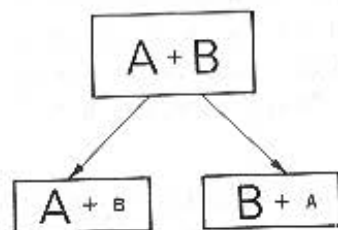


Rys. 5.1. Zasada rozdzielania składników A i B przez podział między dwie nie mieszające się fazy

1 — przejście pierwotnego układu homogenicznego w układ heterogeniczny (dwufazowy) połączone z podziałem składników mieszaniny między dwie fazy (np. osad i roztwór);

2 — oddzielenie faz.

Jakość podziału składnika między dwie fazy charakteryzuje współczynnik podziału (stosunek podziału stężeniowy), który wyraża stosunek stężenia składnika w jednej fazie do stężenia tego składnika w drugiej fazie w warunkach równowagi. Konieczność oceny jakości rozdzielania wynika z niedoskonałości procesu rozdzielania (rys. 5.2). Po rozdzielaniu mieszaniny dwuskładnikowej otrzymujemy dwie fazy, z których jedna zawiera dużo składnika A i mało składnika B, druga zaś — dużo składnika B i mało A (a nie tylko składnik A lub B).



Rys. 5.2. Wynik rozdzielania mieszaniny dwuskładnikowej

Proces zagęszczania dotyczy analizy śladowej (patrz p. 1.2.5), w której często oznaczane ilości leżą poniżej granicy oznaczalności danej metody. Stosuje się wtedy — jako etap wstępny — zwiększenie stężenia danego składnika w roztworze, tj. zagęszczanie (wzbogacenie, koncentrowanie). Zagęszczanie można prowadzić przez odparowanie roztworu (przy oznaczaniu danego składnika w wodzie). Na ogół jednak mamy do czynienia z mieszaninami wieloskładnikowymi i wtedy rozdzielanie połączone jest jednocześnie z zagęszczeniem. Dlatego w analizie śladowej, jako metody zagęszczania stosuje się metody rozdzielania polegające na przeprowadzeniu rozdzielanych składników do dwóch różnych faz i oddzieleniu jednej fazy od drugiej.

Metody polegające na podziale substancji na dwie fazy można podzielić na:

- wytrąceniowe (selektywne wytrącanie i współstrącanie),
- wykorzystujące lotność substancji,
- ekstrakcyjne w układach ciecz-ciecz i ciecz-ciało stałe,
- wymiany jonowej.

W każdej z tych metod rozdzielania występują dwie fazy. W metodach wytrąceniowych faza ciekła (roztwór macierzysty) i faza stała (osad), w metodach wykorzystujących lotność — faza ciekła lub stała (próbka badana) i faza gazowa, w metodach ekstrakcyjnych na ogół dwie nie mieszające się fazy ciekłe (roztwór badany i ciecz ekstrahująca), w wymianie jonowej faza ciekła i stała (roztwór badany i jonit).

Obecnie, zgodnie z powyższą kolejnością, będą omówione poszczególne dwufazowe metody rozdzielania. W rozdziale 5.2 scharakteryzowano również maskowanie, które nie jest wprowadzanie metodą rozdzielania ale w rozdzielaniu pierwiastków różnymi metodami m.in. wytrąceniowymi, odgrywa bardzo istotną rolę — zwiększa selektywność metod.

5.2. Metody wytrąceniowe i wykorzystujące lotność substancji

5.2.1. Selektowne wytrącanie

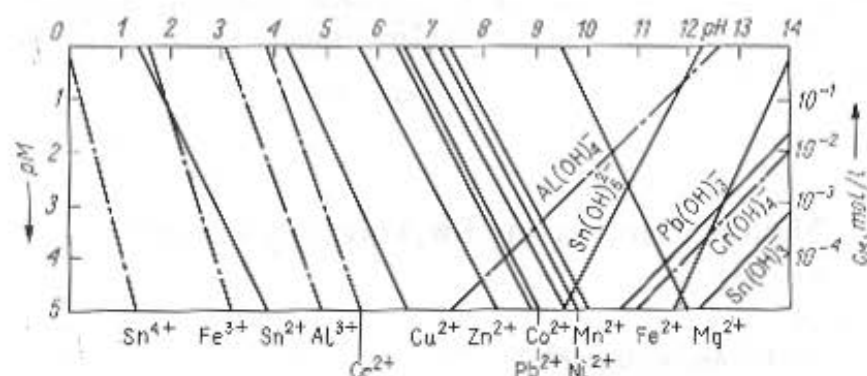
Selektywne wytrącanie umożliwia rozdzielanie składników w skali makro-makro (metody rozdzielania składników występujących w dużych ilościach) [5.1]. Typowymi osadami stosowanymi do selektywnego rozdzielania kationów są wodorotlenki i siarczki. Wytrącanie ich zależy od rozpuszczalności związku i od pH roztworu (patrz p. 3.1.2).

Obliczenie stężenia jonów różnych metali, pozostających w roztworze przy danym pH, podczas wytrącania wodorotlenków o wzorze ogólnym $M(OH)_n$ może być dokonane na podstawie poniższego wzoru, wynikającego z przekształcenia wzoru (3.24)

$$pM = -n \cdot 14 + n \cdot pH - \lg K_s = -n \cdot 14 + n \cdot pH + pK_s \quad (5.1)$$

Wzór ten wskazuje, że pM jest liniową funkcją pH. W miarę wzrostu pH maleje stężenie jonów metalu w roztworze (pM wzrasta). Podstawiając do wzoru (5.1) iloczyn rozpuszczalności danego wodorotlenku i różne wartości pH, otrzymuje się równania prostych, przedstawiających zależność między ujemnym logarytmem stężenia kationu pozostającego w roztworze (pM) a pH roztworu [2.3; 3.6; 4.5].

Z prostych pokazanych na rys. 5.3 można odczytać wobec jakiego pH rozpoczyna się wytrącanie wodorotlenków i przy jakim pH jest ono praktycznie zakończone (pM 5), a więc określić zakresy pH wytrącenia wodorotlenków. Wodorotlenek żelaza (III) zaczyna się wytrącać przy pH 1,3 ($c_{Fe^{3+}} = 1 \text{ mol/l}$) i jego wytrącanie jest ilościowe przy pH 3,1 ($c_{Fe^{3+}} = 10^{-5} \text{ mol/l}$). Ilościowe wytrącanie np. magnezu następuje wobec pH ok. 12, co jest związane ze stosunkowo dużą rozpuszczalnością tego związku. Różnice wartości pH potrzebnego do ilościowego wytrącenia wodorotlenku można wykorzystać do rozdzielania kationów.



Rys. 5.3. Logarytmiczny wykres wytrącania i rozpuszczania wodorotlenków

Z rysunku 5.3 widać, że przy pH ok. 5 można oddzielić metale 3- i 4-wartościowe od dwuwartościowych, które pozostają w roztworze. Do rozdzielania można użyć np. $Zn(OH)_2$, ulegną wówczas wytrącaniu wszystkie wodorotlenki znajdujące się po lewej stronie prostej $Zn(OH)_2$, tj. Cu^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} (tabl. 5.1). Sposób ten jest stosowany praktycznie do usuwania żelaza (III) podczas manganometrycznego oznaczania Mn^{2+} .

Wytrącenie określonych grup wodorotlenków prowadzi się w obecności roztworów buforowych wymienionych w tabl. 5.1. Za-

stosowanie amoniaku i benzoesu amonu stanowi najlepszą metodę oddzielenia glinu od cynku oraz glinu od berylu [4.5].

Szczególnie dokładnie należy przestrzegać podanych granic pH podczas wytrącania wodorotlenków amfoterycznych, np. $Al(OH)_3$ przy pH 7,4 zaczyna się rozpuszczać i przy pH 12 stężenie glinu w roztworze wynosi już 0,4 mol/l, zakres pH potrzebny do ilościowego wytrącenia $Al(OH)_3$ wynosi więc 4,8—7,4.

Tablica 5.1. Odczynniki stosowane do rozdzielania kationów w postaci wodorotlenków

Odczynniki	Wytrącające się jony	Jony nie ulegające wytrąceniu	Zastosowanie
Bufor octanowy pH 4,7	Al (III), Cr (III), Fe (III), Ti (IV), Zr (IV), Th (IV)	Co (II), Ni (II), Mn (II), Zn (II), Cu (II)	oddzielenie metali dwuwartościowych III grupy analitycznej
Amoniak z benzoesau amonu	Al (III), Cr (III), Fe (III), Ti (IV), Zr (IV), Th (IV), Ce (IV), Bi (III), Sn (IV)	Co (II), Ni (II), Mn (II), Zn (II), Cd (II), Mg (II), berylowne	oddzielenie Al/Zn Al/Be
Utropina pH 5,4	Fe (III), Al (III), Ti (IV), Zr (IV)	Ni (II), Co (II), Zn (II), Mn (II)	oddzielenie metali dwuwartościowych III grupy analitycznej
$Zn(OH)_2$ zawiesina	Cu (II), Cr (III), Al (III), Sn (II), Fe (III), Sn (IV)	Mg (II), Fe (II), Mn (II), Co (II), Ni (II)	oddzielenie wodorotlenków trudno rozpuszczalnych

W przypadku wytrącania siarczków można również przez zmianę pH roztworu prowadzić selektywne wytrącanie. Stężenie jonów S^{2-} można zmieniać w dużym zakresie, tak je dobierając, aby został przekroczony iloczyn rozpuszczalności danego siarczku. Z wzoru (5.2), wynikającego z przekształcenia wzoru (3.27b), widać że stężenie jonów S^{2-} rośnie wraz ze wzrostem pH

$$pH = \frac{1}{2}(21 + \lg[S^{2-}]) \quad (5.2)$$

Konieczne do wytrącania siarczku MS stężenie jonów S^{2-} wynika z wzoru na iloczyn rozpuszczalności siarczku

$$K_s = [M^{2+}][S^{2-}] \quad (5.3)$$

gdzie:

$$[S^{2-}] = \frac{K_s}{[M^{2+}]} \quad (5.4)$$

Zestawienie wzorów (5.2) i (5.4) umożliwia obliczenie pH, koniecznego do ilościowego wytrącania siarczku. Tak np. do ilościowego wytrącenia Mn^{2+} w postaci MnS (tj. zmniejszenia stężenia tego jonu do wartości 10^{-6} mol/l) potrzebne jest stężenie jonów S^{2-}

$$[S^{2-}] = \frac{K_{s,MnS}}{[Mn^{2+}]} = \frac{7 \cdot 10^{-16}}{10^{-6}} = 7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

Wymagane pH oblicza się z wzoru (5.2)

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2}(21 + \lg[S^{2-}]) = \frac{1}{2}(21 + \lg[7 \cdot 10^{-10}]) = \\ &= \frac{1}{2}(21 - 9,16) = 5,92 \end{aligned}$$

Jak widać, ilościowe wytrącanie Mn^{2+} w postaci MnS osiąga się w środowisku słabo kwaśnym, w środowisku bardziej kwaśnym wytrącenie będzie niecałkowite albo w ogóle nie nastąpi. Siarczki metali o mniejszej rozpuszczalności (np. kationy grupy H_2S) ulegają wytrąceniu w środowisku kwaśnym, natomiast siarczki łatwiej rozpuszczalne w środowisku obojętnym lub zasadowym (kationy grupy III). Siarczki kationów grupy IV i V są łatwo rozpuszczalne i nie wytrącają się nawet w środowisku bardzo alkalicznym. Na wytrącaniu siarczków polega grupowy podział kationów.

Innym przykładem selektywnego wytrącania jest elektrolityczne wytrącanie metali, które przy odpowiedniej kontroli potencjału katody umożliwia rozdzielanie kationów, np. srebro z roztworu amoniakalnego (1 mol/l NH_3) wydziela się na katodzie przy potencjale — 0,24 V (względem NEK), a kadm i miedź pozostają w roztworze.

Efektywność rozdzielania dwóch składników A i B przez wytrącenie składnika A, charakteryzują: współczynnik oddzielenia składnika A i współczynnik zatrzymania składnika B w roztworze [1.5].

Współczynnik oddzielenia składnika A w postaci osadu wyraża się wzorem

$$R_A = \frac{Q_A}{Q'_A} \quad (5.5)$$

gdzie: Q_A — ilość składnika A w osadzie, Q'_A — ilość składnika A w roztworze przed wytrąceniem.

W przypadku dobrej metody oddzielania wartość R_A powinna wynosić $R_A \geq 0,999$.

Przy dobrym oddzieleniu cała ilość składnika B powinna pozostać w roztworze. Straty składnika B na skutek współstrącania z osadem składnika A określa współczynnik zatrzymania R_B

$$R_B = \frac{Q_B}{Q'_B} \quad (5.6)$$

gdzie: Q_B — ilość składnika B w roztworze po wytrąceniu składnika A, Q'_B — ilość składnika B w roztworze przed wytrąceniem składnika A.

Wartość współczynnika R_B dla dobrych metod rozdzielania powinna wynosić $R_B \geq 0,999$.

5.2.2. Współstrącanie z nośnikiem

Współstrącanie odgrywa w analizie chemicznej podwójną rolę: negatywną, ponieważ utrudnia lub uniemożliwia wykrywanie i oznaczanie poszczególnych jonów metodami wytrąceniowymi, pozytywną, ponieważ stanowi metodę wydzielania, rozdzielania, a nawet wykrywania składników (wiele czułych reakcji polega na współstrącaniu) [3.13]. Mechanizm współstrącania oraz sposoby zapobiegania błędom zostały omówione w p. 3.1.1. Obecnie zostanie omówione zastosowanie zjawiska współstrącania jako metody zagęszczania i rozdzielania.

Współstrącanie w analizie śladowej jest stosowane jako wytrąceniowa metoda wydzielania i rozdzielania składników śladowych z nośnikiem. Zasadę wydzielania podaje następujący przykład [5.1].

Gdy do roztworu zawierającego śladowe ilości jonów (100 — $0,1 \mu\text{g}$ w 100 — 250 ml , co odpowiada stężeniom 10^{-2} — 10^{-8} mola) wprowadzi się odczynnik wytrącający, to nastąpi tylko częściowe wydzielanie osadu lub nie wydzieli się on wcale, pomimo przekroczenia iloczynu rozpuszczalności danego, trudno rozpuszczalnego związku.

Spowodowane to może być tworzeniem przesyconych roztworów, większą rozpuszczalnością drobnych kryształów, tworzeniem nie koagulujących koloidów. Dlatego śladowe ilości danego składnika (tzw. mikroskładnika) wydziela się z roztworu za pomocą tzw. nośników (kolektorów), np. oznaczanie tytanu w wodach naturalnych ($10^{-6}\%$) prowadzi się przez dodanie soli glinu do wody i następnie wytrącenie go jako $\text{Al}(\text{OH})_3$ (nośnik), który powoduje całkowite współstrącanie $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Po odsączeniu i rozpuszczeniu osadu oznacza się tytan.

Współstrącanie jest szybką metodą zagęszczania. Jeżeli np. początkowa objętość roztworu wynosiła 1000 ml, a otrzymany osad został rozpuszczony w 1 ml kwasu, to zwiększono stężenie 1000-krotnie. Ponieważ osad można wytrącać z większych objętości i rozpuszczać w mniejszej ilości kwasu, stopień zagęszczenia może być jeszcze większy.

Współstrącani składnik tworzy kryształy mieszane lub jest okładowany albo adsorbowany (patrz p. 3.1.1), przez osad nośnika. Jeżeli pierwiastek śladowy i nośnik mają przeciwne właściwości chemiczne (kwasowe, zasadowe), to podczas współstrącania powstają związki chemiczne, np. podczas strącania amoniakiem wanadu (V) z Fe (III) jako nośnikiem, powstaje wanadan żelaza (III) współstrącający się wraz z wodorotlenkiem żelaza (III).

Jako nośniki stosowane są związki nieorganiczne (przede wszystkim wodorotlenki, a zwłaszcza $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oraz siarczki) lub związki organiczne. Do często stosowanych nośników organicznych należy zaliczyć 8-hydroksychinolinę, kwas antranilowy i jego sole, pikryniany, kupferon i ditizon. Dobry nośnik powinien według Korenmana spełniać następujące warunki: ilościowo wydzielać oznaczany składnik, łatwo oddzielać się od tego składnika lub nie przeszkadzać w jego oznaczaniu, odznaczać się łatwą rozpuszczalnością w kwasach lub innych rozpuszczalnikach. Ponadto nośnik powinien być tak dobrany, aby jego możliwie mała ilość (zazwyczaj poniżej 10 mg w 50–200 ml) wystarczyła do całkowitego wydzielenia śladów, a powstały osad był łatwy do sączenia (wirowania i przemycia) i następnie wykonania z nim dalszych czynności analitycznych. Masa osadu nośnika powinna być niewielka, aby ilości obcych jonów zatrzymane z roztworu w wyniku adsorpcji były stosunkowo nieznaczne.

Współstrącanie jest nie tylko metodą zagęszczania (wydzielania, wzbogacania) poszukiwanych jonów, ale również metodą oddzielania od jonów przeszkadzających, np. nikiel można oddzielić od

15 000-krotnie większej ilości żelaza przez współstrącanie z cyjanowodoranem (II) cynkowym z kwaśnego roztworu. Do oddzielania glinu od wapnia i magnezu wykorzystuje się współstrącanie glinu z fosforanem żelaza (III), podczas którego wapń i magnez pozostaje w roztworze. Dla oznaczania śladów miedzi w cynku wytrąca się częściowo cynk za pomocą NaOH. Z wytrąconym osadem współstrąca się cała ilość miedzi, żelaza i bizmutu. Jony Co^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+} pozostają w roztworze. Udaje się w ten sposób wydzielić i kolorymetrycznie oznaczyć $4 \cdot 10^{-4}\%$ miedzi w cynku. Na analogicznej zasadzie polega oznaczanie śladów miedzi w ołowiu.

Oddzielanie niewielkich ilości jonu, znajdującego się w obecności znacznej ilości innych jonów, wymaga nieraz kilkukrotnego wytrącania na różnych nośnikach. Zostało opracowane kilka metod postępowania w takich przypadkach, np. oznaczanie $10 \mu\text{g}$ Ni^{2+} w obecności 25–100 mg Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} wymaga kolejnego zastosowania jako nośników $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, FeS [3.3].

5.2.3. Prawa podziału

Ustalenie wielkości charakteryzujących podział współstrącanego składnika między roztwór i osad jest znacznie bardziej skomplikowane niż rozdział między dwie fazy, w przypadku ekstrakcji czy wymiany jonowej. Współstrącanie jest procesem bardzo powoli osiągniętym równowagę, co wynika z dynamicznego charakteru procesu wzrostu kryształu.

Prawa podziału mikroskładnika między powstającą fazę stałą a roztwór zostały najlepiej zbadane w przypadku powstawania kryształów mieszanych. Najwięcej danych z zakresu współstrącania kryształów mieszanych opracowano na podstawie badań radiochemicznych.

W czasie wytrącania osadu początkowy podział obcych jonów między fazę stałą a roztwór jest zwykle zupełnie przypadkowy. Dopiero w czasie starzenia osadu następuje strukturalne przekształcenie (związane z ciągłym osadzaniem i rozpuszczaniem obcych jonów na powierzchni oraz ich dyfuzją wewnątrz kryształu) i ustala się bardziej dokładny rozkład zanieczyszczeń. Jeżeli starzenie trwa aż do uzyskania całkowitej równowagi między kryształem a roztworem, to kryształ staje się homogeniczny w odniesieniu do mikroskładnika. Zachodzi wówczas homogeniczny (jednorodny) rozkład współstrąconego jonu w kryształ

nośnika. Faza stała została wystarczająco uporządkowana, aby usunąć różnice stężeń i jest jednorodna. Stosunek stężeń mikroskładnika w kryształach i w roztworze jest wówczas zgodnie z prawem Berthelota-Nernsta wielkością stałą. Wówczas rozdział mikroskładnika między kryształami i nasyconymi roztworami można wyrazić wzorem:

$$\frac{b_{kr}}{b_{roztw}} = K_D \quad (5.7)$$

gdzie: K_D — stała podziału, b_{kr} — stężenie mikroskładnika w kryształach, b_{roztw} — stężenie mikroskładnika w roztworze.

Stała równowagi reakcji wymiany jonów między kryształami a roztworem



jest opisana wzorem

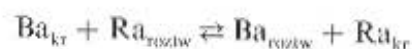
$$K_{A,B} = \frac{[A_{roztw}][B_{kr}]}{[A_{kr}][B_{roztw}]} \quad (5.8)$$

Wyrażając tę stałą w zależności od stężeń składników A i B w roztworze przed krystalizacją i po niej, otrzymuje się wzór

$$K_{A,B} = \frac{a(b_0 - b)}{b(a_0 - a)} \quad (5.9)$$

gdzie: $K_{A,B}$ — współczynnik oddzielenia; stosowana poprzednio nazwa współczynnik podziału homogenicznego nie jest zalecana przez IUPAC [3.2], a_0, b_0 — stężenia składników A i B w roztworze przed krystalizacją, a, b — stężenia składników A i B w roztworze po krystalizacji, $(a_0 - a)$ — stężenie składnika A w kryształach, $(b_0 - b)$ — stężenie składnika B w kryształach.

Wzór (5.9) wyraża prawo podziału homogenicznego, które określa podział mikroskładnika B między roztwór i osad, podczas tworzenia się kryształów mieszanych z roztworu zawierającego składniki A i B. Jako przykład układu stosującego się do prawa podziału homogenicznego można podać układ $Ba(NO_3)_2 - Ra(NO_3)_2 - NaNO_3$. Rozdział jonów radu (mikroskładnika) i baru (makroskładnika) między kryształami $Ba(NO_3)_2$ i jego nasyconym roztworem ustala się w wyniku reakcji



Stała równowagi reakcji, czyli współczynnik oddzielenia

$$K_{Ba,Ra} = \frac{[Ba_{roztw}][Ra_{kr}]}{[Ba_{kr}][Ra_{roztw}]}$$

Ze względu na małą rozpuszczalność osadów w wielu przypadkach nie osiąga się równowagi między kryształem i roztworem. Jeżeli jednak kryształ rośnie tak powoli, że każda warstwa kryształu podczas narastania jest w stanie równowagi ze stężeniem roztworu istniejącym w tym czasie, to przyrost obcych jonów i substancji wytrąconej w kryształach są proporcjonalne do odpowiednich stężeń w roztworze

$$\frac{da_{kr}}{db_{kr}} = \lambda \frac{a_0 - a_{kr}}{b_0 - b_{kr}} \quad (5.10)$$

gdzie: da, db — wzrost ilości składników A i B w kryształach, λ — współczynnik proporcjonalności, a_0, b_0 — początkowe ilości składników A i B w roztworze przed krystalizacją, a_{kr}, b_{kr} — ilości składników A i B odłożone w kryształach w danym etapie krystalizacji.

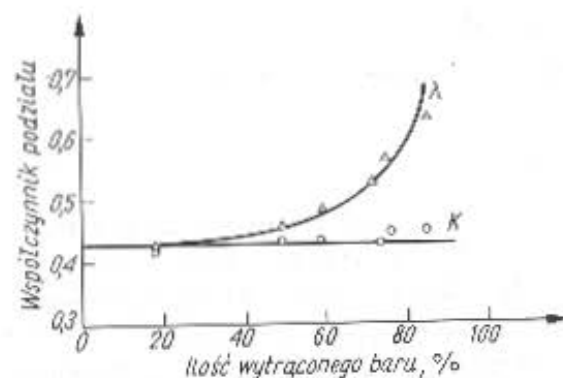
W wyniku takiego narastania udział jonu współstrącanego w kryształach zmienia się w sposób ciągły, począwszy od środka kryształu do jego ścian zewnętrznych. Podział jonu współstrącanego między roztwór a osad jest opisany równaniem

$$\ln \frac{a_0}{a} = \lambda \ln \frac{b_0}{b} \quad (5.11)$$

gdzie: λ — współczynnik podziału logarytmiczny, a_0, b_0 — stężenia składników A i B przed krystalizacją, a, b — stężenia składników A i B w roztworze po krystalizacji.

Wzór (5.11) wyraża prawo podziału logarytmicznego (prawo Doernera i Hoskinsa) określające podział mikroskładnika B między roztwór i osad podczas tworzenia się kryształów mieszanych z roztworów zawierających składniki A i B.

O tym, że współstrącanie przebiega według homogenicznego czy według logarytmicznego prawa podziału, przekonać się można doświadczalnie, sprawdzając podział współstrącanego jonu między roztwór i osad nośnika w zależności od procentowej ilości wytrąconego nośnika. W warunkach prowadzących do podziału typu jednorodnego (rekrytalizacja i dyfuzja) wartość K pozostaje stała (rozdziel



Rys. 5.4. Zależność współczynników podziału od ilości wytrąconego baru dla stopów układu $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ — NaNO_3

homogeniczny), a λ zmienia się wraz z ilością wytrącanej substancji (rys. 5.4).

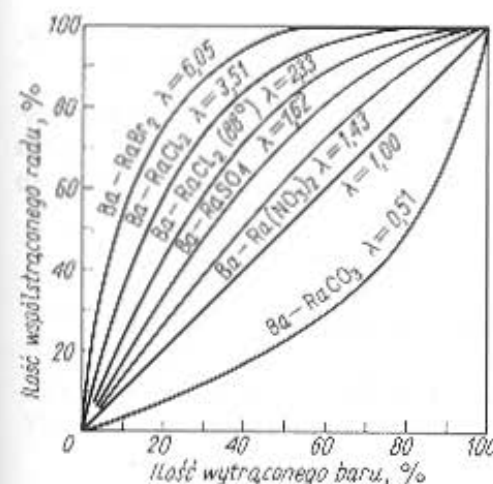
W warunkach prowadzących do logarytmicznego typu podziału (izotermiczne odparowanie nasyconych roztworów) λ pozostaje stałe, podczas gdy K zmienia swą wartość.

Ponieważ trudno jest doświadczalnie ustalić warunki sprzyjające wyłącznie jednemu typowi podziału, w wielu metodach wytrącania nie jest zrealizowane żadne z tych praw, a osiąga się tylko typ pośredni. Wytrącanie z roztworów jednorodnych zbliża się ściśle do warunków wymaganych dla zachowania logarytmicznego prawa podziału, ponieważ środek wytrącający powstaje jednolicie i stopniowo w roztworze, co eliminuje współstrącanie zanieczyszczeń przez adsorpcję i okluzję.

Znaczenie analityczne praw podziału

Prawa podziału są bardzo przydatne do porównywania różnych metod rozdzielania. Współczynniki podziału większe od jedności oznaczają wzbogacanie obcych jonów w osadzie, mniejsze od jedności — zwiększanie ilości oddzielanych jonów w roztworze. Jeżeli współczynnik podziału jest równy jedności, to stężenia w obu fazach są jednakowe i nie uzyskuje się żadnego rozdzielania. Im większe jest odchylenie współczynników od jedności, tym lepsze oddzielenie od substancji nośnej. Wartości kilku logarytmicznych współczynników podziału dla soli radu i baru są przedstawione na rys. 5.5 [5.4].

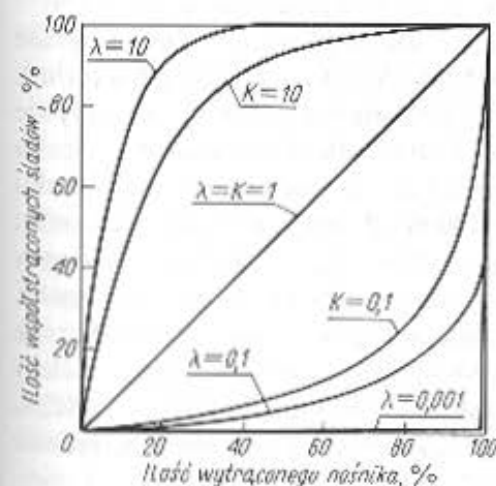
Aby nastąpiło całkowite współstrącanie śladów na nośniku, λ powinna mieć dużą wartość, im bowiem jest ona większa, tym mniej osadu nośnika trzeba wytrącić do uzyskania współstrącania śladów (rys. 5.5).



Rys. 5.5. Logarytmiczne współczynniki podziału dla soli radu i baru (Gordon L., Salutsky M., Willard H. H.: *Precipitation from Homogeneous Solution*, New York 1959)

Podczas wytrącania bromków, chlorków, siarczanów i azotanów rad zbiera się w osadzie. Stopień rozdzielania radu i baru zmniejsza się w tym porządku. Jeżeli ślady mają pozostać w roztworze, a zależy na uzyskaniu czystego osadu głównego składnika, to wartość współczynnika λ powinna być mała. Osad nośnika należy wytrącać wtedy niecałkowicie. W układzie BaCO_3 — RaCO_3 rad zbiera się w roztworze. Podobnie jest w przypadku układu SrSO_4 — BaSO_4 .

Rozdział typu logarytmicznego jest bardziej wydajny niż rozdział typu homogenicznego (rys. 5.6), np. gdy współczynnik podziału jest równy 10, to wytrącanie 80% substancji nośnej zapewnia w przypa-



Rys. 5.6. Porównanie stopnia rozdzielania dla tych samych wartości współczynnika podziału logarytmicznego λ i współczynnika oddzielenia K (Gordon L., Salutsky M., Willard H. H.: *Precipitation from Homogeneous Solution*, New York 1959)

dku logarytmicznego typu podziału 99,8% współstrącania jonów, podczas gdy w przypadku podziału homogenicznego tylko 90,9%.

Należy podkreślić, że badanie praw podziału ma nie tylko duże znaczenie analityczne, lecz także technologiczne, ponieważ umożliwia rozdzielanie pierwiastków podobnych, jak np. bar i rad, cyrkon i hafn oraz pierwiastki ziem rzadkich.

5.2.4. Przykłady wydzielania śladów z nośnikiem

Poniżej podano przykłady wydzielania śladów z nośnikiem nieorganicznym i organicznym.

Wydzielanie śladów Fe (III) z roztworu soli Ni^{2+} z $Al(OH)_3$ i kolorymetryczne oznaczanie żelaza

Oznaczanie małych ilości domieszek żelaza w soli Ni^{2+} wymaga wstępnego ich wydzielenia, ponieważ zabarwienie jonów Ni^{2+} przeszkadza w kolorymetrycznym oznaczaniu żelaza.

Nośnikiem polecanym przy wydzielaniu śladowych ilości żelaza jest wodorotlenek lantanu. Według danych literaturowych wodorotlenek glinu jest mniej wskazany, ponieważ przy dużych stężeniach amoniaku tworzy się rozpuszczalny glinian. Badania prowadzone w Instytucie Chemii Ogólnej Politechniki Łódzkiej nie wykazały jednak istotnej różnicy między zastosowaniem soli lantanu i glinu.

Wykonanie oznaczenia. Do 25 ml badanego roztworu soli Ni^{2+} zawierającego ślady żelaza dodać 1 ml stężonego HNO_3 i ogrzać roztwór prawie do wrzenia. Dodać 5 ml $Al(NO_3)_3$ o stężeniu 2% (m/m), ostudzić roztwór i dodać szybko 10 ml stężonego NH_3 . Po upływie 20 min odsączyć skoagulowany osad wodorotlenków na małym sączku z rzadkiej bibuły i przemyć mieszaniną rozcieńczonego amoniaku (1+9) zawierającego 1 g NH_4Cl w 100 ml. Przemywać należy do zaniku w przesączu jonów Ni^{2+} (reakcja z dimetylogliksymem). Przemyty osad rozpuścić w 10 ml gorącego roztworu HCl o stężeniu 0,5 mol/l. Roztwór należy zbierać do kolbki miarowej o pojemności 50 ml. Sączek przemyć wodą, zbierając przesącz do tej samej kolbki. Następnie należy do roztworu w kolbie dodać 5 ml 20% (m/m) roztworu NH_4SCN , dopełnić wodą do kreski, wymieszać i oznaczyć żelazo kolorymetrycznie metodą z o-fenantroliną [1.31, 5.3].

Wydzielanie śladów manganu z 8-hydroksychinolinianem żelaza (III) jako nośnikiem

Ponieważ 8-hydroksychinolina tworzy rozpuszczalne wewnętrzne chelaty z wieloma kationami, ich ślady wydziela się w postaci oksynianów. Nośniki organiczne w porównaniu z nieorganicznymi są bardziej objętościowe, co umożliwia wzięcie mniejszej ilości związku nośnikowego, np. w przypadku 8-hydroksychinoliny jako odczynnika wytrącającego ilość żelaza potrzebną do wytworzenia widocznej masy osadu (łatwej do odsączenia i przemycia) jest mniejsza niż w przypadku wytrącania wodorotlenku żelaza (III). Osady 8-hydroksychinolinianów są łatwe do sączenia.

Wykonanie oznaczenia. Do kwaśnego roztworu, zawierającego mniej niż 0,1 mg manganu w 100–200 ml, dodaje się 2 mg żelaza(III) (odpowiadającą ilość roztworu chlorku lub siarczanu żelaza(III)) i 3 ml 0,5% (m/m) roztworu 8-hydroksychinoliny w roztworze CH_3COOH o stężeniu 1 mol/l. Roztwór ogrzewa się do temp. 70–80°C i mieszając dodaje powoli amoniak, aż do uzyskania pH ok. 9. Po upływie 1 h odsąca się skoagulowany osad i przemywa 1% (m/m) roztworem NH_4Cl o pH 9. Osad rozpuszcza się w gorącym rozcieńczonym kwasie siarkowym z dodatkiem nadtlenu wodoru i oznacza mangan kolorymetrycznie metodą nadmanganianową lub formaldoksymową [1.31, 5.3].

5.2.5. Maskowanie substancji

Selektywność metod wytrąceniowych zwiększa znacznie maskowanie substancji przeszkadzających. Maskowanie stosuje się w różnych metodach analitycznych, nie tylko podczas wytrącania osadów.

Maskowanie nie jest w ścisłym znaczeniu tego słowa metodą rozdzielania, ponieważ nie doprowadza do rozdzielania składników. Zastosowanie maskowania umożliwia jednak rozdzielanie składników na skutek zwiększenia selektywności metody. Dlatego maskowanie odgrywa w rozdzielaniu bardzo istotną rolę i jest określane przez niektórych autorów jako rozdzielanie wewnętrzne [1.6].

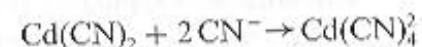
Maskowanie polega na przeprowadzaniu jonów przeszkadzających w formy nie reagujące w danych warunkach — najczęściej w trwałe, dobrze rozpuszczalne kompleksy, w których składnik przeszkadzający nie jest zdolny do reakcji zakłócającej przebieg wykrywania lub

oznaczania [1.4]. Stosuje się też reakcje utlenienia lub redukcji, zmieniające stopień utlenienia składnika przeszkadzającego [1.6]. Maskowanie jest bardzo ważnym procesem w analizie chemicznej, ponieważ zwiększa selektywność metod analitycznych bez konieczności rozdzielania składników. Zastosowanie maskowania do zapobiegania współstrącaniu Fe^{3+} z BaSO_4 zostało omówione na s. 185, a oznaczenie wagowe Ni po zamaskowaniu Fe (III) kwasem winowym w p. 3.3.3.

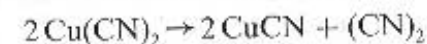
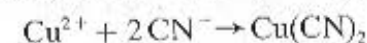
Na przykład z roztworu zawierającego jony Cu^{2+} i Cd^{2+} siarkowodor wytrąca siarczki obu tych metali. Jeżeli jednak doda się do roztworu cyjanku wytrąca się tylko CdS. Wyjaśnienie działania maskującego cyjanku jest następujące: jeżeli do roztworu zawierającego jony Cu^{2+} i Cd^{2+} dodaje się KCN, to zachodzą następujące reakcje:



Biały galaretowaty $\text{Cd}(\text{CN})_2$ rozpuszcza się w nadmiarze cyjanku tworząc cyjanokadmian (II)



Wytrącający się początkowo żółty $\text{Cu}(\text{CN})_2$ rozkłada się szybko na biały CuCN i wolny dwucyjan $(\text{CN})_2$



CuCN rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika zgodnie z reakcją



Kompleksy cyjankowe kadmu i miedzi (I) znacznie różnią się trwałością. Ich stałe trwałości wynoszą

$$\beta_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = 10^{18,9}$$

$$\beta_{\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}} = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]}{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^4} = 10^{30,3}$$

Stężenia równowagowe wolnych (nie związanych w kompleksie) jonów Cd^{2+} i Cu^+ wynoszą

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{\beta[\text{CN}^-]^4} = \frac{10^{-2}}{10^{18,9} \cdot 0,1^4} = \frac{10^{-2}}{10^{14,9}} = 10^{-16,9}$$

Stężenie kompleksu wobec dużych wartości β przyjmuje się za równe początkowemu stężeniu metalu (0,01 mol/l). Stężenie równowagowe cyjanków jest równe początkowemu stężeniu cyjanków (0,14 mol/l) pomniejszonemu o ilość cyjanków związanych w kompleksie (0,04 mol/l):

$$[\text{Cu}^+] = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]}{\beta[\text{CN}^-]^4} = \frac{10^{-2}}{10^{30,3} \cdot 0,1^4} = \frac{10^{-2}}{10^{26,3}} = 10^{-28,3}$$

Jeżeli przyjmie się, że stężenie jonów S^{2-} w roztworze wynosi 0,01 mol/l (jest to duże stężenie jonów S^{2-} , ponieważ siarkowodor jest słabo zdysocjowany, s. 282), iloczyny stężeń jonów wynoszą

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 10^{-16,9} \cdot 10^{-2} = 10^{-18,9}$$

$$[\text{Cu}^+]^2[\text{S}^{2-}] = [10^{-28,3}]^2 \cdot 10^{-2} = 10^{-58,6}$$

Iloczyny rozpuszczalności CdS i Cu_2S wynoszą

$$K_{s,\text{CdS}} = 10^{-26,1} \quad K_{s,\text{Cu}_2\text{S}} = 10^{-47}$$

Z porównania wartości iloczynów stężeń jonów i iloczynów rozpuszczalności wynika, że kadm się wytrąci w postaci CdS, ponieważ iloczyn stężeń jonów jest większy niż iloczyn rozpuszczalności $K_{s,\text{CdS}}$. Stężenie jonów Cu^+ w roztworze na skutek dużej trwałości kompleksu $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ jest tak małe, że iloczyn rozpuszczalności $K_{s,\text{Cu}_2\text{S}}$ nie zostanie przekroczony i Cu_2S się nie wytrąci. Cyjanek potasu reaguje więc z tymi dwoma kationami (Cd^{2+} , Cu^{2+}), ale działanie maskujące wykazuje tylko w stosunku do miedzi, tworząc z nią dobrze rozpuszczalny kompleks. Powyższe reakcje są stosowane do rozdzielania miedzi i kadmu. Maskujące działanie cyjanków zwiększa w tym przypadku selektywność reakcji wytrącania siarczku kadmu. O powodzeniu procesu maskowania podczas wytrącania osadów decyduje stosunek stałych trwałości tworzących się kompleksów i stosunek iloczynów rozpuszczalności wytrączanych związków.

W przypadku, gdy ten sam kation tworzy dwa kompleksy, o powodzeniu procesu maskowania decyduje stosunek stałych trwałości tych kompleksów; np. po dodaniu do roztworu Ni^{2+} i Ca^{2+} roztworu EDTA oznacza się sumaryczną zawartością obu pierwiastków. Przez dodanie KCN maskuje się nikiel, który tworzy trwały kompleks zgodnie z równaniem reakcji



Stała trwałości kompleksu cyjankowego niklu (II)

$$\beta_{\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}} = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = 10^{31,3}$$

Stała trwałości kompleksu niklu z EDTA

$$\beta_{\text{Ni}^{2+}\text{-EDTA}} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{18,6}$$

Z porównania wartości stałych trwałości, które bardzo się różnią, widać że kompleks $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ jest znacznie trwalszy niż Ni^{2+} -EDTA. Ponieważ są to jednak kompleksy innego typu (o różnym wzorze ogólnym) nie można ilościowo porównywać ich trwałości jako stosunku stałych trwałości. Po podzieleniu obu równań stronami i dokonaniu odpowiedniego przekształcenia otrzymujemy stosunek stężeń obu kompleksów, który wyraża zależność

$$\frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{NiY}^{2-}]} = 10^{12,7} \frac{[\text{CN}^-]^4}{[\text{Y}^{4-}]}$$

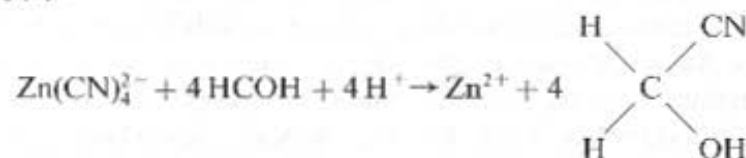
Po przyjęciu stężenia cyjanków i EDTA za równe 0,1 mol/l otrzymuje się zależność

$$\frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{NiY}^{2-}]} = 10^{9,7}$$

A zatem stężenie niklu związanego w kompleksie cyjankowym jest ok. 10^{10} -krotnie większe niż w kompleksie z EDTA. Po dodaniu cyjanków do roztworu zawierającego jony Ni^{2+} i Ca^{2+} , praktycznie cała ilość niklu znajduje się w roztworze w postaci kompleksu cyjankowego i nie przeszkadza w oznaczeniu kompleksometrycznym wapnia. W podobny sposób można maskować cyjankami Zn, Cd, Co i Ag.

W związku z olbrzymim rozwojem kompleksometrii, sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego znalazła w ostatnich latach duże zastosowanie jako odczynnik maskujący. Po dodatku EDTA do roztworu zawierającego np. Fe^{3+} i SO_4^{2-} można prowadzić oznaczanie siarczanów w postaci siarczanu baru, bez konieczności wcześniejszego usunięcia Fe^{3+} . W obecności EDTA niewielki nadmiar amoniaku wprowadzony do roztworu soli Fe (III) i Al (III) nie wytrąca wodorotlenków. W obecności EDTA można więc wytrącać wodorotlenki Ti, Be, U, Nb i Ta podczas, gdy Fe i Al pozostają w roztworze.

Postępowaniem odwrotnym do maskowania jest *demaskowanie*. Polega ono na uwolnieniu jonu z kompleksu utworzonego podczas maskowania. Odczynnikiem stosowanym do uwalniania jonów z kompleksów cyjankowych jest aldehyd mrówkowy, który wiąże cyjanki w trwałą cyjanohydrynę. Reakcja demaskowania cynku ma przebieg następujący:



Reakcja ta może służyć również do oznaczania aldehydu mrówkowego przez określenie ilości niklu uwolnionego z kompleksu cyjankowego $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$. Uwolniony nikiel zostaje wytrącony w postaci dimetylogliksymianu.

Skutecznym środkiem demaskującym niektóre pierwiastki z ich kompleksów fluorkowych (np. FeF_6^{3-}) jest kwas borowy, który tworzy wówczas wyjątkowo trwały kompleks fluoroboranowy BF_4^- .

5.2.6. Metody wykorzystujące lotność związków

Podstawą tych metod są różnice w prężności par poszczególnych związków.

W analizie chemicznej największe znaczenie mają metody rozdzielania polegające na odparowaniu składnika głównego, ubocznego lub śladowego z próbki. Rozdzielanie takie prowadzi się w układach otwartych lub zamkniętych.

Układy otwarte stosuje się wówczas, gdy chodzi tylko o usunięcie (oddzielenie) lotnego składnika. W tym celu ogrzewa się substancję stałą lub roztwór w zlewce, w parownicy lub w tyglu.

Układy zamknięte stosuje się wówczas, gdy oddzielenie jest połączone z oznaczaniem lotnego składnika, który w tym celu pochłania się w odpowiednim absorbencie, np. siarkowodor w roztworze octanu cynku. Układ zamknięty jest prostym zestawem destylacyjnym, ponieważ wielostopniowa destylacja mająca duże zastosowanie do rozdzielania związków organicznych bardzo rzadko bywa stosowana w analizie chemicznej.

Klasycznym przykładem oznaczenia śladowego składnika próbki jest oznaczanie arsenu przez przeprowadzenie go w lotny AsH_3 . Próba Marsha i Gutzeita stosowana od roku 1836, polegająca na otrzymaniu AsH_3 przez redukcję związków arsenu, umożliwia wydzielenie i oznaczenie arsenu w ilości 0,2—5 μg .

Metalem, który można najłatwiej oddzielić przez odparowanie jest rtęć. Przez ogrzanie związków rtęci z CaO lub Na_2CO_3 z dodatkiem odczynnika utleniającego PbCrO_4 w strumieniu powietrza można oddestylować elementarną rtęć. Metale amfoteryczne: Ge , As , Sb , Sn mogą być oddzielone przez destylację w postaci chlorków. Platynowce ciężkie: osm, platyna, ruten oddziela się w postaci tlenków (OsO_4 , RuO_4) lub chlorków. Często stosowana jest metoda oddzielania chromu z próbek przez odparowanie w postaci chlorku chromylu CrO_2Cl_2 .

Częściej niż metale usuwane są przez odparowanie pierwiastki niemetaliczne m.in. B , Si , C , N , S , Se , Te i F w postaci związków lub w postaci elementarnej.

Uniwersalną metodą oddzielenia krzemu z próbek nieorganicznych jest wydzielenie lotnego SiF_4 pod wpływem działania mieszaniny kwasów HF i H_2SO_4 . Metoda ta znalazła zastosowanie do oznaczania składników śladowych w krzemie półprzewodnikowym. W warunkach powstawania SiF_4 większość składników śladowych stanowiących zanieczyszczenie jest nielotna. Po wydzieleniu krzemu usuwa się nadmiar HF przez dodanie H_2SO_4 i odparowanie roztworu. Otrzymuje się w ten sposób koncentrat śladów metali w postaci siarczanów. Wydzielenie SiF_4 jest przykładem usunięcia makroskładnika w postaci lotnego związku, co jest szczególnie cenne w analizie śladowej. Wydzielenie SiF_4 jest nie tylko metodą oddzielania krzemu, ale również metodą oznaczenia krzemu lub krzemionki na podstawie różnicy masy przed i po wydzieleniu SiF_4 .

Usunięcie makroskładnika przez odparowanie jest najprostszym sposobem zagęszczania śladów i uzyskiwania dużego stopnia zagęszczania. Najprostsze są układy, w którym sam makroskładnik jest lotny i może być usunięty z roztworu przez ogrzewanie (np. woda, ścieki, stężone lotne kwasy, amoniak, lotne sole, substancje organiczne). Łatwo jest tu uzyskać bardzo duże stopnie zagęszczenia (100—1000) dzięki możliwości stosowania dużych odważek. Jeżeli wraz z makroskładnikiem ulatniają się inne składniki, które mają być oznaczane, to prowadzi się zapobiegające reakcje, np. podczas oznaczania śladowych

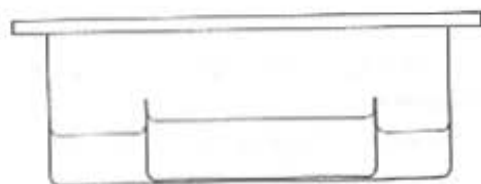
ilości boru w krzemie, aby zapobiec wydzielaniu się wraz z SiF_4 również lotnego BF_3 , dodaje się do roztworu niewielką ilość mannitu, który wiąże bor w nielotne kwasy kompleksowe.

Do substancji, w których główny składnik oddziela się na zasadzie lotności należy zaliczyć również próbki organiczne. Przed analizą zawartości domieszek nieorganicznych poddaje się te próbki *mineralizacji*, która jest procesem rozkładu substancji organicznych (polegającym na przeprowadzeniu ich w proste lotne substancje nieorganiczne: wodę, dwutlenek węgla, tlenek węgla, azot, chlor itp.). Mineralizację prowadzi się na sucho (utlenianie substancji organicznych tlenem powietrza, spopielenie) lub na mokro (utlenianie nieorganicznymi kwasami utleniającymi). W przypadku mineralizacji na mokro stosuje się nadmiar stężonych kwasów utleniających (siarkowego, azotowego, nadchlorowego), ewentualnie z udziałem wysokoprocentowego nadtlenu wodoru (s. 41—43). Jeżeli składniki nieorganiczne występują w ilościach śladowych, to usunięcie części organicznej próbki spełnia jednocześnie funkcję zagęszczania śladów.

W przypadku wydzielania ilości śladowych, metody wykorzystujące lotność są stosowane do wydzielania i zagęszczania pojedynczych pierwiastków, a nie do otrzymywania koncentratu większej liczby składników śladowych, jak to miało miejsce przy usuwaniu makroskładników. Metody te dotyczą głównie niemetalu i pierwiastków amfoterycznych. Klasycznymi przykładami mogą być próba Gutzeita lub oznaczenie boru przez oddestylowanie estru metylowego kwasu borowego CH_3BO_2 . Próbkę, w której oznacza się bor, umieszcza się w kolbie z metanolem z dodatkiem stężonego HCl i destyluje razem z metanolem lotny ester. Ester ten pochłania się w roztworze wodnym NaOH , a następnie w zależności od ilości boru w próbce prowadzi się oznaczenie alkalimetryczne lub spektrofotometryczne.

Wydzielanie śladów prowadzi się zawsze w układach zamkniętych, przy czym w każdym przypadku, z wyjątkiem mikrodyfuzji, potrzebny jest gaz nośny, np. wodór, azot, para wodna.

Do nowych metod rozdzielania polegających na wykorzystaniu różnic lotności substancji należy *metoda mikrodyfuzji Conwaya*. Służy ona do wydzielania i oznaczania śladowych ilości takich substancji, które po dodaniu odpowiedniego czynnika wydzielają się z próbki np. HCN , HF , SiF_4 . Naczynko do mikrodyfuzji przedstawiono na rys. 5.7.



Rys. 5.7. Naczynko do mikrodifuzji metodą Conwaya (Rokosz A.: *Wprowadzenie do chemii analitycznej*, Kraków UJ 1980)

Składa się ono z dwóch współśrodkowych przedziałów oddzielonych przegrodą. Do części wewnętrznej wlewa się odpowiednią ciecz absorbującą, a do zewnętrznej roztwór próbki badanej. Naczynko przykrywa się szczelnie dopasowaną płytką. Wewnątrz naczynka zachodzi proces wydzielania gazu pod wpływem działania odczynnika, a następnie jego dyfuzja w fazie gazowej i absorpcja w roztworze absorbującym [1.10].

5.2.7. Obliczenia

Przykład 1

W 200 ml roztworu jest 0,015 mol jonów Mn^{2+} i 0,2 mol jonów Mg^{2+} . Czy możliwe jest rozdzielanie tych jonów przez wytrącenie wodorotlenków i jaką wartość będzie miał współczynnik zatrzymania dla jonów magnezu? $pK_{s,Mn(OH)_2} = 12,7$, $pK_{s,Mg(OH)_2} = 10,7$.

Jeżeli okaże się, że przy tym stężeniu magnezu nie można przeprowadzić rozdzielania, to podać stężenie magnezu, poniżej którego jest ono teoretycznie możliwe. Czy stężenie jonów manganu ma wpływ na możliwość rozdzielania?

Rozwiązanie

Wytrącenie ilościowe manganu nastąpi wówczas, gdy jego stężenie będzie wynosiło 10^{-5} mol/l; pH, przy którym takie stężenie jonów Mn^{2+} wystąpi oblicza się z wzoru (3.25)

$$pH = 14 - \frac{1}{n} \lg \frac{M^{n+}}{K_s} = 14 - \frac{1}{2} \lg \frac{10^{-5}}{10^{-12,7}} = 10,15$$

Stężenie molowe magnezu wynosi $0,2 : 5 = 1$ mol/l. Przy tym stężeniu wytrącenie $Mg(OH)_2$ rozpocznie się przy pH, które oblicza się z zależności

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \lg \frac{1}{10^{-10,7}} = 8,65$$

Z porównania wartości pH przy zakończeniu wytrącania $Mn(OH)_2$ i rozpoczęcia wytrącania $Mg(OH)_2$ wynika, że przy tym stężeniu jonów Mg^{2+} nie można tych metali rozdzielić w postaci wodorotlenków.

Współczynnik zatrzymania wyraża się stosunkiem ilości Mg w roztworze po wytrąceniu i przed wytrąceniem $Mn(OH)_2$ — wzór (5.6). Stężenie jonów Mg^{2+} przed wytrąceniem $Mn(OH)_2$ wynosi 1 mol/l, natomiast po wytrąceniu $Mn(OH)_2$ przy pH = 10,15 wynosi

$$pM = n \cdot 14 + n \cdot pH + pK_s = -2 \cdot 14 + 2 \cdot 10,15 + 10,7 = 3$$

$$\lg [Mg^{2+}] = -3$$

$$[Mg^{2+}] = 0,001 \text{ mol/l}$$

Współczynnik zatrzymania magnezu w roztworze wynosi

$R_{Mg} = \frac{0,001}{1}$, czyli tylko 0,1% początkowej ilości magnezu pozostało w roztworze. Stężenie magnezu, poniżej którego można teoretycznie prowadzić rozdzielanie wynosi 0,001 mol/l (powyżej pH 10,15). Stężenie jonów Mn^{2+} teoretycznie nie ma wpływu na warunki rozdzielania (nie uwzględnia się zjawisk ubocznych, jak współstrącanie), ponieważ ilości manganu większe niż 10^{-5} mol/l będą się wytrącały przy pH niższym niż 10,15.

Przykład 2

Przez roztwór zawierający 0,01 mol/l jonów Cd^{2+} i 0,01 mol/l jonów Zn^{2+} przepuszcza się gazowy siarkowodór. W jakich granicach należy utrzymać pH roztworu, aby nastąpiło wytrącenie siarczku kadmu (z współczynnikami oddzielenia 0,999), a nie wytrącił się siarczek cynku? $K_{s,CdS} = 10^{-27,8}$, $K_{s,ZnS} = 10^{-21,6}$.

Rozwiązanie

Współczynnik oddzielenia w metodach wytrąceniowych wyraża się stosunkiem ilości składnika A w osadzie (Q_A) do jego ilości w roztworze przed wytrąceniem (Q'_A) — wzór (5.5). Z warunków zadania wynika, że:

$$R_{Cd} = \frac{Q_{Cd}}{Q'_{Cd}} = 0,999$$

A zatem w osadzie musi się znaleźć 99,9% Cd, w roztworze może pozostać 0,1% Cd. Zawartość 0,1% początkowej ilości Cd odpowiada następującemu stężeniu molowemu

$$\frac{10^{-2} \cdot 0,1}{100} = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Przy takim stężeniu jonów Cd^{2+} , stężenie jonów S^{2-} wynosi

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{a,CdS}}}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{10^{-27,8}}{10^{-5}} = 10^{-22,8}$$

Takie stężenie jonów S^{2-} zostanie w roztworze H_2S osiągnięte przy pH, którego wartość oblicza się z wzoru (5.2)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (21 + \lg [\text{S}^{2-}]) = \frac{1}{2} (21 - 22,8) = -0,9$$

Natomiast stężenie jonów $[\text{S}^{2-}]$, przy którym zacznie się wytrącać ZnS wynosi

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{a,ZnS}}}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{10^{-21,6}}{10^{-2}} = 10^{-19,6}$$

Takie stężenie jonów S^{2-} potrzebne do wytrącenia ZnS zostanie osiągnięte przy następującym pH:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (21 + \lg [\text{S}^{2-}]) = \frac{1}{2} (21 - 19,6) = 0,7$$

Zatem pH podczas wytrącania CdS musi być utrzymywane w granicach $-0,9 \leq \text{pH} < 0,7$, ponieważ przy $\text{pH} = -0,9$ nastąpi wytrącenie siarczku kadmu, a przy $\text{pH} = +0,7$ zacznie wytrącać się ZnS .

Przykład 3

Do 1500 ml wody zawierającej tytan dodano roztwór soli glinu i wytrącono $\text{Al}(\text{OH})_3$, z którym współstrącił się $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Osad po odsączeniu rozpuszczono w 2 ml roztworu HCl i oznaczono Ti^{4+} , którego zawartość w próbce wynosiła 2,7 μg . Obliczyć stężenie tytanu w wodzie, wyrażając je jako stężenie molowe, procentowe i w ppm oraz obliczyć stopień zagęszczenia tytanu. Należy założyć, że współstrącenie tytanu z $\text{Al}(\text{OH})_3$ nastąpiło w 90%.

Rozwiązanie

Ponieważ wydzielenie tytanu nastąpiło w 90%, zawartość tytanu w 1500 ml wody wynosi $2,7 \cdot \frac{100}{90} = 3 \mu\text{g}$.

W 1 litrze wody znajduje się 2 μg Ti , co odpowiada stężeniu molowemu

$$\frac{2}{47,9} \cdot 10^{-6} = 4,18 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} \quad M_{\text{Ti}} = 47,9 \text{ g/mol}$$

W 100 ml wody znajduje się 0,2 μg , czyli $2 \cdot 10^{-7} \text{ g Ti/100 ml}$, tj. $2 \cdot 10^{-7}\%$ Ti ,

$$1 \text{ ppm} = 10^{-4}\% = 1 \mu\text{g/ml}$$

Zawartość tytanu w 1 ml wynosi 0,002 μg , czyli w jednostkach ppm wynosi 0,002 ppm.

Tytan został wydzielony z objętości 1500 ml i rozpuszczony w 2 ml roztworu. Stopień zagęszczenia objętościowy wynosi

$$\frac{1500}{2} = 750$$

Stopień zagęszczenia stężeniowy wynosi

$$\frac{1,35}{0,002} = 675$$

gdzie: 1,35 ppm/ml — stężenie tytanu po zagęszczeniu, 0,002 ppm/ml — stężenie przed zagęszczeniem.

Stopień zagęszczenia obliczony na podstawie stężeń molowych, gdzie 1,35 ppm/ml odpowiada stężeniu molowemu $\frac{1,35}{47,9} \cdot 10^{-3} = 2,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, wynosi

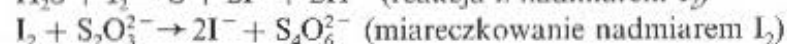
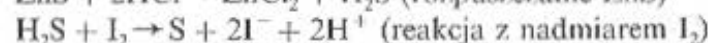
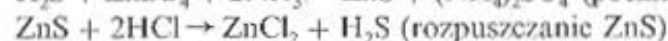
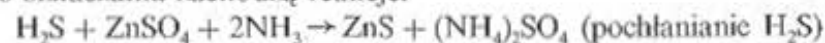
$$\frac{2,82 \cdot 10^{-5}}{4,18 \cdot 10^{-8}} = 0,675 \cdot 10^3 = 675$$

Przykład 4

Składnikiem ubocznym stali jest siarka, którą oznaczono wykorzystując lotność H_2S . Odważkę stali 5,0500 g traktowano roztworem HCl . Wydzielający się H_2S pochłaniano w amoniakalnym roztworze ZnSO_4 , a następnie po rozpuszczeniu ZnS oznaczano H_2S jodometrycznie. Dodawano 25 ml roztworu jodu o stężeniu $c_{\text{I}_2} = 0,005 \text{ mol/l}$, którego nadmiar odmiareczkowano roztworem tiosiarcznanu, zużywając 22,3 ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odpowiada 0,984 ml roztworu jodu). Obliczyć procentową zawartość siarki w stali.

Rozwiązanie

Podczas oznaczania zachodzą reakcje:



Nadmiar roztworu jodu wynosił: $22,3 \cdot 0,984 = 21,94$ ml.

Do utlenienia siarkowodoru zużyto roztworu jodu

$$25 - 21,94 = 3,06 \text{ ml}$$

Liczba moli jodu zużyta na utlenienie wynosi

$$\frac{3,06 \cdot 0,05}{1000}$$

Z reakcji wynika, że 1 mol I_2 odpowiada 1 mol H_2S , czyli liczba moli H_2S jest taka sama jak I_2 . Po pomnożeniu liczby moli H_2S przez masę molową siarki otrzymujemy ilość gramów siarki, a po pomnożeniu przez 100 i podzieleniu przez odważkę — zawartość procentową siarki w stali wg wzoru (4.9)

$$\frac{3,06 \cdot 0,05}{1000} \cdot 32,064 \cdot \frac{100}{5,05} = 0,097\% \text{ S}$$

Przykład 5

Czy po dodaniu cyjanku potasu jako odczynnika maskującego do roztworu zawierającego jony Ni^{2+} i Ca^{2+} będzie można selektywnie oznaczyć wapń przez wytrącenie szczawianu wapnia? Stężenie $C_2O_4^{2-} = 1 \text{ mol/l}$, a $CN^- = 0,1 \text{ mol/l}$, $\beta_{Ni(CN)_4^{2-}} = 10^{31,3}$; $\beta_{Ni(C_2O_4)_3^{4-}} = 10^{8,5}$.

Rozwiązanie

Stała trwałości kompleksu cyjankowego niklu wyraża się równaniem

$$\beta_{Ni(CN)_4^{2-}} = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4} = 10^{31,3}$$

a stała trwałości kompleksu $Ni(C_2O_4)_3^{4-}$

$$\beta_{Ni(C_2O_4)_3^{4-}} = \frac{[Ni(C_2O_4)_3^{4-}]}{[Ni^{2+}][C_2O_4^{2-}]^3} = 10^{8,5}$$

Po podzieleniu obu równań stronami otrzymuje się zależność

$$\frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni(C_2O_4)_3^{4-}]} \cdot \frac{[C_2O_4^{2-}]^3}{[CN^-]^4} = \frac{10^{31,3}}{10^{8,5}}$$

Po przekształceniu tej zależności otrzymuje się stosunek stężeń kompleksów niklu z cyjankiem i szczawianem

$$\frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni(C_2O_4)_3^{4-}]} = 10^{22,8} \cdot \frac{[CN^-]^4}{[C_2O_4^{2-}]^3}$$

Po podstawieniu stężeń ligandów oblicza się wartość liczbową tego stosunku

$$\frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni(C_2O_4)_3^{4-}]} = 10^{22,8} \cdot \frac{(0,1)^4}{(1)^3} = 10^{18,8}$$

A więc stężenie kompleksu cyjankowego niklu jest ok. 10^{19} -krotnie większe niż stężenie kompleksu szczawianowego niklu. Nikiel po dodaniu KCN nie będzie przeszkadzał w oznaczeniu wytrąceniowym Ca^{2+} , ponieważ ulegnie maskowaniu przez cyjanki.

Przy nieobecności cyjanku nikiel (II), pomimo że tworzy z nadmiarem odczynnika rozpuszczalny kompleks szczawianowy, ulegałby w znacznym stopniu współstrącaniu ze szczawianem wapnia.

5.2.8. Ćwiczenia rachunkowe

- 5.2.1. Obliczyć, czy można prowadzić oddzielenie Fe (III) od Al (III) przez wytrącanie wodorotlenków. $pK_{s,Fe(OH)_3} = 38,61$; $pK_{s,Al(OH)_3} = 32,7$. Porównać pH, przy którym rozpocznie się wytrącanie wodorotlenków Fe (III) i Al (III) z roztworów $AlCl_3$ i $FeCl_3$ o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$.
- 5.2.2. Bromki oddzielono od chlorków przez dodawanie stopniowo $AgNO_3$ do 200 ml roztworu zawierającego $0,004$ masy molowej KCl i KBr. Jaki procent bromków pozostanie w roztworze w chwili, gdy zaczną się wytrącać AgCl?
 $pK_{s,AgCl} = 9,8$; $pK_{s,AgBr} = 12,3$.
- 5.2.3. Roztwór zawierający kationy Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} , o stężeniu każdego z nich $0,1 \text{ mol/l}$, zakwaszono kwasem HCl do $pH = 0,6$ i nasycano H_2S do uzyskania całkowitego strącenia. Jaki procent każdego z kationów pozostanie w roztworze i jaką wartość będzie miał współczynnik oddzielenia dla każdego kationu?
 $pK_{s,PbS} = 26,6$; $pK_{s,FeS} = 17,2$; $pK_{s,CdS} = 26,1$; $pK_{s,CuS} = 35,2$.
- 5.2.4. Wapń od strontu oddzielono przez dodawanie kroplami $Na_2C_2O_4$ do 250 ml roztworu o stężeniu $0,025 \text{ mol/l}$ jonów Ca^{2+} i Sr^{2+} . Ile mg jonów Ca^{2+} pozostanie w roztworze, gdy zaczną wytrącać się szczawian strontu? $pK_{s,CaC_2O_4} = 8,6$; $pK_{s,SrC_2O_4} = 7,3$.
- 5.2.5. Czy możliwe jest rozdzielenie jonów Tl^+ , Ag^+ , Pb^{2+} z roztworów $0,01 \text{ mol/l}$ przez wytrącenie chlorków tych metali? $pK_{s,AgCl} = 9,8$; $pK_{s,TlCl} = 3,7$; $pK_{s,PbCl_2} = 4,8$. Jaki będzie stężenie jonów Ag^+ , gdy zaczną się wytrącać następny kation?
- 5.2.6. Wykorzystując lotność H_2S oznaczano seryjnie zawartość siarki w stali. Jak należy przygotować roztwór I_2 , aby jego miano wynosiło $0,010\% \text{ S}$ oznaczonej w próbce o masie $5,00 \text{ g}$. Roztwór jodu przygotowuje się w następujący sposób: odpowiednią ilość $0,021 \text{ mol/l}$ roztworu $KMnO_4$ dodaje się do roztworu zawierającego nadmiar KI, roztwór zakwasza się i rozcieńcza do 1 l . Ile ml roztworu $KMnO_4$ należy dodać?

- 5.2.7. Wykorzystując lotność SiF_4 oznaczano krzem w mineralu o wzorze KAlSi_3O_8 . Ile ml roztworu 6,00 mol/l HF potrzeba do uwolnienia krzemu z 0,5000 g tego mineralu zakładając, że wzięta ilość HF jest dwukrotnie większa od teoretycznej?
- 5.2.8. Obliczyć czy można przeprowadzić oddzielenie Zn (II) od Fe (II) przez selektywne wytrącenie siarczku w środowisku obojętnym ($\text{pH} = 7$) po dodaniu do roztworu KCN jako odczynnika maskującego. Stężenie jonów Zn^{2+} i Fe^{2+} wynosi 0,1 mol/l, cyjanoków 1 mol/l. Logarytmy stałych wartości kompleksów: $\lg \beta_{\text{Zn}(\text{CN})_4} = 16,7$; $\lg \beta_{\text{Fe}(\text{CN})_6} = 35,4$; wykładniki iloczynów rozpuszczalności: $\text{p}K_{\text{S}_2\text{ZnS}} = 23,8$; $\text{p}K_{\text{S}_2\text{FeS}} = 17,2$; stężenie jonów $\text{S}^{2-} = 0,1 \text{ mol/l}$.

5.2.9. Pytania kontrolne

- 5.2.1. Na czym polega dwufazowa i jednofazowa metoda rozdzielania?
- 5.2.2. Jakie metody stosuje się do rozdzielania składników między dwie nie mieszające się fazy?
- 5.2.3. Na czym polega i dlaczego stosuje się wytrącanie z nośnikiem?
- 5.2.4. Jakie właściwości powinien mieć nośnik?
- 5.2.5. Na czym polega selektywność wytrącania metali w postaci wodorotlenków?
- 5.2.6. Dlaczego wytrącanie siarczków, a nie wodorotlenków, jest podstawą podziału kationów?
- 5.2.7. Jaki jest podział metod rozdzielania na podstawie ilości rozdzielanych składników i kolejności wydzielania?
- 5.2.8. Co określa współczynnik oddzielenia i zatrzymania w rozdzielaniach wytrąceniowych?
- 5.2.9. Co jest podstawą metod rozdzielania polegających na wykorzystaniu różnic lotności substancji?
- 5.2.10. W jakich układach prowadzi się rozdzielanie metodą wykorzystującą różnice lotności substancji?
- 5.2.11. Kiedy stosowanie metod rozdzielania z wykorzystaniem różnic lotności prowadzi do otrzymania koncentratu śladów?
- 5.2.12. Na czym polega mineralizacja i jakie są sposoby jej prowadzenia?
- 5.2.13. Jakie jest znaczenie metod z wykorzystaniem lotności w analizie śladów?
- 5.2.14. Na czym polega metoda mikrodyfuzji Conwaya? Do wydzielania oraz oznaczania jakich substancji się ją stosuje?
- 5.2.15. Na czym polega maskowanie i demaskowanie?
- 5.2.16. Jaka jest rola maskowania w metodach rozdzielania i współstrącania osadów?
- 5.2.17. Jakie są najważniejsze odczynniki maskujące?
- 5.2.18. Na podstawie jakich danych można przewidzieć przebieg reakcji maskowania?
- 5.2.19. Jakie są prawa podziału współstrącanych jonów między roztwór i powstające kryształy mieszane?
- 5.2.20. Jak można stwierdzić, czy układ stosuje się od prawa podziału homogenicznego, czy logarytmicznego?
- 5.2.21. Jakie jest analityczne znaczenie praw podziału?
- 5.2.22. Jaki rozdział jest bardziej efektywny — typu homogenicznego czy logarytmicznego?

5.3. Ekstrakcja

5.3.1. Wiadomości wstępne

Ekstrakcja jest to proces przeprowadzania substancji z fazy ciekłej lub stałej, do fazy ciekłej nie mieszającej się z fazą pierwszą. Rozróżnia się zatem ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz i w układzie ciecz-ciało stałe. Pierwszy układ określa się często jako ekstrakcję typu ciecz-ciecz, a drugi jako ekstrakcję typu ciecz-ciało stałe.

W analizie kationów mamy przede wszystkim do czynienia z roztworami wodnymi, dlatego ekstrakcję przeprowadza się w układzie ciecz-ciecz. Najczęściej więc jedną fazę ciekłą stanowi woda, drugą — odpowiedni rozpuszczalnik organiczny nie mieszający się w znacznym stopniu z wodą. Niemieszanie się faz ciekłych umożliwia przeprowadzenie ich mechanicznego rozdzielania. Natomiast podstawą rozdzielania ekstrakcyjnego są różnice rozpuszczalności związków w fazach ciekłych nie mieszających się. Rozpuszczalność ekstrahowanego związku powinna być w stosowanym do ekstrakcji rozpuszczalniku dużo większa niż w wodzie.

Ekstrakcja typu ciecz-ciało stałe jest to proces rozpuszczania określonego składnika z próbki stałej i nazywa się *ługowaniem* [5.1]. Przykładem jej jest ekstrakcja siarki zanieczyszczająca siarczek rtęci (II), podczas oznaczania rtęci lub ekstrakcja tłuszczu z ziaren roślin przeprowadzana eterem w ekstraktorze Soxhleta.

Procesem odwrotnym do ekstrakcji jest *reekstrakcja*. Jest to przeprowadzenie pierwiastka z ekstraktu (fazy organicznej) do fazy wodnej, co zwykle jest związane z rozkładem kompleksu tego pierwiastka w fazie organicznej. Reekstrakcję przeprowadza się wtedy, gdy ekstraktu nie można wykorzystać bezpośrednio do oznaczenia (np. pomiaru absorbancji). Reekstrakcję wykonuje się na ogół przez wytrząsanie ekstraktu z odpowiednim rozcieńczonym kwasem lub innym odczynnikami rozkładającym kompleks.

Ekstrakcja rozpuszczalnikami jako metoda rozdzielania znana była od dawna, jednak dopiero w ostatnich kilkudziesięciu latach zdobyła uznanie jako jedna ze skuteczniejszych metod rozdzielania. Postęp metod ekstrakcyjnych został spowodowany ciągle wzrastającym zapotrzebowaniem na szybkie metody analityczne nadające się do analizowania bardzo złożonych mieszanin i do oznaczania śladowych stężeń.

Rola ekstrakcyjnych metod rozdzielania stale wzrasta. Metody ekstrakcyjne umożliwiają oddzielenie śladowych oraz dużych ilości składników. Można oddzielić śladowe ilości od makro-ilości substancji (rozdzielenie mikro-makro) i odwrotnie. Można przeprowadzić ekstrakcyjnie rozdzielanie pierwiastków o bardzo zbliżonych właściwościach, zateżanie i wydzielanie bardzo małych ilości metali oraz identyfikację i rozdzielanie trudno rozdzielających się substancji organicznych. Ekstrakcja ma więc różne i liczne zastosowania, charakteryzuje się łatwością, prostotą i szybkością wykonania.

Rozdzielanie przeprowadza się przez wytrząsanie w rozdzielaczach w ciągu kilku minut. Przewaga metody ekstrakcyjnej nad szeroko stosowaną metodą wytrącania polega również na możliwości dokładniejszego rozdzielania. W procesach ekstrakcyjnych nie ma na ogół zjawisk analogicznych do współstrącania.

5.3.2. Wielkości charakteryzujące proces ekstrakcji

Stała podziału

Ekstrakcja jest to proces, który zachodzi w układzie dwufazowym i jednoskładnikowym (substancja ekstrahowana). Ekstrakcja podobnie jak i inne równowagi heterogeniczne, podlega regule faz Gibbssa, wg której suma liczby faz (f) w układzie i liczby stopni swobody (z) równa się liczbie składników układu (s) plus dwa

$$f + z = s + 2 \quad (5.12)$$

Z reguły faz Gibbssa wynika, że taki układ ma jeden stopień swobody. Oznacza to, że w stałej temperaturze istnieje określony związek między stężeniami substancji rozpuszczonej w obu fazach, czyli że stężenie substancji w jednej fazie ciekłej determinuje jej stężenie w fazie drugiej. Wpływ ciśnienia ze względu na niewielką ściśliwość cieczy można pominąć.

Już w 1872 r. Berthelot stwierdził, że substancja rozpuszczona w dwóch nie mieszających się cieczach dzieli się między nimi w stosunku stałym. Odkrycie to uogólnił w 1891 r. Nernst i nazwał *prawem podziału*. Według tego prawa substancja rozpuszczana tak dzieli się między dwa nie mieszające się rozpuszczalniki, że w stanie równowagi

stosunek stężeń tej substancji w obu fazach jest w danej temperaturze stały i nie zależy od ogólnego stężenia substancji. Prawo to wyraża się wzorem

$$K_D = \frac{[A]_o}{[A]_w} \quad (5.13)$$

gdzie: K_D — stała podziału, $[A]_o$ — stężenie substancji ekstrahowanej w fazie organicznej, $[A]_w$ — stężenie tej substancji w fazie wodnej.

Stała podziału dla danego układu jest wielkością stałą w danej temperaturze, w dużym zakresie stężeń, pod warunkiem, że substancja rozpuszczona występuje w obydwu rozpuszczalnikach w tej samej postaci, tzn. w czasie ekstrakcji odczynnika organicznego nie zachodzi reakcja dysocjacji lub asocjacji, a podczas ekstrakcji metalu w fazie wodnej nie zachodzą reakcje uboczne (np. hydroliza, tworzenie innych kompleksów).

Jeżeli w następstwie asocjacji, dysocjacji lub innych reakcji ubocznych występuje kilka rodzajów cząsteczek tej samej substancji, w jednej lub obu fazach jednocześnie, to wg Nernsta poszczególne rodzaje cząsteczek dzielą się tak, jakby inne w układzie nie występowały, tzn. osobno będzie istnieć stała podziału, charakterystyczna dla każdego rodzaju cząsteczek (niezależna od stężenia). W tym przypadku, który ma znaczenie praktyczne, definicja stałej podziału ulega uściśleniu i jest następująca: *stała podziału* jest to stosunek stężenia substancji ekstrahowanej A w pojedynczej, określonej postaci w fazie organicznej (o) do stężenia tej substancji w tej samej postaci w fazie wodnej (w) w warunkach równowagi. IUPAC nie zaleca stosowania w tym znaczeniu terminu współczynnik podziału, jak również stosunku odwrotnego, tzn. stosunku stężenia substancji w fazie wodnej do jej stężenia w fazie organicznej ani też stosunku stężeń w fazie o mniejszej gęstości do stężenia o większej gęstości [5.5].

Współczynnik ekstrakcji

Stała podziału, która jest charakterystyczna dla każdego rodzaju substancji nie zależy od stężenia. Natomiast stosunek sumy stężeń w obu fazach jest zależny od stężenia, ponieważ równowaga asocjacji i dysocjacji poważnie wpływa na podział. Dlatego jeżeli substancja rozpuszczona występuje w większej liczbie postaci niż jedna, to dla określenia

ekstrakcji stosuje się stosunek podziału (w podziale ciecz-ciecz), który uwzględnia wpływ zachodzących reakcji. Stosunek podziału jest to stosunek stężenia całkowitego substancji w fazie organicznej do stężenia całkowitego tej substancji w fazie wodnej w warunkach równowagi. Innymi terminami używanymi dotychczas zamiast stosunku podziału są: współczynnik ekstrakcji, współczynnik podziału, stężeniowy stosunek podziału D_c , masowy współczynnik podziału D_m . Terminy te nie są obecnie zalecane przez IUPAC [5.11] z tym, że współczynnik ekstrakcji zdefiniowano ściślej jako stosunek całkowitej masy substancji w ekstrakcie do masy tej substancji w fazie ekstrahowanej [5.11]. Różnica między stosunkiem podziału i współczynnikiem ekstrakcji polega na różnym wyrażeniu zawartości substancji ekstrahowanej. W podręczniku, podobnie jak to jest ogólnie przyjęte w literaturze, określenia stosunek podziału i współczynnik ekstrakcji są traktowane jako synonimy i wyrażane literą D , preferowany jest termin współczynnik ekstrakcji jako jednoznaczny [5.6—5.11]

$$D = \frac{\Sigma[A]_o}{\Sigma[A]_w} \quad (5.14)$$

gdzie: D — stosunek podziału (współczynnik ekstrakcji), $\Sigma[A]_o$ — suma stężeń wszystkich form substancji ekstrahowanej A w fazie organicznej, $\Sigma[A]_w$ — suma stężeń wszystkich form substancji ekstrahowanej A w fazie wodnej.

Stosunek podziału (współczynnik ekstrakcji) jest to więc stosunek sumy stężeń wszystkich form, w których występuje składnik w fazie organicznej, do sumy stężeń wszystkich form tego składnika w fazie wodnej. Stężenia substancji A w obu fazach muszą być wyrażane w jednakowy sposób (stężenie molowe, masowe).

W przypadku idealnym, gdy substancja ekstrahowana nie wchodzi w reakcję w żadnej z faz, współczynnik ekstrakcji jest równy stałej podziału. Należy odróżnić współczynnik ekstrakcji danego pierwiastka i współczynnik ekstrakcji odczynnika reagującego z metalem.

Współczynnik ekstrakcji danego pierwiastka (metal) M jest definiowany jako stosunek sumy stężeń wszystkich form, w których występuje metal w fazie organicznej, do sumy stężeń wszystkich form metalu w fazie wodnej w warunkach równowagi

$$D = \frac{\Sigma[M^{n+}]_o}{\Sigma[M^{n+}]_w} \quad (5.15)$$

Współczynnik ekstrakcji określa efektywność ekstrakcji, czyli stopień przejścia pierwiastka z fazy wodnej do fazy organicznej. Współczynnik ekstrakcji D składnika wynosi 100, gdy po wytrząsaniu dwu faz (o jednakowej objętości) stężenie składnika X jest 100 razy większe w rozpuszczalniku organicznym niż w roztworze wodnym. Gdy współczynnik ekstrakcji jakiegoś pierwiastka w danych warunkach jest duży (np. 200 lub więcej), to do rozdzielania wystarcza jedna ekstrakcja, tj. tylko jednokrotne wymieszanie roztworu wodnego z jedną porcją rozpuszczalnika organicznego. Gdy $D = 10$, to jest konieczne trzykrotne wytrząsanie, natomiast dla $D = 1$, tj. dla substancji o jednakowej rozpuszczalności w obu fazach, ekstrakcja jest całkowita dopiero po 10-krotnym wytrząsaniu. Takie układy nie mają oczywiście praktycznego znaczenia. Jeżeli współczynnik ekstrakcji $D \geq 10^3$, to ekstrakcja jest ilościowa, przy wartości $D < 10^{-2}$ metal nie jest ekstrahowany do fazy organicznej (tabl. 5.2). Ilościowe rozdzielenie jonów dwu metali można osiągnąć, jeżeli stosunek ich współczynników ekstrakcji wynosi co najmniej 10^5 . W przypadku występowania kilku form danej substancji współczynnik ekstrakcji jest proporcjonalny do ułamka molowego ekstrahowanej formy (np. kompleksu) substancji.

Tablica 5.2. Wartości współczynnika ekstrakcji (D) i odpowiadające im wartości procentu ekstrakcji (%E)

D	1,000	100	10	1	0,1	0,01	0,001
%E	99,9	99	90	50	10	1	0,1

Współczynnik ekstrakcji odczynnika (reagującego z metalem np. ditizon, 8-hydroksychinolina) jest to stosunek sumy stężeń wszystkich form, w których występuje odczynnik w fazie organicznej, do sumy stężeń wszystkich form w fazie wodnej w warunkach równowagi, np. w czasie podziału 8-hydroksychinoliny między chloroform i wodę, w fazie wodnej zachodzą reakcje dysocjacji i protonizacji 8-hydroksychinoliny. Współczynnik ekstrakcji wyniesie więc

$$D = \frac{[HOx]_o}{[HOx]_w} = \frac{[HOx]_o}{[HOx]_w + [Ox^-]_w + [H_2Ox^+]_w} \quad (5.16)$$

gdzie: Ox — anion 8-hydroksychinoliny, indeksy o, w — faza organiczna, wodna.

Procent ekstrakcji

W praktyce do ilościowej charakterystyki procesu ekstrakcji stosuje się wielkość zwaną procentem ekstrakcji.

Procent ekstrakcji jest to, wyrażony w procentach, stosunek masowy ilości substancji A w fazie organicznej po przeprowadzonej ekstrakcji, do początkowej ilości tej substancji w fazie wodnej przed ekstrakcją, w warunkach równowagi

$$\%E = \frac{(A)_o}{(A)_{\text{pocz.}w}} \cdot 100 = \frac{(A)_o}{(A)_w + (A)_o} \cdot 100 \quad (5.17)$$

gdzie: $\%E$ — procent ekstrakcji, $(A)_o$ — masa substancji w fazie organicznej po ekstrakcji, $(A)_w$ — masa substancji w fazie wodnej po ekstrakcji, $(A)_{\text{pocz.}w}$ — początkowa (całkowita) masa substancji A w fazie wodnej przed ekstrakcją.

Jeżeli substancja ekstrahowana występuje w kilku postaciach to procent ekstrakcji wyraża wzór

$$\%E = \frac{\Sigma(A)_o}{\Sigma(A)_w + \Sigma(A)_o} \cdot 100 \quad (5.18)$$

gdzie A oznacza sumę mas wszystkich postaci substancji A w fazie organicznej (o) lub wodnej (w).

We wzorach wyrażających procent ekstrakcji nie występują nawiasy kwadratowe, które oznaczają stężenia molowe substancji. Ilość substancji jest wyrażona w jednostkach masy.

Synonimem procentu ekstrakcji jest stosowany przez IUPAC termin *współczynnik odzysku*, wyrażony w procentach [5.5]. Określają go wzory (5.17) i (5.18). Współczynnik odzysku może być również wyrażony jako ułamek

$$R = \frac{\Sigma[A]_o}{\Sigma[A]_w + \Sigma[A]_o} \quad (5.19)$$

Zależność między procentem ekstrakcji, a współczynnikiem ekstrakcji można wyprowadzić, wprowadzając oznaczenia

$m_{\text{cał.}}$ — całkowita (początkowa) ilość jonów metalu,

m_o — ilość metalu wyekstrahowanego do fazy organicznej o objętości V_o ,

$m_{\text{cał.}} - m_o = m_w$ — ilość metalu pozostającego w fazie wodnej o objętości V_w .

Na podstawie definicji współczynnika ekstrakcji (wzór 5.15) otrzymuje się

$$D = \frac{m_o}{V_o} \cdot \frac{m_{\text{cał.}} - m_o}{V_w} = \frac{m_o}{m_{\text{cał.}} - m_o} \cdot \frac{V_w}{V_o} \quad (5.20)$$

Przekształcając równanie (5.20), otrzymuje się

$$m_o V_w = D \cdot (m_{\text{cał.}} - m_o) \cdot V_o = m_{\text{cał.}} D V_o - m_o D V_o$$

$$m_o V_w + m_o D V_o = m_{\text{cał.}} D V_o$$

$$m_o \cdot (V_w + D V_o) = m_{\text{cał.}} D V_o$$

$$\frac{m_o}{m_{\text{cał.}}} = \frac{D V_o}{(V_w + D V_o)}$$

Dzieląc licznik i mianownik przez V_o otrzymuje się

$$\frac{m_o}{m_{\text{cał.}}} = \frac{D}{\left(\frac{V_w}{V_o} + D\right)}$$

Wyrażając stosunek $m_o/m_{\text{cał.}}$ w procentach otrzymuje się wzór, który określa procent ekstrakcji

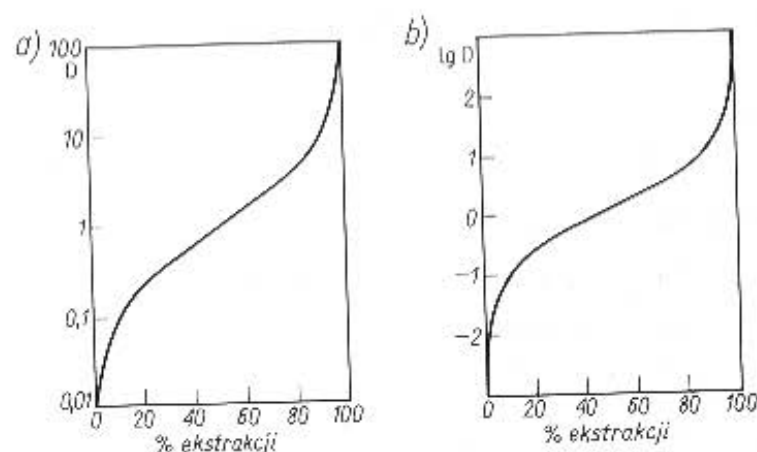
$$\%E = \frac{m_o}{m_{\text{cał.}}} \cdot 100 = \frac{100 D}{\left(D + \frac{V_w}{V_o}\right)} \quad (5.21)$$

Jeżeli procent ekstrakcji wynosi 90, wówczas 90% ilości substancji rozpuszczonej w wodzie przejdzie w wyniku ekstrakcji do fazy organicznej, a 10% początkowej ilości pozostanie w fazie wodnej.

Niektóre, charakterystyczne wartości D i odpowiadające im wartości procentu ekstrakcji ($\%E$) obliczone na podstawie powyższego wzoru są podane w tabl. 5.2.

Graficzną zależność między współczynnikami ekstrakcji D , a procentem ekstrakcji przedstawiono na rys. 5.8a, a zależność między logarytmem współczynnika ekstrakcji i procentem ekstrakcji na rys. 5.8b.

Dla celów analitycznych można przyjąć, że ekstrakcja nie zachodzi, gdy $\%E \leq 1$, natomiast jest całkowita, gdy $\%E = 99$.



Rys. 5.8. Zależność między: a) współczynnikiem ekstrakcji, a procentem ekstrakcji, b) logarytmem współczynnika ekstrakcji, a procentem ekstrakcji

Liczba jednostkowych ekstrakcji

Stopień ekstrakcji danej substancji zależy nie tylko od współczynnika ekstrakcji i stosunku objętości faz (wzór 5.21), ale również od liczby ekstrakcji jednostkowych. Wzór 5.21 dotyczy ekstrakcji jednokrotnej. Krotność ekstrakcji potrzebną do uzyskania całkowitego wyekstrahowania, można obliczyć na podstawie współczynnika ekstrakcji. Do wyprowadzenia wzoru wyrażającego krotność ekstrakcji wprowadza się następujące oznaczenia:

- V_w (ml) — objętość fazy wodnej zawierającej m gramów substancji ekstrahowanej,
 V_o (ml) — objętość fazy organicznej, tj. rozpuszczalnika użytego do ekstrahowania, nie mieszającego się z wodą,
 m — masa substancji ekstrahowanej przed ekstrakcją,
 m_1 — masa substancji ekstrahowanej, która pozostała w fazie wodnej po jednokrotnej ekstrakcji w warunkach równowagi.

Stężenie ekstrahowanej substancji w fazie wodnej po jednokrotnej ekstrakcji wynosi [5.8]

$$c_w = \frac{m_1}{V_w} \quad (\text{g/ml})$$

Stężenie w fazie organicznej

$$c_o = \frac{m - m_1}{V_o} \quad (\text{g/ml})$$

Współczynnik ekstrakcji D równa się stosunkowi stężeń w fazie organicznej i wodnej

$$D = \frac{c_o}{c_w} = \frac{\frac{m - m_1}{V_o}}{\frac{m_1}{V_w}}$$

stąd masa substancji w fazie wodnej po jednokrotnej ekstrakcji m_1 wynosi

$$m_1 = m \cdot \left(\frac{V_w}{DV_o + V_w} \right) \quad (5.21)$$

Dzieląc licznik i mianownik przez V_w otrzymuje się

$$m_1 = m \cdot \left(\frac{1}{D \frac{V_o}{V_w} + 1} \right) \quad (5.22)$$

Znając ilość metalu, która pozostaje po jednokrotnej ekstrakcji w fazie wodnej, można ocenić błąd (Δ) popełniany w czasie jednej ekstrakcji, obliczając jaki procent masy substancji ekstrahowanej (m) stanowi masa (m_1)

$$m = 100\%, \quad m_1 = \Delta$$

$$\Delta = \frac{100}{\left(1 + \frac{V_o}{V_w} D \right)} \% \quad (5.23)$$

Gdy faza wodna będzie ponownie ekstrahowana następną porcją rozpuszczalnika organicznego V_o (ml), wówczas pozostanie w niej m_2 gramów ekstrahowanej substancji. Analogiczne rozumowanie prowadzi do wniosku, że masa substancji ekstrahowanej w fazie wodnej po dwukrotnej ekstrakcji m_2 równa się

$$m_2 = m_1 \left(\frac{V_w}{DV_o + V_w} \right) = m \left(\frac{V_w}{DV_o + V_w} \right)^2$$

Jeżeli ekstrakcja jest prowadzona n razy, masa substancji po n ekstrakcjach w fazie wodnej wynosi

$$m_e = m \left(\frac{V_w}{D V_o + V_w} \right)^n \quad (5.24)$$

lub po podzieleniu przez V_w

$$m_n = m \left(\frac{1}{D \frac{V_o}{V_w} + 1} \right)^n \quad (5.25)$$

Analogiczny do (5.23) wzór określający błąd popełniony w czasie n -krotnej ekstrakcji będzie się równał

$$\Delta_n = 100 \cdot \left(\frac{1}{D \frac{V_o}{V_w} + 1} \right)^n \% \quad (5.26)$$

Jeżeli zamiast masy substancji ekstrahowanej podane są jej stężenia w fazie wodnej przed ekstrakcją c i po n -krotnej ekstrakcji c_n , to zależność wyrażona wzorem (5.25) przyjmuje postać

$$c_n = c \cdot \left(\frac{1}{D \frac{V_o}{V_w} + 1} \right)^n = \frac{c}{\left(D \frac{V_o}{V_w} + 1 \right)^n} \quad (5.27)$$

Wzór (5.27) otrzymuje się przez podzielenie członów równania (m_n, m) (5.25) przez V_w .

Z przedstawionych wzorów wynika, że ekstrakcja jest znacznie wydajniejsza jeżeli prowadzi się ją wielokrotnie małymi porcjami rozpuszczalnika (powinno stosować się możliwie małe V_o i możliwie duże n), niż gdy ekstrahuje się jednokrotnie całą ilością rozpuszczalnika.

Najmniejsze stężenie (masa w stałej objętości jest proporcjonalna do stężenia) substancji ekstrahowanej w fazie wodnej uzyskuje się w wyniku dużej liczby ekstrakcji, przeprowadzanych małymi porcjami rozpuszczalnika.

Współczynnik rozdzielania

Omówione wielkości odnoszą się do ekstrakcji jednego rodzaju jonów metalu. W przypadku dwóch różnych jonów A i B efektywność ich rozdzielania określa współczynnik rozdzielania (α), który jest równy stosunkowi współczynników ekstrakcji tych jonów wyznaczonych w takich samych warunkach

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (5.28)$$

przy czym $D_A > D_B$, wtedy $\alpha > 1$

gdzie: $\alpha_{A/B}$ — współczynnik rozdzielania jonów A i B (nazywany również współczynnikiem separacji od ang. separation factor), D_A — współczynnik ekstrakcji jonu A, D_B — współczynnik ekstrakcji jonu B.

Jeżeli $\alpha_{A/B} = 1$, to rozdzielania nie można przeprowadzić (p. 5.2.3). Im większy współczynnik rozdzielania, tym oddzielenie jest lepsze. Niezbędnym warunkiem uzyskania łatwego rozdzielania jest dostatecznie duża różnica między współczynnikami ekstrakcji substancji A i B (często substancji oznaczanej i przeszkadzającej). Łatwo i szybko można uzyskać pełne rozdzielanie obu składników, gdy współczynnik jednego z nich jest bardzo mały, a drugiego duży. Gdy wartości współczynników są zbliżone, oba składniki ekstrahują się jednocześnie i wtedy należy stosować specjalne metody w celu zmniejszenia ekstrakcji niepożądanego składnika (kilkakrotna ekstrakcja, dobór odpowiedniego pH, maskowanie).

Wartość współczynnika rozdzielania potrzebną do praktycznego rozdzielania jonów A i B można obliczyć przyjmując, że maksimum ekstrakcji dla jonu A wynosi 99%, a dla jonu B — 1%. Wtedy stosunek współczynników ekstrakcji wynosi

$$\alpha_{A/B} = \frac{99}{1} : \frac{1}{99} \cong 10^4$$

Aby więc uzyskać praktyczne rozdzielanie jonów metalu A i B za pomocą jednokrotnej ekstrakcji, wartość współczynnika rozdzielania musi być co najmniej równa 10^4 . Przyjmuje się, że ilościowe rozdzielanie osiąga się dla $\alpha = 10^5$.

Współczynnik rozdzielania można również wyznaczyć przy wykorzystaniu procentu ekstrakcji substancji A i B, wyznaczonego w takich samych warunkach (s. 454)

$$\alpha_{A/B} = \frac{100 - \%E_A}{100 - \%E_B} \quad (5.29)$$

lub stałych równowag ekstrakcji (p. 5.3.6)

$$\alpha_{A/B} = \frac{K_{ex,A}}{K_{ex,B}} \quad (5.30)$$

5.3.3. Klasyfikacja układów ekstrakcyjnych metali

Ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym z fazy wodnej mogą ulegać tylko cząsteczki, które nie mają ładunku elektrycznego. Dlatego w akwokompleksach należy zastąpić cząsteczki wody innymi ligandami, aby przeprowadzić metale z postaci hydrofilowych w hydrofobowe, zdolne do rozpuszczania się w rozpuszczalnikach organicznych, mniej polarnych niż woda. Tworzące się nowe połączenia nie powinny mieć ładunku.

Układy ekstrakcyjne klasyfikuje się na podstawie rodzaju substancji ekstrahowanej. Układy te można podzielić na trzy grupy:

1. Kompleksy jonowo-asocjacyjne (pary jonowe). Powstają one w roztworze, głównie w wyniku oddziaływania elektrostatycznego jonu kompleksowego z jonem naładowanym przeciwnie, np. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}[\text{SO}_4]^{2-}$. Nazwa tych kompleksów pochodzi od sposobu ich powstawania. Tworzą one asocjacje (ugrupowanie, zespół) dwóch przeciwnie naładowanych jonów, w wyniku czego powstaje cząsteczka obojętna elektrycznie, np. asocjacja jonu tetrafenyloarseniowego z anionem nadmanganianowym powoduje powstanie pary jonowej $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+][\text{MnO}_4^-]$, która jest ekstrahowana chloroformem i służy do wydzielania manganu (VII).

Cynę (IV) można ekstrahować ze środowiska kwasu solnego chloroformem w obecności czwartorzędowych soli amoniowych R_4NCl w wyniku tworzenia pary jonowej $[\text{R}_4\text{N}^+]_2[\text{SnCl}_6^{2-}]$.

2. Chelaty wewnętrzne (sole wewnątrzkompleksowe). Są to kompleksy chelatowe nie mające ładunku (p. 4.6.2), i dlatego rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych. Rozpuszczalność wewnętrznych chelatów w rozpuszczalnikach organicznych nie jest duża i w przeciwieństwie do układów jonowo-asocjacyjnych ekstrakcja chelatów na ogół nie nadaje się do oddzielania większych ilości metali.

Odczynniki chelatujące odgrywają szczególnie ważną rolę w oznaczaniu śladowych ilości metali metodą ekstrakcyjną. Odczynniki te stosuje się w roztworach w tetrachlorku węgla, chloroformie, benzenie.

3. Połączenia, które w fazie wodnej występują w postaci niedysocjowanych połączeń kowalencyjnych (np. I_2 , Br_2 , chlorowcopochodne niektórych metali np. AsCl_3 , HgCl_2 , GdCl_3 oraz niektóre tlenki, jak OsO_4).

5.3.4. Ekstrakcja kompleksów jonowo-asocjacyjnych

Podział układów jonowo-asocjacyjnych

Kompleksy jonowo-asocjacyjne (asocjaty jonowe, pary jonowe) powstające w wyniku elektrostatycznego przyciągania się dwóch przeciwnie naładowanych jonów, na ogół o dużych masach molowych (p. 5.3.3), można podzielić na kilka następujących grup [5.6]:

1. Kwasy metalohalogenowodorowe o wzorze ogólnym HMX_{n+1} , $\text{H}_2\text{MX}_{n+2}$, gdzie: X — anion halogenkowy, n — stopień utlenienia metalu M, np. HFeCl_4 , HSbCl_6 , HAuBr_4 , H_2CdI_4 , H_2PtCl_6 . Związki te można ekstrahować z kwaśnych roztworów o znacznym stężeniu jonów halogenkowych rozpuszczalnikami tlenowymi (etery, wyższe alkohole, ketony, estry). Ekstrakcję kwasów HMX_{n+1} umożliwia solwatacja protonu cząsteczkami rozpuszczalnika i wtórna solwatacja pary jonowej. Do grupy kwasów metalohalogenowodorowych są zbliżone heteropolikwasy i produkty ich redukcji, które także ekstrahuje się za pomocą rozpuszczalników tlenowych.

2. Sole solwatowane. Są to sole metali wielowartościowych, najczęściej azotany (ale także halogenki i siarczany), np. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, które wobec dużego stężenia jonów azotanowych stają się mało zdysocjowane i ulegają solwatacji cząsteczkami rozpuszczalnika tlenowego (np. eteru etylowego, fosforanów organicznych), a następnie utworzone asocjaty są ekstrahowane do fazy organicznej.

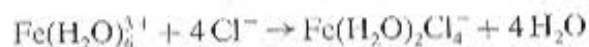
3. Sole niesolwatowane, które przed wejściem do fazy organicznej nie wymagają solwatacji. Należą tu pary jonowe złożone z dużych kationów organicznych, jak np. tetrafenyloarsoniowy $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ lub dużych kompleksowych kationów np. $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$ (ferroina) i dużych anionów, takich jak np. ClO_4^- , ReO_4^- , SbCl_6^- .

Pary jonowe utworzone z dużych kationów i anionów ekstrahują się rozpuszczalnikami niepolarnymi, np. tetrachlorkiem węgla, chloroformem, benzenem, toluenem.

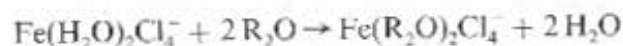
4. Układy z udziałem amin o dużych masach molowych. Tworzą pary jonowe z kwasami (np. HSCN , HReO_4 , HNO_3 , HI), kwasami metalohalogenowodorowymi oraz heteropolikwasami. Najczęściej stosuje się aminy trzeciorzędowe np. tribenzylaminę.

Reakcje powstawania par jonowych

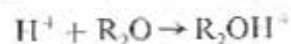
Reakcja powstawania ekstrahowanej pary jonowej zostanie omówiona na przykładzie związku z grupy kwasów metalohalogenowodorowych. Podczas ekstrakcji żelaza (III) z roztworów o dużym stężeniu kwasu solnego ekstrahuje się, do eteru, zesolwotowany kwas tetrachlorożelazianowy (III), HFeCl_4 [5.8]. W pierwszym etapie tworzy się diakwotetrachlorożelazian (III)



Kompleks ten tworzy się stopniowo, tzn. kolejno powstają kompleksy: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$. Następnie przy dużych stężeniach kwasu solnego wzrasta stężenie eteru etylowego (R_2O) w fazie wodnej i zachodzi reakcja wymiany rozpuszczalnika



Następuje również reakcja solwatacji protonu cząsteczkami eteru etylowego



i powstaje kompleks jonowo-asocjacyjny ekstrahowany przez eter

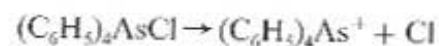


W przeprowadzeniu ekstrakcji dużą rolę odgrywa odpowiednie stężenie kwasu solnego w fazie wodnej. Ze względu na dość znaczną rozpuszczalność kwasu solnego w eterze, do ekstrakcji stosuje się eter nasycony kwasem solnym.

Układy, w których cząsteczki rozpuszczalników tlenowych biorą udział w tworzeniu się ekstrahujących kompleksów (np. wymieniony kompleks żelaza (III)), nazwano „ekstrakcyjnymi układami

oksoniowymi”, ponieważ koordynacja rozpuszczalnika zachodzi przez atom tlenu. Kompleksy oksoniowe należą do grupy kompleksów jonowo-asocjacyjnych, w których cząsteczki rozpuszczalnika są ligandami kompleksującymi, przy czym upodobniają asocjaty do rozpuszczalnika i zwiększają procent ekstrakcji.

Asocjaty jonowy, który służy do wydzielania renu jest przykładem tworzenia pary jonowej, która przed wejściem do fazy organicznej nie wymaga solwatacji. Podczas wytrząsania chloroformowego roztworu chlorku tetrafenyloarsoniowego z wodnym roztworem zawierającym jony nadrenianowe zachodzą reakcje



Dysocjacja odczynnika



Tworzenie się asocjatu jonowego

5.3.5. Ekstrakcja chelatów wewnętrznych

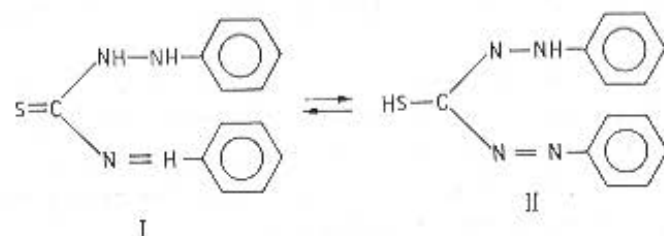
Reakcja tworzenia chelatów wewnętrznych

Chelaty wewnętrzne są to kompleksy chelatowe nie mające ładunku, ponieważ dodatni ładunek jonu centralnego został skompensowany ujemnym ładunkiem ligandu (p. 4.6.2). Kompleksy chelatowe nie mające ładunku tworzą jony metali z dwufunkcyjnymi (dwukleszczowymi, dwumiejscowymi) ligandami. Mają duże znaczenie analityczne, ponieważ zwykle są trudno rozpuszczalne w wodzie, natomiast dobrze rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak chloroform i tetrachlorek węgla. Umożliwia to ich ekstrakcję z roztworów wodnych do fazy organicznej i następnie (najczęściej) spektrofotometryczne oznaczenie małych ilości metali.

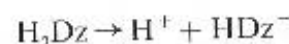
Do najważniejszych dwufunkcyjnych ligandów należy ditizon, 8-hydroksychinolina, ditiokarbaminiany, etyloksantogeniany, dioksymy (np. dimetyloglioksym), kupferon.

Z tych ligandów dokładniej zostanie omówiony ditizon i na jego przykładzie ekstrakcja chelatów wewnętrznych. Ditizon (difenyliotiokarbazon) jest bardzo ważnym odczynnikiem kolorymetrycznym, który tworzy z licznymi metalami intensywnie zabarwione chelaty

wewnętrzne, praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, a rozpuszczalne w chloroformie i tetrachlorku węgla. W tych roztworach istnieją jednocześnie dwie odmiany ditazonu — ketonowa (I) i enolowa (II)

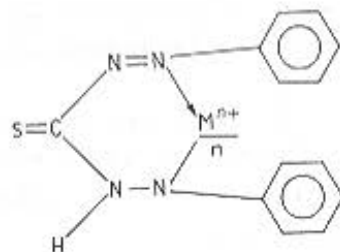


Ditazon (w skrócie H_2Dz) ma charakter słabego kwasu jednozasadowego lub dwuzasadowego

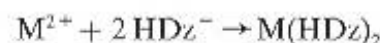


Dysocjacja całkowita zachodzi w roztworach alkalicznych. W zależności od tego, czy ditazon reaguje jako kwas jedno- czy dwuzasadowy (HDz^- , Dz^{2-}) powstają ditazoniany pierwszo- lub drugorzędowe. Gdy metal może tworzyć ditazoniany pierwszorzędowy i drugorzędowy, to na ogół środowisko kwaśne i nadmiar ditazonu sprzyja powstawaniu ditazonianu pierwszorzędowego, natomiast środowisko alkaliczne i niedomiar ditazonu wpływają na tworzenie się ditazonianu drugorzędowego. Większe znaczenie mają ditazoniany pierwszorzędowe, które są intensywniej zabarwione i lepiej rozpuszczalne w odczynnikach organicznych.

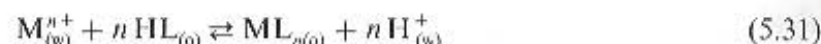
Ditazon jest ligandem dwukleszczowym (dwufunkcyjnym p. 4.6.2) i zajmuje dwa miejsca koordynacyjne metalu. Wzór strukturalny pierwszorzędowych ditazonianów wg Fischera, który wprowadził ditazon do chemii analitycznej, jest następujący:



Z wzoru tego wynika, że z metalem reaguje forma ketonowa ditazonu i powstaje jedno wiązanie z wyrugowaniem atomu wodoru grupy iminowej $=NH$, a drugie koordynacyjne (oba wiązania z atomami azotu). Jon metalu dwuwartościowego przyłącza dwie cząsteczki ditazonu zgodnie z reakcją



Kiedy do roztworu ditazonu w rozpuszczalniku organicznym wprowadzi się wodny roztwór kationu M^{n+} , wtedy ditazon utworzy wewnętrzny chelat z metalem, nierozpuszczalny w wodzie, natomiast rozpuszczalny w rozpuszczalniku organicznym. W wyniku tego następuje ekstrakcja kationu M^{n+} w postaci kompleksu z fazy wodnej do fazy organicznej. Proces ekstrakcji chelatu wewnętrznego należy rozpatrywać jako dwufazową reakcję chemiczną przedstawioną równaniem ogólnym



Wzory strukturalne wewnętrznych chelatów z 8-hydroksychinoliną i dimetyloglioksymem przedstawiono na s. 194, 196, 383.

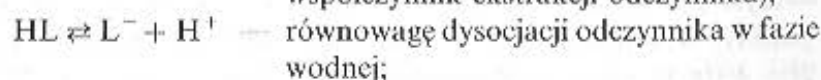
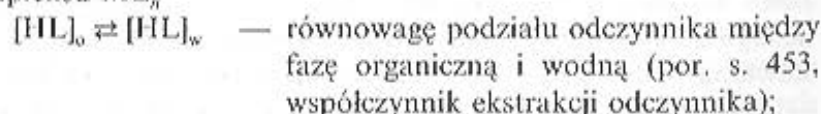
5.3.6. Równowaga procesu ekstrakcji chelatów wewnętrznych

Stała równowagi reakcji podziału (5.31) nosi nazwę stałej ekstrakcji i wyraża się wzorem

$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_o [H^+]_w^n}{[M^{n+}]_w [HL]_o^n} \quad (5.32)$$

gdzie: M^{n+} — jon metalu o stopniu utlenienia n , HL — organiczny odczynnik chelatujący, ML_n — chelat wewnętrzny, indeks o oznacza formę organiczną; w — wodną.

Równanie to opisuje równowagę sumaryczną. Łączy ono w sobie następujące pośrednie równowagi z udziałem odczynnika i tworzącego się kompleksu ML_n



$M^{n+} + nL^- \rightleftharpoons ML_n$ — równowagę reakcji jonów metalu z jonami odczynnika organicznego w fazie wodnej;

$[ML_n]_w \rightleftharpoons [ML_n]_o$ — równowagę podziału utworzonego chelatu między fazę organiczną i wodną.

Jeżeli się przyjmie, że nie powstają kompleksy pośrednie oraz to, że w fazie wodnej metal występuje tylko w postaci kationu M^{n+} , a w fazie organicznej tylko w postaci chelatu wewnętrznego ML_n , to współczynnik ekstrakcji D równa się

$$D = \frac{[ML_n]_o}{[M^{n+}]_w} \quad (5.33)$$

wtedy

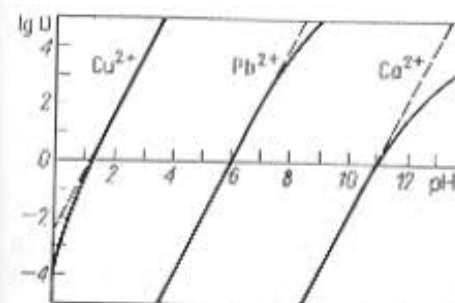
$$K_{ex} = \frac{[H^+]_w^n}{[HL]_o^n} \cdot D \quad (5.34)$$

skąd

$$D = K_{ex} \cdot \frac{[HL]_o^n}{[H^+]_w^n} \quad (5.35)$$

$$\lg D = \lg K_{ex} + n \text{pH} + n \lg [HL]_o \quad (5.36)$$

Z równania (5.36) wynika, że współczynnik ekstrakcji jonów metalu zależy od stałej ekstrakcji. W danym układzie współczynnik ekstrakcji zależy od pH i stężenia odczynnika w fazie organicznej. Zarówno wzrost pH, jak i stężenia odczynnika chelatującego powodują wzrost współczynnika ekstrakcji. Wzrost pH o jednostkę lub dziesięciokrotne zwiększenie stężenia odczynnika powodują 10ⁿ-krotny wzrost współczynnika ekstrakcji. Dziesięciokrotne zwiększenie (zmniejszenie) stężenia odczynnika w fazie organicznej daje taki sam efekt, jak podwyższenie (obniżenie) pH fazy wodnej o jednostkę. Ponieważ wzrost pH, jak również wzrost $[HL]_o$ powoduje zwiększenie współczynnika ekstrakcji, zwiększając zatem w danych warunkach stężenie odczynnika, można zakres ekstrakcji przesunąć w kierunku mniejszych wartości pH. Jeżeli stężenie odczynnika jest stałe, współczynnik ekstrakcji dla danego układu zależy tylko od pH. Zależność $\lg D$ od pH — przedstawiona graficznie — jest linią prostą o współczynniku kątowym n — rys. 5.9. Punkty przecięcia prostych z osią odciętych wyznaczają punkty, w których $\lg D = 0$ ($D = 1$). Gdy współczynnik ekstrakcji $D = 1$ ($\lg D = 0$), to stężenia metalu w fazie organicznej i wodnej są



Rys. 5.9. Zależność logarytmu współczynnika ekstrakcji jonów miedzi (II), ołowiu (II) i wapnia od pH w ekstrakcji za pomocą 10⁻² mol/l roztworu 8-hydroksychinoliny w chloroformie

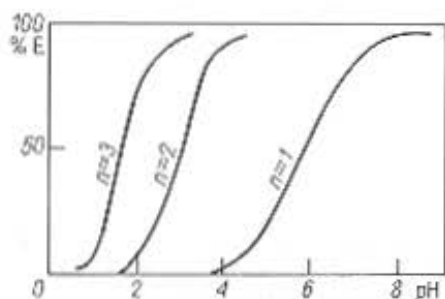
równe. Ekstrakcji ulega 50% metalu. Wartość pH dla takiego przypadku oznacza się symbolem pH_{50} lub pH_1 . Z przekształcenia równania (5.36) wynika, że pH_1 określa równanie

$$\text{pH}_1 = -\frac{1}{n} \lg K_{ex} - \lg [HL]_o \quad (5.37)$$

Wzrost stężenia odczynnika w fazie organicznej $[HL]_o$ o jeden rząd wielkości powoduje zmniejszenie wartości pH_1 o jednostkę. Jeżeli $\text{pH} > \text{pH}_1$, to w stanie równowagi jony metalu znajdują się głównie w fazie organicznej, jeżeli natomiast $\text{pH} < \text{pH}_1$, to jony pozostają głównie w fazie wodnej.

Współczynnik kierunkowy lub nachylenie prostej na rys. 5.9 mogą być mniejsze od n , gdy metal lub odczynnik chelatujący wchodzi w reakcje uboczne (reakcje konkurencyjne).

Współczynnik ekstrakcji zależy również od stopnia utlenienia reagującego metalu. Podwyższenie pH o jednostkę wiąże się ze wzrostem współczynnika ekstrakcji o 10 razy — dla M^I , o 100 razy — dla M^{II} i o 1000 razy — dla M^{III} . Wydzielenie jonów o wyższym stopniu utlenienia można przeprowadzać, prowadząc proces ekstrakcji przy niższych wartościach pH w porównaniu z jonami o niższym stopniu utlenienia, co przedstawia rys. 5.10. Z obserwacji rysunku wynika, że procent ekstrakcji (przy założeniu $K_{ex} = 10^6$, $[HL]_o = 1$ mol/l, $V_o = V_w$) rośnie wraz ze wzrostem pH. Krzywe ze wzrostem wartościowości jonu przesuwają się ku niższym wartościom pH i stają się coraz bardziej strome. W tym samym kierunku przesuwają się krzywe ekstrakcji ze wzrostem stałej K_{ex} oraz ze wzrostem stężenia odczynnika $[HL]_o$ przy ustalonych wartościach pH i n . A zatem im większa trwałość kompleksu, stężenie ligandu w stanie równowagi oraz wartościowość jonu metalu, tym



Rys. 5.10. Zależność procentu ekstrakcji od pH dla jonów metalu o stopniu utlenienia +3, +2, +1

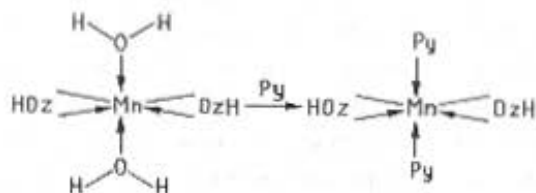
niższe może być dopuszczalne pH roztworu wodnego. Umożliwia to selektywną ekstrakcję metali przy różnych wartościach pH.

Stałą ekstrakcji można również wyrazić w zależności od stałej trwałości kompleksu (β_n), stałej protonowania ligandu (K) oraz odpowiedniej stałej podziału (K_D)

$$K_{ex} = \frac{\beta_n \cdot K_{D,ML_n}}{(K \cdot K_{D,HL})^n} \quad (5.38)$$

Stała ekstrakcji jest tym większa, im trwalszy jest kompleks, im większa jest stała podziału kompleksu oraz im mniejsza jest wartość stałej protonowania i stałej podziału odczynnika chelatującego [5.7].

Oprócz omówionych wyników, duży wpływ na ekstrakcję wywiera tzw. efekt synergetyczny. Objawia się on dużym wzrostem stopnia ekstrakcji spowodowanym działaniem niewielkich ilości niektórych substancji wraz z odczynnikiem chelatującym. Przyczynę tego upatruje się w dodatkowych reakcjach kompleksowania chelatów ML_n , koordynacyjnie nienasyconych lub w zjawiskach solwatacyjnych. Na przykład mangan (II) tworzy z ditizonem kompleks $Mn(HDz)_2$ o liczbie koordynacji cztery, maksymalna liczba koordynacji manganu wynosi sześć, przyłącza więc dwie cząsteczki pirydyny w miejsce dwóch cząsteczek wody, tworząc kompleks trójskładnikowy $M(HDz)_2(Py)_2$, który jest w znacznie większym stopniu ekstrahowany do chloroformu lub tetrachlorku węgla niż kompleks $M(HDz)_2$



5.3.7. Współczynniki reakcji ubocznych w ekstrakcji chelatów wewnętrznych

Schwarzenbach, w celu określenia wpływu ubocznych jonów obecnych w roztworze, wprowadził pojęcie współczynników reakcji ubocznych α . Współczynnik reakcji ubocznych α^* jest wielkością charakteryzującą stopień przebiegu innych reakcji niż reakcja główna danego składnika (s. 393).

W przypadku reakcji ubocznych, w wyniku których jony metalu tworzą nieekstrahujące się kompleksy, warunkową stałą równowagi ekstrakcji przedstawia wzór [5.7]

$$K'_{ex} = \frac{K_{ex}}{\alpha_{M(X)}} \quad (5.39)$$

Współczynnik reakcji ubocznej $\alpha_{M(X)}$ uwzględnia fakt, że jony metalu w fazie wodnej ulegają reakcji ubocznej z obcym ligandem X tworząc nieekstrahujący się kompleks MX_n . Reakcjami, które trzeba uważać jako uboczne są nie tylko reakcje, w których jony metalu reagują z ligandem X, ale również reakcje z ligandem głównym L, lecz tylko te, które prowadzą do utworzenia nieekstrahujących się kompleksów np. ML_{n-1} , ML_{n+1} (ekstrakcji ulega kompleks ML_n).

Wprowadzając do równania (5.36) warunkową stałą ekstrakcji (5.39) otrzymuje się

$$\lg D = \lg K_{ex} - \lg \alpha_{M(X)} + n \lg C_{HL} + n \text{ pH} \quad (5.40)$$

Innym zagadnieniem, które należy uwzględnić jeżeli stała podziału i protonowania odczynnika chelatującego nie są duże (gdy $\text{pH} \geq \lg K_D + \lg K$), jest występowanie odczynnika HL w fazie wodnej, ze względu na lepszą rozpuszczalność HL^- w wodzie niż w rozpuszczalniku organicznym. Zależność stężenia odczynnika chelatującego $[HL]_o$ od ogólnego stężenia tego odcznika c_{HL} można wyrazić

$$\alpha_{HL(aq)} = \frac{c_{HL}}{[HL]_o} = \frac{[HL]_o + [HL]_w + [L]_w}{[HL]_o} = \frac{K_D [HL]_w + [HL]_w + [L]_w}{K_D [HL]_w} \quad (5.41)$$

^{*} Współczynnik reakcji ubocznych i współczynnik rozdzielania oznacza się tą samą literą α .

ponieważ

$$K_D = \frac{[HL]_o}{[HL]_w} \quad [HL]_o = K_D [HL]_w$$

Wprowadzając stałe protonowania i dzieląc licznik i mianownik przez $[L]$ otrzymuje się

$$\begin{aligned} \frac{c_{HL}}{[HL]_o} &= \alpha_{HL(aq)} = \frac{K_D [H^+] K + [H^+] K + 1}{K_D [H^+] K} = \\ &= 1 + \frac{1}{K_D} + \frac{1}{K_D [H^+] K} \end{aligned} \quad (5.42)$$

Wyrażenie $\frac{1}{K_D}$ można w równaniu zaniedbać. Jeżeli objętości faz nie są równe, to należy je uwzględnić w obliczeniach

$$\frac{c_{HL}}{[HL]_o} = \alpha_{HL(aq)} \cong 1 + \frac{1}{[H^+] K K_D} \cdot \frac{V_w}{V_o} \quad (5.43)$$

Stężenie odczynnika w fazie organicznej $[HL]_o$ otrzymuje się przez podzielenie całkowitego stężenia odczynnika przez wartość $\alpha_{HL(aq)}$ obliczoną na podstawie równania (5.43). Tak na przykład oblicza się stężenie ditazonu. W przypadku 8-hydroksychinoliny, która ulega zarówno dysocjacji Ox^- , jak i protonizacji OxH_2^+ jony te lepiej rozpuszczają się w wodzie, natomiast niezdisocjowana cząsteczka OxH łatwiej rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym. Funkcję α określa wzór

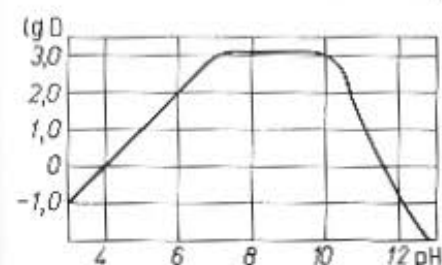
$$\alpha_{HL(aq)} = 1 + \left([H^+] K_2 + \frac{1}{[H^+]} K_1 \right) \frac{1}{K_{D,HL}} \frac{V_w}{V_o} \quad (5.44)$$

Równanie, które wyraża współczynnik ekstrakcji z uwzględnieniem rozpuszczalności odczynnika chelatującego w fazie wodnej przez wprowadzenie funkcji $\alpha_{HL(aq)}$, jest następujące:

$$\begin{aligned} \lg D &= \lg K_{ex} - \lg \alpha_{M(X)} + \\ &+ n [\lg c_{HL} - \lg \alpha_{HL(aq)}] + n \text{ pH} \end{aligned} \quad (5.45)$$

To, że zachodzą reakcje uboczne, zmienia charakter zależności $\lg D$ od pH lub stężenia odczynnika chelatującego. Krzywe o stałym nachyleniu (rys. 5.9) reprezentują warunki, w których dominuje jeden rodzaj

kompleksu w każdej fazie. Występowanie na krzywych ekstrakcji odcinków o różnym nachyleniu świadczy o obecności kilku rodzajów kompleksów [5.9]. Krzywą ekstrakcji 8-hydroksychinolinianu glinu chloroformem w zależności od pH przedstawiono na rys. 5.11 [5.12].



Rys. 5.11. Zależność współczynnika ekstrakcji glinu roztworem 8-hydroksychinoliny w chloroformie, w zależności od pH roztworu wodnego

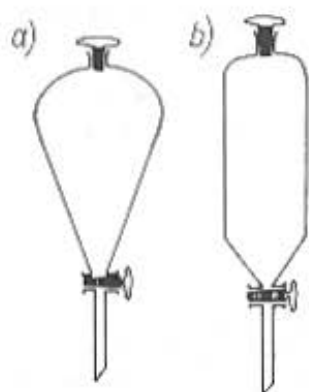
Początkowo występuje wzrost $\lg D$ ze wzrostem pH, do pH ok. 7, w granicach pH 7–10 $\lg D$ utrzymuje stałą wartość, po czym powyżej pH 10 ulega szybkiemu zmniejszeniu. Jest to spowodowane przede wszystkim uboczną reakcją tworzenia przez glin hydroksokompleksów, które zaczynają powstawać w fazie wodnej już przy pH > 4, a począwszy od pH 6 ich stężenie wzrasta liniowo, osiągając przy pH 10 wartość współczynnika $\alpha_{Al(OH)} \cong 10^{18}$ (dla pH 2 $\alpha_{Al(OH)} \cong 10^3$) [5.7].

5.3.8. Technika ekstrakcji

Ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz przeprowadza się sposobem okresowym i ciągłym.

W ekstrakcji okresowej roztwór badany styka się z rozpuszczalnikiem aż do osiągnięcia stanu równowagi, a następnie oddziela się nie mieszające warstwy. Ekstrakcję przeprowadza się w rozdzielaczu wytrząsanym ręcznie lub mechanicznie, dzięki czemu osiąga się względnie szybko stan równowagi (w wyniku zwiększania i odnawiania powierzchni zetknięcia się fazy organicznej i wodnej). Ekstrakcja okresowa dzięki swej prostocie najczęściej jest używana w celach analitycznych.

Na rysunku 5.12 przedstawiono typowe rozdzielacze szklane używane do ekstrakcji. Kurek i korek rozdzielacza powinny być dokładnie doszlifowane, ponieważ nie można stosować smarów dobrze rozpuszczających się w większości stosowanych rozpuszczalników organicznych. Rozdzielacze zwięzają się zwykle ku dołowi i są zakończone krótką i ściętą ukośnie rurką, w której umieszczony jest kurek. Umożliwia to stosunkowo łatwe rozdzielanie faz. Po dodaniu odczyn-



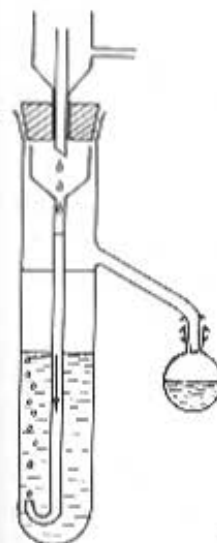
Rys. 5.12. Typowe rozdzielacze szklane używane do ekstrakcji

nika ekstrahującego i wstrząśnięciu należy odczekać aż do całkowitego rozdzielania się faz. Zwykle wymaga to kilku minut.

Na skutek wstrząsania nie mieszających się cieczy może niekiedy wytworzyć się *emulsja*, tj. trwałe rozproszenie jednej cieczy w drugiej. Jest to zjawisko niekorzystne, ponieważ utrudnia rozdzielanie faz. Ponieważ sposób mieszania wpływa na wymiary cząstek, można często zapobiec utworzeniu się emulsji, jeżeli ciecz wytrząsa się wystarczająco energicznie. Niekiedy mętny ekstrakt klaruje się sam przez odstanie. Jeżeli to nie nastąpi, wówczas stosuje się ogrzanie ekstraktu w ciepłej wodzie, rozcieńczenie ekstraktu rozpuszczalnikiem (jeżeli rozpuszczalnik organiczny rozpuszcza trochę wody) lub przesączenie ekstraktu przez suchy sączek.

Ekstrakcja ciągła polega na ciągłym przepuszczaniu rozpuszczalnika przez roztwór ekstrahowany. Ciecz ekstrahująca po oddzieleniu od ekstrahowanego roztworu płynie do odbieralnika, gdzie jest odparowywana i po kondensacji zawracana do obiegu. Wyekstrahowana substancja pozostaje w odbieralniku. Ekstrakcję ciągłą stosuje się w przypadku układów o małych współczynnikach podziału, których oddzielenie wymagałoby wielu ekstrakcji okresowych.

Istnieją dwa typy ekstraktorów dla rozpuszczalników lżejszych od wody i dla rozpuszczalników cięższych od wody. Na rysunku 5.13 przedstawiono ekstraktor dla rozpuszczalników lżejszych od wody. Ekstrakcję przeprowadza się w układzie ciecz-ciecz. Skroplony w chłodnicy rozpuszczalnik spływa kroplami do centralnej rurki i wypływa przez otworek znajdujący się przy dnie ekstraktora. Ekstrakcja następuje podczas przepływu rozpuszczalnika przez roztwór wodny, który



Rys. 5.13. Ekstraktor dla rozpuszczalników lżejszych od wody

stanowi cięższą fazę. Ekstrakt odpływa boczną rurką naczynia do ogrzewanej kolbki kulistej, w której rozpuszczalnik jest oddestylowany do chłodnicy, podczas gdy ekstrahowana substancja gromadzi się w kolbie.

Ekstrakcję w układzie ciało stałe-ciecz przeprowadza się najczęściej w aparacie Soxhleta przedstawionym na rys. 5.14. Działanie jego jest następujące: pary rozpuszczalnika wrzącego w kolbie *a* przedostają się rurką boczną *e* do chłodnicy zwrotnej *c*, gdzie ulegają konden-



Rys. 5.14. Ekstraktor Soxhleta do ekstrakcji substancji stałych

sacji. Kondensat spływa do rurki *b* i zwilża znajdującą się tam próbkę owiniętą w bibułę filtracyjną. Gdy poziom cieczy w rurce *b* podniesie się ponad zgięcie górne rurki syfonowej *d*, zawartość rurki opróżnia się od razu do naczynia *a*. Proces ten powtarza się samoczynnie dowolną liczbę razy, co umożliwia wielokrotną ekstrakcję próbek — przeważnie organicznych. Ze środków spożywczych ekstrahuje się np. eterem lub benzenem — tłuszcz, 10% kwasem solnym — witaminę B₁, wodą i 0,2% CH₃COOH — witaminę C, wodą gorącą — cukier z buraków, benzenem — kofeinę z kawy lub herbaty.

5.3.9. Przykłady rozdzielania ekstrakcyjnego

Przykładem zastosowania kompleksów jonowo-asocjacyjnych do ekstrakcyjnego oddzielania dużych ilości pierwiastków jest ekstrakcja żelaza (III) ze środowiska kwasu solnego eterem etylowym.

Innym przykładem zastosowania kompleksów jonowo-asocjacyjnych jest ekstrakcyjne oddzielenie żelaza od manganu.

Przykładem ekstrakcyjnego wydzielania małych i śladowych ilości pierwiastków w postaci chelatów wewnętrznych może być ekstrakcja niklu chloroformem w postaci dimetyloglioksymianu. Jak wspomniano wcześniej, wewnętrzne chelaty wykazują na ogół małą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i dlatego stosuje się je głównie do ekstrakcyjnego wydzielania małych i śladowych ilości pierwiastków (większą rozpuszczalność mają acetyloacetoniany i kupferroniany).

Ekstrakcja żelaza (III) eterem etylowym

Zasada metody polega na wyekstrahowaniu żelaza (III) eterem z roztworów silnie zakwaszonych kwasem solnym. Jest to najstarszy i najlepiej zbadany układ chlorkowy.

Prowadzenie ekstrakcji ze środowiska kwasu solnego jest w wielu przypadkach bardzo korzystne, ponieważ kwas solny jest stosowany do rozpuszczania wielu substancji, a więc nie jest konieczne wprowadzenie dodatkowego czynnika kompleksotwórczego poza rozpuszczalnikiem. Ponadto chlorki są na ogół dobrze rozpuszczalne. Podczas ekstrakcji żelaza (III) eterem etylowym z roztworu kwasu solnego tworzy się para jonowa (p. 5.3.4) $[R_2OH^+][Fe(OR)_2Cl_4^-]$, $R = C_2H_5$.

Podział żelaza (III) między fazę wodną i eterową w znacznym stopniu zależy od stężenia kwasu solnego i chlorków. Ekstrakcja wzrasta w pewnych granicach ze wzrostem stężenia kwasu. Gdy jednak stężenie kwasu przy zastosowaniu eteru etylowego jest większe od 6 mol/l, wówczas następuje zmniejszenie ekstrakcji, co przypisuje się dużej rozpuszczalności eteru etylowego w kwasie solnym o stężeniu większym od 6 mol/l. Ze względu na dość znaczną rozpuszczalność kwasu solnego w eterze stosuje się do ekstrakcji eter nasycony kwasem solnym, aby podczas ekstrakcji nie malało stężenie kwasu solnego w fazie wodnej. W tym celu wytrząsa się 100 ml eteru kolejno z trzema porcjami 30 ml kwasu solnego (1+1), za każdym razem odrzucając po odstaniu warstwy wodnej.

Wykonanie ekstrakcji. Do badanego roztworu umieszczonego w zlewce, zawierającego nie więcej niż 5 g żelaza, dodaje się w nadmiarze kwas solny (1+1), zależnie od potrzeby 0,5–5 ml stężonego kwasu azotowego i odparowuje roztwór do objętości 15–20 ml (odpowiednio do zawartości żelaza w roztworze wyjściowym). Roztwór, nie powinien zawierać kwasu azotowego ani żelaza (II) nie ulegającego ekstrakcji, przenosi się do rozdzielacza i dodaje kwas solny (1+1), aż do osiągnięcia objętości 25–80 ml (w zależności od zawartości żelaza). Dodawanym kwasem solnym splukuje się resztki badanego roztworu ze zlewki do rozdzielacza.

Do rozdzielacza wprowadza się odpowiednio 20–80 ml eteru etylowego nasyconego kwasem solnym (1+1) i wytrząsa aż do osiągnięcia stanu równowagi (czas wytrząsania — ok. 30 s).

W przypadku większych ilości żelaza zawartość rozdzielacza należy przed i po wytrząsaniu ochłodzić w strumieniu zimnej wody. Po rozwarstwieniu się faz spuszcza się warstwę wodną do drugiego rozdzielacza, dodaje nową porcję eteru nasyconego kwasem solnym (1+1) w ilości jak wyżej i ponownie wytrząsa.

W wyniku ekstrakcji trzema porcjami eteru w roztworze wodnym pozostaje ok. 0,1% początkowej zawartości żelaza. Ekstrakcję żelaza (III) eterem dietylowym lub innymi rozpuszczalnikami tlenowymi (wyższe etery, ketony, estry), ze środowiska kwasu solnego (6 mol/l), stosuje się do oddzielenia dużych ilości żelaza przeszkadzającego przy oznaczaniu innych pierwiastków. Metodę tę stosuje się w analizie śladowej różnych preparatów żelaza [1.5, 5.1].

Ekstrakcyjne oddzielenie żelaza od manganu

Zasada oddzielenia. Żelazo (III) tworzy z tiocyjanianem kompleksy o wzorze ogólnym $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$, gdzie n może przybrać wartości 1–6. Stężenie reagentów i pH środowiska decydują, które z kompleksów przeważają w roztworze. Tworzenie się zabarwionych na intensywnie czerwony kolor kompleksów zastosowano do kolorymetrycznego oznaczenia żelaza (III).

Do oddzielenia żelaza stosuje się ekstrakcję kompleksu tiocyjanianowego żelaza (III) tlenowymi rozpuszczalnikami organicznymi: eterami, wyższymi alkoholami, estrami, ketonami lub mieszaninami rozpuszczalników, np. eteru z alkoholem izoamylowym (1+1). Zależnie od rodzaju rozpuszczalnika ekstrahuje się kompleks o różnym składzie. Eter ekstrahuje kompleks jonowo-asocjacyjny, złożony z elektroujemnego anionu $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ i z protonu solwatyzowanego cząsteczkami eteru R_2OH^+ , zgodnie z oksoniowym mechanizmem ekstrakcji (p. 5.3.4). Mangan pozostaje w fazie wodnej.

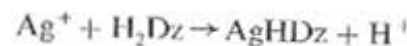
Wykonanie ekstrakcji. Do rozdzielacza wlać zawartość jednej pipety badanego roztworu (20 lub 25 ml) i dodać 10 ml 10% (m/m) roztworu NH_4SCN , wymieszać, a następnie dodać 10 ml alkoholu izoamylowego. Wstrząsnąć kilkakrotnie i pozostawić do momentu rozdzielania się faz. Górna warstwa alkoholowa ma zabarwienie czerwone i zawiera żelazo w postaci kompleksu jonowo-asocjacyjnego o wzorze $[\text{Fe}(\text{R}_2\text{O})_2(\text{SCN})_4]^- [\text{R}_2\text{OH}]^+$. Dolna warstwa jest bezbarwna i zawiera mangan. Należy ją oddzielić, przenieść do drugiego rozdzielacza i ponownie ekstrahować. Proces ekstrakcji wykonać trzykrotnie (ponieważ współczynnik ekstrakcji żelaza $D_{\text{Fe}} \approx 10$), dodając za każdym razem 10 ml alkoholu izoamylowego (roztwór NH_4SCN dodaje się tylko raz, przed wykonaniem pierwszej ekstrakcji).

Oznaczenie żelaza. Ekstrakty zawierające żelazo przenosi się do kolby miarowej o pojemności 50 ml, dopełnia do kreski alkoholem izoamylowym i miesza. Mierzy się absorbancję tiocyjanianowych kompleksów żelaza (III) fotokolorymetrem wobec wody jako odnośnika (filtr niebieskozielony $\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ nm}$). Czulość tiocyjanianowej metody oznaczania żelaza przez zastosowanie rozpuszczalnika organicznego zamiast wody wzrasta 2–3-krotnie.

Oznaczenie manganu. Do kolby miarowej o pojemności 50 ml wprowadza się, z rozdzielacza, dolną warstwę cieczy zawierającej jony manganu (II), dodaje 4,0 ml formaldehydu (H_2CNOH) i 6,0 ml świeżo przygotowanego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 3 mol/l. Dopełnia wodą destylowaną do kreski i intensywnie miesza. Po upływie 10 min mierzy się absorbancję roztworu fotokolorymetrem wobec wody jako odnośnika (filtr niebieski, $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$). Brunatno-czerwone zabarwienie roztworu pochodzi od kompleksu manganu (IV) $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$ [1.31, 5.1, 5.3].

Ekstrakcja srebra czterochlorkiem węgla w postaci ditizonianu srebra

Zasada metody. Srebro tworzy z ditizonem (p. 5.3.5), w środowisku kwaśnym wobec nadmiaru odczynnika, ditizonian pierwszorzędowy



Ditizonian drugorzędowy Ag_2Dz powstaje w środowisku zasadowym wobec nadmiaru srebra. Ditizonian drugorzędowy jest nierozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, nie można go więc ekstrahować.

Ditizonian pierwszorzędowy dobrze i szybko ekstrahuje się czterochlorkiem węgla lub chloroformem. Jego stała ekstrakcji dla układu tetrachlorek węgla-woda wynosi $3,5 \cdot 10^6$, a dla układu chloroform-woda $1,0 \cdot 10^6$. Powstający AgHDz jest żółty (roztwór w czterochlorku węgla), jego molowy współczynnik absorpcji dla $\lambda_{\text{max}} = 462 \text{ nm}$ wynosi $3,05 \cdot 10^4$, optymalne stężenie kwasu 1–2 mol/l HNO_3 . Tak duży molowy współczynnik absorpcji umożliwia oznaczenie śladowych zawartości srebra (poniżej 1 $\mu\text{g/ml}$). Choć ditizon reaguje z wieloma metalami, to z silnie kwaśnego środowiska ekstrahują się wraz ze srebrem tylko inne metale szlachetne (Au , Pt (II), Pd , Hg) oraz miedź. Utworzony ditizonian srebra można rozłożyć, mieszając tetrachlorowy ekstrakt z roztworem 1 mol/l HCl . Srebro przechodzi wtedy do fazy wodnej, podczas gdy inne metale szlachetne pozostają w fazie organicznej. Obecność chlorków w kwaśnym roztworze zapobiega tworzeniu się ditizonianu srebra. W obecności EDTA (pH 4–5) można ekstrahować srebro z roztworu zawierającego znaczne ilości Cu , Bi ,

Zn, Cd, Ni i Pb. Metoda wydzielania i oznaczania srebra przez zastosowanie ditizonu charakteryzuje się dużą selektywnością.

Sposób wykonania

Odczynniki. Ditizon, roztwór 0,001% (m/m) w tetrachlorku węgla. Roztwór ten otrzymuje się rozcieńczając dziesięciokrotnie 0,01% (m/m) roztwór ditizonu.

0,01% roztwór ditizonu przygotowuje się w następujący sposób: 50 mg ditizonu cz.d.a. rozpuszcza się w 100 ml tetrachlorku węgla, wstrząsając roztwór przez 5 min w rozdzielaczu.

Roztwór przesącza się do rozdzielacza o pojemności 500 ml i miesza się z 100 ml amoniaku (1 + 50) cz.d.a. Wymieszanie z roztworem amoniaku ma na celu oddzielenie ditizonu od zanieczyszczeń, przede wszystkim od difenyliotiokarbodiazonu. Difenyliotiokarbodiazon (produkt utlenienia ditizonu) w przeciwieństwie do ditizonu jest nierozpuszczalny w rozcieńczonym amoniaku. Dlatego w rozdzielaczu oddziela się brunatną fazę organiczną i odrzuca. Pomarańczowy roztwór amoniakalny ditizonu zakwasza się kwasem solnym i miesza z 200 ml tetrachlorku węgla aż do odbarwienia fazy wodnej. Zielony, czterochlorkowy roztwór ditizonu rozcieńcza się rozpuszczalnikiem (CCl_4) do objętości 500 ml i przechowuje w ciemnej butelce pod warstwą 1 mol/l roztworu H_2SO_4 . W ten sposób roztwór ditizonu można przechowywać przez kilka miesięcy.

Wzorcowy roztwór srebra. Rozpuścić 1,6989 g AgNO_3 cz.d.a. (wysuszonego w temp. 110°C) w wodzie z dodatkiem 1 ml stężonego HNO_3 i rozcieńczyć wodą w kolbie miarowej o pojemności 1 l. Tak przygotowany roztwór zawiera 1 mg Ag/ml. Roztwór roboczy otrzymuje się przez odpowiednie rozcieńczenie tego roztworu. W tym celu 10 ml roztworu rozcieńcza się w kolbie miarowej do 100 ml, a następnie czynność tę powtarza się, rozcieńczając w ten sam sposób dziesięciokrotnie roztwór zawierający 0,1 mg/ml,

- kwas siarkowy cz.d.a. — roztwór 0,05 mol/l,
- amoniak cz.d.a. — roztwór 0,015 mol/l.

Wykonanie ekstrakcji. Roztwór badany umieszcza się w rozdzielaczu o pojemności 100 ml. Roztwór nie powinien zawierać chlorków i srebra więcej niż 80 μg , stężenie kwasu siarkowego powinno

wynosić 0,5—1 mol/l. Do rozdzielacza dodaje się 3—5 ml 0,001% roztworu ditizonu i energicznie wstrząsa do momentu, aż zniknie zielona barwa ditizonu, a wystąpi żółte zabarwienie ditizonianu srebra. Po rozdzielaniu faz przenosi się fazę organiczną do drugiego rozdzielacza o pojemności 250 ml. Pozostałą fazę wodną miesza się z następną porcją ditizonu i przenosi powstały roztwór ditizonianu srebra do drugiego rozdzielacza (zawierającego już fazę organiczną). Czynności te powtarza się aż do otrzymania zielonej warstwy organicznej (oznacza to, że w fazie wodnej brak już srebra). Ostatnia porcja dodanego ditizonu nie powinna zmieniać swego zielonego zabarwienia na żółte, ewentualnie w obecności miedzi może zmieniać na fioletowe — $\text{Cu}(\text{HDz})_2$.

Pomarańczowożółty ekstrakt tetrachlorkowy wytrząsa się w ciągu 20 s z 1 mol/l roztworu HCl. Oddziela się wodną warstwę zawierającą srebro, ewentualnie dodaje trochę EDTA, doprowadza odczyn do pH 4—5 za pomocą amoniaku i ekstrahuje srebro porcjami 0,001% (m/m) ditizonu w CCl_4 . Z ekstraktu oddziela się wolny ditizon za pomocą rozcieńczonego amoniaku (2 krople stężonego roztworu NH_3 w 25 ml wody). Barwny roztwór AgHDz rozcieńcza się tetrachlorkiem węgla w kolbie miarowej o pojemności 25 ml lub 50 ml, powstały roztwór miesza się i mierzy absorbancję [5.3].

Ekstrakcja niklu chloroformem w postaci dimetylogliksymianu

Zastosowanie dimetylogliksymu do oznaczania wagowego i oddzielania wytrąceniowego niklu w postaci $\text{Ni}(\text{HDm})_2$ opisano w p. 3.3.6. Dimetylogliksymian niklu jest chelatem wewnętrznym p. 4.5.2 i rozpuszcza się w rozpuszczalnikach niepolarnych, co wykorzystuje się do ekstrakcyjnego oddzielenia małych ilości niklu.

Ekstrakcja niklu chloroformem umożliwia oddzielenie niklu od kationów miedzi, żelaza, kobaltu, chromu, glinu, manganu i innych metali.

Wykonanie ekstrakcji. Do badanego roztworu zawierającego poniżej 1 mg niklu dodaje się 5 ml 20% (m/m) roztworu winianu sodu i potasu lub cytrynianu amonu (w celu zapobiegnięcia hydrolizie metali obecnych w roztworze, np. żelaza (III), glinu) i 2 ml 10% (m/m)

roztworu $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (hydroksyloamina zapobiega utlenieniu niklu (II) do niklu (IV) tworzącego kompleks z dimetyloglioksymem $\text{Ni}(\text{Dm})_3^{2-}$, który nie rozpuszcza się w chloroformie). Następnie dodaje się 2 ml 1% (m/m) alkoholowego roztworu dimetyloglioksydu i amoniaku do pH ok. 9 (roztwór powinien być zaledwie alkaliczny wobec lakmusu). Roztwór przenosi się do rozdzielacza i wytrząsa dwukrotnie z chloroformem (czas wytrząsania — po ok. 0,5 min). Połączone ekstrakty przemywa się przez wstrząsanie z rozcieńczonym amoniakiem (1 + 50) [1.5].

Oznaczenie niklu. Aby oznaczyć nikiel, należy przeprowadzić jego ekstrakcję przez wytrząsanie chloroformowego ekstraktu z roztworem kwasu solnego (0,5 mol/l) w ciągu minuty. Warstwy chloroformowe odrzuca się, a warstwy wodne zawierające nikiel przenosi się do kolbki miarowej o pojemności 50 ml i dodaje kolejno 1 ml roztworu dimetyloglioksydu, 2 ml nasyconego roztworu bromu i po wymieszaniu 5 ml stężonego amoniaku. Dopelnia się roztwór do kreski i miesza. Po upływie 10 min mierzy się absorbancję roztworu na fotokolorymetrze (filtr niebieski $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ nm}$), stosując wodę jako odnośnik.

Dodanie wody bromowej lub innego utleniacza (nadsiarazan amonu, jod) ma na celu utlenienie niklu (II) do niklu (IV), który z dimetyloglioksymem w środowisku alkalicznym tworzy rozpuszczony w wodzie brunatnoczerwony kompleks $[\text{Ni}(\text{Dm})_3]^{2-}$ [1.31, 5.1, 5.3].

5.3.10. Obliczenia

Przykład 1

Do układu zawierającego 10,0 ml dwusiarczku węgla i 100 ml wody dodano 0,1 g jodu. Ile gramów jodu będzie zawierała warstwa dwusiarczku węgla, a ile warstwa wodna po ustaleniu się równowagi w temp. 20°C , w której współczynnik ekstrakcji $D = 410$?

Rozwiązanie

Stężenie jodu w fazie organicznej jest podane jako stężenie masowe i wynosi (p. 1.8.3)

$$\rho_o = \frac{m_o}{V_o}$$

Stężenie jodu w fazie wodnej

$$\rho_w = \frac{m - m_o}{V_w} = \frac{0,1 - m_o}{V_w}$$

$$D = \frac{\rho_o}{\rho_w} = \frac{m_o}{V_o} \cdot \frac{0,1 - m_o}{V_w} = \frac{m_o}{V_o} \cdot \frac{V_w}{0,1 - m_o}$$

$$410 = \frac{m_o}{V_o} \cdot \frac{V_w}{0,1 - m_o}$$

skąd

$$m_o = \frac{410 \cdot V_o \cdot 0,1}{V_w + 410 \cdot V_o} = \frac{410}{4200} = 0,09762 \text{ g jodu}$$

W fazie organicznej znajduje się 0,09762 g jodu, a w wodnej $0,1 - 0,09762 = 0,00238 \text{ g jodu}$.

Przykład 2

Stała podziału chloru między wodę i tetrachlorek węgla wynosi 10. Rozpuszczono 0,3 g chloru w 100 ml wody. Ile chloru wyekstrahuje się 100 ml tetrachlorku węgla, przeprowadzając ekstrakcję: a) jednokrotną, b) dwukrotną (biorąc dwie porcje tetrachlorku po 50 ml)?

Rozwiązanie

a) początkowa zawartość chloru (w molach) w fazie wodnej wynosi

$$\frac{0,3}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{0,3}{71} = 4,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Stała podziału chloru

$$\frac{[\text{Cl}_2]_o}{[\text{Cl}_2]_w} = 10$$

Ponieważ objętości faz są jednakowe

$$[\text{Cl}_2]_o = 10 [\text{Cl}_2]_w$$

Ogólne stężenie chloru jest sumą stężeń w fazie organicznej i wodnej

$$[\text{Cl}_2]_o + [\text{Cl}_2]_w = 4,22 \cdot 10^{-3}$$

podstawiając $[Cl_2]_0$ z wzoru na stałą podziału otrzymuje się

$$11 [Cl_2]_w = 4,22 \cdot 10^{-3}$$

$$[Cl_2]_w = \frac{4,22 \cdot 10^{-3}}{11} = 3,84 \cdot 10^{-4}$$

$$[Cl_2]_0 = 4,22 \cdot 10^{-3} - 0,384 \cdot 10^{-3} = 3,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Takie jest stężenie chloru w fazie organicznej. Jest to

$$\frac{3,84 \cdot 10^{-3}}{4,22 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 91,0\% \text{ wyekstrahowanego chloru.}$$

b) w przypadku dwóch ekstrakcji: a — liczba mol po pierwszej ekstrakcji, b — po drugiej ekstrakcji. Do wzoru wyrażającego stałą podziału należy podstawić następujące wartości:

$$K_D = \frac{[Cl_2]_0}{[Cl_2]_w} = \frac{\frac{a}{50}}{\frac{4,22 \cdot 10^{-3} - a}{100}} = 10$$

skąd

$$a = 3,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Cl_2$$

czyli po pierwszej ekstrakcji w fazie wodnej pozostało $0,70 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Cl_2$. Dla drugiej ekstrakcji

$$K_D = \frac{\frac{b}{50}}{\frac{0,70 \cdot 10^{-3} - b}{100}} = 10$$

skąd

$$b = 0,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Cl_2$$

Łącznie w dwóch ekstrakcjach wyekstrahowano

$$a + b = 3,52 \cdot 10^{-3} + 0,58 \cdot 10^{-3} = 4,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Cl_2$$

Procent wyekstrahowanego chloru wynosi

$$\frac{4,10 \cdot 10^{-3}}{4,22 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 97,2\%$$

Uwaga! Przykład jest rozwiązany przy wykorzystaniu stałej podziału bez stosowania wzorów na procent ekstrakcji i ilość składnika pozostającego w fazie wodnej po jednej lub n ekstrakcjach. Wzory te są zastosowane w przykładach 3 i 4.

Przykład 3

Obliczyć ile fenolu można wydzielić z 500 ml roztworu wodnego o stężeniu 0,4 mol/l przez dwukrotną ekstrakcję porcjami 100 ml alkoholu amyłowego. Wiadomo, że w temp. 25°C roztwór zawierający 10,53 g/l fenolu w alkoholu amyłowym znajduje się w równowadze z roztworem wodnym o stężeniu fenolu 0,658 g/l.

Rozwiązanie

Stała podziału fenolu

$$K_D = \frac{10,5}{0,658} = 16$$

Masę fenolu pozostałą w fazie wodnej po dwukrotnej ekstrakcji oblicza się na podstawie wzoru (5.24)

$$m_2 = m \cdot \left(\frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w} \right)^2$$

gdzie

$$V_w = 500 \text{ ml}, V_o = 100 \text{ ml}, D = K_D.$$

Ponieważ nie zachodzą reakcje uboczne, stężenie molowe roztworu fenolu wynosi 0,4 mol/l, $M_{C_6H_5OH} = 94$. Liczba gramów w 500 ml roztworu

$$m = 0,4 \cdot 94 \cdot 0,5 = 18,8 \text{ g}$$

$$m_2 = 18,8 \cdot \left(\frac{500}{16 \cdot 100 + 500} \right)^2 = 18,8 \cdot \left(\frac{5}{21} \right)^2 = 1,06 \text{ g}$$

1,06 g fenolu pozostanie w roztworze po dwukrotnej ekstrakcji, początkową ilość $m = 18,8 \text{ g}$, a zatem można wydzielić

$$18,8 - 1,06 = 17,74 \text{ g fenolu}$$

Przykład 4

Miedź (II) można wyekstrahować acetyloacetonem przy pH 2—5 w ilości 87,3%. Ile kolejnych ekstrakcji jednostkowych trzeba wykonać w celu usunięcia 99,9% miedzi z roztworu CuSO_4 ?

Rozwiązanie

Jeżeli w fazie organicznej znajduje się 87,3% miedzi, to w fazie wodnej jest $100 - 87,3 = 12,7\%$.

Stała podziału miedzi

$$K_D = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_o}{[\text{Cu}^{2+}]_w} = \frac{87,3}{12,7} = 6,87$$

Stężenie końcowe miedzi (II) ma się równać 0,1%. Liczbę jednostkowych ekstrakcji oblicza się na podstawie wzoru (5.27)

$$c_n = \frac{c}{\left(D \cdot \frac{V_o}{V_w} + 1\right)^n}$$

Ponieważ objętości faz nie są podane, należy przyjąć $V_o = V_w$

$$0,1 = \frac{100}{(6,87 + 1)^n}$$

$$7,87^n = 1000 \quad n \cdot \lg 7,87 = 3$$

$$n = \frac{3}{\lg 7,87} = \frac{3}{0,896} = 3,35$$

Należy wykonać cztery jednostkowe ekstrakcje.

Przykład 5

Obliczyć współczynnik rozdzielania, jeżeli po jednokrotnej ekstrakcji w fazie organicznej znajduje się 90% substancji A i 5% substancji B, a stosunek objętości faz wynosi: a) 1,0, b) 0,5. Jakie wnioski wynikają z przeprowadzonych obliczeń?

Rozwiązanie

Współczynnik rozdzielania α jest stosunkiem współczynników podziału dwóch składników A i B i charakteryzuje efektywność rozdzielania tych

składników. W przypadku ekstrakcji jest on stosunkiem współczynników ekstrakcji

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B}$$

Obliczenie współczynników ekstrakcji przeprowadza się na podstawie wzoru wyrażającego procent ekstrakcji (wzór 5.21):

$$\text{a) dla stosunku objętości faz } \frac{V_w}{V_o} = 1$$

$$90 = \frac{100 D_A}{D_A + 1} \quad \text{skąd } D_A = 9$$

$$5 = \frac{100 D_B}{D_B + 1} \quad \text{skąd } D_B = 0,0526$$

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B} = \frac{9}{0,0526} = 171$$

$$\text{b) dla stosunku objętości faz } \frac{V_w}{V_o} = 0,5$$

$$90 = \frac{100 D_A}{D_A + 0,5} \quad \text{skąd } D_A = 4,5$$

$$5 = \frac{100 D_B}{D_B + 0,5} \quad \text{skąd } D_B = 0,0263$$

$$\alpha = \frac{4,5}{0,0263} = 171$$

Z tych obliczeń wynikają następujące wnioski:

1) procent ekstrakcji zależy w dużym stopniu nie tylko od współczynnika ekstrakcji, ale i od stosunku objętości faz. Jeżeli objętość fazy organicznej jest znacznie większa $\frac{V_o}{V_w} = 2$ (część b) przykładu), to przy dwukrotnie niższym współczynniku ekstrakcji osiąga się taki sam procent ekstrakcji;

2) współczynnik rozdzielania nie zależy od stosunku objętości faz, ponieważ stosunek współczynników ekstrakcji nie ulega zmianie;

3) rozdzielenie składników A i B nie jest ilościowe, ponieważ współczynnik rozdzielania ma zbyt małą wartość (171). Do ilościowego rozdzielania składników stosunek ten powinien wynosić 10^5 .

Przykład 6

Miedź ekstrahowano roztworem ditizonu w tetrachlorku węgla o stężeniu 10^{-3} mol/l. Roztwór zawierał 10^{-4} mol/l miedzi. Stała protonowania ditizonu $\lg K = 4,5$, stała podziału ditizonu $\lg K_D = 4$, stała ekstrakcji miedzi $K_{ex,Cu} = 10^{10,53}$, pH fazy wodnej wynosiło 6. Obliczyć współczynnik ekstrakcji miedzi.

Rozwiązanie

Współczynnik ekstrakcji miedzi oblicza się na podstawie wzoru (5.45) (p. 5.3.7), uwzględniającego zachodzenie reakcji ubocznej jaką jest tylko reakcja protonowania (wzór 4.102) ditizonu

$$\lg D_{Cu} = \lg K_{ex} + n[\lg c_{HL} - \lg \alpha_{HL(aq)}] + npH$$

W czasie ekstrakcji powstaje kompleks o składzie $Cu(HDz)_2$, a zatem $n = 2$. Stała ekstrakcji i pH są dane. Dla obliczenia stężenia ditizonu w tetrachlorku węgla, należy od ogólnego stężenia ditizonu odjąć jego stężenie w fazie wodnej. Należy więc obliczyć funkcję $\alpha_{HDz(aq)}$. Obliczenie przeprowadza się na podstawie wzoru (5.43)

$$\alpha_{HDz(aq)} = 1 + \frac{1}{[H^+]} \cdot \frac{V_w}{V_o} \cdot K_D = 1 + \frac{1}{10^{-6}} \cdot \frac{10^{-3}}{10^{-4}} \cdot 10^4 = 1,007$$

Ponieważ objętości faz nie są podane, przyjęto

$$V_o = V_w$$

$$\lg \alpha_{HDz(aq)} = 0,003 \approx 0$$

$$\lg D_{Cu} = 10,53 + 2(-3) + 12 = 16,53$$

$$D = 10^{16,53}$$

Przykład 7

Jak zmieniłby się współczynnik ekstrakcji miedzi obliczony w przykładzie 6, gdyby roztwór oprócz miedzi zawierał EDTA (10^{-3} mol/l)? Współczynnik ubocznej reakcji miedzi z EDTA w wymienionych

warunkach w przykładzie 6 równa się $\lg \alpha_{Cu(Y)} = 11,09$ (Y — skrócony wzór anionu EDTA).

Rozwiązanie

Obliczenie współczynnika ekstrakcji miedzi musi uwzględnić uboczną reakcję tworzenia kompleksu miedzi (II) z EDTA. Przeprowadza się je na podstawie wzoru (5.45)

$$\lg D_{Cu} = \lg K_{ex} - \lg \alpha_{Cu(Y)} + n[\lg c_{HL} - \lg \alpha_{HL(aq)}] + npH$$

Wartość współczynnika ubocznej reakcji miedzi z EDTA jest podana i wynosi

$$\lg \alpha_{Cu(Y)} = 11,09$$

Podstawiając dane otrzymuje się

$$\lg D_{Cu} = 10,53 - 11,09 + 2(-3) + 12 = 5,44$$

$$D = 10^{5,44}$$

Z porównania współczynników ekstrakcji miedzi z roztworu nie zawierającego EDTA i z dodatkiem EDTA wynika bardzo duże obniżenie współczynnika ekstrakcji z $10^{16,53}$ do $10^{5,44}$, tj. 10^{11} razy. Zmniejszenie to jest jednak niewystarczające do maskowania miedzi (II) i w tych warunkach ulega ona ekstrakcji.

5.3.11. Ćwiczenia rachunkowe

- 5.3.1. Obliczyć stałą podziału jodu w układzie tetrachlorek węgla-woda i stwierdzić czy prawo podziału jest słuszne dla tego układu. Dane dla temperatury 25°C: stężenie jodu w CCl_4 = 27,5; 42,9; 65,4; 101 mmol/l, stężenie jodu w H_2O = 0,322; 0,503; 0,763; 1,17 mmol/l.
- 5.3.2. Stała podziału bromu między dwusiarczek węgla i wodę wynosi 80. Wodny roztwór bromu zawierający 0,1000 g bromu w 50 ml roztworu wytrząsano z 25,0 ml dwusiarczku węgla. Ile gramów bromu przejdzie do warstwy dwusiarczku węgla?
- 5.3.3. Stała podziału kwasu bursztynowego między eter a wodę wynosi 0,133. Jeden litr roztworu eterowego tego kwasu o stężeniu 0,0500 mol/l wytrząsano dwukrotnie kolejno porcjami po 100 ml wody. Ile gramów kwasu bursztynowego przeszło do warstwy wodnej po pierwszej i po drugiej jednostkowej ekstrakcji?
- 5.3.4. Roztwór żelaza (III) w kwasie solnym jest ekstrahowany dwukrotną objętością eteru nasyconego kwasem solnym. Procent ekstrakcji wynosi 99. Obliczyć współczynnik podziału żelaza (III) w układzie kwas solny-eter nasycony kwasem solnym.

- 5.3.5. Współczynniki ekstrakcji składników A i B w układzie woda-rozpuszczalnik organiczny wynoszą odpowiednio 10,0 i 0,1; Stosunek objętości faz równy jest 1. Obliczyć procent składników A i B ekstrahowanych do fazy organicznej podczas ekstrakcji: a) jednokrotnej, b) dwukrotnej. Czy druga ekstrakcja zwiększyła efektywność rozdzielania?
- 5.3.6. Współczynniki ekstrakcji substancji X i Y wynoszą odpowiednio 5,00 i 0,5. Jaki powinien być stosunek objętości faz, aby po ekstrakcji jednokrotnej 99,0% substancji X przeszło do fazy organicznej. Jaki procent substancji Y będzie ekstrahowany w tych warunkach? Założyć, że w roztworze początkowym X i Y są obecne w jednakowych ilościach.
- 5.3.7. Roztworem ditizonu w tetrachlorku węgla o stężeniu 10^{-3} mol/l ekstrahowano rtęć w postaci kompleksu $\text{Hg}(\text{HDz})_2$. Stała ekstrakcji $\lg K_{\text{ex,Hg}} = 26,8$. Obliczyć współczynniki ekstrakcji rtęci dla pH 2 i 4. Stała protonowania ditizonu (DzH^-) wynosi $10^{1,5}$, stała podziału 10^4 .
- 5.3.8. Roztwór zawierający 10^{-5} mol/l jonów srebra ekstrahowano przy pH = 6, roztworami ditizonu w tetrachlorku węgla o stężeniach: 10^{-5} mol/l, 10^{-4} mol/l i 10^{-3} mol/l. Stała ekstrakcji srebra $K_{\text{ex,Ag}} = 10^{7,18}$. Wartość stałej protonowania i podziału ditizonu jest taka, jak w przykładzie 5.3.7. Sumaryczne stałe trwałości hydroksokompleksów srebra: $\lg \beta_{1(\text{AgOH})} = 2,3$; $\lg \beta_{2(\text{AgOH}_2)} = 3,6$; $\lg \beta_3 = 4,8$. Obliczyć logarytmy współczynników ekstrakcji srebra.
- 5.3.9. 100 ml roztworu zawierającego 10^{-5} mol/l jonów srebra i 10^{-3} mol/l EDTA ekstrahowano 10 ml 10^{-3} mol/l ditizonu w CCl_4 po doprowadzeniu fazy wodnej do pH 6. Czy w tych warunkach zostanie osiągnięta całkowita ekstrakcja? Jaka jest wartość współczynnika ekstrakcji srebra? Logarytm stałej ekstrakcji $K_{\text{ex,Ag}} = 7,18$. Stała protonowania i podziału ditizonu jak w przykładzie 5.3.7. Wykładniki stałych dysocjacji EDTA równają się $\text{p}K_1 = 1,99$; $\text{p}K_2 = 2,67$; $\text{p}K_3 = 6,16$; $\text{p}K_4 = 10,26$.

5.3.12. Pytania kontrolne

- 5.3.1. Jakie procesy nazywa się ekstrakcją i reekstrakcją? Kiedy się je stosuje?
- 5.3.2. Jakie są zalety ekstrakcyjnych metod rozdzielania?
- 5.3.3. Na czym polega ługowanie?
- 5.3.4. Jak wielkości charakteryzują proces ekstrakcji?
- 5.3.5. Czym się różni stała podziału od współczynnika ekstrakcji?
- 5.3.6. Jaka jest zależność między współczynnikiem ekstrakcji a procentem ekstrakcji?
- 5.3.7. Kiedy efektywność ekstrakcji określa się procentem ekstrakcji, a kiedy współczynnikiem ekstrakcji?
- 5.3.8. Jaka ekstrakcja jest bardziej efektywna: jednokrotna — większą objętością ekstrahentu, czy kilkakrotna — mniejszymi ilościami ekstrahenta?
- 5.3.9. Czym się różni współczynnik odzysku od procentu ekstrakcji?
- 5.3.10. Jaki jest podział układów ekstrakcyjnych metali?
- 5.3.11. Jak powstają kompleksy jonowo-asocjacyjne i na jakie grupy się dzielą?
- 5.3.12. Jak tworzy się para jonowa podczas ekstrakcji żelaza (III) eterem z roztworu kwasu solnego?

- 5.3.13. Co to są ekstrakcyjne układy oksoniowe?
- 5.3.14. Od czego zależy współczynnik ekstrakcji kompleksów prostych i jonowo-asocjacyjnych?
- 5.3.15. Czy do ekstrakcji dużych ilości metali można stosować zarówno układy jonowo-asocjacyjne, jak i chelatowe?
- 5.3.16. Czy wszystkie kompleksy chelatowe ulegają ekstrakcji organicznymi rozpuszczalnikami niepolarnymi?
- 5.3.17. Jakie pośrednie równowagi występują podczas ekstrakcji wewnętrznych chelatów?
- 5.3.18. Od jakich parametrów zależy współczynnik ekstrakcji wewnętrznych chelatów?
- 5.3.19. Jak jest znaczenie pH_z w określeniu przebiegu ekstrakcji wewnętrznych chelatów?
- 5.3.20. Podczas ekstrakcji zwiększono pH fazy wodnej o 1. O ile można obniżyć stężenie odczynnika w fazie organicznej, aby wartość współczynnika ekstrakcji metalu w postaci chelatu, nie uległa zmianie?
- 5.3.21. W roztworze znajdują się metale dwuwartościowy i trójwartościowy. Który z nich można ekstrahować przy niższym pH zakładając, że pozostałe parametry procesu są jednakowe?
- 5.3.22. Jaki wpływ na przebieg ekstrakcji mają reakcje uboczne metalu w fazie wodnej?
- 5.3.23. Co wyraża współczynnik reakcji ubocznych i jak się go oblicza?
- 5.3.24. Jakie znaczenie mają reakcje protonowania odczynnika chelatującego i jak się je uwzględnia przy obliczaniu współczynnika ekstrakcji?
- 5.3.25. Kiedy rozpuszczalność odczynnika chelatującego w fazie wodnej ma wpływ na przebieg ekstrakcji?
- 5.3.26. Jaka powinna być różnica między współczynnikami ekstrakcji dwóch składników, aby można było je rozdzielić?
- 5.3.27. Jakie są sposoby przeprowadzania ekstrakcji?

5.4. Wymiana jonowa

5.4.1. Zasada wymiany jonowej i chromatografii jonowymiennej

Termin wymiana jonowa (a nie wymiana jonów, która jest pojęciem szerszym) określa proces wymiany jonów między roztworem a jonitem. Według definicji IUPAC jonity (wymieniacze jonowe, wymieniacze jonów) są to stałe lub ciekłe substancje nieorganiczne lub organiczne zawierające jony zdolne do wymiany na inne jony o takim samym znaku, znajdujące się w roztworze, w którym wymieniacz jonowy praktycznie się nie rozpuszcza [5.13]. Jonity są zdolne do wymiany jonów ponieważ mają grupy jonogenne. Są to ugrupowania związane trwale z jonitem, które są albo zjonizowane, albo zdolne do dysocjacji

na jony związane z jonitem i ruchliwe, zdolne do wymiany przeciwjony. Zamiast grupy jonogenne powszechnie używa się terminu — grupy funkcyjne i on jest stosowany w podręczniku. W zależności od rodzaju grup funkcyjnych (jonogennych) rozróżnia się jonity, które są kationitami zdolnymi do wymiany kationów (przeciwjonami są kationy) oraz anionity zdolne do wymiany anionów (przeciwjonami są aniony).

W analizie jonity można stosować na dwa sposoby. Pierwszy to prosta wymiana jonowa, w której wykorzystuje się zdolność jonitów do wiązania jonów zawartych w roztworze. Stosuje się więc jonity do wydzielania z roztworu kationów lub anionów, wymieniając je najczęściej na jony wodorowe lub wodorotlenowe. Prowadzi to do rozdzielania anionów od kationów, związków o charakterze jonowym i niejonowym, zateżania mikroilości związków jonowych.

Drugi kierunek zastosowania jonitów w analizie to *chromatografia jonowymienna*, tj. chromatograficzne rozdzielanie jonów (między sobą) o jednakowym znaku ładunku, na podstawie różnic w powinowactwie poszczególnych jonów do danego wymiennicza jonowego.

Prosta wymiana jonowa będzie omówiona szczegółowo w następnych rozdziałach podręcznika. Zasadę chromatografii jonowymiennej przedstawia przykład rozdzielania K^+ i Na^+ na kolumnie kationitowej. Jeżeli na kolumnę wypełnioną kationitem wprowadzi się roztwór zawierający sód i potas, to zostaną zatrzymane na szczycie kolumny w wyniku wymiany jonowej, która następuje między jonem wodoru kationitu i jonami Na^+ i K^+ z roztworu. Następnie przez kolumnę przepuszcza się roztwór wymywający (eluent), którym jest roztwór HCl. Eluent powoduje zróżnicowaną szybkość wędrówki jonów Na^+ i K^+ wzdłuż kolumny, w wyniku czego nastąpi niejednakowe przemieszczanie tych jonów w dół kolumny. Podczas przesuwania jony ulegną rozdzielaniu. Jon K^+ ma większe powinowactwo do jonitu niż jon Na^+ i w związku z tym będzie przesuwany wolniej. Przy dostatecznie długiej kolumnie osiągnie się całkowite rozdzielanie jonów Na^+ i K^+ , które utworzą dwa oddzielne pasma w kolumnie i znajdą się w kolejnych porcjach wycieku (eluacie) roztworu z kolumny [5.3]. Rozdzielanie metodą chromatografii jonowymiennej służy do rozdzielania bardzo podobnych jonów o takim samym znaku, np. pierwiastków ziem rzadkich, potasowców, wapniowców, chlorowców, jak również związków organicznych o podobnych właściwościach chemicznych.

Chromatografia jest metodą rozdziału jednorodnych składników mieszanin w wyniku różnego ich podziału między fazę ruchomą (mobilną) i nieruchomą (stacjonarną) układu chromatograficznego [5.14]. Ponieważ w chromatografii jonowymiennej fazą ruchomą jest ciecz, chromatografia ta jest odmianą chromatografii cieczowej. Ze względu na sposób prowadzenia procesu należy do chromatografii kolumnowej, ponieważ faza nieruchoma (jonit) równomiernie wypełnia kolumnę chromatograficzną. Według definicji IUPAC chromatografia jonowymienna jest metodą, w której rozdzielanie wynika z różnej zdolności składników próbki do ulegania wymianie jonowej [5.13]. Ta różna zdolność do wymiany jonowej wynika z różnego powinowactwa do jonitu. Współczesna chromatografia jonowymienna na małych cząstkach wymiennicza, w wysokosprawnych kolumnach z użyciem detektorów konduktometrycznych lub spektrofotometrycznych, jest często nazywana chromatografią jonową [5.13].

Wymiana jonowa znajduje w ostatnich latach coraz więcej zastosowań. Obecnie stała się jedną z trzech głównych metod rozdzielania (obok ekstrakcji i wytrącania osadów). Złożyło się na to kilka przyczyn — rozdzielanie za pomocą wymienniczy jonowych jest mało pracochłonne, techniki stosowane w wymianie jonowej są łatwe do wykonania. Do typowo analitycznych zastosowań wymiany jonowej należy rozdzielanie pierwiastków, usuwanie jonów przeszkadzających (np. fosforanów, szczawianów), zagęszczanie śladów, oznaczanie stężenia soli w roztworze, demineralizacja (dejonizacja) wody.

5.4.2. Rodzaje i właściwości grup funkcyjnych (jonogennych)

Wymiana jonowa polega na tym, że jonit zanurzony w roztworze elektrolitu pochłania z tego roztworu kationy lub aniony, przy czym do roztworu przechodzi z jonitu równoważna ilość jonów o takim samym ładunku.

Jonity dzieli się na kationity — jonity, które mogą wymieniać kationy (wymieniacze kationów) — i anionity — jonity, które mogą wymieniać aniony (wymieniacze anionów). Znane są również jonity amfoteryczne, które mogą wymieniać zarówno kationy, jak i aniony.

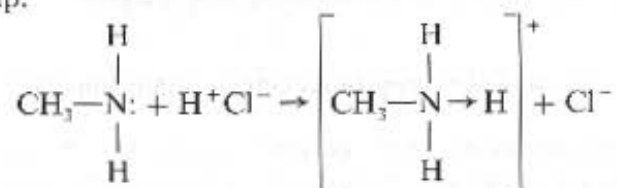
Właściwości wymiennicza jonowego nadają jonitowi grupy funkcyjne, tj. grupy czynne, aktywne, których ładunek jest kompensowany przez równoważną liczbę jonów o znaku przeciwnym, tzw.

przeciwjonów. Luźno związane przeciwjony mogą być w zetknięciu z roztworem wymieniane na inne jony tego samego znaku, np. grupę funkcyjną w kationitach stanowią grupy jonowe o charakterze anionu (grupy kwasowe, por. p. 4.6.2), np. grupa sulfonowa $-\text{SO}_3^-$, karboksylowa $-\text{COO}^-$, fenolowa $-\text{OH}^-$, aminodi-octowa $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ i in. Ujemny ładunek tych grup jest kompensowany równoważną liczbą ruchomych kationów.

Grupy funkcyjne w anionitach mają charakter kationu (grupy zasadowe, por. p. 4.6.2), np. czwartorzędowa grupa amonowa $-\text{NR}_3^+$, trzeciorzędowa aminowa $-\text{NR}_2\text{H}^+$ itd. Dodatni ładunek tych grup jest kompensowany równoważną liczbą ruchomych anionów.

Podział kationitów i anionitów w zależności od rodzaju grup funkcyjnych jest następujący:

- kationity słabo kwasowe — mające przede wszystkim grupy karboksylowe, rzadziej fenolowe ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$),
- kationity silnie kwasowe — których grupami czynnymi są grupy sulfonowe ($-\text{SO}_3\text{H}$),
- anionity słabo zasadowe — mające grupy aminowe pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $=\text{N}$),
- anionity silnie zasadowe — mające czwartorzędowe grupy amonowe ($-\text{NR}_3^+$). Jon amoniowy jest to jon dodatni (ma ładunek na atomie azotu), który powstaje w wyniku przyłączenia protonu lub kationu alkilowego do wolnej pary elektronowej atomu azotu w aminach, np.

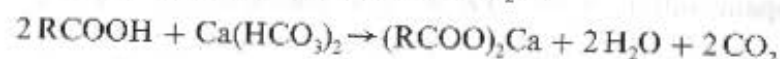
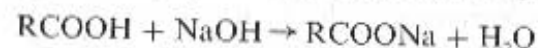


Jeżeli przyłączeniu ulega proton z cząsteczki wody, to powstają czwartorzędowe zasady amoniowe $\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^-$, które są silnymi zasadami o mocy porównywalnej z mocą wodorotlenku potasu. Z kwasami tworzą sole, głównie chlorki, bromki, jodki.

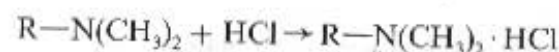
Kationity silnie kwasowe są mocnymi kwasami (jonit w postaci wodorowej $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$) lub solami mocnych kwasów, np. postać sodowa jonitu $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$. Anionity silnie zasadowe są mocnymi zasadami (postać wodorotlenowa $-\text{NR}_3^+\text{OH}^-$) lub solami mocnych zasad, np. postać chlorkowa $-\text{NR}_3^+\text{Cl}^-$.

Kationity silnie kwasowe i anionity silnie zasadowe są dobrze zdysocjowane.

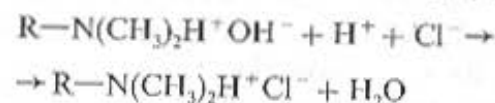
Kationity słabo kwasowe i anionity słabo zasadowe to słabe kwasy lub słabe zasady i ich sole. Kationit słabo kwasowy z grupami karboksylowymi jest zdysocjowany w niewielkim stopniu i może przejść z postaci wodorowej w sól tylko w obecności substancji zdolnych do wiązania protonów, tj. w środowisku zasadowym



Podobnie słabo zasadowy anionit w postaci wodorotlenowej jest praktycznie niezdisocjowany. Może reagować tylko z substancjami łatwo oddającymi protony, a więc mocnymi kwasami



Tę reakcję można również napisać następująco:

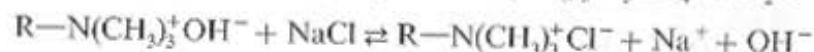
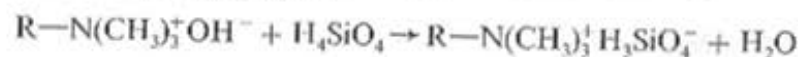


Trzeciorzędowe aminy aromatyczne (podana reakcja) są słabszymi zasadami od amin drugorzędowych. Najsłabszymi zasadami są aminy pierwszorzędowe. Można więc uszeregować anionity wg wzrastającej zasadowości w następujący sposób:



Anionity zawierające aminy drugorzędowe i trzeciorzędowe określa się czasami jako średnio zasadowe.

W przeciwieństwie do anionitu słabo zasadowego anionit silnie zasadowy reaguje nawet z tak słabym kwasem, jak kwas krzemowy, a także z solami mocnych zasad



Podział jonitów na cztery podstawowe grupy — kationity silnie kwasowe, kationity słabo kwasowe, anionity silnie zasadowe, anionity

słabo zasadowe — jest najważniejszy i powszechnie stosowany. Każda grupa ma inne właściwości i zastosowania.

Właściwości jonitu zależą przede wszystkim od rodzaju i ilości grup funkcyjnych. Jonity mogą być mono- lub polifunkcyjne.

Jonity monofunkcyjne zawierają tylko jeden rodzaj grup funkcyjnych, np. $-\text{SO}_3\text{H}$ lub $-\text{COOH}$, $-\text{NR}_2$. Jonity polifunkcyjne mogą zawierać różne rodzaje grup funkcyjnych, np. grupy kwasowe i zasadowe (jonity amfoteryczne) lub np. razem z silnie kwasowymi grupami sulfonowymi także słabo kwasowe grupy fenolowe.

Do celów analitycznych najczęściej używa się jonitów monofunkcyjnych. Obecność różnych grup funkcyjnych, np. $-\text{SO}_3\text{H}$ i $-\text{COOH}$ powoduje, że jony z roztworu są wiązane z jonitem z różną siłą, co utrudnia ruch jonów w jonicie i osiągnięcie stanu równowagi.

Względne powinowactwo jonitów do jonów

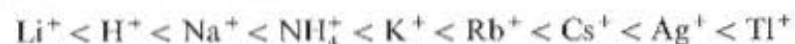
Z podziałem jonitów na kationity silnie kwasowe i anionity silnie zasadowe łączy się powinowactwo jonitów do jonów [5.15]. Porównując zachowanie się różnych jonów w stosunku do określonego jonitu, można je uszeregować wg wzrastającego powinowactwa względnego. Powinowactwo to ma bardzo duże znaczenie analityczne, ponieważ decyduje o przebiegu reakcji wymiany.

Ustalono podane zależności empiryczne. W przypadku silnie kwasowych kationitów zawierających grupy sulfonowe:

a) powinowactwo jonitu do kationu rośnie ze wzrostem ładunku kationu, np.



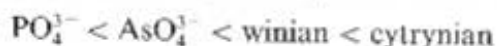
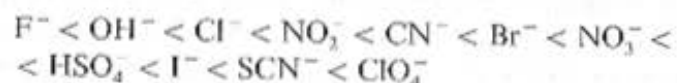
b) jeżeli w roztworze znajdują się różne kationy o tym samym ładunku — powinowactwo zwykle rośnie ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka, np.



Podobnie zachowują się silnie zasadowe anionity w stosunku do anionów. Powinowactwo rośnie ze wzrostem ładunku anionu



Jeżeli aniony posiadają taki sam ładunek, to powinowactwo rośnie w następującym porządku:



Słabsze anionity z grupami aminowymi drugo- i trzeciorzędowymi wykazują powinowactwo podobne, z wyjątkiem jonu OH^- , do którego jonit wykazuje bardzo duże powinowactwo.

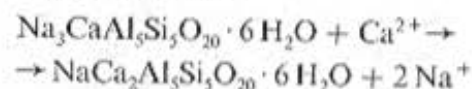
W przypadku „słabych kationitów” sytuacja komplikuje się, ponieważ mogą zachodzić reakcje kompleksowania kationów przez grupy funkcyjne jonitów.

5.4.3. Podział jonitów ze względu na rodzaj związków i strukturę

Jonity można podzielić na dwie zasadnicze grupy: jonity nieorganiczne i jonity organiczne. Każda z tych grup dzieli się na jonity naturalne i jonity syntetyczne.

Jonity nieorganiczne

1. Jonity naturalne. Są to głównie glinokrzemiany typu zeolitów, zbudowanych z tetraedrycznych ugrupowań SiO_4 i AlO_4 mających wspólne atomy tlenu. Zeolity zostały zastosowane jako pierwsze wymieniacze jonowe do zmiękczenia wody. Podczas zmiękczenia wody zachodziła reakcja wymiany kationów metali alkalicznych na jony wapnia w wodzie



Pod wpływem działania stężonego chlorku sodu zachodzi wymiana jonów w kierunku przeciwnym i następuje regeneracja zeolitu. Zeolity miały jednak wiele wad, zanieczyszczały wodę krzemianami i miały małą pojemność wymienną, dlatego zastąpiono je organicznymi wymieniaczami syntetycznymi.

2. Jonity syntetyczne. Są to nierozpuszczalne, uwodnione tlenki niektórych wielowartościowych metali oraz wymieniacze typu soli, jak np. fosforany (najbardziej rozpowszechniony — fosforan cyrkonu), wolframiany, molibdeniany, złożone heksacyjanożelaziany (II) i in. Ciekawym przykładem złożonych sześciocyjanożelazianów (II) może być związek $\text{ZrO}(\text{OH})_2(\text{ZrO}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, który wykazuje zdolność specyficznego pochłaniania wyłącznie jonów cezu (np. z wody morskiej). Do jonitów syntetycznych zalicza się również zeolity syntetyczne, działające jako sita molekularne (sita cząsteczkowe, sita jonowe). Mają one określone rozmiary otworów w sieci krystalicznej, dzięki czemu mogą pochłaniać odpowiednio małe jony lub cząsteczki, a wykluczać całkowicie jony lub cząsteczki o wymiarach większych. Zaliczanie tych zeolitów do jonitów nie jest ścisłe, ponieważ mechanizm ich działania nie polega na wymianie jonów.

Jonity organiczne

1. Jonity naturalne. Jonity naturalne nie mają większego znaczenia. Należą tu takie substancje, jak: torf, węgiel brunatny, kolodium i inne.

2. Jonity syntetyczne. Organiczne jonity syntetyczne mają największe znaczenie i są najbardziej rozpowszechnione. Mówiąc o jonitach, myśli się zwykle o tej grupie związków. Syntezy tych jonitów dokonuje się przez polimeryzację lub polikondensację. Jonit jest to trójwymiarowa sieć wielocząsteczkowego polimeru (najczęściej usieciowanego polistyrenu), z którą są związane grupy funkcyjne (s. 497).

Podział jonitów pod względem struktury

Pod względem struktury jonity dzieli się na mikroporowate (żelowe) i makroporowate (nieżelowe). Strukturę żelu pęczniejącego w rozpuszczalnikach polarnych ma większość produkowanych obecnie jonitów. Nie zatrzymują one jonów wielocząsteczkowych lub koloidów co ma znaczenie w rozdzielaniu jonów o dużej i małej masie molowej. Jony wymieniane muszą dyfundować przez strukturę żelu do grup funkcyjnych, które w zasadzie są dostępne dla wymiany w całej masie jonitu, o ile jony wymieniane nie mają zbyt dużych rozmiarów. Wielkość porów struktury mikroporowatej zależy od ilości czynnika sieciującego. Większej zawartości czynnika sieciującego odpowiadają mniejsze pory,

czyli gęstsza sieć szkieletu. Nawet jednak w jonitach o małym usieciowaniu pozorna wielkość porów nie przekracza 4 nm.

Struktura jonitu ma znaczny wpływ na jego właściwości. Znaczna porowatość jonitu ułatwia jego regenerację oraz wymianę jonów o dużych ciężarach cząsteczkowych. Jednak wzrostowi pęcznienia towarzyszy pogarszanie właściwości mechanicznych i chemicznych. Aby otrzymać znaczną porowatość struktury i zachować równocześnie dobre własności mechaniczne, wprowadzono metody syntezy jonitów makroporowatych.

Jonity makroporowate mają strukturę podobną do gąbki o rzeczywistych porach większych niż wymiary cząsteczkowe. Wielkość tych porów może dochodzić do 130 nm. Służą do usuwania dużych jonów, np. w procesach sorpcji jonowych substancji organicznych oraz do wymiany jonowej w środowisku niewodnym i mieszanym. Jonity o strukturze makroporowatej mogą wchłaniać znaczne ilości wody, prawie nie pęczniejąc. W jonicie wysuszonym pory są wypełnione powietrzem.

Podział jonitów na mikroporowate i makroporowate odnosi się głównie do anionitów, gdyż kationity o strukturze makroporowatej nie znalazły dotychczas istotnego zastosowania.

5.4.4. Otrzymywanie syntetycznych jonitów organicznych

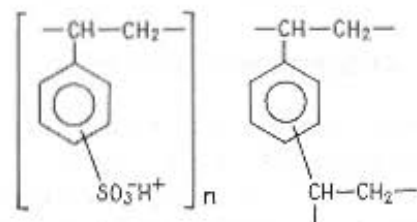
Z względu na duże zastosowanie jonitów organicznych w chemii analitycznej zostanie omówiony sposób ich otrzymywania.

Syntetyczne jonity organiczne są związkami wielocząsteczkowymi, usieciowanymi polimerami o charakterze elektrolitu. Budową zbliżone są do żywic syntetycznych, zwanych tworzywami sztucznymi (stąd nazwa — żywice jonowymienne). Różnica między jonitami a tworzywami sztucznymi polega na tym, że tworzywa sztuczne nie mają zdolności wymiany jonów, ponieważ w ich skład wchodzi grupy funkcyjne.

Syntezy jonitów dokonuje się przez polimeryzację lub polikondensację. Pierwsze jonity były żywicami polikondensacyjnymi. Obecnie jonity polikondensacyjne są stopniowo zastępowane jonitami polimeryzacyjnymi, które wykazują większą odporność chemiczną i termiczną. Jonity typu polimeryzacyjnego są produkowane głównie z kopolimeru styrenu z diwinylobenzenem, jako czynnikiem sieciującym. Styren

w kopolimerze powoduje powstanie wydłużonych łańcuchów polimerów, diwinylobenzen tworzy poprzeczne wiązania (rozgałęzienia, mostki) między łańcuchami spolimeryzowanego styrenu. W ten sposób otrzymany kopolimer jest trójwymiarowy, a stopień rozgałęzienia jest tym większy, im większa jest zawartość procentowa diwinylobenzenu. Procentowa zawartość diwinylobenzenu w kopolimerze nazywa się „stopniem usieciowania” i jest oznaczona literą X lub DVB, po której podaje się liczbę wyrażającą zawartość procentową diwinylobenzenu, np. jonit X—10 jest to jonit zawierający 10% diwinylobenzenu. Najczęściej używane są jonity X8—X16. Im więcej diwinylobenzenu zawiera kopolimer, tym gęstsza jest jego sieć przestrzenna. Wprowadzenie grup funkcyjnych do szkieletu węglowodorowego nadaje układowi właściwości hydrofilowe. W zetknięciu z roztworem wodnym jonit pochłania wodę i pęcznieje. Pęcznienie jest tym mniejsze, im więcej jest wiązań poprzecznych łączących ze sobą poszczególne łańcuchy węglowodorowe.

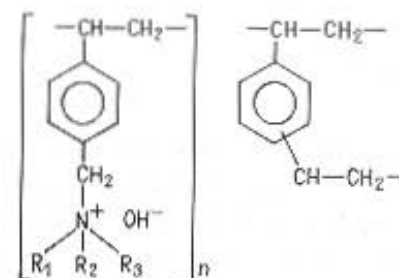
Z kopolimeru otrzymuje się kationit przez działanie stężonym kwasem siarkowym w celu wprowadzenia grupy sulfonowej, po czym produkt neutralizuje się sodą i przemywa. Struktura takiego kationu jest następująca:



Jonitami tego typu są Dowex 50 i 50W, Zerolit 225, Amberlit IR-120 i in. Są to jonity silnie kwasowe, całkowicie zdysocjowane. Dowex 50 jest jonitem otrzymywanym przez sulfonowanie kopolimeru składającego się z 92% styrenu i 8% diwinylobenzenu. Możliwe jest również wprowadzenie innych grup funkcyjnych do kopolimeru, otrzymuje się w ten sposób jonity fosfinowe, fosfonowe i inne.

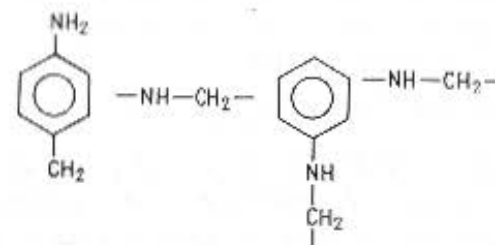
Kopolimer styrenowo-diwinylobenzenowy jest również produktem wyjściowym do otrzymywania różnych typów anionitów. Do kopolimeru wprowadza się grupę chlorometylenową przez działanie eteru metylochlorometylowego (reakcja Friedela-Craftsa), a następnie przeprowadza się aminowanie. Aminowanie amoniakiem i alifatycz-

nymi aminami pierwszorzędowymi prowadzi do otrzymania anionitów słabo zasadowych (Amberlit IR-45, Dowex 3 i in.), natomiast aminowanie aminami trzeciorzędowymi do anionitów silnie zasadowych, zawierających czwartorzędowe grupy amoniowe



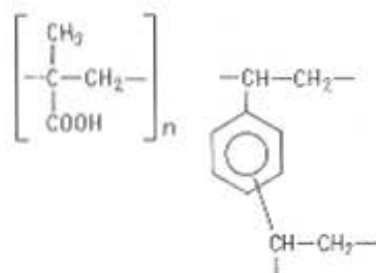
Do silnie zasadowych anionitów należą: Amberlit IRA-400, Dowex 1, Zerolit FF — zawierają grupę $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ oraz Dowex 2, Amberlit IRA-410 — zawierają grupę $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$.

Przykładem anionitu słabo zasadowego jest jonit otrzymany przez polikondensację amin z aldehydem mrówkowym. Jest to przykład syntezy jonitów przez kondensację, ponieważ omawiany kopolimer styrenowo-diwinylobenzenowy jest przykładem otrzymania jonitów przez polimeryzację



Anionity słabo zasadowe, które zawierają grupy aminowe pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe, nie zatrzymują anionów bardzo słabych kwasów, np. krzemianów i boranów, pełną zdolność wymienną osiągają tylko w roztworach kwaśnych.

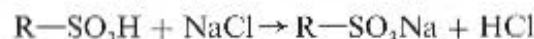
Kationity słabo zasadowe, które zawierają grupy karboksylowe, zwykle otrzymuje się przez kopolimeryzację kwasu akrylowego lub metakrylowego z diwinylobenzenem. Struktura takiego jonitu jest następująca:



Kationity słabo kwasowe nie są całkowicie zdysocjowane w roztworach. Mogą uczestniczyć w wymianie jonów jedynie przy wyższych wartościach pH. Jonity tego typu mogą np. wymieniać jony sodowe z roztworu wodorotlenku sodu, nie wymieniają natomiast jonów sodu z roztworu chlorku sodu. Ważną zaletą tego typu jonitów jest mała ilość kwasu potrzebna do ich regeneracji. Stosuje się je nieraz do regulowania wartości pH.

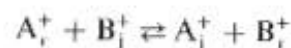
5.4.5. Współczynniki selektywności, podziału i rozdzielania

Proces wymiany jonów można przeprowadzać w układach dynamicznych i układach statycznych. W układzie dynamicznym roztwór elektrolitu przepuszcza się przez kolumnę jonitową. W układzie statycznym miesza się określoną ilość jonitu z roztworem elektrolitu. Zachodzi wtedy wymiana jonów aż do ustalenia równowagi. Przebieg reakcji na kationicie można przedstawić schematycznie



Po osiągnięciu równowagi roztwór zawiera te same jony co przed wymianą, tylko o innym stężeniu. W roztworze w stanie równowagi znajduje się znacznie mniej jonów sodu niż było ich na początku, ponieważ część ich została związana na kationicie, a na ich miejsce weszła do roztworu równoważna ilość jonów wodorowych z jonitu. Ilościowe usunięcie jonów z roztworu jest możliwe w układzie statycznym tylko w wyjątkowych przypadkach.

Rozpatrzmy ogólnie reakcję wymiany dwóch jonów A i B między jonitem a roztworem. Jony, które może oddawać wymieniać są oznaczone symbolem B^+ , jony w roztworze — symbolem A^+ . Jeżeli jonit styka się z roztworem, to ustali się równowaga między jonitem a roztworem, którą wyraża stała równowagi reakcji



gdzie: r — roztwór, j — jonit

$$k_{A/B} = \frac{[A^+]_j [B^+]_r}{[B^+]_j [A^+]_r} \quad (5.46)$$

Stała $k_{A/B}$ otrzymana przez formalne zastosowanie prawa działania mas do procesu wymiany jonowej nazywa się *współczynnikiem selektywności* [5.13].

Współczynnik selektywności wyraża stosunek stężenia jonów $\frac{[A^+]_j}{[B^+]_j}$ w jonicie przy jednakowym stężeniu tych jonów w fazie wodnej. Jeżeli współczynnik selektywności jest różny od jedności, to jonit wykazuje w danym układzie selektywność. Współczynnik selektywności zależy nie tylko od temperatury, ale również od stężenia. W miarę wzrostu stężenia selektywność wymiany jonowej maleje. Współczynnik selektywności jest stężeniową (pozorną) stałą równowagi. Jeżeli zamiast stężeń wprowadzi się aktywności, to otrzymuje się współczynnik selektywności poprawiony $k_{A/B}^a$, który jest termodynamiczną stałą równowagi

$$k_{A/B}^a = \frac{a_{A_j} a_{B_r}}{a_{A_r} a_{B_j}} \quad (5.47)$$

Podział jednego z jonów w stanie równowagi między dwie fazy (jonit i roztwór) charakteryzuje współczynnik podziału D

$$D_A = \frac{[A]_j}{[A]_r} \quad D_B = \frac{[B]_j}{[B]_r} \quad (5.48)$$

Współczynnik podziału wyraża stosunek stężenia składnika w jonicie do stężenia tego składnika w roztworze. W zależności od tego czy stężenie składnika wyrażone jest na jednostkę masy jonitu (g), czy na jednostkę objętości jonitu (ml), odróżnia się wagowy współczynnik podziału D_g lub objętościowy współczynnik podziału D_v

$$D_g = \frac{\text{ilość jonów danego rodzaju na 1 g suchego jonitu}}{\text{ilość jonów danego rodzaju na 1 ml roztworu}} \quad (5.49)$$

$$D_v = \frac{\text{ilość jonów danego rodzaju na 1 ml objętości złoża jonitu}}{\text{ilość jonów danego rodzaju na 1 ml roztworu}} \quad (5.50)$$

Ilość jonów jest wyrażona w milimolach lub miligramach. Wagowy współczynnik podziału oznacza stosunek liczby milimoli jonów pochłoniętych przez 1 g jonitu, do liczby milimoli tych jonów w 1 ml roztworu zewnętrznego pozostającego w równowadze z jonitem (wzór 5.49). Podobnie objętościowy współczynnik podziału oznacza stosunek liczby milimoli pochłoniętych przez 1 ml złoża jonitu do liczby milimoli tych jonów w 1 ml roztworu zewnętrznego (wzór 5.50). Objętość złoża jonitu (objętość kolumny) omówiono w p. 5.4.6 i 5.4.8.

Wagowy współczynnik podziału wyrażany symbolem D_s lub λ ostatnio został zastąpiony przez IUPAC stałą podziału K_d , a objętościowy współczynnik podziału (D_v lub λ) stałą podziału K_v [5.10].

Podobnie jak współczynniki podziału dzieli się współczynniki selektywności na wagowe, w których stężenia w fazie jonitu podawane są w milimolach na 1 g suchego wymiennicza i na objętościowe współczynniki selektywności, w których stężenia składnika w fazie jonitu są podawane w milimolach na 1 ml objętości kolumny (wzór 5.68) lub molach na liter objętości kolumny. Zależność między wagową stałą równowagi jonowymiennej $k_{A/B}$ i stałą objętościową $k_{A/B}$ jest następująca:

$$k_{A/B} = \frac{k_{g A/B}}{\sigma^{z-s}} \quad (5.51)$$

gdzie: σ — gęstość jonitu (masa suchego wymiennicza w 1 ml objętości kolumny), która zwykle wynosi 0,3–0,4 g/ml, z , s — ładunki jonów, odpowiednio A i B.

Użycie objętościowych współczynników selektywności (stałych równowag jonowymiennych) doprowadza do obliczenia współczynników podziału objętościowych D_v , które najlepiej nadają się do obliczeń dotyczących rozdzielania chromatograficznego.

Stosunek współczynników podziału dwóch jonów A i B nazywa się *współczynnikiem rozdzielania* i oznacza symbolem $\alpha_{A/B}$ [5.13]

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} = \frac{[A]_j [B]_r}{[A]_r [B]_j} \quad (5.52)$$

Współczynnik rozdzielania dla jonów o jednakowym ładunku równa się stężeniowej stałej równowagi. Współczynnik ten najlepiej charakteryzuje powinowactwo jonów do jonitu w danych warunkach.

Jeżeli współczynniki D_A i D_B są jednakowe, to powinowactwo jonitu do jonów A i B jest jednakowe i stałe, $\alpha = 1$ (p. 5.2.3). W tym przypadku proces wymiany nie następuje, ale jeżeli $D_A \neq D_B$, to rozpatrywane jony mają różne powinowactwo do jonitu, $\alpha \neq 1$ i proces wymiany zachodzi. Gdy $\alpha > 1$, wówczas jonit ma większe powinowactwo do jonu A niż do jonu B. Im bardziej stała α różni się od 1, tym większa jest różnica powinowactwa dwóch jonów do jonitu. Gdy $\alpha > 100$, wówczas rozdzielanie można przeprowadzać na prostej kolumnie jonowymiennej. Jeżeli jony A i B mają różne ładunki, to równanie reakcji jest inne



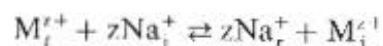
wówczas współczynnik selektywności równa się

$$k_{A^{z+}/B^{s+}} = \frac{D_{A^{z+}}^s}{D_{B^{s+}}^z} = \frac{[A^{z+}]_j^s [B^{s+}]_r^z}{[A^{z+}]_r^s [B^{s+}]_j^z} \quad (5.54)$$

gdzie: z — ładunek jonu w roztworze, s — ładunek jonu w jonicie.

Obliczanie współczynnika podziału w wymianie jonowej

Reakcje wymiany wielowartościowego jonu metalu M^{z+} z jonem sodu wymiennicza przedstawia równanie



Reakcji tej zgodnie z wzorem (5.47) odpowiada stężeniowa stała równowagi

$$k_{M/Na} = \frac{[M^{z+}]_j [Na^{+}]_r^z}{[M^{z+}]_r [Na^{+}]_j^z} \quad (5.55)$$

Współczynnik podziału jonów metalu (wzory 5.48 i 5.55) można wyrazić następująco:

$$D_M = \frac{[M^{z+}]_j}{[M^{z+}]_r} = k_{M/Na} \frac{[Na^{+}]_r^z}{[Na^{+}]_j^z} \quad (5.56)$$

Jeżeli stężenie jonów metalu jest dużo mniejsze od stężenia jonów sodu, to wartość $[Na^{+}]_j$ można uważać za stałą i praktycznie równą pojemności wymiennej jonitu Q (p. 5.4.8). Wartość D_M zależy wówczas jedynie od stężenia jonów sodu w roztworze

$$D_M = k_{M/Na} \cdot \frac{Q^z}{[Na^+]_r^z} = k_{M/Na} \cdot Q^z \cdot [Na^+]_r^{-z} \quad (5.57)$$

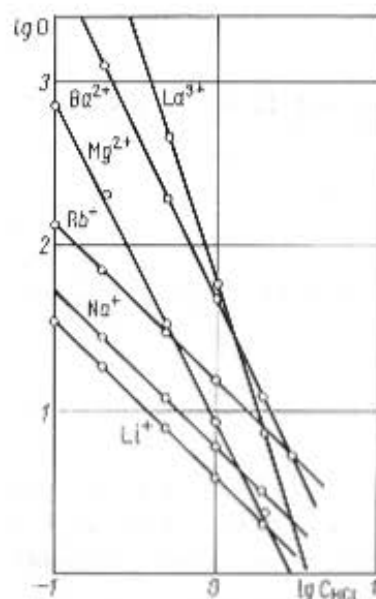
Jeżeli zapewnić stałość stężenia jonów sodu w roztworze, to stałą wartość ma D_M . Wzór (5.57) dla dowolnego kationitu będzie następujący:

$$D_M = K_{A/B} Q^z [B^+]_r^{-z} \quad (5.58)$$

lub

$$\lg D_M = \lg k_{A/B} + z \lg Q - z \lg [B^+]_r \quad (5.59)$$

Z równania tego wynika, że współczynnik podziału jonów metalu maleje ze wzrostem stężenia jonów wymywających. Zależność $\lg D_M$ od $\lg [B^+]_r$ przedstawia linię prostą o nachyleniu z , a ściślej o nachyleniu równym stosunkowi ładunku jonu M do ładunku jonu B czyli $\frac{z}{s}$. Z punktu przecięcia prostej z osią odciętych można obliczyć $k_{A/B}$, jeżeli znane jest Q . Na rysunku 5.15 przedstawiono zależności logarytmów współczynników podziału wyznaczone doświadczalnie dla jonów o różnym stopniu utlenienia, od logarytmu stężenia roztworu wymywającego z kationitu. W zależności od stosunku ładunków $\frac{z}{s}$ nachylenie prostych wynosi odpowiednio -1 , -2 i -3 [5.7].



Rys. 5.15. Zależność logarytmów współczynników podziału niektórych kationów od logarytmu stężenia roztworu wymywającego z kationitu (roztwór HCl)

W przypadku reakcji ubocznych kationu M^{z+} do wzoru (5.59) wprowadza się współczynniki reakcji ubocznych. Umożliwia to obliczenie współczynnika podziału w podobny sposób, jak w przypadku ekstrakcji (p. 5.3.7)

$$D_M = \frac{[M^{z+}]_j}{[M^{z+}]_r} = \frac{k_{A/B}}{\alpha_{M(L)}} \cdot Q [B^+]_r^{-z} \quad (5.60)$$

$$\lg D_M = \lg k_{A/B} - \lg \alpha_{M(L)} + z \lg Q - z \lg [B^+]_r \quad (5.61)$$

Współczynnik podziału jest w tym przypadku mniejszy niż w nieobecności np. czynnika kompleksującego (ponieważ $[M^{z+}]_r > [M^{z+}]_j$ na skutek związania części jonów metalu w kompleks); znajduje to swój wyraz w wartości funkcji $\alpha_{M(L)}$. W przypadku tworzenia się tylko jednego kompleksu ML_n , współczynnik $\alpha_{M(L)}$ równa się

$$\alpha_{M(L)} = 1 + [L]^n \beta_n \quad (5.62)$$

gdy $[L]^n \beta_n \gg 1$ wówczas równanie (5.61), po podstawieniu wartości $\alpha_{M(L)}$, przyjmuje postać

$$\lg D = \lg k_{A/B} - \lg \beta_n - n \lg [L] + z \lg Q - z \lg [B^+]_r \quad (5.63)$$

Warunkiem słuszności powyższych zależności (wzór 5.61 i 5.63) jest tworzenie się kompleksów naładowanych ujemnie lub obojętnych, które nie są związane przez kationit.

Na podstawie współczynników podziału można obliczyć rozmiar kolumny jonowymiennej potrzebnej do ilościowego rozdzielania dwóch składników o podobnych właściwościach. Stosuje się wtedy teorię pól. W teorii pól zastosowanej do chromatografii jonitowej kolumnę rozpatruje się jako zespół segmentów (pól teoretycznych). Półka teoretyczna jest to grubość warstwy w kolumnie, w której średnie stężenie fazy nieruchomej jest w równowadze z roztworem wyciekającym z danej półki [5.9]. W ten sposób zakłada się istnienie równowagi lokalnej między fazą ruchomą i nieruchomą na danej półce. Im szybciej ustala się równowaga między fazą jonitu i roztworem, tym mniejsza jest wysokość półki i tym sprawniejsza jest kolumna (przy ustalonej wysokości złoża jonitu).

5.4.6. Zastosowanie współczynnika podziału do obliczenia objętości retencji

Wartość współczynnika podziału ma duże znaczenie praktyczne, ponieważ umożliwia ocenę powinowactwa jonitu do danego jonu, określa możliwość wymycia jonu z kolumny oraz szybkość poruszania się jonu wzdłuż kolumny. Szybkość migracji jonu metalu w czasie wymywania roztworem elektrolitu o odpowiednim składzie jest odwrotnie proporcjonalna do współczynnika podziału kationu, ponieważ im większa jest wartość współczynnika podziału, tym silniej jon jest zatrzymywany przez kolumnę i trudniej go z niej usunąć. Szybkość migracji wymywanego jonu w kolumnie opisuje podstawowe równanie chromatograficzne [5.7]

$$\frac{dx}{dv} = \frac{1}{D_M} \quad (5.64)$$

gdzie: dx — nieskończenie mała objętość kolumny, przez którą jon M przechodzi podczas dodania dv ml roztworu wymywającego.

Rozdzielając zmienne w równaniu (5.64) i całkując w odpowiednich granicach

$$\int_0^v \frac{1}{D} dv = \int_0^x dx \quad (5.65)$$

otrzymuje się objętość eluentu potrzebną do wymycia danego jonu

$$V_e = XD \quad (5.66)$$

Całkowitą objętość eluentu otrzymuje się przez dodanie do objętości eluentu V_e , objętości wolnej złoza V_1 i objętości martwej kolumny V_{ext} .

Objętość wolna złoza V_1 (objętość międzyziarnowa, objętość swobodna) jest to objętość, którą zajmuje w kolumnie faza ruchoma między ziarnami wypełnienia w warunkach statycznych.

Objętość martwa kolumny V_{ext} (objętość pozakolumnowa) jest objętością zajmowaną przez fazę ruchomą i jest zawarta między punktem wprowadzenia próbki do układu chromatograficznego a górnym poziomem złoza oraz dolnym poziomem złoza a punktem detekcji. Objętość wolna złoza jest znacznie większa od objętości martwej kolumny i zwykle tylko ją się uwzględnia. Wyrażono ją we wzorze (5.67).

$$V_1 = Xa = X \cdot 0,4 \quad (5.67)$$

gdzie: a — ułamkowa objętość wolnego złoza jonitu, zależna od stopnia upakowania i wielkości ziaren, przeciętnie wynosi 30—40% objętości kolumny, na ogół przyjmuje się 40% i wtedy objętość ułamkowa = 0,4, X — objętość kolumny (objętość złoza). Jest to objętość geometryczna części kolumny chromatograficznej zajmowanej przez wypełnienie, obliczona na podstawie wewnętrznej średnicy kolumny i jej wysokości, do której sięga złoże

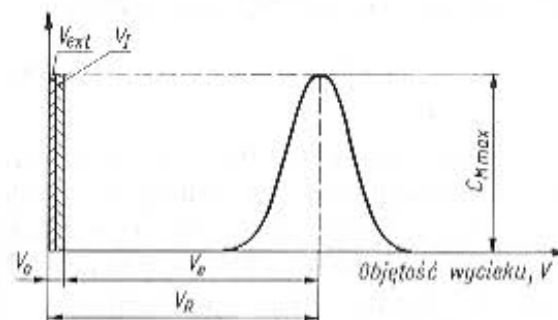
$$X = L \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (5.68)$$

gdzie: L — długość wypełnionej kolumny, d — średnica wewnętrzna. W wyniku dodania objętości eluentu (5.66) i objętości wolnego złoza (5.67) otrzymuje się całkowitą objętość retencji

$$V_R = V_e + V_1 = XD + Xa = X \cdot (D + a) \quad (5.69)$$

Objętość retencji (całkowita) V_R (objętość retencji niepoprawiona) jest to objętość eluentu niezbędna do elucji danego składnika z kolumny chromatograficznej, mierzona od chwili wprowadzenia próbki do kolumny, do chwili w której stężenie danego składnika w eluacie osiągnie wartość maksymalną (wzór 5.70) — pojawienie się maksimum piku — rys. 5.16

$$V_R = t_R \cdot F_c \quad (5.70)$$



Rys. 5.16. Krzywa elucji z jonitu: V_0 — suma objętości pozakolumnowej i objętości wolnej złoza, V_e — objętość skuteczna eluentu, V_R — całkowita objętość retencji, V_{ext} — objętość pozakolumnowa, V_1 — objętość wolna złoza (międzyziarnowa)

gdzie: t_R — całkowity czas retencji (czas jaki upływa od chwili wprowadzenia próbki do kolumny, do chwili w której stężenie rozdzielanego składnika w eluacie osiągnie wartość maksymalną); F_c — skorygowana objętościowa prędkość przepływu fazy ruchomej (prędkość przepływu fazy ruchomej wyrażona w $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, określana dla danego ciśnienia na wylocie kolumny i w temperaturze kolumny (a nie w temperaturze otoczenia, jak prędkość przepływu nieskorygowana).

Objętość martwą kolumny V_{ext} i objętość wolnego złoża można łatwo wyznaczyć z doświadczeń kolumnowych. Ponieważ objętość retencji jonu, który w danych warunkach nie jest zatrzymywany przez jonit ($D = 0$) zawsze jest równa $V_{\text{ext}} + V_1$, to mierząc jego objętość retencji, przy dwóch różnych objętościach złoża jonitu X_1 i X_2 , można wyznaczyć V_{ext} oraz a , ze wzorów

$$a = \frac{V_{R(2)} - V_{R(1)}}{X_2 - X_1} \quad (5.71)$$

$$V_{\text{ext}} = \frac{V_{R(1)} \cdot X_2 - V_{R(2)} \cdot X_1}{X_2 - X_1} \quad (5.72)$$

gdzie: $V_{R(1)}$ — objętość retencji przy objętości złoża X_1 , $V_{R(2)}$ — objętość retencji przy objętości złoża X_2 .

Podczas stopniowanej elucji (p. 5.4.8) nie tylko jon wymywany, lecz również inne jony pozostające w kolumnie migrują w czasie procesu wymywania. W obliczeniach objętości retencji V_R przy wymywaniu drugiego, trzeciego itd. jonu należy uwzględnić migrację spowodowaną uprzednimi wymywaniem. Oblicza się ją z następującej zależności:

$$x = \frac{V}{D + a} \quad (5.73)$$

gdzie: x — objętość kolumny, którą przebył drugi składnik na skutek migracji jego jonów (spowodowanej przepuszczeniem V ml pierwszego roztworu wymywającego), V — objętość pierwszego eluentu potrzebna do całkowitego wymycia pierwszego składnika, D — współczynnik podziału drugiego składnika w stosunku do pierwszego eluentu.

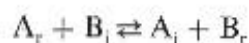
Objętość kolumny x , którą przebył drugi składnik w czasie elucji pierwszego składnika, należy odjąć od objętości kolumny X przy obliczaniu objętości retencji drugiego składnika

$$V_{R(II)} = (X - x)(D + a) \quad (5.74)$$

gdzie: $V_{R(II)}$ — objętość retencji drugiego w kolejności składnika wymywanego drugim eluentem.

5.4.7. Graficzne przedstawienie równowagi wymiany jonowej

Jeżeli roztwór jonu A zetknie się z jonitem zawierającym jon B, to zajdzie reakcja wymiany między jonem A a jonem B, zgodnie z podanym równaniem (5.46)



Ponieważ jony mają ładunek jednakowy, to istnieje zależność [5.15]

$$c_{B_j} + c_{A_j} = c_{oB} \quad (5.75)$$

$$c_{A_r} + c_{B_r} = c_{oA} \quad (5.76)$$

gdzie: c_{oB} — początkowe stężenie B w jonicie, c_{oA} — początkowe stężenie A w roztworze.

Dzieląc równanie (5.75) przez c_{oB} i (5.76) przez c_{oA} otrzymuje się

$$\frac{c_{B_j}}{c_{oB}} + \frac{c_{A_j}}{c_{oB}} = 1 \quad (5.77)$$

$$\frac{c_{A_r}}{c_{oA}} + \frac{c_{B_r}}{c_{oA}} = 1 \quad (5.78)$$

Jeżeli Y oznacza udział jonu A w jonicie w stanie równowagi

$$\frac{c_{A_j}}{c_{oB}} = Y \quad (5.79)$$

to udział jonu B w jonicie wyniesie

$$\frac{c_{B_j}}{c_{oB}} = 1 - Y \quad (5.80)$$

Oznaczając przez X udział jonu A w roztworze w stanie równowagi

$$\frac{c_{A_r}}{c_{oA}} = X \quad (5.81)$$

otrzymuje się udział jonu B w roztworze

$$\frac{c_{A_r}}{c_{oA}} + \frac{c_{B_r}}{c_{oA}} = X + \frac{c_{B_r}}{c_{oA}} = 1$$

skąd

$$\frac{c_{B_i}}{c_{oA}} = 1 - X \quad (5.82)$$

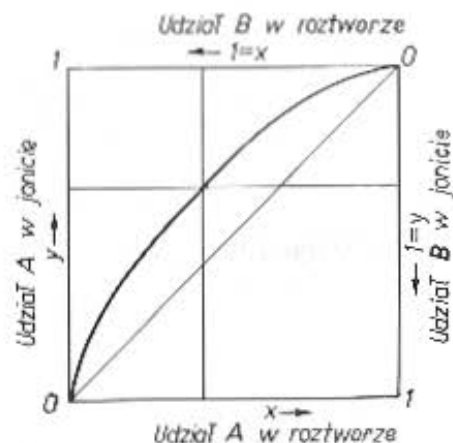
Podstawiając do wzoru wyznaczającego współczynnik rozdzielania $\alpha_{A/B}$ wartości wynikające z równań (5.79), (5.80), (5.81) i (5.82)

$$\begin{aligned} c_{A_i} &= Y \cdot c_{oA} & c_{B_i} &= 1 - Y \cdot c_{oB} \\ c_{A_r} &= X \cdot c_{oA} & c_{B_r} &= 1 - X \cdot c_{oA} \end{aligned}$$

otrzymuje się

$$\alpha_{A/B} = \frac{c_{A_i} c_{B_r}}{c_{A_r} c_{B_i}} = \frac{Y}{1-Y} \cdot \frac{1-X}{X} \quad (5.83)$$

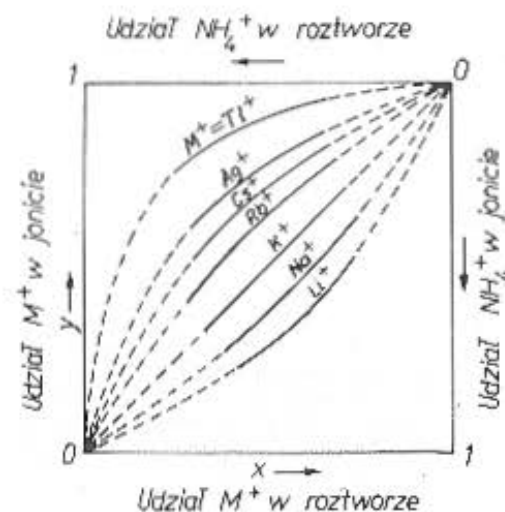
Zależność ta jest więc słuszna bez względu na wartość c_{oA} i c_{oB} . Można ją przedstawić graficznie w prostokątnym układzie współrzędnych, w którym Y jest funkcją X (rys. 5.17). Jeżeli na osi współrzędnych



Rys. 5.17. Graficzne przedstawienie równowagi wymiany dwóch jonów A i B między jonitem, a roztworem. Jonit ma większe powinowactwo do jonu A niż do jonu B.

naniesie się, poczynając od 0, udział jonu w jonicie i w roztworze, to dla przykładu, gdy jonit ma większe powinowactwo do jonu A niż do jonu B, otrzyma się krzywą, która przebiega powyżej przekątnej kwadratu. Punkty na krzywej określają udział jonu A w roztworze i w jonicie, jak również udział jonu B w roztworze i w jonicie.

Na rysunku 5.18 przedstawiono krzywe doświadczalne równowag wymiany jonu NH_4^+ i różnych jonów metali. W przypadku gdy



Rys. 5.18. Graficzne przedstawienie równowag wymiany jonu NH_4^+ i różnych jonów metali o ładunku jednostkowym między jonitem, a roztworem.

jony A i B mają różne ładunki, zależność przyjmuje inną postać. Dla jonów jedno- i dwuwartościowych równanie reakcji ma postać

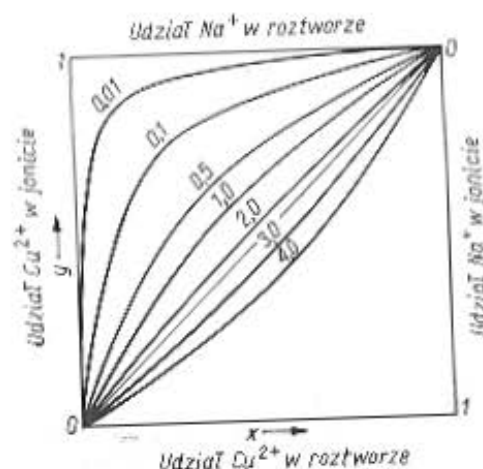


i wtedy

$$\alpha_{A^{2+}/B^+} = \frac{c_{A_i} \cdot c_{B_r}^2}{c_{A_r} \cdot c_{B_i}^2} = \frac{Y}{(1-Y)^2} \cdot \frac{(1-X)^2}{X} \cdot \frac{c_{oA}}{c_{oB}} \quad (5.85)$$

Wykres tej funkcji zależy od początkowych stężeń jonów w roztworze i jonicie. Dla układu $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$ pokazano go na rys. 5.19. Na rysunku są podane początkowe stężenia miedzi (II) w roztworze. Stężenie jonów $[\text{Na}^+]$ w jonicie było stałe. Na rysunku 5.19 widać, że jonit zgodnie z ogólną zasadą ma większe powinowactwo do jonu o większym ładunku, jeżeli roztwór jonu A (miedzi (II)) jest rozcieńczony. W przypadku, gdy roztwór zewnętrzny jest stężony, jonit łatwiej wiąże jon o mniejszym ładunku. W roztworze istnieje zatem pewne stężenie, dla którego podział dwóch jonów między jonit i roztwór jest jednakowy.

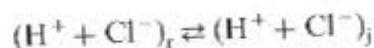
Równowagi Donnana. Jeżeli jony wymieniane w jonicie i roztworze są takie same, to nie zachodzi sumarycznie żadna wymiana. Następuje jednak podział substancji rozpuszczonej między dwie fazy: jonit i roztwór, co określa się nazwą „równowagi Donnana”. Przenikanie substancji rozpuszczonej do wnętrza jonitu jest to proces, który zachodzi razem z procesem wymiany jonowej, gdy jonit styka się



Rys. 5.19. Graficzne przedstawienie równowag wymiany jonów Cu^{2+} i Na^+ między jonitem a roztworem w zależności od początkowego stężenia miedzi (II) w roztworze, wyrażonego w val/l

z roztworem elektrolitu zawierającym jony zdolne do wymiany. Wtedy zachodzą dwa procesy: wymiana jonowa i przenikanie substancji rozpuszczonej do jonitu.

Jeżeli jonit sulfonowy w formie wodorowej zostanie umieszczony w roztworze kwasu solnego, to wymiana jonowa nie zachodzi, ponieważ i w jonicie, i w roztworze znajduje się ten sam kation H^+ . Stwierdzono jednak, że kwas solny przenika do wnętrza jonitu aż do ustalenia stanu równowagi podziału



Stosując prawo działania mas, otrzymuje się stałą równowagi podziału

$$K_{\text{H}^+:\text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{H}^+} c_{\text{Cl}^-}} \quad (5.86)$$

Stałą podziału kwasu solnego można zdefiniować następująco:

$$K_D = \frac{(c_{\text{HCl}})_j}{(c_{\text{HCl}})_r} \quad (5.87)$$

Podział kwasu solnego można przedstawić graficznie za pomocą krzywej podziału wykreślonej w układzie współrzędnych: stężenie kwasu w jonicie c_j — stężenie kwasu w roztworze zewnętrznym c_r . Stężenie kwasu solnego w jonicie rośnie ze wzrostem stężenia tego kwasu w roztworze. O kształcie krzywych decyduje pojemność wymieniana i wartość K stałej równowagi podziału.

5.4.8. Technika procesu wymiany jonowej w kolumnie

Proces wymiany jonowej zwykle prowadzi się dynamicznie, co zapewnia ilościowe zatrzymanie jonów z roztworu. Proces dynamicznego rozdzielania składa się z następujących czynności:

- 1) poddania jonitów pęcznieniu,
- 2) napełnienia kolumn jonitami,
- 3) oczyszczania jonitów i przeprowadzenie ich w odpowiednią postać,
- 4) procesu sorpcji,
- 5) wymywania z jonitów zatrzymanych jonów,
- 6) regeneracji,
- 7) odmywania jonitów wodą.

Pęcznienie jonitów

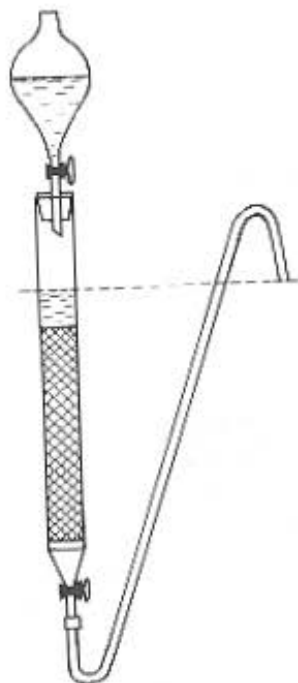
Po dokonaniu wyboru jonitu należy poddać go pęcznieniu. Aby nastąpiło spęcznienie ziaren żywicy, zalewa się suchy jonit wodą lub rozcieńczonym roztworem chlorku sodu i pozostawia na 24 h. Średnice ziaren żywicy jonitów stosowanych w analizie wynoszą zwykle 0,3–0,6 mm. Jonity praktycznie nie rozpuszczają się w wodzie, ponieważ jednak ich sieć makromolekularna jest porowata, woda może przenikać do wnętrza jonitu, co powoduje znaczne pęcznienie ziaren (wzrost objętości).

Pęcznienie zależy od porowatości jonitu, a więc od stopnia usieciowania. Jonity o bardzo małym stopniu usieciowania zwiększają objętość kilkakrotnie, o dużym stopniu usieciowania (15–20% diwinylobenzenu) — ok. 1,5-krotnie. W czasie pęcznienia grupy funkcyjne silnie kwasowe lub zasadowe ulegają, w wyniku działania wody, nie tylko pęcznieniu, ale również jonizacji, np. cząsteczki wody solwują grupy sulfonowe, powodując całkowicie ich jonizację na $-\text{SO}_3^-$ i H^+ .

Kolumna jonitowa i jej napełnianie

Schemat kolumny jonitowej z rozdzielaczem i przelewową rurką kapilarną przedstawiono na rys. 5.20. Wylot rurki kapilarnej powinien

być umieszczony nieco powyżej złoza jonitu, aby uniemożliwić przedostawanie się do niego pęcherzyków powietrza, co zmniejsza wydajność procesu oraz dlatego, aby ciecz znajdowała się zawsze powyżej poziomu żywicy w kolumnie. Kolumnę napelnia się spęczniałym jonitem.



Rys. 5.20. Schemat kolumny jonitowej

Wysokość złoza jonitu jest zwykle 10–20-krotnie większa od średnicy złoza (co najmniej 6-krotnie, jeżeli wysokość jest mniejsza od 0,6 m). W kolumnach używanych w laboratorium analizy ilościowej średnica złoza wynosi ok. 1 cm, a wysokość złoza ok. 15 cm.

Oczyszczanie jonitów

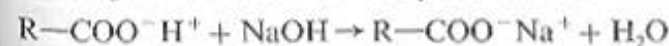
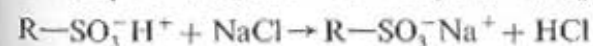
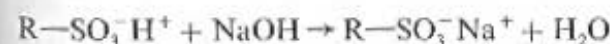
Oczyszczanie kolumny przeprowadza się po napelnieniu jej spęczniałym jonitem. Przez kationit lub anionit przepuszcza się na przemian roztwór 2 mol/l HCl i NaOH w celu usunięcia związków rozpuszczalnych w kwasach i ługach. W celu usunięcia związków organicznych, zanieczyszczających kolumnę, jonit przemywa się alkoholem. Następnie

chcąc mieć kationit w postaci wodorowej, przepuszcza się przez kolumnę roztwór 2 mol/l HCl do chwili, aż stężenie kwasu w wycieku osiągnie stężenie kwasu wlewanego na kolumnę. Następnie przemywa się wodą — do uzyskania odczynu obojętnego w wycieku. Chcąc mieć kationit w postaci sodowej lub amonowej, przepuszcza się przez kolumnę roztwór chlorku sodu lub amonu. Analogicznie, chcąc mieć anionit w postaci hydroksylowej, przepuszcza się przez kolumnę rozcieńczony roztwór wodorotlenku sodu aż do chwili, gdy stężenie NaOH z wycieku osiągnie stężenie wodorotlenku wlewanego na kolumnę. W celu przygotowania anionitu w postaci chlorkowej przepuszcza się roztwór chlorku sodu i oznacza stężenie chlorków w wycieku. Na końcu jonit zawsze przemywa się wodą destylowaną.

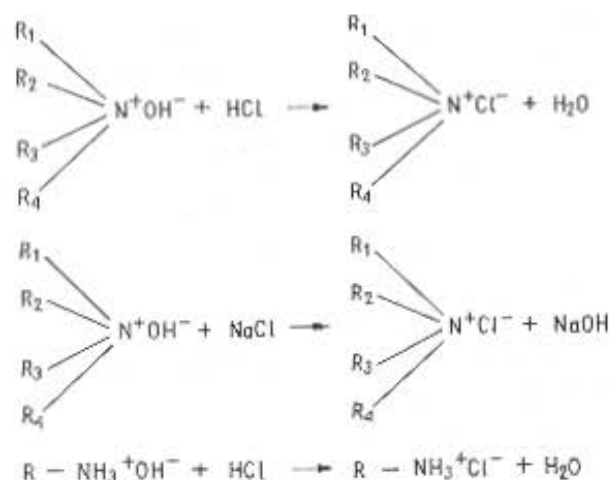
Mechanizm procesu sorpcji i pojemność wymienna kolumny

W czasie sorpcji analizowany roztwór przepuszcza się z określoną szybkością przez kolumnę. Roztwór wprowadzany do kolumny od góry to *eluent*, roztwór wypływający z kolumny — wyciek (eluat). Najczęściej w czasie przepuszczania roztworu niektóre składniki zatrzymują się, podczas gdy inne przechodzą do wycieku (eluatu). W bardziej skomplikowanych przypadkach wszystkie składniki ulegają zatrzymaniu przez jonit, a następnie odpowiednio dobrane eluenty (roztwory wymywające, eluujące), podawane kolejno na kolumnę powodują ich rozdzielanie.

Proces sorpcji polega na zatrzymywaniu kationów przez kationit względnie anionów przez anionit. Proces sorpcji na kationitach można przedstawić schematycznie za pomocą reakcji



Przebieg sorpcji na anionitach (R — oznacza grupę organiczną szkieletu jonitu)



Przy przepuszczaniu przez jonit elektrolitu, po pewnym czasie pojawiają się w wycieku jony, które były dotychczas zatrzymywane na kolumnie.

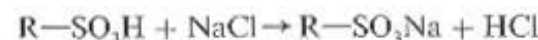
Moment, w którym w wycieku zacząć się pojawiać jony, zatrzymywane ilościowo na kolumnie, nazywa się punktem przebicia. Punkt przebicia jest związany z pojemnością roboczą złoża jonitu. Wymienna pojemność robocza Q_R (zwana również zdolnością wymienną do przebicia złoża jonitu) określa ilość substancji zatrzymanej przez złożo do chwili, gdy w eluacie wykrywa się jej obecność lub gdy jej stężenie osiągnie umownie określoną wartość. Zdolność wymienną do przebicia złoża jonitu można wyrazić w milirównoważnikach^{*}, milimolach lub miligramach substancji pochłoniętej przez 1 g suchego jonitu lub 1 ml objętości złoża jonitu (objętości geometrycznej tej części kolumny, która zajmuje wypełnienie). Wymienna pojemność robocza jest równa praktycznej zdolności wymiennej złoża w warunkach dynamicznych. Natomiast zdolność wymienną całkowitą jonitu Q_o (zwana również wymienną właściwą pojemnością całkowitą jonitu) jest wielkością teoretyczną wyrażającą liczbę milimoli grup jonogennych (funkcyjnych) przypadających na 1 g suchego jonitu (zwykle dla formy wodorowej kationitu lub dla formy chlorkowej anionitu). Zdolność wymienna objętościowa jonitu Q_v wyraża liczbę milimoli grup jono-

gennych przypadających na 1 ml spęczniałego jonitu w określonych warunkach. Podawanie jednak masy lub objętości jonitu wilgotnego zamiast suchego jest mniej charakterystyczne, ponieważ są możliwe zmiany pęcznienia i stopnia upakowania jonitu w kolumnie związane ze stopniem usieciowania, charakterem jonów, wielkością ziarna i wypełnieniem kolumny oraz ciśnieniem potrzebnym do przepuszczenia roztworu przez kolumnę.

Poza wymienną pojemnością roboczą, drugą praktyczną wielkością związaną z pojemnością kolumny jest zdolność wymienna praktyczna jonitu Q_A . Jest to całkowita liczba jonów danego rodzaju (w milirównoważnikach lub w milimolach) pochłoniętych przez 1 g suchego jonitu w określonych warunkach.

Robocza pojemność wymienna kolumny jest zawsze mniejsza od całkowitej (rys. 5.23, krzywa procesu wymiany). Jest ona charakterystyczna dla każdej reakcji i zmienia się ze zmianą parametrów.

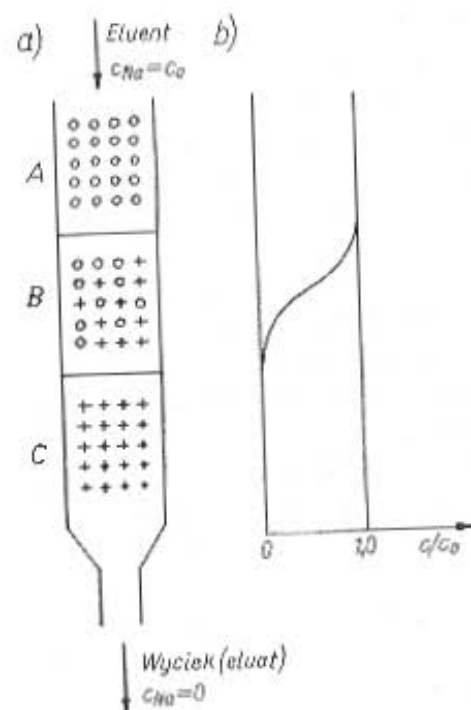
Proces jonowymienny, który zachodzi w czasie sorpcji zostanie omówiony na przykładzie wymiany jonowej między roztworem chlorku sodu, a kationitem w formie wodorowej. Zachodzi wtedy reakcja



Jony sodu zostają zatrzymane przez kationit, a na ich miejsce przechodzi do roztworu równoważna ilość jonów wodorowych.

W warunkach statycznych ta reakcja przebiegała aż do osiągnięcia stanu równowagi. W procesie kolumnowym prowadzonym dynamicznie roztwór porusza się stale, spływając w dół kolumny. Gdy pierwsza porcja eluentu zetknie się z górną warstwą jonitu, następuje wymiana jonowa, podczas której jony Na^+ zatrzymuje jonit, a równoważna ilość jonów wodorowych przechodzi do roztworu. W czasie dalszego spływania w dół ta pierwsza porcja eluentu zaczyna się stykać z nowymi porcjami jonitu, wysyconymi jonami wodorowymi. Układ dąży do osiągnięcia nowego stanu równowagi, w której ilość jonów Na^+ w roztworze będzie mniejsza niż w roztworze pierwotnym. Jednocześnie nowa porcja roztworu chlorku sodu zaczyna reagować z górną warstwą jonitu. Gdy pierwsza część chlorku sodu dojdzie do trzeciej warstwy jonitu, to w tym samym czasie trzecia porcja roztworu chlorku sodu wejdzie w kontakt z górną warstwą jonitu. Po pewnym czasie górna warstwa jonitu zostanie wysycona jonami sodu (strefa A na rys. 5.21a),

^{*} Ponieważ milirównoważniki w układzie SI nie występują, jest zalecane podawanie liczby milimoli (s. 528, wzór 5.88).



Rys. 5.21. a) rozkład jonów sodu (o) i jonów wodorowych jonitu (+) w czasie procesu jonowymennego w kolumnie, b) izochrona wymiany

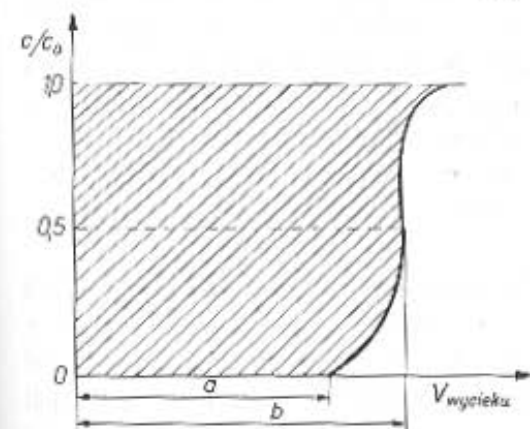
a w warstwie środkowej w jonicie znajdują się jony sodu i wodorowe (strefa B). W tej warstwie na różnych poziomach występują różne stężenia jonów sodu w roztworze i skład jego jest funkcją odległości od górnej powierzchni złoża jonitu. W dolnej części kolumny (strefa C) stężenie jonów sodu jest równe zero.

Graficzne przedstawienie procesu sorpcji

1. Izochrona wymiany. Izochrona wymiany (stężenia) (rys. 5.21b) przedstawia zależność stosunku stężenia jonów sodu w wycieku (c) do stężenia jonów sodu w eluencie (c_0) od odległości X od górnej powierzchni złoża jonitu. Izochrona wymiany jest to więc krzywa zależności $\frac{c}{c_0} = f(X)$ lub $c = f(X)$, wyznaczona dla określonego czasu (X — odległość mierzona wzdłuż osi kolumny, poczynając od górnego poziomu jonitu). Wyciek nie będzie zawierał jonów sodu $\frac{c}{c_0} = 0$, do momentu, aż warstwa pośrednia (strefa B, rys. 5.21a) przesunie się

do końca złoża jonitu. Nastąpi to wtedy, gdy jony sodu zaczną się pojawiać w wycieku. Od tego momentu ilość jonów sodu w wycieku szybko wzrasta (krzywa na rys. 5.21b) aż do chwili, gdy stężenie jonów sodowych w wycieku osiągnie stężenie jonów sodu w eluencie. Wtedy roztwór będzie przechodził przez jonit bez zmian. Stosunek $\frac{c}{c_0}$ będzie wówczas równał się 1 (rys. 5.21b).

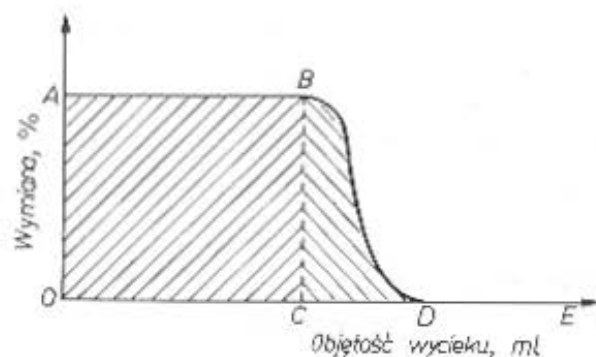
2. Izoplana wymiany (krzywa przebicia). Izoplana wymiany przedstawia zależność stosunku stężenia jonów sodowych w wycieku do stężenia jonów sodu w eluencie $\frac{c}{c_0}$ od objętości roztworu, który przeszedł kolumnę, czyli zależność $\frac{c}{c_0} = f(V)$ lub $c = f(V)$ (rys. 5.22).



Rys. 5.22. Izoplana wymiany (krzywa przebicia)

Z objętości wycieku a pomnożonej przez c_0 można obliczyć pojemność przebicia kolumny, a z objętości b całkowitą pojemność kolumny (w przybliżeniu). Jeżeli krzywe przebicia są symetryczne, to całkowita pojemność kolumny będzie równa odciętej b odpowiadającej stosunkowi $\frac{c}{c_0} = 0,5$. Ponieważ w praktyce krzywe odchylają się od symetrycznego kształtu odcinka b , w większości przypadków używa się jako miary przybliżonej pojemności kolumny. Pole zakreskowane przedstawia całkowitą pojemność kolumny.

3. Krzywa procesu wymiany. Proces wymiany można również przedstawić jako zależność procentową wymiany od objętości wycieku (rys. 5.23). Krzywa ABD przedstawia przebieg wymiany jonów na



Rys. 5.23. Krzywa procesu wymiany jonów na kolumnie

kolumnie w danych warunkach pracy. Odcinek AB jest równoległy do odciętej, gdyż wymiana na tym odcinku zachodzi całkowicie. Punkt B jest punktem przebiccia. Odcinek BD przedstawia częściową wymianę na kolumnie. W punkcie D cały jonit jest już obsadzony wprowadzonymi jonami. Odcinek DE pokrywa się z osią odciętą, wymiana nie zachodzi już w ogóle, wyciek przechodzi przez jonit bez zmiany. Pole ABCD po pomnożeniu przez c_0 przedstawia całkowitą pojemność kolumny.

Praktyczne znaczenie dla celów analitycznych ma pole ABCD przedstawiające pojemność roboczą kolumny. Przedstawia ona granicę ilościowego wychwytywania przez kolumnę jonów z roztworu. Po ustaniu całkowitej wymiany jonit używany do celów analitycznych musi być zregenerowany.

Pojemność całkowita kolumny jest charakterystycznym parametrem dla jonitu.

Na przebieg krzywych przebiccia ma wpływ kilka czynników:

— wielkość ziarna — przy ziarnie drobnym przebiccie następuje znacznie później niż przy ziarnie grubym (przy tej samej szybkości przepływu i przez takie same kolumny);

— stosunek wysokości kolumny do jej średnicy — przy zmianie wysokości kolumny z zachowaniem stałej średnicy następuje wraz ze wzrostem wysokości kolumny wzrost pojemności kolumny; występuje to wtedy, gdy stosunek wysokości napełniania do średnicy jest mniejszy od 10, a wysokość kolumny jest mniejsza od 0,6 m;

— szybkość przepływu — zależy w dużym stopniu od budowy i wielkości ziaren jonitu. Dla jonitu silnie usieciowanego wpływ ten jest

duży, ze wzrostem szybkości maleje pojemność przebiccia. Tłumaczy się to tym, że przy mniejszej szybkości osiąga się stan bliższy stanowi równowagi.

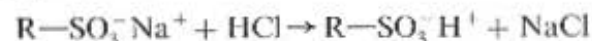
Elucja zatrzymanych jonów

Elucją nazywa się proces wymywania składnika lub składników mieszaniny rozdzielanej chromatograficznie ze złoża wskutek przepływu fazy ruchomej względem fazy nieruchomej [1.4]. W chromatografii jonitowej fazą nieruchomą jest jonit, a fazą ruchomą roztwór wymywający. Spośród trzech sposobów prowadzenia procesu wymiany jonowej (metoda elucji, rugowania i czołowa [5.1, 5.3]) w chemii analitycznej najczęściej stosuje się metodę elucji.

W przypadku rozdzielania na jonicie kationów od anionów wymywanie wykonuje się przez przepuszczenie jednego roztworu elującego (*elucja zwykła*). Podczas wymywania zatrzymanych jonów często zachodzi regeneracja kolumny. Jeżeli przeprowadza się rozdzielanie kilku jonów zatrzymanych na kolumnie, to stosuje się *elucję stopniowaną*, która polega na wymywaniu jonów za pomocą kilku kolejno wprowadzanych eluentów o różnym składzie, z których każdy wykazuje większą zdolność wymywania od poprzedniego. Stosuje się więc różne roztwory wymywające tak dobrane, aby każdy następny wykazywał większą siłę wymywania. Metoda ta jest szczególnie dogodna w przypadku, gdy różnice we współczynnikach podziału rozdzielanych jonów są duże. Wtedy jest możliwy taki dobór kolejnych eluentów, że zawsze jest wymywany tylko jeden jon, podczas gdy pozostałe są zatrzymywane na kolumnie. Jest istotne, aby współczynnik podziału jonu wymywanego w pierwszej kolejności był możliwie mały. Elucja stopniowana jest określana jako elucja ze skokową zmianą składu. Skład eluentu można jednak zmienić nie w sposób skokowy, ale stopniowo, stosując nieskomplikowane urządzenia automatyczne, następuje wtedy *elucja gradientowa*. Elucja gradientowa jest to elucja, w której w sposób ciągły zmienia się skład (stężenie, pH itd.) eluentu. Zastosowanie techniki gradientowej daje najbardziej efektywne rozdzielanie składników mieszaniny o podobnym zachowaniu. W elucji gradientowej wraz ze zmianą składu eluentu zmieniają się również w sposób ciągły współczynniki podziału wymywanych jonów.

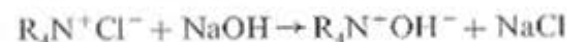
Proces regeneracji i odmywania jonitów

Aby jonit przywrócić do formy pierwotnej, należy przeprowadzić proces regeneracji. Proces regeneracji polega na usunięciu z jonitu uprzednio zatrzymywanych jonów. Schematycznie proces regeneracji można przedstawić równaniem reakcji dla kationitu powracającego do formy wodorowej



Regenerację kationitów, które przeważnie stosuje się w formie wodorowej, prowadzi się w roztworach 1–4 mol/l HCl. Stężenie kwasu użytego do regeneracji ma duże znaczenie. Kwas o małym stężeniu powoduje maksymalną szybkość regeneracji. Przy użyciu kwasu bardziej stężonego regeneracja zachodzi wolniej. Przebieg regeneracji kontroluje się przez oznaczenie stężenia kwasu w wycieku.

Regenerację anionitu do formy hydroksylowej prowadzi się przez przepuszczanie 1–3 mol/l roztworu NaOH. W przypadku silnie zasadowego anionitu zachodzi reakcja



Jeżeli stosuje się anionit w formie chlorkowej, to regenerację przeprowadza się rozcieńczonym roztworem kwasu solnego lub chlorku sodu. Po skończonej regeneracji odmywa się jonity wodą destylowaną do odczynu obojętnego. Początkowo przepuszcza się wodę z dużą szybkością, w celu usunięcia kwasu lub ługu z kolumny, po czym jonit przemywa się wodą destylowaną do reakcji obojętnej. Nad jonitem pozostawia się warstwę wody destylowanej.

5.4.9. Przykłady metod rozdzielania

Ze względu na metody rozdzielania mechanizm procesu rozdzielania można podzielić na dwie grupy:

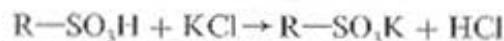
1. Rozdzielanie jonów o ładunkach przeciwnych, tj. kationów od anionów. Przykładami takiego rozdzielania może być oznaczenie stężenia soli, usuwanie jonów przeszkadzających, np. fosforanów i boranów przeszkadzających w oznaczeniu wapnia i magnezu. Metale można rozdzielić za pomocą anionitów, po przeprowadzeniu reakcji kompleksowania, w wyniku której otrzymuje się kompleksowy anion

jednego z metali, podczas gdy drugi nie tworzy kompleksu względnie tworzy kompleks znacznie mniej trwały. Przeprowadzenie rozdzielania jest w tym przypadku proste, polega na przepuszczeniu badanego roztworu przez kolumnę i przemyciu.

2. Rozdzielenie jonów o ładunkach jednakowych. Rozdzielenie polega na zatrzymaniu rozdzielanych składników na kolumnie i wymywaniu ich różnymi cieczami wymywającymi (eluacja stopniowana, porównaj oddzielenie miedzi od cynku) lub też na wykorzystaniu różnic powinowactwa poszczególnych jonów do danego jonitu.

Oznaczanie stężenia soli

Zasada oznaczenia. Obojętny roztwór soli (np. chlorku, siarczanu, azotanu) przepuszcza się przez kolumnę z silnie kwasowym kationitem w postaci wodorowej. Wtedy następuje oddzielenie kationu od anionu soli w wyniku reakcji wymiany między kationami z roztworu soli a jonami wodoru z kationitu



W eluacie znajduje się ilość kwasu równoważna wprowadzonej na kolumnę ilości soli. Kwas oznacza się alkacymetrycznie.

Wykonanie oznaczenia. Na kolumnę z kationitem wprowadza się, z rozdzielacza, roztwór soli. Szybkość wyciekania powinna wynosić 3–4 ml/min. Po przepuszczeniu całego roztworu soli przemywa się złożę wodą aż do uzyskania w wycieku odczynu obojętnego. Zebrany eluat rozcieńcza się wodą do ok. 100 ml, dodając 1–2 krople roztworu oranżu metylowego i miareczkuje roztworem 0,1 mol/l NaOH aż do zmiany zabarwienia z czerwonego na żółte.

Regeneracja kolumny. Z kolumny usuwa się zatrzymane kationy, przepuszczając przez kolumnę ok. 100 ml roztworu 4 mol/l kwasu solnego z szybkością 2–3 ml/min. Jednocześnie następuje przejście kationitu w formę wodorową. Następnie przepuszcza się przez kolumnę wodę destylowaną aż do uzyskania obojętnego odczynu w eluacie.

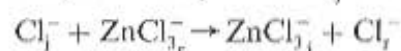
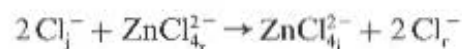
Uwaga! Dane dotyczące szybkości przepuszczania roztworów przez jonit i ich objętości dotyczą kolumny używanej w laboratorium, którą opisano poprzednio.

Oddzielanie cynku od niklu

Zasada metody. Kompleksy chlorkowe niklu(II) są znacznie mniej trwałe od kompleksów chlorkowych innych metali, np. cynku, żelaza (III), kobaltu (II), miedzi (II). Wykorzystuje się to do oddzielania niklu od tych metali.

Cynk (II) tworzy trwałe kompleksy chlorkowe $ZnCl_3^-$ i $ZnCl_4^{2-}$ w roztworach kwasu solnego o stężeniu 1–4 mol/l HCl. Przepuszczając roztwór soli cynku i niklu zawierający 2 mol/l HCl przez silnie zasadowy anionit (np. Dowex I), uzyskuje się ilościowe oddzielenie tych metali. Cynk ulega zatrzymaniu na anionicie, a jony niklu (II), które nie tworzą w tych warunkach kompleksów, przechodzą do eluatu.

W czasie przepuszczania roztworu przez anionit w formie chlorkowej zachodzą reakcje



W wyniku reakcji następuje wymiana anionów chlorkowych jonitu na kompleksowe aniony cynku.

W rozcieńczonych roztworach kwasu solnego (poniżej 0,1 mol/l HCl) chlorkowy kompleks cynku rozpada się. Dlatego, przemywanie kolumny takim kwasem przeprowadza cynk do eluatu.

Wykonanie oznaczenia

Przygotowanie kolumny. Z kolumny zawierającej anionit należy usunąć cynk, zatrzymany ewentualnie w czasie poprzednich rozdzieleń, przez przepuszczenie z szybkością 2–3 ml/min ok. 100 ml 0,02 mol/l kwasu solnego. Roztwór kwasu solnego przepuszcza się aż do momentu stwierdzenia w wycieku braku jonów cynkowych (reakcja z $K_4[Fe(CN)_6]$). Następnie przed przepuszczeniem analizowanego roztworu należy kolumnę przemyć 25 ml roztworem 2 mol/l HCl.

Oddzielenie niklu od cynku. Odmierzone 25 ml badanego roztworu wlać do zlewki o pojemności 150 ml i dodać stopniowo 25 ml roztworu 4 mol/l HCl. Roztwór wymieszać, następnie przepuszczać przez kolumnę z anionitem z szybkością ok. 2–3 ml/min. Po przepuszczeniu badanego roztworu należy przemyć kolumnę, przepuszczając

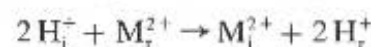
z taką samą szybkością 25 ml roztworu 2 mol/l HCl. Eluat zawierający nikiel zbiera się do kolby stożkowej o pojemności 200 ml.

Oznaczenie niklu. Do roztworu zawierającego nikiel dodawać roztwór 4 mol/l NaOH do pierwszego, nie zanikającego w czasie mieszania, zmętnienia. Zmętnienie usunąć przez dodanie kilku kropel roztworu 2 mol/l HCl. Do otrzymanego roztworu dodać 20 ml stężonego amoniaku, 0,05 g mureksydu i miareczkować mianowanym roztworem 0,05 mol/l EDTA aż do zmiany zabarwienia z żółtego na fioletowe.

Oznaczenie cynku. W celu usunięcia cynku z kolumny należy przepuścić przez nią roztwór 0,02 mol/l HCl (jak podano w opisie przygotowania kolumny). Wyciek zbiera się do kolby stożkowej o pojemności 200–250 ml. Roztwór zawierający cynk zobojętnia się roztworem 0,1 mol/l NaOH, dodaje 5 ml buforu amonowego o pH 10, 0,05 g czerni eriochromowej i miareczkuje mianowanym roztworem EDTA aż do zmiany barwy z czerwono-fioletowej na niebieską.

Oddzielanie miedzi od cynku

Zasada oznaczania. W czasie przepuszczania roztworu zawierającego miedź i cynk przez kationit następuje wymiana kationów między roztworem a kationitem. Zachodząca reakcja między kationitem w postaci wodorowej i kationami będzie wyglądać następująco:



Na kolumnie zostaje zatrzymany zarówno kation miedzi, jak i cynku. Można je jednak łatwo oddzielić przez kolejne wymywanie. Podczas przemywania kolumny roztworem szczawianu amonu, miedź tworzy anion kompleksowy i przechodzi do roztworu. Cynk, który tworzy kompleks szczawianowy znacznie słabszy, nie przechodzi do roztworu. Jony cynku wymywa się z kolumny roztworem 3 mol/l HCl. Tworzy się wtedy kompleksowy anion chlorkowy cynku, który przechodzi do roztworu.

Wykonanie oznaczenia. Roztwór miedzi i cynku o pH ok. 2 umieszcza się w rozdzielaczu i przepuszcza przez kolumnę z kationitem w postaci wodorowej z szybkością 1–2 ml/min. Po przepuszczeniu analizowanego roztworu przemywa się kolumnę wodą do momentu,

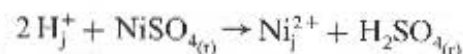
aż wyciek z kolumny nie będzie zmieniał barwy oranżu metylowego z żółtej na czerwoną. Następnie do rozdzielacza dodaje się 40–60 ml roztworu 0,15 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ i przepuszcza przez kolumnę z szybkością 1–2 ml/min. Wyciek zbiera się do kolby stożkowej o pojemności 200–250 ml.

Oznaczenie miedzi. Ponieważ obecność szczawianów w roztworze uniemożliwia kompleksometryczne oznaczenie miedzi, należy je rozłożyć. W tym celu do eluatu dodaje się ok. 10 kropli 6% (m/m) roztworu nadtlenku wodoru i gotuje roztwór przez 10 min. Po ostudzeniu dodaje się roztwór amoniaku aż do otrzymania niebieskiego zabarwienia, a następnie miareczkuje EDTA w obecności mureksydu aż do zmiany barwy z żółtej na fioletową.

Oznaczenie cynku. Po wymyciu miedzi, z kolumny wymywa się cynk, stosując 3 mol/l roztwór HCl. Całkowite wymycie cynku następuje po przepuszczeniu 50 ml roztworu kwasu. Prędkość przepuszczania kwasu powinna wynosić 1–2 ml/min. Wyciek zbiera się do kolby stożkowej o pojemności 200–250 ml. Do otrzymanego roztworu dodaje się amoniak aż do zobojętnienia, 5 ml roztworu buforowego o pH 10 i oznacza cynk, miareczkując EDTA w obecności czerni eriochromowej.

Oznaczanie pojemności kolumny

Pojemność kolumny zawierającej silnie kwasowy kationit w postaci wodorowej można oznaczyć przez przepuszczenie roztworu siarczanu niklu (II). Jony niklu są wymieniane na jony wodoru



Moment przebiecia kolumny określa się za pomocą prób kroplowych eluatu z dimetyloglioksymem. Odmiareczkowanie w eluacie kwasu siarkowego wodorotlenkiem sodu, umożliwia obliczenie roboczej pojemności kolumny.

Sposób wykonania. Przez kolumnę z silnie kwasowym kationitem w postaci wodorowej przepuszcza się 5% (m/m), obojętny roztwór siarczanu niklu z szybkością 2–3 ml/min. Zbierać eluat w cylindrze miarowym. Zbliżający się moment przebiecia kolumny wskazuje przesuwanie się do dołu pasma złoza o innym zabarwieniu. W przewidywanym momencie przebiecia kolumny należy zacząć przeprowadzać próby

kroplowe, na zawartość niklu w eluacie. Na bibułę nanosi się kroplę 1% (m/m) alkoholowego roztworu dimetyloglioksymu, kroplę eluatu i kroplę amoniaku (1+2).

Zbieranie eluatu należy przerwać, gdy stwierdzi się obecność niklu w pobranej kropli eluatu. Następnie do eluatu dodaje się nieco oranżu metylowego i miareczkuje kwas roztworem 0,1 mol/l NaOH aż do zmiany zabarwienia na kolor żółty.

Wyniki miareczkowania przelicza się na ilość miligramorównoważników niklu, które zostały zatrzymane na kolumnie. Na tej podstawie oblicza się wymienną pojemność roboczą Q_n (p. 5.4.10, przykład 1).

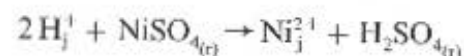
5.4.10. Obliczenia

Przykład 1

W celu wyznaczenia roboczej zdolności wymiennej kationitu w postaci wodorowej, przez kolumnę o długości 15 cm i średnicy wewnętrznej 1,2 cm przepuszczano roztwór NiSO_4 aż do momentu stwierdzenia obecności niklu w eluacie. Na zmiareczkowanie $\frac{1}{10}$ objętości otrzymanego kwasu siarkowego zużyto 25,5 ml roztworu 0,1 mol/l NaOH. Jaka jest robocza pojemność wymienna kationitu?

Rozwiązanie

W czasie przepuszczania przez kolumnę roztworu NiSO_4 zachodzi reakcja



Oznaczenie w eluacie kwasu siarkowego umożliwia określenie ilości zatrzymanego na kolumnie niklu i obliczenie roboczej pojemności wymiennej kationitu, którą wyraża się w mvalach na 1 ml objętości jonitu.

Liczba mmoli NaOH zużyta na zmiareczkowanie całej próbki otrzymanego kwasu

$$\frac{25,5 \cdot 0,1 \cdot 10}{1000} = 0,0255 \text{ mol} = 25,5 \text{ mmol}$$

25,5 mval NaOH odpowiada 25,5 mval H_2SO_4 i 25,5 mval $NiSO_4$ (s. 233). Ta liczba mvali dotyczy następującej objętości kolumny

$$X = \pi r^2 L = \pi \left(\frac{1,2}{2}\right)^2 \cdot 15 \cong 17 \text{ ml}$$

Pojemność wymienna na 1 ml złoża wynosi

$$\begin{aligned} \frac{25,5}{17} &= 1,5 \text{ mval/ml} = 1,5 \text{ mmol/ml kationu } M^+ = \\ &= 0,75 \text{ mol/ml } M^{2+} (Ni^{2+}) \\ \text{mval} &= \frac{\text{mmol}}{n} (n - \text{wartościowość jonu}) \end{aligned} \quad (5.88)$$

Przykład 2

Przez kolumnę (napelnioną kationitem) o długości 18 cm, średnicy wewnętrznej 1 cm i roboczej pojemności wymiennej 2 mval/ml przepuszczono 3-proc. roztwór $CuSO_4$. Ile ml roztworu soli miedzi (II) spowoduje przebicie złoża jonitu?

Rozwiązanie

Objętość kolumny wynosi

$$X = \pi \left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot 18 = 3,14 \cdot 0,25 \cdot 18 = 14,13 \text{ ml}$$

Zdolność wymienna całej kolumny równa się iloczynowi pojemności i objętości kolumny

$$14,13 \cdot 2 = 28,26 \text{ mval}$$

Na kolumnie zatrzyma się więc 28,26 mval miedzi (II). Ponieważ miedź jest dwuwartościowa (1 atom miedzi odpowiada 2 atomom wodoru) gramorównoważnik miedzi wynosi

$$E_q = \frac{M_{Cu}}{2} = \frac{63,54}{2} = 31,77 \text{ g/val}$$

$$1 \text{ mval} = 0,001 \text{ val} = 0,0318 \text{ g}$$

Liczbę gramów miedzi zatrzymaną na kolumnie oblicza się, mnożąc liczbę mvali zatrzymanych na kolumnie przez masę jednego mvala miedzi

$$28,26 \cdot 0,0318 = 0,8986 \text{ g}$$

Roztwór $CuSO_4$ jest 3-proc. (m/m), a zatem w 100 g roztworu znajduje się 3 g $CuSO_4$, tj.

$$3 \cdot \frac{Cu}{CuSO_4} = 3 \cdot 0,3981 = 1,194 \text{ g miedzi}$$

Przyjmując, że gęstość roztworu jest równa 1, liczbę ml roztworu, w której znajduje się 0,8986 g miedzi, oblicza się z zależności

$$\frac{0,8986}{1,194} \cdot 100 = 75,3 \text{ ml}$$

Przebicie złoża jonitu spowoduje przepuszczenie przez kolumnę 75,3 ml 3% (m/m) roztworu $CuSO_4$.

Przykład 3

W celu wyznaczenia objętości martwej kolumny (objętości pozakolumnowej V_{ext}) i objętości międzyziarnowej V_i , przepuszczono przez dwie różne objętości złoża 20 i 10 ml roztwór składnika nie zatrzymywanego na kolumnie i wyznaczono jego objętość retencji, która wyniosła odpowiednio 11,5 i 7 ml. Obliczyć ułamkową objętość wolną złoża i objętość pozakolumnową.

Rozwiązanie

Objętość retencji składnika nie zatrzymywanego w kolumnie jest zawsze równa

$$V_R = V_{ext} + V_i$$

gdzie: V_{ext} — objętość pozakolumnowa, V_i — objętość międzyziarnowa (objętość wolna złoża p. 5.4.6).

Mierząc objętość retencji składnika nie zatrzymywanego na kolumnie, przy dwóch różnych objętościach złoża jonitu X , można obliczyć ułamek objętości międzyziarnowej „ a ” oraz V_{ext} na podstawie wzorów

$$a = \frac{V_{R(2)} - V_{R(1)}}{X_2 - X_1} \quad V_{\text{ext}} = \frac{V_{R(1)} \cdot X_2 - V_{R(2)} \cdot X_1}{X_2 - X_1}$$

$$X_2 = 20 \text{ ml} \quad V_{R(2)} = 11,5 \text{ ml}$$

$$X_1 = 10 \text{ ml} \quad V_{R(1)} = 7 \text{ ml}$$

$$a = \frac{11,5 - 7}{20 - 10} = 0,45$$

$$V_{\text{ext}} = \frac{7 \cdot 20 - 11,5 \cdot 10}{20 - 10} = \frac{140 - 115}{10} = 2,5 \text{ ml}$$

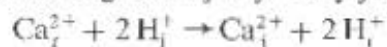
W przypadku objętości złoża 20 ml objętość międzyziarnowa wynosi 9 ml, a objętość pozakolumnowa 2,5 ml; dla objętości złoża 10 ml objętość międzyziarnowa wynosi 4,5 ml, a pozakolumnowa 2,5 ml.

Przykład 4

Obliczyć przybliżoną wartość objętościowego współczynnika selektywności $k_{\text{v(Cu/Na)}}$ wiedząc że wagowe współczynniki selektywności wynoszą $k_{\text{g(Cu/H)}} = 1,75$ i $k_{\text{g(Na/H)}} = 1,40$. Gęstość jonitu na kolumnie wynosi: $\sigma = 0,35 \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$.

Rozwiązanie

Stała równowagi reakcji wymiany jonów wapnia i wodoru



$$k_{\text{g(Ca/H)}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_j [\text{H}^+]_r^2}{[\text{Ca}^{2+}]_r [\text{H}^+]_j^2} = 1,75$$

Stała równowagi reakcji wymiany jonów sodu i wodoru



$$k_{\text{g(Na/H)}} = \frac{[\text{Na}^+]_j [\text{H}^+]_r}{[\text{Na}^+]_r [\text{H}^+]_j} = 1,4$$

Aby otrzymać stałą równowagi reakcji wymiany jonów wapnia i sodu, należy stałą $k_{\text{g(Ca/H)}}$ podzielić przez kwadrat stałej $k_{\text{g(Na/H)}}$, otrzyma się wtedy

$$k_{\text{g(Ca/Na)}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_j [\text{Na}^+]_r^2}{[\text{Ca}^{2+}]_r [\text{Na}^+]_j^2} = \frac{1,75}{(1,4)^2} = 0,89$$

Dla obliczenia stałej równowagi objętościowej należy stałą wagową podzielić przez gęstość jonitu (wzór 5.51)

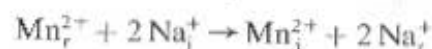
$$k_{\text{v(Cu/Na)}} = \frac{k_{\text{g(Cu/Na)}}}{\sigma} = \frac{0,89}{0,35} = 2,54$$

Przykład 5

Obliczyć współczynnik podziału jonów manganu na kolumnie kationitowej w formie sodowej z roztworów zawierających: a) 0,02 mol/l jonów manganu; b) 0,02 mol/l jonów manganu i 0,16 mol/l jonów sodu. Współczynnik selektywności $k_{\text{Mn/Na}} = 1,94$. Pojemność wymiennicza $Q = 2 \text{ mmol/ml}$.

Rozwiązanie

W kolumnie kationitowej w formie sodowej zachodzi reakcja wymiany



Współczynnik podziału oblicza się na podstawie wzoru (wzór 5.59)

$$\begin{aligned} \lg D_{\text{v,Mn}} &= \lg k_{\text{Mn/Na}} + z \lg Q - z \lg [\text{A}^+] = \\ &= \lg 1,94 + 2 \lg 2 - 2 \lg [\text{Na}^+] \end{aligned}$$

a) gdy stężenie jonów Mn^{2+} wyniesie 10^{-2} , wówczas stężenie wymienianych jonów sodowych można przyjąć w przybliżeniu za równe $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$$\begin{aligned} \lg D_{\text{v,Mn}} &= \lg 1,94 + 2 \lg 2 - 2 \lg 2 \cdot 10^{-2} = \\ &= 0,29 + 2 \cdot 0,3 + 2 \cdot 1,7 = 4,29 \end{aligned}$$

$$D_{\text{v,Mn}} = 19500$$

b) gdy stężenie jonów Mn^{2+} wynosi 0,02 mol/l, a stężenie jonów $\text{Na}^+ = 0,16 \text{ mol/l}$

$$\begin{aligned} \lg D_{\text{v,Mn}} &= \lg 1,94 + 2 \lg 2 - 2 \lg 0,16 = \\ &= 0,29 + 2 \cdot 0,3 + 2 \cdot 0,8 = 2,49 \end{aligned}$$

$$D_{\text{v,Mn}} = 309$$

Przeprowadzone obliczenia wykazują, że wartość współczynnika podziału zależy w bardzo dużym stopniu od stężenia jonów sodu. Zarówno jednak w przypadku a), jak i b) mangan zostaje zatrzymany na kolumnie.

5.4.11. Ćwiczenia rachunkowe

- 5.4.1. Przez kolumnę przepuszczano 5-proc. roztwór siarczynu nikiel aż do momentu przebiccia złoża jonitu. Eluat rozcieńczono w kolbie miarowej, odmierzone 1 pipetę roztworu (współmierność 10,21) i na jego zmiareczkowanie zużyto 26,85 ml roztworu 0,1 mol/l NaOH. Wysokość złoża na kolumnie wynosi 16 cm, a średnica wewnętrzna 1,3 cm. Jaka jest robocza pojemność wymienna kolumny?
- 5.4.2. Robocza pojemność wymienna kationitu wynosi 1,5 mval/ml, a wymiary kolumny: wysokość 15 cm, średnica wewnętrzna 1,2 cm. Ile ml roztworu 0,1 mol/l CoSO_4 należy przepuścić przez kolumnę do momentu przebiccia złoża. Ile gramów kobaltu (II) zatrzyma się na kolumnie?
- 5.4.3. Przygotowano mianowany roztwór HCl (0,05 mol/l, obj. 100 ml), przepuszczając wzorcowy roztwór chlorku sodu przez kationit w formie wodorowej. W celu zapewnienia całkowitego wymycia jonów wodorowych i chlorkowych po przepuszczeniu 25 ml roztworu NaCl przepuszczono 50 ml wody destylowanej i połączone eluaty rozcieńczono do 100 ml. Ile gramów NaCl i w jakiej objętości wody destylowanej należy rozpuścić, aby otrzymać potrzebny roztwór wzorcowy NaCl?
- 5.4.4. Obliczyć współczynnik podziału miedzi (II) na kolumnie kationitowej w formie sodowej o pojemności $Q = 2$ mval/ml z roztworu 0,02 mol/l $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. Współczynnik selektywności $k_{\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+} = 4$, a $k_{\text{Na}/\text{H}} = 1,4$.
- 5.4.5. Obliczyć współczynniki podziału oraz współczynnik rozdzielania nikiel i cynku z roztworem o stężeniu 0,1 mol/l każdego z tych kationów na kationicie w formie sodowej o pojemności kolumny 2 mval/ml. Czy można przeprowadzić rozdzielanie tych jonów stosując kationit? Współczynnik selektywności: $k_{\text{Ni}/\text{Zn}} = 2,0$; $k_{\text{Zn}/\text{H}} = 3,6$; $k_{\text{Ni}/\text{H}} = 1,4$.
- 5.4.6. Obliczyć objętość retencji jonów nikiel (II) z kationitu w formie wodorowej dla roztworów wymywających: a) 1 mol/l HCl, b) 2 mol/l HCl, c) 4 mol/l HCl. Wymiary kolumny 15 cm, średnica wewnętrzna 1 cm, pojemność wymienna 1,5 mval/ml, współczynnik selektywności $k_{\text{Ni}/\text{H}} = 3,6$.

5.4.12. Pytania kontrolne

- 5.4.1. Do jakich metod chromatograficznych należy rozdzielanie na jonitach?
- 5.4.2. Jakie są kryteria podziału jonitów i który podział jest najważniejszy?
- 5.4.3. Jakie grupy funkcyjne występują w jonitach i jakie jest ich znaczenie?
- 5.4.4. Od czego zależy powinowactwo jonitu do kationów?

- 5.4.5. Jaka jest różnica między syntetycznymi żywicami a jonitami?
- 5.4.6. Co to jest stopień usieciowania jonitu? Jakie właściwości jonitu zależą od stopnia usieciowania?
- 5.4.7. Co charakteryzuje współczynnik selektywności?
- 5.4.8. Jaka jest różnica między współczynnikiem selektywności, współczynnikiem podziału i współczynnikiem rozdzielania?
- 5.4.9. Jaki wpływ na współczynnik podziału ma współczynnik selektywności, stopień utlenienia zatrzymywanego na kolumnie kationu i stężenie jonów wymywających?
- 5.4.10. Jak jest znaczenie współczynnika podziału i do obliczenia jakich wielkości charakteryzujących rozdzielanie chromatograficzne jest stosowany?
- 5.4.11. Jak określa się efektywność rozdzielania dwóch jonów na kolumnie jonitowej?
- 5.4.12. Jak w równowagach jonowymennych uwzględnia się wpływ reakcji ubocznych?
- 5.4.13. Od czego zależy współczynnik podziału, gdy jon ulegający wymianie jonowej tworzy w roztworze tylko jeden kompleks ML_n , który nie jest wiązany przez kationit?
- 5.4.14. W jakiej formie kationy mogą być rozdzielane na anionitach?
- 5.4.15. Od czego zależy współczynnik podziału na anionicie ujemnie naładowanych kompleksów metali?
- 5.4.16. Jaka jest zależność między szybkością migracji jonów w kolumnie podczas wymywania a współczynnikiem podziału?
- 5.4.17. Jak oblicza się objętość retencji V_R ?
- 5.4.18. Jak można wyznaczyć objętość wolną złoża i objętość pozakolumnową?
- 5.4.19. Jak graficznie można przedstawić równowagę wymiany dwóch jonów między jonitem a roztworem?
- 5.4.20. Co przedstawia izochrona i izoplana wymiany?
- 5.4.21. Kiedy występuje punkt przebiccia kolumny?
- 5.4.22. Do jakiego procesu stosuje się równowagi Donnana?
- 5.4.23. Jakie są sposoby prowadzenia procesu wymiany jonowej na kolumnie i który z tych sposobów najczęściej jest stosowany w analizie?
- 5.4.24. Z jakich etapów składa się proces wymiany jonowej na kolumnie?
- 5.4.25. Czym się różni eluent od eluatu?
- 5.4.26. Na czym polega elucja stopniowana i gradientowa, kiedy są stosowane?
- 5.4.27. Jakie wielkości określają zdolność wymienną jonitu?
- 5.4.28. Co określa roboczą pojemność złoża jonitu i jak się ją wyznacza?
- 5.4.29. Na czym polega proces regeneracji jonitu?

6 Literatura

- [1.1] Stan i prognozy rozwojowe chemii analitycznej w Polsce. Referat Podsekcji Chemii Analitycznej II Kongresu Nauki Polskiej (1973). Referat Komitetu Chemii Analitycznej PAN na III Kongres Nauki Polskiej (1986).
- [1.2] Minczewski J.: Raport o stanie chemii analitycznej. Materiały Komitetu Chemii Analitycznej PAN (1984).
- [1.3] Fischer R. B.: Trends in Analytical Chemistry. *Anal. Chem.*, **37** (13) (1965) 27A.
- [1.4] Słownik chemii analitycznej. Warszawa, WNT 1984.
- [1.5] Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna. T. 2. Warszawa, PWN 1998.
- [1.6] Danzer K., Than E., Molch D., Küchler L.: Analityka. Ustalanie składu substancji. Warszawa, WNT 1993.
- [1.7] PN-67/C-04500. Produkty chemiczne. Wytyczne pobierania i przygotowania próbek.
- [1.8] PN-70/C-80047. Odczynniki. Wytyczne pobierania próbek i przygotowania średniej próbki laboratoryjnej.
- [1.9] PN-81/C-84084. Siarka. Pobieranie próbek i metody badań.
- [1.10] Rokosz A.: Wprowadzenie do chemii analitycznej. Kraków, Uniwersytet Jagielloński 1980.
- [1.11] Kolthoff I. M., Sandell E. B., Mochan E. I., Brückenstein S.: Quantitative Chemical Analysis. 4th Ed. London, Macmillan Company 1969.
- [1.12] PN-81/C-01055. Analiza chemiczna. Wytyczne wykonania badań.
- [1.13] Irving H. M. N. N., Freiser H., West T. S.: Compendium of Analytical Nomenclature. Oxford, Pergamon Press 1978.
- [1.14] Eckschlagner K.: Błędy w analizie chemicznej. Warszawa, PWN 1974.
- [1.15] Rokosz A.: Metody statystyczne. Nowa technika, z. 10, Warszawa, PWT 1957.
- [1.16] Doerffel K.: Statistik in der analytischen Chemie. Leipzig, S. Hirzel VEB 1982.
- [1.17] Gregorowicz Z.: Nowe kierunki analizy technicznej. *Przem. Chem.*, **58** (1986) 403; Przemysłowa analiza chemiczna. *Przem. Chem.*, **65** (1986) 67.
- [1.18] Mroczkowski W., Cygański A.: Metody oznaczania siarki całkowitej. *Chemia Analityczna*, **34** (1989) 3.
- [1.19] Rijnsdorp J.: The contribution of Quality Aspects to Process Control. *Analytica Chimica Acta*, **190** (1986) 33.
- [1.20] Pungor E., Cserfalvi T.: Process Monitoring Systems and Education in Their Use. *Analytica Chimica Acta*, **190** (1986) 99.
- [1.21] Koch K. H.: Industrielle Analytic — Aufgaben und Problemlösungen. *Zeitschrift für analytische Chemie*, **321** (1985) 1.
- [1.22] Marczenko Z.: Aktualne zagadnienia analizy śladowej. *Wiadomości Chemiczne*, **34** (1980) 735.
- [1.23] Pinta M.: Trace Analysis Applicable to the Determination of Minor Amounts of Impurities in Chemicals. *Pure and Applied Chemistry*, **37** (1974) 483.
- [1.24] Uchwała II Kongresu Nauki Polskiej: Nauka w służbie narodu. Wydawnictwo Wrocław, Oddział w Warszawie, Warszawa 1973.
- [1.25] Minczewski J.: Problemy stanu rozwoju chemii analitycznej w Polsce. *Nauka Polska*, **4** (1985) 51.
- [1.26] Guinn V. P.: IFK Assassination, Bullet Analyses. *Analytical Chemistry*, **51** (1979) 484a.
- [1.27] Dziennik Ustaw Nr 35, poz. 192 z 1975 r. Rozporządzenie Rady Ministrów z dn. 17 października 1975 r. w sprawie ustalenia legalnych jednostek miar.
- [1.28] Recommended Name and Symbols for Quantities in Chemistry and Physics. *Pure and Applied Chemistry*, **51** (1979) 8.
- [1.29] Łada Z.: Sposoby wyrażania zawartości składników w mieszaninach i roztworach. *Chemia Analityczna*, **27** (1982) 527.
- [1.30] Cygański A.: Metody elektroanalityczne. Warszawa, WNT 1995.
- [1.31] Cygański A.: Metody spektroskopowe w chemii analitycznej. Warszawa, WNT 1997.
- [1.32] Kowalczyk J. S.: Rozwój współczesnej chemii analitycznej i niektóre problemy jej nauczania. *Chemia Analityczna*, **17** (1972) 247.
- [1.33] Marczenko Z., Cygański A.: Rola chemii analitycznej w politechnicznym wykształceniu chemików. *Wiadomości Chemiczne*, **42** (1988) 315.
- [1.34] Ragai J.: Surface and bulk properties of ancient Egyptian mortars. Part V. Cem. Concr. Res., **19** (1989) 42, wg Chemical Abstract 1989, 113738e.
- [2.1] PN-75/5540-03. Wagi klasy dokładności specjalnej, wysokiej i średniej. Nazwy i określenia.
- [2.2] Kacprzak K.: Wagi. Przepisy i komentarze. Warszawa, Wydawnictwa Normalizacyjne 1976.
- [2.3] Cygański A., Sołowiec R.: Laboratorium analizy ilościowej. Z. 1. Analiza wagowa. Wyd. 5. Łódź, Politechnika Łódzka 1990.
- [2.4] Lipiec T., Szał Z. S.: Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej. Wyd. 6. Warszawa, PZWL 1988.
- [2.5] Binkowski J.: Automatyczne oznaczanie węgla, wodoru i azotu w związkach organicznych. *Chemia Analityczna*, **29** (1984) 3.
- [2.6] Dobrowolski J.: Chemia analityczna. Warszawa, PZWL 1972.
- [2.7] Dziennik Ustaw nr 35, poz. 148, 1953 r.
- [2.8] Cygański A., Sołowiec R.: Laboratorium analizy ilościowej. Z. 2. Analiza miareczkowa. Wyd. 4. Łódź, Politechnika Łódzka 1990.
- [3.1] Kolthoff I. M., Elving P. I., Sandell E. B.: Treatise on Analytical Chemistry. Part I, vol. 1, New York, Interscience 1959.
- [3.2] Recommendations on Nomenclature for Contamination Phenomena in Precipitation from Aqueous Solution. *Pure and Applied Chemistry*, **37** (1984) 463.

- [3.3] Cygański A.: Znaczenie współstrącania w chemii. *Wiadomości Chemiczne*, 19 (1965) 715.
- [3.4] Cygański A., Soloniewicz R.: Strącanie osadów z roztworów jednorodnych. *Wiadomości Chemiczne*, 18 (1964) 617.
- [3.5] Lipiec T., Pryszczewska M.: Nowa metoda rozdzielania grup analitycznych bez użycia siarkowodoru i siarczku amonowego wprowadzona w pracowniach wyższych uczelni. *Przemysł chemiczny*, 30 (1951) 349.
- [3.6] Seel F.: Podstawy chemii analitycznej. Warszawa, PWN 1960.
- [3.7] Müller G. O.: Lehrbuch der angewandten Chemie. Leipzig, S. Hirzel Verlag 1971.
- [3.8] Gałęcki J.: Układ SI w nauczaniu chemii i fizyki. Warszawa, WSiP 1977.
- [3.9] Monitor Polski nr 4 (1976) poz. 19.
- [3.10] Galus Z.: Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej. Wyd. 5. Warszawa, PWN 1994.
- [3.11] Calus H.: Podstawy obliczeń chemicznych. Wyd. 9. Warszawa, WNT 1987.
- [3.12] Hamilton L.F., Simpson S.G., Ellis D.W.: Obliczenia w chemii analitycznej. Warszawa, WNT 1973.
- [3.13] Korczyński A., Soloniewicz R.: Obliczenia chemiczne. Wyd. 3. Łódź, Politechnika Łódzka 1978.
- [3.14] Willard H. H.: Separation by Precipitation from Homogeneous Solution. *Analytical Chemistry*, 22 (1950) 1372.
- [3.15] Lipiec T., Korkuć A., Petri S.: Amid kwasu tiooctowego (AKT) jego właściwości chemiczne, analityczne i fizjologiczne. *Chemia Analityczna*, 6 (1961) 287.
- [3.16] Lipiec T., Błaszczakiewicz A., Urbankowska K.: Zmniejszenie zjawiska współstrącania wskutek użycia amidu kwasu tiooctowego zamiast gazowego siarkowodoru do wytrącania osadu nierozpuszczalnych siarczków. *Roczniki Chemii*, 28 (1954) 683.
- [3.17] Masłowska J., Soloniewicz R.: Wywoływanie chromatografów bibułowych kationów metali ciężkich za pomocą odczynnika zastępującego siarkowodor. *Chemia Analityczna*, 6 (1961) 949.
- [3.18] Michałowski T., Rokosz A., Wójcik E.: A new Precipitation Method from Homogeneous Solution. I. Determination of Cadmium and Zinc as Oxinates, *Chemia Analityczna*, 25 (1980) 499, II Determination of Copper, Magnesium, Nickel and Cadmium as Oxinates, *Chemia Analityczna*, 26 (1981) 605.
- [3.19] Příbil R., Maricová D.: Použití komplexonu v chemické analýze XXXV. Vážkové stanovení barya a siranu. *Chemické Listy*, 46 (1952) 542.
- [3.20] Fischer R.B., Peters D.G.: A Brief Introduction to Quantitative Chemical Analysis, Philadelphia, W. B. Saunders Company 1969.
- [4.1] Recommended Nomenclature for Titrimetric Analysis. *Pure and Applied Chemistry*, 18 (1969) 427.
- [4.2] Layout for a standard method of chemical analysis. ISO (the International Organization for Standardization). *Guide*, 18 (1978) E.
- [4.3] PN-81/C-04530.00. Analiza chemiczna. Przygotowanie titrantów (roztworów mianowanych). Postanowienia ogólne, określenia i zakres normy.
- [4.4] West T.S.: Recommendations on the Usage of the Terms „Equivalent” and „Normal”. *Pure and Applied Chemistry*, 50 (1978) 325.

- [4.5] Minczewski J., Marzenko Z.: Chemia analityczna, T. 1. Wyd. 7. Analiza jakościowa, Warszawa, PWN 1998.
- [4.6] Hulanicki A.: Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej, Wyd. 2. Warszawa, PWN 1979.
- [4.7] Rubel S., Rosołowski Sz.: Pracownia analizy chemicznej. Warszawa, WSiP 1984.
- [4.8] Modrzejewski B.: Pomiary pH. Warszawa, WNT 1971.
- [4.9] Moeller T.: Chemia nieorganiczna. Warszawa, PWT 1959.
- [4.10] Strużyński M.: Analiza ilościowa i techniczna, T. 1. Wyd. 3. Warszawa, PWN 1957.
- [4.11] Słownik terminologii chemicznej. Warszawa, WNT 1974.
- [4.12] Jeżowska-Trzebiatowska B., Wojciechowski W.: Problemy teoretyczne chemii koordynacyjnej. Warszawa, PWN 1970.
- [4.13] Martel A.E., Calvin M.: Die Chemie der Metallchelateverbindungen. Berlin, Chemie GmbH 1958.
- [4.14] Welcher F.J.: Analityczne zastosowanie kwasu wersenowego. Warszawa, WNT 1963.
- [4.15] Inczedy J.: Równowagi kompleksowania w chemii analit. Warszawa, PWN 1979.
- [4.16] Příbil R.: Analytical Applications of EDTA and Compounds. Oxford, Pergamon Press 1972.
- [4.17] Łada Z.: Zastosowanie kompleksonów. Nowa technika, Z. 10. Warszawa, PWT 1957.
- [4.18] Koźlicka M., Szał Z.: Metody kompleksometryczne w przemysłowej analizie chemicznej. Katowice, Wyd. Górniczo-Hutnicze 1961.
- [4.19] Ringbom A.: Les Complexes en Chimie Analytique. Paris, Dunod 1967.
- [4.20] Körbl J., Příbil R.: Metalochromni indykatory I. *Chem. Listy*, 51 (1957) 302.
- [4.21] Bishop E.: Indicators. Oxford, Pergamon Press 1972.
- [4.22] Marzenko Z.: Odczynniki organiczne w analizie nieorg. Warszawa, PWN 1959.
- [4.23] Wasąg T.: Wstęp do analizy ilościowej. Szczecin, P. Sz. 1977.
- [4.24] Jasiński T.: Analiza miareczkowa w środowisku niewodnym. Warszawa, PWN 1956.
- [4.25] Minczewski J., Łada Z.: Miareczkowanie potencjometryczne. Warszawa, PWN 1957.
- [4.26] Gyenes I.D.: Titration in nichtwässrigen Medien. Budapest Akademiai Kiado, 1970.
- [4.27] Bogusławska K., Cygański A., Kobylecka J.: Oznaczanie składu cieczy warzelnych II. Oznaczanie siarczanów wapnia lub magnezu. *Przegląd Papierniczy*, 412 (1978) 176.
- [5.1] Cygański A., Soloniewicz R.: Laboratorium analizy ilościowej. Z. 3. Metody rozdzielania i zageszczania. Kolorymetria. Potencjometria. Wyd. 4. Łódź, Politechnika Łódzka 1990.
- [5.2] Inczedy J., Lengyel T., Ure A. M.: Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive Rules 1997. Oxford, Blackwell Science 1998.
- [5.3] Minczewski J., Marzenko Z.: Chemia analityczna. Wyd. 3. T. 3. Analiza instrumentalna. Warszawa, PWN 1985.
- [5.4] Gordon L., Salutsky M., Willard H. H.: Precipitation from Homogeneous Solution, New York 1959.
- [5.5] Recommended Nomenclature for Liquid-Liquid Distribution, *Pure and Applied Chemistry* 21 (1970), 109–114.
- [5.6] Marzenko Z., Bakczak M.: Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Warszawa, PWN 1998.

- [5.7] Cygański A., Krystek J., Ptaszyński B.: Obliczenia z chemicznych i instrumentalnych metod analizy. Łódź, Politechnika Łódzka 1996.
- [5.8] Morrison G. H., Freiser H.: Ekstrakcja w chemii analitycznej. Warszawa, PWN 1960.
- [5.9] Minczewski J., Chwastowska L., Dybczyński R.: Analiza śladowa. Warszawa, WNT 1973.
- [5.10] Recommendation on Nomenclature for Chromatography. *Pure and Applied Chemistry*. 37 (1974) 447–462.
- [5.11] Recommendations for Nomenclature for Liquid-Liquid Distribution (Solvent Extraction). *Pure and Applied Chemistry*. 65 (1993) 2372–2396.
- [5.12] Marczenko Z.: Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków. Warszawa, PWN 1979.
- [5.13] Nomenklatura chromatograficzna, Warszawa, Polskie Towarzystwo Chemiczne 1996.
- [5.14] Witkiewicz Z.: Podstawy chromatografii. Wyd. 2, Warszawa, WNT 1995.
- [5.15] Tre'millon B.: Jonity w procesach rozdzielczych. Warszawa, PWN 1970.
- [5.16] Poradnik chemii analityka. Analiza instrumentalna. Red. J. Ciba. T. 2, Warszawa, WNT 1998.
- [5.17] Matusiewicz H.: Metody przygotowania próbek w analizie śladowej. Materiały VII Poznańskiego Konwersatorium Analitycznego, Poznań 1998 lub Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego, Red. A. Kabaty-Pendias, B. Szeke. Warszawa, Wydawnictwo edukacyjne „Zak” 1998.
- [5.18] Cygański A., Krystek J., Ptaszyński B.: Obliczenia w chemii analitycznej. Warszawa, WNT 1999.
- [5.19] ISO 78-2:1999 (E), Chemistry-Layouts for standards — Part 2: Methods of chemical analysis.
- [5.20] Dziennik Urzędowy Miast i Probiernictwa nr 2, poz. 4 (1994) i nr 6, poz. 13 (1994).
- [5.21] PN-92/C-01010. Pobieranie próbek. Terminologia.

7 Wyniki ćwiczeń rachunkowych

Rozdział 1

- 1.1. $4 \cdot 10^{-5}\%$ Cu
- 1.2. 0,05 ml
- 1.3. 1:25000
- 1.4. 0,026 mol/l
- 1.5. $0,117 \pm 0,0014\%$ S
- 1.6. $s_r = 0,11\%$; $\tau = 0,25\%$
- 1.7. $s = 0,00282$
- 1.8. Najdokładniejsza i najprecyzyjniejsza jest metoda 2 z zastosowaniem 2-amino-perimidyny. Błąd procentowy odpowiednio wynosi: 1,5%; 0,5%; 1,0%. Szerokość przedziału ufności: $\tau = 0,64\%$; 0,24%; 0,50%.
- 1.9. $m = 30,38\%$, medianę, ponieważ wynik 30,12% odbiega od reszty wyników.
- 1.10. Należy odrzucić wynik 7,7%, ponieważ $Q_{obj} = 0,686$, a $Q_{kryt} = 0,64$.
- 1.11. 0,250 mg, ponieważ $0,267 - 0,250 = 0,017 > 2s = 0,0056$.
- 1.12. $\mu_{(3)} = 27,83 \pm 1,3$; $\mu_{(6)} = 27,82 \pm 0,62$, przedział ufności dla sześciu pomiarów ułgi dwukrotnemu zmniejszeniu.
- 1.13. $\bar{x} = 0,05111$ mol/l; wynik 0,05176 mol/l należy odrzucić, ponieważ $Q_{obj} = 0,61$; $Q_{kryt} = 0,56$.

Rozdział 2

- 2.1. -0,5; -0,5
- 2.2. 15,4356 g
- 2.3. 5,4576
- 2.4. 50,1 mg
- 2.5. 12,5762 g
- 2.6. 20,16 mg
- 2.7. 2%; 0,2%; 0,1%; 0,04%
- 2.8. 249,48 g
- 2.9. 99,90 ml
- 2.10. 50,13 ml; $\Delta V_d = 0,044$ ml; $\Delta V_{pow} = 0,053$ ml; $\Delta V_{szk} = 0,0065$ ml
- 2.11. 199,46 ml; $\Delta V_d = 0,35$ ml; $\Delta V_{pow} = 0,21$ ml; $\Delta V_{szk} = 0$
- 2.12. 997,80 g; $\Delta m_d = 1,03$ g; $\Delta m_{pow} = 1,06$ g; $\Delta m_{sz} = 0,104$ g
- 2.13. +0,92 ml

- 2.14. $\Delta V_d = 75,84\%$; $\Delta V_{\text{pow}} = 27,53\%$; $\Delta V_{\text{sk}} = -3,37\%$
 2.15. $15^\circ\text{C} - \Delta m_d = 0,87 \text{ g}$, $\Delta m_p = 1,0590 \text{ g}$
 $25^\circ\text{C} - \Delta m_d = 2,94 \text{ g}$, $\Delta m_{\text{pow}} = 1,0612 \text{ g}$
 $35^\circ\text{C} - \Delta m_d = 5,94 \text{ g}$, $\Delta m_{\text{pow}} = 1,0644 \text{ g}$

Rozdział 3

- 3.1. 6,7127 g
 3.2. 0,1428 g
 3.3. 0,0618 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
 3.4. 26,5 ml roztworu 0,25 mol/l BaCl_2
 3.5. 16,8 ml 2,5% (m/m) roztworu NH_3
 3.6. 13,82 mmol, 1,1037 g
 3.7. 6,82 ml roztworu 0,25 mol/l $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 3.8. 1,1399; 0,2352; 0,3921
 3.9. 0,0378
 3.10. 1528,45 g/mol
 3.11. 0,0678 g
 3.12. 28,41%
 3.13. 2,14%
 3.14. 4,01% Sn; 53,75% Zn
 3.15. 49,90%; 48,59%
 3.16. 22,88% K; 15,87% Na
 3.17. $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ g Ca}^{2+}$ w 100 ml
 3.18. $1,92 \cdot 10^{-5} \text{ g/l Ca}^{2+}$
 3.19. a) $1,413 \cdot 10^{-8} \text{ g}$ w 200 ml; b) $2,74 \cdot 10^{-9} \text{ g Fe}$ w 250 ml; sumaryczna strata $6,75 \cdot 10^{-5}\%$
 3.20. $K_{\text{BaSO}_4} = 2 \cdot 10^{-10}$
 3.21. 0,0055 mol/l AgNO_3
 3.22. $2,56 \cdot 10^{-3} \text{ g/l AgCl}$
 3.23. 0,2636 mg Mg; 0,64% Mg
 3.24. a) 6,2925 mg; b) 0,0091 mg; c) 6,3016 mg, czyli 7,60%

Rozdział 4

- 4.3.1. 31,3 ml H_2SO_4
 4.3.2. 0,3942 mol/l, 1,42% HCl
 4.3.3. a) 39,0 ml HCl, b) 15,96 ml HCl
 4.3.4. 0,05625 mol/l H_2SO_4 ; 0,1125 N; 0,55%; 77,8 ml
 4.3.5. 0,00980 mol/l HCl
 4.3.6. $T_{\text{Ba(OH)}_2} = 0,00107 \text{ g/ml}$
 4.3.7. $T_{\text{Ca(HCO}_3)_2} = 0,00811 \text{ g/ml}$, $T_{\text{CaO}} = 0,002804 \text{ g/ml}$
 4.3.8. 0,1380 g H_2SO_4
 4.3.9. $3,58^\circ\text{N}$
 4.3.10. 8,93 ml HCl
 4.3.11. 94,27% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 4.3.12. pH = 2,2
 4.3.13. $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,15 \text{ mol/l}$
 4.3.14. pH = 2,47

- 4.3.15. pH = 5,21
 4.3.16. 7,08 ml
 4.4.1. 0,0305 mol/l KMnO_4 , $T_{\text{Fe}} = 0,00852 \text{ g/ml}$
 4.4.2. $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,1163 \text{ mol/l}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 20,58 ml
 4.4.3. $c_{\text{KMnO}_4} = 0,03031 \text{ mol/l}$
 4.4.4. $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,1845 \text{ mol/l}$; 0,2262 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 4.4.5. 26,48% Fe; $c_{\text{KMnO}_4} = 0,0203 \text{ mol/l}$; 50,95 ml
 4.4.6. 21,64% Ca; $T_{\text{Ca}} = 0,00323 \text{ g/ml}$; $T_{\text{CaO}} = 0,00452 \text{ g/ml}$
 4.4.7. 6,5 ml
 4.4.8. 28,3% Mn; 5,0% Cr
 4.4.9. 0,1646 g H_2O_2 ; 16,42 g/l H_2O_2
 4.4.10. 2,96% SO_2 ; 20,27% SO_3
 4.4.11. 0,034% S
 4.5.1. 143,5 mg Cl
 4.5.2. 13,32% Cl; 35,3 ml roztworu 0,1 mol/l AgNO_3
 4.5.3. 28,52 ml roztworu 0,1 mol/l AgNO_3
 4.5.4. Mieszanina zawiera 150,5 mg KCl i 195,5 mg KSCN. Procentowa zawartość KSCN wynosi 56,5%.
 4.5.5. $c_{\text{AgNO}_3} = 0,1629 \text{ mol/l}$; $T_{\text{KCl}} = 0,01214 \text{ g/ml}$, 1 ml roztworu AgNO_3 odpowiada 1,253 ml roztworu NH_4SCN
 4.5.6. 6,90 ml roztworu NH_4SCN
 4.6.1. $c_{\text{EDTA}} = 0,04114 \text{ mol/l}$; $T_{\text{Ca}} = 1,65 \text{ mg/ml}$; $T_{\text{Mg}} = 1,00 \text{ mg/ml}$
 4.6.2. 3,1975 g EDTA w 250 ml; $c_{\text{EDTA}} = 0,03406 \text{ mol/l}$
 4.6.3. 2,14% Fe
 4.6.4. 21,48% Zn; 9,48% Cu
 4.6.5. Twardość całkowita $28,74^\circ\text{N}$; 87,21 mg Mg w 1000 ml wody
 4.6.6. 70,18 mg Ca w 1000 ml wody; $9,82^\circ\text{N}$ odpowiada zawartości Ca; $21,68^\circ\text{N}$ odpowiada zawartości Mg

Rozdział 5

- 5.2.1. dla Al(OH)_3 , pH = 3,6; dla Fe(OH)_3 , pH = 1,5; rozdzielanie można prowadzić, ponieważ dla pH = 3,6; pFe = 5,4
 5.2.2. 0,32% Br
 5.2.3. $\text{Pb}^{2+} - 1,6 \cdot 10^{-4}\%$; $R = 0,9984$; $\text{Fe}^{2+} - 100\%$; $R = 0$;
 $\text{Cd}^{2+} - 5 \cdot 10^{-4}\%$; $R = 0,9995$; $\text{Cu}^{2+} - 4 \cdot 10^{-13}\%$; $R = 1$
 5.2.4. 12,5 mg Ca;
 5.2.5. Można oddzielić srebro od talu i ołowiu, ale nie można oddzielić talu od ołowiu. Gdy zacznie wytrącać się TiCl pozostanie w roztworze tylko $8 \cdot 10^{-5}\%$ początkowej ilości srebra, ale gdy zacznie wytrącać się PbCl_2 pozostanie w roztworze 50% początkowej ilości talu.
 5.2.6. Roztwór jodu $c_j = 0,0156 \text{ mol/l}$, $T_j = 0,0005 \text{ g/ml}$ przygotowuje się przez wprowadzenie 297,14 ml roztworu KMnO_4 o stężeniu 0,021 mol/l do roztworu zawierającego nadmiar jodku, zakwaszenie i dopełnienie do 1 l.
 5.2.7. 7,2 ml HF o stężeniu 6 mol/l
 5.2.8. ZnS się wytrąci, FeS się nie wytrąci, ponieważ $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{z.komp}} > [\text{Zn}^{2+}]_{\text{z.rozp.}}$ tj. $10^{-17,7} > 10^{-22,6}$, a $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{z.komp}} < [\text{Fe}^{2+}]_{\text{z.rozp.}}$ tj. $10^{-26,4} < 10^{-18,2}$

- 5.3.1. $K_D = 85,4; 85,3; 85,7; 86,3$; prawo podziału jest spełnione
 5.3.2. 0,0976 g bromu
 5.3.3. 2,53 g (po pierwszej ekstrakcji), 1,45 g (po drugiej)
 5.3.4. 44,5
 5.3.5. a) 90,9% A, 9,09% B; b) 99,2% A, 17,4% B
 5.3.6. 19:1, 90,5%
 5.3.7. $10^{26,8}$, $10^{30,8}$
 5.3.8. 8,18; 9,18; 10,8
 5.3.9. tak, $D = 10^5$
 5.4.1. 1,3 mval/ml
 5.4.2. 127,5 ml, 0,807 g Co
 5.4.3. 0,292 g NaCl w 25 ml
 5.4.4. $D_{Co} = 5,03 \cdot 10^3$
 5.4.5. $D_{Zn} = 4,6 \cdot 10^3$; $D_{Ni} = 5 \cdot 10^3$; $\alpha = 1,25$ rozdzielania nie można przeprowadzić
 5.4.6. a) 100,3 ml; b) 28,7 ml; c) 10,7 ml

Skorowidz

- Adsorpcja 140
 – powierzchniowa jonów 140–144
 – selektywna 142
 – wymienna 142
 Adsorbat 140
 Adsorbent 140
 Agregacja 133
 Aglomeracja 133
 Akceptor 256
 Aktywność 158
 Alkacymetria 213, 249–311
 – wskaźniki 307
 Analityka 22–29
 – procesowa 23, 25, 27
 – rozmieszczenia 23, 27
 – składu 23
 – strukturalna 23, 28
 – – ilościowa 23, 29
 – – jakościowa 23, 28
 Analiza chemiczna 12–16
 – – ilościowa 13
 – – instrumentalna 13
 – – jakościowa 12
 – – klasyczna 13
 – – nieorganiczna 14
 – – organiczna 14
 – – przemysłowa 15
 – – śladowa 17
 – elementarna 60
 – gazomiernicza 53
 – miareczkowa 54
 – – metody 212
 – – schemat czynności 55
 Analiza miareczkowa wytrąceniowa 213
 – wagowa 53
 Aniony 491
 Aparatura do sublimacji jodu 346
 Argentometria 366
 Askorbinometria 363
 Atom centralny 380
 – ligandowy 380
 Autoprotoliza 254
 Autoradiografia 27
 Biurety 108–112
 – automatyczne 110–112
 – błędy paralaksy 110
 – kalibrowanie 121
 – Schellbacha 110
 – tło do czytania menisku 110
 – z automatycznym nastawianiem zera 111
 – z kranem szklanym 109
 – ze ściskaczem Mohra 109
 Błąd bezwzględny 61
 – grubo 64
 – kropli 219
 – miareczkowania 219
 – odczytu 219
 – przypadkowy 37, 61, 219
 – spływu 219
 – systematyczny 37, 61
 – względny 61
 Błędy aparaturowe 64
 – metodyczne 63
 – operacyjne 63

Błędy w analizie ilościowej 60

- miareczkowej 218
- pobieraniu próbek 37
- Bromianometria 359
- Bufor amonowy 284
- działanie obustronne 285
- fosforanowy 284
- octanowy 284

CDTA (komplekson IV) 398

- Cerometria 361
- Chelat wewnętrzny 384
- Chemiczne ogniwo galwaniczne 313
- Chromatografia 491
- jonowymienna 490, 491
- Chromianometria 361
- Czerń eriochromowa T 409
- Czułość metody analitycznej 45
- reakcji 46
- wagi 90

Demaskowanie 439

- Desorpcja 143
- Dimetyloglioksym 193
- Dokładność 46, 49
- wyznaczania masy 89
- Donor 256

EDTA (komplekson II) 386, 397

- Efekt chelatowania 383
- solny 162
- wspólnego jonu 161
- Efektywność przemycia 176
- Eksykator 177
- Elektroda standardowa 317
- Elektroda wodorowa normalna → elektroda standardowa
- Eluat 490, 515
- Eluent 490, 515
- Elucja 521
- gradientowa 521
- stopniowana 521

Ekstrakcja 449, 450

- ciągła 472
- niklu 479
- , procent 454
- srebra 477
- , układy 460
- żelaza(III) 474
- Ekstraktor 473
- Soxhleta 473
- Emulsja 472

Gramorównoważnik 231

- Granica oznaczalności 46
- wykrywalności 46
- Grupy koordynacyjne (koordynujące) 385
- kwasowe 385

Hydratacja 156

Hoczyn rozpuszczalności 157

- stężeniowy 158
- termodynamiczny 158

Informacje analityczne jednowymiarowe 24

- dwuwymiarowe 24, 26
- trójwymiarowe 26

Izoterma adsorpcji Freundlicha 143

Izochrona wymiany 518

Izoplana wymiany 519

Jodanometria 360

Jodometria 344

Jon wodorowy 252

Jonity 491

- makroporowate 496, 497

- mikroporowate 496

- nieorganiczne 495

- , oczyszczanie 514

- organiczne 496

- , pęcznienie 513

- , regeneracja 522

Kalces 411

- Kationity 491
- Koagulacja 139
- Kolby miarowe 107
- , rozcieńczanie roztworów 108
- , sprawdzanie pojemności i kalibrowanie 118
- , współmierność z pipetą 119
- Kołoidy 138
- Kolumna jonitowa 513
- Kompleksometria 213, 377
- , podstawy teoretyczne 380
- , podział i rozwój 377
- Kompleksonometria 213, 378
- Komplekson I 385, 396
- II → EDTA
- III 386, 397
- IV → CDTA
- Kompleks koordynacyjnie nasycony 381
- Kompleksy biernie 391
- chelatowe 382
- heteroligandowe 382
- homoligandowe 381
- jednordzeniowe 382
- labilne 391
- metali z EDTA 398
- , trwałość 398
- , określanie trwałości 387
- stopniowe 389
- wielordzeniowe 382
- Kryminologia, zastosowanie analizy śladowej 19
- Krystalizacja 157
- Krystaloidy 137
- Kryształ mieszany 145
- , tworzenie 144
- Krzywa Gaussa 74
- miareczkowania 265
- polarograficzna 25
- poprawek pojemności 122
- procesu wymiany 519, 520
- Ringboma 400
- Krzywe miareczkowania chlorków roztworem AgNO₃ 375
- kompleksometrycznego 401

Krzywe miareczkowania kompleksometrycznego jonów wapnia 406

- magnezu i wapnia 404
- mocnego kwasu mocną zasadą 265
- redoks 327
- H₃PO₄ roztworem NaOH 280
- Na₂CO₃ roztworem HCl 281
- słabego kwasu mocną zasadą 269
- kwasu słabą zasadą 278
- słabej zasady mocnym kwasem 274
- wytrąceniowego 372
- Kwas anionowy 252
- benzoowy 291
- kationowy 252
- etylenodiaminotetraoctowy 386, 397
- salicylowy 407
- sulfosalicylowy 407

Liczba jednostkowych ekstrakcji 456

- koordynacji 381
- charakterystyczna 381
- maksymalna 381
- Ligandy jednofunkcyjne 381
- wielokleszczowe 381

Makroanaliza 57, 58

Manganometria 332

Masa molowa 82

Maskowanie 435

Mechanizm rozpuszczania 155

Mediana 64, 71

Metalowskazniki 407

Metoda analityczna 44

- , czułość 45

- , reakcji 46

- , kryteria oceny 50

- , odtwarzalność 49

- , oznaczalność 46

- , powtarzalność 48

- , precyzja 48, 50

- , uniwersalność 50

- , wykrywalność 46

- Metoda mikrodyfuzji Conwaya 441
- Willarda i Younga 343
- Metody analityczne chemiczne 51, 56
- – instrumentalne 52, 56
- – miareczkowe, podział 212
- mikroanalityczne 59
- rozdzielania i zagęszczania 421
- – ekstrakcyjne 423
- – wykorzystujące różne lotności związków 435
- wymiany jonowej 423
- wytrącaniowe 365, 423
- Mczoanaliza 57, 58
- Miano roztworu (titrantu) 221
- Mianowanie roztworu 217, 221
- – HCl 289
- – KMnO_4 334
- – NaOH 292
- Mianowany roztwór AgNO_3 366
- – EDTA 413
- – jodu 345
- – NaOH 291
- – NH_4SCN 370
- Miareczkowanie bezpośrednie 215
- chelatometryczne 377
- kompleksometryczne 401–406
- mocnego kwasu mocną zasadą 265–269
- odważek substancji wzorcowych 221–231
- odwrotne 215
- podstawieniowe 215
- , pomiar objętości roztworu mianowanego 123
- pośrednie 215
- , punkt końcowy 216
- roztworem EDTA 412
- – – bezpośrednie 412
- – – odwrotne 412
- – – podstawieniowe 413
- roztworów wzorcowych 241–248
- – – słabego kwasu mocną zasadą 269–274
- – – słabą zasadą 278
- – – słabej zasady mocnym kwasem 274–278
- substancji wzorcowych 237–241
- wieloprotonowych kwasów i zasad 279
- w środowisku niewodnym 300

- Miareczkowanie wytrącaniowe 213, 365
- Mikrobiurety 111
- Mikropróbka 22
- Mineralizacja 41, 441
- Minimum wykrywalne 46, 47
- Mol 81
- Molalność 86
- Mureksyd 410
- Naczynia miarowe 106–128
- –, mycie 126
- –, sprawdzanie pojemności i kalibrowanie 113
- Naczynko do mikrodyfuzji Conwaya 442
- Nastawianie miana roztworu jodu na As_2O_3 347
- – – NaOH na kwas solny 292
- – – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 350
- – – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na mianowany roztwór KMnO_4 351
- Objętość martwa kolumny V_{m} 506, 608
- retencji V_R 507
- roztworu 82
- wolna złoza V_i 506, 508
- Obliczanie stężenia molowego roztworu jodu 348
- – – roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 352
- Obliczenia analityczne, podstawowe pojęcia 81
- Odchylenie standardowe 68
- – średniej 70
- – względne 70
- Odczynnik Czugaiewa → dimetylogliksym
- Odczynniki organiczne, właściwości 198
- Oddzielanie Fe od Ni metodą octanową 192
- Odmiana tautometryczna 261
- Odtwarzalność metody 48
- Odważka 105
- Okluzja 144
- Oksydymetria 213, 214

- Osad, dojrzewanie 147
- koloidowy 137
- – galaretowaty 138
- – serowaty 138
- krystaliczny 137
- , oddzielanie od roztworu 168
- , powstawanie 131
- , prażenie 178
- , przechodzenie przez sączek 139
- , przemywanie na sączku 174
- , – przez dekantację 175
- , rozpuszczanie 155–168
- , starzenie 147
- , suszenie 177
- Oznaczanie aldehydu mrówkowego 357
- aniliny i fenolu 308
- As_2O_3 352
- azotynów 340
- Ba^{2+} lub siarczanów 185, 416
- Ca^{2+} 338, 415
- – i Mg^{2+} w wodzie 415
- CH_3COOH 298
- Cl^- metoda Fajansa i Hassela 371
- – – Mohra 367
- – – Volharda 368
- Cr^{3+} 343
- Cu^{2+} 353
- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 343
- Fe 336, 415, 434
- – w postaci tlenku 190
- fenolu 357
- glinu 195
- HCl i H_3PO_4 obok siebie 298
- H_2O_2 342
- – siarkawego i siarczynów 357
- MnO_2 358
- mocnych kwasów 358
- NaOH 293
- NaOH i Na_2CO_3 293
- NH_3 w solach amonowych 296
- Ni^{2+} 414
- – w obecności Fe 190, 195
- Pb^{2+} i Ba^{2+} 358
- podchlorynów 358
- S^{2-} 354

- Oznaczanie SCN^- 357, 371
- substancji o potencjale niższym niż potencjał układu I_2/I^- 356
- – – wyższym niż potencjał układu I_2/I^- 357
- twardości węglanowej wody 295
- wanału 343
- wody krystalizacyjnej 181
- Palnik Bunsena 178
- Mekera 178
- Teclu 178
- Parametry 65
- Partia produktu 29
- Peptyzacja 139
- Pipety 106
- , sprawdzanie pojemności i kalibrowanie 118
- z automatycznym nastawianiem zera 111
- Pojemność buforowa 285
- kolumny, oznaczanie 526
- – mocnych kwasów i zasad 286
- – układu $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 287
- Poprawka na stratę masy w powietrzu 113
- zmianę gęstości wody ze zmianą temperatury 113
- – objętości naczynia ze zmianą temperatury powietrza 114
- Porównanie czułości dwóch metod 45
- Potencjał formalny 320
- normalny 318
- niektórych układów redoks 319
- układu redoks 314
- Powtarzalność metody 48
- Poziom istotności α 77
- ufności 74, 76
- Półmikroanaliza 57
- Prawa podziału 450
- Prawo siły jonowej 159
- Prażenie 180
- Precyzja 49
- metody 48
- Procent zmiareczkowania 265

- Proces sorpcji 515
 – -, przedstawienie graficzne 518
 Protoliza 253
 Próbk(a) 29
 – analityczna 30
 – -, reprezentatywność 31
 – błędy w pobieraniu 37
 – ciała stałego, zasady pobierania 35
 – do badań 30
 – jednostkowa 30
 – mineralizacja 41
 – ogólna 30
 – -, etapy zmniejszania 34
 – pierwotna 30
 – rozpuszczanie 38
 – składniki główne 43
 – -, śladowe 43
 – -, uboczne 43
 – , stapianie 39
 – średnia laboratoryjna 30, 65
 – , zasady pobierania 31, 35, 36
 Przedział stężeń analityczny 46
 – ufności 74–78
 Przenikalność elektryczna 302
 Przesycenie względne → stosunek von Weimarna
 Pseudokwas 261
 Pseudozasada 262
 Punkt końcowy miareczkowania 216, 219
 – – – stechiometryczny 218
 – – – teoretyczny 218
 – równowagi 98
 – równoważności 218
 – przebiegu 516
 – zerowy wagi 98
- Reakcja(e) autoprotolizy 303
 – hydrolizy 250, 254
 – kwas-zasada 249
 – podstawiania 167, 168
 – powstawania par jonowych 462
 – protolizy 253
 – redoks 312
 – -, wpływ pH 322

- Reakcja(e) redoks, wpływ reakcji kompleksowania i wytrącania osadów 324
 – tworzenia chelatów wewnętrznych 463
 – zobojętniania 249, 254
 Redoksymetria 213
 Reduktometria 213
 Reekstrakcja 449
 Reguła faz Gibbsa 450
 Rekrystalizacja 133
 Rozcieńczenie graniczne 47
 Rozdzielacz 472
 Rozdzielanie 421
 Rozkład Gaussa (normalny) 73
 – Studenta, tablica wartości współczynnika t 75
 Rozpuszczalnik(i) amiprotyczne 301
 – protonowy 253
 – protonofilne 301
 – protonogenne 302
 – zasadowe 301
 Rozpuszczalność osadu, wpływ czynników kompleksujących 167
 – -, jonów obcych 162
 – -, pH 163–166
 – -, wspólnego jonu 161
 Rozstęp 72
 Roztwory buforowe 284–287
 – -, maksimum pojemności 286
 – -, zakres pracy 287
 Roztwór KMnO_4 , obliczanie stężenia molowego 336
 – -, przygotowanie i mianowanie 333
 – -, właściwości utleniające 332
 – mianowany 125, 291
 – – jodu 345
 – – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 348
 – -, pomiar masy 125
 – nasycony 134
 – porównawczy 217
 – przesycony 133
 – wzorcowy 217
 – – pierwotny 217
 – – wtórny 217
 Równanie Nernsta 315
 Równowagi Donnana 511

- Sączenie 168
 – przez bibułę 168
 – – tygle z dnem porowatym 172
 Sączki, dobór 168
 – , składanie z osadem 179
 – , spalanie 179
 – , wykonanie 170
 – , zakładanie 169
 Selektowność metody 49
 – odczynnika 49
 Sfera koordynacji, wewnętrzna 380
 – -, zewnętrzna 380
 Siła elektromotoryczna ogniwa 315
 – jonowa (moc) 159
 Skala analizy 57
 Skok miareczkowania 267, 281, 282
 Solc, oznaczanie stężenia 523
 Solwaty 156
 Solwatacja 156
 Sorpcja → proces sorpcji
 Sól kompleksowa 380
 Specyficzność metody 50
 – odczynnika 49
 Sprężona para kwas-zasada 251
 Stała dielektryczna 157
 – dysocjacji 249, 254
 – hydrolizy 250
 – podziału 451
 – równowagi reakcji redoks 320
 Stałe nietrwałości (dysocjacji) kompleksów 389
 – – kompleksów, wykładnik pK 377
 – trwałości (tworzenia) kompleksów 389, 390
 – – stopniowe 389
 – – warunkowe 392
 Statystyczna ocena metody 78
 Stężenie graniczne 46
 – masowe 84
 – molowe 83, 220
 – – elektronów 236
 – – protonów 236
 Stopień dysocjacji 249
 – usieciowania 498
 Stosunek podziału 452

- Stosunek przesycenia S.K. 134
 – – krytyczny 134
 – – von Weimarna 135
 Submikroanaliza 58
 Substancja podstawowa 218
 Substancje wzorcowe do mianowania kwasów 287
 – – – zasad 290
 Sygnał 44
 – analityczny 44
- Średnia arytmetyczna 66
 Średnie odchylenie 67
- Technika ważenia 95
 Teoria Arrheniusa 249
 – elektrolitów mocnych Debye'a i Huckla 158
 – Hantzcha 260
 – Lewisa 256
 – Ostwalda 256
 – protonowa (Brönsteda) 251
 Test Dixona 72
 Tiacetamid (AKT) 152
 Titrant 55
 Trwałość kompleksów 387
 Tryskawka 174
 Tygiel Goocha 174
 – Koeniga 174
 – Schotta 172
 Tytanometria 362
- Układy otwarte 439
 – redoks, aktywność 313
 – zamknięte 439
 Ultramikroanaliza 58
 Ułamek masowy 85
 – molowy 86
 – objętościowy 85
 Uniwersalność metody 50
- Waga analityczna 89, 93
 – aperiodyczna 93, 99–104

- Waga aperiodyczna, metody ważenia 95
 - , schemat 97
 - Cohna 100
 - , czułość 90
 - dźwigowa 92
 - elektromechaniczna 92
 - hydrauliczna 92
 - mikroanalityczna 93, 104
 - , nośność 89
 - odważnikowo-uchyłna 94
 - periodyczna 93, 96
 - , punkt równowagi 98
 - półmikroanalityczna 93
 - sprężynowa 92
 - techniczna 93
 - ultramikroanalityczna 93, 104
 - włącznikowa 94
 - włącznikowo-uchyłna 94, 102
 - zwykła 92
- Wal (val) → gramorównoważnik
- Wariancja zbiorowości generalnej 67
 - - próbnej 67
- Wartościowość główna 383
 - poboczna 383
- Ważenie bezpośrednie 95
 - podwójne (metodą Gaussa) 95
 - przez podstawienie 95
 - , metoda małych wahań 98
- Woda anionowa 181
 - higroskopijna 181
 - konstytucyjna 183
 - koordynacyjna kationowa 181
 - krystalizacyjna 181
 - zeolityczna 182
- Wodoroftalan potasu 290
- Wodorojodan potasu 291
- Wskaźniki, barwa pośrednia 257
 - , blokowanie 410
 - , błąd (efekt solny) 260
 - dwubarwne 260
 - jednobarwne 260
 - kompleksometryczne 407
 - kwasowo-zasadowe 256-264
 - , charakterystyka 260
 - , formy tautometryczne 261

- Wskaźniki metalochromowe 408
 - mieszane 260
 - redoks 325
 - , charakterystyka 327
 - , stała dysocjacji 257
 - uniwersalne 260
- Współczynnik aktywności γ 158
 - ekstrakcji → stosunek podziału
 - - odczynnika 453
 - oddzielenia 427
 - odzysku 454
 - podziału 422
 - - D_s 501
 - - , obliczanie 503
 - , objętościowy D_s 501
 - reakcji ubocznych α 469
 - rozdzielania 459
 - równoważności alkacymetryczny 233
 - - redoksymetryczny 233
 - selektywności 501
 - - poprawiony 501
 - zatrzymania R_R 427
- Współmierność kolby i pipety 119
- Współstrękanie 140
 - , sposoby zapobiegania 147
 - z nośnikiem 427
- Wydzielanie śladów z nośnikiem 434
- Wynik wątpliwy 64
- Wytrącanie anionów kwasów tlenowych 154
 - następce 146
 - osadów, odczynniki organiczne 197
 - , współczesne techniki 154
 - - z roztworów jednorodnych 148-151
 - selektywne 423
 - siarczków 151
 - soli zasadowych 153
 - wodorotlenków 153
- Wzorzec miareczkowania 290
 - pierwotny 217
 - wtórny 217
- Zagęszczanie 422
- Zakres zmiany barwy wskaźnika 260

- Zarodki krystalizacji 131
- Zasada anionowa 252
 - doboru wskaźników 283
 - oznaczania w środowisku niewodnym 305
 - rozdzielania składników 422
- Zbiorowość generalna 65
- Zbiorowość próbna 65
- Zgłębnik 31, 33
- Zol 139
- Żel 139

Względne masy atomowe pierwiastków (1983 r.)

Liczba ato- mowa	Pierwiastek	Sym- bol	Względna masa atomo- wa j.m.at.	Liczba ato- mowa	Pierwiastek	Sym- bol	Względna masa atomo- wa j.m.at.
1	Wodór	H	1,00794 ± 7	43	Technet	Tc	97,907
2	Hel	He	4,0026	44	Ruten	Ru	101,07 ± 3
3	Lit	Li	6,941 ± 3	45	Rod	Rh	102,9055
4	Beryl	Be	9,01218	46	Pallad	Pd	106,42
5	Bor	B	10,811	47	Srebro	Ag	107,8682 ± 3
6	Węgiel	C	12,011	48	Kadm	Cd	112,411
7	Azot	N	14,0067	49	Ind	In	114,82
8	Tlen	O	15,9994 ± 3	50	Cyna	Sn	118,710
9	Fluor	F	18,9984	51	Antymon	Sb	121,75 ± 3
10	Neon	Ne	20,1797	52	Tellur	Te	127,60 ± 3
11	Sód	Na	22,98977	53	Jod	I	126,9045
12	Magnez	Mg	24,305	54	Ksenon	Xe	131,29 ± 3
13	Glin	Al	26,98154	55	Cez	Cs	132,9054
14	Krzem	Si	28,0855 ± 3	56	Bar	Ba	137,33
15	Fosfor	P	30,97976	57	Lantan	La	138,9055 ± 3
16	Siarka	S	32,066	58	Cer	Ce	140,12
17	Chlor	Cl	35,453	59	Przycodym	Pr	140,9077
18	Argon	Ar	39,948	60	Neodym	Nd	144,24 ± 3
19	Potas	K	39,0983	61	Promet	Pm	144,913
20	Wapń	Ca	40,08	62	Samar	Sm	150,36 ± 3
21	Skand	Sc	44,9559	63	Europ	Eu	151,965
22	Tytan	Ti	47,88 ± 3	64	Gadolin	Gd	157,25 ± 3
23	Wanad	V	50,9415	65	Terb	Tb	158,9253
24	Chrom	Cr	51,996	66	Dysproz	Dy	162,50 ± 3
25	Mangan	Mn	54,938	67	Holm	Ho	164,930
26	Żelazo	Fe	55,847 ± 3	68	Erb	Er	167,26 ± 3
27	Kobalt	Co	58,9332	69	Tul	Tm	168,9342
28	Nikiel	Ni	58,69	70	Iterb	Yb	173,04 ± 3
29	Miedź	Cu	63,546 ± 3	71	Lutet	Lu	174,967
30	Cynk	Zn	65,39	72	Hafn	Hf	178,49 ± 3
31	Gal	Ga	69,72	73	Tantal	Ta	180,9479
32	German	Ge	72,61	74	Wolfram	W	183,85 ± 3
33	Arsen	As	74,9216	75	Ren	Re	186,207
34	Selen	Se	78,96 ± 3	76	Osm	Os	190,2
35	Brom	Br	79,904	77	Iryd	Ir	192,22 ± 3
36	Krypton	Kr	83,80	78	Platyna	Pt	195,08 ± 3
37	Rubid	Rb	85,4678 ± 3	79	Złoto	Au	196,9665
38	Stront	Sr	87,62	80	Rtęć	Hg	200,59 ± 3
39	Ittr	Y	88,9059	81	Tal	Tl	204,383
40	Cyrkon	Zr	91,224	82	Ołów	Pb	207,2
41	Niob	Nb	92,9064	83	Bismut	Bi	208,9804
42	Molibden	Mo	95,94				

Zapraszamy
do naszej
księgarni internetowej
www.wnt.com.pl

Można tam znaleźć
szczegółowe informacje
o naszych książkach,
m.in. omówienie, spis treści.

00730