

# **CHEMIA ANALITYCZNA**

## **WPROWADZENIE**

WYDZIAŁ FARMACEUTYCZNY  
*Zakład Chemii Analitycznej*

informacje i materiały:  
[zcha.umed.pl](http://zcha.umed.pl)

## **Imię i nazwisko osoby prowadzącej/osób prowadzących:**

prof. Elżbieta Brzezińska, dr Grażyna Żydek, dr Cecylia Mielczarek, dr Jarosław Pyzowski, prof. Anna Sobańska, dr Karolina Wanat, dr Arleta Borowiak, dr Ireneusz Bilichowski, mgr Jolanta Grawender, mgr Adam Hekner

## **Wymagania wstępne:**

Wiedza i umiejętności w zakresie zrealizowanego programu studiów.

### **Wiedza:**

- Zna objęte programem metody analizy ilościowej i jakościowej;
- Zna pochodzenie błędów w analizie oraz metody walidacji;
- Zna zasady wyboru metody analitycznej;

### **Umiejętności:**

- Ma umiejętność doboru metody analitycznej;
- Ma umiejętność **wykonania czynności laboratoryjnych**;
- Potrafi wykonać poprawnie analizy objęte programem;
- Potrafi dokonać oceny wiarygodności wyniku analizy;
- Potrafi rozwiązywać zadania rachunkowe z zakresu analizy chemicznej.

### **Kompetencje społeczne:**

- świadomość wartości i odpowiedzialności za własne wyniki pracy;
- gotowość do podjęcia pracy zespołowej.

# Wykaz literatury podstawowej:

Pod redakcją Ryszarda Kocjana

*Chemia analityczna;*

Zdzisław Szmaj, Tadeusz Lipiec

*Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej;*

Materiały dostępne na stronie internetowej.

# Chemia analityczna (analityka)

jest działem chemii zajmującym się zbieraniem i interpretowaniem danych o układach materialnych w zakresie:

- rodzaju i ilości składników,
- ich przestrzennym uporządkowaniu,
- rozmieszczeniu,
- zmianach zachodzących w czasie.

Ich interpretacja bywa bardzo złożona. Często wykorzystuje metody matematyczne – chemometryczne.

Nauka ta ma charakter podstawowy i stosowany. Szeroki zakres zastosowań powoduje różnicowanie szybkości i kierunku rozwoju stosowanych metod i technik. Poszerzająca się wiedza medyczne, biochemiczna i farmaceutyczna, spowodowała powstanie bardzo wielu możliwości analitycznych w tym zakresie. Tłumaczy to wielkie zmiany w podejściu do analizy w każdym obszarze potrzeb i w czasie.

Wyniki analiz dostarczają informacji w zakresie:

## **1. Składu układów materialnych**

– jakie składniki występują w próbce

*(analiza jakościowa)*

– w jakiej ilości występują składniki

*(analiza ilościowa)*

Odpowiadają na pytanie:

**co?** lub **ile?**



## 2. Struktury cząsteczek i ciał stałych (*analiza strukturalna*)

- wzorów strukturalnych  
(*analiza strukturalna jakościowa*)
- przestrzennej struktury cząsteczki  
(*analiza strukturalna ilościowa*)
- struktury ciał stałych  
(*analiza krystalograficzna*)

Odpowiadają na pytanie:

**jaka jest struktura?**



### **3. Przemian zachodzących w czasie i przestrzeni w obrębie próbki**

*(analiza procesowa lub dynamiczna)*

– zmiany ilości składników w czasie

*(analiza procesowa dwuwymiarowa)*

– zmiany ilości i rodzaju składników w zależności od czasu

*(analiza procesowa trójwymiarowa)*

Odpowiadają na pytanie:

**jak przebiega?**

## 4. Niejednorodności ciał stałych – rozmieszczeniu danego składnika w próbce (*analiza rozmieszczenia – analiza powierzchni*)

– badania morfologii powierzchni ciał stałych  
(*analizie powierzchni*)

– badania w objętości ciał stałych  
(*analizie mikroobszarów*)

Współczesna analiza powierzchni jest nowoczesną wersją tradycyjnej mikroanalizy – całkowita liczba atomów, jako źródła sygnału jest rzędu 100 atomów

Odpowiadają na pytanie:

**jak są rozmieszczone badane składniki?**

**5. Formy chemicznej występowania  
pierwiastków oraz ich fizycznej  
charakterystyki**

**(*specjacja*). Identyfikacja tych form i  
ich ilościowe oznaczenie w badanym  
obiekcie nazywane jest *analizą  
specjacyjną*.**

Odpowiadają na pytanie:

**jaka jest forma chemiczna i  
charakterystyka fizyczna  
pierwiastków?**

# **Źródło informacji analitycznej**

Procesy fizyczne i chemiczne niosące informacje analityczne.

- związane z właściwościami atomów
- związane z właściwościami cząstek
- związane z właściwościami cząsteczek
- związane z właściwościami układów fazowych



## **Proces analityczny**

Proces analityczny posiada określone etapy. Realizacja wszystkich przedstawionych etapów niezbędna jest wyłącznie w przypadku kompleksowej analizy próbki nieznannej lub programowania nowej procedury. W kolejności wykonuje się następujące prace:

# Etapy procesu analitycznego

## Określenie zakresu problemu i potrzeb planowanej analizy

- poziom dokładności,
- dopuszczalny koszt,
- rodzaj oczekiwanej informacji analitycznej.

## Wybór techniki i metody

- wybór techniki na podstawie możliwości próbki i zawartego w niej analitu (skutecznej dla żądanych potrzeb analizy);
- wybór metody, w obrębie wybranej techniki;
- decyzja o podjęciu badania wybraną metodą na podstawie oceny wyników wykonanych prób.

## Pobieranie próbki

- najmniejsza *próbka reprezentatywna* dla populacji generalnej – obiektu badanego;
- *próbka laboratoryjna* przeznaczona do analizy;
- *próbka analityczna* w całości przeznaczona do jednego oznaczenia lub wykorzystywana bezpośrednio do badania.

### Wstępna obróbka i kondycjonowanie próbki

Przeprowadzenia próbki do roztworu: *rozpuszczanie, roztwarzanie, stapianie próbek, mineralizacja.*

Wydzielanie, rozdzielanie i zateżnianie analitu: *sączenie, strącanie, wirowanie, ekstrakcja, krystalizacja, chromatografia, destylacja, absorpcja, adsorpcja, filtracja, dializa.*

Maskowanie czynników zakłócających pomiar: *usuwanie interferencji.*



## **Analiza jakościowa**

- przeprowadzenie prób w określonych, powtarzalnych warunkach;
- wykonanie analogicznych prób z materiałem odniesienia, do celów porównawczych.

## **Analiza ilościowa**

- przygotowanie wzorców ze znaną ilością analitu lub czystych odczynników;
- kalibrowanie aparatury w celu określenia wielkości sygnału;
- pomiar sygnału w warunkach analogicznych do pomiaru wzorca;
- obliczenie, opracowanie i walidacja wyników

## **Przygotowanie końcowego sprawozdania**

- opis procedury analitycznej;
- wyniki i ich opracowanie statystyczne;
- szczegółowy opis problemów na kolejnych etapach analizy.

## **Ocena podstawowego problemu**

- dyskusja wyników pod kątem ich istotności w rozwiązaniu problemu.

## **Ocena wiarygodności wyników analizy**

- zawiera opis procedury walidacyjnej, potwierdzającej wartość uzyskanych wyników analizy.

**Metody analizy chemicznej** zwane także **klasycznymi** wykorzystują odpowiednie **reakcje chemiczne**, które pozwalają wykryć i oznaczyć ilościowo badany składnik

**Metody analizy instrumentalnej** wykorzystują charakterystyczne **właściwości fizyczne** lub **fizykochemiczne** substancji do jej identyfikacji i ilościowego oznaczenia.

**ANALIZA WAGOWA  
(GRAWIMETRIA)**

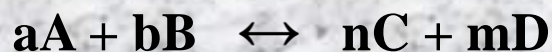
# Grawimetria

Jest to technika analityczna, w której waży się otrzymany, stały, trwałe związek, o znanym składzie i na podstawie jego masy wyznacza zawartość analitu w próbce.



# Stan równowagi chemicznej

Obserwowana szybkość reakcji odwracalnej równa jest różnicy szybkości dwu reakcji – tworzenia i rozpadu lub innych przekształceń zachodzących w obie strony



Szybkość przebiegu reakcji  $v_1 = k_1[A]^a[B]^b$ ;  $v_2 = k_2[C]^n[D]^m$

W stanie równowagi **obie reakcje zachodzą nadal, skład mieszaniny nie zmienia się**. [A], [B], [C] i [D] pozostają stałe i zależne są od wartości współczynników proporcjonalności, których stosunek nie ulega zmianie bez względu na skład mieszaniny

$$K = \frac{[C]^n[D]^m}{[A]^a[B]^b}; K = \frac{k_1}{k_2}$$

**W stanie równowagi chemicznej i w stałej temperaturze *stosunek iloczynu stężeń molowych produktów reakcji do iloczynu stężeń molowych substratów ma wartość stałą, zwaną stałą równowagi reakcji chemicznej*.**

**Zmiana stężenia któregośkolwiek składnika powoduje natychmiastową i nieuniknioną zmianę stężenia innych składników dla ponownego doprowadzenia do stanu równowagi (K)**

**Nawet w roztworze nasyconym istnieje stan równowagi chemicznej pomiędzy osadem trudno rozpuszczalnej soli a obecnymi w roztworze jonami, które z niego powstają.**



# Rozpuszczanie i narastanie osadu jako reakcja odwracalna

Rozpuszczanie odbywa się stale z jednakową prędkością, proporcjonalnie do **powierzchni kryształu i temperatury** (wpływ na współczynnik **k**).

Nie zależą od **stężenia jonów w roztworze**.

$$v_r = k_r p$$

Wzrost kryształów jest proporcjonalny do **stężenia jonów w roztworze**.

$$v_n = k_n [A]^a [B]^b$$

# Stężenie efektywne jonów

Aktywność obecnych w roztworze jonów zależy od ich ruchliwości. Stężenie jonów jest aktywnością – stężeniem efektywnym ( $a$ ).

$$a = f c(\text{analityczne})$$

$f$  – współczynnik aktywności (od 0 do 1), wyznaczany doświadczalnie lub wyliczany ze wzoru Hückla:  $\log f = -0,5z^2\mu$

## Siła jonowa $\mu$

jest miarą natężenia pola elektrycznego istniejącego w roztworze.

$$\mu = 1/2(C_1z_1^2 + C_2z_2^2 + \dots + C_nz_n^2) = 1/2\sum C_jz_j^2$$

Jest połową sumy iloczynów stężeń molowych ( $C$ ) wszystkich poszczególnych rodzajów jonów, obecnych w roztworze przez kwadrat ich ładunków ( $z$ ).

# Zasady ogólne miary stężenia efektywnego roztworów

1. Aktywność  $a$  czystych substancji stałych i ciekłych oraz gazów pod ciśnieniem 1 atm. równe jest **1**
2. Aktywność  $a$  rozpuszczalnika oraz rozcieńczonych roztworów równa jest **1**
3. Dla substancji rozpuszczonej w dużym rozcieńczeniu  $a \sim c$  (analityczne)
4. Znaczące odstępstwa mają miejsce gdy moc jonowa  $\mu > 1$

## **Reguły stosowane w obliczeniach uwzględniających siłę jonową roztworów**

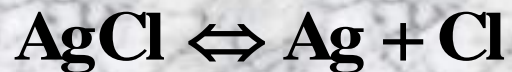
Siła jonowa roztworów zawierających tylko jony jednowartościowe jest równa sumie stężeń molowych soli obecnych w roztworze;

W roztworach o jednakowej sile jonowej wszystkie jony tej samej wartościowości wykazują jednakowy współczynnik aktywności (jeżeli roztwory są dostatecznie rozcieńczone);

Wraz ze zwiększeniem wartościowości jonu oraz ze zwiększeniem siły jonowej roztworu współczynnik aktywności maleje.



Równanie **stałej równowagi chemicznej** dla reakcji  
rozpuszczania chlorku srebra



$$K = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}; a_{\text{AgCl}} = 1(\text{pkt.1}); K = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \sim c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-} (\text{pkt.3})$$

W roztworze nasyconym soli trudno rozpuszczalnej, iloczyn stężenia jonów, na które ta sól dysocjuje jest w danej temperaturze wielkością stałą – **iloczynem rozpuszczalności** danej soli lub innego trudno rozpuszczalnego elektrolitu.

$$I_r = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{B}^+][\text{A}^-] = \frac{k_r p}{k_n} = I_r (K_{sp}; L; S)$$

**Ir** jest iloczynem stężeń wszystkich jonów



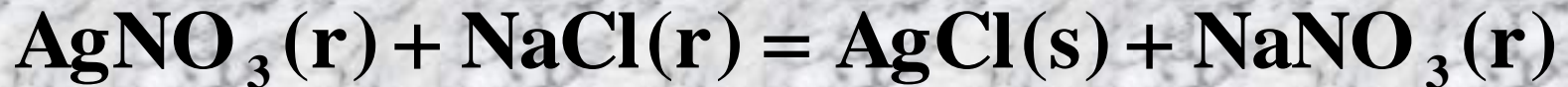
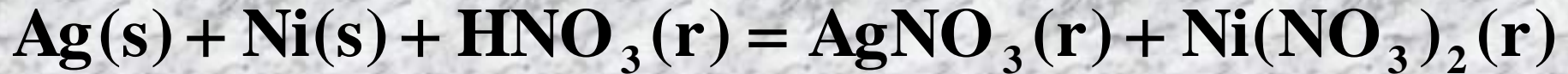
$$\text{Ir} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-][\text{OH}^-][\text{OH}^-] = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

ogólnie **Ir** związku o wzorze:



# Etapy analizy grawimetrycznej

## 1. Wyodrębnienie pierwiastka badanego



## 2. Strącanie

- a. Odczynnik strącający
- b. Ogrzewanie roztworów
- c. Szybkość strącania i stałe mieszanie
- d. Kontrola zakończenia stracenia
- e. Dojrzewanie osadu



# Wymagane cechy osadu w analizie grawimetrycznej

1. Jest **jak najtrudniej rozpuszczalny**;
2. Posiada **ściśle określony skład chemiczny**;
3. Jest **maksymalnie czysty**;
4. Posiada **dogodną w sączeniu i przemywaniu strukturę**;
5. Korzystne są osady o **dużych masach cząsteczkowych**;
6. Powinien być **wytrącany możliwie wolno**

### 3. Sączenie

- a. Rodzaje sączków: ilościowe (bezpopiłowe), tygle z filtrem ze szkła spiekanego lub porcelany.
- b. Przygotowanie sączków: suszenie (do stałej masy), ważenie.

### 4. Oczyszczanie

- a. Przemywanie osadu z udziałem odczynnika wytrącającego.

## 5. Suszenie i ogrzewanie

- a. W temperaturze pokojowej, w **eksykatorze** (również próżniowym).
- b. W podwyższonej temperaturze, w **piecach** lub bezpośrednio nad palnikiem.

## 6. Ważenie

- a. Odtworzenie warunków jak przy ważeniu wstępnym tygla lub sączka (**zawsze w tej samej temperaturze!**)
- b. Ważenie do stałej masy

# **Czynniki wpływające bezpośrednio na jakość osadu**

## **Wpływ wspólnego jonu**

Wspólnym jon – jeden z jonów, na jakie dysocjuje związek o charakterze elektrolitu.

- a. służy dokładnemu wytrącaniu osadów**
- b. zabezpieczeniu analitu przed stratami  
w trakcie oczyszczania**

**Przykład zmniejszenia straty jonów srebra, oznaczanych w postaci chlorku srebra, przy użyciu roztworu chlorku sodu.**

$$K_{\text{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

w nasyconym roztworze stężenie jonów srebra:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

zastosowanie 0,5 M roztworu NaCl spowoduje zmianę:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{0,5} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

aktualne stężenie jonów srebra w roztworze zmniejszy się:

$$\frac{1 \cdot 10^{-5} \text{ M}}{2 \cdot 10^{-10} \text{ M}} = 0,5 \cdot 10^5 = 50.000 \text{ razy}$$



# Efekt solny

Obecność w roztworze **obcych jonów** lub **jonów wspólnych w dużym nadmiarze** powoduje stopniowe ograniczenie ruchliwości jonów, a tym samym **zmniejszenie aktywności** – **f** tych jonów.

$$I_{r_{BA}} = f_B [B^+] \cdot f_A [A^-]$$

**zmniejszenie faktora f musi spowodować zwiększenie stężenia jonów**

**Im większą siłę jonową ma zastosowany roztwór dodany, tym większy efekt solny wywiera.**

# Wpływ jonów wodorowych.

Obecność jonów wodorowych wpływa niekorzystnie na efekt całkowitego wytrącenia wodorotlenków i soli słabych kwasów – łatwe wypieranie z osadów anionów i ucieczka kationów do roztworu.

Aniony słabych kwasów lub zasad przeprowadzane są w słabo zdysocjowane kwasy i tym samym zmniejszają stężenie anionu w roztworze. Powoduje to natychmiastowe wyrównanie stężenia jonów przez ich ucieczkę z osadu.



## Przykład zwiększenia rozpuszczalności wodorotlenku żelaza(III) w środowisku kwaśnym:

$$I_{r_{\text{Fe(OH)}_3}} = 1 \cdot 10^{-39} \text{ bez dodatku kwasu,}$$

$$I_r = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1 \cdot 10^{-39}$$

$$\text{w pH} = 2 \text{ (pOH} = 12)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1 \cdot 10^{-39}}{[1 \cdot 10^{-12}]^3} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{w pH} = 3 \text{ (pOH} = 11)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1 \cdot 10^{-39}}{[1 \cdot 10^{-11}]^3} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

## Hydroliza osadów.

Zjawisko to najczęściej obserwowane jest w przypadku soli słabych kwasów lub/i słabych zasad.

Obecność wody prowadzi do powstania słabo zdysocjowanych połączeń anionów lub kationów soli z wodą, przez co ubywa tych jonów w roztworze. Powoduje to natychmiastowe wyrównanie stężenia jonów przez ich ucieczkę z osadu.

## **Temperatura.**

Podwyższenie temperatury powoduje zwiększenie stałej szybkości rozpuszczania  $k$ , co bez względu na stężenie jonów zwiększa szybkość rozpuszczania soli.

## **Masa cząsteczkowa trudno rozpuszczalnego związku (osadu)**

Zwiększenie masy cząsteczkowej osadu (dla soli o porównywalnym  $I_r$ ) służy zasadzie **minimalnej straty oznaczanych jonów**.

**Przykład oznaczania jonów magnezu, przy  
średniej stracie 0,01 g osadu:**

**$\text{Mg}(\text{OH})_2$  m.cz. ok. 58; Mg% = ok. 40%**

**$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  m.cz. ok. 136; Mg% = ok.18%**

**$\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  m.cz. ok. 312; Mg% = ok. 8%**

**Strata jonów magnezu wyniesie odpowiednio:  
0,004 g, 0,0018 g i 0,0008 g**