

Projekt "Operacja - Integracja 3.0!" - III etap wdrażania Zintegrowanego Programu Uczelni jest współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach programu Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego 2021-2027 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Plus, umowa nr FERS.01.05-IP.08-0226/23-00

Materiały dydaktyczne (SKRYPT)

dla studentów I roku

kierunku FARMACJA

do przedmiotu Chemia analityczna

Przewodnik laboratoryjny

Analiza klasyczna

AUTORZY: Elżbieta Brzezińska, Grażyna Żydek, Karolina Wanat,
Jarosław Pyzowski, Anna Sobańska, Arleta Borowiak

Łódź, 2026

Niniejszy materiał dydaktyczny (skrypt) powstał w ramach realizacji przez Uniwersytet Medyczny w Łodzi projektu pt.: "Operacja - Integracja 3.0!" - III etap wdrażania Zintegrowanego Programu Uczelni, który jest współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach programu Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego 2021-2027 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Plus, umowa nr FERS.01.05-IP.08-0226/23-00

CHEMIA ANALITYCZNA

PRZEWODNIK LABORATORYJNY

ANALIZA KLASYCZNA

Spis treści

- I. Przebieg i organizacja przedmiotu „Chemia analityczna” (str. 3 – 5)
- II. Bezpieczeństwo i higiena pracy w laboratorium chemicznym – podstawowe zasady (str. 6 – 12)
- III. Wyposażenie laboratorium analitycznego. Sprzęt laboratoryjny (str. 13 – 21)
- IV. Technika pracy laboratoryjnej (str. 22 – 38)
- V. Techniki i metody chemicznej analizy ilościowej – analizy klasycznej (str. 39 – 68)
- VI. Reguły wykonywania obliczeń i zaokrąglania wyników (str. 69 – 71)
- VII. Sposób pisania sprawozdań z doświadczeń analizy klasycznej (str. 72 – 75)
- VIII. Słowniczek podręczny terminów używanych w chemii analitycznej (str. 76 – 80)

UWAGA!

Źródła i zakres treści obowiązujących do przygotowania na zajęcia praktyczne, wskazane są w treści „instrukcji do ćwiczeń” – „materiały dydaktyczne”, na stronie Zakładu Chemii Analitycznej.

Podręczniki: Chemia Analityczna – pod redakcją Ryszarda Kocjana; PZWL, 2023

D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch *Podstawy Chemii Analitycznej* PWN, 200

Materiały przygotowane przez Zakład Chemii Analitycznej dostępne na stronie internetowej

I. Przebieg i organizacja przedmiotu „Chemia analityczna”

W Zakładzie Chemii Analitycznej prowadzimy przedmiot „Chemia analityczna” przeznaczony dla studentów kierunku farmacja. Jego szczegółowy przebieg zawarty jest w „karcie przedmiotu”, czyli przewodniku dydaktycznym, zamieszczonym w systemie Wirtualnej Uczelni (WU) oraz na stronie dydaktycznej Zakładu Chemii Analitycznej.

W semestrze letnim I roku studiów odbywają się ćwiczenia, w liczbie ośmiu sześciogodzinnych spotkań oraz 5 dwugodzinnych wykładów. Ćwiczenia związane są ze zdobyciem wiedzy i umiejętności z zakresu poprawnej pracy laboratoryjnej oraz wykonywania oznaczeń metodami wolumetrycznymi. Przygotowanie teoretyczne do zajęć i dokładność wykonania ćwiczeń są oceniane każdorazowo. W tym czasie zdobywają Państwo również umiejętność rozwiązywania zadań rachunkowych. Na ćwiczeniach odbywają się sprawdziany z rozwiązywania wskazanych działów zadań rachunkowych, które są oceniane. Średnia ocen z tych sprawdzianów wliczana jest do ogólnej oceny zajęć praktycznych. Na zakończenie ćwiczeń, organizowane jest kolokwium sprawdzające. Ponieważ przedmiot jest kontynuowany w semestrze zimowym II roku studiów, materiał zaliczony tym sprawdzianem, jest automatycznie zaliczony na egzaminie końcowym. I rok studiów otrzymuje zaliczenie na ocenę, na podstawie realizacji zajęć praktycznych w semestrze letnim (decyduje punktacja wykonania ćwiczeń i ocena sprawdzianów rachunkowych), bez oceny z kolokwium.

W semestrze trzecim studiów, na II roku, odbywają się ćwiczenia, wykłady i zajęcia praktyczne dotyczące analizy instrumentalnej. Prowadzimy 5 dwugodzinnych wykładów, 10 godzin ćwiczeń i 45 godzin zajęć praktycznych z zastosowaniem różnej aparatury analitycznej. Przygotowanie teoretyczne do zajęć i wykonanie ćwiczeń jest oceniane na każdych zajęciach.

Egzamin końcowy dotyczy niezaliczonej części efektów uczenia się z drugiego semestru i całości semestru trzeciego. **Egzamin ma charakter pisemny.** Ocena z części pisemnej stanowi część wyniku końcowego zaliczenia przedmiotu. Wynik końcowy zaliczenia przedmiotu obliczany jest po uzyskaniu zaliczenia **każdego efektu uczenia się**, wymienionego w „karcie przedmiotu”, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 lipca 2019 r. w sprawie standardów kształcenia przygotowującego do wykonywania zawodu lekarza, lekarza dentysty, farmaceuty, pielęgniarki, położnej, diagnosty laboratoryjnego, fizjoterapeuty i ratownika medycznego. Oznaczenia są zgodne z treścią Rozporządzenia:

Ogólne

Wiedza – student zna i rozumie:

O.W4 metody i techniki badania substancji i produktów leczniczych pod względem fizykochemicznym, farmaceutycznym, farmakokinetycznym, farmakologicznym, toksykologicznym i klinicznym ++;

Umiejętności – student potrafi:

O.U3 prowadzić badania chemiczne, farmaceutyczne, farmakologiczne, toksykologiczne oraz badania skuteczności i bezpieczeństwa substancji i produktów leczniczych ++;

O.U11 komunikować się ze współpracownikami w zespole i dzielić się wiedzą ++;

Kompetencje – student jest gotów do:

O.K2 dostrzegania i rozpoznawania własnych ograniczeń, dokonywania samooceny deficytów i potrzeb edukacyjnych ++;

O.K3 wdrażania zasad koleżeństwa zawodowego i współpracy w zespole specjalistów, w tym z przedstawicielami innych zawodów medycznych, także w środowisku wielokulturowym i wielonarodowościowym +;

O.K8 formułowania wniosków z własnych pomiarów lub obserwacji +++;

Szczegółowe

Wiedza – student zna i rozumie:

B.W11 - klasyczne metody analizy ilościowej: analizę wagową, analizę objętościową +++;

B.W12 - podstawy teoretyczne i metodyczne technik spektroskopowych, elektrochemicznych, chromatograficznych i spektrometrii mas oraz zasady funkcjonowania urządzeń stosowanych w tych technikach +++;

B.W13 - pochodzenie błędów w analizie oraz zasady walidacji metod +++;

B.W14 - kryteria wyboru metod analitycznych ++.

Umiejętności – student potrafi:

B.U6 przeprowadzać walidację metody analitycznej ++;

B.U7 wykonywać analizy jakościowe i ilościowe pierwiastków oraz związków chemicznych oraz oceniać wiarygodność wyniku analizy +++;

B.U8 przeprowadzać badania kinetyki reakcji chemicznych ++;

B.U11 wykorzystywać narzędzia matematyczne, statystyczne i informatyczne do opracowywania, interpretacji i przedstawiania wyników doświadczeń, analiz i pomiarów; Potrafi rozwiązywać zadania rachunkowe w zakresie klasycznej analizy ilościowej i analizy instrumentalnej +++.

Każdy efekt uczenia się oceniany jest odrębnie, z użyciem średniej punktacji, bez zaokrąglania w górę (np. pkt 1–1,99 – ocena dostateczna), uzyskanej dla danego efektu: 1 pkt – ocena dostateczna; 2 pkt – ocena dość dobra; 3 pkt – ocena dobra; 4 pkt – ocena ponad dobra; 5 pkt – ocena bardzo dobra; 0 pkt – ocena niedostateczna. Efekt uczenia się może być zaliczony po uzyskaniu średniej 1 pkt.

Przygotowanie do zajęć praktycznych (kartkówki z zadań i teoria w zakresie tematu ćwiczenia) są punktowane i wpływają na ocenę, ale ich zaliczenie nie zwalnia z rozliczenia na egzaminie lub kolokwium. Ocena końcowa obliczana jest po uzyskaniu co najmniej 1 punktu (średnio) z każdego efektu uczenia się, według wzoru:

$$(\bar{W}) \times 50\% + (\bar{U}) \times 40\% + (\bar{K}) \times 10\% = 1 - 5 \text{ punktów}$$

Prosimy o szczegółowe zapoznanie się z „kartą przedmiotu” CHEMIA ANALITYCZNA w Wirtualnej Uczelni lub na stronie Zakładu Chemii Analitycznej: https://zcha.umed.pl/materialy_dydaktyczne,22.html

Wszystkie zajęcia praktyczne przedmiotu realizowane są w laboratorium chemicznym. Na początkowych zajęciach prowadzimy więc naukę właściwego postępowania laboratoryjnego i wykonywania czynności laboratoryjnych, zapewniające wiarygodność wyników analitycznych. Te ćwiczenia pozwolą Państwu na swobodną i skuteczną pracę analityczną, unikanie popularnych błędów i unikania niebezpieczeństw pracy w laboratorium chemicznym. Niniejszy skrypt przedstawia i systematyzuje teoretyczne zasady postępowania. Z tego powodu nadaliśmy mu podtytuł: PRZEWODNIK LABORATORYJNY. Zamieszczony w nim tekst pozwoli Państwu zauważyć, że nawet najprostsza czynność (np. mycie szkła laboratoryjnego), w chemii analitycznej traktowana jest bardzo poważnie i według wielu ustalonych zasad, które zapewniają dobrą jakość pracy analityka. Przebieg ćwiczeń, związanych z podstawowymi czynnościami laboratoryjnymi, są dostępne w „materiałach dydaktycznych”, w zakładce „instrukcje do ćwiczeń”, „analiza klasyczna”.

Znajomość materiału teoretycznego obowiązuje na ćwiczeniach i egzaminie. Wykonanie ćwiczeń oceniane jest w ich przebiegu.

II. Bezpieczeństwo i higiena pracy w laboratoriach chemicznych – podstawowe zasady

Zgromadziliśmy w tym rozdziale podstawowe zasady postępowania w laboratorium chemicznym, jakim jest również pracownia chemii analitycznej. Praca wykonywana zgodnie z tymi zasadami pozwala zachować bezpieczeństwo, zmniejszać ryzyko wypadków oraz popełniania błędów w wykonaniu ćwiczeń. Przybliżymy też procedury postępowania w sytuacjach awaryjnych. Dodatkowe przepisy postępowania w laboratorium ćwiczeń przedmiotu „Chemia analityczna” znajdują się w pracowni studenckiej jako:

Przepisy porządkowe w pracowni „Chemii analitycznej”;

Podstawowe zasady BHP w pracowni „Chemii analitycznej”;

Obowiązki DYŻURNEGO na ćwiczeniach.

Podstawowe zasady BHP w laboratorium

Odzież ochronna i środki ochrony osobistej:

1. Obowiązkowe jest używanie odpowiednich środków ochrony indywidualnej:
 - a. czysty fartuch ochronny, powinien być zapinany na guziki (nie stosować zamków błyskawicznych) i sporządzony z materiału bawełnianego lub wełnianego (nie należy używać fartuchów uszytych z łatwopalnych materiałów syntetycznych);
 - b. ochronne okulary, maska ochronna i osłona twarzy;
 - c. rękawice (w sytuacjach, w których jest to konieczne);
 - d. wygodne obuwie na płaskim obcasie z podeszwą antypoślizgową;
 - e. przy długich włosach konieczne jest ich związanie;
 - f. powinno się zdjąć biżuterię (pierścienie, obrączki, bransolety, naszyjniki).
2. Praca w laboratorium bez, wymaganych rodzajem wykonywanej czynności, środków ochrony jest zabroniona.

Stanowisko pracy – porządek i organizacja:

1. Stanowisko pracy musi być utrzymywane w czystości i porządku. W tym celu powinno być **sprzątane na bieżąco**. Wszystkie niepotrzebne rzeczy powinny być niezwłocznie odkładane na miejsce.
2. W laboratorium chemicznym **nigdy nie jemy ani nie pijemy**. Nigdy też nie przechowujemy substancji chemicznych w naczyniach stołowych ani nie umieszczamy ich w opakowaniach po żywności.

Praca z substancjami chemicznymi:

1. Wszystkie prace z substancjami łatwopalnymi, toksycznymi lub żrącymi wykonujemy pod wyciągiem.
2. Nie należy gromadzić na stole laboratoryjnym używanych odczynników chemicznych.
3. Pojemniki zawierające substancje chemiczne muszą być prawidłowo oznakowane.
4. Etykiety na pojemnikach nie mogą być usuwane ani zasłaniane.
5. Miejsca przechowywania odczynników oznakowane są odpowiednimi symbolami bezpieczeństwa – **PIKTOGRAMAMI**.



**Materiał
wybuchowy**



**Toksyczność
ostra**



**Poważne
zagrożenie
dla zdrowia**



**Materiał
utleniający**



**Materiał
drażniący**



**Materiał
niebezpieczny
dla
środowiska**



**Materiał
łatwopalny**



**Materiał
stwarzający
zagrożenie**



**Gaz pod
ciśnieniem**

6. Nie zostawiamy otwartych pojemników. Korki nie powinny być oddzielane od butelek, ani zamieniane.

7. Nie należy przestawiać na stół laboratoryjnych odczynników umieszczonych pod wyciągami.

8. Upewniamy się, że wszystkie odczynniki są właściwie oznakowane. Sprawdzamy etykiety przed użyciem i przechowujemy substancje w przeznaczonych do tego miejscach.

9. Nie należy mieszać chemikaliów bez odpowiedniego szkolenia i zezwolenia.

10. Nigdy **nie wąchamy** ani **nie smakujemy** chemikaliów. Jeśli to konieczne, ostrożnie wąchamy, kierując strumień powietrza dłonią w kierunku nosa.

11. Prace z kwasami lub ługami wykonujemy pod wyciągiem. Przy rozcieńczaniu stężonych kwasów zawsze wlewaj kwas do wody

Sprzęt

1. Zabroniona jest praca z uszkodzonym lub niesprawnym sprzętem, narzędziami lub instalacjami.

2. Nie należy pozostawiać otwartych kranów wodnych, gazowych, ani palących się palników.

3. Nie należy używać pękniętego szkła. Potłuczone szkło laboratoryjne wyrzucamy do oznakowanych pojemników na stłuczki.

Używanie instrukcji

Zawsze postępujemy zgodnie z procedurami i instrukcjami bezpieczeństwa.

Usuwanie odpadów

Zgodnie z zasadami pracy w laboratorium, nie usuwamy odpadów bez zastanowienia i bez uzgodnienia z prowadzącym. Roztwory substancji chemicznych wylewamy do specjalnie przygotowanych i podpisanych pojemników. Za zgodą prowadzącego, mogą być wylwane do zlewu – dotyczy bardzo rozcieńczonych, nietoksycznych roztworów.

Postępowanie w nagłych wypadkach

1. Po zakończeniu pracy umyj dokładnie ręce.

2. W przypadku kontaktu z substancją żrącą, natychmiast płucz ją wodą i zgłoś wypadek personelowi laboratorium.

3. Wszelkie zdarzenia niebezpieczne: wycieki, rozlane chemikalia, uszkodzony sprzęt lub nieprawidłowości w jego działaniu należy niezwłocznie zgłaszać prowadzącemu zajęcia.

4. W przypadku kontaktu z chemikaliami lub innych niebezpiecznych zdarzeń postępuj zgodnie z instrukcjami pierwszej pomocy.

5. W laboratorium musi być dostępna apteczka i wyposażenie do awaryjnego płukania oczu i ciała.

Zasady bezpiecznej pracy

Podczas wykonywania wszystkich ćwiczeń należy posługiwać się następującymi zasadami podstawowymi bezpiecznej pracy:

1. Nie wykonujemy żadnych doświadczeń bez uzgodnienia z prowadzącym ćwiczenia.
2. Każdą czynność laboratoryjną wykonujemy z uwagą, ostrożnością, po zapoznaniu się z instrukcją!
3. Zawsze jesteśmy przygotowani teoretycznie do prowadzonego doświadczenia.
4. Podczas wykonywania ćwiczeń laboratoryjnych nie używamy uszkodzonego sprzętu oraz pękniętych i brudnych naczyń.
5. O wszelkich zagrożeniach, nieprawidłowościach i wypadkach natychmiast powiadamiamy prowadzącego zajęcia.
6. Wszystkie substancje znajdujące się w laboratorium traktujemy z założenia jako niebezpieczne.
7. Zakładamy też, że wszystkie zasady i kwasy mają właściwości żrące i parzące. Podczas ich rozcieńczania, zawsze wlewamy je do wody. Nigdy odwrotnie!
8. Nie wąchamy substancji znajdujących się w laboratorium. Nie nachylamy się nad naczyniem i nie wdychamy par substancji. Unosząc się nad naczyniem pary kierujemy w stronę twarzy dłonią.
9. Nigdy nie smakujemy znanej i nieznannej substancji.
10. Nie wykonujemy czynności laboratoryjnych z użyciem substancji chemicznych bez środków ochrony osobistej – fartucha, okularów i rękawiczek.
11. Z substancjami znajdującymi się pod wyciągiem, pracujemy pod włączonym wyciągiem.
12. Nie należy nachylać się nad ogrzewaną cieczą.
13. Ogrzewając ciecz lub substancję stałą w probówce, jej wylot kierujemy zawsze w stronę, gdzie nikt nie przebywa.
14. Nie pozostawiamy żadnych substancji w naczyniu bez etykiet i opisu.
15. Nadmiaru pobranego odczynnika nie wlewamy nigdy z powrotem do butelki.

Ergonomia pracy w laboratorium chemicznym

Laboratoria stwarzają wiele okoliczności wzmożonego stresu ergonomicznego. Czynniki te mogą się ujawnić w postaci urazów lub zaburzeń stresowych. Głównymi problemami ergonomicznymi w laboratorium są: statyczna, niewygodna pozycja ciała, powtarzalne ruchy, brak przystosowania stanowiska pracy, zła organizacja przestrzeni pracy (utrzymanie porządku, dostęp do sprzętu) oraz nieodpowiednie nawyki (np. nieprawidłowa postawa ciała).

Przystosowanie stanowiska pracy

Regulacja mebli

Krzesła i stoły powinny mieć możliwość regulacji wysokości, aby umożliwić utrzymanie prawidłowej postawy ciała.

Bliskość sprzętu

Wszystkie niezbędne narzędzia i odczynniki powinny być w zasięgu ręki, aby zminimalizować zbędne ruchy.

Oświetlenie

Stanowisko pracy powinno być dobrze oświetlone, aby zmniejszyć zmęczenie wzroku.

Organizacja przestrzeni i porządek

Utrzymanie czystości

Regularne sprzątanie przestrzeni roboczej jest jedną z najważniejszych czynności w utrzymaniu właściwego stanowiska pracy.

Uporządkowanie

Narzędzia i odczynniki muszą być odkładane na swoje miejsce, a niepotrzebne substancje, zgodnie z zasadami, przestawiamy na wyznaczone dla nich, oznakowane półki.

Systematyzacja

Utrzymujemy porządek w szufladach, szafkach i na półkach, stosując odpowiednie oznaczenia.

Nawyk i środki ochrony

Prawidłowa postawa

Należy wybrać postawę, która pozwala na utrzymanie rozluźnionych barków i ramion oraz łokci blisko ciała. Nie należy się garbić.

Ochrona indywidualna

Zawsze stosuj odpowiednie i właściwie dopasowane środki ochrony indywidualnej. Dbaj o ich czystość dla bezpieczeństwa (okulary, gruszki).

Ergonomia laboratoryjna – praktyczne wskazówki ogólne

1. Jeśli pracujesz na stojąco, rób to w wygodnych butach. Jeśli pracujesz w pozycji siedzącej, zalecane jest krzesło lub stołek z możliwością regulacji.
2. Trzymaj często używane przedmioty w zasięgu ręki – na długość przedramienia. Przedmioty rzadziej używane – na odległość wyciągniętej ręki. Przedmioty aktualnie używane, powinny znajdować się bezpośrednio przed Tobą.
3. Dostosuj pozycję pracy, utrzymując wyprostowaną, podpartą pozycję. Unikaj garbienia się przy pracy.
4. Podczas pracy trzymaj ramiona, ręce i dłonie rozluźnione, a łokcie blisko tułowia.
5. Staraj się utrzymywać nadgarstki w neutralnej pozycji i w linii prostej podczas pracy.
6. Upewnij się, że cały sprzęt jest czysty i sprawny, aby zminimalizować powtarzające się lub gwałtowne skręcanie, obracanie i ściskanie.
7. Używaj sprzętu z jak najlżejszą siłą.
8. Pamiętaj o częstych przerwach na odpoczynek.
9. Zadbaj o właściwe oświetlenie podczas wykonywania danego zadania.
10. Ciężkie przedmioty przechowuj na dolnych półkach.

Zasady obsługi instalacji laboratoryjnych:

Instalacja elektryczna w laboratorium pełni funkcję zasilania oświetlenia oraz zasilania urządzeń i aparatury. Gniazda zasilające muszą być dostosowane do poziomu poboru prądu, zgodnie z przepisami i wymogami zabezpieczeń urządzeń zasilanych. Przed podłączeniem należy sprawdzić stan przewodów zasilających. Napięcie sieciowe musi odpowiadać napięciu podanemu na tabliczce znamionowej urządzenia.

Nie wolno dotykać urządzeń elektrycznych mokrymi rękami!

Instalacja gazowa jest źródłem zasilania palników gazowych. Na każdym stole laboratoryjnym, wyposażonym w palnik, znajdują się zawory doprowadzające gaz i umożliwiające odcięcie dopływu gazu. Zawory te powinny być zamykane po zakończeniu pracy. Zawory połączone są gumowym węzłem z palnikiem.

- Przed zapaleniem palnika kontrolujemy stan węża gumowego oraz jego osadzenia na końcówce zaworu i połączenia z palnikiem.
- Zapalanie palnika poprzedza umieszczenie zapalanej zapalniczki lub zapalki u wylotu gazu z palnika (kominka).

- Następnie powoli odkręcamy kurek gazowy. Postępujemy zawsze w tej kolejności! Przy znacznym dopływie powietrza może nastąpić **przeskok płomienia**, gdy gaz zapala się wewnątrz palnika, przy wejściu do kominka. W takiej sytuacji należy natychmiast zgasić palnik, poczekać aż ostygnie, zamknąć dopływ powietrza i ponownie zapalić palnik.

Nie wolno pozostawiać palących się palników bez nadzoru!

Nieumiejętne korzystanie z palnika stanowi niebezpieczeństwo.

Instalacja wodno-kanalizacyjna doprowadza do stołu laboratoryjnego bieżącą wodę i odprowadza ścieki po myciu. Nie należy wrzucać do zlewu odpadów. Nie wolno wrzucać stłuczonego szkła ani wylewać: stężonych kwasów, zasad, rozpuszczalników organicznych. Substancje stałe (szczególnie zaliczane do trucizn) należy przekazać prowadzącemu do neutralizacji.

Wszystkie odpady wyrzucamy do odpowiednich pojemników, zgodnie z zasadami segregacji. Stłuczki szklane usuwamy do pojemnika, umieszczonego w laboratorium, podpisanego „stłuczki szklane”.

III. Wyposażenie laboratorium analitycznego. Sprzęt laboratoryjny

Biurety

Biureta jest to szklany sprzęt laboratoryjny o kształcie długiej rurki z zaznaczoną na niej precyzyjnie skalą objętości. Od dołu zakończona jest teflonowym kranikiem i końcówką tzw. wylotem. Wykorzystywana jest najczęściej podczas miareczkowania. Biurety mogą mieć różną pojemność (np. 25 ml, 50 ml, 150 ml) oraz długość (np. 25 cm, 50 cm, 150 cm).



a. biureta szklana

b. statyw metalowy wraz z łapą do biurety i łącznikiem



Łapa (c) do biurety wraz z łącznikiem (d)

Statyw metalowy służy do mocowania i przenoszenia sprzętu laboratoryjnego.

Pipety

Pipety to rurki szklane o różnej pojemności i długości służące do precyzyjnego odmierzania i przenoszenia cieczy.

Pipeta jednomiarowa to rurka szklana z nadrukowaną kreską, oznaczającą miejsce do którego należy napełnić pipetę, aby uzyskać objętość na którą jest wyskalowana. Wzorcowana na wylew (Ex).



Pipeta wielomiarowa to rurka szklana posiadająca podziałkę objętościową, umożliwiającą pobieranie różnych objętości cieczy.



Gruszka do pipety tryzaworowa

Służy do precyzyjnego, kontrolowanego ręcznego zasycania cieczy.



Kolby Erlenmeyera

Kolby Erlenmeyera (kolby stożkowe, erlenmajerki) to szklane naczynia laboratoryjne służące do mieszania, przechowywania i podgrzewania substancji. Posiadają charakterystyczny stożkowy kształt i szeroką podstawę, która zapewnia stabilność i zapobiega przewróceniu się naczynia. Wąska szyjka zapobiega rozbryzgiwaniu się cieczy podczas miareczkowania.



Cylindry miarowe i zlewki szklane

Cylindry miarowe to szklane naczynie laboratoryjne ze skalą pomiarową umieszczoną na boku, służące do odmierzania określonej ilości cieczy.



Zlewki to płaskodenne, zwykle cylindryczne, naczynia laboratoryjne wykonane ze szkła borokrzemowego, odpornego na wysokie temperatury i substancje chemiczne. Najczęściej posiadają „dzióbek” ułatwiający wylewanie cieczy. Służą głównie do przechowywania, mieszania, odmierzania i podgrzewania substancji.

Kolby miarowe

Kolby miarowe to szklane naczynia laboratoryjne służące do precyzyjnego przygotowywania roztworów o określonym stężeniu. Na szyjce kolbki znajduje się kreska, która oznacza miejsce, do którego należy napełnić kolbę aby uzyskać objętość na którą wyskalowana jest ta kolba. Oznaczenie „In” na ścianie kolby, wskazuje, że jest ona skalowana na wlew, czyli jej wskazana objętość znajduje się wewnątrz kolby. Kolba miarowa zaopatrzona jest w korek. Nie można jej ogrzewać, suszyć w suszarce i myć w gorącej wodzie aby nie spowodować zmiany jej objętości.



Naczynka wagowe

Naczynka wagowe to sprzęt laboratoryjny, najczęściej szklany, służący do odważania substancji stałych.



Tygielki porcelanowe

Tygielki porcelanowe wykonane ze specjalnego gatunku porcelany (glazurowane i nieglazurowane), odporne na działanie bardzo wysokiej temperatury oraz kwasów i zasad. Służą m.in. do pirolizy oraz prażenia substancji do stałej masy.



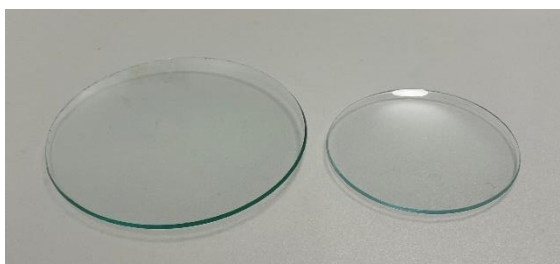
Bagietki szklane

Bagietki szklane to proste cienkie pręciki szklane, najczęściej o zatopionych końcówkach, posiadają wysoką odporność chemiczną i termiczną. Służą głównie do pobierania próbek, mieszania i rozdrabniania substancji.



Szkiełka zegarkowe

Szkiełka zegarkowe to rodzaj szklanego sprzętu laboratoryjnego o kształcie okrągłym wklęsłym, służące m.in. do parowania, suszenia, ochrony próbek w laboratorium. Mogą służyć jako pokrywka do zlewek i krystalizatorów lub jako naczynko do odważania niewielkich ilości substancji stałych.



Eksykatory szklane

Eksykatory szklane to naczynia laboratoryjne służące do suszenia i przechowywania substancji higroskopijnych pod normalnym ciśnieniem lub pod próżnią. Na dnie eksykatora umieszcza się środek osuszający i pochłaniający wilgoć.



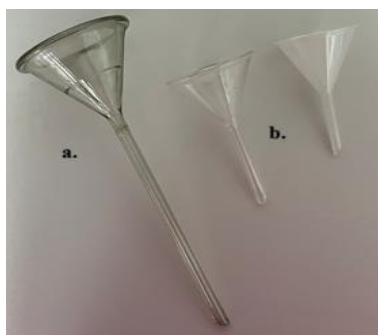
a. **Eksykator** z podstawką na naczynka wagowe.

b. **Eksykator** z wkładem porcelanowym na tygle.

Lejki laboratoryjne

a. Lejek analityczny sprzęt laboratoryjny w kształcie stożka z wewnętrznymi „żebrowymi”, kąt nachylenia ścianek 60 stopni, z długą nóżką, wykonany ze szkła borokrzemowego, odporny na działanie wysokiej temperatury i większości substancji chemicznych, przeznaczony do szybkiej filtracji.

b. Lejek plastikowy (z wąską i szeroką nóżką) wykorzystywane są do bezstratnego przelewania cieczy lub przenoszenia materiałów sypkich z jednego naczynia do drugiego.



Sączki filtracyjne

Sączki filtracyjne (jakościowe i ilościowe; o różnym stopniu porowatości) używane w warunkach laboratoryjnych m.in. do filtracji roztworów, oddzielenia osadu od przesącza.



Palnik laboratoryjny gazowy (z węzłem gazowym i rozdzielaczem gazu)

Palnik gazowy służący m.in. do bezpiecznego podgrzewania próbek i cieczy w naczyniach laboratoryjnych, takich jak zlewki czy kolby oraz przeprowadzania reakcji w podwyższonej temperaturze.



Trójnóg laboratoryjny wraz z siatką ceramiczną

Trójnóg laboratoryjny wraz z siatką ceramiczną, używany do podtrzymywania naczyń laboratoryjnych, takich jak zlewki lub kolby, podczas ogrzewania.



Tryskawka laboratoryjna

Tryskawka to proste naczynie laboratoryjne wykonane z polietylenu służące do dozowania cieczy poprzez naciśnięcie jej ręką ale bez precyzyjnego jej odmierzania. Wykorzystywana m.in. przy przemywaniu osadów oraz podczas miareczkowania.



Łaźnia wodna jest to sprzęt laboratoryjny służący do ogrzewania lub chłodzenia (w odpowiedniej temperaturze) naczyń laboratoryjnych wraz z ich zawartością.



Suszarka laboratoryjna (z regulacją temperatury) to urządzenie grzewcze, termostatyczne, przeznaczone do suszenia w zakresie od $+5^{\circ}\text{C}$ powyżej temperatury otoczenia do $+300^{\circ}\text{C}$.



Waga techniczna



Waga analityczna



Waga analityczna w trybie czuwania



Waga analityczna gotowa do pracy.

Zestaw do sączenia grawitacyjnego



- a. Statyw metalowy
- b. Kółko do mocowania lejka
- c. Lejek analityczny
- d. Zlewka na przesącz

Kółko do mocowania lejka

IV. Technika pracy laboratoryjnej

ZASADY MYCIA SZKŁA LABORATORYJNEGO

Mycie szkła laboratoryjnego jest bardzo istotną czynnością laboratoryjną, wpływającą na jakość i wiarygodność wyniku prac analitycznych. Poniżej zamieszczono podstawowe zasady postępowania ze szkłem laboratoryjnym podczas mycia:

1. Przed rozpoczęciem określonej analizy, wszystkie potrzebne elementy szkła laboratoryjnego (kolby, cylindry, pipety, zlewki, biureta, bagietki, lejki itd.) muszą być właściwie przygotowane do użycia.

2. Właściwe przygotowanie przewidzianych do użycia naczyń, dotyczy ich oczyszczania, płukania i ewentualnego suszenia, zgodnie z wymaganiem procedury doświadczenia.

3. Pierwszą czynnością jest zawsze mycie. Może być (i najczęściej jest) wykonywane wodą i detergentem. W przypadku zanieczyszczeń trudno rozpuszczalnych w wodzie, używane są inne rozpuszczalniki lub odczynniki ułatwiające chemiczne roztwarzanie.

4. Instrukcja procedury doświadczenia jest niezbędna, ponieważ zawiera informację o rodzaju niezbędnego szkła laboratoryjnego oraz przebiegu doświadczenia (np. zastosowanie środowiska bezwodnego). Procedura jednoznacznie określa to, co oznacza czystość lub bezpieczeństwo analityczne używanego sprzętu i szkła. Na podstawie procedury (instrukcji) oceniamy konieczność zastosowania poniższych zasad:

a. Podstawowa zasada, nakazuje mycie szkła tak, aby jego wewnętrzna powierzchnia była bezwzględnie czysta. Powierzchnia wewnętrzna może być pokryta spójną warstwą odpowiedniego rozpuszczalnika, najczęściej jest to woda. Powierzchnia zewnętrzna naczyń musi być czysta i sucha, co ułatwia ocenę czystości wewnętrznej powierzchni.

b. Osuszanie zewnętrznej powierzchni odbywa się bezpośrednio po myciu i płukaniu. Powierzchnia może być wytarta bibułą lub czystą ściereczką. Suszenie nie jest dobrą metodą, ponieważ może pozostawiać ślady po wyschniętych kroplach, nawet wody destylowanej.

c. Jeśli procedura przewiduje użycie środowiska wodnego w doświadczeniu i próbka będzie rozcieńczonym roztworem wodnym, wnętrza naczyń płuczemy wodą destylowaną. Nie ma potrzeby suszenia wnętrza naczyń.

d. Jeśli próbka badana będzie zawierała wodę, lecz planowane doświadczenie polega na **oznaczeniu jej ilości** (np. badanie stężenia roztworów wodnych, jakość surowca roślinnego, podłoża maściowego) lub **stwierdzeniu obecności** (badanie rodzaju emulsji np. metodą konduktometryczną), szkło laboratoryjne musi być wysuszone.

e. Konieczność suszenia występuje w przypadku używania środowiska niewodnego. Potrzebę tego postępowania wywołują:

- obecność wody niemieszającej się z rozpuszczalnikiem, która może spowodować zmętnienie próbki;
- obecność w matrycy próbki substancji higroskopijnych, które mogą zmienić swoją postać lub tożsamość;
- obecność w matrycy próbki składników bardzo energicznie reagujących z wodą, do reakcji wybuchowej włącznie (np. sól).

5. Mycie naczyń należy wykonywać **bezpośrednio po ich użyciu**. Świadomość jakimi substancjami zostały zanieczyszczone ułatwia mycie, ponadto zanieczyszczenia nie są zmienione lub zaschnięte.

6. Mycie wstępne polega na płukaniu wodą wodociągową całego naczynia laboratoryjnego z zewnątrz i wewnątrz.

7. W dalszej kolejności należy usunąć na mokro osady i naloty, szczotką do mycia, dopasowaną do typu naczynia laboratoryjnego.

8. Jeżeli to możliwe myć ciepłą wodą wodociągową z dodatkiem środka myjącego dobranego do rodzaju zanieczyszczenia.

9. Nie należy czyścić naczyń przedmiotami rysującymi powierzchnię szkła. *Nawet niewidoczne dla oka zarysowania, mogą spowodować w trakcie prowadzonej analizy pęknięcie szkła podczas ogrzewania lub krystalizację substancji z roztworów, krystalizację wewnątrz rys, w przebiegu wytrącania osadów.*

10. W przypadku, gdy po wielokrotnym myciu wodą wodociągową z dodatkiem środka myjącego, zanieczyszczenia nie zostały usunięte, kolejny środek myjący może stosować wyłącznie asystent wykorzystując środki chemiczne, często o charakterze żrącym lub parzącym, które wymagają stosowania szczególnych środków ochrony.

11. Płukanie wodą destylowaną odbywa się tylko po uprzednim dokładnym umyciu naczyń laboratoryjnych i wielokrotnie przepłukane wodą wodociągową.

12. Racjonalne jest kilkakrotne przepłukiwanie małymi ilościami wody. Przed każdym kolejnym płukaniem wodą, powinna z naczynia możliwie dokładnie wypłynąć woda z poprzedniego płukania. W ten sposób zmniejsza się ilość pozostawionych w naczyniu zanieczyszczeń. *Do należytego przepłukania naczynia wodą destylowaną wystarczy użycie 2 do 3 niewielkich porcji wody destylowanej.*

13. Naczynie szklane po umyciu uważamy za czyste, jeżeli po opłukaniu woda destylowana ścieka po ściankach naczynia, nie pozostawiając kropel.

14. Wycieramy na sucho wyłącznie zewnętrzne ściany naczyń. ***Wewnętrznych ścian naczyń nie wolno wycierać ani dotykać palcami.*** Naczynia wewnątrz mogą pozostać mokre po przepłukaniu wodą destylowaną. Jeżeli konieczne jest zupełne wysuszenie naczynia, stawiamy je dnem do góry na kawałku czystego ręcznika papierowego.

15. Stan gotowości naczynia do użycia w doświadczeniu określa procedura opisująca analizę.

16. W przypadku naczyń miarowych takich jak: pipeta, biureta, kolba miarowa należy:

- a. Myć je wodą w temperaturze nie wyższej niż 40° C;
- b. Należy ograniczyć ilość używanego detergentu. Przygotowujemy do mycia 1% roztwór wodny detergentu;
- c. Kolba miarowa, podczas każdego etapu mycia, jest zakrywana przymocowanym do niej korkiem;
- d. Każdorazowo, w czasie mycia lub płukania szkła, używamy nie więcej niż 1/3 pojemności kolby, aby wytrząsanie umożliwiała dokładne zetknięcie wewnętrznej powierzchni kolby ze środkiem myjącym;
- e. ***Podczas mycia pipety, nie nakładamy gruszki na pipetę.*** Środek myjący wprowadzany jest bezpośrednio od strony wlotu pipety do ok. 3/4 objętości pipety. Obracanie pipety, trzymanej w pozycji horyzontalnej, umożliwia mycie całego wnętrza pipety środkiem myjącym;
- f. ***Biureta nie musi być wyjmowana ze statywu podczas mycia.*** Jeżeli wyjmujemy biuretę ze statywu, mycie prowadzimy z zachowaniem zasad mycia pipety, z zachowaniem szczególnej ostrożności, z uwagi na długość biurety.

SUSZENIE SUBSTANCJI PODSTAWOWEJ

Do mianowania roztworów najczęściej wykorzystywana jest metoda odważek, czyli otrzymywania dokładnie odważonej masy (z dokładnością do 0,0001 g) czystego chemicznie związku, który podczas miareczkowania reaguje stechiometrycznie z titrantem. Taki związek spełniający odpowiednie warunki nazywany jest **substancją podstawową (substancją wzorcową)**.

Przed sporządzaniem odważek, substancja podstawowa powinna być wysuszona do stałej masy. Suszenie ma na celu usunięcie wody higroskopijnej lub jej resztek, które mogłyby wpłynąć na nieprawidłowości masy podczas wykonywania odważek.

Aby prawidłowo wysuszyć substancję podstawową, należy umieścić ją w czystym i suchym naczynku wagowym. Jeśli znajdują się w niej grudki, należy je rozbić przy pomocy szklanej bagietki, przed suszeniem. Naczynko z substancją podstawową umieszcza się w suszarce laboratoryjnej, nastawionej na odpowiednią temperaturę, dedykowaną suszonemu związkowi chemicznemu. Naczynko podczas suszenia powinno mieć uchylone wieczko, aby gorące, suche powietrze miało kontakt ze znajdującą się w nim substancją. W tym celu pokrywkę kładziemy poprzecznie na otwartym naczynku. Pokrywka jest również wysuszona. Naczynko i pokrywka nie są rozparowane.

Czas suszenia wynosi zwykle 1 godzinę, od momentu ustalenia temperatury w suszarce. Po ustalonym czasie suszenia, przy wyjmowaniu z suszarki, wieczko należy niezwłocznie zamknąć, a naczynko wagowe wstawić do eksykatora.

Unikamy przenoszenia naczynka z wysuszoną substancją palcami, ponieważ mogą pozostawać na jego ściankach osady i zabrudzenia, przenoszone z dłoni np. sebum, które będą wpływać na masę naczynka podczas ważenia. W tym celu można wykorzystać odpowiednio przygotowany pasek papieru, jako obejmę. W literaturze można też spotkać zalecenie wykorzystania specjalnych szczypiec lub bawełnianych rękawiczek. Naczynko wyjmowane z suszarki zwykle jest gorące!

Substancja podstawowa po wysuszeniu musi ostygnąć i osiągnąć temperaturę otoczenia, w którym będzie przeprowadzane ważenie, jest to proces tzw. **termostatowania**. W tym celu eksykatory z zamkniętymi naczynkami przenosimy do pokoju wagowego, na specjalnie wyznaczonym miejscu i pozostawiamy na kolejną godzinę, nie krócej niż 45 minut.

Ważenie zbyt gorącej substancji powoduje dryfowanie wskazań wagi, a uzyskana masa będzie niższa niż rzeczywista. Spowodowane jest to konwekcją ciepłego powietrza znad substancji. Sytuacja odwrotna – ważenie zbyt zimnej substancji może prowadzić do skraplania się wilgoci na chłodnych ściankach naczynka wagowego oraz uzyskania wyników zawyżonych.

WAŻENIE I SPORZĄDZANIE ODWAŻEK

Ważenie w laboratorium analitycznym

Ważenie w laboratorium analitycznym wykonuje się przy pomocy różnego rodzaju wag, które różnią się czułością, dokładnością pomiaru (jaką masę możemy zważyć), nośnością, czyli maksymalnym ciężarem, który można umieścić na szalce oraz sposobem wykonywania ważenia.

Rodzaje wag laboratoryjnych:

- a. **Wagi techniczne** – dokładność ważenia wynosi do 0,01 g maksymalne obciążenie wynosi nawet do 2000 g, w zależności od wagi.
- b. **Wagi analityczne** - dokładność takich wag to 0,1 mg, nośność 100-200 g.
- c. **Wagi semimikroanalityczne (półmikroanalityczne)** - dokładność wynosi 0,1-0,01 mg, a nośność do 100 g.
- d. **Wagi mikro- i ultramikroanalityczne** - dokładność z jaką wagą wynosi od 1 μ g do nawet 0,01 μ g, a maksymalne obciążenie wynosi zaledwie kilka gramów (w wagach ultramikroanalitycznych do 1 mg).

Podczas ćwiczeń w laboratorium chemii analitycznej, w celu określenia masy substancji, studenci korzystają z dwóch rodzajów wag: **technicznych** oraz **analitycznych**.

Wagi techniczne

Wagi laboratoryjne techniczne służą do szybkich pomiarów stosunkowo dużych ilości substancji chemicznych, gdzie dokładność nie jest aż tak istotna np. przy odważaniu substancji do sporządzania roztworów, które są mianowane w dalszych etapach lub do wstępnego określenia masy danego składnika. Dokładność pomiaru wynosi 0,1-0,01 g, natomiast nośność wagi technicznej sięga nawet do kilku kilogramów. Wagi te nie wymagają specjalnych warunków przeprowadzania ważenia, należy jednak zwrócić uwagę, żeby ważona substancja była w temperaturze pokojowej.

Przystępując do ważenia na wadze technicznej należy upewnić się, że stoi ona stabilnie na równym podłożu i jest prawidłowo wypoziomowana. Określenie prawidłowego ustawienia wagi sprawdzamy patrząc na znajdującą się z tyłu urządzenia poziomnicę – pęcherzyk powietrza powinien znajdować się na środku skali.

Ważenie substancji chemicznych na wadze laboratoryjnej technicznej wykonuje się przy użyciu szkiełka zegarkowego. Na szkiełko, przy wytarowanej wadze, wsypuje się przy pomocy łyżeczki lub łopatki odpowiednią ilość ważonej substancji.

Dopuszczalne jest zebranie nadmiaru odsypanej substancji, jednak należy pamiętać, że nie może być on z powrotem umieszczony w pojemniku, z którego substancja została pobrana – mogłoby to doprowadzić do zanieczyszczenia całej jego zawartości.

W przypadku rozsypania się substancji na szalkę wagi lub dookoła urządzenia należy to niezwłocznie uprzątnąć delikatnie usuwając zabrudzenie przy pomocy pędzelka.

Wagi analityczne

Wagi laboratoryjne analityczne służą do wykonywania bardzo dokładnych pomiarów masy, dokładność w ich przypadku wynosi 0,0001 g. Z tego względu na jakość pomiaru duży wpływ wykazuje otoczenie w jakim waga się znajduje. Wagi analityczne powinny stać w osobnych pomieszczeniach – pokojach wagowych, w których panuje odpowiednia temperatura i wilgotność. Na wagę analityczną nie powinny padać bezpośrednio promienie słońca. Powinna być ustawiona z dala od przeciągów (bezpośrednie sąsiedztwo okien lub drzwi) i mocnych nawiewów (klimatyzacja, wentylacja). Podłoże, na którym waga analityczna jest umieszczona musi być odporne na wibracje i wstrząsy, najczęściej stosuje się w tym celu metalowe stoły antywibracyjne z kamiennym blatem bądź odpowiednio zbudowane konsole. Nośność wagi analitycznej jest dużo mniejsza w porównaniu z techniczną, wynosi zazwyczaj 160 g. Na szalce wagi analitycznej dopuszczalne jest stawianie wyłącznie przeznaczonych do tego celu **naczyniek wagowych**.

Waga analityczna zbudowana jest z następujących części:

- a. obudowy, w której znajduje się mechanizm wagi, system elektroniczny oraz przyciski służące do jej obsługi;
- b. szalki, na której stawiane jest naczynko wagowe. Naczynko stawiamy zawsze na środku szalki;
- c. komory przeciwpodmuchowej (przeciwwiatrowej). Komora ta zapobiega zakłóceniom podczas ważenia, spowodowanym podmuchami lub cyrkulacją powietrza;
- d. poziomicy, służącej do sprawdzenia prawidłowego ustawienia wagi na stole wagowym;
- e. zasilacza.

Po podłączeniu zasilacza wagi analitycznej do kontaktu należy odczekać pół godziny przed rozpoczęciem ważenia w celu ustabilizowania mechanizmów ważących.

Większość wykorzystywanych obecnie wag analitycznych ma wbudowany wewnętrzny system kalibracji, który załącza się od razu po jej uruchomieniu oraz wtedy, kiedy nastąpiła zmiana temperatury otoczenia o $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$. Kalibracja może zostać również włączona na żądanie osoby ważącej, poprzez naciśnięcie przycisku CAL. ***Podczas tego procesu szalka wagi musi być pusta, a szyby komory przeciwpodmuchowej pozamykane.***

Wykonywanie odważek

Ważenie można rozpocząć na czystej i skalibrowanej wadze analitycznej. Ewentualne zabrudzenia znajdujące się wewnątrz komory oraz na szalce należy zgłosić osobie prowadzącej zajęcia.

Na ćwiczeniach studenci pracują stosując technikę odważania, polegającej na porównywaniu masy naczynka wagowego (zamkniętego wieczkiem), przed i po odsypaniu z niego porcji substancji do kolby Erlenmeyera lub bezpośrednio do kolby miarowej. Z uzyskanej różnicy oblicza się wielkość odważki znajdującej się w kolbie.

Przykład:

Odważka substancji podstawowej, służącej do nastawiania miana roztworu, powinna zawierać się (wg instrukcji) w zakresie 200-300 mg czyli 0,2-0,3 g. W pierwszym etapie na szalce wagi analitycznej umieszczamy zamknięte naczynko wagowe, zawierające wysuszoną i termostatowaną substancję podstawową. Masa naczynka, przed rozpoczęciem odsypywania, wynosiła $m_0 = 18,9735$ g. Od tej wartości należy odjąć zakres wymaganej odważki, czyli:

$$18,9735 \text{ g} - 0,2 \text{ g} = 18,7735 \text{ g}$$

oraz

$$18,9735 \text{ g} - 0,3 \text{ g} = 18,6735 \text{ g}$$

W ten sposób uzyskuje się zakres mas naczynka, w którym należy się zmieścić po odsypaniu substancji do kolby, aby odważka była wykonana prawidłowo. Jeśli po odsypaniu porcji substancji masa naczynka:

- jest większa niż obliczona górna granica** (czyli 18,7735 g) należy odsypać więcej substancji;
- jest mniejsza niż obliczona dolna granica** (czyli 18,6735 g) to znaczy, że w kolbie znajduje się za dużo substancji podstawowej i uzyskana odważka jest za duża. ***Wtedy kolbę należy starannie wypłukać wodą destylowaną i proces odważania rozpocząć od nowa;***
- jeśli masa znajduje się w obliczonym zakresie** (np. $m_1 = 18,7453$ g), odważka jest wykonana prawidłowo. Aby obliczyć jej masę od m_0 odejmujemy masę naczynka po odsypaniu, czyli m_1 , z różnicy obu mas uzyskujemy masę pierwszej odważki oznaczaną jako a_1 :

$$a_1 = m_0 - m_1 = 18,9735 \text{ g} - 18,7453 \text{ g} = 0,2282 \text{ g}$$

Następnie proces odważania zaczynamy od nowa, ustalając nową m_0 i obliczając nowy zakres mas naczynka po odsypaniu. Po odsypaniu odpowiedniej ilości substancji i uzyskaniu m_2 obliczamy masę odważki **a2**. Analogicznie postępujemy z odważką nr 3 i obliczeniem masy **a3**.

Należy pamiętać o zanotowaniu numerów kolb do których odważone zostały poszczególne odważki !

NACZYNIA (SZKŁO) POMIAROWE I ZASADY ODMIERZANIA CIECZY

Naczynia pomiarowe są podstawą odmierzania cieczy w laboratorium. Występują w klasach A i B. Klasy te różnią się precyzją skali i możliwym błędem pomiaru.

Szkło pomiarowe posiada precyzyjnie wymierzoną skalę. Skala jest zwykle wytrawiona lub nadrukowana na ścianie naczynia.

W laboratoriach używane są dwa rodzaje szkła pomiarowego:

a. **Szkło wykalkibrowane na wlew** – w szkłe znajduje się gwarantowana objętość cieczy (oznaczenie **In**). Są to kolby miarowe i kolby zwykłe oraz inne naczynia kalkibrowane z oznaczeniem **In**.

b. **Szkło wykalkibrowane na wylew**, dla których przewidziano stałą ilość cieczy pozostającą w naczyniu po wylaniu odmierzzonej zawartości (oznaczenie **Ex**) – ze szkła wylewamy gwarantowaną objętość cieczy. Są to cylindry, biurety, strzykawki, pipety, wkraplacze.

c. **Szkło o kalibracji mieszanej** – zlewki i cylindry, które mogą mieć przeznaczenie na wlew lub na wylew i oznaczenie **In** lub **Ex**.

Skalę posiadają także **naczynia wielomiarowe**. Do takiego naczynia można wlać lub z niego wylać więcej niż jedną, określoną objętość cieczy.

Skala może być zastąpiona wytrawioną kreską określającą jedną objętość cieczy, dla której szkło jest przeznaczone – **naczynie jednomiarowe**.

Pipeta jednomiarowa służy do pobierania i przenoszenia określonej objętości cieczy do innego naczynia laboratoryjnego, w którym dalej przeprowadzana jest analiza. W górnej części rurki znajduje się wytrawiona kreska, która stanowi granicę deklarowanej objętości pipety.

Przed użyciem pipeta musi być dokładnie umyta, zgodnie z instrukcją mycia naczyń miarowego. Należy również sprawdzić, czy końcówka nie jest wyszczerbiona!

Instrukcja odmierzania cieczy pipetą klasyczną, jednomiarową

1. Pierwszym etapem odmierzania jest sprawdzenie czystości pipety. Polega to na ocenie, czy woda destylowana spływa po ściankach, nie pozostawiając śladów w postaci kropeł.

Gdy woda spłynie całkowicie, należy usunąć pozostałą na końcu pipety kroplę i wysuszyć koniec pipety czystym ręcznikiem papierowym. Zabezpieczamy w ten sposób roztwór pobierany przed rozcieńczeniem. Z tego samego powodu, należy wytrzeć pipetę z zewnątrz.

2. Czystą i suchą pipetę trzeba uzbroić w **pompkę laboratoryjną – gruszkę**. Gruszkę nakładamy tylko wtedy, gdy mamy pewność, że górna część pipety jest całkowicie sucha (wysychanie przebiega na powietrzu, gdy pipeta jest umieszczona w statywie).

Przed właściwym odmierzeniem i przeniesieniem cieczy do naczynia laboratoryjnego, przepłukać analizowanym roztworem 2 razy.

Przepłukiwanie roztworem analizowanym pozwala na usunięcie z pipety resztek wody pozostałej na ściankach, co daje nam gwarancję, że podczas przenoszenia roztworu w pipecie jego stężenie nie ulegnie zmianie. Podczas pobierania roztworu z kolby miarowej nie należy zanurzać zbyt głęboko końca pipety. Zgodnie z instrukcją obsługi pipety, należy nabrać roztworu analizowanego do ok. $1/3$ - $1/2$ objętości pipety, opłukać nim całą powierzchnię wewnętrzną pipety, poprzez obracanie w położeniu horyzontalnym (ok. 20 obrotów) tak, aby roztwór nie spłynął do środka gruszki, po czym wylać go całkowicie z pipety, do usunięcia. W ten sposób pipetę przepłukujemy 2-3 razy roztworem analizowanym.

3. Po przepłukaniu pipety, pobrać z kolby miarowej roztwór badany. Roztwór należy wciągnąć pipetą z nałożoną gruszką na ok. **1 cm powyżej kreski pipety**. Pipetę z zewnątrz wytrzeć kawałkiem czystego i suchego ręcznika papierowego. Trzymając pipetę jedną ręką, drugą regulujemy odpowiednim zaworem gruszki wypływ roztworu tak, aby dolna część menisku znalazła się na wysokości kreski. Jeżeli na końcu pipety pozostała kropla roztworu (jest to kropla zwiększająca odmierzaną objętość!), możemy ją usunąć przez dotknięcie ścianki naczynia, z którego płyn był pobrany. Nie jest wskazane osuszanie tej kropki bibułą, która może wyssać z pipety część jej zawartości.

4. W celu przelania zawartości pipety do innego naczynia, które zostało wcześniej umyte (zgodnie z instrukcją mycia szkła laboratoryjnego) i przygotowane, należy umieścić pipetę pionowo, w naczyniu, tak aby dolny jej wylot stykał się ze ścianką naczynia ustawionego skośnie (nachylonego) i przez naciśnięcie odpowiedniego zaworu (E) wypuścić roztwór. Gdy pipeta zostanie opróżniona należy poczekać kilka sekund, nie odrywając dolnego końca od ściany naczynia aby zdążyła wypłynąć reszta roztworu pozostałego na ściankach pipety,

zgodnie z kalibracją. W zwężeniu na końcu pipety na skutek działania sił powierzchniowych pozostaje kropla, której nie wolno wytrząsać ani wydmuchiwać do wylanego roztworu.

5. W przypadku przygotowania kilku próbek z tej samej kolbki miarowej i tą samą pipetą, postępujemy analogicznie jak w punktach 3 i 4 **bez potrzeby przepłukiwania pipety roztworem badanym**.

6. Po zakończonym procesie pipetowania należy przepłukać pipetę wodą zwykłą i destylowaną, zgodnie z instrukcją mycia szkła laboratoryjnego, wytrzeć z zewnątrz czystą ściereczką a następnie umieścić w statywie do pipet, wypływem do dołu, bez gruszki oraz, dla ochrony przed kurzem, przykryć czystym ręcznikiem papierowym.

UZUPELNIANIE KOLBY MIAROWEJ DO „KRESKI”

Opis postępowania z zadaniem w kolbie miarowej

Kolba miarowa, wykalibrowana na wlew, ma kreskę wytrawioną na szyjce. Kreska ta wyznacza poziom cieczy po dopełnieniu do deklarowanej objętości.

1. Przed rozpoczęciem analizy, kolba miarowa musi być umyta zgodnie z instrukcją mycia, tak aby powierzchnia wewnętrzna kolby była bezwzględnie czysta a powierzchnia zewnętrzna czysta i sucha.

Kolba miarowa przygotowana do pobrania zadania musi być:

- a. opisana numerem ewidencyjnym studenta,
- b. opisana wzorem substancji zawartej w pobieranym roztworze zadania (opisy na przygotowanych naklejkach),
- c. odkryta (korek przymocowany do kolby żyłką).

Zadanie pozostaje w odkrytej kolbie miarowej, aż do zakończenia uzupełniania, przewidywanymi procedurą odczynnikami i rozpuszczalnikiem (dla zadań na ćwiczeniach – wodą destylowaną) do kreski.

2. Wodę destylowaną z butli wlewamy ostrożnie wprost do kolby miarowej:
- a. **bez udziału naczyń pośrednich** (np. lejka, zlewki, tryskawki)
 - b. **bez kontaktu brzegu kolby z kranem butli** (dotknąć można tylko wiszącej kropli)
 - c. **pierwsze krople wody spływają po wewnętrznych ściankach szyjki kolby**, aby ją opłukać
 - d. **nigdy nie próbujemy odkręcać kranu butli bezpośrednio nad kolbą**. Krany mogą odkręcać się bardzo lekko lub bardzo trudno. Najczęściej woda wypływa niespodziewanie zbyt obficie. **Zawsze ustawiamy szybkość wypływu przed podstawieniem kolby.**

3. Dokładnie sprawdzamy, w którym miejscu znajduje się zaznaczona kreska. Często zdarza się, że student zakrywa ją palcem w czasie dopełniania i nieostrożnie przelewa miarę.

4. Następnie, zawarty w kolbie roztwór rozcieńczamy wodą destylowaną według zasad:

a. **początkowo, tylko do granicy między szyjką a szeroką częścią kolby,**

b. teraz ruchem okrężnym, bardzo dokładnie i powoli (ponieważ nadal kolba musi pozostać otwarta) **mieszmamy zawartość w celu wyrównania stężeń,**

c. czasami należy po wymieszaniu pozostawić niedopełnioną kolbę na pewien czas, jeżeli rozcieńczaniu towarzyszy np. zmiana temperatury, a więc i zmiana objętości lub kiedy zachodzą gwałtowne reakcje z wydzielaniem pęcherzyków gazu.

5. Dalsze rozcieńczanie roztworu należy prowadzić **poprzez dodawanie wody destylowanej porcjami** (najlepiej kroplami) i po dodaniu każdej porcji czekać chwilę, aby woda ściekła ze ścianki.

6. Kiedy poziom roztworu w kolbie miarowej jest około 1 cm poniżej kreski należy, w celu ostatecznego dopełnienia kolby do kreski, dolewać wodę destylowaną **po jednej kropli**. Jest to możliwe dzięki regulacji kurka butli z wodą destylowaną.

Pamiętamy, że ustawienie kurka zmieniamy z dala od otwartej kolby!

7. Po dodaniu każdej kropli należy sprawdzić położenie menisku dolnego (w przypadku cieczy przezroczystych) lub górnego (w przypadku cieczy barwnych) względem kreski. Sprawdzamy też, czy nad kreską nie pozostają krople cieczy.

Obserwacje te muszą być prowadzone tak aby menisk znajdował się na wysokości oczu w celu uniknięcia błędu paralaksy. Kolby nigdy nie stawiamy w tym celu na stole i nie schylamy się do poziomu kreski, lecz podnosimy kolbę do poziomu wzroku. Stoły i półki mogą nie być odpowiednio wypoziomowane a pozycja jest niewygodna. Nie obawiamy się błędu popełnionego, przez niezamierzone przechylenie kolby. Poziom cieczy oceniamy widząc pojedynczą kreskę, nie elipsę!!

8. Gdy dolny lub górny menisk znajdzie się na wysokości kreski, należy zamknąć kolbę czystym i suchym korkiem.

9. W ostatnim etapie, mieszmamy roztwór bardzo dokładnie.

Roztwór przygotowany do analizy, musi mieć jednakowe stężenie w każdym punkcie.

10. Mieszanie roztworu wykonujemy trzymając korek palcem wskazującym a szyjkę kolby pozostałymi palcami, tej samej dłoni. Obracamy kolbę powoli, wielokrotnie dnem do góry, aby usunąć powietrze z szyjki kolby (ok.30 razy), nawet gdy roztwór wydaje się klarowny i wymieszany.

PRACA W ANALIZIE MIARECZKOWEJ

Posługiwanie się biuretą w analizie miareczkowej

BIURETA – wąska, kalibrowana rura szklana o jednakowym przekroju na całej długości. Dolna część biurety jest zakończona kurkiem oraz wąską rurką, przez którą ciecz wypływa na zewnątrz.

Najczęściej w analizie klasycznej stosowane są biurety pojemności 50 mL, z podziałką wyrażoną w mililitrach i dziesiątych częściach mililitra, **o numeracji liczonej od góry biurety** (położenie 0) **w dół** (położenie 50 dla biurety o pojemności 50 mL). Objętość cieczy wylanej z biurety określa się na podstawie różnicy początkowego (0) i końcowego poziomu cieczy (wartość odczytana ze skali). Odczyty są utrudnione, ponieważ biureta jest naczyniem wąskim a obraz menisku zależy w znacznym stopniu od oświetlenia oraz rodzaju roztworów wypełniających biuretę.

Ciecze tworzą powierzchnię wklęsłą lub wypukłą, w zależności od napięcia powierzchniowego, zwaną meniskiem. Dla roztworów wodnych, odczytujemy położenie najniższej części menisku, ponieważ powierzchnia roztworów wodnych nie jest płaska lecz wklęsła. W przypadku cieczy mocno zabarwionych (np. KMnO_4 , I_2), gdy menisk dolny jest niewyraźny, odczytujemy górną granicę cieczy.

Oko odczytującego musi znajdować się dokładnie na poziomie menisku, aby uniknąć błędu paralaksy. Odczyt znacznie ułatwiają biurety Schellbacha, które wzdłuż tylnej ścianki mają niebieski lub czerwony pasek na białym tle. W miejscu menisku cieczy, obraz zabarwionego paska zwięża się tworząc dwa stykające się ze sobą ostrza. Przy odczycie objętości oko musi znajdować się na takiej wysokości, aby dolne ostrze było wyraźnie ostre.

Przygotowanie roztworu mianowanego

1. Myjemy naczynie (butelkę) przeznaczone na roztwór, zgodnie z instrukcją mycia sprzętu laboratoryjnego i **dopasowujemy do naczynia szczelny korek**. Niektóre roztwory wymagają użycia naczyń z ciemnego szkła!;
2. Naczynie musi być oznaczone numerem ewidencyjnym studenta (na naklejce);
3. Opisujemy tytułem zawartości roztworu (wzór związku na naklejce);
4. Przygotowujemy odpowiedni roztwór mianowany według przepisu;
5. Przygotowany roztwór mieszamy bardzo dokładnie, aby zapewnić jednakowe stężenie w całej objętości roztworu. W tym celu obracamy butelkę z roztworem powoli, wielokrotnie

dnem do góry, aby usunąć powietrze z szyjki (ok. 30 razy). ***Tę czynność wykonujemy nawet, gdy roztwór wydaje się klarowny i wymieszany.***

Przygotowanie zadania w kolbie stożkowej (Erlenmeyera)

1. Myjemy naczynie przeznaczone na zadanie zgodnie z instrukcją mycia sprzętu laboratoryjnego;

2. Oznaczamy kolejnym numerem badanej próbki (1, 2, 3);

3. Przygotowujemy roztwór substancji badanej zgodnie z instrukcją. Możliwe są dwie postaci substancji badanej w analizie miareczkowej:

a. substancją badaną może być odważka, wysuszonej i ostudzonej substancji podstawowej, przygotowana na wadze analitycznej i rozpuszczona w niewielkiej objętości wody destylowanej. Wodę destylowaną należy wlać bezpośrednio z pojemnika na wodę destylowaną, na wysokość ok. 1 cm do kolby stożkowej. ***Nie wolno stosować żadnych naczyń pośrednich!***

b. substancją badaną może być zadanie w postaci roztworu, otrzymane w kolbie miarowej. W tym przypadku rozpoczynamy od odpowiedniego przygotowania zadania. W pierwszej kolejności uzupełniamy zadanie w kolbie miarowej do „kreski” wodą destylowaną lub przewidzianymi odczynnikami i wodą. Mieszymy dokładnie. Ostatecznie, z wymieszanego roztworu pobieramy pipetą miarową odpowiednią ilość roztworu (np. 20 mL) i przenosimy do kolejnej kolby Erlenmeyera. Czynności te są opisane szczegółowo w instrukcjach postępowania z zadaniem w kolbie miarowej oraz w instrukcji odmierzania cieczy pipetą.

Przygotowanie biurety

Biureta, na tym etapie pracy, umieszczona jest w statywie. Pod wylotem biurety powinno znajdować się naczynie, w którym zbierany jest płyn wypływający z biurety podczas jej mycia. W czasie przygotowywania biurety do miareczkowania płyn z tego naczynia jest (wyłącznie!) wylewany do zlewu lub do pojemnika na odpady chemiczne.

W trakcie miareczkowania pod biuretą znajduje się naczynie (kolba Erlenmeyera) zawierające roztwór miareczkowany.

Zawsze mamy obok przygotowaną tryskawkę napełnioną wodą destylowaną!

1. Przed rozpoczęciem mycia biurety należy sprawdzić czy:

a. **biureta jest na całej swojej długości nieuszkodzona.** Dotyczy to szczególnie końcówki wylotu biurety, który nie może być wyszczerbiony;

b. **kurek przy biurecie jest dopasowany** tak, że po nalaniu do biurety wody wodociągowej stosunkowo łatwo można regulować wypływ wody, zarówno szybki, jak też kroplami;

c. **kurek jest szczelny i suchy**. Przy otwartym kurku, woda musi wypływać wyłącznie przez rurkę biurety. Nieszczelny kurek powoduje wypływ z biurety bez kontroli a wynik nie jest wiarygodny. Mokry kurek świadczy o nieszczelności;

d. **miareczkowanie najlepiej przeprowadzać w miejscu dobrze oświetlonym**, lecz nie bezpośrednio promieniami słonecznymi. W miarę możliwości przy świetle dziennym, gdyż światło elektryczne, bardziej żółte od słonecznego, może utrudniać dostrzeżenie zmiany barwy niektórych wskaźników.

2. Przed rozpoczęciem miareczkowania biureta musi być umyta, zgodnie z instrukcją mycia naczyń miarowego, tak aby powierzchnia wewnętrzna biurety była bezwzględnie czysta a powierzchnia zewnętrzna czysta i sucha.

Powierzchnia wewnętrzna biurety jest czysta, gdy po przepłukaniu, woda destylowana spływa z jej wewnętrznej powierzchni równomiernie, nie zostawiając kropli.

3. Przygotowany roztwór mianowany, należy wymieszać bardzo dokładnie, aby zapewnić jednakowe stężenie w całej objętości. ***W tym celu obracamy butlę z roztworem mianowanym powoli, wielokrotnie, dnem do góry, aby usunąć powietrze z szyjki butli (ok. 30 razy), nawet gdy roztwór wydaje się klarowny i wymieszany.***

4. Przy zamkniętym kurku, **przepłukać biuretę 2-3 razy**, wymieszanym roztworem mianowanym, za każdym razem nalewając do biurety niewielką ilość roztworu, która stanowi ok. 30% pojemności biurety.

Do biurety najlepiej wlewać roztwór mianowany bezpośrednio z butelki. Nie wolno przy wprowadzaniu roztworu mianowanego do biurety korzystać z naczyń pośrednich np. zlewki.

Przy braku wprawy w nalewanie roztworu do stosunkowo wąskiej biurety dopuszczalne jest wlewanie roztworu mianowanego przez lejek, przy zachowaniu następujących zasad:

a. Lejek po umyciu (wg instrukcji przewidzianej dla naczyń laboratoryjnego), należy przepłukać 2-3 krotnie roztworem mianowanym;

b. Lejek musi być (bezwzględnie!) usunięty z biurety, bezpośrednio przed doprowadzeniem poziomu roztworu w biurecie dokładnie do kreski zerowej.

Po każdym przemyciu biurety roztworem należy poczekać, aż biureta całkowicie się opróżni, ponieważ roztwór, który pozostaje na ściankach i w końcówce biurety powoduje rozcieńczanie roztworu mianowanego.

5. Sprawdzić pionowe ustawienie biurety w statywie.

6. Przy zamkniętym kurku napełnić biuretę ok. 1 cm powyżej kreski zerowej roztworem mianowanym, bezpośrednio z butelki.

7. Całkowicie usunąć powietrze z końcówki biurety. Można to uzyskać przez szybkie, energiczne otwarcie kurka. Sprawdzić czy na pewno cała biureta została wypełniona roztworem mianowanym bez pustej przestrzeni powietrznej.

Pozostawienie w rurce biurety powietrza, które podczas miareczkowania może się wydostać na zewnątrz, grozi błędem kilku dziesiątych mililitra przy odczycie objętości.

W przypadku obniżenia poziomu roztworu poniżej kreski zerowej należy ponownie uzupełnić biuretę roztworem mianowanym do poziomu nieznacznie powyżej kreski.

Proszę pamiętać o usunięciu lejka po zakończeniu procesu napełniania biurety, po sprawdzeniu szczelności kurka i wytrzeć biuretę z zewnątrz !!

8. Doprowadzić poziom roztworu w biurecie dokładnie do kreski zerowej, wylewając kroplami namiar roztworu do podstawionego pod biuretą naczynia, pamiętając o uwagach zawartych we wstępie, dotyczących odczytu poziomu cieczy w biurecie, w szczególności, aby oko odczytującego znajdowało się dokładnie na poziomie menisku.

Jeżeli na końcu biurety pozostaje jeszcze kropla roztworu, należy usunąć ją przez dotknięcie ścianki tego naczynia, jeżeli mamy pewność, że jest czyste lub ściągnąć kawałkiem czystej bibuły.

9. Po ustaleniu poziomu zerowego titranta (roztworu mianowanego) w biurecie, podstawiamy natychmiast, pod jej wylot, kolbę stożkową (Erlenmeyera), zawierającą odpowiednio przygotowany roztwór oznaczanej substancji, zamiast naczynia przeznaczonego na zlewki roztworów.

Kolba z analizą pozostaje w tym miejscu do ostatecznego zakończenia oznaczenia!

10. Miareczkowanie polega na dodawaniu małych porcji titranta – **miareczek**, do roztworu próbki badanej i obserwowaniu zmiany lub zaniku barwy, odzwierciedlającej zachodzącą reakcję chemiczną.

11. Miareczkowanie i poprawny odczyt wyniku ułatwiają:

a. Umieszczenie białego papieru lub bibuły pod naczyniem z badanym roztworem. Barwa roztworu jest lepiej widoczna.

b. Wskazane jest prowadzić miareczkowanie tak, aby obserwować zmiany barwy w trakcie miareczkowania tj. obserwować zmianę barw patrząc z góry na kolbę stożkową, przez jej dno, na białe podłoże.

Miareczkowanie wykonujemy stojąc, dla zachowania zasad ergonomii pracy (łokcie staramy się trzymać blisko ciała) oraz dla lepszej obserwacji barwy roztworu w kolbie.

c. Aby uzyskać wyraźny i zawsze jednakowy obraz menisku, należy podczas odczytów stosować tło np. w postaci białej, cienkiej kartki papieru, przyłożonej bezpośrednio do tylnej części biurety. Obraz menisku jest szczególnie wyraźny, gdy za kartką znajduje się jakiś jasny przedmiot np. okno czy oświetlona biała ściana. Można też na białej kartce nakleić szeroki pasek czarnego papieru i umieścić go tuż za biuretą tak, aby górny brzeg czarnego paska znajdował się ok. 2 mm poniżej menisku. Wtedy menisk wydaje się czarny i jest dobrze widoczny na tle białej kartki.

d. W czasie miareczkowania istotnym jest dostosowanie szybkości dodawanego roztworu titranta do szybkości przebiegającej reakcji chemicznej i szybkości mieszania roztworu w kolbie stożkowej.

12. W praktyce kolbę trzyma się za szyjkę w prawej ręce (dla osób praworęcznych), natomiast lewą manipuluje się kurkiem, obejmując biuretę dłonią (kurek pozostaje z prawej strony). W biuretach można przestawiać kurek, przystosowując ją do pracy osób leworęcznych. ***Przez odpowiednie obracanie kolby w czasie dolewania roztworu mianowanego uzyskuje się dobre wymieszanie cieczy, niezbędne dla dokładnego rozprowadzenia tego roztworu w roztworze miareczkowanym.***

13. Roztwór powinien wypływać z biurety kroplami z jednakową szybkością ok. 3 kropli na sekundę. Roztwór wylewany z biurety zbyt szybko może prowadzić do „przemiareczkowania”, a przy tym pewna ilość cieczy pozostanie na ściankach biurety, a wtedy objętość zużytego roztworu będzie pozornie większa.

Niektóre metody miareczkowe wymagają stopniowego dodawania titranta kroplami z uwagi na powolne reakcje zachodzące podczas miareczkowania np. kompleksowania czy reakcje oksydacyjno-redukcyjne lub powolne zmiany barwy wskaźnika pomimo bardzo szybko ustalających się równowag kwasowo-zasadowych.

14. W miarę dodawania titranta można zaobserwować (patrząc z góry na kolbę) powolną zmianę barwy wskaźnika, w pobliżu punktu końcowego miareczkowania.

15. Pod koniec miareczkowania należy spłukać tryskawką krople ze ścian kolby stożkowej a także można dodawać roztwór mianowany w porcjach mniejszych od normalnej

kropli. W tym celu ostrożnie otwiera się i zamyka kran, wypuszczając z biurety małą, narastającą kroplę, którą następnie spłukuje się wodą z tryskawki.

16. Podczas miareczkowania danej próbki nie należy wyjmować kolby spod biurety!!!

17. W razie niepewności, czy punkt końcowy (PK) miareczkowania został już osiągnięty, należy odczytać poziom zużytego titranta, zapisać go, po czym dodać jeszcze jedną kroplę roztworu.

18. W sprawozdaniu należy zamieścić wszystkie odczytane na biurecie objętości titranta, odpowiadające osiągnięciu punktu końcowego miareczkowania odpowiedniej próbki.

W przypadku miareczkowania odważki zapisywać objętość zużytego titranta wraz z podaniem wartości naważki, aby uniknąć błędów w obliczaniu stężenia roztworu mianowanego.

19. Po skończonym miareczkowaniu należy dopełnić biuretę roztworem mianowanym, jeżeli zaraz ma być wykonane następne oznaczenie.

20. ***Całość miareczkowania należy przeprowadzić przy jednorazowym napełnieniu biurety.*** Ponowne napełnianie biurety podczas miareczkowania zmniejsza dokładność oznaczenia, gdyż wymaga więcej odczytów położenia menisku zamiast dwóch, a każdy odczyt jest obciążony pewnym błędem.

21. W czasie jednego miareczkowania powinno zużywać się 40-60% roztworu mianowanego w biurecie, co uzyskuje się przez odpowiedni dobór ilości substancji miareczkowanej oraz stężenia roztworu mianowanego.

Każde kolejne miareczkowanie należy rozpoczynać od poziomu zerowego, aby uniknąć pomyłek w odczytach objętości oraz zmniejszyć błędy wynikające z niedokładności podziałki.

22. Jeżeli zmiana barwy roztworu miareczkowanego zachodzi stopniowo, korzystne jest przygotowanie roztworu porównawczego o takim samym składzie, jaki będzie miał badany roztwór w końcowym punkcie miareczkowania.

Niestety, niektóre barwy zmieniają się z czasem i takie porównanie może prowadzić do błęd!

23. W przypadku zakończenia oznaczeń miareczkowych należy:

a. Wylać resztę roztworu z biurety do zlewki.

Pozostałego w biurecie roztworu nie wolno wylewać z powrotem do butli!

b. Roztworów mianowanych, zwłaszcza alkalicznych, nie wolno pozostawiać w biurecie zbyt długo;

c. Biuretę przepłukać 2-3 razy wodą zwykłą a następnie 2-3 razy wodą destylowaną. Biureta stale powinna być napełniona wodą destylowaną, ponieważ łatwo może dojść do zabrudzenia i zatłuszczenia wewnętrznej powierzchni biurety.

V. Techniki i metody chemicznej analizy ilościowej – analizy klasycznej

CHEMIA ANALITYCZNA (ANALITYKA) jest działem chemii zajmującym się uzyskiwaniem informacji o układach materialnych, zwłaszcza o rodzaju i ilości składników, włącznie z ich przestrzennym uporządkowaniem i rozmieszczeniem, jak też zmianami zachodzącymi w czasie. Analityka nie ogranicza się więc tylko do badania składu. Jej celem jest zbieranie i interpretowanie informacji chemicznych, które będą przydatne w celu identyfikacji i oznaczania składników materii, a także informacji o dynamice przemian zachodzących w czasie i w przestrzeni w badanych obiektach.

Analiza chemiczna jest powszechnie stosowanym narzędziem poznawczym, której celem jest umożliwianie gromadzenia informacji o istocie otaczającej nas materii. Zakres stosowania tej dyscypliny naukowej jest w dzisiejszych czasach bardzo szeroki, a dzięki rosnącym możliwościom technicznym, wiedzy i rosnącym potrzebom, stale się rozwija. W zakresie badań podstawowych, chemia analityczna opracowuje koncepcje nowych technik i metod opartych na osiągnięciach wiedzy w zakresie wielu nauk: chemii, fizyki, biologii, medycyny itd.

Opisywane w tym rozdziale metody chemicznej oceny ilościowej i jakościowej materii, jeszcze w XIX wieku, były jedynym źródłem informacji. Stąd określenie – **ANALIZA KLASYCZNA**. Wizualna kontrola (bezpośrednia obserwacja) przebiegu procesów chemicznych i obserwacja ich wyników na podstawie pomiaru masy i objętości, spowodowały stosowane do dziś określenie – **METODY BEZPOŚREDNIE**. **Ważenie i odmierzanie** spowodowały użyteczność potocznego podziału na – **METODY ANALIZY WAGOWEJ** lub **GRAWIMETRYCZNEJ** oraz **METODY ANALIZY OBJĘTOŚCIOWEJ** lub **WOLUMETRYCZNEJ**. Tak sformułowana charakterystyka analizy klasycznej, odróżnia ją od, powstałej w późniejszym czasie **ANALIZY INSTRUMENTALNEJ**, która posługuje się głównie obserwacją właściwości fizycznych i fizykochemicznych substancji badanej oraz ich oddziaływaniem na środowisko. Obserwowane są **sygnały pomiarowe** (analityczne), proporcjonalne do ilości lub jakości substancji badanej, przy pomocy odpowiedniej aparatury analitycznej. W odróżnieniu od metod bezpośrednich nazywane są **METODAMI POŚREDNIMI**.

Zależnie od zmieniających się potrzeb, z czasem lub okazjonalnie, pojawiają się nowe zastosowania znanych wcześniej technik analitycznych. Stały rozwój nauki i techniki skutkuje wprowadzaniem nieznanych dotąd technik lub udoskonalaniem istniejących. Równocześnie,

wprowadzenie właściwości fizycznych i fizykochemicznych analitu wymagało ustalania algorytmów matematycznych ilościowej zależności miary sygnału pomiarowego od ilości i jakości substancji badanej. Większość metod wymaga oceny statystycznej wyników uzyskanych pomiarów. **Sygnał analityczny w analizie instrumentalnej, metodami pośrednimi jest proporcjonalny do określonego zakresu ilości lub/i jakości analitu, z określonym prawdopodobieństwem.** Pojawiły się również dodatkowe wymagania w stosunku do formułowania metod. Większym problemem stały się **interferencje składników matrycy** i potrzeba zwiększenia **selektywności oznaczeń**. Problem techniczny stanowi też rejestracja krótkotrwałych sygnałów a także pozyskiwanie specjalnej czystości materiałów odniesienia (substancji wzorcowych). Przeprowadzenie wielu analiz wymaga zastosowania metod matematycznych, nazywanych chemometrią. Różnorodność i wielość metod analitycznych nie jest przypadkowa. Wskazany analit zbadać można wieloma sposobami. Zwykle jednak wybierana jest jedna konkretna metoda, która pozwala na uzyskanie poprawnego i dokładnego wyniku analizy. Wyborem tej metody analitycznej kierują różne potrzeby i ograniczenia. **Wybór zależy zarówno od właściwości analizowanej próbki, jak i od postawionego zadania analitycznego.**

Chemia analityczna – analityka posługuje się też **specjalnym słownictwem**, które pozwala nabywać wiedzę w zakresie tej dyscypliny, sprawnie odczytywać opis postępowania analitycznego oraz być właściwie rozumianym przez innych analityków. W **rozdziale VIII** niniejszego skryptu zamieszczono definicje określeń podstawowych i używanych, podczas nauczania przedmiotu „chemia analityczna”.

ANALIZA WAGOWA – GRAWIMETRYCZNA

Analiza wagowa – należy do grupy chemicznych technik analitycznych o zastosowaniu ilościowym polegająca na określeniu masy analitu, na podstawie wydzielenia tego składnika próbki, w postaci trudno rozpuszczalnego związku. Wydzielona pochodna analitu ma charakter trwałego związku stałego, o znanym składzie i na podstawie jego masy, pozwala wyznaczyć zawartość analitu w próbce. Jest to jedna z klasycznych metod analitycznych, która mimo że jest rzadziej stosowana, jest niezastąpiona jako dokładna metoda referencyjna, z której wynikami można porównać wyniki technik instrumentalnych.

Grawimetria opiera się na charakterystyce właściwości substancji trudno rozpuszczalnej. Reakcja rozpuszczania takich związków jest reakcją odwracalną, przebiega więc zgodnie z zasadą prawa działania mas, która głosi:

W stanie równowagi chemicznej i w stałej temperaturze stosunek iloczynu stężeń molowych produktów reakcji do iloczynu stężeń molowych substratów (podniesionych do odpowiednich potęg wynikających z ilości reagujących moli substancji) ma wartość stałą, zwaną stałą równowagi reakcji chemicznej.



Prędkość przebiegu reakcji odwracalnej w obu kierunkach jest początkowo zmienna. Zależy od stężeń molowych substratów i produktów oraz od stałej prędkości danej reakcji (k). Współczynnik proporcjonalności k to szybkości reakcji zachodzącej gdy stężenie obu substratów jest równe i wynosi 1 mol/L. Obserwujemy więc dwie prędkości dwóch reakcji: 1 – w prawo i 2 – w lewo:

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

Początkowo reakcja przebiega z większą szybkością w prawo ze względu na znacznie wyższe stężenie substratów niż produktów. Z czasem stężenia wyrównują się, a tym samym szybkość reakcji w lewo rośnie. Taki przebieg zjawiska ma miejsce aż do momentu zrównania się obu prędkości:

$$v_1 = v_2 \text{ stąd } k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^n [D]^m$$

Zrównanie prędkości v_1 i v_2 wyznacza moment ustalenia się **stanu równowagi chemicznej**. Obie reakcje zachodzą nadal, teraz już z niezmienną szybkością lecz skład mieszaniny nie zmienia się (stężenia: $[A]$, $[B]$, $[C]$ i $[D]$ pozostają stałe).

O składzie mieszaniny reakcyjnej decydują wartości współczynników proporcjonalności – stałych szybkości tych reakcji, których stosunek nie ulega zmianie bez względu na skład mieszaniny.

$$k_1/k_2 = \text{const.}$$

Pozornie wydaje się, że reakcja w stanie równowagowym ustała, chociaż obydwie reakcje mogą przebiegać ze znaczącą dynamiką.

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

Jest to matematyczne wyrażenie **prawa działania mas** Guldberga i Waagego z 1867 r.

Prawo to odnosi się do wszelkich reakcji odwracalnych, również do reakcji rozpuszczania związków i ponownego narastania kryształu. Z niezmienności stałej równowagi wynika jedna z najcenniejszych obserwacji, w zastosowaniu prawa działania mas:

Zmiana stężenia jednego ze składników powoduje natychmiastową i nieuniknioną zmianę stężenia innych składników dla ponownego doprowadzenia układu do stanu równowagi K.

Obserwacja taka pozwala na sterowanie przebiegiem reakcji dla całkowitego wytrącenia osadu, uzyskania większej wydajności produktu reakcji i innych.

Technika analizy grawimetrycznej umożliwia bardzo dokładne analizy materiałów na podstawie ważenia czystych produktów reakcji tworzenia trudno rozpuszczalnych osadów. Błąd względny oznaczeń nie przekracza 0,1%. Z masy osadów oblicza się następnie stężenia odpowiednich cząstek (np. jonu oznaczanego). Oznaczenia wagowe stosuje się dla tzw. makroskładników, czyli składników występujących w próbce, w większych ilościach. Analiza wagowa obejmuje również metody, w których ilość oznaczonego związku chemicznego obliczana jest na podstawie ubytku masy analizowanej próbki (np. **oznaczanie wody** w związkach chemicznych po wysuszeniu do stałej masy). Stosowane są również oznaczenia **grawimetryczne rozdzielcze** – oznaczanie jonów jednego metalu obok jonów innego metalu (np. jonów glinu lub miedzi(II) obok jonów żelaza(III)) lub anionów i kationów występujących w próbce obok siebie (np. jonów żelaza(III) obok jonów siarczanowych(VI)).

Wadą analizy wagowej jest długi czas wykonywania oraz stosunkowo mała czułość. Do metod wagowych zaliczane są również instrumentalne metody elektrochemicznego oznaczania substancji, polegające na zważeniu substancji wydzielonej w przebiegu elektrolizy w całej masie.

Ideą i niezwykle łatwym ułatwieniem byłoby uzyskanie do oznaczeń pochodnych nierozpuszczalnych w środowisku reakcji. Jest to jednak niemożliwe, ponieważ substancje nierozpuszczalne nie istnieją.

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

Wydzielanie składnika (analitu) w postaci trudno rozpuszczalnego związku dokonuje się poprzez jego wytrącenia za pomocą odpowiedniego odczynnika. Uzyskane osady po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu lub prażeniu, waży się. W wyniku prażenia można także przeprowadzić uzyskany osad w inny związek o dokładnie określonym składzie chemicznym.

Zachowanie trudno rozpuszczalnego osadu wymaga pewnych uzupełnień dla pełnego zrozumienia zasad metod wagowych. Stale przebiegające, w roztworze nasyconym takiego związku, reakcje to rozpuszczanie i narastanie kryształu.



Rozpuszczanie osadu odbywa się stale z jednakową prędkością. Prędkość ta zależy od rozmiarów **powierzchni kryształu** – **p** i **temperatury**, która wpływa na współczynnik proporcjonalności reakcji – **k_r**. Nie zależą natomiast od stężenia jonów produktu w roztworze.

$$v_r = k_r p$$

Szybkość rozpuszczania v_r zależy od tego z jak dużej powierzchni mogą być odrywane jony, utrzymywane przez siły hydratacyjne w roztworze.

Szybkość wzrostu kryształów będąca reakcją odwrotną (przeciwwagą) dla poprzednio opisanego zjawiska (szybkość narastania – v_n) jest proporcjonalna do stężenia jonów w roztworze. Kryształy wciągają w sieć przestrzenną jony z roztworu i utrzymują je tam w postaci soli siłami sieci krystalizacyjnej. Im więcej jonów, tym więcej zderzeń.

$$v_n = k_2 [A] [B]$$

Stosunek obu zjawisk zależy też od stosunku sił hydratacyjnych i mocy sił sieciowych. Te zaś zależą od rodzaju i charakteru jonów i soli trudno rozpuszczalnej. Zmienia się również aktywność obecnych w roztworze jonów, a więc ich ruchliwość itd., co wpływa na stopień ich uczestnictwa w opisanych zjawiskach. Te dodatkowe uzależnienia nie mają miejsca jedynie w przypadku roztworów nieskończenie rozcieńczonych, a więc również w roztworach nasyconych soli bardzo trudno rozpuszczalnych. W tym przypadku stężenia jonów są faktycznie aktywnością – stężeniem efektywnym (a).

$$a = f \cdot c_{\text{analit}}$$

f Jest tu współczynnikiem aktywności (liczba niemianowana), więc a ma taki wymiar jak c . Równanie prawa działania mas powinno być w innych przypadkach skorygowane.

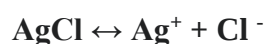
Oto niektóre zasady ogólne dotyczące miary stężenia efektywnego roztworów:

1. aktywność a czystych substancji stałych i ciekłych oraz gazów pod ciśnieniem $p = 1 \text{ atm.}$ równe jest 1
2. aktywność a rozpuszczalnika rozcieńczonych roztworów równa jest 1
3. dla substancji rozpuszczonej w dużym rozcieńczeniu $a \sim c_{\text{analit}}$
4. znaczące odstępstwa mają miejsce gdy moc jonowa $\mu > 1$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_j z_j^2$$

gdzie z_j – ładunek elektryczny jonu; μ – moc jonowa; c_j – stężenie jonu

Równanie stałej równowagi chemicznej reakcji odwracalnej rozpuszczania chlorku srebra AgCl, z uwzględnieniem aktywności i przedstawionych reguł, ma postać:



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

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.

$$\text{stąd dla rozpuszczania AgCl} \quad I_r = [Ag^+][Cl^-]$$

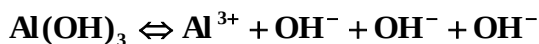
$$\text{ogólnie dla soli} \quad [B^+][A^-] = k_{rp}/k_n = I_r$$

roztwór rozcieńczony – gdy iloczyn stężeń $[B^+][A^-] < I_r$ soli

roztwór nasycony – gdy $[B^+][A^-] = I_r$

roztwór przesycony – gdy $[B^+][A^-] > I_r$

Jest oczywiste, że jeżeli I_r jest iloczynem stężeń wszystkich jonów obecnych to dla związku o wzorze $Al(OH)_3$ zapis będzie wyglądał następująco:



$$I_r = [Al^{3+}][OH^-][OH^-][OH^-] = [Al^{3+}][OH^-]^3$$

$$\text{ogólnie więc, } I_r \text{ związku o wzorze } B_m A_n = [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

Wymagania stawiane osadom w oznaczeniach grawimetrycznych

1. Powstały osad musi być możliwie **jak najtrudniej rozpuszczalny**. Jego rozpuszczalność nie powinna być większa niż 10^{-5} mol/L, a ilość składnika pozostającego w roztworze po oddzieleniu osadu nie może przekraczać 0,1–0,2 mg/L. Rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych związków obniża się stosując odpowiedni nadmiar odczynnika wytrącającego.

2. Powstały osad musi mieć po wysuszeniu lub wyprażeniu **ściśle określony skład chemiczny**. W analizie wagowej obliczamy zawartość składnika na podstawie znanej, ściśle określonej zawartości oznaczanego składnika. Zmiany, jakim ulega osad w trakcie suszenia lub prażenia, powinny przebiegać ilościowo;

3. Wymagane jest osiągnięcie **maksymalnej czystości** uzyskanego osadu. Każde zanieczyszczenie innymi substancjami obecnymi w roztworze zmniejsza dokładność pomiaru oznaczanej substancji – zawyża odczyt;

4. Wymagana jest, w miarę możliwości, dogodna w sączeniu i przemywaniu **struktura osadu**. Preferowane są wygodniejsze pod tym względem osady grubokrystaliczne lub krystaliczne w odróżnieniu od osadów galaretowatych, koloidalnych i bezpostaciowych;

5. Korzystne są osady o **dużych masach cząsteczkowych**. Masa cząsteczkowa osadu powinna być duża, a masa oznaczanego składnika powinna stanowić małą jej część. Zmniejsza

to błąd podczas ważenia, a ewentualne straty osadu w mniejszym stopniu wpływają na wynik oznaczenia;

6. Przeznaczony do badania osad powinien być **wytrącany możliwie wolno**. Wiąże się to z użyciem rozcieńczonych roztworów wytrącających podawanych małymi porcjami; ze stosowaniem podwyższonej temperatury i utrzymywaniem stałego mieszania podczas wytrącania. Szybkie, intensywne wytrącanie osadu sprzyja zjawiskom adsorpcji i okluzji zanieczyszczeń w obrębie powstających kryształów.

Przebieg analizy wagowej

1. **Wyodrębnienie pierwiastka badanego** – próbkę jest całkowicie rozpuszczana lub roztwarzana w odpowiednim rozpuszczalniku (np. woda, kwas).

2. **Strącanie** – strącanie wykonujemy przy pomocy odczynnika strącającego, który reaguje z analitem tworząc związek trudno rozpuszczalny. Nie powoduje on powstawania innych osadów.

a. Roztwory próbki i odczynnika strącającego powinny być ogrzane, chyba że podczas ogrzewania zachodzą niekorzystne zmiany próbki. Ogrzewanie przyspiesza reakcję, opóźnia wytrącanie osadu i pomaga w tworzeniu grubszych kryształów.

b. Odczynnik strącający powinien być tak dobrany, aby utworzony osad: był możliwie mało rozpuszczalny; posiadał jak największą masę. Odczynnik strącający podajemy w nadmiarze dla całkowitego związania analitu (efekt wspólnego jonu). Ilość dodanego odczynnika wytrącającego nie powinna przekraczać 20-30% ze względu na niebezpieczeństwo zanieczyszczeń lub zwiększenie rozpuszczalności powstałych osadów (efekt solny).

c. Do ciepłego roztworu należy powoli dodawać odczynnik strącający, stale mieszając. Mieszanie ułatwia kontakt reagentów i zapobiega współstrącaniu innych produktów.

d. Na koniec należy skontrolować całkowitość strącenia, a następnie dodać obliczony nadmiar odczynnika strącającego.

e. Pozostawić do ostygnięcia i upostaciowania osadu.

3. **Sączenie** – mieszaninę reakcyjną można przesączyć z zastosowaniem sączka ilościowego (tzw. bezpopiołowego), który uprzednio wysuszono do stałej masy i zważono. Sączenie można też wykonać z zastosowaniem tygla z filtrem ze szkła spiekanego lub porcelany, wysuszony i zważony jak sączek.

4. **Oczyszczanie** – oczyszczanie polega na usuwaniu śladów roztworu i ubocznych produktów reakcji strącania o większej rozpuszczalności. Wytrącona sól może zawierać w swojej masie liczne zanieczyszczenia i okludy, które powinny być usunięte przed wysuszeniem

i zważeniem osadu. Zwykle po odsączeniu rozpuszczalnika osad jest przemywany. Przemywanie czystym rozpuszczalnikiem przyniosłoby straty spowodowane ponownym rozpuszczeniem części osadu (zgodnie z iloczynem rozpuszczalności i w zależności od ilości użytego do przemywania rozpuszczalnika). Płukanie odbywa się więc przy użyciu rozpuszczalnika z niewielkim dodatkiem wspólnego (nie oznaczanego) jonu. Do przemywania używamy odczynnika wytrącającego, w celu zabezpieczenia strąconego osadu przed rozpuszczaniem.

5. Suszenie i ogrzewanie – suszenie służy usunięciu rozpuszczalników. Suszenie może się odbywać w eksykatorze (również próżniowym) w temperaturze pokojowej. Resztki rozpuszczalnika mogą być usuwane przez ogrzewanie w piecach lub bezpośrednio nad palnikiem. Sączki mogą być spalane. Wysoka temperatura przyspiesza parowanie rozpuszczalnika i przekształca osad w bardziej trwałą postać (kondycjonowanie).

6. Ważenie – ważenie odbywa się z zachowaniem takich samych warunków jak przy ważeniu wstępnym tygla lub sączka. Wążenie do stałej masy odbywa się kilkakrotnie.

Czynniki wpływające bezpośrednio na wynik i jakość analizy wagowej

1. Wpływ wspólnego jonu

Każdy elektrolit, również związek trudno rozpuszczalny, dysocjuje na jony. ***Wspólnym jonem*** nazywamy jeden z jonów, na jakie dysocjuje związek o charakterze elektrolitu. W roztworach nasyconych trudno rozpuszczalnych elektrolitów iloczyn rozpuszczalności ma wartość stałą. ***Stężenie jonów oznaczanych zmniejszą się tyle razy, ile razy wzrośnie stężenie wspólnego jonu.*** Zasada wpływu wspólnego jonu jest w analizie wagowej najważniejszym narzędziem, pomocnym w uzyskaniu dokładnego wyniku. Wspólnym jonem jest tu jon wprowadzony do roztworu, jako składnik odczynnika strącającego, identyczny z jednym z jonów, na które dysocjuje badany elektrolit. Możliwość sterowania przebiegiem wytrącania z wykorzystaniem wpływu wspólnego jonu związana jest bezpośrednio z definicją ***iloczynu rozpuszczalności***. W ten sposób, stosując nadmiar roztworu wytrącającego osiągniemy minimalne straty analitu w badanym osadzie.

Zastosowanie wpływu wspólnego jonu pozwala na zwiększenie dokładności uzyskanego wyniku. Jest to możliwe dzięki zmniejszeniu zawartości analitu w roztworze nasyconym związku trudno rozpuszczalnego – straty analitu przy sączeniu. Zasadę tę stosujemy również przy przemywaniu osadu, przy użyciu odczynnika strącającego. Obecność wspólnego jonu zmniejsza straty analitu w trakcie oczyszczania.

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

Wstawienie do równania na iloczyn rozpuszczalności wartości nadmiaru wspólnego jonu pozwala na obliczenie stężenia jonów oznaczanych np.:

$$I_{rAgCl} = 1 \times 10^{-10} = [Ag^+] [Cl^-]$$

W nasyconym roztworze stężenia jonów, zdysocjowanego elektrolitu, wynoszą:

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

W roztworze znajduje się wyższe, niż wynikające z iloczynu rozpuszczalności, stężenie wspólnego jonu Cl^- , aktualne stężenie jonów Ag^+ zmniejsza się. Przy użyciu 0,5 M roztworu NaCl w roztworze znajdzie się 0,5 mola jonów Cl^- . Stężenie jonów srebrnych wyniesie:

$$[Ag^+] = \frac{I_r}{[Cl^-]} = \frac{1 \times 10^{-10}}{0,5} = 2 \times 10^{-10}$$

Porównując ten wynik z obliczonym wcześniej stężeniem jonów Ag^+ w roztworze nie zawierającym wspólnego jonu w nadmiarze (1×10^{-5}), stężenie jonów Ag^+ spadło

$$\frac{1 \times 10^{-5} \text{ M}}{2 \times 10^{-10} \text{ M}} = 0,5 \times 10^5 = 50000 \text{ razy}$$

Zjawisko to jest całkowicie zrozumiałe i łatwe do wytłumaczenia. Większa zawartość w roztworze jonów jednego rodzaju powoduje ich przyciąganie przez obecne kryształy i kolejną adsorpcję na ich powierzchni. Jony te utrzymywane siłami sieciowymi powodują nagromadzenie ładunku na powierzchni i przyciąganie jonów oznaczanych z następstwem połączenia w trudno rozpuszczalną sól.

2. Efekt solny

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

Ze wzoru na (stały) iloczyn rozpuszczalności – I_r , uwzględniającego współczynniki aktywności jonów

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

wynika, że zmniejszenie wartości f musi zwiększyć stężenia jonów $[B^+]$ i $[A^-]$. Efekt ten dotyczy zwiększenia rozpuszczalności związków jonowych, również soli pochodnych organicznych. *Im większą siłę jonową ma zastosowany roztwór dodany, tym większy efekt solny wywiera.*

Współczynnik aktywności jonu – f ma zakres ilościowy od 0 do 1 i jest tym większy im większe jest rozcieńczenie roztworu.

Siła jonowa μ jest miarą natężenia pola elektrycznego istniejącego w roztworze. W obliczeniach podlega stosowaniu następujących reguł:

- a. siła jonowa roztworów zawierających tylko jony jednowartościowe jest równa sumie stężeń molowych soli obecnych w roztworze;
- b. w roztworach o jednakowej sile jonowej wszystkie jony tej samej wartościowości wykazują jednakowy współczynnik aktywności (jeżeli roztwory są dostatecznie rozcieńczone);
- c. wraz ze zwiększeniem wartościowości jonu oraz ze zwiększeniem siły jonowej roztworu współczynnik aktywności maleje.

Pojęcie siły jonowej pozwala w szczególności obliczać znaczny wpływ jonów wielowartościowych i oceniać, czy dany roztwór elektrolitu może być uważany za roztwór rozcieńczony.

3. Wpływ jonów wodorowych.

Obecność jonów wodorowych wpływa niekorzystnie na efekt całkowitego wytrącenia wodorotlenków i soli słabych kwasów ze względu na łatwe wypieranie z powstałych już osadów anionów i przeprowadzanie kationów do roztworu. Aniony słabych kwasów lub zasad przeprowadzane są w słabo zdysocjowane kwasy i tym samym zmniejszają stężenie anionu w roztworze. Duży wpływ na proces zmniejszenia ilości osadu ma też wielkość stałej dysocjacji słabego kwasu. Obecność jonów wodorowych wykazuje negatywny wpływ na trwałość osadów nawet w przypadku soli mocnych kwasów, jak H_2SO_4 . Wpływ jonów wodorowych można przedstawić na przykładzie zwiększenia rozpuszczalności $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w środowisku kwaśnym:



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

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

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

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

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

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

4. Hydroliza osadów.

Zjawisko to najczęściej obserwowane jest w przypadku soli słabych kwasów lub (i) słabych zasad. Obecność wody prowadzi tu do powstania słabo zdysocjowanych połączeń anionów lub kationów soli z wodą, przez co ubywa hydrolizowanych jonów z roztworu. W rezultacie ubywa ich z osadu dla wyrównania iloczynu rozpuszczalności.

5. Temperatura.

Podwyższenie temperatury powoduje zwiększenie stałej szybkości rozpuszczania k_r . Taki efekt, bez względu na stężenie jonów, zwiększa szybkość rozpuszczania soli. Wpływ temperatury jest oczywisty i w większości przypadków zwiększa rozpuszczalność soli, w tym trudno rozpuszczalnych. Zwiększa się wówczas współczynnik proporcjonalności – stała szybkości rozpuszczania k_r .

6. Masa cząsteczkowa osadu

Zwiększenie masy osadu służy minimalizacji straty oznaczanych jonów. Każda stracona, w toku analizy, część osadu (straty przy sączeniu, rozpuszczalność osadu, straty przy przemywaniu, błąd metody) zawiera pewien określony procent zawartości oznaczanego pierwiastka. Wśród cech dobrej postaci wytrącania i dobrej postaci ważenia wymieniono znaczną masę cząsteczkową. Różnica w stracie np. jonów magnezu, przy średniej stracie 0,01 g osadu, jest różna dla kolejnych przyjętych metod, opartych na wytworzeniu różnych związków trudno rozpuszczalnych. Zasadą jest jak najmniejszy procentowy udział oznaczanego jonu w masie cząsteczkowej związku:

Mg(OH)_2 m.cz. ok. 58 Mg% = magnez stanowi ok. 40%

MgNH_4PO_4 m.cz. ok. 136 Mg% = magnez stanowi ok. 18%

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

Widać wyraźnie, że przy średniej stracie ok. 0,01g osadu w kolejnych przypadkach stracimy ok. 0,004g, 0,0018g i 0,0008g Mg^{+2} . Pięciokrotnie mniejszy ubytek jest znaczący dla wyniku badania. Z tego też powodu często używamy odczynników wytrącających o masywnych anionach dla oznaczania kationów i dużych kationach do oznaczania anionów. Między innymi jest to przyczyną stosowania organicznych odczynników tworzących trudno rozpuszczalne sole z jonami soli nieorganicznych. Na przykład magnez oznaczany jest najkorzystniej w postaci hydroksychinolinianu (oksychinoliny, oksyny).

ANALIZA OBJĘTOŚCIOWA – WOLUMETRIA (ANALIZA MIARECZKOWA)

Analiza miareczkowa jest chemiczną techniką analizy ilościowej. Metody miareczkowe umożliwiają w sprzyjających warunkach oznaczanie z dużą dokładnością (z niepewnością 0,1–0,2%), ustępują jednak nieco pod tym względem metodom wagowym. Dokładność metod miareczkowych zależy w dużym stopniu od dokładności nastawienia miana titranta. Metody miareczkowe przewyższają metody wagowe szybkością wykonania, zwłaszcza wtedy, gdy w momencie oznaczania danej substancji dysponuje się gotowym titrantem. Roztwory odczynników o znanym stężeniu (**mianie**) używane do miareczkowania nazywa się **roztworami mianowanymi**. Stężenia roztworów mianowanych wyraża się molowością (mol/L).

W metodach miareczkowych wykorzystuje się reakcje chemiczne o następujących cechach:

- przebiegające stechiometrycznie (ilościowo)
- przebiegające szybko
- reakcje, dla których punkt równoważnikowy można wyznaczyć dokładnie
- reakcje, w których biorą udział związki chemiczne tworzące trwałe produkty w warunkach miareczkowania.

Oznaczenie polega na kontrolowanym dodawaniu z biurety roztworu miareczkującego, o dokładnie znanym stężeniu (**roztwór miareczkujący, roztwór mianowany, titrant**), do roztworu badanego zawierającego substancję badaną (**analit**). Bezpośrednia obserwacja zmian zachodzących podczas procesu pozwala określić zawartość badanej substancji w próbce. Titrant dodawany jest niewielkimi porcjami, zwanymi **miareczkami**. Roztwór mianowany dodawany jest w celu przeprowadzenia oczekiwanej reakcji chemicznej substancji rozpuszczonej z zawartą w próbce substancją oznaczaną – analitem. Miareczkowanie kontynuowane jest do momentu wprowadzenia **równoważnej chemicznie** ilości odczynnika w postaci roztworu mianowanego. W tym momencie analiza osiąga **punkt równoważnikowy (PR)**, nazywany też punktem nasycenia równoważnikowego. Zawartość oznaczanej substancji (w gramach) oblicza się na podstawie dokładnie zmierzonej objętości roztworu mianowanego. Jest to moment, w którym oznaczany składnik (analit) przereagował całkowicie, stechiometrycznie z odczynnikiem miareczkującym. Następnie dodawany jest niewielki nadmiar titranta dla uzyskania trwałej zmiany barwy wskaźnika (**indykatora**). W tym momencie osiągany jest **punkt końcowy (PK)** miareczkowania. Dodany nadmiar titranta jest bardzo mały i nie wpływa na wynik oznaczenia. Objętość zużytego roztworu mianowanego w

PR bardzo nieznacznie różni się od tego w PK miareczkowania. W praktyce PK najczęściej wypada przed lub po PR. Z różnicy pomiędzy PR i PK wynikają błędy miareczkowania, które zostaną omówione na końcu tego wprowadzenia. W dobrze ustawionej analizie punkt równoważności pokrywa się z punktem końcowym miareczkowania. ***Dla uzyskania wiarygodnego wyniku miareczkowania, należy starannie dobierać używany wskaźnik, żeby PK pojawiał się jak najbliżej PR.***

Krzywa miareczkowania jest obrazem zmian zachodzących w roztworze w czasie miareczkowania. Jest ona wykresem w układzie współrzędnych prostokątnych. Na osi odciętych nanosi się ilości zużytego roztworu mianowanego (podawana w mililitrach lub w procentach (procent zmiareczkowania – PR oznacza 100%). Na osi rzędnych znajdują się parametry opisujące stężenie badanego składnika (w postaci ujemnego logarytmu dziesiętnego ze stężenia) – wśród nich: stężenie oznaczanych jonów wodorowych (pH), metalu (pM np. pAg^+), innych jonów (np. pCl^- , pNO_3^-) Dobrze zdefiniowana krzywa miareczkowania wykazuje wyraźną zmianę przebiegu w okolicy PR – ostre załamanie, wyraźny punkt przegięcia, maksimum i minimum. Na podstawie takiej krzywej miareczkowania ustalić można np. właściwy indykator. Właściwy indykator to ten, którego działanie przypada na zakres PR prowadzonej reakcji.

Wskaźniki (indykatory) stosowane w analizie miareczkowej są dodatkowym składnikiem wprowadzanym do roztworu substancji oznaczanej. Ich zdolność zmiany barwy w chwili zakończenia reakcji między związkiem oznaczanym a roztworem mianowanym pozwala na uwidocznienie PR miareczkowania. Niekiedy wskaźnikiem może być sam odczynnik miareczkujący. W analizie manganometrycznej, odczynnik miareczkujący – $KMnO_4$ jest barwny i jego minimalny nadmiar zabarwia roztwór badany na różowo. W niektórych przypadkach oznaczeń, nie wprowadza się wskaźnika bezpośrednio do roztworu miareczkowanego. W toku miareczkowania pobiera się małe próbki tego roztworu i na płytce porcelanowej lub na bibule dodaje się do niego wskaźnika – ***wskaźnik zewnętrzny***. W przypadku trudności w dobraniu indykatora optycznego lub gdy miareczkowany roztwór jest silnie zabarwiony, albo zawiera koloidy, stosuje się indykację PR metodami instrumentalnymi, z wykorzystaniem zmiany właściwości elektrycznych lub optycznych roztworu w czasie miareczkowania. Precyzja dokonania pomiaru zależy w dużej mierze od doboru właściwego sposobu indykacji (wzrokowej lub instrumentalnej) oraz od doboru właściwego wskaźnika (indykatora) w tych grupach. Obie metody indykacji dają szerokie możliwości wyboru. Wybór

zależy od typu zachodzącej reakcji chemicznej, w przebiegu oznaczenia, a także od warunków środowiska, w których następuje PR tej reakcji. Indykacja wzrokowa stosuje wskaźniki optyczne, a wśród nich: wskaźniki pH; wskaźniki red-oks; metalowskaźniki; związki nieorganiczne dające reakcje barwne z jonami o ładunku dodatnim lub ujemnym. Indykacja instrumentalna stosowana jest w następujących metodach miareczkowych: potencjometrycznym; konduktometrycznym; amperometrycznym; fotokolorymetrycznym.

Poniżej zamieszczono informacje na temat różnych rodzajów wskaźników, dla analiz wolumetrycznych:

1. Wskaźniki kwasowo-zasadowe (pH - HIn)

Wskaźnik kwasowo-zasadowy lub wskaźnik pH jest słabym kwasem lub słabą zasadą, która wykazuje zmianę koloru wraz ze zmianą stężenia jonów wodoru (H^+) lub wodorotlenku (OH^-) w roztworze wodnym. Wskaźniki pH są używane głównie w zastosowaniach laboratoryjnych do identyfikacji punktu końcowego reakcji kwasowo-zasadowej i ilościowego określania zawartości kwasu lub zasady w roztworze. Używany jako szybki wskaźnik punktu końcowego w miareczkowaniu kwasowo-zasadowym, wskaźnik ulega zmianie koloru w punkcie równoważności, umożliwiając użytkownikowi wizualne rozpoznanie punktu końcowego miareczkowania. Wskaźniki alkacymetryczne to substancje (zwykle słabe kwasy lub zasady), które zmieniają barwę w zależności od pH roztworu, umożliwiając wizualne określenie punktu końcowego miareczkowania w alkacymetrii (analizie kwas-zasada). Najpopularniejsze przykłady to fenoloftaleina (malinowa w zasadowym, bezbarwna w kwasowym), oranż metylowy (żółty w zasadowym, czerwony w kwasowym) i tymoloftaleina, które dobiera się tak, aby ich zakres zmiany pH pokrywał się z pH punktu równoważnikowego miareczkowania.

Działanie wskaźników **Zmiana barwy:** Wskaźnik (HIn) ulega dysocjacji lub asocjacji w zależności od stężenia jonów H^+ i OH^- w roztworze, przyjmując różne formy (np. HIn i In^-) o odmiennych barwach. **Dobór wskaźnika:** Wybór zależy od rodzaju miareczkowania (mocny kwas/mocna zasada, słaby kwas/mocna zasada, itd.). Kluczowe jest, aby zakres pH, w którym wskaźnik zmienia barwę, pokrywał się ze **skokiem miareczkowania** (gwałtowną zmianą pH) w pobliżu punktu równoważnikowego danej reakcji zobojętniania.

- W miareczkowaniu mocnych kwasów mocnymi zasadami (lub odwrotnie), skok pH jest bardzo duży, co pozwala na zastosowanie większości wskaźników alkacymetrycznych.

- Dla miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą (np. kwasu octowego NaOH), punkt równoważnikowy wypada w zakresie zasadowym (pH ok. 8-10), dlatego stosuje się wskaźniki takie jak **fenoloftaleina**.

- Dla miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem (np. amoniaku HCl), punkt równoważnikowy wypada w zakresie kwasowym (pH ok. 4-6), więc odpowiednie będą **orańż metylowy** lub **czerwień metylowa**

Fenoloftaleina: Zmienia barwę w zakresie pH 8,2–12,0 (bezbarwna w kwasie, malinowa w zasadzie). Idealna do miareczkowania mocnych zasad mocnymi kwasami (pH 7), gdy produktem jest sól hydrolizująca anionowo (pH > 7).

Orańż metylowy: Zmiana barwy w zakresie pH 3,0–4,4 (czerwony w kwasie, żółty w zasadzie).

Tymoloftaleina: Zmiana pH 9,3–10,5 (bezbarwna w zasadowym, niebieska w silnie zasadowym).

Pomiar wartości pH roztworu jest jednym z podstawowych pomiarów wykonywanych stale w toku prac chemicznych. Pomiar wykonuje się bądź metodą instrumentalną bądź wizualną, na podstawie obserwacji barwy odpowiednich wskaźników.

Chemicznymi wskaźnikami pH są słabe kwasy lub słabe zasady organiczne, które reagując z wodą tworzą układy sprzężone kwas-zasada. Wskaźniki te dzieli się na:

a. dwubarwne, np. orańż metylowy. Obie formy takiego wskaźnika mają określoną, ale różną barwę. Po wprowadzeniu ich do roztworu, widoczna jest barwa właściwa dla kwasu lub sprzężonej zasady albo też zabarwienie przejściowe, świadczące o obecności obu postaci obok siebie.

b. jednobarwne, np. fenoloftaleina. Tylko jedna forma jest barwna. Barwa pojawia się przy ściśle określonym pH. Muszą być dokładnie odmierzone, ponieważ od ich stężenia zależy, w jakim przedziale pH nastąpi zmiana zabarwienia.

c. wskaźniki mieszane. Jednobarwne i dwubarwne wskaźniki mogą być stosowane same lub w mieszaninie z obojętnymi barwnikami, które pozwalają lepiej zaobserwować zmiany barwy.

d. wskaźniki uniwersalne. Stosuje się też mieszaniny wskaźników, zmieniające swoją barwę w szerokim zakresie pH i pozwalają na szybkie, orientacyjne określenie pH. Muszą one też być zaopatrzone w skalę barw odpowiadających określonym wartościom pH.

Wskaźniki pH stosuje się w postaci roztworów wodnych lub etanolowych oraz w postaci papierków wskaźnikowych, czyli wąskich pasków bibuły nasyconych roztworem wskaźnika. Najczęściej stosowane są papierki wskaźnikowe nasycone wskaźnikiem uniwersalnym.

Wskaźniki redoks (oksydacyjno-redukcyjne): Stosowane w redoksymetrii (np. manganometrii, jodometrii). Zmieniają barwę w wyniku zmiany potencjału redoks roztworu.

Przykładem może być własna barwa nadmanganianu potasu (w manganometrii). Wskaźniki redoks to związki, które wykazują zmianę koloru przy określonych wartościach różnicy potencjałów. Wskaźniki te mają zredukowane i utlenione formy w różnych kolorach. Wskaźniki redoks są wykorzystywane w laboratoriach do śledzenia reakcji redoks, określania przybliżonych potencjałów redoks i wskazywania punktu końcowego miareczkowania redoks (w oksymetrii). Kolor wskaźników redoks nie zmienia się przy określonej wartości pH, ale przy określonym potencjale redoks, znajdującym się bliżej punktu równowagi reakcji. Wskaźniki w redoksymetrii to substancje zmieniające barwę przy osiągnięciu potencjału punktu końcowego, najczęściej są to barwniki organiczne jak **czerwień obojętna**, **błękit Nilu**, **difenyloamina**, ale także same związki metali przejściowych (np. **ferroina**), a w bardziej zaawansowanej analizie stosuje się wskaźniki potencjometryczne (elektrody) do pomiaru potencjału. Wskaźniki barwne są zwykle specyficzne dla metod analizy miareczkowej.

Manganometria lub **nadmanganometria**: Sam **manganian(VII) potasu** KMnO_4 w środowisku kwaśnym (po przekroczeniu PR), daje różowe zabarwienie.

Jodometria: Skrobia (jako wskaźnik tworzenia kompleksu) – niebieski kolor, który znika przy punkcie końcowym, gdy zniknie jod.

Wskaźniki kompleksometryczne: Używane w kompleksometrii (np. miareczkowanie jonów metali z EDTA). Wskaźniki kompleksowe lub metalowe to materiały organiczne, które ulegają określonej zmianie koloru po skompleksowaniu z określonymi jonami metali. Są one stosowane w wolumetrycznym analitycznym oznaczaniu stężenia jonów metali, takim jak oznaczanie twardości wody. W kompleksometrii stosuje się **wskaźniki metalochromowe** (lub metaloorganiczne), które są barwnikami organicznymi zdolnymi do tworzenia kompleksów z jonami metali. Zmiana barwy wskaźnika w punkcie końcowym miareczkowania sygnalizuje moment, w którym praktycznie wszystkie jony metalu zostały skompleksowane przez titrant (najczęściej EDTA). **Zasada działania** Wskaźnik (WSK) tworzy z jonami metalu (Me) obecnymi w roztworze barwny, lecz mniej trwały kompleks Me-WSK niż kompleks Me-EDTA. W trakcie miareczkowania, dodawany titrant (EDTA) wiąże wolne jony metalu. Po związaniu wszystkich wolnych jonów, EDTA zaczyna wypierać wskaźnik z kompleksu Me-WSK, co powoduje uwolnienie wolnego wskaźnika i zmianę barwy roztworu na barwę wolnego wskaźnika. Reakcja w punkcie końcowym miareczkowania: $\text{Me-WSK} + \text{EDTA} \rightarrow \text{Me-EDTA} + \text{WSK}$ (zmiana barwy).

Czerń eriochromowa T (Czerń T, Erio T) – jeden z najczęściej stosowanych wskaźników, zwłaszcza do oznaczania sumarycznej twardości wody (jonów Ca^{2+} i Mg^{2+}). W

środoowisku o pH 9-10 (bufor amonowy) roztwór ma barwę fioletowoczerwoną (kompleks z metalem), a po osiągnięciu punktu końcowego (dodaniu odpowiedniej ilości EDTA) zmienia barwę na niebieską (wolny wskaźnik). **Mureksyd** – stosowany głównie do oznaczania tylko jonów wapnia (Ca^{2+}). W obecności jonów wapnia ma barwę różową, a po zakończeniu miareczkowania (z EDTA) barwa zmienia się na fioletową.

Kalces – wykorzystywana do oznaczania wapnia przy pomocy EDTA.

Wskaźnik Pattona-Reedera – stosowany do oznaczania wapnia w obecności magnezu.

Dobór odpowiedniego wskaźnika zależy od rodzaju oznaczanego metalu oraz od pH roztworu, w którym prowadzone jest miareczkowanie.

Wskaźniki strąceniowe: Stosowane w precypitometrii, gdzie punkt końcowy wiąże się ze strącaniem osadu. W argentometrii, czyli miareczkowaniu roztworem azotanu srebra (AgNO_3), stosuje się wskaźniki chemiczne (jak **chromian potasu K_2CrO_4** w metodzie Mohra, dający czerwony osad Ag_2CrO_4), wskaźniki adsorpcyjne (jak **fluoresceina** w metodzie Fajansa, zmieniająca barwę osadu), lub metody potencjometryczne, by zaznaczyć punkt końcowy miareczkowania dla oznaczenia np. jonów Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . W argentometrii stosuje się różne wskaźniki w zależności od wybranej metody miareczkowania. Do głównych wskaźników argentometrycznych należą:

Chromian(VI) potasu (K_2CrO_4) – stosowany w **metodzie Mohra** do oznaczania chlorków lub bromków. W punkcie końcowym miareczkowania, po wytrąceniu wszystkich jonów halogenkowych, nadmiar jonów srebra(I) reaguje z jonami chromianowymi, tworząc czerwono-brunatny osad chromianu(VI) srebra(I) (Ag_2CrO_4), co sygnalizuje koniec reakcji.

Jony żelaza(III) (Fe^{3+}) – używane w **metodzie Volharda** (metodzie pośredniej lub odwrotnej). Wskaźnik ten tworzy krwistoczerwony, rozpuszczalny kompleks z jonami tiocyjanianowymi (SCN^-) w punkcie końcowym miareczkowania, co jest sygnałem zakończenia procesu.

Wskaźniki adsorpcyjne (np. fluoresceina, eozyna) – wykorzystywane w **metodzie Fajansa**. Działają one na zasadzie zmiany barwy na powierzchni osadu w punkcie końcowym miareczkowania.

Wybór odpowiedniego wskaźnika jest kluczowy i zależy od warunków prowadzenia analizy, takich jak pH roztworu

Wskaźniki fluorescencyjne: Zmieniające swoją fluorescencję w punkcie końcowym miareczkowania. Wskaźniki fluorescencji to związki, które wykazują zmianę swoich

właściwości fluorescencyjnych w wyniku zmiany stężenia jonów wodoru, potencjału utleniania lub stężenia jonów metali. Wskaźniki fluorescencji są niezbędne do określenia punktu końcowego miareczkowania strąceniowego, w którym dobrze zdefiniowana zmiana jednej z tych właściwości występuje w punkcie równoważności. Mogą być również używane do barwienia i wizualizacji komórek, składników komórkowych, chromosomów i bakterii, a także do wykrywania reakcji antygen-przeciwciała.

Błąd miareczkowania najczęściej wynika z różnicy pomiędzy PK i PR. Jeżeli PK następuje przed PR, błąd miareczkowania jest ujemny i otrzymujemy wyniki za małe. Jeżeli PK następuje po PR, efektem jest błąd dodatni. Otrzymane wyniki jest zawyżony w stosunku do rzeczywistego. Błąd miareczkowania nie powinien przekroczyć **0,1 – 0,2%** masy oznaczanej substancji. Minimalizacja błędów polega głównie na doborze najwłaściwszego wskaźnika oraz zastosowaniu ewentualnej, odpowiedniej poprawki.

1. **Błędy metodyczne** – niezależne od analityka (systematyczne). Błąd miareczkowania spowodowany jest często niemożliwością dobrania wskaźnika, który zmieniałby barwę w punkcie równoważnikowym. Powoduje to powstanie błędów dodatnich lub ujemnych.

2. **Błędy operacyjne** – wynikające z niedokładnego wykonania oznaczenia. Najczęściej wynikają one z następujących nieprawidłowości postępowania:

- a. zbyt szybkie miareczkowanie;
- b. nieprawidłowe nastawienie miana roztworu miareczkującego;
- c. użycie nietrwałych roztworów mianowanych, bez uprzedniej kontroli miana;
- d. niewłaściwe zaobserwowanie zmiany barwy wskaźnika;
- e. nieprawidłowe odczytanie objętości zużytego roztworu miareczkującego;
- f. niewłaściwe ilości roztworu zużywane do miareczkowania (objętość zużytego odczynnika powinna wynosić 40 do 60% pojemności biurety);
- g. niedokładne ważenie na wadze analitycznej;
- h. niedokładne mycie naczyń miarowych (np. złe wypłukanie detergentu);
- i. niedokładność wyznaczenia współmierności ($W_{k/p}$);
- j. niedokładne wymieszanie próbki badanej i/lub titranta.

Podczas ważenia na wadze analitycznej możliwy do popełnienia błąd jest niewielki w porównaniu z błędami, jakie można popełnić przy odczytywaniu poziomu cieczy w biurecie, przy pipetowaniu i określaniu współmierności naczyń miarowych.

Klasyfikacja metod miareczkowych

Metody miareczkowe mogą być klasyfikowane w zależności od:

1. Typu reakcji zachodzącej podczas miareczkowania;
2. Sposobu indykacji punktu równoważności;
3. Sposobu prowadzenia miareczkowania.

Klasyfikacja metod miareczkowych wg sposobu prowadzenia miareczkowania

Każda metoda miareczkowa, niezależnie od przebiegającej reakcji chemicznej, może być prowadzona czterema różnymi metodami:

1. **Miareczkowanie bezpośrednie** – wykorzystywany jest tylko jeden roztwór mianowany. Jest metodą najprostszą. Roztwór substancji oznaczanej miareczkowany jest roztworem mianowanym odczynnika miareczkującego.

2. **Miareczkowanie odwrotne – metoda odmiareczkowania.** Jest metodą wykorzystującą dwa roztwory mianowane. Stosowana jest w przypadku reakcji zachodzących powoli oraz niemożności doboru wskaźnika do miareczkowania bezpośredniego. Przebieg miareczkowania odwrotnego jest następujący: do roztworu substancji oznaczanej wprowadzamy określoną ilość roztworu mianowanego odczynnika miareczkującego (w nadmiarze), następnie odmiareczkowujemy wprowadzony nadmiar roztworu mianowanego pierwszego drugim roztworem mianowanym. Właściwy indykator wykrywa punkt końcowy reakcji z drugim odczynnikiem mianowanym.

3. **Miareczkowanie podstawieniowe.** Nie polega ono na miareczkowaniu oznaczanego składnika, lecz substancji będącej produktem reakcji oznaczanego składnika z odpowiednim odczynnikiem. Przykładem jest miareczkowanie jodometryczne, w którym roztworem tiosiarczanu sodu miareczkujemy jod wydzielony w reakcji oznaczanej substancji (jonów żelaza(III), miedzi(II)) z jodkiem potasu.

4. **Miareczkowanie pośrednie** jest odmianą miareczkowania podstawieniowego. Metody te są stosowane do oznaczania anionu, dla którego nie ma odpowiedniego odczynnika miareczkującego. Anion wytrącany jest w postaci osadu i po odsączeniu ponownie roztwarzany. Miareczkowany jest ilościowo kation związany z tym anionem.

Najpopularniejszy podział metod miareczkowych dotyczy typu reakcji chemicznej zachodzącej podczas miareczkowania. Tu metody miareczkowe dzielą się na cztery podstawowe grupy:

- a. **alkacymetria** – reakcje kwasów z zasadami;

- b. **precypitometria** – reakcje, w których powstają trudno rozpuszczalne związki analitu;
- c. **kompleksometria** – reakcje tworzenia trwałych połączeń kompleksowych analitu;
- d. **redoksymetria** – równoczesne reakcje utlenienia i redukcji pomiędzy analitem i tirantem.

ALKACYMETRIA oparta jest na reakcji kwasów z zasadami. Alkacymetria jest nazwą wspólną dla dwóch typów oznaczeń: **acydymetrii**, w której oznaczane są zasady za pomocą standaryzowanego roztworu kwasu (mianowany roztwór HCl lub H₂SO₄); **alkalimetria**, w której oznaczane są kwasy, przy użyciu mianowanych roztworów zasad. Podstawą obu metod są reakcje zobojętniania, w wyniku której powstają sól i woda. Następują też zmiany pH mieszanin. Zmiany te rejestrowane są z użyciem chemicznych wskaźników pH. Zmiany te można rejestrować również metodami instrumentalnymi – pH-metrycznie.

Metody alkacymetryczne stosowane są powszechnie do oznaczania kwasów i zasad, zarówno organicznych jak i nieorganicznych. Metody alkacymetryczne są szybkie i proste w realizacji. Wyróżnia się trzy typy miareczkowania alkacymetrycznego: miareczkowanie mocnych kwasów i mocnych zasad, miareczkowanie słabych kwasów i słabych zasad, miareczkowanie kwasów i zasad o różnej mocy. We wszystkich przypadkach roztworem mianowanym (odczynnikiem miareczkującym) jest roztwór **mocnego kwasu** lub **mocnej zasady**. Roztwory słabych kwasów bądź słabych zasad nie są stosowane w tym charakterze. Należy też wspomnieć o tak zwanym współczynniku równoważności, który oblicza się dla kwasów i zasad biorących udział w miareczkowaniu, aby później można było wyznaczyć stężenie oznaczanego składnika.

Rodzaje reakcji alkacymetrycznych.

1. Reakcje mocnych kwasów z mocnymi zasadami

Podczas miareczkowania roztworów mocnych kwasów roztworami mocnych zasad i odwrotnie, zmienia się stężenie jonów hydroniowych (H₃O⁺) w sposób ciągły. Te zmiany odwzorowane są krzywą miareczkowania. Na osi odciętych układu współrzędnych odłożona jest objętość roztworu mianowanego. Na osi rzędnych odłożona jest wartość pH roztworu w danym punkcie miareczkowania. Krzywa miareczkowania wykazuje nieznaczne zmiany pH roztworu oznaczanego. W pobliżu punktu równoważnikowego (PR) następuje duży skok wartości pH. W prowadzonej tu reakcji charakterystyczne jest położenie PR, odpowiadające pH = 7 (całkowite zobojętnienie).

2. Reakcje słabych kwasów z mocnymi zasadami

Przykładem tego rodzaju miareczkowania alkacymetrycznego jest np. oznaczanie kwasu octowego roztworem mianowanym wodorotlenku sodu. Przebieg krzywej miareczkowania jest bardzo podobny. Różnicę stanowi położenie PR. W tych reakcjach znajduje się on w zakresie $\text{pH} = 8 - 9$. Położenie punktu równoważnikowego spowodowane jest powstaniem soli (np. octanu sodu) o odczynie zasadowym.

3. Reakcje mocnych kwasów ze słabymi zasadami

Krzywa miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem ma przebieg odwrotny. Zaczyna się ona przy wyższym pH i kończy przy niższym. Punkt równoważnikowy przypada poniżej wartości $\text{pH} = 7$. Skok miareczkowania obserwuje się w okolicach $\text{pH} = 7 - 4$. W reakcji powstaje sól mocnego kwasu i słabej zasady. Ma ona odczyn kwaśny.

4. Miareczkowanie w środowisku niewodnym

Potrzeba oznaczania słabych, trudno rozpuszczalnych w wodzie kwasów i zasad (również organicznych) spowodowało rozwój metod miareczkowania alkacymetrycznego w środowisku niewodnym. Podstawą miareczkowania w środowisku niewodnym jest teoria Brønsteda kwasów wyjaśniająca równowagi kwasowo-zasadowe w różnych rozpuszczalnikach. Rozpuszczalniki decydują więc o uzyskaniu większej mocy oznaczanego kwasu lub zasady.

PRECYPITOMETRIA – analiza strąceniowa. Jest to dział analizy miareczkowej, stosowany w chemicznej analizie ilościowej, obejmujący zastosowanie reakcji, których produktem są trudno rozpuszczalne związki chemiczne, o ściśle określonym składzie. Reakcja tworzenia związku trudno rozpuszczalnego zachodzi podczas wykonywania oznaczenia. Substratami tej reakcji są substancja oznaczana i składnik obecny w roztworze mianowanym. Najważniejszym działem tej metody jest **argentometria**, która obejmuje oznaczenia oparte na reakcjach tworzenia trudno rozpuszczalnych soli srebra. Metodami argentometrycznymi można oznaczać zawartość w roztworze anionów chlorkowych, bromkowych, jodkowych, rodankowych, fosforanowych, a także kationów srebra.

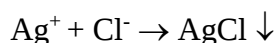
Reakcje chemiczne wykorzystywane w precypitometrii spełniają następujące warunki:

- a. wytrącanie osadu związku trudno rozpuszczalnego przebiega szybko;
- b. wytrącanie przebiega ściśle według jednej reakcji i tworzy jeden produkt o znanym składzie;
- c. wytrącanie jest ilościowe;
- d. możliwe jest użycie wskaźnika umożliwiający uwidocznienie punktu końcowego miareczkowania położonego w pobliżu punktu równoważnikowego miareczkowania.

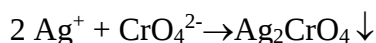
Koniec miareczkowania w analizie argentometrycznej może być stwierdzony na podstawie obserwacji braku wytrącenia osadu po dodaniu kolej kropli roztworu mianowanego. Ta obserwacja może być niepewna, ponieważ trudno rozpuszczalne osady, wytrącane z bardzo rozcieńczonych roztworów, mogą być prawie niewidoczne. Grozi to przedwczesnym zakończeniem oznaczenia. Pewniejszym sposobem ustalenia punktu końcowego miareczkowania jest zmiana barwy odpowiedniego wskaźnika, indywidualnie dobranego do danego oznaczenia.

Argentometria najczęściej stosowana jest do oznaczania chlorków, bromków i jodków. Odczynnikami wytrącającymi w argentometrii są: roztwór azotanu(V) srebra (AgNO_3) i roztwór tiocyjanianu amonu (NH_4SCN).

W **obojętnym środowisku reakcji**, do oznaczania chlorków stosowana jest metoda bezpośredniego miareczkowania azotanem(V) srebra (**metoda Mohra**). Oznaczenie prowadzone jest w obecności wskaźnika – 5% roztworu chromianu(VI) potasu (K_2CrO_4). Jony Cl^- wytrącają się w postaci chlorku srebra:



Dodany nadmiar roztworu AgNO_3 wytrąca chromian(VI) srebra (Ag_2CrO_4). Chromian srebra ma czerwono-brunatne zabarwienie, które pojawia się w punkcie końcowym miareczkowania.



Metoda jest prosta w wykonaniu i dokładna. Zastosowany wskaźnik tworzy barwne połączenie z nadmiarem użytego titranta w punkcie nie pokrywającym się z PR. Jest to spowodowane lepszą rozpuszczalnością chromianu(VI) srebra od rozpuszczalności chlorku srebra. Stężenie jonów $[\text{Ag}^+]$ w punkcie równoważnikowym nie wystarcza do przekroczenia iloczynu rozpuszczalności Ag_2CrO_4 . Ten **błąd systematyczny metody** jest korygowany wprowadzaniem obliczonego nadmiaru wskaźnika dla **uzyskania efektu wspólnego jonu**. Wadą tej metody jest również ograniczenie stosowania jej tylko w środowisku obojętnym. Powodem jest wrażliwość jonów chromianowych(VI) na środowisko kwaśne. W tych warunkach następuje powstawanie jonów dwuchromianowych:



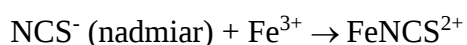
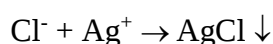
W tych warunkach nie powstaje barwny chromian(VI) srebra. W roztworach zasadowych następuje wytrącanie tlenku srebra:



Metodą Mohra można również oznaczać bromki. Można też tę metodę stosować do oznaczania srebra. Metody Mohra nie można stosować w przypadkach, gdy roztwór zawiera inne

aniony, tworzące w środowisku obojętnym trudno rozpuszczalne sole srebra lub kationy, które dają związki trudno rozpuszczalne z jonami CrO_4^{2-} .

Metoda Volharda jest pośrednią metodą miareczkowania, służącą do oznaczania chlorków i bromków. Jak w każdej metodzie pośredniej, do analizowanej próbki dodawany jest nadmiar mianowanego roztworu azotanu(V) srebra AgNO_3 . Nadmiar ten jest następnie odmiareczkowany mianowanym roztworem tiocyjanianu amonu NH_4SCN , wobec wskaźnika, którym jest ałun żelazowo-amonowy $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. W roztworze zachodzą następujące reakcje:



W punkcie końcowym jony Fe^{3+} tworzą z nadmiarem jonów SCN^- winno-czerwony kompleks, który wizualizuje punkt końcowy miareczkowania. Zawartość jonów chlorkowych obliczana jest z różnicy między dodaną ilością azotanu(V) srebra a ilością odmiareczkowaną roztworem tiocyjanianu amonu.

Zaletą tej metody jest możliwość miareczkowania chlorków w środowisku kwaśnym, dzięki czemu nie przeszkadzają w analizie takie aniony jak fosforany, szczawiany, arseniany. Wadą metody jest trudne uchwycenie punktu końcowego miareczkowania. Po przekroczeniu punktu równoważnikowego miareczkowania, roztwór odbarwia się po dodaniu kolejnych miareczek tiocyjanianu. Trwałe zabarwienie pojawia się po dodaniu dużego nadmiaru odczynnika. Nadmiar ten sięga ok. 2,5 mL 0,1 mol/L roztworu. Powodem jest tu kontakt roztworu miareczkowanego z dwoma osadami (AgCl i AgSCN). Oba te osady są w niewielkim stopniu rozpuszczalne, toteż roztwór zawiera jony: Ag^+ , Cl^- i SCN^- . Stan równowagi pomiędzy osadami, a roztworem może istnieć tylko w przypadku, gdy spełniony jest równocześnie iloczyn rozpuszczalności jednego i drugiego osadu.

$$K_{\text{AgCl}} = 1,1 \cdot 10^{-10}; K_{\text{AgSCN}} = 1 \cdot 10^{-12}$$

Widoczne jest, że chlorek sodu jest solą łatwiej rozpuszczalną. W początkowej fazie miareczkowania roztwór zawiera nadmiar jonów srebra, co pozwala na osiągnięcie iloczynu rozpuszczalności dla obu soli. W punkcie równoważnikowym stężenie jonów srebra jest już zbyt niskie, aby mógł być osiągnięty iloczyn rozpuszczalności AgCl . Roztwór ten jest nienasycony w stosunku do chlorku srebra, dlatego też pewna ilość osadu AgCl przechodzi do roztworu zwiększając stężenia jonów chlorkowych i srebrowych. W rezultacie roztwór znajdujący się w zetknięciu się z dwoma osadami AgCl i AgSCN zawiera w punkcie

równoważnikowym więcej jonów srebra, niż by to wynikało z iloczynu rozpuszczalności AgSCN . Po dodaniu kolejnej porcji tiocyjanianu amonowego, jony tiocyjanianu zwiążą jony srebra pochodzące z rozpuszczonego AgCl oraz dodatkową ilość Ag^+ , co wynika z konieczności zachowania iloczynu rozpuszczalności. Pozostały nadmiar jonów tiocyjanianowych wytwarza z jonami żelazowymi barwne jony kompleksowe FeNCS^{2+} . Zmniejszenie stężenia jonów srebrowych wywołuje dalsze rozpuszczanie osadu AgCl . Skutkiem tego roztwór odbarwia się. Trwałe zabarwienie roztworu wystąpi, gdy stężenie jonów chlorkowych wzrośnie tak, że iloczyn rozpuszczalności AgCl zostanie osiągnięty. Można obliczyć, że stężenie jonów chlorkowych musi być wtedy, co najmniej 110 razy większe od stężenia jonów tiocyjanianowych. W celu przeciwdziałania reakcji tiocyjanianu amonu z osadem chlorku srebra, osad ten może być odsączony. Wówczas odmiareczkowanie nadmiaru azotanu(V) srebra może być prowadzone bez przeszkód. Wygodniejszą metodą zabezpieczenia AgCl można być wytrząsanie zawiesiny z nitrobenzenem. Substancja ta zostaje zaadsorbowana na powierzchni osadu. Nitrobenzen jest nierozpuszczalny w wodzie i dobrze izoluje osad przed wpływem jonów tiocyjanianowych.

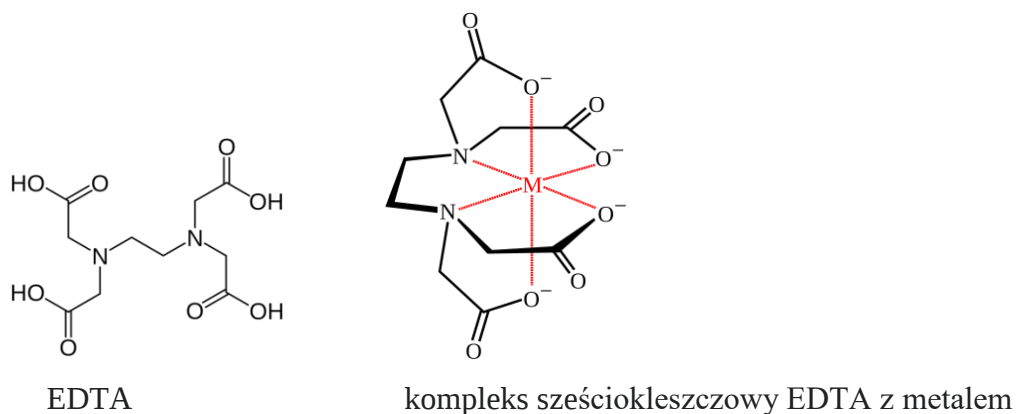
KOMPLEKSOMETRIA – miareczkowanie chelatometryczne – chelatometria – KOMPLEKSONOMETRIA – jest działem chemicznej analizy ilościowej. Oparta jest na reakcji wymiany ligandów. Podstawą tej analizy jest tworzenie trwałych, rozpuszczalnych **związków kompleksowych**. Związki kompleksowe to inaczej **związki koordynacyjne** lub **związki zespolone**. Są one pochodnymi związków o zdolności przyłączania wiązaniami donorowo-akceptorowymi jonów lub cząsteczek posiadających wolne pary elektronowe. Budowę związków kompleksowych charakteryzuje istnienie **wewnętrznej sfery koordynacyjnej – centrum koordynacji** oraz **zewnętrznej sfery koordynacyjnej**. Centrum koordynacji stanowi jon centralny, który najczęściej jest jonem pierwiastków grup pobocznych (np. miedź, cynk, żelazo, kobalt, nikiel). Sferę zewnętrzną stanowią otaczające go ligandy, które mogą być obojętnymi cząsteczkami (np. amoniak, woda) lub jonami ujemnymi (np. jony cyjankowe, chlorkowe).

Analizę kompleksometryczną dzieli się ze względu na funkcyjność ligandów tj. **niechelatywne** (jednofunkcyjne) oraz **chelatywne** (wielofunkcyjne). W przypadku użycia czynnika chelatującego mówi się o miareczkowaniu **chelatometrycznym**. Przykładami oznaczeń za pomocą kompleksów jednofunkcyjnych są między innymi argentometryczne oznaczanie cyjanków czy merkurymetryczne oznaczanie chlorków a kompleksonometrycznych

oznaczanie metali za pomocą EDTA. Ważniejszą częścią analiz kompleksometrycznych są oznaczenia chelatometryczne a szczególnie **kompleksonometria**.

Prawdziwy rozwój metod kompleksometrycznych rozpoczął się wraz z odkryciem przez G. Schwarzenbacha właściwości kompleksotwórczych kwasów aminopolikarboksylowych. Związki te tworzą bardzo trwałe kompleksy z atomem centrum koordynacji, dzięki obecności dwóch lub więcej atomów tworzących wiązania koordynacyjne. Takie ligandy nazywane są ligandami chelatotwórczymi lub kleszczowymi. Najczęściej stosowanym związkiem tego rodzaju jest **kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA, komplekson II, kwas wersenowy)**. Ze względu na słabą rozpuszczalność kwasu wersenowego w wodzie, stosuje się jego sól disodową, zwaną również potocznie EDTA (dwuwodny wersenian disodowy, inaczej **komplekson III**).

Reakcja tworzenia związków kompleksowych w analizie ilościowej może być niepewna. Związki te często mają zmienną budowę. Ten sam jon centralny może być połączony z różną liczbą reszt liganda, mogą stanowić mieszaniny różnych połączeń lub zmieniać skład, w zależności od warunków. Największą zaletą EDTA i innych ligandów kleszczowych jest to, że niezależnie od wartościowości jonu metalu reaguje z nimi zawsze w stosunku molowym 1:1. Sześć atomów liganda jednej cząsteczki EDTA (2 atomy azotu i 4 atomy tlenu) wiąże koordynacyjnie tylko jeden jon atomu metalu. Powstający związek nazywamy **kompleksem sześciokleszczowym**.



Utworzony związek kompleksowy jest trwały, co stanowi kolejną zaletę tworzących go ligandów. Zależnie od wartości pH środowiska reakcji, EDTA tworzy kompleksy kleszczowe prawie ze wszystkimi jonami metali wielowartościowych. Powstające kompleksy mogą być bezbarwne. Jeśli jon metalu, wchodzący w skład kompleksu, ma właściwości chromoforowe (np. żelazo, miedź, nikiel, chrom), powstają kompleksy barwne. Ze względu na liczne zalety EDTA rozpowszechniły się metody miareczkowania kompleksometrycznego, z użyciem

kompleksonów jako titranta. W tym przypadku metoda miareczkowa zwana jest, od nazwy titranta – **kompleksonometrią**.

Liczne zalety środków chelatujących spowodowały, że ich zakres zastosowania jest szeroki. Dodatkowo są one bezpieczne w małych ilościach i w roztworach.

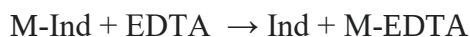
Sole EDTA posiadają wiele pożytecznych zastosowań. Poza zastosowaniem jako chemiczny środek chelatujący metale, posiada również działanie konserwujące (sól disodowo-wapniowa EDTA – znany jako E385), stabilizator układów fazowych oraz środek zapobiegający jęlczeniu tłuszczów (przemysł farmaceutyczny, kosmetyczny). Preparat (E385) zapobiega zmianom koloru, smaku i zapachu, również hamuje jęlczenie tłuszczów (np. w sosach, konserwach, mrożonych owocach morza). W kosmetyce, EDTA znalazł również zastosowanie chelatujące. Wiąże metale, stabilizując produkty, zapobiega zmianom pH i tekstury preparatów. W stomatologii służy do oczyszczania kanałów korzeniowych. W medycynie jest niezastąpiony w preparatach do detoksykacji metali ciężkich, ale również jako środek zapobiegający pozaustrojowe krzepnięciu krwi (wiążąc wapń). Zastosowanie EDTA widoczne jest też w produkcji przemysłowej i chemicznej. Jest obecny w detergentach, użyteczny w procesie barwienia tkanin, zmniejsza twardość wody. Ciekawym zastosowaniem EDTA jest też jego użycie jako dodatek do płynów myjących w chemii analitycznej. Są one pomocne w usuwaniu osadów mineralnych z aparatury.

Przebieg oznaczenia kompleksometrycznego

Metoda polega na dodawaniu mianowanego roztworu titranta, zazwyczaj będącego czynnikiem kompleksującym, do roztworu analitu do momentu, aż wszystkie oznaczane jony zostaną związane w trwały kompleks. Roztworem mianowanym do miareczkowania kompleksometrycznego (titrantem) jest roztwór EDTA który stosuje się w stężeniach od 0,1 do 0,001 mol/L. Umożliwia to oznaczanie metali w szerokim zakresie stężeń. Wodny roztwór EDTA jest roztworem trwałym, a jego miano nastawia się stosując odważki CaCO_3 (substancja podstawowa). Stosowanym wskaźnikiem jest kalces. Podczas nastawiania miana EDTA w okolicy punktu równoważności (PR) roztwór zmienia barwę z winno-czerwonej na niebieską. Oznaczenie wykonuje się w środowisku o pH ok. 12.

Wskaźnik **metalochromowy (metaloorganiczny)**, dodany przed miareczkowaniem, najpierw tworzy słaby kompleks z jonem metalu, nadając roztworowi charakterystyczną barwę. Gdy cały wolny metal przereaguje z EDTA, dodatkowa porcja titranta wiąże jon metalu słabo związanego ze wskaźnikiem, a wskaźnik zostaje uwolniony, co powoduje zmianę barwy roztworu (PK). Metalowskaźniki są barwne zarówno w postaci wolnej, jak i w połączeniu z

metalem. Stąd, w punkcie końcowym, zmiana barwy z jednej na drugą. Założony kompleks metal-wskaźnik (M-Ind) powinien być słabszy niż metal-EDTA (M-EDTA).



↑ barwa I ↑ barwa II

Miarą trwałości utworzonego kompleksu jest tak zwana **stała trwałości** (β) wyrażona ilorazem stężenia molowego kompleksu do iloczynu wolnych jonów metalu i jonów kompleksonu. Tworzenie kompleksu M-EDTA jest reakcją odwracalną i podlega prawu działania mas. Przebieg reakcji rozpadu kompleksu zwany jest **stałą nietrwałości**.

Metody miareczkowania kompleksometrycznego

1. **Metoda bezpośrednia** – mianowany roztwór EDTA dodawany jest do roztworu zawierającego analit (jony oznaczanego metalu) i odpowiedni wskaźnik. Jest to metoda stosowana dla oznaczania wapnia, cynku, miedzi, niklu, kobaltu, magnezu, żelaza(III).

2. **Metoda odwrotna** – stosowana jest wtedy, gdy jony oznaczanego metalu zbyt wolno ulegają kompleksowaniu EDTA. Do miareczkowanego roztworu wprowadzany jest nadmiar mianowanego roztworu EDTA. Jego nie związaną część odmiareczkuje się mianowanym roztworem jonów metalu.

3. **Metoda podstawieniowa** – jest stosowana do oznaczania jonów metali, które tworzą z EDTA kompleksy bardziej trwałe od kompleksu Mg-EDTA. Do roztworu dodawany jest kompleks Mg-EDTA. Jego niska stała trwałości pozwala na przebieg reakcji wymiany, w wyniku której uwalnia się ilość jonów magnezu równoważna ilości, wypierającego go oznaczanego kationu. Uwolnione jony magnezu odmiareczkuje się bezpośrednio mianowanym roztworem EDTA.

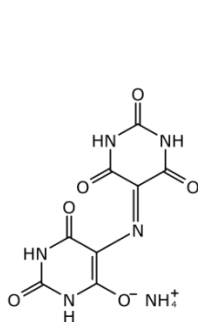
4. **Metoda pośrednia** – służy do oznaczaniu anionów. Oznaczany anion strąca się roztworem odpowiedniego kationu dodanego w znanej ilości. Nadmiar użytego roztworu kationu obecny w przesączu, po oddzieleniu osadu, odmiareczkuje się mianowanym roztworem EDTA.

Krzywa miareczkowania kompleksometrycznego

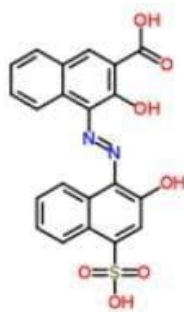
Ilościowo postęp miareczkowania przedstawia krzywa miareczkowania, która jest graficznym zapisem ilości jonów oznaczanego metalu – najczęściej podawanego jako pM w funkcji ilości dodanego titranta. Krzywe miareczkowania kompleksometrycznego to wykresy pokazujące zmianę stężenia wolnych jonów metalu (lub logarytmu tego stężenia, pM) w zależności od objętości dodanego środka kompleksującego (np. EDTA), charakteryzujące się „skokiem” w punkcie równoważności, którego wielkość zależy od warunkowej stałej tworzenia

kompleksu i pH roztworu. Krzywa dzieli się na trzy fazy: przed punktem równoważności (nadmiar jonów metalu), w punkcie równoważności (jednakowe stężenia) i po punkcie równoważności (nadmiar EDTA), a kształt skoku informuje o trwałości tworzonego kompleksu (większy skok, to trwalszy kompleks). Przykład krzywych miareczkowania, których kompleksy różnią się stałymi trwałości K, pokazuje że wraz ze zmniejszaniem się trwałości kompleksu krzywa miareczkowania kompleksometrycznego ulega spłaszczeniu, co utrudnia ustalenie punktu równoważności PR. Kompleksometrycznie można więc oznaczać tylko te kompleksy, które wykazują się odpowiednio dużą wartością stałej trwałości K (logarytm stałej trwałości nie powinien być mniejszy od 8). Skok w punkcie równoważności mówi o efektywności miareczkowania; większy skok oznacza bardziej korzystne tworzenie kompleksu. Warunkowa stała tworzenia kompleksu zależy od pH roztworu. Wyższe pH prowadzi do większego skoku w punkcie równoważności (bardziej korzystne kompleksowanie), niższe pH do mniejszego skoku (mniej korzystne). Im trwalszy jest tworzący się kompleks, tym gwałtowniejszy i większy jest skok potencjału (lub pM) w punkcie równoważnikowym miareczkowania. Kompleksy o mniejszej trwałości dają mniej wyraźny, łagodniejszy skok na krzywej miareczkowania, co utrudnia dokładne oznaczenie punktu końcowego.

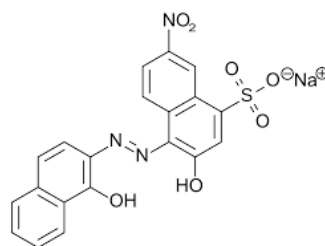
Najczęściej stosowanymi w analizie kompleksometrycznej wskaźnikami są: **mureksyd** dla oznaczania miedzi, **kalces** dla wapnia, **czerń eriochromowa** dla cynku.



mureksyd



kalces



czerń eriochromowa T

REDOKSYMETRIA – szeroka grupa oznaczeń opartych na reakcji wymiany elektronów (utlenienia-redukcji). W metodach tych stosowanymi titrantami są roztwory utleniaczy i reduktorów. Redoksymentria, zgodnie z zasadą nazewnictwa pochodzącą od stosowanego odczynnika, dzieli się na: **oksydymetrię** – miareczkowanie mianowanymi roztworami utleniaczy i **reduktometrię** – miareczkowanie mianowanymi roztworami reduktorów.

Wśród metod **oksydymetrycznych** wyróżniamy:

- **manganometrię** lub **nadmanganometrię** (utleniaczem jest KMnO_4),
- **cerometria** (utleniacz to $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$),
- **chromianometria** (stosowane utleniacze $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lub K_2CrO_4),
- **bromianometria** (utleniacz KBrO_3),
- **jodometria** (możliwe utleniacze to J_2 lub KJO_3).

Dla metod **reduktometrycznych** charakterystyczne są:

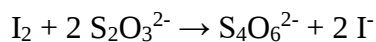
- **tytanometria** (wykorzystuje zdolności redukujące tytanu Ti(III) , chromu Cr(II) lub kwasu askorbinowego),
- **ferrometria** (reduktorem jest najczęściej FeSO_4),
- **jodometria** (z wykorzystaniem tiosiarczanu sodowego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lub kwasu arsenowego(III)).

Manganianometria (manganometria lub nadmanganianometria) jest jednym najczęściej stosowanych działów **oksydymetrii**. Ta technika analityczna polega na miareczkowaniu analizowanej substancji mianowanym roztworem nadmanganianu potasu jako utleniacza. W tej reakcji z analitem, jon nadmanganianowy MnO_4^- zostaje zredukowany, w środowisku kwaśnym, do jonu Mn^{2+} , a w środowisku słabo kwaśnym tlenku manganu(IV) MnO_2 . Do zakwaszania środowiska używa się kwasu siarkowego. W warunkach oznaczeń manganometrycznych kwas siarkowy nie ulega utlenieniu. W tym celu nie może być stosowany kwas solny, ponieważ jony chlorkowe mogą być utleniane do wolnego chloru Cl_2 . Manganian(VII) potasu jest silnym utleniaczem i może być używany do oznaczania słabszych utleniaczy, jak nadtlenek wodoru H_2O_2 . Nadmanganian potasu traci swoją intensywnie fioletową barwę podczas redukcji do Mn^{2+} , nie wymaga więc stosowania wskaźnika barwnego. PK sygnalizuje pojawienie się lekko różowego zabarwienia roztworu.

Jodometria – jest jednym z działów redoksymetrii. Jest to technika chemicznej analizy ilościowej, wykorzystująca **redukcję jodu** J_2 do jodków. Jest to **jodometria bezpośrednia** lub jodymetria) lub **utlenianie jodków** do jodu (**jodometria pośrednia**). W metodzie tej wykorzystywana jest odwracalna reakcja: $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$.

1. Jodometria bezpośrednia – metoda oznaczania substancji redukujących, które są utleniane przez jod. Roztwory analitu miareczkuje się mianowanym roztworem jodu do momentu, aż pozostanie on niezredukowany w badanym roztworze. Można go wykryć za pomocą rozcieńczonego roztworu skrobi, która w połączeniu z jodem tworzy intensywnie granatowy kompleks.

2. Jodometria pośrednia – technika stosowana do analizy substancji zdolnych do utlenienia jodków, polega na dodaniu do roztworu analitu znanej ilości mianowanego roztworu jodku, aż do wydzielenia się jodu, którego nadmiar zostaje następnie oznaczony, przez miareczkowanie mianowanym roztworem tiosiarczanu. Zachodzi reakcja:



Pod koniec miareczkowania, kiedy roztwór staje się przezroczysty, dodaje się roztworu skrobi. Dodawanie titranta jest kontynuowane aż do odbarwienia skrobi, które oznacza koniec miareczkowania. Obliczony nadmiar jodu dodanego do pierwotnie oznaczanej substancji odejmuje się od całości użytego jodu, otrzymując ilość, która przereagowała z oznaczaną substancją.

VI. Reguły wykonywania obliczeń i zaokrąglania wyników

Chemia analityczna jest nierozzerwalnie związana z czynnościami obliczeniowymi. Precyzyjne i prawidłowe przedstawianie wartości liczbowych, z zachowaniem zasad dokładności różnych miar i zaokrąglania liczb po zakończeniu obliczeń, są podstawą uzyskania prawidłowego wyniku tych czynności. Z tego powodu chcemy zwrócić uwagę Państwa na podstawowe reguły wykonywania obliczeń i właściwego zapisywania wyników.

CYFRY ZNACZĄCE, CYFRY WARTOŚCIOWE

Bardzo ważnym elementem reguł przedstawiania wartości liczbowych w analityce są: **cyfry znaczące, cyfry wartościowe**. Definiujemy je jako cyfry rozwinięcia dziesiętnego każdej wielkości fizycznej, począwszy od pierwszej cyfry niezerowej aż do ostatniej cyfry, której wartość nie zmienia się wewnątrz przyjętego przedziału ufności. Są to więc wszystkie cyfry niezerowe oraz zera nie występujące na końcu liczby. Zera końcowe mogą być cyframi znaczącymi, jeżeli jest to jednoznacznie zaznaczone. W zapisie dziesiętnym danej liczby wszystkie jej cyfry bez początkowych zer są **cyframi znaczącymi**. Istotna jest liczba **cyfr znaczących**.

W przypadku liczb z określeniem cyfr znaczących, posługujemy się następującą terminologią:

Skrajna lewa – najbardziej znacząca, niezerowa cyfra znacząca, liczby np. 1020,7.

Skrajna prawa – najmniej znacząca niezerowa cyfra znacząca liczby np. 1020,7

Jeśli w zapisie nie występuje przecinek dziesiętny, najmniej znaczącą cyfrą jest skrajna prawa cyfra, również zero np. 1020.

Ilość cyfr zawartych pomiędzy najmniej i najbardziej znaczącą określa **liczbę cyfr znaczących** liczby np. w liczbie 1020 są cztery cyfry znaczące.

Przykłady:

123 ma 3 cyfry znaczące

103 ma 3 cyfry znaczące

103,05 ma 5 cyfr znaczących

10,030 ma 5 cyfr znaczących

0,00230 ma 3 cyfry znaczące

O liczbie cyfr znaczących decydują parametry doświadczenia: błąd graniczny, dokładność przyrządu pomiarowego, rozdzielczość.

1 ma 1 cyfrę znaczącą

10 ma 2 cyfry znaczące

1,000 ma 4 cyfry znaczące

3,4 x 10³ ma 2 cyfry znaczące

3,400 x 10³ ma 4 cyfry znaczące

1. Liczba cyfr znaczących **nie może być mylona z liczbą miejsc po przecinku**.
2. Dokładność określona jest liczbą cyfr znaczących. Błędem jest więc podanie wyniku oznaczenia w miligramach jako np. 143,871 mg. Ten wynik podano z **nieosiągalną dokładnością sześciu cyfr znaczących**. Można powiedzieć, że jest to wynik nierzetelny. Podajemy go poprawnie z dokładnością do trzech cyfr znaczących, jako 144 mg.
3. Zmierzono trzykrotnie długość za pomocą linijki (dokładność 0,1 cm) i otrzymano wyniki: 13 cm, 14 cm, 13 cm, to średnia wynosi 13,3333(3) cm, co nie oznacza, że wartość średniej wyznaczono z **nieskończenie wielką dokładnością**. Podajemy wynik 13,3 cm.
4. Problemy z obliczaniem **średniej wyników pomiarów tego samego obiektu** np. 63,75%, 63,85%, 63,81%. Średnia wynosi 63,8033(3)%. Ponieważ jednak **różnica dotyczy tego samego obiektu** i różnica występuje już **na pierwszym miejscu dziesiętnym po przecinku, zatem już to miejsce jest niepewne** i wynik powinien być podany jako **63,8%**.

ZAOKRĄGLANIE LICZB

Zachowanie lub ustalenie właściwej liczby cyfr znaczących bardzo często wymaga wykonania zaokrąglenia liczb. W przypadku różnych liczb, różnych działań oraz różnych miar, proces ten nie jest jednakowy, ani tym bardziej automatyczny. Pierwszą ważną zasadą jest np.:

1. **Zaokrąglania liczby dokonuje się jednorazowo, zawsze na końcu obliczeń;**
2. Wynik obliczeń **10,149** zaokrągla się do **10,1 (przy 3 cyfrach znaczących)**. Stosując procedurę zaokrąglania stopniowego (wielokrotnego) uzyskalibyśmy inny wynik, gdyż **10,149** w pierwszy etapie byłby zaokrąglony do **10,15** a następnie do **10,2** co oznacza, że byłby to wynik **niepoprawny** (10,2 i 10,1 są różne w zakresie 3 cyfr znaczących).
3. **Wynik zaokrąglamy w górę**, jeżeli odrzucane cyfry zaczynają się od **5 lub większej**, w przeciwnym razie ostatnia cyfra pozostaje niezmieniona.
4. Jeżeli odrzucane cyfry zaczynają się od **5, po której następują zera**, ostatnia cyfra zaokrąglanego wyniku powinna być parzysta, np.:

126500V przedstawiona z 3 cyframi znaczącymi to 126kV

0,785500 z 3 cyframi znaczącymi to 0,786

123,500 z 3 cyframi znaczącymi 124

124,500 z 3 cyframi znaczącymi 124

Zaokrąglenia do trzech cyfr znaczących:

12,34999 12,3

12,45000 12,4

12,35001 12,4

12,35000 12,4

Inne przykłady:

1253 zaokrąglone do 2 cyfr znaczących daje **1300**

1230 zaokrąglone do 2 cyfr znaczących daje **1200**

1350 zaokrąglone do 2 cyfr znaczących daje **1400** (3 jest nieparzystą)

1253 zaokrąglone do 3 cyfr znaczących daje **1250**

1256 zaokrąglone do 3 cyfr znaczących daje **1260**

5. Ostatecznie przy zaokrąglaniu wyniku pomiaru stosowane są następujące przyjęte zasady zaokrągleń:

- a. liczbę kończącą się cyframi **0-4** zaokrąglamy **w dół**, a **5-9** **w górę**, a dokładniej:
- b. liczby kończące się cyframi **0-4** zaokrąglamy **w dół**, **6-9** **w górę**, a cyfrą **5** **w dół**, jeżeli **poprzedza ją cyfra parzysta**, zaś **w górę**, jeśli **poprzedza ją liczba nieparzysta**.

6. Wynik **dodawania, odejmowania, mnożenia i dzielenia** nie może mieć większej precyzji niż najmniej precyzyjny składnik odpowiednio: sumy, różnicy, mnożenia czy dzielenia. Tak więc **nie powinien zawierać więcej cyfr znaczących niż liczba o najmniejszej precyzji**. Należy pamiętać, że dane pomiarowe są liczbami niepewnymi co oznacza, że wyniki obliczeń opartych na tych danych są różnie niepewne. Przykłady:

a. W dodawaniu i odejmowaniu liczb wyników pomiarów bierzemy pod uwagę ich **rozwiniecie dziesiętne**. Wynik pomiaru z **najmniejszą liczbą miejsc dziesiętnych determinuje rozwiniecie dziesiętne wyniku dodawania i/lub odejmowania** np.:

$$20,4 + 1,322 + 83 = 104,722 = \mathbf{105}$$

b. Dodawanie i/lub odejmowanie liczb zapisanych w postaci wykładniczej należy przeprowadzać dla tych samych potęg 10 np.:

$$3,23 \times 10^3 \text{ (3 cyfry znaczące)} + 4,542 \times 10^1 - 6,844 \times 10^2 = 3,23 \times 10^3 + 0,04542 \times 10^3 - 0,6844 \times 10^3 = 2,59102 \times 10^3 = \mathbf{2,59 \times 10^3 \text{ (3 cyfry znaczące)}}.$$

7. W przypadku mnożenia i dzielenia najczęściej stosuje się następująca regułę: **wynik mnożenia i/lub dzielenia ma tyle cyfr znaczących, ile wynik pomiaru z najmniejszą liczbą cyfr znaczących**, np.:

$$6,221 \text{ (4 cyfry znaczące)} \times 5,2 \text{ (2 cyfry znaczące)} = 32,3492 = \mathbf{32 \text{ (2 cyfry znaczące)}};$$

$$15,5 \text{ (3 cyfry znaczące)} \times 27,3 \text{ (3 cyfry znaczące)} \times 5,4 \text{ (2 cyfry znaczące)} = 2285,01 = 2300 = 2,3 \times 10^3 \text{ (2 cyfry znaczące)}.$$

8. Logarytmowanie jest często używaną operacją skalowania lub transformacji wielkości chemicznych lub fizycznych. Występuje w definicjach skal np. pH czy pK jak również w zależnościach wiążących wielkość rejestrowanego sygnału analitycznego i stężenia analitu wykorzystywanych w wielu technikach np. potencjometrii, spektrofotometrii. **Liczba cyfr znaczących logarytmowanego wyniku determinuje liczbę cyfr w rozwinięciu dziesiętnym wyniku logarytmowania** np.:

$$\log(0,00567) = -2,246416941 = -2,246$$

9. Jeżeli precyzja liczby zawierającej zera na końcu, nie jest znana, zakładamy, że są to cyfry znaczące.

10. Podczas obliczeń **nie wolno zmieniać precyzji danych**, wynik obliczeń powinien być podany z taką samą precyzją jaką miały dane wyjściowe.

11. W obliczeniach **niektóre czynniki nie wpływają na liczbę cyfr znaczących wyniku**. Ponieważ traktowane są jako liczby o nieskończenie wielkiej dokładności np. mnożenie przez 2 (przy podwajaniu). Podobnie traktuje się stałe liczbowe np. masy atomowe.

Oszacowane błędy zaokrąglamy zawsze w górę, ponieważ w żadnym przypadku nie wolno zmniejszać błędów. Zawsze lepiej podać zawyżoną wartość błędu niż go nie doszacować.

VII. Sposób pisania sprawozdań z doświadczeń analizy klasycznej

1. Tytuł ćwiczenia

Opis sprawozdania zawsze należy rozpocząć od tematu ćwiczenia. Należy też zanotować datę wykonywanych czynności.

2. Nastawianie miana roztworu do miareczkowania - titranta

a. Krótki opis metody, zawierający następujące informacje:

- wskazanie substancji stanowiącej wzorzec w mianowaniu;
- przedstawienie metody nastawiania miana titranta (bezpośrednie miareczkowanie naważek, miareczkowanie próbek roztworu pojedynczej naważki lub miareczkowanie innego roztworu mianowanego);
- roztwór, którego używamy do miareczkowania;
- równanie reakcji chemicznej, która zachodzi w środowisku, pomiędzy wzorcem i roztworem do miareczkowania;
- czy stosowano wskaźnik barwny i jaki;
- do jakiej barwy roztworu lub zawiesiny miareczkowano (punkt końcowy miareczkowania)

b. Ilości substancji wzorcowej – należy podać:

- masę każdej wykonanej naważki (**na tym etapie masy naważek nie są uśredniane!**), dla metody bezpośredniego miareczkowania naważek;
- objętość próbek i stężenie innego roztworu mianowanego, na który nastawiamy miano – dotyczy nastawiania miana NaOH na roztwór mianowany HCl;
- masę pojedynczej naważki, ilość roztworu przygotowanego z tej naważki i ilość roztworu użytego w każdej próbce – dotyczy mianowania EDTA.

c. Opis innych czynności procedury przygotowania próbek wzorca do mianowania – dodawane odczynniki i ich ilość.

d. Objętości roztworu mianowanego zużyte w poszczególnych próbach (**na tym etapie też nie uśredniamy objętości titranta!**)

e. Wyliczone, dla poszczególnych prób, miana roztworu.

f. **Obliczenie błędu pomiędzy wynikami mianowania** w poszczególnych próbach.

g. **Informacja, czy któreś miano zostało odrzucone, czy nie i dlaczego.**

h. **Obliczenie średniej** z tych stężeń roztworu mianowanego, których nie odrzuciliśmy. Obliczona średnia stanowi wartość **MIANA ROZTWORU**, z dokładnością do 4 miejsca po przecinku. Miano to używane jest w obliczeniach zawartości oznaczanych substancji, przy pomocy tego titranta.

UWAGA!

Roztwór titranta nastawiamy na stężenie około np. 0,1 M. Po zmianowaniu otrzymujemy np. stężenie 0,1004 M lub 0,0972 M. Do obliczeń zawartości analitu w próbce używamy tylko uzyskanej średniej wartości miana, tj. stężenia podanego z dokładnością do 4 miejsca po przecinku!

3. Oznaczanie zawartości badanej substancji w otrzymanej próbce

a. **Krótki opis metody oznaczania**, zawierający następujące elementy:

- informacja na temat substancji oznaczanej – tożsamość, postać (czysta substancja, roztwór, mieszanina);
- sposób przygotowania próbki do oznaczenia;
- jakim roztworem mianowanym miareczkujemy;
- w jakich warunkach prowadzone jest miareczkowanie – wymagane pH, temperatura, metoda bezpośrednia, miareczkowanie odwrotne, miareczkowanie podstawieniowe itd.;
- równanie reakcji pomiędzy analitem i titrantem;
- jaki jest sposób detekcji punktu końcowego miareczkowania (wskaźnik barwny, dalsze zmętnienie);
- jeśli stosowano wskaźnik barwny – jaki i w jakiej ilości;
- do jakiej barwy roztworu lub zawiesiny miareczkowano;
- jakie są ograniczenia i wymagania metody.

b. **Objętości roztworu mianowanego zużyte** w miareczkowaniu kolejnych prób oznaczenia.

c. **Informacja, czy któryś wynik został odrzucony, czy nie i dlaczego.**

d. **Obliczenie średniej objętości titranta** we wszystkich jednakowych próbach.

e. Przedstawienie wzoru używanego do obliczenia masy substancji oznaczanej.

f. Obliczenie końcowego wyniku oznaczenia z podaniem wyniku w gramach, do 4 miejsca po przecinku, używając miana titranta (również do 4 miejsca po przecinku).

UWAGI DODATKOWE:

1. W sprawozdaniu należy umieszczać właściwe jednostki masy, objętości i stężenia – masę podajemy w gramach, objętość w mL i stężenie w zależności od wskazań. Za brak jednostek w stosownych miejscach obniżamy oceny za sprawozdania.

2. Opisy wykonania analiz powinny być naprawdę krótkie – nie opisujemy kolejno wszystkich oczywistych czynności.

3. Jeżeli zeszyty są stosowane także do innych celów, prosimy, aby część poświęcona sprawozdaniom z ćwiczeń naszego przedmiotu była dobrze oznakowana i łatwa do znalezienia. Wszystkie opisy oznaczeń powinny znaleźć się w jednym miejscu, nie mieszamy ich np. z notatkami z wykładów (nawet z naszego przedmiotu).

4. Na zeszycie powinien znaleźć się w widocznym miejscu numer ewidencyjny, nadany Państwu na ćwiczeniach z Chemii analitycznej.

VIII. Słowniczek podręczny terminów używanych w chemii analitycznej

Zamieszczony poniżej zbiór terminów i określeń analitycznych sporządzono na podstawie takich źródeł jak: „Encyklopedii PWN”, „Słownik chemiczny”, „Słownik metrologiczny”, „Międzynarodowy Słownik Terminów Metrologii Prawnej” GUM, „Certyfikowane Materiały Odniesienia” GUM.

Zbiór ma układ alfabetyczny. Zawiera również często używane synonimy niektórych terminów.

- **Aktywność – stężenie efektywne** – ruchliwość jonów, ograniczana obecnością innych jonów w roztworze – mocą jonową. Większa moc jonowa roztworu powoduje pozorny spadek stężenia efektywnego.
- **Analit** – substancja badana.
- **Analityka – chemia analityczna** – dział chemii zajmujący się uzyskiwaniem informacji o układach materialnych.
- **Analiza objętościowa – wolumetria – analiza miareczkowa** – ilościowa metoda chemiczna, która służy do oznaczania stężenia analitu na podstawie pomiaru objętości titranta, który jest niezbędny do przereagowania z całą ilością analitu. Metoda ta opera się wyłącznie na pomiarach objętości.
- **Analiza wagowa – grawimetria** - klasyczna, ilościowa technika chemiczna służąca do oznaczania masy (zawartości) danego składnika (analitu) w badanej próbce. Metoda ta opiera się wyłącznie na pomiarach masy.
- **Badany obiekt** – populacja, z której pochodzi badana próbka.
- **Badana próbka** – część badanego obiektu, która jest całkowicie zgodna ze składem populacji i jest poddawana analizie.
- **Biureta** – wąska, kalibrowana rura szklana o jednakowym przekroju na całej długości. Dolna część jest zakończona kurkiem oraz wąską rurką, przez którą ciecz wypływa na zewnątrz.
- **Czułość metody analitycznej** – stosunek przyrostu sygnału analitycznego do przyrostu zawartości (lub stężenia) oznaczanego analitu.
- **Dokładność** – stopień zgodności wartości rzeczywistej ze średnią arytmetyczną wyników uzyskanych dla oznaczanej wielkości.
- **Efekt solny** – obecność w roztworze obcych jonów lub jonów wspólnych w dużym nadmiarze powodujące stopniowe ograniczenie ruchliwości jonów, a tym samym zmniejszenie współczynnika aktywności – f tych jonów

- **Eksykator** – naczynie laboratoryjne służące suszeniu i przechowywaniu wysuszonych substancji. Zawiera szczelną pokrywę i środek suszący, bezpieczny dla substancji suszonych.
- **Iloczyn rozpuszczalności** – 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.
- **Materiały odniesienia – substancje wzorcowe** to substancje lub materiały o ściśle określonych, jednorodnych i stabilnych właściwościach, które służą jako wartości porównawcze w analizach laboratoryjnych. Są one niezbędne do stosowane do wzorcowania przyrządu, do oceny metody pomiarowej lub do przypisania wartości właściwościom materiałów.
- **Matryca** – skład próbki badanej.
- **Menisk** – wklęsła lub wypukła powierzchnia cieczy, w zależności od napięcia powierzchniowego, w wąskim naczyniu, o przekroju okrągłym. Dla roztworów bezbarwnych odczytujemy położenie najniższej części menisku – menisk dolny. Dla barwnych roztworów odczytujemy górną granicę cieczy – menisk górny.
- **Metoda analityczna** – sposób identyfikacji (wykrywania) lub oznaczania składnika próbki. Metoda analityczna przedstawia strategiczną koncepcję uzyskiwania optymalnych informacji o obiekcie badań przy założonej zasadzie pomiaru. Ustala główny zarys przebiegu analizy. Metoda analityczna to konkretny sposób oznaczania analitu za pomocą danej techniki, poprzez wykonanie określonego postępowania. Metoda analityczna obejmuje proces od pobrania próbki do otrzymania wyniku i jego opracowania.
- **Miano roztworu** - sposób wyrażania stężenia, definiowany najczęściej jako liczba gramów substancji rozpuszczonej w 1 cm³ (lub 1 mL) roztworu.
- **Mianowanie roztworu – nastawianie miana** – proces polegający na dokładnym wyznaczeniu jego stężenia, które jest potrzebne do przeprowadzania analiz ilościowych.
- **Miareczkowanie** - polega na dodawaniu małych porcji titranta – **miareczek**, do roztworu próbki badanej i obserwowaniu zmiany lub zaniku barwy.
- **Nastawianie miana roztworu – mianowanie roztworu – standaryzacja roztworu** – dokładne wyznaczenie stężenia roztworu, w celu uzyskanie roztworu mianowanego, którego stężenie (miano) jest precyzyjnie znane i stabilne
- **Niezawodność** – uzyskane wyniki zależą w niewielkim stopniu od czynników nie ujętych w opisie metody.

- **Odważka – naważka** – porcja dokładnie odmierzonej masy substancji stałej, która jest używana w analizie chemicznej (np. wagowej lub objętościowej)
- **Oznaczalność/limit oznaczalności/granica oznaczalności (LOQ)** – najmniejsze stężenie lub ilość analitu w badanej próbce, które można oznaczyć daną metodą.
- **Piktogram** – ujednolicone oznakowanie materiałów stanowiących zagrożenie.
- **Precyzja metody** – oznacza stopień zgodności między wynikami uzyskanymi w określonych warunkach, przy wykonaniu wielokrotnych pomiarów tej samej wielkości. Miarą precyzji jest odchylenie standardowe zebranych wyników z serii pomiarów dla tego samego wzorca. Mała wartość odchylenia standardowego oznacza dużą precyzję i powtarzalność wyników.
- **Próbka** – część materiału badanego, na podstawie której orzeka się o wartości badanej cechy w całym materiale (obiekt badany, populacja).

- **Próbki - rodzaje:**

- próbka reprezentatywna** – część materiału, która nie różni się od całości materiału badanego pod względem danej cechy;
- próbka pierwotna** – część partii materiału pobrana jednorazowo z jednego miejsca,
- próbka jednostkowa** – część materiału złożona ze wszystkich próbek pierwotnych pobranych z określonego miejsca;
- próbka ogólna** – część partii materiału złożona ze wszystkich próbek pierwotnych pobranych z danej partii;
- próbka laboratoryjna** – próbka przygotowana z próbki ogólnej, która zdolna jest reprezentować właściwości materiału, przeznaczona do prowadzenia analiz;
- próbka do badań** – próbka przygotowana z próbki laboratoryjnej, z której pobiera się próbkę analityczną;
- próbka analityczna** – część pobrana z próbki laboratoryjnej, przeznaczona w całości do jednego oznaczenia;
- próbka wzorcowa** – próbka o dokładnie znanym składzie;
- próbka rozjemcza** – próbka mająca na celu ustalenie zawartości składników, których oznaczenia wykonane przez różne laboratoria nie są zgodne; wyniki analizy próbki rozjemczej wykonane w instytucji przyjętej przez zakłady są obowiązujące dla obu stron
- próbka złożona sekwencyjnie** – próbka powstała na skutek pobierania próbek jednostkowych do jednego pojemnika według ustalonego programu.
- **Punkt końcowy/ PK** – punkt miareczkowania, w którym następuje widoczna zmiana np. zmiana barwy wskaźnika. W tym momencie eksperyment jest zatrzymywany. Następuje on po

punkcie równoważnikowym i wynika z dodania niewielkiego nadmiaru titranta, niezbędnego do wywołania trwałego efektu wizualnego.

- **Punkt równoważnikowy/ punkt równoważności/ punkt nasycenia równoważnikowego/ PR**

– punkt miareczkowania, w którym zaszła całkowita, stechiometryczna reakcja pomiędzy analitem i titrantem.

- **Rozpuszczalność** – zdolność substancji chemicznej w postaci stałej, ciekłej i gazowej (substancji rozpuszczonej) do rozpuszczania się w stałej, ciekłej lub gazowej fazie dyspergującej (rozpuszczalniku), tworząc jednorodną mieszaninę (roztwór). Rozpuszczalność danej substancji jest wyrażana najczęściej jako maksymalna ilość substancji (w gramach lub molach), którą można rozpuścić w konkretnej objętości rozpuszczalnika (zwykle w 100 cm³) w ściśle określonych warunkach ciśnienia i temperatury (zwykle są to warunki normalne).

- **Roztwór mianowany – titrant** – roztwór miareczkujący o ściśle ustalonym stężeniu.

- **Sila jonowa – moc jonowa** – miara 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 (C₁, C₂,...,C_n) wszystkich poszczególnych rodzajów jonów, obecnych w roztworze przez kwadrat ich ładunków (z₁, z₂, ...,z_n)

- **Strategia – procedura analityczna** – sposób postępowania uwzględniający cały proces od pobrania próbki do oceny wyników. Procedura jest opisana w normach i instrukcjach. Procedura analityczna to cały proces metody analitycznej i uzyskana na podstawie opracowanych wyników informacja analityczna.

- **Składniki główne** – nazywane również matrycą próbki stanowią od 1 do 100% zawartości próbki

- **Składniki uboczne** – nazywane też domieszkowymi stanowią od 0,01 do 1% składu próbki

- **Składniki śladowe** – ich zawartość w próbce nie przekracza 0,01%. Trudność oznaczenia składników śladowych jest tym większa im mniejsze jest stężenie. Wynika również ze składu próbki.

- **Selektywność metody** – możliwość zastosowania metody do wykrycia lub oznaczenia tylko pewnej liczby składników.

- **Specyficzność metody** – możliwość zastosowania metody w określonych warunkach do analizy tylko jednego składnika próbki.

- **Substancja podstawowa – substancja wzorcowa** – czysty chemicznie związek, stechiometrycznie reagujący z titrantem, służący do mianowania roztworu.

- **Technika analityczna** – zespół metod analitycznych wykorzystujących to samo zjawisko fizyczne.
- **Titrant** – mianowany roztwór miareczkujący o ściśle określonym stężeniu.
- **Uniwersalność metody** – możliwość stosowania jej w dużym zakresie stężeń oznaczanej substancji lub do oznaczania różnych składników.
- **Warunki normalne** – temperatura i ciśnienie otoczenia, które stanowią rodzaj punktu odniesienia do niektórych obliczeń fizykochemicznych. W przeciwieństwie do warunków standardowych, określenie „warunki normalne” nie jest jednoznaczne i zalecane jest każdorazowe podawanie wartości, dla których to określenie zostało użyte
- **Warunki standardowe** – ściśle określona temperatura i ciśnienie otoczenia, które stanowią rodzaj punktu odniesienia dla pomiarów doświadczalnych i obliczeń fizykochemicznych. Różne organizacje ustanowiły alternatywne definicje dla warunków standardowych
- **Wskaźnik w miareczkowaniu - indykator** – substancja chemiczna, która w punkcie końcowym miareczkowania zmienia barwę. Wskaźnik dobierany jest odpowiednio do rodzaju i warunków miareczkowania (np. pH środowiska punktu równoważnikowego)
- **Wspólny jon** – jeden z jonów, na jakie dysocjuje związek o charakterze elektrolitu
- **Wykrywalność/granica wykrywalności/limit detekcji (LOD)** – najmniejsze stężenie lub ilość analitu w badanej próbce, które można wykryć daną metodą z określonym prawdopodobieństwem.
- **Zasada pomiaru** – opisuje sposób stosowania określonych zjawisk przyrodniczych w celu uzyskania informacji analitycznych. Opis obejmuje wzajemne oddziaływania, jakim musi być poddana próbka celem uzyskania odpowiedzi analitycznej.

Część z przedstawionych terminów wykracza poza, omawianą w tym skrypcie tematykę analizy klasycznej, jednak ich znajomość ułatwi Państwu naukę przedmiotu chemia analityczna.