

Chemia analityczna

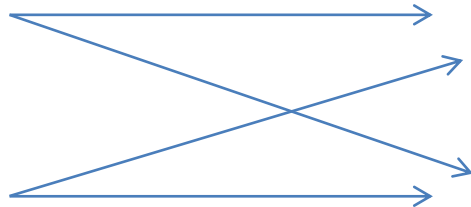
Chemia analityczna to dziedzina interdyscyplinarna, zajmująca się odkrywaniem i formułowaniem praw, kryteriów i metod umożliwiających ustalenie z określoną **czułością** i **dokładnością**, jakościowego i ilościowego składu obiektów materialnych, wiążąca się również z badaniami powiązanymi z opracowaniem nowych metod i ich oceną.

Analiza chemiczna odpowiada na pytanie, jaki jest skład chemiczny, **jakościowy** czy **ilościowy**, badanej substancji. Można więc powiedzieć, że pojęcie to dotyczy praktycznego zastosowania chemii analitycznej przez stosowanie odpowiednich **metod analitycznych**.

Analiza chemiczna

Jakościowa

Ilościowa



Metoda analityczna

Klasyczna (chemiczna)

Instrumentalna

Podstawowe pojęcia z zakresu analityki

Metoda analityczna	Sposób wykrywania lub oznaczania składników próbki
Analit	Analizowany składnik próbki
Próbka	Podzbiór populacji podlegający badaniu
Próbka reprezentatywna	Próbka nie różniąca się istotnie pod względem badanej cechy od populacji generalnej
Próbka laboratoryjna	Część próbki reprezentatywnej przeznaczona do prowadzenia analiz
Próbka analityczna	Część próbki laboratoryjnej wykorzystana do pojedynczego oznaczenia
Próba ślepa (zerowa)	Próbka porównawcza, posiadająca cechy próbki analitycznej nie zawierająca analitu

Podstawowe pojęcia z zakresu analityki

Oznaczanie	Ilościowe określenie zawartości analitu w badanej próbce
Wykrywanie	Określenie obecności lub nieobecności analitu w badanej próbce
Wykrywalność (granica detekcji)	Najmniejsza ilość (stężenie) analitu wykrywalna daną metodą z określonym prawdopodobieństwem
Oznaczalność (granica oznaczalności)	Najmniejsza ilość (stężenie) analitu oznaczalna daną metodą z określonym prawdopodobieństwem
Czułość metody analitycznej	Zdolność metody do rozróżnienia zbliżonych zawartości (stężeń) analitu – stosunek przyrostu sygnału analitycznego towarzyszący przyrostowi stężenia
Selektywność metody	Cecha, umożliwiająca zastosowanie metody do analizy pewnej niewielkiej liczby analitów
Specyficzność metody	Cecha, umożliwiająca zastosowanie metody do analizy tylko jednego analitu

Główne obszary działań chemii analitycznej

- **analitika przemysłowa** - badanie składu i jakości surowców, śledzenie przebiegu procesu produkcji, kontrola jakości produktu
- **analitika medyczna i weterynaryjna** - badanie składu próbek płynów ustrojowych, wydalin, próbek tkanek w celu określenia stanu organizmu i zdiagnozowania ewentualnych schorzeń
- **analitika środowiska** - badanie próbek „środowiskowych” – wody, powietrza, gleby, tkanek roślinnych i zwierzęcych w celu określenia stanu ekosystemów lub ich poszczególnych elementów, głównie pod kątem ich degradacji w efekcie działań człowieka
- **analitika sądowa** - badanie próbek zabezpieczonych w postępowaniu kryminalistycznym, np.: wykrywanie przyczyn zatruć, wykrywanie fałszerstw, wykrywanie przyczyn pożarów, wykrywanie śladów materiałów wybuchowych i narkotyków itd.



Etapy procesu analitycznego

A – pobieranie próbki*

B – przygotowanie próbki do analizy

C – pomiar

D – obróbka wyników

E – informacja analityczna i wnioski

* Oznaczany jon, związek chemiczny znajdujący się w próbce nazywamy **analitem**.

Pobieranie próbek do analizy

Próbka reprezentatywna - porcja materiału pobrana z badanego obiektu i wyselekcjonowana w taki sposób, że wykazuje istotne właściwości charakterystyczne dla całego układu.

Pobieranie próbek, ich transport i przechowywanie winny być przeprowadzone tak, aby zapobiec:

- zanieczyszczeniu próbki
- utracie lotnych składników próbki
- reakcjom ze składnikami powietrza (O_2 , CO_2 , H_2O)
- rozkładowi próbki pod wpływem promieniowania UV
- degradacji próbki

Przygotowanie próbek do analizy

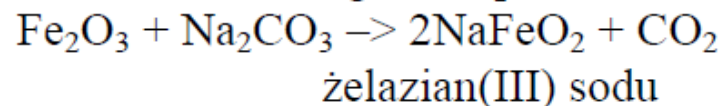
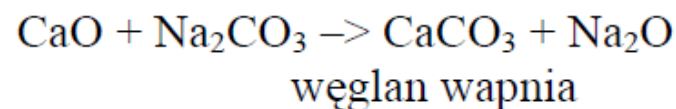
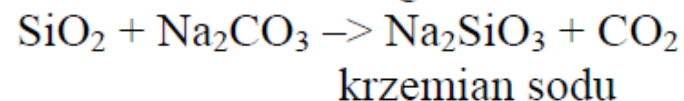
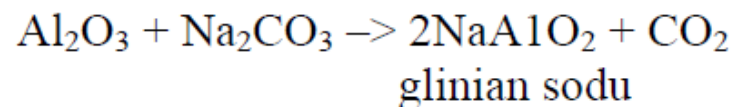
- przeprowadzenie próbek do roztworu (rozpuszczenie lub roztworzenie)
- wydzielanie, rozdzielanie i zateżnianie analitu
- maskowanie czynników zakłócających pomiar
- derywatyzacja analitu

Przygotowanie próbek do analizy

- przeprowadzenie próbek do roztworu (rozpuszczenie lub roztworzenie)

Lp.	Rozpuszczalnik	Stężenie	Lp.	Rozpuszczalnik	Stężenie
1	woda	-	7	HF	stężony
2	HCl	2 mol/l	8	HClO ₄	stężony
3	HCl	stężony	9	NaOH lub KOH	stężone
4	HNO ₃	2 mol/l	10	KOH + H ₂ O ₂	stężone
5	HNO ₃	stężony	11	KOH + Br ₂	stężone
6	woda królewska HCl + HNO ₃	stężony (3+1)			

Stapianie i mineralizacja próbek



Przygotowanie próbek do analizy

- wydzielanie, rozdzielanie i zateżnianie analitu
 - ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz i ciecz-ciało stałe
 - strącanie i współstrącanie
 - krystalizacja
 - adsorpcja (wiązanie na powierzchni lub na granicy faz)
 - absorpcja (wnikanie do wnętrza fazy)
 - wymiana jonowa
 - chromatografia
 - odparowanie i destylacja
 - filtracja i ultrafiltracja
 - dializa
 - wirowanie i ultrawirowanie
 - elektroforeza

Przygotowanie próbek do analizy

- ❑ maskowanie czynników zakłócających pomiar
- ❑ derywatywacja analitu, np. estryfikacja prób do chromatografii gazowej: $R-COOH + CH_2N_2 \rightarrow R-COOCH_3 + N_2$

Identyfikacja, pomiar stężenia analitu

Metody analityczne

- analiza klasyczna – oparta na właściwościach chemicznych (reakcje) analizowanych substancji (metody ilościowe wagowe i objętościowe)
- analiza instrumentalna – metody wykorzystujące zjawiska fizyczne i fizykochemiczne. Do ich wykonania potrzebna jest odpowiednia aparatura

	Metody klasyczne	Metody instrumentalne
<input type="checkbox"/> czułość	$10^{-1} - 10^{-2} \%$	$< 10^{-5} \%$
<input type="checkbox"/> szybkość	mała	na ogół duża
<input type="checkbox"/> dokładność	większa	mniejsza
<input type="checkbox"/> precyzja	większa	mniejsza
<input type="checkbox"/> bezwzględne	tak	nie
<input type="checkbox"/> automatyzacja	nie	tak

Identyfikacja, pomiar stężenia analitu

Metody analityczne

Metody bezwzględne – nie wymagające wzorcowania i z reguły oparte na reakcjach chemicznych przebiegających całkowicie i zgodnie ze znaną stechiometrią:

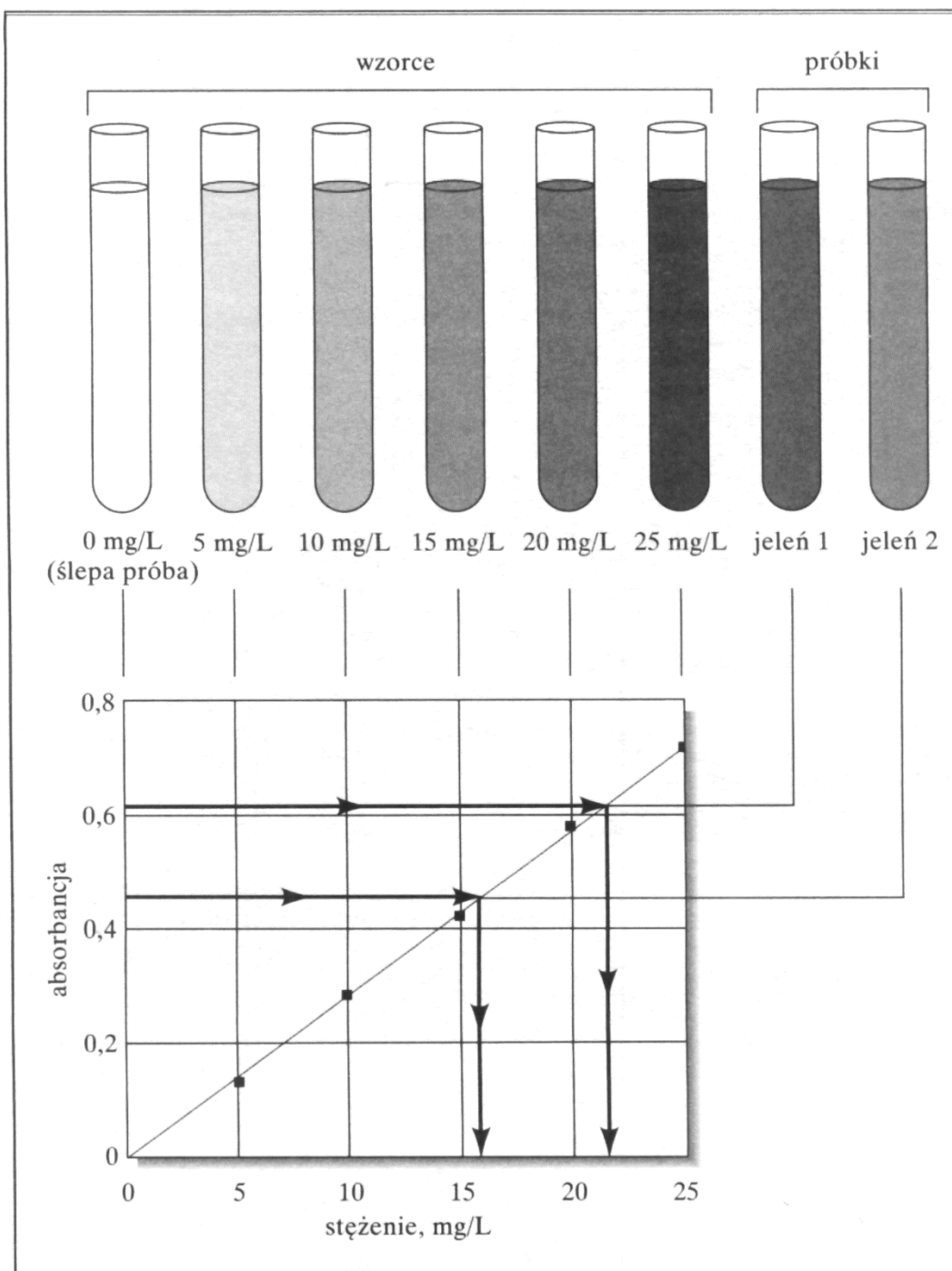
- grawimetria – pomiar masy produktów reakcji strącania (ważenie)
- miareczkowanie – pomiar objętości titranta
- gazometria – pomiar objętości gazu
- kulometria – pomiar wielkości ładunku
- elektrogravimetria – pomiar masy substancji wydzielonej na elektrodzie
- termogravimetria – pomiar ubytku masy (ważenie)

Metody porównawcze (względne) – wymagają kalibracji względem znanych wzorców:

- metodą krzywej kalibracyjnej (seria wzorców zewnętrznych)
- metodą dodawania wzorca (substancję oznaczaną)
- metodą wzorca wewnętrznego (substancję nie będącą analitem)

Metoda krzywej kalibracyjnej

Absorbancja – wielkość fizyczna, którą można opisać jako zdolność do pochłaniania światła



Kryteria oceny metod analitycznych

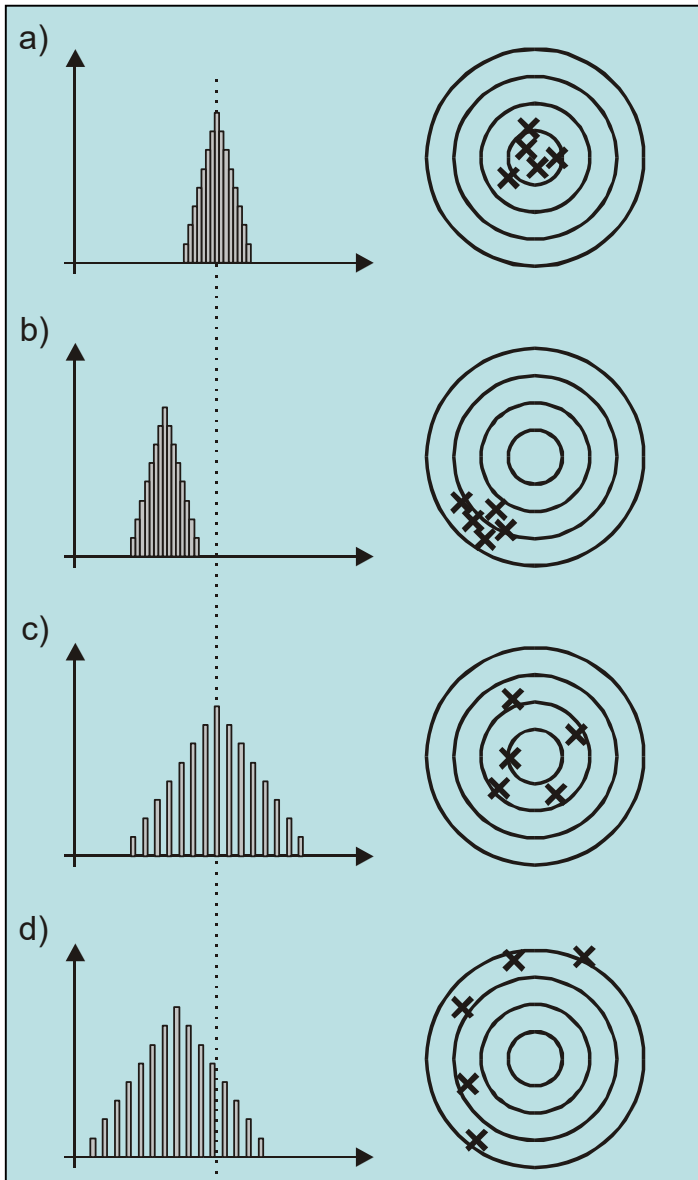
- dokładność metody
- precyzja
- czułość
- oznaczalność / wykrywalność
- specyficzność

Czułość metody określa wielkość różnic pomiędzy stężeniami oznaczanych związków, które można wykryć za pomocą danej metody

Granica wykrywalności (limit detekcji) – określa najmniejszą wartość danej wielkości (np. najmniejsze stężenie), jaką można wykryć daną metodą

Specyficzność metody (selektywność) – możliwość oznaczania daną metodą jednej substancji niezależnie od obecności w próbce innych substancji.

Precyzja i dokładność – błędy pomiarowe



Precyzja metody – oznacza stopień zgodności między wynikami uzyskanymi w określonych warunkach, przy wykonaniu wielokrotnych pomiarów tej samej wielkości

Dokładność – stopień zgodności wartości rzeczywistej ze średnią arytmetyczną wyników uzyskanych dla oznaczanej wielkości

Błąd pomiarowy - brak precyzji, brak dokładności

Metoda:

- a) dokładna i precyzyjna
- b) precyzyjna, ale mało dokładna
- c) mało precyzyjna, ale dokładna
- d) mało dokładna i mało precyzyjna

Błędy:

- a) bezbłędnie (niewielki błąd)
- b) błąd systematyczny
- c) błąd przypadkowy
- d) b) + c)

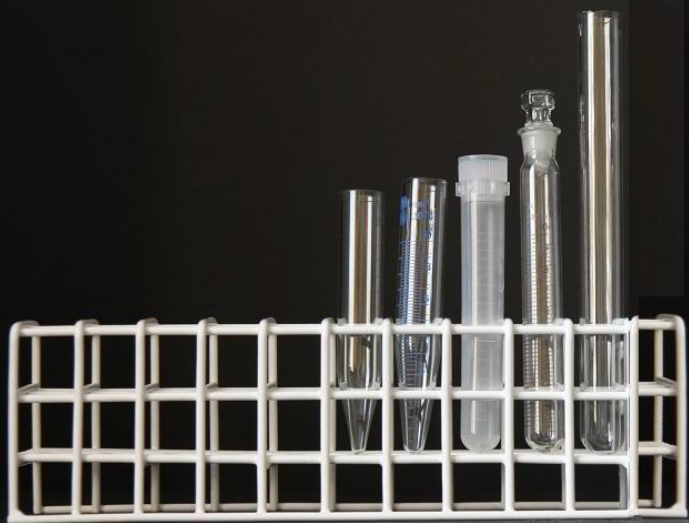
Co może być przyczyną błędu systematycznego (b), a co przypadkowego (c) w strzelaniu do tarczy?

Wielokrotności i podwielokrotności

100	10^2	hekto	h
10	10^1	deka	da
1	10^0		
0.1	10^{-1}	decy	d
0.01	10^{-2}	centy	c
0.001	10^{-3}	mili	m
0.0001			
0.00001			
0.000001	10^{-6}	mikro	μ
0.0000001			
0.00000001	10^{-9}	nano	n
0.000000001			
0.0000000001	10^{-12}	piko	p
0.00000000001			
0.000000000001	10^{-15}	femto	f
0.0000000000001			
0.00000000000001	10^{-18}	atto	a
0.000000000000001			

Naczynia i sprzęt laboratoryjny stosowane w analityce

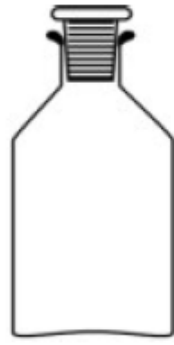
- probówki zwykłe i stożkowe,
- zlewki o pojemności 25 cm³,
- pipetki,
- bagietki,
- płytki szklane lub porcelanowe z wgłębieniami,
- szkiełka zegarkowe,
- łyżeczki i łopatki porcelanowe lub metalowe,
- móźdierz porcelanowy,
- tryskawka,
- drucik platynowy,
- tygiel platynowy, niklowy lub porcelanowy,
- szczypce drewniane lub metalowe do probówek,
- lejki,
- parownice.



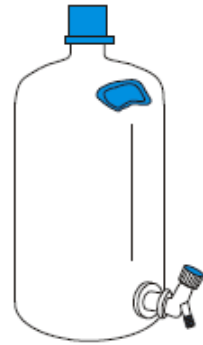
Butelki



A



B



C



D

Biurety



A



B

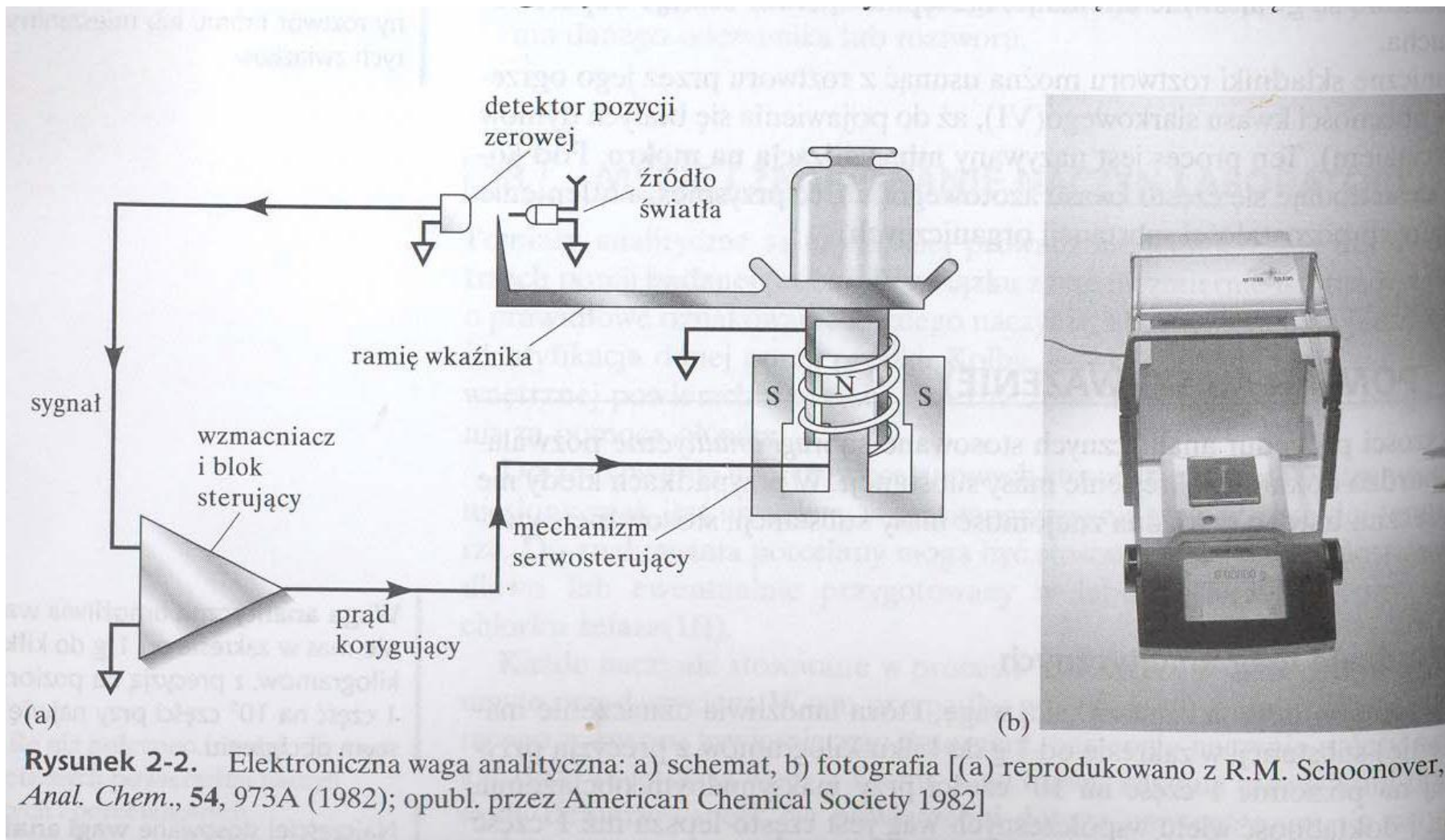


C



D

Sprzęt laboratoryjny



Rysunek 2-2. Elektroniczna waga analityczna: a) schemat, b) fotografia [(a) reprodukowano z R.M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **54**, 973A (1982); opubl. przez American Chemical Society 1982]

Odczynniki chemiczne

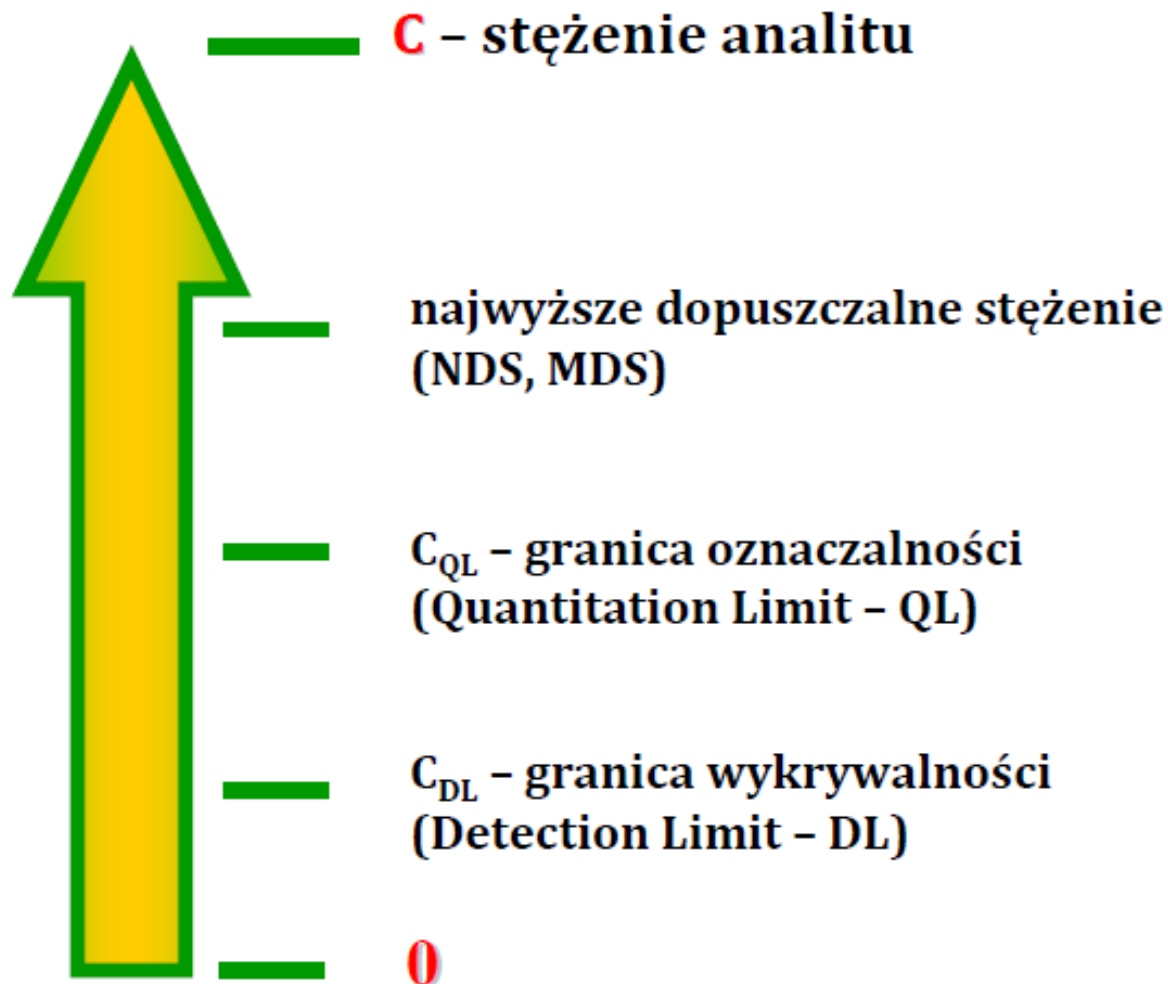
Podział odczynników chemicznych według stopnia ich czystości:

- spektralnie czyste (spektr. cz.),
- czyste do analiz (cz.d.a.),
- czyste (cz.),
- techniczne (techn.).

Podział odczynników chemicznych ze względu na zastosowanie:

- specyficzne – w określonych warunkach dają reakcję tylko z wybranym jonem, co pozwala na wykrycie obecności jonu w mieszaninie;
- selektywne – dają podobne reakcje z określoną grupą jonów;
- maskujące – łączą się z jonami przeszkadzającymi w analizie, wiążą je w trwałe zespoły obniżając znacznie ich stężenie. W ten sposób wyłączają jony przeszkadzające z udziału w reakcjach wykrywania lub oznaczania;
- grupowe – wykazują zdolność wytrącania pewnej grupy jonów z roztworu w określonych warunkach i pozwalają na rozdzielenie jonów znajdujących się w roztworze na grupy analityczne;
- charakterystyczne – pozwalają na rozdział określonej grupy analitycznej na poszczególne jony.

Nie ma substancji idealnie czystych



Najczystszy uzyskany materiał

GERMAN (Ge)

	11 N
Ge	99,999999999 %
Σ zanieczyszczeń	0,000000001 %
Σ zanieczyszczeń	10 ppt

**W próbce Ge o masie 1 grama
suma zanieczyszczeń wynosi 10
nanogramów (ng) !!!**



Zasady podczas posługiwania się odczynnikami

- ❑ Generalnie myślimy o konsekwencjach podejmowanych działań
- ❑ Odczynniki mogą być żrące (mogą wypalić oczy!), trujące (śmiertelnie!), same albo w połączeniu z innymi mogą być wybuchowe !
- ❑ Jeśli nie znamy właściwości odczynnika, przed użyciem należy zapoznać się z jego kartą charakterystyki
- ❑ Istnieje cały szereg zasad, których bezwzględnie należy przestrzegać, np. pamiętaj chemiku młody wlewaj zawsze kwas do wody (i to małutkimi porcjami) – to samo dotyczy zasad, najlepiej nie wąchać odczynników, a jeśli już, to nie bezpośrednio z naczynia, odczynników nie smakujemy i nie spożywamy posiłków w laboratoriach, praca pod wyciągiem (dygestorium), stosowanie okularów i odzieży ochronnej, pracując z odczynnikami łatwopalnymi nie używamy otwartego ognia, itp.

2.3.2.3 Symbole zagrożeń - piktogramy

	Piktogram E - substancja wybuchowa.
	Piktogram O – substancja utleniająca
	Piktogram F+ - substancja skrajnie łatwo palna. Piktogram F - substancja wysoce łatwopalna.
	Piktogram Xn - substancja szkodliwa. Piktogram Xi - substancja drażniąca.
	Piktogram T+ - substancja bardzo toksyczna. Piktogram T - substancja toksyczna.
	Piktogram C - substancja żrąca.
	Piktogram N - substancja niebezpieczna dla środowiska.

Zasady podczas posługiwania się odczynnikami

Polecam:

http://galaxy.uci.agh.edu.pl/~kca/zagrozenia_chemiczne.html

albo tylko:

<http://galaxy.uci.agh.edu.pl/~kca/zch1.pdf>

http://www.zmnch.pl/files/chlasts/Symbole_stosowane_do oznaczenia_niebezpieczenstwa_zwiazanego_z_uzyciem_zwiazkow_chemicznych.ppt

CHEMICZNA ANALIZA JAKOŚCIOWA JONÓW W ROZTWORACH

Analiza wybiórcza – polega na wykorzystaniu tzw. reakcji specyficznych dla określonego jonu

Analiza systematyczna - polega na rozdzieleniu i zaszeregowaniu jonów obecnych w roztworze do poszczególnych grup analitycznych, a następnie przeprowadzeniu odpowiednich reakcji charakterystycznych.

CHEMICZNA ANALIZA JAKOŚCIOWA JONÓW W ROZTWORACH

Analiza wstępna roztworu – zapach, odczyn roztworu, barwa roztworu

Jon	Barwa	Jon	Barwa
Cu^{2+}	niebieska	Fe^{3+}	żółta
Mn^{2+}	jasnoróżowa	Fe^{2+}	jasnozielona
Co^{2+}	czerwona	CrO_4^-	żółta
Ni^{2+}	zielona	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	pomarańczowa
Cr^{3+}	zielona lub fioletowa	MnO_4^-	fioletowa

Każdą analizę jonów, zarówno roztworów prostych, jak i złożonych, należy rozpocząć od wykrycia kationów, a następnie anionów. Kolejność ta jest umotywowana tym, że obecność niektórych kationów wyklucza obecność pewnych anionów w roztworze.

ANALIZA KATIONÓW

Podział kationów na grupy analityczne

Grupa I: Ag^+ (srebro(I)), Hg_2^{2+} (dirteć(I)), Pb^{2+} (ołów(II)).

Odczynnik grupowy: HCl o stężeniu 2 mol/dm^3 .

Grupa II:

Odczynnik grupowy: H_2S w środowisku kwaśnym (HCl o stężeniu 2 mol/dm^3).

Ze względu na charakter chemiczny odpowiednich siarczków kationy grupy II podzielono na dwie podgrupy:

Grupa IIA: Cu^{2+} (miedź(II)), Hg^{2+} (rtęć(II)), Pb^{2+} (ołów(II)) w rozcieńczonych roztworach, Cd^{2+} (kadm(II)) i Bi^{3+} (bismut(III)).

Siarczki tych kationów są nierozpuszczalne w $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ i KOH .

Grupa IIB: Sn^{2+} (cyna (II)), Sn^{4+} (cyna(IV)), Sb^{3+} (antymon(III)), Sb^{5+} (antymon(V)), As^{3+} (arsen(III)) i As^{5+} (arsen(V)).

Siarczki tych kationów są rozpuszczalne w $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ i KOH .

ANALIZA KATIONÓW

Podział kationów na grupy analityczne

Grupa III:

Kationy III grupy podzielono na dwie podgrupy.

Grupa IIIA: Cr^{3+} (chrom(III)), Al^{3+} (glin), Fe^{2+} (żelazo(II)) i Fe^{3+} (żelazo(III)).

Odczynnik grupowy: $\text{NH}_3(\text{aq})$ w obecności NH_4Cl (słabo alkaliczny bufor amonowy).

Grupa IIIB: Mn^{2+} (mangan(II)), Zn^{2+} (cynk), Co^{2+} (kobalt(II)) i Ni^{2+} (nikiel(II)).

Odczynnik grupowy: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ w obecności buforu amonowego.

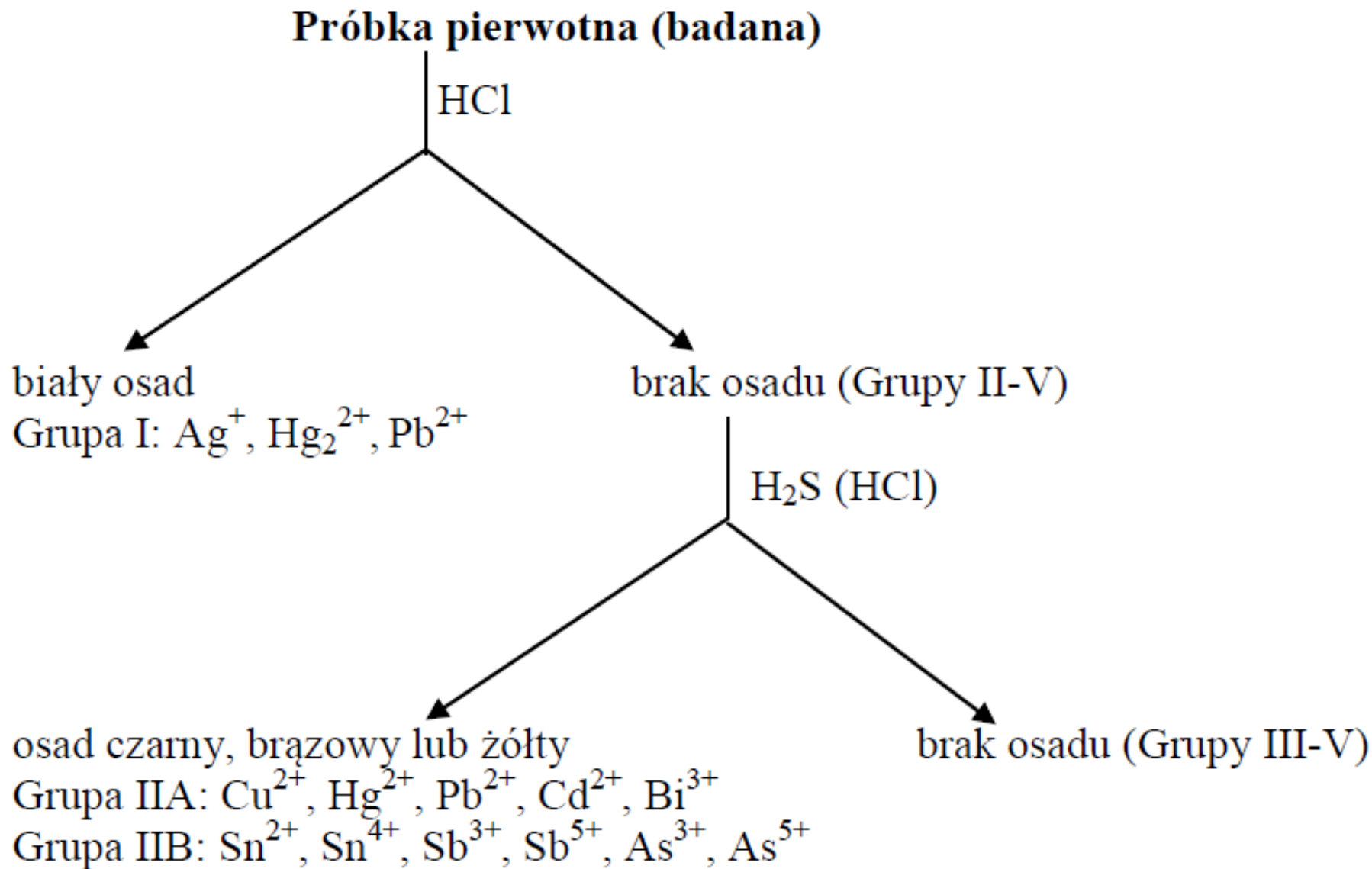
Grupa IV: Ca^{2+} (wapń), Sr^{2+} (stront) i Ba^{2+} (bar).

Odczynnik grupowy: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ w obecności buforu amonowego.

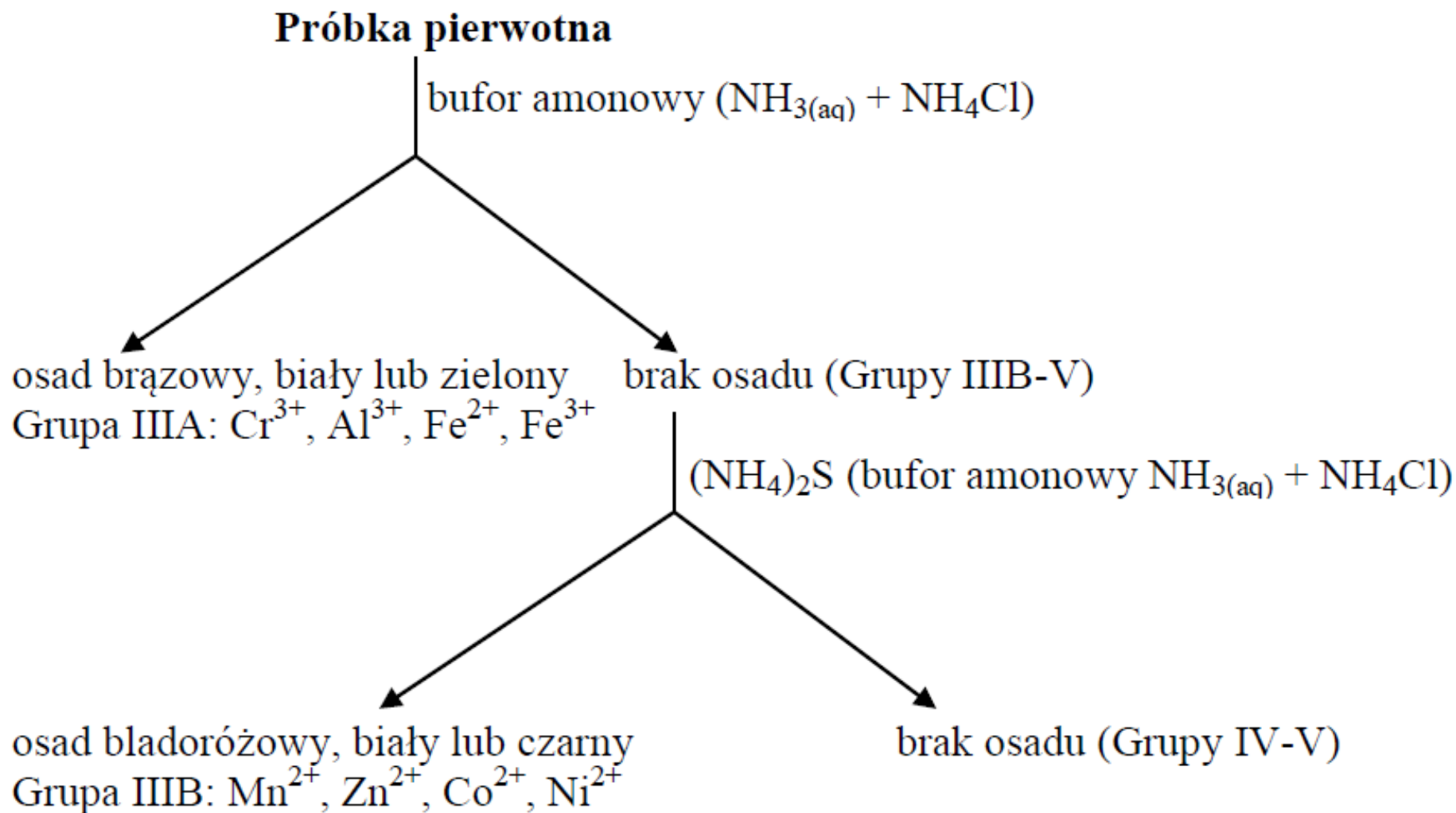
Grupa V : Mg^{2+} (magnez), K^+ (potas), NH_4^+ (jon amonowy) i Na^+ (sód).

Grupa ta nie posiada odczynnika grupowego.

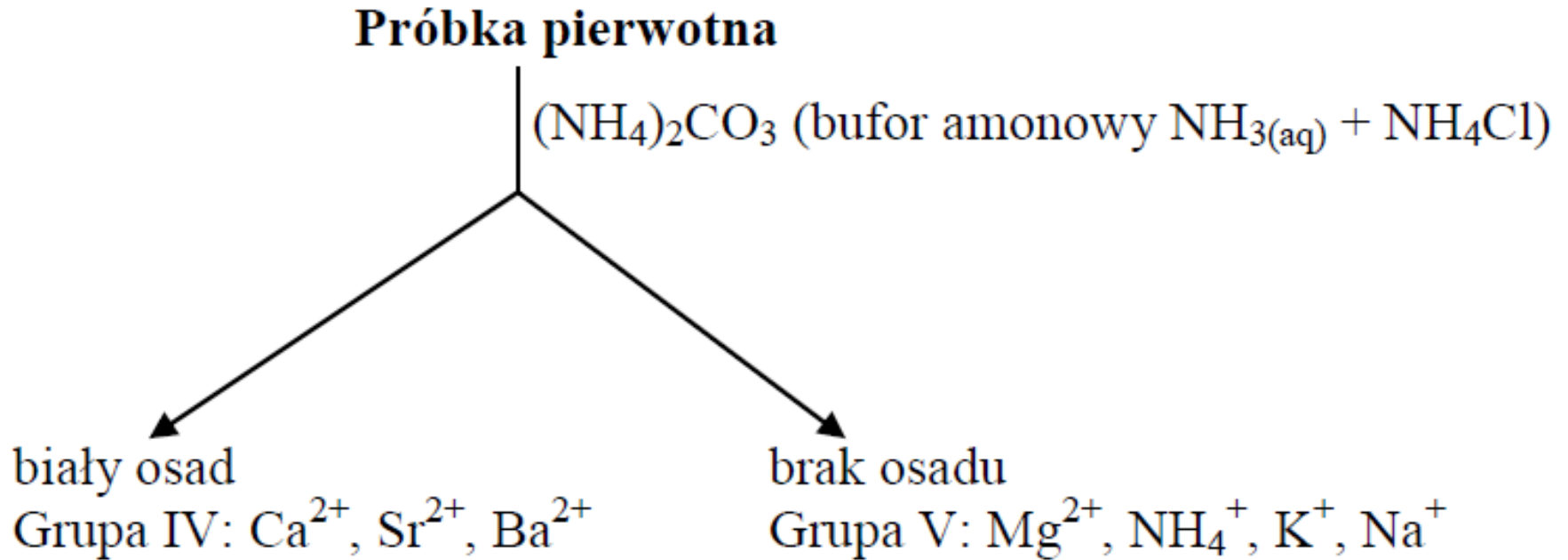
Schemat systematycznej analizy kationów



Schemat systematycznej analizy kationów



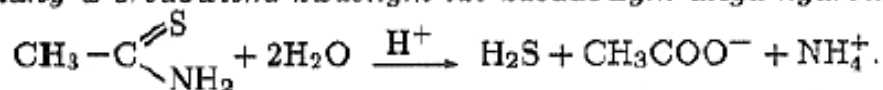
Schemat systematycznej analizy kationów



PODZIAŁ KATIONÓW NA GRUPY ANALITYCZNE *

Grupa kationów	Kationy wchodzące w skład grupy	Odczynnik grupowy	Związki wchodzące w skład osadu
I	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	2-molowy roztwór HCl	$\text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{PbCl}_2$ (białe osady).
II	IIA: $\text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cd}^{2+}$	H_2S lub $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=S} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ tioacetamid* (AKT)	$\text{HgS}, \text{CuS}, \text{PbS}$ (czarne osady), $\text{Bi}_2\text{S}_3, \text{SnS}$ (brunatne osady), $\text{CdS}, \text{As}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{S}_5, \text{SnS}_2$ (żółte osady).
	IIB: $\text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$	w okolo 0,3-molowym roztworze HCl	$\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_5$ (pomarańczowe osady)
III	$\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Be}^{2+}$	H_2S lub $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=S} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ w roztworze $\text{NH}_3(\text{aq})$ i NH_4Cl urotropina	$\text{NiS}, \text{CoS}, \text{FeS}$ (czarne osady), $\text{ZnS}, \text{Al}(\text{OH})_3$ (białe osady), MnS (cielisty osad), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (szarozielony osad), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (brunatny osad).
IV	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ w $\text{NH}_3(\text{aq})$ i NH_4Cl	$\text{BaCO}_3, \text{SrCO}_3, \text{CaCO}_3$ (białe osady)
V	$\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Brak odczynnika grupowego.	Kationy grupy V pozostają w roztworze po oddzieleniu poprzednich grup.

* Tioacetamid (AKT) ogrzany w środowisku kwaśnym lub zasadowym ulega hydrolizie z utworzeniem H_2S , np.



* Tabele opr. na podst.: J. Sawicka i inni – *Tablice chemiczne* – Wyd. Podkowa, Gdańsk 2001

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE WYBRANYCH KATIONÓW

Numer grupy	Kation	Stosowany odczynnik	Równanie reakcji	Obserwacje
I	Ag ⁺	HCl	1) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$	Wytrąca się biały, serowaty osad (1), rozpuszczalny w $\text{NH}_3(\text{aq})$ (2), po zakwaszeniu amoniakalnego roztworu kwasem azotowym (V) wytrąca się ponownie biały osad (3).
			2) $\text{AgCl}_{(s)} + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$	
	3) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + 2\text{NH}_4^+$			
	Pb ²⁺	HCl	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow$	Wytrąca się biały, krystaliczny osad rozpuszczalny w gorącej wodzie; po ochłodzeniu wytrąca się osad w postaci igiełek.
		KI	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2 \downarrow$	Powstaje żółty osad rozpuszczalny w gorącej wodzie; po ochłodzeniu wytrąca się ponownie osad w postaci złocistych blaszek.

Numer grupy	Kation	Stosowany odczynnik	Równanie reakcji	Obserwacje
II	Cu ²⁺	AKT w środowisku HCl	1) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}^+$ 2) $3\text{CuS}_{(s)} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \xrightarrow{\text{T}}$ $\xrightarrow{\text{T}} 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	Powstaje czarny osad (1) rozpuszczalny w 2-molowym HNO ₃ (2).
		NH _{3(aq)} w nadmiarze	1) $2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow$ $\rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ (hydroksosól) 2) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 + 8(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons$ $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$ kation tetraaminamiedzi (II)	Wytrąca się zielononiebieski osad hydroksosoli (1), który łatwo rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika (2). Roztwór ma barwę ciemnoniebieską.
	Cd ²⁺	AKT w środowisku HCl	$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS} \downarrow + 2\text{H}^+$	Wytrąca się żółty (pomarańczowy) osad, który rozpuszcza się w 2-molowym HNO ₃ oraz na gorąco w rozcieńczonych kwasach HCl i H ₂ SO ₄ .

Numer grupy	Kation	Stosowany odczynnik	Równanie reakcji	Obserwacje	
III	Sn ²⁺	AKT w środowisku HCl	1) $\text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SnS} \downarrow + 2\text{H}^+$ 2) $\text{SnS} + 4\text{HCl} \rightarrow [\text{SnCl}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{S} \uparrow + 2\text{H}^+$	Powstaje brunatny osad (1), rozpuszczalny w stężonym HCl (2). W roztworze HCl cyna (II) istnieje w postaci anionu $[\text{SnCl}_4]^{2-}$, a cyna (IV) w postaci anionu $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. Wytrąca się żółty osad (3), rozpuszczalny w roztworze HCl (4) i w mocnych zasadach.	
	Sn ⁴⁺		$\text{SnS} + \text{S}_2^{2-} \rightarrow [\text{SnS}_3]^{2-}$ 3) $\text{SnS}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SnS}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ 4) $\text{SnS}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{SnCl}_6]^{2-} + 2\text{H}_2\text{S} \uparrow + 2\text{H}^+$		
	Fe ³⁺	NH ₄ SCN tiocyjanian amonu (rodanek amonu)	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$ $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$		Powstałe roztwory mają barwę krwistoczerwoną.
	Co ²⁺	NH ₄ SCN w środowisku obojętnym lub słabo kwaśnym	$\text{Co}^{2+} + 2\text{SCN}^- \rightarrow \text{Co}(\text{SCN})_2$ $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 2\text{SCN}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{H}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$		Powstaje roztwór o zabarwieniu niebieskim.

Numer grupy	Kation	Stosowany odczynnik	Równanie reakcji	Obserwacje
IV	Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ CO ₃	1) Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻ → CaCO ₃ ↓ 2) CaCO _{3(s)} + 2CH ₃ COOH → → Ca ²⁺ + 2CH ₃ COO ⁻ + CO ₂ ↑ + H ₂ O	Wytrąca się biały osad (1) rozpuszczalny w roztworze HCl, HNO ₃ i w kwasie octowym (2).
		(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	1) Ca ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻ → CaC ₂ O ₄ ↓ <small>szczaawian wapnia</small> 2) CaC ₂ O _{4(s)} + H ⁺ _(aq) → Ca ²⁺ + HC ₂ O ₄ ⁻	Wytrąca się biały osad (1) rozpuszczalny w roztworze HCl, HNO ₃ (2). Nie rozpuszcza się w CH ₃ COOH nawet na gorąco.
		—	Zabarwienie płomienia	Barwa ceglastoczerwona.
	Sr ²⁺	(NH ₄) ₂ CO ₃	1) Sr ²⁺ + CO ₃ ²⁻ → SrCO ₃ ↓ 2) SrCO _{3(s)} + 2H ⁺ _(aq) → → Sr ²⁺ + CO ₂ ↑ + H ₂ O	Wytrąca się biały osad (1) rozpuszczalny w roztworze HCl, HNO ₃ (2) i w kwasie octowym.
		K ₂ CrO ₄	Sr ²⁺ + CrO ₄ ²⁻ → SrCrO ₄ ↓	Ze stężonych roztworów soli strontu wytrąca się żółty osad, łatwo rozpuszczalny w wodzie i w słabych kwasach.
		—	Zabarwienie płomienia	Barwa karminowo-czerwona.
	Ba ²⁺	(NH ₄) ₂ CO ₃	1) Ba ²⁺ + CO ₃ ²⁻ → BaCO ₃ ↓ 2) BaCO _{3(s)} + 2H ⁺ _(aq) → → Ba ²⁺ + CO ₂ ↑ + H ₂ O	Wytrąca się biały osad (1) rozpuszczalny w roztworze HCl, HNO ₃ (2) i w kwasie octowym.
		H ₂ SO ₄ rozcieńczony	Ba ²⁺ + SO ₄ ²⁻ → BaSO ₄ ↓	Wytrąca się biały osad, nieznacznie rozpuszczalny w stężonym H ₂ SO ₄ .
		—	Zabarwienie płomienia	Barwa zielona.

Numer grupy	Kation	Stosowany odczynnik	Równanie reakcji	Obserwacje
V	Mg ²⁺	NaOH lub KOH	1) $Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow$ 2) $Mg(OH)_{2(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \rightarrow Mg^{2+} + 2H_2O$ $Mg(OH)_2 + 2NH_4^{+} \rightarrow$ $\rightarrow [Mg(NH_3)_2]^{2+} + 2H_2O$	Wytrąca się biały bezpostaciowy osad (1), rozpuszczalny w kwasach (2) i solach amonowych.
	NH ₄ ⁺	NaOH lub KOH	$NH_4^{+} + OH^{-} \rightarrow NH_3 \uparrow + H_2O$	Wydziela się NH ₃ .
		Zasadowy roztwór K ₂ [HgI ₄] (odczynnik Nesslerera)	$NH_3 + 2[HgI_4]^{2-} + 3OH^{-} \rightarrow$ $\rightarrow [Hg_2NI \cdot H_2O] \downarrow + 2H_2O + 7I^{-}$	Wytrąca się czerwono-brunatny osad.
	Na ⁺	—	<i>Zabarwienie płomienia</i>	Barwa żółta.
K ⁺	—	<i>Zabarwienia płomienia</i>	Barwa jasnioletowa.	

Przykładowe sprawozdania z analizy jakościowej jonów

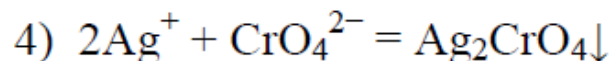
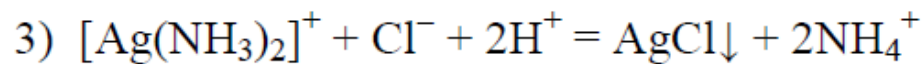
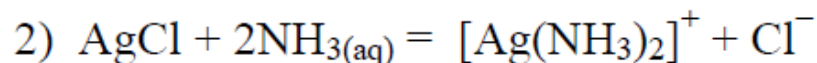
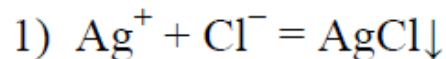
Nazwisko i imię

Temat: Wykrywanie kationów grup I i II

Data:

Próbka pierwotna (p.p) – roztwór bezbarwny, co wyklucza obecność jonów Cu^{2+}

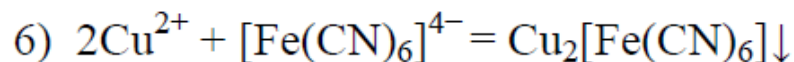
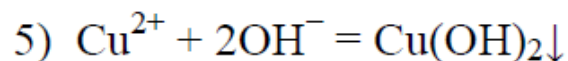
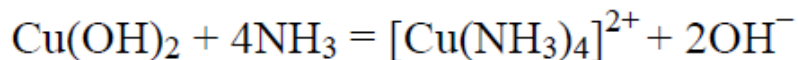
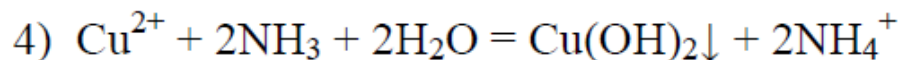
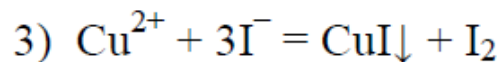
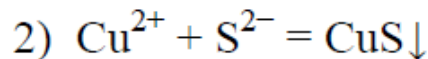
Czynność	Wynik	Wniosek
1) p.p. + HCl	biały osad	obecne kationy grupy I
2) osad 1 + $\text{NH}_3(\text{aq})$	osad rozpuszcza się	obecne jony Ag^+
3) roztwór 2 + HNO_3	osad wytrąca się	jony Ag^+
4) p.p. + CH_3COONa + K_2CrO_4	brunatnoczerwony osad	jony Ag^+



Przykładowe sprawozdania z analizy jakościowej jonów

Próbka pierwotna (p.p.) – barwa niebieska roztworu wskazuje na obecność jonów Cu^{2+}

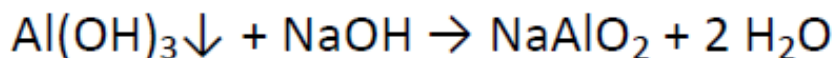
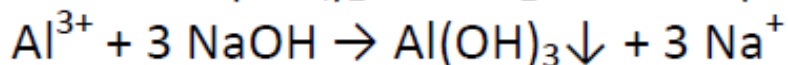
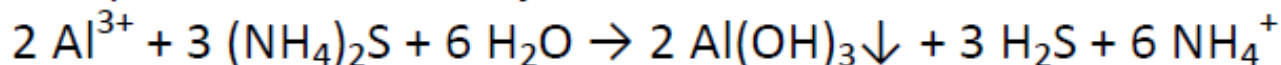
Czynność	Wynik	Wniosek
1) p.p. + HCl	–	brak kationów grupy I
2) roztwór 1 + H_2S	czarny osad	obecne kationy grupy II
3) p.p. + KI	brązowa mieszanina	brak kationów Pb^{2+} i Hg^{2+}
4) p.p. + $\text{NH}_3(\text{aq})$	niebieski osad rozpuszczalny w nadmiarze $\text{NH}_3(\text{aq})$, barwa granatowa roztworu	} jony Cu^{2+}
5) p.p. + NaOH	niebieski osad	
6) p.p. + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	brunatny osad	



Przykładowe sprawozdania z analizy jakościowej jonów

Próba	Obserwacje	Wnioski
Barwa roztworu	Roztwór bezbarwny	Próbka nie zawiera: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}
P1 + HCl	Brak osadu	Kation nie należy do I grupy
P1 + H_2S	Brak osadu	Kation nie należy do II grupy
P1 + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Biały osad	Kation należy do III grupy; Al^{3+} lub Zn^{2+}
P1 + NaOH	Biały osad, rozpuszcza się w nadmiarze NaOH	Al^{3+} lub Zn^{2+}
P1+NaOH+ NH_3_{aq}	Osad nie rozpuszcza się w nadmiarze NH_3_{aq}	Al^{3+}

Przeprowadzone reakcje:



ANALIZA ANIONÓW

Podział anionów na grupy analityczne

Aniony są podzielone na 6 grup analitycznych. Podział oparty jest na różnicach w zachowaniu się anionów względem jonów Ag^+ i Ba^{2+} . Używamy roztworów AgNO_3 i BaCl_2 . **Przynależność anionu do którejś z grup stwierdza się zawsze na podstawie reakcji z obydwoma odczynnikami oraz sprawdzenia rozpuszczalności ewentualnych osadów w HNO_3 o stężeniu 1 mol/dm^3 .** Wszystkie te reakcje dają podstawę do właściwej klasyfikacji anionów.

Grupa I Cl^- chlorkowy, Br^- bromkowy, I^- jodkowy

Grupa II S^{2-} siarczkowy, CH_3COO^- octanowy

Grupa III CO_3^{2-} węglanowy, $(\text{COO})_2^{2-}$ szczawianowy

Grupa IV PO_4^{3-} ortofosforanowy(V), CrO_4^{2-} chromianowy(VI),
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dichromianowy(VI)

Grupa V NO_3^- azotanowy(V), MnO_4^- manganianowy(VII)

Grupa VI SO_4^{2-} siarczanowy(VI)

ANALIZA ANIONÓW

Reakcje wybranych anionów z odczynnikami grupowymi

Grupy anionów	Reakcje z odczynnikami grupowymi	
	AgNO ₃	BaCl ₂
I (Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻)	Osady, nierozp. w HNO ₃	–
II (S ²⁻ , CH ₃ COO ⁻)	Osady ¹ , rozp. w HNO ₃ na gorąco	–
III (CO ₃ ²⁻ , (COO) ₂ ²⁻)	Osady białe ² , rozp. w HNO ₃	Osady białe, rozp. w HNO ₃
IV (PO ₄ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻)	Osady barwne, rozp. w HNO ₃	Osady, rozp. w HNO ₃
V (NO ₃ ⁻ , MnO ₄ ⁻)	–	–
VI (SO ₄ ²⁻)	–	Osady, nierozp. w HNO ₃

Uwaga: ¹ Osad CH₃COOAg strąca się zwykle po chwili.

² Biały osad Ag₂CO₃ żółknie/brązowieje wskutek rozkładu $\text{Ag}_2\text{CO}_3 = \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2$

PODZIAŁ ANIONÓW NA GRUPY ANALITYCZNE *

Grupa anionów	Aniony wchodzące w skład grupy	Odczynniki	
		AgNO ₃	BaCl ₂
I	Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻ , I ⁻ , ClO ⁻ , CN ⁻ , [Fe(CN) ₆] ³⁻ , [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	biały lub żółty osad, nierozpuszczalny w HNO ₃	—
II	S ²⁻ , NO ₂ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , HCOO ⁻ , MoO ₄ ²⁻	czarny lub biały osad, rozpuszczalny w HNO ₃	—
III	SO ₃ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , C ₄ H ₄ O ₈ ²⁻ , BO ₂ ⁻ , HPO ₃ ²⁻ , PO ₃ ⁻ , P ₂ O ₇ ⁴⁻	biały osad, rozpuszczalny w HNO ₃	biały osad, rozpuszczalny w HNO ₃
IV	S ₂ O ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , AsO ₄ ³⁻ , AsO ₃ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻ , V ₂ O ₇ ⁴⁻	barwny osad, rozpuszczalny w HNO ₃	biały osad, rozpuszczalny w HNO ₃
V	NO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , MnO ₄ ²⁻ , MnO ₄ ⁻	—	—
VI	SO ₄ ²⁻ , F ⁻ , [SiF ₆] ²⁻	—	biały osad, rozpuszczalny w HNO ₃
VII	SiO ₃ ²⁻ , WO ₄ ²⁻	żółty osad, rozpuszczalny w HNO ₃ (w obecności SiO ₃ ²⁻ powstanie osad $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a w obecności WO ₄ ²⁻ żółty osad kwasu wolframowego)	biały osad, rozpuszczalny w HNO ₃ , z utworzeniem osadu $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE WYBRANYCH ANIONÓW

Numer grupy	Anion	Stosowany odczynnik	Równanie reakcji	Obserwacje
I	Cl ⁻	AgNO ₃	1) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ 2) $\text{AgCl}_{(s)} + 2\text{NH}_{3(aq)} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$	Wytrąca się biały, serowaty osad (1), ciemniejszy pod wpływem światła, rozpuszczalny w wodnych roztworach amoniaku (2), cyjanku potasu, tiosiarczuanu (VI) sodu.
	Br ⁻	AgNO ₃	1) $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} \downarrow$	Wytrąca się bladożółty osad (1), rozpuszczalny w wodnych roztworach amoniaku (trudniej niż AgCl), cyjanku potasu, tiosiarczuanu (VI) sodu.
	I ⁻	AgNO ₃	1) $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} \downarrow$ 2) $\text{AgI}_{(s)} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{I}^-$	Wytrąca się żółty osad rozpuszczalny w roztworach: cyjanku potasu, tiosiarczuanu sodu (2).
	SCN ⁻	FeCl ₃	1) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$	Powstały roztwór w środowisku kwaśnym przybiera czerwono-krwiste zabarwienie (1).

Numer grupy	Anion	Stosowany odczynnik	Równanie reakcji	Obserwacje
II	S ²⁻	AgNO ₃	1) $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \downarrow$	Wytrąca się czarny osad (1).
		Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO] nitroprusydek sodu	1) $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} + \text{S}^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$	Powstały roztwór w środowisku zasadowym przybiera czerwono-fioletowe zabarwienie (1).
	NO ₂ ⁻	H ₂ SO ₄	1) $2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 3\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 2) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	Wydziela się brunatny gaz tlenku azotu (IV) (2).
		FeSO ₄ w środowisku H ₂ SO ₄	1) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 2) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NO} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	Powstaje brunatna obrączka (2) na granicy zetknięcia się roztworów.

Numer grupy	Anion	Stosowany odczynnik	Równanie reakcji	Obserwacje
III	CO_3^{2-}	AgNO_3	1) $2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow$ 2) $\text{Ag}_2\text{CO}_{3(s)} \xrightarrow{\text{T}} \text{Ag}_2\text{O}_{(s)} + \text{CO}_2 \uparrow$	Wytrąca się biały osad (1), który rozkłada się po ogrzaniu (2) tworząc brunatny osad.
		BaCl_2	1) $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$ 2) $\text{BaCO}_{3(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Wytrąca się biały osad (1), rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach mineralnych (2) (oprócz H_2SO_4) i w kwasie octowym.
		Kwasy	1) $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{CO}_{2(g)} + \text{Ca}(\text{OH})_{2(aq)} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	Wydziela się CO_2 (1), który powoduje zmętnienie wody wapiennej $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2) lub barytowej $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	AgNO_3	$2\text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \downarrow$	Wytrąca się biały, serowaty osad, rozpuszczalny w rozcieńczonym HNO_3 i $\text{NH}_3(aq)$.
		BaCl_2	$\text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4 \downarrow$	Wytrąca się biały osad, rozpuszczalny w rozcieńczonym HNO_3 i $\text{NH}_3(aq)$.
		KMnO_4 w środowisku kwaśnym	$5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+_{(aq)} \xrightarrow{\text{T}} 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	Roztwór manganianu (VII) potasu odbarwia się, wydzielając się pęcherzyki CO_2 .

Numer grupy	Anion	Stosowany odczynnik	Równanie reakcji	Obserwacje
V	NO_3^-	FeSO_4 w środowisku stężonego H_2SO_4	1) $2\text{HNO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\rightarrow 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ 2) $\text{NO} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	Roztwór zabarwia się na kolor brunatny (przy ostrożnym dodawaniu — brunatna obrączka).

Numer grupy	Anion	Stosowany odczynnik	Równanie reakcji	Obserwacje
VI	SO_4^{2-}	BaCl_2	1) $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$	Powstaje biały krystaliczny osad (1).
	F^-	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	1) $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 6\text{F}^- \rightarrow$ $\rightarrow [\text{FeF}_6]^{3-} + 3\text{SCN}^-$	Następuje odbarwienie krwistoczerwonego odczynnika (1).
		H_2SO_4 stężony	1) $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CaSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{F}_2 \uparrow$ 2) $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Wydzielający się fluorowodór (1) reaguje z krzemionką (2).

ANALIZA MIARECZKOWA

Analiza miareczkowa - metodą ilościowego oznaczania substancji, polegająca na stopniowym dodawaniu równoważnej chemicznie ilości roztworu mianowanego do roztworu oznaczanej substancji.

Roztwór mianowany, zwany **titrantem** - roztwór odczynnika o znanym dokładnym stężeniu (mol/l) lub mianie.

Miano - liczba gramów substancji rozpuszczonej w 1 ml roztworu, albo wyznaczone stężenie molowe roztworu (jako wyniku jego mianowania).

Punkt równoważnikowy (PR) - moment, w którym cały oznaczany związek przereagował z titrantem (zmierzona w tym punkcie objętość zużytego titranta umożliwia obliczenie zawartości oznaczanej substancji).

Rozpoznanie PR odbywa się na zasadzie obserwacji zmian właściwości optycznych lub fizycznych roztworu (wskaźnik, pomiar pH).

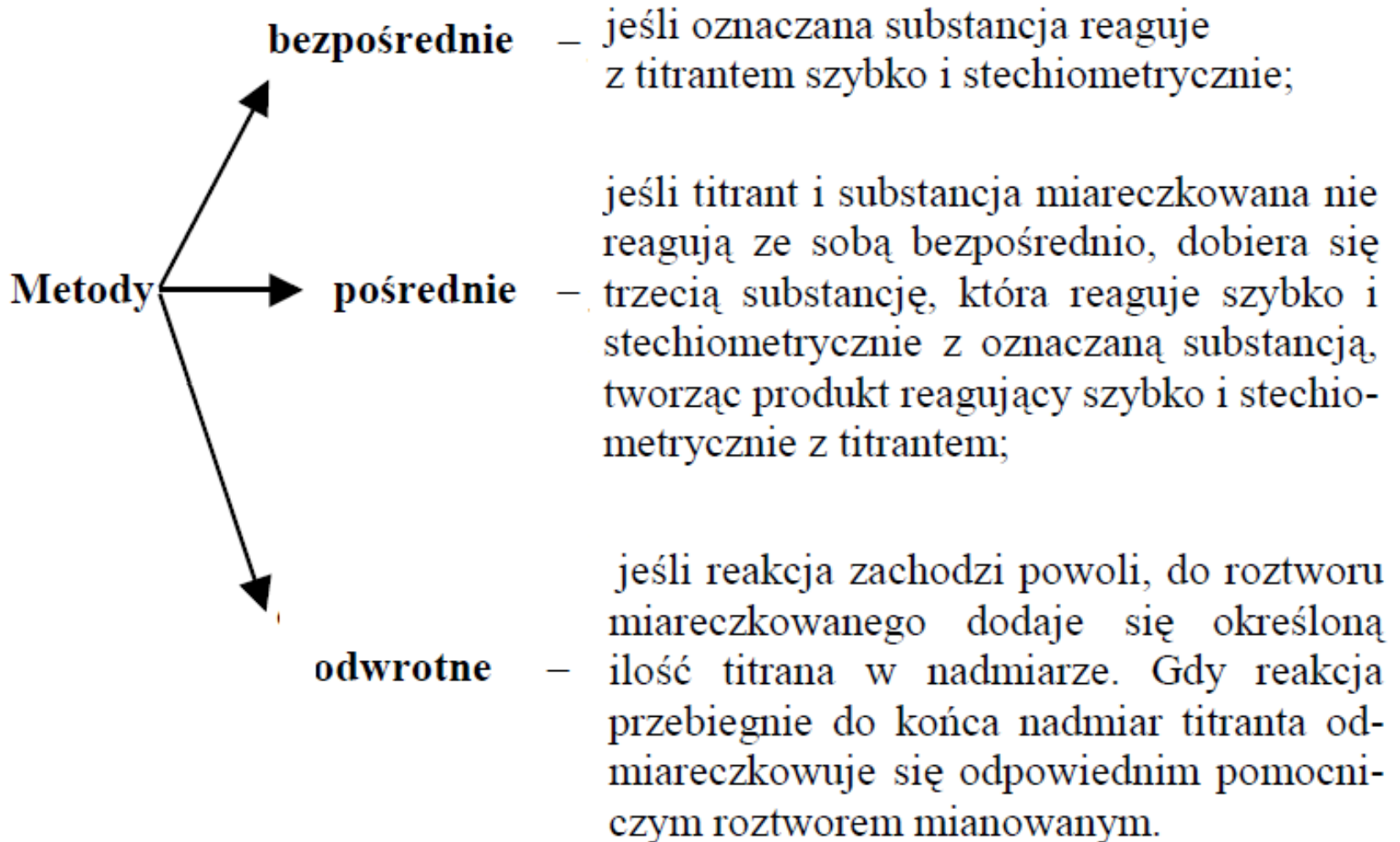
Moment zmiany barwy wskaźnika nazywany **jest punktem końcowym miareczkowania (PK)** i nie zawsze jest równy punktowi równoważnikowemu.

ANALIZA MIARECZKOWA

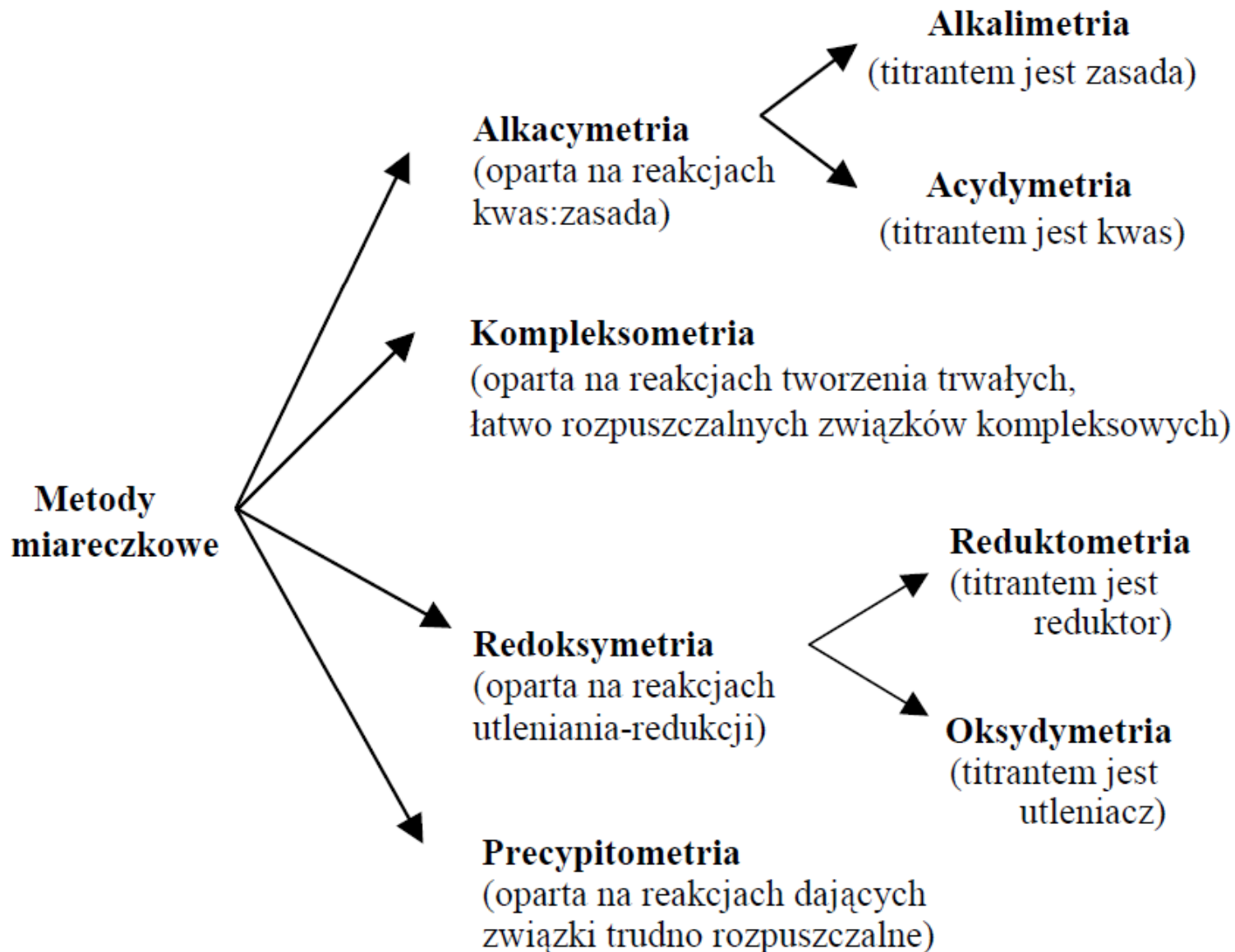
Reakcja wykorzystywana w analizie miareczkowej powinna spełniać następujące warunki:

- ⇒ przebiegać bardzo szybko,
- ⇒ przebiegać stechiometrycznie, zgodnie z równaniem,
- ⇒ powinna istnieć możliwość dokładnego ustalenia punktu równoważnikowego,
- ⇒ związki chemiczne, biorące udział w reakcji powinny być dostatecznie trwałe w roztworze i nie powinny wchodzić w reakcje z innymi składnikami roztworu.

Klasyfikacja metod miareczkowych według sposobu miareczkowania



Klasyfikacja metod miareczkowych według typu zachodzącej reakcji chemicznej



Alkacymetria

Detekcja punktu końcowego odbywa się metodami instrumentalnymi (np. potencjometrycznie) lub wizualnymi. Wskaźnikami w alkacymetrii są słabe kwasy lub zasady organiczne, których formy zdysocjowane i niezdisocjowane różnią się zabarwieniem.

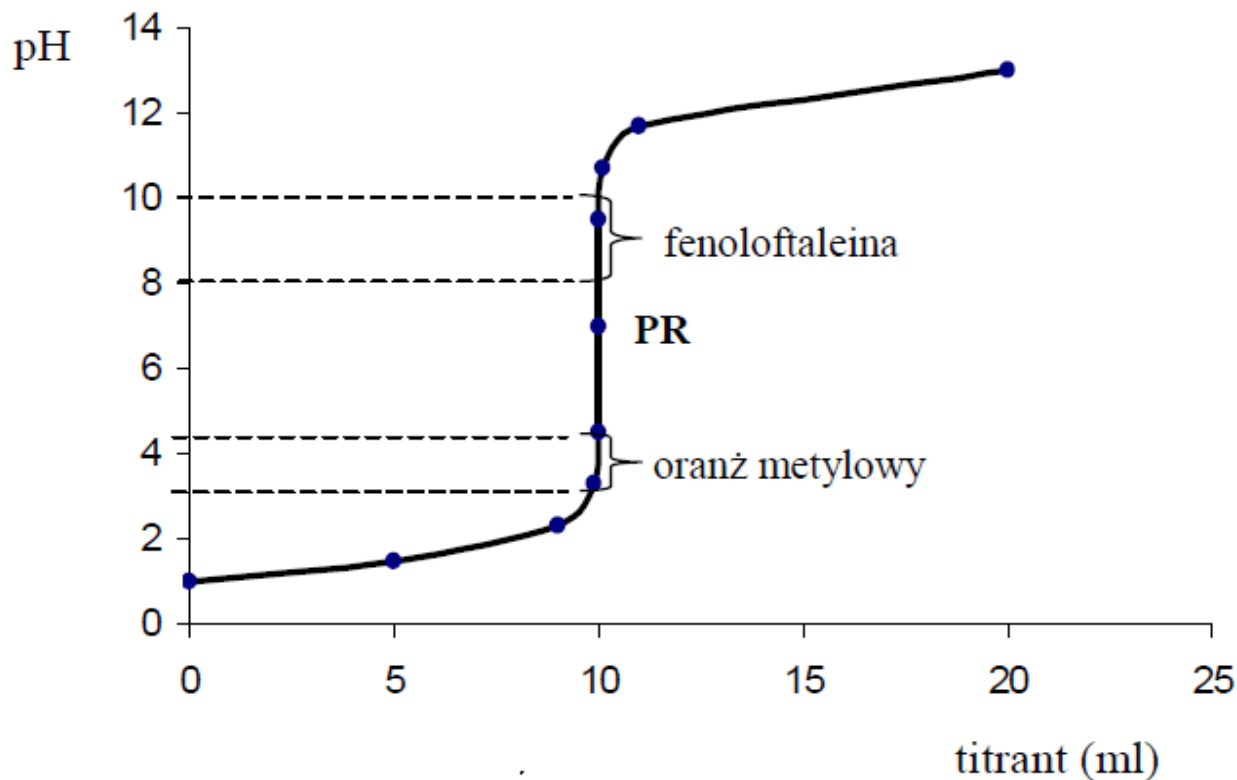
Tabela 1. Przykłady wskaźników stosowanych w alkacymetrii

Wskaźnik	Zakres pH	Zabarwienie w roztworze	
		kwaśnym	zasadowym
Oranż metylowy	3,1–4,4	czerwone	żółtopomarańcz.
Fenoloftaleina	8,0–10,0	bezbarwne	czerwonofiolet.
Czerwień metylowa	4,2–6,2	czerwone	żółte
Błękit bromotymolowy	6,7–7,6	żółte	niebieskie

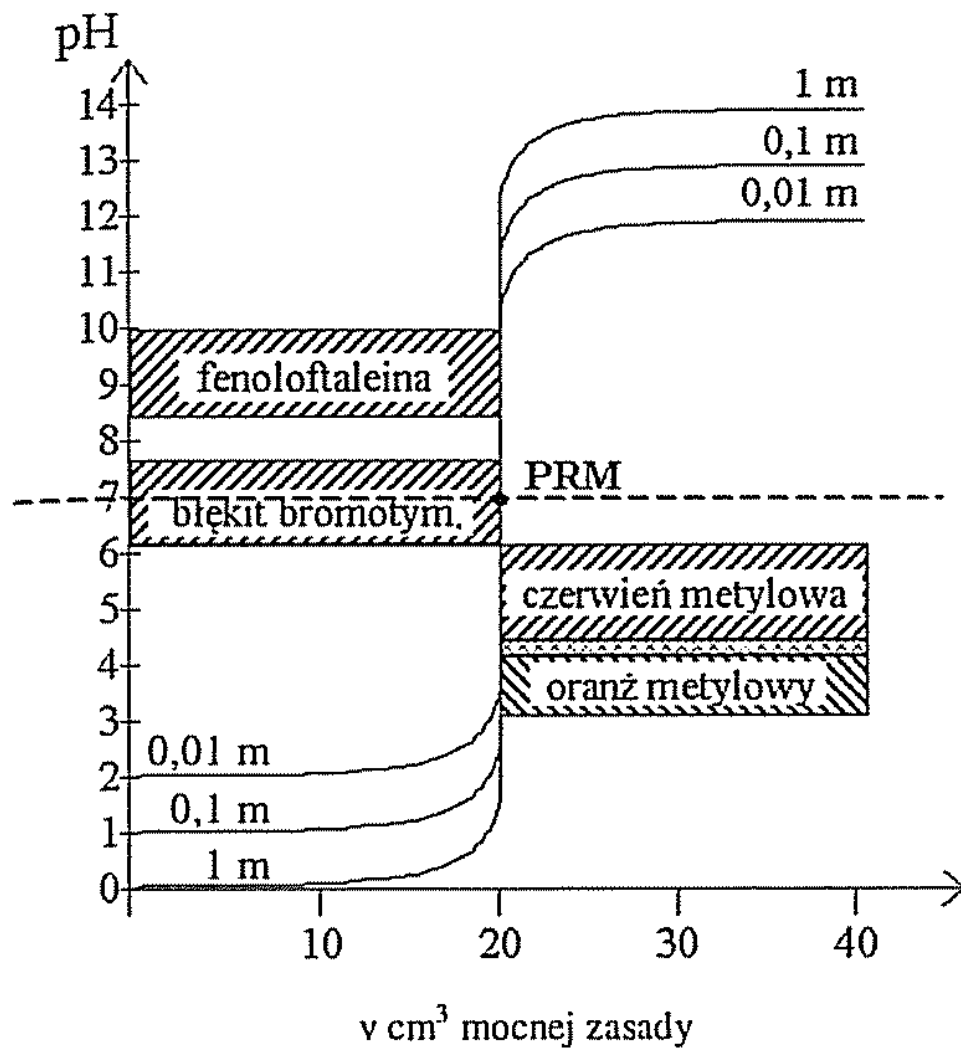
Alkacymetria

krzywa miareczkowania

odzwierciedla zależność pH roztworu od objętości dodanego titrantu



Miareczkowanie 10 ml roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/l mianowanym roztworem NaOH o stężeniu 0,1 mol/l.

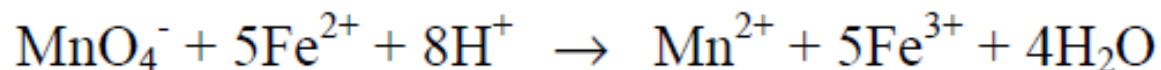


Rys. 10.1a. Krzywe miareczkowania 20 cm³ roztworu mocnego kwasu roztworem mocnej zasady o identycznym stężeniu

Redoksometria

Punkt równoważnikowy (PR) wyznaczany jest potencjometrycznie lub za pomocą wskaźników. Wskaźniki te są układami redoks, których forma utleniona posiada odmienne zabarwienie niż forma zredukowana. Wskaźnikiem może być również sam roztwór mianowany, tak jak ma to miejsce w przypadku miareczkowania roztworem nadmanganianu potasu (manganometria).

Przykładem analizy manganometrycznej może być oznaczanie jonów żelaza w roztworze zakwaszonym kwasem siarkowym.

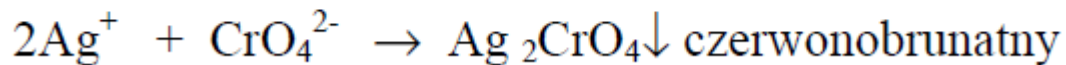


W miarę przebiegu reakcji zanika barwa żółta, pochodząca od jonów Fe^{2+} , natomiast w punkcie końcowym miareczkowania pojawia się zabarwienie różowe, które dają jony Mn^{2+} .

Precypitometria

Podstawą precypitometrii, czyli metod strąceniowych są reakcje prowadzące do powstania związków trudno rozpuszczalnych. Najważniejsze praktyczne zastosowanie ma **argentometria**, w której titrantem jest roztwór AgNO_3 . W wyniku tej reakcji powstają trudno rozpuszczalne sole srebra. Metodą tą oznacza się najczęściej chlorki, jodki oraz bromki. Wskaźnikami w metodach strąceniowych są związki, które reagując z nadmiarem titrantu dają substancje barwne.

Przykładem miareczkowania strąceniowego może być metoda Mohra oznaczania chlorków. Wskaźnikiem w tej reakcji jest chromian potasowy. Roztwór zawierający chlorki miareczkuje się mianowanym roztworem azotanu srebra. Gdy cała ilość chlorków zostanie wytrącona w postaci soli chlorku srebra, nadmiar titranta zaczyna strącać osad chromianu srebrowego o czerwono-brunatnym zabarwieniu.



Metody miareczkowe

Przygotowanie roztworów mianowanych

- ❑ **substancje podstawowe** - substancje stałe, o wysokim stopniu czystości, trwałe, łatwo rozpuszczalne, niehigroskopijne i reagujące stechiometrycznie z titrantem. Miareczkowanie odważek substancji podstawowej rozpuszczonej w wodzie pozwala na dokładne ustalenie miana roztworu.

Technika wykonania miareczkowania - 😊

Obliczenia w analizie miareczkowej - 😞



I. Metody oparte na chemicznych reakcjach analitycznych, których podstawą są zjawiska chemiczne (reakcje analityczne):

Rodzaj metody	Wymagana cecha analitu	Ograniczenia w metodzie	Przykłady	
Metoda wagowa (grawimetra)	Ściśle określony skład chemiczny analitu i znany Ir w rozpuszczalniku,	Efekt solny Wpływ jonów wodorowych przy wytrącaniu wodorotlenków i soli słabych kwasów Hydroliza osadu, Wpływ temp	Ba SO ₄ MgNH ₄ PO ₄ Fe(OH) ₃	
metody objętościowe	Alkacymetria	Zachodzenie reakcji kwas-zasada (w znaczeniu teorii Brönsteda)	Dobór wskaźnika, pH i titranta	
	Argentometria	Znany Ir w rozpuszczalniku	1) Dobór wskaźnika w zależności od Ir powstających substancji, 2) Roztwór nie może zawierać inne nie oznaczane aniony mogące stanowić konkurencyjne trudno rozpuszczalne osady ze wskaźnikiem w zależności od pH	
	Redoksymetria	Równocześnie zachodzące reakcje utleniania i redukcji	1) Dobór pH zależny od reakcji zachodzących w roztworze 2) W jodometrii wykorzystuje się związek addycyjny z jodem jako wskaźnik	1. Nadmanganianometria- oznaczanie reduktorów. 2. Jodometria do oznaczania utleniaczy np. Fe(III), Cu (II), aceton, aldehydy, hydrochinon i reduktorów np.: As ₂ O ₃ , S ₂ O ₃ ²⁻ , H ₂ SO ₃
	Kompleksometria	Utworzenie trwałego i rozpuszczalnego związku kompleksowego	Dobór pH i wskaźnika tak aby trwałość kompleksu metal - EDTA była dużo większa niż kompleksu metal-wskaźnik	1. Do oznaczania metali na różnym stopniu utlenienia metodami: bezpośrednią, odwrotną, podstawieniową. Do oznaczania anionów metoda pośrednia np. siarczany.

Rodzaj metody	Wymagana cecha analitu	Ograniczenia w metodzie	Przykłady	
Metoda wagowa (grawimetryczna)	Ścisłe określony skład chemiczny analitu i znany Ir w rozpuszczalniku,	Efekt solny. Wpływ jonów wodorowych przy wytrącaniu wodorotlenków i soli słabych kwasów Hydroliza osadu, Wpływ temp	$BaSO_4$ $MgNH_4PO_4$ $Fe(OH)_3$	
	Alkacymetria	Zachodzenie reakcji kwas-zasada (w znaczeniu teorii Brönsteda)	Dobór wskaźnika, pH i titranta	HCl titrant-NaOH wskaźnik oranż metylowy
	Argentometria	Znany Ir w rozpuszczalniku	1) Dobór wskaźnika w zależności od Ir powstających substancji, 2) Roztwór nie może zawierać inne nie oznaczane aniony mogące stanowić konkurencyjne trudno rozpuszczalne osady ze wskaźnikiem w zależności od pH	W metodzie Mohra: chlorki, bromki, srebro w środowisku obojętnym W metodzie Volharda: chlorki, bromki w środowisku kwaśnym
	Redoksymetria	Równocześnie zachodzące reakcje utleniania i redukcji	1) Dobór pH zależny od reakcji zachodzących w roztworze 2) W jodometrii wykorzystuje się związek addycyjny z jodem jako wskaźnik	1. Nadmanganianometria - oznaczanie reduktorów. 2. Jodometria do oznaczania utleniaczy np. Fe(III), Cu(II), aceton, aldehydy, hydrochinon i reduktorów np.: As_2O_3 , $S_2O_3^{2-}$, H_2SO_3
	Kompleksometria	Utworzenie trwałego i rozpuszczalnego związku kompleksowego	Dobór pH i wskaźnika tak aby trwałość kompleksu metal - EDTA była dużo większa niż kompleksu metal-wskaźnik	1. Do oznaczania metali na różnym stopniu utlenienia metodami: bezpośrednią, odwrotną, podstawieniową. Do oznaczania anionów metoda pośrednia np. siarczany.

Metody instrumentalne

- anality oznaczane są z wykorzystaniem różnych zjawisk fizycznych lub fizykochemicznych, do czego potrzebna jest aparatura. Podstawą instrumentalnych metod ilościowych jest matematyczna zależność między wielkościami oznaczanymi w próbce.

Podział instrumentalnych metod analitycznych

1. **Metody optyczne** – związane ze sprężystym oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego na próbkę
2. **Metody spektroskopowe** – związane z niesprężystym oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego na próbkę
3. **Metody elektroanalityczne** – związane z efektami towarzyszącymi przepływowi prądu elektrycznego przez badany roztwór lub spowodowane reakcjami zachodzącymi na elektrodach zanurzonych w badanym roztworze
4. **Metody rozdzielcze** – polegające na przeprowadzeniu oznaczanego składnika mieszaniny lub substancji przeszkadzających do innej fazy
5. **Metody radiometryczne** – związane z efektami naturalnej lub sztucznej promieniotwórczości oraz efektami współdziałania promieniowania jądrowego z badaną próbką

Metody instrumentalne

Wybrane zjawiska fizyczne wykorzystywane w metodach instrumentalnych

- odbicie światła
- załamanie światła
- skręcenie płaszczyzny światła spolaryzowanego
- absorpcja i emisja promieniowania elektromagnetycznego
- rozproszenie promieniowania

Wybrane zjawiska fizykochemiczne stosowane w analizie instrumentalnej

- wydzielanie elektrolityczne
- przepływ prądu między elektrodami
- zmiana potencjału elektrodowego
- przewodnictwo elektryczne roztworów

Metody instrumentalne

Przykładowe instrumentalne metody analityczne

1. Metody optyczne

- Nefelometria
- Refraktometria
- Polarymetria
- Reflektometria
- Interferometria
- Turbidymetria

2. Metody spektroskopowe

Techniki absorpcyjne

- Spektrofotometria UV-Vis
- Spektroskopia w podczerwieni IR
- Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego NMR
- Spektroskopia paramagnetycznego rezonansu elektronowego EPR

Techniki emisyjne

- Fluorymetria
- Spektrofluorymetria

Metody instrumentalne

Przykładowe instrumentalne metody analityczne

3. Metody elektroanalityczne

- Elektrogravimetria
- Kulometria i miareczkowanie kulometryczne
- Potencjometria

4. Metody rozdzielcze

- Potencjometria
- Chromatografia (gazowa i HPLC)
- Elektroforeza

5. Metody radiometryczne

6. Inne metody instrumentalne

- Spektrometria mas - strumień cząsteczek naładowanych i jonów w polu magnetycznym o różnym stosunku masy do ładunku (m/z)
- Termiczna analiza różnicowa (DTA) - efekty cieplne bez zmiany masy
- Termogravimetria (TG) - zmiany masy ogrzewanej próbki

Przykładowe metody analityczne i mierzone wielkości fizykochemiczne

Metoda analityczna	Mierzona wielkość
Grawimetria	Masa produktów reakcji strącania
Analiza miareczkowa	Objętość titranta
Gazometria	Objętość wydzielonego gazu
Termograwimetria	Fizykochemiczne zmiany analitu pod wpływem chłodzenia lub ogrzewania Ubytek masy
Spektroskopia atomowa i cząsteczkowa	Długość fali i natężenie promieniowania elektromagnetycznego zmieniającego kierunek, emitowanego lub absorbowanego przez analit
Spektrometria mas	Rozdział na podstawie stosunku masy/ładunku jonów molekularnych i fragmentarycznych
Chromatografia i elektroforeza	Różne wielkości fizykochemiczne charakteryzujące rozdzielane anality
Analiza elektrochemiczna	Elektryczne właściwości analitu w roztworze
Analiza radiochemiczna	Charakterystyczne jonizujące promieniowanie jądrowe emitowane przez analit