

Wstęp do analizy chemicznej.

Metody i znaczenie analizy chemicznej

Analiza chemiczna jest to zespół czynności, które należy wykonać, aby związki chemiczne lub ich mieszaninę rozłożyć na składniki, a następnie zidentyfikować je i oznaczyć ilościowo. Badanie składu chemicznego substancji złożonej można prowadzić w celu określenia składu jakościowego pierwiastków lub jonów wchodzących w jej skład lub w celu oznaczania składu ilościowego (stosunku między substancjami w niej zawartymi). Dlatego analiza chemiczna została podzielona na analizę jakościową i ilościową.

Nauka zajmująca się badaniem metod oznaczania składu chemicznego substancji lub mieszaniny związków chemicznych nazywa się chemią analityczną. Chemia analityczna ma duże znaczenie naukowe, praktyczne i dydaktyczne. Znajduje ona zastosowanie w biologii, medycynie, agrochemii, geologii, mineralogii oraz innych dziedzinach nauki. Podczas przebiegu procesów technologicznych jest nieodzowna kontrola chemiczna jakości produktów, półproduktów i surowców. Jest ona możliwa dzięki zastosowaniu metod analitycznych. Na podstawie uzyskanych wyników analizy chemicznej zapobiega się otrzymywaniu produktów wybrakowanych, niezgodnych z obowiązującymi normami technologicznymi.

1. Metody analizy jakościowej

Chemiczną analizę jakościową można wykonywać w sposób mokry, tj. w roztworach i w sposób suchy, tj. używając palnika, drucika platynowego, węgla czy sporządzając perły boraksowe i fosforanowe. Największe praktyczne znaczenie ma badanie substancji w roztworach.

Badaną substancję przeprowadza się do roztworu i działa na nią roztworem drugiej substancji zwanej odczynnikiem chemicznym. Odczynnik, w wyniku reakcji z badaną substancją, tworzy nowy związek o charakterystycznych właściwościach i o znanym składzie. Taką przemianę chemiczną nazywa się reakcją analityczną, np. dla wykrycia jonów Pb^{2+} , zawartych w $Pb(NO_3)_2$, do roztworu tej soli dodaje się roztwór jodku potasu. W przypadku obecności jonów Pb^{2+} wytrąci się żółty osad PbI_2 o określonych właściwościach. Odczynnikiem chemicznym jest w tej reakcji KI.

Reakcje wykonywane metodą suchą zachodzą między substancjami podczas ich ogrzewania do wysokich temperatur. Należą do nich:

- a) stapianie – ogrzewanie substancji stałej z odpowiednim odczynnikiem, tzw. topnikiem aż do ich stopienia. Zachodzące w stopionej masie reakcje pozwalają stwierdzić obecność określonego pierwiastka;
- b) zabarwianie płomienia palnika – lotne sole metali wprowadzone do nieświecącej części płomienia palnika zabarwiają go w sposób charakterystyczny dla określonego metalu, np.: sole baru – na zielono, sole strontu – na karminowo, sole potasu – na fioletowo;
- c) otrzymywanie zabarwionych pereł z boraksu $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ (dziesięciowodny czteroboran sodu) lub fosforanu $NaNH_4HPO_4 \cdot 4 H_2O$ (czterowodny wodorofosforan (V) amonu i sodu) – stapiane związki niektórych metali z wyżej wymienionymi substancjami na druciku platynowym, po oziębieniu, tworzą szklistą masę, tzw. perlę o charakterystycznym zabarwieniu, np.: związki kobaltu – niebieską, chromu – szmaragdową.

2. Technika przeprowadzania badań analitycznych

1. Naczynia i sprzęt laboratoryjny stosowane w półmikroanalizie jakościowej

Do podstawowych naczyń i sprzętu laboratoryjnego, stosowanych w analizie jakościowej, należą:

- statyw na odczynniki,
- butelki o pojemności 30-50 cm³ z odczynnikiem, zamknięte korkami z wkraplaczami lub doszlifowanymi korkami, słoiki z odczynnikiem stałymi zamknięte korkiem na szlif,
- statyw na próbówki,
- próbówki zwykłe i stożkowe,
- zlewki o pojemności 25 cm³,
- pipetki,
- bagietki,
- płytki szklane lub porcelanowe z wgłębieniami,
- szkiełka zegarkowe,
- łyżeczki i łopatkę porcelanowe lub metalowe,
- moździerz porcelanowy,
- tryskawka,
- drucik platynowy,
- tygiel platynowy, niklowy lub porcelanowy,
- szczypce drewniane lub metalowe do próbek,
- lejki,
- parownice.

Oprócz wyżej wymienionego sprzętu korzysta się również z wyposażenia ogólnego sali, w której przeprowadza się badania jakościowe substancji, a w tym między innymi z: wirówki laboratoryjnej, zestawu do ogrzewania gazowego lub elektrycznego, łaźni wodnej, wagi technicznej, mikroskopu szkolnego dającego powiększenie 60-200-krotne, suszarki elektrycznej.

2. Rodzaje odczynników chemicznych

Odczynniki chemiczne można podzielić na grupy według stopnia ich czystości. Wyróżnia się odczynniki:

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

Ogólną zasadą w analizie chemicznej jest stosowanie odczynników czystych, czułych i specyficznych. Miarą **czułości reakcji analitycznej** jest masa jonów w określonej objętości rozpuszczalnika, która daje dostrzegalną reakcję z wybranym odczynnikiem, a więc stężenie badanego roztworu, poniżej którego reakcja nie jest rozpoznawalna. Czułość reakcji określa się ilościowo za pomocą **wykrywalnego minimum i granicznego rozcieńczenia**.

Graniczne rozcieńczenie jest to najmniejsze stężenie jonu, jakie można wykryć przy użyciu wybranego odczynnika chemicznego. Określa się je stosunkiem masy substancji rozpuszczonej do masy rozpuszczalnika.

Minimum wykrywalne jest to najmniejsza ilość określonych jonów wystarczająca do ich wykrycia w analizie jakościowej. Czułość większości reakcji ma minimum wykrywalne od 50 do 0,001 µg (1 µg=10⁻⁶ g).

Ze względu na zastosowanie **odczynniki** dzieli się na:

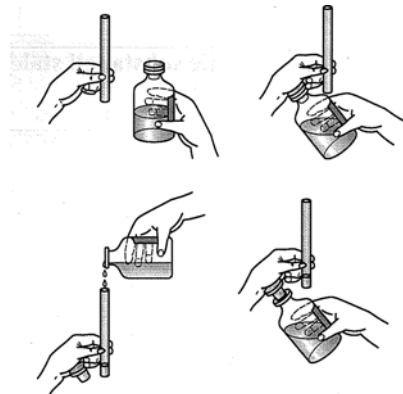
- **specyficzne** – w określonych warunkach dają reakcję tylko z wybranym jonem, co pozwala na wykrycie obecności jonu w mieszaninie;
- **selektywne** – dają podobne reakcje z określoną grupą jonów;
- **maskujące** – łączą się z jonami przeszkadzającymi w analizie, wiążą je w trwałe zespoły obniżając 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.

Odczynniki można również podzielić ze względu na stan skupienia na stałe, ciekłe i gazowe. **Odczynniki ciekłe** są przechowywane w butelkach o pojemności 20-30 cm³, zamkniętych korkami gumowymi z pipetkami. **Odczynniki stałe** przechowuje się w słoikach zamykanych korkami na szlif. **Odczynników gazowych** nie przechowuje się, wytwarza się w wyniku reakcji pomocniczych w roztworach i są stosowane *in statu nascendi* (w chwili tworzenia). Pojemniki stosowane do przechowywania odczynników powinny mieć czyste i czytelne etykiety. Odczynniki, ulegające działaniu światła, należy przechowywać w butelkach z ciemnego szkła. Należą do nich: AgNO₃, KMnO₄, (NH₄)₂MoO₄, KI, Na₃[Co(NO₂)₆], odczynnik Nesslera. Niektóre odczynniki, jak np.: woda chlorowa, woda utleniona, roztwór SnCl₂, są nietrwałe i ulegają rozkładowi. Przed ich użyciem należy sprawdzić czy reagują z roztworem odpowiedniej soli.

Czystość odczynników jest podstawowym warunkiem uzyskania poprawnych wyników analizy. Dlatego należy szczególnie uważać, aby nie uległy one zanieczyszczeniu. Roztwory odczynników są przygotowywane w dużych butlach, o pojemności od 1 do 5 dm³, a następnie są przelewane do mniejszych butelek, o pojemności 0,1-1 dm³, skąd dopiero przenosi się do butelek w zestawach uczniowskich.

Podczas posługiwania się odczynnikami obowiązuje kilka podstawowych zasad:

1. Butelki powinny być czyste z zewnątrz. W przypadku polania ścianki odczynnikiem należy natychmiast umyć z zewnątrz butelkę.
2. Korek należy wyjmować w taki sposób, aby nie został zanieczyszczony substancją obcą i nie został zamieniony na inny. Najlepiej nie wyjmować korka z ręki. Sposób wyjmowania korka z butelki i wkładania korka do butelki przedstawia rysunek A1.



Rys. A1. Wyjmowanie korka z butelki i wkładanie korka do butelki

3. Po odłaniu potrzebnej objętości odczynnika, należy natychmiast butelkę szczelnie zamknąć.
4. Podczas przenoszenia cieczy, za pomocą pipetki, należy ją trzymać zawsze nad otworem naczynia, ale w taki sposób, aby nie dotykała ona jego ścianek.
5. Pipetkę po wkropleniu odczynnika, należy natychmiast włożyć do butelki, nie wolno jej odkładać na stół.
6. Przy stosowaniu stężonych roztworów (w butelkach ze stężonymi roztworami nie ma pipetek), należy przy ich pobieraniu postępować następująco:
 - odlać niewielką ilość cieczy do tygła lub innego małego naczynka;
 - pobrać określoną objętość cieczy;
 - resztę nie zużytego odczynnika wylać, nie wolno wlewać odczynników z powrotem do butelki.
 - dozowanie odczynników powinno się odbywać starannie i ściśle według przepisu.
7. Pobieranie odczynnika na bagietkę lub drucik platynowy powinno się odbywać z zagłębienia płytki porcelanowej.

3. Operacje stosowane w półmikroanalizie jakościowej

Operacjami najczęściej przeprowadzanymi podczas badań jakościowych są:

- a) rozpuszczanie substancji stałej,
- b) stapianie i mineralizacja próbek,
- c) wytrącanie osadów,
- d) oddzielanie osadów od roztworu,
- e) przemywanie osadu,
- f) ogrzewanie, odparowywanie i prażenie.

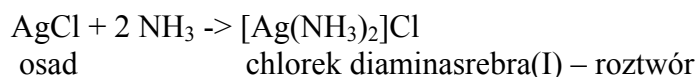
3. a. Rozpuszczanie substancji stałej

Operację rozpuszczania przeprowadza się wówczas, gdy do analizy otrzymuje się próbkę w postaci ciała stałego (większość badań przeprowadza się w roztworach) lub gdy w toku analizy powstaje osad, który poddaje się dalszej obróbce.

Przenoszenie próbki stałej do roztworu wymaga znajomości jej rozpuszczalności.

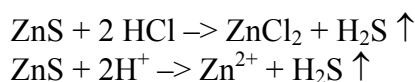
W przypadku gdy rozpuszczalność jest nie znana należy przeprowadzić próby z różnymi rozpuszczalnikami. Zaczyna się zawsze od prób rozpuszczalności w wodzie destylowanej, następnie w rozcieńczonym kwasie solnym, w stężonym kwasie solnym, w innych kwasach, w mieszaninach kwasów, w roztworach mocnych zasad i w roztworach związków tworzących rozpuszczalne w wodzie związki kompleksowe. Próby przeprowadza się w temperaturze pokojowej, a przy braku efektu w temperaturach wyższych aż do temperatury wrzenia rozpuszczalnika. Jeżeli próbka nie ulega rozpuszczeniu, to należy ją stopić z topnikiem lub zmineralizować.

Duże znaczenie w analizie ma stosowanie substancji tworzących rozpuszczalne w wodzie związki kompleksowe, np. trudno rozpuszczalny osad chlorku srebra(I) ulega rozpuszczeniu w wodzie amoniakalnej i roztworze tiosiarczanu przechodząc w sól kompleksową:



Przy przeprowadzaniu próbki do roztworu należy odróżniać proces rozpuszczania od roztwarzania. Rozpuszczaniu ulegają substancje w wodzie, gdy nie zachodzą reakcje chemiczne. Proces ten polega na rozproszeniu i przenikaniu między cząsteczki rozpuszczalnika cząstek rozpuszczanych. Z powstałego roztworu można ponownie otrzymać

substancję rozpuszczoną w stanie nie zmienionym. Natomiast w procesie roztwarzania, gdy stosuje się inne niż woda rozpuszczalniki, np. kwasy, to substancje przechodzą do roztworu wskutek zachodzącej przemiany chemicznej, zgodnie z równaniami reakcji:



Z powstałego roztworu nie można otrzymać pierwotnej substancji. Na przykład podczas rozpuszczania siarczku cynku w kwasie zachodzi przemiana chemiczna polegająca na przejściu jonów cynku do roztworu i związaniu jonów siarki(II) w lotny siarkowodor. Gdyby celem analizy było zbadanie obecności siarki w nieznannej próbce, to proces roztwarzania należałoby prowadzić w taki sposób, aby nie stracić wydzielającego się siarkowodoru. Podczas roztwarzania próbek należy obserwować ich zachowanie. Pojawienie się pęcherzyków gazu świadczy o wydzielaniu się składnika próbki do atmosfery i o jego stracie. W takich przypadkach do roztwarzania próbek są stosowane zestawy złożone z probówki zamkniętej rurką zawierającą odczynnik reagujący z odpowiednim gazem.

W tabeli A1 są podane rozpuszczalniki stosowane do przeprowadzania próbek do roztworu.

Tabela A1. Kolejność stosowania rozpuszczalników

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)			

ROZPUSZCZANIE SUBSTANCJI W WODZIE

Podczas rozpuszczania substancji w wodzie należy obserwować zmiany i wygląd roztworu. Barwa roztworu może świadczyć o obecności w nim określonych substancji. Pewne jony nadają roztworom barwy, substancje te są podane w tabeli A2

Tabela A2 Barwy jonów w roztworze

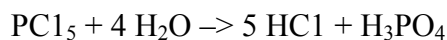
Lp.	Jon	Barwa	Lp.	Jon	Barwa
1	Cu ²⁺	niebieska	6	Fe ³⁺	żółta
2	Mn ²⁺	jasnoróżowa	7	Fe ²⁺	jasnozielona
3	Co ²⁺	czerwona	8	CrO ₄ ⁻	żółta
4	Ni ²⁺	zielona	9	Cr ₂ O ₇ ²⁻	pomarańczowa
5	Cr ³⁺	zielona lub fioletowa	10	MnO ₄ ⁻	fioletowa

Podczas rozpuszczania w wodzie niekiedy pojawia się galaretowaty osad, różny od pierwotnego. Świadczyć to może o hydrolizie substancji. Przykładem mogą być sole bizmutu. Podczas rozcieńczania wodą stężonych roztworów tych soli wytrącają się osady hydroksosoli:

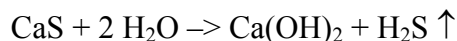




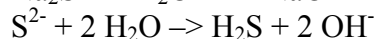
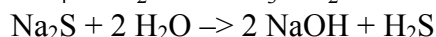
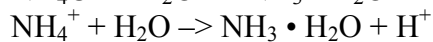
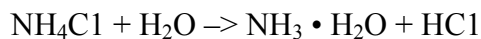
Chlorki, bromki i jodki niemetalu hydrolizują na kwasy chlorowcowodorowe i kwasy tlenowe tych niemetalu, na przykład;



Siarczki niektórych metali wskutek hydrolizy wydzielają siarkowodór, o charakterystycznym zapachu zgniętych jaj:



Po rozpuszczeniu substancji należy zbadać odczyn roztworu. Sole mocnych kwasów i słabych zasad, po rozpuszczeniu w wodzie, wykazują odczyn kwasowy, a sole słabych kwasów i mocnych zasad – zasadowy. Odczyn ten jest wynikiem hydrolizy:



Badanie odczynu roztworu, po rozpuszczeniu badanej próbki, daje już wstępną orientację o rodzaju związku chemicznego.

Jeżeli po rozpuszczaniu substancji w wodzie pozostaje osad, to mogło nastąpić tylko częściowe rozpuszczenie substancji. Dlatego po oddzieleniu osadu należy parę kropli roztworu przenieść na szkiełko zegarkowe i odparować do suchej pozostałości. Sucha pozostałość świadczy o częściowym rozpuszczeniu się osadu. Roztwór po oddzieleniu osadu należy pozostawić do dalszych badań, a osad poddawać dalszemu procesowi rozpuszczania.

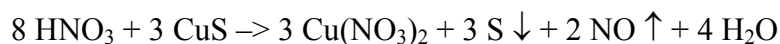
ROZTWARZANIE W KWASIE SOLNYM

Próbkę zadaje się rozcieńczonym kwasem solnym ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i w razie potrzeby ogrzewa. Procesowi temu może towarzyszyć wydzielanie się różnych gazów: CO_2 , H_2S , SO_2 , HCN , Cl_2 , H_2 i innych. W przypadku gdy rozpuszczana substancja nie uległa roztworzeniu, należy odlać rozcieńczony kwas solny i zastąpić go stężonym. Kwas wprowadza się ostrożnie po ściankach próbki lub zlewki i unika jego nadmiaru. Po roztworzeniu substancji odparowuje się roztwór prawie do sucha i rozcieńcza wodą. Usuwa się w ten sposób nadmiar HCl , który mógłby przeszkadzać w dalszej analizie.

Niekiedy po rozpuszczeniu substancji wydziela się osad, co świadczy o obecności krzemionki. Niektóre krzemiany podczas działania na nie kwasem solnym wydzielają w postaci osadu kwas metakrzemowy o wzorze $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. W takim przypadku należy ponownie dodać do roztworu stężony HCl , odparować do sucha, zwilżyć osad stężonym HCl , rozcieńczyć wodą i odsączyć krzemionkę.

ROZTWARZANIE W KWASIE AZOTOWYM(V)

Kwas azotowy(V) najczęściej roztwarza substancje powodując ich utlenienie. Kwas ulega podczas tego procesu redukcji do tlenków azotu (wydziela się brunatny dym), czego przykładem jest reakcja siarczku miedzi(II) z rozcieńczonym kwasem azotowym(V).

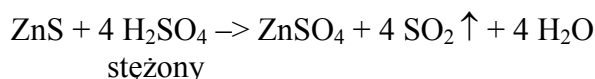
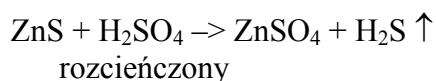


UWAGA! Tlenki azotu są silnymi truciznami. Roztworzenie w HNO_3 należy zawsze prowadzić pod wyciągiem.

Po roztworzeniu w kwasie roztwór odparowuje się do małej objętości, aby odpędzić nadmiar kwasu, a pozostałość rozcieńcza wodą. Podobnie, jak przy rozpuszczaniu w kwasie solnym, może niekiedy powstać osad krzemionki, siarki lub zhydrolizowanych soli. Osad należy zawsze oddzielić od roztworu i przeprowadzić próby jego rozpuszczalności w innych środkach roztwarzających.

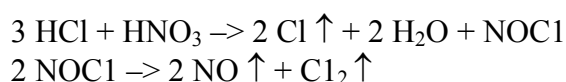
ROZTWARZANIE W KWASIE SIARKOWYM(VI)

Roztworzenie w kwasie siarkowym(VI) ma ograniczone zastosowanie, ponieważ wiele siarczków słabo się w nim rozpuszcza. Używa się go niekiedy zamiast kwasu solnego, gdy zachodzi obawa, że niektóre składniki mogą się ulotnić w postaci chlorków. Rozcieńczony kwas siarkowy (VI) nie ma właściwości utleniających i proces roztwarzania w nim przebiega podobnie jak w kwasie solnym, natomiast stężony, gorący kwas siarkowy(VI) działa utleniająco:



ROZTWARZANIE W WODZIE KRÓLEWSKIEJ

Woda królewska jest mieszaniną 3 części objętościowych stężonego kwasu solnego i 1 części objętościowej stężonego kwasu azotowego(V). Działa ona silnie utleniająco wskutek powstającego w reakcji chloru *in statu nascendi*:



Podczas działania tej mieszaniny wydzielają się tlenki azotu, które są silnymi truciznami. Przykładem działania wody królewskiej może być reakcja roztwarzania siarczku niklu:
 $3 \text{NiS} + 6 \text{HCl} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Ni}^{2+} + 2 \text{NO} \uparrow + 3 \text{S} \downarrow + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{Cl}^-$

UWAGA! Roztworzenie w wodzie królewskiej należy prowadzić pod wyciągiem.

Przy roztwarzaniu w wodzie królewskiej należy unikać jej nadmiaru. Otrzymany roztwór trzeba odparować pod wyciągiem prawie do sucha i rozcieńczyć wodą. Niektóre sole podczas procesu odparowywania mogą się ulotnić z parami kwasów i wody, należą do nich między innymi HgCl_2 i AgCl .

ROZTWARZANIE W UKŁADZIE ZAMKNIĘTYM

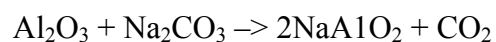
W układzie zamkniętym roztwarzanie przebiega szybciej i przy mniejszym zużyciu kwasów, ponieważ powstające w układzie gazy powodują wzrost ciśnienia, które wpływa na

przyspieszenie roztwarzania. Przykładem urządzenia do roztwarzania w układzie zamkniętym jest bomba teflonowa, zbudowana ze szczelnie zamkniętego naczynia teflonowego, w którym umieszcza się próbkę i środek roztwarzający. Naczynie umieszcza się w cylindrycznym korpusie mosiężnym, całość wstawia do suszarki elektrycznej i ogrzewa w temperaturze 120-150°C.

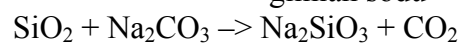
3.b. Stapianie i mineralizacja próbek

STAPIANIE PRÓBEK

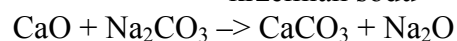
Substancje nierozpuszczalne w podanych wcześniej rozpuszczalnikach przeprowadza się do roztworu poprzez stapianie ich z odpowiednimi topnikami. Proces ten polega na wymieszaniu próbki z topnikiem w odpowiednim tyglu, przykryciu mieszaniny warstwą czystego topnika i ogrzewaniu. Początkowo tygiel ogrzewa się małym płomieniem, aby odparowała woda z próbki i topnika, a następnie w wyższej temperaturze. Rozłożoną, w wyniku stopienia, próbkę w postaci płynnej, jednolitej masy, łatwo przeprowadza się do roztworu działając na nią wodą lub rozcieńczonym kwasem. Topniki są to substancje, które w wyniku ogrzewania ulegają stopieniu. Powodują one obniżenie temperatury topnienia próbki i wymieniają z nią składniki (reakcja chemiczna w stopie), przez co substancja nierozpuszczalna przechodzi w postać rozpuszczalną. Przykładem są nierozpuszczalne glinokrzemiany, które stapiane z węglanem sodu przechodzą w związki łatwo rozpuszczalne w wodzie, zgodnie z równaniami reakcji:



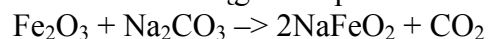
glinian sodu



krzemian sodu



węglan wapnia

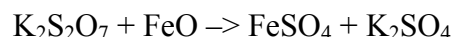


żelazian(III) sodu

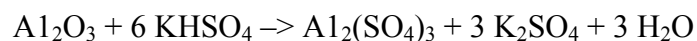
Topniki dzieli się na zasadowe i kwasowe.

Przez stapianie próbki węgla kamiennego z mieszaniną Eschki ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO}$) i wylugowanie stopu rozcieńczonym kwasem solnym otrzymuje się roztwór, w którym można zbadać zawartość siarki w węglu kamiennym - siarka z węgla podczas ogrzewania wydziela się w postaci siarkowodoru, a więc związku o charakterze kwasowym.

Substancje o charakterze zasadowym, np. tlenki metali, stopione z pirosiarczanem(VI) potasu tworzą rozpuszczalne siarczany(VI) zgodnie z równaniem reakcji:

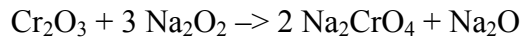


Podobnie działa wodorosiarczan(VI) potasu z tym, że w tym przypadku wydziela się woda utrudniając stapianie:



Niektóre topniki mają charakter utleniający, np. mieszanina Na_2CO_3 i Na_2O_2 lub NaNO_3 . Stosuje się je do stapiania z solami chromu, manganu i niektórymi siarczkami. Na przykład

rudę chromu stapia się z nadtlenkiem sodu w celu otrzymania rozpuszczalnych w wodzie chromianów:



SPRZĘT STOSOWANY DO STAPIANIA PRÓBEK

Podstawowy sprzęt do stapiania próbek stanowią tygły wykonane z różnych materiałów. Rodzaj materiału zależy od właściwości stapianych mieszanin. Najbardziej uniwersalne są tygły porcelanowe i platynowe. Tygły platynowe nie można używać do ogrzewania mieszanin zawierających substancje utleniające i silne alkalia, a także związków łatwo redukujących się do takich metali jak: srebro, rtęć, ołów, antymon, bizmut, cyna, cynk. Metale te tworzą stopy z platyną. Związki wydzielające się podczas ogrzewania, np.: chlor, brom czy jod, powodują kruchość platyny. Zanieczyszczone tygły platynowe oczyszcza się przez ogrzewanie ze stężonym kwasem solnym, a następnie płucze wodą zakwaszoną kwasem azotowym(V). Jeżeli naczynie nadal jest zanieczyszczone, to stapia się w nim pirosiarczan(VI) potasu. Tygły niklowe służą do stapiania próbek z wodorotlenkiem sodu i nadtlenkiem sodu. Tygły srebrne mogą być stosowane do stapiania z wodorotlenkami: sodu, potasu, wapnia i baru. Tygły porcelanowe służą do stapiania różnych mieszanin w temperaturach nie przekraczających 800-900°C.

Aby stopić próbkę należy:

1. Wybrać odpowiedni tygiel i oczyścić go.
2. Na dno tygla wsypać warstwę topnika.
3. Zmieszać próbkę z 6-krotną ilością topnika i wsypać mieszaninę do tygla.
4. Przykryć mieszaninę czystym topnikiem (wypełnienie tygla nie powinno przekraczać 2/3 jego pojemności).
5. Ustawić tygiel pionowo w trójkącie porcelanowym nad palnikiem.
6. Przykryć tygiel pokrywką i ogrzewać małym płomieniem przez kilka minut.
7. Podwyższać stopniowo temperaturę tak, aby wydzielające się gazy nie spowodowały burzliwej reakcji.
8. Po stopieniu mieszaninę ogrzewać dalej, aż do uzyskania płynnej, jednolitej masy.
9. Gorący tygiel platynowy przenieść niklową pincetą do zlewki z wodą (nagle oziębnienie powoduje odstawanie stopu od ścianek i pozwala łatwo wyjąć go z tygla). Tygiel porcelanowy dopiero po wystygnięciu włożyć do wody.
10. Wymyć stop z tygla niewielką ilością gorącej wody, w zlewce przykrytej szkiełkiem zegarkowym (wydzielające się często gazy powodują wypryskiwanie roztworu).
11. Spłukać wodą wewnętrzną stronę szkiełka oraz tygiel wyjęty pincetą.
12. Osad obecny w roztworze odsączyć, przemyć wodą i rozpuścić w rozcieńczonym HCl.
13. Otrzymane roztwory pozostawić do badań.

MINERALIZACJA PRÓBEK

Mineralizacja próbek substancji organicznych polega na usunięciu lub przemianie składników organicznych w postać umożliwiającą oznaczenie składników nieorganicznych. Przykładem mineralizacji może być rozkład produktów zawierających białko w stężonym kwasie siarkowym. Azot wchodzący w skład białek, w tych warunkach, tworzy siarczan amonu. Oznaczając zawartość azotu w siarczanie(VI) amonu można określić zawartość białka w badanym produkcie. Rozróżnia się dwa zasadnicze sposoby mineralizacji – metodę suchą i moką.

Mineralizacja sucha polega na spaleniu części organicznej próbki w powietrzu, np. przez ogrzewanie w otwartym tyglu lub w płomieniu palnika. Temperatura nie powinna przekraczać 500°C (mogą zachodzić niepożądane zmiany w składzie próbki). Otrzymany popiół rozpuszcza się w odpowiednim kwasie i bada składniki nieorganiczne. Jeżeli nie można dopuścić do strat wydzielających się gazów, ponieważ próbki zawierają lotne składniki nieorganiczne, to proces prowadzi się w odpowiedniej aparaturze, w powietrzu wzbogaconym w tlen lub w samym tlenie. Niekiedy dla ułatwienia spalania węgla dodaje się utleniacze: Na_2O_2 , KNO_3 i KOH , KMnO_4 . Aby zapobiegać ulatnianiu się niektórych składników, dodaje się specjalne dodatki, np. CaO , który wiąże lotne substancje w nielotne sole wapnia. Mineralizacja mokra polega na działaniu ciekłych utleniaczy, np. stężonego H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , stosowanych oddzielnie lub w mieszaninie. Proces mokry pozwala uniknąć strat spowodowanych lotnością substancji, jest jednak dłuższy, niebezpieczny oraz mniej ekonomiczny. Ogrzewanie ze stężonymi kwasami prowadzi się niekiedy przez kilka a nawet kilkanaście godzin, aż do uzyskania klarownego roztworu.

PAMIĘTAJ!

W celu prawidłowego przeprowadzenia próbki do roztworu należy:

- **uwagać, aby nie stracić żadnego składnika w wyniku:**
- **ulatniania się z parami rozpuszczalnika,**
- **wytrącania się w postaci zhydrolizowanego osadu,**
- **wydzielania się w postaci gazowej,**
- **stosować określoną ilość rozpuszczalnika - nadmiar jest niewskazany ponieważ rozcieńcza próbkę i wprowadza dużo jonów obcych.**

3.c. Wytrącanie osadów

Osady w analizie chemicznej odgrywają ogromną rolę, zarówno w metodach jakościowych jak i ilościowych. Osady można wytrącać, albo w celu identyfikowania substancji, do pierwszego zmętnienia (jakościowo), albo ilościowo, tzn. całkowicie. Ten drugi sposób jest stosowany zarówno w analizie jakościowej, jak i ilościowej.

Częstym zadaniem analityka jest badanie składu mieszaniny różnych soli. Reakcje chemiczne, których przeprowadzenie pozwala zidentyfikować określoną substancję bywają często mało selektywne, tzn. kilka kationów czy anionów reaguje z tym samym odczynnikiem i nie pozwala to na ich identyfikację. Dlatego podstawową umiejętnością jest rozdzielenie mieszaniny na poszczególne składniki. Najczęściej przeprowadza się ten proces przez wytrącanie kolejnych składników w postaci trudno rozpuszczalnych osadów. Wytrącanie z mieszaniny jonów prowadzi się prawie zawsze całkowicie (ilościowo), ponieważ pozostałe w roztworze jony mogą prowadzić do błędnych wniosków co do składu pozostałości. Na przykład w mieszaninie mogą znajdować się jony Mg(II) i Zn(II) . Określenie, który z tych jonów jest w roztworze lub czy są obydwa, nie jest możliwe bez ich rozdzielenia. Należy, w tym przypadku, rozdzielić je przez wytrącanie Zn(II) w postaci ZnS (siarczku cynku) w środowisku obojętnym lub amoniakalnym, następnie oddzielić osad – w roztworze pozostanie Mg(II) . Osad rozpuścić w rozcieńczonym kwasie solnym, po czym przeprowadzić próby pozwalające zidentyfikować kationy w obydwu roztworach. Jeżeli osad ZnS nie zostanie wytrącony całkowicie, to próba z NaOH i Na_2CO_3 w przesączu na obecność Mg(II) wypadłaby pomyślnie mimo braku tego jonu.

Wytrącanie ilościowe osadu jest podstawą analizy wagowej. W analizie tej badany składnik wytrąca się w postaci trudno rozpuszczalnego osadu, po czym oddziela się go przez sączenie, suszy i praży do stałej masy, a następnie oblicza się jego zawartość. Podstawowym warunkiem wytrącania substancji z roztworu w postaci osadu, jest mała wartość iloczynu

rozpuszczalności (K_{so}) związku, w postaci którego jest wytrącana. W tabeli A3 są podane wartości iloczynów rozpuszczalności niektórych trudno rozpuszczalnych związków.

Iloczyn rozpuszczalności jest to wielkość obliczana jako iloczyn stężeń jonów znajdujących się w roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnego związku chemicznego. W określonej temperaturze iloczyn ten jest wielkością stałą dla wybranej substancji. O niektórych związkach, np. $BaSO_4$ czy $AgCl$, mówi się, że są nierozpuszczalne w wodzie. Sugeruje to, że w roztworze wodnym nie ma jonów tych związków. Jest to nieścisłe.

Każda sól, znajdująca się w wodzie, jest w pewnym stopniu rozpuszczalna. Między rozpuszczalnością poszczególnych związków jest tylko różnica ilościowa. Na przykład 1 g $BaSO_4$ rozpuszcza się w 400000 g wody, a 1 g KCl w 3 g wody.

Tabela A3. Wartości iloczynów rozpuszczalności wybranych związków trudno rozpuszczalnych w wodzie, w temp. 18-25 °C

Wzór związku	K_{so}	Wzór związku	K_{so}
halogenki		wodorotlenki	
Hg_2I_2	$3,2 \times 10^{-28}$	$Fe(OH)_3$	$1,1 \times 10^{-36}$
Hg_2Cl_2	2×10^{-18}	$Al(OH)_3$	$1,9 \times 10^{-33}$
AgI	$1,5 \times 10^{-16}$	$Fe(OH)_2$	$1,6 \times 10^{-14}$
$AgBr$	$6,3 \times 10^{-13}$	$Zn(OH)_2$	$1,8 \times 10^{-14}$
$AgCl$	$1,6 \times 10^{-10}$	$Mn(OH)_2$	4×10^{-14}
PbI_2	$1,4 \times 10^{-8}$	$Mg(OH)_2$	$1,1 \times 10^{-11}$
$PbCl_2$	1×10^{-4}	siarczki	
węglany		Bi_2S_3	$1,5 \times 10^{-72}$
$BaCO_3$	$4,8 \times 10^{-9}$	HgS	4×10^{-53}
$SrCO_3$	$1,68 \times 10^{-9}$	Ag_2S	$1,6 \times 10^{-49}$
$CaCO_3$	1×10^{-8}	Sb_2S_3	1×10^{-30}
$MgCO_3$	1×10^{-5}	As_2S_3	4×10^{-29}
siarczany (VI)		CdS	$3,6 \times 10^{-29}$
$BaSO_4$	$1,1 \times 10^{-10}$	PbS	$3,4 \times 10^{-28}$
$PbSO_4$	$2,2 \times 10^{-8}$	SnS	$1,1 \times 10^{-28}$
$SrSO_4$	$2,8 \times 10^{-7}$	CoS	3×10^{-26}
$CaSO_4$	$6,1 \times 10^{-5}$	NiS	$1,4 \times 10^{-24}$
chromiany (VI)		ZnS	$1,2 \times 10^{-23}$
$PbCrO_4$	$1,8 \times 10^{-14}$	FeS	$3,7 \times 10^{-19}$
Ag_2CrO_4	9×10^{-12}	MnS	$1,4 \times 10^{-15}$
$BaCrO_4$	$2,4 \times 10^{-10}$	inne	
$SrCrO_4$	$3,5 \times 10^{-5}$	$MgNH_4PO_4$	$2,5 \times 10^{-13}$
$CaCrO_4$	$2,3 \times 10^{-2}$	CaC_2O_4	$1,8 \times 10^{-9}$

Wnioski wynikające z wartości iloczynu rozpuszczalności

1. Znając wartość iloczynu rozpuszczalności substancji można obliczyć jej rozpuszczalność i odwrotnie.
2. Iloczyn rozpuszczalności charakteryzuje rozpuszczalność substancji w określonej temperaturze:
 - im mniejsza wartość iloczynu rozpuszczalności tym osad jest trudniej rozpuszczalny;
 - im większa wartość iloczynu rozpuszczalności tym większa rozpuszczalność.

Na przykład z dwóch węglanów – wapnia i magnezu, łatwiej rozpuszczalny jest węglan magnezu, ponieważ ma większą wartość iloczynu rozpuszczalności ($K_{SO}MgCO_3 = 2,6 \cdot 10^{-5}$, $K_{SO}CaCO_3 = 1,7 \cdot 10^{-8}$).

3. Osad zaczyna się wytrącać w roztworze dopiero po przekroczeniu wartości iloczynu rozpuszczalności.

4. Kolejność wytrącania osadów zależy od typu soli i wartości iloczynów rozpuszczalności. Łatwiej się wytrąca osad substancji trudniej rozpuszczalnej, czyli mającej mniejszą wartość iloczynu rozpuszczalności. Na przykład w roztworze mieszaniny jonów chlorkowych, bromkowych i jodkowych można przewidzieć kolejność strącania osadów soli srebrowej, porównując wartości iloczynów rozpuszczalności powstających soli. Pierwszy wytrąci się AgI, następnie AgBr, a ostatni AgCl.

5. Dodawanie do roztworu nasyconego związku zawierającego wspólny jon z rozpuszczoną solą, powoduje zmniejszenie się rozpuszczalności osadu (zwiększenie jego ilości). Dlatego podczas strącania stosuje się zawsze nadmiar odczynnika strącającego, około 20%. Zbyt duży nadmiar zwiększa rozpuszczalność osadu. Na przykład wprowadzenie dodatkowych jonów siarczanowych(VI) do nasyconego roztworu $BaSO_4$ zwiększa ich stężenie w roztworze. Aby została zachowana stała wartość K_{so} , musi zmniejszyć się stężenie jonów baru, czyli rozpuszczalność siarczanu baru ulegnie zmniejszeniu.

6. Usuwanie jednego z jonów, pozostających w równowadze z osadem, powoduje zwiększenie rozpuszczalności osadu. Na przykład z nasyconego roztworu $Fe(OH)_3$ są usuwane jony OH^- , czyli obniża się ich stężenie. Aby zachowana została stała wartość K_{SO} musi wzrosnąć stężenie jonów Fe(III), czyli rozpuszczalność osadu.

WPLYW pH NA REAKCJE STRĄCANIA OSADÓW

Stężenie jonów wodorowych wpływa w istotny sposób na rozpuszczalność takich osadów, jak wodorotlenki i sole słabych kwasów, np. siarczki. Iloczyn rozpuszczalności wodorotlenków można przedstawić wzorem:

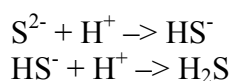
$$K_{SO} = [Kt^{n+}][OH^-]^n$$

Obecne w roztworze jony wodorowe wiążą jony OH^- , powodując usuwanie ich z roztworu, przez co zwiększa się rozpuszczalność osadu. Nadmiar jonów OH^- , w stosunku do ilości teoretycznej, zmniejsza rozpuszczalność osadu na skutek efektu wspólnego jonu.

W przypadku wodorotlenków amfoterycznych zbyt duży nadmiar jonów OH^- powoduje rozpuszczenie osadu, dlatego podczas wytrącania wodorotlenków amfoterycznych należy szczególnie przestrzegać zakresu pH podanego w przepisie analitycznym.

Podobne znaczenie ma wartość pH dla trudno rozpuszczalnych soli słabych kwasów. Iloczyn rozpuszczalności dla tych związków można przedstawić w postaci wzoru: $K_{so} = [Kt^{n+}] [An^n]$.

Obecne w roztworze jony wodorowe będą wiązały anion soli w cząsteczkę słabo zdysocjowanego kwasu, powodując usuwanie tych jonów z roztworu, w wyniku czego zwiększy się rozpuszczalność osadu. Na przykład rozpuszczalność siarczków rośnie w środowisku mocnych kwasów, ponieważ zachodzi reakcja zgodnie z równaniami:



Można więc rozdzielić mieszaninę kationów tworzących trudno rozpuszczalne siarczki wykorzystując różnice w wartościach iloczynów rozpuszczalności. Na przykład siarczek miedzi(II) ($K_{SO_{CuS}} = 8,5 \times 10^{-45}$) można wytrącić w środowisku silnie kwasowym, nawet przy $pH = 1$, znacznie lepiej natomiast rozpuszczalny siarczek cynku ($K_{SO_{ZnS}} = 1,2 \times 10^{-23}$) w tych warunkach się nie wytrąci. Wytrąca się go w środowisku amoniakalnym, przy początkowym $pH = 9$.

REAKCJE MASKOWANIA

W analizie chemicznej często się wykorzystuje zjawisko tworzenia przez jony związków kompleksowych. Pozwala ono na tzw. maskowanie jonów. Jeżeli w roztworze znajdują się dwa jony, przy czym jeden z nich tworzy trwały jon kompleksowy z dodawanym odczynnikiem, a drugi jon nie ma tej zdolności, to można je rozdzielić wykorzystując reakcję maskowania. Po dodaniu odczynnika maskującego jeden ze składników roztworu utworzy jon kompleksowy, a nie wytworzy osadu z odczynnikiem strącającym. Z odczynnikiem strącającym przereaguje drugi jon i wytrąci się osad, który można odsączyć. Na przykład obecne w roztworze jony miedzi(II) i kadmu można oddzielić maskując jon miedzi(II) przez dodanie jonów cyjankowych. Miedź tworzy trwały kompleks $[Cu(CN)_2]$, a kadm znacznie słabszy. Po dodaniu do roztworu jonów siarczkowych wytrąca się osad siarczku kadmu, miedź zaś pozostaje w jonie kompleksowym. Po odsączeniu osadu CdS można przeprowadzić demaskowanie jonów miedzi(II) przez dodanie kwasu azotowego(V). Odczynniki stosowane do maskowania jonów muszą mieć zdolność tworzenia trwałych związków kompleksowych. Należą do nich przede wszystkim: wersenian disodowy (EDTA), winiany, cytryniany, szczawiany, tiomocznik oraz jony: CN^- , F^- , $S_2O_3^{2-}$ i inne.

RODZAJE OSADÓW

W analizie chemicznej wyróżnia się osady krystaliczne i koloidalne (bezpociowe). **Osad krystaliczny** charakteryzuje się uporządkowaną budową sieci i tworzy podczas rozpuszczania roztwory rzeczywiste. Powstawanie drobnokrystalicznych lub grubokrystalicznych osadów zależy od rodzaju związku chemicznego i od sposobu wytrącania. Do osadów drobnokrystalicznych zaliczany jest np. $BaSO_4$, a do grubokrystalicznych – $MgNH_4PO_4$. Koloidalnym osadem typu serowatego jest $AgCl$, a galaretowatego – $Al(OH)_3$. Osad koloidalny jest złożony z cząstek nie mających uporządkowanej budowy sieciowej i podczas rozpuszczania tworzy on roztwory koloidalne (zole). Różnica pomiędzy koloidami (zolami) a krystaloidami (roztworami rzeczywistymi) polega na różnej wielkości stopnia dyspersji (rozdrobienia, rozproszenia) cząstek. Uwzględniając powinowactwo do rozpuszczalników osady koloidalne dzieli się na:

- **liofilowe** (filo - lubiący) - łatwo przyłączające cząsteczki rozpuszczalnika,
- **liofobowe** (fobia - niechęć) - nie przyłączające cząsteczek rozpuszczalnika.

W przypadku gdy rozpuszczalnikiem jest woda rozróżnia się:

- **koloidy hydrofilowe** (hydro - woda) - trudno koagulujące, trudne do sączenia i przemywania,
- **koloidy hydrofobowe** - łatwo koagulujące, strącające się w postaci kłaczkowatego osadu.

Koagulacja jest to proces, w wyniku którego tworzą się skupiska cząstek (w sposób dowolny, bez uporządkowanej struktury), prowadzące do wydzielenia się osadu koloidalnego lub żelu. Koagulacja może zachodzić w sposób:

- **nieodwracalny**, jeżeli żelu lub osadu koloidalnego nie można przeprowadzić w zol, np. podczas denaturacji białek;

- **odwracalny**, jeżeli osad koloidalny lub żel można przeprowadzić w zol w procesie peptyzacji.

Peptyzacja może zachodzić podczas przemywania osadu rozpuszczalnikiem i jest procesem niepożądanym podczas oznaczeń analitycznych, ponieważ powoduje straty w osadzie. Występuje wtedy tzw. przechodzenie osadu przez sączek. Aby temu zapobiec należy przemywać osady roztworami elektrolitów.

ZASADY WYTRĄCANIA OSADÓW

Osad, wytrącany na potrzeby analizy chemicznej, powinien spełniać następujące warunki:

- mieć ściśle określony skład chemiczny;
- być praktycznie nierozpuszczalny;
- być czysty i wolny od innych substancji obecnych w roztworze;
- mieć strukturę ułatwiającą szybkie sączenie i łatwe przemywanie.

Najkorzystniejsze w analizie są osady grubokrystaliczne, ponieważ łatwo je sączyć i przemywać. Osady takie powstają:

- z roztworów rozcieńczonych;
- przez powolne dodawanie rozcieńczonych roztworów odczynników strącających;
- z gorącego roztworu strącanego gorącym odczynnikiem;
- przy mieszaniu podczas strącania (wytrącanie i wzrost kryształów zachodzą wówczas równomiernie).

Strącanie osadów koloidalnych należy prowadzić:

- ze stężonych roztworów, zapobiega to peptyzacji osadu, a następnie rozcieńczać zawiesinę, aby zmniejszyć adsorpcję zanieczyszczeń;
- w podwyższonej temperaturze, co ułatwia koagulację;
- w obecności elektrolitów;
- sączyć zaraz po opadnięciu osadu.

Wytrącanie osadów przeprowadza się w zlewkach przy ciągłym mieszaniu składników.

UWAGA! Unikaj dotykania bagietką ścianek zlewki, gdyż powoduje to przyklejanie osadu do ścianek.

Wielkość wytrąconych **kryształów** (budowa i postać) zależy od następujących czynników:

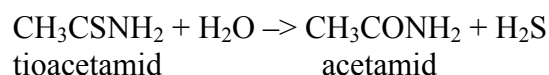
- **stężenia roztworów** - zwiększone stężenie powoduje zwiększenie szybkości tworzenia się kryształów i otrzymuje się osad drobnokrystaliczny;
- **temperatury** - podwyższenie temperatury przyspiesza proces tworzenia się siatki krystalicznej, dzięki której powstaje bardzo ścisła postać osadu;
- **mieszania roztworu**.

Po wytrąceniu osadu należy zawsze sprawdzić, czy został on całkowicie strącony. Próbę taką przeprowadza się pobierając pipetą kroplę roztworu znad osadu lub odbierając parę pierwszych kropli przesącza na szkiełko zegarkowe i dodając kroplę odczynnika strącającego. W przypadku pojawienia się osadu należy do roztworu dodać kilka cm³ strącającego odczynnika i ponownie sprawdzić, czy został on całkowicie strącony.

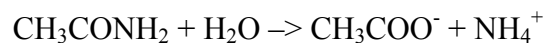
WYTRĄCANIE OSADÓW Z ROZTWORÓW JEDNORODNYCH

Dodawanie odczynnika strącającego, zawierającego jony wchodzące następnie w skład osadu, jest klasyczną metodą strącania osadów. Metoda ta, często stosowana, prowadzi jednak najczęściej do osadów drobnokrystalicznych. Przyczyną tego jest trudność w uniknięciu

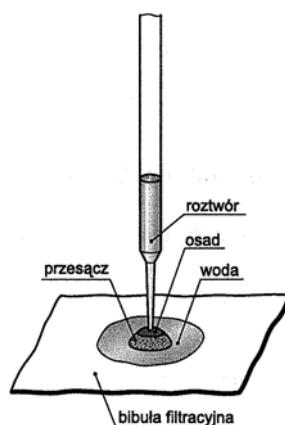
lokalnego przesylenia roztworu podczas dodawania odczynnika. Tworzy się wówczas duża ilość zarodków, co prowadzi do osadu drobnokrystalicznego. Tę zjawiska można uniknąć stosując wytrącanie z roztworów jednorodnych. Metoda ta polega na stosowaniu odczynników strącających, które nie zawierają jonów wchodzących w skład osadu. Jony te tworzą się stopniowo w roztworze, wskutek rozkładu odczynnika w podwyższonej temperaturze oraz w wyniku hydrolizy, a nawet syntezy odczynnika wytrącającego w roztworze. Jony wytwarzające się w roztworze są rozłożone równomiernie i ich stężenie jest zawsze jednakowo małe. Powoduje to powstawanie zarodków krystalizacji o stężeniach mniejszych niż w metodzie klasycznej, w rezultacie tworzy się osad grubokrystaliczny. Przykładem strącania osadu w roztworze jednorodnym jest wytrącanie siarczków tioacetamidem (AKT). Związek ten w roztworze wodnym ulega hydrolizie wydzielając siarkowodor:



W drugim etapie reakcji hydrolizy powstaje jon octanowy z acetamidu:



Osady wytrącone w ten sposób są krystaliczne i w niewielkim stopniu zanieczyszczone. Zasady wytrącania osadów podane wyżej dotyczą tych metod analizy, w których wydzielony osad jest badany ilościowo lub stanowi jeden z etapów rozdzielania mieszaniny kationów na grupy analityczne albo pojedyncze składniki. W przypadku otrzymywania osadu stanowiącego dowód obecności składnika w roztworze wystarczy, że osad się pojawi, nie jest ważna jego postać. Reakcje otrzymywania osadu, w półmikroanalizie jakościowej, prowadzi się metodą kroplową. Na płytkę porcelanową lub szkiełko zegarkowe daje się kroplę lub dwie badanej substancji i po kropli odpowiednich odczynników. Niekiedy znaczenie ma pH roztworu, wtedy w przepisie analitycznym jest podany odczynnik, którego dodanie zmienia w sposób pożądaný odczyn roztworu. W przypadku powstawania barwnych osadów jest wskazane prowadzenie reakcji na bibule filtracyjnej.

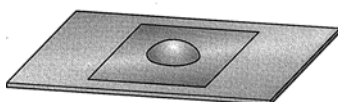


Bibuła ma bardzo rozwiniętą powierzchnię, adsorbuje silnie substancje rozpuszczone wskutek czego wzrasta stężenie substancji reagujących oraz wzrasta czułość i szybkość reakcji. Dodatkową zaletą tego sposobu prowadzenia reakcji jest możliwość rozdzielania na bibule jonów w wyniku różnej szybkości ich przemieszczania się w naczyniach kapilarnych bibuły.

Reakcje na bibule przeprowadza się używając kapilar lub pipetek z kapilarą do pobierania próbek i odczynników. Roztwór z kapilary nie może spływać kroplami na bibułę, powinien być na nią наносzony przez kilkakrotny dotyk końcówką kapilary do powierzchni, aż do utworzenia plamki o średnicy kilku milimetrów. W kapilarze powinno się znajdować tyle cieczy, ile jej się nabrało (pod działaniem sił kapilarnych) po zanurzeniu pipetki na głębokość 1-2 mm. Z kapilary nie może zwisać kropla cieczy. Średnica kapilary nie może przekraczać 0,5-1 mm. Na środek powstałej plamki substancji badanej nanosi się w podobny sposób kroplę odpowiedniego odczynnika przy użyciu innej, czystej kapilary.

Niektóre reakcje tworzenia osadów krystalicznych można obserwować pod mikroskopem.

Reakcje mikrokrystaliczne przeprowadza się na szkiełku przedmiotowym wprowadzając na jego powierzchnię kroplę substancji badanej i obok niej kroplę odczynnika.



Obie krople łączy się drucikiem platynowym lub cienką bagietką w taki sposób, aby nie mieszać roztworów. W miejscu zetknięcia roztworów, po pewnym czasie, zaczyna się proces tworzenia kryształów. Przy wykonywaniu badań mikroskopowych ważne jest ściśle przestrzeganie przepisu analitycznego. Zmiana stężenia lub innych warunków prowadzenia analizy powoduje powstawanie zniekształconych kryształów, co uniemożliwia porównanie ich z wzorcami. Ważna jest również właściwa technika pracy – suche szkiełko zegarkowe, nie dotykanie roztworu obiektywem mikroskopu, konserwacja sprzętu i przestrzeganie innych zaleceń podawanych zawsze w przepisie analitycznym.

PAMIĘTAJ!

W badaniach analitycznych wytrąca się osady:

- **ilościowo,**
- **o stałym składzie chemicznym,**
- **w postaci dogodnej do oddzielenia od roztworu.**

3.d. Oddzielanie osadu od roztworu

Oddzielanie osadu od roztworu zachodzi w wyniku sączenia lub odwirowania. Podczas **sączenia osadu** należy zwracać uwagę na:

- ilość osadu, powinien zajmować od 1/3-1/2 objętości sączka,
- rozmiar lejka,
- dalsze postępowanie z przesączem – jeżeli w analizie wykorzystywany będzie tylko przesącz, to stosuje się sączek karbowany.

Przed przystąpieniem do sączenia osad powinien opaść na dno zlewki. Zestaw do sączenia składa się z następujących elementów:

- zlewki - wielkość jej powinna być dobrana do objętości przesączu i cieczy przemywającej;
- lejka - nóżka lejka powinna dotykać ścianki zlewki, a nie dotykać przesączu;
- bagietki z nałożoną gumką;
- statywu z kółkiem.

Odwirowanie prowadzi się w wirówkach laboratoryjnych. Konstrukcja wirówek jest różna, przeważnie znajduje się w niej kilka stanowisk (gilz) na próbówce. Należy pamiętać o równomiernym obciążeniu aparatu, przeciwległe gilzy muszą być jednakowo wypełnione.

Obciążenie wyrównuje się wkładając probówkę napełnioną taką objętością wody, aby równoważyła ciężar przeciwległej probówki z zawiesiną. Do tarowania probówek są stosowane specjalne wagi. Czas wirowania nie powinien przekraczać 4 minut. Jeżeli w tym czasie osad wyraźnie się nie oddzieli, to należy spowodować jego koagulację przez ogrzanie lub dodanie paru kropel obojętnego elektrolitu i powtórzyć wirowanie.

3.e. Przemycanie osadów

Przemycanie osadów prowadzi się w celu usunięcia powierzchniowych zanieczyszczeń. Osad przemycany na sączku cieczą przemycającą. W zależności od rodzaju osadu stosuje się następujące cieczy przemycające:

- roztwór elektrolitu o wspólnym jonie z osadem - dla osadów krystalicznych. Roztwór ten nie może reagować ze składnikami ługu pokrystalicznego;
- rozcieńczone roztwory elektrolitów (sole amonowe, lotne kwasy) - dla osadów koloidalnych.

Przemycanie prowadzi się dwoma sposobami:

- na sączku,
- przez dekantację.

PRZEMYWANIE NA SĄCZKU

Po przeniesieniu osadu na sączek, przemycany się go bezpośrednio za pomocą roztworu z tryskawki. Ciecz przemycającą kieruje się na wolną od osadu część sączka, następnie dochodząc do osadu. Cieczy przemycającej nie powinno być więcej niż 3/4 pojemności sączka (poziom cieczy od górnej krawędzi sączka 3-4 mm). Po całkowitym spłynięciu cieczy, sączek ponownie napełnia się cieczą w ten sposób, aby kierować osad w dół sączka. Czynności te powtarza się kilkakrotnie. W trakcie przemycania można obracać lejek, wtedy osad się zmywa równomiernie w dół sączka i dłużej się styka z cieczą przemycającą. Po wypełnieniu cieczą połowy pojemności sączka przestaje się dolewać ciecz i czeka, aż całkowicie spłynie ona z osadu. Aby sprawdzić czystość osadu po przemyciu, pobiera się niewielką ilość przesączu i przeprowadza charakterystyczną reakcję na obecność jonów odmywanych.

PRZEMYWANIE PRZEZ DEKANTACJĘ

Przemycanie przez dekantację polega na zadaniu osadu w zlewce cieczą przemycającą i zlaniu odstępnej cieczy przez sączek. Metodę tę stosuje się do przemycania osadów, dla których przemycanie na sączku nie jest skuteczne (np. osady koloidalne).

Podczas przemycania osadu przez dekantację należy:

1. Zlać ciecz macierzystą z nad osadu przez sączek.
2. Do osadu dodać około 30 cm³ cieczy przemycającej.
3. Dokładnie wymieszać osad bagietką.
4. Całość pozostawić do opadnięcia osadu.
5. Zlać klarowną ciecz z nad osadu przez sączek.
6. Czynności te powtarzać około 5 razy.
7. Osad przenieść na sączek i zakończyć na nim przemycanie.

Przemycanie odwirowanego osadu prowadzi się w probówce po odlaniu cieczy z nad osadu. Dodaje się do probówki odpowiednią ilość roztworu przemycającego, miesza bagietką i ponownie odwirowuje. Czynność tę powtarza się aż do usunięcia odmywanych jonów.

PAMIĘTAJ!

W badaniach analitycznych osad po oddzieleniu od roztworu musi być zawsze przemyty w celu usunięcia zanieczyszczających go jonów.

3.f. Ogrzewanie, odparowywanie i prażenie

Ogrzewanie roztworów w analizie jakościowej przeprowadza się ogólnie znanymi sposobami. Najczęściej ogrzewa się próbówki w łaźni wodnej lub nad płomieniem palnika. Wygodnie jest stosować jako łaźnie duże zlewki z odpowiednim statywem, mieszczącym kilka probówek jednocześnie.

Prażenie osadów można przeprowadzać przy użyciu palników gazowych lub w piecach elektrycznych, używając odpowiedniego tygla lub parowniczkę. Prażenie w analizie jakościowej jest stosowane rzadko. Prażeniu poddaje się sole amonowe i związki organiczne. Naczynia nad mikroplomieniem palnika umieszcza się w trójkącie porcelanowym i praży w odpowiedniej temperaturze. Ogrzewanie w zbyt wysokiej temperaturze może spowodować niepożądane przemiany suchej masy. Naczynie pozostawia się do ostygnięcia lub przenosi szczypcami na płytkę porcelanową. W piecu elektrycznym łatwiej jest utrzymać odpowiednie parametry, ponieważ ma on regulację temperatury.

Suszenie osadów w analizie jakościowej jest rzadko przeprowadzane, podobnie jak prażenie. Są stosowane ogólnie znane sposoby suszenia: na powietrzu (naturalne), w suszarce elektrycznej, w eksykatorze.