



ETAP III

22.03.2024

Zadania laboratoryjne

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 14:00 – 19:00

ZADANIE LABORATORYJNE 1

Oznaczanie kwasu askorbinowego i aldehydu mrówkowego za pomocą miareczkowania jodometrycznego

Jodometria może służyć zarówno do oznaczania utleniaczy jak i reduktorów. W pierwszym przypadku titrantem jest mianowany roztwór tiosiarczanu sodu, natomiast substancją odmiareczkowaną jest jod, który powstaje w reakcji utleniacza z jonami jodkowymi. Przy oznaczaniu reduktorów, titrantem może być mianowany roztwór jodu lub roztwór jodanu(V) potasu, przygotowany w kolbie miarowej przez rozpuszczenie w niej substancji podstawowej (KIO_3) i dopełnienie zawartości do kreski. Ze względu na rodzaj substancji oznaczanej można stosować miareczkowanie bezpośrednie lub miareczkowanie odwrotne.

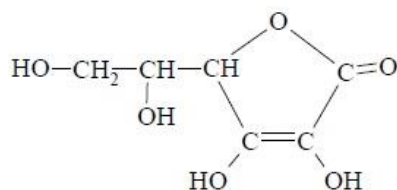
W obydwu przypadkach (oznaczanie utleniaczy i reduktorów, jak i wymienionych typów miareczkowania) wygodnym wskaźnikiem punktu końcowego miareczkowania jest kleik skrobiowy.

Większe ilości kwasu askorbinowego, np. w preparatach farmaceutycznych, można oznaczać za pomocą bezpośredniego miareczkowania roztworem jodanu(V) potasu. Reakcja przebiega w środowisku kwasowym. Natomiast aldehyd mrówkowy, w środowisku zasadowym, jest utleniany do kwasu mrówkowego przez dodany w nadmiarze jod (a właściwie jodan(I) potasu). Po zakwaszeniu roztworu, nieprzereagowany jod jest odmiareczkowany mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu.

W kolbach o pojemności 200 cm^3 , opisanych **P1** i **P2** oraz numerem startowym, masz w jednej z nich roztwór kwasu askorbinowego, a w drugiej roztwór aldehydu mrówkowego. Kolby są dopełnione wodą do kreski, a ich zawartość wymieszana. W butelce opisanej $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ masz roztwór tiosiarczanu sodu, a w butelce opisanej KIO_3 roztwór jodanu(V) potasu. Stężenia roztworu KIO_3 i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ podane są na butelkach.

Wzór kwasu L-askorbinowego,

zapis w skrócie Ask (po utlenieniu zapis skrótowy deAsk):



<u>Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:</u>	<u>Na stanowisku zbiorczym masz do dyspozycji:</u>
Biuretę z lejkiem	Roztwór NaOH o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
2 kolby stożkowe ze szlifem	Roztwór HCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
2 kolby stożkowe bez szlifem	10% roztwór KI
2 pipety jednomiarowe o pojemności $25,00 \text{ cm}^3$	Roztwór kleiku skrobiowego
Cylinder miarowy o pojemności 25 cm^3	
2 zlewki o pojemności 100 i 250 cm^3	
Tryskawkę z wodą destylowaną	

Przepisy wykonawcze

Przepis 1.

- Do kolby stożkowej bez szlifem odmierzyć $25,00 \text{ cm}^3$ roztworu z kolby **P1 (P2)**;
- Dodać 20 cm^3 kwasu chlorowodorowego i rozcieńczyć wodą do ok. 100 cm^3 ;
- Następnie wprowadzić ok. 2 cm^3 kleiku skrobiowego;
- Miareczkować roztworem jodanu(V) potasu do pojawienia się niebiesko-granatowego zabarwienia;
- Zanotować objętość zużytego titranta V_1 ;
- Miareczkowanie powtórzyć tyle razy, by uzyskać zbliżone wyniki miareczkowań ($\pm 0,1 \text{ cm}^3$).

Przepis 2.

- Do kolby stożkowej ze szlifem odmierzyć $25,00 \text{ cm}^3$ roztworu z kolby **P2 (P1)**;
- Dodać $25,00 \text{ cm}^3$ roztworu KIO_3 , 5 cm^3 roztworu KI i 10 cm^3 roztworu HCl;
- Zamknąć korkiem i odstawić na 5 minut, po czym dodać 20 cm^3 roztworu NaOH. Zamknąć kolbę korkiem i pozostawić na 5 minut. Spłukać korek, dodać 12 cm^3 roztworu HCl.
- Odmiareczkować wydzielony jod mianowanym roztworem tiosiarczanu do uzyskania jasnożółtego zabarwienia;
- Wprowadzić ok. 100 cm^3 wody i ok. 2 cm^3 kleiku skrobiowego. Miareczkować do zaniku granatowego zabarwienia.
- Zanotować objętość V_2 zużytego titranta.
- Miareczkowanie powtórzyć tyle razy, by uzyskać zbliżone wyniki miareczkowań ($\pm 0,1 \text{ cm}^3$).

Polecenia

- a.* (2 m.) Na podstawie odpowiedniej próby zidentyfikuj, w której kolbie (**P1** czy **P2**) znajduje się kwas askorbinowy. Przedstaw sposób postępowania.
- b.* (6 m.) Podaj równania reakcji (zapis jonowy, równania połówkowe) oznaczania kwasu askorbinowego wg podanego przepisu.
- c.* (4 m.) Na podstawie wyników miareczkowania i równań reakcji, podaj zależność pozwalającą na wyznaczenie ilości kwasu askorbinowego w kolbie **P1** (**P2**).
- d.* (10 m.) Oblicz liczbę milimoli i mg kwasu askorbinowego w kolbie **P1** (**P2**). Przedstaw tok obliczeń.
- e.* (5 m.) Podaj równania reakcji oznaczania aldehydu mrówkowego wg podanego przepisu.
- f.* (6 m.) Na podstawie wyników miareczkowania i równań reakcji, podaj zależność pozwalającą na wyznaczenie ilości aldehydu mrówkowego w kolbie **P1** (**P2**).
- g.* (10 m.) Podaj liczbę milimoli i mg aldehydu mrówkowego w kolbie **P1** (**P2**). Przedstaw tok obliczeń.
- h.* (2 m.) Wyjaśnij, dlaczego podczas miareczkowania roztworem tiosiarczanu sodu środowisko nie powinno być mocno kwasowe.
- i.* (4 m.) Jaki błąd (dodatni bądź ujemny) popełni się podczas:

1) przemiareczkowania,

2) niedomiareczkowania

w obu miareczkowaniach zgodnie z oznaczeniami substancji według podanych przepisów.

Odpowiedź krótko uzasadnij w oparciu o typ miareczkowania.

UWAGA! Wynik obliczeń zawartości analitów w kolbach P1 i P2 podaj z dokładnością dwóch miejsc po przecinku dla mmol i jednego miejsca po przecinku dla mg.

ZADANIE LABORATORYJNE 2

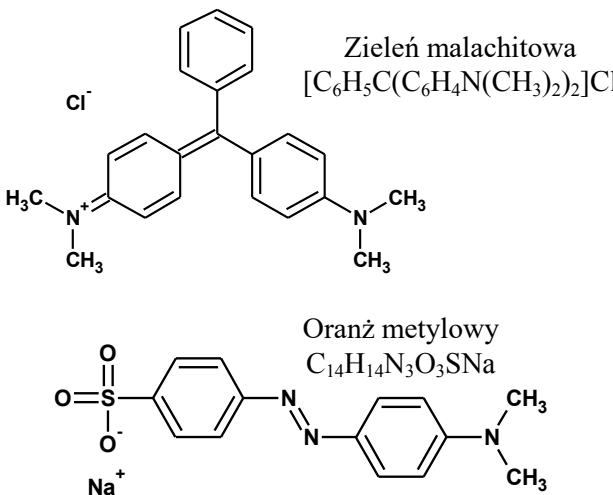
Identyfikacja kationów i anionów z wykorzystaniem chromatografii jonowej

Chromatografia jonowa pozwala rozdzielać składniki mieszaniny, które występują w roztworach w postaci jonów. Anality te można również oznaczyć m.in. porównując pola powierzchni piku oznaczanego składnika i wzorca wewnętrznego, tj. stosując metodę wzorca wewnętrznego.

W probówkach 1–5 znajdują się wodne roztwory trzech pojedynczych soli i dwóch mieszanin soli. Składają się one z następujących jonów:

Kationy		Aniony	
amonowy	potasowy	azotanowy(III) *	siarczanowy(IV) *
barowy * lub strontowy *	sodowy	bromkowy *	tiocyjanianowy *
cezowy		wodorofosforanowy(V)	tiosiarczanowy *
		mrówczanowy * lub octanowy *	

Podane aniony występują w badanych roztworach tylko raz.

<u>Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:</u>	<u>Na stanowisku zbiorczym masz do dyspozycji:</u>
10 probówek	Roztwór żelaza(III)
5 pipetek	Roztwór zieleni malachitowej
 <p>Zieleń malachitowa $[C_6H_5C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]Cl$</p> <p>Oranż metylowy $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$</p>	Roztwór manganianu(VII) potasu zakwaszony roztworem kwasu siarkowego(VI)
	Roztwór tetrafenyloboranu sodu
	Roztwór oranżu metylowego (nieodwracalny wskaźnik redoks)
	Roztwór chromianu potasu
	Stężenia roztworów podane są na etykietach. Możesz też korzystać z odczynników z Zadania 1.

Na stanowisku znajdują się również dwa rysunki. Na **Rys. 1** przedstawione są chromatogramy uzyskane podczas rozdzielania wzorcowej mieszaniny kationów na kationicie oraz wzorcowej mieszaniny anionów na anionicie z użyciem detektora konduktometrycznego. Stężenie każdego z jonów w badanym roztworze wynosiło $0,400 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Na chromatogramach podano czas retencji każdego jonu oraz pole powierzchni pod jego pikem. Wśród składników mieszanin wzorcowych

jonów były jony wymienione powyżej na liście oraz dodatkowe jony: kation litowy i magnezowy oraz aniony: azotanowy(V), chlorkowy, jodkowy i siarczanowy(VI). Jony te pełniły podwójne role – po pierwsze są to wzorce wewnętrzne mające zastosowanie podczas analizy ilościowej, po drugie stanowią punkty odniesienia, co jest pomocne w określeniu kolejności elucji pozostałych jonów.

Na **Rys. 2** przedstawione są pary chromatogramów **A–E** rozdzielania kationów i anionów zawartych w próbkach **1–5**. Na potrzeby analizy ilościowej każdy z roztworów rozcieńczono 200-krotnie i dodano do niego roztwory wzorców wewnętrznych kationów (litowego i magnezowego) lub anionów (azotanowego(V), chlorkowego, jodkowego i/lub siarczanowego(VI)). Stężenie każdego z jonów wzorcowych w chromatografowanych roztworach wynosiło $0,250 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Na chromatogramach podano czas retencji każdego jonu oraz pole powierzchni pod jego pikiem.

UWAGA! Roztwory wzorców wewnętrznych były dodawane wyłącznie do chromatografowanych próbek i nie są obecne w próbkach 1–5.

Polecenia

- a.** (59 m.) Zidentyfikuj sole z próbek **1–5** (podaj skład jonowy) oraz przypisz im odpowiednie chromatogramy **A–E**. Uzasadnij identyfikację podając **kluczowe** wnioski (dla kationów i anionów) płynące z tych chromatogramów, a także potwierdź identyfikację obserwacjami charakterystycznych reakcji (ewentualnie ich braku) zachodzących dla kationów i anionów z dostępnymi odczynnikami. Podaj równania tych reakcji oraz wnioski z nich płynące. W przypadku jonów oznaczonych gwiazdką (*) podaj minimum 2 reakcje, w tym co najmniej jedną jednoznacznie potwierdzającą obecność danego jonu (czyli zachodzącą z innym odczynnikiem niż odczynnik grupowy).
- b.** (24 m.) Dla wybranych dwóch chromatogramów (jednej pojedynczej soli oraz jednej mieszaniny soli) oblicz stężenie molowe kationów i anionów znajdujących się w próbkach stosując metodę wzorca wewnętrznego. Wskaż wybrane chromatogramy. W przypadku każdego oznaczanego jonu podaj jego czas retencji (t_R) oraz wskaż właściwy dla niego wzorec wewnętrzny (**tylko jeden**), jaki wybierasz w celu obliczenia stężenia tego jonu.
- c.** (12 m.) Na przykładzie kationu litu i eluentu siarczanowego(VI) oraz anionu azotanowego i eluentu wodorowęglanowego wyjaśnij zasadę działania supresora (kolumny tłumienia) przedstawiając reakcje opisujące równowagi zachodzące w supresorze przed i w momencie dotarcia analitu do kolumny tłumienia wypełnionej kationitem z grupami sulfonowymi ($-\text{SO}_3^-$) lub anionitem z czwartorzędowymi z grupami amoniowymi ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$).

UWAGA! Reakcje utleniania jonów tiocyjanianowych nie stanowią podstaw do identyfikacji.

UWAGA! Przedstawione reakcje nie mogą uwzględniać reakcji krzyżowych między roztworami w próbkach 1–5.

UWAGA! Wynik obliczeń podaj z dokładnością trzech miejsc po przecinku.

Gospodaruj oszczędnie roztworami, dolewki nie są możliwe.

Obejrzyj uważnie arkusz odpowiedzi. Zaplanuj i wpisz rozwiązanie tak, by mieściło się w wyznaczonym miejscu. Podaj skróty stosowane w arkuszu odpowiedzi.

Tekst oraz równania reakcji chemicznych napisane poza wyznaczonym miejscem nie będą sprawdzane!

Pamiętaj o zachowaniu zasad bezpieczeństwa podczas wykonywania analiz!

Zadanie 1 – 49 m, zadanie 2 – 95 m.

Sumaryczna punktacja za zadania laboratoryjne 25 pkt. + 35 pkt. = 60 pkt.

Ad 2 a) Identyfikacja substancji z probówek 1-5			REC 1	REC 2
Probówka: 1	Chromatogramy: D	Jony: Na ⁺ , SO ₃ ²⁻		
Uzasadnienie	<p>kation(y) – obserwacje, reakcje wnioski: Brak reakcji (nie reaguje z K₂CrO₄, H₂SO₄, NaOH i Na[B(C₆H₅)₄]) – Wniosek: wskazuje na obecność Na⁺</p>	<p>anion(y) – obserwacje, reakcje wnioski:</p> <ul style="list-style-type: none"> Z K₂CrO₄ i HCl roztwór zabarwia się na zielono – Wniosek: w roztworze znajdują się jony zdolne do utlenienia się: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $3\text{SO}_3^{2-} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ lub $3\text{SO}_3^{2-} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightarrow 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr}^{3+} + 9\text{H}_2\text{O}$ Na zimno odbarwia KMnO₄ – Wniosek: w roztworze znajdują się jony substancji zdolnych do utlenienia się: $5\text{SO}_3^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ Odbarwia I₂ (otrzymane przez dodanie roztw. KMnO₄ do roztw. KI) – Wniosek: zawiera jony SO₃²⁻ lub S₂O₃²⁻: $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$ Odbarwia zieleń malachitową – następuje zniszczenie układu chromoforowego; barwnik ulega redukcji i powstaje bezbarwny leukozwiązek: $\text{MG}^+ + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MGH} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$ $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2^+ + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$ Wniosek: roztwór zawiera jony SO₃²⁻. Z HCl wydziela się nieprzyjemnym zapach SO₂ bez oznak zmętnienia: $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ Wniosek: roztwór zawiera jony SO₃²⁻. 		
	<p>kation(y) – chromatografia jonowa (analiza i wnioski): Na chromatogramach A, D i E obecny jest tylko jeden pik (nie licząc pików wzorców), a zatem otrzymano je dla roztworów pojedynczych soli. Jon eluuje w t_R 4.1 min (obecny też na chromatogramach A i C), czyli zaraz po kationie litu (ma najkrótszy czas retencji ze wszystkich rozdzielanych analitów), z czego można wnioskować, że jest to kation jednododatni o małym promieniu jonu, a zatem musi to być kation Na⁺ (zgodnie z szeregiem pierwszej grupy pierwiastków w układzie okresowym).</p>	<p>anion(y) – chromatografia jonowa (analiza i wnioski): Na chromatogramach A, D i E obecny jest tylko jeden pik (nie licząc pików wzorców), a zatem otrzymano je dla roztworów pojedynczych soli. Na chromatogramie D pik o t_R 10.6 min występuje po pikie NO₃⁻, ale tuż przed pikiem SO₄²⁻. Ponadto jego czas retencji jest dłuższy niż anionu o t_R 9.3 min na chromatogramie C. Na tej podstawie można stwierdzić, że jon ten to SO₃²⁻ (w szeregu HPO₄²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻).</p>		
Probówka: 2	Chromatogramy: E	Jony: NH ₄ ⁺ , SCN ⁻		
Uzasadnienie	<p>kation(y) – obserwacje, reakcje, wnioski:</p> <ul style="list-style-type: none"> Strąca biały osad z Na[B(C₆H₅)₄] – Wniosek: świadczy o obecności K⁺, NH₄⁺ lub Cs⁺: $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \downarrow$ 	<p>anion(y) – obserwacje, reakcje, wnioski:</p> <ul style="list-style-type: none"> Czerwony roztwór po dodaniu jonów Fe(III) – Wniosek: powstaje kompleks Fe(SCN)²⁺/ Fe(SCN)₂⁺: $\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ $2\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ Z HCl wydziela się COS o nieprzyjemnym zapachu: $6\text{SCN}^- + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{COS} + \text{NH}_4^+$ Wniosek: roztwór zawiera jony SCN⁻. 		
	<p>kation(y) – chromatografia jonowa (analiza i wnioski): Na chromatogramach A, D i E obecny jest tylko jeden pik (nie licząc pików wzorców), a zatem otrzymano je dla roztworów pojedynczych soli. Pik o t_R 4.4 min ma czas retencji dłuższy niż pik Na⁺ na chromatogramach A, C i D, ale krótszy niż czas retencji pików na chromatogramie C (tj. K⁺). A zatem jest to jon jednododatni o promieniu większym od Na⁺, lecz mniejszym od K⁺. Na tej podstawie można stwierdzić, że jon ten to NH₄⁺.</p>	<p>anion(y) – chromatografia jonowa (analiza i wnioski): Na chromatogramach A, D i E obecny jest tylko jeden pik (nie licząc pików wzorców), a zatem otrzymano je dla roztworów pojedynczych soli. Na chromatogramie E widać pik o najdłuższym czasie retencji (22.5 min), co wskazuje na jon SCN⁻ (w szeregu Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻).</p>		

Probówka: 3	Chromatogramy: A	Jony: Na ⁺ , NO ₂ ⁻		
Uzasadnienie	<p>kation(y) – obserwacje, reakcje, wnioski: Brak reakcji (nie reaguje z K₂CrO₄, H₂SO₄, NaOH i Na[B(C₆H₅)₄]) – Wniosek: wskazuje na obecność Na⁺</p>	<p>anion(y) – obserwacje, reakcje, wnioski:</p> <ul style="list-style-type: none"> Reaguje z K₂CrO₄ w środowisku kwaśnym; roztwór zabarwia się na fioletowo – Wniosek: w roztworze znajdują się jony substancji zdolnych do utlenienia się: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $3\text{NO}_2^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 5\text{H}^+ \rightarrow 3\text{NO}_3^- + 2\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ lub $3\text{NO}_2^- + 2\text{CrO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ \rightarrow 3\text{NO}_3^- + 2\text{Cr}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O}$ Na zimno odbarwia KMnO₄ – Wniosek: w roztworze znajdują się jony substancji zdolnych do utlenienia się: $5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ Reaguje z KI w śr. HCl (z dodatkiem kleiku skrobiowego) – roztwór robi się granatowy; Wnioski: wydziela się jod czyli roztwór zawiera jony NO₂⁻: $2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Po dodaniu roztworu HCl wydziela się nieprzyjemnym zapach NO₂ – Wniosek: rozkłada się z wydzieleniem NO₂: $2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} \uparrow + \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 		
	<p>kation(y) – chromatografia jonowa (analiza i wnioski): Na chromatogramach A, D i E obecny jest tylko jeden pik (nie licząc pików wzorców), a zatem otrzymano je dla roztworów pojedynczych soli. Jon eluuje w t_R 4.1 min (obecny też na chromatogramach C i D), czyli zaraz po kationie litu (ma najkrótszy czas retencji ze wszystkich rozdzielanych analitów), z czego można wnioskować, że jest to kation jednododatni o małym promieniu jonu, a zatem musi to być kation Na⁺ (zgodnie z szeregiem pierwszej grupy pierwiastków w układzie okresowym).</p>	<p>anion(y) – chromatografia jonowa (analiza i wnioski): Na chromatogramach A, D i E obecny jest tylko jeden pik (nie licząc pików wzorców), a zatem otrzymano je dla roztworów pojedynczych soli. Na chromatogramie A pik o t_R 5.0 min występuje przed pikiem NO₃⁻, ale po Cl⁻, czyli odpowiada on anionowi NO₂⁻ lub Br⁻.</p>		
Probówka: 4	Chromatogramy: C	Jony: K ⁺ , HPO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , S ₂ O ₃ ²⁻		
Uzasadnienie	<p>kation(y) – obserwacje, reakcje, wnioski:</p> <ul style="list-style-type: none"> Strąca biały osad z Na[B(C₆H₅)₄] - Wniosek: świadczy o obecności K⁺, NH₄⁺ lub Cs⁺: $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^- + \text{K}^+ \rightarrow \text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \downarrow$ Brak reakcji dla drugiego kationu (nie reaguje z K₂CrO₄, H₂SO₄ i NaOH) – Wniosek: wskazuje na obecność Na⁺ 	<p>anion(y) – obserwacje, reakcje, wnioski:</p> <ul style="list-style-type: none"> Z K₂CrO₄ i HCl roztwór zabarwia się na zielono – Wniosek: w roztworze znajdują się jony zdolne do utlenienia się: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 26\text{H}^+ \rightarrow 6\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cr}^{3+} + 13\text{H}_2\text{O}$ lub $3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8\text{CrO}_4^{2-} + 34\text{H}^+ \rightarrow 6\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cr}^{3+} + 17\text{H}_2\text{O}$ Na zimno odbarwia KMnO₄ – Wniosek: w roztworze znajdują się jony substancji zdolnych do utlenienia się: $5\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8\text{MnO}_4^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 10\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Mn}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$ Odbarwia I₂ (otrzymane przez dodanie roztw. KMnO₄ do roztw. KI) - Wniosek: zawiera jony SO₃²⁻ lub S₂O₃²⁻: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ Po powolnym dodaniu Fe(III) roztwór zabarwia się na fioletowo - Wniosek: powstaje nietrwały związek Fe(S₂O₃)₂⁻: $\text{Fe}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$ który szybko rozkłada się do: $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ Z HCl następuje zmętnienie roztworu. Wniosek: wytrąca się siarka: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ Po powolnym dodaniu roztworu Fe(III) wytrąca się biały osad - Wniosek: strąca się osad FePO₄: $\text{Fe}^{3+} + 2\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{FePO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 		
	<p>kation(y) – chromatografia jonowa (analiza i wnioski): Na chromatogramach B i C obecne są dwa piki (nie licząc pików pochodzących od jonów wzorców), a zatem są to chromatogramy mieszanin. Jeden z pików na chromatogramie C ma ten sam czas retencji co pik odpowiadający Na⁺ (4.1 min) na chromatogramach A i D. Jon ten eluuje zaraz za kationem litu. Drugi pik o t_R 5.6 min ma czas retencji dłuższy niż pik na chromatogramie E (tj. NH₄⁺, 4.4 min), ale krótszy niż Mg²⁺, a zatem musi to być jon jednododatni o nieco większym promieniu, czyli K⁺.</p>	<p>anion(y) – chromatografia jonowa (analiza i wnioski): Na chromatogramach B i C obecne są dwa piki (nie licząc pików pochodzących od jonów wzorców), a zatem są to chromatogramy mieszanin. Pierwszy z pików na chromatogramie C o t_R 9.3 min ma czas retencji dłuższy od NO₃⁻, ale krótszy niż SO₄²⁻ (i krótszy niż pik o t_R 10.6 min na chromatogramie D). Na tej podstawie można stwierdzić, że jon ten to HPO₄²⁻ (w szeregu HPO₄²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻). Drugi pik (t_R 16.9 min) ma czas retencji dłuższy niż SO₄²⁻. Na tej podstawie można stwierdzić, że jon ten to S₂O₃²⁻ (w szeregu HPO₄²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻).</p>		

Probówka: 5	Chromatogramy: B	Jony: Cs ⁺ , Br ⁻ , Ba ²⁺ , CH ₃ COO ⁻		
Uzasadnienie	<p>kation(y) – obserwacje, reakcje, wnioski:</p> <ul style="list-style-type: none"> Po dodaniu roztworu kwasu siarkowego(VI) strąca się biały osad - Wniosek: strąca się osad BaSO₄ lub SrSO₄: Ba²⁺ + SO₄²⁻ → BaSO₄ ↓ Po dodaniu roztworu NaOH strąca się biały osad - Wniosek: strąca się osad Ba(OH)₂ lub Sr(OH)₂: Ba²⁺ + 2OH⁻ → Ba(OH)₂ ↓ lub ewentualnie w reakcji z CO₂ (z powietrza) strąca się BaCO₃ lub SrCO₃: Ba(OH)₂ + CO₂ → BaCO₃ ↓ + H₂O Po dodaniu roztworu K₂CrO₄ strąca się żółty osad - Wniosek: strąca się osad BaCrO₄, a nie SrCrO₄ (gdyż osad SrCrO₄ rozpuściłby się w powstającym podczas reakcji kwasie octowym): CrO₄²⁻ + Ba²⁺ → BaCrO₄ ↓ Strąca biały osad z Na[B(C₆H₅)₄] - Wniosek: świadczy o obecności K⁺, NH₄⁺ lub Cs⁺: [B(C₆H₅)₄]⁻ + Cs⁺ → Cs[B(C₆H₅)₄] ↓ 	<p>anion(y) – obserwacje, reakcje, wnioski:</p> <ul style="list-style-type: none"> Na zimno odbarwia KMnO₄, a roztwór zabarwia się na żółto – Wniosek: w roztworze znajdują się Br⁻: 10Br⁻ + 2MnO₄⁻ + 16H⁺ → 5Br₂ + 2Mn²⁺ + 8H₂O Wydzielanie się bromu można udowodnić przez dodanie do roztworu oranżu metylowego, który szybko się odbarwia – Wniosek: zachodzi utlenianie wiązanie azowego pod wpływem Br₂ prowadzące do destrukcji chromoforu: (C₈H₁₀N)N=N(C₆H₄SO₃Na) + Br₂ + 2H₂O → (C₈H₁₀N)NO + ON(C₆H₄SO₃Na) + 2HBr Wydzielanie się bromu można również udowodnić przez dodanie roztworu KI z dodatkiem kleiku skrobiowego, który szybko się zabarwia na granatowo – Wniosek: zachodzi utlenianie I⁻ do wolnego jodu, co potwierdza obecność Br₂: Br₂ + 2I⁻ → 3Br⁻ + I₂ Z Fe(III) roztwór zabarwia się na czerwono-brunatny kolor, który znika po dodaniu roztworu kwasu chlorowodorowego - Wniosek: roztwór zawiera jony CH₃COO⁻: Fe³⁺ + 3CH₃COO⁻ → Fe(CH₃COO)₃ 3Fe³⁺ + 6CH₃COO⁻ + 2H₂O → [Fe₃(OH)₂(CH₃COO)₆]⁺ + 2H⁺ Z HCl następuje można wyczuć zapach kwasu octowego roztworu. Wniosek: zawiera jony CH₃COO⁻: CH₃COO⁻ + H⁺ → CH₃COOH 		
	<p>kation(y) – chromatografia jonowa (analiza i wnioski): Na chromatogramach B i C obecne są dwa piki (nie licząc pików pochodzących od jonów wzorców), a zatem są to chromatogramy mieszanin. Chromatogram B przedstawia pik o najdłuższym czasie retencji (23.9 min), dłuższym niż czas retencji Mg²⁺ (12,2 min), co wskazuje, że eluujący kation również należy do drugiej grupy (jon dwudodatni). Na tej podstawie stwierdzono, że może to być Sr²⁺ lub Ba²⁺. Drugi jon, tj. jon o t_R 7.6 min, ma czas retencji krótszy niż Mg²⁺, jednak dłuższy niż inne kationy na pozostałych chromatogramach, a zatem jest to jon jednododatni lecz o największym promieniu wśród jonów jednododatnich. Na tej podstawie można stwierdzić, że jest to Cs⁺.</p>	<p>anion(y) – chromatografia jonowa (analiza i wnioski): Na chromatogramach B i C obecne są dwa piki (nie licząc pików pochodzących od jonów wzorców), a zatem są to chromatogramy mieszanin. Pierwszy z pików na chromatogramie B o t_R 5.9 min ma czas retencji dłuższy od Cl⁻, ale krótszy niż NO₃⁻. Na tej podstawie można stwierdzić, że jon ten to NO₂⁻ lub Br⁻. Drugi pik (t_R 3.6 min) ma najkrótszy czas retencji ze wszystkich anionów. Jako że w pierwszej kolejności eluują aniony prostych kwasów z pojedynczą grupą karboksylową (praktycznie nierozdzielone, o bardzo zbliżonych czasach retencji), to jon ten to anion mrówczanowy lub octanowy.</p>		

Ad 2 b) Obliczenie stężeń molowych kationów i anionów w wybranych dwóch probówkach 1-5							REC 1	REC 2
Chrom.	t_R oznaczanego kationu	Wzorzec	Stężenie [mmol/L]		t_R oznaczanego anionu	Wzorzec	Stężenie [mmol/L]	
A	(Na ⁺) 4,1	Li ⁺	56,297		(NO ₂ ⁻) 5,0	Cl ⁻ lub NO ₃ ⁻	51,896 lub 51,715	
D	(Na ⁺) 4,1	Li ⁺	173,197		(SO ₃ ²⁻) 10,6	NO ₃ ⁻ lub I ⁻	86,426 lub 93,379	
E	(NH ₄ ⁺) 4,4	Li ⁺	79,399		(SCN ⁻) 22,5	I ⁻	69,098	
B	(Cs ⁺) 7,6 (Ba ²⁺) 23,9	Li ⁺ lub Mg ²⁺ Mg ²⁺	63,150 lub 61,648 68,850		(CH ₃ COO ⁻) 3,6 (Br ⁻) 5,9	Cl ⁻ Cl ⁻ lub NO ₃ ⁻	107,866 71,094 lub 67,628	
C	(Na ⁺) 4,1 (K ⁺) 5,6	Li ⁺ Li ⁺	200,938 140,556		(HPO ₄ ²⁻) 9,3 (S ₂ O ₃ ²⁻) 16,9	SO ₄ ²⁻ I ⁻	67,159 87,192	
Ad 2 c) Zasada działania supresora								
dla Li ⁺	<p>Równowaga w supresorze anionitowym:</p> $2[\text{wypełnienie—N(CH}_3)_3 \text{ OH}^-] + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{wypełnienie—N(CH}_3)_3]_2 \text{ SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Do detektora trafia woda.</p> <p>Gdy do supresora anionitowego dociera kation Li⁺:</p> $2[\text{wypełnienie—N(CH}_3)_3 \text{ OH}^-] + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Li}^+ \rightleftharpoons [\text{wypełnienie—N(CH}_3)_3]_2 \text{ SO}_4^{2-} + 2\text{Li}^+ + 2\text{OH}^-$ <p>Do detektora trafia zdysocjowany wodorotlenek analitu.</p>							
dla NO ₃ ⁻	<p>Równowaga w supresorze kationitowym:</p> $\text{wypełnienie—SO}_3^- \text{ H}^+ + \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{wypełnienie—SO}_3^- \text{ Na}^+ + \text{H}_2\text{CO}_3$ <p>Do detektora trafia słabo zdysocjowany kwas węglowy.</p> <p>Gdy do supresora kationitowego dociera anion NO₃⁻:</p> $\text{wypełnienie—SO}_3^- \text{ H}^+ + \text{Na}^+ + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{wypełnienie—SO}_3^- \text{ Na}^+ + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ <p>Do detektora trafia silnie zdysocjowany kwas analitu.</p>							



ETAP III

22.03.2024

Rozwiązania zadań laboratoryjnych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

Kolba P1 - kwas askorbinowy, P2 - aldehyd mrówkowy

Ad <i>a.)</i> Identyfikacja substancji w kolbach P1 i P2						REC 1	REC 2
						2 m	
Tylko kwas askorbinowy działa jako reduktor w środowisku kwasowym. Należy pobrać kroplę KI, kroplę KIO ₃ , dodać kroplę kwasu chlorowodorowego, nieco wody i kroplę kleiku skrobiowego. Granatowy roztwór odbarwia się tylko po dodaniu kilku kropli roztworu z kolby P1. Wskazuje to na obecność kwasu askorbinowego w kolbie P1 a aldehydu mrówkowego w kolbie P2.							
Ad <i>b.)</i> równania reakcji zachodzących podczas oznaczania kwasu askorbinowego (zgodnie z przepisem)						REC 1	REC 2
						6 m	
Podczas miareczkowania							
równanie połówkowe utleniania: Ask → deAsk + 2H ⁺ + 2e ⁻ x 3							
równanie połówkowe redukcji: IO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → I ⁻ + 3H ₂ O							
równanie reakcji sprzężonej: IO ₃ ⁻ + 3Ask → 3deAsk + I ⁻ + 3H ₂ O							
W punkcie końcowym miareczkowania							
równanie połówkowe utleniania: 2I ⁻ → I ₂ + 2e ⁻ x 5							
równanie połówkowe redukcji: 2IO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e ⁻ → I ₂ + 6H ₂ O							
równanie reakcji sprzężonej: IO ₃ ⁻ + 5I ⁻ + 6H ⁺ → 3I ₂ + 3H ₂ O							
Ad <i>c., d.)</i> Wyprowadzenie wzoru na obliczenie liczby milimoli kwasu askorbinowego w próbce, oraz obliczenie jego ilości (mg)						REC 1	REC 1
						14 m	
<i>Substancja miareczkowana</i>	<i>Objętość roztworu z kolby P1</i>	<i>Titrant/ stężenie mol/dm³</i>	<i>wskaznik</i>	<i>Objętości zużytych porcji titranta</i>	<i>średnia objętość titranta V₁ cm³</i>	<i>Ilość kwasu askorbinowego mg</i>	
kwas askorbinowy	25,00 cm ³	KIO ₃ 0,0167	kleik skrobiowy	18,20; 18,25	18,225	1285,7	

Liczba milimoli zużytego titranta: $n_1 = c_{\text{KIO}_3} \cdot V_1 = 0,0167[\text{mol}/\text{dm}^3] 18,225[\text{cm}^3] = \mathbf{0,304} [\text{mmol}]$

Obliczenie liczby milimoli substancji oznaczanej $n_{\text{ask}} = 3 \cdot n_{\text{KIO}_3} = 0,9131 [\text{mmol}]$

Obliczenie liczby milimoli substancji oznaczanej w kolbie P $n_{\text{askP}} = 8 \cdot 0,9131 [\text{mmol}] = \mathbf{7,304} [\text{mmol}]$

W kolbie **P1** jest więc **7,304** mmol kwasu askorbinowego.

Masa 1 mola kwasu askorbinowego wynosi 176,13 g/mol

Masa kwasu askorbinowego w kolbie **P1** to **1285,7** mg.

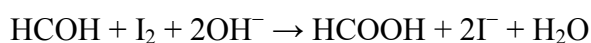
Ad e.) Równania reakcji zachodzących podczas oznaczania aldehydu mrówkowego (zgodnie z przepisem 2)

REC 1	REC 2
5 m	

Po wprowadzeniu próbki, jodanu potasu, jodku potasu i kwasu chlorowodorowego zachodzi reakcja:



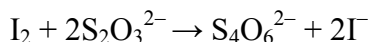
po dodaniu NaOH:



po dodaniu HCl:



Podczas miareczkowania:



Ad f., g.) Wyprowadzenie wzoru na obliczenie liczby milimoli aldehydu mrówkowego w próbce oraz obliczenie jego ilości (mg)

REC 1	REC 1
16 m	

Substancja miareczkowana	Objętość badanego roztworu cm^3	Titrant/ stężenie mol/dm^3	wskaznik	Objętości zużytych porcji titranta	średnia objętość titranta V_2	Ilość aldehydu mrówkowego mg
jod	25	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,09880	Kleik skrobiowy	16,20; 16,30	16,25	108,0

Jodan reaguje z jonami jodkowymi generując jod $n_{\text{I}_2, \text{gen}} \quad n_{\text{I}_2, \text{gen}} = 3 \cdot 25,00 \cdot c_{\text{jod}}$

Wygenerowany jod reaguje według stechiometrii 1:1 z aldehydem mrówkowym n_{ald} , zaś pozostały po tej reakcji jod, $n_{\text{I}_2, \text{miar}}$ jest odmiareczkowany roztworem tiosiarczanu n_{tios} .

$$n_{\text{I}_2, \text{gen}} = n_{\text{ald}} + n_{\text{I}_2, \text{miar}} \Leftrightarrow n_{\text{ald}} = n_{\text{I}_2, \text{gen}} - n_{\text{I}_2, \text{miar}}$$

$$n_{\text{I}_2, \text{miar}} = 0,5 \cdot n_{\text{tios}} = 0,5 \cdot V_2 \cdot c_{\text{tios}}; \quad n_{\text{ald}} = 3 \cdot 25,00 \cdot c_{\text{jod}} - 0,5 \cdot V_2 \cdot c_{\text{tios}}$$

w całej kolbie jest $200/25 = 8$ razy więcej, a więc $24 \cdot 25,00 \cdot c_{\text{jod}} - 4 \cdot V_2 \cdot c_{\text{tios}}$

$$(24 \cdot 25,0 \cdot 0,0167) - (4 \cdot 16,25 \cdot 0,0988) = 10,02 - 6,42 = 3,60 \text{ mmol}$$

W kolbie **P2** jest więc **3,60** mmol aldehydu mrówkowego.

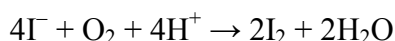
Masa 1 mola aldehydu mrówkowego wynosi 30,0 g/mol

Masa aldehydu mrówkowego w kolbie P2 to **108,0** mg.

Ad h.) Uzasadnienie prowadzenia miareczkowania w środowisku o małej kwasowości

REC 1	REC 2
2m	

W środowisku kwasowym tlen z powietrza utlenia jony jodkowe do jodu zgodnie z równaniem reakcji:



Powoduje to dodatkowe zużycie tiosiarczanu zaniżając ilość oznaczanego analitu w miareczkowaniu odwrotnym a podwyższając ilość oznaczanego analitu w miareczkowaniu bezpośrednim.

Ad <i>i.</i>) Określenie rodzaju błędu w każdym z miareczkowań	REC 1	REC 2
Oznaczanie kwasu askorbinowego wg przepisu 1. jest miareczkowaniem bezpośrednim, tak więc niedomiareczkowanie (bardzo wątpliwe) prowadzi do błędu ujemnego, zaś przemiareczkowanie generuje błąd dodatni. Oznaczanie aldehydu mrówkowego wg przepisu 2. jest miareczkowaniem odwrotnym, niedomiareczkowanie daje błąd dodatni, przemiareczkowanie (bardzo prawdopodobne, miareczkuje się do zaniku barwy) daje wynik obarczony błędem ujemnym.	4m	

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

Przykładowy zestaw roztworów:

Nr prob.	Sole	Nr prob.	Sole
1	Na ₂ SO ₃	4	K ₂ HPO ₄ , Na ₂ S ₂ O ₃
2	NH ₄ SCN	5	CsBr, Ba(CH ₃ COO) ₂
3	NaNO ₂		

Odp. na polecenia a.

1) Wykonanie prób z Fe(III) z roztworami w probówkach **2, 4 i 5**. Wyniki prób przedstawia tabela.

	Nr probówek		
	2	4	5
barwa roztworu po dodaniu Fe(III)	czerwony roztwór	1) wytrąca się biało-żółty osad; 2) fioletowa nietrwała barwa	brązowo-pomarańczowy roztwór

Wnioski: Obserwacje dotyczące probówek **2 i 5** pozwalają przypuszczać, że w roztworach tych znajdują się jony SCN⁻ lub CH₃COO⁻. Po dodaniu do roztworów kwasu siarkowego(VI), barwa w probówce **5** niknie. Świadczy to o tym, że w probówce **5** znajdują się jony CH₃COO⁻, a w probówce **2** jony SCN⁻. Fioletowe zabarwienie w probówce **4** świadczy o powstawaniu kompleksu Fe(III) z jonami S₂O₃²⁻, które są następnie powoli utleniane przez Fe(III) do S₄O₆²⁻, natomiast powstający osad wskazuje na obecność jonów HPO₄²⁻.

2) Próby z K₂Cr₂O₄. Po dodaniu roztworu K₂CrO₄ do probówki **5** strąca się żółty osad. **Wniosek:** Obecność osadu świadczy, że w probówce znajdują się jony Ba²⁺ (gdyż powstający osad BaCrO₄ nie rozpuszcza się w powstającym obok kwasie octowym w odróżnieniu od SrCrO₄).

3) Wykonanie prób z KMnO₄ z roztworami **1, 3, 4 i 5**. Wyniki prób przedstawia tabela.

	Nr probówek			
	1	3	4	5
barwa roztworu po dodaniu zakwaszonego KMnO ₄	odbarwia się na zimno	odbarwia się na zimno	odbarwia się na zimno	1) strąca się biały osad; 2) odbarwia się, roztwór żółty lub pomarańczowy

Wnioski: Obserwacje dotyczące probówek **1–5** pozwalają przypuszczać, że w roztworze znajdują się jony substancji zdolnych do utlenienia się. Żółta barwa roztworu w probówce **5** sugeruje obecność Br₂, co można potwierdzić przez dodanie do roztworu oranżu metylowego, który natychmiast ulega odbarwieniu pod wpływem bromu (nieodwracalny rozpad wiązania diazowego). To potwierdza, że w probówce **5** znajduje się anion Br⁻. Ponadto w probówce **5** strąca się biały osad, co wskazuje na obecność jonów Ba²⁺.

4) Wykonanie prób z I₂ (I₂ można uzyskać przez dodanie do roztworu KI zakwaszonego roztworu KMnO₄ – roztwór zawierający I₂ ma barwę pomarańczowo-brązową). Po dodaniu roztworu zawierającego I₂ do probówek **1 i 4** roztwory odbarwiają się. **Wnioski:** Probówka **1 i 4** zawiera jony SO₃²⁻ i S₂O₃²⁻.

5) Wykonanie prób z zielenią malachitową. Po dodaniu roztworu zieleni malachitowej do próbówki 1 roztwór odbarwia się – powstaje bezbarwna leukoforma barwnika. **Wnioski:** Probówka 1 zawiera jony SO_3^{2-} .

6) Wykonanie prób z KI. Po dodaniu roztworu KI zakwaszonego roztworem kwasu chlorowodorowego do próbówki 3 roztwór brązowieje – wydziela się jod. **Wnioski:** Probówka 3 zawiera jony NO_2^- .

7) Próby z $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Po dodaniu roztworu $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, w próbówkach 2, 4 i 5 wytrąca się biały osad. **Wniosek:** W próbówkach 2, 4 i 5 znajdują się jony NH_4^+ lub K^+ lub Cs^+ .

8) Chromatografia jonowa – rozdzielanie kationów. W pierwszej kolejności eluują kationy I grupy zgodnie ze wzrastającą średnicą jonu, czyli w kolejności lit, sód, potas i cez. Ponadto kation NH_4^+ z uwagi na swoje rozmiary eluuje pomiędzy kationami sodu a potasu. Kationy II grupy eluują w analogicznej kolejności zaraz po kationach grupy I.

Na chromatogramach A, D i E obecny jest tylko jeden pik (nie licząc pików odpowiadających wzorcom), a zatem otrzymano je dla roztworów pojedynczych soli. Na podstawie reakcji charakterystycznych nie zidentyfikowano kationu w próbówce 1 i 3. Na tej podstawie można przypuszczać, że może to być sód. Na chromatogramie A i D widać pik jonu elującego jako drugi, zaraz za kationem litu, czyli musi to być kation Na^+ . Pik o tym samym czasie retencji jest obecny również na chromatogramach C.

Chromatogram B przedstawia pik o najdłuższym czasie retencji, co wskazuje, że elującym kationem jest Ba^{2+} , co odpowiada próbówce 5.

Na podstawie reakcji charakterystycznych wiadomo, że próbówki 2, 4 i 5 zawierają jony NH_4^+ , K^+ lub Cs^+ . Można zauważyć, że piki na chromatogramach B, C i E przedstawiają piki o czasach retencji dłuższych niż pik kationu sodu na chromatogramie A, lecz elujące przed Mg^{2+} , co wskazuje, że są to kationy I grupy. Wśród nich najdłuższy czas retencji miał kation na chromatogramie B, co świadczy, że kationem tym jest Cs^+ . Występuje on w parze ze zidentyfikowanym już kationem Ba^{2+} przypisanym do próbówki 5. Prowadzi to też do wniosku, że chromatogram C musiał być otrzymany dla drugiej mieszaniny, czyli dla roztworu w próbówce 4. Czas retencji tego pików na chromatogramie C (pomijając pik Na^+ już zidentyfikowany) jest dłuższy niż pików na chromatogramie E, ale krótszy niż kationu Cs^+ , co świadczy o tym, że pik ten pochodzi od kationu K^+ . Natomiast chromatogram E przedstawia pik o najkrótszym czasie retencji wśród omawianych pików czyli odpowiada elucji kationu NH_4^+ , znajdującego się w próbówce 2.

9) Chromatografia jonowa – rozdzielanie anionów. Zasady rozdzielania anionów są podobne do rozdzielania kationów. Oddziaływanie anionów z kolumną rośnie wraz z rozmiarem jonu oraz jego ładunkiem. Jednak z uwagi na różnorodność anionów szeregi (takie jak (1) F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , (2) NO_2^- , NO_3^- , (3) SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ale też (4) NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) wzajemnie się przeplatają. Co więcej w pierwszej kolejności eluują (praktycznie nierozdzielone, o bardzo zbliżonych czasach retencji) aniony prostych kwasów z pojedynczą grupą karboksylową. W podobnym czasie retencji zaczyna się szereg (1), następnie szereg (2), a potem (3).

Na chromatogramach A, D i E obecny jest tylko jeden pik (nie licząc pików odpowiadających wzorcom), a zatem otrzymano je dla roztworów pojedynczych soli. Na chromatogramie A pik występuje przed pikiem NO_3^- czyli odpowiada on anionowi NO_2^- (próbówka 3). Pozostałe piki mają znacznie dłuższe czasy retencji.

Na chromatogramie E widać pik o najdłuższym czasie retencji ze wszystkich jonów, dłuższym niż I^- . Świadczy to o tym, że jest to jon SCN^- , największy z jonów niezawierających atomów tlenu (próbówka 2).

Na chromatogramie D pik eluuje przed SO_4^{2-} , ale po NO_3^- . Świadczy to, że mógłby to być anion SO_3^{2-} lub HPO_4^{2-} . Zważywszy, że roztwór w próbówce 1 odbarwia zielen malachitową, można stwierdzić, że odpowiada on chromatogramowi D.

Dla próbek 4 i 5 mamy chromatogramy B i C (bo zawierają po dwa piki nie licząc pików pochodzących od wzorców). Na chromatogramie B pik anionu eluuje przed jonem Cl^- , co oznacza, że odpowiada on anionowi CH_3COO^- (próbówka 5). Drugi jon na tym chromatogramie eluuje po Cl^- , ale przed NO_3^- i odpowiada jonowi Br^- .

Na chromatogramie C jeden z jonów eluuje przed SO_4^{2-} , ale po NO_3^- , przy czym nie jest to (już wcześniej zidentyfikowany) anion SO_3^{2-} , co wskazuje, że musi to być anion HPO_4^{2-} . Obok niego na chromatogramie jest też drugi anion o czasie retencji dłuższym niż jonu SO_4^{2-} , co wraz z reakcjami charakterystycznymi świadczy, że jest to anion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (próbówka 4).

Odp. na polecenie b.

W metodzie wzorca wewnętrznego należy wybrać taki wzorec, który eluuje w pobliżu oznaczanego składnika mieszaniny (gdyż w podobny sposób oddziałują one z wypełnieniem kolumny).

Stężenie oznaczanego składnika wyznacza się z odpowiednich proporcji. Ogólny wzór jest następujący:

$$C_{a2} = (P_{w1} \cdot C_{a1} \cdot P_{a2} \cdot C_{w2}) / (P_{a1} \cdot C_{w1} \cdot P_{w2})$$

gdzie:

P – to pole powierzchni, C – stężenie, a indeksy $w1$ i $a1$ – to odpowiednio wzorec i analit na rysunku 1 (mieszaniny wzorcowej), $w2$ i $a2$ – to odpowiednio wzorec i analit na chromatogramach A–E na rysunku 2.

Prezentując ostateczne wyniki należy uwzględnić rozcieńczenie.

Przykład (dla kationów na chromatogramu A):

Z chromatogramu mieszanin wzorcowych odczytujemy: $P_{w1 (\text{Li}^+)} = 185,200$ (pole powierzchni dla Li^+) oraz $P_{a1 (\text{Na}^+)} = 138,112$ (pole powierzchni dla Na^+).

Stężenie kationów wynosiło: $C_{w1 (\text{Li}^+)} = C_{a1 (\text{Na}^+)} = 0,400 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Z chromatogramu A odczytujemy: $P_{w2 (\text{Li}^+)} = 117,281$ (wzorcem wewnętrznym jest Li^+) oraz $P_{a2 (\text{Na}^+)} = 98,476$ (pole oznaczanego analitu Na^+).

Stężenie wzorca wewnętrznego wynosiło $C_{w2 (\text{Li}^+)} = 0,250 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

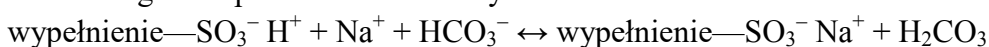
Należy pamiętać, że roztwór podczas przygotowania był rozcieńczony 200-krotnie, a zatem wynik należy przemnożyć przez tę wartość.

Podstawiając wartości do równania uzyskujemy stężenie kationów Na^+ :

$$\begin{aligned} C_{a2 (\text{Na}^+)} &= 200 \cdot (P_{w1 (\text{Li}^+)} \cdot C_{a1 (\text{Na}^+)} \cdot P_{a2 (\text{Na}^+)} \cdot C_{w2 (\text{Li}^+)}) / (P_{a1 (\text{Na}^+)} \cdot C_{w1 (\text{Li}^+)} \cdot P_{w2 (\text{Li}^+)}) = \\ &= 200 \cdot (185,200 \cdot 0,400 \cdot 98,476 \cdot 0,250) / (138,112 \cdot 0,400 \cdot 117,281) = \\ &= 200 \cdot 1823,77552 / 6479,1653888 = 56,297 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

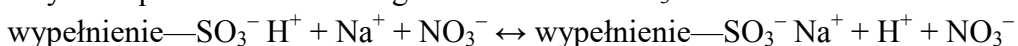
Odp. na polecenie c.

Równowaga w supresorze kationitowym:



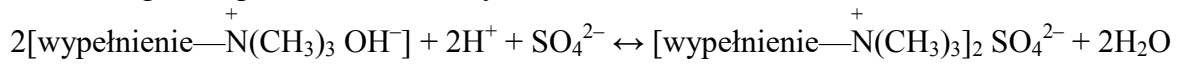
Do detektora trafia słabo zdysocjowany kwas węglowy.

Gdy do supresora kationitowego dociera anion NO_3^- :



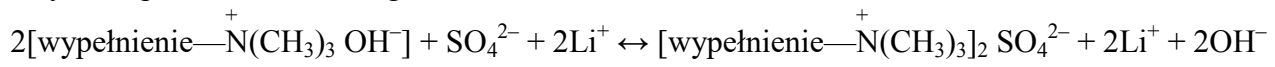
Do detektora trafia silnie zdysocjowany kwas analitu.

Równowaga w supresorze anionitowym:



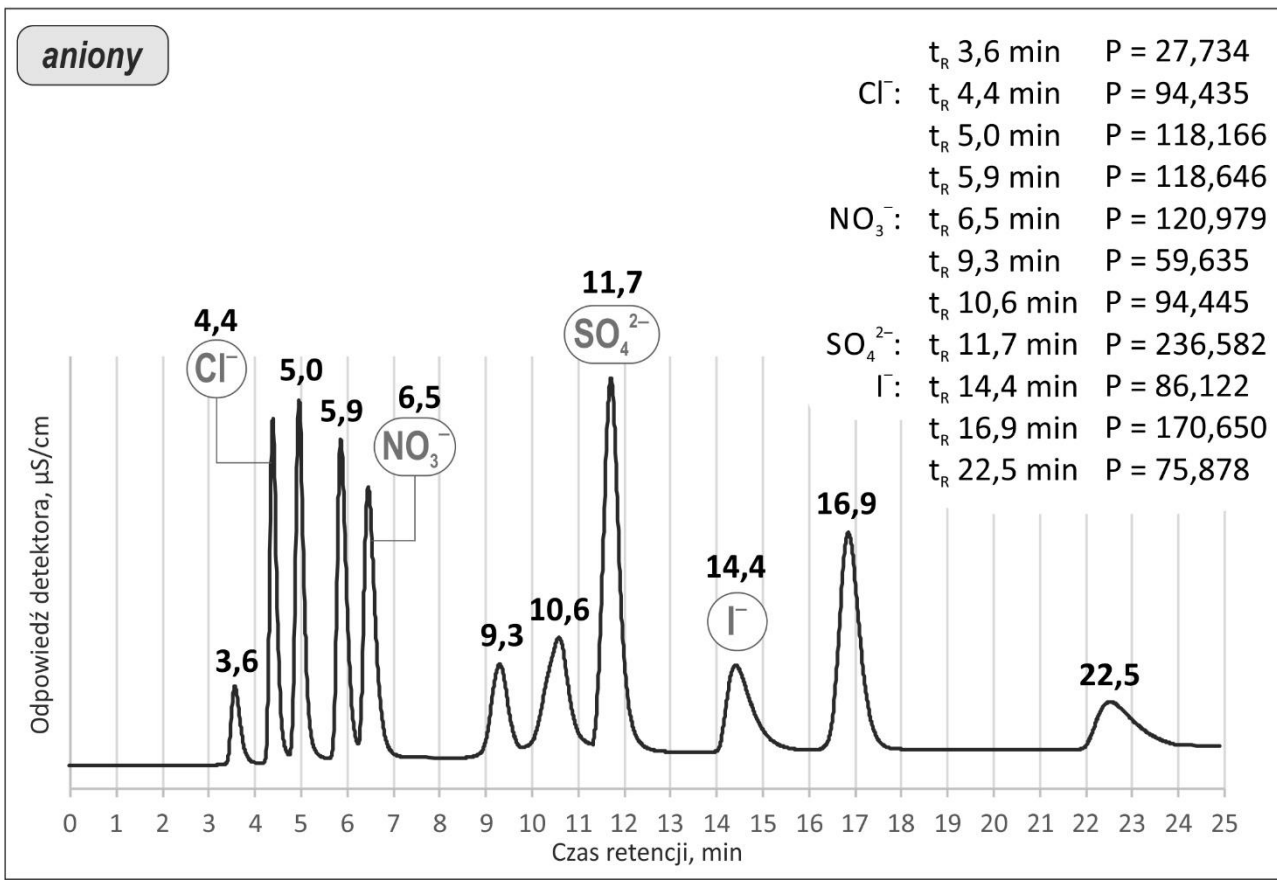
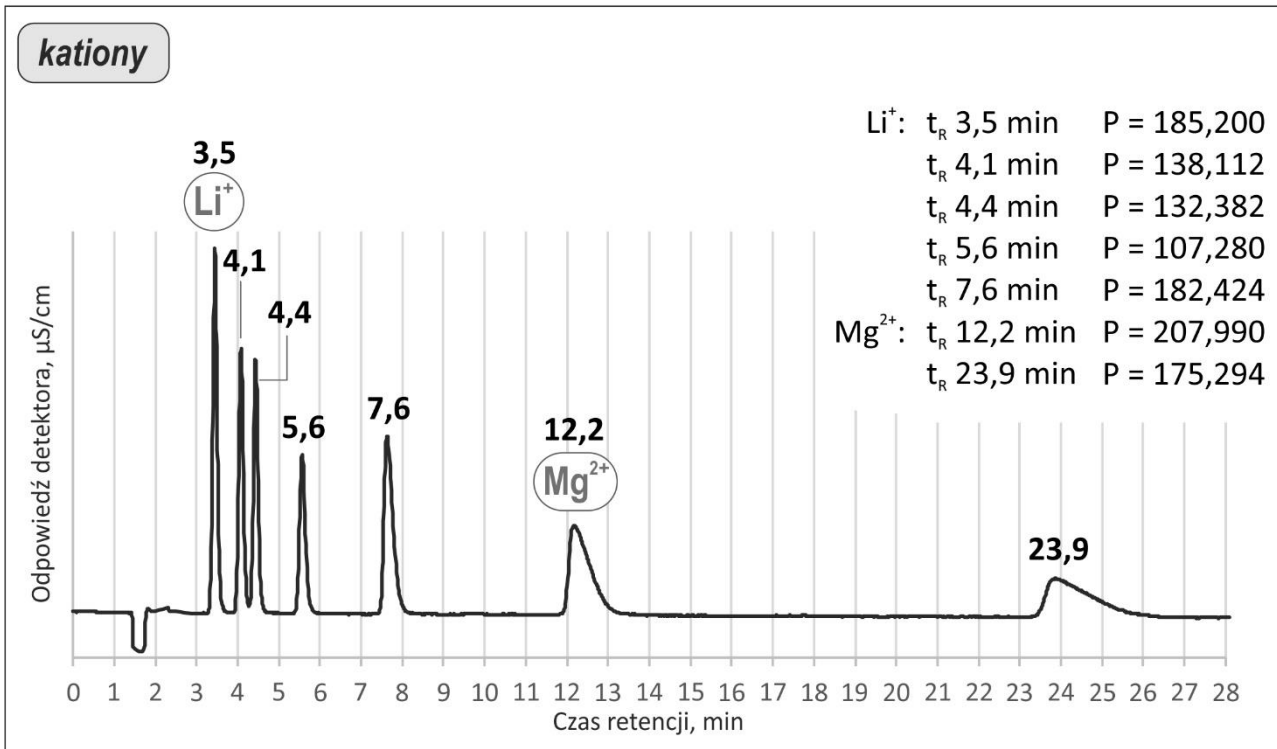
Do detektora trafia woda.

Gdy do supresora anionitowego dociera kation Li^+ :

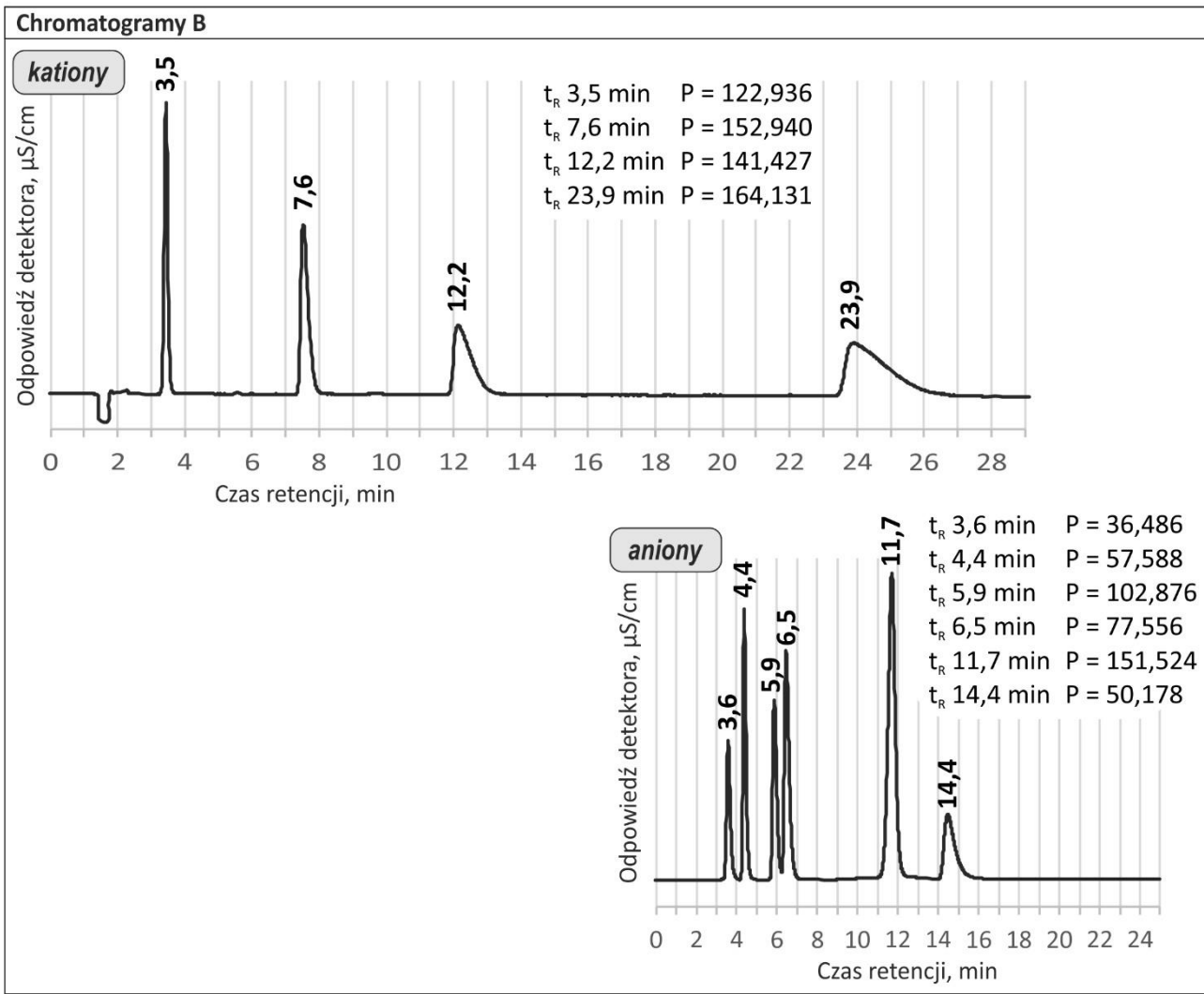
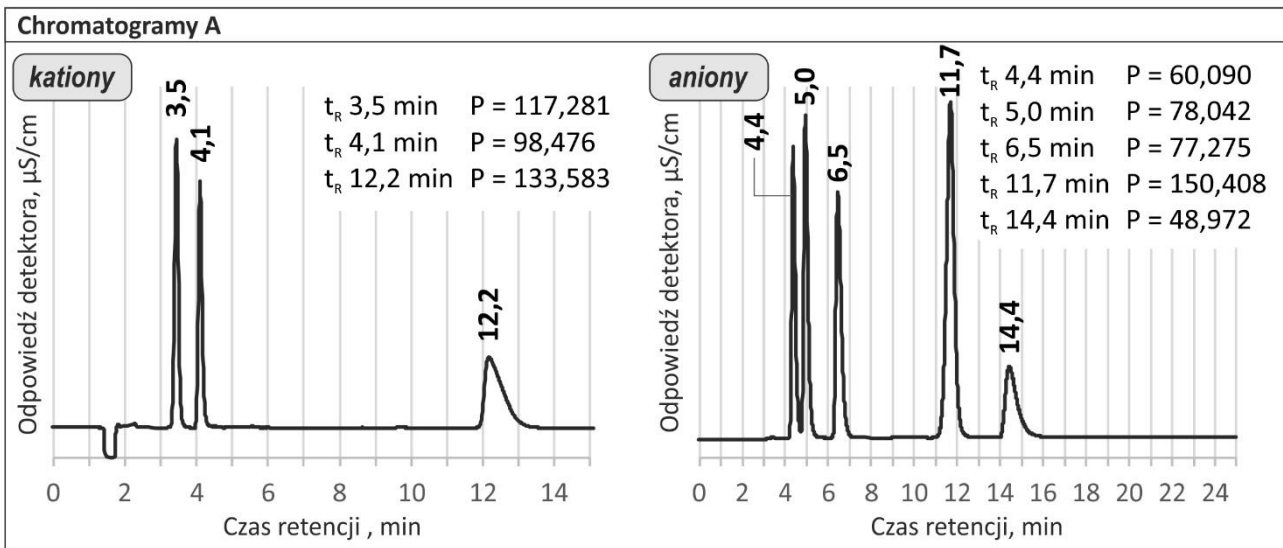


Do detektora trafia zdysocjowany wodorotlenek analitu.

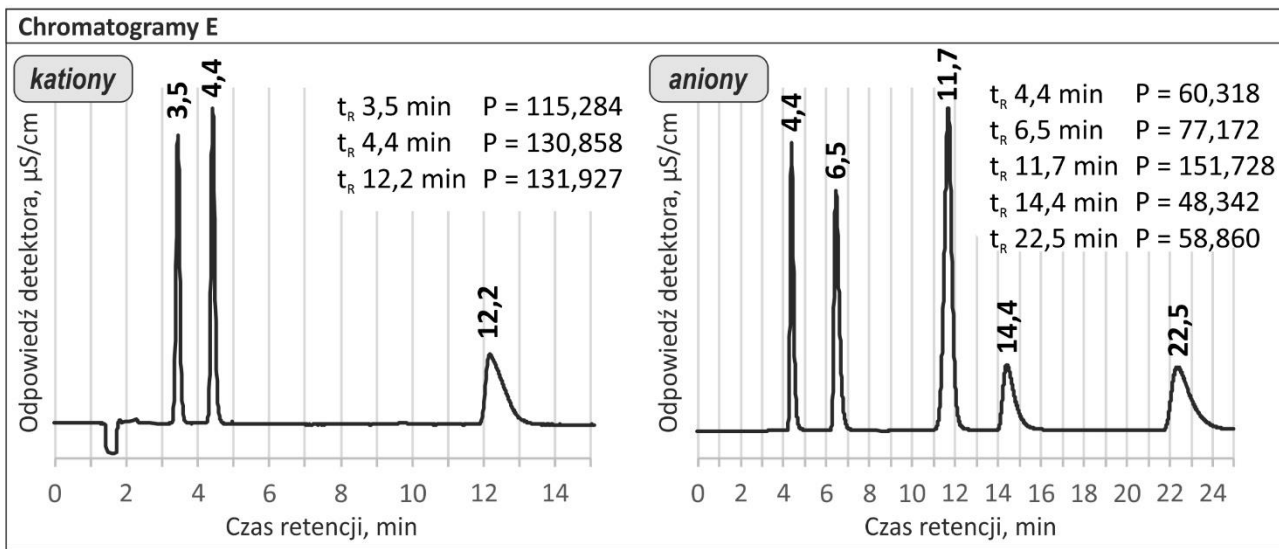
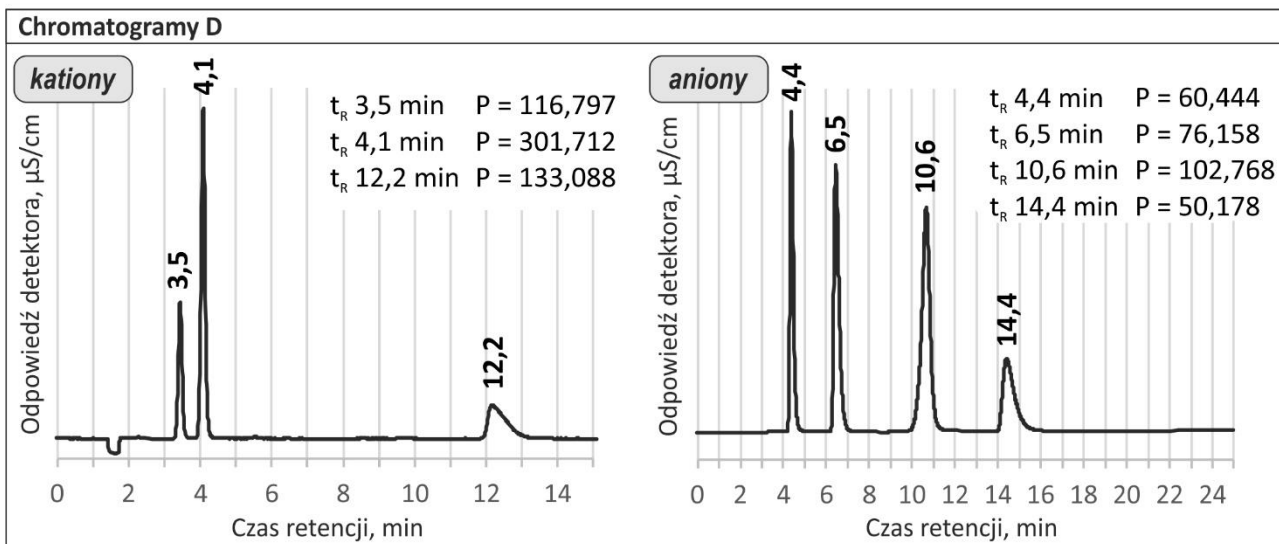
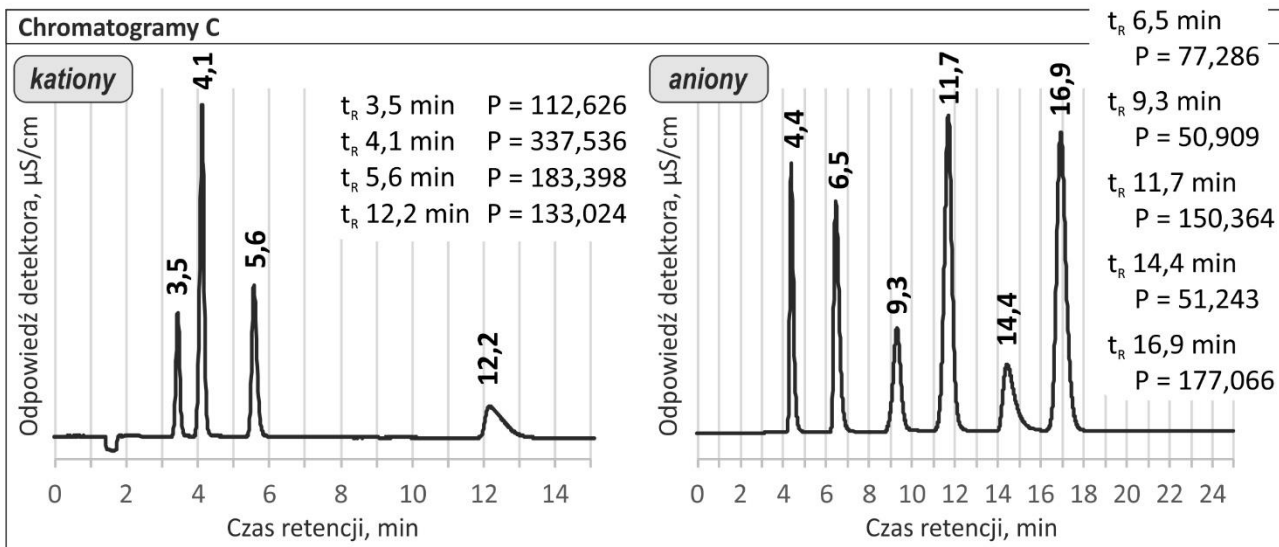
Rysunek 1. Chromatogramy mieszanin wzorców



Rysunek 2: Chromatogramy roztworów z próbek 1-5



Rysunek 2 c.d. Chromatogramy roztworów z próbek 1-5



Zasady punktowania zadania laboratoryjnego nr 2

Punkt 2 a)

- **Roztwory soli w probówkach 1-5 były kodowane wg klucza.**
- Za poprawną identyfikację soli wraz z pełną interpretacją chromatogramów, opis obserwacji i wniosków zachodzących z dostępnymi odczynnikami oraz poprawny zapis zachodzących reakcji uczeń otrzymywał od 10 do 15 m, w tym:
 - Za poprawnie przypisany chromatogram – 1 m;
 - Za poprawne i jednoznaczne podanie każdego jonu – 1 m;
 - Za prawidłową i pełną informację na temat zachodzącej reakcji charakterystycznej uczeń dostawał 1 m, przy czym nie więcej niż 2 m dla danego jonu, o ile jedna z nich była specyficzna dla danego jonu (jednoznacznie potwierdzająca jego tożsamość). Za pełną informację uznawano spostrzeżenia dotyczące przebiegu reakcji (obserwacje), płynące z niej wnioski oraz poprawnie zapisane równanie reakcji (wraz ze stechiometrią). Brak jednej z tych informacji lub jakiegokolwiek błędy skutkowało otrzymaniem 0,5 m. Przy większej liczbie braków bądź błędów uczeń nie otrzymywał żadnych marek. UWAGA! Same obserwacje nie były podstawą do uzyskania jakichkolwiek punktów;
 - Za prawidłową analizę chromatogramów uczeń otrzymywał po 2 m (2 m za kationy i 2 m za aniony), przy czym za prawidłowe i jednoznaczne przypisanie jonów do czasów retencji otrzymywano 1 m (a w przypadku mieszanin po 0,5 m za każdy jon), a 1 m za prawidłową analizę.

Punkt 2 b)

- W zadaniu uczeń powinien policzyć stężenie sześciu jonów (trzech kationów i trzech anionów) obecnych na wskazanych, wybranych przez niego chromatogramach. Za każdy jon otrzymywał maksymalnie 4 m (łącznie 24 m), w tym:
 - 1 m za podanie właściwego wzorca wewnętrznego, jakiego użył do dalszych obliczeń;
 - 3 m za poprawnie przedstawiony wynik, z dokładnością do 3 miejsc po przecinku (obliczony z użyciem metody wzorca wewnętrznego); wszelkie błędy (np. nieuwzględnienie rozcieńczenia, niepoprawnie podany wynik) skutkowało mniejszą liczbą marek;
 - Jeśli uczeń poprawnie wykonał wszystkie obliczenia, jednak względem źle wybranego wcześniej wzorca, to otrzymywał on maksymalnie 2 m za podany wynik;
 - Jeśli uczeń zaokrąglił poprawny wynik do liczby miejsc po przecinku mniejszej niż trzy, to otrzymywał on maksymalnie 2,5 m.

Punkt 2 c)

- Zgodnie z treścią zadania, uczeń powinien przedstawić 4 równania równowag zachodzących w supresorze. Za poprawne zapisanie każdego z równań uczeń mógł dostać maksymalnie 3 m (łącznie 12 m).
- Jeśli uczeń zamiast równań przedstawił poprawny opis zachodzących w supresorze równowag, to mógł uzyskać maksymalnie 2 m za opis dla kationu litu i maksymalnie 2 m za opis dla anionu azotanowego.