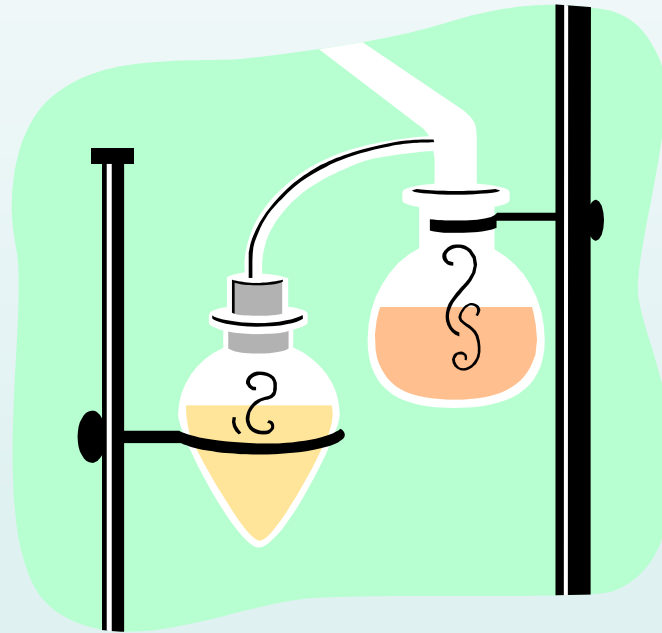




# MPPdCA

## Podstawowe operacje w laboratorium

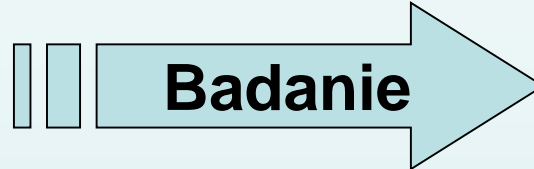


# Tematyka wykładów

1. Pobieranie próbek materiałów stałych, próbki do poboru próbek stałych, strategie poboru próbek stałych, techniki zmniejszania próbki stałej,
2. Pobieranie próbek materiałów ciekłych, próbki do poboru próbek ciekłych metody zabezpieczenia próbek ciekłych
3. Pobieranie próbek gazowych, pobieranie gazów odlotowych,
4. Przechowywanie i transport próbek stałych, ciekłych i gazowych (materiały na pojemniki)
5. Typowe operacje etapu przygotowania próbek do analizy: filtracja, ważenie, dodanie wzorca wewnętrznego, rozcieńczanie, wzbogacanie, zmiana pH, ekstrakcja, wirowanie, odparowanie, derywatywacja, suszenie, strącanie, homogenizacja, mineralizacja, mielenie, liofilizacja, ultrafiltracja.
6. Metody przygotowanie próbek dla wybranych technik analitycznych.
7. Metody obliczania stężenia analitu w próbce
8. Kontrola statystyczna procesu pobierania i przygotowania próbek
9. Problemy analizy śladów i analizy specjacyjnej (błędy)
10. Dokumentowanie etapu pobierania próbek, opis próbek
12. Przykłady metod pobierania i przygotowania próbek do pomiarów

# Analityka chemiczna

Zajmuje się badaniem materiałów w celu podjęcia decyzji



— krew	stęż. O <sub>2</sub> CO	sposób leczenia
— spaliny	stęż. NO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub>	przekroczenie norm emisji
— baton	cukry, tłuszcze	skład diety dziennej
— stal	C	kontrola procesu

# Etapy metody analitycznej



# Typowe operacje etapu przygotowania próbek do analizy:

- filtracja
  - ważenie
    - dodanie wzorca wewnętrznego
    - rozcieńczanie
- odparowanie
  - derywatyzacja
  - suszenie
  - strącanie
- wirowanie
  - ekstrakcja
  - mineralizacja
    - homogenizacja
  - rozdrabnianie
    - ultrafiltracja
    - liofilizacja
- wzbogacanie na sorbentach

# Podstawowe operacje w laboratorium

## Mycie naczyń

- gorąca woda + detergent (do szkła laboratoryjnego)
- przemywanie wodą redestylowaną/dejonizowaną
- przemywanie kwasem  $\text{HNO}_3$  (1:5) + woda dejonizowana
- nie suszyć (możliwość kontaminacji)
- na dobrze umyтым szkłe brak kropli wody
- szkło do oznaczania MeHg wyprażanie w  $600^\circ\text{C}$

# Filtracja

**Roztwór rzeczywisty** – wk. cząstek poniżej 1nm

**Roztwór koloidalny** – wk. cząstek poniżej 1-200nm

**Zawiesina** – wk. cząstek powyżej 200nm

**Filtracja** – przepuszczenie mieszaniny przez ciało porowate o odpowiedniej wielkości porów



www.chemland.pl

**Sączki jakościowe twarde**

Nr.kat. 10 - 000103.185

**PARAMETRY TECHNICZNE**

Gramatura .....	80,0 ± 4,0
Czas sączenia .....	140 s
Grubość .....	180 ± 2,0
Zawartość po spoieleniu...	0,13%
Barwa .....	85,0%
pH .....	6,0 - 8,0
Wilgoć .....	7,0%

Osady drobnokrystaliczne

Osady grubokrystaliczne

Osady galaretowate



www.chemland.pl

**Sączki ilościowe miękkie**

Nr.kat. 10 - 000201.185

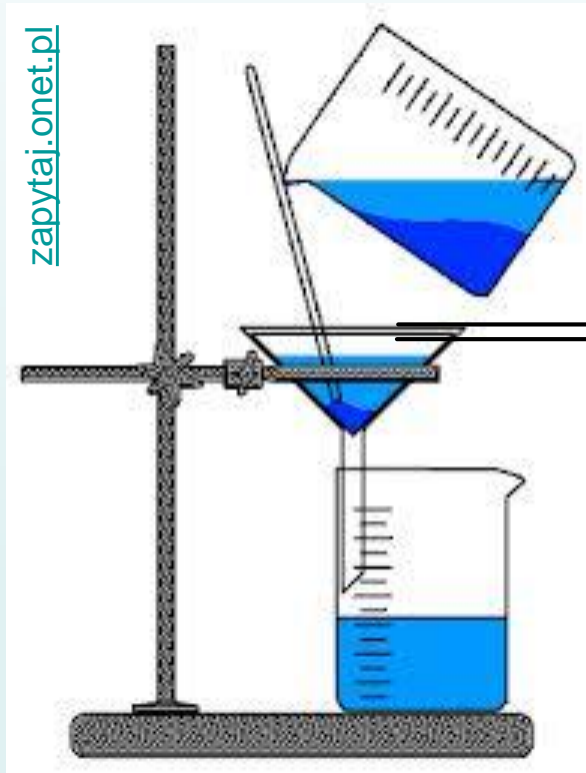
**PARAMETRY TECHNICZNE**

Gramatura .....	80,0 ± 4,0
Czas sączenia .....	35 s
Grubość .....	180 ± 2,0
Odporność na wodę .....	130
Zawartość po spoieleniu...	0,009%
Barwa .....	85,0%
pH .....	6,0 - 8,0
Wilgoć .....	4,0-10,0%



# Filtracja

Rozdzielanie mieszanin



max. 0.5mm

Przemywanie osadu na sączku

- kilka małych porcji rozpuszczalnika
- kontrola przesączu

Typowy zestaw do sączenia

# Filtracja pod zmniejszonym ciśnieniem



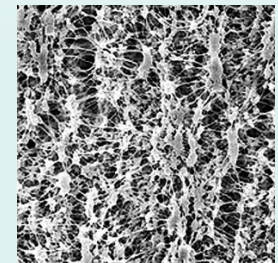
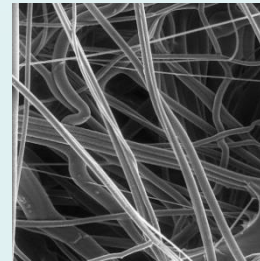
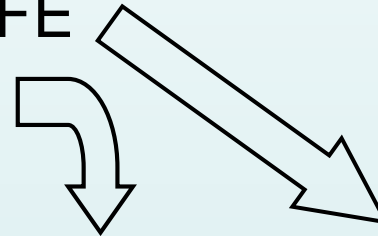
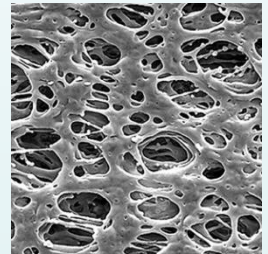
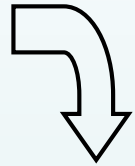
Sączenie pod zmniejszonym  
ciśnieniem

# Filtracja pod zmniejszonym ciśnieniem



## Typy membran:

- poliaryloeterosulfon
- octan celulozy
- azotan celulozy
- nylon
- PTFE
- PP



Filtr węglowy – filtracja rozpuszczalników organicznych

# Ważenie

## Ważenie - wagi



### **Waga analityczna**

Nośność – do 200g

Czułość – do 0.1mg

### **Waga półmikroanalityczna**

Nośność – do 30g

Czułość – do 0.01mg

### **Waga mikroanalityczna**

Nośność – do 3g

Czułość – do 0.001mg

# Ważenie



Pokój wagowy

Stół wagowy

**Waga techniczna**

Nośność – do 500g

Czułość – do 1mg



Mikrowaga kwarcowa

# Ważenie

## Ważenie - wyposażenie



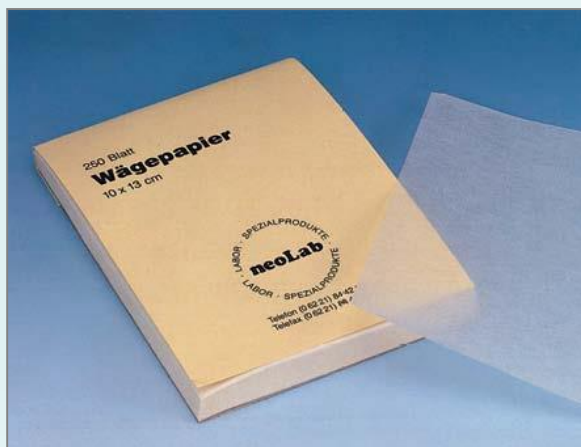
Naczyńko wagowe



Łódeczki wagowe



Szufelka wagowa



Papierek wagowy



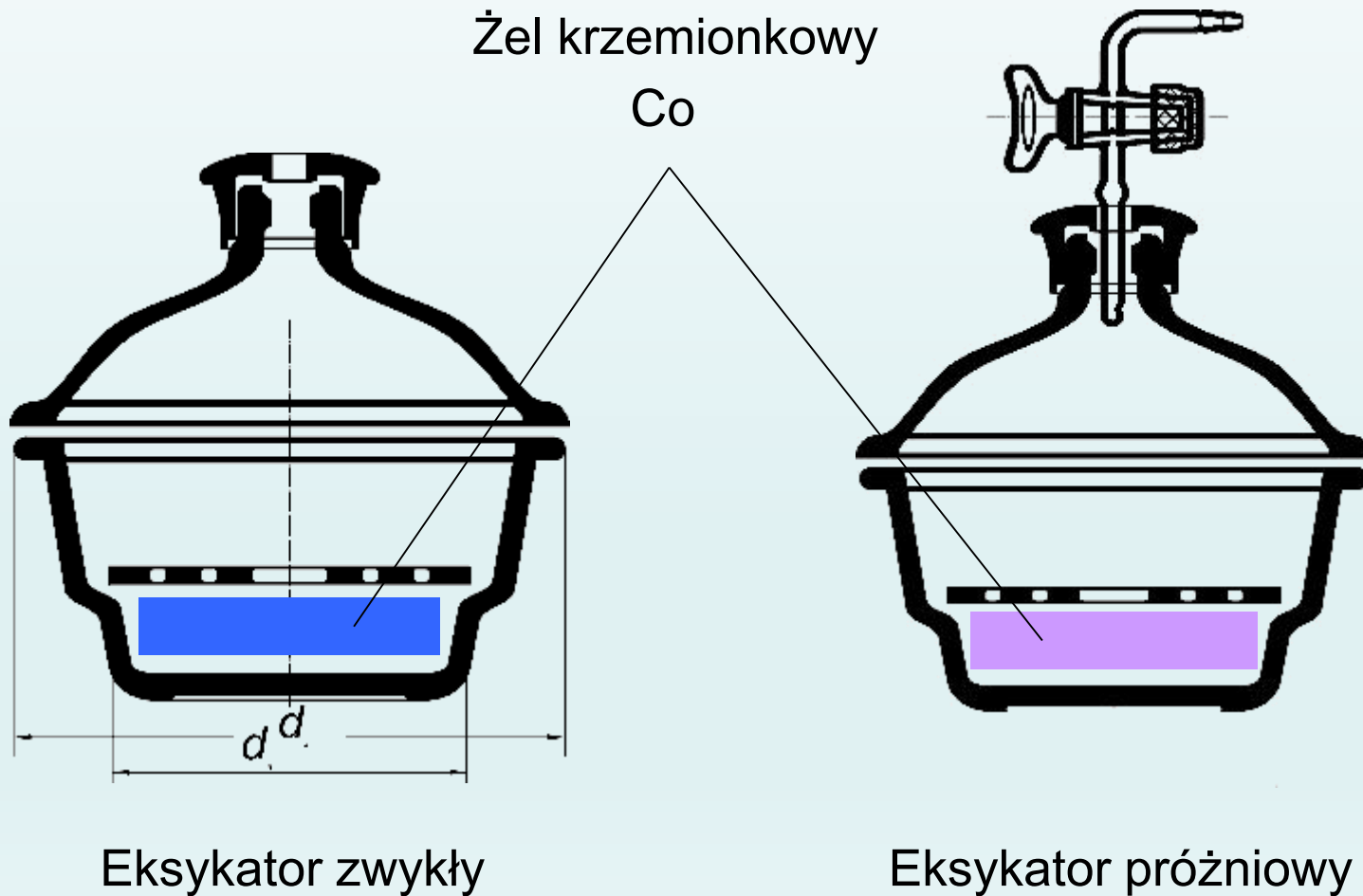
Pędzelek wagowy



Łyżeczka wagowa

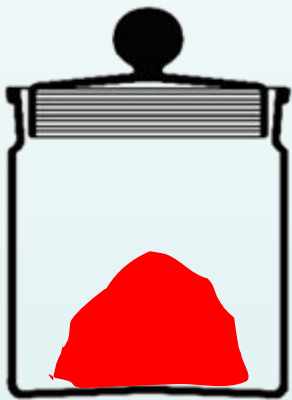
# Ważenie

## Ważenie – suszenie substancji



# Ważenie

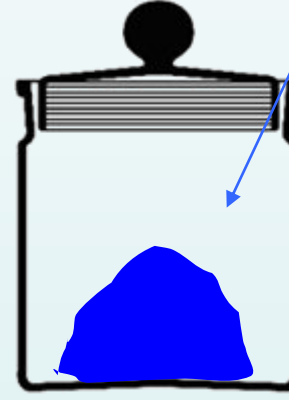
## Ważenie higroskopijnych substancji stałych



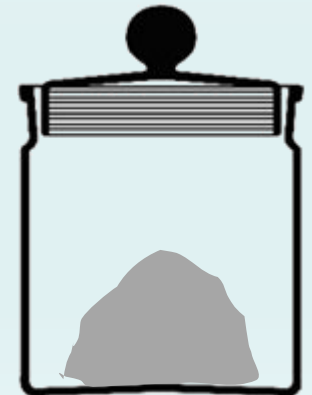
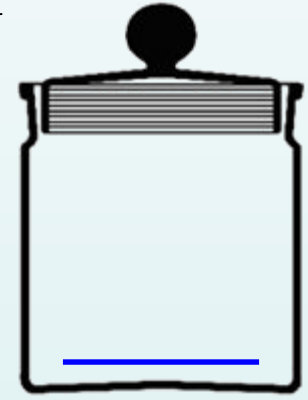
1. Wsuszyć  
w 105-110°C



2. Ostudzić



3. Wpuścić  
powietrze



4. Przesypać. Masę  
substancji obliczyć z  
różnicy mas naczynek  
z próbką i bez



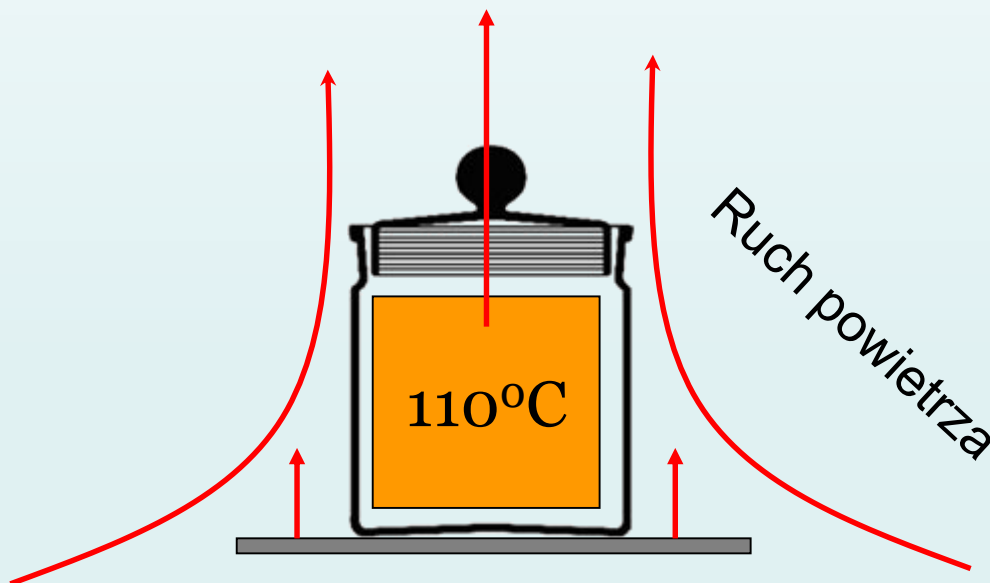
# Ważenie

## Podstawowe błędy

Wpływ temperatury

Dotykanie naczyńka

Mniejsza gęstość powietrza

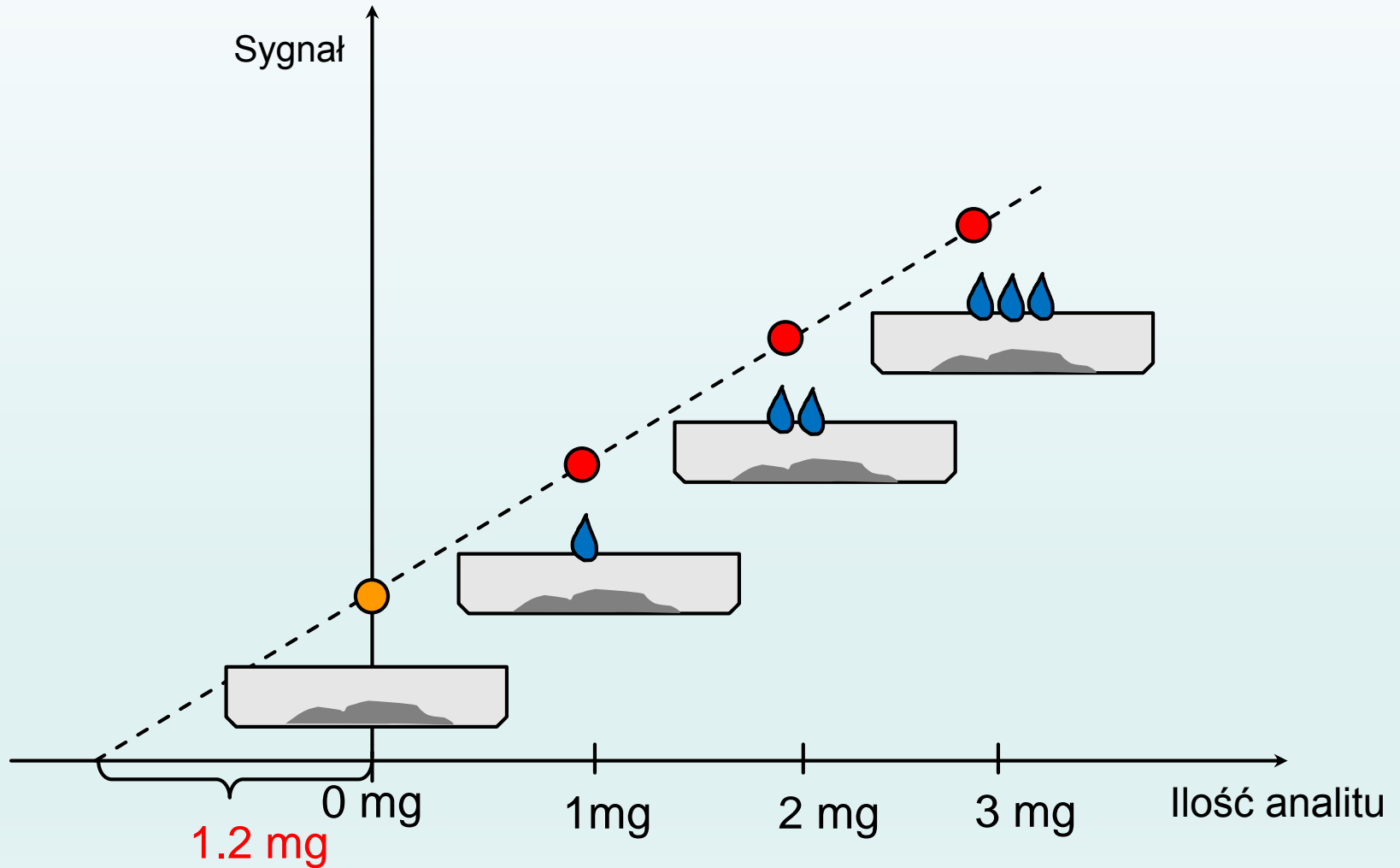


Brak schłodzenia  
substancji ważonej  
- mniejsza masa

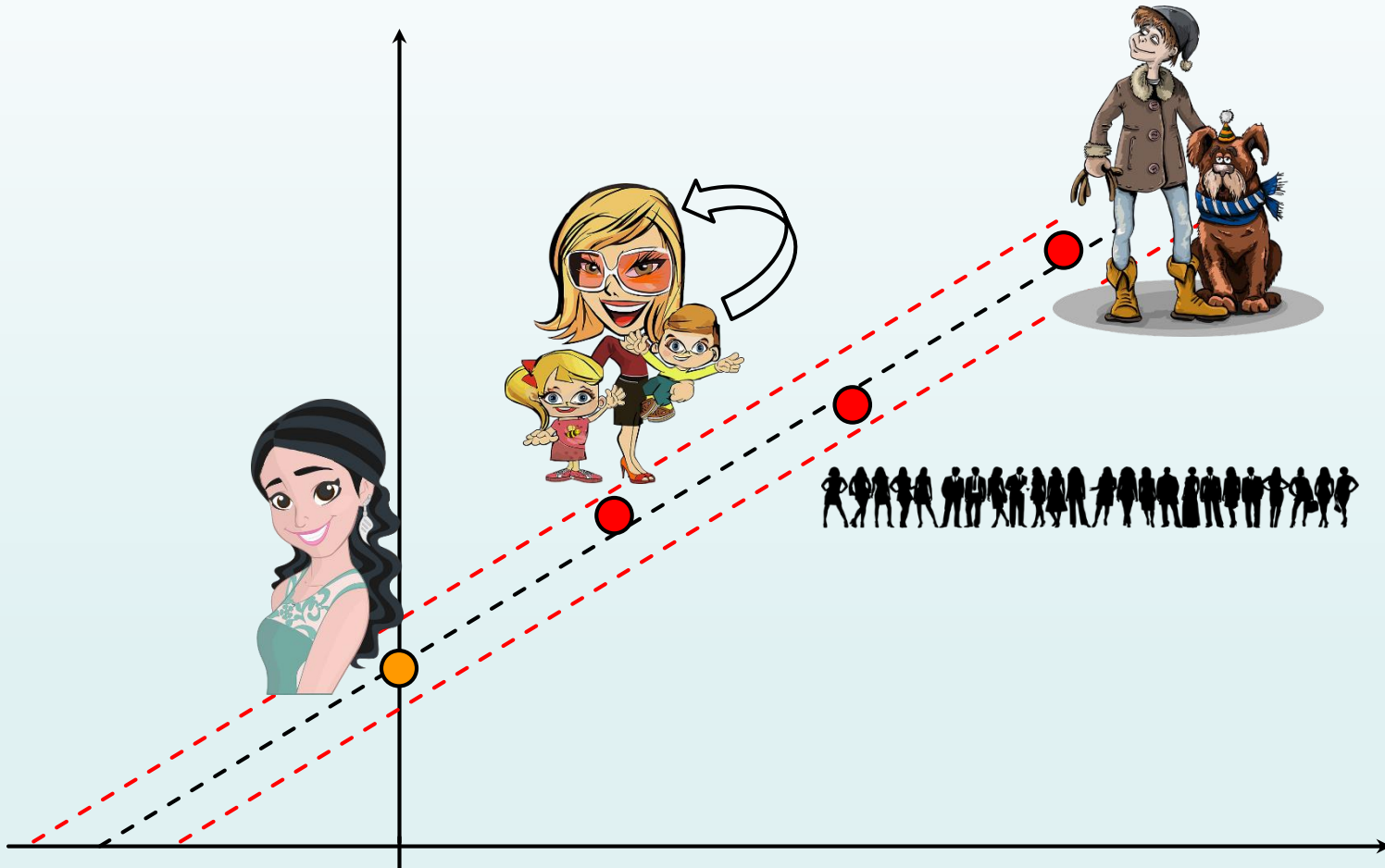


Większa masa

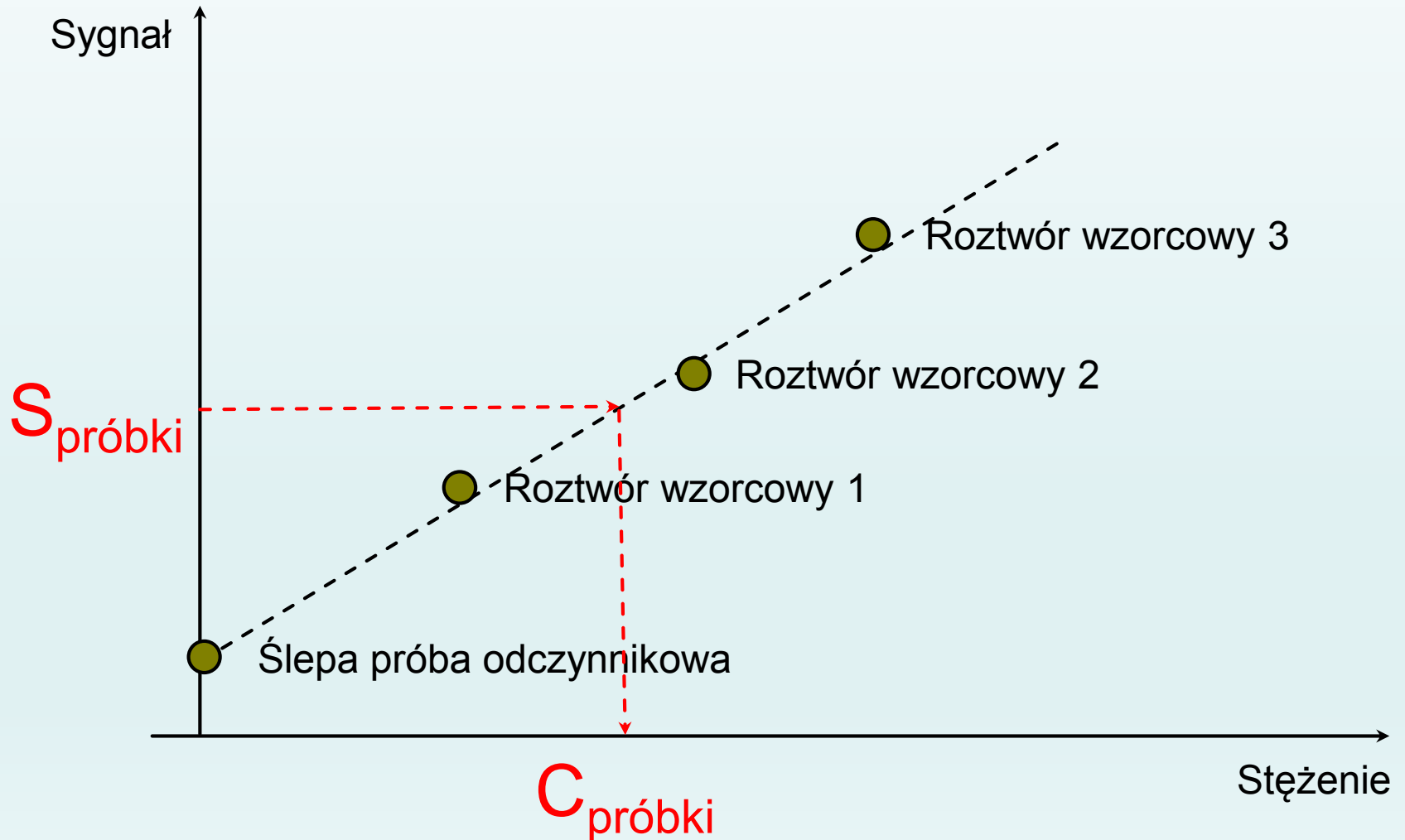
# Metoda dodatku wzorca



# Metoda dodatku wzorca

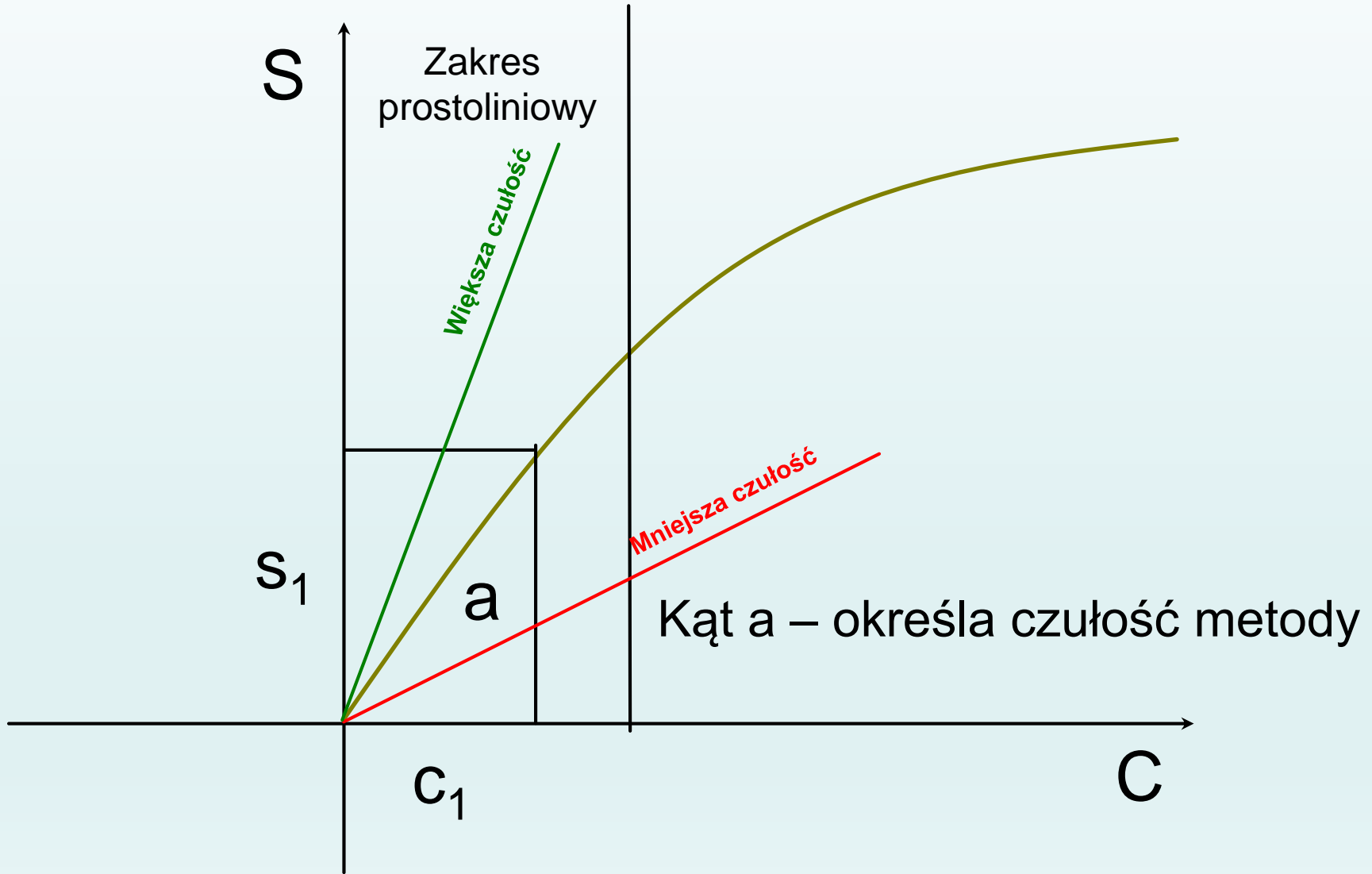


# Metoda prostej/krzywej kalibracyjnej

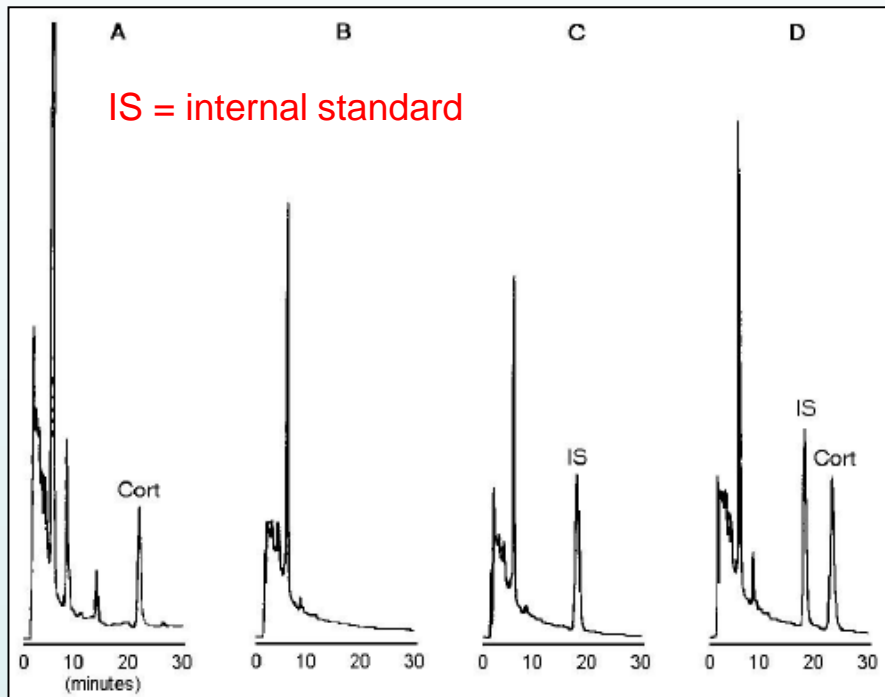


# Metoda dodatku wzorca

## Metoda prostej kalibracyjnej



# Dodawanie wzorca wewnętrznego



## Cel zastosowania

Błędy dozowanie  
Straty (ekstrakcja)  
Rozpuszczanie w ul

## Wzorzec wewnętrzny:

- własności max. zbliżone do analitu (izotop)
- brak w próbce
- trwałość
- ilość porównywalna z analitem w próbce

$$\frac{m_{\text{próbka}}}{m_{\text{wzorzec}}} = f \frac{h_{\text{próbka}}}{h_{\text{wzorzec}}}$$

# Rozcieńczanie próbki

Dokładne odmierzanie objętości próbki



Pipeta

WYLEW



Biureta

WYLEW



Kolba miarowa

WLEW

# Rozcieńczanie próbki

Dokładne odmierzanie objętości



Pipeta elektroniczna



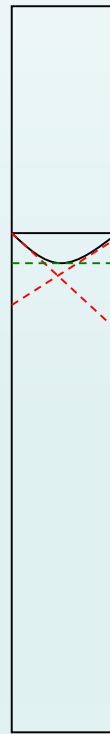
# Rozcieńczanie próbki

Dokładne odmierzanie objętości próbki

Błąd paralaksy

Ciecze bezbarwne  
dolny menisk

Ciecze barwne  
górnny menisk



# Rozcieńczanie próbki

## Dokładne odmierzanie objętości próbki

### Wpływ temperatury na objętość

Współczynnik rozszerzalności roztworów rozcieńczonych wynosi:

**0.025% / 1°C**

Różnica obj. 1 dm<sup>3</sup> roztworu pomiędzy 5°C, a 20°C wynosi:

$$1000\text{cm}^3 \times (20-5) \times 0.00025 = 3,75\text{cm}^3$$

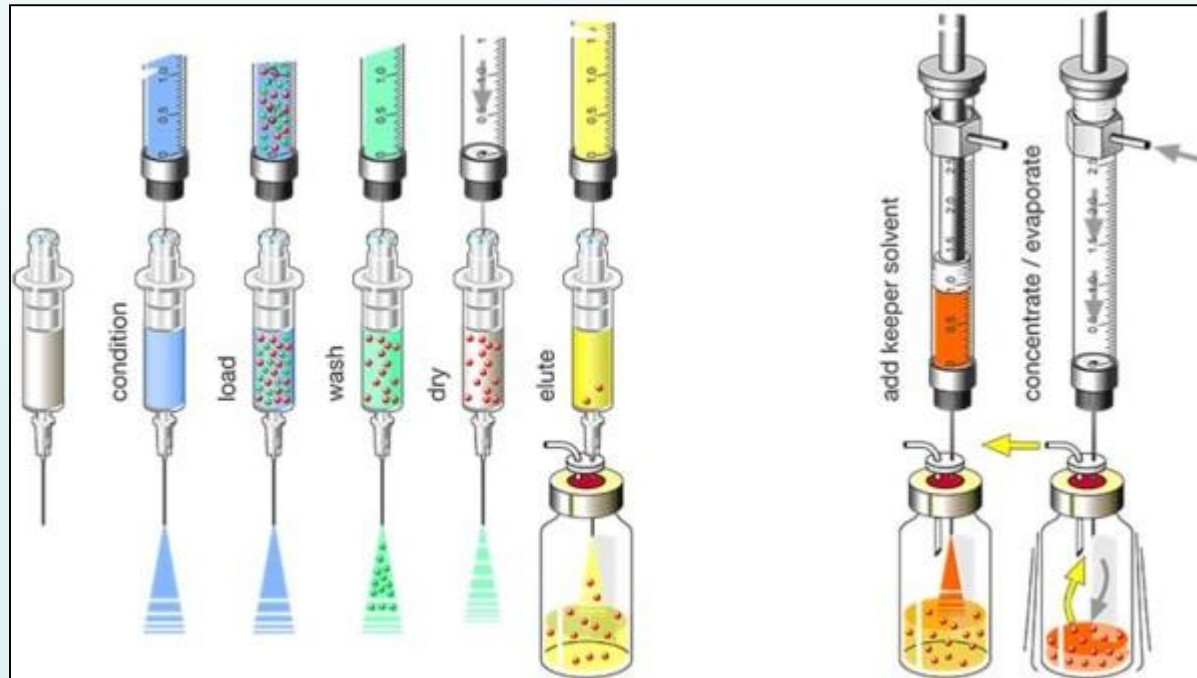
---

## Dokładność i precyzja pipet

Pipeta 100-1000ul – pobieranie 100ul – **dokładność 3%, precyzja 6%**

# Wzbogacanie próbki na sorbentach

## Ekstrakcja SPE



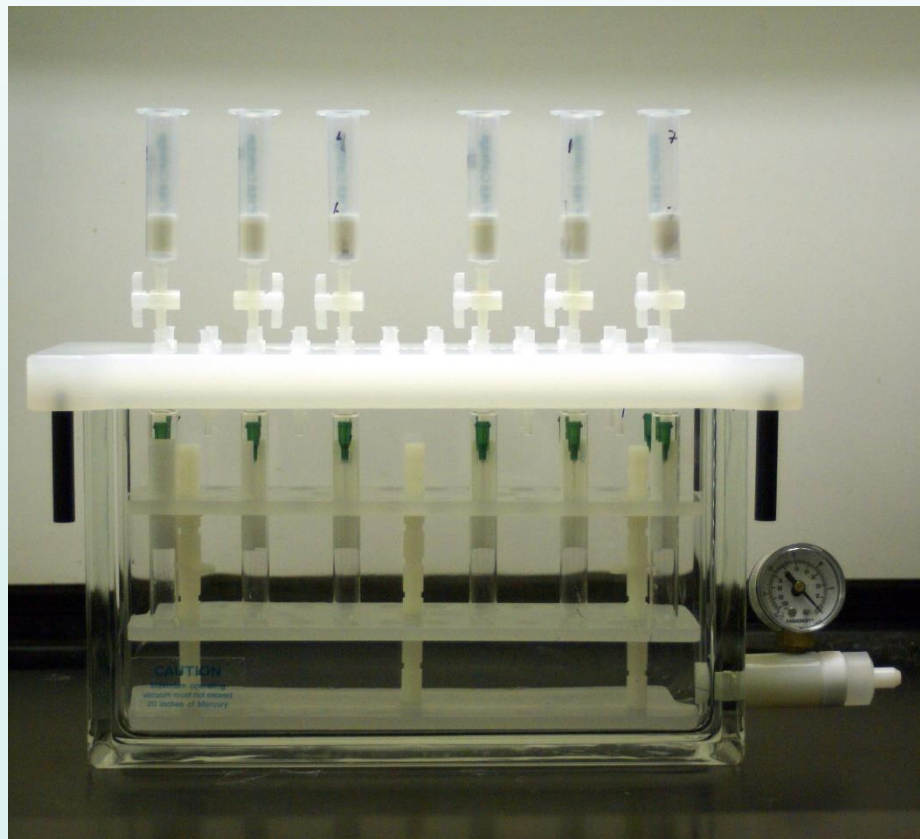
[services.leatherheadfood.com](http://services.leatherheadfood.com)

# Wzbogacanie próbki na sorbentach

## Ekstrakcja SPE



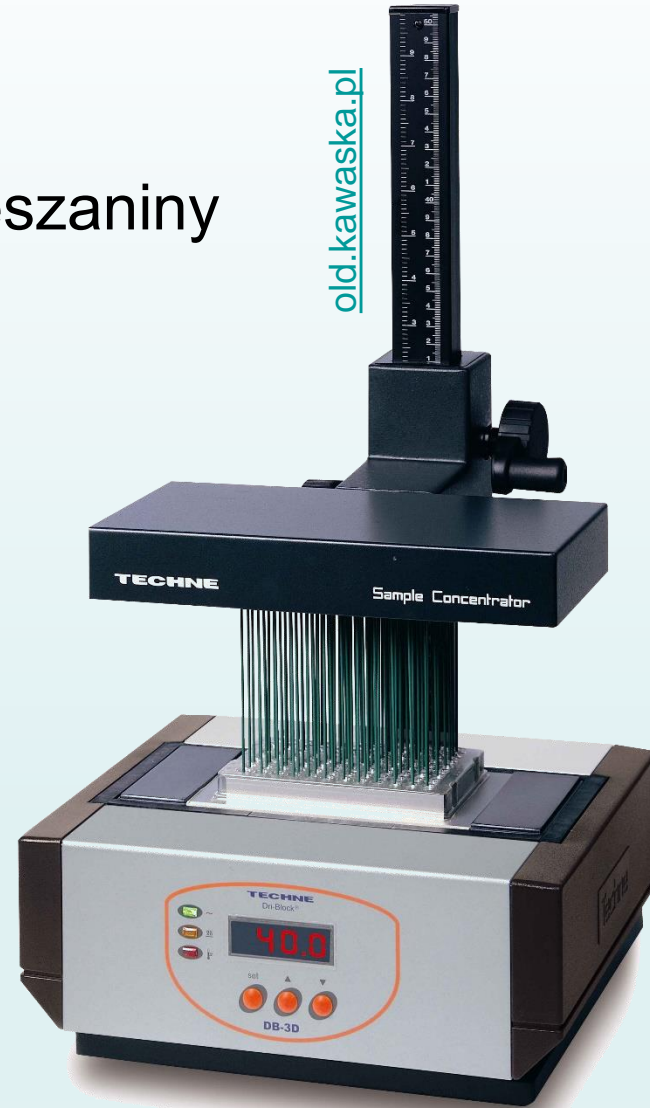
Kolumnienki  
SPE



Zestaw SPE

# Odparowywanie

Rozdzielenie składników mieszaniny



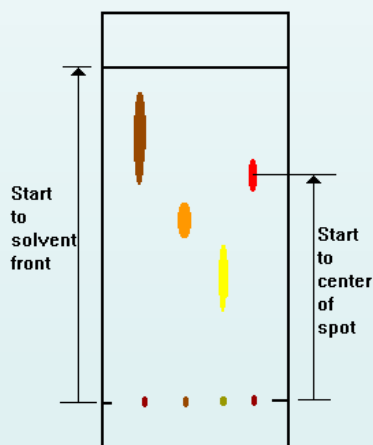
[old.kawaska.pl](http://old.kawaska.pl)

Koncentrator do próbek

# Derywatyzacja

**derywatyzacja** [ang. < łac. *derivatio* 'odłączanie', 'skierowanie w bok'], sposób postępowania w analizie chemicznej, polegający na otrzymywaniu związków będących pochodną związku badanego, o korzystniejszej charakterystyce fizykochemicznej, np. o większej lotności, bardziej intensywnym zabarwieniu.

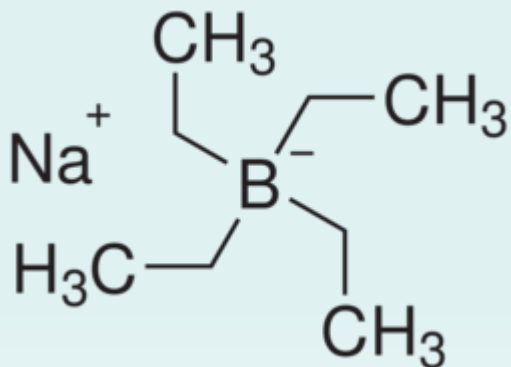
<http://encyklopedia.pwn.pl>



Derywatyzacja w chromatografii cienkowarstwowej

# Powody stosowania derywatywacji

1. Analit niekompatybilny z detektorem
2. Brak możliwości rozdzielania analitów
3. Trudność w odseparowaniu analitu od matrycy
4. Liniowość w niewielkim zakresie



Czteroetyloboran sodu

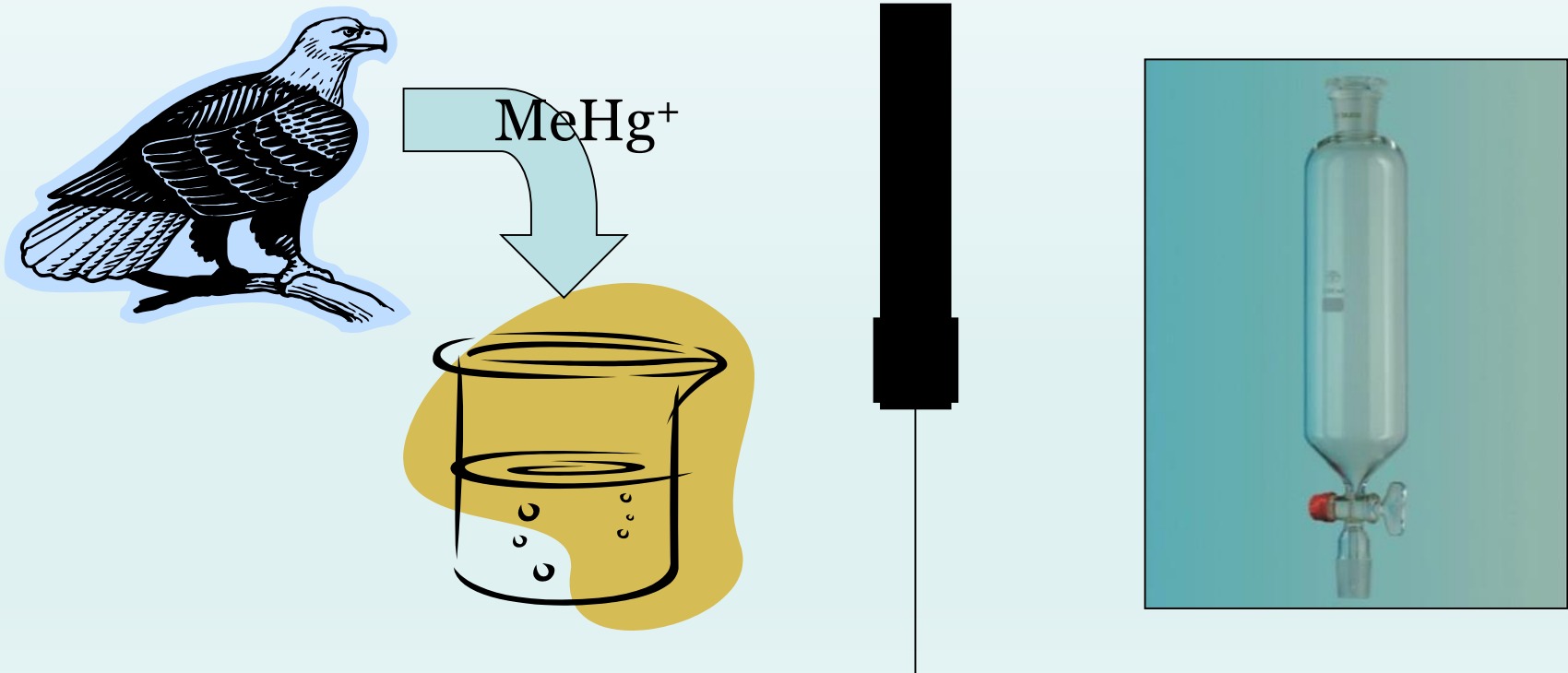
# Suszenie próbek



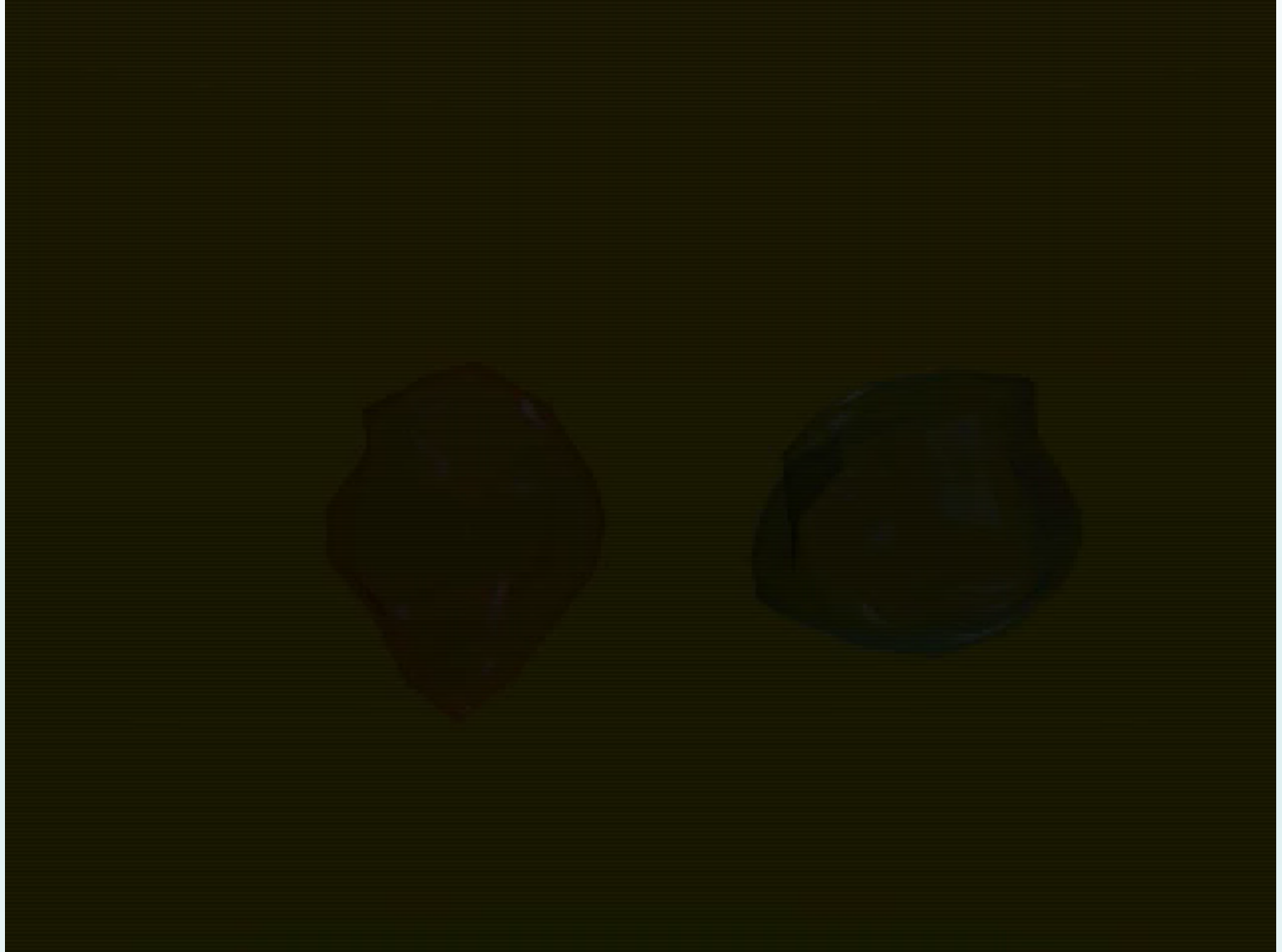


# Ekstrakcja

**Ekstrakcją** nazywamy rozdzielenie mieszanin ciekłych lub wydzielenie składników, za pomocą ekstrahanta, który selektywnie rozpuszcza/zatrzymuje tylko wybrane składniki.



# Ekstrakcja



# Ekstrakcja

**A – rozpuszczalnik pierwotny**

**B – substancja rozpuszczona**

**C – ekstrahent**

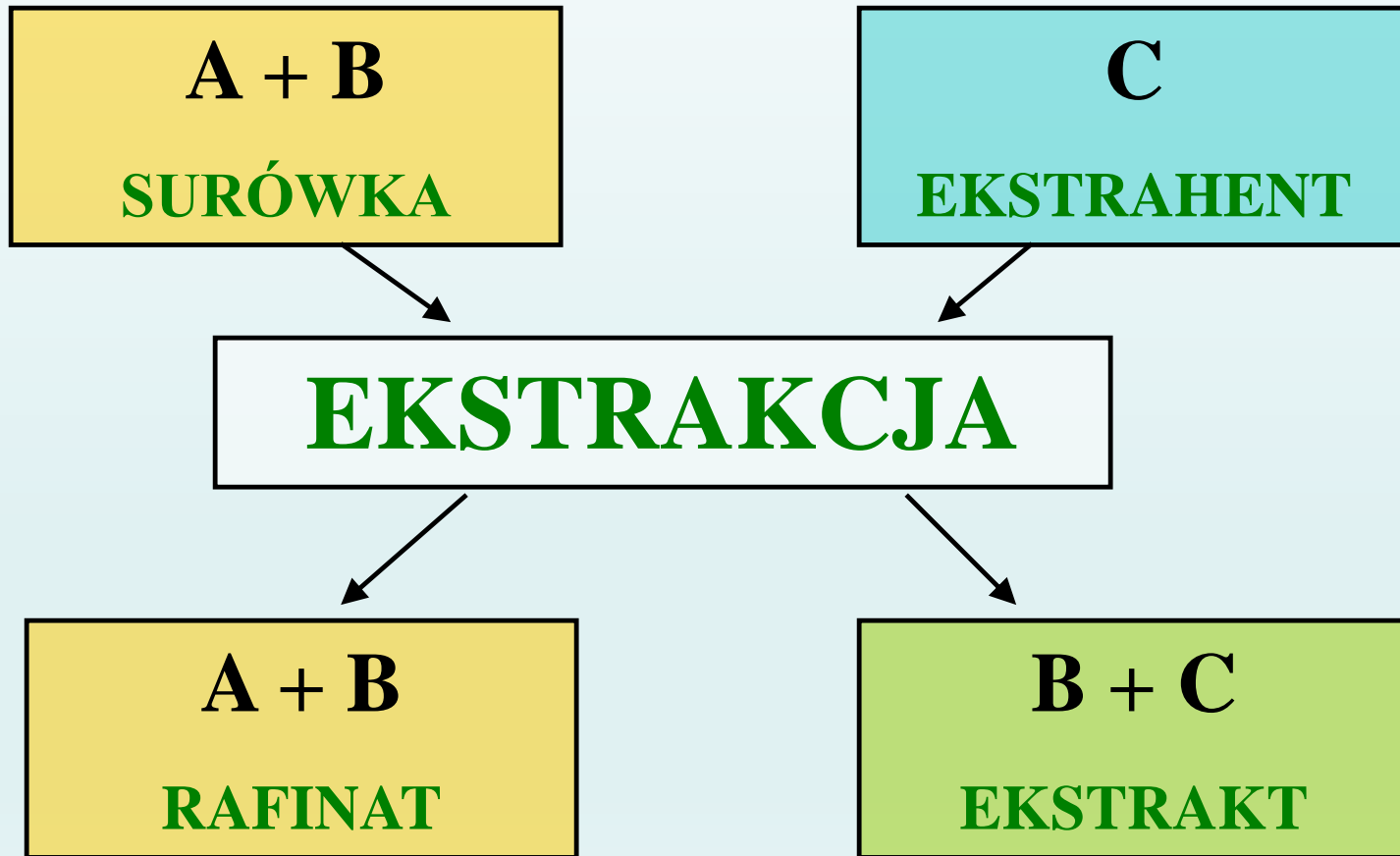
Po ustaleniu się równowagi stosunek stężenia składnika B w C i A jest równy:

**D – współczynniki podziału**

$$D = \Sigma(C_B)_A / \Sigma(C_B)_C$$

# Ekstrakcja

## Proces ekstrakcji



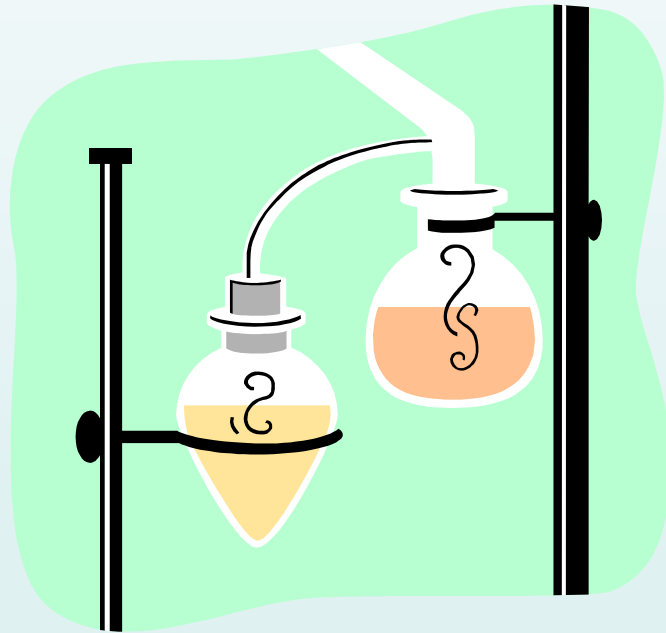
# Ekstrakcja

## Ważniejsze rozpuszczalniki organiczne stosowane w procesie ekstrakcji

- benzen  $C_6H_6$
- chloroform  $CHCl_3$
- czterochlorek węgla  $CCl_4$
- aceton  $CH_3COCH_3$
- eter dietylowy  $C_2H_5OC_2H_5$

# MPP

## Podstawowe operacje w laboratorium



Część II

# Typowe operacje etapu przygotowania próbek do analizy:

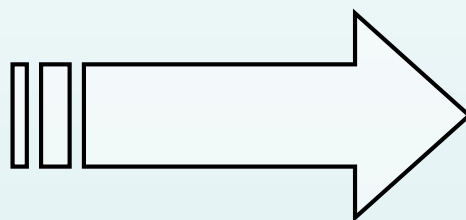
- filtracja
  - ważenie
    - dodanie wzorca wewnętrznego
    - rozcieńczanie
- odparowanie
  - derywatyzacja
    - suszenie
    - strącanie
  - wzbogacanie na sorbentach
- wirowanie
  - ekstrakcja
  - mineralizacja
    - homogenizacja
  - rozdrabnianie
    - ultrafiltracja
    - liofilizacja

# Homogenizacja próbek



POPRAWNOŚĆ  
HOMOGENIZACJI

ppm K ?



RSD





# Homogenizacja próbek

## Metody ręczne



Moździerz porcelanowy



Moździerz agatowy

# Homogenizacja próbek

## Homogenizatory wirnikowe



Nóż homogenizacyjny

# Homogenizacja próbek

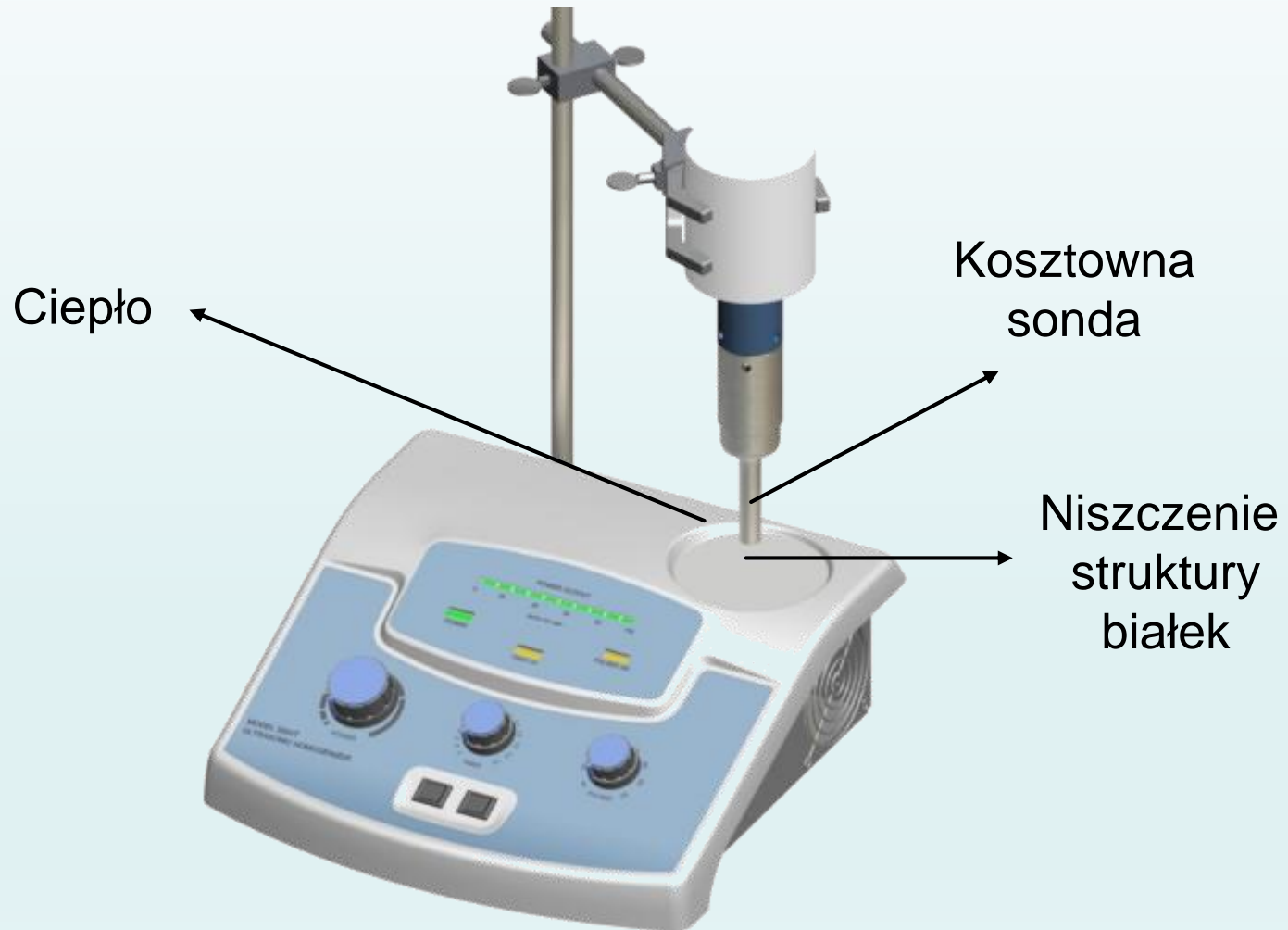
## Młynki



Chłodzenie komory  
N<sub>2</sub>

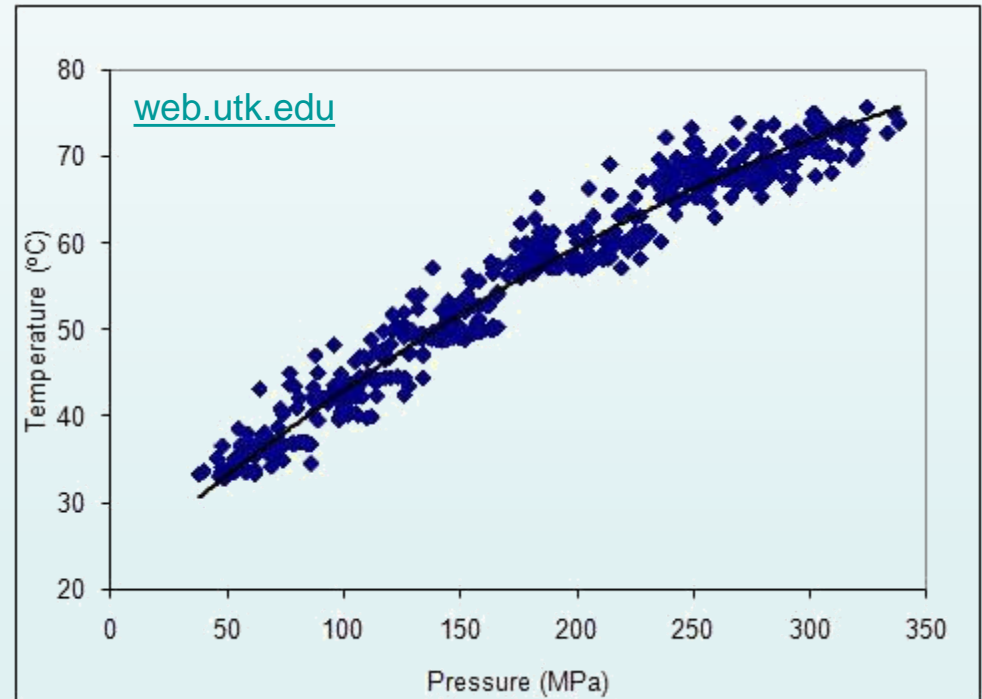
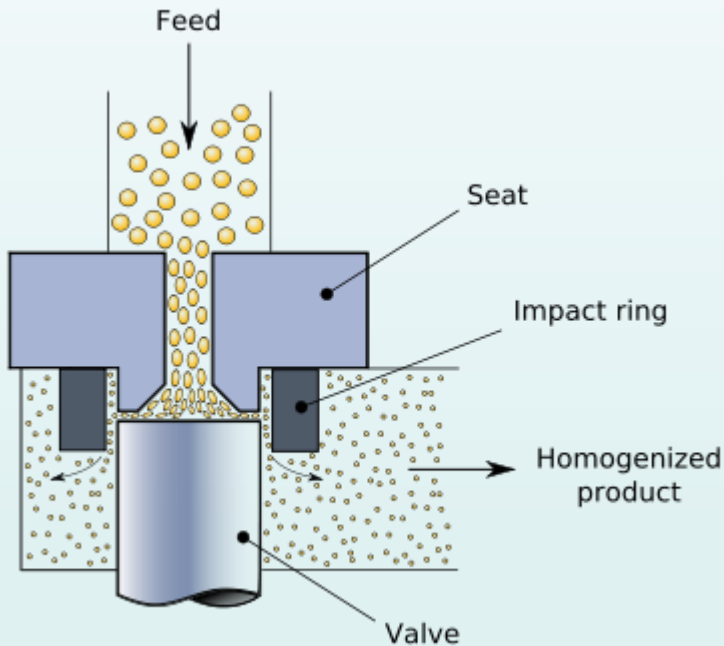
# Homogenizacja próbek

## Homogenizatory ultradźwiękowe



# Homogenizacja próbek

## Homogenizatory wysokociśnieniowe



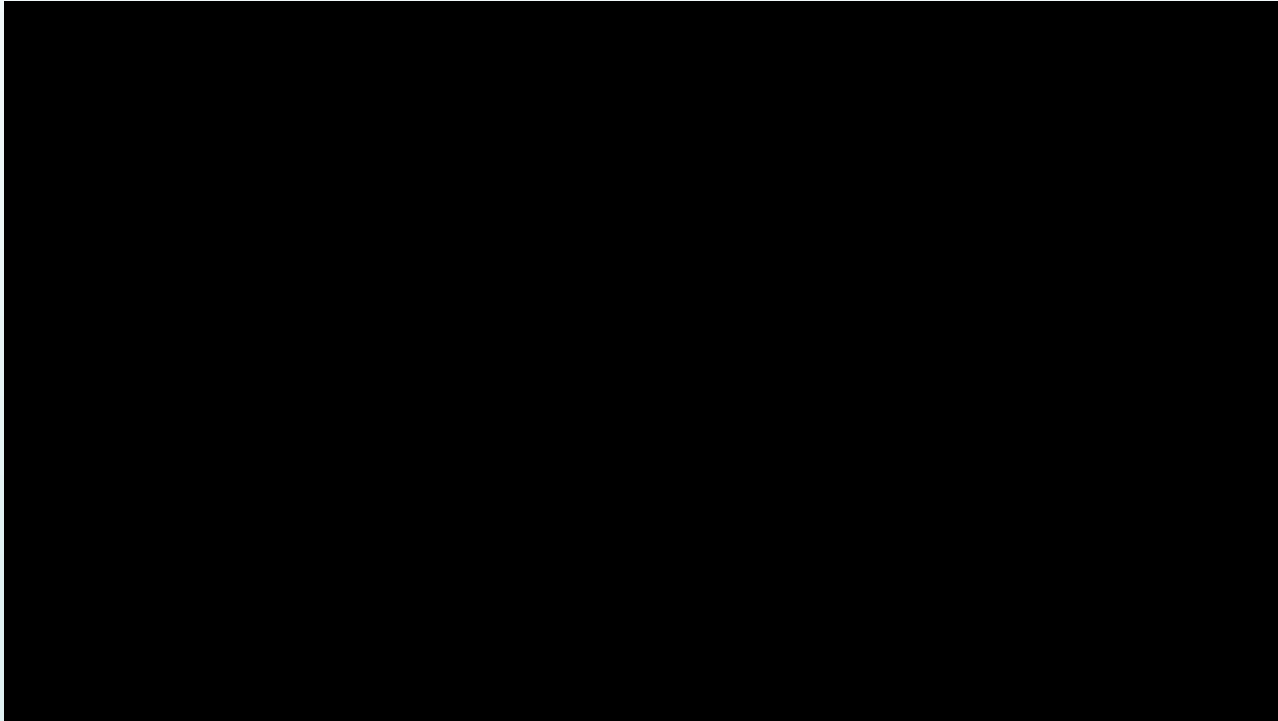
# Homogenizacja próbek

## Homogenizator pulsacyjny



# Homogenizacja próbek

Młyny kulowe



# Homogenizacja próbek



Młynek – praca ciągła + separacja na sitach  
Substancje włókniste i twarde



# Mineralizacja próbek

Rozkład i utlenianie substancji organicznych  
i przeprowadzenie do roztworu

## MINERALIZACJA



### Sucha

- spopielanie
- min. niskotemperaturowa w plazmie tlenowej
- mineralizacja w tlenie
- stapianie

### Mokra w kwasach

- konwencjonalne ogrzewanie
- z wykorzystaniem ultradźwięków
- z wykorzystaniem UV
- z wykorzystaniem en. mikrofalowej

# Mineralizacja

## Spopielanie

400-600<sup>0</sup>C



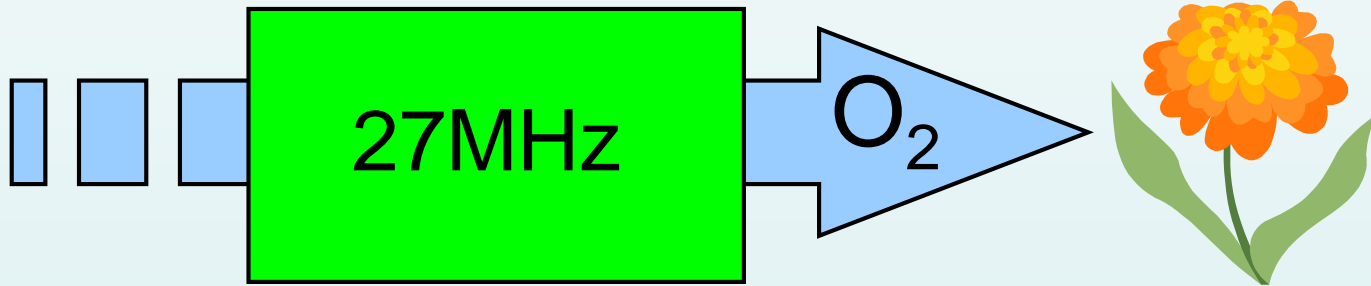
kwasy



# Mineralizacja

Mineralizacja niskotemperaturowa  
w plazmie tlenowej

80-200<sup>0</sup>C



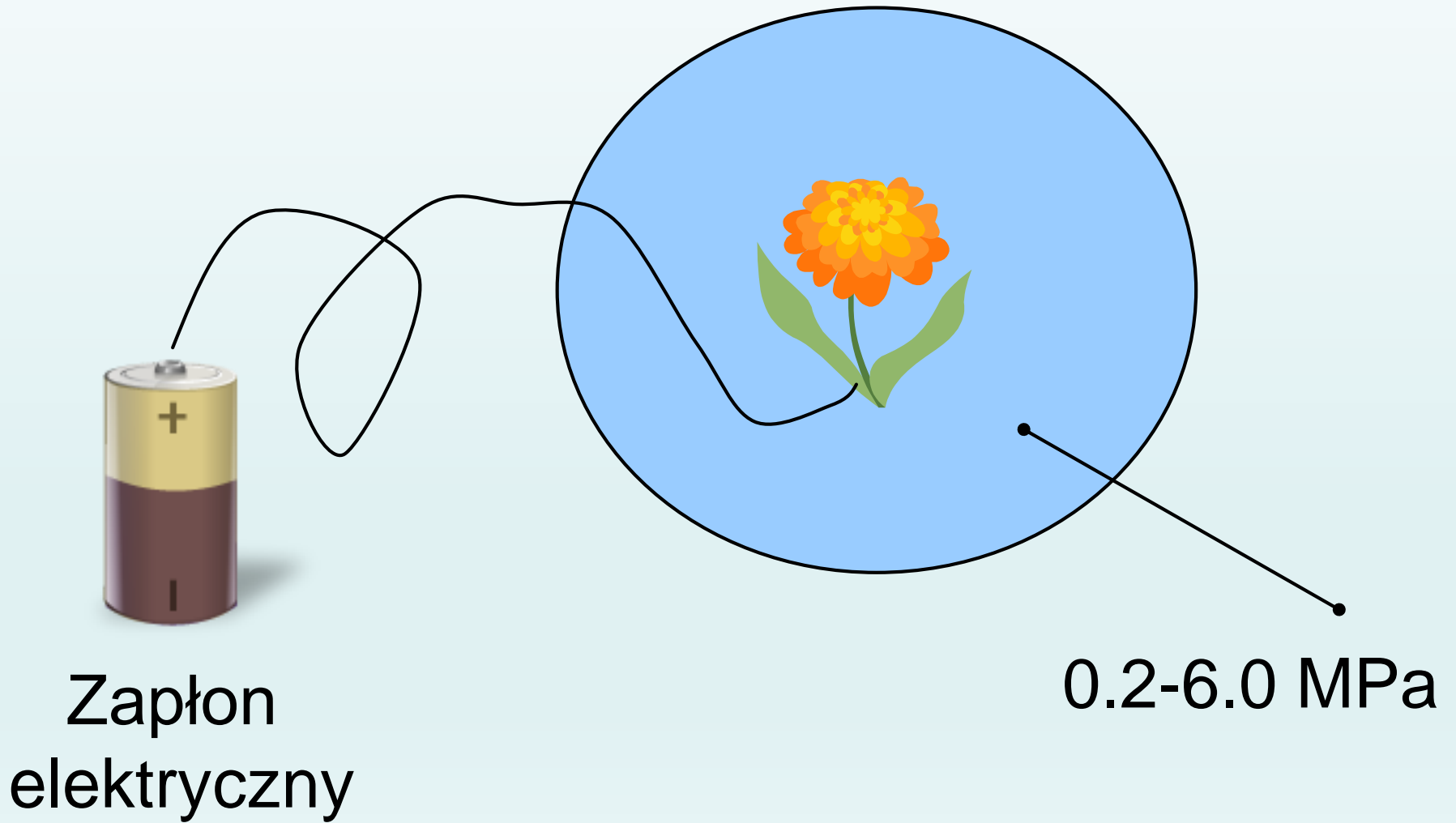
Generator  
wysokiej częstotliwości

Próbka

Kilka - kilkanaście godzin

# Mineralizacja

## Bomba tlenowa



# Mineralizacja

## Mineralizacja mokra



Piec konwencjonalny

# Mineralizacja

## Mineralizacja mokra



+  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$



Łaźnia ultradźwiękowa

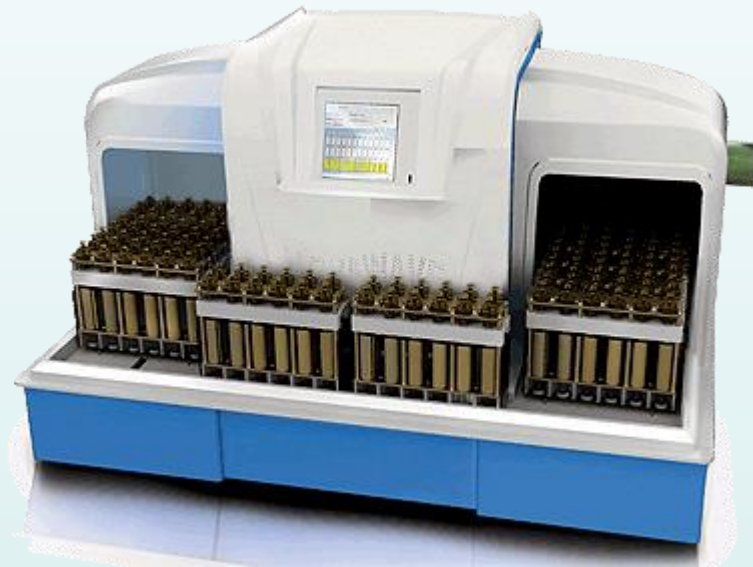
# Mineralizacja próbek

## Mineralizacja mikrofalowa

2450 MHz.



Promieniowanie jest  
absorbowane przez  
wodę i kwasy



## Mineralizator automatyczny mikrofalowy

# Mineralizacja próbek

## Mineralizacja mikrofalowa

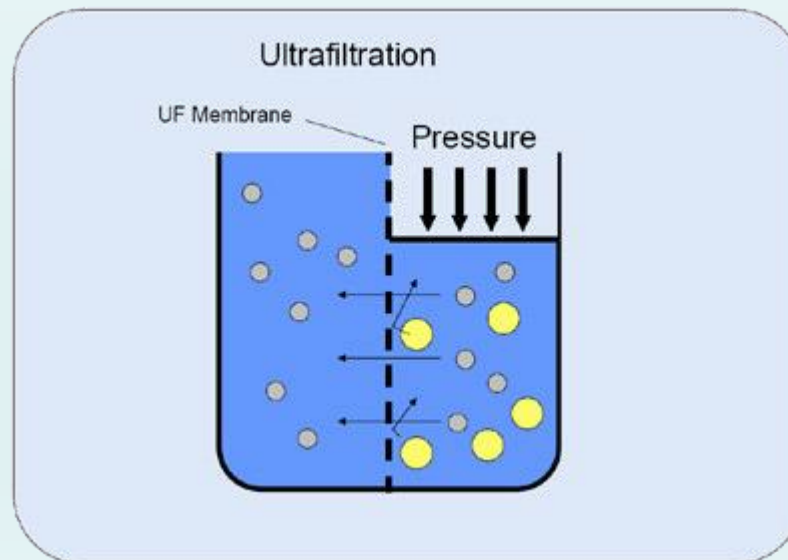
### Zaletami mineralizacji mikrofalowej są:

- ❖ dobra powtarzalność,
- ❖ prostota wykonania,
- ❖ krótki czas przebiegu procesu,
- ❖ niewielkie zużycie odczynników.
- ❖ możliwość oznaczania w mineralizacji wielu pierwiastków w szerokim zakresie stężeń.
- ❖ ograniczone straty analitu.
- ❖ ograniczona kontaminacja próbki
- ❖ małe odważki analizowanego materiału (0.1 g),
- ❖ skuteczność rozkładu substancji organicznej i nieorganicznej.



# Ultrafiltracja

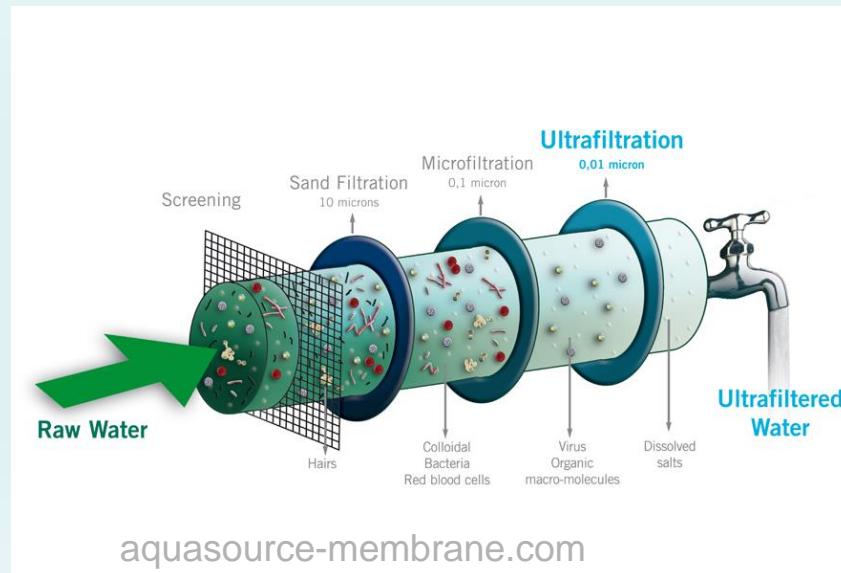
Ultrafiltracja jest procesem rozdzielania wykorzystującym membranę, której pory mieszczą się w zakresie 0,1 – 0,001 mikrona.



# Ultrafiltracja

**Ultrafiltracja** jest wykorzystywana m. in. do:

- oddzielania cząstek koloidalnych od reszty zawiesiny
- oddzielania cząstek o danym rozmiarze od cząstek o innych rozmiarach
- określenia dystrybucji cząsteczek o różnych wymiarach w systemie koloidalnym poprzez wykorzystanie filtrów z gradientem rozmiarów por

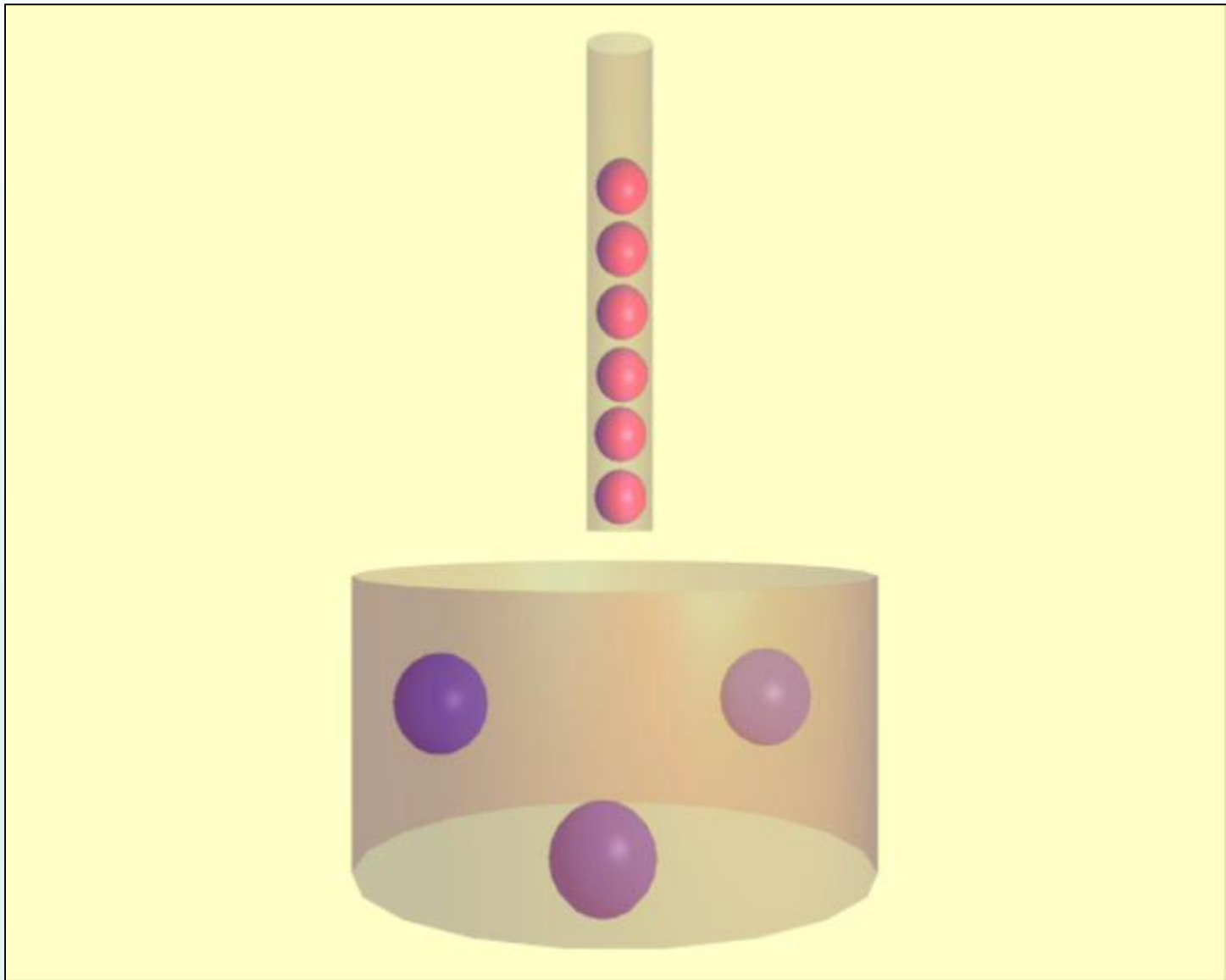


# Analiza objętościowa

# Definicja

Miareczkowanie jest procesem oznaczania substancji A, przez stopniowe dodawanie do jej roztworu porcji substancji B (w warunkach umożliwiających stwierdzenie Punktu Końcowego miareczkowania) podstawą określenia ilości substancji A jest wyznaczenie ilości substancji B potrzebnej do osiągnięcia Punktu Równoważnikowego

# Analiza objętościowa



# Cechy reakcji w analizie objętościowej

1. Ilościowy, stechiometrycznie jednoznaczny przebieg
2. Szybki przebieg
3. Substraty i produkty reakcji powinny być trwałe w środowisku roztworu
4. Znany sposób wyznaczenia PK miareczkowania

# Podstawowe pojęcia i terminy

**Titrant** – roztwór odczynnika o ściśle określonym stężeniu (mianie).

**Punkt Końcowy** miareczkowania – obserwowany koniec reakcji. Prawie nigdy PK nie pokrywa się z **Punktem Równoważnikowym**. Zazwyczaj sygnał analityczny pochodzi od niewielkiego nadmiaru titranta

## **Krzywa miareczkowania**

Zależność  $-\log C = f(V)$

gdzie:  $c$  – stężenie oznaczanej substancji

$V$  – objętość titranta

# Biurety i titratory

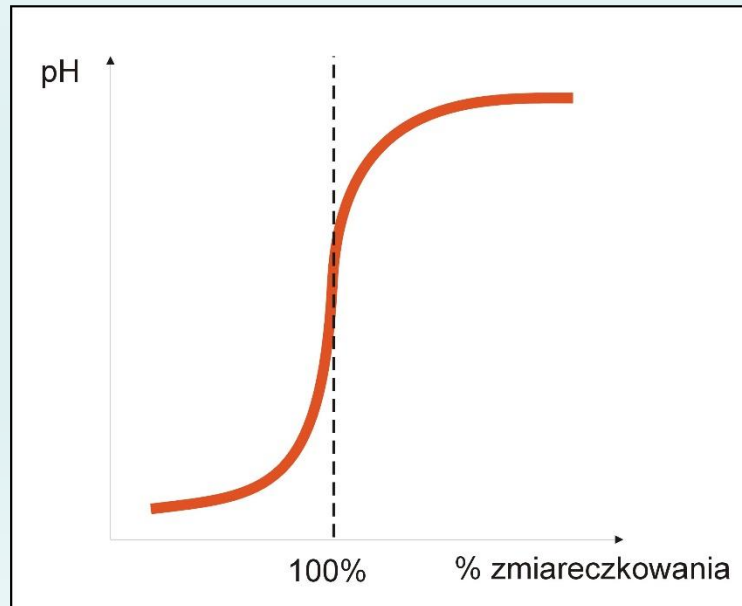




# Klasyfikacja metod miareczkowych

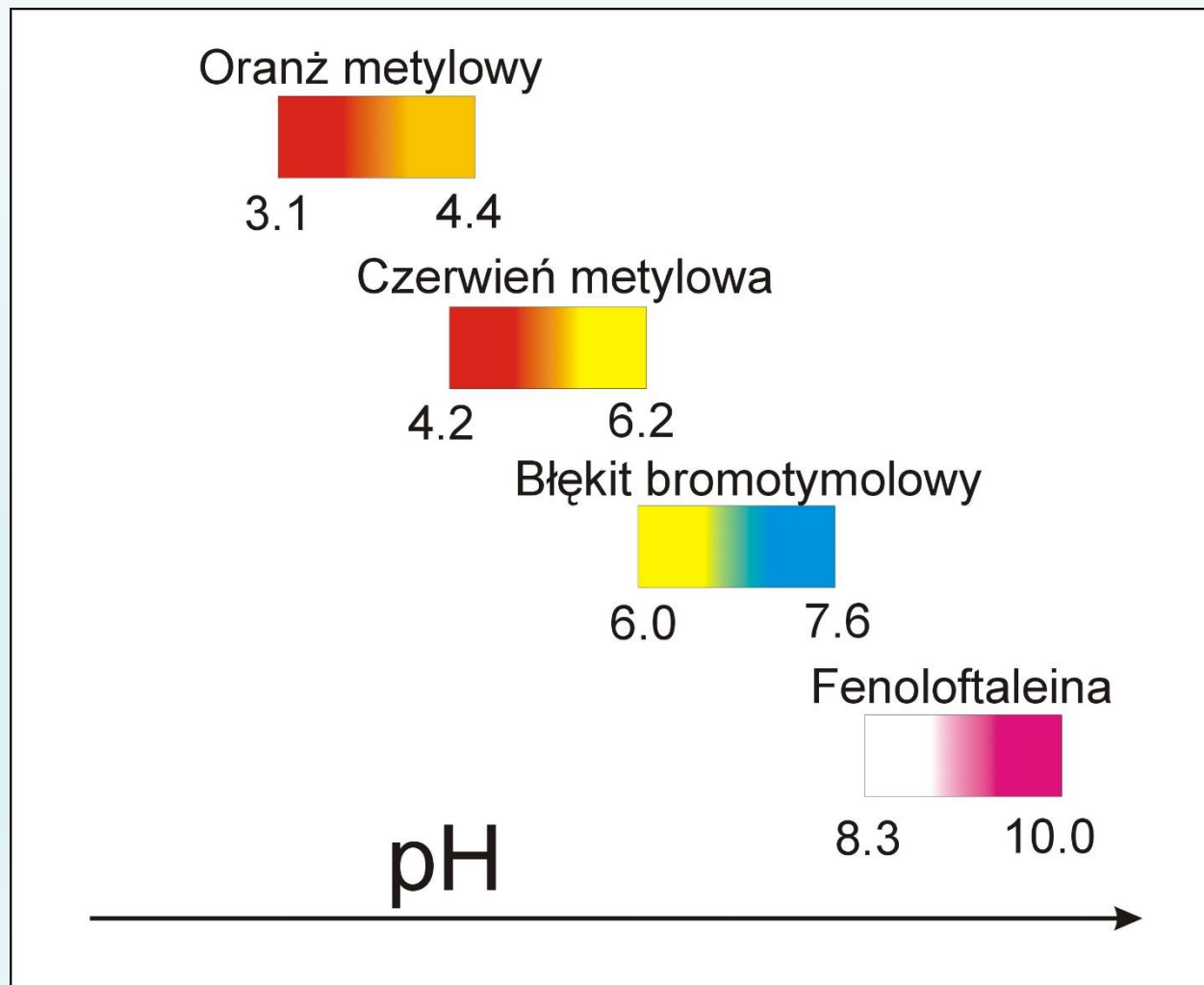
## 1. Alkacymetria – reakcje wymiany protonów

- **alkalimetria** miareczkowanie mianowanym roztworem zasady (np. NaOH)
- **acydymetria** miareczkowanie mianowanym roztworem kwasu (np. HCl)

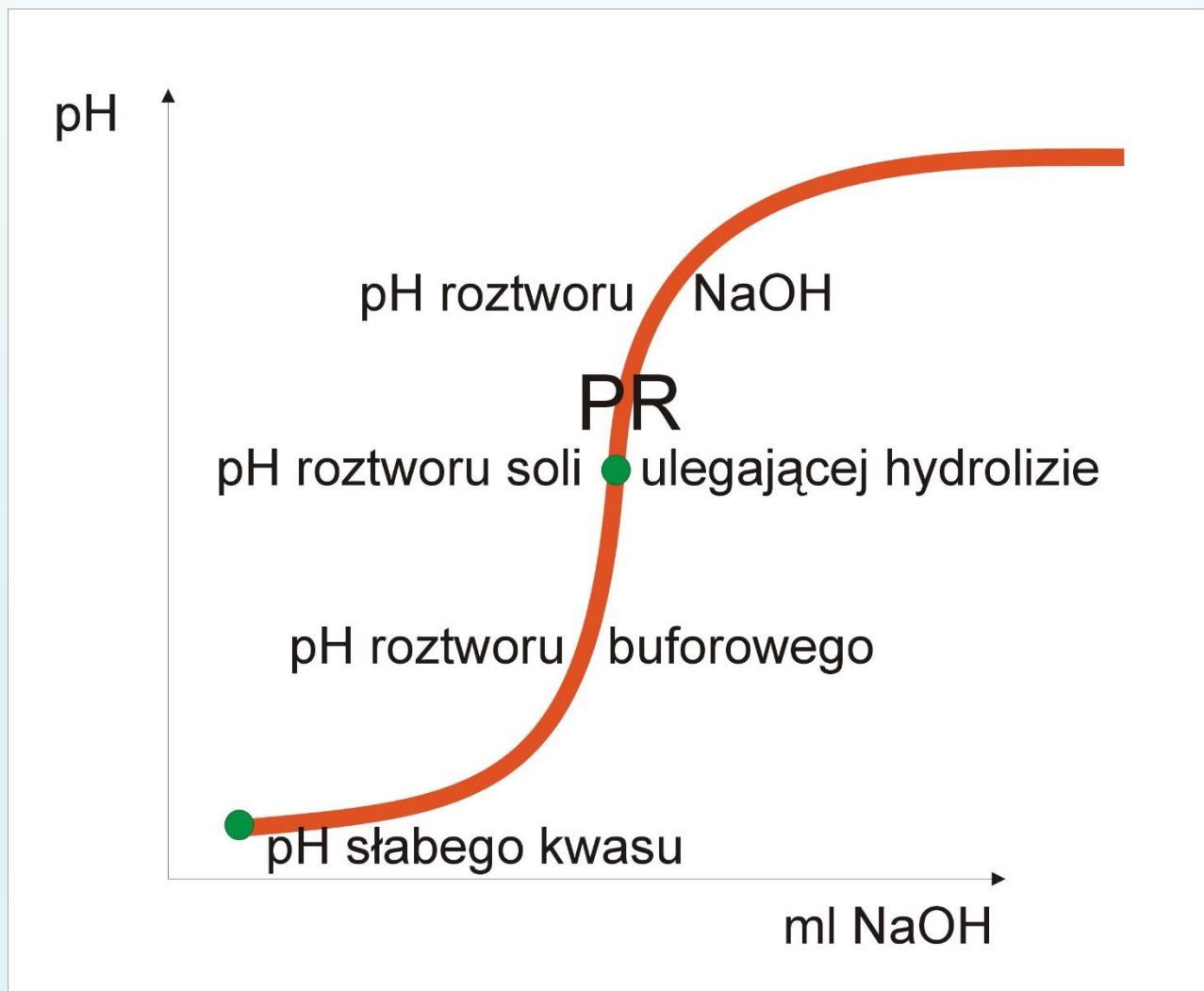


# Wskaźniki alkacymetryczne

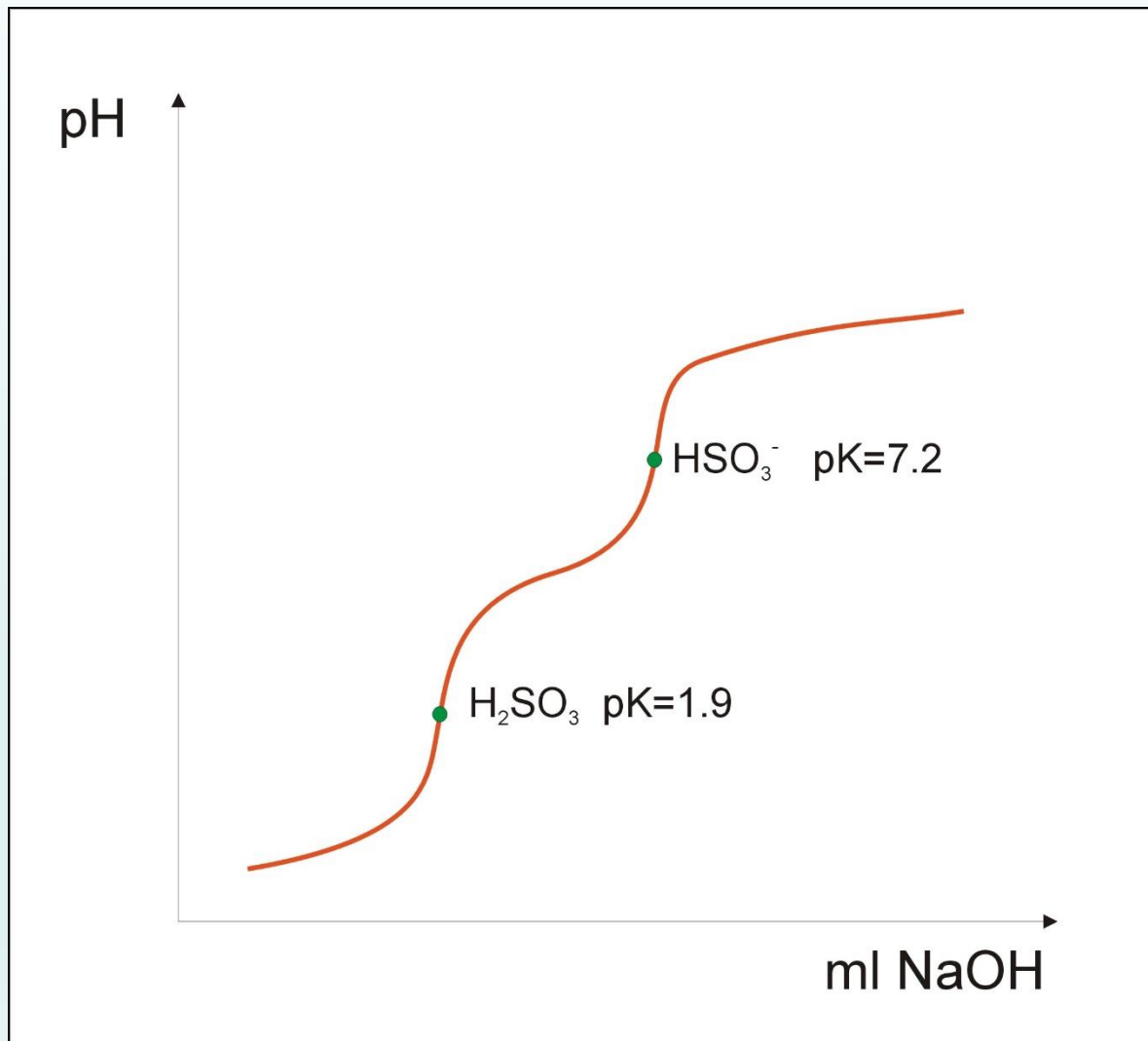
Wskaźniki to słabe kwasy lub zasady, których jony są inaczej zabarwione niż niezdysocjowane cząsteczki



# Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą



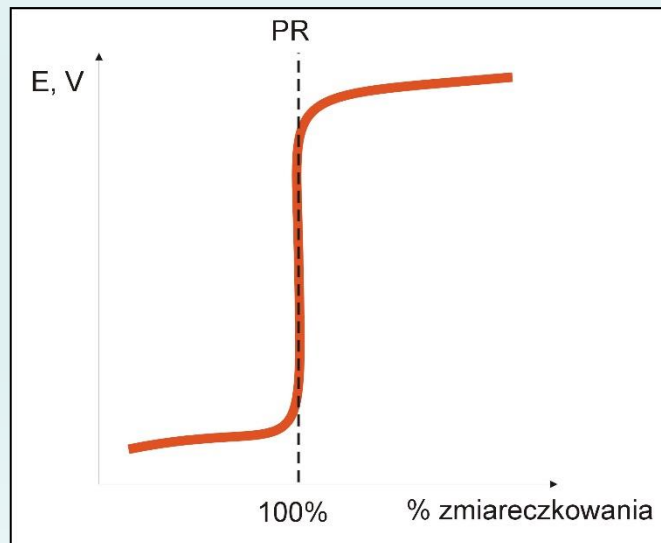
# Miareczkowanie kwasu dwuprotonowego



# Klasyfikacja metod miareczkowych

## 2. Redoksometria – reakcje wymiany elektronów

- **oksydymetria** miareczkowanie mianowanym roztworem utleniacza (np.  $\text{KMnO}_4$  – manganometria,  $\text{I}_2$  – jodometria,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – chromianometria)
- **reduktometria** miareczkowanie mianowanym roztworem reduktora (np.  $\text{FeSO}_4$  – ferrerometria,  $\text{TiCl}_3$  – tytanometria)



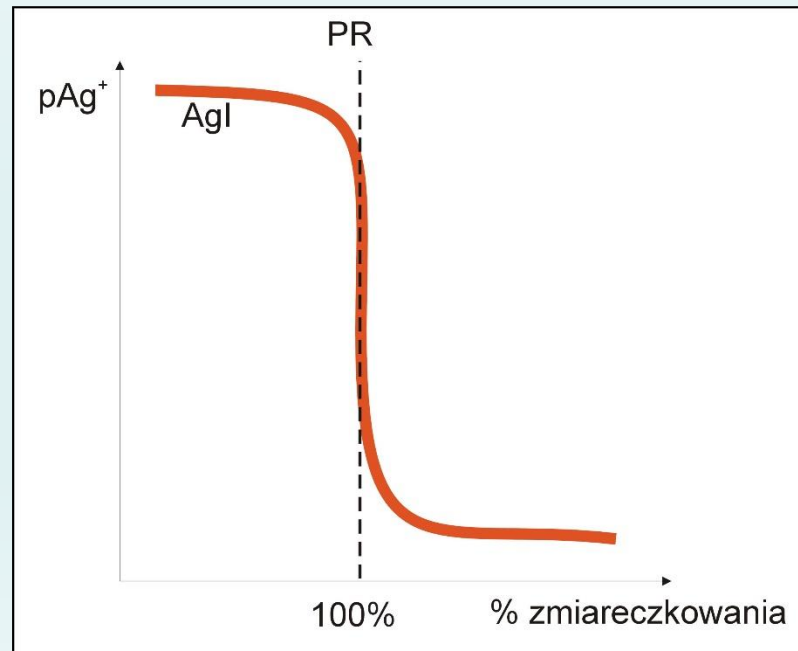
# Klasyfikacja metod miareczkowych

## 3. Precypitometria (miareczkowanie strąceniowe)

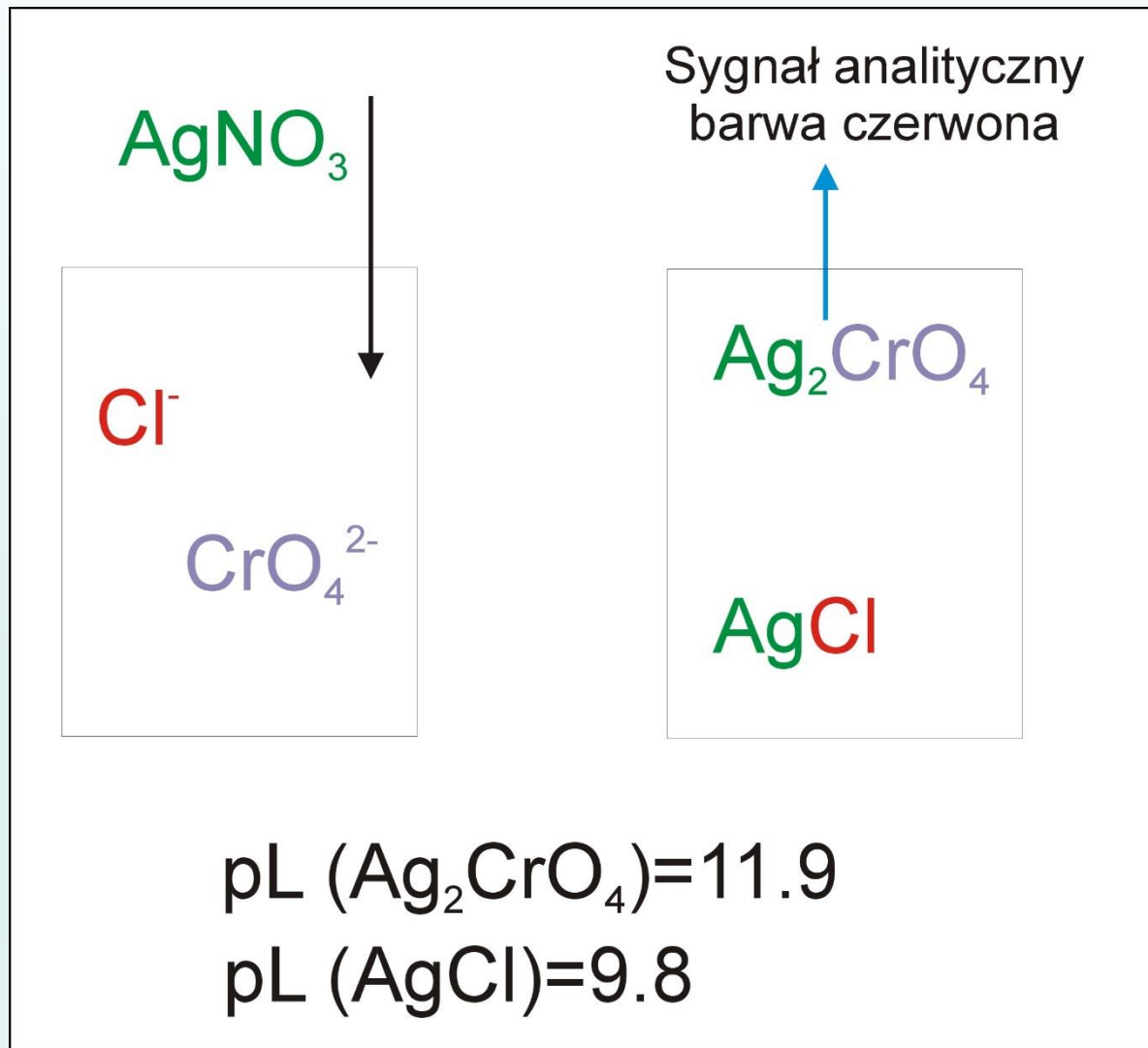
Reakcje podwójnej wymiany jonów z utworzeniem trudno rozpuszczalnego osadu

Przykład

- argentometria - miareczkowanie mianowanym roztworem  $\text{AgNO}_3$



# Oznaczanie chlorków

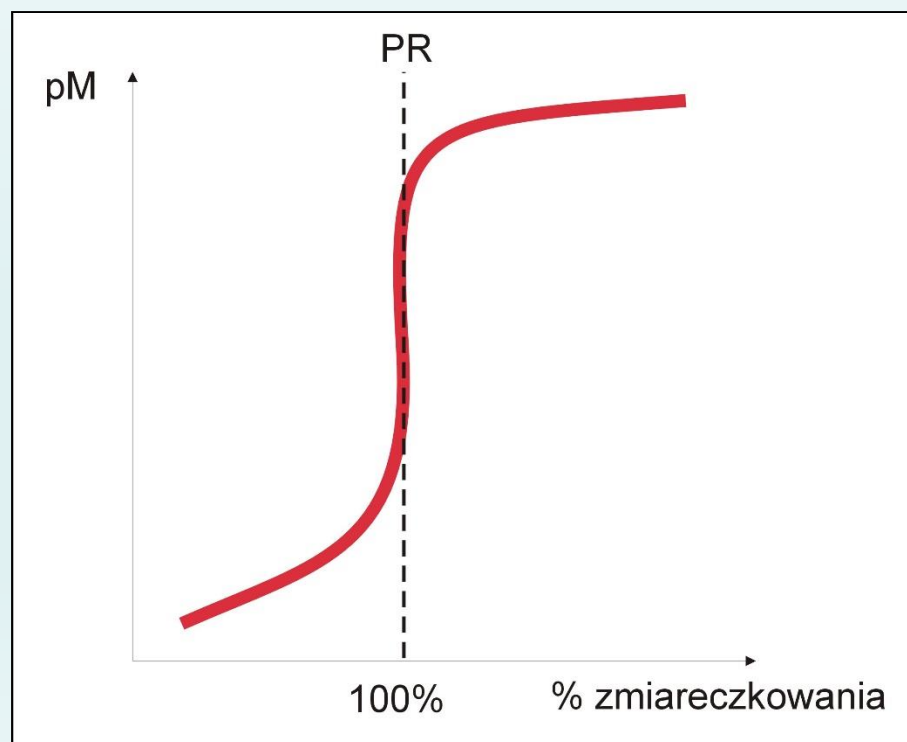
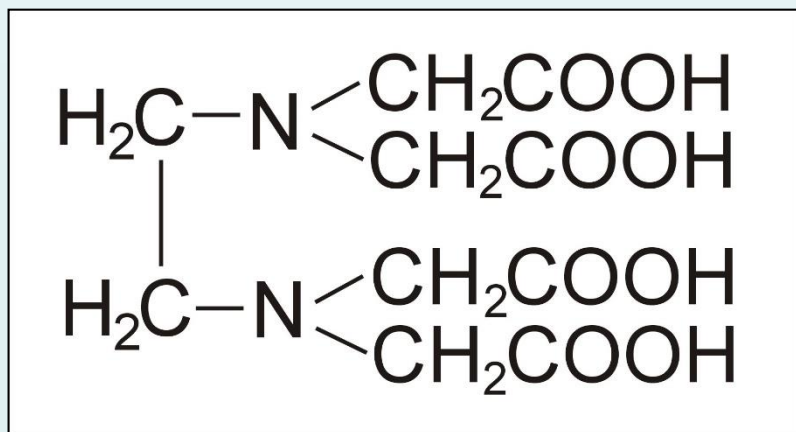


# Klasyfikacja metod miareczkowych

## 4. Kompleksometria – reakcje wymiany ligandów

Przykład

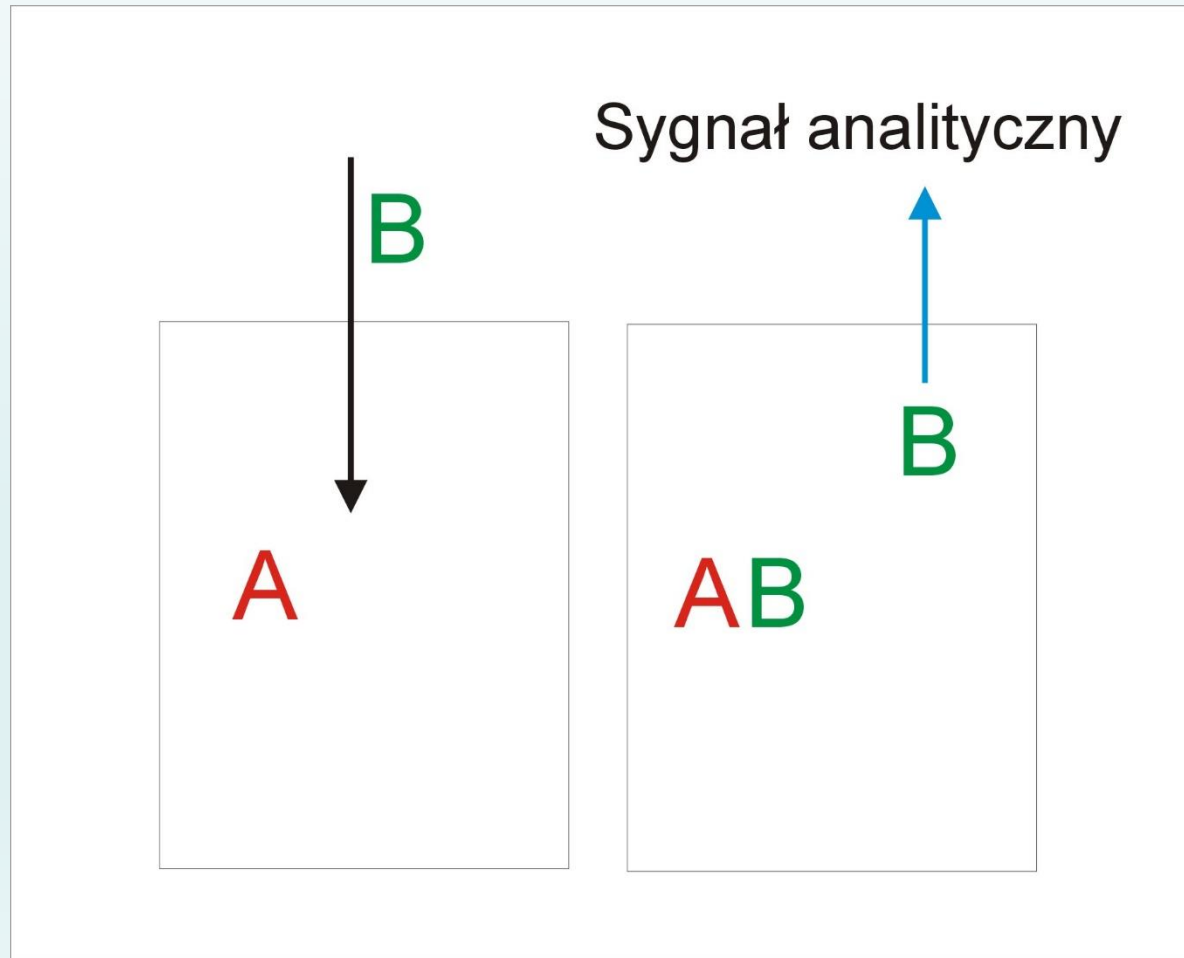
miareczkowanie mianowanym roztworem EDTA (kwas wersenowy o wzorze:





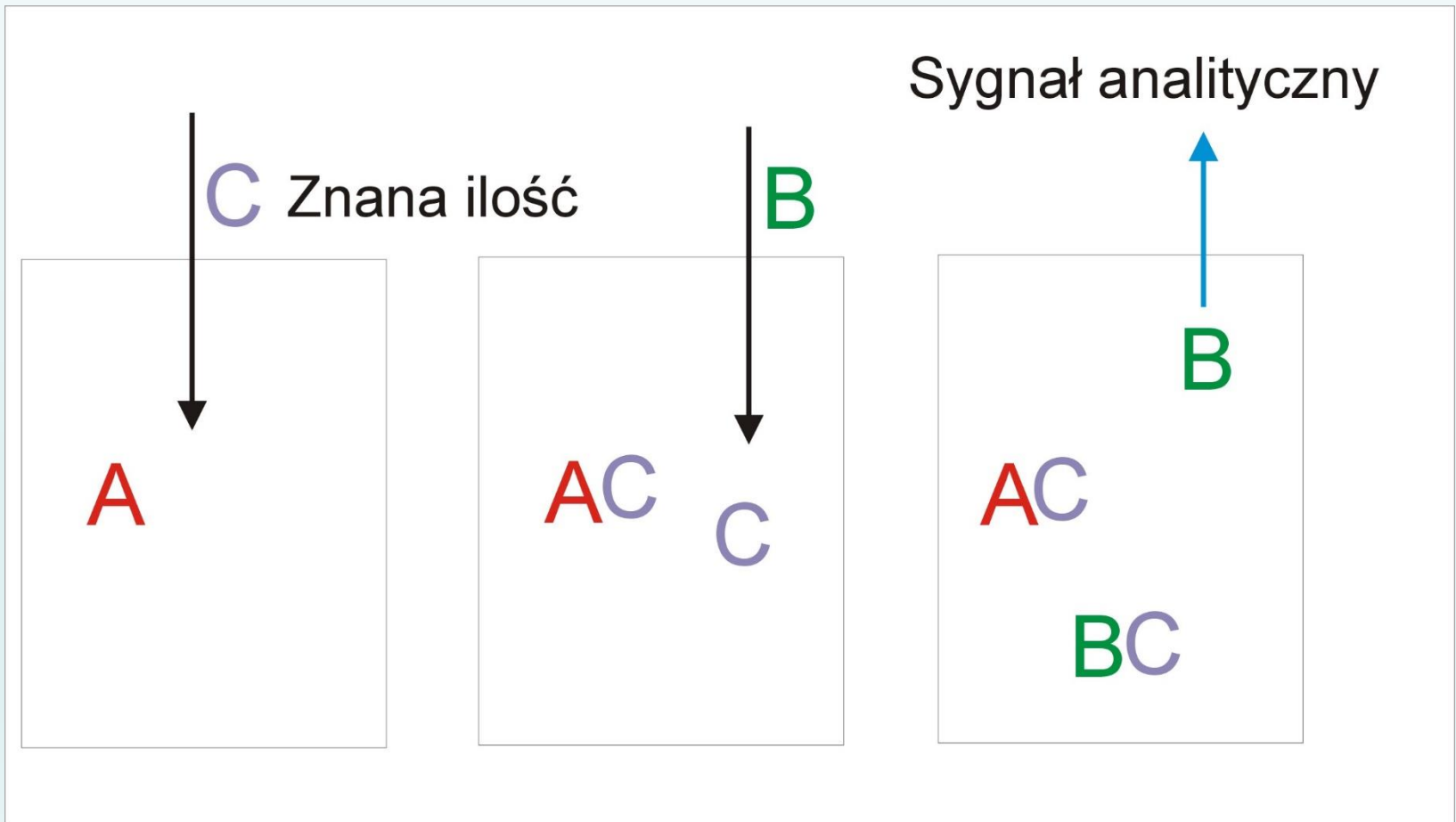
# Podział miareczkowania wg sposobu prowadzenia miareczkowania

Miareczkowanie bezpośrednie



# Podział miareczkowania wg sposobu prowadzenia miareczkowania

## Miareczkowanie pośrednie



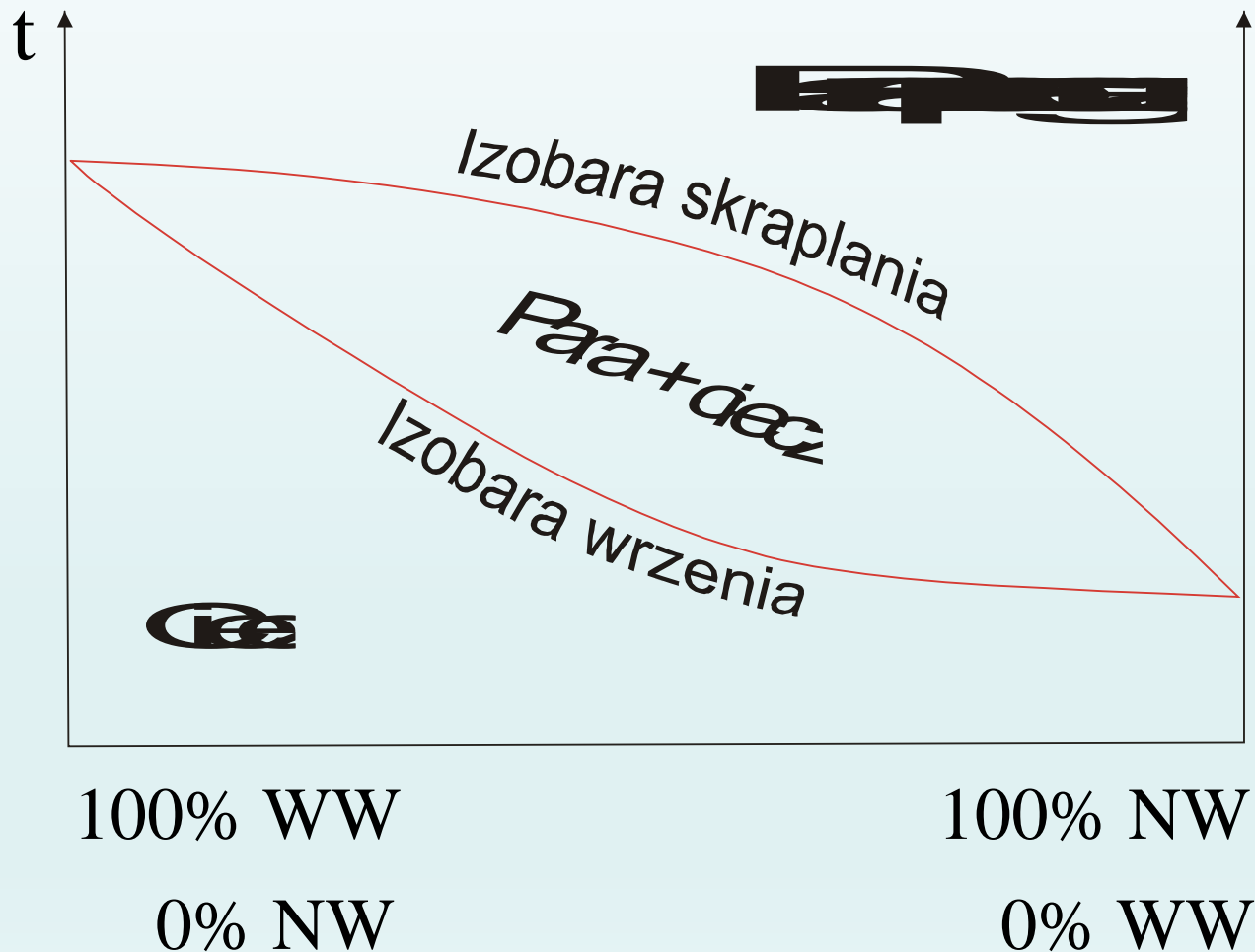
# Destylacja

Destylacja polega na przeprowadzeniu cieczy, przez ogrzewanie do wrzenia, w parę, oziębieniu jej, skropleniu oraz zebraniu w postaci destylatu.

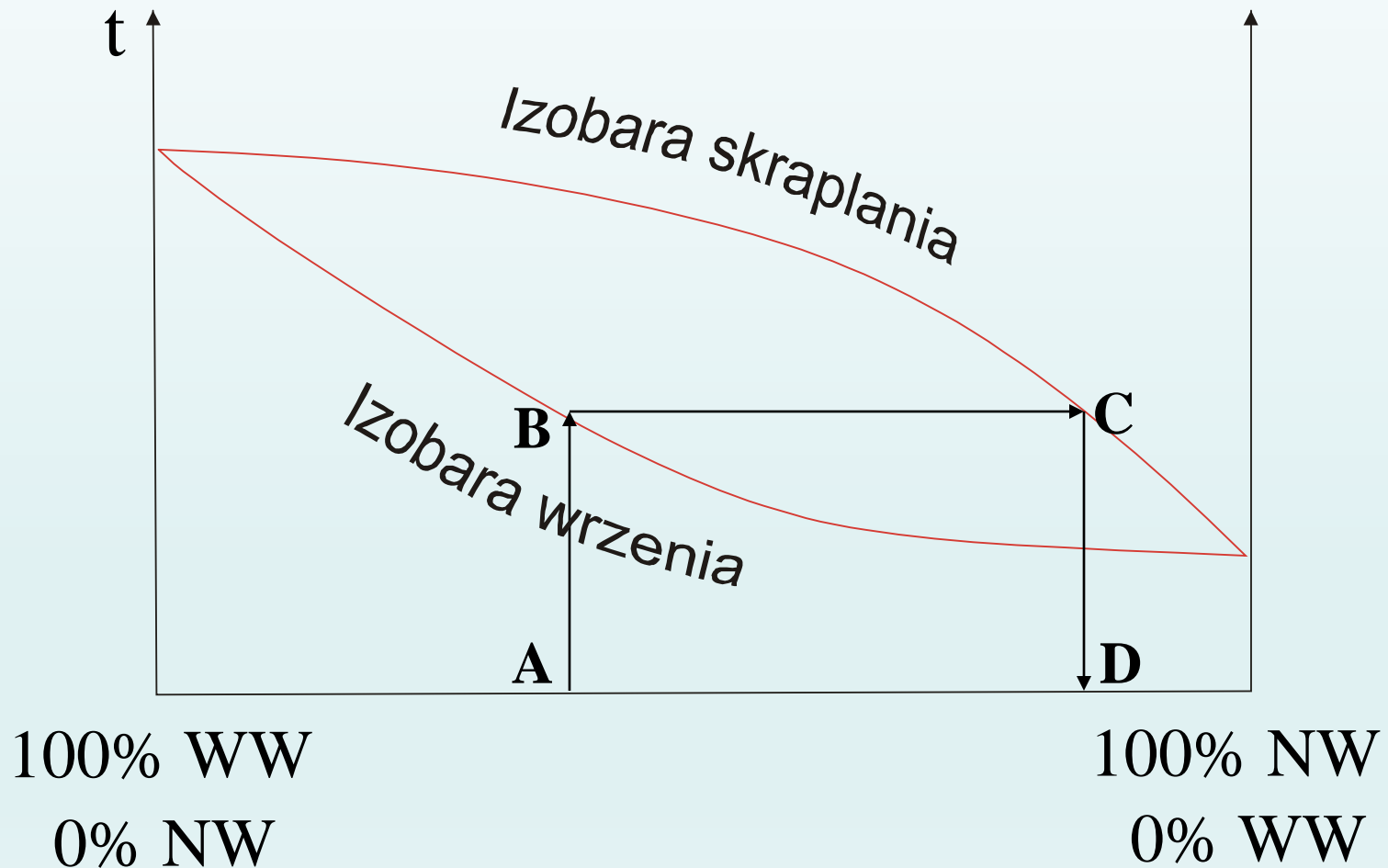
## **CEL:**

- rozdzielenie ciekłych mieszanin
- oczyszczenie cieczy

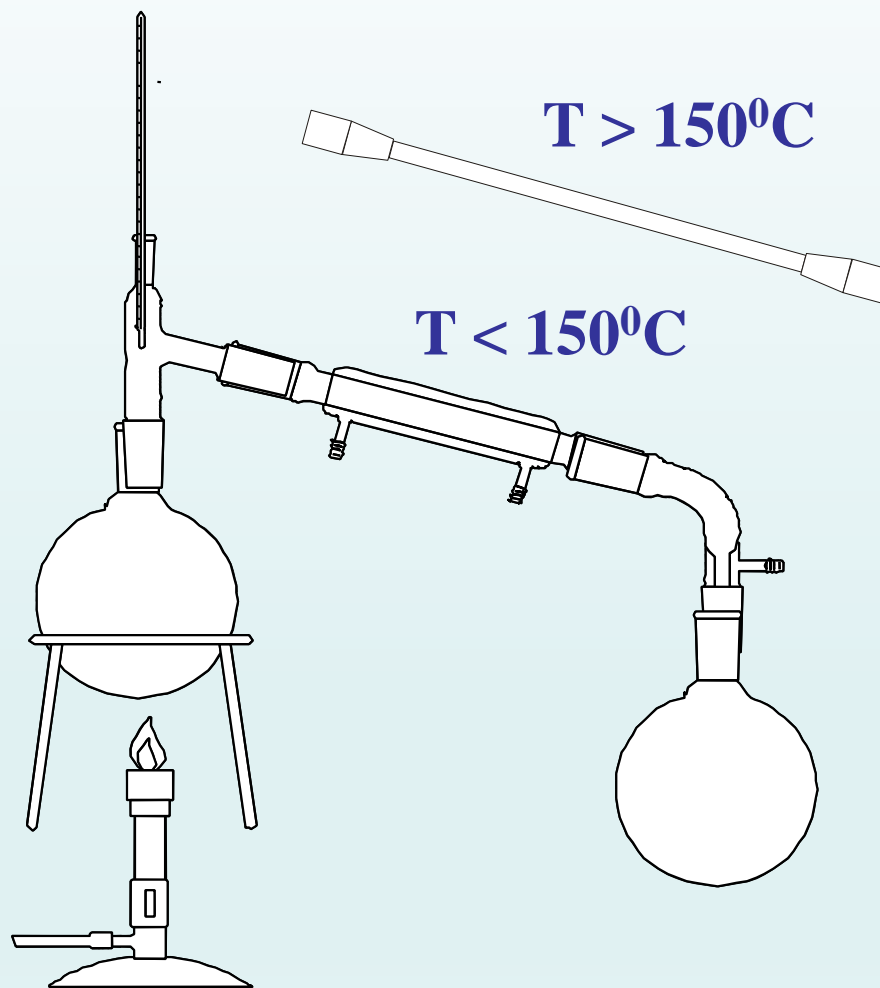
# Wykres zależności temperatur wrzenia i skraplania od składu cieczy ( $p = \text{const.}$ )



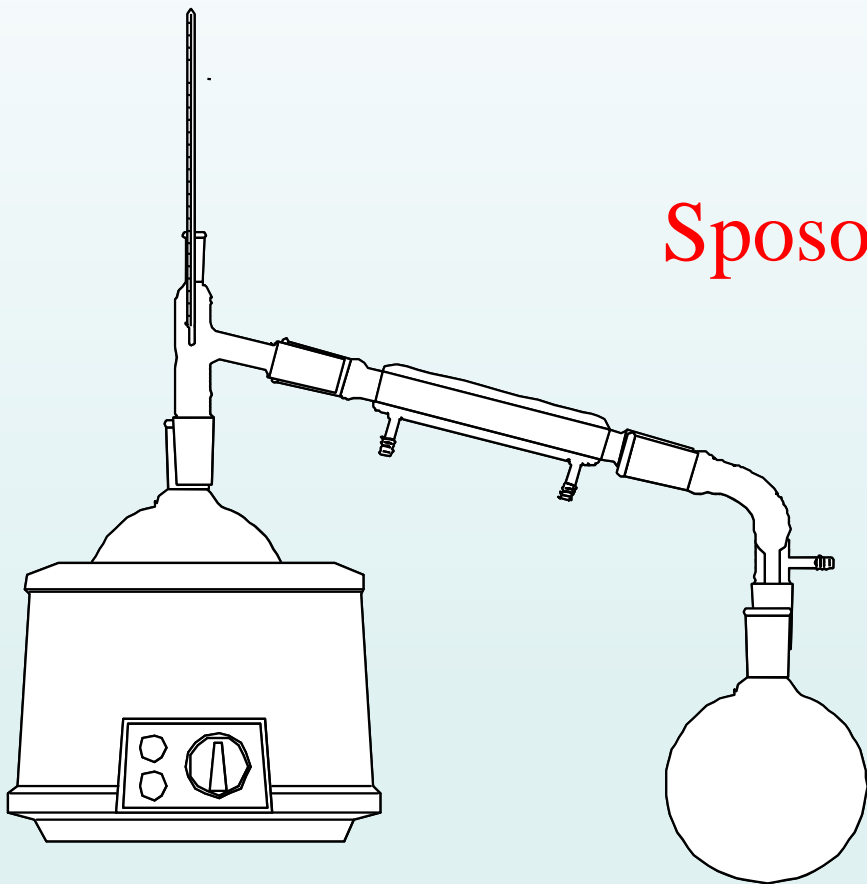
# Wykres zależności temperatur wrzenia i skraplania od składu cieczy ( $p = \text{const.}$ )



# Destylacja zwykła (normalne ciśnienie)



# Destylacja zwykła (normalne ciśnienie)

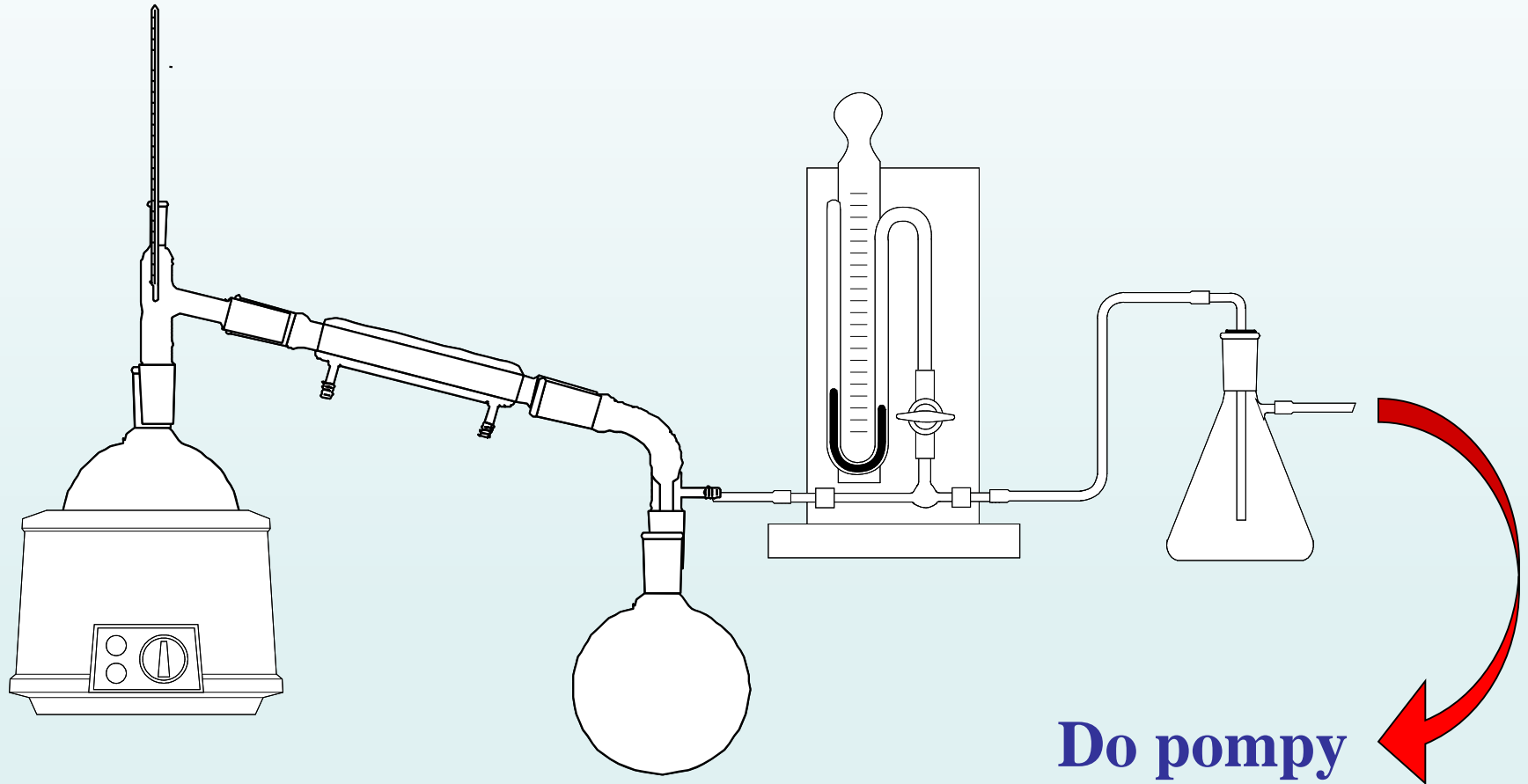


## Sposoby ogrzewania kolby

- płaszcz grzejny
- łaźnia olejowa
- łaźnia wodna

*Temperatura łaźni – 20-30 ° C wyższa od temp. wrzenia*

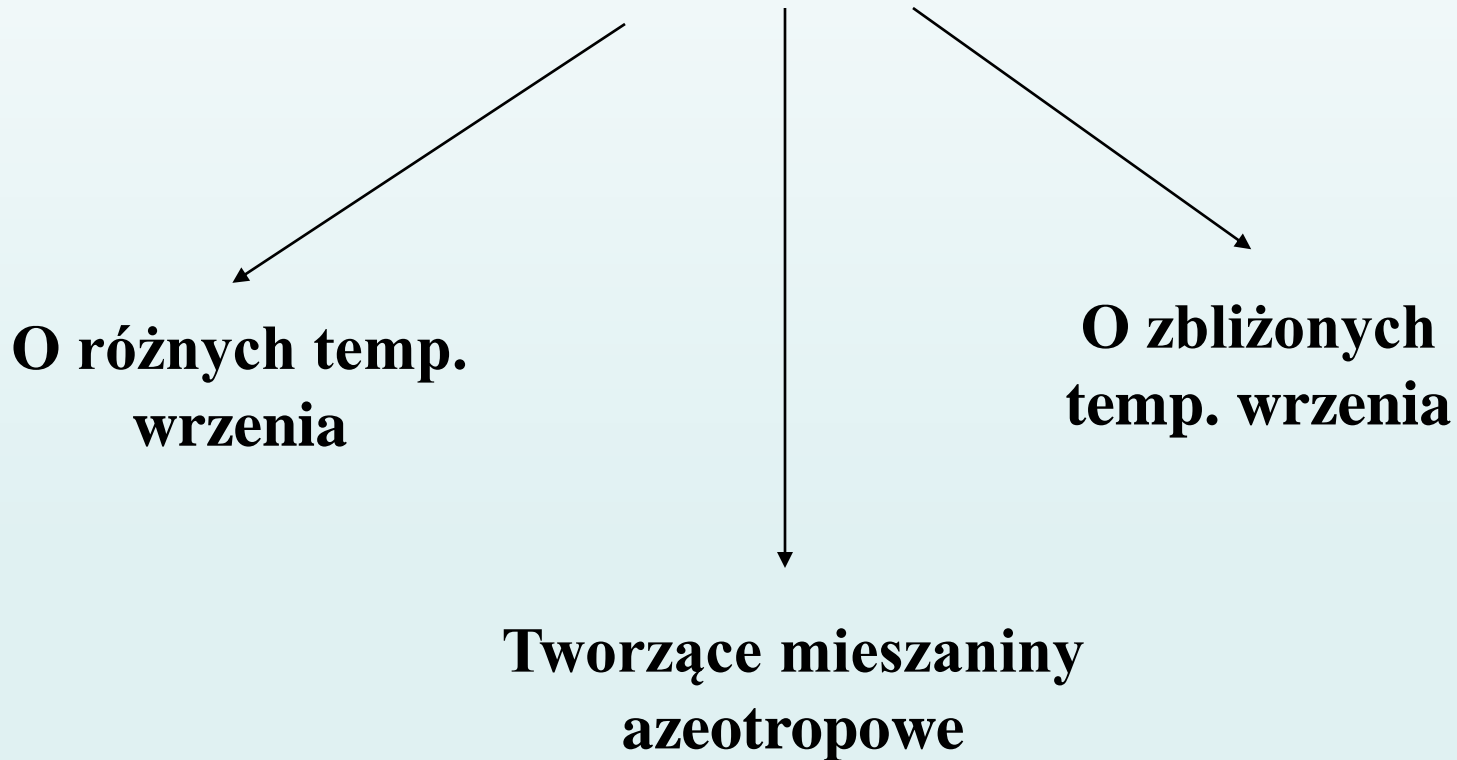
# Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem





# Destylacja frakcyjna

**Mieszaniny cieczy**



# Destylacja frakcyjna

**Mieszanki cieczy**



**O różnych temp.  
wrzenia**

**O zbliżonych  
temp. wrzenia**

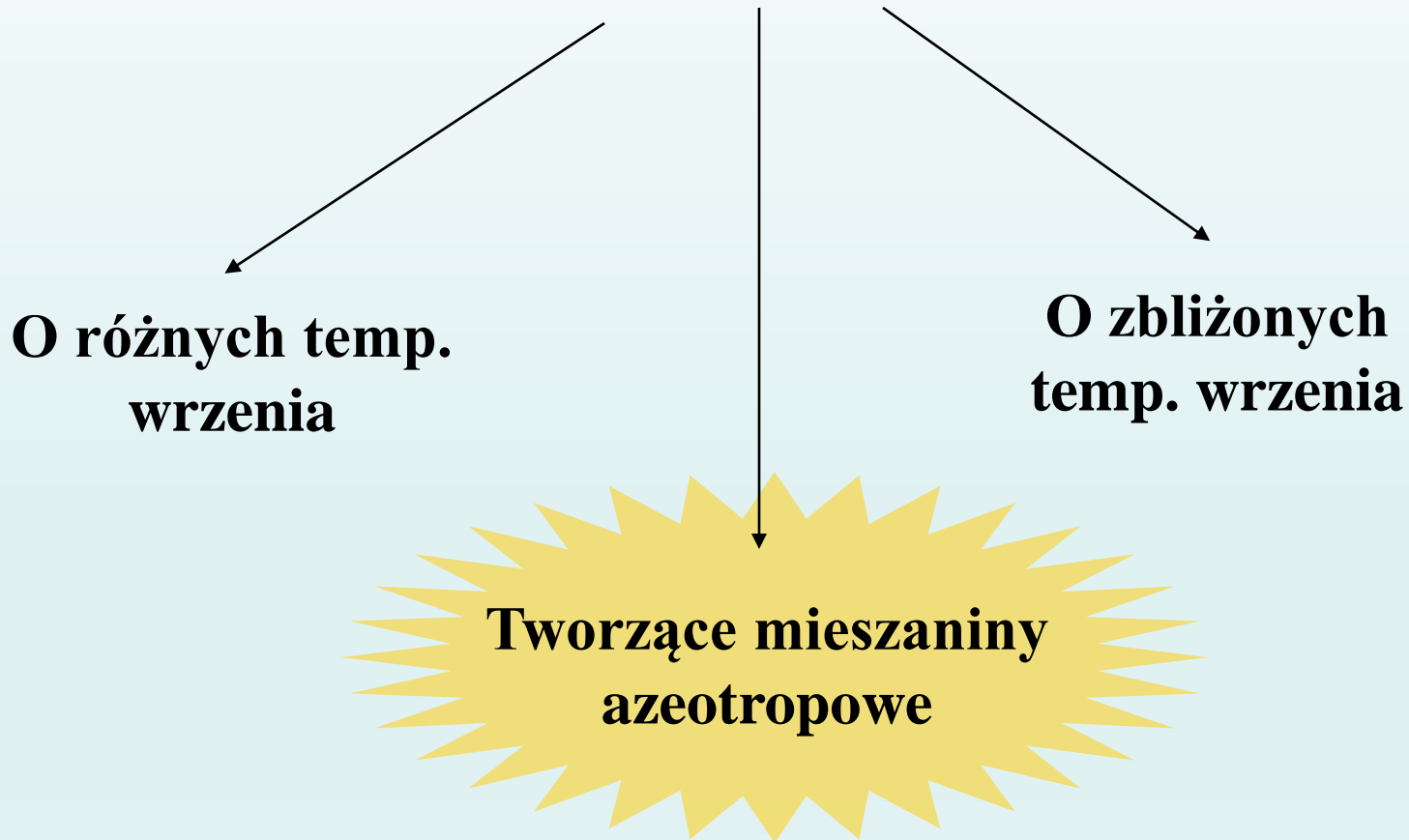
**Tworzące mieszanki  
azeotropowe**

# Zależność temperatury od ilości destylatu



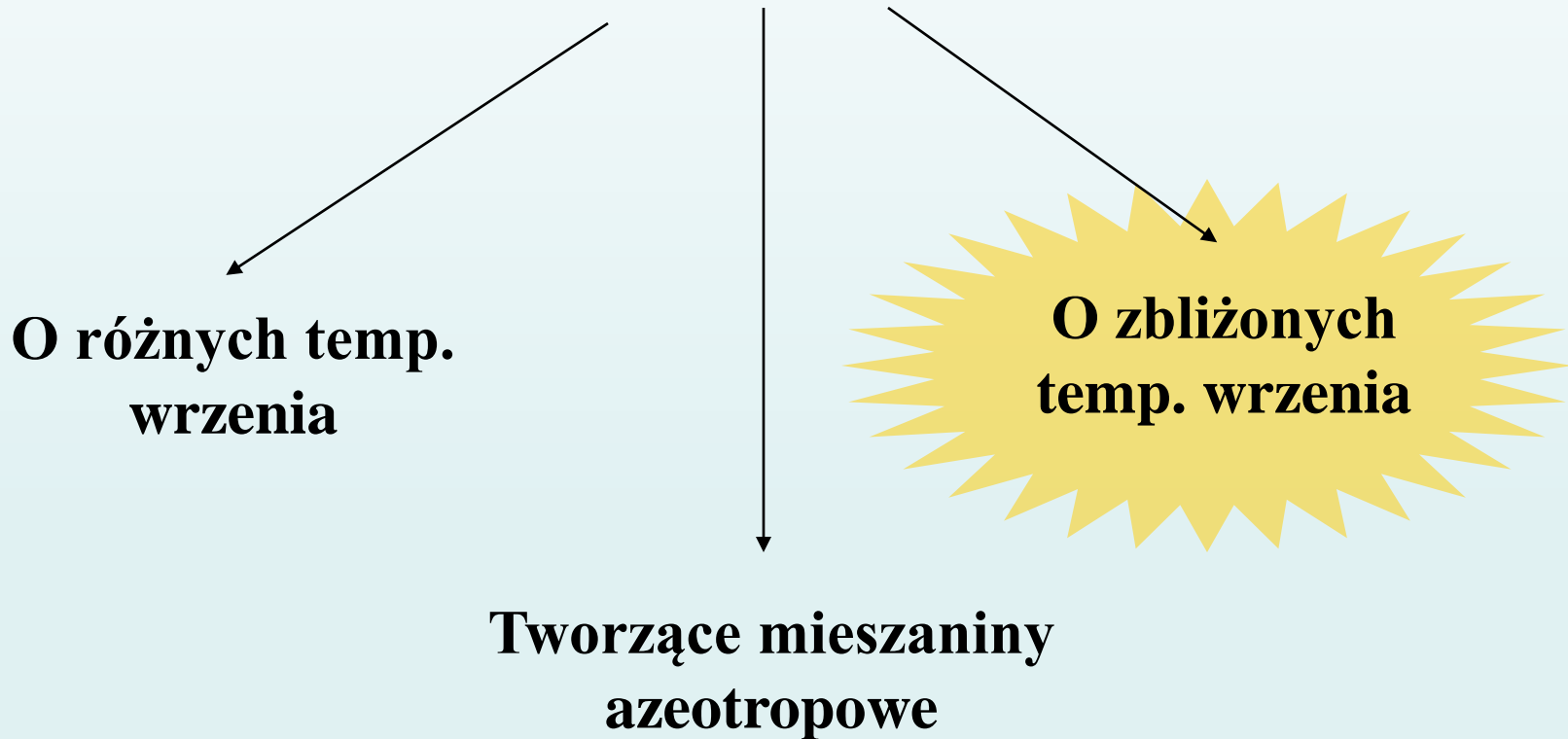
# Destylacja frakcyjna

**Mieszanki cieczy**

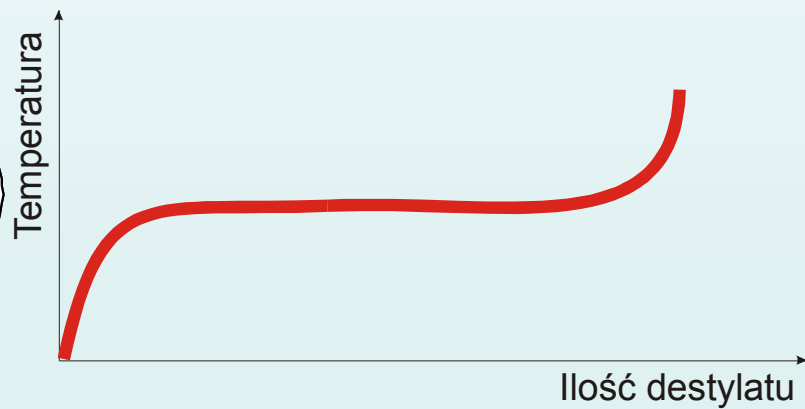
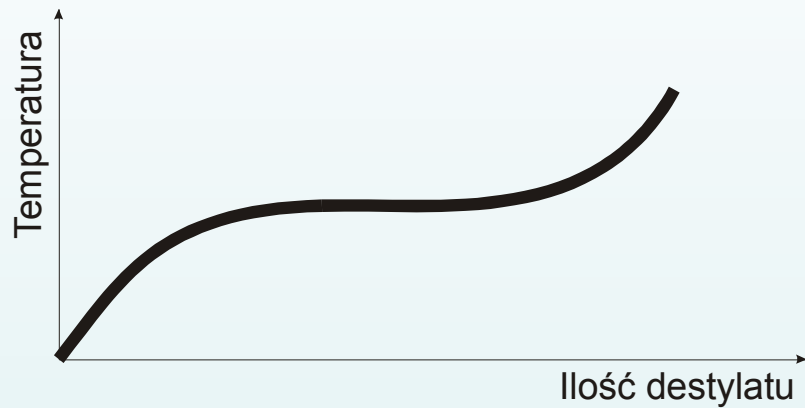
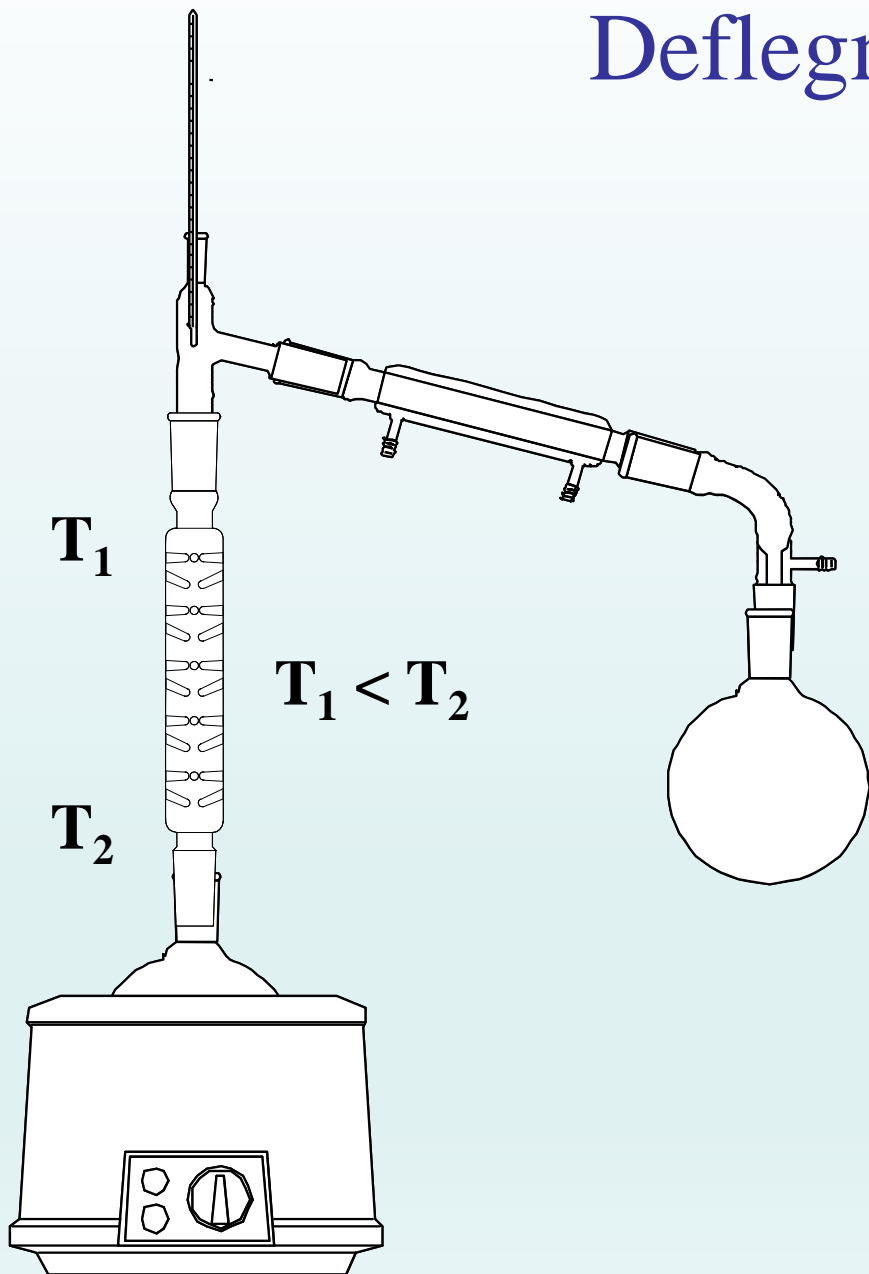


# Destylacja frakcyjna

**Mieszaniny cieczy**



# Deflegmator

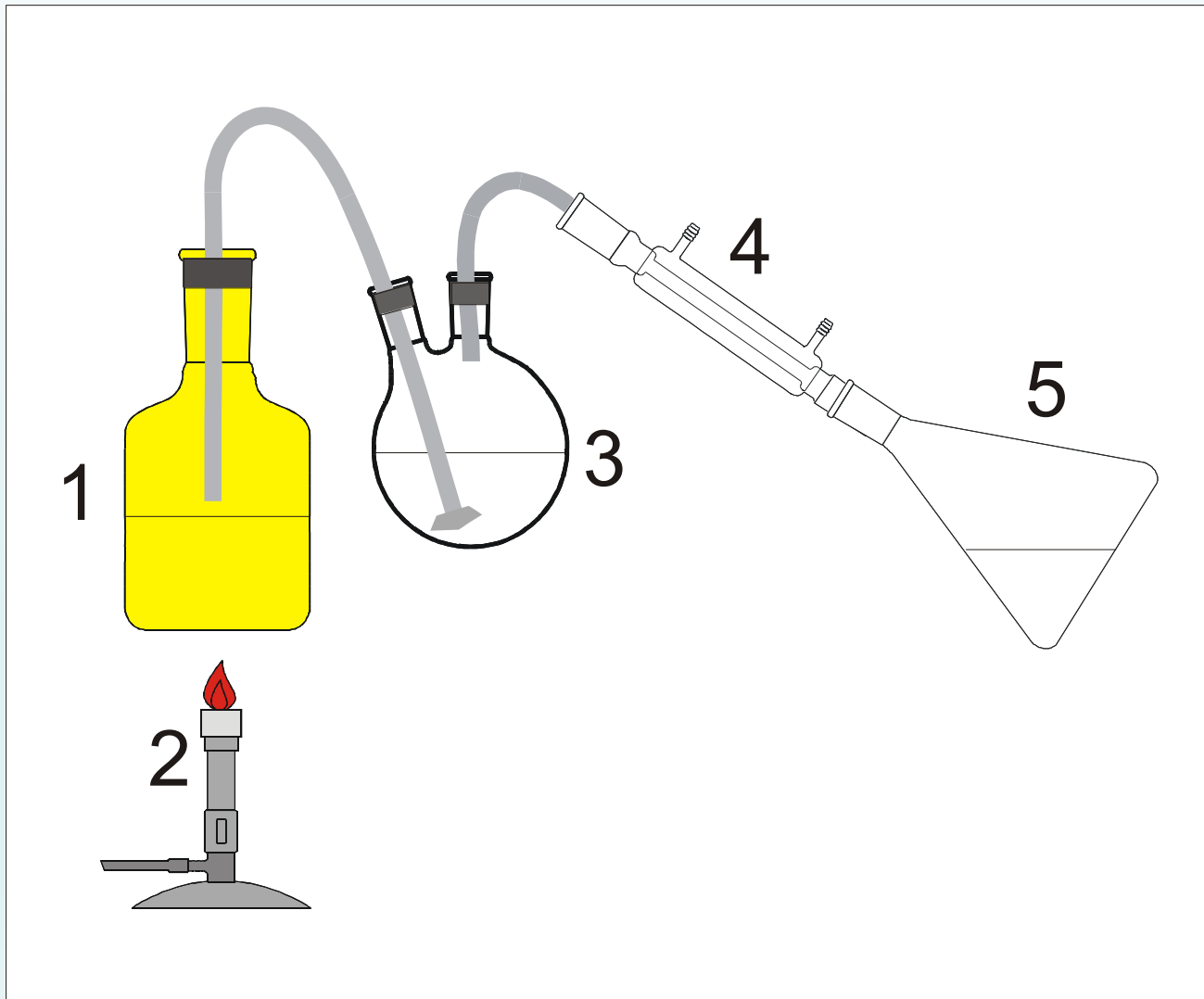


# Destylacja z parą wodną

**I. Prężność par nad mieszaniną jest równa sumie prężności par nad poszczególnymi składnikami**

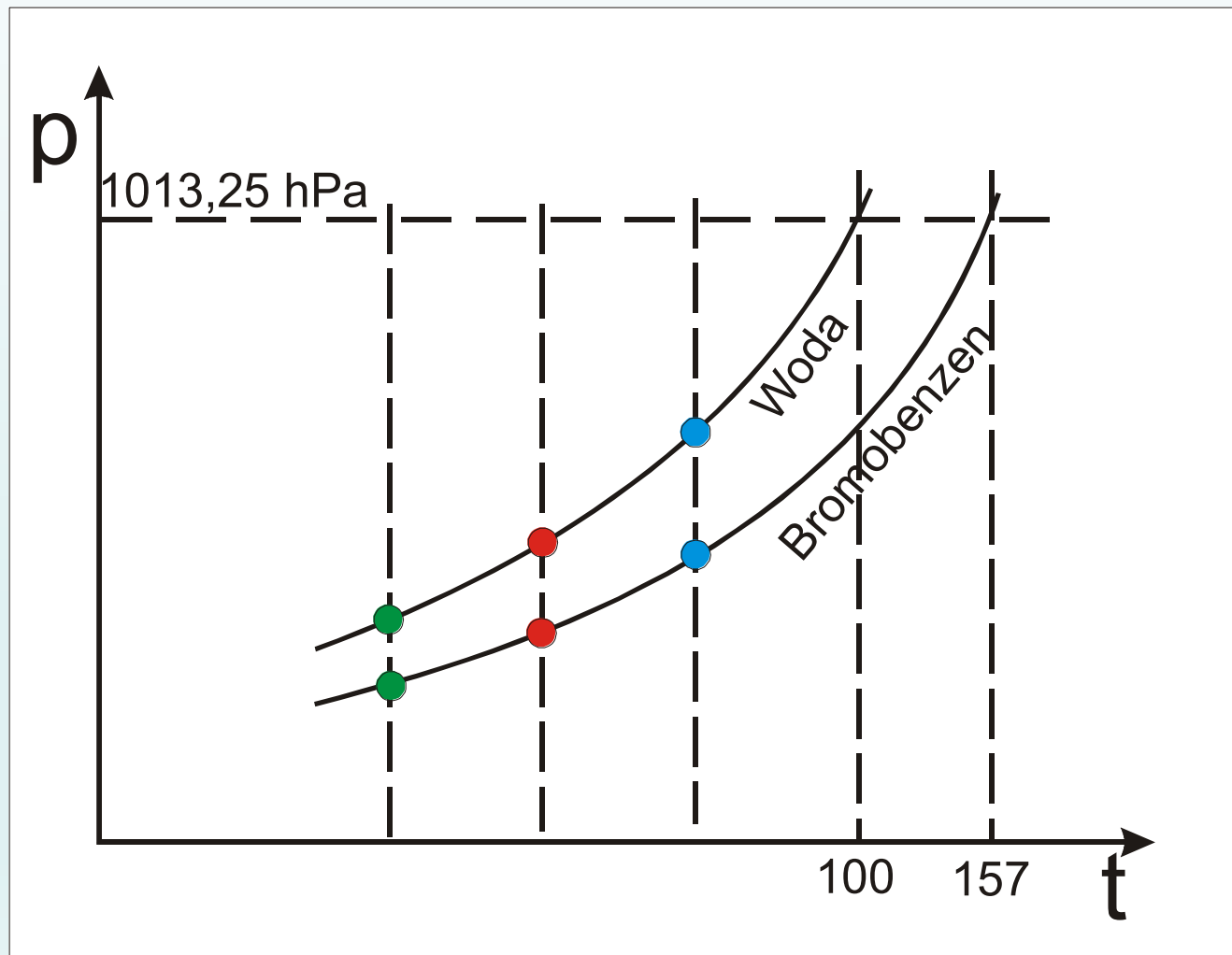
**II. Ciecz wrze gdy prężność par nad cieczą osiągnie ciśnienie zewnętrzne**

# Destylacja z parą wodną

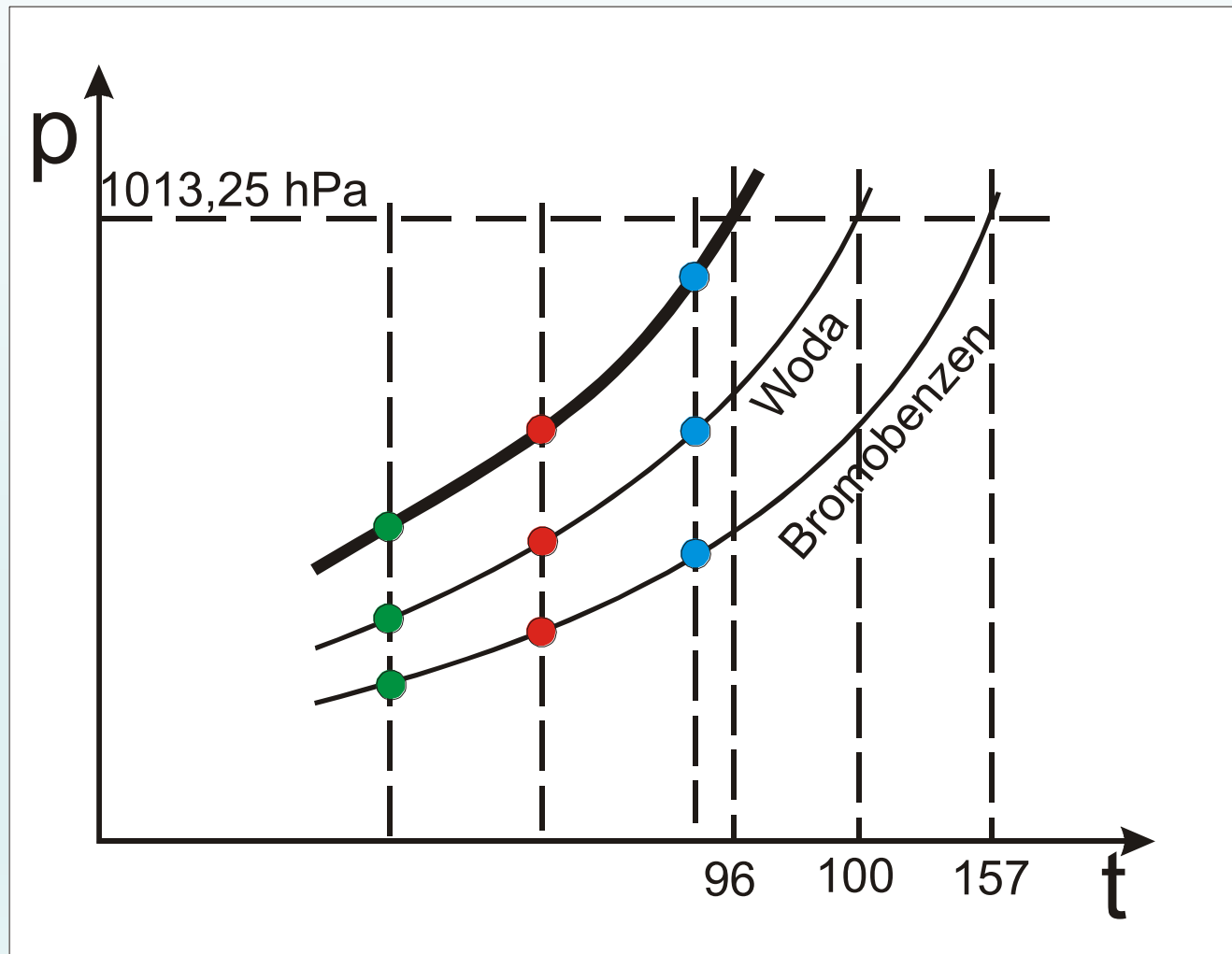




# Destylacja z parą wodną



# Destylacja z parą wodną



# Kryształizacja

**Kryształizacja jest najlepszym sposobem oczyszczania substancji stałych. Polega ona na wykorzystaniu różnej rozpuszczalności substancji i jej zanieczyszczeń w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku**

## **Etapy kryształizacji**

- 1. Rozpuszczenie substancji w gorącym rozpuszczalniku**
- 2. Przesączenie roztworu (oddzielenie nierozpuszczalnych zanieczyszczeń), oczyszczanie węglem aktywnym.**
- 3. Ochłodzenie roztworu - kryształizacja substancji**
- 4. Odsączenie przemycie i suszenie otrzymanych kryształów**

# Kryształizacja

**Szybki spadek temperatury  
– dużo małych kryształów**



**Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

# Kryształizacja

**Wolny spadek temperatury  
– mało dużych kryształów**



**Celestyn  $\text{SrSO}_4$**



**Fluoryt  $\text{CaF}_2$**

# Wirowanie



15.000 obr/min.      2 ml



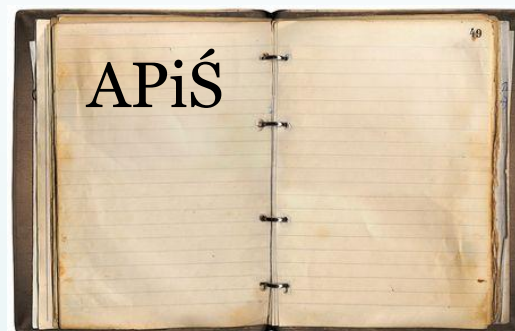
Wirówka z chłodzeniem  
4°C w 16 min



6.000 obr/min.      50 ml

# Podstawowe operacje w laboratorium

## Dziennik laboratoryjny



Notowanie wyników, obserwacji, wniosków

- notatki robić „on-line” przepisywanie może być przyczyną błędów
- każdy wpis powinien posiadać datę i temat
- nie wymazywać nieprawidłowych wpisów
- wpisywać nawet „nieistotne”, w danym momencie, dane
- pisać jak dla „obcego”

Skuteczna Prezentacja Multimedialna

Technika Pisania Prac Dyplomowych i Naukowych

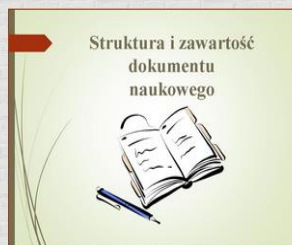
Technika fotograficzna

## Technika Pisania Prac Dyplomowych i Naukowych

Poniżej znajdują się odsyłacze do podstawowych informacji na temat tworzenia tekstów naukowych



W tej części znajdują się informacje na temat: spójności tekstu, logicznej kolejności informacji zasad tworzenia: akapitów, tabel, list wyczerpujących



W tej części znajdują się informacje na temat: struktury pracy naukowej. Są również omówione sekcje dokumentu: np wstęp, materiały, wyniki, wnioski



W tej części znajdują się informacje na temat: kolejności działań podczas pisania pracy oraz przykłady typowych błędów popełnianych w pracach dyplomowych

### Zasady zaliczenia przedmiotu "Technika Pisania Prac Dyplomowych i Naukowych"

Przesłanie na adres [gorecki@agh.edu.pl](mailto:gorecki@agh.edu.pl) pliku doc zawierającego opis dowolnego procesu.

Temat maila: TPPCH zaliczenie Nazwisko Imię

Termin przesyłania prac upływa **20 lutego 2015r**

Praca nadesłana po tym terminie otrzyma maksymalnie 3,0

Opis procesu **MUSI** bazować na informacjach z wykładów (struktura, logika, formatowanie elementów itd)

Opis procesu powinien zawierać:

- co najmniej 600 **WŁASNYCH** wyrazów (można to sprawdzać statystyką wyrazów)
- co najmniej 3 poprawne technicznie, własnoręcznie wykonane zdjęcia.
- co najmniej jeden schemat
- co najmniej jedną tabelę

Cytaty (np z Internetu) muszą posiadać swój odnośnik literaturowy i niebieski kolor, żeby się odróżniały od **TWÓRCZOŚCI WŁASNEJ**