Priprava vzorcev za analizo

Določevanje vode

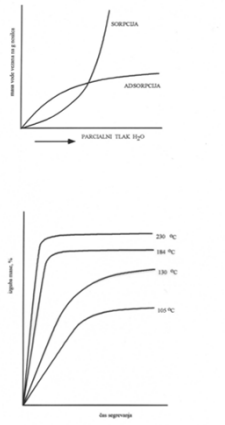
Prisotnost vode v vzorcu:

- Vlaga
- Voda kot del snovi
- ($CaC_2O_4.2H_2O$, $KHSO_4$, $Ca(OH)_2$

$2\ KHSO_4(s) \text{----} \rightarrow K_2S_2O_7(s) + H_2O(g)$

$Ca(OH)_2 \text{-----} \rightarrow CaO(s) + H_2O(g)$

- Adsorbirana voda
- Sorbirana voda
- Okludirana voda
- Pojavi, prosesi (izoterme!): adsorpcija, sorpcija, okluzija



Določevanje vode:

- Sušenje
- Določevanje s Karl Fisherjevim reagentom (KFR)

Reakcije:

$C_5H_5N.I_2 + C_5H_5N.SO_2 + C_5H_5N + H_2O \text{--} \rightarrow 2\ C_5H_5N.HI + C_5H_5N.SO_3$

$C_5H_5N.SO_3 + CH_3OH \text{--} \rightarrow C_5H_5N(H)SO_4CH_3$

CH_3OH prepreči reakcijo:

$C_5H_5NSO_3 + H_2O \text{--} \rightarrow C_5H_5NHSO_4H$

Analiza trdnih vzorcev

- Raztapljanje („dissolution“)
- Razkroj („decomposition“)

Raztapljanje:

- Kisline, kislinske mešanice (odprti sistemi, zaprti sistemi- povišan tlak, avtoklavi)
- Taline

Problemi: izgube, kontaminacija, vnos matričnih elementov

Raztapljanje v kislinah: možne izgube analitov

Hlapne komponente (CO_2, SO_2, H_2S, H_2Se, H_2Te)
HF: silikati, borati
HCl- hlapni kloridi: Sn(IV), Ge(IV), Sb(III), As(III), Hg(II)

Reducenti: As, P, Sb (nastanek hlapnih hidridov!)

Kisline

- HCl (36%, 12 M, 6 M)

Kovine (E^o< 0V!), kovinski oksidi

- HNO_3 (65 %)

Kovine (razen Al, Cr, -oksidi, Sn ($SnO2.4H_2O$)

- H_2SO4 (98%)

Visoko vrelišče! (340^{o}C)
Organske substance (C, CO_2!)

- HClO4

Eksplozivnost!
Zlitine železa – ferolegure!, nerjavno jeklo

- HF

Toksičnost, jedkost!
nastane SiF_4 (s H_2SO_4 odstranimo presežni fluorid!)

Močno oksidacijske zmesi:

- ZLATOTOPKA (HCl:HNO_3 3:1)
- Mineralne kisline + Br_2, H_2O_2
- HCl, $HClO_4$
- HNO_3, $HClO_4$

Lastnosti HNO_3:

- Oksidacijska sposobnost pada z razredčevanjem, (2M!)
- Sprejema 1 ali 3 elektrone

$H_3O^+ + HNO_3 + e \dashrightarrow NO_2 + 2H_2O$: koncentrirana

$3\ H_3O^+ + HNO_3 + 3e \dashrightarrow NO + 5H_2O$: razredčena

- Nitrati so »slab« ligand (hidroliza!)
- S HNO_3 kombiniramo reagente, ki so dobri ligandi (HCl, HF, organske kisline)
- Koncentrirana HNO_3: 65%
- Kadeča HNO_3: 69,2%
- 100% je občutljiva na svetlobo in toploto, vre pri 84 ^{0}C. Azeotropna zmes (69,2%) ima vrelišče pri 121,8 ^{0}C
- Lahko jo uporabimo v PFA in PTFE posodah
- Organske molekule oksidira do CO_2

Raztapljanje vzorca HNO_3 - Anorganski materiali

- 10-15% vodna raztopina: Oksidi zemljoalkalijskih kovin, oksidi lantanidov, , aktinidov, Sc_2O_3, Y_2O_3, La_2O_3
- 1+1 HNO_3: V_2O_5, Mn- oksidi, CuO, CdO, Hg oksidi, Tl oksidi, Pb oksidi, Bi oksidi, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
- Koncentrirana HNO_3(69%): Mn^0, Fe^0, Co^0, Ag^0, Pd^0, Se^0, As^0, Re^0
- 1:3 HNO_3 + HCl (zlatotopka): Pt^0, Au^0, jeklo, Fe/Ni zlitine, Cu zlitine, Cr/Ni jeklo
- 1:1:1 HNO_3 + HF+ H_2O: Kovine in oksidi Ti, Zr, Hf, Nb, W, Sn, Al, Ge, Sb, Te, As, Se, Mo

Zmes dušikove (V) in perklorne kisline

- Organske vzorce najprej razkrajamo s HNO_3
- $HClO_4$ nikoli ne uporabljamo same
- Pri uporabi $HClO_4$ nikoli ne odparimo topila do suhega
- Vroče $HClO_4$ ne smemo nikoli dodati organskemu vzorcu
- Masa vzorca ne sme preseči 1 g
- Pri odkajevanju perklorne kisline moramo uporabljati posebne digestorije
- Neznano substanco moramo pred razkrojem preliminarno okarakterizirati (velja tudi pri uporabi HNO_3!)

Taline- „Fluxes“

- Silikati (naravni, umetni)
- Oksidne rude
- Zlitine železa- ferolegure
- Barit
- TiO_2
- …..

Taline

- 300-1200 ^oC
- Kontaminacija, vnos „motečih“ ionov

Na_2CO_3 (1000- 1200 ^oC)

- Kationi ➔ karbonati, oksidi
- Anioni ➔ topne Na soli!

$K_2S_2O_7$ (400 ^oC)

$2KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_7 + H_2O$

$K_2S_2O_7 \rightarrow K_2SO_4 + SO_3$

- Kovinski oksidi!

Taline- primeri

Na_2CO_3

nastane Na_2SiO_3, kationi kot karbonati, topni v kislinah

Na_2O_2

- Oksidi (FeO, $Cr_2O_{3)}$
- Cr -→ $Cr_2O_7^{2-}$
- Fe -→$Fe(OH)_3$

$K_2S_2O_7$

- Al_2O_3, TiO_2

Na_2CO_3 + S ($SnNa_2S_3$)

- SnO_2

Litijev metaborat

- Litijev meta borat ($LiBO_2$) lahko uporabljamo v kombinaciji z litijevim tetraboratom ($LiBO_4$) za raztapljanje silikatov in aluminijevih mineralov pri uporabi AAS, ICP in rentgenske fluorescenčne spektrometrije .
- Taljenje izvajamo v grafitu ali platini pri cca 900 °C Ohlajene steklaste ploščice lahko uporabljamo za direktna merjenja pri rentgenski fluorescenčni spektrometriji, sicer pa jih lahko raztopimo v močnih kislinah
- Borov oksid lahko odstranimo z izparevanjem z metilnim alkoholom; nastaja hlapni ($B(OCH_3)_3$

Flux	Melting Point, °C	Type of Crucible for Fusion	Type of Substance Decomposed
Na_2CO_3	851	Pt	Silicates and silica-containing samples, alumina-containing samples, sparingly soluble phosphates and sulfates
Na_2CO_3 + an oxidizing agent, such as KNO_3, $KClO_3$, or Na_2O_2	—	Pt (not with Na_2O_2), Ni	Samples requiring an oxidizing environment; that is, samples containing S, As, Sb, Cr, etc.
NaOH or KOH	318 380	Au, Ag, Ni	Powerful basic fluxes for silicates, silicon carbide, and certain minerals (main limitation is purity of reagents)
Na_2O_2	Decomposes	Fe, Ni	Powerful basic oxidizing flux for sulfides; acid-insoluble alloys of Fe, Ni, Cr, Mo, W, and Li; platinum alloys; Cr, Sn, Zr minerals
$K_2S_2O_7$	300	Pt, porcelain	Acidic flux for slightly soluble oxides and oxide-containing samples
B_2O_3	577	Pt	Acidic flux for silicates and oxides where alkali metals are to be determined
$CaCO_3$ + NH_4Cl	—	Ni	Upon heating the flux, a mixture of CaO and $CaCl_2$ is produced; used to decompose silicates for the determination of the alkali metals

Lastnosti laboratorijskih materialov: Borosilikatno steklo

- Odporno na večino kislin
- Neprimerno pri uporabi HF, H_3PO_4, in močno alkalnih raztopin. Neprimerno za temperature višje od 500 ^{0}C

Lastnosti laboratorijskih materialov: kremen - kvarc

2 vrsti kremena: Opačni in prosojni

Prvi zaradi neustrezne čistoče ni primeren za analitiko sledov

- Naravni
- Sintetični (99,8% SiO_2).
- Neprimeren pri uporabi HF in vroče H_3PO_4, oksidi, hidroksidi in karbonati alkalijskih kovin. Primeren za uporabo do temperature 1100 ^{0}C (čistejši od porcelana!)

Lastnosti laboratorijskih materialov: Porcelan:

- Primeren za sežige v pečeh
- Vsebuje Na, K, Al Si.
- Neodporen v bazičnih medijih.
- Če so v vzorcu prisotne alkalije, vzorec predhodno obdelamo s H_2SO_4.
- Porcelan ni primeren pri uporabi HF, vroče H_3PO_4, oksidov, hidroksidov ali karbonatov alkalijskih kovin. Uporabljamo ga lahko do temperature 1100 ^{0}C

Lastnosti laboratorijskih materialov: Platina

- Odporna na večino kislin in in ostalih reagentov
- Izogibati se je potrebno vroče H_3PO_4, mešanice HCl in HNO_3, talin z Li_2CO_3, Na_2O_2 in alkalijskih hidroksidov.
- Običajne so taline z Na_2CO_3 z dodatkom alkalijskih boratov, fluoridov, nitratov in bisulfatov. Izogibati se moramo temperaturam nad 1100 ^{0}C (tališče 1772 ^{0}C)
- Platino lahko uničimo pri taljenju kovin, ki se z njo legirajo, zato se izogibamo kovinam, ki se lahko reducirajo do elementarne oblike (Cu!)

Lastnosti laboratorijskih materialov: Grafit

- Poceni in relativno čist material
- Primeren je za pripravo talin z Li_2CO_3
- počasi oksidira (7-10 talin/lonček)
- Slaba stran: poroznost

Sodobni polimerni materiali

FEP (**F**LUORINATED**E**THYLENE**P**ROPYLENE)
PFA (**P**ER**F**LUORO**A**LKOXY)
FLEP (**FL**UORINATED HIGH-DENSITY **P**OLY**E**THLYENE)
PMP (**P**OLY**M**ETHYL**P**ENTENE)
PP (**P**OLY**P**ROPYLENE)
HDPE (**H**IGH-**D**ENSITY **P**OLY**E**THYLENE)
LDPE (**L**OW-**D**ENSITY **P**OLY**E**THYLENE)

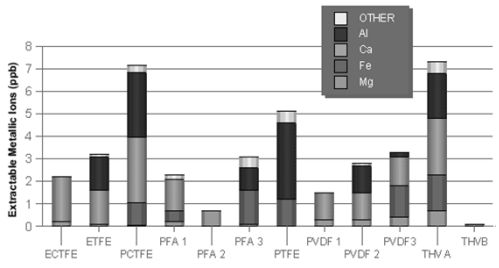
Lastnosti nekaterih polimernih materialov

Polymer	Max. Temp (°C)	Microwave-ability	Inorganic Acids	Inorganic Bases	Oxidizing Agents	Cost in USD
FEP	205	No	Good	Good	Good	High
PFA	250	Yes	Good	Good	Good	High
FLPE	120	No	Good	Poor	Bad	Mod.
PMP	175	Poor	Good	Good	Bad	Low
PP	135	Poor	Good	Good	Bad	Low
HDPE	120	No	Good	Good	Bad	Low
LDPE	80	No	Good	Good	Bad	Low

Polimerni materiali: vsebnost nekaterih kovin

D.L.	ELEMENT	FEP	PFA	FLEP	PMPa	PMPb	PP	HDPEa	HDPEb	LDPEa1	LDPEb1	LDPEa2
0.05	Na	0.72	0.76	0.75	0.37	0.48	0.34	0.48	0.56	0.33	0.39	0.36
0.05	K	0.13	nd	0.54	nd	1.59	nd	nd	nd	nd	nd	nd
0.13	Ca	0.29	0.14	3.05	nd	1.14	nd	nd	0.22	nd	nd	nd
0.02	Fe	0.55	1.66	0.46	nd	0.44	nd	nd	1.18	nd	nd	nd
0.03	Mg	0.14	0.09	0.22	nd	0.33	4.6	nd	0.09	nd	0.05	
0.002	Cr	0.05	0.24	0.047	0.029	0.044	nd	0.028	0.029	0.026	0.027	0.028
0.002	Mn	nd	0.009	0.07	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
0.0007	Co	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
0.005	Cu	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.114	0.018	nd
0.05	Zn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
0.003	Ni	0.11	0.097	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
0.09	Al	nd	nd	0.15	nd	nd	0.7	nd	nd	nd	nd	nd
	TOTAL	1.99	2.998	5.287	0.399	4.024	5.64	0.508	2.079	0.47	0.485	0.388

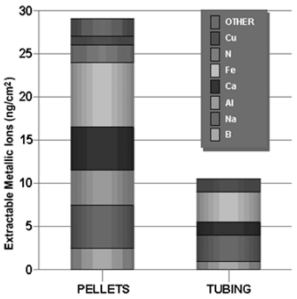
Kovine v plastičnih materialih (izrezani deli)



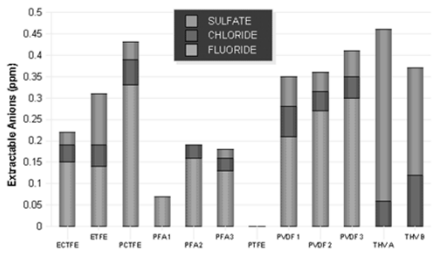
Analitika sledov- lastnosti nekaterih polimernih materialov

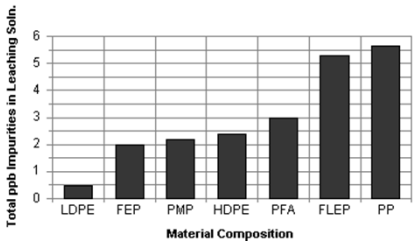
CONTAINER MATERIAL	LEACHING SOLUTION	ng/mL ACCUMULATED HOURS 0 hrs	6 hrs	19 hrs	59 hrs	CLEANED 0 hrs	66 hrs	Leaching Soln. after First Leach
FEP	1% Nitric Acid	nd<.02	0.46	0.55	0.55	nd<0.02	nd<0.02	1% HNO3
PFA	1% Nitric Acid	0.77	1.52	1.61	1.66	nd<0.02	nd<0.02	1% HNO3
FLPE	1% Nitric Acid	0.46	0.79	0.82	0.46	nd<0.02	nd<0.02	1% HNO3
PMPa	1% Nitric Acid	nd<.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	1% HNO3
PMPb	1% Nitric Acid	nd<.02	0.39	0.38	0.44	nd<0.02	nd<0.02	water
PP	1% Nitric Acid	nd<.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	1% HNO3
HDPEa	1% Nitric Acid	nd<.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	1% HNO3
HDPEb	1% Nitric Acid	nd<.02	0.15	0.85	1.18	nd<0.02	nd<0.02	water
LDPEa1	1% Nitric Acid	nd<.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	1% HNO3
LDPEb1	1% Nitric Acid	nd<.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	water
LDPEa2	1% Nitric Acid	nd<.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	1% HNO3
LDPEb2	1% Nitric Acid	nd<.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	nd<0.02	water

Kovine v polimernih materialih (ploščice in cevi)



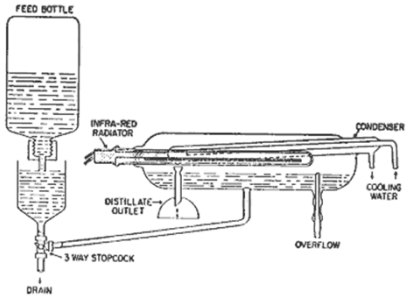
Anioni v polimernih materialih (izrezani deli)



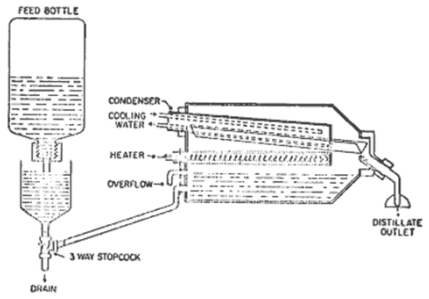


Element	Glass (Pyrex)	Polyethylene (high-pressure)	Plexiglass	Synthetic Quartz	PTFE
Ca	1000	20-20,000			
Co	0.08	5	0.05	0.3	0.3-1.7
Cr		15-300	10	1.6	ND-30
Fe	3000	600-2100	140	160	ND-35
Mn	1000	10	10		
Pb		200	200		
Sb	2.9	5	5	0.4-3.8	ND
Zn	0.73	90	90		8

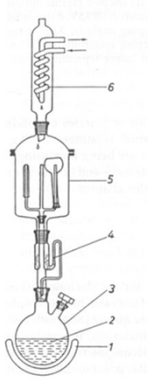
“Sub-boiling” destilacijska naprava (kvarčno steklo)



“Sub-boiling” destilacijska naprava (PTFE)



Priprava za čiščenje laboratorijskega pribora



Čista soba

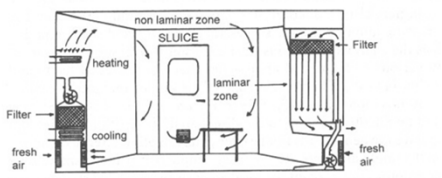
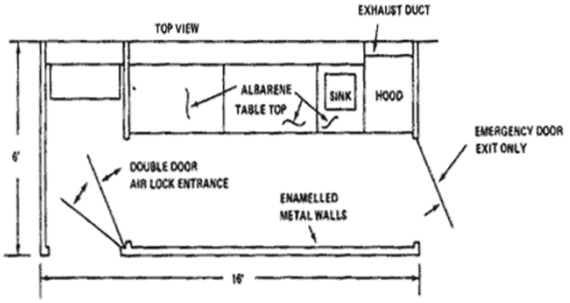
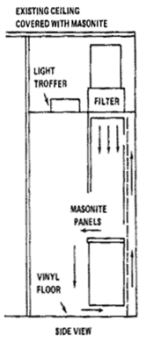


Fig. 11.2. Scheme of a clean laboratory with laminar-flow working area

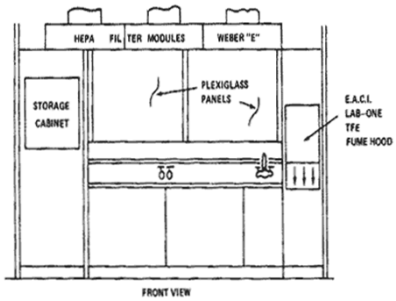
Čista soba



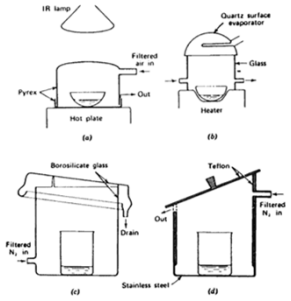
"Čisti" delovni prostor



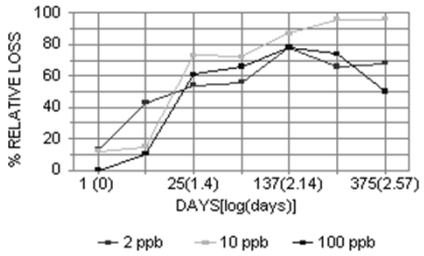
Čisti delovni prostor



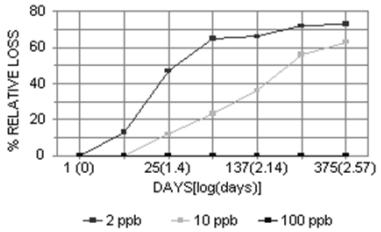
Priprave za odparevanje topil pod čistimi pogoji



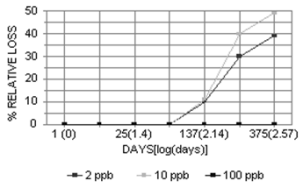
Stabilnost raztopin - Zlato (klorid)



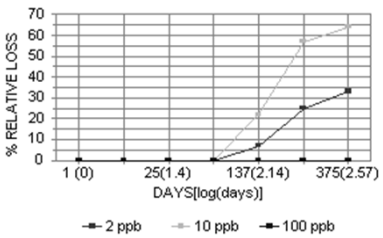
Stabilnost raztopin - Paladij (klorid)



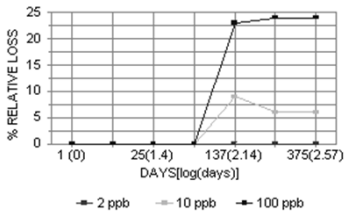
Stabilnost raztopin - Platina (klorid)



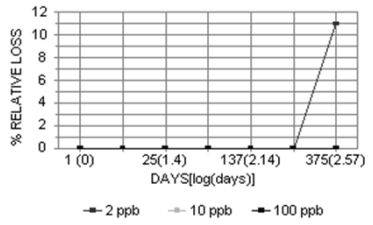
Stabilnost raztopin - Tantal-fluorid



Stabilnost raztopin - Ag(I)



Stabilnost raztopin - Molibden (fluorid)



Stabilnost raztopin - Kositer (fluorid)