



MINISTERSTWO EDUKACJI  
NARODOWEJ



**Halina Bielecka**

## **Wykonywanie podstawowych analiz ilościowych 815[01].O2.03**

**Poradnik dla ucznia**

**Wydawca**  
**Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy**  
**Radom 2007**

Recenzenci:  
mgr Zbigniew Rawluk  
dr inż. Sylwester Stawarz

Opracowanie redakcyjne:  
mgr inż. Halina Bielecka

Konsultacja:  
mgr inż. Kazimierz Olszewski

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 815[01].02.03 Wykonywanie podstawowych analiz ilościowych, zawartego w modułowym programie nauczania dla zawodu operator urządzeń przemysłu chemicznego.

Wydawca  
Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2007

# SPIS TREŚCI

<b>1. Wprowadzenie</b>	3
<b>2. Wymagania wstępne</b>	4
<b>3. Cele kształcenia</b>	5
<b>4. Materiał nauczania</b>	6
<b>4.1. Znaczenie i metody analizy ilościowej. Błędy i dokładność oznaczania.</b>	
<b>Pobieranie i utrwalanie próbek pierwotnych</b>	6
4.1.1. Materiał nauczania	6
4.1.2. Pytania sprawdzające	11
4.1.3. Ćwiczenia	11
4.1.4. Sprawdzian postępów	13
<b>4.2. Zasady pracy w laboratorium analiz ilościowych. Przygotowanie i przechowywanie odczynników stosowanych do analiz ilościowych</b>	14
4.2.1. Materiał nauczania	14
4.2.2. Pytania sprawdzające	16
4.2.3. Ćwiczenia	16
4.2.4. Sprawdzian postępów	17
<b>4.3. Alkacymetria</b>	18
4.3.1. Materiał nauczania	18
4.3.2. Pytania sprawdzające	19
4.3.3. Ćwiczenia	20
4.3.4. Sprawdzian postępów	21
<b>4.4. Redoksymetria</b>	22
4.4.1. Materiał nauczania	22
4.4.2. Pytania sprawdzające	23
4.4.3. Ćwiczenia	23
4.4.4. Sprawdzian postępów	27
<b>4.5. Kompleksometria</b>	28
4.5.1. Materiał nauczania	28
4.5.2. Pytania sprawdzające	29
4.5.3. Ćwiczenia	29
4.5.4. Sprawdzian postępów	32
<b>4.6. Miareczkowanie strąceniowe</b>	33
4.6.1. Materiał nauczania	33
4.6.2. Pytania sprawdzające	34
4.6.3. Ćwiczenia	34
4.6.4. Sprawdzian postępów	36
<b>4.7. Ilościowe metody instrumentalne</b>	37
4.7.1. Materiał nauczania	37
4.7.2. Pytania sprawdzające	45
4.7.3. Ćwiczenia	45
4.7.4. Sprawdzian postępów	50
<b>5. Sprawdzian osiągnięć</b>	51
<b>6. Literatura</b>	56

# 1. WPROWADZENIE

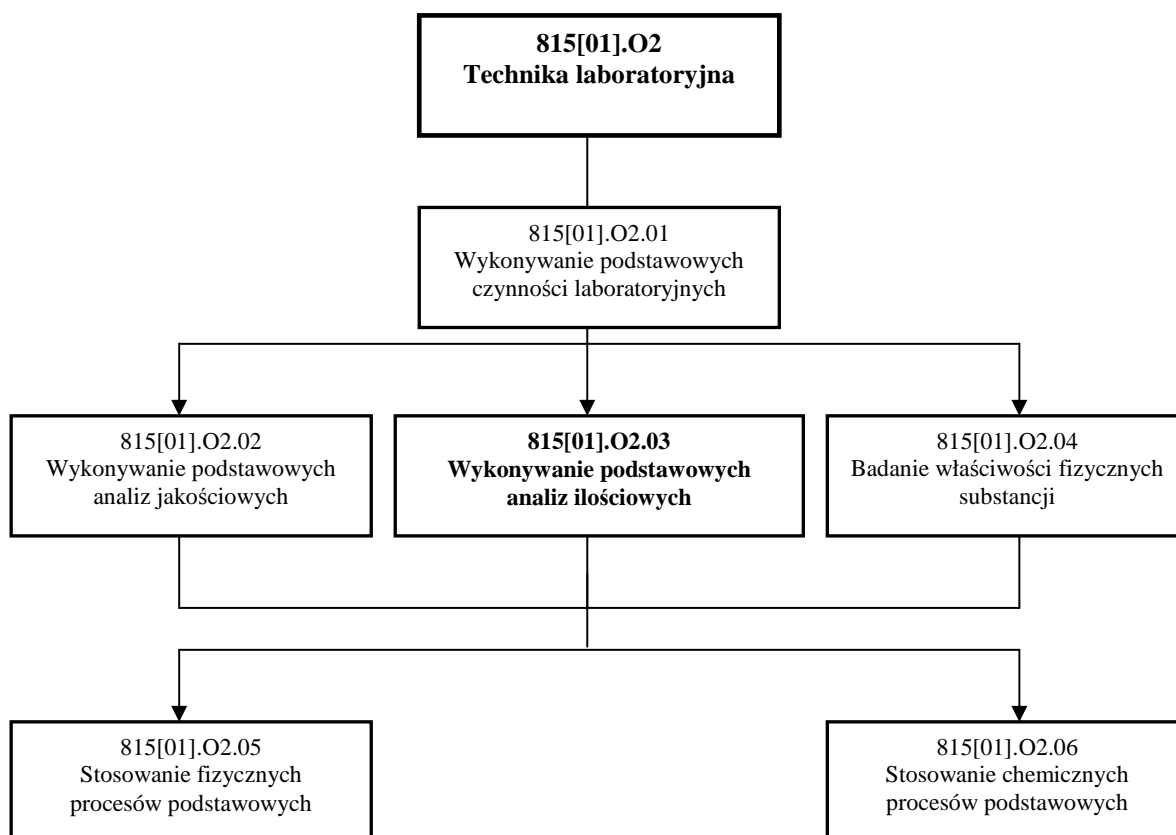
Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy o podstawowych analizach ilościowych i kształtowaniu umiejętności przygotowywania roztworów i wykonywania oznaczeń substancji.

W poradniku zamieszczono:

- wymagania wstępne – wykaz umiejętności, jakie powinieneś mieć już ukształtowane, abyś bez problemów mógł korzystać z poradnika,
- cele kształcenia – wykaz umiejętności, jakie ukształtujesz podczas pracy z poradnikiem,
- materiał nauczania – wiadomości teoretyczne niezbędne do opanowania treści jednostki modułowej,
- zestaw pytań, abyś mógł sprawdzić, czy już opanowałeś określone treści,
- ćwiczenia, które pomogą Ci zweryfikować wiadomości teoretyczne oraz ukształtować umiejętności praktyczne,
- sprawdzian postępów,
- sprawdzian osiągnięć, przykładowy zestaw zadań. Zaliczenie testu potwierdzi opanowanie materiału całej jednostki modułowej,
- literaturę uzupełniającą.

## Bezpieczeństwo i higiena pracy

W czasie pobytu w pracowni musisz przestrzegać regulaminów, przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy oraz instrukcji przeciwpożarowych, wynikających z rodzaju wykonywanych prac. Przepisy te poznasz podczas trwania nauki.



Schemat układu jednostek modułowych

## 2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu nauczania jednostki modułowej powinieneś umieć:

- korzystać z różnych źródeł informacji,
- posługiwać się poprawną nomenklaturą i symboliką chemiczną,
- posługiwać się pojęciami: pH, reakcje zobojętniania, hydrolizy, utlenienia-redukcji, wytrącania osadów, roztwory buforowe, elektroda, ogniwo, siła elektromotoryczna,
- opisywać zachowanie się wskaźników kwasowo-zasadowych w roztworach o odczynie kwasowym, obojętnym i zasadowym,
- zapisywać równania reakcji,
- wykonywać obliczenia związane ze stężeniem procentowym i stężeniem molowym roztworu, przeliczać stężenia,
- rozpoznawać podstawowy sprzęt laboratoryjny,
- przestrzegać przepisów bhp w pracowni chemicznej.

### 3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej powinieneś umieć:

- zorganizować stanowisko pracy laboratoryjnej,
- scharakteryzować metody klasycznej analizy ilościowej,
- scharakteryzować fizykochemiczne metody analizy ilościowej,
- wyjaśnić pojęcia: miareczkowanie, roztwór mianowany, wskaźnik miareczkowania, krzywa miareczkowania, punkt równoważności, punkt końcowy, mnożnik analityczny,
- wyjaśnić przyczyny powstawania błędów w analizie ilościowej,
- pobrać, przygotować i zabezpieczyć próbki do analizy zgodnie z obowiązującymi normami,
- przygotować roztwory o określonym stężeniu stosowane w analizie ilościowej,
- wykonać czynności laboratoryjne prowadzące do określenia zawartości substancji w badanej próbce,
- przeprowadzić miareczkowanie potencjometryczne,
- przeprowadzić miareczkowanie konduktometryczne,
- wykonać pomiary kolorymetryczne,
- zmierzyć wartość pH roztworu,
- zapisać równania reakcji zachodzących podczas wykonywania analiz ilościowych,
- wykorzystać racjonalnie sprzęt i aparaturę laboratoryjną,
- wykorzystać racjonalnie substancje i czynniki energetyczne,
- prowadzić dokumentację laboratoryjną,
- obliczyć i zinterpretować wyniki przeprowadzonych analiz,
- zastosować przepisy bezpieczeństwa i higieny pracy oraz przeciwpożarowe podczas wykonywania prac laboratoryjnych.

## 4. MATERIAŁ NAUCZANIA

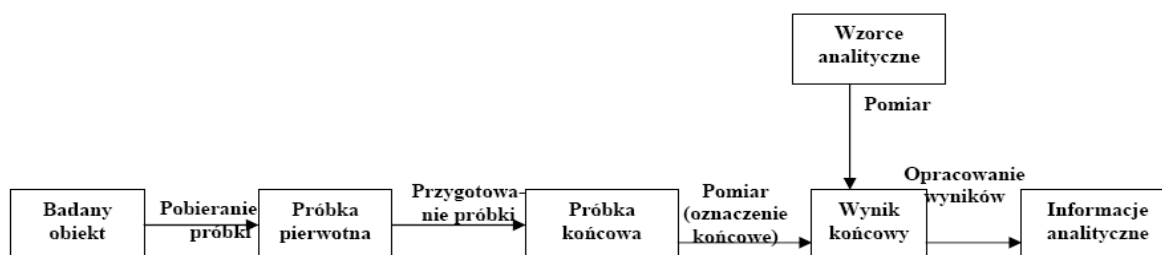
### 4.1. Znaczenie i metody analizy ilościowej. Błędy i dokładność oznaczania. Pobieranie i utrwalanie próbek pierwotnych

#### 4.1.1. Materiał nauczania

##### Znaczenie i metody analizy ilościowej

Celem analizy ilościowej jest ustalenie składu ilościowego badanej substancji lub oznaczenie zawartości niektórych jej składników. Przemysłowa analiza chemiczna ma na celu kontrolę prawidłowości produkcji. Zajmuje się badaniem surowców, półproduktów i gotowych produktów. W kontroli parametrów procesów technologicznych szczególnie ważny jest aspekt ekonomiczny i czas wykonania analizy. Metody bieżącej kontroli procesu przemysłowego mogą być mniej dokładne i precyzyjne, ale muszą być szybkie, ponieważ od nich często zależy jakość i wydajność produkcji. Przy wyborze metody analizy ilościowej uwzględnia się przede wszystkim: właściwości chemiczne oznaczanego pierwiastka i jego związków, ilość analizowanej próbki, czas potrzebny do wykonania oznaczenia, wymaganą dokładność metody, względy ekonomiczne.

Proces analityczny przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Schemat procesu analitycznego [8]

Metody analizy ilościowej, w zależności od charakteru techniki eksperymentalnej, dzieli się na instrumentalne i klasyczne.

**Metody instrumentalne** wykorzystują zjawiska fizyczne lub fizykochemiczne. Ze względu na rodzaj zjawiska wyróżnia się metody elektrochemiczne, optyczne i radiochemiczne. W metodach elektrochemicznych bada się: pH roztworu, przewodnictwo (konduktancję). W metodach optycznych bada się np. zjawisko pochłaniania światła, a w radiochemicznych promieniotwórczość substancji.

Metody **klasyczne** opierają się na reakcjach chemicznych, na podstawie, których oznacza się ilość otrzymanego w reakcji produktu albo ilość odczynnika zużytego na powstanie tego produktu. Metody chemiczne obejmują analizę wagową (grawimetryczną) i analizę miareczkową (objętościową). Analiza wagowa polega na oznaczaniu zawartości składnika na podstawie masy jego nierozpuszczalnego osadu strąconego z roztworu, a następnie wysuszonego lub wyprażonego. Metody analizy objętościowej są szybsze od metod analizy wagowej, lecz ustępują im pod względem dokładności.

##### Analiza miareczkowa

Analiza miareczkowa polega na wprowadzaniu do roztworu oznaczanej substancji niewielkimi porcjami – „miareczkami/miarami” – równoważną chemicznie ilość odczynnika w postaci roztworu mianowanego, tzw. titranta. Titrant jest to roztwór zawierający reagent o dokładnie znanym stężeniu. Objętość titranta, która teoretycznie odpowiada ilości

oznaczanego składnika nazywa się punktem równoważnikowym PR. Rozpoznanie PR odbywa się na podstawie obserwacji zmian właściwości optycznych lub fizycznych roztworu, np. zmiany barwy wskaźnika w momencie zakończenia reakcji. Moment zmiany barwy wskaźnika nazywany jest punktem końcowym miareczkowania PK. Punkt końcowy powinien odpowiadać punktowi równoważnikowemu, w praktyce jednak można obserwować między nimi pewną niezgodność. Różnica pomiędzy PR i PK stanowi tzw. błąd miareczkowania, który można zminimalizować przez staranne dobranie wskaźnika do danego typu reakcji.

**Tabela 1.** Klasyfikacja miareczkowych metod analizy ilościowej [opracowanie własne]

<b>Klasyfikacja metod miareczkowych według</b>	
<b>sposobu miareczkowania</b>	<b>typu zachodzącej reakcji chemicznej</b>
<b>Metody bezpośrednie</b> – jeśli oznaczana substancja reaguje z titrantem szybko i stechiometrycznie;	<b>Alkacymetria</b> – oparta na reakcjach kwas–zasada – <b>alkalimetria</b> – titrantem jest zasada – <b>acydymetria</b> – titrantem jest kwas
<b>Metody pośrednie</b> – jeśli titrant i substancja miareczkowana nie reagują ze sobą bezpośrednio, dobiera się trzecią substancję, która reaguje szybko i stechiometrycznie z oznaczaną substancją, tworząc produkt reagujący szybko i stechiometrycznie z titrantem;	<b>Kompleksometria</b> – oparta na reakcjach tworzenia trwałych, łatwo rozpuszczalnych związków kompleksowych
<b>Metody odwrotne</b> – jeśli reakcja zachodzi powoli, do roztworu miareczkowanego dodaje się określoną ilość titranta w nadmiarze. Gdy reakcja przebiegnie do końca nadmiar titranta odmiareczkuje się odpowiednim pomocniczym roztworem mianowanym.	<b>Redoksometria</b> – oparta na reakcjach utleniania-redukcji – <b>reduktometria</b> – titrantem jest reduktor – <b>oksydymetria</b> – titrantem jest utleniacz <b>Precypitometria</b> – oparta na reakcjach dających związku trudno rozpuszczalne

### Stosowanie norm w analizie ilościowej

Metoda badań powinna być jednakowa zarówno w laboratorium producenta, jak i u odbiorcy. Aby móc porównać wyniki analiz dokonywanych w różnych laboratoriach, wprowadzono znormalizowane metody badań różnych materiałów. Metody te ujęto w tzw. normach. Ustalają one szczegółowo przepis wykonania oznaczenia określonego składnika w danym materiale.

Katalog norm jest tworzony, uaktualniany i publikowany przez Polski Komitet Normalizacyjny. Zawiera wszystkie aktualne normy zatwierdzone do stosowania w Polsce oraz powiązania Polskich Norm z normami europejskimi i międzynarodowymi.

Od czasu przystąpienia Polski do UE, Polskie Normy są tworzone przede wszystkim na podstawie tłumaczenia i zatwierdzania norm europejskich i światowych ISO, przyjmując oznaczenia PN-EN lub PN-ISO. Normy tłumaczone i zatwierdzone przez Polski Komitet Normalizacyjny mają taki sam status jak normy w języku oryginału.

Najszerzej znane i stosowane przy oznaczeniach i badaniach chemicznych normy można zaliczyć do trzech grup: normy ISO, ISO/IEC, wytyczne OECD dotyczące Dobrej Praktyki Laboratoryjnej (GLP) oraz ich krajowe i branżowe odpowiedniki. W tabeli 2 przedstawiono przykładowe normy z zakresu pobierania próbek i wykonywania analiz.

**Tabela 2.** Przykłady norm stosowanych w procedurach analitycznych [opracowanie własne]

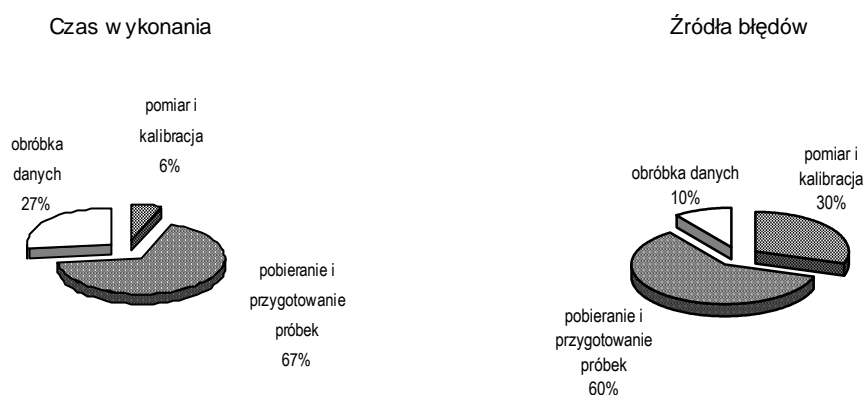
Wodorotlenek sodu techniczny. Pobieranie próbek. Próbką do badań. Przygotowanie roztworu podstawowego do niektórych oznaczeń.	PN-ISO 3195:2002
Wodorotlenek sodu techniczny. Oznaczanie zawartości wodorotlenku sodu.	PN-ISO 979:2002
Pobieranie próbek ścieków.	PN-ISO 5667-10:1997
Utrwalanie i postępowanie z próbkami osadów ściekowych i osadów dennych.	PN-ISO 5667-15:2004
Pobieranie próbek zawiesin.	PN-ISO 5667-17:2004
Pobieranie próbek wód podziemnych w miejscach zanieczyszczonych.	PN-ISO 5667-18:2004



Stosowanie norm jest dobrowolne, za wyjątkiem tych, które odrębnymi przepisami zostały wprowadzone do obowiązkowego stosowania. Często, na bazie istniejących norm laboratoria tworzą na własny użytek procedury analityczne, przystosowane do ich konkretnych potrzeb i możliwości.

## Pobieranie próbek

Pobieranie próbek ma na celu uzyskanie niewielkiej ilości substancji, która reprezentuje wszystkie właściwości badanej partii materiału. Pobieranie próbek jako etap analizy, nawet przeprowadzone według wszelkich prawideł, jest zawsze obciążone największym błędem w całym łańcuchu czynności analitycznych. Wynika to z różnorodności składników materiałów pobieranych, których struktura czy skład mogą się zmieniać w dużym zakresie w wyniku procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych. Błędy przy pobieraniu próbek można zwykle zminimalizować, pobierając próbki o dużej masie lub objętości i dokładnie je rozdrabniając.



Rys. 2. Czas wykonania poszczególnych etapów procesu analitycznego [10]

Rys. 3. Źródła błędów w procesie analitycznym [10]

Sposób pobierania próbek jest określany normami. W normach określa się nie tylko wielkość pobieranych próbek, ale także sposób ich pobrania, a także przyrządy, jakimi próbki powinny być pobrane.

**Partia materiału (produktu)** – ilość substancji tego samego rodzaju, w jednakowych opakowaniach lub nieopakowanej, dostarczona jednorazowo przez producenta.

**Próbki pierwotne** – próbki pobrane z jednego opakowania lub pojedyncze opakowania pobrane z partii materiału. Liczba próbek pierwotnych zależy od wielkości partii. Wielkość próbki pierwotnej jest uzależniona od stopnia rozdrobnienia i jednorodności pobieranej substancji; im mniejszy stopień rozdrobnienia i im bardziej niejednorodna substancja, tym masa próbki pierwotnej musi być większa.

**Próbka ogólna** – suma próbek pierwotnych po ich wymieszaniu, ewentualnym rozdrobnieniu.

**Próbka laboratoryjna** (dawnej zwana średnią) – próbka przygotowana z próbki ogólnej reprezentująca właściwości partii materiału, przeznaczona do przeprowadzenia badań laboratoryjnych, opakowana i przechowywana w sposób zapewniający jej identyczność. Zmniejszenie masy próbki wykonuje się najczęściej metodą ćwiartkowania: próbkę laboratoryjną dzieli się na dwie równe części i przesypuje małymi porcjami do dwóch naczyń, przy czym porcje nasypywane są równomiernie raz do jednego, raz do drugiego naczynia.

**Próbka analityczna** – część próbki laboratoryjnej przeznaczona do analiz. Masa próbki laboratoryjnej musi dać co najmniej 6 próbek analitycznych.

PARTIA MATERIAŁU → PRÓBKİ PIERWOTNE (JEDNOSTKOWE) →  
PRÓBKA OGÓLNA (SUMA PRÓBEK PIERWOTNYCH) → PRÓBKA  
LABORATORYJNA → PRÓBKA ANALITYCZNA (n = 6 ilość pomiarów)

W tabeli 3 przedstawiono schemat pobierania próbek pierwotnych z partii nawozów.

**Tabela 3.** Pobieranie próbek pierwotnych (Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 30 maja 2001 r).

Charakterystyka nawozu, sposób pobierania próbek	Wielkość partii	Minimalna liczba próbek pierwotnych	Minimalna wielkość próbki ogólnej
Nawozy stałe luzem lub nawozy ciekłe w pojemnikach przekraczających 100 kg	Partia zawierająca 2,5 tony lub mniej	siedem	4 kg
	Partia zawierająca powyżej 2,5 tony lub więcej	$\sqrt{20 \cdot \text{ilość ton nawozu w partii}}$	
	Partia zawierająca więcej niż 80 ton	czterdzieści	
Nawozy stałe i ciekłe w opakowaniach nie przekraczających 100 kg Opakowania powyżej jednego kilograma	Partia zawierająca poniżej pięć opakowań	liczba próbek równa liczbie opakowań	4 kg
	Partia zawierająca więcej niż pięć i nie przekraczająca szesnaście opakowań	cztery	
	Partia zawierająca 17 opakowań i nie przekraczająca czterysta opakowań	$\sqrt{\text{liczba opakowań składających się na partię nawozu}}$	
	Partia przekraczająca czterysta opakowań	dwadzieścia opakowań składających się na partię nawozu	
Sposób pobierania	Próbki należy pobierać szybko, tak by pozostały reprezentatywne dla partii nawozu.		
	Przyrządy, a także pojemniki przeznaczone do pobierania próbek powinny być czyste i suche. Do ręcznego pobierania próbek można zastosować: – dla nawozów ciekłych – otwarta rurka, próbnik, butelka, – dla nawozów stałych – szufelka o płaskim dnie prostopadłych ścianach bocznych, sonda.		
	Próbki pierwotne powinny być pobierane losowo z całej partii nawozu.		
	Masa pobieranych próbek powinna być w przybliżeniu równa.		
	Wszystkie próbki pobrane z nawozu połączyć razem i dokładnie wymieszać		

**Przechowywanie próbek** – próbki powinny być analizowane najwcześniej jak to jest możliwe. Jeżeli konieczne jest ich przechowywanie prowadzi się utrwalanie próbek poprzez:

- obniżoną temperaturę (ok. 4°C),
- głębokie zamrożenie (-20°C; -40°C lub temperatura ciekłego azotu),
- liofilizację (suszenie w temperaturze poniżej 0°C przy bardzo obniżonym ciśnieniu),
- zastosowanie stabilizatorów i konserwantów oraz innych substancji przeciwdziałających zmianom próbki (np. zakwaszenie w celu zapobieżenia adsorpcji śladów metali ciężkich na ścianach naczynia).

**Błędy pomiarów w analizie ilościowej**

Każdy wynik oznaczenia ilościowego obciążony jest pewnym błędem, tzn. wykazuje różnicę między zawartością rzeczywistą a otrzymanym wynikiem.

Bardzo ważną wielkością, charakteryzującą badania analityczne, jest tzw. dokładność. Metoda dokładna jest to taka metoda, która daje wyniki bliskie wartości prawdziwej.

W badanym obiekcie, czyli materiale poddawany badaniom analitycznym wyróżnia się matrycę i analit. Analit jest to składnik próbki, który podlega oznaczaniu, a matryca to ta część badanej próbki, w której znajduje się analit. Przykładem może być np. tlen oznaczany w powietrzu, metale ciężkie oznaczane w próbce wody lub glebie. Analit może występować w matrycy w różnej wielkości (tabela 4).

**Tabela 4.** Składniki próbek analitycznych [opracowanie własne]

Zawartość analitu w matrycy	Rodzaj analitu	Przykłady – analiza gazów
1–100%	składnik główny	oznaczanie dwutlenku węgla (analit) w gazach spalinowych (matryca)
0,01–1%	składnik uboczny	oznaczanie tlenku węgla (analit) w powietrzu atmosferycznym (matryca)
poniżej 0,001%	składnik śladowy	oznaczanie metanu (analit) w powietrzu atmosferycznym (matryca)

Dopuszczalna wielkość błędów w analizie ilościowej zależy w decydującej mierze od zawartości oznaczanego składnika. Jeżeli zawartość oznaczanego składnika wynosi kilkadziesiąt procent, to błąd względny nie powinien przekroczyć 0,1–0,2%, przy zawartości kilku procent może być w granicach 0,2–0,4%. Przy zawartościach bardzo małych błąd może być rzędu kilku procent.

### **Błędy metodyczne**

W zależności od żądanej dokładności dobiera się właściwą metodę analizy. Dokładność metody określa różnica między otrzymanymi (średnimi) wynikami badań, a wartością rzeczywistą. Metoda dokładna daje wyniki bliskie wartości rzeczywistej. Błędy metodyczne są związane z wybraną metodą pobierania próbek, techniką oznaczania oraz z chemizmem stosowanej reakcji. W analizie wagowej błąd metodyczny wynika z rozpuszczalności osadu, a w analizie klasycznej objętościowej – z powodu braku wskaźników wskazujących dokładny punkt przereagowania składników roztworu. Błędy metodyczne nie zależą od jakości pracy wykonującego analizy.

### **Błędy operacyjne**

Błędy te wynikają na ogół z nieprzestrzegania przepisu analitycznego, niestarannej pracy wykonującego analizy. Najczęstsze błędy operacyjne to:

- niereprezentatywne pobranie próbek pierwotnych,
- nieilościowe przenoszenie substancji w toku operacji analitycznych takich jak: sączenie i przemywanie osadu analitycznego,
- wykonywanie analiz w innej temperaturze niż zakłada przepis,
- złe skalibrowanie naczyń miarowych, zwłaszcza do pomiaru objętości.

Błędy te można wyeliminować poprawiając jakość pracy wykonującego analizy.

## 4.1.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie główne etapy wyróżnia się w toku analizy ilościowej?
2. Jakie znaczenie dla wyniku analizy ilościowej ma etap pobierania próbek?
3. Co to jest próbka pierwotna?
4. Co to jest próbka ogólna?
5. Jakie warunki należy spełnić pobierając próbki pierwotne?
6. Jakie właściwości substancji wykorzystują metody klasyczne?
7. Jakie właściwości substancji wykorzystują metody instrumentalne?
8. Jakie rodzaje błędów mogą wystąpić w toku badań analitycznych ilościowych?

## 4.1.3. Ćwiczenia

### Ćwiczenie 1

Woda przeznaczona do picia dla ludzi powinna, między innymi, spełniać wymagania przedstawione w tabeli (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia dla ludzi – Dz. U. Nr 61, poz. 417). Określ rodzaje metod, które można zastosować do badania parametrów zapisanych w tabeli. Rodzaje metod wybierz z szeregu: chemiczne, instrumentalne, mikrobiologiczne, organoleptyczne (za pomocą zmysłów np. smaku).

Badany parametr	Maksymalna wartość	Metoda analityczna
ogólna liczba organizmów w 36±2°C po 48 h	50 w 1 cm <sup>3</sup> wody	
chlorki	250 mg/ dm <sup>3</sup>	
mangan	0,050 mg/ dm <sup>3</sup>	
PH	6,5–9,5	
przewodność	2500 μS/cm	
smak	akceptowalny	

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) przeanalizować podane parametry, łącznie z informacjami o jednostkach w jakich są wyrażane,
- 2) wyszukać w Poradniku chemika analityka t. 1 proponowane metody badań wskazanych parametrów,
- 3) dobrać do każdego parametru podane w treści zadania rodzaje metod analitycznych,
- 4) zapisać wybrane informacje w zeszycie.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- literatura zgodna z punktem 6 poradnika dla ucznia,
- Poradnik chemika analityka t. 1.

### Ćwiczenie 2

Przeanalizuj dane zawarte w tabeli 3 Poradnika dla ucznia i na ich podstawie zaproponuj, dla partii nawozu stałego luzem, o wielkości partii 1,5 tony:

- ilość próbek pierwotnych,
- masę próby ogólnej,
- warunki pobierania próbek,
- urządzenia do pobierania próbek pierwotnych.

### Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) przeczytać materiał dotyczący rodzajów próbek i sposobu ich pobierania,
- 2) wybrać z tabeli 3 informacje o pobieraniu próbek pierwotnych i próbki ogólnej,
- 3) zapisać informacje w zeszycie.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- literatura zgodna z punktem 6 poradnika dla ucznia.

### Ćwiczenie 3

Zilustruj przykładami niewłaściwego postępowania tok postępowania analitycznego. Określ, które z podanych przykładów mogą mieć znaczący wpływ na wynik oznaczenia.

<b>Etap procesu analitycznego</b>	<b>Przykłady niewłaściwego postępowania</b>
<b>Pobieranie próbek</b>	zbyt mała liczba próbek pierwotnych
<b>Przygotowanie próbek</b>	niedokładne wymieszanie próby ogólnej
	temperatura pomiaru niezgodna z podaną w przepisie analitycznym
	dane do wzorów obliczeniowych podstawiono w nieodpowiednich jednostkach

### Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) określić główne etapy postępowania analitycznego i wpisać je do tabeli,
- 2) podać dla każdego etapu po minimum 2 przykłady możliwych niewłaściwych postępowań, mogących mieć wpływ na błędne wyniki analizy,
- 3) ocenić wpływ niewłaściwych postępowań na końcowy wynik oznaczenia,
- 4) zapisać wyniki pracy w zeszycie lub stworzyć plakat.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- literatura zgodna z punktem 6 poradnika dla ucznia,
- materiały biurowe do tworzenia plakatu, flipczart.

#### 4.1.4. Sprawdzian postępów

**Czy potrafisz:**

	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) określić zadania analizy ilościowej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) scharakteryzować rodzaje metod analizy ilościowej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wyjaśnić pojęcia: miareczkowanie, roztwór mianowany, punkt końcowy i równoważnikowy miareczkowania?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) określić etapy procedury analitycznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) rozróżnić rodzaje próbek pobieranych i przygotowywanych w toku analizy ilościowej ?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) określić zasady i sposób pobierania próbek pierwotnych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) rozróżnić błędy pomiarów w analizie ilościowej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) wyjaśnić celowość stosowania norm w analizie ilościowej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## **4.2. Zasady pracy w laboratorium analiz ilościowych. Przygotowanie i przechowywanie odczynników stosowanych do analiz ilościowych**

### **4.2.1. Materiał nauczania**

#### **Zasady pracy w laboratorium analiz ilościowych**

Praca w laboratorium analitycznym wymaga przestrzegania przepisów porządkowych oraz zasad bezpieczeństwa pracy.

Analityk wykonujący analizę ilościową, musi prowadzić bardzo dokładnie i na bieżąco dziennik laboratoryjny, w którym powinny być zanotowane wszystkie istotne dane dotyczące wykonywanej analizy: numery odważek i ich masy, objętości dodawanych odczynników i krótki opis przebiegu analizy.

W celu ułatwienia pracy i zyskania większej przejrzystości, na prawej stronie zeszytu podaje się tytuł ćwiczenia oraz datę wykonania oznaczenia, bardzo krótki opis zawierający najistotniejsze etapy, wzór służący do obliczenia wyniku oraz ostateczny wynik oznaczenia. Natomiast na lewej stronie notuje się wszystkie dane pomocnicze, np. objętości roztworów mianowanych, masy odważek.

#### **Sprzęt stosowany w analizie miareczkowej**

Do właściwego przeprowadzania analizy ilościowej konieczne jest posługiwanie się odpowiednim sprzętem laboratoryjnym. W analizie miareczkowej stosuje się następujące naczynia miarowe: kolby miarowe, pipety, biurety oraz typowy sprzęt szklany taki jak: zlewki, kolby stożkowe, lejki, naczynka wagowe.

#### **Przygotowanie biurety do miareczkowania**

Poziom cieczy odczytuje się podobnie jak w przypadku pipet – z meniskiem dolnym dla cieczy bezbarwnych, z górnym meniskiem – dla cieczy zabarwionych.

Czynności przed miareczkowaniem:

1. Biureta przed użyciem powinna być dokładnie umyta i przepłukana dwu- lub trzykrotnie roztworem mianowanym. Roztwór powinien spływać równomiernie, nie pozostawiając kropeł na ściankach.
2. Szlif kranu biurety po wysuszeniu pokrywa się cienką warstwą wazeliny. Nasmarowany kran powinien być przezroczysty, a nie matowy.
3. Biurety umieszcza się pionowo, gdyż nawet lekkie odchylenie od pionu zmniejsza dokładność odczytu. Roztwór mianowany wlewa się do biurety powyżej poziomu zerowego. Roztwór można wlewać przez poprzednio przepłukany lejek, pamiętając jednak o wyjęciu lejka zaraz po nalaniu roztworu, aby w czasie miareczkowania nie spływały z niego do biurety krople roztworu.
4. Z końcówki biurety usuwa się pęcherzyki powietrza przez odkręcenie kurka kranu, a następnie spuszcza się nadmiar roztworu do kreski zerowej.

#### **Technika wykonania miareczkowania**

1. Roztwór mianowany spuszcza się z biurety niewielkimi porcjami do roztworu miareczkowanego, znajdującego się najczęściej w kolbie stożkowej. Po dodaniu każdej porcji roztwór należy wymieszać. Zbliżając się do punktu końcowego miareczkowania titrant powinien wypływać z biurety kroplami (a nie strumieniem) z jednakową szybkością (3–4 kropeł na sekundę). Nie wylewa się roztworu z biurety zbyt szybko, ponieważ łatwo zdarzyć się może „przemiareczkowanie”, a przy tym pewna ilość cieczy

- pozostanie na ściankach biurety, skutkiem czego objętość zużytego roztworu będzie pozornie większa. Całość miareczkowania przeprowadza się przy jednorazowym napełnieniu biurety.
2. Odczyt objętości zużytego roztworu mianowanego powinien być wykonany po ok. 2–3 minutach od zakończenia miareczkowania, co pozwala uniknąć błędu związanego z wolniejszym spływaniem cieczy ze ścianek biurety.
  3. Zaleca się używać 20–40 cm<sup>3</sup> titranta. Mniejsza jego ilość znacznie zwiększa błąd pomiaru. Wynika to z faktu, że PK można wyznaczyć z dokładnością do 1 kropli, czyli do ok. 0,03 cm<sup>3</sup>. Im mniejsza jest objętość zużytego roztworu mianowanego, tym 1 kropla stanowi większy procent całości i tym samym większy jest błąd pomiaru.

### **Przygotowanie i przechowywanie odczynników stosowanych do analiz ilościowych**

We wszystkich działach analizy miareczkowej niezbędne jest posługiwanie się titrantami o dokładnie określonym stężeniu. Postępowanie mające na celu ustalenie dokładnego stężenia titranta nazywa się nastawianiem miana roztworu lub mianowaniem. Najczęściej stężenie to wyrażane jest w mol/dm<sup>3</sup> lub w mol/l. Czasami stężenie roztworu mianowanego określane jest jako tzw. miano, przy czym może być ono wyrażane jako:

- liczba gramów substancji zawartej w 1 cm<sup>3</sup> roztworu mianowanego,
- liczba gramów substancji oznaczanej reagującą z 1 cm<sup>3</sup> roztworu mianowanego.

Jeżeli właściwości fizyczne, chemiczne, czystość i stan skupienia substancji, z których należy wykonać titrant, pozwalają na zważenie jej na wadze analitycznej, można roztwór przygotować z jej naważki. W tym celu odważa się odpowiednią porcję tej substancji na wadze analitycznej, ilościowo przenosi do kolby miarowej, rozpuszcza w wodzie destylowanej lub innym rozpuszczalniku. Przed dopełnieniem kolby do kreski miesza się jej zawartość ruchem okrężnym, tak żeby nie zwilżyć szyjki kolby ponad kreską, a następnie dopełnia kolbę do kreski, zamyka korkiem i odwraca wielokrotnie dnem do góry i w dół.

Czasami roztwory o znanym mianie można otrzymać przez rozcieńczenie lub rozpuszczenie w kolbie miarowej stężonego, firmowo przygotowanego roztworu substancji lub jej odważki analitycznej. Substancje te dostarczane są w zatopionych ampułkach szklanych lub plastikowych, czyli tzw. fixanalach. Po rozcięciu fixanli plastikowej (lub przebiciu w specjalnym lejku szklanej fixanali) jej zawartość przenosi się do kolby, a następnie ampułkę przepłukuje odpowiednim rozpuszczalnikiem i uzupełnia roztwór w kolbie do objętości określonej kreską.

Jeżeli nie jest możliwe uzyskanie roztworu o dokładnie określonym stężeniu, wówczas sporządza się roztwory o stężeniu przybliżonym. Otrzymuje się je przez odważenie substancji na wadze technicznej lub odmierzenie określonej objętości stężonego roztworu i dodanie cylindrem miarowym odpowiedniej ilości rozpuszczalnika. W niektórych przypadkach, np.: przy sporządzaniu roztworu NaOH konieczne jest stosowanie wody pozbawionej węglanów.

Stężenie titranta ustala się stosując tzw. substancje podstawowe lub inny roztwór mianowany. Wybór substancji podstawowej i sposób wykonania mianowania zależy od tego, w jakim celu titrant będzie zastosowany.

Roztwory przechowuje się w butelkach z czytelnie opisaną etykietą. Odczynniki, ulegające działaniu światła, jak np.: AgNO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, I<sub>2</sub> przechowuje się w butelkach z ciemnego szkła. Roztworów mianowanych na ogół nie przechowuje się długo, gdyż na skutek oddziaływań światła, powietrza i innych czynników mogą zmieniać swoje miano. Z tego powodu roztwory mianowane należy sporządzać bezpośrednio przed ich użyciem, w ilości niezbędnej do wykonania planowanego oznaczenia.



## 4.2.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie znasz sposoby sporządzania roztworów mianowanych?
2. Jaki sprzęt potrzebny jest do sporządzania roztworów z odważek analitycznych?
3. W jaki sposób przygotowuje się biuretę do oznaczeń ilościowych?

## 4.2.3. Ćwiczenia

### Ćwiczenie 1

Ze zgromadzonego sprzętu laboratoryjnego wybierz ten, który służy do dokładnego odmierzania cieczy. Sprzęt ten wmyj, a następnie pozostaw do wysuszenia.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zaplanować czynności,
- 2) przygotować wskazany w poleceniu sprzęt miarowy,
- 3) wykonać zadanie zgodnie z opisem podanym w materiale nauczania,
- 4) zapisać przebieg ćwiczenia i wnioski w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy ilościowej,
- środki do mycia naczyń laboratoryjnych.

### Ćwiczenie 2

Odmierz, a następnie zważ na wadze laboratoryjnej 25 cm<sup>3</sup> wody destylowanej następującym sprzętem miarowym: pipetą jednomiarową, pipetą wielomiarową, cylindrem miarowym, biuretą. Na podstawie wyników ważenia oceń, który pomiar objętości jest najdokładniejszy.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) przygotować wskazany w poleceniu sprzęt miarowy, zwracając szczególną uwagę na jego czystość,
- 2) odmierzyć każdorazowo po 25 cm<sup>3</sup> wody destylowanej,
- 3) odmierzoną objętość wody przenieść do wytarowanego naczynia miarowego i zważyć naczynko z wodą,
- 4) porównać masę wody z każdego pomiaru,
- 5) zinterpretować otrzymane wyniki,
- 6) zapisać przebieg ćwiczenia i wnioski w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy ilościowej,
- środki do mycia naczyń laboratoryjnych,
- woda destylowana.

### Ćwiczenie 3

Sporządź 200 cm<sup>3</sup> roztworu HCl o stężeniu 0,500 mol/dm<sup>3</sup>

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z kartą charakterystyki kwasu solnego,
- 2) obliczyć ilość moli HCl potrzebnego do sporządzenia 200 cm<sup>3</sup> kwasu solnego o stężeniu 0,5 mol/dm<sup>3</sup>,
- 3) przeczytać informacje zapisane na etykiecie odważki i na tej podstawie określić ilość fixanali potrzebnych do sporządzenia żądanego roztworu,
- 4) przygotować czystą kolbę miarową o pojemności 200 cm<sup>3</sup>,
- 5) przygotować specjalny lejek szklany do rozbijania ampułek,
- 6) umieścić lejek w kolbie miarowej,
- 7) rozbić końcówkę ampułki i ustawić w pionie nad lejkiem,
- 8) zrobić otwór w bocznej ściance ampułki i wodą z tryskawki dokładnie wypłukać substancję na lejek,
- 9) opłukać kawałki szkła z ampułki pozostałe na lejku oraz ścianki lejka,
- 10) wymieszać zawartość kolby do całkowitego rozpuszczenia substancji i uzupełnić wodą do kreski,
- 11) zapisać przebieg ćwiczenia i wnioski w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do sporządzania roztworów z odważek analitycznych,
- odważki kwasu solnego, woda destylowana,
- środki do mycia naczyń laboratoryjnych.

#### 4.2.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) wymienić roztwory stosowane w analizie miareczkowej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) sporządzić roztwory o przybliżonym stężeniu?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) sporządzić roztwory mianowane?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) wykonać obliczenia związane ze sporządzaniem roztworów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) określić zasady przechowywania roztworów mianowanych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## 4.3. Alkacymetria

### 4.3.1. Materiał nauczania

Alkacymetria jest działem analizy objętościowej obejmującym reakcje zobojętniania. Alkacymetria obejmuje metody oznaczania stężeń:

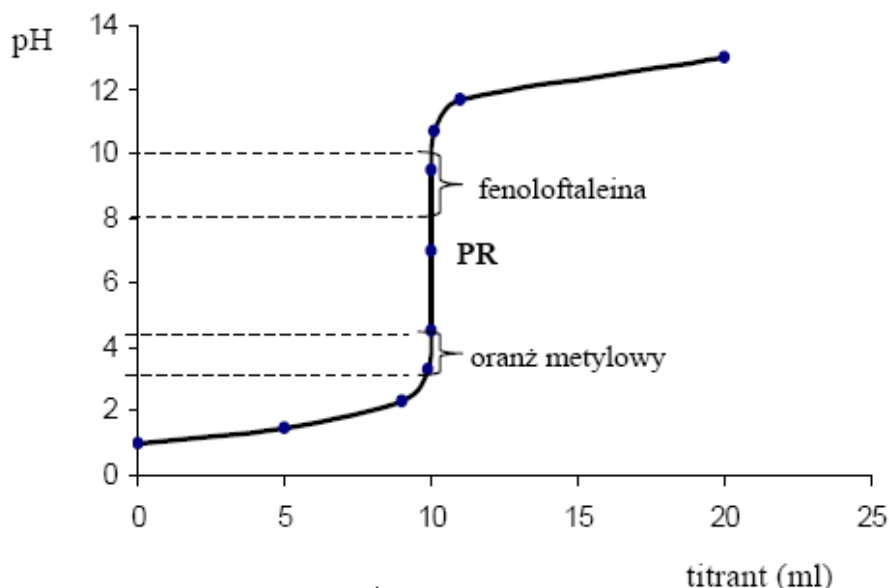
- kwasów, np. solnego, octowego, cytrynowego,
- zasad, np.: NaOH, KOH,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,
- soli mocnych kwasów i słabych zasad, np.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,
- soli mocnych zasad i słabych kwasów, np.:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,

Nie powinno oznaczać się słabych kwasów słabymi zasadami (i na odwrót).

Detekcja (odczyt) punktu końcowego w alkacymetrii może być wykonana z zastosowaniem metod:

- instrumentalnych, np.: potencjometrycznie, konduktometrycznie,
- wizualnych – wówczas wskaźnikami są słabe kwasy lub zasady organiczne.

Graficznym przedstawieniem zmian zachodzących w trakcie miareczkowania jest tzw. **krzywa miareczkowania**, odzwierciedlająca zależność pH roztworu od objętości dodanego titranta wyrażonej w  $\text{cm}^3$ . Kształt i przebieg krzywych miareczkowania pozwala na lepsze zrozumienie zmian zachodzących w roztworze w czasie miareczkowania i ułatwia wybór odpowiedniego wskaźnika (rys. 4).



Rys. 4. Krzywa miareczkowania: mocnego kwasu mocną zasadą [11]

Gwałtowna zmiana pH widoczna na wykresach nazywana jest skokiem miareczkowania, a jego detekcja umożliwia określenie PR. Znajomość krzywej miareczkowania jest niezbędna dla doboru odpowiedniego wskaźnika, który powinien zmieniać zabarwienie najbliżej PR lub wewnątrz skoku miareczkowania.

W alkalimetrii jako roztwory mianowane stosuje się roztwory mocnych zasad, najczęściej NaOH, nieco rzadziej KOH.

W acydymetrii titrantem jest kwas solny. Kwas azotowy(V) nie jest stosowany ze względu na obecność w nim prawie zawsze kwasu azotowego(III), który rozkłada roztwory wskaźników. Kwas siarkowy(VI) z kolei może powodować podczas miareczkowania tworzenie się osadów siarczanów.

Stężenie roztworu kwasu ustala się, stosując takie substancje podstawowe, jak: bezwodny węglan sodu –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , boraks –  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .

Stężenie roztworów zasad określa się, stosując jako substancje podstawowe, m.in.: kwas szczawiowy, kwas benzoesowy. Miano roztworu można również ustalić przy użyciu mianowanego roztworu mocnego kwasu, najczęściej  $\text{HCl}$ .

Do nastawiania miana należy zastosować wskaźnik dający zmianę zabarwienia w środowisku alkalicznym. Odpowiednim wskaźnikiem jest w tym przypadku fenoloftaleina. Natomiast miareczkowanie słabej zasady, np. wodnego roztworu amoniaku mocnym kwasem, należy prowadzić wobec wskaźnika zmieniającego swe zabarwienie przy pH poniżej 7, np.: wobec czerwieni metylowej.

**Tabela 5.** Przykłady wskaźników stosowanych w alkacymetrii [opracowanie własne]

Wskaźnik	Zakres pH	Zabarwienie w roztworze		Zastosowanie do miareczkowania:
Oranż metylowy	3,1–4,4	czerwone	żółtopomarańczowe	– mocnego kwasu mocną zasadą, np. roztwór $\text{HCl}$ roztworem $\text{NaOH}$ – mocnej zasady mocnym kwasem, np. roztwór $\text{NaOH}$ roztworem $\text{HCl}$
Fenoloftaleina	8,0–10,0	bezbarwne	czerwonofioletowe	– mocnego kwasu mocną zasadą, np. roztwór $\text{HCl}$ roztworem $\text{NaOH}$ – mocnej zasady mocnym kwasem roztwór $\text{NaOH}$ roztworem $\text{HCl}$ – słabego kwasu mocną zasadą, np. $\text{CH}_3\text{COOH}$ roztworem $\text{NaOH}$
Czerwień metylowa	4,2–6,2	czerwone	żółte	– słabej zasady mocnym kwasem, np. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ roztworem $\text{NaOH}$

### Zastosowanie alkacymetrii

Metody alkacymetryczne mają szerokie zastosowanie w analizie wody, ścieków produktów spożywczych, smarów i innych, np. oznaczanie tzw. liczby kwasowej tłuszczów i smarów jest podstawą do oceny zepsucia tych produktów.

#### 4.3.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie reakcje są podstawą alkacymetrii?
2. Jakie roztwory mianowane stosowane są w alkalimetrii?
3. Jakie roztwory mianowane stosowane są w acydymetrii?
4. Jakie znasz wskaźniki alkacymetryczne?
5. Jakie są kryteria doboru wskaźników alkacymetrycznych?
6. Jaki wskaźnik należy użyć w przypadku miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą?
7. Jaki wskaźnik należy użyć w przypadku miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą?

### 4.3.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

Oznacz zawartość NaOH w próbce metodą miareczkowania mianowanym roztworem HCl. Wynik analizy oblicz na podstawie co najmniej dwóch wyników miareczkowania zgodnych lub różniących się co najwyżej o 0,2 cm<sup>3</sup>, według wzoru:

$$m_{\text{NaOH}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{NaOH}} \cdot 10$$

gdzie:

$m_{\text{NaOH}}$  – masa NaOH w mg,

$c_{\text{HCl}}$  – stężenie roztworu HCl w mol/dm<sup>3</sup>,

$V_{\text{HCl}}$  – średnia objętość roztworu HCl,

$M_{\text{NaOH}}$  – masa molowa NaOH w g/mol,

10 – współmierność kolby z pipetą (stosunek objętości kolby miarowej do pojemności pipety).

#### Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych stosowanych w oznaczeniu,
- 2) zorganizować stanowisko pracy, w tym dobrać środki ochrony indywidualnej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 5) rozcieńczyć otrzymaną próbkę w kolbie miarowej o objętości 250 cm<sup>3</sup> wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 6) dodać do trzech kolb stożkowych po jednej pipecie (o pojemności 25 cm<sup>3</sup>) roztworu i po 2 krople oranżu metylowego,
- 7) miareczkować mianowanym roztworem kwasu solnego do zmiany barwy z żółtej na cebulkową, w obecności wzorca barwy,
- 8) zapisać równanie reakcji,
- 9) obliczyć zawartość wodorotlenku sodu w próbce,
- 10) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, kolba miarowa o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, pipeta jednomiarowa o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, kolby stożkowe o pojemności 250 cm<sup>3</sup>,
- mianowany roztwór HCl o stężeniu ok. 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, roztwór oranżu metylowego, bufor porównawczy (wzorzec barwy w punkcie końcowym miareczkowania),
- badana próbka.

#### Ćwiczenie 2

Oznacz zawartość kwasu octowego w badanej próbce metodą miareczkowania mianowanym roztworem NaOH. Wynik analizy oblicz na podstawie co najmniej dwóch wyników miareczkowania zgodnych lub różniących się co najwyżej 0,2 cm<sup>3</sup> według wzoru:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 10$$

gdzie:

$m_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  – masa CH<sub>3</sub>COOH w mg,

$c_{\text{NaOH}}$  – stężenie roztworu NaOH w mol/dm<sup>3</sup>,

$V_{\text{NaOH}}$  – średnia objętość roztworu NaOH w cm<sup>3</sup>,

$M_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  – masa molowa  $\text{CH}_3\text{COOH}$  w g/mol,

10 – współmierność kolby z pipetą (stosunek objętości kolby miarowej do pojemności pipety).

#### Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych stosowanych w oznaczeniu,
- 2) zorganizować stanowisko pracy, w tym dobrać środki ochrony indywidualnej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 5) rozcieńczyć otrzymaną próbkę w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 6) dodać do trzech kolb stożkowych po jednej pipecie roztworu badanego i po 2 krople fenoloftaleiny,
- 7) miareczkować mianowanym roztworem wodorotlenku sodu do pierwszego trwałego różowego zabarwienia roztworu,
- 8) zapisać równanie reakcji,
- 9) obliczyć zawartość kwasu octowego w próbce,
- 10) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o pojemności  $50 \text{ cm}^3$ , pipeta o pojemności  $25 \text{ cm}^3$ , kolba miarowa  $250 \text{ cm}^3$ , kolby stożkowe o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ ,
- odczynniki: mianowany roztwór NaOH, roztwór alkoholowy fenoloftaleiny,
- badana próbka.

#### 4.3.4. Sprawdzian postępów

**Czy potrafisz:**

	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) wymienić przykłady substancji oznaczanych alkacymetrycznie?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wymienić roztwory mianowane stosowane w alkacymetrii?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) zinterpretować przebieg krzywych miareczkowania?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) dobrać odpowiedni wskaźnik alkacymetryczny?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) obliczyć i zinterpretować wyniki przeprowadzonych analiz alkacymetrycznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## 4.4. Redoksometria

### 4.4.1. Materiał nauczania

Redoksometria jest działem analizy ilościowej, wykorzystującej reakcje redoks, czyli takich, w których reagujące substancje zmieniają swój stopień utlenienia.



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

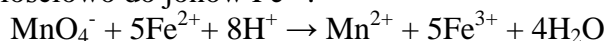
Ponieważ na przebieg reakcji wpływają: temperatura, pH roztworu, stężenia reagentów dlatego przestrzeganie warunków oznaczenia jest w przypadku redoksymetrii szczególnie ważne.

#### Manganometria

Jest działem oksydymetrii, w którym oznaczanie substancji prowadzi się za pomocą miareczkowania roztworem silnego utleniacza  $\text{KMnO}_4$ . Roztwór ten może być stosowany do oznaczania związków organicznych i nieorganicznych, w środowisku kwaśnym jak i zasadowym. Roztwór  $\text{KMnO}_4$  powinien być przechowywany w butelce z ciemnego szkła, zamkniętej korkiem szklanym (kawałki gumowego korka oraz światło mogą przyspieszyć jego redukcję). Przebieg reakcji redukcji manganianu(VII) zależy od pH środowiska.

#### Oznaczanie jonów żelaza(II)

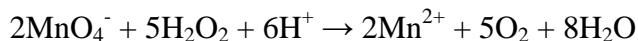
Podczas miareczkowania mianowanym roztworem  $\text{KMnO}_4$  jony  $\text{Fe}^{2+}$  utleniane są w środowisku kwaśnym ilościowo do jonów  $\text{Fe}^{3+}$ :



Oznaczenie polega na miareczkowaniu próbek roztworu soli  $\text{Fe(II)}$  (zakwaszonych rozcieńczonym roztworem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mianowanym roztworem  $\text{KMnO}_4$ . W miarę przebiegu reakcji zanika barwa żółta, pochodząca od jonów  $\text{Fe}^{2+}$ , natomiast w punkcie końcowym miareczkowania pojawia się zabarwienie różowe, które dają jony  $\text{Mn}^{2+}$ .

#### Oznaczanie nadtlenu wodoru $\text{H}_2\text{O}_2$

Roztwór manganianu(VII) potasu utlenia nadtlenek wodoru zgodnie z równaniem reakcji:



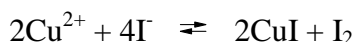
Reakcję przeprowadza się w środowisku rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI). Roztwór badany nie może zawierać substancji organicznych.

#### Jodometria

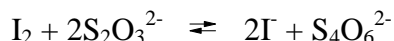
Jodometria może być stosowana zarówno w oznaczaniu substancji utleniających, jak i w przypadku substancji redukujących. Titrantem może być roztwór jodu lub roztwór tiosiarczianu(VI) sodu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

W tym drugim przypadku roztworem tiosiarczianu(VI) sodu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  odmiareczkuje się jod, wydzielony w równoważnej ilości do substancji oznaczanej – substancja oznaczana przereagowuje z jonami jodkowymi dodanymi do roztworu badanego w nadmiarze wydzielając jod. Przykładem zastosowania tego typu miareczkowania jest jodometryczne oznaczanie miedzi. Polega ono na utlenieniu jonów jodkowych jonami miedzi(II) do wolnego

jodu, przy czym  $\text{Cu}^{2+}$  redukuje się do  $\text{Cu}^+$  i wytrąca z roztworu w postaci trudno rozpuszczalnego jodku miedzi(I).



Wydzielony jod w równoważnej ilości do jonów  $\text{Cu}^{2+}$  miareczkuje się mianowanym roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



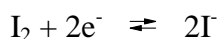
Środowisko reakcji powinno być słabo kwaśne (pH 4–5), co osiąga się zakwaszając badany roztwór kwasem octowym. Zbyt kwaśny roztwór zwiększa niebezpieczeństwo utlenienia jodku potasu tlenem powietrza (jony  $\text{Cu}^{2+}$  katalizują tę reakcję). Pod koniec miareczkowania dodaje się tiocyjanianu amonu  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , by zmniejszyć zużycie jodku potasu KI.

Innym przykładem zastosowania jodometrii, z  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  jako titrantem, jest jodometryczne oznaczanie nadtlenu wodoru według reakcji:



Przemiana ta zachodzi powoli, lecz można ją przyspieszyć przez dodatek molibdenianu amonu. Ilość powstałego jodu jest oznaczana miareczkowo tiosiarczanem(VI) sodu i stanowi miarę zawartości nadtlenu wodoru. Metodą tą oznacza się np. zawartość wody utlenionej w kosmetykach do włosów.

W przypadku kiedy titrantem jest sam jod zachodzi reakcja



Metodą tą oznacza się np. witaminę C w preparatach farmaceutycznych.

Wskaźnikiem punktu końcowego miareczkowania w jodometrii może być sam jod. Jednakże zanik lub pojawienie się barwy jasnożółtej do brązowej, szczególnie w roztworach rozcieńczonych, jest trudne do uchwycenia i dlatego jako wskaźnik stosowany jest roztwór skrobi, która z jodem tworzy związek o niebieskim zabarwieniu. Wskaźnik skrobiowy dodawany jest zwykle pod koniec miareczkowania, ponieważ w środowisku kwaśnym, w którym prowadzi się większość oznaczeń jodometrycznych, skrobia łatwo hydroлізуje.

#### 4.4.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie reakcje są podstawą redoksometrii?
2. Jakie znasz działy redoksometrii?
3. Jakie roztwory mianowane stosowane są w manganometrii?
4. Jakie roztwory mianowane stosowane są w jodometrii?
5. W jakim środowisku wykonuje się oznaczenia manganometryczne?
6. Jaki wskaźnik stosuje się w manganometrii?
7. W jakim środowisku wykonuje się oznaczenia jodometryczne?
8. Jaki wskaźnik stosuje się w jodometrii?

#### 4.4.3. Ćwiczenia

##### Ćwiczenie 1

Oznacz metodą manganometryczną zawartość jonów żelaza(II) w badanej próbce. Wynik analizy oblicz na podstawie co najmniej dwóch wyników miareczkowania zgodnych lub różniących się co najwyżej o  $0,2 \text{ cm}^3$ , według wzoru:

$$m_{\text{Fe}} = 5 \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Fe}} \cdot 10$$



gdzie:

$m_{\text{Fe}}$  – masa żelaza w mg,

$M_{\text{Fe}}$  – masa molowa żelaza w g/mol,

5 – współczynnik wynikający z równania reakcji,

10 – współmierność kolby z pipetą (stosunek objętości kolby miarowej do pojemności pipety),

$c_{\text{KMnO}_4}$  – stężenie  $\text{KMnO}_4$  w mol/dm<sup>3</sup>,

$V_{\text{KMnO}_4}$  – średnia objętość titranta w cm<sup>3</sup>.

### Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych stosowanych w oznaczeniu,
- 2) zorganizować stanowisko pracy, w tym dobrać środki ochrony indywidualnej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 5) rozcieńczyć otrzymaną próbkę w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 6) dodać do trzech kolb stożkowych po jednej pipecie roztworu badanego, po 25 cm<sup>3</sup> roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i miareczkować roztworem  $\text{KMnO}_4$  do trwałego słabo różowego zabarwienia,
- 7) zapisać równanie reakcji,
- 8) obliczyć zawartość żelaza(II) w próbce,
- 9) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, pipeta o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, kolba miarowa o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, kolby stożkowe o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, cylinder miarowy o pojemności 25 cm<sup>3</sup>,
- odczynniki: roztwór  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu 0,02 mol/dm<sup>3</sup>, woda destylowana, roztwór  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>,
- badana próbka.

### Ćwiczenie 2

Oznacz metodą manganometryczną zawartość  $\text{H}_2\text{O}_2$  w badanej próbce. Wynik analizy oblicz na podstawie co najmniej dwóch wyników miareczkowania zgodnych lub różniących się co najwyżej o 0,2 cm<sup>3</sup>, według wzoru:

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,701 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot 10$$

gdzie:

$m_{\text{H}_2\text{O}_2}$  – masa  $\text{H}_2\text{O}_2$  w mg,

10 – współmierność kolby z pipetą (stosunek objętości kolby miarowej do pojemności pipety).

$V_{\text{KMnO}_4}$  – średnia objętość titranta w cm<sup>3</sup>,

1,701 – miano  $\text{KMnO}_4$  – ilość mg  $\text{H}_2\text{O}_2$  odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> roztworu  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu 0,02 mol/dm<sup>3</sup>.

## Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zapoznać się z kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych stosowanych w oznaczeniu,
- 2) zorganizować stanowisko pracy, w tym dobrać środki ochrony indywidualnej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 5) rozcieńczyć otrzymaną próbkę w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 6) dodać do trzech kolb stożkowych po jednej pipecie roztworu, po 25 cm<sup>3</sup> roztworu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i miareczkować roztworem KMnO<sub>4</sub> do trwałego słabo różowego zabarwienia,
- 7) zapisać równanie reakcji,
- 8) obliczyć zawartość nadtlenku wodoru w próbce,
- 9) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, pipeta o 25 cm<sup>3</sup>, kolba miarowa o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, kolby stożkowe o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, cylinder miarowy o pojemności 25 cm<sup>3</sup>,
- odczynniki: roztwór KMnO<sub>4</sub> o stężeniu 0,02 mol/dm<sup>3</sup>, roztwór H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>
- badana próbka.

### Ćwiczenie 3

Oznacz metodą jodometryczną zawartość jonów miedzi(II) w badanej próbce. Wynik analizy oblicz na podstawie co najmniej dwóch wyników miareczkowania zgodnych lub różniących się co najwyżej o 0,2 cm<sup>3</sup>, według wzoru:

$$m_{\text{Cu}} = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{Cu}} \cdot 10$$

gdzie:

$m_{\text{Cu}}$  – masa miedzi w mg,

$M_{\text{Cu}}$  – masa molowa miedzi g/mol,

10 – współmierność kolby z pipetą (stosunek objętości kolby miarowej do pojemności pipety),

$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  – stężenie Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w mol/dm<sup>3</sup>,

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  – średnia objętość titranta w cm<sup>3</sup>.

## Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zapoznać się z kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych stosowanych w oznaczeniu,
- 2) zorganizować stanowisko pracy, w tym dobrać środki ochrony indywidualnej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 5) otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 6) dodać do trzech kolb stożkowych po jednej pipecie badanego roztworu oraz roztworu amoniaku aż roztwór stanie się ciemnoniebieski,

- 7) dodać do każdej próbki kwas octowy do zniknięcia ciemnoniebieskiego zabarwienia i jeszcze 3 cm<sup>3</sup> 2,0 g jodku potasu i miareczkować mianowanym roztworem tiosiarczanu(VI) sodu do jasnożółtego zabarwienia roztworu,
- 8) dodać 3 cm<sup>3</sup> roztworu skrobi i dalej miareczkować do zaniku niebieskiego zabarwienia,
- 9) dodać 2,0 g tiocyjanianu amonu, chwilę odczekać i dokończyć miareczkowanie do zaniku zabarwienia skrobi i powstania białoróżowego osadu,
- 10) zapisać równanie reakcji,
- 11) obliczyć zawartość miedzi(II) w próbce,
- 12) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, pipeta o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, kolba miarowa o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, kolby stożkowe o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, cylinder o pojemności 10 cm<sup>3</sup>,
- naczynko wagowe, waga techniczna,
- odczynniki:
  - roztwory: kwas octowy o stężeniu 6 mol/dm<sup>3</sup>, amoniak o stężeniu 6 mol/dm<sup>3</sup>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, roztwór skrobi,
  - stałe: NH<sub>4</sub>SCN i KI,
- badana próbka.

#### Ćwiczenie 4

Oznacz metodą jodometryczną zawartość H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w badanej próbce. Wynik analizy oblicz na podstawie co najmniej dwóch wyników miareczkowania zgodnych lub różniących się co najwyżej o 0,2 cm<sup>3</sup>, według wzoru:

$$\% \text{ zawartości nadtlenku wodoru} = \frac{V_{\text{śr}} \cdot 4,252}{m}$$

w którym:

m – ilość analizowanego wyrobu w gramach,

V<sub>śr</sub> – zużycie roztworu tiosiarczanu(VI) sodu do analizy roztworu próbki w mol/dm<sup>3</sup>.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych stosowanych w oznaczeniu,
- 2) zorganizować stanowisko pracy, w tym dobrać środki ochrony indywidualnej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 5) odważyć w zlewce o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, dokładnie około 10 g (m gramów) wyrobu zawierającego około 0,6 g nadtlenku wodoru,
- 6) przenieść zawartość zlewki z pomocą wody do kolby miarowej 250 cm<sup>3</sup>, uzupełnić otrzymaną próbkę w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 7) odmierzyć pipetą 10 cm<sup>3</sup> roztworu próbki do 250 cm<sup>3</sup> kolby stożkowej,
- 8) dodać do trzech kolb stożkowych po jednej pipecie o pojemności 10 cm<sup>3</sup> badanego roztworu i kolejno: 100 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego(VI), 20 cm<sup>3</sup> roztworu jodku potasu i trzy krople roztworu molibdenianu amonu,
- 9) odmiareczkować powstały jod bezzwłocznie roztworem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bezpośrednio przed osiągnięciem punktu końcowego dodać kilka cm<sup>3</sup> roztworu skrobi jako wskaźnika,

- 10) zapisać równanie reakcji,
- 11) obliczyć zawartość  $\text{H}_2\text{O}_2$  w próbce,
- 12) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o pojemności  $50 \text{ cm}^3$ , pipeta o pojemności  $10 \text{ cm}^3$ , kolba miarowa o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ , kolby stożkowe o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ , cylinder o pojemności  $10 \text{ cm}^3$ , zlewka o pojemności  $100 \text{ cm}^3$
- waga analityczna,
- odczynniki: roztwór tiosiarczanu sodu(VI) o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , kwas siarkowy(VI) o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$ , 10% roztwór jodku potasu, 20% roztwór molibdenianu amonu, roztwór skrobi,
- badana próbka.

#### 4.4.4. Sprawdzian postępów

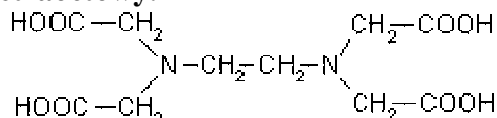
**Czy potrafisz:**

	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) wyjaśnić pojęcia: redoksometria, manganometria, jodometria, wskaźnik redoks?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wymienić roztwory mianowane stosowane w manganometrii i jodometrii?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) dobrać odpowiedni wskaźnik w oznaczeniach redoksymetrycznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) dobrać odpowiedni wskaźnik alkacymetryczny?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) obrać odpowiednie środowisko w oznaczeniach redoksymetrycznych	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) obliczyć i zinterpretować wyniki przeprowadzonych analiz?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) wykonać oznaczenie zawartości substancji w badanej próbce metodą redoksymetryczną?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) obliczyć i zinterpretować wyniki przeprowadzonych analiz?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## 4.5. Kompleksometria

### 4.5.1. Materiał nauczania

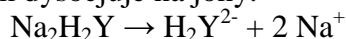
Kompleksometria obejmuje metody oparte na reakcjach tworzenia trwałych, rozpuszczalnych związków kompleksowych. Najszerzej rozwiniętym działem kompleksometrii jest **kompleksonometria**. Nazwa ta pochodzi od słowa komplekson, którym jest **kwasy etylenodiaminotetraoctowy**.



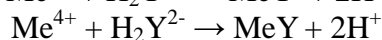
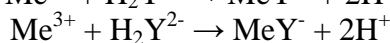
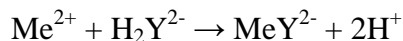
Kwas ten i jego sól dwusodowa są powszechnie oznaczane skrótem **EDTA**. Często związek ten bywa też nazywany kwasem wersenowym lub kompleksonem II, zaś jego sól dwusodowa – kompleksonem III.

Kompleksy charakteryzują się zdolnościami tworzenia związków kompleksowych, tzw. chelatów z kationami metali wielowartościowych. W równaniach chemicznych wzory związków i ich jonów zapisuje się następująco: kwas etylenodiaminotetraoctowy –  $\text{H}_4\text{Y}$ , sól sodowa tego kwasu –  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ .

Sól  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  w roztworze wodnym dysocjuje na jony:



Jon  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  reaguje z jonami metali zawsze w stosunku 1:1, niezależnie od wartościowości jonu metalu, tworząc rozpuszczalne w wodzie trwałe kompleksy chelatowe. Reakcje przebiegają zgodnie z równaniami:



Kompleksy EDTA z metalami są bezbarwne lub barwne. Trwałość kompleksów EDTA zależy od czynników wewnętrznych tj. właściwości danego kationu, ale również od czynników zewnętrznych jak pH roztworu.

Roztwór EDTA przygotowuje się przez rozpuszczenie odpowiedniej odważki hydratu  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  w wodzie destylowanej lub dejonizowanej. Jeżeli stężenie roztworu EDTA otrzymamgo z odważki nie jest pewne nastawia się jego miano. Najlepiej ustalać miano roztworu EDTA na roztwór wzorcowy oznaczanego metalu w warunkach określonej metody. W miareczkowaniach kompleksometrycznych stosuje się najczęściej roztwory o stężeniach 0,1-0,01 mol/dm<sup>3</sup>. Najczęściej stosowanymi wskaźnikami w miareczkowaniu z EDTA są:

Tabela 6. Wskaźniki kompleksometryczne [opracowanie własne]

Nazwa wskaźnika	Zmiany barwy	
	pH	zabarwienie
czern eriochromowa T	< 6,3	czerwone
	7–11	niebieskie
	> 11,3	pomarańczowe
fiolet pirokatechinowy	< 1,5	czerwone
	1,5–6	żółte
	6–9	fioletowe
	> 9	czerwonofioletowe
mureksyd	< 9	czerwonofioletowe
	12–13	fioletowe

Oznaczanie metali (Ca, Mg, Zn) odbywa się w obecności czerni eriochromowej T. Analizę wykonuje się najczęściej w roztworach o pH = 10, przy którym następuje wyraźna

zmiana barwy. Wskaźniki kompleksometryczne najczęściej stosuje się w postaci stałej, jako mieszanina ze stałym NaCl lub KCl w stosunku masowym 1:100.

### Oznaczanie twardości wody metodą wersenianową

Twardość wody jest określana przez zawartą w niej liczbę miligramów jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ . Twardość można podzielić na twardość węglanową (przemijającą) i twardość niewęglanową (stałą). Łączna wartość obu tych twardości stanowi twardość całkowitą (ogólną).

W laboratoriach najczęściej używa się jednostki twardości wody nazwanej stopniem niemieckim ( $^{\circ}\text{n}$ ). Woda ma twardość  $1^{\circ}\text{n}$ , jeżeli w  $1 \text{ dm}^3$  znajduje się taka ilość soli wapnia i magnezu, która odpowiada  $10 \text{ mg CaO}$ .

Twardość ogólną wody oznacza się metodą wersenianową. Sposób postępowania zależy od przewidywanej twardości wody. Woda wodociągowa na ogół należy do wód o średniej twardości ( $10\text{--}15^{\circ}\text{n}$ ).

## 4.5.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie reakcje są podstawą kompleksometrii?
2. Jakie roztwory mianowane stosowane są w kompleksometrii?
3. Jakie znasz wskaźniki kompleksometryczne?
4. W jakim stosunku reaguje EDTA z jonami metali?
5. Jaki wskaźnik stosuje się w podczas kompleksometrycznego oznaczania jonów wapnia i magnezu?
6. Jakie jony powodują twardość wody?
7. W jakim środowisku wykonuje się oznaczenia twardości wody?
8. Jakich jednostek twardości wody używa się najczęściej w laboratoriach?

## 4.5.3. Ćwiczenia

### Ćwiczenie 1

Sporządź  $500 \text{ cm}^3$  roztworu wersenianu sodu o stężeniu ok.  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  z odważki substancji. Ponieważ  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  rozpuszcza się dość powoli, roztwór należy przygotować wcześniej np. na pracowni poprzedzającej wykonywanie ćwiczenia. Oznacz miano sporządzonego roztworu EDTA. Miano roztworu EDTA oblicz na podstawie wzoru:

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{m_{\text{ZnO}}}{M_{\text{ZnO}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot 10}$$

gdzie:

$m_{\text{ZnO}}$  – odważka tlenku cynku, mg,

$M_{\text{ZnO}}$  – masa molowa tlenku cynku w g/mol,

$V_{\text{EDTA}}$  – objętość roztworu EDTA zużyta na zmiareczkowanie próbki,  $\text{cm}^3$ ,

$C_{\text{EDTA}}$  – stężenie roztworu EDTA,  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z kartą charakterystyki roztworu HCl,
- 2) zważyć na wadze analitycznej dokładnie ok.  $1,86 \text{ g Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 3) odważkę przenieść do kolby miarowej, dodać trochę wody destylowanej, wymieszać zawartość kolby do całkowitego rozpuszczenia substancji i uzupełnić wodą do kreski,

- 4) przygotować substancję podstawową ZnO – odważyć dokładnie ok. 0,8 g wyprażonego ZnO, przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, rozpuścić w 10 cm<sup>3</sup> roztworu HCl, a następnie dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać,
- 5) odpipetować 20 cm<sup>3</sup> przygotowanego roztworu wzorcowego Zn<sup>2+</sup> do kolby stożkowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup>. Następnie dodawać kroplami roztwór amoniaku aż do rozpuszczenia się osadu wodorotlenku cynku. Do kolby dodać jeszcze: 2 cm<sup>3</sup> buforu amonowego o pH=10, 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i 50 mg czerni eriochromowej T,
- 6) miareczkować otrzymany roztwór roztworem EDTA do zmiany barwy z winnoczerwonej na zimnoniebieską,
- 7) wykonać obliczenia,
- 8) roztwór przelać do czystej i suchej butelki, nakleić etykietkę,
- 9) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy objętościowej,
- odczynniki: stały Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y · 2H<sub>2</sub>O, roztwór HCl o stężeniu 6 mol/dm<sup>3</sup>, roztwór 10% NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, bufor amonowy o pH = 10, czerń eriochromowa T,
- waga analityczna i techniczna.

## Ćwiczenie 2

Oznacz zawartość jonów cynku w badanej próbce metodą kompleksometryczną. Wynik analizy oblicz na podstawie co najmniej dwóch wyników miareczkowania zgodnych lub różniących się co najwyżej o 0,2 cm<sup>3</sup>, według wzoru:

$$m_{\text{Zn}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{Zn}} \cdot 10$$

gdzie:

$m_{\text{Zn}}$  – masa cynku w mg,

$M_{\text{Zn}}$  – masa molowa cynku w mol/dm<sup>3</sup>,

10 – współmierność kolby z pipetą,

$c_{\text{EDTA}}$  – stężenie EDTA w mol/dm<sup>3</sup>,

$V_{\text{EDTA}}$  – średnia objętość titranta w cm<sup>3</sup>.

### Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przygotować niezbędne odczynniki,
- 2) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 3) otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 4) dodać do trzech kolb stożkowych po jednej pipecie roztworu i kroplami bufor amonowy do momentu, aż rozpuści się powstały osad wodorotlenku cynku i 0,5 cm<sup>3</sup> nadmiaru oraz po ok. 50 mg czerni eriochromowej T,
- 5) miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany zabarwienia roztworu z fioletowego na niebieskie,
- 6) wykonać obliczenia,
- 7) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, pipeta o pojemności 25 cm<sup>3</sup> i o pojemności 5 cm<sup>3</sup>, kolba miarowa o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, kolby stożkowe o pojemności 250 cm<sup>3</sup>,
- naczynko wagowe, waga techniczna,
- odczynniki: roztwór EDTA o stężeniu 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, bufor amonowy o pH=10, czerń eriochromowa T,
- badana próbka.

### Ćwiczenie 3

Oznacz ogólną twardość badanej próbki wody metodą kompleksometryczną. Oblicz twardość ogólną na podstawie średniej arytmetycznej z przynajmniej dwóch wyników miareczkowania, różniących co najwyżej o 0,1 cm<sup>3</sup>.

$$TO = \frac{V_{EDTA} \cdot c_{EDTA} \cdot 56 \cdot 1000}{10 \cdot V_p}$$

gdzie:

56 – masa 1 mmol CaO, mg,

10 – masa CaO odpowiadająca 1°n, mg,

V<sub>EDTA</sub> – objętość roztworu EDTA zużyta na zmiareczkowanie badanej próbki, cm<sup>3</sup>,

c<sub>EDTA</sub> – stężenie roztworu EDTA, mol /dm<sup>3</sup>,

V<sub>p</sub> – objętość próbki wody, cm<sup>3</sup>.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przygotować niezbędne odczynniki,
- 2) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 3) odmierzyć do kolbki stożkowej 25 cm<sup>3</sup> badanej wody i uzupełnić wodą destylowaną do objętości 50 cm<sup>3</sup>,
- 4) dodać do próbki taką ilość roztworu HCl, aby uzyskać pH 4–4,5 (wobec papierka wskaźnikowego),
- 5) ogrzać próbkę do wrzenia i utrzymywać w tym stanie w ciągu 1 minuty,
- 6) dodać 1 cm<sup>3</sup> roztworu buforowego o pH = 10,0 po ostudzeniu do temperatury ok. 20°C,
- 7) dodać ok. 50 mg wskaźnika – czerni eriochromowej T i miareczkować roztworem EDTA do zmiany zabarwienia z czerwono-fioletowej na czysto niebieską, bez odcienia czerwieni, barwa nie powinna ulec zmianie w ciągu 2–3 minut,
- 8) obliczyć twardość wody,
- 9) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy objętościowej,
- odczynniki: roztwór EDTA o stężeniu 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, roztwór HCl o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, bufor amonowy o pH = 10, czerń eriochromowa T,
- badana próbka.



#### 4.5.4. Sprawdzian postępów

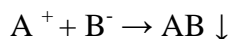
##### Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) wyjaśnić pojęcia: kompleksometria, kompleksony, wskaźnik kompleksometryczny, twardość wody, stopień niemiecki?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wymienić roztwory mianowane stosowane w kompleksometrii?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wymienić substancje podstawowe stosowane w kompleksometrii?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) przygotować mianowany roztwór EDTA?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) wykonać kompleksometryczne oznaczenie zawartości substancji w próbce?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) wykonać oznaczenie twardości wody?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) obliczyć i zinterpretować wyniki przeprowadzonych analiz?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## 4.6. Miareczkowanie strąceniowe

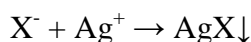
### 4.6.1. Materiał nauczania

Do tego działu analizy miareczkowej należą metody polegające na reakcjach tworzenia się trudno rozpuszczalnych osadów o ściśle określonym składzie, powstających szybko i łatwo opadających na dno.



Zaletą miareczkowania strącającego jest jego selektywność i szybkie w wykonaniu. Wskaźnikami punktu końcowego miareczkowania są najczęściej wskaźniki adsorpcyjne.

Argentometria to dział analizy miareczkowej wytrąceniowej, w której wykorzystuje się oznaczanie substancji w wyniku tworzenia podczas miareczkowania trudnorozpuszczalnego osadu związków srebra.



gdzie:  $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-$

W metodzie Mohra stosuje się mianowany roztwór azotanu(V) srebra  $AgNO_3$ , natomiast w metodzie Volharda mianowany roztwór azotanu(V) srebra oraz mianowany roztwór tiocyjanianu amonu  $NH_4SCN$ .

Roztwór azotanu(V) srebra  $AgNO_3$ , można przygotować następującymi sposobami:

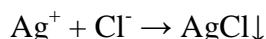
- przez rozpuszczenie w wodzie odważki azotanu(V) srebra o wysokim stopniu czystości, np. z fiksali,
- przez rozpuszczenie odważki chemicznie czystego srebra (w postaci druciku) w 10 cm<sup>3</sup> ok. 30%-owego  $HNO_3$ .

Miano roztworu  $AgNO_3$  wyznacza się używając  $NaCl$  lub  $KCl$  jako substancję wzorcową.

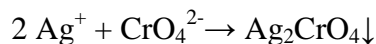
Roztwór azotanu srebra rozkłada się powoli pod wpływem światła i dlatego roztwory  $AgNO_3$  należy przechowywać w ciemnych butelkach.

### Oznaczanie chlorków metodą Mohra

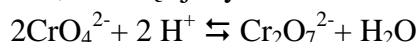
Metoda Mohra polega na bezpośrednim miareczkowaniu obojętnego roztworu chlorku mianowanym roztworem  $AgNO_3$  w obecności  $K_2CrO_4$  jako wskaźnika. Podczas miareczkowania wytrąca się najpierw trudnorozpuszczalny osad  $AgCl$ .



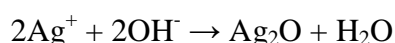
Gdy praktycznie cała ilość jonów chlorkowych zostanie wytrącona, nadmiar roztworu jonów srebrowych  $Ag^+$  reaguje z jonami chromianowymi  $CrO_4^{2-}$  wytrącając brunatnoczerwony osad chromianu (VI) srebra. Powstanie brunatnoczerwonego zabarwienia roztworu wskazuje na koniec miareczkowania.



Odczyn roztworu powinien być obojętny, ponieważ w roztworze kwaśnym jony wodorowe reagują z jonami  $CrO_4^{2-}$ , tworząc jony dichromianowe  $Cr_2O_7^{2-}$ .



Powoduje to zmniejszenie stężenia jonów  $CrO_4^{2-}$ , a w bardziej kwaśnych roztworach osad może się wcale nie wytrącić. W roztworach silnie zasadowych o  $pH > 10,5$  następuje wytrącanie osadu  $Ag_2O$ .



Metody Mohra nie można stosować do oznaczania:

- chlorków w obecności anionów tworzących w roztworach obojętnych trudnorozpuszczalne sole srebra ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ),
- kationów tworzących trudnorozpuszczalne chromiany ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ),
- substancji redukujących  $\text{AgNO}_3$  do srebra metalicznego (np. jony  $\text{Fe}^{2+}$ ),
- jodków i tiocyjanianów, ponieważ jodek i tiocyjanian srebra silnie adsorbują jony chromianowe(VI), przez co punkt równoważnikowy nie jest wyraźny.

Metoda Mohra stosowana jest do oznaczania jonów  $\text{Cl}^-$  w wodach i ściekach, produktach żywnościowych.

#### 4.6.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie reakcje są podstawą analizy strąceniowej?
2. Jakie roztwory mianowane stosowane są w argentometrii?
3. Jaki wskaźnik stosuje się podczas oznaczania chlorków metodą Mohra?
4. W jakim środowisku można oznaczać chlorki metodą Mohra?
5. Jak przygotowuje się mianowany roztwór azotanu(V) srebra?

#### 4.6.3. Ćwiczenia

##### Ćwiczenie 1

Przygotuj 1,000 dm<sup>3</sup> mianowanego roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu 0,100 mol/dm<sup>3</sup> mając do dyspozycji odważki analityczne  $\text{AgNO}_3$ .

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zapoznać się z kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych stosowanych w oznaczeniu,
- 2) zorganizować stanowisko pracy, w tym dobrać środki ochrony indywidualnej,
- 3) obliczyć ilość moli  $\text{AgNO}_3$  potrzebnego do sporządzenia 1,000 dm<sup>3</sup> roztworu o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>,
- 4) przeczytać informacje zapisane na etykiecie odważki i na tej podstawie określić ilość fixanali potrzebnych do sporządzenia żadanego roztworu,
- 5) przygotować czystą kolbę miarową o poj. 1000 cm<sup>3</sup>,
- 6) przygotować specjalny lejek szklany do rozbijania ampułek,
- 7) umieścić lejek w kolbie miarowej,
- 8) rozbić szklanym szpikulcem końcówkę ampułki i ustawić w pionie nad lejkiem,
- 9) zrobić otwór w bocznej ściance ampułki i wodą z tryskawki dokładnie wypluć substancję na lejek,
- 10) opłukać kawałki szkła z ampułki pozostałe na lejku oraz ścianki lejka,
- 11) wymieszać zawartość kolby do całkowitego rozpuszczenia substancji i uzupełnić wodą do kreski,
- 12) przelać roztwór do czystej i suchej butelki z ciemnego szkła i nakleić etykietę,
- 13) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do sporządzania roztworów z odważek analitycznych,
- odczynniki: odważki analityczne  $\text{AgNO}_3$ , woda destylowana.

## Ćwiczenie 2

Oznacz zawartość jonów chlorkowych w badanej próbce metodą Mohra. Wynik analizy oblicz na podstawie co najmniej dwóch wyników miareczkowania zgodnych lub różniących się co najwyżej o  $0,2 \text{ cm}^3$ , według wzoru:

$$m_{\text{Cl}^-} = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{Cl}^-} \cdot 10$$

gdzie:

$m_{\text{Cl}^-}$  – masa chlorków w mg,

$M_{\text{Cl}^-}$  – masa molowa chloru w g/mol,

10 – współmierność kolby z pipetą (stosunek objętości kolby miarowej do pojemności pipety).

$c_{\text{AgNO}_3}$  – stężenie  $\text{AgNO}_3$  w  $\text{mol/dm}^3$ ,

$V_{\text{AgNO}_3}$  – średnia objętość titranta w  $\text{cm}^3$ .

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zapoznać się z kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych stosowanych w oznaczeniu,
- 2) zorganizować stanowisko pracy, w tym dobrać środki ochrony indywidualnej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 5) rozcieńczyć otrzymaną próbkę w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 6) dodać do trzech kolb stożkowych po jednej pipecie roztworu badanego i po  $1 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,
- 7) miareczkować roztworem  $\text{AgNO}_3$  do wystąpienia czerwono-brunatnego zabarwienia roztworu nie znikającego przez ok. 20 s,
- 8) zapisać równanie reakcji,
- 9) obliczyć zawartość jonów chlorkowych w próbce,
- 10) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o pojemności  $50 \text{ cm}^3$ , pipeta o pojemności  $25 \text{ cm}^3$  i o pojemności  $1 \text{ cm}^3$ , kolba miarowa o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ , kolby stożkowe o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ ,
- odczynniki: roztwór  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , 5% roztwór  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,
- badana próbka.

#### 4.6.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) wyjaśnić pojęcia: analiza strąceniowa, argentometria?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) dobrać pH środowiska w oznaczeniach argentometrycznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) przygotować mianowany roztwór $\text{AgNO}_3$ ?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) przechowywać roztwór $\text{AgNO}_3$ ?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) wykonać oznaczenie zawartości substancji w próbce metodą argentometryczną?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) zapisać równania reakcji zachodzących podczas wykonywania analiz metodą argentometryczną?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) obliczyć i zinterpretować wyniki przeprowadzonych analiz argentometrycznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## 4.7. Ilościowe metody instrumentalne

### 4.7.1. Materiał nauczania

#### Metody absorpcyjometryczne

Absorpcjometria jest to dział analizy instrumentalnej badający zjawiska zachodzące w wyniku pochłaniania (absorpcji) przez materię przechodzącego przez nią promieniowania elektromagnetycznego. Absorpcja promieniowania jest przyczyną barwności substancji.

**Kolorymetria** należy do metod optycznych wykorzystujących absorpcję światła w zakresie widzialnym (VIS), przy czym detektorem odbierającym zmiany zabarwienia lub tężenia barwy jest oko ludzkie. Światło widzialne składa się z fal elektromagnetycznych w zakresie 380–780 nm. Barwa ciała świadczy o tym, że przepuszcza ono lub absorbuje promieniowanie w tym zakresie długości fal. Zabarwienie jest dopełnieniem barwy promieniowania absorbowanego (tabela 7).

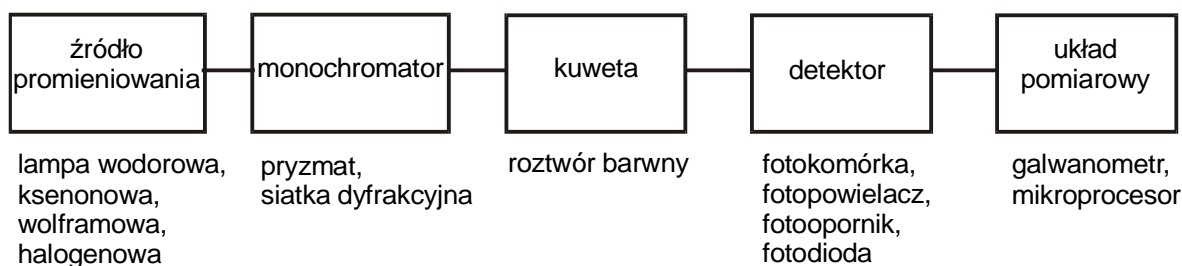
**Tabela 7.** Zależność między absorpcją promieniowania i barwą substancji [opracowanie własne]

absorbowane promieniowanie		zabarwienie obserwowane
długość fali (nm)	barwa	
380–420	fioletowa	zielonożółte
420–440	fioletowoniebieska	żółte
440–470	niebieska	pomarańczowe
470–500	niebieskozielona	czerwone
500–520	zielona	purpurowe
520–550	żółtozielona	fioletowe
550–580	żółta	fioletowoniebieskie
580–620	pomarańczowa	niebieskie
620–680	czerwona	niebieskozielone
680–780	purpurowa	zielone

W celu określenia zawartości substancji barwnej, zawartej w badanym roztworze, stosuje się kilka sposobów, m.in. metodę porównania ze skalą wzorca. Polega ona na porównaniu intensywności zabarwienia warstw roztworu o jednakowej grubości. Aby określić stężenie substancji barwnej, przygotowuje się kilka roztworów wzorcowych o znanym wzrastającym stężeniu tej substancji. Następnie wszystkie roztwory wprowadza się do cylindrów Nesslera (są to cylindry z bezbarwnego szkła o płasko szlifowanym dnie i kalibrowane), tak aby grubość warstwy we wszystkich cylindrach była jednakowa i porównuje się roztwór badany pod względem intensywności zabarwienia do identycznego lub najbardziej podobnego roztworu wzorcowego. Stężenie roztworu badanego jest równe stężeniu wzorca, do którego został on porównany.

#### Metody spektrofotometryczne

Metody wizualne są mało dokładne i obecnie stosuje się prawie wyłącznie metody spektrofotometryczne. W metodach tych używa się specjalnych przyrządów: fotokolorymetrów i spektrofotometrów. Różnice w nazwie odpowiadają różnicom w budowie, ale we wszystkich typach przyrządów są, spełniające tę samą funkcję, podstawowe elementy (rys. 4):



Rys. 4. Schemat blokowy spektrofotometru [8]

W zależności od tego, jakie źródło promieniowania jest stosowane, analizy spektrofotometryczne możemy wykonywać w nadfiolecie (UV), w świetle widzialnym (VIS) i podczerwieni (IR). Spektrofotometria UV i VIS stosowana jest głównie do analiz ilościowych, a w zakresie IR również do identyfikacji związków organicznych o skomplikowanej budowie.

Wielkością charakteryzującą liczbowo zjawisko absorpcji promieniowania jest tzw. **absorbancja A**. Absorbancja jest funkcją natężenia światła przechodzącego przez tzw. odnośnik oraz badaną próbkę. Pomiar absorpcji wykonuje się zgodnie z instrukcją obsługi używanego przyrządu pomiarowego.

Postępowanie analityczne wykonywane jest w trzech etapach:

- po włączeniu aparatu nastawia się analityczną długość fali, czyli taką przy której będą wykonywane pomiary i wyzerowuje się przyrząd pomiarowy,
- w bieg promieni światła wprowadza się kuwetę napełnioną roztworem odnośnika i sprowadza absorbancję na  $A = 0$  – odnośnik zawiera wszystkie składniki, które są w roztworze badanym z wyjątkiem oznaczanej substancji,
- w trzecim etapie pomiaru w bieg promieni światła wprowadza się kuwetę z roztworem badanym i odczytuje na skali przyrządu absorbancję.

Ilościowa interpretacja pomiarów spektrofotometrycznych może odbywać się w różny sposób: metodą algebraiczną, krzywej wzorcowej lub miareczkowania spektrofotometrycznego.

### Metoda algebraiczna

Absorbancja, zgodnie z prawem Lamberta – Beera, jest funkcją stężenia badanej substancji, grubości warstwy badanego roztworu oraz zawartości

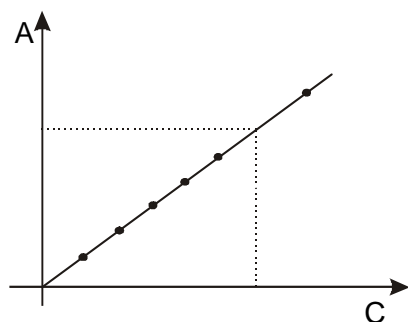
$$A = a \cdot c \cdot b$$

gdzie:

- A – absorbancja,
- a – molowy współczynnik absorpcji, [ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ ], charakteryzujący daną substancję,
- b – grubość warstwy roztworu (grubość kuwety [cm], w której znajduje się badany roztwór),
- c – stężenie substancji.

### Krzywa wzorcową

Jeżeli barwny roztwór spełnia prawo Lamberta – Beera, to przy użyciu roztworów wzorcowych o znanych stężeniach można ustalić zależność absorbancji od stężenia roztworu i przedstawić ją w układzie współrzędnych. Zależność ta jest linią prostą. W identycznych warunkach można odczytać absorbancję roztworu o nieznanym stężeniu i z równania prostej (krzywej wzorcowej) wyliczyć stężenie próby badanej.



Rys. 5. Krzywa zależności absorbancji od stężenia

Spektrofotometria ma bardzo duże znaczenie w analizie jakościowej i ilościowej. Wykorzystywana jest do analiz stopów metali, badania jakości wody i ścieków, do identyfikacji i oznaczania zawartości substancji w lekach, środkach spożywczych. Coraz częściej do badań wykorzystuje się skomputeryzowane spektrofotometry, dzięki czemu nie jest konieczne żmudne wykreślanie krzywych wzorcowych.

### Metody elektrochemiczne

Konduktometria i potencjometria należą do elektrochemicznych metod instrumentalnych, dość często wykorzystywanych w analizie ilościowej, również do kontroli procesów produkcyjnych.

#### Konduktometria

Konduktometria jest metodą elektroanalityczną opartą na badaniu przewodnictwa elektrycznego roztworu znajdującego się między dwiema elektrodami. Badanie przewodnictwa dotyczy roztworów elektrolitów, dlatego przewodnictwo to nazywamy przewodnictwem elektrolitycznym lub przewodnością elektrolityczną, której jednostką jest **simens**  $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$ . W przypadku słabych elektrolitów przewodnictwo wyrażane jest w podwielokrotnościach simensa: mS (milisimens) i  $\mu\text{S}$  (mikrosimens). Przewodnictwo roztworów zależy od:

- temperatury – rośnie wraz z jej wzrostem,
- od jego składu, gdyż na wartość przewodnictwa składa się udział wszystkich jonów obecnych w roztworze,
- stężenia – rośnie wraz ze wzrostem stężenia tylko do pewnego momentu, po czym zaczyna spadać, co związane jest z niecałkowitą dysocjacją elektrolitów i wzrastającym oddziaływaniem między jonami.

#### Konduktometry

Przewodnictwo elektryczne roztworów elektrolitów mierzy się przy pomocy konduktometrów. Są to omomierze o specjalnej konstrukcji, gdyż ze względu na możliwość reakcji elektrolizy zakłócającej pomiar, do pomiaru stosuje się prąd przemienny o dużej częstotliwości. W konduktometrach zmierzony opór przeliczany jest automatycznie na przewodnictwo w simensach. Do pomiaru przewodnictwa elektrolitu wykorzystuje się specjalne naczynia, zawierające wtopione elektrody platynowe, pokryte czernią platynową, co powoduje znaczne zwiększenie efektywnej powierzchni elektrody. Elektrody te nazywane naczynkami konduktometrycznymi, czujnikami lub sondami.

Konduktometry często wyskalowane są w jednostkach przewodności właściwej. Przewodność właściwa jest to przewodność słupa elektrolitu o długości  $l = 1 \text{ m}$  i przekroju  $s = 1 \text{ m}^2$ . Stosunek  $l/s$  nazywa się stałą naczynka elektrolitycznego  $k$ .

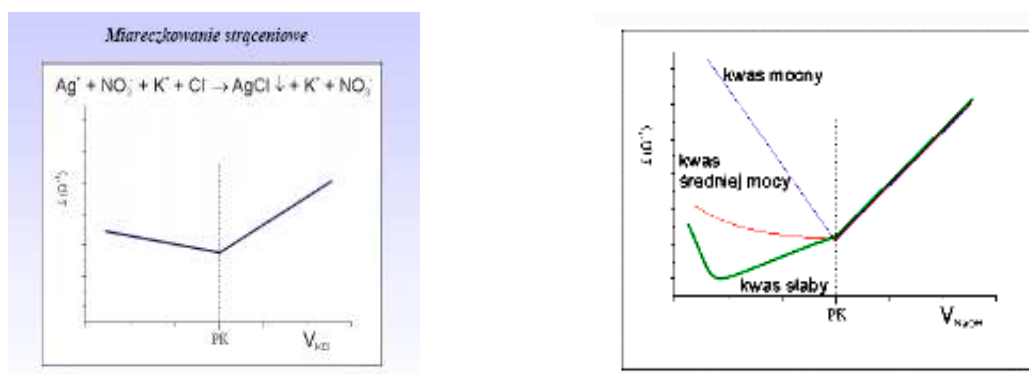
Przewodność właściwa elektrolitów zależy od rodzaju elektrolitu, jego stężenia i temperatury.





Rys. 6. Zestaw do miareczkowania konduktometrycznego [8]

W badaniach towaroznawczych metodę pomiaru przewodnictwa elektrolitów można zastosować do określenia świeżości i stopnia zanieczyszczenia rozmaitych produktów. Bezpośredni pomiar przewodnictwa pozwala wyznaczyć stężenie substancji wchodzących w skład badanego roztworu przez tzw. **miareczkowanie konduktometryczne**. Miareczkowanie to stosuje się w wypadku próbek roztworów o intensywnym zabarwieniu, które utrudnia stosowanie wskaźników. Polega ono na oznaczaniu punktu równoważnikowego na podstawie mierzonych zmian przewodnictwa roztworu w zależności od zmiany jego stężenia. Najczęściej miareczkowanie konduktometryczne wykorzystuje się do ilościowego oznaczania kwasów i zasad. W odróżnieniu od innych metod, w miareczkowaniu konduktometrycznym odczytów dokonuje się przed osiągnięciem punktu równoważnikowego i po jego osiągnięciu. Przecięcie się prostych poprowadzonych przez punkty pomiarowe wyznacza punkt końcowy miareczkowania.



Rys. 7 Krzywe miareczkowania konduktometrycznego [8]

## Potencjometria

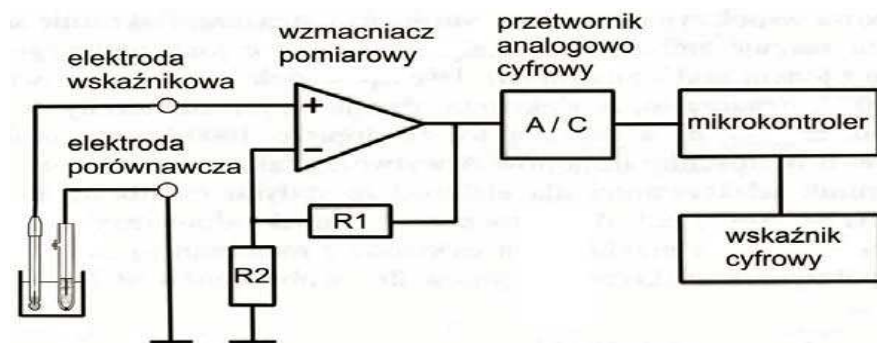
Każdy pomiar potencjometryczny polega na zbadaniu siły elektromotorycznej ogniwa zbudowanego z dwóch elektrod, przy czym każdy taki pomiar jest pomiarem względnym: wyznacza się zawsze potencjał jednej elektrody względem potencjału drugiej.

Układy do pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa składają się z dwóch zasadniczych części:

- pary elektrod zanurzonych w badanym roztworze – jest to ogniwo pomiarowe,
- miernika, miliwoltomierza o dużej rezystancji wejściowej, pozwalającego na pomiar siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa.

Elektrodę, której potencjał zależy od stężenia oznaczanego jonu elektrody nazywamy pomiarową lub wskaźnikową, a elektrodę względem, której wyznaczany jest potencjał – elektrodą odniesienia lub porównawczą.

**Elektroda odniesienia** charakteryzuje się tym, że podczas pomiarów jej potencjał jest stały. Tym samym podczas pomiaru wartość mierzonej SEM zależy tylko od potencjału elektrody wskaźnikowej. Najpowszechniej stosowane elektrody odniesienia to elektroda chlorosrebrowa, elektroda kalomelowa, siarczanortęciowa.



Rys. 8. Schemat blokowy pehametru [ 8]

Elektrody mogą występować jako dwa niezależne półogniwa, albo w jednym obudowie jak tzw. ogniwa jednoprętowe. Takim ogniwem jest często stosowana elektroda uniwersalna, zwana również kombinowaną.

### Zasada pomiaru pH.

Do pomiarów pH wykorzystuje się ogniwo zbudowane z elektrody pomiarowej, czulej na stężenie jonów  $H^+$  i elektrody odniesienia, którą jest elektroda chlorosrebrowa. Elektrody zanurzone są w roztworze badanym o nieznanym stężeniu jonów wodorowych. Potencjał elektrody szklanej jest liniową funkcją stężenia jonów wodorowych, a potencjał elektrody odniesienia jest stały, niezależny od pH roztworu. Siła elektromotoryczna takiego ogniwa wynosi:

$$E = E_{kal} - E_{szkl} = E_{kal} - A + 0,059 \text{ pH}$$

Przyrządy używane do pomiarów pH nazywane pehametrami są bezpośrednio wyskalowane w jednostkach pH. Ze względu na to, że parametr A we wzorze na potencjał elektrody szklanej zależy od jej budowy, a także zmienia się w czasie, konieczne jest kalibrowanie pehametru przy pomocy roztworów buforowych. W tym celu, po wypłukaniu elektrody wodą destylowaną, osuszeniu przez delikatne dotknięcie kawałkiem bibuły, elektrodę kombinowaną zanurza się w roztworze wzorcowym o znanym pH (wartość pH roztworu wzorcowego ma być bliska spodziewanej wartości mierzonej) i po włączeniu przyrządu na pomiar doprowadza się odpowiednimi przyciskami do wskazania takiej właśnie wartości. Po nastawieniu pehametru, elektrodę kombinowaną po przemyciu i osuszeniu wkłada się do analizowanego roztworu i odczytuje wartość pH.

Kalibrację pehametru należy wykonać nie tylko przed rozpoczęciem pomiarów nową elektrodą, ale także po pewnym okresie jej pracy (najczęściej po paru dniach), bowiem parametry pracy elektrody cały czas powoli, ale systematycznie ulegają zmianom (mówimy popularnie, że elektroda się starzeje).

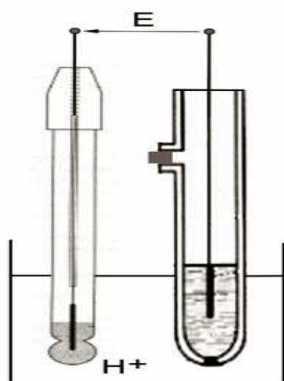
Roztworami buforowymi ( buforami) nazywa się mieszaniny roztworów soli i kwasów lub zasad przeciwdziałające zmianom pH roztworu. Roztwory buforowe można sporządzać samemu lub kupić gotowe, często są też na wyposażeniu pH-metrów. Jak wynika z danych zawartych w tabeli 8, pH zależy od temperatury. W związku z tym pH-metry posiadają ręczną lub automatyczną kompensację temperatury.

**Tabela 8.** Wpływ temperatury na pH roztworów buforowych [opracowanie własne]

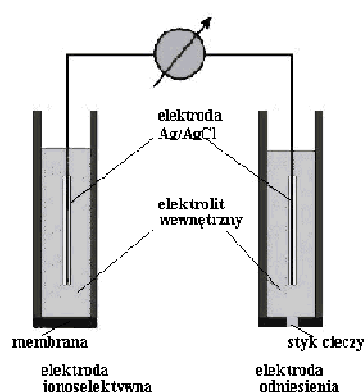
Typ roztworu buforowego	Skład roztworu buforowego	pH w temperaturze			
		0°C	10°C	25°C	38°C
wodorosole kwasów organicznych	wodoroftalan potasu 0,05 mol/dm <sup>3</sup>	4,01	4,00	4,00	4,02
mieszaniny wodnych roztworów słabych kwasów i ich soli z mocnymi zasadami	kwas octowy i octan sodu 0,01 mol/dm <sup>3</sup>	4,75	–	4,72	4,73
mieszaniny wodnych roztworów soli kwasu wieloprotonowego	wodorofosforan sodu i diwodorofosforan potasu 0,025 mol/dm <sup>3</sup>	6,98	6,92	6,86	6,84
mieszaniny wodnych roztworów słabych zasad i ich soli z mocnymi kwasami	wodorowęglan sodu i węglan sodu 0,025 mol/dm <sup>3</sup>	10,32	10,18	10,02	9,91

### Elektrody jonoselektywne

Pehametryczna elektroda szklana jest przedstawicielem (najstarszym i najdoskonalszym) rodziny tzw. elektrod jonoselektywnych. Tak jak elektroda szklana reaguje na wielkość stężenia jonów wodorowych, odpowiednie elektrody jonoselektywne reagują na stężenia, np.: jonów chlorkowych, bromkowych, jodkowych, sodowych, potasowych, amonowych, wapniowych i wielu innych.



Rys. 9. Zestaw do pomiaru pH [8]



Rys. 10. Zestaw do pomiaru pX [8]

### Elektrodami jonoselektywnymi nazywamy elektrody, na których powstaje potencjał w chwili zetknięcia materiału elektrody z roztworem zawierającym oznaczane jony

Nazwa obejmuje elektrody o różnym mechanizmie powstawania potencjału. Wspólną ich cechą jest to, że tylko jeden rodzaj jonów wywołuje powstanie potencjału w danej elektrodzie. W praktyce oznacza to, że zanurzona do roztworu badanego elektroda, np.: potasowa, pokazuje nam, jakie jest stężenie jonów potasowych w roztworze, bez względu na to, ile jest (i jakich) innych jonów w tym roztworze. Odpada więc cały żmudny i najczęściej długotrwały proces izolacji analitu w procesie przygotowania próbki do analizy. Zasada pomiaru jest podobna jak przy pomiarach pH. Tak zwana niepewność pomiarowa w tej technice analitycznej wynosi najczęściej kilka procent, a w mniej sprzyjających warunkach może dochodzić nawet do 30%. Tę niewątpliwą wadę niweluje z nawiązką prostota i szybkość dochodzenia do wyniku, pozwalająca na konstruowanie przenośnych przyrządów pozwalających określać np. skażenie wody naturalnej w przeciągu niespełna minuty (*in situ*, na miejscu w terenie). Stosowane do pomiaru miliwoltomierze, zwane ogólnie jonometrami lub pX-metrami, działają na takiej samej zasadzie jak pH-metry.

## Miareczkowanie potencjometryczne

Za pomocą pomiarów potencjometrycznych można kontrolować przebieg miareczkowań alkacymetrycznych, kompleksometrycznych, strąceniowych lub redoksometrycznych. Jedynym warunkiem stosowania tej techniki jest dobranie elektrody wskaźnikowej, która będzie reagowała bezpośrednio na zmiany stężeń zachodzące w trakcie miareczkowania (tabela 9).

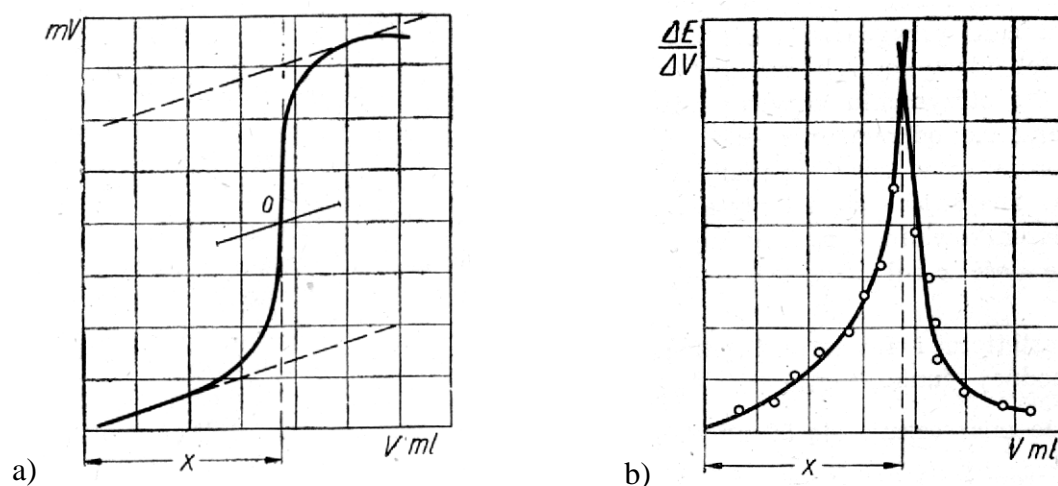
**Tabela 9.** Przykłady miareczkowania potencjometrycznego [opracowanie własne]

Typ reakcji	Elektrody		Zastosowanie
	wskaźnikowa	odniesienia	
zobojętnianie	szklana	kalomelowa/ chlorosrebrowa	miareczkowanie zasad i kwasów
strącanie	srebrowa	kalomelowa/ chlorosrebrowa	argentometria
kompleksowanie	Hg/Hg <sup>2+</sup>	kalomelowa	miareczkowanie roztworem EDTA : Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup>
oksydacyjno-redukcyjne	platynowa	kalomelowa	miareczkowanie titrantami: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>

Miareczkowanie potencjometryczne może być wykonywane różnymi technikami, z których najczęściej stosowana jest tzw. metoda klasyczna.

Miareczkowanie metodą klasyczną polega na pomiarze zmian potencjału odpowiednio dobranej elektrody wskaźnikowej w stosunku do elektrody porównawczej po każdej dodanej porcji odczynnika miareczkującego. Na początku miareczkowania zmiany stężenia substancji oznaczanej, a więc i zmiany potencjału, są niewielkie. Natomiast w pobliżu PR następuje znaczna zmiana stężenia, a co za tym idzie gwałtowny skok potencjału.

W trakcie miareczkowania notuje się objętości dodanego titranta i odpowiadające im zmiany potencjału. Wyniki pomiarów przedstawia się jako wykres zależności potencjału elektrody od objętości odczynnika miareczkującego  $E = f(V)$  i z tego wykresu odczytuje się objętość titranta odpowiadającą punktowi końcowemu miareczkowania.



**Rys. 11.** Wyznaczanie punktów końcowych miareczkowania potencjometrycznego [7. s. 359]

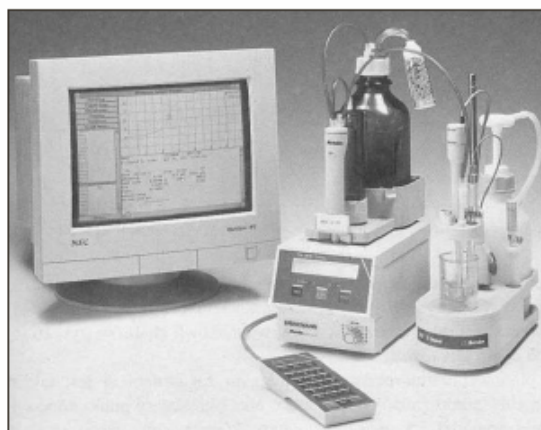
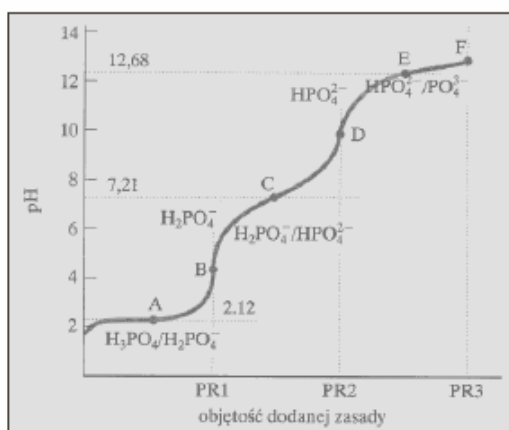
Krzywa miareczkowania potencjometrycznego metodą klasyczną ma charakterystyczny kształt litery „S” (rys. 11a).

Sposób wyznaczenia PK miareczkowania z krzywych potencjometrycznych może być różny. W przypadku symetrycznych krzywych o dużym skoku miareczkowania stosowana jest metoda graficzna, która polega na wykreśleniu prostych równoległych, stycznych do krzywej miareczkowania przed i po punkcie przeięcia i poprowadzeniu w połowie odległości między nimi trzeciej prostej równoległej. Rzutując punkt przecięcia tej prostej z krzywą miareczkowania na oś objętości otrzymuje się objętość titranta odpowiadająca PK miareczkowania (rys. 11a).

Inną stosowaną metodą jest metoda pierwszej pochodnej, w której oblicza się kolejne przyrosty potencjału ( $\Delta E$ ) przypadające na jednostkę objętości titranta ( $\Delta V$ ) i wykreśla zależność  $\Delta E/\Delta V = f(V)$  (rys. 11b).

W niektórych przypadkach, zamiast mierzyć SEM ogniwa pomiarowego w trakcie miareczkowania mierzy się zmiany pH. Taki sposób miareczkowania nazywamy pehametrycznym.

**Zmiana pH podczas miareczkowania kwasu fosforowego(V) mocną zasadą.**



**Automatyczny titrator dostępny w handlu.**

**Rys. 12.** Krzywa miareczkowania pehametrycznego [9]

**Rys. 13.** Zestaw do miareczkowania potencjometrycznego [9]

Cechy metod potencjometrycznych to:

- duża szybkość, ale stosunkowo niewielka dokładność,
- brak konieczności stosowania wskaźnika do miareczkowania,
- łatwość automatyzacji, możliwa daleko idąca miniaturyzacja.

Metody potencjometryczne, w szczególności jonoselektywne elektrody membranowe, stosować można wszędzie tam, gdzie wymagana jest stosunkowo duża prędkość pomiaru, duża selektywność pomiaru (skomplikowana matryca), konieczność pracy w przepływie, małe rozmiary czujnika oraz niezbyt wysoka dokładność analizy.

## 4.7.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Co to jest absorbancja?
2. Jaką metodą można wyznaczyć absorbancję?
3. Jaką wielkość mierzy się w konduktometrii?
4. Od czego zależy konduktancja elektrolityczna roztworu?
5. Na czym polega miareczkowanie konduktometryczne?
6. Czym charakteryzują się elektrody wskaźnikowe, a czym porównawcze?
7. Jaka jest zasada doboru elektrod w oznaczeniach potencjometrycznych?
8. Jak wyznacza się pH roztworu metodą potencjometryczną?
9. Na czym polega miareczkowanie potencjometryczne i pehametryczne?
10. Jakimi metodami wyznacza się PK w miareczkowaniu potencjometrycznym?

## 4.7.3. Ćwiczenia

### Ćwiczenie 1

Oznacz zawartość żelaza(III) w próbce metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem kompleksów rodankowych.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenia, powinieneś:

- 1) przygotować niezbędne odczynniki,
- 2) zapoznać się z obsługą spektrofotometru,
- 3) przygotować sprzęt i aparaturę,
- 4) wlać do kolb miarowych o pojemności 100 cm<sup>3</sup> wzorcowy roztwór żelaza(III) w ilości wskazanej w kolumnie 2 i uzupełnić wodą destylowaną do kreski,
- 5) przygotować 6 kolb stożkowych i opisać je kolejno cyframi 1–4 oraz próbą badaną i odnośnik,
- 6) przelać do kolb stożkowych przygotowane wzorce roztworu żelaza(III), do próby badanej roztwór żelaza(III) wlewa nauczyciel,
- 7) odmierzyć do każdej kolby po 10 cm<sup>3</sup> roztworu HCl, 0,5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i zamieszać,
- 8) dodać do każdej kolby po upływie 5 minut po 5 cm<sup>3</sup> roztworu rodanku potasowego (KSCN) i ponownie roztwór zamieszać,
- 9) zmierzyć dwukrotnie absorbancję na spektrofotometrze przy długości fali 480 nm wobec odnośnika,
- 10) zanotować wyniki, obliczyć wartość średnią absorbancji,

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
próbna	Fe(III) 0,1 mg/cm <sup>3</sup> (cm <sup>3</sup> )	Woda dest. (cm <sup>3</sup> )	HCl (cm <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> )	KSCN (cm <sup>3</sup> )	c <sub>Fe(III)</sub> (mg/100cm <sup>3</sup> )	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>sr</sub>
odnośnik	0	100	10	0,5	5	0			
1	0,3	do 100	10	0,5	5	0,03			
2	0,7	do 100	10	0,5	5	0,07			
3	1,2	do 100	10	0,5	5	0,12			
4	2,0	do 100	10	0,5	5	0,20			
próbna badana	0	0	10	0,5	5	x			

- 11) narysować krzywą kalibracyjną (należy posłużyć się średnią wartością zmierzonej absorbancji),
- 12) odczytać z krzywej wartość stężenia żelaza(III) w próbce badanej (mg/100 cm<sup>3</sup>).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny: kolby miarowe o pojemności 100 cm<sup>3</sup> – 4 szt., pipety wielomiarowa o pojemności 10 cm<sup>3</sup> i 2 cm<sup>3</sup>, kolby stożkowe – 6 szt., o pojemności 150 cm<sup>3</sup>, lejek szklany, tryskawka,
- spektrofotometr z instrukcją obsługi, kuwety o grubości 1 cm,
- odczynniki: woda destylowana, roztwór 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, roztwór HCl (1:1), wzorcowy roztwór Fe(III) 0,1 mg/cm<sup>3</sup>, roztwór 10% KSCN,
- papier milimetrowy lub komputer z programem Excel.

## Ćwiczenie 2

Oznacz zawartość wodorotlenku sodu w badanej próbce metodą miareczkowania konduktometrycznego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenia, powinienes:

- 1) przygotować niezbędne odczynniki,
- 2) zapoznać się z obsługą konduktometru,
- 3) przygotować sprzęt i aparaturę,
- 4) rozcieńczyć otrzymaną próbkę w kolbie miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 5) ustawić zlewkę (o pojemności 250 cm<sup>3</sup> zawierającą badany roztwór) na mieszadle magnetycznym, włożyć pręcik magnetyczny i dodać za pomocą pipety 10 cm<sup>3</sup> badanego roztworu,
- 6) zamocować naczynko konduktometryczne w łapie i opuścić tak, aby mieszadełko go nie potrącało,
- 7) dodać do roztworu z cylindra miarowego taką objętość wody destylowanej, aby elektroda konduktometryczna zanurzona była do poziomu określonego w instrukcji użytkowania konduktometru,
- 8) włączyć przyrząd, uruchomić mieszadło i odczytać wartość konduktancji,
- 9) miareczkować roztwór w zlewce roztworem HCl, dodając titrant porcjami po 0,2 cm<sup>3</sup>,
- 10) wymieszać po dodaniu każdej porcji odczynnika miareczkującego roztwór i zapisać odczytaną wartość konduktancji,
- 11) miareczkować roztwór tak długo, aż przewodnictwo osiągnie wartość większą od początkowej,
- 12) miareczkowanie powtórzyć, zwracając uwagę na to, żeby ilość dodanej wody destylowanej była taka sama jak w pierwszym oznaczeniu, a naczynko konduktometryczne było przed kolejnym zanurzeniem opłukane wodą destylowaną,
- 13) zapisać wyniki miareczkowania konduktometrycznego w tabeli,

l.p	Objętość titranta V <sub>HCl</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Konduktancja odczytana λ [mS]
1	0	
2	0,2	
	.....	

- 14) wykreślić krzywą miareczkowania, odkładając na osi X objętość kwasu solnego, a na osi Y wartość konduktancji  $\lambda$ ,
- 15) wyznaczyć z wykresu PK miareczkowania i odczytać objętość roztworu HCl odpowiadającą punktowi końcowemu miareczkowania,
- 16) zapisać równanie reakcji,
- 17) obliczyć gramową zawartość wodorotlenku sodu w próbce, wzorując się na obliczeniach z ćwiczenia 1 w punkcie 4.3.3. poradnika dla ucznia,
- 18) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny: kolba miarowa o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, pipeta o pojemności 10 cm<sup>3</sup>, biureta o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, zlewka o pojemności 150 cm<sup>3</sup>, lejek szklany, pręcik magnetyczny, tryskawka,
- mianowany roztwór HCl o stężeniu 1,00 mol/dm<sup>3</sup>,
- konduktometr z instrukcją obsługi, czujnik konduktometryczny,
- mieszadło magnetyczne,
- dziennik laboratoryjny.

### Ćwiczenie 3

Zmierz pH roztworów: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>aq, NH<sub>4</sub>Cl, CH<sub>3</sub>COOH.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenia, powinieneś:

- 1) przygotować niezbędne odczynniki,
- 2) przygotować sprzęt i aparaturę,
- 3) zbadać papierkiem wskaźnikowym przybliżoną wartość pH pierwszego z badanych roztworów,
- 4) wybrać po dwa roztwory buforowe tak, by jeden miał niższą, a drugi wyższą wartość pH od roztworu badanego,
- 5) połączyć elektrodę kombinowaną z pehametrem,
- 6) włączyć przyrząd i wykalibrować go na dwa roztwory buforowe zgodnie z instrukcją obsługi,
- 7) wlać roztwór badany do zlewki o pojemności 50 cm<sup>3</sup>,
- 8) zanurzyć elektrodę kombinowaną do roztworu i odczytać wartości pH,
- 9) powtórzyć czynności 4–10 dla każdego badanego roztworu,
- 10) zapisać wyniki pomiarów w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny: zlewki o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, tryskawka,
- zestaw roztworów buforowych papierki wskaźnikowe,
- pehametr z instrukcją obsługi, elektroda kombinowana,
- cztery roztwory badane każdy o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>.



#### Ćwiczenie 4

Oznacz zawartość kwasu solnego w badanej próbce metod miareczkowania potencjometrycznego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenia, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy, w tym środki ochrony indywidualnej,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt i aparaturę,
- 4) rozcieńczyć otrzymaną próbkę w kolbie miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 5) włożyć pręcik magnetyczny do wysokiej, wąskiej zlewki o pojemności 150 cm<sup>3</sup> i dodać za pomocą pipety 10 cm<sup>3</sup> badanego roztworu,
- 6) rozcieńczyć roztwór w zlewce wodą do objętości ok. 100 cm<sup>3</sup>,
- 7) ustawić zlewkę na mieszadle magnetycznym,
- 8) połączyć elektrodę kombinowaną z pehametrem i zanurzyć do roztworu,
- 9) włączyć przyrząd, uruchomić mieszadło i odczytać wartość potencjału,
- 10) dodawać z biurety, uprzednio przepłukanej i napełnionej roztworem wodorotlenku sodu, po 0,5 cm<sup>3</sup> titranta,
- 11) mieszać roztwór przez około 2 minuty, a następnie po wyłączeniu mieszadła, zmierzyć potencjał i zapisać odczytaną wartość potencjału po dodaniu każdej porcji odczynnika miareczkującego,
- 12) zmniejszyć objętości dodawanych porcji roztworu wodorotlenku sodu do 0,1–0,2 cm<sup>3</sup> z chwilą zwiększania się wartości potencjału,
- 13) zakończyć miareczkowanie, gdy po dużym skoku potencjału, kolejne porcje odczynnika dają tylko niewielkie i równe przyrosty potencjału,
- 14) zapisać w tabeli wyniki pomiarów i dokonać obliczeń wielkości wskazanych w tabeli:

L.p.	Objętość titranta $V_{\text{NaOH}}$ [cm <sup>3</sup> ]	Wartość potencjału $E$ [mV]	Obliczyć		
			$\Delta V$	$\Delta E$	$\Delta E/\Delta V$

- 15) wykreślić krzywą miareczkowania, odkładając na osi X objętość roztworu wodorotlenku sodu, a na osi Y – wartość potencjału,
- 16) sporządzić wykres zależności  $\Delta E/\Delta V = f(V)$ ,
- 17) wyznaczyć z wykresów PK miareczkowania (metodą graficzną oraz pierwszej pochodnej) i odczytać objętość roztworu NaOH odpowiadającą punktowi końcowemu miareczkowania,
- 18) zapisać równanie reakcji,
- 19) obliczyć zawartość kwasu solnego w próbce, wzorując się na ćwiczeniu 2 z rozdziału 4.3.2 poradnika dla ucznia,
- 20) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny: kolba miarowa o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, pipeta o pojemności 10 cm<sup>3</sup>, biureta o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, zlewka o pojemności 150 cm<sup>3</sup>, lejek szklany, pręcik magnetyczny, tryskawka,
- mianowany roztwór NaOH o stężeniu 0,100 mol/dm<sup>3</sup>,
- pehametr z instrukcją obsługi, elektroda kombinowana,
- mieszadło magnetyczne.

## Ćwiczenie 5

Oznacz % zawartość kwasu ortofosforowego(V) w Coca-Coli metodą miareczkowania pehametrycznego. Oblicz zawartość kwasu w próbce, uwzględniając, że  $1 \text{ cm}^3$  roztworu NaOH o stężeniu  $0,100 \text{ mol/dm}^3$  odpowiada  $4,8998 \text{ mg}$  kwasu ortofosforowego(V).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenia, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy, w tym zgromadzić środki ochrony indywidualnej zgodnie z kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) odważyć dokładnie ok.  $50 \text{ g}$  Coca-Coli w wysokiej, wąskiej zlewce o pojemności  $150 \text{ cm}^3$ ,
- 4) podgrzewać delikatnie roztwór, aż do usunięcia ditlenku węgla, a następnie ostudzić pod przykryciem,
- 5) przygotować aparaturę:
  - włączyć pehametr do pomiarów pH, wykalibrować przyrząd nalewając do zlewki około  $50 \text{ cm}^3$  buforu,
  - ostrożnie wrzucić pręcik magnetyczny i zanurzyć elektrodę kombinowaną,
  - włączyć mieszadło na kilka minut,
  - po wyłączeniu mieszadła ustawić wskazania pehametru na  $\text{pH} = 4,00$  przy pomocy pokrętła kalibracji, (położenia tego pokrętła nie zmieniać w trakcie pomiarów),
- 6) dodać do ostudzonego roztworu  $25 \text{ cm}^3$  wody destylowanej, włożyć pręcik magnetyczny i zanurzyć elektrodę kombinowaną,
- 7) miareczkować roztworem NaOH dodając go po  $0,1 \text{ cm}^3$  po dodaniu każdej porcji odczynnika miareczkującego mieszać roztwór przez 2–3 minuty i zapisać odczytaną wartość pH,
- 8) przerwać miareczkowanie, w momencie jeżeli pH roztworu będzie zasadowe, a zmiany pH będą małe,
- 9) zapisać w tabeli wyniki pomiarów i dokonać obliczeń wielkości wskazanych w tabeli:

l.p.	Objętość titranta $V_{\text{NaOH}} [\text{cm}^3]$	Wartość pH	l.p.	Objętość titranta $V_{\text{NaOH}} [\text{cm}^3]$	Wartość pH
1					
....			.. n		

- 10) wykreślić krzywą miareczkowania, odkładając na osi X objętość roztworu wodorotlenku sodu, a na osi Y wartość pH,
- 11) sporządzić wykres zależności  $\text{pH} = f(V)$ , wykres przeanalizować porównując go z wykresem na rysunku 12 z Poradnika dla ucznia,
- 12) wyznaczyć z wykresu PK miareczkowania metodą graficzną i odczytać objętość roztworu NaOH odpowiadającą punktowi końcowemu miareczkowania, przy drugim przegięciu krzywej miareczkowania,
- 13) obliczyć zawartość kwasu ortofosforowego(V) w Coca-Coli,
- 14) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny: kolba miarowa o pojemności  $100 \text{ cm}^3$ , pipeta o pojemności  $10 \text{ cm}^3$ , biureta o pojemności  $25 \text{ cm}^3$ , zlewka o pojemności  $150 \text{ cm}^3$ , lejek szklany, pręcik magnetyczny, tryskawka,

- mianowany roztwór NaOH o stężeniu 0,1000 mol/dm<sup>3</sup>,
- pehametr z instrukcją obsługi, bufor o pH = 4,00,
- elektroda kombinowana,
- mieszadło magnetyczne.

#### 4.7.4. Sprawdzian postępów

##### Czy potrafisz:

	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) wykonać oznaczenie zawartości substancji w badanej próbce spektrofotometryczną metodą krzywej wzorcowej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wykonać oznaczenie zawartości substancji w próbce metodą miareczkowania konduktometrycznego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wykonać oznaczenie zawartości substancji w próbce metodą miareczkowania potencjometrycznego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) zmierzyć wartość pH roztworu?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) sporządzić wykres krzywej miareczkowania konduktometrycznego i wyznaczyć PK miareczkowania?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) sporządzić wykres krzywej miareczkowania potencjometrycznego i wyznaczyć PK miareczkowania metodą graficzną i pierwszej pochodnej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) sporządzić wykres krzywej wzorcowej spektrofotometrycznego oznaczania jonów Fe <sup>3+</sup> i odczytać z niej stężenie jonów Fe <sup>3+</sup> w badanym roztworze?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) zapisać równania reakcji zachodzących podczas wykonywania oznaczeń: jonów Fe <sup>3+</sup> metodą spektrofotometryczną, wodorotlenku sodu metodą konduktometryczną, kwasu solnego metodą potencjometryczną?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9) obliczyć i zinterpretować wyniki przeprowadzonych analiz?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## 5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ

### INSTRUKCJA DLA UCZNIĄ

1. Przeczytaj uważnie instrukcję.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
4. Test zawiera 20 zadań. Do każdego zadania dołączone są 4 możliwości odpowiedzi. Tylko jedna jest prawidłowa.
5. Udzielaj odpowiedzi na załączonej karcie odpowiedzi, stawiając w odpowiedniej rubryce znak X. W przypadku pomyłki należy błędną odpowiedź zaznaczyć kółkiem, a następnie ponownie zakreślić odpowiedź prawidłową.
6. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz miał satysfakcję z wykonanego zadania.
7. Jeśli udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci wolny czas.
8. Na rozwiązanie testu masz 45 minut.

**Powodzenia!**

### ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

1. Najpoważniejsze źródło błędów w analizie ilościowej to etap
  - a) pobierania i przygotowania próbek.
  - b) przechowywania próbek.
  - c) mianowanie roztworów.
  - d) wykonania pomiarów.
2. Z różnych worków dużej partii nawozu, pobrano 40 próbek po 0,5 kg każda. Pobrany nawóz zmieszano uzyskując
  - a) próbki analityczne.
  - b) próbki pierwotne.
  - c) próbki średnie.
  - d) próbę ogólną.
3. Pobieranie i przechowywanie próbek wody wymaga stosowania określonych normami procedur. Niezgodne z procedurami jest następujące postępowanie, gdy
  - a) próbki przechowywano przez tydzień w temperaturze pokojowej.
  - b) naczynia do poboru przepłukano analizowaną wodą.
  - c) próbki opisano – data, miejsce i godzina poboru.
  - d) próbki do poszczególnych oznaczeń utrwalono.
4. Bezpośrednio przed napełnieniem biurety titrantem należy ją przemyć
  - a) roztworem badanym.
  - b) wodą destylowaną.
  - c) alkoholem.
  - d) titrantem.

5. W celu usunięcia tłustych zanieczyszczeń ze szklanych naczyń miarowych należy jako środka myjącego użyć
- chromiankę, którą następnie wylać do zlewu, wypłukać wodą wodociągową a następnie destylowaną, pozostawić do wyschnięcia.
  - detergent, wypłukać wodą wodociągową a następnie destylowaną, pozostawić do wyschnięcia.
  - detergent, wypłukać wodą wodociągową następnie destylowaną, wstawić do gorącej suszarki do wyschnięcia.
  - detergent, wypłukać wodą wodociągową a następnie acetonem, wstawić do gorącej suszarki do wyschnięcia.
6. Do sporządzania roztworów mianowanych należy użyć substancje oznaczone jako
- techn.
  - cz.
  - cz.d.a
  - cz.ch.
7. Do sporządzenia  $500 \text{ cm}^3$  roztworu o stężeniu  $0,100 \text{ mol/dm}^3$  należy zastosować
- kolbę Erlenmayera.
  - cylinder miarowy.
  - kolbę miarową.
  - zlewkę wysoką.
8. Roztwór  $\text{AgNO}_3$  o dokładnym stężeniu można sporządzić z fabrycznie przygotowanych odważek analitycznych zawierających 0,05 mola  $\text{AgNO}_3$ . Aby otrzymać  $500 \text{ cm}^3$  roztworu o stężeniu  $0,100 \text{ mol/dm}^3$  należy użyć
- 1 odważkę.
  - 2 odważki.
  - 3 odważki.
  - 4 odważki.
9. W punkcie równoważnikowym miareczkowania kwasu octowego zasadą sodową, powstaje sól hydrolizująca z odczynem zasadowym. W tym przypadku, jako wskaźnik powinien być zastosowany

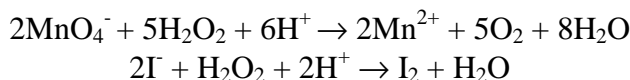
	Wskaźnik	Zakres pH, w którym wskaźnik zmienia barwę
a)	Oranż metylowy	3,1–4,4
b)	Czerwień metylowa	4,2–6,2
c)	Błękit bromotymolowy	6,7–7,6
d)	Fenoloftaleina	8,0–10,0

10. Miareczkowano różne próbki kwasu octowego stosując biuretę o pojemności  $50 \text{ cm}^3$ . Biureta o tej pojemności została dobrana prawidłowo w przypadku, jeżeli objętość titranta wyniosła
- $10,0 \text{ cm}^3$ .
  - $20,5 \text{ cm}^3$ .
  - $35,8 \text{ cm}^3$ .
  - $49,5 \text{ cm}^3$ .

11. Na zobojętnienie  $15 \text{ cm}^3$  roztworu NaOH o stężeniu  $0,2 \text{ mol/dm}^3$  zużyto  $30 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu solnego (HCl). Stężenie titranta wynosiło

- a)  $0,2 \text{ mol/dm}^3$ .
- b)  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .
- c)  $0,02 \text{ mol/dm}^3$ .
- d)  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ .

12. Nadtlenek wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$  w przedstawionych równaniach reakcji pełni następujące role



- a) w pierwszej i drugiej jest titrantem.
- b) w pierwszej i drugiej jest substancją badaną.
- c) w pierwszej jest titrantem, a w drugiej – substancją badaną.
- d) w pierwszej jest substancją badaną, a w drugiej – titrantem.

13. Termin *analiza kompleksometryczna* oznacza, że

- a) wykonywana jest analiza ilościowa i jakościowa badanej próbki
- b) wykonywana jest analiza ilościowa wszystkich składników próbki.
- c) oznaczane są kationy metali z zastosowaniem EDTA jako titranta.
- d) analityk wykonuje badanie począwszy od pobrania próbek aż do oceny produktu.

14. Na zmiareczkowanie magnezu wobec czerni eriochromowej T w  $200 \text{ cm}^3$  wody zużyto  $40,0 \text{ cm}^3$  roztworu EDTA o stężeniu  $0,02 \text{ mol/dm}^3$ . Zawartość magnezu w  $1 \text{ dm}^3$  wody wynosi

$$m_{\text{Mg}} = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot C_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{Mg}} \cdot 5}{1000}$$

$$M_{\text{Mg}} = 24 \text{ g/mol}$$

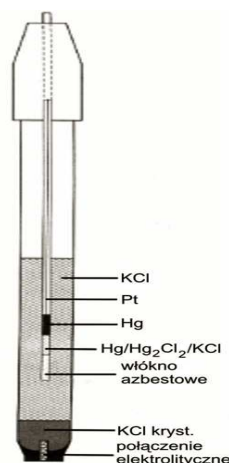
- a) 0,0960 g.
- b) 0,0192 g.
- c) 0,1920 g.
- d) 0,9600 g.

15. Związki miedzi, o zabarwieniu niebieskim, oznacza się absorpcyjometrycznie w zakresie promieniowania

- a) UV.
- b) VIS.
- c) IR.
- d) UV i VIS.

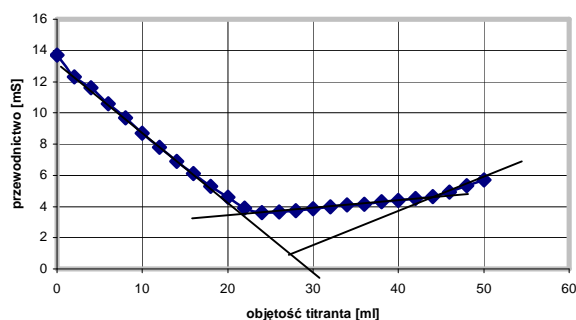
16. Na rysunku przedstawiona jest elektroda

- a) uniwersalna.
- b) kalomelowa.
- c) kombinowana.
- d) chlorosrebrowa.



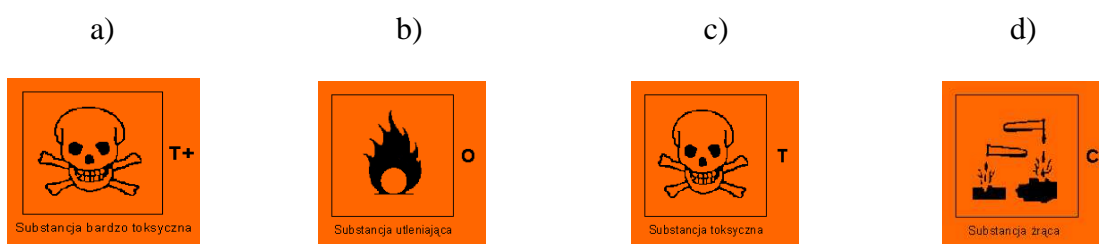
17. Zawartość jonów fluorkowych w kwaśnych ściekach, zawierających duże ilości jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ , można bez rozdziału składników, oznaczyć
- konduktometrycznie – miareczkując roztworem  $\text{AgNO}_3$ .
  - argentometrycznie – miareczkując roztworem  $\text{AgNO}_3$  wobec  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  jako wskaźnika.
  - potencjometrycznie – z zastosowaniem drutu srebrnego jako elektrody wskaźnikowej.
  - potencjometrycznie – z zastosowaniem elektrody fluorkowej jako elektrody wskaźnikowej.

18. Poniższy wykres przedstawia
- miareczkowanie pehametryczne.
  - miareczkowanie potencjometryczne.
  - miareczkowanie konduktometryczne.
  - spektrofotometryczną krzywą wzorcową.



19. Poniższy opis manganianu(VII) potasu w karcie charakterystyki tej substancji informuje, że  $\text{KMnO}_4$  powinien być oznakowany jako

*Nie wykonywać prac z otwartym ogniem, nie palić, nie używać narzędzi iskrzących i odzieży z tkanin podatnych na elektryzację, chronić pojemniki przed nagrzaniem, instalować urządzenia elektryczne w wykonaniu przeciwwybuchowym. Unikać kontaktów z palnymi i redukującymi substancjami*



20. Roztwór  $\text{KMnO}_4$  powinien być przechowywany
- pod zamknięciem, w szczelnym opakowaniu chroniąc od światła, z dala od źródeł ognia i ciepła.
  - pod dygestorium, w butelce z ciemnego szkła w obecności, np. sodu zanurzonego w nafcie.
  - w opakowaniu z tworzywa sztucznego, na półce stołu laboratoryjnego.
  - w szczelnej butelce z ciemnego szkła, na półce stołu laboratoryjnego.

# KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko .....

## Wykonywanie podstawowych analiz ilościowych

Zakreśl poprawną odpowiedź.

Nr zadania	Odpowiedź				Punkty
1	a	b	c	d	
2	a	b	c	d	
3	a	b	c	d	
4	a	b	c	d	
5	a	b	c	d	
6	a	b	c	d	
7	a	b	c	d	
8	a	b	c	d	
9	a	b	c	d	
10	a	b	c	d	
11	a	b	c	d	
12	a	b	c	d	
13	a	b	c	d	
14	a	b	c	d	
15	a	b	c	d	
16	a	b	c	d	
17	a	b	c	d	
18	a	b	c	d	
19	a	b	c	d	
20	a	b	c	d	
Razem:					



## 6. LITERATURA

1. Ciesielski W., Zakrzewski R., Skrzypek S.: Laboratorium analizy instrumentalnej. WUŁ, Łódź 2002
2. Jarosz M., Malinowska E.: Pracownia chemiczna. Analiza instrumentalna. WSiP, Warszawa 1994
3. Klepaczko-Filipiak B.: Badania chemiczne. Analiza ilościowa substancji. WSiP, Warszawa 1998
4. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna. Tom 2. Chemiczne metody analizy ilościowej. PWN, Warszawa 2005
5. Rubel S.: Pracownia chemiczna. Analiza ilościowa. WSiP, Warszawa 1993
6. Szyszko E.: Instrumentalne metody analityczne. PZWL, Warszawa 1982
7. Zespół redakcyjny: Poradnik chemika analityka. Tom 1. WNT Warszawa 1994

### Strony internetowe

8. [www.chem.univ.gda.pl/](http://www.chem.univ.gda.pl/)
9. [www.home.agh.edu.pl](http://www.home.agh.edu.pl)
10. [www.gbcpolska.pl/sympozja/pdfy/slesin2006](http://www.gbcpolska.pl/sympozja/pdfy/slesin2006)
11. [www.biochigen.slam.katowice.pl/](http://www.biochigen.slam.katowice.pl/)