



MINISTERSTWO EDUKACJI
NARODOWEJ



Urszula Żłobińska

Wykonywanie analiz ilościowych 311[31].O1.04

Poradnik dla ucznia

Wydawca
Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy
Radom 2006

„Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego”

Recenzenci:
prof. nadzw. dr hab. Witold Ciesielski
dr Władysław Goworek

Opracowanie redakcyjne:
mgr inż. Małgorzata Urbanowicz

Konsultacja:
dr inż. Bożena Zając

Korekta:

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 311[31].O1.04 „Wykonywanie analiz ilościowych” zawartej w modułowym programie nauczania dla zawodu technik technologii chemicznej 311[31].

Wydawca
Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2006

„Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego”

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	3
2. Wymagania wstępne	5
3. Cele kształcenia	6
4. Materiał nauczania	7
4.1. Zasady pracy w laboratorium. Znaczenie i metody analizy ilościowej. Błędy i dokładność oznaczania	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	11
4.1.3. Ćwiczenia	11
4.1.4. Sprawdzian postępów	12
4.2. Klasyfikacja klasycznych metod analizy ilościowej Przygotowywanie i przechowywanie odczynników stosowanych do analiz ilościowych	13
4.2.1. Materiał nauczania	13
4.2.2. Pytania sprawdzające	15
4.2.3. Ćwiczenia	16
4.2.4. Sprawdzian postępów	17
4.3. Alkacymetria	18
4.3.1. Materiał nauczania	18
4.3.2. Pytania sprawdzające	21
4.3.3. Ćwiczenia	21
4.3.4. Sprawdzian postępów	24
4.4. Redoksymetria	25
4.4.1. Materiał nauczania	25
4.4.2. Pytania sprawdzające	31
4.4.3. Ćwiczenia	31
4.4.4. Sprawdzian postępów	35
4.5. Kompleksometria	36
4.5.1. Materiał nauczania	36
4.5.2. Pytania sprawdzające	39
4.5.3. Ćwiczenia	40
4.5.4. Sprawdzian postępów	40
4.6. Miareczkowa analiza strąceniowa	42
4.6.1. Materiał nauczania	42
4.6.2. Pytania sprawdzające	43
4.6.3. Ćwiczenia	43
4.6.4. Sprawdzian postępów	44
4.7. Charakterystyka fizykochemicznych metod analitycznych	45
4.7.1. Materiał nauczania	45
4.7.2. Pytania sprawdzające	55
4.7.3. Ćwiczenia	55
4.7.4. Sprawdzian postępów	60
5. Sprawdzian osiągnięć	61
6. Literatura	66

1. WPROWADZENIE

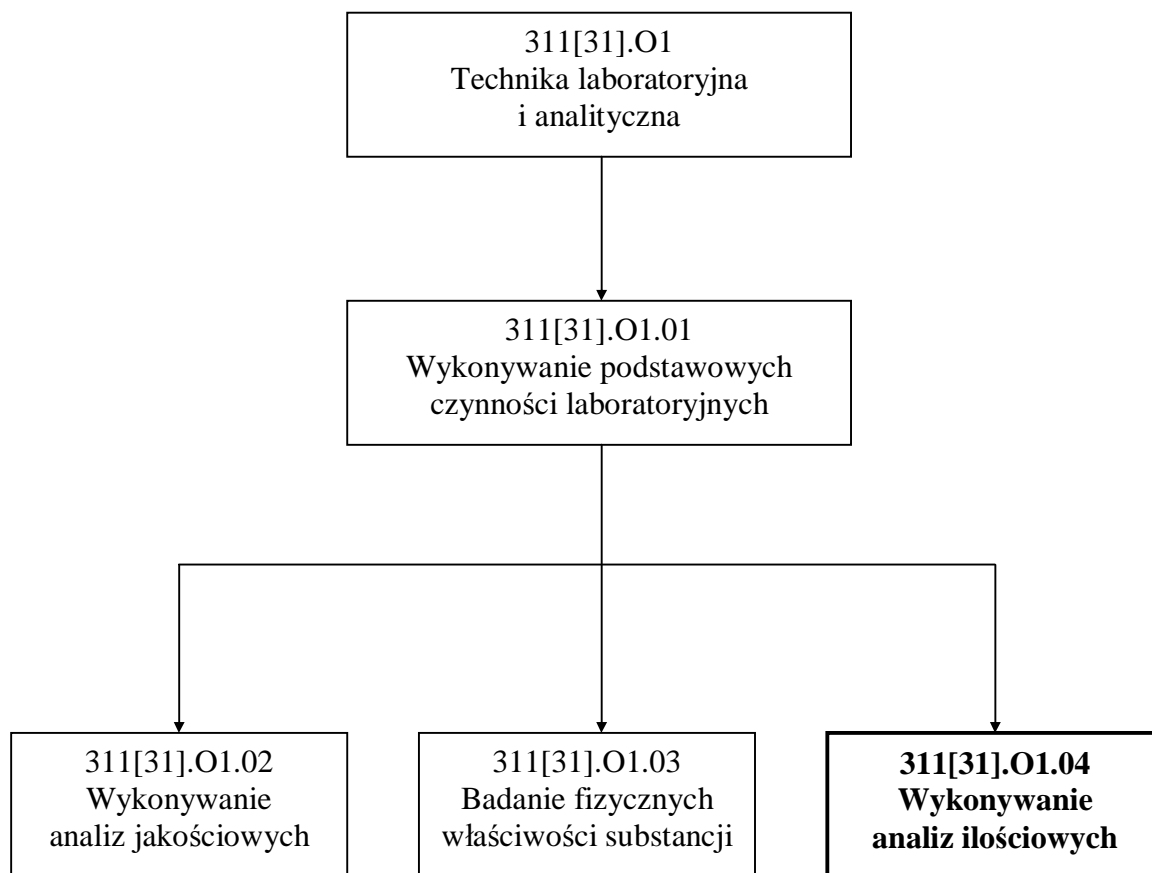
Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy i umiejętności z zakresu analizy ilościowej, metod badania składu ilościowego substancji chemicznych, a także ułatwi Ci wykonanie ćwiczeń, opis analiz i interpretację wyników.

W poradniku zamieszczono:

- wymagania wstępne, czyli wykaz niezbędnych umiejętności i wiedzy, które powinieneś mieć opanowane, aby przystąpić do realizacji tej jednostki modułowej,
- cele kształcenia, jakie powinieneś osiągnąć w wyniku procesu kształcenia, materiał
- nauczania, który umożliwi Ci samodzielne przygotowanie się do wykonania ćwiczeń i zaliczenia sprawdzianów. Obejmuje on wiadomości, dotyczące opisu analiz badania składu ilościowego substancji chemicznych metodą miareczkową: klasyczną i instrumentalną, pytania sprawdzające wiedzę potrzebną do wykonania analiz, tematy ćwiczeń, sposoby wykonania ćwiczeń, wyposażenie stanowisk pracy oraz sprawdzian postępów,
- sprawdzian osiągnięć, umożliwiający sprawdzenie Twoich umiejętności ukształtowanych podczas realizacji tej jednostki modułowej. Zaliczenie sprawdzianu potwierdzi osiągnięcie celów kształcenia,
- literaturę.

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 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, iloczyn rozpuszczalności, 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,
- scharakteryzować klasyczne metody 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,
- przygotować roztwory o określonym stężeniu,
- wykonać czynności laboratoryjne prowadzące do określenia zawartości substancji w badanej próbce,
- przeprowadzić miareczkowanie potencjometryczne i konduktometryczne,
- wykonać pomiary kolorymetryczne,
- zmierzyć wartość pH roztworu,
- zapisać równania reakcji zachodzących podczas wykonywania analiz,
- wykorzystać w sposób racjonalny sprzęt i aparaturę laboratoryjną,
- wykorzystać w sposób racjonalny substancje i czynniki energetyczne,
- sporządzić dokumentację laboratoryjną,
- obliczyć i zinterpretować wyniki przeprowadzonych analiz,
- zastosować przepisy bhp oraz ochrony przeciwpożarowej podczas wykonywania prac laboratoryjnych.

4. MATERIAŁ NAUCZANIA

4.1. Zasady pracy w laboratorium Znaczenie i metody analizy ilościowej Błędy i dokładność oznaczania

4.1.1. Materiał nauczania

Analiza ilościowa zajmuje się określaniem zawartości jednego bądź kilku składników znajdujących się w badanej próbce.

Oznaczenia ilościowe znajdują bardzo szerokie zastosowanie. Trudno sobie wyobrazić dziedzinę gospodarki i życia, w której nie byłyby potrzebne wyniki analizy ilościowej.

W gospodarce zarówno przemysł wydobywczy, jak i produkcja przemysłów: hutniczego, maszynowego, elektrochemicznego, chemicznego, farmaceutycznego itp. wymaga kontroli jakości surowców i gotowych produktów, sprawdzania, czy odpowiadają ustalonym normom.

W rolnictwie oraz gospodarce żywnościowej również niezbędna jest stała kontrola analityczna.

W medycynie ustalając diagnozy trzeba, przeprowadzać wiele i to nieraz bardzo skomplikowanych badań analitycznych.

Badanie stanu środowiska i zachodzących zmian w jego zanieczyszczeniu musi uwzględniać wiarygodne wyniki analityczne. Obejmuje to szeroki zakres materiałów środowiska (woda, powietrze, gleba, rośliny). Na pozór odległe od chemii dziedziny życia jak prawo i kultura korzystają z analizy chemicznej, np. kryminalistyka opiera się często w dowodach na bardzo dokładnej, śladowej analizie ilościowej. Również autentyczność antyków ustala się przez analizę.

Zasady pracy w laboratorium analiz ilościowych

Praca w laboratorium analitycznym wymaga przestrzegania przepisów porządkowych oraz zasad bezpieczeństwa pracy, jak również podstawowych wiadomości o udzielaniu pierwszej pomocy w nagłych przypadkach.

Do właściwego przeprowadzania analizy ilościowej konieczne jest posługiwanie się właściwym sprzętem laboratoryjnym.

Do dozowania oraz dokładnego odmierzania objętości cieczy używa się kolb miarowych, pipet i biuret. Są to naczynia szklane o określonej objętości, wykalibrowane w temperaturze 20°C. Do odmierzania przybliżonych objętości stosuje się cylindry miarowe.

Do pobierania i przenoszenia roztworów z jednego naczynia do drugiego służą pipety. Produkowane są pipety: o stałej objętości i z podziałką umożliwiającą dowolne dozowanie cieczy oraz automatyczne z wymiennymi końcówkami. Pipety kalibrowane są na wylew w ten sposób, że objętość cieczy wypływającej swobodnie (bez wydmuchiwania) odpowiada nominalnej objętości cieczy.

Przenoszenie cieczy przy użyciu pipety musi odbywać się w sposób obowiązujący w laboratorium analitycznym. W celu prawidłowego pipetowania należy:

- czystą pipetę, przemytą wodą destylowaną i suchą z zewnątrz, zanurzyć w cieczy,
- wciągnąć ok. 1/5 pojemności pipety i wylać (płukanie przeprowadzić dwukrotnie),
- napełnić pipetę powyżej kreski, zakryć górny otwór palcem wskazującym,
- podnieść pipetę na wysokość oczu i powoli spuszczać nadmiar cieczy, aż do momentu, gdy menisk – dolny w przypadku cieczy bezbarwnych lub górny – dla cieczy intensywnie zabarwionych, pokryje się z kreską miarową.

- przenieść pipetę do przygotowanego naczynia i odchylając palec wypuścić ciecz, najlepiej po wewnętrznej ściance naczynia,
- odczekać kilkanaście sekund (nie wydmuchiwać, nie wytrząsać), aż ciecz spłynie pod własnym ciężarem.

Do wciągania cieczy do pipety należy używać gruszek gumowych lub nasadek [4].

Biurety służą do dokładnego dozowania roztworów w analizie miareczkowej. Są to długie, wąskie rurki z podziałką, zamkniętą u dołu doszlifowanym kranem. Zwężenie końca biurety umożliwia dozowanie roztworu małymi kroplami. Poziom cieczy odczytuje się podobnie jak w przypadku pipet.

Czynność dodawania roztworu odczynnika z biurety do roztworu analizowanego małymi porcjami (miareczkami) nazywa się miareczkowaniem.

Przed przystąpieniem do miareczkowania należy sprawdzić czystość biurety oraz szczelność kranu. Gdy biureta jest czysta, wlana ciecz zwilża ścianki równomiernie nie pozostawiając na nich kropli. Biuretę umieszcza się pionowo w łapie statywu.

Roztwór do biurety wlewa się za pomocą lejka, który należy wyjąć przed przystąpieniem do miareczkowania. Po kilkukrotnym przepłukaniu biurety małymi porcjami roztworu, którym będzie się miareczkować, napełnia się biuretę powyżej kreski zerowej. Często w zwężonej części biurety pozostaje pęcherzyk powietrza. Należy go usunąć przez całkowite otwarcie kranu i wypuszczenie niewielkiej ilości roztworu. Następnie doprowadza się poziom cieczy w biurecie do położenia zerowego. Produkowane są również biurety z automatycznie ustalającym się zerem [2].

Przed rozpoczęciem miareczkowania pod wylot biurety podstawią się kolbę stożkową z próbką badaną na kartce papieru i cały czas mieszając roztwór prawą ręką, lewą przekręca się kran spuszczać roztwór odczynnika z biurety kroplami. Pod koniec miareczkowania opłukuje się ścianki kolby wodą destylowaną z tryskawki i kończy miareczkowanie w momencie zmiany barwy wskaźnika.

Kolby miarowe służą do przygotowania roztworu o dokładnej objętości. Kalibrowane są na wlew. Termin ten oznacza, że objętość cieczy wylana z kolby nie odpowiada objętości zaznaczonej na kolbie, ponieważ jest mniejsza o objętość cieczy pozostającej na ściankach. Dlatego nie można traktować kolby miarowej jako naczynia do odmierzania objętości [4].

Przy sporządzaniu lub rozcieńczaniu roztworów w kolbie miarowej należy pamiętać, że mogą zająć zjawiska kontrakcji, zwiększanie objętości lub zmiana temperatury roztworu. W związku z tym napełnia się kolbę początkowo jedynie do 4/5 objętości i dopiero po dokładnym wymieszaniu roztworu i doprowadzeniu do temperatury otoczenia dopełnia do kreski wkraplając ostrożnie wodę z pipety. Szczególną uwagą należy zwrócić na właściwe wymieszanie roztworu, gdyż niejednorodność roztworu w kolbie może być przyczyną dużych błędów w analizie.

Objętość naczyń miarowych odczytuje się z poziomu cieczy względem kreski kalibrującej. Podczas tej czynności oko powinno znajdować się na poziomie menisku, celem uniknięcia błędu paralaksy.

Podczas wykonywania prac analitycznych często wykonuje się zadania, w których używa się kolb miarowych do sporządzania roztworu badanej próbki, a następnie pobiera pipetą część roztworu do analizy. Objętości cieczy odmierzone tymi naczyniami, mimo dokładnej kalibracji, są obarczone błędem. Błąd ten można zmniejszyć wyznaczając tzw. współmierność kolby z pipetą. Wyznaczenie tej wielkości polega na wagowym oznaczeniu masy wody zawartej w kolbie i wody mieszczącej się w pipecie. Wzajemny stosunek tych wielkości stanowi współmierność. Przy obliczaniu wyników analizy uwzględnia się tę wielkość jako stały mnożnik, pod warunkiem, że kolba i pipeta nie zostaną zmienione [4].

Podstawowym przyrządem w analizie ilościowej jest waga analityczna. Zwykle wagi analityczne pozwalają ważyć masy do 200 g z dokładnością 0,1 mg.

Waga analityczna jako urządzenie precyzyjne wymaga odpowiedniej obsługi oraz warunków, w jakich jest umieszczona. Powinna być umieszczona w pomieszczeniu wolnym od zanieczyszczeń chemicznych oraz od wstrząsów.

Substancje należy ważyć w naczynkach wagowych.

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.

Metody analizy ilościowej

Metody analizy ilościowej dzieli się na dwa podstawowe rodzaje:

- analizę klasyczną (chemiczną),
- analizę instrumentalną.

Analiza klasyczna obejmuje metody oparte na reakcjach chemicznych, w których stosuje się pomiar masy (analiza wagowa) lub objętości (analiza miareczkowa). Są to metody stosowane zwykle do oznaczania składników głównych próbki.

Analiza instrumentalna polega na pomiarze zmiennej właściwości fizykochemicznej lub fizycznej układu, która jest proporcjonalna do stężenia oznaczanego składnika w roztworze.

Metody instrumentalne w porównaniu z metodami chemicznymi odznaczają się szybkością wykonania i obiektywnością pomiaru (najczęściej za pomocą miernika elektrycznego). Dodatkową zaletą tych metod jest możliwość łatwej automatyzacji i przetwarzania ich na metody ciągłe. Pozwala to na stałą kontrolę przebiegu procesów przemysłowych. Metody chemiczne są jednak dokładniejsze i niezastąpione przy przygotowaniu wzorców stosowanych następnie w analizach instrumentalnych [4].

Błędy w analizie ilościowej, dokładność oznaczenia

Każdy wynik oznaczenia ilościowego obciążony jest pewnym błędem, tzn. wykazuje różnicę między zawartością rzeczywistą a otrzymanym wynikiem. Ważne jest, żeby analityk mógł ocenić otrzymany przez siebie wynik, przeanalizować poszczególne etapy oznaczenia i zdać sobie sprawę, jakie błędy, jakiej wielkości i kiedy mógł je popełnić. Które z nich można zaniedbać, a które należy ograniczyć lub wyeliminować. Jest to sprawa trudna, wymagająca dużego doświadczenia, gdyż nawet doświadczony analityk nie zawsze potrafi wskazać źródło błędu.

Błędy podzielić można według kilku kryteriów:

- błędy systematyczne – stale powtarzające się. Takie błędy powodują, że otrzymany wynik jest zawsze dodatni lub ujemny w stosunku do zawartości rzeczywistej. Przyczyny błędu mogą być różne, łatwo jest je stwierdzić, wyeliminować lub zmniejszyć,
- błędy przypadkowe – bardzo trudne do wykrycia, powodujące że jeden wynik jest zawyżony, drugi zaniżony. Mogą być spowodowane zmianami warunków otoczenia, zanieczyszczeniem lub wypryśnięciem próbki,
- błąd bezwzględny – określa różnicę między średnim wynikiem oznaczenia a wartością rzeczywistą,
- błąd względny – określa stosunek błędu bezwzględnego do wartości rzeczywistej i wyrażony jest w procentach.

W analizowanej próbce było 0,2345 g wodorotlenku sodu, a w wyniku analizy miareczkowej otrzymano wynik 0,2341 g.

Błąd bezwzględny wynosi $0,2345 \text{ g} - 0,2341 \text{ g} = 0,0004 \text{ g}$, a błąd względny:

$$\frac{0,0004 \text{ g}}{0,2345 \text{ g}} \cdot 100 \% = 0,17\%$$

Istotny jest również podział na błędy nieokreślone i określone.

Błędy nieokreślone wynikają z niemożliwości skontrolowania czynności lub pomiarów.

Błędy określone dzielą się na:

- błędy metodyczne – związane z wybraną metodą postępowania, oznaczania i z chemizmem stosowanej reakcji. Wykonujący analizę nie ma na te błędy wpływu,
- błędy operacyjne – spowodowane są nieprzebraniem przepisu analitycznego, mało staranną pracą albo chęcią uproszczenia lub przyspieszenia toku analizy. Do najczęstszych błędów operacyjnych należą: nieprawidłowe pobieranie próbki, straty w poszczególnych etapach analizy (np. nieilościowe przeniesienie osadu, zbyt szybkie miareczkowanie), złe skalibrowanie naczyń miarowych, błąd ważenia, pipetowania i dopełniania roztworu w kolbie miarowej, niewłaściwy odczyt wskazań przyrządów pomiarowych, nieumiejętność sporządzania wykresów,
- błędy aparaturowe – dzielą się na błędy wewnętrzne i zewnętrzne. Błędy wewnętrzne związane są albo z błędami konstrukcyjnymi, albo wadliwymi wskazaniami aparatury. Błędy takie wymagają ingerencji fachowca, który musi je usunąć. Błędy zewnętrzne są związane z oddziaływaniem na aparat czynników zewnętrznych jak temperatura, ciśnienie, wilgoć.

Dopuszczalna wielkość błędu 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.

Za dokładne uważane są wyniki, które zostały wyliczone jako średnia kilku równoległych oznaczeń, a wartość tego średniego wyniku różni się nieznacznie od wartości rzeczywistej.

Należy bardzo wnikliwie oceniać błędy, zmniejszać je, ale nie usiłować wykonać analizy dokładniej niż pozwala na to metoda lub aparat.

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.

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.

Stosowanie norm jest dobrowolne, za wyjątkiem tych, które odrębnymi przepisami zostały wprowadzone do obowiązkowego stosowania.

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.

W zbiorze norm szczególną grupę stanowią normy europejskie PN-EN, ze względu na to, że część z nich to normy zharmonizowane, których stosowanie jest obowiązujące w całej UE.

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.

4.1.2. Pytania sprawdzające

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

1. Jakie znasz naczynia kalibrowane?
2. Jakie są zasady prawidłowego pipetowania?
3. Jak odczytuje się poziom cieczy w naczyniach kalibrowanych?
4. Dlaczego wykonuje się współmierność kolby z pipetą?

4.1.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przenieś 20 lub 25 cm³ wody z kolby miarowej do zlewki. Ćwiczenie powtarzaj tak długo, aż uzyskasz pewność, że pipetujesz prawidłowo.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować pipetę, kolbę miarową i zlewkę,
- 3) zaplanować czynności,
- 4) wykonać zadanie zgodnie z opisem podanym w materiale nauczania,
- 5) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy ilościowej,
- woda destylowana,
- stół laboratoryjny,
- materiał z punktu 4.1.1.

Ćwiczenie 2

Wyznacz współmierność kolby z pipetą, przy użyciu których będziesz przeprowadzać dalsze prace analityczne.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) wysuszyć naczynie wagowe (w suszarce w temp. 110⁰C przez ok. 30 min),
- 3) przygotować czystą i suchą kolbę miarową (poj. 200 lub 250 cm³): umyć dokładnie, przepłukać wodą destylowaną, następnie etanolem i suszyć, umieszczając w uchwycie statywu szyjką do dołu,
- 4) przygotować pipetę (poj. 20 lub 25 cm³),

- 5) zważyć kolbę na wadze technicznej,
- 6) napełnić kolbę wodą destylowaną do kreski,
- 7) zważyć kolbę z wodą,
- 8) zważyć naczynie wagowe na wadze analitycznej,
- 9) napełnić pipetę wodą destylowaną i przenieść do naczynka wagowego,
- 10) zważyć naczynie z wodą na wadze analitycznej,
- 11) obliczyć stosunek masy wody w kolbie do masy wody w naczyniu,
- 12) każdy z pomiarów powtórzyć trzykrotnie, susząc za każdym razem kolbę i naczynie,
- 13) końcowy wynik obliczyć jako średnią arytmetyczną trzech pomiarów, jeżeli wyniki nie różnią się od siebie o więcej niż: dla wody z naczynka – 0,01 g, dla wody z kolby – 0,1 g,
- 14) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy ilościowej,
- woda destylowana,
- stół laboratoryjny,
- waga techniczna,
- waga analityczna,
- suszarka.

4.1.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) określić podstawowe zasady pracy w laboratorium analiz ilościowych?
2) sformułować pytania, na jakie odpowiada analiza ilościowa?
3) przytoczyć przykłady zastosowań badań analitycznych?
4) scharakteryzować metody analizy ilościowej?
5) wyjaśnić przyczyny powstawania błędów w analizie ilościowej?
6) wyjaśnić konieczność stosowania norm w analizie ilościowej?
7) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?

4.2. Klasyfikacja klasycznych metod analizy ilościowej Przygotowywanie i przechowywanie odczynników stosowanych do analiz ilościowych

4.2.1. Materiał nauczania

Klasyczne metody analizy ilościowej dzieli się na:

- analizę wagową,
- analizę miareczkową.

Analiza wagowa polega na dokładnym pomiarze masy osadu trudno rozpuszczalnego związku, który otrzymano w wyniku wytrącenia oznaczanego składnika i obliczeniu zawartości tego składnika na podstawie masy osadu i znajomości jego składu. Do obliczeń stosuje się mnożnik analityczny, który wyraża się stosunkiem wagowym masy molowej oznaczanego składnika (M) do masy molowej związku, w postaci którego składnik został wagowo oznaczony (M_{XY}):

$$F = \frac{M}{M_{XY}}$$

Stosowanie mnożników ułatwia obliczanie wyników analizy. Wynik oblicza się mnożąc masę otrzymanego osadu przez wartość mnożnika.

Analiza miareczkowa (objętościowa) jest obszernym działem analizy ilościowej. Polega ona na dodawaniu równoważnej ilości roztworu odczynnika miareczkującego i dokładnym pomiarze jego objętości.

W odróżnieniu od analizy wagowej, w której dodawany jest nadmiar odczynnika, w analizie miareczkowej dodaje się ściśle równoważne ilości. Z tym związana jest konieczność dodawania mianowanego roztworu odczynnika, tzn. roztworu o dokładnie znanym mianie.

W analizie miareczkowej mogą znaleźć zastosowanie tylko te reakcje, które spełniają następujące warunki:

- zachodzą szybko po dodaniu nawet małej porcji odczynnika,
- przebiegają stechiometrycznie, to znaczy ściśle według równania reakcji,
- istnieje możliwość zaobserwowania końca miareczkowania: przez zabarwienie się roztworu wskutek dodania małego nadmiaru barwnego odczynnika miareczkującego, przez zmianę barwy dodanego wskaźnika lub na podstawie innej zmieniającej się właściwości fizycznej roztworu.

Analiza objętościowa jest szybsza i prostsza od analizy wagowej oraz pozwala osiągnąć dokładne wyniki. Warunkuje to dokładny pomiar objętości dodawanego z biurety odczynnika, dokładne określenie stężenia odczynnika miareczkującego i zdolność uchwycenia punktu końcowego miareczkowania [7].

Punktem końcowym (PK) miareczkowania nazywamy punkt, w którym kończymy miareczkowanie wskutek wyraźnej zmiany barwy wskaźnika, która zaszła w roztworze.

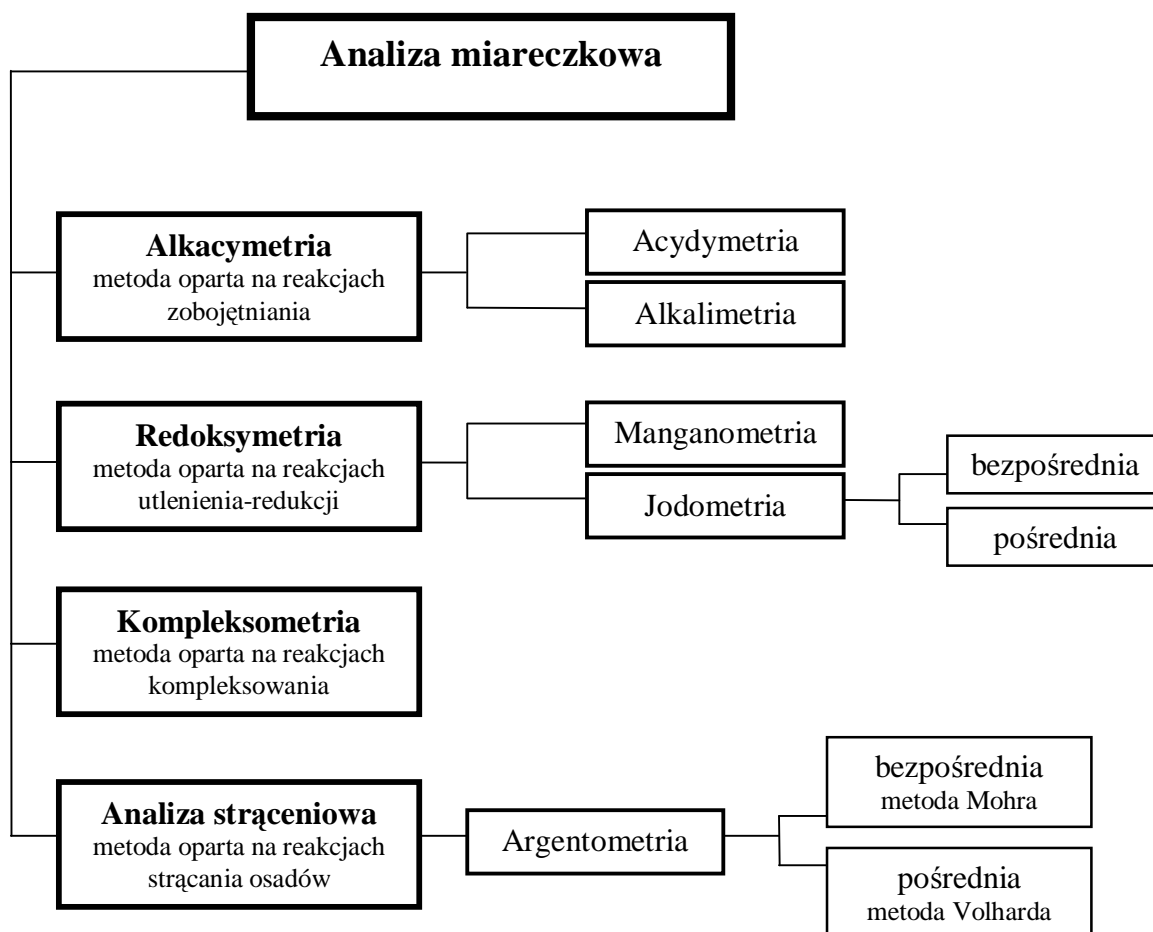
Punktem równoważności miareczkowania (PR) nazywamy punkt, w którym dodano teoretyczną ilość odczynnika miareczkującego, wynikającą ze stechiometrii reakcji.

Objętość roztworu dodanego do punktu końcowego miareczkowania różni się zazwyczaj od objętości odpowiadającej punktowi równoważności miareczkowania. Jest to najczęściej

spowodowane niemożliwością dobrania takiego wskaźnika, który zmieniłby barwę w PR miareczkowania. Najczęściej zmiana barwy następuje albo przy pewnym nadmiarze odczynnika miareczkującego lub przy jego niedomiarze.

Różnicę między punktem równoważności i końcowym miareczkowania nazywamy błędem miareczkowania.

Podział analizy miareczkowej ze względu na typ reakcji przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Schemat podziału analizy miareczkowej [opracowanie własne]

Przygotowywanie i przechowywanie odczynników stosowanych do analiz ilościowych

W laboratoriach analiz ilościowych korzysta się z odczynników czystych (cz.) i czystych do analizy (cz.d.a.). W większości przypadków odczynniki stosuje się w postaci roztworów. Wyróżnia się dwie zasadnicze grupy roztworów:

- roztwory pomocnicze, o stężeniu określanym w przybliżeniu,
- roztwory mianowane, o ściśle określonym stężeniu.

W celu przygotowania roztworu pomocniczego należy (najczęściej) sporządzić odważkę substancji na wadze technicznej, a następnie rozpuścić ją w określonej (przybliżonej) objętości rozpuszczalnika.

Roztwory mianowane można przygotować różnymi sposobami:

- przez rozpuszczenie odważki substancji (sporządzonej na wadze analitycznej) w kolbie miarowej i dopełnienie wodą destylowaną do kreski. Substancja taka powinna mieć ściśle określony skład, względnie dużą masę molową (mniejszy błąd ważenia), być trwałą

na powietrzu, niehigroskopijną i łatwą do otrzymania w postaci chemicznie czystej. Substancje spełniające te warunki nazywamy wzorcowymi lub podstawowymi. Substancjami wzorcowymi są np. w alkacymetrii – węglan sodu, kwas szczawiowy, boraks, w redoksymetrii – dichromian(VI) potasu, dwuwodny kwas szczawiowy, w kompleksometrii – dwuwodny wersenian sodu i w argentometrii – chlorek sodu,

- z fiksantami, zgodnie z instrukcją podaną na opakowaniu,
- przez sporządzenie roztworu o przybliżonym stężeniu i dokładne ustalenie jego stężenia na podstawie miareczkowania nim znanej ilości substancji wzorcowej lub określonej objętości roztworu o dokładnie znanym mianie. Czynność tę nazywa się nastawianiem miana roztworu.

Roztwór można nastawić na odważkę substancji wzorcowej, którą po rozpuszczeniu w niewielkiej ilości wody miareczkuje się roztworem nastawianym. Masę odważki dobiera się tak, aby na jej zmiareczkowanie zużyć ok. 80% objętości biurety. W celu zwiększenia dokładności nastawianie miana przeprowadza się na trzy odważki, a miano jest średnią z uzyskanych wyników. Poszczególne wyniki nie powinny się różnić między sobą więcej niż 0,2%.

Innym sposobem nastawiania miana jest przygotowanie roztworu substancji wzorcowej o podobnym stężeniu co roztwór mianowany i miareczkowanie próbek tego roztworu odmierzanym pipetą. W tym przypadku odważkę substancji wzorcowej, jaka jest potrzebna do przygotowania takiego roztworu, rozpuszcza się w kolbie miarowej i uzupełnia wodą destylowaną do kreski.

Zaletą tej metody jest skrócenie czasu nastawiania, gdy waży się jedną odważkę oraz zwiększenie dokładności przy ważeniu większej próbki. Wadą – konieczność odmierzenia objętości, co obarczone jest większym błędem niż ważenie.

Pierwszą z metod stosuje się w przypadku nastawiania roztworów stężonych i wtedy, gdy substancja ma dużą masę molową. Druga metoda, pobieranie próbek substancji wzorcowej pipetą, daje dobre wyniki w przypadku nastawiania roztworów rozcieńczonych.

Miano roztworu można również nastawić na inny roztwór mianowany. Metoda ta jest mniej pewna niż poprzednie, gdyż obarczona jest błędem ustalania miana użytego roztworu mianowanego.

Roztwory mianowane stosowane do miareczkowania są nazywane titrantami.

Roztwory przechowuje się w butelkach z czytelnie opisaną etykietą. Odczynniki, ulegające działaniu światła, jak np. AgNO_3 , KMnO_4 , I_2 przechowuje się w butelkach z ciemnego szkła.

4.2.2. Pytania sprawdzające

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

1. Jakie roztwory stosuje się w analizie miareczkowej?
2. Jak przygotowuje się roztwory mianowane?
3. Jakie warunki powinna spełniać substancja podstawowa?
4. Jak przechowuje się odczynniki stosowane do analiz ilościowych?

4.2.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przygotuj z fiksalanu 1 dm³ roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,1000 mol dm⁻³.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przypomnieć zasady bezpiecznej pracy z kwasami,
- 2) dobrać sprzęt do analizy ilościowej,
- 3) zorganizować stanowisko pracy,
- 4) zaplanować czynności,
- 5) wykonać zadanie zgodnie z opisem podanym w materiale nauczania, p. 4.2.1,
- 6) przelać roztwór do czystej i suchej butelki, nakleić etykietkę i zachować do dalszych ćwiczeń,
- 7) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy ilościowej,
- woda destylowana,
- fiksanal kwasu solnego,
- stół laboratoryjny,
- materiał z p. 4.2.1.

Ćwiczenie 2

Przygotuj 250 cm³ wzorcowego roztworu szczawianu sodu o stężeniu 0,05000 mol dm⁻³ z odważki tej soli.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować czystą kolbę miarową o poj. 250 cm³,
- 3) przygotować suche naczynie wagowe, lejek szklany,
- 4) wykonać obliczenia,
- 5) zważyć naczynie wagowe na wadze analitycznej,
- 6) odważyć w naczyniu wagowym (na wadze analitycznej) obliczoną ilość szczawianu sodu,
- 7) do kolby miarowej wlać ok. 50 cm³ wody destylowanej, włożyć lejek szklany i wsypać do niego odważoną substancję,
- 8) wypłukać naczynie wagowe i ścianki lejka wodą z tryskawki,
- 9) wymieszać zawartość kolby do całkowitego rozpuszczenia substancji i uzupełnić wodą do kreski,
- 10) przelać roztwór do czystej i suchej butelki, nakleić etykietkę i zachować do dalszych ćwiczeń,
- 11) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt do analizy ilościowej,
- odczynniki chemiczne,
- stół laboratoryjny,
- waga analityczna.

4.2.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) wyjaśnić pojęcia: miareczkowanie, roztwór mianowany, substancja podstawowa, mnożnik analityczny, punkt końcowy i równoważnikowy miareczkowania?
2) scharakteryzować klasyczne metody analizy ilościowej?
3) wskazać różnicę między analizą wagową a analizą miareczkową?
4) wymienić roztwory stosowane w analizie miareczkowej?
5) sporządzić roztwory mianowane?
6) sporządzić roztwory o przybliżonym stężeniu?
7) określić warunki, jakie powinna spełniać substancja podstawowa?
8) wykonać obliczenia związane ze sporządzaniem roztworów?
9) wykonać odważkę substancji i przenieść ją ilościowo?
10) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?

4.3. Alkacymetria

4.3.1. Materiał nauczania

Alkacymetria jest działem analizy objętościowej obejmującym reakcje zobojętniania. Metodą alkacymetryczną można oznaczać kwasy, zasady, mieszaniny kwasów lub zasad o różnej mocy, lub substancje reagujące podobnie jak kwasy i zasady, a mianowicie sole słabych kwasów i mocnych zasad oraz sole mocnych kwasów i słabych zasad, np. Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ itp.

W zależności od stosowanych do miareczkowania roztworów mianowanych, alkacymetrię dzieli się na dwa działy:

- acydymetrię obejmującą miareczkowanie zasad mianowanymi roztworami kwasów,
- alkalimetrię obejmującą miareczkowanie kwasów mianowanymi roztworami zasad.

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 [4].

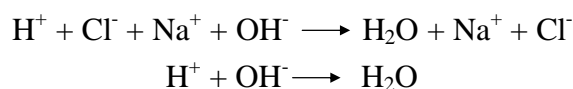
Stężenie roztworu kwasu ustala się, stosując takie substancje podstawowe, jak: bezwodny węglan sodu (Na_2CO_3), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Czysty bezwodny Na_2CO_3 może zawierać nieco wilgoci i domieszki wodorowęglanu sodu. Ogrzewanie w ciągu ok. godziny w temperaturze $270\text{--}300^\circ\text{C}$ pozbawia węglan sodu wilgoci oraz domieszek NaHCO_3 w wyniku jego termicznego rozkładu



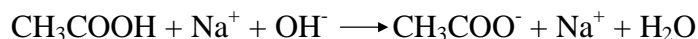
Ogrzewanie węglanu sodu przeprowadza się w tyglu porcelanowym w piecu elektrycznym z regulowaną temperaturą lub łaźni piaskowej ogrzewanej palnikiem gazowym (temperaturę węglanu sodu w tyglu sprawdza się termometrem bagietkowym o zakresie do 350°C). Wyprażony węglan sodu wsypuje się do naczynka wagowego i umieszcza w ekscyktorze.

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 HCl . Jest to metoda bardzo wygodna ze względu na szybkość, posiada jednak pewną wadę: opiera się mianowicie na założeniu, że stężenie roztworu HCl wyznaczone jest z dostateczną dokładnością.

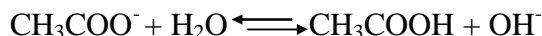
Reakcje zobojętniania mają różny przebieg w zależności od mocy reagujących kwasów i zasad. W każdym przypadku powstaje woda i sól. W reakcji mocnego kwasu z mocną zasadą jony soli pozostają w roztworze bez wpływu na jego odczyn, ponieważ nie ulegają hydrolizie. W punkcie równoważnikowym miareczkowania (PR) roztwór ma odczyn obojętny, np.



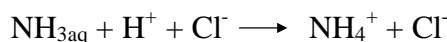
W reakcji zobojętniania słabego kwasu mocną zasadą w PR powstaje sól, która w roztworze wodnym wykazuje odczyn zasadowy, np.



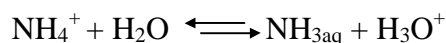
Jest to spowodowane reakcją hydrolizy anionowej:



W reakcji zobojętniania słabej zasady mocnym kwasem w PR powstaje sól, która w roztworze wodnym wykazuje odczyn kwasowy, np.



Jest to spowodowane reakcją hydrolizy kationowej:



Znajomość odczynu roztworu w PR miareczkowania jest bardzo istotna, pozwala zastosować odpowiedni wskaźnik do określania końca miareczkowania [4].

W metodach zobojętniania jako wskaźniki stosuje się substancje, które zmieniają swoją barwę w zależności od zmiany stężenia jonów wodorowych w roztworze. Są to słabe kwasy bądź zasady organiczne, których formy cząsteczkowe mają inne zabarwienie niż formy jonowe (zdysocjowane). Oprócz wskaźników dwubarwnych (np. oranż metylowy) istnieją wskaźniki jednobarwne, które przechodzą przy zmianie pH z formy barwnej w bezbarwną i odwrotnie (np. fenoloftaleina).

Przykładowe wskaźniki alkacymetryczne i ich właściwości przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Wskaźniki alkacymetryczne [opracowanie własne]

Wskaźnik	Zakres zmiany barwy pH	Zabarwienie w środowisku	
		kwaśnym	zasadowym
oranż metylowy	3,1 – 4,4	czerwone	żółte
czerwień metylowa	4,2 – 6,3	czerwone	żółte
lakmus	5,0 – 8,0	czerwone	niebieskie
czerwień metylowa	6,8 – 8,0	czerwone	żółte
fenoloftaleina	8,2 – 10,0	bezbarwne	czerwone

Dobór wskaźnika alkacymetrycznego do miareczkowania zależy od odczynu roztworu soli, która powstaje w punkcie równoważnikowym miareczkowania. Jeżeli miareczkuje się mocny kwas mocną zasadą (pH punktu równoważnikowego wynosi 7), to można zastosować oranż metylowy i miareczkować do całkowitej zmiany zabarwienia wskaźnika z różowego

na żółte (nieznaczne niedomiareczkowanie). Można też użyć jako wskaźnika fenoloftaleinę i miareczkować kwas zasadą do pojawienia się słabego czerwonego zabarwienia (nieznaczne przemiareczkowanie). Miareczkując słaby kwas, np. kwas octowy roztworem mocnej zasady, nie można użyć oranżu metylowego, który zmienia zabarwienie jeszcze w środowisku kwaśnym, lecz należy zastosować wskaźnik dający zmianę zabarwienia w środowisku alkalicznym. Odpowiednim wskaźnikiem jest w tym przypadku fenoloftaleina.

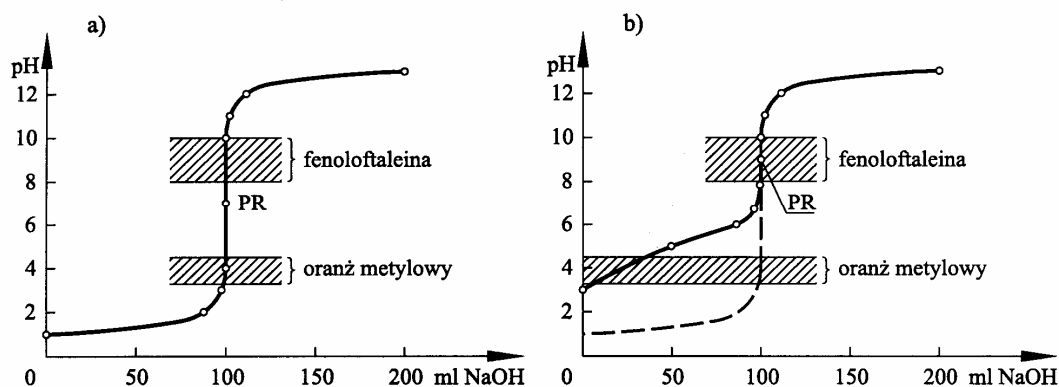
Natomiast miareczkowanie słabej zasady, np. wodnego roztworu amoniaku mocnym kwasem, należy prowadzić wobec wskaźnika zmieniającego swe zabarwienie przy pH poniżej 7 (np. wobec czerwieni metylowej).

W każdym miareczkowaniu należy tak dobrać wskaźnik, żeby punkt końcowy miareczkowania leżał jak najbliżej punktu równoważnikowego oraz stosować ten sam wskaźnik w miareczkowaniu badanego roztworu i w nastawianiu miana titranta [7].

Krzywe miareczkowania alkacymetrycznego

Podczas miareczkowania alkacymetrycznego zmienia się w pewien ciągły sposób stężenie jonów wodorowych (pH roztworu). Obrazem graficznym zależności zmian pH od objętości roztworu miareczkującego (titranta) jest krzywa miareczkowania. Wykres krzywej miareczkowania sporządza się odkładając na osi X objętość titranta, a na osi Y wartości pH roztworu w danym punkcie miareczkowania. Wartość pH można wyliczyć z odpowiednich wzorów lub wyznaczyć doświadczalnie przy użyciu pehametru.

Kształt i przebieg krzywych miareczkowania pozwala na lepsze zrozumienie zmian zachodzących w roztworze w czasie miareczkowania i ułatwia wybór odpowiedniego wskaźnika.



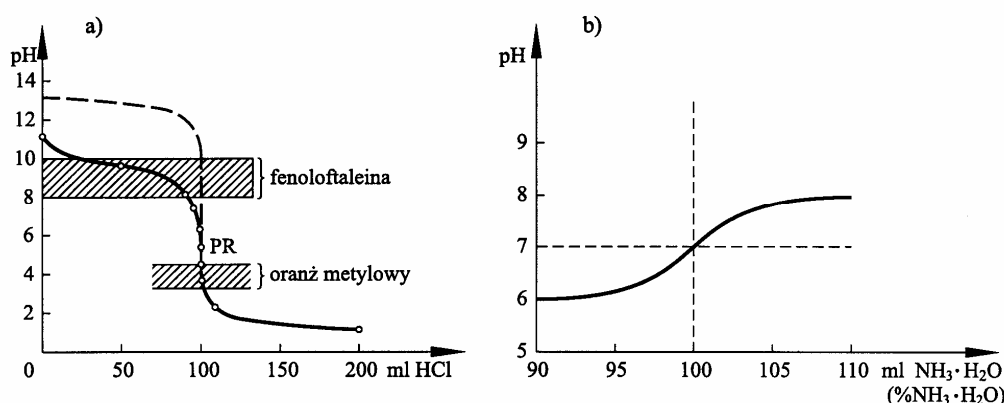
Rys. 2. Krzywe miareczkowania: a) mocnego kwasu mocną zasadą, b) słabego kwasu mocną zasadą [4]

Rysunek 2 przedstawia krzywe miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą i słabego kwasu mocną zasadą. Jak widać, pH roztworu mocnego kwasu zmienia się podczas miareczkowania nieznacznie (rys. 2a). Dopiero w pobliżu PR dodanie jednej kropli roztworu NaOH powoduje tzw. skok krzywej miareczkowania, gwałtowną zmianę pH o prawie 5,5 jednostek. Dlatego przy miareczkowaniu mocnych kwasów mocnymi zasadami można stosować prawie wszystkie wskaźniki alkacymetryczne.

Inaczej wygląda krzywa na rys. 2b. Zaczyna się znacznie wyżej od krzywej na rys. 2a (na rysunku naniesionej linią przerywaną), ponieważ słaby kwas ma wyższą wartość pH. Zmiany pH roztworu podczas dodawania zasady są znacznie większe, skok wartości pH jest dużo mniejszy i odbywa się w zakresie wartości pH od 8 do ok. 10.

Podobny kształt ma krzywa miareczkowania (rys. 3a) słabej zasady mocnym kwasem, np. roztworu amoniaku kwasem solnym. Roztwór amoniaku, jako słaba zasada, wykazuje przed miareczkowaniem pH ok. 11. W miarę dodawania kwasu solnego pH roztworu stopniowo maleje i skok krzywej następuje w granicach pH 7–4, a punkt równoważnikowy

leży poniżej pH 7. Dodatek nadmiaru mocnego kwasu zmienia nieznacznie przebieg dalszego odcinka krzywej i jest analogiczny jak przy miareczkowaniu mocnych zasad mocnymi kwasami (krzywa przerywana).



Rys. 3. Krzywe miareczkowania: a) słabej zasady mocnym kwasem b) słabego kwasu słabą zasadą [4]

W analityce nie stosuje się miareczkowania roztworami słabych elektrolitów. Rysunek 3b przedstawia przebieg miareczkowania kwasu octowego roztworem amoniaku. Podobną postać mają krzywe innych miareczkowań słabymi elektrolitami. Skok krzywej miareczkowania jest niewidoczny [4].

4.3.2. Pytania sprawdzające

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

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

4.3.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Oznacz gramową zawartość wodorotlenku sodu w badanej próbce, używając roztworu kwasu solnego sporządzonego w ćwiczeniu 1 p. 4.2.3.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 4) otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 5) do trzech kolb stożkowych dodać po jednej pipecie roztworu i po 2 krople oranżu metyloвого,
- 6) miareczkować mianowanym roztworem kwasu solnego do zmiany zabarwienia oranżu metyloвого z żółtego na słomkowe,
- 7) zapisać równanie reakcji,
- 8) obliczyć zawartość wodorotlenku sodu w próbce na podstawie średniej arytmetycznej z przynajmniej dwóch zgodnych wyników miareczkowania,
- 9) uwzględnić w obliczeniach wyniku analizy współmierność kolby z pipetą,
- 10) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o poj. 50 cm^3 , pipeta o poj. 20 cm^3 lub 25 cm^3 , kolba miarowa o poj. 200 cm^3 lub 250 cm^3 , kolby stożkowe o poj. 250 cm^3 ,
- odczynniki,
- badana próbka.

Ćwiczenie 2

Przygotuj 1 dm^3 roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i nastaw jego miano na mianowany roztwór kwasu solnego o stężeniu $c = 0,1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 4) odważyć na wadze technicznej $4,0 \text{ g}$ wodorotlenku sodu,
- 5) przenieść do butelki o poj. 1 dm^3 i rozpuścić w 1 dm^3 wody destylowanej,
- 6) do trzech kolb stożkowych dodać po jednej pipecie mianowanego roztworu HCl i po 2 krople oranżu metyloвого,
- 7) miareczkować roztworem wodorotlenku sodu do zmiany zabarwienia oranżu metyloвого z różowego na żółte,
- 8) zapisać równanie reakcji,
- 9) obliczyć stężenie wodorotlenku sodu na podstawie średniej arytmetycznej z przynajmniej dwóch zgodnych wyników miareczkowania,
- 10) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o poj. 50 cm^3 , pipeta o poj. 20 cm^3 lub 25 cm^3 , kolba miarowa o poj. 200 cm^3 lub 250 cm^3 , kolby stożkowe o poj. 250 cm^3 ,
- odczynniki,
- naczynko wagowe, waga techniczna.

Ćwiczenie 3

Oznacz gramową zawartość kwasu siarkowego(VI) w badanej próbce.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 4) otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 5) do trzech kolb stożkowych dodać po jednej pipecie roztworu i po 2 krople oranżu metyloвого,
- 6) miareczkować mianowanym roztworem wodorotlenku sodu do zmiany zabarwienia oranżu metyloвого z różowego na żółte,
- 7) zapisać równanie reakcji,
- 8) obliczyć zawartość kwasu siarkowego(VI) w próbce na podstawie średniej arytmetycznej z przynajmniej dwóch zgodnych wyników miareczkowania,
- 9) uwzględnić w obliczeniach wyniku analizy współmierność kolby z pipetą,
- 10) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o poj. 50 cm³, pipeta o poj. 20 cm³ lub 25 cm³, kolba miarowa o poj. 200 cm³ lub 250 cm³, kolby stożkowe o poj. 250 cm³,
- odczynniki,
- badana próbka.

Ćwiczenie 4

Oznacz gramową zawartość kwasu octowego w badanej próbce.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 4) otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 5) do trzech kolb stożkowych dodać po jednej pipecie roztworu i po 2 krople fenoloftaleiny,
- 6) miareczkować mianowanym roztworem wodorotlenku sodu do pierwszego trwałego różowego zabarwienia roztworu,
- 7) zapisać równanie reakcji,
- 8) obliczyć zawartość kwasu octowego w próbce na podstawie średniej arytmetycznej z przynajmniej dwóch zgodnych wyników miareczkowania,
- 9) uwzględnić w obliczeniach wyniku analizy współmierność kolby z pipetą,
- 10) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o poj. 50 cm³, pipeta o poj. 20 cm³ lub 25 cm³, kolba miarowa o poj. 200 cm³ lub 250 cm³, kolby stożkowe o poj. 250 cm³,
- odczynniki,
- badana próbka.

4.3.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) wyjaśnić pojęcia: alkacymetria, krzywe miareczkowania, wskaźnik alkacymetryczny?
2) uzasadnić podział alkacymetrii na alkalimetrię i acydymetrię?
3) wymienić przykłady substancji oznaczanych w alkacymetrii?
4) wymienić roztwory mianowane stosowane w alkacymetrii?
5) wymienić substancje podstawowe stosowane w alkacymetrii?
6) zinterpretować przebieg krzywych miareczkowania?
7) dobrać odpowiedni wskaźnik alkacymetryczny?
8) przygotować roztwór o określonym stężeniu i nastawić jego miano?
9) wykonać oznaczenie zawartości substancji w badanej próbce?
10) zapisać równania reakcji zachodzących podczas wykonywania analiz?
11) obliczyć i zinterpretować wyniki przeprowadzonych analiz?
12) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?

4.4. Redoksymetria

4.4.1. Materiał nauczania

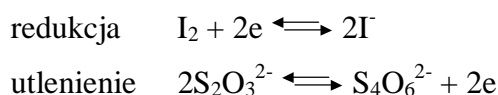
Reakcje redoks są podstawą analizy ilościowej, nazwanej redoksymetrią. W zależności od odczynnika miareczkującego, w tej grupie analiz, wyróżnia się m. in.:

- manganometrię, w której roztworem mianowanym jest manganian (VII) potasu,
- jodometrię, w której roztworem mianowanym jest jod (metoda bezpośrednia) lub tiosiarczan (VI) sodu (metoda pośrednia).

Za pomocą metod redoksymetrycznych można oznaczać zarówno utleniacze, jak i reduktory. Należą do nich m. in. reduktory: Fe(II), HI, SO₂, H₂S, HNO₂, SnCl₂, Mn(II), Na₂S₂O₃, H₂C₂O₄, CH₃OH oraz utleniacze: Fe(III), K₂CrO₄, Cl₂, Br₂, I₂, KIO₃, KBrO₃, MnO₂, Cu(II) i inne. Niektóre substancje, np. H₂O₂, można oznaczać zarówno prowadząc utlenienie, jak i redukcję [4].

Podstawą reakcji utlenienia – redukcji jest przejście elektronu od reduktora do utleniacza. Oba procesy: utlenienie – oddawanie elektronów i redukcja – przyjmowanie elektronów, zachodzą równocześnie, w tym samym układzie, nazwanym układem redoks (skrót od nazwy redukcyjno-oksydacyjnej, inaczej redukcyjno-utleniającej).

Reakcje zachodzące w układzie redoks przedstawia się za pomocą tzw. półkowych reakcji redoks, np.



Układ, w którym postać utleniona jest związana z postacią zredukowaną tylko wymianą elektronów, nazywa się sprzężoną parą redoks. Takimi parami są np. I₂/2I⁻, S₄O₆²⁻/ S₂O₃²⁻. Układy redoks zapisuje się, podając najpierw postać utlenioną, a następnie zredukowaną (utl./red.).

Każdej reakcji półkowej odpowiada potencjał, który określa wzór Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{utl.}]}{[\text{red.}]}$$

gdzie:

E – potencjał układu [V]

E⁰ – potencjał standardowy (normalny) danego układu [V]

n – liczba elektronów wymienianych w reakcji elementarnej

[utl.] – stężenie formy utlenionej [mol · dm⁻³]

[red.] – stężenie formy zredukowanej [mol · dm⁻³]

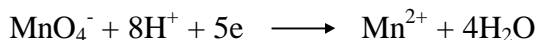
Potencjał standardowy wykazuje układ, w którym stężenie formy utlenionej jest równe stężeniu formy zredukowanej, wówczas E = E⁰.

Wartości standardowych potencjałów odpowiadające obu układom redoks, decydują o kierunku przebiegu reakcji redoks. W przypadku układów I₂/2I⁻ i S₄O₆²⁻/ S₂O₃²⁻ potencjał pierwszego układu jest wyższy i dlatego jod utlenia jony tiosiarczanowe(VI).

Z równania Nernsta wynika, że potencjał układu zależy od stosunku stężenia formy utlenionej i zredukowanej. Jeżeli podczas reakcji powstająca forma zredukowana nie

pozostaje w roztworze, lecz wytrąca się w postaci trudno rozpuszczalnego związku lub przechodzi w trwały kompleks, to potencjał układu znacznie wzrasta.

W przypadku utleniaczy tlenowych, np. MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, do równania na potencjał wchodzi też stężenie jonów wodorowych. Potencjał w tym przypadku zależy także od pH roztworu, np.:



$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Równanie Nernsta pozwala obliczyć przebieg krzywej miareczkowania redoks. Do PR opisuje krzywą wzór Nernsta dla układu miareczkowanego, po PR dla titranta, a w PR:

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

gdzie:

n_1 – liczba elektronów w reakcji elementarnej reduktora

n_2 – liczba elektronów w reakcji elementarnej utleniacza

E_1^0 – potencjał normalny reduktora

E_2^0 – potencjał normalny utleniacza

Punkt końcowy miareczkowania redoks określa się za pomocą odwracalnych i nieodwracalnych wskaźników redoks, wskaźników specyficznych lub na podstawie zmian barwy odczynnika miareczkującego (tabela 2).

Odwracalne wskaźniki redoks są to sprzężone układy redoks, których obie formy, zredukowana i utleniona, są różnie zabarwione. Ich potencjał normalny rozgranicza obszary istnienia obu barwnych form, np. ferroina o $E^0 = 1,2$ V, przy pH = 0 ma postać utlenioną niebieską, a zredukowaną – czerwoną.

Działanie nieodwracalnych wskaźników redoks polega na ich odbarwieniu w PK miareczkowania, dzięki nieodwracalnemu ich utlenieniu przez nadmiar odczynnika miareczkującego. Przykładem tego typu wskaźnika jest oranż metylowy.

Barwa wskaźników specyficznych nie zależy od potencjału redoks układu. Są to substancje, które reagują z reduktorem lub utleniaczem i na skutek tej reakcji zmieniają swoje zabarwienie, np. skrobia tworzy z jodem związek addycyjny o intensywnym granatowym zabarwieniu.

Jeżeli odczynnik miareczkujący ma intensywne zabarwienie, które po zredukowaniu lub utlenieniu zanika, jak to ma miejsce w przypadku miareczkowania roztworami KMnO_4 , to sam odczynnik może pełnić rolę wskaźnika.

Każdy wskaźnik redoks ma potencjał zmiany barwy i musi spełniać następujące warunki:

- zmiana barwy powinna następować blisko PR danego miareczkowania,
- zmiana barwy powinna być możliwie ostra,
- nie powinien reagować ze składnikami roztworu,
- powinien działać w roztworze o pH stosowanym w danym oznaczeniu.

Tabela 2. Wskaźniki redoks [4].

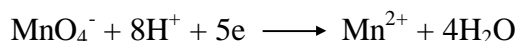
Wskaźnik	Potencjał zmiany barwy [V]	Barwa postaci	
		zredukowanej	utlenionej
czerwień obojętna	0,24	bezbarwna	czerwona
błękit metylowy	0,53	bezbarwna	żółta
błękit wariaminowy	0,71	bezbarwna	niebieska
difenyloamina	0,76	bezbarwna	fioletowa
ferroina	1,2	czerwona	niebieska

Manganometria

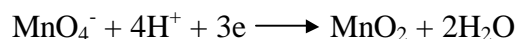
Manganometria jest działem analizy objętościowej wykorzystującym zdolności utleniające roztworu manganianu(VII) potasu. Przebieg redukcji KMnO_4 i jego zdolności utleniające zależą w znacznej mierze od kwasowości roztworu.

Reakcja redukcji przebiega zgodnie z równaniami:

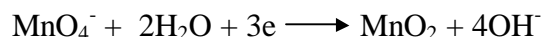
- w środowisku kwaśnym



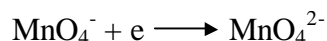
- w środowisku słabo kwaśnym



- w środowisku obojętnym



- w środowisku zasadowym



W analizie ilościowej praktyczne zastosowanie ma reakcja redukcji KMnO_4 w środowisku kwaśnym. W tych warunkach manganian(VII) potasu jest jednym z najsilniejszych utleniaczy. Jego potencjał utleniający w roztworze o $\text{pH} = 0$ wynosi 1,5 V, z podwyższeniem pH roztworu potencjał ulega obniżeniu.

Najczęściej miareczkowanie roztworem KMnO_4 przeprowadza się w środowisku 0,5-molowego H_2SO_4 . Kwas solny można stosować jedynie w niektórych przypadkach, np. przy oznaczaniu H_2O_2 , As^{3+} i to w niezbyt dużym stężeniu. Powodem tego jest powolne utlenianie jonów Cl^- do chloru przez roztwór manganianu(VII) potasu. Kwas azotowy(V), ze względu na swoje właściwości utleniające, nie jest stosowany.

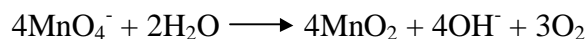
Miareczkowanie roztworem KMnO_4 nie wymaga stosowania wskaźnika, gdyż jedna kropla nadmiaru manganianu(VII) potasu zabarwia roztwór miareczkowany na różowo.

Manganometrycznie można oznaczać wiele substancji o charakterze redukującym: metale np. Fe(II) , As(III) , Sb(II) , Mn(II) , substancje nieorganiczne np. nadtlenek wodoru, siarczany(IV), azotany(III) i substancje organiczne np. szczawiany, mrówczany, salicylany, cukry, metanol.

Przygotowanie mianowanego roztworu manganianu(VII) potasu

Manganian(VII) potasu w stanie krystalicznym nie spełnia warunków stawianych substancjom podstawowym. Zawiera zawsze domieszki manganu na innych stopniach utlenienia. Dlatego mianowane roztwory KMnO_4 nastawia się na inne substancje wzorcowe takie, jak kwas szczawiowy, szczawian sodu.

Wodne roztwory KMnO_4 , szczególnie rozcieńczone, nie są trwałe. Ulegają powolnemu rozkładowi zgodnie z równaniem



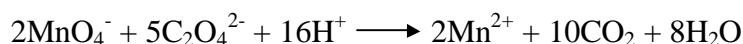
Ślady substancji organicznych, kurz, MnO_2 , światło przyspieszają proces rozkładu. Należy więc roztwory KMnO_4 chronić przed tymi czynnikami i przechowywać w butelkach z ciemnego szkła z doszlifowanym korkiem.

W celu przygotowania 1 dm^3 roztworu KMnO_4 o stężeniu $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ należy odważyć ok. 3,2 g czystego manganianu(VII) potasu i rozpuścić w 1 dm^3 wody destylowanej w dużej kolbie stożkowej. Otwór kolby przykryć szkiełkiem zegarkowym i gotować roztwór przez 1 godzinę. Ma to na celu utlenienie obecnych w roztworze śladów substancji organicznych. Ostudzony roztwór przesącza się przez tygiel szklany z dnem porowatym w celu oddzielenia wydzielonego MnO_2 i przelewa do butelki z ciemnego szkła [2].

Nastawianie miana roztworu KMnO_4

Szczawian sodu jest solą bezwodną, niehigroskopijną, łatwą do otrzymania w stanie czystym i dlatego jest najdogodniejszą substancją do nastawienia miana KMnO_4 .

Manganian(VII) potasu reaguje ze szczawianem wg równania:



Reakcja ta początkowo przebiega wolno. Pierwsze krople dodawanego odczynnika odbarwiają się bardzo wolno. Jednak po kilku kroplach szybkość wzrasta, gdyż wytwarzające się w reakcji jony Mn^{2+} katalizują proces. W celu przyspieszenia reakcji roztwór miareczkowany ogrzewa się do temp. $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Ogrzewanie powyżej 80°C może spowodować częściowy rozkład szczawianów.

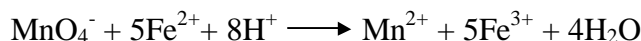
Stężenie roztworu manganianu(VII) potasu oblicza się ze wzoru

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2 \cdot m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

Przykłady oznaczeń manganometrycznych

Oznaczanie jonów żelaza(II)

Podczas miareczkowania mianowanym roztworem KMnO_4 jony Fe^{2+} utleniane są w środowisku kwaśnym ilościowo do jonów Fe^{3+} .



Aby reakcja przebiegała ilościowo, muszą być spełnione następujące warunki:

- całkowita ilość żelaza musi znajdować się w roztworze jako żelazo(II),
- w roztworze nie mogą znajdować się inne substancje, które w warunkach miareczkowania mogłyby redukować manganian(VII) potasu.

Oznaczenie polega na miareczkowaniu próbek roztworu soli Fe(II) (zakwaszonych rozcieńczonym roztworem H_2SO_4) mianowanym roztworem KMnO_4 do pierwszej, nieznikającej różowej barwy.

Zawartość jonów żelaza(II) w analizowanym roztworze oblicza się według wzoru:

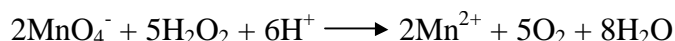
$$m_{\text{Fe}} = 5 \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Fe}}$$

Jeżeli badana próbka znajduje się w kolbie miarowej i pobiera się pipetą roztwór do miareczkowania, to w obliczeniach należy uwzględnić współmierność kolby z pipetą – w.

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

Oznaczanie nadtlenu wodoru

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

Zawartość nadtlenu wodoru w analizowanym roztworze oblicza się według wzoru:

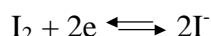
$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5 \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2}$$

Jeżeli badana próbka znajduje się w kolbie miarowej i pobiera się pipetą roztwór do miareczkowania, to w obliczeniach należy uwzględnić współmierność kolby z pipetą – w.

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5 \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot w}{2}$$

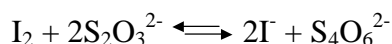
Jodometria

Podstawą oznaczeń jodometrycznych stanowi odwracalna reakcja



Kierunek przebiegu tej reakcji zależy od wysokości potencjału drugiego układu redoks obecnego w roztworze. Potencjał normalny układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$ wynosi $E^0=0,535\text{V}$. Związki, których roztwory mają potencjał utleniający niższy od tej wartości, można miareczkować bezpośrednio mianowanym roztworem jodu. W ten sposób oznacza się reduktory np. tiosiarczany(VI), siarczany(IV), siarkowodór, tlenek arsenu(III), cynę(II).

Substancje o wyższym potencjale utleniającym niż potencjał układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$ utleniają jony jodkowe do jodu, który następnie odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczany(VI) sodu



Tę pośrednią metodę wykorzystuje się do oznaczania utleniaczy, takich jak: Fe(III), Cu(II), dichromiany(VI), manganiany(VII), nadtlenek wodoru.

Wskaźnikiem punktu końcowego miareczkowania w jodometrii może być sam jod. Jednakże zanik lub pojawienie się barwy, szczególnie w roztworach rozcieńczonych jest trudne do uchwycenia [2].

Najczęściej jako wskaźnik stosowany jest roztwór skrobi, która z jodem tworzy związek o niebieskim zabarwieniu. Pojawienie się niebieskiej barwy w PK miareczkowania jest bardzo ostre.

Większość oznaczeń jodometrycznych prowadzi się w środowisku kwaśnym. Wskaźnik skrobiowy dodawany jest zwykle pod koniec miareczkowania, ponieważ w środowisku kwaśnym skrobia łatwo hydroлізуje.

W jodometrii stosuje się mianowane roztwory tiosiarczany(VI) sodu i jodu.

Przygotowanie mianowanego roztworu tiosiarczanu(VI) sodu

Tiosiarczan(VI) sodu nie jest substancją wzorcową i dlatego przygotowuje się roztwór o stężeniu przybliżonym, którego miano ustala się następnie na odpowiednią substancję podstawową, jak np. $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, KIO_3 .

Roztwór tiosiarczanu(VI) sodu przyrządzony z soli o dużej czystości oraz z czystej, uprzednio wygotowanej, wody jest trwały. Wiele czynników przyspiesza jednak jego rozkład. Nawet słabe kwasy wypierają z roztworów tiosiarczanu(VI) kwas tiosiarkowy(VI), który szybko rozkłada się na wodę, dwutlenek siarki i siarkę.

Rozkład tiosiarczanu zachodzi nawet pod wpływem CO_2 . Zapobiega tej reakcji dodatek do roztworu tiosiarczanu(VI) sodu niewielkiej ilości węglanu sodu.

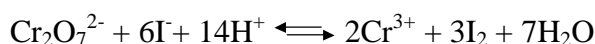
Najistotniejszą przyczyną zmniejszania się z czasem miana tiosiarczanu(VI) jest jego rozkład pod wpływem mikroorganizmów. Można temu zapobiec dodając do roztworu środki bakteriobójcze, np. chloroform [2].

W celu przygotowania 1 dm^3 roztworu $Na_2S_2O_3$ o stężeniu $0,1\text{ mol/dm}^3$ należy odważyć ok. 25 g krystalicznego $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, przenieść do butelki ze szlifowanym korkiem o poj. 1 dm^3 , rozpuścić w 1 dm^3 świeżo przegotowanej wody destylowanej, dodać 0,1 g węglanu sodu i $0,5\text{ cm}^3$ chloroformu, dobrze wymieszać.

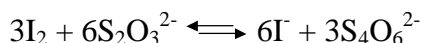
Nastawianie miana roztworu tiosiarczanu(VI) sodu

Trwałym związkem krystalicznym, ponadto łatwym do otrzymania w czystej postaci jest $K_2Cr_2O_7$. Jest doskonałą substancją wzorcową do nastawiania miana tiosiarczanu(VI) sodu.

W środowisku kwaśnym $K_2Cr_2O_7$ reagując z jodkiem potasu wydziela wolny jod,



który odmiareczkowie się tiosiarczanem (VI) sodu.



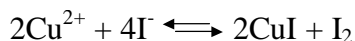
Stężenie tiosiarczanu(VI) sodu oblicza się ze wzoru

$$C_{Na_2S_2O_3} = \frac{6 \cdot m_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{K_2Cr_2O_7}}$$

Przykłady oznaczeń jodometrycznych

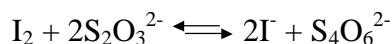
Oznaczanie jonów miedzi(II)

Jodometryczne oznaczanie miedzi polega na utlenieniu jonów jodkowych jonami miedzi(II) do wolnego jodu,



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

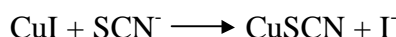
Wydzielony jod w równoważnej ilości jonów Cu^{2+} miareczkuje się mianowanym roztworem $Na_2S_2O_3$.



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 Cu^{2+} katalizują tę reakcję).

Pod koniec miareczkowania dodaje się tiocyjanianu amonu, by zmniejszyć zużycie jodku potasu i łatwiej uchwycić punkt końcowy miareczkowania. Tiocyjanian miedzi(I) jest znacznie mniej rozpuszczalny niż jodek miedzi(I).

Dodanie NH_4SCN powoduje przejście CuI w trudniej rozpuszczalny CuSCN .



Uwalniane jony jodkowe mogą reagować z dalszymi porcjami miedzi(II).

Zawartość miedzi(II) w analizowanym roztworze oblicza się według wzoru:

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

4.4.2. Pytania sprawdzające

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

1. Jakie reakcje są podstawą redoksymetrii?
2. Jakie znasz działy redoksymetrii?
3. Jakie roztwory mianowane stosowane są w manganometrii?
4. Jakie roztwory mianowane stosowane są w jodometrii?
5. Jakie znasz wskaźniki redoksymetryczne?
6. W jakim środowisku wykonuje się oznaczenia manganometryczne?
7. Jaki wskaźnik stosuje się w manganometrii?
8. W jakim środowisku wykonuje się oznaczenia jodometryczne?
9. Jaki wskaźnik stosuje się w jodometrii?
10. Jak przygotowuje się i przechowuje roztwory manganianu(VII) potasu?
11. Jak przygotowuje się i przechowuje roztwory tiosiarczanu(VI) sodu?
12. Jakie substancje podstawowe stosuje się do nastawiania miana roztworów: KMnO_4 i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

4.4.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przygotuj 1 dm^3 roztworu manganianu(VII) potasu o stężeniu $c_{\text{KMnO}_4} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ i nastaw jego miano na wzorcowy roztwór szczawianu sodu sporządzony w ćwiczeniu 2, p. 4.2.3.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 4) przygotować 1 dm^3 roztworu manganianu(VII) potasu o stężeniu $c_{\text{KMnO}_4} = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, zgodnie z opisem podanym w materiale nauczania, p. 4.4.1,
- 5) do trzech kolb stożkowych dodać po jednej pipecie wzorcowego roztworu szczawianu sodu i po 25 cm^3 1 molowego roztworu H_2SO_4 ,
- 6) podgrzać do temperatury ok. 70°C i miareczkować roztworem KMnO_4 , początkowo kroplami do każdorazowego odbarwienia się roztworu, a gdy roztwór odbarwia się momentalnie, miareczkować szybko do trwałego słabo różowego zabarwienia,
- 7) zapisać równanie reakcji,
- 8) obliczyć stężenie manganianu(VII) potasu na podstawie średniej arytmetycznej z przynajmniej dwóch zgodnych wyników miareczkowania,
- 9) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o poj. 50 cm³, pipeta o poj. 20 cm³ lub 25 cm³, kolba miarowa o poj. 200 cm³ lub 250 cm³, kolby stożkowe o poj. 250 cm³,
- odczynniki,
- waga techniczna i analityczna,
- palnik gazowy lub kuchenka elektryczna.

Ćwiczenie 2

Oznacz gramową zawartość jonów żelaza(II) w badanej próbce.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 4) otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 5) do trzech kolb stożkowych dodać po jednej pipecie roztworu, po 25 cm³ 1 molowego roztworu H₂SO₄ i miareczkować mianowanym roztworem manganianu(VII) potasu do trwałego słabo różowego zabarwienia,
- 6) zapisać równanie reakcji,
- 7) obliczyć zawartość żelaza(II) w próbce na podstawie średniej arytmetycznej z przynajmniej dwóch zgodnych wyników miareczkowania,
- 8) uwzględnić w obliczeniach wyniku analizy współmierność kolby z pipetą,
- 9) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o poj. 50 cm³, pipeta o poj. 20 cm³ lub 25 cm³, kolba miarowa o poj. 200 cm³ lub 250 cm³, kolby stożkowe o poj. 250 cm³, cylinder miarowy o poj. 25 cm³,
- odczynniki,
- badana próbka.

Ćwiczenie 3

Oznacz gramową zawartość nadtlenu wodoru w badanej próbce.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 4) otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 5) do trzech kolb stożkowych dodać po jednej pipecie roztworu, po 25 cm³ 1 molowego roztworu H₂SO₄ i miareczkować mianowanym roztworem manganianu(VII) potasu do trwałego słabo różowego zabarwienia,

- 6) zapisać równanie reakcji,
- 7) obliczyć zawartość nadtlenu wodoru w próbce na podstawie średniej arytmetycznej z przynajmniej dwóch zgodnych wyników miareczkowania,
- 8) uwzględnić w obliczeniach wyniku analizy współmierność kolby z pipetą,
- 9) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o poj. 50 cm³, pipeta o poj. 20 cm³ lub 25 cm³, kolba miarowa o poj. 200 cm³ lub 250 cm³, kolby stożkowe o poj. 250 cm³, cylinder miarowy o poj. 25 cm³,
- odczynniki,
- badana próbka.

Ćwiczenie 4

Przygotuj 1 dm³ roztworu tiosiarczanu(VI) sodu o stężeniu $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i nastaw jego miano na dichromian(VI) potasu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 4) przygotować 1 dm³ roztworu tiosiarczanu(VI) sodu o stężeniu $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, zgodnie z opisem podanym w materiale nauczania, p. 4.4.1.,
- 5) do trzech kolb stożkowych ze szlifem odważyć na wadze analitycznej po ok. 0,15 g dichromianu(VI) potasu wysuszonego w temp. 140⁰C (w naczynku wagowym, z dokładnością do czwartego miejsca po przecinku),
- 6) rozpuścić odważki w 70 cm³ wody destylowanej i do każdej próbki dodać 2 g jodku potasu i 25 cm³ 1 molowego roztworu kwasu solnego,
- 7) po dokładnym wymieszaniu kolby z roztworami zamknąć korkami i odstawić do szafki na 10 minut (reakcja utlenienia jodków przebiega powoli),
- 8) następnie otworzyć kolbkę, spłukać wodą destylowaną szkiełko i miareczkować wydzielony jod roztworem tiosiarczanu(VI) sodu,
- 9) gdy roztwór przybierze zabarwienie żółtozielone, dodać 3 cm³ roztworu skrobi i miareczkować dalej do zmiany barwy z granatowej na jasnozieloną,
- 10) zapisać równanie reakcji,
- 11) obliczyć stężenie tiosiarczanu(VI) sodu na podstawie średniej arytmetycznej z przynajmniej dwóch zgodnych wyników miareczkowania,
- 12) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o poj. 50 cm³, kolby stożkowe o poj. 250 cm³, cylinder o poj. 25 cm³ i 100 cm³,
- odczynniki,
- naczynko wagowe, waga techniczna i analityczna,
- materiał z p. 4.4.1.

Ćwiczenie 5

Oznacz gramową zawartość jonów miedzi(II) w badanej próbce.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 4) otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 5) do trzech kolb stożkowych dodać po jednej pipecie roztworu oraz roztworu amoniaku o stężeniu $c = 6 \text{ mol dm}^{-3}$ aż roztwór stanie się ciemnoniebieski,
- 6) następnie do każdej próbki dodawać kwasu octowego o stężeniu 6 mol dm^{-3} do zniknięcia ciemnoniebieskiego zabarwienia i jeszcze 3 cm^3 , $2,0 \text{ g}$ jodku potasu i miareczkować mianowanym roztworem tiosiarczanu(VI) sodu do jasnożółtego zabarwienia roztworu,
- 7) dodać 3 cm^3 roztworu skrobi i dalej miareczkować do zaniku niebieskiego zabarwienia,
- 8) następnie dodać $2,0 \text{ g}$ tiocyjanianu amonu, chwilę odczekać i dokończyć miareczkowanie do zaniku zabarwienia skrobi i powstania bladoróżowego osadu,
- 9) zapisać równanie reakcji,
- 10) obliczyć zawartość miedzi(II) w próbce na podstawie średniej arytmetycznej z przynajmniej dwóch zgodnych wyników miareczkowania,
- 11) uwzględnić w obliczeniach wyniku analizy współmierność kolby z pipetą,
- 12) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o poj. 50 cm^3 , pipeta o poj. 20 cm^3 lub 25 cm^3 , kolba miarowa o poj. 200 cm^3 lub 250 cm^3 , kolby stożkowe o poj. 250 cm^3 , cylinder o poj. 10 cm^3 ,
- naczynko wagowe, waga techniczna,
- odczynniki,
- badana próbka.

4.4.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) wyjaśnić pojęcia: redoksymetria, manganometria, jodometria, wskaźnik redoks?
2) dokonać podziału redoksymetrii?
3) wymienić przykłady substancji oznaczanych w redoksymetrii?
4) wymienić roztwory mianowane stosowane w manganometrii i jodometrii?
5) wymienić substancje podstawowe stosowane w manganometrii i jodometrii?
6) zapisać równania reakcji redukcji jonu MnO_4^- w różnym środowisku?
7) dobrać odpowiednie środowisko w oznaczeniach redoksymetrycznych?
8) dobrać odpowiedni wskaźnik w oznaczeniach redoksymetrycznych?
9) przygotować roztwór o określonym stężeniu i nastawić jego miano?
10) wykonać oznaczenie zawartości substancji w badanej próbce metodą redoksymetryczną?
11) zapisać równania reakcji zachodzących podczas wykonywania analiz metodą redoksymetryczną?
12) obliczyć i zinterpretować wyniki przeprowadzonych analiz?
13) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?

4.5. Kompleksomeria

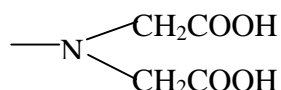
4.5.1. Materiał nauczania

Analityczne metody kompleksometryczne wykorzystują zdolność tworzenia związków kompleksowych między jonem oznaczanego metalu a odczynnikiem organicznym o właściwościach kompleksujących zwanym ligandem.

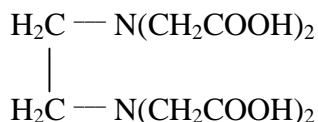
W analizie ilościowej największe znaczenie mają ligandy wielokleszczowe posiadające w swojej cząsteczce kilka atomów ligandowych, tzn. atomów zdolnych do wytworzenia wiązania koordynacyjnego z atomem centralnym. Ligandy takie tworzą z jonami metali związki kompleksowe bardzo trwałe o charakterze pierścieniowym. Najtrwalsze są kompleksy pięcio- i sześcioczłonowe nazywane chelatami.

Metodą miareczkowania z utworzeniem kompleksów chelatowych można oznaczać bardzo dużą grupę substancji. Jest to metoda rozwijająca się bardzo szybko i mająca bardzo duże znaczenie. Za jej pomocą można oznaczać prawie wszystkie kationy (oprócz litowców). Jest więc metodą uniwersalną, a poza tym łatwą do wykonania i odznaczającą się dużą dokładnością. Podstawą metody jest tworzenie się związków kompleksowych badanych substancji z roztworami tzw. kompleksonów.

Kompleksony są to kwasy aminopolikarboksylowe, tzn. takie, które posiadają przy atomie azotu co najmniej dwie grupy metylenokarboksylowe, np.



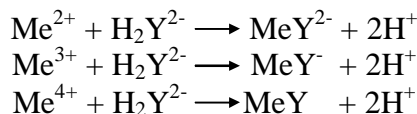
Spośród znanej liczby istniejących kompleksonów największe znaczenie zyskał kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA, kwas wersenowy) – komplekson II, zawierający 6 atomów ligandowych: 2 atomy azotu i 4 atomy tlenu.



W chemii analitycznej zamiast kwasu wersenowego stosuje się jego sól – wersenian disodowy (komplekson III). Sól ta krystalizuje z dwoma cząsteczkami wody. W odróżnieniu od kwasu dobrze rozpuszcza się w wodzie, można ją otrzymać w stanie czystym, nie jest higroskopijna oraz posiada dużą masę molową. Może więc służyć jako substancja podstawowa i jej mianowane roztwory można przygotować bezpośrednio z odważki soli. W równaniach reakcji używa się skróconego wzoru $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

Jeżeli nieznana jest czystość EDTA użytego do przygotowania roztworu, nastawia się go na roztwory wzorcowe jonów metali, np. Mg^{2+} , Zn^{2+} .

EDTA 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:



W każdym przypadku powstają dwa jony wodorowe [2]

Zdolność jonu metalu do tworzenia kompleksów z EDTA zależy od pH roztworu. Kompleksy z jonami metali czterowartościowymi są najtrwalsze i mogą istnieć w roztworach o pH niższym od 1. Kompleksy z jonami trójwartościowymi są trwałe w roztworach o pH 1–2, natomiast kompleksy z dwuwartościowymi jonami metali w roztworach zasadowych i słabo kwaśnych.

EDTA jest odczynnikiem mało selektywnym, tworzy bowiem kompleksy chelatowe prawie ze wszystkimi wielowartościowymi jonami metali. Miareczkowanie roztworami wersenianu jednych metali obok drugich jest możliwe tylko przy ustalonym pH roztworu oraz przez zamaskowanie lub oddzielenie jonów przeszkadzających.

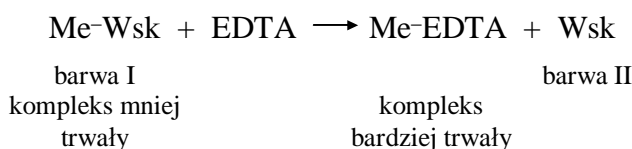
Miareczkowanie metali za pomocą roztworów EDTA przeprowadza się różnymi metodami. Jedną z ważniejszych metod jest miareczkowanie bezpośrednio. Polega ono na dodawaniu roztworu EDTA do roztworu zawierającego oznaczany kation aż do osiągnięcia punktu równoważnikowego określanego za pomocą wskaźnika. Tą metodą można oznaczać wiele jonów metali, np. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} i inne.

Wskaźniki kompleksometryczne

Punkt końcowy miareczkowania kompleksometrycznego wyznacza się, stosując odpowiednie wskaźniki redoks lub kompleksometryczne, tzw. metalowskaźniki.

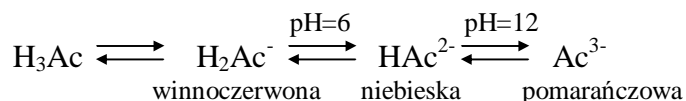
Metalowskaźniki są to związki organiczne należące do grupy barwników azowych, które w warunkach miareczkowania tworzą z oznaczanym kationem barwny kompleks mniej trwały niż kompleks tego kationu z EDTA.

Jeśli doda się do roztworu metalu wskaźnika, to roztwór zabarwi się na kolor właściwy dla kompleksu metalu z tym wskaźnikiem. Podczas miareczkowania roztworem wersenianu odczynnik ten wiąże się najpierw z wolnymi jonami metalu w roztworze badanym, a w końcu wypiera metal z jego kompleksu ze wskaźnikiem, czemu towarzyszy zmiana zabarwienia na kolor charakterystyczny dla wolnego wskaźnika.

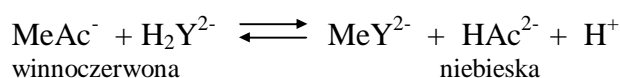


Najszerze zastosowanie znalazły wskaźniki: czerń eriochromowa T i mureksyd.

Czerń eriochromowa T jest kwasem trójprotonowym, ulega więc dysocjacji trójstopniowej, zależnie od pH, dając różnej barwy aniony.



Jony HAc^{2-} , Ac^{3-} tworzą z jonami Mg^{2+} i Ca^{2+} kompleksy o barwie winnoczerwonej. Oznaczenie prowadzi się przy $\text{pH} = 10$, przy którym wskaźnik występuje w formie H_2Ac^- . Po dodaniu EDTA do roztworu zawierającego barwny kompleks kationu ze wskaźnikiem powstaje trwalszy kompleks z wersenianem dzięki czemu uwalnia się anion wskaźnika powodując w PK miareczkowania zmianę barwy na niebieską.



Mureksyd jest solą amonową kwasu purpurowego. Jednoudjemny jon purpuranu A^- posiada barwę niebieskofioletową. Tworzy on z szeregiem kationów różnie zabarwione

kompleksy. Analityczne zastosowanie znajduje głównie do oznaczania jonów wapnia obok jonów magnezu w roztworze silnie zasadowym ($\text{pH} = 13$), jak również jonów niklu, kobaltu i miedzi w środowisku amoniakalnym.

Kompleks z jonami wapnia CaA^+ ma barwę czerwoną, po dodaniu EDTA tworzy się trwalszy kompleks wersenianu wapnia, uwalnia się anion purpuranowy powodując zmianę barwy roztworu na niebieskofioletową [7].

Oznaczanie twardości wody

Twardość wody jest określana przez zawartą w niej liczbę miligramów jonów Ca^{2+} i 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°n , jeżeli w 1 dm^3 znajduje się taka ilość soli wapnia i magnezu, która odpowiada 10 mg CaO .

Rozróżnia się kilka klas twardości wody: woda bardzo miękka $0\text{--}5^{\circ}\text{n}$, miękka $5\text{--}10^{\circ}\text{n}$, o średniej twardości $10\text{--}15^{\circ}\text{n}$, o znacznej twardości $15\text{--}20^{\circ}\text{n}$, twarda $20\text{--}30^{\circ}\text{n}$ i bardzo twarda – powyżej 30°n [5].

Metoda wersenianowa oznaczania twardości wody

Najczęściej stosowaną metodą do badania twardości wody ogólnej jest kompleksometryczna metoda wersenianowa, a do twardości węglanowej, będącej równocześnie zasadowością ogólną, metoda alkacymetryczna z wizualnym lub potencjometrycznym wyznaczeniem punktu końcowego miareczkowania.

W metodzie wersenianowej oznacza się łączną zawartość jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} przez miareczkowanie próbki roztworem wersenianu disodowego, przy pH ok. $9\text{--}10$. Powstające podczas oznaczania kompleksy wapnia i magnezu są bezbarwne i dlatego w celu wyznaczenia PK miareczkowania stosuje się czerń eriochromową T, która z oznaczanymi jonami tworzy kompleksy barwy czerwonej. W PK miareczkowania zachodzi zmiana barwy roztworu z czerwonej na niebieską.

Barwa kompleksu jonów wapnia ze wskaźnikiem jest mniej intensywna od barwy kompleksu jonów magnezu, dlatego w wodach o małej zawartości jonów Mg^{2+} zmiana barwy podczas miareczkowania jest mało widoczna.

W ostrym przejściu barwy, w PK miareczkowania, przeszkadza zasadowość próbki, dlatego przed oznaczaniem twardości wody należy wykonać oznaczenie zasadowości i badaną próbkę zneutralizować odpowiednią ilością kwasu solnego.

Oznaczanie twardości prowadzi się w środowisku amoniakalnym (pH ok. 10), które uzyskuje się przez dodanie buforu amonowego. Buforowanie jest konieczne, ponieważ w przebiegających w roztworze reakcjach powstające jony wodorowe obniżają pH środowiska, zmniejszając trwałość związków kompleksowych.

Przy oznaczaniu twardości wody powstają kompleksy wszystkich kationów znajdujących się w wodzie, a więc nie tylko pożądanym kompleks wapnia i magnezu, ale również kompleksy żelaza, glinu, manganu itp. Przeszkadzające jony metali, maskuje się dodając specjalnych odczynników. Należy do nich Na_2S , który wiąże jony Zn^{2+} o stężeniu do 200 mg/dm^3 , Co^{2+} do $0,3 \text{ mg/dm}^3$, Mn^{2+} do 1 mg/dm^3 , Al^{3+} do 10 mg/dm^3 , Cd^{2+} do 20 mg/dm^3 , Cu^{2+} do 1 mg/dm^3 , Ni^{2+} do $0,3 \text{ mg/dm}^3$, Pb^{2+} do 20 mg/dm^3 i Fe^{3+} do 5 mg/dm^3 . Innym odczynnikiem maskującym jest chlorowodorek hydroksyloaminy ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), usuwający wpływ kationów Cu^{2+} , Fe^{3+} i Al^{3+} .

Stosowane są dwie wersje metody wersenianowej, dla wód o twardości powyżej i poniżej 1°n [5].

Oznaczanie ogólnej twardości wody większej od 1^on

Wykonanie oznaczenia:

Do kolbki stożkowej odmierzyć taką próbkę wody, żeby na jej zmiareczkowanie zużyć ok. 15 cm³ roztworu EDTA o stężeniu $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Próbkę o objętości mniejszej niż 50 cm³ uzupełnić wodą destylowaną do tej objętości. Dodać do niej roztworu HCl o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ do uzyskania pH 4–4,5 (wobec papierka wskaźnikowego). Próbkę ogrzać do wrzenia i utrzymywać w tym stanie w ciągu 1 minuty. Po ostudzeniu do temperatury ok. 20 °C dodać po 1 cm³ roztworu buforowego o pH = 10,0 na każde 50 cm³ próbki oraz w tej samej ilości Na₂S o stężeniu $c = 1,5\%$ i NH₂OH · HCl o stężeniu $c = 1 \%$, jeżeli woda zawiera przeszkadzające w oznaczeniu kationy. Następnie 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. Odcień barwy w PK miareczkowania najlepiej porównać z barwą roztworu sporządzonego z H₂O i wskaźnika.

Obliczanie twardości ogólnej.

Liczba milimoli EDTA zużyta na miareczkowanie próbki ($V_{\text{EDTA}} \cdot c_{\text{EDTA}}$) jest równa liczbie milimoli soli powodującej twardość wody w tej próbce. Po odniesieniu tych wartości do 1 dm³ wody i przeliczeniu liczby milimoli Ca²⁺ i Mg²⁺ na stopnie niemieckie, otrzymuje się wzór na obliczenie twardości ogólnej TO [5]:

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

gdzie:

56 – masa 1 mmol CaO, mg

10 – masa CaO odpowiadająca 1^on, mg

V_{EDTA} – objętość roztworu EDTA zużyta na zmiareczkowanie badanej próbki, cm³

c_{EDTA} – stężenie roztworu EDTA, mol · dm⁻³

V_p – objętość próbki wody, cm³

4.5.2. Pytania sprawdzające

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

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

4.5.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przygotuj 1 dm³ mianowanego roztworu EDTA o stężeniu 0,01000 mol dm⁻³ z odważki tej soli.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować czystą kolbę miarową o poj. 1 dm³,
- 3) przygotować suche naczynko wagowe, lejek szklany,
- 4) wykonać obliczenia,
- 5) zważyć naczynko wagowe na wadze analitycznej,
- 6) odważyć w naczynku wagowym na wadze analitycznej obliczoną ilość EDTA,
- 7) do kolby miarowej wlać ok. 200 cm³ wody destylowanej, włożyć lejek szklany i wsypać do niego odważoną substancję,
- 8) wypłukać naczynko wagowe i ścianki lejka wodą z tryskawki,
- 9) wymieszać zawartość kolby do całkowitego rozpuszczenia substancji i uzupełnić wodą do kreski,
- 10) roztwór przelać do czystej i suchej butelki, nakleić etykietkę,
- 11) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej,
- odczynniki,
- waga analityczna.

Ćwiczenie 2

Oznacz gramową zawartość jonów cynku w badanej próbce.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 4) otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 5) do trzech kolb stożkowych dodać po jednej pipecie roztworu i kroplami bufor amonowy do momentu, aż rozpuści się powstały osad wodorotlenku cynku i 0,5 cm³ nadmiaru oraz po ok. 50 mg czerni eriochromowej T,
- 6) miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany zabarwienia roztworu z fioletowego na niebieskie,
- 7) zapisać równanie reakcji,
- 8) obliczyć zawartość jonów cynku w próbce na podstawie średniej arytmetycznej z przynajmniej dwóch zgodnych wyników miareczkowania,
- 9) uwzględnić w obliczeniach wyniku analizy współmierność kolby z pipetą,
- 10) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o poj. 50 cm³, pipeta o poj. 20 cm³ lub 25 cm³ i o poj. 5 cm³, kolba miarowa o poj. 200 cm³ lub 250 cm³, kolby stożkowe o poj. 250 cm³,
- naczynko wagowe, waga techniczna,
- odczynniki, badana próbka.

Ćwiczenie 3

Oznacz ogólną twardość badanej próbki wody metodą kompleksometryczną.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 4) wykonać oznaczenie zgodnie z przepisem analitycznym podanym w materiale nauczania, p. 4.5.1,
- 5) zapisać równanie reakcji,
- 6) obliczyć twardość wody na podstawie średniej arytmetycznej z przynajmniej dwóch zgodnych wyników miareczkowania, korzystając ze wzoru podanego w materiale nauczania, p. 4.5.1,
- 7) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej,
- odczynniki,
- badana próbka.

4.5.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) wyjaśnić pojęcia: kompleksometria, kompleksy, wskaźnik kompleksometryczny, twardość wody, stopień niemiecki?
2) dobrać odpowiednie środowisko w oznaczeniach kompleksometrycznych?
3) wymienić przykłady substancji oznaczanych w kompleksometrii?
4) wymienić roztwory mianowane stosowane w kompleksometrii?
5) wymienić substancje podstawowe stosowane w kompleksometrii?
6) wymienić klasy twardości wody?
7) przygotować mianowany roztwór EDTA?
8) wykonać kompleksometryczne oznaczenie zawartości substancji w próbce?
9) wykonać oznaczenie twardości wody?
10) zapisać równania reakcji zachodzących podczas wykonywania analiz?
11) obliczyć i zinterpretować wyniki przeprowadzonych analiz?
12) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?

4.6. Miareczkowa analiza strąceniowa

4.6.1. Materiał nauczania

Niektóre reakcje przebiegające z wytrąceniem osadu znajdują zastosowanie w ilościowych oznaczeniach metodą miareczkową. Warunkami wykonania takiego oznaczenia jest tworzenie przez analizowany jon trudno rozpuszczalnego związku o ściśle określonym składzie stechiometrycznym z dodawanym z biurety mianowanym roztworem odczynnika oraz możliwość dobrania odpowiedniego wskaźnika do wyznaczenia punktu końcowego reakcji. Osady muszą być bardzo trudno rozpuszczalne, gdyż nie stosuje się, w odróżnieniu od analizy wagowej, nadmiaru odczynnika strącającego zmniejszającego rozpuszczalność osadu. Niewiele reakcji spełnia wymagane warunki. Nie ma w tej metodzie uniwersalnych roztworów mianowanych ani wskaźników o charakterze ogólnym.

Znaczenie praktyczne ma argentometria, wykorzystująca reakcje tworzenia trudno rozpuszczalnych soli srebra do oznaczania chlorków, bromków, jodków, tiocyjanianów i cyjanków. Nazwa argentometria pochodzi od łacińskiej nazwy srebra „argentum”, gdyż w tej metodzie stosuje się mianowane roztwory azotanu(V) srebra.

Najczęściej metodą strąceniową oznacza się chlorki, stosując w zależności od środowiska reakcji:

- metodę bezpośrednią miareczkowania tzw. metodę Mohra (środowisko obojętne lub lekko zasadowe),
- metodę pośrednią miareczkowania tzw. metodę Volharda (środowisko kwaśne).

W metodzie Mohra stosuje się mianowany roztwór azotanu(V) srebra, natomiast w metodzie Volharda mianowany roztwór azotanu(V) srebra oraz mianowany roztwór tiocyjanianu amonu [2].

Przygotowanie mianowanego roztworu azotanu(V) srebra

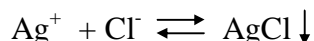
Mianowane roztwory azotanu(V) srebra można otrzymać rozpuszczając odważkę wysuszonej soli o wysokiej czystości (cz.d.a.), gdyż jest to sól o stałym składzie stechiometrycznym, niehigroskopijna, łatwo dająca się oczyszczać.

Roztwory azotanu(V) srebra należy przechowywać w butelkach z ciemnego szkła, gdyż ulegają one powolnemu rozkładowi pod wpływem światła. Ustalenie lub sprawdzenie stężenia azotanu(V) srebra można wykonać miareczkując rozpuszczone odważki chlorku sodu lub potasu metodą Mohra.

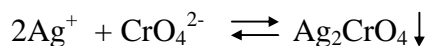
Oznaczanie chlorków metodą Mohra

Metoda Mohra polega bezpośrednim miareczkowaniu obojętnych roztworów chlorków mianowanym roztworem AgNO_3 w obecności jonów chromianowych(VI) jako wskaźnika.

Początkowo azotan(V) srebra strąca trudniej rozpuszczalny osad chlorku srebra:



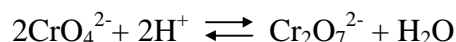
Po strąceniu jonów Cl^- , gdy w roztworze pojawi się nadmiar jonów Ag^+ , zaczyna wytrącać się czerwono-brunatny osad chromianu(VI) srebra:



Pojawienie się czerwono-brunatnego osadu wskazuje na koniec miareczkowania.

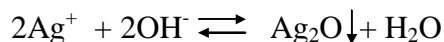
Oznaczanie chlorków metodą Mohra można wykonywać w roztworach obojętnych lub słabo zasadowych, w granicach pH 6,5–10,5. W środowisku kwaśnym chromian(VI), jako sól słabego kwasu, reaguje z jonami wodorowymi.

Równowaga reakcji



przesuwa się w prawo i osad chromianu (VI) srebra ulega rozpuszczeniu.

W roztworach zasadowych obok chromianu (VI) srebra powstaje trudno rozpuszczalny tlenek srebra:



Jeżeli roztwór badany jest kwaśny, można go zobojętnić wodorowęglanem sodu, boraksem lub wodorotlenkiem sodu. W tym ostatnim przypadku należy zobojętnić roztwór wobec fenoloftaleiny, a następnie dodać kroplami rozcieńzonego kwasu octowego do odbarwienia się roztworu [2].

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 z fiksanału 1 dm³ mianowanego roztworu AgNO₃ o stężeniu 0,1000 mol dm⁻³.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować czystą kolbę miarową o poj. 1 dm³,
- 3) przygotować specjalny lejek szklany do rozbijania ampułek, ampułkę z gotową odważką,
- 4) lejek umieścić w kolbie miarowej,
- 5) szklanym szpikulcem rozbić końcówkę ampułki i ustawić w pionie nad lejkiem,
- 6) zrobić otwór w bocznej ściance ampułki i wodą z tryskawki dokładnie wypłukać substancję na lejek,
- 7) opłukać kawałki szkła z ampułki pozostałe na lejku oraz ścianki lejka,
- 8) wymieszać zawartość kolby do całkowitego rozpuszczenia substancji i uzupełnić wodą do kreski,
- 9) roztwór przelać do czystej i suchej butelki z ciemnego szkła i nakleić etykietę,
- 10) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej, odczynniki.

Ćwiczenie 2

Oznacz gramową zawartość jonów chlorkowych w badanej próbce metodą Mohra.

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt do analizy objętościowej,
- 4) otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 5) do trzech kolb stożkowych dodać po jednej pipecie roztworu i po 1 cm³ 5% roztworu K₂CrO₄,
- 6) miareczkować mianowanym roztworem AgNO₃ do wystąpienia czerwono-brunatnego zabarwienia roztworu nie znikającego przez ok. 20 s,
- 7) zapisać równanie reakcji,
- 8) obliczyć zawartość jonów chlorkowych w próbce na podstawie średniej arytmetycznej z przynajmniej dwóch zgodnych wyników miareczkowania,
- 9) uwzględnić w obliczeniach wyniku analizy współmierność kolby z pipetą,
- 10) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt do analizy objętościowej: biureta o poj. 50 cm³, pipeta o poj. 20 cm³ lub 25 cm³ i o poj. 1 cm³, kolba miarowa o poj. 200 cm³ lub 250 cm³, kolby stożkowe o poj. 250 cm³,
- odczynniki,
- badana próbka.

4.6.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) wyjaśnić pojęcia: analiza strąceniowa, argentometria,
2) dobrać odpowiednie środowisko w oznaczeniach argentometrycznych?
3) wymienić roztwory mianowane stosowane w argentometrii?
4) wyjaśnić, dlaczego oznaczania chlorków metodą Mohra nie można wykonywać w środowisku kwaśnym i zasadowym?
5) podać wskaźnik stosowany się podczas oznaczania chlorków metodą Mohra?
6) przygotować mianowany roztwór AgNO ₃ ?
7) wykonać oznaczenie zawartości substancji w próbce metodą argentometryczną?
8) zapisać równania reakcji zachodzących podczas wykonywania analiz metodą argentometryczną?
9) obliczyć i zinterpretować wyniki przeprowadzonych analiz?
10) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?

4.7. Charakterystyka fizykochemicznych metod analitycznych

4.7.1. Materiał nauczania

Metody instrumentalne opierają się na pomiarze wielkości fizycznych określających właściwości substancji. Techniki instrumentalne charakteryzują się często bardzo dużą czułością, pozwalając na oznaczanie stężeń nawet w zakresie ppb (part per billion – jedna część na miliard). Wykonanie pomiaru jest na ogół łatwe i szybkie. Dodatkową zaletą metod instrumentalnych jest możliwość łatwej automatyzacji i przetwarzania ich na metody ciągłe. Pozwala to na stałą kontrolę procesów przemysłowych.

W zależności od zjawisk będących podstawą metody analizy instrumentalnej rozróżnia się: metody spektroskopowe związane z oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z materiałem próbki analitycznej, metody elektrochemiczne związane z efektami towarzyszącymi przepływowi prądu przez badany roztwór, lub spowodowanymi przez reakcje elektrod zanurzonych w roztworze, metody radiometryczne związane z efektami naturalnej lub sztucznej promieniotwórczości oraz efektami współdziałania promieniowania jądowego z badaną próbką, metody chromatograficzne oparte na rozdzielaniu mieszanin badanych substancji między fazę stacjonarną i ruchomą.

Kolorymetria. Spektrofotometria w nadfiolecie i świetle widzialnym

Absorpcyjne metody spektralne należą do najczęściej stosowanych metod analizy instrumentalnej, w której bada się widma absorpcyjne powstałe w wyniku pochłaniania części promieniowania monochromatycznego przez ośrodek pochłaniający (roztwór badanej substancji).

W zależności od długości fali światła padającego (λ) na ośrodek pochłaniający, a co za tym idzie, w zależności od energii promieniowania, można wyróżnić m.in.: analizę spektralną w nadfiolecie i widzialnej części widma związaną z przejściami elektronowymi w cząsteczkach substancji badanej, spektrofotometrię UV ($\lambda = 200\text{--}400\text{ nm}$) oraz spektrofotometrię VIS ($\lambda = 400\text{--}750\text{ nm}$) zwaną też spektrokolorymetrią lub kolorymetrią.

Jeżeli promieniowanie elektromagnetyczne pada na roztwór związku chemicznego, to wystąpić może zjawisko zaabsorbowania części tego promieniowania przez roztwór badany. Warunkiem takiej absorpcji jest odpowiedniość energii promieniowania padającego i zmian energii, które mogą być wywołane w absorbujących cząsteczkach. Na przykład przechodzenie przez roztwór promieniowania ultrafioletowego czy widzialnego może wywołać w cząsteczkach absorbujących przejścia elektronów pomiędzy poziomami zewnętrznymi (walencyjnych) powłok elektronowych.

Jeżeli obserwuje się tzw. widmo absorpcji, czyli zależność zmian absorbancji od długości światła padającego na roztwór pochłaniający ($A = f(\lambda)$), stwierdzić można występowanie charakterystycznych maksimów absorpcji, odpowiadającym cząsteczkom lub ugrupowaniom atomów w cząsteczce.

Występowanie maksimum absorpcji w widmie elektronowym (UV lub VIS) jest związane na ogół z obecnością w cząsteczce badanego związku łatwo wzbudzalnych elektronów. Mogą to być np. elektrony częściowo zapełnionych podpowłok d jonów metali przejściowych. Ten rodzaj absorpcji powoduje zabarwienie wodnych roztworów soli takich metali, jak: chrom, mangan, żelazo, kobalt, nikiel i in. Jednakże pochłanianie światła z tego zakresu jest bardziej typowe dla związków organicznych, w których występują ugrupowania atomów z zawierającymi ruchliwe elektrony π , wiązaniami wielokrotnymi. Ugrupowania takie noszą nazwę grup chromoforowych (niosących barwę) [1].

Prawa absorpcji

Możliwość wykorzystania zjawiska absorpcji promieniowania świetlnego przez materię do oznaczeń ilościowych wynika z faktu, że stopień osłabienia wiązki światła przechodzącego przez badaną próbkę jest proporcjonalny zarówno do jej grubości, jak i stężenia w niej substancji oznaczanej. Zależność tę opisuje prawo Lamberta-Beera:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = a \cdot b \cdot c$$

$\log \frac{I_0}{I}$ nosi nazwę absorbancji i oznaczany jest literą A.

gdzie: I – natężenie wiązki promieniowania po przejściu przez absorbującą próbkę,

I_0 – natężenie wiązki padającej,

a – współczynnik proporcjonalności (absorbancji, jaką wykazuje roztwór badany przy jednostkowej grubości i jednostkowym stężeniu),

b – grubość absorbującej warstwy,

c – stężenie absorbującej substancji.

Absorbancja jest podstawową wielkością charakteryzującą liczbowo zjawisko absorpcji promieniowania.

Grubość warstwy b zależna od rozmiarów naczynka pomiarowego (kuwety) podawana jest zwykle w cm. W zależności od sposobu wyrażenia stężenia c różne jest miano współczynnika proporcjonalności. Jeżeli grubość warstwy wyraża się w cm, a stężenie w mol·dm⁻³, wówczas współczynnik a nosi nazwę molowego współczynnika absorpcji (absorbancji) i oznacza się go symbolem ε o mianie dm³·mol⁻¹·cm⁻¹. Jeżeli grubość warstwy wyraża się w cm, a stężenie w g·dm⁻³, współczynnik a oznacza się jako a_s i nazywa się współczynnikiem absorpcji właściwej lub absorbownością.

Molowy współczynnik absorpcji i absorpcja właściwa są wielkościami charakteryzującymi czułość metod spektrofotometrycznych.

Jeżeli dla interpretacji wyników ważniejsze jest promieniowanie przepuszczone, proces absorpcji charakteryzuje się za pomocą tzw. procentu przepuszczalności (transmitancji):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = \log \frac{1}{T}$$

Prawo addytywności absorbancji.

Prawo addytywności absorbancji mówi, że wartość absorbancji roztworu wieloskładnikowego, zmierzonej przy danej długości fali, jest sumą absorbancji poszczególnych aktywnych składników roztworu.

Kolorymetryczne i spektrofotometryczne metody pomiaru, aparatura pomiarowa

Kolorymetryczne metody wizualne

W metodach wizualnych stosuje się światło białe. 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: kolorymetrów, fotokolorymetrów i spektrofotometrów. Różnice w nazwie odpowiadają różnicom w budowie, ale we wszystkich typach przyrządów są spełniające tę samą funkcję podstawowe elementy. Każdy z omawianych przyrządów składa się z następujących elementów:

- źródła promieniowania, w kolorymetrach źródłem światła może być światło słoneczne lub zwykła żarówka, w fotokolorymetrach i spektrofotometrach stosować można lampy dające widmo ciągłe o różnym zakresie długości fali,
- regulacji długości fali, mającej na celu otrzymanie światła monochromatycznego (o jednakowej długości fali), w kolorymetrach stosowane są filtry, w spektrofotometrach – monochromatory (pryzmat lub siatka dyfrakcyjna i szczelina przepuszczająca promieniowanie o odpowiedniej długości fali),
- kuwety, naczynie ze szkła, mas plastycznych lub kwarcu o dwu przezroczystych ścianach równoległych, przez które przechodzi promieniowanie; najczęściej stosowane są kuwety o grubości warstwy 1, 2 i 5 cm,
- detektora promieniowania, w kolorymetrach wizualnych detektorem jest oko ludzkie, w fotokolorymetrach i spektrofotometrach jako detektory stosuje się fotoogniwa, fotokomórki i fotopowielacze,
- rejestratora lub wskaźnika.

Pomiary absorbancji wykonuje się zgodnie z instrukcją obsługi używanego przyrządu pomiarowego. Postępowanie analityczne we wszystkich przypadkach wykonywane jest w trzech etapach. Po pierwsze po włączeniu aparatu nastawia się analityczną długość fali, czyli taką przy której będą wykonywane pomiary i wyzerowuje się przyrząd pomiarowy. Następnie 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 (lub transmitancję) wykazywaną przez analizowany roztwór [1].

Techniki oznaczeń spektrofotometrycznych w zakresie UV–VIS

Oznaczenia spektrofotometryczne polegają na pomiarze absorbancji roztworu (najczęściej) barwnego związku. Układy barwne można otrzymać różnymi metodami. Jako podstawę metod spektrofotometrycznych stosuje się przede wszystkim następujące układy:

- barwne roztwory zawierające akwajony niektórych metali z szeregu pierwiastków przejściowych,
- proste kompleksy z ligandami nieorganicznymi: tiocyjanianowe, halogenkowe, nadtlenkowe,
- związki otrzymywane w wyniku utlenienia lub redukcji, np. oznaczanie manganu po utlenieniu do jonów manganianowych(VII) lub oznaczanie selenu po redukcji jego związków do pierwiastkowego zolu,
- kompleksy z ligandami organicznymi takimi, jak np.: ditizon, związki azowe i trifenylometanowe.

Ilościowa interpretacja wyników spektrofotometrycznych może odbywać w różny sposób. Do najbardziej popularnych zalicza się metodę algebraiczną, krzywej wzorcowej lub miareczkowania spektrofotometrycznego [3].

Metoda algebraiczna.

Jeżeli badany roztwór absorbuje światło zgodnie z prawem Lamberta-Beera, to jego stężenie można obliczyć korzystając ze wzoru:

$$c = \frac{A}{\epsilon \cdot b}$$

gdzie: A – zmierzona absorbancja,

ϵ – molowy współczynnik absorpcji,

b – grubość warstwy roztworu (grubość kuwety).

Metoda ta może być używana, jeżeli znany jest molowy współczynnik absorpcji. Wartość molowego współczynnika absorpcji można wyznaczyć, mierząc absorbancję kilku roztworów oznaczanej substancji o dokładnych stężeniach. Po znalezieniu wartości średniej można ją wykorzystać do obliczeń [3].

Metoda krzywej wzorcowej.

Przed wykonaniem właściwej analizy przygotowuje się serię roztworów wzorcowych (6–8). Roztwory wzorcowe zawierają wszystkie odczynniki stosowane w danym oznaczeniu i w tych samych ilościach, a także oznaczaną substancję w różnych, ale dokładnie znanych stężeniach. Po dokonaniu pomiaru absorbancji sporządzonych wzorców wykreśla się zależność $A = f(c)$. Jeżeli absorbancję mierzy się wobec ślepej próby, to krzywa wzorcowa powinna przechodzić przez początek układu współrzędnych. Otrzymany wykres służy następnie do odczytania nieznanymi wartości stężeń, odpowiadających zmierzonym wartościom absorbancji badanych próbek [3].

Miareczkowanie spektrofotometryczne.

Miareczkowanie spektrofotometryczne jest postępowaniem analitycznym, w którym w celu wyznaczenia PK miareczkowania wykorzystuje się pomiary zmian absorbancji. Warunkiem zastosowania tej metody jest to, by przynajmniej jedna substancja: miareczkowana, miareczkująca lub produkt reakcji miareczkowania pochłaniała promieniowanie przy wybranej analitycznej długości fali.

Zastosowanie spektrofotometrii

Spektrofotometria znalazła różnorodne zastosowanie w wielu dziedzinach chemii. Jest powszechnie stosowana w analizie ilościowej, a także do identyfikacji związków organicznych i do badania związków kompleksowych.

Metody spektrofotometryczne pozwalają na oznaczenie bardzo małych ilości pierwiastków i związków chemicznych, odznaczają się dobrą precyzją i dokładnością oraz charakteryzują się dużą selektywnością zarówno samych substancji oznaczanych, jak i selektywności odczynników wywołujących zmianę barwy.

Konduktometria

Zdolność przewodzenia prądu elektrycznego wykazują nie tylko przewodniki metaliczne, ale i roztwory elektrolitów. Ta cecha roztworów stanowi podstawę konduktometrii.

Konduktometria jest metodą elektrochemiczną polegającą na pomiarze przewodności (konduktancji, zwanej dawniej przewodnictwem) roztworu między dwiema obojętymi elektrodami w obwodzie prądu zmiennego.

Przewodność elektryczna (konduktancja) λ , definiowana jako odwrotność oporu elektrycznego. Jest sumą udziałów wszystkich obecnych w roztworze jonów. Jest więc wielkością addytywną.

Jeżeli w roztworze elektrolitu umieścimy dwie równoległe do siebie elektrody platynowe, o powierzchni $A \text{ cm}^2$ i odległości $l \text{ cm}$ i do elektrod tych zostanie przyłożony prąd szybkozmienny ok. 1000 Hz (w przypadku prądu stałego na elektrodach zachodziłyby procesy elektrolizy), to słup cieczy pomiędzy elektrodami będzie wskazywał pewien opór. W stałej temperaturze i przy niezmiennym składzie elektrolitu wielkość tego oporu jest wprost proporcjonalna do odległości (l) między elektrodami i odwrotnie proporcjonalna do ich powierzchni (A)

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

gdzie ρ jest oporem właściwym danego elektrolitu.

Zgodnie z definicją konduktancji

$$\lambda = \frac{1}{R} = \frac{A}{\rho \cdot l} = \chi \frac{A}{l}$$

gdzie χ jest odwrotnością oporu właściwego i nosi nazwę przewodności właściwej (konduktywności, zwanej dawniej przewodnictwem właściwym).

Jednostką konduktancji jest simens (S).

Przewodność właściwą definiuje się jako konduktancję słupa elektrolitu o długości $l \text{ cm}$ i przekroju 1 cm^2 . Jej jednostką jest $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, dla elektrolitów często stosuje się jednostkę $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Konduktancja i konduktywność zależą od temperatury, stężenia i rodzaju elektrolitu. Wraz ze wzrostem temperatury i stężenia elektrolitu przewodność elektryczna i właściwa rośnie. W roztworach rozcieńczonych zależność przewodności od stężenia jest prawie liniowa.

W metodach konduktometrycznych wykorzystuje się liniową zależność mierzonej konduktancji (lub konduktywności) badanego roztworu od stężenia elektrolitu znajdującego się w tym roztworze [1].

W pewnych zakresach stężeń zależność tę opisuje wzór:

$$\lambda = \chi \frac{A}{l} = \chi \frac{1}{\Theta}$$

w którym

$$\chi = \frac{\Lambda \cdot c}{1000}$$

gdzie: Θ – stała naczynka konduktometrycznego; jest to wielkość stała dla danego naczynka określana jako stosunek l/A , cm^{-1} ,

c – stężenie molowe, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Λ – konduktywność molowa (przewodność molowa); wielkość charakterystyczna dla danego elektrolitu, równa liczbowo konduktancji, jaką wykazuje słupek elektrolitu o długości $l = 1 \text{ cm}$ i takiej powierzchni elektrod $A \text{ (cm}^2\text{)}$, aby między nimi mieściła się objętość roztworu zawierająca 1 mol substancji, jej jednostką jest $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,

1000 – współczynnik przeliczeniowy z objętości roztworu wyrażonej w dm^3 na objętość wyrażoną w cm^3 .

Konduktywność molowa Λ jest wielkością charakterystyczną dla danego elektrolitu i w stałej temperaturze zależy od stężenia i ruchliwości występujących w nim jonów. Rośnie

ona w miarę rozcieńczania elektrolitu. Dla mocnych elektrolitów (typu NaCl, HCl) zawierających jony o jednostkowym ładunku wzrost ten jest nieznaczny, natomiast dla słabych – zdecydowanie większy. Spowodowane jest to tym, że dla elektrolitów mocnych w wyniku rozcieńczania następuje zmniejszenie oddziaływań elektrostatycznych między jonami, a dla słabych – zwiększenie dysocjacji tego elektrolitu.

W bardzo rozcieńczonych roztworach konduktywność molowa zbliża się do pewnej wartości granicznej zwanej graniczną konduktywnością molową Λ^0 . W rozcieńczeniu nieskończenie wielkim każdy jon wnosi swój udział do konduktywności molowej elektrolitu, niezależnie od właściwości drugiego jonu obecnego w roztworze:

$$\Lambda^0 = \lambda_{+}^0 + \lambda_{-}^0$$

gdzie: Λ^0 – graniczna konduktywność molowa,
 λ_{+}^0 – graniczna konduktywność jonowa kationów,
 λ_{-}^0 – graniczna konduktywność jonowa anionów.

Graniczna konduktywność jonowa ma określoną stałą wartość dla każdego jonu, zależną tylko od rodzaju rozpuszczalnika i temperatury. Jest więc wielkością charakteryzującą przewodnictwo danego jonu. Chcąc porównać przewodnictwo jonów o różnych wartościach ładunku, należy posługiwać się wartością liczbową ich granicznych konduktywności jonowych odniesionych do jednostkowych ładunków jonów, $\lambda_{1/nA}^{0n+}$ [3]. Najwyższą wartość konduktywności mają jony $H^+ - \lambda^0 = 394,8 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ w $t = 25^{\circ}\text{C}$ oraz jony $OH^- - \lambda^0 = 197,6 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ w $t = 25^{\circ}\text{C}$.

Do pomiarów konduktometrycznych stosuje się aparaty zwane konduktometrami. Są one skalowane w jednostkach konduktancji elektrolitycznej lub konduktywności elektrolitycznej (po uprzednim zadeklarowaniu wartości stałej naczynka).

Konduktometry wyposażone są w specjalny generator, który może wytwarzać prąd o częstotliwości od kilkudziesięciu Hz do kilku kHz.

Wykonując pomiary, należy stosować się ściśle do instrukcji obsługi aparatu.

Pomiarów konduktancji elektrolitycznej dokonuje się w naczynkach szklanych o różnej konstrukcji, wyposażonych w dwie elektrody platynowe. Różnorodność ich konstrukcji pozwala na dokonanie właściwego wyboru naczynka w zależności od rodzaju badanej próbki, jej objętości i metody pomiaru.

Pomiary konduktometryczne

Pomiary konduktometryczne można podzielić na bezpośrednie i pośrednie – miareczkowanie konduktometryczne.

Technika pomiarów bezpośrednich.

Proporcjonalność między konduktancją elektrolityczną roztworu elektrolitu a stężeniem w roztworach rozcieńczonych jest podstawą konduktometrii bezpośredniej. W metodzie tej oznaczanie badanej substancji można wykonać m. in. metodą prostej wzorcowej. Prostą wzorcową, czyli wykres zależności $\lambda = f(c)$, wykonuje się na podstawie pomiarów konduktancji elektrolitycznej dla serii roztworów wzorcowych badanej substancji. W celu oznaczenia zawartości tej substancji w analizowanym roztworze mierzy się jego konduktancję i z krzywej wzorcowej odczytuje stężenie. Krzywą wzorcową wykonuje się w określonej temperaturze i dla określonego naczynka konduktometrycznego i tylko w tych warunkach można się nią posługiwać.

Miareczkowanie konduktometryczne.

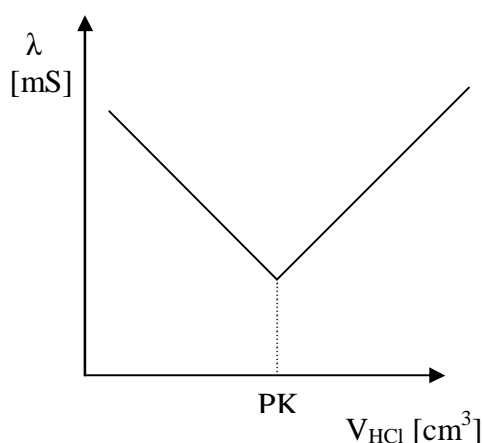
Pomiary konduktometryczne pozwalają wyznaczyć w sposób prosty i dokładny punkt końcowy miareczkowania w przypadkach, gdy w jego trakcie zmienia się przewodnictwo roztworu badanego. Zmiany te wynikają ze zmian stężenia jonów badanych oraz wymiany jonów o określonej konduktancji na jony o innej wartości konduktancji.

Konduktometryczna detekcja PK stosowana jest głównie w miareczkowaniach alkacymetrycznych i strąceniowych. W przypadku tego typu reakcji spełniony jest warunek wyraźnej zmiany konduktywności jonowej. Podczas miareczkowania alkacymetrycznego wymianie ulegają bardzo ruchliwe, o dużej konduktywności molowej jony H^+ (lub OH^-) na inne jony o znacznie mniejszej konduktywności.

Krzywą miareczkowania konduktometrycznego wykreśla się w układzie współrzędnych: konduktancja λ – objętość roztworu miareczkującego V . Punkt końcowy jest określony załamaniem na krzywej miareczkowania i wyznacza się go jako punkt przecięcia dwóch prostych. Jedną prostą należy poprowadzić przez punkty pomiarowe poprzedzające załamanie, drugą przez występujące po załamaniu krzywej miareczkowania. Objętość odpowiadająca punktowi końcowemu miareczkowania pozwala obliczyć zawartość oznaczanego składnika. W większości przypadków krzywa miareczkowania jest nieco zakrzywiona w pobliżu PK. Wynika to z niecałkowitego przebiegu reakcji. Do wykreślenia krzywej miareczkowania i wyznaczenia PK wystarczają po 3–4 punkty pomiarowe przed i po PK.

Podczas miareczkowania w wyniku dodawania roztworu miareczkującego roztwór badany ulega rozcieńczeniu, dlatego przy sporządzaniu krzywej należy uwzględnić poprawkę na zmianę objętości. W tym celu odczytane wartości konduktancji λ należy pomnożyć przez współczynnik $(V_0 + V)/V_0$ (V_0 – objętość wyjściowa roztworu, V – objętość dodanego roztworu miareczkującego) i dopiero skorygowane wartości konduktancji nanosi się na wykres [1].

Przykładową krzywą miareczkowania konduktometrycznego przedstawia rysunek 5.



Rys. 5. Krzywa miareczkowania konduktometrycznego wodorotlenku sodu roztworem kwasu solnego [opracowanie własne]

Zastosowanie konduktometrii

Konduktometria ma ograniczone zastosowanie. Jest metodą mało selektywną, gdyż konduktywności dla poszczególnych jonów różnią się niewiele między sobą (wyjątek stanowią jony H^+ i OH^-). Stosowana jest głównie do oznaczania elektrolitów prostych.

Konduktometria bezpośrednia najczęściej znajduje zastosowanie do oznaczania czystości wody, zawartości chloru i tlenu rozpuszczonych w wodzie, siarki w związkach organicznych, węgla w stalach, amoniaku w materiałach biologicznych, a także wody w substancjach organicznych. Pomiary konduktometryczne są szeroko stosowane w przemyśle

cukrowniczym do badania zanieczyszczeń cukru solami mineralnymi, gdyż sam cukier nie przewodzi prądu. W zakresie dużych stężeń metoda ta stosowana jest do kontroli produktów przemysłu nieorganicznego: oznaczania stężenia wodorotlenku sodu, amoniaku, kwasu siarkowego(VI) i oleum.

Zadawalającą czułość i precyzję oznaczeń uzyskuje się w przypadku miareczkowania konduktometrycznego kwasów i zasad. Zaletą miareczkowania jest możliwość oznaczania bardzo słabych kwasów i zasad, roztworów barwnych i mętnych oraz uzyskiwanie dobrych wyników oznaczeń przy dużych rozcieńczeniach badanych roztworów. W takich przypadkach metoda konduktometryczna staje się konkurencyjna dla miareczkowania potencjometrycznego.

Potencjometria

Potencjometria jest jedną z najstarszych metod analizy instrumentalnej. Polega na pomiarze różnicy potencjałów (siły elektromotorycznej – SEM) ogniwa zbudowanego z dwóch elektrod zanurzonych w badanym roztworze: elektrody porównawczej o stałym potencjale i elektrody wskaźnikowej, której potencjał zależy do stężenia oznaczanej substancji. Pomiary prowadzone są w warunkach bezprądowych.

Aparatura potencjometryczna

Układy do badań potencjometrycznych składają się z dwóch zasadniczych części: pary elektrod tworzących z badanym roztworem ogniwo pomiarowe oraz przyrządu pomiarowego, pozwalającego na pomiar SEM tego ogniwa.

Istotną rolę w pomiarach potencjometrycznych odgrywiają elektrody. Scharakteryzować je można, przyjmując różne kryteria podziału, np. budowę i mechanizm działania lub funkcję, jaką pełnią w ogniwie.

Ze względu na funkcję, jaką pełnią w ogniwie, wyróżnić można:

- elektrody wskaźnikowe, których potencjał zależy od stężenia jonów potencjałotwórczych w roztworze badanym,
- elektrody porównawcze charakteryzujące się stałym potencjałem, niezależnym od składu roztworu badanego.

Elektrody wskaźnikowe decydują o możliwościach analitycznych potencjometrii. Daną substancję można oznaczać tylko wówczas, gdy istnieje czuła na nią elektroda wskaźnikowa. Za pomocą elektrod wskaźnikowych można oznaczać stężenie jonów wodorowych (pH) oraz wielu innych jonów (kationów i anionów), a także niektórych związków organicznych.

Do oznaczania jonów H^+ powszechnie stosowana jest elektroda szklana. Składa się ona z rurki szklanej zakończonej cienkościnną banieczką ze specjalnego szkła. Wewnątrz rurki znajduje się roztwór elektrolitu wewnętrznego i zanurzona w nim elektroda wyprowadzająca (zazwyczaj chlorosrebrna). W przypadku elektrod szklanych przeznaczonych do pomiaru pH roztworem wewnętrznym jest najczęściej 0,1 molowy kwas solny.

Elektroda szklana jest najstarszą elektrodą jonoselektywną.

Elektrody jonoselektywne (ISE) reagują selektywnie na określony jon w obecności innych jonów. Są to elektrody membranowe, o różnych rozwiązaniach konstrukcyjnych. Przez odpowiedni dobór związku chemicznego, stanowiącego materiał elektroaktywny membrany, uzyskano elektrody czułe na różne jony (kationy i aniony).

Ze względu na rodzaj zastosowanej elektroaktywnej membrany, elektrody jonoselektywne można podzielić następująco:

- elektrody ze stałymi membranami (monokrystaliczne, polikrystaliczne, o membranach heterogenicznych, elektrody ze szklaną membraną),
- elektrody z ciekłymi membranami (homogeniczne, heterogeniczne),
- elektrody gazowe i enzymatyczne.

W praktyce analitycznej najszerze zastosowanie znajdują elektrody szklane i krystaliczne. Elektrody ciekłe z membraną, której głównym składnikiem jest polichlorek

winyli, czule na jony litowców i berylowców często wykorzystywane są w analizie klinicznej.

Elektrody porównawcze.

Drugim elementem ogniwa pomiarowego (obok elektrody wskaźnikowej) jest elektroda porównawcza.

Elektrody porównawcze, zwane także elektrodami odniesienia, muszą charakteryzować się stałym, powtarzalnym potencjałem, praktycznie niezależnym od składu badanego roztworu. Spośród wielu układów odniesienia jedynie standardowa elektroda wodorowa (SEW), nasycona elektroda kalomelowa (NEK) i nasycona elektroda chlorosrebrna znalazły praktyczne zastosowanie.

Aparatura pomiarowa

Zadaniem potencjometrycznego przyrządu pomiarowego jest pomiar siły elektromotorycznej ogniwa galwanicznego. SEM ogniwa zależy od stężenia substancji elektroaktywnej w roztworze elektrolitu. Stężenie to zmienia się podczas przebiegu reakcji elektrodowych i w czasie przepływu prądu przez ogniwo. W czasie pomiaru potencjału reakcja elektrodowa powinna znajdować się w stanie równowagi, który to warunek jest spełniony, gdy przez ogniwo nie płynie prąd.

W metodach potencjometrycznych wykorzystuje się przyrządy kompensacyjne lub pehametry elektroniczne ze wzmacniaczem. Pehametry dostępne w handlu pozwalają na dokonywanie odczytu wartości SEM (skala wzorców w mV) lub pH (skala umożliwiająca kalibrację przyrządu z wykorzystaniem roztworów buforowych i bezpośredni odczyt pH mierzonej próbki). Skala pH może służyć także do wyznaczania wartości pX innych jonów jednododatnich (X) przy zastosowaniu odpowiedniej elektrody pX. Duże zapotrzebowanie na tego rodzaju oznaczenia było przyczyną pojawienia się na rynku jonometrów przystosowanych do pomiarów z użyciem elektrod jonoselektywnych kationowych i anionowych [3].

Pomiary potencjometryczne

Pomiary potencjometryczne można podzielić na potencjometrię bezpośrednią i miareczkowanie potencjometryczne.

Potencjometria bezpośrednia.

Jest metodą, która w sposób prosty, a jednocześnie dokładny pozwala wyznaczyć stężenie substancji oznaczanej w roztworze. Stężenie tej substancji wyznacza się na podstawie pomiaru SEM ogniwa wykalibrowanego wcześniej względem roztworów buforowych. Należy tu wymienić przede wszystkim pomiary pH, a także oznaczanie stężeń różnych jonów za pomocą elektrod jonoselektywnych.

Typową metodą potencjometrii bezpośredniej jest pH-metria. W metodzie tej pomiar pH badanego roztworu można wykonać po wykalibrowaniu pehametru na jeden lub dwa wzorcowe roztwory buforowe. Najdokładniejszą jednak techniką jest metodą prostej wzorcowej. Prostą wzorcową, czyli wykres zależności $E = f(\text{pH})$, wykonuje się na podstawie pomiarów SEM dla serii roztworów wzorcowych o zmieniającym się stężeniu jonów H^+ . W celu oznaczenia pH badanego roztworu mierzy SEM dla tego roztworu i z krzywej wzorcowej odczytuje pH.

Miareczkowanie potencjometryczne.

Za pomocą pomiarów potencjometrycznych można kontrolować przebieg miareczkowań alkacymetrycznych, kompleksometrycznych, strąceniowych lub redoksymetrycznych. Jedynym warunkiem stosowania tej techniki jest istnienie elektrody wskaźnikowej, która będzie reagowała bezpośrednio na zmiany stężeń zachodzące w trakcie miareczkowania. Na przykład podczas miareczkowania alkacymetrycznego zmienia się stężenie jonów

wodorowych, w potencjometrycznym miareczkowaniu alkacymetrycznym mogą być zastosowane wszystkie elektrody odwracalne wobec jonów wodorowych. W praktyce analitycznej do miareczkowania alkacymetrycznego stosuje się elektrodę szklaną, zwłaszcza produkowaną w postaci jednoprętowego ogniwa złożonego z elektrody szklanej i nasyconej elektrody kalomelowej.

Miareczkowania potencjometryczne mogą być wykonywane różnymi technikami, z których najczęściej stosowana jest tzw. metoda klasyczna.

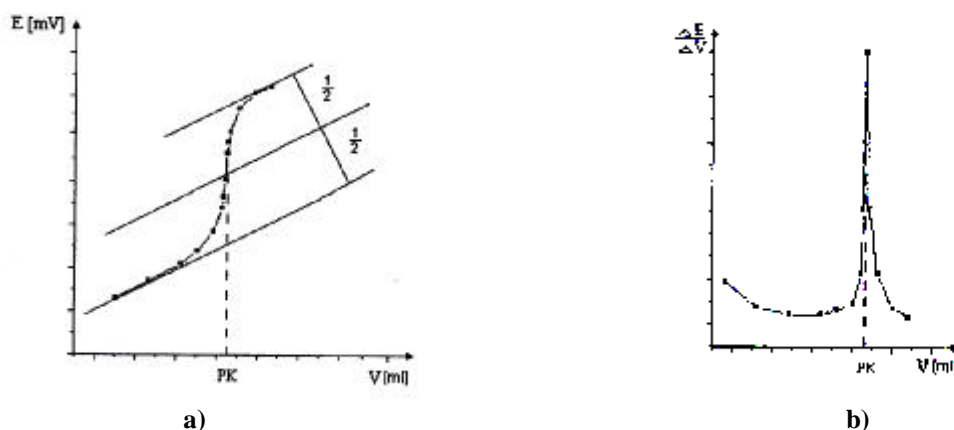
Miareczkowanie metodą klasyczną polega na pomiarze zmian potencjału odpowiednio dobranej elektrody wskaźnikowej w stosunku do elektrody porównawczej po każdej dodanej porcji odczynnika miareczkującego. Roztwór miareczkowany jest mieszany. Na początku miareczkowania zmiany stężenia substancji oznaczanej, a więc i zmiany SEM 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.

Krzywa miareczkowania potencjometrycznego metodą klasyczną ma charakterystyczny kształt litery „S”.

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 przegięcia 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. 6 a).

Inną stosowaną metodą jest metoda pierwszej pochodnej, w której oblicza się kolejne przyrosty potencjału (ΔE) przypadające na jednostkę objętości titranta (ΔV) i wykreśla zależność $\Delta E/\Delta V = f(V)$ [1] (rys. 6 b).



Rys. 6. Wyznaczanie PK miareczkowania z krzywej potencjometrycznej metodą a) stycznych równoległych, b) pierwszej pochodnej [opracowanie własne]

Zastosowanie potencjometrii

Oznaczenia potencjometryczne są bardzo popularną metodą analityczną. Miareczkowanie potencjometryczne stosuje się najczęściej w przypadkach, gdy użycie wskaźników barwnych nie jest możliwe (np. w roztworach zabarwionych, mętnych) oraz przy równoczesnym oznaczaniu kilku składników za pomocą jednego miareczkowania. Dodatkową zaletą miareczkowania jest łatwa automatyzacja.

Potencjometria bezpośrednia stosowana jest do wykonywania pomiaru stężenia kationów i anionów, dla których istnieją odpowiednie elektrody wskaźnikowe i to w bardzo szerokim zakresie.

W analizach wykonywanych w przemyśle coraz częściej używa się automatycznych urządzeń, tzw. tritatorów i pehametrów o ciągłym zapisie, połączonych z rejestratorem kreślącym krzywą zmian pH w czasie.

4.7.2. Pytania sprawdzające

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

1. Na czym polegają spektrofotometryczne oznaczenia ilościowe?
2. Jaką zależność przedstawia widmo absorpcji?
3. Co oznaczają pojęcia: absorbancja, transmitancja, współczynnik absorpcji, odnośnik?
4. Jakie prawo leży u podstaw spektrofotometrycznych oznaczeń ilościowych?
5. Jakie wielkości charakteryzują czułość metod spektrofotometrycznych?
6. Jakie są podstawowe elementy spektrofotometrów?
7. Z jakich materiałów wykonuje się kuwety stosowane do pomiarów absorbancji?
8. Jakie techniki pomiarów stosuje się w spektrofotometrycznej analizie ilościowej?
9. Jaką wielkość mierzy się w konduktometrii?
10. Co oznaczają pojęcia: konduktancja elektrolityczna, konduktywność elektrolityczna?
11. Jaka jest zależność między graniczną konduktywnością molową a graniczną konduktywnością jonową?
12. Od czego zależy konduktancja elektrolityczna roztworu?
13. Na czym polega miareczkowanie konduktometryczne?
14. Na czym polegają potencjometryczne oznaczenia ilościowe?
15. W jaki sposób dzieli się elektrody ze względu na rolę, jaką pełnią w ogniwie?
16. Jaka jest zasada doboru elektrod w oznaczeniach potencjometrycznych?
17. Jak wyznacza się pH roztworu metodą potencjometryczną?
18. Na czym polega miareczkowanie potencjometryczne?
19. Jakimi metodami wyznacza się PK w miareczkowaniu potencjometrycznym?
20. Jaki układ elektrod (wskaźnikowa-porównawcza) można zastosować do miareczkowania roztworu kwasu octowego za pomocą wodorotlenku sodu?

4.7.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Oznacz zawartość jonów żelaza(III) w badanej próbce spektrofotometryczną metodą krzywej wzorcowej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenia, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt i aparaturę,
- 4) przygotować wzorcowy roztwór żelaza(III) o stężeniu $0,01 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ przez rozcieńczenie wzorcowego roztworu podstawowego o stężeniu $0,1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$:
 - pobrać pipetą 10 cm^3 roztworu żelaza(III) o stężeniu $0,1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$,
 - przenieść do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 i uzupełnić wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 5) przygotować odnośnik:
 - do kolby miarowej o poj. 50 cm^3 oznaczonej numerem 0 dodać 5 cm^3 tiocyjanianu amonu o stężeniu 10%, 2 cm^3 roztworu HCl o stężeniu $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i uzupełnić wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 6) przygotować serię wzorcowych roztworów żelaza(III):
 - do kolb miarowych o poj. 50 cm^3 oznaczonych numerami od 1 do 6 odmierzyć kolejno 2, 4, 6, 8, 10 i 12 cm^3 wzorcowego roztworu żelaza(III) ($c = 0,01 \text{ mg cm}^{-3}$),
 - dodać po 5 cm^3 roztworu tiocyjanianu amonu, po 2 cm^3 roztworu kwasu solnego i uzupełnić wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
 - obliczyć stężenie roztworów wzorcowych korzystając ze wzoru:
$$c = \frac{0,01 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot V}{50 \text{ cm}^3}$$
 gdzie: V – objętość [cm^3] dodanego roztworu żelaza(III) o stężeniu $c = 0,01 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$
- 7) przygotować roztwór badany:
 - do kolby z badanym roztworem dodać 5 cm^3 roztworu tiocyjanianu amonu, 2 cm^3 roztworu kwasu solnego i uzupełnić wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 8) włączyć przyrząd, nastawić analityczną długość fali ($\lambda = 470 \text{ nm}$), wyzerować,
- 9) do kuwety wlać odnośnik,
- 10) kuwetę z odnośnikiem wprowadzić w bieg promieni światła i sprowadzić absorbancję na $A = 0$,
- 11) zmierzyć absorbancję wzorcowych roztworów żelaza(III) zgodnie z instrukcją przyrządu,
- 12) zmierzyć absorbancję roztworu badanego,
- 13) sporządzić wykres zależności absorbancji roztworów wzorcowych od stężenia,
- 14) odczytać z wykresu stężenie żelaza(III) w analizowanej próbce,
- 15) obliczyć masę jonów żelaza(III) korzystając ze wzoru: $m_{\text{Fe}^{3+}} = 50 \text{ cm}^3 \cdot c_{\text{Fe}^{3+}} [\text{mg}]$,
gdzie: $c_{\text{Fe}^{3+}}$ – stężenie żelaza(III) odczytane z krzywej wzorcowej,
- 16) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt laboratoryjny: kolby miarowe, pipeta, biureta, lejek szklany, tryskawka,
- wzorcowy roztwór podstawowy żelaza(III) o stężeniu $c = 0,1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$,
- roztwór NH_4SCN o stężeniu 10%,
- roztwór kwasu solnego o stężeniu $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
- badana próbka,
- spektrofotometr z instrukcją obsługi,
- kuwety szklane.

Ćwiczenie 2

Oznacz zawartość wodorotlenku sodu w badanej próbce metodą miareczkowania konduktometrycznego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenia, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt i aparaturę,
- 4) otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej o poj. 100 cm³ wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 5) do wysokiej, wąskiej zlewki o poj. 150 cm³ włożyć pręcik magnetyczny i dodać za pomocą pipety 10 cm³ badanego roztworu,
- 6) zlewkę z roztworem ustawić na mieszadle magnetycznym i zanurzyć elektrodę konduktometryczną,
- 7) roztwór uzupełnić odmierzoną ilością wody destylowanej, tak aby elektroda była całkowicie pokryta,
- 8) zapisać łączną, początkową objętość roztworu (V_0),
- 9) włączyć przyrząd, uruchomić mieszadło i odczytać wartość konduktancji,
- 10) dodawać z biurety, uprzednio przepłukanej i napełnionej roztworem kwasu solnego, po 0,5 cm³ titranta,
- 11) po dodaniu każdej porcji odczynnika miareczkującego roztwór dokładnie wymieszać i zapisać odczytaną wartość konduktancji,
- 12) miareczkowanie prowadzić tak długo, aż konduktancja roztworu zacznie wzrastać,
- 13) obliczyć poprawkę związaną z rozcieńczeniem roztworu,
- 14) odczytane wartości konduktancji pomnożyć przez poprawkę na rozcieńczenie,
- 15) otrzymane wyniki zestawić w tabeli:

Tabela 3. Wyniki miareczkowania konduktometrycznego

Objętość titranta V_{HCl} [cm ³]	Konduktancja odczytana λ [mS]	Poprawka $(V_0 + V)/V_0$ V_0 – objętość wyjściowa roztworu, V – objętość dodanego roztworu HCl	Poprawiona wartość konduktancji λ_p [mS] $\lambda_p = \lambda \cdot (V_0 + V)/V_0$	Objętość początkowa V_0 [cm ³]

- 16) wykreślić krzywą miareczkowania, odkładając na osi X objętość kwasu solnego, a na osi Y wartość konduktancji λ_p ,
- 17) wyznaczyć z wykresu PK miareczkowania i odczytać objętość roztworu HCl odpowiadającą punktowi końcowemu miareczkowania,
- 18) zapisać równanie reakcji,
- 19) obliczyć gramową zawartość wodorotlenku sodu w próbce,
- 20) uwzględnić w obliczeniach wyniku analizy współmierność kolby z pipetą,
- 21) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt laboratoryjny: kolba miarowa o poj. 100 cm³, pipeta o poj. 10 cm³, biureta o poj. 25 cm³, zlewka o poj. 150 cm³, lejek szklany, pręcik magnetyczny, tryskawka,
- mianowany roztwór HCl o stężeniu 0,1000 mol dm⁻³,
- badana próbka,
- konduktometr z instrukcją obsługi,
- mieszadło magnetyczne.

Ćwiczenie 3

Oznacz zawartość kwasu solnego w badanej próbce metodą miareczkowania potencjometrycznego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenia, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt i aparaturę,
- 4) otrzymaną próbkę rozcieńczyć w kolbie miarowej o poj. 100 cm³ wodą destylowaną do kreski, wymieszać,
- 5) do wysokiej, wąskiej zlewki o poj. 150 cm³ włożyć pręcik magnetyczny i dodać za pomocą pipety 10 cm³ badanego roztworu,
- 6) roztwór w zlewce rozcieńczyć wodą do objętości ok. 100 cm³,
- 7) zlewkę ustawić na mieszadle magnetycznym,
- 8) elektrodę kombinowaną połączyć 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 cm³ titranta,
- 11) po dodaniu każdej porcji odczynnika miareczkującego zapisać odczytaną wartość potencjału,
- 12) z chwilą zwiększania się wartości potencjału zmniejszyć objętości dodawanych porcji wodorotlenku sodu do 0,1–0,2 cm³,
- 13) miareczkowanie zakończyć, 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:

Tabela 4. Wyniki miareczkowania potencjometrycznego

Objętość titranta V_{NaOH} [cm ³]	Wartość potencjału E [mV]	Obliczyć		
		ΔV	ΔE	$\Delta E/\Delta V$

- 15) wykreślić krzywą miareczkowania, odkładając na osi X objętość 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 gramową zawartość kwasu solnego w próbce,
- 20) uwzględnić w obliczeniach wyniku analizy współmierność kolby z pipetą,
- 21) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt laboratoryjny: kolba miarowa o poj. 100 cm³, pipeta o poj. 10 cm³, biureta o poj. 25 cm³, zlewka o poj. 150 cm³, lejek szklany, pręcik magnetyczny, tryskawka,
- mianowany roztwór NaOH o stężeniu 0,1000 mol · dm⁻³,
- pehametr z instrukcją obsługi,
- elektroda kombinowana,
- mieszadło magnetyczne.

Ćwiczenie 4

Zmierz pH 0,1 molowych roztworów: Na₂CO₃, NH_{3(aq)}, NH₄Cl, CH₃COOH po wykalibrowaniu przyrządu na dwa roztwory buforowe.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenia, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) przygotować sprzęt i aparaturę,
- 4) zbadać papierkiem wskaźnikowym przybliżoną wartość pH, każdego z roztworów o nieznanym pH,
- 5) wybrać po dwa roztwory buforowe tak, by jeden miał niższą, a drugi wyższą od roztworu buforowego wartość pH,
- 6) elektrodę kombinowaną połączyć z pehametrem,
- 7) włączyć przyrząd i wykalibrować go na dwa roztwory buforowe zgodnie z instrukcją obsługi,
- 8) wlać roztwory badane do zlewek o poj. 50 cm³,
- 9) elektrodę kombinowaną zanurzać kolejno do roztworów i odczytać wartości pH,
- 10) przed każdym pomiarem elektrodę przepłukać wodą destylowaną i osuszyć (dotykając delikatnie ligniną),
- 11) zapisać wyniki pomiarów w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- samodzielne stanowisko przy stole laboratoryjnym,
- sprzęt laboratoryjny: zlewki o poj. 50 cm³, tryskawka,
- roztwory buforowe, papierki wskaźnikowe,
- pehametr z instrukcją obsługi, elektroda kombinowana,
- cztery roztwory badane.

4.7.4. Sprawdzian postępów

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

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 dotyczących wykonywania analiz ilościowych. Są to zadania wielokrotnego wyboru i tylko jedna odpowiedź jest prawidłowa.
5. Udzielaj odpowiedzi tylko na załączonej karcie odpowiedzi. Prawidłową odpowiedź zaznacz 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. Kiedy udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci wolny czas. Trudności mogą przysporzyć Ci zadania: 11, 12, 13, 19, gdyż są one na poziomie trudniejszym niż pozostałe.
8. Na rozwiązanie testu masz 60 min.

Powodzenia!!!

ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

- Podstawą alkacymetrii są reakcje:
 - zobojętniania
 - wytrącania osadów
 - hydrolizy
 - utlenienia-redukcji
- Wskaźnikiem stosowanym podczas miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą jest:
 - oranż metylowy
 - fenoloftaleina
 - skrobia
 - mureksyd
- Roztworami mianowanymi stosowanymi w jodometrii są:
 - jod i jodek potasu
 - siarczan(VI) sodu i jod
 - tiosiarczan(VI) sodu i jod
 - tiosiarczan(VI) sodu i jodek potasu
- Oznaczenia manganometryczne prowadzi się w środowisku:
 - zasadowym
 - obojętnym
 - kwaśnym
 - lekkim zasadowym
- Produktami redukcji jonu MnO_4^- w środowisku kwaśnym są:
 - MnO_4^- i H_2O
 - MnO_2 i H_2O
 - MnO_2 i OH^-
 - Mn^{2+} i H_2O
- EDTA reaguje z jonami metali zawsze w stosunku:
 - 1 : 2
 - 1 : 1
 - 2 : 1
 - 3 : 1
- Najczęściej stosowaną jednostką twardości wody jest:
 - $^\circ\text{n}$
 - g
 - mg
 - $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- Roztwory chlorków oznaczane metodą Mohra muszą mieć odczyn:
 - lekkim kwaśny
 - zasadowy
 - obojętny
 - kwaśny

9. Sprzętem najczęściej stosowanym w analizie miareczkowej jest:
- kolba miarowa, biureta, pipeta
 - kolba miarowa, biureta, palnik
 - zlewka, biureta, cylinder miarowy
 - kolba miarowa, biureta, cylinder miarowy
10. Na zmiareczkowanie próbki wodorotlenku sodu o objętości $10,0 \text{ cm}^3$ zużyto $20,0 \text{ cm}^3$ roztworu kwasu solnego o stężeniu $c_{\text{HCl}} = 0,1200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stężenie roztworu wodorotlenku sodu wynosi:
- $0,1200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 - $0,2400 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 - $0,2100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 - $0,2000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
11. Podczas oznaczania jonów Fe^{2+} w środowisku kwaśnym zużyto $30,0 \text{ cm}^3$ roztworu KMnO_4 o stężeniu $c_{\text{KMnO}_4} = 0,02000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Masa żelaza(II) w analizowanym roztworze wynosi:
- $0,03351 \text{ g}$
 - $0,08375 \text{ g}$
 - $0,6000 \text{ g}$
 - $0,1675 \text{ g}$
12. Zawartość jonów Zn^{2+} w próbce można oznaczyć:
- kompleksometrycznie – ze względu na tworzenie trwałych kompleksów z EDTA
 - potencjometrycznie – ze względu na tworzenie ogniwa z elektrodą uniwersalną
 - strąceniowo – ze względu na amfoteryczność związków cynku
 - redoksymetrycznie – ze względu na możliwość reakcji z KMnO_4
13. Do laboratorium przysłano próbkę zawierającą chlorek sodu. W celu oznaczenia zawartości jonów chlorkowych, próbkę rozpuszczono w kolbie miarowej o pojemności 200 cm^3 i uzupełniono wodą do kreski. Następnie pobrano $20,0 \text{ cm}^3$ badanego roztworu i miareczkowano mianowanym roztworem AgNO_3 wobec chromianu(VI) potasu jako wskaźnika. Na zmiareczkowanie zużyto $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu AgNO_3 o stężeniu $c_{\text{AgNO}_3} = 0,1020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zawartość jonów chlorkowych w badanej próbce wynosi:
- $0,09053 \text{ g}$
 - $0,9053 \text{ g}$
 - $0,1810 \text{ g}$
 - $0,4526 \text{ g}$
14. Spektrofotometryczne oznaczanie substancji w zakresie światła widzialnego prowadzi się w zakresie długości fali:
- $10 - 200 \text{ nm}$
 - $200 - 400 \text{ nm}$
 - $400 - 750 \text{ nm}$
 - $100 - 300 \text{ nm}$
15. Widmo absorpcji przedstawia zależność:
- $A = f(c)$, c – stężenie
 - $A = f(V)$, V – objętość
 - $A = f(a)$, a – współczynnik absorpcji
 - $A = f(\lambda)$, λ – długość fali

16. Wielkością mierzoną w oznaczeniach spektrofotometrycznych jest:
- a) długość fali
 - b) absorbancja
 - c) potencjał
 - d) konduktancja
17. W kolorymetrach w celu uzyskania światła monochromatycznego stosuje się:
- a) filtry
 - b) pryzmaty
 - c) siatki dyfrakcyjne
 - d) filtry lub pryzmaty
18. Wielkością mierzoną w oznaczeniach konduktometrycznych jest:
- a) konduktancja elektrolityczna
 - b) konduktywność molowa
 - c) graniczna konduktywność molowa
 - d) graniczna konduktywność jonowa
19. Podczas miareczkowania alkacymetrycznego z potencjometryczną detekcją PK jako elektrodę wskaźnikową można zastosować:
- a) elektrodę chlorosrebrną
 - b) elektrodę kalomelową
 - c) elektrodę srebrną
 - d) elektrodę szklaną
20. Wielkością mierzoną w oznaczeniach potencjometrycznych jest:
- a) siła elektromotoryczna
 - b) konduktancja
 - c) transmitancja
 - d) absorbancja

KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko.....

Wykonywanie analiz ilościowych

Zakreśl poprawną odpowiedź, wpisz brakujące części zdania lub wykonaj rysunek.

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. Deka M., Turowska M.: Laboratorium analizy ilościowej. WUŁ, Łódź 1998
3. Jarosz M., Malinowska E.: Pracownia chemiczna. Analiza instrumentalna. WSiP, Warszawa 1994
4. Klepaczko-Filipiak B.: Badania chemiczne. Analiza ilościowa substancji. WSiP, Warszawa 1998
5. Klepaczko-Filipiak B., Łoin J.: Pracownia chemiczna. Analiza techniczna WSiP, Warszawa 1994
6. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna. Tom 2. Chemiczne metody analizy ilościowej. PWN, Warszawa 2005
7. Rubel S.: Pracownia chemiczna. Analiza ilościowa. WSiP, Warszawa 1993