

Ćwiczenie 1

Wyznaczenie współmierności kolby i pipety

Kolba miarowa bardzo często używana jest razem z pipetą: roztwór badanej substancji rozcieńcza się w kolbie do ściśle określonej objętości, po czym pobiera pipetą określoną jego część w celu wykonania analizy. Aby obliczyć zawartość oznaczanego składnika w całej kolbie konieczne jest ustalenie dokładnego stosunku objętości kolby do objętości pipety, czyli tzw. **współmierności kolby i pipety**. Ponieważ gęstość wody zmienia się wraz ze zmianą temperatury, podczas wyznaczania współmierności należy stosować wodę o stałej temperaturze. Dzięki temu poprawka związana ze zmianą gęstości wody nie występuje, ponieważ przez gęstość wody w danej temperaturze dzieliliby się zarówno masę wody występującą w liczniku jak i mianowniku.

Współmierność danej kolby i pipety wyznacza się metodą wagową w sposób następujący:

1. Wyznacza się masę wody w kolbie miarowej kalibrowanej na wlew:

- ⇒ zważyć czystą i suchą kolbę miarową na wadze o dokładności $\pm 0,001$ g (m_1),
- ⇒ czystą i suchą kolbę miarową napełnić wodą destylowaną o temperaturze pokojowej (*szyjka nad kreską powinna być sucha!*) i ponownie zważyć (m_2),
- ⇒ masę wody w kolbie obliczyć na podstawie różnicy mas: $m_k = m_2 - m_1$

2. Wyznacza się masę wody w pipecie kalibrowanej na wylew:

- ⇒ zważyć czyste i suche, zamknięte naczynko wagowe na wadze analitycznej (m_3),
- ⇒ do naczynka wagowego wlać pipetą wodę destylowaną o temperaturze pokojowej, zamknąć naczynko i ponownie zważyć (m_4),
- ⇒ masę wody obliczyć na podstawie różnicy mas: $m_p = m_4 - m_3$

Czynność ważenia w obu przypadkach powtarzać aż do osiągnięcia trzech zgodnych wyników (różnica między zgodnymi wynikami ważenia powinna być mniejsza niż 0,05%).

3. Wyznaczenie współmierności kolby i pipety.

- ⇒ Współmierność kolby i pipety (W) wyznacza się dzieląc średnią masę wody w kolbie (m_k) przez średnią masę wody wylanej z pipety (m_p).

$$W = \frac{m_k}{m_p}$$

Oznaczenie współmierności jest oznaczeniem bardzo ważnym! Dokładny wynik oznaczenia danego składnika pomnożony przez źle wyznaczoną współmierność prowadzi do złego wyniku analizy.

Ćwiczenie 2

ALKACYMETRIA

Sporządzanie i nastawianie miana roztworu kwasu solnego o stężeniu ok. 0,1 mol/L

- Roztwór HCl o stężeniu ok. 0,1 mol/L przygotowuje się przez rozcieńczenie odpowiedniej ilości stężonego kwasu solnego. W tym celu należy odmierzyć pipetą 8,5 mL stężonego HCl o gęstości $d = 1,19 \text{ g/cm}^3$ i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 1000 mL w kolbie miarowej. Tak sporządzony roztwór po dokładnym wymieszaniu przenieść do butelki.
- Miano, czyli dokładne stężenie przygotowanego roztworu kwasu solnego wyznacza się przez zmiareczkowanie roztworu substancji wzorcowej (Na_2CO_3), sporządzonego z odważki tej substancji.

Przygotowanie roztworu substancji wzorcowej

Odważyć w naczynku wagowym na wadze analitycznej odpowiednią odważkę Na_2CO_3 , przenieść ją ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 mL i uzupełnić wodą destylowaną do kreski (roztwór dobrze wymieszać). Odważka powinna być taka, aby po pobraniu pipetą porcji roztworu Na_2CO_3 zużywano na jej zmiareczkowanie objętość kwasu solnego równą ok. $0,8 V_{\max}$ biurety (dla biurety o pojemności 50 mL optymalna objętość roztworu wynosi 40 mL). Odważkę tę można wyliczyć ze wzoru:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1/2 \cdot 0,8 \cdot V_{\max} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot W$$

gdzie:

$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ - odważka Na_2CO_3 [g],

V_{\max} - pojemność biurety (0,05 L),

C_{HCl} - przybliżone stężenie HCl (ok. 0,1 mol/L),

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ - masa molowa Na_2CO_3 (105,989 g/mol),

W - współmierność kolby i pipety.

Nastawianie miana roztworu HCl

Do trzech kolbek stożkowych Erlenmayera pobrać pipetą z kolbki miarowej po 20 mL wcześniej przygotowanego roztworu węglanu sodu. Dodać po 40 mL wody destylowanej oraz po dwie krople oranżu metylowego i miareczkować kwasem solnym do uzyskania barwy cebulkowej (przejściowej między żółtą i czerwoną). Pod koniec miareczkowania roztwór jest nasycony względem CO₂, co obniża nieco pH roztworu NaCl (pH ok. 4). W przypadku trudności w ustaleniu końca miareczkowania należy przygotować roztwór **buforu porównawczego** (tzw. świadka miareczkowania), czyli roztworu, którego:

pH, objętość, moc jonowa i ilość wskaźnika są takie same jak w roztworze analizowanym w punkcie równoważności (PR).

Badany roztwór miareczkuje się do momentu zrównania jego zabarwienia z zabarwieniem buforu porównawczego. Wówczas stężenie jonu wodorowego w obu roztworach będzie jednakowe.

W celu przygotowania roztworu buforu porównawczego należy: zmieszać 1,3 mL roztworu CH₃COONa o stężeniu 3 mol/L i 2,8 mL kwasu octowego o stężeniu 6 mol/L, dodać dwie krople oranżu metylowego i uzupełnić wodą destylowaną do objętości 100 mL.

Podczas miareczkowania zachodzi następująca reakcja chemiczna:



Miano roztworu HCl obliczamy z następującego wzoru:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{2 \cdot m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}} \cdot W \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

gdzie:

C_{HCl} – stężenie molowe mianowanego roztworu HCl [mol/L],

$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – odważka Na₂CO₃ [g],

V_{HCl} – objętość roztworu HCl zużyta w miareczkowaniu [L],

W – współmierność kolby i pipety,

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – masa molowa Na₂CO₃ (105,989 g/mol),

2 – współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji.

Ćwiczenie 3

Przyrządzanie i nastawianie miana roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu ok. 0,1 mol/L

Wodorotlenek sodu jest substancją higroskopijną i łatwo reaguje z ditlenkiem węgla zawartym w powietrzu. Preparaty handlowe NaOH zawsze zawierają dość znaczne ilości Na_2CO_3 oraz wodę. Dlatego nie można przygotować mianowanego roztworu przez odważenie określonej ilości NaOH. Konieczne jest przygotowanie roztworu o zbliżonym stężeniu, a następnie dokładne ustalenie jego miana.

Przygotowanie roztworu NaOH

Najczęściej stosowana metoda przygotowania roztworów NaOH niezawierających węglanów opiera się na fakcie, że Na_2CO_3 jest praktycznie nierozpuszczalny w mocno stężonym 50% roztworze NaOH. W roztworze takim po pewnym czasie Na_2CO_3 osadza się na dnie naczynia, a przezroczysty roztwór nad osadem nie zawiera już tej substancji.

Aby przygotować roztwór NaOH o stężeniu ok. 0,1 mol/L należy ostrożnie pobrać pipetą 6 mL klarownego 50% roztworu NaOH i rozcieńczyć do objętości 1 L w kolbie miarowej świeżo wygotowaną wodą destylowaną niezawierającą CO_2 . Przy pobieraniu roztworu należy uważać, aby nie zmacić osadzonego na dnie Na_2CO_3 . Sporządzony roztwór należy chronić przed dostępem powietrza.

Nastawianie miana roztworu NaOH na kwas solny

Do trzech kolb stożkowych odmierzyć z biurety po 40 mL mianowanego roztworu HCl, następnie dodać po trzy krople oranżu metylowego i miareczkować roztworem NaOH do pierwszego pojawienia się barwy żółtej (nie cebulkowej). Stężenie molowe NaOH obliczyć wg wzoru:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

gdzie:

C_{NaOH} – stężenie molowe mianowanego roztworu NaOH [mol/L],

V_{NaOH} – objętość roztworu NaOH zużyta w miareczkowaniu [L],

C_{HCl} – stężenie molowe mianowanego roztworu HCl [mol/L],

V_{HCl} – objętość mianowanego roztworu HCl wzięta do miareczkowania [L].

Oznaczanie kwasu octowego

Jest to przykład miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą. Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór kwasu octowego o nieznanym stężeniu dopełniamy wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobieramy trzy porcje roztworu po 20 mL i przenosimy do trzech kolb stożkowych, do każdej dodajemy 5 kropel 0,1% roztworu fenoloftaleiny i miareczkujemy mianowanym roztworem NaOH do pojawienia się jasnoróżowego zabarwienia, utrzymującego się przez ok. 20 – 30 sekund. Zawartość CH_3COOH w próbce oblicza się wg wzoru:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot W$$

gdzie:

$m_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ - zawartość kwasu octowego w roztworze badanym [g],

V_{NaOH} - objętość roztworu NaOH zużyta w miareczkowaniu [L],

C_{NaOH} - stężenie molowe mianowanego roztworu NaOH [mol/L],

$M_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ - masa molowa CH_3COOH (60,053 g/mol),

W - współmierność kolby i pipety.

Ćwiczenie 4

Oznaczanie kwasu ortofosforowego w coca-coli metodą miareczkowania potencjometrycznego

1. Do zlewki o pojemności 400 mL odmierzyć 100 mL coca-coli, z której usunięto ditlenek węgla. Roztwór ten rozcieńczyć dwukrotnie wodą destylowaną, a zlewkę ustawić na mieszadle magnetycznym.
2. Po umieszczeniu w roztworze wykalibrowanej elektrody kombinowanej i włączeniu mieszadła (należy przy tym uważać, aby wirujące mieszadło nie uszkodziło elektrody) miareczkować mianowanym roztworem ok. 0,1M NaOH, dodając po 0,5 mL roztworu. Odczytać każdorazowo stan biurety oraz wartość pH. Wszystkie pomiary pH powinny być dokonywane przy wyłączonym mieszadle, aby warunki odczytu były jednakowe - wirowanie mieszadła może powodować stałe wahania odczytu pehametru. Miareczkowanie prowadzić do momentu, gdy dodanie 0,5 mL roztworu powoduje zmianę wartości pH nie większą niż 0,01 jednostki.
3. Wyniki miareczkowania wpisywać do tabeli: mL NaOH – pH. Z każdej próby należy wykonać odrębny wykres zależności pH od ilości dodanego roztworu miareczkującego (NaOH). Punkt końcowy miareczkowania wyznaczyć metodą graficzną, a wynik analizy należy podać jako zawartość kwasu fosforowego w mg $H_3PO_4/100$ mL napoju.

Ćwiczenie 5

Argentometria

Argentometria jest metodą analizy miareczkowej, w której miareczkuje się mianowanym roztworem azotanu(V) srebra(I) aniony dające trudno rozpuszczalne osady z jonami Ag^+ : AgCl , AgBr , AgI , AgSCN , AgCN .

Mianowany roztwór AgNO_3 można przygotować następującymi sposobami:

1. Przez rozpuszczenie w wodzie, w kolbie miarowej, określonej odważki AgNO_3 o stopniu czystości odpowiadającym substancji wzorcowej.
2. Przez rozpuszczenie odważki chemicznie czystego srebra w około 10 mL 30%-owego HNO_3 . Po rozpuszczeniu srebra roztwór ogrzewa się do odbarwienia w celu usunięcia tlenków azotu, po czym studzi i rozcieńcza wodą do odpowiedniej objętości.
3. Przez sporządzenie roztworu o przybliżonym stężeniu z odważki AgNO_3 o niższym stopniu czystości, a następnie nastawienie miana tego roztworu za pomocą substancji wzorcowej (NaCl lub KCl wysuszone w temp. 110°C).

Przygotowanie 0,05 mol/L roztworu AgNO_3

Odważyć na wadze analitycznej w naczyniu wagowym około 4,25 g AgNO_3 o stopniu czystości odpowiadającym substancji wzorcowej. Odważkę tę przenieść ilościowo do kolby miarowej na 500 mL i po rozpuszczeniu dopełnić wodą do kreski. Do przygotowania roztworu należy stosować wodę dwukrotnie destylowaną. Otrzymany roztwór dokładnie wymieszać, a następnie przelać do czystej i suchej butelki z ciemnego szkła. Przed wlaniem całego roztworu, przemyć butelkę małą ilością tego roztworu. Obliczyć dokładne stężenie roztworu AgNO_3 ze wzoru:

$$C_{\text{AgNO}_3} = \frac{m_{\text{AgNO}_3}}{M_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}}$$

gdzie:

m_{AgNO_3} - odważka AgNO_3 [g],

C_{AgNO_3} - stężenie molowe roztworu AgNO_3 [mol/L],

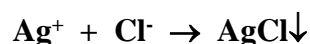
M_{AgNO_3} - masa molowa AgNO_3 (169,8739 g/mol),

V_{AgNO_3} - objętość roztworu AgNO_3 [L].

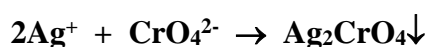
Oznaczanie jonów chlorkowych metodą Mohra

Zasada oznaczenia

Metoda Mohra polega na bezpośrednim miareczkowaniu obojętnego roztworu zawierającego jony chlorkowe, mianowanym roztworem AgNO_3 w obecności jonów chromianowych CrO_4^{2-} jako wskaźnika. W czasie miareczkowania wytrąca się najpierw trudno rozpuszczalny osad AgCl , zgodnie z reakcją:



Gdy praktycznie cała ilość jonów Cl^- zostanie wytrącona, nadmiar roztworu AgNO_3 (jonów Ag^+) wytrąca chromian(VI) srebra(I):



którego brunatnoczerwone zabarwienie wskazuje na koniec miareczkowania.

Sposobem Mohra można miareczkować roztwory chlorków przy pH 6,5 – 10,5. Chromian(VI) srebra(I), jako sól słabego kwasu, rozpuszcza się w roztworze kwasowym. W roztworach silnie zasadowych (pH > 10,5) zachodzi wytrącanie osadu Ag_2O .

Wykonanie oznaczenia

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór o nieznannej zawartości jonów chlorkowych dopełniamy wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobieramy trzy porcje roztworu po 20 mL i przenosimy je do trzech kolb stożkowych o poj. 250 mL. Roztwory rozcieńcza się wodą do około 50 mL, dodaje 1 mL 5%-owego roztworu K_2CrO_4 i miareczkuje mianowanym roztworem AgNO_3 (ciągle mieszając) do wystąpienia trwałego zabarwienia czerwono-brunatnego (pochodzącego od Ag_2CrO_4), nieznikającego w ciągu 30 sek. Oznaczoną zawartość chlorków oblicza się ze wzoru:

$$m_{\text{Cl}^-} = C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{Cl}^-} \cdot W$$

gdzie:

C_{AgNO_3} - stężenie molowe roztworu AgNO_3 [mol/L],

V_{AgNO_3} - objętość roztworu AgNO_3 zużyta w miareczkowaniu [L],

M_{Cl^-} - masa molowa Cl^- (35,453 g/mol),

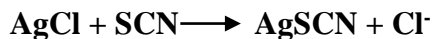
W - współmierność kolby i pipety.

OZNACZANIE CHLORKÓW METODĄ VOLHARDA

Zasada metody

Zaletą metody Volharda jest to, że można miareczkować chlorki w środowisku kwaśnym. Nie zawsze można bowiem zobojętnić roztwór tak jak wymaga tego metoda Mohra. Jeśli np. miareczkowanie prowadzimy w obecności metali hydrolizujących (Al^{3+} , Fe^{3+}) roztwór powinien być kwaśny. Metoda ta polega na dodaniu nadmiaru mianowanego roztworu AgNO_3 do zakwaszonego kwasem azotowym (HNO_3) roztworu zawierającego chlorki. Nadmiar dodanego AgNO_3 odmiareczkuje się następnie mianowanym roztworem KSCN w obecności ałunu żelazowo – amonowego jako wskaźnika. Po całkowitym wytrąceniu srebra w postaci AgSCN , kropla nadmiaru roztworu tiocyjanianu powoduje powstanie różowego zabarwienia na skutek tworzenia się $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Jak widzimy w metodzie tej używa się dwóch mianowanych roztworów AgNO_3 i KSCN . Miano KSCN ustala się na mianowany roztwór AgNO_3 . Roztworem KSCN miareczkuje się określoną objętość mianowanego roztworu AgNO_3 w obecności ałunu żelazowo – amonowego. Jest to przykład miareczkowania pośredniego.

W metodzie Volharda miareczkowany roztwór znajduje się w zetknięciu z dwoma osadami: AgCl i AgSCN różniącymi się rozpuszczalnością ($K_{\text{SO AgCl}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ a $K_{\text{SO AgSCN}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$). Trudniej rozpuszczalny jest AgSCN . W związku z tym, po odmiareczkowaniu nadmiaru AgNO_3 , nadmiar dodanego NH_4SCN zaczyna reagować z uprzednio wytrąconym AgCl , na skutek czego pojawiające się zabarwienie $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ w punkcie końcowym zanika:



W tym przypadku zużycie KSCN będzie znacznie większe a błąd oznaczenie może dojść nawet do 10%. Aby zapobiec reakcji SCN^- z AgCl można odsączyć osad AgCl przed miareczkowaniem za pomocą KSCN . Wygodniej jest jednak dodać do takiego roztworu niewielką ilość nitrobenzenu, chloroformu lub CCl_4 i „wykłócić” zawiesinę. Dodane związki organiczne ulegają adsorpcji na powierzchni cząstek osadu, lepiej zwilżają osad i oddzielają w ten sposób fazę stałą od roztworu wodnego uniemożliwiając tym samym reakcję jonów SCN^- z AgCl .

Metodę tę można stosować do oznaczania bromków Br^- i jodków I^- , przy czym nie trzeba w tym przypadku dodawać nitrobenzenu ponieważ AgI i AgBr są trudniej rozpuszczalne od AgSCN . Podobnie nitrobenzenu nie musimy stosować przy argentometrycznych oznaczeniach SCN^- .

Przygotowanie 0,05 M roztworu KSCN

Około 0,05 M roztwór KSCN otrzymuje się przez rozpuszczenie 2,45 g KSCN w wodzie i rozcieńczeniu roztworu wodą w kolbie miarowej do 500 ml. W celu ustalenia miana tego roztworu odmierza się 25 mianowanego ok. 0,05 M roztworu AgNO_3 do kolbki stożkowej o pojemności 250 ml, dodaje 50 ml wody, 1 ml 10% roztworu ałunu żelazowo-amonowego i miareczkuje roztworem KSCN do wystąpienia brunatnoczerwonego zabarwienia. Stężenie molowe KSCN oblicza się wg wzoru:

$$C_{KSCN} = \frac{V_{AgNO_3} \cdot C_{AgNO_3}}{V_{KSCN}}$$

gdzie:

C_{KSCN} – stężenie molowe mianowanego KSCN (mol/l = mmol/ml),

V_{KSCN} – objętość zużytego w miareczkowaniu NaOH (ml),

V_{AgNO_3} – objętość wziętego do miareczkowania mianowanego roztworu $AgNO_3$ (ml),

C_{AgNO_3} – stężenie molowe mianowanego roztworu $AgNO_3$ (mol/l = mmol/l)

Wykonanie oznaczenia

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 ml roztwór o nieznannej zawartości jonów chlorkowych dopełniamy wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobieramy trzy porcje roztworu po 20 ml i przenosimy je do trzech kolb stożkowych (najlepiej z doszlifowanym korkiem) o pojemności 250 ml. Do każdej z nich dodajemy 5 ml roztworu HNO_3 (1+1), rozcieńczamy wodą do ok. 70 ml i dodajemy z biurety tyle 0,1 M roztworu $AgNO_3$, aby jego nadmiar wynosił 15-20 ml. Następnie dodajemy 3 ml chloroformu, 1 ml 10% ałunu żelazowo-amonowego zakwaszonego kwasem azotowym (V) i wstrząsamy zawartością kolby w ciągu 1 min w celu skoagulowania osadu. Nadmiar jonów Ag^+ odmiareczkowujemy mianowanym (ok. 0,1 M) roztworem KSCN. Koniec miareczkowania rozpoznajemy po wystąpieniu trwałego brunatnoczerwonego zabarwienia.

Oznaczoną zawartość chlorków oblicza się ze wzoru:

$$m_{Cl^-} = (C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} - C_{KSCN} \cdot V_{KSCN}) \cdot M_{Cl^-} \cdot W$$

gdzie:

m_{Cl^-} - zawartość jonów chlorkowych w analizowanej próbce (mg),

C_{AgNO_3} - stężenie molowe roztworu $AgNO_3$ (mol/l = mmol/ml),

V_{AgNO_3} – objętość dodanego roztworu $AgNO_3$ (ml),

C_{KSCN} - stężenie molowe roztworu KSCN (mol/l = mmol/ml),

W – współmierność kolby miarowej z pipetą,

M_{Cl^-} - 35,453 – masa molowa jonów Cl^- (g/mol = mg/mmol)

Ćwiczenie 6

KOMPLEKSOMETRIA

Sporządzanie mianowanego roztworu EDTA (0,02 mol/L)

Sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (komplekson III), powszechnie oznaczana skrótem EDTA (tym samym skrótem oznaczany jest także sam kwas – komplekson II), tworzy trwałe połączenia wewnątrzkompleksowe z kationami niemal wszystkich metali. Związek ten można więc stosować do oznaczania kationów wielu metali metodą miareczkowania bezpośredniego i niektórych anionów metodą miareczkowania pośredniego. Sól bezwodna ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) jest higroskopijna, natomiast dwuwodna ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) jest trwała w dużym zakresie wilgotności powietrza. Dlatego roztwory mianowane należy przygotowywać przez odważenie soli dwuwodnej, wysuszonej uprzednio do stałej masy w temperaturze 80°C .

Aby sporządzić 1 L roztworu EDTA o stężeniu 0,02 mol/L należy odważyć na wadze analitycznej 7,5 g substancji ($M_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 372,254$ g), przenieść ilościowo do kolby miarowej o objętości 1 L i po rozpuszczeniu dopełnić wodą destylowaną do kreski. Dokładne stężenie roztworu obliczyć z odważki. *Należy zwrócić uwagę na to, aby woda użyta do sporządzenia tego roztworu była zdejonizowana.*

Oznaczanie twardości wody

Zasada metody polega na kompleksometrycznym oznaczeniu sumarycznej zawartości kationów wapnia i magnezu w wodzie. Miareczkowanie mianowanym roztworem EDTA prowadzi się w obecności czerni eriochromowej T jako wskaźnika, który tworzy z oznaczanymi kationami związki kompleksowe o czerwonym zabarwieniu. Kompleksy te są mniej trwałe niż kompleksy wapnia i magnezu z EDTA. W trakcie miareczkowania następuje wiązanie wolnych jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} przez EDTA, a w końcowej fazie wypieranie ich z kompleksu ze wskaźnikiem, w wyniku czego uwalnia się także wolny wskaźnik zabarwiający roztwór na niebiesko – ta zmiana zabarwienia roztworu świadczy o osiągnięciu punktu końcowego miareczkowania.

Wykonanie oznaczenia

Z otrzymanej w butelce próbki wody przenosimy do kolb stożkowych na 250 mL bez rozcieńczania, odmierając biuretą, trzy jej porcje po 50 mL. Do każdej porcji dodajemy 2 mL amonowego roztworu buforowego o $\text{pH}=10$, szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkujemy mianowanym 0,02 mol/L roztworem EDTA do uzyskania czysto niebieskiego zabarwienia.

Twardość ogólną badanej wody wyrażamy w stopniach niemieckich (1° niemiecki = 10 mg CaO/L).

$$\text{Twardość wody } (^\circ\text{N}) = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot C_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{CaO}} \cdot 1000}{10 \cdot V}$$

gdzie:

V_{EDTA} - objętość roztworu EDTA zużyta w miareczkowaniu [mL],

C_{EDTA} - stężenie roztworu EDTA [mol/L],

V - objętość próbki miareczkowanej wody [mL],

M_{CaO} - masa molowa CaO (56,08 g/mol).

Oznaczanie wapnia w wodzie

Wapń oznacza się kompleksometrycznie wobec mureksydu lub kalcesu jako wskaźnika. Jony wapnia w roztworze wodnym o pH około 12,5 tworzą z mureksydem i z kalcesem kompleksy barwy czerwonej. Kompleksy te są mniej trwałe niż kompleks wapnia z EDTA. W trakcie miareczkowania następuje wiązanie wolnych jonów wapnia przez EDTA, a w końcowej fazie wypieranie ich z kompleksu ze wskaźnikiem, w wyniku czego uwalnia się także wolny wskaźnik zabarwiający roztwór na kolor fioletowy (w przypadku mureksydu) lub na niebieski (w przypadku kalcesu) – ta zmiana zabarwienia roztworu świadczy o osiągnięciu punktu końcowego miareczkowania. W miareczkowaniu tym nie przeszkadza obecność jonów Mg^{2+} .

Wykonanie oznaczenia

Z otrzymanej w butelce próbki wody przenosimy do kolb stożkowych na 250 mL bez rozcieńczania, odmierając biuretą, trzy porcje po 50 mL. Do każdej porcji dodajemy 3 mL 4 mol/L NaOH, szczyptę mureksydu lub kalcesu i miareczkujemy mianowanym 0,02 mol/L roztworem EDTA do uzyskania barwy fioletowej (w przypadku mureksydu) lub barwy niebieskiej (w przypadku kalcesu).

Twardość wapniową badanej wody wyrażamy w stopniach niemieckich na podstawie wzoru:

$$\text{Twardość wody (°N)} = \frac{V'_{EDTA} \cdot C_{EDTA} \cdot M_{CaO} \cdot 1000}{10 \cdot V}$$

natomiast stężenie jonów wapnia (w mmol/L) w badanej wodzie na podstawie wzoru:

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{V'_{EDTA} \cdot C_{EDTA} \cdot 1000}{V}$$

gdzie:

V'_{EDTA} - objętość roztworu EDTA zużyta w miareczkowaniu [mL],

C_{EDTA} - stężenie roztworu EDTA [mol/L],

V - objętość próbki miareczkowanej wody [mL],

M_{CaO} - masa molowa CaO (56,08 g/mol).

Oznaczanie magnezu (metoda pośrednia obliczeniowa)

Metoda polega na kompleksometrycznym oznaczeniu sumarycznej zawartości jonów wapnia i magnezu oraz zawartości wapnia (wg poprzednich przepisów). Z różnicy wyników oblicza się zawartość magnezu.

Zawartość magnezu w badanej wodzie (w mmol/L) obliczamy wg wzoru:

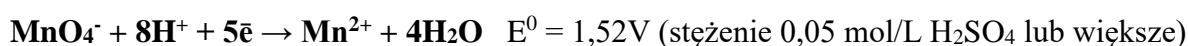
$$C_{Mg^{2+}} = \frac{(V_{EDTA} \cdot C_{EDTA} - V'_{EDTA} \cdot C_{EDTA}) \cdot 1000}{V}$$

Ćwiczenie 7

MANGANOMETRIA

Manganometria jest metodą analizy miareczkowej, w której odczynnikiem stosowanym do miareczkowania jest mianowany roztwór KMnO_4 . Metodą miareczkowania manganometrycznego można oznaczać zarówno związki nieorganiczne jak i organiczne, najczęściej w środowisku kwasowym, ale także w obojętnym lub zasadowym.

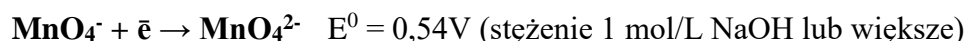
- W środowisku silnie kwasowym jon MnO_4^- redukuje się do jonu Mn^{2+} :



- W środowisku słabo kwasowym, obojętnym lub słabo zasadowym zachodzi redukcja MnO_4^- do MnO_2 :

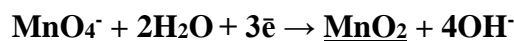


- W środowisku silnie zasadowym zachodzi redukcja MnO_4^- do MnO_4^{2-} :

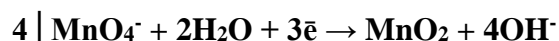


Manganian(VII) potasu nie jest substancją wzorcową i nie można go używać do bezpośredniego przygotowania roztworu mianowanego. Jest on zwykle zanieczyszczony ditlenkiem manganu, a **świeżo sporządzone roztwory KMnO_4 są nietrwale z następujących powodów:**

- Woda destylowana zawiera niewielkie ilości substancji organicznych (kurz, bakterie, itd.), które powoli redukują MnO_4^- do MnO_2 (środowisko obojętne).



- Sam manganian(VII) ulega powolnemu rozkładowi zgodnie z równaniem:



Reakcję tę katalizuje MnO_2 . Aby zatem roztwór KMnO_4 był trwały nie może zawierać nawet śladowych ilości reduktorów organicznych ani ditlenku manganu.

Przygotowanie roztworu KMnO_4

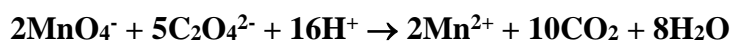
W celu przygotowania 1 L roztworu manganianu(VII) potasu o stężeniu ok. 0,02 mol/L należy odważyć ok. 3,2 g tej soli i rozpuścić ją w wodzie destylowanej. Po dwóch tygodniach, gdy zanieczyszczenia ulegną już utlenieniu, należy roztwór przesączyć przez sączone ze spiekem szklanym w celu usunięcia wydzielonego MnO_2 . Roztwór tak przygotowany należy przechowywać w ciemnych butelkach, najlepiej z doszlifowanym korkiem, gdyż światło katalizuje reakcję rozkładu KMnO_4 , a guma i inne substancje organiczne redukują KMnO_4 . Miano roztworu KMnO_4 nastawia się na jedną z substancji wzorcowych: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, i inne.

Nastawianie miana KMnO_4 na $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Odważa się na wadze analitycznej (w naczynku wagowym) odważkę $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o masie obliczonej wg wzoru:

$$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5/2 \cdot 0,8 \cdot V_{\text{max}} \cdot C_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot W$$

którą następnie przenosi się ilościowo do kolby miarowej o poj. 100 mL i uzupełnia się wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu 20 mL tego roztworu przenosi się do kolby stożkowej o pojemności 250 mL, dodaje 25 mL 1 mol/L H_2SO_4 , rozcieńcza wodą destylowaną do około 100 mL i podgrzewa do temp. 70 – 80°C (nie wolno dopuścić do zagotowania). Tak przygotowany roztwór miareczkuje się roztworem KMnO_4 , którego miano należy ustalić. Początkowo roztwór KMnO_4 wprowadza się powoli, po kropli, czekając każdorazowo na całkowite odbarwienie się roztworu miareczkowanego (dopóki w roztworze znajduje się niewielkie stężenie jonów Mn^{2+} katalizujących reakcję, przebiega ona bardzo wolno), a później w sposób ciągły, aż do uzyskania trwałego różowego zabarwienia, utrzymującego się przez 60 sek. Stężenie roztworu KMnO_4 oblicza się na podstawie równania reakcji KMnO_4 z $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



wg wzoru:

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

gdzie:

C_{KMnO_4} - stężenie molowe roztworu KMnO_4 [mol/L],

V_{KMnO_4} - objętość roztworu KMnO_4 zużyta w miareczkowaniu [L],

$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ - odważka $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [g],

$M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ - masa molowa $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (134,00 g/mol),

W - współmierność kolby i pipety,

2 i 5 - współczynniki wynikające ze stechiometrii reakcji.

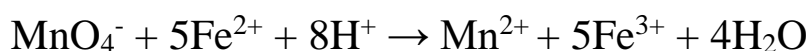
Ćwiczenie 8

Oznaczanie żelaza metodą Zimmermanna-Reinhardta

Niektóre istotne minerały zawierające żelazo (limonit, hematyt, magnetyt) rozpuszczają się powoli w HCl a są nierozpuszczalne w H₂SO₄ i HNO₃. Dlatego pierwszą czynnością w ich analizie jest rozpuszczenie próbki w HCl. Konieczność użycia HCl komplikuje oznaczenie, gdyż jony Cl⁻ mogą redukować jony MnO₄⁻ utleniając się do Cl₂. Nie ma dogodnego sposobu usunięcia jonów Cl⁻ w tym stadium analizy, dlatego do roztworu miareczkowanego dodaje się mieszaniny Zimmermanna-Reinhardta (MnSO₄, H₂SO₄, H₃PO₄), co zapobiega utlenianiu jonów Cl⁻.

Zasada oznaczenia

Oznaczenie to polega na redukcji jonów Fe³⁺ do Fe²⁺ a następnie miareczkowaniu jonów Fe²⁺ mianowanym roztworem KMnO₄ w środowisku kwaśnym w obecności odczynnika Zimmermanna-Reinhardta. Redukcję jonów Fe³⁺ do Fe²⁺ przeprowadza się najczęściej za pomocą chlorku cyny(II) – SnCl₂, a niewielki nadmiar tego odczynnika usuwa się dodając roztworu chlorku rtęci(II) – HgCl₂. Do roztworu zawierającego teraz jony Fe²⁺, SnCl₄ oraz Hg₂Cl₂ dodaje się odczynnika Zimmermanna-Reinhardta, zawierającego MnSO₄, H₃PO₄ i H₂SO₄. Obecność jonów Mn²⁺ (MnSO₄) obniża znacznie potencjał układu MnO₄⁻/Mn²⁺, w związku z czym jony Cl⁻ obecne w roztworze miareczkowanym nie będą w tych warunkach utleniane. Obecność H₂SO₄ i H₃PO₄ powoduje powstanie jonów kompleksowych: Fe(PO₄)₂³⁻, Fe(SO₄)₂⁻, przez co zmniejsza się stężenie jonów Fe³⁺, a więc zmniejsza się potencjał układu Fe³⁺/Fe²⁺, to z kolei ułatwia utlenianie jonów Fe²⁺ przez KMnO₄. Jednocześnie związanie jonów Fe³⁺ w bezbarwne kompleksy z SO₄²⁻ i PO₄³⁻ ułatwia obserwację PK.



Wykonanie oznaczenia

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór soli żelaza(III) o nieznanym stężeniu dopełniany wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobieramy pipetą trzy porcje roztworu po 20 mL i przenosimy do trzech zlewek na 600 mL. Każdy z roztworów zakwasza się dodając 10 mL 36% HCl, nakrywa zlewkę szkiełkiem zegarkowym i podgrzewa roztwór prawie do wrzenia. Następnie do gorącego roztworu wprowadza się z pipety SnCl₂, aż do zaniku żółtego zabarwienia (następuje redukcja Fe³⁺ do Fe²⁺), po czym dodaje jeszcze dwie krople nadmiaru tego odczynnika. Roztwór chłodzi się do temperatury pokojowej i szybko dodaje 10 mL roztworu HgCl₂. Powinna się wówczas wydzielić niewielka ilość białego osadu o jedwabistym połysku – Hg₂Cl₂ (kalomel). Wytrącenie się obfitego, gąbczastego lub szarego osadu świadczy o dodaniu zbyt dużej ilości SnCl₂ i taką próbę należy odrzucić, a oznaczenie powtórzyć od początku. Po 3 min dodaje się 25 mL mieszaniny Zimmermanna-Reinhardta oraz 300 mL świeżo przygotowanej i ostudzonej wody i natychmiast miareczkuje, wprowadzając 0,02 mol/L roztwór KMnO₄ aż do uzyskania różowego zabarwienia, utrzymującego się w ciągu 10 s. Zawartość żelaza w miareczkowanym roztworze obliczyć ze wzoru:

$$m_{Fe} = 5 \cdot V_{KMnO_4} \cdot C_{KMnO_4} \cdot M_{Fe} \cdot W$$

gdzie:

m_{Fe} - masa jonów żelaza zawarta w miareczkowanym roztworze [g],

V_{KMnO_4} - objętość roztworu KMnO₄ zużyta w miareczkowaniu [L],

C_{KMnO_4} - stężenie molowe mianowanego roztworu KMnO₄ [mol/L],

W - współmierność kolby i pipety,

M_{Fe} - masa molowa żelaza (55,847 g/mol),

5 - współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji.

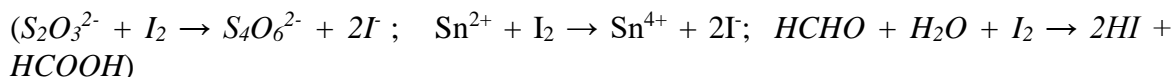
Ćwiczenie 9

JODOMETRIA

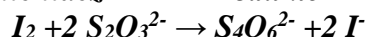
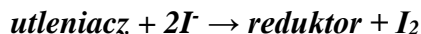
Jodometria jest działem analizy objętościowej, obejmującym miareczkowania z udziałem jodu ($E_{I_2/2I^-}^0 = 0,535V$). Możliwe są oznaczenia zarówno substancji utleniających jak i redukujących. W miareczkowaniach tych stosuje się:

⇒ **Metody bezpośrednie**, polegające na miareczkowaniu mianowanym roztworem jodu (roztwór jodu w KI). W ten sposób można oznaczać substancje, których potencjały utleniające są niższe od potencjału układu $I_2/2I^-$.

W ten sposób można oznaczać takie reduktory jak: $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , H_2S , As(III), Sb(III), Sn(II), HCHO, hydrochinon, aceton.



⇒ **Metody pośrednie**, polegające na dodaniu do oznaczanej próbki nadmiaru jodku potasu i miareczkowaniu wydzielonego jodu mianowanym roztworem $Na_2S_2O_3$. W ten sposób oznacza się substancje, których potencjał utleniający jest wyższy od potencjału układu $I_2/2I^-$.

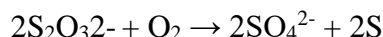


W ten sposób oznacza się utleniacze takie jak: BrO_3^- , JO_3^- , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , H_2O_2 , Ce(IV), Cu(II), Fe(III).

Sporządzanie roztworu $Na_2S_2O_3$ o stężeniu ok. 0,1 mol/L

Tiosiarczanu sodu $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ nie można traktować jako substancji wzorcowej, gdyż sól ta nie zachowuje stałej, odpowiadającej wzorowi ilości wody krystalizacyjnej. Ponadto, po sporządzeniu roztworu jego stężenie może się zmieniać wskutek:

- utleniania jonów $S_2O_3^{2-}$ tlenem z powietrza, co powoduje spadek jego stężenia:

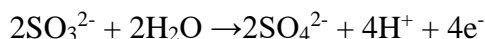
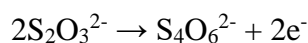


- zakwaszenia roztworu przez CO_2 z powietrza, co powoduje wzrost stężenia:



Aby zapobiec tej reakcji do roztworu $Na_2S_2O_3$ dodaje się nieco Na_2CO_3 .

Powstający SO_3^{2-} powoduje wzrost stężenia, ponieważ utleniając się do SO_4^{2-} dostarcza dwa razy więcej elektronów niż tiosiarczan, z którego powstał:



- Wpływ na stężenie roztworu tiosiarczanu mają również bakterie zawarte w tym roztworze.

Przygotowanie roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

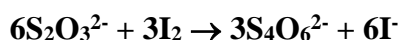
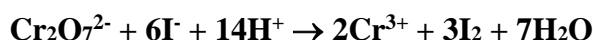
Aby sporządzić 1 L roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu ok. 0,1 mol/L odważa się około 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, rozpuszcza w przegotowanej wodzie destylowanej w kolbie o pojemności 1L, dodaje się około 0,1 g Na_2CO_3 i po rozpuszczeniu uzupełnia się wodą do kreski. Roztwór przechowuje się w butelce z ciemnego szkła i mianuje się po upływie około dwóch tygodni od jego sporządzenia. Stężenie roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ określa się dokładnie na podstawie reakcji z takimi substancjami jak: I_2 , KIO_3 , KBrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, KMnO_4 .

Nastawianie miana roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na odważkę $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Odważa się na wadze analitycznej (w naczynku wagowym) odważkę wysuszonego w temperaturze 130 °C $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o masie obliczonej wg wzoru:

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1/6 \cdot 0,8 \cdot V_{\text{max}} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot W$$

którą przenosi się następnie ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 mL i uzupełnia wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu, 20 mL tego roztworu przenosi się do kolby stożkowej (o pojemności 250 mL) z doszlifowanym korkiem, dodaje 2 g jodu potasu, 50 mL wody destylowanej oraz 20 mL 1 mol/L kwasu siarkowego(VI). Kolbę zakrywa się korkiem (unika się w ten sposób strat jodu przez sublimację), miesza dokładnie jej zawartość i wstawia do ciemnej szafki na 15 min. Po upływie tego czasu miareczkuje się wydzielony jod roztworem tiosiarczanu, którego miano ma być oznaczone. Gdy roztwór przybierze zabarwienie żółtozielone, dodaje się 3 mL świeżo sporządzonego wskaźnika skrobiowego - roztwór przybiera barwę ciemnogrnatową (jod + skrobia) oraz 50 mL wody destylowanej i miareczkuje dalej aż do zmiany barwy roztworu z ciemnogrnatowej na jasnoniebieską.



Stężenie molowe roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ obliczamy ze wzoru:

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6 \cdot m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot W}$$

gdzie:

$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ - odważka $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [g],

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - objętość zużytego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [L],

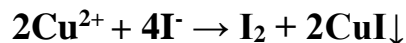
$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ - masa molowa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (294,22 g/mol)

W - współmierność kolby i pipety,

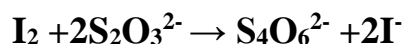
6 - współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji.

Jodometryczne oznaczanie Cu^{2+}

Jodometryczne oznaczanie jonów miedzi Cu^{2+} opiera się na reakcji, w której utleniają one jony jodkowe do jodu, przy czym same redukują się do Cu(I) tworzącej trudno rozpuszczalny CuI :



Wydzielony jod odmiareczkowuje się następnie mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



Wykonanie oznaczenia

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór soli miedzi(II) o nieznanym stężeniu dopełniamy wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobieramy pipetą trzy porcje roztworu po 20 mL i przenosimy do trzech kolbek stożkowych na 250 mL zamykanych doszlifowanym korkiem. Do każdej kolbki dodajemy po kropli 1 mol/L kwasu siarkowego(VI) do uzyskania $\text{pH} \approx 4$ oraz 1,5 – 2 g KI. Zawartość kolbki dokładnie mieszamy i miareczkujemy wydzielony jod mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Pod koniec miareczkowania dodajemy 2 mL kleiku skrobiowego jako wskaźnika i kończymy miareczkowanie w momencie zniknięcia niebieskiego zabarwienia roztworu (w roztworze pozostaje białoróżowy osad).

Zawartość miedzi obliczyć wg wzoru:

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot M_{\text{Cu}^{2+}} \cdot W$$

gdzie:

$V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ - objętość roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużyta w miareczkowaniu [L],

$C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ - stężenie mianowanego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [mol/L],

$M_{\text{Cu}^{2+}}$ - masa molowa miedzi (63,546 g/mol),

W - współmierność kolby i pipety.

Ćwiczenie 10

Bromianometryczne oznaczanie fenolu

Zasada oznaczenia

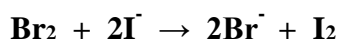
Organiczne związki aromatyczne o charakterze fenoli, takie np. jak: fenol, kwas sulfanilowy, 8-hydroksychinolina oraz anilina można oznaczać bromianometrycznie w układzie bromian-bromek. Jeżeli do zakwaszonego roztworu zawierającego oznaczany związek organiczny i bromek potasu dodać określoną ilość mianowanego roztworu KBrO_3 to wydzieli się znana ilość wolnego bromu (Br_2):



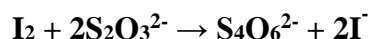
Wydzielający się brom bromuje związek aromatyczny (np. fenol) podstawiając 3 atomy wodoru w pierścieniu:



Nadmiar bromu, który nie przereagował oznacza się następnie jodometrycznie. Do roztworu dodaje się nadmiar jodku potasu KI, który reaguje z bromem:



Wydzielony w równoważnej ilości do bromu jod odmiareczkowuje się tiosiarczanem sodu w obecności skrobi jako wskaźnika:



Wykonanie oznaczenia

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór o nieznannej zawartości fenolu dopełniamy wodą destylowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobieramy trzy porcje roztworu po 20 mL i przenosimy do trzech kolb stożkowych z doszlifowanym korkiem o pojemności 250 mL. Roztwory rozcieńczamy do 50 mL i dodajemy dokładnie po 25 mL 0,02 mol/L roztworu KBrO_3 , 0,5 g KBr i 15 mL 2 mol/L HCl , wstrząsamy zawartość kolbek i odstawiamy na 10 min w ciemne miejsce. Następnie dodajemy po 2 g KI , wstrząsamy roztwór i odmiareczkujemy wydzielony jod 0,1 mol/L roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Pod koniec miareczkowania, gdy zabarwienie roztworu stanie się lekko żółte, dodajemy świeżo przygotowany roztwór skrobi (2 – 3 mL). Oznaczoną zawartość fenolu (w miligramach) obliczamy ze wzoru:

$$m_{\text{fenolu}} = \left(V_{\text{BrO}_3^-} \cdot C_{\text{BrO}_3^-} - \frac{V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{6} \right) \cdot M_{\text{fenolu}} \cdot W$$

gdzie:

m_{fenolu} - oznaczona zawartość fenolu [mg],

$V_{\text{BrO}_3^-}$ - objętość roztworu KBrO_3 [mL],

$C_{\text{BrO}_3^-}$ - stężenie molowe roztworu KBrO_3 [mol/L],

$V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ - objętość roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużyta w miareczkowaniu [mL],

$C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ - stężenie molowe roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [mol/L],

M_{fenolu} - masa molowa fenolu (94,114 g/mol),

W - współmierność kolby i pipety,

$1/6$ - współczynnik wynikający ze stechiometrii zachodzących reakcji.

Ćwiczenie 11

Spektrofotometryczne oznaczanie żelaza metodą tiocyjanianową (rodankową)

Zasada oznaczenia

Spektrofotometria absorpcyjna opiera się na selektywnej absorpcji promieniowania świetlnego o określonej długości fali przez roztwór badanej substancji. Jony żelaza(III) tworzą z jonami tiocyjanianowymi w niezbyt kwaśnym środowisku czerwono zabarwione kompleksy o składzie od $\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}$ do $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$.

Najintensywniejszą barwę mają kompleksy o największej zawartości jonów tiocyjanianowych. O tym, który z kompleksów przeważa w roztworze, decydują stężenia reagentów i pH środowiska. Pomiary prowadzi się w nadmiarze jonów tiocyjanianowych w środowisku 0,05-0,2 mol/L kwasu solnego, azotowego(V) lub chlorowego(VII). Przy zbyt wysokim pH może następować hydroliza jonów żelaza(III), natomiast przy zbyt niskim tworzy się słabo zdysocjowany kwas HSCN, który nie bierze udziału w tworzeniu kompleksu.

Najczęściej stosowaną metodą wykonywania oznaczeń spektrofotometrycznych jest metoda krzywej wzorcowej. Polega ona na ustaleniu zależności pomiędzy stężeniem (w określonych granicach) substancji oznaczanej w roztworze a absorbancją promieniowania, wykorzystując roztwory o znanej zawartości oznaczanej substancji. Najczęściej jest to zależność prostoliniowa, opisywana przez podstawowe prawo spektrofotometrii absorpcyjnej, tzn. prawo Beera, które można wyrazić wzorem:

$$A = \log I_0/I_t = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

gdzie: A – absorbancja, I_0 – natężenie światła padającego na próbkę, I_t – natężenie światła przepuszczonego, l – grubość warstwy roztworu, c – stężenie substancji absorbującej światło, ε – molowy współczynnik absorpcji (wielkość stała, zależna od długości fali światła padającego, natury substancji rozpuszczonej i temperatury).

Z powyższego równania wynika, że absorbancja jest proporcjonalna do stężenia substancji absorbującej oraz do grubości warstwy roztworu. Stężenia dobiera się tak, aby stężenie próbki badanej mieściło się w zakresie stężeń roztworów wzorcowych.

Odczynniki i roztwory

1. Tiocyjanian potasu (KSCN), roztwór 20%.
2. Kwas solny, roztwór 2,0 mol/L.
3. Roztwór wzorcowy podstawowy żelaza(III) zawierający 0,1 mg /mL.

Wykonanie oznaczenia

1. Przygotowanie krzywej wzorcowej

Do 7 kolb miarowych o pojemności 25 mL odmierzyć kolejno **0,0** (próba zerowa); **1,5; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 mL roboczego** roztworu jonów żelaza(III) o stężeniu 0,01 mg/mL przygotowanego przez rozcieńczenie roztworu podstawowego. Do każdej kolby dodać **1,25 mL** roztworu **tiocyjanianu potasu** i wymieszać.

Następnie dodać **1,25 mL** roztworu **2 mol/L HCl** i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Po wymieszaniu wykonać pomiar absorbancji barwnego roztworu przy długości fali $\lambda = 470 \text{ nm}$, stosując roztwór próby zerowej jako odnośnik.

Przygotować jeszcze dwie serie roztworów wzorcowych, zmierzyć absorbancję, obliczyć średnią wartość absorbancji dla każdego roztworu wzorcowego.

2. Oznaczenie zawartości żelaza w badanej próbce

Otrzymany do analizy roztwór w kolbie miarowej o pojemności 100 mL uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać.

Następnie do trzech kolbek miarowych o pojemności 25 mL, przenieść **5 mL** tego roztworu, dodać **1,25 mL** roztworu **tiocyjanianu potasu** i wymieszać, dodać **1,25 mL** roztworu **2 mol/L HCl** i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

Roztwory dokładnie wymieszać i wykonać pomiar absorbancji **A** badanego roztworu przy długości fali $\lambda = 470 \text{ nm}$. stosując roztwór próby zerowej jako odnośnik.

Uwaga: Ze względu na to, że barwne roztwory żelaza są nietrwałe, oznaczenie należy przeprowadzić w czasie nie przekraczającym 30 minut od dodania odczynników.

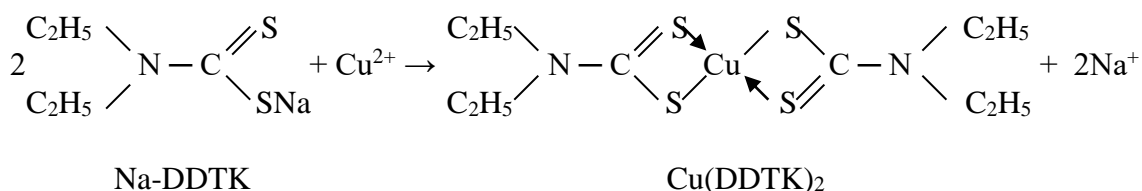
Opracowanie wyników

1. Obliczyć stężenie żelaza **c** (w **mg/L**) w poszczególnych próbkach do krzywej wzorcowej.
2. Sporządzić wykres krzywej wzorcowej w układzie **A = f(c)**.
3. Wyznaczyć średnie równanie prostej i obliczyć zawartość żelaza w badanej próbce w **mg /L**
4. Obliczyć masę żelaza (w **mg**) w pierwotnej próbce otrzymanej do analizy (wynik przedstawić jako: wartość średnia \pm odchylenie standardowe).

Ćwiczenie 12

Ekstrakcyjno-spektrofotometryczne oznaczanie miedzi w płynnym nawozie sztucznym za pomocą dietyloditiokarbaminianu sodu (Na-DDTK)

Dietyloditiokarbaminian sodu (Na-DDTK, kupral) dodany do roztworu zawierającego małe ilości jonów Cu(II) (pH 4-11) wywołuje żółtobrunatne zabarwienie pochodzące od koloidowo rozproszonego wewnętrznego chelatu miedzi:



W kompleksie stosunek Cu:DDTK = 1:2. Miedź wiąże się z odczynnikiem poprzez dwa atomy siarki, tworząc rzadko spotykany chelat z pierścieniami czteroczłonowymi, rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych np. w CCl₄, CHCl₃, trichloroetylenie, octanie amylu, alkoholu izoamyłowym. Ekstrakcja dietyloditiokarbaminianu miedzi przebiega łatwo, a roztwory są dość trwałe. Maksimum absorpcji kompleksu z tetrachlorku węgla i w chloroformie przypada przy długości fali $\lambda = 436$ nm. Jest to podstawą spektrofotometrycznej metody oznaczania miedzi.

Oznaczeniu miedzi przeszkadzają metale tworzące barwne kompleksy z DDTK, głównie Fe, Bi, Mn, Ni, Co, Cr, Mo i U. Środkiem maskującym, podnoszącym znacznie selektywność, jest EDTA. W środowisku o pH 8-9 odczynnik ten maskuje Fe, Mn, Ni, Co, a także Cd, Pb, Zn i In, które z DDTK tworzą kompleksy bezbarwne. Oznaczeniu miedzi przeszkadzają ponadto cyjanki, tiosiarczany oraz substancje redukujące i utleniające, które mogą zredukować Cu(II) do Cu(I) lub utleniać DDTK.

Miedź jest jednym z mikroelementów koniecznym do prawidłowego rozwoju roślin. Jej związki są składnikami nawozów sztucznych do kwiatów.

Celem ćwiczenia jest oznaczenie miedzi w płynnym nawozie sztucznym do kwiatów.

Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotowanie krzywej wzorcowej:

Do pięciu rozdzielaczy odmierzyć kolejno 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 mL roboczego roztworu jonów Cu(II) o stężeniu 0,02 mg/mL przygotowanego przez rozcieńczenie roztworu podstawowego. Do każdego rozdzielacza dodać 5 mL roztworu winianu sodowo-potasowego, 2 mL roztworu EDTA, zalkalizować amoniakiem do pH ok. 8,5 wobec papierka wskaźnikowego (1-2 krople stężonego amoniaku), dodać 5 mL roztworu Na-DDTK i 8 mL chloroformu lub tetrachlorku węgla. Wytrząsać energicznie przez 2 min. Oddzielić fazę organiczną przenosząc ją do kolbki miarowej na 25 mL. Powtórzyć ekstrakcję z dwiema dalszymi porcjami rozpuszczalnika. Połączone ekstrakty uzupełnić ekstrahentem do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorbancję przy długości fali 436 nm, stosując odpowiedni rozpuszczalnik jako odnośnik. Wykreślić krzywą wzorcową w układzie absorbancja – stężenie jonów miedzi [mg/mL].

2. Oznaczenie miedzi w nawozie do kwiatów:

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 mL roztwór dopełnić wodą destylowaną do kreski. Do trzech rozdzielaczy odmierzyć po 2 mL tego roztworu i postępować analogicznie jak w punkcie 1. Zmierzyć absorbancję badanych próbek. Z krzywej wzorcowej odczytać stężenie jonów miedzi i podać ich zawartość w badanej próbce.

