

Ćwiczenie 1

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 równowagi (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 2

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 kropeł 0,1% roztworu fenoloftaleiny i miareczkujemy mianowanym roztworem NaOH do pojawienia się jasnoróżowego zabarwienia, utrzymującego się przez ok. 20 – 30 sekund. Zawartość CH₃COOH 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_{CH₃COOH} - 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_{CH₃COOH} - masa molowa CH₃COOH (60,053 g/mol),

W - współmierność kolby i pipety.

Ćwiczenie 3

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 naczynku 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],

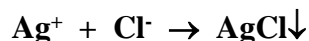
M_{AgNO_3} - masa molowa AgNO_3 (169,8739 g/mol),

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

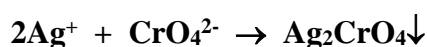
Oznaczanie jonów chlorkowych metodą Mohra

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.

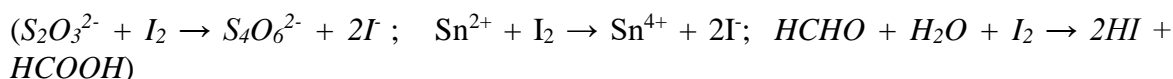
Ćwiczenie 4

JODOMETRIA

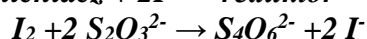
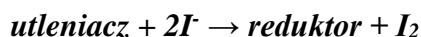
Jodometria jest działem analizy objętościowej, obejmującym miareczkowania z udziałem jodu ($E_{I_2/2I^-}^0 = 0,535V$). Możliwe są oznaczenia zarówno substancji utleniających jak i redukujących. W miareczkowaniach tych stosuje się:

⇒ **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 oznaczają się substancje, których potencjał utleniający jest wyższy od potencjału układu $I_2/2I^-$.

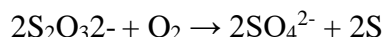


W ten sposób oznaczają się utleniacze takie jak: BrO_3^- , JO_3^- , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , H_2O_2 , Ce(IV), Cu(II), Fe(III).

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:

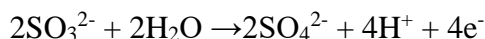
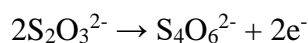


- zakwaszenia roztworu przez CO_2 z powietrza, co powoduje wzrost stężenia:



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

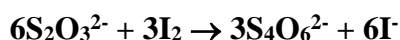
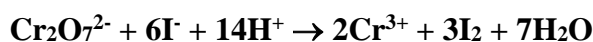
Aby sporządzić 1 L roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu ok. 0,1 mol/L odważa się około 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, rozpuszcza w przegotowanej wodzie destylowanej w kolbie o pojemności 1L, dodaje się około 0,1 g Na_2CO_3 i po rozpuszczeniu uzupełnia się wodą do kreski. 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 jodku 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],

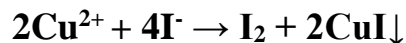
$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ - masa molowa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (294,22 g/mol)

W - współmierność kolby i pipety,

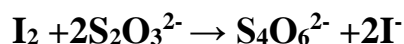
6 - współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji.

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 5

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, odmierzając 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 6

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 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ 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 absorpcją 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 – absorpcja, 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 absorpcja 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.

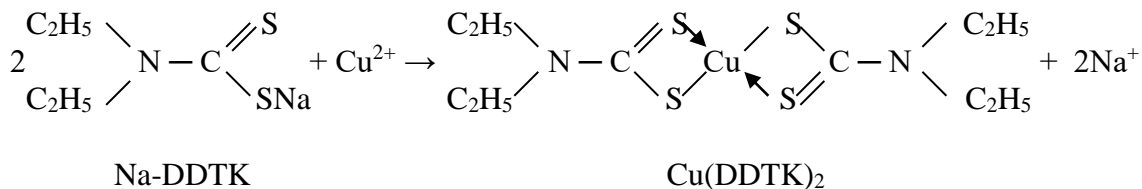
Opracowanie wyników

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 7

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.

Oznaczaniu 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. Oznaczaniu miedzi przeszkadzają ponadto cyjanki, tiosiarczany oraz substancje redukujące i utleniające, które mogą redukować 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.