

# **LABORATORIUM Z CHEMII ANALITYCZNEJ**

**II rok kierunku Jakość i Bezpieczeństwo Środowiska  
(studia I stopnia)**



# Ćwiczenie 1

## ALKACYMETRIA

### Sporządzanie i nastawianie miana roztworu kwasu solnego o stężeniu około 0,1 mol/L

- Roztwór HCl o stężeniu około 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 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sporządzonego z odważki tej substancji.

### Przygotowanie roztworu substancji wzorcowej

Odważyć w naczynku wagowym na wadze analitycznej odpowiednią odważkę  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zużywano na jej zmiareczkowanie objętość kwasu solnego równą ok. 0,8  $V_{\text{max}}$  biurety (dla biurety o pojemności 50 mL optymalna objętość roztworu wynosi 40 mL). Odważkę tę można wyliczyć ze wzoru:

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

gdzie:

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

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

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

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

$W$  - współmierność kolby i pipety ( $W = 5$ ).

## Nastawianie miana roztworu HCl

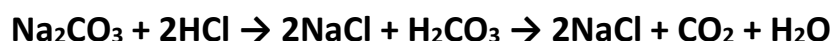
Do trzech kolbek stożkowych Erlenmayera pobrać pipetą z kolbki miarowej po 20 mL wcześniej przygotowanego roztworu węglanu sodu. Dodać po 40 mL wody destylowanej oraz po dwie krople oranżu metyloвого i miareczkować kwasem solnym do uzyskania barwy cebulkowej (przejściowej między żółtą i czerwoną). Pod koniec miareczkowania roztwór jest nasycony względem CO<sub>2</sub>, 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 CH<sub>3</sub>COONa o stężeniu 3 mol/L i 2,8 mL kwasu octowego o stężeniu 6 mol/L, dodać dwie krople oranżu metyloвого 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:

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

$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  – odważka Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [g],

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

$W$  – współmierność kolby i pipety ( $W = 5$ ),

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  – masa molowa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (105,989 g/mol),

$2$  – współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji.

## Ćwiczenie 2

### Przyrządzanie i nastawianie miana roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu około 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  jest praktycznie nierozpuszczalny w mocno stężonym 50% roztworze NaOH. W roztworze takim po pewnym czasie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  osadza się na dnie naczynia, a przezroczysty roztwór nad osadem nie zawiera już tej substancji.

**Aby przygotować roztwór NaOH o stężeniu około 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  $\text{CO}_2$ . Przy pobieraniu roztworu należy uważać, aby nie zmacić osadzonego na dnie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 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:

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

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

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

$V_{\text{HCl}}$  – 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 około 20 – 30 sekund. Zawartość  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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],

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

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

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

$W$  - współmierność kolby i pipety ( $W = 5$ ).

## 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  $\text{Ag}^+$ :  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{AgCN}$ .

Mianowany roztwór  $\text{AgNO}_3$  można przygotować przez rozpuszczenie w wodzie, w kolbie miarowej, określonej odważki  $\text{AgNO}_3$  o stopniu czystości odpowiadającym substancji wzorcowej.

### Przygotowanie 0,05 mol/L roztworu $\text{AgNO}_3$

Odważyć na wadze analitycznej w naczynku wagowym około 4,25 g  $\text{AgNO}_3$  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 waniem całego roztworu, przemyć butelkę małą ilością tego roztworu. Obliczyć dokładne stężenie roztworu  $\text{AgNO}_3$  ze wzoru:

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

gdzie:

$m_{\text{AgNO}_3}$  - odważka  $\text{AgNO}_3$  [g],

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

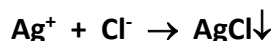
$M_{\text{AgNO}_3}$  - masa molowa  $\text{AgNO}_3$  (169,8739 g/mol),

$V_{\text{AgNO}_3}$  - objętość roztworu  $\text{AgNO}_3$  [L].

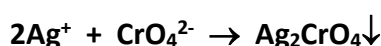
# Oznaczanie jonów chlorkowych metodą Mohra

## Zasada oznaczenia

Metoda Mohra polega na bezpośrednim miareczkowaniu obojętnego roztworu zawierającego jony chlorkowe, mianowanym roztworem  $\text{AgNO}_3$  w obecności jonów chromianowych  $\text{CrO}_4^{2-}$  jako wskaźnika. W czasie miareczkowania wytrąca się najpierw trudno rozpuszczalny osad  $\text{AgCl}$ , zgodnie z reakcją:



Gdy praktycznie cała ilość jonów  $\text{Cl}^-$  zostanie wytrącona, nadmiar roztworu  $\text{AgNO}_3$  (jonów  $\text{Ag}^+$ ) 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  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

## 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  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  i miareczkuje mianowanym roztworem  $\text{AgNO}_3$  (ciągle mieszając) do wystąpienia trwałego zabarwienia czerwono-brunatnego (pochodzącego od  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ), 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:

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

$V_{\text{AgNO}_3}$  - objętość roztworu  $\text{AgNO}_3$  zużyta w miareczkowaniu [L],

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

$W$  - współmierność kolby i pipety ( $W = 5$ ).

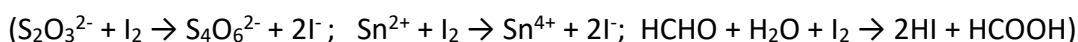
## Ćwiczenie 4

# JODOMETRIA

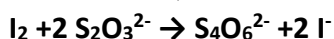
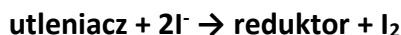
Jodometria jest działem analizy objętościowej, obejmującym miareczkowania z udziałem jodu ( $E^0_{I_2/2I^-} = 0,535V$ ). Możliwe są oznaczenia zarówno substancji utleniających jak i redukujących. W miareczkowaniach tych stosuje się:

⇒ **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  $I_2/2I^-$ .

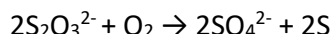


W ten sposób oznacza się utleniacze takie jak:  $BrO_3^-$ ,  $JO_3^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $H_2O_2$ ,  $Ce(IV)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Fe(III)$ .

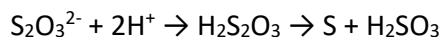
### Sporządzanie roztworu $Na_2S_2O_3$ o stężeniu ok. 0,1 mol/L

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:

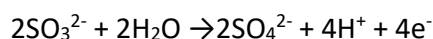


- zakwaszenia roztworu przez  $CO_2$  z powietrza, co powoduje wzrost stężenia:



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 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

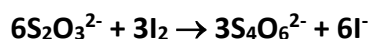
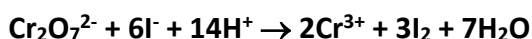
Aby sporządzić 1 L roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu ok. 0,1 mol/L odważa się około 25 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, rozpuszcza w przegotowanej wodzie destylowanej w kolbie o pojemności 1L, dodaje się około 0,1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i po rozpuszczeniu uzupełnia 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 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> określa się dokładnie na podstawie reakcji z takimi substancjami jak: I<sub>2</sub>, KIO<sub>3</sub>, KBrO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], KMnO<sub>4</sub>.

### Nastawianie miana roztworu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na odważkę K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Odważa się na wadze analitycznej (w naczynku wagowym) odważkę wysuszonego w temperaturze 130 °C K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> o masie obliczonej wg wzoru:

$$m_{K_2Cr_2O_7} = 1/6 \cdot 0,8 \cdot V_{max} \cdot C_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{K_2Cr_2O_7} \cdot W$$

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 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obliczamy ze wzoru:

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

gdzie:

**m**<sub>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> - odważka K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [g],

**V**<sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> - objętość zużytego roztworu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [L],

**M**<sub>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> - masa molowa K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (294,22 g/mol),

**W** - współmierność kolby i pipety (W = 5),

**6** - współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji.

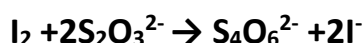
## Ćwiczenie 5

### Jodometryczne oznaczanie $\text{Cu}^{2+}$

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



Wydzielony jod odmiareczkuje 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 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  $80^\circ\text{C}$ .

Aby sporządzić 1 L roztworu EDTA o stężeniu 0,02 mol/L należy odważyć na wadze analitycznej 7,5 g substancji ( $M_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 372,254 \text{ g}$ ), 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  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  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 ( $1^\circ$  niemiecki = 10 mg  $\text{CaO/L}$ ).

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

gdzie:

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

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

$V$  - objętość próbki miareczkowanej wody [mL],

$M_{\text{CaO}}$  - masa molowa  $\text{CaO}$  (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 fiołkowy (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 fiołkowej (w przypadku mureksydu) lub barwy niebieskiej (w przypadku kalcesu).

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

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

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

### Spektrofotometryczne oznaczanie żelaza metodą tiocyjanianową

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. Pomiar 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:

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

gdzie: **A** – absorbancja,  **$I_0$**  – natężenie światła padającego na próbkę,  **$I_t$**  – natężenie światła przepuszczonego,  **$l$**  – grubość warstwy roztworu,  **$c$**  – stężenie substancji absorbującej światło,  **$\epsilon$**  – 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.*

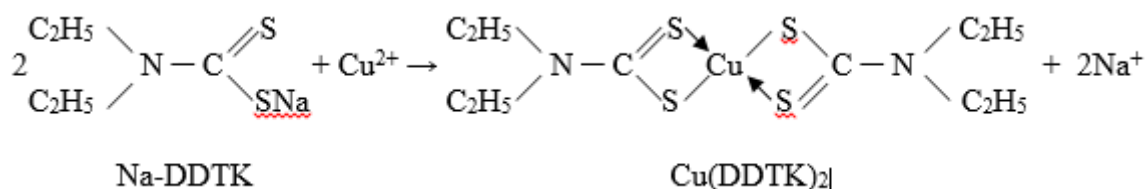
### Opracowanie wyników

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 8

### 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 żółto-brunatne 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 CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, 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 λ = 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 utlenić 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.