

CHEMIA ANALITYCZNA DLA STUDENTÓW BIOTECHNOLOGII

Dubalska Kinga

Konieczka Piotr

Marć Mariusz

Polkowska Żaneta

Rutkowska Małgorzata

Szreniawa-Sztajnert Aleksandra

Zabiegała Bożena



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Podręcznik akademicki współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, Program Operacyjny Kapitał Ludzki, nr umowy UDA-POKL 04.01.02.-00-137/11-00 „Absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej – inżynier z przyszłością”.

CHEMIA ANALITYCZNA DLA STUDENTÓW BIOTECHNOLOGII

Spis treści

1. Regulamin pracowni chemicznej - *Żaneta Polkowska*
2. Zasady BHP - *Żaneta Polkowska*
3. Szkło pomiarowe – *Bożena Zabiegała*
4. Zasady poprawnego ważenia – *Piotr Konieczka*
 - 4.1. Regulamin pokoju wagowego - *Żaneta Polkowska*
5. Szacowanie niepewności pomiaru – podstawowe wzory – *Piotr Konieczka*
6. Alkacymetria – *Kinga Dubalska, Żaneta Polkowska*
 - 6.1. Nastawianie miana HCl na Na_2CO_3
7. Miareczkowanie strąceniowe – *Aleksandra Szreniawa-Sztajnert, Bożena Zabiegała*
 - 7.1. Oznaczanie jonów chlorkowych metodą Mohra
8. Redoksometria - *Aleksandra Szreniawa-Sztajnert, Bożena Zabiegała*
 - 8.1. Jodometryczne oznaczanie zawartości miedzi
9. Analiza wagowa - *Aleksandra Szreniawa-Sztajnert, Bożena Zabiegała*
 - 9.1. Elektrogravimetryczne oznaczanie zawartości miedzi
10. Kompleksometria - *Małgorzata Rutkowska, Piotr Konieczka*
 - 10.1. Oznaczanie twardości wody
11. Załączniki - *Żaneta Polkowska*
 - 11.1. Instrukcja obsługi biurety automatycznej
 - 11.2. Instrukcja obsługi elektrolizera
 - 11.3. Instrukcja obsługi titratora
 - 11.4. Zdjęcia - *Mariusz Marć*

Spis treści

- 12. Regulamin pracowni chemicznej strony
- 13. Zasady BHP
 - 2.1. Sposób zachowania się w laboratorium chemicznym
 - 2.2. Zasady pracy w laboratorium chemicznym
 - 2.3. Składowanie i utylizacja odpadów laboratoryjnych
 - 2.4. Wypadki najczęściej zdarzające się w laboratorium chemicznym
 - 2.5. Pierwsza pomoc w nagłych wypadkach
- 14. Szkło pomiarowe
 - 3.1. Rodzaje szkła / kalibrowanie naczyń pomiarowych
 - 3.2. Klasy szkła pomiarowego / naczyń miarowych
- 15. Zasady poprawnego ważenia
 - 4.1. Regulamin pokoju wagowego
- 16. Szacowanie niepewności pomiaru – podstawowe wzory
- 17. Alkacymetria
 - 6.1. Nastawianie miana HCl na Na_2CO_3
- 18. Miareczkowanie strąceniowe
 - 7.1. Oznaczanie jonów chlorkowych metodą Mohra
- 19. Redoksometria
 - 8.1. Jodometryczne oznaczanie zawartości miedzi
- 20. Analiza wagowa
 - 9.1. Elektrogravimetryczne oznaczanie zawartości miedzi
- 21. Kompleksometria
 - 10.1. Oznaczanie twardości wody
- 22. Załączniki
 - 11.1. Instrukcja obsługi biurety automatycznej
 - 11.2. Instrukcja obsługi elektrolizera
 - 11.3. Instrukcja obsługi titratora
 - 11.4. Zdjęcia

1. Regulamin pracowni chemicznej

1. Uczęszczanie na zajęcia jest obowiązkowe i pełne ich wykorzystanie leży w interesie każdego studenta, nie przewiduje się bowiem żadnych dodatkowych godzin obrabiania ćwiczeń.
2. Listę obecności sprawdza się punktualnie przed rozpoczęciem ćwiczeń.
3. Podczas odrabiania pracowni student powinien być ubrany w biały fartuch laboratoryjny.
4. Studenci wykonują wszystkie ćwiczenia indywidualnie.
5. Odrabiający ćwiczenie prowadzi, według podanego wzoru dzienniczek laboratoryjny, do którego wpisuje się na bieżąco całą dokumentację liczbową i parametrową wykonywanych ćwiczeń oraz podaje wyniki analiz i przeprowadza dyskusję błędów.
6. Każda grupa laboratoryjna wybiera swojego starostę, który wyznacza każdorazowo dyżurnego odpowiedzialnego za porządek na sali i w pokoju wagowym.
7. Przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczeń student zobowiązany jest zaliczyć kolokwium wejściowe.
8. Wiadomości teoretyczne oraz poprawność techniki laboratoryjnej z zakresu zdań analitycznych aktualnie wykonywanych sprawdza na bieżąco prowadzący ćwiczenia podczas każdej pracowni.
9. Student może wykonywać dwa zadania równocześnie. Kolejność wydawania zadań jest zgodna z programem ćwiczeń.
10. Stan zaawansowania w odrabianiu ćwiczenia oraz oceną techniki laboratoryjnej obrazuje grafik wypełniany przez prowadzącego zajęcia pracownika.
11. Sprzęt żelazny (za wyjątkiem trójkątów) pozostawia się na stołach laboratoryjnych.
12. Ważenie odbywa się wyłącznie na wagach wyznaczonych przez pracownika prowadzącego grupę.
13. Przy ważeniu obowiązuje ściśle przestrzeganie regulaminu korzystania z wag, który znajduje się w pokoju wagowym.
14. W pokoju wagowym mogą znajdować się tylko studenci korzystający aktualnie z wag.
15. Pobrany sprzęt laboratoryjny student zobowiązany jest po ukończeniu pracowni zwrócić bez braków. Za sprzęt laboratoryjny studenci odpowiadają materialnie. Odpowiedzialność studenta za pobrane elektrody platynowe reguluje instrukcja obsługi elektrolizera.

16. Student obrabiający ćwiczenia zobowiązany jest pracować systematycznie i uważnie oraz bezwzględnie przestrzegać zasad BiHP. W pracowni musi panować spokój i porządek konieczny do pracy.
17. Niedozwolone jest przebywanie w laboratorium osób postronnych.
18. Niedozwolone jest przeprowadzanie jakichkolwiek doświadczeń niezwiązanych ściśle z tematyką laboratorium.
19. Nie przestrzeganie obowiązujących regulaminów oraz instrukcji BiHP lub nieprzygotowanie się do zajęć pociąga za sobą sankcje karne.
20. Zaliczenie laboratorium odbywa się według następujących kryteriów:
 - a) ocena zaliczenia zadania stanowi średnią arytmetyczną ocen za wykonanie zadanie i za znajomość z nim związanych podstaw teoretycznych,
 - b) ocena zaliczenia laboratorium stanowi średnią arytmetyczną z ocen za wykonane zadania i za technikę laboratoryjną z określonych działów ćwiczeń,
 - c) warunkiem uzyskania wpisu zaliczenia laboratorium do e-indeksu jest uprzednie rozliczenie u laboranta pobranego sprzętu.

2. Zasady bhp w laboratorium chemicznym

1. Student zgłaszający się na ćwiczenia obowiązany jest posiadać: fartuch laboratoryjny, okulary, ścierkę i środki do mycia szkła.
2. Stanowisko pracy winno być utrzymane w czystości i porządku.
3. Na sali laboratoryjnej zabrania się:
 - a) pozostawiania otwartych kranów wodnych, gazowych oraz niepotrzebnie palących się palników;
 - b) przechowywania w naczyniach otwartych stężonych kwasów, amoniaku i rozpuszczalników organicznych;
 - c) przenoszenia na stoły laboratoryjne pojemników ze stężonymi kwasami i zasadami;
 - d) wnoszenia i wnoszenia jakichkolwiek odczynników;
 - e) przyjmowania wizyt;
 - f) spożywania posiłków i napojów, palenia tytoniu.
4. Należy zachować szczególną ostrożność podczas rozcieńczania stężonych kwasów i zasad.

5. Należy pracować wyłącznie pod wyciągiem, jeżeli podczas pracy mogą powstawać lotne substancje toksyczne;
6. Pipetowanie stężonych kwasów, zasad i rozpuszczalników organicznych powinno się odbywać przy pomocy „naciągarek”.
7. Nie wolno do zlewu wylewać stężonych kwasów, zasad, rozpuszczalników organicznych oraz wyrzucać odpadków.
8. Nie wolno manipulować przy zaworach butli zawierających gazy pod zwiększonym ciśnieniem.
9. Nie wolno dotykać gorących części aparatury
10. Wszystkie czynności przy aparaturze szklanej należy wykonywać powoli i ostrożnie.
11. Zachować ostrożność w trakcie posługiwania się aparatami pozostającymi pod napięciem /patrz również instrukcja obsługi elektrolizera/.
12. Wszelkie wypadki podczas ćwiczenia należy niezwłocznie zgłosić prowadzącemu zajęcia lub kierownikowi sali.
13. Należy myć ręce przed opuszczeniem laboratorium.

W laboratorium chemicznym należy przestrzegać wszystkich instrukcji bezpiecznej pracy w laboratorium. Najlepszym sposobem zmniejszenia do minimum ryzyka wypadku jest dokładne poznanie właściwości używanych materiałów. Należy zapoznać się z informacjami o rodzaju niebezpieczeństwa (H) oraz z poradami bezpieczeństwa (P) zawartymi w kartach charakterystyk, które przygotowane są dla wszystkich substancji (<http://www.poch.com.pl/1/karty-charakterystyk>).

2.1. Sposób zachowania się w laboratorium chemicznym

- Odzież ochronna:

- w laboratorium chemicznym należy zawsze zakładać fartuch ochronny, powinien być zapinany na guziki (nie stosować zamków błyskawicznych) i sporządzony z materiału bawełnianego lub wełnianego (nie należy używać fartuchów uszytych z łatwopalnych materiałów syntetycznych);
- ochronne okulary;
- rękawice (w sytuacjach, w których jest to konieczne);

- buty na niskich obcasach;
- przy długich włosach konieczne jest ich związania;
- powinno się zdjąć biżuterię (pierścionki, obrączki, bransolety, naszyjniki).

2.2. Zasady pracy w laboratorium chemicznym

W laboratorium chemicznym jest dużo czynności, które trzeba prowadzić ze szczególną uwagą:

- przeciwdziałanie powstaniu ładunków elektrostatycznych (np. napełnienie pojemników takimi cieczami jak: cykloheksan, toluen, disiarczek węgla, eter dietylowy);
- noszenie i podnoszenie narażonych na rozbitcie naczyń z odczynnikami chemicznymi (np. naczynia z chemikaliami, należy chwycić nie tylko za szyjkę, lecz także podtrzymywać je od strony dna; do przenoszenia naczyń z chemikaliami wzdłuż korytarzy lub po schodach należy używać specjalnych transporterów lub przenosić je w plastikowych wiadrach);
- ogrzewanie (do ogrzewania w temperaturze do 100°C nadaje się łaźnia wodna; w temperaturze do 250°C; powyżej 250°C łaźnie metalowe ze stopem Wooda lub łaźnie piaskowe);
- chłodzenie (np. niebezpieczeństwo implozji; podczas pracy z substancjami takimi jak ciekły azot czy stały dwutlenek węgla, należy szczególnie chronić oczy, skórę i śluzówki);
- ekstrakcja (Proces ekstrakcji stosowany jest do wydzielania, np. z roztworu wodnego, substancji lepiej rozpuszczającej się w cieczy, nie mieszającej się z wodą. Ekstrakcję prowadzi się najczęściej w rozdzielaczach. Podczas mieszania się dwóch ciekłych faz, w rozdzielaczu bardzo często wytwarza się nadciśnienie, w związku czym, proces należy prowadzić nadzwyczaj ostrożnie, usuwając nadciśnienie z wnętrza naczynia. W tym celu wylot rozdzielacza należy skierować ku górze, najlepiej pod wyciągiem, a następnie ostrożnie wyrównywać ciśnienie, otwierając powoli kurek. Pod żadnym pozorem wylotu rozdzielacza nie można kierować w kierunku laboratorium lub ku sąsiadom. Podczas ekstrakcji należy zakładać okulary i jednorazowe rękawice ochronne.

Suszenie substancji stałych w elektrycznie ogrzewanych suszarkach. Do suszarek ogrzewanych elektrycznie nie należy wprowadzać związków mogących wytwarzać wybuchowe pary i gazy.

Praca ze sprężonymi lub skroplonymi gazami. Gazy takie, jak: azot, wodór, amoniak, tlen, acetylen czy fluorowodór – są sprężone lub skroplone w specjalnych stalowych cylindrach (butlach). Ze względu na niebezpieczeństwo eksplozji podczas pożaru, butle powinny być magazynowane poza laboratorium. Sposób przechowywania i transportu butli ze sprężonymi gazami opisany jest w następnym rozdziale. W laboratorium butle powinny być przytwierdzone do ściany lub stołu laboratoryjnego specjalnymi obejmami celem zabezpieczenia przed upadkiem i ewentualnym zranieniem pracujących osób. Do każdego z gazów sprężonych w butli niezbędne jest stosowanie odpowiednich zaworów redukcyjnych. Należy pamiętać aby w przypadku zaworów redukcyjnych (szczególnie dla tlenu) nie stosować żadnych smarów ze względu na niebezpieczeństwo zapłonu.

2.3. Składowanie i utylizacja odpadów laboratoryjnych

Wszystkie chemikalia stanowiące pozostałość po pracy laboratoryjnej powinny być zbierane, a następnie utylizowane. Niebezpieczne odpady należy magazynować osobno i co pewien czas przekazywać do likwidacji.

Należy pamiętać, że **wylewanie odpadów chemicznych do kanalizacji jest zabronione**, bowiem wiele chemikaliów nie ulega rozkładowi w oczyszczalni ścieków, zatruwając i niszcząc naturalne środowisko. Dlatego też przed przystąpieniem do usuwania odpadów należy je w miarę możliwości poddać wstępnej obróbce takiej jak na przykład destylacja czy dalsze przekształcenie chemiczne.

Odpady chemiczne należy składować w specjalnych pojemnikach, które powinny być: bardzo szczelne, odporne chemicznie i dokładnie zamykane co umożliwi ich transport. Pojemniki należy ustawiać w miejscu dobrze wentylowanym (na przykład pod wyciągiem) przy czym powinny być dobrze zamknięte aby uniknąć ulatniania się zawartości. Najczęściej do gromadzenia rozpuszczalników organicznych stosuje się pojemniki metalowe pokryte od wewnątrz warstwą polietylenu, beczki ze stali nierdzewnej bądź pojemniki z polietylenu. Kwasy i zasady przechowuje się w pojemnikach z polietylenu lub pojemnikach metalowych pokrytych warstwą polietylenu. Odpady stałe należy przechowywać w oryginalnych

opakowaniach, w których zostały zakupione odczynniki. Odpady laboratoryjne powinny być zbierane w zależności od ich właściwości chemicznych w osobnych pojemnikach.

2.4. Wypadki najczęściej zdarzające się w laboratorium chemicznym

Jeżeli mimo wszystko zdarzy się wypadek, jego konsekwencje mogą być zredukowane do minimum poprzez zastosowanie odpowiednich zabezpieczeń oraz określonego trybu postępowania.

Pęknięcie naczynia zawierającego substancje chemiczne. Jeżeli pęknięte naczynia zawiera palną ciecz, należy przede wszystkim wyłączyć wszystkie źródła ognia takie jak: palniki gazowe, elektryczne grzejniki oraz inne urządzenia, zawierające na przykład styczniki, mogące być źródłem iskrzenia. Pomieszczenie powinno być natychmiast dobrze przewietrzane, a rozlana ciecz zaadsorbowana granulatem o dużej chłonności.

Pożar. W przypadku pożaru, w zależności od właściwości płonącego materiału, istotnym jest zastosowanie odpowiednich środków gaśniczych. W każdym laboratorium powinny znajdować się podręczne gaśnice, koce gaśnicze oraz piasek. Najbardziej przydatne są gaśnice napełnione dwutlenkiem węgla. Ten środek gaśniczy nie zostawia pozostałości, nie niszczy czułych przyrządów, jest praktycznie neutralnym chemicznie i może być stosowany do gaszenia urządzeń elektrycznych. Po zakończeniu pożaru należy dokładnie przewietrzyć pomieszczenia laboratorium, celem usunięcia resztek dwutlenku węgla. Pożaru spowodowanego takimi substancjami jak : metale alkaliczne, wodorek litowo- glinowy czy alkilometale, nie można gasić wodą lub przy pomocy gaśnic zawierających wodne roztwory. Do tego celu nadaje się proszek stanowiący mieszaninę dwutlenku krzemu i tlenku wapnia. Można także stosować piasek. Palne ciecze gasi się dwutlenkiem węgla lub piaskiem. Dwutlenku węgla używa się także do gaszenia urządzeń elektrycznych. Jeżeli ogień pojawia się na zaworach butli zawierających sprężone lub skroplone gazy, należy użyć piasku lub gaśnic proszkowych. Paląca się butla, np. z acetylenem, może być gaszona wodą z bezpiecznej odległości. Jeżeli butla staje się na tyle gorąca, iż woda odparowuje, ze względu na niebezpieczeństwo eksplozji należy natychmiast ewakuować laboratorium.

2.5. Pierwsza pomoc w nagłych wypadkach

Jeśli wydarzy się nieprzewidziany wypadek należy wtedy postępować w następujący sposób:

1. **W wypadku zatrucia kwasami** stosuje się środki zobojętniające jak wodę wapienną, kredę sproszkowaną, tlenek magnezowy, białko, mleko itp.
2. **W wypadku zatrucia alkaliami** używa się wody z octem, kwasu cytrynowego lub kwasu winowego.
3. **W wypadku zatrucia związkami arsenu** trzeba zastosować jako odtrutkę tzw. Antidotum Arsenici (mieszanina magnezji palonej i siarczanu żelazawego).
4. **W wypadku zatrucia związkami rtęci** wywołać wymioty przez podanie emetyku lub łyżeczki soli kuchennej rozpuszczonej w ciepłej wodzie.
5. **Przy zatruciach solami metali ciężkich** należy podać szybko mleko lub białko surowego jajka.
6. **Przy zanieczyszczeniu oka chemikaliami** należy natychmiast przemyć je wodą najlepiej strzykawką następnie 1% roztworem kwaśnego węgla sodowego lub kwasem bornym zależnie od tego czy substancja była kwasem czy zasadą, na koniec oko znów przemyć wodą.
7. **W razie zatrucia gazami** należy chorego przenieść na świeże powietrze lub do dobrze wentylowanego pomieszczenia. Należy mu zapewnić bezwzględny spokój i wezwać natychmiast lekarza. Do czasu przybycia lekarza zatruty powinien leżeć bez ruchu ciepło okryty. Odzież i bieliznę nasyoną związkami chemicznymi zdjąć. **W wypadku zaatakowania błony śluzowej jamy ustnej i gardła chlorem lub parami bromu i kwasu** należy natychmiast zastosować płukanie 8% roztworem kwaśnego węgla sodowego lub ostrożne wdychanie par amoniaku. Jako środek pobudzający wskazane jest podanie mocnej kawy.
8. **Oparzenia skóry stężonymi kwasami.** Spłukać wodą. Na zakończenie przemyć skórę wodą z mydłem lub 1% roztworem wodorowęglanu sodu. W razie potrzeby zgłosić się do lekarza.
9. **Oparzenia skóry stężonymi zasadami lub amoniakiem.** Przemyć skórę bieżącą wodą lub 1% roztworem kwasu octowego albo cytrynowego.
10. **Omdlenia.** Ratowanego ułożyć w pozycji na wznak, pod nogi położyć torbę, fartuch lub inną rzecz w celu ich uniesienia. Jeśli objawy nie ustąpią w ciągu 3-5 min. Należy wezwać pogotowie ratunkowe.

11. Utrata przytomności. Należy spróbować przeprowadzić sztuczne oddychanie.

Podręczna apteczka powinna zawierać: środki opatrunkowe, drobny sprzęt, roztwory, leki i inne środki pomocnicze:

Środki opatrunkowe –

bandaże, plaster, plaster z opatrunkiem, jałowe opatrunki, lignina, wata;

Drobny sprzęt -

nożyczki, pincety, scyzoryki, pipety do kropli, kieliszek do płukania oczu oraz worek AMBU – aparat do sztucznego oddychania (rozmiar dla dorosłych), jednorazowe strzykawki (o objętości od 1 do 20 ml) oraz igły;

Roztwory -

5% wodny amoniaku, 5% etanolowy taniny, 5% wodny wodorowęglanu sodu, 5% wodny tiosiarczanu sodu, 1% wodny kwasu octowego, 3% wodny kwasu bornego, 0,5% wodny kwasu cytrynowego, mleko lub winowego, 1% wodny nadmanganian potasu, 1% wodny fioleto krystalicznego, 1% wodny chloraminy T, 20% albuminy osocza ludzkiego;

Leki oraz inne środki pomocnicze -

olej lniany, woda wapienna, tlenek magnezu, medyczny węgiel aktywny, środki wymiotne, środki przeczyszczające, tabletki przeciwbólowe, środki uspokajające, środki pobudzające akcję serca, etanol, 3% woda utleniona, jodyna, oczyszczona benzyna, glikol polietylenowy, glukonian wapnia w żelu lub w roztworze, maści: borna, cynkowa, tranowa, glukoza w ampułkach, tiosiarczan sodu (roztwór) azotyn sodu (roztwór), azotyn amylu (w fiolkach).

Apteczki pierwszej pomocy znajdują się:

- dla pracowni analizy ilościowej – w pokoju wagowym,
- dla pracowni mikroanalizy – na sali ćwiczeń.

Telefony alarmowe:

Pogotowie ratunkowe: 999, 112

Straż pożarna: 998

Szczegółowa instrukcja pierwszej pomocy znajduje się w apteczce.

3. Szkło pomiarowe

Szkło pomiarowe / Naczynia miarowe – grupa sprzętu laboratoryjnego szklanego lub wykonanego z polietylenu, które służy do dokładnego odmierzenia objętości płynów (w danej temperaturze) lub do sporządzania roztworów o określonym stężeniu objętościowym.

Dzięki skali (wykalibrowanej w określony sposób) szkło pomiarowe umożliwia dokładny pomiar objętości płynów. Jest to kluczowy sprzęt w wielu analizach ilościowych (np: w miareczkowaniu) stosowanych w chemii. Szkło pomiarowe / Naczynia miarowe mogą też być stosowane do precyzyjnego odmierzenia stechiometrycznych ilości substratów w trakcie przygotowywania reakcji chemicznych.

Do podstawowego szkła pomiarowego / naczyń miarowych zalicza się:

- kolby pomiarowe,
- biurety,
- pipety,
- cylindry miarowe.

Przykładowa kolba pomiarowa mianowana na jedną objętość "na wlew"

Przykładowa pipeta mianowana na jedną objętość "na wylew"

Przykładowa pipeta wielomiarowa na mianowana "na wylew"

Biureta ze skalą na wylew

KOLBA POMIAROWA – naczynie szklane z długą szyjką, na której oznaczono wytrawioną kreską miejsce odpowiadające dokładnie określonej objętości (nominalna pojemność kolby). Kolba pomiarowa napełniona do kreski zawiera ściśle określoną objętość roztworu. Kolby pomiarowe stosuje się w analizie chemicznej.

BIURETA – szklany przyrząd laboratoryjny (wzorcowany na wylew) do dokładnego określania odmierzonych objętości cieczy podczas miareczkowania lub pomiaru objętości gazu. Biureta bywa używana także np. do szybkiego przygotowywania roztworów mianowanych. Biurety mogą mieć różną objętość, posiadają precyzyjną skalę objętości. Najczęściej spotykane mają zwykle pojemność od 50 do 150 cm³. Stosowane są także tzw. mikrobiurety, o pojemności rzędu kilku mililitrów.

Zamknięciem biurety u dołu jest kranik szklany i/lub teflonowy. Kranik powinien być całkowicie szczelny i umożliwiać dozowanie roztworu kroplami. Końcówka biurety - powinna mieć na całym odcinku stałą średnicę wewnętrzną i być bardzo gładka. Zapewnia to zachowanie stałości objętości pojedynczej kropli wypuszczanej z biurety.

Obok tradycyjnych biuret ręcznych stosuje się także biurety automatyczne, posiadające krokową pompkę przepływową. Pomiaru objętości wkraplanej cieczy dokonuje się elektronicznie. Biurety automatyczne są stosowane głównie w laboratoriach analitycznych, gdzie wykonuje się duże ilości rutynowych miareczkowań.

PIPETA – długa i wąska rurka szklana z wyciągniętym końcem, służąca do bardzo precyzyjnego pobierania dokładnie znanej objętości cieczy. Ciecz wciąga się do pipety wysysając z niej powietrze za pomocą ssawki gumowej do poziomu ponad kreskę wytrawioną na górnej części rurki. Następnie przerywa się ssanie i szybko zamyka palcem wskazującym górny otwór, ciśnienie atmosferyczne utrzymuje ciecz wewnątrz pipety. Lekko rozluźniając uścisk palca powoli wypuszcza się ciecz, z pipety do kreski, z chwilą gdy menisk cieczy (dolna granica) zrówna się z kreską mamy w pipecie objętość cieczy podaną na rozszerzonej jej części.

Pipety miarowe są zwykle wykonywane z kruchego szkła sodowego, o małym współczynniku rozszerzalności cieplnej. Skala pipet miarowych jest skalą na "wylew", tzn. uwzględnia fakt, że na jej ściankach utrzymuje się zawsze cienka warstwa odmierzanej cieczy, a w przewężeniu pozostaje ostatnia kropla. Dlatego też zawartości pipet nie należy wydmuchiwać. Ciecz z pipety powinna wypłynąć samoistnie.

Stosowane są pipety miarowe o pojemnościach od 1 cm³ do 500 cm³.

CYLINDER POMIAROWY - Naczynie szklane z precyzyjną podziałką/skalą, służące do odmierzania określonych objętości cieczy. W laboratoriach analitycznych stosowane są cylindry miarowe o pojemnościach od 1 cm³ do 2000 cm³.

3.1. Rodzaje skali / kalibrowanie naczyń miarowych

Skala na naczyniu miarowym ma zwykle postać podziałki namalowanej na jego powierzchni bocznej.

Pipety dzielimy na:

- pipety wielomiarowe posiadające uniwersalną skalę, pozwalające odmierzyć różne objętości cieczy;
- pipety jednomiarowe - pipety szczególnie precyzyjne mające tylko jedną skalę / kreskę, która oznacza jedną, ściśle określoną pojemność.

Oba rodzaje skali używa się w ten sposób, że odmierza się ciecz do określonej "kreski". Sprzęt pomiarowy musi być wypoziomowany zaś wzrok eksperymentatora musi być na wysokości skali, aby uniknąć błędu paralaksy. Ze względu na to, że swobodna powierzchnia cieczy nigdy nie jest płaska, lecz jest meniskiem, większość skal jest tak wykalibrowana aby odmierzana pojemność występowała w momencie gdy kreska skali tworzy linię styczną z najniższym punktem powierzchni cieczy. Ze względu na to, że jest to często trudne do oceny, skale są zaopatrywane w specjalny pasek, który dzięki zjawisku załamania światła na granicy cieczy z powietrzem ulega zwężeniu do cienkiej linii, co razem z linią skali tworzy charakterystyczny "krzyżyk".

W biuretach i pipetach automatycznych, objętość jest ustalana przy pomocy urządzeń optoelektronicznych.

Szkło pomiarowe produkowane jest ze skalami "na wlew", lub "na wylew", co jest na nim oznaczane odpowiednio symbolami **In.** i **Ex.**. Szkło kalibrowane "na wlew" oznacza, że wewnątrz znajduje się taka objętość płynu jak wynika z jego skali. Szkło kalibrowane "na wylew" ma skalę, która umożliwia odmierzenie porcji cieczy, którą następnie przelewa się do innego naczynia. Różnica w skali "na wlew" i na "wylew" wynika głównie z faktu, że przy opróżnianiu naczynia pomiarowego na jego ściankach zawsze zostaje się warstwa

odmierzanej cieczy. Tradycyjnie większość kolb miarowych i kolb zwykłych ma skalę na "wlew", zaś biurety, pipety i cylindry miarowe mają zwykle skalę "na wylew". \

3.2. Klasy szkła pomiarowego / naczyń miarowych

Ze względu na to, że jakość szkła pomiarowego stosowanego w laboratoriach analitycznych ma kluczowe znaczenie na powtarzalność i miarodajność uzyskiwanych wyników - istnieją dość ściśle normy jakie muszą te przyrządy spełniać.

Szkło pomiarowe jest zwykle dzielone na dwie klasy: **A** i **B**. Klasa wiąże się przede wszystkim z precyzją skali. W normach dla obu klas podane są dokładne informacje jaki maksymalny błąd pomiaru objętości jest dopuszczalny dla danego rodzaju sprzętu, o określonej objętości całkowitej. Generalnie jednak wymagania dla klasy **B** są dokładnie dwa razy mniejsze niż dla klasy **A**.

Tabela 3.1

Przykładowe wartości tolerancji dla kolb pomiarowych klasy A i klasy B o różnej pojemności

Dopuszczalne błędy pomiaru dla klasy A i B kolb kalibrowanych "na wlew" (In.)				
Objętość kolby [cm ³]	Tolerancja			
	USP		ISO	
	A	B	A	B
25	±0,03	±0,06	±0,04	±0,08
50	±0,05	±0,10	±0,06	±0,12
100	±0,08	±0,16	±0,10	±0,20
250	±0,10	±0,20	±0,15	±0,30
5000	±0,15	±0,30	±0,25	±0,50

UPS United States Pharmacopeia;

ISO International Organization for Standardization - Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna;

Oprócz wspomnianych wymagań klasy szkła pomiarowego mogą mieć jeszcze dodatkowe wymagania - np: dopuszczalne zmiany objętości sprzętu w zależności od temperatury, które wynikają z rozszerzalności cieplnej szkła, a nawet jak długo należy

maksymalnie czekać aż ostatnia kropla cieczy spłynie z naczynia wykalibrowanego na "wylew".

4. Zasady poprawnego ważenia

Pomiar masy to jeden z należących do pomiarów bezpośrednich. Ten pomiar jest z definicji bardzo dokładny i precyzyjny. Jednak aby uzyskać miarodajny wynik pomiaru masy należy przestrzegać zasad poprawnego ważenia. W laboratoriach analitycznych coraz częściej wykorzystywane są elektroniczne wagi analityczne, dlatego zasady te zostaną podane w stosunku do tego typu wag.

Do podstawowych zasad poprawnego ważenia należą:

- waga musi być umieszczona w miejscu o stałej i kontrolowanej wilgotności oraz temperaturze
- odpowiednie miejsce do umieszczenia wagi powinno być stabilne i odporne na wstrząsy
- przed rozpoczęciem ważenia należy sprawdzić czy waga jest dokładnie wypoziomowana
- po włączeniu wagi należy sprawdzić tzw. wyzerowanie wagi - wytarowanie wagi nieobciążonej
- ważone przedmioty należy umieszczać ostrożnie, jak najbliżej centralnie, na szalce
- przedmioty i substancje ważone powinny mieć temperaturę otoczenia wagi – przed dokonaniem pomiaru masy zaleca się odczekanie ok. 20 minut na osiągnięcie przez ważone przedmioty odpowiedniej temperatury
- ważonych przedmiotów, substancji nie należy kłaść bezpośrednio na szalce – należy używać szkiełka zegarkowego
- w przypadku substancji ciekłych, niestabilnych, lotnych, roztworów kwasów i zasad – należy korzystać z zamkniętych naczynek wagowych
- przed pomiarem masy danej substancji, przedmiotu należy najpierw na szalce umieścić szkiełko zegarkowe lub naczynko wagowe i wytarować wagę (wyzerować)
- po dokonaniu pomiaru masy każde z ważeń zanotować w dzienniczku wagowym

4.1. Regulamin pokoju wagowego

1. W pokoju wagowym mogą przebywać tylko studenci, którzy wykonują pomiar masy – nie należy tworzyć kolejek do wag.
2. Należy zachować ciszę, nie otwierać okien ani nie zostawiać otwartych drzwi w trakcie ważenia.
3. Ważenie należy wykonywać zgodnie z instrukcją obsługi wagi.
4. Ważenie na wadze analitycznej musi być odnotowane przez wpis do zeszytu eksploatacji wagi.
5. Do pokoju wagowego nie wolno wносить gorących tygli.
6. Przed przystąpieniem do ważenia należy sprawdzić stan wagi i w przypadku zaobserwowania jakichkolwiek nieprawidłowości poinformować o tym prowadzącego zajęcia.
7. Po wykonanym ważeniu należy pozostawić wagę czystą.
8. Nieprzestrzeganie niniejszego regulaminu skutkuje konsekwencjami zaczynając od obniżenia oceny z danego ćwiczenia poprzez jego powtórne wykonanie aż do braku zaliczenia zajęć laboratoryjnych.

5. Szacowanie niepewności pomiaru – podstawowe wzory

Stosowane oznaczenia

- Δ - niepewność przyrządu – wartość podana przez producenta, np. w przypadku pipety o pojemności 25 cm³, wartość tej niepewności wynosi $\Delta = 0,1 \text{ cm}^3$
- $u_{(x)}$ - standardowa niepewność pomiaru przedstawiona i obliczona jako odchylenie standardowe
- $u_{r(x)}$ – względna standardowa niepewność pomiaru, czyli wartość obliczona jako:

$$u_{r(x)} = \frac{u_{(x)}}{x}$$

- $u_{(y)}$ - złożona standardowa niepewność standardowa niepewność wyniku y pomiaru, której wartość jest obliczona na podstawie niepewności parametrów wpływających na wartość wyniku analizy z zastosowaniem prawa propagacji niepewności;
- U - rozszerzona niepewność wyniku oznaczenia
- k - współczynnik rozszerzenia

W przypadku szacowania niepewności wyniku oznaczenia najpierw należy obliczyć standardowe niepewności pomiarów, których wartości wpływają na wynik końcowy oznaczenia. W przypadku pojedynczego pomiaru, np. odmierzenie objętości w kolbie pomiarowej (czynność tę dla danej próbki wykonuje się jeden raz) stosuje się metodę typu A szacowania niepewności. W celu obliczenia standardowej niepewności pomiaru, wartość podaną przez producenta należy podzielić przez parametr przypisany do przyjętego rozkładu prawdopodobieństwa. W przypadku większości obliczeń przyjmuje się rozkład jednostajny, dla którego tym parametrem jest wartość: $\sqrt{3}$.

Z kolei gdy dysponujemy serią wyników oznaczeń do obliczenia standardowej niepewności stosuje się metodę typu B. W tym celu należy w oparciu o serię wyników obliczyć wartość odchylenie standardowe - s , następnie względne odchylenie standardowe – RSD i wartość względnej standardowej niepewności – $u_{(powt)}$, zgodnie z zależnościami:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\bar{s}r})^2}{n-1}} \quad (5.1)$$

$$RSD = \frac{s}{x_{\bar{s}r}} \quad (5.2)$$

$$u_{powt} = \frac{RSD}{\sqrt{n}} \quad (5.3)$$

Wykorzystując w trakcie oznaczeń wyznaczoną wartość współmierności kolby z pipetą, standardową i względną standardową niepewność dla tego parametru należy obliczyć zgodnie z wzorami:

$$u(wsp) = \sqrt{10 \cdot \left(\frac{u(V_p)}{V_p} \right)^2} \quad (5.4)$$

$$u_{r(wsp)} = \frac{u(wsp)}{wsp} = \frac{\sqrt{10 \cdot \left(\frac{u(V_p)}{V_p} \right)^2}}{10} \quad (5.5)$$

W przypadku pipety o pojemności 25 cm³, dla której producent podał wartość $\Delta = 0,1 \text{ cm}^3$

$$u(V_p) = \frac{0,01}{\sqrt{3}} [\text{cm}^3] \quad (5.6)$$

$$u_{r(V_p)} = \frac{u(V_p)}{V_p} = \frac{\frac{0,01}{\sqrt{3}}}{25} \quad (5.7)$$

6. Alkacymetria

Analiza miareczkowa

Techniki miareczkowe polegają na oznaczaniu substancji badanej w roztworze za pomocą dodawania małych porcji titranta.

Titrant jest to roztwór odczynnika o ściśle określonym stężeniu, czyli mianie.

Terminem mianowania określa się postępowanie mające na celu wyznaczenie stężenia (miana) roztworu do miareczkowania. Miano titrantu ustawia się bezpośrednio na odważki substancji podstawowych lub pośrednio na inny mianowany roztwór (titrant), który spełnia wówczas rolę substancji odniesienia.

Wymogi stawiane substancjom podstawowym:

1. Powinny być to substancje jednorodne o znanym składzie chemicznym.
2. Powinny reagować dostatecznie szybko, ilościowo i stechiometrycznie jednoznacznie z analitem w warunkach miareczkowania.
3. Substancja stała i trwała w warunkach ważenia.
4. Dogodne do ewentualnego oczyszczenia i/lub wysuszenia.
5. Substancje o wysokim stopniu czystości (zazwyczaj 99,99 %).
6. Moment końca ilościowego miareczkowania łatwy do wyznaczenia z dostateczną dokładnością.

Alkacymetria

Alkacymetria jest to jedna z metod analizy miareczkowej obejmująca alkalimetrię oraz acydymetrię. Alkalimetria jest to oznaczanie zawartych w roztworze kwasów za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem zasad. Acydymetria jest to oznaczanie zawartych w badanym roztworze zasad za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem kwasu.

W zależności od własności miareczkowanego związku i titranta rozróżnia się następujące przypadki miareczkowania alkacymetrycznego:

- miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą,
- miareczkowanie mocnej zasady mocnym kwasem,
- miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą,
- miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem,
- miareczkowanie słabego kwasu słabą zasadą i odwrotnie; ten przypadek nie ma praktycznego zastosowania, gdy miareczkowanie za pomocą mocnego kwasu lub mocnej zasady daje zawsze lepsze wyniki,

- miareczkowanie wieloprotonowych kwasów (zasad) oraz mieszanin kwasów (zasad).

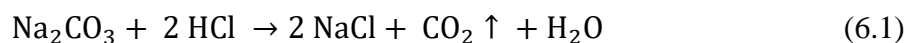
Metody alkacymetryczne nazywa się metodami zobojętnienia, ponieważ oparte są na reakcji zobojętniania, czyli reakcji łączenia jonów H^+ (z kwasu) i OH^- (z zasady) na słabo zdysocjowane cząsteczki wody : $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$. Punkt końcowy miareczkowania alkacymetrycznego można określić wizualnie na podstawie zmiany barwy wskaźnika lub potencjometrycznie przez pomiar pH roztworu miareczkowanego.

Wskaźniki pH są to słabe kwasy bądź słabe zasady organiczne, które podczas reakcji z wodą tworzą układy sprzężone kwas – zasada. Obecność wskaźnika w roztworze pozwala ustalić punkt końcowy miareczkowania.

Wyróżniamy wskaźniki dwubarwne –zmieniające zabarwienia przy określonym pH (np. oranż metylowy), oraz wskaźniki jednobarwne – zabarwiającymi się lub odbarwiającymi przy zmianie pH (np. fenoloftaleina).

6.1. Nastawianie miana HCl na Na_2CO_3

Przykładem oznaczenia alkacymetrycznego jest nastawianie miana kwasu solnego na Na_2CO_3 .



Wodorotlenek sodu miareczkować można kwasem solnym zarówno wobec oranżu metylowego jak i fenoloftaleiny, ze względu na duży skok pH w punkcie równoważnikowym. W wypadku zanieczyszczenia wodorotlenku węglanem wyniki obu miareczkowań mogą się nieznacznie różnić.

Wykonanie ćwiczenia

1. Otrzymaną w kolbie pomiarowej próbkę dopełnić wodą destylowaną do wyznaczonej przez producenta kreski oraz dokładnie wymieszać.
2. Odważyć 60-100 mg bezwodnego Na_2CO_3 na szkiełku zegarkowym – zgodnie z zasadami poprawnego ważenia, z dokładnością do 0,0001 g (po umieszczeniu szkiełka na szalkach wagi należy wagę wytarować)
3. Odważony Na_2CO_3 przenieść ilościowo do kolby stożkowej i rozpuścić w wodzie destylowanej.
4. Napełnić biuretę przygotowanym roztworem kwasu, po uprzednim jej przepłukaniu roztworem sporządzonego kwasu sprawdzając jej poprawne wypełnienie.

5. Dodać do rozcieńczonej próbki 2 – 3 krople roztworu oranżu metyloвого i dobrze mieszając miareczkować sporządzonym roztworem kwasu (którego miano należy oznaczyć) do zmiany barwy wskaźnika z żółtej na pomarańczową (łososiową).
6. Następnie ogrzać roztwór celem usunięcia CO₂; jeśli zabarwienie roztworu stanie się żółte, ochłodzić roztwór i dokończyć miareczkowanie.
7. Oznaczenie wykonać co najmniej trzy razy.

NOTATKI

OBLICZENIA:

Wyniki pomiarów:

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - \text{masa molowa węglaanu sodu} \quad M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 105,96 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

- I. Masa Na_2CO_3 [g]
Objętość użytego HCl: [cm^3]

$$\text{Stężenie HCl: } C_{\text{HCl1}} = \frac{2 \cdot m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 1000}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{HCl}}} = \text{.....} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

- II. Masa Na_2CO_3 : [g]
Objętość użytego HCl: [cm^3]

$$\text{Stężenie HCl: } C_{\text{HCl2}} = \frac{2 \cdot m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 1000}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{HCl}}} = \text{.....} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

- III. Masa Na_2CO_3 : [g]
Objętość użytego HCl: [cm^3]

$$\text{Stężenie HCl: } C_{\text{HCl3}} = \frac{2 \cdot m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 1000}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{HCl}}} = \text{.....} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

- IV. Masa Na_2CO_3 : [g]
Objętość użytego HCl: [cm^3]

$$\text{Stężenie HCl: } C_{\text{HCl4}} = \frac{2 \cdot m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 1000}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{HCl}}} = \text{.....} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

- V. Masa Na_2CO_3 : [g]
Objętość użytego HCl: [cm^3]

$$\text{Stężenie HCl: } C_{\text{HCl5}} = \frac{2 \cdot m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 1000}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{HCl}}} = \text{.....} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

Obliczone średnie stężenie kwasu solnego w kolbie pomiarowej:

$$\bar{C}_{\text{HCl}} = \text{.....} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

Oszacowanie niepewności

Wartość względnej złożonej niepewności stężenia HCl obliczyć stosując prawo propagacji niepewności zgodnie z zależnością:

$$\frac{u(C_{\text{HCl}})}{C_{\text{HCl}}} = \sqrt{\left(\frac{u(\bar{m}_{\text{Na}_2\text{CO}_3})}{\bar{m}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(\bar{V}_{\text{HCl}})}{\bar{V}_{\text{HCl}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_K)}{V_K}\right)^2 + (u(\text{powt}))^2}$$

Gdzie:

$\bar{m}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – masa węglanu sodu (średnia z oznaczeń)

$$\bar{m}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \dots\dots\dots [\text{g}]$$

\bar{V}_{HCl} – objętość zużytego HCl (średnia z oznaczeń)

$$\bar{V}_{\text{HCl}} = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$$

V_K – objętość kolby miarowej

$$V_K = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$$

$$u(\bar{m}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) = \dots\dots\dots [\text{g}]$$

$$u(\bar{V}_{\text{HCl}}) = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$$

$$u(V_K) = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$$

$$\text{RSD} = \dots\dots\dots$$

$$S = \dots\dots\dots$$

$$u(\text{powt}) = \dots\dots\dots$$

$$\frac{u(C_{\text{HCl}})}{C_{\text{HCl}}} = \sqrt{\left(\text{---}\right)^2 + \left(\text{---}\right)^2 + \left(\text{---}\right)^2 + \left(\text{---}\right)^2}$$

$$\frac{u(C_{\text{HCl}})}{C_{\text{HCl}}} = \dots\dots\dots$$

Wynik:

$$U = k \cdot u(C_{\text{HCl}}) = \dots\dots\dots \cdot \dots\dots\dots \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\right] = \dots\dots\dots \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\right]$$

$$C_{\text{HCl}} \pm U(k=2) = \dots\dots\dots \pm \dots\dots\dots \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\right]$$

Wnioski

POPRAWA

POPRAWA

7. Miareczkowanie strąceniowe

Miareczkowanie strąceniowe

W miareczkowaniu strąceniowym wykorzystuje się reakcje tworzenia trudno rozpuszczalnego osadu, powstającego w wyniku stechiometrycznej reakcji analitu z titrantem.

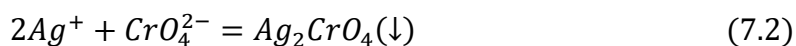
Do tej grupy technik analitycznych zalicza się miareczkowanie argentometryczne, w którym titrantem jest mianowany roztwór jonów srebra, najczęściej azotanu(V) srebra.

7.1. Oznaczanie jonów chlorkowych metoda Mohra

Przykładem oznaczenia argentometrycznego jest oznaczanie jonów chlorkowych metodą Mohra. Metodę tą można zastosować kiedy istnieje możliwość bezpośredniego miareczkowania obojętnego roztworu zawierającego jony Cl^- za pomocą mianowanego roztworu AgNO_3 . Miareczkowanie to odbywa się w obecności jonów chromianowych(VI) jako wskaźnika. W wyniku reakcji:



tworzy się osad AgCl , który charakteryzuje się białą barwą i „serowatym” wyglądem. W pobliżu PR (po ilościowym strąceniu jonów Cl^-), dalsze dodawanie jonów srebra powoduje przekroczenie iloczynu rozpuszczalności Ag_2CrO_4 - powstanie osadu chromianu (VI) srebra:



o charakterystycznej brunatnej barwie.

Początkowo, strącający się osad chromianu (VI) srebra, na tle białego osadu AgCl , powoduje zmianę jego barwy (białego osadu AgCl) na kolor écru i struktury na przypominającą piasek. Zaobserwowanie tej zmiany należy traktować / uznać za punkt końcowy miareczkowania.

Oznaczanie jonów chlorkowych metodą Mohra można prowadzić przy pH roztworu w zakresie 6,5 – 10,5.

W środowisku kwaśnym ($\text{pH} < 6,5$) tworzy się rozpuszczalny chromian (VII) srebra.

W środowisku zasadowym ($\text{pH} > 10,5$) następuje rozkład chromianu (V) srebra, tworzy się trudno rozpuszczalny Ag_2O .

W przypadku, gdy nie ma możliwości zubożenia roztworu zawierającego jony chlorkowe (np. z powodu obecności jonów metali hydrolyzujących, takich które tworzą nierozpuszczalne osady wodorotlenków w środowisku zasadowym), można wykorzystać inną metodę argentometrycznego oznaczania jonów Cl^- – metodę Volharda. Polega ona na strąceniu jonów chlorkowych za pomocą nadmiaru mianowanego roztworu AgNO_3 i następnym odmiareczkowaniu niezwiązanych jonów srebra za pomocą mianowanego roztworu rodanku potasu (lub amonu) w obecności jonów żelaza (III) jako wskaźnika.

Tabela 7.1

Substancje przeszkadzające w oznaczeniu jonów chlorkowych metodą Mohra

Substancja przeszkadzająca	Sposób wpływu na wynik oznaczenia	Usuwanie wpływu substancji na wynik oznaczenia
Jony barwne (np. Fe^{2+} , Fe^{3+})	Uniemożliwienie wyznaczenia PK	Strącenie w postaci trudnorozpuszczalnego osadu i odsączenie
Jony tworzące trudnorozpuszczalne osady z Ag^+ (np. CO_3^{2-} , PO_4^{3-})	Zwiększone zużycie titrantu	W przypadku jonów CO_3^{2-} zakwaszenie roztworu i jego ogrzanie, w przypadku pozostałych jonów strącenie w postaci trudnorozpuszczalnego osadu i odsączenie
Nadmiar OH^-	Tworzy się trudnorozpuszczalny Ag_2O uniemożliwiający wyznaczenie PK	Ustalenie wartości pH w granicach 6,5-10,5
Nadmiar H_3O^+	Tworzy się rozpuszczalny AgCrO_4 uniemożliwiający wyznaczenie PK	Ustalenie wartości pH w granicach 6,5-10,5

Wykonanie ćwiczenia

1. Otrzymaną w kolbie pomiarowej 250 ml próbkę dopełnić wodą destylowaną do wyznaczonej w trakcie określania współmierności kolby z pipetą kreski oraz dokładnie wymieszać.
2. Za pomocą pipety, pobrać do kolby stożkowej 25 ml roztworu.
3. Do roztworu dodać ok 1 cm^3 roztworu K_2CrO_4 .

4. Wykonać miareczkowanie za pomocą mianowanego roztworu AgNO_3 .
Przed rozpoczęciem miareczkowania należy zapoznać się z instrukcją obsługi biurety automatycznej i postępować w trakcie miareczkowania zgodnie z zaleceniami.
5. W trakcie miareczkowania obserwować tworzący się osad.
6. Miareczkowanie zakończyć w momencie pojawienia się piaskowego osadu.
7. Oznaczenie wykonać co najmniej trzy razy.



UWAGA (!) roztwór nad osadem również zmienia barwę, niezależnie od zmiany zabarwienia osadu, nie jest to jednak oznaką osiągnięcia punktu końcowego miareczkowania. Dopiero powstały piaskowy osad wskazuje na przekroczenie punktu końcowego miareczkowania. Dlatego, w oznaczaniu jonów chlorkowych metodą Mohra ważne jest, aby dodawać roztwór azotanu(V) srebra bardzo powoli, kroplami, bezpośrednio do próbki (nie po ściance kolby), intensywnie przy tym mieszając roztwór.

NOTATKI

OBLICZENIA:

Wyniki pomiarów:

M_{Cl} – masa molowa chloru

$$M_{Cl} = 35,457 \left[\frac{g}{mol} \right]$$

- I. Objętość zużytego $AgNO_3$: [cm^3]
- II. Objętość zużytego $AgNO_3$: [cm^3]
- III. Objętość zużytego $AgNO_3$: [cm^3]
- IV. Objętość zużytego $AgNO_3$: [cm^3]
- V. Objętość zużytego $AgNO_3$: [cm^3]

Średnia objętość zużytego $AgNO_3$ - \bar{V}_{AgNO_3} : [cm^3]

Obliczona zawartość jonów chlorkowych w kolbie pomiarowej:

$$m_{Cl} = 10 \cdot \bar{V}_{AgNO_3} \cdot C_{AgNO_3} \cdot \frac{M_{Cl^-}}{1000} = \text{-----} = \text{..... [g]}$$

Oszacowanie niepewności

Wartość względnej złożonej niepewności zawartości jonów chlorkowych obliczyć stosując prawo propagacji niepewności zgodnie z poniższą zależnością:

$$\frac{u(m_{Cl^-})}{m_{Cl^-}} = \sqrt{\left(\frac{u(\bar{V}_{AgNO_3})}{\bar{V}_{AgNO_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{AgNO_3})}{C_{AgNO_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(wsp)}{wsp}\right)^2 + (u(powt))^2}$$

gdzie:

m_{Cl^-} – masa jonów chlorkowych

$$m_{Cl^-} = \text{..... [g]}$$

\bar{V}_{AgNO_3} – objętość zużytego $AgNO_3$ (średnia z pomiarów)

$$\bar{V}_{AgNO_3} = \text{..... [cm^3]$$

C_{AgNO_3} – stężenie $AgNO_3$

$$C_{AgNO_3} = \text{.....} \left[\frac{mol}{dm^3} \right]$$

$$u(V_{AgNO_3}) = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$$

$$u(C_{AgNO_3}) = \dots\dots\dots \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\right]$$

$$u(wsp) = \dots\dots\dots$$

$$S = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$$

$$RSD = \dots\dots\dots$$

$$u(\text{powt}) = \dots\dots\dots$$

$$\frac{u(m_{Cl^-})}{m_{Cl^-}} = \sqrt{\left(\dots\dots\dots\right)^2 + \left(\dots\dots\dots\right)^2 + \left(\dots\dots\dots\right)^2 + \left(\dots\dots\dots\right)^2}$$

$$\frac{u(m_{Cl^-})}{m_{Cl^-}} = \dots\dots\dots$$

$$u(m_{Cl^-}) = \dots\dots\dots [\text{g}]$$

Wynik:

$$U = k \cdot u(m_{Cl^-}) = \dots\dots\dots \cdot \dots\dots\dots [\text{g}] = \dots\dots\dots [\text{g}]$$

$$m_{Cl^-} \pm U(k=2) = \dots\dots\dots \pm \dots\dots\dots [\text{g}]$$

Wnioski

POPRAWA

POPRAWA

8. Redoksometria

Miareczkowanie redoksometryczne

Metodami redoksometrycznymi określa się metody oksydometryczne (substancję o charakterze redukującym miareczkuje się odczynnikami o właściwościach utleniających) i metody reduktometryczne (substancję o charakterze utleniającym miareczkuje się odczynnikami o właściwościach redukujących).

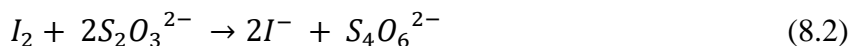
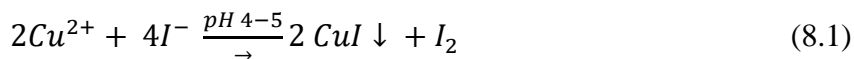
W redoksometrii najważniejszymi metodami oksydometrycznymi są manganometria, cerometria, chromianometria i bromianometria, natomiast najczęściej stosowaną metodą reduktometryczną jest jodometria.

8.1. Jodometryczne oznaczanie Cu^{2+}

Jodometria ma szerokie zastosowanie praktyczne dzięki możliwości dokładnego ustalenia punktu końcowego miareczkowania. Potencjał standardowy układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$ wynosi $E^\circ=0,54 \text{ V}$ co oznacza, że jod jest dość słabym utleniaczem. Jodometrycznie można oznaczać substancje, których potencjał utleniający jest:

1) niższy od potencjału układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$ - roztwory takich substancji (np. siarczki, siarczyny, tiosiarczany, arsen (III), cynę (II)) miareczkuje się bezpośrednio mianowanym roztworem jodu;

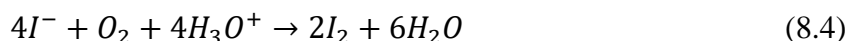
2) wyższy od potencjału układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$ - pośredni sposób oznaczania substancji takich jak, np. bromiany, jodany, dichromiany, nadmanganiany, chlor, nadtlenek wodoru, cer (IV), miedź (II), żelazo (III), w którym jony jodkowe zostają utlenione do jodu, który następnie odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu według reakcji:



W określeniu punktu końcowego miareczkowania należy zwrócić uwagę na pojawienie się żółtego lub brązowego zabarwienia jodu w wodnym roztworze jonów jodkowych. Wyraźniejszą obserwację punktu końcowego miareczkowania umożliwia dodatek skrobi, która w reakcji z jodem tworzy niebiesko zabarwiony związek adsorpcyjny. Czułość tej

reakcji maleje w obecności alkoholu, kiedy nie ma jonów jodkowych oraz wraz ze wzrostem temperatury.

Przyczyną błędów podczas oznaczeń jodometrycznych może być lotność jodu. Nadmiar KI w roztworze zmniejsza lotność jodu (równowaga reakcji przesuwana się w prawo):



Szybkość powyższej reakcji wzrasta przy bezpośrednim dostępie światła oraz w obecności katalizatora (np. jonów Mo^{2+} , Cu^{2+}). Jeżeli działanie tlenu na roztwór jodku potasu jest niepożądane można ograniczyć dostęp powietrza przykrywając naczynie z roztworem lub wypełniając przestrzeń naczynia nad roztworem gazem obojętnym, azotem lub dwutlenkiem węgla.

Tabela 8.1

Substancje przeszkadzające w oznaczeniu jonów Cu^{2+} metodą jodometryczną

Substancja przeszkadzająca	Sposób wpływu na wynik oznaczenia	Usuwanie wpływu substancji na wynik oznaczenia
OH^-	Jod reaguje z jonami OH^- w wyniku czego tworzą się jony IO^- $I_2 + 2OH^- \rightarrow IO^- + I^- + H_2O$	Określenie pH środowiska, w którym prowadzone jest miareczkowanie - gdy odczyn roztworu jest kwasowy – podwyższa to potencjał utleniający utleniaczy tlenowych przez co łatwiej utleniają jony jodkowe do jodu
H_3O^+ (w nadmiarze)	Utlenianie jonów jodkowych do jodu cząsteczkowego przez O_2 z powietrza	Ponowne ustalenie środowiska (pH 4 - 5), w którym prowadzone jest miareczkowanie przez zalkalizowanie próbki i ponowne dodanie kwasu
IO_3^-	Obecność jodanu (V) zwiększa zużycie roztworu tiosiarczanu podczas miareczkowania generując błąd dodatni	Ustalenie kwasowego pH środowiska, w którym prowadzone jest miareczkowanie

Wykonanie ćwiczenia

1. Otrzymaną w kolbie pomiarowej 250 ml próbkę roztworu Cu^{2+} dopełnić wodą destylowaną do wyznaczonej w trakcie określania współmierności kolby z pipetą kreski oraz dokładnie wymieszać.
2. Za pomocą pipety, pobrać do kolby stożkowej 25 ml roztworu.
3. W celu ustalenia pH do roztworu dodać ok 2 ml roztworu NH_3 - tworzy się ciemnoniebieski aminokompleks miedzi, a następnie do roztworu dodawać stężonego CH_3COOH kroplami do uzyskania początkowego zabarwienia roztworu i dodatkowo ok. 1 - 2 ml nadmiaru - pH 4-5.
4. Dodać ok 2 g KI (jeżeli roztwór przybrał zielony kolor to znaczy, że dodano zbyt dużo CH_3COOH - odczyn jest zbyt kwaśny, w tym wypadku należy rozpocząć postępowanie od punktu nr 2).
5. Odstawić roztwór w ciemne miejsce na ok. 15 min.
6. Miareczkować próbkę roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - roztwór przybiera jasne zabarwienie brudnożółte.
7. Dodać 1 g KSCN - powoduje obniżenie stężenia Cu^+ w roztworze i wzrost potencjału utleniającego układu $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.
8. Pod koniec miareczkowania dodać ok 1-2 ml skrobi- roztwór przybiera granatowe zabarwienie.
9. Miareczkować próbkę roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - zabarwienie roztworu zmienia się z granatowego na białe.
10. Oznaczenie wykonać co najmniej trzy razy.

NOTATKI

OBLICZENIA:

Wyniki pomiarów:

$C_{Na_2S_2O_3}$ - stężenie tiosiarczanu sodu

$$C_{Na_2S_2O_3} = \dots\dots\dots \left[\frac{mol}{dm^3} \right]$$

M_{Cu} - masa molowa miedzi

$$M_{Cu} = 63,546 \left[\frac{g}{mol} \right]$$

- I. Objętość użytego $Na_2S_2O_3$: [cm³]
- II. Objętość użytego $Na_2S_2O_3$: [cm³]
- III. Objętość użytego $Na_2S_2O_3$: [cm³]
- IV. Objętość użytego $Na_2S_2O_3$: [cm³]
- V. Objętość użytego $Na_2S_2O_3$: [cm³]

$$\text{Średnia objętość użytego } Na_2S_2O_3 \bar{V}_{Na_2S_2O_3} = \dots\dots\dots [cm^3]$$

$$\text{Zawartość Cu: } \bar{m}_{Cu} = 10 \cdot \bar{V}_{Na_2S_2O_3} \cdot C_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{M_{Cu}}{1000} = \dots\dots\dots = \dots\dots [g]$$

Oszacowanie niepewności:

Wartość względnej złożonej niepewności zawartości jonów miedzi obliczyć stosując prawo propagacji niepewności zgodnie z zależnością:

$$\frac{u(\bar{m}_{Cu})}{\bar{m}_{Cu}} = \sqrt{\left(\frac{u(V_{Na_2S_2O_3})}{V_{Na_2S_2O_3}} \right)^2 + \left(\frac{u(C_{Na_2S_2O_3})}{C_{Na_2S_2O_3}} \right)^2 + \left(\frac{u(wsp)}{wsp} \right)^2 + (u(powt))^2}$$

gdzie:

\bar{m}_{Cu} - zawartość miedzi (średnia z oznaczeń)

$$\bar{m}_{Cu} = \dots\dots\dots [g]$$

$\bar{V}_{Na_2S_2O_3}$ - objętość zużytego $Na_2S_2O_3$ (średnia z oznaczeń)

$$\bar{V}_{Na_2S_2O_3} = \dots\dots\dots [cm^3]$$

$C_{Na_2S_2O_3}$ - stężenie $Na_2S_2O_3$

$$C_{Na_2S_2O_3} = \dots\dots\dots \left[\frac{mol}{dm^3} \right]$$

Obliczenia:

$$u(V_{Na_2S_2O_3}) = \dots\dots\dots [cm^3]$$

$$u(C_{Na_2S_2O_3}) = \dots\dots\dots [\frac{mol}{dm^3}]$$

$$u(wsp) = \dots\dots\dots$$

$$S = \dots\dots\dots [cm^3]$$

$$RSD = \dots\dots\dots$$

$$u(powt) = \dots\dots\dots$$

$$\frac{u(\bar{m}_{Cu})}{\bar{m}_{Cu}} = \sqrt{(\text{---})^2 + (\text{---})^2 + (\text{---})^2 + (\text{---})^2}$$

$$\frac{u(\bar{m}_{Cu})}{\bar{m}_{Cu}} = \dots\dots\dots$$

Wynik:

$$U = k \cdot u(\bar{m}_{Cu^{2+}}) = \dots\dots\dots [g] = \dots\dots\dots [g]$$

$$\bar{m}_{Cu} \pm U(k=2) = \dots\dots\dots \pm \dots\dots\dots [g]$$

Wnioski:

POPRAWA

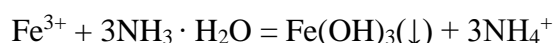
POPRAWA

9. Analiza wagowa

9.1. Oznaczanie zawartości siarczanów (VI)

Przykładem oznaczenia z wykorzystaniem analizy wagowej jest oznaczanie żelaza (III) i siarczanów (VI) obok siebie.

Metoda ta polega na strącaniu żelaza (III) z kwaśnego roztworu za pomocą roztworu amoniaku w postaci trudno rozpuszczalnego wodorotlenku $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i wyprażeniu osadu do Fe_2O_3 .



Bardzo ważna jest kolejność strącania jonów - po strąceniu jonów Fe^{3+} , z tego samego roztworu strąca się jony SO_4^{2-} . Jony siarczanowe strąca się za pomocą chlorku baru z kwaśnego roztworu o pH ok 4. Następnie, otrzymany osad $\text{BaSO}_4(\downarrow)$ odsącza się, przemywa, wypraża i waży.

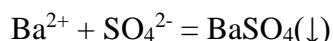


Tabela 9.2

Substancje przeszkadzające w oznaczaniu żelaza (III) i siarczanów (VI) obok siebie

Substancja przeszkadzająca	Sposób wpływu na wynik oznaczenia	Usuwanie substancji na wpływ na wynik oznaczenia
Metale: K, Na, Ca, Sr, Al, Cr	Współstrącanie z osadem BaSO_4 co prowadzi do obniżenia wyniku ze względu na mniejsze masy atomowe tych metali.	Wydzielenie w postaci wodorotlenków
Jony: miedzi, niklu, kobaltu, cynku, kadmu	Tworzą z amoniakiem rozpuszczalne kompleksy, które są współstrącanie i częściowo zatrzymywane przez osad $\text{Fe}(\text{III})$, zawyżenie wyniku	-

Wykonanie ćwiczenia – Oznaczanie siarczanów (VI)

Wykorzystywane w ćwiczeniu tygłe powinny być odpowiednio wcześniej przygotowane – wyprażone do uzyskania stałej masy z dokładnością do 0,0001 [g].

1. Otrzymaną w kolbie pomiarowej 250 ml próbkę, uzupełnić wodą destylowaną do wyznaczonej w trakcie określania współmierności kolby z pipetą kreski oraz dokładnie wymieszać.

2. Pobrać pipetą 25 ml roztworu i dodać roztwór kwasu solnego w celu uzyskania pH o wartości ok 4.
3. Ogrzać roztwór do wrzenia.
4. Do gorącego roztworu dodawać (dość szybko) w 5 % nadmiarze roztworu BaCl_2 , mieszając jednocześnie badany roztwór szklaną bagietką.
5. Po wystygnięciu roztworu i opadnięciu osadu na dno zlewki, dodać kilka kropel BaCl_2 do roztworu i obserwować, czy powstaje biały osad (zmętnienie).
6. Ciecz z osadem utrzymywać w temperaturze ok. 80-90 °C przez 1 godzinę, następnie roztwór przesączyć przez średni sączek z zachowaniem zasad prawidłowego sączenia.
7. Osad przemywać gorącą wodą do całkowitego odmycia jonów Cl^- (próba z roztworem AgNO_3 zakwaszonym kwasem azotowym (V)).
8. Sączek z osadem umieścić w porcelanowym tyglu, spalić i wyprażyć do stałej masy.
9. Oznaczenie wykonać co najmniej trzy razy.

NOTATKI

OBLICZENIA:

Wyniki pomiarów dla jonów SO_4^{2-} :

- I. Masa tygla bez osadu $m_t = \dots\dots\dots$ [g]
Masa tygla z osadem $m_1 = \dots\dots\dots$ [g]
II. Masa tygla bez osadu $m_t = \dots\dots\dots$ [g]
Masa tygla z osadem $m_2 = \dots\dots\dots$ [g]
III. Masa tygla bez osadu $m_t = \dots\dots\dots$ [g]
Masa tygla z osadem $m_3 = \dots\dots\dots$ [g]
IV. Masa tygla bez osadu $m_t = \dots\dots\dots$ [g]
Masa tygla z osadem $m_4 = \dots\dots\dots$ [g]
V. Masa tygla bez osadu $m_t = \dots\dots\dots$ [g]
Masa tygla z osadem $m_5 = \dots\dots\dots$ [g]

Średnia masa osadu $\bar{m}_{SO_4^{2-}} = \dots\dots\dots$ [g]

Obliczona zawartość jonów SO_4^{2-} w kolbie pomiarowej:

Masa osadu $m_{SO_4^{2-}} = 10 \times \bar{m}_{SO_4^{2-}} \times 0,4115 = \dots\dots\dots$ [g]

Oszacowanie niepewności

Wartość względnej złożonej niepewności zawartości jonów SO_4^{2-} obliczyć stosując prawo propagacji niepewności zgodnie z poniższą zależnością:

$$\frac{u(m_{SO_4^{2-}})}{m_{SO_4^{2-}}} = \sqrt{\left(\frac{u(w)}{\bar{m}_{m_{SO_4^{2-}}}}\right)^2 + \left(\frac{u(wsp)}{wsp}\right)^2 + u(powt)^2}$$

$u(wsp) = \dots\dots\dots$;

$S = \dots\dots\dots$;

$RSD = \dots\dots\dots$;

$u(powt) = \dots\dots\dots$;

$u(w) = \dots\dots\dots$;

$$\frac{u(m_{SO_4^{2-}})}{m_{SO_4^{2-}}} = \sqrt{\left(\frac{\quad}{\quad}\right)^2 + \left(\frac{\quad}{\quad}\right)^2 + (\quad)^2} =$$

$$\frac{u(m_{SO_4^{2-}})}{m_{SO_4^{2-}}} = \dots\dots\dots;$$

$$u(m_{SO_4^{2-}}) =$$

Wynik:

$$U = k \cdot u(m_{SO_4^{2-}}) = \dots\dots\dots [g] = \dots\dots\dots [g];$$

$$m_{SO_4^{2-}} \pm U (k = 2) = \dots\dots\dots \pm \dots\dots\dots [g].$$

Wnioski

POPRAWA

POPRAWA

10. Kompleksometria

Miareczkowanie kompleksometryczne

Miareczkowanie kompleksometryczne oparte jest na reakcjach analitycznych z użyciem, w charakterze titrantu, odpowiedniego odczynnika kompleksotwórczego, który z jonem oznaczanym tworzy trwały kompleks o jednoznacznym składzie chemicznym.

Jednym z najczęściej wykorzystywanych titrantów jest mianowany roztwór EDTA, który reaguje z jonami metali w stosunku molowym 1:1 tworząc bezbarwne lub barwne kompleksy. Natomiast wykorzystanie licznych barwnych wskaźników, dzięki którym możliwa jest obserwacja punktu końcowego miareczkowania, sprawia, że kompleksometria znalazła zastosowanie w oznaczaniu wielu metali i niemetalu w bardzo szerokim zakresie stężeń.

10.1. Oznaczanie twardości wody

Twardość jest naturalną właściwością wody wynikającą z obecności w niej jonów wapnia i magnezu oraz innych wielowartościowych jonów metali (Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+}). Twardość wody określa się w stopniach twardości wody (niemieckich, francuskich, angielskich i innych) lub w milimolach CaO i MgO w 1dm^3 wody.

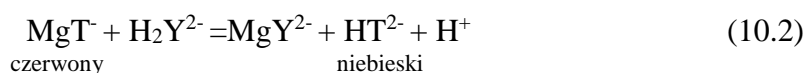
Stopień niemiecki ($^{\circ}\text{n}$ lub $^{\circ}\text{d}$) – 1°n odpowiada zawartości 10,00 mg CaO w 1 litrze wody oraz $1^{\circ}\text{n} = 17,86$ mg CaCO_3 w 1 litrze wody.

Istnieje wiele metod pozwalających na oznaczanie całkowitej twardości wody. Jednak obecnie, najczęściej stosuje się szybką i dokładną metodę, która polega na miareczkowaniu próbki za pomocą mianowanego EDTA przy pH ok. 10.

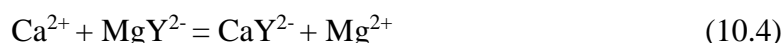
Podczas oznaczania twardości wody powstają kompleksy wszystkich obecnych w wodzie kationów metali. Powstające kompleksy jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} z EDTA są bezbarwne. Do wyznaczenia punktu końcowego miareczkowania stosuje się czerń eriochromową T. W zakresie pH 9-10,5 anion HT^{2-} ma barwę niebieską natomiast z jonami magnezu tworzy czerwono zabarwiony związek kompleksowy, zgodnie z równaniem reakcji:



Powstały w ten sposób kompleks jest mniej trwały niż powstający według kolejnej reakcji, kompleks jonów magnezu z EDTA:



Zarówno EDTA, jak i kompleks EDTA z jonami magnezu, reagują z jonami wapnia zgodnie z równaniami reakcji:



Uwolnione jony magnezu reagują ze wskaźnikiem (reakcja I). Po związaniu wszystkich jonów wapnia, najpierw EDTA wiąże wolne jony Mg^{2+} , a następnie te związane wcześniej ze wskaźnikiem (reakcja II). Podczas przebiegu tej reakcji obserwuje się zmianę barwy wskaźnika z czerwonej na niebieską co wskazuje na punkt końcowy miareczkowania.

Tabela 10.1

Substancje przeszkadzające w oznaczeniu twardości wody

Substancja przeszkadzająca	Sposób wpływu na wynik oznaczenia	Usuwanie wpływu substancji na wynik oznaczenia
Węglany	Uniemożliwienie wyraźnego wyznaczenia PK	zakwaszenie próbki, a następnie jej zagotowanie
Jony metali np.: Fe^{3+} , Al^{3+}	Zawyżenie wyniku	Strącenie w postaci wodorotlenków za pomocą NH_3
kationy metali: Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}	Zawyżenie wyniku	dodanie Na_2S , co spowoduje wiązanie jonów metali
kationy metali: Cu^{2+} , Fe^{3+} i Al^{3+}	Zawyżenie wyniku	dodanie chlorowodoru hydroksyloaminy, maskuje jony metali

Wykonanie ćwiczenia

1. Otrzymaną w kolbie pomiarowej 250 ml próbkę, uzupełnić wodą destylowaną do wyznaczonej w trakcie określania współmierności kolby z pipetą kreski oraz dokładnie wymieszać.
2. Pobrać pipetą 50 ml roztworu i przenieść do zlewki.

3. Do przesączu dodać roztwór buforu (ok 1 ml) do pH ok 10.
4. Do przesączu dodać szczyptę czerni eriochromowej T i wykonać miareczkowanie za pomocą mianowanego roztworu EDTA.
Przed rozpoczęciem miareczkowania należy zapoznać się z instrukcją obsługi titratora i postępować w trakcie miareczkowania zgodnie z zaleceniami.
5. Miareczkowanie zakończyć w momencie zmiany barwy roztworu z fiołkowej na niebieską.
6. Oznaczenie wykonać co najmniej trzy razy.

NOTATKI

OBLICZENIA:

Wyniki pomiarów:

Suma zawartości jonów wapnia i magnezu:

- I. Objętość zużytego EDTA: $V_{1\text{ EDTA}} = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$
- II. Objętość zużytego EDTA: $V_{2\text{ EDTA}} = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$
- III. Objętość zużytego EDTA: $V_{3\text{ EDTA}} = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$
- IV. Objętość zużytego EDTA: $V_{4\text{ EDTA}} = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$
- V. Objętość zużytego EDTA: $V_{5\text{ EDTA}} = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$

Średnia objętość zużytego EDTA: $\bar{V}_{\text{EDTA}} = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$

Obliczona wartość twardości wody w stopniach niemieckich:

M_{CaO} – masa molowa tlenku wapnia

$$M_{\text{CaO}} = 56,08 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

$$N = \bar{V}_{\text{EDTA}} \times C_{\text{EDTA}} \times \frac{M_{\text{CaO}} \times 1000}{V_{\text{woda}} \times 5} = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots [^\circ\text{n}]$$

Oszacowanie niepewności

Wartość względnej złożonej niepewności twardości wody w stopniach niemieckich obliczyć stosując prawo propagacji niepewności zgodnie z poniższą zależnością:

$$\frac{u(N)}{N} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{EDTA}})}{C_{\text{EDTA}}}\right)^2 + \left(\frac{u(\bar{V}_{\text{EDTA}})}{\bar{V}_{\text{EDTA}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{woda}})}{V_{\text{woda}}}\right)^2 + u(\text{powt})^2}$$

gdzie:

C_{EDTA} – stężenie wykorzystywanego EDTA

$$C_{\text{EDTA}} = \dots\dots\dots \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

\bar{V}_{EDTA} – objętość zużytego EDTA (średnia pomiarów)

$$\bar{V}_{\text{EDTA}} = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$$

V_{woda} - objętość wody poddanej analizie:

$$V_{woda} = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$$

$$u(V_{EDTA}) = \dots\dots\dots [\text{cm}^3]$$

$$u(c_{EDTA}) = \dots\dots\dots \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\right]$$

$$u(wsp) = \dots\dots\dots$$

$$S = \dots\dots\dots$$

$$RSD = \dots\dots\dots$$

$$u(powt) = \dots\dots\dots$$

$$\frac{u(N)}{N} = \sqrt{\left(\text{---}\right)^2 + \left(\text{---}\right)^2 + \left(\text{---}\right)^2 + \left(\text{---}\right)^2} = \dots\dots\dots$$

$$\frac{u(N)}{N} = \dots\dots\dots$$

$$u(N) =$$

Wynik:

$$U = k \cdot u(N) = \dots\dots\dots \cdot \dots\dots\dots [\text{°n}] = \dots\dots\dots [\text{°n}]$$

$$N \pm U(k=2) = \dots\dots\dots \pm \dots\dots\dots [\text{°n}]$$

Wnioski

POPRAWA

POPRAWA

11. Załączniki

11.1. Instrukcja obsługi biurety automatycznej

NAPEŁNIANIE

1. Napełnianie należy rozpocząć od **zdejścia nasadki** (kolor czerwony) zabezpieczającej wylot cieczy i pokręcenia jej w **lewo**.
2. Następnie należy **zamknąć zawór** „Safety Prime” (kolor czerwony), który znajduje się na rurce wylotowej w pobliżu butelki. Zamknięcie zaworu nastąpi poprzez ustawienie go **w pozycji prostopadłej** do rurki wylotowej (ZAWÓR ZAMKNIĘTY).
3. W dalszej kolejności należy ustawić **prawy przycisk** na biurecie w dolnej pozycji „**FILL**”
4. W celu napełnienia biurety należy powoli kręcić **obydwoma pokrętłami**, które znajdują się po obu stronach biurety **do tyłu**. Zakończenie napełniania nastąpi w chwili lekkiego oporu odczuwalnego na pokrętło.
5. W momencie wyczuwalnego oporu należy **puścić pokrętła** i ustawić **zawór** „Safety Prime” **w pozycji równoległej** do rurki wylotowej (ZAWÓR OTWARTY).
6. **Maksymalne napełnienie** biurety nastąpi w momencie, gdy przy ponownym lekkim ruchu pokrętła w lewo wyczuwalny będzie **opór**. **NALEŻY** wówczas **PUŚCIĆ pokrętła!** Biureta będzie **gotowa** do miareczkowania, gdy po wspomnianych wyżej czynnościach możliwe będzie zauważenie wylatujących z niej **kilku kropli**.

MIARECZKOWANIE

7. W celu rozpoczęcia miareczkowania należy **włączyć biuretę** naciskając górną pozycję lewego przycisku „**On/ Off**”.
8. W celu **wyzerowania** licznika należy nacisnąć dolną pozycję lewego przycisku – „**Clear**”.
9. Następnie należy ustawić **prawy przycisk** w górnej pozycji – „**Titr**”.
10. **Dozowanie titrantu** nastąpi poprzez kręcenie w prawo (**do siebie**) pokrętłami w biurecie.
11. Wówczas można **odczytać ilość** spuszczonego titrantu.
12. Po zakończeniu miareczkowania należy ponownie **zakręcić zawór** „Safety Prime” oraz **nasadkę zabezpieczającą** wylot cieczy z biurety (jak w punkcie 2.)

UWAGA !!!

1. Nie ma potrzeby ciągłego napełniania biurety jeśli nie zużyto jeszcze całej objętości nabrałego w nią roztworu! Wystarczy jedynie wyzerować licznik naciskając lewy przycisk w pozycję „Clear”
2. W przypadku skończenia się roztworu w biurecie podczas miareczkowania wystarczy postąpić zgodnie z punktami 3,4 i 5. Następnie należy ustawić prawy przycisk w pozycji „Titr” i kontynuować przerwane miareczkowanie.
3. Nie wolno używać pokręteł dozujących przy założonym zabezpieczeniu rurki wylotowej! Odczynnik może wypchnąć rurkę napełniającą lub zabezpieczenie rurki wylotowej.

11.2. Instrukcja obsługi titratora

SCHOTT TITRONIC® Basic

PRZECZYTAĆ DOKŁADNIE PRZED ROZPOCZĘCIEM KORZYSTANIA Z URZĄDZENIA

Biureta tłokowa SCHOTT TITRONIC® jest zautomatyzowanym urządzeniem służącym do precyzyjnego dozowania cieczy. W skład urządzenia wchodzi:



STUDENCIE

przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia

1. Podłącz urządzenie do gniazda sieci elektrycznej 220 V.
2. Włącz urządzenie przełącznikiem głównym umiejscowionym na tylnej ścianie aparatu.
3. Sprawdź, poziom cieczy w butelce z roztworem titrantu.
4. Sprawdź, czy w przewodach dozowania titrantu nie ma pęcherzyków powietrza.

Obsługa biurety podczas miareczkowania

1. Do zlewki zawierającej roztwór miareczkowany włożyć mieszadełko magnetyczne.
2. Ustawić zlewkę na mieszadle.
3. Pokrętelem mieszadła ustawić właściwą intensywność mieszania.
4. Zanurzyć **końcówkę pipety** w roztworze miareczkowanym **przy ścianie** zlewki ustawionej na mieszadle magnetycznym.
5. Miareczkować roztwór za pomocą titrantu dozowanego po wciśnięciu fioletowego lub szarego przycisku myszki.

Obsługa myszki

Fioletowy przycisk myszki jest dwustopniowy.

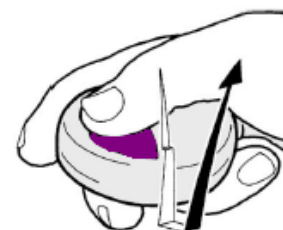
Wciśnięcie fioletowego przycisku do pierwszego wyczuwalnego oporu-pozwala na dozowanie titrantu tak długo jak długo jest wciśnięty przycisk ($3 \text{ cm}^3/\text{min}$). Na wyświetlaczu pojawia się informacja o objętości (cm^3) zużytego roztworu.



Krótkie, delikatne wciskanie (max. 0,3 s) fioletowego przycisku myszki powoduje dozowanie $0,01 \text{ cm}^3$ roztworu titrantu (za każdym wciśnięciem).



Wciśnięcie i przytrzymanie fioletowego przycisku myszki do drugiego wyczuwalnego oporu powoduje szybkie dozowanie titranta.



Jeżeli podczas miareczkowania zużyje się całą objętość titranta (20 cm^3) nie trzeba przerywać miareczkowania. Wciśnięcie fioletowego przycisku spowoduje automatyczne napełnianie się titratora – można dalej kontynuować miareczkowanie. Na wyświetlaczu pojawi się informacja o całkowitej ilości (cm^3) zużytego titranta.

ZEROWANIE BIURETY

Dwukrotne wciśnięcie szarego przycisku myszki powoduje wyzerowanie wskazań wyświetlacza.



NAPEŁNIANIE BIURETY

Wciśnięcie i przytrzymanie (min. 2 s) szarego przycisku myszki powoduje napełnienie biurety roztworem i wyzerowanie wyświetlacza.

