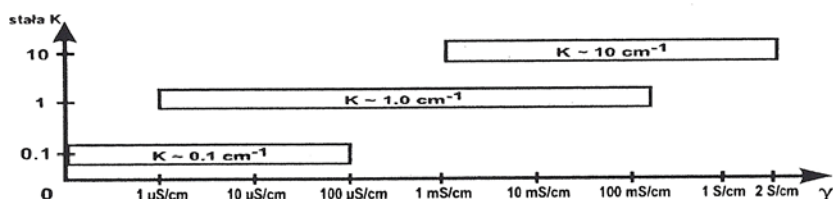


E1 - KONDUKTOMETRYCZNY POMIAR CZYSTOŚCI WODY

Sole i gazy (np. CO_2 z powietrza) rozpuszczone w wodzie mają wpływ na jej przewodność właściwą. Wielkość przewodności właściwej wody może być zatem parametrem charakteryzującym zawartość substancji rozpuszczonych w wodzie, a co za tym idzie określającym jej czystość.

woda	ultra czysta – dejonizowana (demineralizowana)	destylowana	pitna	morska
przewodnictwo [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]	$5.5\text{-}10\cdot 10^{-5}$	$0.1\text{-}1\cdot 10^{-4}$	5-50	5000

Powierzchnia elektrod czujnika konduktometrycznego i odległość między nimi decydują o stałej czujnika k . Stała k wprowadzona do pamięci miernika pozwala na automatyczne przeliczanie mierzonej przewodności na przewodność właściwą, której wartość jest wyświetlana na wyświetlaczu. Czujniki mogą mieć stałą w zakresie $k = 0.1\text{-}10\text{ cm}^{-1}$, która wpływa bezpośrednio na jego zakres pomiarowy. Wartość stałej k ma znaczący wpływ na dokładność pomiaru przewodności roztworu. W zależności od spodziewanej wartości mierzonej przewodności należy zatem wybrać czujnik o stałej, która umożliwi uzyskanie poprawnych wyników (Rys. 1).



Rys. 1

Celem ćwiczenia jest zbadanie czystości różnych typów wód.

Odczynniki








woda destylowana, woda ze stawu, woda kranowa, woda mineralna, dowolna próbka wody przyniesiona przez studentów

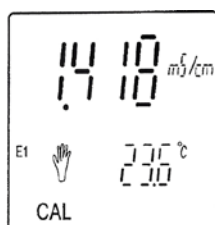
Aparatura i sprzęt laboratoryjny

konduktometr CPC-505	1 szt.
czujnik konduktometryczny EC-60	1 szt.
czujnik konduktometryczny CD-201	1 szt.
zlewka pojemności 50 ml	5 szt.

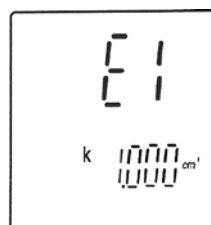
Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotowanie konduktometru do pracy.

- jeżeli to konieczne podłączyć czujnik konduktometryczny EC-60 do gniazda COND umieszczonego z tyłu miernika.
- włączyć konduktometr przyciskiem .
- sprawdzić czy konduktometr znajduje się w trybie pomiaru przewodnictwa – świeci się czerwona dioda obok przycisku . Przejście do pomiaru przewodnictwa następuje przez naciśnięcie przycisku .
- sprawdzić na czy wyświetlaczu miga symbol ξ (rys.2) odpowiadający podłączonemu czujnikowi EC-60. Jeżeli nie, wciskać klawisz , do momentu pojawienia się na wyświetlaczu symbolu ξ oraz wartości stałej czujnika k (Rys. 3). Klawiszami  lub  wybrać czujnik ξ i powrócić do trybu pomiarowego przez wciśnięcie klawisza .



Rys. 2



Rys. 3

- czujnik konduktometryczny wyjąć z pojemnika, opłukać wodą destylowaną i dobrze osuszyć ligniną.

2. Pomiar przewodności próbek wody.

- do zlewki wlać próbkę wody i opłukać nią czujnik poprzez kilkukrotne zanurzenie go w wodzie.
- ponownie napełnić zlewkę próbką i powoli zanurzyć w niej czujnik konduktometryczny tak, aby nie dotykał dna i ścianek naczynia.
- sprawdzić czy w celce czujnika nie znajdują się pęcherzyki powietrza. Pęcherzyki usuwa się poprzez poruszanie czujnikiem lub wyjęcie go z roztworu i ponowne zanurzenie.
- odczytać wartość przewodności właściwej próbki i zapisać ją w tabeli.

woda	przewodność [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] czujnik EC-60	przewodność [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] czujnik CD-201

- dotatkowo dla wody kranowej powtórzyć pomiary przewodności dla pięciu nowo pobranych próbek. Wyniki zapisać w tabeli.
- powtórzyć pomiary przewodności z czujnikiem CD-201 dla próbek wody, dla których wartości zmierzonych przewodności są mniejsze od $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

UWAGA: przed przystąpieniem do pomiaru z czujnikiem CD-201 należy wybrać odpowiadającą mu wartość stałej k (symbol ξ_2), postępując analogicznie jak w punkcie 1 a-d.

g) f) po zakończeniu miareczkowania czujniki konduktometryczne opłukać wodą, osuszyć i umieścić czujnik EC-60 w pojemniku, z którego został wyjęty.

Wykonanie sprawozdania i opracowanie wyników

1. Wyjaśnić co może wpływać na przewodnictwo poszczególnych próbek wody.
2. Wykonać statystyczną ocenę wyników uzyskanych dla próbek wody kranowej - policzyć średnią dla 6 pomiarów (n=6), odchylenie standardowe s, względne odchylenie standardowe (RSD). Wartość współczynnika t-Studenta przyjąć dla poziomu ufności (prawdopodobieństwo) równego 95%.

Lp	przewodność [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	wartość średnia \bar{x} [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	odchylenie standardowe s [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$ [%]	$\bar{x} \pm t_{0.95} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
1					
2					
3					
4					
5					
6					

Środki ostrożności

1. W trakcie wykonywania ćwiczenia student powinien nosić odzież ochronną.
2. **Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.**
3. Identyfikacja zagrożeń:
 - roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu nie zostały sklasyfikowane jako niebezpieczne.
4. Pierwsza pomoc:
 - w razie kontaktu ze skórą: spłukać dużą ilością wody.
 - w razie kontaktu z oczami: przepłukać dużą ilością wody, przy szeroko otwartej powiece.
 - w przypadku wystąpienia podrażnień skontaktować się z lekarzem.
 - w razie spożycia: przepłukać usta wodą.

E1 - KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE KWASU SOLNEGO I OCTOWEGO OBOK SIEBIE

Postępowanie analityczne, znane pod nazwą miareczkowania konduktometrycznego, polega na wyznaczeniu punktu końcowego miareczkowania na podstawie pomiarów przewodnictwa) roztworu miareczkowanego, która zmienia się podczas dodawania odczynnika miareczkującego.

Konduktometryczne określanie punktu końcowego stosowane jest najczęściej w miareczkowaniach kwasowo-zasadowych oraz strąceniowych; znacznie rzadziej w miareczkowaniach red-ox oraz w reakcjach kompleksowania.

Punkt końcowy miareczkowania ustala się graficznie na podstawie wykresu, przedstawiającego zależność przewodnictwa miareczkowanego roztworu od objętości dodanego odczynnika miareczkującego.

W praktyce analitycznej do pomiarów przewodnictwa wprowadza się często poprawkę na zmianę objętości, powstającą w czasie miareczkowania roztworu.

Celem ćwiczenia jest zbadanie przebiegu zmian przewodnictwa roztworu podczas miareczkowania konduktometrycznego oraz oznaczenie zawartości badanej substancji w roztworze.

Odczynniki

roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/l}$

roztwór kwasu octowego o stężeniu $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol/l}$

roztwór kwasu solnego stężeniu $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/l}$

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

biureta o pojemności 50 ml	1 szt.
pipety jednomiarowe pojemności 20 ml	2 szt.
zlewka pojemności 150 ml	1 szt.
cylinder miarowy o pojemności 100 ml	1 szt.
konduktometr CC-401 z czujnikiem konduktometrycznym EC-60	

Wykonanie ćwiczenia

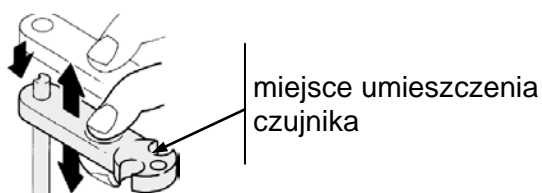
UWAGA: SPISAĆ PODANE NA BUTELKACH MIANO ROZTWORÓW
WYKORZYSTYWANYCH W ĆWICZENIU

1. Przygotowanie konduktometru do pracy.

a) czujnik konduktometryczny wyjąć z pojemnika, opłukać wodą destylowaną, dobrze osuszyć ligniną i umieścić na statywie.

b) konduktometr włączyć przyciskiem FUNCTION.

- c) czujnik konduktometryczny wyjąć z pojemnika, umieścić w otworze na ramieniu statywu titratora, a następnie opłukać wodą destylowaną i dobrze osuszyć ligniną.



2. Przeprowadzenie miareczkowania.

- b) do zlewki o pojemności 150 ml odmierzyć dokładnie po 20 ml kwasu solnego i roztworu kwasu octowego. Odmierzyć cylindrem 60 ml wody destylowanej i wlać ją do zlewki z analitem.
- b) włączyć titrator TITRONIC 96 przyciskiem **0/I** znajdującym się na tylnej ściance urządzenia. Jeżeli biureta nie jest napełniona nastąpi jej automatyczne napełnienie.
- c) w przygotowanym roztworze umieścić bączek, postawić zlewkę na płytce mieszadła, opuścić ramię statywu zanurzając czujnik konduktometryczny tak aby nie dotykał dna i ścianek naczynia.
- d) sprawdzić czy w celce czujnika nie znajdują się pęcherzyki powietrza. Pęcherzyki usuwa się poprzez wyjęcie czujnika z roztworu i ponowne go zanurzenie.
- d) pokrętle włączyć mieszadło, wyregulować położenie zlewki oraz ustawić prędkość mieszania tak, aby roztwór nie rozchlapał się i bączek nie uderzał o czujnik, ścianki naczynia oraz rurkę dozującą titrant.
- e) naciskając fioletowy przycisk myszy dozować z biurety po 0.5 ml titranta do osiągnięcia objętości 30 ml. Po każdym dodatku titranta odczekać aż wskazania konduktometru ustabilizują się i zapisać wynik w tabeli:

V_{titranta} [ml]	przewodnictwo [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	poprawka (P)	przewodnictwo \cdot P [$\mu\text{S}/\text{cm}$]

UWAGA! Silniejsze i dłuższe naciskanie przycisku myszy powoduje szybsze dozowanie titranta.

UWAGA! Po dodaniu 20 ml titranta następuje automatyczne napełnienie biurety, bez zmiany wyświetlanej objętości. Podczas napełniania nie należy naciskać przycisków myszy. Po napełnieniu się biurety można kontynuować miareczkowanie.

- f) po zakończeniu miareczkowania czujnik konduktometryczny opłukać wodą, osuszyć i umieścić w pojemniku, z którego został wyjęty. Opłukać i osuszyć rurkę dozującą titrant. Titrator wyłączyć przyciskiem **0/I**.

Wykonanie sprawozdania i opracowanie wyników

1. Dla każdej dodanej objętości titranta obliczyć poprawkę (P) korzystając ze wzoru:

$$P = \frac{(V_1 + V_2) + V_3}{V_1 + V_2}$$

gdzie:

V_1 - objętość roztworu miareczkowanego,

V_2 - objętość odmierzonej wody,

V_3 - objętość dodanego odczynnika miareczkującego.

2. Pomnożyć przez obliczoną poprawkę zmierzone wartości przewodnictwa uzyskując wartość niezależną od zmiany objętości. Otrzymane wyniki zapisać w tabeli.
3. Wykreślić wykres zależności przewodnictwa (wartość poprawiona) od objętości roztworu miareczkującego i wyznaczyć punkt końcowy miareczkowania.
4. Obliczyć zawartość substancji oznaczanych w próbce, porównać jej zawartość z ilością pobraną do miareczkowania i wyjaśnić przyczyny ewentualnych różnic.
5. Napisać równania reakcji zachodzących w roztworze.
6. Wyjaśnić przebieg krzywej wykonanego miareczkowania konduktometrycznego.

Środki ostrożności

1. W trakcie wykonywania ćwiczenia student powinien nosić odzież ochronną.

2. Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.

3. Identyfikacja zagrożeń:

- roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu działają drażniąco na skórę, oczy i błony śluzowe.

4. Pierwsza pomoc:

- w razie kontaktu ze skórą: spłukać dużą ilością wody.

- w razie kontaktu z oczami: przepłukać dużą ilością wody, przy szeroko otwartej powiece, usunąć soczewki kontaktowe jeśli są.

- w przypadku wystąpienia podrażnień skontaktować się z lekarzem.

- w razie spożycia: przepłukać usta wodą, podać do wypicia niewielką ilość wody i skontaktować się z lekarzem.

E2 - WOLTAMPEROMETRYCZNE OZNACZANIE OŁOWIU I KADMU W WODZIE WODOCIĄGOWEJ

Anodowa woltamperometria inwersyjna (ASV, z ang. Anodic Stripping Voltammetry) jest jedną z najczulszych metod stosowanych w analizie chemicznej. Pozwala na oznaczenie wielu pierwiastków na poziomie stężeń 10^{-8} – 10^{-11} mol L⁻¹.

Proces analityczny w woltamperometrii inwersyjnej składa się z dwóch etapów: elektrolizy zatężającej i anodowego utlenienia. W pierwszym etapie analizy zachodzi elektrolityczne wydzielenie śladowych ilości oznaczanych pierwiastków na wiszącej kroplowej elektrodzie rtęciowej, a w konsekwencji - ich jednoczesne zatężanie, które prowadzi się przy z góry ustalonym potencjale (elektroliza zatężająca). Proces zatężania zwykle jest katodowy. W omawianym oznaczaniu jony ołowiu i kadmu redukują się na elektrodzie rtęciowej i tworzy z rtęcią amalgamat. Podczas etapu elektrolizy zatężającej roztwór jest mieszany.

W drugim etapie po zatrzymaniu mieszania roztworu, zredukowane uprzednio kationy (ołów, kadm) przeprowadzane są przez anodowe utlenienie z powrotem do roztworu. W tym etapie rejestruje się krzywą woltamperometryczną związaną z utlenianiem anodowym. Oznaczanie może następować w wyniku anodowego rozpuszczania, ponieważ prąd utleniania (przy zachowaniu stałych warunków zatężania) jest proporcjonalny do stężenia kationów (ołowiu, kadmu) w badanej próbce.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stężenia kadmu i ołowiu w wodzie wodociągowej metodą wielokrotnego dodatku wzorca.

Odczynniki

woda wodociągowa zakwaszona do pH 2 (zmineralizowana)

roztwór chlorku potasu o stężeniu $c(KCl) = 1.0$ mol/l

roztwór azotanu (V) ołowiu o stężeniu $c(Pb(NO_3)_2) = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l

roztwór chlorku kadmu o stężeniu $c(CdCl_2) = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

naczynko woltamperometryczne	2 szt.
mieszadło magnetyczne	1 szt.
zlewka o pojemności 10 ml	3 szt.
pipeta jednomiarowa (1 ml, 10 ml)	4 szt.
pipeta automatyczna (20 µL)	2 szt.
kolba miarowa o pojemności 100 ml	2 szt.

Statyw elektrodowy z wiszącą kroplową elektrodą rtęciową, elektrodą platynową i nasyconą elektrodą chlorosrebrową

potencjostat EmSTAT
sterownik elektrod
laptop z myszką
stoper

Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotowanie roboczych roztworów wzorcowych kadmu i ołowiu.

Przygotować po 100 ml roboczych roztworów wzorcowych kadmu i ołowiu o stężeniu $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l z roztworów wzorcowych o stężeniu $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

UWAGA! PODCZAS ANALIZY NALEŻY STOSOWAĆ WODĘ WYŁĄCZNIE DEJONIZOWANĄ.

**PRZYGOTOWUJĄC ROZTWORY ZWRÓĆ UWAGĘ, IŻ KAŻDEJ KOLBIE
PRZYPORZĄDKOWANE JEST MNIEJSZE NACZYNNIKO, KTÓRE UŁATWI PRACĘ
(BĄDŹ OSTROŻNY, BY NIE POMYLIĆ NACZYNEK!!)**

2. Rejestracja krzywej woltamperometrycznej.

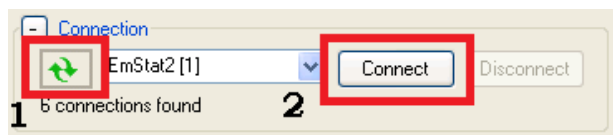
- a. Włączyć zasilanie w listwie zasilającej.
- b. Włączyć sterownik elektrod (włącznik na tylnej ściance urządzenia), a następnie komputer. Ustawić parametry sterownika elektrod, wciskając odpowiednie funkcje zgodnie z numeracją podaną na sterowniku (numery: 1-2-3). Sprawdzić, czy potencjostat EmSTAT jest podłączony do komputera.
- c. Elektrode chlorosrebrową (po opukaniu woda destylowaną i osuszeniu ligniną) włożyć do białej, teflonowej pokrywy statywu elektrodowego i podłączyć do kabelka oznaczonego etykietą **R** (Reference Electrode).
- d. 10 ml zmineralizowanej i zakwaszonej do pH 2 próbki wody wodociągowej przenieść z kolby z wodą do naczynka woltamperometrycznego, w którym umieszczone jest małe mieszadełko magnetyczne (naczynko znajduje się na tacce – przed użyciem należy je wymyć oraz osuszyć). Naczynko znajdujące się w statywie w momencie rozpoczęcia ćwiczenia należy usunąć oraz zamontować ponownie po zakończeniu ćwiczenia i opłukaniu elektrod). Do 10 ml zmineralizowanej i zakwaszonej do pH 2 próbki wody wodociągowej dodać 1 ml roztworu chlorku potasu i roztwór odtlenić stawiając naczynko na statywie elektrod. W tym celu należy jedną ręką odsunąć w lewą stronę mieszadło elektromagnetyczne (poniżej teflonowej pokrywy z elektrodami) drugą ręką podstawić pod teflonową pokrywę naczynko z próbką badaną. Lewą ręką przysunąć mieszadło elektromagnetyczne pod naczynko i lekko dociskając je na dół, podstawić pod szklane naczynko.
- e. Jednocześnie - na sterowniku elektrod wcisnąć przycisk **Zawór gazu** (w naczynku zaczynają pojawiać się bąbelki gazu) oraz włączyć stoper - proces odtleniania prowadzimy

przez 10 min. (w tym celu używamy stoper). Aby zakończyć odtlenianie należy ponownie wcisnąć przycisk **Zawór gazu**.

f. Uruchomić program PStTrace 2.4, klikając na znajdującą się na pulpicie ikonę: 

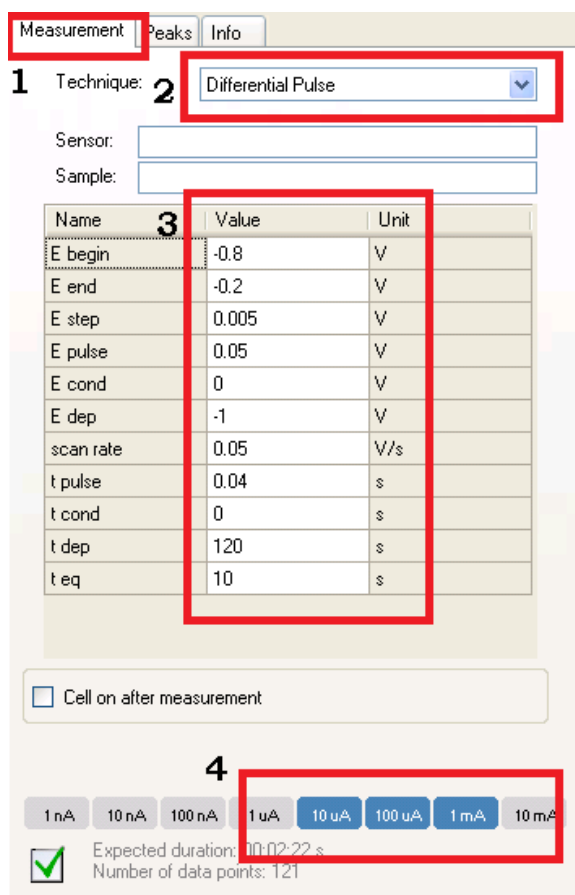
g. Następnie należy podłączyć urządzenie. W tym celu należy przejść do menu **Connection**

(Rys.1.), wcisnąć przycisk: , a następnie przycisk: .



Rys.1.

h. Następnie należy ustawić parametry prowadzenia pomiarów. W tym celu należy przejść do menu **Measurement** i w wyświetlonym oknie dialogowym ustawić parametry jak na Rys.2 (krok 1,2,3,4).



Rys.2.

i. Następnie należy wygenerować nową kroplę rtęci na wiszącej elektrodzie rtęciowej – w tym celu należy wcisnąć przycisk **Młotek** na sterowniku elektrod (czynność powtarzamy trzykrotnie) i zarejestrować voltamperogram próbki.

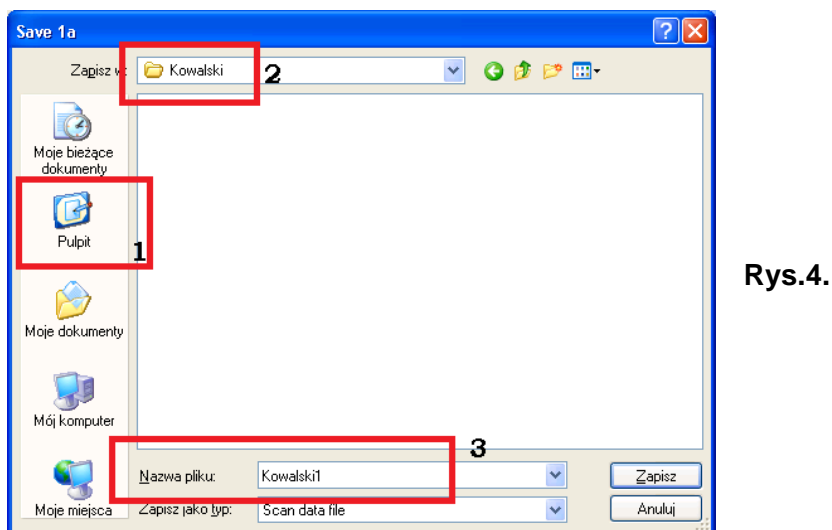
W tym celu należy włączyć przycisk **Mieszadło**, a następnie przejść do menu głównego (Rys.3) i wcisnąć jednocześnie stoper oraz start pomiaru (jak pokazano na Rys.3). Po wybraniu tej opcji rozpoczyna się etap elektrochemicznego zatężania, który trwa dokładnie

120 sek. (czas zatężania ustawiony wcześniej, jak na Rys.2; w celu odliczania czasu należy włączyć stoper!).



UWAGA! WCISKAJĄC START POMIARU NALEŻY RÓWNOCZEŚNIE WCISNĄĆ STOPER!

- j.* Gdy etap zatężania dobiegnie końca (upłynie 120 sekund), wyłączamy przycisk **Mieszadło** na sterowniku elektrod oraz stoper. W naczynku mieszadło magnetyczne przestaje wirować, roztwór powraca do równowagi przez 10 sekund (czas uspokajania ustawiony wcześniej, jak na Rys.2). W tym momencie rejestrowany jest woltamperogram.
- k.* Po zarejestrowaniu woltamperogramu należy zapisać uzyskane wyniki. W tym celu należy przejść do menu: **Curve -> Save curve..**, co powoduje pojawienie się okna dialogowego z komunikatem (Rys.4, krok 1,2,3).



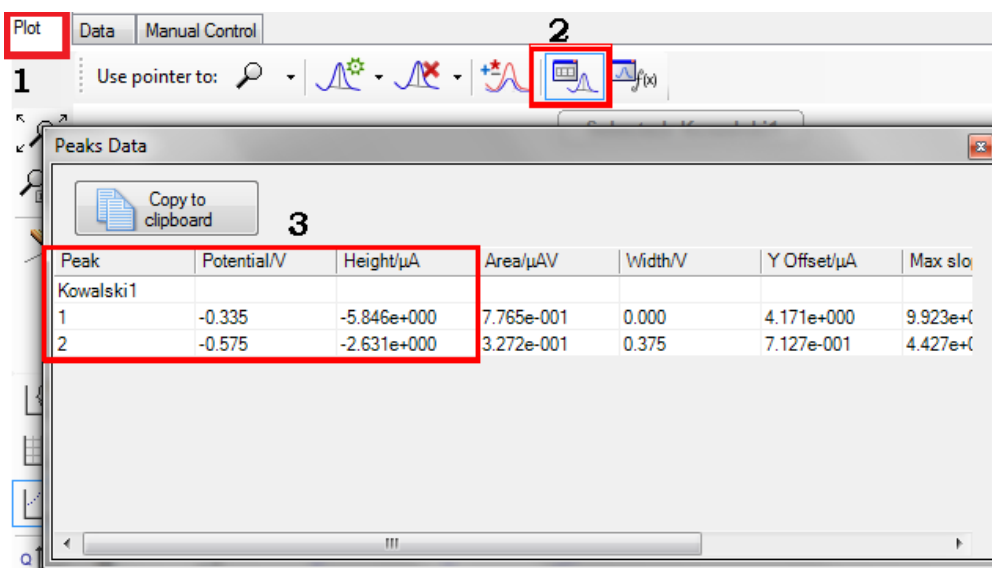
Okno to pozwala zachować dane z wykonania pomiaru. Najpierw w oknie dialogowym należy odszukać znajdujący się na pulpicie (ikona z lewej strony) - katalog **STUDENCI**, następnie utworzyć nowy folder. W polu nazwa pliku wpisać swoje nazwisko (np. Kowalski), otworzyć utworzony folder, a następnie w miejscu **Nazwa pliku** (Rys.4.) należy wpisywać swoje nazwisko oraz numer porządkowy woltamperogramu, np. Kowalski1.

**UWAGA! PAMIĘTAJ, ABY KOLEJNYM WOLTAMPEROGRAMOM NADAWAĆ
NASTĘPUJĄCE PO SOBIE NUMERY PORZĄDKOWE:**

- 1 (DLA WODY BEZ DODATKÓW), 2 (DLA WODY Z I DODATKIEM),**
- 3 (DLA WODY Z II DODATKIEM), 4 (DLA WODY Z III DODATKIEM).**

- l.* Następnie należy zmierzyć wartość natężenia prądu otrzymanych pików ołowiu i kadmu oraz odczytać ich potencjały. W tym celu należy wejść do menu **Plot** oraz włączyć ikonę, jak pokazano na Rys.5. Opcja ta umożliwia odczytanie potencjałów pików i wartości

natężeń prądów pików. Po wybraniu tej opcji na ekranie pojawia się następujące okno dialogowe z danymi (Rys.5, krok 1,2,3):



Rys.5.

Odczytane wartości potencjałów pików (zapisać w tabeli w miliwoltach!) oraz wartości natężeń prądów pików (w mikroamperach) należy umieścić w tabeli:

	I pik		II pik	
	E_p (mV)	I_p (µA)	E_p (mV)	I_p (µA)
Próbka wody				
Próbka wody + I dodatek				
Próbka wody + II dodatek				
Próbka wody + III dodatek				

m. Kolejnym etapem jest zarejestrowanie trzech woltamperogramów po trzykrotnym dodatku wzorców ołowiu i kadmu do analizowanej próbki. W tym celu do naczynka woltamperometrycznego należy wprowadzić pipetami automatycznymi (zwróć uwagę na oznaczenia pipet!!) przez otwór w teflonowej pokrywie (zdjąć korek) po 20 µl roztworów ołowiu i kadmu o stężeniu $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Łączna objętość roztworu w naczynku woltamperometrycznym będzie więc wynosiła 11.04 ml po I dodatku, 11.08 ml po II dodatku i 11.12 ml po III dodatku.

UWAGA! NALEŻY PAMIĘTAĆ, ŻE TAK MAŁE OBJĘTOŚCI POWINNY BYĆ DODAWANE DO ROZTWORU MIESZANEGO, DLATEGO W TRAKCIE DODAWANIA NALEŻY WCISNAĆ MIESZADŁO NA STEROWNIKU ELEKTROD W CELU URUCHOMIENIA MIESZADŁA MAGNETYCZNEGO!

n. Po dodatku obu roztworu wzorcowych kadmu i ołowiu do analizowanej próbki należy odczekać 10 s, po czym wyłączyć mieszanie, wciskając przycisk **Mieszadło** na sterowniku elektrod, 3 razy wygenerować nową kroplę rtęci (należy wcisnąć przycisk **Młotek** na

sterownika elektrod), a następnie zarejestrować kolejne woltamperogramy – w tym celu przejdź do punktów *i.* oraz *j.*

- o.** Po zarejestrowaniu kolejnego woltamperogramu należy zapisać wyniki (patrz punkt *k.*) oraz zmierzyć potencjały pików, wartości natężeń prądu (patrz punkt *l.*), a następnie wyniki zapisać w Tabelce.
- p.** Po wykonaniu analizy próbek należy dokładnie umyć wodą destylowaną układ elektrod. Nasyconą elektrodę chlorosrebrową należy umieścić w nasyconym roztworze KCl. Wyłączyć program (przejdź do menu **Method -> Exit**), sterownik elektrod, komputer. Wyłączyć listwę zasilającą.

Wykonanie sprawozdania i opracowanie wyników

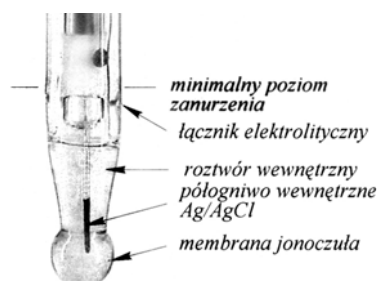
- 1.** Krótko opisać zastosowaną metody wraz z reakcjami zachodzącymi na elektrodzie rtęciowej podczas zatężania i anodowego rozpuszczania.
- 2.** Znaleźć w Poradniku Fizykochemicznym potencjał półfali dla kadmu i ołowiu we właściwym elektrolicie podstawowym i porównać te wartości z otrzymanymi wartościami pików dla kadmu i ołowiu.
- 3.** Wykonać wykres właściwy dla metody wielokrotnego dodatku wzorca - oddzielnie dla kadmu i ołowiu.
- 4.** Wyznaczyć stężenia kadmu i ołowiu w wodzie wodociągowej. Zinterpretować uzyskane wyniki.

Środki ostrożności

1. W trakcie wykonywania ćwiczenia student powinien nosić odzież ochronną.
- 2. Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.**
3. Identyfikacja zagrożeń:
 - roztwór azotanu(V) ołowiu i roztwór chlorku kadmu działają szkodliwie po połknięciu,
 - pozostałe roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu nie zostały sklasyfikowane jako niebezpieczne.
4. Pierwsza pomoc:
 - w razie kontaktu ze skórą: spłukać dużą ilością wody.
 - w razie kontaktu z oczami: przepłukać dużą ilością wody, przy szeroko otwartej powiece, usunąć soczewki kontaktowe jeśli są.
 - w przypadku wystąpienia podrażnień skontaktować się z lekarzem.
 - w razie spożycia: przepłukać usta wodą, podać do wypicia niewielką ilość wody i skontaktować się z lekarzem.

E3 - POTENCJOMETRYCZNY POMIAR pH PRZY UŻYCIU ELEKTRODY SZKLANEJ.

Elektroda szklana stanowi pod względem elektrochemicznym złożony układ, którego potencjał zależy od stosunku stężeń jonów wodorowych po obu stronach membrany szklanej, od potencjału elektrody wyprowadzającej oraz od niewielkiej, dochodzącej do kilkunastu miliwoltów wartości tzw. potencjału asymetrii.



Rys. 1

Potencjał najczęściej stosowanej elektrody szklanej, wypełnionej roztworem kwasu solnego lub roztworem buforowym zawierającym jony chlorkowe, z wyprowadzeniem chlorosrebrnym, można opisać równaniem:

$$E_{\text{szkl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-} + \frac{RT}{F} \text{pH}_w - \frac{RT}{F} \text{pH}_x + E_{\text{as}}$$

gdzie:

$E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ}$ - potencjał normalny elektrody chlorosrebrnej,

a_{Cl^-} - aktywność jonów chlorkowych roztworu wypełniającego,

pH_w - pH roztworu wypełniającego,

pH_x - pH roztworu badanego,

E_{as} - potencjał asymetrii.

Wartości $E_{\text{Ag/AgCl}}$, a_{Cl^-} , pH_w oraz E_{as} są charakterystyczne dla danej elektrody i za wyjątkiem E_{as} niezmiennie. Mogą one być ujęte razem w tzw. „normalny” potencjał elektrody szklanej. Wyrażenie na potencjał elektrody szklanej można zatem podać w sposób analogiczny do potencjału innych elektrod wskaźnikowych, których potencjał zależy od stężenia jonów wodorowych.

$$E_{\text{szkl}} = E_{\text{szkl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \text{pH}_x$$

Jeżeli elektrodę szklaną połączymy kluczem elektrolitycznym z dowolną elektrodą odniesienia wtedy otrzymamy ogniwo, którego siła elektromotoryczna będzie opisana równaniem:

$$\text{SEM} = E_{\text{szkl}} - E_{\text{odniesienia}} = E_{\text{szkl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \text{pH}_x - E_{\text{odniesienia}}$$

$$\text{SEM} = E_g - \frac{RT}{F} \text{pH}_x$$

Z uwagi na to, że wartość współczynnika $\frac{RT}{F}$ zależy od temperatury oraz, że potencjał asymetrii ulega zmianom w czasie, w przypadku elektrody szklanej nie jest możliwe bezpośrednio wyznaczenie stężenia jonów wodorowych w próbce. Wartość pH można wyznaczyć jedynie na podstawie pomiarów pośrednich. W celu wyznaczenia pH najczęściej korzysta się z tzw. charakterystyki elektrody szklanej ($SEM = f(\text{pH})$). Układ pomiarowy przed pomiarami pH można również kalibrować na dwa, a w najgorszym przypadku na jeden wzorcowy roztwór buforowy.

Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie potencjometrycznego pomiaru pH po kalibracji układu pomiarowego na dwa roztwory wzorcowe.

Odczynniki

wzorcowe roztwory buforowe

gleba, woda destylowana, mydło w płynie, tonik o pH naturalnym

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

naczynka szklane 7 szt.

zlewka o pojemności 100 ml 1 szt.

bagietka 1 szt.

pH-metr typu N-517 MERA ELWRO



jednoprętowe ogniwo złożone z elektrody szklanej i nasyconej elektrody chlorosrebrowej

Wykonanie ćwiczenia

Przygotowanie próbki gleby

W zlewce o pojemności 100 ml odważyć 10 g gleby. Dodać 50 ml wody destylowanej i wymieszać.

Wyznaczenie pH roztworów preparatów po kalibracji układu pomiarowego na dwa roztwory buforowe na skali pH

1. Do naczynek wlać wzorcowe roztwory buforowe oraz próbki ciekle.
2. Włączyć pH-metr wciskając czerwony przycisk  i sprawdzić czy pH-metr znajduje się w trybie pomiaru pH wciśnięty przycisk .
2. Elektrode opłukać wodą destylowaną, dokładnie osuszyć ligniną i zanurzyć w buforze o niższym pH, a następnie pokreśłem kalibracji ustawić podaną wartość.

UWAGA: ELEKTRODĘ NALEŻY ZANURZYĆ W ROZTWORZE CO NAJMNIEJ NA GŁĘBOKOŚĆ ODPOWIEDAJĄCĄ MINIMALNEMU POZIOMOWI ZANURZENIA (RYS. 1)

3. Elektrode wyjąć z roztworu, opłukać wodą destylowaną, dokładnie osuszyć ligniną i zanurzyć w buforze o wyższym pH, a następnie pokreśłem temperatury ustawić podaną wartość.

4. Elektrode wyjąć z buforu, opłukać wodą destylowaną, dokładnie osuszyć ligniną i umieścić w jednej z badanych próbek. Odczytaną wartość pH zapisać w tabeli. Analogicznie wykonać pomiary dla pozostałych próbek.

próbka badana	pH

Wykonanie sprawozdania i opracowanie wyników

1. Wyjaśnić co w składzie badanych próbek może wpływać na ich pH.

Środki ostrożności

1. W trakcie wykonywania ćwiczenia student powinien nosić odzież ochronną.

2. Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.

3. Identyfikacja zagrożeń:

- roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu nie zostały sklasyfikowane jako niebezpieczne

4. Pierwsza pomoc:

- w razie kontaktu ze skórą: spłukać dużą ilością wody.

- w razie kontaktu z oczami: przepłukać dużą ilością wody, przy szeroko otwartej powiece, usunąć soczewki kontaktowe jeśli są.

- w przypadku wystąpienia podrażnień skontaktować się z lekarzem.

- w razie spożycia: przepłukać usta wodą, podać do wypicia niewielką ilość wody i skontaktować się z lekarzem.

E3 - KULOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE ROZTWORU TIOSIARCZANU SODU ANODOWO GENEROWANYM JODEM

W ćwiczeniu, tiosiarczan sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) miareczkowany jest kulometrycznie. Polega ono na jego całkowitym utlenieniu anodowo wytworzonym jodem w środowisku obojętnym. Punkt końcowy miareczkowania określany jest wizualnie z wykorzystaniem barwnego kompleksu skrobii z jodem. Układ tiosiarczan / czterotioanian jest układem nieodwracalnym. Gdy miareczkowanie tiosiarczanu przeprowadza się w układzie z detekcją biamperometryczną w punkcie końcowym następuje wzrost wartości prądu w obwodzie wskaźnikowym. Po całkowitym zmiareczkowaniu tiosiarczanu w roztworze pojawia się nadmiar jodu, co powoduje powstanie układu odwracalnego jod/jodek. To właśnie jest powodem wzrostu natężenia prądu przepływającego przez układ wskaźnikowy. Obecność wolnego jodu po punkcie końcowym miareczkowania, jest też przyczyną barwienia się roztworu w przestrzeni anodowej, w obecności (świeżej) skrobii, na kolor niebieski – jak w ćwiczeniu.

Odczynniki

roztwór tiosiarczanu sodu - $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$,
roztwór jodku potasu - $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
bufor fosforanowy - $0.125 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (pH = 7.16)
roztwór skrobii

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

Pipeta jednomiarowa pojemności 50 ml	1 szt.
Mikropipeta pojemności 100 μl	1 szt.
Potencjostat Radelkis OH-404/A	
Miernik cyfrowy – Digital Multimeter VC-10T	
Dwuelektrodowe naczynko elektrolityczne	
Dozownik skrobii , stoper	

Wykonanie oznaczenia

1. Do części anodowej naczynka kulometrycznego wprowadzić 50 ml roztworu buforu fosforanowego, ok. 2 ml roztworu jodku potasu, 1 porcję skrobii (z plastikowego dozownika) i 100 μl roztworu tiosiarczanu sodu.
2. Przestrzeń katodową naczynka wypełnić roztworem buforu fosforanowego.
3. W części anodowej umieścić też bączek, opuścić elektrody i włączyć mieszadło.
4. Podłączyć przewodami we właściwy sposób potencjostat, miernik cyfrowy (jako amperomierz) i naczynko elektrolityczne.

5. Zanim włączone zostanie zasilanie potencjostatu należy sprawdzić jego ustawienia:
 - przełącznik SELECTOR - I_{STAB}
 - przełącznik CURRENT mA – 10
 - przełącznik trybu pracy (czarny przycisk obok przycisku zasilania) – wciśnięty
6. Sprawdzić ustawienia miernika cyfrowego
 - w grupie przycisków FUNCTION – wciśnięty tylko mA_{DC}
 - włączony przycisk FILTER
 - w grupie przycisków RANGE wciśnięty tylko 20 mA
7. Włączyć zasilanie miernika cyfrowego i potencjostatu. Włączyć jednocześnie stoper.
8. Ustawić pokrętkiem X na potencjostacie wartość prądu na 0.5 mA
9. Miareczkowanie kończy się (należy wtedy wyłączyć stoper) w momencie pojawienia się pierwszej widocznej, niebieskiej barwy roztworu w przestrzeni anodowej (najlepiej prowadzić obserwację na tle białej kartki papieru)

Wykonanie sprawozdania i opracowanie wyników

1. Korzystając z wyznaczonych wartości czasu elektrolizy oraz prawa Faradaya obliczyć dokładne stężenie roztworu tiosiarczanu sodu.
2. Napisać równanie reakcji zachodzącej w roztworze oraz reakcji zachodzących na elektrodach.
3. Narysować i wyjaśnić przebieg krzywej miareczkowania biamperometrycznego badanego w ćwiczeniu układu.
4. Przedstawić graficznie przebieg krzywej biamperometrycznego miareczkowania heksajanożelazianu (II) potasu generowanym anodowo bromem. Napisać równanie reakcji redoks zachodzącej w przestrzeni anodowej tego miareczkowania

Środki ostrożności

1. W trakcie wykonywania ćwiczenia student powinien nosić odzież ochronną.
- 2. Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.**
3. Identyfikacja zagrożeń:
 - roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu nie zostały sklasyfikowane jako niebezpieczne
4. Pierwsza pomoc:
 - w razie kontaktu ze skórą: splukać dużą ilością wody.
 - w razie kontaktu z oczami: przepłukać dużą ilością wody, przy szeroko otwartej powiece, usunąć soczewki kontaktowe jeśli są.
 - w przypadku wystąpienia podrażnień skontaktować się z lekarzem.
 - w razie spożycia: przepłukać usta wodą, podać do wypicia niewielką ilość wody i skontaktować się z lekarzem

S1 - WYZNACZANIE AKTYWNOŚCI AMYLAZY W ŚLINIE

Amylaza jest enzymem występującym w ślinie i soku trzustkowym, który katalizuje hydrolityczny rozkład wiązań α -glikozydowych w polisacharydach takich jak skrobia, glikogen oraz produkty ich rozpadu. Początkowo skrobia jest rozbijana na amylodekstryny, a w miarę postępu reakcji enzymatycznej hydrolizy powstają dekstryny. Końcowymi produktami są maltoza i glukoza. Optymalne pH działania enzymu wynosi 6.9-7.0. Inhibitorami hydrolizy skrobi są jony jodkowe, fluorkowe, cytrynianowe i szczawianowe. Aktywatorami natomiast są jony chlorkowe.

Skrobia oraz amylodekstryny zawierające powyżej 30 reszt glukozydowych w łańcuchu tworzą z jodem addycyjne połączenie o charakterystycznym niebieskim zabarwieniu. Zmiana stężenia substratów jest proporcjonalna do aktywności amylazy. Badanie aktywności amylazy w materiałach biologicznych pobranych od pacjentów (mocz, krew, ślina) ma znaczenie diagnostyczne w niektórych chorobach.

Aktywność enzymu może być wyrażona w katalach (kat), jednostkach Somogyi (JS) lub w jednostkach enzymatycznych (U). Katal jest to aktywność, która przekształca 1 mol substratu (w ćwiczeniu skrobi) w czasie 1 s - mianem katala jest zatem $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$. Katal jest jednostką bardzo dużą i z reguły aktywność enzymu wyraża się w mikrokatalach (μkat) lub nanokatalach (nkat). JS jest to aktywność amylazy zawartej w 100 ml badanego materiału, która katalizuje hydrolizę 10 mg skrobi w czasie 30 min., do związków niebarwiących skrobi. Jednostka enzymatyczna odpowiada ilości enzymu przekształcającemu 1 mikromol substratu w czasie 1 minuty. Obecnie zalecaną jednostką aktywności enzymatycznej w układzie SI jest katal.

Celem ćwiczenia jest zbadanie aktywności amylazy zawartej w ślinie oraz wpływu na nią temperatury, jonów chlorkowych, cytrynianowych oraz alkoholu.

Odczynniki

roztwór skrobi o stężeniu 0.05%, pH 6.9-7.0,

roztwór jodu o stężeniu 1% w 2% KI,

roztwór chlorku sodu o stężeniu $c(\text{NaCl}) = 0.01 \text{ mol/l}$,

roztwór cytrynianu sodu o stężeniu $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7) = 0.01 \text{ mol/l}$,

alkohol etylowy.

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

kolby miarowe pojemności 10 ml	8 szt.
pipeta wielomiarowa pojemności 1 ml z podziałką co 0.1 ml	5 szt.
mikropipeta nastawna 100-1000 μl	1 szt.
mikropipeta jednomiarowa 10 μl	1 szt.
kubki jednorazowe	

zlewka o pojemności 25 lub 50 ml	1 szt.
pipetka z tworzywa	1 szt.
stoper	1 szt.
spektrofotometr z kuwetami o szerokości 1 cm	

**UWAGA: WSZYSTKIE ROZTWORY PRZYGOTOWUJEMY WYKORZYSTUJĄC
WODĘ POZBAWIONĄ ZWIĄZKÓW REDUKUJĄCYCH.**

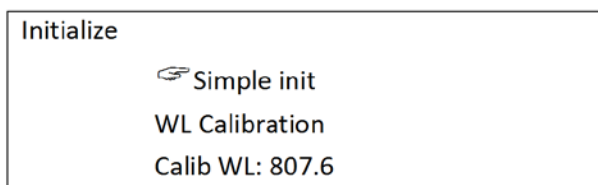
Wykonanie ćwiczenia

Przygotowanie roztworu śliny

1. Usta dobrze przepłukać wodą destylowaną odczekać ok. 1 minutę i do zlewki o poj. 25 ml zebrać ok. 2 ml śliny.
2. Do kolbki o poj. 10 ml odmierzyć 250 µl próbki śliny i uzupełnić kolbkę wodą do kreski.

Przygotowanie spektrofotometru do pomiarów spektrofotometrycznych

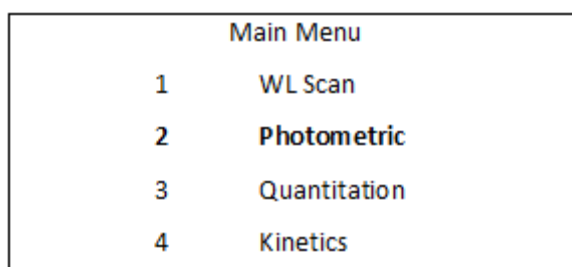
1. Włączyć spektrofotometr przyciskiem **0/I** umieszczonym na prawym boku obudowy. Na ekranie wyświetla się ekran startowy:



2. Na panelu sterowania nacisnąć przycisk **ENTER** w celu uruchomienia autodiagnostyki.



Po zakończeniu autodiagnostyki na ekranie wyświetli się menu główne (Main Menu).



3. Na panelu sterowania nacisnąć przycisk **2** aby przejść do pomiarów spektrofotometrycznych. Na ekranie wyświetla się menu pomiarów spektrofotometrycznych.

Photometric				
No.	WL	T%	A	
				Para
				Meas
				Proc
				Prn

Określanie wpływu temperatury na aktywność amylazy

1. Do 4 kolbek o poj. 10 ml wprowadzić po dokładnie odmierzonemu 1 ml roztworu skrobi. Dwie kolbki będą próbkami kontrolnymi (K1 i K2), a dwie próbkami badanymi (B1 i B2).
2. Kolbki K1 i B1 wstawić na 10 min. do termostata w temp. 37°C.
3. W czasie gdy próbki K1 i B1 termostatuja się, do kolbki B2 wprowadzić 10 µl roztworu śliny. Zawartość delikatnie wymieszać i pozostawić w temperaturze pokojowej na 10 min.
4. Do kolbki K2 wprowadzić 1 ml roztworu jodu, uzupełnić ją wodą destylowaną do kreski, dobrze wymieszać i przeprowadzić pomiar absorbancji.

Przed każdym pomiarem absorbancji dla roztworu badanego spektrofotometr należy wyzerować względem odnośnika.

Na panelu sterowania nacisnąć przycisk **F2**. W prawym górnym rogu ekranu wyświetla się **Ref. in?**.

Photometric				Ref. in?
No.	WL	T%	A	

Jedną z kuwet uzupełnić w ok. $\frac{3}{4}$ objętości odnośnikiem (w tym ćwiczeniu woda destylowana), ścianki dobrze wytrzeć ligniną w celu usunięcia kropli roztworu i zanieczyszczeń, a następnie umieścić ją w celce numer 1 spektrofotometru. Sprawdzić czy gałka przesuwająca wózek z kuwetami jest dosunięta do końca (pozycja 1).

UWAGA: Po zakończeniu pomiaru dla odnośnika nie wyjmować kuwety ze spektrofotometru.

Nacisnąć przycisk **ENTER** aby rozpocząć pomiar. W prawym górnym rogu ekranu wyświetla się **Measuring**.

Photometric				Measuring
No.	WL	T%	A	

Po zakończeniu pomiaru dla odnośnika w prawym górnym rogu ekranu wyświetla się **Sample in?**.

Photometric			Sample in?	
No.	WL	T%	A	

Gałkę przesuwającą wózek z kuwetami wysunąć do pozycji 2 odpowiadającej celce numer 2, w której zostanie umieszczona kuweta z roztworem badanym.

Drugą kuwetę przepłukać porcją roztworu badanego (K2), uzupełnić ją tym roztworem w ok. $\frac{3}{4}$ objętości, ścianki dobrze wytrzeć ligniną w celu usunięcia kropli roztworu i zanieczyszczeń, a następnie umieścić ją w celce numer 2 spektrofotometru.

Rozpocząć pomiar absorpcji próbki naciskając przycisk **ENTER**. Na ekranie wyświetla się **Measuring** oraz wartość absorpcji.

Aby przeprowadzić kolejny pomiar należy nacisnąć przycisk **F2**. W prawym górnym rogu ekranu wyświetla się **Ref. again?**. Naciśnięcie przycisku **ENTER** powoduje wyświetlenie **Ref. in?**. Wózek z kuwetami ustawić w pozycji odnośnika i nacisnąć przycisk **ENTER** aby wyzerować spektrofotometr.

5. Po upływie 10 min. od wprowadzenia roztworu śliny do kolbki B2 wprowadzić do niej 1 ml roztworu jodu. Kolbkę uzupełnić wodą destylowaną do kreski, dobrze wymieszać i przeprowadzić pomiar absorpcji.
6. Po 10 min. termostatowania do kolbki B1 wprowadzić 10 μ l roztworu śliny. Zawartość kolbki delikatnie wymieszać i wstawić ją na 10 min. do termostatowania w temp. 37°C.
Do kolbki K1 wprowadzić 1 ml roztworu jodu i uzupełnić ją wodą do kreski. Zawartość kolbki dobrze wymieszać i zmierzyć absorpcję roztworu.
7. Po kolejnych 10 min. termostatowania do kolbki B1 wprowadzić 1 ml roztworu jodu i uzupełnić ją wodą do kreski. Zawartość kolbki dobrze wymieszać i zmierzyć absorpcję roztworu.

Określanie wpływu jonów chlorkowych, cytrynianowych i alkoholu na aktywność amylazy

1. Do 3 kolbek (B3, B4 i B5) o poj. 10 ml odmierzyć po 1 ml roztworu skrobi.
2. Kolbki B3, B4 i B5 wstawić na 10 min. do termostatowania w temp. 37°C.
3. Po upływie 10 min. do kolbki B3 wprowadzić 1 ml roztworu chlorku sodu, do kolbki B4 1 ml roztworu cytrynianu sodu, a do kolbki B5 1 ml alkoholu. Do każdej kolbki wprowadzić 10 μ l roztworu śliny. Zawartość kolbek delikatnie wymieszać i wstawić je na 10 min. do termostatowania w temp. 37°C.
4. Po upływie 10 min. do kolbek dodać 1 ml roztworu jodu i uzupełnić je wodą destylowaną do kreski. Zawartość kolbek dobrze wymieszać i zmierzyć absorpcję roztworów.

UWAGA: PRÓBKĄ KONTROLNĄ DLA TEJ CZĘŚCI ĆWICZENIA JEST PRÓBKA K1

Wykonanie sprawozdania i opracowanie wyników

1. Obliczyć aktywność amylazy w:

– μ katalach/l wg wzoru:

$$\text{Akt} = \frac{A_K - A_B}{A_K} \cdot 10 \mu \text{ kat/l}$$

- jednostkach Somogyi wg wzoru:

$$\text{JS} = \frac{A_K - A_B}{A_K} \cdot 30000 \text{ jednostek amylazy / 100 ml}$$

- jednostkach enzymatycznych U korzystając z zależności:

$$1 \text{ kat} = 60 \cdot 10^6 \text{ U}$$

2. Określ wpływ temperatury, jonów chlorkowych, cytrynianowych oraz alkoholu na aktywność amylazy.

Środki ostrożności

1. W trakcie wykonywania ćwiczenia student powinien nosić odzież ochronną.

2. Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.

3. Identyfikacja zagrożeń:

- roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu nie zostały sklasyfikowane jako niebezpieczne

4. Pierwsza pomoc:

- w razie kontaktu ze skórą: spłukać dużą ilością wody.

- w razie kontaktu z oczami: przepłukać dużą ilością wody, przy szeroko otwartej powiece, usunąć soczewki kontaktowe jeśli są.

- w przypadku wystąpienia podrażnień skontaktować się z lekarzem.

- w razie spożycia: przepłukać usta wodą, podać do wypicia niewielką ilość wody i skontaktować się z lekarzem.

S2 - SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE CHROMU (III) i CHROMU (VI) **W PRÓBKACH WODY – ANALIZA SPECJACYJNA**

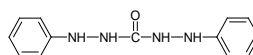
Chrom w przyrodzie występuje głównie w postaci chromu (III) i chromu (VI). Źródłem chromu w przyrodzie są minerały oraz materiały antropogeniczne (odpady przemysłowe: metalurgiczne, garbarskie, farbiarskie, nawozy sztuczne). W zależności od pH środowiska (woda, gleba) dominują różne związki tego pierwiastka: $\text{pH} < 5$ – jon CrOH^{2+} i CrO_4^{2-} , $\text{pH} 5-7$ – $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{pH} > 7$ – CrO_4^{2-} i $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$.

Chrom (III) jest jednym z mikroelementów niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania roślin, zwierząt, a także człowieka. Chrom (VI) jest natomiast silnie toksyczny (uszkodzenia przewodu pokarmowego, zmiany skórne) i kancerogenny. Z tych powodów niezwykle ważne jest kontrolowanie zawartości chromu w wodzie czy glebie, a w szczególności określenie zawartości chromu (III) i chromu (VI) czyli analiza specjacyjna. Dopuszczalna zawartość chromu ogólnego w wodach wszystkich klas wynosi $0.05 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, a chromu (VI) $0.02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Chrom (VI) w niskich stężeniach najczęściej oznacza się spektrofotometrycznie, metodą prostej wzorowej z użyciem 1,5-difenylokarbazydu. Związek ten w środowisku kwaśnym reaguje z chromem (VI), dając produkt o różowofioletowym zabarwieniu. Maksimum absorpcji produktu występuje przy długości fali $\lambda = 540 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4.3 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Reakcja jest charakterystyczna dla jonów Cr (VI), dlatego też oznaczenie zawartości chromu (III) możliwe jest po jego wcześniejszym utlenieniu za pomocą nadsiarczanu amonu. Oznaczenie przebiega więc w dwóch etapach. W pierwszym oznacza się zawartość chromu (VI), a w drugim całkowitą zawartość chromu po utlenieniu chromu (III). Zawartość chromu (III) określa się z różnicy zawartości chromu uzyskanych z obu pomiarów.

Odczynniki

roztwór 1,5-difenylokarbazydu o stężeniu 0.5%



roztwór H_2SO_4 (1:1)

roztwór podstawowy dichromianu potasu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o stężeniu $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2 \text{ g/l}$

próbka wody

roztwór nadsiarczanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ o stężeniu 1%

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

kolby miarowe pojemności 25 ml	7 szt.
kolba miarowa o pojemności 100 ml	1 szt.
pipeta jednomiarowa o pojemności 20 ml	1 szt.
pipety wielomiarowe pojemności 5 ml z podziałką co 0.1 ml	3 szt.
pipeta wielomiarowa pojemności 1 ml z podziałką co 0.1 ml	3 szt.
cylinder miarowy pojemności 25 ml	1 szt.

zlewki pojemności 100 ml	2 szt.
szkiełko zegarkowe (do przykrycia zlewek 100 ml)	2 szt.
zlewka o pojemności 25 lub 50 ml	1 szt.
pipetka z tworzywa	1 szt.
spektrofotometr UV/VIS SPECOL 11 z kuwetami o szerokości 1 cm	

Sporządzenie prostej wzorcowej do oznaczania chromu

1. Przygotowanie roztworu wzorcowego $K_2Cr_2O_7$ o stężeniu 0.02 g/l.

Do kolby o pojemności 100 ml wprowadzić 1 ml podstawowego roztworu $K_2Cr_2O_7$ o stężeniu 2 g/l. Kolbę dopełnić wodą destylowaną do kreski i całość dobrze wymieszać

2. Przygotowanie roztworów wzorcowych.

a) do 6 kolbek o pojemności 25 ml odmierzyć odpowiednio:



numer kolbki	1	2	3	4	5	6	7
V $K_2Cr_2O_7$ o stężeniu 0.02 g/l [ml]	0	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0

b) do każdej kolbki dodać 0.5 ml roztworu H_2SO_4 (1:1) oraz 1 ml roztworu difenylokarbazydu. Kolbki uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dobrze wymieszać.

c) zmierzyć absorbancję roztworów stosując jako odnośnik roztwór nr 1.

Przygotowanie spektrofotometru do pracy i sposób przeprowadzenia pomiaru absorbancji

1. Włączyć spektrofotometr wciskając przycisk .

2. Aby przejść w tryb pomiaru absorbancji wcisnąć klawisz , a następnie klawisz  i odczekać, aż wyświetlacz będzie wskazywać wartość 0.000.


3. Ustawić długość fali $\lambda = 540$ nm za pomocą pokrętki zmiany długości fali.

4. Pomiary absorbancji.

a) kuwetę przepłukać badanym roztworem, a następnie napełnić ją tym roztworem w $\frac{3}{4}$ objętości. Analogicznie postąpić w przypadku odnośnika.

UWAGA: KUWETY CHWYTAĆ ZA OSZLIFOWANE ŚCIANKI.

c) ścianki obu kuwet dobrze wytrzeć ligniną w celu usunięcia kropli roztworu i zanieczyszczeń, a następnie umieścić w celkach spektrofotometru.

d) kuwetę z odnośnikiem przesunąć w pozycję pomiarową, wcisnąć klawisz  i odczekać, aż wyświetlacz będzie wskazywać wartość 0.000 – zerowanie spektrofotometru.

e) w pozycję pomiarową przesunąć celkę z badanym roztworem, odczytać wartość absorbancji, a następnie wylać ten roztwór z kuwety.

Oznaczanie chromu całkowitego

1. Do jednej zlewki o pojemności 100 ml wprowadzić 20 ml próbki wody (próbka badana – A1), a do drugiej 20 ml wody destylowanej (odnośnik – A2).
2. Do zlewek dodać po 0.5 ml roztworu H_2SO_4 (1:1) oraz 5 ml roztworu $(NH_4)_2S_2O_8$. Zlewki przykryć szkiełkiem zegarkowym, ogrzać ich zawartość do wrzenia i utrzymywać je w tym stanie przez 20-25 min.

UWAGA: NIE DOPUŚCIĆ DO WYGOTOWANIA SIĘ OGRZEWANYCH ROZTWORÓW

3. Zawartość zlewek ostudzić do temperatury pokojowej, przenieść ilościowo do kolbek miarowych o objętości 25 ml, a następnie dodać 1 ml roztworu difenylokarbazydu. Kolbki uzupełnić do kreski wodą destylowaną i dobrze wymieszać.
4. Zmierzyć absorbancję roztworu A1 zawierającego próbkę badaną, stosując jako odnośnik roztwór A2.

Oznaczanie chromu (VI)

1. Do jednej kolbki o pojemności 25 ml wprowadzić 20 ml próbki wody (próbka badana – B1).
2. Do kolbki z próbką i pustej kolbki (odnośnik – B2) dodać po 0.5 ml roztworu H_2SO_4 (1:1) oraz 1 ml roztworu difenylokarbazydu. Kolbki uzupełnić do kreski wodą destylowaną i dobrze wymieszać.
3. Zmierzyć absorbancję roztworu zawierającego próbkę badaną B1, stosując jako odnośnik roztwór B2.

Wykonanie sprawozdania i opracowanie wyników

1. Wykonać wykres zależności absorbancji od stężenia $K_2Cr_2O_7$.
2. Obliczyć zawartość chromu (III) i chromu (VI) w próbce wody. Podać wyniki w $mg \cdot l^{-1}$. Czy badana próbka wody spełnia normy?
3. Napisać równanie reakcji utleniania jonów Cr^{3+} do jonów $Cr_2O_7^{2-}$.

Środki ostrożności

1. W trakcie wykonywania ćwiczenia student powinien nosić odzież ochronną.
2. **Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.**
3. Identyfikacja zagrożeń:
 - roztwór kwasu siarkowego(VI) (1:1) działa drażniąco na skórę i oczy,
 - roztwór dichromianu potasu działa szkodliwie po połknięciu,
 - roztwór nadsiarczanu amonu działa szkodliwie po połknięciu oraz drażniąco na skórę i oczy,
 - pozostałe roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu nie zostały sklasyfikowane jako niebezpieczne.

4. Pierwsza pomoc:

- w razie kontaktu ze skórą: spłukać dużą ilością wody.
- w razie kontaktu z oczami: przepłukać dużą ilością wody (ok. 15 min.), przy szeroko otwartej powiece, usunąć soczewki kontaktowe jeśli są, natychmiast skontaktować się z okulistą.
- w przypadku wystąpienia podrażnień skontaktować się z lekarzem.
- w razie spożycia: przepłukać usta wodą, podać niewielką ilość wody do wypicia i wezwać lekarza.
- przy wdychaniu: zapewnić dostęp świeżego powietrza.

S3. SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE ZAWARTOŚCI MANGANU W STALI

Spektrofotometryczne oznaczanie manganu (II) w stali wykonuje się metodą prostej wzorcowej w oparciu o prawo Lamberta-Beera. Prawo to przedstawia liniową zależność absorbancji od stężenia analitu i grubości warstwy pochłaniającej. Stężenie manganu w stali znajduje się na podstawie wykreślonej z wyników pomiarowych prostej wzorcowej.

Celem ćwiczenia jest wykonanie ilościowego oznaczenia manganu w stali w sposób podany w Polskiej Normie PN-78/H-04012. Zgodnie z tą normą przy zawartości manganu w stali nie przekraczającej 0.6 % stosuje się metodę spektrofotometryczną, której podstawą jest utlenienie manganu (II) zawartego w próbce jodanem (VII) potasu i pomiar absorbancji roztworu manganianu (VII) przy długości fali światła $\lambda = 520-530$ nm.

Odczynniki

wzorcowy roztwór manganu (II) o stężeniu $c(Mn(II)) = 0.1$ mg Mn/ml

roztwór żelaza (III) pozbawionego manganu o stężeniu $c(Fe(III)) = 10$ mg Mn/ml

roztwór jodanu (VII) potasu o stężeniu $c(KIO_4) = 0.05$ g/l

mieszanka kwasów do rozpuszczania stali

kwas azotowy (V) cz.d.a. ($d = 1.7$ g/ml)

kwas solny cz.d.a. ($d = 1.18$ g/ml)

woda wolna od związków organicznych i redukujących

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

kolby miarowe pojemności 25 ml	6 szt.
kolby miarowe pojemności 50 ml	2 szt.
pipeta wielomiarowa pojemności 10 ml z podziałką co 0.1 ml	1 szt.
pipety jednomiarowe pojemności 10 ml	4 szt.
zlewki pojemności 100 ml	9 szt.
cylinder miarowy pojemności 10 ml	1 szt.
spektrofotometr UV/VIS SPECOL 11 z kuwetami o szerokości 1 cm	

Wykonanie oznaczenia

UWAGA: WSZYSTKIE ROZTWORY PRZYGOTOWUJEMY WYKORZYSTUJĄC WODĘ DESTYLOWANĄ POZBAWIONĄ ZWIĄZKÓW REDUKUJĄCYCH.

1. Przygotowanie spektrofotometru do pracy.

a) włączyć spektrofotometr wciskając przycisk .

- b) aby przejść w tryb pomiaru absorbancji wcisnąć klawisz **E**, a następnie klawisz **R** i odczekać, aż wyświetlacz będzie wskazywać wartość 0.000.
- c) ustawić długość fali $\lambda = 520 - 530$ nm za pomocą pokrętki zmiany długości fali.

2. Przygotowanie roztworów wzorcowych do sporządzenia prostej wzorcowej.

- a) do 6 zlewek o pojemności 100 ml odmierzyć odpowiednio:

numer zlewki	1	2	3	4	5	6
V roztworu Fe (III) [ml]	5	5	5	5	5	5
V wzorcowego roztworu Mn (II) [ml]	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0

- b) uzupełnić objętość zlewek wodą destylowaną pozbawioną związków redukujących do ok. 10 ml.
- c) do każdej próbki dodać po 10 ml mieszaniny kwasów do rozpuszczania stali i całość zagotować.
- d) po zagotowaniu roztworów dodać po 5 ml jodanu (VII) potasu, całość gotować przez 2 min., a potem ogrzewać w temperaturze ok. 90°C przez 10-15 min.
- e) zawartość zlewek ostudzić do temperatury pokojowej, przenieść ilościowo do kolbek miarowych o objętości 25 ml i uzupełnić do kreski wodą destylowaną pozbawioną związków redukujących i dobrze wymieszać.

3. Przygotowanie próbki stali.

- a) na wadze analitycznej odważyć 0.25 g stali.
- b) odważkę umieścić w zlewce o pojemności 100 ml i zalać 25 ml mieszaniny kwasów do rozpuszczania stali.
- c) zawartość zlewki łagodnie ogrzewać aż do rozpuszczenia się stali.
- d) po rozpuszczeniu utlenić roztwór kilkoma kroplami kwasu azotowego (V) (roztwór lekko zielony), a następnie wygotować tlenki azotu.
- e) roztwór ostudzić i przenieść ilościowo do koly miarowej o pojemności 50 ml. Całość uzupełnić wodą destylowaną pozbawioną związków redukujących do kreski i wymieszać.
- f) do dwóch zlewek o pojemności 100 ml odmierzyć po 20 ml przygotowanej w wyżej opisanym sposobie próbki
- g) do każdej zlewki dodać po 5 ml wody i 2.5 ml mieszaniny kwasów do rozpuszczania stali.
- h) do jednej ze zlewek dodać 5 ml roztworu jodanu (VII) potasu, a do drugiej 2-3 krople stężonego kwasu solnego (roztwór ten będzie stanowił odnośnik).
- i) zawartość zlewek gotować przez 2-3 min., a następnie ogrzewać w temperaturze ok. 90°C przez 10 min.

j) roztwory ostudzić, przenieść do kolbek miarowych o pojemności 50 ml, uzupełnić do kreski wodą destylowaną pozbawioną związków redukujących i dobrze wymieszać.

4. Pomiar absorpcji roztworów wzorcowych.

a) kuwetę przepłukać roztworem wzorcowym o najniższym stężeniu, a następnie napełnić ją tym roztworem w $\frac{3}{4}$ objętości. Analogicznie postąpić w przypadku odnośnika (roztwór niezawierający wzorca manganu).

UWAGA: KUWETY CHWYTAĆ ZA OSZLIFOWANE ŚCIANKI.

c) ścianki obu kuwet dobrze wytrzeć ligniną w celu usunięcia kropli roztworu i zanieczyszczeń, a następnie umieścić w celkach spektrofotometru.

d) kuwetę z odnośnikiem przesunąć w pozycję pomiarową, wcisnąć klawisz **R** i odczekać, aż wyświetlacz będzie wskazywać wartość 0.000 – zerowanie spektrofotometru.

e) w pozycję pomiarową przesunąć celkę z badanym roztworem, odczytać wartość absorpcji, a następnie wylać ten roztwór z kuwety.

UWAGA: NIE WYLEWAĆ Z KUWETY ROZTWORU ODNOŚNIKA I NIE WYJMOWAĆ GO Z CELKI SPEKTROFOTOMETRU

f) analogicznie jak w punktach a-e wykonać pomiary absorpcji dla pozostałych roztworów wzorcowych.

5. Pomiar absorpcji próbki badanej

Zmierzyć absorpcję roztworu zabarwionego wobec odnośnika analogicznie jak podczas sporządzania krzywej kalibracyjnej.

Wykonanie sprawozdania i opracowanie wyników

1. Wykonać wykres zależności absorpcji od stężenia manganu.
2. Obliczyć procentową zawartość manganu w stali i porównać ją z zawartością podaną przez producenta na opakowaniu. Wyjaśnić przyczyny ewentualnych różnic.
3. Napisac równania reakcji rozpuszczenia manganu w kwasie oraz równie reakcji utleniania manganu (II) za pomoca jodanu (VII).

Literatura

Polska Norma PN-78/H-04012.

Środki ostrożności

1. W trakcie wykonywania ćwiczenia student powinien nosić odzież ochronną.
- 2. Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami. Praca ze stężonymi kwasami powinna być wykonywana przy włączonym wyciągu.**
3. Identyfikacja zagrożeń:
 - mieszanina kwasów do rozpuszczania stali, kwas azotowy (V) cz.d.a. oraz kwas solny cz.d.a. powodują oparzenia błon śluzowych, skóry i oczu oraz działają drażniąco na drogi oddechowe,
 - roztwory manganu(II) i żelaza(III) działają szkodliwie po połknięciu,
 - pozostałe roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu nie zostały sklasyfikowane jako niebezpieczne.
4. Pierwsza pomoc:
 - w razie kontaktu ze skórą: spłukać dużą ilością wody.
 - w razie kontaktu z oczami: przepłukać dużą ilością wody, przy szeroko otwartej powiece, usunąć soczewki kontaktowe jeśli są, natychmiast skontaktować się z okulistą.
 - w przypadku wystąpienia podrażnień skontaktować się z lekarzem.
 - w razie spożycia: przepłukać usta wodą, podać do wypicia niewielką ilość wody i skontaktować się z lekarzem.
 - przy wdychaniu: zapewnić dostęp świeżego powietrza.