

INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH
PODSTAWY METOD ANALIZY INSTRUMENTALNEJ A

CHEMIA W NAUCE I GOSPODARCE
II ROK I STOPIEŃ

SPIS ĆWICZEŃ

REGULAMIN PRACOWNI ORAZ WARUNKI ZALICZENIA ZAJĘĆ LABORATORYJNYCH Z PRZEDMIOTU PODSTAWY METOD ANALIZY INSTRUMENTALNEJ A ORAZ ZASTOSOWANIE METOD ANALIZY INSTRUMENTALNEJ A	2
ROZKŁAD ĆWICZEŃ NA PRACOWNI.....	4
ZASADY BEZPIECZNEJ PRACY PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZEŃ NA PRACOWNI STUDENCKIEJ W ZAKŁADZIE ANALIZY INSTRUMENTALNEJ	6
6P. SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE KOBALTU(II) ZA POMOCĄ NITROZO-R-SOLI.....	8
11P. POTENCJOMETRYCZNY POMIAR pH PRZY UŻYCIU ELEKTRODY SZKLANEJ. OCENA KWASOWOŚCI PREPARATÓW FARMACEUTYCZNYCH	11
12P. POTENCJOMETRYCZNE OZNACZANIE STĘŻENIA JONÓW SODOWYCH I CHLORKOWYCH W WODZIE WODOCIĄGOWEJ ORAZ SOKU	16
15P. POTENCJOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE MIESZANINY KWASÓW SOLNEGO I ORTOFOSFOROWEGO(V).....	20
18P. POTENCJOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE MIESZANINY JONÓW CHLORKOWYCH, BROMKOWYCH I JODKOWYCH.....	24
20P. KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE ALKACYMETRYCZNE KWASU SZCZAWIOWEGO AMONIAKIEM ORAZ CHLORKU AMONU WODOROTLENKIEM SODU	29
TLC1 SPRAWDZENIE TOŻSAMOŚCI SUBSTANCJI CZYNNEJ I CZYSTOŚCI LEKU CAPTOPRIL METODĄ CHROMATOGRAFII CIENKOWARSTWOWEJ.....	33
K1A. KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE SIARCZANÓW(VI) W WODZIE KRANOWEJ	38
21P. KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE KWASU FOSFOROWEGO(V) W COCA-COLI	42
9P. WYZNACZANIE SKŁADU KOMPLEKSU METODAMI YOE'A-JONESA I OSTROMYSLEŃSKIEGO-JOBA.....	45
10P. SPEKTROFOTOMETRYCZNE WYZNACZANIE STAŁYCH DYSOCJACJI PURPURY M-KREZOLOWEJ	50

REGULAMIN PRACOWNI ORAZ WARUNKI ZALICZENIA ZAJĘĆ LABORATORYJNYCH Z PRZEDMIOTU PODSTAWY METOD ANALIZY INSTRUMENTALNEJ A ORAZ ZASTOSOWANIE METOD ANALIZY INSTRUMENTALNEJ A

1. Zajęcia laboratoryjne składają się z pracowni wprowadzającej, ośmiu terminów zajęć laboratoryjnych, kolokwium oraz zajęć odróbkowych, które odbywają się zgodnie z harmonogramem zajęć.
2. Wykonując prace laboratoryjne, student zobowiązany jest do ścisłego przestrzegania regulaminu pracowni, zasad BHP, instrukcji ćwiczeniowej i poleceń prowadzącego zajęcia. Nieprzestrzeganie zasad BHP i instrukcji może skutkować przerwaniem wykonywania ćwiczenia i koniecznością opuszczenia pracowni.
3. Student, który w roku poprzedzającym nie zaliczył zajęć laboratoryjnych ma obowiązek zdać kolokwium i wykonać wszystkie ćwiczenia przewidziane niniejszym regulaminem, niezależnie od zaliczeń kolokwium i ćwiczeń uzyskanych w roku poprzednim. Regulamin studiów UŁ nie przewiduje możliwości tzw. „przepisywania” ocen cząstkowych.
4. Warunkiem wykonywania ćwiczenia jest zaznajomienie się z jego podstawami teoretycznymi, instrukcją jego wykonywania oraz zasadami bezpiecznej pracy z aparaturą i stosowanymi odczynnikami. Student ewidentnie nieprzygotowany do ćwiczenia może nie uzyskać zgody na jego wykonywanie.
5. Wyniki uzyskiwane podczas wykonywania ćwiczenia student powinien zapisywać bezpośrednio na przygotowanym wcześniej arkuszu sprawozdania, a nie „na brudno” w celu ich późniejszego przepisania.
6. Po wykonaniu ćwiczenia Student może opuścić pracownię pod warunkiem uzyskania od pracownika prowadzącego zajęcia potwierdzenia (podpis prowadzącego):
 - zweryfikowania poprawności uzyskanych wyników;
 - uporządkowania stanowiska przy którym wykonywał ćwiczenie.
7. Z uzyskanych w trakcie wykonywania ćwiczenia wyników należy sporządzić sprawozdanie zgodnie z punktami instrukcji. Każdy ze studentów wykonuje własne sprawozdanie i na podstawie otrzymanych wyników wyciąga samodzielne wnioski. Niedopuszczalne jest oddawanie kserowanych opracowań wyników oraz przepisanych opracowań wyników uzyskanych przez studentów innych grup!
8. Warunkiem przystąpienia do wykonywania kolejnego ćwiczenia z danego działu jest oddanie sprawozdania z ćwiczenia poprzedniego. Brak wykonanego sprawozdania jest równoznaczny z niedopuszczeniem studenta do wykonywania przewidzianego w danym terminie ćwiczenia!
9. Sprawozdanie, które zostało zwrócone studentowi do poprawy należy oddać poprawione na kolejnej pracowni, na której student będzie wykonywał kolejne ćwiczenie.
10. Każdy student pisze kolokwium zgodnie z podanym zakresem materiału. Kolokwium jest zaliczone po uzyskaniu, co najmniej 50% przewidzianych punktów.
11. Jeżeli po obejrzeniu swojej pracy student uważa, że został oceniony niesprawiedliwie, może złożyć umotywowany, pisemny wniosek do koordynatora przedmiotu o jej weryfikację. Weryfikacja zostanie przeprowadzona przez pracownika wyznaczonego przez koordynatora przedmiotu.
12. Kolokwium można poprawiać dwukrotnie, wyłącznie na własnej pracowni w terminach przewidzianych rozkładem zajęć. Jeżeli z przyczyn niezależnych Student nie mógł uczestniczyć w kolokwium w terminie wynikającym z rozkładu zajęć przysługuje mu termin dodatkowy. Studentowi, którego obecność na kolokwium w terminie wynikającym z rozkładu zajęć jest nieusprawiedliwiona nie przysługuje termin dodatkowy.

13. Ćwiczenie, którego termin przepadł z powodu nieobecności Studenta, można odrobić na pracowniach odróbkowych. Można tego dokonać w grupie własnej bądź innej, pod warunkiem wcześniejszego uzyskania (na przygotowanym w tym celu arkuszu sprawozdania) pisemnej zgody opiekuna własnej pracowni oraz opiekuna pracowni odróbkowej oraz oddania sprawozdania z ostatniego wykonywanego ćwiczenia.
14. Warunkiem zaliczenia zajęć laboratoryjnych jest:
 - zaliczenie kolokwium;
 - wykonanie wszystkich ćwiczeń przewidzianych w rozkładzie zajęć;
 - zaliczenie sprawozdań ze wszystkich ćwiczeń.
15. Wszelkie sprawy, które nie zostały ujęte w powyższym Regulaminie rozpatruje koordynator przedmiotu.

OSTATECZNA OCENA Z ZAJĘĆ LABORATORYJNYCH

O ocenie z pracowni decyduje zaliczenie kolokwium:

(91-100)% – 5

(81-90)% – 4+

(71-80)% – 4

(61-70)% – 3+

(50-60)% – 3

ROZKŁAD ĆWICZEŃ NA PRACOWNI

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
A	wprowadzająca	TLC	20P	9P	6P	10P	11/12P	18P	15P	KOLOKWIUM	pracownia odróbkowa	poprawa kolokwium	pracownia odróbkowa	poprawa kolokwium
B		20P	TLC	11/12P	18P	15P	9P	6P	10P					
C		9P	6P	10P	20P	18P	15P	11/12P	TLC					
D		K1A	21P	20P	TLC	11/12P	18P	15P	6P					
E		20P	K1A	21P	11/12P	6P	TLC	15P	18P					
F		15P	18P	K1A	21P	20P	6P	TLC	11/12P					
CHROMATOGRAFIA KONDUKTOMETRIA POTENCJOMETRIA SPEKTROFOTOMETRIA														

PODSTAWY METOD ANALIZY INSTRUMENTALNEJ A

6P. Spektrofotometryczne oznaczanie kobaltu(II) za pomocą nitrozo-r-soli

11P. Potencjometryczny pomiar pH przy użyciu elektrody szklanej. Ocena kwasowości preparatów farmaceutycznych

12P. Potencjometryczne oznaczanie stężenia jonów chlorkowych i sodowych w wodzie wodociągowej i soku

15P. Potencjometryczne miareczkowanie mieszaniny kwasu solnego i fosforowego(V)

18P. Potencjometryczne miareczkowanie mieszaniny jonów chlorkowych, bromkowych i jodkowych

20P. Konduktometryczne miareczkowanie kwasu szczawiowego amoniakiem oraz chlorku amonu wodorotlenkiem sodu

TLC1 Sprawdzenie tożsamości substancji czynnej i czystości leku *Captopril* techniką chromatografii cienkowarstwowej

ZASTOSOWANIE METOD ANALIZY INSTRUMENTALNEJ A

MODUŁ 1 - Zastosowanie konduktometrii w analizie próbek naturalnych

K1A Konduktometryczne miareczkowanie siarczanów(VI) w wodzie kranowej

21P Konduktometryczne miareczkowanie kwasu fosforowego(v) w coca-coli

MODUŁ 2 - Zastosowanie spektrofotometrii do wyznaczania stałych fizykochemicznych

9P. Wyznaczanie składu kompleksu metodami Yoe'a-Jonesa i Ostromysleńskiego-Joba

10P. Wyznaczanie stałej dysocjacji purpury m-krezolowej

ZASADY BEZPIECZNEJ PRACY PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZEŃ NA PRACOWNI STUDENCKIEJ W ZAKŁADZIE ANALIZY INSTRUMENTALNEJ

Ćwiczenia mogą być wykonywane przez osoby, które zapoznały się z:

1. Zasadami BHP obowiązującymi na pracowni;
2. Instrukcjami obsługi oraz zasadami bezpiecznego użytkowania aparatury;
3. Instrukcjami wykonania ćwiczenia oraz zawartym w nich spisem zagrożeń związanych z wykonywanym ćwiczeniem, zapobieganiu im oraz zasadami pierwszej pomocy w trakcie ich wystąpienia;
4. Kartami charakterystyk substancji i mieszanin używanych w czasie zajęć laboratoryjnych.

Czynności przed rozpoczęciem pracy

1. Przed przystąpieniem do pracy należy włączyć odpowiednie oświetlenie oraz założyć niezbędną odzież ochronną (fartuch, rękawiczki, okulary). Jeśli posiadasz długie włosy zwiąż je.
2. Przed rozpoczęciem wykonywania ćwiczenia należy upewnić się czy:
 - wykorzystywane w pomiarach urządzenie oraz jego przewód zasilający nie noszą widocznych śladów uszkodzenia;
 - zestaw wykorzystywanych w ćwiczeniu naczyń jest kompletny i czy nie są one uszkodzone;
 - roztwory i rozpuszczalniki stosowane w ćwiczeniu są dostępne na stanowisku pracy lub pod wyciągiem jeśli taki jest wymóg.
3. Włączenie aparatu pomiarowego do źródła zasilania może odbywać się wyłącznie pod kontrolą prowadzącego zajęcia laboratoryjne.

Bezpieczne wykonywanie ćwiczenia

1. Postępując zgodnie z instrukcją wykonania danego ćwiczenia oraz ogólnymi zasadami BHP przygotować niezbędne roztwory i przeprowadzić pomiary.
2. W trakcie prowadzenia eksperymentów dbać o czystość stanowiska pracy.
3. Przygotowywanie roztworów oraz wykonywanie innych prac ze stężonymi kwasami, zasadami, substancjami niebezpiecznymi oraz rozpuszczalnikami organicznymi prowadzić pod wyciągiem, przy włączonym wentylatorze stosując przygotowane środki ochrony indywidualnej;
4. Po pobraniu odpowiedniej ilości roztworów naczynia przechowywać zamknięte.

Czynności po zakończeniu pracy

1. Po zakończeniu pracy należy:
 - wyłączyć aparaturę pomiarową;
 - upewnić się, że zewnętrzna obudowa jest czysta (ewentualne zabrudzenia usunąć czystą ligniną lub ręcznikiem papierowy, a jeżeli zachodzi taka potrzeba można użyć łagodnego detergentu);

- roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu wylać do przygotowanych w tym celu pojemników;
- naczynia wymyć pod bieżącą wodą z odpowiednim środkiem myjącym, a następnie wypłukać wodą destylowaną;
- uporządkować miejsce pracy i dokładnie umyć ręce.

Czynności zabronione

1. Podczas wykonywania ćwiczeń zabrania się:

- używania przyrządów pomiarowych i sprzętu laboratoryjnego niezgodnie z jego przeznaczeniem oraz zmiany ustawień aparatury niezgodnych z instrukcją wykonania ćwiczenia;
- pobierania roztworów do pipet ustami;
- wylewania roztworów oraz rozpuszczalników organicznych do zlewu;
- kładzenia na obudowach przyrządów pomiarowych szkła laboratoryjnego, butelek i kolb z odczynnikami, zeszytów, arkuszy sprawozdań itp.;
- podnoszenia lub przesuwania przyrządów pomiarowych podczas pracy i opierania czegokolwiek o ich obudowę;
- pozostawiania stanowiska pracy podczas wykonywania ćwiczenia bez nadzoru;
- spożywania posiłków i picia napojów.

2. Bezwzględnie zabrania się prób samodzielnej naprawy urządzenia w razie jego awarii.

Postępowanie w przypadku awarii aparatury pomiarowej lub wystąpienia zagrożenia

1. W przypadku stwierdzenia awarii przyrządu pomiarowego należy:

- niezwłocznie powiadomić prowadzącego zajęcia laboratoryjne;
- wyłączyć aparat pomiarowy i odłączyć go od źródła zasilania.

2. W przypadku stłuczenia szklanego sprzętu laboratoryjnego należy:

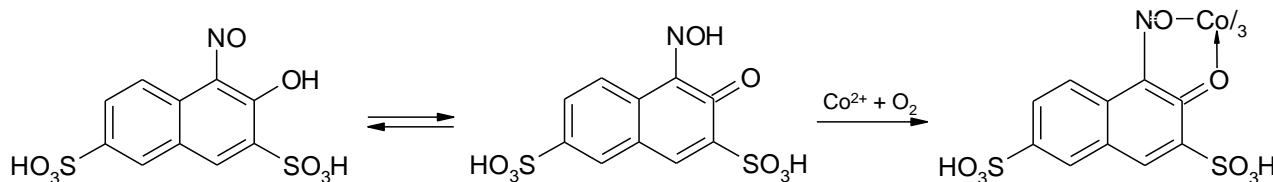
- niezwłocznie powiadomić prowadzącego zajęcia laboratoryjne;
- jeżeli stłuczeniu uległa elektroda lub naczynko konduktometryczne podłączone do miernika należy je od niego odłączyć;
- zachowując szczególną ostrożność usunąć ze stanowiska uszkodzone elementy szklane.

3. W przypadku rozlania się roztworu lub rozsypania substancji unikać wdychania oparów i dotykania ich rękami, usunąć rozlany roztwór lub rozsypaną substancję oraz zubożnić miejsce pracy zgodnie z treścią jej Karty Charakterystyki.

4. Przy połknięciu, oblaniu ciała, skażenia oczu postępować zgodnie z zasadami udzielania pierwszej pomocy przedlekarskiej oraz informacjami zawartymi w treści Karty Charakterystyki danej substancji, a następnie skontaktować się z lekarzem.

6P. SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE KOBALTU(II) ZA POMOCĄ NITROZO-R-SOLI

Nitrozo-R-sól (sól disodowa kwasu 1-nitrozo-2-hydrokso-3,6-naftalenodisulfonowego) jest specyficznym odczynnikiem do spektrofotometrycznego oznaczania kobaltu w środowisku wodnym. W czasie przebiegu reakcji kompleksowania Co(II) utlenia się tlenem z powietrza do Co(III):



Niewielkie ilości jonów innych metali nie przeszkadzają w oznaczaniu kobaltu, ponieważ ich barwne kompleksy mogą istnieć tylko w środowisku obojętnym lub słabo kwaśnym. Silnie kwaśne środowisko wytrzymuje bez rozkładu tylko kompleks kobaltu.

Celem ćwiczenia jest oznaczenie kobaltu (II) metodą prostej wzorcowej, wykorzystując nitrozo-R-sól jako odczynnik kompleksujący – powstaje barwny kompleks.

Odczynniki

roztwór wzorcowy kobaltu(II) o stężeniu 1 mg Co/ml

roztwór nitrozo-R-soli o stężeniu 0.1%

bufor octanowy pH 5.6, $c(\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{COONa}) = 1 \text{ mol/l}$

aparatura i sprzęt laboratoryjny

kolby miarowe o pojemności 10 ml	7 szt.
Kolba miarowa o pojemności 100 ml	1 szt.
pipety wielomiarowe o pojemności 1 ml	2 szt.
pipeta wielomiarowa o pojemności 2 ml	1 szt.
pipeta wielomiarowa o pojemności 5 ml	1 szt.
spektrofotometr VIS z kuwetami o szerokości 1cm.	

Wykonanie ćwiczenia

**UWAGA: PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZENIA NALEŻY PRZESTRZEGAĆ OZNACZEŃ
(NUMERÓW) UMIESZCZONYCH NA SPRZĘCIE LABORATORYJNYM**

1. Przygotowanie spektrofotometru do pracy.

a) włączyć spektrofotometr wciskając przycisk .

b) aby przejść w tryb pomiaru absorbancji wcisnąć klawisz , a następnie klawisz i odczekać, aż wyświetlacz będzie wskazywał wartość 0.000.

2. Wyznaczanie analitycznej długości fali

- a) przygotować wzorcowy roztwór kobaltu zawierający 0.01 mg Co/ml przez rozcieńczenie 1 ml roztworu wzorcowego zawierającego 1 mg Co/ml do objętości 100 ml.
- b) do kolbki miarowej o pojemności 10 ml wprowadzić 1 ml buforu i 2 ml nitrozo-R-soli, dopełnić ją wodą do kreski i zawartość wymieszać.
- c) do drugiej kolbki miarowej o pojemności 10 ml wprowadzić 1 ml buforu, 2 ml nitrozo-R-soli, 2 ml roztworu kobaltu o stężeniu 0.01 mg Co/ml, dopełnić ją wodą do kreski i całość wymieszać. Odstawić kolbkę na 10 min w celu wytworzenia się kompleksu.
- d) jedną kuwetę przepłukać przygotowanym roztworem z punktu b), a następnie napełnić ją tym roztworem w $\frac{3}{4}$ objętości. Drugą kuwetę przepłukać, a następnie napełnić w $\frac{3}{4}$ objętości wodą destylowaną (odnośnik).

UWAGA: KUWETY CHWYTAĆ ZA OSZLIFOWANE ŚCIANKI

- e) ścianki obu kuwet dobrze wytrzeć ligniną w celu usunięcia kropli cieczy i zanieczyszczeń, a następnie umieścić w celkach spektrofotometru.
- f) ustawić na spektrofotometrze długość fali $\lambda = 450$ nm za pomocą pokrętła zmiany długości fali.
- g) kuwetę z odnośnikiem przesunąć w pozycję pomiarową, wcisnąć klawisz **R** i odczekać, aż wyświetlacz będzie wskazywać wartość 0.000 (zerowanie spektrofotometru).
- h) w pozycję pomiarową przesunąć celkę z badanym roztworem i odczytać wartość absorbancji.

**UWAGA: OBU CIECZY NIE WYLEWAĆ Z KUWET I NIE WYJMOWAĆ ICH Z CELEK
SPEKTROFOTOMETRU**

- i) postępując analogicznie jak w punktach f-h zmierzyć absorbancję roztworu zmieniając długość fali co 10 nm w zakresie od 450 do 600 nm. Spektrofotometr należy zerować na roztworze odnośnika po każdej zmianie długości fali.

**UWAGA: ROZTWORU „B” NIE WYLEWAĆ Z KUWETY I NIE WYJMOWAĆ JEJ Z CELKI
SPEKTROFOTOMETRU**

- j) postępując analogicznie jak w punktach d-i zdjąć widmo dla roztworu z punktu c w zakresie długości fali $\lambda = 450-600$ nm. Jako odnośnik stosować roztwór z punktu b.
- k) Na podstawie uzyskanych wyników wybrać analityczną długość fali do oznaczania kobaltu.

3. Sporządzenie prostej wzorcowej

Należy przygotować serię roztworów wzorcowych o stężeniu kobaltu dobranym tak, aby absorbancja próbek mierzona względem ślepej próby (roztwór z punktu 2b) zawarta była w zakresie od 0.1 do 1, pamiętając, iż łączny dodatek kobaltu nie powinien przekraczać 65% całkowitej objętości kolby (wykorzystać wartość absorbancji z punktu 2k).

Od prowadzącego zajęcia Student otrzymuje próbkę zawierającą nieznaną ilość kobaltu.

- a) do kolbek miarowych o pojemności 10 ml wprowadzić 1 ml buforu, 2 ml nitrozo-R-soli i odpowiednią objętość wzorcowego roztworu kobaltu o stężeniu 0.01 mg Co/ml. Kolbki dopełnić wodą do kreski, dobrze wymieszać i odstawić na 10 minut w celu wytworzenia się kompleksu.
- c) przy wybranej analitycznej długości fali zmierzyć absorbancję przygotowanych roztworów, postępując analogicznie jak podczas wyznaczania tej długości fali.
- d) analogicznie jak w punkcie 3a przygotować do analizy otrzymaną od prowadzącego zajęcia próbkę zawierającą nieznaną ilość kobaltu i zmierzyć absorbancję tego roztworu.

Zakończenie ćwiczenia

1. Nie wylewać przygotowanych roztworów przed skonsultowaniem uzyskanych wyników z prowadzącym zajęcia.
2. Po akceptacji wyników, przygotowane roztwory wylać do przeznaczonych do tego pojemników.
3. Wykorzystane szkło laboratoryjne (kolby, korki, PIPETY!!!) dokładnie umyć wodą destylowaną.
4. Tryskawkę napelnić wodą destylowaną.
5. Posprzątać stanowisko pracy.
6. Wyłączyć spektrofotometr.

Opracowanie wyników

1. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzić wykres zależności absorbancji od długości fali dla nitrozo-R-soli i kompleksu kobaltu z nitrozo-R-solą ($A=f(\lambda)$).
2. Wykreślić prostą wzorcową będącą zależnością absorbancji od stężenia kobaltu ($A=f(c_{Co})$).
3. Korzystając z prostej wzorcowej znaleźć stężenie kobaltu w próbce badanej.
4. Porównać oznaczoną zawartość kobaltu z ilością otrzymaną do analizy.

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.

11P. POTENCJOMETRYCZNY POMIAR pH PRZY UŻYCIU ELEKTRODY SZKLANEJ. OCENA KWASOWOŚCI PREPARATÓW FARMACEUTYCZNYCH

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.

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

$$E_{\text{szkl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-} + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_w - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_x + E_{\text{as}} \quad (1)$$

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 $E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ}$, 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.

$$E_{\text{szkl}} = E_{\text{szkl}}^{\circ} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_x \quad (2)$$

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

$$\text{SEM} = E_{\text{szkl}} - E_{\text{odniesienia}} = E_{\text{szkl}}^{\circ} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_x - E_{\text{odniesienia}} \quad (3)$$

$$\text{SEM} = E_g - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_x \quad (4)$$

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. Konieczna jest zatem znajomość tzw. charakterystyki elektrody szklanej ($\text{SEM} = f(\text{pH})$). Względnie przed pomiarami pH można kalibrować układ pomiarowy na dwa, a w najgorszym przypadku na jeden wzorcowy roztwór buforowy.

Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie potencjometrycznego pomiaru pH roztworów preparatów farmaceutycznych z wykorzystaniem elektrody szklanej trzema metodami:

- na podstawie prostej wzorcowej (charakterystyki elektrody szklanej),
- po kalibracji układu pomiarowego na dwa roztwory wzorcowe,
- po kalibracji układu na jeden roztwór buforowy - porównanie ze wzorcem.

Odczynniki

próbki: preparaty farmaceutyczne - do pobrania u prowadzącego zajęcia
roztwory buforowe wzorcowe od pH 1 do pH 10.

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

naczynka szklane - ilość odpowiadająca roztworom buforowym i preparatom farmaceutycznym.

zlewki o pojemności 50 ml 2 szt.

kolby miarowe o pojemności 50 ml 2 szt.

lejki plastikowe 2 szt.

bagietki 2 szt.

sączki

pH-metr typu N-517 MERA ELWRO

kombinowana elektroda szklana




Wykonanie ćwiczenia

**UWAGA: PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZENIA NALEŻY PRZESTRZEGAĆ OZNACZEŃ
(NUMERÓW) UMIESZCZONYCH NA SPRZĘCIE LABORATORYJNYM**

Przygotowanie roztworów preparatów farmaceutycznych

1. Tabletkę preparatu farmaceutycznego umieścić w zlewce, dodać ok. 30 ml wody destylowanej i dobrze ją rozgnieść bagietką. Mieszaninę dobrze wymieszać w celu rozpuszczenia aktywnie czynnych składników tabletki.
2. Otrzymaną mieszaninę przenieść ilościowo na sączek (zlewkę wypłukać kilkoma niewielkimi porcjami wody destylowanej) i przesączyć do kolby miarowej o pojemności 50 ml, przemywając sączek małymi porcjami (5 ml) wody destylowanej. Roztwór w kolbce uzupełnić do kreski wodą destylowaną i wymieszać.
3. Zanotować skład badanych preparatów.

Wyznaczenie pH roztworów z charakterystyki elektrody szklanej

1. Sporządzenie charakterystyki elektrody szklanej.
 - a) do ponumerowanych naczynek wlać wzorcowe roztwory buforowe.
 - b) włączyć pH-metr wciskając czerwony przycisk .
 - c) sprawdzić czy pH-metr znajduje się w trybie pomiaru SEM – wciśnięty przycisk . Przejście do pomiaru SEM następuje przez wciśnięcie przycisku .

UWAGA: ELEKTRODĘ PRZED ZANURZENIEM DO ROZTWORU NALEŻY OPŁUKAĆ WODĄ DESTYLOWANĄ I OSUSZYĆ LIGNINĄ.

- d) elektrodę zanurzyć w roztworze wzorcowym o najniższym pH, poczekać aż wskazania pH-metru ustabilizują się i zapisać wynik.
- e) analogicznie jak w punkcie d) powtórzyć pomiary dla kolejnych roztworów wzorcowych o wzrastających wartościach pH, pamiętając o każdorazowym umyciu i osuszeniu elektrody.


UWAGA: PO POMIARZE NIE WYLEWAĆ ROZTWORÓW.

2. Pomiar SEM roztworów badanych preparatów farmaceutycznych.

Wykonać pomiar SEM analogicznie jak w przypadku wyznaczenia prostej wzorcowej (punkt 1d). Zanotować uzyskane wyniki.

UWAGA: W ARKUSZU SPRAWOZDANIA ZANOTOWAĆ WARTOŚCI pH WSZYSTKICH ROZTWORÓW BUFOROWYCH

Wyznaczenie pH po kalibracji układu pomiarowego na dwa roztwory buforowe

1. Przejść do pomiaru pH przez wciśnięcie na pH-metrze przycisku .
2. Na podstawie wyników uzyskanych podczas wyznaczenia charakterystyki elektrody szklanej wybrać dwa bufory:
 - o pH dla którego wartość SEM jest mniejsza niż najniższa wartość SEM zmierzonej dla badanych próbek,
 - o pH dla którego wartość SEM jest wyższa niż największa wartość SEM zmierzonej dla badanych próbek.
3. Elektrodę zanurzyć w buforze o niższym pH i pokrętelem kalibracji ustawić podaną wartość.
4. Elektrodę zanurzyć w buforze o wyższym pH i pokrętelem ustawienia temperatury ustawić odpowiednią wartość.
5. Elektrodę zanurzać kolejno w roztworach preparatów farmaceutycznych i odczytywać wartość pH. Zanotować uzyskane wyniki.

Wyznaczenie pH po kalibracji układu pomiarowego na jeden roztwór buforowy

1. Pomiar wykonuje się w trybie pomiaru pH.
2. Na podstawie wyników uzyskanych podczas wyznaczania charakterystyki elektrody szklanej wybrać bufor, którego pH jest zbliżone do pH roztworów badanych preparatów farmaceutycznych.
3. Pokrętkiem ustawienia temperatury ustawić wartość 20 °C.
4. Elektrode zanurzyć w buforze wzorcowym i gałką kalibracji ustawić podaną wartość.
5. Elektrode zanurzać kolejno w roztworach badanych preparatów farmaceutycznych i odczytywać wartość pH.

Zakończenie ćwiczenia

1. Uzyskane wyniki skonsultować z prowadzącym zajęcia.
2. Po akceptacji wyników, roztwory wylać do przeznaczonego do tego pojemnika na odpady.
3. Wykorzystane szkło laboratoryjne (kolby, korki, zlewki, bagietki) dokładnie umyć wodą destylowaną.
4. Elektrode szklaną opłukać wodą destylowaną, osuszyć ligniną i następnie zanurzyć w roztworze KCl.
5. Tryskawkę napelnić wodą destylowaną.
6. Posprzątać stanowisko pracy.
7. Wyłączyć pH-metr.

Opracowanie wyników

1. Z uzyskanych wyników wykreślić prostą wzorcową dla zależności SEM od pH roztworów buforowych (SEM = f(pH)).
2. Korzystając z charakterystyki elektrody szklanej podać:
 - wartość E_g ,
 - wartość współczynnika $\frac{RT}{F}$ (współczynnik nachylenia prostej $\frac{\Delta SEM}{\Delta pH}$),
3. Korzystając z charakterystyki elektrody szklanej obliczyć:
 - wartość pH, przy której elektroda szklana wykazuje potencjał równy potencjałowi nasyconej elektrody chlorosrebrowej (elektroda odniesienia);
 - wartości pH roztworów badanych (w oparciu o równania 1 i 3);
 - stężenie roztworu wypełniającego elektrodę (w oparciu o równania 1 i 3).
4. Obliczyć pH badanych roztworów korzystając ze wzoru:

$$pH_x = pH_{B_1} + \frac{pH_{B_2} - pH_{B_1}}{E_{B_2} - E_{B_1}} (E_x - E_{B_1})$$

gdzie:

E_{B_1} - potencjał elektrody szklanej w buforze o pH = pH_{B₁},

E_{B_2} - potencjał elektrody szklanej w buforze o $pH = pH_{B_2}$, $pH_{B_1} < pH_x < pH_{B_2}$

E_x - potencjał elektrody szklanej w buforze o $pH = pH_x$.

5. Wyprowadzić powyższy wzór.
6. Zestawić uzyskane wszystkimi metodami wyniki wyznaczania pH badanych próbek oraz ocenić, która z metod i dlaczego jest najdokładniejsza, a która najmniej dokładana.
7. Wyjaśnić jaki wpływ na pH roztworów ma skład badanych próbek.

Środki ostrożności

1. W trakcie wykonywania ćwiczenia student powinien nosić odzież ochronną.
- 2. Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.**
3. Identyfikacja zagrożeń:
 - preparaty farmaceutyczne wykorzystywane w ćwiczeniu nie stanowią zagrożenia dla zdrowia,
 - roztwory buforów działają po połknięciu działają podrażniająco na usta, gardło i żołądek 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, 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.

12P. POTENCJOMETRYCZNE OZNACZANIE STĘŻENIA JONÓW SODOWYCH I CHLORKOWYCH W WODZIE WODOCIĄGOWEJ ORAZ SOKU

Potencjometryczne oznaczenie stężenia jonów sodowych i chlorkowych w wodzie wodociągowej przeprowadza się metodą prostej wzorcowej wykorzystując liniową zależność SEM ogniwa złożonego z elektrody jonoselektywnej i elektrody odniesienia od ujemnego logarytmu z aktywności jonów sodowych (pNa) lub chlorkowych (pCl).

Celem ćwiczenia jest oznaczenie jonów sodowych i chlorkowych w wodzie wodociągowej i soku metodą prostej wzorcowej z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych.

Odczynniki

roztwory wzorcowe chlorku sodu o stężeniach: $c(\text{NaCl}) = 1.0, 1 \cdot 10^{-1}$ i $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l

próbki: woda wodociągowa, sok

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

zlewki o pojemności 25 ml	8 szt.
kolbki miarowe 50 ml	4 szt.
pipety 5 ml	4 szt.
jonometr CPI-505	
zespolona elektroda sodowa ERNa-11.	
jonoselektywna elektroda chlorkowa ECI-01	
elektroda odniesienia - nasycona elektroda chlorosrebrowa RL-100	

Wykonanie oznaczenia

UWAGA: PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZENIA NALEŻY PRZESTRZEGAĆ OZNACZEŃ (NUMERÓW) UMIESZCZONYCH NA SPRZĘCIE LABORATORYJNYM

1. Sporządzenie roztworów chlorku sodu o stężeniach: $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l oraz $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Do kolbek o pojemności 50 ml odmierzyć odpowiednie (obliczone samodzielnie) objętości roztworów o wyższych stężeniach, a następnie uzupełnić je wodą destylowaną do kreski i dobrze wymieszać.

Przed przystąpieniem do przygotowania roztworów skonsultować obliczenia z prowadzącym zajęcia




2. Przygotowane roztwory wzorcowe wlać do odpowiednio ponumerowanych zlewek.

Pomiar stężenia jonów sodowych

1. Przygotowanie jonometru do pracy.

Do gniazda **pH/mV** umieszczonego na tylnej ścianie jonometru podłączyć zespoloną elektrodę sodową. Jeżeli do gniazda **Gnd** jest podłączona nasycona elektroda chlorosrebrowa należy ją odłączyć!

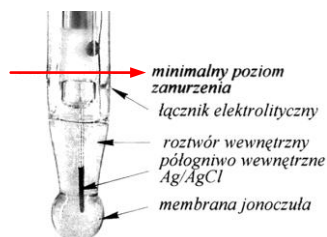
2. Sporządzenie prostej wzorcowej.

- włączyć jonometr przyciskiem .
- sprawdzić czy jonometr znajduje się w trybie pomiaru SEM – świeci się czerwona dioda obok przycisku . Przejście do pomiaru SEM następuje przez naciśnięcie przycisku .

UWAGA: ELEKTRODY PRZED ZANURZENIEM DO ROZTWORU NALEŻY OPŁUKAĆ WODĄ DESTYLOWANĄ I OSUSZYĆ LIGNIĄ.

- elektrodę zanurzyć na odpowiednią głębokość (rys. 1) w roztworze wzorcowym o stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, poczekać aż wskazania jonometru ustabilizują się i zapisać wynik w tabeli:

$c(\text{NaCl})$ [mol/l]	pNa, pCl ¹	SEM [mV]	
		oznaczenie Na ⁺	oznaczenie Cl ⁻
$1 \cdot 10^{-5}$	5.000		—
$1 \cdot 10^{-4}$	4.000		
$1 \cdot 10^{-3}$	3.015		
$1 \cdot 10^{-2}$	2.044		
$1 \cdot 10^{-1}$	1.110		
1	0.204	—	
woda wodociągowa	—		
sok	—		



Rys. 1

- analogicznie jak w punkcie c) powtórzyć pomiary dla kolejnych roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l.

UWAGA: PO POMIARZE NIE WYLEWAĆ ROZTWORÓW.

¹ Podane w rubryce wartości pNa i pCl to ujemne logarytmy dziesiętne z aktywności jonów sodowych i chlorkowych w roztworach chlorku sodu o podanych stężeniach molowych.

3. Pomiar stężenia jonów sodowych w wodzie wodociągowej.

Odkręcić kran z zimną wodą, odczekać ok. 1 minuty, następnie odpowiednio oznaczoną zlewkę opłukać i napełnić wodą wodociągową. Wykonać pomiar SEM analogicznie jak w przypadku wyznaczania prostej wzorcowej (punkt 2d).

4. Pomiar stężenia jonów sodowych w próbkach naturalnych.

Do kolby o pojemności 50 ml wlać 5 ml soku i dopełnić wodą destylowaną do kreski, zawartość dobrze wymieszać, następnie przelać badaną próbkę do odpowiednio oznaczonej zlewki. Wykonać pomiar SEM analogicznie jak w przypadku wyznaczania prostej wzorcowej (punkt 2c-d).

5. Wyłączyć jonometr przyciskiem .



Pomiar stężenia jonów chlorkowych

1. Przygotowanie jonometru do pracy.

a) do gniazda **pH/mV** umieszczonego na tylnej ściance jonometru podłączyć elektrodę chlorkową, a do gniazda **Gnd** podłączyć elektrodę odniesienia.

2. Sporządzenie prostej wzorcowej.

a) włączyć jonometr przyciskiem .

b) sprawdzić czy jonometr znajduje się w trybie pomiaru SEM – świeci się czerwona dioda obok przycisku . Przejście w tryb pomiaru SEM następuje przez naciśnięcie przycisku .

UWAGA: ELEKTRODĘ PRZED ZANURZENIEM DO ROZTWORU NALEŻY OPŁUKAC WODĄ DESTYLOWANĄ I OSUSZYĆ LIGNINĄ.

c) elektrodę jonoselektywną i NEK zanurzyć w roztworze wzorcowym o stężeniu $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, poczekać aż wskazania jonometru ustabilizują się i zapisać wynik w tabeli.

d) analogicznie jak w punkcie c) powtórzyć pomiary dla kolejnych roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach $1 \cdot 10^{-3}$ -1 mol/l.

3. Pomiar stężenia jonów chlorkowych w wodzie wodociągowej.

W pobranej wodzie wodociągowej zanurzyć elektrodę chlorkową oraz elektrodę odniesienia i wykonać pomiar SEM analogicznie jak w przypadku wyznaczania prostej wzorcowej (punkt 2c-d).


4. Pomiar stężenia jonów chlorkowych w próbkach naturalnych.

Do zlewki wlać badaną próbkę i wykonać pomiar SEM analogicznie jak w przypadku wyznaczania prostej wzorcowej (punkt 2c-d).

Zakończenie ćwiczenia

1. Uzyskane wyniki skonsultować z prowadzącym zajęcia.

2. Po akceptacji wyników, roztwory należy wylać do przeznaczonego do tego pojemnika na odpady.

3. Wykorzystane szkło laboratoryjne (kolby, korki, zlewki, bagietki, PIPETY!!!) dokładnie umyć wodą destylowaną.
4. Elektrody opłukać wodą destylowaną, osuszyć ligniną i następnie zanurzyć w odpowiednich roztworach.
5. Tryskawkę napelnić wodą destylowaną.
6. Posprzątać stanowisko pracy.
7. Wyłączyć jonometr przyciskiem .

Opracowanie wyników

1. Sporządzić wykresy zależności SEM ogniwa od ujemnego logarytmu z aktywności jonów sodowych i chlorkowych czyli $SEM = f(pNa)$ i $SEM = f(pCl)$.
2. Korzystając z otrzymanych prostych wzorcowych wyznaczyć stężenie jonów sodowych i chlorkowych w wodzie wodociągowej, próbce naturalnej oraz współczynniki nachylenia prostych $\frac{\Delta SEM}{\Delta pNa}$ i $\frac{\Delta SEM}{\Delta pCl}$.

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.

15P. POTENCJOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE MIESZANINY KWASÓW SOLNEGO I ORTOFOSFOROWEGO(V)

Różnica w mocy kwasów solnego (kwas mocny) i fosforowego(V), którego stałe dysocjacji wynoszą $pK_{a_1} = 2.12$, $pK_{a_2} = 7.21$ i $pK_{a_3} = 12.32$ pozwala na oznaczenie zawartości obu kwasów w mieszaninie na drodze miareczkowania alkacymetrycznego. Przy miareczkowaniu jony wodorowe pochodzące od kwasu solnego odmiareczkują się razem z jonami wodorowymi pochodzącymi z pierwszego stopnia dysocjacji kwasu fosforowego (V).

W klasycznym miareczkowaniu alkacymetrycznym punkt końcowy określa się wizualnie na podstawie zmiany zabarwienia odpowiedniego wskaźnika. W miareczkowaniu potencjometrycznym punkt końcowy (PK) wyznacza się na podstawie wywołanych kolejnymi porcjami dodawanego titranta zmian SEM ogniwa zanurzonego w badanym roztworze. Ogniwo najczęściej stanowi tzw. kombinowana elektroda szklana składająca się ze szklanej odwracalnej względem jonów wodorowych elektrody wskaźnikowej i chlorosrebrowej elektrody odniesienia.

Miernik (pH-metr) do którego podłączone są elektrody można ustawić tak, aby zamiast SEM ogniwa wskazywał pH roztworu miareczkowanego. Z otrzymanych wyników sporządza się wykres przedstawiający zależność mierzonej SEM lub pH roztworu od objętości dodanego titranta ($SEM = f(V_T)$ lub $pH = f(V_T)$).

W celu określenia zawartości analitu korzystając z otrzymanych wyników należy określić PK miareczkowania. Można to wykonać za pomocą metod:

- graficznej,
- kół współśrodkowych Tubbsa,
- pierwszej pochodnej,
- drugiej pochodnej.

Celem ćwiczenia jest określenie przebiegu zmian potencjału elektrody szklanej, mierzonego względem nasyconej elektrody chlorosrebrnej jako elektrody odniesienia, podczas miareczkowania mieszaniny dwóch kwasów roztworem wodorotlenku sodu oraz oznaczenie zawartości tych kwasów w badanym roztworze.

Odczynniki

roztwór kwas fosforowy(V) o stężeniu $c(H_3PO_4) \approx 0.1 \text{ mol/l}$

kwas solny o stężeniu $c(HCl) \approx 0.1 \text{ mol/l}$

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



roztwór buforowy o znanym pH

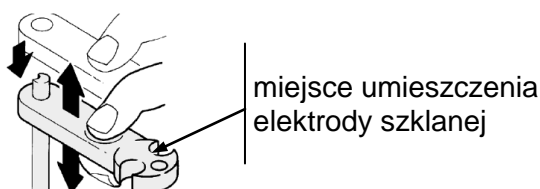
Aparatura i sprzęt laboratoryjny

zlewka o pojemności 150 ml	1 szt.
pipeta jednomiarowa o pojemności 10 ml	2 szt.
naczynko na roztwór buforowy – zlewka 50 ml	1 szt.
cyllinder o pojemności 100 ml	1 szt.
pH-metr typ N-517	
titrator TITRONIC 96	
kombinowana elektroda szklana do pomiaru stężenia jonów wodorowych	
mieszadło magnetyczne	
bączek do mieszadła	

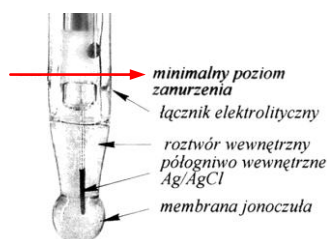
Wykonanie oznaczenia

UWAGA: PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZENIA NALEŻY PRZESTRZEGAĆ OZNACZEŃ (NUMERÓW) UMIESZCZONYCH NA SPRZĘCIE LABORATORYJNYM

1. Przygotowanie pH-metru do pracy i kalibracja elektrody szklanej.
 - a) włączyć pH-metr wciskając czerwony przycisk .
 - b) sprawdzić czy pH-metr znajduje się w trybie pomiaru pH – wciśnięty przycisk .
 - c) elektrodę szklaną umieścić w otworze na ramieniu statywu titratora, a następnie opłukać ją wodą destylowaną i osuszyć lignią.



- d) naczynko napęlnić roztworem buforowym o znanym pH, postawić na mieszadle titratora, a następnie przyciskając fioletowy przycisk na ramieniu statywu zanurzyć elektrodę w roztworze na odpowiednią głębokość.



- e) poczekać aż wskazania pH-metru ustabilizują się i ustawić pokrętkiem kalibracji wartość pH odpowiadającą roztworowi buforowemu.
- f) podnieść ramię statywu, zdjęć naczynie z buforem, a następnie opłukać i osuszyć elektrodę.

2. Miareczkowanie mieszaniny kwasu fosforowego(V) i kwasu solnego.

- do zlewki o pojemności 150 ml odmierzyć dokładnie 10 ml roztworu kwasu ortofosforowego(V) i 10 ml kwasu solnego. Roztwór w zlewce rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości ok. 100 ml.
- włączyć titrator TITRONIC 96 przyciskiem **0/I** znajdującym się na tylnej ściance urządzenia. Jeżeli biureta nie jest napełniona nastąpi jej automatyczne napełnienie.
- w przygotowanym roztworze umieścić bączek, postawić zlewkę na płytce mieszadła i opuścić ramię statywu tak, aby zanurzyć elektrodę i rurkę dozującą titrant na odpowiednią głębokość.
- pokrętem włączyć mieszadło, wyregulować położenie zlewki oraz ustawić prędkość mieszania tak, aby roztwór nie rozchłapywał się i bączek nie uderzał o ścianki naczynia.
- naciskając fioletowy przycisk myszy dozować odpowiednie porcje titranta zgodnie z wytycznymi prowadzącego. Wyniki notować w tabeli:

V_{NaOH} [ml]	pH

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.

- po zakończeniu miareczkowania elektrodę opłukać, osuszyć i umieścić w naczyniu, z którego została wyjęta. Opłukać i osuszyć rurkę dozującą titrant.
- napełnić biuretę titratora roztworem titranta przyciskając przez ok. 2 s szary przycisk myszy. Wskazania wyświetlacza zostaną automatycznie wyzerowane, następnie wyłączyć go przyciskiem **0/I**.

Zakończenie ćwiczenia

- Zanotować w arkuszu sprawozdania stężenia użytych roztworów.
- Uzyskane wyniki skonsultować z prowadzącym zajęcia.
- Roztwory należy wylać do przeznaczonego do tego pojemnika na odpady.
- Wykorzystane szkło laboratoryjne (pipety, zlewki) dokładnie umyć wodą destylowaną.
- Tryskawkę napełnić wodą destylowaną.
- Posprzątać stanowisko pracy.
- Wyłączyć pH-metr.

Opracowanie wyników

1. Wykonać wykres zależności pH od objętości dodanego roztworu NaOH ($\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$).
2. Znaleźć punkty końcowe miareczkowania co najmniej dwoma sposobami (np. metodą kół współśrodkowych Tubbsa i metodą pierwszej pochodnej).
3. Obliczyć zawartość kwasu solnego i kwasu ortofosforowego (V) w analizowanym roztworze.
4. Porównać zawartości kwasów uzyskane z wyników z ilościami pobranymi do miareczkowania i wyjaśnić przyczyny ewentualnych różnic.
5. Napisać równania reakcji zachodzących w roztworze.

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.

18P. POTENCJOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE MIESZANINY JONÓW CHLORKOWYCH, BROMKOWYCH I JODKOWYCH

Mała rozpuszczalność oraz duża różnica tych wartości dla jodku srebra ($pK_{so}=16.1$), bromku srebra ($pK_{so}=12.3$) i chlorku srebra ($pK_{so}=9.8$) pozwala na uzyskanie trzech wyraźnych skoków potencjału podczas miareczkowania potencjometrycznego mieszaniny jonów jodkowych, bromkowych i chlorkowych.

W klasycznym miareczkowaniu strąceniowym punkt końcowy określa się wizualnie. W miareczkowaniu potencjometrycznym punkt końcowy wyznacza się na podstawie wywołanych kolejnymi porcjami dodawanego titranta zmian SEM ogniwa zanurzonego w badanym roztworze. Ogniwo składa się z elektrody wskaźnikowej, której potencjał zależy od stężenia któregoś z jonów biorących udział w reakcji strąceniowej i elektrody odniesienia (np. nasyconej elektrody kalomelowej - NEK). Z otrzymanych wyników sporządza się wykres przedstawiający zależność mierzonej SEM od objętości dodanego titranta ($SEM = f(V_T)$).

W celu określenia zawartości analitu korzystając z otrzymanych wyników należy znaleźć punkt końcowy miareczkowania. Można to wykonać za pomocą metod:

- graficznej,
- kół współśrodkowych Tubbsa,
- pierwszej pochodnej,
- drugiej pochodnej.

Celem ćwiczenia jest określenie przebiegu zmian potencjału elektrody srebrnej, mierzonego względem nasyconej elektrody kalomelowej jako elektrody odniesienia, podczas miareczkowania mieszaniny jonów jodkowych, bromkowych i chlorkowych roztworem azotanu (V) srebra (I) oraz oznaczenie zawartości tych jonów w badanym roztworze.

Odczynniki

mieszanina chlorku sodu, jodku potasu i bromku sodu o stężeniach $c(\text{NaCl}, \text{KI}, \text{NaBr}) = 0.03 \text{ mol/l}$

roztwór azotan (V) baru o stężeniu 5% (m/m)

roztwór azotanu (V) srebra o stężeniu $c(\text{AgNO}_3) = 0.05 \text{ mol/l}$

nasycony roztwór azotanu (V) potasu

Aparatura i sprzęt laboratoryjny


pipeta jednomiarowa o pojemności 10 ml	1 szt.
pipeta jednomiarowa o pojemności 25 ml	1 szt.
pipeta wielomiarowa o pojemności 25 ml	1 szt.
zlewka 250 ml	1 szt.
biureta automatyczna <i>Burette Digital III</i>	

miernik potencjometryczny
elektroda srebrna
nasycona elektroda kalomelowa
naczynko klucza elektrolitycznego z porowatą membraną
mieszadło magnetyczne
bączek do mieszadła

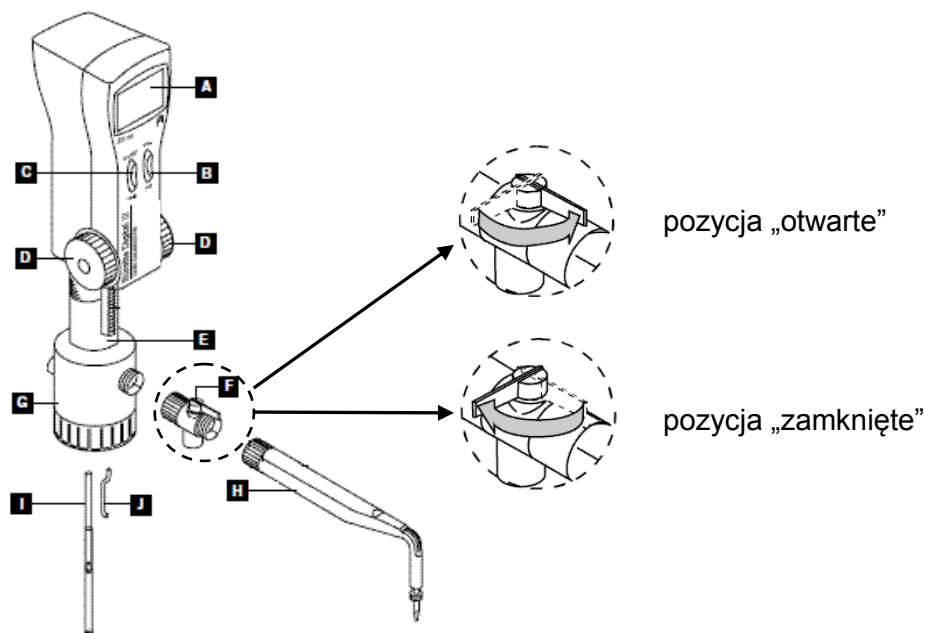
Wykonanie ćwiczenia

UWAGA: PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZENIA NALEŻY PRZESTRZEGAĆ OZNACZEŃ (NUMERÓW) UMIESZCZONYCH NA SPRZĘCIE LABORATORYJNYM

1. Przygotowanie miernika do pracy

- naczynko klucza elektrolitycznego napełnić do ok. $\frac{3}{4}$ objętości nasyconym roztworem azotanu (V) potasu i umieścić w nim opłukaną i osuszoną nasyconą elektrodę kalomelową (NEK).
- elektrodę srebrną podłączyć do gniazda **G** miernika, a NEK do gniazda **R**.
- włączyć miernik wciskając przycisk .

2. Przygotowanie biurety *Burette Digital III* do pracy



- biuretę umieścić na butelce z roztworem titranta i dobrze ją dokręcić za pomocą pierścienia blokującego **G**. Pod rurką miareczkującą **H** postawić puste naczynie.
- sprawdzić czy zawór **F** znajduje się w pozycji „otwarte”, a przycisk **B** w pozycji **Fill**.
- kręcąc pokrętką **D** do góry napełnić cylinder biurety **E** titrantem.

UWAGA! Jeżeli wraz z titrantem nabiera się pęcherz powietrza należy przekręcić zawór **F w pozycję „zamknięte” i opróżnić biuretę kręcąc pokrętką **D** do dołu. Następnie ponownie napełnić biuretę i przekręcić zawór **F** w pozycję „otwarte”.**

- c) po napełnieniu biurety titrantem kręcąc pokrętkiem **D** do dołu przepłukać rurkę miareczkującą **H** titrantem i „wypchnąć” z niej ewentualne pęcherze powietrza.
- d) napełnić ponownie biuretę roztworem titranta i ustawić przycisk **B** w pozycji **Tit**.

3. Miareczkowanie mieszaniny jonów jodkowych, bromkowych i chlorkowych

- a) do zlewki odmierzyć dokładnie 10 ml mieszaniny jonów jodkowych, bromkowych i chlorkowych oraz 25 ml roztworu azotanu (V) baru. Roztwór w zlewce rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości ok. 100 ml.
- b) w przygotowanym roztworze umieścić bączek, elektrodę srebrową i klucz elektrolityczny zawierający elektrodę odniesienia.
- c) postawić zlewkę na płytce mieszadła i wyregulować jej położenie tak, aby wirujący bączek nie uderzał o elektrody i ścianki naczynia oraz nie powodował rozchlapywania roztworu.
- d) rurkę dozującą titrant zanurzyć w przygotowanym roztworze i włączyć biuretę naciskając przycisk **C** w pozycji **On/Off**. Na wyświetlaczu **A** powinna pojawić się wartość 00.00.

UWAGA! Jeżeli na wyświetlaczu **A nie wyświetla się 00.00 biuretę należy wyzerować przestawiając przycisk **C** w pozycję **Clear**. Po wyzerowaniu biurety przejść w pozycję **On/Off**.**

- e) upewnić się czy przycisk **B** znajduje się w pozycji **Tit** i kręcąc pokrętkiem **D** w dół dodawać z biurety kolejne porcje titranta, zgodnie z zaleceniami prowadzącego zajęcia (KONIECZNA KONSULTACJA).

Otrzymane wyniki zapisać w tabeli:

V_{AgNO_3} [ml]	SEM [mV]

UWAGA! Jeżeli między kolejnymi porcjami titranta nastąpi przerwa dłuższa niż 2 min. biureta wyłączy się automatycznie. Należy ją włączyć naciskając przycisk **C w pozycji **On/Off**. Na wyświetlaczu **A** wyświetli się ostatnio dodana objętość titranta.**

- f) jeżeli w trakcie miareczkowania w rurce dozującej titrant pojawi się pęcherz powietrza, miareczkowanie należy przerwać, a następnie:
- przycisk **B** ustawić w pozycję **Fill**,
 - rurkę dozującą titrant wyjąć z roztworu miareczkowanego i skierować do naczynia na zlewki,
 - kręcąc pokrętkiem **D** do dołu wypchnąć z rurki dozującej pęcherz powietrza.

UWAGA! ZWRÓĆ UWAGĘ, ABY NIE OPRÓŻNIĆ CAŁEJ BIURETY, ILOŚĆ WYPCHNIĘTEGO TITRANTA PODCZAS USUWANIA PĘCHERZA POWINNA BYĆ MOZLIWIE JAK NAJMNIEJSZA

- ponownie zanurzyć rurkę dozującą titrant do roztworu miareczkowanego, przycisk **B** ponownie ustawić w pozycję Titr., kontynuować miareczkowanie.
- g) po zakończeniu miareczkowania elektrody i naczynko klucza elektrolitycznego opłukać i osuszyć lignią. NEK umieścić w naczyniu, z którego została wyjęta. Biuretę wyłączyć naciskając przycisk **C** w pozycji On/Off.

4. Mycie biurety

- a) biuretę odkręcić za pomocą pierścienia blokującego **G**, zdjąć z butelki zawierającej titrant i zakręcić na butelce zawierającej wodę destylowaną.
- b) przycisk **B** ustawić w pozycji **Fill** i powtórzyć 3-krotnie proces napełniania i opróżniania biurety w celu jej dokładnego umycia.
- c) zdjąć biuretę z butelki z wodą, wyjąć rurkę pobierającą titrant **I** i rurkę recyrkulacyjną **J**. Rurkę recyrkulacyjną **J** przepłukać wodą destylowaną. Obie rurki opróżnić z wody i ponownie umieścić w biurecie.

Zakończenie ćwiczenia

1. Zanotować w arkuszu sprawozdania stężenia użytych roztworów.
2. Uzyskane wyniki skonsultować z prowadzącym zajęcia.
3. Roztwór należy wylać do przeznaczonego do tego pojemnika na odpady. (UWAGA NA BĄCZEK!!!)
4. Wykorzystane szkło laboratoryjne (PIPETY, zlewki) dokładnie umyć wodą destylowaną.
5. Tryskawkę napełnić wodą destylowaną.
6. Posprzątać stanowisko pracy.
7. Wyłączyć miernik potencjometryczny.

Opracowanie wyników

1. Wykonać wykres zależności SEM od objętości dodanego roztworu AgNO_3 ($\text{SEM} = f(V_{\text{AgNO}_3})$).
2. Znaleźć punkty końcowe miareczkowania co najmniej dwoma sposobami (np. metodą kół współśrodkowych Tubbsa i metodą pierwszej pochodnej).
3. Napisać równania reakcji zachodzących w roztworze.
4. Obliczyć zawartość chlorków, bromków i jodków w analizowanym roztworze.
5. Porównać zawartości jonów uzyskane z wyników z ilościami pobranymi do miareczkowania i wyjaśnić przyczyny ewentualnych różnic.

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 baru działa szkodliwie po połknięciu,
- pozostałe roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu nie zostały sklasyfikowane jako szkodliwe.

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.

20P. KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE ALKACYMETRYCZNE KWASU SZCZAWIOWEGO AMONIAKIEM ORAZ CHLORKU AMONU WODOROTLENKIEM SODU

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 miareczkowani konduktometrycznego oraz oznaczenie zawartości badanej substancji w roztworze.

Odczynniki

roztwór amoniaku o stężeniu $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.2 \text{ mol/l}$

roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu $c(\text{NaOH}) = 0.2 \text{ mol/l}$

roztwór chlorku amonu o stężeniu $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.1 \text{ mol/l}$

roztwór kwasu szczawowego o stężeniu $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.1 \text{ mol/l}$

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

biureta o pojemności 25 ml z podziałką co 0.1 ml	1 szt.
pipety jednomiarowe pojemności 20 ml	3 szt.
lejek do napełniania biurety	1 szt.
zlewka pojemności 150 ml	2 szt.
cylinder miarowy 100 ml	1 szt.
mieszadło magnetyczne	
bączek do mieszadła	
konduktometr CPC-505 z czujnikiem konduktometrycznym EC-60	

Wykonanie ćwiczenia

UWAGA: PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZENIA NALEŻY PRZESTRZEGAĆ OZNACZEŃ (NUMERÓW) UMIESZCZONYCH NA SPRZĘCIE LABORATORYJNYM

1. Przygotowanie konduktometru do pracy.

a) czujnik konduktometryczny wyjąć z plastikowego pojemnika, opłukać wodą destylowaną i dobrze osuszyć ligniną. Zakrętkę pojemnika przesunąć w górę tak, aby podczas miareczkowania nie zanurzać jej w roztworze.

b) włączyć konduktometr przyciskiem .

2. Przeprowadzenie miareczkowania.

a) przy pomocy lejka napęlić biuretę roztworem titranta. Podczas ustawiania zerowej objętości biurety sprawdzić czy w jej końcówce nie znajdują się pęcherzyki powietrza.

b) do zlewki o pojemności 150 ml odmierzyć dokładnie 20 ml analizowanego roztworu. Odmierzyć cylindrem 80 ml wody destylowanej i wlać ją do zlewki z analitem.

c) w przygotowanym roztworze umieścić bączek mieszadła magnetycznego, postawić zlewkę na płytce mieszadła. Po włączeniu mieszadła, wyregulować położenie zlewki tak, aby roztwór nie rozchlapwał się i bączek nie uderzał o ścianki naczynia.

d) w roztworze zanurzyć czujnik konduktometryczny tak, aby nie dotykał dna i ścianek naczynia oraz aby nie uderzał o niego wirujący bączek.

e) sprawdzić czy w celce czujnika nie znajdują się pęcherzyki powietrza. Pęcherzyki usuwa się poprzez wyjęcie czujnika z roztworu i ponowne go zanurzenie.

f) miareczkować badany roztwór dodając z biurety po 0.5 ml titranta do osiągnięcia objętości 15 lub 25 ml w zależności od badanego analitu. 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 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]

g) po zakończeniu miareczkowania czujnik konduktometryczny opłukać wodą, osuszyć i umieścić w pojemniku, z którego został wyjęty.

Zakończenie ćwiczenia

1. Zanotować w arkuszu sprawozdania stężenia użytych roztworów.
2. Uzyskane wyniki skonsultować z prowadzącym zajęcia.
3. Roztwory należy wylać do przeznaczonego do tego pojemnika na odpady. (UWAGA NA BĄCZEK!!!)
4. Wykorzystane szkło laboratoryjne (PIPETY, zlewki, biuretę) dokładnie umyć wodą destylowaną.
5. Tryskawkę napelnić wodą destylowaną.
6. Posprzątać stanowisko pracy.
7. Wyłączyć konduktometr.

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 oznaczanej 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 amoniaku, i wodorotlenku sodu wykorzystywane w ćwiczeniu działają drażniąco na skórę, oczy i błony śluzowe,
 - pozostałe roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu nie zostały sklasyfikowane jako szkodliwe.
4. Pierwsza pomoc:
 - w razie kontaktu ze skórą: spłukać dużą ilością wody.

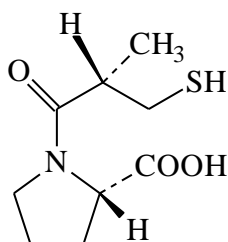
- w razie kontaktu z oczami: przepłukać dużą ilością wody, przy szeroko otwartej powiece, usunąć soczewki kontaktowe jeśli są.
- w przypadku wystąpienia podrażnień skontaktować się z lekarzem.
- w razie spożycia: przepłukać usta wodą, podać do wypicia niewielką ilość wody i skontaktować się z lekarzem.

TLC1 SPRAWDZENIE TOŻSAMOŚCI SUBSTANCJI CZYNNEJ I CZYSTOŚCI LEKU

CAPTOPRIL METODĄ CHROMATOGRAFII CIENKOWARSTWOWEJ

Ćwiczenie ma na celu zapoznanie studenta z techniką chromatografii cienkowarstwowej (z ang. *Thin Layer Chromatography* - TLC) oraz sprawdzenie tożsamości substancji czynnej i czystości leku o nazwie *CAPTOPRIL*.

Substancją czynną w leku *CAPTOPRIL* jest (S)-1-(3-merkapto-2-metylo-1-oksopropyl)-L-prolina (nazwa zwyczajowa: kaptopryl) o wzorze strukturalnym:



W celu przeprowadzenia analizy przygotowuje się roztwór zawierający badany lek oraz trzy roztwory wzorcowe (zawierające kaptopryl) o stężeniach:

- odpowiadającym stężeniu substancji w roztworze badanym (roztwór wzorcowy 1),
- pięćdziesiąt razy mniejszym od stężenia substancji w roztworze badanym (roztwór wzorcowy 2),
- dwieście razy mniejszym od stężenia substancji w roztworze badanym (roztwór wzorcowy 3).

Sprawdzenie tożsamości (identyfikacja) substancji polega na porównaniu wartości współczynników opóźnienia R_F obliczonych dla: plamki pochodzącej od próbki badanej i plamki pochodzącej od roztworu wzorca o stężeniu odpowiadającym stężeniu substancji w roztworze badanym (roztwór 1). Wartość R_F plamki otrzymanej z roztworu badanego powinna odpowiadać R_F plamki otrzymanej dla roztworu wzorcowego. Wielkość i intensywność zabarwienia plamki dla roztworu badanego powinna być porównywalna z wielkością i intensywnością zabarwienia plamki dla roztworu wzorcowego 1.

Sprawdzenie czystości polega na porównaniu plamek otrzymanych dla roztworów wzorcowych 2 i 3 z dodatkowymi plamkami (jeżeli się pojawiają) pochodzącymi od zanieczyszczeń obecnych w leku. Pojedyncza plamka nie powinna być większa, a jej zabarwienie nie powinno być intensywniejsze niż otrzymane dla plamki z roztworu wzorcowego 3. Suma wielkości i intensywności zabarwienia wszystkich dodatkowych plamek nie powinna być natomiast większa od wielkości i intensywności zabarwienia plamki pochodzącej od roztworu 2. Stężenie pojedynczego zanieczyszczenia nie przekracza wtedy 0.5%, a suma wszystkich zanieczyszczeń 2% zawartości składnika aktywnego w leku.

Składniki analizowanej w ćwiczeniu próbki są bezbarwne, należy więc przeprowadzić ich wizualizację. Chromatogram wywołuje się wystawiając go na działanie par jodu, który powoduje utlenienie badanego związku, dzięki czemu możliwa jest interpretacja otrzymanych wyników rozdzielania chromatograficznego.

Odczynniki

toluen do HPLC,

kwasy octowe i lodowate do HPLC,

metanol do HPLC,

kaptopryl – wzorzec do pobrania u prowadzącego zajęcia,

preparat farmaceutyczny *CAPTOPRIL* 25 mg (Jefa Jelenia Góra) - do pobrania u prowadzącego zajęcia.

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

kolby miarowe pojemności 5 ml	4 szt.
pipeta wielomiarowa o pojemności 10 ml	2 szt.
pipeta wielomiarowa o pojemności 5 ml	1 szt.
mikropipeta automatyczna pojemności 0.5-10 μ l	1 szt.
mikropipeta automatyczna pojemności 20-200 μ l	1 szt.
zlewka o pojemności 30 ml	1 szt.
naczynka wagowe	2 szt.
moździerz	1 szt.
łopatka	1 szt.
lejek (mały)	2 szt.
waga analityczna	1 szt.
probówki eppendorfskie o pojemności 1,5 ml	4 szt.
pipetka plastikowa	1 szt.
płytki aluminiowe pokryte żelazem krzemionkowym (5x10 cm)	1 szt.
komora jodowa	1 szt.
komora chromatograficzna	1 szt.
wirówka	1 szt.
płuczka ultradźwiękowa	1 szt.
nożyczki	
linijka	

Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotowanie komory chromatograficznej

- przygotowanie fazy ruchomej: do komory chromatograficznej odmierzyć toluen i kwasy octowe i lodowate i metanol w stosunku objętościowym 7.5 : 2.5. Roztwór dobrze wymieszać;
- przykryć komorę szklaną płytką.

2. Przygotowanie roztworów wzorcowych

ROZTWÓR WZORCOWY 1 - roztwór kaptoprylu o stężeniu 20 mg/ml: odważyć 0.10 g kaptoprylu. Naważkę przenieść ilościowo do kolbki o pojemności 5 ml, rozpuścić w ok. 2.5 ml metanolu i uzupełnić kolbkę metanolem do kreski.

ROZTWÓR WZORCOWY 2 – roztwór kaptoprylu o stężeniu 0.4 mg/ml: pobrać 200 μ l roztworu wzorcowego 1 i przenieść go do kolbki miarowej o pojemności 5 ml, a następnie uzupełnić ją metanolem do kreski.

ROZTWÓR WZORCOWY 3 – roztwór kaptoprylu o stężeniu 0.1 mg/ml: pobrać 50 μ l roztworu wzorcowego 1 i przenieść go do kolby miarowej o pojemności 5 ml, a następnie uzupełnić ją metanolem do kreski.

3. Przygotowanie roztworu badanego - CAPTOPRIL 25 mg

- rozetrzeć w moździerzu 5 tabletek leku i odważyć 0.48 g (ilość odpowiadająca 100 mg substancji czynnej).
- naważkę przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 5 ml, dodać ok. 2.5 ml metanolu i całość wytrząsać przez około 5 min w płuczce ultradźwiękowej. Kolbkę dopełnić metanolem do kreski.
- dwie probówki typu Eppendorf o pojemności 1.5 ml napełnić przygotowanym roztworem, dobrze zakryć korkiem i umieścić w wirówce w miejscach naprzeciwko siebie (np. jedną probówkę włożyć do rotatora w pozycję 1, drugą kolbkę w pozycję 13). Roztwór odwirować z szybkością 6000 cpm przez 3 min.
- analizować roztwór nad osadem.

4. Przygotowanie płytki chromatograficznej:

UWAGA: PODCZAS PRACY Z PŁYTKĄ CHROMATOGRAFICZNĄ NALEŻY UWAŻAĆ, ABY NIE USZKODZIĆ POWIERZCHNI SORBENTU.

- na płytce o wymiarach (5x10) cm zaznaczyć cienko ołówkiem linię startu na wysokości 1 cm od dołu płytki;
- od linii startu odmierzyć ośmiocentymetrową drogę migracji (linia końca);
- na linii startu bardzo delikatnie zaznaczyć ołówkiem 4 punkty w odległości 1 cm od siebie. Na punkty te nanoszone będą roztwory;
- na zaznaczone na linii startu punkty, nanieść kolejno porcjami przy użyciu mikropipety po 5 μ l roztworów wzorcowych i roztworu badanego. Ponieważ nie jest wskazane jednorazowe naniesienie całej objętości 5 μ l, roztwory nanosi się dozując kilkakrotnie niewielkie porcje z końcówki mikropipety. Po naniesieniu każdej porcji płytkę lekko suszy się w strumieniu ciepłego powietrza w celu odparowania rozpuszczalnika.
- nad linią końca zaznaczyć ołówkiem numery nanoszonych roztworów;

- f) umieścić płytkę w komorze chromatograficznej w celu rozwinięcia chromatogramu (pod wyciągiem),
- g) obserwować czoło rozpuszczalnika; kiedy pokona ono drogę do linii końca (8 cm) wyjąć płytkę z komory i wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza.
5. Rozwinięty chromatogram umieścić w komorze jodowej do momentu pojawienia się widocznych plamek. Następnie płytkę ostrożnie wyjąć z komory i zakreślić delikatnie ołówkiem widoczne plamki.

Zakończenie ćwiczenia

1. Roztwory z kolbek oraz komry chromatograficznej wylać do pojemnika na odpady organiczne.
2. Wykorzystywane w ćwiczeniu końcówki pipet oraz eppendorfkki wyrzucić do pojemników na odpady.
3. Kolbki i naczynka wagowe należy umyć etanolem skażonym (NIE UŻYWAĆ WODY).
4. Posprzątać stanowisko pracy.

Opracowanie wyników

1. Wyznaczyć wartość współczynników R_f

$$R_f = \frac{A}{B}$$

gdzie:

R_f – określa stosunek drogi migracji substancji chromatografowanych (od punktu startu do środka plamki – A) do drogi przebytej przez fazę ruchomą (od linii startu do czoła fazy ruchomej – B), gdzie B w tym przypadku wynosi 8 cm.

2. Zinterpretować otrzymane wyniki.

Środki ostrożności

1. W trakcie wykonywania ćwiczenia student powinien nosić odzież ochronną.
2. **Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami. Praca z rozpuszczalnikami organicznymi i stężonym kwasem powinna być wykonywana przy włączonym wyciągu.**
3. Identyfikacja zagrożeń:
 - kaptopryl może powodować podrażnienia oczu i być szkodliwy po spożyciu,
 - toluen działa drażniąco na skórę i oczy oraz szkodliwie podczas wdychania i po spożyciu,
 - metanol działa drażniąco na skórę i oczy oraz toksycznie podczas wdychania, kontaktu ze skórą i po spożyciu.
 - lodowaty kwas octowy powoduje poważne uszkodzenia oczu, w kontakcie ze skórą powoduje oparzenia, działa szkodliwie podczas wdychania, kontaktu ze skórą i po spożyciu.
4. Pierwsza pomoc:
metanol
 - w razie kontaktu ze skórą: bezzwłocznie zasięgnąć porady medycznej, spłukać dużą ilością wody przez co najmniej 10 minut, zdjąć skażoną odzież,

- w razie kontaktu z oczami: bezzwłocznie zasięgnąć porady medycznej, przepłukać dużą ilością wody przy szeroko otwartej powiece od czasu do czasu podnosząc górna i dolną powiekę, usunąć soczewki kontaktowe jeśli są, kontynuować płukanie przez co najmniej 10 minut,
- w razie dostania się do dróg oddechowych: bezzwłocznie zasięgnąć porady medycznej, zapewnić narażonej osobie dostęp do świeżego powietrza.

toluen i lodowaty kwas octowy

- w razie kontaktu ze skórą: spłukać dużą ilością wody przez co najmniej 10 minut, zdjąć skażoną odzież,
- w razie kontaktu z oczami: przepłukać dużą ilością wody przy szeroko otwartej powiece od czasu do czasu podnosząc górna i dolną powiekę, usunąć soczewki kontaktowe jeśli są,
- w razie dostania się do dróg oddechowych: zapewnić narażonej osobie dostęp do świeżego powietrza,
- w przypadku wystąpienia podrażnień skontaktować się z lekarzem.

K1A. KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE SIARCZANÓW(VI) W WODZIE KRANOWEJ

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.

Aniony siarczanowe(VI) SO_4^{2-} występują dość powszechnie, zarówno w wodach powierzchniowych jak i podziemnych. Głównym źródłem ich pochodzenia w wodach podziemnych jest ługowanie skał siarczanowych (gips, anhydryt, sole). Jony siarczanowe(VI) mogą dostawać się do płytkich wód podziemnych także w wyniku rozkładu i utleniania substancji organicznych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, które zawierają siarkę. Źródłem siarczanów w wyżej wymienionych wodach mogą też być opady np. tzw. "kwaśne deszcze". Jony SO_4^{2-} dostają się do wód powierzchniowych także ze ścieków przemysłowych czy źródeł zanieczyszczeń gospodarczo-bytowych. Polskie przepisy sanitarne określają, że woda do picia nie może zawierać więcej niż 200 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$.

Celem ćwiczenia jest zbadanie przebiegu krzywej strąceniowego miareczkowania konduktometrycznego jonów SO_4^{2-} za pomocą octanu baru oraz wyznaczenie ich stężenia w wodzie wodociągowej.

Odczynniki

roztwór octanu baru $c(\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0.002 \text{ mol/l}$

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

biureta o pojemności 25 ml z podziałką co 0.1 ml	1 szt.
pipeta jednomiarowa o pojemności 20 ml	1 szt.
zlewka pojemności 150 ml	1 szt.
cyylinder miarowy o pojemności 100 ml	1 szt.
konduktometr CC-401 z czujnikiem konduktometrycznym EC-60	

Wykonanie ćwiczenia

**UWAGA: PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZENIA NALEŻY PRZESTRZEGAĆ OZNACZEŃ
(NUMERÓW) UMIESZCZONYCH NA SPRZĘCIE LABORATORYJNYM**

1. Przygotowanie próbki wody wodociągowej.

- do 3 zlewek o pojemności 150 ml odmierzyć cylindrem miarowym 100 ml wody wodociągowej.
- zlewki umieścić na maszynie elektrycznej, wygotować wodę do objętości około 50 ml i ostudzić całość do temperatury pokojowej.
- do każdego roztworu dodać 20 ml etanolu oraz taką objętość wody destylowanej, aby całkowita objętość roztworu miareczkowanego wynosiła 100 ml.

2. Przeprowadzenie miareczkowania.

- przy pomocy lejka napełnić biuretę roztworem $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Podczas ustawiania zerowej objętości biurety sprawdzić czy w jej końcówce nie znajdują się pęcherzyki powietrza.
- w przygotowanym roztworze umieścić bączek mieszadła magnetycznego, postawić zlewkę na płytce mieszadła i wyregulować jej położenie tak aby roztwór nie rozchlapał się i bączek nie uderzał o ścianki naczynia.
- w roztworze zanurzyć czujnik konduktometryczny tak, aby nie dotykał dna i ścianek naczynia oraz aby nie uderzał o niego wirujący bączek.
- sprawdzić czy w celce czujnika nie znajdują się pęcherzyki powietrza. Pęcherzyki usuwa się poprzez wyjęcie czujnika z roztworu i ponowne go zanurzenie.
- miareczkować badany roztwór dodając z biurety po 0.5 ml titranta, aż do momentu gdy wartości przewodnictwa kolejnych 10 wyników będą zmieniały się w sposób wskazujący na całkowite zmiareczkowanie oznaczanych jonów. Po każdym dodatku titranta odczekać 1.5 min i zapisać wskazania konduktometru w tabeli:

V_{titranta} [ml]	przewodność [mS/cm]			poprawka (P)	przewodność · P [μS/cm]		
	1	2	3		1	2	3

- po wykonaniu 3 miareczkowań czujnik konduktometryczny opłukać wodą i osuszyć i umieścić w pojemniku z którego został wyjęty. Konduktometr wyłączyć naciskając przycisk **OFF**. Biuretę opróżnić z pozostałości titranta i przepłukać wodą.

Zakończenie ćwiczenia

- Zanotować w arkuszu sprawozdania stężenia użytych roztworów.
- Uzyskane wyniki skonsultować z prowadzącym zajęcia.
- Roztwory należy wylać do przeznaczonego do tego pojemnika na odpady. (UWAGA NA BĄCZEK!!!)
- Wykorzystane szkło laboratoryjne (PIPETY, zlewki, biuretę) dokładnie umyć wodą destylowaną.
- Tryskawkę napełnić wodą destylowaną.
- Posprzątać stanowisko pracy.

7. Wyłączyć konduktometr.

Opracowanie wyników

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

$$P = \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

gdzie:

V_1 - objętość roztworu miareczkowanego po dodaniu wody,

V_2 - objętość dodanego odczynnika miareczkującego.

2. Pomnożyć przez obliczoną poprawkę zmierzone wartości przewodności uzyskując wartość niezależną od zmiany objętości. Otrzymane wyniki zapisać w tabeli.

3. Z otrzymanych wyników miareczkowania jonów SO_4^{2-} za pomocą $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sporządzić wykresy zależności przewodności (wartość poprawiona) od objętości roztworu miareczkującego i wyznaczyć ich punkty końcowe.

4. Dla każdego miareczkowania obliczyć stężenie jonów SO_4^{2-} w wodzie wodociągowej. Czy uzyskane stężenia są

5. Korzystając z arkusza kalkulacyjnego *Excel* wykonać statystyczną ocenę wyników uzyskanych dla próbek wody kranowej - policzyć średnią dla 3 pomiarów ($n = 3$), odchylenie standardowe próbki s , względne odchylenie standardowe (*RSD*). Wartość współczynnika t-Studenta dla prawdopodobieństwa równego 95% (poziom istotności $\alpha = 0.05$) wynosi $t_{0.95} = 4.30$. Wyniki zapisać w tabeli:

Lp	stężenie SO_4^{2-} [mg/l]	wartość średnia \bar{x} [mg/l]	odchylenie standardowe próbki s [mg/l]	$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$ [%]	$\bar{x} \pm t_{0.95} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$ [mg/l]
1					
2					
3					

6. Czy zawartość oznaczanych jonów jest zgodna z przepisami sanitarnymi?

7. Napisać równanie reakcji zachodzącej w roztworach podczas miareczkowania jonów SO_4^{2-} za pomocą $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

8. Wyjaśnić przebieg uzyskanej krzywej miareczkowania konduktometrycznych.

9. Jaki jest cel wcześniejszego gotowania próbki wody i dodawania alkoholu podczas oznaczania stężenie jonów SO_4^{2-} w wodzie wodociągowej?

Środki ostrożności

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

2. Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.

3. Identyfikacja zagrożeń:

- roztwory azotanu niklu i octanu baru działają szkodliwie po połknięciu,
- pozostałe roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu nie zostały sklasyfikowane jako szkodliwe.

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.

21P. KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE KWASU FOSFOROWEGO(V) W COCA-COLI

Celem ćwiczenia jest zbadanie przebiegu zmian przewodnictwa roztworu podczas miareczkowania konduktometrycznego kwasu fosforowego(V) w Coca-Coli oraz oznaczenie jego zawartości i stężenia w napoju.

Odczynniki

roztwór amoniaku o stężeniu $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol/l}$

Coca-Cola

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

biureta pojemności 25 ml	1 szt.
zlewka pojemności 150 ml	1 szt.
cylinder miarowy pojemności 50 ml	1 szt.
konduktometr CPC-505 z czujnikiem konduktometrycznym EC-60	


Wykonanie ćwiczenia

UWAGA: PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZENIA NALEŻY PRZESTRZEGAĆ OZNACZEŃ (NUMERÓW) UMIESZCZONYCH NA SPRZĘCIE LABORATORYJNYM

1. Przygotowanie próbki Coca-Coli

- do 3 zlewek wlać odmierzone cylindrem po 50 ml Coca-Coli. Zlewki podgrzewać na maszynie elektrycznej przez 10 min w celu odgazowania roztworów.
- po odgazowaniu roztwory ostudzić i uzupełnić zlewki wodą destylowaną do objętości 100 ml.

1. Przygotowanie konduktometru do pracy.

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

2. Przeprowadzenie miareczkowania.

- przy pomocy lejka napełnić biuretę roztworem titranta. Podczas ustawiania zerowej objętości biurety sprawdzić czy w jej końcówce nie znajdują się pęcherzyki powietrza.
- w przygotowanym roztworze umieścić bączek mieszadła magnetycznego, postawić zlewkę na płycie mieszadła i wyregulować jej położenie tak aby roztwór nie rozchlapał się i bączek nie uderzał o ścianki naczynia.

- c) w roztworze zanurzyć czujnik konduktometryczny tak, aby nie dotykał dna i ścianek naczynia oraz aby nie uderzał o niego wirujący bączek.
- d) sprawdzić czy w celce czujnika nie znajdują się pęcherzyki powietrza. Pęcherzyki usuwa się poprzez wyjęcie czujnika z roztworu i ponowne go zanurzenie.
- e) miareczkować badany roztwór dodając z biurety po 0.2 ml titranta, aż do momentu gdy wartości przewodnictwa kolejnych 10 wyników będą zmieniały się nieznacznie. wskazując na całkowite zmiareczkowanie kwasu. Po każdym dodatku titranta odczekać aż wskazania konduktometru ustabilizują się i zapisać wynik w tabeli:

V_{titranta} [ml]	przewodność [mS/cm]			poprawka (P)	przewodność · P [μS/cm]		
	1	2	3		1	2	3

- f) po zakończeniu miareczkowania czujnik konduktometryczny opłukać wodą, osuszyć i umieścić w pojemniku, z którego został wyjęty. Biuretę opróżnić z pozostałości titranta i przepłukać wodą.

Zakończenie ćwiczenia

1. Zanotować w arkuszu sprawozdania stężenia użytych roztworów.
2. Uzyskane wyniki skonsultować z prowadzącym zajęcia.
3. Roztwory należy wylać do przeznaczonego do tego pojemnika na odpady. (UWAGA NA BĄCZEK!!!)
4. Wykorzystane szkło laboratoryjne (PIPETY, zlewki, biuretę) dokładnie umyć wodą destylowaną.
5. Tryskawkę napelnić wodą destylowaną.
6. Posprzątać stanowisko pracy.
7. Wyłączyć konduktometr.

Opracowanie wyników

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

$$P = \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

gdzie:

- V_1 - objętość roztworu miareczkowanego po dodaniu wody,
 V_2 - objętość dodanego odczynnika miareczkującego.

2. Pomnożyć przez obliczoną poprawkę zmierzone wartości przewodnictwa uzyskując wartość niezależną od zmiany objętości. Otrzymane wyniki zapisać w tabeli.

- Wykreślić wykresy zależności przewodnictwa (wartość poprawiona) od objętości roztworu miareczkującego i wyznaczyć punkty końcowe miareczkowania.
- Obliczyć zawartość (mg) kwasu fosforowego(V) w 50 ml Coca-Coli.
- Korzystając z arkusza kalkulacyjnego *Excel* wykonać statystyczną ocenę wyników uzyskanych dla próbek - policzyć średnią dla 3 pomiarów ($n = 3$), odchylenie standardowe próbki s , względne odchylenie standardowe (RSD). Wartość współczynnika t -Studenta dla prawdopodobieństwa równego 95% (poziom istotności $\alpha = 0.05$) wynosi $t_{0.95} = 4.30$. Wyniki zapisać w tabeli:

Lp	zawartość H_3PO_4 [mg]	wartość średnia \bar{x} [mg]	odchylenie standardowe próbki s [mg]	$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$ [%]	$\bar{x} \pm t_{0.95} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$ [mg]
1					
2					
3					

- Napisać równania reakcji zachodzących w roztworze podczas miareczkowania.
- Wyjaśnić przebieg krzywej wykonanego miareczkowania konduktometrycznego.

Środki ostrożności

- W trakcie wykonywania ćwiczenia student powinien nosić odzież ochronną.
- Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.**
- Identyfikacja zagrożeń:
 - roztwór amoniaku wykorzystywany w ćwiczeniu działa drażniąco na skórę, oczy i błony śluzowe,
 - pozostałe roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu nie zostały sklasyfikowane jako szkodliwe.
- 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.

9P. WYZNACZANIE SKŁADU KOMPLEKSU METODAMI YOE'A-JONESA I OSTROMYSLEŃSKIEGO-JOBA

Do najczęściej stosowanych metod określania składu kompleksów należą: metoda stosunków molowych nazywana inaczej metodą Yoe'a-Jonesa oraz metoda zmian ciągłych, znana także pod nazwą metody Ostromysleńskiego-Joba lub metodą serii izomolowych.

Metoda Yoe'a-Jonesa, prosta w wykonaniu i interpretacji sprowadza się do „miareczkowania fotometrycznego w stałej objętości” roztworu zawierającego jon metalu (M) roztworem zawierającym kompleksotwórczy ligand (L). Krzywa takiego miareczkowania przedstawiona jako funkcja:

$$A = f\left(\frac{c_L}{c_M}\right)$$

gdzie:

c_L - stężenie ligandu,

c_M - stężenie jonu metalu (z reguły stałe) w roztworze,

wykazuje charakterystyczny punkt załamania, odpowiadający stosunkowi stężeń $\frac{c_L}{c_M} = \frac{n}{m}$ składników kompleksu o składzie M_mL_n .

Metoda zmian ciągłych jest nieco bardziej złożona. Ustalenie składu kompleksu tą metodą polega na przygotowaniu dwóch izomolowych roztworów reagujących składników M i L o stężeniu c , a następnie na sporządzeniu serii roztworów o stałej sumarycznej objętości $V_M + V_L = \text{const.}$, natomiast o zmiennych objętościach roztworów poszczególnych składników. Zależność absorbancji przygotowanej w ten sposób serii roztworów, w funkcji składu, daje krzywą z charakterystycznym ekstremum, odpowiadającym składowi kompleksu.

Założmy, że w roztworze zachodzi reakcja:



w której z komponentów nieabsorbujących światła tworzy się jeden tylko kompleks spełniający prawo Lamberta-Beera. W celu ułatwienia dalszych rozważań założymy dodatkowo, że reakcja przebiega ilościowo do końca.

Jeżeli m moli substancji M oraz n moli ligandu L rozpuścić w pewnej objętości roztworu, to powstaje wtedy 1 mol kompleksu M_mL_n . W przypadku, gdy zmieszać p moli substancji M z ligandem L w ilości $(m + n - p)$ moli, to sumaryczna ilość moli substratów pozostanie nie zmieniona (zasada metody), zmieni się natomiast ilość moli kompleksu M_mL_n . Gdy $p < m$, substrat M związany jest całkowicie, pozostaje nadmiar niezwiązanego ligandu L, a ilość moli M_mL_n jest proporcjonalna do p . Jeżeli natomiast $p > m$, ilość moli M_mL_n maleje liniowo z p wzrastającym od m do $(m + n) - p$ - jest proporcjonalna do $(m + n - p)$. Wynika stąd, że kompleks o składzie M_mL_n uzyskuje maksymalne stężenie, gdy stosunek $\frac{p}{(m + n - p)}$

osiąga wartość $\frac{m}{n}$. Ułamki molowe dla M oraz dla L odpowiadające maksymalnemu stężeniu kompleksu

wynoszą odpowiednio $\frac{m}{m+n}$ i $\frac{n}{m+n}$.

Różnica w wielkości absorbancji pomiędzy wartością uzyskaną doświadczalnie, a wyznaczoną w punkcie przecięcia się wykreślonych prostych stycznych do wykresu jest miarą dysocjacji powstałego kompleksu $\alpha = \frac{\Delta A}{A}$

Celem ćwiczenia wyznaczenie składu kompleksu kobaltu (II) z nitrozo-R-solą w buforze octanowym o pH 5.6, oraz kompleksu żelaza (III) z kwasem sulfosalicylowym w środowisku kwasu chlorowego (VII) o stężeniu $c(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ mol/l}$.

Odczynniki

roztwór chlorku kobaltu(II) o stężeniu $c(\text{Co(II)}) = 0.001 \text{ mol/l}$

roztwór nitrozo-R-soli o stężeniu $c(nRs) = 0.001 \text{ mol/l}$

bufor octanowy pH 5.6, $c(\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}) = 2.5 \text{ mol/l}$

roztwór siarczanu(VI) żelaza(III) i amonu o stężeniu $c(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2) = 0.005 \text{ mol/l}$ w roztworze kwasu chlorowego(VII) o stężeniu $c(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ mol/l}$.

roztwór kwasu sulfosalicylowego o stężeniu $c(\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}) = 0.005 \text{ mol/l}$ w roztworze kwasu chlorowego(VII) o stężeniu $c(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ mol/l}$.

roztwór kwasu chlorowego(VII) o stężeniu $c(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ mol/l}$.

Aparatura i sprzęt laboratoryjny




kolby miarowe pojemności 10 ml	37 szt.
pipeta wielomiarowa pojemności 1 ml	1 szt.
pipeta wielomiarowa pojemności 2 ml	1 szt.
pipety wielomiarowe pojemności 5ml	2 szt.
Pipeta wielomiarowa pojemności 10 ml	1 szt.
Zlewka o pojemności 50 ml	2 szt.
Pipetka plastikowa	2 szt.
Spektrofotometr VIS z kuwetami o szerokości 1 cm	

Wykonanie ćwiczenia

UWAGA: PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZENIA NALEŻY PRZESTRZEGAĆ OZNACZEŃ (NUMERÓW) UMIESZCZONYCH NA SPRZĘCIE LABORATORYJNYM

* Dla $p < m$ ilość moli M_mL_n jest równa $\frac{p}{m}$, w przypadku $m < p < (m+n)$ wynosi $\frac{(m+n-p)}{n}$. W podanych warunkach $\frac{p}{m}$ i $\frac{(m+n-p)}{n}$ są mniejsze od jedności.

1. Przygotowanie spektrofotometru do pracy.

- a) włączyć spektrofotometr wiskając przycisk .
- b) aby przejść w tryb pomiaru absorbancji wcisnąć klawisz , a następnie klawisz  i odczekać, aż wyświetlacz będzie wskazywać wartość 0.000.

Wyznaczanie składu kompleksu żelaza (III) z kwasem sulfosalicylowym metodą Ostromysleńskiego-Joba.

1. Przygotowanie roztworów.

- a) do 21 kolbek miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć bardzo dokładnie podane w tabeli objętości roztworów soli żelaza (III) i kwasu sulfosalicylowego:


numer próbki	1	2	3	...	19	20	21
objętość Fe(III) [ml]	0.0	0.2	0.4	...	3.6	3.8	4.0
objętość kwasu sulfosalicylowego [ml]	4.0	3.8	3.6	...	0.4	0.2	0.0
absorbancja							

- b) zawartość kolbek uzupełnić do kreski roztworem kwasu chlorowego (VII) i dobrze wymieszać.
- c) odstawić kolbki na 30 min. w celu wytworzenia się kompleksu.

2. Pomiary absorbancji.

- a) kuwetę przepłukać roztworem nr 1, a następnie napełnić ją tym roztworem w $\frac{3}{4}$ objętości. Drugą kuwetę przepłukać, a następnie napełnić w $\frac{3}{4}$ objętości wodą destylowaną (odnośnik).

UWAGA: KUWETY CHWYTAĆ ZA OSZLIFOWANE ŚCIANKI.

- c) ścianki obu kuwet dobrze wytrzeć ligniną w celu usunięcia kropli cieczy i zanieczyszczeń, a następnie umieścić w celkach spektrofotometru.
- d) ustawić na spektrofotometrze długość fali $\lambda = 490$ nm za pomocą pokrętki zmiany długości fali.
- e) kuwetę z odnośnikiem przesunąć w pozycję pomiarową, wcisnąć klawisz  i odczekać, aż wyświetlacz będzie wskazywać wartość 0.000 – zerowanie spektrofotometru.
- f) w pozycję pomiarową przesunąć celkę z badanym roztworem, odczytać wartość absorbancji, a następnie wyłączyć ten roztwór z kuwety.

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

- g) analogicznie jak w punktach a-f zmierzyć absorbancję dla pozostałych roztworów.

Wyznaczenie składu kompleksu kobaltu(II) z nitrozo-R-solą metodą Yoe'a-Jonesa.

1. Przygotowanie roztworów.

- a) do piętnastu kolbek miarowych o pojemności 10 ml wprowadzić po 2 ml buforu octanowego, a następnie bardzo dokładnie odmierzone objętości roztworów soli kobaltu(II) oraz nitrozo-R-soli podane w tabeli:

numer próbki	1	2	3	...	13	14	15
objętość Co(II) [ml]	1	1	1	...	1	1	1
objętość nRs [ml]	0.0	0.4	0.8	...	4.8	5.2	5.6
absorbancja							

- b) Zawartość kolbek uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dobrze wymieszać.

- c) kolbki odstawić na 10 min. w celu wytworzenia się kompleksu.

2. Pomiar absorpcji.

- a) kuwetę przepłukać roztworem nr 1, a następnie napełnić ją tym roztworem w $\frac{3}{4}$ objętości. Drugą kuwetę przepłukać, a następnie napełnić w $\frac{3}{4}$ objętości wodą destylowaną (odnośnik).

UWAGA: KUWETY CHWYTAĆ ZA OSZLIFOWANE ŚCIANKI.

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

- d) ustawić na spektrofotometrze długość fali $\lambda = 530$ nm za pomocą pokrętki zmiany długości fali.

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

- f) 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

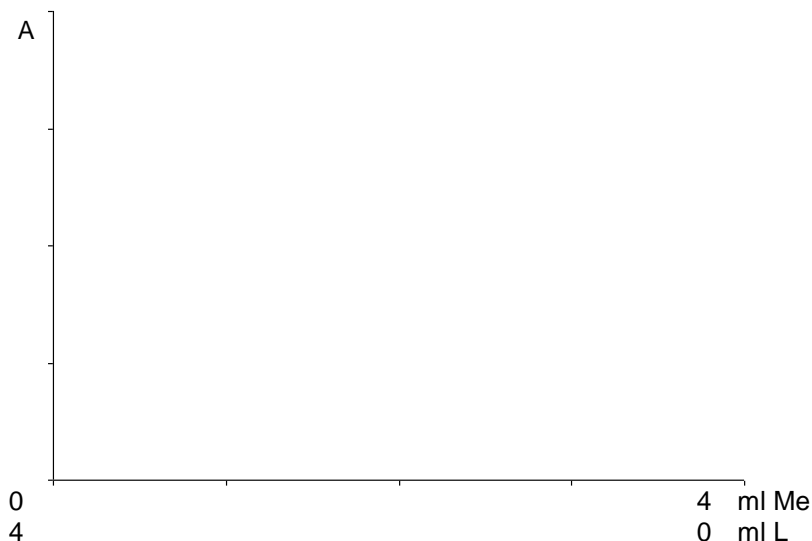
- g) postępując analogicznie jak w punktach a-f zmierzyć absorpcję dla pozostałych roztworów.

Zakończenie ćwiczenia

1. Nie wylewać przygotowanych roztworów przed skonsultowaniem uzyskanych wyników z prowadzącym zajęcia.
2. Po akceptacji wyników, przygotowane roztwory wylać do przeznaczonych do tego pojemników.
3. Wykorzystane szkło laboratoryjne (kolby, korki, PIPETY!!!) dokładnie umyć wodą destylowaną.
4. Tryskawkę napełnić wodą destylowaną.
5. Posprzątać stanowisko pracy.
6. Wyłączyć spektrofotometr.

Opracowanie wyników

1. Na podstawie wyników uzyskanych podczas wyznaczenia składu kompleksu kobaltu(II) z nitrozo-R-solą wykonać wykres zależności absorbancji od objętości nitrozo-R-soli w kolejnych próbkach ($A=f(V_{nRS})$).
2. Na podstawie wyników uzyskanych podczas wyznaczenia składu kompleksu żelaza (III) z kwasem sulfosalicylowym wykres w układzie osi współrzędnych według podanego wzoru :



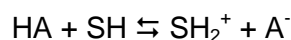
5. Korzystając ze sporządzonych wykresów wyznaczyć składy badanych kompleksów i porównać je ze składem teoretycznym.
6. Na podstawie uzyskanych krzywych wyciągnąć wnioski dotyczące trwałości badanych kompleksów.

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 chlorowego(VII) działa szkodliwie po połknięciu oraz drażniąco na skórę i oczy,
 - roztwór kwasu sulfosalicylowego po połknięciu działa podrażniająco na usta, gardło i żołądek,
 - roztwór kobaltu(II) działa 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.

10P. SPEKTROFOTOMETRYCZNE WYZNACZANIE STAŁYCH DYSOCJACJI PURPURY M-KREZOLOWEJ

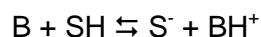
Związek o charakterze słabego kwasu (HA) ulega w rozpuszczalnikach typu woda (SH) reakcji dysocjacji:



której równowagę charakteryzuje stała dysocjacji kwasowej:

$$K_a = \frac{[SH_2^+][A^-]}{[HA]} \quad (1)$$

Podobnie moc zasady (B) reagującej z rozpuszczalnikiem wg równania:



określa stała dysocjacji zasadowej:

$$K_b = \frac{[BH^+][S^-]}{[B]} \quad (2)$$

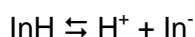
Logarytmowanie obu stron równania (1) daje wyrażenie:

$$pK_a = pH + \lg \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (3)$$

Powyższa zależność pozwala znaleźć stałą dysocjacji na podstawie pomiaru stosunku stężeń sprzężonej pary kwas-zasada w roztworze o znanym pH.

Wygodnym obiektem do zapoznania się z metodą jest dwubarwny wskaźnik stężenia jonów wodorowych, wykazujący charakter słabego kwasu.

Jeżeli stan równowagi w roztworze wskaźnika opisać równaniem:



to wyrażenie (1) przyjmie postać:

$$pK_{In} = pH + \lg \frac{[InH]}{[In^-]} \quad (4)$$

W roztworze dostatecznie kwaśnym wskaźnik będzie miał barwę charakterystyczną dla jego postaci niezdysocjowanej InH, natomiast w roztworze dostatecznie zasadowym przyjmie barwę właściwą anionowi In⁻. Przy określonej wartości pH zawartej między wartościami granicznymi, dla której [InH] = [In⁻] równanie (4) przybiera wtedy postać:

$$pK_{In} = pH \quad (5)$$

Wyznaczenie stałej dysocjacji sprowadza się wtedy do eksperymentalnego wyznaczenia pH, przy którym spełniona jest powyższa zależność.

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studenta z metodą wyznaczenia stałych dysocjacji kwasowej purpury m-krezolowej metodą graficzną na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych.

Purpura m-krezolowa jest wskaźnikiem wielobarwnym zmieniającym barwę z różowoczerwonej na żółtą w zakresie pH 1.2-2.8 ($pK_1 = 1.90$) i z żółtej na purpurową w zakresie pH 7.4-9.0 ($pK_2 = 8.30$).

Odczynniki

roztwór alkoholowy purpury m-krezolowej o stężeniu 0.01 %

roztwory buforowe - seria w granicach pH 0.5-12

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

kolbki miarowe o pojemności 10 ml - ilość odpowiadająca użytym roztworom buforowym.

pipeta wielomiarowa o pojemności 1 ml 1 szt.

pipetka plastikowa Pasteura 3 szt.

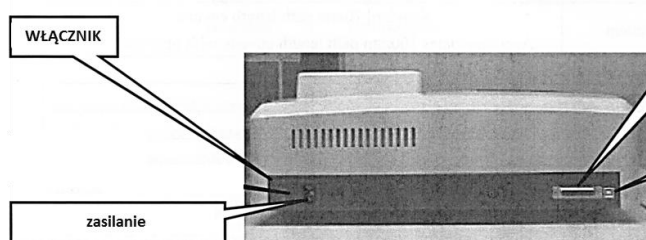
zlewka o pojemności 50 ml 1 szt.

Spektrofotometr VIS z kuwetami 1 cm

Wykonanie ćwiczenia

UWAGA: PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZENIA NALEŻY PRZESTRZEGAĆ OZNACZEŃ (NUMERÓW) UMIESZCZONYCH NA SPRZĘCIE LABORATORYJNYM

1. Włączyć spektrofotometr wciskając przycisk WŁĄCZNIKA znajdujący się na tylnej ścianie urządzenia.



2. Przygotowanie roztworów

Do kolbek miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć dokładnie po 1.0 ml 0.01 % roztworu purpury m-krezolowej. Kolbki uzupełniać kolejno do kreski roztworami buforowymi o pH 0.5-12, w tym celu wykorzystać pipety Pasteura, pamiętając o konieczności płukania ich po każdej zmianie buforu. Roztwory w kolbkach dokładnie wymieszać.

UWAGA: W ARKUSZU SPRAWOZDANIA ZANOTOWAĆ WARTOŚCI pH WSZYSTKICH ROZTWORÓW BUFOROWYCH

3. Wyznaczanie analitycznej długości fali

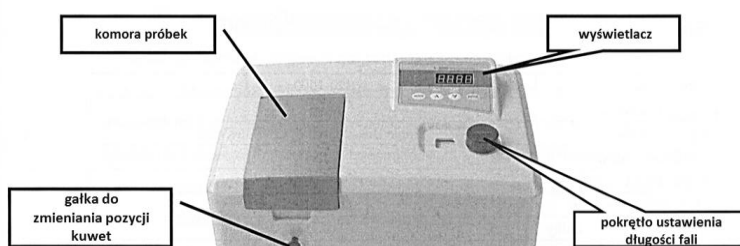
a) jedną kuwetę przepłukać przygotowanym roztworem zawierającym bufor o najniższym pH, a następnie napełnić ją tym roztworem w $\frac{3}{4}$ objętości. Drugą kuwetę przepłukać, a następnie napełnić w $\frac{3}{4}$ objętości wodą destylowaną (odnośnik).


UWAGA: KUWETY CHWYTAĆ ZA OSZLIFOWANE ŚCIANKI.

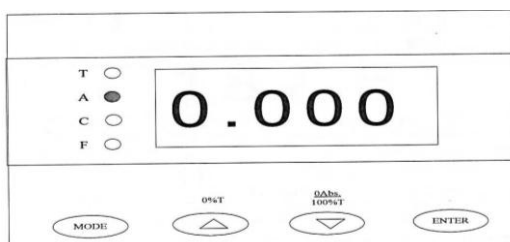
b) ścianki obu kuwet dobrze wytrzeć ligniną w celu usunięcia kropli cieczy i zanieczyszczeń, a następnie umieścić w celkach spektrofotometru.

c) za pomocą pokrętki zmiany długości fali ustawić na spektrofotometrze długość fali 450 nm.

d) otworzyć komorę próbek i wstawić kuwetę z odnośnikiem w pozycji 1, a kuwetę z roztworem badanym w pozycji 2.



e) sprawdzić czy gałka do ustawienia pozycji kuwet jest ustawiona w pozycji 1 i wyzerować spektrofotometr wciskając znajdujący się pod wyświetlaczem przycisk .



UWAGA: OBU CIECZY NIE WYLEWAĆ Z KUWETY I NIE WYJMOWAĆ KUWET Z CELEK SPEKTROFOTOMETRU

f) za pomocą gałki przesuwania kuwet przesunąć wózek z kuwetami w pozycję 2, odczytać wartość absorbancji i zapisać ją w tabeli:

λ [nm]	absorbancja	
	pH _A = ...	pH _B = ...
450		
460		
....		
650		

- g) zmierzyć absorbancję roztworu badanego zmieniając długość fali co 10 nm w zakresie od 450 nm do 650 nm. Spektrofotometr należy zerować na roztwór odnośnika po każdej zmianie długości fali. Wyniki pomiarów zapisać w tabeli.
- h) postępując analogicznie jak w punktach a-g zdjąć widmo dla roztworu zawierającego bufor o najwyższym pH w zakresie długość fali $\lambda = 450-650$ nm.
- i) na podstawie uzyskanych wyników wybrać analityczne długości fali (absorbancja osiąga maksimum) dla roztworów o pH_A i pH_B , przy których będą prowadzone dalsze pomiary.

4. Wyznaczanie stałej dysocjacji

Wykonać pomiary absorbancji wszystkich przygotowanych roztworów przy długościach fali odpowiadających obu maksimumom znalezionym w punkcie 3i. Wyniki zapisać w tabeli:

	absorbancja				
	$\text{pH}_1 =$	$\text{pH}_2 =$	$\text{pH}_3 =$...	$\text{pH}_n =$
$\lambda_{\text{max}_A} = \dots$					
$\lambda_{\text{max}_B} = \dots$					

Zakończenie ćwiczenia

1. Nie wylewać przygotowanych roztworów przed skonsultowaniem uzyskanych wyników z prowadzącym zajęcia.
2. Po akceptacji wyników, przygotowane roztwory wylać do przeznaczonych do tego pojemników.
3. Wykorzystane szkło laboratoryjne (kolby, korki, PIPETY!!!) dokładnie umyć wodą destylowaną.
4. Tryskawkę napelnić wodą destylowaną.
5. Posprzątać stanowisko pracy.
6. Wyłączyć spektrofotometr.

Opracowanie wyników

1. Na podstawie wyników pomiarów zestawionych w tabeli 1 na jednym wykresie wykreślić widma dla roztworów o pH_A i pH_B ($A=f(\lambda_{\text{pHA}})$, $A=f(\lambda_{\text{pHB}})$).
2. Z wyników umieszczonych w tabeli 2 sporządzić wykresy przedstawiające zależność absorbancji od pH ($A=f(\text{pH})$) dla długości fali λ_{max_A} i λ_{max_B} . Z obu zależności sposobem graficznym wyznaczyć stałe dysocjacji wskaźnika.
3. Porównać wyznaczone wartości z wartościami tablicowymi i ocenić czy metoda nadaje się do wyznaczania stałych dysocjacji.
4. Zinterpretować kształt krzywych $A=f(\lambda_{\text{pHA}})$ i $A=f(\lambda_{\text{pHB}})$.

Środki ostrożności

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

2. Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.

3. Identyfikacja zagrożeń:

- roztwory buforów działają po połknięciu działają podrażniająco na usta, gardło i żołądek 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, 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.