

INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH
NIESEPARACYJNE METODY ANALIZY INSTRUMENTALNEJ

ANALITYKA CHEMICZNA

II ROK I STOPIEŃ

SPIS ĆWICZEŃ

REGULAMIN PRACOWNI ORAZ WARUNKI ZALICZENIA ZAJĘĆ LABORATORYJNYCH Z PRZEDMIOTU PODSTAWY TECHNIK NIESEPARACYJNYCH ORAZ ZASTOSOWANIA TECHNIK NIESEPARACYJNYCH	3
ROZKŁAD ĆWICZEŃ NA PRACOWNI.....	5
ZASADY BEZPIECZNEJ PRACY PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZEŃ NA PRACOWNI STUDENCKIEJ W ZAKŁADZIE ANALIZY INSTRUMENTALNEJ	7
1A. SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE ZAWARTOŚCI MANGANU W STALI.....	9
11A. POTENCJOMETRYCZNY POMIAR pH PRZY UŻYCIU ELEKTRODY SZKLANEJ. OCENA KWASOWOŚCI PREPARATÓW FARMACEUTYCZNYCH, KOSMETYCZNYCH ORAZ PRÓBEK NATURALNYCH	16
12A. POTENCJOMETRYCZNE OZNACZANIE STĘŻENIA JONÓW SODOWYCH I CHLORKOWYCH W WODZIE WODOCIĄGOWEJ ORAZ SOKU	21
15A. POTENCJOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE MIESZANINY KWASÓW SOLNEGO I FOSFOROWEGO(V) WYZNACZANIE STAŁYCH DYSOCJACJI KWASU FOSFOROWEGO(V).....	25
18A. POTENCJOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE MIESZANINY JONÓW CHLORKOWYCH, BROMKOWYCH I JODKOWYCH	30
20A. KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE ALKACYMETRYCZNE KWASU SZCZAWIOWEGO AMONIAKIEM I CHLORKU AMONU WODOROTLENKIEM SODU	35
21. KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE KWASU FOSFOROWEGO(V) W COCA-COLI	38
K1A. KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE SIARCZANÓW(VI) W WODZIE WODOCIĄGOWEJ.....	41
K2A. KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE KOMPLEKSOMETRYCZNE JONÓW NIKLU(II) ZA POMOCĄ EDTA	45
9A. WYZNACZANIE SKŁADU ORAZ STAŁYCH TRWAŁOŚCI KOMPLEKSU METODAMI YOE'A-JONESA I OSTROMYSLEŃSKIEGO-JOBA	48
10A. SPEKTROFOTOMETRYCZNE WYZNACZANIE STAŁYCH DYSOCJACJI PURPURY m-KREZOLOWEJ	53

**REGULAMIN PRACOWNI ORAZ WARUNKI ZALICZENIA ZAJĘĆ LABORATORYJNYCH
Z PRZEDMIOTU PODSTAWY TECHNIK NIESEPARACYJNYCH
ORAZ ZASTOSOWANIA TECHNIK NIESEPARACYJNYCH**

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 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 przypadł 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	18A	15A	11A	12A	9A	10A	1A	20A/21A	KOLOKWIUM	pracownia odróbkowa	poprawa kolokwium	pracownia odróbkowa	poprawa kolokwium
B		15A	18A	12A	11A	20A/21A	1A	9A	10A					
C		1A	9A	10A	20A/21A	18A	15A	11A	12A					
D		20A/21A	K1A	K2A	1A	15A	18A	12A	11A					
E		11A	12A	18A	15A	K1A	K2A	20A/21A	1A					
F		12A	11A	15A	18A	1A	20A/21A	K1A	K2A					
KONDUKTOMETRIA POTENCJOMETRIA SPEKTROFOTOMETRIA														

PODSTAWY TECHNIK NIESEPARACYJNYCH

1A. Spektrofotometryczne oznaczanie zawartości manganu w stali

11A. Potencjometryczny pomiar pH przy użyciu elektrody szklanej. Ocena kwasowości preparatów farmaceutycznych, kosmetycznych i próbek naturalnych

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

15A. Potencjometryczne miareczkowanie mieszaniny kwasu solnego i fosforowego(V). Wyznaczanie stałych dysocjacji kwasu fosforowego(V)

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

20A. Konduktometryczne miareczkowanie kwasu szczawiowego oraz chlorku amonu lub kwasu octowego

21A. Konduktometryczne miareczkowanie kwasu fosforowego(V) w Coca-coli

ZASTOSOWANIA TECHNIK NIESEPARACYJNYCH

MODUŁ 1 - Wykorzystanie konduktometrii w miareczkowaniach strąceniowych i kompleksometrycznych

K1A. Konduktometryczne miareczkowanie siarczanów(VI) w wodzie wodociągowej

K2A. Konduktometryczne miareczkowanie kompleksometryczne jonów niklu(II) za pomocą EDTA

MODUŁ 2 - Wykorzystanie spektrofotometrii do wyznaczania stałych fizykochemicznych

9A. Wyznaczanie składu oraz stałych trwałości kompleksu metodami Yoe'a-Jonesa i Ostromysleńskiego-Joba

10A. 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;
- uporzędkować 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.

1A. SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE ZAWARTOŚCI MANGANU W STALI

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

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

Odczynniki

wzorcowy roztwór manganu(II) - 0.1 mg Mn/ml
roztwór żelaza(III) pozbawionego manganu - 10 mg Mn/ml
roztwór jodanu(VII) potasu
mieszanka kwasów do rozpuszczania stali
kwas azotowy(V) cz.d.a. (d = 1.7 g/ml)
kwas solny cz.d.a. (d = 1.18 g/ml)
woda wolna od związków organicznych i redukujących

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

kolby miarowe o pojemności 25 ml	6 szt.
kolby miarowe o pojemności 50 ml	2 szt.
pipeta wielomiarowa o pojemności 1 ml	2 szt.
pipeta wielomiarowa o pojemności 5 ml	1 szt.
pipeta wielomiarowa o pojemności 10 ml z podziałką co 0.1 ml	1 szt.
pipeta wielomiarowa o pojemności 25 ml	1 szt.
pipeta jednomiarowa o pojemności 20 ml	1 szt.
zlewki pojemności 100 ml	9 szt.
cylinder miarowy pojemności 10 ml	1 szt.
spektrofotometr VIS z kuwetami o szerokości 1 cm	

Wykonanie ćwiczenia

**UWAGA: WSZYSTKIE ROZTWORY PRZYGOTOWUJEMY WYKORZYSTUJĄC WODĘ
DESTYLOWANĄ POZBAWIONĄ ZWIĄZKÓW REDUKUJĄCYCH
PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZENIA NALEŻY PRZESTRZEGAĆ OZNACZEŃ (NUMERÓW)
UMIESZCZONYCH NA SPRZĘCIE LABORATORYJNYM**

1. Przygotowanie roztworów wzorcowych do sporządzenia prostej wzorcowej.

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

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

b) uzupełnić objętość zlewek wodą destylowaną pozbawioną związków redukujących do ok. 10 ml.

c) do każdej próbki dodać po 10 ml mieszaniny kwasów do rozpuszczania stali i całość zagotować.

d) po zagotowaniu roztworów dodać po 5 ml jodanu(VII) potasu, całość gotować przez 2 min., a potem ogrzewać w temperaturze ok. 90°C przez 10-15 min.

e) zawartość zlewek ostudzić do temperatury pokojowej, przenieść ilościowo do kolbek miarowych o objętości 25 ml i uzupełnić do kreski wodą destylowaną pozbawioną związków redukujących i dobrze wymieszać.

2. Przygotowanie próbki stali.

a) na wadze analitycznej odważyć 0.25 g stali.

b) odważkę umieścić w zlewce o pojemności 100 ml i zalać 25 ml mieszaniny kwasów do rozpuszczania stali.

c) zawartość zlewki łagodnie ogrzewać aż do rozpuszczenia się stali.

d) po rozpuszczeniu utlenić roztwór kilkoma kroplami kwasu azotowego(V) (roztwór lekko zielony), a następnie wygotować tlenki azotu.

e) roztwór ostudzić i przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 50 ml. Całość uzupełnić wodą destylowaną pozbawioną związków redukujących do kreski i wymieszać.

f) do dwóch zlewek o pojemności 100 ml odmierzyć po 20 ml przygotowanej w wyżej opisany sposób próbki

g) do każdej zlewki dodać po 5 ml wody i 2.5 ml mieszaniny kwasów do rozpuszczania stali.

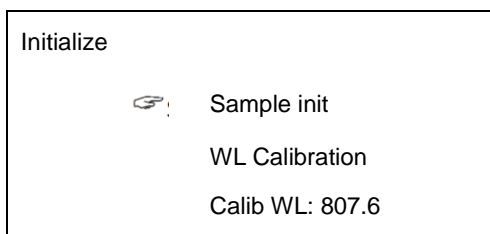
h) do jednej ze zlewek dodać 5 ml roztworu jodanu(VII) potasu, a do drugiej 2-3 krople stężonego kwasu solnego (roztwór ten będzie stanowił odnośnik).

i) zawartość zlewek gotować przez 2-3 min., a następnie ogrzewać w temperaturze ok. 90°C przez 10 min.

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

3. Przygotowanie spektrofotometru do pracy.

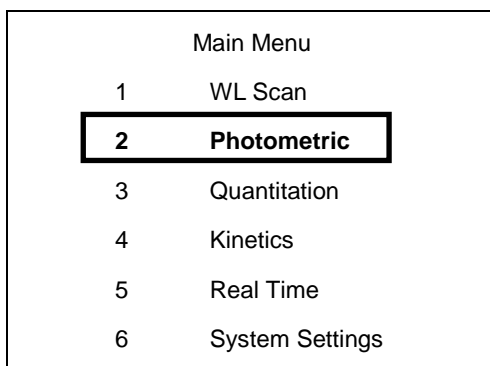
a) włączyć spektrofotometr przyciskiem **0/I** umieszczonym na prawym boku obudowy. Na ekranie wyświetla się ekran startowy:



b) na panelu sterowania nacisnąć przycisk **ENTER** w celu uruchomienia autodiagnostyki.



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



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

Photometric				
No.	WL	T%	A	Para Meas
				Proc
				Pm

4. Pomiary absorbancji roztworów wzorcowych.

- a) jedną z kuwet przepłukać roztworem niezawierającym manganu (odnośnik), a następnie uzupełnić ją tym roztworem w ok. $\frac{3}{4}$ objętości; dobrze wytrzeć ścianki ligniną w celu usunięcia kropli roztworu i zanieczyszczeń, a następnie umieścić ją w celce numer 1 spektrofotometru.
- b) drugą kuwetę przepłukać roztworem wzorcowym o najniższym stężeniu manganu, a następnie uzupełnić ją tym roztworem w ok. $\frac{3}{4}$ objętości; dobrze wytrzeć ścianki ligniną w celu usunięcia kropli roztworu i zanieczyszczeń i umieścić ją w celce numer 2 spektrofotometru.

UWAGA! KUWETY CHWYTAĆ ZA OSZLIFOWANE ŚCIANKI.

- c) na panelu sterowania nacisnąć przycisk **F2**. W prawym górnym rogu ekranu wyświetla się **Ref. in?**.

Photometric			Ref. in?	
No.	WL	T%	A	Para
				Meas

- d) sprawdzić czy gałka przesuwająca wózek z kuwetami jest dosunięta do końca (pozycja 1) i nacisnąć przycisk **ENTER** aby rozpocząć pomiar. W prawym górnym rogu ekranu wyświetla się **Measuring** i zaczyna się pomiar dla odnośnika.

Photometric			Measuring	
No.	WL	T%	A	Para
				Meas

- e) po zakończeniu pomiaru dla odnośnika w prawym górnym rogu ekranu wyświetla się **Sample in?**.

Photometric			Sample in?	
No.	WL	T%	A	Para
				Meas

Gałkę przesuwającą wózek z kuwetami wysunąć do pozycji 2 odpowiadającej celce numer 2, w której zostanie umieszczona kuweta z roztworem badanym i nacisnąć przycisk **ENTER** aby rozpocząć pomiar.

UWAGA! PO ZAKOŃCZENIU POMIARU NIE WYJMOWAĆ KUWETY ODNOŚNIKA ZE SPEKTROFOTOMETRU I NIE PRZESUWAĆ WÓZKA Z KUWETAMI.

- f) kuwetę przepłukać kolejnym roztworem wzorcowym, a następnie uzupełnić ją tym roztworem w ok. $\frac{3}{4}$ objętości; ścianki dobrze wytrzeć ligniną w celu usunięcia kropli roztworu i zanieczyszczeń i umieścić ją w celce numer 2. Nacisnąć przycisk **F2** aby rozpocząć pomiar. W prawym górnym rogu ekranu wyświetla się **Ref. Again?**, a w dolnym **ENT Yes, CE No**.

Photometric				Ref. Again?
No.	WL	T%	A	Para Meas Proc Prn
				ENT Yes, CE No

Nacisnąć przycisk **CE** aby zmierzyć absorbancję roztworu wzorcowego. Analogicznie powtórzyć pomiary dla pozostałych roztworów wzorcowych.

5. Pomiar absorbancji próbki badanej.

- jedną z kuwet przepłukać roztworem niezawierającym jodanu(VII) potasu (odnośnik), a następnie uzupełnić ją tym roztworem w ok. $\frac{3}{4}$ objętości; dobrze wytrzeć ścianki ligniną w celu usunięcia kropli roztworu i zanieczyszczeń, a następnie umieścić ją w celce numer 1 spektrofotometru.
- drugą kuwetę przepłukać roztworem wzorcowym o najniższym stężeniu manganu, a następnie uzupełnić ją tym roztworem w ok. $\frac{3}{4}$ objętości; dobrze wytrzeć ścianki ligniną w celu usunięcia kropli roztworu i zanieczyszczeń i umieścić ją w celce numer 2 spektrofotometru.
- gałkę przesuwającą wózek z kuwetami wsunąć do pozycji 1 odpowiadającej celce numer odnośnika. Nacisnąć przycisk **F2** aby przejść do pomiarów. W prawym górnym rogu ekranu wyświetla się **Ref. Again?**, a w dolnym **ENT Yes, CE No**.

Photometric				Ref. Again?
No.	WL	T%	A	Para Meas Proc Prn
				ENT Yes, CE No

Nacisnąć przycisk **ENTER** aby rozpocząć pomiar dla odnośnika.

- gdy w prawym górnym rogu ekranu wyświetli się **Sample in?** wysunąć gałkę przesuwającą wózek z kuwetami do pozycji 2 i nacisnąć przycisk **ENTER** aby rozpocząć pomiar dla próbki.

Zakończenie ćwiczenia

- Nie wylewać przygotowanych roztworów przed skonsultowaniem uzyskanych wyników z prowadzącym zajęcia.
- Po akceptacji wyników, przygotowane roztwory wylać do przeznaczonych do tego pojemników.
- Wykorzystane szkło laboratoryjne (kolby, korki, PIPETY!!!) dokładnie umyć wodą destylowaną.
- Tryskawkę napelnić wodą destylowaną.

5. Posprzątać stanowisko pracy.
6. Wyłączyć spektrofotometr.

Opracowanie wyników

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

Literatura

Polska Norma PN-78/H-04012.

Środki ostrożności

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

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.

11A. POTENCJOMETRYCZNY POMIAR pH PRZY UŻYCIU ELEKTRODY SZKLANEJ. OCENA KWASOWOŚCI PREPARATÓW FARMACEUTYCZNYCH, KOSMETYCZNYCH ORAZ PRÓBEK NATURALNYCH

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 $E_{\text{Ag/AgCl}}$, 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, kosmetycznych oraz próbek naturalnych 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: preparat farmaceutyczny - do pobrania u prowadzącego zajęcia, gleba, woda destylowana, mydło w płynie, tonik

roztwory buforowe wzorcowe od pH 1 do pH 10.

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

naczynka szklane - ilość odpowiadająca przygotowanym roztworom buforowym i próbkom.

zlewki pojemności 50 ml 3 szt.

zlewka o pojemności 100 ml 1 szt.

kolby miarowe pojemności 50 ml 3 szt.

lejki szklane 3 szt.

bagietki 3 szt.

sączki

pH-metr typu N-517 MERA ELWRO

jednoprętowe ogniwo złożone z elektrody szklanej i nasyconej elektrody chlorosrebrowej.

Wykonanie ćwiczenia

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

Przygotowanie roztworów preparatów farmaceutycznych

1. Tabletkę np. polopiryny 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 porcjami wody destylowanej) i przesączyć do kolby miarowej pojemności 50 ml, przemywając sączek małymi porcjami (5 ml) wody destylowanej. Roztwór w kolbce uzupełnić do kreski wodą destylowaną i wymieszać.
3. Podobnie przygotować roztwory pozostałych preparatów farmaceutycznych.

4. Zanotować skład badanych preparatów.

Przygotowanie próbki gleby



1. Do odpowiednio oznakowanej zlewki wsypać łyżkę gleby, dodać wodę destylowaną do oznaczonej objętości i całość dobrze wymieszać bagietką.

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.

UWAGA: PO POMIARZE NIE WYLEWAĆ ROZTWORÓW.

2. Wyznaczanie pH roztworów badanych preparatów farmaceutycznych oraz próbek naturalnych.

Wykonać pomiar SEM analogicznie jak w przypadku wyznaczania prostej wzorcowej (punkt 1d).

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 wyznaczania charakterystyki elektrody szklanej wybrać dwa bufora:

- 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 pokrętkiem kalibracji ustawić podaną wartość.

4. Elektrode zanurzyć w buforze o wyższym pH i pokrętelem ustawienia temperatury ustawić odpowiednią wartość.
5. Elektrode zanurzać kolejno w roztworach badanych i odczytywać wartość pH.

Wyznaczenie pH po kalibracji układu pomiarowego na jeden roztwór buforowy

1. Pomiar wykonuje się w trybie pomiaru pH.
2. Na podstawie wyników uzyskanych podczas kalibracji elektrody na dwa roztwory wzorcowe wybrać bufor, którego pH jest zbliżone do pH roztworów badanych.
3. Elektrode zanurzyć w buforze wzorcowym i gałką kalibracji ustawić podaną wartość.
4. Elektrode zanurzać kolejno w roztworach badanych 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 $pH = pH_{B_1}$,

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 roztworu 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.

12A. 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 oraz soku metoda 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 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 objętości roztworów o wyższych stężeniach, a następnie uzupełnić je wodą destylowaną do kreski i dobrze wymieszać.




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 ściance jonometru podłączyć zespoloną elektrodę sodową. Jeżeli do gniazda **Gnd** jest podłączona nasycona elektroda chlorosrebrowa należy ją odłączyć!

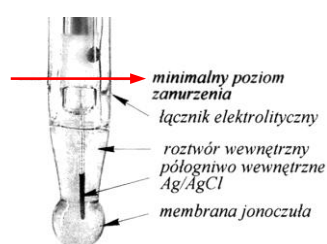
2. Sporządzenie prostej wzorcowej.

- 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	—		



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.

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).

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

4. Pomiar stężenia jonów sodowych w próbkach naturalnych.

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

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 klucz elektrolityczny i wykonać pomiar SEM analogicznie jak w przypadku wyznaczania prostej wzorcowej (punkt 2d).

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 2d).

5. Wyłączyć jonometr przyciskiem .

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.

**15A. POTENCJOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE MIESZANINY KWASÓW
SOLNEGO I FOSFOROWEGO(V)
WYZNACZANIE STAŁYCH DYSOCJACJI KWASU FOSFOROWEGO(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).

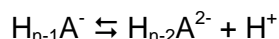
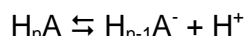
W klasycznym miareczkowaniu alkacymetrycznym punkt końcowy określa się wizualnie na podstawie zmiany zabarwienia odpowiedniego wskaźnika. W miareczkowaniu potencjometrycznym punkt końcowy (PK) wyznacza się na podstawie wywołanych kolejnymi porcjami dodawanego titranta zmian SEM ogniwa zanurzonego w badanym 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.

Dysocjacja kwasu wieloprotonowego przebiega etapowo zgodnie z równaniami reakcji:



i analogicznie dla pozostałych etapów dysocjacji.

Stan równowagi powyższych reakcji opisują odpowiednio stałe dysocjacji:

$$K_1 = \frac{[H_{n-1}A^-][H^+]}{[H_nA]} \quad \text{jeżeli } [H_{n-1}A^-] = [H_nA] \text{ to } pK_1 = pH_1$$

$$K_2 = \frac{[H_{n-2}A^{2-}][H^+]}{[H_{n-1}A^-]} \quad \text{jeżeli } [H_{n-2}A^{2-}] = [H_{n-1}A^-] \text{ to } pK_2 = pH_2$$

i analogicznie dla pozostałych etapów dysocjacji.

Wartość stałych dysocjacji można wyznaczyć z krzywej miareczkowania potencjometrycznego $pH=f(V_{NaOH})$ wiedząc, że:

1. stężenie $[HA^-]$ jest równe stężeniu $[H_2A]$ dokładnie w połowie objętości odpowiadającej pierwszemu punktowi końcowemu miareczkowania (PK_1) - wyznacza się pierwszą stałą dysocjacji (pK_1).
2. stężenie $[A^{2-}]$ jest równe stężeniu $[HA^-]$ dla objętości półtorakrotnie większej od objętości PK_1 - wyznacza się drugą stałą dysocjacji badanego kwasu (pK_2).

Celem pierwszej części 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.

Celem drugiej części ćwiczenia jest wyznaczenie stałych dysocjacji kwasu fosforowego(V) metodą miareczkowania potencjometrycznego.

Odczynniki

roztwór kwasu fosforowego(V) o stężeniu $c(H_3PO_4) = 0.1 \text{ mol/l}$

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

roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu $c(NaOH) = 0.1000 \text{ mol/l}$

roztwór buforowy o pH ok. 7

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

zlewki pojemności 150 ml 2 szt.

pipety jednomiarowe pojemności 10 ml 2 szt.

naczynko na roztwór buforowy 1 szt.

titrator automatyczny TITRONIC 96

pH-metr typ N-517


elektroda szklana do pomiaru stężenia jonów wodorowych

Wykonanie oznaczenia

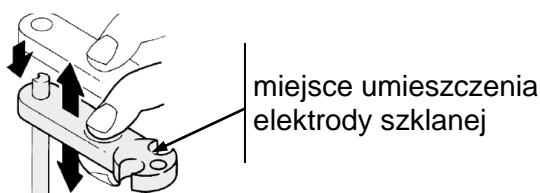
UWAGA: PODCZAS WYKONYWANIA ĆWICZENIA NALEŻY PRZESTRZEGAĆ OZNACZEŃ (NUMERÓW) UMIESZCZONYCH NA SPRZĘCIE LABORATORYJNYM

1. Przygotowanie pH-metru do pracy i kalibracja elektrody szklanej.

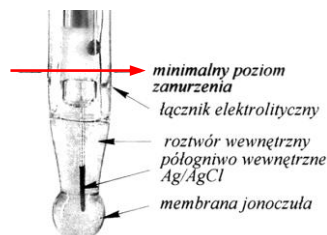
a) włączyć pH-metr wciskając czerwony przycisk .

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 ligniną.



d) naczynko napełnić roztworem buforowym o pH ok. 7, 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.

a) do zlewki o pojemności 150 ml odmierzyć dokładnie po 10 ml roztworu kwasu ortofosforowego (V) i kwasu solnego. Roztwór w zlewce rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości ok. 100 ml.

b) włączyć titrator TITRONIC 96 przyciskiem **0/I** znajdującym się na tylnej ściance urządzenia. Jeżeli biureta nie jest napełniona nastąpi jej automatyczne napełnienie.

c) w przygotowanym roztworze umieścić bączek, postawić zlewkę na płycie mieszadła i opuścić ramię statywu tak, aby zanurzyć elektrodę na odpowiednią głębokość oraz rurkę dozującą titrant.

d) pokrętkiem włączyć mieszadło, wyregulować położenie zlewki oraz ustawić prędkość mieszania tak, aby roztwór nie rozchlapował się i bączek nie uderzał o ścianki naczynia.

d) naciskając fioletowy przycisk myszy dozować odpowiednie porcje titranta zgodnie z wytycznymi prowadzącego, aż do uzyskania pH 11.5-12. 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.

- f) po zakończeniu miareczkowania podnieść ramię statywu do góry, zdjąć naczynie z mieszadła, a następnie opłukać i osuszyć elektrodę oraz rurkę dozującą titrant.
- g) napełnić biuretę titratora roztworem titranta przyciskając przez ok. 2 s szary przycisk myszy. Wskazania wyświetlacza zostaną automatycznie wyzerowane.

3. Wyznaczanie stałych dysocjacji kwasu fosforowego(V).

- a) do zlewki o pojemności 150 ml odmierzyć dokładnie 10 ml roztworu kwasu ortofosforowego(V). Roztwór w zlewce rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 100 ml.
- b) w przygotowanym roztworze umieścić bączek, postawić zlewkę na płytce mieszadła i opuścić ramię statywu tak, aby zanurzyć na odpowiednią głębokość elektrodę oraz rurkę dozującą titrant.
- c) naciskając fioletowy przycisk myszy dozować odpowiednie porcje titranta zgodnie z wytycznymi prowadzącego. Otrzymane wyniki zapisać w tabeli:

V_{NaOH} [ml]	pH

- d) po zakończeniu miareczkowania elektrodę opłukać, osuszyć i umieścić w naczyniu, z którego została wyjęta. Opłukać i osuszyć rurkę dozującą titrant. Titrator wyłączyć przyciskiem **0/I**.
- g) 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

- Wykonać wykresy zależności pH od objętości dodanego roztworu NaOH ($\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$) dla obu miareczkowań.
- Znaleźć punkty końcowe miareczkowań co najmniej dwoma sposobami (np. metodą kół współśrodkowych Tubbsa i metodą pierwszej pochodnej).
- Obliczyć zawartość kwasu solnego i kwasu fosforowego(V) w analizowanym roztworze.
- Na podstawie danych miareczkowania kwasu fosforowego(V) wyznaczyć $\text{p}K_1$ i $\text{p}K_2$.

5. Napisać równania reakcji zachodzących w roztworach podczas miareczkowania.
6. Porównać zawartości kwasów uzyskane z wyników z ilościami pobranymi do miareczkowania i wyjaśnić przyczyny ewentualnych różnic.
7. Porównać wyznaczone wartości stałych dysocjacji z danymi tablicowymi.
8. Przy jakiej objętości titranta możnaby się spodziewać trzeciego PK miareczkowania kwasu ortofosforowego(V)? Czy prowadząc miareczkowanie odpowiednio długo można wyznaczyć trzecią stałą dysocjacji kwasu fosforowego(V)?

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.

18A. 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 $c(NaCl, KI, NaBr) = 0.03 \text{ mol/l}$

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

roztwór azotanu (V) srebra o stężeniu $c(AgNO_3) = 0.05 \text{ mol/l}$

nasycony roztwór azotanu (V) potasu

Aparatura i sprzęt laboratoryjny


pipeta jednomiarowa o pojemności 10 ml	1 szt.
pipety jednomiarowe o pojemności 25 ml	2 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

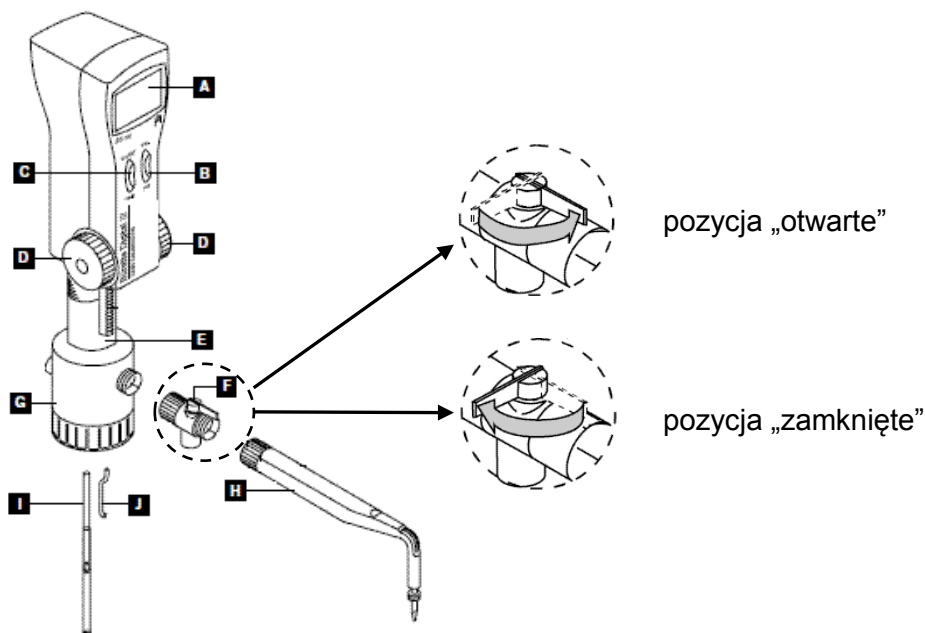
Wykonanie ćwiczenia

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 oplukaną 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 rurkę miareczkującą **H** postawić puste naczynie.
- sprawdzić czy zawór **F** znajduje się w pozycji „otwarte”, a przycisk **B** w pozycji **Fill**.
- kręcąc pokrętłem **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 pokrętłem **D** do dołu. Następnie ponownie napełnić biuretę i przekręcić zawór **F** w pozycję „otwarte”.**

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

3. Miareczkowanie mieszaniny jonów jodkowych, bromkowych i chlorkowych

- 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.
- w przygotowanym roztworze umieścić bączek, elektrodę srebrową i klucz elektrolityczny zawierający elektrodę odniesienia.
- postawić zlewkę na płytce miesządła i wyregulować jej położenie tak, aby wirujący bączek nie uderzał o elektrody i ścianki naczynia oraz nie powodował rozchlapywania roztworu.
- rukę 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.**

- upewnić się czy przycisk **B** znajduje się w pozycji **Tit**r i kręcąc pokrętką **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.**

- jeżeli w trakcie miareczkowania w rurce dozującej titrant pojawi się pęcherz powietrza, miareczkowanie należy przerwać, a następnie:
 - przycisk **B** ustawić w pozycję **Fill**,
 - rukę dozującą titrant wyjąć z roztworu miareczkowanego i skierować do naczynia na zlewki,
 - kręcić pokrętką **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 rękę dozującą titrant do roztworu miareczkowanego, przycisk **B** ponownie ustawić w pozycję **Tit**r., kontynuować miareczkowanie.

g) po zakończeniu miareczkowania elektrody i naczynko klucza elektrolitycznego opłukać i osuszyć ligniną. NEK umieścić w naczyniu, z którego została wyjęta. Biuretę wyłączyć naciskając przycisk **C** w pozycji On/Off.

4. Mycie biurety

- biuretę odkręcić za pomocą pierścienia blokującego **G**, zdjąć z butelki zawierającej titrant i zakręcić na butelce zawierającej wodę destylowaną.
- przycisk **B** ustawić w pozycji **Fill** i powtórzyć 3-krotnie proces napełniania i opróżniania biurety w celu jej dokładnego umycia.
- zdzjąć 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

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

Opracowanie wyników

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

Środki ostrożności

- W trakcie wykonywania ćwiczenia student powinien nosić odzież ochronną.
- Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.**
- 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.

20A. KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE ALKACYMETRYCZNE KWASU SZCZAWIOWEGO AMONIAKIEM I 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 miareczkowania 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	2 szt.
zlewka pojemności 150 ml	2 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 konduktometru do pracy.

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

b) włączyć konduktometr przyciskiem  .

2. Przeprowadzenie miareczkowania.

- a) przy pomocy lejka napelnić 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 i wyregulować jej położenie tak aby roztwór nie rozchlapał 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.
- e) 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 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]

- f) po zakończeniu miareczkowania czujnik konduktometryczny opłukać wodą, osuszyć i umieścić w pojemniku, z którego został wyjety. 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:

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

gdzie:

V_1 - objętość roztworu miareczkowanego,

V_2 - objętość odmierzanej 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.

21. 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 $c(\text{NH}_3)=0.1000 \text{ mol/l}$

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

- odmierzyć cylindrem 50 ml Coca-Coli i wlać do zlewki, którą następnie podgrzewać na maszynie elektrycznej 10 min w celu odgazowania roztworu.
- po odgazowaniu roztwór ostudzić i uzupełnić zlewkę 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 napęlić 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 płytce 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]	przewodnictwo [$\mu\text{S/cm}$]	poprawka (P)	przewodnictwo \cdot P [$\mu\text{S/cm}$]

- 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.
3. Wykreślić wykres zależności przewodnictwa (wartość poprawiona) od objętości roztworu miareczkującego i wyznaczyć punkty końcowe miareczkowania.
4. Obliczyć zawartość (mg) kwasu fosforowego(V) w 50 ml Coca-Coli.

5. Napisać równania reakcji zachodzących w roztworze podczas miareczkowania.
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:
 - roztwór amoniaku wykorzystywany w ćwiczeniu działa 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.

K1A. KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE SIARCZANÓW(VI) W WODZIE WODOCIĄGOWEJ

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 SO_4^{2-} /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.
cylinder 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.

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


2. Przygotowanie konduktometru do pracy.

- a) czujnik konduktometryczny wyjąć z pojemnika, opłukać wodą destylowaną, dobrze osuszyć ligniną i umieścić na statywie.
- b) konduktometr włączyć przyciskiem . Sprawdzić czy konduktometr znajduje się w trybie pomiaru przewodnictwa. Przejście do pomiaru przewodnictwa następuje przez naciśnięcie przycisku .

3. Przeprowadzenie miareczkowania.

- a) 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.
- b) 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.
- 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 0.5 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

- h) po wykonaniu 3 miareczkowań czujnik konduktometryczny opłukać wodą i osuszyć i umieścić w pojemniku z którego został wyjęty. Konduktometr wyłączyć naciskając przycisk . 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 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.

K2A. KONDUKTOMETRYCZNE MIARECZKOWANIE KOMPLEKSOMETRYCZNE JONÓW NIKLU(II) ZA POMOCĄ EDTA

Celem ćwiczenia jest zbadanie przebiegu krzywej konduktometrycznego miareczkowania kompleksometrycznego jonów Ni^{2+} za pomocą EDTA oraz wyznaczenie ich zawartości w badanej próbce.

Odczynniki

roztwór azotanu niklu $c(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = 0.05 \text{ mol/l}$



roztwór EDTA $c(\text{EDTA}) = 0.0500 \text{ mol/l}$

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.
cylinder 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 konduktometru do pracy.
 - a) czujnik konduktometryczny wyjąć z pojemnika, opłukać wodą destylowaną, dobrze osuszyć ligniną i umieścić na statywie.
 - b) konduktometr włączyć przyciskiem . Sprawdzić czy konduktometr znajduje się w trybie pomiaru przewodnictwa. Przejście do pomiaru przewodnictwa następuje przez naciśnięcie przycisku .
2. Przeprowadzenie miareczkowania

Miareczkowanie przeprowadza się trzykrotnie.

 - a) przy pomocy lejka napełnić biuretę roztworem EDTA. 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 i wyregulować jej położenie tak aby roztwór nie rozchlapał 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 objętości 25 ml. 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

- g) po zakończeniu miareczkowania czujnik konduktometryczny opłukać wodą i osuszyć Biuretę opróżnić z pozostałości titranta.

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 przewodności uzyskując wartość niezależną od zmnianej objętości. Otrzymane wyniki zapisać w tabeli.
3. Z otrzymanych wyników miareczkowania jonów Ni^{2+} za pomocą EDTA sporządzić wykresy zależności przewodności (wartość poprawiona) od objętości roztworu miareczkującego i wyznaczyć ich punkty końcowe.
4. Obliczyć zawartość jonów Ni^{2+} dla każdego miareczkowania.
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	liczna moli n [mmol]	wartość średnia \bar{x} [mmol]	odchylenie standardowe próbki s [mmol]	$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$ [%]	$\bar{x} \pm t_{0.95} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$ [mmol]
1					
2					
3					

6. Napisać równania reakcji zachodzącej w roztworze podczas miareczkowania jonów Ni^{2+} za pomocą EDTA.

7. Wyjaśnić przebieg uzyskanej krzywej przeprowadzonych miareczkowania.

Środki ostrożności

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

2. Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.

3. Identyfikacja zagrożeń:

- roztwory 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.

9A. WYZNACZANIE SKŁADU ORAZ STAŁYCH TRWAŁOŚCI 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 $(m + n)$ - 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 $c(n\text{Rs}) = 0.001 \text{ mol/l}$

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 włączając przycisk .

b) aby przejść w tryb pomiaru absorbancji wcisnąć klawisz , a następnie klawisz  i odczekać, aż wyświetlacz będzie wskazywał 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. Pomiar 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 wskazywał 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 wyłączyć ten roztwór z kuwety.

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

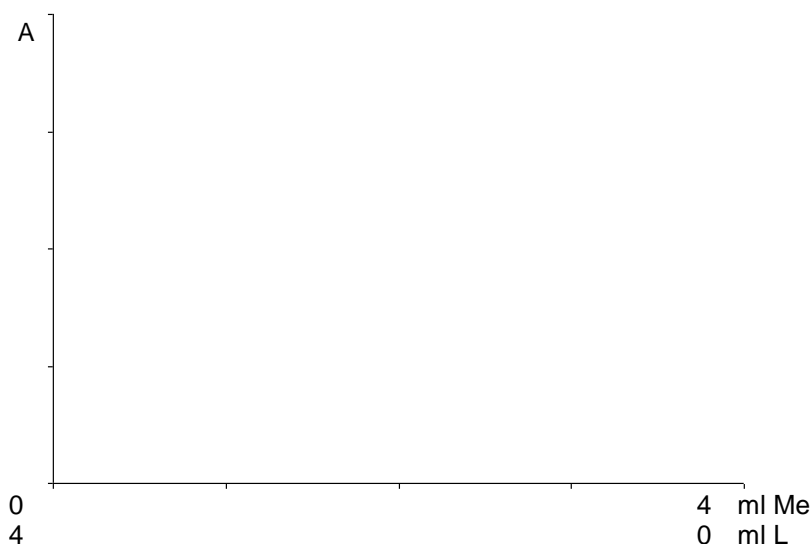
- g) postępując analogicznie jak w punktach a-f zmierzyć absorpcję dla pozostałych roztworów.

Zakończenie ćwiczenia

1. Nie wylewać przygotowanych roztworów przed skonsultowaniem uzyskanych wyników z prowadzącym zajęcia.
2. Po akceptacji wyników, przygotowane roztwory wyłączyć 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 :



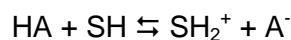
5. Korzystając ze sporządzonych wykresów wyznaczyć składy badanych kompleksów i porównać je ze składem teoretycznym.
6. Oszacować stopień dysocjacji kompleksów i wyciągnąć wnioski dotyczące ich trwałości.

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.

10A. SPEKTROFOTOMETRYCZNE WYZNACZANIE STAŁYCH DYSOCJACJI PURPURY m-KREZOŁOWEJ

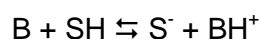
Związek o charakterze słabego kwasu (HA) ulega w rozpuszczalnikach typu woda (SH) reakcji dysocjacji:



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:

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

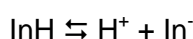
Logarytmowanie obu stron równania (1) daje wyrażenie:

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

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.

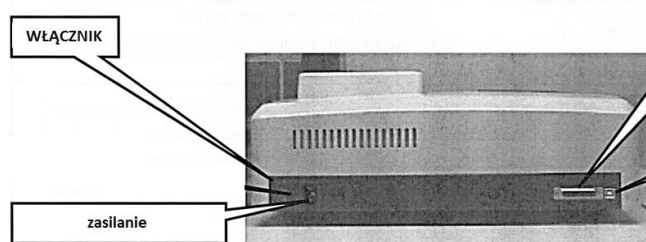
zlewka o pojemności 50 ml 1 szt.

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

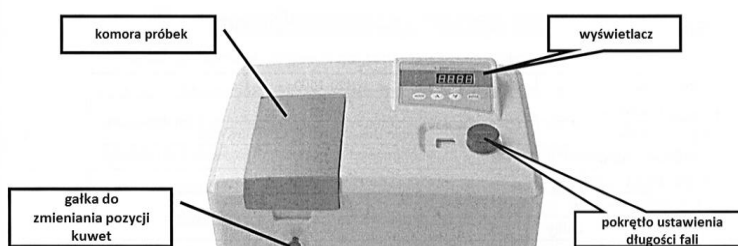
a) jedną kuwetę przepłukać przygotowanym roztworem zawierającym bufor o najniższym pH, a następnie napełnić ją tym roztworem w $\frac{3}{4}$ objętości. Drugą kuwetę przepłukać, a następnie napełnić w $\frac{3}{4}$ objętości wodą destylowaną (odnośnik).


UWAGA: KUWETY CHWYTAĆ ZA OSZLIFOWANE ŚCIANKI.

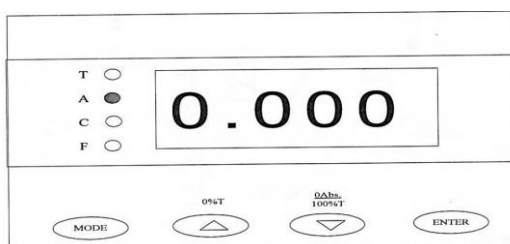
b) ścianki obu kuwet dobrze wytrzeć ligniną w celu usunięcia kropli cieczy i zanieczyszczeń, a następnie umieścić w celkach spektrofotometru.

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 $A=f(\lambda_{\text{pHB}})$.

