



# Ćwiczenia z chemii analitycznej ilościowej

dla II roku farmacji

Tomasz Błaśkiewicz, Iga Komorowska

# Ćwiczenia z chemii analitycznej ilościowej

dla II roku farmacji

# Ćwiczenia z chemii analitycznej ilościowej

dla II roku farmacji

**Tomasz Błaśkiewicz, Iga Komorowska**



**UNIWERSYTET MEDYCZNY**  
IM. PIASTÓW ŚLĄSKICH WE WROCŁAWIU

Wrocław 2019

Wydawnictwo Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu  
ul. K. Marcinkowskiego 2–6, 50-368 Wrocław

Skład, projekt graficzny i opracowanie typograficzne  
Monika Kołęda

Opracowanie redakcyjne  
Aleksandra Raczkowska

Korekta  
Bożena Zmitrowicz-Grobelna

Fotografie  
Przemysław Skibiński

Fotografia na okładce  
Adam Zadrzywłski

ISBN 978-83-7055-601-3

Wydanie drugie na podstawie skryptu *Ćwiczenia z chemii analitycznej ilościowej dla II roku farmacji i I roku analityki medycznej z 2009 r. ze zmianami*

© Copyright by Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu  
Wrocław 2019

Autorzy są zatrudnieni w Katedrze i Zakładzie Chemii Analitycznej  
Uniwersytetu Medycznego im. Piastów Śląskich we Wrocławiu

# Spis treści

I. Wstęp.....	7
1. Zakres obowiązującego materiału .....	8
2. Warunki uzyskania zaliczenia .....	10
3. Regulamin wewnętrzny i przepisy BHP obowiązujące w pracowni chemii analitycznej.....	10
4. Prowadzenie dokumentacji pracy .....	12
4.1. Zasady wykonywania obliczeń.....	13
4.2. Obliczanie wyników w analizie miareczkowej .....	14
5. Zasady korzystania z wag technicznych i analitycznych.....	17
5.1. Regulamin pokoju wagowego i ważenia.....	19
6. Mycie szkła .....	20
7. Wybrane definicje i omówienie niektórych pojęć .....	22
8. Najczęściej popełniane błędy.....	27
9. Sprawdzanie miana.....	29
II. Sprzęt wykorzystywany w pracowni klasycznej analizy chemicznej.....	30
III. Oznaczenia na odczynnikach.....	32
IV. Wzór rewersu na pobrane szkło i sprzęt do ćwiczeń z chemii analitycznej ilościowej .....	33
V. Plan pracy i kolejność wykonywania analiz kontrolnych .....	34
VI. Część praktyczna .....	35
1. Analiza miareczkowa.....	35
1.1 Ćwiczenie wstępne – odmierzenie objętości pipetą .....	36
1.2. Alkacymetria.....	37
1.2.1. Przygotowanie ok. 0,2 mol/L roztworu HCL .....	37
1.2.2. Przygotowanie mianowanego roztworu $\text{Na}_2\text{CO}_3$ o stężeniu ok. 0,1 mol/L.....	37
1.2.3. Nastawianie miana roztworu HCL .....	37
1.2.4. Analiza kontrolna 1: oznaczanie zasady sodowej.....	38
1.2.5. Przygotowanie ok. 0,2 mol/L roztworu NaOH.....	38
1.2.6. Nastawianie miana roztworu NaOH.....	38
1.2.7. Analiza kontrolna 2: oznaczanie kwasu solnego.....	38
1.2.8. Analiza kontrolna 3: oznaczanie kwasu octowego.....	39
1.2.9. Analiza kontrolna 4: oznaczanie węglanu sodowego obok wodorotlenku sodowego metodą Wardera.....	39
1.3. Kompleksometria .....	40

1.3.1. Przygotowanie ok. 0,02 mol/L mianowanego roztworu kompleksonu III .....	40
1.3.2. Analiza kontrolna 5: kompleksometryczne oznaczanie jonów cynku(II) .....	40
1.3.3. Przygotowanie ok. 0,02 mol/L roztworu $ZnSO_4$ .....	41
1.3.4. Nastawianie miana roztworu $ZnSO_4$ .....	41
1.3.5. Analiza kontrolna 6: kompleksometryczne oznaczanie jonów glinu(III).....	41
1.4. Redoksymetria .....	42
1.4.1. Manganianometria .....	42
1.4.1.1. Przygotowanie wzorcowego roztworu szczawianu sodu .....	43
1.4.1.2. Nastawianie miana roztworu manganianu(VII) potasu .....	43
1.4.1.3. Analiza kontrolna 7: oznaczanie nadtlenu wodoru ( $H_2O_2$ ) .....	43
1.4.2. Jodometria .....	44
1.4.2.1. Nastawianie miana roztworu tiosiarczanu(VI) sodu.....	44
1.4.2.2. Analiza kontrolna 8: jodometryczne oznaczanie $Cu^{2+}$ ...	44
1.4.2.3. Analiza kontrolna 9: Oznaczanie tritlenku diarsenu (arseniku) w skali mikro .....	45
2. Analiza wagowa .....	45
2.1. Analiza kontrolna 10: oznaczanie żelaza(III) w postaci $Fe_2O_3$ .....	46
3. Analizy specjalne .....	48
3.1. Analiza kontrolna 11: argentometria .....	48
3.2. Analiza kontrolna A: oznaczanie chlorków metodą K. Fajansa .....	48
3.3. Analiza kontrolna B: oznaczanie chlorków metodą Mohra .....	49
VII. Przykłady innych oznaczeń analitycznych, które mogą wchodzić w zakres realizowanych zadań kontrolnych .....	50
1. Oznaczanie siarczanów(VI) metodą wagową .....	50
2. Oznaczanie węglanu sodu obok wodorotlenku sodu metodą Winklera .....	50
3. Oznaczanie chlorków metodą Volharda.....	51
4. Oznaczanie twardości węglanowej wody .....	51
5. Oznaczanie dichromianu(VI) potasu – $K_2Cr_2O_7$ .....	52
6. Nastawianie miana roztworu jodu .....	52
7. Oznaczanie zawartości chlorowodoru morfiny metodą miareczkowania w środowisku niewodnym .....	52
8. Przygotowanie 0,1 mol/L roztworu kwasu chlorowego(VII) w bezwodnym kwasie octowym.....	53
9. Mianowanie roztworu kwasu chlorowego(VII) .....	53

# I. Wstęp

---

Ćwiczenia z chemii analitycznej ilościowej klasycznej mają zapoznać studentów z wybranymi podstawowymi operacjami wykonywanymi w laboratoriach, z wykorzystywanym do tego celu sprzętem, z zasadami rzetelnej i odpowiedzialnej pracy oraz sposobami jej dokumentowania. Nabywane w trakcie wykonywanych samodzielnie prac umiejętności są na bieżąco weryfikowane i doskonalone przez prowadzących zajęcia asystentów, a dokładność egzekwowana poprzez dobór rodzaju i kolejności wykonywania analiz kontrolnych. Wiedzę teoretyczną, potrzebną do prawidłowego wykonania analiz i zaliczenia kolokwiów, studenci uzyskują na wykładach, zajęciach fakultatywnych i samodzielnie korzystając z literatury przedmiotu (spis zalecanych pozycji umieszczono na końcu książki).

Niniejsza instrukcja zawiera głównie materiały potrzebne do praktycznej realizacji ćwiczeń, a także podstawowe informacje o wykorzystywanym sprzęcie. Przedstawiono w niej również: regulamin BHP obowiązujący w pracowni chemicznej, regulamin pokoju wagowego z zasadami ważenia, program ćwiczeń i zasady uzyskania zaliczenia z ćwiczeń w pracowni klasycznej ilościowej chemii analitycznej.

W porządku alfabetycznym przedstawiono również wybrane pojęcia i definicje, które są podstawą tego przedmiotu. Główna część instrukcji dotyczy przepisów sporządzania roztworów wzorcowych i mianowanych oraz wykonywania analiz kontrolnych. W instrukcji zamieszczono także opis najczęściej popełnianych przez studentów błędów w pracy laboratoryjnej.

## 1. Zakres obowiązującego materiału

Zakres materiału z chemii analitycznej ilościowej obowiązujący do kolokwium I i II dla studentów II roku farmacji:

### **Kolokwium I – alkacymetria i kompleksometria:**

- zasady analizy miareczkowej, naczynia miarowe, substancje wzorcowe – podstawowe, roztwory mianowane – titranty;
- podstawowe pojęcia: punkt końcowy miareczkowania, punkt równoważnikowy, skok miareczkowania, krzywa miareczkowania;
- obliczanie stężeń roztworów;
- **alkacymetria:** podstawy teoretyczne; równowagi protolityczne, stała dysocjacji i stała hydrolizy, roztwory buforowe, pojemność buforowa, wskaźniki alkacymetryczne jedno- i dwubarwne, mechanizm działania wskaźników; mocne oraz słabe kwasy i zasady, podstawy teoretyczne ich oznaczania;
- krzywe miareczkowania, obliczanie punktów na krzywej miareczkowania, ustalanie miana roztworów, substancje podstawowe (wzorcowe) w alkacymetrii;
- przykłady oznaczeń: kwas siarkowy i octowy, węglan sodu obok wodorotlenku sodowego, sole amonowe, miareczkowanie w roztworach niewodnych;
- kompleksometria: podstawy teoretyczne – równowagi kompleksowania; podstawowe zagadnienia: wiązanie koordynacyjne, ligand, jon (atom) centralny, termodynamiczna stała trwałości kompleksu, warunkowe stałe trwałości, stała nietrwałości związku kompleksowego, kompleksy chelatowe, kompleksy; właściwości kompleksonów i ich kompleksów z jonami metali, podstawy teoretyczne oznaczeń kompleksometrycznych, roztwory mianowane, krzywe miareczkowania, wpływ pH na oznaczanie (dobór warunków oznaczeń), metalowskaźniki;
- bezpośrednie i pośrednie metody oznaczeń;
- przykłady oznaczeń kompleksometrycznych: cynku, bizmutu, glinu;
- oznaczanie twardości wody.

### **Kolokwium II – redoksymetria, argentometria, analiza wagowa:**

- równowagi jonowe w roztworach: równowaga roztwór nasycony–osad (iloczyn rozpuszczalności), czynniki wpływające na rozpuszczalność;
- **redoksymetria:** podstawy teoretyczne; potencjał utleniający układu, wpływ różnych czynników na potencjał utleniający, krzywe miareczkowania, wskaźniki;
- **manganianometria:** podstawy teoretyczne, roztwór mianowany, substancje wzorcowe;
- zasady oznaczania: żelaza(II) obok chlorków, nadtlenku wodoru, azotanów(III), wapnia, manganu obok żelaza;



- **jodometria:** podstawy teoretyczne, właściwości układu  $I_2/2I^-$ , mianowane roztwory jodu i tiosiarczianu sodowego, substancje wzorcowe;
- przykłady oznaczeń: arsenu(III), chlorowców(I), dichromianów(VI), miedzi(II), oznaczanie wody metodą Karla Fischera;
- **argentometria:** podstawy teoretyczne, krzywe miareczkowania, titranty, wskaźniki, substancje wzorcowe; oznaczanie halogenków metodami Mohra, Fajansa, Volharda;
- **podstawy teoretyczne analizy wagowej:** rozpuszczalność, czystość i postać osadu (krystalizacja, współstrącanie, osady koloidalne); obliczenia, mnożnik analityczny;
- technika pracy laboratoryjnej w analizie wagowej: wytrącanie, dekantacja, sączenie, przemywanie, przenoszenie i prażenie osadów;
- podstawy teoretyczne oznaczeń wagowych: żelaza w postaci  $Fe_2O_3$ , siarczanów w postaci  $BaSO_4$ , magnezu i fosforanów w postaci  $Mg_2P_2O_7$ , oznaczanie glinu i żelaza obok siebie.

### Literatura zalecana

1. Szmaj ZS, Lipiec T. *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*. Warszawa, Polska: PZWL; 1996.
2. Cygański A. *Chemiczne metody analizy ilościowej*. Warszawa, Polska: WNT; 1994.
3. Minczewski J, Marczenko Z. *Chemia analityczna*. Warszawa, Polska: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2012.
4. Kocjan R. *Chemia analityczna (Analiza jakościowa. Analiza ilościowa klasyczna)*. T 1. Warszawa, Polska: PZWL; 2002.
5. Skoog DA, West DM, Holler JE, Crouch SR. *Podstawy chemii analitycznej*. T 1. Warszawa, Polska: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2006.
6. Sztuba Z. *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*. Wrocław: Akademia Medyczna we Wrocławiu; 2006.

Zagadnienia poświęcone technice pracy w laboratorium analitycznym można znaleźć w: Z.S. Szmaj ZS, Lipiec W. *Chemia analityczna*. Warszawa: PZWL; 1996 (rozdz. 3. Technika laboratoryjna, str. 150–178; rozdz. 5. Analiza ilościowa. Zagadnienia ogólne, str. 336–354; 379–380; rozdz. 6. Analiza ilościowa metodami chemicznymi, str. 381–394; 428–453).

## 2. Warunki uzyskania zaliczenia

Warunkiem zaliczenia ćwiczeń z chemii analitycznej ilościowej klasycznej jest:

- samodzielne przygotowanie wymaganych roztworów wzorcowych i mianowanych;
- samodzielne wykonanie wszystkich analiz kontrolnych;
- zwrot sprzętu laboratoryjnego;
- uzyskanie pozytywnych ocen z kolokwίων.

Kolokwium I i II można zaliczyć podczas ćwiczeń według przedstawionego na początku zajęć harmonogramu. Kolokwium w pierwszym terminie jest wspólne i odbywa się w sposób pisemny. Drugie kolokwium zdaje się u swojego asystenta (opiekuna grupy) w czasie i w formie z nim ustalonej. Trzecie kolokwium (tzw. końcowe) jest przeprowadzane w formie pisemnej na ostatnich zajęciach i obejmuje zakres materiału, który jeszcze nie został zaliczony.

## 3. Regulamin wewnętrzny i przepisy BHP obowiązujące w pracowni chemii analitycznej

Ćwiczenia rozpoczynają się i kończą zgodnie z ustalonym planem zajęć, obecność jest obowiązkowa, a spóźnienia i nieobecności należy usprawiedliwić.

1. W pracowni mogą przebywać wyłącznie studenci należący do grupy odbywającej ćwiczenia.
2. Zaleca się używania obuwia zmiennego, praca w obuwiu na wysokich obcasach jest niedozwolona. Długie włosy należy związać.
3. Każdy student jest zobowiązany mieć własny biały fartuch laboratoryjny, okulary ochronne, pompkę (zasysacz) do pipet, ściereczki do szkła i stołu, ręcznik.
4. Okulary ochronne należy nosić przez cały czas trwania zajęć.
5. Obecność w pracowni obowiązuje przez cały czas trwania ćwiczeń, a przerwy (np. śniadaniowa) nie powinny zakłócać toku pracy. Studentowi wolno wcześniej zakończyć ćwiczenia i opuścić pracownię po uprzednim zgłoszeniu osobie je prowadzącej.
6. Godziny ćwiczeń należy poświęcić intensywnej pracy.
7. W pracowni trzeba zachowywać się cicho i spokojnie, zabrania się przynoszenia radioodbiorników, korzystania z urządzeń słuchawkowych (z wyjątkiem aparatów słuchowych).
8. Palenie tytoniu, jedzenie i picie na sali ćwiczeń jest zabronione.
9. Pracować wolno tylko na wyznaczonym stanowisku, posługując się odczynnikami i sprzętem laboratoryjnym przydzielonym do niego. Nie wolno używać uszkodzonego sprzętu laboratoryjnego.

10. Sprzęt zgromadzony w szafce służy do użytku kilku osób, z wyłączeniem podpisanego (dotyczy to np. kolb miarowych, pipet, butelek z titrantami, tygielków).
11. Studenci ponoszą materialną odpowiedzialność za powierzony im sprzęt laboratoryjny.
12. Każdy student jest zobowiązany mieć dziennik laboratoryjny: 32-kartkowy zeszyt formatu A5 oznaczony wyraźnie na okładce, na kolorowej naklejce oznaczającej kod grupy, numerem dziennika pracowni (podawanym na pierwszych zajęciach). Na pierwszej stronie dziennik należy podpisać imieniem, nazwiskiem i numerem albumu, dodatkowo wpisać nazwisko asystenta (opiekuna grupy). Dziennik jest przeznaczony do notowania wszelkich czynności, uwag, obserwacji oraz danych liczbowych otrzymywanych podczas przygotowywania roztworów i wykonywania zadań kontrolnych, które są zaliczane tylko na podstawie odpowiedniego protokołu zamieszczonego w dzienniku. Prowadzenie dodatkowych notatek („na brudno”) jest bezcelowe i zabronione.
13. Z odczynników należy korzystać zgodnie z zasadami pracy laboratoryjnej, nie wolno korzystać z odczynników nieoznakowanych.
14. W pracowni należy utrzymywać wzorową czystość i porządek (dotyczy to nie tylko szkła laboratoryjnego, stołów, szafek, ale również półek, zlewu, podłogi itp.). Przed wyjściem z pracowni należy starannie umyć ręce.
15. Na każdym zajęciach grupa studencka wyznacza osobę dyżurną odpowiedzialną za utrzymanie porządku. Dyżurny opuszcza pracownię ostatni, po sprawdzeniu stanu dygestorium, biuret, zlewów itp.
16. Zabrania się wynoszenia z pracowni jakichkolwiek odczynników i szkła laboratoryjnego.
17. Prądu elektrycznego, gazu, odczynników, wody destylowanej i wody wodociągowej należy używać jak najoszczędniej.
18. Zabrania się płukania naczyń laboratoryjnych pod kranem z wodą destylowaną. Do tego celu należy posłużyć się tryskawką.
19. Ciecze żrące, np. resztki stężonych roztworów kwasów i ługów, należy zlewać tylko do wyznaczonych do tego celu naczyń kamionkowych. Roztwory zabarwione wskaźnikami można wylewać do zlewików, spłukując dobrze wodą. Roztwory barwne (np.  $\text{KMnO}_4$ ) należy wylewać wyłącznie do zlewów umieszczonych na skraju stołu laboratoryjnego; dla niektórych roztworów mogą też być wystawione specjalne pojemniki.
20. Wszystkie prace z substancjami żrącymi, łatwopalnymi, toksycznymi i cuchnącymi należy przeprowadzać pod wyciągiem. W czasie prac ze stałymi lub stężonymi substancjami żrącymi oraz podczas wykonywania innych niebezpiecznych operacji należy używać odpowiedniego sprzętu ochronnego.

21. Student powinien uważać, aby substancje, z którymi pracuje, nie przedostały się na skórę rąk i twarzy, a zwłaszcza do oczu. Jeżeli jednak do tego dojdzie, należy bezzwłocznie spłukać miejsce skażone dużą ilością wody wodociągowej i poinformować osobę prowadzącą ćwiczenia.
22. O każdym skaleczeniu, oparzeniu i złym samopoczuciu należy poinformować osobę prowadzącą ćwiczenia.
23. W wypadku ogłoszenia alarmu, pożaru itp. nie należy wywoływać paniki, lecz natychmiast poinformować obsługę pracowni i opuścić budynek, kierując się oznakowaniem ewakuacyjnym.
24. Na pół godziny przed zakończeniem ćwiczeń analizy kontrolne nie będą wydawane, należy zakończyć prace rozpoczęte.
25. Przed opuszczeniem pracowni należy schować własny sprzęt laboratoryjny, sprzątnąć swoje stanowisko pracy. Za stan pracowni (zwłaszcza otoczenia wag technicznych, płyt grzejnych, zlewów, dygestoriów) odpowiadają dyżurni, oni też opuszczają pracownię ostatni.
26. Studenci są zobowiązani do przestrzegania wskazówek i zaleceń лаборantów katedry.

## 4. Prowadzenie dokumentacji pracy

Podstawą dokumentującą pracę studenta jest dziennik laboratoryjny. Zwykle jest to 32-kartkowy zeszyt formatu A5 oznaczony wyraźnie na okładce, na kolorowej naklejce oznaczającej kod grupy, numerem dziennika pracowni (podawanym na pierwszych zajęciach). Na pierwszej stronie dziennik należy podpisać imieniem, nazwiskiem i numerem albumu oraz dodatkowo wpisać nazwisko asystenta (opiekuna grupy). W dzienniku tym są prowadzone wszelkie notatki związane z wykonywaną pracą, a także zapisywane w specjalnie do tego celu przeznaczonych szablonach (pieczętkach) wyniki oznaczania miana roztworów kontrolnych i wyniki wykonanych zadań kontrolnych. Aby ułatwić kontrolę wyników i umożliwić szybką analizę toku pracy studenta, zaleca się prowadzenie dziennika laboratoryjnego w niżej opisany sposób.

Notatki należy rozpocząć, zapisując na parzystej stronie datę i temat zadania, od którego rozpoczyna się w danym dniu pracę. Następnie na tej samej stronie notuje się wszelkie otrzymane wartości liczbowe, uzyskane: wyniki ważenia, miareczkowania itp. z opisem, czego (jakich substancji itd.) dotyczą. Prawa, nieparzysta strona jest przeznaczona do przedstawienia wyników pracy. W zależności od tego, czego ona aktualnie dotyczy (miarowanie roztworu, analiza wagowa, analiza miareczkowa), należy odcisnąć odpowiednią pieczęć z tabelką i wypełnić jej rubryki wg opisu. Pod tabelką

należy zapisać reakcje chemiczne, które towarzyszyły wykonanej pracy (np. pomiędzy titrantem a analitem) i obliczenia związane z uzyskanym wynikiem końcowym.

Wpis do tabelki, zapis reakcji i obliczeń powinny być czytelne, wszystkie cyfry wyraźne, przecinki dziesiętne jednoznaczne, a dokładność zapisu (ilość cyfr znaczących) powinna wynikać z uzyskanej w czasie pracy dokładności poszczególnych etapów. W razie pomyłki jest dopuszczalne poprawienie poprzez skreślenie pojedynczą kreską i wpisanie obok właściwej liczby, ale tylko jednokrotne dla konkretnej pozycji. Niedopuszczalne są zamazywania i wpisywanie jednych cyfr na drugie. Jeżeli dla tej samej analizy kontrolnej wypełniamy drugą tabelę, pierwszą należy pojedynczo przekreślić.

#### 4.1. Zasady wykonywania obliczeń

Obliczenia wykonywane w związku z konkretną analizą mają wpływ na dokładność otrzymanego wyniku. Przypadkowe błędy rachunkowe, częściej – błędy wynikające z braku znajomości podstaw teoretycznych, mogą wypaczyć sens pracy. Podstawy teoretyczne to z jednej strony przebieg reakcji chemicznych, które są bazą konkretnej metody analitycznej, a więc ich znajomość jest niezbędna; z drugiej strony ujęcie tych reakcji za pomocą konkretnych liczb – danych otrzymanych na różnych etapach pracy. Poznanie (częściej przypomnienie) i utrwalenie reakcji chemicznych zapewne zostanie samodzielnie wykonane.

Pojęciu cyfry znaczącej, jako nowości, należy poświęcić kilka zdań. Według definicji matematycznej w każdej liczbie zapisanej w systemie dziesiętnym wszystkie cyfry z wyjątkiem początkowych zer są cyframi znaczącymi. Jeśli więc kolbę miarową klasy „A” o pojemności 100 mL, w temperaturze 20°C napełnimy dokładnie do nominalnej kreski, otrzymamy wewnątrz 100,0 mL wody lub roztworu, bo taką dokładność mamy zagwarantowaną przez producenta. W liczbie 100,0 są cztery cyfry znaczące. Gdyby tę samą objętość wyrazić dokładnie w metrach sześciennych: 0,0001000 – również uzyska się liczbę z czterema cyframi znaczącymi. Zapis 0,0001 m<sup>3</sup> ma tylko jedną cyfrę znaczącą (jedność) i nic nie mówi o dokładności, z jaką uzyskano taką objętość. Za pomocą cyfr znaczących określamy więc dokładność wykonanej analizy. Podstawowe reguły podawania wyników działań arytmetycznych uwzględniają dokładność składowych: w dodawaniu i odejmowaniu wynik po przecinku nie powinien zawierać więcej cyfr, niż miał ich składnik mający ich najmniej; w mnożeniu i dzieleniu wynik nie powinien zawierać więcej cyfr znaczących, niż było w liczbie o ich najmniejszej ilości. Występują też liczby o tzw. nieograniczonej dokładności: np. odmierzone pipetą jednomiarową o nominale 5,00 mL pięciokrotnie objętość i w rezul-

tacie otrzymano  $5 \times 5,00 = 25,0$  mL, czyli wynik z trzema (jak w 5,00), a nie z jedną, cyframi znaczącymi – 5 to właśnie przykład liczby o nieograniczonej dokładności.

Te podstawowe zasady: stechiometria i dokładność obliczeń muszą być uwzględniane, gdy w chemii analitycznej ilościowej chcemy podać poprawny wynik – podanie za dużej lub za małej liczby cyfr znaczących to taki sam błąd, jak brak uwzględniania współczynników stechiometrycznych wynikających z reakcji chemicznych.

Oto kilka zasad ogólnych:

- wyniki ważenia należy zapisywać z dokładnością podaną przez wagę;
- objętości odczytywane z biurety należy zapisywać z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku (np. 8,90 mL; 9,00 mL; 11,25 mL);
- objętości otrzymane przy użyciu pipet jednomiarowych („pełnych”) należy zapisywać z dokładnością deklarowaną przez producenta (np. 2,00 mL; 10,00 mL);
- wartości mas molowych należy przyjmować z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku;
- wyniki (stężenia molowe titrantów, masy analitów) należy podawać z dokładnością do takiej liczby cyfr znaczących, jaka wynika z dokładności wykonanego działania arytmetycznego i liczby cyfr znaczących w liczbie, w której było ich najmniej;
- należy stosować zwykłe zasady zaokrągleń.

## 4.2. Obliczanie wyników w analizie miareczkowej

Najważniejszą cechą wszystkich reakcji wykorzystywanych w oznaczeniach miareczkowych jest ich stechiometryczny, zgodny z zapisem teoretycznym, przebieg pomiędzy odpowiednimi reagentami znajdującymi się w roztworach. Stężenie jednego roztworu, nazywanego titrantem, jest znane z określoną dokładnością i najczęściej wyrażane w molach na liter ( $C_{titr}$ ). Titrant stopniowo reaguje z próbką roztworu drugiego reagenta, nazywanego analitem; dozowanie titranta zostaje przerwane, gdy dodatkowy układ indykujący sygnalizuje przereagowanie całej ilości analitu – mówimy wtedy o osiągnięciu „punktu końcowego miareczkowania” (PKM). Dozowanie titranta za pomocą biurety, jeżeli jest ona właściwie obsługiwana, umożliwia dokładne zmierzenie objętości zużytego titranta ( $V_{titr}$ ). Można więc obliczyć liczbę moli titranta ( $n_{titr}$ ), która **jest równoważna** liczbie moli analitu ( $n_{an}$ ) znajdującego się w badanej próbce roztworu:

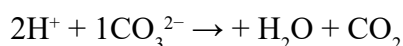
$$n_{titr} = C_{titr} \times V_{titr}$$

Należy zwrócić uwagę, że „równoważna” nie znaczy „równa”. Równoważność określa nam zawsze stechiometria odpowiedniego równania reakcji przebiegającej pomiędzy analitem a titrantem. Dalsze rozważania najlepiej przeprowadzić na konkretnym przykładzie.

### Przykład

Z kolby miarowej o pojemności 100,0 mL zawierającej roztwór węgla-  
nu sodowego pobrano za pomocą pipety 10,00 mL roztworu i przeniesiono  
do kolby stożkowej. Próbkę zmiareczkowano mianowanym 0,10000 mol/L  
roztworem HCl wobec oranżu metylowego, zużywając 22,55 mL titran-  
ta. Oblicz zawartość (w gramach) węgla-  
nu sodowego w kolbie miarowej.  
 $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,98$ .

Teoretyczny przebieg reakcji, którą prowadzimy wobec oranżu metylo-  
wego, możemy zapisać w postaci:



czyli 1 mol węgla-  
nu (analitu) **równoważy** 2 mole jonów wodorowych (titranta).

Praktycznie reakcja przebiegła w następujących ilościach:

$$0,10000 \text{ [mol/L]} \cdot 0,02255 \text{ [L]} \rightarrow n_{an} \quad (1)$$

możemy więc, porównując przebieg teoretyczny z praktycznym, zapisać  
porcję:

$$2 \rightarrow 1$$

$$0,10000 \text{ [mol/L]} \cdot 0,02255 \text{ [L]} \rightarrow n_{an}$$

z której oczywiście możemy obliczyć niewiadomą  $n_{an}$ :

$$n_{an} = \frac{1 \times 0,10000 \text{ [mol/L]} \times 0,02255 \text{ [L]}}{2} \quad (2)$$

Jeżeli znamy liczbę moli analitu i jego masę molową (tutaj: węgla-  
nu sodowego), to potrafimy obliczyć masę analitu:

$$m_{an} = n_{an} \times M_{an} \quad (3)$$

a po przekształceniu:

$$n_{an} = \frac{m_{an}}{M_{an}} \quad (4)$$

Porównując równania (2) i (4), otrzymamy zależność między ilością zużytego w miareczkowaniu titranta i jego stężeniem molowym a masą oznaczonego analitu:

$$\frac{m_{an}}{M_{an}} = \frac{1 \times 0,10000 \text{ [mol/L]} \times 0,02255 \text{ [L]}}{2} \quad (5)$$

$$m_{an} = \frac{1 \times 0,10000 \text{ [mol/L]} \times 0,02255 \text{ [L]} \times M_{an}}{2} \quad (6)$$

Równanie (6) warto zapisać w postaci ogólnej:

$$m_{an} = \frac{X_{an} \times C_{titr} \times V_{titr}[\text{mL}] \times M_{an}}{Y_{titr} \times 1000} \quad (7)$$

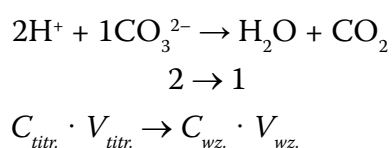
gdzie:  $X_{an}$ ,  $Y_{titr}$  to współczynniki stechiometryczne analitu i titranta z reakcji chemicznej, a ze względów praktycznych objętość titranta ( $V_{titr}$ ) wyrażana jest w mililitrach i poprzez użycie dzielnika 1000 w mianowniku przekształcana na objętość wyrażoną w litrach. Takie równanie pozwala więc wykonać obliczenia dla różnych reakcji przebiegających dla różnych analitów i titrantów, ale poprawne jest dla **pojedynczego** miareczkowania. Aby podać wynik końcowy w omawianym przykładzie, należy miareczkować **100,0 : 10,00 = 10 razy** i wyniki zsumować. Stosunek objętości całej próbki do objętości próbki miareczkowanej (**100,0 : 10,00**) nazywa się **współmierznością (W)**, którą wykorzystuje się w obliczeniach:

$$m_{an\ c} = \frac{X_{an} \times C_{titr} \times V_{titr}[\text{mL}] \times M_{an} \times W}{Y_{titr} \times 1000} \quad (8)$$

Po wykonaniu działań na konkretnych liczbach otrzymujemy  $m_{an.c} = 1,195 \text{ g}$  (nie: 1,1949245), gdyż wynik ten można wyrazić za pomocą tylko czterech cyfr znaczących.



Podobne rozumowanie może towarzyszyć obliczeniom wykonywanym, gdy przeprowadza się mianowanie roztworu metodą miareczkowania z użyciem substancji wzorcowej, na przykład węglanu sodowego – powszechnie stosowanego w przypadku mianowania kwasu solnego. Do mianowania pobiera się ściśle określoną objętość roztworu wzorca o znanym stężeniu i miareczkuje, dokładnie określając objętość równowagową titranta. Możemy więc znowu porównać przebieg teoretyczny reakcji z praktycznym, wykonanym wobec wskaźnika – oranżu metylowego:



skąd:

$$C_{\text{titr}} \times V_{\text{titr}} = \frac{C_{\text{wz}} \times V_{\text{wz}} \times 2}{1} \quad (9)$$

a więc:

$$C_{\text{titr}} = \frac{C_{\text{wz}} \times V_{\text{wz}} \times 2}{V_{\text{titr}} \times 1} \quad (10)$$

Oczywiście wzór (10) można uogólnić:

$$C_{\text{titr}} = \frac{C_{\text{wz}} \times V_{\text{wz}} \times Y_{\text{titr}}}{V_{\text{titr}} \times X_{\text{wz}}} \quad (11)$$

i trzeba podkreślić, że objętości  $V$  mogą być wyrażane w dowolnych, ale takich samych jednostkach objętości.

## 5. Zasady korzystania z wag technicznych i analitycznych

Podstawowym zadaniem analityka jest określenie masy, wagi są więc jednym z ważniejszych sprzętów w laboratorium.

W pracowni korzysta się z elektronicznych wag technicznych i analitycznych.

Wagi techniczne są umieszczone na stołach laboratoryjnych. Służą do odważania określonych ilości substancji pomocniczych i wstępnego przygotowania odważek substancji wzorcowych. Jeżeli np. należy odważyć

„ok. 1 g” substancji, oznacza to, że ważenie może być wykonane na wadze technicznej z dokładnością do 10%, czyli odważka ok. 1 g może mieścić się w przedziale: 0,90–1,10 g. Polecenie: „odważyc dokładnie ok. 1 g” oznacza, że odważkę przygotowaną wstępnie jak wyżej (0,90–1,10 g) należy następnie zważyć na wadze analitycznej i w dalszym postępowaniu (obliczeniach) posłużyć się wielkością dokładnie wyznaczonej masy. Polecenie: „odważyc dokładnie 1 g” oznacza, że odważkę przygotowywaną na wadze technicznej należy maksymalnie przybliżyć (z dokładnością, jaką oferuje nam dana waga techniczna) do masy 1 g – i dokładnie zważyć na wadze analitycznej.

Ogólne zasady korzystania z elektronicznej wagi technicznej:

- waga powinna być dokładnie wypoziomowana;
- wszelkie zanieczyszczenia szalki i samej wagi należy bezzwłocznie usuwać;
- ważenie większych ilości substancji (np. do roztworów, które będą później mianowane) można przeprowadzić na specjalnie przygotowanych „łódeczkach” z papieru lub metalowych, porcelanowych czy też z tworzyw sztucznych;
- próbki powinny mieć temperaturę pokojową;
- nie powinno się ważyć przedmiotów o masie większej niż dopuszczalne obciążenie wagi;
- dopuszczalne jest dosypywanie i odsypywanie substancji podczas ważenia, nadmiar powinno się odsypywać na wcześniej przygotowany kawałek papieru, a nie do naczynia, z którego ją pobieramy, należy jednak dążyć do ważenia bez odsypywania;
- przed opuszczeniem stanowiska wagowego należy je uporządkować;
- szczegóły obsługi konkretnego modelu wagi (włączanie, wyłączanie, tarowanie) są podawane na początku ćwiczeń.

Waga analityczna to urządzenie bardzo precyzyjne i dlatego wymaga odpowiedniej obsługi i warunków pracy.

Ogólne zasady korzystania z elektronicznej wagi analitycznej:

- waga powinna być umieszczona w osobnym pomieszczeniu (specjalnie wydzielonym pokoju wagowym), na stabilnej konsoli;
- powinna być dokładnie wypoziomowana;
- waga po włączeniu do sieci powinna się stabilizować przez ok. 0,5 h, następnie przeprowadza się kalibrację wagi (dla każdego typu zgodnie z instrukcją producenta), w najnowszych modelach zachodzi tzw. auto-kalibracja;
- substancje chemiczne należy umieszczać na szalce wagi tylko w odpowiednich naczyniach wagowych – czystych i suchych, nigdy bezpośrednio na niej;
- dosypywanie i odsypywanie podczas ważenia jest zabronione;
- substancje higroskopijne waży się w szczelnie zamkniętych naczyniach

- wagowych, silnie żrące lub lotne w zatopionych ampułkach wagowych;
- wszelkie zanieczyszczenia powstałe podczas ważenia należy natychmiast usuwać;
- podczas ważenia należy pamiętać o zamykaniu drzwiczek wag ze względu na dużą czułość i silne zaburzenia wskazań przy najmniejszym nawet ruchu powietrza;
- próbki powinny mieć temperaturę pokojową, być suche i czyste;
- jeżeli w danej procedurze wykonuje się więcej niż jedno ważenie (np. ważenie wypróżnionego pustego tygielka i tygielka z substancją po prężeniu) należy korzystać z tej samej wagi analitycznej;
- odważniki do kalibracji i naczynia wagowe przenosi się za pomocą pin-cety lub pasków papieru, tygla za pomocą szczypiec;
- nie wolno umieszczać na wadze przedmiotów o masie większej niż dopuszczalne obciążenie wagi (wstępne ważenie należy wykonać na wadze technicznej);
- jeżeli podczas ważenia waga przełączy się w tryb autokalibracji (na wyświetlaczu pojawi się komunikat „CAL”, słychać szum pracy mechanizmów), należy zdjąć z szalki przedmiot ważony, zamknąć okienka wagi i odczekać do zakończenia procesu, aż do pojawienia się na wyświetlaczu informacji: „0,0000” i „STAB”, i kontynuować ważenie;
- szczegóły obsługi konkretnego modelu wagi (włączanie, wyłączanie, zerowanie, odczytywanie wskazań i komunikatów wagi) są podawane na początku ćwiczeń.

## 5.1. Regulamin pokoju wagowego i ważenia

1. W pokoju wagowym mogą przebywać tylko osoby ważące.
2. Student powinien wykonywać ważenie na jednej wadze analitycznej, każdorazowe użycie wagi powinno być odnotowane w odpowiednim dzienniku wagi.
3. Ważenie wymaga ciszy i skupienia, zatem niedopuszczalne są głośne rozmowy w pokoju wagowym.
4. Przed ważeniem należy sprawdzić stan wagi, ewentualne uszkodzenia lub nieprawidłową jej pracę należy zgłosić asystentom.
5. Wynik ważenia notowany jest **tylko** w dzienniku laboratoryjnym, łącznie z datą i informacją, czego dotyczy, np. 3.10.2007: Masa naczynka z wersenianem sodowym: 18,6491 g”.
6. Ważenie zostaje zakończone po odciążeniu szalki, zamknięciu okienka wagi, dokonaniu wpisu do dziennika wagi i jej wyłączeniu (przycisk „on/off”). Wagi można nie wyłączać, gdy mamy pewność, że bezpośrednio po nas korzystać z niej będzie następna osoba – wówczas rozpoczyna

ona ważenie od kontroli stanu wskaźników i wyświetlacza, a dalej postępuje w zależności od uzyskanych informacji.

7. Wszelkie czynności związane bezpośrednio z wagą (operowanie przyciskami, otwieranie/zamykanie okienek, obciążanie/odciążanie szalki) powinny być wykonywane płynnie, spokojnie i delikatnie, tak aby nie wywoływać zbędnych impulsów destabilizujących pracę mechanizmu.

## 6. Mycie szkła

Podstawową czynnością przed przystąpieniem do pracy w pracowni analityki chemicznej jest mycie szkła. Nieusunięte pozostałości po wcześniej wykonanych pracach mogą być przyczyną powstawania różnych błędów:

- mogą zwiększać lub zmniejszać ilość substancji oznaczanej, wchodząc z nią w różne reakcje lub na drodze sumowania,
- mogą zakłócać działanie wskaźników,
- najczęściej jednak tzw. tłuste zanieczyszczenia uniemożliwiają dokładne odmierzenie objętości za pomocą naczyń miarowych (kolby, biurety, pipety) i z wieloletnich obserwacji wynika, że one właśnie są najczęściej źródłem błędów popełnianych przez studentów.

Jeżeli po wstępnym wymyciu naczyń w wodzie ewentualnie z dodatkiem detergentu i z użyciem szczotki do szkła laboratoryjnego (co zwykle pozwala usunąć większość zanieczyszczeń), a następnie po przepłukaniu go wodą destylowaną, pozostaje ona widoczna na wewnętrznych ściankach kolby miarowej, biurety czy pipety w postaci niespływających kropli, mówi się, że są one „tłuste” (warto dodać, że najczęściej zjawisko to niewiele ma wspólnego z klasycznym „zatłuszczeniem” znanym z kuchni).

Jeżeli po wstępnym wymyciu naczyń w wodzie ewentualnie z dodatkiem detergentu i z użyciem szczotki do szkła laboratoryjnego (co zwykle pozwala usunąć większość zanieczyszczeń), a następnie po przepłukaniu go wodą destylowaną, pozostaje ona widoczna na wewnętrznych ściankach kolby miarowej, biurety czy pipety w postaci niespływających kropli, mówi się, że są one „tłuste” (warto dodać, że najczęściej zjawisko to niewiele ma wspólnego z klasycznym „zatłuszczeniem” znanym z kuchni).

Jak wiadomo na tłustej powierzchni roztwory pozostają w postaci kropli i o pobraniu określonej objętości ilość roztworu pozostałego na ściankach jest zmienna, co nie pozwala przenieść ilościowo dokładnie odmierzonej objętości, do czego właśnie przeznaczone są naczynia miarowe. W odtłuszczonej, czystym naczyniu woda spływa po ściankach równomiernie (nie ma na nich kropli).

Do mycia naczyń stosuje się z dobrym rezultatem dostępne w sprzedaży środki: płyny do naczyń, proszki do szorowania i pasty, które w połączeniu ze szczotką do mycia szkła najczęściej pozwalają uzyskać dobrze odtłuszczone wewnętrzne powierzchnie szklanych naczyń laboratoryjnych. Jeśli jednak pozostają one brudne, można użyć do ich czyszczenia i odtłuszczenia mieszaniny chromowej (tzw. chromianki). Jest to substancja bardzo silnie utleniająca, którą otrzymuje się przez rozpuszczenie (najlepiej na gorąco) dwuchromianu(VI) potasu lub sodu w stężonym kwasie siarkowym(VI). Wszelkie czynności związane z użyciem tej mieszaniny studenci wykonują pod opieką asystenta.

**Zlewki** czy **kolby** odtłuszcza się poprzez nalanie do nich niewielkiej ilości chromianki i ostrożnie obraca naczynie tak, aby jego ścianki zostały dokładnie obmyte znajdującą się wewnątrz mieszaniną. Zamiast mieszaniny chromowej można wewnątrz umyć szyjkę kolby miarowej za pomocą okrągłej szczotki laboratoryjnej o odpowiedniej średnicy proszkiem lub pastą do szorowania. W ten sposób odtłuszcza się tę część kolby, która ma decydujące znaczenie w procesie dokładnego ustalania objętości zawartego w niej roztworu („uzupełnienie do kreski”).

**Pipety** zanurza się najpierw górnym końcem na kilka minut w mieszaninie chromowej, potem starannie opłukuje wodą wodociągową i za pomocą zasysacza lub gruszki napełnia się prawie całkowicie mieszaniną utleniającą i przytrzymuje się ją tak wypełnioną przez jakiś czas, następnie wypuszcza się mieszaninę. Jeżeli wewnątrz naczynia jest równomiernie pokryte cieniutką, żółtą warstwą, to znaczy, że osiągnęliśmy pożądaną wartość. Jeśli jednak chromianka tworzy krople, powtarzamy czynność aż do skutku.

**Biurety** – dokładnie umyte, przepłukane i umieszczone w uchwytach – przechowywane są w pracowni po napełnieniu ich wodą destylowaną, najczęściej nie wymagają mycia, które jest bardziej skomplikowane. Jeżeli mamy możliwość jej całkowitego zanurzenia w mieszaninie utleniającej (w odpowiednio wysokim naczyniu i przy odpowiednim zabezpieczeniu), to pozostawia się ją tak przez kilka godzin, czasami dni, następnie starannie płucze, przemywa wodą destylowaną, potem można jej używać do pracy.

W warunkach panujących w pracowni do mycia biuret używamy proszków do szorowania, „mleczek” myjących (najlepiej z dodatkiem substancji wybielających, gdyż równocześnie znakomicie odtłuszczają) i innych środków czyszczących dostępnych w sprzedaży. Przed przystąpieniem do czyszczenia biurety trzeba pamiętać o zdemontowaniu jej zamknięcia (wężyk z perełką, kran szklany lub teflonowy). Następnie, używając szczotki o małej średnicy, z miękkiego włosia na długiej ręczce oraz wymienionych wcześniej środków czyszczących, należy wyszorować biuretę. Zupełnie wystarczy, jeżeli tak odtłuszcimy tylko jej górną część, do objętości ok. 15 mL.

**Do mycia zawsze** należy używać małych ilości rozcieńczonych środków myjących i płukać obficie wodą wodociągową, a wewnątrz kolbek Erlenmeyera podczas płukania trzeba szorować okrągłą szczotką do szkła, aby dokładnie usunąć ślady detergentów.

**Szkła laboratoryjne nie wycieramy wewnątrz**, jeżeli musi być suche, to pozostawia się je, aż samo wyschnie lub suszy w suszarkach; nie dotyka się też jego wewnętrznych ścianek palcami, aby ponownie ich nie zabrudzić (możemy je wytrzeć z zewnątrz).

**Mieszaniny chromowej nie wylewamy do zlewu**, po przepłukaniu swoich szklanych naczyń zlewamy ją do naczynia, z którego została pobrana.

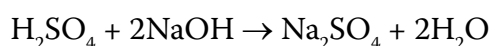
**Wszystkie naczynia laboratoryjne** (szkło, butelki plastikowe, lejki itp.) każdorazowo po ich umyciu i wypłukaniu wodą wodociągową przepłukujemy kilkakrotnie (3–4 razy) małymi porcjami wody destylowanej dozowanej za pomocą tryskawki w celu usunięcia jonów pochodzących z wody wodociągowej, a mogących zaburzyć wyniki analizy.

## 7. Wybrane definicje i omówienie niektórych pojęć

**Analit** – składnik, który jest wykrywany lub/i jest określana jego ilość (zawartość), zobacz też: **oznaczanie**.

**Błąd miareczkowania** – jest to różnica między objętością titranta użytą do osiągnięcia punktu końcowego miareczkowania (PKM) a objętością potrzebną do osiągnięcia punktu równoważności miareczkowania (PRM); może być dodatni i ujemny.

**Miano racjonalne** – jest wyrażone w liczbie gramów konkretnego analitu odpowiadającej 1,00 mL danego titranta, np.: miano racjonalne wodorotlenku sodu o  $c = 0,1000 \text{ mol/L}$ , w alkacymetrycznym oznaczaniu kwasu siarkowego(VI) (masa molowa = 98,00) będzie równe:



więc:

$$T = (0,1000 \times 98,00) : (1000 \times 2) = 0,004900 \text{ g/mL}$$

Wymiarem tego miana będzie: gram na litr, należy jednak pamiętać, że liczba gramów odnosi się do konkretnego analitu, tu do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Miano roztworu** – najczęściej tak określa się dokładne stężenie roztworu wyrażone w molach na litr. Zobacz także: **roztwór mianowany**.

Właściwa definicja miana odnosi się do stężenia roztworu wyrażonego w gramach substancji zawartej w 1,0 mL tego roztworu. Miano takie określa się jako  $T$ .

Zależność między stężeniem molowym roztworu a jego mianem  $T$ :

$$T = \frac{c_x \times M_x}{1000}$$

gdzie:

$c_x$  – stężenie molowe [mol/L] substancji  $x$ ,

$T$  – miano,

$M_x$  – masa molowa substancji  $x$  zawartej w roztworze w [g/mol].

**Mianowanie roztworu** – jeżeli substancja, która służyć ma do przygotowania roztworu mianowanego ma cechy substancji wzorcowej (podstawowej), to roztwór mianowany można przygotować poprzez jej dokładne odważenie i rozpuszczenie w określonej objętości w kolbie miarowej, a po dokonaniu obliczeń można podać stężenie molowe (miano) otrzymanego roztworu. Jeżeli nie jest to substancja wzorcowa, to po wstępnym przygotowaniu jej roztworu o stężeniu przybliżonym należy dokładne stężenie (miano) ustalić.

Procedura prowadząca do wyznaczenia miana roztworu mianowanego (titranta) lub jego stężenia molowego obejmuje zwykle:

1. przygotowanie roztworu wzorcowego z substancji wzorcowej, właściwej dla titranta:

– albo jest to pojedyncza próbka zawierająca określoną masę, a więc także ilość moli wzorca,

– albo jest to roztwór wzorcowy zawierający określoną masę, a więc także ilość moli wzorca w określonej objętości (w kolbie miarowej);

2. miareczkowanie roztworu wzorcowego (lub jego określonej objętości) titrantem (rzadko odwrotnie) do punktu końcowego, powtórzenie tej operacji trzykrotnie, aby zapewnić właściwą dokładność;

3. obliczenie wyników i podanie wyniku końcowego jako średniej arytmetycznej z trzech otrzymanych.

Niekiedy jest możliwe mianowanie roztworu w inny sposób, np. metodą analizy wagowej.

Mianowanie roztworu bywa także określane jako **nastawianie miana**.

**Miareczkowanie** – prowadzenie reakcji pomiędzy roztworami substancji A i B, gdzie roztwór A ma dokładnie znane stężenie składnika A i jest dozowany w sposób umożliwiający w każdym momencie dokładne określenie zużytej objętości (nazywany bywa roztworem mianowanym lub titrantem). Reakcję prowadzi się do punktu końcowego miareczkowania. Substancja B w roztworze drugim określana bywa jako **analit**.

**Mol** – jednostka miary liczebności materii wg układu SI. Ilość substancji, która zawiera liczbę cząstek równą liczbie atomów zawartych w 0,012 kg czystego nuklidu  $^{12}\text{C}$ . Rodzaj cząstek musi być określony, np.: atom, jon, elektron, proton, cząsteczka związku chemicznego zdefiniowanego odpowiednim wzorem.

**Naczynia miarowe (szkło miarowe)** – naczynia laboratoryjne, najczęściej szklane lub z tworzyw sztucznych, służące odmierzaniu objętości. Cechowane są najczęściej dla temperatury  $20^{\circ}\text{C}$ , na wylew (swobodny wypływ): pipety wielomiarowe, jednomiarowe (pełne), biurety, lub na wlew (fabrycznie określona objętość roztworu znajduje się wewnątrz naczynia): kolby miarowe, cylindry miarowe. Ze względu na dokładność cechowania różnią się różne klasy naczyń miarowych.

**Naczynia wagowe** – szklane lub plastikowe o pojemności kilku, kilkudziesięciu mililitrów, zaopatrzone w szczelną (doszlifowaną) pokrywkę, służące do ważenia substancji na wadze analitycznej. Zobacz też: **odważka analityczna**.

**Nastawianie miana** – patrz: **mianowanie roztworu**.

**Odważka analityczna** – odważka jest to pewna ilość substancji o znanej masie, wyznaczonej z taką dokładnością, jaka jest wymagana w wykonywanej pracy. Zakłada się, że o dokładności sporządzenia odważki decyduje tylko dokładność używanej wagi, a nie np. sposób jej przeniesienia z naczynka wagowego do innego naczynia. Zobacz też: **przeniesienie ilościowe**.

**Oznaczanie** – określanie ilościowej zawartości danego składnika w badanej próbce. Potocznie: czynności wykonywane w ww. celu.

**Poprawka** – empirycznie wyznaczona wielkość pozwalająca korygować otrzymane wyniki uwzględniająca występujące zjawiska uboczne. Przykładem zastosowania poprawki może być oznaczanie chlorków metodą Mohra.

**Przenoszenie ilościowe substancji** – jest to sposób postępowania zapewniający całkowite (ilościowe) przeniesienie np. odważonej substancji (odważka analityczna) z naczynka wagowego do innego naczynia (zlewka, kolba itp.). Jeżeli z jakichś powodów (np. małej nośności wagi analitycznej) nie można zważyć tej substancji od razu w dużym naczyniu, to najczęściej stosuje się:

– przeniesienie odważki metodą dwóch ważeń (waży się naczynko wagowe razem z substancją, następnie ostrożnie przenosi się, przesypu-



- je substancję do naczynia roboczego – zlewki, kolby miarowej – przez czysty, suchy lejek i ponownie waży opróżnione naczynko); różnica mas daje masę odważki substancji, która znalazła się w naczyniu roboczym; przesypując, nie wolno dopuścić do strat; nie należy więc wykonywać gwałtownych ruchów, np. wytrząsać resztek, a lejek trzeba dokładnie opłukać (chyba że szczegółowy przepis zaleca inne postępowanie);
- przeniesienie odważki metodą mokrą, która polega na zważeniu czystego, suchego i pustego naczynka, następnie zważeniu go razem z odważoną substancją i przeniesieniu (przesypaniu) do naczynia roboczego, starannym wypłukaniu (wodą lub właściwym do sporządzenia roztworu odczynnikiem) wnętrza naczynka i ewentualnie używanego lejka; masę odważki także otrzymuje się z różnicy wyników dwóch ważeń.

Metoda pierwsza jest częściej stosowana w przypadku substancji sypkich i jednorodnych (np. substancje wzorcowe), metoda druga – dla substancji niejednorodnych i płynnych.

**Punkt końcowy miareczkowania (PKM)** – moment zakończenia dodawania titranta do miareczkowanego analitu i odczytana wówczas objętość titranta. Informuje nas o jego osiągnięciu zmiana właściwości (najczęściej barwy) dodanego, specjalnie dobranego czynnika wskaźnikowego.

**Punkt równoważności miareczkowania (PRM)** – moment (punkt) teoretyczny, obliczony na podstawie znanych ilości reagentów, jeden z najważniejszych punktów na krzywej miareczkowania.

**Roztwór mianowany** – nazywany także titrantem, roztwór stosowany do miareczkowania. Cechą roztworu mianowanego jest to, że jego stężenie objętościowe jest dokładnie określone (mol/L, g/mL), a więc na podstawie objętości zużywanego w czasie miareczkowania roztworu mianowanego (titranta) można obliczyć równoważną ilość analitu. Stężenie titranta albo oblicza się poprzez dokładne odważenie odpowiedniej substancji (gdy ma ona cechy substancji wzorcowej) i sporządzenie znanej objętości roztworu, albo wyznacza w procesie mianowania roztworu (nastawiania miana).

**Skok miareczkowania** – jest to zmiana jakiegoś parametru związanego liczbowo ze stężeniem analitu określana w przedziale 99,9–100,1% objętości titranta potrzebnej do teoretycznego zrównoważenia określonej ilości analitu. Parametrem może być stężenie jonów bezpośrednio biorących udział w reakcji, potencjał redoks itp. Jeżeli wartość parametru zmienia się o wiele rzędów wielkości, do obliczania skoku miareczkowania wykorzystuje się ujemny logarytm (np. pH,  $pMe^{2+}$ ,  $pCl^-$ ).

**Stężenie molowe** – stosunek liczby moli składnika do objętości układu zawierającego ten składnik:

$$C_A = \frac{n_A}{V}$$

gdzie:

$n_A$  – liczba moli składnika A,

$V$  – objętość roztworu [L] lub [dm<sup>3</sup>].

Liczbę moli najczęściej wylicza się na podstawie znanej masy składnika  $m_A$  i jego masy molowej  $M_A$ :

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

Wymiar: mol/L, mol/dm<sup>3</sup>, M.

**Substancja wzorcowa, substancja podstawowa** – substancja, która dzięki swoim cechom umożliwia, poprzez odważenie, dokładne określenie swojej liczności wyrażonej w molach. Można więc otrzymać z niej poprzez sporządzenie określonej objętości roztwór wzorcowy, który albo sam może być użyty jako titrant (np. AgNO<sub>3</sub>), albo może posłużyć do mianowania titranta. Cechy wymagane dla substancji wzorcowej:

- ściśle określone, zdefiniowane indywiduum chemiczne;
- reakcje mianowania, do których jest używana, muszą przebiegać ściśle według równania stechiometrycznego, pożądane jest, aby zachodziły łatwo i szybko;
- musi być absolutnie czysta, a przy tym łatwa do otrzymania, oczyszczenia, suszenia, przechowywania;
- nie powinna być higroskopijna, nie powinna też ulegać żadnym zmianom na powietrzu (wietrzenie, utlenianie, niewrażliwość na światło itp.);
- pożądane jest, aby miała możliwie dużą masę molową, była dobrze rozpuszczalna, tania.

**Titran** – roztwór mianowany o dokładnie wyznaczonym stężeniu molowym; roztwór stosowany do miareczkowania – jego reakcja z analitem musi przebiegać stechiometrycznie, ilościowo i możliwie szybko.

**Wskaźnik punktu końcowego miareczkowania** – dodatkowa substancja wprowadzana do analizowanego roztworu, której właściwości wyraźnie i dostrzegalnie się zmieniają (zmiana zabarwienia, odbarwienie) w punkcie końcowym miareczkowania i w ten sposób pozwalają go określić. Z przy-

czyn praktycznych przyjmuje się, iż zmiana ta jest wywoływana przez jedną kroplę titranta (zobacz także: skok miareczkowania). Zmiany właściwości substancji (np. fizyczne: przewodność, potencjał redoks, optyczne) mogą być także obserwowane metodami instrumentalnymi.

**Współmierność** – liczba informująca o tym, ile razy należy posłużyć się jednym naczyniem miarowym, aby zrównoważyć drugie naczynie miarowe, np. współmierność pipety jednomiarowej o objętości 10,0 cm<sup>3</sup> i kolby miarowej o obj. 250,0 cm<sup>3</sup> wynosi 25 (współmierność może być liczbą niecałkowitą). W obliczeniach współmierność jest traktowana jako liczba o nieskończonej dokładności (można ją zapisać z dowolnie dużą ilością cyfr znaczących – tu np. 25,0000.....0).

## 8. Najczęściej popełniane błędy

Wyniki pomiarów i analiz nie są wolne od błędów. Błędy te dzielimy na:

- **grube** – powstają na skutek pomyłek w obliczeniach, błędnych odczytów wyników pomiarów, z użyciem naczyń o niewłaściwej objętości, pomyłek podczas przepisywania wyników pomiarów;
- **systematyczne** – spowodowane korzystaniem z niewłaściwych naczyń, odczytników i przyrządów (np. niewykalibrowane naczynia miarowe), nieumiejętne lub niedbałe wykonywanie analiz; *błędy indywidualne*, np.: brak zdolności rozróżniania odcieni barw, co jest istotne podczas określania momentu zmiany barwy roztworu czy brak ostrego wzroku, co jest ważne przy określaniu poziomu cieczy w biurecie; *błędy metodyczne*, które mogą powstawać na skutek częściowej rozpuszczalności osadu, niepełnie ilościowego przebiegu reakcji, na której oparto oznaczenie, współstrącenia się, rozkładu, ulatniania gazowych produktów reakcji, higroskopijności substancji oznaczanej; błędy metodyczne należą do najpoważniejszych;
- **przypadkowe** – mogą powodować niewielkie różnice w wynikach analiz, które wykonywała ta sama osoba w tych samych warunkach.

Przykłady najczęściej popełnianych przez studentów zaniedbań w czasie pracy:

- używanie brudnego, zatłuszczonego szkła podczas wykonywania analiz; w zatłuszczonych kolbach, pipetach, biuretach krople roztworów zatrzymują się na ściankach naczynia, co powoduje, że pomimo używania naczyń miarowych pobierane objętości różnią się między sobą;
- niestaranne mieszanie roztworów kontrolnych oraz przygotowywanych samodzielnie titrantów, co sprawia, że stężenie danej substancji nie jest jednakowe w całej objętości;

- niestaranne rozpuszczenie substancji wzorcowej w kolbie miarowej;
- nieprzepłukiwanie pipety i biurety roztworem, który zamierzamy odpipetować lub którym będziemy miareczkować, co prowadzi do rozcieńczenia danego roztworu pozostałościami wody (*błąd ujemny*);
- odczytywanie poziomu cieczy w biurecie lub pipecie nie na poziomie wzroku prowadzące do powstania tzw. *błędu paralaksy* i zaniżania bądź zawyżania wyników;
- niekontrolowane zmiany objętości titranta w biurecie powstałe przez pozostawienie lejka w biurecie i spływające z niego krople; pozostawienie w części dolnej biurety (pod kranikiem) powietrza bądź wprowadzenie tam powietrza w czasie niewłaściwego operowania biuretą w czasie miareczkowania;
- zapominanie, że punkt końcowy miareczkowania to nie zmiana barwy roztworu, lecz zmiana barwy roztworu wywołana przez **jedną** kroplę titranta;
- zapominanie, że pipety kalibrowane na wylew w celu uzyskania deklarowanej objętości odmierzanej z odpowiednią dokładnością wymagają przestrzegania procedury pipetowania;
- odkładanie bagietki na konsolę w czasie analizy wagowej, co powoduje straty osadu przez przyklejenie jego cząstek do powierzchni konsoli;
- odstawianie na konsolę zlewki, w której bagietka dotyka jej dzióbka, podczas gdy cząsteczki osadu, które tam pozostały po zlewaniu roztworu na sączek, przyklejają się do górnej części bagietki i mogą znaleźć się na palcach osoby przeprowadzającej analizę;
- używanie brudnego odbieralnika w przypadku przedostania się osadu do przesączu, co uniemożliwia uratowanie analizy przez powtórne jego przesączenie, gdyż będzie on zanieczyszczony substancjami obcymi.

Wiele błędów jest też skutkiem niezrozumienia istoty wykonywanych obliczeń końcowych. Do najczęstszych pomyłek należy używanie w obliczeniach wartości stężeń, zapewne wcześniej dokładnie wyznaczonych, ale dla zupełnie innego roztworu; bywa także, że zamiast użycia w obliczeniach dokładnie wyznaczonej masy odważki substancji, pojawia się tam wartość przybliżona (bo taka występuje we wzorze obliczeniowym w instrukcji, będącym tylko przykładem). Błędy te zwykle wychwytywane są podczas analizy zapisów w dzienniku laboratoryjnym, ale przeważnie dzieje się tak, gdy jakieś zadanie kontrolne pozostaje, pomimo kilku prób, niezaliczone.

Liczną grupę błędów można zaliczyć do kategorii *błędów niedostatku* – chodzi o niedostatek wiedzy teoretycznej. Na przykład kompleksometryczne oznaczanie glinu wykonuje się, miareczkując gorący roztwór, zbyt krótkie ogrzewanie lub za niska jego temperatura mogą powodować błędy (kompleks: glin – komplekson powstaje w takich warunkach zbyt wol-

no). Natomiast mianowanie roztworu manganianu(VII) potasu na roztwór szczawianu sodu, które również wykonuje się na gorąco, rządzi się odwrotnymi prawami: zbyt długie ogrzewanie i za wysoka temperatura prowadzą do rozkładu części anionów szczawianowych:  $C_2O_4^{2-} + 2H^+$  (kwaśne środowisko reakcji!), wtedy otrzymujemy:  $CO_2 + CO + H_2O$ . Dodatkowo w podwyższonej temperaturze wprowadzany roztwór manganianu(VII) może także ulegać rozkładowi. Zjawiska te są opisane w literaturze analitycznej, instrukcja do ćwiczeń jest tylko wskazówką, jak pracować za pomocą danej metody.

Przytoczone przykłady mają na celu uzmysłowienie, że aby ćwiczenia z chemii analitycznej ilościowej klasycznej nie były tylko doskonaleniem umiejętności manualnych, należy nieco czasu poświęcić na przygotowanie się teoretyczne. Zaleca się, aby przed przystąpieniem do wykonania prac zapoznać się z podstawami teoretycznymi i uważnie przestudiować obszerne opisy oznaczeń podawane w literaturze przedmiotu i na wykładach.

## 9. Sprawdzanie miana

Błędy popełnione podczas przygotowywania i mianowania titranta (roztworu mianowanego) powodują uzyskiwanie błędnych wyników w wykonywaniu analiz kontrolnych. Jest to sygnalizowane poprzez adnotacje w dzienniku laboratoryjnym: POWTÓRZYĆ i SPRAWDZIĆ MIANO. Należy wtedy zastanowić się i spróbować samodzielnie wytypować ten fragment procesu mianowania roztworu, który mógłby być odpowiedzialny za powstanie błędu końcowego i z zachowaniem szczególnej uwagi (zwłaszcza w wytypowanym fragmencie) powtórzyć całość procedury mianowania tego samego roztworu.

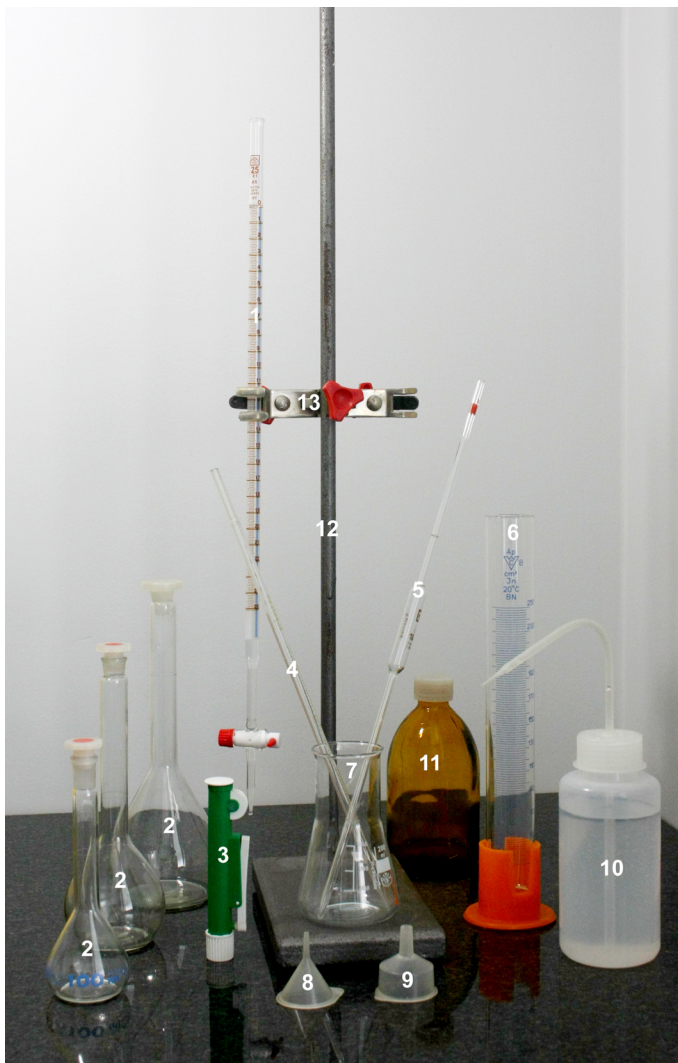
## II. Sprzęt wykorzystywany w pracowni klasycznej analizy chemicznej

W pracowni klasycznej analizy chemicznej studenci mają do dyspozycji sprzęt, który przedstawiono na ryc. 1 i 2.



**Ryc. 1.**

- 1 – eksykator z podstawką na tyglu, tygielkami i wkładem suszącym;
- 2 – lejek analityczny z długą nóżką;
- 3 – statyw;
- 4 – zlewka wysoka o poj. 400 mL;
- 5 – zlewka wysoka o poj. 250 mL;
- 6 – bagietka szklana;
- 7 – naczynko wagowe z pokrywką;
- 8 – szkiełko zegarkowe;
- 9 – łódeczka do odważania substancji;
- 10 – tygielek porcelanowy;
- 11 – trójkąt do tygielka;
- 12 – trójnóg metalowy;
- 13 – palnik;
- 14 – łącznik do statywu (mufa);
- 15 – kółko do mocowania lejka.












**Ryc. 2.**

- 1 – biureta z kranem;
- 2 – kolby miarowe ( 100,0; 250,0; 500,0 mL);
- 3 – zasysacz do pipet (nie należy do wypożyczanego sprzętu, trzeba go kupić/odkupić we własnym zakresie);
- 4 – pipeta wielomiarowa (5 mL);
- 5 – pipeta jednomiarowa (10,00 mL);
- 6 – cylinder miarowy;
- 7 – kolba Erlenmeyera (zlewka stożkowa z szeroką szyją );
- 8 – lejek (plastikowy) z cienką nóżką – do napełniania biurety;
- 9 – lejek (plastikowy) z grubą nóżką – do ilościowego przenoszenia substancji;
- 10 – tryskawka;
- 11 – butelka na roztwory;
- 12 – statyw;
- 13 – uchwyt do biurety.

### III. Oznaczenia na odczynnikach

---

Studenci rzadko spotykają się z odczynnikami w oryginalnych opakowaniach, jednak znajomość umieszczanych na nich oznaczeń ostrzegawczych jest konieczna. Na ryc. 3 zamieszczono piktogramy z oryginalnych opakowań.

	E – wybuchowe
	C – silnie żrące
	O – utleniacz: substancja samozapalna lub mogąca wywołać pożar
	F – łatwopalne
	F+ – bardzo łatwopalne
	T – toksyczne
	T+ – bardzo toksyczne
	X – szkodliwe
	Xi – drażniące

Ryc. 3. Oznaczenia ostrzegawcze umieszczane na odczynnikach



## IV. Wzór rewersu na pobrane szkło i sprzęt do ćwiczeń z chemii analitycznej ilościowej

---

Katedra i Zakład Chemii Analitycznej  
Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu

Szafka nr.....

### REWERS

Na pobrane szkło i sprzęt laboratoryjny do ćwiczeń z chemii analitycznej ilościowej:

**Imię i nazwisko** .....

1. Biureta z kranem (na konsoli w statywie)	1
2. Pipeta jednomiarowa 10 mL	4
3. Pipeta wielomiarowa 5 mL	1
4. Kolba miarowa z korkiem 100 mL	4
5. Kolba miarowa z korkiem 250 mL	4
6. Kolba miarowa z korkiem 500 mL	4
7. Zlewka wysoka poj. 250 mL	4
8. Zlewka wysoka poj. 400 mL	2
9. Kolba Erlenmayera z szeroką szyjką	4
10. Cylinder miarowy	2
11. Lejek analityczny	4
12. Naczynie wagowe	1
13. Szkiełko zegarkowe	4
14. Bagietka szklana	2
15. Lejek do biurety (z cienką nóżką)	1
16. Lejek do przenoszenia substancji stałych	1
17. Tryskawka	1
18. Eksykator z pokrywą (wkład porcelanowy, tygla)	1
19. Butelka szklana 0,25 L	4
20. Butelka szklana 0,50 L	16
21. Kółko do sączenia z łącznikiem	1
22. Szczypce metalowe do tygli	1

Zostałem(am) zapoznany(a) z regulaminem wewnętrznym oraz przepisami BHP obowiązującymi w pracowni chemii analitycznej.

Wrocław, dnia.....

Podpis.....

## V. Plan pracy i kolejność wykonywania analiz kontrolnych

---

### Ćwiczenia pokazowe:

- technika pracy w analizie miareczkowej,
- ważenie na wagach technicznych i analitycznych,
- technika pracy w analizie wagowej,
- szkło i sprzęt laboratoryjny – odbiór szafek,
- wstępne przygotowywanie roztworów  $\text{KMnO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**Ćwiczenie wstępne:** odmierzenie objętości pipetą jednomiarową.

### Alkacymetria:

- przygotowanie ok. 0,2 mol/L roztworu HCl,
- przygotowanie ok. 0,2 mol/L roztworu NaOH,
- przygotowanie z odważki wzorcowego roztworu węglanu sodowego,
- mianowanie roztworu kwasu solnego na ww.,
- analiza kontrolna 1: oznaczanie wodorotlenku sodowego,
- mianowanie roztworu wodorotlenku sodowego na mianowany kwas solny,
- analiza kontrolna 2: oznaczanie kwasu solnego,
- analiza kontrolna 3: oznaczanie kwasu octowego,
- analiza kontrolna 4: oznaczanie węglanu sodowego i wodorotlenku sodowego metodą Wardera.

### Kompleksometria:

- przygotowanie mianowanego roztworu wersenianu disodu,
- analiza kontrolna 5: kompleksometryczne oznaczanie jonów cynku(II),
- przygotowanie mianowanego roztworu siarczanu(VI) cynku,
- analiza kontrolna 6: kompleksometryczne oznaczanie jonów glinu(III).

### Redoksymetria:

- wstępne przygotowanie roztworów: manganianu(VII) potasu i tiosiarczanu sodowego,
- przygotowanie z odważki wzorcowego roztworu szczawianu disodu,
- mianowanie roztworu manganianu(VII) potasu na ww.,
- analiza kontrolna 7: manganianometryczne oznaczanie nadtlenku wodoru,
- mianowanie roztworu tiosiarczanu sodowego na mianowany roztwór manganianu(VII) potasu,
- analiza kontrolna 8: jodometryczne oznaczanie miedzi(II),

– analiza kontrolna nr 9: oznaczanie tritlenku diarsenu (arszeniku) w skali mikro.

#### **Analiza wagowa:**

– analiza kontrolna 10: wagowe oznaczanie żelaza(III) (ta analiza może być wykonywana w czasie ustalonym indywidualnie przez asystenta/opiekuna grupy).

#### **Analizy specjalne:**

– analizy te są wykonywane na końcu, w kolejności ustalonej indywidualnie przez asystenta – opiekuna grupy.

#### **Argentometria:**

– analiza kontrolna 11: oznaczanie jonów chlorkowych metodą Fajansa lub Mohra.

## VI. Część praktyczna

---

### 1. Analiza miareczkowa

Do wykonywania ćwiczeń praktycznych służy całe wyposażenie pracowni. Zgromadzony sprzęt jest przeznaczony do użytku dla kilku osób (poza podpisanym, co dotyczy np. kolb miarowych, pipet, butelek z titrantami, tygielków). Należy więc zwracać uwagę, aby nie zniszczyć owoców pracy koleżanki czy kolegi.

Zadania kontrolne z analizy miareczkowej studenci otrzymują po przygotowaniu odpowiedniego roztworu mianowanego według przepisu z niniejszego skryptu, zmianowaniu go i opisaniu. W dzienniku laboratoryjnym należy wypełnić tabelkę pieczęci „Mianowanie roztworu” (patrz rozdział: „Prowadzenie dokumentacji pracy i zasady wykonywania obliczeń”). Następnie gotowy roztwór i dziennik laboratoryjny należy okazać asystentowi, który parafuje ten etap pracy (bez podpisu asystenta zadanie kontrolne nie będzie wydane).

Aby otrzymać analizę, trzeba przygotować kolbę miarową o obj. 100,0 cm<sup>3</sup>. Po jej dokładnym umyciu, przepłukaniu wodą destylowaną (patrz: rozdział o myciu szkła laboratoryjnego) i podpisaniu (na naklejce o kolorze kodującym grupy: imieniem, nazwiskiem, numerem dziennika pracowni), należy wraz z dziennikiem laboratoryjnym złożyć w wyznaczonym miejscu. Z otrzymaną kolbą zawierającą próbkę do analizy należy postępować zgodnie z odpowiednią instrukcją.

Po wykonaniu zadania czystą, przepłukaną wodą destylowaną i opisaną kolbę miarową z dziennikiem (patrz rozdział: „Prowadzenie dokumentacji pracy..”) należy złożyć do kontroli. Jeżeli w dzienniku laboratoryjnym pod złożonym sprawozdaniem pojawi się pieczętka: „ZALICZONO”, to w kolbie otrzymamy, jeżeli tak przewidziano w planie pracy, kolejną analizę z danego działu.

Otrzymanie zadania kontrolnego z kolejnego działu wymaga sporządzenia nowego roztworu mianowanego.

Otrzymanie pieczętki „POWTÓRZYĆ” jest związane z otrzymaniem nowej porcji roztworu kontrolnego i ponownym wykonaniem tego samego zadania kontrolnego (patrz rozdział: „Najczęściej popełniane błędy”).

Otrzymanie pieczętki: „POWTÓRZYĆ” i „SPRAWDZIĆ MIANO” to polecenie skontrolowania roztworu mianowanego (patrz rozdziały: „Sprawdzanie miana”, „Najczęściej popełniane błędy”). Należy więc według przepisu powtórzyć procedurę mianowania i dokonać wpisu do dziennika laboratoryjnego. Po uzyskaniu parafki asystenta zatwierdzającej nowe miano można otrzymać ponownie roztwór kontrolny.

Zadania kontrolne są wydawane aż do poprawnego zaliczenia; w razie wątpliwości (problemów) należy konsultować się z asystentami w pracowni.

## 1.1. Ćwiczenie wstępne – odmierzenie objętości pipetą

Celem ćwiczenia jest opanowanie bardzo ważnej operacji – posługiwania się pipetą. Student ma za zadanie przenieść do kolby miarowej określoną liczbę pipet jednomiarowych o poj. 10,00 mL wody destylowanej, a asystent opiekujący się grupą kontroluje wynik pracy.

Przed przystąpieniem do wykonania tego ćwiczenia należy dokładnie umyć wnętrze kolby miarowej o poj. 100,0 mL tak, aby uzyskać jego jednorodną zwilżalną przez wodę destylowaną powierzchnię. Podobnie należy umyć pipetę jednomiarową o poj. 10,00 mL.

Czystą, suchą z zewnątrz i podpisaną na kolorowej etykiecie oznaczającej kod grupy (imię, nazwisko, numer dziennika pracowni) kolbę miarową należy wraz z dziennikiem laboratoryjnym przekazać asystentowi. Po otrzymaniu ich z powrotem do wnętrza kolby przenieść za pomocą pompki do pipet (naciągarki) taką liczbę pipet wody destylowanej, jaką wskazano w dzienniku laboratoryjnym. Odmierzanie objętości pipetą (w skrócie – pipetowanie) trzeba wykonać dokładnie, przestrzegając wszelkich związanych z tą operacją reguł, gdyż tylko wtedy można mieć pewność, że odmierzana jest ściśle określona przez nominalną pipety objętość. Kolba miarowa musi pozostać sucha z zewnątrz – dokładność pracy zostanie sprawdzona przez asystenta, któremu po zakończeniu ćwiczenia należy ją przekazać wraz z dziennikiem laboratoryjnym. W dzienniku powinno się zamieścić odpowiedni wpis potwierdzający wykonanie zadania, np.: „Odmierzono 5 pipet” (data, podpis).

## 1.2. Alkacymetria

Roztwory mianowane: ok. 0,2 mol/L HCl,  
ok. 0,2 mol/L NaOH,  
ok. 0,2 mol/L wzorcowy roztwór  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Substancja wzorcowa: bezwodny  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Wskaźniki: 0,1% oranż metylowy,  
0,1% fenoloftaleina.

### 1.2.1. Przygotowanie ok. 0,2 mol/L roztworu HCl

Odmierzyć za pomocą cylindra 50 mL 2 mol/L roztworu HCl, przelać do butelki i rozcieńczyć wodą destylowaną do 500 mL. Wymieszać. Nastawić miano na mianowany wzorcowy roztwór  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### 1.2.2. Przygotowanie mianowanego roztworu $\text{Na}_2\text{CO}_3$ o stężeniu ok. 0,1 mol/L

Odważyć na wadze analitycznej, z dokładnością do 0,0001 g, w naczynku wagowym ok. 1,1 g bezwodnego węglanu sodu. Przenieść substancję ilościowo do kolby miarowej o poj. 100,0 mL, rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić wodą do kreski. Wymieszać.

Obliczyć stężenie molowe roztworu, wypełnić tabelkę pieczętki „Mianowanie roztworu”.

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,98.$$

**Uwaga!** Tak przygotowany węglan jest trwały przez kilka godzin, dlatego też jeśli nie zdążymy wykonać mianowania kwasu w tym dniu, należy przygotować nowy roztwór węglanu sodowego na następnych zajęciach.

### 1.2.3. Nastawianie miana roztworu HCl

Odmierzyć pipetą pełną 10,00 mL mianowanego roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i przenieść do kolby stożkowej z szeroką szyjką, dodać 2 krople roztworu oranżu metylowego i miareczkować roztworem kwasu solnego aż do zmiany zabarwienia roztworu z żółtego na przejściowe żółtopomarańczowe (tzw. cebulkowe).

Miareczkowanie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć stężenie molowe roztworu kwasu solnego, wypełnić tabelkę pieczętki „Mianowanie roztworu”.

#### 1.2.4. Analiza kontrolna 1: oznaczanie zasady sodowej

Otrzymany w kolbie miarowej o poj. 100,0 mL roztwór zawierający NaOH rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski. Wymieszać. Pobrać pipetą pełną 10,00 mL tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej, dodać 2 krople oranżu metylowego i miareczkować mianowanym roztworem kwasu solnego aż do zmiany zabarwienia z żółtego na przejściowe żółtopomarańczowe (cebulkowe).

Oznaczenie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć zawartość NaOH w otrzymanym do oznaczenia roztworze.

$M(\text{NaOH}) = 40,00$ .

#### 1.2.5. Przygotowanie ok. 0,2 mol/L roztworu NaOH

Odmierzyć za pomocą cylindra 50 mL 2 mol/L roztworu NaOH, przelać do butelki i rozcieńczyć wodą destylowaną do 500 mL. Wymieszać. Nastawić miano na mianowany roztwór HCl.

#### 1.2.6. Nastawianie miana roztworu NaOH

Odmierzyć pipetą pełną 10,00 mL mianowanego roztworu HCl i przenieść do kolby stożkowej z szeroką szyjką, dodać 2 krople roztworu oranżu metylowego i miareczkować roztworem NaOH aż do zmiany barwy z czerwonej na wyraźnie żółtą.

Miareczkowanie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć stężenie molowe roztworu NaOH.

**Uwaga!** Roztwór kwasu solnego należy zachować.

#### 1.2.7. Analiza kontrolna 2: oznaczanie kwasu solnego

Otrzymany w kolbie miarowej o poj. 100,0 mL roztwór zawierający kwas solny rozcieńczyć wodą destylowaną aż do kreski. Wymieszać. Odmierzyć pipetą pełną 10,00 mL tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej, dodać 2 krople roztworu oranżu metylowego i miareczkować mianowanym roztworem NaOH aż do zmiany barwy z czerwonej na wyraźnie żółtą.

Oznaczenie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć zawartość HCl w otrzymanym do oznaczenia roztworze.

$M(\text{HCl}) = 36,46$ .

### 1.2.8. Analiza kontrolna 3: oznaczanie kwasu octowego

Otrzymany w kolbie miarowej o poj. 100,0 mL roztwór zawierający  $\text{CH}_3\text{COOH}$  rozcieńczyć wodą destylowaną aż do kreski. Wymieszać. Pobrać pipetą pełną 10,00 mL tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej, dodać 10 kropeł roztworu fenoloftaleiny i miareczkować mianowanym roztworem  $\text{NaOH}$  aż do pojawienia się pierwszych śladów różowej barwy utrzymujących się przez min. 30 s.

Oznaczenie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć zawartość  $\text{CH}_3\text{COOH}$  w otrzymanym do oznaczenia roztworze.

$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05$ .

### 1.2.9. Analiza kontrolna 4: oznaczanie węgla sodowego obok wodorotlenku sodowego metodą Wardera

Poprawne wykonanie tej analizy wymaga znajomości równowag zobojętniania przebiegających podczas zobojętniania miareczkowanego roztworu – zaleca się przeczytanie odnośnego opisu w podręczniku.

Otrzymany roztwór zawierający  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{NaOH}$  rozcieńczyć w kolbie miarowej o poj. 100,0 mL wodą destylowaną aż do kreski. Wymieszać. Odmierzyć pipetą pełną 10,00 mL tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej. Dodać 10 kropli roztworu fenoloftaleiny i miareczkować 0,2M roztworem  $\text{HCl}$  aż do zaniku różowego zabarwienia.

**Uwaga!** Zabarwienie zanika stopniowo – należy miareczkować aż do uzyskania zupełnie bezbarwnego roztworu.

Odczytać poziom titranta w biurecie i zanotować. Do roztworu miareczkowanego dodać 3 krople roztworu oranżu metylowego i dalej miareczkować 0,2M roztworem  $\text{HCl}$  (bez uzupełniania poziomu biurety) aż do zmiany barwy z żółtej na cebulkową. Zanotować końcowy poziom titranta.

Oznaczenie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć zawartość  $\text{NaOH}$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w otrzymanym do oznaczenia roztworze.

$M(\text{NaOH}) = 40,00$ ;  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,98$ .

## 1.3. Kompleksometria

Roztwory mianowane: ok. 0,02 mol/L roztwór kompleksonu III,  
ok. 0,02 mol/L roztwór  $\text{ZnSO}_4$ .

Substancja wzorcowa: wersenian sodu, cz.d.a.

Wskaźnik: czern eriochromowa T,  
0,1% roztwór oranżu ksylenolowego.

Roztwory: bufor amonowy pH = 10 (dozownik 5 mL),  
bufor octanowy pH = 5 (dozownik 10 mL).

### 1.3.1. Przygotowanie ok. 0,02 mol/L mianowanego roztworu kompleksonu III

Mianowany roztwór kompleksonu III przygotowuje się z odważki dwuwodnego wersenianu dwusodowego. W tym celu należy odważyć na wadze analitycznej w naczyniu wagowym z dokładnością do 0,0001 g około 3,75 g wersenianu dwusodowego.

**Uwaga!** Wstępne ważenie wykonać na wadze technicznej.

Przenieść wersenian ilościowo do kolby miarowej o poj. 500,0 mL, rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić wodą aż do kreski.

**Uwaga!** Wersenian dwusodowy rozpuszcza się powoli, dlatego należy najpierw rozpuścić całkowicie substancję w  $\frac{3}{4}$  objętości potrzebnej wody, ciągle mieszając i dopiero wtedy dopełnić wodą do kreski.

Wymieszać. Naczynko wagowe, po przeniesieniu wersenianu do kolby miarowej, ponownie zważyć na wadze analitycznej.

Obliczyć stężenie molowe roztworu wersenianu dwusodowego.

$$M(\text{EDTA-Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,24.$$

### 1.3.2. Analiza kontrolna 5: kompleksometryczne oznaczanie jonów cynku(II)

Otrzymany roztwór zawierający sól cynku rozcieńczyć w kolbie miarowej o poj. 100,0 mL wodą destylowaną aż do kreski. Wymieszać. Odmierzyć pipetą pełną 10,00 mL tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej. Rozcieńczyć wodą destylowaną do ok. 100 mL, dodać 5 mL roztworu buforu amonowego (pH = 10) oraz szczyptę wskaźnika – czerni eriochromowej T (wskaźnik dodawać stopniowo, ciągle mieszając aż do uzyskania barwy winnoczerwonej).



Miareczkować przygotowanym roztworem kompleksonu III aż do zmiany barwy z winnoczerwonej na stalowoniebieską.

Miareczkowanie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć zawartość cynku w otrzymanej do oznaczenia próbce w gramach.

$M(\text{Zn}) = 65,38$ .

### 1.3.3. Przygotowanie ok. 0,02 mol/L roztworu $\text{ZnSO}_4$

Odmierzyć za pomocą cylindra 40 mL 0,2M roztworu  $\text{ZnSO}_4$ , przelać do 0,5 L butelki szklanej i rozcieńczyć wodą destylowaną do 400 mL. Wymieszać. Nastawić miano tego roztworu.

### 1.3.4. Nastawianie miana roztworu $\text{ZnSO}_4$

Odmierzyć pipetą pełną 10,00 mL roztworu  $\text{ZnSO}_4$  i przenieść do kolby stożkowej o poj. 200 mL. Rozcieńczyć wodą destylowaną do ok. 100 mL, dodać 5 mL (dozownikiem) roztworu buforowego o pH = 10 (bufor amonowy) oraz szczyptę wskaźnika – czerni eriochromowej T.

**Uwaga!** Wskaźnik dodawać stopniowo, małymi porcjami, ciągle mieszając aż do uzyskania barwy winnoczerwonej.

Miareczkować przygotowanym przez siebie roztworem kompleksonu III aż do zmiany barwy z winnoczerwonej na stalowoniebieską.

Miareczkowanie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć stężenie molowe roztworu  $\text{ZnSO}_4$ .

### 1.3.5. Analiza kontrolna 6: kompleksometryczne oznaczenie jonów glinu(III)

Oznaczany roztwór zawierający rozpuszczalne sole glinu rozcieńczyć w kolbie miarowej o poj. 100,0 mL wodą destylowaną aż do kreski. Wymieszać. Odmierzyć pipetą pełną 10,00 mL tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej. Rozcieńczyć wodą destylowaną aż do ok. 100 mL i dodać 20,0 mL mianowanego roztworu kompleksonu III.

**Uwaga!** Odmierzyć pipetą pełną (dwie pipety).

Dodać dozownikiem 20 mL roztworu buforu octanowego o pH = 5 i ogrzać na płycie grzejnej niemal do wrzenia. Kolbę przenieść, zabezpieczając się przed gorącem z użyciem ściereczki, dodać 10 kropli 0,1% roztworu oranżu ksylenolowego i odmiareczkować nadmiar niezwiązanego kompleksonu III mianowanym roztworem  $\text{ZnSO}_4$ .

Miareczkować aż do pierwszej zmiany barwy z żółtej na bladoróżową, która w miarę upływu czasu będzie się intensyfikować.

Oznaczenie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć zawartość glinu w otrzymanym do oznaczenia roztworze.

$M(\text{Al}) = 26,98$ .

## 1.4. Redoksymetria

### Wstępne przygotowanie roztworu manganianu(VII) potasu o stężeniu ok. 0,02 mol/L

W części szafek roztwór ten jest już przygotowany. Należy go tylko przesączyć przed mianowaniem. Jeżeli nie ma roztworów w wystarczającej ilości, należy go przygotować.

Odważyć na wadze technicznej ok. 1,7 g  $\text{KMnO}_4$  (używając łódeczki do ważenia), wsypać do opisanej i podpisanej 0,5 L butelki z ciemnego szkła i rozpuścić w 500 mL wody destylowanej. Dobrze wymieszać i pozostawić na 2 tygodnie. Po tym czasie przesączyć (**przed sączeniem nie mieszać roztworu**) pod zmniejszonym ciśnieniem przez lejek lub tygiel Schotta.

Nastawić miano roztworu  $\text{KMnO}_4$  na wzorcowy roztwór  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

### Wstępne przygotowanie roztworu tiosiarczanu(VI) sodu o stężeniu ok. 0,1 mol/L

Odważyć na wadze technicznej ok. 6,3 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wsypać do opisanej i podpisanej 0,5 L butelki z ciemnego szkła, rozpuścić w 250 mL wody destylowanej i dodać ok. 0,1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Dobrze wymieszać i pozostawić na 2 tygodnie. Po tym czasie oznaczyć miano tiosiarczanu na mianowany roztwór manganianu(VII) potasu.

#### 1.4.1. Manganianometria

Roztwory mianowane: roztwór manganianu(VII) potasu o stężeniu ok. 0,02 mol/L,

roztwór wzorcowy szczawianu disodu o stężeniu ok. 0,05 mol/L.

Roztwory: kwas siarkowy 1 mol/L (dozownik 20 mL).

Substancja wzorcowca: bezwodny  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , cz.d.a.

Substancje stałe: węglan disodu, cz.d.a.

manganian(VII) potasu, cz.d.a.

#### 1.4.1.1. Przygotowanie wzorcowego roztworu szczawianu disodu

Odważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g w naczynku wagowym ok. 0,7 g  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

**Uwaga!** Wstępnie zważyć na wadze technicznej.

Przenieść substancję ilościowo do kolby miarowej o poj. 100,0 mL, rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić wodą aż do kreski. Jeśli rozpuszczanie substancji przebiega wolno, należy skorzystać z łaźni ultradźwiękowej. Wymieszać. Naczynko wagowe po przeniesieniu substancji do kolby miarowej ponownie zważyć na wadze analitycznej.

Obliczyć stężenie molowe roztworu.

$$M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134,00.$$

#### 1.4.1.2. Nastawianie miana roztworu manganianu(VII) potasu

**Uwaga!** Przy określaniu objętości roztworów silnie zabarwionych – manganian(VII) potasu, jod – w naczyniach miarowych, takich jak: kolby, pipety i biurety, należy korzystać z menisku górnego cieczy.

Odmierzyć pipetą pełną 10,00 mL wzorcowego roztworu  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  i przenieść do kolby stożkowej, dodać 20 mL 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i rozcieńczyć wodą destylowaną do ok. 60 mL. Ogrzać do temperatury ok. 70°C, korzystając z płyty grzejnej.

**Uwaga!** Nie mierzyć temperatury, roztwór powinien być gorący i parować.

Miareczkować roztworem  $\text{KMnO}_4$  początkowo powoli, dodając małe objętości titranta i czekając po każdej dodanej porcji na odbarwienie. Potem, gdy po kolejnej dodanej porcji odbarwienie nastąpi niemal natychmiast, można miareczkować szybciej, ciągle mieszając, aż do pojawienia się śladów pierwszego trwałego zabarwienia na kolor bladoróżowy.

Miareczkowanie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć stężenie molowe roztworu manganianu(VII) potasu.

#### 1.4.1.3. Analiza kontrolna 7: oznaczanie nadtlenu wodoru ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Otrzymany w kolbie miarowej o poj. 100,0 mL roztwór zawierający  $\text{H}_2\text{O}_2$  rozcieńczyć wodą destylowaną aż do kreski. Wymieszać. Pobrać pipetą pełną 10,00 mL tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej, dodać 20 mL 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i rozcieńczyć wodą destylowaną do ok. 80 mL.

Miareczkować mianowanym roztworem manganianu(VII) potasu do trwałego, bladoróżowego zabarwienia utrzymującego się przez ok. 30 s.

Oznaczenie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć zawartość  $\text{H}_2\text{O}_2$  w otrzymanym do oznaczenia roztworze.

$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,00$ .

#### 1.4.2. Jodometria

Roztwory mianowane: roztwór tiosiarczanu(VI) sodu o stężeniu ok. 0,1 mol/L, roztwór jodu o stężeniu ok. 0,05 mol/L (studenci otrzymują roztwór zmianowany).

Roztwory: kwas siarkowy 1 mol/L (dozownik 10 mL), kwaśny węglan sodu 0,5 mol/L (dozownik 20 mL).

Substancje stałe: tiosiarczan(VI) sodu, cz.d.a., jodek potasu, cz.d.a.

Wskaźnik: 1% roztwór skrobi (dozownik 5 mL).

##### 1.4.2.1. Nastawianie miana roztworu tiosiarczanu(VI) sodu

**Przygotowany wcześniej roztwór tiosiarczanu(VI) sodu powinien być przed każdym użyciem wymieszany.**

Odmierzyć pipetą pełną 10,00 mL mianowanego roztworu manganianu(VII) potasu i przenieść do kolby stożkowej, dodać 10 mL 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 mL wody i 1 g jodku potasu.

**Uwaga!** Jodek potasu odważyć na wadze technicznej.

Roztwór dokładnie wymieszać i pozostawić w ciemnym miejscu (w szafce) przez 5 min. Następnie odmiareczkować wydzielony jod roztworem tiosiarczanu(VI) sodu. Gdy roztwór przybierze barwę jasnożółtą, dodać 5 mL wskaźnika skrobiowego i ostrożnie miareczkować dalej aż do odbarwienia roztworu.

Miareczkowanie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć stężenie molowe roztworu tiosiarczanu sodowego.

##### 1.4.2.2. Analiza kontrolna 8: jodometryczne oznaczanie $\text{Cu}^{2+}$

Otrzymany w kolbie miarowej o poj. 100 mL roztwór zawierający pewną ilość miedzi(II) rozcieńczyć aż do kreski wodą destylowaną i dokładnie wymieszać. Pobrać pipetą pełną 10,0 mL tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej, dodać ok. 50 mL wody destylowanej i 2,0 mL stężonego (50%) kwasu octowego. Przygotować biuretę z titrantem – mianowanym roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Na wadze technicznej odważyć ok. 1 g jodku potasu, dodać

do roztworu znajdującego się w kolbie stożkowej i natychmiast rozpocząć miareczkowanie wydzielonego jodu. Podczas miareczkowania, które należy prowadzić szybko, mieszając energicznie, początkowa brudnoszarżółta barwa (ciemnożółty roztwór jodu + brudnobladoróżowy osad CuI) ulega wyraźnemu rozjaśnieniu aż do barwy bladojasnożółtej. W tym momencie należy dodać ok. 5 mL wskaźnika skrobiowego i ostrożnie kontynuować miareczkowanie, dokładnie mieszając po dodaniu każdej kropli titranta aż do osiągnięcia punktu końcowego – zaniku niebieskiej barwy.

Oznaczenie powtórzyć jeszcze przynajmniej dwukrotnie.

**Uwaga!** Każdą próbkę przygotowywać bezpośrednio przed miareczkowaniem!

Obliczyć zawartość miedzi(II) w otrzymanej próbce.

$$M(\text{Cu}) = 63,55.$$

### 1.4.2.3. Analiza kontrolna 9: Oznaczanie tritlenku diarsenu (arszeniku) w skali mikro

Analiza jest wykonywana z użyciem zestawu do miareczkowania w skali mikro.

Otrzymany w kolbie miarowej o poj. 10,00 mL roztwór zawierający  $\text{As}^{3+}$  rozcieńczyć wodą destylowaną aż do kreski. Wymieszać. Pobrać pipetą pełną 2,00 mL tego roztworu i przenieść do kolbki stożkowej, dodać 5 mL 0,5 mol/L roztworu wodorowęglanu sodu, 3 mL wody destylowanej i 0,35 mL roztworu wskaźnika skrobiowego. Kolbkę ustawić na płytce mieszadła magnetycznego, do wewnątrz wpuścić mieszadło, włączyć mieszanie na szybkość minimalną i miareczkować za pomocą mikrobiurety mianowanym roztworem jodu aż do pojawienia się niebieskiego zabarwienia.

Oznaczenie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć zawartość arsenu (w przeliczeniu na  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) w otrzymanym roztworze.

$$M(\text{As}_2\text{O}_3) = 197,84.$$

## 2. Analiza wagowa

Roztwory:

- stężony kwas azotowy(V),
- amoniak 10% ( $\text{NH}_4\text{OH}$  10%),
- kwas azotowy(V) 2 mol/L,
- azotan(V) srebra(I) 0,01 mol/L.

## 2.1. Analiza kontrolna 10: oznaczanie żelaza(III) w postaci $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Studenci otrzymują do oznaczenia roztwór zawierający rozpuszczalne sole żelaza. W celu wykonania oznaczenia należy wystawić, w miejsce do tego przeznaczone, zlewkę o poj. 250 mL zaopatrzoną w etykietę z odpowiednimi danymi (imię, nazwisko, numer dziennika pracowni). Oznaczania wagowe są czasochłonne i wieloetapowe, dlatego zaleca się przeczytanie instrukcji do końca i właściwe rozplanowanie kolejności pracy.

### Wykonanie oznaczenia

Otrzymany do oznaczenia roztwór zawierający sole żelaza(III) ogrzać pod wyciągiem na palniku gazowym na płytce metalowej i dodać 1 mL (ok. 10 kropeł) stężonego kwasu azotowego(V). Roztwór odparować, ciągle mieszając bagietką do połowy pierwotnej objętości (bagietka przez cały czas wykonywania analizy musi pozostawać w zlewce). Pobrany do oznaczenia roztwór soli żelaza(III) może zawierać pewną ilość jonów żelaza(II) i dlatego należy je utlenić stężonym kwasem azotowym(V) na gorąco (w ok. 70°C). Podczas ogrzewania zakwaszonej analizy kontrolnej należy tak postępować, by roztwór nie odparował do sucha. Równocześnie trzeba przygotować gorącą wodę destylowaną: ok. 150 mL w zlewce na 250 mL – do rozcieńczania (ogrzewać ją można razem z analizą) i ok. 300 mL w zlewce na 400 mL – do przemywania (ogrzewać na płytce grzejnej).

Odparowaną analizę należy rozcieńczyć gorącą wodą destylowaną do ok. 150 mL i ogrzewać na małym płomieniu na płytce metalowej. Następnie wprowadzić do roztworu za pomocą pipety miarowej (5 mL), ciągle mieszając, 10 mL 10% roztworu amoniaku. Roztwór z osadem przenieść ostrożnie na swój stół laboratoryjny i kilka razy, po opadnięciu osadu, zamieszać go bagietką. Przygotować stanowisko do sączenia: umocować do statywu kółko do sączenia, umieścić w nim lejek z sączkiem, przygotować zlewkę do zbierania przesączu i przystąpić do przemywania osadu przez dekantację, to znaczy: po opadnięciu osadu na dno zlewki zlać roztwór znad osadu przez miękki sączek umieszczony w lejku analitycznym (lejek z długą nóżką) tak, aby praktycznie cały osad pozostał w zlewce. Ponownie zalać osad gorącą wodą destylowaną, zamieszać i pozostawić do opadnięcia osadu. Zlać roztwór znad osadu przez miękki sączek jak wyżej. Przemywanie przez dekantację powtórzyć jeszcze 2–3-krotnie, zużywając każdorazowo ok. 75 mL gorącej wody destylowanej. Następnie przenieść osad ilościowo na sączek, wypłukując jego resztki ze zlewki wodą destylowaną. Cząsteczki przyklepione do ścian naczynia zebrać za pomocą bagietki skrawkami sączka i dołączyć do osadu na sączku, potem przemyć go gorącą wodą destylowaną

w celu całkowitego wypłukania jonów chlorkowych. Bagietkę także należy wytrzeć wilgotnym skrawkiem sączka i dołączyć go do osadu.

Skuteczność tej operacji sprawdza się przez pobranie na szkiełko zegarkowe ok. 2 mL przesącza, podstawiając je pod nóżkę lejka, zakwaszenie kilkoma kroplami 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  i dodanie kilku kropel 0,01 mol/L roztworu  $\text{AgNO}_3$ . Proces przemywania uważa się za zakończony, gdy roztwór na szkiełku nie wykazuje śladów zmętnienia. Osad na sączku należy spłukać strumieniem wody z tryskawki do dolnej części sączka, sączek z osadem zwinąć, uważając, żeby osad nie wypłynął i wraz z opisanym (imię, nazwisko, numer dziennika) lejkiem umieścić w suszarce do wysuszenia (1–2 h). W tym czasie (jeżeli nie uczyniono tego wcześniej) można przygotować tygielek porcelanowy: po wyjęciu go z eksykatora, opróżnieniu do kosza i dokładnym wytarciu na sucho, ewentualnym oznakowaniu oddajemy go do prażenia w piecu muflowym. Po półgodzinnym prażeniu w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  tygielek (gorący!) szczypcami umieścić w eksykatorze w celu ostudzenia aż do temperatury pokojowej (0,5 h), zabrać z eksykatorem do pokoju wagowego i zważyć na wadze analitycznej. Do tak przygotowanego tygielka wkładamy przesuszony sączek z osadem (do czasu kolejnych etapów analizy tygielek znajduje się w eksykatorze).

Jeżeli czynności związane z wytrącaniem i przesączaniem osadu przebiegały zbyt wolno i zabraknie czasu na wysuszenie sączka w suszarce, należy umieścić lejek wraz z sączkiem, zabezpieczonym przed zanieczyszczeniem i podpisany, w zlewce na 400 mL (oprzeć o ściankę szafki) i pozostawić do następnych zajęć. W tym czasie sączek wyschnie. Dalej postępować jak wyżej.

Tygielek z sączkiem umieścić pod kątem na trójkącie drucianym z rurkami porcelanowymi i ostrożnie ogrzewać małym płomieniem palnika aż do spopielenia sączka – ta operacja znowu musi być wykonywana pod dygestorium. W razie zapalenia sączka należy ostrożnie odsunąć palnik, przykryć tygielek szkiełkiem zegarkowym i zdusić płomień. Zakończenie spopielenia sączka można poznać po wyglądzie zawartości tygielka, w którym nie mogą być widoczne zwęglone fragmenty bibuły. Tygielek ponownie umieszczamy w eksykatorze, następnie prażymy w elektrycznym piecu muflowym w temp. ok.  $800^\circ\text{C}$  przez 30 min. Po wyjęciu z pieca tygielek z osadem umieścić za pomocą szczypiec w eksykatorze i po przynajmniej 30 min zważyć na wadze analitycznej.

Obliczyć zawartość żelaza(III) w otrzymanym do oznaczenia roztworze.

$$M(\text{Fe}) = 55,85; M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,70.$$

## 3. Analizy specjalne

### 3.1. Analiza kontrolna 11: argentometria

Roztwór mianowany: azotan(V) srebra(I) o stężeniu  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1000 \text{ mol/L}$  (studenci otrzymują titrant już mianowany).

Wskaźnik: 0,1% roztwór fluoresceinianu sodu (metoda K. Fajansa),  
1M roztwór  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (metoda Mohra).

### 3.2. Analiza kontrolna A: oznaczanie chlorków metodą K. Fajansa

Otrzymany w kolbie miarowej o poj. 100,0 mL obojętny roztwór zawierający NaCl rozcieńczyć wodą destylowaną aż do kreski. Wymieszać, przepłukać pipetę pełną (10,0 mL) analizą. Pobrać 10,0 mL tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej o poj. 200 mL, dodać 4 krople roztworu fluoresceinianu sodu i rozcieńczyć wodą destylowaną do ok. 40 mL.

Wymieszać i miareczkować mianowanym roztworem  $\text{AgNO}_3$  aż do wytrącenia białoróżowego osadu chlorku srebra.

**Uwaga!** Podczas miareczkowania nie należy mieszać zbyt energicznie. Tuż przed osiągnięciem punktu końcowego miareczkowania osad  $\text{AgCl}$  ulega koagulacji i od tego momentu trzeba miareczkować powoli, a po każdej dodanej kropli titranta obserwować, czy wytrącony osad zabarwia się na różowo. Pojawienie się szarego zabarwienia roztworu w trakcie miareczkowania uniemożliwia prawidłowe wykonanie analizy, należy wtedy zgłosić się z tym problemem do asystenta.

Oznaczenie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć zawartość NaCl w otrzymanym do oznaczenia roztworze.

$M(\text{NaCl}) = 58,45$ .

**Uwaga!** Wszystkie roztwory zawierające sole srebra po zmiareczkowaniu zlać do wystawionego w tym celu naczynia.



### 3.3. Analiza kontrolna B: oznaczanie chlorków metodą Mohra

Otrzymany w kolbie miarowej o poj. 100,0 mL obojętny roztwór zawierający NaCl rozcieńczyć wodą destylowaną aż do kreski. Wymieszać, przepłukać pipetę pełną (10,0 mL) analizą. Pobrać 10,0 mL tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej o poj. 200 mL, dodać 5 kropli roztworu  $K_2CrO_4$  i rozcieńczyć wodą destylowaną do ok. 30 mL.

Wymieszać i miareczkować mianowanym roztworem  $AgNO_3$  aż do powstania czerwono-brunatnego zabarwienia nieznikającego w ciągu 20 s mieszania.

Oznaczenie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Wykonać „ślepe próby”: do kolby stożkowej o poj. 200 mL odmierzyć ok. 30 mL wody destylowanej, dodać 5 kropli roztworu  $K_2CrO_4$  i miareczkować mianowanym roztworem  $AgNO_3$  aż do powstania czerwono-brunatnego zabarwienia nieznikającego w ciągu 20 s mieszania.

Obliczyć zawartość NaCl w otrzymanym do oznaczenia roztworze, odejmując od obliczonej średniej objętości zużywanego titranta poprawkę – objętość zużywaną w ślepej próbie.

$$M(NaCl) = 58,45.$$

## VII. Przykłady innych oznaczeń analitycznych, które mogą wchodzić w zakres realizowanych zadań kontrolnych

### 1. Oznaczanie siarczanów(VI) metodą wagową

Otrzymany do analizy w zlewce o poj. 400 mL roztwór zawierający  $\text{SO}_4^{2-}$  zakwasić 1 mL stężonego kwasu solnego, rozcieńczyć wodą destylowaną do 200 mL i ogrzać prawie do wrzenia. Do gorącego roztworu wprowadzić z pipety, cały czas intensywnie mieszając bagietką, 10 mL 5% roztworu chlorku baru. Po opadnięciu osadu wprowadzić do roztworu kilka kropli  $\text{BaCl}_2$  i obserwować, czy nie pojawi się zmętnienie, które świadczy o niepełnym strąceniu jonów siarczanowych.

Następnie umieścić roztwór z osadem na łaźni wodnej i ogrzewać przez 30 min. Po zdjęciu z łaźni zostawić do ostygnięcia i ostudzony przesączyć przez twardy sączek, przemyć wodą destylowaną aż do odmycia jonów chlorkowych (wykonać ślepą próbę z azotanem srebra; patrz: analiza kontrolna 10).

Suchy sączek z osadem przenieść do tygla porcelanowego, spalić sączek tak, aby bibuła się nie zapaliła płomieniem. Osad prażyć w piecu w temp.  $800^\circ\text{C}$  przez ok. 15 min.

**Uwaga!** Jeśli osad jest szary (częściowa redukcja  $\text{BaSO}_4$  do  $\text{BaS}$ ), dodać 1 kroplę stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ostrożnie odpędzić nadmiar kwasu i ponownie prażyć osad.

Obliczyć zawartość siarczanów(VI).

$$M(\text{SO}_4^{2-}) = 96,06.$$

### 2. Oznaczanie węglanu sodu obok wodorotlenku sodu metodą Winklera

Otrzymaną do analizy próbkę zawierającą  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{NaOH}$  rozcieńczyć w kolbie miarowej o poj. 100,0 mL wodą destylowaną aż do kreski. Wymieszać. Odmierzyć pipetą pełną 10,0 mL, przenieść do kolby stożkowej i do-

dać 2 krople oranżu metylowego. Następnie miareczkować mianowanym 0,2M roztworem HCl aż do zmiany barwy na cebulkową.

Ponownie odmierzyć 10 mL próbki pipetą pełną i przenieść do czystej kolby stożkowej, dodać 2 mL 0,5M roztwór BaCl<sub>2</sub>, wymieszać bagietką, dodać 10 kropli roztworu fenoloftaleiny i miareczkować aż do odbarwienia roztworu.

Obliczyć zawartość NaOH i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w otrzymanym do oznaczenia roztworze.

$$M(\text{NaOH}) = 40,00.$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,98.$$

### 3. Oznaczanie chlorków metodą Volharda

Otrzymany do analizy roztwór rozcieńczyć wodą destylowaną do obj. 100,0 mL, dokładnie wymieszać. Przenieść pipetą pełną 10,0 mL roztworu do kolby stożkowej ze szklanym korkiem, dodać 3 mL 2M kwasu azotowego(V) i 3 mL nitrobenzenu, rozcieńczyć do ok. 100 mL wodą destylowaną i dodać 20,00 mL mianowanego 0,1M roztworu azotanu(V) srebra(I). Kolbę zatkać korkiem i silnie wytrząsać przez ok. 1 min.

Po opadnięciu na dno osadu chlorku srebra dodać do kolby 1 mL 40% roztworu alunu żelazowo-amonowego zakwaszonego HNO<sub>3</sub> (5 mL stężonego HNO<sub>3</sub> na 100 mL roztworu) i odmiareczkować nadmiar jonów Ag<sup>+</sup> mianowanym 0,1M roztworem NH<sub>4</sub>SCN aż do wystąpienia trwałego różowego zabarwienia.

Miareczkowanie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć zawartość jonów Cl<sup>-</sup>.

$$M(\text{Cl}^-) = 35,45.$$

### 4. Oznaczanie twardości węglanowej wody

Pobrać pipetą pełną o poj. 100,0 mL próbkę badanej wody i przenieść do kolby stożkowej, dodać 3 krople oranżu metylowego i miareczkować roztworem HCl o stężeniu 0,05M aż do zmiany barwy z żółtej na cebulkową.

Oznaczenie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Z objętości zużytego HCl i jego stężenia obliczamy twardość wody w stopniach niemieckich (°d).

$$M(\text{CaO}) = 56,08.$$

**Uwaga!** Jeden stopień niemiecki odpowiada zawartości 10 mg CaO w jednym litrze wody.

## 5. Oznaczanie dichromianu(VI) potasu – $K_2Cr_2O_7$

Otrzymany w kolbie miarowej o poj. 100 mL roztwór zawierający  $K_2Cr_2O_7$  rozcieńczyć wodą destylowaną aż do kreski. Wymieszać. Pobrać pipetą pełną 10,00 mL tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej, dodać 20 mL wody, 10 mL 1 mol/L  $H_2SO_4$  i 1 g KI (**jodek potasu odważyć na wadze technicznej**).

Wymieszać dokładnie i odstawić na 15 min do szafki. Po upływie tego czasu miareczkować wydzielony jod mianowanym roztworem  $Na_2S_2O_3$ . Gdy roztwór przybierze zabarwienie żółtozielone, dodać 5 mL wskaźnika skrobiowego i 50 mL wody. Miareczkować powoli dalej, intensywnie mieszając, roztworem tiosiarczanu aż do odbarwienia roztworu lub do niebieskawego albo zielonkawego zabarwienia pochodzącego od jonów Cr(III).

Oznaczenie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć zawartość  $K_2Cr_2O_7$  w otrzymanym do oznaczenia roztworze.

$$M(K_2Cr_2O_7) = 294,18.$$

## 6. Nastawianie miana roztworu jodu

Odmierzyć pipetą pełną 10,00 mL roztworu jodu i przenieść do kolby stożkowej. Dodać 20 mL wody destylowanej i miareczkować mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu. Gdy roztwór przybierze jasnożółte zabarwienie, dodać 5 mL wskaźnika skrobiowego (z dozownika) i miareczkować ostrożnie dalej aż do odbarwienia roztworu.

Miareczkowanie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Obliczyć stężenie molowe roztworu jodu.

## 7. Oznaczanie zawartości chlorowodoru morfiny metodą miareczkowania w środowisku niewodnym

Odważyć na wadze analitycznej 0,3 g substancji, rozpuścić w 20 mL lodowatego kwasu octowego, ochłodzić, dodać 2 mL bezwodnika kwasu octowego i 5 mL 6% roztworu octanu rtęci(II) w 100% kwasie octowym. Dodać 2 krople wskaźnika (0,1% roztwór fioletu krystalicznego w lodowatym kwasie octowym) i miareczkować mianowanym roztworem kwasu chlorowego(VII) w kwasie octowym (0,1 mol/L) aż do zmiany zabarwienia z fioletowej na niebieskozieloną.

Miareczkowanie przeprowadzić za pomocą biurety do miareczkowań niewodnych (wg Pelleta lub Derona).

**Uwaga!** 1 mL kwasu chlorowego(VII) 0,1 mol/L odpowiada 32,18 mg bezwodnego chlorowodoru morfiny ( $C_{17}H_{20}ClNO_3$ ).

## 8. Przygotowanie 0,1 mol/L roztworu kwasu chlorowego(VII) w bezwodnym kwasie octowym

W stężonym (50–70%) kwasie chlorowym(VII) oznaczyć jego zawartość metodą alkacymetryczną i obliczyć zawartość wody. W kolbie miarowej o poj. 1000,0 mL mieszać 16,8 g tego kwasu z 900 mL bezwodnego lodowatego kwasu octowego, dodać obliczoną na podstawie zawartości wody stechiometryczną ilość bezwodnika kwasu octowego, wymieszać i pozostawić szczelnie zamkniętą kolbę na co najmniej 24 h. Następnie uzupełnić aż do kreski lodowatym kwasem octowym, dokładnie wymieszać, mianować po upływie kolejnych 48 h.

## 9. Mianowanie roztworu kwasu chlorowego(VII)

Odważyć na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001 g ok. 0,20 g wodoroftalanu potasu (wysuszonego przez 2 h w temp. 105°C) i rozpuścić w 10 mL lodowatego kwasu octowego, dodać 2 krople 0,1% roztworu fioletu krystalicznego w lodowatym kwasie octowym, ogrzać i miareczkować badanym roztworem do zmiany zabarwienia z fioletowego na zielononiebieskie.

**Uwaga!** 1,00 mL 0,1000 mol/L kwasu chlorowego(VII) w bezwodnym kwasie octowym odpowiada 20,42 mg wodoroftalanu potasu ( $C_8H_5KO_4$ ).

**Uwaga!** Miano należy często sprawdzać. Przechowywać w zamkniętych opakowaniach, chronić od światła.

### Bibliografia

1. Szmal ZS, Lipiec W. *Chemia analityczna*. Warszawa, Polska: Wydawnictwo Lekarskie PZWL; 1996
2. Minczewski J, Marczenko Z. *Chemia Analityczna*. T 2, Warszawa, Polska: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2012.
3. Kocjan R. *Chemia Analityczna*. T 1, Warszawa, Polska: Wydawnictwo Lekarskie PZWL; 2002.
4. *Chemia analityczna ilościowa klasyczna – wykłady dla drugiego roku farmacji*.
5. Deka M, Turowska M. *Laboratorium analizy ilościowej*. Łódź, Polska: Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego; 1998.
6. Galus Z, red. *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*. Warszawa, Polska: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2013.
7. *Farmakopea Polska VI*. Warszawa, Polska: Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne; 2002.



UNIwersytet Medyczny  
IM. PIASTÓW ŚLĄSKICH WE WROCLAWIU

ISBN 978-83-7055-601-3

