



Instrukcja do ćwiczeń z chemii analitycznej ilościowej klasycznej

dla studentów Oddziału Analityki Medycznej

Tomasz Błaśkiewicz

Instrukcja do ćwiczeń
z chemii analitycznej
ilościowej klasycznej

dla studentów
Oddziału Analityki Medycznej

Instrukcja do ćwiczeń z chemii analitycznej ilościowej klasycznej

dla studentów Oddziału Analityki Medycznej

Tomasz Błaśkiewicz



UNIWERSYTET MEDYCZNY
IM. PIASTÓW ŚLĄSKICH WE WROCŁAWIU

Wrocław 2019

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

Projekt okładki i projekt graficzny
Monika Kołęda

Redakcja
Bożena Zmitrowicz-Grobelna

Korekta
Aleksandra Król

Skład i opracowanie typograficzne
Adam Barg

Fotografie
Przemysław Skibiński

ISBN 978-83-7055-602-0

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

Tomasz Błaškiewicz
Katedra i Zakład Chemii Analitycznej
Uniwersytetu Medycznego im. Piastów Śląskich we Wrocławiu

Spis treści

I. WSTĘP	7
1. Warunki uzyskania zaliczenia	8
2. Zakres obowiązującego materiału	8
3. Regulamin wewnętrzny i przepisy BHP obowiązujące w pracowni chemii analitycznej	9
4. Prowadzenie dokumentacji pracy	11
5. Wykonywanie analiz kontrolnych	12
6. Zasady wykonywania obliczeń	13
7. Obliczanie wyników w analizie miareczkowej	15
8. Zasady korzystania z wag technicznych i analitycznych	17
9. Regulamin pokoju wagowego i ważenia	19
10. Mycie szkła	20
11. Wybrane definicje i omówienie niektórych pojęć	22
12. Najczęściej popełniane błędy	27
13. Sprawdzanie miana	29
14. Sprzęt wykorzystywany w pracowni klasycznej analizy chemicznej	30
II. CZĘŚĆ PRAKTYCZNA	32
1. Ćwiczenia wstępne	32
1.1. Odmierzanie objętości za pomocą pipety jednomiarowej	32
1.2. Przygotowanie ok. 0,2 mol/L roztworu HCl	32
1.3. Przygotowanie ok. 0,2 mol/L roztworu NaOH	33
1.4. Miareczkowanie kwasu solnego zasadą sodową	33
2. Alkacymetria	34
2.1. Przygotowanie mianowanego roztworu Na_2CO_3	34
2.2. Nastawianie miana roztworu HCl	34
2.3. Analiza kontrolna 1: oznaczanie zasady sodowej	34
2.4. Nastawianie miana roztworu NaOH	35
2.5. Analiza kontrolna 2: oznaczanie kwasu octowego	35

3. Kompleksometria	36
3.1. Przygotowanie ok. 0,02 mol/L mianowanego roztworu kompleksonu III	36
3.2. Analiza kontrolna 3: kompleksometryczne oznaczanie jonów cynku(II)	36
4. Redoksymetria	37
4.1. Manganianometria	37
4.1.1. Analiza kontrolna 4: oznaczanie nadtlenku wodoru (H_2O_2)	37
4.2. Jodometria	37
4.2.1. Wstępne przygotowanie ok. 0,1 mol/L roztworu tiosiarczanu(VI) sodu	37
4.2.2. Nastawianie miana roztworu tiosiarczanu(VI) sodu	38
4.2.3. Analiza kontrolna 5: redoksymetryczne oznaczanie miedzi(II)	38
5. Ćwiczenia pokazowe	39
5.1. Analiza kontrolna 6: oznaczanie żelaza(III) w postaci Fe_2O_3	39
5.2. Analiza kontrolna 7: argentometria – oznaczanie chlorków metodą Fajansa	41

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 podczas 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 w dalszej części).

Niniejsza instrukcja zawiera głównie materiały potrzebne do praktycznej realizacji ćwiczeń, a także podstawowe informacje o wykorzystywanym sprzęcie. Zawarte są 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 chemii analitycznej ilościowej.

W porządku alfabetycznym przedstawiamy 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. Warunki uzyskania zaliczenia

Warunkiem zaliczenia ćwiczeń z chemii analitycznej ilościowej klasycznej jest:

- samodzielne przygotowanie wymaganych roztworów wzorcowych i mianowanych;
- samodzielne wykonanie wszystkich analiz kontrolnych, udział w ćwiczeniach pokazowych i seminariach;
- zwrot sprzętu laboratoryjnego;
- uzyskanie pozytywnej oceny z kolokwium końcowego.

2. Zakres obowiązującego materiału

Obowiązujący zakres materiału:

- podstawowe pojęcia: punkt końcowy miareczkowania, punkt równoważnikowy, skok miareczkowania, krzywa miareczkowania, roztwory mianowane, titranty;
- obliczanie stężeń roztworów;
- równowagi jonowe w roztworach: równowaga roztwór nasycony – osad, iloczyn rozpuszczalności;
- czynniki wpływające na rozpuszczalność osadów.

Analiza wagowa – podstawy teoretyczne, osad analityczny, warunki wytrącania, czystość osadów, 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(VI) w postaci BaSO_4 , oznaczanie glinu i żelaza obok siebie.

Argentometria – podstawy teoretyczne, krzywe miareczkowania, skok miareczkowania, titranty, wskaźniki, substancje wzorcowe.

Metody oznaczania: oznaczanie halogenków metodami Mohra, Fajansa, Volharda.

Kompleksometria – podstawy teoretyczne, związki kompleksowe, ligand, liczba koordynacji, ligandy wielokleszczowe, podstawy teoretyczne oznaczeń kompleksometrycznych.

Komplekson III – właściwości; metalowskaźniki, roztwory mianowane stosowane w kompleksometrii, krzywe miareczkowania, skok miareczkowania.

Alkacymetria – podstawy teoretyczne, stała dysocjacji i stała hydrolizy, roztwory buforowe, pojemność buforowa, wskaźniki alkacymetryczne jedno- i dwubarwne, mechanizm działania wskaźników.

Mocne i słabe kwasy i zasady, podstawy teoretyczne ich oznaczania.

Krzywe miareczkowania, skok miareczkowania, substancje podstawowe (wzorcowe) w alkacymetrii.

Przykłady oznaczeń: kwas siarkowy(VI) i octowy, węglan sodu obok wodorotlenku sodowego, sole amonowe, miareczkowanie w roztworach niewodnych.

Redoksymetria – podstawy teoretyczne, potencjał redoks układu, wpływ różnych czynników na potencjał, krzywe miareczkowania, skok miareczkowania, wskaźniki.

Manganianometria – podstawy teoretyczne, roztwór mianowany, substancje wzorcowe.

Zasady oznaczania: żelaza(II) obok chlorków, ditlenku diwodoru (nadtlenku wodoru), azotanów(III), wapnia, manganu(II) obok żelaza(II).

Jodometria – podstawy teoretyczne, właściwości układu $I_2/2I^-$, mianowane roztwory jodu i tiosiarczanu sodowego, substancje wzorcowe.

Oznaczanie: arsenianów(III), dichromianu(VI) potasu, miedzi(II).

Literatura zalecana

1. Szał ZS, Lipiec W. *Chemia analityczna*. Warszawa, Polska: 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: PZWL; 2002.
4. *Chemia analityczna ilościowa klasyczna – wykłady dla pierwszego roku studentów analityki medycznej*.
5. Galus Z, red. *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*. Warszawa, Polska: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2013.

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

1. Ćwiczenia rozpoczynają się i kończą zgodnie z ustalonym planem zajęć, obecność jest obowiązkowa, a spóźnienia i nieobecności należy usprawiedliwić.
2. W pracowni mogą przebywać wyłącznie studenci należący do grupy odbywającej ćwiczenia.
3. Zaleca się używania obuwia zmiennego, praca w obuwiu na wysokich obcasach jest niedozwolona. Długie włosy należy związać.
4. Każdy student jest zobowiązany mieć własny biały fartuch laboratoryjny, okulary ochronne, pompkę (zasysacz) do pipet, ściereczki do szkła i stołu, ręcznik.

5. Okulary ochronne należy nosić przez cały czas trwania zajęć.
6. 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.
7. Godziny ćwiczeń należy poświęcić intensywnej pracy.
8. W pracowni należy zachowywać się cicho i spokojnie, zabrania się przynoszenia radioodbiorników, korzystania z urządzeń słuchawkowych (z wyjątkiem aparatów słuchowych).
9. Palenie tytoniu, jedzenie i picie na sali ćwiczeń jest zabronione.
10. Pracować wolno tylko na wyznaczonym stanowisku, posługując się odczynnikami i sprzętem laboratoryjnym przydzielonym do niego. Nie wolno używać uszkodzonego sprzętu laboratoryjnego.
11. Sprzęt zgromadzony w szafce służy do użytku kilku osób, z wyłączeniem podpisanego (dotyczy to np. kolb miarowych, pipet, butelek z titrantami, tygielków).
12. Studenci ponoszą materialną odpowiedzialność za powierzony im sprzęt laboratoryjny.
13. Każdy student jest zobowiązany mieć dziennik laboratoryjny: zeszyt 16-kartkowy formatu A5, oznaczony wyraźnie na okładce, na kolorowej naklejce oznaczającej kod grupy, numerem dziennika pracowni (podawanym na pierwszych zajęciach). Na pierwszej stronie należy dziennik podpisać imieniem, nazwiskiem i numerem albumu, i 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.
14. Z odczynników należy korzystać zgodnie z zasadami pracy laboratoryjnej, nie wolno korzystać z odczynników nieoznakowanych.
15. 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.
16. Na każdych ćwiczeniach grupa studencka wyznacza osobę dyżurną odpowiedzialną za utrzymanie porządku. Dyżurny opuszcza pracownię ostatni, po sprawdzeniu stanu dygestorium, biuret, zlewów itp.
17. Zabrania się wynoszenia jakichkolwiek odczynników i szkła laboratoryjnego z pracowni.

18. Prądu elektrycznego, gazu, odczynników, wody destylowanej i wody wodociągowej należy używać jak najoszczędniej.
19. Zabrania się płukania naczyń laboratoryjnych pod kranem z wodą destylowaną. Do tego celu należy posłużyć się tryskawką.
20. Ciecze żrące, np. resztki stężonych roztworów kwasów i ługów, należy zlewać tylko do wyznaczonych do tego celu naczyń kamionkowych. Roztwory bezbarwne i zabarwione wskaźnikami można wylewać do zlewików, spłukując dobrze wodą. Roztwory barwne (np. KMnO_4) należy wylewać wyłącznie do zlewów umieszczonych na skraju stołu laboratoryjnego; dla niektórych roztworów mogą też być wystawione specjalne pojemniki.
21. Wszystkie prace z substancjami żrącymi, łatwopalnymi, toksycznymi i cuchnącymi należy przeprowadzać pod wyciągiem. Podczas prac ze stałymi lub stężonymi substancjami żrącymi oraz podczas wykonywania innych niebezpiecznych operacji należy używać odpowiedniego sprzętu ochronnego.
22. Student powinien bacznie 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 skażone miejsce dużą ilością wody wodociągowej i poinformować osobę prowadzącą ćwiczenia.
23. O każdym skaleczeniu, oparzeniu i złym samopoczuciu należy poinformować osobę prowadzącą ćwiczenia.
24. W wypadku ogłoszenia alarmu, pożaru itp. nie należy wywoływać paniki, lecz natychmiast poinformować obsługę pracowni i opuścić budynek, kierując się oznakowaniem ewakuacyjnym.
25. Na pół godziny przed zakończeniem ćwiczeń analizy kontrolne nie będą wydawane, należy zakończyć rozpoczęte prace.
26. Przed opuszczeniem pracowni należy schować własny sprzęt laboratoryjny, sprzątnąć swoje stanowisko pracy i zwrócić kluczyki do szafki. Za stan pracowni (zwłaszcza otoczenia wag technicznych, płyt grzejnych, zlewów, dygestoriów) odpowiadają dyżurni, oni też opuszczają pracownię ostatni.
27. Studenci są zobowiązani do przestrzegania wskazówek i zaleceń лаборantów katedry.

4. Prowadzenie dokumentacji pracy

Podstawą dokumentującą pracę studenta jest **dziennik laboratoryjny**. Zwykle jest to zeszyt formatu A5, 16-kartkowy, 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 (mianowanie roztworu, analiza wagowa, analiza miareczkowa), należy odcisnąć odpowiednią pieczęć z tabelką i wypełnić jej rubryki wg opisu. Pod tabelką należy zapisać reakcje chemiczne (np. pomiędzy titrantem a analitem), które towarzyszyły wykonanej pracy, 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 (liczba cyfr znaczących) powinna wynikać z uzyskanej w czasie pracy dokładności poszczególnych etapów. W razie pomyłki dopuszczalne jest poprawienie poprzez skreślenie pojedynczą kreską i wpisanie obok właściwej liczby, ale tylko jednokrotne dla konkretnej pozycji. Niedopuszczalne jest zamazywanie i wpisywanie jednych cyfr na drugich. Jeżeli dla tej samej analizy kontrolnej wypełniamy drugą tabelę, pierwszą należy przekreślić pojedynczą linią.

5. Wykonywanie analiz kontrolnych

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 opisanium. 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 parafki asystenta zadanie kontrolne nie będzie wydane).

Aby otrzymać analizę, należy przygotować kolbę miarową o obj. 100,0 cm³. 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 ją 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 wykonaniu 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 na ćwiczeniach.

6. 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 (część 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, 20°C, napełnimy dokładnie do nominalnej kreski, otrzymamy wewnątrz 100,0 mL wody lub roztworu, gdyż 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 m³ 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 rezultacie otrzymano $5 \times 5,00 = 25,0$ mL, czyli wynik z trzema (jak w 5,00), a nie z jedną cyfrą znaczącą – 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 ilości cyfr znaczących w liczbie, w której było ich najmniej;
- należy stosować zwykłe zasady zaokrągleń.

7. 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 jest 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:

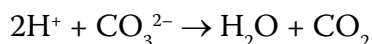
$$n_{titr} = C_{titr} \times V_{titr}$$

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

Przykład

Z kolby miarowej o pojemności 100,0 mL zawierającej roztwór węglanu 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 titranta. Oblicz zawartość (w gramach) węglanu sodowego w kolbie miarowej. $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,98$

Teoretyczny przebieg reakcji, którą prowadzimy wobec oranżu metylowego, możemy zapisać w postaci:



czyli jeden mol węglanu (analitu) **równoważy** dwa mole jonów wodorowych (titranta).

Praktycznie reakcja przebiegła w następujących ilościach:

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

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

$$\begin{array}{l} 2 \rightarrow 1 \\ 0,10000 \text{ [mol/L]} \times 0,02255 \text{ [L]} \rightarrow n_{an} \end{array}$$

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: węglanu 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 pomiędzy ilością zużytego w miareczkowaniu titranta i jego stężeniem molowym a masą oznaczanego 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:

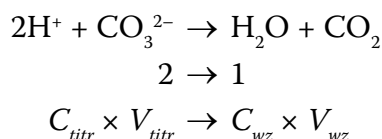
$$m_{an} = \frac{X_{an} \times C_{titr} \times V_{titr} \text{ [mL]} \times M_{an}}{Y_{titr} \times 1000} \quad (7)$$

gdzie X_{an} , Y_{titr} – 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, różnych analitów i titrantów, ale jest poprawne dla **pojedynczego** miareczkowania. Aby podać końcowy wynik 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 **współmiernością (W)**, którą wykorzystuje się w obliczeniach:

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

Po wykonaniu działań na konkretnych liczbach otrzymujemy $m_{anc} = 1,195$ g (nie: 1,1949245), bo 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 do 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:

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

a więc:

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

Oczywiście wzór (10) można uogólnić:

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

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

8. Zasady korzystania z wag technicznych i analitycznych

Jedną z podstawowych operacji w pracy analityka jest dokładne ustalenie masy (np. analizowanej próbki czy substancji wzorcowej), 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: „odważyć 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: „odważyć 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 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) podawane są 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;
- waga 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. autokalibracja;
- substancje chemiczne należy umieszczać na szalce wagi tylko w odpowiednich zamkniętych 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 okienek 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 prażeniu) należy korzystać z tej samej wagi analitycznej;
- odważniki do kalibracji (jeżeli są stosowane) i naczynia wagowe przenosi się za pomocą pincety lub pasków papieru, tygły za pomocą szczypec;
- 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 ważony przedmiot, 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) podawane są na początku ćwiczeń.

9. 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. „13.10.2017: Masa naczynka z wersenianem sodowym: 18,6491 g”.

6. Ważenie zostaje zakończone po odciążeniu szalki, zamknięciu okienka wagi, dokonaniu wpisu do dziennika wagi i wyłączeniu jej (przycisk „on/off”). Wagi można nie wyłączać, gdy mamy pewność, że bezpośrednio po nas będzie z niej korzystać 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.

10. Mycie szkła

Podstawową czynnością przed przystąpieniem do pracy w pracowni analityki chemicznej jest mycie szkła. W większości wypadków, z jakimi spotykamy się na ćwiczeniach, zupełnie wystarczy jego opłukanie pod bieżącą wodą i spłukanie wodą destylowaną.

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).

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

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) i służy do wielokrotnego użycia, dlatego nie wolno wylewać jej do zlewów, lecz z powrotem do macierzystego naczynia. 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 się 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 jej 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 – są przechowywane w pracowni po napełnieniu ich wodą destylowaną, najczęściej nie wymagają mycia, które jest bardziej skomplikowane. Jeżeli mamy możliwość ich całkowitego zanurzenia w mieszaninie utleniającej (w odpowiednio wysokim naczyniu i przy odpowiednim zabezpieczeniu), to pozostawia się je tak przez kilka godzin, czasami dni, następnie starannie płucze, przemywa wodą destylowaną i można ich wtedy używać do pracy.

W warunkach panujących w pracowni do mycia samodzielnego 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 wewnątrz. 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 Erlenmayera podczas płukania trzeba szorować okrągłą szczotką do szkła, aby dokładnie usunąć ślady detergentów.

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

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

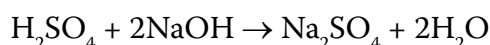
Wszystkie naczynia laboratoryjne (szkło, butelki plastikowe, lejki itp.) każdorazowo po ich umyciu i wypłukaniu wodą wodociągową przepłukujemy kilkakrotnie (3–4 razy) małymi porcjami wody destylowanej dozowanej za pomocą tryskawki w celu usunięcia jonów pochodzących z wody wodociągowej, a mogących zaburzyć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

11. Wybrane definicje i omówienie niektórych pojęć

Analit – składnik, który jest wykrywany lub/i określana jest 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 mililitr, należy jednak pamiętać, że liczba gramów odnosi się do konkretnego analitu, tu do H_2SO_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 1,00 mL tego roztworu. Miano takie określa się jako T . Zależność pomiędzy 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 – postępowanie prowadzące do dokładnego, liczbowego podania stężenia roztworu. Jeżeli substancja, która ma służyć 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 ustalić dokładne stężenie (miano).

Procedura miareczkowa 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 liczba moli wzorca,
 - albo jest to roztwór wzorcowy zawierający określoną masę, a więc także liczba 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**. Może także występować sytuacja odwrotna (patrz: **Mianowanie roztworu**).

Mol – jednostka miary liczebności materii wg układu SI. Ilość substancji, która zawiera liczbę cząstek równą liczbie atomów zawartych w dokładnie 0,012 kg czystego nuklidu ^{12}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°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, kilkadziesiąt 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, przesypuje 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 miareczkowo 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, to 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 $[dm^3]$.

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/dm³, 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. $AgNO_3$), albo może posłużyć do mianowania titranta.

Cechy wymagane dla substancji wzorcowej:

- ściśle określone, zdefiniowane indywidualnie 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.

Titrant – roztwór mianowany o dokładnie wyznaczonym stężeniu moliowym; 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 ulegają wyraźnie dostrzegalnym zmianom (zmiana zabarwienia, odbarwienie) w punkcie końcowym miareczkowania i w ten sposób pozwalają go określić. Z przyczyn 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, np. współmierność pipety jednomiarowej o objętości 10,00 cm³ i kolby miarowej o objętości 250,00 cm³ 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).

12. 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 powodu użycia naczyń o niewłaściwej objętości, pomyłek przy przepisywaniu wyników pomiarów;
 - **systematyczne** – spowodowane korzystaniem z niewłaściwych naczyń, odczytników i przyrządów (np. niewykalibrowane naczynia miarowe, zanieczyszczone substancje wzorcowe), 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, niezupełnie ilościowego przebiegu reakcji, na której oparto oznaczenie, współstrącenia się, rozkładu, ulatniania gazowych produktów reakcji, higroskopijności substancji oznaczanej; błędy metodyczne należą do najpoważniejszych błędów;
 - **przypadkowe** – mogą powodować niewielkie różnice w wynikach analiz, które wykonywała ta sama osoba w tych samych warunkach.

Przykłady najczęściej popełnianych przez studentów zaniedbań w trakcie pracy:

- używanie brudnego, zatłuszczonego szkła w trakcie 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, jak i 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, czy którym będziemy miareczkować, co prowadzi do rozcieńczenia danego roztworu pozostałościami wody (*błąd ujemny*);
- odczytywanie poziomu cieczy w biurecie czy 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 podczas 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 kalibrowane na wylew pipety 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 w 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 takie z reguły są wychwytywane w czasie analizy zapisów w dzienniku laboratoryjnym, ale zwykle dzieje się tak, gdy jakieś zadanie kontrolne pozostaje pomimo kilku prób niezaliczone.

Liczną grupę błędów zaliczyć można do kategorii *błędów niedostatku* – chodzi o niedostatek wiedzy teoretycznej. Na przykład kompleksometryczne oznaczanie glinu wykonuje się, miareczkując gorący roztwór, zbyt krótkie ogrzewanie czy za niska jego temperatura mogą powodować błędy (kompleks: glin – komplekson powstaje w takich warunkach zbyt wolno). 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 przy pomocy 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 obszernie opisy oznaczeń podawane w literaturze przedmiotu i na wykładach.

13. Sprawdzanie miana

Błędy popełnione przy przygotowaniu i mianowaniu 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.

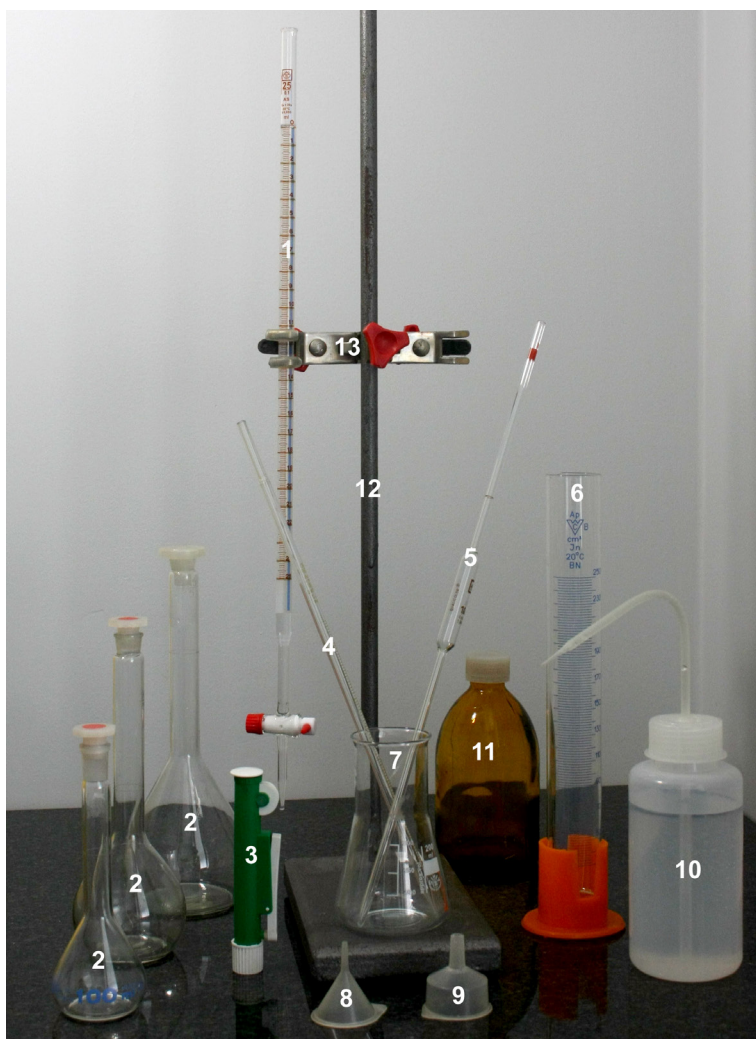
14. Sprzęt wykorzystywany w pracowni klasycznej analizy chemicznej

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



Ryc. 1. Sprzęt w pracowni klasycznej analizy chemicznej

- 1 – eksykatorka z podstawką na tygłach, 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 – tygiel porcelanowy;
- 11 – trójkąt do tygielka;
- 12 – trójnóg metalowy;
- 13 – palnik;
- 14 – łącznik do statywu (mufa);
- 15 – kółko do mocowania lejka.



Ryc. 2. Sprzęt w pracowni klasycznej analizy chemicznej

- 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.

II. CZĘŚĆ PRAKTYCZNA

1. Ćwiczenia wstępne

1.1. Odmierzanie objętości za pomocą pipety jednomiarowej

Celem ćwiczenia jest opanowanie bardzo ważnej operacji – posługiwania się pipetą. Student ma za zadanie przenieść do kolby miarowej określoną liczbę pipet jednomiarowych o pojemności 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 pojemności 100,0 mL tak, aby uzyskać jednorodną zwilżalną przez wodę destylowaną powierzchnię. Podobnie należy umyć pipetę jednomiarową o pojemności 10,00 mL.

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

1.2. Przygotowanie ok. 0,2 mol/L roztworu HCl

Odmierzyc za pomocą cylindra miarowego 50 mL 2 mol/L roztworu HCl, przelać do butelki i rozcieńczyć wodą destylowaną do 500 mL. Wymieszać, opisać roztwór: imię, nazwisko; rodzaj roztworu; przybliżone stężenie.

1.3. Przygotowanie ok. 0,2 mol/L roztworu NaOH

Odmierzyć za pomocą cylindra 45 mL 2 mol/L roztworu NaOH, przelać do butelki i rozcieńczyć wodą destylowaną do 450 mL. Wymieszać, opisać roztwór tak, jak poprzednio.

1.4. Miareczkowanie kwasu solnego zasadą sodową

Celem ćwiczenia jest poznanie techniki miareczkowania: przygotowanie do pracy i obsługa biurety, precyzyjne określanie punktu końcowego miareczkowania (PKM). Student miareczkuje przygotowany przez siebie roztwór kwasu solnego (analit) przygotowanym roztworem zasady sodowej (titrant). Uzyskanie powtarzalnych, zgodnych objętości zużywanego titranta świadczy o poprawności pracy i (prawdopodobnie) o poprawnym posługiwaniu się pipetą.

Wykonanie

Odmierzyć pipetą pełną 10,00 mL roztworu HCl i przenieść do kolby stożkowej z szeroką szyjką, dodać 2 krople roztworu fenoloftaleiny. Przygotować biuretę: opróżnić ją z wody destylowanej, przepłukać małą porcją świeżej wody i titrantem – roztworem NaOH, następnie napełnić nią całą biuretę, ustalić poziom zerowy titranta i miareczkować przygotowaną próbkę do zmiany barwy na różową (nawet bardzo blady odcień różu świadczy o osiągnięciu PKM).

Miareczkowanie powtórzyć kilkakrotnie, aż do otrzymania wyników różniących się o nie więcej niż 0,05 mL titranta (jedna kropla).

2. Alkacymetria

Roztwory mianowane:	ok. 0,2 mol/L HCl ok. 0,2 mol/L NaOH ok. 0,1 mol/L wzorcowy roztwór Na ₂ CO ₃
Substancja wzorcowa:	bezwodny Na ₂ CO ₃
Wskaźniki:	0,1% oranż metylowy 0,1% fenoloftaleina

2.1. Przygotowanie mianowanego roztworu Na₂CO₃ o stężeniu ok. 0,1 mol/L

W naczynku wagowym przygotować wstępnie na wadze technicznej odważkę ok. 1,1 g bezwodnego węglanu sodu i zważyć ją na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g. Przenieść substancję ilościowo do kolby miarowej o objętości 100,0 mL, rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić wodą do kreski. Wymieszać. Zważyć puste naczynko wagowe na wadze analitycznej, obliczyć masę substancji przeniesionej do kolby i obliczyć stężenie molowe otrzymanego 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 danym dniu, należy przygotować nowy roztwór węglanu sodowego na następnej pracowni.

2.2. Nastawianie miana roztworu HCl

Odmierzyć pipetą pełną 10,00 mL mianowanego roztworu Na₂CO₃ i przenieść do kolby stożkowej z szeroką szyjką, dodać 2 krople roztworu oranżu metylowego i miareczkować roztworem kwasu solnego do zmiany zabarwienia roztworu z żółtego na przejściowe żółtopomarańczowe (tzw. cebulkowe).

Miareczkowanie powtórzyć jeszcze przynajmniej dwukrotnie.

Obliczyć stężenie molowe roztworu kwasu solnego.

2.3. Analiza kontrolna 1: oznaczanie zasady sodowej

Otrzymany w kolbie miarowej o pojemności 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 do zmiany zabarwienia z żółtego na przejściowe żółtopomarańczowe (cebulkowe).

Oznaczenie powtórzyć jeszcze przynajmniej dwukrotnie.

Obliczyć zawartość NaOH w gramach w otrzymanym do oznaczenia roztworze.

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

2.4. 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 do zmiany barwy **z czerwonej na wyraźnie żółtą**.

Miareczkowanie powtórzyć jeszcze przynajmniej dwukrotnie.

Obliczyć stężenie molowe roztworu zasady sodowej.

W procedurze tej można wykorzystać wyniki miareczkowań wykonanych na pierwszych zajęciach, decyduje o tym asystent opiekun grupy.

2.5. Analiza kontrolna 2: oznaczanie kwasu octowego

Otrzymany w kolbie miarowej o pojemności 100,0 mL roztwór zawierający CH_3COOH rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski. Wymieszać. Pobrać pipetą pełną 10,0 mL tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej, dodać 10 kropel roztworu fenoloftaleiny i miareczkować mianowanym roztworem NaOH do pojawienia się różowej barwy (może być bardzo błada), utrzymującej się przez minimum 30 s.

Oznaczenie powtórzyć jeszcze przynajmniej dwukrotnie.

Obliczyć zawartość CH_3COOH w otrzymanym do oznaczenia roztworze.

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

3. Kompleksometria

Roztwory mianowane: ok. 0,02 mol/L roztwór kompleksonu III

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

Wskaźnik: czerń eriochromowa T
(trituracja z NaCl, 1 : 200)

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

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

Mianowany roztwór kompleksonu III przygotowuje się z odważki dwuwodnego wersenianu dwusodowego, który jest substancją wzorcową.

W naczynku wagowym przygotować wstępnie na wadze technicznej odważkę ok. 1,9 g bezwodnego wersenianu dwusodowego i zważyć ją na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g, Przenieść substancję ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250,0 mL, rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić wodą do kreski. Wymieszać. Zważyć puste naczynko wagowe na wadze analitycznej, obliczyć masę substancji przeniesionej do kolby i obliczyć stężenie molowe otrzymanego roztworu.

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

Wersenian dwusodowy rozpuszcza się powoli, dlatego należy najpierw rozpuścić całkowicie substancję w trzech czwartych objętości potrzebnej wody, ciągle mieszając, i dopiero wtedy dopełnić wodą do kreski.

3.2. Analiza kontrolna 3: kompleksometryczne oznaczanie jonów cynku(II)

Otrzymany roztwór, zawierający sól cynku, rozcieńczyć w kolbie miarowej o pojemności 100,0 mL wodą destylowaną 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 przynajmniej dwukrotnie.

Obliczyć zawartość cynku w otrzymanej do oznaczenia próbce.

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

4. Redoksymetria

4.1. Manganianometria

Roztwory mianowane: roztwór KMnO_4 o stężeniu 0,02000 mol/L
– studenci otrzymują gotowy titrant,
należy znać sposób jego mianowania

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

4.1.1. Analiza kontrolna 4: oznaczanie nadtlenku wodoru (H_2O_2)

Otrzymany w kolbie miarowej o pojemności 100,0 mL roztwór zawierający H_2O_2 rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski. Wymieszać. Pobrać pipetą pełną 10,0 mL tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej, dodać 20 mL 1 mol/L H_2SO_4 i rozcieńczyć wodą destylowaną do ok. 80 mL.

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

Oznaczenie powtórzyć jeszcze przynajmniej dwukrotnie.

Napisać reakcję pomiędzy titrantem a analitem i obliczyć zawartość H_2O_2 w otrzymanym do oznaczenia roztworze.

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

4.2. Jodometria

Roztwory mianowane: roztwór tiosiarczanu(VI) sodu
o stężeniu ok. 0,1 mol/L

Roztwory: kwas siarkowy 1 mol/L (dozownik 10 mL)
kwas octowy 50% (dozownik 2 mL)

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

Wskaźnik: 1% roztwór skrobi (dozownik 5 mL)

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

Odważyć na wadze technicznej ok. 7,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wsypać do opisanej i podpisanej 0,5 L butelki z ciemnego szkła, rozpuścić w 300 mL wody destylowanej i dodać ok. 0,1 g Na_2CO_3 . Dobrze wymieszać i pozostawić na okres dwóch tygodni. Po tym czasie oznaczyć miano tiosiarczanu na mianowany roztwór manganianu(VII) potasu.

4.2.2. Nastawianie miana roztworu tiosiarczanu(VI) sodu

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

Odmierzyć pipetą pełną 10,0 mL mianowanego roztworu manganianu(VII) potasu i przenieść do kolby stożkowej, dodać 10 mL 1 mol/L H_2SO_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 przynajmniej dwukrotnie.

Napisać reakcje chemiczne, jakie przebiegły w roztworze i obliczyć stężenie molowe roztworu tiosiarczanu sodowego.

4.2.3. Analiza kontrolna 5: redoksymetryczne oznaczanie miedzi(II)

Otrzymany w kolbie miarowej o pojemności 100 mL roztwór zawierający pewną ilość miedzi(II) rozcieńczyć 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 $Na_2S_2O_3$. 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 brudnoszaróżłta barwa (ciemnożółty roztwór jodu + brudnobladoróżowy osad CuI) wyraźnie rozjaśnia się, 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.

$$M(Cu) = 63,55$$

5. Ćwiczenia pokazowe

5.1. Analiza kontrolna 6: oznaczanie żelaza(III) w postaci Fe_2O_3

Roztwory: stężony kwas azotowy(V)
 amoniak 10% (NH_4OH 10%)
 kwas azotowy(V) 2 mol/L
 azotan(V) srebra(I) 0,01 mol/L

Studenci otrzymują do oznaczenia roztwórow zawierający rozpuszczalne sole żelaza.

W celu wykonania oznaczenia należy wystawić w miejsce do tego przeznaczone zlewkę o pojemności 250 mL, zaopatrzoną w etykietę z odpowiednimi danymi (imię, nazwisko, numer dziennika pracowni). Oznaczenia wagowe są czasochłonne i wieloetapowe – 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 kropel) 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, aby roztwór nie odparował do sucha. Równocześnie należy 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 należy na płycie grzejnej.

Odparowaną analizę należy rozcieńczyć gorącą wodą destylowaną do ok. 150 mL i ogrzewać na małym płomieniu na płytce metalowej. Następnie powoli 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: przymocować do statywu kółko do sączenia, umieścić w nim lejek analityczny (lejek z długą nóżką) z sączkiem, przygotować zlewkę do zbierania przesączu i przystąpić do **przemywania osadu przez dekantację**, tzn. po opadnięciu osadu na dno zlewki zlać roztwór z nad osadu przez miękki sączek umieszczony w lejku tak, aby praktycznie cały osad pozostał w zlewce. Ponownie zalać osad

gorącą wodą destylowaną, zamieszać i pozostawić go do opadnięcia. Zlać roztwór z nad osadu przez miękki sączek jak wyżej. Przemywanie przez dekantację powtórzyć jeszcze dwu- lub trzy-krotnie, używając 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, następnie 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, podstawiając je pod nóżkę lejka, ok. 2 mL przesączu, zakwaszenie kilkoma kroplami 2 mol/L HNO_3 i dodanie kilku kropeł 0,01 mol/L roztworu 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 należy zwinąć, uważając, żeby osad nie wypłynął i wraz z opisanym lejkiem (imię, nazwisko, numer dziennika) umieścić w suszarce do wysuszenia (1–2 h). W tym czasie (jeżeli nie uczyniono tego wcześniej) można przygotować tygielkę porcelanową: 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°C tygielkę (gorący!) szczypcami umieścić w eksykatorze do ostudzenia do temperatury pokojowej (30 min). Następnie wraz z eksykatorem udać się do pokoju wagowego i zważyć tygielkę na wadze analitycznej.

Do tak przygotowanego tygielka wkładamy przesuszony sączek z osadem; w oczekiwaniu na dalszy bieg analizy tygielkę 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 podpisanym, w zlewce na 400 mL (oprzec o ściankę szafki) i pozostawić do następnych ćwiczeń. W tym czasie sączek wyschnie. Dalej postępować jak wyżej.

Tygielkę z sączkiem umieścić skośnie 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, na krótko przykryć tygielkę szkiełkiem zegarkowym i zdusić płomień. Koniec spopielenia sączka można poznać po wyglądzie zawartości tygielka, w którym nie mogą być widoczne zwęglone fragmenty bibuły. Tygielkę ponownie umieścić w eksykatorze, następnie prażyć w elektrycznym piecu muflowym w temp. ok. 900°C przez 30 min. Po wyjęciu z pieca tygielkę z osadem umieścić za pomocą szczypiec w eksykatorze i po minimum 30 min zważyć na wadze analitycznej.

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

$$m_{\text{Fe [g]}} = a \times F$$

gdzie: a – oznacza masę osadu Fe_2O_3 [g]

F – mnożnik analityczny do przeliczenia Fe_2O_3 na Fe:

$$\frac{2 \times M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = 0,6994$$

5.2. Analiza kontrolna 7: argentometria – oznaczanie chlorków metodą Fajansa

Roztwór mianowany: azotan(V) srebra(I) o stężeniu 0,1000 mol/L
– studenci otrzymują titrant już mianowany

Wskaźnik: 0,1% roztwór fluoresceinianu sodu lub
0,1% roztwór eozyny

Otrzymany w kolbie miarowej o pojemności 100,0 mL obojętny roztwór, zawierający NaCl, rozcieńczyć wodą destylowaną 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. 30 mL.

Wymieszać i miareczkować mianowanym roztworem AgNO_3 aż do wytrącenia blad różowego osadu chlorku srebra.

Uwaga! Miareczkowanie nie może być wykonywane przy silnym oświetleniu, a mieszanie roztworu nie może być energiczne. Tuż przed osiągnięciem punktu końcowego osad AgCl koaguluje się i od tego momentu należy miareczkować powoli, a po każdej dodanej kropli titranta obserwować, czy wytrącony osad zabarwia się na różowo. Pojawienie się szarego zabarwienia roztworu podczas 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 zużyciu zlać do naczynia przeznaczonego do tego celu.



UNIwersYTET MEDYCZNY
IM. PIASTÓW ŚLĄSKICH WE WROCLAWIU

ISBN 978-83-7055-602-0

