دانشگاه زنجان

دانشکده علوم

گروه شیمی

دستور کار آزمایشگاه شیمی تجزیه ۱

دکتر ناصر دلالی - م. پری نژاد

زمستان ۱۳۸۳

دکتر ناصر دلالی

بازنگری:

زمستان ۱۳۸۷

Dr.Dalali

فهرست مطالب:

عنوان	صفحه
مقدمه	
روش های تجزیه کمی	1
مقررات آزمایشگاه	7
نکات ایمنی	8
وسایل مورد استفاده در تجزیه کمی	9
دستورکار عمومی	14
نحوه نگارش گزارش کار	20
بخش اول :	
مدرج کردن وسایل حجمی	22
1-1- مدرج کردن پی پت	22
1-2- مدرج کردن بورت	24
بخش دوم :	
تجزیه به طریق وزن نسبی	25
2-1- تعیین مقدار (SO_4^{-2}) در یک محلول	25
2-2- اندازه گیری نیکل	27
بخش سوم :	
سنجش های حجمی	30
3-1- تیتراسیون اسید – باز	32
3-1-1- سنجش اسید قوی توسط باز قوی	32

Dr.Dalali

3-1-2- سنجش اسید ضعیف توسط باز قوی ____ 34
3-1-3- سنجش سدیم کربنات توسط هیدروکلریک اسید ____ 36
3-1-4- اندازه گیری غلظت سدیم کربنات و بی کربنات در یک مخلوط ____ 37
3-2- تیتراسیون های رسوبی ____ 40
3-2-1- اندازه گیری کلر به روش مور ____ 40
3-2-2- اندازه گیری کلر به روش ولهارد ____ 42
3-3- تیتراسیون کمپلکسومتری ____ 44
3-3-1- تهیه و استاندارد کردن محلول EDTA ____ 48
سختی آب ____ 50
آزمایش 1 – اندازه گیری سختی کل آب ____ 51
آزمایش2- اندازه گیری کلسیم و منیزیم در نمونه مجهول ____ 52
آزمایش 3- اندازه گیری کلسیم ____ 52
آزمایش 4- اندازه گیری سختی دائم ____ 52
منابع ____ 53

Dr.Dalali

مقدمه :

روشهای تجزیه کمی :

تجزیه کمی قسمتی از شیمی آنالیتیک است که در علم و صنعت دارای اهمیت زیادی است و از آن برای پیداکردن مقدار هر جسم در یک مخلوط و همچنین برای بدست آوردن فرمول ترکیبات جدید و برای خلوص یک ترکیب شیمیایی استفاده می شود . برای انجام تجزیه کمی لازم است قبلاً به وسیله آزمایش کیفی به ماهیت جسم مورد آزمایش پی ببریم .

به طور کلی طرق مختلفی برای تجزیه کمی وجود دارد :

1. طریقه وزنی : جسم مورد آزمایش را به طریقه رسوب دادن با تقطیر و یا به روش های دیگر از سایر ترکیباتش جدا ساخته وزن می نماییم .
2. طریقه الکتریکی : جسم مورد آزمایش را به کمک جریان برق بر روی یکی از قطب های مثبت یا منفی به نحوی که قابل توزین باشد ، رسوب می دهیم .
3. طریقه حجمی : به محلول مورد آزمایش آنقدر از یک محلول دیگر یا غلظت معلوم اضافه می نماییم تا فعل و انفعال به آخر برسد . خاتمه فعل و انفعال معمولاً بوسیله تغییر رنگ یک معرف شیمیایی بدست می آید . طریقه حجمی از نظر سادگی کار و دقیق بودن آن در اغلب اوقات بکار برده می شود .

در بعضی موارد در اثر ترکیب جسم مورد آزمایش با جسم دیگر گازی ایجاد می شود که به وسیله تعیین حجم آن مقدار جسم مورد نظر را می توان تعیین نمود . این روش را گازلومتری (Gasvolumetri) می نامند .

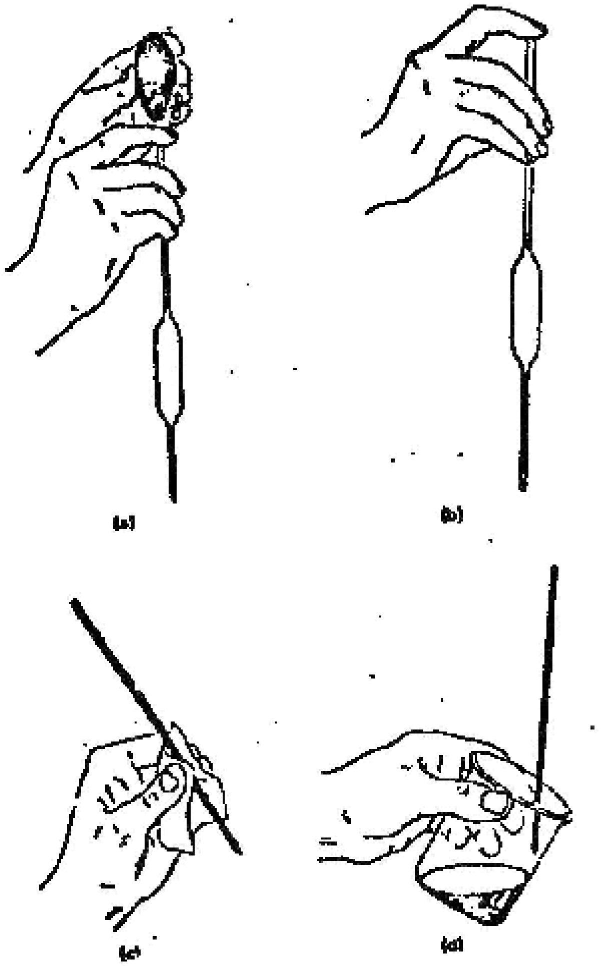
4. طریقه فیزیکی : در صنعت برای کنترل مواد اغلب از طریق فیزیکی استفاده می نمایند . مثلاً برای تعیین مقدار HCl در محلول اسید کلریدریک از چگالی سنج معلق (Araometri) استفاده می شود .

Dr. Dalali

همچنین از سایر خواص فیزیکی اجسام که قابل اندازه گیری هستند . مثل رنگ (کلریمتری Kolorimetri) و شکست نور (Refraktometer) و یا تغییر جهت نور (Polarimeter) برای تعیین مقدار جسم مورد آزمایش استفاده می نمایند .

در این آزمایشگاه هدف کسب تجربه در زمینه استفاده از روش های کلاسیک است .

Dr. Dalali



استفاده صحیح از پیپت :

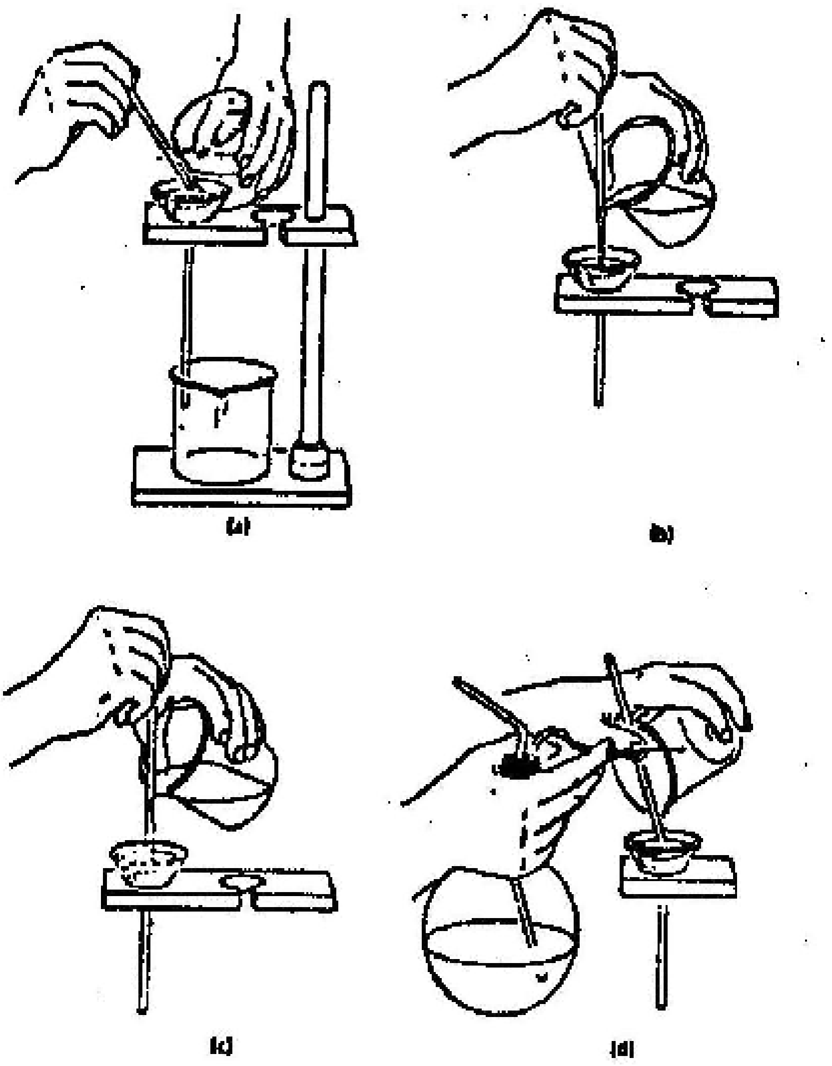
1- برای پر کردن پیپت از ماده مورد نظر از وسیله لاستیکی به نام پیپت پرکن استفاده کنید .

2- به کمک انگشت سبابه تا خط میزان سطح محلول را تنظیم کنید .

3- جدار خارجی آن را به کمک دستمال تمیز خشک کنید .

4- محلول درونی آن را به بشر (ظرف مورد استفاده) منتقل کنید .

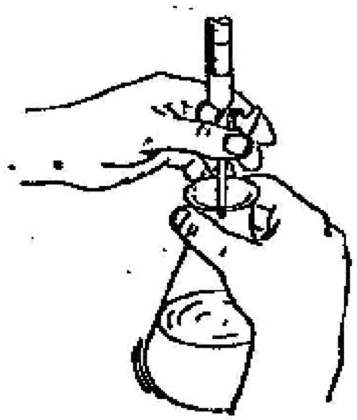
Dr. Dalali



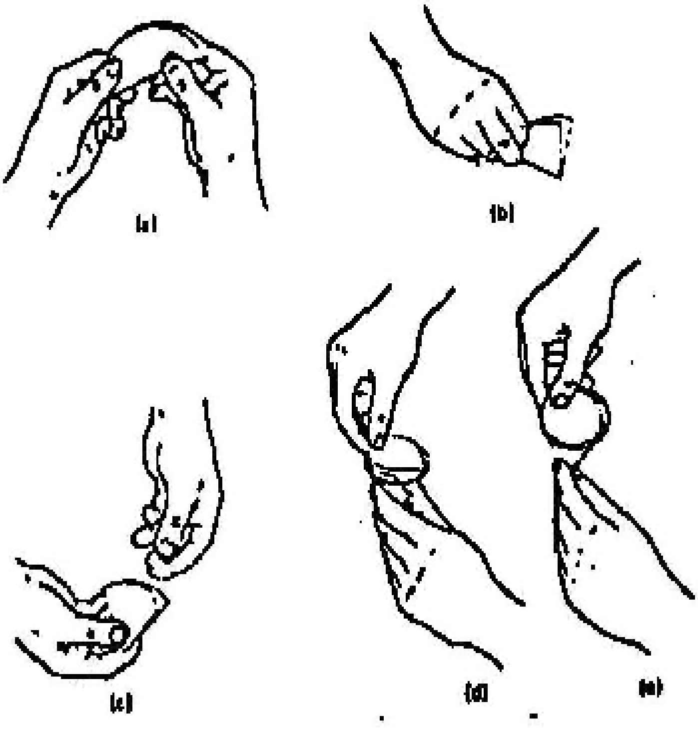
طریقه صحیح صاف کردن رسوب

Dr. Dalali

Dr. Dalali

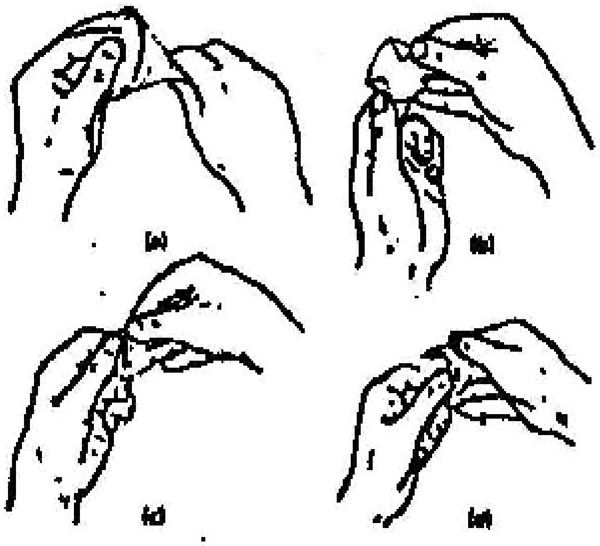


طریقه صحیح تیتر کردن

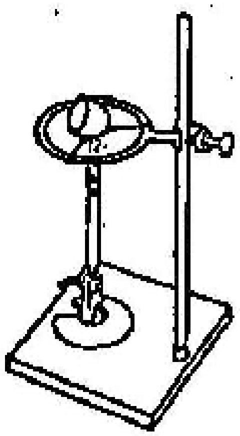


طریقه تا کردن و قرار دادن کاغذ صافی در قیف

Dr. Dalali



روش انتقال کاغذ صافی و رسوب به کروزه



سوزاندن رسوب؛ ترتیب قرار دادن کروزه برای ذغال کردن ابتدایی کاغذ

مقررات آزمایشگاه :

1. ساعت مقرر باید به آزمایشگاه وارد شوید، تا پنج دقیقه تأخیر مجاز است و از ورود افرادی که بیش از این مدت تأخیر داشته باشند ، جلوگیری خواهد شد .
2. برای هر جلسه آزمایش وقت لازم در نظرگرفته شده و بایستی سعی شود که در رأس ساعت آزمایش تمام شود .
3. برای هر جلسه پوشیدن روپوش سفید برای تمام لحظات که در آزمایشگاه هستید و زدن عینک در موقع سوزاندن رسوب و کار با کوره اجباری است .
4. در هر هفته ابتدای جلسه آزمایشگاه پانزده دقیقه اول یک امتحان کتبی به عمل خواهد آمد.
5. هر جلسه غیبت به منزله نمره صفر برای آن جلسه است .
6. در تمام مدت آزمایش از حرف زدن بی مورد با همکاران خودداری شود .
7. خروج از آزمایشگاه بدون اجازه مسئول آزمایشگاه اکیداً ممنوع است .
8. دانشجو بایستی بسیار تمیز کار کند و از ریختن کاغذ پاره و سایر اشیاء بر روی میز و زمین خودداری نماید و در موقع ترک آزمایشگاه باید میز خود را تمیز کرده و شیشه های محتوی مواد را سرجای خود بگذارد .
9. هنگام بروز سوانح (آتش سوزی ، تماس بدن با مواد سوزاننده و سمی و غیره و ...) دستپاچه نشوید و مطابق دستورالعمل هایی که در صفحات بعد مشاهده خواهید کرد ، عمل کنید .
10. هر دانشجو به صورت انفرادی کار می کند و گزارش کار هر هفته را اول هفته بعد بایستی تحویل دهد .

Dr. Dalali

مقابله با حوادث و نکات ایمنی در آزمایشگاه

در صورت بروز حادثه فوراً مسئول آزمایشگاه را مطلع نمایید و مطالب زیر را در نظر داشته باشید .

1. مکان نزدیک ترین پمپ آتش نشانی و جعبه کمک های اولیه آزمایشگاهی را به خاطر داشته باشید .
2. هیچ گاه دستپاچه نشوید و با کمال خونسردی با حوادث مواجه شوید .
3. برای خاموش کردن آتش هیچ گاه از آب استفاده نکنید ، بلکه با استفاده از سیلندر انیدریدکربنیک آن را خاموش کنید .
4. اگر لباستان آتش گرفت به هیچ وجه با دویدن و جست و خیز به آتش دامن نزنید بلکه با قراردادن پارچه و با استفاده از پمپ انیدریدکربنیک آن را خاموش کنید .
5. در مورد تماس با مواد شیمیایی خطرناک به سرعت موضع تماس را با مقدار زیاد آب یا هر ماده شستشو دهنده مناسب بشویید .
6. در صورت تماس بدن با اسیدها، آن موضع را ابتدا با آب زیاد بشویید و سپس با محلول بی کربنات سدیم رقیق آن را شستشو دهید .
7. درصورت تماس بدن با مواد قلیایی ابتدا با آب زیاد و سپس با محلول یک درصد اسید استیک آن موضع را شستشو دهید .
8. اگر ماده ای داخل چشمتان رفت ، ابتدا با آب سرد شستشو دهید سپس اگر جسم اسید باشد ، محلول رقیق بی کربنات و اگر جسم قلیا باشد ، محلول 1 % اسید بوریک به کار برید.

Dr. Dalali

وسایل مورد استفاده در شیمی تجزیه کمی

وسایل :

در تجزیه کمی لازم است در وحله اول با خواص و جنس لوازم مورد نیاز به طور کلی آشنایی داشته باشیم تا از هرگونه اشتباهی جلوگیری به عمل آید .

شیشه :

شیشه معمولی که از املاح سیلیکات های سدیم و کلسیم می باشد در آب و اسیدها مخصوصاً در گرما قدری محلول است . در حالی که شیشه های با نمک قلیایی کمتر در مقابل آب و اسید کمتر از شیشه معمولی محلول بوده و با تغییر درجه حرارت هم مقاومت بیشتری از خود نشان می دهد . ضمناً بایستی این نکته را همیشه مورد نظر داشت که محلول بازها بر روی کلیه ظروف شیشه ای اثر خورندگی دارند .

شیشه معمولی در مقابل هوای مرطوب قدری از رطوبت هوا را به خود جذب می نماید . ($1\text{-}1 mg/100 Cm^2$) که در موقع توزین باید آن را به حساب آورد .

چینی :

آب و اسیدها (به استثنای اسید فسفریک) بر روی چینی اثر کم ولی محلول بازها تأثیر بیشتری دارند .

شیشه کوارتز :

شیشه های کوارتز که تا $1100^{\circ} C$ هم قابل استفاده هستند ، در مقابل محلول های اسیدی مقاومت خوبی دارند ، ولی در حرارت های بالا به وسیله اسید فسفریک و اسید بوریک حل می شوند .

Dr. Dalali

بالن ژوژه :

برای تهیه محلول هایی با غلظت معین به کار می رود قیاس گیری بالن ژوژه به طریقی انجام شده است که حجم مشخصی را در بر می گیرد ولی برای برداشتن حجم معینی نمی توان از آن استفاده کرد ، زیرا به اندازه محلولی که به جدار بالن باقی مانده است از حجم تعیین شده توسط آن کم می شود .

بالن حجم سنجی ظرف ته صافی است با گردن بلند و باریک خط باریکی که دور گردن بالن حک شده است دال بر حجم دقیقی از محلول می باشد که در درجه حرارت معینی در آن گنجانده می شوند . برای جلوگیری از اشتباه ناشی از خطای دید چشم را باید طوری در امتداد علامت مربوط نگه داریم که خط نشانه مماس بر بعد انحنای محلول باشد . گردن بالن حجم سنجی نسبتاً باریک ساخته می شود و به این ترتیب تغییر کوچکی در حجم محلول سبب اختلاف قابل ملاحظه ای در ارتفاع قسمت انحناء می شود فاصله بین خط نشانه از دهانه بالن باید نسبتاً زیاد باشد تا پس از به حجم رساندن محلول فضای کافی برای به هم زدن محلول داشته باشد . از بالن های حجم سنجی معمولاً برای تهیه محلول هایی با غلظت معین استفاده می شود . به این ترتیب که مقدار لازم از جسم را توزین و داخل بالن می ریزیم سپس آن را با آب یا محلول دیگر تا خط نشانه به حجم می رسانیم برای این منظور می توان جسم توزین شده را در یک بشر ریخته آن را در حجم کمی از حلال حل کرده سپس محلول را به ارلن منتقل کرده حال آنقدر آب به بالن اضافه می کنیم تا ابتدای گردن بالن بالا بیاید سپس محلول داخل بالن را طوری می چرخانیم که کاملاً مخلوط شود . اگر محلول را بدون به هم زدن تا علامت نشانه به حجم برسانیم و سپس آن را تکان دهیم گاهی اوقات امکان دارد بر اثر انقباض و یا انبساط محلول سطح محلول درست برابر علامت نشانه قرار نگیرد . به هم زدن محلول قبل از به حجم رساندن آن از این اتفاق جلوگیری می کند . در مرحله نهایی باید به کمک یک پیپت آب را قطره قطره وارد بالن نمود و قبل از آنکه محلول دقیقاً به حجم برسد باید صبر کرد تا آب چسبیده به دیواره ظرف پایین بیاید. در صورتی که بخواهیم محلول را در درجه حرارت اطاق به حجم

Dr. Dalali

برسانیم قبل از تنظیم نهایی سطح محلول باید برای مدتی آن را در ظرف باقی گذاشت تا تبادل حرارتی صورت گیرد و سپس به حجم نهایی رساند بعد در بالن را که باید کاملاً خشک باشد ، به دقت روی ظرف گذاشته و برای مدتی محلول را هم می زنیم پس از یکنواخت شدن محلول یک ترمومتر تمیز را در آن وارد کرده و درجه حرارت را می خوانیم به عنوان یک قانون کلی محلول را نباید همچنان در بالن و یا سایر ظروف حجم سنجی نگه داشت بلکه باید آن را به یک بطری تمیز و خشک انتقال داد . حتی اگر بطری خشک باشد ، بهتر است یک بار آن را با محلول شستشو دهیم .

پی پت :

پی پت بر دو نوع است : حباب دار و مدرج .

پی پت حبابدار استوانه ای است که دو انتهای آن به شکل دو لوله باریک کشیده شده است در قسمت بالای پی پت خطی به صورت حلقه حک شده است به طوری که اگر پی پت تحت شرایط نوشته شده روی آن تا این علامت از محلول شود به حجم ثابتی از محلول می رسد .

پی پت مدرج لوله باریکی است که برای اندازه گیری مقادیر مختلفی از مایع به درجات زیادی تقسیم بندی شده است ولی برای کارهای دقیق استفاده نمی شود .

طرز کار با پی پت

پی پت را ابتدا با آب و صابون و محلول سولفوکرمیک و آب معمولی شستشو می دهیم سپس با آب مقطر آن را کر می دهیم آبی را که در نوک آن باقی مانده باید به بیرون فوت کرد و نوک آن را باید با یک دستمال تمیز خشک نماییم تا محلولی که داخل پی پت کشیده می شود ، رقیق نشود و یا اینکه کلاً پی پت را توسط پمپ مکنده خشک می نماییم .

Dr. Dalali

قبل از استفاده پی پت را یکی دو بار و هر بار با مقدار کمی از محلول مورد نظر شستشو می دهیم . در موقع برداشتن محلول ساقه پی پت که حتماً باید خشک باشد ، نباید بیش از حد لزوم در محلول فرو برده شود . پس از برداشتن حجم دلخواه از محلول مجدداً ساقه پی پت را خشک کرده و پی پت را به طور عمودی با جدار ظرف دوم که کج گرفته می شود ، تماس می دهیم و اجازه می دهیم تا محلول به طور یکنواخت وارد ظرف دوم شود . قطره ای را که در انتها در نوک پی پت می ماند نباید خارج کرد. پس از اتمام کار مجدداً پی پت را شسته و آب مقطر می زنیم و در جا پی پت قرار می دهیم . برای اینکه گرد و غبار وارد پی پت نشود می توان یک لوله آزمایش را وارونه روی آن قرار داد و یا با پنبه آن را مسدود کرد .

بورت :

بورت لوله مدرج طویل و یکنواختی است که در انتهای آن معمولاً یک شیر جهت کنترل خروج از آن نصب شده است . چون بورت برای برداشتن مقادیر مختلفی از مایعات در تیتراسیون مورد استفاده قرار می گیرد ، لذا به قسمت های کوچکی درجه بندی شده است .

خلاصه کار کردن با بورت بدین ترتیب است :

1. تمیزکردن بورت با آب و صابون یا محلول سولفوکرومیک و غیره .
2. آب کشیدن با آب معمولی و سپس با کمی آب مقطر
3. چرب کردن شیر بورت با کمی گریس مخصوص به طوری که سوراخ آن مسدود نشود.
4. کر دادن با محلولی که می خواهیم در بورت ریخته شود (دو تا سه بار و هر بار با حدود 5 میلی لیتر از محلول) .
5. پرکردن بورت توسط قیف
6. تنظیم روی صفر و توجه به اینکه لوله باریک زیر شیر پر از مایع باشد .
7. گذاشتن ارلن زیر بورت و گذاشتن یک صفحه کاغذ سفید زیر ارلن .

Dr. Dalali

8. گرفتن شیر بورت با دست چپ و به هم زدن ارلن با دست راست .
9. زیاد تند نریختن مایع از بورت معمولاً سرعت خروج محلول از بورت نباید بیشتر از 10cc در دقیقه باشد .
10. خواندن بورت حداقل 30 ثانیه پس از بستن شیر .
11. به کار نبردن حجم مایع بیش از حجم بورت و نیز کمتر از 10 میلی لیتر .
12. قرائت درجه بورت به روش صحیح .
13. شستن کامل بورت و بازکردن قطعات آن از هم .
14. بستن بورت به گیره به طور وارونه و بستن سر بورت با یک بشر کوچک برای جلوگیری از ورود گرد و غبار .

تیتراسیون باید در نور خوب و مناسب انجام گیرد نور مصنوعی اغلب خوب نبوده و مشاهده تغییر رنگ در مقابل آن مشکل می باشد . نور مستقیم خورشید به علت درخشش زیاد و از طرفی به علت اینکه گاهی اوقات در ترکیب محلول تغییر شیمیایی ایجاد می کند (مثلاً در نقره سنجی و یا برخی از تیتراسیون های یدومتری) مناسب نمی باشد . بهترین نور ، نور مستقیم خورشید و نور لامپ های فلوئورسنت است .

برای تشخیص بهتر پایان تیتراسیون می توان از محلول شاهد استفاده کرد . محلول شاهد شامل همان حجم و همان ترکیب محلول تیتر شده در پایان تیتراسیون است .

Dr. Dalali

دستور کار عمومی

1- **خرد کردن و صاف نمودن مواد مورد آزمایش** : اجسامی که در موقع آزمایش به سختی حل می شوند ، بایستی قبل از آزمایش آنها را در کاغذ مخصوص (کاغذ نخ دار) پیچانده و با چکش خرد کرده و تکه های کوچکتر را در هاون فولادی ریزتر نموده و پورد حاصله را از الکی عبور می دهیم و این کار را آنقدر ادامه می دهیم تا چیزی در الک باقی نماند .

علت اصلی این عمل این است که اطمینان حاصل کنیم در پودر حاصله کلیه مواد مورد آزمایش به طور یکنواخت تقسیم شده و با ازدیاد سطح جسم انحلال آن آسانتر گردد .

2- **خشک کردن و نگهداری** : اگر پورد مورد آزمایش احتیاج به خرد کردن داشته باشد، بایستی آن را در ظرفی (شیشه ساعت) که قبلاً وزن شده است ، به طور یکنواخت و به ضخامت کم پخش کرده و درجه حرارت 110 در اتو حرارت داد و سپس آن را وزن نموده و این عمل را تکرار می کنیم تا جسم به وزن ثابت برسد . برای اینکه مواد خشک شده و شیشه و بوته های وزن شده را از گرد و غبار و رطوبت هوا حفاظت نماییم ، آن را در ظرفی موسوم به دسیکاتور که در قسمت پایین آن کلرور کلسیم ریخته ایم نگهداری می کنیم . ضمناً از مواد جاذب رطوبت دیگری نیز مانند $CaSo_4$ و P_2O_5 می توان استفاده کرد .

در دسیکاتور بایستی صفحه چینی مشبکی قرار داد که بوته ها و سایر لوازمی که بایستی خشک شوند روی آن گذاشته می شوند .

برای سرعت عمل خشک کردن در یک دسیکاتور باید هوای داخل آن را از طریق شیری که در کنار آن نصب شده است تخلیه نمود . عمل تخلیه توسط یک پمپ انجام می گیرد. در صورتی که

Dr. Dalali

برای تخلیه هوای دسیکاتور از یک خرطوم استفاده شود ، بایستی بین خرطوم و دسیکاتور یک ارلن خلاء و یک فشارسنج (Manometer) نصب شود . در غیر این صورت با کم شدن فشار آب لوله آب وارد دسیکاتور می گردد . به مجرد اینکه تخلیه به اندازه کافی انجام گرفت شیر دسیکاتور را می بندیم که از نفوذ رطوبت به داخل آن جلوگیری نماید . اگر موادی که در دسیکاتور خشک می شوند دارای مواد فرار مثل آب تبلور یا پیریدین Pyridin باشند بایستی یا آنها را در هوای معمولی خشک کرد یا در قسمت پایین دسیکاتور محلول نمک ها را ریخت که فشار جزئی آب را در آن ثابت نگه دارد. این مواد را Hygrostaten نامند .

3- **رسوب گیری** : برای ایجاد رسوب کاملی از یک محلول باید روی آن از محلول معرف به مقدار اضافی بریزیم . بعد از ته نشین شدن رسوب برای اطمینان کامل چند قطره دیگر از محلول معرف به آن اضافه می کنیم تا آنکه رسوبی نیفتد . این عمل بعد از صاف کردن هم تکرار می شود . عمل رسوب گیری معمولاً در ظروف شیشه ای در حالی که محلول را به هم می زنیم صورت می گیرد . اضافه نمودن محلول به وسیله یک پی پت و اگر بخواهیم که محلول را قطره قطره در ظرف بریزیم از بورت استفاده می کنیم . اگر در موقع به هم زدن محلول جدار ظرف قدری خراشیدگی پیدا کند ، رسوب ها در این خراشیدگی نشست کرده ، به جدار ظرف می چسبد . در چنین موقعی بهتر است رسوب را دو مرتبه حل کرد و از نو آن را در ظرف دیگری به صورت رسوب در آورد .

رسوب ها دارای اندازه و انواع مختلف بوده و با هم فرق دارند . مثلاً رسوب گوگرد کاملاً از محلول جدا نشده و در محلول به صورت ذرات ریز شناور در می آید و برای جداکردن آن از محلول بهتر است به آن قدری از تکه های کوچک کاغذ صافی اضافه نماییم و حرارت و صاف نماییم . رسوب ها به وسیله کاغذ صافی جمع شده و در نتیجه وزن آنها سنگین می شود و در ظرف ته نشین می شوند .

Dr. Dalali

برای اینکه رسوبی خوب صاف شود ، بهتر است آن را تا درجه حرارت $70 - 80^{\circ}c$ حرارت دهیم و در موقع حرارت دادن آن را خوب به هم بزنیم .

4- **صافی** : برای جدا کردن رسوب ها از محلول معمولاً از صافی کاغذ یا صافی چینی بوته شکل استفاده می کنند . البته انتخاب نوع صافی بستگی به رسوب و نحوه به کار بردن بعدی آن دارد .

صافی های کاغذ که در تجزیه کمی مورد استفاده قرار می گیرند ، معمولاً دارای قطری به اندازه های 7 و 9 و 11 سانتی متر می باشند . ضمناً از وزن خاکستر این کاغذ صافی ها باید صرف نظر نمود . زیرا املاح معدنی این نوع کاغذ صافی ها را به وسیله حل کردن آنها در HCl یا HF می توان از بین برد .

اندازه صافی را بایستی از روی حدس مقدار رسوب انتخاب کرد نه از روی محلول حاوی رسوب، مقدار رسوب در صافی نباید بیش از نصف صافی را پر کند .

طرز قراردادن کاغذ صافی در قیف به ترتیب زیر است :

اول کاغذ صافی را چهارگوش تا کرده و از قسمت بالا آن را باز کرده و سپس در قیف قرار می دهیم و با کمی آب مقطر آن را کاملاً خیس می نماییم تا هوای بین قیف و کاغذ صافی خارج شود و صافی به جدار قیف بچسبد .

5- **صاف کردن و شستن رسوب ها** : برای ریختن رسوب از ظرفی که در آن تشکیل شده بر روی صافی اول محلول روی سرب را از کنار یک میله شیشه ای در قیف می ریزیم و سپس با مقدار کمی از محلول شستشو کنار ظرف را شسته و صبر می کنیم تا رسوب ته نشین شود و بعد محلول روی سرب را دوباره در صافی می ریزیم و با این عمل که 2 الی 3 مرتبه تکرار می شود ، تمام رسوب از ظرف خارج می شود .

Dr. Dalali

برای اینکه رسوب را از جدار ظرف کاملاً تمیز کنیم ، کافی است آن را با یک میله شیشه ای که در انتهای آن یک تکه لاستیکی نصب شده است ، خوب تمیز می کنیم .

اگر حلالیت رسوب کم باشد می توانیم از آب گرم نیز برای شستشو استفاده نماییم . چون که اولاً آب گرم رسوب را بهتر می شوید و ثانیاً محلول گرم از صافی سریعتر عبور می کند .

شستشوی نهایی یک رسوب معمولاً در صافی انجام می گیرد . بدین ترتیب که به وسیله پی پت بر روی رسوب آب می پاشیم . البته در مورد رسوب هایی که خطر اکسیده شدن آن در مقابل هوا زیاد است ، عمل صاف کردن را به سرعت انجام داده و باید همیشه محلول روی رسوب موجود باشد .

6- **خاکستر کردن** : معمولاً رسوب ها را به اضافه کاغذ صافی در حالی که هنوز مرطوب هستند، سوزانده تبدیل به خاکستر می نمایند. در مواقعی که بخواهند رسوب را از کاغذ صافی جدا نمایند، آن را قبلاً خشک می کنند. اگر رسوب ژلاتینی شکل و محتوی آب زیادی بود، قبلاً مقدار زیادی آب آن را از آن می گیرند. برای این کار صافی حاوی رسوب آب دار را در یک قیف چینی که در آن کاغذ صافی خشکی قرار دارد گذاشته و تمام آن را روی یک ارلن تخلیه قرار می دهیم و به وسیله خرطوم هوای ارلن را تخلیه کرده و آب رسوب را بوسیله کاغذ صافی خشک جذب می نماییم .

در موقع سوزاندن کاغذ صافی حاوی رسوب قبلاً بایستی آن را خوب تا کرد تا در صورت تراوش رسوب از آن خارج نشود. سپس صافی مزبور را در یک بوته چینی گذاشته و آن را در کوره برقی می گذاریم و آهسته درجه حرارت را بالا می بریم. اگر خاکستر کردن بوسیله چراغ گاز صورت گیرد، باید بوته را روی یک سه پایه بالاتر از شعله قرار داده و حرارت می دهیم . کاغذ صافی تا موقعی که گاز از آن خارج می شود حق ندارد شعله ور گردد چون در اثر شدت احتراق ذرات ریز رسوب به خارج پرتاب می شود .

Dr. Dalali

پس از آنکه گازی از بوته خارج نشد بوسیله حرارت زیادتری بقیه کاغذ صافی را گداخته می کنیم . ضمناً بوته را بایستی هرچند وقت یک مرتبه چرخاند . در خاتمه بوته را با سرپوش آن می بندیم و نیم ساعت در کوره برقی قرار می دهیم. سپس آن را خارج کرده و در هوای معمولی کمی سرد می کنیم و در دسیکاتور می گذاریم .

برای اثبات اینکه آیا تمام کاغذ صافی تبدیل به خاکستر شد یا خیر باید آن را مرتب وزن کرد سپس باز هم حرارت دهیم تا وزن آن تغییری نکند .

7- **تمیز کردن وسایل** : برای تمیز کردن ظروف چینی و شیشه ای مخلوطی از بی کرومات و اسید سولفوریک درست می کنیم زیر هود روی 500cc اسید سولفوریک غلیظ که در یک ظرف با جدار ضخیم ریخته ایم 25 گرم بی کرمات سدیم یا پتاسیم را که به صورت پودر در آورده ایم ریخته و آن را به هم می زنیم و دهانه ظرف را محکم می بندیم که آب جذب نکند .

قبل از آن که وسایل شیشه ای یا چینی برای تمیز کردن در داخل مخلوط بالا گذاشته شوند باید بوسیله آب آنها را از اسید کلریدریک و کلرورها شستشو داد . در غیر این صورت گاز کلر آزاد می گردد .

همچنین لاستیک و چربی و کاغذ صافی حق ندارند در مخلوط مزبور گذاشته شوند و شیرهای ظروف را بایستی قبل از تمیز کردن با کمی پنبه آغشته به بنزن بدون چربی نمود و سپس در مخلوط بی کرومات – اسید سولفوریک قرار داد .

باید دقت شود که بنزن – الکل و یا سولفورد و کربن وارد مخلوط نشوند . در این صورت انفجار تولید می شود . مخلوط بی کرومات – اسید سولفوریک بدون آب نه فقط روی سلولز بلکه روی اسیدهای چرب پارافین ها اثر اکسید کنندگی دارد و به این ترتیب است که بعد از غوطه ور کردن

Dr. Dalali

ظروف شیشه ای یا چینی آلوده به این مواد در مدت کوتاهی آنها را حل کرده و تمیز می کند . پس از خارج کردن ظروف از این مخلوط باید فوری آنها را با آب شستشو داد و در یک اتو خشک کرد .

در بین وسایل لابراتوار بورت ها و پی پت ها را بایستی خوب تمیز کرد چون در موقع خواندن مقدار محلول در آنها نبایستی قطرات محلول به جدار آنها بچسبد و باقی بماند . پیپت ها را می توان به وسیله عبور هوا از آن خشک کرد .

برای شستشوی صافی های چینی بایستی آنها را وارونه روی یک لاستیک که بالای یک ارلن تخلیه قرار دارد گذاشت و هوای داخل ارلن را تخلیه کرد .

برای شستشوی $BaSo_4$ از اسید سولفوریک گرم و غلیظ وبرای حل $Mg_2P_2O_7$ از جوشاندن قیف در اسید کلریدریک استفاده می کنیم . موادی که در اسیدها غیرمحلولند مانند بعضی سولفورها و یا گوگرد را در برم حل می کنیم . ظرف پلاتینی را باید با آب و کربنات باریم تمیز کرد. اگر لازم بود قبلاً به وسیلهٔ ذوب سود و بوراکس (3+1) مواد داخل آن را به صورت قابل حل درآورد. برای تمیز کردن بوته های پلاتینی بایستی فقط از اسید نیتریک خالص استفاده شود .

محلول پتاسیم هیدروکسید در الکل نیز ماده خوبی برای تمیز کردن ظروف می باشد . سرعت تمیز کردن این محلول از اسید سولفوریک بیشتر و در مواردی از آن استفاده می شود که محلول سولفوریک مؤثر نباشد .

محلول های قلیایی را نباید بگذاریم برای مدت زیادی در ظروف شیشه ای باقی بماند زیرا به مرور روی شیشه تأثیر می کند .

محلول هیدروکسید سدیم که محتوی مقداری پرمنگنات پتاسیم باشد نیز جهت تمیز کردن ظرف مؤثر می باشد . از این نظر می توان ظرف را برای 15 – 10 دقیقه از این محلول پر نگه داشت .

پس از تمیز کردن ظروف با محلول تمیز کننده ابتدا باید به دقت با آب معمولی و سپس با آب مقطر شستشو داد .

Dr. Dalali

نحوه نگارش گزارش کار :

لطفاً در موقع نوشتن گزارش کار به نکات زیر توجه فرمایید :

1. گزارش کار را تمیز ، خوانا و بدون قلم خوردگی و در برگه های جدا از هم مانند کاغذ کلاسور و یا امثال آن بنویسید .
2. در صفحه اول فقط مطالب زیر را به ترتیب بنویسید :

نام آزمایش ، نام و نام خانوادگی همکار یا همکاران ، تاریخ انجام آزمایش و تاریخ ارائه گزارش .

3. در صفحات بعد مطالب را با عناوین جداگانه به ترتیب زیر بنویسید :

الف) هدف : باید گویای تمام کاری باشد که در آزمایشگاه برای آن انجام داده اید (به طور مختصر و حداکثر دو سطر) .

ب) مقدمه و تئوری : که باید در ارتباط با آزمایش انجام گرفته و هدف آزمایش باشد. به طور مثال وقتی آزمایش انجام گرفته در مورد تهیه آب اکسیژنه و بررسی خواص آن است در مورد روش های مختلف تهیه آب اکسیژنه و خواص آن باشد .

پ) روش کار

ت) نتایج خام بدست آمده : نتایجی که در طی آزمایش بدون هیچ گونه محاسبه ای بدست می آید .

ث) محاسبات نتایج : با توجه به نتایج خام بدست آمده محاسبات برای تعیین ژارامتر مطلوب انجام گیرد.

ج) پاسخ به پرسش ها : در این قسمت به پرسش هایی که دردستور کار آمده پاسخ داده شود .

Dr. Dalali

چ) بحث و نتیجه گیری : در این قسمت با توجه به نتایج حاصل از محاسبات و هدف آزمایش نتیجه گیری کرده و علت های رسیدن و نرسیدن به هدف و علت استفاده از مواد و شرایط در طی آزمایش توضیح داده شود .

ح) منابع و مراجع مورد استفاده : که باید به ترتیب دارای مشخصات زیر باشد :

در مورد کتاب: نام نویسنده یا نویسندگان، نام کتاب، شماره چاپ، نام ناشر، سال نشر، شماره صفحه .

مانند: L.M.Harwood and C.J.Moody “Experimental Organic Chemistry” Blackwell Scientific Publications.

در مورد ژورنال: نام نویسنده، نام ژورنال، سال نشر، شماره مجله، شماره صفحه .

مانند : M.Kamali, N.A.Khan, M.S.Alam and M.llyas, phytochemistry, 26,1171 (1987).

Dr. Dalali

بخش اول :

1- مدرج کردن وسایل حجمی

1-1- مدرج کردن پی پت

1- یک ارلن مایر50 یا 150 میلی لیتری که جدارخارجی آن کاملا خشک است را وزن کنید .

2- پی پت ژوژه را تاخط نشانه از آب پرکنید. (پی پتcc 25 یا cc 10)

3- آب درون پی پت را وارد ارلن کرده و مجددا ارلن را وزن کنید .

4- درجه حرارت محلول درون آن را به کمک ترمومتر به دست آورید.

با توجه به جدول داده شده در دستور کار حجم حقیقی پی پت را در دمای آزمایشگاه و درجه حرارت 20 درجه سانتیگراد به دست آورید و درصد خطای آنرا گزارش کنید. آزمایش فوق را سه بار تکرار نموده و از میان جوابها میانگین بگیرید.

Dr.Dalali

جدول 1. حجم اشغال شده توسط 1/0 گرم آب در هوا نسبت به وزنه فولاد ضد زنگ

دما ، °C	حجم (ml) در دمای، t	حجم (ml) تصحیح شده در ٢٠ °C
١٠	١/٠٠١٣	١/٠٠١٦
١١	١/٠٠١٤	١/٠٠١٦
١٢	١/٠٠١٥	١/٠٠١٧
١٣	١/٠٠١٦	١/٠٠١٦
١٤	١/٠٠١٨	١/٠٠١٩
١٥	١/٠٠١٩	١/٠٠٢٠
١٦	١/٠٠٢١	١/٠٠٢٢
١٧	١/٠٠٢٢	١/٠٠٢٣
١٨	١/٠٠٢٤	١/٠٠٢٥
١٩	١/٠٠٢٦	١/٠٠٢٦
٢٠	١/٠٠٢٨	١/٠٠٢٨
٢١	١/٠٠٣٠	١/٠٠٣٠
٢٢	١/٠٠٣٣	١/٠٠٣٢
٢٣	١/٠٠٣٥	١/٠٠٣٤
٢٤	١/٠٠٣٧	١/٠٠٣٦
٢٥	١/٠٠٤٠	١/٠٠٣٧
٢٦	١/٠٠٤٣	١/٠٠٤١
٢٧	١/٠٠٤٥	١/٠٠٤٣
٢٨	١/٠٠٤٨	١/٠٠٤٦
٢٩	١/٠٠٥١	١/٠٠٤٨
٣٠	١/٠٠٥٤	١/٠٠٥٢

*** تصحیحات حجم انجام شده است.**

مثال، حجم اب تحویل داده شده توسط یک پیپت 25 ml پس از کالیبراسیون در 25 °C، 24/ 579 ml بود. حجم تحویلی توسط این پیپت در این دما و در 20 درجه را حساب کنید.

پاسخ:

در ٢٥°C $V = 24/579 \times 1/0040 = 25/08$

در 20°C $V = 24/579 \times 1/0037 = 25/07$

Dr.Dalali

1 -2- مدرج کردن بورت

1- یک ارلن مایر 150 میلی لیتری را که جدار خارجی آن کاملا خشک ا ست وزن کنید.

2- بورت را تا نقطه صفر از آب پر کنید به طوری که هیچ حبابی در آن دیده نشود. نوک بورت را به لبه بشر بچسبانید تا قطره اضافی آن گرفته شود.

3- 10 میلی لیتر از آب درون بورت را وارد ارلن کرده و مجددا وزن کنید . (10 میلی لیتر را در فاصله یک دقیقه وارد ارلن نمایید).

4- درجه حرارت محلول را توسط ترمومتر بدست آورید.

با توجه به جدول داده شده حجم حقیقی بورت را در دمای آزمایشگاه و°C 20 محاسبه کرده و درصد خطای آن را گزارش نمایید.

آزمایش فوق را سه بار تکرار کنید.

Dr.Dalali

بخش دوم :

۲- تجزیه به طریق وزن سنجی

وزن سنجی عبارت است از اندازه گیری کمی یک جسم از طریق رسوب دادن آن و جدا کردن و توزین رسوب حاصل. به این صورت عمل می شود که وزن معینی از نمونه شامل جسم مجهول در حلال مناسبی حل می شود. سپس محلول رسوب دهنده به مقدار زیاد اضافه می گردد. رسوب حاصل پس از صاف کردن، شستن خشک کردن و افروزش توزین می گردد. با توجه به وزن و ترکیب رسوب حاصل مقدار یونهای رسوب کرده و با در نظر گرفتن وزن نمونه، درصد جسم مجهول در نمونه محاسبه می گردد. روش وزن سنجی چون بر اساس توزین است دارای صحت و دقت زیاد (در حدود $\pm ۰/۱\%$) می باشد ولی عیب آن این است که وقت زیاد می گیرد.

۲-۱- تعیین مقدار سولفات (SO_4^{-2}) در یک محلول

سولفات باریم با داشتن ثابت انحلال خیلی کم ($K_{SP} = ۱/۵ \times ۱۰^{-۹}$) بهترین رسوب در تعیین مقدار سولفات می باشد. بعلاوه این جسم در نتیجه حرارت زیاد، تغییری نکرده و ثابت باقی می ماند.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$$

ذرات سولفات باریم تشکیل شده معمولا ریز بوده و ممکن است از جدار کاغذ صافی عبور نماید برای حل این مشکل بهتر است هنگام اضافه نمودن نمک باریم عمل را به آهستگی تمام انجام داد.

محلولهای مورد نیاز:

۱- هیدرو کلریدریک اسید ۲ مولار

۲- باریم کلرید ۳٪ وزنی – حجمی

۳- نیتریک اسید ۲ مولار، نیترات نقره جهت تست کلر

$$Na_2SO_4 + 2H_2O \leftrightarrow 2NaOH + H_2SO_4$$

Dr.Dalali

آزمایش

۱- مجهول داده شده اگر به صورت جامد می باشد توسط قیف به بالن ژوژه منتقل و پس از حل کردن با آب مقطر به حجم برسانید و اگر محلول می باشد مستقیما توسط آب مقطر به حجم برسانید.

۲- یک بشر برداشته و ۲۵ میلی لیتر از محلول سولفات داده شده را در بشر بریزید. (بشر ۲۵۰cc)

۳- ۳ تا۵ میلی لیتر HCl ۲ مولار به محلول افزوده سپس آنرا حرارت دهید (تا نزدیک جوش)

۴- توسط پیپت مدرج و یا بورت قطره قطره محلول کلرید باریم ۳٪ به محلول اضافه کرده و دائما با همزن شیشه ای آنرا به هم بزنید (توجه داشته باشید که همزن به جدار و ته بشر سائیده نشود) افزایش باریم کلرید را ادامه دهید تا رسوب سولفات باریم کامل شود. سپس درب ظرف را با کاغذ بسته و تا جلسه آینده صبر کنید تا عمل رسوب گیری کامل شود.

۵- یک کروزه تمیز را به مدت یک ربع ساعت در حرارت ۸۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد در کوره قرار داده و سپس در دسیکاتور قرار دهید تا خنک شود. وزن دقیق آنرا تعیین کنید.

۶- بعد از آنکه رسوب ها ته نشین شد به کمک کاغذ صافی باند آبی آنرا صاف کنید. ابتدا بدون هم زدن محلول روئی بشر را از کاغذ صافی عبور دهید. آنقدر این عمل را تکرار کنید تا محلول زیر صافی شفاف باشد.

۷- به کمک شستشو با آب مقطر گرم که آن را داخل بشر ریخته و هم زده اید یونهای کلر موجود در رسوب را از آن خارج کرده و در ضمن رسوب ها را روی کاغذ صافی انتقال دهید.

۸- برای اطمینان از نبودن کلر تست نیترات نقره را انجام دهید. برای این کار حدود یک میلی لیتر از آخرین محلول زیر صافی را وارد لوله آزمایش کرده و یک قطره نیتریک اسید ۱ مولار و چند قطره نقره نیترات ۱٪ به آن اضافه کنید. در صورتی که کدر شد دلیل بر وجود کلر در محلول زیر صافی است.

Dr.Dalali

۹- پس از خاتمه صاف کردن کاغذ صافی محتوی رسوب را جمع کرده در کروزه که وزن آنرا به دست آورده اید قرار دهید به کمک چراغ گاز با شعله کم آنرا حرارت داده تا ابتدا خشک و سپس با زیاد کردن شعله بسوزد و خاکستر شود. کروزه محتوی رسوب را در کوره ۸۰۰-۷۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده پس از خاتمه زمان لازم آنرا در دسیکاتور گذاشته تا پس از سرد شدن وزن کنید.

Dr.Dalali

سئوالات

۱- مقدار سولفات موجود در نمونه را و نیز وزن سدیم سولفات اولیه را محاسبه کنید.

۲- به چه دلیل در رسوب گیری سولفات به صورت سولفات باریم□ هیدرو کلریدریک اسید اضافه می کنید ؟

۳- چرا محلول سولفات را قبل از افزایش باریم کلرید گرم می کنید؟

۴- چرا باریم کلرید را قطره قطره اضافه می کنید و نباید میله شیشه ای به جدار بشر برخورد نماید؟

۵- با وجود یونهای دیگر در محیط چرا شستشو را تا خارج شدن کلر انجام می دهید؟

۶- اگر حرارت کوره بالاتر از مقادیر ذکر شده باشد□ مثلا حدود $1500^{\circ}C$ چه اشکالی ایجاد می شود؟

۲-۲- اندازه گیری نیکل

مقدار نیکل موجود در یک نمونه به روش وزنی به کمک یک معرف آلی به نام دی متیل گلی اکسیم که تولید رسوب نیکل دی متیل گلی اکسامات می کند□ تعیین می شود.

تعدادی از ترکیبات آلی به عنوان معرف در شیمی تجزیه مورد استفاده قرار می گیرند که علل استفاده از آنها را می توان مختصرا به شرح زیر بیان داشت:

۱- حلالیت این ترکیبات در آب خیلی کم است.

۲- رسوب گیری به سرعت انجام می شود.

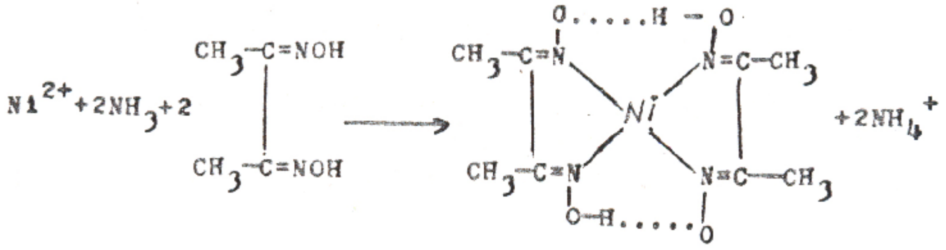
۳- نسبت وزن عنصر به رسوبی که تشکیل می شود خیلی کوچک است در نتیجه مقدار کمی از آن را می توان سنجید و درصد اشتباه کمتر می شود. البته علیرغم فوائدی که استفاده از این گونه معرفها در بر دارند□ مشکلاتی نیز ایجاد می کنند از جمله:

۱- اکثرا در حلالهای آلی حل می شوند در نتیجه ممکن است همیشه مقداری معرف هنگام شستشو همراه رسوب باشد که ایجاد خطا می کند.

۲- در مقابل حرارت حساس بوده نمی توان آنها را زیاد حرارت داد چون زود تجزیه می شوند.

نیکل در محلولهای آمونیاکی به وسیله دی متیل گلی اکسیم به صورت نیکل دی متیل گلی اکسیم رسوب گیری شده و به همین صورت هم توزین می گردد.

رسوب تشکیل شده حالت لغزنده داشته بنابراین در حین صاف کردن باید دقت داشت که مقدار جزئی از آنرا بر روی کاغذ صافی منتقل نمود زیرا در غیر این صورت از جدار کاغذ خارج می شود.



محلولهای مورد نیاز:

۱- محلول الکلی دی متیل گلی اکسیم ۱٪ وزنی- حجمی، دی متیل گلی اکسیم در آب خیلی کم محلول است

۲- محلول آمونیاک ۱۰٪ حجمی – حجمی

Dr.Dalali

آزمایش

۱- آون را روشن کرده ودرجه حرارت آنرا روی $110^{\circ}C$ تنظیم کنید.

۲- پس از رسیدن دمای آون به $110^{\circ}C$ دو عدد کاغذ صافی باند سفید را به شکل قیف درآورده و مدت ۱۰ دقیقه در آون قرار داده سپس در دسیکاتور سرد کرده و وزن کنید.

۳- ۲۵cc از نمونه مورد آزمایش را با پیپت ژوژه در بشر بریزید.

۴- ۱۰cc محلول الکلی دی متیل گلی اکسیم ۱٪ به آن بیافزائید.

۵- به کمک پیپت قطره قطره (حتما) آمونیاک ۱۰٪ به محلول داخل بشر ضمن به هم زدن آن افزوده تا بوی آمونیاک به مشام برسد.

۶- بشر محتوی رسوب را مدت ۰/۵ ساعت در حمام آب گرم بگذارید. سپس آنرا از حمام خارج کرده و صبر کنید تا محتویات بشر به درجه حرارت محیط برسد.

۷- رسوبات را بر روی کاغذ صافی وزن شده صاف کنید و با آب مقطر شستشو دهید. سپس به مدت ۰/۵ ساعت آنرا درآون $^{\circ}C$ ۱۱۰ قرار دهید تا خشک شود. سپس وزن دقیق آنرا به دست آورید.

سئوالات

۱- وزن نیکل موجود در نمونه را و نیز وزن نیترات نیکل ۶ آبه اولیه را محاسبه کنید.

۲- چرا رسوبگیری نیکل توسط دی متیل گلی اکسیم را در محیط اسیدی یا قلیائی قوی انجام نمی دهید؟

۳- اگر مقدار معرف دی متیل گلی اکسیم خیلی بیشتراز ۱۰ میلی لیتر باشد چه اشکالی ایجاد می شود؟

۴- اگر خشک کردن رسوب در حرارتهای بالا انجام گیرد چه اشکالی ایجاد می شود؟

۵- علت استفاده از آمونیاک چیست؟

۶- عوامل موثر بر اندازه ذرات رسوب را به طور کامل توضیح دهید.

Dr.Dalali

بخش سوم :

۳- سنجشهای حجمی (تیتراسیونها)

روش دوم در اندازه‌گیری کمی، تیتراسیونها می‌باشد در این روش محلول مورد سنجش معمولاً در ارلن قرار میگیرد و محلول تیتر کننده در بورت ریخته میشود و پایان تیتراسیون عموماً با تغییر رنگ همراه می باشد.

سنجشهای حجمی به چهار دسته تقسیم میشوند:

۱- تیتراسیون اسید و باز

۲- تیتراسیون رسوبی

۳- تیتراسیون اکسیداسیون و احیاء

۳- تیتراسیون کمپلکسومتری

مشخص کردن نقطه پایان واکنش در سنجش‌های حجمی

تشخیص نقطه پایان در سنجش‌های حجمی آزمایشگاه به دو صورت انجام می‌گیرد:

۱- ضمن انجام واکنش هیچکدام از محلولهای مورد استفاده تغییر رنگی ایجاد نکند و یا شدت تغییر رنگ کافی نباشد. (مانند دی کرومات در کروماتومتری) در اینصورت مقدار خیلی کم از یک جسم کمکی (شناساگر یا Indicator) به محلول مورد اندازه‌گیری اضافه کرده تا نقطه پایان را بوسیله تغییر رنگ و یا با ایجاد رسوب مشخص نمایند.

۲- در حالیکه یکی از محلولهای مورد استفاده در انتهای واکنش تغییر رنگ دهد در این صورت کافی است دقیقاً در لحظه تغییر رنگ مقدار حجم مصرفی را یادداشت نمود. (تغییر رنگ پرمنگنات در تیتراسیون منگانیمتری).

در جدول صفحه بعد نام تعدادی از شناساگرهای سنجش‌های اسید و باز همراه با pH تغییر رنگ و همچنین طرز تهیه محلولهای آنها آمده است.

انتخاب هر یک از آنها باید با توجه به pH تغییر رنگ آنها در رابطه با نوع اسید و باز مربوطه صورت گیرد.

Dr.Dalali

شناساگرهای تیتراسیون اسید و باز

	نام شیمیایی	نام تجارتی	pH تغییررنگ	تغییر رنگ	طرز تهیه
۱	تیمول سولفونفتالین	تیمول بلو	۱/۲-۲/۸	زرد — قرمز	۰/۰۴٪ محلول آبی
۲	سولفونفتالین	برموفنل آبی	۳-۴/۶	آبی — زرد	۰/۰۴٪ محلول آبی
۳	دی متیل آمینو آزو- بنزن- سولفونات	متیل اورانژ	۳/۱-۴/۴	نارنجی- قرمز	۰/۱٪ محلول آبی
٤	تترابرمو-متا-کرزول- سولفونفتالین	برموکرزول سبز	۳/۸-۵/۴	آبی — زرد	۰/۱٪ محلول آبی
۵	دی متیل آمینو آزو اورتو کربوسیلیک اسید	متیل قرمز	۴/۲-۶/۳	زرد — قرمز	۰/۱٪ در ۶۰٪الکل
٦	دی برموتیمول سولفو-نفتالین	برموتیمول آبی	۶/۲-۷/۶	آبی — زرد	۰/۰۵٪ محلول آبی
۷	فنل سولفونفتالین	فنل قرمز	۶/۸-۸/۴	قرمز — زرد	۰/۰۵٪ محلول آبی
۸	اورتوکروزل سولفو — نفتالین	کروزل قرمز	۷/۲-۸/۸	قرمز — زرد	۰/۰۵٪ محلول آبی
۹	تیمول سولفونفتالین	تیمول آبی	۸-۹/۶	آبی — زرد	۰/۰۴٪محلول آبی
۱۰	دی-پارا-دی اکسی —دی فنیل فتالیز	فنل فتالئین	۸/۳-۱۰	صورتی- بیرنگ	۰/۰۵٪ در ۵۰٪الکل
۱۱	دی تیمول فتالید	تیمول فتالئین	۹/۳-۱۰/۵	آبی- بیرنگ	۰/۰۴٪ در ۵۰٪الکل
۱۲	متا-نیتروبنزن آزو- سالیلیک اسید	آلیزارین زرد	۱۰-۱۲	زرد — بیرنگ	۰/۱٪ الکل
۱۳	متیل تیترامین	نیترامین	۱۰/۸-۱۳	نارنجی-بیرنگ	۰/۰۱٪ محلول آبی

Dr.Dalal

۳-۱- تیتراسیون اسید – باز

۳-۱-۱- سنجش اسید قوی توسط باز قوی

هیدروکلریدریک اسید و سدیم هیدروکسید(سود) هر دو از اسید و بازهای قوی محسوب می‌شوند که میتوان با انجام تیتراسیون در صورت معلوم بودن غلظت سود در مجاورت شناساگر مناسب غلظت محلول اسید را تعیین نمود. نقطه پایانی، نقطه‌ای است که با افزودن یک قطره از محلول تیتر کننده محلول تیتر شونده تغییر رنگ بدهد. در این آزمایش ماده تیتر کننده سود با مولاریته مشخص و تیتر شونده محلول با غلظت مجهول از هیدرو کلریدریک اسید میباشد، البته محلول تهیه شده سود را ابتدا باید توسط محلول پتاسیم هیدروژن فتالات، استاندارد نمود.

پتاسیم هیدروژن فتالات با فرمول شیمیایی $KHC_8H_4O_4$ و وزن مولکولی زیاد، ترکیبی غیر رطوبت‌گیر بوده و دارای کیفیت استانداردداولیه برای تهیه محلولهای استاندارد میباشد.

M=204/2 gr/mol

محلولهای مورد نیاز:

۱- ۱۰۰ میلی لیتر پتاسیم هیدروژن فتالات ۰/۱ مولار (مقداری پتاسیم هیدروژن فتالات را به مدت یک یا دو ساعت در حرارت ۱۱۰ درجه سیلیسیوس قرار داده و سپس سرد کنید).

۲- ۲۵۰ میلی لیتر سود ۰/۱ مولار.

۳-۱۰۰ میلی لیتر از هر یک از شناساگرهای فنل فتالئین، متیل رد و متیل اورانژ (با توجه به جدول تهیه شناساگرها)

الف- استاندارد کردن سدیم هیدروکسید

۱- بورت را از محلول سود پر کنید. (دقت کنید داخل بورت حباب هوا نداشته باشد.)

۲- ۱۰ میلی لیتر از محلول پتاسیم هیدروژن فتالات را توسط پی پت ژوژه به ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل نمائید.

Dr.Dalali

۳- حدود ۱۰ میلی لیتر آب مقطر و ۲-۱ قطره شناساگر فنل فتالئین به آن اضافه کیند. (آب توسط مزور اضافه گردد).

۴- یک کاغذ سفید در زیر ارلن قرار دهید تا تغییر رنگ بهتر مشخص شود.

۵- در حالیکه ارلن را برای بهم زدن محلول تکان می‌دهید از محلول داخل بورت به محلول ارلن بیافزائید.

۶- اولین قطره‌ای که رنگ محلول را از بی‌رنگ به صورتی کمرنگ تغییر دهد و با بهم زدن از بین نرود نقطه خاتمه تیتراسیون است، حجم را یادداشت کنید.

۷- عمل تیتراسیون را حداقل سه بار تکرار کنید.

محاسبه:

با استفاده از رابطه $M_1V_1 = M_2V_2$ مولاریته دقیق سود را محاسبه کنید.

ب- اندازه گیری غلظت هیدروکلریک اسید مجهول

نمونه مجهول خود را در بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتری به حجم رسانده و مطابق آزمایش فوق آنرا توسط سود در مجاورت شناساگر فنل فتالئین تیتر کنید (به جای ۱۰ میلی لیتر ۲۵ میلی لیتر از نمونه مجهول را برداشته در مجاورت ۳ قطره از معرف با سود تیتر کنید).

محاسبه:

۱- مولاریته هیدروکلریک اسید را محاسبه کنید.

آزمایش تیتراسیون هیدرو کلریدریک اسید توسط سود را در مجاورت شناساگر متیل اورانژ تکرار کنید.

تذکر: می توان برای تشخیص نقطه پایانی از محلول شاهد استفاده کرد. به این ترتیب که حجمی از آب مقطر معادل حجم اسید و سود و آب به ارلن منتقل کرده و همان تعداد قطرات شناساگر به آن

Dr.Dalali

افزوده و سپس یک قطره سود به محتوای ارلن اضافه کرد، رنگ حاصل از آن را می توان بعنوان رنگ شاهد در نظر گرفت.

سئوالات:

۱- pH محلول اسید مورد آزمایش خود را قبل از تیتراسیون محاسبه کنید.

۲- pH محلول اسید را یک قطره قبل از نقطه اکی والان یک قطره بعد از نقطه اکی والان و در نقطه خنثی محاسبه کرده و با توجه به نتایج آن و آزمایشات انجام شده نتیجه گیری کنید، کدام شناساگر برای تیتراسیون هیدروکلریک اسید مناسب می باشد؟

۳-۱-۲- سنجش اسید ضعیف توسط باز قوی

اسیدهای ضعیف، اسیدهایی هستند که در آب کاملا تفکیک نشده و مقداری از آن به صورت ملکولی باقی می ماند. به طور مثال می توان استیک اسید را در نظر گرفت که معادله تفکیک آن به صورت زیر است.

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

اسید فوق را می توان توسط سدیم هیدروکسید که یک باز قوی است در مجاورت شناساگر مناسب تیتر نمود. نقطه پایانی آزمایش زمانی است که با افزودن یک قطره از محلول سود محتوای ارلن در مجاورت شناساگر تغییر رنگ دهد. در این نقطه یعنی خنثی، نمک سدیم استات تولید می شود که در نتیجه هیدرولیز آن محیط قلیایی می شود.

$$CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$$

محلولهای مورد نیاز:

Dr.Dalali

۱- ۲۵۰ میلی لیتر سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار

۲- ۱۰۰ میلی لیتر پتاسیم هیدروژن فتالات ۰/۱ مولار

۳- شناساگرهای فنل فتالئین، متیل رد و متیل اورانژ

* سود تهیه شده را ابتدا توسط پتاسیم هیدروژن فتالات طبق روش ذکر شده در اندازه گیری هیدروکلریک اسید استاندارد نمائید. (بند ۳-۱- الف)

<u>آزمایش</u>

۱- نمونه مجهول خود را به وسیله آب مقطر به حجم برسانید.

۲- سود تهیه شده را به بورت منتقل کنید (دقت کنید که حباب هوا نداشته باشد).

۳- ۲۵ میلی لیتر از نمونه را به ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کرده و حدود ۲۵ میلی لیتر آب مقطر به محلول اضافه کنید.

۴- ۳ قطره از شناساگر فنل فتالئین به محتویات ارلن اضافه کرده و آنرا در حال به هم زدن با محلول سود تیتر کنید. آزمایش فوق را تکرار کنید در حالیکه از شناساگرهای متیل رد و متیل اورانژ استفاده می کنید.

محاسبه:

غلظت استیک اسید را در مجاورت شناساگر فنل فتالئین محاسبه کنید.

سئوالات:

۱- pH محلول نمونه استیک اسید را که تیتر کرده اید محاسبه کنید.

۲- pH محلول استیک اسید را یک قطره قبل از نقطه اکی والان و یک قطره بعد از نقطه اکی والان، محاسبه کنید و با توجه به نتایج آن و آزمایشات انجام شده نتیجه گیری کنید که آیا می توان از شناساگرهای متیل رد و متیل اورانژ در تیتراسیون استیک اسید استفاده نمود؟

Dr.Dalali

۳-۱-۳- سنجش سدیم کربنات توسط هیدروکلریک اسید

سدیم کربنات از ترکیب یک اسید ضعیف H_2CO_3 و یک قلیای قوی NaOH به دست می آید و محلولهای آن خاصیت قلیائی ضعیف دارد، به طوریکه می توان آنرا توسط اسید در مجاورت یک شناساگر مناسب تیتر نمود.

$$CO_3^{2-} + 2HCl \leftrightarrow CO_2 + H_2O + 2Cl^-$$

محلول تیتر کننده هیدروکلریک اسید می باشد که ابتدا باید محلول تهیه شده آنرا توسط سدیم کربنات استاندارد، تیتر کرده و مولاریته دقیق آنرا به دست آورد.

محلولهای مورد نیاز:

۱- ۲۵۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۰۲ مولار.

۲- ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲ مولار سدیم کربنات (سدیم کربنات رامدت ۲ ساعت در حرارت ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک کرده و سپس در داخل دسیکاتور سرد کنید).

۳- شناساگر متیل رد

الف- استاندارد کردن هیدروکلریک اسید

۱- محلول تهیه شده هیدرو کلریک اسید را به بورت منتقل کنید.

۲- ۱۰ میلی لیتر سدیم کربنات استاندارد را توسط پی پت ژوژه به ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.

۳- یک تا دو قطره از شناساگر متیل رد به محلول ارلن اضافه کنید.

۴- محلول داخل ارلن را با هیدرو کلریک اسید تیتر کرده تا رنگ صورتی ظاهر گردد.

محاسبه:

مولاریته اسید مجهول را محاسبه کنید.

Dr.Dalali

ب – اندازه گیری غلظت سدیم کربنات

نمونه مجهول داده شده را به حجم رسانده و به طریق ذکر شده در آزمایش فوق توسط هیدروکلریک اسید در مجاورت شناساگر متیل رد تیتر کنید.

محاسبه:

غلظت سدیم کربنات را محاسبه کنید.

سئوالات

۱- pH محلول سدیم کربنات مورد آزمایش خود را محاسبه کنید.

۲- pH محلول سدیم کربنات را در نقطه خنثی محاسبه نموده و با توجه به آن نتیجه گیری کنید چه شناساگرهایی می توانند در این تیتراسیون مورد استفاده قرار گیرند.

۳-۱-۴- اندازه گیری غلظت سدیم کربنات و بی کربنات در یک مخلوط

هر گاه یک محلول شامل سدیم کربنات و بی کربنات باشد و بخواهیم با استفاده از شناساگرهای pH انرا توسط اسید تیتر کنیم□ می توان از معرف فنل فتالنین استفاده نموده کربنات را تبدیل به بی کربنات کرده و سپس در مجاورت معرف متیل رد بی کربنات را تبدیل به اسید کربنیک کرده با داشتن حجم اسید مصرفی در دو مرحله غلظت هر یک را محاسبه کنیم.

استفاده از این روش به علت جهش کم pH در نقطه اکی والان بی کربنات تغییر رنگ سریع نداشته و خطایی حدود ۱٪ یا بیشتر خواهیم داشت. می توان از مراحل زیر استفاده نمود:

۱- از حلالیت کم باریم کربنات می توان در این تیتراسیون استفاده کرد به این ترتیب که با افزایش مقدار مشخص و بیش از حد لزوم سود استاندارد به محلول مخلوط□ بی کربنات را به کربنات تبدیل کرده سپس سدیم کربنات را با افزایش باریم کلرید رسوب داد و زیادی سود را در مجاورت شناساگر

Dr.Dalali

فنل فتالئین توسط هیدرو کلریک اسید استاندارد تیتر نمود. حضور باریم کربنات جامد در تشخیص نقطه پایانی نمی تواند مزاحمتی داشته باشد.

$NaCO_3H + NaOH \leftrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

$Na_2CO_3 + BaCl_2 \leftrightarrow BaCO_3 + 2NaCl$

۲- در آزمایش بعدی همان حجم سود را به ارلن منتقل کرده و همراه باریم کلرید و شناساگر فنل فتالئین با هیدرو کلریک اسید تیتر می گردد. اختلاف حجم اسیدهای مصرفی در این دو آزمایش(۱ و۲) برابر با حجم اسید مصرفی برای سدیم بی کربنات می باشد.

۳- در یک آزمایش دیگر حجم معینی از محلول مخلوط را توسط هیدرو کلریک اسید استاندارد در مجاورت شناساگر مناسب که می تواند متیل رد یا برموکرزول سبز باشد تیتر نمود که در آن کل کربنات و بی کربنات تیتر می شوند.

محلولهای مورد نیاز:

۱- ۲۵۰ میلی لیتر هیدرو کلریک اسید ۰/۰۲ مولار

۲- ۲۵۰ میلی لیتر NaOH ۰/۰۲ مولار

۳- ۵۰ میلی لیتر باریم کلرید ۱۰٪ وزنی – حجمی

۴- شناساگرهای فنل فتالئین و متیل رد

در صورتیکه هیدرو کلریک اسید تهیه شده استاندارد نباشد ابتدا باید آنرا توسط سدیم کربنات استاندارد طبق روش ذکر شده در اندازه گیری سدیم کربنات تیتر نمود و مولاریته دقیق آنرا به دست آورد.

<u>آزمایش ۱</u>

۱- محلول مجهول داده شده را با آب مقطر عاری از CO_2 به حجم برسانید.

۲- بورت را از هیدرو کلریک اسید ۰/۰۲ مولار پر کنید.

۳- ۲۵ میلی لیتر از نمونه داده شده را به ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.

Dr.Dalali

۴- ۲۵ میلی لیتر سود ۰/۰۲ مولار توسط پی پت ژوژه به ارلن بیفزائید.

۵- بلافاصله ۱۰ میلی لیتر باریم کلرید ۱۰٪ و۲ قطره شناساگر فنل فتالئین نیز به آن اضافه کنید.

۶- بعد از تکان دادن کامل محتویات داخل ارلن، سود اضافی را با هیدرو کلریک اسید ۰/۰۲ مولار تیتر کنید.

Dr.Dalali

آزمایش۲

محلولی تهیه کنید که شامل ۲۵ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰ میلی لیتر محلول ۱۰٪ باریم کلرید و ۲۵ میلی لیتر NaOH ۰/۰۲ مولار و ۳-۲ قطره شناساگر فنل فنالئین باشد و آنرا توسط هیدرو کلریک اسید ۰/۰۲ مولار تیتر کنید. اختلاف حجم اسید مصرفی دراین آزمایش و آزمایش ۱ برابر حجم اسید مصرفی برای بی کربنات می باشد.

آزمایش ۳

۲۵ میلی لیتر از محلول نمونه را توسط پی پت ژوژه به یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کرده و طبق روش ذکر شده در اندازه گیری سدیم کربنات ، آنرا توسط هیدرو کلریک اسید ۰/۰۲ مولار در مجاورت ۲ تا ۳ قطره معرف متیل رد تیتر کنید.

محاسبه:

با توجه به حجم اسیدهای مصرفی در آزمایش ۳ که برابر با حجم اسید لازم برای کل سدیم کربنات و بی کربنات می باشد و اختلاف حجم اسید مصرفی در آزمایش ۱و۲ که مربوط به سدیم بی کربنات می باشد غلظت سدیم کربنات و بی کربنات در مخلوط را بر حسب میلی گرم در لیتر محاسبه کنید.

سئوال:

اگر بخواهیم مخلوط سدیم کربنات و سدیم بی کربنات را توسط شناساگرهای فنل فتالئین و متیل رد تیتر کنیم حجم های مصرفی اسید در مقابل هر شناساگر چگونه خواهد بود.

۳-۲- تیتراسیونهای رسوبی

روشهای حجمی که بر مبنای تشکیل نمکهای کم محلول قرار دارند را تیتراسیونهای رسوبی می نامند. این روشها به طور معمول جهت تجزیه نقره و همچنین اندازه گیری یونهای کلرید، برمید، یدید و تیوسیانات مورد استفاده قرار می گیرند.

اکثر کاربردهای این روش بر مبنای استفاده از محلول استاندارد نیترات نقره قرار دارند.

از مهمترین تیتراسیونهای رسوبی می توان اندازه گیری کلر به روش مور (تشکیل رسوب ثانوی) و روش ولهارد (تشکیل یک کمپلکس رنگین) را نام برد.

۳-۲-۱- اندازه گیری کلر به روش مور

در اندازه گیری کلر به روش مور از محلول استاندارد نیترات نقره استفاده میگردد و تشکیل رسوب ثانوی با رنگ مشخص اساس تعیین پایان تتیراسیون در این روش است. یون کرومات نقش معرف را داشته و نقطه پایان با ظهور رسوب قرمز آجری کرومات نقره Ag_2CrO_4 مشخص می شود. رسوب کرومات نقره در حضور رسوب کلرید نقره به رنگ سفید چرک نمایان میگردد.

$$Cl^- + Ag^+ \leftrightarrow AgCl$$

$$CrO_4^{2-} + 2Ag^+ \leftrightarrow Ag_2CrO_4$$

قابلیت انحلال کلرید نقره خیلی کمتر از کرومات نقره می باشد و لذا در روش مور تا زمانی که تمامی یونهای کلر رسوب نکرده اند، رسوب کرومات نقره تشکیل نمی شود.

<u>**تهیه و استاندارد کردن نیترات نقره:**</u>

Dr.Dalali

نیترات نقره کمتر به صورت کاملا خالص وجود دارد، لذا محلول تهیه شده آنـرا بـا اسـتفاده از سـدیم کلرید استاندارد به روش مور تیتر می کنند.

محلول نیترات نقره به دلیل اینکه در مقابل نور تجزیه می گردد، باید دور از روشنایی نگهداری شود و اگر در شرایط مناسب نگاه داشته شود، پایدار می ماند.

Dr.Dalali

محلولهای مورد نیاز:

۱- مقداری سدیم کلرید را در شیشه ساعت ریخته و درآون در ۱۱۰ درجـه سـانتی گـراد بـه مـدت یکساعت قرار داده تا رطوبت خود را از دست بدهد سپس در دسیکاتور سرد کنید.

۲- مقدار لازم نیترات نقره را برای تهیه ۵۰۰ میلی لیتـر محلـول ۰/۰۲ مـولار وزن کـرده و پـس از انحلال کامل آن در آب به حجم برسانید.

۳- مقدار لازم سدیم کلرید سرد شده برای تهیه ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲ مـولار را دقیقـا وزن کرده و پس از انحلال کامل آن در آب به حجم برسانید.

۴- پتاسیم کرومات ۱۵٪ وزنی – حجمی

<u>آزمایش</u>

۱- بورت را از محلول نیترات نقره تهیه شده پر کنید.

۲- ۱۰ میلی لیتر از محلول سدیم کلرید را به داخل ارلن منتقل کنید.

۳- ۰/۲ میلی لیتر پتاسیم کرومات ۱۰٪ به آن بیافزایید.

۴- محلول داخل ارلن را توسط نیترات نقره آهسته تیتر کرده تا رنگ سـفید چـرک بـه علـت وجـود رسوب کرومات نقره ایجاد شود.

مولاریته دقیق نیترات نقره را محاسبه کنید.

محلول مجهول داده شده را ابتدا به حجم برسانید، سپس طبق روش فوق آنرا توسط نیترات نقره تیتر کنید و غلظت یون کلر و کلرید سدیم داده شده را بر حسب ppm گزارش کنید.

سئوالات

۱- غلظت مولی پتاسیم کرومات که به محلول ارلن اضافه شده قبل از شروع تیتراسیون را در داخل محلول محاسبه کنید.

۲- با توجه به غلظت یون کلر و کرومات با محاسبه نشان دهید چرا با وجود یونهای کلر و کرومات در محیط، بعد از افزایش یون Ag^+ ابتدا کلرید نقره رسوب می کند.

۳- آیا می توان تیتراسیون فوق را در محیط اسیدی انجام داد.

۳-۲-۲- اندازه گیری کلر به روش ولهارد

۱- در تعیین مقدار یون کلر به روش ولهارد از محلول استاندارد تیوسیانات استفاده می گردد. یون کلر مستقیما با تیوسیانات وارد واکنش نمی شود. لذا برای اندازه گیری کلر روش تیتراسیون برگشتی به کار می رود. به این صورت که با افزایش مقدار بیش از حد لزوم نیترات نقره تمامی کلر موجود را به صورت کلرید نقره رسوب داده وسپس اضافی نیترات نقره با محلول تیوسیانات تیتر می شود.

$$Ag^+ + Cl^- \leftrightarrow AgCl$$

$$Ag^+ + SCN^- \leftrightarrow AgSCN$$

حلالیت کلرید نقره از تیوسیانات نقره بیشتر است لذا در موقع افزودن محلول تیوسیانات واکنش زیر صورت می گیرد:

$$SCN^- + AgCl \leftrightarrow AgSCN + Cl^-$$

این امر باعث محو شدن نقطه پایانی می گردد. برای جلوگیری از آن میتوان رسوب کلرید نقره را با صاف کردن از محیط عمل خارج نموده ویا از نیترو بنزن که رسوب کلرید نقره را پوشانده واز تماس آن با SCN^- جلوگیری می کند استفاده کرد.

Dr.Dalali

ختم تیتراسیون توسط تشکیل یک کمپلکس رنگین مشخص می شود یون Fe^{3+} نقش شناساگر را داشته ونقطه پایان با ظهور کمپلکس قرمز رنگ قابل تشخیص است که در محیط به علت وجود رسوب سفید، به رنگ صورتی در می آید.

$$Fe^{3+} + 6\ SCN^{-} \leftrightarrow [Fe\ (SCN)_6]^{3-}$$

استاندارد کردن آمونیوم تیوسیانات

نمکهای تیوسانات به علت خاصیت جذب رطوبت (Hygroscopic) بندرت خالص می باشند لذا باید بعد از تهیه محلول آنها، با نیترات نقره استاندارد تیتر شوند.

محلولهای مورد نیاز:

۱- مقدار لازم آمونیم تیوسیانات را برای تهیه ۱۰۰ میلی لیتر محلول M ۰/۰۲ آن وزن کرده وبعد از حل کردن در آب مقطر به حجم برسانید.

۲- ۲۵۰ میلی لیتر محلول نیترات نقره استاندارد آماده کنید.(M ۰/۰۲)

۳- محلول شناساگر یون Fe III (محلولی شامل ۱۰٪ نمک سولفات مضاعف آمونیوم فریک $NH_4[Fe(SO_4)_2],H_2O$ در اسید نیتیریک ۶ مولار تازه جوشیده شده).

آزمایش

۱- ۱۰ میلی لیتر از محلول نیترات نقره استاندارد را به یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.

۲- بورت را از محلول تیوسیانات پر کنید.

۳- ۲ میلی لیتر اسید نیتریک M ۶ و ۲ میلی لیتر شناساگر سولفات مضاعف آمونیوم فریک به آن اضافه نمایید.

۴- محلول محتوی ارلن را با تیوسیانات تیتر کرده تا رنگ قرمز ظاهر شود.

Dr.Dalali

۵- مولاریته دقیق تیوسیانات را محاسبه کنید.

محلول مجهول داده شده را ابتدا به حجم رسانده وسپس ۱۰ میلی لیتر آن را به یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید. ۲۵ میلی لیتر نیترات نقره به آن اضافه نموده وکاملا بهم بزنید سپس ۱ میلی لیتر نیترو بنزن و۵ میلی لیتر اسید نیتریک ۶ مولار و۳ میلی لیتر شناساگر یون فریک به آن اضافه کرده وطبق روش ذکر شده آنرا توسط تیوسیانات تیتر نمایید. در نزدیکی نقطه اکی والان محلول را به شدت هم بزنید. رنگ صورتی چرکی که حداقل ۱ دقیقه ثابت بماند نشانگر پایان تیتراسیون است.

غلظت یون کلر و NaCl را برحسب ppm محاسبه کنید.

سئوالات

۱-علت به هم زدن شدید محلول در نزدیکی نقطه اکی والان چیست؟

۲-محاسن اندازه گیری کلر به روش ولهارد چیست؟

۳-چرا محیط را با HNO_3 اسیدی می کنید؟

۳-۳- تیتراسیون کمپلکسومتری

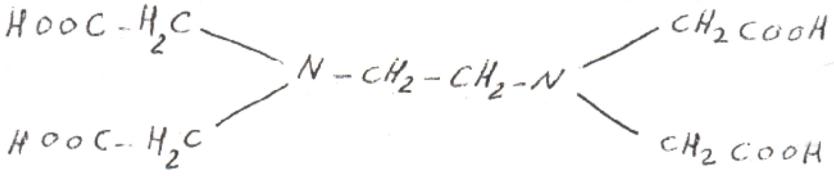
یکی از روشهای غیر دستگاهی روش کمپلکسومتری می باشد که پایه واساس آن بر تولید کمپلکس بین فلزات وعوامل کمپلکس کننده استوار است. در رابطه با مواد غذایی مهمترین کاربرد این روش، سختی آب آشامیدنی (تعیین مقدار منیزیم وکلسیم موجود در آب آشامیدنی) می باشد.

اصولا هر کمپلکس تشکیل شده است از یک اتم یا یون فلزی که در مرکز کمپلکس قرار گرفته است ودر اطراف آن یونهایی با بارهای مخالف یا مولکولهای بدون بار قرار گرفته اند. این مولکولها یا یونها را لیگاند می نامند.

پیوند بین فلز واین لیگاندها از نوع کوئوردیناسیون می باشد وفلز به صورت گیرنده زوج الکترون آزاد لیگاند عمل می کند. اسیدهای آمینه از ترکیبات آلی هستند که به عنوان کمپلکس کننده استفاده

Dr.Dalali

فراوان دارند. معروفترین این ترکیبات اتیلن دی آمین تترااستیک اسید می باشد که برای سهولت EDTA خوانده می شود. فرمول شیمیایی این ترکیب به صورت زیر است .



EDTA از طریق تشکیل پیوند کوئوردینانسی توسط چهارگروه کربوکیسیلات ودو اتم نیتروژن یک لیگاند شش دندانه می باشد وبرای سهولت آن را با H_4Y نشان می‌دهند که H نشانگر اتمهای هیروژن اسیدی و Y بقیه مولکول می باشد. اسید آزاد H_4Y ونمک منو سدیم آن NaH_3Y در آب برای تهیه یک تیتر کننده بقدر کافی محلول نبوده، لیکن نمک دی سدیم EDTA (Na_2H_2Y) در آب محلول بوده ومی تواند مورد استفاده قرار گیرد. تقریبا تمام فلزات باستثناء فلزات قلیایی باEDTA ترکیب شده وطی یک واکنش یک مرحله ای تولید کمپلکس نسبتا پایداری می کنند، البته pH تاثیر مستقیم در پیشرفت واکنش تشکیل کمپلکس دارد. در حین تیتراسیون یونهای فلزی توسط دی سدیم EDTA، یونهای هیدروژن آزاد می گردد به عنوان مثال:

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \Leftrightarrow MgY^{2-} + 2H^+$$

$$Al^{3+} + H_2Y^{2-} \Leftrightarrow AlY^- + 2H^+$$

به علت آزاد شدن یونهای هیدروژن، برای جلوگیری از تغییر زیاد pH محلول در حین تیتراسیون، بافر اضافه میگردد، تعداد بسیاری ار فلزات می توانند توسطEDTA تیتر شوند، در حالتی که منظور تیتر نمودن یک فلز خاص باشد، وجود سایر فلزات ایجاد مزاحمت می کند که می توان با استفاده از عواملی نظیر pH وعوامل پوشاننده از مزاحمت سایر فلزات جلوگیری نمود.

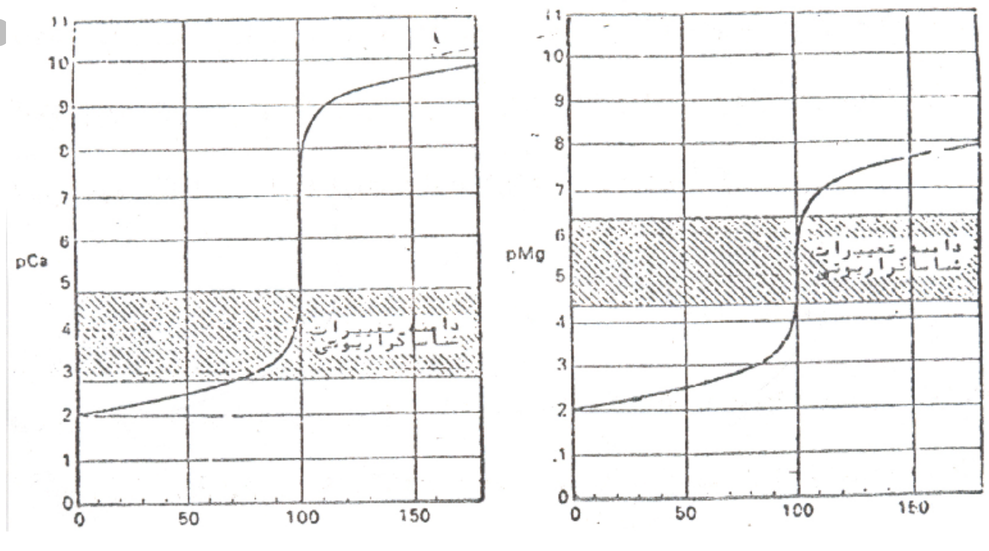
Dr.Dalali

برای تعیین نقطه پایان تیتراسیون معمولا از ترکیبات آلی استفاده می کنند که با فلز تولید کمپلکسی با رنگ متفاوت از رنگ خود شناساگر می کنند وآنها را شناساگر های رنگی مینامند. مکانیسم عمل شناساگرهای رنگی به صورت زیر است:

$$MIn + EDAT \Leftrightarrow M.EDTA + In^{-}$$

البته این واکنش در صورتی انجام می گیرد که پایداری کمپلکس $M - In$ کمتر از پایداری $M - EDTA$ باشد طوری که برای اجرای درست یک تیتراسیون با $EDTA$ لازم است که ثابت تشکیل کمپلکس فلز- شناساگر کمتر از یک دهم ثابت تشکیل کمپلکس فلز- $EDTA$ باشد. در غیر این صورت یک نقطه پایانی دیررس خواهیم داشت. از طرف دیگر اگر این نسبت خیلی کوچک گردد نقطه پایانی زودرس مشاهده خواهد شد. قابلیت کاربرد یک شناسانگر در تیتراسیون با $EDTA$ را می توان بر اساس تغییرات pH در حدود نقطه اکی والان تعیین نمود، مشروط بر آنکه ثابت تشکیل برای کمپلکس فلز- شناسانگر معلوم باشد.

در روش تیتراسیون منیزیم (II) با EDTA که از اریوکرم بلاک T به عنوان شناساگر استفاده می شود شناساگر در حالت عادی آبی رنگ بوده، لکن کمپلکس منیزیم آن در محلول قرمز رنگ است. در غیاب کامل منیزیم (II)، اریوکرم بلاک T شناسانگر رضایتبخشی برای تیتراسیون کلسیم (II) توسط EDTA نمی باشد. علت این امر بسیار ضعیف بودن کمپلکس کلسیم- اریوکرم بلاک T می باشد. در نتیجه نقطه پایانی تدریجی وزودرس می باشد این موضوع در شکل زیر نشان داده شده است.



Dr.Dalali

همانطور که در شکل می بینید در نقطه میانی دامنه تغییرات منیزیم (II)-اریوکرم بلاک T □ pMg برابر ۵/۴ محاسبه شده است که به خوبی با مقدار نقطه اکی والان $pMg = 5/25$ توافق دارد. لیکن در نقطه میانی دامنه تغییرات کلسیم (II)- اریوکرم بلاک T ، pCa برابر ۳/۸ بوده که با مقدار محاسبه شده در نقطه اکی والان $pCa = 6/25$ توافق خوبی ندارد.

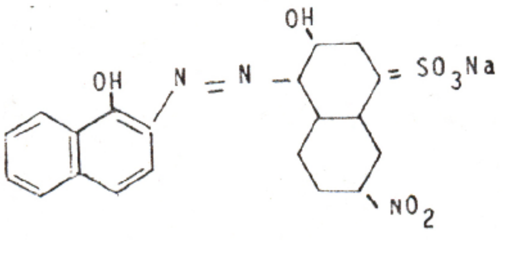
اگر کلسیم (II) ومنیزیم (II)با هم در یک نمونه وجود داشته باشند، یونهای کلسیم و منیزیم آزاد با هم تیتر می شوند. واکنش در نقطه اکی والان بین EDTA و کمپلکس منیزیم (II)- اریوکرم بلاک T می باشد و نقطه پایانی واضح است. اگر تعیین مقدار کلسیم به تنهایی با شناساگر اریوکرم بلاک T مورد نظر باشد مقدار کمی منیزیم (II) به آن اضافه می گردد که این عمل باعث تشکیل سیستم شناساگر- منیزیم (II) گردیده و نقطه پایانی خوبی ایجاد می نماید. مقدار EDTA معادل با مقدار منیزیم از مقدار کل EDTA به کار رفته کسر می گردد. و یا می توان مقداری کمپلکس منیزیم (II) – EDTA قبل از تیتراسیون به محلول اضافه کرد که در این صورت تفریق لازم نمی باشد.

شناساگرهائی که د رتیتراسیون کمپلکسومتری به وسیله EDTA مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از:

۱-اریوکرم بلاک T

۲- مورکسید

۱- اریوکرم بلاک T. فرمول شیمیایی آن به صورت زیر است.



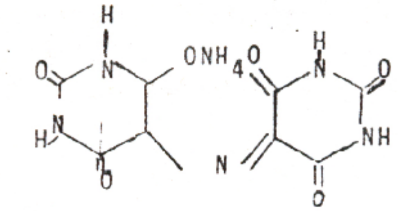
$C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$

ودر pH بین ۷ تا۱۱ خود شناساگر به رنگ آبی است وبا بسیاری از فلزات ترکیب شده وتولید کمپلکس قرمز رنگ می کند.

Dr.Dalali

۲-مورکسید: این معرف نمک آمونیم اسید پورپوریک می باشد وفرمول آن به شکل زیر است:

$C_{۸}H_{۸}N_{۶}O_{۶}$



این شناساگر را میتوان برای تیتراسیون کلسیم بـا EDTA در $pH = ۱۱$ مـورد اسـتفاده قـرار دارد. تغییر رنگ در نقطه پایانی تیتراسیون از قرمز به آبی مایل به بنفش می باشد البته مورکسید با فلـزات دیگر مانند مس ونیکل وکبالت هم تولید کمپلکس می کند.

۳-۳-۱- تهیه واستاندارد کردن محلول EDTA

محلولهای EDTA غالبا توسط استاندارد اولیه کربنات کلسیم استاندارد می گردنـد، بـویژه اگـر بـرای تیتراسیون کلسیم ومنیزیم مورد استفاده قرار گیرند.

محلولهای مورد نیاز:

۱- ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۱ مولار نمک دی سـدیک EDTA: ۰/۹۳ گـرم نمـک دی سـدیک EDTA را در آب مقطر حل و به حجم ۲۵۰میلی لیتر برسانید.

۲- ۲۵۰ میلی لیتر محلول استاندارد کربنات کلسیم ۰/۰۱ مولار: مقداری از ایـن نمـک را در یـک شیشه ساعت ریخته وبرای مدت دو ساعت درآون در حرارت ۱۱۰ درجه سانتیگراد قرار داده تـا کاملا خشک شود. سپس آنرا در دسیکاتور سرد کرده ودقیقا ۲۵۰ میلی گرم آنرا وزن کـرده در داخل یک بشر ریخته وبه آن ۱۰میلی لیتر آب مقطراضافه کرده ودر آنرا با یـک شیشـه سـاعت ببندید وسپس با احتیاط از کناره بشر قطره قطره هیدرو کلریک اسید ۱:۱(یا ۶ M) به آن افزوده تا تمام کربنات کلسیم در حداقل مقدار اسید حل شود، سپس محلول را گرم کرده(تـا CO_2 آن خارج شود) وپس از بهم زدن، دیواره های بشر وشیشه ساعت را شسته ومحلول را به یک بـالن

Dr.Dalali

ژوژه ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کرده وبه حجم برسانید. این محلول استاندارد در هر میلی لیتر خود دارای یک میلی گرم کربنات کلسیم است($1mgCaCO_3/ml$).

۳- محلول ۲ مولار سدیم هیدروکسید

۴- محلول بافر pH= ۱۰ : ۱۶/۹ گرم آمونیوم کلرید را در ۱۴۳ میلی لیتر آمونیاک غلیظ حل کرده با آب مقطر به حجم ۲۵۰ میلی لیتر برسانید.

*راه دیگر تهیه بافر و کمپلکس منیزیم-EDTA به طور همزمان:

۳/۷۲۲ گرم از نمک دی سدیک EDTA به همراه یک گرم سولفات منیزیم ۷ آبه را به بالن ۱۰۰ml محتوی ۵۰ ml آب مقطر منتقل نموده و حل کنید. به این محلول ۶/۷۶ گرم آمونیوم کلرید و ۵۷/۲ میلی لیتر آمونیاک غلیظ افزوده سپس محلول را به کمک آب مقطر به حجم برسانید.(این محلول هم محتوی کمپلکس منیزیم– EDTA است وهم دارای pH=۱۰).

۵- شناساگرهای اریوکرم بلاک T ومورکسید رابه نسبت ۱به ۲۰۰ از شناساگر و سدیم کلرید در هاون سائیده در شیشه مخصوص بریزید.(استفاده از NaCl برای جلوگیری از فاسد شدن معرف است ولی در اثر رطوبت هوا خراب می شود.)

۶- ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار کمپلکس منیزیم- EDTA:

۳/۷۲۲ گرم از نمک دی سدیک EDTA را در ۵۰میلی لیتر آب مقطر در یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری حل کرده ۱ گرم سولفات منیزیم ۷ آبه به آن اضافه کنید محلول را به هم بزنید تا تمام نمک ها حل شوند.

با اضافه کردن مقدار کافی از محلول ۲ مولار سود محلول را قلیایی کنید (در حضور فنل فتالئین آنقدر NaOH اضافه کنید تا محلول صورتی رنگ شود) سپس حجم کل محلول را به ۱۰۰ میلی لیتر برسانید. برای اطمینان بیشتر که Mg^{2+} یا H_2Y^{2-} در محلول وجود ندارد آزمایش زیر را انجام دهید. به ۱۰ میلی لیتر از محلول فوق یک میلی لیتر محلول بافر pH=۱۰ اضافه کنید اگر حدود ۰/۵ گرم شناساگر اریوکرم بلاک T اضافه شود رنگ محلول باید بنفش تیره گردد. علاوه بر این اگر یک

Dr.Dalali

قطره از محلول ۰/۰۱ مولار نمک دی سدیک EDTA اضافه شودمحلول آبی رنگ می شود. در حالیکه با اضافه کردن مقدار مساوی از محلول ۰/۰۱ مولار منیزیم (II) به جای محلول نمک دی سدیک EDTA رنگ محلول قرمز می شود. به هر حال با اضافه کردن منیزیم (II) یا Na_2H_2Y بایستی شرایطی را برقرار کنیم که آزمایشات بالا جواب دهند.

Dr.Dalali

آزمایش استاندارد کردن EDTA

محلول دی سدیک EDTA را در بورت بریزید.

۱- ۱۰ میلی لیتر از محلول کربنات کلسیم استاندارد را درارلن ۲۵۰ میلی لیتری بریزید.

۲- ۲ میلی لیتر از محلول بافر pH=۱۰ به آن اضافه کنید.

۳- ۰/۴ میلی لیتر کمپلکس منیزیم- EDTA به آن بیافزایید .

٤-حدود ۰/۰۵ گرم از شناساگر اریوکرم بلاک T به آن اضافه کنید.

۵- به وسیله محلول EDTA آنرا تیتر کرده تا تغیر رنگ از قرمز به آبی مشاهده شود.

محاسبه کنید: مولاریته دقیق EDTA را.

سختی آب

سختی آبها مربوط به املاح خاصی است که در آب حل شده وباعث بالا بردن سنگینی یا سختی آن می گردد این املاح به طور خلاصه شامل کاتیونهایی از قبیل کلسیم، منیزیم، استرانسیم، آهن، روی، آلومینیوم ومنگنز است که همراه با آنیونهای کربنات، سولفات، کلرور، سیلیکات در آب وجود دارند. به طور معمول سختی آبها به کلسیم ومنیزیم اطلاق می شود وبرحسب کربنات کلسیم محاسبه می گردد.معمولا سختی آب را به دو دسته تقسیم می نماییم: ۱- سختی کربناتی (یا موقت) ۲- سختی غیر کربناتی (دائم). سختی موقت یا کربناتی ناشی از بی کربنات کلسیم و منیزیم است که عمدتا به کمک حرارت یا افزایشpH ، کاهش می یابد.

جدول استاندارد آب آشامیدنی نسبت به سختی کل به قرار زیر است:

سختی کل برحسب میلی گرم کربنات کلسیم در لیتر (PPm)

۰-۵۵	۵۶-۱۰۰	۱۰۱-۲۰۰	۲۰۱-۵۰۰
متوسط	سخت	سبک	کمی سخت

سختی آب از طریق تیتراسیون کلسیم و منیزیم آن بوسیله EDTA قابل اندازه گیری است . دقت این روش تا ۲ میلی گرم در لیتر بوده و تا ۲۵۰۰ میلی گرم در لیتر ، سختی آب را می توان بـا ایـن روش اندازه گیری نمود. اگر مقدار بعضی از کاتیونهای دیگر در آب زیاد باشد چون مقداری EDTA مصـرف می کنند باید حذف شوند. می توان آنها را یا به صورت کمپلکس در آورد و یا با افـزودن تـری اتـانول آمین و یا کربنات رسوب داد . مثلا می توان نیکل (II) و مس (II) را بـا افـزودن سـیانید بـه صـورت کمپلکس درآورده و آهن (II) و آلومینیوم(III) ومنگنز (II) را با افزودن تری اتانول آمین رسوب داده و از محیط عمل خارج نمود.

آزمایش ۱

اندازه گیری سختی کل آب

۱- محلول دی سدیک EDTA را در بورت بریزید .

۲- ۲۵ میلی لیتر از نمونه مجهول (یا آب) مورد آزمایش را در ارلن ۲۵۰ میلی لیتری بریزید .

۳- ۵ میلی لیتر از محلول بافر PH =۱۰ به آن اضافه کنید .

۴- حدود ۰/۵ گرم از شناساگر اریوکرم بلک T به آن اضافه کنید .

۵- به وسیله محلول EDTA آن را تیتر کرده تا تغییر رنـگ از قرمـز بـه آبـی مشـاهده شـود (البتـه کمپلکس منیزیم- EDTA نیاز ندارد).

Dr.Dalali

محاسبه :

سختی کل آب بر حسب میلی گرم کربنات کلسیم در لیتر .

آزمایش۲

اندازه گیری کلسیم و منیزیم در نمونه مجهول

مطابق آزمایش فوق ابتدا EDTA مصرفی برای کل کلسیم و منیـزیم را بدسـت آوریـد. سـپس طبـق آزمایش زیر کلسیم را به تنهایی تیتر کرده و از اختلاف حجم EDTA در دو آزمایش مقدار منیـزیم را محاسبه کنید.

آزمایش ۳

اندازه گیری کلسیم

به ۲۵ میلی لیتر از محلول مجهول در یک ارلن مایر ۵ میلی لیتـر سـود ۲ مـولار و حـدود ۰/۵ گـرم شناساگر موروکسید اضافه کرده و ۳ تا ۵ دقیقه صبر کنید تا $Mg(OH)_2$ تشکیل گردد. سپس محلول را با اضافه کردن محلول استاندارد EDTA تا تغییر رنگ از قرمز به بنفش تیتر کنید.

آزمایش ۴

اندازه گیری سختی دائم

۲۵ میلی لیتر از نمونه آب را بجوشانید تا حجم آن تقریبا نصف شـود . پـس از سـرد شـدن آن را بـه داخل یک ارلن صاف کرده ، ۲۵ میلی لیتر آب مقطر افزوده سپس بـه روش آزمـایش ۱ سـختی آنـرا تعیین کنید.(mg/l کلسیم کربنات)

Dr.Dalali

با توجه به نتایج دو آزمایش مقدار کلسیم و منیزیم را بر حسب میلی گرم در لیتر محاسبه کنیـد.ایـن نتایج را بر حسب میلی گرم بر لیتر کربنات ارائه دهید. برای اینکار می توانید از ضـریب ۲/۴۹۷ بـرای Ca و ۴/۱۱۶ برای Mg استفاده کنید.

با توجه به آزمایشهای ۱ تا ۴ ، سختی موقت را محاسبه کنید.

سوالات

۱- فرمولهای مربوط به واکنش نیکل(II) و مس(II) را با سیانید بنویسید.
۲- فرمولهای مربوط به واکـنش آهـن(II) و آلومینیـوم(III) و منگنـز(II) را بـا تـری اتـانول آمـین بنویسید.
۳- نحوه محاسبه سختی کل بر حسب میلی گرم بر لیتر کربنات کلسیم را بنویسید.
۴- نحوه محاسبه سختی موقت بر حسب میلی گرم بر لیتر کربنات کلسیم را بنویسید.
۵- ضرایب ۲/۴۹۷ و ۴/۱۱۶ چگونه بدست آمده است؟

منابع :

1) A. Vogel , Vogel's Text book of Quantitative Inorganic Analysis , 4th ed.
2) Skoog , Holler , Nieman ; Fundamentals of Analytical Chemistry , 6th ed.

Dr.Dalali