



ELEKTROGRAWIMETRIA/POTENCJOMETRIA

Porównawcze oznaczanie zawartości jonów metali metodami: potencjometryczną oraz elektrogravimetryczną

Cel ćwiczenia: Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości jonów miedzi w roztworze dwiema technikami: elektrogravimetryczną i potencjometryczną, z wykorzystaniem dwóch metod – krzywej wzorcowej oraz porównania ze wzorcem.

Odczynniki:

- Kwas siarkowy, stężony
- Kwas azotowy, stężony
- Azotan miedzi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Stężony amoniak (ok. 25% roztwór NH_3)
- Siarczan amonu, krystaliczny
- 0.1% roztwór heksacyjanożelazianu (III) potasu ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)
- Alkohol do przemywania katody
- Azotan potasu KNO_3 o stężeniu 0,2 M
- Azotan miedzi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Aparatura i szkło laboratoryjne:

- Kolba miarowa o pojemności 100 ml – 3 szt.
- Pipeta wielomiarowa o pojemności 10 ml – 2 szt.
- Pipeta wielomiarowa o pojemności 5 ml – 2 szt.
- Zlewka o pojemności 250 ml – 1 szt.
- Zlewka o pojemności 100 ml – 2 szt.
- Elektrolizer
- Elektroda platynowa – 2 szt.
- Płytki ceramiczne na próby – 2 szt.
- Szkiełko zegarkowe lub bibuła, zakraplacz – 2 szt.
- pH-metr (titrator CerkoLab) – 1 szt.
- Strzykawka Hamilton 5 ml – 1 szt.
- Naczynko pomiarowe – 1 szt.
- Elektroda jonoselektywna miedziowa – 1 szt.
- Elektroda kalomelowa – 1 szt.
- Kolba miarowa 250 ml – 1 szt.
- Kolba miarowa 50 ml – 1 szt.
- Zlewki 100 ml – 1 szt.
- Zlewki 400ml – 1 szt.
- Pipeta wielomiarowa o pojemności 5 ml – 1 szt.
- Pipeta wielomiarowa o pojemności 10 ml – 1 szt.
- Pipeta wielomiarowa o pojemności 20-25 ml – 1 szt.



Sposób wykonania:

Oznaczanie elektrogravimetryczne:

1. Wzorzec

- a) **Zważyć katodę przed rozpoczęciem pomiarów na wadze analitycznej z dokładnością do 0.0001 g.**
- b) Przygotować wodny roztwór $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ poprzez rozpuszczenie naważki (masę podaje prowadzący) krystalicznej soli w kolbie miarowej 100 cm^3 , a następnie przenieść cały roztwór do naczynka reakcyjnego uzupełniając wodą do 150 cm^3 .
- c) Dodać 5 cm^3 stężonego H_2SO_4 , ogrzać roztwór do temp. ok. 80°C . Wrzucić myszkę (mieszadło) i zanurzyć elektrody do 2/3 ich wysokości.
- d) Włączyć mieszanie i przeprowadzić elektrolizę przy $I = 1 \text{ A}$ oraz napięciu powyżej 2V (postępować zgodnie z instrukcjami prowadzącego).

Przebieg wydzielania się miedzi z roztworu ocenia się w przybliżeniu na podstawie zabarwienia roztworu (orientacyjny czas trwania elektrolizy można przewidzieć na podstawie prawa Faradaya). Obecność lub brak miedzi w elektrolicie sprawdzić za pomocą reakcji kropłowej. W tym celu pobrać kroplę roztworu elektrolitu i umieścić na szkiełku zegarkowym lub specjalnej płytce ceramicznej. Do kropli elektrolitu dodać kroplę 0.1 % roztworu heksacyjanożelazianu(III) potasu ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$). W przypadku obecności miedzi powstaje czerwono-brunatne zabarwienie.

- e) Po zakończeniu elektrolizy układ elektrod należy podnieść, a katodę z wydzieloną miedzią należy przemyć (nie wyłączając prądu) wodą, a następnie alkoholem.
- f) Katodę z osadem miedzi wysuszyć suszarką, ostudzić i zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0.0001 g .
- g) Warstwę miedzi z katody usunąć poprzez zanurzenie w stężonym kwasie azotowym, wysuszyć suszarką, ostudzić i zważyć elektrodę na wadze analitycznej z dokładnością do 0.0001 g .
- h)

2. Wyznaczenie zawartości jonu metalu w nieznannej próbce

- a) **Zważyć katodę przed rozpoczęciem pomiarów na wadze analitycznej z dokładnością do 0.0001 g.**
- b) Otrzymaną próbkę o nieznannej zawartości jonów miedzi przenieść do naczynka reakcyjnego uzupełniając wodą do 150 cm^3 .
- c) Wykonać pomiar analogicznie do pomiaru wzorca.



Oznaczanie potencjometryczne

1. Krzywa wzorcowa

- a) W celu wyznaczenia krzywej wzorcowej dla elektrody jonoselektywnej i efektywnego zakresu stężeń pracy elektrody należy z dostępnych soli sporządzić serię roztworów $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ w taki sposób, iż pierwszy roztwór o największym stężeniu należy sporządzić z naważki na wadze analitycznej w kolbach miarowych 50 cm^3 , a kolejne roztwory o mniejszych stężeniach należy sporządzić poprzez 10-krotne rozcieńczenia, używając wyłącznie pipet. Należy każdy z roztworów dokładnie wymieszać i przed wykonaniem kolejnego odczekać ok. 2 minut w celu ustalenia się stężenia. **Należy obliczyć dokładne stężenia wykonanych roztworów (z naważki).**
- b) W kolbie 250 cm^3 należy sporządzić roztwór elektrolitu podstawowego KNO_3 o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$.
- c) Wykonanie pomiaru polega na zmierzeniu wartości potencjału kolejnych roztworów w serii począwszy od roztworu o najniższym stężeniu jonu, aż do roztworu o najwyższym stężeniu*. Pomiary należy przeprowadzić w układzie elektrody jonoselektywnej oraz elektrody odniesienia (kalomelowej). W naczynku pomiarowym powinno znajdować się 10 cm^3 elektrolitu podstawowego, 5 cm^3 roztworu jonu metalu i 5 cm^3 wody destylowanej. W tych warunkach stężenie elektrolitu podstawowego podczas pomiaru wynosi $0,1 \text{ mol/dm}^3$, a stężenie jonu metalu od ok. $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ do ok. $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Do naczynka pomiarowego wrzucamy myszkę mieszadła magnetycznego i stabilizujemy jego pracę przed zanurzeniem elektrod w roztworze. Potencjał elektrody jonoselektywnej wobec elektrody odniesienia w roztworze jonu metalu należy odczytać po ustaleniu się stabilnej wartości potencjału, co następuje po ok. 120-180 s.

W celu wykonania pomiaru uruchamiamy program cerko/titrator i w zakładce parametry → pomiar ustalamy wartość „kroków” na 180, a wartość „pauza” na 1s. Uruchamiamy też miernik (w zakładce narzędzia). Wartość potencjału uznajemy za ustaloną, kiedy jego wartość zmienia się o mniej niż $\pm 2 \text{ mV}$ w ciągu ostatniej minuty.

- d) *Naczynko pomiarowe i elektrody opłukać wodą destylowaną i delikatnie osuszyć przed każdym kolejnym pomiarem! Nalewając roztwór tego samego jonu o rosnącym stężeniu można używać tej samej pipety, ale każdorazowo należy ją najpierw przepłukać badanym roztworem.

2. Wyznaczenie zawartości jonu metalu w nieznannej próbce

- a) W celu wyznaczenia nieznanego stężenia jonu metalu w badanej próbce wykonać pomiary jak jest to opisane w punkcie 1 c.
- b) Po wykonaniu wszystkich pomiarów elektrody należy dokładnie i kilkakrotnie opłukać wodą destylowaną, umyć używane kolby, pipety, naczynka pomiarowe i elektrody. Wszystkie naczynia oraz elektrody odłożyć na swoje miejsce (elektrody kalomelowe muszą być przechowywane w roztworze elektrolitu!).



Opracowanie wyników:

1. Dla roztworu wzorcowego:
 - a) Z różnicy masy czystej katody i z osadzonym metalem wyznaczyć masę wydzielonego metalu.
 - b) Obliczyć % efektywności elektrolizy porównując do masy metalu zawartej w rozpuszczonej soli.
 - c) Zaproponować przelicznik wagowy oparty na masie molowej metalu i jego soli.
2. Dla badanej mieszaniny wyznaczyć masy wydzielonego metalu wykorzystując wyznaczone % efektywności elektrolizy poszczególnych metali.
3. Wyznaczyć krzywą wzorcową otrzymaną z wyników pomiarów potencjometrycznych jako zależność potencjału E od $\log C$. Proszę dokonać analizy statystycznej danych – wyznaczyć współczynnik R , odrzucić wyniki skrajne, wyznaczyć zakres pracy elektrody.
4. Na podstawie krzywych wzorcowych wyznaczyć zawartość jonów miedzi w badanej próbce. Wyniki podać w postaci stężenia molowego, zawartość w mg oraz ppm.
5. Na podstawie uzyskanych wyników określ czułość wykorzystanych technik, ich wady i zalety oraz możliwości zastosowania w analizie ilościowej.

Literatura:

1. W. Szczepaniak „Metody instrumentalne w analizie chemicznej” PWN 1985-2005.
2. A. Cygański „Metody elektroanalityczne” WNT 1991.
3. A. Cygański „Podstawy metod elektroanalitycznych” WNT 2004.
4. J. Minczewski, Z. Marczenko „Chemia Analityczna, tom 3, Analiza Instrumentalna” PWN 1998.
5. Poradnik fizykochemiczny, PWN.