جزوه آزمایشگاه شیمی تجزیه کمی

(دانشگاه بین المللی ارس)

مدرس: دکتر احد باویلی تبریزی

کارشناس: آقای محمد شهریور

جلسه	عنوان آزمایش	شماره صفحه
۱	آشنائی با وسایل حجم سنجی و تهیه عملی محلول ها	۳
۲	تهیه محلول سود و استاندارد کردن آن با بنزوئیک اسید یا HCl تیتریزول	۸
۳	اندازه گیری اسیدهای قوی (HCl و H_2SO_4) با سود، بررسی تفاوت عملکرد شناساگرها	۱۱
۴	اندازه گیری اسید ضعیف سالیسیلیک (SA) با باز قوی، در حضور شناساگر و نیز بروش pH متری	۱۷
۵	اصول تیتراسیون معکوس و اندازه گیری آسپرین (ASA) بدین روش	۲۰
۶	کاربرد تیتراسیون های اسید – باز در اندازه گیری کربنات و بیکربنات در حضور شناساگر و نیز بروش pH متری	۲۲
۷	کاربرد تیتراسیون های اسید – باز در اندازه گیری کربنات و بیکربنات در مخلوط آنها	۲۵
۸	اندازه گیری ANC آنتی اسیدها بروش pH متری	۲۷
۹	تهیه محلول پرمنگنات و استاندارد کردن آن، کاربرد در اندازه گیری آهن در سولفات فرو	۲۹
۱۰	تهیه محلول ید و استاندارد کردن آن، کاربرد در اندازه گیری مس و آسکوربیک اسید	۳۳
۱۱	تهیه و استاندارد کردن محلول نیترات نقره، کاربرد در اندازه گیری کلرورسدیم بروش موهر در انواع آبها و نرمال سالین	۳۷
۱۲	اندازه گیری کلرید بروش ولهارد	۴۰
۱۳	تهیه محلول EDTA و استاندارد کردن آن، کاربرد در اندازه گیری کلسیم و منیزیم در مخلوط آنها	۴۳
۱۴	اندازه گیری آنتی اسیدهای کربنات کلسیم و شیر منیزی بروش تیتراسیون کمپلکسومتری	۴۷
۱۵	تعیین مقدار کلرید بروش گراویمتری	۵۰
۱۶	تعیین مقدار سولفات بروش گراویمتری	۵۳
۱۷	امتحان عملی	

جلسه اول

آشنائی با وسایل حجم سنجی و تهیه عملی محلول ها

روش های تجزیه کمی شامل: کلاسیک ، دستگاهی

تجزیه کلاسیک: شامل روشهای حجم سنجی و وزن سنجی

- **مراحل یک تجزیه کمی:**
  - Sampling
  - Sample dissolution
  - Separation
  - determination of analyte
  - assessing of data
- **مشخصه های یک روش تجزیه کمی:**
  - Precision
  - Accuracy
  - Linear dynamic range
  - Reproducibility
  - Limit of detection and limit of quantification
  - Selectivity

تهیه محلول

- **دلیل تهیه محلول**
- **روابط بیان غلظت یک محلول**

۱. نرمالیته (N): $N = \frac{numbers\ of\ eq}{volume}$ واحد (eq/L or meq/ml)

۲. مولاریته (C_M or M): $M = \frac{numbers\ of\ moles}{volume}$ واحد (mol/L or mmole/ml)

۳. مولالیته (m): $m = \frac{numbers\ of\ moles}{Kg(solvent)}$ واحد mol/Kg)

٤. ppm: $ppm = \frac{the\ mg\ of\ the\ solute}{volume}$ واحد (mg/L or µg/ml)

۵. غلظت های درصدی شامل:

i. درصد وزنی-وزنی:

$$\%w/w = \frac{the\ weigth\ of\ solute}{the\ weigth\ of\ solution} \times 100$$

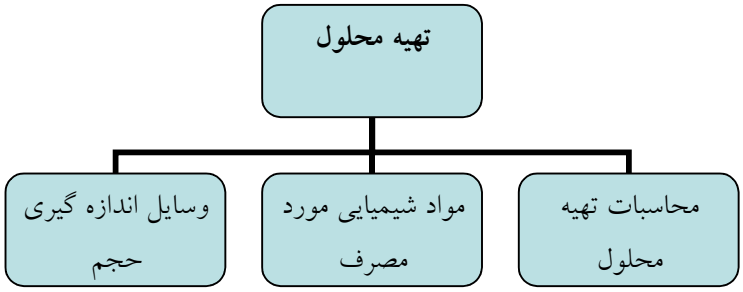
ii. درصد وزنی-حجمی:

$$\%w/v = \frac{the\ weigth\ of\ solute}{the\ volume\ of\ solution} \times 100$$

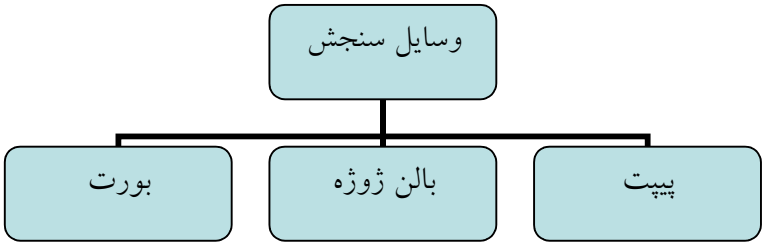
iii. درصد حجمی-حجمی:

$$\%v/v = \frac{the\ volume\ of\ solute}{the\ volume\ of\ solution} \times 100$$

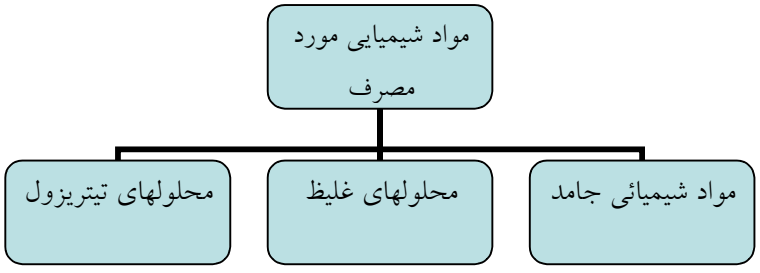
نکات مهم در تهیه یک محلول:



وسایل اندازه گیری دقیق حجم:



مواد شیمیایی مورد مصرف در تهیه محلولها:



الف) روش تهیه محلول از مواد شیمیائی جامد:

تمرین ۱. روش تهیه ۵۰۰ml محلول سود M ۰/۱۲ را از ماده جامد آن با محاسبات لازم شرح دهید.

M NaOH=40 g/mol, R=98%

$$C_M = \frac{numbers\ of\ moles}{volume} = \frac{m/M}{V} \rightarrow 0.12 = \frac{m}{40 \times 0.5} \rightarrow m_{NaOH} = 2.4\ g$$

$m_{NaOH} = 2.4\ g \times \frac{100}{98} = 2.449\ g$ سود خالص لازم

این مقدار سود دقیقا" وزن شده و بکمک قیف به بالن ژوژه ۵۰۰ ml (که تا حدود یک سوم حجم آن دارای آب مقطر است) منتقل شده و پس از انحلال در آب، بالن به حجم رسانده می شود.

تمرین۲. روش تهیه ۲۵۰ml محلول مس M ۰/۱ را از ماده جامد آن با محاسبات لازم شرح دهید.

M $CuSO_4.5H_2O$=249.68 g/mol, R=99.5-100.5%

$C_M = \frac{m}{M \times V} \rightarrow 0.1 = \frac{m}{249.68 \times 0.25} \rightarrow m_{CuSO4} = 6.242\ g$ سولفات مس پنج آبه لازم

تمرین۳. روش تهیه ۲۰۰ml محلول مس ۵۰۰ ppm نسبت به مس را از ماده جامد آن با محاسبات لازم شرح دهید.

M $CuSO_4.5H_2O$=249.68 g/mol, M Cu=63.55 g, R=99.5-100.5%

$ppm = \frac{mg}{V} \rightarrow 500 = \frac{mg}{0.2} \rightarrow M_{Cu} = 100$ میلی گرم مس خالص لازم

249.68 g $CuSO_4.5H_2O$ 63.55g Cu

x 0.1 $\rightarrow x = 0.393\ g$

ب) روش تهیه محلول از محلولهای غلیظ:

تمرین۴. روش تهیه ۲۰۰ml محلول HCl 0.1 M را از محلول غلیظ آن با مشخصات زیر شرح دهید.

HCl P=37%, M =36.46 g/mol, d=1.09 Kg/L

مولاریته محلول غلیظ: $C_M = \frac{10Pd}{M} \rightarrow C_M = \frac{10 \times 37 \times 1.19}{36.46} \rightarrow C_M = 12.076 \ M$

لازم HCl $C_{M1} \times V_1 = C_{M2} \times V_2 \Longrightarrow 0.1 \times 200 = 12.076 \times V \rightarrow V = 1.66 \ ml$

ج) روش تهیه بافر

تمرین۵. روش تهیه ۲۰۰ml محلول بافر با pH=8.9 و غلظت M ۰/۱ را از مواد موجود آن با محاسبات لازم شرح دهید.

NH_3: P=25%, M =17.03 g/mol, d=0.91 Kg/L;

NH_4Cl M =53.45 g/mol; NH_4^+/ NH_3 pK_a=9.2

$$\begin{cases} pH = pK_a + \log\frac{C_b}{C_a} \rightarrow 8.9 = 9.2 + \log\frac{C_b}{C_a} \rightarrow \frac{C_b}{C_a} = 0.5 \\ C_b + C_a = 0.1 \quad M \rightarrow 0.5C_a + C_a = 0.1 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} C_a = 0.067 \quad M \\ C_b = 0.033 \quad M \end{cases}$$

آمونیوم کلرید لازم $C_a(NH_4Cl) = \frac{m}{M \times V} \rightarrow 0.067 = \frac{m}{53.45 \times 0.2} \rightarrow m_{NH_4Cl} = 0.716 \ g$

NH_3 P=25%, M =17.03 g/mol, d=0.91 Kg/L

مولاریته محلول غلیظ: $C_M = \frac{10Pd}{M} \rightarrow C_M = \frac{10 \times 25 \times 0.91}{17.03} \rightarrow C_M = 13.36 \ M$

لازم NH_3 $C_{M1} \times V_1 = C_{M2} \times V_2 \Longrightarrow 0.033 \times 200 = 13.36 \times V \rightarrow V = 0.49 \ ml$

سوالات:

۱. مواد شیمیائی مورد مصرف برای تهیه محلول از موادی موسوم به استاندارد اولیه می باشند. خصوصیات یک استاندارد اولیه را بنویسید.

۲. روش تهیه ۲۵۰ml محلول کادمیم ۰/۱۱ M را از ماده جامد آن با محاسبات لازم شرح دهید.

M $Cd(NO_3)_2.4H_2O$=308.487 g/mol, R=99%

۳. روش تهیه ۲۰۰ml محلول ۲۵۰ ppm نسبت به کادمیم را از ماده جامد آن با محاسبات لازم شرح دهید.

٤. روش تهیه ۵۰۰ml محلول H_2SO_4 0.1 M را از محلول غلیظ آن با مشخصات زیر شرح دهید.

H_2SO_4 P=95-97%, M =98.08 g/mol, d=1.84 Kg/L

۵. روش تهیه ۲۵۰ml محلول بافر با pH=5.1 و غلظت ۰/۱ M را از مواد موجود آن با محاسبات لازم شرح دهید.

CH_3COOH P=100%, M =60.05 g/mol, d=1.05 Kg/L;
CH_3COONa M =136.08 g/mol; CH_3COOH / CH_3COONa pK_a=4.8

٦. خطاهای وارد در تهیه یک محلول در آزمایشگاه را برشمارید.

جلسه دوم

تهیه محلول سود و استاندارد کردن آن با بنزوئیک اسید یا HCl تیتریزول

تهیه محلولها بایستی از موادی بنام استاندارد اولیه صورت پذیرد که از جمله خواص آنها خلوص بالا، نگهداری آسان، انحلال سریع و ... می باشد.

استاندارد اولیه برای واکنشهای اسیدـ باز **شامل** Na_2CO_3 ، HCl با نقطه جوش ثابت و ... می باشد. در صورت تهیه اسید و بازها از مواد دیگر، محلولهای تهیه شده دارای غلظت تقریبی بوده و بایستی با استانداردهای اولیه موجود تعیین عیار گردند که این فرایند به استاندارد کردن موسوم است.

تهیه بازهای استاندارد:

تهیه بازها از هیدروکسیدهای Na، K یا Ba صورت می گیرد که باز قوی اند. NaOH (سود) متداولترین باز مصرفی است چون ارزان است. هیچیک از این مواد بطور خالص تهیه نمی شوند لذا تهیه محلول استاندارد از آنها مقدور نیست. هیدروکسید Na، K فوق العاده نم گیرند و نیز همواره مقداری کربنات و آب همراه آنهاست. وجود کربنات موجب می شود که با برخی از شناساگرها نتایج دقیق به دست نیاید.

روشهای تهیه محلول NaOH عاری از کربنات:

۱) شستشوی پولک های NaOH با آب ← رفع کربنات سطحی آنها

۲) تهیه محلول غلیظ NaOH و نگهداری سریع در ظروف سربسته ← ته نشین شدن کربنات نامحلول، سرریز کردن مایع زلال فوقانی و رقیق کردن مناسب آن.

۳) الکترولیز محلول سیر شده NaCl با خلوص تجزیه ای ← محصول کاملا" عاری از کربنات

٤) روش تبادل آنیونی: جداسازی کربنات توسط ستون تبادل آنیونی باز قوی

نیز می توان از محلولهای تیتریزول سود (از شرکت های شیمیایی و عاری از کربنات) استفاده نمود.

خود محلولهای قلیائی تهیه شده بایستی در مقابل هوا محافظت شوند تا CO_2 هوا را جذب ننمایند که نتیجه آن تغییر غلظت باز قوی ($CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$) و واکنش مشکل تر در نقطه پایان تیتراسیون اسیدهای ضعیف می باشد.

بنابراین محلولها در بطری های پلی استیلنی که درب آنها محکم بسته شده، نگهداری می شوند که به مدت حدود یک هفته پایدارند. برای مدتهای طولانی تر، نگهداری در دستگاه حاوی آسکاریت (NaOH پوشش داده شده بر روی آزبست) که جاذب قوی CO_2 است، صورت می گیرد.

همچنین آبهای مورد استفاده بایستی عاری از CO_2 باشد. برای این منظور از آب یون زدوده (deionized) استفاده می شود. در مورد آب مقطر معمولی می توان CO_2 حل شده را با دمیدن جریانی از هوا (که از لوله حاوی پنبه نسوز سود دار یا آهک سود دار عبور می کند)، بدرون آب به مدت ٦-٥ ساعت براحتی جدا کرد یا حداقل آب مقطر را برای مدت زمان معینی جوشاند.

بعد از تهیه محلول سود به صورت فوق بایستی استاندارد کردن آن صورت گیرد. بسته به اینکه محلول سود برای تیتراسیون اسیدهای قوی یا در حضور CO_2 استفاده می گردد، یا برای تیتراسیون اسیدهای ضعیف بکار می رود بایستی برای استاندارد کردن آن از مواد مختلفی همچون HCl، بنزوئیک اسید یا ... استفاده نمود.

در این آزمایش تهیه محلول سود و استاندارد کردن آن با واکنشگرهای مختلف (بر اساس انجام واکنش تیتراسیون اسید-باز) مورد بررسی قرار می گیرد.

روش کار:

۱- **تهیه محلول سود:** ml ۲۵۰ محلول سود به غلظت تقریبی N ۰/۱ تهیه نماتید.

۲- **استاندارد کردن محلول سود تهیه شده با** HCl **تیتریزول**: دقیقا ml ۱۰ از محلول HCl (0.1N) (که از تیتریزول آن تهیه شده) را به ارلن مناسب منتقل کنید. ۲-۱ قطره شناساگر فنل فتالئین به محلول افزوده و محلول را با سود تهیه شده از بورت تا ظهور رنگ پوست پیازی تیتر کنید.

۳- **استاندارد کردن محلول سود با بنزوئیک اسید:** دقیقا" حدود g ۰/۱۲ بنزوئیک اسید جامد را وزن کرده و در حدود ml ۱۰ اتانول حل کنید و حدود ml ۱۰ آب مقطر اضافه کنید. پس از افزودن ۲-۱ قطره شناساگر فنل فتالئین تا ظهور رنگ پوست پیازی توسط سود تیتر کنید.

بنزوئیک اسید با خلوص بالا (۹۹.۹٪) در دسترس است. در کارهای با صحت بالا خشک کردن اسید پیش از مصرف لازمست که شامل ذوب کردن آن در بوته Pt ، خشک کردن در آون (در دمای $130^{o}C$) و سپس پودر کردن در یک هاون عقیق می باشد. بنزوئیک اسید نامحلول در آبست لذا بایستی در اتانول ۹۵٪ حل شود.

سوالات:

۱. در آزمایش دوم غلظت نرمال و مولار محلول سود تهیه شده را با استفاده از رابطه زیر محاسبه کنید.

$$(N_1V_1)_{acid} = (N_2V_2)_{base}$$

۲. در آزمایش سوم غلظت دقیق سود را با استفاده از رابطه زیر محاسبه کنید (بنزوئیک اسیدM_w=122.12 g)

$$meq_{acid} = meq_{base} \rightarrow \frac{m}{1E_g} \times 1000 = (N.V)_{base}$$

$$\Rightarrow \frac{m}{M_w / n} \times 1000 = (N.V)_{base}$$

۳. استانداردهای اولیه برای اسیدها و نیز برای بازها را ذکر کنید.

جلسه سوم

اندازه گیری اسیدهای قوی (HCl و H_2SO_4) با سود، بررسی تفاوت عملکرد شناساگرها

تیتراسیون های اسید- باز

شرایط لازم برای اجرای یک تیتراسیون

واکنش سریع، کمی، با معادله شیمیایی موازنه شده قابل بیان باشد و روش تشخیص نقطه پایان موجود باشد.

هدف تیتراسیون: افزایش محلول استاندارد به میزانی که مقدار آن برابر مقدار آنالیت شود که در نقطه تعادل یا هم ارزی حاصل می گردد و در آن نقطه: (meq analyte = meq titrant)

تشخیص آن در عمل از روی تغییر رنگ یک شناساگر (روش چشمی) یا دنبال کردن یکی از خواص فیزیکی محلول واکنش (روش دستگاهی) ممکن می باشد که در اینصورت به نقطه پایان موسوم است.

روش های آشکارسازی نقطه پایان شامل:

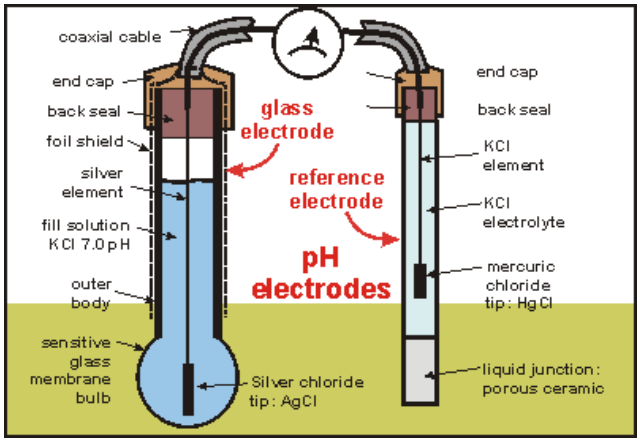
روش چشمی: استفاده از شناساگر مناسب **روش دستگاهی:** همچون pH متری

در جلسه قبل استفاده از شناساگرها در تشخیص نقطه پایان تیتراسیون اسید–باز بررسی گردید. در این جلسه استفاده از روشهای دستگاهی (از آنجمله pH متری) در تشخیص نقطه پایان تیتراسیون بررسی می گردد. برای این منظور دستگاه pH متر، اجزا و اساس قرائت pH توسط آن بطور خلاصه توضیح داده می شود.

اساس دستگاه pH متر

pH متر: در اصل دستگاه پتانسیومتر می باشد.

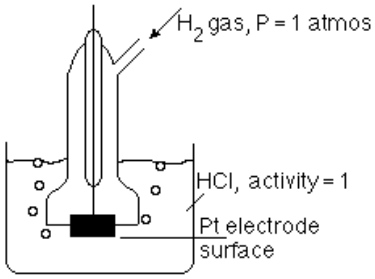
پتانسیومتر: از یک پیل برای اندازه گیری پتانسیل محلول استفاده می کند و هر پیل شامل دو نیم پیل (یعنی یک نیم پیل یا الکترود شاهد و یک نیم پیل یا الکترود شناساگر) می باشد.(شکل صفحه بعد)



سنجیدن پتانسیل الکترودها نسبت به نیم پیلی با پتانسیل ثابت صورت می گیرد که در دما و فشار ثابت دارای پتانسیل ثابت بوده و به الکترود شاهد (رفرانس یا مرجع) موسوم است.

انواع الکترودهای شاهد:

۱) **الکترود شاهد هیدروژن:** نمایش شمائی الکترود: $Pt_{Pt}, H_2(1atm) \mid H^+(1M)$



فرایند ایجاد کننده پتانسیل:

$$2H^+ + 2e \Leftrightarrow H_2(g)$$

رابطه پتانسیل الکترود بر اساس معادله نرنست:

$$E = E_{\frac{H^+}{H_2}} + \frac{0.0591}{n}\log\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}, \quad E = 0.00V$$

۲) **الکترود کالومل اشباع:** $Hg \mid Hg_2Cl_2(sat'd), KCl(sat'd)$

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e \leftrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-, \quad E = E^0 + \frac{0.0591}{2}\log\frac{1}{[Cl^-]^2}$$ (E تابع غلظت Cl^-)

۳) **الکترود نقره ـ نقره کلراید:** $Ag \mid AgCl(sat'd), KCl(sat'd)$

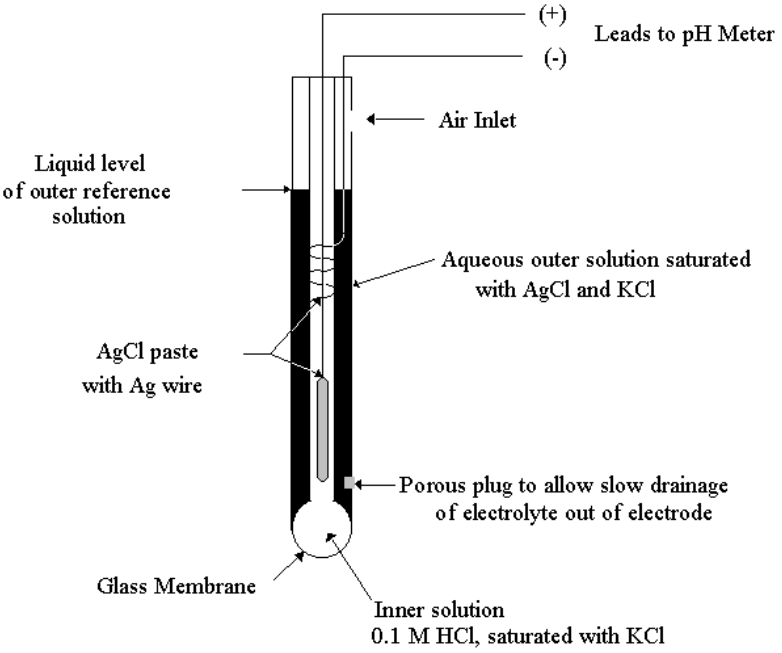
$$AgCl(s) + e \leftrightarrow Ag(s) + Cl^-, \; E = E^0 + 0.0591\log\frac{1}{[Cl^-]}$$

انواع الکترودهای شناساگر:

i. **فلزی**: E تابع تعادل مبادله e در سطح مشترک الکترود- محلول می باشد.

ii. **غشائی**: E تابع تعادل مبادله یون بین لایه آبدار غشاء و محلول می باشد.

الکترود شناساگر برای اندازه گیری pH، الکترود با غشاء شیشه است. طرح دستگاه برای اندازه گیری pH که شامل این الکترود نیز می باشد در زیر آورده شده است:



پیل حاوی دو الکترود مرجع با E ثابت می باشد که یکی کالومل بیرونی و دیگری Ag/AgCl درونی است. غشاء نازک در نوک الکترود حساس به H^+ (pH) می باشد.

دیاگرام شمائی پیل فوق چنین است:

$$SCE\left|\ \left|H_3O^+(a_1)\right|glass\ \ membrane\left|H_3O^+(a_2)\right|Cl^-(1M, AgCl(sat'd)\right|Ag$$

پتانسیل چنین پیلی از رابطه زیر بدست می آید:

$$E = E_{Ag/Agcl} - E_{SCE} + E_j + E_{asy} + E_b = Q + E_b$$

که در آن E_j پتانسیل اتصال، E_{asy} پتانسیل عدم تقارن و E_b پتانسیل مرزی می باشند. در مورد الکترود خاص E_j و E_{asy} مقادیر ثابتی اند که ترکیب آنها با پتانسیل الکترودهای شاهد منجر به مقدار ثابت Q می گردد. E_b پتانسیل مرزی و تابع اختلاف پتانسیل بین دو سمت غشاء شیشه (که در تماس با محلولهای با ترکیب مختلف است) می باشد. a_1 و a_2 بترتیب فعالت H^+ در محلول بیرونی و درونی غشاء می باشند.

$$E_b = V_1 - V_2 \ , V_1 = \frac{RT}{F} Lna_1 = 0.0591 \log a_1 \ , V_2 = 0.0591 \log a_2$$
$$\Rightarrow E_b = 0.0591 \log a_1 - 0.0591 \log a_2$$

$$E_{cell} = Q + (0.0591 \log a_1 - 0.0591 \log a_2) \rightarrow E_{cell} = K + 0.0591 \log a_{H+(ext.)}$$

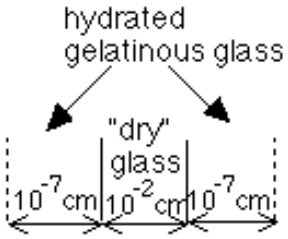
در نهایت رابطه پتانسیل پیل با pH محلول بدین صورت خواهد بود: $E_{cell} = K - 0.0591 pH$

ترکیب غشاء شیشه: شامل شبکه ثابت و بی تحرک سیلیکات و گروه متحرک شامل کاتیونهای تک ظرفیتی (و نیز دو و سه ظرفیتی) می باشد. برای آن که سطوح غشاء به pH فعالیت نشان دهد، بایستی غشاء آبپوشی گردد. فرایند آبپوشی شامل مبادله کاتیونهای تک بار غشاء همچون Na^+ با H^+های محلول است:

$$Na^+G^- + H^+ \Leftrightarrow Na^+ + H^+G^-$$

لایه آبدار غشاء محلول مجاور غشاء محلول مجاور غشاء لایه آبدار غشاء

شکل قسمت های مختلف غشاء شیشه:



هدایت در ناحیه خشک غشاء ناشی از تحرک Na^+ها و در سطح مشترک محلول با غشاء (هیدراته شده) شامل مبادله H^+ و Na^+ است.

منشاء E_b : چون فعالت H^+ در محلول بیرونی و درونی غشاء متفاوت است، لذا خواهیم داشت:

$$H^+G^-_{solid} \underset{2}{\overset{1}{\Leftrightarrow}} H^+_{solution} + G^-_{solid}$$

۱) لایه مجاور با محلول رقیق H^+

۲) لایه مجاور با محلول غلیظ H^+

پس سطحی که در آن تفکیک بیشتر است نسبت به دیگری دارای بار منفی خواهد بود در نتیجه پتانسیلی بین دو سطح غشاء ایجاد خواهد گردید که همان E_b می باشد.

وجود دو خطا برای الکترود:

۱) ***خطای اسیدی:*** غشاء شیشه pH محلولهای با pH<0.5 را بیشتر از مقدار واقعی نشان می دهد. علل: جذب سطحی اسیدها بر شیشه یا تقلیل فعالیت آب.

۲) ***خطای قلیائی:*** غشاء شیشه pH محلولهای بسیار قلیائی (pH>12) را کمتر از مقدار حقیقی نشان می دهد. چون غشاء هم به H^+ و هم به کاتیون قلیائی M^+ جواب می دهد.

رابطه ایزنمن برای نشان دادن اثر فوق: $E_{cell} = L + 0.0591 \log(a_1 + K_{H,M}.a_M)$

$K_{H,M}$ or $K_{sel.}$ ثابت گزینش پذیری الکترود می باشد. با توجه به رابطه فوق اگر غشاهائی ساخته شود که K_{sel} آنها بزرگ باشد ($\approx 10^{-5}$)، الکترود حساس به سایر کاتیونها (M^+) به وجود می آید.

کالیبره کردن pH متر:

جهت حذف K (ثابت الکترود غشائی) در جریان عملیات صورت می پذیرد. $\Delta E = K - 0.0591 pH$

برای کالیبره کردن از دو محلول بافر با pH مشخص (pH بافر اول ۷ و دومی ٤) استفاده می شود. (در حالت بهتر استفاده از بافرهایی که pH نزدیک به pH های قرائت شده داشته باشند)

مثالهائی از بافرهای بکار رفته:

solution	ماده	وزن(g/L)	pH (25°C)
Tartarate	$KHC_4H_4O_6$	اشباع	3.557
Citrate	$KH_2C_6H_5O_7$	11.41	3.776
Phthalate	$KHC_8H_4O_4$	10.12	4.008
Phosphate	KH_2PO_4- Na_2HPO_4	3.39:3.35	6.865
Borax	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	3.8	9.18
Carbonate	$NaHCO_3$- Na_2CO_3	2.092:2.64	10.012

روش کار:

۱. **اندازه گیری HCl مجهول العیار:** دقیقا" ۱۰ ml از محلول HCl مجهول را با پیپت به ارلن مناسب بریزید.۲ قطره شناساگر فنل فتالئین افزوده و محلول را تا ظهور رنگ ارغوانی روشن (پوست پیازی) با NaOH ۰/۱ N تیتر نمائید.

۲. **تیتراسیون فوق را در حضور شناساگر سرخ متیل انجام دهید.** بدین ترتیب که پس از افزودن ۲ قطره سرخ متیل محلول را تا تبدیل رنگ سرخ به زرد با NaOH ۰/۱ N تیتر نمائید.

۳. **اندازه گیری اسید سولفوریک مجهول العیار بروش pH متری:** دقیقا" ۱۰ ml از مجهول H_2SO_4 را به بشر ۲۵۰ ml مناسب منتقل کرده و آن را تا حجم حدود ۵۰ml رقیق نمایید. بشر را بر روی یک همزن مغناطیسی و زیر بورت قرار داده و یک مگنت کوچک در داخل آن بیندازید. الکترود pH متر را بآرامی در محلول شناور نموده و محلول را با سود معلوم العیار تیتر کرده و نقطه پایان را به روش pH متری بدست آورید.

(تصحیح حجم مصرفی تیتران: دقیقا" ۱۰ ml آب مقطر را در ارلن ریخته و پس از افزودن ۲ قطره شناساگر با سود تیتر نمائید. اگر برای تغییر رنگ محلول بیش از ۱ قطره تیتران مصرف شود، حجم مصرفی را بازای آن تصحیح نمایید)

سوالات:

۱. در آزمایش اول از روی حجم سود مصرفی، غلظت دقیق HCl را به دست آورید.

۲. در آزمایش دوم از روی حجم سود مصرفی، غلظت دقیق HCl را به دست آورید.

۳. خطای نظری تیتراسیون ۱ و ۲ را در حضور دو شناساگر محاسبه نمایید و بیان کنید که آیا استفاده از دو شناساگر مختلف منجر به حصول خطای قابل توجه در اندازه گیری HCl شده است؟

٤. در مورد تیتراسیون سوم، منحنی تیتراسیون pH متری را رسم نمایید.

۵. از روی حجم مصرفی سود، غلظت اسید را برحسب نرمالیته و مولاریته گزارش نمائید.

٦. با مراجعه به منابع علمی حداقل ۵ مورد از کاربرد تیتراسیونهای اسید- باز را در اندازه گیری مواد داروئی یافته و گزارش نمایید.

جلسه چهارم

(کاربرد تیتراسیونهای اسید- باز در اندازه گیری اسیدهای ضعیف)

تیتراسیون اسید ضعیف سالیسیلیک (Salicylic acid=SA) با باز قوی، در حضور شناساگر و نیز بروش pH متری

کاربرد تیتراسیونهای اسید – باز شامل:

۱- اندازه گیری گونه های معدنی، آلی و زیستی با خصلت اسیدی یا بازی می باشد.

۲- تبدیل ترکیب مورد نظر توسط یک واکنشگر مناسب به اسید یا باز و سپس اندازه گیری اسید یا باز حاصله با یک باز یا اسید استاندارد می باشد. مثالهای نمونه در زیر آورده شده است.

۱ـ تجزیه عنصری: تعدادی از عناصر مهم که در سیستم های آلی یا زیستی حضور دارند را می توان به صورتی در آورد که در نهایت با یک واکنش اسید ـ باز اندازه گیری شوند. همچون: کربن، نیتروژن، کلر، برم، گوگرد، فسفر و فلوئور.

مثلا" برای اندازه گیری S: سوزاندن نمونه در جریان O_2 و تبدیل آن به SO_2، جمع آوری SO_2 در محلول رقیق H_2O_2 و در نهایت تیتراسیون آن با محلول استاندارد باز صورت می گیرد.

$$SO_2(g) + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4, \quad H_2SO_4 + NaOH \rightarrow salt + H_2O$$

۲ـ اندازه گیری مواد معدنی:

i. ***نمک های آمونیوم (NH_4^+):*** از طریق آزاد کردن NH_3 توسط واکنش با باز قوی و تقطیر در دستگاه کجلدال، که پس از تقطیر آمونیاک را جمع آوری و تیتر می کنند.

ii. ***نیترات ها و نیتریت ها:*** بعد از احیاء آنها به یون NH_4^+ مثلا توسط آلیاژ دواردا و سپس عمل بصورت فوق

iii. ***کربنات و مخلوط کربنات ها***

۳- سنجش گروههای عاملی آلی:

i. ***همچون گروههای کربوکسیلیک*** $(K_a \approx 10^{-6} - 10^{-4})$ ***و سولفونیک اسید:*** که در ترکیبات آلی متداولترند. بدلیل حلالیت کم کربوکسیلیک اسیدها از دو روش استفاده می شود: انحلال اسید در اتانول و تیتر نمودن آن با باز، یا انحلال اسید در مقدار اضافی باز و تیتر مازاد باز(مازاد سنجی).

در این مورد هدف: الف) تعیین درصد خلوص اسید آلی، ب) تعیین وزن هم ارز (اکی والان گرم) اسید آلی تخلیص شده و شناسائی آن می باشد.

ii. ***گروههای آمین:*** شامل آمین های آلیفاتیک (با $K_b \approx 10^{-5}$) می باشد که مستقیما" با اسیدها تیتر می شوند. آمین های آروماتیک مثل آنیلین $(K_b \approx 10^{-10})$و مشتقات آن و یا پیریدین و مشتقات آن نیز جزء این دسته اند اما مستقیما" قابل تیتراسیون نمی باشند. در مورد این آمین های ضعیف تیتراسیون آنها در حلالهای غیر آبی جهت افزایش خصلت بازی آنها صورت می پذیرد.

iii. ***گروههای استر، گروههای هیدروکسیل و گروههای کربونیل***

روش کار:

۱. **اندازه گیری سالسیلیک اسید** (SA) **در حضور شناساگر:** دقیقا" حدود g ۰/۱٤ از SA را توزین نموده و در ارلن مناسب ابتدا در حدود ml ۵ اتانول حل کرده و سپس حدود ml ۱۰ آب مقطر اضافه کنید. ۳-۲ قطره شناساگر فنل فتالئین افزوده و با سود N ۰/۱ تا ظهور رنگ ارغوانی روشن تیتر کنید.

۲. **تعیین اسیدیته کل (تام) سرکه:** ml ۲۵ از محلول سرکه را به دقت برداشته و در بالن ژوژه ml ۲۵۰ به حجم برسانید (تهیه یک محلول ۱۰٪) ml ۱۰ از آن را برداشته و بدان تا حدود ml ۲۰ آب مقطر اضافه کنید. حال۳-۲ قطره فنل فتالئین افزوده و با سود N۰/۱ تا ظهور رنگ صورتی تیتر نمائید.

(سرکه محلول آبی اسید استیک و سایر مواد حاصل از تخمیر میوه است که ۵-٤٪ اسیداستیک دارد. محلول غلیظ آن (۱۰۰٪) اسید استیک گلاسیال (یخی) گفته می شود. در فرمولاسیونهای داروئی از اسید استیک ۳۷٪ استفاده می شود. قابلیت انحلال چربیها و روغنها را دارد لذا در تهیه لوسیونها و کرمها به کار می رود.)

۳. **اندازه گیری سالسیلیک اسید (SA) بروش pH متری:** دقیقا" حدود g ۰/۱٤ از SA را توزین نموده آن را به بشر ۲۵۰ml منتقل کرده و در حدود ml ۵ اتانول حل کنید. محلول را تا حجم حدود ۵۰ml رقیق نمایید. بشر را بر روی یک همزن مغناطیسی و زیر بورت قرار داده و یک مگنت کوچک در داخل آن بیندازید. الکترود pH متر را بآرامی در محلول شناور نموده و محلول را با سود ۰/۱N تیتر نموده و نقطه پایان را به روش pH متری به دست آورید

سوالات:

۱. در آزمایش اول درصد خلوص اسید را از رابطه زیر حساب نمایید.

$$\frac{m}{M_w / n} \times 1000 = (N.V)_{base} \rightarrow m_{acid} = ?,\ (SA\ M_w = 138.12\ g)$$

۲. در آزمایش دوم درصد وزنی اسید استیک را در سرکه با استفاده از روابط زیر حساب کنید.

$$\frac{m}{M_w / n} \times 1000 = (N.V)_{base} \rightarrow m_{acid} = ?\,g/10ml, \quad (CH_3COOH\ M_w = 60\ g)$$

$$m_{acid} \times 25 = m' \quad gacid/250ml$$

$m'\ g \quad CH_3COOH \quad 25\ ml \quad$ سرکه

$m'' \quad 100 \quad \rightarrow m'' = (\%w/v)$ سرکه

۳. در آزمایش سوم منحنی تیتراسیون pH متری را رسم نموده و از روی حجم مصرفی سود، درصد خلوص SA را حساب نمایید.

٤. با مراجعه به منابع علمی حداقل ۳ مورد از کاربرد تیتراسیونهای اسید- باز را در اندازه گیری مواد آلی یافته و گزارش نمایید.

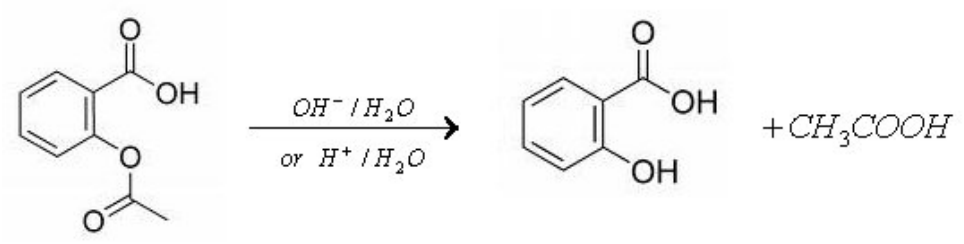
جلسه پنجم

اندازه گیری آسپرین(Acetyl Salicylic acid=ASA) بروش تیتراسیون pH متری

آسپرین (استیل سالیسیلیک اسید)، اسیدی ضعیف با $pK_a \cong 3.5$ می باشد. با توجه به وجود گروه کربوکسیلیک درساختمان آن از روش تیتراسیون اسید ـ باز می توان برای اندازه گیری آن استفاده کرد.

آشکارسازی نقطه پایان در حضور فنل فتالئین $eq : A^- : pH_{eq} = 7 + \frac{1}{2}(3.5) + \frac{1}{2}\log c = 8.25$

از طرفی هیدرولیز آن در محیط اسیدی یا بازی به سالیسیلیک اسید و استیک اسید می تواند منجر گردد:



در اینصورت اندازه گیری ASA بعنوان یک اسید دو ظرفیتی انجام خواهد گرفت.

در اینکار اندازه گیری آسپرین به روش تیتراسیون مازاد سنجی (تیتراسیون معکوس، اندازه گیری در بازگشت=Back Titration) انجام می گیرد. در تیتراسیون مازادسنجی، تیتران بمقدار مازاد بر روی آنالیت اضافه می شود و اضافی آن با واکنشگر مناسب دیگری اندازه گیری می شود. موارد استفاده آن عبارتند از:

i. وقتی واکنش اندازه گیری اصلی کامل (کمی) نباشد. در اینصورت در حضور مازاد تیتراسیون واکنش بسمت کامل شدن پیش می رود.

ii. وقتی روش تشخیص نقطه پایان تیتراسیون مستقیم موجود نباشد.

iii. وقتی نمونه ناپایدار یا فرار باشد.

دلیل تیتراسیون مازادسنجی آسپرین هیدرولیز کند و آهسته آن است که منجر به حصول خطا در تشخیص دقیق نقطه تعادل می گردد نیز بدلیل جامد بودن و انحلال کم آن می توان روش مازاد سنجی را بکار برد.

روش کار:

اندازه گیری ASA بروش مازاد سنجی: ابتدا ۱۰ قرص آسپرین را به طور جداگانه توزین نموده و وزن متوسط آنها را به دست آورید. قرص ها را در هاون چینی بخوبی پودر کنید (این عمل برای حذف خطای مربوط به اختلاف وزن قرص ها و خطای ناهمگن توزیع ماده موثره در آنها میباشد) و معادل وزنی نصف قرص را به دقت وزن کنید. آن را به بشر ml ۲۵۰ منتقل و در ml۸۰ آب مقطر حل کنید. ml۲۰ سود (0.1N) بطور مازاد افزوده و حدود min ۵ بهم بزنید. min ۳-۲ در حد جوش حرارت دهید. سپس سود مازاد را با H_2SO_4 (0.1N) تیتر کنید و نقطه پایان را به روش pH متری به دست آورید.

سوالات:

۱) منحنی تیتراسیون pH متری را رسم نمایید.

۲) درصد ماده موثره آسپرین را بازای هر قرص حساب کنید.

$$meq\ \ A.S.A = meq\ \ NaOH_{consumed} = meq\ \ NaOH_{total} - meq\ \ H_2SO_{4consumed}$$

$$meq\ \ A.S.A = (N \times V)_{OH^-} - (V_{acid} \times 0.1) = a$$

$$meq\ \ A.S.A = \frac{m}{1E_g} \times 1000 = a \rightarrow m = ?$$

$$E_g = \frac{M_w}{n} = \frac{180}{n}$$

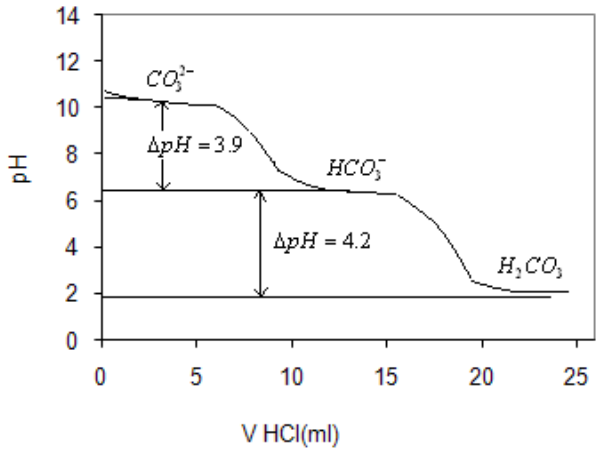
۳) با مراجعه به منابع علمی روش استاندارد اندازه گیری آسپرین را ذکر کنید.

٤) با مراجعه به منابع علمی ذکر کنید که آیا اشکال داروئی مختلف یک دارو می توانند دارای روشهای اندازه گیری مختلف باشند؟ چرا چنین است؟

جلسه ششم

کـاربرد تیتراسـیون هـای اسـید – بـاز در انـدازه گیـری HCO_3^- , CO_3^{2-} در حضـور شناساگر و نیز بروش pH متری

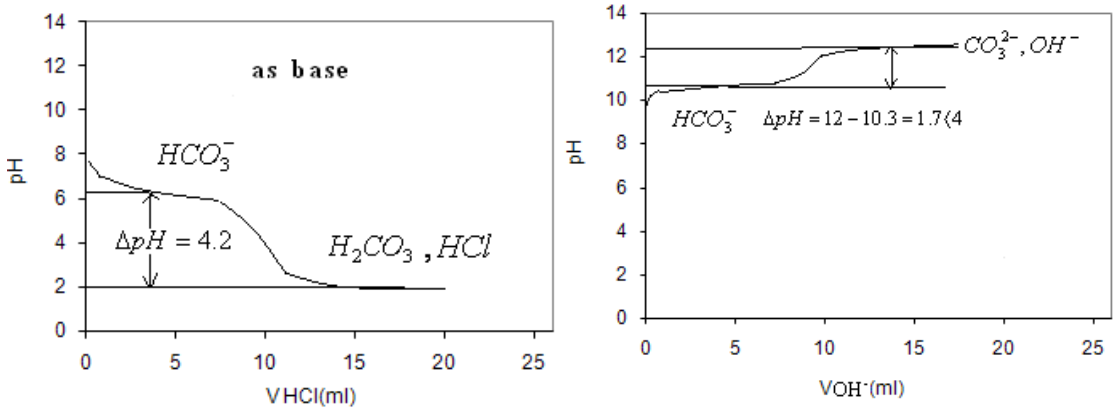
اندازه گیری کربنات: کربنـات (CO_3^{2-}) بـاز دو ظرفیتـی بـا $pK_{A_1} = 6.4,\ pK_{A_2} = 10.3$ بـوده و منحنی تیتراسیون pOH متری نظری آن بصورت زیر می باشد که دو جهش مناسب نشان می دهد:



$eq_1 : HCO_3^-\ \ pH_{eq_1} = \frac{1}{2}(6.4 + 10.3) = 8.35$ *آشکارسازی نقطه تعادل اول در حضور شناساگرفنل فتالئین*

$eq_2 : H_2CO_3\ \ pH_{eq_2} = \frac{1}{2}(6.4) - \frac{1}{2}\log C(= 0.1M) = 3.7$ *آشکارسازی نقطه دوم در حضور سرخ متیل*

اندازه گیری بیکربنات: بیکربنات یک آمفولیت است و منحنی pH متری نظری آن بصورت زیر مـی باشـد:



همانگونه که از منحنی های فوق بر می آید بیکربنات می تواند به عنوان یک باز قویتر عمل کند:

$$HCO_3^- \begin{cases} \xrightarrow{-H^+} pK_a = 10.3 \\ \xrightarrow{+H^+} pK_a = 6.4 \rightarrow pK_b = 7.6 \end{cases} \Rightarrow stronger\ \ base$$

پس اسیدیمتری بیکربنات بهتر از آلکالیمتری آنست چون باز قویتری است و خطای پیدا کردن نقطه تعادل کمتر است.

روش کار:

۱. **اندازه گیری pH متری کربنات:** دقیقا حدود g ۰/۰۵ از کربنات سدیم را توزین کرده و در مقداری آب مقطر در بشر مناسب حل کرده و به حجم حدود ml ۵۰ رقیق نمایید. محلول را با HCl (0.1N) تیتر کرده و بروش pH متری نقطه پایان را به دست آورید.

۲. **اندازه گیری کربنات در حضور شناساگر:** دقیقا حدود g ۰/۰۵ از کربنات سدیم را توزین کرده و در مقداری آب مقطر در بشر مناسب حل کرده و به حجم حدود ml ۲۰ رقیق نمایید. سپس ۲ قطره از شناساگر فنل فتالئین افزوده و محلول را با HCl (0.1N) تا از بین رفتن رنگ ارغوانی تیتر کنید. در این لحظه ۲ قطره از شناساگر سرخ متیل اضافه کنید. محلول برنگ زرد در می آید و تیتراسیون را با HCl (0.1N) تا تغییر رنگ از زرد به سرخ ادامه دهید.

۳. **اندازه گیری بیکربنات:** دقیقا حدود g ۰/۰۸ از بیکربنات سدیم را توزین کرده و به بشر ml ۲۵۰ منتقل کرده و در حدود ml ۲۰ آب مقطر حل کنید. سپس ۲ قطره از شناساگر سرخ متیل افزوده و محلول را با HCl (0.1N) تا تغییر رنگ از زرد به سرخ تیتر نمایید.

سوالات:

۱. منحنی تیتراسیون pH متری کربنات را رسم نمایید.

۲. با استفاده از داده های این منحنی و فرمول زیر درصد خلوص نمونه کربنات را محاسبه نمایید. $(N.V)_{HCl} = \frac{m.n}{M_w} \times 1000, \quad M\ Na_2CO_3 = 106\ g$

۳. در آزمایش دوم درصد خلوص نمونه کربنات را از روی حجم مصرفی نقطه تعادل اول و دوم محاسبه نمایید.

٤. درصد خلوص نمونه بیکربنات را در آزمایش سوم محاسبه نمایید. $M\ NaHCO_3 = 84\ g$

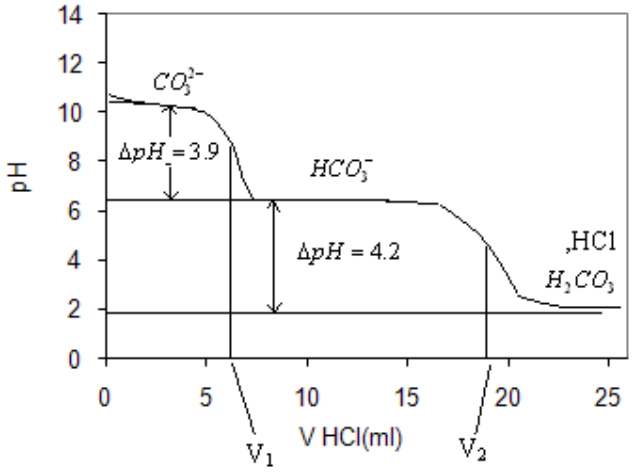
۵. بنظر شما آیا می توان اسید کربنیک را بروش تیتراسیون اسید-باز اندازه گرفت؟ چرا؟

٦. آیا جوابهای بدست آمده برای درصد خلوص کربنات در آزمایشات اول و دوم با همدیگر همخوانی دارند؟ چرا؟

جلسه هفتم

کاربرد تیتراسیون های اسید – باز در انـدازه گیـری HCO_3^- , CO_3^{2-} در مخلـوط آنها

منحنی تیتراسیون pH متری نظری مخلوطی شامل HCO_3^- , CO_3^{2-} بصورت زیر می باشد:



همانگونه که ملاحظه می شود، طول سکوی دوم بیشتر از سکول اول می باشـد $(V_2 \rangle 2V_1)$. دلیـل آن اینسـت که بیکربنات از دو دو منبع ناشی می شود بنابراین HCl بیشتری را مصرف خواهد نمود. سهم HCl مصـرفی برای هر کدام از بیکربنات و کربنات از روابط زیر بدست می آید:

اندازه گیری مخلوط HCO_3^- , CO_3^{2-}:

V_1= حجم مصرفی H^+ جهت اندازه گیری CO_3^{2-} (n=1)

V_2= حجم مصرفی H^+ جهت اندازه گیری HCO_3^- $(n=1)$ و CO_3^{2-} (n=2)

$2V_1$= حجم مصرفی H^+ جهت اندازه گیری CO_3^{2-} (n=2)

V_2-$2V_1$ = حجم مصرفی H^+ جهت اندازه گیری HCO_3^- اولیه (n=1)

روش کار:

اندازه گیری مخلوط کربنات و بیکربنات: دقیقا حدود ۰/۰۸ g بیکربنات و ۰/۰۷ g کربنات را توزین کرده و در ارلن مناسب در حدود ۵۰ ml آب مقطر حل کنید. ۲ قطره شاساگر فنل فتالئین افزود و محلول را با HCl (0.1N) تا تغییر رنگ از ارغوانی به بیرنگ (حجم مصرفی V_1=HCl) تیتر نمایید. در این لحظه ۲ قطره شناساگر سرخ متیل افزوده (رنگ محلول زرد) و تیتراسیون را تا تغییر رنگ محلول از زرد به قرمز ادامه دهید (حجم مصرفی V_2=HCl).

سوالات:

۱. از روی حجم های مصرفی درصد بیکربنات و کربنات را در نمونه محاسبه نمایید.

۲. برای اندازه گیری دقیق تر مخلوط های کربنات و بیکربنات تیتراسیونهای اسید-باز دیگری مورد استفاده قرار می گیرند. آنها را توضیح دهید.

۳. روش تیتراسیون اسید- باز برای اندازه گیری مخلوط $(PO_4^{3-}, H_2PO_4^-)$با رسم منحنی تیتراسیون pH متری نظری، محاسبه pH نقاط تعادل و ذکر شناساگر مناسب برای آنها، و بدست آوردن حجم مصرفی هر یک از مواد پیشنهاد نمایید. $H_3PO_4: \ pK_{a1} = 2.1, \ pK_{a2} = 7.2, \ pK_{a3} = 12.3$

٤. روش تیتراسیون اسید- باز برای اندازه گیری مخلوطی شامل BO_2^- و HBO_2 با رسم منحنی تیتراسیون pH متری نظری، محاسبه pH نقطه تعادل، ذکر شناساگر مناسب برای نقطه تعادل و بدست آوردن حجم مصرفی هر یک از مواد پیشنهاد نمایید.

توجه: در صورت نیاز امکان تقویت بوریک اسید توسط گلیسرول را مورد توجه قرار دهید.

HBO_2 / BO_2^- $pK_a = 9.2$ و $pK'_a = 5$

جلسه هشتم

اندازه گیری ظرفیت خنثی سازی اسید توسط آنتی اسیدها

ANC=Antacid Neutralizing Capacity

این آزمایش برای تعیین کارائی آنتی اسیدها در خنثی کردن اسید معده انجام می گیرد. آنتی اسیدها ترکیباتی اند که می توانند HCl دستگاه گوارش را خنثی کنند که در نتیجه آن نمک و آب تولید می شود و pH دستگاه گوارش افزایش می یابد.

آنتی اسیدهای متداول عبارتند از: کربنات سدیم، بی کربنات سدیم، هیدرکسید منیزیم، هیدرکسید آلومنیم یا مخلوطی از آنها که خصلت قلیائی داشته و قادر به خنثی نمودن HCl دستگاه گوارش می باشند. این ترکیبات در مواردی همچون گاستریت، زخمهای پپتیک، رفلاکس غذا بسوی مری و خونریزهای دستگاه گوارش تجویز می شوند.

آنتی اسید مناسب ترکیبی است که pH را بین ۵-۳ نگهدارد. در مورد آنتی اسیدهای جدید با مصرف ۳۰-۱۵ml و ۳-۱ ساعت پس از صرف غذا به این pH می رسیم. کارائی آنتی اسید در خنثی سازی اسید معده توسط تست ANC معلوم می شود که به صورت تعداد میلی اکی والانهای HCl مورد نیاز برای آنکه ۱ml از سوسپانسیون آنتی اسید را به مدت دو ساعت در in-vitro در pH≈3 نگهدارد، تعریف می شود.

سرعت خنثی سازی آنتی اسیدها با توجه به عواملی از جمله میزان خرد شدن اشکال داروئی، شکل کریستالی، عوامل تعلیق کننده و حضور عوامل سوسپانسه کننده تغییر می کند. بعنوان مثال ml ۵ از سوسپانسیون $Al(OH)_3$ می تواند ٦/٥ meq اسید را در ٦٠ min خنثی کند در حالی که همان مقدار سوسپانسیون هیدروکسید Al و Mg ، ٤٢ meq اسید را در همان زمان خنثی می کند. لذا در بیشتر موارد آنتی اسیدها را به صورت مخلوط به کار می روند.

در این آزمایش ANC آنتی اسید بروش تیتراسیون معکوس تعیین می گردد. یعنی میزان دقیقی از HCl بر روی آنتی اسید اضافه شده و اسید مازاد با سود معلوم العیار تا حدود pH≈3.5 بروش pH متری تیتر میشود.

روش کار:

دقیقا" حدود ٤٠٠ mg از گرانول های آنتی اسید را که شامل مخلوط $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ می باشد، بدقت وزن کرده و در هاون چینی پودر کنید و به بشر ۲۵۰ ml منتقل کنید. ۸۰ml آب مقطر اضافه کرده و با همزن مغناطیسی به مدت ۱ min بهم بزنید تا آنتی اسید حل شود (کاملا حل نشده و شفاف نمی شود چون کم محلول است و سوسپانسیون شیری می دهد). دقیقا" ۲۰ ml از HCl (1N) بداخل بشر افزوده و به مدت ۱۵ min روی همزن مغناطیسی بهم بزنید. HCl مازاد را با محلول NaOH (0.5N) بروش pH متری تا وقتی که pH به حوالی ۳/۵ برسد تیتر کنید و چند ثانیه صبر کنید تا از تثبیت pH اطمینان حاصل آید (توجه کنید که زمان تیتراسیون بیش از ۵ min نباشد).

سئوالات:

۱) میلی اکی والان گرمهای HCl مصرف شده بتوسط آنتی اسید را از فرمول زیر حساب کنید.

$$meq\ \ HCl = (N \times V)_{HCl} - (N \times V)_{NaOH}$$

۲) مقدار ANC را بازای هر گرم آنتی اسید به صورت $ANC = \frac{meq\ \ HCl}{m(g)}$ محاسبه کنید.

۳) مقدار ANC نظری را برای این آنتی اسید با فرض آنکه در ٤٠٠ mg به نسبت مساوی $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ وجود داشته باشد حساب کنید و با ANC تجربی مقایسه کنید.

$$Al(OH)_3 : M = 78,\ \ Ksp = 3 \times 10^{-34};\ \ Mg(OH)_2 : M = 58,\ \ Ksp = 7.1 \times 10^{-12}$$

٤) دلیل اندازه گیری آنتی اسید بروش تیتراسیون معکوس را ذکر کنید.

۵) غلظت H^+ در معده فوق اسیدی ۰/۰۳ M می باشد. حجم مایع در معده نیز ۳۰۰ ml است. چند گرم از آنتی اسید فوق بایستی بکار رود تا غلظت اسید را در معده به حد نرمال ۰/۰۰۰۳ M برساند؟

جلسه نهم

تهیه محلول پرمنگنات و استاندارد کردن آن، کاربرد در اندازه گیری آهن در سولفات فرو

پرمنگنات یک اکسید کننده قوی است که برای اندازه گیری آهن (بصورت Fe^{2+}) در انواع ترکیبات آن و آلیاژها و نیز اندازه گیری آب اکسیژنه (در رنگ ها یا بعنوان ضد عفونی کننده) بکار می رود.

نیم واکنش احیا پرمنگنات در محیط اسیدی بصورت زیر است:

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad E^o = 1.53\ V \quad E_g = \frac{M_{KMnO4}}{n} = \frac{158.04}{5}$$

E^o این سیستم تابع pH محلول است و در محیط های اسیدی قوی قدرت اکسید کنندگی MnO_4^- افزایش می یابد. $E = E^o + \frac{0.0591}{5}\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \rightarrow E^{o'} = E^o + \frac{0.0591}{5}\log[H^+]^8$

محلولهای پرمنگنات تهیه شده بعلت واکنش با ناخالصی ها و عوامل احیا کننده ناپایدارند و به MnO_2 تبدیل می شوند که رسوب قهوه ای است:

$$MnO_4^- + 3e + 4H \Rightarrow MnO_{2\downarrow} + 2H_2O\ E^o = 0.59V \qquad eq.I$$

بنابراین تیتراسیونهای پرمنگنات در محیط اسیدی قوی انجام می گیرد تا MnO_4^- به Mn^{2+} تبدیل شود اما در محیط خنثی یا قلیانی می تواند به MnO_2 تبدیل شود (در محیط اسیدی اکسید کننده تر است).

برای تهیه محلولهای پرمنگنات مقدار مشخصی از آن را در آب حل کرده و به حجم می رسانند. سپس محلول را می جوشانند و رسوب قهوه ای MnO_2 را صاف کرده و سپس عیار دقیق آن را به دست می آورند. محلولهای پرمنگنات تهیه شده را می توان با اگزالات سدیم استاندارد نمود. نیز از اسید اگزالیک و محلول سنجیده Fe^{2+} نیز استفاده می شود. در واکنش با اگزالات، نیم واکنشها بصورت زیر می باشد:

$$2\times\begin{cases} MnO_4^- + 5e + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & E^o = 1.53V \\ 5\times\ C_2O_4^{2-} \leftrightarrow 2e + 2CO_2\uparrow \end{cases}$$

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \Leftrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2\uparrow$$

$$E_g = \frac{M_{Na2C2O4}}{n} = \frac{134}{2}$$

محلول $KMnO_4$ به نور نیز حساس است و مطابق معادله (I) می تواند به MnO_2 تجزیه شود بنابراین محلول را در شیشه قهوه ای و دور از نور نگهداری می کنند. وجود Cl^- در آب می تواند با پرمنگنات اکسید شود و موجب خطای مثبت (افزونی) در نقطه پایان شود که با افزایش Mn^{2+} جبران می شود.

چندین نکته در مورد واکنش استاندارد کردن:

i) انجام واکنش در محیط اسیدی قوی (H_2SO_4)

ii) گرم کردن محلوط واکنش تا دمای ۷۰-۸۰°C برای شروع واکنش

iii) عدم نیاز به شناساگر چون MnO_4^- شناساگر واکنشهای خودش نیز است.

iv) عمل نمودن Mn^{2+} به عنوان کاتالیزور واکنش بنابراین عدم نیاز به حرارت بعد از شروع واکنش.

از اثر واکنش اگزالات و روش منگانیمتری می توان برای اندازه گیری یونهای فلزی Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} ... نیز استفاده کرد. بدین ترتیب که با افزودن اگزالات، یونهای مزبور بصورت اگزالاتهای فلزی نامحلول رسوب می کند. رسوب حاصل صاف شده و در اسید سولفوریک حل می شود و اسید اگزالیک حاصله با MnO_4^- اندازه گیری می شود. اما بیشتر کاربرد پرمنگنات در اندازه گیری یونهای Fe^{2+} (و نیز H_2O_2) می باشد:

$$5\times\begin{cases} MnO_4^- + 5e + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \\ Fe^{2+} \leftrightarrow e + Fe^{3+} \end{cases}$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \Leftrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \Leftrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + H_2O$$

نقطه پایان با ظهور رنگ صورتی پرمنگنات مازاد در محلول مشخص می شود (بدون استفاده از شناساگر). در برخی موارد برای حساستر کردن روش از شناساگرهای ردوکس (که رنگ آنها بفرم Red و Ox مختلف است) می توان استفاده کرد همچون ارتوفنانترولین فروز (Ferroin) که در نقطه تعادل رنگ آن از صورتی به آبی تغییر می یابد. در منگانیمتری، Fe^{3+} زرد رنگ حاصل می شود که ممکن است در تشخیص نقطه تعادل ایجاد خطا نماید (ترکیب رنگ زرد و صورتی بصورت نارنجی). این عیب را می توان با افزودن مقداری فسفریک اسید که با یونهای Fe^{3+} کمپلکس بیرنگ تشکیل می دهد رفع نمود.

روش کار:

۱. **تهیه محلول پرمنگنات ۰/۱ N** : ۲۵۰ ml محلول پرمنگنات به غلظت تقریبی ۰/۱ N تهیه نمایید.

۲. **استاندارد کردن محلول پرمنگنات تهیه شده:** دقیقا حدود ۷۰ mg از اگزالیک اسید جامد را ($C_2H_2O_4.2H_2O$, M=126.07g) توزین نموده و در ارلن مناسب در حدود ۲۰ ml اسید سولفوریک ۵٪ حل نمائید. بر روی چراغ الکلی تا حدود ^oC ۸۰-۷۰ حرار دهید. و با پرمنگنات پتاسیم تا ظهور رنگ ارغوانی خفیف تیتر کنید.

۳. **تجزیه پودر سولفات فرو:** مقدار ۲۰۰ mg از سولفات فروی خشک ($FeSO_4.7H_2O$, M=278.02 g) را دقیقا وزن کنید. روی آن حدود ۲۰ ml اسید سولفوریک ۵٪ اضافه کرده و محلول با پرمنگنات پتاسیم تا ظهور رنگ ارغوانی خفیف تیتر نمائید.

٤. **تجزیه قرص سولفات فرو:** ۱۰ قرص سولفات فرو (حاوی ۵۰ mg آهن) را جداگانه توزین نموده و وزن میانگین آنها را بدست آورید. سپس آنها را در هاون پینی بخوبی پودر کنید و دقیقا" حدود ۰/۱٦ g از پودر را به دقت وزن کرده و در داخل ارلن مناسب در حدود ۲۰ ml اسید سولفوریک ۵٪ حل کنید. محلول را با MnO_4^- تا ظهور رنگ صورتی تیتر نمائید.

سوالات:

۱. محاسبات مربوط به تهیه ml ۲۵۰ محلول پرمنگنات N ۰/۱ را بنویسید.

۲. نرمالیته دقیق پرمنگنات را در آزمایش دوم با استفاده از فرمول $(N.V)_{MnO_4^-} = \frac{m.n}{M_w} \times 1000$ محاسبه نمائید.

۳. درصد خلوص سولفات فرو را در آزمایش سوم به دست آورید.

٤. در آزمایش چهارم مقدار ماده موثره (آهن) را بازای هر قرص حساب کنید. درصد آهن و $FeSO_4$ را در هر قرص حساب کنید.

۵. آیا نتایج بدست آمده در آزمایش چهارم با میزان واقعی آهن در قرص همخوانی دارد؟ چرا؟

٦. روش استاندارد اندازه گیری قرص سولفات فرو را گزارش نمایید.

۷. با مراجعه به منابع حداقل ۳ مورد از کاربردهای تیتراسیونهای منگانیمتری را یافته و گزارش کنید.

جلسه دهم

تهیه محلول ید و استاندارد کردن آن، کاربرد در اندازه گیری مس و آسکوربیک اسید

تیتراسیونهای مربوط به ید:

زوج I_2/I^- با $E^o = 0.56\ V$ حدودا" در وسط جدول پتانسیل الکترودها قرار دارد لذا در برخی از واکنشها ید به بعنوان اکسنده (از زوج های پایین تر از خود الکترون می گیرد) و در برخی واکنشهای دیگر I^- بعنوان کاهنده می تواند بکار رود پس هر دوی I_3^- و I^- در تیتراسیونها قابل استفاده اند.

وجود دو نوع تیتراسیون بر اساس ید:

i. ***یدیمتری:*** ید (I_3^-) مستقیما" بعنوان اکسیدان بکار می رود.

ii. ***یدومتری:*** افزودن KI مازاد بر روی یک اکسنده جهت ایجاد ید (بعنوان محصول) که با تیوسولفات معلوم العیار اندازه گیری می شود.

نکات مربوط به تیتراسیونهای ید

۱. **تهیه محلولهای ید:** انحلال ید در آب کم است بنابراین محلولهای آن در KI تهیه می شود. هم انحلال افزایش یافته و هم از فراریت ید کاسته می شود.

$$I_2 + KI \Leftrightarrow KI_3\ ,\ I_3^- \Leftrightarrow I_2 + I^-\ \ (M_{I2} = 253.81g)$$

۲. **استاندارد کردن محلولهای ید:** با تیوسولفات سدیم معلوم العیار انجام می گیرد.

$$\begin{cases} I_3^- + 2e \leftrightarrow 3I^- \\ 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e \end{cases} \Rightarrow I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$$

۳. **تنظیم pH:** در pH های قلیائی ید دیسموته می شود: $I_2 + 2OH^- \Leftrightarrow I^- + IO^- + H_2O$

در pH های اسیدی یدید بتوسط هوا اکسیده می شود: $4I^- + 4H^+ + O_2 \Leftrightarrow 2I_2 + 2H_2O$ (که واکنش حساس به نور می باشد).

لذا تنظیم pH بین ٦-٤ با افزودن اسید استیک ٦ N صورت می گیرد.

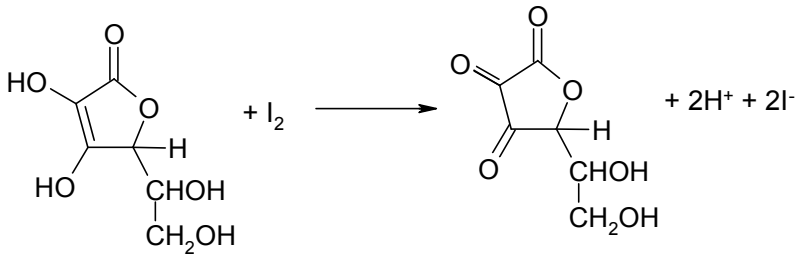
٤. ساکن قرار دادن محلول در تاریکی بمدت حدود min ٣٠-١٥ جهت پیشرفت واکنش یدومتری.

٥. در صورت امکان اجرای تیتراسیون در ظرف یخ جهت جلوگیری از فراریت ید.

٦. **شناساگر بکار رفته:** چسب نشاسته می باشد.

روش تهیه چسب نشاسته: از g ١ نشاسته و مقدار کمی آب خمیری تهیه شده که به ml ١٠٠ آب در حال جوش افزوده شده و min ١ بهم زده می شود. محلول سرد شده و حدود g KI ٣-٢ جهت پایداری آن افزوده می شود. شناساگر بایستی بهنگام استفاده تهیه شده و در ظروف دربسته و در یخچال نگهداری گردد. حساسیت آن کم بوده و به میزان ml ٢-١ بکار می رود. در دمای بالا، حساسیت پاسخ آن کاهش می یابد. ید یک کمپلکس آبی تیره با نشاسته تشکیل می دهد و نقطه پایان با از بین رفتن این رنگ مشخص می شود. لحظه افزودن چسب نشاسته در یدومتری در حوالی نقطه تعادل است و در یدیمتری از ابتدا اشکال ندارد.

در این آزمایش اندازه گیری آسکوربیک اسید (vit. C) بروش مازادسنجی مورد بررسی قرار می گیرد. آسکوربیک اسید یک احیا کننده نسبتا" خوب است که واکنش اکسیداسیون آن با ید در محیط اسیدی براحتی انجام می شود:



L-ascorbic acid L-dehydroxyascorbic acid

$$C_6H_8O_6 + 2H_2O + I_2 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2I^- + 2H_3O^+$$

در آزمایش دوم اندازه گیری یون مس بروش یدومتری بررسی می شود. در این آزمایش از افزودن پتاسیم یدید مازاد بر روی Cu^{2+}، ید تولید می شود که با تیوسولفات اندازه گیری می گردد. اما در حضور یدید مازاد واکنش بصورت زیر می تواند انجام گردد:

$$2\times\begin{cases} Cu^{2+}+I^-+e\leftrightarrow CuI(s) \\ 3I^-\leftrightarrow I_3^-+2e \end{cases}\Rightarrow 2Cu^{2+}+5I^-\leftrightarrow 2CuI(s)+I_3^-$$

بعبارت دیگر داریم: $(meq)Cu^{2+}=(meq)I_3^-=(meq)S_2O_3^{2-}\rightarrow(N.V)\ Cu^{2+}=(N.V)\ S_2O_3^{2-}$

روش کار:

۱. **تهیه محلول ید ۰/۱N:** ۲۵۰ ml محلول به غلظت تقریبی ۰/۱ N از ید ($M_w\ I_2$=253.81 g) تهیه نمایید.

۲. **استاندارد کردن محلول ید:** دقیقا" ۱۰ ml از محلول ید تهیه شده را به ارلن مناسب منتقل کنید و آن را توسط محلول تیوسولفات ۰/۱ N تا حصول رنگ زرد تیتر کنید. در این لحظه حدود ۲۰ قطره از شناساگر چسب نشاسته اضافه کنید که رنگ محلول آبی تند می گردد. تیتراسیون تا بیرنگ شدن رنگ سرمه ای ادامه دهید.

۳. **اندازه گیری مازادسنجی آسکوربیک اسید:** دقیقا" حدود ۱۰۰ mg از آسکوربیک اسید (m=176 g) را توزین کرده و درارلن مناسب در حدود ۲۰ ml آب مقطر حل کنید. حدود ۵ ml اسیدسولفوریک ۱۰٪ و دقیقا ۲۰ ml از محلول ید (استاندارد شده) بیفزایید. محلول را با تیوسولفات ۰/۱ N تا ظهور رنگ زرد روشن تیتر کنید. حدود ۲۰ قطره شناساگر چسب نشاسته افزوده و تیتراسیون را تا از بین رفتن رنگ سرمه ای ادامه دهید.

٤. **یدومتری Cu^{2+} :** دقیقا" ml ١٠ از محلول Cu^{2+} مجهول را به ارلن منتقل کنید (در صورت لزوم تنظیم pH بین ٦-٤ با افزودن اسید استیک ٦N). حدود g ٣-٢ از KI جامد افزوده و بمدت حدود min ١٥ در تاریکی قرار دهید. ید حاصل را با تیوسولفات N ٠/١ تا ظهور رنگ زرد روشن تیتر کنید. حدود ٢٠ قطره شناساگر چسب نشاسته افزوده و تیتراسیون را تا از بین رفتن رنگ سرمه ای ادامه دهید

سوالات:

١. میزان ید و پتاسیم یدید لازم جهت تهیه محلول ید N ٠/١ را محاسبه نمایید.(KI M=166 g)

٢. نرمالیته دقیق محلول ید را در آزمایش دوم حساب کنید.

٣. درصد خلوص آسکوربیک اسید را در آزمایش سوم حساب کنید.

٤. نرمالیته و مولاریته محلول مس را در آزمایش چهارم حساب کنید.

٥. روش استاندارد اندازه گیری آسکوربیک اسید را گزارش نمایید.

٦. در منابع علمی روشی اصلاح یافته برای اندازه گیری آسکوربیک اسید بکار می رود. آن را توضیح دهید.

٧. نقش یدید را در واکنش یدومتری مس با توجه به معلومات زیر با محاسبه نشان دهید:

$$E°_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 0.15\ V, \quad E°_{I3^{-}/I^{-}} = 0.56\ V, \quad Ksp\ CuI = 10^{-12}$$

٨. بنظر شما واکنش یدومتری را برای اندازه گیری کدام یون مهم دیگر می توان بکار برد؟ توضیح دهید.

٩. با مراجعه به منابع ٤ مورد از کاربرد تیتراسیونهای مربوط به ید را در اندازه گیری مواد (حداقل دو مورد آنها مواد داروئی باشد) یافته و گزارش کنید.

جلسه یازدهم

تیتراسیونهای رسوبی: تهیه و استاندارد کردن محلول نیترات نقره، کاربرد در اندازه گیری کلرورسدیم بروش موهر در انواع آبها و نرمال سالین

در تیتراسیونهای رسوبی از یک معرف برای ایجاد رسوب (ترکیب کم محلول) با آنالیت استفاده می شود:

$$M^+ + X^- \Leftrightarrow MX(s),\ \ Ksp = [M^+][X^-]$$

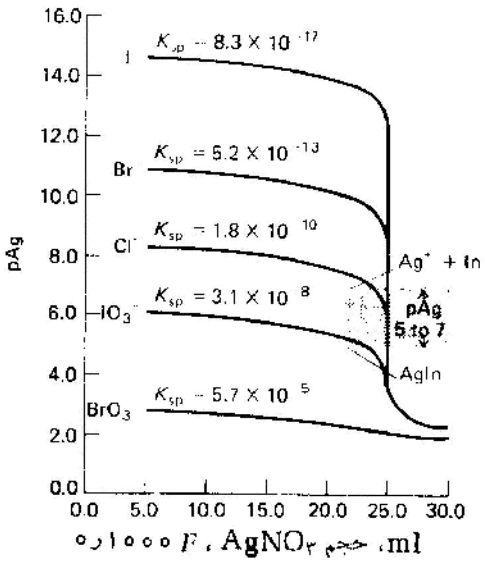
برای مقایسه قابلیت انحلال رسوباتی که از نوع یکسان هستند (مثل هالیدهای نقره) می توان از Ksp آنها استفاده کرد. هر چه Ksp کوچکتر باشد رسوب کم محلولتر است. اما اگر نوع آنها مختلف باشد، بایستی S (حلالیت مولار) رسوبها را حساب کرده و از طریق آن مقایسه نمود.

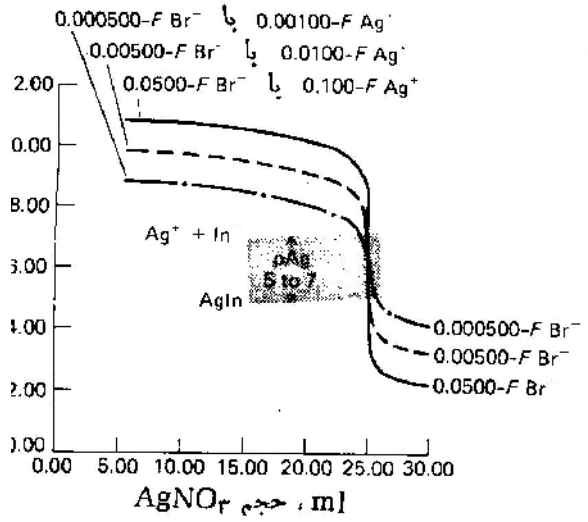
$$Ag_2CrO_4 \rightarrow 2Ag^+ + CrO_4^{2-} \quad Ksp = (2s)^2(s) \rightarrow 4S^3 = 1.1\times10^{-12} \rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{Ksp}{4}} = 6.5\times10^{-5}M$$

$$AgCl \rightarrow Ag^+ + Cl^- \quad Ksp = S^2 \rightarrow S = \sqrt{Ksp} = \sqrt{1.78\times10^{-10}} = 1.33\times10^{-5}M$$

نیروی یونی از طریق اثر بر یونهای رسوب می تواند بر حلالیت رسوب اثر گذارد. یون مشترک با رسوب نیز بر حلالیت آن اثر گذاشته و حلالیت آن را کاهش می دهد. اثر H^+ بر بنیان بازی رسوب می تواند بر طبق اصل لوشاتلیه حلالیت آن را افزایش دهد: $AB \rightarrow A^- + B^-, A^- + H^+ \rightarrow AH$

تیتراسیونهای رسوبی بر اساس تشکیل یک ترکیب کم محلول استوارند. عواملی که بر میزان جهش در نقطه تعادل موثرند شامل غلظت واکنشگرها و کمی بودن واکنش تیتراسیون می باشند. هر چه غلظت واکنشگرها بیشتر باشد و هر چه حلالیت رسوب حاصله کمتر باشد (S کوچکتر) واکنش تیتراسیون کاملتر بوده و تغییرات pM در نقطه هم ارزی بیشتر است. اثر ایندو عامل عبارتست از:





تشخیص نقطه پایانی به یکی از روشهای زیر مقدور است:

۱. روش موهر ۲. روش ولهارد ۳. روش فاجانز

۱. روش موهر: اساس آن بر تشکیل رسوب ثانوی با رنگ مشخص استوار است و برای تعیین Br^- , Cl^- با Ag^+ بکار می رود. مقدار کمی از CrO_4^{2-} به عنوان شناساگر اضافه می شود و نقطه پایانی با ظهور رنگ قرمز آجری Ag_2CrO_4 مشخص می شود.

واکنش تیتراسیون: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$

واکنش تشخیص نقطه پایان: $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$

نکته مهم در این تیتراسیون تنظیم pH محلول است. چون در pH های بالا نقره هیدرولیز می شود:

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow 2AgOH \rightarrow Ag_2O_\downarrow + H_2O$$

در محیط اسیدی نیز CrO_4^{2-} به $Cr_2O_7^{2-}$ تبدیل می شود. نتیجه آن کاهش غلظت CrO_4^{2-} در محلول است بنابراین به غلظت Ag^+ بیشتری برای واکنش با شناساگر نیاز است (ایجادخطای افزونی).

$$Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \Leftrightarrow 2HCrO_4^- \Leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

لذا تیتراسیون در محیط خنثی یا تقریبا خنثی (pH=7-10) انجام می پذیرد. افزایش $NaHCO_3$، بوراکس یا کلسیم کربنات این pH را تامین می کند.

روش کار:

۱. **تهیه ۲۵۰ ml محلول سدیم کلرید ۰/۱ M** .

۲. **استاندارد کردن محلول نیترات نقره (بروش موهر):** دقیقا" ۱۰ ml از محلول NaCl تهیه شده (۰/۱ M) را به ارلن مناسب منتقل کنید. با افزودن بیکربنات سدیم جامد pH را در حدود ۸ تثبیت کنید. ٤-۳ قطره شناساگر کرومات افزوده و محلول را با ($AgNO_3$(≈0.1M تا ظهور رنگ قرمز آجری تیتر کنید.

۳. **اندازه گیری کلرید در نمونه مجهول (بروش موهر):** دقیقا" ۱۰ ml از محلول NaCl مجهول را به ارلن مناسب منتقل کنید. بعد از تثبیت pH و افزودن شناساگر محلول را با $AgNO_3$ تا ظهور رنگ قرمز آجری تیتر کنید.

٤. **اندازه گیری درصد کلرید در نرمال سالین:** دقیقا" ۵ ml از محلول نرمال سالین را به ارلن مناسب منتقل کنید و تا حدود ۲۰ ml رقیق کنید. بعد از تثبیت pH و افزودن شناساگر محلول را با $AgNO_3$ تا ظهور رنگ قرمز آجری تیتر کنید.

سوالات:

۱. محاسبات مربوط به تهیه محلول سدیم کلرید ۰/۱ M را انجام دهید.

۲. غلظت مولار محلول نیترات نقره را در آزمایش دوم حساب نمایید.

۳. غلظت محلول کلرید را بر حسب مولار و ppm در آزمایش سوم حساب نمایید.

٤. غلظت و درصد NaCl را در محلول نرمال سالین در آزمایش چهارم حساب نمایید.

جلسه یازدهم

کاربرد تیتراسیونهای رسوبی در اندازه گیری کلرورسدیم بروش ولهارد

روش ولهارد

بر اساس تشکیل کمپلکس رنگی استوار بوده و برای اندازه گیری Br^- , Cl^- و I^- بـا Ag^+ در محـیط اسـیدی بکار می رود. در این روش مقدار اضافی $AgNO_3$ به محلول هالید اضافه شده و مازاد Ag^+ بروش تیتراسیون معکوس با محلول استاندارد SCN^- اندازه گیری می شود. بعنوان شناساگر از Fe^+ استفاده می شود.

واکنش تیتراسیون: $Ag^+ + SCN^- \Leftrightarrow AgSCN_{\downarrow}$

واکنش تشخیص نقطه پایان: $Fe^{3+} + SCN^- \Leftrightarrow [FeSCN]^{2+}$

عیب روش جایگزینی SCN^- با Cl^- رسوب و ایجاد خطای افزونی است:

$$AgCl_{\downarrow} + SCN^- \Leftrightarrow AgSCN_{\downarrow} + Cl^-$$

برای رفع این عیب می توان:

i) استفاده از حداکثر غلظت مجاز شناساگر.

ii) صاف کردن رسوب و تیتر حجم معینی از محلول زیر صافی، که زمان تجزیه را افزایش می دهد.

iii) استفاده از روش تکامل یافته کالدول و مویر که شامل پوشش سطح رسوب بـا نیتروبنـزن اسـت کـه رسوب از محلول دور نگهداشته می شود.

تیتراسیون بایستی در محیط اسیدی قوی جهت جلوگیری از هیدرولیز Fe^{3+} انجـام گیـرد. در ضـمن یونهـائی نظیر کربنات، اگزالات و آرسنات مزاحم نیستند زیرا رسوب آنها با Ag^+ در محیط اسیدی پایدار نیست.

روش روش فاجانز یا شناساگرهای جذب سطحی

شناساگر های جذب سطحی ترکیبات آلی اند که در طی یک تیتراسیون بر روی سطح رسوب تشکیل شده جذب یا واجذب می شوند. در حالت ایده ال این عمل در نزدیکی نقطه تعادل رخ می دهد. این مواد شامل رنگ های اسیدی مثل فلوئورسیئن یا رنگ های بازی مثل سری ردامین می باشند. لازمه کاربرد موفقیت آمیز یک شناساگر جذب سطحی بقرار زیر است:

a. رسوب کلوئیدی باشد.

b. رسوب یونهای خود را بشدت جذب سطحی کند.

c. رسوب دارای بار سطحی، شناساگر را جذب کند.

d. تنظیم pH محلول برای تثبیت شکل فعال شناساگر ضروری است.

مثلا" در تیتراسیون Ag^+ با Cl^- آنیون فلوئورسینات (f^-) که بعنوان شناساگر بکار می رود، جذب سطح رسوب نمی شود چون رسوب AgCl بعلت جذب سطحی کلرید دارای بار منفی است. اما پس از گذشتن از نقطه هم ارزی ذرات رسوب در اثر جذب شدید یونهای اضافی نقره دارای بار مثبت می شوند. تحت چنین شرایطی یونهای f^- جذب سطح رسوب شده و نتیجه نهائی ظهور رنگ قرمز رسوب فلوئورسینات نقره می باشد و این یک فرایند جذب سطحی است نه رسوب دادن. جذب سطحی یک فرایند برگشت پذیر است و در اثر تیتراسیون معکوس بایون Cl^- رنگ از بین می برد (بعلت دفع سطحی).

روش کار:

۱. **اندازه گیری کلرید در نمونه مجهول بروش ولهارد:** دقیقا" ml ۵ از محلول کلرید مجهول را به ارلن مناسب منتقل کنید. حدود ml ۵ اسید نیتریک N ٦ و ml ۱۵ نیترات نقره M ۰/۱ اضافه کنید. خوب هم بزنید تا رسوب لخته شود. رسوب را به کمک کاغذ صافی و قیف صاف کنید. رسوب موجود بر روی کاغذ صافی را با ml ۱۰ اسید نیتریک ۱:۱۰۰ شستشو دهید. بر روی محلول زیر صافی حدود ml ۱ محلول شناساگر آهن (III) بریزید و نقره مازاد را با تیوسیانات M ۰/۱ تا ظهور رنگ سرخ مایل به قهوه ای تیتر کنید.

۲. **اندازه گیری کلرید در نرمال سالین بروش ولهارد:** دقیقا" ml ۵ از نرمال سالین را به ارلن مناسب منتقل کنید. حدود ml ۵ اسید نیتریک N ٦ و ml ۱۵ نیترات نقره M ۰/۱ اضافه کنید. پس از ایجاد رسوب، صاف کردن و شستشوی آن بروش فوق، بر روی محلول زیر صافی حدود ml ۱ محلول شناساگر آهن (III) بریزید و نقره مازاد را با تیوسیانات M ۰/۱ تا ظهور رنگ سرخ مایل به قهوه ای تیتر کنید.

سوالات:

۱. غلظت کلرید را در نمونه مجهول بر حسب مولار محاسبه نمایید.

۲. غلظت و درصد NaCl را در محلول نرمال سالین در آزمایش دوم حساب نمایید.

جلسه سیزدهم

(تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس)

تهیه محلول EDTA و استاندارد کردن آن، کاربرد در اندازه گیری کلسیم و منیزیم در مخلوط آنها

واکنش کمپلکس سازی با یون فلزی شامل جایگزینی یک یا چند مولکول حلال کئوردینه شده به یون فلز با سایر گروههای هسته دوست است. گروههای متصل به یون مرکزی به لیگند (L) موسوم اند.

واکنش در محلول آبی: $M(H_2O)_n + L \Leftrightarrow M(H_2O)_{n-1}L + H_2O$

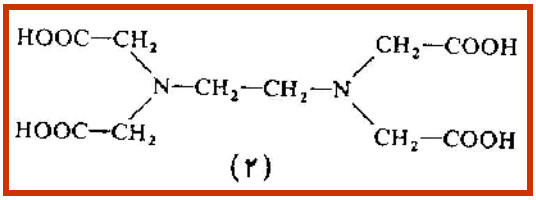
L= لیگند (مولکول خنثی یا یون باردار)، n= عدد کئوردیناسیون یون فلزی

روشهای تیتراسیونی که بر مبنای تشکیل کمپلکس قرار دارند بنام روشهای کمپلکسومتری (شلاتومتری یا پیچیده سنجی) موسومند و همانگونه که از واکنش فوق برمی آید این روشها بیشتر برای اندازه گیری کاتیونهای فلزی (در نمونه های مختلف آب، آلیاژ، خاک) اهمیت دارند گرچه می توانند برای تجزیه برخی از لیگندها و بطور غیر مستقیم برخی از آنیونها نیز سودمند باشند.

در تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس لیگاندهای چند دندانه (کی لیت ساز) که با یون فلزی به نسبت پایین تری ترکیب می شوند ارجحیت دارند چون واکنش تک مرحله ای بوده و K_f بالاست. یکی از مشهورترین این لیگندها EDTA است که لیگند ٦ دندانه بوده و حداقل با ٦٠ کاتیون واکنش می دهد. EDTA در آب نامحلول است و اغلب از نمک دی سدیک ($Na_2H_2Y.2H_2O$) آن برای تهیه محلول استفاده می شود.

EDTA = اتیلن دی آمین تترا استیک اسید

اسید چهار ظرفیتی: H_4Y



(۲)

واکنش اصلی در تیتراسیون کمپلکومتری با EDTA:

$$H_2Y^{2-} + M^{n+} \Leftrightarrow MY^{(n-4)-} + 2H^+ \ , \ Y^{4-} + M^{n+} \Leftrightarrow MY^{(n-4)-} \qquad K_f$$

نکات مهم در استفاده از EDTA بعنوان تیتران:

۱) ایجاد کمپلکس ۱:۱ با یونهای فلزی صرفنظر از بارشان

۲) پایداری زیاد کمپلکس حاصله

۳) واکنش با تعداد زیادی از کاتیونهای فلزی

در تیتراسیون یک کاتیون با EDTA و بطور کلی در کمپلکومتری بایستی شرایط زیر فراهم گردد:

۱) شرط ترمودینامیکی $K'_f \geq 10^7$: با مراجعه به جداول انتخاب لیگندی که این شرط برقرار باشد.

۲) شرط سی نتیکی: واکنش سریع و آنی باشد.

۳) روش تخشیص نقطه پایان موجود باشد.

بعد از بررسی کیفی و تامین این سه شرط، pH محلول نبز بتوسط تامپون بایستی تنظیم شود.

در متداولترین روش کار از شناساگرهای یون فلز (که به شناساگرهای pM موسومند) استفاده می شود که خود قادرند با یون فلز کمپلکس رنگی تشکیل دهند. این شناساگر ها تقریبا" حالت اختصاصی دارند. کمپلکس فلز- شناساگر بایستی دارای پایداری کافی (اما کمتر از فلز-لیگند) باشد و رنگ آن متفاوت از رنگ شناساگر آزاد می باشد. شناساگر بایستی به یون فلزی حساس باشد و همه مقتضیات فوق در گستره ای از pH که تیتراسیون انجام می شود، تحقق یابند.

در این آزمایش تیتراسیون کمپلکسومتری با EDTA برای اندازه گیری Ca و Mg به تنهائی و نیز اندازه گیری Ca و Mg در مخلوط آنها بکار می رود. اندازه گیری Mg با EDTA بایستی در pH برابر ۱۰ (بدلیل پایداری کمپلکس حاصله) و در حضور شناساگر سیاه اریوکروم T صورت گیرد. برای اندازه گیری Ca نمی توان از شناساگر فوق استفاده نمود چون Ca کمپلکس زیاد پایداری با آن تشکیل نمی دهد لذا

تیتراسیون بایستی در محیط قلیائی شده با سود (۳ N) و در حضور شناساگر کالکون انجام گیرد گرچه تشخیص نقطه پایان در این روش نیز تا حدی مشکل است.

اما برای اندازه گیری Ca و Mg در مخلوط آنها با توجه به اینکه EDTA کمپلکس پایدارتری با کلسیم می دهد (pK_c MgY^{2-}=8.79, CaY^{2-}=10.69) ، بنابراین ابتدا کلسیم و سپس منیزیم تیتر خواهد شد. بنابراین با انتخاب شناساگری که با منیزیم واکنش دهد (سیاه اریو کروم T که کمپلکس پایدارتری با منیزیم تشکیل می دهد تا کلسیم)، می توان مجموع دو کاتیون را با EDTA اندازه گرفت وحجم مصرفی برای مجموع آنها بدست می آید (V_1). برای اندازه گیری کلسیم به تنهائی ابتدا با افزودن سود (۳ N) منیزیم در محلول استتار شده و سپس کلسیم در حضور شناساگر اختصاصی (کالکون) اندازه گیری می گردد (V_2). حال با توجه به روابط زیر می توان غلظت هر کدام از کلسیم و منیزیم را در مخلوط بدست آورد:

V_2= حجم مصرفی برای تیتراسیون کلسیم $\leftarrow (M.V)_{EDTA} = (M.V)_{Ca}$

V_1-V_2= حجم مصرفی برای تیتراسیون منیزیم $\leftarrow (M.V)_{EDTA} = (M.V)_{Mg}$

روش کار:

۱. **استاندارد کردن EDTA با محلول استاندارد Zn^{2+} سولفات:** دقیقا" ۱۰ ml محلول سنجیده Zn^{2+} (۰/۰۱ M) را به ارلن مناسب انتقال داده و حدود ۱۰ ml تامپون آمونیاکال (pH=10) و نیز با نوک اسپاتول از شناساگر سیاه اریو کروم به محلول اضافه کنید. محلول را با EDTA از بورت تا تغییر رنگ از بنفش به آبی تیتر کنید.

۲. **اندازه گیری Ca^{2+} با محلول استاندارد EDTA :** دقیقا" ۱۰ ml از محلول مجهول Ca^{2+} را به ارلن مناسب انتقال داده و حدود ۳ ml محلول سود (۳ N) اضافه کنید. مدتی صبر کنید تا رسوب

ایجاد گردد. حال با نوک اسپاتول از شناساگر کالکون به محلول اضافه کنید. محلول را با EDTA از بورت تا شکستن رنگ بنفش به آبی تیتر کنید.

۳. **اندازه گیری Mg^{2+} با محلول استاندارد** EDTA: دقیقا" ۱۰ ml از محلول مجهول Mg^{2+} را به ارلن مناسب انتقال داده و حدود ۱۰ ml تامپون آمونیاکال (pH=10) و نیز با نوک اسپاتول از شناساگر سیاه اریو کروم به محلول اضافه کنید. محلول را با EDTA از بورت تا تغییر رنگ از بنفش به آبی تیتر کنید.

۴. **اندازه گیری Ca و Mg در مخلوط آنها:**

۴- الف. دقیقا" ۱۰ ml از مخلوط را به ارلن مناسب انتقال داده و حدود ۳ ml محلول سود (۳ N) و نیز با نوک اسپاتول از شناساگر کالکون به محلول اضافه کنید. محلول را با EDTA از بورت تا شکستن رنگ بنفش به آبی تیتر کنید.

۴- ب. دقیقا" ۱۰ ml از مخلوط را به ارلن مناسب انتقال داده و حدود ۱۰ ml تامپون آمونیاکال (pH=10) و نیز با نوک اسپاتول از شناساگر سیاه اریو کروم به محلول اضافه کنید. محلول را با EDTA از بورت تا تغییر رنگ از بنفش به آبی تیتر کنید.

سوالات:

۱. مولاریته EDTA را در آزمایش اول بدست آورید.

۲. مولاریته Ca^{2+} را در آزمایش دوم بدست آورید.

۳. مولاریته Mg^{2+} را در آزمایش سوم بدست آورید.

٤. مولاریته Ca^{2+} و Mg^{2+} را در آزمایش چهارم بدست آورید.

۵. اندازه گیری Ca با روش اشاره شده در این آزمایش می تواند تا حدی دارای خطا باشد. با مراجعه به منابع علمی روش مناسب تیتراسیون کمپلکسومتری Ca را پیدا کرده و گزارش نمایید.

جلسه چهاردهم

اندازه گیری آنتی اسیدهای کربنات کلسیم و شیر منیزی بروش تیتراسیون کمپلکسومتری

آنتی اسیدها

کلسیم کربنات: کلسیم کربنات بعنوان آنتی اسید بمدت بیش از ۲۰۰۰ سال بکار برده شده است. کربنات کلسیم سریع عمل کرده و اسیدها را بمدت زمان نسبتا" طولانی خنثی می کند. در ضمن منبع ارزانی برای کلسیم می باشد بطوریکه میزان آن از حدود ۵۰۰ تا mg ۱۰۰۰ بازای دوز/قرص متغیر است. بعلت فشارات اخیر بر افزایش کلسیم به غذای روزانه، کلسیم کربنات به فرمولاسیون بسیاری از آنتی اسیدها اضافه شده است بطوریکه می توان ادعا نمود که آنها منبع کلسیم تغذیه ای می باشند.

هیدروکسیدهای منیزیم و آلومینیم: اعتقاد بر این استکه آنتی اسید هائی که حاوی هیدروکسیدهای منیزیم و آلومینیم اند، ایده ال می باشند. آلومینیم هیدروکسید به آهستگی در معده حل شده و تدریجی عمل می کند اما تسکین طولانی مدتی فراهم می نماید. یونهای سه ظرفیتی مثل آلومینیم به ایجاد یبوست تمایل دارند. منیزیم هیدروکسید (و یا منیزیم کربنات) بسرعت حل شده و اسیدها را بطور موثری خنثی می نماید. یونهای دو ظرفیتی تمایل به اثر ملین دارند. بعضی از آنتی اسیدها حاوی آلومینیم هیدروکسید و برخی دیگر حاوی مینیزیم هیدروکسید می باشند. آنتی اسیدهائی که حاوی هر دوی هیدروکسید منیزیم و آلومینیم اند، بایستی تسکین سریع، طولانی مدت با خطر کمتر اسهال و یبوست فراهم نمایند. اخیرا" بدین نکته توجه شده که استفاده مزمن آنتی اسیدهای حاوی آلومینیم ممکن است استخوانها را بر اثر تهی کردن فسفر و کلسیم بدن پوک و ضعیف نماید.

در این آزمایش اندازه گیری دو آنتی اسید یعنی کربنات کلسیم در قرص آن و هیدروکسید منیزیم در سوسپانسیون خوراکی آن (Milk of magnesia) بروش کمپلکسومتری مورد بررسی قرار می گیرد.

برای اندازه گیری کربنات کلسیم در قرص آن ابتدا میزان مشخصی از قرص پودر شده در اسید (HCl) حل می گردد و بصورت ملایم حرارت داده می شود تا CO_2 خارج گردد. سپس بر روی آن سود اضافه شده و مدتی صبر می شود تا رسوب تشکیل گردد. شناساگر هیدروکسی نفتول بلو به محلول اضافه شده و تا تغییر رنگ از زرشکی به آبی تیره با EDTA تیتر می گردد. برای اندازه گیری هیدروکسید منیزیم در سوسپانسیون خوراکی آن میزان مشخصی از سوسپانسیون در HCl حل می گردد. بعد از خنثی کردن اسید محلول تا حد خنثی، تامپون آمونیاکال (pH=10) و شناساگر سیاه اریو کروم اضافه شده و تا تغییر رنگ از بنفش به آبی تیره با EDTA تیتر می گردد.

روش کار:

۱. **اندازه گیری منیزیم در** Milk of Magenesia **:** دقیقا ml ۲ از سوسپانسیون را به بالن ۲۵۰ml منتقل کرده و با افزودن حدود ml ۳۰ از HCl (3N) حل کنید و به حجم برسانید. اگر لازم باشد محلول را صاف کنید. ml ۲۵ از محلول صاف شده را به ارلن مناسب منتقل کرده و حدود ml ۷۵ آب مقطر اضافه کنید و با افزودن سود N ۱، محلول را تا pH حدود ۷ خنثی کنید. حدود ml ۵ تامپون آمونیم کلرایدـ آمونیاک اضافه کرده و با نوک اسپاتول شناساگر سیاه اریوکروم T اضافه کنید. محلول را با EDTA ای (M ۰/۰۵) تا تغییر رنگ از بنفش به آبی تیتر نمائید.

۲. **اندازه گیری** Ca **در قرص های** Colcium Carbonate : ۱۰ قرص کربنات کلسیم را به دقت توزین کرده و وزن معادل یک قرص را به دست آورید. آنها را بخوبی پودر کرده دقیقا حدود g ۰/۱۳ از پودر را وزن کرده و به ظرف مناسب منتقل کنید. حدود ml ۱۰ آب مقطر اضافه کرده و

با افزودن قطره قطره HCl (3 N) نمونه را حل کنید و آن را بصورت ملایم تا حدود ۵ دقیقه حرارت دهید. محلول را خنک کرده و تا حجم حدود ۱۰۰ ml رقیق نمایید. حال حدود ۱۵-۱۰ ml از NaOH (1N) اضافه کرده و با نوک اسپاتول شناساگر هیدروکسی نفتول بلو اضافه کنید. محلول را با EDTA ای (۰/۰۵ M) تا حصول رنگ آبی تیره تیتر نمائید.

سوالات:

۱. واکنش کربنات کلسیم و هیدروکسید منیزیم را با HCl بنویسید.

۲. دلیل خنثی کردن pH محلول تا حدود ۷ در آزمایش اول قبل از افزودن بافر چیست؟

۳. در آزمایش اول غلظت Mg^{2+} را در محلول رقیق شده و نیز میلی گرم $Mg(OH)_2$ را بازای ۱ ml سوسپانسیون محاسبه و گزارش کنید. $Mg(OH)_2 \;\; M = 58.3g$

٤. در آزمایش دوم دلیل افزودن سود قبل از اندازه گیری نهائی نمونه چیست؟

۵. مقدار ماده موثره (میلی گرم کربنات کلسیم) را بازای هر قرص محاسبه و گزارش نمائید.

$CaCO_3 \;\; M = 100g$

٦. با مراجعه به منابع علمی و به نظر شما چند نوع روش تجزیه ای برای اندازه گیری کربنات کلسیم می توان ارائه کرد؟ هر کدام را بطور خلاصه توضیح دهید.

جلسه پانزدهم

تعیین مقدار کلراید بروش گراویمتری (Gravimetry)

تجزیه گراویمتری (وزن سنجی) عبارتست از جداسازی کامل جزء مورد نظر (آنالیت) از نمونه بوسیله عمل رسوبگیری (بشکل بسیار خالص یا بشکل یک ترکیب) و توزین رسوب (precipitate) حاصله.

معمولا" آنالیز گراویمتری شامل مراحل زیر است:

۱. خشک کردن و سپس توزین دقیق نمونه هائی که ماده مورد نظر آن بایستی آنالیز شود.

۲. انحلال نمونه.

۳. ترسیب (precipitating) جزء مورد نظر بتوسط یک معرف مناسب بشکل ماده ای با ترکیب معلوم.

٤. جداسازی رسوب بوسیله صاف کردن.

۵. شستشوی رسوب تا آلودگی های آن را رفع نماید.

٦. خشک کردن رسوب تا یک وزن ثابت (برای بدست آوردن شکلی با ترکیب معلوم که بلحاظ تجزیه ای قابل توزین باشد).

۷. محاسبه درصد جزء مورد نظر از روی جرم نمونه و رسوب.

بمنظور یک تجزیه وزن سنجی موفق:

۱. بایستی ماده بطور کامل از باقی محلول جدا شود و برای این منظور بایستی رسوباتی با انحلال خیلی کم انتخاب گردند و مقدار مازادی از معرف رسوب دهنده اضافه گردد.

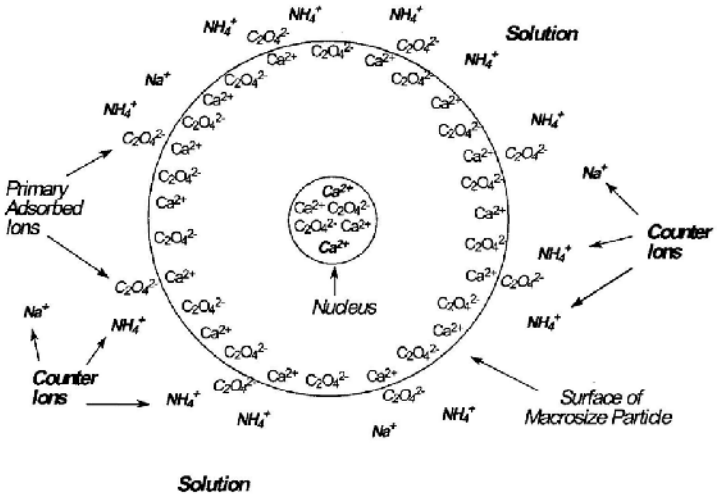
۲. ماده توزین شده بایستی یک ماده خالص با ترکیب شیمیائی معلوم باشد.

۳. رسوب به آسانی صاف گردد.

مکانیسم ترسیب شامل:

۱. هسته زائی *(Nucleation)*: چندین یون رسوب گرد هم می آیند تا ذارتی به ابعاد میکرو موسوم به هسته را تشکیل دهند.

۲. رشد *(Growth)*: ذره با اضافه شدن یونهای رسوب رشد می کند تا سیستم به حالت تعادل برسد.



یونهای جذب سطحی شده اولیه یونهائی از رسوب اند که بر سطح ذره به ابعاد ماکرو جذب می شوند. و در نتیجه این عمل سطح ذره باردار می شود. یونهای با بار مخالف به ناحیه ای از محلول که این ذره را احاطه می کند، جذب می شوند. این یونها به یونهای مخالف (متقابل) =*counter ions* موسومند.

در شکل فوق مکانیسم تشکیل رسوب برای رسوب اگزالات کلسیم نشان داده شده است.

در این آزمایش آنالیز یون کلراید بروش گراویمتری مورد بررسی قرار می گیرد. کلراید بطور کامل از محلول با افزودن یون نقره رسوب داده می شود: $Ag^+(aq)+Cl^-(aq)\rightarrow AgCl(s)$

نقره کلراید بسیار نا محلول است (تقریبا" حدود ۰/۰۰۰۱ گرم AgCl در ۱۰۰ ml آب در ۲۰ °C) بنابراین افزودن نقره نیترات به محلول آبی حاوی کلراید بطور کامل AgCl را رسوب می دهد. رسوب بر روی فیلتر کاغذی صاف شده وخشک می شود. ازتوزین AgCl وزن کلراید در نمونه اولیه بدست می آید.

روش کار:

۱. **خشک کردن نمونه:** نمونه مورد آنالیز را بمدت حدود ۱ ساعت در ۱۱۰ ° C خشک نمایید.

۲. **توزین و انحلال نمونه:** حدود ۰/۱۵ g از نمونه را بدقت توزین نموده و به بشر ٤۰۰ ml منتقل نمایید. آن را با افزودن حدود ۱۰۰ ml آب مقطر و ۱ ml از HNO_3 غلیظ حل نمایید.

۳. **گراویمتری نمونه:** بوسیله بورت حدود ۱۵ ml از ($AgNO_3$ (۰/۲ M افزوده و محلول را با میله شیشه ای بهم بزنید. محلول را به آرامی تا حد جوش حرارت دهید و برای مدت حدود ۱۵ min ساکن قرار دهید تا AgCl رسوب و لخته شود. برای اطمینان از کامل شدن ترسیب، قطره قطره از $AgNO_3$ بر روی محلول شفاف روی رسوب اضافه کنید. اگر محلول کدر شد (ایجاد رسوب جدید) به ریختن $AgNO_3$ ادامه دهید و اگر محلول شفاف باقی ماند حدود ۲ ml از $AgNO_3$ بطور مازاد اضافه کنید. سر بشر را با پارا فیلم بسته و حدود ۱۵ min دقیقه در تاریکی قرار دهید. یک عدد کاغذ صافی را بمدت حدود ۱ ساعت در اون خشک نموده، سپس در دسیکاتور سرد کرده و توزین نمایید. رسوب را بتوسط قیف و کاغذ صافی فوق فیلتر نمایید. رسوب را ٤-۳ بار با حدود ۱۰ ml از محلول شستشوی HNO_3 (۱ ml از HNO_3 غلیظ در ۵۰۰ ml آب مقطر) شستشو دهید (توجه: در این مرحله می توانید جهت اطمینان از ترسیب کامل کلراید، محلول خروجی از زیر صافی را در لوله آزمایش جمع نموده و بدان چند قطره از $AgNO_3$ اضافه نمایید. اگر محلول شفاف باقی ماند، همه کلراید رسوب داده شده است). باقی مانده رسوب در بشر را توسط میله شیشه ای و محلول شستشو به روی قیف منتقل و صاف نمایید. جهت اطمینان از شستشوی Ag^+ می توانید آخرین قطرات زیر صافی را در لوله آزمایش جمع نموده و بدان چند قطره از HCl اضافه نمایید. اگر محلول شفاف باقی ماند، همه نقره شسته شده است. در نهایت کاغذ صافی را بمدت حدود ۲-۱ ساعت در °C ۱٤۰-۱۲۰ خشک نمایید. آن را در دسیکاتور سرد نموده و توزین نمایید.

سوالات:

۱. با توجه به معادله واکنش شیمیائی انجام شده، درصد کلراید و نیز درصد NaCl را در نمونه بدست آورید. (M AgCl=143.32g, NaCl=58.44, Cl^-=35.45g)
۲. چرا رسوب AgCl را نمی توان با آب مقطر تنها شستشو داد؟
۳. چرا رسوب AgCl بایستی از نور محافظت گردد؟
٤. با مراجعه به منابع علمی روش دقیق تر آزمایش فوق را بدست آورده و فرق آن را با کار حاضر برشمارید.

جلسه شانزدهم

تعیین مقدار سولفات بروش گراویمتری

معمولا" دو روش برای اندازه گیری یک ماده در یک نمونه بروش گراویمتری وجود دارد:

۱. ماده موجود در نمونه (شامل عنصر، یون یا ترکیب) بطور شیمیائی و در مقدار استوکیومتری معلوم با ماده دیگر وارد واکنش می شود. میزان محصول برای تعیین مقدار ماده مورد اندازه گیری بکار می رود.

۲. ماده موجود در نمونه به ترکیب دیگری با فرمول مشخص تبدیل می شود. میزان ترکیب بدست آمده برای تعیین مقدار ماده مورد تجزیه بکار می رود.

مثالی از این متدها اندازه گیری ساخارین در یک نمونه می باشد که از طریق اندازه گیری گوگرد آن صورت می پذیرد:

$C_7H_5NO_3S$ (s) + Compound to convert sulfur to sulfate → Na_2SO_4 (aq) + other products (method 1)

سپس یون سولفات بتوسط $BaCl_2$ ، بصورت باریم سولفات رسوب داده می شود:

Na_2SO_4 (aq) + $BaCl_2$ (aq) → $BaSO_4$ (s) + 2 NaCl (aq) (method 2)

روابط زیر بین ماده نهائی توزین شده و ماده اولیه می تواند برقرار گردد:

mass $BaSO_4$ → moles $BaSO_4$ → moles SO_4^{2-} → moles S → moles Saccharin → mass Saccharin

در این آزمایش تنها متد دوم برای اندازه گیری سولفات در یک نمونه مورد استفاده قرار می گیرد. محلول حاوی میزان نامشخصی از نمک سولفات محلول با محلول حاوی میزان معلومی از $BaCl_2$ مخلوط می گردد که منجر به تشکیل باریم سولفات نامحلول می گردد. باریم سولفات بتوسط صافی کاغذی فیلتر شده و سپس کاغذ صافی بر روی کروزه مناسب می سوزد. وزن باریم سولفات تعیین شده و از آنجا درصد سولفات در نمونه تعیین می شود.

روش کار:

۱. **شستن و خشک کردن کروزه:** کروزه مناسب با آب مقطر شسته شده و بر روی یک مثلث نسوز قرار گرفته و تحت شعله ملایم خشک می گردد. بعد از اینکه کروزه داغ شد، آن را بر روی شعله داغ بمدت ۱۰ گرم کنید تا ته آن سرخ شود بدین ترتیب آب جذب شده به کروزه حذف می گردد. اجازه دهید تا کروزه بطور کامل تا دمای اطاق خنک شود. با استفاده از پنس یا گیره مناسب آن را به محل ترازو انتقال داده و بدقت توزین نمایید.

۲. **توزین وانحلال نمونه:** حدود ۰/٤ g از نمونه را بدقت توزین نموده و به بشر ٤۰۰ ml منتقل نمایید. آن را با افزودن حدود ۱۰۰ ml آب مقطر و ۱ ml از (٦ M) HCl حل نمایید.

۳. **گراویمتری نمونه:** با استفاده از بورت حدود ۱۷ ml از (۰/۲ M) $BaCl_2$ به محلول افزوده و آن را با میله شیشه ای بهم بزنید. محلول را به آرامی تا حد جوش بمدت حدود ۱۵ min حرارت دهید و اجازه ندهید تا محلول بشدت بجوشد. سپس اجازه دهید تا جامد بطور کامل در ته بشر ته نشین شود. محلول را بتوسط کاغذ صافی بدون خاکستر صاف نمایید و بشر را چندین بار با بخش های کوچک آب مقطر داغ شسته و صاف نمایید (توجه: می توانید خروجی زیر کاغذ صافی را در لوله آزمایش جمع نموده و حذف کلراید را در آن با افزودن محلول نقره نیترات بررسی نمایید). بدقت کاغذ صافی حاوی رسوب را بر روی کروزه منتقل نمایید و بر روی شعله ابتدا به آرامی حرارت دهید تا کروزه خشک شود و کاغذ صافی شروع بسوختن نماید. سپس حرارت را بتدریج زیاد نمایید تا تمامی کاغذ بسوزد و باریم سولفات را بر جای گذارد و چند دقیقه به حرارت ادامه دهید. حال اجازه دهید تا کروزه تا دمای اطاق سرد شده و آن را با استفاده از پنس یا گیره مناسب به محل ترازو انتقال داده و دوباره بدقت توزین نمایید.

سوالات:

۱. با توجه به معادله واکنش شیمیائی انجام شده، درصد سولفات و نیز درصد سدیم سولفات را در نمونه بدست آورید. ($M\ Na_2SO_4=142.02$, $Ba=137.33$, $SO_4^{2-}=96.06$, $BaSO_4=233.4g$)

۲. اگر بجای Na_2SO_4 محلول اولیه حاوی K_2SO_4 و یا $(NH_4)_2SO_4$ باشد درصد آنها را در نمونه بدست آورید.

۳. چرا برای توزین کروزه بایستی از پنس یا گیره مناسب برای انتقال آن به محل ترازو استفاده نمود و با دست کروزه را لمس نبایستی کرد؟

٤. چرا برای شستشوی رسوب $BaSO_4$ بایستی از آب مقطر داغ استفاده نمود؟

۵. با مراجعه به منابع علمی حداقل دو مورد از کاربردهای روش گراویمتری در اندازه گیری مواد داروئی را بدست آورده و روش کار آنها را بطور خلاصه شرح دهید.