

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اصفهان  
گروه شیمی

# دستور کار آزمایشگاه شیمی تجزیه ۱

گردآوری و تنظیم:  
دکتر اکبر ملک پور و مریم شیروانی

شهریور ۱۳۹۱

## فهرست مطالب

شماره صفحه

عنوان

نکته‌های ایمنی در آزمایشگاه

علائم ایمنی

آشنایی با برگه‌ی داده‌های ایمنی مواد (MSDS)

جدول توصیفی برچسب‌گذاری مخاطرات مواد شیمیایی R PHRASES

جدول توصیفی برچسب‌گذاری ایمنی مواد شیمیایی S PHRASES

تئوری آزمایش‌های شماره ۱ و ۲: تعیین مقدار آهن و سولفات به روش وزن‌سنجی ..... ۱

آزمایش شماره ۱: تعیین مقدار آهن به روش وزن‌سنجی ..... ۶

آزمایش شماره ۲: تعیین مقدار یون سولفات به طریق وزن‌سنجی ..... ۸

تئوری آزمایش‌های شماره ۳، ۴، ۵ و ۶: روش‌های تیتراسیون ..... ۱۰

آزمایش شماره ۳: تعیین مقدار اسید کلریدریک به روش تیتریمتری ..... ۱۴

آزمایش شماره ۴: تعیین سدیم کربنات به روش تیتریمتری ..... ۱۶

آزمایش شماره ۵: تعیین مقدار کلسیم کربنات به روش تیتراسیون برگشتی ..... ۱۸

- تئوری آزمایش شماره ۶: تیتراسیون های رسوبی..... ۲۲
- آزمایش شماره ۷: تعیین مقدار سدیم کلرید به روش مور (Mohr Method) ..... ۲۴
- آزمایش شماره ۸: تعیین مقدار مس به روش یدومتري ..... ۲۶
- تئوری آزمایش شماره ۷ و ۸: تیتراسیون های کمپلکسومتري ..... ۲۸
- آزمایش شماره ۹: تعیین مقدار سختی آب با استفاده از EDTA ..... ۳۱
- آزمایش شماره ۸: تعیین مقدار نیکل با استفاده از EDTA ..... ۳۳
- تئوری آزمایش شماره ۹: رزین های تبادل یونی..... ۳۵
- آزمایش شماره ۱۰: حذف سختی آب با استفاده از رزین های تبادل یونی..... ۴۱
- آزمایش شماره ۱۱: تعیین مقدار پتاسیم بروماید به روش ولهارد..... ۴۳
- آزمایش شماره ۱۲: تعیین مقدار کربنات و بی کربنات در یک مخلوط ..... ۴۳

## تعیین مقدار آهن و سولفات به روش وزن‌سنجی

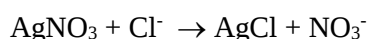
### • روش‌های تجزیه وزنی

تجزیه وزنی بر مبنای اندازه‌گیری وزن یک ماده با ترکیب معلوم که ارتباط شیمیایی با ماده مورد تجزیه دارد، استوار است. تجزیه وزنی ممکن است به روش‌های زیر صورت گیرد:

#### ۱- روش رسوب دادن

در این روش توسط اضافه کردن یک معرف، گونه موردنظر را از بقیه اجزاء به صورت رسوبی که ترکیب شیمیایی آن معلوم است جدا کرده و رسوب را پس از صاف کردن و انجام مراحل روش وزنی، در یک بوته چینی یا قیف شیشه‌ای صافی‌دار توزین نموده و سپس از روی وزن رسوب، درصد وزنی جزء مورد نظر محاسبه می‌شود.

به طور مثال برای اندازه‌گیری مقدار یون کلر در یک محلول یا در یک نمونه آب آشامیدنی به اندازه کافی نیترات نقره به حجم معلومی از نمونه اضافه شده، که در نتیجه واکنش زیر اتفاق می‌افتد:



رسوب  $\text{AgCl}$  که یک رسوب کم محلول است، صاف شده و پس از خشک شدن در اتو، توزین می‌شود، سپس می‌توان مقدار  $\text{Cl}^-$  را از روی وزن رسوب محاسبه کرد.

#### ۲- روش‌های تبخیری

در این روش اجسامی را که دارای اجزاء فراری مثل  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  هستند، حرارت داده و گاز حاصله را به وسیله یک جاذب مناسب جذب و اضافه وزن جاذب را محاسبه می‌کنند. ممکن است این وزن را به طور غیرمستقیم محاسبه نمود یعنی وزن جسم باقی‌مانده به دست آمده را از وزن اولیه جسم کم کرد. به طور مثال برای به دست آوردن رطوبت، مواد فرار و خاکستر از این روش استفاده می‌شود.

#### ۳- روش الکترولیتی

در این روش جزء موردنظر را توسط عبور دادن جریان الکتریسیته از محلول در کاتد و یا به ندرت در آنند رسوب داده و اضافه وزن الکترود را محاسبه می‌کنند. این روش یکی از روش‌های دستگاهی است و در آزمایشگاه شیمی تجزیه ۲ مورد عمل قرار می‌گیرد.

در تجزیه وزنی، روش اول یعنی طریقه رسوب دادن متداول‌تر است و تئوری‌های مربوط به تجزیه وزنی نیز اغلب در این باره است. مراحل تجزیه وزنی به این طریق عبارتند از:

اضافه کردن یک یا چند جسم شیمیایی به محلول نمونه جهت رسوب دادن جزء مورد نظر، صاف کردن رسوب، شستن رسوب جهت از بین بردن مواد محلول موجود در آن، خشک نمودن رسوب در درجه حرارت مناسب، سرد کردن آن در دسیکاتور به منظور رسیدن به درجه حرارت آزمایشگاه و بالاخره توزین و محاسبه.

### • شرایط یک رسوب گیری مناسب برای تجزیه وزنی

جهت اجرای صحیح یک تجزیه وزنی باید شرایط مناسبی برقرار باشد این شرایط عبارتند از:

#### ۱- واکنش تشکیل رسوب استوکیومتری باشد

یعنی معرف رسوب دهنده و جسم مورد تجزیه به نسبت وزنی معین و طبق فرمول شیمیایی معین با هم ترکیب شوند یا به عبارت دیگر واکنش کمی باشد. به عنوان مثال اگر رسوب توزین شده مخلوط نامشخصی از چند ماده باشد و به یک ماده شیمیایی تنها مربوط نباشد محاسبه و به دست آوردن مقدار جسم مورد نظر غیرممکن است.

#### ۲- پایدار بودن

یعنی وزن رسوب در شرایط آزمایش ثابت بماند. به طور مثال رسوب فرار یا قابل تجزیه نباشد و قابلیت ترکیب وزنی با اجزاء موجود در هوا و یا جذب آنها را نداشته باشد. در صورتی که رسوب به سرعت از هوا آب و یا دی اکسید کربن جذب کند، اکسید یا احیاء گردد، در دمای بالا تجزیه شود و .... نمی توان از روش تجزیه وزنی استفاده کرد. در صورتی که رسوب دارای این شرایط باشد، می توان با استفاده از معرف ها و عملیات مناسب آن را به رسوبی تبدیل کرد که دیگر این شرایط را نداشته باشد. مثلاً  $\text{CaO}$  به سرعت از هوا  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CO}_2$  جذب می کند، که مشکلاتی برای اندازه گیری ایجاد می شود. بنابراین می توان  $\text{CaO}$  را توسط عمل آوردن در یک بوته با اسید سولفوریک به  $\text{CaSO}_4$  تبدیل کرد، که یک رسوب کمی است.

#### ۳- خالص بودن و خوب صاف شدن

رسوب تشکیل شده باید به راحتی صاف گردد و از کاغذ صافی عبور نکند. بنابراین از رسوب های کلوئیدی که به سختی صاف می شوند بایستی حتی الامکان اجتناب شود.

### • معرف های رسوب دهنده

معرف های رسوب دهنده در روش های تجزیه وزنی را می توان به طور کلی به دو نوع معدنی و آلی تقسیم کرد:

#### ۱- معرف های رسوب دهنده معدنی

این مواد اجسام معدنی هستند که محلول آنها برای رسوب دادن یون های فلزی به کار می روند و عبارتند از: اسیدهای معدنی ضعیف یا قوی مانند  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  یا نمک های محلول آنها. هیدروژن سولفید

برای رسوب دادن بسیاری از یون‌های فلزی به صورت سولفیدی به کار می‌رود. اسید سولفوریک برای رسوب دادن یون باریم و اسید کلریدریک برای رسوب دادن یون نقره مصرف می‌شوند. هیدروکسیدهای محلول نیز نظیر سدیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید و آمونیاک برای رسوب دادن یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید آنها به کار می‌روند، بدیهی است که از یون‌های فلزی نیز می‌توان به عنوان عامل رسوب دهنده آنیون‌هایی که با آنها ترکیب نامحلول می‌دهند استفاده کرد. مثلاً یون  $\text{SO}_4^{2-}$  را می‌توان توسط محلول  $\text{BaCl}_2$  اندازه‌گیری کرد.

## ۲- معرف‌های رسوب دهنده آلی

استفاده از معرف‌های رسوب دهنده آلی در شیمی تجزیه فصل نوینی است. از این معرف‌ها در تجزیه وزنی، حجم سنجی و ... استفاده می‌شوند. معرف‌های رسوب دهنده آلی را می‌توان به دو قسمت تقسیم کرد یک گروه آنهایی که با یون‌های موردنظر تولید رسوب‌هایی نظیر رسوب‌های معدنی می‌کنند. نوع اتصال در آنها الکترووالانس است. مانند یون اگزالات برای رسوب دادن یون کلسیم به صورت کلسیم اگزالات. دسته دوم معرف‌هایی هستند که عوامل کی‌لیت ساز نامیده می‌شوند. که در فرمول آنها عواملی که می‌توانند زوج الکترون بدهند و اتصال کئوردینانس با یون موردنظر ایجاد کنند وجود دارد. از این گروه می‌توان دی‌متیل گلی اکسیم را در نظر گرفت که به ویژه برای اندازه‌گیری  $\text{Ni}^{2+}$  اهمیت زیادی دارد.

## • صاف کردن

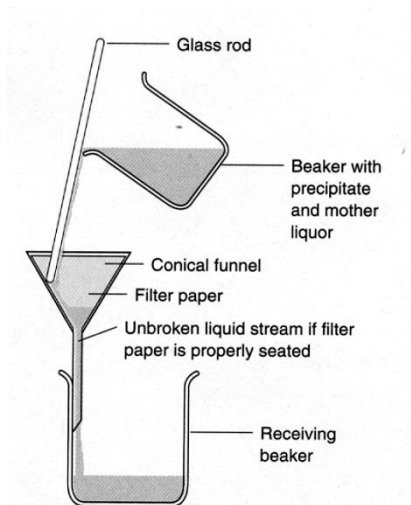
صاف کردن و شستشوی رسوب یکی از مراحل بسیار مهم تجزیه وزنی است. دقت یک نتیجه تجزیه‌ای بستگی به دقت در این مراحل دارد.

در تجزیه وزنی از کاغذ صافی‌های بدون خاکستر استفاده می‌شوند، در فرآیند تولید این کاغذ صافی‌ها تمام مواد معدنی آنها توسط اسید کلریدریک یا اسید فلوئوریدریک حذف شده است. بنابراین در اثر سوختن با هیچ ماده‌ای از خود باقی نمی‌گذارد و یا وزن خاکستر آنها مشخص می‌باشد.

کاغذهای صافی بدون خاکستر، بر طبق اندازه ذرات رسوباتی که باید صاف شوند در تراکم‌ها و اندازه‌های مختلف ساخته می‌شوند. این کاغذها بستگی به تراکم و روزهایی که دارند به باندهای مختلف تقسیم می‌شوند. مثلاً کمترین تراکم در کاغذهای باند قرمز یا باند سیاه وجود دارد. بنابراین از این صافی‌ها برای رسوب‌های ژلاتینی که به سختی صاف می‌شوند استفاده می‌گردد. متراکم‌ترین این کاغذها باند آبی است که برای صاف کردن رسوبات خیلی ریز استفاده می‌شوند.

برای صاف کردن لازم است ابتدا کاغذ صافی را تازده و درون یک قیف شیشه‌ای قرار داد سپس قیف را از درون حلقه‌ای که به پایه فلزی وصل شده است آویزان کرده به طوری که انتهای لوله قیف با جداره ظرفی که در زیر آن قرار داده شده است در تماس باشد.

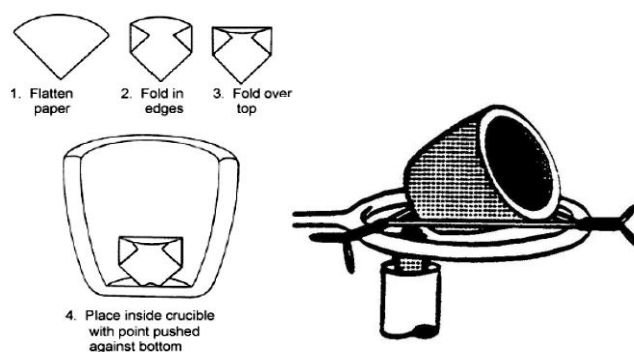
سپس از طریق یک میله شیشه‌ای مخلوط دارای رسوب را درون قیف خالی کرده به طوری که مخلوط از طریق میله شیشه‌ای دقیقاً در انتهای مخروطی قیف ریخته شود. قیف نباید کاملاً پر شود بلکه باید همیشه تا نصف کاغذ پر گردد. طرز عمل صاف کردن را در شکل زیر مشاهده می‌کنید.



بعد از اینکه رسوب کاملاً روی کاغذ صافی منتقل شد چندین مرتبه با آب مقطر یا حلال مناسب دیگر شستشو داده تا هرگونه ماده دیگری که روی ذرات رسوب جذب شده و همراه آن می‌باشد حذف گردد.

### • خشک کردن و سوزاندن رسوب

بعد از اینکه رسوب، آب خود را کاملاً از دست داد و خشک شد لبه‌های کاغذ صافی به طرف داخل تازده می‌شود و رسوب همراه با کاغذ صافی درون بوته چینی که قبلاً به وزن ثابت رسیده و توزین شده است قرار داده می‌شود. آنگاه با استفاده از یک مثلث نسوز روی سه پایه قرار داده می‌شود و توسط چراغ بونزن آنقدر حرارت داده می‌شود تا کاغذ صافی کاملاً بسوزد. سپس بوته توسط گیره مخصوص گرفته شده و درون کوره الکتریکی قرار داده می‌شود. کوره روشن شده به تدریج دمای آن بالا می‌رود تا به دمایی که در دستور کار قید شده است برسد. سپس اجازه داده می‌شوند که بوته تا زمان معینی در درون کوره بماند. بعد از سپری شدن این مدت رسوب به یک ترکیب پایدار و ثابت تبدیل می‌شود. پس از سرد کردن بوته در دسیکاتور توزین می‌شود از اختلاف وزن بوته همراه با رسوب و بوته خالی، وزن رسوب به دست می‌آید. از روی وزن رسوب مقدار جسم مورد نظر محاسبه می‌گردد. مراحل مختلف عمل خشک کردن و سوزاندن در شکل زیر نمایش داده شده است.



• منابع:

- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد یک، فصل چهار، تجزیه به روش وزنسنجی.
- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد دو، ضمیمه ۱.
- تجزیه شیمیایی کمی، ووگل، ویرایش پنجم صفحات ۴۱۷-۴۲۸.

## آزمایش شماره ۱

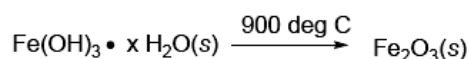
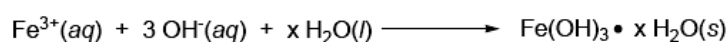
### تعیین مقدار آهن به روش وزن سنجی

#### • مقدمه

برای سنجش مقدار کل آهن ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) باید ابتدا  $Fe^{2+}$  در محلول توسط یک عامل اکسنده به  $Fe^{3+}$  تبدیل شود و سپس با استفاده از آمونیاک محیط قلیایی شود. رسوب هیدروکسید آهن (III) در آب و محیط قلیایی نامحلول است.

$$K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^{-}]^3 = 3 \times 10^{-38}$$

رسوب حاصله پس از صاف کردن و سوزاندن به صورت  $Fe_2O_3$  توزین می‌شوند.



#### • وسایل مورد نیاز:

چراغ گاز، سه پایه، توری نسوز، مثلث نسوز، بهم‌زن شیشه‌ای، بشر، قیف، پیپت حباب‌دار، انبر، دسیکاتور، کاغذ صافی بدون خاکستر، کروزه چینی و بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری

#### • مواد شیمیایی مورد نیاز و نکات ایمنی مربوط به آنها:

آمونیاک غلیظ، آمونیاک ۱:۱، نیتریک اسید غلیظ، نترات نقره، نترات آمونیم ۱٪ و آمونیوم کلراید جامد. ضروری است موارد ایمنی، مشخصات کلی و نحوه استفاده از هر کدام از مواد شیمیایی فوق را در مدارک مربوط (MSDSها) مطالعه نمایید.

#### • روش کار:

- 1- پس از به حجم رساندن نمونه مورد آزمایش در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر دقیقاً دو نمونه ۲۵/۰۰ mL از آن را به طور جداگانه در دو بشر ۴۰۰ mL وارد کنید. ۱ mL نیتریک اسید غلیظ به عنوان اکسید کننده به هر بشر اضافه کنید. محلول را تا نزدیکی جوش حرارت دهید، سپس یک اسپاتول آمونیوم کلراید جامد به هر کدام افزوده و محلول‌ها را با افزایش قطره قطره آمونیاک ۱:۱ قلیایی کنید تا رسوب قهوه‌ای رنگ  $Fe(OH)_3$  پایدار بماند. سپس به هریک ۱ mL آمونیاک غلیظ افزوده و جهت انجام عمل هضم به مدت نیم ساعت روی هیتز قرار دهید تا رسوب کامل و مجتمع گردد (همچنین می‌توان به مدت ۱۰ دقیقه محلول را جوشاند و سپس به حالت سکون قرار داد).
- 2- محتویات هر بشر را تا دمای آزمایشگاه سرد نموده روی کاغذ صافی بدون خاکستر صاف کنید و با آب مقطر حاوی آمونیوم نترات ۱٪ آنقدر بشوید تا محلول حاصل از شستشو عاری از یون  $Cl^{-}$  باشد (تست عدم حضور یون کلراید را با محلول  $AgNO_3$  انجام دهید).

- 3- رسوب را همراه کاغذ صافی در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  خشک کنید.
- 4- هر نمونه را همراه با کاغذ صافی، در بوته ای که قبلاً به وزن ثابت رسیده و توزین شده است، قرار دهید. سپس نمونه‌ها را سوزانده و برای اکسید شدن در یک کوره الکتریکی، در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت نیم ساعت قرار دهید و پس از سرد شدن نمونه در دسیکاتور، آنرا توزین نمایید.
- 5- مقدار کل آهن را بر حسب مولاریته و ppm در نمونه مجهول محاسبه کنید.

#### • نکات قابل توجه:

- وجود مزاحمت‌های کاتیونی نظیر  $\text{Al}^{3+}$  که در شرایط قلیایی رسوب نامحلول می‌دهند باعث ایجاد خطای مثبت می‌شود.
- درجه حرارت رسوب‌گیری از عوامل مهم در اندازه رسوب حاصله است.
- سوزاندن باید در محیطی اکسند انجام شود. در غیر این صورت کربن حاصل از سوختن کاغذ صافی و یاشعله‌های احیا کننده گاز سوزاننده باعث می‌شوند که با تشکیل  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  خطای منفی ایجاد شود.
- وجود مزاحمت‌های آنیونی نظیر  $\text{Cl}^-$  می‌تواند منجر به تشکیل  $\text{FeCl}_3$  شود که در طی عمل اکسید کردن تبخیر می‌شود و خطای منفی ایجاد می‌کند.
- رسوب  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  از نوع کلوئیدی است و برای تشکیل لخته آن باید عملیات هضم انجام شود. ضمناً جهت پیشگیری از والختی هنگام شستشوی رسوب باید از یک محلول الکترولیت نظیر آمونیوم نترات استفاده شود.

#### • پرسش‌ها:

- 1- چرا در موقع سوزاندن، رسوب باید عاری از یون کلر باشد؟
- 2- دلیل شستشوی رسوب با محلول آمونیوم نترات را توضیح دهید.
- 3- انواع مزاحمت‌های ممکن در این آزمایش را نام ببرید. نحوه تأثیر هر کدام بر نتیجه آزمایش و راه‌های کنترل آن را توضیح دهید.
- 4- اگر در یک نمونه  $0.5212$  گرمی از آلیاژ آهن پس از انحلال و اندازه‌گیری آن به روش وزنی، وزن رسوب  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به دست آمده برابر با  $0.642$  گرم باشد درصد آهن در آن چقدر است؟
- 5- دلیل انجام عمل هضم چیست؟

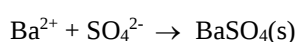
#### • منابع:

- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد یک، فصل چهار (روش‌های وزن‌سنجی)، صفحه ۷۷-۱۱۰.
- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد دو، ضمیمه ۱.
- تجزیه شیمیایی کمی، ووگل، ویرایش پنجم، صفحه ۴۵۷.

## تعیین مقدار یون سولفات به طریق وزن سنجی

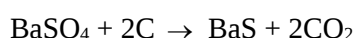
## • مقدمه

در این آزمایش برای تعیین مقدار یون سولفات می‌توان از نمک باریم آن که در اسیدها، قلیاها و حتی در تیزاب غیرمحلول است، استفاده کرد.



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-10}$$

باریم سولفات از محلول اسیدی رسوب داده می‌شود تا از مزاحمت تشکیل رسوب نمک‌های باریم یا سایر آنیون‌ها جلوگیری شود. لیکن اگر اسیدیته‌ی محلول خیلی زیاد باشد، بخشی از رسوب حل خواهد شد. باریم سولفات در دمای بالا سوزانده شده و به صورت  $\text{BaSO}_4$  توزین می‌گردد. این رسوب به صورت بلورهای ریز بوده و معمولاً آن را با استفاده از کاغذ صافی که بتواند چنین رسوبی را در خود نگهدارد، صاف می‌کنند. رسوب را می‌توان با آب خالص شستشو داد و باید به دقت و در حضور مقدار کافی هوا سوزاند تا از کاهش جزیی باریم سولفات جلوگیری شود.



## • وسایل مورد نیاز

چراغ گاز، سه پایه، توری نسوز، مثلث نسوز، بهم زن شیشه‌ای، بشر، قیف، پیپت جابدار، انبر، دسیکاتور، کاغذ صافی بدون خاکستر، کروزه چینی و بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری

## • مواد شیمیایی مورد نیاز و نکات ایمنی مربوط به آنها

هیدروکلریک اسید ۵:۱، باریم کلراید ۵٪ و نیترات نقره

ضروری است موارد ایمنی، مشخصات کلی و نحوه استفاده از هر کدام از مواد شیمیایی فوق را در مدارک مربوط (MSDSها) مطالعه نمایید.

## • روش کار

۱- پس از به حجم رساندن نمونه مورد آزمایش در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتر دقیقاً دو نمونه ۲۵ میلی‌لیتر از آن را به طور جداگانه در دو بشر ۴۰۰ میلی‌لیتر وارد کنید. ۱۵ میلی‌لیتر آب و ۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۵:۱ به هر بشر اضافه کنید. محلول را تا نزدیکی جوش حرارت دهید (در حین حرارت محلول‌های خود را بهم بزنید)، سپس به هر نمونه در حالی که می‌جوشد ۲۵ میلی‌لیتر باریم کلراید ۵٪ جوشان اضافه کنید تا رسوب تشکیل شود.

۲- محتویات هر بشر را تا دمای آزمایشگاه سرد نموده و جهت اطمینان از کامل شدن رسوب گیری، با افزودن چند قطره باریم کلراید به محلول زلال بالایی عدم وجود یون سولفات را بررسی نمایید. جهت انجام عمل هضم محلول را به مدت نیم ساعت روی هیتز قرار دهید تا رسوب کامل و مجتمع گردد.

۳- محتویات هر بشر را تا دمای آزمایشگاه سرد نموده و روی کاغذ صافی بدون خاکستر صاف کنید و با آب مقطر جوشان بشوید تا محلول حاصل از شستشو عاری از یون  $\text{Cl}^-$  باشد (تست عدم حضور یون کلراید را با محلول  $\text{AgNO}_3$  انجام دهید).

۴- رسوب را همراه کاغذ صافی در دمای  $110^\circ\text{C}$  خشک کنید.

۵- هر نمونه را همراه با کاغذ صافی، در بوتله‌ای که قبلاً توزین شده و به وزن ثابت رسیده است، قرار دهید. ۲-۳ قطره نیتریک اسید غلیظ به کاغذ صافی اضافه کرده سپس نمونه‌ها را سوزانده و برای اکسید شدن در یک کوره الکتریکی، در دمای  $900^\circ\text{C}$  به مدت نیم ساعت قرار دهید و پس از سرد شدن نمونه در دسیکاتور، آنرا توزین نمایید.

۶- مقدار کل یون سولفات را در نمونه برحسب مولاریته و ppm محاسبه کنید.

#### • نکات قابل توجه

- هم رسوبی در اندازه گیری آنیون سولفات بسیار قابل توجه می باشد و تنها زمانی نتایج دقیق قابل حصول است که نتیجه‌ی زیاده‌تر حاصل از هم رسوبی آنیونی و نتیجه‌ی کمتر حاصل از هم رسوبی کاتیونی دقیقاً همدیگر را خنثی نمایند.

- درجه حرارت رسوب گیری از عوامل مهم در اندازه‌ی رسوب حاصله است.

- این روش به صورت غیرمستقیم برای اندازه گیری سولفیدها، تیوسولفات و گوگرد با درجات اکسیداسیون پایین‌تر در صورتی که این یونها ابتدا به سولفات اکسید شوند، قابل کاربرد می باشد. پرسولفات ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) نیز اگر ابتدا به سولفات کاهش یابد، می توان آن را به صورت باریم سولفات رسوب گیری و تعیین مقدار کرد.

#### • پرسش‌ها

۱- عملیات هضم را تعریف نمایید. توضیح دهید به چه منظور انجام می شود؟

۲- عوامل مزاحمی که در آزمایش تعیین مقدار آنیون سولفات منجر به خطای مثبت و منفی می شوند را نام برده و راه‌حلی برای پیشگیری و یا کنترل آنها ارائه نمایید.

۳- اختلاف بین رسوب کلوییدی و بلوری را شرح دهید.

#### • منابع

- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد یک، فصل چهار (روش‌های وزن‌سنجی)، صفحه ۷۷-۱۱۰.

- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد دو، ضمیمه ۱.

- تجزیه شیمیایی کمی، ووگل، ویرایش پنجم، صفحه ۴۵۷.

## روش‌های تیتراسیون

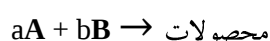
تیتراسیون برای اولین بار در اوایل قرن هیجدهم به عنوان یک روش تجزیه‌ای پدید آمد. برخلاف روش وزن‌سنجی تیتراسیون به عنوان یک روش تجزیه‌ای مورد قبول همگان واقع نشد. بسیاری از شیمی تجزیه‌دانان برجسته اواخر قرن نوزدهم وزن‌سنجی را بر تیتراسیون ترجیح دادند و تعداد کمی از متون استاندارد آن دوران شامل روش‌های تیتراسیون است. به هر حال در اوایل قرن بیستم تیتراسیون به عنوان یک روش تجزیه‌ای بسیار معمول جایگزین روش وزن‌سنجی شد.

تیتراسیون‌ها در شیمی تجزیه برای تعیین مقدار اسیدها، بازها، اکسندها، یون‌های فلزی، پروتئین‌ها و بسیاری گونه‌های دیگر به طور گسترده استفاده شده‌اند. روش‌های تیتراسیون شامل یک گروه بزرگ و قدرتمند از روش‌های کمی است که بر اساس اندازه‌گیری مقدار یک واکنش‌گر با غلظت معلوم که به وسیله آنالیت مصرف می‌شود بنا نهاده شده‌اند. از یک دیدگاه تیتراسیون‌ها شامل سه دسته اصلی می‌باشند: تیتراسیون‌های حجمی، تیتراسیون‌های وزن‌سنجی و تیتراسیون‌های کولومتری.

تیتراسیون حجمی شامل اندازه‌گیری حجم یک محلول با غلظت معلوم که برای واکنش اساساً کامل با یک آنالیت مورد نیاز است می‌باشد. تنها تفاوت تیتراسیون وزنی با تیتراسیون حجمی در این است که در اولی جرم واکنش‌گر به جای حجم آن اندازه‌گیری می‌شود. در تیتراسیون کولومتری واکنش‌گر یک جریان الکتریکی مستقیم ثابت با مقدار معلوم است که به وسیله آنالیت مصرف می‌شود. در اینجا زمان لازم (و بنابراین بار کل) برای کامل شدن واکنش الکتروشیمیایی اندازه‌گیری می‌شود.

در هر تیتراسیونی نقطه هم‌ارزی شیمیایی، که به طور تجربی نقطه پایانی نامیده می‌شود، به وسیله تغییر رنگ یک شناساگر یا تغییر در یک پاسخ دستگاهی مشخص می‌شود.

تیتراسیون بر اساس یک واکنش شیمیایی که به صورت زیر نشان داده می‌شود، پایه‌گذاری می‌گردد.



در اینجا A تیتراکننده B تیتراشونده و a و b تعداد مول‌های هر یک از آنها می‌باشد.

برای انجام یک تیتراسیون موفق چند شرط اولیه مورد نیاز است:

- ۱- واکنش باید استوکیومتری باشد، یعنی در واکنش باید نسبتی بین a و b برقرار باشد.
- ۲- واکنش شیمیایی باید سریع باشد، به طوری که بتوان تیتراسیون را سریع انجام داد.
- ۳- واکنش باید کمی باشد. برای صحت تجزیه، واکنش پس از افزایش مقدار استوکیومتری تیتراکننده باید دست کم به میزان ۹۹/۹٪ کامل باشد.

۴- برای تعیین نقطه‌ای از تیتراسیون که در آن مقدار استوکیومتری تیتراکننده اضافه شده و واکنش تیتراسیون کامل است (نقطه هم‌ارزی) باید روشی در اختیار داشته باشیم. این روش به طور تجربی به وسیله تغییر رنگ شناساگر یا به وسیله

تغییراتی در خواص فیزیکی یا الکتروشیمیایی محلول تعیین می‌شود که آن را نقطه پایانی تیتراسیون می‌نامند. نقطه‌ای که در آن مقدار تیترکننده اضافه شده با مقدار تئوری مطابقت دارد نقطه هم‌ارزی تیتراسیون نامیده می‌شود.<sup>۲</sup> به طور ایده‌آل نقطه هم‌ارزی و نقطه پایانی بر هم منطبق‌اند، ولی به دلایل گوناگون (مانند زمانی که تغییر رنگ شناساگر کمی زودتر یا دیرتر صورت پذیرد) معمولاً اختلاف جزئی بین این دو نقطه وجود دارد که خطای تیتراسیون نامیده می‌شود.

### • محلول‌های استاندارد

یک روش برای تهیه محلول استاندارد عبارت است از توزین مقداری از ترکیب شیمیایی کاملاً خالص (استاندارد اولیه) و سپس رقیق کردن محلول به حجم معینی در یک بالن حجمی. در یک روش دیگر، ابتدا محلول مادر با غلظت تقریباً معین تهیه شده (استاندارد ثانویه) و سپس این محلول با مقدار مشخصی از یک استاندارد اولیه استاندارد می‌شود. مثلاً محلول مادر از سدیم‌هیدروکسید خالص تهیه شده و برای استاندارد کردن آن مقادیر دقیقاً توزین شده‌ای از یک استاندارد اولیه مانند پتاسیم‌هیدروژن فتالات را با آن تیترو می‌نمایند.<sup>۴</sup> روش‌های تیتراسیون از یک دیدگاه دیگر به صورت زیر دسته‌بندی می‌شوند:

۱- تیتراسیون‌های اسید-باز

۲- تیتراسیون‌های رسوبی

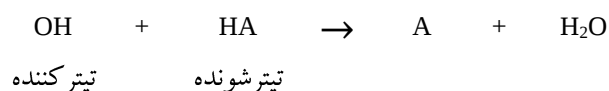
۳- تیتراسیون‌های اکسایش-کاهش

۴- تیتراسیون‌های کمپلکسومتری

در این دستور کار برای هر یک از روش‌های بالا یک آزمایش در نظر گرفته شده است.

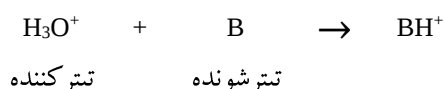
### • تیتراسیون‌های اسید-باز

صدها ترکیب آلی و معدنی می‌توانند به وسیله تیتراسیونی که بر پایه خواص اسیدی و بازی بنا نهاده شده است تعیین مقدار شوند. اسیدها به وسیله تیتراسیون با یک باز قوی استاندارد مانند سدیم‌هیدروکسید تعیین مقدار می‌شوند:



End Point<sup>۱</sup>  
Equivalence Point<sup>۲</sup>  
Titration Error<sup>۳</sup>  
KHP<sup>۴</sup>  
Acid-Base Titrations<sup>۵</sup>

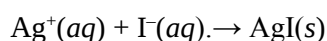
بازها به وسیله تیتراسیون با یک محلول اسید قوی استاندارد مانند هیدروکلریک اسید تعیین مقدار می‌شوند:



نقطه پایانی در تیتراسیون اسید- باز معمولاً با افزایش مقدار کمی از یک شناساگر که در موقع ختنی شدن آخرین جزء اسید یا باز مورد اندازه گیری با آن تغییر رنگ می‌دهد، تشخیص داده می‌شود. روش دیگر برای تشخیص نقطه پایانی در تیتراسیون اسید- باز دنبال کردن تغییرات غلظت یون هیدروژن حین تیتراسیون به وسیله PH متر می‌باشد.

## • تیتراسیون‌های رسوبی

واکنشی که در آن آنالیت و تیرانت یک رسوب نامحلول را تشکیل می‌دهند نیز می‌تواند اساس یک تیتراسیون را تشکیل دهد. ما این نوع تیتراسیون را تیتراسیون رسوبی می‌نامیم. یکی از قدیمی‌ترین تیتراسیون‌های رسوبی که در اواخر قرن هیجدهم توسعه داده شد برای آنالیز  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و  $\text{K}_2\text{SO}_4$  در پتاس بود. کلسیم نترات که به عنوان تیرانت استفاده شد رسوب  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{CaSO}_4$  را تشکیل می‌داد. حضور مقدار اضافی تیرانت باعث ایجاد رسوب می‌شود و این پدیده نشان گر نقطه پایانی است. اهمیت تیتراسیون رسوبی به عنوان یک روش تجزیه‌ای. در قرن نوزدهم هنگامی که چندین روش برای تعیین مقدار  $\text{Ag}^+$  و یون‌های هالید توسعه داده شد به اوج خود رسید.



## • تیتراسیون‌های اکسایش- کاهش

تیتراسیون‌های اکسایش- کاهش اندکی بعد از تیتراسیون‌های اسید- باز معرفی شدند. اولین روش‌ها از قدرت اکسندگی کلر بهره گرفتند. در سال ۱۷۸۷ برتولت یک روش برای تجزیه کمی آب کلر ( مخلوطی از  $\text{HCl}$ ،  $\text{Cl}_2$  و  $\text{HClO}$  ) بر اساس توانایی‌اش برای اکسایش محلول‌های نیلی رنگ معرفی کرد. در این روش نقطه پایانی به طور دیداری مشخص می‌شود. تعداد روش‌های تیتراسیون اکسایش- کاهش در اواسط قرن هیجدهم با معرفی  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  و  $\text{MnO}_4^-$  و  $\text{I}_2$  به عنوان تیرانت‌های اکسیدکننده و  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  به عنوان تیرانت‌های کاهشنده افزایش یافت. حتی با در دسترس بودن این تیرانت‌های جدید کاربرد روتین تیتراسیون‌های اکسایش- کاهش به گستره وسیعی از نمونه‌ها به علت فقدان شناساگرهای مناسب محدود بود. به هر حال تیرانت‌هایی که اکسید می‌شوند یا کاهش می‌یابند رنگ‌های مختلفی ایجاد می‌کنند که می‌تواند به عنوان شناساگرشان مورد استفاده قرار گیرد. به عنوان مثال یون‌های پرمنگنات ارغوانی هنگامی که کاهش می‌یابند یون‌های  $\text{Mn}^{2+}$  تقریباً بی‌رنگ را ایجاد می‌کنند. استفاده از تیرانت‌های دیگر به هر حال نیازمند یک شناساگر دیداری بود که می‌توانست به محلول اضافه شود. اولین نوع از این شناساگرها دی‌فنیل آمین بود که در سال ۱۹۲۰ معرفی شد. به‌زودی شناساگرهای ردوکس دیگری معرفی شدند که کاربردهای تیتراسیون‌های ردوکس را افزایش دادند.

## • تیتراسیون‌های کمپلکسومتری

قدیمی‌ترین کاربردهای تیتراسیون کمپلکس شدن فلز- لیگاند شامل تعیین مقدار سیانید و کلرید به ترتیب با استفاده از  $\text{Ag}^+$  و  $\text{Hg}_2^{2+}$  به عنوان تیرانت می‌باشد. به هر حال استفاده از لیگاندهای تک‌دندانه مانند  $\text{CN}^-$  و  $\text{Cl}^-$  محدود به تیتراسیون‌های کمپلکسومتری فلزاتی است که تنها یک کمپلکس پایدار تک مانند  $(\text{NC})\text{Ag}^{2-}$  و  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  تشکیل می‌دهند.

استفاده از تیتراسیون‌های کمپلکسومتری همراه با معرفی آمینو کربوکسیلیک‌اسیدها به عنوان لیگاندهای چند دندانه‌ای که قادر به تشکیل کمپلکس‌های یک به یک پایدار با یون‌های فلزات هستند افزایش یافت. پر استفاده‌ترین نوع از این لیگاندهای جدید اتیلن‌دی‌آمین تترااستیک‌اسید است که کمپلکس‌های  $1:1$  قوی با تعداد زیادی از یون‌های فلزی تشکیل می‌دهد. اولین استفاده از EDTA به عنوان تیرانت در سال ۱۹۴۶ زمانی که شوارزن‌بچ رنگ‌های متالو کرومیک را به عنوان شناساگرهای دیداری برای مشخص کردن نقطه پایانی تیتراسیون‌های کمپلکسومتری معرفی کرد، اتفاق افتاد.

## • منابع

- 1- David Harvey, "Modern analytical chemistry", 1st ed., McGraw-Hill, USA, 2000
- 2- Douglas A. Skoog; Donald M. West; F. James Holler; Stanley R. Crouch, "Fundamental of Analytical Chemistry", 8th ed., Thomson, Canada, 2004

## تعیین مقدار اسید کلریدریک به روش تیتريمتری

### • مقدمه

تیتراسیون به آن دسته از روش‌های اندازه‌گیری گفته می‌شود که در آنها غلظت یک نمونه مجهول، با توجه به حجم مصرف شده از یک محلول با غلظت معلوم، تعیین می‌گردد. در این فرآیندها لازم است که واکنش کاملی بین عامل تیتروکننده با تیتروشدنده انجام شود. هدف از انجام این آزمایش تعیین مقدار اسید کلریدریک به روش تیتراسیون و با استفاده از سود استاندارد شده است.

### • وسایل مورد نیاز

بورت، ارلن، پی‌پت حباب‌دار، بالن حجمی و ترازو

### • مواد شیمیایی مورد نیاز و نکات ایمنی مربوط به آنها

KHP، سدیم هیدروکسید و فنل فتالین.

ضروری است موارد ایمنی، مشخصات کلی و نحوه استفاده از هر کدام از مواد شیمیایی فوق را در مدارک مربوط (MSDSها) مطالعه نمایید.

### • روش کار

۱- در ابتدا ۵۰۰ میلی‌لیتر سود ۰/۱ مولار از محلول سود ۱۷ مولار که در اختیارتان گذارده می‌شود تهیه نمایید (در ظرف پلی‌اتیلن).

۲- مقدار ۰/۲ گرم KHP را با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم با ترازوی دیجیتال، به روش توزین مضاعف، وزن نموده و به ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل نمایید.

۳- حدود ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر و سه قطره فنل فتالین به آن افزوده و با محلول سودی که به بورت تمیز منتقل نموده‌اید به دقت تیترو نمایید. تیتراسیون را تا زمانی که رنگ صورتی کم‌رنگ ۲۰ ثانیه پایدار بماند ادامه دهید. تیتراسیون KHP با سود را دست کم ۵ بار تکرار نمایید.

۴- پس از استاندارد کردن سود، به ترتیب زیر نمونه مجهول را تعیین مقدار نمایید:

ابتدا نمونه مجهول را در بالن حجمی ۱۰۰/۰۰ میلی‌لیتری تحویل گرفته و به دقت به حجم برسانید. سپس ۲۵/۰۰ از آن را به ارلن منتقل نموده و ۳ قطره فنل فتالین بیفزایید و با سود داخل بورت تیترو نمایید تا زمانی که رنگ صورتی کم‌رنگ ۲۰ ثانیه پایدار بماند. این مرحله را نیز دست کم ۳ بار تکرار نمایید.

۵- با توجه به حجم تیتروکننده در مرحله استاندارد کردن سود غلظت دقیق سود را محاسبه نمایید و غلظت متوسط را گزارش کنید.

۶- باتوجه به غلظت سود استاندارد شده، غلظت اسید کلریدریک را در مجهول بر حسب مولاریته و ppm گزارش کنید (دقت کنید که باید متوسط غلظت را همراه با انحراف استاندارد گزارش کنید).

#### • نکات قابل توجه

- قبل از استفاده از بورت از روان بودن شیر آن مطمئن شوید.
- پس از شستشوی بورت با آب مقطر حتماً ۲ تا ۳ بار بورت را با محلول تیترا کننده شستشو دهید.
- پس از پر کردن بورت با تیترا کننده از عدم وجود حباب در انتهای بورت مطمئن شوید. در صورت وجود حباب با پیچاندن شیر بورت حباب را خارج کنید.
- پس از مشاهده رنگ صورتی روشن و رسیدن به نقطه پایانی باید سریعاً دور تا دور ارلن را با آب مقطر شستشو دهید تا اگر تیترا کننده یا تیتراشونده روی دیواره ارلن باقی مانده است وارد واکنش شود.

#### • پرسش‌ها

- ۱- ویژگی‌های استاندارد اولیه چیست؟
- ۲- چگونه KHP می‌تواند به عنوان استاندارد اولیه انتخاب شود ولی سدیم هیدروکسید استاندارد اولیه نیست؟
- ۳- معیار انتخاب شناساگر در تیتراسیون‌های اسید- باز چیست؟

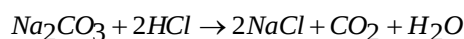
#### • منابع

- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد یک.
- تجزیه شیمیایی کمی، ووگل، ویرایش پنجم.

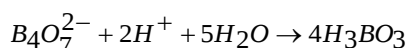
## تعیین سدیم کربنات به روش تیتريمتري

### • مقدمه

برای استاندارد کردن کلریدریک اسید با استفاده از شناساگرهای اسید-باز دو روش وجود دارد. اولین روش که زیاد نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد، استاندارد کردن آن با سدیم کربنات بدون آب می‌باشد (نکته ۱).



دومین روش، استاندارد کردن با سدیم تترابورات است که مناسب‌تر، سریع و دارای صحتی برابر با روش اول می‌باشد (مرجع ۱).



همچنین روش سوم تیتراسیون برگشتی نیز وجود دارد. در این آزمایش کلریدریک اسید در مقابل سدیم کربنات که یک استاندارد اولیه می‌باشد استاندارد شده و سپس نمونه مجهول سدیم کربنات با اسید استاندارد شده تعیین مقدار می‌شوند.

### • وسایل مورد نیاز

بورت، ارلن، پی‌پت جاب‌دار و بالن حجمی

### • مواد شیمیایی مورد نیاز و نکات ایمنی مربوط به آنها

کلریدریک اسید، سدیم کربنات و متیل‌رد  
ضروری است موارد ایمنی، مشخصات کلی و نحوه استفاده از هر کدام از مواد شیمیایی فوق را در مدارک مربوط (MSDSها) مطالعه نمایید.

### • روش کار

- ۱- ابتدا ۲۵۰ میلی لیتر کلریدریک اسید ۰/۱ مولار از کلریدریک اسید غلیظ ۳۷٪ با دانسیته ۱/۱۹ تهیه کرده و به ترتیب زیر با استفاده از سدیم کربنات آن را استاندارد نموده و مولاریته دقیق آن را به دست آورید (نکته ۲).
  - ۲- استاندارد کردن اسید کلریدریک در مقابل سدیم کربنات: به روش توزین مضاعف حدود ۰/۱ گرم سدیم کربنات را به دقت توزین نموده (نکته ۳) و حدود ۲۵ میلی لیتر آب مقطر به آن بیافزایید و حدود ۳ قطره متیل‌رد به آن افزوده و با کلریدریک اسید حدود ۰/۱ مولار تیترونموده تا رنگ زرد به رنگ قرمز تغییر کند. سپس محلول را به ملایمت مدت ۲ دقیقه بجوشانید. رنگ محلول به زرد بر می‌گردد (نکته ۴). آن را تا دمای آزمایشگاه سرد نموده و تیتراسیون را تا تغییر رنگ ثابت ادامه دهید.
- تیتراسیون فوق را سه بار تکرار کنید.
- نمونه مجهول را به روش زیر تعیین مقدار نمایید:

مجهول را در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تحویل گرفته به دقت به حجم برسانید. سپس ۲۵/۰۰ میلی لیتر از آن را به ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل نموده سه قطره معرف متیلرد افزوده و با کلریدریک اسید استاندارد شده تیترا نمائید تا رنگ زرد به رنگ قرمز پایدار تبدیل گردد.

سپس محلول را به ملایمت مدت ۲ دقیقه بجوشانید. رنگ محلول به زرد بر می گردد (نکته ۴). آن را تا دمای آزمایشگاه سرد نموده و تیتراسیون را تا تغییر رنگ ثابت ادامه دهید. تیتراسیون فوق را سه بار تکرار کنید.

باتوجه به حجم تیتراکننده در مرحله استاندارد کردن و وزن سدیم کربنات، غلظت دقیق کلریدریک اسید را محاسبه نموده و متوسط آن را گزارش کنید. همچنین باتوجه به غلظت دقیق کلریدریک اسید، غلظت نمونه مجهول سدیم کربنات را بر حسب مولاریته و ppm گزارش کنید (انحراف استاندارد را نیز در محاسبه غلظت مجهول گزارش نمایند).

#### • نکات قابل توجه

- ۱- سدیم کربنات با درصد خلوص ۹۹/۹٪ به صورت تجاری قابل دسترس است که حاوی رطوبت کمی است بنابراین باید با حرارت دادن در ۲۷۰-۲۶۰ به مدت نیم ساعت آبزدایی شود و قبل از استفاده در دسیکاتور سرد شود.
- ۲- هرگز آب را به داخل اسید غلیظ نریزید. گرمای ایجاد شده باعث پرتاب مخلوط به خارج و حتی شکستن ظرف می گردد. همیشه اسید غلیظ را به آهستگی وارد آب کرده و بهم بزنید.
- ۳- برای اجتناب از جذب رطوبت، سدیم کربنات را به وسیله توزین مضاعف وزن کنید.
- ۴- در پایان تیتراسیون هنگامی که غلظت دی اکسید کربن بالا می رود و pH محیط اسیدی می شود متیلرد قرمز رنگ می گردد که با جوشاندن محلول و خارج شدن دی اکسید کربن رنگ اصلی شناساگر باز خواهد گشت.

#### • پرسش ها

- ۱- خارج کردن دی اکسید کربن به وسیله جوشاندن چه اثراتی در pH محلول در نقطه پایانی روش متیلرد دارد؟
- ۲- جهت تهیه ۵۰۰ میلی لیتر محلول اسید کلریدریک ۰/۱ M به چند میلی لیتر از اسید غلیظ ۳۷٪ با دانسیته ۱/۱۹ نیاز داریم؟
- ۳- آیا می توان از سود استاندارد شده جهت استاندارد کردن اسید کلریدریک استفاده کرد یا خیر؟ آیا نسبت به سدیم کربنات مناسب تر است یا خیر؟ توضیح دهید.

#### • منابع

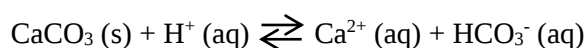
- ۱- تجزیه شیمیایی کمی، ووگل، ویرایش پنجم، صفحه ۲۸۶.
- ۲- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد یک.

## آزمایش شماره ۵

### تعیین مقدار کلسیم کربنات به روش تیتراسیون برگشتی

#### • مقدمه

هدف از انجام این آزمایش تعیین مقدار کلسیم کربنات به روش تیتراسیون برگشتی با استفاده از کلریدریک اسید و سود استاندارد شده است، در این آزمایش با افزایش حجم معین و اضافی از کلریدریک اسید، کلسیم کربنات موجود در نمونه طبق واکنش زیر تجزیه می شود:



سپس اضافی کلریدریک اسید باقیمانده در محیط با محلول سود استاندارد تیتراسیون می شود و از روی مقدار کلریدریک اسید مصرف شده جهت واکنش با کلسیم کربنات، می توان مقدار کلسیم کربنات مجهول را تعیین کرد. واکنش بالا برگشت پذیر است، به این معنی که  $\text{CO}_2$  محلول در آب مقداری کربنیک اسید تولید می کند که این اسید نیز با محلول سود واکنش داده و باعث ایجاد خطا در آزمایش می شود، بنابراین باید به کمک حرارت تمامی  $\text{CO}_2$  تولید شده از واکنش کلسیم کربنات با کلریدریک اسید را از محیط خارج نمود.

#### • وسایل مورد نیاز

بورت، ارلن، پی پت حباب دار، بشر و بالن حجمی ۱۰۰/۰۰ میلی لیتری.

#### • مواد شیمیایی مورد نیاز و نکات ایمنی مربوط به آنها

کلریدریک اسید استاندارد، سود استاندارد و شناساگر متیل اورانژ.

ضروری است موارد ایمنی، مشخصات کلی و نحوه استفاده از هر کدام از مواد شیمیایی فوق را در مدارک مربوط (MSDSها) مطالعه نمایید.

#### • روش کار

۱- ابتدا نمونه مجهول را تحویل گرفته و به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل نمایید.

۲- ۷۵/۰۰ میلی لیتر کلریدریک اسید ۰/۱ مولار استاندارد شده به آن افزوده و روی هیتر آن را حرارت دهید تا تمامی کلسیم کربنات حل گردد.

۳- سپس آن را سرد نموده و به بالن حجمی ۱۰۰/۰۰ میلی لیتری منتقل کرده و به حجم برسانید.

۴- ۲۵/۰۰ میلی لیتر از محلول حاصل را پس از افزودن شناساگر متیل اورانژ با سود استاندارد شده تیترا کنید، تیتراسیون فوق را سه بار تکرار نمایید.

۵- باتوجه به حجم سود مصرفی جهت تیتراسیون کلریدریک اسید باقی مانده، میزان اسید مصرف شده جهت واکنش با کلسیم کربنات را به دست آورده و میزان کلسیم کربنات مجهول را به صورت وزنی (میلی گرم یا گرم) گزارش کنید.

#### • نکات قابل توجه

بایستی توجه داشت که در این روش هر نوع قلیائیت موجود (از قبیل هیدروکسیدها، سایر کربنات‌ها مانند سدیم-کربنات، منیزیم کربنات و غیره) وارد واکنش شده و در اندازه‌گیری خطا ایجاد می‌نمایند. بنابراین در نمونه مورد آزمایش، هیچ نوع قلیائیت هیدروکسیدی یا هیچ نوع کربناتی به غیر از کلسیم کربنات نباید وجود داشته باشد.

#### • پرسش‌ها

- علت این که در این آزمایش از روش تیتراسیون برگشتی استفاده نمودید چیست؟

#### • منابع

[http://www.kingsborough.edu/academicDepartments/PHYSCI/science25/labs/Experiment\\_11\\_Titration\\_Commercial\\_Antacid.pdf](http://www.kingsborough.edu/academicDepartments/PHYSCI/science25/labs/Experiment_11_Titration_Commercial_Antacid.pdf).

## تیتراسیون‌های رسوبی

تیتراسیون رسوبی یکی از روش‌های حجم‌سنجی است که جزء روش‌های تجزیه‌ای کلاسیک به شمار می‌رود. در این نوع تیتراسیون تیتراشونده و تیتراکننده در کنار هم یک ترکیب یونی کم‌محلول (رسوب) را تشکیل می‌دهند. مانند سایر روش‌های تیتراسیون باید بتوان نقطه‌ی کیوالان را به طریقی تعیین نمود، بنابراین نیاز به استفاده از شناساگر (Indicator) می‌باشد. برای یک واکنش می‌توان از شناساگرهای متعددی استفاده نمود ولی باید از شناساگری استفاده نمود که خطای کمتری تولید می‌کند.

واکنش‌های متعددی منجر به تشکیل رسوب می‌شوند، اما از آنجا که سرعت تشکیل رسوب معمولاً کم است فقط تعداد کمی از آن‌ها در تیتراسیون‌های حجم‌سنجی مورد استفاده قرار می‌گیرد. واکنش‌های رسوبی باید دارای شرایط زیر بوده تا در تیتراسیون قابل استفاده باشند:

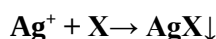
۱- رسوب تشکیل شده عملاً نامحلول باشد.

۲- سرعت تشکیل رسوب باید زیاد باشد.

۳- نتیجه تیتراسیون نباید توسط اثرات جذبی تغییر کند.

۴- تشخیص نقطه‌ی اکیوالان باید به راحتی انجام شود.

تشکیل نمک‌های نامحلول نقره از مهم‌ترین واکنش‌هایی همراه با تشکیل رسوب است که از نظر سنتیکی سریع بوده و در اندازه‌گیری حجم‌سنجی قابل استفاده می‌باشند. تیتراسیون‌های رسوبی همراه با تشکیل نمک نامحلول نقره را اصطلاحاً **نقره‌سنجی** گویند که با واکنش زیر همراه است:



در تیتراسیون نقره‌سنجی معرف تیتراکننده محلول استاندارد  $\text{AgNO}_3$  می‌باشد و  $\text{X}$  می‌تواند  $\text{CN}^-$ ،  $\text{CNS}^-$ ،  $\text{Br}^-$ ،  $\text{Cl}^-$ ، ایزوسیانات  $\text{CNO}^-$ ، مرکاپتان  $\text{RSH}$  و... باشد. تیتراسیون‌های نقره‌سنجی به سه روش مور (Mohr)، روش فاجانس (Fajans) و روش ولهارد (Volhard) تقسیم می‌گردند.

## • روش مور

شامل تیتراسیون یون کلر یا یون برم با محلول نقره‌نیتрат استاندارد در pH حدود خنثی است و از یون کرومات به عنوان معرف، استفاده می‌گردد. در پایان تیتراسیون (اکی‌والان) رسوب قرمز آجری کرومات نقره ظاهر می‌گردد.

## • روش فاجانس

در این روش یون کلر به وسیله یون نقره در مجاورت یک معرف که دارای خاصیت فلوئورسانس است (مانند فلوروسئین) تیترو می‌شود. در پایان تیتراسیون معرف جذب سطح رسوب شده و رنگ قرمز حاصل می‌شود. معرف به کار رفته چند قطره از محلول الکلی فلوروسئین یا محلول آبکی نمک سدیم آن می‌باشد.

#### • روش ولهارد

در این روش برای تیتراسیون یون نقره، محلول استاندارد تیوسیانات در مجاورت یون فریک به عنوان معرف به کار می‌رود. برای جلوگیری از هیدرولیز یون آهن باید تیتراسیون در محیط اسیدی نسبتاً قوی صورت گیرد. محصول نهایی فروتیوسیانات است که قرمز رنگ می‌باشد.

امروزه در اغلب تیتراسیون‌های رسوبی، برای تعیین نقطه پایانی از یک دستگاه مانند پتانسیومتر، هدایت‌سنج و یا اسپکتروفتومتری استفاده می‌شود. واکنش‌ها یا تیتراسیون‌های رسوبی باید حتماً انتخابی باشند، یعنی واکنش‌گر رسوب‌دهنده تنها با یک یون که مد نظر ما است ایجاد رسوب نماید.

**نکته:**  $\text{AgNO}_3$  بدلیل ناپایداری در برابر نور، جزء استانداردهای ثانویه به شمار آمده و قبل از شروع تیتراسیون نقره-سنگی باید محلول تازه‌ی آن را تهیه نمود و توسط محلول استاندارد  $\text{NaCl}$  غلظت دقیق آن را تعیین نمود.

**نکته:** نقره‌نیتрат شدیداً سمی و خطرناک بوده و پوست را شدیداً می‌سوزاند. سعی کنید از آغشته شدن دست‌های خود به محلول  $\text{AgNO}_3$  و یا از ریختن آن به روی میز کار خودداری کنید.

#### • روش مور (Mohr)

روش مور جزء روش‌های تیتراسیون رسوبی به شمار می‌آید. در این روش یکی از یون‌های  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{Br}^-$ ،  $\text{CNS}^-$  توسط معرف نقره‌نیترات در حضور شناساگر پتاسیم کرومات و در محیط خنثی ( $\text{pH}=7$ ) تیترو می‌شود.



پتاسیم کرومات در pHهای اسیدی به دی‌کرومات تبدیل می‌شود و قادر به شناسایی نقطه پایانی نمی‌باشد و در pHهای بالاتر از ۱۰ نقره به صورت نقره هیدروکسید رسوب می‌دهد. برای نمونه‌های با pHهای غیر از خنثی باید از سایر روش‌ها از جمله روش فاجانز (Fajans) و ولهارد (Volhard) استفاده نمود.

#### • منابع:

1. Douglas A. Skoog; Donald M. West; F. James Holler, "Fundamentals of Analytical Chemistry", 8<sup>th</sup> Ed. Thomson, Canada, 2004.
2. David Harvey, "Modern Analytical Chemistry", 1<sup>st</sup> Ed. McGraw-Hill, USA, 2000.

تعیین مقدار سدیم کلرید به روش مور (Mohr Method)

• مقدمه

روش مور جزء یکی از روش‌های تیتراسیون رسوبی به شمار می‌آید. در این روش یون کلرید با نقره‌نیتрат در حضور شناساگر کرومات تیتر می‌گردد. هنگامی که تمامی یون کلرید به صورت  $\text{AgCl}$  رسوب کرده است، افزودن اولین قطره اضافی محلول نقره‌نیترات سبب ایجاد رسوب قرمز آجری نقره کرومات می‌گردد.

• هدف

اندازه‌گیری مقدار کلرید موجود در نمونه مجهول با استفاده از نقره‌نیترات استاندارد

• وسایل مورد نیاز:

بورت، پیپت حباب دار، ارلن، بالن حجمی و بشر

• مواد شیمیایی مورد نیاز و نکات ایمنی مربوط به آنها

نقره‌نیترات - پتاسیم کرومات - سدیم کلرید

لازم است موارد ایمنی، مشخصات کلی و نحوه استفاده از مواد شیمیایی بالا را در مدارک مربوط (MSDS) مطالعه نمایید.

• روش کار:

- ۱- محلول نقره‌نیترات  $0.02$  مولار در اختیارتان گذارده شده که بایستی آن را به روش زیر استاندارد کنید.
- ۲- حدود  $0.3$  گرم از  $\text{NaCl}$  را به دقت توزین نموده و آن را به یک بالن حجمی  $250/00$  میلی‌لیتری منتقل نموده، پس از حل شدن به حجم برسانید.
- ۳- سپس  $10/00$  میلی‌لیتر از محلول  $\text{NaCl}$  تهیه شده را به یک ارلن  $250$  میلی‌لیتری منتقل نموده سه قطره معرف پتاسیم کرومات به آن افزوده و با نقره‌نیترات تا مشاهده رنگ آجری کم‌رنگ و پایدار تیتر نمایید.
- تیتراسیون فوق را سه بار تکرار کنید و مولاریته متوسط محلول  $\text{AgNO}_3$  را به دست آورید.
- ۴- محلول مجهول نمک طعام را در بالن حجمی  $100/00$  میلی‌لیتری تحویل گرفته و به دقت به حجم رسانید.
- ۵-  $10/00$  میلی‌لیتر از نمونه مجهول را به یک ارلن  $250$  میلی‌لیتری منتقل نموده سه قطره معرف پتاسیم کرومات به آن افزوده و با نقره‌نیترات استاندارد شده فوق تا مشاهده رنگ آجری کم‌رنگ و پایدار تیتر نمایید.
- تیتراسیون فوق را سه بار تکرار کنید و غلظت متوسط نمک طعام مجهول را بر حسب مولار و ppm گزارش کنید.

### • نکات قابل توجه آزمایش:

$\text{AgNO}_3$  ترکیبی شدیداً سمی و اکسنده است. مراقب باشید بر روی دست و میز کارتان نریزد.  
 $\text{AgNO}_3$  در برابر نور شدیداً ناپایدار است. بعد از استاندارد شدن بلافاصله استفاده گردد و باقیمانده آن داخل کمد نگه‌داری شود.  
از ریختن باقیمانده تیتراسیون در فاضلاب شهری خودداری کنید و آن را در ظرف مخصوص پس‌ماند بریزید.

### • پرسش‌ها

- ۱- واکنش‌های مربوط به تیتراسیون و نقطه اکی‌والان (مشاهده رنگ قرمز آجری) را بنویسید.
- ۲- روش‌های دیگر تعیین مقدار یون کلرید را توضیح داده، محاسن و معایب آنها را نسبت به روش مور بیان کنید.
- ۳- اگر pH نمونه حاوی یون کلرید اسیدی باشد. چه روشی را برای اندازه‌گیری آن پیشنهاد می‌کنید؟

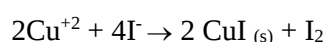
### • منابع

- ۱- تجزیه شیمیایی کمی، ووگل، ویرایش پنجم، صفحه ۳۴۰.
- ۲- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد یک، فصل ۱۲.

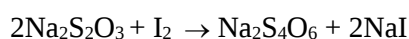
## تعیین مقدار مس به روش یدومتری

## • مقدمه

یون یدید یک عامل کاهنده‌ی نسبتاً مؤثری است که به‌طور وسیعی برای تجزیه‌ی اکسندها به کار می‌رود. به‌طور کلی به واکنش‌هایی که در آن ید اکسید می‌گردد، یعنی ید از محلول یدیدها آزاد می‌گردد یدومتری گویند. روش‌های زیادی براساس خواص کاهندگی یون یدید استوارند. ید که محصول واکنش است، معمولاً با محلول استاندارد تیوسولفات تیترو می‌شود. عناصر زیادی را می‌توان به‌روش یدومتری تعیین نمود. یکی از این عناصر، مس است. در این روش از واکنش زیر جهت احیاء و رسوب دادن مس استفاده می‌کنند.



حال مقدار ید آزاد شده توسط محلول تیوسولفات تعیین می‌شود و از روی مقدار تیوسولفات مصرفی (با استفاده از روابط استوکیومتری) به مقدار واکنش دهنده‌ی اولیه‌ی مورد نظر (در اینجا یون مس) دست می‌یابند. واکنش ید با تیوسولفات به وسیله‌ی معادله‌ی زیر داده شده است.



نقطه‌ی پایانی تیتراسیون به سادگی توسط محلول نشاسته مشخص می‌شود. لحظه‌ی مناسب برای اضافه کردن شناساگر وقتی است که رنگ محلول از قهوه‌ای به زرد کم‌رنگ تغییر می‌کند. پایان تیتراسیون هنگامی است که محلول بی‌رنگ می‌شود.

## • وسایل مورد نیاز:

بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری، پیپت حبابدار، ارلن و بورت

## • مواد شیمیایی مورد نیاز و نکات ایمنی مربوط به آنها:

پولک مس، سدیم تیوسولفات، پتاسم یدید، چسب نشاسته، نیتریک اسید غلیظ، اوره، آمونیوم هیدروکسید، استیک اسید و پتاسیم تیوسیانات  
ضروری است موارد ایمنی، مشخصات کلی و نحوه استفاده از هر کدام از مواد شیمیایی فوق را در مدارک مربوط (MSDSها) مطالعه نمایید.

## • روش کار:

۱- ابتدا بایستی محلول سدیم تیوسولفات تقریباً ۰/۰۲ مولار تهیه و استاندارد شود. برای این کار به ترتیب زیر عمل می‌شود:

**الف:** یک قطعه پولک مس حدود ۰/۲ گرم را به‌دقت توزین نموده و آن را به یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل نمایید. پس از افزایش ۴ میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ به آن، بشر را زیر هود حرارت دهید تا مس به‌طور

کامل حل شده و گاز تولید شده نیز خارج گردد. سپس یک اسپاتول اوره به آن افزوده و حدود ۵ دقیقه بر روی هیتر بجوشانید.

**ب:** محتویات بشر را سرد نموده و آنرا به یک بالن حجمی ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل نمایید. پس از به حجم رساندن محلول، ۱۰/۰۰ میلی‌لیتر از آن را به یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید.

**ج:** به محلول فوق قطره قطره آمونیوم‌هیدروکسید ۱:۱ اضافه نمایید تا در اثر تشکیل رسوب  $\text{Cu(OH)}_2$  محلول کدورت پیدا کند.

**د:** حال به محلول فوق ۱ میلی‌لیتر استیک‌اسید غلیظ و یک اسپاتول پتاسیم‌یدید افزوده و فوراً با سدیم‌تیوسولفات تیتراً نمایید تا رنگ محلول زرد کم‌رنگ شود. سپس ۳ قطره چسب نشاسته افزوده و تیتراسیون را تا از بین رفتن رنگ آبی ادامه دهید. پس از زایل شدن رنگ آبی یک نوک اسپاتول پتاسیم‌تیوسیانات بیفزایید. حال اگر رنگ آبی مجدداً ظاهر شد آنرا تا زایل شدن پایدار رنگ آبی تیتراً نمایید. بهتر است اضافه کردن تیوسیانات زمانی انجام شود که رنگ محلول آبی کم‌رنگ می‌باشد در این صورت پس از افزودن آن رنگ محلول آبی پررنگ می‌شود.

**ه:** تیتراسیون فوق را سه بار تکرار نموده و مولاریته سدیم‌تیوسولفات را محاسبه نمایید.

۲- جهت اندازه‌گیری میزان مس موجود در نمونه‌ی مجهول، بالن حجمی حاوی مجهول را از کارشناس آزمایشگاه تحویل گرفته و به‌دقت به حجم برسانید. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از آن را به یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل نموده و عملیات فوق را از ابتدا تا انتها انجام دهید (این مرحله را نیز سه بار تکرار نمایید).

۳- باتوجه به حجم تیوسولفات مصرفی در تیتراسیون اول و وزن پولک مس توزین شده، مولاریته‌ی متوسط تیوسولفات سدیم را گزارش کنید. علاوه بر این میزان مس را در نمونه مجهول برحسب مولاریته و ppm همراه با انحراف استاندارد گزارش کنید.

#### • پرسش‌ها:

- ۱- علت افزودن اوره به محلول چیست؟
- ۲- نقش پتاسیم‌تیوسیانات در این تیتراسیون چیست؟
- ۳- علت افزودن آمونیوم‌هیدروکسید چیست؟
- ۴- علت اینکه KI بایستی دقیقاً قبل از شروع تیتراسیون اضافه شود چیست؟

#### • منابع:

- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد دوم، فصل دوم.
- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد دو، ضمیمه ۱.
- تجزیه شیمیایی کمی، ووگل، ویرایش پنجم.

## تیتراسیون‌های کمپلکسومتری

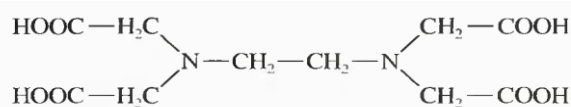
### • مقدمه

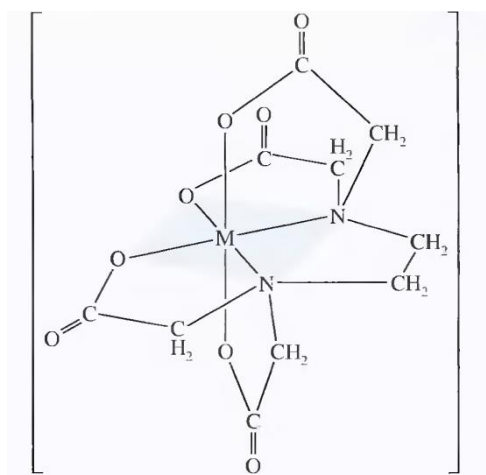
بسیاری از یون‌های فلزی را می‌توان به روش تیتراسیون توسط تیتروکننده‌ای که با یون فلزی در محلول کمپلکس تشکیل دهد، تعیین مقدار نمود. محلول مورد تیتراسیون را در pH مناسبی بافر نموده، شناساگر افزوده، و یون فلزی توسط محلول استاندارد (عامل کمپلکس‌دهنده) تیترو می‌گردد. معمولاً تغییر رنگ محسوس شناساگر نشانگر نقطه پایانی تیتراسیون می‌باشد. تیتراسیون‌هایی از این نوع سریع، راحت و دارای صحت بالا بوده و در بسیاری از موارد جایگزین روش‌های وزنی که احتیاج به صرف وقت زیادی دارند، گردیده است. اغلب کاتیون‌های فلزی به استثناء فلزات قلیایی را می‌توان به روش تیتراسیون مستقیم یا غیرمستقیم با استفاده از عامل کمپلکس‌دهنده مناسب تعیین مقدار نمود.

### • انتخاب تیتروکننده:

برای تیتراسیون یک یون فلزی توسط تیتروکننده‌ای که لیگاند کمپلکس‌دهنده است، ثابت تشکیل کمپلکس باید به قدری بزرگ باشد که واکنش تیتراسیون استوکیومتری و کمی گردد. در مورد لیگاندهای یک دندان‌ای که با یون فلزی تشکیل چندین کمپلکس می‌دهند، غالباً ثابت کل تشکیل (حاصلضرب ثابت مرحله‌ای) بزرگ بوده، لیکن ثابت‌های مرحله‌ای بسیار کوچک می‌باشد. حاصل آن تغییر تدریجی غلظت یون فلز در اثر افزایش مقدار بیشتری از لیگاند می‌باشد. به هر حال، برای یک واکنش تیتراسیون بایستی در نقطه استوکیومتری معینی از تیتراسیون، تغییر واضحی در غلظت یون فلز به وجود آید.

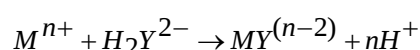
تعداد کمی از لیگاندها چند دندان‌ای با یون‌های فلزی مختلف کمپلکس‌های قوی ۱:۱ تشکیل می‌دهند. عمل تشکیل کمپلکس در یک مرحله انجام گردیده، از این رو تیتراسیون فلز تغییر واضحی در غلظت یون فلز در نقطه اکی‌والان به وجود می‌آورد. یکی از لیگاندهای معروف که به عنوان تیرانت در روش‌های کمپلکسومتری کاربرد وسیعی دارد اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) می‌باشد.



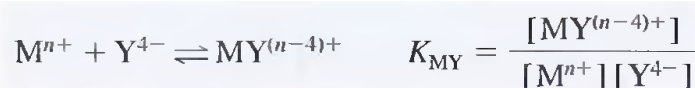


لیگاند EDTA مهم‌ترین تیتروکننده در تیتراسیون‌های تشکیل کمپلکس می‌باشد. این ماده شیمیایی با تعداد زیادی از یون‌های فلزی کمپلکس‌های پایدار تشکیل می‌دهد. EDTA، از طریق تشکیل پیوند کنوردینانس توسط چهار گروه کربوکسیلات و دو اتم نیتروژن می‌تواند یک لیگاند شش دندانه‌ای باشد. بسیاری از یون‌های فلزی احتمالاً فقط چهار یا پنج گروه پیوندی را مورد استفاده قرار می‌دهند. نکته مهم این است که EDTA همواره نسبت ۱:۱ مولار با یون‌های فلزی واکنش می‌دهد. تمام کمپلکس‌های آن در آب محلول بوده و اکثر آنها بی‌رنگ یا کمی رنگین می‌باشند. ساختار یک کی لیت فلز-EDTA را می‌توان به صورت فوق نشان داد:

فرم اسیدی EDTA اغلب به صورت  $H_4Y$  نشان داده می‌شوند، موقعی که یک باز قوی مانند سدیم هیدروکسید به  $H_4Y$  اضافه گردد، عمل خنثی شدن در چند مرحله انجام گرفته،  $H_3Y^-$ ،  $H_2Y^{2-}$ ،  $HY^{3-}$ ،  $Y^{4-}$  تشکیل می‌شوند. اسید آزاد ( $H_4Y$ ) و نمک منوسدیم آن ( $NaH_3Y$ ) به قدر کافی در آب برای تهیه یک تیتروکننده با مولاریته معقول محلول نبوده، لیکن نمک دی‌سدیم EDTA ( $Na_2H_2Y$ ) در آب به اندازه مورد نیاز محلول بوده و می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. حین تیتراسیون یون‌های فلزی توسط دی‌سدیم EDTA، یون‌های هیدروژن آزاد می‌شوند.



به علت آزاد شدن یون‌های هیدروژن، برای جلوگیری از تغییر زیاد pH در حین تیتراسیون محلول بافر می‌گردد.



واکنش تشکیل کمپلکس فلز-EDTA را می‌توان به صورت فوق نشان داد.

این ثابت ( $K_{MY}$ ) معمولاً به عنوان ثابت تشکیل مطلق یا ثابت پایداری شناخته می‌شوند. در محاسبه ثابت تعادل برای واکنش ما بین EDTA و یون‌های فلزی در محلولی که EDTA به طور کامل یونیزه نشده، می‌بایستی اسیدیته محلول را دانسته و با وارد کردن  $\alpha_{Y^{4-}}$  در معادله از آن استفاده نمود:

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]\alpha_4 c_T}$$

در این معادله  $C_T$  غلظت کل EDTA و  $\alpha_{Y^{4-}}$  جزیی از آن است که به صورت  $Y^{4-}$  وجود دارد. در عمل همیشه راحت نیست که  $\alpha_{Y^{4-}}$  را محاسبه کنیم. یک ثابت تجربی مورد استفاده قرار می گیرد.

$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]c_T}$$

این ثابت، ثابت تشکیل شرطی، موثر یا ظاهری نامیده شده و می بایستی با اندازه pH محلول گزارش شود.

## تعیین مقدار سختی آب با استفاده از EDTA

## • مقدمه

بسیاری از یون‌های فلزی را می‌توان به روش تیتراسیون توسط تیتراکننده‌ای که با آن یون‌ها کمپلکس تشکیل می‌دهد، تعیین مقدار کرد. ابتدا محلول مورد تیتراسیون را در pH مناسبی بافر نموده و سپس یون فلزی مورد نظر توسط محلول استاندارد از عامل کمپلکس‌دهنده (لیگاند) تیترو می‌گردد. اتیلن دی آمین تترا استیک اسید یا همان EDTA یکی از مهم‌ترین تیتراکننده‌ها در تیتراسیون‌های تشکیل کمپلکس می‌باشد. این لیگاند با بسیاری از یون‌های فلزی به نسبت ۱:۱ کمپلکس‌های محلول در آب تشکیل می‌دهد. از این لیگاند در تعیین سختی کل آب استفاده می‌شود که معمولاً این سختی را بر حسب ppm کلسیم کربنات گزارش می‌کنند.

## • هدف

اندازه‌گیری سختی کل، سختی دائم و سختی موقت با استفاده از EDTA و شناساگر اریوکروم بلاک‌تی

## • وسایل مورد نیاز :

بورت، پیپت حباب دار، ارلن، بالن حجمی، بشر، قیف و کاغذ صافی

## • مواد شیمیایی مورد نیاز و نکات ایمنی مربوط به آنها

EDTA- بافر آمونیاکی- شناساگر اریوکروم بلاک‌تی

لازم است موارد ایمنی، مشخصات کلی و نحوه استفاده از مواد شیمیایی بالا را در مدارک مربوط (MSDS) مطالعه نمایید.

## • روش کار

- ۱- ابتدا مجهول را در بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری تحویل بگیرید (به حجم نرسانید) سپس به ترتیب زیر سختی کل، سختی دائم و سختی موقت را اندازه‌گیری کنید.
- ۲- سختی کل: ۲۵۰/۰۰ میلی لیتر از نمونه آب سخت مورد آزمایش را به یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.
- ۳- ۲ میلی لیتر بافر آمونیاکی  $pH=10$  و یک نوک اسپاتول اریوکروم بلاک‌تی به آن اضافه کنید محلول حاصل ارغوانی می‌شود.
- ۴- محلول فوق را با EDTA که در اختیارتان گذاشته می‌شود تا مشاهده رنگ آبی تیترو نمایید.
- ۵- تیتراسیون فوق را دو بار دیگر تیترو کنید.
- ۶- سختی دائم: ۱۰۰/۰۰ میلی لیتر آب سخت مورد آزمایش را در یک بشر خشک منتقل کنید و آنرا ۱۵ دقیقه بجوشانید تا بی کربنات‌های محلول در آن به کربنات نامحلول تبدیل شده و رسوب کند.

- 1- محلول را سرد نموده و توسط قیف و کاغذ صافی در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری صاف نموده و با آب مقطر به حجم برسانید.
- 2- ۲۵/۰۰ میلی‌لیتر از محلول فوق را به یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل نموده و ۲ میلی‌لیتر بافر آمونیاکی  $\text{pH}=10$  و یک نوک اسپاتول اریوکروم بلاک‌تی اضافه نموده و تا زمان مشاهده رنگ آبی با EDTA تیترا کنید.
- 3- تیتراسیون فوق را دو بار دیگر تیترا کنید.
- 4- سختی موقت: برابر است با تفاوت سختی کل و سختی دائم
- 5- با استفاده از مولاریته EDTA و حجم مصرف شده از آن در تیتراسیون، سختی کل، سختی دائم و سختی موقت را برحسب ppm کلسیم کربنات گزارش کنید.

#### • پرسش‌ها

- ۱- علت بافری کردن محلول قبل از تیتراسیون با EDTA چیست؟
- ۲- شستشوی ظروف با آب مقطر در این آزمایش بسیار حائز اهمیت می‌باشد، علت آن چیست؟

#### • منابع

- ۱- تجزیه شیمیایی کمی، ووگل، ویرایش پنجم، فصل ۱۰، صفحه ۳۰۹-۳۱۴.
- ۲- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد یک، فصل ۱۲.

## تعیین مقدار نیکل با استفاده از EDTA

## • مقدمه

هدف از انجام این آزمایش اندازه گیری نیکل به روش تیتراسیون برگشتی با EDTA است. تیتراسیون مستقیم با EDTA برای اندازه گیری بعضی از یون های فلزی از جمله  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  به راحتی استفاده می شود، ولی برای اندازه گیری برخی دیگر از یون های فلزی روش تیتراسیون برگشتی مناسب است. روش تیتراسیون برگشتی هنگامی استفاده می شود که یون فلزی کمپلکس پایداری با EDTA تشکیل دهد ولی شناساگر مناسبی برای تیتراسیون آن در دسترس نباشد و یا وقتی که یون فلزی به کندی با EDTA برهم کنش کند و یا این که یون فلزی در گستره pH لازم برای تیتراسیون، در محلول رسوب کند. در این روش، مقدار معین ولی مازاد از محلول EDTA استاندارد به محلول حاوی آنالیت افزوده می شود. بعد از حصول اطمینان از کامل شدن واکنش، مازاد EDTA با محلول استاندارد روی یا منیزیم تا نقطه پایانی اریوکروم بلاک T یا کالماژیت، تیتراسیون برگشتی خواهد شد. برای آن که این روش با موفقیت همراه باشد، لازم است که یون های منیزیم یا روی با EDTA کمپلکس هایی تشکیل دهند که پایداری کمتری از کمپلکس آنالیت مربوط داشته باشند.

## • وسایل مورد نیاز

بورت، ارلن، پی پت جابدار و بالن حجمی

## • مواد شیمیایی مورد نیاز و نکات ایمنی مربوط به آنها

EDTA، منیزیم سولفات و اریوکروم بلاک T.

ضروری است موارد ایمنی، مشخصات کلی و نحوه استفاده از هر کدام از مواد شیمیایی فوق را در مدارک مربوط (MSDSها) مطالعه نمایید.

## • روش کار

۱- ابتدا محلول منیزیم سولفات حدود ۰/۰۵ مولار را به وسیله EDTA ۰/۰۵ مولار استاندارد به روش زیر استاندارد کنید:

محلول منیزیم سولفات را درون بورت بریزید و ۱۰/۰۰ میلی لیتر از EDTA استاندارد را به ارلن منتقل نموده و ۵ میلی لیتر بافر  $\text{pH}=10$  و یک نوک اسپاتول اریوکروم بلاک T به آن افزوده و با منیزیم سولفات تا ظهور رنگ قرمز تیر نمایید. حجم محلول منیزیم سولفات مصرف شده را یادداشت کرده و مولاریته آن را محاسبه نمایید.

۲- مجهول نیکل را در بالن حجمی ۱۰۰/۰۰ میلی لیتری تحویل گرفته و به دقت به حجم برسانید.

۳- ۱۰/۰۰ میلی لیتر از آن را به ارلن منتقل نموده و ۵ میلی لیتر بافر  $\text{pH}=10$  به آن افزوده سپس به دقت ۱۰/۰۰ میلی لیتر از EDTA استاندارد و یک نوک اسپاتول اریوکروم بلاک T اضافه نموده و با منیزیم سولفات تا ظهور رنگ قرمز تیترا نمایید.

۴- با استفاده از مولاریته و حجم مصرفی منیزیم، مقدار EDTA مصرف شده جهت تیترا کردن نیکل را محاسبه نموده و از آن غلظت نیکل مجهول را برحسب مولاریته و ppm محاسبه کنید.

#### • پرسش‌ها

- چرا جهت اندازه‌گیری نیکل از تیتراسیون برگشتی استفاده نمودیم؟

#### • منابع

- Douglas A.Skoog; Donald M. West; F. James Holler, "Fundamental of analytical Chemistry", 8<sup>th</sup> ed. Thomson, Canada, 2004.

## حذف سختی آب با استفاده از رزین‌های تبادل یونی

### • مقدمه

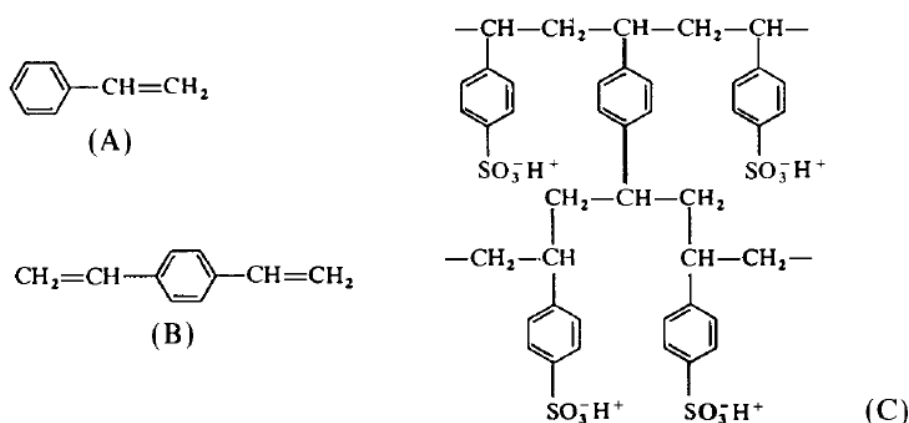
عبارت تبادل یون Ion exchange عموماً به معنی تعویض یون‌ها بین یک فاز محلول و یک فاز جامد نامحلول در آن است. فاز جامد که در واقع تبادل گر یون است، می‌بایست دارای یون‌هایی باشد که امکان تعویض با سرعت بالا را داشته باشند. برای اینکه این امر عملی باشد، لازم است دارای ساختار مولکولی قابل نفوذ و باز باشد تا یون‌ها و مولکول‌های حلال بتوانند به راحتی به داخل آن نفوذ نموده و یا خارج شوند. بسیاری از مواد طبیعی (مانند زئولیت‌ها و کانی‌های رسی) و سنتزی (رزین‌های پلیمری) دارای خواص تبادل یونی هستند. برای کارهای تجزیه‌ای تبادل گرهای یونی آلی سنتزی بیشتر مورد توجه هستند. تبادل گرهای یونی که در شیمی تجزیه مورد استفاده قرار می‌گیرند دارای خواص مشترک زیر هستند:

**الف:** همه آنها در آب و در حلال‌های آلی کاملاً نامحلول هستند.

**ب:** همه آنها دارای یون‌های فعال یا حاملی هستند که می‌توانند به صورت برگشت پذیر با دیگر یون‌های موجود در محلول اطراف خود بدون ایجاد هیچ نوع تغییر فیزیکی قابل توجه مبادله شوند.

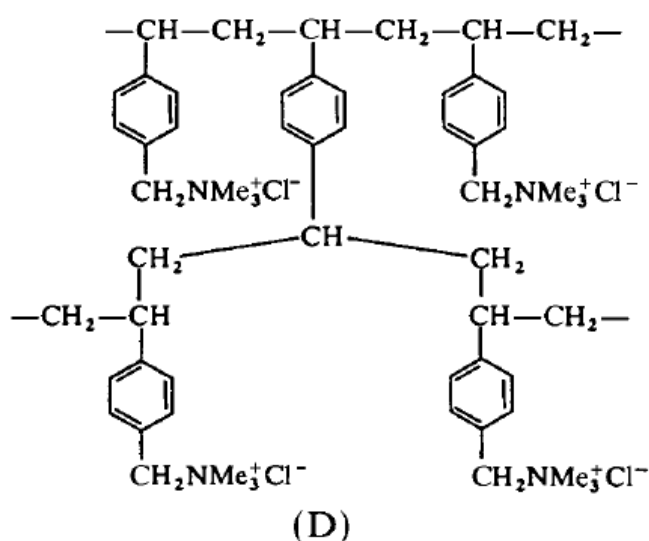
تبادل گرهای یونی غالباً طبیعت پیچیده‌ای دارند و در واقع غالباً پلیمری هستند. این پلیمرها دارای بارهای الکتریکی هستند که توسط یون‌های حامل در ساختار آنها خنثی می‌شوند. این یون‌های فعال در تبادل گرهای کاتیونی، کاتیون و در تبادل گرهای آنیونی، آنیون هستند.

یکی از معمول‌ترین رزین‌های تبادل گر کاتیونی از کوپلیمریزاسیون استیرن (A) و مقدار کمی دی وینیل بنزن (B)، پس از سولفوناسیون به دست می‌آید (C).



رزین‌های تبادل یونی آنیونی، پلیمرهای دارای اتصال عرضی با وزن مولکولی بالا هستند که دارای گروه‌های آمونیوم چهارتایی هستند و خواص بازی قوی دارند. یکی از انواع رزین‌های تبادل گر آنیونی از کوپلیمریزاسیون

استیرن با کمی دی‌وینیل‌بنزن و سپس کلرومتیل‌دار کردن آن به دست می‌آید که می‌تواند مانند یک باز شبیه به تری‌متیل‌آمین عمل کند (D).

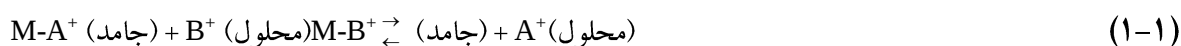


خواص عمومی که رزین‌های تبادل‌گر یونی باید داشته باشند:

- ۱- رزین باید اتصالات عرضی کافی داشته باشد تا حلالیت آن به حداقل برسد.
- ۲- رزین باید به اندازه کافی آب‌دوست باشد تا به یون‌ها اجازه دهد با سرعت قابل استفاده و معین در ساختارشان نفوذ کند.
- ۳- رزین باید دارای تعداد کافی گروه‌های تبادل‌گر یونی در دسترس باشد و باید از لحاظ شیمیایی پایدار باشد.
- ۴- دانسیته رزین مرطوب شده باید بیشتر از دانسیته آب باشد.

### • عملکرد تبادل‌گرهای یونی

واکنش تبادل یون را می‌توان به صورت تبادل داخلی یون‌های موجود در یک سیستم شامل یون‌های موجود در فاز جامد مبادله‌کننده یون و یون‌های موجود در فاز محلول در نظر گرفت، در شرایطی که مبادله‌کننده یون در محیط واکنش نامحلول است. اگر مبادله‌کننده  $M-A^+$  که دارای کاتیون  $A^+$  به عنوان یون تعویض‌شونده است را در مجاورت فاز محلول حاوی کاتیون  $B^+$  قرار دهیم واکنش تبادل یون صورت گرفته را می‌توان به صورت زیر نشان داد.



رفتار تبادل یونی تبادل‌گرها به عوامل زیر بستگی دارد:

- ۱- طبیعت گونه کاتیونی (اندازه کاتیون هیدراته و غیرهیدراته و بار کاتیون در محلول).
- ۲- دما

۳- غلظت گونه کاتیونی در فاز محلول

۴- آنیون‌های موجود همراه کاتیون در محلول

۵- حلال، که در اغلب موارد آبی است، اگر چه اخیراً کارهایی در این زمینه در محیط آلی هم انجام شده است.

۶- مشخصات ساختاری تبادل گر (طبیعی و یا سنتزی)

۷- اندازه ذرات تبادل گر

۸- قدرت یونی محلول

در مورد تبادل گرهای آنیونی نیز موارد فوق صدق می کند.

## ۱- اتئوری تبادل یون

فرآیند کلی تبادل یون می تواند توسط معادله زیر بیان شود.



در این معادله  $Z_A$  و  $Z_B$  بار کاتیون های A و B و زیرنویس Z و S به ترتیب بیانگر فاز جامد تبادل گر و فاز محلول است. نسبت های تعادلی تبادل یون در محلول و تبادل گر  $A_S$  و  $A_Z$  توسط روابط (۱-۳) و (۱-۴) تعریف می شود:

$$A_S = \frac{Z_A m_S^A}{Z_A m_S^A + Z_B m_S^B} \quad (1-3)$$

در رابطه بالا  $m_S^A$  و  $m_S^B$  به ترتیب نمایان گر ملالیت کاتیون وارد شونده A و کاتیون خارج شونده B در فاز محلول و جامد است.  $Z_A$  و  $Z_B$  نیز به ترتیب بیان گر بار کاتیون وارد شونده A و بار کاتیون خارج شونده B می باشند

$$A_Z = \frac{\text{تعداد اکی والان های مبادله شده از کاتیون وارد شونده A}}{\text{تعداد اکی والان های موجود در فاز تبادل گر از A و B}} \quad (1-4)$$

## ۲- ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)

ظرفیت تبادل کاتیونی معرف میزان توانایی یک تبادل گر برای مبادله کاتیون خود با یک کاتیون خاص است. CEC از طریق تجزیه شیمیایی به طور تجربی و از طریق محاسبه میزان کاتیون سلول واحد به طور تئوری قابل محاسبه می باشد. در بعضی از موارد مقدار CEC تجربی و تئوری تفاوت چشم گیری دارند.

## ۳- ظرفیت تبادل آنیونی (AEC)

ظرفیت تبادل آنیونی معرف میزان توانایی یک تبادل گر برای مبادله آنیون خود با یک آنیون خاص یا جذب آنیون در جایگاه های مثبت ساختار معدنی است. میزان آن از طریق تجربی به دست می آید.

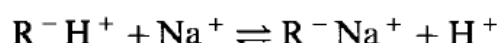
## ۴- تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)

به منظور برآورد ظرفیت تبادل کاتیونی تبادل گرهای کاتیونی عملیات زیر صورت می گیرد:

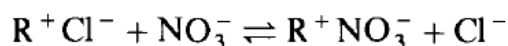
مقدار دقیقاً یک گرم از تبادل گر جامد با ۵۰ ml محلول ۱M سدیم نیترات ( $NaNO_3$ ) به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط به تعادل می‌رسد و سپس مخلوط سانتریفیوژ گردیده و تبادل گر جامد صاف شد و در آون با دمای  $110^{\circ}C$  به مدت ۳ ساعت خشک می‌شوند. سپس مقدار دقیقاً ۰/۵۰ گرم از آن توزین شده و با ۲۰ ml محلول آمونیم نیترات ( $NH_4NO_3$ ) یک مولار در دمای محیط به تعادل می‌رسد. مخلوط حاصل به مدت یک ساعت و با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و مقدار یون  $Na^+$  آزاد شده در محلول توسط روش طیف‌سنجی نشر اتمی در طول موج ۵۸۹ nm اندازه‌گیری شد و به این ترتیب CEC تجربی نمونه‌ی تبادل گر برحسب یون جایگزین شده  $NH_4^+$  به دست می‌آید که به صورت میلی اکلی‌والان کاتیون آمونیوم جذب شده بر گرم تبادل گر گزارش می‌شوند. هر چه میزان ظرفیت تبادل کاتیونی یک تبادل گر بیشتر باشد مطلوب‌تر است.

البته روش‌های دیگری نیز وجود دارد که از جمله آنها:

**الف:** اسیدی کردن تبادل گر کاتیونی با عبور دادن محلول اسیدی با غلظت مشخص و سپس انجام واکنش تعویض یونی با یک محلول کاتیونی مشخص مثل  $Na^+$  که در پایان می‌توان مقدار  $H^+$  آزاد شده را از طریق تیتراسیون با محلول استاندارد سود اندازه‌گیری نمود و در نهایت CEC تبادل گر را به دست آورد. واکنش تبادل یون را به صورت زیر می‌توان، نوشت:



**ب:** کلردار کردن تبادل گر آنیونی با عبور دادن محلول حاوی  $Cl^-$  با غلظت مشخص و سپس انجام واکنش تعویض یونی با یک محلول آنیونی مشخص مثل  $NO_3^-$  که در پایان می‌توان مقدار آنیون کلر آزاد شده را به روش مور اندازه‌گیری نمود و در نهایت ظرفیت تبادل آنیونی تبادل گر را محاسبه نمود. واکنش تبادل یون را به صورت زیر می‌توان، نوشت:



## • بازیابی تبادل گرها

یکی از کاربردهای اصلی تبادل گرها حذف سختی موجود در آب است. به این منظور غالباً از تبادل گرهای رزینی کاتیونی استفاده می‌شوند. روش انجام کار به این صورت است که آبی که دارای سختی است در اثر عبور از بستر مبادله کننده که دارای کاتیون حامل سدیم است سختی خود را از دست می‌دهد و نرم می‌شوند. این فرآیند تازمانی که ظرفیت مبادله کننده کامل نشده ادامه پیدا می‌کند و لحظه‌ای که آب خارج شده از سیستم سختی خود را از دست ندهد، مشخص می‌شوند که بستر اشباع است و باید فرآیند بازیابی انجام شود. معمولاً برای انجام بازیابی مراحل زیر باید انجام شود.

۱- **شستشوی معکوس:** در طول حرکت آب، از جهت بالا به پائین، بستر رزین در اثر مواد معلق آب چسبیده و متراکم می‌گردد بنابراین لازم است که به وسیله شستشوی معکوس علاوه بر خارج ساختن ذرات معلق گرفتار شده در بستر حجم بستر را نیز بسط داده تا از تراکم کاسته شود و در نتیجه آب بهتر و مناسب‌تر روی بستر توزیع شود.

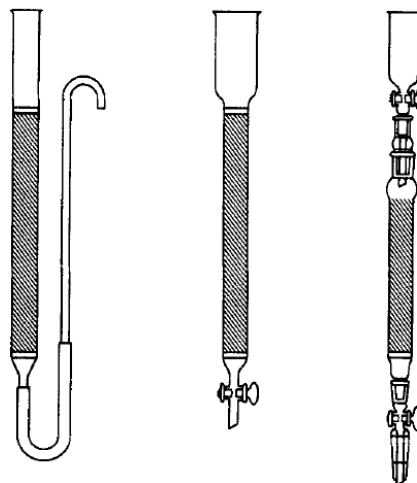
۲- **تزریق آب نمک:** پس از شستشوی آب نمک به آهستگی از بستر عبور داده می‌شوند تا عمل احیاء رزین‌ها صورت پذیرد پس از آب نمک، آب تمیز نیز به آهستگی از بستر عبور داده می‌شوند.

**۳- شستشوی با آب تمیز:** پس از عبور آب با سرعت کم، شدت جریان را زیاد نموده تا آب ذرات آب نمک موجود در بستر را خارج سازد.

برای احیاء رزین‌های کاتیونی هیدروژنی از اسیدکلریدریک یا اسیدسولفوریک استفاده می‌شوند. اگر چه اسیدکلریدریک قابلیت احیاء بهتری دارد ولی به علت ارزانی اسیدسولفوریک بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

#### • تکنیک‌های آزمایشگاهی

ساده‌ترین دستگاه برای انجام آنالیز با استفاده از تبادلهای یونی یک بورت است که توسط ماده جامد تبادل گر پر شده است و بر روی آن صفحه‌ای از پشم‌شیشه قرار داده می‌شوند. عامل شستشودهنده می‌تواند توسط یک قیف از بالای ستون بر روی تبادل گر ریخته شود. در شکل زیر سه نوع متداول از این ستونها را مشاهده می‌کنید.



ماده جامد تبادل گر باید دارای ذرات کوچکی باشد که بتواند سطح تماس زیاد ایجاد کند البته نباید آنقدر ریز باشد که باعث کند کردن سرعت جریان مایع از درون آن شود. از جمله موارد مهمی که باید در استفاده از این ستونها مورد توجه واقع شود عبور محلول با سرعت یکنواخت است. ضمن اینکه ذرات تبادل گر نیز باید هم‌شکل باشند و به طور یکنواخت در ستون قرار بگیرند.

#### • اندازه‌گیری غلظت کلی کاتیون‌های موجود در آب

در واحدهای صنعتی جهت حذف کاتیون‌های موجود در آب غالباً از سیستم‌های تبادل یونی استفاده می‌کنند. این کار را می‌توان در مقیاس آزمایشگاهی بر روی نمونه‌های کوچک آب مانند آب شهری و آب چاه و غیره نیز استفاده نمود. طی این عمل آب دارای کاتیون‌های مختلف از درون یک تبادل گر کاتیونی که به فرم هیدروژنی در آمده است عبور داده می‌شوند با این کار کاتیون‌های موجود در آب با یون‌های هیدروژن تعویض شده و در نهایت می‌توان محلول خروجی از ستون را توسط محلول سود استاندارد تعیین مقدار نمود. بازیابی مجدد ستون تبادل یونی

می‌تواند با عبور دادن مقدار مشخصی محلول اسیدی از ستون انجام شود که یون‌های هیدروژن مجدداً جایگزین کاتیون‌های روی تبادله می‌شوند.

البته در صورت استفاده از رزین‌های کاتیونی سدیمی بازیابی ستون‌ها معمولاً طی مراحل مذکور در قسمت بازیابی با محلول سدیمی (حدود ۵٪) انجام می‌شوند.

• منابع:

- مبانی شیمی تجزیه دستگاهی اسکوگ
- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد دو، ضمیمه ۱
- تجزیه شیمیایی کمی، ووگل، ویرایش پنجم، صفحه ۱۸۶

## حذف سختی آب با استفاده از رزین‌های تبادل یونی

### • مقدمه

برای حذف سختی آب می‌توان از ستونهای پر شده از رزینهای تبادل گر کاتیونی سدیمی استفاده نمود. در طی انجام این فرایند کاتیونهای کلسیم و منیزیم موجود در آب سخت با کاتیونهای سدیم رزین مبادله می‌شوند. با اندازه گیری میزان سختی آب به روشی کاملاً مشابه با آزمایش شماره ۹ توانایی رزین در کاهش سختی آب ارزیابی می‌گردد.

### • وسایل مورد نیاز:

ستون تبادل گر کاتیونی سدیمی، ابزار آزمایش ۹

### • مواد شیمیایی مورد نیاز و نکات ایمنی مربوط به آنها:

محلول نمک طعام ۵ درصد و تمامی مواد مورد استفاده آزمایش ۹

ضروری است موارد ایمنی، مشخصات کلی و نحوه استفاده از هر کدام از مواد شیمیایی فوق را در مدارک مربوط (MSDSها) مطالعه نمایید.

### • روش کار:

۱- آماده سازی ستون:

**الف:** جهت بازیابی ستون و تبدیل آن به فرم سدیمی ۲۵ میلی لیتر محلول NaCl، ۵ درصد که از قبل تهیه شده است از روی ستون عبور داده شود.

**ب:** خروج محلول آب نمک به صورت قطره قطره صورت گیرد تا زمان کافی جهت بازیابی ستون تأمین گردد.

**ج:** شستشوی ستون با عبور سریع ۵۰ میلی لیتر آب مقطر بدون یون انجام شود. (۵ بار به مقدار ۱۰ میلی لیتر آب مقطر به طور سریع از ستون عبور می‌دهیم).

۲- ابتدا دقیقاً ۵۰/۱۰۰ میلی لیتر از نمونه آب سخت که در آزمایش ۹ میزان سختی آن اندازه گیری شده است، از روی ستونهای پر شده با تبادل گرهای رزینی سدیمی بصورت قطره قطره و با سرعت ثابت (یک قطره در ثانیه) عبور داده شود. محلول زیر ستون در داخل بالن حجم سنجی ۱۰۰ میلی لیتری جمع آوری شود.

۳- بالن به حجم رسانده شود و ۲۵ میلی لیتر از آن توسط پیپت به ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شده و مطابق آزمایش شماره ۸ سختی آن اندازه گیری شود.

۴- تیتراسیون را دو بار دیگر تکرار کنید.

۵- سختی کل آب خروجی از رزین محاسبه شود و با سختی کل به دست آمده در آزمایش قبل مقایسه شود. میزان ظرفیت تبادل یونی رزین براساس میلی اکی‌والان کلسیم بر وزن رزین گزارش گردد.

#### • نکات مورد توجه:

- ۱- ستون قبل از انجام آزمایش باید آماده‌سازی شود به این معنی که با مقادیر زیاد آب مقطر بدون یون شستشو داده شود.
- ۲- پس از عبور آب سخت از روی ستون می‌توان با مقدار کمی (حدود ۱۰) میلی‌لیتر آب مقطر بدون یون ستون را شستشو داد.
- ۳- پس از شستشوی رزین با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر جهت بررسی عدم وجود  $\text{NaCl}$ ، خروجی ستون را با  $\text{AgNO}_3$  تست کنید در صورت ایجاد  $\text{AgCl}$  شستشو را ادامه دهید.

#### • سوالات:

- ۱- انواع تبادل گرهای یونی را نام ببرید و به طور خلاصه شرح دهید.
- ۲- ظرفیت تبادل کاتیونی و آنیونی را تعریف نمایید.
- ۳- اگر پس از عبور آب سخت از رزین تبادل گر کاتیونی میزان سختی کل آب به صفر کاهش یابد به چه معنی است؟ آیا چنین چیزی ممکن است؟
- ۴- آیا می‌توان از رزین‌های تبادل گر کاتیونی هیدروژنی برای این آزمایش استفاده نمود؟ چرا؟

#### • منابع:

- مبانی شیمی تجزیه دستگاهی اسکوگ، جلد دوم.
- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، جلد دو، ضمیمه ۱.
- تجزیه شیمیایی کمی، ووگل، ویرایش پنجم.

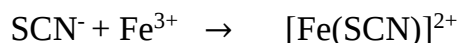
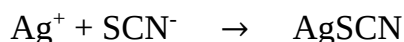
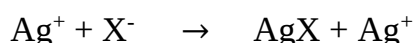
## تعیین مقدار پتاسیم بروماید به روش ولهارد

## • مقدمه

روش ولهارد برای تیتراسیون نقره (I) با پتاسیم تیوسیانات استاندارد می‌باشد. از این روش بطور غیر مستقیم می‌توان برای تعیین هالیدها یا هر آنیون دیگری که بطور کمی با نقره نیترات رسوب دهد استفاده نمود.

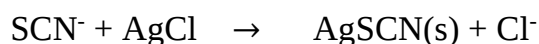
تیتراسیون توسط تیوسیانات در محلول اسیدی انجام می‌شود و شناساگر مورد استفاده یون  $\text{Fe}^{3+}$  می‌باشد هنگامی که  $\text{Ag}^+$  تماماً به صورت رسوب نقره تیوسیانات ( $\text{AgSCN}$ ) سفید رنگ رسوب کرد اولین مقدار اضافه تیتراکننده (یون  $\text{SCN}^-$ ) با شناساگر  $\text{Fe}^{3+}$  واکنش داده و کمپلکس محلول قرمز رنگی تشکیل می‌دهد.

واکنشهای روش ولهارد برای تیتراسیون یون نقره به صورت زیر می‌باشد:



در روش ولهارد برای تعیین مقدار یون هالید، حجم معینی از محلول نقره نیترات استاندارد را به محلول نمونه افزوده به طوری که حجم آن بیشتر از مقدار لازم برای واکنش دادن با هالید باشد. در این شرایط مقداری از  $\text{Ag}^+$  با یون هالید واکنش داده و رسوب  $\text{AgX}$  تشکیل می‌شود و مازاد یون  $\text{Ag}^+$  توسط پتاسیم تیوسیانات استاندارد تیتراسیون برگشتی می‌شود.

اگر حلالیت رسوب هالید کمتر از نقره تیوسیانات باشد مازاد یون نقره را می‌توان مستقیماً با پتاسیم تیوسیانات تیترا نمود. این مورد در حالتی که نمونه حاوی  $\text{Br}^-$  یا  $\text{I}^-$  باشد صادق است، اما در مورد نقره کلرید چون حلالیت آن بیشتر از نقره تیوسیانات می‌باشد بایستی با صاف کردن یا پوشاندن آن با نیترو بنزن آنرا از محیط عمل خارج نمود تا در حین تیتراسیون به نقره تیوسیانات تبدیل نگردد.



## • وسایل مورد نیاز

بورت، پیت حبابدار، ارلن، بالن حجمی، بشر

## • مواد شیمیایی مورد نیاز و نکات ایمنی مربوط به آنها

نقره نیترات، پتاسیم تیوسیانات، معرف آهن III، سدیم کلراید، نیتریک اسید.

ضروری است موارد ایمنی، مشخصات کلی و نحوه استفاده از هر کدام از مواد شیمیایی فوق را در مدارک مربوط (MSDSها) مطالعه نمایید.

## • روش کار

۱- محلول نقره نیترات ۰/۰۲ مولار در اختیارتان گذارده شده که بایستی آنرا بوسیله سدیم کلراید استاندارد و روشی که در آزمایش مور ذکر شد استاندارد نمایید.

۲- محلول مجهول پتاسیم بروماید را در بالن حجمی ۱۰۰/۰۰ میلی لیتری تحویل گرفته و به دقت به حجم برسانید.

1- ۱۰/۰۰ میلی لیتر از نمونه مجهول را به یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل نموده و ۵ میلی لیتر نیتریک اسید ۶ مولار به آن افزوده و سپس به دقت ۱۰/۰۰ میلی لیتر محلول نقره نیترات اضافه کرده و خوب هم بزنید.

۴- به محلول فوق سه قطره معرف آهن افزوده و اضافی نقره نیترات موجود را با پتاسیم تیوسیانات تا مشاهده رنگ قرمز تیترا نمایید.

۵- تیتراسیون فوق را سه مرتبه دیگر تکرار نمایید.

۶- غلظت متوسط پتاسیم بروماید مجهول را بر حسب مولاریته و ppm گزارش کنید.

## • نکات قابل توجه آزمایش

- 1-  $\text{AgNO}_3$  ترکیبی شدیداً سمی و اکسنده است ، مراقب باشید بر روی دست و میز کارتان نریزد .
- 2-  $\text{KSCN}$  ترکیبی سمی است از تماس آن با دستها ، صورت و چشمها پرهیزید .

#### • پرسش ها

- ۱- علت اینکه آزمایش ولهارد در PH اسیدی انجام می پذیرد چیست؟
- ۲- چنانچه بخواهیم اگزالات را به روش ولهارد تعیین مقدار کنیم بایستی چه تغییری در آزمایش فوق داده شود و چرا؟

#### • منابع

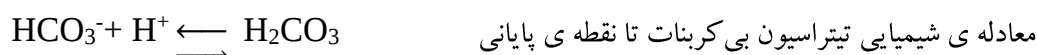
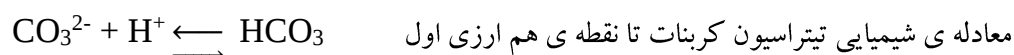
- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ
- تجزیه شیمیایی کمی، ووگل

## آزمایش شماره ۱۲

### تعیین مقدار کربنات و بی کربنات در یک مخلوط

#### • مقدمه

اندازه گیری کربنات و بی کربنات نیاز به دو تیتراسیون با اسید استاندارد دارد. برای یک تیتراسیون از شناساگری استفاده می شود که حدود تغییر رنگ آن بین PH های ۸ تا ۹ باشد (که در محدوده نقطه هم ارزی اول تیتراسیون کربنات است) و برای دیگری از شناساگری استفاده می شود که در PH های اسیدی تغییر رنگ دهد. (که در محدوده نقطه پایانی تیتراسیون بی کربنات است)



در این آزمایش ابتدا حجم مشخصی از محلول مجهول را در مقابل شناساگر فنل فتالین با اسید استاندارد تیترو می نماییم. حجم اسید مصرفی در این مرحله معادل است با مقدار کربنات موجود در نمونه. ( $V_1$  میلی لیتر)

حجم اسید مصرفی معادل کربنات =  $V_1$

سپس نمونه دیگری با همان حجم را در مقابل شناساگر متیل اورانژ با اسید استاندارد تیترو می نماییم. حجم اسید مصرفی در این مرحله معادل کربنات و بی کربنات می باشد. ( $V_2$  میلی لیتر)

حجم اسید مصرفی معادل بی کربنات =  $V_2 - 2V_1$

#### • وسایل مورد نیاز :

بورت ، پیپت حبابدار ، ارلن ، بالن حجمی ، بشر

#### • مواد شیمیایی مورد نیاز و نکات ایمنی مربوط به آنها

اسید کلریدریک استاندارد ، شناساگر فنل فتالین ، شناساگر متیل اورانژ

ضروری است موارد ایمنی ، مشخصات کلی و نحوه استفاده از هر کدام از مواد شیمیایی فوق را در مدارک

مربوط (MSDSها) مطالعه نمایید .

### • روش کار

- 1- ابتدا مجهول دریافتی را به دقت به حجم برسانید .
- 2- ۲۵/۰۰ میلی لیتر از مجهول فوق را به یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید . سپس سه قطره شناساگر فنل فتالین افزوده و تا مشاهده رنگ صورتی کمرنگ با اسید کلریدریک استاندارد تیترا نمایید .
- 3- ۲۵/۰۰ میلی لیتر دیگر از مجهول فوق را به یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید . سپس سه قطره شناساگر متیل اورانژ افزوده و تا مشاهده رنگ قرمز با اسید کلریدریک استاندارد تیترا نمایید .
- 4- مراحل ۲ و ۳ را سه بار دیگر تکرار نمایید .
- 5- با توجه به متوسط حجم اسید مصرفی در مراحل ۲ و ۳ مقدار کربنات و بی کربنات موجود در نمونه مجهول را بر حسب مولاریته و ppm گزارش کنید .

### • پرسش ها

- 1- علت انتخاب شناساگرهای فنل فتالین و متیل اورانژ را در مراحل مختلف این تیتراسیون توجیه کنید .

### • منابع

- مبانی شیمی تجزیه اسکوگ
- تجزیه شیمیایی کمی، ووگل