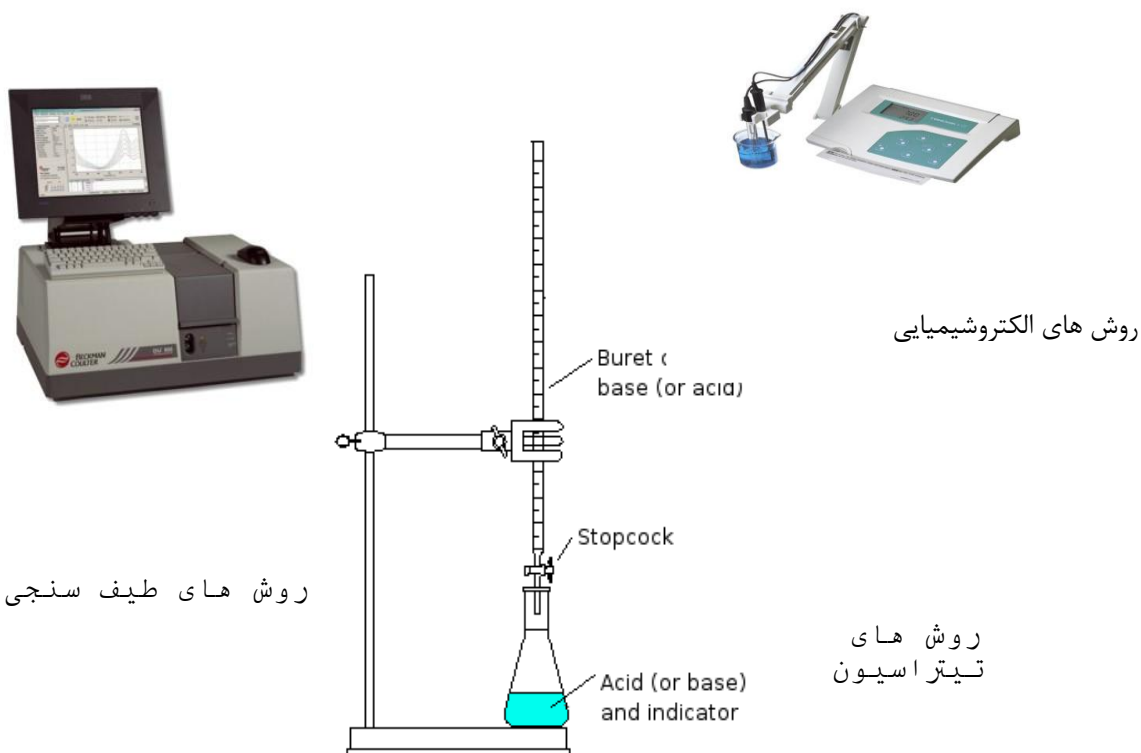




دستور کار آزمایشگاه شیمی تجزیه مهندسی شیمی

دانشکده شیمی



نگارش: اکرم کریمی تبریز

صفحه	فهرست مطالب
۴	مقدمه
۶	اصول کار در آزمایشگاه
۷	مقررات ایمنی در آزمایشگاه
۸	مقابله با حوادث احتمالی
۱۰	مدرج کردن وسایل حجمی
۱۱	۱ روش های وزن سنجی
۱۱	۱-۱ روش های رسوبی
۱۳	۱-۱-۱ اندازه گیری آهن
۱۴	۲ روش های حجم سنجی یا تیتراسیون
۱۷	۲-۱ تیتراسیون های اسید و باز
۱۹	۲-۱ تیتراسیون اسید قوی با باز قوی
۲۰	۲-۱-۱ اندازه گیری هیدروکلریک اسید
۲۲	۲-۱-۲ اندازه گیری فسفریک اسید
۲۴	۲-۲ تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی
۲۴	۲-۲-۱ اندازه گیری استیک اسید
۲۶	۲-۲-۲ اندازه گیری بوریک اسید
۲۸	۲-۳ تیتراسیونهای اکسایش و کاهش

صفحه	فهرست مطالب
۲۹	۲-۳-۱ روشهای یدسنجی
۳۰	۲-۳-۱ اندازه گیری مس با روش یدومتری
۳۲	۲-۳-۲ اندازه گیری مقدار آسکوربیک اسید (ویتامین C)
۳۶	۲-۴ تیتراسیون های کمپلکس سنجی
۳۷	۲-۴-۱ اندازه گیری سختی کل
۳۸	۲-۴-۲ اندازه گیری کلسیم
۴۰	۳ روش های فوتومتری (نورسنجی)
۴۳	۳-۱ اندازه گیری آهن با فنانترویلین
۴۶	۴ روش های الکتروشیمیایی
۴۶	۴-۱ پتانسیل سنجی
۴۷	۴-۱-۱ الکترودهای مرجع
۴۷	۴-۱-۲ الکترودهای شناساگر
۵۲	۴-۲ pH سنجی
۵۳	۴-۲-۱ تیتراسیون های pH سنجی
۵۴	۴-۲-۱-۲ تیتراسیون pH سنجی مخلوطی از اسید قوی و ضعیف با باز قوی
۵۵	۵ روش های رسانایی سنجی
۵۴	۵-۱ - تیتراسیون های رسانایی سنجی
۵۷	۵-۱-۱ تیتراسیون رسانایی سنجی مخلوط اسید ضعیف و قوی با باز قوی
۵۹	منابع

مقدمه :

شیمی تجزیه یکی از شاخه‌های مهم و کاربردی شیمی است که تقریباً در هر پروژه صنعتی و تحقیقاتی از آن استفاده می‌شود. در این علم تشخیص^۱، جداسازی^۲ و تعیین^۳ یک یا چند گونه شیمیایی انجام می‌شود. اگر هدف فقط شناسایی مواد باشد شیمی تجزیه کیفی^۴ نام دارد که در آزمایشگاه شیمی عمومی II با آن آشنا شده‌اید، ولی اگر هدف اندازه‌گیری مقدار دقیق مواد باشد شیمی تجزیه کمی^۵ نامیده می‌شود و در آزمایشگاه شیمی تجزیه با آن آشنا خواهید شد. روشهایی که برای اندازه‌گیری کمی به کار می‌روند عبارتند از :

۱- روشهای وزن سنجی (Gravimetric methods)

الف - روشهای تجزیه الکتریکی

ب - روشهای رسوبی

ج - روشهای استخراج یا تبخیر

د - روشهای فیزیکی متفرقه

۲- روشهای حجم سنجی (Volumetric methods)

الف - تیتراسیونهای خنثی شدنی اسید یا باز

ب - تیتراسیونهای اکسایش و کاهش

ج - تیتراسیونهای رسوبی

¹ - Detection

² - Separation

³ - Determination

⁴ - Qualitative analysis

⁵ - Quantitative analysis

د - تیتراسیونهای کمپلکس سنجی

۳- روشهای الکتروشیمیایی (Electrochemical methods)

الف - اندازه گیری شدت جریان

ب - اندازه گیری تغییرات ولتاژ

ج - اندازه گیری رسانایی الکتریکی

ج - اندازه گیری تغییرات مقاومت

۴- روشهای طیف سنجی

الف - طیف سنجی جذب مولکولی

ب - طیف سنجی جذب اتمی

ج - طیف سنجی نشری

د - طیف سنجی فلورئورسانس مولکولی

شایان به ذکر است، روشهای طیف سنجی بسیار گسترده تر از موارد ذکر شده بوده و خارج از مباحث این دوره درسی می باشند.

در آزمایشگاه شیمی تجزیه ۱، با روشهای وزن سنجی (رسوبی) و حجم سنجی آشنا خواهید شد. با سایر روش ها در آزمایشگاههای تجزیه ۲ و آنالیز دستگاهی آشنا خواهید شد.

آنچه باید قبل از ورود به آزمایشگاه بدانید.

۱- سر ساعت مقرر به آزمایشگاه وارد شوید . چون برای هر جلسه آزمایش وقت مشخص در نظر گرفته شده است، سعی کنید از وقت خود استفاده مفید داشته باشید.

۲- پوشیدن روپوش سفید، دستکش و رعایت نکات ایمنی از جمله استفاده از عینک الزامی

است .

۳- در هر جلسه یک یا دو مجهول به شما داده خواهد شد که با یکی از روش های موجود در دستور کار انجام شده و در پایان، مقدار دقیق نمونه مجهول در دفترچه مخصوص گزارش به مربی تحویل می شود.

۴- در ابتدای هر جلسه یک امتحان کتبی (کوئیز) برگزار می گردد که بخشی از نمره پایان ترم را تشکیل می دهد. (۴ نمره از نمره کل) .

۵- تمام مسائل و اشکالات مربوط به کار خود را با مسئولان آزمایشگاه در میان گذاشته و هرگز بدون اجازه ی ایشان از آزمایشگاه خارج نشوید.

۶- از مواد شیمیایی به اندازه مورد احتیاج بردارید و هیچگاه باقیمانده مواد شیمیایی استفاده شده را به ظرف اصلی باز نگردانید.

۷- رعایت نظافت در آزمایشگاه در حین کار الزامی است. لذا وسایل و مواد را پس از اتمام کار سر جای خود قرار داده و در موقع ترک آزمایشگاه میز خود را کاملاً تمیز کنید.

۸- نمره کل آزمایشگاه مجموعه ای از نمرات امتحان پایان ترم، آزمایشها، کوئیزها، چگونگی رفتار در آزمایشگاه و پروژه است.

۹- در آزمایشگاه هیچ ماده دورریختنی در سینک آزمایشگاه ریخته نمی شود بلکه برای هر ماده ای ظرفی با برچسب مربوط به هر آزمایش تعیین شده است که باقیمانده هر ماده بایستی در آن ریخته شود.

نکات ایمنی که باید در آزمایشگاه رعایت شود:

در تمام طول مدت آزمایش سلامتی شما به طرز کار و رعایت نکات ایمنی در آزمایشگاه بستگی دارد. از انجام کارهای غیر مجاز اکیداً خودداری کنید و به نکات ایمنی توجه نمایید تا از بروز حوادث و خطرات احتمالی جلوگیری شود.

۱- پوشیدن روپوش، دستکش و استفاده از عینک الزامی است.

- ۲- هر ماده شیمیایی باید سمی تلقی شود، از تماس مستقیم با پوست و از تنفس بخار مواد شیمیایی و چشیدن آنها خودداری کنید.
- ۳- قبل از استفاده از مواد شیمیایی، برچسب روی آنها را به دقت بخوانید.
- ۴- در هنگام حرارت دادن لوله آزمایش و یا مایعات دیگر، سرلوله را به طرف خود و دیگران نگیرید، چون ممکن است در حین گرم کردن محتوای لوله به بیرون پرتاب شده و خطراتی به بار آورد.
- ۵- هرگاه می‌خواهید بوی محلول را تشخیص دهید از تنفس مستقیم بخارات خودداری کنید، بلکه با فاصله مناسب بخارات را با دست به طرف خود هدایت کرده و سپس استنشام کنید.
- ۶- آزمایشهایی که تولید مواد، بخارات و گازهای سمی می‌کنند باید در زیر هود انجام شوند.
- ۷- جهت رقیق کردن اسیدهای غلیظ، هیچگاه آب به داخل اسید نریزید. چون گرمایی که از مخلوط آب و اسید ایجاد می‌شود، باعث بیرون پاشیدن اسید به اطراف و شکستن ظرف می‌شود. برای رقیق کردن اسیدها همیشه اسید را به آرامی روی آب سرد اضافه کرده و محلول را به آرامی هم بزنید.
- ۸- از روشن کردن چراغ بونزن و . . . در مجاورت مواد آتشگیر خودداری کنید.
- ۹- کلیه حوادثی که اتفاق می‌افتد (حتی اگر جزئی باشد) را فوراً به مسئول آزمایشگاه اطلاع دهید..

مقابله با حوادث احتمالی

- ۱- مکان نزدیک‌ترین کپسول آتش نشانی و جعبه کمک‌های اولیه آزمایشگاه را به خاطر داشته باشید.
- ۲- برای خاموش کردن آتش، هیچگاه از آب استفاده نکنید، بلکه با استفاده از کپسول مخصوص آتش نشانی آنرا خاموش کنید.

- ۳- چنانچه لباس شما در اثر تماس با چراغ مشتعل شد، نباید بدوید، چون رسیدن هوای بیشتر به آتش سبب شعله‌ور شدن بیشتر می‌شود. در چنین مواقعی، با پیچیدن پتوی مخصوص یا روپوش به دور خود از رسیدن هوا به شعله و ادامه آتش سوزی جلوگیری کنید.
- ۴- سوختگیها را به هیچوجه با آب نشوید بلکه از پمادهای سوختگی موجود در آزمایشگاه استفاده کنید.
- ۵- در مورد تماس با مواد شیمیایی به سرعت موضع تماس را با آب یا ماده شستشو دهنده مناسب بشوئید.
- ۶- در اثر تماس بدن با اسیدها، موضع را ابتدا با آب زیاد و سپس با محلول سدیم بی کربنات رقیق شستشو دهید.
- ۷- در اثر تماس بدن با مواد قلیایی ابتدا موضع را ابتدا با آب زیاد و سپس با محلول یک درصد استیک اسید بشوئید.
- ۸- در صورت تماس بدن با برم (Br_2) موضع را با گلیسرین بپوشانید تا برم جذب گلیسرین شود، سپس آن را پاک کنید.
- ۹- اگر ماده‌ای داخل چشم شما شد ابتدا با آب سرد شستشو داده، سپس اگر ماده اسیدی باشد از محلول سدیم بی کربنات یک درصد و اگر ماده قلیایی باشد از محلول بوریک اسید یک درصد برای شستشوی چشم استفاده کنید.
- ۱۰- اگر دست و یا صورت شما خراشی برداشت یا بریده شد، ابتدا موضع را ضد عفونی کنید (بتادین، الکل و . . .) و سپس با باند استریل آن را پانسمان کنید.
- ۱۱- در تمام موارد فوق بایستی با مسئول آزمایشگاه تماس بگیرید تا ضمن انجام اقدامات اولیه، مقدمات رسانیدن شما به درمانگاه یا پزشک انجام شود.

مدرج کردن وسایل حجمی

برای یک شیمیست تجزیه اکثر اوقات لازم است که ظروف شیشه ای حجمی را که با آن سروکار دارد تصحیح نماید. این عمل با وزن کردن آب خارج شده از ظرف و یا آب موجود به سادگی انجام پذیر است و همچنین ظرف تصحیح شده برای تصحیح ظروف حجمی دیگر میتواند مورد استفاده قرار گیرد بدون آنکه نیاز به وزن کردن مستقیم آب حاوی این ظروف داشته باشیم. قبل از شروع عمل تصحیح، ظرف بایستی کاملاً تمیز باشد و تمام شیرهای آن به خوبی چرب و روان شده باشد. به علت اختلاف برخی از خواص فیزیکی بین آب و حلال های دیگر، چنانچه ظرفی را برای محلول های آبی تصحیح کرده باشیم و از همین ظرف بخواهیم برای محلول های دیگر که حلالشان به جز آب است استفاده کنیم، باید با حلال های مزبور دوباره عمل تصحیح را انجام دهیم.

الف) مدرج کردن پیپت حبابدار

- ۱- یک ارلن مایر ۵۰ یا ۱۵۰ میلی لیتری که جدار خارجی آن کاملاً خشک است را وزن کنید.
 - ۲- پیپت را تا خط نشانه از آب مقطر پر کنید (پیپت ۱۰ یا ۲۵ میلی لیتر) به طوری که قسمت مقعر سطح آب کاملاً منطبق با خط نشانه‌ی پیپت شود.
 - ۳- آب درون پیپت را وارد ارلن کرده و ارلن را مجدداً وزن کنید. دقت نمایید که هیچگونه قطره آبی در قسمت خارجی پیپت قبل از شروع به خارج کردن آب آن و یا در ضمن این عمل باقی نمانده باشد. زمانی حدود ۳۰ ثانیه را قرار دهید تا در این مدت پیپت خالی شود.
 - ۴- درجه حرارت درون ارلن را به کمک ترمومتر اندازه گیری کنید.
 - ۵- فرآیند فوق را سه بار تکرار کنید.
- با توجه به جدول داده شده در دستور کار حجم حقیقی را در دمای آزمایشگاه و درجه حرارت ۲۰ درجه سانتیگراد بدست آورید و درصد خطای آنرا محاسبه کنید.

ب) مدرج کردن بورت

- ۱- یک ارلن مایر ۱۵۰ میلی لیتری که جدار خارجی آن کاملاً خشک است را وزن کنید.
- ۲- بورت را تا نقطه‌ی صفر از آب پر کنید به طوری که حبابی در آن دیده نشود و سطح مقعر آب روی درجه صفر تنظیم شود. نوک بورت را به لبه بشر بچسبانید تا قطره‌ی اضافی نوک آن گرفته شود.

- ۳- ۱۰ میلی لیتر از آب مقطر درون بورت را وارد ارلن کرده و مجدداً وزن کنید. (۱۰ میلی لیتر را در فاصله یک دقیقه وارد ارلن کنید).
- ۴- درجه حرارت محلول را توسط ترمومتر بدست آورید.
- ۵- آزمایش فوق را با خالی کردن آب بورت بین فاصله های ۰ تا ۲۰، ۰ تا ۳۰، ۰ تا ۴۰ و ۰ تا ۵۰ میلی لیتر تکرار نمایید.

حجم حقیقی آب خارج شده از بورت با ضرب کردن وزن آب در هر آزمایش در حجمی که یک گرم آب در درجه حرارت مورد نظر دارد، حاصل می شود. تصحیح حجمی از اختلاف بین حجم حقیقی بدست آمده و حجم خوانده شده از بورت بدست می آید. با توجه به جدول داده شده در دستور کار حجم حقیقی را در دمای آزمایشگاه و درجه حرارت ۲۰ درجه سانتیگراد بدست آورید و درصد خطای آنرا محاسبه کنید. منحنی تصحیح را بوسیله نتایج بدست آمده در بازه های حجمی مختلف رسم کنید.

جدول ۱. حجم اشغال شده توسط ۱/۰ گرم آب در هوا نسبت به وزنه فولاد ضد زنگ

حجم (ml)	دما ، °C	
تصحیح شده در ۲۰ °C	در دمای ، t	
۱/۰۰۱۶	۱/۰۰۱۳	۱۰
۱/۰۰۱۶	۱/۰۰۱۴	۱۱
۱/۰۰۱۷	۱/۰۰۱۵	۱۲
۱/۰۰۱۶	۱/۰۰۱۶	۱۳
۱/۰۰۱۹	۱/۰۰۱۸	۱۴
۱/۰۰۲۰	۱/۰۰۱۹	۱۵
۱/۰۰۲۲	۱/۰۰۲۱	۱۶
۱/۰۰۲۳	۱/۰۰۲۲	۱۷
۱/۰۰۲۵	۱/۰۰۲۴	۱۸
۱/۰۰۲۶	۱/۰۰۲۶	۱۹
۱/۰۰۲۸	۱/۰۰۲۸	۲۰
۱/۰۰۳۰	۱/۰۰۳۰	۲۱
۱/۰۰۳۲	۱/۰۰۳۳	۲۲
۱/۰۰۳۴	۱/۰۰۳۵	۲۳
۱/۰۰۳۶	۱/۰۰۳۷	۲۴
۱/۰۰۳۷	۱/۰۰۴۰	۲۵
۱/۰۰۴۱	۱/۰۰۴۳	۲۶
۱/۰۰۴۳	۱/۰۰۴۵	۲۷
۱/۰۰۴۶	۱/۰۰۴۸	۲۸
۱/۰۰۴۸	۱/۰۰۵۱	۲۹
۱/۰۰۵۲	۱/۰۰۵۴	۳۰

۱- روش های وزن سنجی:

این روشها بر مبنای اندازه گیری جرم استوارند و به دو دسته مهم تقسیم می شوند:

۱- روشهای رسوبی

۱- روشهای تبخیری (گرمایی)

۱-۱ روش های رسوبی:

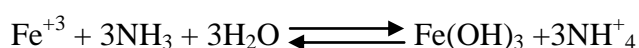
این روشها یکی از دقیقترین روشهای تجزیه کمی ماکرو هستند. در روشهای رسوبی آنالیت (جسم مورد تجزیه) به صورت انتخابی به رسوبی کم محلول تبدیل شده و پس از صاف کردن و شستشو با حلال مناسب برای خارج کردن ناخالصی ها ، خشک یا سوزانده شده و در کوره به محصولی پایدار و ثابت تبدیل می شود و پس از سرد کردن در خشکانه، نمونه توزین شده و مقدار آن تعیین می شود. از مزایای این روش می توان به دقت بالای اندازه گیری اشاره کرد اما نیاز به صرف زمان زیاد از معایب روش محسوب می شود.

۱-۱-۱ آزمایش اندازه گیری آهن

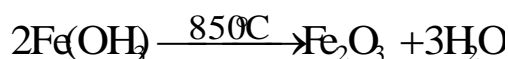
هدف : اندازه گیری آهن به صورت آهن (III) اکسید (Fe_2O_3)

اساس آزمایش

آهن موجود در نمونه باید به طور کامل به صورت آهن (III) در آید. چون آهن (II) به مقدار بسیار جزئی در محیط قلیایی رسوب می کند. پس با افزودن کمی نیتریک اسید و حرارت آهن (II) به آهن (III) تبدیل می شود و با افزودن محلول آمونیاک آهن به صورت $Fe_2O_3 \cdot X H_2O$ رسوب می نماید.



اکسید هیدراته آهن (III) یک رسوب کلوئیدی است. پس در صورتی که دمای محلول بالا نگه داشته شود به عمل لخته شدن^۷ این رسوب کلوئیدی کمک خواهد شد. پس رسوبگیری در نزدیکی نقطه جوش محلول صورت می گیرد. رسوب پس از تشکیل صاف و با محلول آمونیوم نیترات شسته می شود تا از والختی رسوب جلوگیری شود و پس از اطمینان از عدم حضور یون Cl^- رسوب همراه کاغذ صافی به بوتله چینی منتقل شده و در شعله با دمای کم سوزانده می شود و سپس به کوره با دمای $850^\circ C$ منتقل می شود و یک ساعت در این دما می ماند تا به Fe_2O_3 تبدیل شود.



رسوب حاصل پس از سرد کردن توزین شده و با داشتن وزن رسوب و بوتله مقدار Fe موجود در نمونه به صورت mg آهن گزارش می شود.

وسایل مورد نیاز: بشر ۴۰۰ mL، میله همزن - پی پت حبابدار ۲۵/۰ mL، قیف شیشه‌ای، گیره، مثلث چینی، بوتله چینی، کاغذ صافی بدون خاکستر.

مواد مورد نیاز: محلول مجهول (III) Fe، نیتریک اسید غلیظ، محلول آمونیاک ۴M، محلول آمونیوم نیترات ۲٪، محلول نقره نیترات ۰/۰۱ M

⁷ Coagulation

روش کار :

نمونه مجهول را به حجم برسانید و مقدار $25/0 \text{ mL}$ از آن را وارد بشر 400 میلی‌لیتری کنید. به محتوی بشر حدود 80 mL آب مقطر اضافه کنید، اگر محلول اسیدی بود آنرا حرارت دهید در غیر این صورت 1 mL نیتریک اسید غلیظ اضافه کرده و محلول را به آرامی حرارت دهید تا تمام Fe^{2+} به Fe^{3+} تبدیل شود، (رنگ محلول زرد می‌شود). مواظب باشید محلول نجوشد. سپس محلول داغ را به زیر هود برده و همراه با همزدن قطره قطره محلول آمونیاک 4 M اضافه کنید تا رسوبگیری کامل شود. در این حالت با افزایش آمونیاک رسوب تازه‌ای تشکیل نمی‌شود و محلول بوی آمونیاک می‌دهد و pH آن حدود $9-10$ است. همراه با هم زدن به محتوی بشر حدود 80 mL آب مقطر داغ اضافه کنید و حدود 5 دقیقه صبر کنید تا رسوب تشکیل شده کاملاً ته نشین شود در این مرحله تشکیل رسوب را با افزایش چند قطره آمونیاک به ظرف واکنش امتحان کنید. بعد از اطمینان از کامل شدن رسوبگیری، رسوب را با کاغذ صافی بدون خاکستر و کیف معمولی صاف کنید. رسوب را چندین مرتبه با محلول داغ $2\% \text{ NH}_4\text{NO}_3$ شستشو دهید تا از عدم وجود یونهای Cl^- اطمینان حاصل کنید. می‌توانید محلول زیر صافی را با AgNO_3 رقیق آزمایش کنید. در صورت وجود یون کلرید رسوب ابری سفید رنگ تشکیل می‌شود، در این صورت شستشو را ادامه دهید. بوته چینی مورد استفاده بایستی پیشتر در کوره حرارت داده شده و به وزن ثابت رسیده باشد. پس از توزین یک بوته چینی رسوب را به همراه کاغذ صافی در بوته قرار دهید و با استفاده از مثلث نسوز و شعله بوته را به آرامی حرارت دهید تا رسوب ابتدا خشک شده و سپس سوزانده شود. دقت کنید کاغذ صافی آتش نگیرد. برای این منظور از حرارت کم استفاده کرده و در صورت لزوم درب بوته را بگذارید تا شعله ور نشود. پس از تمام شدن کاغذ، بوته را به کوره منتقل و یک ساعت در دمای 850°C قرار دهید. پس از خشک کردن در خشکانه آن را وزن کنید. و مقدار Fe^{3+} را برحسب mg موجود در نمونه مجهول گزارش کنید.

۲ روشهای حجم سنجی^۸ یا تیتراسیون^۹

روشهای تیتراسیون از جمله روشهای سریع و دقیق کمی اند که کاربرد گسترده ای در شیمی تجزیه دارند. روش های حجمی براساس اندازه گیری مقدار واکنشگری باغلظت معلوم که آنالیت مصرف می کند انجام می شود.

محلول استاندارد (تیتراکننده استاندارد) عبارت است از یک واکنشگر با غلظت معلوم که برای انجام یک تجزیه حجمی به کار می رود.

تیتراسیون افزایش تدریجی یک محلول استاندارد از یک بورت به محلولی از آنالیت تا کامل شدن واکنش است، حجم موردنیاز برای کامل شدن تیتراسیون از تفاضل بین حجم ابتدایی و انتهای بورت تعیین می شود. نقطه هم ارزی^۳ در تیتراسیون هنگامی فرا می رسد که مقدار تیتراکننده افزوده شده به طور شیمیایی هم ارز مقدار آنالیت در نمونه شود.

نقطه اکی والان یا هم ارزی در یک تیتراسیون یک نقطه نظری است و به طریق تجربی نمی توان آن را تعیین کرد. اما می توان با مشاهده بعضی تغییرات فیزیکی که در موقعیت هم ارز ایجاد می شود نقطه هم ارزی را پیش بینی کرد. این تغییر فیزیکی در نقطه پایان^۴ تیتراسیون رخ می دهد. تفاوت حجم محلول تیتراکننده بین نقطه هم ارزی و نقطه پایان را خطای تیتراسیون می نامند.

$$E_t = V_{ep} - V_{eq}$$

روش های تعیین نقطه پایان تیتراسیون: نقطه ی پایان تیتراسیون با ظهور تغییرات شدید

یک خاصیت فیزیکی که در طی تیتراسیون دنبال می شود، تعیین می گردد. برخی از روش های تعیین این نقطه عبارتند از:

- استفاده از شناساگرهای رنگی
- بررسی تغییرات پتانسیل
- بررسی تغییرات شدت جریان

⁸ - Volumetric

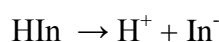
2- Titration

3-Equivalence point'

4-End point

- بررسی تغییرات رسانایی الکتریکی
- بررسی تغییرات دما و گرمای واکنش
- بررسی تغییرات جذب نور در یک طول موج نوری
- بررسی تغییرات ضریب شکست محلول

برای ایجاد یک تغییر فیزیکی قابل مشاهده (نقطه پایان) در نقطه هم ارزی، اغلب یک شناساگر به محلول آنالیت اضافه می شود. در حدود نقطه هم ارزی و نقطه پایانی تغییرات غلظت موجب تغییر ظاهری شناساگر می شود. شناساگر در تیتراسیونهای مختلف، تعاریف متفاوتی دارد. در تیتراسیون اسید-باز، شناساگر خود یک اسید یا باز ضعیف است. رنگ فرم اسیدی و بازی (آنیونی و کاتیونی) شناساگر متفاوت است. این مشخصه موجب تشخیص نقطه پایانی می شود.



هنگام تیتراسیون یک یا دو قطره از شناساگر محلول یا چند میلی گرم از شناساگر جامد به آنالیت اضافه می شود و با افزایش تیترانت از بورت به آنالیت موجود در ارلن مایر تا ظهور رنگ (نقطه پایانی) تیتراسیون انجام می شود.

آزمایش شاهد^۱ (بلانک): اغلب pH تغییر رنگ شناساگر در نقطه پایان منطبق بر pH نقطه هم ارزی نیست و بنابراین خطایی به نام خطای شناساگر به وجود می آید. گاهی از یک محلول **شاهد^۱** استفاده می شود، محلولی که از نظر مجموعه گونه های موجود در آن شبیه با محلول نمونه همراه با شناساگر است، ولی بدون آنالیت (تیتراشونده) است. در مورد آزمایش ها با توجه به مکانیسم عملکرد شناساگر انجام آزمایش شاهد ضروری است.

برای اینکه واکنشی برای تیتراسیون حجمی مناسب باشد بایستی دارای حداقل شرایط زیر باشد:

۱- واکنش دارای استوکیومتری ثابت و پایدار باشد، یعنی در واکنش نسبت ثابتی بین آنالیت و تیترانت برقرار باشد.

¹ Blank

۲- سرعت واکنش تیتراسیون سریع باشد. طوری که بتوان تیتراسیون را به سرعت و دقت مناسب انجام داد.

۳- واکنش باید کمی باشد. برای صحت تجزیه، بایستی پس از افزایش مقدار استوکیومتری تیتراکننده، حداقل ۹۹/۹٪ واکنش کامل شده باشد.

۴- برای تشخیص نقطه پایانی روش مناسبی وجود داشته باشد.

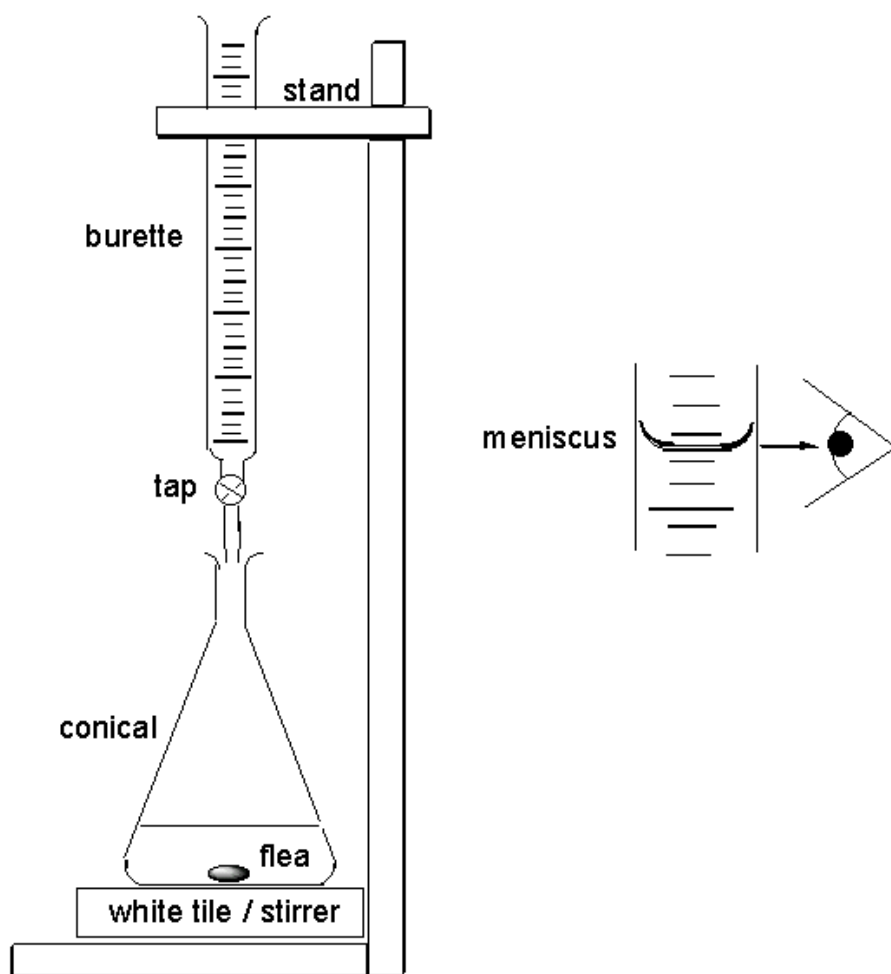
روشهای تیتراسیون به چند دسته مهم تقسیم می‌شوند که عبارتند از :

۱- تیتراسیونهای خنثی شدنی (اسید-باز)

۲- تیتراسیونهای رسوبی

۳- تیتراسیونهای اکسایش- کاهش

۴- تیتراسیونهای کمپلکس سنجی



چرا تیتراسیون های اسید و باز؟

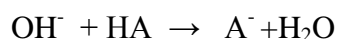
اندازه گیری اسیدیته در صنایع مختلفی از جمله مواد غذایی، بهداشتی و آرایشی، دارویی، شوینده، آبکاری و فولاد جزء آزمایشهای روزمره محسوب می شود. در زمینه فعالیت های حفاظت محیط زیست، تجزیه های خاک و آب، بررسیهای باران اسیدی و ظرفیت بازی دریاچه ها و دریاها نیز تیتراسیون اسید و باز مورد استفاده قرار می گیرد. در صنایع نفت، روغن و چربی نیز از پارامتری به نام عدد اسیدی کل (Total Acid Number) استفاده می شود. این پارامتر برابر با تعداد میلی گرمهای پتاسیم هیدروکسید لازم برای خنثی نمودن کل اسیدهای موجود در یک گرم روغن، چربی یا نفت است.

۲-۱ تیتراسیونهای اسید - باز

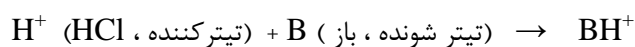
در این تیتراسیونها واکنش بین یک اسید و یک باز اتفاق می افتد. اسیدها در آب به یون H^+ و یک آنیون تفکیک می شوند ولی بازها دارای هیدروکسیل بوده و در آب به یون OH^- و یک کاتیون تفکیک می شوند. قدرت یک اسید یا باز به درجه تفکیک آن بستگی دارد. اسیدها و بازهای قوی را می توان صددرصد تفکیک پذیر دانست. ولی اسیدها و بازهای ضعیف به طور ناقص تفکیک می شوند و بایستی از روابط تعادلی استفاده کرد. مثلاً برای یک اسید ضعیف تک پروتونی داریم:



صدها ترکیب معدنی و آلی می توانند از طریق تیتراسیونی که بر اساس خواص اسیدی یا بازی پایه گذاری شده اند، تعیین مقدار شوند. اسیدها توسط تیتراسیون با یک باز قوی استاندارد (با غلظت معین) مانند سدیم هیدروکسید تعیین مقدار می شوند.



بازها توسط تیتراژ کردن با یک محلول اسید قوی استاندارد (با فاکتور معین) مانند هیدروکلریک اسید تعیین مقدار می‌شوند.



در مورد اسیدها و بازهای آلی نیز اساس کار همین است، فقط به جای کار در محیط آبی، از محیط آلی بایستی استفاده نمود.

آزمایش استاندارد کردن: برای استاندارد کردن محلول اسیدها و بازها از اجسامی به نام **استاندارد اولیه** استفاده می‌شود. مثلاً برای استاندارد کردن محلول سود از پتاسیم هیدروژن فتالات که یک اسید ضعیف است استفاده می‌شود. همچنین برای استاندارد کردن هیدروکلریک اسید از سدیم کربنات و یا بوراکس^{۱۱} به عنوان استاندارد اولیه استفاده می‌شود. یک ماده شیمیایی برای اینکه بتواند به عنوان استاندارد اولیه عمل کند بایستی دارای شرایطی باشد که عبارتند از:

۱- ماده شیمیایی مورد استفاده بایستی دارای اجزای معینی بوده و از خلوص بالا (۱۰۰٪) برخوردار باشد.

۲- ماده ی مورد نظر بایستی پایدار بوده و در دمای محیط کار، هوا و . . . بدون تغییر باقی بماند.

۳- فاقد آب هیدراته بوده و از محیط آب و کربن دی اکسید جذب نکند.

۴- دارای جرم مولی نسبتاً بالا باشد تا خطای توزین به حداقل برسد.

۵- این ماده باید برای کار مورد نظر دارای واکنش شیمیایی سریع و استوکیومتری معینی باشد.

مثلاً در تیتراسیون اسید - باز، استاندارد اولیه تا حد امکان بایستی اسید یا باز قوی باشد.

۶- ماده مورد نظر بایستی سهل الوصول بوده و با قیمت مناسب در اختیار باشد.

^{۱۱} -Na₂B₄O₇ · 10H₂O

۲-۱ تیتراسیونهای اسید قوی با باز قوی

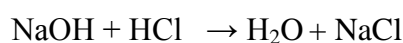
۲-۱-۱ آزمایش اندازه گیری هیدرو کلریک اسید

هدف: تهیه محلول سدیم هیدروکسید (سود) ۰/۱M و استاندارد نمودن آن، تعیین مقدار هیدرو

کلریک اسید مجهول

اساس آزمایش

برای اندازه گیری مقدار هیدرو کلریک اسید در محلول داده شده آن را با یک باز مانند NaOH در حضور شناساگر فنول فتالئین تیتراسیون می کنند. واکنش انجام شده عبارتست از:



فنول فتالئین در محیط اسیدی بی رنگ بوده و در محیط بازی صورتی رنگ است پس خاتمه عمل تیتراسیون ظهور اولین رنگ صورتی پایدار است.

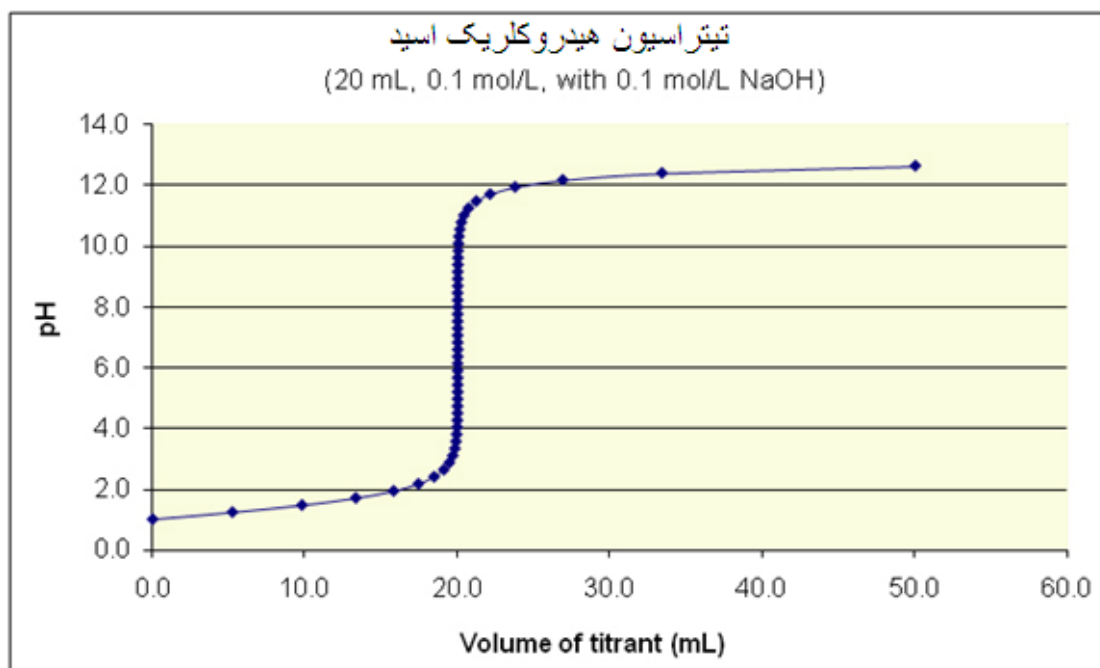
وسایل مورد نیاز: پی پت ۱۰/۰mL، حبابدار، ارلن ۲۵ mL، بورت ۵۰ mL، بالن حجم سنجی ۱۰۰mL، شیشه ساعت و بشر ۴۰۰mL.

مواد مورد نیاز: محلول هیدرو کلریک اسید مجهول - شناساگر فنول فتالئین، محلول سود ۰/۱M

روش کار:

قسمت اول: ابتدا ۲۵۰ mL سود ۰/۱M بسازید. دقت کنید که چون NaOH استاندارد اولیه نیست و بسیار جاذب رطوبت است، خیلی سریع توزین کنید، به این صورت که حدود ۰/۱g سود در شیشه ساعت توزین نموده آنرا به دقت به بشر منتقل و حل کرده و به بالن ژوژه ۲۵۰ mL منتقل کنید. حال بایستی سود ساخته شده را استاندارد کنید. برای این کار مقدار دقیق ۱۰/۰mL از محلول HCl استاندارد (تیترازول) را در ارلن مایر ریخته و به آن دو قطره فنول فتالئین اضافه کرده و بورت خود را پس از شستشو دادن با سود پر کنید. حال تیتراسیون را دو تا سه مرتبه تا ظهور رنگ صورتی تکرار کنید. تا غلظت سود ساخته شده را به دست آورید.

قسمت دوم: نمونه HCl مجهول را به حجم برسانید و با پی پت مقدار ۱۰/۰ mL از آن را وارد ارلن کرده و به آن دو قطره شناساگر فنول فتالتین اضافه کنید و با سود موجود در بورت (که غلظت آن معین است) تا به وجود آمدن رنگ صورتی تیترا کنید.. دو تا سه مرتبه تیتراسیون را تکرار کنید. مقدار HCl موجود در نمونه داده شده بر حسب غلظت مولار (M) و mg در نمونه مجهول گزارش کنید.



چرا H_3PO_4 ؟

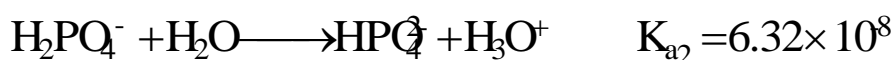
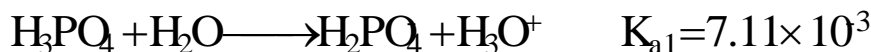
ارتو فسفریک اسید یکی از مهمترین مواد شیمیایی تولید شده در دنیاست. از این اسید در کودها، صابون ها و به عنوان افزودنی در غذاها و نوشابه ها و همچنین به عنوان ماده افزودنی در گازوئیل استفاده می شود. این اسید مهم در صنایع سرامیک نیز کاربرد دارد.

۲-۱-۲ آزمایش اندازه گیری مقدار فسفریک اسید

هدف: اندازه گیری مقدار فسفریک اسید و انتخاب شناساگر مناسب برای تیتراسیون های آن

اساس آزمایش

فسفریک اسید جزء اسیدهای چند عاملی است که در هر مرحله از تیتراسیون فقط یک پروتون از آن جدا میشود.



بنابراین برای هر تعادل از یک شناساگر استفاده می شود. نارنجی متیل شناساگری است که تغییر

رنگ آن در ناحیه شکست اول است و تیمول فتالین شناساگری است که تغییر رنگ آن در

محدوده شکست دوم است. معمولاً مشاهده شکست سوم به صورت تجربی امکان پذیر نیست، زیرا

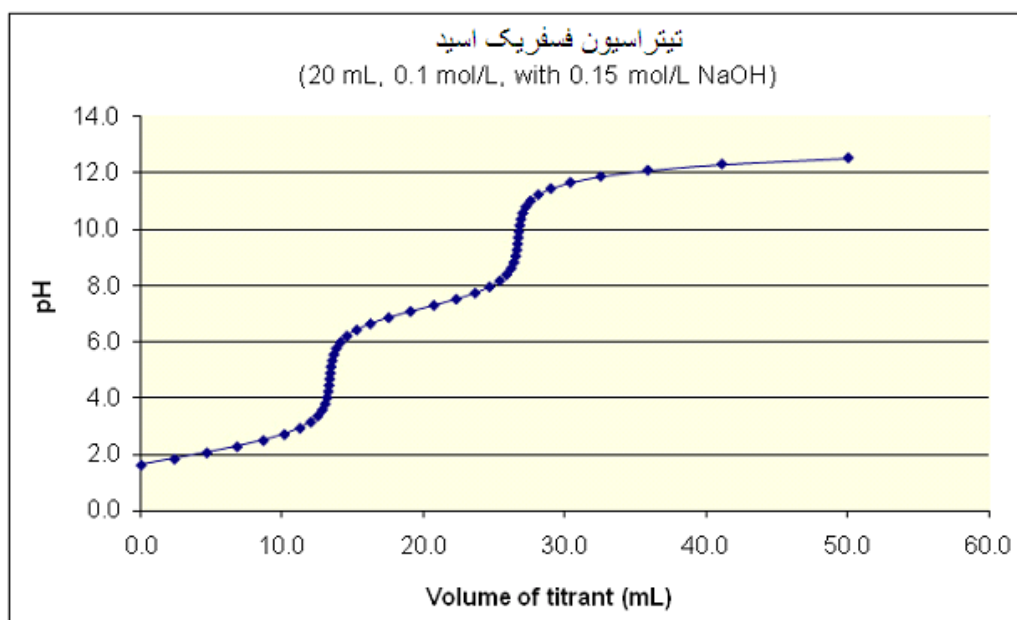
همان طور که مشاهده می کنید ثابت تعادل سوم بسیار کوچک است.

وسایل مورد نیاز: پی پت ۱۰/۰ mL، جابدار، ارلن ۲۵ mL، بورت ۵۰ mL، بالن حجم سنجی

۴۰۰ mL، شیشه ساعت و بشر ۴۰۰ mL

روش کار:

نمونه داده شده را به حجم برسانید و مقدار ۱۰/۰ mL از آنرا در ارلن مایر ریخته و آنرا در حضور شناساگرمتیل اورانژ تا ظهور رنگ نارنجی با سود ۰/۱ M تیترا کنید. بار دیگر مقدار ۱۰/۰ mL از محلول فسفریک اسید مجهول را در ارلن مایر ریخته و به آن دو قطره شناساگر تیمول فتالین اضافه کنید و با سود ۰/۱M تا ظهور رنگ آبی کمزنگ تیترا کنید. این کار را دو تا سه بار انجام دهید. مقدار فسفریک اسید را برحسب mg در نمونه داده شده با توجه به حجم مصرفی سود در مقابل هر دو شناساگر گزارش کنید.



چرا استیک اسید؟

سرکه یا استیک اسید در سس مایونز، سس کچاب، صنایع شیمیایی (تولید استات سلولوز و تکپار وینیل استات، استرهای استیک اسید و کلرواستیک اسید)، تولید پلاستیک، رنگها و حشره کش ها کاربرد دارد.

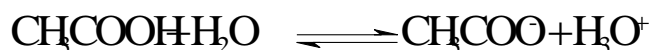
۲-۲ تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی

۲-۲-۱ آزمایش اندازه گیری استیک اسید

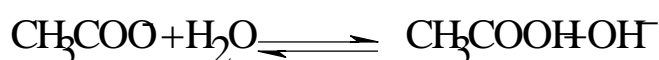
هدف: اندازه گیری مقدار استیک اسید و انتخاب شناساگر صحیح برای تیتراسیون با سود

اساس آزمایش

استیک اسید یک اسید نسبتاً ضعیف با $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ است. آبکافت آن به صورت زیر است:

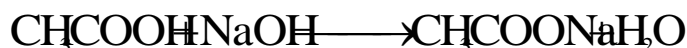


تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی در قبل از نقطه هم ارزی مشابه تیتراسیون اسید با باز قوی است، ولی در نقطه هم ارزی تمام اسید به آنیون آن که باز مزدوج اسید ضعیف است و دارای خاصیت بازی است، تبدیل می شود.



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}$$

اگر واکنش تیتراسیون آن را با سود در نظر بگیریم به این صورت است:



در نقطه هم ارزی یا اکی والان نیز آبکافت نمک CH_3COONa اتفاق می افتد:



به این ترتیب pH محلول در نقطه هم ارزی بالاتر از ۷ است، در صورتی که در تیتراسیون اسید - باز قوی pH نقطه هم ارزی ۷ بود. انتخاب شناساگر مناسب در تیتراسیون بسیار مهم است. بنابراین در

این آزمایش یکبار تیتراسیون را در حضور شناساگر نارنجی متیل و بار دیگر در حضور شناساگر فنول فتالین انجام دهید و مقدار استیک اسید را با توجه به انتخاب صحیح شناساگر گزارش کنید.

وسایل مورد نیاز: پی پت حبابدار ۱۰/۰ mL، ارلن ۲۵/۰ mL، بورت ۵۰ mL، شیشه ساعت.

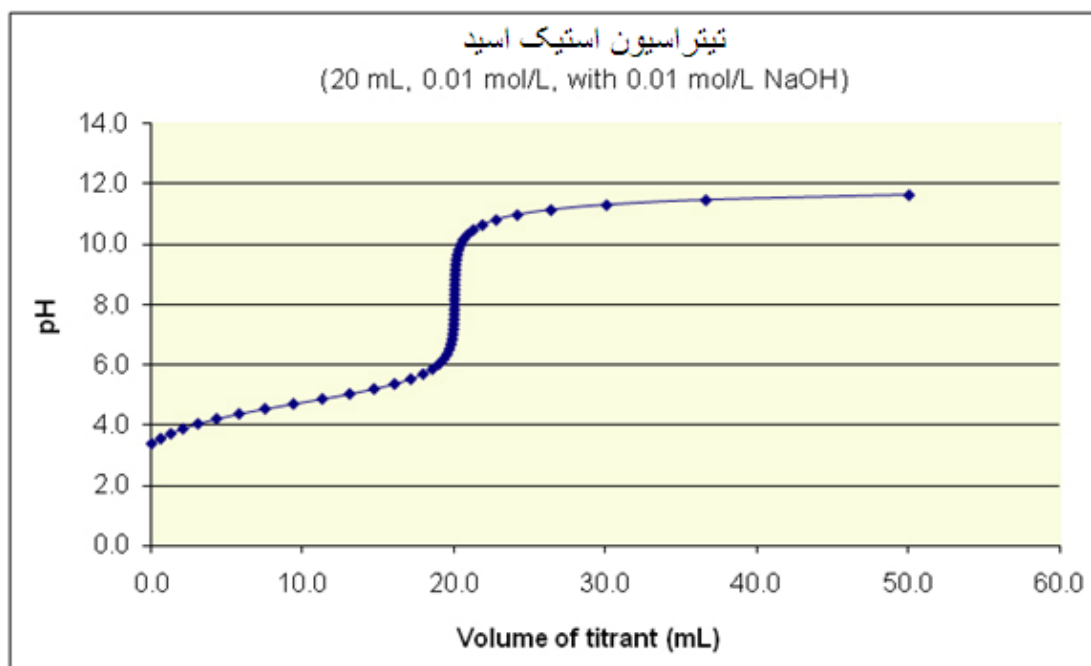
مواد مورد نیاز: استیک اسید مجهول، سود ۰/۰۱ M، معرف نارنجی متیل و شناساگر فنول

فتالین

روش کار:

قسمت اول: ابتدا ۲۵۰ mL سود ۰/۰۱ M بسازید و آن را در حضور محلول استاندارد M HCl ۰/۰۱ استاندارد کنید.

قسمت دوم: نمونه استیک اسید مجهول داده شده را به حجم برسانید و مقدار دقیق ۱۰/۰ mL آن را در ارلن ریخته و آن را یکبار در حضور شناساگر نارنجی متیل و بار دیگر در حضور شناساگر فنول فتالین با سود ۰/۰۱ M تیترا کنید و تیتراسیون را در حضور شناساگر مناسبتر ۲ بار تکرار کنید. مقدار استیک اسید را با توجه به انتخاب درست شناساگر بر حسب mg استیک اسید در نمونه داده شده گزارش کنید.



چرا بوریك اسید؟

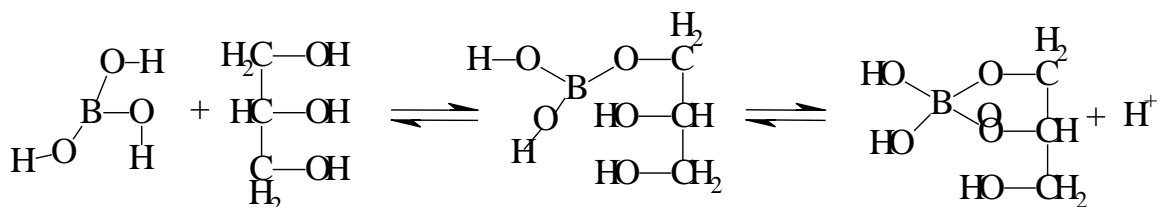
این اسید در ساخت شیشه های مقاوم نسبت به گرما (بوروسیلیکات)، فیبرهای شیشه ای، چینی، متالوژی و به عنوان ضدحریق در عایقهای سلولوزی و محصولات کتانیه کاربرد دارد. همچنین بوریك اسید برای کنترل قارچ در مرکبات، پمادها و محلولهای شستشوی چشم به کار می رود.

۲-۲-۲ آزمایش اندازه گیری بوریك اسید

هدف: اندازه گیری مقدار بوریك اسید

اساس آزمایش

بوریك اسید یک اسید ضعیف تک پروتونی با $K_a = 6.4 \times 10^{10}$ است که نمی توان آن را مستقیماً با یک باز قوی تیتر کرد، ولی با افزودن ترکیبات آلی مثل مانیتول، گلوکوز، سوربیتول یا گلیسرول عامل اسیدی آن تقویت شده و پروتون بوریك اسید به راحتی آزاد شده و با باز قوی تیتر می شود. پس در این آزمایش تیتراسیون بوریك اسید با استفاده از گلیسرین با سود انجام و تعیین مقدار می شود. واکنش آن به صورت زیر است:



وسایل مورد نیاز: پی پت حبابدار ۱۰/۰ mL، ارلن ۲۵۰ mL، بورت ۵۰ mL

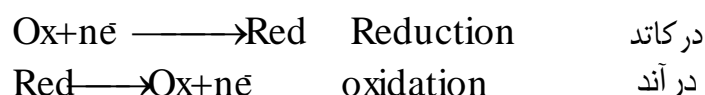
مواد مورد نیاز: بوریک اسید مجهول، محلول سود 0/01 M ، شناساگر فنول فتالئین، گلیسرین ،
هیدرو کلریک اسید 0/01M

روش کار :

در این آزمایش از سودی که در آزمایش استیک اسید استاندارد کرده اید استفاده کنید. پیش از شروع آزمایش چون گلیسرین خود یک اسید ضعیف است، باید ابتدا خنثی شود.
پس حدود 20mL گلیسرین در یک ارلن مایر تمیز وارد کرده و به آن حدود 20 mL آب مقطر و دو قطره فنول فتالئین اضافه کنید و از بورت به آن قطره قطره سود 0/01 M اضافه کنید تا رنگ صورتی ظاهر شود. برای دقت بیشتر پس از ایجاد رنگ صورتی بوسیله قطره چکان آنقدر HCl 0/01 اضافه کنید تا رنگ صورتی از بین برود و مجدداً بوسیله سود با دقت آن را خنثی کنید.
نمونه بوریک اسید را به حجم برسانید و با پی پت مقدار دقیق 10/0mL از آن را وارد ارلن تمیزی کرده و به آن حدود 10 mL گلیسرین خنثی شده اضافه کنید و در حضور شناساگر فنول فتالئین آن را با سود 0/01 M تیترا کرده و تیتراسیون را دو تا سه بار تکرار کنید و مقدار بوریک اسید را برحسب mg در نمونه گزارش کنید.

۲-۳ تیتراسیون اکسایش - کاهش

این روشها بر مبنای انتقال الکترون هستند. اگر یک یون، اتم یا مولکول الکترون دریافت کند کاهیده و اگر الکترون از دست بدهد اکسید می شود. هر واکنش اکسایش- کاهش از دو نیمه واکنش تشکیل شده است. نیم واکنش اکسایش همراه با از دست دادن الکترون و نیم واکنش کاهش همراه با گرفتن الکترون است.



در یک واکنش اکسایش- کاهش، هر چقدر تفاوت پتانسیل استاندارد (E°) برای نیم واکنشهای اکسایش و کاهش بیشتر باشد، واکنش کاملتر است و این نوع واکنش ها در تیتراسیونها اهمیت بیشتری دارند.

$$E_{\text{Reaction}} = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}} = E_{\text{Red}} - E_{\text{Ox}}$$

واکنشهای اکسایش- کاهش به کار رفته در تیتراسیون ها برگشت پذیر^{۱۲} هستند. تقریباً تمام عناصر و تعداد زیادی از اجسام آلی را می توان با این روشها اندازه گیری کرد :

۱- منگانوسنجی : براساس اکسایش با KMnO_4

۲- ید سنجی : در واکنش های یدیمتری براساس اکسایش با I_2 آزاد و در واکنش های یدومتری کاهش توسط یونهای I^- صورت می گیرد.

۳- کروماتوسنجی : براساس اکسایش با $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

۴- بروماتوسنجی : براساس اکسایش با BrO_3^-

¹² - Reversible

۱-۳-۲ روشهای ید سنجی

ید اکسید کننده نسبتاً ضعیفی است، پتانسیل اکسایش آن نسبت به بسیاری از اکسید کننده ها (مانند پتاسیم پرمنگنات و پتاسیم دی کرومات) که در شیمی تجزیه به کار می روند پایینتر است.



تیتراسیونهای ید سنجی به طور کلی به دو دسته تقسیم می شوند. در دسته اول، موادی که دارای پتانسیل اکسایش پایینتر از سامانه I_2 / I هستند، یعنی پتانسیل استاندارد آنها کمتر از $0.54V$ است به سادگی توسط ید اکسید می گردند. این مواد را می توان بوسیله تیتراسیون با محلول استاندارد ید اندازه گیری کرد. این روشها را روش مستقیم یا یدی سنجی^{۱۳} می نامند که برای اندازه گیری عوامل کاهنده مانند سولفیتها، تیوسولفاتها، آرسنیتها و قلع (II) مورد استفاده قرار می گیرند. در دسته دوم، موادی که پتانسیل اکسایش آنها بیشتر از پتانسیل سیستم I_2 / I است، یعنی $E^{\circ} > 0.54V$ است و می توانند یون یدید را به I_2 تبدیل کنند. برای اندازه گیری این مواد، به آنها مقداری از یک نمک یدید (معمولاً پتاسیم یدید) اضافه می شود و مقدار ید آزاد شده را با محلول سدیم سولفات استاندارد تیترو می کنند. این روشها را روش غیر مستقیم یا یدسنجی^{۱۴} می نامند و برای اندازه گیری مقدار اکسید کننده هایی مانند کلر، برم، یدات، مس (II) و آهن (II) و سرب و ... به کار می روند.

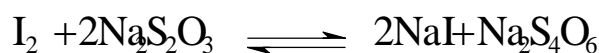
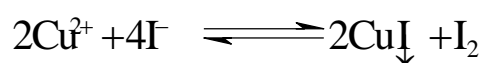
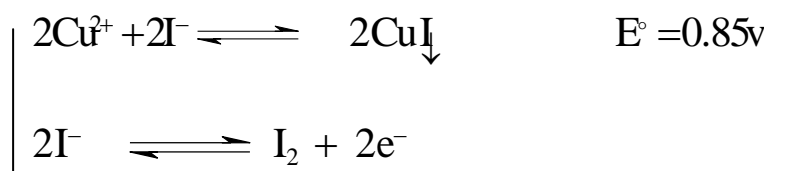
¹³ Iodimetry
¹⁴ Iodometry

۱-۳-۲ آزمایش اندازه گیری مس با روش یدسنجی

هدف : اندازه گیری مقدار Cu با روش یدسنجی

اساس آزمایش

یکی از مهمترین کاربردهای روش یدسنجی، اندازه گیری مس در آلیاژها، سنگ معدن و ... است. برای اندازه گیری یون مس(II) در محیط اسیدی به آن مقدار اضافی یون یدید (I) اضافه می شود و در نتیجه واکنش، رسوب مس یدید (CuI) و محلول I₂ تشکیل می شوند. مقدار ید آزاد شده معادل مقدار یون مس است. بنا بر این با تیتراسیون محلول ید حاصل در حضور چسب نشاسته می توان مقدار مس را تعیین نمود.



وسایل مورد نیاز: پی پت حبابدار ۱۰/۰ mL، ارلن ۲۵۰ mL، بورت ۵۰ mL، شیشه ساعت، بالن

حجم سنجی ۲۵۰ mL

مواد مورد نیاز: پتاسیم یدید (KI ۲۰٪)، محلول استیک اسید ۲ M، شناساگر چسب

نشاسته، پودر یا محلول سدیم تیوسولفات

روش کار

قسمت اول : مقدار ۱۰/۰ mL محلول سدیم تیوسولفات ۰/۰۱ M بسازید و آن را به روش زیر

استاندارد کنید. مقدار ۱۰ mL محلول استاندارد ید (I₂ ۰/۰۰۵ M) را در ارلن ریخته و با محلول

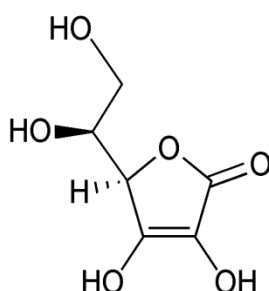
سدیم تیوسولفات تهیه شده تیترا کنید. به این صورت که افزایش سدیم تیوسولفات را تا ظهور رنگ

زرد کم‌رنگ محلول ید در ارلن ادامه داده و سپس به آن چند قطره از شناساگر چسب نشاسته افزوده، رنگ محلول آبی رنگ می‌شود، حال تیتراسیون را تا از بین رفتن رنگ آبی ادامه دهید. چرا در اینجا شناساگر از ابتدای عمل تیتراسیون اضافه نمی‌شود؟

قسمت دوم: نمونه محلول مجهول مس را به حجم رسانده و مقدار 10.0 mL از آن را در ارلن ریخته و به آن 1 mL استیک اسید (2 M) و مقدار 10 mL محلول پتاسیم یدید ($20\% \text{ KI}$) افزوده و با شیشه ساعت روی درب ارلن را پوشانده و مدت 5 دقیقه در تاریکی (داخل کمد) قرار داده و بعد از زمان 5 دقیقه با محلول سدیم تیوسولفات استاندارد 0.01 M تیتراسیون کرده تا به رنگ زرد گاهی برسید. سپس به آن مقدار 1 mL شناساگر چسب نشاسته افزوده و تیتراسیون را تا ظهور رنگ شیری ادامه دهید. تیتراسیون را به همین ترتیب 2 تا 3 بار تکرار کرده و مقدار Cu(II) را در نمونه مجهول داده شده بر حسب mg گزارش کنید.

۲-۳-۲ اندازه گیری مقدار آسکوربیک اسید (ویتامین C)

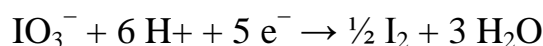
ویتامین C از ویتامینهای محلول در آب بوده که بدن انسان قادر نیست آن را تولید کند، بنابراین دریافت آن از طریق رژیم غذایی و یا مکمل ها ضرورت دارد. این ویتامین یک پاداکسنده بسیار قوی بوده که در حفاظت از بدن در محیط های آبی بدن مانند ریه و قرنیه در مقابل رادیکالهای آزاد نقش مهمی ایفا می کند. نقش اصلی این ویتامین شرکت در تولید کلاژن جهت استحکام بخشیدن به پوست، استخوان، دندانها و سایر بافتهای بدن است. ویتامین C برای عملکرد بهینه سامانه ایمنی ضروری بوده و در تولید بسیاری از ناقلین عصبی نقش دارد، این ویتامین برای جذب و عملکرد سایر مواد معدنی از جمله آهن و ویتامین E مورد نیاز است. همچنین در جلوگیری از اکسایش LDL و ممانعت از رسوب چربیها در عروق موثر بوده به سلامت قلب و عروق کمک می کند. این ماده به عنوان یک مکمل رژیمی برای کمک به سلامتی قلب و عروق، تقویت سامانه ایمنی، جلوگیری از سرماخوردگی و ... توصیه می شود.



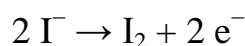
هدف: اندازه گیری مقدار آسکوربیک اسید موجود در قرص ها و مکمل های غذایی با روش یدسنجی

اساس آزمایش:

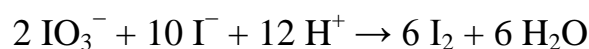
این روش تعیین غلظت ویتامین C در یک محلول توسط تیتراسیون اکسایش و کاهش (یدسنجی) با پتاسیم یدات در حضور پتاسیم یدید است. در این تیتراسیون یون یدات طبق واکنش زیر به صورت ید کاهیده می شود:



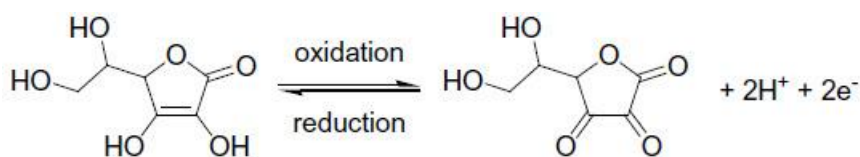
در حالی که یون یدید به شکل ید اکسید شده است:



ترکیب این نیمه معادلات نشان می دهد که واکنش بین یدات و یدید این گونه است:



ید تشکیل شده در این واکنش آسکوربیک اسید را به باز مزدوج آن تبدیل می کند و ید به یون یدید کاهش می شود:



با توجه به این واکنش تا زمانی که همه آسکوربیک اسید اکسید شود ید تشکیل شده بلافاصله به یدید کاهش می شود. پس از آن ید اضافی با شناساگر چسب نشاسته واکنش می دهد و کمپلکس آبی سیاه ید و نشاسته به وجود می آید که نمایانگر نقطه پایانی تیتراسیون است.

این روش برای استفاده با قرص های ویتامین C، آب میوه های تازه یا بسته بندی شده و میوه و سبزیجات جامد مناسب است.

وسایل مورد نیاز:

بورت 50 mL، ارلن 250 mL، بالن حجم سنجی 250 mL و 100 mL، استوانه مدرج 10 mL و 100 mL، بشر 100 mL، چراغ بونزن و سه پایه فلزی، ترازو، همزن شیشه ای، پیپت 5mL

مواد مورد نیاز:

محلول پتاسیم یدید 20%، نشاسته، اسید هیدروکلریک 1M، محلول پتاسیم یدات 0.002 M، قرص ویتامین ث

روش کار:

قسمت اول : محلول سازی

۱ - شناساگر چسب نشاسته: مقدار 1.0 g نشاسته را توزین کرده و در ۱۰ mL - ۷ آب مقطر حل کنید و پس از آن که محلول شفاف بدست آمد آن را درون ۱۰۰ mL آب در حال جوش بریزید و حرارت دهید تا شفاف شود. قبل از استفاده از چسب نشاسته اجازه دهید تا محلول سرد شود.

۲ - محلول پتاسیم یدات: در صورت امکان، 1g پتاسیم یدات را برای چند ساعت یا یک شب در 100°C درجه سانتی گراد خشک کنید. اجازه دهید تا خنک شود و با دقت، مقدار مورد نیاز را توزین کرده و در مقداری آب مقطر حل کنید. سپس در بالن حجم سنجی 250 mL به حجم برسانید.

۳ - تهیه نمونه: قرص ویتامین C را توزین کرده و درون بالن حجم سنجی ۱۰۰ mL در آب مقطر حل نموده و به حجم برسانید. آسکوربیک اسید در اکسایش با اکسیژن اتمسفری در طول زمان حساس است. به همین دلیل، نمونه باید بلافاصله قبل از تیتراسیون آماده گردد، اگر از چند ساعت قبل نمونه آماده شود، ممکن است علاوه بر آسکوربیک اسید، اگزالیک اسید نیز تولید و در اکسایش شرکت کند.

۴ - برای بقیه محلول ها جرم مورد نیاز را وزن نموده و در بالن حجم سنجی ۱۰۰ mL محلول سازی را انجام دهید.

قسمت دوم : تیتراسیون یدسنجی

مقدار ۱۰ mL محلول حاوی آسکوربیک اسید را درون ارلن ریخته و به آن ۱۰۰ mL آب مقطر، ۵ mL هیدروکلریک اسید، ۱۰ mL پتاسیم یدید (KI ۲۰٪) و ۱ mL شناساگر چسب نشاسته

اضافه نمایید. حال این محلول را با پتاسیم یدات 0.002 M تا ایجاد رنگ آبی-مشکی تیره به دلیل ایجاد کمپلکس ید-نشاسته تیترا کنید. تیتراسیون را ۲ بار به همین صورت انجام داده و مقدار KIO_3 مصرفی را یادداشت کنید.

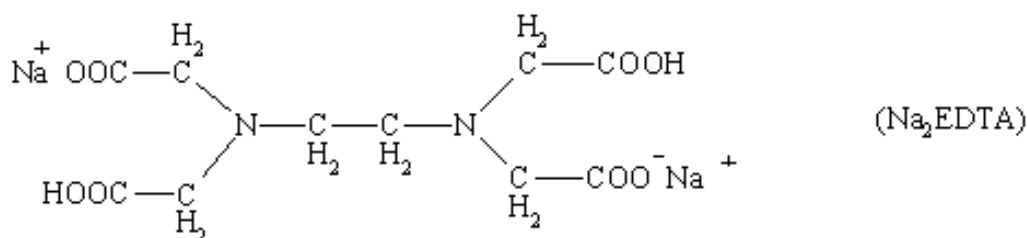
خواسته ها:

- ۱ - محاسبه کنید در هر تیتراسیون چند مول یون یدات در واکنش تشکیل ید مصرف شده است؟
- ۲ - تعیین کنید در هر تیتراسیون چند مول ید تشکیل شده است؟
- ۳ - مولاریته آسکوربیک اسید موجود در نمونه را محاسبه و مقدار آن را بر حسب مول و سپس میلی گرم موجود در واحد گزارش کنید.



۴-۲ تیتراسیون های کمپلکس سنجی

بسیاری از یونهای فلزی با گروههایی که دارای زوج الکترون هستند ترکیبات کوئوردیناسیون یا کمپلکس به وجود می آورند. گروهی را که الکترون خود را به طور یک جانبه در اختیار یون فلز قرار می دهد لیگاند می گویند. لیگاندها بسته به اینکه چند اتم کوئوردینانس شونده دارند، به لیگاندهای یک دندانه، دو دندانه و چند دندانه تقسیم می شوند. مهمترین لیگاند مورد استفاده در تیتراسیون های کمپلکس سنجی یک لیگاند شش دندانه به نام اتیلن دی آمین تترا استیک اسید یا EDTA است که معمولاً نمک دی سدیم آن استفاده می شود..



EDTA با همه کاتیونهای فلزی تولید کمپلکسهای ۱:۱ می کند. یعنی یک مول EDTA با یک مول از کاتیون فلزی واکنش داده و یک مول کمپلکس تولید می کند. برای تیتراسیون کمپلکس سنجی محلول مورد نظر را در pH مناسب بافری نموده و با انتخاب شناساگر مناسب ، یون فلزی توسط محلول استاندارد EDTA تیترا می شود. تغییر رنگ محسوس نشان دهنده نقطه پایان است.

۲-۴-۱ آزمایش اندازه گیری سختی آب

هدف: اندازه گیری مقدار سختی کل آب با روش تیتراسیون کمپلکس سنجی

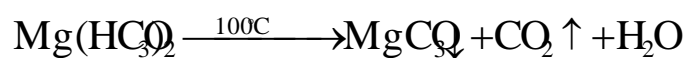
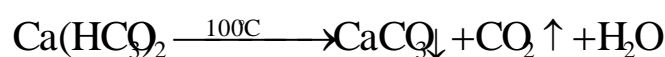
اساس آزمایش

در گذشته، سختی^{۱۵} آب به مجموع کاتیون های موجود در آب که جانشین سدیم و پتاسیم صابون شده و رسوب می کردند، گفته می شد. ولی امروزه سختی آب به غلظتی از کلسیم کربنات که معادل تمام کاتیونهای چند ظرفیتی در آب است، اطلاق می شود. سختی عبارتست از مجموع نمکهای کلسیم و منیزیم موجود در آب و درجه سختی آب برحسب میلی گرم برلیتر یا ppm کلسیم کربنات نشان داده می شود.

برای سختی آب معمولاً از دو اصطلاح سختی ثابت و موقت استفاده می شود.

سختی ثابت: در آب هایی که دارای نمک های کلسیم و منیزیم که همراه آنیون هایی مانند سولفات، کلرید، نترات و سیلیکات هستند و با جوشاندن نرم نمی شوند.

سختی موقت: عبارت است از مجموع نمک های بی کربنات و کربنات کلسیم و منیزیم موجود در آب که در اثر حرارت و جوشاندن نیمی از CO₂ خود را از دست داده و به صورت کلسیم کربنات و منیزیم کربنات رسوب نموده و از آب جدا می شوند.



مجموع سختی ثابت و موقت، سختی کل نامیده می شود.

برای تعیین سختی آب از تیتراسیون مستقیم با EDTA در حضور شناساگر اریو کروم بلاک تی (EBT) در pH = ۱۰ استفاده می شود.

وسایل مورد نیاز: پی پت حبابدار ۱۰۰/۰ mL، ارلن ۲۵۰ mL، بورت ۵۰ mL، بشر ۴۰۰ mL

¹⁵ - Hardness

مواد مورد نیاز : نمک دی سدیم تترااستیک اسید Na_2EDTA به صورت جامد یا محلول استاندارد 0.01 M EDTA ، نمونه آب، بافر $\text{pH} = 10$ ، شناساگر اریوکروم بلاک T (EBT) به صورت جامد، تیترازول 0.01 M Ni^{2+} ، آمونیاک غلیظ - شناساگر مورکسید به صورت پودر.

روش کار

قسمت اول : 500 mL محلول 0.01 M EDTA تهیه کرده و به روش زیر استاندارد کنید.

مقدار دقیق 10.0 mL از محلول استاندارد 0.01 M Ni^{2+} را وارد ارلن کرده و به آن $1-2\text{ mL}$ آمونیاک غلیظ اضافه کنید (رنگ محلول آبی کمرنگ می شود). سپس به محلول به اندازه چند میلی گرم (نوک اسپاتول) شناساگر مورکسید اضافه کنید. رنگ قرمز مایل به قهوه ای ایجاد می شود و با محلول EDTA تهیه شده تا رسیدن به رنگ زرشکی تیتراژ کنید و پس از افزایش چند قطره رنگ زرشکی به رنگ بنفش تبدیل می شود. ظهور رنگ بنفش پایان تیتراسیون است. دو تا سه مرتبه تیتراسیون را تکرار کنید.

قسمت دوم : بشر را از نمونه آب پر کنید و با پی پت حبابدار مقدار دقیق 100.0 mL از نمونه آب را با پی پت حبابدار وارد ارلن مایر کرده و به آن $3-4\text{ mL}$ بافر $\text{pH} = 10$ و نوک اسپاتول شناساگر اریوکروم بلاک تی (EBT) افزوده، رنگ محلول قرمز بنفش می شود و با محلول EDTA تهیه شده تا رسیدن به رنگ آبی تیتراژ کنید. دو تا سه مرتبه تیتراسیون را تکرار کنید. مقدار سختی کل را برحسب mg/L CaCO_3 گزارش کنید.

۲-۴-۲ آزمایش اندازه گیری سختی کلسیم

هدف: اندازه گیری سختی کلسیم و سختی موقت

اساس آزمایش

اساس اندازه گیری کلسیم در حضور منیزیم پایدارتر بودن کمپلکس Ca EDTA نسبت به MgEDTA است. پس EDTA ابتدا با Ca^{2+} و سپس با Mg^{2+} کمپلکس تشکیل می دهد. اما

Mg^{2+} در pH های بالاتر از ۱۰ تشکیل $Mg(OH)_2$ می دهد و رسوب کرده و نمی تواند مزاحمتی ایجاد کند. پس تیتراسیون در $pH = 12 - 14$ انجام می شود.

روش کار

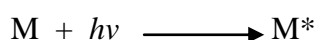
با پی پت حبابدار مقدار دقیق $100/0$ mL از نمونه ی آب را وارد ارلن کرده و به آن $3-4$ mL محلول سود $2M$ و نوک اسپاتول شناساگر مورکسید افزوده و با محلول 0.01 M EDTA تیتر کنید. پایان تیتراسیون تغییر رنگ صورتی به بنفش است. تیتراسیون را دو تا سه بار تکرار کنید و مقدار سختی کلسیم را بر حسب $CaCO_3$ mg/L گزارش کنید.

سختی کلسیم - سختی کل = سختی منیزیم بر حسب $CaCO_3$ mg/L

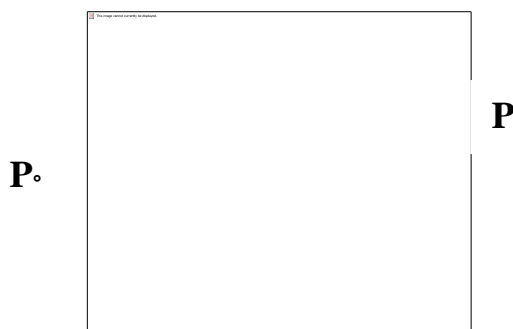
مقادیر سختی کل، سختی منیزیم و سختی کلسیم را جداگانه بر حسب $CaCO_3$ mg/L گزارش کنید.

۳ روشهای اسپکتروفوتومتری یا طیف نورسنجی

در این روشها از تأثیر پرتو نورانی بر ماده استفاده می شود. طیف الکترومغناطیس از نواحی مختلفی تشکیل شده است. ولی در روشهای اسپکتروفوتومتری برای اندازه گیری عناصر از جذب پرتو در ناحیه مرئی و فرا بنفش نزدیک استفاده می شود. جذب فرآیندی است که در آن یک گونه شیمیایی در یک محیط شفاف به طور ویژه بسامدهای خاصی از تابش الکترومغناطیس را کاهش می دهد. برطبق نظریه کوانتومی هر مولکول ترازهای انرژی خاصی دارد که پایینترین آن ها حالت پایه است، اکثر مولکولها دردمای اتاق در حالت پایه خود هستند. هنگامی که یک فوتون تابشی از نزدیکی یک مولکول عبور می کند، احتمال جذب در صورتی وجود دارد که انرژی فوتون با تفاوت انرژی بین حالت پایه و یکی از حالت های انرژی بالاتر مولکول برابر باشد. در این شرایط، انرژی فوتون به مولکول انتقال یافته و آن را به حالت با انرژی بالاتر تبدیل می کند که حالت برانگیخته نام دارد.



بعد از زمان کوتاهی گونه برانگیخته، زیادی انرژی خود را به سایر اتم ها یا مولکول های در محیط منتقل کرده و به حالت پایه می آساید. شکل ۱ پرتویی را قبل و بعد از اینکه از درون لایه ای از محلول با ضخامت 1 cm و غلظت معادل با C از گونه ی جاذب عبور می کند، نشان می دهد.



شکل-۱ جذب پرتو نور توسط یک

بر اثر برهم کنش های بین فوتون ها و ذرات جاذب، توان پرتو از P_0 به P کاهش می یابد. عبور T محلول به صورت کسر تابشی که از محلول عبور کرده تعریف می شود:

$$T = P/P_0$$

عبور اغلب به صورت درصد بیان می شود. جذب A یک محلول توسط معادله زیر تعریف می شود:

$$A = -\log_{10} T = \log P_0 / P$$

رابطه بین جذب و غلظت : قانون بیر

رابطه تابعی بین کمیت اندازه گیری شده در یک روش جذبی (A) و غلظت آنالیت (C) قانون بیر نام دارد، که به صورت زیر نوشته می شود:

$$A = \log (P_0/P) = abc$$

که در این رابطه a ثابت تناسب ضریب جذب و b طول مسیر عبور پرتو از درون محیط جاذب است. اگر غلظت برحسب مول بر لیتر و b برحسب cm بیان شود، ضریب تناسب، ضریب جذب مولی ϵ نامیده می شود و رابطه به این صورت در می آید:

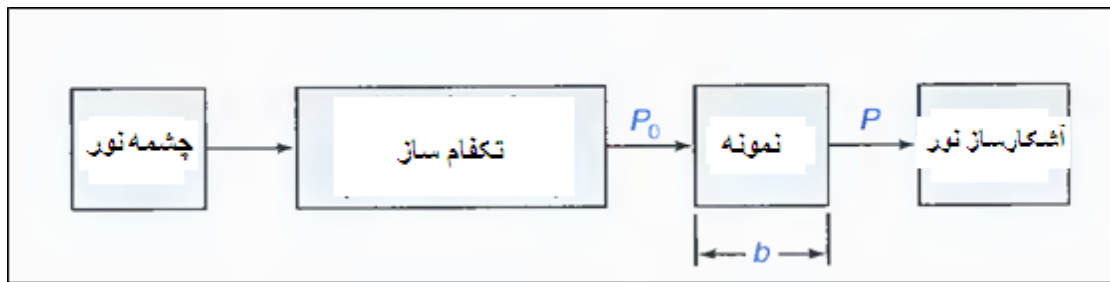
$$A = \epsilon bc$$

که در آن واحد ضریب جذب مولی برحسب $Lcm^{-1}mol^{-1}$ است.

در روش های اسپکتروفوتومتری جذبی، از جذب پرتو، توسط محلول ها در ناحیه مرئی استفاده می شود، میزان جذب، متناسب با غلظت اجزاء جاذب نور مرئی موجود در محلول است. برای اندازه گیری گونه مورد سنجش را به یک کمپلکس رنگی تبدیل می کنند.

روشهای اسپکتروفوتومتری به خاطر سهولت، حساسیت و دقت بسیار مورد استفاده هستند. تقریباً تمام عناصر به جز گازهای نادر با این روشها به طور مستقیم قابل سنجش هستند.

دستگاههای اسپکتروفوتومتری بسیار ساده و تقریباً از سایر دستگاههای مورد استفاده در شیمی تجزیه ارزانتر و بادوامتر هستند. شمای یک دستگاه اسپکتروفوتومتر در شکل ۲ نشان داده شده است.

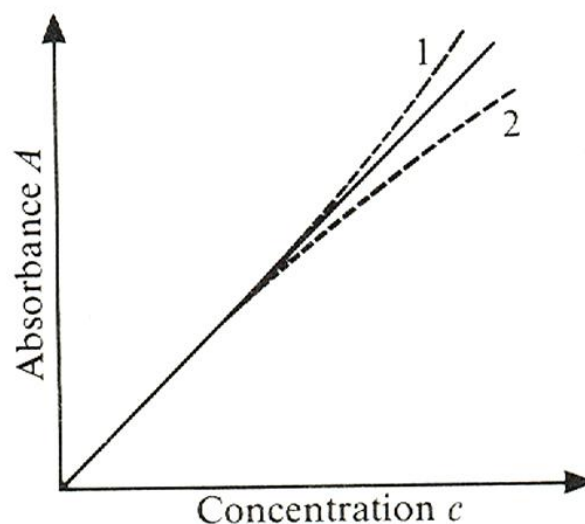


شکل ۲- نمودار یک طیف نورسنج

هنگامیکه پرتو نور به یک ماده رنگی می تابد، بخشی از نور جذب ماده می شود. همان طور که اشاره شد بین غلظت ذرات جاذب نور و میزان جذب طبق قانون بیر رابطه خطی وجود دارد.

هنگامی که جذب محلولهای استاندارد با غلظت معین اندازه گیری شود و مقادیر جذب نسبت به غلظت رسم شود یک منحنی کالیبراسیون (واسنجی) مطابق شکل زیر به دست می آید. در محدوده ای که قانون بیر صادق است منحنی کالیبراسیون خطی مستقیم را تشکیل می دهد. اگر غلظت مواد و در نتیجه جذب از محدوده خطی قانون بیشتر شود موجب انحراف از شرایط خطی می شود.

(مطابق شکل ۳)



شکل ۳- منحنی جذب نسبت به غلظت

پس از به دست آوردن چنین منحنی کالیبراسیونی مقدار جذب محلولهای با غلظت نامعلوم قابل اندازه گیری است و غلظت از روی منحنی کالیبراسیون اندازه گیری می شود.

۳-۱ اندازه گیری یون آهن با ارتو فنانترولین

هدف: اندازه گیری یون آهن با فنانترولین به روش اسپکتروفوتومتری و رسم منحنی کالیبراسیون

و پیدا کردن λ_{\max}

اساس آزمایش

۱۰ و ۱ فنانترولین (phen) با آهن (II) تشکیل کمپلکس قرمز- نارنجی رنگ پایدار می دهد. آهن (II) و آهن کل با این روش قابل اندازه گیری است. به این منظور ابتدا آهن (III) را در ۳-۴ = pH با محلول هیدروکسیل آمین هیدروکلرید به آهن (II) تبدیل کرده و سپس در محیط بافری استات یا سترات با ارتو فنانترولین کمپلکس قرمز رنگی تشکیل می دهند. جذب کمپلکس حاصل و محلولهای استاندارد Fe^{2+} را که با همین روش ساخته شده اند، توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر ثبت کرده و با استفاده از قانون بیر منحنی جذب بر حسب غلظت Fe^{2+} در طول موج بیشینه رسم نموده و غلظت Fe^{2+} در نمونه داده شده به دست می آید.

وسایل مورد نیاز: پی پت حبابدار ۱۰،۵/۰ mL عدد بالن حجم سنجی ۱۰۰ mL، دستگاه

اسپکتروفوتومتر

مواد مورد نیاز: محلول استاندارد Fe^{2+} ۱۰۰ ppm، محلول ارتو فنانترولین ۰/۲۵٪، محلول سدیم

استات ۲ M.

روش کار

نمونه داده شده را به حجم رسانده و مقدار ۱۰/۰ mL از آنرا با پی پت حبابدار در یکی از بالن حجم

سنجی های ۱۰۰ mL بریزید. در چهار بالن حجم سنجی دیگر به ترتیب مقادیر ۰، ۱/۰، ۳/۰ و ۵/۰

میلی لیتر از محلول استاندارد Fe^{2+} بریزید. به هر یک از پنج بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ mL به ترتیب مقادیر زیر را اضافه کنید:

۱- ۱۰ mL محلول سدیم استات

۲- ۵ mL محلول هیدروکسیل آمین هیدروکلرید

۳- ۵ mL محلول ارتو فنانترولین

پس از افزایش محلولهای فوق به هر ۵ بالن حجم‌سنجی (یک بالن مجهول و ۴ بالن استاندارد) بالن حجم‌سنجی‌ها را با آب مقطر به حجم رسانده، سپس هم زده و مدت ۱۰ دقیقه برای تثبیت رنگ به حال خود بگذارید.

الف - پیدا کردن طول موج ماکزیمم

پس از روشن کردن دستگاه اسپکتروفوتومتر و تمیز کردن سلولهای دستگاه، در یکی از سلول‌ها از محلول شاهد بریزید. (محلول شاهد، شامل همه محلول‌ها به جز محلول استاندارد Fe^{2+} است) از محلول شاهد همواره برای تنظیم صفر دستگاه استفاده می‌شود. در سلول دیگر نیز از محلول استاندارد ۵ ppm بریزید. برای تعیین طول موج ماکزیمم به این روش عمل کنید :

دستگاه را روی طول موج ۴۸۰ nm تنظیم کنید و با قرار دادن محلول شاهد در مسیر عبور نور، صفر دستگاه را تنظیم کنید و در همین شرایط سلول استاندارد ۵ ppm را در مسیر عبور نور قرار داده و جذب محلول را یادداشت کنید. حال هر بار طول موج را ۵ nm افزایش داده و جذب را یادداشت کنید. این کار را تا طول موج ۵۳۰ nm ادامه دهید و منحنی تغییرات جذب محلول استاندارد ۵ ppm را برحسب طول موج رسم کنید. از روی منحنی طول موج ماکزیمم (λ_{max}) آهن با ارتوفنانترولین را در شرایط آزمایش پیدا کنید..

ب - ثبت جذب محلولها و رسم منحنی کالیبراسیون

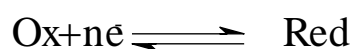
طول موج دستگاه را روی طول موج بیشینه به دست آمده از قسمت الف تنظیم کرده و با قرار دادن سلول محلول شاهد، دستگاه را روی صفر جذب تنظیم کنید. جذب محلولهای استاندارد و نمونه (هر ۵ بالن حجم‌سنجی) را با یک به یک قرار دادن سلول محتوی هر یک از محلولها در همان شرایط دستگاه اندازه گیری کنید. منحنی استاندارد جذب برحسب غلظت محلولهای استاندارد را در Excel رسم کنید و از روی جذب خوانده شده برای محلول مجهول ، غلظت آن را از روی منحنی و معادله خط به دست آورید و با استفاده از غلظت به دست آمده، مقدار کل Fe^{2+} را در محلول مجهول محاسبه و گزارش کنید و منحنی ها را نیز تحویل دهید (منحنی λ_{max} برحسب غلظت و منحنی جذب برحسب غلظت).

۴ روش های الکتروشیمیایی

علم الکتروشیمی شاخه ای از علم شیمی است که در مورد فرایندهای شیمیایی مولد الکتریسیته و یا آن دسته از فرایندهای الکتریکی که باعث تجزیه شیمیایی می شوند، بحث می کند. روش های تجزیه الکتروشیمی براساس خواص الکتروشیمیایی محلول ها بنیانگذاری شده است که در یک سلول الکتروشیمیایی رخ می دهند. هر سلول الکتروشیمیایی حداقل دو الکتروود و یک یا چند محلول الکترولیت دارد.

۴-۱ پتانسیل سنجی

پتانسیل یک الکتروود به وسیله غلظت گونه هایی تعیین می شود که الکتروود در محلول آن قرار دارد. این رابطه اولین بار توسط نرست^{۱۶} اعلام شد و برای نیم واکنش کلی کاهش چنین تعریف می شود:



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

در صورتی که ضرایب فعالیت برابر واحد باشند، معادله را می توان بر حسب غلظت نوشت:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

در پتانسیل سنجی مقدار ماده موجود در محلول با اندازه گیری نیروی الکتروموتوری (emf) بین دو الکتروود قرار داده شده در محلول اندازه گیری می شود. الکتروودی که در آن کاهش رخ می دهد، کاتد و الکتروودی که در آن اکسایش رخ می دهد، آند نامیده می شوند. الکتروودی که پتانسیل آن به صورت تابعی از غلظت تغییر کند و برای تعیین غلظت گونه الکتروفعال موجود در محلول به کار می رود الکتروود شناساگر^{۱۷} نامیده می شود و گونه الکتروفعال گونه ای که الکتروود دیگر که

¹⁶ - Nernst

¹⁷ - Indicator electrode

پتانسیل آن مستقل از غلظت گونه الکتروفعال و ثابت و معلوم است، الکتروود مرجع^{۱۸} نامیده می شود. در اغلب روشهای پتانسیل سنجی یک الکتروود شناساگر در ترکیب با یک الکتروود مرجع مورد استفاده قرار می گیرد. اختلاف پتانسیل اندازه گیری شده بین دو الکتروود، پتانسیل سلول نامیده می شود.

۴-۱-۱ الکتروودهای مرجع

الکتروودی که پتانسیل آن مقداری معلوم و ثابت و نسبت به یک ترکیب محلول مورد اندازه گیری کاملاً غیر حساس باشد، الکتروود مرجع نامیده می شود. پتانسیل چنین الکتروودی باید در حضور جریانهای کم، ثابت و تکرار پذیر باشد. چند الکتروود مرجع متداول عبارتند از : الکتروود استاندارد هیدروژن ، الکتروود کالومل و الکتروود نقره- نقره کلرید.

۴-۱-۲ الکتروودهای شناساگر

الکتروودهای شناساگر برای اندازه گیری پتانسیل از دو گروه اصلی، الکتروودهای فلزی و الکتروودهای غشایی تشکیل شده اند، الکتروودهای غشایی و الکتروودهای یون گزین را گاهی الکتروودهای یون ویژه نیز می نامند. انواع الکتروودهای فلزی برای کاتیونها و آنیونها وجود دارد ولی الکتروودهای شناساگر غشایی به چهار دسته تقسیم می شوند که عبارتند از :

۱- الکتروودهای شیشه ای

۲- الکتروودهای مایع غشایی

۳- الکتروودهای حالت جامد

۴- الکتروودهای غشایی حساس به گاز

¹⁸ - Refrence electrode

چرا pH سنجی؟

با این روش میزان عدد اسیدی کل (*Total Acid Number*) در روغن اندازه گیری می شود. همچنین در روشهای استاندارد *ASTM D2869* و *ISO337* مقدار عدد بازی کل (*Total Base Number*) از روش pH سنجی استفاده می شود. عدد برم محصولات نفتی و مقدار جیوه و گوگرد در این محصولات نیز با روش pH سنجی تعیین می شوند.

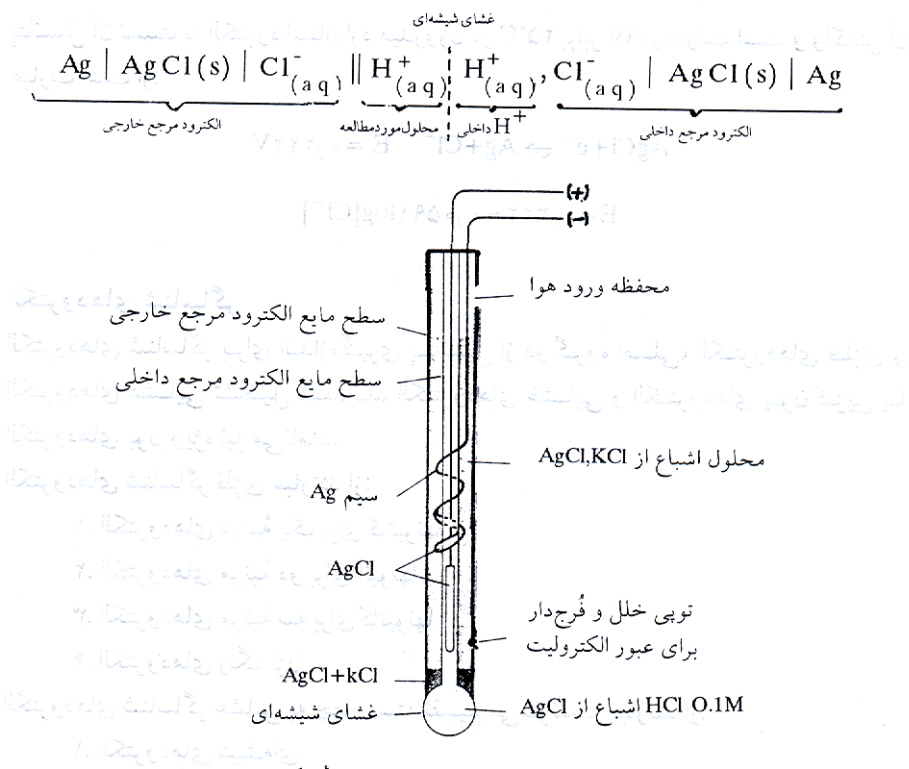
۴-۲ pH سنجی

یکی از موارد کاربرد پتانسیل سنجی، اندازه گیری pH محلولهاست. برای pH سنجی دو الکترود لازم است. یکی الکترود شیشه ای که نسبت به تغییرات غلظت یون هیدروژن محیط حساس است و دیگری الکترود مرجع مانند کالومل یا نقره- نقره کلرید که پتانسیل آن ثابت است.

اندازه گیری pH به کمک الکترود شیشه ای

از بین الکترودهای یون گزین، الکترود شیشه ای در اندازه گیری pH بیشترین کاربرد را دارد. شکل ۲ یک الکترود ترکیبی^{۱۹} شامل دو الکترود شیشه ای و مرجع را در یک بدنه نشان میدهد. این سلول را میتوان به صورت شکل ۳ نمایش داد.:

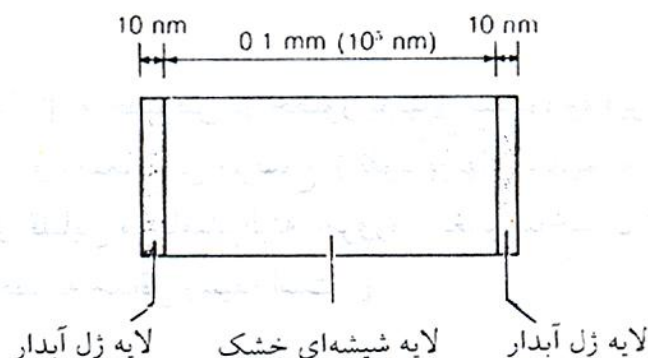
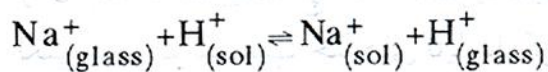
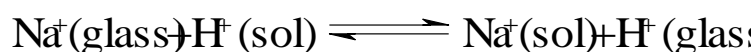
¹⁹ - Combination electrode



شکل ۳- نمایش یک الکتروود شیشه ترکیبی

قسمت حساس به pH، غشای شیشه ای نازک انتهای الکتروود است. ساختار نامنظم سیلیکاتی که شیشه از آن ساخته شده است، دارای کاتیونهای یک ظرفیتی، مخصوصاً Na^+ است که قادر به حرکت در شبکه سیلیکاتی هستند. برش عرضی غشای شیشه ای الکتروود در شکل ۴ نشان داده شده است. دو سطح الکتروود که در تماس با محلول آبی هستند، مقداری آب جذب کرده و متورم می شوند. یونهای کوچک نظیر سدیم در این ناحیه آبدار شده‌ی غشا به خارج از شیشه و داخل محلول نفوذ می کنند و برعکس، H^+ می تواند از محلول به شبکه ی سیلیکاتی متورم شده نفوذ کند و جای کاتیون خارج شده را اشغال کند. به این تعادل، تبادل یون ۲۰ گفته می شود:

²⁰ - Ion exchange



شکل ۴- نمایش برش عرضی غشای شیشه‌ای

اختلاف پتانسیل الکتروود نقره- نقره کلرید مرجع و همین طور غلظت H^+ داخل غشای شیشه‌ای ثابت هستند. در نتیجه تنها عامل متغیر ولتاژ، تغییر pH محلول مورد اندازه‌گیری است به طوری که :

$$E = L - 0.059 \text{pH}$$

مقدار ثابت L ، پتانسیل عدم تقارن^{۲۱} نامیده می‌شود که اگر هر دو سطح داخلی و بیرونی شیشه یکسان باشند، مقدارش صفر است، ولی در عمل هیچ وقت دو سطح غشا کاملاً یکسان نبوده و ولتاژ کوچکی وجود دارد. پس یک الکتروود pH باید پیش از استفاده واسنجی (کالیبره) شود.

الکتروود شیشه‌ای

الکتروود شیشه‌ای را باید پیش از استفاده دست کم با دو بافر استاندارد معمولاً ۹ و ۴ pH درجه بندی کرد. دستورالعمل واسنجی برای هر مدل pH سنج متفاوت است. بنابراین به دستورالعمل سازنده دستگاه مراجعه نمایید. پیش از واسنجی، الکتروود را با مقطر شستشو دهید.

²¹ - Assmmetry potential

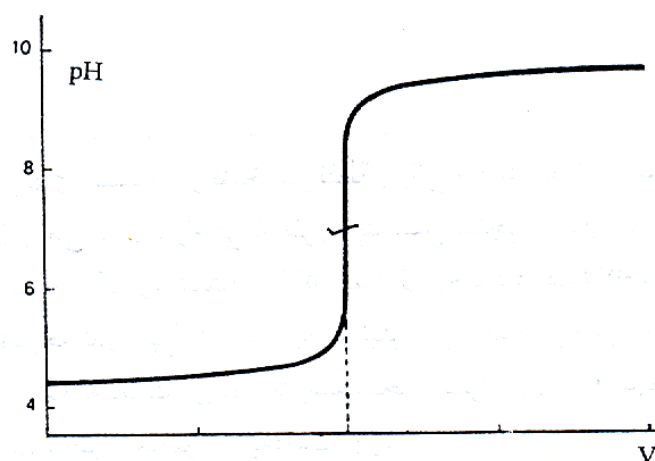
نگهداری الکتروود شیشه ای

الکتروود شیشه ای را باید همواره در آب مقطر قرار داد، مگر اینکه برای مدت طولانی از آن استفاده نشود. در صورتیکه اولین بار از یک الکتروود استفاده می کنید، باید آن را حداقل ۱۲ ساعت در آب مقطر گذاشته، سپس از آن استفاده نمایید. هیچ وقت الکتروود شیشه را از قسمت حباب آن با دست نگیرید یا مالش ندهید. آب زدایی الکتروود می تواند سبب ایجاد خطاهای ناپایدار گردد.

۴-۲ تیتراسیون pH سنجی

برای رسم منحنی تیتراسیون، پس از هر بار افزایش حجم معینی از واکنشگر به محلول مورد اندازه گیری و برقراری تعادل pH ثبت شود و سپس نمودار pH برحسب حجم واکنشگر رسم شود. باید زمان کافی برای برقراری تعادل داده شود. در حوالی نقطه هم ارزی تغییرات بزرگ بوده و لازم است حجم های کوچکتری اضافه شود. پس از رسیدن به نقطه هم ارزی افزایش واکنشگر را تا دو برابر حجم نقطه هم ارزی ادامه دهید.

در حالت کلی منحنی های تیتراسیون S شکل هستند و از تغییرات پتانسیل یا pH برحسب حجم واکنشگر به دست می آیند. نقطه هم ارزی در قسمت تیز منحنی یا نقطه عطف منحنی واقع است. در شکل ۵ شکل عمومی یک منحنی تیتراسیون pH سنجی نشان داده شده است.



شکل ۵- شکل عمومی منحنی تیتراسیون

۴-۲-۱ تیتراسیون pH سنجی مخلوطی از اسید قوی و ضعیف با باز قوی

هدف: رسم منحنی تغییرات pH محلول مخلوط هیدروکلریک اسید و استیک اسید بر حسب حجم سدیم هیدروکسید و تعیین نقاط پایانی هر کدام و تعیین غلظت هر اسید به تفکیک.

اساس آزمایش:

برای رسم منحنی تیتراسیون، پس از هر بار افزایش حجم معینی از واکنشگر (محلول سود) به محلول مورد اندازه گیری و برقراری تعادل pH ثبت شود و سپس نمودار pH بر حسب حجم واکنشگر رسم شود. باید زمان کافی برای برقراری تعادل داده شود. در حوالی نقطه هم ارزی تغییرات بزرگ بوده و لازم است حجم های کوچکتری از محلول سود اضافه شود. پس از رسیدن به نقطه هم ارزی دوم، افزایش واکنشگر را تا دو برابر حجم این نقطه ادامه دهید. در حالت کلی منحنی های تیتراسیون S شکل هستند و از تغییرات پتانسیل یا pH بر حسب حجم واکنشگر به دست می آیند. نقطه هم ارزی در قسمت تیز منحنی یا نقطه عطف منحنی واقع است.

در منحنی تیتراسیون pH سنجی مخلوطی از اسید قوی و ضعیف، در صورتیکه ثابت تفکیک اسیدها حداقل

10^{-4} واحد اختلاف داشته باشد شکستگی مشخصی در نقطه هم ارزی هر دو اسید قوی و ضعیف مشاهده می شود.

لذا در تعیین مقدار محلول مخلوط هیدروکلریک اسید و استیک اسید به روش pH سنجی، ابتدا اسید قوی آزاد (هیدروکلریک اسید) در محلول خنثی شده و با ادامه افزایش باز قوی، استیک اسید که اسیدی ضعیف است با باز قوی تیترا می شود.

وسایل مورد نیاز

دستگاه pH متر، الکتروود مرکب (کمباین) شیشه‌ای، همزن مغناطیسی، مغناطیس همزن، بشر

۲۵۰ mL و پی پت ۱۰/۰ mL

مواد مورد نیاز

مخلوط مخلوط هیدروکلریک اسید و استیک اسید مجهول، محلول سود 0.1M بسازید و آن را در حضور یک استاندارد نوع اول استاندارد کنید.

روش کار:

نمونه مخلوط HCl و CH_3COOH مجهول را به حجم رسانده و ۱۰/۰mL از آن را در یک بشر ۲۵۰mL وارد کنید. الکتروود شیشه‌ای را در آن وارد نموده و با افزایش تدریجی سود از بورت و هم زدن محلول pH را پس از هر بار افزایش سود یادداشت کنید. منحنی تیتراسیون pH سنجی را در Excel رسم کنید.

هر یک از منحنی‌های تیتراسیون را با نوشتن واکنش‌های شیمیایی مربوط به هر قسمت توجیه کنید. غلظت استیک اسید و غلظت اسید قوی (HCl) را در محلول آزمایشی برحسب مولار به دست آورید.

۵ روشهای رسانایی سنجی (هدایت سنجی)

رسانایی الکتریکی یک محلول الکترولیت در اثر حرکت یونهای منفی به طرف آند و یونهای مثبت به طرف کاتد در یک سلول الکترولیتی است و در نتیجه پتانسیل اعمال شده به وجود می آید و نشانگر توانایی آن محلول جهت عبور جریان الکتریسیته است. برای اینکه محلول بتواند الکتریسیته را از خود عبور دهد باید دارای اجزای یونی پایدار باشد. بعضی از اجسام مانند سدیم کلرید و پتاسیم کلرید کاملاً در آب حل می شوند، اما در حلالهای دیگر که ثابت دی الکتریک آنها کم است، به صورت غیر یونی باقی می ماند و الکتریسیته را عبور نمی دهند. جزئی از جریان که توسط یک یون منتقل می شود به غلظت نسبی و تحرک ذاتی آن یون در محیط مربوط است. توانایی یک یون برای رسانایی به بار یون، اندازه یون حلال پوشی شده و خواص حلال (مانند گران روی و ساختار مولکولی) بستگی دارد. افزایش گرما، نیز رسانایی محلول را زیاد می کند زیرا در اثر گرما، گران روی حلال کم می شود. اگر محلولی در سلولی به طول l سانتیمتر و سطح مقطع A سانتیمتر مربع بین دو صفحه الکترود پلاتینی قرار داشته باشد، مقاومت آن از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

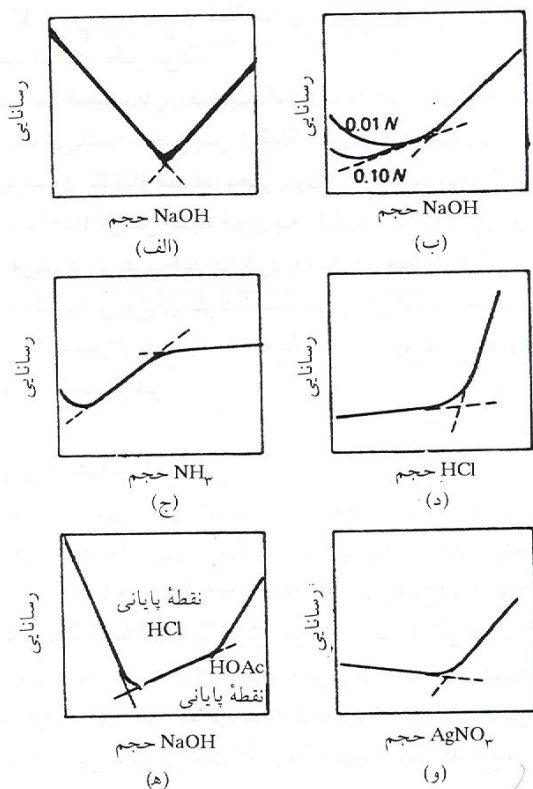
در این رابطه R ، مقاومت بر حسب اهم و ρ مقاومت بر حسب اهم بر سانتیمتر است. مقاومت ویژه، عبارت است از مقاومت ستونی از مایع به طول ۱ سانتیمتر و سطح مقطع 1 cm^2 . رسانایی G یک محیط، عکس مقاومت الکتریکی آن، R بر حسب اهم است و بر حسب ohm^{-1} یا زیمنس (s) بیان می شود.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{L} = K \frac{A}{L}$$

در این رابطه $K = \frac{1}{\rho}$ را رسانایی ویژه می نامند و عبارت از رسانایی 1 cm^3 از جسم و واحد آن $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ است.

۵-۱ تیتراسیون های رسانایی سنجی

یک تیتراسیون رسانایی سنجی شامل اندازه گیری رسانایی نمونه پس از افزایش پیاپی واکنشگر است. نقطه پایانی تیتراسیون با رسم رسانایی یا رسانایی ویژه بر حسب حجم اضافه شده تیتراکننده بدست می آید. با توجه به سامانه شیمیایی مورد مطالعه، منحنی های تیتراسیون اشکال مختلفی ایجاد می کنند. تیتراسیون رسانایی سنجی بیشتر برای تیتراسیون محلول های خیلی رقیق (حدود 10^{-4} M) و اسیدها و بازهای ضعیف به کار می رود. شرایط لازم برای انجام تیتراسیون این است که نمونه و استاندارد یونی باشند. این روش در مورد واکنش های خنثی شدنی، تشکیل رسوب و تشکیل کمپلکس به کار میرود. در شکل ۶ چند نمودار تیتراسیون رسانایی سنجی نشان داده شده است.



شکل ۶. چند نمودار تیتراسیون رسانایی سنجی: (الف) اسید قوی با باز قوی (ب) اسید ضعیف با باز قوی، (ج) اسید ضعیف با باز ضعیف، (د) نمک یک اسید ضعیف با باز قوی، (ه) مخلوط اسید قوی و ضعیف با باز قوی، (و) یون کلرید با نقره نیترات.

۵-۱-۱ تیتراسیون رسانایی سنجی مخلوط اسید ضعیف و قوی با باز قوی

هدف: رسم منحنی تغییرات رسانایی محلول مخلوط هیدروکلریک اسید و استیک اسید بر حسب حجم سدیم هیدروکسید و تعیین نقاط پایانی هر کدام و تعیین غلظت هر اسید به تفکیک.

اساس آزمایش

در تیتراسیون رسانایی سنجی مخلوط دو اسید با قدرت های متفاوت قوی و ضعیف، تفاوت شیب خطوط، تعیین نقاط پایانی را با دقت امکان پذیر می سازد. ابتدا اسید قوی خنثی شده، بنابراین خطی با شیب تند و منفی ظاهر می شود. پس از آن اسید ضعیف خنثی می شود و این بار خطی با شیب کم و مثبت به دست می آید. پس از نقطه پایانی با افزایش سدیم هیدروکسید رسانایی با

شیب نسبتاً تند و مثبت تغییر می کند. بدین ترتیب از نقطه تلاقی هر دو خط می توان نقطه پایانی تیتراسیون هر اسید را تعیین نمود.

وسایل مورد نیاز : سلول رسانایی سنجی، دستگاه همزن مغناطیسی، مغناطیس همزن ، بورت ، بشر ۲۵۰ mL ، پی پت حبابدار ۱۰/۰ mL .

مواد مورد نیاز : محلول مخلوط هیدروکلریک اسید و استیک اسید مجهول ، سود ۰/۰۵ M

روش کار

۱۰/ mL از محلول مخلوط هیدروکلریک اسید و استیک اسید را در بشر ۴۰۰ mL بریزید و سلول رسانایی سنجی را در آن قرار دهید. آنقدر آب مقطر بریزید تا الکترودهای سلول کاملاً در محلول غوطه ور شوند و همزن را روشن کرده تا محلول یکنواخت شود، سپس رسانایی را یادداشت کنید. با افزایش تدریجی سدیم هیدروکسید هر بار از بورت در حجم های ۲ mL و همزدن محلول پس از یکنواخت شدن محلول ، رسانایی را یادداشت کنید. نمودار تغییرات رسانایی را برحسب حجم سود در Excel رسم نموده و نقاط پایانی را به دست آورید. غلظت هر یک از اسیدها را به تفکیک به دست آورید.

- 1- Skoog, West, Holler and Crouch, "Fundamentals of Analytical chemistry"
Thomson learning , 8th Edition, 2004
 - 2- Daniel C. Harris, " Quantitive chemical Analysis ", W. H. Freeman & Company,
New york, 1998
 - 3- Vogel, Arthur, "Text book of Quantitive Inorganic Analysis " , Longman group,
1998
 - 4- Richard J. Lewis Sr, "Hawley's Condensed chemical Dictionary", International
Thomson Publishing Inc., 13th Edition, 1998
- ۵- دکتر سیدمهدی گلابی "مقدمه ای بر الکتروشیمی تجزیه، اصول و کاربردها" انتشارات ستوده،
تبریز، ۱۳۸۰
- ۶- محمود رضا ارمگان ، فریدون رفیعی، تجزیه شیمیایی سنگها و کانیها، انتشارات سازمان زمین
شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۷۵
- ۷- دکتر قدرت الله آبسالان "شیمی تجزیه عمومی " انتشارات دانشگاه شیراز، ۱۳۸۵
- ۸- دستور کار آزمایشگاه شیمی تجزیه ، دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۷۶