



دستور کار آزمایشگاه

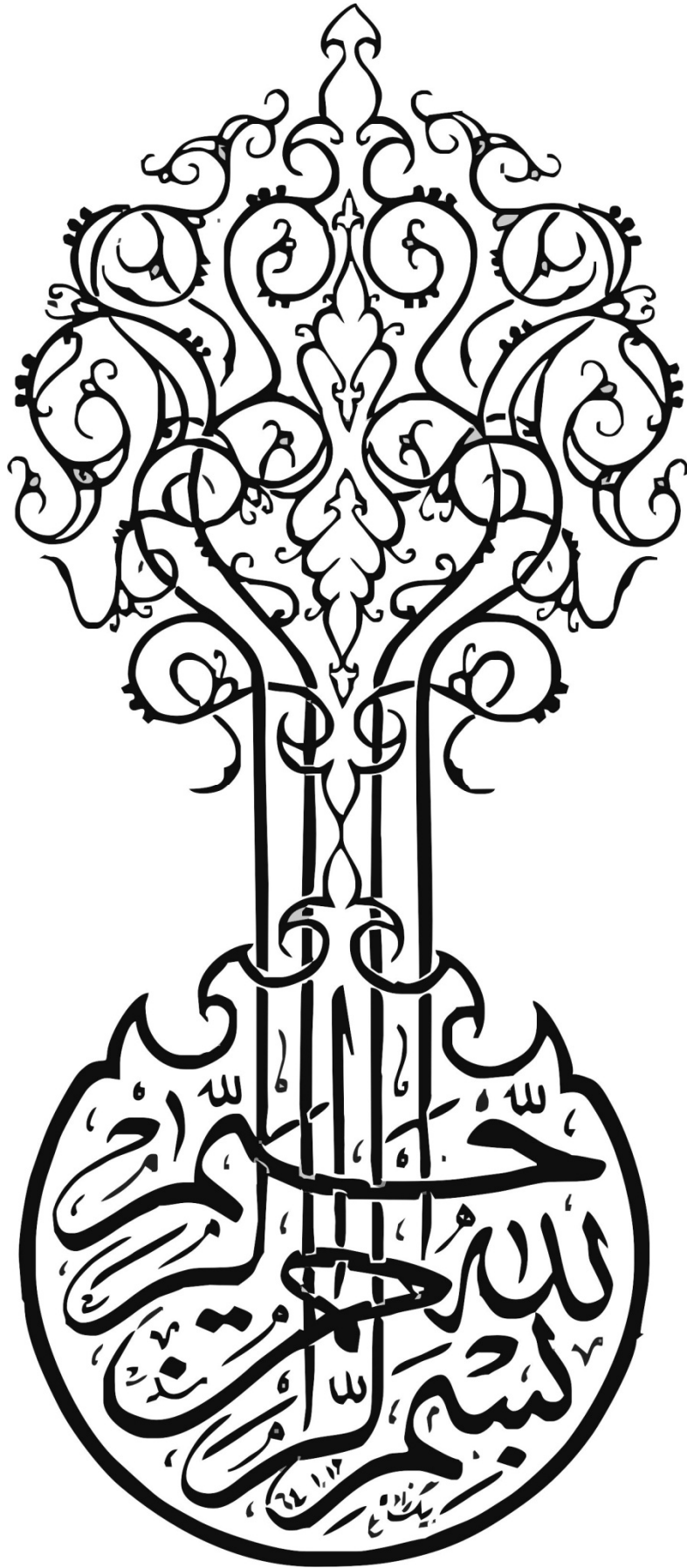
شیمی تجزیه

(برای دانشجویان داروسازی)

دانشگاه علوم پزشکی همدان

دانشکده داروسازی

گروه شیمی دارویی



فهرست مطالب:

عنوان آزمایش

صفحه

۴	آشنایی با اصول ایمنی در آزمایشگاه و علائم هشدار دهنده
۷	نکاتی کلی در خصوص شیمی تجزیه
۸	تیتراسیون‌های حجم سنجی و وزن سنجی
۹	شناساگرها
۱۰	نکاتی مهم درباره تهیه محلول
۱۰	محاسبات اینترنتی محلول‌سازی
۱۱	جلسه اول: استاندارد کردن محلول اسید و باز ساخته‌شده
۱۳	جلسه دوم: تعیین مقدار مخلوط کربنات و بی‌کربنات موجود در یک محلول
۱۵	جلسه سوم: تعیین مقدار سالیسیلیک اسید به‌روش مستقیم
۱۶	جلسه چهارم: تعیین مقدار آسپرین به‌روش تیتراسیون برگشتی توسط سود استاندارد
۱۷	جلسه پنجم: اندازه‌گیری ظرفیت خنثی سازی اسید توسط ضداسیدها
۱۸	جلسه ششم: تعیین مقدار کلر در یک محلول به‌روش موهر
۲۰	جلسه هفتم: تعیین مقدار کلر به‌روش غیرمستقیم ولهارد
۲۲	جلسه هشتم: تیتراسیون‌های اکسایش-کاهش: تعیین مقدار آهن به‌روش منگانومتری
۲۴	جلسه نهم: اندازه‌گیری مس به‌روش یدسنجی
۲۷	جلسه دهم: تعیین غلظت کلسیم به‌روش تیتراسیون کمپلکس‌سنجی در آب شهری
۲۹	جلسه یازدهم: روش‌های وزن‌سنجی (گراویمتری). تعیین مقدار نیکل به‌روش تشکیل کمپلکس با دی‌متیل‌گلی‌اکسیم
۳۳	جلسه دوازدهم: تعیین مقدار سولفات به‌روش تشکیل رسوب باریوم سولفات
۳۵	جلسه سیزدهم: تعیین مقدار فسفریک اسید در نمونه مجهول
۳۷	جلسه چهاردهم: تعیین مقدار کلسیم به‌روش وزن‌سنجی
۳۸	جلسه پانزدهم: تیتراسیون مخلوط اسید قوی و ضعیف با یک باز قوی
۳۹	منابع

آشنایی با اصول ایمنی در آزمایشگاه، علائم هشدار دهنده، وسایل و ابزار آزمایشگاهی

الف - آشنایی با قوانین و مقررات و اصول ایمنی در آزمایشگاه

- ۱- جزوه دستور کار پیش از ورود به آزمایشگاه مورد مطالعه قرار دهید.
- ۲- راس ساعت تعیین شده در آزمایشگاه حضور داشته باشید.
- ۳- در موقع کار در آزمایشگاه (برای محافظت لباس‌ها در مقابل مواد شیمیایی و همچنین پیش‌گیری از آلودگی به مواد مضر) حتماً از روپوش سفید مناسب استفاده نمایید.
- ۴- از پوشیدن کفش‌های روباز در آزمایشگاه اجتناب کنید.
- ۵- از خوردن و آشامیدن در آزمایشگاه اجتناب کنید.
- ۶- از شوخی یا رفتارهای حادثه‌آفرین در آزمایشگاه بپرهیزید.
- ۷- کلیه مقررات ایمنی اعلام شده (طبق توضیحات جزوه یا به‌طور شفاهی توسط استاد مربوطه) را رعایت نمایید.
- ۸- نظافت میز و شستشوی وسایل در پایان کار را رعایت نمایید.
- ۹- پیش از برداشتن مواد از ظروف مواد شیمیایی، برچسب آن‌ها را به دقت بخوانید.
- ۱۰- در شیشه‌های محلول را روی میز آزمایشگاه نگذارید زیرا در صورت آلودگی، امکان انتقال آلودگی به ظروف اصلی وجود دارد.
- ۱۱- از واکنش‌گرها، به اندازه نیاز بردارید.
- ۱۲- هیچ‌گاه مواد شیمیایی اضافی برداشته شده را به ظرف اصلی برنگردانید.
- ۱۳- پس از برداشتن مواد، در ظروف مواد شیمیایی را خوب ببندید.
- ۱۴- شیشه‌های محلول عمومی (ظروف مشترک) را در جای خود بگذارید و از جا به جا کردن آن‌ها خودداری کنید.
- ۱۵- مواد دور ریختنی مانند کاغذ صافی، دستمال کاغذی، چوب کبریت و کاغذ pH مصرف شده در داخل سطل زباله بریزید و به هیچ وجه آن‌ها را در سینک آزمایشگاه نریزید.
- ۱۶- بدون اجازه کارشناس آزمایشگاه محلولی را در سینک نریزید. محلول‌های حاوی فلزات سمی را در ظرف ضایعات بریزید.
- ۱۷- از حرارت دادن و ضربه زدن به مواد قابل انفجار بپرهیزید.
- ۱۸- آزمایش‌هایی که مواد، بخارات و گازهای سمی تولید می‌نمایند را به منظور پیش‌گیری از پخش گاز و بخارات سمی در آزمایشگاه، در زیر هود انجام دهید.
- ۱۹- از بوییدن مواد ناشناخته به‌طور مستقیم اجتناب کرده و در صورت لزوم با تکان دادن دست، اندکی از بخار مواد را با احتیاط به سوی بینی خود هدایت کنید.
- ۲۰- از چشیدن یا لمس کردن مواد شیمیایی اجتناب کنید.
- ۲۱- در هنگام رقیق‌سازی اسیدها، همیشه اسید غلیظ را به آهستگی وارد آب کنید و به‌هم بزنید و هرگز آب را داخل اسید غلیظ نریزید.
- ۲۲- در صورت ریختن اسید یا باز یا هر ماده شیمیایی خورنده‌ای روی میز یا زمین، آن را با مقدار زیادی آب بشویید.
- ۲۳- در صورتی که لباس شما با اسید آغشته شد آن را با آمونیاک رقیق خنثی کنید و اگر به باز آغشته شد آن را با استیک اسید رقیق و سپس با آمونیاک خنثی کنید و در پایان با آب زیاد شستشو دهید.
- ۲۴- هنگام حرارت دادن مواد و کار کردن با سدیم یا فلزهای قلیایی و دیگر مواد خطرآفرین حتماً از عینک محافظ استفاده کنید.
- ۲۵- از حرارت دادن وسایلی که پیرکس نمی‌باشند مانند استوانه مدرج و... بپرهیزید.
- ۲۶- در صورت نیاز به حرارت دادن لوله آزمایش، به کمک گیره آن را به‌طور مورب، بدون آن که دهانه آن به طرف خود یا دوستانتان باشد و با حرکت مداوم انتهای لوله (برای پیش‌گیری از گرم‌شدن بیش از حد و شکستن لوله) حرارت دهید.

- ۲۷- برای روشن کردن چراغ بونزن (شعله گاز آزمایشگاهی)، متصدی آزمایشگاه را مطلع سازید و قبل از بازکردن شیر گاز، کبریت مشتعل را آماده نمایید.
- ۲۸- در انجام هرگونه آزمایش، هرگز شتاب نکنید که ضمن مخاطره‌آمیز بودن، مانع رسیدن به نتیجه مطلوب می باشد.
- ۲۹- جای جعبه کمک‌های اولیه، کپسول آتش‌نشانی، محل کلید برق اصلی آزمایشگاه و طرز کاربرد آن را همواره به‌خاطر بسپارید.
- ۳۰- در تحویل وسایل آزمایشگاه به صورت سالم و بی عیب در اتمام آزمایش دقت نمایید.
- ۳۱- در صورت وارد شدن خسارت به وسایل و تجهیزات، جایگزینی وسایل و تجهیزات (مطابق با مشخصات همان وسایل و تجهیزات) بر عهده شما خواهد بود.

ب- نکات ایمنی در مواقع آتش‌سوزی

ب-۱) اقدامات لازم در مواقع آتش‌سوزی:

- ۱- در صورت امکان جسمی را که در حال اشتعال است را از محل آتش‌سوزی دور کنید.
- ۲- شیرهای گاز را ببندید.
- ۳- دو شاخه دستگاه‌های برقی را از پریز خارج کنید.
- ۴- جسمی که در حال سوختن است را با شن یا پتوی خیس بپوشانید.
- ۵- در صورت لزوم از کپسول آتش‌نشانی استفاده کنید.
- ۶- در صورت آتش‌گرفتن لباس شخص، بدون اتلاف وقت شخص را روی زمین بخوابانید و او را با پتوی خیس بپوشانید.
- ۷- برای خاموش کردن لباس‌های مشتعل فرد از پاشیدن آب خودداری کنید. به‌خاطر داشته باشید که بعضی از مواد شیمیایی مانند Na و K, Li, NaH, CaH_2 با افزودن آب، بیش‌تر شعله‌ور می‌شوند.

ب-۲) اقدامات لازم در مورد سوختگی‌ها:

- ۱- اگر سوختگی بر اثر تماس با اسید رخ داده باشد، محل سوختگی را زیر شیر آب قرار داده سپس آن را با محلول ۰.۳٪ جوش شیرین (سدیم بی‌کربنات) بشویید و سرانجام با پماد سوختگی بپوشانید.
- ۲- اگر سوختگی بر اثر تماس با باز رخ داده باشد، محل سوختگی را زیر شیر آب قرار داده و سپس آن را با محلول ۰.۱٪ اسید استیک بشویید و با پماد سوختگی بپوشانید.
- ۳- اگر سوختگی بر اثر تماس با برم رخ داده باشد، محل آسیب دیده را با الکل و گلیسرین زیاد شست و شو دهید و پنبه‌ی آغشته به الکل یا گلیسرین را روی زخم قرار دهید.
- ۴- اگر سوختگی بر اثر تماس با فنل باشد، محل سوختگی را با الکل بشویید و سپس از پماد سوختگی استفاده نمایید.
- ۵- اگر سوختگی بر اثر تماس با جسم داغ باشد، نخست چند دقیقه آن را با محلول سدیم بی‌کربنات اشباع در تماس بگذارید و سپس آن را با اکسید روی یا پماد مناسب چرب کنید.
- ۶- توجه داشته باشید که هنگام بروز هرگونه سوختگی شدید یا مسمومیت بر اثر تنفس و بلع مواد شیمیایی و بخارات آن‌ها، فرد مصدوم را حتماً نزد پزشک ببرید یا به نزدیک‌ترین درمانگاه هدایت کنید.

ج- نشانه‌های استاندارد برای مواد شیمیایی:

برای امنیت در آزمایشگاه نکات بسیاری باید رعایت شود. هر چند رعایت این نکات به‌تنهایی سلامت آزمایش‌کننده را تضمین نمی‌کند اما احتمال بروز خطرات را به حداقل کاهش می‌دهد. خطرات دیگری که در آزمایشگاه وجود دارد، وضعیت‌های غیرقابل پیش‌بینی است که همواره در آزمایشگاه و در طول آزمایش به‌وجود می‌آیند که با هوشیاری و دقت در آزمایشگاه، می‌توان این خطرات را نیز تا حد مطلوبی کاهش داد. در هنگام ورود به آزمایشگاه، باید از خطرات مواد شیمیایی و نیز سایر خطرهای ممکن در

آزمایش‌ها اطلاعات کافی داشته باشید. بدین منظور آشنایی با علائم هشدار دهنده روی برچسب مواد و همچنین موارد ایمنی (هشدارهای S) و خطرات (هشدارهای R) یک ماده شیمیایی قبل از شروع آزمایش ضروری می‌باشد.

۱) مواد سمی (کشنده)



سمی بودن این مواد به حدی است که وارد شدن مقدار ناچیزی از آن‌ها می‌تواند مرگ‌آور باشد یا دست-کم باعث ایجاد یک بیماری خطرناک و جدی شود. خطرات مذکور ناشی از موارد زیر می‌باشد:

- ۱- بلعیدن
 - ۲- تنفس بخار، دود و یا گرد و غبار مواد شیمیایی
 - ۳- تماس مستقیم مواد شیمیایی با پوست
- مثال: اکسید آرسنیک (III)، کلرید جیوه (II)

۲) مواد خورنده



این گونه مواد می‌توانند باعث تحریک بافت پوششی پوست شوند، بنابراین حفاظت پوست و چشم‌ها از این گونه مواد ضروری است. و اغلب مواد خورنده می‌توانند در همان لحظات اول سبب ضایعاتی شوند لذا در صورت تماس باید فوراً محل آسیب دیده را شست و در صورت بلعیدن به سرعت آب نوشید.

مثال: برم (آب برم)، سولفوریک اسید

۳) مواد آتش‌گیر



این نشانه‌ها برای مواد زیر به کار برده می‌شود:

- ۱- موادی که خود به خود شعله‌ور می‌شوند. این گونه مواد باید از سایر مواد آتش‌گیر وهم-چنین از هوا دور نگهداشته شوند.
- ۲- فلزاتی که به شدت اشتعال پذیرند.
- ۳- موادی که با آب یا هوای محیط واکنش می‌دهند و مقادیر زیادی گازهای خطرناک و اشتعال پذیر تولید می‌نمایند.

مثال: آلکیل‌های آلومینیم، فسفر

۴) مواد اکسنده



این مواد در تماس با مواد دیگر، گرمای زیادی تولید می‌کنند این گونه مواد باید از تماس با مواد قابل اشتعال و نیز تماس با مواد آلی و کاهنده دور بمانند.

مثال: پرمنگنات پتاسیم، پراکسید سدیم

۵) مواد شیمیایی مضر



این گونه مواد سبب بروز برخی بیماری‌های جزئی می‌شوند که ناشی از فرو بردن (بلعیدن)، تنفس بخارها یا تماس این مواد با پوست است.

مثال: پیریدین، تری‌کلرواتیلن

۶) مواد شیمیایی تحریک کننده



این مواد به صورت جامد، مایع، بخار یا گرد و غبار می‌توانند سبب التهاب پوست، چشم‌ها، بافت مخاطی و یا تحریک سیستم تنفسی شوند. مثال: محلول آمونیاک، بنزیل کلرید

۷) مواد قابل انفجار



این گونه مواد در مجاورت حرارت، شعله، جرقه یا هر عامل دیگری مانند ضربه یا اصطکاک منفجر می‌شوند. دی نیتروبنزن از جمله این مواد است و به همین دلیل معمولاً آن را به صورت مرطوب تهیه می‌کنند و چنانچه خشک شود خطرناک است.

۸) مواد خطرناک برای محیط زیست



این مواد در صورت تخلیه یا انتشار در محیط زیست برای موجودات زنده و محیط زیست خطرناک می‌باشند.
مثال: فلزات سنگین

۹) مواد پرتوزا



مواد پرتوزا (رادایواکتیو)، موادی هستند که پرتوهای مضر آلفا، بتا یا گاما از خود منتشر می‌کنند و به دلیل خطرناک بودن، قوانین ایمنی خاصی در مورد این مواد وجود دارد.

نکاتی کلی در خصوص شیمی تجزیه:

تعریف: شیمی تجزیه عبارت است از جداسازی، تشخیص و اندازه گیری مواد (آنالیت).

تجزیه (آنالیز) به دو صورت انجام می‌گیرد: تجزیه کیفی و کمی.

تجزیه کیفی: صرفاً بررسی حضور یا عدم حضور یک گونه (آنالیت) در یک نمونه را شامل می‌شود. به عنوان مثال بررسی حضور یا عدم حضور سرب در آب.

تجزیه کمی: اطلاعات کمی در مورد مقدار یک یا چند آنالیت در نمونه به دست می‌دهد. به عنوان مثال اندازه‌گیری غلظت سرب در یک نمونه آب.

روش‌های تجزیه کمی کلاسیک:

الف: روش حجمی (Titrimetric method):

تعیین مقدار بر اساس حجم واکنش‌گر که غلظتی معین با آن ماده واکنش می‌دهد را روش حجمی می‌گویند.

ب: روش وزنی (Gravimetric method):

تعیین مقدار یک ماده در یک محلول بر اساس وزن رسوب حاصل از واکنش آن ماده با یک معرف را روش وزنی گویند.

مراحل اندازه‌گیری کمی:

۱- انتخاب روش آنالیز (روش حجمی یا وزنی)

۲- نمونه برداری

۳- تهیه نمونه آزمایشگاهی (مثلاً انتخاب حلال مناسب و تهیه محلول)

۴- حذف مداخله‌کننده‌ها (موادی که در واکنش وارد می‌شوند ولی هدف ما برای آنالیز نیستند)

۵- انجام واکنش تعیین مقدار

۶- انجام محاسبات

تیتراسیون‌های حجم سنجی:

اساس این روش‌ها اندازه‌گیری حجم تیترانت استاندارد (محلول با غلظت معلوم) است که برای واکنش کمی با آنالیت (جسم مورد نظر در محلول مجهول) لازم می‌باشد. محلولی که غلظت آن کاملاً شناخته شده است را محلول استاندارد و عمل اضافه‌کردن محلول استاندارد به آنالیت را تا نقطه پایان واکنش تیتراسیون می‌نامند. مقدار آنالیت مورد آزمایش را با توجه به روابط استوکیومتری و واکنش آن با محلول استاندارد، می‌توان محاسبه نمود.

تیتراسیون‌های حجم سنجی براساس نوع واکنش به چند دسته تقسیم می‌شوند:

۱- تیتراسیون‌های خنثی شدن (اسید و باز)

۲- تیتراسیون‌های رسوبی با نقره نیترات

۳- تیتراسیون‌های تشکیل کمپلکس

۴- تیتراسیون‌های اکسایش-کاهش

تیتراسیون‌های وزن سنجی (Gravimetry):

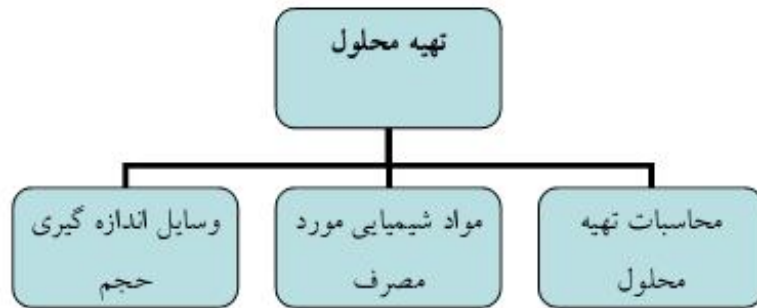
وزن‌سنجی در شیمی تجزیه عبارت است از اندازه‌گیری کمی یک ماده با غلظت مجهول از طریق رسوب دادن آن و جدا کردن و توزین رسوب حاصل. در این روش وزن معینی از نمونه شامل ماده مجهول در حلال مناسبی حل می‌شود، سپس محلول رسوب‌دهنده به مقدار زیاد (بیش‌تر از استوکیومتری) اضافه می‌گردد. رسوب حاصل پس از صاف‌کردن، شستن و خشک کردن توزین می‌گردد. با توجه به وزن و ترکیب رسوب حاصل، درصد جسم مجهول در نمونه محاسبه می‌گردد.

شناساگرها:

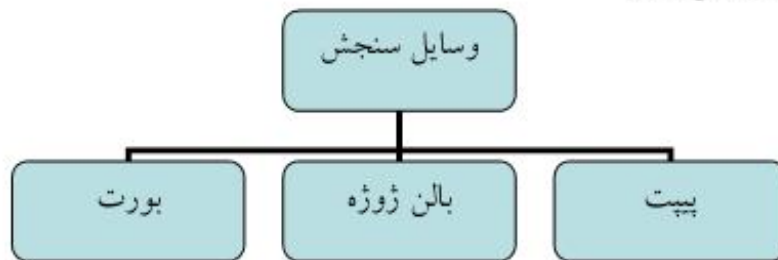
شناساگرها مواد طبیعی یا شیمیایی هستند که با تغییر رنگ خود در محیط اسیدی و در محیط بازی این دو دسته از مواد را از یکدیگر متمایز می‌سازند. فاصله تغییر pH و تغییر رنگ برخی از شناساگرهای مهم اسید و باز که متداول‌اند در جدول زیر آمده است:

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

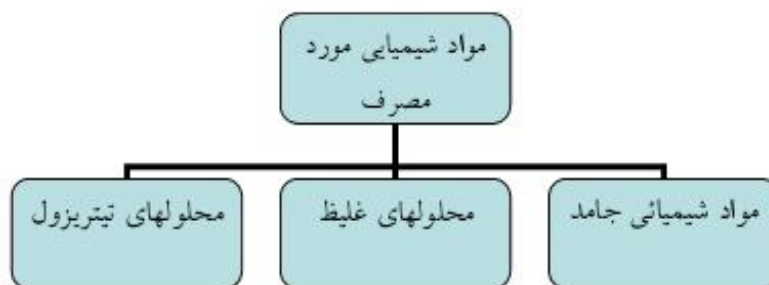
نکات مهم در تهیه یک محلول:



وسایل اندازه گیری دقیق مهم:



مواد شیمیایی مورد مصرف در تهیه محلولها:



محاسبات اینترنتی محلول سازی:

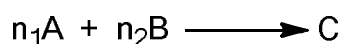
می‌توان با مراجعه به آدرس اینترنتی <https://www.graphpad.com/quickcalcs/Molarityform> محاسبات آنلاین محلول سازی را انجام داد.

جلسه اول

استاندارد کردن محلول هیدروکلریک اسید و سود ساخته شده

تیتراسیون: روشی که توسط آن، محلولی با غلظت مشخص به محلولی دیگر اضافه می‌شود تا بین دو ماده واکنش رخ دهد، تیتراسیون نامیده می‌شود.

تیترا کردن از روش‌های تجزیه حجمی است. در تجزیه حجمی ابتدا جسم را حل کرده و حجم معینی از محلول آن را با محلول دیگری که غلظت آن مشخص است که استاندارد نامیده می‌شود، می‌سنجند. در تیتراسیون، محلول استاندارد به‌طور آهسته از یک بورت به محلول حاوی حجم مشخص یا وزن مشخص از ماده حل‌شده اضافه می‌شود. افزایش محلول استاندارد، آنقدر ادامه می‌یابد تا مقدار آن از نظر اکی‌والان برابر مقدار جسم حل‌شده شود. نقطه هم‌ارزی نقطه‌ای است که در آن، مقدار محلول استاندارد افزوده شده از نظر شیمیایی برابر با مقدار حجم مورد نظر در محلول مجهول است.



$$\frac{M_A \cdot M_A}{n_1} = \frac{M_B \cdot M_B}{n_2} \quad \text{در نقطه هم ارزی:}$$

محلول استاندارد :

محلولی را استاندارد می‌گویند که در آن، رابطه‌ی بین مقدار ماده‌ی حل‌شده با حجم حلال، به طور دقیق معلوم باشد. با معلوم بودن مقدار ماده حل‌شونده و مقدار حلال تشکیل‌دهنده محلول، غلظت محلول مشخص می‌گردد. بسیاری از واکنش‌ها در حالت محلول انجام می‌شود و محاسبه‌های کمی برای این گونه واکنش‌ها بر مبنای غلظت آن‌ها صورت می‌گیرد. محلول‌های استاندارد کاربردهای زیادی در تیتراسیون‌های اسید و باز، اکسایش-کاهش و ... دارند.

استاندارد اولیه:

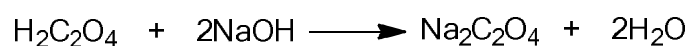
استاندارد اولیه، ترکیبی با درجه خلوص دقیق است که به‌عنوان مرجع در همه‌ی روش‌های تیتراسیون حجمی به‌کار می‌رود. برخی شرایط مهم یک استاندارد اولیه عبارت‌اند از:

- درجه خلوص بالا
- پایداری در هوا
- عدم ترکیب با آب
- قابلیت انحلال مناسب در محیط تیتراسیون

روش کار:

استاندارد کردن سود ۰/۲ مولار توسط اسید اگزالیک استاندارد

۱۰ میلی‌لیتر محلول استاندارد اسید اگزالیک با غلظت ۰/۱ مولار را از نمک استاندارد خالص آن تهیه کرده و آن‌را در یک ارلن مایر بریزید و به آن ۲ قطره معرف فنل فتالئین اضافه کنید. محلول را به‌وسیله سود حدود ۰/۲ مولار که در بورت قرار دارد تا ظاهر شدن رنگ صورتی تیترا کنید. حجم سود مصرفی را یادداشت کنید. با استفاده از فرمول زیر مولاریته دقیق سود (سود استاندارد شده) را به دست آورید (تیتراسیون سه بار تکرار شود).



استاندارد کردن هیدروکلریدریک اسید ۰/۲ مولار توسط سود استاندارد شده

۱۰ میلی لیتر هیدروکلریدریک اسید را که در آزمایش جلسه قبل ساخته‌اید در ارلن مایر بریزید، ۲ قطره معرف فنل فتالئین اضافه کنید. محلول را به کمک سود استاندارد شده (در مرحله قبل) تا ظاهر شدن رنگ صورتی تیترا نمایید.

نکته: در محاسبات مربوط به استاندارد کردن هیدروکلریدریک اسید حتما غلظت سود استاندارد شده را قرار دهید.

سوال: محاسبات مربوط به تعیین غلظت اسید و سود استاندارد شده را نوشته و غلظت استاندارد شده آن‌ها را گزارش نمایید.

جلسه دوم

تعیین مقدار مخلوط کربنات و بی کربنات موجود در یک محلول بوسیله هیدروکلریک اسید

نمک سدیم کربنات، سبب افزایش pH خاک به بیش از ۸/۵ می شود. همچنین سدیم اضافی برای گیاه مسمومیت ایجاد می کند. آنیون بی کربنات در اغلب خاک های شور به مقدارهای متفاوت وجود دارد.

اثر کربنات ها در خاک به شرح زیر است:

(۱) افزایش شدید pH خاک

(۲) رسوب دادن کاتیون های مهم از قبیل Mg و Ca

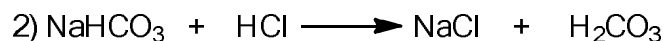
(۳) رسوب عناصر غذایی مهم در خاک

اثر بیکربنات ها در خاک به شرح زیر است:

(۱) رسوب دادن کاتیون آهن

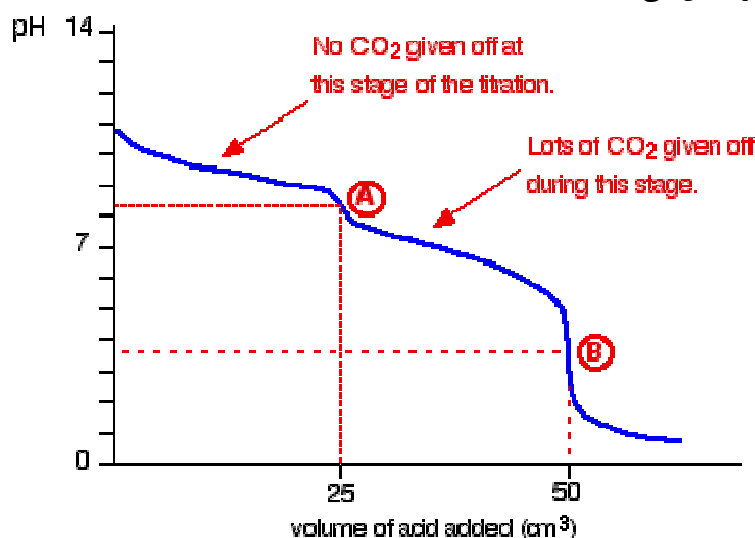
(۲) قلیایی کردن pH خاک

در اندازه گیری کربنات و بی کربنات با افزودن هیدروکلریک اسید، کربنات موجود در نمونه به بی کربنات تبدیل می شود. در مرحله بعدی با افزودن اسید بیشتر، بی کربنات به کربنیک اسید تبدیل می شود و در نتیجه می توان با تیتراسیون نمونه های دارای این آنیون ها با هیدروکلریک اسید، غلظت آن ها را اندازه گیری کرد.



برای تعیین نقطه پایانی مراحل تیتراسیون از معرف های فنل فتالین و متیل اورانژ استفاده می شود. در اندازه گیری کربنات ها از معرف فنل فتالین استفاده می شود که در حضور کربنات ها ارغوانی رنگ است و در نقطه تبدیل پایانی ($pH=8/3$) بی رنگ می شود. در مرحله بعد، یون بی کربنات با مقدار بیشتری از اسید واکنش داده و کربنیک اسید تولید می شود. pH نقطه پایانی واکنش برابر با ۴ است و برای مشاهده نقطه پایانی می توان از معرف سبز بروموکرزول با دامنه تغییر رنگ ۳/۸-۵/۴ استفاده نمود. تغییر رنگ این مرحله از آبی به زرد می باشد.

شکل زیر منحنی تیتراسیون را نشان می دهد:



روش کار: ۱۰ میلی لیتر محلول مجهول حاوی سدیم بی کربنات و سدیم کربنات را در ارلن مایر ریخته و دو قطره فنل فتالین به آن اضافه نمایید. سپس آن را توسط هیدروکلریک اسید (استاندارد) تیترا نمایید تا رنگ محلول از ارغوانی به بی رنگ تبدیل گردد، حجم HCl را یادداشت نمایید (V_1). سپس به همان محلول دو قطره معرف سبز بروموکرزول اضافه کنید که در نتیجه رنگ محلول آبی می شود. تیتراسیون را تا تغییر محلول به رنگ زرد ادامه دهید. حجم HCl را در مرحله دوم یادداشت نمایید (V_2).

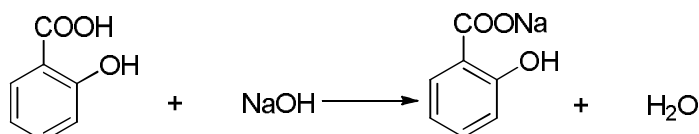
سوالات:

- ۱- چرا سه ترکیب $NaOH$ و $NaHCO_3$ و Na_2CO_3 نمی‌توانند در یک محلول با هم حضور داشته باشند؟
- ۲- محاسبات مربوط به تعیین وزن کربنات و بی‌کربنات را برحسب میلی‌گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه محاسبه و گزارش دهید.

جلسه سوم

تعیین مقدار سالیسیلیک اسید به روش مستقیم

سالیسیلیک اسید یک اسید تک پروتونی است. این اسید برای درمان موضعی اختلالات هیپرکراتوتیک پوست، عفونت‌های قارچی پوست به ویژه تینه آ و آکنه ولگاریس، شوره سر و التهابات سیوره‌ای پوست سر و همچنین درمان پسونیازیس به کار می‌رود. این ترکیب، ماده اولیه سنتز داروهای آسپرین و متیل سالیسیلات می‌باشد. محلول سالیسیلیک اسید برای درمان میخچه به کار می‌رود. براساس واکنش زیر می‌توان سالیسیلیک اسید را به‌طور مستقیم توسط محلول سود تعیین مقدار نمود. از آن‌جاکه این اسید در آب نامحلول است از محلول هیدروآلکلی (حلال با ترکیب درصد ۴۰٪ اتانول و ۶۰٪ آب مقطر) برای حل کردن آن استفاده می‌شود.



روش کار:

۱۰ میلی‌لیتر از محلول هیدروآلکلی سالیسیلیک اسید مجهول را برداشته و در ارلن مایر بریزید و به آن دو قطره معرف فنل فتالین اضافه کنید و توسط سود استاندارد تیترا کنید.

سوالات:

- ۱- کدامیک از دو پروتون نشان داده شده در فرمول شیمیایی اسیدسالیسیلیک وارد واکنش با سود می‌شود و چرا؟
- ۲- مقدار گرم سالیسیلیک اسید در ۱۰۰ میلی لیتر (دسی لیتر) محلول را محاسبه کنید.

جلسه چهارم

تعیین مقدار آسپرین به روش تیتراسیون برگشتی توسط سود استاندارد

تیتراسیون برگشتی فرایندی است که در آن نخست، مقداری اضافی از محلول استاندارد برای واکنش با آنالیت به کار برده می‌شود. طبیعی است که همهی محلول استاندارد در واکنش مصرف نمی‌شود چون از نظر استوکیومتری بیش‌تر از محلول تیتراشونده است. در مرحله‌ی دوم، باقیمانده محلول استاندارد، توسط یک محلول استاندارد ثانوی و به روش تیتراسیون اندازه‌گیری می‌شود.

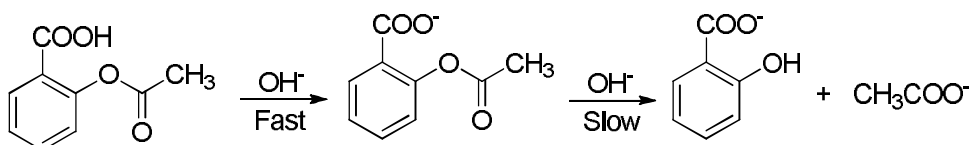
موارد استفاده از روش تیتراسیون برگشتی عبارت‌اند از:

۱- وقتی واکنش اندازه‌گیری اصلی کامل نباشد و یا سرعت واکنش کند باشد. در این صورت، در حضور مقدار اضافی از محلول استاندارد، واکنش به سمت کامل شدن پیش می‌رود.

۲- وقتی تشخیص نقطه پایانی تیتراسیون مستقیم امکان‌پذیر نباشد.

۳- وقتی نمونه ناپایدار یا فرار باشد.

آسپرین یا استیل سالیسیلیک اسید با نام تجاری آسپرین (ASA)، دارویی است که به رده درمانی داروهای ضد التهاب غیراستروئیدی تعلق دارد و به فرم قرص موجود می‌باشد. این ترکیب اسید تک پروتونی بوده و گروه هیدروکسیل آن نیز استیل شده است. در واکنش با سود، علاوه بر این که گروه اسیدی خنثی می‌گردد گروه استیل نیز هیدرولیز می‌گردد. عمل هیدرولیز آهسته بوده و برای کامل شدن نیاز به حرارت دارد. در نتیجه در صورت تیتراستیم آسپرین با سود احتمال اینکه هیدرولیز گروه استیل به‌طور ناقص صورت بگیرد وجود دارد که منجر به وقوع خطا در تشخیص دقیق نقطه پایانی می‌شود این مسئله منجر به وقوع خطا در تشخیص دقیق نقطه پایانی می‌شود. به همین خاطر از تیتراسیون برگشتی برای تعیین مقدار آسپرین استفاده می‌شود.



در روش برگشتی مقداری سود مازاد به واکنش اضافه شده و جهت کامل شدن هیدرولیز، محلول به مدت ۵ دقیقه به آرامی جوشانده می‌شود. بایستی دقت نمود که در روش برگشتی یک مول آسپرین با دو مول سود واکنش می‌دهد.

روش کار: ۱۰ میلی‌لیتر از محلول مجهول آسپرین را به ارلن مایر تمیز منتقل نموده و به آن ۳۰ میلی‌لیتر سود ۰/۰۷ مولار اضافه کنید. محلول را به مدت ۲۰ دقیقه به آرامی بجوشانید (هر ۱۰ ثانیه یک‌بار محلول را کمی هم بزینید تا از جوشش ناگهانی و پاشیده شدن محلول به بیرون جلوگیری شود) و در صورتی که حجم محلول کم شود، آب مقطر اضافه کنید. کمی محلول را سرد کنید و یک قطره معرف فتالین به آن اضافه کنید. رنگ محلول ارغوانی می‌شود. باقی‌مانده سود را توسط اسید استاندارد تیتراستیم کنید.

سوال: مقدار آسپرین موجود در نمونه مجهول را بر حسب میلی‌گرم بر ۱۰۰ میلی‌لیتر گزارش نمایید.

جلسه پنجم

اندازه‌گیری ظرفیت خنثی سازی اسید توسط ضداسیدها ($ANC=Antacid\ Neutralizing\ Capacity$)

ضداسیدها ترکیباتی هستند که می‌توانند HCl دستگاه گوارش را خنثی کنند که در نتیجه آن نمک و آب تولید می‌شود و pH دستگاه گوارش افزایش می‌یابد.

ضداسیدهای متداول عبارت‌اند از: سدیم کربنات، سدیم بی‌کربنات، منیزیم هیدروکسید، آلومینیم هیدروکسید یا مخلوطی از آن‌ها که خصلت قلیایی داشته و قادر به خنثی نمودن HCl دستگاه گوارش می‌باشند. این ترکیبات در مواردی مانند گاستریت، زخم‌های پپتیک، رفلاکس غذا به‌سوی مری و خونریزیهای دستگاه گوارش تجویز می‌شوند.

ضداسید مناسب ترکیبی است که pH را بین ۳-۵ نگهدارد. در مورد ضداسیدهای جدید با مصرف ۱۵-۳۰ میلی‌لیتر و پس از ۱-۳ ساعت پس از صرف غذا به این pH می‌رسیم. کارایی ضداسید در خنثی‌سازی اسید معده توسط تست ANC معلوم می‌شود که به صورت تعداد میلی‌اکی‌والان‌های HCl مورد نیاز برای آن که ۱ میلی‌لیتر از سوسپانسیون ضداسید را به مدت دو ساعت در محیط برون تن در $pH \approx 3$ نگهدارد، تعریف می‌شود.

سرعت خنثی‌سازی ضداسیدها با توجه به عواملی از جمله میزان خرد شدن اشکال دارویی، شکل کریستالی، عوامل تعلیق کننده و حضور عوامل سوسپانسه کننده تغییر می‌کند. به‌عنوان مثال ۵ میلی‌لیتر از سوسپانسیون $Al(OH)_3$ می‌تواند ۶/۵ میلی‌اکی‌والان اسید را در ۶۰ دقیقه خنثی کند در حالی که همان مقدار سوسپانسیون هیدروکسید Al و Mg ، ۶/۵ میلی‌اکی‌والان اسید را در همان زمان خنثی می‌کند. لذا در بیش‌تر موارد ضداسیدها را به‌صورت مخلوط به کار می‌برند. در این آزمایش ANC ضداسید به‌روش تیتراسیون معکوس تعیین می‌گردد. یعنی میزان دقیقی از HCl بر روی ضداسید اضافه شده و اسید مازاد توسط سود استاندارد و تا حدود $pH \approx 3/5$ به‌روش pH سنجی تیتراسیون می‌شود.

روش کار:

۴۰۰ میلی‌گرم از گرانول‌های ضداسید را که شامل مخلوط $Al(OH)_3$ و $Mg(OH)_2$ می‌باشد را در هاون چینی پودر کرده و به بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. سپس ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کرده و با هم‌زن مغناطیسی به مدت یک دقیقه به هم بزنید تا ضداسید حل شود (چون ضد اسید کم‌محلول است سوسپانسیون شیری تولید می‌شود). دقیقاً ۲۰ میلی‌لیتر HCl ۱ مولار را به بشر افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی به هم بزنید. سپس سوسپانسیون را با محلول $NaOH$ ۰/۵ مولار و به‌روش pH سنجی تا وقتی که pH به حوالی ۳/۵ برسد تیتراسیون کنید و چند ثانیه صبر کنید تا از تثبیت pH اطمینان حاصل آید (توجه کنید که زمان تیتراسیون بیش از ۵ دقیقه نباشد).

سئوالات:

- ۱- میلی‌اکی‌والان گرم‌های HCl مصرف‌شده توسط ضداسید را از فرمول زیر حساب کنید:
$$meq\ HCl = (N \times V_{HCl}) - (N \times V_{NaOH})$$
- ۲- مقدار ANC را به ازای هر گرم ضداسید به صورت $ANC = meq\ HCl/m(g)$ محاسبه کنید.
- ۳- دلیل اندازه‌گیری ضداسید به‌روش تیتراسیون معکوس را ذکر کنید.

جلسه ششم

تیتراسیون‌های رسوبی

روش‌های آنالیز حجمی که بر مبنای تشکیل نمک‌های کم محلول قرار دارند را تیتراسیون‌های رسوبی می‌نامند. تیتراسیون رسوبی یکی از روش‌های حجمی است که بر مبنای تشکیل نمک‌های کم محلول است. این روش به‌طور معمول جهت آنالیز نقره و همچنین اندازه‌گیری یون‌های کلرید، برمید، یدید و تیوسیانات مورد استفاده قرار می‌گیرند. بیش‌تر کاربردهای این روش بر مبنای استفاده از محلول استاندارد نقره نیترات قرار دارند. از این روی و به‌دلیل استفاده گسترده از یون نقره (*Argentum*)، به این روش تیتراسیون نقره‌سنجی نیز گفته می‌شود. مهم‌ترین تیتراسیون‌های رسوبی نقره‌سنجی عبارت‌اند از:

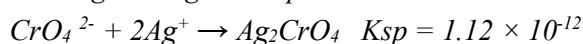
۱- روش موهر (تشکیل رسوب ثانوی)

۲- روش ولهارد (تشکیل یک کمپلکس رنگین)

۳- روش فاجانز (جذب سطحی یک معرف فلورسانس بر روی رسوب)

تعیین مقدار کلر به‌روش موهر

در اندازه‌گیری کلر به روش موهر از محلول استاندارد نقره نیترات استفاده می‌گردد و تشکیل رسوب ثانوی با رنگ مشخص، اساس تعیین پایان تیتراسیون در این روش است. یون کرومات نقش معرف را داشته و نقطه پایانی با ظهور رسوب قرمز آجری نقره کرومات (Ag_2CrO_4) مشخص می‌شود.



چون K_{sp} نقره کلرید از K_{sp} نقره کرومات بزرگ‌تر است لذا در روش موهر تا زمانی که تمامی یون‌های کلر رسوب نکرده‌اند، رسوب نقره کرومات تشکیل نمی‌شود.

نکات مهم در تعیین مقدار به‌روش نقره سنجی

(۱) محلول نقره نیترات به نور حساس است. برای جلوگیری از اثر نور، بایستی محلول را در تاریکی و دور از تابش مستقیم نور و یا در شیشه‌های قهوه‌ای‌رنگ نگاه‌داری کرد.

(۲) آب اضافی به محلول مورد تیتراسیون اضافه نکنید و هنگام تیتراسیون محلول را به‌طور مداوم تکان دهید. به‌هم‌زدن مدام محلول در حین آزمایش از به‌هم پیوستن نقره کرومات با رسوب نقره کلرید جلوگیری می‌کند. در صورت رعایت نکات فوق تمام رسوب نقره کلرید معمولاً قبل از نقطه پایانی واکنش به‌هم می‌چسبند. با اضافه نمودن یک قطره از محلول نقره نیترات مازاد به محلول، رسوبی به رنگ قرمز آجری ایجاد می‌شود.

(۳) محلول مورد آزمایش باید خنثی باشد. زیرا که در محلول‌های اسیدی، حلالیت نقره کرومات افزایش می‌یابد و در محلول‌های قلیایی، نقره به‌صورت نقره هیدروکسید رسوب می‌کند.

روش کار:

۱- اندازه‌گیری یون کلرید در نمونه مجهول

- تهیه و استاندارد کردن نقره نیترات:

نقره نیترات، کم‌تر به‌صورت کاملاً خالص وجود دارد، لذا محلول تهیه شده آن‌را با استفاده از سدیم کلرید استاندارد به‌روش موهر تیترو می‌کنند. اگر محلول نقره نیترات در شرایط مناسب و دور از روشنایی نگاه داشته شود، پایدار می‌ماند.

- ۱۰ میلی‌لیتر نمونه مجهول حاوی یون کلرید را به ارلن‌مایر منتقل کرده و به آن ۱ میلی‌لیتر پتاسیم کرومات اضافه نموده و با محلول نقره نیترات موجود در بورت تیترو نمایید. نقطه پایانی، تشکیل رسوب قرمز آجری رنگ است.

۲- اندازه گیری یون کلرید در نرمال سالین

۵ میلی لیتر از نرمال سالین را به یک ارلن مناسب منتقل کرده و به آن ۱۵ میلی لیتر آب مقطر اضافه کنید. پس از تثبیت pH و افزودن شناساگر، آن را تا ظهور رنگ قرمز آجری تیترا کنید.

سئالات:

۱- با محاسبات نشان دهید چرا با وجود یون های کلر و کرومات در محیط، بعد از افزایش یون Ag^+ ، ابتدا نقره کلرید رسوب می کند؟

۲- آیا می توان تیتراسیون فوق را در محیط اسیدی انجام داد؟ چرا؟

جلسه هفتم

تعیین مقدار یون کلرید به روش ولهارد

روش ولهارد، انجام یک تیتراسیون برگشتی برای اندازه‌گیری مقدار یون کلرید یک محلول می‌باشد. در این روش به محلول حاوی یون کلرید، مقداری اضافی از نقره نیترات استاندارد افزوده می‌شود تا همه یون کلرید به صورت $AgCl$ رسوب کند. سپس مقدار اضافی نقره نیترات را با آمونیم تیوسیانات تعیین مقدار می‌نمایند. شناساگر این واکنش، یون Fe^{3+} می‌باشد و پس از رسوب دادن همه یون نقره موجود در محلول به صورت $AgSCN$ ، یون تیوسیانات با آهن وارد واکنش شده و در نقطه پایانی، رنگ قرمز دیده می‌شود. این رنگ مربوط به تشکیل کمپلکس $FeSCN^{2+}$ می‌باشد.

- واکنش رسوب دادن یون کلرید:

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

- واکنش تیتراسیون برگشتی:

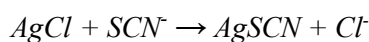
$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN$$

- واکنش نقطه پایانی:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow FeSCN^{2+}$$

نکات مهم در اندازه‌گیری یون کلرید به روش ولهارد

- ۱- تیتراسیون بایستی در محیط اسیدی قوی انجام شود تا از هیدرولیز Fe^{2+} جلوگیری شود.
- ۲- در این روش، یون‌هایی مانند کربنات، اگزالات و آرسنات مزاحمتی ایجاد نمی‌کنند زیرا در محیط اسیدی، رسوب آن‌ها با یون نقره پایدار نیست.
- ۳- انحلال‌پذیری نقره کلرید از نقره تیوسیانات بیش‌تر است به همین دلیل، در موقع افزودن محلول تیوسیانات واکنش زیر صورت می‌گیرد:



این واکنش سبب وقوع خطا در تشخیص نقطه پایانی می‌شود. برای پیش‌گیری از آن می‌توان رسوب نقره کلرید را با صاف کردن از محیط تیتراسیون حذف نمود و یا با استفاده از نیترو بنزن، روی رسوب نقره کلرید را پوشاند تا از تماس آن با SCN^- جلوگیری شود. حرارت دادن نیز تا حدودی می‌تواند از میزان این نوع خطا بکاهد؛ این کار سبب می‌شود که رسوب نقره کلرید لخته شده و در نتیجه سطح تماس بین رسوب نقره کلرید و یون تیوسیانات کاهش یابد.

روش کار:

۱- اندازه‌گیری یون کلرید در نمونه مجهول

۱۰ میلی‌لیتر از محلول مجهول حاوی یون کلرید را به یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. آن‌گاه به تدریج و در حالی که محلول را به آهستگی تکان می‌دهید، ۱۵ میلی‌لیتر از محلول نقره نیترات ۰/۰۲۵ مولار به آن اضافه نمایید. سپس محلول را در حالی که هم می‌زنید در حمام آب گرم (دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد) گرم کنید تا رسوب نقره کلرید لخته شود. بعد از سرد شدن محلول، آن را صاف کرده و به محلول زیر صافی ۱ میلی‌لیتر محلول آهن (III) نیترات ۰/۱٪ درصد اضافه کرده و سپس محلول حاصل را توسط آمونیم تیوسیانات ۰/۰۱۲۵ مولار تیتراسیون نمایید.

۲- اندازه‌گیری یون کلرید در نرمال سالیین

۵ میلی‌لیتر از نرمال سالیین را به یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کرده و به آن ۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۶ مولار و ۱۵ میلی‌لیتر نقره نیترات ۰/۱ مولار اضافه کنید. پس از ایجاد رسوب، صاف کردن و شستشوی آن، بر روی محلول زیر صافی یک میلی‌لیتر محلول شناساگر آهن (III) بریزید و نقره مازاد را با تیوسیانات ۰/۱ مولار تا ظهور رنگ سرخ مایل به قهوه‌ای تیتراسیون کنید.

سئوالات:

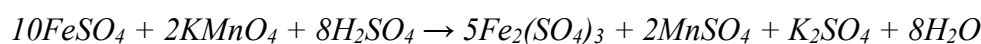
- ۱- غلظت یون کلرید را بر حسب میلی گرم بر دسی لیتر (۱۰۰ میلی لیتر) گزارش نمایید.
- ۲- غلظت و درصد $NaCl$ را در محلول نرمال سالین در آزمایش دوم حساب نمایید.
- ۳- علت به هم زدن شدید محلول در نزدیکی نقطه اکی والان چیست؟
- ۴- محاسن اندازه گیری کلر به روش ولهارد نسبت به روش موهر چیست؟
- ۵- چرا محیط را با HNO_3 اسیدی می کنید؟

جلسه هشتم

تیتراسیون های اکسایش-کاهش - تعیین مقدار آهن به روش منگنات سنجی:

بسیاری از واکنش‌هایی که در آن‌ها واکنش‌های اکسایش-کاهش رخ می‌دهد می‌توانند در تیتراسیون‌های تعیین مقدار مورد استفاده قرار گیرند. در چنین واکنش‌هایی از یک محلول اکسیدکننده استاندارد مانند پتاسیم پرمنگنات ($KMnO_4$)، پتاسیم دی-کرومات ($K_2Cr_2O_7$)، ید و یا پتاسیم یدات (KIO_3) استفاده می‌شود.

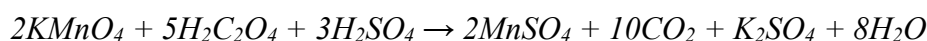
یون پرمنگنات (MnO_4^-) یک اکسیدکننده قوی است که برای اندازه‌گیری آهن در انواع ترکیبات و آلیاژهای آن و نیز برای اندازه‌گیری آب اکسیژنه موجود در رنگ‌ها و ضدعفونی‌کننده‌ها به کار می‌رود. واکنش پرمنگنات با آهن (II) به صورت زیر می‌باشد:



یکی از ویژگی‌های استفاده از پرمنگنات عدم نیاز به شناساگر است، زیرا نقطه پایانی واکنش با تغییر رنگ خود این محلول تشخیص داده می‌شود. نقطه پایانی با ظهور رنگ بنفش کم‌رنگ مربوط به پرمنگنات اضافی مشخص می‌شود.

پتاسیم پرمنگنات استاندارد اولیه نمی‌باشد و معمولاً حاوی مقادیر اندکی منگنز دی‌اکسید (MnO_2) است. علت وجود این ماده در محلول پرمنگنات، اکسیدشدن اندک مواد آلی موجود در آب مقطر توسط پرمنگنات که باعث کاهش یون پرمنگنات به منگنز دی-اکسید می‌شود. به کارگیری حرارت برای حل کردن پرمنگنات روش مناسبی نیست زیرا مقادیر اندک چربی و مواد آلوده‌کننده دیگر موجود در سطح ظروف شیشه‌ای، بر اثر حرارت سریع‌تر با پرمنگنات واکنش می‌دهند. محلول پرمنگنات را بایستی دور از نور نگهداری نمود زیرا نور سبب تجزیه شدن آن به MnO_2 می‌شود. با توجه به این‌که محلول پرمنگنات به‌طور مرتب در اثر عوامل مختلف خارجی تغییر غلظت می‌دهد. می‌بایست قبل از استفاده در تیتراسیون، آن را استاندارد نمود.

تیتراسیون‌های پرمنگنات هم در محیط اسیدی انجام‌پذیر است هم در محیط بازی. در محیط اسیدی، یون پرمنگنات به Mn^{2+} کاهش می‌یابد ولی به MnO_2 تبدیل می‌شود؛ بنابراین قدرت اکسندگی پرمنگنات در محیط اسیدی بیش‌تر از محیط بازی است. برای تهیه محلول پرمنگنات، مقدار مشخصی از آن را در آب حل کرده و به حجم می‌رسانند. سپس محلول را جوشانده و رسوب قهوه‌ای MnO_2 را صاف کرده و سپس غلظت دقیق آن را به کمک تیتراسیون با اگزالیک اسید و یا سدیم اگزالات به‌دست می‌آورند. واکنش پرمنگنات با اگزالات به صورت زیر می‌باشد:



نکات مهم در اندازه‌گیری آهن به روش منگنات سنجی

حرارت زیاد و استفاده از ظروف کثیف باعث ایجاد رنگ قهوه‌ای مربوط به MnO_2 در تیتراسیون پرمنگنات با اگزالیک اسید می‌شود. بنابراین:

- ظروف را قبل از استفاده، با محلول آب اکسیژنه و سولفوریک اسید رقیق بشویید.
- در نقطه پایانی واکنش، سرعت واکنش بسیار کند می‌شود بنابراین، نقطه پایانی زمانی است که رنگ بنفش کم‌رنگ، در حدود ۳۰ ثانیه پس از بهم زدن محلول پایدار بماند.

روش کار:

تهیه و استاندارد کردن محلول پرمنگنات:

ابتدا محلول ۰/۰۲ مولار پتاسیم پرمنگنات را تهیه کرده و محلول را به‌خوبی تکان دهید تا ماده جامد کاملاً حل شود. سپس آن را به بورت منتقل کنید. در یک ارلن، ۱۵ میلی‌لیتر اگزالیک اسید ۰/۰۳۶ مولار به‌همراه ۵ میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ ریخته و با محلول پرمنگنات موجود در بورت تیترا کنید تا غلظت دقیق پرمنگنات به‌دست آید.

تعیین مقدار آهن (II) سولفات:

مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از محلول مجهول حاوی آهن (II) سولفات را به یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کرده و ۵ میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ به آن بیافزایید و سپس با محلول پرمنگنات استاندارد، تا ظهور رنگ بنفش کم‌رنگ تیترا کنید.

تعیین مقدار آهن (II) سولفات در قرص آهن:

۱۰ عدد قرص آهن را وزن کرده و وزن میانگین هر قرص را به دست آورید. سپس آن‌ها را در هاون چینی به خوبی پودر کنید و دقیقاً ۰/۱۶ گرم از پودر را به یک ارلن مناسب حاوی ۲۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید ۵٪ منتقل کرده و به هم بزنید تا کاملاً حل شود. سپس محلول را توسط پرمنگنات استاندارد تا ظهور رنگ بنفش کم‌رنگ تیترا نمایید.

سؤالات:

- ۱- غلظت آهن (II) مجهول را بر حسب میلی‌گرم بر دسی‌لیتر (۱۰۰ میلی‌لیتر) گزارش نمایید.
- ۲- تعداد میلی‌گرم‌های آهن را به ازای هر قرص آهن به دست آورید.

جلسه نهم

تیتراسیون یدسنجی - ید به عنوان اکسنده و کاهنده

زوج I_2/I^- با $E^\circ = 0.54 V$ "حدوداً" در میانه جدول پتانسیل الکترودها قرار دارد لذا در برخی از واکنش‌ها، ید به عنوان اکسنده و در برخی دیگر به عنوان کاهنده عمل می‌کند. با توجه به این که I^- در حضور ید به I_3^- تبدیل می‌شود بنابراین هر دو گونه I^- و I_3^- در تیتراسیون‌های اکسایش-کاهش کارآیی دارند.

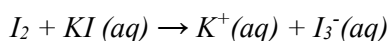
انواع تیتراسیون بر اساس ید:

الف- یدی‌سنجی (Iodimetry): آنیون تری‌یدید (I_3^-) به عنوان اکسنده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

ب- یدسنجی (Iodometry): آنیون یدید (I^-) به عنوان کاهنده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

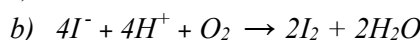
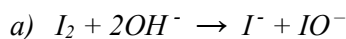
نکات مربوط به تیتراسیون‌های ید:

۱- تهیه محلول‌های ید: انحلال‌پذیری ید در آب اندک است، بنابراین محلول‌های آن در KI تهیه می‌شود. این کار باعث می‌شود که هم انحلال ید افزایش یافته و هم از فرار ید آن کاسته شود.



۲- استاندارد کردن محلول‌های ید: برای استاندارد کردن محلول‌های ید از تیتراسیون آن با محلول سدیم تیوسولفات استاندارد استفاده می‌شود.

۳- تنظیم pH محلول ید: در محلول‌های بازی، ید دچار واکنش تسهیم نامتناسب (دیسموته شدن) می‌شود (واکنش a). همچنین در محیط‌های اسیدی به‌ویژه در حضور نور، آنیون یدید توسط اکسیژن هوا اکسید می‌شود (واکنش b). بنابراین pH محلول بایستی بین ۴-۶ تنظیم شود که این کار با افزودن استیک اسید ۶ مولار انجام می‌شود.



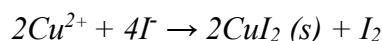
۴- قرار دادن محلول در تاریکی به مدت حدود ۳۰-۱۵ دقیقه جهت پیشرفت واکنش یدسنجی

۵- در صورت امکان، انجام تیتراسیون در ظرف یخ جهت جلوگیری از فرار ید

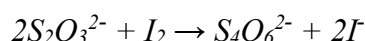
۶- شناساگر به کار رفته برای این واکنش چسب نشاسته می‌باشد. ید یک کمپلکس آبی تیره با نشاسته تشکیل می‌دهد و نقطه پایانی با از بین رفتن این رنگ مشخص می‌شود.

قسمت اول: اندازه‌گیری یون مس به روش یدسنجی - ید به عنوان کاهنده

عناصر زیادی را می‌توان به روش یدسنجی تعیین مقدار نمود. یکی از این عناصر، مس است. در این روش از واکنش زیر جهت کاهش و رسوب دادن مس استفاده می‌کنند.



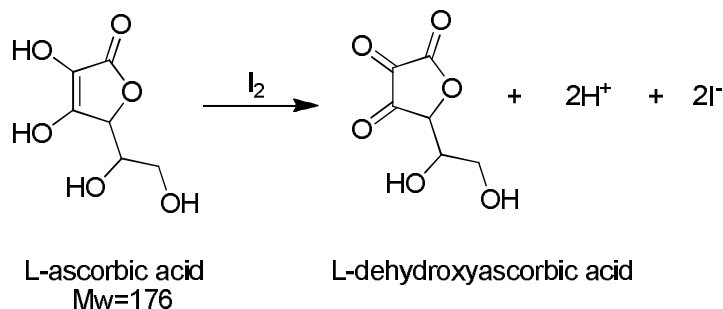
مقدار ید آزاد شده، توسط محلول تیوسولفات تعیین مقدار می‌شود و از روی مقدار تیوسولفات مصرفی (با استفاده از روابط استوکیومتری)، مقدار یون مس محاسبه می‌شود. واکنش ید با تیوسولفات به صورت زیر است:



نقطه پایانی تیتراسیون به سادگی توسط محلول نشاسته مشخص می‌شود. مناسب‌ترین لحظه برای اضافه کردن شناساگر زمانی است که رنگ محلول از قهوه‌ای به زرد کم‌رنگ تغییر کند. پایان تیتراسیون هم زمانی است که محلول بی‌رنگ می‌شود.

قسمت دوم: اندازه‌گیری آسکوربیک اسید به روش یدسنجی - ید به عنوان اکسنده

آسکوربیک اسید یک کاهنده نسبتاً خوب است که واکنش اکسایش آن با ید در محیط اسیدی به سادگی انجام می‌شود.



روش کار:

روش تهیه چسب نشاسته:

از مقدار ۱ گرم نشاسته و اندکی آب خمیری تهیه نمایید و آن را در مدت ۱ دقیقه همراه با هم زدن به ۱۰۰ میلی لیتر آب در حال جوش اضافه نمایید. حدود ۲-۳ گرم KI جهت پایدار سازی آن به محلول سرد شده اضافه شود. شناساگر بایستی تازه تهیه شود و در ظروف دربسته، در یخچال نگهداری گردد. میزان حساسیت این شناساگر پایین است و در واکنش، حدود ۱-۲ میلی لیتر از آن استفاده می شود.

مرحله اول: استاندارد کردن سدیم تیوسولفات

از محلول استاندارد سدیم تیوسولفات ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) معمولاً برای استاندارد کردن محلول ید استفاده می شود. با توجه به این که محلول های تیوسولفات در محیط های اسیدی پایدار نیستند، بایستی در ابتدا خود این محلول را استاندارد نمود. ۰/۰۳ گرم پتاسیم یدات را به دقت وزن کرده و در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری بریزید و آن را در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر حل نموده و به آن ۰/۳ گرم پتاسیم یدید و ۰/۸ میلی لیتر سولفوریک اسید ۳ مولار اضافه نمایید. محلول حاصل را با محلول ۰/۰۷ مولار سدیم تیوسولفات در حضور شناساگر چسب نشاسته تیترو کنید. آزمایش را سه بار تکرار کنید. با استفاده از غلظت پتاسیم یدات، غلظت مولار دقیق محلول سدیم تیوسولفات را محاسبه نمایید.

مرحله دوم: تعیین مقدار مس (II) سولفات

۱۰ میلی لیتر از محلول مس (II) سولفات را به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل نموده و پس از افزودن ۰/۶ گرم پتاسیم یدید به محلول، حجم آن را به ۲۵ میلی لیتر برسانید محلول حاصل را با محلول ۰/۰۷ مولار سدیم تیوسولفات تیترو کنید تا رنگ زرد کم رنگ مشاهده گردد. حال با افزودن ۱ میلی لیتر معرف چسب نشاسته به محلول، رنگ آن به آبی تیره رنگ تغییر می کند. تیتراسیون را با افزودن قطره قطره محلول تیوسولفات (با فاصله ۱۰ ثانیه بین هر قطره) ادامه دهید. نقطه پایانی واکنش به طور آهسته قابل مشاهده است و با اولین قطره ای که باعث بی رنگ شدن محلول گردد مشخص می شود.

مرحله سوم: تعیین مقدار آسکوربیک اسید

روش تهیه محلول استاندارد ید ۰/۱ مولار:

۴۰ گرم پتاسیم یدید را به یک ارلن ۵۰۰ میلی لیتری حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر منتقل کرده و به هم بزنید تا خوب حل شود. سپس، ۱۲/۷ گرم ید را به محلول اضافه نموده و به هم بزنید تا ید به طور کامل حل شود. محلول را به یک بالن ژوژه یک لیتری منتقل کرده و پس از افزودن ۳ قطره هیدروکلریک اسید غلیظ، آن را به حجم برسانید.

۱۰ میلی لیتر از محلول ید ۰/۱ مولار را به ارلن ۱۰۰ منتقل نموده و با محلول ۰/۱ مولار سدیم تیوسولفات تیترو کنید تا رنگ محلول زرد شود. سپس حدود ۲۰ قطره شناساگر چسب نشاسته به ارلن افزوده و تیتراسیون را تا از بین رفتن رنگ سرمه ای ادامه دهید. با استفاده از حجم سدیم تیوسولفات مصرفی، غلظت دقیق محلول ید را محاسبه نمایید.

تیتراسیون آسکوربیک اسید با محلول محلول استاندارد ید:

۱۰۰ میلی گرم آسکوربیک اسید ناخالص را به دقت وزن کرده و در یک ارلن حاوی ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل کنید. ۵ میلی لیتر سولفوریک اسید ۱۰٪ و دقیقاً ۲۰ میلی لیتر از محلول ید استاندارد شده به آن بیفزایید. محلول حاصل را با محلول سدیم

تیوسولفات ۰/۱ مولار، تا ظهور رنگ زرد روشن تیترا کنید. سپس حدود ۲۰ قطره شناساگر چسب نشاسته به ارلن افزوده و تیتراسیون را تا از بین رفتن رنگ سرمه‌ای ادامه دهید.

سؤالات:

- ۱- غلظت مس مجهول را بر حسب میلی‌گرم بر دسی‌لیتر (۱۰۰ میلی‌لیتر) به دست آورید.
- ۲- درصد خلوص آسکوربیک اسید را حساب کنید.

اندازه‌گیری ضداسیدهای کلسیم کربنات و شیر منیزی به‌روش تیتراسیون کمپلکس‌سنجی

کلسیم کربنات به‌عنوان ضداسید، به‌مدت بیش از ۲۰۰۰ سال به‌کار برده شده است. کلسیم کربنات، علاوه بر این‌که سریع عمل کرده و اسیدها را خنثی می‌کند؛ منبع ارزانی برای کلسیم نیز به‌شمار می‌آید. به‌علت نیاز روزافزون به افزایش کلسیم به غذای روزانه، کلسیم کربنات به فرمولاسیون بسیاری از ضداسیدها اضافه شده است به‌طوری‌که می‌توان ادعا نمود که این داروها، منبع کلسیم تغذیه‌ای محسوب می‌شوند.

اعتقاد بر این است که ضداسیدهایی که حاوی هیدروکسیدهای منیزیم و آلومینیم‌اند، از منظر داروشناسی ایده‌آل می‌باشند. آلومینیم هیدروکسید به آهستگی در معده حل شده و به‌صورت تدریجی اسید را خنثی می‌کند و تسکین طولانی مدتی را برای بیمار فراهم می‌نماید. یون سه ظرفیتی آلومینیم بیمار را به یبوست دچار می‌کند. از سوی دیگر، منیزیم هیدروکسید (و یا منیزیم کربنات) به‌سرعت در معده حل شده و اسید را به‌طور موثری خنثی می‌نماید. یون دو ظرفیتی منیزیم، بر روی بیمار اثر ملین دارد. بنابراین، ضداسیدهایی که حاوی هر دو منیزیم هیدروکسید و آلومینیم‌اند، تسکین سریع، طولانی مدت با خطر کم‌تر اسهال و یبوست را برای بیمار فراهم می‌نمایند.

در این آزمایش، اندازه‌گیری دو ضداسید یعنی کلسیم کربنات در قرص آن و منیزیم هیدروکسید در سوسپانسیون خوراکی آن (شیر منیزی: *Milk of magnesia*) به‌روش کمپلکس‌سنجی مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای اندازه‌گیری کلسیم کربنات در قرص آن ابتدا میزان مشخصی از قرص پودر شده، در هیدروکلریک اسید حل می‌شود و محلول حاصل، به‌صورت ملایم حرارت داده می‌شود تا گاز CO_2 خارج گردد. سپس به آن سود اضافه شده و مدتی صبر می‌شود تا رسوب تشکیل گردد. پس از افزودن شناساگر هیدروکسی نفتول بلو به محلول، تا تغییر رنگ از زرشکی به آبی تیره با $EDTA$ تیتراسیون می‌گردد.

برای اندازه‌گیری مقدار منیزیم هیدروکسید در سوسپانسیون خوراکی آن، میزان مشخصی از سوسپانسیون در هیدروکلریک اسید حل می‌گردد. بعد از خنثی کردن اسید محلول حاصل، بافر آمونیاکال ($pH=10$) و شناساگر اریوکروم بلاکتی به آن اضافه شده و تا تغییر رنگ از بنفش به آبی تیره با $EDTA$ تیتراسیون می‌گردد.

روش کار:

الف - اندازه‌گیری منیزیم در شیر منیزی:

دقیقا دو میلی‌لیتر از سوسپانسیون شیر منیزی را به بالن ژوژه ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کرده و با افزودن حدود ۳۰ میلی‌لیتر HCl با غلظت ۳ مولار، سوسپانسیون را حل کرده و به حجم برسانید. در صورت لزوم، محلول را صاف کنید. ۲۵ میلی‌لیتر از محلول صاف شده را به ارلن مناسب منتقل کرده و حدود ۷۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کنید. سپس با افزودن سود ۱ مولار، محلول را تا $pH=7$ خنثی نمایید. ۵ میلی‌لیتر بافر آمونیم کلراید-آمونیاک به محلول اضافه کرده و به اندازه سر اسپاتول، شناساگر اریوکروم بلاکتی اضافه کنید. محلول حاصل را با محلول استاندارد از $EDTA$ با غلظت ۰/۰۵ مولار تا تغییر رنگ از بنفش به آبی تیتراسیون نمایید.

ب - اندازه‌گیری کلسیم در قرص کلسیم کربنات:

۱۰ عدد قرص کلسیم کربنات را به دقت توزین کرده و وزن معادل یک قرص را به‌دست آورید. آن‌ها را به‌خوبی پودر کنید. ۰/۱۳ گرم از پودر را وزن کرده و به بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر به محلول اضافه نمایید. سپس با افزودن قطره قطره HCl با غلظت ۳ مولار، نمونه را حل کرده و محلول را به‌صورت ملایم تا حدود ۵ دقیقه حرارت دهید. پس از سرد کردن، محلول را تا حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق نمایید. پس از آن، حدود ۱۵-۱۰ میلی‌لیتر سود ۱ مولار و به اندازه سر اسپاتول شناساگر هیدروکسی نفتول بلو به محلول اضافه کنید. محلول حاصل را با محلول استاندارد از $EDTA$ با غلظت ۰/۰۵ مولار تا تغییر رنگ از زرشکی به آبی تیتراسیون نمایید.

سئالات:

- ۱- واکنش کلسیم کربنات و منیزیم هیدروکسید با HCl را بنویسید.
- ۲- در آزمایش اول، دلیل خنثی کردن pH محلول پیش از افزودن بافر چیست؟
- ۳- در آزمایش دوم، دلیل افزودن سود قبل از اندازه‌گیری نهایی نمونه چیست؟
- ۴- تعداد میلی‌گرم‌های کلسیم کربنات موجود در هر قرص را محاسبه کنید.
- ۵- با مراجعه به منابع علمی بیان کنید که چند نوع روش تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری کلسیم کربنات می‌توان ارائه کرد؟ هر کدام را به‌طور خلاصه توضیح دهید.

جلسه یازدهم

روش‌های وزن‌سنجی (Gravimetry)

روش‌های وزن‌سنجی برای اندازه‌گیری غلظت موادی به‌کار می‌رود که فرمول ترکیب شیمیایی آن‌ها معین است. در این روش‌ها، نمونه مورد نظر را به‌صورت رسوبی با فرمول شیمیایی معلوم از بقیه اجزاء محلول جدا کرده و پس از خشک و وزن کردن با ترازوی حساس، تعداد میلی‌مول‌های آن محاسبه می‌گردد.

شرایط تهیه یک رسوب مناسب

۱- رعایت نسبت‌های استوکیومتری

واکنش‌گر رسوب‌دهنده و جسم مورد نظر بایستی با نسبت مولی معین با هم ترکیب شوند، به‌عبارت دیگر واکنش آن‌ها باید کمی باشد.

۲- پایدار بودن

وزن رسوب در شرایط آزمایش باید ثابت بماند. برای مثال، رسوب نباید فرار یا تجزیه‌پذیر باشد. هم‌چنین رسوب نباید قابلیت ترکیب شدن با اجزای موجود در هوا و یا جذب آن‌ها را داشته باشد.

۳- خالص بودن و خوب صاف شدن

رسوب‌های کلوئیدی که به سختی صاف می‌شوند، برای وزن‌سنجی مناسب نیستند.

انواع رسوب‌ها از لحاظ فیزیکی

وضع فیزیکی رسوب‌ها به اندازه، شکل و بار الکتریکی ذرات تشکیل‌دهنده رسوب بستگی دارد. با توجه به این عوامل، رسوب‌ها به انواع زیر دسته‌بندی می‌شوند:

۱- رسوب‌های بلوری

رسوب‌های بلوری، معمولاً درشت بوده و برای صاف کردن مناسب هستند. بنابراین بهترین رسوب برای وزن‌سنجی به‌شمار می‌رود. مانند باریم سولفات ($BaSO_4$)

۲- رسوب‌های لخته‌ای

رسوب‌های لخته‌ای شبیه شیر لخته می‌شوند. ذرات ریز به‌هم چسبیده و ذرات درشت‌تری ایجاد می‌کنند. بر اثر شستشوی این نوع رسوب با آب، عمل والختی رخ می‌دهد یعنی ذرات رسوب دوباره به ذرات ریز تبدیل می‌شوند. مانند نقره کلرید ($AgCl$)

۳- رسوب‌های ژلاتینی

قطر ذرات این نوع رسوب خیلی کوچک است، بنابراین از صافی رد می‌شوند و بعضی از آن‌ها نیز سوراخ‌های صافی را مسدود کرده و باعث کندی عمل صاف کردن می‌شوند. مانند آهن (III) هیدروکسید [$Fe(OH)_3$]

فرایند تشکیل رسوب

تشکیل رسوب، هم یک پدیده شیمیایی و هم یک پدیده فیزیکی است. پدیده شیمیایی تشکیل رسوب شامل واکنش شیمیایی واکنش‌گر با نمونه مجهول است. پدیده فیزیکی، شامل دو مرحله هسته‌زایی و رشد بلور است.

الف- هسته‌زایی

تشکیل اولیه ذرات کوچک فاز جامد در فاز مایع فراسیرشده را هسته‌زایی می‌نامند.

ب- رشد بلور

رسوب کردن یون‌های محلول بر روی ذرات اولیه را که سبب درشت شدن رسوب‌ها می‌شود را رشد بلور می‌نامند.

ناخالصی‌های موجود در رسوب

ناخالصی‌های موجود در رسوب به دو دسته ناخالصی‌های هم‌رسوبی و ناخالصی‌های پس‌رسوبی تقسیم‌بندی می‌شوند:

الف- ناخالصی‌های هم‌رسوبی و انواع آن

همراهی مواد ناخالص محلول با رسوب تشکیل شده را هم‌رسوبی می‌نامند و انواع آن عبارت‌اند از:

۱- جذب سطحی:

در این حالت، ناخالصی فقط در سطح رسوب جذب می‌شود. مانند جذب سطحی یون‌های نقره توسط رسوب نقره کلرید. رسوب‌های کلوئیدی به دلیل جاذبه الکتریکی بارهای مخالف، بیش‌تر از بقیه رسوب‌ها خاصیت جذب سطحی دارند.

۲- حبس شدن:

در این حالت، ناخالصی‌ها در داخل رسوب حبس می‌شوند، یعنی فاز رسوب در حین تشکیل، مقداری از مواد ناخالص یا محلول اولیه را در بین مولکول‌های خود به دام می‌اندازد. این نوع ناخالصی را حتی با شستشو هم نمی‌توان از رسوب جدا کرد.

۳- در برگیری:

در این روش، ناخالصی‌هایی که ساختار بلوری آن‌ها با ساختار رسوب شباهت دارد همراه با ذرات رسوب متبلور می‌شوند.

ب- ناخالصی‌های پس‌رسوبی

در این حالت پس از تشکیل رسوب، ترکیب دیگری که در شرایط آزمایش کم محلول است رسوب کرده و لایه‌ای از ناخالصی‌ها، روی رسوب اولیه را می‌پوشاند. به‌عنوان مثال در جدا کردن کلسیم از منیزیم از طریق رسوب‌دادن با یون اگزالات، رسوب کلسیم اگزالات به آرامی تشکیل می‌شود. اگر مدت زمان رسوب‌گیری از محلول، بیش از اندازه لازم طول بکشد مقدار کمی منیزیم اگزالات بر روی کلسیم اگزالات رسوب می‌کند.

نکات مهم در رسوب‌گیری

۱- محلول حاوی جسم مجهول بایستی رقیق باشد و عامل رسوب‌دهنده قطره قطره، همراه با به هم زدن به آن اضافه شود. در این صورت تشکیل رسوب به آرامی انجام خواهد شد و عمل احتباس کم‌تر رخ خواهد داد.

۲- رسوب تشکیل شده را باید قبل از صاف کردن، در حدود ده دقیقه روی حمام بخار آب گرما داد. با این عمل ذرات رسوب درشت‌تر شده و جذب مواد خارجی توسط رسوب کاهش می‌یابد.

حاصل‌ضرب حلالیت یک رسوب

انحلال‌پذیری رسوب‌ها در آب اندک است و مقدار بسیار کمی از رسوب در آب حل می‌شود که این مقدار، به‌صورت یون‌های منفی و مثبت در می‌آید. حاصل‌ضرب غلظت یون‌های مثبت و منفی را حاصل‌ضرب انحلال‌پذیری رسوب (K_{sp}) می‌نامند. صحت روش وزن‌سنجی، به انحلال‌پذیری رسوب بستگی دارد. هرچه K_{sp} کوچک‌تر باشد صحت وزن‌سنجی بیش‌تر است.

عوامل موثر بر انحلال‌پذیری

۱- اثر یون مشترک:

افزودن یک الکترولیت دارای یک یون مشترک با رسوب به محلول حاوی رسوب، سبب کاهش انحلال‌پذیری آن می‌شود.

۲- اثر pH محیط:

اگر به رسوبی که نمک یک اسید ضعیف است، محلولی از یک اسید قوی‌تر اضافه کنیم، مقداری از رسوب حل می‌شود. تشکیل هر رسوب بایستی در pH مناسب آن انجام شود. با کنترل pH یک محلول دارای چند نوع کاتیون، می‌توان آن‌ها را به‌صورت رسوب هیدروکسید از همدیگر جدا کرد.

۳- اثر حلال:

مواد قطبی در حلال‌های قطبی بیش‌تر حل می‌شوند و مواد ناقطبی در حلال‌های ناقطبی. برای رسوب دادن بسیاری از یون‌ها، می‌توان با افزودن یک حلال آلی حل‌شونده در آب، انحلال‌پذیری آن‌ها را کاهش داده و آن‌ها را به‌صورت رسوب جدا کرد.

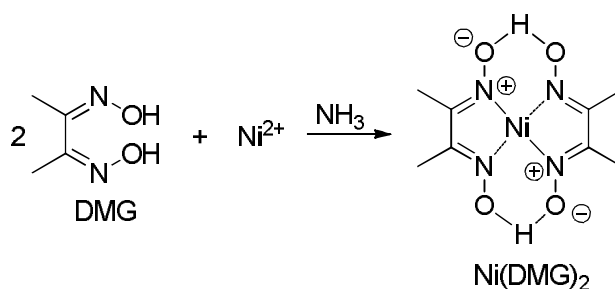
علاوه بر این عوامل که توضیح داده شد عواملی مانند الکتروولیت‌ها، عوامل کمپلکس‌کننده، هیدرولیز، دما، فشار و اندازه ذرات بر انحلال‌پذیری رسوب‌ها تأثیر دارند.

مراحل وزن سنجی

- ۱- تشکیل رسوب
- ۲- صاف کردن
- ۳- شستشو
- ۴- خشک کردن در دمای مناسب
- ۵- وزن کردن و انجام محاسبات

تعیین مقدار نیکل به صورت کمپلکس دی متیل گلی‌اکسیم:

در تعیین مقدار اجسام به روش وزن سنجی، معرف رسوب‌دهنده بایستی تا حد امکان اختصاصی باشد. اگرچه نمی‌توان هیچ معرف رسوب‌دهنده کاملاً اختصاصی برای یک عنصر پیدا نمود ولیکن معرف دی‌متیل گلی‌اکسیم (*DMG*) برای تعیین مقدار نیکل تا اندازه‌ای نزدیک به ایده‌آل است. نیکل در محلول آمونیاکی و توسط *DMG* به صورت کمپلکس قرمز روشن با فرمول $Ni(DMG)_2$ رسوب می‌کند.



رسوب $Ni(DMG)_2$ در ابتدای تشکیل، حجم زیادی داشته و تمایل به بالارفتن از دیوار ظرف دارد. به همین جهت مقدار رسوب بایستی به ۵۰ میلی‌گرم محدود شود تا جمع‌آوری دقیق آن مقدور باشد. رسوب در حرارت ۱۱۰ تا ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به سرعت خشک می‌شود و پایدار است و لیکن در دمای حدود ۱۸۰ درجه، به تدریج تجزیه می‌شود. برای رسوب دادن کامل نیکل، بهتر است مقدار بیش‌تری از محلول *DMG* استفاده شود ولی باید توجه کرد که به‌کارگیری بیش از حد محلول اتانولی *DMG*، سبب حل شدن مقداری از رسوب می‌شود.

روش کار:

۲۵ میلی‌لیتر از محلول نیکل مجهول را به یک بشر ۴۰۰ میلی‌لیتری منتقل کرده و پس از افزودن ۷۵ میلی‌لیتر آب مقطر و ۰/۵ گرم تارتریک اسید، پنج قطره معرف متیل رد هم به محلول اضافه نمایید. سپس قطره قطره از محلول ۶ مولار آمونیاک به آن بیافزایید تا معرف تغییر رنگ بدهد. محلول را تا دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده و به آهستگی، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۲٪ نمک سدیم دی‌متیل گلی‌اکسیم (*NaDMG*) اضافه کنید. همراه با به هم زدن، آن‌قدر به آن ز محلول ۳ مولار آمونیم استات (به صورت قطره قطره) اضافه کنید تا رسوب قرمز رنگ $Ni(DMG)_2$ به دست آید. سپس ۲ میلی‌لیتر دیگر از محلول آمونیم استات اضافه کرده و بشر را به مدت نیم‌ساعت روی یک هیتر داغ قرار دهید تا رسوب حاصله لخته شود. به مخلوط فوق ۱ تا ۳ میلی‌لیتر محلول *NaDMG* افزوده و آن را به مدت ۲۰ دقیقه دیگر در دمای ۷۰ درجه حرارت دهید. رسوب را صاف کرده و محلول زیرصافی را مجدداً برای کامل بودن تشکیل رسوب آزمایش کنید. اگر رسوب اضافی به وجود آمد آن را نیز به کاغذ صافی منتقل نمایید.

سئوالات:

- ۱- با استفاده از وزن رسوب به دست آمده، مقدار نیکل را بر حسب میلی‌گرم در صد میلی‌لیتر محلول گزارش کنید.

۲- علت استفاده از اسید تارتریک چیست؟

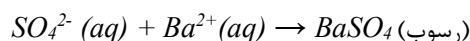
۳- علت افزودن محلول آمونیاک چیست؟

جلسه دوازدهم

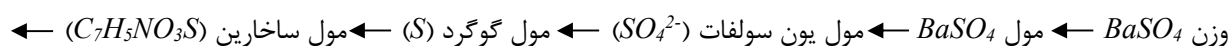
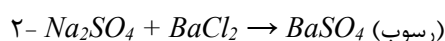
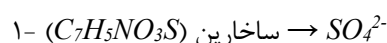
تعیین مقدار سولفات به صورت باریم سولفات به روش وزن سنجی

معمولاً در روش وزن سنجی، دو شیوه برای اندازه گیری یک ماده در یک نمونه مجهول وجود دارد:

الف- ماده موجود در نمونه (شامل عنصر، یون یا ترکیب) به طور شیمیایی به طور مستقیم با ماده دیگر وارد واکنش می شود. وزن محصول برای تعیین مقدار ماده مورد اندازه گیری به کار برده می شود. برای نمونه، می توان مقدار یون سولفات در یک نمونه مجهول را از طریق رسوب دادن با یون باریم و سپس اندازه گیری وزن باریم سولفات تعیین نمود.



ب- ماده موجود در نمونه مجهول به ترکیب دیگری با یک فرمول مشخص تبدیل می شود و ترکیب به دست آمده، با یک ماده معین رسوب داده شود. وزن محصول برای تعیین مقدار ماده مورد اندازه گیری به کار برده می شود. مثالی از این شیوه، اندازه گیری ساخارین در یک نمونه مجهول می باشد. ابتدا از طریق یک روش شیمیایی، گوگرد ساخارین به یون سولفات تبدیل می شود. سپس یون سولفات به دست آمده، از طریق رسوب دادن با یون باریم و سپس اندازه گیری وزن باریم سولفات تعیین مقدار می شود. مقدار میلی مول یون سولفات برابر با مقدار میلی مول اتم گوگرد و در نتیجه مولکول ساخارین می باشد.



وزن ساخارین موجود در نمونه مجهول

در این آزمایش یون سولفات موجود در نمونه مجهول به صورت باریم سولفات رسوب داده شده و اندازه گیری می شود. باریم سولفات با داشتن ثابت ضریب انحلال پذیری خیلی کوچک ($K_{sp}=1.5 \times 10^{-9}$)، بهترین رسوب جهت تعیین مقدار سولفات می باشد. هم چنین، این رسوب در نتیجه حرارت تغییری نکرده و وزن آن ثابت باقی می ماند.

برای رسوب دادن یون سولفات، به محلول گرم اسیدی این نمک این یون، در حالی که به طور مرتب به هم می خورد به آهستگی از محلول رقیق باریم کلرید اضافه نموده و پس از ۳۰ دقیقه، رسوب باریم سولفات به دست می آید.

ذرات باریم سولفات تشکیل شده، معمولاً ریز بوده و ممکن است از منافذ کاغذ صافی عبور نمایند. برای حل این مشکل، بهتر است اضافه نمودن نمک باریم کلرید به آهستگی انجام شود.

مقداری از یون های موجود در محلول، جذب باریم سولفات می شوند و باعث خطا در آزمایش می شوند. بنابراین در حین افزودن باریم کلرید بایستی دقت نمود که بیش از اندازه لازم باریم کلرید اضافه نشود. هم چنین جهت دستیابی به نتایج کمی بهتر، بایستی به نکات ذیل توجه نمود:

۱- برای جلوگیری از رسوب کردن باریم به صورت نمک اسیدهای ضعیف دیگر مانند کربنات و فسفات و هم چنین جدا کردن

ناخالصی های جذب شده در سطح باریم سولفات، از هیدروکلریک اسید استفاده می شود.

۲- بنا بر اصل اثر یون مشترک، حضور مقدار اندکی از باریم کلرید اضافی باعث پایین آوردن حلالیت باریم سولفات شده و بازده رسوب را بالا می برد ولی اضافه کردن بیش از حد باریم کلرید، سبب حل شدن مقداری از رسوب و کاهش بازده می شود.

روش کار:

۱۵ میلی لیتر از محلول مجهول حاوی یون سولفات را توسط پی پت به یک بشر ۴۰۰ میلی لیتری منتقل نموده و به آن ۲۰ میلی-لیتر آب مقطر و ۲ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۶ مولار بیافزایید. سپس محلول را تا حد جوشیدن حرارت داده و در حالی که محلول به هم می خورد، به آهستگی به آن ۱۵ میلی لیتر باریم کلرید ۰/۱ مولار بیافزایید. پس از تشکیل رسوب، بشر را به مدت ۱۵ دقیقه درون حمام آب گرم حرارت داده و سپس اجازه دهید تا دمای آن به دمای آزمایشگاه برسد. کامل شدن رسوب را با اضافه نمودن چند

قطره محلول باریم کلرید به محلول آزمایش کنید. در صورت دیدن کدورت در محلول، مقدار ۵ تا ۱۰ میلی لیتر دیگر از محلول باریم کلرید به آن افزوده و مجدداً محلول را به مدت نیم ساعت در دمای آزمایشگاه و یا در دمایی پایین تر از نقطه جوش محلول قرار دهید. محلول گرم حاوی رسوب را روی یک کاغذ صافی بدون خاکستر صاف نموده و پس از خشک کردن، رسوب را وزن نمایید.

سئالات:

- ۱- مقدار سولفات را بر حسب میلی گرم در صد میلی لیتر محاسبه نمایید.
- ۲- با مراجعه به منابع علمی حداقل دو مورد از کاربردهای روش وزن سنجی در اندازه گیری مواد دارویی را به دست آورده و روش کار آنها را به طور خلاصه شرح دهید.

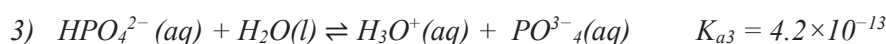
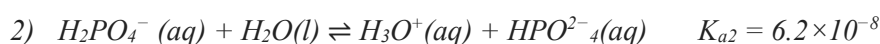
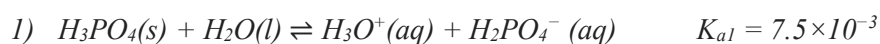
تعیین مقدار فسفریک اسید در نمونه مجهول

اسیدهای چندپروتونی، اسیدهایی هستند که در هر مولکول بیش از یک هیدروژن اسیدی دارند. اسیدهای چندپروتونی به صورت مرحله‌ای یونیده می‌شوند و هر مرحله دارای یک ثابت یونش (K_a) است. در این گونه اسیدها از دست دادن هر پروتون طی یک مرحله تعادلی انجام می‌شود. در این گونه اسیدها K_{a1} بیش‌تر از K_{a2} و K_{a2} هم بیش‌تر از K_{a3} می‌باشد. به این مفهوم که آزاد شدن پروتون از یک مولکول بدون بار منفی در مقایسه با یک یون دارای یک بار منفی آسان‌تر انجام می‌شود، هم‌چنین جدا شدن پروتون از یک یون یک بار منفی آسان‌تر از یک یون دوبار منفی است.

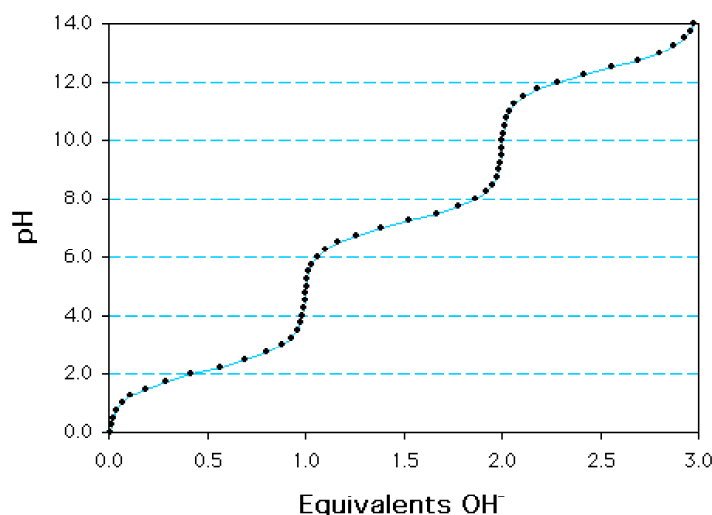
گاهی اوقات برای اسیدهای چند پروتونی، سهم تولید یون هیدرونیوم (H_3O^+) از مراحل تفکیک دوم یا سوم به قدری کم است که می‌توان از آن‌ها چشم‌پوشی کرد. فسفریک اسید (H_3PO_4) نمونه‌ای از اسیدهای چندپروتونه می‌باشد که هنگام انحلال در آب می‌تواند سه پروتون از دست بدهد. هرچند که در بیش‌تر اوقات، پروتون سوم جدا نمی‌شود. به این ترتیب، در یک محلول آبی فسفریک اسید، سه تعادل از این اسید وجود دارد. اسیدهای چند پروتونی، بیش از یک نوع نمک تولید می‌کنند. از فسفریک اسید سه نوع نمک می‌توان به دست آورد: سدیم دی هیدروژن فسفات (NaH_2PO_4)، سدیم هیدروژن فسفات (Na_2HPO_4) و سدیم فسفات (Na_3PO_4).

فسفریک اسید از جمله پرمصرف‌ترین مواد شیمیایی در صنعت است. به‌عنوان ماده افزودنی در نوشابه‌های گازدار کاربرد دارد و در تولید کودهای شیمیایی، پاک‌کننده‌های صابونی و غیر صابونی، تصفیه آب، خوراک دام، داروسازی، مکمل‌های غذای دام و طیور (دی و منو کلسیم فسفات)، مواد فسفات‌ه شوینده‌ها، تصفیه پساب‌ها، تولید کودهای فسفات‌ه (مهم‌ترین کاربرد)، ضدحریق کردن برخی سطوح و عوامل بازدارنده اشتعال، و نیز جهت تمیز کردن و جرم‌گیری سطوح فلزی به کار می‌رود. فسفریک اسید خوراکی را از افزودن آب به P_4O_{10} تهیه می‌کنند. فسفریک اسید، یک اسید ضعیف به‌شمار می‌رود.

فسفریک اسید یک اسید چند عاملی است و در محلول آبی دارای سه واکنش تفکیک به صورت زیر است:



اساس کار در این آزمایش به این صورت است که با استفاده از تیتراسیون فسفریک اسید توسط سود استاندارد شده، به راحتی و با استفاده از هر یک از نقاط پایان مربوط به K_{a1} یا K_{a2} ، می‌توان غلظت فسفریک اسید مجهول را به دست آورد.



نمودار حاصل از تیتراسیون فسفریک اسید توسط سود ۰/۱ مولار

روش کار:

ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر از فسفریک اسید (مجهول) را به یک ارلن مایر منتقل کرده و به آن ۲ قطره معرف متیل اورانژ اضافه کنید. سپس محلول را با سود ۰/۳ مولار تیترا نمایید. در نقطه پایانی اول که مربوط به K_{a1} می‌باشد تغییر رنگ محلول از صورتی به نارنجی رخ می‌دهد.

ارلن را شسته و برای بار دوم، ۱۰ میلی‌لیتر از فسفریک اسید (مجهول) به داخل آن منتقل کرده و به آن ۲ قطره معرف فنول فتالین اضافه کنید. سپس با سود تیترا نمایید. در نقطه پایان دوم که مربوط به K_{a2} می‌باشد بتغییر رنگ محلول از بی‌رنگ به ارغوانی رخ می‌دهد.

سؤال:

با استفاده از حجم سود مصرفی در هر یک از نقاط پایانی K_{a1} و K_{a2} ، غلظت فسفریک اسید مجهول را تعیین نمایید.

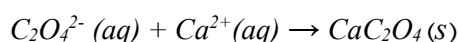
جلسه چهاردهم

تعیین مقدار کلسیم به روش وزن سنجی

یون اگزالات ($C_2O_4^{2-}$)، آنیون اگزالیک اسید می‌باشد که به‌طور طبیعی در گیاهان، حیوانات و انسان وجود دارد. بدن ما می‌تواند برخی از ترکیبات شیمیایی مانند ویتامین C را به اگزالات تبدیل نماید. بنابراین، مصرف غذاهایی با ویتامین C بالا می‌تواند سطح اگزالات را در بدن افزایش دهد. همچنین مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها که منجر به از بین رفتن باکتری‌های مفید روده می‌شود باعث افزایش سطح اگزالات بدن می‌شود. این باکتری‌ها به دفع مقدار اضافی اگزالات بدن کمک می‌کنند.

یون کلسیم در حضور اگزالات به کلسیم اگزالات تبدیل می‌شود. کلسیم اگزالات، نمکی سفید با جرم مولی 128 g/mol می‌باشد که در آب کم‌محلول است. در اغلب موارد، سنگ‌های کلیه از جنس کلسیم اگزالات می‌باشند.

در این آزمایش، یون کلسیم مجهول به‌صورت کلسیم اگزالات رسوب داده شده و اندازه‌گیری می‌شود. برای رسوب دادن یون کلسیم، به محلول گرم اسیدی حاوی این یون به آهستگی از محلول رقیق اگزالیک اسید اضافه نموده و محلول را به‌طور مرتب به هم بزنید. پس از ۳۰ دقیقه رسوب کلسیم اگزالات را صاف نموده و پس از خشک کردن، وزن نمایید.



روش کار:

۱۵ میلی‌لیتر از محلول مجهول حاوی یون کلسیم را با پی‌پت به یک بشر ۴۰۰ میلی‌لیتری منتقل کرده و به آن ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۲ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۶ مولار بیافزایید (علت افزودن هیدروکلریک اسید به محلول جلوگیری از رسوب یون کلسیم به‌صورت $CaCO_3$ می‌باشد). سپس محلول را تا حد جوشیدن حرارت داده و در حالی که آن را به‌طور مرتب به هم می‌زنید به آهستگی به آن ۱۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ مولار اگزالیک اسید بیافزایید. پس از تشکیل رسوب، ۱۵ دقیقه بشر را در حمام آب گرم حرارت داده و سپس اجازه دهید تا دمای آن به دمای آزمایشگاه برسد. کامل شدن رسوب را با اضافه نمودن چند قطره محلول اگزالیک اسید به محلول آزمایش کنید. در صورت ایجاد کدورت در محلول، مقدار ۵ تا ۱۰ میلی‌لیتر دیگر از محلول اگزالیک اسید به آن افزوده و مجدداً محلول را به مدت نیم ساعت در دمای آزمایشگاه و یا در دمایی پایین‌تر از نقطه جوش محلول قرار دهید. محلول گرم حاوی رسوب را روی یک کاغذ صافی بدون خاکستر صاف نموده و پس از خشک کردن، رسوب را وزن نمایید.

سؤال:

مقدار یون کلسیم موجود در نمونه مجهول را بر حسب میلی‌گرم در صد میلی‌لیتر به‌دست آورید.

تیتراسیون مخلوط یک اسید قوی و یک اسید ضعیف با یک باز قوی

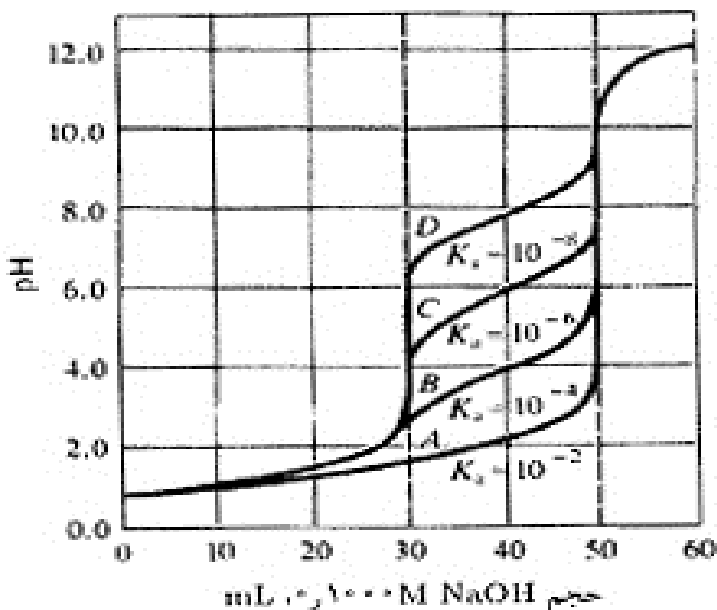
تیتراسیون‌های پیچیده اسید و باز به سه دسته زیر تقسیم می‌شوند:

۱- دو اسید یا دو باز با قدرت‌های مختلف

۲- یک اسید یا باز با دو یا چند گروه عاملی

۳- یک ماده آمفوتر که می‌تواند هم به صورت اسید و هم به صورت باز عمل کند

ترکیب مخلوط یک اسید قوی و یک اسید ضعیف را می‌توان با تیتراسیون توسط یک باز استاندارد تعیین کرد به شرطی که ثابت تفکیک اسید ضعیف بین 10^{-4} و 10^{-8} و غلظت دو اسید در یک اندازه باشد.



شکل منحنی تیتراسیون برای مخلوطی از اسید قوی و ضعیف، به نحو آشکاری به قدرت اسید ضعیف بستگی دارد. نمودار بالا تیتراسیون مخلوط اسید قوی هیدروکلریک اسید را با چند اسید ضعیف با قدرت‌های تفکیک اسیدی (K_a) متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود در نقطه هم ارزی اول، هنگامی که اسید ضعیف ثابت تفکیک بزرگی ($K_a = 10^{-2}$) دارد، مقدار افزایش pH اندک است (منحنی‌های A و B)، در این نوع تیتراسیون، فقط کل تعداد میلی‌مول‌های اسید ضعیف و قوی قابل محاسبه است. برعکس، هرگاه اسید ضعیف ثابت تفکیک بسیار کوچکی داشته باشد ($K_a = 10^{-8}$) فقط تعداد میلی‌مول‌های اسید قوی قابل اندازه‌گیری است. بنابراین، زمانی می‌توان تعداد میلی‌مول‌های اسید و ضعیف را هریک به‌طور جداگانه به‌دست آورد که اسیدهای ضعیف با قدرت اسیدی متوسط (کمتر از $10^{-4} < K_a < 10^{-8}$) در محلول حضور داشته باشند.

روش کار:

۱۰ میلی‌لیتر از مخلوط مجهول هیدروکلریک اسید و استیک اسید را در یک ارلن ریخته و به آن دو قطره متیل اورانژ اضافه کنید و با محلول ۰/۲ مولار سود تیترا نمایید. نقطه پایانی، اول تغییر رنگ محلول از رنگ نارنجی به زرد است. پس از مشاهده نقطه پایانی اول، ۲ قطره فنول فتالئین به محلول اضافه نموده و مجدداً تا ظهور رنگ ارغوانی تیترا نمایید.

سئوالات:

۱- از روی نقاط پایان اول و دوم، غلظت اسید قوی و ضعیف را محاسبه کنید.

۲- pH را در نقطه هم ارزی اول و دوم به همراه محاسبات کامل تعیین نمایید.

منابع:

۱- مبانی شیمی تجزیه، اسکوگ، وست، هالر. ترجمه: ویدا توسلی، هوشنگ خلیلی، علی معصومی.

۲- جزوه دکتر باویلی

۳- جزوه زنگان

4- Vogel, Vogel's Text book of Quantitative Inorganic Analysis. 4th ed. 2005.