Oznaczanie stężonych kwasów w roztworach przemysłowych metodą miareczkowania potencjometrycznego

Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości kwasu siarkowego w elektrolicie porafinacyjnym. Elektrolit taki oprócz kwasu siarkowego może zawiera jony metali o stężeniu około: Cu - 40 g/dm^3, Ni - 10 g/dm^3, Co - 0.3 g/dm^3, Fe - 0.5 g/dm^3 i inne

Zastosowanie tradycyjnej metody alkacymetrycznej do ilościowego oznaczania stężenia kwasu siarkowego jest utrudnione z uwagi na obecność w roztworze jonów metali (np. Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III) i innych). Stąd zaproponowano metodę polegającą na:

- maskowaniu jonów metali za pomocą dwusodowej soli kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA, Na_2H_2Y);
- ustalenie punktu równoważnikowego na drodze miareczkowania potencjometrycznego (pH-metrycznego)

Dwusodowa sól kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) w roztworze wodnym dysocjuje na jony:

$$Na_2H_2Y_2 = H_2Y^{2-} + 2Na^+ \qquad (1)$$

Podczas dodawania dwusodowej soli EDTA do roztworu zawierającego jony metali (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}) zachodzi uwalnianie jonów wodorowych zgodnie z reakcją :

$$Me^{n+} + H_2Y^{2-} = MeY^{(n-4)} + 2H^+ \qquad (2)$$

Przebieg reakcji (2) powoduje, że stężenie jonów wodorowych w roztworze pochodziłoby od kwasu siarkowego dodanego z analizowaną próbką oraz produktu reakcji kompleksowania metali zawartych w elektrolicie. Stąd wynik analizy stężenia H_2SO_4 obarczony byłby znacznym błędem. Aby temu zapobiec, maskowanie prowadzi się w sposób pośredni. Polega ono na tym, że analizowaną próbkę elektrolitu porafinacyjnego wprowadza się do odpowiednio przygotowanego roztworu soli sodowej EDTA i chlorku wapnia.

Roztwór soli sodowej EDTA i chlorku wapnia charakteryzuje się tym, że:

- Stosunek molowy formy H_2Y^{2-} do jonów wapnia wynosi 1: 10;
- pH roztworu wynosi 5,5. Dokładnie taką wartość pH uzyskuje się poprzez dodanie do roztworu odpowiedniej ilości wodorotlenku sodu. **(Kontrola pH przy użyciu pH –metru).**

Po dodaniu do roztworu soli sodowej EDTA i chlorku wapnia spełniającego powyższe warunki, odpowiedniej ilości elektrolitu porafinacyjnego, zawierającego jony miedzi, niklu i żelaza następuje:

- reakcja wymiany
  $CaY^{2-} + Me^{n+} = MeY^{n-4} + Ca^{2+}$ (3)
- obniżenie wartości pH roztworu.

Obniżenie pH roztworu jest spowodowane wyłącznie obecnością kwasu siarkowego w elektrolicie porafinacyjnym. Stąd ponowne zobojętnienie roztworu **mianowanym** roztworem zasady sodowej do pierwotnie ustalonej wartości pH wynoszącej 5,5 pozwala na obliczenie zawartości kwasu siarkowego w analizowanym elektrolicie porafinacyjnym.

WYKONANIE ANALIZY

1. Rozcieńczenie roztworu elektrolitu porafinacyjnego
Analizowany roztwór elektrolitu porafinacyjnego rozcieńczyć dziesięciokrotnie (używając do tego odpowiedniej pipety oraz kolby miarowej).

2. Przygotowanie roztworu soli sodowej EDTA i chlorku wapnia o pH = 5,5
Do zlewki o pojemności 150 cm^3 (wysokiej) zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne dodać 25,00 cm^3 0,2000 M roztworu soli sodowej EDTA, 50,00 cm^3 1,000 M roztworu $CaCl_2$ i około 25 cm^3 wody destylowanej. Do zlewki z tak przygotowanym roztworem zanurzyć elektrodę pH-metryczną kombinowaną. pH takiego roztworu jest dużo mniejsze od 5,5. Włączyć mieszadło magnetyczne i po kropli dodawać stężonego (ok. 1M) roztworu NaOH. Bardzo dokładnie kontrolować wzrost pH. Gdy pH roztworu osiągnie wartość ~ 4,5 dodawać rozcieńczony (ok. 0,1M) roztwór wodorotlenku sodu. Zobojętnianie prowadzić do tego momentu gdy pH roztworu osiągnie wartość 5,5.

3. Oznaczenie zawartości kwasu siarkowego w rozcieńczonym roztworze elektrolitu porafinacyjnego.
Do przygotowanego, zgodnie z punktem 2 roztworu dodać 10,00 cm^3 rozcieńczonego (zgodnie z pkt. 1) roztworu elektrolitu porafinacyjnego. Przystąpić do miareczkowania **mianowanym roztworem zasady sodowej.** Roztwór NaOH dodawać porcjami po 0,5 cm^3. Po dodaniu każdej porcji kontrolować i notować wartość pH roztworu. Gdy miareczkowany roztwór osiągnie wartość pH około 5,0, zasadę sodową dodawać po kropli, do momentu gdy pH roztworu w zlewce osiągnie wartość 5,5. Odczytać objętość dodanego roztworu NaOH.
4. Oznaczenie zawartości kwasu siarkowego wykonać 3-krotnie. Obliczyć ile gramów kwasu siarkowego zawiera pierwotny roztwór elektrolitu porafinacyjnego (w g/dm^3) oraz błąd oznaczenia.

SPRAWOZDANIE

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać krótki opis stosowanej metody analitycznej, opis ćwiczenia., wszystkie wyniki, obliczenia, wykresy, krytyczną ocenę wyników oraz wnioski.

ZAGADNIENIA

1. Potencjometria, miareczkowanie potencjometryczne, elektrody wskaźnikowe, elektrody odniesienia, elektrody pierwszego i drugiego rodzaju, budowa elektrody szklanej, pomiary pH, błąd alkaliczny i kwasowy. Źródła niepewności w pomiarach pH za pomocą elektrody szklanej.
2. Własności EDTA, procesy kompleksowania metali za pomocą EDTA, stale trwałości kompleksów metali z EDTA.
3. Obliczanie pH układu.

LITERATURA ZALECANA

1. A. Cygański, Chemiczne metody analizy ilościowej, WNT Warszawa 1992
2. F. J. Welcher, Analityczne zastosowanie kwasu wersenowego, WNT Warszawa 1963
3. W. Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, WNT, Warszawa 2007 (Rozdział: Potencjometria)
4. D. A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Podstawy Chemii Analitycznej, cz. 2, Rozdział 21 Potencjometria, Wyd, PWN, Warszawa 2007.
5. A. Cygański, Metody elektroanalityczne, WNT. Warszawa 1995