

## 16. Objętościowe analizy ilościowe z konduktometryczną detekcją punktu końcowego

**Konduktometria** jest metodą elektroanalityczną polegającą na pomiarze przewodnictwa elektrolitycznego, którego wartość ulega zmianie wraz ze zmianą stężenia jonów zawartych w roztworze. Przewodnictwo elektrolityczne roztworu wynika z przenoszenia ładunku elektrycznego przez kationy (jony dodatnie) i aniony (jony ujemne) pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. Migracja jonów pod wpływem pola elektrycznego zależy od kilku czynników:

- ruchliwości jonów – limitowana wielkością i ładunkiem jonów oraz rodzajem rozpuszczalnika,
- temperatury - ma decydujący wpływ na lepkość roztworu, a zatem na mobilność jonów. Gdy temperatura rośnie zmniejsza się lepkość roztworu i wzrasta przewodnictwo. Od temperatury zależą też stałe dysocjacji. Dlatego pomiar należy wykonywać w stałej temperaturze lub kompensować zmiany temperatury uwzględniając tzw. współczynniki temperaturowe,
- stężenia elektrolitu – w roztworach o małych stężeniach wzrost przewodnictwa właściwego jest wynikiem zwiększania się koncentracji jonów. W roztworach elektrolitów o dużym stężeniu konduktywność początkowo rośnie wraz ze wzrostem stężenia, a następnie maleje (rys. 1b),
- obecność innych jonów – pomiar jest możliwy tylko dla jednego rodzaju jonów, chyba że stężenie innych jonów jest znane.

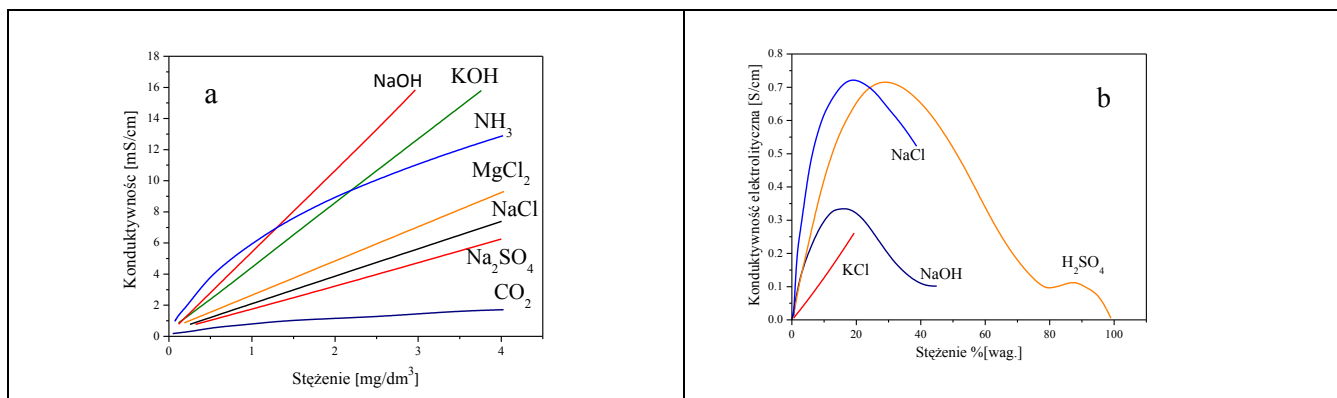
Konduktometr to aparat, który mierzy tzw. **przewodnictwo właściwe** ( $S \cdot \text{cm}^{-1}$  lub  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), a które wyraża się wzorem:

$$\kappa = l/RS$$

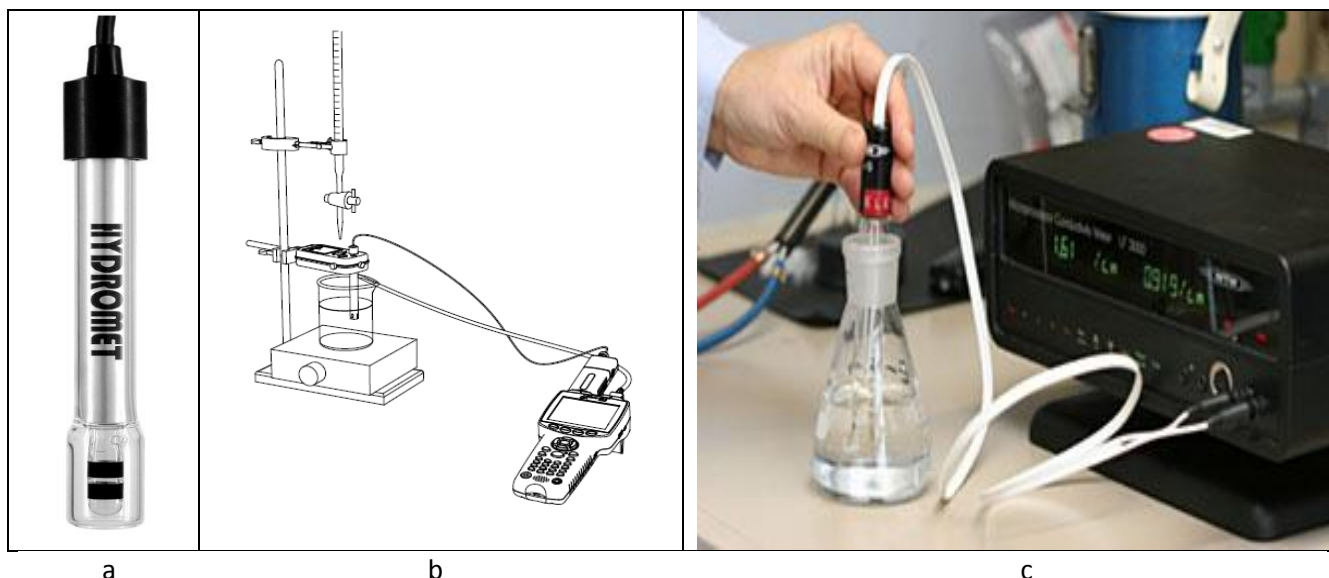
gdzie:  $l$  - odległość między elektrodami [m],  $S$  - powierzchnia elektrod [ $\text{m}^2$ ],  $R$  - opór przewodnika (roztworu) [ $\Omega$ ].

Jednostką przewodnictwa właściwego jest simens,  $S = \Omega^{-1}$ . Stosunek  $l/S$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], oznacza się symbolem  $k$  i nazywa **stałą naczynka elektrolitycznego**.

**Miareczkowanie konduktometryczne** polega na obserwacji zmian przewodnictwa roztworu miareczkowanego. Zmiany te wynikają ze zamiany jonów o określonej ruchliwości na jony o ruchliwości innej niż jony pierwotnie obecne w roztworze. Punkt końcowy miareczkowania wyznacza się z załamania krzywej wykreślonej w układzie  $\kappa = f(V_{\text{titranta}})$ .



Rys. 1. Zależność przewodnictwa właściwego elektrolitów od stężenia w roztworach wodnych (a) rozcieńczonych, (b) stężonych.



Rys. 2. (a) Czujnik konduktometryczny przeznaczony do pomiarów przewodności elektrycznej właściwej (konduktywności) roztworów wodnych (elektrolitów), w warunkach laboratoryjnych. Elektrody czujnika zostały wykonane z platyny pokrytej czernią platynową w celu ograniczenia zjawiska polaryzacji, występującego w próbkach o wysokiej przewodności<sup>1</sup>, (b) typowy zestaw do miareczkowania konduktometrycznego, (c) czujnik konduktometryczny w czasie pracy<sup>2</sup>

Celem ćwiczenia są ilościowe oznaczenia metodą miareczkowania konduktometrycznego.

#### Odczynniki i aparatura

- mianowane roztwory  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (0.05 M)  $\text{NaOH}$  (0.1 M)
- stałe (wysuszone)  $\text{NaCl}$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- konduktometr i czujnik konduktometryczny
- mieszadło magnetyczne
- kolba miarowa  $500 \text{ cm}^3$ ,  $200 \text{ cm}^3$ , pipeta  $20 \text{ cm}^3$ , biureta  $50 \text{ cm}^3$

#### PROCEDURA

1. Otrzymany w kolbie miarowej lub w naczyniu konduktometrycznym (zapytać prowadzącego) roztwór rozcieńczyć wodą destylowaną do  $200 \text{ cm}^3$  (kolba) lub ok.  $40 \text{ cm}^3$  (naczynie kondukt.). W tym pierwszym przypadku pobrać po wymieszaniu  $20 \text{ cm}^3$ , przenieść do naczynia i dodać wody do ok.  $40 \text{ cm}^3$ .
2. Naczynie konduktometryczne postawić na mieszadle magnetycznym w łąpie, w naczyniu umieścić mieszadło elektromagnetyczne.
3. Zanurzyć w badanym roztworze czujnik konduktometryczny oraz końcówkę biurety napełnionej odpowiednim titrantem.
4. Odczytać wartość przewodnictwa ( $\kappa_o$ ) (przy wyłączonym mieszaniu).
5. Do roztworu dodawać z biurety po 1 ml titranta mieszając po dodaniu każdej porcji przez 1 min i mierząc przewodnictwo właściwe (przy wyłączonym mieszaniu, po ustabilizowaniu się wyniku).
6. Miareczkowanie prowadzić do zużycia przynajmniej 40 ml titranta.
7. Wyniki miareczkowania umieścić w tabeli, ujmującej liczbę ml titranta i odpowiadającą jej wartość przewodnictwa.
8. Wyłączyć konduktometr, opłukać, wysuszyć i zabezpieczyć czujnik konduktometryczny i magnes do mieszania, umyć biuretę i używane naczynia szklane.

<sup>1</sup> <http://www.hydromet.com.pl>

<sup>2</sup> <http://www.clas.clariant.com>

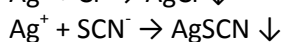
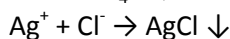
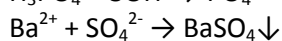
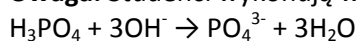
## OPRACOWANIE WYNIKÓW I SPRAWOZDANIE

- Obliczyć poprawki zgodnie ze wzorem  $p = (V_1 + V_2)/V_1$   
gdzie:  
 $p$  – poprawka na zmianę objętości;  
 $V_1$  – objętość roztworu pobranego do miareczkowania;  
 $V_2$  – objętość dodanego odczynnika miareczkującego.
- Poprawioną wartość przewodnictwa ( $\kappa_p$ ) obliczyć ze wzoru  $\kappa_p = \kappa_o \cdot p$
- Narysować krzywe miareczkowania konduktometrycznego, dla każdego miareczkowania, w układzie  $\kappa_p = f(V_{\text{titrant}})$ .
- Wyznaczyć graficznie i numerycznie punkty końcowe miareczkowania.
- Obliczyć masę analitu w roztworze otrzymanym do analizy. Wynik podać w mg oznaczanej substancji.

Tabela:

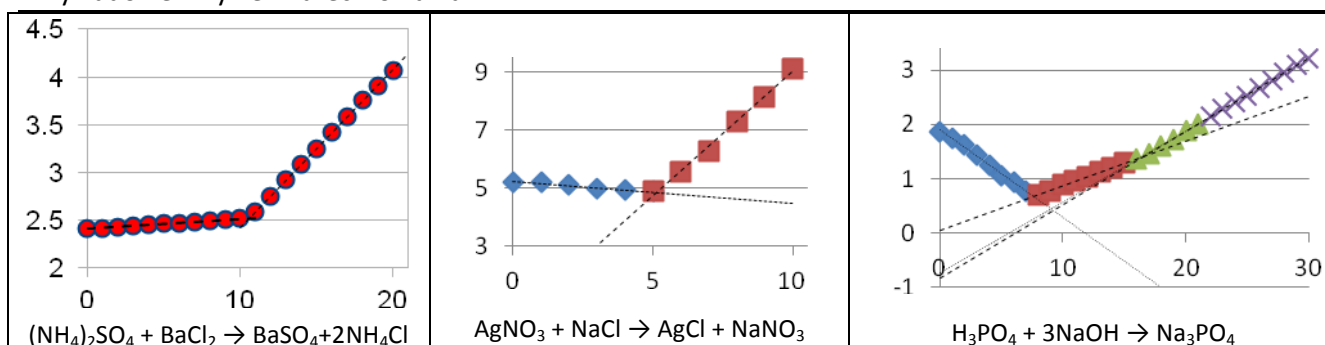
$V_{\text{titrant}}$ [ml]	Przewodnictwo odczytane ( $\kappa_o$ )	Poprawka ( $p$ )	Przewodnictwo poprawione ( $\kappa_p$ )

**Uwaga:** Studenci wykonują wskazane oznaczenia oparte np. na reakcjach:



Można wypróbować inne reakcje – pożądana jest inicjatywa studentów w tej kwestii.

Przykładowe krzywe miareczkowania:



**Źródła:**

Cygański A.: „Metody elektroanalizy”, Wyd. 2, Warszawa, WNT 1995, rozdz. 2.1, 2.2, 2.3, 2.6.

# Sprawozdanie

Imię i nazwisko:				Data:	
Temat:	<b>Objętościowe analizy ilościowe z konduktometryczną detekcją punktu końcowego</b>				
Oznaczana próbka:					
Miano i rodzaj użytego titranta:					
Objętość użytej kolby miarowej [cm <sup>3</sup> ]					
Pojemność użytej pipety miarowej [cm <sup>3</sup> ]					
Współmierność kolby z pipetą:					
Objętość początkowa próbki [cm <sup>3</sup> ]					
Zachodzące reakcje:					
Lp.	V <sub>titrant</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Przewodnictwo odczytane ( $\kappa_o$ )	Poprawka ( $p$ )	Przewodnictwo poprawione ( $\kappa_p$ )	Uwagi
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					
7.					
8.					
9.					
10.					
11.					
12.					
13.					
14.					
15.					
16.					
17.					
18.					
19.					
20.					
21.					
22.					
23.					
24.					
25.					
26.					

27.						
28.						
29.						
30.						
31.						
32.						
33.						
34.						
35.						
36.						
37.						
38.						
39.						
40.						
41.						
42.						
43.						
44.						
45.						
46.						
47.						
48.						
49.						
50.						
V <sub>titranta</sub> w punkcie końcowym wyznaczona numerycznie z wykresu [cm <sup>3</sup> ]					V <sub>1</sub>	
					V <sub>2</sub>	
					V <sub>3</sub>	
masa próbki <b>wydanej</b> do analizy [g]						
Uwagi:						