

KOLORYMETRYCZNE OZNACZANIE WYBRANYCH KATIONÓW I ANIONÓW W WODZIE

Instrukcja do ćwiczeń opracowana w Katedrze Chemii Środowiska, Wydział Chemii Uniwersytet Łódzki

PRZYGOTOWANIE DO ZAJĘĆ

1. Przeczytaj uważnie instrukcję – zapoznaj się ze wstępem teoretycznym dotyczącym danej metody pomiarowej oraz dokładnie przeanalizuj czynności, które będą wykonywane na zajęciach.

2. Zwróć uwagę na zagrożenia związane ze stosowaniem odczynników chemicznych niezbędnych do wykonania ćwiczenia (karty charakterystyk).

3. Zastanów się:

- czy potrafisz wyjaśnić podstawowe pojęcia dla stosowanej metody pomiarowej;
- czy znasz nazewnictwo oraz wzory związków używanych podczas ćwiczenia;
- czy potrafisz omówić budowę i działanie stosowanej aparatury pomiarowej;
- czy umiesz dokonać obliczeń (w tym przeliczeń stężeń) koniecznych do prawidłowego wykonania ćwiczenia?

I. WSTĘP TEORETYCZNY

1.1. Spektrofotometria w zakresie nadfioletu (UV) i promieniowania widzialnego (VIS), czyli spektrofotometria UV-Vis jest jedną z najstarszych metod instrumentalnych w analizie chemicznej. Metodą spektrofotometrii VIS – w zakresie światła widzialnego (kolorymetrycznie) można oznaczać wszystkie metale i niemetale w szerokim zakresie stężeń. Oznaczone pierwiastki przeprowadza się w barwne związki, najczęściej w wyniku reakcji kompleksowania. Spektrofotometrycznie można też oznaczać liczne substancje organiczne, wykorzystując albo ich własne zabarwienie, albo barwne produkty reakcji z ich udziałem. Spektrofotometria jest metodą najbardziej „chemiczną” wśród metod instrumentalnych. Podstawowym kryterium tej metody jest selektywna absorpcja promieniowania świetlnego przez roztwór badanej substancji.

Do kolorymetrycznego oznaczania danego stężenia w badanym materiale wykorzystuje się barwę własną jonu oznaczanego pierwiastka lub związku, w który został przeprowadzony w wyniku reakcji. Oznaczenie kolorymetryczne składa się z dwóch etapów:

1. otrzymywanie barwnego połączenia zawierającego oznaczany pierwiastek;
2. wykonanie pomiaru absorpcji roztworu zawierającego badany związek.

Promieniowanie elektromagnetyczne można zdefiniować jako postać energii występującą w formie fal, czyli rozchodzących się z prędkością $3 \cdot 10^8$ km/s periodycznych zmian pola elektrycznego i magnetycznego.

Falowy charakter promieniowania elektromagnetycznego określają liczbowo następujące wielkości:

λ - długość fali [nm, μm],

ν - częstość drgań [Hz; 1 Hz = 1 cykl/s].

Promieniowanie elektromagnetyczne poza charakterem falowym przejawia także charakter korpuskularny, a więc wiązkę promieniowania, można określić też jako zbiór kwantów (porcji) energii biegnących w kierunku rozchodzenia się promieniowania. Energia E pojedynczego kwantu (fotonu) promieniowania określona przez Plancka, wiąże się z podanymi uprzednio wielkościami charakteryzującymi falę elektromagnetyczną równaniem:


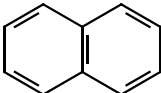
$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$


gdzie: h - stała Plancka ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s), c - prędkość światła ($3 \cdot 10^8$ km/s).

Jeżeli promieniowanie elektromagnetyczne pada na roztwór związku chemicznego to może wystąpić zjawisko zaabsorbowania części tego promieniowania przez roztwór badany. Jeżeli obserwuje się tzw. widmo absorpcji, czyli zależność zmian absorbancji od długości fali światła padającego na roztwór pochłaniający, stwierdzić można występowanie charakterystycznych maksimów absorpcji, odpowiadających cząsteczkom lub ugrupowaniom atomów w cząsteczkach.

W zakresie nadfioletu i światła widzialnego efekty absorpcyjne występują w tych związkach organicznych, w których występują ugrupowania atomów z zawierającymi ruchliwe elektrony π , wiązaniami wielokrotnymi. Ugrupowania te noszą nazwę chromoforowych. Przykładem takich grup są:

grupa nitrowa $-\text{NO}_2$, grupa azowa $-\text{N}=\text{N}-$, nitrozowa $-\text{N}=\text{O}$,

pierścień benzoesowy  , naftalenowy  ,

parachinoidowy  .

Wzrost liczby grup chromoforowych w cząsteczce związku pogłębia barwę, przesuując maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych. Zjawisko takie nazywa się przesunięciem lub

efektem batochromowym. Przesunięcie odwrotne w kierunku fal krótszych, to podwyższenie barwy - efekt hipsochromowy.

1.2. PRAWA ABSORPCJI

W celu wykorzystania zjawiska absorpcji promieniowania w analizie chemicznej trzeba poznać zależność pomiędzy stężeniem substancji w roztworze oraz grubością warstwy roztworu badanej substancji a ilością promieniowania zaabsorbowanego przez ten roztwór.

I Prawo absorpcji (prawo Lamberta)

Wiązka promieniowania monochromatycznego po przejściu przez jednorodny ośrodek absorbujący o grubości b ulega osłabieniu wg równania:

$$I = I_0 \cdot e^{-kb}$$

w którym I_0 oznacza natężenie wiązki promieniowania monochromatycznego padającego na jednorodny ośrodek absorbujący, I - natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek absorbujący, b - grubość warstwy absorbującej, k - współczynnik absorpcji, e - podstawę logarytmów naturalnych. Stąd:

$$\ln \frac{I_0}{I} = kb = A \quad \text{lub} \quad A = \log \frac{I_0}{I} ab$$

gdzie: $a = 0,4343k$, A - zdolność pochłaniania promieniowania zwana **absorbancją**.

I prawo absorpcji można zatem sformułować w sposób następujący:

Absorbancja jest proporcjonalna do grubości warstwy absorbującej, jeśli wiązka promieniowania monochromatycznego przechodzi przez jednorodny ośrodek absorbujący.

Inną wielkością stosowaną do określania absorpcji promieniowania jest **transmitancja** T określana jako:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

A zatem:

$$A = \log \frac{1}{T}$$

Transmitację podajemy najczęściej w procentach, stąd:

$$\%T = 100 \frac{I}{I_0} = 100T \quad \text{lub} \quad A = \log \frac{100}{\%T}$$

II Prawo absorpcji (prawo Lamberta-Beera)

Prawo to dotyczy absorpcji promieniowania przez roztwory i można je sformułować w następujący sposób: jeśli współczynnik absorpcji rozpuszczalnika jest równy zero, to wiązka promieniowania monochromatycznego, po przejściu przez jednorodny roztwór substancji

absorbującej o stężeniu c , ulega osłabieniu według równania:

$$I = I_0 \cdot e^{-kb}$$

Stąd, po przekształceniach jak wyżej, można zapisać:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc$$

Prawo to można sformułować w sposób następujący: *Jeżeli współczynnik absorpcji rozpuszczalnika jest równy zero, to absorbancja wiązki promieniowania monochromatycznego przechodzącej przez jednorodny roztwór jest wprost proporcjonalna do stężenia roztworu c i do grubości warstwy absorbującej b .*

III Prawo absorpcji (prawo addytywności absorpcji)

Absorbancja roztworu wieloskładnikowego równa się sumie absorbancji poszczególnych składników:

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

gdzie: A_1, A_2, \dots, A_n są to absorbancje poszczególnych składników.

W równaniu:

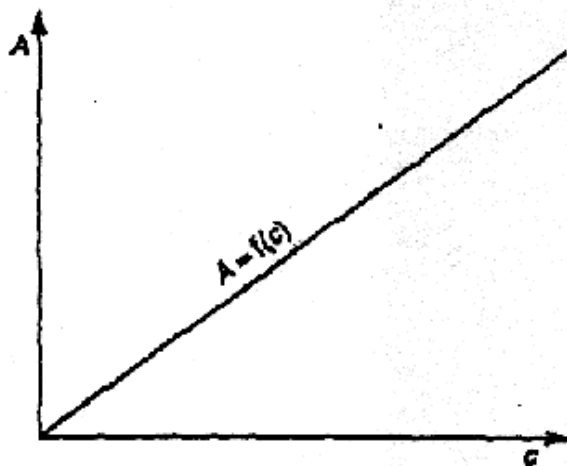
$$A = a c b$$

wielkość a jest właściwym współczynnikiem absorpcji, gdy stężenie wyrażamy w kg/dm^3 lub g/cm^3 , natomiast, gdy stężenie c wyrażamy w nmol/dm^3 , równanie to przybiera postać:

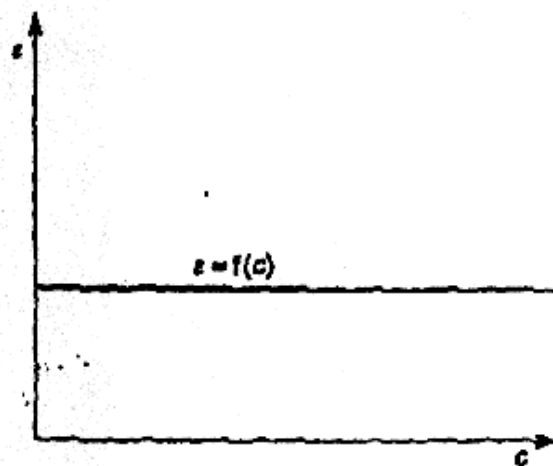
$$A = \varepsilon c b$$

gdzie ε jest to molowy współczynnik absorpcji, a jego wymiar podawany jest dwojako: $[\text{dm}^3/\text{mol}/\text{cm}]$ lub w jednostkach SI $[\text{m}^2/\text{mol}]$.

Funkcja $A = f(c)$ jest linią prostą, jeżeli roztwór spełnia II prawo absorpcji (rys. 1). Natomiast ε jest wartością stałą dla danego chromoforu, a jego wartość nie zależy od stężenia roztworu c . Funkcja $\varepsilon = f(c)$ jest linią prostą równoległą do osi odciętych (rys. 2).

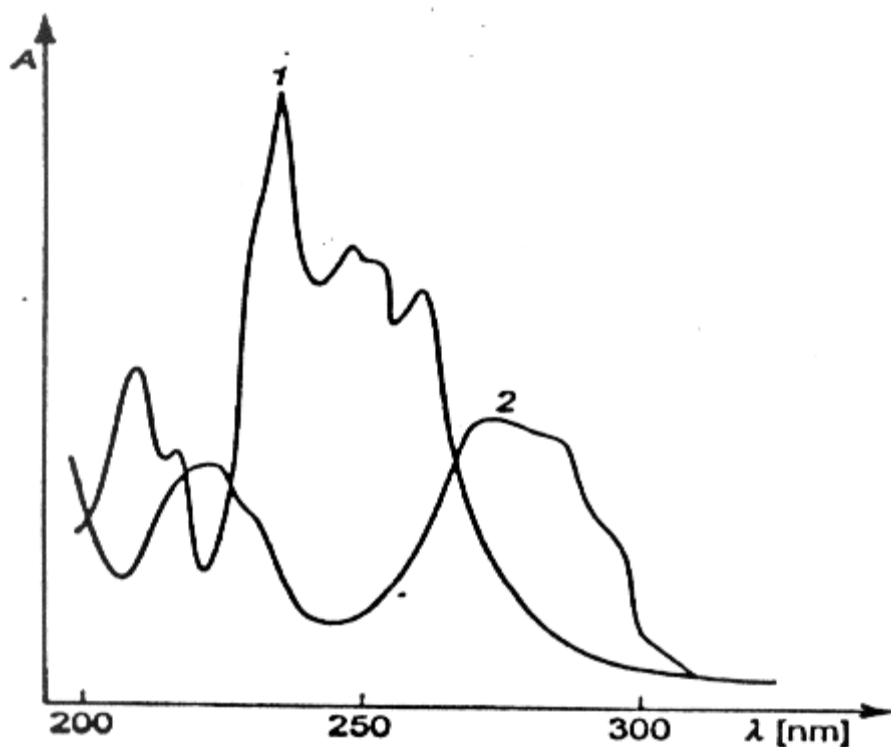


Rys. 1. Wykres zależności $A=f(c)$.



Rys. 2. Wykres zależności molowego współczynnika absorpcji od stężenia.

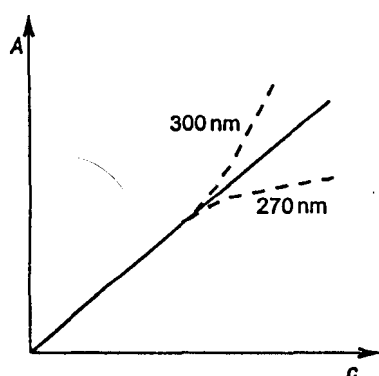
Wartość absorbancji A i wartość molowego współczynnika absorpcji ϵ zależy od długości fali λ promieniowania padającego. Wykres zależności A lub ϵ od długości fali λ określa się mianem **krzywej absorpcji** lub **elektronowym widmem absorpcyjnym** (rys. 3).



Rys. 3. Elektroniczne widmo absorpcyjne fenantrenu (1) i azobenzenu (2).

1.3. ODCHYLENIA OD PRAW ABSORPCJI

W myśl II prawa absorpcji zależność absorbancji od stężenia powinna mieć charakter liniowy. Jednak w praktyce należy liczyć się z odstępstwami od takiej zależności. Spotykamy się



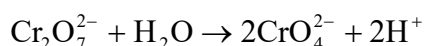
zarówno z ujemnymi, jak i z dodatnimi odchyleniami od praw absorpcji (rys. 4).

Rys. 4. Odchylenia od praw absorpcji w roztworach alkoholu benzylowego przy równych stężeniach i różnych długościach fali.

Odchylenia od prawa Beera mogą być odchyleniami pozornymi lub rzeczywistymi. Powodem odchylenia pozornych są czynniki fizyczne, związane ze stosowaną aparaturą pomiarową, np. niemonochromatyczność promieniowania, czyli nieliniowa charakterystyka

elementu światłoczułego.

Rzeczywiste odchylenia od prawa Beera spowodowane są przyczynami chemicznymi, takimi jak przebiegającymi w roztworze analizowanym reakcjami polimeryzacji, kondensacji czy hydrolizy. Wpływem hydrolizy tłumaczyć można na przykład niestosowanie się do prawa Beera niezbuforowanych wodnych roztworów chromianów i dwuchromianów. W roztworach wodnych pomiędzy jonami dwuchromianu i chromianu ustala się równowaga, którą można zapisać równaniem:



Zgodnie z powyższym zapisem, w środowisku silnie kwaśnym jony chromianowe przejdą całkowicie w dwuchromianowe, a w środowisku silnie zasadowym występować będą tylko jony chromianowe. W roztworach dobrze zbuforowanych stosunek stężeń chromianu i dwuchromianu jest stały i wyznaczony przez stałą równowagi podanej powyżej reakcji hydrolizy oraz pH buforu.

$$\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K$$

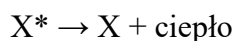
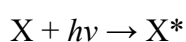
$$\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = K \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]^2} = \text{const.}$$

W roztworze niezbuforowanym stosunki stężeń wszystkich jonów związane są z wielkością stałej równowagi K.

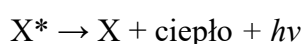
Ponadto odchylenia od praw mogą być wywołane przez ich podstawowe ograniczenia.

a) Prawa absorpcji są spełnione dla roztworów rozcieńczonych ($c < 10^{-2}$ mol/dm³), gdyż w tych przypadkach molowy współczynnik absorpcji ϵ nie zależy od współczynnika załamania światła n .

b) W przypadku prawa absorpcji zakłada się, że jedynym oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z substancją rozpuszczoną jest absorpcja promieniowania w myśl równań:



Jednakże przejście wzbudzonej cząsteczki X^* do stanu podstawowego X jest możliwe także na innej drodze, a mianowicie z udziałem emisji kwantu, czyli fluorescencji, w myśl równania:



gdzie ν oznacza częstość promieniowania emitowanego w wyniku fluorescencji. W takim przypadku transmitancja będzie podwyższona, czyli pozorna absorbancja będzie niższa od rzeczywistej.

1.4. Związki fosforu

Związki fosforu, podobnie jak związki azotu, występują w wodach naturalnych i mogą być pochodzenia nieorganicznego (z wyługowania gleby nawożonej nawozami fosforanowymi lub ze źródeł naturalnych), bądź organicznego (z rozkładu związków organicznych, zawierających w swoim składzie fosfor). Związki organiczne zawierające fosfor mogą pochodzić ze ścieków gospodarczych i niektórych ścieków przemysłowych, jak np. ścieków z fabryk nawozów sztucznych, zapalek, syntetycznych środków piorących i innych. Stąd w wodach naturalnych związki fosforu mogą występować w postaci jonowej jako HPO_4^{2-} lub PO_4^{3-} (jest to tzw. fosfor mineralny), oraz w postaci związków organicznych (fosfor organiczny).

Poza tym związki fosforu (zarówno pochodzenia mineralnego jak i organicznego) mogą znajdować się w wodzie naturalnej nie tylko w stanie rozpuszczonym, lecz także w postaci koloidowej lub w postaci drobnych cząsteczek zawieszonych. Związki fosforu w wodach naturalnych, a zwłaszcza w wodach powierzchniowych, ulegają przemianom podobnie jak związki azotowe. W warunkach tlenowych związki fosforu przechodzą w fosforany, natomiast w środowisku beztlenowym mogą być redukowane nawet do fosforianu (H_3P). Ponieważ fosfor jest niezbędnym składnikiem pokarmowym dla mikroorganizmów, w związku z tym w wodach powierzchniowych, w warunkach optymalnego rozwoju mikroorganizmów następuje intensywna asymilacja fosforanów przez drobnoustroje i obserwuje się wówczas zanik fosforanów w wodzie. Zjawisko to występuje w lecie. Natomiast zimą przebiega proces odwrotny, obserwuje się wzrost fosforanów w wodach powierzchniowych gdyż w tym okresie następuje z kolei intensywne obumieranie mikroorganizmów, które opadając na dno ulegają mineralizacji i w wyniku tego związki fosforu przechodzą do wody. W wodach powierzchniowych czystych zawartość fosforanów wynosi 0.01-0.1 mg/l PO_4^{3-} . Wody pochodzące z terenów błotnistych mogą zawierać większe ilości fosforu (do 0.3 mg/l PO_4^{3-}). W wodach płytkich podziemnych zawartość fosforu wynosi 0.01-0.02 mg/l PO_4^{3-} , natomiast w wodach podziemnych z dużych głębokości związki fosforu praktycznie nie występują lub występują tylko w wyjątkowych przypadkach.

Fosforany, nawet w niewielkiej ilości nie są pożądane, gdyż w wodach wodociągowych sprzyjają rozwojowi mikroorganizmów. Pomimo, że fosforany nie są szkodliwe dla zdrowia, w ocenie wody do picia obecność tych związków wzbudza podejrzenie pod względem higieniczno-sanitarnym, tym bardziej, jeżeli związki fosforu występują równolegle ze związkami azotowymi. Wówczas fosforany i azotany mogą pochodzić z rozkładu związków organicznych i są wskaźnikiem zanieczyszczenia wody.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

2. ZASADA OZNACZENIA

a) MANGAN

Jony manganu reagują w środowisku alkalicznym z formaldehydem tworząc pomarańczowo - czerwony kompleks. Intensywność powstałego zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości manganu w próbce.

b) ŻELAZO

Oznaczanie żelaza ogólnego polega na redukcji wszystkich form żelaza zawartych w wodzie do żelaza dwuwartościowego. Podstawą kolorymetrycznego oznaczania jest reakcja żelaza (II) z 1,10-fenantroliną, w wyniku której w optymalnym zakresie pH = 2,9 do 3,5 tworzy się różowo-pomarańczowy kompleks. Intensywność powstałego zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości żelaza w próbce.

c) FOSFOR OGÓLNY

Fosforany występujące w analizowanej próbce w formie nieorganicznej, skondensowanej (meta-, piro- lub inne polifosforany) trzeba przed wykonaniem oznaczenia przeprowadzić w reaktywne ortofosforany. Wstępna obróbka próbki kwasem na gorąco (100°C) zapewnia warunki do hydrolizy skondensowanych form nieorganicznych. Fosforany organiczne ulegają przemianom w ortofosforany przez ogrzewanie z nadsiarczanem potasowym w środowisku kwaśnym. Organicznie związane fosforany oznacza się, więc pośrednio, przez odjęcie wyniku oznaczania fosforu hydrolizującego na kwaśno od wyników analizy fosforu ogólnego. W przypadku próbek alkalicznych lub o wysokim stopniu zbuforowania może zachodzić konieczność dodania dodatkowych ilości kwasu, dla obniżenia pH roztworu do wartości poniżej 1.

Powstałe jony ortofosforanowe, tworzą z molibdenianem amonowym kwas fosfomolibdenowy. Kwas fosfomolibdenowy jest redukowany do błękitu molibdenowego. Oznaczana jest suma wszystkich fosforanów (orto-, poil- i organicznych). Zmętnienia należy usuwać przez filtrację. Próbki o dużej zawartości związków organicznych lub organicznych związków fosforu powinny być mineralizowane w mieszaninie kwasu siarkowego i azotowego

3. ODCZYNNIKI

- NANOCOLOR MANGAN
- NANOCOLOR ŻELAZO
- NANOCOLOR FOSFOR OGÓLNY 15

4. APARATURA, SZKŁO I ODCZYNNIKI DODATKOWE

- fotometr EPOLL - 20 ECO
- kuwety szklane 1 ml
- cylindry miarowe 25 ml
- pipety z końcówkami
- kolby miarowe 25 ml
- tryskawka
- zlewka 250 ml

5. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

a) MANGAN

Ślepa próba

Do kolby / cylindra miarowego o pojemności 25 ml wlać 20 ml próbki badanej i uzupełnić wodą destylowaną do objętości 25 ml.

Próbka badana

Do kolby / cylindra miarowego o pojemności 25 ml wlać 20 ml próbki badanej, 1 ml odczynnika R1, zamieszać, 1 ml odczynnika R2, zamieszać i odczekać 1 minutę. Dodać 1 ml odczynnika R3 i zamieszać, a następnie 1 miarkę odczynnika R4 i ponownie zamieszać. Uzupełnić wodą destylowaną do kreski, zamieszać i odstawić na 5 minut.

WYKONANIE OZNACZENIA

1. Włączyć EPOLL - 20 ECO i wywołać program (42)
2. Wcisnąć przycisk START
3. Wstawić do gniazda pomiarowego zadane zero - wodę destylowaną.
4. Przebrać ślepa próbę i próbę badaną do kuwet pomiarowych.
5. Wstawić do gniazda pomiarowego ślepa próbę, a następnie badaną.
6. Odczytać wskazania przyrządu.

(Przed każdym pomiarem należy zerować przyrząd).

b) ŻELAZO

Ślepa próba

Do kolby / cylindra miarowego o pojemności 25 ml wlać 20 ml próbki badanej i uzupełnić wodą destylowaną do objętości 25 ml.

Próbka badana

Do kolby / cylindra miarowego o pojemności 25 ml wlać 20 ml próbki badanej, 1 ml odczynnika R1, zamieszać, 1 ml odczynnika R2, zamieszać. Dodać 1 ml odczynnika R3 i zamieszać, a następnie 1 ml odczynnika R4 i ponownie zamieszać. Uzpełnić wodą destylowaną do kreski, zamieszać i odstawić na 5 minut.

WYKONANIE OZNACZENIA

1. Włączyć EPOLL - 20 ECO i wywołać odpowiedni program (63).
2. Wcisnąć przycisk START
3. Wstawić do gniazda pomiarowego zadane zero - wodę destylowaną.
4. Przełączyć ślepa próbę i próbę badaną do kuwet pomiarowych.
5. Wstawić do gniazda pomiarowego ślepa próbę, a następnie badaną.
6. Odczytać wskazania przyrządu.

(Przed każdym pomiarem należy zerować przyrząd).

c) FOSFOR OGÓLNY

1. Ustawić w termostacie temperaturę 100°C.
2. Przygotować próbki badane:
 - a) Otworzyć probówkę z odczynnikiem.
 - b) Dodać 0,5 ml próbki badanej.
 - c) Dodać 1 kapsułkę NANOFIX R2, zakręcić probówkę i wstrząsnąć.
 - d) Wstawić do termostatu i ustawić czas 30 min.
 - e) Probówkę wyjąć z termostatu, schłodzić do temperatury pokojowej.
 - f) Dodać 1 kapsułkę NANOFIX R3 i 0,2 ml odczynnika R4, wymieszać.
 - g) Odstawić probówkę na 10 min.

WYKONANIE OZNACZENIA

1. Włączyć EPOLL - 20 ECO i wywołać odpowiedni program (34).
2. Wcisnąć przycisk START
3. Wyzerować aparat względem dołączonej ślepej próby - zadane zero.
4. Wytrzeć zewnętrzną powierzchnię probówki z próbka/
5. Wstawić do gniazda pomiarowego badaną probówkę.
6. Odczytać wskazania przyrządu.

(Przed każdym pomiarem należy zerować przyrząd).

6. OPRACOWANIE WYNIKÓW

W sprawozdaniu należy:

- a) sprecyzować cele ćwiczenia;
- b) opisać dokładnie czynności wykonywane na zajęciach z uwzględnieniem ilości stosowanych odczynników;
- c) podać zawartości metali w poszczególnych próbkach;
- d) czytelnie przedstawić otrzymane wyniki (w formie tabel, rysunków, wykresów – tytuł tabeli umieszczamy nad tabelą, z kolei tytuł rysunku lub wykresu umieszczamy pod rysunkiem);
- d) wyciągnąć wnioski z przeprowadzonych eksperymentów;
- e) porównać zawartości metali w próbkach z dopuszczalnymi normami dla poszczególnych klas wód.

Literatura

Szczepaniak W. „*Metody instrumentalne w analizie chemicznej*”, Wyd. I , Warszawa, PWN 1996 (rozdz.7.1.)

Szmal Z. S., Lipiec T., „*Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*”, Wyd. VI, Warszawa, PZWL 1988 (rozdz. 7.1.1., 7.1.2., 7.1.2.1.. 7.1.2.2., 7.1.2.3.)