

Monika Kalinowska • Mariola Samsonowicz
Grzegorz Świderski • Renata Świśłocka • Maria Walery

Praktyczne techniki analityczne

STOSOWANE DO OKREŚLANIA
WYBRANYCH FIZYKOCHEMICZNYCH
WSKAŹNIKÓW JAKOŚCI WODY

Białystok 2021



Politechnika
Białostocka

Monika **Kalinowska**
Mariola **Samsonowicz**
Grzegorz **Świderski**
Renata **Świsłocka**
Maria **Walery**

**PRAKTYCZNE
TECHNIKI ANALITYCZNE
STOSOWANE
DO OKREŚLANIA
WYBRANYCH
FIZYKOCHEMICZNYCH
WSKAŹNIKÓW
JAKOŚCI WODY**

Białystok 2021

Recenzent:

prof. dr hab. inż. **Dębowski Marcin**

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

Redaktor naukowy w dyscyplinie Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka:

dr hab. inż. **Izabela Anna Tałałaj**, prof. PB, Politechnika Białostocka

Redaktor skryptu:

dr hab. **Monika Kalinowska**, prof. PB, Politechnika Białostocka

Adiustacja językowa: **Agata Porowska**

Projekt okładki / DTP: **Agencja Wydawnicza Ekopress**

© copyright by: M. Kalinowska, M. Samsonowicz, G. Świderski, R. Świsłocka, M. Walery

© copyright by: Agencja Wydawnicza Ekopress, Białystok 2021

WYDANIE I

Wydawca:

Agencja Wydawnicza Ekopress

ISBN:

978-83-962816-2-3



NARODOWA AGENCJA
WYMIANY AKADEMICKIEJ

Projekt finansowany przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej
w ramach Programu Akademickie Partnerstwa Międzynarodowe

PRZEDMOWA

Skrypt „Praktyczne techniki analityczne stosowane do określania wybranych fizykochemicznych wskaźników jakości wody” przeznaczony jest dla studentów kierunków: Biotechnologia, Inżynieria Środowiska, Ochrona Środowiska oraz pokrewnych. Powinien służyć pomocą w wykonywaniu ćwiczeń laboratoryjnych z analizy wody.

W opracowaniu przedstawiono zestaw instrukcji z materiałem teoretycznym dotyczącym każdego z opisywanych ćwiczeń. Program zajęć obejmuje oznaczanie jakości wody z zastosowaniem klasycznych metod analitycznych (miarczkowania, oznaczeń wagowych) oraz metod instrumentalnych (np. spektroskopia czy chromatografia).

Zakres przedstawionego materiału obejmuje instrukcje do oznaczania najważniejszych parametrów fizykochemicznych wody mających wpływ na jej jakość (takich jak twardość wody, zawartość jonów chlorkowych, siarczanych, azotanowych, kationów różnych metali, wybranych związków organicznych itp.).

Autorzy

SPIS TREŚCI

1.	Oznaczanie zawartości jonów wapnia metodą wagową.....	6
2.	Oznaczanie zawartości jonów siarczanowych(VI) metodą wagową	12
3.	Oznaczanie wodorotlenku sodu i węglanu sodu.....	17
4.	Jodometryczne oznaczanie jonów siarczkowych	24
5.	Oznaczanie zawartości jonów cynku metodą kompleksometryczną.....	30
6.	Oznaczanie zawartości jonów wapnia i magnezu metodą kompleksometryczną	37
7.	Oznaczanie jonów chlorkowych w wodzie	41
8.	Oznaczanie twardości wody.....	47
9.	Oznaczanie jonów niklu metodą spektrofotometryczną.....	55
10.	Oznaczanie jonów żelaza(III) metodą spektrofotometryczną	64
11.	Oznaczanie azotanów(III) i azotanów(V) metodą spektrofotometryczną	69
12.	Oznaczanie stężenia jonów fluorkowych w wodzie metodą potencjometryczną.....	78
13.	Oznaczanie sodu w wodzie metodą fotometrii płomieniowej	83
14.	Oznaczanie THM w wodzie metodą chromatografii gazowej.....	90
15.	Oznaczanie benzenu i pochodnych w mieszaninie z zastosowaniem Wysokosprawnej Chromatografii Cieczowej (HPLC).....	97
Spis tabel		104
Spis rysunków		105

1. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI JONÓW WAPNIA METODĄ WAGOWĄ

1.1. WPROWADZENIE

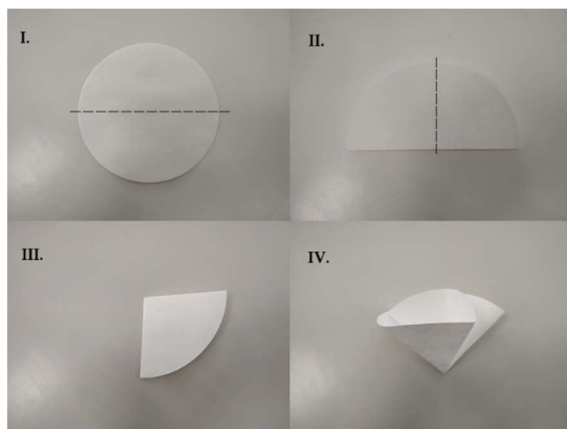
Analiza wagowa jest metodą analityczną, która może być stosowana wtedy, kiedy oznaczany składnik można przeprowadzić w trudno rozpuszczalny osad np. BaSO_4 , MgNH_4PO_4 , AgCl itp. Osad ten w toku analizy odsącza się, później przemywa, suszy a na końcu waży. Z masy osadu oblicza się zawartość oznaczanego składnika.

Warunkiem przeprowadzenia analizy jest spełnienie przez osad ściśle określonych warunków. Osad powinien:

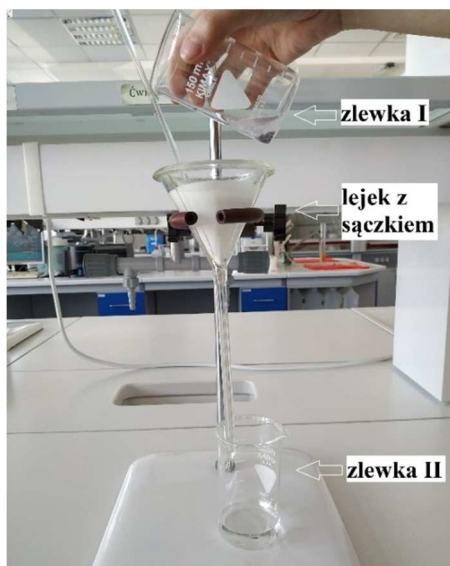
- Być możliwie najtrudniej rozpuszczalny (iloczyn rozpuszczalności osadu powinien być odpowiednio mały).
- Ilość oznaczanego składnika pozostająca w roztworze po wytrąceniu nie może przekraczać ułamka mg.
- Musi być trwały i mieć ściśle określony skład chemiczny.
- Powinien mieć możliwie dużą masę molową.
- Otrzymany osad musi mieć postać umożliwiającą łatwe, szybkie odsączenie i przemycie.

Postępowanie w analizie wagowej składa się z następujących etapów:

- Wytrącenie oznaczanego składnika w postaci trudno rozpuszczalnego osadu. Przy wytrącaniu osadu należy przestrzegać następujące zasady:
 - a) osad należy strącać z dostatecznie rozcieńczonego roztworu;
 - b) odczynnik strącający dodaje się powoli kroplami;
 - c) roztwór w czasie strącania należy mieszać;
 - d) odczynnik wprowadza się w odpowiednim nadmiarze.
- Starzenie osadu – polega na pozostawieniu osadu w roztworze macierzystym na pewien czas po strąceniu (kilka – kilkanaście godzin). W tym czasie następuje proces rekrytalizacji i wzrost kryształów.
- Odsączenie osadu (rys. 1.1 i 1.2).



Rys. 1.1. Składanie sączka



Rys. 1.2. Wykonanie sączenia



Rys. 1.3. Tygiel porcelanowy

- Przemycie osadu. Przemyty osad wkładamy do tygla porcelanowego (rys. 1.3).
- Wysuszenie osadu, spalenie sączka, ewentualnie jego wyprażenie.
- Zważenie osadu z dokładnością do czwartego miejsca po przecinku.

1.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości jonów wapnia w próbce.

1.3. METODYKA BADAŃ

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

substancje: roztwór jonów Ca^{2+} , roztwór szczawianu wapnia 4% i 0,1%, roztwór amoniaku 10%, oranż metylowy, kwas solny (1+1), roztwór AgNO_3 zakwaszony HNO_3 (na próbę chlorkową)

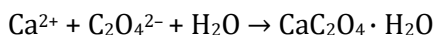
Sprzęt laboratoryjny:

waga analityczna, suszarka, płyta grzejna, sączki, termometr, zlewka pojemności 100 cm^3 i 400 cm^3 , kolba miarowa 100 cm^3 , pipeta o poj. 20 cm^3 , pipeta wielomiarowa 5 cm^3 , cylinder poj. 10 cm^3 i 25 cm^3 , nasadka do pipet, szkiełka zegarkowe, bagietki, zestaw do sączenia (statyw, lejek), eksykator.

Przebieg realizacji eksperymentu

Doświadczenie 1. Oznaczanie Ca^{2+} w postaci $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Jony wapnia oznacza się ilościowo przez wytrącenie go w postaci szczawianu jednowodnego. Oznaczanie polega na dodaniu szczawianu amonowego do zakwaszonego kwasem solnym roztworu soli wapniowej a następnie zobojętnieniu otrzymanego roztworu amoniakiem.

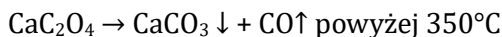
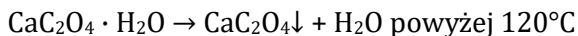


Dla szczawianu wapnia:

$$I_r = 1,78 \cdot 10^{-9}, M = 128,1 \text{ g/mol}$$

Wytrącony na zimno osad szczawianu ma postać drobnokrystaliczną i nie nadaje się do sączenia. Dlatego wytrącanie go prowadzi się na gorąco. W celu oznaczenia ilościowego otrzymany osad należy wysuszyć lub wypażyć, a następnie zważyć.

W zależności od temperatury zachodzą następujące reakcje:



Wykonanie oznaczenia Ca^{2+}

1. Otrzymaną analizę Ca^{2+} w kolbie miarowej 100 cm³ uzupełnić wodą destylowaną do kreski, dobrze wymieszać.
2. Do zlewki poj. 100 cm³ wlać 50 cm³ 4% szczawianu amonu i postawić na płycie grzejnej w celu ogrzania.
3. Do zlewki poj. 400 cm³ odmierzyć 20 cm³ otrzymanej analizy Ca^{2+} (z punktu 1), rozcieńczyć wodą destylowaną do 200 cm³, dodać 3-4 krople oranżu metylowego, dodać 5 cm³ HCl (1+1), nastąpi zmiana barwy oranżu na intensywnie różowy pH = 3.
4. Przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać do temp. 80°C.
5. Powoli intensywnie mieszając bagietką, dodać kroplami 50 cm³ gorącego 4% szczawianu amonowego (z punktu 2).
6. Powoli mieszając dodać kroplami 10% amoniak (ok. 1 cm³) doprowadzając pH do obojętnego (zmiana zabarwienia na kolor żółty).
7. Zlewka z osadem ostudzić, można wstawić do zimnej wody i pozostawić na pół godziny.
8. Przesączyć osad przez **zważony sączek** (z dokładnością do 0,0001 g) – wcześniej wysuszony w temp. 120°C do stałej masy.
9. Osad przemywać 0,1% roztworem szczawianu amonowego do wymycia jonów Cl⁻ (negatywna próba z zakwaszonym AgNO₃).
10. Sączek z osadem wysuszyć w suszarce w temperaturze 120°C do stałej masy. Zważyć z dokładnością do 0,0001 g.
11. Z różnicy pomiędzy masą wysuszonego sączka a masą osadu z sączkiem obliczyć masę osadu szczawianu wapnia.

1.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Obliczenie wyników

Obliczyć zawartość wapnia w próbce.

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego
- Równania zachodzących reakcji
- Wyniki oznaczania wapnia

Pytania kontrolne

1. Rodzaje osadów.
2. Na czym polega proces starzenia osadu?
3. Współstrącanie, metody zapobiegające współstrącaniu.
4. Jakie warunki powinien spełniać osad w analizie wagowej (cechy osadu).
5. Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadu.
6. Co to jest eksykator i do czego służy? Wymień 5 różnych środków suszących.
7. Mnożnik analityczny.
8. Omówienie sposobu wykonania ćwiczenia.
9. Zasada oznaczania wapnia: reakcje, warunki.
10. Obliczenia rachunkowe ze stechiometrii reakcji.
11. Obliczenia zadań z iloczynem rozpuszczalności.

Przykładowe zadania rachunkowe

1. Obliczyć rozpuszczalność wodorotlenku magnezu w wodzie w temp. 25°C.
2. Obliczyć rozpuszczalność siarczanu(VI) baru w temp. 25°C w wodzie i 0,1 mol/dm³ roztworze siarczanu(VI) sodu.
3. Czy wytrąci się osad fluorku wapnia, w temp. 25°C, jeżeli 50 cm³ roztworu azotanu(V) wapnia o stężeniu 0,0005 mol/dm³ zmiesza się z 50 cm³ fluorku sodu o stężeniu 0,0002 mol/dm³?
4. W temp. 25°C 100 l nasyconego wodnego roztworu węglanu ołowiu zawiera 10,35 mg PbCO₃. Obliczyć wartość iloczynu rozpuszczalności tej soli.

5. Oblicz rozpuszczalność w mol/dm³ i mg/dm³ szczawianu wapnia w wodzie. Dla szczawianu wapnia iloczyn rozpuszczalności wynosi $I_r = 1,78 \cdot 10^{-9}$.
6. Oblicz objętość 4% roztworu szczawianu amonowego potrzebnego do wytrącenia 200 mg Ca²⁺.
7. Oblicz rozpuszczalność w mol/dm³ i mg/dm³ szczawianu wapnia w 0,1% roztworze szczawianu amonowego.
8. Zakładając, że wytrącony osad szczawianu wapnia został wysuszony w temperaturze 120°C oblicz mnożnik analityczny (F) dla Ca²⁺ w CaC₂O₄.

Wymagania BHP

- W czasie wykonywania ćwiczenia na stole może znajdować się tylko sprzęt laboratoryjny, skrypt oraz zeszyt laboratoryjny.
- Roztwór do analizy należy pobrać pipetą przy użyciu nasadki.
- Uważać podczas pracy z płytami grzewczymi.
- HCl stęż. – żrący, działa drażniąco na skórę, działa drażniąco na oczy.

1.5. Literatura

1. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT, Warszawa 2021.
2. Szmal Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami chemii instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1997.
3. Świsłocka R., Więckowska E., Bryłka J., Lewandowski W., *Zadania rachunkowe oraz przykładowe pytania kolokwialne i egzaminacyjne*, Politechnika Białostocka, Białystok 2004.
4. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, PWN, wydanie siódme poprawione, Warszawa 2011.

2. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI JONÓW SIARCZANOWYCH(VI) METODĄ WAGOWĄ

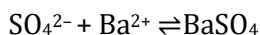
2.1. WPROWADZENIE

Siarczany(VI), są oprócz chlorków najbardziej rozpowszechnione w wodach naturalnych. Siarczany dostają się do wody na skutek wymywania skał osadowych, w skład których wchodzi gips, wyługowania gleby, oraz niekiedy podczas utleniania siarczków metali ciężkich.

W wodach powierzchniowych siarczany(VI) mogą też pochodzić z zanieczyszczeń ściekami miejskimi lub przemysłowymi. Ponadto źródłem siarczanów mogą być wody kopalniane, w których siarczany występują w dużych ilościach.

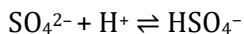
Dopuszczalne ilości siarczanów w wodzie do picia nie powinny przekraczać $150 \text{ mg/dm}^3 \text{ SO}_4^{2-}$. Obecność siarczanu(VI) wapnia czy magnezu w wodach do celów przemysłowych jest niepożądana, szczególnie w wodach używanych do zasilania kotłów parowych, gdyż powodują powstawanie twardego kamienia kotłowego. Również wody używane w budownictwie do zapraw i betonu nie powinny zawierać nadmiernych ilości siarczanów(VI), gdyż większe ilości siarczanów (ponad 250 mg/dm^3) powodują korozję siarczanową betonu i konstrukcji żelbetowych. Siarczany(VI) w wodzie można oznaczyć metodą wagową lub metodami miareczkowymi. Metoda wagowa jest metodą podstawową i najdokładniejszą, ale jest bardziej czasochłonna niż metody miareczkowe.

Wagowe oznaczenie jonów siarczanowych(VI) polega na strącaniu jonów SO_4^{2-} jonami Ba^{2+} w postaci trudno rozpuszczalnego osadu BaSO_4 ($\text{BaSO}_4 \text{ Ir} = 1,1 \cdot 10^{-10}$):



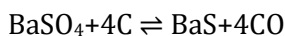
Otrzymany osad odsącza się, przemywa i praży celem całkowitego usunięcia wilgoci. Zawartość siarczanów w analizowanej próbce oblicza się

mnożąc masę otrzymanego osadu przez mnożnik analityczny. Osad BaSO_4 strąca się w środowisku rozcieńczonego kwasu solnego. Zbyt duża kwasowość roztworu powoduje zwiększenie rozpuszczalności osadu na skutek przesunięcia równowagi reakcji

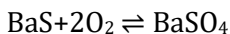


w prawo, co zmniejsza stężenie jonów siarczanowych(VI) w roztworze i z kolei przesuwają w lewo równowagę reakcji tworzenia się BaSO_4 . Strącany na zimno BaSO_4 powstaje w postaci drobnokrystalicznego osadu, przechodzącego przez sączek. Wynika to z jego małej rozpuszczalności w wodzie i w związku z tym szybkiego powstawania osadu. Aby otrzymać osad grubokrystaliczny, wskazane jest wprowadzanie soli baru do roztworu badanego na gorąco. Podczas oznaczania siarczanów najpoważniejszym źródłem błędów jest szczególna podatność osadu BaSO_4 na zanieczyszczenia na skutek współstrącania się innych jonów. Duże znaczenie ma więc sposób strącania osadu: jeśli jest on strącany przez dodawanie roztworu BaCl_2 do gorącego roztworu siarczanów, okludują jedynie niewielkie ilości jonów Cl^- w postaci BaCl_2 , natomiast jeśli postępuje się odwrotnie, okludują BaCl_2 jest znaczna. Jeśli w roztworze obecne są jony łatwo współstrącające się z osadem BaSO_4 , np. kationy: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} oraz aniony: NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} to należy przed strącaniem siarczanów usunąć je z roztworu lub zamaskować.

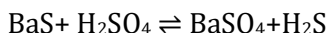
Czysty osad BaSO_4 rozkłada się w temperaturze 1400°C . W obecności zanieczyszczeń proces ten zachodzi już w dużo niższych temperaturach, np. w obecności węgla w temperaturze 600°C może nastąpić redukcja siarczanu do siarczku:



Aby uniknąć rozkładu, sączek z osadem BaSO_4 spala się powoli w możliwie niskiej temperaturze i przy dobrym dostępie powietrza. Przy takim postępowaniu w przypadku powstania siarczku utlenia się on z powrotem do siarczanu tlenem z powietrza:



Można też utlenić powstały siarczek przez dodanie do wyprażonego osadu BaSO_4 niewielkiej ilości stężonego kwasu siarkowego(VI) i ponowne wyprażenie:



Przed wyprażeniem osadu BaSO_4 należy usunąć jony chlorkowe, gdyż BaCl_2 jest lotny i może spowodować straty osadu.

2.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Celem ćwiczenia jest wagowe oznaczenie zawartości siarczanów(VI).

2.3. METODYKA BADAŃ

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

analizowana próba, roztwór 5% chlorku baru, roztwór 10% amoniaku, oranż metylowy, stęż. kwas solny, roztwór AgNO_3

Sprzęt laboratoryjny:

waga analityczna, sączki, zlewka 250 cm^3 , pipeta 100 cm^3 , suszarka

Przebieg realizacji eksperymentu

Doświadczenie 1. Oznaczanie SO_4^{2-} w postaci BaSO_4

a) Wytrącenie osadu BaSO_4

Wytrącenie BaSO_4 wykonuje w zlewce o pojemności 250 cm^3 . Do zlewki należy pobrać pipetą 100 cm^3 roztworu zawierającego jony siarczanowe (próba polecona przez prowadzącego), dodać 2-3 krople oranżu metylowego. Następnie dodać 2 cm^3 stężonego kwasu solnego (1+1). Roztwór intensywnie różowy. Całość ogrzać na płytce grzewczej do wrzenia i wprowadzać pipetą, cały czas mieszając, 10 cm^3 5% roztworu BaCl_2 . Po opadnięciu osadu dodać jeszcze kilka kropel BaCl_2 i obserwować, czy nie pojawi się zmętnienie, świadczące o niepełnym strąceniu jonów siarczanowych. Następnie roztwór z osadem pozostawić na płytce grzewczej wyłączonej. Pozostawić do wystygnięcia (do następnych zajęć laboratoryjnych).

b) Przygotowanie osadu BaSO_4 do oznaczenia SO_4^{2-}

Przesączyć osad na twardym sączku bibułowym i przemyć wodą aż do całkowitego odmycia jonów chlorkowych (próba z roztworem AgNO_3 zakwaszonym kwasem azotowym(V)). Sączek z osadem wyjąć z lejka, złożyć i umieścić w tyglu kwarcowym, uprzednio wyprażonym do stałej masy, powoli spalić przy dobrym dostępie powietrza tak, aby bibuła nie

zapaliła się płomieniem i prażyć w temp. około 800°C przez 30 minut. Jeśli osad jest szary, co wskazuje na częściową redukcję BaSO₄ do BaS, dodać 1 kroplę stężonego kwasu siarkowego(VI), ostrożnie odpędzić nadmiar kwasu i ponownie prażyć osad, aż do uzyskania stałej masy.

Zawartość siarczanów oblicza się, mnożąc masę osadu (różnica masy tygla z osadem i pustego tygla) przez mnożnik analityczny F :

$$m SO_4^{2-} = m_{BaSO_4} \cdot F \text{ [g]}$$

gdzie:
$$F = \frac{m SO_4^{2-}}{m BaSO_4} = 0,4115$$

2.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Obliczyć zawartość siarczanów w próbce.

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego
- Równania zachodzących reakcji
- Obliczenia zawartości siarczanów w próbce

Pytania kontrolne

1. Rodzaje osadów.
2. Współstrącanie, metody zapobiegające współstrącaniu.
3. Omówienie sposobu wykonania ćwiczenia.
4. Zasada oznaczania wapnia: reakcje, warunki.
5. Obliczenia rachunkowe,
6. Obliczenia iloczynu rozpuszczalności.

Przykładowe zadania rachunkowe

1. Oblicz rozpuszczalność w mol/dm³ i mg/dm³ szczawianu wapnia w wodzie. Dla szczawianu wapnia $I_r = 1,78 \cdot 10^{-9}$, $M_m = 128,1$ g/mol.
2. Oblicz objętość 4% roztworu szczawianu amonowego potrzebnego do wytrącenia 200 mg Ca²⁺.

Wymagania BHP

- W czasie wykonywania ćwiczenia na stole może znajdować się tylko sprzęt laboratoryjny, skrypt oraz zeszyt laboratoryjny.
- Roztwór do analizy należy pobrać pipetą przy użyciu nasadki.
- BaCl_2 – Działa toksycznie po połknięciu. Działa szkodliwie w następstwie wdychania.
- HCl stęż. – Może powodować korozję metali. Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.
- H_2SO_4 stęż – Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Zapewnić skuteczną wymianę powietrza (wentylacja). Postępować zgodnie z zasadami dobrej praktyki przemysłowej oraz ogólnymi zasadami bezpieczeństwa i higieny pracy z substancjami chemicznymi. Podczas stosowania nie jeść, nie pić, unikać kontaktu z substancją; unikać wdychania par, stosować środki ochrony indywidualnej; pracować w dobrze wentylowanych pomieszczeniach. Rozcieńczać dodając powoli kwas do wody i starannie wymieszać. Substancja higroskopijna – unikać kontaktu z wodą!

2.5. Literatura

1. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT, Warszawa 2021.
2. Szmal Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami chemii instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1997.
3. Świsłocka R., Więckowska E., Bryłka J., Lewandowski W., *Zadania rachunkowe oraz przykładowe pytania kolokwialne i egzaminacyjne*, Politechnika Białostocka, Białystok 2004.
4. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, PWN, wydanie siódme poprawione, Warszawa 2011.

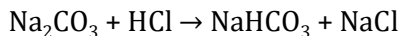
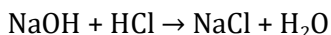
3. OZNACZANIE WODOROTLENKU SODU I WĘGLANU SODU

3.1. WPROWADZENIE

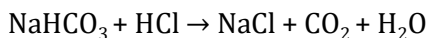
Zasadowość wody jest to jej zdolność do zobojętniania mocnych kwasów mineralnych wobec wskaźników alkacymetrycznych. W wodach o pH poniżej 8,3 występują przeważnie wodorowęglany wapnia, magnezu i żelaza, rzadziej wodorowęglany sodu (zasadowość alkaliczna). Są to sole kwasu węglowego np.: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, NaHCO_3 . W wodach zanieczyszczonych ściekami przemysłowymi o odczynie zasadowym (pH powyżej 8,3), obok anionów słabych kwasów, jak np. HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , SiO_3^{2-} , mogą występować jony OH^- pochodzące od mocnych zasad (NaOH , KOH). Zasadowość mineralna (Z_p) jest ilościowym wskaźnikiem zawartości jonów wodorotlenkowych i węglanowych, a zasadowość ogólna (Z_m) jest wskaźnikiem zawartości jonów węglanowych, wodorowęglanowych, wodorotlenkowych i innych anionów pochodzących z dysocjacji soli słabych kwasów i mocnych zasad. Zasada oznaczenia zasadowości polega na określeniu zawartości związków reagujących w wodzie zasadowo wobec odpowiedniego wskaźnika. Zasadowość oznacza się przez miareczkowanie badanej wody mianowanym roztworem mocnego kwasu (HCl), najpierw wobec fenoloftaleiny, a następnie wobec oranżu metylowego.

Metoda Wardera polega na miareczkowaniu mieszaniny Na_2CO_3 i NaOH wobec dwóch wskaźników; fenoloftaleiny i oranżu metylowego. W metodzie wykorzystuje się fakt, że zmiany barwy stosowanych wskaźników występują przy różnych wartościach pH. Początkowo odmiareczkowuje się mieszaninę Na_2CO_3 i NaOH mianowanym roztworem kwasu solnego wobec fenoloftaleiny do całkowitego odbarwienia roztworu. Odmiareczkowuje się przy tym całą ilość NaOH i połowę Na_2CO_3 . Węglan sodu w czasie reakcji przechodzi w wodorowęglan.

Podczas pierwszego etapu miareczkowania zachodzą następujące reakcje chemiczne:



W punkcie równoważnikowym pierwszego etapu reakcji pH roztworu osiąga wartość około 8,3. Przy tej wartości pH następuje całkowite odbarwienie się fenoloftaleiny. Do odbarwionego roztworu dodaje się drugi wskaźnik – oranż metylowy i miareczkuje kwasem HCl do pierwszej zmiany barwy wskaźnika. Podczas drugiego etapu miareczkowania przebiega następująca reakcja chemiczna:



W drugim punkcie równoważnikowym pH roztworu wynosi około 4,0. Takie miareczkowanie (próbka zawiera NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3) wykorzystuje się praktycznie do oznaczania zasadowości wody.

3.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości NaOH i Na_2CO_3 w mieszaninie metodą Wardera.

3.3. METODYKA BADAŃ

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

HCl – roztwór stężony, węglan sodu – substancja, oranż metylowy, fenoloftaleina

Sprzęt laboratoryjny:

biureta o poj. 50 cm³, pipeta o poj. 10 i 20 cm³, kolby stożkowe, nasadka do pipet

Przebieg realizacji eksperymentu

Doświadczenie 1. Przygotowanie i mianowanie roztworu HCl

Mianowany roztwór HCl w laboratorium otrzymuje się przez rozcieńczenie wodą destylowaną stężonego kwasu solnego do odpowiedniej objętości i następnie ustalenie dokładnego miana otrzymanego roztworu przez miareczkowanie odważek wysuszonego węglanu sodowego (substancja wzorcową).

Gęstość kwasu solnego zmierzyć areometrem i z tabeli 3.1 odczytać jego stężenie procentowe. Znając stężenie procentowe obliczyć, ile cm^3 stężonego roztworu HCl należy pobrać w celu przygotowania 500 cm^3 kwasu o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Odmierzyć cylindrem miarowym obliczoną objętość stężonego HCl (pod dygestorium) i przenieść do kolby miarowej o pojemności 500 cm^3 (częściowo napełnionej wodą destylowaną), następnie kolbę uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Przez kilkakrotne obracanie kolby dnem do góry wymieszać roztwór i przelać go do podpisanej butelki. Przygotowanym roztworem napełnić biuretę.

W celu zmianowania przygotowanego roztworu należy odważyć około $0,1 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ (z dokładnością odczytu do czwartego miejsca po przecinku).

Przenieść ilościowo naważkę do kolby stożkowej, dodać 1-2 krople oranżu metylowego i miareczkować przygotowanym roztworem HCl do zmiany zabarwienia z barwy żółtej na pomarańczową (przejsiowa barwa między żółtą i czerwoną). Miareczkowanie należy wykonać co najmniej 2-3 razy.

Tabela 3.1. Zawartość HCl w jego wodnych roztworach o różnej gęstości (20°C)

Gęstość w 20°C	Zawartość HCl % [m/m]	Gęstość w 20°C	Zawartość HCl % poniżej [m/m]
1,000	0,360	1,125	25,22
1,010	2,364	1,130	26,20
1,025	5,408	1,140	28,18
1,050	10,52	1,150	30,14
1,075	15,485	1,160	32,14
1,090	18,43	1,170	34,18
1,095	19,41	1,175	35,20
1,100	20,39	1,180	36,23
1,105	21,36	1,185	37,27
1,110	22,33	1,190	38,32
1,115	23,29	1,195	39,37
1,120	24,25	1,198	40,00

Obliczenie stężenia kwasu wykonać na podstawie stechiometrii reakcji.

$$C_{HCl} = \frac{2 \cdot m_{Na_2CO_3}}{V_{HCl} \cdot W \cdot M_{Na_2CO_3}}$$

gdzie:

m – masa naważki

V_{HCl} – objętość kwasu solnego [dm³]

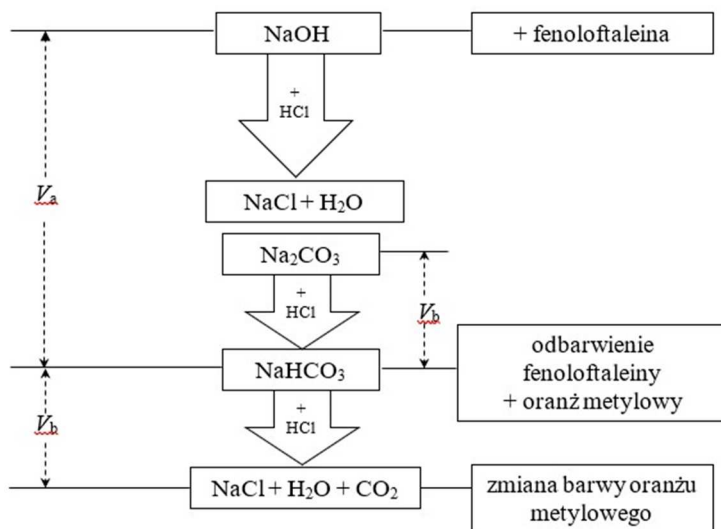
W – współmierność kolby z pipetą

$M_{Na_2CO_3}$ – masa molowa (105,98 g/mol)

Doświadczenie 2. Oznaczanie mieszaniny NaOH i Na₂CO₃

1. Odmierzyć 20 cm³ przygotowanego do analizy roztworu.
2. Dodać 2-3 krople fenoloftaleiny i powoli miareczkować zmianowanym roztworem HCl do odbarwienia roztworu.
3. Odczytać z biurety objętość kwasu solnego, która została zużyta na miareczkowanie wobec fenoloftaleiny (a cm³).
4. Następnie dodać 2-3 krople oranżu metylowego i w dalszym ciągu miareczkować próbkę kwasem solnym do pierwszej zmiany barwy (z żółtej na pomarańczową). Objętość HCl zużytego na miareczkowanie wobec oranżu wynosi b cm³.
5. Schemat miareczkowania mieszaniny węglanu sodu i wodorotlenku sodu przedstawiono na rysunku 3.1.

Uwaga: Aby podczas miareczkowania wobec fenoloftaleiny nie stracić tlenku węgla(IV), należy ochłodzić miareczkowany roztwór do możliwie niskiej temperatury, a miareczkować należy powoli, spokojnie mieszając roztwór.



Rys. 3.1. Schemat miareczkowania mieszaniny Na₂CO₃ i NaOH

3.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Obliczenie wyników. W pierwszym miareczkowaniu odmiareczkuje się całą ilość NaOH i $\frac{1}{2}$ Na₂CO₃.

1. Obliczyć zawartość NaOH (w gramach) w próbce z wykorzystaniem wzoru:

$$m_{\text{NaOH}} = (a - b) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{NaOH}} \cdot W \text{ [g]}$$

2. Obliczyć zawartość Na₂CO₃ w próbce:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2 \cdot b \cdot c_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot W}{2} \text{ [g]}$$

gdzie:

a – objętość HCl zużyta na miareczkowanie wobec fenoloftaleiny [dm³],

b – objętość HCl zużyta na miareczkowanie wobec oranżu metylowego [dm³],

c_{HCl} – stężenie kwasu solnego [mol /dm³],

M_{NaOH} –masa molowa NaOH (40 g /mol),

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – masa molowa Na₂CO₃ (106 g /mol),

W – współmierność kolby z pipetą.

Wyprowadzić wzory, które zostały wykorzystane do obliczeń.

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego
- Równania zachodzących reakcji
- Wyniki kolejnych miareczkowań
- Obliczenie stężenia kwasu solnego
- Obliczenie zawartości NaOH i Na_2CO_3 w mieszaninie (g w próbce)

Pytania kontrolne

1. Roztwory mianowane: metody przygotowania i nastawiana miana. Substancje wzorcowe.
2. Zasada oznaczeń alkacymetrycznych.
3. Omówienie sposobu wykonania ćwiczenia.
4. Krzywe miareczkowania alkacymetrycznego.
5. Dobór wskaźnika dla określonego układu miareczkowania.
6. Obliczenia na podstawie stechiometrii reakcji zobojętniania.
7. Obliczenia dotyczące przeliczania stężeń roztworów.

Przykładowe zadania rachunkowe

1. Obliczyć, ile cm^3 kwasu solnego o stężeniu 38,32% i gęstości $1,19 \text{ g/cm}^3$ należy użyć do przygotowania 250 cm^3 HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$.
2. Ile cm^3 stężonej zasady sodowej o gęstości $1,52 \text{ g/cm}^3$ należy użyć celem otrzymania 500 cm^3 roztworu NaOH o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$.
3. Na zobojętnienie 20 cm^3 próbki kwasu octowego zużyto $14,2 \text{ cm}^3$ roztworu NaOH o stężeniu $0,1031 \text{ mol/dm}^3$. Obliczyć zawartość CH_3COOH w analizowanej próbce w miligramach.
4. Ile gramów kwasu mrówkowego (HCOOH) znajduje się w analizowanej próbce, jeżeli na jego zobojętnienie zużyto wobec fenoloftaleiny $20,5 \text{ cm}^3$ zasady sodowej o stężeniu $0,106 \text{ mol/dm}^3$.
5. Przygotowano trzy odważki Na_2CO_3 ; $0,1249 \text{ g}$; $0,1297 \text{ g}$ i $0,1334 \text{ g}$. Na ich zmiareczkowanie wobec oranżu metylowego zużyto odpowiednio: $25,3 \text{ cm}^3$, $24,6 \text{ cm}^3$ i $23,7 \text{ cm}^3$ kwasu solnego. Obliczyć stężenie molowe HCl.
6. Obliczyć procentową zawartość Na_2CO_3 i NaOH w próbce o masie $m = 0,2 \text{ g}$, jeżeli przy miareczkowaniu względem fenoloftaleiny zużyto 30 cm^3 $0,35\%$ (m/m) HCl, a następnie 4 cm^3 tegoż kwasu przy dalszym miareczkowaniu wobec oranżu metylowego.

7. Odważkę 247,8 mg Na_2CO_3 rozpuszczono w wodzie i otrzymany roztwór miareczkowano wobec oranżu metylowego kwasem solnym, którego zużyto 39 cm³. Obliczyć stężenie molowe kwasu solnego.
8. Obliczyć, ile miligramów NaOH zawiera roztwór, jeżeli na jego zmiareczkowanie wobec oranżu metylowego zużyto 23,7 cm³ kwasu solnego o stężeniu $C = 0,1374 \text{ mol/dm}^3$.

Wymagania BHP

- W czasie wykonywania ćwiczenia na stole może znajdować się tylko sprzęt laboratoryjny, skrypt oraz zeszyt laboratoryjny.
- Roztwór do analizy należy pobrać pipetą przy użyciu nasadki.
- HCl stęż. – powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

3.5. Literatura

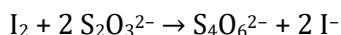
1. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT, Warszawa 2021.
2. Szmal Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami chemii instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1997.
3. Świsłocka R., Więckowska E., Bryłka J., Lewandowski W., *Zadania rachunkowe oraz przykładowe pytania kolokwialne i egzaminacyjne*, Politechnika Białostocka, Białystok 2004.
4. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, PWN, wydanie siódme poprawione, Warszawa 2011.

4. JODOMETRYCZNE OZNACZANIE JONÓW SIARCZKOWYCH

4.1. WPROWADZENIE

Jodometria jest działem analizy objętościowej, obejmującym miareczkowania z udziałem jodu ($E^0_{I_2/I^-} = 0,535V$). Możliwe jest oznaczanie substancji utleniających i redukujących. W miareczkowaniach tych stosuje się:

- **Oznaczenie bezpośrednie** – polegające na miareczkowaniu mianowanym roztworem jodu. Oznaczamy substancje o potencjałach utleniających niższych od potencjału układu $I_2/2I^-$. np.: $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , H_2S , hydrochinon, aceton.
- **Oznaczenie pośrednie** polega na pośrednim miareczkowaniu analizowanej substancji, przez dodanie znanej ilości mianowanego roztworu jodu, którego nadmiar zostaje następnie oznaczony. Najczęściej stosowanym wskaźnikiem w jodometrii jest skrobia. Nadmiar jodu oznacza się najczęściej miareczkując go roztworem tiosiarczanu (np. $Na_2S_2O_3$). Zachodzi wówczas reakcja:



Obliczony nadmiar jodu dodanego do pierwotnie oznaczanej substancji odejmuje się od całości użytego jodu, otrzymując ilość, która przereagowała z oznaczaną substancją.

Można oznaczać substancje o potencjałach utleniających wyższych od potencjału układu $I_2/2I^-$ np.: BrO_3^- , IO_3^- , MnO_4^- , H_2O_2 , $Cu(II)$, $Fe(III)$.

Pod koniec miareczkowania, kiedy roztwór staje się przeźroczysty (w dużym stężeniu jod zabarwia go na żółto), dodaje się skrobi, która w połączeniu z jodem tworzy intensywnie granatowy kompleks. Titrant dodaje się, aż do odbarwienia skrobi, które oznacza koniec miareczkowania.

4.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości jonów siarczkowych.

4.3. METODYKA BADAŃ

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

substancje: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cz.d.a., I_2 , KI cz.d.a.; roztwór skrobi 2%, wzorcowy roztwór $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, chloroform, woda do analizy zawierająca siarczki

Sprzęt laboratoryjny:

biureta o poj. 50 cm^3 , pipeta o poj. 10 i 20 cm^3 , kolby stożkowe, nasadka do pipet, naczynka wagowe

Przebieg realizacji eksperymentu

Doświadczenie 1. Przygotowanie i mianowanie roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

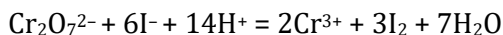
Tiosiarczan sodu można otrzymać w stanie bardzo czystym, jednak zawartość wody krystalizacyjnej w cząsteczce może ulegać zmianom. Nie można więc przygotować roztworu mianowanego z odważki tiosiarcznanu. Sporządza się roztwór o stężeniu przybliżonym, którego miano ustala się następnie na odpowiednią substancję podstawową (np. dichromian).

W celu przygotowania 1 litra roztworu tiosiarcznanu sodu o stężeniu około 0,1 mol/dm^3 należy odważyć (na wadze technicznej) około 25 g krystalicznego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (lub około 16 g soli bezwodnej) i rozpuścić w 1 litrze wody destylowanej. Trwałość roztworu można zwiększyć dodając do niego 0,1 g węglanu sodu. Miano ustala się po kilku dniach od przygotowania roztworu.

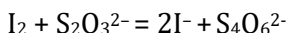
Mianowanie

Do kolby stożkowej ze szlifem odmierzyć 20 cm^3 wzorcowego roztworu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Dodać 2 g jodku potasu oraz 20 cm^3 roztworu HCl o stężeniu 1 mol/dm^3 . Roztwór w kolbach zamknąć i zamieszać, odstawić w ciemne miejsce na około 10 minut. Następnie odmiareczkować wydzielony jod roztworem tiosiarcznanu, dodając pod koniec miareczkowania około 2 cm^3 roztworu skrobi. Zabarwienie roztworu zmienia się pod koniec miareczkowania z niebieskiego na jasnozielone.

W środowisku kwaśnym jony dichromianowe(VI) reagują z jonami jodkowymi:



wydzielając równoważną ilość jodu, który następnie odmiareczkowuje się roztworem tiosiarczanu sodu:



Na podstawie obu reakcji można więc zapisać równanie, z którego można obliczyć stężenie nastawianego roztworu tiosiarczanu. Wynika z nich iż 1 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reaguje z 6 molami $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$\frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{1}{6}$$

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6 \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

Jeśli błąd względny pomiędzy kolejnymi wynikami nie przekracza 0,5%, należy obliczyć średnią arytmetyczną ze wszystkich trzech wyników, otrzymując w ten sposób ostateczne stężenie nastawianego roztworu. Jeśli jeden z wyników różni się znacząco od pozostałych, należy go odrzucić i średnie stężenie tiosiarczanu obliczyć na podstawie pozostałych. Jeśli wszystkie wyniki różnią się znacznie od siebie (błąd względny pomiędzy wynikami jest większy niż 0,5%), należy miareczkowanie powtórzyć.

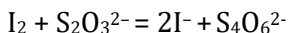
Doświadczenie 2. Przygotowanie i mianowanie roztworu I_2

Roztwór jodu przygotowuje się przez rozpuszczenie krystalicznego jodu w wodnym roztworze jodku potasu (rozpuszczalność jodu w czystej wodzie jest bardzo ograniczona). Należy przygotować roztwór o stężeniu przybliżonym ($0,05 \text{ mol/dm}^3$) i następnie ustalić jego miano.

W celu otrzymania 0,5 litra roztworu jodu o stężeniu około $C = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ należy rozpuścić w zlewce 20 g jodku potasowego w 5 cm^3 wody. Następnie odważyć 6,4 g jodu krystalicznego (na wadze technicznej) i dodać do przygotowanego roztworu jodku potasowego, jednocześnie mieszając roztwór. Po ustaleniu się temperatury dopełnić wodą do kreski. Tak przygotowany roztwór jodu należy przechowywać w butelce z ciemnego szkła. Miano roztworu jodu nastawia się najczęściej na mianowany roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Mianowanie

Do kolby stożkowej odmierzyć 20 cm³ jodu. Miareczkować jod mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu. Przed końcem miareczkowania (kiedy w roztworze jest już niewiele jodu i roztwór staje się wyraźnie jaśniejszy) dodać około 2 cm³ roztworu skrobi i miareczkować do odbarwienia się roztworu.



Z reakcji wynika, że 1 mol jodu reaguje z 2 molami tiosiarczanu. Stężenie roztworu jodu obliczymy ze wzoru:

$$C_{\text{I}_2} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2 \cdot V_{\text{I}_2}}$$

Doświadczenie 3. Oznaczanie jonów siarczkowych

1. Do kolby stożkowej odmierzyć pipetą 20 cm³ roztworu jodu, dodać 2 cm³ kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm³.
2. Dodać pipetą 10 cm³ roztworu siarczków, dobrze wymieszać.
3. Część jodu, która nie przereagowała odmiareczkować mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu, dodając pod koniec miareczkowania wskaźnika (roztworu skrobi).
4. Oznaczenie należy wykonać przynajmniej trzykrotnie (za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną przynajmniej dwóch oznaczeń, pomiędzy którymi różnica nie przekracza 0,2 cm³).

4.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Obliczenie wyników

Obliczyć zawartość siarczków w próbce:

$$m_{\text{S}^{2-}} = (V_{\text{I}_2} \cdot C_{\text{I}_2} - \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2}) \cdot \frac{M_{\text{S}}}{1000} [\text{g w próbce}]$$

gdzie:

M_{S} – masa molowa siarki 32,07 g/mol

Wyprowadzić wzory, które zostały wykorzystane do obliczeń.

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego
- Równania zachodzących reakcji
- Wyniki kolejnych miareczkowań
- Obliczenie zawartości siarczków (g w próbce)

Pytania kontrolne

1. Roztwory mianowane: metody przygotowania i nastawiana miana. Substancje wzorcowe.
2. Zasada oznaczeń jodometrycznych.
3. Omówienie sposobu wykonania ćwiczenia.
4. Zasada oznaczania siarczków: reakcje, warunki.
5. Na czym polega oznaczenie jodometryczne i jaki warunek musi spełniać substancja oznaczana
6. Dobór wskaźnika dla określonego układu miareczkowania.
7. Na czym polega miareczkowanie odwrotne. Kiedy stosuje się taki sposób oznaczenia.
8. Przedstaw krzywą miareczkowania redoksometrycznego. Zaznacz położenie PR.
9. Obliczenia na podstawie stechiometrii reakcji.
10. Obliczenia dotyczące przeliczania stężeń roztworów.

Przykładowe zadania rachunkowe

1. Jakie stężenie procentowe powinien mieć roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, aby jego 1 cm^3 reagował z 1 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
2. Ile % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zawiera $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu o $d = 1,144 \text{ g/cm}^3$, jeżeli na jego zmiareczkowanie zużyto $29,48 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztworu jodu?
3. Do 10 g wody chlorowanej dodano jodku potasu a wydzielony jod odmiareczkowano $14,1 \text{ cm}^3$ $0,1002 \text{ mol/dm}^3$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ile % chloru było w wodzie chlorowej?
4. Ile g $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ znajduje się w roztworze, jeżeli na jego zmiareczkowanie zużyto odpowiednio $20,2$; $20,2$ i $20,1 \text{ cm}^3$ roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu $0,1008 \text{ mol/dm}^3$?

Wymagania BHP

- W czasie wykonywania ćwiczenia na stole może znajdować się tylko sprzęt laboratoryjny, skrypt oraz zeszyt laboratoryjny.
- Roztwór do analizy należy pobrać pipetą przy użyciu nasadki.
- KI (stały) – działa szkodliwie po połknięciu. Działa drażniąco na skórę. Działa drażniąco na oczy.
- I₂ – działa szkodliwie w kontakcie ze skórą. Działa szkodliwie w następstwie wdychania. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.

4.5. Literatura

1. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT, Warszawa 2005.
2. Szmał Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami chemii instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1997.
3. Świsłocka R., Więckowska E., Bryłka J., Lewandowski W., *Zadania rachunkowe oraz przykładowe pytania kolokwialne i egzaminacyjne*, Politechnika Białostocka, Białystok 2004.
4. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, PWN, wydanie siódme poprawione, Warszawa 2011.

5 OZNACZANIE ZAWARTOŚCI JONÓW CYNKU METODĄ KOMPLEKSOMETRYCZNĄ

5.1. WPROWADZENIE

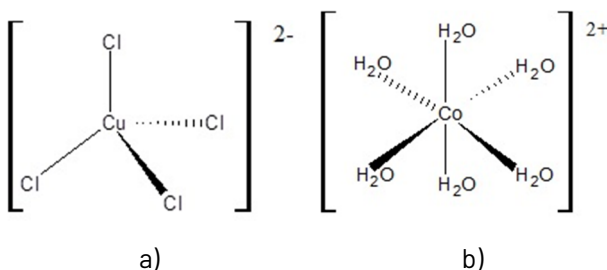
Związki kompleksowe (związki koordynacyjne; związki zespolone) to zespół co najmniej jednego atomu centralnego otoczonego przez bezpośrednio z nim związane atomy lub grupy atomów zwane ligandami.

Ligandy łączą się z atomem centralnym za pomocą pary elektronowej tzw. atomów donorowych, czyli takich, które dysponują wolną parą elektronową. W związkach takich tworzą się wiązania donorowo-akceptorowe. **Ligandami mogą być cząsteczki obojętne (np. H_2O , NH_3 , CO) lub aniony (np. Cl^- , CN^- , NCS^- , OH^-).** Wspólną cechą ligandów jest obecność co najmniej jednego atomu donorowego. W większości związków kompleksowych atomami donorowymi ligandów są atomy N, S, O, F.

W cząsteczce związku kompleksowego można wyróżnić:

- wewnętrzną sferę koordynacyjną, którą stanowi jon centralny zwany centrum koordynacji,
- zewnętrzną sferę koordynacyjną, którą stanowią ligandy.

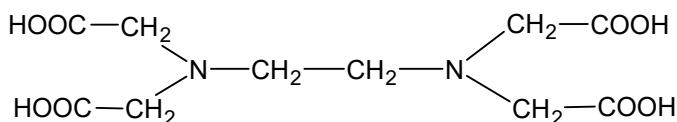
Jonami centralnymi są najczęściej jony pierwiastków grup pobocznych. Ich cechą jest niecałkowite wypełnienie podpowłok p i d. Przykładami są jony miedziowców, cynkowców, a także żelaza, kobaltu, niklu i manganu (rys. 5.1.).



Rys. 5.1. Przykładowe związki kompleksowe: a) $[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$ i b) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Dla przypomnienia: tworzenie wiązań kowalencyjnych (np. w cząsteczce CH_4) jest wynikiem uwspólniania elektronów (każdy z atomów daje po jednym elektronie); tworzenie wiązań jonowych (np. w NaCl) polega na przeniesieniu elektronu w kierunku jednego z atomów tworzących wiązanie; (b) tworzenie wiązania koordynacyjnego polega na uwspólnianiu pary elektronów, która pochodzi tylko od jednego atomu.

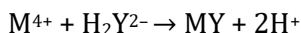
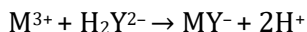
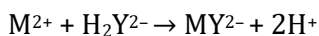
Kompleksometria to dział analizy miareczkowej polegający na oznaczaniu substancji w badanej próbce poprzez tworzenie rozpuszczalnych i trwałych związków kompleksowych. Stosowanymi titrantami są roztwory ligandów tworzących z metalami kompleksy chelatowe. Ligandy te, zwane **ligandami chelatowymi, kompleksonami lub ligandami kleszczowymi**, wiążą się z atomem centralnym za pomocą większej liczby atomów donorowych, z utworzeniem co najmniej jednego pierścienia chelatowego. W zależności od liczby miejsc koordynacyjnych zajmowanych przy atomie centralnym wyróżnia się ligandy didentatne, tridentatne, tetradentatne, itd. Jednym z przykładowych ligandów chelatowych jest kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA, H_4Y ; komplekson II; rys. 5.2). W oznaczeniu H_4Y cztery atomy wodoru pochodzą od grupy karboksylowej ($-\text{COOH}$), natomiast symbol Y oznacza resztę cząsteczki. W trakcie tworzenia związku kompleksowego grupa karboksylowa ulega dysocjacji.



Rys. 5.2. Wzór kwasu etylenodiaminotetraoctowego (H_4Y)

EDTA tworzy trwałe kompleksy z jonami metali. **Istotną cechą EDTA jest to, że niezależnie od wartościowości jonu metalu reaguje z nimi zawsze w stosunku molowym 1:1.** Sześć atomów donorowych jednej cząsteczki EDTA (2 atomy azotu i 4 atomy tlenu) wysyca koordynacyjnie tylko jeden jon metalu. Zależnie od wartości pH roztworu, EDTA tworzy kompleksy chelatowe prawie ze wszystkimi jonami metali wielowartościowych. Kompleksy te mogą być bezbarwne lub barwne, w przypadku gdy jon metalu wchodzący w skład kompleksu ma właściwości chromoforowe jak np. żelazo, miedź, nikiel, chrom.

Równania kompleksowania z jonami metali na różnych stopniach utlenienia przebiegają według poniższych reakcji:



Miarą trwałości utworzonego kompleksu jest tak zwana **stała trwałości kompleksu**. Dla kompleksu MY wyrażona jest wzorem:

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M] \cdot [Y]}$$

gdzie:

[MY] – stężenie kompleksu w roztworze

[M] – stężenie wolnego jonu metalu w roztworze

[Y] – stężenie wolnego ligandu w roztworze

Często stałe dysocjacji kompleksu podawane są jako $-\log K_{MY} = pK_{MY}$. Im wartość pK_{MY} jest większa, tym kompleks jest trwalszy.

Tabela 5.1. Przykładowe stałe trwałości kompleksów metali z EDTA ($T=20^\circ C$; $I=0,1$)

Kation	K_{MY}	pK_{MY}
Mg^{2+}	$4,9 \cdot 10^8$	8,69
Ca^{2+}	$5,0 \cdot 10^{10}$	10,70
Fe^{2+}	$2,1 \cdot 10^{14}$	14,33
Zn^{2+}	$3,2 \cdot 10^{16}$	16,50
Ni^{2+}	$4,2 \cdot 10^{18}$	18,60
Cu^{2+}	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,80
Fe^{3+}	$1,3 \cdot 10^{25}$	25,10

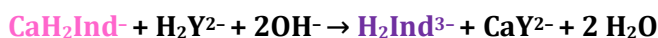
Kompleksy chelatowe z EDTA mają znacznie większą trwałość niż kompleksy z ligandami prostymi (w tym z czernią eriochromową T i mureksydem; $pK_{MY} < 7$), dlatego EDTA wypiera słabszy ligand z kompleksu.

Wskaźniki stosowane w miareczkowaniu kompleksometrycznym

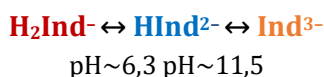
Punkt końcowy miareczkowania oznacza się za pomocą specjalnych wskaźników kompleksometrycznych (*metalowskaźniki*). Należą do nich barwne związki organiczne, które przy odpowiednim pH tworzą z jonami metali połączenia kompleksowe o innym zabarwieniu niż barwa samego wskaźnika. Przy oznaczaniu kompleksometrycznym trwałość kompleksu metal-EDTA powinna być zawsze dużo większa od trwałości kompleksu

metal-wskaźnik. Najczęściej stosowanymi wskaźnikami są: mureksyd dla oznaczania miedzi, kalces dla wapnia, czerń eriochromowa T dla cynku.

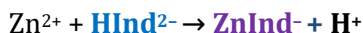
Wskaźnikiem stosowanym w mianowaniu roztworu EDTA jest mureksyd. W środowisku kwaśnym lub obojętnym **mureksyd** zabarwia roztwór na kolor czerwony, w silnie alkalicznym, tj. przy $\text{pH} > 9$, roztwór ma charakterystyczną barwę fioletoworóżową, którą nadaje mu anion mureksydu. Mianowanie EDTA wykonuje się w środowisku o pH ok. 12 przy użyciu CaCO_3 (substancja podstawowa). W środowisku alkalicznym mureksyd reaguje z jonami Ca^{2+} tworząc kompleks barwy różowej. Jest on mniej trwały niż kompleks EDTA z Ca^{2+} . Dlatego po dodaniu do roztworu EDTA, kompleks Ca^{2+} -mureksyd rozpada się i jony Ca^{2+} przechodzą do EDTA. Natomiast barwa roztworu zmienia się stopniowo z różowej na fioletoworóżową.



Wskaźnikiem stosowanym przy oznaczaniu jonów cynku jest czerń eriochromowa T. Służy do oznaczania kationów, np. Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . Barwa czerni eriochromowej T (H_3Ind) zależy od pH roztworu:



W środowisku alkalicznym przy $\text{pH} \sim 10$ aniony wskaźnika HInd^{2-} tworzą z jonami np. Zn^{2+} , Mg^{2+} barwne i dobrze rozpuszczalne w wodzie kompleksy:



Związek kompleksowy cynku ze wskaźnikiem jest mniej trwały od związku cynku z EDTA (H_2Y^{2-}). Dlatego po dodaniu EDTA do roztworu jony Zn^{2+} przechodzą z połączeń ZnInd^- do EDTA. W tym samym czasie barwa roztworu zmienia się z fioletowej na niebieską:



5.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Celem ćwiczenia jest przygotowanie roztworu EDTA, zmianowanie go i oznaczenie jonów cynku metodą miareczkowania kompleksometrycznego.

5.3. METODYKA BADAŃ

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

EDTA substancja, roztwór wzorcowy CaCO_3 o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$, NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3 , bufor amonowy o $\text{pH}=10$, mureksyd ($1\text{g}/100\text{g NaCl}$ – rozetrzeć w moździerzu), czerń eriochromowa T ($1\text{g}/100\text{g NaCl}$ – rozetrzeć w moździerzu)

Sprzęt laboratoryjny:

waga analityczna, kolba miarowa poj. 1dm^3 , biureta poj. 50 cm^3 , kolba stożkowa poj. 250 cm^3 , pipeta miarowa poj. 10 i 20 cm^3 , pipeta wielomiarowa poj. 5 cm^3 , cylinder poj. 50 cm^3

Przebieg realizacji eksperymentu

a) Przygotowanie EDTA o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$

- Przygotowujemy roztwór EDTA o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ (1 litr na trzy osoby): należy odważyć $18,6050 \text{ g}$ soli disodowej kwasu etylenodimetylotetraoctowego $\text{Na}_2\text{HY}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rozpuścić w wodzie destylowanej i uzupełnić w kolbie miarowej do objętości 1 dm^3 .
- Aby przygotować roztwór EDTA o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ (przygotowuje każdy student) należy: pobrać 100 cm^3 roztworu o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$, przelać do butelki z ciemnego szkła, dodać 400 cm^3 wody destylowanej. Tak przygotowany roztwór EDTA wymieszać i zmianować na wzorcowy roztwór CaCO_3 . Będzie on służył do wykonania miareczkowania kompleksometrycznego w ćwiczeniu nr 6 i 7.

b) Mianowanie roztworu EDTA

Do kolby stożkowej poj. 250 cm^3 odmierzyć 10 cm^3 wzorcowego roztworu CaCO_3 o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$, dodać 5 cm^3 1-molowego NaOH , „szczyptę” mureksydu i miareczkować przygotowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z różowej na fioletową. Ilość EDTA zużytą na miareczkowanie obliczyć jako średnią arytmetyczną objętość z trzech niezależnych miareczkowań.

c) Kompleksometryczne oznaczanie Zn^{2+}

Otrzymaną próbę Zn^{2+} do analizy w kolbie miarowej poj. 100 cm³ rozcieńczyć do kreski wodą destylowaną. Do kolby stożkowej poj. 250 cm³ odmierzyć 20 cm³ tego roztworu badanego. Następnie, dodać 5 cm³ buforu amonowego (pH=10) oraz „szczyptę” czerni eriochromowej T oraz cylindrem 50 cm³ wody destylowanej. Dobrze mieszając miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany zabarwienia z fioletowego na niebieski.

Wykonać 3 próby miareczkowania. Obliczyć średnią objętość EDTA zużytą na zmiareczkowanie 20 cm³ próby zawierającej jony Zn^{2+} .

5.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

1. Obliczyć stężenie mianowanego roztworu EDTA korzystając ze wzoru:

$$C_{EDTA} = \frac{C_{CaCO_3} \cdot V_{CaCO_3}}{V_{EDTA}} \left[\frac{mol}{dm^3} \right]$$

gdzie:

C_{CaCO_3} – stężenie wzorcowego roztworu węglanu wapnia, w warunkach eksperymentalnych (0,01 mol/dm³)

V_{CaCO_3} – objętość wzorcowego roztworu węglanu wapnia [cm³]

V_{EDTA} – objętość EDTA zużyta w czasie miareczkowania [cm³]

2. Zawartość cynku w próbce o objętości 20 cm³. obliczyć ze wzoru :

$$m_{Zn^{2+}} = \frac{C_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot M_{Zn}}{1000} [g]$$

gdzie:

C_{EDTA} – stężenie mianowanego EDTA [mol/dm³]

V_{EDTA} – objętość EDTA zużyta w czasie miareczkowania [cm³]

M_{Zn} – masa molowa cynku (65,39 g/mol)

3. Otrzymaną zawartość Zn^{2+} przeliczyć na zawartość jonów cynku w wyjściowej próbce (w 100 cm³) i odnieść się do norm określających parametry oceny jakości wody do picia (dopuszczalna ilość Zn: 5 mg/ dm³).

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego

- Równania zachodzących reakcji
- Obliczenia i wnioski

Pytania kontrolne

1. Omówić przebieg mianowania EDTA i kompleksometrycznego oznaczania jonów cynku.
2. Wyjaśnić pojęcia: związek kompleksowy, komplekson III, wskaźnik miareczkowania, punkt końcowy miareczkowania, przebieg krzywych miareczkowania kompleksometrycznego, stała trwałości kompleksu.
3. Omówić dokładnie reakcje zachodzące podczas oznaczeń.
4. Przykładowe zadania rachunkowe z kompleksometrii (pozycja literaturowa 3).

Wymagania BHP

- W czasie wykonywania ćwiczenia na stole może znajdować się tylko sprzęt laboratoryjny, skrypt oraz zeszyt laboratoryjny.
- Roztwór do analizy należy pobrać pipetą przy użyciu nasadki.
- BaCl_2 – Działa toksycznie po połknięciu. Działa szkodliwie w następstwie wdychania.
- HCl stęż. – Może powodować korozję metali. Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

5.5. Literatura

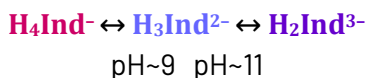
1. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT, Warszawa 2005.
2. Szmal Z.S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami chemii instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1997.
3. Świślicka R., Więckowska E., Bryłka J., Lewandowski W.: *Zadania rachunkowe oraz przykładowe pytania kolokwialne i egzaminacyjne*, Politechnika Białostocka, Białystok 2004.
4. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, PWN, wydanie siódme poprawione, Warszawa 2011;
5. <https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/19-2-coordination-chemistry-of-transition-metals/>

6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI JONÓW WAPNIA I MAGNEZU METODĄ KOMPLEKSOMETRYCZNĄ

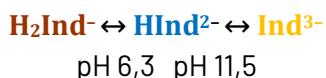
6.1. WPROWADZENIE

W wielu próbkach pochodzenia naturalnego, w tym w wodach, ściekach, glebach, skałach występują jony wapnia i magnezu. Dlatego często zachodzi potrzeba jednoczesnego oznaczania obu tych jonów w jednej próbce. Jedną z metod łącznego oznaczania wapnia i magnezu jest kompleksometryczne miareczkowanie próby za pomocą mianowanego roztworu EDTA w obecności dwóch wskaźników: mureksydu i czerni eriochromowej T. W pierwszej kolejności oznacza się wapń miareczkując próbę roztworem EDTA wobec mureksydu. Następnie rozkłada się mureksyd za pomocą kwasu solnego i oznacza się magnez wobec czerni eriochromowej T.

Mureksyd – to sól amonowa kwasu purpurowego (w skrócie H_4Ind^- ; Ind^- anion mureksydu). Barwa zależy od pH roztworu. W środowisku zasadowym $pH > 12$ mureksyd tworzy z jonami wapnia związki kompleksowe o barwie różowej. Przy tak wysokim pH magnez strąca się w postaci wodorotlenku i nie przeszkadza w oznaczeniu (do zawartości w próbce 50-70 mg/dm³).



Czerń eriochromowa T – trójjasadowy kwas organiczny, który zmienia barwę w zależności od pH. Tworzy z niektórymi kationami metali kompleksy o barwie czerwonej (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+}). Oznaczanie metali wykonuje się najczęściej w roztworach o pH 10, przy którym następuje wyraźna zmiana barwy wskaźnika.



6.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości wapnia i magnezu w próbce wody otrzymanej do analizy.

6.3. METODYKA BADAŃ

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3 , EDTA – mianowany roztwór o $C=0,01 \text{ mol/dm}^3$ (dokładne stężenie określane podczas mianowania), HCl (1:1), amoniak – roztwór (1:1), mureksyd (1g/100g NaCl-rozetrzeć w moździerzu), czerni eriochromowa T (1g/100g NaCl – rozetrzeć w moździerzu)

Sprzęt laboratoryjny:

biureta poj. 50 cm^3 , kolba stożkowa poj. 250 cm^3 , pipeta miarowa poj. 25 cm^3 , pipety wielomiarowe poj. 5 cm^3 , 10 cm^3

Przebieg realizacji eksperymentu

- a) Przygotować i zmianować roztwór EDTA o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ lub wykorzystać roztwór EDTA przygotowany na poprzednich zajęciach.
- b) Oznaczyć wapń i magnez w próbce w następujący sposób:

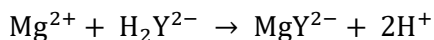
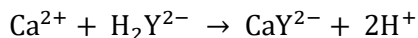
Otrzymaną próbę w kolbie miarowej poj. 100 cm^3 rozcieńczyć do kreski wodą destylowaną. Do kolby stożkowej poj. 250 cm^3 odmierzyć 25 cm^3 tego roztworu (próbna do badań). Następnie dodać 5 cm^3 NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3 oraz „szczyptę” mureksydu. Dobrze mieszając miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany zabarwienia z różowego na trwały ciemnofioletowy. Odczytać zużyłą objętość EDTA, którą należy przeliczyć na zawartość wapnia.

Następnie do powyższego roztworu (nie odstawiając spod biurety) dodać 4 cm^3 HCl (1:1) w celu rozłożenia mureksydu. Odbarwiony po kilku sekundach roztwór zalkalizować dodając 7 cm^3 amoniaku (1:1), dodać „szczyptę” czerni eriochromowej T i intensywnie mieszając miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy z fioletowej na niebieską. Objętość EDTA zużyłą przy miareczkowaniu wobec czerni eriochromowej T należy przeliczyć na zawartość magnezu.

Każde miareczkowanie przeprowadzić trzy razy.

6.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

1. Podać reakcje zachodzące podczas oznaczania jonów Ca^{2+} i Mg^{2+}



2. Podać ilość zużytego EDTA na miareczkowanie próby

Wobec mureksydu (odmiareczkowanie jonów Ca^{2+}) zużyto objętość EDTA:

- Miareczkowanie I $V_1 = \dots\dots\dots \text{cm}^3$
- Miareczkowanie II $V_1 = \dots\dots\dots \text{cm}^3$
- Miareczkowanie III $V_1 = \dots\dots\dots \text{cm}^3$
- Średnia objętość EDTA $V_{1\text{śr}} = \dots\dots\dots \text{cm}^3$

Wobec czerni eriochromowej T zużyto objętość EDTA:

- Miareczkowanie I $V_2 = \dots\dots\dots \text{cm}^3$
- Miareczkowanie II $V_2 = \dots\dots\dots \text{cm}^3$
- Miareczkowanie III $V_2 = \dots\dots\dots \text{cm}^3$
- Średnia objętość EDTA $V_{2\text{śr}} = \dots\dots\dots \text{cm}^3$

3. Ilości oznaczanych jonów obliczyć ze wzorów:

$$X_{\text{Ca}^{2+}} = V_{1\text{śr}} \cdot C_{\text{EDTA}} \cdot 0,04008$$

$$X_{\text{Mg}^{2+}} = V_{2\text{śr}} \cdot C_{\text{EDTA}} \cdot 0,02432$$

gdzie:

$V_{1\text{śr}}$ – objętość EDTA użyta podczas miareczkowania wobec mureksydu [cm^3]

$V_{2\text{śr}}$ – objętość EDTA użyta podczas miareczkowania wobec czerni eriochromowej T [cm^3]

C_{EDTA} – stężenie EDTA [mmol/cm^3]

0,04008 – masa milimola Ca^{2+} [g/mmol];

0,02432 – masa milimola Mg^{2+} [g/mmol]

Należy pamiętać, aby do wzorów wstawić dane w odpowiednich jednostkach (takich jak są w opisie wzoru). Przeliczyć zawartość oznaczanych jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} w otrzymanej do analizy próbce (czyli w 100 cm^3). Odnieść się do norm określających parametry oceny jakości wody do picia (dopuszczalna ilość Mg: $7\text{--}125 \text{ mg}/\text{dm}^3$).

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego
- Równania zachodzących reakcji
- Wyniki oznaczanie wapnia i magnezu

Pytania kontrolne

1. Przebieg mianowania EDTA i kompleksometrycznego oznaczania jonów cynku.
2. Wyjaśnij pojęcia: związek kompleksowy, komplekson III, wskaźnik miareczkowania, punkt końcowy miareczkowania.
3. Omów dokładnie reakcje zachodzące podczas oznaczeń.
4. Przykładowe zadania rachunkowe z kompleksometrii realizowane na ćwiczeniach z Chemii analitycznej.

Wymagania BHP

- W czasie wykonywania ćwiczenia na stole może znajdować się tylko sprzęt laboratoryjny, skrypt oraz zeszyt laboratoryjny.
- Roztwór do analizy należy pobrać pipetą przy użyciu nasadki.
- HCl stęż. – Może powodować korozję metali. Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

6.5. Literatura

1. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT, Warszawa 2005.
2. Szmal Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami chemii instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1997.
3. Świsłocka R., Więckowska E., Bryłka J., Lewandowski W., *Zadania rachunkowe oraz przykładowe pytania kolokwialne i egzaminacyjne*, Politechnika Białostocka, Białystok 2004.
4. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, wydanie siódme poprawione, PWN, Warszawa 2011.
5. <http://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20170002294/O/D20172294.pdf>

7. OZNACZANIE JONÓW CHLORKOWYCH W WODZIE

7.1. WPROWADZENIE

Dobra rozpuszczalność chlorków oraz powszechne ich występowanie w skorupie ziemskiej w postaci naturalnych pokładów soli (NaCl i MgCl_2) powoduje, że jon chlorkowy znajduje się we wszystkich wodach naturalnych. Zawartość jonów chlorkowych w wodach naturalnych może wynosić od kilku dziesiątych części miligrama aż do kilkuset gramów w 1 dm^3 wody.

Oceniając zawartość chlorków w wodzie należy zwrócić szczególną uwagę na źródło ich pochodzenia. Według wymagań sanitarno-higienicznych zawartość jonów chlorkowych pochodzenia geologicznego nie powinna przekraczać 250 mg/dm^3 (Rozporządzenie Ministra Zdrowia). Chlorki innego pochodzenia, np. ze ścieków powodują, że woda nie nadaje się do picia. Dopuszczalne stężenie chlorków w wodach powierzchniowych wynosi: klasa I – 250 mg/dm^3 , klasa II – 300 mg/dm^3 , klasa III – 400 mg/dm^3 .

Oznaczanie jonu chlorkowego w wodzie dokonuje się metodami miareczkowymi stosując jako titrant azotan(V) srebra(I). Należą do nich metoda Mohra (PN-ISO 9297:1994) lub Volharda. Metoda Mohra (metoda bezpośrednia) stosowana jest do oznaczania chlorków w roztworze obojętnym lub słabo zasadowym (przy $\text{pH} = 6,5$ do 10). Metoda Volharda (metoda pośrednia) oznacza się chlorki w roztworze kwaśnym.

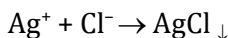
Argentometria jest jedną z metod analizy miareczkowej wytrąceniowej, która obejmuje metody analizy miareczkowej oparte na reakcjach tworzenia się trudno rozpuszczalnych związków srebra o ściśle określonym składzie. Wytrącanie osadu następuje podczas dodawania titranta do roztworu substancji oznaczanej. Musi on powstawać szybko i łatwo opadać na dno naczynia.

W analizie miareczkowej wytrąceniowej wykorzystuje się niektóre reakcje stosowane również w analizie wagowej. Zasadnicza różnica pomiędzy obiema metodami polega na tym, że w analizie wytrąceniowej

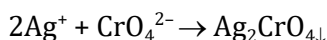
ilość dodanego titranta musi być ściśle równoważna ilości składnika oznaczanego (zachowane muszą być stosunki stechiometryczne reakcji), a w analizie wagowej dodaje się nadmiar odczynnika wytrącającego, w celu zmniejszenia rozpuszczalności wytrącanego osadu.

Argentometryczne oznaczanie chlorków

Metoda **Mohra** polega na bezpośrednim miareczkowaniu obojętnego roztworu zawierającego jony Cl^- , mianowanym roztworem azotanu(V) srebra AgNO_3 w obecności chromianu(VI) potasu K_2CrO_4 jako wskaźnika. Jony srebra Ag^+ z jonami chlorkowymi Cl^- tworzą trudno rozpuszczalny osad AgCl .



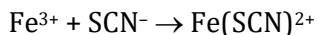
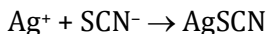
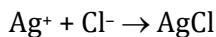
Po całkowitym wytrąceniu jonów Cl^- , jony Ag^+ reagują z chromianem(VI), wtedy zabarwienie roztworu zmienia się z żółtego na czerwono-brunatne, co wskazuje końcowy punkt miareczkowania



Metodą Mohra można oznaczać chlorki w roztworach o pH 6,5-10,5. Jeśli roztwór wyjściowy jest kwaśny, to zobojętnia się go najpierw wodorotlenkiem sodu wobec fenoloftaleiny, następnie dodaje się rozcieńczonego roztworu kwasu octowego do odbarwienia wskaźnika. Oznaczeniu jonów chlorkowych przeszkadzają: węglany, fosforany(V) i inne aniony, które tworzą z jonami Ag(I) w środowisku obojętnym rozpuszczalne związki.

Oznaczanie chlorków w obecności metali hydrolizujących np. żelaza(III), glinu(III) oraz w obecności węglanów, fosforanów(V) czy szczawianów jest niemożliwe przy pH 6,5-10,5. W takich przypadkach można oznaczać chlorki w środowisku kwaśnym metodą Volharda.

Metoda **Volharda** polega na wytrąceniu chlorków w wodzie, poprzez wprowadzenie nadmiaru mianowanego roztworu azotanu(V) srebra. Niezwiązane jony srebra odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiocyjanianu amonu (rodanku amonu). Wskaźnikiem są jony żelaza(III) pochodzące z zakwaszonego roztworu siarczanu(VI) amonu i żelaza(III) (o tradycyjnej nazwie ałunu żelazowo-amonowego – $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$). Po wytrąceniu całej ilości jonów Ag(I) pierwsza kropla nadmiaru dodanego roztworu tiocyjanianu tworzy z jonami żelaza(III) czerwony kompleks $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.



7.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości chlorków w wodzie.

7.3. METODYKA BADAŃ

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

AgNO_3 – mianowany roztwór o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, K_2CrO_4 – roztwór 5%, NH_4SCN – mianowany roztwór o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$, HNO_3 – roztwór o stężeniu 1 mol/dm^3 , ałun (siarczan(VI)) żelaza(III) i amonu $(\text{Fe}(\text{NH}_4) \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O})$ – roztwór 10%, chloroform

Sprzęt laboratoryjny:

biureta o poj. 50 cm^3 , pipety o poj. 5, 10 cm^3 , nasadka do pipet, kolby stożkowe z korkiem, cylinder o poj. 10 cm^3

Przebieg realizacji eksperymentu

Doświadczenie 1. Oznaczenie chlorków metodą Mohra

Odmierzyć pipetą 10 cm^3 badanej próby, przenieść do kolby stożkowej, dodać 1 cm^3 chromianu(VI) potasu i miareczkować mianowanym roztworem azotanu(V) srebra do zmiany barwy z żółtej na czerwono-brunatną. Oznaczenie powtórzyć co najmniej 2 razy. Do obliczenia średniej arytmetycznej należy wziąć wyniki różniące się między sobą nie więcej niż $0,2 \text{ cm}^3$.

Doświadczenie 2. Oznaczenie chlorków metodą Volharda

Odmierzyć pipetą 10 cm^3 badanej próby, przenieść do kolby stożkowej ze szklanym korkiem, dodać $5 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ i 40 cm^3 mianowanego roztworu AgNO_3 z biurety. Następnie dodać się 3 cm^3 chloroformu i 1 cm^3 ałunu żelazowo-amonowego. Kolbę zamknąć korkiem i wytrząsać jej zawartość w ciągu minuty. Skoagulowany osad chlorku powinien opadać na dno, pozostawiając klarowny roztwór. Tak przygotowaną próbę miareczkować mianowanym roztworem NH_4SCN , aż do pojawienia się lekko czerwonego

zabarwienia nie znikającego mimo silnego mieszania przez minutę. Oznaczenie powtórzyć minimum 2 razy. Do obliczenia średniej arytmetycznej należy wziąć wyniki różniące się między sobą nie więcej niż 0,2 cm³.

7.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW

Oznaczanie chlorków metodą Mohra

Z równania reakcji $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ wynika, że 1 mol jonów Ag^+ reaguje z 1 molem jonów Cl^- .

a więc:

$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{Cl}^-}$$

$$c_{\text{AgNO}_3} \cdot v_{\text{AgNO}_3} = \frac{m_{\text{Cl}^-}}{M_{\text{Cl}^-}}$$

$$m_{\text{Cl}^-} = c_{\text{AgNO}_3} \cdot v_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{Cl}^-} \text{ [g w próbce]}$$

gdzie:

$M_{\text{Cl}^-} = 35,45 \text{ [g/mol]}$

c_{AgNO_3} – stężenie roztworu AgNO_3 [mol/dm³]

v_{AgNO_3} – objętość roztworu AgNO_3 użytego do miareczkowania [dm³]

Oznaczenie chlorków metodą Volharda

Zawartość chlorków oblicza się z różnicy początkowej objętości roztworu AgNO_3 i objętości odpowiadającej zużytemu roztworowi NH_4SCN .

$$m_{\text{Cl}^-} = (v_{\text{AgNO}_3} \cdot c_{\text{AgNO}_3} - v_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot c_{\text{NH}_4\text{SCN}}) \cdot M_{\text{Cl}^-} \text{ [g w próbce]}$$

gdzie:

v_{AgNO_3} – objętość roztworu AgNO_3 dodanego w nadmiarze [dm³]

c_{AgNO_3} – stężenie roztworu AgNO_3 [mol/dm³]

$v_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ – objętość roztworu NH_4SCN użytego do miareczkowania [dm³]

$c_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ – stężenie roztworu NH_4SCN [mol/dm³]

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego
- Równania zachodzących reakcji

- Wyniki kolejnych miareczkowań
- Obliczyć zawartość jonów chlorkowych w próbie

Pytania kontrolne

1. Zasada oznaczania jonów chlorkowych w wodzie.
2. Jakie właściwości powinny wykazywać osady wytrącone w analizie miareczkowej wytrąceniowej?
3. Przygotowanie i mianowanie roztworów mianowanych stosowanych w argentometrii.
4. Dlaczego w metodzie Volharda dodawany jest chloroform?
5. Podaj w jakim zakresie pH można stosować metodę Mohra i Volharda i dlaczego.
6. Obliczenia rachunkowe ze stechiometrii reakcji.

Przykładowe zadania rachunkowe

1. Oblicz stężenie molowe roztworu chlorku sodu otrzymanego przez rozpuszczenie 200 mg tej soli i dopełnienie wodą do objętości 0,25 dm³.
2. Oblicz stężenie molowe roztworu tiocyjanianu amonu, jeżeli na zmiareczkowanie 20 cm³ tego roztworu zużyto 23,4 cm³ 0,0103 mol/dm³ roztworu AgNO₃.
3. Oblicz stężenie molowe roztworu AgNO₃, jeżeli na zmiareczkowanie odważki NaCl o masie 0,1630 g zużyto 26,5 cm³ tego roztworu.
4. Oblicz stężenie molowe roztworu AgNO₃, jeżeli na odważkę 0,1815 g soli zawierającej 90% NaCl zużyto 23,8 cm³ roztworu AgNO₃.
5. Jakie jest stężenie molowe roztworu NaCl, jeżeli na zmiareczkowanie próbki o objętości 5,0 cm³ zużyto 28,4 cm³ AgNO₃ o stężeniu 0,1052 mol/dm³?
6. 0,1 grama chlorku sodu rozpuszczono w wodzie i dodano 40 cm³ AgNO₃ o stężeniu 0,0098 mol/dm³. Nadmiar jonów srebra odmiareczkowano rodankiem amonu, używając 24,3 cm³ tego roztworu. Oblicz stężenie molowe roztworu NH₄SCN.
7. Ile mg chlorków znajduje się w próbie wody, jeżeli na jej zmiareczkowanie zużyto 35,2 cm³ roztworu AgNO₃ o stężeniu 0,0111 mol/dm³.
8. Oblicz stężenie molowe roztworu chlorku wapnia, jeżeli na zmiareczkowanie 50 cm³ tego roztworu zużyto 23,5 cm³ 0,0546 mol/dm³ roztworu AgNO₃. Jakie jest jego stężenie procentowe, jeżeli gęstość jest równa 0,994 g/cm³.

Wymagania BHP

- W czasie wykonywania ćwiczenia na stole może znajdować się tylko sprzęt laboratoryjny, skrypt oraz zeszyt laboratoryjny.
- Roztwory do analizy należy pobrać pipetą przy użyciu nasadki.
- Należy zwrócić uwagę na to, żeby odczynniki wlewać do właściwych biuret, które są podpisane odpowiednio: AgNO_3 lub NH_4SCN
- Azotan(V) srebra i jego roztwory są silnie brudzące. Szkło należy myć bezpośrednio po skończeniu miareczkowania. Powoduje może powodować oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

7.5. Literatura

1. M. Kucharski, M. Samsonowicz, G. Strutyńska, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii*, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok 2012.
2. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT, Warszawa 2005.
3. Szmal Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami chemii instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1997.
4. Świsłocka R., Więckowska E., Bryłka J., Lewandowski W., *Zadania rachunkowe oraz przykładowe pytania kolokwialne i egzaminacyjne*, Politechnika Białostocka, Białystok 2004.
5. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, wydanie siódme poprawione, PWN, Warszawa 2011.

8. OZNACZANIE TWARDOŚCI WODY

8.1. WPROWADZENIE

Twardość wody jest pojęciem umownym, określającym zawartość w wodzie kationów dwuwartościowych, głównie wapnia i magnezu, które występują w wodzie w znacznych ilościach. Twardość wody mogą też powodować inne jony np. Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , ale występują one w wodzie w znacznie mniejszych stężeniach niż jony Ca^{2+} , Mg^{2+} i dlatego oznacza się tylko twardość powodowaną związkami wapnia i magnezu. W tabeli 8.1 zestawiono rodzaje twardości wody.

Tabela 8.1. Rodzaje twardości wody

Twardość ogólna T_o					
Podział według kationów		Podział według anionów			
		twardość węglanowa T_w		twardość niewęglanowa T_n	
T_{Ca}	twardość wapniowa	T_{wCa}	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	T_{nCa}	CaSO_4 CaCl_2 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
T_{Mg}	twardość magnezowa	T_{wMg}	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	T_{nMg}	MgSO_4 MgCl_2 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Twardość wody wywołana przez obecne w wodzie wodorowęglany, węglany i wodorotlenki wapnia i magnezu określa się jako twardość węglanową (T_w). Twardość wywołaną przez inne związki wapnia i magnezu określa się jako niewęglanową (T_{nw}). Twardość ogólna (T_o) jest sumą twardości węglanowej i niewęglanowej.

Twardość wody można wyrażać w różnych jednostkach. Podstawowe to mmol/dm^3 i mval/dm^3 (miligramorównoważnik związków powodujących twardość w 1 dm^3 wody). W praktyce najczęściej twardość wody wyraża za pomocą stopni twardości (niemieckich $^\circ\text{n}$, francuskich $^\circ\text{f}$ i angielskich $^\circ\text{e}$). W tabeli 8.2 zestawiono wartości przeliczeniowe twardości wody wyrażanej w różnych jednostkach.

Tabela 8.2. Przeliczniki twardości wody

	stopień francuski [°f]	stopień niemiecki [°n]	[mg CaCO ₃]/dm ³	stopień angielski [°e]	[mval/dm ³]	[mmol/dm ³]
stopień francuski [°f]	1,00	0,56	10,00	0,70	0,20	0,10
stopień niemiecki [°n]	1,79	1,00	17,86	1,25	0,36	0,18
[mg CaCO ₃]/dm ³	0,10	0,056	1,00	0,07	0,02	0,01
stopień angielski [°e]	1,43	0,80	14,30	1,00	0,29	0,14
[mval/dm ³]	5,00	2,80	50,00	3,50	1,00	0,50
[mmol/dm ³]	10,0	5,60	100,00	7,00	2,00	1,00

Wody naturalne charakteryzują się różną twardością. Wody opadowe są bardzo miękkie, a ich twardość jest bliska zeru. W wodach słodkich przeważa twardość wapniowa. Wody powierzchniowe, zwłaszcza potoków górskich są na ogół miękkie. Większą twardość wykazują wody podziemne. Bardzo miękkie wody mają posmak mdły, albo są bez smaku. Twardość wody ma istotne znaczenie przy ocenie jej przydatności do celów przemysłowych. W wielu gałęziach przemysłu wymagana jest woda miękka – woda zasilająca kotły parowe, woda do chłodzenia urządzeń, woda w sieciach ciepłowniczych. Miękkiej wody wymagają przemysł tekstylny, włókienniczy, galwanizernie, przemysł spożywczy.

Tabela 8.3. Skala twardości wody

Stopień twardości wody	Jednostka twardości wody			
	[mval/dm ³]	[mg CaCO ₃ /dm ³]	[°n]	[mmol/dm ³]
Woda bardzo miękka	< 2	< 100	< 5,6	< 1
Woda miękka	2 – 4	100 – 200	5,6 – 11,2	1 – 2
Woda średnio twarda	4 – 7	200 – 350	11,2 – 19,6	2 – 3,5
Woda twarda	7 – 11	350 – 550	19,6 – 30,8	3,5 – 5,5
Woda bardzo twarda	> 11	> 550	> 30,8	> 5,5

Obecne w twardej wodzie sole wapnia i magnezu mogą powodować wtrącanie się trudno rozpuszczalnych osadów zwanych kamieniem kotłowym oraz mogą zwiększać właściwości korozyjne wody. Twarda woda

powoduje pogorszenie się jakości tkanin pranej w takiej wodzie, oraz większe zużycie mydła i środków piorących. Skalę twardości wody przedstawiono w tabeli 8.3.

Usuwanie twardości wody

Wśród metod zmiękczenia wody wyróżnia się następujące rodzaje: destylacja, metody termiczne, metody chemiczne.

1. **Destylacja** daje idealne zmiękczenie, ponieważ pozbawia wodę wszystkich soli. Jednakże w przemyśle nie ma zastosowania ze względu na wysokie koszty energii cieplnej. Jedynie w technice cieplnej wykorzystuje się kondensaty, czyli skropliny z urządzeń grzewczych.
2. **Metoda termiczna.** Pod wpływem podwyższonej temperatury, już powyżej 40°C, następuje termiczny rozkład wodorowęglanów wapnia i magnezu.
3. **Metody chemiczne.** Metody chemiczne polegają na strąceniu na drodze chemicznej nierozpuszczalnych osadów lub wiązania w kompleksowe związki jonów wapnia i magnezu przy pomocy różnych reagentów jak np. wodorotlenku wapnia (wapno), wodorowęglanu sodu (soda), wodorotlenku sodu (soda kaustyczna), fosforanów i innych związków.

Metody jonitowe

W zależności od wymaganego stopnia zmniejszenia twardości wody oraz rodzaju usuwanej twardości stosuje się wymianę jonową:

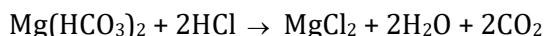
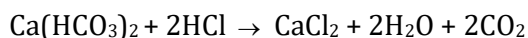
- w cyklu wodorowym na kationitach słabo kwaśnych – usuwanie twardości węglanowej;
- w cyklu sodowym lub wodorowym na kationitach silnie kwaśnych – usuwanie twardości węglanowej i niewęglanowej;
- w cyklu wodorowym i cyklu sodowym – usuwanie twardości węglanowej i niewęglanowej;
- w cyklu wodorowym (kationit słabo kwaśny – dekarbonizacja + kationit silnie kwaśny – usuwanie twardości węglanowej i niewęglanowej);
- dekarbonizacja i dekationizacja na kationicie silnie kwaśnym pracującym w cyklu sodowym i anionicie zasadowym pracującym w cyklu chlorkowym.

Oznaczanie twardości wody

W praktyce oznaczania twardości wody wykorzystuje się dwie metody analityczne: acydymetrię i kompleksometrię.

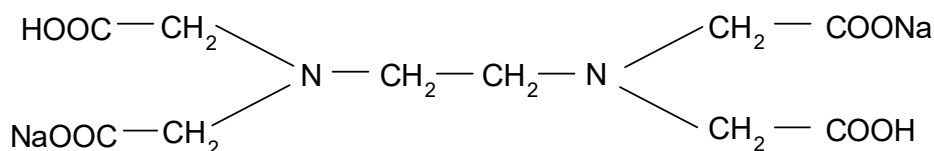
Metoda acydymetryczna

Acydymetria jest metodą oznaczania zawartych w badanym roztworze zasad (albo substancji o charakterze zasadowym) za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem kwasu. Stosując tą metodę można oznaczyć twardość węglanową miareczkując próbkę wody mianowanym roztworem kwasu solnego wobec wskaźnika – oranżu metylowego (wskaźnik alkacymetryczny). W czasie miareczkowania zachodzą reakcje, które można zapisać za pomocą równań:



Metoda kompleksometryczna

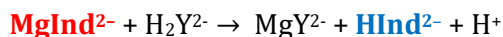
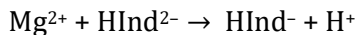
Twardość ogólną wody oznacza się metodą kompleksometryczną, miareczkując próbkę wody roztworem EDTA wobec wskaźnika – czerni eriochromowej T. EDTA jest to sól disodowa kwasu etylenodiaminatetraoctowego (inne nazwy to – wersenian disodowy, komplekson III). Jest podstawowym odczynnikiem w kompleksometrii.



Rys. 8.1. Wzór EDTA

Podstawy kompleksometrii omówiono w rozdziale 5 i 6. Wersenian disodu tworzy z jonami wapnia i magnezu bezbarwne kompleksy. Miareczkowanie prowadzi się wobec wskaźnika – czerni eriochromowej T, która przy pH około 10 tworzy z jonami wapnia i magnezu słabo zdysocjowane połączenia chelatowe o barwie czerwonej. W trakcie miareczkowania roztworem EDTA połączenia kompleksowe jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} ze wskaźnikiem zostają zastąpione przez bardziej trwałe kompleksy tych jonów z wersenianem i roztwór przybiera niebieską barwę wolnej soli

wskaźnika. Miareczkowanie prowadzi się przy pH 10–10,5, gdyż wówczas różnica między barwą samego wskaźnika a barwą jego kompleksu z jonami wapnia lub magnezu jest największa. Poniżej przedstawione są schematycznie reakcje (przykładowo dla Mg^{2+}) zachodzące podczas miareczkowania:

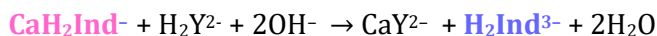


gdzie:

HInd^{2-} – anion wskaźnika

H_2Y^{2-} – anion soli sodowej kwasu wersanianowego.

Przy oznaczaniu twardości wapniowej jako wskaźnika używa się mureksydu – sól amonowa kwasu purpurowego. W środowisku zasadowym (pH >12) tworzy on z jonami wapniowymi połączenie kompleksowe barwy różowej.



Jony magnezu przy tak wysokim pH wytrącają się w postaci wodorotlenku i nie przeszkadzają w oznaczeniu.

8.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Celem ćwiczenia jest oznaczenie twardości wody wodociągowej. Twardość wody można oznaczyć metodą kompleksometryczną i acydymetryczną. Kompleksometrycznie można oznaczyć twardość ogólną (całkowitą) i wapniową, acydymetrycznie oznaczamy twardość niewęglanową.

8.3. METODYKA BADAŃ

8.3.1. Oznaczanie twardości węglanowej

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

kwas solnym o stężeniu 0,01 mol/dm³, oranż metylowy

Sprzęt laboratoryjny:

zestaw do miareczkowania

Przebieg realizacji eksperymentu

1. Do kolby stożkowej odmierzyć 100 cm³ badanej wody, a następnie dodać 2-3 krople oranżu metylowego.
2. Badaną próbkę wody miareczkować kwasem solnym o stężeniu 0,01 mol/dm³ do zmiany zabarwienia z żółtej na pomarańczową. Pomiar przeprowadzić 2-3 krotnie.

Opracowanie wyników

1. Twardość węglanową wody obliczyć z wzoru:

$$T_w = 28 \cdot v_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} \quad [^\circ\text{n}]$$

gdzie:

v_{HCl} – objętość (średnia z co najmniej trzech miareczkowań) roztworu HCl [cm³]

c_{HCl} – stężenie molowe roztworu HCl [mol/dm³].

28 – 1/2 masy milimola CaO [mg].

2. Przeprowadzić dyskusję wyników

8.3.2. Oznaczanie twardości wapniowej

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

NaOH o stężeniu 2 mol/dm³, mureksydu, roztwór EDTA o stężeniu 0,01 mol/dm³

Sprzęt laboratoryjny:

zestaw do miareczkowania

Twardość wapniową wody oznacza się metodą kompleksometryczną, miareczkując próbkę wody wersenianem disodowym (EDTA) wobec wskaźnika – mureksydu.

Przebieg realizacji eksperymentu

1. Do próbki badanej wody o objętości 100 cm³ dodać 5 cm³ roztworu NaOH o stężeniu 2 mol/dm³ i szczyptę mureksydu.
2. Niezwłocznie miareczkować 0,01 mol/dm³ roztworem wersenianu disodowego (EDTA), do zmiany barwy roztworu na ciemnofioletową (miareczkowanie wykonać dwukrotnie).

Opracowanie wyników

1. Twardość wapniową wody obliczyć ze wzoru:

$$T_{Ca} = V_{EDTA} \cdot C_{EDTA} \cdot 56,08 [^{\circ}n]$$

gdzie:

V_{EDTA} – objętość EDTA (średnia z co najmniej trzech miareczkowań) [cm^3]

C_{EDTA} – stężenie molowe roztworu EDTA [mol/dm^3]

56,08 – masa milimola CaO [mg].

2. Przeprowadzić dyskusję wyników

8.3.3. Oznaczanie twardości ogólnej

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

bufor amonowy o $pH=10$, czerni eriochromowa, roztwór EDTA o stężeniu $0,01\ mol/dm^3$

Aparatura:

zestaw do miareczkowania

Twardość ogólną wody oznacza się metodą kompleksometryczną, miareczkując próbkę wody wersenianem disodowym (EDTA) wobec wskaźnika – czerni eriochromowej T.

Przebieg realizacji eksperymentu

1. Do kolby stożkowej odmierzyć $100\ cm^3$ badanej wody.
2. Dodać około $2\ cm^3$ buforu amonowego ($pH = 10$) oraz szczyptę czerni eriochromowej.
3. Badaną próbkę wody miareczkować roztworem wersenianu disodowego (EDTA) o stężeniu $0,01\ mol/dm^3$ do zmiany barwy roztworu z fioletowej na niebieską.

Opracowanie wyników

1. Twardość ogólną wody (T_o) obliczyć ze wzoru:

$$T_o = C_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot 56,08 [^{\circ}n]$$

gdzie:

V_{EDTA} – objętość EDTA (średnia co najmniej z trzech miareczkowań) [cm^3]

C_{EDTA} – stężenie molowe EDTA [mol/dm^3]

56,08 – milimol CaO [mg].

2. Przeprowadzić dyskusję wyników

8.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Obliczyć twardość wody ogólnej, wapniowej i węglanowej oraz niewęglanowej.

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego i metodyki badań
- Obliczenia twardości wody
- Dyskusję i wnioski

Pytania kontrolne

1. Twardość wody, rodzaje twardości wody.
2. Związki powodujące twardość wody.
3. Metody usuwania twardości wody.
4. Omówienie sposobu wykonania ćwiczenia.
5. Metodyka oznaczania twardości wapniowej, węglanowej i ogólnej

Wymagania BHP

- W czasie wykonywania ćwiczenia na stole może znajdować się tylko sprzęt laboratoryjny, skrypt oraz zeszyt laboratoryjny.
- Roztwór do analizy należy pobrać pipetą przy użyciu nasadki.
- Przestrzegać ogólnych przepisów stosowanych w laboratorium chemii analitycznej

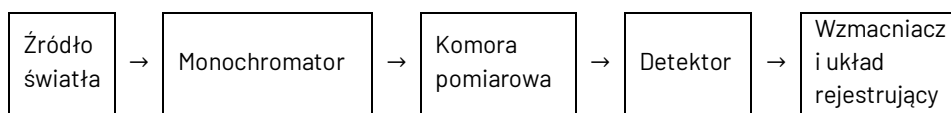
8.5. Literatura

1. Kucharski M., *Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń. Wybrane zagadnienia i ćwiczenia laboratoryjne*, Wyd. PB. Białystok 2013.
2. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kozirowski B., Zerze J., *Fizykochemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
3. Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie*, PWN, Warszawa 1996.

9. OZNACZANIE JONÓW NIKLU METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

9.1. WPROWADZENIE

W ćwiczeniu nr 5 i 6 oznaczano zawartość jonów metodą klasycznego miareczkowania kompleksometrycznego (wskaźnik: czern eriochromowa T lub mureksyd; titrant: EDTA). Punkt końcowy miareczkowania oceniany był wizualnie w momencie zmiany barwy roztworu. Metody wizualne nie są dokładne, dlatego w celu pomiaru barwy roztworu stosuje się spektrofotometrię (rys. 9.1), kolorymetrię lub fotokolorymetrię.



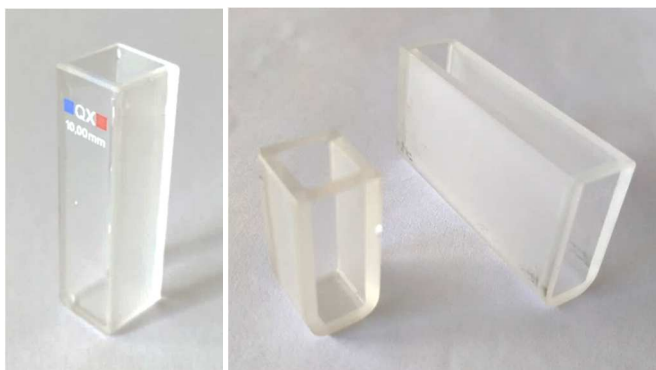
Rys. 9.1. Budowa spektrofotometru

Źródła promieniowania to lampy dające widmo ciągłe o różnym zakresie długości fali:

- lampy wolframowe (420-750 nm) lub rtęciowe (365-750 nm),
- lampy deuterowe emitująca widmo wodoru cząsteczkowego w zakresie 200-350 nm,
- lampy ksenonowe w całym zakresie UV-Vis (200-750 nm).

Monochromatory służą do regulacji długości fali, mającej na celu otrzymanie światła monochromatycznego (o jednakowej długości fali). Monochromatorem może być pryzmat lub siatka dyfrakcyjna i szczelina przepuszczająca promieniowanie o odpowiedniej długości fali.

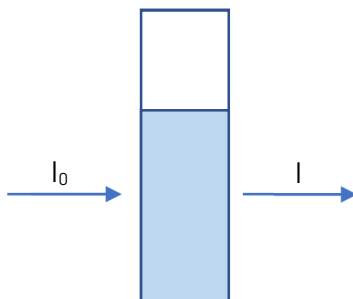
W komorze pomiarowej umieszcza się kuwety z badanym roztworem. Kuwety mogą być wykonane ze szkła, mas plastycznych lub kwarcu (rys. 9.2). Dwie przeciwległe ścianki kuwety są przezroczyste. Przez nie przechodzi promieniowanie. Kuwetę umieszcza się w komorze pomiarowej trzymając ją za ścianki matowe. Najczęściej stosowane są kuwety o grubości warstwy 1, 2 i 5 cm.



Rys. 9.2. Kuwety pomiarowe

Detektor promieniowania zamienia promieniowania świetlne na prąd elektryczny o niewielkim natężeniu. Jako detektory najczęściej stosuje się fotoogniwo lub fotokomórkę.

W trakcie pomiaru SPEKTROFOTOMETR mierzy zmianę natężenia światła padającego i przechodzącego przez badany roztwór, który znajduje się w kuwecie pomiarowej (rys. 9.3). Wyniki pomiaru wyrażane są w jednostkach transmitancji (T) lub absorbancji (A).



Rys. 9.3. Absorpcja światła przez próbkę (promieniowania padające na próbkę I_0 , promieniowanie przechodzącego przez próbkę I)

- **Transmitancja (T)** to stosunek promieniowania przechodzącego przez próbkę I do promieniowania padającego na próbkę I_0 . Transmitancję najczęściej wyraża się w procentach. Przybiera wartości od 0 do 100%.

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

- **Absorbancja (A)** równa się logarytmowi stosunku promieniowania padającego na próbkę I_0 do promieniowania przechodzącego przez próbkę I . Przybiera wartości od 0 do nieskończoności.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$$

Absorbancja jest wprost proporcjonalna do stężenia roztworu C i długości drogi optycznej l , czyli grubości warstwy roztworu, przez którą przechodzi światło, co wyraża się wzorem:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

gdzie:

ε – molowy współczynnik absorpcji, który charakteryzuje intensywność absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez daną substancję przy określonej długości fali [$\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$]. Współczynnik ε jest wielkością stałą, zależną od długości fali światła padającego, natury substancji rozpuszczonej, temperatury i ciśnienia.

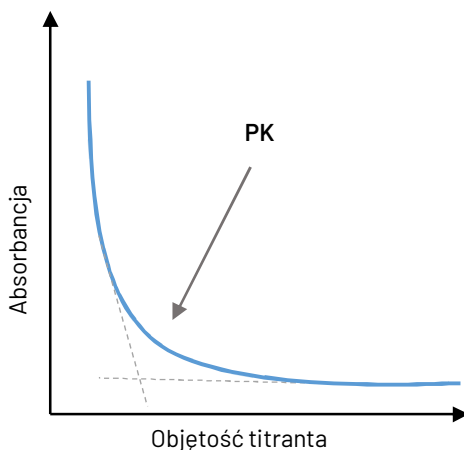
l – długość drogi optycznej (szerokość kuwety) [cm].

C – stężenie molowe substancji [mol/dm^3].

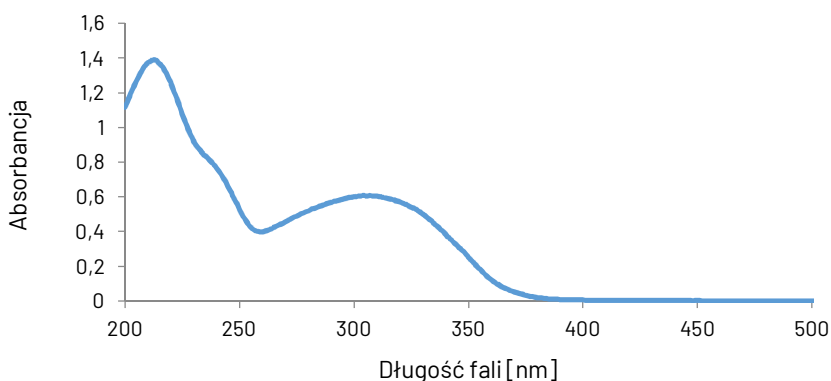
Równanie to wyraża podstawowe prawo spektrofotometrii absorpcyjnej zwane **prawem Lamberta-Beera**.

Miareczkowanie spektrofotometryczne to typ miareczkowania, w którym rejestrowane są zmiany absorbancji badanego roztworu w wyniku dodawania kolejnych porcji titranta. Punkt końcowy (PK) miareczkowania spektrofotometrycznego wyznacza się na podstawie wykresu zależności absorbancji od objętości dodawanego titranta $A = f(V)$ (rys. 9.4). W trakcie pomiaru przynajmniej jedna substancja: miareczkowana (próbka), miareczkująca (titrant) lub produkt reakcji muszą pochłaniać promieniowanie przy wybranej **analitycznej długości fali**.

Analityczna długość fali to długość fali odpowiadająca maksimum absorbancji (tzn. że przy tej długości fali badany roztwór najsilniej absorbuje promieniowanie padające). Przykładowe widmo UV-Vis dla pewnego związku organicznego przedstawia rysunek 9.5. Na widmie widoczne są dwa maksima absorpcji, przy ok. 213 i 307 nm, które mogą stanowić analityczną długość fali.

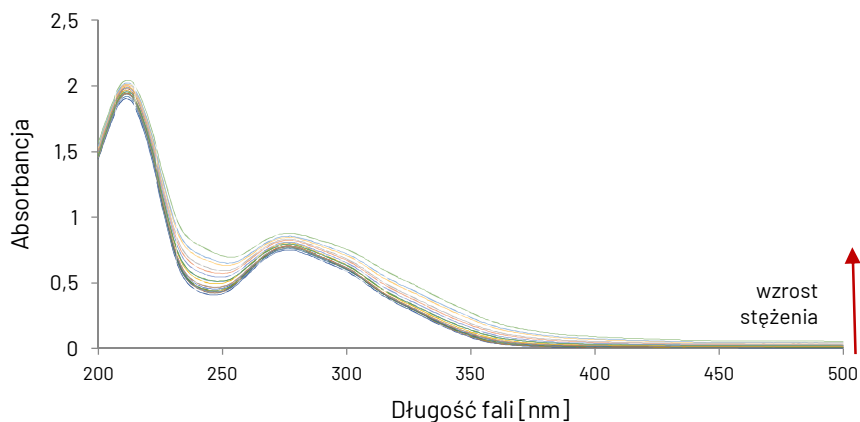


Rys. 9.4. Przykład krzywej spektrofotometrycznego miareczkowego



Rys. 9.5. Widmo UV-VIS kwasu taninowego ($C=10^{-5}$ mol/dm³) zarejestrowane w zakresie 200-500 nm

Widma zarejestrowane dla tego samego związku, ale o wzrastających stężeniach posiadają maksima absorpcji przy tych samych długościach fali, ale różnią się one intensywnością (wysokością) czyli absorbancją (rys. 9.6). Należy pamiętać, że absorbancja ściśle zależy od stężenia (produktu reakcji, titranta lub składnika próbki). Dlatego podczas miareczkowania spektrofotometrycznego nie rejestruje się widm dla szerokiego zakresu spektralnego, tylko wykonuje się pomiar absorbancji dla jednej wybranej analitycznej długości fali.



Rys. 9.6. Widma UV-VIS kwasu taninowego ($C = 7 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) zarejestrowane w zakresie 200-500 nm

9.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

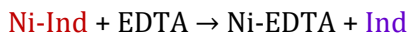
Celem ćwiczenia jest oznaczenie jonów niklu w próbce wody metodą miareczkowania spektrofotometrycznego.



Rys. 9.7. Próbką zawierająca jony Ni^{2+} oraz wskaźnik (mureksyd) o kolorze czerwonym oraz ta sama próbka po dodaniu titranta (EDTA)

Podczas miareczkowania próby roztworem EDTA jony Ni^{2+} wypierane są z połączeń Ni^{2+} -wskaźnik (Ni-Ind) i przechodzą w znacznie trwalsze

połączenia kompleksowe z EDTA (Ni-EDTA). Podczas miareczkowania wskaźnikiem jest mureksyd (rys. 9.7).



9.3. METODYKA BADAŃ

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

0,001 mol/dm³ EDTA, 0,02% wodny roztwór mureksydu (rys. 9.8)

Sprzęt laboratoryjny:

spektrofotometr HACH 4000 U lub NANOCOLOR VIS z przystawką do pomiaru w probówkach, kolba miarowa poj. 50 cm³, probówki szklane poj. 12 cm³, pipeta miarowa poj. 5 cm³, mikropipeta poj. 200 μl



Rys. 9.8. Zestaw sprzętu i odczynników niezbędny do wykonania eksperymentu

Przebieg realizacji eksperymentu

a) Przygotować roztwór EDTA o stężeniu 0,001 mol/dm³

Roztwór EDTA o stężeniu 0,001 mol/dm³ należy przygotować przez rozcieńczenie roztworu EDTA o stężeniu 0,01 mol/dm³ (przygotowanego i zmianowanego w ćwiczeniu nr 5).

b) Oznaczyć zawartość jonów Ni^{2+} metodą miareczkowania spektrofotometrycznego. W tym celu należy:

- uruchomić spektrofotometr wg instrukcji obsługi aparatu. Nastawić na pomiar ABSORBANCJI i wybrać analityczną długość fali 450 nm (jest to długość fali, przy której próbka wykazuje maksimum absorpcji).
- Otrzymaną do analizy próbkę Ni^{2+} w kolbie miarowej poj. 50 cm³ rozcieńczyć do kreski wodą destylowaną. Z tak przygotowanego roztworu pobrać 5 cm³ próbki i przenieść do probówki (kuwety pomiarowej) i umieścić probówkę w komorze pomiarowej. Wyzerować aparat (wciskając BLANC).
- Wyjąć probówkę ze spektrofotometru dodać kilka kropli roztworu mureksydu, wymieszać na mieszadłe VORTEX (dodać tyle mureksydu, aby absorbancja nie przekraczała wartości 0,8) i miareczkować roztwór roztworem EDTA, dodając porcje po 200 µl titranta. Po każdym dodatku titranta roztwór wymieszać na mieszadle typu VORTEX. Po wymieszaniu probówkę wstawić do spektrofotometru i odczytać absorbancję roztworu. Wyniki zapisać w tabeli.
- Miareczkowanie prowadzić tak długo, aż pięć kolejnych odczytów będzie zbliżonych.

Oznaczenie wykonuje indywidualnie każdy student dla 5 cm³ próbki pobranej z roztworu badanego.



Rys. 9.9. Kolejne czynności podczas wykonania ćwiczenia (od lewej: umieszczenie próbki w komorze pomiarowej; mieszanie roztworu na mieszadle typu VORTEX; odczyt absorbancji próbki)

9.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

1. Wyniki przedstawić w tabeli.

VEDTA [μ l]	Absorbancja przy $\lambda = 450\text{nm}$
0	
200	
400	
600	
800	
1000	
.....	

2. Na **papierze milimetrowym** wykreślić dla każdego oznaczenia krzywą miareczkowania przedstawiającą zależność $A = f(V_{\text{EDTA}})$. Pod rysunkiem (na papierze milimetrowym!) proszę napisać tytuł wykresu oraz swoje imię i nazwisko.
3. Wyznaczyć graficznie na krzywych miareczkowania punkt końcowy miareczkowania. W celu wyznaczenia punktu końcowego miareczkowania należy wykreślić dwie styczne do wykresu (jak na rys. 9.4). Punkt przecięcia stycznych wyznacza na osi x objętość EDTA zużytą na zmia-reczkowanie próby (tę objętość wykorzystujemy do liczenia masy niklu(II) w próbce). Obliczyć średnią objętość EDTA zużytą na zmia-reczkowanie próby zawierającej jony Ni^{2+} .
4. Obliczyć zawartość jonów Ni^{2+} w próbce miareczkowanej (w 5 cm^3) ze wzoru poniżej i następnie przeliczyć na objętość wyjściowej próbki, tj. 50 cm^3 .

$$m_{\text{Ni}^{2+}} = C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{Ni}} [\text{g}]$$

gdzie:

C_{EDTA} – stężenie mianowanego EDTA [mol/dm^3]

V_{EDTA} – średnia objętość EDTA wyznaczona na podstawie minimum dwóch krzywych miareczkowania [dm^3]

M_{Ni} – masa molowa niklu ($58,7\text{ g/mol}$)

Odnieść się do norm określających parametry oceny jakości wody do picia (dopuszczalna ilość Ni : $20\text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$).

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego
- Równania zachodzącej reakcji
- Wyniki, wykresy na papierze milimetrowym, obliczenia zawartości niklu(II) w próbce

Pytania kontrolne

1. Omówić przebieg ćwiczenia.
2. Omówić budowę spektrofotometru.
3. Wyjaśnić pojęcia absorancja i transmitancja.
4. Na czym polega miareczkowanie spektrofotometryczne?
5. Omówić sposób wyznaczania punktu końcowego miareczkowania na podstawie krzywych miareczkowania.

Wymagania BHP

- W czasie wykonywania ćwiczenia na stole może znajdować się tylko sprzęt laboratoryjny, skrypt oraz zeszyt laboratoryjny.
- Roztwór do analizy należy pobrać pipetą przy użyciu nasadki.

9.5. Literatura

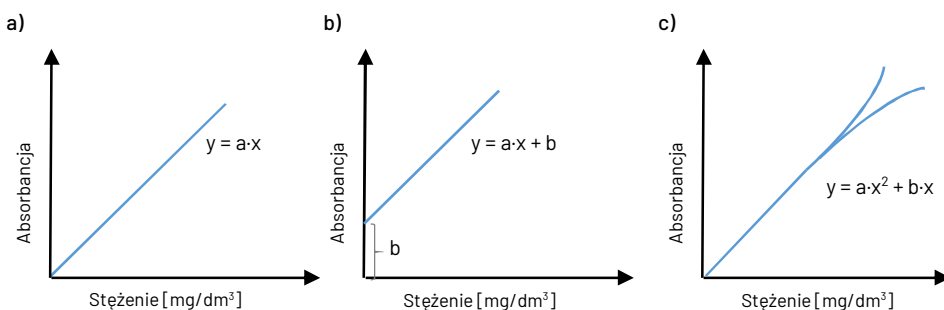
1. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT, Warszawa 2005.
2. Szmał Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami chemii instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1997.
3. Świsłocka R., Więckowska E., Bryłka J., Lewandowski W., *Zadania rachunkowe oraz przykładowe pytania kolokwialne i egzaminacyjne*, Politechnika Białostocka, Białystok 2004.
4. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, wydanie siódme poprawione, PWN, Warszawa 2011.
5. <http://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20170002294/O/D20172294.pdf>

10. OZNACZANIE JONÓW ŻELAZA(III) METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

10.1. WPROWADZENIE

Ilościowe oznaczenia spektrofotometryczne

Metoda krzywej wzorcowej (tzw. krzywej kalibracyjnej) jest najczęściej wykorzystywaną metodą w ilościowych oznaczeniach spektrofotometrycznych. Krzywa wzorcowa to wykres zależności absorbancji roztworu substancji wzorcowej od jej stężenia (rys. 10.1). Po zmierzeniu absorbancji próbki o nieznanym stężeniu oznaczanego składnika, możemy na podstawie równania krzywej policzyć jego stężenie.



Rys. 10.1. Rodzaje krzywych wzorcowych dla układów jednoskładnikowych

a) układ spełniający prawo Lamberta-Beera; **b)** układ spełniający prawo Lamberta-Beera zawierający oprócz składnika oznaczanego inne substancje absorbujące (podłoże, tło); jeśli absorbancja podłoża nie zależy od składnika oznaczanego, to eliminuje się jego wpływ przez odjęcie ustalonej wartości a_0 albo wprowadza się jako odnośnik ślepą próbę; **c)** układ niespełniający prawa Lamberta-Beera

Celem wykreślenia krzywej wzorcowej przygotowuje się 5-6 roztworów wzorcowych (lub więcej) o znanych stężeniach oznaczanego związku tak dobranych, aby:

- obejmowały swym zakresem stężenia oznaczanych związków w badanych próbkach,

- maksymalna absorbcja roztworu wzorcowego o najwyzszym stężeniu nie przekraczała 1.

Ponieważ rodzaj aparatu, temperatura, partia odczynników lub inne czynniki mogą wpływać na równanie krzywej wzorcowej dlatego należy przed każdym doświadczeniem sporządzać nową krzywą wzorcową albo korzystać z jednej krzywej wyznaczonej na podstawie kilku serii pomiarów.

Prostoliniowy przebieg zależności absorbcji od stężenia związku chemicznego świadczy o spełnieniu przez dany układ **prawa Lamberta-Beera**, które mówi, że natężenie promieniowania zaabsorbowanego zależy od stężenia roztworu i od grubości warstwy absorbującej:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

gdzie:

A – absorbcja,

I_0 – natężenie wiązki promieniowania padającej na próbkę,

I_t – natężenie wiązki promieniowania przechodzącej przez badaną próbkę,

C – stężenie roztworu [mol/dm³],

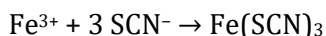
l – grubość warstwy [cm],

ε – molowy współczynnik absorpcji [dm³/(mol·cm)], gdy stężenie roztworu jest wyrażone w mol/dm³, a grubość warstwy jest wyrażona w cm.

10.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Celem ćwiczenia jest określenie zawartości jonów Fe³⁺ metodą spektrofotometryczną.

W trakcie doświadczenia jony Fe³⁺ przeprowadza się w krwistoczerwony rodanek (tiocyjanian) żelaza:



Reakcję przeprowadza się w środowisku słabo kwaśnym. W tych warunkach oprócz rodanku żelaza w reakcji tej tworzą się kompleksy Fe³⁺ o różnym składzie: od [Fe(SCN)]²⁺ do [Fe(SCN)₆]³⁻, również czerwone. Do oznaczenia zastosujemy metodę krzywej wzorcowej.

10.3. METODYKA BADAŃ

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

roztwór podstawowy soli Fe^{3+} o stężeniu $0,1 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{cm}^3$, $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, 20% KSCN (rodanek potasu)

Sprzęt laboratoryjny:

spektrofotometr VIS i kuwety szklane, kolby miarowe o poj. 50 cm^3 , pipety automatyczne poj. $1000 \mu\text{l}$, $5000 \mu\text{l}$

Przebieg realizacji eksperymentu

a) Przygotowanie roztworów wzorcowych

- Przygotować 7 kolbek miarowych o pojemności 50 cm^3 , ponumerowanych od 0 do 6. W kolbkach od 1 do 6 przygotujemy roztwory wzorcowe o określonych stężeniach Fe^{3+} celem wyznaczenia krzywej wzorcowej. Roztwór w kolbce 0 będzie miał stężenie Fe^{3+} równe 0 (jest to pełnoprawny punkt krzywej wzorcowej); roztwór ten zastosujemy jako tzw. próbę ślepą (roztwór porównawczy).
- Do kolbek 1-6 odmierzyć pipetami automatycznymi kolejno 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5 i 2 cm^3 roztworu podstawowego Fe^{3+} . Ponieważ roztwór podstawowy zawiera $0,10 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{cm}^3$, to po rozcieńczeniu odmierzonych objętości do 50 cm^3 otrzymamy następujące stężenia Fe^{3+} : 0,03; 0,06; 0,09; 0,12; 0,15 i $0,20 \text{ [mg/} 50 \text{ cm}^3]$.
- Do wszystkich kolbek 0–7 dodać pipetami automatycznymi po 2 cm^3 0,1-molowego HCl i po 1 cm^3 20% KSCN. **Uważać**, by pipetując nie przenosić roztworów z kolbki do kolbki (nawet bardzo małych ilości), zwłaszcza do kolbki 0, która ma nie zawierać Fe^{3+} (nie może przyjąć koloru różowego). Kolby dopełnić wodą destylowaną do kreski. Kolby zatkać korkami i roztwory dokładnie wymieszać.

b) Pomiar widma absorpcyjnego dla kompleksu Fe-SCN i wyznaczenie λ_{max}

- Dla roztworu nr 3 wykreślić widmo spektrofotometryczne VIS, tzn. zmierzyć absorbancję w zakresie długości fal λ od 400 do 600 nm stosując jako odnośnik roztwór ślepej próby.
- Z otrzymanej zależności A w funkcji λ odczytać λ_{max} , tj. długość fali, przy której występuje maksimum absorbancji dla kompleksów Fe-SCN.

c) Wyznaczenie krzywej wzorcowej

Zmierzyć absorbancję roztworów wzorcowych 1-6 dla długości fali $\lambda_{\max}$ wobec „próby ślepej” (roztwór 0). Wyniki zanotować w tabeli:

Nr próby:	0	1	2	3	4	5	6
stężenie Fe^{3+} w próbce [$\text{mg}/50 \text{ cm}^3$]	0,00	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15	0,20
Absorbancja przy $\lambda_{\max}$							

d) Przygotowanie próbek i pomiar absorbancji dla próby Fe^{3+} otrzymanej do analizy

1. W kolbkach oznaczonych 1×, 2×, 3× należy przygotować trzy identyczne próbki z roztworu do analizy zawartości jonów Fe^{3+} otrzymanym do oznaczenia zawartości żelaza. W tym celu należy do każdej z ww. kolbek odmierzyć jednakową objętość (podaną przez prowadzącego), następnie do każdej dodać pipetami automatycznymi po 2 cm^3 0,1-molowego HCl i po 1 cm^3 20% KSCN, uzupełnić wodą destylowaną do kreski.
2. Zmierzyć absorbancję próbek przy długości fali $\lambda_{\max}$, stosując jako odnośnik „ślepa próbę” analogicznie jak w przypadku roztworów wzorcowych.

UWAGA: Kompleks żelazo-tiocyanian jest nietrwały, dlatego należy dodawać tiocyanian do wszystkich próbek (zarówno wzorcowych jak i analizowanych) bezpośrednio przed pomiarem absorbancji.

10.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

1. W tabeli przedstawić wyniki pomiarów do wyznaczenia krzywej wzorcowej.
2. Wykreślić zależność $A = f(C)$ dla roztworów wzorcowych oraz wyznaczyć równanie krzywej wzorcowej (w Excelu).
3. Z otrzymanego równania krzywej wzorcowej obliczyć zawartość jonów Fe^{3+} w trzech próbkach 1×, 2×, 3×. Wynik uśrednić.
4. Obliczyć jaka jest zawartość Fe^{3+} w roztworze otrzymanym do analizy (w kolbie) w [mg/cm^3] i odnieść się do norm określających parametry oceny jakości wody do picia (dopuszczalna ilość Fe: $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$).

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego
- Równania zachodzących reakcji
- Obliczenia i wnioski

Pytania kontrolne

1. Budowa spektrofotometru.
2. Wyjaśnić pojęcia absorbancja i transmitancja.
3. Wyjaśnić co to krzywa wzorcowa i do czego służy.
4. Omówić prawo Lamberta-Beera.
5. Co to analityczna długość fali?
6. Omówić przebieg doświadczenia.

Wymagania BHP

- W czasie wykonywania ćwiczenia na stole może znajdować się tylko sprzęt laboratoryjny, skrypt oraz zeszyt laboratoryjny.
- Roztwór do analizy należy pobrać pipetą przy użyciu nasadki.
- Postępowanie z odpadami: wszystkie odpady wylać do pojemników na odpady.

10.5. Literatura

1. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT, Warszawa 2005.
2. Szmal Z.S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami chemii instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1997.
3. Minczewski J., Marczenko Z.: *Chemia analityczna, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, PWN, wydanie siódme poprawione, Warszawa 2011.
4. <http://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20170002294/O/D20172294.pdf>.

11. OZNACZANIE AZOTANÓW(III) I AZOTANÓW(V) METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

11.1. WPROWADZENIE

Azot zawarty w wodzie może występować w postaci różnych związków chemicznych. Główne formy azotu, które poddaje się oznaczaniu, to azot amonowy, azotanowy(V) i azotanowy(III) określany dawniej jako azot azotynowy. W Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. „w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” (Dz. U. z 2017 r. poz. 318, 1566 i 2180) podano dopuszczalne wartości związków azotu w wodzie przeznaczonej do spożycia (tabela 11.1):

Tabela 11.1. Dopuszczalne wartości związków azotu w wodzie przeznaczonej do spożycia

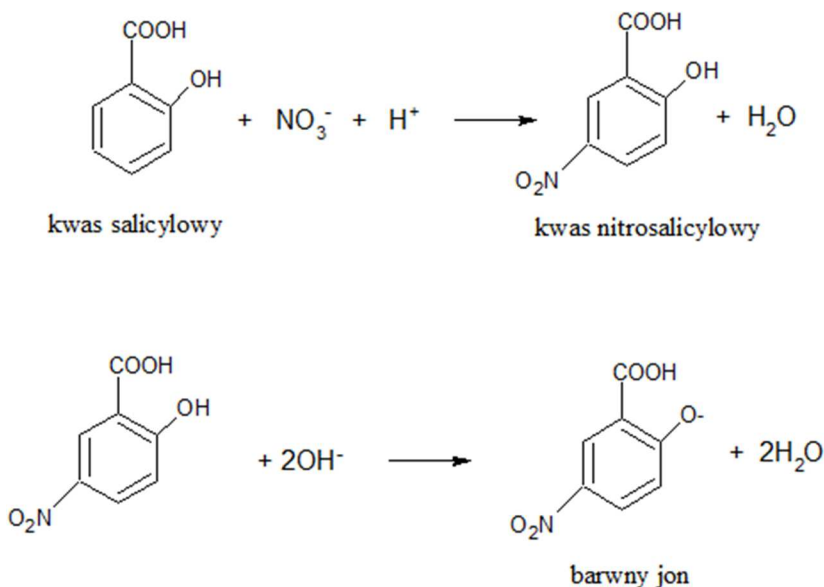
Azot amonowy	0,5 mg/dm ³
Azotany(III)	0,5 mg/dm ³
Azotany(V)	50 mg/dm ³

Azotany(V)

Azotany w wodach pochodzą głównie ze źródeł antropogenicznych. Do wód dostają się ze ściekami przemysłowymi i miejskimi, oraz w dużej mierze jako spływy powierzchniowe z pól nawożonych nawozami azotowymi. Dużą zawartość azotanów(V) odnotowuje się w oczyszczonych biologicznie ściekach oraz w wodach uzdatnianych w stacjach uzdatniania (przy czym zawartość musi mieścić się w dopuszczalnych stężeniach). Azotany(V) niekorzystnie wpływają na wody powierzchniowe (jeziora) powodując ich eutrofizację (zakwit wód).

Oznaczanie azotanów(V)

Azotany(V) w wodzie oznacza się według normy PN-82/C-04576/08. Pomiar polega na spektrofotometrycznym oznaczeniu produktu reakcji azotanów(V) z salicylanem sodu w środowisku stężonego kwasu siarkowego(VI). W wyniku reakcji otrzymuje się kwas nitrosalicylowy, którego zdysocjowana postać (po zalkalizowaniu środowiska) przyjmuje żółte intensywne zabarwienie. Stężenie azotanów(V) oznacza się spektrofotometrycznie przy długości fali 410 nm. Zachodzące reakcje kwasu salicylowego z azotanami(V) przedstawione zostały na rysunku 11.1.



Rys. 11.1. Schemat reakcji wykorzystywanej przy oznaczaniu azotanów(V) w wodzie

Azotany(III)

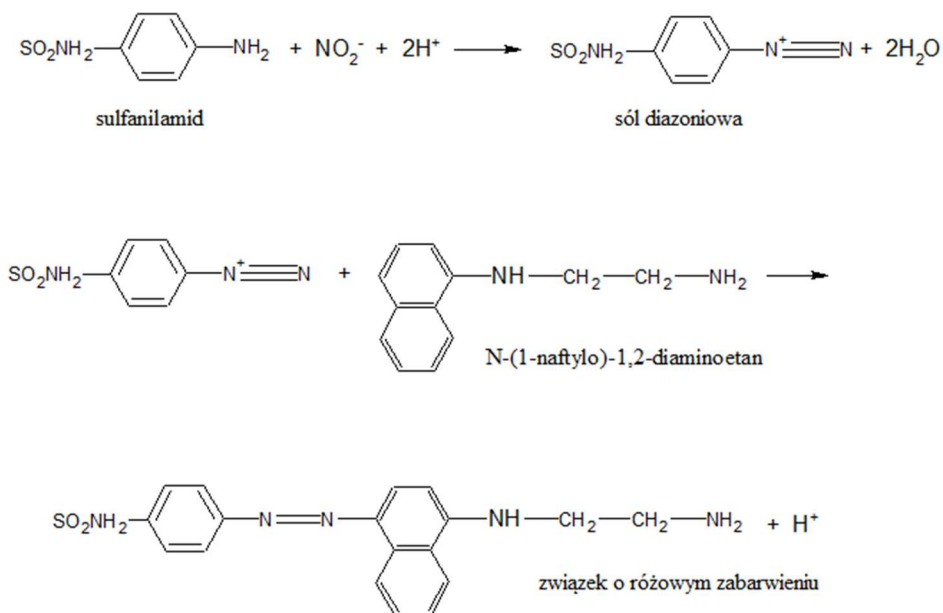
Azotany(III), dawniej nazywane jako azotyny (pojęcie to funkcjonuje jeszcze do dziś w literaturze) nie chemicznej w środowisku wodnym powstają z utleniania amoniaku lub redukcji azotanów(V). Obecność tej formy azotu w wodzie świadczy o zachodzących procesach utleniania i redukcji, które zazwyczaj towarzyszą obecności różnych zanieczyszczeń.

Gdy w wodzie obecne są jony amonowe i nie obserwuje się zawartości azotanów(III) stwierdza się, że zanieczyszczenie nastąpiło w nieodległym czasie. Natomiast gdy obie formy azotu występują razem, może to oznaczać, że zanieczyszczenie wody nastąpiło jakiś czas temu i zaszły procesy

utlenienia jonów amonowych do azotanów(III). Po dość długim czasie od wystąpienia źródła zanieczyszczenia wód związkami azotowymi, możemy zaobserwować brak obecności jonów amonowych i azotanowych(III) i jedyną formą występującego azotu będą azotany(V). Może to też oznaczać, że źródłem zanieczyszczenia wody są spływy powierzchniowe z nawożonych pól.

Oznaczanie azotanów(III)

Stężenie azotanów(III) w wodzie oznacza się spektrofotometrycznie po reakcji z sulfanilamidem i naftyloaminą (PN-73/C-04576/06) lub chlorowodorkiem N-(1-naftylo-1,2-diaminoetanu). W reakcji z sulfanilamidem w obecności kwasu fosforowego(V) azotany(III) tworzą sól diazoniową, która następnie w reakcji chlorowodorkiem N-(1-naftylo-1,2-diaminoetanu) tworzy różowy barwnik azowy. Związek ten oznaczany jest spektrofotometrycznie przy długości fali 540 nm. Zachodzące reakcje kwasu salicylowego z azotanami(III) przedstawione zostały na rysunku 11.2.



Rys. 11.2. Schemat reakcji wykorzystywanej przy oznaczaniu azotanów(III) w wodzie

11.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Celem ćwiczenia jest oznaczenie stężenia azotanów(III) i azotanów(V) w wodzie metodą spektrofotometryczną. Metoda polega na badaniu absorbancji barwnych kompleksów utworzonych w reakcji dodawanych odczynników z oznaczanymi azotanami przy użyciu spektrofotometru UV-Vis. Stężenia azotanów wyznacza się w oparciu o porównanie z przygotowaną krzywą wzorcową.

11.3. METODYKA BADAŃ

11.3.1. OZNACZANIE AZOTANÓW(V)

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

roztwór NaOH o stężeniu 0,5% roztwór salicylanu sodu o stężeniu 0,5%, stężony kwas siarkowy, alkaliczny roztwór winianu sodu i potasu o stężeniu 1,0 mol/dm³, azotan(V) potasu cz.d.a.

Sprzęt laboratoryjny:

Spektrofotometr UV-Vis, łaźnia wodna, waga analityczna

Przebieg realizacji eksperymentu

1. Przygotowanie roboczego roztworu wzorcowego azotanów(V)

- Odważyć 0,8155 g wysuszonego do stałej masy (w 105°C) azotanu(V) potasu KNO₃, rozpuścić w wodzie destylowanej i uzupełnić w kolbie miarowej do 1 dm³ wodą destylowaną. Tak przygotowany roztwór podstawowy zawiera 0,5 mg azotanów(V) w 1 cm³.
- Do parownicy odmierzyć 10 cm³ podstawowego roztworu KNO₃, dodać 2-3 krople 0,5% roztworu NaOH i następnie dodać 20 cm³ roztworu 0,5% salicylanu sodu. Zawartość parownicy odparować do sucha na łaźni wodnej.
- Do odparowanej zawartości parownicy dodać 1 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI).
- Po 10 minutach dodać 30 cm³ wody destylowanej i pozostawić na łaźni wodnej do rozpuszczenia osadu.
- Całość przenieść ilościowo do kolby 100 cm³ i uzupełnić wodą destylowaną.

Tak przygotowany roztwór zawiera 0,05 mg azotanów(V) w 1 cm³.

2. Wykonanie krzywej wzorcowej azotanów(V)

- Do 7 kolbek miarowych (o objętościach 50 cm³) dodawać kolejno 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 i 5,0 cm³ roztworu wzorcowego KNO₃.
- Do każdej kolbki dodać po 7 cm³ alkalicznego roztworu winianu sodu i potasu i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Kolejne roztwory wzorcowe zawierają następujące ilości azotanów(V): 0,0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,10; 0,15; i 0,25 mg w 50 cm³.
- Zmierzyć absorbancję przy długości fali 410 nm jako odnośnik stosując przygotowany pierwszy wzorzec.
- Wykreślić krzywą wzorcową, wyznaczając na osi x zawartość azotanów(V) w mg, a na osi y wartości absorbancji.

3. Analiza badanej próbki

- Do parownicy pobrać 10 cm³ badanej wody, dodać 2-3 krople 0,5% roztworu NaOH i następnie dodać 20 cm³ roztworu 0,5% salicylanu sodu. Zawartość parownicy odparować do sucha na łaźni wodnej.
- Do odparowanej zawartości parownicy dodać 1 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI).
- Po 10 minutach dodać 20 cm³ wody destylowanej i 7 cm³ alkalicznego roztworu winianu sodu i potasu.
- Całość przenieść ilościowo do kolby 50 cm³ i uzupełnić wodą destylowaną.
- Zmierzyć absorbancję przy długości fali 410 nm stosując jako odnośnik pierwszy roztwór wzorcowy.

Opracowanie wyników

- Wykreślić krzywą wzorcową, wyznaczając na osi x zawartość azotanów(V) w mg, a na osi y wartości absorbancji.
- Odczytać zawartość azotanów w badanej próbce z krzywej wzorcowej i obliczyć według wzoru:

$$x = \frac{m \cdot 1000}{V} \text{ mg NO}_3^- / \text{dm}^3$$

gdzie:

- m – zawartość azotanów odczytana z krzywej wzorcowej,
 V – objętość próbki wody użytej do badania

- Przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników, odnieść się do norm zawartości azotanów w wodzie pitnej.

11.3.2. OZNACZANIE AZOTANÓW(III)

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

azotan(III) sodu cz.d.a, mianowany roztwór KMnO_4 o stężeniu $0,002 \text{ mol/dm}^3$, kwas siarkowy(VI) 1:3, roztwór jodku potasu KI o stężeniu 10%, tiosiarczan sodu o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$, roztwór skrobi, odczynnik barwiący (sulfanilamid, kwas fosforowy(V), dichlorowodorek N-(1-naftylo)-1,2-diaminoetan)

Sprzęt laboratoryjny:

Spektrofotometr UV-Vis, łaźnia wodna, zestaw do miareczkowania, waga analityczna

Przebieg realizacji eksperymentu

1. Przygotowanie podstawowego roztworu wzorcowego azotanu(III) sodu

- Odważyć $0,7499 \text{ g}$ azotanu(III) sodu NaNO_2 , rozpuścić w wodzie destylowanej (wolnej od azotanów(III)) i uzupełnić w kolbie miarowej do 1 dm^3 wodą destylowaną. Tak przygotowany roztwór podstawowy zawiera około $0,5 \text{ mg}$ azotanów(III) w 1 cm^3 .
- W tak przygotowanym roztworze należy dokładnie oznaczyć stężenie azotanów(III). Do kolby stożkowej ze szlifowanym korkiem odmierzyć 20 cm^3 mianowanego roztworu KMnO_4 o stężeniu $0,002 \text{ mol/dm}^3$, dodać następnie 5 cm^3 podstawowego roztworu wzorcowego NaNO_2 i dodać 5 cm^3 kwasu siarkowego(VI) 1:3. Kolbę zamieszać i postawić na 15 minut. Następnie dodać 10 cm^3 roztworu jodku potasu KI o stężeniu 10%.
- Po 5 minutach roztwór zmiareczkować tiosiarczanem sodu o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ wobec skrobi.

Stężenie roztworu wzorcowego podstawowego w mg azotanów(III) na 1 cm^3 obliczyć według wzoru:

$$x = \frac{(20-V) \cdot 0,23}{5} \text{ mg NO}_2^- / \text{cm}^3$$

2. Przygotowanie krzywej wzorcowej

- Podstawowy roztwór wzorcowy o stężeniu około $0,5 \text{ mg}$ azotanów w 1 cm^3 rozcieńczyć do otrzymania roboczego roztworu wzorcowego o stężeniu około $0,005 \text{ mg}$ azotanów(III) w 1 cm^3 .
- Do 6 kolbek miarowych (50 cm^3) dodać kolejno 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 i $2,0 \text{ cm}^3$ roboczego roztworu wzorcowego. Obliczyć dokładne stę-

żenia roztworów wzorcowych w oparciu o stężenie podstawowego roztworu roboczego wyznaczone w punkcie 1.

- c) Kolbki dopełnić wodą destylowaną do kreski.
- d) Do każdej kolbki dodać 1 cm³ odczynnika barwiącego (sulfanilamid, kwas fosforowy(V), dichlorowodorek N-(1-naftylo)-1,2-diaminoetan) i wymieszać.
- e) Po 20 minutach zmierzyć absorbcję roztworów przy długości fali 540 nm stosując jako odnośnik próbkę przygotowaną jako pierwszy wzorzec.
- f) Wykreślić krzywą wzorcową, wyznaczając na osi x zawartość azotanów(III) w mg, a na osi y wartości absorbcji.

3. Analiza badanej próbki wody

- a) Kolbkę o objętości 50 cm³ napełnić wodą destylowaną do kreski.
- b) Dodać 1 cm³ odczynnika barwiącego (sulfanilamid, kwas fosforowy(V), dichlorowodorek N-(1-naftylo)-1,2-diaminoetan) i wymieszać.
- c) Po 20 minutach zmierzyć absorbcję roztworów przy długości fali 540 nm stosując jako odnośnik próbkę przygotowaną jako pierwszy wzorzec.

Opracowanie wyników

1. Wykreślić krzywą wzorcową, wyznaczając na osi x zawartość azotanów(III) w mg, a na osi y wartości absorbcji.
2. Odczytać zawartość azotanów(III) w badanej próbce z krzywej wzorcowej i obliczyć według wzoru:

$$x = \frac{m \cdot 1000}{V} \text{ mg NO}_2^- / \text{dm}^3$$

gdzie:

- m – zawartość azotanów odczytana z krzywej wzorcowej,
 V – objętość próbki wody użytej do badania

3. Przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników, odnieść się do norm zawartości azotanów w wodzie pitnej.

11.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Obliczyć zawartość azotanów(V) i (III) na podstawie odczytania z krzywych wzorcowych.

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego i metodyki badań
- Rysunki krzywych wzorcowych
- Obliczenia zawartości azotanów(V) i azotanów(III)
- Dyskusję i wnioski

Pytania kontrolne

1. Formy azotu występujące w wodzie
2. Źródła azotanów(V) i (III) w wodach
3. Omówienie sposobu wykonania ćwiczenia.
4. Zasada oznaczania azotanów(V) i (III)

Wymagania BHP

- W czasie wykonywania ćwiczenia na stole może znajdować się tylko sprzęt laboratoryjny, skrypt oraz zeszyt laboratoryjny.
- Roztwór do analizy należy pobrać pipetą przy użyciu nasadki.
- Przed uruchomieniem łaźni wodnej sprawdzić sprawność przewodów elektrycznych.
- Uruchamiać spektrofotometr i łaźnię wodną zgodnie z instrukcją dołączoną do aparatury.
- Nie nachylać się nad parującą łaźnią wodną.
- Ogrzewanie na łaźni wodnej prowadzić pod wyciągiem.
- H_2SO_4 stęż – Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Zapewnić skuteczną wymianę powietrza (wentylacja). Postępować zgodnie z zasadami dobrej praktyki przemysłowej oraz ogólnymi zasadami bezpieczeństwa i higieny pracy z substancjami chemicznymi. Podczas stosowania nie jeść, nie pić, unikać kontaktu z substancją; unikać wdychania par, stosować środki ochrony indywidualnej; pracować w dobrze wentylowanych pomieszczeniach. Rozcieńczać dodając powoli kwas do wody i starannie wymieszać. Substancja higroskopijna – unikać kontaktu z wodą!

11.5. Literatura

1. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT, Warszawa 2005.
2. Szmal Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami chemii instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1997.
3. Kucharski M., *Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń. Wybrane zagadnienia i ćwiczenia laboratoryjne*, Wyd. PB, Białystok 2013.
4. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerze J., *Fizykochemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
5. Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie*, PWN, Warszawa 2010.
6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi Dz. U. z 2017 r. poz. 2294.

12. OZNACZANIE STĘŻENIA JONÓW FLUORKOWYCH W WODZIE METODĄ POTENCJOMETRYCZNĄ

12.1. WPROWADZENIE

Fluor jest pierwiastkiem, niezbędnym dla prawidłowego funkcjonowania organizmu. Jednak jego nadmiar (powyżej 2,5 mg F⁻ na dobę) jest niebezpieczny dla zdrowia. Fluor jako jedyny ze wszystkich mikroelementów posiada najmniejszą rozpiętość między dawką niezbędną dla ludzkiego organizmu a dawką, powyżej której występują objawy szkodliwego działania. Związki fluoru przedostają się do środowiska ze źródeł naturalnych oraz antropogenicznych. Stężenie fluorków w wodach jest ważnym parametrem decydującym o ich jakości. Zawartość jonów fluorkowych w wodach naturalnych waha się od ilości śladowych do kilku miligramów na dm³ w zależności od tego przez jakie złoża mineralne przepływają. Źródłem fluorków w wodach może być również przemysł nawozowy, chemiczny, hutnictwo aluminium, ale również rolnictwo. Największe dopuszczalne stężenie anionów fluorkowych w wodzie pitnej (1,5 mg/dm³) zostało ściśle określone w rozporządzeniu Ministra Zdrowia.

Do powszechnie znanych i stosowanych metod oznaczania fluorków należą:

1. metoda z odczynnikami alizarynowo-cyrkonowym (wizualna),
2. metoda spektrofotometryczna,
3. chromatografia jonowa,
4. metoda potencjometryczna z zastosowaniem elektrody jonoselektywnej.

Metody potencjometryczne polegają na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa (SEM) zbudowanego z elektrody wskaźnikowej (E_w) i elektrody odniesienia (E_o), które są zanurzone w tym samym badanym roztworze. Elektrody dobrane są w ten sposób, że potencjał elektrody wskaźnikowej zależy od stężenia (aktywności) określonego składnika w badanej próbce, natomiast potencjał elektrody porównawczej jest stały w warunkach

kach pomiaru. Zmiany SEM ogniwa zawierającego elektrodę jonoselektywną (elektroda wskaźnikowa) można więc przypisać zmianom potencjału tej elektrody. Zależność tego potencjału (E) od stężenia jonów jest określona równaniem Nikolskiego:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln(a_i + \sum_{j=1}^n K_{ij} \cdot a_j^{n/z}) \quad (12.1)$$

gdzie:

- E – potencjał elektrody
- E^o – potencjał standardowy elektrody – wartość stała;
- R – stała gazowa;
- F – liczba Faradaya;
- T – temperatura bezwzględna [K];
- n, z – odpowiednio: ładunek jonu oznaczanego i , ładunek jonu przeszkadzającego j ;
- K_{ij} – współczynnik selektywności elektrody czulej na jon i względem jonu j ;
- a_i, a_j – odpowiednio: aktywność jonu oznaczanego i , aktywność jonu przeszkadzającego j ;

Jonoselektywna elektroda fluorkowa

Elektrody jonoselektywne reagują selektywnie na określony jon w obecności innych jonów. Istotnym elementem ich budowy jest membrana (stała lub ciekła) zawierająca substancję elektroaktywną. Membrana jest najważniejszą częścią elektrody jonoselektywnej. Jest ona odpowiedzialna za selektywność i czułość elektrody. Jonoselektywna elektroda fluorkowa posiada stałą membranę, którą stanowi monokryształ LaF_3 .

Po zanurzeniu elektrody fluorkowej do roztworu zawierającego jony F^- powstaje różnica potencjałów wzdłuż membrany, a jej wielkość zależy od stosunku aktywności tych jonów w wewnętrznym i zewnętrznym roztworze. Miarą stężenia jonów fluorkowych jest potencjał wytworzony między jonoselektywną elektrodą fluorkową, zanurzoną w badanej próbce, a elektrodą odniesienia najczęściej kalomelową ($\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^-$) lub chlorosrebrową ($\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$) (rys. 12.1).

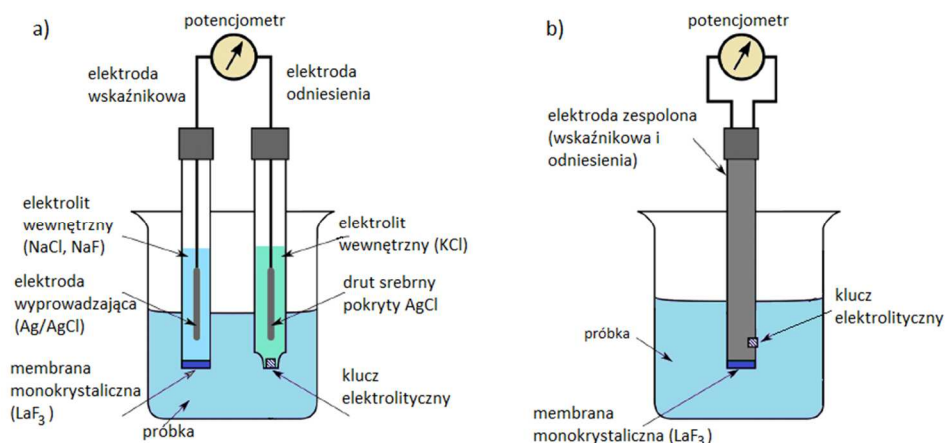
Zależność potencjału elektrody od aktywności jonów F^- jest opisana równaniem Nernsta:

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{F}^-})_{\text{wewn}}}{(a_{\text{F}^-})_{\text{zewn}}} \quad (12.2)$$

gdzie:

- E – potencjał elektrody; E^o – normalny potencjał elektrody;
- R – stała gazowa;

F – stała Faradaya;
 (a_{F^-}) – aktywność jonów fluorkowych
 T – temperatura bezwzględna [K];



Rys. 12.1. Zestaw pomiarowy do oznaczania jonów F^- z zastosowaniem: **a)** dwóch oddzielnych elektrod: jonoselektywnej elektrody fluorkowej oraz elektrody chlorosrebrowej; **b)** elektrody zespolonej

Elektroda ta ma możliwość oznaczanie stężenia jonów F^- w szerokim zakresie, a jonami przeszkadzającymi w ich oznaczaniu są jedynie jony OH^- . Optymalną wartość pH roztworu, dla którego obserwuje się prawidłowe działanie elektrody, oraz stałą siłę jonową, utrzymuje się przez zastosowanie buforów. Często stosowany jest bufor pod nazwą TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer* – Bufor siły jonowej), który zapewnia zarówno stałą siłę jonową jak i stałe pH roztworu, a ponadto zawiera substancje maskujące kationy, tworzące kompleksy z jonami F^- .

12.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Celem ćwiczenia jest oznaczenie stężenia jonów fluorkowych w wodzie metodą potencjometrii bezpośredniej. Oznaczanie polega na pomiarze potencjału z zastosowaniem kombinowanej (zespolonej) jonoselektywnej elektrody fluorkowej (elektroda zawiera w jednej obudowie zarówno elektrodę wskaźnikową jak i elektrodę odniesienia). Mierzone różnice potencjałów między elektrodami są miarą stężenia jonów fluorkowych.

12.3. METODYKA BADAŃ

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

roztwór NaF o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$, bufor TISAB ($\text{pH} = 5$) o składzie: cytrynian sodu ($0,001 \text{ mol/dm}^3$), kwas octowy ($0,25 \text{ mol/dm}^3$), octan sodu ($0,75 \text{ mol/dm}^3$), chlorek sodu ($1,0 \text{ mol/dm}^3$),

Aparatura:

Kombinowana jonoselektywna elektroda fluorkowa, potencjometr, mieszadło magnetyczne

Przebieg realizacji eksperymentu

- a) Przygotować roztwory wzorcowe fluorku sodu (NaF) o stężeniach: 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} mol/dm^3 . Do kolbki miarowej o pojemności 50 cm^3 odmierzyć 5 cm^3 roztworu fluorku sodu ($1,0 \text{ mol/dm}^3$) i 25 cm^3 buforu TISAB, a następnie rozcieńczyć do kreski wodą destylowaną. Roztwory o różnych stężeniach otrzymać przez kolejne dziesięciokrotne rozcieńczenia roztworu (5 cm^3 roztworu o wyższym stężeniu, 25 cm^3 buforu i 20 cm^3 wody destylowanej). Roztwory przelać do przygotowanych, oznaczonych zlewek.
- b) Próbkę do analizy przygotować w następujący sposób: do otrzymanych próbek dodać 25 cm^3 roztworu TISAB i uzupełnić wodą do 50 cm^3 (do kreski).
- c) Kombinowaną elektrodę fluorkową zanurzyć po kolei w przygotowanych roztworach wzorcowych oraz w przygotowanych próbkach, włączyć mieszadło magnetyczne i po ustabilizowaniu odczytać wartość potencjału.

Uwaga. Po każdym pomiarze należy wyjąć ze zlewki zarówno elektrodę jak i mieszadełko, przemyć wodą destylowaną i osuszyć ostrożnie za pomocą ręcznika papierowego. Nie wolno dopuścić, aby do roztworów kalibracyjnych dostała się jakakolwiek substancja (woda, inny roztwór kalibracyjny, etc.)!

12.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

1. Wykreślić krzywą wzorcową (kalibracyjną) $E = f(\log C_{F^-})$ (C_{F^-} – stężenie jonów F^- w mg/dm^3). Podać równanie krzywej wzorcowej.
2. Wyznaczyć stężenie jonów fluorkowych (F^-) w próbkach otrzymanych do analizy (odczytać z krzywej wzorcowej, lub z równania krzywej wzorcowej).

3. Przeprowadzić dyskusję wyników, obliczyć: $\bar{x}$, S , $S_{\bar{x}}$, podać przedział ufności $x = \bar{x} \pm tS_{\bar{x}}$ dla $\alpha = 0,05$; Wyniki zestawić w tabeli.

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego i metodyki badań
- Rysunek krzywej wzorcowej, obliczenia i tabelę z wynikami.

Pytania kontrolne

1. Występowanie jonów fluorkowych w wodach.
2. Omówić zasadę pomiarów potencjometrycznych.
3. Równanie Nikolskiego i Nernsta.
4. Budowa jonowymiennej elektrody fluorkowej.
5. Metodyka oznaczania jonów fluorkowych metodą potencjometryczną. Obliczenia.

12.5. Literatura

1. Kucharski M., *Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń. Wybrane zagadnienia i ćwiczenia laboratoryjne*, Wyd. PB, Białystok 2013.
2. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kozirowski B., Zerze J., *Fizykochemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
3. Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie*, PWN, Warszawa 1996.
4. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi Dz. U. z 2017 r. poz. 2294.

13. OZNACZANIE SODU W WODZIE

METODĄ FOTOMETRII

PŁOMIENIOWEJ

13.1. WPROWADZENIE

Fotometria płomieniowa należy do metod spektrometrii emisyjnej. Jest to metoda polegająca na pomiarze natężenia charakterystycznego promieniowania elektromagnetycznego emitowanego przez atomy lub cząsteczki w płomieniu palnika. Technika ta stosowana jest w analizie pierwiastków o niskich potencjałach wzbudzenia (1,4-3,0 V), emitujących promieniowanie w zakresie widzialnym.

W tej metodzie próbka, w postaci rozpylonego roztworu, wprowadzana jest do płomienia, gdzie następuje odparowanie roztworu, a następnie dysocjacja termiczna związków oznaczanych pierwiastków na atomy oraz wzbudzenie termiczne (aktywacja termiczna) swobodnych atomów w wyniku zderzeń z cząsteczkami i atomami o dużych energiach kinetycznych gazów uzyskanych w wysokiej temperaturze płomienia. Po wzbudzeniu atomu, jeden albo więcej elektronów walencyjnych przechodzi ze stanu podstawowego (E_p) (o najniższej energii) na wyższe poziomy energetyczne (E_w) (charakteryzujące się wyższą energią). Stany wzbudzone są nietrwałe (ok. 10^{-10} sek.) i elektrony powracają na niższe poziomy energetyczne (bardziej trwałe), a powstała różnica energii $\Delta E = E_w - E_p$ jest emitowana przez atom w postaci światła monochromatycznego o ściśle określonej długości fali (λ), zależnej od różnicy energii między poziomami energetycznymi.

Najniższy poziom, na który może być przeniesiony elektron z **poziomu podstawowego** nazywa się **poziomem rezonansowym**, a wzbudzenie polegające na przejściu pomiędzy nimi nazywa się **wzbudzeniem rezonansowym**. W każdym atomie jest wiele przejść dozwolonych. Najczęściej jednak zdarzają się przejścia o niskich energiach, które dają widmo liniowe w zakresie widzialnym charakterystyczne dla danego pierwiastka tzw. linię rezonansową (promieniowanie emisyjne o energii i długości fali odpowia-

dającej przejściu elektronu walencyjnego z niższego poziomu wzbudzenia (poziomu rezonansowego) na poziom podstawowy. Linię rezonansową charakteryzuje najwyższa intensywność.

Całkowita intensywność emitowanego promieniowania, o danej długości fali, jest proporcjonalna do stężenia atomów danego pierwiastka wydzielonych w płomieniu w procesie dysocjacji termicznej. Zależność między stężeniem oznaczanego składnika (c) (przy niskich stężeniach), a intensywnością emitowanego promieniowania (I) wyraża się równaniem:

$$I = a \cdot c, \quad (13.1)$$

gdzie:

a – stała empiryczna zależna od warunków doświadczenia.

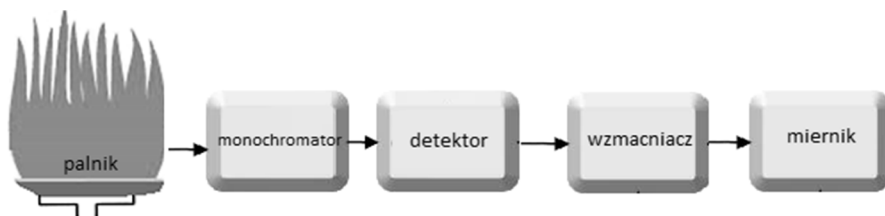
Dla niskich stężeń składnika oznaczanego krzywa kalibrowania jest linią prostą i stężenie nieznanego składnika można z tej krzywej odczytać o ile mieści się w zakresie kalibracji i znane jest natężenie wiązki emitowanej.

Zjawisko powstawania tej linii spektralnej jest podstawą analitycznych metod emisyjnych.

Oznaczenia ilościowe przeprowadza się metodami porównawczymi:

- a) Metodą krzywej wzorcowej
- b) Metodą dodatku wzorca
- c) Metodą roztworów ograniczających.

W fotometrii płomieniowej źródłem wzbudzenia jest płomień gazowy (temperatura 1500-3000°C), do którego wprowadza się badaną substancję najczęściej w postaci rozpylonego roztworu. Palnik jest najczęściej zasilany mieszaniną propanu i powietrza, wtedy wzbudzeniu ulegają atomy o niskich energiach przejść.

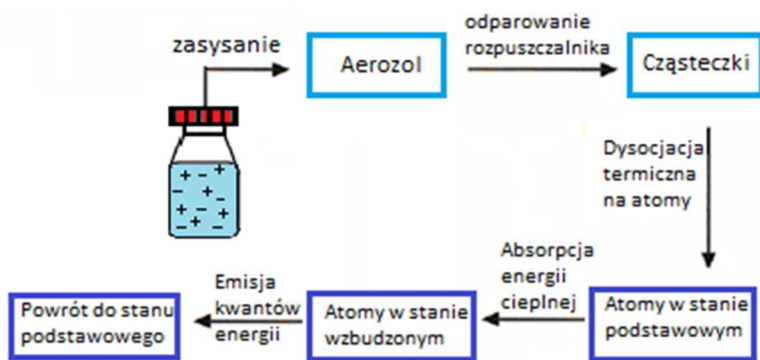


Rys. 13.1. Schemat aparatu do fotometrii płomieniowej

Roztwór próbki poddaje się nebulizacji, a następnie wprowadza się w płomień palnika, gdzie następuje atomizacja próbki. Otrzymane wolne

atomy ulegają wzbudzeniu, a powracając do stanu podstawowego emitują promieniowanie o długości fali charakterystycznej dla danego pierwiastka. Następnie promieniowanie przechodzi przez monochromator, którego zadaniem jest „wycięcie” fragmentu odpowiadającego linii rezonansowej oznaczanego składnika. Następnie promieniowanie pada na detektor (fotopowielacz, fotodioda, fotoogniwo), gdzie zostaje zamienione na sygnał elektryczny proporcjonalny do intensywności promieniowania. Sygnał ten po wzmacnieniu jest przekazywany do rejestratora.,

W obszarze płomienia zachodzą następujące procesy: utworzenie aerozolu z roztworu (nebulizacja), usunięcie rozpuszczalnika, odparowanie próbki, atomizacja (dysocjacja termiczna związków chemicznych na atomy), wzbudzenie elektronów walencyjnych, emisja. Każdy z tych etapów zależy od parametrów doświadczalnych stosowanych w aparacie np.: lepkość rozpuszczalnika wpływa na tworzenie aerozolu, rodzaj rozpuszczalnika wpływa na proces odparowania, szybkość strumienia paliwa i czas przebywania atomów w płomieniu wpływają na proces nebulizacji, temperatura płomienia kontroluje procesy odparowania, atomizacji i stopnia jonizacji.



Rys. 13.2. Schemat procesów zachodzących w płomieniu

W wodach naturalnych sód występuje najczęściej w postaci zjonizowanego wodorowęglanu sodu (NaHCO_3), chlorku (NaCl) i azotanu(V) sodu (NaNO_3). Zawartość tego pierwiastka w wodach naturalnych wynosi od kilku do kilkudziesięciu mg/dm^3 , w wodach mineralnych natomiast, stężenie jonów sodu może wynosić nawet kilka gramów na dm^3 .

Woda spożywane przez ludzi muszą spełniać szczególne wymagania jakościowe i technologiczne określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych. Analizie poddaje się między innymi skład chemiczny (jonowy) tych wód, w tym zawartość sodu. Jedną z powszechnie stosowanych metod oznaczania tych pierwiastków jest **fotometria płomieniowa**, za pomocą której można oznaczać sód w stężeniu 1-50 mg/dm³. W oznaczaniu przeszkadzają jony potasu (do 10 mg/dm³), magnezu (do 100 mg/dm³) i wapnia (do 100 mg/dm³) oraz zawiesiny i substancje organiczne. Zawiesiny usuwa się przez odsączenie, substancje organiczne usuwa się poprzez odparowanie próbki wody, a następnie wyprażenie suchej pozostałości w 550°C.

13.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości sodu w wodach różnego pochodzenia (np. w wodach mineralnych, źródlanych, wodzie wodociągowej).

13.3. METODYKA BADAŃ

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

roztwory podstawowe sodu, potasu, wapnia i magnezu o stężeniu 1000 mg/dm³, kwas solny ($d = 1,19 \text{ g/cm}^3$) cz.d.a. roztwór (1+1), kwas azotowy ($d = 1,39 \text{ g/cm}^3$) cz.d.a. roztwór (1+15)

Sprzęt laboratoryjny:

fotometr płomieniowy, pipety i kolby miarowe do sporządzania roztworów, pojemniki plastikowe do pomiarów

Przebieg realizacji eksperymentu

a) Wykonanie krzywej wzorcowej

1. Z roztworów podstawowych Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ sporządzić roztwory robocze:
 - a) sodu o stężeniu 0,1 mg Na⁺/cm³ w kolbce PP o pojemności 1000 cm³.
 - b) potasu o stężeniu 0,1 mg K⁺/cm³ w kolbce PP o pojemności 1000 cm³.

- c) wapnia o stężeniu $0,1 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{cm}^3$ w kolbce PP o pojemności 1000 cm^3 .
- d) magnezu o stężeniu $0,1 \text{ mg Mg}^{2+}/\text{cm}^3$ w kolbce PP o pojemności 1000 cm^3 .
2. Przygotować 9 kolb PP o pojemności 100 cm^3 i odmierzyć do nich kolejno: 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; i $50,0 \text{ cm}^3$ roboczego roztworu Na^+ . Do każdej kolby dodać kolejno po $0,5 \text{ cm}^3$ roztworu roboczego potasu, po 5 cm^3 roztworów roboczych wapnia i magnezu oraz 2 cm^3 roztworu HCl (1+1). Uzupełnić kolby wodą redestylowaną do objętości 100 cm^3 (do kreski). Tak przygotowane roztwory zawierają kolejno: 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 i 5,0 $\text{Na}/100 \text{ cm}^3$.
3. Dla poszczególnych wzorców wykonać po trzy pomiary i obliczyć średnie arytmetyczne. Wyniki zamieścić w poniższej tabeli.

Nr kolby	Objętość roztworu roboczego Na^+ [cm^3]	Stężenie Na^+ w roztworach wzorcowych.	Sygnał fotometru RAW	Średnia arytmetyczna
0	0	BLANK (ślepa próba)		
1	1	$0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$		
2	2	$0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$		
3	5	$0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$		
4	10	$1,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$		
5	20	$2,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$		
6	30	$3,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$		
7	40	$4,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$		
8	50	$5,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$		

4. Z otrzymanych wyników wykreślić w programie Excel lub na papierze milimetrowym krzywą wzorcową w układzie: emisja promieniowania RAW – stężenie sodu w mg na 100 cm^3 . Wyznaczyć równanie prostej i wartości R^2 .

b) Wykonanie oznaczenia

1. Badaną próbkę wody o objętości 100 cm^3 odparować do sucha w parownicy kwarcowej, a następnie wyprażać w temperaturze 550°C przez 1 godzinę. Po ostudzeniu, otrzymany osad rozpuścić w 2 cm^3 roztworu kwasu solnego, a następnie dodać 25 cm^3 wody destylowanej. Otrzy-

many roztwór przesączyć przez średni sącdek do kolby miarowej PP o poj. 100 cm³ i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

2. Przygotowaną próbkę wprowadzić 3-krotnie do fotometru płomieniowego, odczytać sygnał RAW dla Na i 3 razy odczytać z krzywej wzorcowej albo obliczyć na podstawie jej równania stężenia sodu.

13.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

1. Przeliczyć zawartość Na w badanej wodzie odczytaną z krzywej wzorcowej z [mg /100 cm³] na [mg/dm³].
2. Przeprowadzić dyskusję wyników obliczyć: $\bar{x}, S, S_{\bar{x}}$, podać przedział ufności $x = \bar{x} \pm t \cdot S_{\bar{x}}$ [jednostki] dla poziomu prawdopodobieństwa 95% ($\alpha = 0,05$). Wyniki zamieścić w poniższej tabeli.

Lp.	Oznaczany pierwiastek	Sygnał fotometru RAW	Stężenie odczytane z krzywej wzorcowej [mg/100 cm ³]	Zawartość sodu [mg/dm ³]	$\bar{x}$	$x = \bar{x} \pm t \cdot S_{\bar{x}}$
1	Na					
2						
3						

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego
- Zestawienie tabelaryczne otrzymanych wyników
- Wykres krzywej wzorcowej i wszystkie obliczenia, łącznie z analizą statystyczną i wnioski

Pytania kontrolne

1. Znajomość podstawowych pojęć z zakresu emisyjnej spektrometrii atomowej. Na czym polega analiza metodą fotometrii płomieniowej?
2. Schemat blokowy fotometru płomieniowego wraz z omówieniem roli wszystkich elementów.
3. Sposób oznaczenia sodu w próbce wody metodą fotometrii płomieniowej (przygotowanie roztworów, kolejne pomiary, wykres, sposób ozna-

czenia, przeliczenie stężenia wyznaczonego z krzywej wzorcowej na stężenie w badanej próbce).

4. Jakie procesy zachodzą w próbce umieszczonej w płomieniu palnika. Jakiego rodzaju widmo powstaje?
5. Metoda krzywej wzorcowej w fotometrii płomieniowej (przygotowanie serii wzorców i zastosowanie do oznaczenia, zadania).
6. Jak jest stężenie roztworu roboczego Na^+ , jeśli do sporządzenia 200 cm^3 roztworu wzorcowego o stężeniu 25 mg/dm^3 użyto 15 cm^3 roztworu roboczego.
7. Oblicz zawartość sodu w wodzie w mg/dm^3 wiedząc, że 100 cm^3 próbki wody wykazało intensywność emisji równą 4000, podczas gdy 100 cm^3 roztworu o stęż. 30 mg/dm^3 – 7000.

13.5. Literatura

1. *Chemia analityczna, t. 2*, pod red. R. Kocjana, PZWL, Warszawa 2003.
2. Kealey D., Haines P.J., *Chemia analityczna*, PWN, Warszawa 2006.
3. Kucharski M., *Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń*, Oficyna Wydawnicza PB, Białystok 2013.
4. Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 2005.

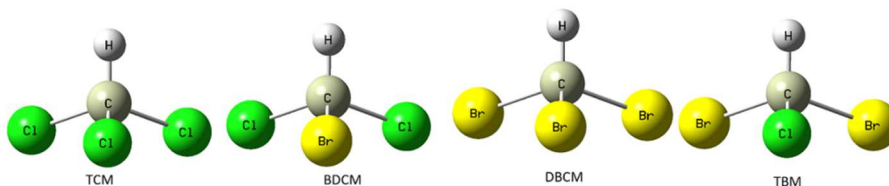
14. OZNACZANIE THM W WODZIE METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

14.1. WPROWADZENIE

Stosowanie silnych utleniaczy w procesach dezynfekcji wody może prowadzić do powstawania produktów ubocznych, grupy niepożądanych substancji, tworzących się na skutek reakcji środków dezynfekujących z domieszkami i zanieczyszczeniami organicznymi zawartymi w wodzie. Do głównych produktów ubocznych chlorowania wody zalicza się przede wszystkim trihalogenometany, kwasy halogenooctowe, halogenoacetonitryle, halogenoketony, wodzian chloralu oraz chloropikrynę. Stężenie tych związków w wodzie po procesie chlorowania zależy od wielu czynników, w tym pH, temperatury, dawki chloru, zawartości bromków oraz ilości i jakości materii organicznej.

Trihalogenometany (THM) pod względem chemicznym są to pochodne metanu, w którym trzy atomy wodoru zostały zastąpione atomami chlorowca: chloru, fluoru, bromu lub jodu. Teoretycznie możliwe jest istnienie ponad dwudziestu tego rodzaju związków, jednak w wodzie tworzą się głównie cztery związki, których obecność można stwierdzić na poziomie stężeń $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Do tych związków zalicza się:

- trichlorometan (TCM) (chloroform) – CHCl_3 ;
- bromodichlorometan (BDCM) – CHCl_2Br ;
- dibromochlorometan (DBCM) – CHClBr_2 ;
- tribromometan (TBM) (bromoform) – CHBr_3 .



Rys. 14.1. Wzory wybranych trihalometanów

Występują one w wodzie w niewielkich ilościach, jednakże są to związki toksyczne, wykazują właściwości mutagenne i kancerogenne, co należy brać pod uwagę w końcowej ocenie jakości wody uzdatnionej.

W tabeli 14.1 przedstawiono najwyższe dopuszczalne stężenia THM-ów w wodzie wg zarządzenia Ministra Zdrowia oraz Światowej Organizacji Zdrowia (WHO).

Tabela 14.1. Najwyższe dopuszczalne stężenia THM-ów w wodzie do picia

Nazwa związku	Najwyższe dopuszczalne stężenia halogenowych produktów ubocznych dezynfekcji [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	
	Rozporządzenie Ministra Zdrowia	Zalecenia WHO
Trichlorometan	30	300
Bromodichlorometan	15	60
Dibromochlorometan	-	100
Tribromometan	-	100
Σ THM	100	

Do oznaczania trihalometanów w wodzie wykorzystywane są najczęściej dwie metody chromatograficzne: chromatografię gazową z detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD) oraz chromatografię gazową z detektorem spektrometrii mas (GC-MS). Metoda z wykorzystaniem detektora ECD jest bardziej czuła i pozwala na oznaczanie trihalometanów na poziomie $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stosuje się też różnorodne sposoby izolacji i wzbogacania oraz dozowania próbek do kolumny chromatograficznej.

Chromatografia gazowa

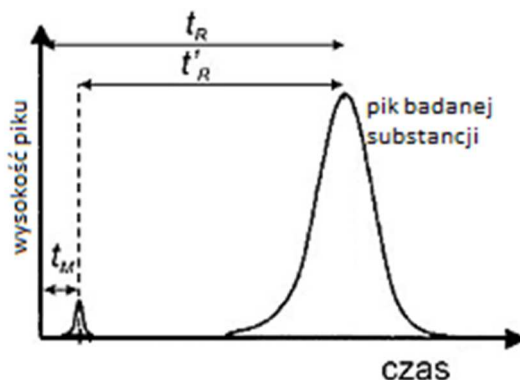
Chromatografia jest fizykochemiczną metodą rozdzielania mieszanin jednorodnych na składniki w wyniku ich różnego podziału między dwie niemieszające się fazy układu chromatograficznego:

- Fazę nieruchomą (stacjonarną)
- Fazę ruchomą, która porusza się wzdłuż fazy stacjonarnej.

Rozdzielenie to następuje wskutek różnej dla poszczególnych składników dynamiki wymiany masy pomiędzy tymi fazami. Faza stacjonarna stanowi wypełnienie kolumny, może być również osadzona na wewnętrznych jej ściankach. Faza ruchoma porusza się wewnątrz kolumny. Substancje, które charakteryzują się większym powinowactwem z fazą stacjonarną, wolniej poruszają się wzdłuż kolumny chromatograficznej; składniki o naj-

większym powinowactwie z fazą ruchomą opuszczają kolumnę chromatograficzną najszybciej. W chromatografii gazowej fazą ruchomą jest gaz, który nazywany jest **gazem nośnym**. Najczęściej jest to wodór, azot, argon lub hel.

Efektem rozdziálu chromatograficznego jest **chromatogram** – jest to wykres przedstawiający zmiany stężenia analitu w fazie ruchomej opuszczającej kolumnę, zwykle w funkcji czasu (lub objętości fazy ruchomej). Sygnały rejestrowane przez detektor w funkcji czasu są proporcjonalne do stężenia substancji w badanej mieszaninie.



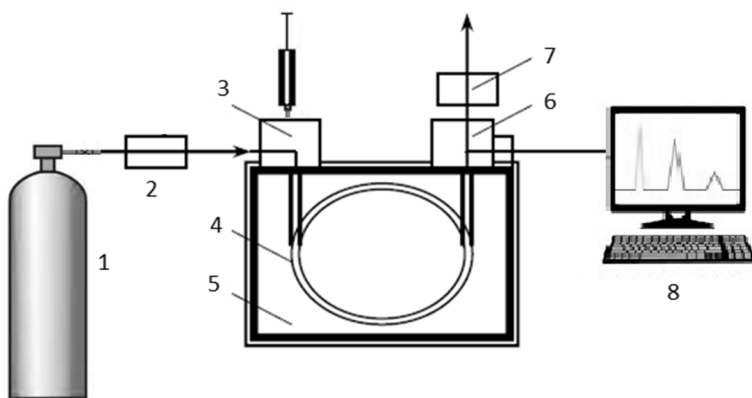
Rys. 14.2. Chromatogram oraz podstawowe parametry retencyjne

Parametry retencyjne opisują zachowanie rozdzielanych składników i można je wyznaczyć mierząc odległości na chromatogramie. Na chromatogramie można określić:

- t_R – całkowity czas retencji: czas liczony od momentu wprowadzenia badanej substancji do kolumny do momentu pojawienia się na chromatogramie maksimum pików,
- t'_R – zredukowany czas retencji: różnica między całkowitym czasem retencji badanej substancji a czasem retencji substancji niezatrzymywanej. t'_R jest charakterystyczny dla danej substancji (charakteryzuje jej retencję na fazie stacjonarnej) i może służyć do jej identyfikacji,
- t_M – czas retencji substancji niezatrzymywanej; czas przebywania w kolumnie substancji, która nie oddziałuje z fazą stacjonarną (np. hel).

Chromatogram jest źródłem informacji zarówno jakościowych jak i ilościowych. Podstawą analizy jakościowej (identyfikacji substancji obecnych w mieszaninie) są wielkości retencyjne. Na podstawie położenia pików na

chromatogramie (czas retencji) można wnioskować o rodzaju rozdzielanych składników mieszaniny. Porównuje się czas retencji pików identyfikowanej substancji z czasem retencji pików wzorca (analizowanych w tych samych warunkach). Liczba pików natomiast, wskazuje na liczbę składników (jednakże pod warunkiem, że układ chromatograficzny, który został zastosowany, zapewnił rozdzielenie wszystkich składników mieszaniny, a także zastosowano odpowiednio czuły detektor). Wielkość pików (wysokość, powierzchnia) jest funkcją stężenia albo masy składnika w próbce dozowanej do kolumny chromatograficznej.



Rys. 14.3. Schemat chromatografu gazowego (1 – butla z gazem nośnym, 2 – regulator przepływu gazu, 3 – dozownik, 4 – kolumna, 5 – termostaat, 6 – detektor, 7 – przepływomierz, 8 – rejestrator/komputer)

Obojętny gaz nośny doprowadzany z butli (1), płynie do dozownika (3), gdzie następuje wprowadzenie próbki w strumień gazu nośnego, który niesie ją następnie do kolumny chromatograficznej (4) umieszczonej w termosacie (5). Temperatura kolumny powinna być tak uregulowana, aby mieszanina, którą się rozdziela, była trwała w stanie gazowym. W kolumnie następuje rozdział chromatograficzny składników badanej próbki: poszczególne składniki mieszaniny adsorbują się na aktywnym adsorbencie (wypełnienie kolumny) lub rozpuszczają w osadzonym rozpuszczalniku organicznym, w związku z czym przesuwają się przez kolumnę z różną prędkością i kolejno trafiają do detektora (6). Te substancje, które się nie adsorbują albo nie rozpuszczają, wyjdą z kolumny jako pierwsze. Składniki próbki generują w detektorze sygnały elektryczne, które po wzmocnieniu we wzmacniaczu są rejestrowane automatycznie

jako chromatogramy. Jeżeli rozdzielanie analizowanej mieszaniny jest ilościowe, to każdy pik na krzywej odpowiada jednej substancji.

14.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Celem ćwiczenia jest ilościowe oznaczenie stężenia trihalometanów (THM): chloroformu, bromodichlorometanu, chlorodibromometanu i bromoformu w próbkach wody wodociągowej.

14.3. METODYKA BADAŃ

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

Pentan (lub heksan) do chromatografii gazowej

Sprzęt laboratoryjny:

Chromatograf gazowy odpowiednio wyposażony: dozownik, kolumna kapilarna HP-1 (Methyl Siloxane 30 m × 0,53 × 2,65 mm), detektor wychwyty elektronów ECD ⁶³Ni, komputer z odpowiednim oprogramowaniem; mikrostrzykawka Hamiltona 1 µl; próbówki miarowe 15 cm³ ze szlifem z korkami; pipety Mohr'a 10 cm³ i 1 cm³.

Przebieg realizacji eksperymentu

a) **Pobranie prób wody z sieci wodociągowej**

Trzy butelki o pojemności 0,5 dm³ napełnić bezpośrednio przed wykonaniem ćwiczenia wodą wodociągową, tak aby nie było w nich powietrza i szczelnie zamknąć. Przed napełnieniem butelki należy na kilka minut odkręcić kran, aby woda zastała w rurach wodociągowych spłynęła.

b) **Przygotowanie próbek do analizy**

Z każdej butelki, pipetą pobrać po 10 cm³ wody wodociągowej i przenieść do próbek miarowych, a następnie do każdej dodać po 1 cm³ pentanu i zamknąć szczelnie korkiem.

c) **Ekstrakcja pentanem**

Intensywnie wytrząsać próbkę przez około minutę, a następnie pozostawić w statywie w celu rozdzielenia warstw. Ekstrakcję wykonuje się dla każdej próbki bezpośrednio przed wprowadzeniem do dozownika chromatografu.

d) Nastrzyk próbki oraz rejestracja chromatogramu

Za pomocą mikropipety, po rozdzieleniu warstwy organicznej, pobrać 1 µl z warstwy pentanu (warstwa górna), wprowadzić igłę strzykawki do komory dozownika, a następnie wykonać nastrzyk, jednocześnie wcisnąć klawisz Start na panelu sterowania chromatografu. Strzykawkę pozostawić na około 3 minuty w komorze dozownika. Zarejestrować chromatogram. Po zakończeniu analizy automatycznie wywołana jest procedura przygotowująca chromatograf do kolejnej analizy.

14.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

1. Korzystając ze wzorcowego chromatogramu (udostępnia prowadzący) oraz odczytanych, z uzyskanych chromatogramów, czasów retencji zidentyfikować poszczególne trihalometany obecne w próbce wody.
2. Z otrzymanych chromatogramów odczytać stężenia oznaczonych związków i przeliczyć na µg/dm³.
3. Przeprowadzić dyskusję wyników. Obliczyć wartość średnią uzyskanych wyników dla poszczególnych związków oraz określić przedział ufności wartości średnich dla poziomu prawdopodobieństwa 95%. Otrzymane wyniki zestawzić w tabeli 14.2.

Tabela 14.2. Analiza poszczególnych chromatogramów

Nr chromatogramu	Czas retencji	Zidentyfikowany związek	Pole powierzchni piku	Stężenie [µg/dm ³]	$\bar{x} \pm t_{0,05} \cdot S_x$

4. Czy badana woda spełnia warunki określone w obowiązującym Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (z dnia 7 grudnia 2017 r., Dz. U. z 2017 r. poz. 2294) co do dopuszczalnej zawartości tych związków w wodzie do picia?

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego
- Zestawienie otrzymanych wyników w tabeli 14.2
- Wszystkie obliczenia, łącznie z analizą statystyczną i wnioski

Pytania kontrolne

1. Co to są THM? Podaj ich nazwy i wzory. W jakim procesie powstają te związki, jaki wpływ na zdrowie człowieka ma picie wody z zawartością THM.
2. Dopuszczalne stężenia THM w wodzie do picia.
3. Podstawowe pojęcia dotyczące chromatografii (czas retencji, współczynnik retencji, rozdzielczość, definicja chromatografii).
4. Schemat blokowy chromatografu gazowego z wyjaśnieniem roli każdego elementu.
5. Chromatogram i jego parametry.
6. Jakie dane odczytać można z chromatogramu i jakie niosą one ze sobą informacje?
7. Jakie funkcje spełnia gaz nośny?
8. Omówić wykonanie ćwiczenia i celowość kolejnych etapów.

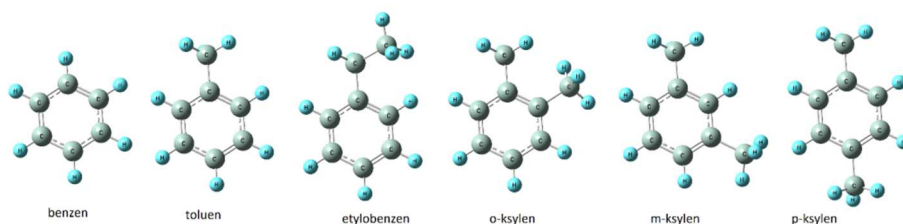
14.5. Literatura

1. Poluszyńska J., Bożym M., Narolska J., Sławińska I., *Oznaczanie halogenowych pochodnych węglowodorów (THM) w próbkach wody metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwyty elektronów (GC-ECD)*, Prace Instytutu Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, 2010, 3(5), 133-145.
2. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. z 2017 r. poz. 2294).
3. World Health Organization: *Guidelines for Drinking-water Quality* – 4th edition. WHO.
4. Kucharski M., *Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń*, Wyd. PB, Białystok 2013.
5. Stepnowski P., Synak E., Szafranek B., Kaczyński Z., *Techniki separacyjne*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2010.
6. Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 1996.

15. OZNACZANIE BENZENU I POCHODNYCH W MIESZANINIE Z ZASTOSOWANIEM WYSOKO SPRAWNEJ CHROMATOGRAFII CIECZOWEJ (HPLC)

15.1. WPROWADZENIE

Benzen (C_6H_6) i jego pochodne: toluen (C_7H_8), etylobenzen (C_8H_{10}) i izomery ksylenu (C_8H_{10}) należą do węglowodorów monoaromatycznych i w skrócie nazywane są BTEX. Odgrywają istotną rolę w ocenie skażeń środowiska.



Rys. 15.1. Wzory BTEX

Obecność węglowodorów z tej grupy w środowisku wynika głównie z zastosowania ich w przemyśle jako rozpuszczalników oraz w procesach otrzymywania różnego rodzaju produktów przemysłu organicznego, jak np.: smarów, farb, lakierów, tworzyw sztucznych, kauczuków, żywic, barwników czy klejów. BTEX obecne są również w paliwach: benzynach (gdzie mogą być obecne w dużych stężeniach) i w produktach pochodnych, jak np. olej napędowy, smarowy czy opałowy. Obecność monoaromatycznych węglowodorów w środowisku może być również związana z działaniem przemysłu wydobywczego, szczególnie wydobycia ropy naftowej na danym terenie. Stanowi to poważne zagrożenie dla środowiska, jak i dla

zdrowia publicznego. Wszystkie powyższe względy spowodowały uznanie BTEX za wskaźniki skażenia środowiska (wody, powietrza, gleby) produktami ropopochodnymi. Ze względu na toksyczność benzenu, oraz szkodliwość toluenu, etylobenzenu i ksylenów, większość krajów wprowadza surowe przepisy ograniczające ich obecność zarówno w wodzie pitnej, jak i w ściekach przemysłowych.

Tabela 15.1. Dopuszczalne stężenia węglowodorów z grupy BTEX w wodzie pitnej

Instytucja	Związek	NDS [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Dokument
Unia Europejska	benzen	1	Dyrektywa 98/83/EC 03.11.98, Off.J.Eur. Commun 330, 05.12.1998
US Environmental Protection Agency	benzen	5	40 CFR Part 141, National Primary Drinking Water Regulations, 17.04.2002
	toluen	1000	
	etylobenzen	700	
	ksyleny	10000	
Minister Zdrowia	benzen	1	Dz.U.2017 poz. 2294

Chromatografia cieczowa

Chromatografia jest fizykochemiczną metodą rozdzielania mieszanin jednorodnych na składniki w wyniku ich różnego podziału między dwie niemieszające się fazy układu chromatograficznego:

- Fazę nieruchomą (stacjonarną)
- Fazę ruchomą, która porusza się wzdłuż fazy stacjonarnej.

Rozdzielenie to następuje wskutek różnej dla poszczególnych składników dynamiki wymiany masy pomiędzy tymi fazami. W chromatografii cieczowej fazą ruchomą jest ciecz (pojedyncze rozpuszczalniki lub ich dwu- lub więcej składnikowe mieszaniny), natomiast fazą stacjonarną może być zarówno ciało stałe (chromatografia adsorpcyjna) jak i ciecz osadzona na nośniku (chromatografia podziałowa). Faza ruchoma, którą wprowadza się do kolumny, nosi nazwę eluentu. W skład fazy ruchomej mogą wchodzić również składniki rozdzielanej mieszaniny. Po rozdzieleniu składniki te są obecne w wycieku z kolumny – eluacie. Skład fazy ruchomej, tzn. rodzaj i ilość rozpuszczalników ma istotny wpływ na proces chromatografowania. Dobierając eluent do analizy należy wziąć pod uwagę takie cechy jak: jego siłę elucyjną, polarność, lepkość, współczynnik załamania światła

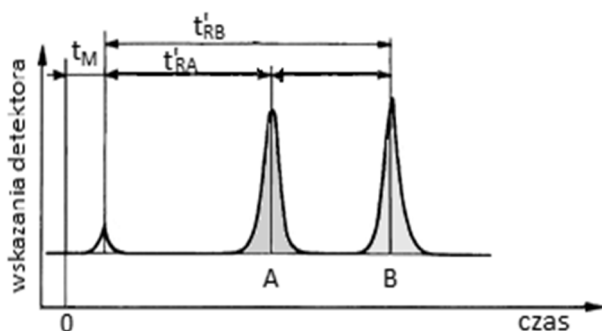
(w przypadku użycia detektora refraktometrycznego). Siłę elucyjną można charakteryzować wielkością siły oddziaływania jego cząsteczek z powierzchnią adsorbentu. W celu ułatwienia wyboru właściwego rozpuszczalnika jako eluentu rozpuszczalniki ułożono w tzw. szeregi elutropowe (uszeregowanie według rosnącej mocy eluowania).

W celu rozdzielenia składników mieszaniny, w chromatografii cieczowej wykorzystuje się różnice w oddziaływaniu analizowanych związków z fazą stacjonarną. Różne grupy związków posiadają różne powinowactwo do wypełnienia kolumny w związku z czym adsorbują się na nim z różną siłą. Te składniki, które słabiej adsorbują się w fazie stacjonarnej będą szybciej wmywane przez fazę ruchomą (eluent), zaadsorbowane mocniej będą wmywane wolniej.

Przy wyborze odpowiedniej fazy ruchomej do konkretnej analizy należy uwzględnić także skład analizowanej mieszaniny, rodzaj wypełnienia kolumny oraz rodzaj detektora.

Obecnie praktycznie stosowana jest głównie chromatografia cieczowa kolumnowa, prowadzona pod wysokim ciśnieniem – HPLC (ang. *High Performance Liquid Chromatography*).

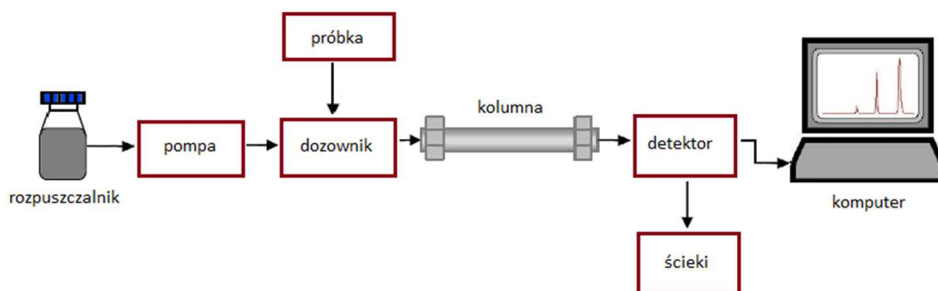
Efektem rozdziału chromatograficznego jest **chromatogram** (rys. 15.2) – jest to wykres przedstawiający zmiany stężenia analitu w fazie ruchomej opuszczającej kolumnę, zwykle w funkcji czasu (lub objętości fazy ruchomej). Sygnały rejestrowane przez detektor w funkcji czasu są proporcjonalne do stężenia substancji w badanej mieszaninie.



Rys. 15.2. Przykładowy chromatogram mieszaniny dwuskładnikowej: t_M – martwy czas retencji, t'_{RA} – zredukowany czas retencji składnika A, t'_{RB} – zredukowany czas retencji składnika B

Na podstawie wielkości retencyjnych (omówione w rozdziale 14) odczytanych z chromatogramu (lub policzonych na jego podstawie) można zidentyfikować piki odpowiadające poszczególnym składnikom próbki (analiza jakościowa), porównując czas retencji danego piku z czasem retencji piku wzorca, uzyskanych w jednakowych warunkach.

Ilościową zawartość składników w próbce oblicza się, wykorzystując to, że ich ilość jest proporcjonalna do powierzchni lub wysokości pików im odpowiadających. Do obliczeń zaleca się wykorzystywanie wysokości pików pod warunkiem, że są one symetryczne.



Rys. 15.3. Schemat chromatografu cieczowego

Na rysunku 15.3 przedstawiono schemat blokowy chromatografu cieczowego. Ze zbiornika lub zbiorników za pomocą pompy zasysa się fazę ruchomą, która przepływa przez dozownik i jest tłoczona do kolumny chromatograficznej umieszczonej w termostacie. Analizowaną próbkę wprowadza się za pomocą dozownika do strumienia cieczy, który przemieszcza się do kolumny chromatograficznej, gdzie składniki rozdzielają się i na wyjściu z niej są wykrywane przez detektor. Do najczęściej używanych detektorów należą detektory spektrofotometryczne, które działają na zasadzie absorpcji światła z zakresu nadfioletu (UV: 200-400 nm) lub nadfioletu i światła widzialnego (UV-VIS: 200-900 nm). Absorpcja promieniowania w zakresie UV związana jest z przejściem elektronów walencyjnych oraz elektronów par elektronowych z orbitalu o niższej energii na orbital o wyższej energii. Sygnał elektryczny z detektora po wzmocnieniu jest rejestrowany za pomocą komputera w postaci pików chromatograficznych. Przepływ cieczy jest regulowany i kontrolowany elektronicznie.

15.2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Celem ćwiczenia jest jakościowe i ilościowe oznaczenie składników mieszaniny zawierającej benzen i pochodne (toluenu, chlorobenzenu, jodobenzenu, nitrobenzenu i o-ksylenu) po uprzedniej ekstrakcji z fazy wodnej.

15.3. METODYKA BADAŃ

Opis stanowiska badawczego

Odczynniki:

roztwory benzenu i pochodnych w alkoholu metylowym, metanol, woda do HPLC

Sprzęt laboratoryjny:

chromatograf cieczowy Agilent 1260: Kolumna ODS Hypersil, detektor spektrofotometryczny DAD, faza ruchoma: 75% metanolu i 25% wody; komputer z odpowiednim oprogramowaniem; mikrostrzykawka; kolbki miarowe, pipety

Przebieg realizacji eksperymentu

a) **Wyznaczenie czasu retencji poszczególnych związków**

Sporządzić roztwory robocze analizowanych związków, pobierając podaną przez prowadzącego liczbę centymetrów sześciennych roztworu wzorcowego do kolbki miarowej o pojemności 10 cm³ i dopełniając do kreski roztworem o składzie fazy ruchomej. Następnie zarejestrować chromatogramy pod nadzorem prowadzącego.

b) **Oznaczenie zawartości benzenu i jego pochodnych**

Przygotować co najmniej trzy próbki wody otrzymanej do analizy i rozcieńczyć je, zgodnie z poleceniem prowadzącego zajęcia, roztworem o składzie fazy ruchomej, a następnie zarejestrować chromatogramy dla badanych próbek.

15.4. PREZENTACJA I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

1. Korzystając z chromatogramów uzyskanych dla roztworów roboczych (punkt a) odczytać czasy retencji poszczególnych związków oraz pola pików dla znanych zawartości związków w próbach.
2. Na podstawie czasów retencji zidentyfikować poszczególne związki obecne w próbce analizowanej wody.

- Korzystając z wzorowych chromatogramów oraz z pól powierzchni pików odczytanych z chromatogramów otrzymanych dla próbki badanej wody obliczyć stężenia oznaczonych związków w mieszaninie (o ile stężenia nie zostały podane w raporcie z analizy).
- Przeprowadzić dyskusję wyników. Obliczyć wartość średnią uzyskanych wyników dla poszczególnych związków oraz określić przedział ufności wartości średnich dla poziomu prawdopodobieństwa 95%. Otrzymane wyniki zestawić w poniższej tabeli.

Tabela 15.2. Analiza poszczególnych chromatogramów

Nr chromatogramu	Czas retencji	Zidentyfikowany związek	Pole powierzchni pików	Stężenie [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	$\bar{x} \pm t_{0,05} \cdot S_x$

Sprawozdanie studenckie powinno zawierać

- Cel i zakres ćwiczenia
- Opis stanowiska laboratoryjnego
- Zestawienie otrzymanych wyników w tabeli 15.2
- Wszystkie obliczenia, łącznie z analizą statystyczną i wnioski

Pytania kontrolne

- BTEX: wzory związków, pochodzenie, szkodliwość.
- Podstawowe pojęcia dotyczące chromatografii (czas retencji, współczynnik retencji, definicja chromatografii).
- Schemat blokowy chromatografu cieczowego z wyjaśnieniem roli każdego elementu.
- Chromatogram i jego parametry.
- Jakie dane odczytać można z chromatogramu i jakie niosą one ze sobą informacje?
- Omówić wykonanie ćwiczenia i celowość kolejnych etapów.

15.5. Literatura

1. Wojtowicz K., *Opracowanie metodyki oznaczania BTEX w próbkach gleby z wykorzystaniem chromatografii gazowej z przystawką headspace*, Nafta-Gaz, 2018, 3, 201-207.
2. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. z 2017 r. poz. 2294).
3. Kucharski M., *Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok 2013.
4. Stepnowski P., Synak E., Szafranek B., Kaczyński Z., *Techniki separacyjne*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2010.

SPIS TABEL

Tabela 3.1.	Zawartość HCl w jego wodnych roztworach o różnej gęstości (20°C).....	19
Tabela 5.1.	Przykładowe stałe trwałości kompleksów metali z EDTA (T=20°C; I=0,1)	32
Tabela 8.1.	Rodzaje twardości wody.....	47
Tabela 8.2.	Przeliczniki twardości wody	48
Tabela 8.3.	Skala twardości wody.....	48
Tabela 11.1.	Dopuszczalne wartości związków azotu w wodzie przeznaczonej do spożycia.....	69
Tabela 14.1.	Najwyższe dopuszczalne stężenia THM-ów w wodzie do picia	91
Tabela 14.2.	Analiza poszczególnych chromatogramów	95
Tabela 15.1.	Dopuszczalne stężenia węglowodorów z grupy BTEX w wodzie pitnej.....	98
Tabela 15.2.	Analiza poszczególnych chromatogramów	102

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1.1.	Składanie sączka.....	7
Rys. 1.2.	Wykonanie sączenia.....	7
Rys. 1.3.	Tygiel porcelanowy	7
Rys. 3.1.	Schemat miareczkowania mieszaniny Na_2CO_3 i NaOH	21
Rys. 5.1.	Przykładowe związki kompleksowe: a) $[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$ i b) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	30
Rys. 5.2.	Wzór kwasu etylenodiaminotetraoctowego (H_4Y).....	31
Rys. 8.1.	Wzór EDTA.....	50
Rys. 9.1.	Budowa spektrofotometru.....	55
Rys. 9.2.	Kuwety pomiarowe	56
Rys. 9.3.	Absorpcja światła przez próbkę (promieniowania padające na próbkę I_0 , promieniowanie przechodzącego przez próbkę I)	56
Rys. 9.4.	Przykład krzywej spektrofotometrycznego miareczkowego.....	58
Rys. 9.5.	Widmo UV-VIS kwasu taninowego ($C=10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) zarejestrowane w zakresie 200-500 nm	58
Rys. 9.6.	Widma UV-VIS kwasu taninowego ($C = 7 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) zarejestrowane w zakresie 200-500 nm	59
Rys. 9.7.	Próbka zawierająca jony Ni^{2+} oraz wskaźnik (mureksyd) o kolorze czerwonym oraz ta sama próbka po dodaniu titranta (EDTA)	59
Rys. 9.8.	Zestaw sprzętu i odczynników niezbędny do wykonania eksperymentu.....	60
Rys. 9.9.	Kolejne czynność podczas wykonania ćwiczenia	61
Rys. 10.1.	Rodzaje krzywych wzorcowych dla układów jednoskładnikowych.....	64
Rys. 11.1.	Schemat reakcji wykorzystywanej przy oznaczaniu azotanów(V) w wodzie.....	70
Rys. 11.2.	Schemat reakcji wykorzystywanej przy oznaczaniu azotanów(III) w wodzie.....	71
Rys. 12.1.	Zestaw pomiarowy do oznaczania jonów F^-	80
Rys. 13.1.	Schemat aparatu do fotometrii płomieniowej	84

Rys. 13.2.	Schemat procesów zachodzących w płomieniu.....	85
Rys. 14.1.	Wzory wybranych trihalometanów	90
Rys. 14.2.	Chromatogram oraz podstawowe parametry retencyjne	92
Rys. 14.3.	Schemat chromatografu gazowego	93
Rys. 15.1.	Wzory BTEX.....	97
Rys. 15.2.	Przykładowy chromatogram mieszaniny dwuskładnikowej	99
Rys. 15.3.	Schemat chromatografu cieczowego.....	100



ISBN: 978-83-962816-2-3