Analiza próbek środowiskowych i przemysłowych (CHC015011L)

SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE RÓŻNYCH FORM CHROMU W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH

1. WSTĘP

Chrom powszechnie występuje w skorupie ziemskiej. Największe ilości chromu (od 1600 do 3400 ppm) są w ultrazasadowych skałach magmowych. Stężenie chromu w bardzo czystych rzekach oraz w wodzie morskiej jest na poziomie 0,2-0,5 ppb. Za dopuszczalną zawartość chromu w wodzie do picia przyjęto 50 ppb. Stężenie chromu powyżej 100 ppb w wodach może być szkodliwe dla aktywności biologicznej. W rzekach zanieczyszczonych i ściekach komunalnych stężenie chromu znacznie wzrasta i zależy od ilości wprowadzonych ścieków przemysłowych. Wysokie stężenia tego metalu występują w odpadach przemysły metalurgicznego i garbarskiego. Jednak w środowisku wodnym chrom nie utrzymuje się długo w stanie rozpuszczonym. Jest wytrącany w postaci zawiesin. Świadczy o tym duża koncentracja chromu w osadach dennych rzek sięgająca nawet do 1200 ppm.

Wartościowość chromu zmienia się w zakresie od -2 do +6. W wodzie chrom występuje na stopniu utlenienia +3 i +6. Przy wysokim zasoleniu i pH ≈ 8 może być obecny dodatkowo chrom na +4 stopniu utleniania. Związki Cr(VI) są bardzo dobrze rozpuszczalne, mobilne i biodostępne w porównaniu ze słabo rozpuszczalnymi związkami Cr (III). Związki chromu na VI stopniu utleniania są szkodliwe dla roślin i tak przy tym samym stężeniu chromu związek $Cr_2O_7^{2-}$ jest silnie toksyczny, podczas gdy Cr^{3+} nie powoduje uszkodzeń. Rośliny wrażliwe wykazują objawy toksyczności już przy stężeniu 1-2 ppm Cr(VI) w glebie. Rośliny odporne, np. tytoń, tolerują chrom do zawartości 24 ppm w glebie.

2. ZASADA OZNACZANIA

Metoda oznaczania polega na łącznym oznaczaniu Cr(III) i Cr(VI) jako tzw. chrom ogólny, po uprzednim utlenieniu jonów Cr (III) do Cr(VI) oraz oznaczeniu zawartości tylko jonów Cr(VI) po uprzednim usunięciu jonów Cr(III). Z różnicy zawartości chromu ogólnego i chromu (VI) można wyznaczyć zawartość chromu (III) w próbce.

Do oznaczania chromu (VI) stosuje się metodę kolorymetryczną z 1,5-difenylokarbazydem. Metoda ta pozwala na oznaczenie zawartości chromu ogólnego w zakresie stężeń od 0,01 do 10 ppm. Difenylokarbazyd reaguje w środowisku kwaśnym z jonami chromu (VI) dając związek o barwie czerwonofioletowej. Intensywność zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości chromu (VI). Mechanizm reakcji nie jest do końca znany. Prawdopodobnie polega on na ulenieniu difenylokarbazydu przez jony Cr(VI) do difenylokarbazonu. W wyniku tej reakcji powstają jony Cr(III) *in statua nascendi* niezhydratyzowane cząsteczkami wody, które tworzą z difenylokarbazonem elektrododatni intensywnie zabarwiony kompleks. Metoda ta jest bardzo czuła i selektywna. W oznaczeniu przeszkadzają jony Fe, Cu, V, Mo, substancje organiczne, określane jako utlenialność wody powyżej 15 mg O_2/dm^3 oraz mętność powyżej 20 mg/dm^3.

3. WYKONANIE ANALIZY

Otrzymaną próbkę ścieków przemysłowych przesączyć przez miękki sączek do czystej i suchej zlewki, odrzucając pierwsze 20 cm^3 przesączu. Następnie do dwóch zlewek o poj. 200 cm^3, odpipetować po 20,00 cm^3 przesączu. A następnie rozcieńczyć wodą destylowaną do obj. ok. 50 cm^3. Z jednej oznaczyć chrom ogólny, tj. sumę jonów Cr(VI) i Cr(III), a z drugiej tylko Cr(VI) po uprzednim usunięciu jonów Cr (III).

Oznaczanie sumy jonów Cr (III) i Cr(VI), tzw. chrom ogólny

Utlenianie jonów Cr(III) do Cr(VI) można przeprowadzić za pomocą 4 % roztworu $KMnO_4$. W tym celu do analizowanego roztworu należy dodać 0,5 cm^3 stęż kwasu siarkowego i ogrzać próbkę do wrzenia. Do gorącego roztworu należy kroplami dodawać 4% r-r $KMnO_4$ do uzyskania wyraźnego fioletowego koloru, utrzymując roztwór w stanie wrzenia przez 5 minut. Następnie w celu usunięcia nadmiaru $KMnO_4$ należy dodawać ostrożnie, bardzo małymi porcjami 0,5% roztwór azydku sodowego (NaN_3) do zaniku barwy $KMnO_4$ a następnie po odbarwieniu gotować próbkę przez 5 min.

Po ostudzeniu roztwór przenieść ilościowo do kolbki miarowej na 100 cm^3 i dodać kolejno 1,0 cm^3 stężonego H_2SO_4 oraz 0,30cm^3 stęż. H_3PO_4. Roztwór uzupełnić do kreski woda destylowaną i wymieszać. Po 5 minutach dodać 2,0 cm^3 0,5% r-r difenylokarbazydu w acetonie, wymieszać i zmierzyć w przeciągu 15 minut absorbancje roztworu przy długości fali 540 nm. Jako odnośnik stosować wzorzec nie zawierający chromu.

Uwaga: Jeżeli po ostudzeniu próbka ma żółte (lub jasnożółte) zabarwienie, należy ją rozcieńczyć 10 krotnie. W tym celu próbkę należy przenieść ilościowo do kolbki miarowej na 100 cm^3 i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Następnie należy pobrać 10 cm^3 tak sporządzonego roztworu do drugiej kolbki na 100cm^3, dodać 1,0 cm^3 stężonego H_2SO_4 oraz 0,30cm^3 stęż. H_3PO_4 i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Po 5 min. dodać 2,0 cm^3 0,5% r-r difenylokarbazydu w acetonie, wymieszać i zmierzyć w przeciągu 15 minut absorbancje roztworu przy długości fali 540 nm.

Oznaczenie Cr (VI)

W celu usunięcia jonów Cr(III), do analizowanej próbki dodać 0,5 cm^3 50% roztworu siarczanu cynku, 2 krople fenoloftaleiny i bardzo niewielkimi porcjami 10% roztwór NaOH do blado różowego koloru. Zawartość zlewki wymieszać i odstawić do sklarowania, po czym przesączyć przez miękki sączek, zbierając przesącz do zlewki. Osad dokładnie przepłukać wodą destylowaną. Następnie przesącz zobojętnić kwasem siarkowym (1:1) wobec papierka wskaźnikowego i przenieść ilościowo do kolbki miarowej o poj. 100,00 cm^3. Następnie dodać 1,0 cm^3 stężonego kwasu siarkowego oraz 0,3cm^3 steż. H_3PO_4 w celu zamaskowania jonów żelaza i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Po 5 minutach dodać 2,0 cm^3 0,5% r-r difenylokarbazydu w acetonie, dokładnie wymieszać i zmierzyć w przeciągu 15 minut absorbancję roztworu przy długości fali 540 nm. Jako odnośnik stosować wzorzec nie zawierający chromu.

Przygotowanie roztworów wzorcowych

Do kolbek miarowych o poj. 50,00 cm^3 dodać odpowiednio: 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 cm^3 roztworu wzorcowego o zawartości Cr równej 0,005 mg/1cm^3, co odpowiada: 0,000; 0,005; 0,010; 0,015; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100 mg chromu w próbce. Do każdej próbki dodać dodatkowo 1,0 cm^3 stężonego H_2SO_4 i 0,3 cm^3 stęż. H_3PO_4, po czym wzorce rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski. Dodać do każdej próbki 1,0 cm^3 0,5% r-r difenylokarbazydu w acetonie i dokładnie wymieszać. UWAGA: **Wzorce przygotowane w ten sposób są trwałe 15 minut** !!! Wykonać pomiar absorbancji przy długości fali 540 nm. Jako odnośnik stosować roztwór nie zawierający chromu.

Wykreślić krzywą wzorcową i na jej podstawie określić zawartość chromu ogólnego (Cr (III) i Cr (VI)) oraz Cr (VI). Z różnicy zawartości chromu ogólnego oraz Cr (VI) określić zawartość Cr (III) w badanej próbce wody w [mg/dm^3].

4. SPRAWOZDANIE

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać wstęp dotyczący wpływu różnych form Cr na środowisko naturalne (gleba, woda, rośliny, itd.), krótki opis stosowanej metody analitycznej, opis ćwiczenia, wszystkie wyniki, obliczenia, wykresy, krytyczną ocenę wyników oraz wnioski.
Dodatkowo proszę odpowiedzieć na następujące pytania: Czy analizowana próbka jest szkodliwa dla środowiska naturalnego? W jaki sposób można usunąć jony Cr(VI) ze środowiska naturalnego ?

5. ZAGADNIENIA

1. Toksyczność i występowanie różnych form chromu w przyrodzie. Specjacja chromu;
2. Metody oznaczenia różnych form chromu (analiza specjacyjna chromu);
3. Metody rozdziału substancji w analizie chemicznej, procesy maskowania, itd;
4. Spektrofotometryczne oznaczanie substancji nieorganicznych.
5. Analiza specjacyjna i frakcjonowana

LITERATURA ZALECANA

1. A. Kabata-Pendias, H. Pendias, Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wyd. PWN, Warszawa 1999
2. Laboratoryjne badania wody, ścieków i osadów ściekowych, cz. II, Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007
3. Z. Marczenko, M. Balcerzak, Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej, Wyd. PWN, Warszawa 1998
4. W. Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, Wyd. PWN, Warszawa 2008
5. D. Barałkiewicz, E. Bulska, Specjacja Chemiczna. Problemy i możliwości, Wyd. Malamut, Warszawa 2009
6. K. Pyrzynska, Non-chromatographic speciation analysis of chromium in natural waters, Intern. J. Environ. Anal. Chem. 92 (2012) 1262–1275
7. R. Rakhundea, L. Deshpandea, H. D. Junejab, Chemical Speciation of Chromium in Water: A Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42 (2012) 776-810