

# OZNACZANIE JONÓW CHLORKOWYCH W WODZIE

## 1. Metoda merkurymetryczna

### Zasada oznaczenia

Podczas miareczkowania roztworu zawierającego jony chlorkowe jonami rtęci (II) następuje stopniowe tworzenie się kompleksów:  $\text{HgCl}_4^{2-}$ ,  $\text{HgCl}_3^-$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}^+$ . Ponieważ kompleks  $\text{HgCl}_2$  jest znacznie trwalszy od  $\text{HgCl}^+$ , po utworzeniu się  $\text{HgCl}_2$  w roztworze wzrasta stężenia jonów rtęci (II), które reagują ze wskaźnikiem (difenylkarbazonem) tworząc kompleks o zabarwieniu niebiesko-fioletowym.

Miareczkowanie chlorków roztworem rtęci (II) przeprowadza się w środowisku słabo kwaśnym (pH 1,5–2,0). Metodę tą stosuje się do oznaczania małych zawartości jonów chlorkowych, stąd użyteczna jest w analizie wody. W oznaczeniu tym przeszkadzają następujące jony: chromianowe, metali alkalicznych, żelaza (III) (powyżej 10 mg/dm<sup>3</sup>), fosforanowe. Oznaczeniu chlorków nie przeszkadzają fluorki, siarczany, azotany i octany oraz jony wapnia, magnezu, glinu, manganu i cynku. Za pomocą tej metody można oznaczać także jony bromkowe, cyjankowe i rodankowe.

### Przygotowanie roztworów

- roztwór podstawowy chlorku sodu o stężeniu  $10^{-2}$  [mol/dm<sup>3</sup>] odważyć w naczynku wagowym 0,0584 g NaCl cz.d.a. i przenieść (używając lejka) do kolbki miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, następnie uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać (30 razy)
- roztwory wzorcowe chlorków o stężeniach [mol/dm<sup>3</sup>]:  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  metodą kolejnych rozcieńczeń (10 cm<sup>3</sup> r-ru o stęż.  $10^{-2}$  rozcieńczamy w kolbce na 100 cm<sup>3</sup>) i podobnie postępujemy z dalszymi roztworami

### Wykonanie oznaczenia

Do kolby stożkowej o pojemności 300 cm<sup>3</sup> odmierzamy 50,00 cm<sup>3</sup> (pipetą jednomiarową) badanego roztworu i dodajemy 5-8 kropli wskaźnika. Jeśli barwa roztworu (po dodaniu wskaźnika) przybierze barwę niebiesko-fioletową, należy dodawać kroplami, stale mieszając, 0,2 M kwas azotowy (V) do uzyskania żółtego zabarwienia i ponadto 1 cm<sup>3</sup> w nadmiarze. Jeśli natomiast po dodaniu

wskaźnika próbka zabarwi się na żółto, należy ją zobojętnić za pomocą 2 M wodorotlenku sodu do zmiany barwy roztworu na różową. Następnie zmiareczkować roztwór mianowanym roztworem azotanu rtęci (II) (0,0125 M) do zmiany zabarwienia na fioletowe.

UWAGA: miareczkujemy kolejno roztwory: wodę (ślepa próba), roztwory wzorcowe chlorków o stężeniach:  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  [mol/dm<sup>3</sup>] i analizę wydaną przez prowadzącego (w trzech powtórzeniach).

### Tabela wyników

Lp.	C <sub>wzorca</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]	V <sub>Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub> [cm <sup>3</sup> ]	C <sub>wzorca</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]	C <sub>obl.</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]	błąd względny $\delta$ odchylenie stand. s
1.	ślepa próba				
2.	$10^{-5}$				$\delta$
3.	$10^{-4}$				$\delta$
4.	$10^{-3}$				$\delta$
5.	A <sub>1</sub>				s
6.	A <sub>2</sub>				
7.	A <sub>3</sub>				

## 2. Metoda potencjometryczna z zastosowaniem jonoselektywnej elektrody chlorkowej

### Zasada oznaczenia

Metoda bezpośredniego oznaczania stężenia jonów chlorkowych w próbkach wody w oparciu o krzywą kalibracji jest szybka i dość dokładna.

Krzywa kalibracji jest to zależność SEM ogniwa zbudowanego z elektrody jonoselektywnej (chlorkowej) i porównawczej (chlorosrebrowej) od logarytmu aktywności analizowanego jonu (lub od logarytmu ze stężenia przy ustalonej sile jonowej roztworu).

## Wykonanie oznaczenia

- przygotować roztwór podstawowy (1,000 M NaCl) do sporządzenia krzywej kalibracji przez rozpuszczenie 5,8440 g NaCl cz.d.a. w kolbce miarowej o pojemności 100,00 cm<sup>3</sup>
- zbudować układ pomiarowy składający się z jonoselektywnej elektrody chlorkowej i elektrody chlorosrebrowej
- sporządzić serię roztworów wzorcowych o stężeniach : 10<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-5</sup> [mol/dm<sup>3</sup>] metodą kolejnych rozcieńczeń, wychodząc z roztworu podstawowego
- w każdej z sześciu zlewek o poj. 150 cm<sup>3</sup> umieścić kolejno po 50,00 cm<sup>3</sup> odpowiedniego roztworu wzorcowego (od 10<sup>-5</sup> do 10<sup>0</sup>) i 5 cm<sup>3</sup> buforu octanowego
- w dodatkowych trzech zlewkach umieścić po 50,00 cm<sup>3</sup> analizowanej próbki (otrzymanej od prowadzącego) i 5 cm<sup>3</sup> buforu octanowego
- elektrody umieścić kolejno w roztworach wzorcowych zaczynając od najmniej stężonego. Mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego (umiarkowana prędkość) wykonuje się pomiary SEM dla każdego wzorca. Po każdym pomiarze elektrody należy przemyć wodą destylowaną i wytrzeć delikatnie do suchą bibułą
- po roztworach wzorcowych dokonujemy pomiaru SEM badanych próbek.

## Tabela wyników

Lp.	C <sub>wzorca</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]	SEM [mV]	C <sub>z wykresu</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]	C <sub>obl.</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]	odchylenie standardowe s
1.	10 <sup>-5</sup>				---
2.	10 <sup>-4</sup>				---
3.	10 <sup>-3</sup>				---
4.	10 <sup>-2</sup>				---
5.	10 <sup>-1</sup>				---
6.	10 <sup>0</sup>				---
7.	A <sub>1</sub>				s
8.	A <sub>2</sub>				
9.	A <sub>3</sub>				

## Literatura

1. Monika Zabłocka, Praca dyplomowa, Instytut Chemii i Metalurgii Pierwiastków, Politechniki Wrocławskiej 1995.
2. Walenty Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN, 1996.
3. Andrzej Cygański, Podstawy metod elektroanalitycznych, WNT, 2004.
4. Jerzy Minczewski, Chemia Analityczna – Chemiczne metody analizy ilościowej, t-2, WN PWN, Warszawa 1997.

## Zakres materiału obowiązującego do kolokwium

1. Budowa jonoselektywnej elektrody chlorkowej i chlorosrebrowej
2. Znajomość definicji i pojęć :
  - regulator siły jonowej
  - roztwór podstawowy
  - krzywa kalibracji
  - elektroda jonoselektywna
  - współczynnik selektywności elektrody
  - jony przeszkadzające w oznaczeniach chlorków
3. Mechanizm działania elektrod jonoselektywnych stałomembranowych.
4. Metoda krzywej kalibracji i jednokrotnego dodatku wzorca w potencjometrii.
5. Zasada oznaczenia jonów chlorkowych metodą merkurymetryczną
6. Warunki jakie musi spełniać woda aby możliwe było oznaczenie w niej chlorków metodą merkurymetryczną ( stężenie Cl<sup>-</sup> pH, jony przeszkadzające, wskaźniki).