

Pośrednie oznaczanie jonów chlorkowych i siarczanowych metodą Atomowej Spektrometrii Absorpcyjnej (ASA)

1. Zasada oznaczenia

Chlorki (Cl⁻) Do analizowanej próbki dodaje się określoną ilość roztworu zawierającą jony srebra o znanym stężeniu. Obecne w roztworze jony chlorkowe strącają się w postaci chlorku srebra. Nadmiar jonów srebra oznacza się metodą F ASA. Metoda ta pozwala na oznaczenie zawartości chlorków do 100 ppm.

Można także roztworzyć powstający osad chlorku srebra w amoniaku (1:1) i oznaczyć stężenie jonów srebra po rozpuszczeniu osadu. Ze względu na własność fizykochemiczne chlorku srebra, który ma tendencję do „pełzania” i przywierania do ścianek naczyń, metoda ta jest pracochłonna i wymaga dużej dokładności.

Siarczany (VI) (SO₄²⁻) Siarczany strąca się określoną ilością azotanu baru i nadmiar baru oznacza się metodą absorpcji atomowej. Metoda ta pozwala na oznaczenie zawartości siarczanów (VI) do 100 ppm. Powstający osad BaSO₄ po oddzieleniu od roztworu można także roztworzyć w wersenianie diamonu (NH₄)₂H₂Y i oznaczyć bezpośrednio stężenie Ba.

2. Oznaczanie zawartości siarczanów i chlorków w wodach mineralnych, wodociągowych, itd.

2.1 Oznaczenie siarczanów

Odczynniki:

- Roztwór podstawowy Ba o stężeniu 1000 ppm Ba – stosowany do sporządzenia serii wzorcowych roztworów siarczanów

- Roztwór podstawowy Ba o stężeniu 100 ppm Ba – stosowany do sporządzenia serii wzorców Ba
- Roztwór wzorcowy siarczanów (VI) o stężeniu 100 ppm SO₄²⁻ sporządzony z kwasu siarkowego

Sporządzenie roztworów wzorcowych siarczanów. Do kolb miarowych o poj. 25 cm³ odmierzyć takie ilości roztworu wzorcowego siarczanu – aby otrzymać stężenia SO₄²⁻ od 5 do 70 ppm. Do każdego z roztworów dodać 2,5 cm³ roztworu podstawowego Ba o stężeniu 1000 ppm (roztwór a). Roztwory uzupełnić do kreski a następnie dokładnie wymieszać i odstawić na około 30 minut. Następnie roztwory z nad osadu przesączyć przez twardy sączek, zbierając do suchych naczynek ok. 5-10 cm³ przesączu.

Sporządzenie roztworów wzorcowych baru. Z roztworu podstawowego (b) o stężeniu 100 ppm Ba sporządzić roztwory Ba o stężeniu od 5 do 80 ppm Ba²⁺ (4-5 roztworów wzorcowych) oraz ślepą próbę.

Przygotowanie próbek do analizy. W zależności od zawartości SO₄²⁻ próbki analizowane tak należy rozcieńczyć by końcowe stężenie SO₄²⁻ wynosiło od 10 do 60 ppm SO₄²⁻. W tym celu do odpowiedniej objętości próbki dodaje się 2,5 cm³ roztworu podstawowego Ba o stężeniu 1000 ppm i uzupełnia wodą destylowaną do kreski w kolbce na 25 cm³. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku sporządzenia roztworów wzorcowych siarczanów, roztwór należy odstawić na około 30 min, i zdekantować roztwór z nad osadu przez sączek twardy, zbierając 5-10 cm³ przesączu do suchego i czystego naczynia.

Oddziaływania wzajemne. Przy znacznych ilościach soli takich jak: chlorek potasowy, chlorek sodu, boraks obserwowano nieliniową zależność pomiędzy stężeniem Ba pozostałym w roztworze a koncentracją siarczanów. Związane jest to ze wzrostem rozpuszczalności BaSO₄ w obecności wyżej wymienionych soli. W takim przypadku należy sporządzić serię wzorców siarczanów o zawartości chlorku sodu zbliżonej do analizowanej próbki.

2.2 Oznaczenie chlorków

Odczynniki

- roztwór wzorcowy srebra o stężeniu 3000 ppm stosowany do sporządzenia serii roztworów wzorcowych chlorków
- roztwór wzorcowy srebra o stężeniu 100 ppm Ag do sporządzenia serii wzorców Ag
- roztwór wzorcowy chlorków o koncentracji 1000 ppm Cl⁻ sporządzony z kwasu solnego
- stężony kwas azotowy

Przygotowanie serii wzorców srebra – z roztworu wzorcowego Ag (roztwór b) należy przygotować roztwory w kolbach miarowych na 25,00 cm³ o stężeniu Ag od 0 do 5 ppm (4-5 roztworów). Roztwory powinny być zakwaszone kwasem azotowym (0,25 cm³ steż. HNO₃).

Przygotowanie serii wzorców chlorków – Do kolb miarowych o pojemności 50 cm³ odmierzyć takie ilości roztworu wzorcowego chlorków (roztwór c) tak by stężenie chlorków wynosiła od 0 do 80 ppm (4-5 roztworów). Do każdej kolbki należy dodać taką samą ilość roztworu wzorcowego Ag (roztwór a) by stężenie Ag nie przekraczało 250 ppm i 0,5 cm³ steż kwasu azotowego. Kolbki należy uzupełnić do kreski, wymieszać, a następnie odstawić na około 30 minut. Roztwory z nad osadu należy dekantować przez sączek twardy, zbierając 5-10 cm³ przesączu do czystych naczynek. Próbkę przed pomiarem należy rozcieńczyć 50 -krotnie w kolbach miarowych na 50,00 cm³ (dlaczego ?)

Przygotowanie próbek analizowanych – Próbkę wody wcześniej przesączonej, rozcieńcza się tak by stężenie chlorków wynosiło od 10 do 80 ppm, a następnie postępuje się analogicznie jak w przypadku sporządzenia roztworów wzorcowych chlorków. Po zebraniu przesączu – roztwór należy rozcieńczyć 50 -krotnie.

Oddziaływanie wzajemne – duża ilość sodu w próbkach (np. wody morskiej) powoduje obniżenie absorpcji srebra.

Oznaczanie pośrednie chlorków/siarczanów należy wykonać na aparacie F-AAS (Flame Atomic Absorption Spectrometry) - przy odpowiednich długościach fali. W celu sporządzenia krzywej wzorcowej metali (srebro, bar) w układzie współrzędnych C-A (gdzie C - stężenie metalu w ppm, A - absorpcja) należy nanieść punkty pomiarowe *zmierzonej absorpcji* jako funkcja stężenia i aproksymować prostą postaci $A=xC+y$ stosując metodę najmniejszych kwadratów. W oparciu o tak wyznaczoną krzywą wzorcową należy wyznaczyć stężenie srebra lub baru w próbkach wzorcowych chlorków lub siarczanów oraz w próbkach analizowanych.

W oparciu o wyznaczone stężenia srebra (baru) w próbkach wzorcowych chlorków lub siarczanów należy sporządzić „zmodyfikowaną” krzywą wzorcową w układzie $C_{Ag}=f(C_{Cl-})$ i/lub $C_{Ba}=f(C_{SO4})$ i na jej podstawie wyznaczyć stężenie chlorków i/lub siarczanów w analizowanych próbkach (w ppm i mmol/dm³), uwzględniając odpowiednie rozcieńczenia. Dodatkowo należy sporządzić tzw. krzywą teoretyczną i na tej podstawie przedyskutować różnice pomiędzy krzywą kalibracyjną zmierzoną a teoretyczną oraz ostatecznie uzyskane wyniki oznaczenia.

3. Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać krótki wstęp dotyczący czystości wód, wyniki, obliczenia, wykresy krzywych wzorcowych (zmierzone oraz teoretyczne), wnioski oraz krytyczną ocenę metody.

Literatura

- M. Pinta, *Absorpcyjna Spektrometria Atomowa – zastosowania w analizie chemicznej*, Wyd. PWN, Warszawa 1977
- W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wyd. PWN, Warszawa 1996