

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

1. Zasada oznaczenia

Siarczany (VI) (SO_4^{2-}) Siarczany strąca się określoną ilością azotanu baru i nadmiar baru oznacza się metodą absorpcji atomowej. Metoda ta pozwala na oznaczenie zawartości siarczanów (VI) od 5 do 100 ppm. Powstający osad BaSO_4 po oddzieleniu od roztworu można także rozpuścić w wersenianie diamonu $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{Y}$ i oznaczyć bezpośrednio stężenie Ba.

Chlorki (Cl) Do analizowanej próbki dodaje się określoną ilość roztworu azotanu srebra o znanym stężeniu. Obecne w roztworze jony chlorkowe strącają się w postaci chlorku srebra. Nadmiar srebra oznacza się metodą ASA. Metoda ta pozwala na oznaczenie zawartości chlorków rzędu 5 – 100 ppm.

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

2. Oznaczanie zawartości siarczanów i chlorków w wodach mineralnych

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 SO_4^{2-} sporządzony z kwasu siarkowego

Sporządzenie roztworów wzorcowych siarczanów. Do kolb miarowych o poj. 25 cm³ odmierzyć takie ilości roztworu wzorcowego siarczanu – aby otrzymać stężenia SO_4^{2-} 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 Ba^{2+} (4-5 roztworów wzorcowych) oraz ślepą próbę.

Przygotowanie próbek do analizy. W zależności od zawartości SO_4^{2-} próbki analizowane tak należy rozcieńczyć by końcowe stężenie SO_4^{2-} wynosiło od 10 do 60 ppm SO_4^{2-} . 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 BaSO_4 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

- c) roztwór wzorcowy chlorków o koncentracji 1000 ppm Cl^- sporządzony z kwasu solnego
- d) stężony kwas azotowy

Przygotowanie serii wzorców srebra – z roztworu wzorcowego Ag (roztwór b) należy przygotować roztwory w kolbach miarowych na 25 cm³ o stężeniu Ag od 0 do 5 ppm (4-5 roztworów). Roztwory powinny być zakwaszone kwasem azotowym (0,25 cm³ stęż. HNO_3).

Przygotowanie serii wzorców chlorków – Do kolb miarowych o pojemności 50 cm³ odmierzyć takie ilości roztworu wzorcowego chlorków (roztwór c) tak by stężenie chlorków wynosiło od 0 do 80 ppm (4-5 roztworów). Do każdej kolbki należy dodać taką samą ilość roztworu wzorcowego Ag (roztwór a) by stężenie Ag było 250 ppm i 0,5 cm³ stęż 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 przesącza do suchych i czystych naczynek. Próbkę przed pomiarem należy rozcieńczyć 50 krotnie w kolbach miarowych na 50 cm³.

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 przesącza – 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) – firmy Perkin Elmer 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 koncentrację srebra lub

baru w próbkach wzorcowych chlorków lub siarczanów oraz w próbkach analizowanych.

W oparciu o wyznaczone koncentracje srebra (baru) w próbkach wzorcowych chlorków lub siarczanów należy sporządzić „zmodyfikowaną” krzywą wzorcową w układzie $C_{\text{Ag}} = f(C_{\text{Cl}^-})$ i/lub $C_{\text{Ba}} = f(C_{\text{SO}_4})$ i na jej podstawie wyznaczyć koncentrację chlorków i/lub siarczanów w analizowanych próbkach (w ppm i mmol/dm³), uwzględniając odpowiednie rozcieńczenia.

3. Sprawozdanie

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

Literatura:

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