

Oznaczenie śladowych ilości Fe^{3+} obok Cu^{2+}

/opracowała: dr A. Szymczycha-Madeja/

Celem ćwiczenia jest oznaczenie śladowych ilości żelaza(III) w roztworze soli miedzi oraz oznaczenie miedzi w tym roztworze dwiema metodami. Analiza składa się z następujących etapów:

- oddzielenie żelaza(III) od miedzi(II) poprzez jego wydzielenie z nośnikiem $\text{Al}(\text{OH})_3$,
- spektrofotometryczne oznaczenie Fe^{3+} metodą tiocyjanianową,
- kompleksometryczne oznaczenie miedzi w przesączu po oddzieleniu miedzi od żelaza
- jodometryczne oznaczenie miedzi w roztworze pierwotnym.

1. Oznaczenie śladowych ilości żelaza(III)

Oznaczenie jonów żelaza w roztworze soli miedzi metodą tiocyjanianową (rodankową) wymaga wstępnego rozdzielenia jonów Fe^{3+} od Cu^{2+} , najlepiej przez strącenie żelaza amoniakiem w postaci $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Powstały osad należy następnie rozтворzyć i w otrzymanym roztworze oznaczyć kolorymetrycznie żelazo. Chcąc wydzielić strąceniowo z roztworu śladowe (mikrogramowe) ilości jonów Fe^{3+} stosuje się metodę wydzielenia z zastosowaniem nośnika, który dodaje się do roztworu w celu współstrącenia z nią substancji śladowej. Odpowiednim nośnikiem do wydzielenia śladowych ilości żelaza(III) amoniakiem jest glin, strącający się podobnie jak żelazo w postaci wodorotlenku.

Wykonanie oznaczenia

1.1. Oddzielenie Fe^{3+} od Cu^{2+} przez strącanie z nośnikiem glinowym

Otrzymaną w kolbie miarowej analizę (roztwór soli miedzi zawierający śladowe ilości soli żelaza) dopełnić do kreski wodą destylowaną i dokładnie wymieszać. Następnie do dwóch zlewek o pojemności 100 cm^3 odpipetować po $25,00 \text{ cm}^3$ otrzymanego roztworu, dodać do każdej z nich po 4 cm^3 roztworu soli Al^{3+} , wymieszać bagietką i zadać $10,0 \text{ cm}^3$ roztworu $\text{NH}_{3\text{aq}}$ (1:5) (odmierzyć cylindrem miarowym). Po wymieszaniu otrzymany roztwór odstawić na 15 min, po czym odsączyć powstały osad przez miękki sączek jakościowy. Przesącze zbierać do kolb stożkowych w celu kompleksometrycznego oznaczenia miedzi (pkt. 2.1.).

Osad należy dokładnie przemyć przy pomocy 50 cm^3 rozcieńczonego roztworu amoniaku (1:50), aż do usunięcia niebieskiego zabarwienia sączka pochodzącego od kompleksu aminamiedzi(II), a następnie wody destylowanej w ilości 15 cm^3 .

Osad na sączku, będący mieszaniną $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Al}(\text{OH})_3$, roztworzyć na gorąco za pomocą 10 cm^3 0,5 M HCl do zlewki na 100 cm^3 , a następnie sączek przemyć dokładnie 10 cm^3 gorącej wody w celu całkowitego wypłukania Fe^{3+} . Począć, aż roztwór w zlewce ostygnie i wtedy przenieść ten roztwór ilościowo do kolby miarowej na 50 cm^3 , używając przy tym nie więcej niż 15 cm^3 wody destylowanej (**Uwaga: nie uzupełniać kolby wodą do kreski!!!**). W tak otrzymanym roztworze należy oznaczyć żelazo spektrofotometrycznie (pkt. 1.2.) UWAGA: Wszystkie objętości roztworów używane do roztwarzania i przemywania należy odmierzyć dokładnie cylindrem miarowym.

1.2. Spektrofotometryczne oznaczenie Fe^{3+}

- przygotowanie wzorców i wyznaczenie krzywej wzorcowej

Do przygotowania roztworów wzorcowych wykorzystywany jest roztwór soli Fe^{3+} o stężeniu $10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$.

W celu sporządzenia roboczych roztworów wzorcowych do wyznaczenia krzywej wzorcowej należy przygotować 6 kolb miarowych o pojemności 50 cm^3 . Do kolb dodać z biurety kolejno następujące ilości roztworu żelaza o stężeniu $10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$: 0 (ślepa próba), 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 i $10,0 \text{ cm}^3$. Następnie do każdej kolby dodać $5,00 \text{ cm}^3$ 20% roztworu tiocyjanianu potasu i uzupełnić zawartość kolby do kreski **0,1 M roztworem HCl**.

Uwaga: Kompleks żelazo-tiocyjanian jest nietrwały, dlatego należy dodawać tiocyjanian do wszystkich próbek bezpośrednio przed pomiarem.

Po dokładnym wymieszaniu, zmierzyć absorbancję roztworów wzorcowych przy długości fali $\lambda=500 \text{ nm}$, stosując jako odnośnik roztwór ślepej próby. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzić krzywą wzorcową.

- oznaczenie zawartości żelaza

Do zebranego w kolbie miarowej roztworu zawierającego jony Fe^{3+} (roztwór z pkt. 1.1) dodać $5,00 \text{ cm}^3$ 20% roztworu tiocyjanianu potasu i uzupełnić **wodą do kreski**. Po dokładnym wymieszaniu roztworu, zmierzyć jego absorbancję przy

długości fali $\lambda=500$ nm i w oparciu o krzywą wzorcową określić zawartość żelaza(III) w próbce otrzymanej do analizy. Wynik podać w **mg**.

2. Oznaczanie zawartości miedzi(II)

2.1. Kompleksometryczne oznaczanie Cu^{2+}

Wykonanie oznaczenia

Zebrany w kolbach stożkowych przesącz z pierwszej części ćwiczenia, po oddzieleniu wodorotlenków glinu i żelaza (pkt. 1.1), zawierający jony Cu^{2+} , rozcieńczyć w razie potrzeby do około 100 cm^3 , dodać szczyptę wskaźnika – mureksydu i miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z pomarańczowo-czerwonej (truskawkowej) na intensywnie fioletową.

W oparciu o otrzymane wyniki miareczkowania, obliczyć zawartość miedzi w próbce otrzymanej do analizy. Wynik podać w **mg**.

UWAGA: Mureksyd, czyli amonowa sól kwasu purpurowego, w roztworach słabo alkalicznych ($\text{pH}\approx 9$) przyjmuje zabarwienie czerwono fioletowe, które przy wzroście pH staje się fioletowe. Kompleks miedź-mureksyd jest pomarańczowy, ale na początku miareczkowania roztwór może być żółtoróżowy ze względu na obecność niebieskiego kompleksu tetra amina miedzi(II). W zależności od ilości dodawanego wskaźnika barwa *miareczkowanego roztworu* może być różowa lub pomarańczowa. Należy więc dodawać mureksyd ostrożnie, małymi porcjami i obserwować barwę roztworu.

2.2. Jodometryczne oznaczanie Cu^{2+}

Jodometryczne oznaczenie zawartości miedzi opiera się na reakcji redukcji jonów miedzi(II) do miedzi(I) przy pomocy jonów jodkowych:



Wydzielony jod, w ilości stechiometrycznie równoważnej oznaczanej miedzi, miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu w obecności skrobi jako wskaźnika:



Miareczkowanie należy wykonać szybko, aby zapobiec utlenianiu jonów jodkowych tlenem z powietrza do jodu (jony Cu^{2+} katalizują tę reakcję).

Jodometrycznemu oznaczeniu miedzi przeszkadzają substancje mogące utleniać jodki do jodu, np. żelazo (III). Niewielkie ilości żelaza można maskować fluorkami, większe ilości żelaza (III) oddziela się ekstrakcyjnie lub strąceniowo. W analizowanym roztworze nie powinno być jonów chlorkowych tworzących kompleksy z jonami miedzi.

Wykonanie oznaczenia

Do kolby stożkowej odmierzyć $25,00 \text{ cm}^3$ analizowanej próbki, rozcieńczyć wodą destylowaną do około 50 cm^3 i dodać szczyptę NaF w celu zamaskowania jonów żelaza(III). Całość dokładnie wymieszać. Następnie dodać 5 cm^3 45% roztworu KI. Zawartość kolby dokładnie wymieszać i natychmiast miareczkować wydzielony jod mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do jasno-żółtego zabarwienia, dodać 1 cm^3 roztworu skrobi i szybko dokończyć miareczkowanie (do całkowitego odbarwienia się roztworu). Ewentualnego, ponownego wystąpienia niebieskiego zabarwienia roztworu po zakończeniu miareczkowania, nie uwzględnia się.

Obliczyć zawartość miedzi w próbce otrzymanej do analizy. Wynik podać w **mg**.

Porównać wyniki oznaczenia miedzi(II) otrzymane dwiema metodami i przedyskutować przyczyny ewentualnych różnic.

Zagadnienia do kolokwium:

1. Strąceniowe metody rozdzielania substancji śladowych stosowane w chemii analitycznej (teoria i przykłady).
2. Spektrofotometryczne metody oznaczania śladów - metoda krzywej wzorcowej, metoda dodatku wzorca.
3. Spektrofotometryczne metody oznaczania żelaza.
4. Jodometryczne oznaczanie miedzi.
5. Obliczenia dotyczące kompleksometrii, jodometrii i oznaczeń spektrofotometrycznych.

Literatura:

1. Z. Szał, T. Lipiec, Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1996.

2. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Podstawy chemii analitycznej. Przekład z ang., PWN, Warszawa 2006.
3. J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna 2, Chemiczne metody analizy ilościowej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.
4. A. Cygański, Metody spektroskopowe w chemii analitycznej, WNT, Warszawa 1997.
5. Z. Marczenko, M. Balcerzak, Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.