

21. Kolorymetryczne oznaczanie Fe(III) metodą rodankową

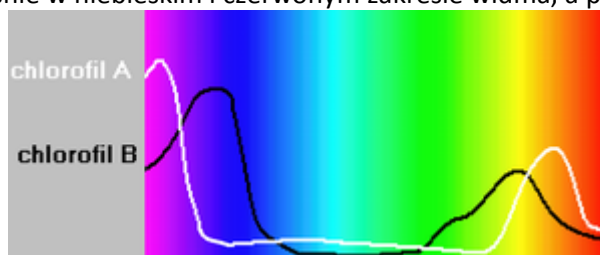
Barwa, kolor - to wrażenie psychiczne powstające w mózgu, gdy oko odbiera promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu światła¹.



Kolory postrzegamy dzięki komórkom światłoczułym siatkówki oka zwanych pręcikami i czopkami. Pręciki są wrażliwe na stopień jasności, a czopki dodatkowo także na barwę. W oku występują trzy rodzaje czopków, każdy jest wrażliwy najbardziej na jeden z trzech zakresów barw – niebieską, zieloną lub czerwoną; zakresy te zachodzą na siebie. To łącznie pozwala na widzenie wszystkich barw. Oko ma dość ograniczoną rozdzielczość barw, czasem nie potrafi dostrzec różnicy między dwiema barwami o różnej charakterystyce spektralnej. Generalnie, wrażliwość na barwę jest uwarunkowana osobniczo, ale czasem jest wynikiem stałego obcowania z barwami (malarze, drukarze).

Oko ludzkie wykazuje różny stopień wrażliwości na różne barwy; jest to uwarunkowane liczbą czopków wrażliwych na odpowiednią długość fali świetlnej. Za widzenie barwy niebieskiej odpowiada ok. 4% czopków, zielonej – 32%, zaś czerwonej – 64%. Różnice barwy niebieskiej i ciemnoczerwonej są słabiej dostrzegane niż różnice w innych barwach.

Szczególne bogactwo barw, jakie obserwujemy w przyrodzie, a zwłaszcza w świecie roślin, to zasługa specyficznej grupy związków organicznych, wśród których można wyróżnić karotenoidy (np. w marchwi czy pomidorach), betalainy (burak ćwikłowy) oraz antocyjany (płatki kwiatów, owoce, ale też łodygi i liście roślin). Z fizycznego punktu widzenia barwa powstaje wtedy, gdy część promieniowania elektromagnetycznego stanowiącego widzialne światło białe zostaje zaabsorbowana (czyli zatrzymana), a reszta nie. Wówczas widzimy mieszaninę barw, które pozostały niezaabsorbowane. Np. zielona barwa liści, spowodowana obecnością w nich chlorofilu (dokładniej mówiąc – kilku odmian tego związku, głównie A i B) wynika stąd, iż chlorofil absorbuje jednocześnie w niebieskim i czerwonym zakresie widma, a przepuszcza światło zielone.



Widmo chlorofilu (w zakresie widzialnym)

Nie tylko związki organiczne posiadają barwę. W analizie jakościowej bardzo często wykorzystuje się barwę do identyfikacji związków lub pierwiastków. Jednym z przykładów jest identyfikacja jonów Fe^{+3} za pomocą rodanków; powstający związek kompleksowy ma intensywną czerwoną barwę.

¹ **Światło** – pojęcie to ma inne znaczenie potoczne i w nauce. Potocznie nazywamy się tak widzialną część promieniowania elektromagnetycznego, to znaczy promieniowanie widzialne odbierane przez siatkówkę oka ludzkiego. Wzrok każdego człowieka charakteryzuje się nieco inną wrażliwością, więc wartości graniczne długości fali odbieranych przez człowieka to maksymalnie 380-780 nm, choć często podaje się trochę mniejsze zakresy (zwłaszcza dla fal najdłuższych), niekiedy aż do zakresu 400-700 nm.

W naukach ścisłych stosuje się nazwę **promieniowanie optyczne**, przez co rozumiemy promieniowanie podlegające prawom optyki geometrycznej oraz falowej. Przyjmuje się, że promieniowanie optyczne obejmuje zakres fal elektromagnetycznych o długości od 10 nm do 1 mm. Ten zakres dzieli się na trzy zakresy: podczerwień (IR), światło widzialne (Vis) oraz ultrafiolet (UV).

Do badania, identyfikacji, a także analizy ilościowej powszechnie wykorzystuje się metody spektroskopowe. Spektroskopia zajmuje się oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego (czyli m.in. światła) z materią. Spektroskopia UV-VIS to rodzaj spektroskopii, w której wykorzystuje się promieniowanie elektromagnetyczne leżące w zakresie światła widzialnego ("VIS"), bliskiego ultrafioletu ("UV") i bliskiej podczerwieni; są to długości fali od 200 nm do 1100 nm. Urządzeniem służącym do badań za pomocą tej techniki jest spektrofotometr UV-VIS.

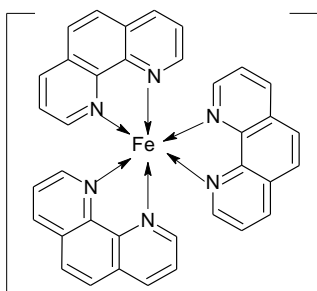
Spektrofotometria jest techniką instrumentalną, w której do celów analitycznych wykorzystuje się absorpcję promieniowania elektromagnetycznego. Spektrofotometria w zakresie UV-VIS znalazła różnorodne zastosowanie w analizie ilościowej, a także do identyfikacji związków organicznych i do badania związków kompleksowych. Metoda analizy spektrofotometrycznej jest szczególnie przydatna do oznaczeń jakościowych i ilościowych substancji barwnych, tzn. absorbujących promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym. Oznaczenie ilościowe substancji metodą spektrofotometrii absorpcyjnej opiera się na prawach absorpcji (prawo Lamberta-Beera) i prawie addytywności absorpcji. Te zagadnienia będą omawiane kiedy indziej.

Można jednak znacznie prościej oszacować stężenie substancji barwnej w roztworze, korzystając z techniki zwanej **kolorymetrią**. Polega ona na porównaniu intensywności barwy roztworu analizowanej substancji barwnej z serią roztworów tej samej substancji przygotowanych w tych samych warunkach, ale o znanych, stopniowo zwiększających się stężeniach. Jest raczej oczywiste, że im więcej barwnika zawiera roztwór, tym jego barwa jest bardziej intensywna, i to jest właśnie zasada działania metody kolorymetrycznej. Jest ona stosowana wszędzie tam, gdzie pomiar nie musi być dokładny, za to musi być szybki, łatwy i tani (bo nie jest tutaj wymagany żaden specjalistyczny przyrząd).

Najprostszą realizacją metody kolorymetrycznej jest przygotowanie serii roztworów wzorcowych o znanych, stopniowo wzrastających stężeniach w jednakowych cylindrach (grubych probówkach, często używa się w tym celu tzw. cylindrów Nesslera) i obserwacji intensywności zawartości barwy identycznego cylindra z badanym roztworem z roztworami wzorcowymi. W laboratoriach specjalistycznych używa się też bardziej zaawansowanych instrumentów (kolorymetr), które mierzą intensywność barwy w ustalonej, charakterystycznej dla badanego związku długości fali.



Uwaga: studenci wykonują tylko jedno z dwóch poniższych ćwiczeń, wg wskazania prowadzącego.



Kolorymetryczne oznaczenie Fe metodą rodankową. Jony żelaza trójwartościowego tworzą czerwony kompleks z rodankami. Maksimum absorpcji tego kompleksu leży przy długości fali $\lambda_{\max}=480$ nm. Prze nadmiarze liganda tworzą się głównie kompleksy 5:1, które zresztą mają najbardziej intensywną barwę; w przypadku niedomiaru liganda mogą się tworzyć kompleksy w stosunku 3:1 i mniej.

Odczynniki (są przygotowane przez laborantów)

- Roztwór podstawowy o stęż. 20 ppm Fe^{3+} : 0.1727 g alunu żelazowo-amonowego $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ w 1L rozc. r-u HCl (zawiera 5mL stęż. HCl w 1 L)
- 10% roztwór NH_4SCN : 10 g rodanku amonu rozpuścić w 90 mL wody dest.

Sprzęt: Spektrokolorymetr Hanna, cylindry szklane ze statywem (7 sztuk) i podświetlaczem (zestaw Nesslera), kolby miarowe na 50 mL (8 sztuk), kolba miaroma na 200 mL, pipety jedno- i wielomiarowe i/lub mikropipety automatyczne.

Procedura

1. Próbkę minerału należy utrzyć na drobny proszek (prawie pył) w moździerzu i wykonać próby na rozpuszczanie w kwasach – zazwyczaj najlepsza jest mieszanina 1:1 stężonego HCl i HNO₃ na gorąco (użyj zlewki lub mineralizatora M9, konieczna jest asysta prowadzącego!).
2. Odważyć dokładnie na wadze analitycznej 1,5-2 g utartego minerału i rozpuścić (w mineralizatorze lub zlewce (użyj zlewki lub mineralizatora M9, konieczna jest asysta prowadzącego!) w ok. 50 cm³ mieszaniny roztwarzającej. Przesączyć (przez sączone bibułowy miękki lub średni lub na sączku szklanym G4 pod próżnią). Rozcieńczyć wodą w kolbce miarowej do 200 mL.
3. **Przygotowanie serii roztworów wzorcowych i roztworu.** Do 6 kolb miarowych á 50 mL odmierzyć za pomocą pipet kolejno: 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 i 10.00 mL roztworu podstawowego Fe³⁺. Do siódmej kolbki wlać 5 mL roztworu analizowanego i dodawać po jednej granulce stałego NaOH aż do pojawienia się zmętnienia, po czym kroplami stężony HCl aż roztwór będzie znów klarowny, plus 2-3 krople HCl nadmiaru. Sprawdzić pH papierkiem uniwersalnym, odczyn powinien być kwaśny. Następnie dodać pipetą lub cylinderkiem miarowym do wszystkich kolb kolejno po 5 mL 10% roztworu NH₄SCN. Kolbki uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Tak przygotowane roztwory zawierają kolejno 0.0, 0.8, 1.6, 2.4, 3.2 i 4.0 ppm Fe²⁺ (µg/mL). Jeżeli barwa w kolbce zawierającej analizowaną próbkę jest bardziej intensywna niż dla najbardziej stężonego roztworu wzorcowego, powtórzyć przygotowanie roztworu analizowanego, biorąc jednak nie 5, a tylko 1 lub 2 mL pierwotnego roztworu analizowanego w punkcie 2.
4. **Pomiar kolorymetryczny za pomocą spektrokolorymetru Hanna.** (Przed pomiarami poprosz prowadzącego o pokaz.) Napełnić jedno naczynko roztworem niezawierającym żelaza (0.0 ppm). Do drugiego naczynka nalać roztwór mierzony (kolejne z serii wzorcowej, a na końcu roztwór analizowany). Uruchomić aparat. Gdy na wyświetlaczu pojawi się symbol C1, włożyć roztwór odniesienia (0.0 ppm) i nacisnąć przycisk. Gdy pojawi się symbol C2, włożyć naczynko z roztworem mierzonym i ponownie nacisnąć przycisk. Zapisać wynik, który pojawi się na wyświetlaczu (jest to absorbancja w jednostkach umownych).
5. **Pomiar kolorymetryczny za pomocą cylindrów Nesslera.** Po zakończeniu pomiarów opisanych w punkcie 2 nalać roztwory z kolejnych kolbek do cylinderek (poziomy cieczy muszą być identyczne), umieścić cylindery w statywie i włączyć podświetlenie. Przesuwając cylinder z roztworem analizowanym wzdłuż szeregu z roztworami wzorcowymi oszacować, który z nich ma intensywność barwy najbliższą analizowanemu. Zapisać wynik.

Obliczenia i sprawozdanie

Za pomocą programu Excel lub podobnego wykreślić zależność zmierzonej absorbancji od zawartości żelaza, obliczyć parametry równania prostej opisującej tę zależność oraz, za ich pomocą, zawartość żelaza w próbce analizowanej (nanieść jej dane na wykres dla ilustracji). Przeliczyć i podać końcowy wynik, tj. zawartość żelaza w badanej próbce minerału (w ppm). Porównać otrzymany wynik z oszacowanym w punkcie 5. (kolorymetria za pomocą cylindrów Nesslera).

Źródła:

<http://www.chemia.uj.edu.pl/chemanal/dydaktyka/analityczna/pliki/spektrometria.pdf>

<http://portalwiedzy.onet.pl>

Andrzej Cygański, „Metody spektroskopowe w chemii analitycznej”

Jerzy Minczewski, Zygmunt Marczenko, „Chemia analityczna”, tom 3

Internet, zwłaszcza Wikipedia

Sprawozdanie

Imię i nazwisko:		Data:	
Temat:	Kolorymetryczne oznaczanie Fe(III) metodą rodankową		
Naważka minerału [g]			
Objętość próbki po jej rozpuszczeniu, przefiltrowaniu i rozcieńczeniu w kolbie miarowej [mL]			

<i>Wyniki uzyskane za pomocą spektrofotometru Hanna</i>	
Zawartość Fe [ppm]	
0.0	
0.8	
1.6	
2.4	
3.2	
4.0	
Próbka badana	
Zawartość z regresji liniowej [ppm]	
Zawartość Fe z pomiaru cylindrami Nesslera [ppm]	
Zawartość Fe w pierwotnej próbce [%wag.]	Z regresji liniowej:
	Z pomiaru cylindrami Nesslera:
Uwagi:	

*/ Zaznaczyć właściwe lub skreślić niewłaściwe