

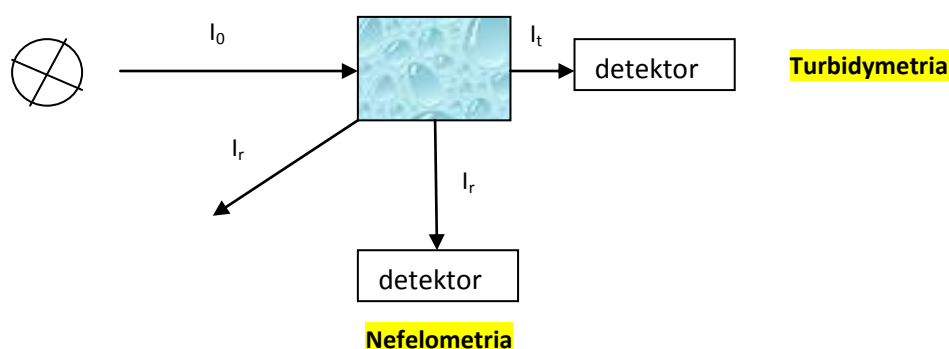
23. Turbidymetria – oznaczanie siarczanów

Błękitny kolor nieba oraz czerwony zachodzącego słońca to efekt rozpraszania światła przez małe cząstki pyłów, a także cząsteczki wody i gazów w atmosferze. Stopień rozproszenia światła zależy od długości jego fali. Niebo jest niebieskie, bo barwy niebieska i fioletowa są silniej rozpraszane niż pozostałe, dłuższe fale.

Z tej samej przyczyny zachodzące słońce świeci na czerwono: czerwona barwa jest słabiej rozpraszana, a więc efektywniej przechodzi przez atmosferę.

Najwcześniejsze próby zastosowania zjawiska rozpraszania światła do celów analitycznych dotyczyły problemu pomiaru stężenia cząsteczek koloidalnych w zawiesinach. Obecnie ta metoda jest powszechnie stosowana do oznaczania niektórych jonów w wodzie, ale także zanieczyszczeń zawartych w powietrzu (dymy, aerozole), gazów bojowych, niektórych bakterii, do oznaczania fazy rozproszonej w emulsjach koloidalnych (np. w mleku), do określenia efektywności procesu filtracyjnego, do oznaczania tłuszczów i smarów, do wielu analiz biochemicznych (mocz, krwi i innych płynów fizjologicznych), do oznaczania białka i in.

Turbidymetria umożliwia pomiar stężenia koloidów i zawiesin. W metodzie tej bada się zależność między natężeniem światła padającego I_0 , a natężeniem światła przechodzącego I_t przez roztwór mętny. Odmiana tej metody, w której pomiar światła rozproszonego następuje pod kątem 90° względem wiązki padającej to **nefelometria**.



Światło padające o natężeniu I_0 może w badanej próbce zostać rozproszone (I_r) i/lub zaabsorbowane (I_{abs}).

Natężenie promieniowania przechodzącego I_t jest więc równe: $I_t = I_0 - I_{abs} - I_r$

W roztworach właściwych I_r jest praktycznie do pominięcia, czyli: $I_t = I_0 - I_{abs}$.

W bezbarwnych roztworach mętnych do pominięcia jest I_{abs} . Wtedy $I_t = I_0 - I_r$

Promieniowanie transmitowane, czyli przechodzące przez roztwór mętny jest więc osłabione z powodu rozpraszania promieniowania padającego. Przez analogię do spektrofotometrii, w turbidymetrii wprowadza się pojęcie absorbancji pozornej A_p , zwanej również turbidancją T lub wartością zmętnienia S :

$$A_p = T = S = \log \frac{I_0}{I_t} = k \cdot \frac{b^3}{b^4 + a\lambda^4} \cdot c \cdot l = K \cdot c \cdot l$$

gdzie:

I_0 – natężenie światła padającego, I_t – natężenie światła przechodzącego przez mętny roztwór, k , a , K – stałe zależne od rodzaju zawiesiny, c – stężenie, l – grubość warstwy próbki, b – średnia wartość przekroju cząstek, λ – długość fali światła padającego.

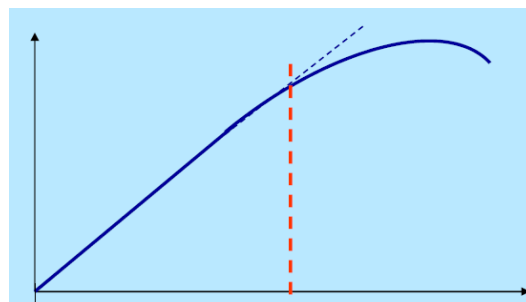
W przypadku bardzo rozcieńczonych roztworów absorbancja pozorna danej zawiesiny jest proporcjonalna do stężenia roztworu, a zatem pomiar stopnia zmętnienia można wykorzystać w analizie ilościowej roztworów mętnych. Aby określić nieznaną stężenie roztworu należy wyznaczyć na podstawie serii roztworów wzorcowych krzywą wzorcową, $A_p = f(c)$, oraz określić jej zakres liniowości.

Turbidymetrię stosuje się do oznaczania stężeń zawiesin o średnicach lub rozmiarze cząstek powyżej 100 nm. Ponieważ rozpraszające cząstki uzyskuje się w większości przypadków w wyniku strącania, dlatego konieczne jest otrzymywanie zawiesin zarówno w roztworach wzorcowych, jak i w badanej próbce w identycznych warunkach eksperymentalnych (kolejność dodawania reagentów, pH, temp., starzenie osadu, szybkość mieszania, siła jonowa, czas między utworzeniem zawiesiny a wykonaniem pomiarów). Turbidymetryczna

metoda oznaczeń ilościowych jest prosta i szybka w wykonaniu, lecz niezbyt precyzyjna i mało czuła. W tabeli podano przykłady analitów, które można oznaczać metodą turbidymetryczną.

Wybrane osady stosowane w metodzie turbidymetrycznej

Analyte	Precipitant	Precipitate
Ag ⁺	NaCl	AgCl
Ca ²⁺	Na ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄
Cl ⁻	AgNO ₃	AgCl
CN ⁻	AgNO ₃	AgCN
CO ₃ ²⁻	BaCl ₂	BaCO ₃
F ⁻	CaCl ₂	CaF ₂
SO ₄ ²⁻	BaCl ₂	BaSO ₄



Metoda ta jest stosowana do badania układów naturalnie mętnych, np. wody morskiej, rzecznej mineralnej, insuliny, cholesterolu, hemoglobiny, antybiotyków, czy do oznaczeń biochemicznych kwasów nukleinowych i enzymów.

Turbidymetryczne oznaczanie siarczanów(VI)

Gdy stężenie jonów SO₄²⁻ w roztworze jest odpowiednio małe, powstający po dodaniu BaCl₂ siarczan (VI) baru nie wydziela się natychmiast w postaci osadu, lecz pozostaje w postaci drobnej zawiesiny (zmętnienie roztworu). Otrzymywanie zawiesiny BaSO₄ przeprowadza się w środowisku rozc. HCl. Występowanie zmętnienia postępuje w czasie i po upływie kilku minut ustala się. Oznaczanie siarczanów wykonuje się w temperaturze pokojowej; wzrost temperatury przyspiesza proces starzenia się osadu. Dodatek alkoholu zmniejsza rozpuszczalność BaSO₄ i zwiększa jego dyspersyjność, a dodanie glikolu lub gliceryny stabilizuje zmętnienie.

Odczynniki i roztwory

1. Odczynnik stabilizujący: 50 mL gliceryny, 30 mL stężonego HCl, 300 mL wody destylowanej, 100 mL 95% alkoholu etylowego lub izopropylowego, 75 g NaCl (wysoka siła jonowa i kwasowość zapobiegają tworzeniu się mikrokryształów BaSO₄, a gliceryna i alkohol pomagają stabilizować zawiesinę);
2. BaCl₂ cz.d.a., krystaliczny;
3. Roztwór roboczy siarczanów (VI): około 0.2 mg SO₄²⁻/mL: odważyć dokładnie, na wadze analitycznej około 0.3 g bezwodnego Na₂SO₄ cz.d.a. (wysuszonego w temp. 105°C), rozpuścić w H₂O i dopełnić w kolbie miarowej wodą do objętości 1L. Obliczyć dokładne stężenie siarczanów w tym roztworze.

Oznaczanie siarczanów w wodzie za pomocą turbidymetru

Opis metody. Dodatek BaCl₂ do zakwaszonej próbki strąca SO₄²⁻ jako BaSO₄. Stężenie SO₄²⁻ powinno się oznaczać turbidymetrycznie przy długości fali wiązki padającej 420 nm. My jednak zastosujemy prosty turbidymetr, w którym białe światło diody luminescencyjnej (⊗), po przejściu przez próbkę, pada na fotorezystor (☐), którego opór elektryczny jest mierzony za pomocą zwyczajnego miernika uniwersalnego. Metoda wykorzystuje krzywą wzorcową uzyskaną za pomocą serii roztworów o znanych zawartościach SO₄²⁻.

Procedura

Roztwory wzorcowe sporządzamy z roztworu roboczego przez jego rozcieńczanie, ich stężenia powinny być z zakresu 0–200 ppm SO₄²⁻: do dziesięciu zlewek à 200-250 mL odmierzyć następujące objętości roboczego roztworu siarczanów: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mL, co odpowiada zawartościom około 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 i 18 mg SO₄²⁻ (przeliczyć na podstawie miana przyrządzonego roztworu wyjściowego na mg/L).

Procedura dla próbki i dla roztworów wzorcowych jest identyczna.

Do roztworów wprowadzić za pomocą pipety 5 mL odczynnika stabilizującego (odczynnik ten ma na celu stabilizować osad), uzupełnić do objętości 100 mL wodą destylowaną, a następnie mieszać w ciągu 30

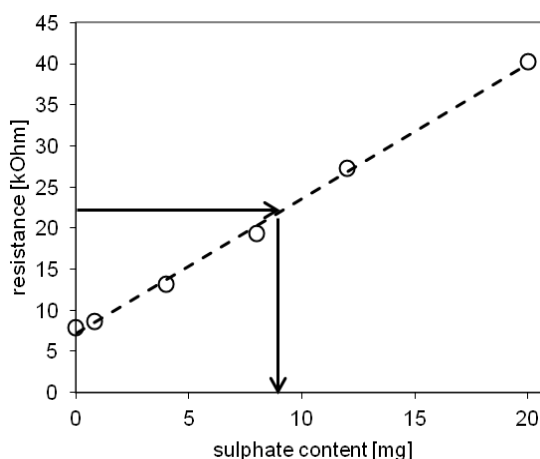
sekund na mieszadle magnetycznym. Powinno pracować podczas wszystkich operacji z tą samą szybkością – energicznie, ale nie za szybko.

Do próbki też dodajemy 5 mL odczynnika stabilizującego, uzupełniamy ją wodą do objętości 100 mL i mieszamy przez 30 sekund.

Do wszystkich zlewek dodajemy porcję krystalicznego BaCl_2 za pomocą łyżeczki o pojemności 0.3-0.4 mL. Następuje wytrącanie osadu BaSO_4 . W tym samym momencie włączamy mieszanie i zaczynamy odliczać czas. Po dokładnie 1 minucie porcję zawiesiny przelewamy do naczynka pomiarowego i umieszczamy je w turbidymetrze. Rezystancję fotorezystora mierzymy przez 1 min co 15 sekund. Zapisujemy zarówno średnią jak i najwyższą wartość rezystancji (maksimum rozpraszania). Po pomiarze zawartość kuwetki należy przelać z powrotem do zlewki z pierwotnym roztworem.

Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać krótki opis czynności, otrzymane wyniki (dla roztworów wzorcowych oraz dla próbki), wykres rezystancji w funkcji stężenia SO_4^{2-} z zaznaczoną graficznie wyznaczoną wartością stężenia SO_4^{2-} w próbce, a także wartością obliczoną z krzywej regresji. Tę ostatnią należy wyznaczyć za pomocą dowolnego programu kalkulatoryjnego, przy czym student powinien umieć zdecydować jaka postać wielomianu najlepiej nadaje się do tego celu w przypadku jego wyników. Przykładowa krzywa kalibracyjna i analiza (wynik to około 9 mg SO_4^{2-}) poniżej:



Źródła:

D. Harvey, „Modern Analytical Chemistry”, McGraw-Hill Com., Inc., USA, 2004.

W. Szczepaniak, „Metody instrumentalne w analizie chemicznej”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.

Z. Marczenko, M. Balcerzak, „Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1998.

P.N. Palei, N.I. Udal'tsova, *Zavod. Lab.*, **30**, 151 (1964).

H.E. Hoffmann, *Z. Chem.*, **17**, 147 (1977).

<http://www.kchaie.uni.opole.pl/>

<http://www.lightinthebox.com/pl>

Sprawozdanie

Imię i nazwisko:		Data:	
Temat: Turbidymetria – oznaczanie siarczanów			
<i>Wyniki uzyskane za pomocą turbidymetru</i>			
Zawartość SO_4^{2-} [mg/L]	odczyt		
Próbka badana			
Zawartość SO_4^{2-} z regresji liniowej [mg/L]			
Uwagi:			