

Oznaczanie jonów chlorkowych w wodach naturalnych z użyciem jonoselektywnej elektrody chlorkowej

Uwaga: Studenci są proszeni o przyniesienie na laboratorium próbki wody naturalnej (np. rzecznej).

Sprzęt, szkło i odczynniki:

Pehametr, elektroda jonoselektywna chlorkowa, elektroda kalomelowa, statyw, mieszadło elektryczne, 10 kolb miarowych o pojemności 100 cm^3 , naczynko wagowe, zlewka na 100 cm^3 , bufor octanowy o $\text{pH} = 6$, KCl cz. d. a., KBr cz. d. a.

1. Oznaczanie jonów chlorkowych

1.1 Kalibracja elektrody

Po odważeniu odpowiedniej ilości KCl należy sporządzić 100 cm^3 1 mol/dm^3 roztworu wzorcowego, po czym metodą kolejnych rozcieńczeń po 100 cm^3 (w kolbach miarowych) roztworów o stężeniach: 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 . Po uzupełnieniu wodą destylowaną do kreski, należy dodać jeszcze ponad kreskę 2 cm^3 buforu do każdej z kolb w celu uzyskania jednakowej mocy jonowej wszystkich roztworów. Roztwory dokładnie wymieszać.

Na mieszadle elektrycznym umieszczamy zlewkę o pojemności 100 cm^3 , a nad nią w statywie elektrodę chlorkową i kalomelową elektrodę odniesienia, tak, aby swobodnie można było zanurzać obie elektrody przy każdym pomiarze. Należy uważać, aby nie zbić mieszadłem obudowy elektrody kalomelowej. Poczynając od niższych stężeń mierzymy różnicę potencjałów powstałego ogniwa trzykrotnie dla każdego roztworu w celu obliczenia wartości średniej. Po każdym pomiarze płuczemy obie elektrody wodą z tryskawki i osuszamy bibułą. Do pomiaru bierzemy każdorazowo ok. 50 cm^3 roztworu. Podczas pomiaru mieszadło powinno powoli mieszać roztwór.

Uwaga! W przypadku niższych stężeń, czas ustalania się stałej wartości potencjału może wynosić ok. 1 min.

1.2 Wyznaczenie stężenia jonów chlorkowych w próbkach wód naturalnych

W ten sam sposób mierzymy potencjał dla próbek wód naturalnych, do których dodano 2 cm^3 buforu do 100 cm^3 wody.

Wykreślamy zależność: potencjał – ujemny logarytm stężenia. Należy zwrócić uwagę, w jakim zakresie stężeń zależność jest prostoliniowa (przebieg zgodny z równaniem Nernsta). Z powstałej krzywej wzorcowej należy wyznaczyć stężenie jonów chlorkowych w badanej wodzie i podać ją w mg/dm^3 . Należy także wyznaczyć nachylenie krzywej wzorcowej w $\text{mV}/\text{dekadę}$, czyli zmianę logarytmu stężenia o jedną jednostkę (dziesięciokrotna zmiana stężenia) i porównać z wartością teoretyczną wynikającą ze wzoru Nernsta.

2. Wyznaczenie współczynnika selektywności elektrody względem jonów bromkowych

Po odważeniu odpowiedniej ilości KBr sporządzamy w kolbie o pojemności 100 cm^3 roztwór wzorcowy o stężeniu 1 mol/dm^3 . W kolbach o pojemności 100 cm^3 umytych po poprzedniej części ćwiczenia sporządzamy roztwory zawierające 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} mol/dm^3 jonów chlorkowych i 10^{-2} mol/dm^3 jonów bromkowych. Do tych roztworów dodajemy po 2 cm^3 buforu octanowego ponad kreskę, tak, jak w pkt. 1.1. Mierzymy różnicę potencjałów dla poszczególnych roztworów i wykreślamy krzywą jak w pkt. 1.1. Aby wyznaczyć punkt przecięcia krzywej przedłużamy na wykresie obie jej gałęzie. Punkt przecięcia obu linii wyznacza stężenie a_i jonów chlorkowych w poniższym wzorze:

$$K_{ij} = a_i / a_j^{z_i/z_j},$$

gdzie:

K_{ij} – współczynnik selektywności.

a_i – aktywność jonu głównego – Cl^- ,

a_j – aktywność jonu przeszkadzającego – Br^- ,

z_i i z_j – ładunki jonów.

Stężenie jonów bromkowych jest stałe i wynosi 10^{-2} mol/dm³. Na podstawie podanego wzoru należy obliczyć współczynnik selektywności elektrody.

W sprawozdaniu należy udzielić odpowiedzi na pytanie:

Czy elektroda chlorkowa jest selektywna, a jeśli tak, to w jakim stopniu względem jonów bromkowych?

Sprawozdanie:

W sprawozdaniu powinny się znaleźć oba wykresy, obliczona wartość stężeń jonów chlorkowych w wodach, obliczone nachylenie krzywej wzorcowej zestawione z wartością teoretyczną, obliczona wartość współczynnika selektywności, odpowiedź na zadane pytanie.

Wymagania:

1. Chlorki w wodach powierzchniowych i ściekowych (ich źródła, występowanie, działanie i dopuszczalne stężenia).
2. Metody oznaczania jonów chlorkowych w wodzie i ściekach ze szczególnym uwzględnieniem Polskiej Normy.
3. Elektrody jonoselektywne – budowa, podział, potencjał. Zastosowanie elektrod jonoselektywnych. Parametry charakteryzujące przydatność elektrod jonoselektywnych w analizie chemicznej.

Literatura podstawowa:

1. Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska, praca zbiorowa pod red. J. Namieśnika i Z. Jamrógiewicza, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998. (rozdz. 2.3. „Elektrody jonoselektywne” T. Górecki)
2. Chemia Środowiska. Ćwiczenia i seminaria (część 1), red. E. Szczepaniec-Cięciak i P. Kościelniak, Wyd. Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1999. (rozdz. 3.11. „Oznaczanie jonów chlorkowych w wodzie przy zastosowaniu elektrody jonoselektywnej” T. Bieszczad; rozdz. 3.13. „Oznaczanie chlorków w wodach powierzchniowych i ściekowych” A. Wyroba.)
3. Chemia Środowiska. E. Kociołek-Balawejder, E. Stanisławska, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, Wrocław 2012.
4. Chemia wód powierzchniowych, J. R. Dojlido, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
5. Instrumentalne metody badania wody i ścieków, J. Dojlido, J. Zerbe, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1997 (rozdz. 3. Selektywne elektrody membranowe).