

ANALIZA WODY

/opracowały: dr. J. Borkowska-Burnecka i dr. B. Kułakowska-Pawlak/

1. Oznaczanie twardości ogólnej wody metodą kompleksometryczną

Zasada oznaczenia

Metoda ta pozwala na szybkie i dokładne oznaczenie twardości ogólnej wody. Polega ona na tworzeniu się związków kompleksowych kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA), zwanego kwasem wersenowym, z jonami wapnia i magnezu. Jako wskaźnika używa się czerni eriochromowej T, która przy pH około 10 tworzy z jonami wapnia i magnezu słabo zdysocjowane połączenia chelatowe o barwie czerwonej (buraczkowej). W trakcie miareczkowania wersenianem sodu połączenia kompleksowe jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} ze wskaźnikiem zostają zastąpione przez bardziej trwałe kompleksy tych jonów z wersenianem i roztwór przybiera niebieską barwę wolnej soli sodowej wskaźnika.

Wykonanie oznaczenia

Do kolby stożkowej odmierzyć $50,00 \text{ cm}^3$ ($2 \times 25,00 \text{ cm}^3$) badanej wody, dodać po 1 cm^3 1 % roztworu chlorowodoru hydroksylaminy i 5 % roztworu Na_2S w celu zamaskowania jonów metali, które przeszkadzają w oznaczeniach. Następnie dodać 1 cm^3 roztworu buforu amonowego o $\text{pH}=10$ i szczyptę czerni eriochromowej T do uzyskania różowej barwy roztworu. Zawartość kolby wymieszać i natychmiast miareczkować mianowanym roztworem wersenianu sodu do zmiany zabarwienia roztworu z różowego na niebieskie. Pod koniec miareczkowania, gdy pojawi się fioletowe zabarwienie roztworu, należy dodawać roztwór wersenianu ostrożnie po kropli, za każdym razem mieszając energicznie zawartość kolby. Miareczkowanie nie powinno trwać dłużej niż 5 minut od chwili dodania wskaźnika. Jeżeli po upływie 2-3 minut barwa miareczkowanej próbki nie ulegnie zmianie, należy uznać miareczkowanie za prawidłowe.

Wykonać również oznaczenie twardości ogólnej wody wodociągowej. Twardość badanej wody (otrzymanej do analizy i wodociągowej) należy obliczyć i podać w tzw. niemieckich stopniach twardości ($^{\circ}\text{N}$). 1 stopień twardości niemieckiej odpowiada zawartości 10 mg CaO w 1 dm^3 wody lub równoważnej ilości tj. $7,19 \text{ mg MgO}$ w 1 dm^3 wody.

2. Oznaczanie jonów chlorkowych metodą Mohra (argentometrycznie)

Zasada oznaczenia

Metoda ta polega na miareczkowaniu jonów chlorkowych mianowanym roztworem azotanu(V) srebra(I) wobec chromianu(VI) potasu (K_2CrO_4) jako wskaźnika. W roztworze obojętnym lub słabo zasadowym ($\text{pH}=6,5-10$) azotan srebra wytrąca najpierw biały osad chlorku srebra (AgCl). Gdy praktycznie cała obecna w roztworze ilość jonów Cl^- wydzieli się w postaci AgCl , nadmiar roztworu AgNO_3 wytrąca czerwono brązowy osad chromianu(VI) srebra(I) Ag_2CrO_4 . Zmiana zabarwienia z żółto-zielonego na żółto-brązowe świadczy o całkowitym miareczkowaniu jonów chlorkowych (punkt końcowy miareczkowania).

Wykonanie oznaczenia

Do kolby stożkowej odmierzyć $50,00 \text{ cm}^3$ wody otrzymanej do analizy oraz 1 cm^3 10% roztworu K_2CrO_4 i miareczkować mianowanym roztworem AgNO_3 do zmiany zabarwienia na żółto-brązowe. Od zużytej objętości roztworu azotanu srebra należy odjąć $0,15 \text{ cm}^3$ jako poprawkę na wytworzenie Ag_2CrO_4 w objętości 50 cm^3 wody destylowanej. Wykonać również oznaczenie jonów chlorkowych w wodzie wodociągowej. Zawartość jonów chlorkowych w wodzie otrzymanej do analizy i w wodzie wodociągowej podać w mg/dm^3 .

3. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego w wodzie metodą Winklera

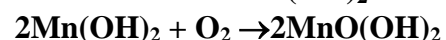
Zasada oznaczenia

Pobrane do oznaczenia tlenu próbki wody "utrwała się" dodając do nich roztwór siarczanu(VI) manganu(II) oraz alkaliczny roztwór jodku potasu. Tlen rozpuszczony w wodzie utlenia powstały w środowisku alkalicznym wodorotlenek manganu(II) do związków manganu(IV). W środowisku kwaśnym związki manganu(IV) utleniają jony jodkowe do wolnego jodu. Wydzielony jod oznacza się miareczkowo mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wobec skrobi jako wskaźnika. Z ilości zużytego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oblicza się zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie.

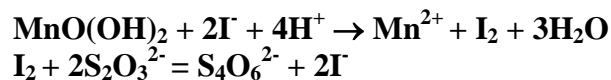
Przebieg reakcji



(biały osad)



(brązowy osad)



Wykonanie oznaczenia

Do otrzymanej butelki z wodą dodać 1 cm³ 0,1 M roztworu MnSO₄ wprowadzając koniec pipety pod powierzchnię cieczy oraz bezpośrednio po tym, w taki sam sposób, 2 cm³ alkalicznego roztworu KI. Zamknąć butelkę korkiem starając się, aby nie zostawić pod nim pęcherzyka powietrza. Zawartość butelki dokładnie wymieszać do jednolitej zawiesiny i pozostawić w ciemnym miejscu do opadnięcia osadu na dno na minimum 1 godzinę.

Następnie pod powierzchnię cieczy wprowadzić ostrożnie pipetą 2 cm³ stężonego roztworu H₂SO₄ i zamknąć butelkę, uważając aby nie wypłynął z niej osad i nie dostało się powietrze. Zawartość butelki dokładnie wymieszać i pozostawić na kilka minut do rozpuszczenia się osadu i wydzielenia wolnego jodu.

Do kolby stożkowej odmierzyć z butelki 100,0 cm³ roztworu i miareczkować mianowanym roztworem Na₂S₂O₃ do jasno-słomkowego zabarwienia. Następnie dodać 1 cm³ roztworu skrobi i szybko zmiareczkować do całkowitego odbarwienia się roztworu. Ponownego wystąpienia niebieskiego zabarwienia po ukończeniu miareczkowania nie uwzględnia się.

Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie obliczyć w oparciu o ilość zużytego roztworu Na₂S₂O₃ i podać w **mg/dm³** oraz w **dm³ O₂ w 1 dm³ wody** (zakładając warunki normalne).

4. Kolorymetryczne oznaczanie azotu amonowego metodą bezpośredniej nessleryzacji

Zasada oznaczenia

Metoda bezpośredniej nessleryzacji polega na reakcji amoniaku z odczynnikiem Nesslerera (K₂HgI₄). W reakcji tej powstaje bezpostaciowy, czerwono brunatny osad związku o wzorze [(Hg-O-Hg)NH₂]. W przypadku małych ilości jonów NH₄⁺ obserwuje się jedynie żółto-pomarańczowe (żółto-brązowe) zabarwienie roztworu, a intensywność tej barwy jest proporcjonalna do stężenia jonów amonowych w

analizowanym roztworze. W celu usunięcia ujemnego wpływu innych jonów (głównie żelaza) na jakość oznaczenia, dodaje się do analizowanej próbki wody winian sodowo-potasowy.

Wykonanie oznaczenia

Przygotowanie wzorców i wyznaczenie krzywej wzorcowej

Do szeregu kolb miarowych o pojemności 50,00 cm³ odmierzyć kolejno, posługując się mikropipetą, następujące ilości wzorcowego roztworu chlorku amonu, w którym stężenie **azotu** wynosi 100 ppm: 0 μl (roztwór odniesienia), 100 μl, 200 μl, 300 μl, 400 μl, 500 μl, 600 μl, 700 μl. Dodać po ~30 cm³ wody destylowanej (wolnej od amoniaku) i **lekk**o wymieszać. Następnie do każdej kolbki dodać 0,5 cm³ roztworu winianu sodowo-potasowego, **wymieszać**, dodać 0,5 cm³ odczynnika Nesslerera i **ponownie wymieszać**. Dopełnić kolby do kreski wodą destylowaną, **dokładnie wymieszać** i pozostawić na minimum 10 minut.

Zmierzyć absorbancję roztworów wzorcowych przy λ=420 nm, stosując jako roztwór odniesienia roztwór nie zawierający jonów NH₄⁺. Wykreślić krzywą wzorcową.

Oznaczenie zawartości azotu w roztworze otrzymanym do analizy

Otrzymany w kolbie (na 250 cm³) roztwór do analizy rozcieńczyć wodą destylowaną (wolną od amoniaku) do kreski. Dokładnie **wymieszać**. Odmierzyć po 25,00 cm³ analizowanego roztworu i wprowadzić do kolbek o pojemności 50,00 cm³ (dwie równoległe próby). Dodać około 10 cm³ wody destylowanej, 0,5 cm³ roztworu winianu sodowo-potasowego oraz 0,5 cm³ odczynnika Nesslerera, a następnie uzupełnić zawartość kolbek wodą destylowaną do kreski **mieszając zawartość kolbki po dodaniu każdego odczynnika** (analogicznie jak podczas przygotowywania roztworów wzorcowych).

Zmierzyć absorbancję obu roztworów i na podstawie krzywej wzorcowej określić zawartość azotu w próbce otrzymanej do analizy (**w mg lub μg**).

Zagadnienia do kolokwium:

1. Podstawy argentometrii. Metody oznaczania chlorków (miareczkowanie bezpośrednie – metoda Mohra, metoda pośrednia – metoda Vohlarda). Warunki oznaczenia, źródła błędów (reakcje). Obliczenia.
2. Twardość wody - stopnie twardości. Kompleksometryczne oznaczanie całkowitej twardości wody – zasada oznaczenia, wskaźnik, warunki pH, reakcje jonów Ca i Mg z EDTA i wskaźnikiem oraz obliczenia związane z oznaczeniem twardości.
3. Zasada oznaczania tlenu rozpuszczonego w wodzie metodą Winklera (reakcje, rola skrobi). Obliczenia.
4. Podstawy spektrofotometrii, prawo Lamberta-Beera, definicja absorbancji, metoda krzywej wzorcowej, zasada oznaczenia azotu amonowego. Obliczenia.

Literatura uzupełniająca:

1. B. Gomółka, E. Gomółka, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1992.
2. W. Hermanowicz i in., Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków, Arkady, Warszawa 1999.

Zadania obliczeniowe

<http://www.zcha.pwr.wroc.pl/dydaktyka/zadania.pdf>