

KOLORYMETRIA

Cel ćwiczenia

Poznanie podstaw metod fotometrycznych i oznaczanie zawartości żelaza.

Zakres wymaganych wiadomości

1. Prawa absorpcji.
2. Budowa spektrokolorymetru.
3. Przygotowanie krzywej wzorcowej.

Fotometrycznymi metodami analizy nazywamy grupę ilościowych metod analitycznych polegających na pomiarze przepuszczalności, absorpcji lub rozproszenia promieniowania elektromagnetycznego przez substancję oznaczaną. Kolorymetria stanowi część spektrofotometrii absorpcyjnej, obejmującej zakres promieniowania widzialnego. Podstawą kolorymetrycznych metod oznaczania pierwiastków jest zależność między zmierzoną za pomocą danego spektrofotometru absorbancją, a stężeniem oznaczanego pierwiastka w badanym roztworze. Kolorymetrycznie można oznaczać szeroki zakres stężeń od makroilości (50 - 1 %) do mikroilości (10^{-6} - 10^{-8} % wag.).

8.1. Prawa absorpcji selektywnej

Wrażenie barwy substancji, jakiego doznaje się w zakresie widzialnej części widma, związane jest z selektywnym pochłanianiem czyli absorpcją światła przez tę substancję. Istnieje ścisły związek między zabarwieniem substancji, a jej strukturą elektronową. Cząsteczka lub jon wykazuje absorpcję w części widzialnej lub nadfiolecie, gdy pod wpływem promieniowania elektrony zostają przeniesione ze stanu podstawowego do jednego ze stanów wzbudzonych. Powstawanie barwy lub jej zmiana są zawsze związane z deformacją normalnej elektronowej struktury cząsteczki. Zmiany te występują w cząsteczkach zawierających grupy chromoforowe - ugrupowania atomów z wielokrotnymi wiązaniami:

$$-\frac{dI}{dl} = k \cdot I$$

Jeżeli wiązka światła białego przechodzi przez naczynie z cieczą, wychodzące z niego promieniowanie stanowi część promieniowania padającego. Zmniejszenie natężenia może być funkcją długości fali. Straty natężenia spowodowane częściowo przez odbicie od powierzchni szkło - powietrze oraz szkło - ciecz, a częściowo przez rozproszenie na cząsteczkach zawieszonych, są przede wszystkim związane z absorpcją promieniowania cieczy.

Istnieje zależność pomiędzy stężeniem substancji w roztworze oraz grubością warstwy roztworu badanej substancji, a ilością promieniowania zaabsorbowanego przez roztwór.

Wiązka promieniowania monochromatycznego o natężeniu I_0 padająca na warstwę roztworu o grubości l znajdującego się w kuwecie jest częściowo pochłonięta (I_a), częściowo odbita od ścianek kuwety lub rozproszona (I_r), reszta przechodzi przez próbkę (I_t). Bilans promieniowania wyraża równanie:

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \quad (8.1)$$

Pomiar absorpcji promieniowania wykonuje się względem substancji lub roztworu porównawczego, używając możliwie identycznych kuwet. Część promieniowania I_r , i tak mała (poniżej 4%) jest stała i może być w dalszych rozważaniach pominięta.

Wtedy:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (8.2)$$

Bouguer oraz Lambert stwierdzili, że natężenie promieniowania przechodzącego przez ośrodek absorbujący zmniejsza się w stosunku geometrycznym, gdy grubość warstwy rośnie w stosunku arytmetycznym.

Jeżeli założymy, że warstwa absorbcyjna l składa się z nieskończenie małych warstewek dl , z których każda obniża natężenie padającego na nią promieniowania (I) o wartość dI , otrzymamy równanie:

$$-\frac{dI}{dl} = k \cdot I \quad (8.3)$$

czyli:

$$\frac{dI}{I} = -k \cdot d \cdot l \quad (8.4)$$

gdzie:

k - współczynnik proporcjonalności.

Całkując równanie w granicach od I_o do I_t otrzymujemy:

$$\ln \cdot I_t - \ln \cdot I_o = -kl \quad (8.5)$$

po przekształceniu:

$$I_t = I_o \cdot e^{-kl} \quad (8.6)$$

po zamianie na logarytmy dziesiętne:

$$I_t = I_o \cdot 10^{-kl} \quad (8.7)$$

lub:

$$\frac{I_t}{I_o} = 10^{-kl} \quad (8.8)$$

przy czym:

$$K = 2,3026 \cdot k$$

Stosunek I_t/I_o wskazuje, jaka część promieniowania padającego zostaje przepuszczona przez ośrodek absorbujący; nosi on nazwę transmitancji (wartość przepuszczalności). Wielkość ta jest podawana zwykle w procentach zgodnie ze wzorem:

$$T = \frac{I_o}{I_t} \cdot 100\% \quad (8.9)$$

Wzór (8.8) można przedstawić również w postaci logarytmicznej:

$$\log \frac{I_o}{I_t} = K \cdot l = A \quad (8.10)$$

przy czym otrzymaną wielkość A nazywa się absorbancją, dawniej ekstynkcją E.

Beer wykrył zależność pomiędzy stężeniem substancji absorbującej w roztworze i promieniem zaabsorbowanym, analogiczną do zależności od grubości warstwy absorbującej.

Jeżeli przez c oznaczymy stężenie, to:

$$I_t = I_o \cdot e^{-k'c} \quad (8.11)$$

i po zamianie na logarytmy dziesiętne:

$$I_t = I_o \cdot 10^{-K'c} \quad (8.12)$$

gdzie:

$$K' = 2,3026 \cdot k'$$

Zestawiając prawo Bouguersa - Lamberta (8.6) i prawo Beera (8.12) otrzymujemy:

$$I_t = I_o \cdot 10^{-\varepsilon c l} \quad (8.13)$$

$$A = \lg \frac{I_o}{I_t} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (8.14)$$

Ostatnie równanie wyraża prawo znane pod nazwą Lamberta - Beera.

Współczynnik ε nosi nazwę molowego współczynnika absorpcji, gdy stężenie wyrażone jest w molach na litr.

Gdy układ barwny zachowuje zgodność z prawem Beera, to na wykresie otrzymuje się linię prostą przechodzącą przez początek układu.

8.2. Ustawienie spektrokolorymetru

wg instrukcji urządzenia

8.3. Przebieg ćwiczenia

8.3.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej

Do 4 kolb miarowych na 50 cm³ odmierzyć za pomocą pipety odpowiednio po: 1; 2; 3; 4 cm³ wzorcowego roztworu żelaza, gdzie 1 cm³ roztworu zawiera 0,1 mg Fe. Do każdej kolbki dodać po 1 cm³ 2M kwasu azotowego HNO₃, 2,5 cm³ roztworu rodanku KCNS, dopełnić roztwór wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Przebrać roztwór do kuwety i dla każdego wzorca zmierzyć absorbancję przy długości fali 480 nm wobec wody jako odnośnika (ustawienie „0” na skali przyrządu).

Wyniki umieścić w tabeli:

Lp.	Stężenie Fe $\frac{mg}{cm^3}$	Absorbancja

Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić na papierze milimetrowym krzywą wzorcową w układzie współrzędnych: stężenie żelaza c (mg/cm³) i absorbancja A . Należy tak dobrać podziałki na osiach układu współrzędnych, aby uzyskana krzywa była pochylona mniej więcej pod kątem 45°.

8.3.2. Oznaczenie żelaza w otrzymanej próbce

Do otrzymanego roztworu dodać 1 cm³ 2M kwasu azotowego HNO₃, 2,5 cm³ roztworu rodanku KCNS, dopełnić roztwór wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Dalej postępować jak przy roztworach wzorcowych.

Opracowanie wyników

Odczytać stężenie żelaza z krzywej wzorcowej i obliczyć oznaczoną ilość żelaza [mg] ze wzoru:

$$x = c \cdot v \quad (8.15)$$

gdzie:

c - stężenie żelaza odczytane z krzywej wzorcowej (mg/cm³),

v - pojemność kolbki pomiarowej (cm³).

Literatura

1. Z. Marczenko - "Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków", PWN, Warszawa, 1979 r.-str. 19-54, 705.
2. R. Wojtaś i inni: "Zarys metod chemii eksperymentalnej", Politechnika Świętokrzyska, Kielce, 1990 r.