

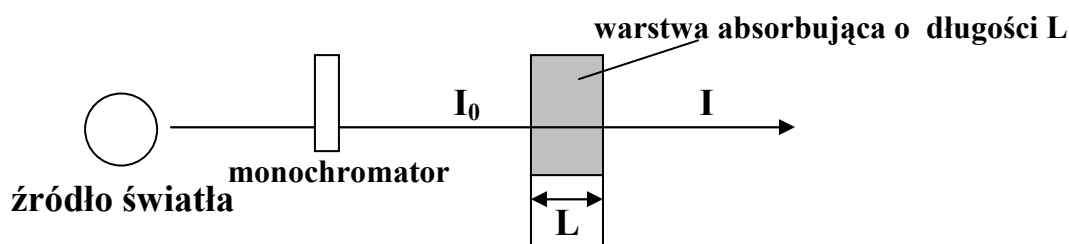
SPEKTROFOTOMETRIA W ANALIZIE CHEMICZNEJ

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z jedną z podstawowych technik analitycznych stosowanych w oznaczaniu składników chemicznych w próbkach wody i gruntu. Studenci zapoznają się ze spektrofotometrią UV-Vis, teorią absorpcji światła w roztworze wodnym (prawo Bouguera – Lamberta – Beera), metodyką pomiaru stężenia składnika chemicznego w roztworze.

W części laboratoryjnej studenci wykonują krzywą wzorcową dla wybranego składnika chemicznego, którego stężenie w próbkach wody lub ekstraktów glebowych może mieć istotne znaczenie zarówno w procesach pedologicznych jak i w monitoringu środowiska.

TEORIA

Prawo Bouguera – Lamberta – Beera:



Rys. 1. Absorpcja światła monochromatycznego przechodzącego przez ośrodek o długości L .

Natężenie światła maleje wraz z przechodzeniem przez kolejne warstwy ośrodka:

$$\frac{dI}{dx} = -kI \quad \text{gdzie:}$$

I – natężenie światła,
 x – grubość warstwy absorbującej
 k – współczynnik proporcjonalności.

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu w granicach $I = I_0$; $I = I$ oraz $x = 0$; $x = L$ otrzymujemy równanie:

$$\frac{dI}{I} = -k dx$$

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -k \int_0^L dx$$

$$\ln I - \ln I_0 = -kL$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -kL$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = kL$$

Zamieniając na logarytmy dziesiętne mamy:

$$2,303 \cdot \log \frac{I_0}{I} = kL$$

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{k}{2,303} \cdot L = a \cdot L$$

gdzie:

$a = k/2,303$ to współczynnik absorpcji ośrodka, natomiast wyrażenie $\log(I_0/I)$ jest nazywane absorpcją i oznaczamy ją jako A , zatem teraz mamy:

$$A = a \cdot L$$

Równanie to można sformułować następująco: przy współczynniku $a = \text{const.}$ (dla ośrodka optycznie jednorodnego i wiązki światła monochromatycznego) absorpcja (A) jest proporcjonalna do grubości warstwy absorbującej (L).

Badając roztwory pod kątem absorpcji światła Beer ustalił, że współczynnik k jest proporcjonalny do stężenia substancji obecnej w roztworze i absorbującej światło. Przeprowadzając analogiczne przekształcenia dla $k = k' \cdot c$ otrzymujemy prawo Lamberta-Beera:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot L \quad \text{gdzie:}$$

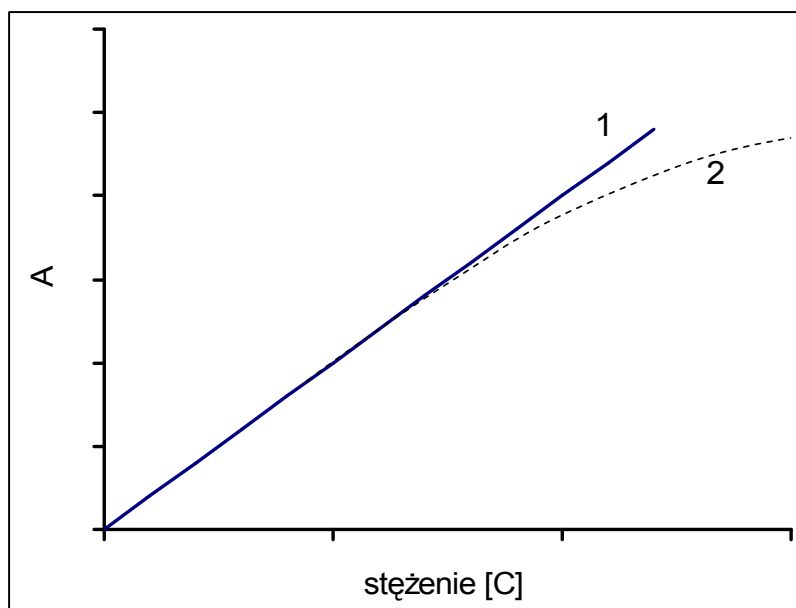
A – absorpcja, ε – współczynnik absorpcji roztworu ($= k'/2,303$), c – stężenie substancji w roztworze, L – grubość warstwy absorbującej.

W spektrofotometrach UV-Vis stosuje się dwie skale, jedna wyraża absorpcję (A), druga wyraża transmitancję (T):

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Oba wyrażenia powiązane są zależnością:

$$A = \log \frac{1}{T}$$



Rys. 2. Zależność absorbancji od stężenia substancji barwnej w roztworze. 1 – układ spełniający prawo Lamberta-Beera, 2 – układ nie spełniający tego prawa przy wyższych stężeniach.

ĆWICZENIE

Fotometryczne oznaczanie żelaza III w próbkach wody – wykonanie krzywej wzorcowej.

Podstawą metody oznaczania jonów żelaza III jest barwna reakcja z jonami tiocyjanianowymi w wyniku której tworzą się barwne kompleksy m.in. $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$.

1. Przygotowanie roztworu wzorcowego Fe^{3+} 100 mg/l (0,4827 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 1000 ml). Chlorek żelaza w roztworze wodnym szybko hydrolizuje, aby spowolnić ten proces należy roztwór zakwasić kwasem solnym.
2. Przygotować szereg czterech probówek wraz z roztworem wzorcowym żelaza w różnym stężeniu wg. schematu:

	1	2	3	4
roztwór wzorcowy Fe^{3+} [ml]	0	0,1	0,25	0,5
woda [ml]	5	4,9	4,75	4,5
stężenie finalne Fe w probówkach [mg/l]	0	2	5	10

3. Do każdej probówki dodajemy: 0.2 mL HCl 0.1n + 0.5 mL NH_4SCN 5%, całość wymieszać, a następnie po 5 minutach zmierzyć absorbancję przy długości fali $\lambda=470\text{nm}$.
4. Wykreślić zależność absorbancji od stężenia żelaza w probówkach. Sprawdzić, czy układ spełnia prawo Lamberta-Beera w zadanym zakresie stężeń.
5. Wyznaczyć krzywą korelacji prostoliniowej dla badanej zależności, wyznaczyć współczynnik korelacji i dostosowania.
6. Określić źródła ewentualnych błędów, które mogą mieć wpływ na otrzymaną zależność.