

## Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός ιόντων σιδήρου

## Εργαστηριακή Άσκηση 1η

### Σκοπός

Να είσθε σε θέση:

- να χρησιμοποιείτε το φασματοφωτόμετρο και να παίρνετε φάσματα.
- να πραγματοποιείτε ποσοτικούς προσδιορισμούς με μέτρηση της απορρόφησης μέσω καμπύλης αναφοράς.
- να μετατρέπετε μόρια ή ιόντα σε έγχρωμα προϊόντα με τη βοήθεια κατάλληλων αντιδραστηρίων.

### Βασικές γνώσεις

Τα ιόντα  $\text{Fe}^{2+}$ , ιδιαίτερα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, δεν εμφανίζουν χαρακτηριστικό χρώμα και συνεπώς δεν μπορούν να προσδιοριστούν άμεσα, φασματοφωτομετρικά. Αν όμως αντιδράσουν με κατάλληλο αντιδραστήριο όπως εδώ η 1,10 φαινανθρολίνη δίνουν ένα κόκκινου χρώματος προϊόν, του οποίου το φάσμα απορρόφησης είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για ποσοτικούς προσδιορισμούς.

Αφού γίνει η αντίδραση και παραχθεί το έγχρωμο προϊόν σαρώνεται μια σειρά τιμών μήκους κύματος από 300 - 700 nm και προσδιορίζεται εκείνο στο οποίο η απορρόφηση γίνεται μέγιστη. Στο μήκος αυτό τώρα μετρώνται οι απορροφήσεις διαλυμάτων με συγκεντρώσεις 1, 2 και 4 ppm καθώς και του αγνώστου. Βάσει των τιμών αυτών κατασκευάζεται μια καμπύλη αναφοράς και με παρεμβολή της απορρόφησης του αγνώστου προσδιορίζεται η συγκέντρωση του τελευταίου.

### Απαραίτητα αντιδραστήρια και όργανα

1. Το φασματοφωτόμετρο με τις κυψελίδες του.
2. 5 ογκομετρικές φιάλες των 100 mL και 1 των 500 mL
3. σιφώνια βαθμολογημένα των 5 και 10 mL
4. ποτήρι ζέσεως των 400 mL.
5.  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (στυπτηρία σιδήρου )
6. 1,10-φαινανθρολίνη
7. υδροξυλαμίνη ως άλας με HCl
8. πυκνό  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και  $\text{CH}_3\text{COONa}$

## Πορεία ανάλυσης

Τα διαλύματα

(1) Το πρότυπο διάλυμα του Fe(II).

1. Ζυγίζονται με ακρίβεια 0,0702 g του ένυδρου θειϊκού αμμώνιου σιδήρου (II).
2. Μεταφέρονται ποσοτικά σε ποτήρι ζέσης και διαλύονται σε απιονισμένο νερό.
3. Προστίθενται με προσοχή 2,5 mL πυκνού θειικού οξέος και το διάλυμα μεταφέρεται (πάλι ποσοτικά) σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL όπου και αραιώνεται μέχρι τη χαραγή αφού αναδευτεί έντονα.
4. Το διάλυμα που προκύπτει περιέχει 20,0 mg ιόντων σιδήρου ανά λίτρο ή είναι 20 ppm.

(2) Το διάλυμα της 1,10- φαινανθρολίνης

1. Διαλύονται 100 mg 1,10-φαινανθρολίνης μονοϋδρικής σε 100 mL απιονισμένο νερό. Φυλάσσεται σε πλαστικό μπουκάλι.

(3) Το διάλυμα της υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης.

1. Διαλύονται 10 g της υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης σε 100 mL απιονισμένο νερό.

(4) Το διάλυμα οξικού νατρίου

1. Διαλύονται 10,0 g οξικού νατρίου σε 100 mL απιονισμένο νερό.

## Εκτέλεση

Από το πρότυπο διάλυμα των 20 ppm λαμβάνονται αντίστοιχα 5, 10 και 20 mL τα οποία μεταφέρονται σε τρεις ογκομετρικές των 100 mL. Αυτές όταν συμπληρωθούν αργότερα στα 100 mL θα περιέχουν αντίστοιχα 1, 2 και 4 ppm ιόντων σιδήρου.

Σε άλλη ογκομετρική των 100 mL φέρονται 50 mL απιονισμένο νερό. Αυτή θα χρησιμεύσει τελικά ως τυφλό.

Στην τελευταία ογκομετρική προστίθεται το «άγνωστο » που το προμηθεύει ο επιβλέπων του εργαστηρίου.

Σε κάθε μια από τις 5 ογκομετρικές προστίθενται 1,0 mL από το διάλυμα της υδροξυλαμίνης και 5,0 mL από το διάλυμα της 1,10- φαινανθρολίνης. Στη συνέχεια ρυθμίζεται το pH με την προσθήκη 8,0 mL από το διάλυμα του οξικού νατρίου. Αφήστε τώρα να περάσουν περί τα 15 min ώστε να σχηματισθεί το κόκκινο χρώμα της ένωσης του Fe(II) με την φαινανθρολίνη. Από τη στιγμή που θα σχηματισθεί το χρώμα, είναι σταθερό για ώρες. Αραιώστε τώρα στα 100 mL.

Έχετε τώρα 5 ογκομετρικές. Τρεις με διαλύματα Fe(II) συγκεντρώσεων 1, 2 και 4 ppm, μία το τυφλό (όλα πλην του σιδήρου) και η τελευταία «το άγνωστο»

## Η μέτρηση

Το όργανο έχει ανάψει από την αρχή της διαδικασίας ώστε να δοθεί ο απαραίτητος χρόνος προθέρμανσης που ορίζει ο κατασκευαστής.

Μηδενίζετε το όργανο με το τυφλό στην κυψελίδα ώστε η ένδειξη της απορρόφησης να είναι μηδέν. Γεμίζετε την κυψελίδα λίγο πάνω από τα 2/3 της.

Στην κυψελίδα του τώρα μεταφέρετε ποσότητα από το πυκνότερο διάλυμα, των 4 ppm.

Λαμβάνετε το φάσμα απορρόφησης μετρώντας την απορρόφηση κάθε 25 nm αν η σάρωση είναι χειροκίνητη. Όταν φτάσετε κοντά στη μέγιστη τιμή - αυτό φαίνεται από τη διαρκώς αυξανόμενη τιμή στην απορρόφηση- κάντε την σάρωση ανά 5 ή 10 nm, παίρνοντας τις αντίστοιχες τιμές. Προσδιορίστε την τιμή μήκους κύματος όπου η απορρόφηση είναι η μέγιστη. Αυτό καλύτερα θα φανεί αν κάνει κανείς μία γραφική παράσταση μηκών κύματος- απορρόφησης. Με λίγη εμπειρία όμως μπορεί να φανεί κατά τη διάρκεια της σάρωσης (είναι το σημείο εκείνο αριστερά του οποίου αυξάνει η απορρόφηση και δεξιά μικραίνει). Βιβλιογραφικά η τιμή της μέγιστης απορρόφησης αναμένεται περί τα 510 nm. Χρησιμοποιήστε αυτή την τιμή ενδεικτικά και προσπαθήστε να την επιβεβαιώσετε με το δικό σας όργανο και συνθήκες.

Περάστε τώρα στον ποσοτικό προσδιορισμό. Τοποθετήστε στο όργανο το μήκος κύματος που βρέθηκε πιο πάνω και στο οποίο η απορρόφηση είναι μέγιστη.

Ξεπλύνετε καλά την κυψελίδα και μετρήστε τις απορροφήσεις για τα διαλύματα των 1, 2 και 4 ppm (αρχίστε από το αραιότερο διάλυμα). Την τελευταία την έχετε ήδη μετρήσει αλλά μετρείται πάλι. Μηδενίζετε πριν από κάθε μέτρηση με το τυφλό. Μετρήστε και σημειώστε επίσης και την απορρόφηση του αγνώστου.

## Υπολογισμοί

Με βάση τα αποτελέσματα αυτά κατασκευάστε μια καμπύλη αναφοράς για την απορρόφηση και συγκέντρωση στο μήκος κύματος αυτό. Από την καμπύλη αυτή και την τιμή απορρόφησης του αγνώστου βρείτε τη συγκε-

ντρωση του αγνώστου. Εκφράστε το αποτέλεσμα σε mg/L (ppm) ή όποια άλλη μονάδα περιεκτικότητας σας ζητηθεί.

## Παρατηρήσεις

1. Η προσθήκη της υδροξυλαμίνης, που έχει και αναγωγικό χαρακτήρα, γίνεται για να μην οξειδώνεται ο Fe (II) από το O<sub>2</sub> του αέρα σε Fe(III). Ανάγει δηλαδή τον τυχόν Fe<sup>3+</sup> σε Fe<sup>2+</sup>.
2. Η αντίδραση σχηματισμού του κόκκινου συμπλόκου γίνεται σε τιμές pH μεταξύ 2 και 9. Η προσθήκη του CH<sub>3</sub>COONa σκοπό έχει να εξουδετερώσει το οξύ που έχει προστεθεί κατά την αραίωση και να φέρει το pH στα όρια αυτά, λειτουργώντας ως ρυθμιστικό διάλυμα.
3. Η προσθήκη της ποσότητας του πυκνού θειϊκού οξέος γίνεται για να αποφευχθεί τυχόν υδρόλυση των ιόντων Fe<sup>2+</sup> οπότε θα σχηματιζόταν ίζημα Fe(OH)<sub>2</sub> και συνεπώς θα μεταβαλόταν η θεωρούμενη γνωστή συγκέντρωση των ιόντων και γενικά θα είχαμε παρενόχληση της μέτρησης.