

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΕ ΧΑΛΥΒΕΣ

Σκοπός της άσκησης

- Η εισαγωγή των φοιτητών στη χρήση και λειτουργία του φασματοφωτομέτρου ορατού - υπεριώδους
- Η εξοικείωσή τους με τις έννοιες απορρόφηση, διαπερατότητα, νόμος του Beer
- Η εξοικείωσή τους με την προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό μετάλλων με οπτικές μεθόδους
- Ο ποσοτικός προσδιορισμός μαγγανίου σε χάλυβες

Τι θα πρέπει να έχουμε μελετήσει πριν έρθουμε στο εργαστήριο

Η θεωρία της φασματοφωτομετρίας υπεριώδους/ορατού (UV/Vis) βρίσκεται στα κεφάλαια 13 και 14 του βιβλίου «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης» των Skoog – Holler – Nieman (Μτφ Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης). Αν και τα κεφάλαια είναι ιδιαίτερα μεγάλα, θα πρέπει να μελετήσουμε τα εξής σημεία:

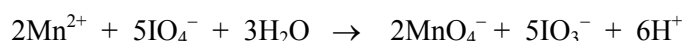
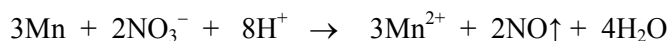
- Μετρήσεις διαπερατότητας και απορρόφησης (σελ. 356-357)
- Νόμος του Beer (σελ. 357-360)
- Οργανολογικός θόρυβος (σελ. 364-367)
- Διαχωριστική ικανότητα στήλης (σελ. 801)
- Οργανολογία (σελ. 370-380), ειδικά τα τμήματα οργάνων (σελ. 370), λυχνίες βολφραμίου (σελ. 372), κυψελίδες (σελ. 372), όργανα απλής δέσμης (σελ. 374) και φασματοφωτόμετρα (σελ. 379-380)
- Ποσοτική ανάλυση με μετρήσεις απορρόφησης (σελ. 402-405)

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως **χάλυβα** ορίζεται το κράμα με βάση τον σίδηρο, το οποίο περιέχει άνθρακα σε περιεκτικότητες 0,2 – 1,7 % κ.β. Στους συνήθεις χάλυβες προσθέτουμε διάφορα μέταλλα, όπως μαγγάνιο, χρώμιο, νικέλιο, βανάδιο ή βολφράμιο, ώστε να βελτιωθούν οι μηχανικές του ιδιότητες. Έτσι οι συνήθεις χάλυβες περιέχουν μικρές ποσότητες Mn (μέχρι 2,0 % κ.β.), ώστε να αυξηθεί η ανθεκτικότητα του κράματος στη θραύση, αλλά και η χημική του σταθερότητα. Η ακριβής γνώση της περιεκτικότητας του Mn, αλλά και άλλων στοιχείων στο χάλυβα έχει ιδιαίτερη οικονομική σημασία. Οι περιεκτικότητες αυτές μπορεί να προσδιορισθούν φωτομετρικά κατόπιν οξειδώσεως του περιεχόμενου Mn προς υπερμαγγανικά ιόντα.

2. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Το δείγμα του χάλυβα διαλύεται σε αραιό νιτρικό οξύ και οξειδώνεται προς υπερμαγγανικά ιόντα με υπεριωδικό κάλιο. Η απορρόφηση του διαλύματος μετρείται στα 525 nm και από την απορρόφηση υπολογίζεται η % κ.β. περιεκτικότητα του μαγγανίου στον χάλυβα με τη βοήθεια καμπύλης βαθμονόμησης. Οι αντιδράσεις είναι οι εξής:



3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

1. Διάλυμα HNO_3 4M.
2. Υπερθειικό αμμώνιο (στερεό)
3. Οξινο θειώδες ή θειώδες νάτριο (στερεό)
4. Φωσφορικό οξύ 85% κατά βάρος
5. Υπεριωδικό κάλιο (στερεό)
6. Πρότυπο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου 0,0200 M (0,1000 N) (Το διάλυμα δίδεται τιτλοδοτημένο και η ακριβής τιμή της μοριακότητας αναγράφεται στο μπουκάλι).

4. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

1. Φασματοφωτόμετρο Spectronic 20 (σχήμα 1, για περιγραφή οργάνου δείτε Skoog et al., σελ. 379-380).
2. Θερμαντική πλάκα.
3. Ογκομετρικές φιάλες: 1 των 250 mL και 8 των 100 mL.
4. Σιφώνια: 2, 5, 10, 20 και 25 mL.
5. Ποτήρια ζέσεως των 250 mL.
6. Ογκομετρικοί κύλινδροι των 100 mL
7. Ύαλοι ωρολογίου



Σχήμα 1. Φασματοφωτόμετρο Spectronic 20

5. ΠΟΡΕΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΤΟ ΧΑΛΥΒΑ

A. Κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης

Από το πρότυπο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου **0,0200 M**, παρασκευάζουμε 250 mL διαλύματος που θα περιέχει **0,100 mg/mL Mn**. Ο όγκος του διαλύματος που θα παραληφθεί με σιφώνιο, υπολογίζεται με βάση την ακριβή συγκέντρωση του υπερμαγγανικού. Εάν ο όγκος που θα προκύψει από τους υπολογισμούς δεν αντιστοιχεί σε όγκο σιφωνίου, χρησιμοποιούμε το σιφώνιο που δίνει τον πλησιέστερο όγκο, αλλά στην περίπτωση αυτή η περιεκτικότητα του προκύπτοντος διαλύματος δεν θα είναι 0,1 mg/mL Mn και θα πρέπει να υπολογισθεί επακριβώς. Από το διάλυμα αυτό, παρασκευάζουμε τέσσερα πρότυπα διαλύματα των 100,0 mL που θα περιέχουν αντίστοιχα 2,00, 5,00, 10,0, 20,0 **μg/mL Mn**. Και στην περίπτωση αυτή, αν το προηγούμενο διάλυμα δεν είναι ακριβώς 0,100 mg/mL Mn, παίρνουμε τους ακριβείς όγκους (2,00 – 5,00 – 10,0 και 20,0 mL) και υπολογίζουμε τις ακριβείς συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων.

Παρατήρηση 1: Επειδή τα αραιά διαλύματα υπερμαγγανικών δεν είναι πολύ σταθερά, παρασκευάζουμε τα πρότυπα διαλύματα λίγο πριν από τη χρήση τους, όταν πραγματοποιείται και το στάδιο Γ.

B. Διαλυτοποίηση του χάλυβα

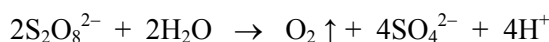
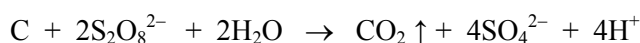
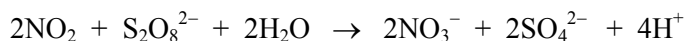
Ζυγίζουμε από τα άγνωστα δείγματα (ένα ή δύο) περίπου 0,5 g (με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων) από το κάθε ένα. Μεταφέρουμε τα δείγματα σε ποτήρια ζέσεως και προσθέτουμε στο καθένα 50 mL δ. HNO₃ 4M με ογκομετρικό κύλινδρο και θερμαίνουμε σε ηλεκτρικό μάτι (θερμαντική πλάκα) που βρίσκεται στον απαγωγό. Για διευκόλυνση της διαλυτοποίησης, καλύπτουμε το ποτήρι με ύαλο ωρολογίου και βράζουμε

για περίπου 5 λεπτά. Απομακρύνουμε το ποτήρι από το ηλεκτρικό μάτι και προσθέτουμε με **προσοχή** 1 g υπερθειικού αμμωνίου, σε μικρές δόσεις και στη συνέχεια το διάλυμα θερμαίνεται για περίπου 15 λεπτά.

Προσοχή: Δεν πρέπει να εξετασθεί το υγρό. Αν συμβεί αυτό, προσθέτουμε εκ νέου HNO₃ και συνεχίζουμε τη θέρμανση.

Στη συνέχεια προσθέτουμε 0,1 g όξινου θειώδους ή θειώδους νατρίου και το διάλυμα θερμαίνεται για 5 λεπτά για να απομακρυνθεί το διοξείδιο του θείου. Στη συνέχεια, το διάλυμα ψύχεται και αραιώνεται με νερό σε ογκομετρική φιάλη 100 mL μέχρι τη χαραγή (**Διάλυμα X**).

Παρατήρηση 2: Τα οξειδία του αζώτου που παράγονται κατά τη διάλυση του χάλυβα, μπορεί να προκαλέσουν αναγωγή του υπεριοδικού οξέος. Αυτά δεν απομακρύνονται τελείως με τον βρασμό, γι' αυτό προστίθεται υπερθειικό αμμώνιο, το οποίο επίσης οξειδώνει και τον άνθρακα που υπάρχει στους χάλυβες. Αν δεν απομακρυνθεί ο άνθρακας, θα προκύψει θετικό σφάλμα στην ανάλυση, λόγω σκέδασης της ακτινοβολίας στα στερεά σωματίδια. Η περίσσεια του υπερθειικού αμμωνίου καταστρέφεται με παραπέρα βράσιμο του διαλύματος. Κατά τη διαδικασία αυτή γίνονται οι εξής αντιδράσεις:



Κατά την κατεργασία του διαλύματος με υπερθειικό αμμώνιο, το Mn(II) πρακτικά παραμένει αναλλοίωτο, επειδή η ταχύτητα της αντίδρασης οξειδωσης είναι μικρή, αν και το κανονικό δυναμικό E°_{S₂O₈²⁻/SO₄²⁻} δικαιολογεί την οξειδωση του προς MnO₄⁻.

Παρατήρηση 3: Με την προσθήκη του θειώδους ή όξινου θειώδους νατρίου ανάγονται τα υπερμαγγανικά ιόντα και το διοξείδιό του μαγγανίου που ενδεχομένως έχουν σχηματισθεί κατά το προηγούμενο στάδιο. Η μη προσθήκη θειωδών ή όξινων θειωδών ιόντων θα οδηγήσει σε αρνητικό σφάλμα στην ανάλυση.

Παρατήρηση 4: Κατά τη διαλυτοποίηση του χάλυβα ενδέχεται να παραμείνει στερεό υπόλειμμα από SiO₂·xH₂O ή H₂WO₄ ή H₃SbO₄. Για τον λόγο αυτό αφήνουμε να κατακαθίσει το στερεό και λαμβάνουμε το υπερκείμενο υγρό για την ανάλυση.

Γ. Προσδιορισμός του μαγγανίου

Μεταφέρνουμε (με σιφόνιο) από 25,00 mL από το διάλυμα X σε δύο ποτήρια των 250 mL και προσθέτουμε στο καθένα από 5 mL φωσφορικού οξέος (**διαλύματα Α και Β**, αντίστοιχα). Στο **ένα** ποτήρι (**διάλυμα Β**) προσθέτουμε 0,2 g υπεριοδικού καλίου. Θερμαίνουμε **και τα δύο ποτήρια** για 5 λεπτά. Στο διάλυμα Β προσθέτουμε άλλα 0,2 g υπεριοδικού καλίου και θερμαίνουμε για ακόμα 2 λεπτά. Στη συνέχεια, και τα δύο διαλύματα ψύχονται και αραιώνονται με νερό σε ογκομετρικές φιάλες 100 mL, μέχρι τη χαραγή.

Δ. Μέτρηση της απορρόφησης

Ανοίγουμε το φασματοφωτόμετρο (με χρήση του διακόπτη ρύθμισης 0%T) και το αφήνουμε περίπου 10 λεπτά για θερμική εξισορρόπηση. Τοποθετούμε **μήκος κύματος 525 nm**. Ρυθμίζουμε το 0% T με τη θέση τοποθέτησης κυψελίδας κενή. Τοποθετούμε κυψελίδα με απιοντισμένο νερό και ρυθμίζουμε το 100% T με τον αντίστοιχο διακόπτη. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να σταθεροποιηθούν οι τιμές 0% και 100% T. Στη συνέχεια, μεταφέρουμε τα πρότυπα διαλύματα υπερμαγγανικών σε κυψελίδες και τα τοποθετούμε, διαδοχικά, στη θέση υποδοχής κυψελίδων. Σε κάθε περίπτωση διαβάζουμε και σημειώνουμε την τιμή της **διαπερατότητας**.

Στη συνέχεια πλένουμε τις κυψελίδες με απιοντισμένο νερό και γεμίζουμε μια κυψελίδα με το διάλυμα που δεν είχε προστεθεί υπεριοδικό (**διάλυμα Α: τυφλό**) και ρυθμίζουμε ξανά το 100% T της κλίμακας του

οργάνου. Στη συνέχεια γεμίζουμε μια δεύτερη κυψελίδα με το **διάλυμα Β** και μετράμε και σημειώνουμε την τιμή της **διαπερατότητας** του αγνώστου διαλύματος.

Παρατήρηση 5: Το φωσφορικό οξύ προστίθεται για τη δέσμευση του Fe(III) με σχηματισμό άχρωμων συμπλόκων, επειδή και αυτός απορροφά στα 525 nm, όπου γίνεται η μέτρηση. Επίσης το φωσφορικό οξύ παρεμποδίζει την καταβύθιση ιωδικών και υπερϊωδικών αλάτων του Mn(III), που σχηματίζεται ως ενδιάμεσο προϊόν κατά τη διαδικασία οξείδωσης. Αν δεν προστεθεί φωσφορικό οξύ, θα προκύψει αρνητικό σφάλμα στο τελικό αποτέλεσμα της ανάλυσης.

Παρατήρηση 6: Η παρασκευή και μέτρηση του τυφλού διαλύματος είναι απαραίτητη, επειδή πιθανά στο τελικό διάλυμα υπάρχουν έγχρωμες ενώσεις του χρωμίου, νικελίου και άλλων μετάλλων.

Παρατήρηση 7: Η κλίμακα ανάγνωσης της διαπερατότητας του οργάνου είναι γραμμική, ενώ της απορρόφησης λογαριθμική, οπότε η αβεβαιότητα ανάγνωσης της διαπερατότητας είναι η ίδια σε όλη την κλίμακα

E. Κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης και υπολογισμός της % περιεκτικότητας του μαγγανίου στο χάλυβα.

Η σχέση που συνδέει τη συγκέντρωση με την απορρόφηση είναι ο γνωστός νόμος του Beer:

$$A = \epsilon b C$$

όπου, A : η απορρόφηση,
ε : η γραμμομοριακή απορροφητικότητα
b : το μήκος της οπτικής διαδρομής (cm)
C : η συγκέντρωση (M)

Επίσης, ισχύει:

$$A = -\log T$$

ή αν η T εκφράζεται % (όπως στην περίπτωση μας), η σχέση τροποποιείται:

$$A = 2 - \log(\%T)$$

Κατασκευάζεται πίνακας που θα περιλαμβάνει τις ακριβείς συγκεντρώσεις των προτύπων (σε μg/mL), τις διαπερατότητες των προτύπων και του αγνώστου και τις απορροφήσεις των προτύπων και του αγνώστου. Χαράσσεται σε χιλιοστομετρικό χαρτί η καμπύλη βαθμονόμησης $A = f(C)$, με βάση την παραπάνω σχέση και από την τιμή απορρόφησης του αγνώστου υπολογίζεται η συγκέντρωση του (σε μg/mL). Στη συνέχεια λαμβάνοντας υπ' όψη τις αραιώσεις που έγιναν και την ποσότητα δείγματος που ζυγίστηκε, υπολογίζουμε την % κ.β. περιεκτικότητα του χάλυβα σε Mn.

Πριν φύγουμε από το εργαστήριο

1. Καθαρίζουμε τα σκεύη που χρησιμοποιήσαμε.
2. Δείχνουμε στον επιβλέποντα τους υπολογισμούς για την εύρεση των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων και του ζητούμε τυχόν διευκρινήσεις για τη συγγραφή της έκθεσης και τις ερωτήσεις αυτοαξιολόγησης.

Οδηγίες για τη συγγραφή της έκθεσης

1. Θα περιγράψουμε συνοπτικά την αρχή της φασματοφωτομετρίας υπεριώδους/ορατού. Θα περιγράψουμε συνοπτικά την οργανολογία που χρησιμοποιήσαμε.
2. Θα παραθέσουμε τους υπολογισμούς εύρεσης των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων υπερμαγγανικών. Οι υπολογισμοί θα γίνονται με ευκρίνεια. Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στα σημαντικά ψηφία των τελικών αποτελεσμάτων.
3. Θα παραθέσουμε τα αποτελέσματα σε πίνακες, Θα κατασκευάσουμε την καμπύλη αναφοράς και θα υπολογίσουμε την εξίσωση παλινδρόμησης με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Από την εξίσωση της ευθείας θα υπολογίσουμε τη συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος και στη συνέχεια την % κ.β.

περιεκτικότητα του χάλυβα σε Mn. Η εξίσωση υπολογισμού της περιεκτικότητας είναι παραδοτέο της άσκησης, επομένως θα πρέπει να είναι ευκρινώς διατυπωμένη. Δίνουμε το τελικό αποτέλεσμα σε πλαίσιο. Προσοχή στα σημαντικά ψηφία! Δε θα ξεχάσουμε να αναφέρουμε τον αριθμό του δείγματος που αναλύσαμε.

4. Κατά τη συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων, θα αναφέρουμε και τυχόν πειραματικές δυσκολίες και ασυνήθιστα ή απρόβλεπτα προβλήματα που παρουσιάστηκαν κατά την εκτέλεση της ανάλυσης.

6. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΑΥΤΟΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

1. Από το βιβλίο «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης» των Skoog – Holler – Nieman (Μτφ Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης), να λύσετε τα προβλήματα 13-1 και 13-2, σελ. 384.
2. Ομοίως το πρόβλημα 13-5, σελ. 384.
3. Μετατρέψτε την μοριακότητα 0,0200 M προτύπου διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου (**διάλυμα Α**) σε mg Mn / mL. Δίνεται Α.Β. Mn = 54,94. Στη συνέχεια βρείτε την ακριβή συγκέντρωση (**σε μg/L**) πρότυπου διαλύματος Mn (**διάλυμα Β**) που προκύπτει ως εξής: 20,0 mL του διαλύματος Α αραιώνονται στα 250 mL με νερό (**διάλυμα Β**). Στη συνέχεια 20 mL διαλύματος Β αραιώνονται επιπλέον με νερό στα 200 mL, οπότε προκύπτει το **διάλυμα Γ**. Τέλος, 1,00 mL του διαλύματος Γ αραιώνεται με αραιό νιτρικό οξύ στα 100 mL, οπότε προκύπτει το διάλυμα Π.
4. Τι σφάλμα (θετικό, αρνητικό, κανένα), θα προκληθεί στο τελικό αποτέλεσμα κατά το φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό Mn σε χάλυβες από τις παρακάτω παραλείψεις ή αβλεψίες: (α) προστέθηκε Na₂SO₄, αντί Na₂SO₃. (β) χρησιμοποιήθηκε H₂SO₄ αντί H₃PO₄. (γ) δεν μετρήθηκε τυφλό διάλυμα. Να αιτιολογηθεί η απάντησή σας.