

TEMAT ĆWICZENIA:

OZNACZANIE FOSFORANÓW W WODZIE METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

METODA

Spektroskopia UV-VIS

WPROWADZENIE

Fosfor w wodach naturalnych może pochodzić z rozkładu związków organicznych roślinnych lub zwierzęcych, z pól nawożonych nawozami fosforowymi oraz z zanieczyszczeń ściekami przemysłowymi.

Związki fosforu w przyrodzie ulegają podobnym przemianom jak związki azotowe, przy czym przechodzą one w fosforany, co stanowi ostatnie stadium mineralizacji. Szczególnie intensywnie przebiega przemiana fosforanowa w wodach powierzchniowych, w których mikroorganizmy asymilują fosforany, a następnie obumierając opadają na dno, gdzie z kolei następuje mineralizacja. Z tych względów w wodach powierzchniowych obserwuje się okresowość występowania fosforanów na jesieni, zimą i wiosną, a zanik w lecie. Ilość fosforanów w czystych wodach powierzchniowych jest nieznaczna. Wody pochodzące z terenów bogatych w związki humusowe mogą zawierać do $0,25 \text{ mg/dm}^3 \text{ PO}_4^{3-}$ [1].

Fosforany w wodach podziemnych płytkich pochodzą najczęściej z nawożonej gleby, a zawartość ich wynosi $0,01 - 0,2 \text{ mg/dm}^3 \text{ PO}_4^{3-}$. W wodach podziemnych głębokich fosforany występują tylko wyjątkowo. Wody naturalne zawierają fosfor, zarówno w postaci związków organicznych, jak i mineralnych - rozpuszczonych i nierozpuszczonych.

Znaczenie związków fosforu przy ocenie wody do picia jest podobne jak azotowych i zazwyczaj składniki te występują równolegle. Z tych względów przy badaniu wody do picia oznaczanie związków fosforowych ma drugorzędne znaczenie, tym bardziej że produkty przemiany związków azotowych występują w większych ilościach. Oznaczanie fosforu w wodach powierzchniowych ma duże znaczenie, gdyż fosforany stanowią jeden z podstawowych czynników biogennych, powodujących masowy rozwój glonów i stwierdzenie ich obecności zmusza do śledzenia składu wody i zwalczania zakwitów [1].

Eutrofizacja naturalnych zbiorników wodnych, w związku z odprowadzaniem do nich takich substancji biogennych, jak związki fosforu i azotu, stanowi wysoce niekorzystne zjawisko. Dużym zagrożeniem dla odbiorników są zwłaszcza znaczne ilości związków fosforu, które dostają się do odbiorników wraz z detergentami.

Obecność fosforanów w wodzie wodociągowej lub w wodzie przechowywanej przez pewien czas sprzyja rozwojowi mikroorganizmów i z tych względów fosforany nie są pożądane [1].

Fosforany w ilościach normalnie występujących w wodzie do picia nie są szkodliwe dla zdrowia. W ostatnich czasach stosuje się dodawanie fosforanów do wody w celu zwalczania korozji oraz zapobiegania wytrącaniu się niektórych związków, np. żelaza lub wapnia. Ilości fosforanów dodawane w tym celu wahają się w granicach $0,25 - 1,0 \text{ mg/dm}^3 \text{ PO}_4^{3-}$. W wyniku stosowania nowych metod uzdatniania wody oraz używania na coraz większą skalę syntetycznych środków powierzchniowo czynnych, dostają się do wód polifosforany, które

¹ Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerze J.: Fizykochemiczne badanie wody i ścieków Arkady, Warszawa 1999

hydrolizując tworzą ortofosforany. Dopuszczalną ilość fosforanów w wodach regulują przepisy prawne [2].

Wszystkie formy fosforu występujące w wodzie oznacza się w postaci ortofosforanów, po uprzedniej zamianie różnymi metodami fizykochemicznymi.

Do oznaczania fosforanów w wodzie najczęściej stosuje się metodę kolorymetryczną z wykorzystaniem molibdenianem amonu i chlorku cyny (II) jako reduktora.

Zasada oznaczania polega na tworzeniu się w roztworze kwaśnym kwasu fosforomolibdenowego $H_7(P)MoO_2(O_4)_6$ o żółtym zabarwieniu, który ulega redukcji pod wpływem chlorku cyny (II), tworząc związek kompleksowy błękit molibdenowy o intensywnym niebieskim zabarwieniu. Intensywność zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości fosforanów. Oznacza się ją wizualnie lub spektrofotometrycznie. Dodatkowe zastosowanie ekstrakcji fosforanów z badanej próbki pozwala na zwiększenie czułości oznaczania i zmniejsza wpływ czynników przeszkadzających. Minimalne oznaczane stężenie wynosi ok. $0,01 \text{ mg/dm}^3 \text{ PO}_4^{3-}$.

W oznaczaniu przeszkadzają: krzemionka w postaci jonowej w stężeniu powyżej 25 mg/dm^3 , arseniany, mętność, barwa, znaczne ilości chlorków, azotyny, Fe(III) powyżej 1 mg/dm^3 , Fe(II) powyżej 100 mg/dm^3 , związki organiczne [1].

Bardzo alkaliczne lub bardzo kwaśne wody należy zubożyć wobec fenoloftaleiny. Wpływ krzemionki eliminuje się przez rozcieńczenie próbki. Wpływ żelaza można usunąć przez odpowiednie rozcieńczenie próbki lub dodanie równoważnej ilości 0,1 M roztworu wersenianu sodu. Przy dużych ilościach chlorków powstaje błękitno zielone zabarwienie, które kompensuje się, porównując zabarwienie próbki z wzorcem zawierającym chlorki o takim samym stężeniu. Mętność usuwa się przez odwirowanie lub przesączenie próbki. Związki organiczne, barwę i arseniany, w zależności od rodzaju oznaczanych fosforanów, eliminuje się na drodze mineralizacji próbki lub przez odpowiednie rozcieńczenie [1].

² Zawartość fosforanów dla śródlądowych wód powierzchniowych I klasy czystości może wynosić $0,2 \text{ mg/dm}^3$ i poniżej, dla II klasy - $0,5$ i poniżej, dla III klasy - $1,0$ i poniżej (Dz.U. z 1991 r., nr 116. poz. 503)

CEL ĆWICZENIA

Spektrofotometryczne oznaczanie fosforanów w roztworach wodnych.

ODDCZYNNIKI, NACZYNIA I PRZYRZĄDY

Przyrządy:

Ustawienia spektrofotometru:

- długość fali 690 nm
- kuwety o grubości warstwy absorbującej 1 cm.

Stosowane odczynniki:

- Molibdenian amonu
- Chlorek cyny (II)

Przygotowanie roboczego roztworu wzorcowego fosforanu:

Do kolbki o pojemności 100 ml należy pobrać 1 ml roztworu podstawowego znajdującego się w sali laboratoryjnej i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór należy pobierać bezpośrednio z kolby.

Przygotowanie krzywej wzorcowej.

Do kolb miarowych oznaczonych numerami (od 1 do 11) o pojemności 50 ml należy odmierzyć kolejno: 0; 0.5; 1.0; 1.5; 2.5; 3.5; 5.0; 6.0; 7.5; 8.5 i 10.0 ml roboczego roztworu wzorcowego fosforanu, co odpowiada: 0; 0.01; 0.02; 0.03; 0.05; 0.07; 0.10; 0.12; 0.15; 0.17 i 0.20 mg PO_4^{3-} w próbce. Następnie należy dopełnić kolbki wodą destylowaną do kreski.

Po przygotowaniu próbek do analizy, otrzymanych od prowadzącego, roztwory wzorcowe należy poddać takiej samej obróbce, jak przypadku wykonania oznaczenia analitów (patrz poniżej – strona 4).

Ważne jest, aby wzorce przygotować jednocześnie z próbką badaną. Odczyt absorbancji należy wykonać po 10 - 12 minutach od przygotowania próbek, stosując jako odnośnik wzorzec z wodą destylowaną. W przypadku jednowiązkowego spektrofotometru UV-VIS aparat należy wyzerować umieszczając próbkę nie zawierających fosforanów.

SPOSÓB WYKONANIA ĆWICZENIA**Wykonanie oznaczenia bezpośredniego:**

1. W przypadku badania cieczy, do kolby miarowej o objętości 50 ml oznaczonej napisem „Zadanie” należy odmierzyć po **20 ml** badanej próbki.
2. W przypadku badania ciał stałych (proszków do prania) ze względu na możliwość pojawienia się piany analizę należy wykonać w **zlewce**, do której na wadze analitycznej należy dokładnie odważyć około **1 g** badanej substancji.
Następnie do otrzymanej odważki używając cylindra miarowego należy dodać 50 ml wody destylowanej. Powinno się zwrócić uwagę, aby analizowana próbka rozpuściła się w całości. W przypadku otrzymania mętnego roztworu, próbkę należy przesączyć na sączku karbowanym.
3. W przypadku badania płynów do prania do kolby miarowej o objętości 50 ml oznaczonej napisem „Zadanie” należy odmierzyć **1 ml** badanej próbki. Następnie do otrzymanej odważki używając cylindra miarowego należy dodać 50 ml wody destylowanej. W przypadku otrzymania mętnego roztworu, próbkę należy przesączyć na sączku karbowanym.

Następnie do wszystkich badanych próbek w kolejności poczynając od roztworów wzorcowych oraz do wszystkich analizowanych roztworów należy dodać dokładnie odmierzając pipetą wykonaną z tworzywa sztucznego **1 ml** roztworu molibdenianu amonu i 200 μ l roztworu chlorku cyny (II).

Przygotowane roztwory przed przystąpieniem do pomiarów należy **dokładnie wymieszać**. Pomiar absorbancji należy wykonać przy długości fali $\lambda = 690$ nm w czasie maksymalnie 10 - 12 minut od wykonania roztworów.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

Po wykonaniu pomiarów spektrofotometrycznych należy wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych (OX) stężenia fosforanów (PO_4^{3-}) wzorców, a na osi rzędnych (OY)- odpowiednie wartości absorbancji.

Następnie należy obliczyć stężenie fosforanów analizowanych próbek korzystając ze wzoru:

$$X = \frac{a \times 1000}{V} \quad \text{mg} / \text{dm}^3 \text{ PO}_4^{3-}$$

gdzie:

a - ilość fosforanów odczytana ze skali wzorców lub z krzywej wzorcowej, mg,
V - objętość próbki wziętej do badania wyrażona w ml.