

WODA I POWIETRZE	NORMA BRANŻOWA	BN-68 6212-10
	Woda do picia, do celów gospodarczych i przemysłowych	1489
	Oznaczanie zawartości wanadu	Grupa katalogowa XII-09

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest kolorymetryczna metoda oznaczania wanadu w wodzie do picia, do celów gospodarczych i przemysłowych.

1.2. Zakres stosowania normy. Norma ma zastosowanie przy oznaczaniu zawartości wanadu (V) w wodzie w granicach $0,001 \div 0,05$ mg V w badanej próbce, co np. przy użyciu próbki wody o objętości 100 ml odpowiada $0,01 \div 0,5$ mg V w 1 l wody.

1.3. Normy związane

PN-53/C-04570 Woda do picia, do celów gospodarczych, przemysłowych i sanitarnych. Pobieranie, przechowywanie i przesyłanie próbek wody do analizy chemicznej

2. POBIERANIE I UTRWALANIE PRÓBEK

Próbkę wody należy pobrać zgodnie z PN-53/C-04570. Jeżeli oznaczanie nie może być wykonane przed upływem 6 godz od chwili pobrania próbki należy ją utrwalić przez dodanie 1 ml kwasu siarkowego na każdy litr wody.

3. METODA OZNACZANIA

3.1. Zasada oznaczania. Przed oznaczaniem zawarty w wodzie wanad jest utleniany w środowisku kwaśnym nadsiarczanem amonowym w obecności jonów srebrnych jako katalizatorów. Zasada oznaczania polega na reakcji wanadu pięciowartościowego (V^{5+}) z 8-hydroksychinoliną i powstawaniu kompleksowego związku oksynianu wanadu o czerwonobrunatnym zabarwieniu. Związek ten jest ekstrahowany chloroformem w środowisku słabokwaśnym ($pH = 3,5 \div 4,5$). Otrzymaną intensywność zabarwienia warstwy chloroformu należy oznaczać za pomocą fotokolorymetru lub porównać z przygotowaną uprzednio skalą wzorców w cylindrach Nesslera.

3.2. Czynniki przeszkadzające. W warunkach prowadzenia reakcji wanadu z 8-hydroksychinoliną powstają jednocześnie barwne związki kompleksowe szeregu innych metali, między innymi żelaza, glinu, miedzi. Przy ekstrakcji oksynianu wanadu za pomocą chloroformu przeszkadzają również związki organiczne nadające barwę wodzie.

3.3. Usuwanie czynników przeszkadzających. Barwne związki kompleksowe przeszkadzających metali oddzielić od oksynianu wanadu przez wstrząsanie ekstraktu chloroformowego z roztworem wodnym o odczynie około 9,4 pH. W wyniku tego oksynian wanadu ulega rozkładowi i wanad przechodzi do warstwy wodnej. Następnie jest on ponownie wiązany w barwny kompleks za pomocą 8-hydroksychinoliny i ekstrahowany chloroformem. Inne metale pozostają w warstwie chloroformowej.

Związki organiczne nadające barwę wodzie zniszczyć przez utlenienie nadsiarczanem amonowym w środowisku kwaśnym.

3.4. Aparatura i przyrządy

a) Rozdzielacze o pojemności 150 ml, z doszlifowanym korkiem, ze szkła pyreksowego lub innego odpornego chemicznie.

b) Cylindry pomiarowe o pojemności 25 ml, z doszlifowanym korkiem.

c) Fotokolorymetr z filtrem o długości fali 550 nm.

3.5. Odczynniki i roztwory

a) Woda podwójnie destylowana w aparacie ze szkła pyreksowego lub innego odpornego chemicznie, wolna od wanadu.

b) Kwas siarkowy cz.d.a. (1,84) 4n i roztwór 1+3.

c) Oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.

d) Metawanadan amonowy - podstawowy roztwór wzorcowy. Rozpuścić w zlewce o pojemności 100 ml, 0,2296 g metawanadanu amonowego (NH_4VO_3) cz.d.a. w 25 ml kwasu siarkowego 4n, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 l i dopełnić do kreski wodą destylowaną; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,100 mg V.

e) Metawanadan amonowy - roboczy roztwór wzorcowy. Odmierzyć dokładnie 10 ml podstawowego roztworu wzorcowego do kolby pomiarowej o pojemności 1 l i dopełnić do kreski wodą podwójnie destylowaną; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,001 mg V.

Roztwory wanału są silnie toksyczne i wymagają ostrożnego postępowania przy odmierzaniu.

f) Wodorotlenek amonowy cz.d.a. 25-procentowy, roztwór 4n.

g) Kwas azotowy cz.d.a. (1,42), roztwór 4n.

h) Kwas solny cz.d.a., (1,19), roztwór 0,1n.

i) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 0,1n.

j) Kwaśny ftalan potasowy, roztwór 0,2n. Rozcieńczyć 10,2 g kwaśnego ftalanu potasowego ($\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{COOK}$) cz.d.a. w kolbie pomiarowej o pojemności 250 ml podwójnie destylowaną wodą i dopełnić tą samą wodą do kreski.

k) Buforowy roztwór ftalanowy, pH = 4,0. Rozcieńczyć 50 ml kwaśnego ftalanu potasowego wodą podwójnie destylowaną w kolbie pomiarowej o objętości 200 ml. Odczyn tak przygotowanego roztworu buforowego należy sprawdzić i w miarę potrzeby odpowiednio skorygować dodając kwas solny 0,1n lub wodorotlenek sodowy 0,1n.

l) Kwas azotowy cz.d.a., (1,42), roztwór 1+1.

m) Azotan srebra cz.d.a. roztwór 0,1n.

n) Nadsiarczanie amonowe $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ cz.d.a.

o) Chloroform (CHCl_3) cz.d.a. Chloroform należy przedestylować stosując aparat ze szkła pyreksowego lub innego szkła odpornego chemicznie.

p) 8-hydroksychinolina roztwór chloroformowy 0,5-procentowy. Rozpuścić 5 g 8-hydroksychinoliny ($\text{C}_9\text{H}_7\text{OH}$) cz.d.a. w 1 l chloroformu.

r) 8-hydroksychinolina, roztwór chloroformowy 0,1-procentowy. Rozcieńczyć 100 ml 0,5-procentowego roztworu 8-hydroksychinoliny chloroformem do objętości 500 ml.

s) Buforowy roztwór amonowy, pH około 9,5. Do 200 ml wodorotlenku amonowego 4n dodać 100 ml kwasu azotowego 4n i całość dopełnić do 2 l wodą podwójnie destylowaną. Odczyn tak przygotowanego roztworu buforowego należy sprawdzić i w miarę potrzeby odpowiednio skorygować.

3.6. Przygotowanie skali wzorców. Do szeregu rozdzielaczy odmierzyć kolejno: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 40,0 i 50,0 ml wzorcowego roboczego roztworu metawanadanu amonowego, co odpowiada: 0,0; 0,001; 0,002; 0,003; 0,005; 0,007; 0,010; 0,015; 0,020; 0,030; 0,040 i 0,050 mg wanału w próbce. Następnie dopełnić, w miarę potrzeby, do objętości 50 ml wodą podwójnie destylowaną, dodać trzy krople oranżu metylowego i skorygować odczyn wodorotlenkiem amonowym 4n lub kwasem azotowym 4n do uzyskania przejściowego zabarwienia wskaźnika. Dalej postępować tak, jak podano przy wykonywaniu oznaczania, zaczynając od momentu dodania pierwszy raz buforowego roztworu ftalanowego. Następnie zmierzyć kolejno ekstynkcję otrzymanych warstw chloroformowych na fotokolorymetrze przy długości fali 550 nm. Pomiar wykonać trzykrotnie dla każdego wzorca, stosując kuwety o długości drogi optycznej nie mniejszej niż 2 cm dla zawartości wanału nie przekraczającej 0,01 mg w próbce i kuwety o długości drogi optycznej 1 lub 2 cm dla zawartości wanału wyższych

niż 0,01 mg w próbce. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową odkładając ją na osi (y) średnie arytmetyczne z trzech wartości ekstynkcji, odczytanych na fotokolorymetrze, a na osi (x) - odpowiadające im ilości miligramów wanału. Skala wzorców przy oznaczaniu wizualnym nie jest trwała i należy ją przygotowywać każdorazowo równocześnie z wykonywaniem oznaczania.

3.7. Wykonanie oznaczania. Do oznaczania należy wziąć próbkę badanej wody o objętości 1 l lub odpowiednio większą (lub mniejszą), tak aby zawartość w niej wanału wynosiła $0,001 \div 0,05$ mg. Do próbki dodać 1 ml kwasu azotowego (1+1) i zatężyć ją przez odparowanie na łaźni wodnej do objętości około 30 ml. Następnie do gorącego jeszcze roztworu dodać azotanu srebrowego 0,1n w ilości niezbędnej do wytrącenia chlorków zawartych w badanej próbce wody plus 0,5 ml w nadmiarze oraz 1 g nadsiarczanie amonowego. Ogrzewając na palniku utrzymywać roztwór w stanie łagodnego wrzenia w ciągu 5 min. Próbkę wody ostudzić i przenieść ilościowo do rozdzielacza. Dodać trzy krople oranżu metylowego 0,1-procentowego i skorygować odczyn roztworu wodorotlenkiem amonowym 4n do uzyskania przejściowego zabarwienia wskaźnika. Całość dopełnić do objętości około 50 ml wodą podwójnie destylowaną, dodać 2 ml buforowego roztworu ftalanowego oraz 5 ml 0,5-procentowego chloroformowego roztworu 8-hydroksychinoliny i energicznie wstrząsać w ciągu 5 min. Następnie warstwę chloroformową przenieść do drugiego rozdzielacza. Ekstrakcję powtórzyć jeszcze dwukrotnie dodając znów po 5 ml 0,5-procentowego chloroformowego roztworu 8-hydroksychinoliny. Do zebranych w drugim rozdzielaczu 3 kolejnych ekstraktów chloroformowych dodać 50 ml buforowego roztworu amonowego i energicznie wstrząsać w ciągu 5 min. Po odrzuceniu warstwy chloroformowej dodać do rozdzielacza 5 ml chloroformu i wstrząsać w ciągu 1 min. Warstwę chloroformową należy również odrzucić. Jeżeli wykazywała ona zabarwienie, to przemywanie należy powtórzyć dodając ponownie 5 ml chloroformu. Ekstrakt chloroformowy ponownie odrzuca się. Do dobrze przemytej warstwy wodnej dodać trzy krople oranżu metylowego i skorygować jej odczyn kwasem azotowym 4n do uzyskania przejściowej barwy wskaźnika. Dodać 2 ml buforowego roztworu ftalanowego oraz 5 ml chloroformowego roztworu 8-hydroksychinoliny 0,1-procentowego i energicznie wstrząsać w ciągu 3 min. Ekstrakcję powtórzyć jeszcze dwukrotnie dodając kolejno po 2,5 ml 0,1-procentowej 8-hydroksychinoliny. Każdorazowo po rozwarstwieniu ekstrakt chloroformowy przenieść do cylindra pomiarowego. Zebrane w cylindrze pomiarowym ekstrakty chloroformowe uzupełnić w miarę potrzeby 0,1-procentową 8-hydroksychinoliną do objętości 10 ml. Zmierzyć ekstynkcję otrzymanej warstwy chloroformowej na fotokolorymetrze i określić zawartość wanału z krzywej wzorcowej. Po oznaczeniu wizualnym ekstrakt przenieść do cylindra Nesslera

i określić zawartość wanadu porównując z jednocześnie przygotowaną skalą wzorców.

3.8. Obliczanie wyników. Zawartość wanadu (x), wyrażoną w miligramach wanadu na litr wody, obliczyć wg wzoru

$$x = \frac{a \cdot 1000}{V}$$

w którym:

- a - ilość wanadu odczytana ze skali wzorców lub z krzywej wzorcowej, ml,
- V - objętość próbki wody wziętej do oznaczania, mg.

3.9. Wynik. Za ostateczny wynik należy przyjąć:

a) w przypadku oznaczania za pomocą fotokolorymetru - średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,001 mg V;

b) w przypadku oznaczania wizualnego, jeżeli zawartość wanadu w badanej próbce była mniejsza od 0,02 mg V - średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,0025 mg V;

c) w przypadku oznaczania wizualnego, jeżeli zawartość wanadu w badanej próbce była większa od 0,02 mg V - średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,005 mg V.

K O N I E C