

ETAP III

22.03.2013

Zadania laboratoryjne

ZADANIE 1

Kontrola barwników spożywczych

Barwienie żywności podwyższa jej walory estetyczne i jest bezpieczne, gdy stosowane barwniki spełniają ściśle określone normy. Niestety zdarza się, że nieuczciwi producenci barwią artykuły spożywcze substancjami, których użycie w takim celu jest zabronione. Dlatego kontrolując jakość żywności sprawdza się m. in. rodzaj stosowanych barwników, które często stanowią mieszaniny dwuskładnikowe lub trójskładnikowe.

Jedną z metod analitycznych służących do sprawdzenia jakości barwników spożywczych jest cienkowarstwowa chromatografia cieczowa TLC. W większości przypadków technika ta nadaje się do identyfikacji barwników w mieszaninie przez porównanie współczynników R_f składników mieszaniny ze współczynnikami R_f pojedynczych barwników. Stężenia barwników w mieszaninie można wyznaczyć przez pomiar absorbancji przy odpowiednio dobranych długościach fali wykorzystując prawo addytywności absorbancji.

Nazwy zwyczajowe barwników nie są jednoznaczne, dlatego określając barwnik stosuje się tzw. Colour Indeks (CI). Na wykresie obok CI podano najczęściej występujące nazwy barwników.

Na stanowisku masz ampulkę opisaną numerem startowym z mieszaniną nie więcej jak trzech barwników. Objętość próbki wynosi 1 cm^3 . Dysponujesz płytką chromatograficzną z zaznaczoną linią startową, kapilarą (zatopioną z jednego końca) do naniesienia mieszaniny na płytkę, słoikiem pełniącym rolę komory chromatograficznej, na dnie słoika znajduje się roztwór rozwijający. W arkuszu odpowiedzi znajdziesz wykres z widmami barwników, które mogą wchodzić w skład twojej mieszaniny. Widma zostały zarejestrowane w kuwecie o długości drogi optycznej $1,00 \text{ cm}$.

Na stanowisku zbiorczym znajdują się barwniki oraz dedykowane do nich kapilary. Barwników może być więcej niż barwników na twoim wykresie - na płytkę chromatograficzną naniś tylko te, które mogą być w twojej mieszaninie.

Polecenia:

- (6 pkt.) Oblicz współczynniki R_f wzorców i składników mieszaniny. Na podstawie wykonanego chromatogramu zidentyfikuj barwniki znajdujące się w twojej mieszaninie.
- (4 pkt.) Na podstawie załączonego wykresu zaproponuj długości fali, przy których należy zmierzyć absorbancje. Odczytaj absorbancje przy wybranych długościach fali dla zidentyfikowanych barwników i wyznacz współczynniki absorpcji właściwej (analogicznie jak molowy współczynnik absorpcji, ale dla stężenia analitu w roztworze w $\mu\text{g}/\text{cm}^3$). Stężenia barwników podane są na wykresie.
- (4 pkt.) Wyprowadź wzory na wyznaczanie stężenia barwników w twojej mieszaninie.
- (6 pkt.) Na podstawie odczytanych absorbancji podaj stężenie barwników w mieszaninie.

Przepis wykonawczy

Na płytkę chromatograficzną pokrytą cienką warstewką krzemionki nanieś jednokrotnie plamki barwników za pomocą odpowiednich kapilar. W tym celu zanurz kapilarę otwartym końcem do badanego roztworu tak, by ciecz wpłynęła do kapilary. Pobraną porcję cieczy nanieś delikatnie na linię startu, starając się nie naruszyć warstwy krzemionki. Plamka powinna znajdować się w takiej odległości od krawędzi płytki jak pokazują kółka na szablonie. Po wysuszeniu przez ok. 20 minut wstaw płytkę do słoika, na dnie którego znajduje się roztwór rozwijający. Słoik zakręć pokrywką starając się go nie przechylić. Ciecz wędrując do góry dzięki siłom kapilarnym przemieszcza ze sobą barwniki, które wędrują tym szybciej im mniejsze jest ich powinowactwo do podłoża. Gdy roztwór rozwijający osiągnie odpowiednią wysokość (1,5÷1cm od górnej krawędzi), płytkę należy wyjąć, zaznaczyć poziom rozpuszczalnika i wysuszyć ją układając na zlewce pod wyciągiem.

Zmierz odległość czoła roztworu rozwijającego od linii startu a następnie odległości środków plamek poszczególnych wzorców oraz plamek składników mieszaniny. Zidentyfikuj te składniki.

Analogiczny roztwór jak w twojej ampułce, w ilości 1,00 cm³ został przeniesiony do kolbki miarowej o pojemności 50 cm³, która została uzupełniona wodą do kreski. Zarejestrowano widmo tak przygotowanego roztworu. Na stanowisku komputerowym po wpisaniu numeru startowego i zaproponowaniu trzech długości fali uzyskasz wartości absorbancji dla twojej mieszaniny.

ZADANIE 2

Oznaczanie żelaza na różnych stopniach utlenienia

Mimo, że potencjały standardowe układów redoks $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ i $E^0_{2\text{CO}_2+2\text{H}^+/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ wynoszą odpowiednio 0,77 V i -0,36 V, po zmieszaniu roztworów zawierających jony żelaza(III) i jony szczawianowe nie obserwuje się powstawania żelaza(II). Prawdopodobnie w tym układzie reakcja redoks przebiega bardzo wolno i dopiero naświetlanie roztworu szczawianu żelaza(III) promieniowaniem UV powoduje, że jej przebieg jest zauważalny. Ilość powstającego w tym procesie żelaza(II) jest proporcjonalna do dawki promieniowania, tj. czasu naświetlania i natężenia promieniowania.

Zbadano możliwość oznaczania analitów występujących w mieszaninie po naświetlaniu.

Przygotowano roztwory siarczanu(VI) żelaza(III), siarczanu(VI) żelaza(II) oraz kwasu szczawowego o identycznych stężeniach molowych, a następnie zmieszano je w różnych proporcjach. Pobrano pewną ilość jednej z mieszanin do kolby opisanej literą **P** i numerem startowym i dopełniono wodą do kreski.

Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:

mianowany roztwór KMnO ₄ o stężeniu 0,0200 mol/dm ³	biuretę
mianowany roztwór EDTA o stężeniu 0,0200 mol/dm ³	mały lejek
pipetę o pojemności 25 cm ³	lejek ilościowy
kolbę miarową o pojemności 100 cm ³	dwa sączki
tryskawkę z wodą destylowaną	trzy zlewki
trzy kolby stożkowe	cylinder miarowy
papierki wskaźnikowe	bagietkę

Na dwóch zawodników przypada:

roztwór H_2SO_4 o stężeniu 1 mol/dm^3	roztwór NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3
5% roztwór kwasu salicylowego w etanolu	palnik z trójnogiem i płytką ceramiczną

Wskazówka. W środowisku dość kwaśnym jony manganu(II) i żelaza(II), w odróżnieniu od jonów żelaza(III), nie reagują z EDTA. Zauważono, że dodanie nadmiaru NaOH do roztworu zawierającego jony żelaza(II), żelaza(III) oraz jony szczawianowe powoduje wytrącanie się czarnego osadu, który ma właściwości ferromagnetyczne.

Polecenia:

- (6 pkt.) Korzystając z informacji podanych w treści zadania zaproponuj tok analizy pozwalający na oznaczenie ilości żelaza(II), żelaza(III) oraz jonów szczawianowych w kolbie **P**, zachowując kolejność przedstawionych przepisów wykonawczych.
- (6 pkt.) Wyprowadź wzory na obliczenie liczby moli analitów wymienionych w punkcie **a.** uwzględniając stechiometrię zachodzących reakcji oraz stężenia i objętości odpowiednich roztworów.
- (18 pkt.) Oznacz masę jonów żelaza(II), żelaza(III) oraz jonów szczawianowych w kolbie **P**.
- (4 pkt.) Wykaż doświadczalnie, że jony szczawianowe przeszkadzają w kompleksometrycznym oznaczaniu żelaza(III) według podanego przepisu.
- (2 pkt.) Napisz równanie reakcji redukcji żelaza(III) jonami szczawianowymi (jonowo i cząsteczkowo) wychodząc ze szczawianu żelaza(III).
- (4 pkt.) Zaproponuj możliwie najprostszy sposób postępowania przy oznaczaniu składników mieszaniny, gdyby w kolbie **P** znajdował się tylko roztwór szczawianu żelaza(III) i produktów jego naświetlania, zakwaszony kwasem siarkowym(VI).

Przepisy wykonawcze

Manganometryczne oznaczanie jonów żelaza(II) i (lub) szczawianowych

Odpipetuj do kolby stożkowej roztwór zawierający jony szczawianowe i jony żelaza(II). Dodaj 10 ml roztworu kwasu siarkowego(VI) i ogrzej na płytce niemal do wrzenia. Miareczkuj gorącą zawartość kolby roztworem KMnO_4 o znanym stężeniu do pojawienia się różowego zabarwienia. Miareczkowanie powtórz.

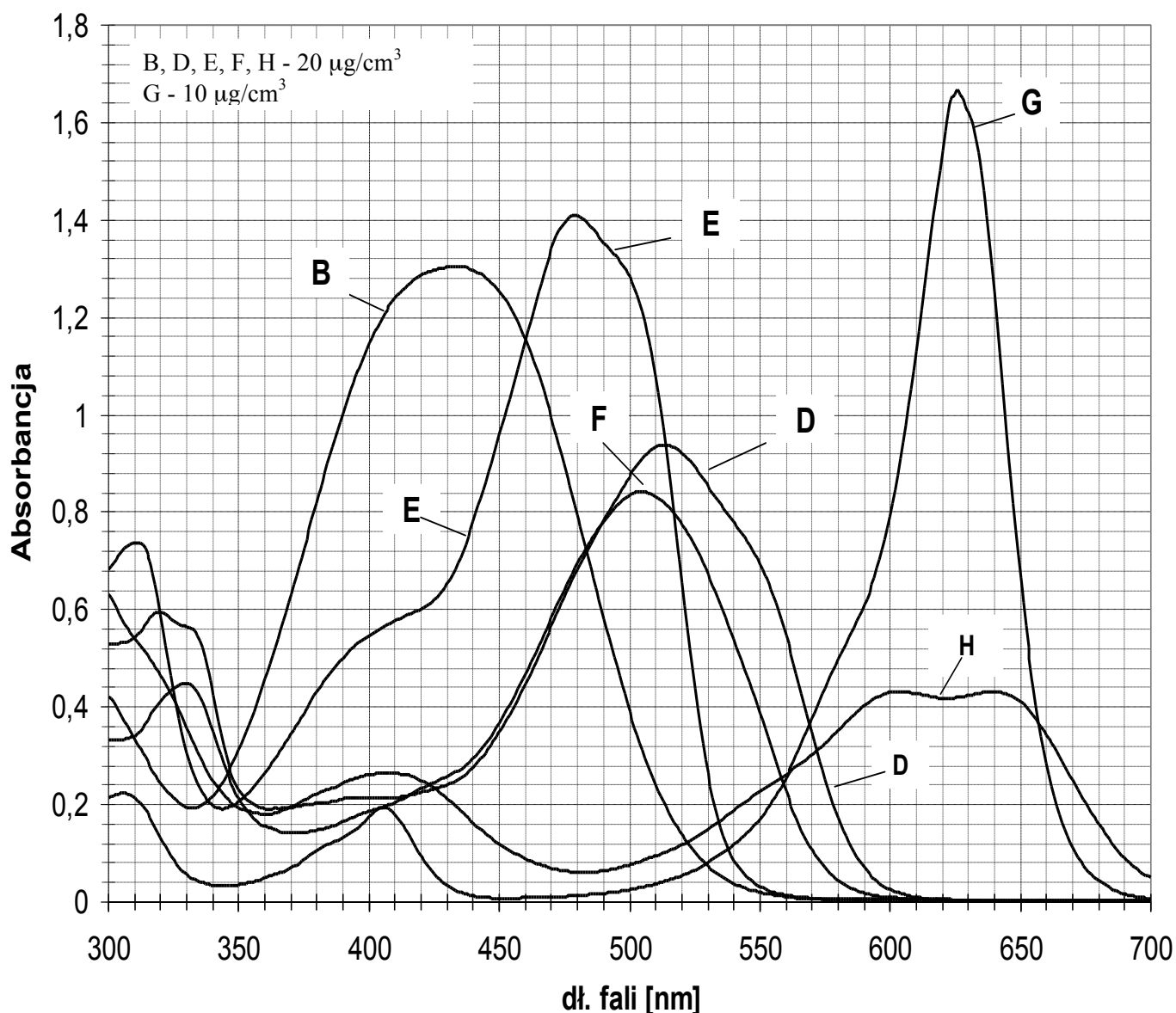
Po usunięciu z roztworu jonów żelaza(II) oznacza się tylko jony szczawianowe.

Kompleksometryczne oznaczanie żelaza(III)

Roztwór zawierający jony żelaza(III) doprowadź do pH ok. 2 wobec papierka wskaźnikowego. W miarę potrzeby przenieś do kolby miarowej i uzupełnij wodą do kreski. Odpipetuj do kolby stożkowej porcję roztworu, lekko ogrzej, dodaj ok. 2 cm^3 roztworu kwasu salicylowego i miareczkuj mianowanym roztworem EDTA. Po zaniku fioletowego zabarwienia dodaj kilka kropli roztworu NaOH , ponownie 1 cm^3 roztworu kwasu salicylowego i miareczkuj do uzyskania cytrynowożółtego zabarwienia. Miareczkowanie powtórz.

Punktacja: zadanie 1 - 20 pkt., zadanie 2 - 40 pkt. RAZEM 60 pkt.

Widma absorpcji barwników mieszaniny 3 składnikowej



B - 13065 (Acid Yellow 36),	F - 16255 (Czerwień koszenilowa)
D - 14720 (Acid Red 23),	G - 42090 (Błękit brylantowy FCF)
E - 15985 (Żółcień pomarańczowa FCF)	H - 61570 (Zieleń alizarynowa)

U W A G A !

Odpowiedź na postawione polecenia

musi znaleźć się w odpowiednich polach tabeli w karcie odpowiedzi.

Tekst umieszczony poza wyznaczonymi miejscami w tabeli odpowiedzi nie będzie sprawdzany!

Opis rozwiązania prowadź starannie i czytelnie.

Prace nieczytelne mogą mieć obniżoną punktację i nie będą uwzględniane w odwołaniach!

Pamiętaj o zachowaniu zasad bezpieczeństwa podczas wykonywania analiz !

Czas rozwiązywania 300 min



ETAP III

22.03.2013

Rozwiązania zadań laboratoryjnych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

Polecenie a.										Pkt.
Odległość od linii startu, cm										6,0
Czoło roztworu rozwijającego	Barwnika						Mieszaniny			
	B	D	E	F	G	H	1	2	3	
5,5	3,9	2,9	2,4	1,2	2,2	3,2	2,1	2,8	3,9	
Współczynniki R _f										
	0,71	0,53	0,44	0,22	0,40	0,58	0,38	0,51	0,71	
							Zidentyfikowano			
							G	D	B	

Polecenie b.										4,0
Barwnik			Absorbancja zidentyfikowanych barwników			Współczynniki absorpcji właściwej a [cm ³ cm ⁻¹ μg ⁻¹]				
Oznaczenie literowe	CI	stężenie [mg/cm ³]	Długość fali, [nm]							
			435	515	625	435	515	625		
B	13065	20	1,31	0,19	0	0,0655	0,0095	0,0000		
D	14720	20	0,26	0,94	0	0,0130	0,0470	0,0000		
G	42090	10	0,02	0,05	1,66	0,0020	0,0050	0,1660		

Polecenie c.										4,0
<p>Barwniki 13065 i 14720 nie absorbują przy 625 nm ($\lambda_{\max G}$), stąd stężenie barwnika 42090 można wyznaczyć z pomiaru absorbancji mieszaniny przy 625 nm. Dla długości drogi optycznej 1 cm można zapisać: $c_G = \frac{A_{625}}{a_{G,625}}$</p>										
<p>Barwnik 42090 nieznacznie absorbuje przy 435 nm ($\lambda_{\max B}$) i 515 nm ($\lambda_{\max D}$). Przed dalszymi obliczeniami należy odjąć absorbancję przypadającą na barwnik G o stężeniu c_G.</p>										

$A_{G,435} = a_{G,435} \cdot c_G = \frac{a_{G,435} \cdot A_{625}}{a_{G,625}}$ $A_{G,515} = a_{G,515} \cdot c_G = \frac{a_{G,515} \cdot A_{625}}{a_{G,625}}$ <p>Dla barwników B i D, zgodnie z prawem addytywności absorbancji, można zapisać:</p> $A_{435}^* = A_{435} - A_{G,435} = a_{B,435} \cdot c_B + a_{D,435} \cdot c_D$ $A_{515}^* = A_{515} - A_{G,515} = a_{B,515} \cdot c_B + a_{D,515} \cdot c_D$ <p>a następnie z układu równań wyznaczyć c_B i c_D:</p> $c_B = \frac{A_{435}^* \cdot a_{D,515} - A_{515}^* \cdot a_{D,435}}{a_{B,435} \cdot a_{D,515} - a_{B,515} \cdot a_{D,435}}$ $c_D = \frac{A_{515}^* \cdot a_{B,435} - A_{435}^* \cdot a_{B,515}}{a_{B,435} \cdot a_{D,515} - a_{B,515} \cdot a_{D,435}}$	
---	--

<p>Polecenie d.</p> <p>Odczytane wartości absorbancji dla mieszaniny wynoszą:</p> $A_{435} = 0,468 \qquad A_{515} = 0,431 \qquad A_{625} = 0,554$ <p>Poprawka związana z absorbancją dla barwnika 42090 przy długości fali 435 nm wynosi 0,007 a przy 515 nm wynosi 0,017</p> <p>Po obliczeniach dostaje się: $c_B = 5,52 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $c_D = 7,70 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, $c_G = 3,34 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ co po uwzględnieniu rozcieńczenia daje stężenie barwników w otrzymanej próbce:</p> $c_B = 0,276 \text{ mg}/\text{cm}^3, \quad c_D = 0,385 \text{ mg}/\text{cm}^3, \quad c_G = 0,167 \text{ mg}/\text{cm}^3$	6,0
RAZEM ZA ZADANIE 1 20 pkt.	

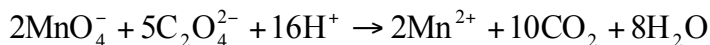
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

<p>Polecenie a.</p> <p>Przed oznaczeniem jonów szczawianowych w kolbie P trzeba je oddzielić od żelaza(II) i żelaza(III). Pobrać porcję roztworu ($25,00 \text{ cm}^3$) z kolby P, wytrącić osad (prawdopodobnie Fe_3O_4) nadmiarem NaOH, odsączyć i przemyć osad wodą z małym dodatkiem NaOH. W przesączu, po zakwaszeniu, oznaczyć jony szczawianowe miareczkując na gorąco roztworem KMnO_4.</p> <p>Żelazo(II) w kolbie P można oznaczyć manganometrycznie, wraz z jonami żelaza(II) zostaną odmiareczkowane jony szczawianowe. Pobrać pipetą jednomiarową 25 cm^3 roztworu z kolby P, zakwasić i zmiareczkować na gorąco roztworem KMnO_4.</p> <p>Sumę żelaza(II) i żelaza(III) w kolbie P, po utlenieniu żelaza(II) manganometrycznie, można oznaczyć kompleksometrycznie. W tym celu roztwór po zmiareczkowaniu części roztworu z kolby P za pomocą KMnO_4 należy przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3, skąd należy pobrać część roztworu (25 cm^3) za pomocą pipety jednomiarowej do zmiareczkowania za pomocą EDTA wobec kwasu salicylowego jako wskaźnika.</p>	6,0
--	------------

Polecenie b.

1. Oznaczanie liczby moli jonów szczawianowych w kolbie P.

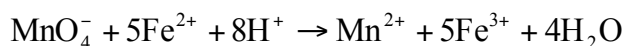
Pobrano 25,00 cm³ roztworu, dodano 5 cm³ roztworu NaOH. Wytrącony osad odsączono na sączku, osad przemyto wodą. Do przesączu dodano 15 cm³ kwasu siarkowego, ogrzano i miareczkowano roztworem KMnO₄. Zużyto V_{2MnO₄⁻} cm³ roztworu manganianu(VII) potasu o stężeniu c_{MnO₄⁻}.



$$\frac{2 \cdot n_{\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}}{5} = 8 \cdot c_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{2\text{MnO}_4^-} \Rightarrow n_{\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = 20 \cdot c_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{2\text{MnO}_4^-}$$

2. Oznaczanie liczby moli żelaza(II) i jonów szczawianowych w kolbie P.

Odpipetowano 25,00 cm³ roztworu z kolby P, dodano 10 cm³ H₂SO₄ i ogrzano. W miareczkowaniu zużyto V_{1MnO₄⁻} cm³ roztworu KMnO₄ o stężeniu c_{MnO₄⁻}.



$$\frac{n_{\text{P}(\text{Fe}^{2+})} + 2 \cdot n_{\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}}{5} = 8 \cdot c_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{1\text{MnO}_4^-} \Rightarrow n_{\text{P}(\text{Fe}^{2+})} = 40 \cdot c_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{1\text{MnO}_4^-} - 2 \cdot n_{\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}$$

$$n_{\text{P}(\text{Fe}^{2+})} = 40 \cdot c_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{1\text{MnO}_4^-} - 2 \cdot 20 \cdot c_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{2\text{MnO}_4^-} = 40 \cdot c_{\text{MnO}_4^-} \cdot (V_{1\text{MnO}_4^-} - V_{2\text{MnO}_4^-})$$

3. Oznaczanie liczby moli żelaza(III)

Po przeniesieniu zmiareczkowanego punkcie 2. roztworu do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ i pobraniu 25,00 cm³ miareczkowano mianowanym roztworem EDTA. Zużyto

V_{1EDTA} cm³ roztworu EDTA do zmiareczkowania łącznie obu form żelaza.

$$n_{\text{P}(\text{Fe}^{2+})} + n_{\text{P}(\text{Fe}^{3+})} = 4 \cdot 8 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{1\text{EDTA}} \Rightarrow n_{\text{P}(\text{Fe}^{3+})} = 4 \cdot 8 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{1\text{EDTA}} - n_{\text{P}(\text{Fe}^{2+})}$$

$$n_{\text{P}(\text{Fe}^{3+})} = 32 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{1\text{EDTA}} - 40 \cdot c_{\text{MnO}_4^-} \cdot (V_{1\text{MnO}_4^-} - V_{2\text{MnO}_4^-})$$

6,0**Polecenie c.**

Stężenie KMnO ₄ ...0,0200.....[mol/dm ³]		Stężenie EDTA ...0,0200...[mol/dm ³]		
Miareczkowanie roztworem	Objętości titranta, [cm ³]	Oznaczany jon	Ilość [mg]	
V ₁ KMnO ₄	18,10; 18,00 śr. 18,05	C ₂ O ₄ ²⁻	635,5	18,0
V ₂ KMnO ₄	23,30; 23,25 śr. 23,275	Fe(II)	233,5	
V ₁ EDTA	14,30; 14,25 śr. 14,275	Fe(III)	276,8	

<p>Polecenie d.</p>	
<p>Próbkę mieszaniny w ilości 25,00 cm³ należy przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm³. Po rozcieńczeniu do kreski pobrać 25,00 cm³ do kolby stożkowej.</p> <p>Zawartość kolby nieco zakwasić i miareczkować na zimno mianowanym roztworem KMnO₄ do utrzymującego się kilka sekund czerwonego zabarwienia (zmiareczkowanie żelaza(II), które reaguje z KMnO₄ szybciej niż jony szczawianowe). Po korekcji pH dodać kwasu salicylowego i miareczkować roztworem EDTA. Już po niecałych dwóch mililitrach titranta roztwór robi się cytrynowożółty. Uzyskany wynik znacznie odbiega od wyniku po pełnym odmiareczkowaniu jonów szczawianowych.</p> <p>Jeśli do pobranego roztworu z kolby P dodać kwasu salicylowego nie pojawia się charakterystyczne fioletowe zabarwienie mimo korekcji pH.</p>	<p>4,0</p>
<p>Polecenie e.</p>	
<p>Jonowo: $2\text{Fe}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{CO}_2 \uparrow$</p> <p>Cząsteczkowo: $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow 2\text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{CO}_2 \uparrow$</p>	<p>2,0</p>
<p>Polecenie f.</p>	
<p>Przed naświetlaniem roztwór zawiera n_{pocz} milimoli szczawianu żelaza(III) czyli $2 \cdot n_{\text{pocz}}$ milimoli jonów żelaza(III) i $3 \cdot n_{\text{pocz}}$ milimoli jonów szczawianowych.</p> <p>Na zmiareczkowanie za pomocą roztworu KMnO₄ n_{pocz} milimoli Fe₂(C₂O₄)₃ zużywa się:</p> $n_{1\text{MnO}_4^-} = 3n_{\text{pocz}} \cdot \frac{2}{5} = \frac{6}{5} n_{\text{pocz}} \text{ milimoli KMnO}_4.$ <p>Zgodnie z przedstawionymi wyżej równaniami reakcji, po naświetlaniu, z x milimola szczawianu żelaza(III) powstaje $2x$ milimoli jonów Fe²⁺ i $2x$ milimoli jonów C₂O₄²⁻</p> <p>Na ich zmiareczkowanie potrzeba: $n_{2\text{MnO}_4^-} = x \cdot \frac{2}{5} + x \cdot \frac{4}{5} = x \cdot \frac{6}{5}$ mmol KMnO₄.</p> <p>Pozostało ($n_{\text{pocz}} - x$) milimoli niezredukowanego Fe₂(C₂O₄)₃ i na jego zmiareczkowanie należy użyć:</p> $n_{3\text{MnO}_4^-} = 3 \cdot (n_{\text{pocz}} - x) \cdot \frac{2}{5} = \frac{6}{5} \cdot n_{\text{pocz}} - x \cdot \frac{6}{5} \text{ mmol KMnO}_4.$ $n_{2\text{MnO}_4^-} + n_{3\text{MnO}_4^-} = \frac{6}{5} n_{\text{pocz}} \text{ mmol KMnO}_4$ <p>Manganometryczne miareczkowanie mieszaniny po naświetlaniu daje wyjściową liczbę milimoli jonów szczawianowych, a tym samym i wyjściową liczbę milimoli jonów żelaza(III). Oddzielenie od mieszaniny po naświetlaniu jonów żelaza(II) po strąceniu Fe₃O₄ pozwala na zmiareczkowanie jonów szczawianowych (które nie uległy utlenieniu przez żelazo(III)) a tym samym na wyznaczenie liczby milimoli jonów żelaza(II).</p>	<p>4,0</p>
<p>RAZEM ZA ZADANIE 2 40 pkt.</p>	