

Ćwiczenie nr X

OKREŚLENIE ROBOCZEJ I CAŁKOWITEJ ZDOLNOŚCI WYMIENNEJ JONITU

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie roboczej (Z_r) i całkowitej zdolności wymiennej (Z_c) jonitu na podstawie wyznaczonej eksperymentalnie izoplany przebiecia dla jonów Ca^{+2} . W celu jej wykreślenia należy wyznaczyć doświadczalnie stężenie jonów wapnia w wycieku odpowiadające objętościom przesączonego przez kolumnę roztworu.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Wymieniacze jonowe.
2. Klasyfikacja wymieniaczy jonowych według ich pochodzenia i składu chemicznego.
3. Proces wymiany jonowej:
 - schematyczne przedstawienie procesu wymiany jonowej,
 - dynamiczny proces wymiany jonowej na kolumnie jonitu,
 - izoplana przebiecia.
4. Zdolność wymienna jonitu:
 - całkowita zdolność wymienna jonitu,
 - robocza zdolność wymienna jonitu.
5. Budowa jonitów syntetycznych

Literatura obowiązuująca:

1. J. Ościk, „*Adsorpcja*”, PWN, Warszawa 1983, str. 193–202.
2. J. Minczewski, Z. Marczenko, „*Chemia Analityczna*”, PWN, tom 2, Warszawa 1997, str. 107–125.
3. A. Cygański, „*Chemiczne metody analizy ilościowej*”, WNT, Warszawa, 1999, str. 489–531.

III. Część teoretyczna

III. 1. Wymieniacze jonowe

Zjawisko wymiany jonowej znane było od dawna, bowiem właściwości jonowymienne wykazują liczne naturalne minerały takie jak glino-krzemiany z grupy zeolitów oraz różne gleby typu montmorylonitów, bentonitów itp. Bliższe zainteresowanie właściwościami jonowymiennymi doprowadziło do syntezy materiałów organicznych o takich właściwościach. W 1935 r. Adams i Holmes zsyntezowali pierwszy sztuczny organiczny wymieniacz jonowy. W latach powojennych nastąpił szybki rozwój i otrzymywanie wymieniaczy jonowych ze względu na możliwości zastosowania wymiany jonowej do wydzielania i rozdzielania jonów i związane z tym praktyczne wykorzystywanie jonitów w przemyśle i analizie chemicznej do prostej wymiany jonowej oraz w chromatografii jonowymiennej.

Termin wymiana jonowa (a nie wymiana jonów, która jest pojęciem szerszym) określa proces wymiany jonów między roztworem a jonitem. Według definicji IUPAC jonity (wymieniacze jonowe, wymieniacze jonów) są to substancje nieorganiczne lub organiczne zawierające zdolne do wymiany na inne jony o takim samym znaku, znajdujące się w roztworze, w którym wymieniacz jonowy praktycznie nie rozpuszcza się. Jonity są zdolne do wymiany jonów, ponieważ mają grupy jonogenne. Są to ugrupowania związane trwale z jonitem, które są albo zjonizowane, albo zdolne do dysocjacji na jony związane z jonitem i ruchliwe, zdolne do wymiany przeciwjony. Wymiana jonowa polega na wymianie jonów pomiędzy roztworem i ich powierzchnią wymieniacza (jonitu) o tym samym znaku i w ilościach równoważnych, czyli zostaje zachowana elektroujemność. Proces ten nazywa się **adsorpcją jonowymienną**, bo zachodzi na granicy faz ciało stałe-roztwór. Ciała stałe nierozpuszczalne w wodzie oraz w wielu innych rozpuszczalnikach, mające zdolność do wymiany jonów z roztworem nazywamy **wymieniaczami jonowymi** lub **jonitami**. Te z nich, które wymieniają z roztworem aniony nazywamy **anionitami**, a kationy **kationitami**.

Ilość jonów, która może być wymieniona z roztworem przez jednostkę masy lub objętości jonitu, nazywamy **zdolnością wymienną**. Wielkość ta wyrażona może być valach ($val = \text{gramorównoważnik} = \text{mol}/n$ (n – wartościowość jonu)) na 1 kg lub mvalach ($mval (\text{milival}) = \text{miligramorównoważnik} = \text{mmol}/n$) na 1 g jonitu.

Wyróżnia się całkowitą i roboczą zdolność wymienną:

- **Całkowita zdolność wymienna** oznacza liczbę milimoli jonów, które w najkorzystniejszych warunkach procesu wymiany mogą być wymienione na inne jony przez jednostkę masy lub objętości jonitu.

-
- **Całkowita zdolność robocza** jest wartością praktycznie użyteczną, zawsze mniejszą od całkowitej zdolności wymiennej, charakterystyczną dla danego procesu wymiany i zależną od stężenia roztworu, rodzaju jonów, temperatury, czasu kontaktu roztworu z jonitem.

III. 2. Rodzaje jonitów

Biorąc pod uwagę budowę chemiczną jonity można podzielić na dwie grupy:

- jonity nieorganiczne,
- jonity organiczne.

Każda z tych grup ze względu na pochodzenie dzieli się na:

- jonity naturalne,
- jonity półsyntetyczne,
- jonity syntetyczne.

Klasyfikacja szczegółowa przedstawia się następująco:

I. Kationity

1. Nieorganiczne:

- naturalne (gliny, glinokrzemiany),
- półsyntetyczne (obrabiany glaukonit),
- syntetyczne (syntetyczne zeolity).

2. Organiczne:

- naturalne (torf, węgiel brunatny),
- półsyntetyczne (węgiel sulfonowany),
- syntetyczne (żywice fenylowo-formaldehydowe).

II. Anionity

1. Nieorganiczne:

- naturalne (diatomit),
- półsyntetyczne,
- syntetyczne (krzemiany metali ciężkich).

2. Organiczne:

- naturalne (róg, bawełna),
- półsyntetyczne (węgle aminowe),
- syntetyczne (żywice amino-formaldehydowe).

III. 2.1. Jonity naturalne

Jonity naturalne częściowo wychodzą z użycia ze względu na ich gorsze właściwości fizykochemiczne w porównaniu z materiałami syntetycznymi. Początkowo jonity naturalne – kationity (zeolity) pochodzenia mineralnego stosowano do zmięk-

czania wody. Były to przede wszystkim uwodnione glinokrzemiany wapniowe i sodowe. Ogólny wzór zeolitów można zapisać następująco:



Do tej grupy należą takie minerały jak: analcym, chabazyt, natrolit, skolecyt i inne. Podstawowym elementem szkieletu zeolitów są tetraedry SiO_4 i AlO_4 połączone ze sobą w formie cztero- lub sześcioczłonowych pierścieni. Szkielet glinokrzemianowy ma nadmiar ładunków ujemnych, który jest równoważony przez alkaliczne jony Me^+ lub ziem alkalicznych Me^{2+} , które nie są wbudowane w szkielet lecz luźno związane w kanałach sieci krystalicznej. Dlatego też mogą się one przemieszczać w i być wymieniane przez inne jony.

Do innych naturalnych jonitów należą montmorylonity, glaukonity oraz niektóre gleby, które równocześnie mogą wymieniać kationy jak i aniony. Mają więc charakter **jonowych wymienniczy amfoterycznych**.

III. 2.2. Jonity półsyntetyczne

Do jonitów półsyntetycznych należą wymiennicze jonowe pochodzenia naturalnego, które zostały poddane odpowiednim przemianom chemicznym, np. węgle sulfonowane. Otrzymuje się je przez sulfonowanie węgla kamiennego stężonym kwasem siarkowym bądź oleum. Występują w handlu jako: Zoe-Karb-H, Permutyt, Wofatyt-Z, Eskarbo-H.

III. 2.3. Jonity syntetyczne

Do jonitów syntetycznych można zaliczyć:

- syntetyczne glinokrzemiany o ogólnym składzie $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{Na}_2\text{O})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$,
- syntetyczne żywice organiczne.

Najbardziej wartościowe wymiennicze jonowe to jonity uzyskiwane na drodze syntezy organicznej. Są to substancje o charakterze syntetycznych żywic odpor-nych mechanicznie, które są nierozpuszczalne w wodzie i niektórych rozpuszczalnikach organicznych, np. alkoholach, eterach, węglowodorach itp. żywice te są zdolne do wymiany jonów, ponieważ wbudowane mają w szkielet polimeru grupy czynne chemicznie.

Otrzymuje się je przez polimeryzację, koopolimeryzację lub polikondensację odpowiednich monomerów organicznych zawierających grupy funkcyjne zdolne do dysocjacji elektrolitycznej. Jeżeli grupy te mają charakter kwasowy, to wymiennicze jonowe zawierające te grupy są kationitami; jeśli grupy mają charakter zasadowy, to otrzymane wymiennicze są anionitami.

Ogólny wzór jonitu można przedstawić następująco:

- kationit: $\text{R}-\text{A}^-\text{M}^+$,
- anionit: $\text{R}-\text{B}^+\text{X}^-$

gdzie: R oznacza szkielet polimeru, A^- – atomowo związaną z polimerem grupę anionową, M^+ – jonowo związany z grupą A kation zdolny do oddysocjowania, B^+ – atomowo związaną z polimerem grupę kationową, X^- – jonowo związany z grupą B zdolny do oddysocjowania.

Tak więc grupy funkcyjne mają wiązanie jonowe a reszta cząsteczki wiązanie atomowe. W cząsteczce polimeru może być wiele grup funkcyjnych, dlatego jonit jest polielektrolitem, w którym jeden rodzaj jonów jest nierozpuszczalny stanowiący szkielet w formie porowatego żelu, a drugi rodzaj jonów (przeciwjony) zdolny jest do oddyfundowania i wymiany na inny jony.

Charakterystyczne grupy funkcyjne:

Kationity

$(-SO_3)^-H^+$ – sulfonowe
 $(-COO)^-H^+$ – karboksylowe
 $(-O)^-H^+$ – fenyłowe
 $(-S)^-H^+$ – tiofenolowe

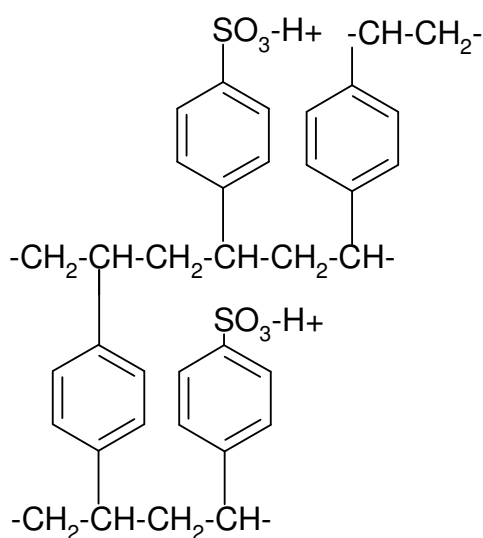
Anionity

$(-NH_3)^+OH^-$ – aminy I-rzędowe
 $(=NH_2)^+OH^-$ – aminy II-rzędowe
 $(\equiv NH)^+OH^-$ – aminy III-rzędowe
 $(\equiv N)^+OH^-$ – czwartorzędowe grupy amoniowe

Wymieniacze jonowe pochodzenia organicznego mają silnie rozwiniętą powierzchnię. Rozpuszczalnik i jony z otaczającego roztworu mogą swobodnie dyfundować do wnętrza sieci wymieniacza i wchodzić w reakcję z jonami grup funkcyjnych jonitu.

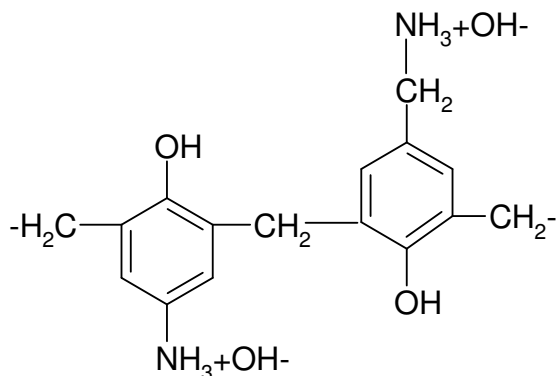
Przykłady:

I



Wzór I – fragment wzoru strukturalnego sulfonowego polistyrenopolidivinylobenzenu, tj. kopolimeru styrenu i diwinylobenzenu, zawierającego czynne grupy sulfonowe. Proton tych grup może ulegać wymianie na inny kation. Jest to przykład silnie kwasowego kationitu.

II



Wzór II – fragment wzoru strukturalnego wymiennicza jonowego otrzymanego przez polikondensację fenolu z aldehydem mrówkowym. Do struktury tej wprowadzono grupę aminową, zdolną wymieniać grupy hydroksylowe na anionowe. Jest to przykład słabo zasadowego anionitu.

III. 3. Proces wymiany jonowej

Proces wymiany jonowej na kationicie RM_2 można przedstawić równaniem:



gdzie: RM_1 oznacza roztwór elektrolitu poddawanego procesowi wymiany.

Analogicznie proces wymiany jonowej na anionicie RHX_2 przebiega według równania:



Reakcja wymiany jonowej jest reakcją odwracalną. Rozpatrując wymianę jonową w układzie statycznym można zastosować prawo działania mas jak dla reakcji odwracalnej:

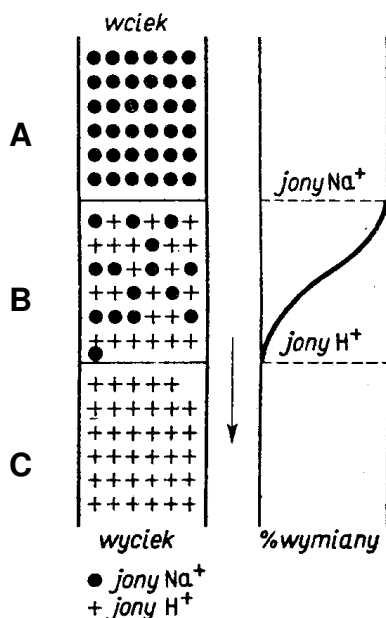


W praktyce proces wymiany jonowej prowadzi się zwykle **metodą dynamiczną** w kolumnie jonitowej, przez którą przepuszcza się roztwór zawierający wymieniany jon. Jeżeli przez kolumnę kationitu, którego grupy funkcyjne obsadzone są jonami wodorowymi, będziemy przepuszczali roztwór elektrolitu (np. NaCl), wówczas w kolumnie można wyodrębnić trzy strefy:

- **strefa powymienna** (A) – górna warstwa obsadzona jonami Na^+ ,
- **strefa wymienna** lub **wymiany** (B) – środkowa warstwa, gdzie odbywa się właśnie wymiana oraz znajdują się jony Na^+ jak i H^+ zarówno w jonicie jak i roztworze,
- **strefa przedwymieniana** (C) – dolna warstwa, gdzie nie dotarł jeszcze roztwór NaCl.

W strefie wymiany skład roztworu jest funkcją odległości od początku kolumny. Wyciek dotąd nie będzie zawierał jonów Na^+ dopóki strefa wymiany nie przesunie się do końca kolumny. Wówczas następuje **punkt przebicia** i pojawienie

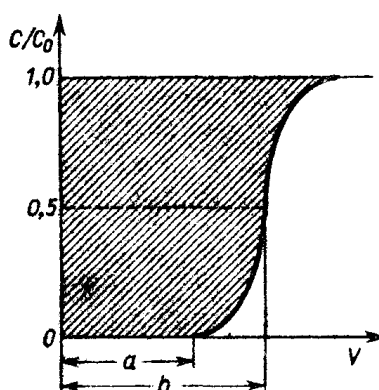
się jonów sodowych. Punktwi przebicia odpowiada **pojemność przebicia (robocza) kolumny**, która jest mniejsza od pojemności kolumny, osiąganey w chwili, kiedy wyciek osiąga stężenie wyjściowe.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie procesu wymiany jonowej na kolumnie kationitu: A – strefa powymieniana; B – strefa wymiany; C – strefa przedwymieniana.

Jeżeli proces wymiany przedstawi się graficznie odkładając na osi rzędnych stosunek c/c_0 (c – stężenie w wycieku, c_0 – stężenie w roztworze wprowadzonym na kolumnę, odpowiadającym objętości wycieku), a nanosi odciętych zaś objętość wycieku, to otrzymuje się tzw. **krzywą przebicia** czyli **izoplanę**. Z objętości wycieku a pomnożonej przez c_0 można obliczyć **pojemność przebicia kolumny**, z objętości b , w przybliżeniu **całkowitą pojemność kolumny** (wynik dokładny otrzymuje się wtedy, gdy krzywa jest symetryczna, co rzadko ma miejsce).

Z analitycznego punktu widzenia istotna jest pojemność przebicia kolumny, ona bowiem stanowi granicę ilościowego wychwytywania przez kolumnę jonów z roztworu. Cechą charakterystyczną jonitu jest jego pojemność całkowita, ponieważ jest to wielkość niezależna od warunków prowadzenia procesu. Na przebieg krzywych przebicia ma wpływ wiele czynników. W miarę zmniejszania ziaren jonitu krzywa przebicia staje się bardziej stroma, zbliżona do teoretycznej, wzrasta pojemność przebicia kolumny. Pojemność przebicia kolumny zwiększa się również ze zwiększaniem stosunku wysokości do średnicy kolumny (przy tej samej wysokości złoża jonitu). Wielkość ta zależy także od szybkości przepływu, przy czym im mniejsza szybkość, tym większa pojemność przebicia. Zależność tę tłumaczy się mniejszą szybkością osiągnięcia stanów bliższych stanowi równowagi lub nawet stanowi równowagi odpowiadającemu warunkom statycznym. Decydujący wpływ na przebieg krzywych przebicia ma jednak sam rodzaj jonu i jego powinowactwo do jonitu.



Rys. 2. Izoplana przebiecia (krzywa przebiecia); odcinek a – pojemność przebiecia kolumny w danych warunkach; odcinek b – całkowita pojemność wymienna kolumny.

III. 4. Czynniki wpływające na proces wymiany jonowej

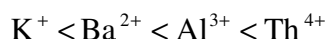
Dotychczas nie ma w pełnej teorii wymiany jonowej. Wynika to między innymi z tego, że proces ten obejmuje adsorpcję, chemisorpcję, absorpcję oraz reakcje katalityczne. Stąd trudno uwzględnić tego wszystkie procesy równocześnie i dlatego przy interpretacji uwzględniano zarówno:

- siły wiążące w sieci krystalicznej (jonity nieorganiczne),
- równanie adsorpcji Freundicha lub Langmuira,
- równowagi Donnana,
- teorię pęcznienia – ciśnienie osmotyczne.

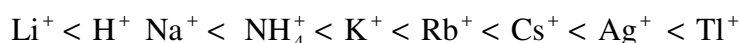
Proces wymiany jonowej zależy nie tylko od właściwości jonitu, ale także od **właściwości wymienianych jonów**. Powinowactwo jonu do danego jonitu czy **zdolność wymienna jonów** zależy przede wszystkim od:

- ładunku elektrycznego jonów – większy promień, szybsza wymiana,
- promienia jonowego – zdolność wymiany odwrotnie proporcjonalna do promienia jonu zhydratowanego.

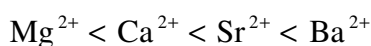
W przypadku silnie kwasowych kationitów z grupą sulfonową jako grupą funkcyjną powinowactwo jonitu do kationu zwiększa się ze wzrostem ładunku jonu, np.:



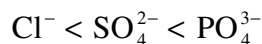
W przypadku kationów o takim samym ładunku powinowactwo zwiększa się na ogół ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka, np.:



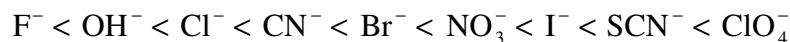
lub



Podobnie zachowują się silnie zasadowe aniony z czwartorzędowymi grupami amoniowymi w stosunku do anionów o różnym znaku. Powinowactwo zwiększa się ze wzrostem ładunku:



Przy takim samym ładunku powinowactwo zwiększa się zgodnie z szeregiem:



Z analitycznego punktu widzenia istotna jest pojemność przebicia kolumny, ponieważ stanowi ona granicę ilościowego wychwytywania przez kolumnę jonów z roztworu. Cechą charakterystyczną jonitu jest jego pojemność całkowita natomiast pojemność całkowita, dlatego że jest to wielkość niezależna od warunków prowadzenia procesu.

Na przebieg krzywych przebicia ma wpływ wiele czynników. W miarę zmniejszania ziaren jonitu krzywa przebicia staje się coraz bardziej stroma (zbliżona do teoretycznej) i wzrasta pojemność przebicia kolumny. Pojemność przebicia kolumny zwiększa się również ze zwiększeniem stosunku wysokości do średnicy kolumny. Pojemność przebicia kolumny zwiększa się ze zwiększeniem stosunku wysokości do średnicy kolumny (przy tej samej wysokości złoża jonitu). Wielkość ta zależy również od szybkości przepływu, przy czym im mniejsza szybkość tym większa pojemność przebicia. Zależność ta wynika, że przy mniejszej szybkości osiąga się stan bliższy stanowi równowagi lub nawet stan równowagi odpowiadający warunkom statycznym.

IV Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:
 - fotometr płomieniowy – model PFP 7,
 - sprężarka powietrza,
 - butla z gazem propan–butan.
2. Sprzęt:
 - kolumna na jonit,
 - kolbki miarowe 25 cm³ – 5 szt.,
 - cylinder na 50 cm³,
 - pipeta miarowa o pojemności 10 cm³,
 - pipeta miarowa o pojemności 0,1 cm³ lub pipeta automatyczna o pojemności 100 μl,
 - probówki miarowe 5 cm³ – 35 szt.,
 - tryskawka,
 - pojemnik plastikowy.
3. Odczynniki:
 - 0,1 M roztwór CaCl₂,
 - jonit – kationit (zregenerowany),
 - np. Varion KS.

B. Program ćwiczenia

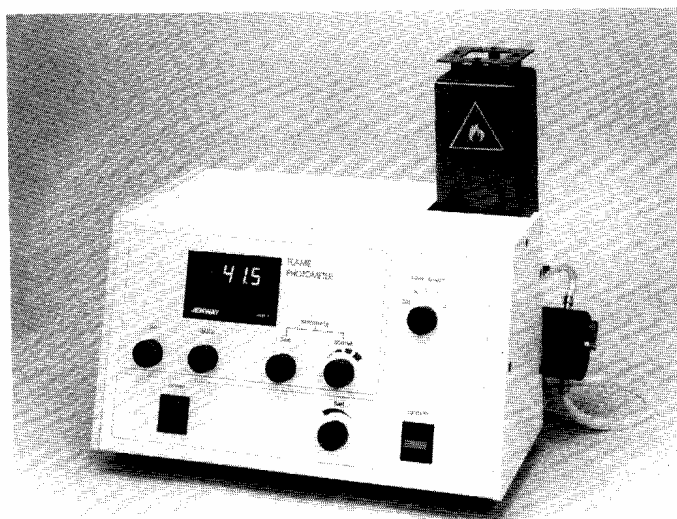
1. Przygotowanie fotometru płomieniowego do pracy – dobranie optymalnego ciśnienie gazu palnego.
2. Wyznaczenie krzywej kalibracyjnej:
 - sporządzenie roztworów wzorcowych,
 - sfotometrowanie przygotowanych roztworów.
3. Przygotowanie kolumny ze znaną ilością jonitu.
4. Wyznaczenie doświadczalnie ilości wody zawartej między ziarnami jonitu, V_o .
5. Przepuszczenie przez kolumnę roztworu CaCl₂ o znanym stężeniu aż do osiągnięcia w wycieku stężenia wyjściowego.
6. Sporządzenie wykresu krzywej kalibracyjnej fotometru płomieniowego.
7. Wykreślenie krzywej przebiecia $c/c_o = f(V)$ oraz wyznaczenie roboczej i całkowitej objętości przebiecia V_r i V_c .
8. Obliczenie roboczej i całkowitej zdolności wymiennej jonitu.

C. Obsługa przyrządu – fotometru płomieniowego

Zdolność wymienna jonitu oznacza się w oparciu o tzw. krzywą przebiecia. W celu jej wyznaczenia należy doświadczalnie określić stężenie jonów wapnia w wycieku odpowiadające objętościom przesączonego przez kolumnę roztworu. Stężenie jonów wapniowych wyznacza się przy pomocy fotometru płomieniowego.

Fotometria płomieniowa jest metodą analizy spektralnej, polegającej na pomiarze intensywności świecenia atomów wzbudzonych w płomieniu gazowym. Na podstawie pomiaru intensywności promieniowania można wnioskować o ilości oznaczanego pierwiastka w próbce. Fotometr płomieniowy służy do analizy różnych materiałów na zawartość metali o niskim potencjale wzbudzenia atomów, tj. w przedziale 1.4 do 3 eV. Do metali tych należą przede wszystkim potasowce i berylłowce.

Na Rys. 4 przedstawiono fotometr płomieniowy model PFP 7.



Rys. 4. Fotometr płomieniowy model PFP 7.

- | | |
|--------------------------|---|
| POWER | – przełącznik włączania/wyłączania fotometru, |
| IGNITION | – przycisk iskrownika, którego iska elektryczna zapala palnik fotometru, |
| D.P. | – pokrętło kontroli ułamka dziesiętnego, |
| FUEL | – pokrętło precyzyjnego zaworu iglicowego, który służy do regulacji przepływu gazu i umożliwia ustawienie optymalnych warunków pracy płomienia, |
| BLANK | – pokrętło ustawienia zera fotometru na wodzie destylowanej, |
| SENSIVITY | – pokrętła czułości fotometru, |
| FINE & COARSE | |
| FILTER SELECT | – pokrętło zmiany filtrów optycznych, które stosowane są przy oznaczaniu poszczególnych pierwiastków. |

W celu uruchomienia fotometru należy:

1. Sprawdzić, czy szklane naczynko znajdujące się z tyłu fotometru znajduje się w najniższym położeniu i w wężyku z naczynka do komory rozpylania nie ma pęcherzyków powietrza.
2. Zamknąć zawór iglicowy przez obrócenie pokrętła **FUEL** w kierunku ruchu wskazówek zegara do niewielkiego oporu. Aby uniknąć uszkodzenia zaworu nie należy obracać go na siłę (**wykonuje asystent**).
3. Otworzyć zawór iglicowy przez delikatne obrócenie pokrętła w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara (**wykonuje asystent**). Ilość obrotów uzależniona jest od stosowanego gazu. W przypadku stosowania mieszaniny gazu propan-butan należy pokrętło obrócić 3.5 raza.
4. Odkręcić zawór butli gazowej.
5. Otworzyć okienko, znajdujące się na kominie palnika.
6. Włączyć fotometr przyciskiem **POWER**.
7. Przyciskiem **IGNITION** włączyć iskrownik, który zapala palnik fotometru. Przycisk należy przytrzymać do momentu (ok. 20 s), gdy na wyświetlaczu (w prawym rogu na dole) pojawi się napis FLM, wtedy zwolnić przycisk.
8. Zamknąć okienko na kominie palnika.
9. Sprawdzić ustawienie filtra optycznego (pokrętło **FILTER SELECT**) – pozycja **1**.
10. Aby uzyskać optymalne warunki pracy fotometru czas oczekiwania wynosi 15 min., w tym czasie przepłukiwać fotometr wodą destylowaną.
11. Za pomocą pokrętła **BLANK** delikatnie ustawić zero fotometru, gdy w nubi-lizerze rozpylana jest woda destylowana.
12. Do naczynka pomiarowego wlać roztwór CaCl_2 o największym stężeniu do krzywej kalibracyjnej (10^{-3} M).
13. Za pomocą pokrętła **FUEL** obracając go zgodnie z ruchem wskazówek zegara ustawić maksymalne wskazania na wyświetlaczu (maksymalnie 0.5 obrotu pokrętła).
14. Przyrząd gotowy jest do pomiarów.

UWAGA!!!

Należy odczekać kilka sekund po każdej zmianie przepływu gazu, ponieważ konieczny jest tzw. czas zwłoki, który musi upłynąć od zmiany przepływu gazu do widocznego efektu regulacji.

D. Sposób wykonania ćwiczenia

Wykonanie krzywej wzorcowej (kalibracyjnej)

Z roztworu CaCl_2 o stężeniu 10^{-3} M pobrać 2.5; 5.0; 10.0; 15.0 i 20.0 cm^3 roztworu i przenieść do kolb miarowych o pojemności 25 cm^3 , a następnie uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Obliczyć stężenie (mol/dm^3) przygotowanych roztwo-

rów. W celu wyznaczenia krzywej wzorcowej przygotowane roztwory i roztwór o stężeniu 10^{-3} M fotometrować zgodnie z instrukcją obsługi fotometru w miarę wzrastających stężeń.

Przygotowanie kolumny i przeprowadzenie adsorpcji przez wymianę

Odważyć podaną przez asystenta (tj. 3.5–4 g) ilość drobnego jonitu (kationitu). Wlać do kolumny znaną ilość wody ($15\text{--}20\text{ cm}^3$) i powoli wsypywać odważony jonit. Odczekać ok. 10 min. i zlać wodę z kolumny (do poziomego ziaren jonitu) do cylindra. Należy przy tym uważać, aby nie zapowietrzyć jonitu. Z ilości wody wprowadzonej na kolumnę i ilości otrzymanego wycieku obliczyć ilość wody zawartej między ziarnami jonitu, tzn. V_o . Następnie wprowadzić na kolumnę 0.1 M roztwór CaCl_2 i wyciek zbierać do kalibrowanych probówek po 5 cm^3 . Każdą odebraną frakcję po rozcieńczeniu ($0.1/10$ czyli 0.1 cm^3 roztworu do 10 cm^3) należy fotometrować i zapisywać wyniki w tabeli (wg podanego wzoru). Wyciek odbierać do momentu, gdy wskazania fotometru będą stałe dla 5 kolejnych próbek (stężenie wycieku odpowiadające stężeniu roztworu wyjściowego).

Po zakończeniu pomiarów przyrząd wyłączyć przyciskiem **POWER** i zakręcić butlę z gazem. Wylać wodę z plastikowego pojemnika.

E. Opracowanie wyników

1. Sporządzić wykres krzywej kalibracyjnej fotometru płomieniowego.
2. Wykreślić krzywą przebiccia – zależność c/c_o od objętości V wycieku.
3. Z krzywej przebiccia wyznaczyć roboczą i całkowitą objętość przebiccia V_r i V_c .
4. Obliczyć roboczą i całkowitą zdolność wymienną jonitu.

Sporządzić wykres krzywej kalibracyjnej, odkładając na osi rzędnej wskazania fotometru, a na osi odciętej stężenia. Na podstawie otrzymanej krzywej wyznaczyć stężenie jonów Ca^{2+} w poszczególnych porcjach wycieku (należy pamiętać, że roztwory do fotometrowania rozcieńczano 100 razy), a następnie wykreślić krzywą przebiccia (izoplanę), tzn. zależność c/c_o od sumarycznej objętości V wycieku (c – stężenie jonów Ca^{2+} w wycieku, c_o – stężenie jonów Ca^{2+} roztworu podstawowego), analogiczną jak na Rys. 3. Z otrzymanej krzywej odczytać objętość, przy której następuje przebiccie kolumny (wyraźny wzrost stężenia jonów w wycieku). Jest to objętość V_r odpowiadająca *roboczej zdolności wymiennej kolumny*.

Wartość objętości, przy której stężenie jonów Ca^{2+} w wycieku staje się równe stężeniu wyjściowemu odpowiada V_c , czyli *całkowitej zdolności wymiennej kolumny*. W oparciu o znalezione wartości V_r i V_c obliczyć odpowiednio **roboczą Z_r** i **całkowitą Z_c zdolność wymienną jonitu** korzystając z równań:

$$Z_c = \frac{(V_c - V_o) \cdot c_o}{m} \quad (1)$$

Adsorpcja jonowymienna

gdzie: Z_r i Z_c – robocza i całkowita zdolność wymienna jonitu (mmol/g), V_r i V_c – objętość robocza i objętość całkowita przebiecia ($\text{cm}^3 = 10^{-3} \text{ dm}^3$), V_o – objętość wody zawartej w porach jonitu – objętość swobodna kolumny (cm^3), c_o – stężenie początkowe CaCl_2 (mol/ dm^3), m – masa jonitu (g).

Przy takim doborze jednostek roboczą i całkowitą zdolność wymienną jonitu otrzymuje się w mmol/g.

Otrzymane wyniki zamieścić w tabelach:

Krzywa kalibracyjna	
Stężenie roztworu CaCl_2 (M)	Odczyt fotometru
0 (woda destylowana)	
.	
.	
.	

Krzywa przebiecia (izoplana)			
V (dm^3)	Odczyt fotometru	c (M)	c/c_o
0			
0.005			
0.010			
0.015			
.			
.			
.			

Podać odczytane z krzywej przebiecia wartości V i Z :

$$V_r [\text{cm}^3] =$$

$$V_c [\text{cm}^3] =$$

$$V_o [\text{cm}^3] =$$

oraz obliczone wartości zdolności wymiennej jonitu:

$$Z_r = [\text{mval/g}]$$

$$Z_c = [\text{mval/g}]$$

Do opracowania dołączyć wykresy krzywej kalibracyjnej i krzywej przebiecia.