

SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZENIE JONÓW Co(II) METODĄ TIOCYJANIANOWĄ

Metoda tiocyjanianowa

Podstawą spektrofotometrycznego oznaczania jonów Co^{2+} metodą tiocyjanianową jest tworzenie się niebieskiego kompleksu $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ w reakcji kationów Co(II) z anionami tiocyjanianowymi SCN^- , będącymi w roztworze w dużym nadmiarze. Reakcja zachodzi w środowisku kwaśnym (najczęściej kwasu solnego) i w obecności acetonu w roztworze.

Intensywność zabarwienia zależy od stężeń jonów SCN^- , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ i HCl w roztworze. Przy stężeniu acetonu w roztworze równym 50% (v/v), nie obserwuje się wzrostu zabarwienia kompleksu wraz ze wzrostem stężenia jonów SCN^- powyżej 10% (m/v). Stężenie HCl powinno utrzymywać się w zakresie od 0,1 do 1 mol/dm³. Oznaczaniu Co(II) metodą tiocyjanianową przeszkadzają jony Fe(III), dające z jonami SCN^- kompleksy o barwie czerwonej. Mniejsze ilości Fe(III) obecne w roztworach (poniżej 0,1%) maskuje się jonami fluorkowymi, fosforanowymi lub redukuje się kwasem askorbinowym do Fe(II). Innymi interferentami są jony metali tworzące barwne kompleksy tiocyjanianowe (np. V, Bi, Cu, Mo, W) lub jony metali, których roztwory wodne są barwne (np. Ni, Cr). Pomiar absorbancji roztworu wykonuje się przy długości fali równej 620 nm.

Odczynniki

roztwór wzorcowy Co(II) o stężeniu 250 mg/dm³

roztwór NH_4SCN o stężeniu 50% (m/v)

roztwór kwasu askorbinowego o stężeniu 2% (m/v)

roztwór HCl o stężeniu 6 mol/dm³

aceton

Wykonanie oznaczenia

Sporządzanie krzywej kalibracji

Do 7 kolb miarowych o pojemności 25 cm³ wprowadzić odpowiednie ilości roztworu wzorcowego Co(II) tak, by stężenie końcowe metalu w roztworach wynosiło odpowiednio 0; 1, 2, 5, 10, 15 i 20 mg/dm³. Następnie dodać 2 cm³ roztworu kwasu solnego i 5 cm³ roztworu tiocyjanianu amonu i wymieszać zawartość kolb. W przypadku pojawienia się czerwonego zabarwienia wskazującego na obecność jonów Fe(III), dodawać kroplami roztworu kwasu askorbinowego do odbarwienia i dodatkowo 1 cm³ nadmiaru. Dodać 10 cm³ acetonu, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorbancję roztworów przy użyciu spektrofotometru siatkowego przy długości fali 620 nm, stosując wodę jako odnośnik (ustawić absorbancję równą 0).

W celu sporządzenia wykresu krzywej wzorcowej w układzie współrzędnych C (stężenie Co w mg/dm³) od A (absorbancja przy λ 620 nm), nanieść punkty pomiarowe $A_i(C_i)$ i aproksymować prostą postaci $A=aC+b$ stosując metodę najmniejszych

kwadratów (patrz dodatek A) lub korzystając z odpowiedniego modułu dowolnego arkusza kalkulacyjnego (np. MS Excel). **Wykres krzywej wzorcowej jak i znalezione równanie regresji liniowej punktów pomiarowych zamieścić w sprawozdaniu.**

Na podstawie równania krzywej wzorcowej policzyć molowy współczynnik absorpcji ϵ (dm³/mol·cm) oraz oszacować granicę wykrywalności Co(II) dla metody tiocyjanianowej (patrz dodatek B).

Oznaczanie Co(II) w próbce ścieków

Do dwóch kolb miarowych o pojemności 25 cm³ wprowadzić 2,00 cm³ oraz 5,00 cm³ próbki ścieków. Dodać odpowiednich odczynników w ilości i kolejności, jak przy sporządzaniu roztworów do krzywej wzorcowej, następnie wymieszać i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Zmierzyć absorbancję tak sporządzonych roztworów przy 620 nm i w oparciu o krzywą wzorcową obliczyć zawartość Co(II) w próbce ścieków w mg/dm³ i mmol/dm³.

Oznaczenie powtórzyć siedem razy. **Wynik końcowy podać jako wartość średnią wraz ze względnym odchyleniem standardowym (wyniki odstające odrzucić korzystając z testu Dixona – patrz dodatek C). W obliczeniach należy uwzględnić odpowiednie rozcieńczenia. Korzystając z testu Studenta podać przedział ufności wartości średniej przy założeniu 95% poziomu ufności ($p=0,95$) (patrz dodatek D).**

Literatura

1. Z. Marczenko, M. Balcerzak, *Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej*, PWN, Warszawa 1998
2. *Poradnik chemika analityka*, pod redakcją J. Ciły, WNT, Warszawa 1989
3. Z. S. Szmaj, T. Lipiec, *Chemia Analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1988
4. K. Doerffer, *Statystyka dla chemików analityków*, WNT, Warszawa 1989

Zagadnienia

Statystyczne opracowanie wyników pomiarowych.

Pojęcia: średnia, mediana, rozstęp, precyzja, dokładność, odchylenie standardowe, względne odchylenie standardowe i średnie odchylenie standardowe wartości średniej.

Typy błędów danych eksperymentalnych i prawo propagacji błędów.

Odrzucanie wyników obciążonych błędami grubymi. Test Q-Dixona.

Przedział ufności.

Regresja liniowa punktów pomiarowych

Dodatek A

Aproksymacja punktów pomiarowych metodą regresji liniowej

Gdy między n zmierzonymi punktami pomiarowymi o współrzędnych (x_i, y_i) , zachodzi zależność liniowa postaci $y=ax+b$, wartości parametrów a i b wyznacza się stosując metodę najmniejszych kwadratów, która polega na doborze takich wartości parametrów a i b , aby suma kwadratów różnic $y_i-(ax_i+b)$ (w sensie geometrycznym jest to suma kwadratów odległości punktów (x_i, y_i) od prostej postaci $y=ax+b$) miała wartość najmniejszą.

Aby ten warunek był spełniony pochodne funkcji $\Sigma(y_i-ax_i-b)^2$ względem a i b muszą być równe zero:

$$\Sigma y_i - nb - a \Sigma x_i = 0 \text{ i } \Sigma x_i y_i - b \Sigma x_i - a \Sigma x_i^2 = 0$$

Po rozwiązaniu tych dwóch równań otrzymuje się:

$$a = \frac{n \Sigma x_i y_i - \Sigma x_i y_i}{n \Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2} \quad b = \frac{\Sigma y_i \Sigma x_i^2 - \Sigma x_i y_i \Sigma x_i}{n \Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}$$

Dodatek B

Oszacowanie granicy wykrywalności

Najniższe wykrywalne stężenie (tzw. granicę wykrywalności, G_w) można oszacować na podstawie poniższego wzoru:

$$G_w = X_1 - X_b > t s_b \sqrt{\frac{n_1 + n_b}{n_1 n_b}}$$

gdzie: X_b jest wartością średnią dla n_b oznaczeń ślepej próby, X_1 jest wartością średnią dla n_1 oznaczeń wielkości zbliżonej do X_b , natomiast s_b jest odchyleniem standardowym dla n_b pomiarów ślepej próby. Wartość współczynnika t (dla zadanego poziomu istotności odczytać należy dla liczby stopni swobody równych n_b+n_1-2).

Dodatek C

Wartości krytyczne Q do odrzucenia wyników

Liczba pomiarów	Poziom istotności		
	0,90	0,95	0,99
3	0,886	0,941	0,988
4	0,679	0,765	0,889
5	0,557	0,642	0,760
6	0,482	0,560	0,698
7	0,434	0,507	0,637
8	0,399	0,468	0,590
9	0,370	0,437	0,527

Dodatek D

Przedział ufności średniej arytmetycznej

Przedział ufności średniej arytmetycznej jest zakresem obejmującym średnią arytmetyczną X , o którym można powiedzieć, że przy założonym prawdopodobieństwie p wartość prawdziwa μ jest w nim zawarta:

$$\mu = X \pm t s_r$$

gdzie: t jest współczynnikiem Studenta dla określonego prawdopodobieństwa p i danej liczby stopni swobody k , s_r natomiast średnim odchyleniem standardowym dla n pomiarów.

n	$k=n-1$	t		
		$p=0,90$	$p=0,95$	$p=0,99$
2	1	6,31	12,71	63,66
3	2	2,92	4,30	9,93
4	3	2,35	3,18	5,84
5	4	2,13	2,78	4,60
6	5	2,02	2,57	4,03
7	6	1,94	2,45	3,71
8	7	1,90	2,37	3,50