

微量鈷離子的定量

- 國立臺灣大學化學系，普通化學實驗，國立臺灣大學出版中心：台北，民國105年。
- 版權所有，若需轉載請先徵得同意；疏漏之處，敬請指正。
- 臺大化學系普化教學組陳志昌助教（2007.02）、林哲仁助教（2011.07）、張馨云助教（2016.11）。

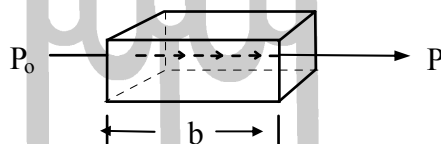
一、目的：利用光譜法及錯合反應，以硫氰化物定量化合物中微量鈷離子的含量。

二、實驗技能：學習容量瓶、吸量管及分光光譜儀之使用及系列稀釋等技能。

三、原理：

(一) 比爾吸收定律 (Beer's law)：

設一束輻射能率為 P_0 之平行輻射線，垂直投射於長方形物體（固體、液體或氣體）面上，經途徑長 b ，因受物體吸收而使能率減為 P ，如下圖所示：



透過試料之輻射能率 (P) 與入射試料之輻射能率 (P_0) 之比值稱為透過率 (T , transmittance)：

$$T = P / P_0 \quad (1)$$

又定義吸收度， A (absorbance) 為：

$$A = -\log T \quad (2)$$

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (3)$$

式 3 稱為比爾吸收定律，其中， ϵ 為莫耳吸收係數 (molar absorptivity)，單位為 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ ； b 為光通過容槽之路徑長度，單位為 cm ； c 為濃度，單位為 M ；此定律只適用於低濃度範圍。

當所測物種之莫耳吸收係數以及光之路徑長度為已知時，則由該物種在分析波長的吸收度，可計算出該物種之體積莫耳濃度。或者，使用一系列已知濃度的標準試樣，測其在分析波長下的吸收度，以吸收度對濃度作圖，可

得一校準曲線；繼而測定未知試樣之吸收度，利用上述校準曲線，也可求得未知試樣的濃度。

(二) 鈷離子的光譜定量法

金屬離子的定量，通常利用添加試劑與金屬離子形成有色錯合物，而此錯合物在特定波長下之吸收度與濃度成正比的關係來定量。由於一般物質對光線之吸收，在紫外光部份所受的干擾常會大於在可見光部分，因此常是選擇分析物種在可見光波長部份有強吸收者。例如，在本實驗中，利用硫氰酸根 (SCN^-) 與鈷離子形成藍色的錯離子 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ：



此錯離子在可見光部分的吸收光譜，如圖 1 所示，在 620 nm 有最大吸收峰。當分析波長為 620 nm，待測試樣中含 10% KSCN、0.48 M 之鹽酸及以 50% 之丙酮水溶液為溶劑時，其莫耳吸收係數為 $1.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ 。由於以水稀釋試樣時，溶液中 SCN^- 濃度降低，錯合物會解離，鈷離子大部分以淡粉紅色的 $\text{Co}(\text{SCN})^+$ 形式存在，無法準確定量鈷離子含量。因此，加入介電常數 (dielectric constant) 較低的有機溶劑，如丙酮或其他可與水互溶者，以抑制鈷錯合物之解離。另外，溶液之酸鹼性會影響吸收度，因此樣品溶液中加入鹽酸以維持 pH 值一定。

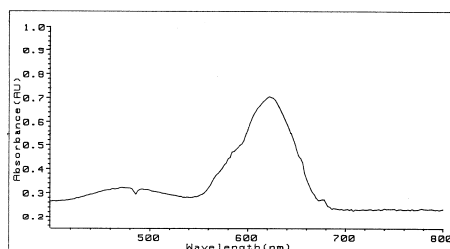


圖 1 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}_{(\text{aq})}$ 之光譜圖


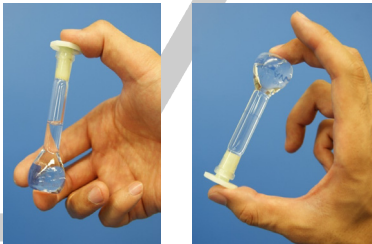
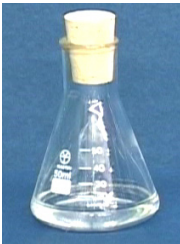
四、儀器與材料：容量瓶 (10 mL)、錐形瓶 (50 mL, 6 個)、滴定管 (25 mL)、軟木塞 (6 個)、刻度吸量管 (2 mL)、安全吸球、分光光譜儀、容槽、拭鏡紙。

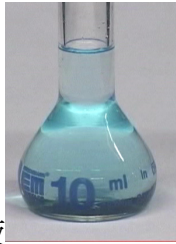



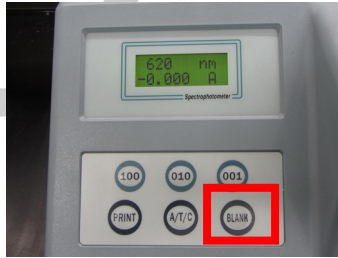
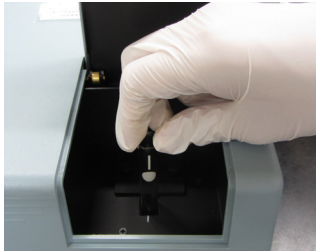
五、藥品：50 % (w/w) 硫氰化鉀 (KSCN)、0.10 mg/mL 標準鈷 (CoSO_4) 溶液、6 M 鹽酸 (HCl)、未知濃度鈷溶液、丙酮 (CH_3COCH_3)。

六、實驗流程：

準確量取藥品於容量瓶 → 加水稀釋至 10.0 mL → 倒入錐形瓶存放 →
 校正光譜儀 → 測量吸收度 → 繪製校正直線 → 計算未知鈷離子濃度

七、實驗步驟：

步驟		示範																		
(一) 配製標準濃度鈷試樣 ($\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$) 溶液																				
1.	<p>(1) 洗淨烘乾 6 個 50 mL 錐形瓶並放冷後備用。</p> <p>(2) 洗烘一支試管、放冷，裝取約 10 mL 標準鈷離子溶液備用。</p>																			
2.	<p>參考表 1，配製系列標準濃度鈷試樣溶液，以製作校準直線。</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>編號</th> <th>Co^{2+} (mL)</th> <th>其他試劑</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>0</td> <td>•4.8 mL 丙酮</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>0.50</td> <td>•0.8 mL 6 M HCl</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>1.00</td> <td>•2.0mL 50 %KSCN</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>1.50</td> <td>•加水至 10 mL 標線處</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>2.00</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	編號	Co^{2+} (mL)	其他試劑	1	0	•4.8 mL 丙酮	2	0.50	•0.8 mL 6 M HCl	3	1.00	•2.0mL 50 %KSCN	4	1.50	•加水至 10 mL 標線處	5	2.00	
編號	Co^{2+} (mL)	其他試劑																		
1	0	•4.8 mL 丙酮																		
2	0.50	•0.8 mL 6 M HCl																		
3	1.00	•2.0mL 50 %KSCN																		
4	1.50	•加水至 10 mL 標線處																		
5	2.00																			
3.	<p>精確量取 0.80 mL 之 6 M HCl、2.0 mL 之 50% KSCN 及 4.8 mL 丙酮於 10 mL 容量瓶中，加蒸餾水到 10 mL 標線處，蓋好瓶蓋，壓按住瓶塞，上下倒置數次使溶液充分混合。將此參考溶液倒入乾淨的錐形瓶中，並以軟木塞塞住瓶口以防丙酮揮發。</p> <p>註：容量瓶的使用參考實驗技能與示範影片。</p>																			
4.	<p>以蒸餾水沖洗容量瓶數次後，以 2 mL 刻度吸量管準確量取 0.50 mL 之 0.10 mg/mL 標準鈷(II)離子溶液置於瓶中；再添加 0.80 mL 之 6 M HCl 溶液、2.0 mL 之 50%KSCN 及 4.8 mL 丙酮，加水稀釋到 10 mL 標線處，溶液充分混合均勻後倒入錐形瓶中以軟木塞塞住瓶口。</p> <p>註 1：刻度吸量管清洗後再以標準鈷(II)離子溶液潤洗，其使用參考實驗技能與示範影片。</p>	 <p>參考溶液</p>																		

	<p>註 2：配製好之試樣溶液應為透明澄清之藍色。</p>	 <p>試樣溶液</p>
5.	<p>標準鈷(II)離子溶液取量分別改為1.0、1.5、2.0 mL，重複步驟4，配製一系列標準濃度試樣溶液。</p>	
6.	<p>取適量的未知濃度鈷(II)離子溶液，如步驟 4 添加各項試劑並稀釋到 10 mL，與前述所配製的標準濃度試樣溶液一起測定吸收度。</p> <p>註：未知溶液取量應介於0.2~2 mL，若未知試樣溶液之吸收度不在校準直線範圍內，應增加或減少取量，使吸收度在直線範圍內。</p>	
<p>(二) 吸收度測定</p>		
7.	<p>打開分光光譜儀電源，預熱 20 分鐘。</p> <p>註：分光光譜儀之使用，參考實驗技能與示範影片。</p>	
8.	<p>壓按功能切換鍵至螢幕顯示『A』吸收度測定，設定分析波長於 620 nm，按壓「BLANK」鍵進行空機校正。</p>	
9.	<p>將裝有參考溶液之測光管外壁以拭鏡紙擦拭乾淨後置入樣品槽中，測光管上的白色標記線對齊光譜儀上標線以固定光徑，蓋上樣品槽蓋，再次按壓「BLANK」鍵，以扣除空白溶液背景值，此時螢幕吸收度顯示應『0.000 A』。</p>	


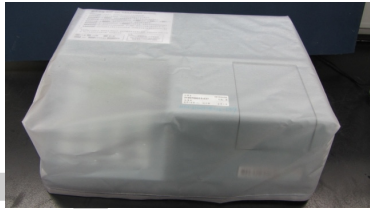

10.	將測光管內參考溶液倒回錐形瓶，以少量待測試樣溶液潤洗測光管 2~3 次，再裝入約 1/2 高度之試樣溶液，量測待測試樣溶液的吸光度。 註：自濃度稀之試樣溶液開始量測，最後測未知試樣溶液之吸光度。	
11.	實驗結束，將測光管、容量瓶、刻度吸量管等沖洗乾淨並歸還。關閉光譜儀之電源並蓋上防塵罩。	
12.	廢液因含重金屬及有機溶劑，實驗後倒入指定之廢液回收桶，以集中處理。	

表 1 配製標準濃度鈷試樣溶液

編號	0.10 mg/mL Co ²⁺ 溶液 (mL)	6 M HCl (mL)	50 % KSCN (mL)	丙酮 (mL)	蒸餾水
1	0	0.8 mL	2.0 mL	4.8 mL	加至 10 mL 標線處
2	0.50				
3	1.00				
4	1.50				
5	2.00				
未知	X (0.2 ≤ X ≤ 2)				

八、參考資料：

1. Marczenko, Z. *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*, 1985, John Wiley & Sons: New York.
2. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*; 5th ed., 1988, Saunders College Publishing: Chicago.