

微量鈷離子的定量

- 國立臺灣大學化學系，大學普通化學實驗第 16 版，國立臺灣大學化學系：台北，民國 113 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）、余瑞琳講師（2024.09）。

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 ，如圖 1 所示：

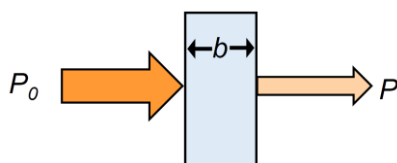


圖 1 物質吸收輻射能率之示意圖

透過試料之輻射能率 (P) 與入射試料之輻射能率 (P_0) 之比值稱為透光率 (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 稱為比爾定律 (Beer's law)，即溶解物質對光的吸收度與其濃度及光通過該吸收介質所經之路徑長度成正比。其中 ϵ 為莫耳吸收係數 (molar absorptivity)，單位為 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ ； b 為光通過測光管之路徑長度，單位為 cm ； c 為濃度，單位為 M ；此定律只適用於低濃度範圍 ($A < 1$)。配製一系列已知濃度的標準試樣，使用光譜儀測定在分析波長下的吸收度，以吸收度對濃度作圖得到檢量線 (calibration curve)；繼而測定未知濃度試樣之吸收度，依此檢量線可求得其濃度。

(二) 鈷離子的光譜定量法

金屬離子的定量，常先添加試劑與金屬離子形成有色錯合物 (complex)，再利用此錯合物在特定波長下吸收度與濃度成正比的關係來定量。由於一般物質對光之吸收，在紫外光區所受的干擾比在可見光區 (400~700 nm) 多，因此常選擇分析物種在可見光區有強吸收者進行定量分析。如以硫氰酸根 (SCN^-) 與鈷(II) 離子形成藍色的錯離子 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ (式 4)：



含 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 錯離子溶液之可見光吸收光譜如圖 2 所示，最大吸收峰波長為 620 nm (橙色光)，溶液呈現藍色 (橙色之互補色)。由於以水稀釋試樣時，溶液中 SCN^- 濃度降低， $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 錯離子易解離，鈷(II)離子大部分會以淡粉紅色的 $[\text{CoSCN}]^+$ 形式存在，無法準確定量鈷(II)離子含量。當加入介電常數 (dielectric constant) 較小的有機溶劑，如丙酮或其他可與水互溶者，可抑制鈷錯離子之解離。溶液之酸鹼性通常也會影響錯合物之吸收度，故試樣溶液中加入鹽酸以維持溶液 pH 值。因此本實驗在含微量 Co(II)離子溶液中加入 $\text{KSCN}(\text{aq})$ 、鹽酸及丙酮，形成穩定 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 錯離子，並選用 620 nm 作為分析波長，在這波長下此錯離子之莫耳吸收係數大 (約 $1.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$)，可以精確定量溶液中之微量鈷離子含量。

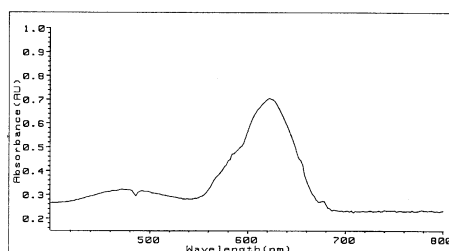
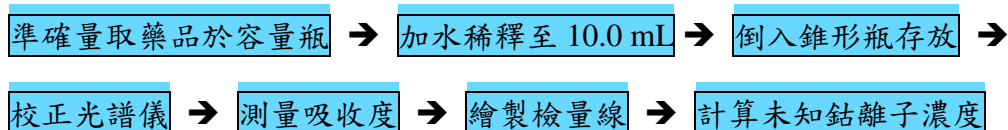


圖 2 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}(\text{aq})$ 之光譜圖





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 % 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：



七、實驗步驟：

步驟	圖例																										
(一) 配製標準濃度鈷(II)試樣溶液 ($[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$)																											
1. 洗淨烘乾 6 個 50 mL 錐形瓶及 1 支試管，放冷後備用。																											
2. 以此試管裝取約 8 mL 標準鈷(II)離子溶液，並參考表 1，配製系列標準濃度鈷(II)試樣溶液。	<p>表 10-1 配製標準濃度鈷試樣溶液</p> <table border="1" data-bbox="986 611 1345 734"> <thead> <tr> <th>編號</th> <th>0.10 mg/mL Co^{2+} 溶液 (mL)</th> <th>6 M HCl (mL)</th> <th>50% KSCN (mL)</th> <th>丙酮 (mL)</th> <th>去離子水</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>0</td> <td rowspan="5">0.8</td> <td rowspan="5">2.0</td> <td rowspan="5">4.8</td> <td rowspan="5">加至 10 mL 標線處</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>0.50</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>1.00</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>1.50</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>2.00</td> </tr> <tr> <td>未知濃度</td> <td>x ($0.50 \leq x \leq 2.00$)</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	編號	0.10 mg/mL Co^{2+} 溶液 (mL)	6 M HCl (mL)	50% KSCN (mL)	丙酮 (mL)	去離子水	1	0	0.8	2.0	4.8	加至 10 mL 標線處	2	0.50	3	1.00	4	1.50	5	2.00	未知濃度	x ($0.50 \leq x \leq 2.00$)				
編號	0.10 mg/mL Co^{2+} 溶液 (mL)	6 M HCl (mL)	50% KSCN (mL)	丙酮 (mL)	去離子水																						
1	0	0.8	2.0	4.8	加至 10 mL 標線處																						
2	0.50																										
3	1.00																										
4	1.50																										
5	2.00																										
未知濃度	x ($0.50 \leq x \leq 2.00$)																										
3. (1) 精確量取 0.8 mL 之 6 M HCl、2.0 mL 之 50% KSCN 及 4.8 mL 丙酮於 10 mL 容量瓶；加去離子水到 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。 (2) 將此不含 $\text{Co}(\text{II})$ 離子之空白溶液倒入乾的錐形瓶，以軟木塞塞住瓶口以防丙酮揮發。																											
4. (1) 使用去離子水將容量瓶沖洗乾淨後，加入 0.8 mL 之 6 M HCl、2.0 mL 之 50% KSCN 及 4.8 mL 丙酮於容量瓶中。 (2) 以少量標準鈷(II)離子溶液潤洗 2 mL 刻度吸量管 2~3 次，精確量取 0.50 mL 之 0.10 mg/mL 標準鈷(II)離子溶液置於容量瓶中。 (3) 滴加去離子水到容量瓶之 10 mL 標線處，將溶液混合均勻；將此透明澄清、沒有沉澱之藍色溶液倒入錐形瓶，塞上瓶塞存放。 註：潤洗液含重金屬鈷，暫收集於燒杯中，實驗結束後倒入指定回收桶。																											
5. 將標準鈷(II)離子溶液取量分別改為 1.00、1.50、2.00 mL，重複步驟 4，配製一系列標準濃度鈷(II)試樣溶液。																											

6.	<p>(1) 以未知濃度鈷(II)離子溶液潤洗吸量管 2 次。</p> <p>(2) 取適量未知濃度鈷(II)離子溶液至容量瓶中，如步驟 4 添加各項試劑並滴加去離子水到 10 mL 標線，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：未知濃度溶液取量應介於 0.50~2.00 mL。</p>	
(二) 吸收度測定		
7.	<p>(1) 打開分光光譜儀電源，預熱 15 分鐘。</p> <p>(2) 準備 2 張拭鏡紙及 1 支測光管。</p>	
8.	<p>空機校正：</p> <p>按壓功能切換鍵「A/T/C」至螢幕顯示「A」吸收度測定；再設定分析波長於 620 nm，按壓「BLANK」鍵進行空機校正。</p>	
9.	<p>空白溶液校正：</p> <p>(1) 以滴管吸取編號 1 之空白溶液約 1 mL 潤洗測光管 2 次，再裝入約 1/3 高度之空白溶液於測光管中。</p> <p>(2) 以拭鏡紙將測光管外壁擦拭乾淨後，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。</p> <p>(3) 再次按壓「BLANK」鍵以扣除空白溶液背景值，此時螢幕吸收度數值顯示應為「0.000」。</p>	
10.	<p>(1) 將測光管中空白溶液倒回原錐形瓶中存放。</p> <p>(2) 以滴管吸取少量編號 2 之待測試樣溶液潤洗測光管 2 次，再裝入試樣溶液至 1/3 高度處，量測其吸收度。</p> <p>(3) 依序測定編號 3~5 及未知濃度試樣溶液之吸收度。</p> <p>註：自濃度最稀之試樣溶液開始量測，未知濃度試樣溶液最後測定。若其吸收度不在標準濃度試樣之範圍內，應增加或減少取量，再配製一次，使吸收度落在檢量線範圍內。</p>	

11.	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。	
12.	<p>(1) 實驗結束，將測光管、容量瓶、刻度吸量管等沖洗乾淨並歸還。</p> <p>(2) 關閉光譜儀之電源並蓋上防塵罩。</p>	

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)	去離子水
1	0	0.8	2.0	4.8	加至 10 mL 標線處
2	0.50				
3	1.00				
4	1.50				
5	2.00				
未知	$X (0.5 \leq X \leq 2.0)$				