

Rozwiązanie zadania finałowego XXV Konkursu Chemicznego

Przy ocenie wyboru metody brano przede wszystkim pod uwagę, czy zastosowane procedury umożliwiają oznaczenie stężenia Cu^{2+} . W ocenie przeprowadzonej procedury zwrócono w szczególności uwagę na:

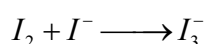
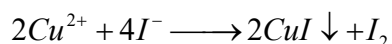
- uwzględnienie niezbędnych nadmiarów reagentów;
- dostosowanie sprzętu miarowego do wykonywanych czynności;
- unikanie niepotrzebnych, mogących wprowadzić dodatkowy błąd, etapów postępowania analitycznego;
- uwzględnienie podstawowych zasad wykonywania pomiarów (np.: ważenia próbek po ich ostudzeniu);
- w przypadku metod wymagających kalibracji za poprawniejsze uznawano zastosowanie techniki krzywej wzorcowej niż kalibracji jedno- lub dwupunktowej.

Wartości rzeczywiste stężenia jonów Cu^{2+} w próbkach w mol/dm^3 :

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
0,0407	0,0486	0,0770	0,1003	0,1371	0,1529	0,1743	0,2017	0,2274	0,2717	0,2493

Metoda 1: Analiza wagowa – oznaczanie w postaci CuI (Cu₂I₂)

Uzasadnienie: Podczas reakcji jonów Cu²⁺ z anionami I⁻ powstaje trudno rozpuszczalny osad jodku miedzi(I). Osad ma strukturę krystaliczną, jest więc łatwy do odsączenia. Produkt reakcji jest związkiem o zdefiniowanej stechiometrii, niehigroskopijnym, o stosunkowo niskiej procentowej zawartości miedzi – metoda ta powinna zatem prowadzić do uzyskania wiarygodnych rezultatów.



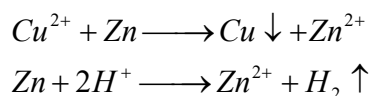
Przykładowy opis procedury:

1. Do zlewki odmierzam 10 ml badanego roztworu przy pomocy pipety jednomiarowej, która zapewnia największą dokładność pomiaru objętości.
2. Do zlewki dodaję około 30 ml wody destylowanej w celu rozcieńczenia roztworu, co ułatwi uzyskanie grubokrystalicznej zawiesiny produktu i pozwoli uniknąć tworzenia rozpuszczalnych związków kompleksowych.
3. Do zlewki dodaję 25 ml roztworu KI (0,5 M) – taka objętość odczynnika strącającego zapewni nadmiar jonów I⁻ w całym zakresie możliwych stężeń analitu.
4. Zawartość zlewki mieszam przez kilka minut, uzyskując jednorodną zawiesinę i całkowite przereagowanie jonów Cu²⁺.
5. W lejku umieszczam zważony na wadze analitycznej sączek – waga analityczna zapewnia niezbędną dokładność pomiaru.
6. Osad przenoszę ilościowo na lejek, przepłukując zlewkę niewielką ilością wody aby uniknąć strat osadu, generujących błąd oznaczenia.
7. Osad przemywam niewielką ilością rozcieńczonego roztworu KI w celu usunięcia jodu, zaadsorbowanego na powierzchni CuI i na bibule.
8. Osad dokładnie przemywam wodą w celu usunięcia rozpuszczalnych zanieczyszczeń.
9. Sączek z osadem umieszczam w suszarce na około 1 h w celu dokładnego wysuszenia (usunięcia wody).
10. Po ostudzeniu ważę sączek na wadze analitycznej. Ważenie gorącego przedmiotu generuje błędy na skutek konwekcji i zmiany gęstości powietrza w szafce wagi analitycznej.

W czasie przygotowanie zadania eksperymentalnego autorzy uzyskali wyniki wagowego oznaczenia miedzi(II) w roztworze jako CuI, różniące się od rzeczywistych o 1,5-2%.

Metoda 2: Analiza wagowa – oznaczanie w postaci Cu

Uzasadnienie: Miedź jest bardziej szlachetna niż cynk (ma wyższy potencjał redoks pary metal/jon), zatem metaliczny cynk wypiera miedź z roztworów jej soli. Niewielka różnica w masie atomowej Zn i Cu wymaga usunięcia nadmiaru nieprzereagowanego cynku poprzez rozтворzenie w kwasie siarkowym(VI) (pomiar zmiany masy fazy stałej podczas wymiany jest zbyt mało dokładny).



Przykładowy opis procedury:

1. Do zlewki odmierzam 10 ml badanego roztworu przy pomocy pipety jednomiarowej, która zapewnia największą dokładność pomiaru objętości.
2. Na wadze technicznej odważam około 0,5 g pyłu cynkowego - taka ilość zapewni nadmiar w całym zakresie możliwych stężeń analitu.
3. Mieszam zawartość zlewki przez kilka minut w celu osiągnięcia całkowitego przereagowania jonów miedzi. Roztwór odbarwia się.
4. Aby upewnić się o zakończeniu reakcji do próbki przenoszę kroplę roztworu znad osadu i dodaję kroplę 10% roztworu amoniaku. Brak granatowego zabarwienia pozwala wykluczyć obecność jonów Cu^{2+} w roztworze.
5. Do zawartości zlewki dodaję 25 ml roztworu kwasu siarkowego(VI) (1,5 M) – taka ilość zapewnia nadmiar w stosunku do użytej ilości cynku.
6. Zawartość zlewki ogrzewam kilkanaście minut na łaźni wodnej – podniesienie temperatury przyspiesza roztwarzanie cynku.
7. W lejku umieszczam zważony na wadze analitycznej sącdek – waga analityczna zapewnia niezbędną dokładność pomiaru.
8. Osad przenoszę ilościowo na lejek, przepłukując zlewkę niewielką ilością wody aby uniknąć strat osadu, generujących błąd oznaczenia.
9. Osad przemywam wodą do osiągnięcia obojętnego odczynu odcieku. Kwas siarkowy(VI) jest mało lotny, a zatem nieusunięty z osadu lub sądecka zawyży wynik oznaczenia.
10. Sącdek z osadem umieszczam w suszarce na około 1 h w celu dokładnego wysuszenia (usunięcia wody).
11. Po ostudzeniu ważę sącdek na wadze analitycznej. Ważenie gorącego przedmiotu generuje błędy ważenia na skutek konwekcji i zmiany gęstości powietrza w szafce wagi analitycznej.

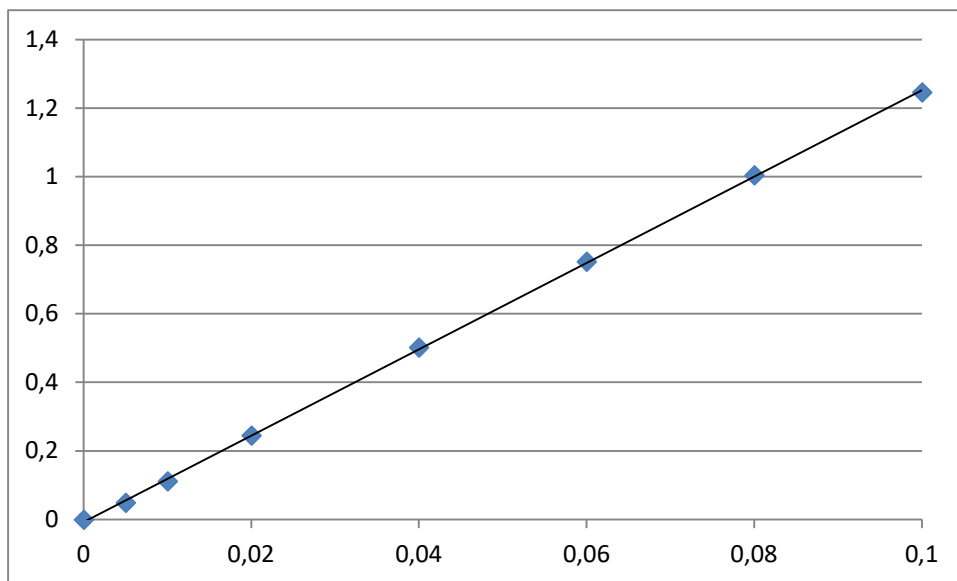
W czasie przygotowanie zadania eksperymentalnego autorzy uzyskali wyniki wagowego oznaczenia miedzi(II) w roztworze jako Cu, większe od rzeczywistych o 30-40%. Wynika to z okludowania się cynku w osadzie miedzi i częściowego utleniania silnie rozdrobnionej miedzi podczas suszenia.

Metoda 3: Bezpośrednie oznaczenie spektrofotometryczne

Uzasadnienie: Hydratowane jony miedzi(II) (akwakompleksy miedzi(II)) są barwne, zatem absorbują światło w zakresie widzialnym (400-800 nm), co można zbadać przy pomocy dostępnych w laboratorium spektrofotometrów. Absorbancja zależy liniowo od stężenia, zatem pomiar tej wartości umożliwi oznaczenie zawartości jonów Cu^{2+} .

Przykładowy opis procedury:

1. W kuwecie pomiarowej umieszczam 0,5 M roztwór soli miedzi i wykonuję pomiar widma absorpcji w całym zakresie. Pozwala to określić, czy absorbancja roztworu o tym stężeniu mieści się w zakresie mierzalnym na dostępnym sprzęcie ($A < 1,5$).
2. Ponieważ absorbancja przekracza dopuszczalną wartość, w probówce umieszczam 1 ml 0,5 M roztworu soli miedzi i 4 ml wody destylowanej. Ponawiam pomiar widma dla rozcieńczonego roztworu. Stwierdzam, że absorbancja w całym zakresie jest mniejsza niż 1,5.
3. Na widmie odczytuję analityczną długość fali, odpowiadającą maksymalnej wartości absorbancji (λ_{max}) – pomiar przy tej wartości jest najdokładniejszy i najmniej podatny na interferencję. Dla badanej próbki wartość ta wynosi 805 nm.
4. Przygotowuję serię roztworów wzorcowych aby przygotować krzywą wzorcową (metoda krzywej wzorcowej jest dokładniejsza, niż metoda jednopunktowa). W tym celu w kolbie miarowej o pojemności 100 ml umieszczam przy pomocy pipety jednomiarowej 10 ml roztworu soli miedzi (0,5 M). Zawartość kolby rozcieńczam wodą destylowaną do kreski i dokładnie mieszam. Do kolejnych kolb miarowych o pojemności 10 ml przenoszę 8, 6, 4, 2, 1 i 0,5 ml uzyskanego roztworu o stężeniu 0,1 M. Ze względu na niedostępność odpowiednich pipet jednomiarowych (dokładniejszych), używam pipety wielomiarowej. Zawartość kolb rozcieńczam wodą destylowaną do kreski i dokładnie mieszam.
5. Wykonuję pomiar absorbancji dla uzyskanych roztworów (0,005-0,1 M). Mierzę również absorbancję czystej wody. Pomiary wykonuję w kolejności od roztworu najbardziej rozcieńczonego do najbardziej stężonego, przepłukując kuwetę przed kolejnymi pomiarami małą ilością badanego roztworu – takie postępowanie umożliwia uniknięcie błędów związanych z rozcieńczaniem roztworu przez krople pozostałe na ściankach kuwety.
6. Na papierze milimetrowym wykonuję wykres zależności absorbancji od stężenia. Do punktów pomiarowych dopasowuję prostą (UWAGA: Dopuszczano użycie opcji regresji liniowej w kalkulatorze).

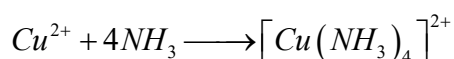


- Wykonuję pomiar absorbancji dla badanej próbki. Ponieważ wartość przekracza 1,2 (maksymalną wartość na krzywej wzorcowej) do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzam 5 ml badanego roztworu i uzupełniam wodą. Wykonuję pomiar absorbancji dla rozcieńczonego roztworu. Punkty pomiarowe muszą mieścić się w zakresie krzywej wzorcowej.
- Odczytuję wartość stężenia z uzyskanego wykresu.

W czasie przygotowanie zadania eksperymentalnego autorzy uzyskali wyniki spektrofotometrycznego oznaczenia miedzi(II) w roztworze, różniące się od rzeczywistych o około 2%.

Metoda 4: Oznaczenie spektrofotometryczne w postaci $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Uzasadnienie: Aminokompleksy miedzi(II) są intensywnie barwne (granatowe), zatem absorbują światło w zakresie widzialnym (400-800 nm), co można zbadać przy pomocy dostępnych w laboratorium spektrofotometrów. Absorbancja zależy liniowo od stężenia, zatem pomiar tej wartości umożliwia oznaczenie zawartości jonów Cu^{2+} . Molowy współczynnik absorpcji jonów $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ jest większy niż akwakompleksów Cu^{2+} , zatem metoda ta dostarcza bardziej wiarygodnych wyników, w szczególności przy niskich stężeniach analitu.

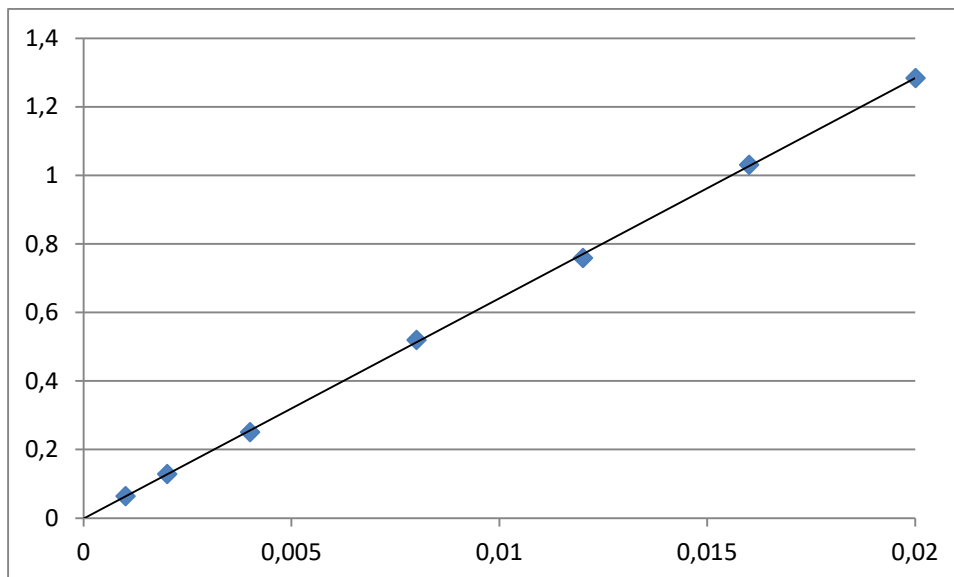


Przykładowy opis procedury:

1. W probówce umieszczam 1 ml 0,5 M roztwór soli miedzi i 10 ml wody amoniakalnej (10%). Zawartość probówki mieszam. Aby przesunąć równowagę kompleksowania w kierunku aminokompleksu niezbędny jest duży nadmiar amoniaku.
2. W kuwecie pomiarowej umieszczam roztwór uzyskany w punkcie 1 i wykonuję pomiar widma absorpcji w całym zakresie. Pozwala to określić, czy absorbancja roztworu o tym stężeniu mieści się w zakresie mierzalnym na dostępnym sprzęcie ($A < 1,5$).
3. Ponieważ absorbancja znacznie przekracza dopuszczalną wartość, w probówce umieszczam 2 ml roztworu uzyskanego w punkcie 1 i 8 ml wody amoniakalnej (10%). Ponawiam pomiar widma dla rozcieńczonego roztworu. Stwierdzam, że absorbancja w całym zakresie jest mniejsza niż 1,5. Mogę określić, że maksymalne dopuszczalne dla stosowanej metody stężenie jonów $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ wynosi około 0,02 M.
4. Na widmie odczytuję analityczną długość fali, odpowiadającą maksymalnej wartości absorpcji (λ_{max}) – pomiar przy tej wartości jest najdokładniejszy i najmniej podatny na interferencję. Dla badanej próbki wartość ta wynosi 595 nm.
5. Przygotowuję serię roztworów wzorcowych aby przygotować krzywą wzorcową (metoda krzywej wzorcowej jest dokładniejsza, niż metoda jednopunktowa). W tym celu w kolbie miarowej o pojemności 100 ml umieszczam przy pomocy pipety wielomiarowej 4 ml roztworu soli miedzi (0,5 M). Zawartość kolby rozcieńczam wodą amoniakalną (10%) do kreski i dokładnie mieszam. Do kolejnych kolb miarowych o pojemności 10 ml przenoszę przy pomocy pipety wielomiarowej 8, 6, 4, 2, 1 i 0,5 ml uzyskanego roztworu kompleksu amoniakalnego o stężeniu 0,1 M. Zawartość kolb rozcieńczam wodą amoniakalną do kreski i dokładnie mieszam. Pipety wielomiarowej używam ze względu na niedostępność odpowiednich pipet jednomiarowych, które są dokładniejsze. Niezbędne jest zachowanie stałego, dużego stężenia amoniaku, aby uniknąć wpływu równowag kompleksowania na widmo absorpcji.
6. Wykonuję pomiar absorpcji dla uzyskanych roztworów (0,0001-0,02 M). Mierzę również absorpcję czystej wody amoniakalnej (10%). Pomiar wykonuję w kolejności od roztworu najbardziej rozcieńczonego do najbardziej stężonego, przepłukując kuwetę przed kolejnymi

pomiarami małą ilością badanego roztworu – takie postępowanie umożliwia uniknięcie błędów związanych z rozcieńczaniem roztworu przez krople pozostałe na ściankach kuwety.

7. Na papierze milimetrowym wykonuję wykres zależności absorbancji od stężenia. Do punktów pomiarowych dopasowuję prostą (UWAGA: Dopuszczano użycie opcji regresji liniowej w kalkulatorze).

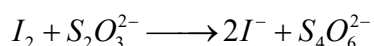
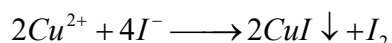


8. 10 ml badanej próbki umieszczam w kolbie miarowej i rozcieńczam wodą amoniakalną (10%) do objętości 100 ml. Zawartość kolby dokładnie mieszam.
9. Wykonuję pomiar absorbancji dla badanej próbki. Wartość mieści się w zakresie krzywej wzorcowej. Punkty pomiarowe muszą mieścić się w zakresie krzywej wzorcowej.
10. Odczytuję wartość stężenia z uzyskanego wykresu.

W czasie przygotowanie zadania eksperymentalnego autorzy uzyskali wyniki spektrofotometrycznego oznaczenia miedzi(II) w roztworze w postaci kompleksu amoniakalnego, różniące się od rzeczywistych o około 0,5%.

Metoda 5: Miareczkowanie jodometryczne

Uzasadnienie: Podczas reakcji jonów Cu^{2+} z I^- następuje redukcja miedzi(II) do miedzi(I). Jednocześnie następuje utlenienie jonów jodkowych do jodu. Jony tiosiarczanowe(VI) reagują z jodem, redukując je do jodków, a same utleniają się do jonów tetratationianowych. Reakcja ta jest podstawą oznaczeń jodometrycznych. Wskaźnikiem w tym oznaczeniu jest skrobia – w punkcie końcowym następuje odbarwienie granatowego kompleksu inkluzyjnego skrobia/ I_2 .



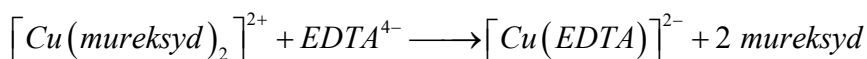
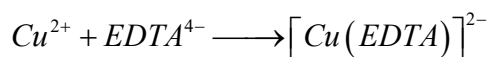
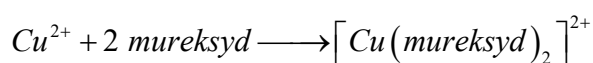
Przykładowy opis procedury:

1. Do kolby stożkowej odmierzam pipetą jednomiarową 10 ml badanego roztworu, dodaję ok. 50 ml wody destylowanej. Pipeta jednomiarowa zapewnia największą precyzję pomiaru objętości.
2. Do kolby dodaję 25 ml zakwaszonego roztworu jodku potasu (0,5 M). Taka objętość odczynnika strącającego zapewni nadmiar jonów I^- w całym zakresie możliwych stężeń analitu.
3. Do kolby dodaję kilka ml roztworu skrobi – skrobia jest wskaźnikiem w oznaczeniach jodometrycznych, ilość wskaźnika nie wpływa na wynik oznaczenia.
4. Do kolby wprowadzam kroplami roztwór tiosiarczanu(VI) sodu (0,1 M). Do miareczkowania używam biurety. Biureta jest sprzętem dedykowanym do wykonania miareczkowania – zapewnia precyzyjne i kontrolowane dodawanie titranta.
5. Miareczkowanie kontynuuję do odbarwienia się mieszaniny. Zawartość kolby, początkowo sinobrunatna, zmienia barwę na granatową i w punkcie końcowym, na mlecznobiałą. Zmiana barwy jest związana z redukcją I_2 i rozpadem kompleksu ze skrobią. Mleczna zawiesina związana jest z obecnością nierozpuszczalnego, bezbarwnego CuI .
6. Miareczkowanie powtarzam w celu wyciągnięcia wartości średniej. Rozrzut objętości miareczkowania powinien wynosić maksymalnie 0,1 ml.

W czasie przygotowanie zadania eksperymentalnego autorzy uzyskali wyniki jodometrycznego oznaczenia miedzi(II) w roztworze, różniące się od rzeczywistych o 1-2%.

Metoda 6: Miareczkowanie kompleksometryczne

Uzasadnienie: Kwas wersenowy i jego sól sodowa tworzy bardzo trwałe kompleksy z jonami większości metali, w tym z jonami Cu^{2+} . Kompleksy są najbardziej trwałe w roztworach obojętnych i lekko zasadowych. Miedź tworzy kompleks z mureksydem. Mureksyd jest wskaźnikiem metalochromowym – barwa wskaźnika związanego z kationem jest inna, niż wskaźnika wolnego. Ponieważ stała trwałości kompleksu Cu-EDTA jest większa niż Cu-mureksyd, miareczkowanie mieszaniny zawierającej analit i wskaźnik za pomocą roztworu Na_2EDTA prowadzi do zmiany barwy w punkcie równoważnikowym. EDTA tworzy z Cu^{2+} kompleksy o stechiometrii 1:1.



Przykładowy opis procedury:

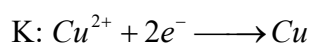
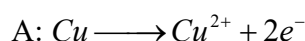
1. Do 4 probówek wlewam po 1 ml roztworu soli miedzi(II) (0,5 M) i kilka ml wody. Do pierwszej nie dodaję nic, do drugiej dodaję kilka kropel wody amoniakalnej (10%), do trzeciej wodę amoniakalną i szczyptę mureksydu, do ostatniej – sam mureksyd. Następnie do każdej probówki dodaję nadmiar (6 ml) roztworu Na_2EDTA (0,1 M). Wyraźną zmianę barwy (z żółtej na granatową) obserwuje wyłącznie w probówce zawierającej sam mureksyd. W oparciu o uzyskany wynik mogę dobrać optymalne warunki miareczkowania.
2. Do kolby stożkowej odmierzam pipetą jednomiarową 10 ml badanego roztworu, dodaję ok. 50 ml wody destylowanej. Pipeta jednomiarowa zapewnia największą precyzję pomiaru objętości.
3. Do kolby dodaję szczyptę mureksydu. Ilość wskaźnika nie wpływa na wynik oznaczenia.
4. Do kolby wprowadzam kroplami roztwór Na_2EDTA (0,1 M). Do miareczkowania używam biurety. Biureta jest sprzętem dedykowanym do wykonania miareczkowania – zapewnia precyzyjne i kontrolowane dodawanie titranta.
5. Miareczkowanie kontynuuję do zmiany barwy mieszaniny. Zawartość kolby, początkowo żółta, zmienia barwę na zieloną i w punkcie końcowym, na granatową. Zmiana barwy jest związana rozpadem kompleksu mureksyd/ Cu (II).
6. Miareczkowanie powtarzam w celu wyciągnięcia wartości średniej. Rozrzut objętości miareczkowania powinien wynosić maksymalnie 0,1 ml.

W czasie przygotowanie zadania eksperymentalnego autorzy uzyskali wyniki kompleksometrycznego oznaczenia miedzi(II) w roztworze, różniące się od rzeczywistych o 1-2%.

Metoda 6: Ogniwo stężeniowe

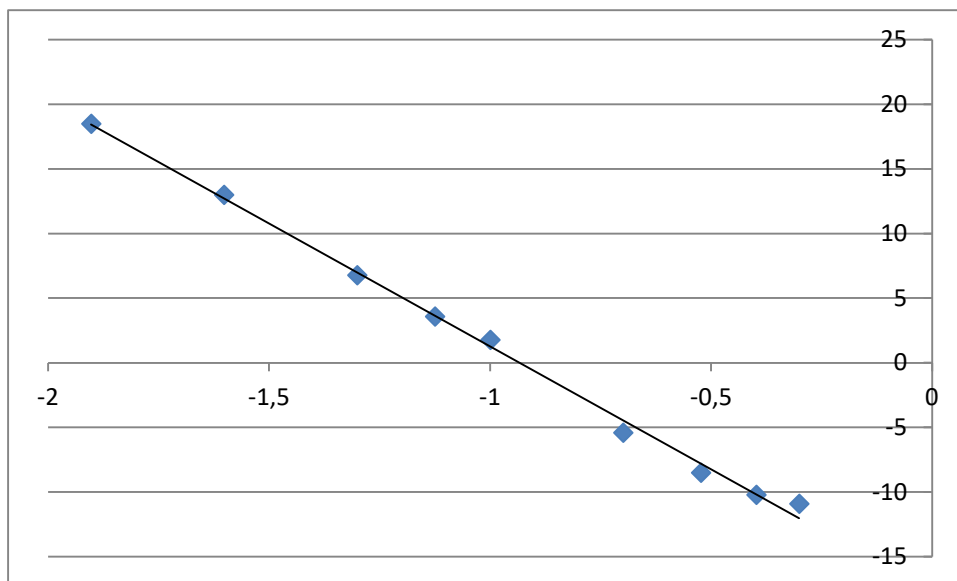
Uzasadnienie: Potencjał półogniwa Cu/Cu^{2+} zależy od stężenia jonów miedzi. Budując ogniwo złożone z dwóch półogniw Cu/Cu^{2+} , pierwszego zawierającego badany roztwór (c_0), drugiego zawierającego roztwór o znanym stężeniu (c_i) mogą ustalić stężenie analitu w pierwszym półogniwie w oparciu o zależność Nernsta. Aby zminimalizować wpływ czynników interferujących (np. błąd miernika napięcia, efekty dyfuzyjne), wykonują serię pomiarów SEM dla różnych wartości c_i .

$$SEM = E_i - E_0 = \frac{0,059}{2} \log \frac{c_i}{c_0}$$



Przykładowy opis procedury:

1. Do zlewki o objętości 25 ml wlewam roztwór badany.
2. Przygotowuję 9 zlewek zawierających roztwór soli miedzi o znanych stężeniach: 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1, 0,075, 0,05, 0,025, 0,0125 M. Roztwory te przygotowuję przez rozcieńczenie roztworu podstawowego 0,5 M. Do przygotowania roztworów używam pipety (gdy to możliwe – jednomiarowej) i kolb miarowych, które są sprzętem miarowym zapewniającym największą dokładność.
3. Przygotowuję 2 elektrody z drutu miedzianego zwiniętego w spiralę. Większa powierzchnia elektrody zmniejsza prąd płynący w układzie, a zatem minimalizuje efekt oporu wewnętrznego miernika na pomiar SEM.
4. Buduję ogniwa z półogniw – jednego zawierającego roztwór badany, drugiego zawierającego roztwór o danym stężeniu. Półogniwa łączę kluczem elektrolitycznym – wężykiem wypełnionym roztworem KNO_3 , zabezpieczonym na końcach porowatym „korkiem”. Taka budowa ogniwa niweluje efekt przenoszenia jonów na SEM.
5. Mierzę SEM każdego z dziewięciu ogniw, czekając każdorazowo na ustabilizowanie wskazań woltomierza.
6. Na papierze milimetrowym wykonuję wykres zależności SEM (w mV) od $\log_{10}(c_i)$. Miejsce zerowe uzyskanej prostej odpowiada wartości c_0 .



W czasie przygotowania zadania eksperymentalnego autorzy uzyskali wyniki elektrochemicznego oznaczenia miedzi(II) w roztworze, mniejsze od rzeczywistych o 15-20%. Uwzględniając siłę jonową roztworu (w równaniu Nernsta mamy *de facto* aktywności jonów, nie ich stężenia) uzyskano wartości różniące się od rzeczywistych o 0,8-1%.