

ĆWICZENIE 5: CHRONOWOLTAMPEROMETRIA ZE WSTĘPNYM ZATĘŻANIEM

Cel ćwiczenia:

Oznaczanie jonów kadmu (II) za pomocą chronowoltamperometrii ze wstępnym zatężaniem metodą dodatku wzorca.

Aparatura:

Zestaw komputerowy do rejestracji i opracowania krzywych elektroanalitycznych; elektrody: wisząca kroplowa elektroda rtęciowa, elektroda kalomelowa (elektroda odniesienia) i elektroda platynowa.

Odczynniki:

0,2M HNO₃

Wzorzec – r-r Cd²⁺ o stężeniu 2µg/ml (1,779·10⁻⁵ M)

Przygotowanie roztworu:

Otrzymany roztwór w kolbce o pojemności 25 ml rozcieńczyć wodą do kreski. Do suchego naczynka wlać 10 ml analizy i 0,2 ml roztworu kwasu azotowego o stężeniu 0,2 mol/l.

Wykonanie ćwiczenia:

1. Elektrody po opłukaniu osuszyć bibułą.
2. Naczynko z roztworem umieścić na statywie tak, aby mieszalnik mógł swobodnie obracać się. Roztwór odtleniać 15 min.
3. Zarejestrować chronowoltamperogram w zakresie potencjałów od -0,2 do -1,0V stosując parametry rejestracji według wskazówek prowadzącego. Ze względu na niewielkie stężenie jonów kadmu (II) w analizie, na krzywej nie wystąpią piki, które mógłby być wykorzystane w analizie. Należy odszukać w „Poradniku Fizykochemicznym” potencjał redukcji kadmu (II) w warunkach wykonywanego eksperymentu.
4. Po ustaleniu z prowadzącym potencjału i czasu wstępnego zatężania oraz pozostałych parametrów eksperymentu zarejestrować 3 (odtwarzalne krzywe) chronowoltamperometrycznego utlenienia kadmu z amalgamatu, poprzedzone wstępnym procesem redukcji. Wyłączyć mieszanie zawsze na 5 s przed końcem czasu zatężania odliczanego w górnym pasku ekranu.
5. Następnie należy wlać do naczynka 2ml roztworu wzorcowego kadmu (II) po 10 min odtleniania zarejestrować 3 krzywe w warunkach analogicznych jak bez wzorca.

Opracowanie wyników:

Ze wszystkich 6 otrzymanych krzywych należy odczytać potencjały i prądy pików.

Stężenie metalu należy obliczyć ze wzoru:

$$C_{Cd(II)} = \frac{i_{p1}C}{i_{p2} + (i_{p2} - i_{p1}) \frac{V}{A}}$$

i_{p1} - wielkość pików anodowego utlenienia przed dodaniem wzorca

i_{p2} - wielkość pików anodowego utlenienia po dodaniu wzorca

V - objętość roztworu (10,2 ml)

A - objętość dodanego wzorca (2 ml)

C - stężenie dodanego wzorca w ppm (2 ppm)

Porównując każdy pik z 3 pikami otrzymanymi w roztworze ze wzorcem uzyska się 9 wyników dla każdego kationu metalu.

Wyniki zestawić w tabeli:

Po uporządkowaniu wyników według wzrastającej kolejności, odrzucić wyniki wątpliwe na podstawie testu Q-Dixona dla prawdopodobieństwa 90% (rozdział 10.7 z podręcznika „Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej” pod red. Z.Galusa). Jeśli wyników skrajnych nie można odrzucić, dalsze stosowanie testu jest niecelowe. Jeśli wynik skrajny trzeba odrzucić, przy stosowaniu testu dla następnego wyniku należy wziąć wartość n o jeden mniejszą.

Po wyeliminowaniu wyników wątpliwych należy podać:

1. Średnią arytmetyczną

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

n - po wyeliminowaniu wyników wątpliwych

2. Odchylenie standardowe pojedynczego wyniku

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

3. Odchylenie standardowe średniej arytmetycznej

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

4. Przedział ufności średniej arytmetycznej

$$\mu = \bar{x} \pm t \cdot s$$

t - współczynnik Studenta dla prawdopodobieństwa 90%

Ostateczne wyniki należy podać w postaci:

$$\bar{x} - t \cdot s \leq x \leq \bar{x} + t \cdot s$$

Należy również podać zawartość jonów kadmu (II) w 25ml otrzymanej próbki (w miligramach).

Wymagania:

1. Różnice pomiędzy metodą chronowoltamperometrii klasycznej i chronowoltamperometrii ze wstępnym zatężaniem.
2. Dobór potencjału i czasu zatężania.
3. Czynniki wpływające na wielkość otrzymanego piku po wstępnym zatężaniu.
4. Substancje, które można oznaczyć metodą chronowoltamperometrii ze wstępnym zatężaniem.
5. Sposoby zatężania depolaryzatorów na elektrodach.
6. Metody zwiększania czułości w chronowoltamperometrii.

LITERATURA:

1. Z. Galus – Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej, PWN, Warszawa
2. Kiszka – Elektrochemia – cz. I i II, WNT, Warszawa