

## **PRÀCTICA F: ESPECTROFOTOMETRIA UV-Vis (II). ANÀLISI DE MESCLES MULTICOMPONENTS: DETERMINACIÓ SIMULTÀNIA DE Co (II) i Ni (II).**

### **INTRODUCCIÓ**

En una mostra, es poden determinar diversos anàlits de propietats químiques molt semblants, sense emprar tècniques de separació. En aquesta pràctica es realitza la determinació espectrofotomètrica simultània de diversos anàlits, mitjançant la mesura de l'absorbància a diferents longituds d'ona en un espai de temps curt.

### **OBJECTIU**

L'objectiu és la introducció de tècniques modernes de processament de dades espectroscòpiques, en aquest cas, la determinació d'una barreja de Co(II) i Ni (II). El cobalt i el níquel reaccionen amb el PAR(4-(2-piridilazo)resorcinol) per formar complexos amb un espectre visible molt semblant, però no exactament igual.

Per determinar la concentració de la barreja, l'objectiu és veure la diferència entre dos mètodes diferents. El primer és el mètode gràfic, el qual és més difícil d'automatitzar i l'altre és la resolució per mínims quadrats d'un sistema sobredimensionat, el qual té més equacions que incògnites

### **DESCRIPCIÓ DE LA MOSTRA**

La mostra són dos dissolucions de Co(II) i Ni(II), de 1000ppm, la del níquel és d'un color blavós i la de cobalt, d'un color rosat.

### **PROCEDIMENT EXPERIMENTAL**

- Preparació dels patrons

En tres matrassos de 50ml, s'han de preparar tres solucions de ió Co (II) i Ni(II), de concentracions perfectament conegudes: 0,3; 0,4 i 0,5 mg/L.

Es comença amb dues solucions de cada ió d'una concentració de 1000ppm, de la qual s'ha de fer una primera dissolució fins a 100ppm.

$$100ml \times \frac{100mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{1000mg} = 10ml$$

S'agafen 10ml de la solució de 1000ppm i es dilueixen en 100ml d'aigua MilliQ. S'ha de seguir diluint la solució i es farà una de 5 ppm.

$$100ml \times \frac{5mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{100mg} = 5ml$$

Per preparar la de 5ppm, es dilueixen 5ml de la de 100ppm, en 100ml d'aigua MilliQ. A partir de la de 5ppm, es preparen tots els patrons finals.

Concentració Ni/Co (mg/L)	Volum final (ml)	Volum afegit de solució 5ppm
0,3	50	$50ml \times \frac{0,3mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{5mg} = 3ml$
0,4	50	$50ml \times \frac{0,4mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{5mg} = 4ml$
0,5	50	$50ml \times \frac{0,5mg}{1000ml} \times \frac{1000ml}{5mg} = 5ml$

*Taula 1: composició dels patrons*

Alba Pont Pujol NIU:1632201

David Selas Fernández NIU:1634270

Això es fa tant per la solució de Co (II) i la de Ni (II), a més a més, s'afegeix a cada patró 2ml de solució PAR i 5ml d'acetat de sodi 1M.

- Preparació de les mescles binàries

Es prepara la mescla, a partir de l'estoc preparat pels patrons, és a dir, de la solució de 5ppm de cada ió.

	Concentració Co (mg/L)	Concentració Ni (mg/L)	Volum final (ml)	Volum afegit de la solució de 5ppm
Mescla 1	0,4	0,2	50	2ml de la de Ni(II) i 4ml de la de Co(II)
Mescla 2	0,4	0,4	50	4ml de la de Ni(II) i 4ml de la de Co(II)
Mescla 3	0,2	0,4	50	4ml de la de Ni(II) i 2ml de la de Co(II)

Taula 2: composició de les mescles

A cada mescla, també s'afegeixen 5ml d'acetat de sodi 1M i 2ml de PAR.

Un cop preparats els patrons i les mescles, s'ha de fer una mesura de l'absorbància de cada solució, entre 450-580nm.

## TRACTAMENT DE DADES I RESULTATS

En el nostre cas, vam obtenir uns resultats erronis, els quals no es podia verificar bé si els mètodes eren vàlids, ja que va haver un error experimental o a l'hora de guardar els fitxers. Per això, hem utilitzat uns resultats obtinguts amb els mateixos patrons que els nostres.

Després de mesurar les absorbàncies dels patrons i les barreges de Ni i Co en un rang de longituds d'ona entre 450 i 580 nm s'obtenen els següents resultats. Seguint la llei de Lambert-Beer  $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ , es poden agrupar els termes  $b$  i  $\epsilon$  com un paràmetre constant  $k$  per cada longitud d'ona. D'aquesta manera  $K$  s'obté dividint absorbància entre concentració.

	Ni 0.3 ppm	Ni 0.4 ppm	Ni 0.5 ppm	
Longitud d'ona	Absorbància			K promig
580	0.0583639	0.0706499	0.0870426	0.1817521
575	0.0646957	0.0782498	0.0967453	0.2015891
570	0.0712257	0.0861914	0.107057	0.2223372
565	0.0783967	0.0951772	0.118824	0.2456378
560	0.0862654	0.105189	0.132199	0.2716406
555	0.0955663	0.117316	0.148273	0.3027968
550	0.106738	0.13214	0.168059	0.3407538
545	0.119872	0.149626	0.191384	0.3854688
540	0.133627	0.167805	0.215414	0.4319213
535	0.145249	0.182754	0.234789	0.4702088
530	0.152036	0.19058	0.24464	0.4908389
525	0.153982	0.191503	0.245511	0.4943509
520	0.154189	0.190487	0.243489	0.4923863
515	0.154802	0.189842	0.24231	0.4917439
510	0.155898	0.189927	0.241842	0.4927205
505	0.156175	0.189065	0.240331	0.4913026
500	0.155153	0.185552	0.234215	0.4831622
495	0.151343	0.178477	0.223876	0.4661404
490	0.14522	0.167566	0.208656	0.4400979
485	0.137561	0.154728	0.190457	0.4087569
480	0.130207	0.141335	0.171979	0.3771063
475	0.123105	0.127353	0.151996	0.3442415
470	0.115748	0.112326	0.130353	0.3091159
465	0.108101	0.0952324	0.105492	0.2698006
460	0.101287	0.0775524	0.0796471	0.2302662
455	0.0952934	0.0591456	0.0512901	0.189363
450	0.0911697	0.0403364	0.0221491	0.1496794

	Co 0.3 ppm	Co 0.4 ppm	Co 0.5 ppm	
Longitud d'ona	Absorbància			K promig
580	0.0650349	0.093478	0.114789	0.2266853
575	0.07201	0.104996	0.12784	0.2527344
570	0.0801045	0.118046	0.142841	0.282604
565	0.0889927	0.132329	0.159661	0.3155956
560	0.0976931	0.146196	0.176145	0.3478079
555	0.105351	0.15863	0.190925	0.3765317
550	0.111144	0.168394	0.202629	0.3989077
545	0.114965	0.175546	0.210795	0.4145572
540	0.117193	0.180492	0.216159	0.4247304
535	0.118614	0.184004	0.219563	0.4315053
530	0.119655	0.186428	0.221809	0.4361793
525	0.120009	0.187337	0.222125	0.4375408
520	0.119205	0.186342	0.219963	0.434377
515	0.116466	0.182226	0.214407	0.4241997
510	0.111853	0.175448	0.205434	0.4074438
505	0.106409	0.167304	0.194574	0.3873682
500	0.100441	0.157955	0.182991	0.3652243
495	0.0945855	0.148563	0.171039	0.3429235
490	0.0889887	0.138988	0.158054	0.320069
485	0.0822958	0.128231	0.144316	0.2945096
480	0.0754536	0.116333	0.129922	0.2673962
475	0.068192	0.103504	0.113685	0.2378122
470	0.0609362	0.0904966	0.0973445	0.2080171
465	0.0525416	0.0757588	0.0786811	0.173966
460	0.0439388	0.0598795	0.0588258	0.1379377
455	0.0336732	0.0410826	0.0355891	0.0953762
450	0.0222667	0.0205553	0.0094747	0.0481867

	Ni 0.2 ppm Co 0.4 ppm	Ni 0.4 ppm Co 0.2 ppm	Ni 0.4 ppm Co 0.4 ppm
Longitud d'ona	Absorbància		
580	0.126249	0.100066	0.0994204
575	0.141663	0.110967	0.111614
570	0.158707	0.122772	0.125342
565	0.177552	0.13609	0.140253
560	0.196741	0.150356	0.154301
555	0.215206	0.165985	0.166285
550	0.232673	0.183122	0.175064
545	0.248631	0.201879	0.180419
540	0.262522	0.219915	0.182957
535	0.273358	0.233491	0.183552
530	0.279089	0.238921	0.182607
525	0.279898	0.236653	0.17974
520	0.277339	0.230886	0.174311
515	0.272112	0.224732	0.165179
510	0.264451	0.218091	0.152972
505	0.254594	0.209436	0.138944
500	0.242728	0.198049	0.123614
495	0.22847	0.182343	0.108193
490	0.211947	0.162849	0.0924644
485	0.192887	0.14039	0.0745578
480	0.172771	0.116051	0.0548652
475	0.150408	0.0895904	0.0331152
470	0.126717	0.0600826	0.00917318
465	0.0993756	0.0255628	-0.0198804
460	0.0701397	-0.0124518	-0.05274
455	0.0363737	-0.0569234	-0.0927673
450	-0.00120994	-0.104637	-0.137951

Taula 3,4,5: Absorbàncies obtingudes amb els patrons i les mescles

Teòricament el paràmetre  $k$  hauria de ser igual per cada concentració a cada longitud d'ona, però com a la pràctica no és així es promitja el valor.

Ara l'objectiu és trobar la concentració real de les mescles preparades amb les dades obtingudes. Per fer-ho s'utilitzen dos mètodes diferents: el mètode gràfic i la regressió múltiple clàssica (CLS).

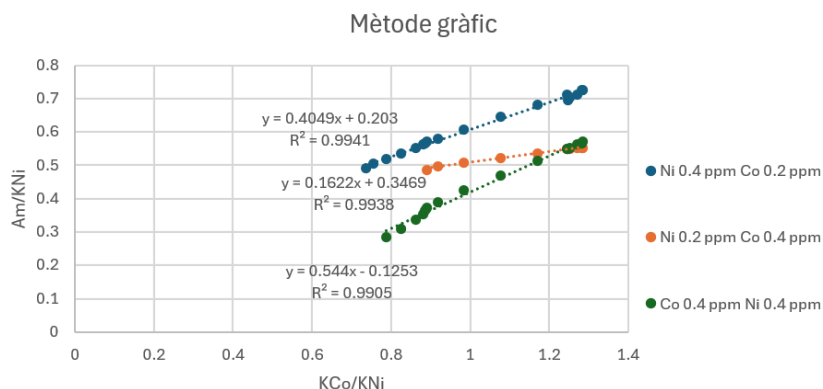
### Mètode gràfic

L'absorbància d'una mescla de dos components es pot expressar com a suma d'absorbàncies dels dos components per separat:  $A_{m,\lambda} = \varepsilon_{1,\lambda}bc_1 + \varepsilon_{2,\lambda}bc_2$  mentre que l'absorbància dels patrons preparats

segueix la següent equació:  $A_{i,\lambda}^0 = \varepsilon_{i,\lambda} + bc_i^0$  si expressem  $bc=k$ , substituint a la primera equació i

operant s'arriba a la següent equació:  $\frac{A_{m,\lambda}}{k_{Ni}^0} = c_1 + \frac{k_{Co}^0}{k_{Ni}^0}c_2$  Si es representa gràficament  $\frac{A_{m,\lambda}}{k_{Ni}^0}$  vs  $\frac{k_{Co}^0}{k_{Ni}^0}$

s'obté una recta de pendent  $c_2$  i ordenada d'origen  $c_1$  on  $c_2$  i  $c_1$  són les concentracions de Co i Ni respectivament. Aquestes han estat les representacions obtingudes:



### Concentracions obtingudes amb el mètode:

- Mescla Ni 0,4ppm i Co 0,2 ppm: Ni 0,404ppm i Co 0,203ppm
- Mescla Ni 0,2ppm i Co 0,4 ppm: Ni 0,1622ppm i Co 0,3469ppm
- Mescla Ni 0,4ppm i Co 0,4 ppm: Ni 0,544ppm i Co 0,1253ppm

Figura 1: Rectes obtingudes amb el Mètode gràfic

A les mescles que corresponen les rectes blava i taronja valors per la concentració de Ni i Co s'assemblen més o menys als teòrics. No obstant, a la mescla que correspon a la recta verda els valors obtinguts no tenen sentit, probablement es degui a un error experimental a l'hora de preparar les mescles, o bé a l'hora de manipular l'espectrofotòmetre.

### Mètode de regressió Lineal Múltiple Clàssica (CLS)

El mètode de regressió Lineal Múltiple Clàssica (CLS) es basa en els components que compleixen la llei de Beer-Lambert, i en l'additivitat de les absorbàncies de les mescles.

Amb la mesura de les absorbàncies a diferents longituds d'ona, hi ha més nombre de longituds d'ona que de components, per tant, s'ha de resoldre el sistema d'equacions de forma matricial o amb el SOLVER.

Nosaltres hem resolt el sistema amb el SOLVER, el qual és un sistema de minimització de mínims quadrats que és útil per a ajustar una funció teòrica a unes dades experimentals o per resoldre un sistema d'equacions.

$$A_j = k_{j1}C_1 + k_{j2}C_2 + e$$

Per calcular les absorbàncies, s'utilitza aquesta fórmula, la qual es considera que la contribució de la línia base serà comuna per a totes les longituds d'ona ( $e$ ) i a la suma de les absorbàncies de cada component. Primer s'han d'assignar valors inicials als paràmetres  $C_1$ ,  $C_2$  i  $e$ , en el nostre cas seran 0,1. A continuació es calculen els residuals, restant-li a l'absorbància calculada anteriorment, l'absorbància experimental. Aquesta resta s'eleva al quadrat i es sumen els quadrats de tots els residuals, per tant, el SOLVER minimitzarà la suma dels quadrats i calcularà directament els valors de  $C_1$ ,  $C_2$  i  $e$ , que fan mínima aquesta suma.

Aplicant aquest procediment s'obtenen les següents concentracions per cada mescla:

Ni 0.2 ppm Co 0.4 ppm	CNi= 0.178 ppm
	Cco= 0.466 ppm
	e=-0.01
Ni 0.4 ppm Co 0.2 ppm	CNi= 0.341 ppm
	Cco= 0.169 ppm
	e=-0.0009
Ni 0.4 ppm Co 0.4 ppm	CNi= 0.632 ppm
	Cco=-0.169 ppm
	e=-0.01

*Taula 6: concentracions obtingudes amb el mètode CLS*

Com es pot observar, passa una cosa semblant al mètode gràfic: les concentracions de Ni i Co són properes als valors teòrics als dos primers casos, però s'obtenen resultats sense sentit al darrer cas.

Tant com pel mètode gràfic com pel mètode CLS no s'han emprat tots els punts, sinó que s'han descartat aquells on l'absorbància calculada (amb les concentracions obtingudes amb el solver) i l'absorbància experimental eren molt diferents. Aquests punts corresponen a valors d'absorbància que es desvien de la linealitat al mètode gràfic i que difereixen molt del valor calculat utilitzant la llei de Lambert-Beer. A continuació s'adjunten l'espectre d'absorció de les mescles emprant tots els punts i emprant només els punts seleccionats per visualitzar aquesta explicació:

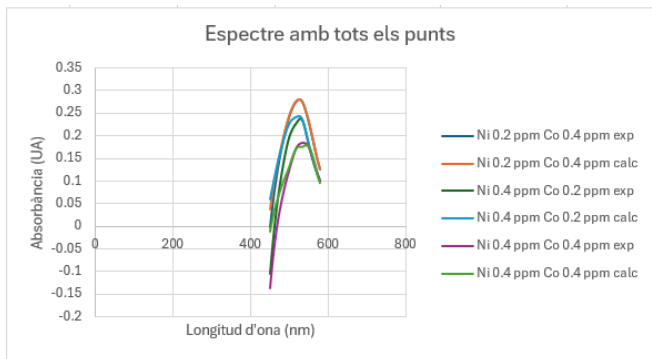


Figura 2: espectre d'absorció amb tots els punts

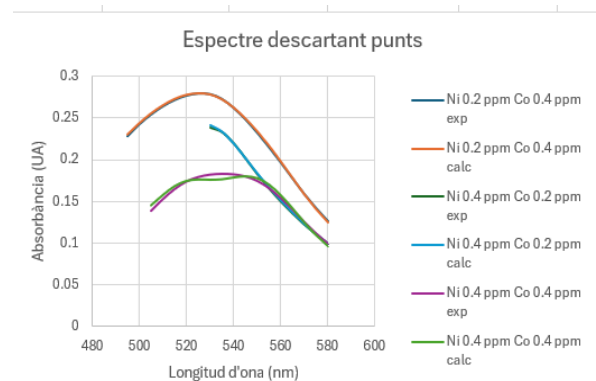


Figura 3: espectre d'absorció descartant punts

Com es pot observar, les diferències entre les absorbàncies calculada i experimental són mínimes si no es consideren els punts descartats.

## CONCLUSIÓ

En aquesta pràctica, s'ha pogut comprovar l'eficàcia per determinar diversos anàlisis de propietats químiques molt semblants, sense emprar tècniques de separació. S'ha fet analitzant simultàniament les mesclures binàries de Co(II) i Ni(II) mesurant a diferents longituds d'ona, la seva absorbància. Per trobar les concentracions de les mesclures, s'han estudiat els dos mètodes que ens permeten solucionar un sistema d'equacions, on tenim més equacions que incògnites.

En el mètode gràfic podem veure que els valors obtinguts s'aproximen als experimentals, menys els de la mescla de 0,4ppm de Ni i 0,4ppm de Co. Això pot ser per algun error experimental en les dissolucions, que modifiqui el resultat obtingut al fer la recta.

Amb els SOLVER ens passa el mateix, la mescla de concentració de 0,4ppm per cada ió, és la que més es diferencia de les concentracions teòriques.

Com a conclusió, els resultats entre els dos mètodes no són molt diferents, per tant, els dos serien vàlids per determinar la concentració en mesclures. Encara que, el mètode SOLVER és més ràpid, per tant, és més eficaç i fàcil d'automatitzar.