

10. Absorpce záření

Základní pojmy

energie záření

Energii záření E popisujeme pomocí frekvence ν , vlnové délky λ nebo vlnočtu σ a mezi těmito veličinami platí následující vztahy*

$$E = h \nu = h c_0 / \lambda = h c_0 \sigma$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s) a c_0 označuje rychlost světla ve vakuu ($c_0 = 2,998 \cdot 10^8$ m s⁻¹).

zářivý tok Φ

Zářivý tok představuje výkon přenesený nebo přijímaný ve formě záření. Jestliže zdroj má zářivou energii Q (rozměr J), potom zářivý tok je definován vztahem $\Phi = dQ/dt$, kde t je čas. Jednotkou zářivého toku je watt.

transmitance τ

Transmitanci definujeme jako poměr zářivého toku Φ , který vzorkem prošel, a zářivého toku Φ_0 , který na vzorek dopadl:

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

Prakticky je však možno měřit jen vystupující toky záření. Transmitance se proto měří jako poměr zářivého toku, který prošel absorpčním prostředím (Φ), obsahujícím stanovovanou látku, a zářivého toku, který prošel roztokem, který stanovovanou látku neobsahoval (Φ_0). Rozměr transmitance je jednotkový a její hodnoty leží v intervalu $\langle 0;1 \rangle$, resp. 0-100%.

absorbance A

Absorbance je záporným logaritmem hodnoty transmitance

$$A = -\log \tau$$

a její rozměr je jednotkový.

* Vlnočť pro vakuum má symbol $\tilde{\nu}$.

Lambertův-Beerův zákon

Základním vztahem využívaným v kvantitativní spektrometrii je Lambertův-Beerův zákon

$$A = \varepsilon_{\lambda} b c$$

kde A_{λ} je absorbance dané látky při vlnové délce λ , ε_{λ} je molární absorpční koeficient dané látky při vlnové délce λ ($l \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), b je tloušťka absorpční vrstvy (cm) a c je látková koncentrace dané látky (mol l^{-1}). Zavedení fyzikální veličiny absorbance souvisí s tím, že právě takto definovaná veličina je lineárně závislá na látkové koncentraci absorbující látky.

absorpční koeficient

Lambertův-Beerův zákon platí analogicky i pro hmotnostní koncentraci ρ (g l^{-1}). Absorpční koeficient má v takovém případě symbol a_{λ} a rozměr $l \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

aditivita absorbancí

V prostředí obsahujících více absorbujících složek je celková absorbance sumou jejich absorbancí

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

Lambertův-Beerův zákon platí obvykle jen pro nízké koncentrace absorbující složky, při vyšších koncentracích se objevují odchylky. Platnost Lambertova-Beerova zákona je proto vždy třeba experimentálně ověřit. Totéž platí pro aditivnost absorbance ve vícesložkové směsi.

Aplikace Lambertova-Beerova zákona sestává ze dvou kroků:

1. Z experimentálně zjištěné hodnoty absorbance při vhodné vlnové délce λ a pro známou koncentraci analytu c_s a tloušťku kyvety b určíme molární absorpční koeficient ε_{λ}

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{A_s}{b \cdot c_s}$$

2. Z experimentálně zjištěné hodnoty absorbance zkoumaného roztoku při vlnové délce λ s použitím ε_{λ} a tloušťky kyvety b zjistíme neznámou koncentraci c_x

$$c_x = \frac{A_x}{\varepsilon_{\lambda} \cdot b}$$

V praxi se nespokojujeme s jediným zjištěním molárního absorpčního koeficientu, ale získáme jej ze směrnice kalibrační závislosti $A = f(c)$ v oboru platnosti Lambertova-Beerova zákona.

Příklad 10.1

Roztok KMnO_4 o hmotnostní koncentraci $4,48 \text{ mg l}^{-1}$ vykazuje při vlnové délce 520 nm v $1,00 \text{ cm}$ kyvetě transmitanci $0,309$. Jaký je a) absorpční koeficient KMnO_4 za těchto podmínek, b) molární absorpční koeficient, c) hmotnostní koncentrace KMnO_4 v roztoku, vykazujícím při téže vlnové délce absorpční hodnotou $0,350$? $M(\text{KMnO}_4) = 158,03 \text{ g mol}^{-1}$.

Řešení:

$$\text{a) } A = -\log 0,309 = 0,510$$

$$a_\lambda = \frac{A}{b \cdot \rho} = \frac{0,510}{1,00 \cdot 4,48 \cdot 10^{-3}} = 113 \text{ l g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{b) } c(\text{KMnO}_4) = \frac{4,48 \cdot 10^{-3}}{158,03} = 2,835 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A}{b \cdot c} = \frac{0,510}{1,00 \cdot 2,835 \cdot 10^{-5}} = 1,80 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

(pozn. samozřejmě platí i vztah $\varepsilon_\lambda = a_\lambda \cdot M$)

$$\text{c) } \rho = \frac{A}{a_\lambda \cdot b} = \frac{0,350}{113 \cdot 1,00} = 3,08 \text{ mg l}^{-1}$$

$$\text{a) } A = -\log 0,309 = 0,510$$

$$a_\lambda = \frac{A}{b \cdot \rho} = \frac{0,510}{1,00 \cdot 4,48 \cdot 10^{-3}} = 113 \text{ l g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Příklad 10.2

Stanovení obsahu železa v pitné vodě bylo provedeno spektrofotometricky metodou kalibrační přímky. V tabulce jsou uvedeny koncentrace železnatých iontů v připravených kalibračních roztocích, naměřené hodnoty absorpance při vlnové délce 500 nm pro tyto roztoky. Metodou lineární regrese (na kalkulačce nebo funkcí LINREGRESE v programu MS Excel) vypočítejte směrnici lineární závislosti a vypočítejte koncentraci železnatých iontů ve vzorku, jestliže $5,0 \text{ ml}$ vzorku bylo v odměrné baňce o objemu $25,0 \text{ ml}$ smícháno s činidly a doplněno po rysku. Naměřená absorpance tohoto roztoku byla $A_x = 0,372$.

$c \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$	A
$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,150
$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,307
$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,442
$8,00 \cdot 10^{-5}$	0,611
$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,731

Řešení: směrnice lineární závislosti ($A = k \cdot c$) $k = 7,444 \cdot 10^3$; $c_x = 2,498 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Příklad 10.3

Hořčík v minerální vodě byl stanoven plamenovou atomovou absorpční spektrometrií na rezonanční čáře hořčíku $285,2 \text{ nm}$ metodou standardního přídatku. Ve dvou odměrných

baňkách o objemu 100 ml byly připraveny následující roztoky doplněním destilovanou vodou po značku:

č. 1 5,0 ml vzorku vody

č. 2 5,0 ml vzorku vody + 2,0 ml vodného roztoku Mg^{2+} o $\rho_s = 50 \text{ mg l}^{-1}$

Měřením byly zjištěny tyto hodnoty transmitance:

č. 1 $\tau_1 = 0,631$

č. 2 $\tau_2 = 0,436$

Vypočítejte, kolik miligramů hořčíku obsahuje 1 litr vody.

Řešení:

Podle Lambertova-Beerova zákona je absorbance roztoku přímo úměrná koncentraci analytu v měřeném roztoku ($A = k \cdot \rho$). Ve stejném poměru jako se zvýšila přídávkem standardu absorbance, musela se zvýšit i koncentrace analytu:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\rho_2}{\rho_1}$$

kde ρ_1 a ρ_2 jsou koncentrace analytu při měření bez přídávku (roztok č. 1) a s přídávkem (roztok č. 2).

Roztok o koncentraci ρ_1 vznikl naředěním vzorku vody na objem $V = 100 \text{ ml}$. Musí tedy platit

$$\rho_1 = \frac{\rho_x V_x}{V} = \frac{\rho_x \cdot 5}{100}$$

Pro vyjádření koncentrace ρ_2 uplatníme vedle ředění také směšování s roztokem standardu (ρ_s, V_s)

$$\rho_2 = \frac{\rho_x V_x + \rho_s V_s}{V} = \frac{\rho_x \cdot 5 + 50 \cdot 2}{100}$$

Objemy je možné dosazovat přímo v mililitrech, protože přepočítávací faktor na litry se ve zlomcích krátí. Hledaná koncentrace ρ_x vyjde ve stejných jednotkách, jako dosazená koncentrace standardu, v tomto případě v mg l^{-1} .

Hodnoty absorbancí vypočítáme podle vztahu $A = -\log \tau$.

Po dosazení za ρ_1 a ρ_2 do vztahu $A_2/A_1 = c_2/c_1$ řešíme lineární rovnici pro neznámou ρ_x .

Výsledek: $A_1 = 0,200$; $A_2 = 0,361$, $\rho_x = 24,9 \text{ mg l}^{-1}$

Poznámka: V uvedeném příkladu je popsáno jedno z možných provedení tzv. metody standardního přídávku. Jiný postup včetně řešení naleznete v příkladu 8.6.

Příklad 10.4

Koncentrace železa ve vzorku byla stanovena metodou vícenásobných standardních přídávků. Do pěti odměrných baněk bylo odpipetováno vždy 5,0 ml vzorku. Do druhé až páté baňky bylo přidáno 1,0, 2,0, 3,0 a 4,0 ml roztoku Fe^{2+} o koncentraci $c_s = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Před doplněním všech pěti baněk destilovanou vodou na objem 25,0 ml, byla do všech přidána směs činidel. Hodnoty pipetovaných objemů (vzorku – V_{vz} a standardu – V_s)

a naměřených absorbancí jsou uvedeny v tabulce. Vypočítejte koncentraci železa v neznámém vzorku (pro řešení použijte metodu lineární regrese).

$V_{\text{vz}}(\text{ml})$	$V_{\text{s}}(\text{ml})$	A
5,0	0,0	0,372
5,0	1,0	0,450
5,0	2,0	0,525
5,0	3,0	0,603
5,0	4,0	0,672

Řešení: koeficienty lineární závislosti ($A = k \cdot \Delta c + q$): $k = 7,530 \cdot 10^3$; $q = 0,3738$ (Δc označuje nárůst koncentrace Fe^{2+} v jednotlivých baňkách, který je způsoben přidáním standardního roztoku); $c_x = 2,482 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Příklad 10.5

Z dále uvedených dat analýzy odpadní vody vypočítejte, kolik miligramů fenolu bylo obsaženo v jednom litru vzorku vody. 250 ml vzorku vody bylo v destilační baňce okyseleno a uvolněný fenol byl destilací s vodní párou vypuzen a absorbován v roztoku obsahujícím KOH. Vzniklý roztok fenolátu byl doplněn na objem 50 ml. Při vlnové délce 287 nm, která odpovídá maximu absorpce fenolátu, absorboval tento roztok v kyvetě o tloušťce 1,00 cm 36,6 % vstupujícího toku záření. Stejným postupem bylo zpracováno a změřeno 10 ml standardního roztoku fenolu o koncentraci $0,001 \text{ mol l}^{-1}$. Absorbance v tomto případě činila 0,520. $M(\text{fenol}) = 94,1 \text{ g mol}^{-1}$

Řešení: $1,432 \text{ mg l}^{-1}$

Příklad 10.6

Kyselina askorbová (vitamín C) má ve vodném roztoku při $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}$ hodnotu $\epsilon_{265} = 395 \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Naměřená absorbance při této vlnové délce může být zatížena rušivou absorbcí různých příměsí ve vzorku. Proto se po změření celkové absorbance roztoku vzorku změní také absorbance tohoto roztoku po oxidaci kyseliny askorbové na neabsorbující dehydroaskorbovou kyselinu. Absorbance roztoku po oxidaci je způsobena pouze rušivými nečistotami.

Z dále uvedených dat vypočítejte, kolik gramů kyseliny askorbové obsahuje 1 kg vzorku: 2,000 g vzorku bylo rozpuštěno ve vodě na objem 25,0 ml základního roztoku. Do dvou odměrných baněk o objemu 25 ml bylo odpipetováno vždy 10 ml základního roztoku. Roztok v baňce č. 1 byl doplněn čerstvě destilovanou vodou a fotometrován v kyvetě o tloušťce 1,00 cm, $\tau_1 = 0,261$. K roztoku v baňce č. 2 bylo přidáno oxidační činidlo a po zreagování byl roztok doplněn po rysku destilovanou vodou. Transmittance tohoto roztoku v kyvetě o tloušťce 5,00 cm byla $\tau_2 = 0,782$. $M(\text{kys. askorbová}) = 176,1 \text{ g mol}^{-1}$.

Řešení: $7,83 \text{ g kg}^{-1}$

Stanovení dvou a více složek ve směsi

Stanovení vychází z aditivnosti absorbancí. Pro výpočet koncentrací jednotlivých složek v tříložkovém systému řešíme tři nezávislé rovnice. Ty získáme tak, že provedeme měření absorbance směsi při třech vlnových délkách. Např. pro tři látky