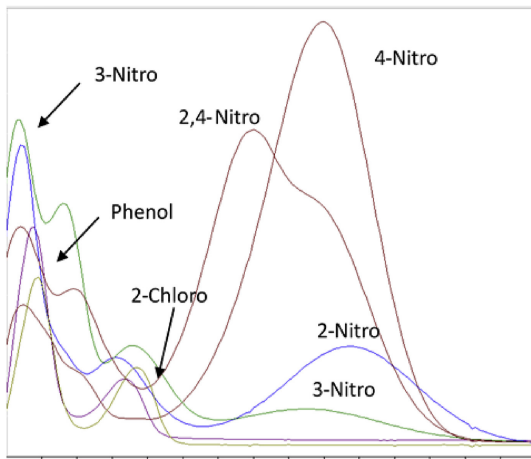


Cvičení z analytické chemie

Tereza Uhlíková

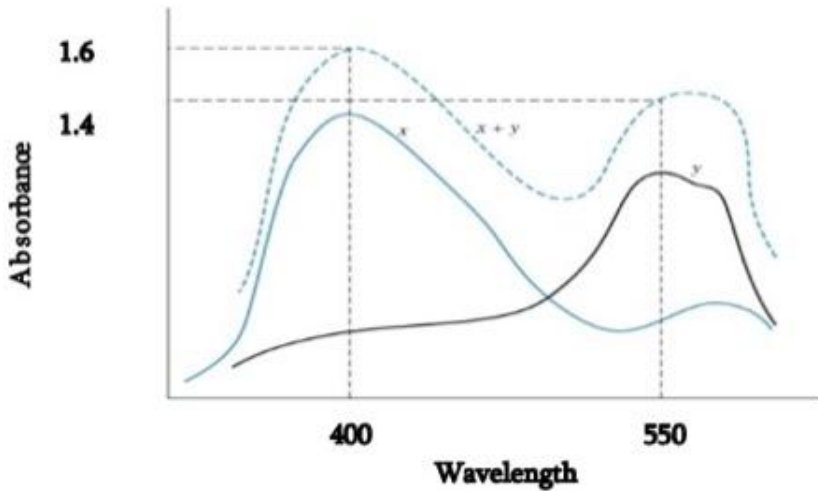
verze 2024

Vícesložková absorpance



Víctor Cerdà, Piyawan Phansi, Sergio Ferreira - TrAC Trends in Analytical Chemistry , 2022, 116772

Vícesložková absorbance



Vícesložková absorbance

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \rightarrow \varepsilon = \frac{A}{b \cdot c}$$

$$A_{\lambda 1} = \varepsilon_{\lambda 1}(\text{latky1}) \cdot b \cdot c(\text{latky1}) + \varepsilon_{\lambda 1}(\text{latky2}) \cdot b \cdot c(\text{latky2})$$

$$A_{\lambda 2} = \varepsilon_{\lambda 2}(\text{latky1}) \cdot b \cdot c(\text{latky1}) + \varepsilon_{\lambda 2}(\text{latky2}) \cdot b \cdot c(\text{latky2})$$

Příklad 1

Obsah Cr(III) a Cr(VI) v odpadní vodě po galvanizaci byl stanoven spektrofotometricky při dvou vlnových délkách. Absorbance měřeného vzorku v kyvetě o tloušťce 1 cm byla 0,428 při 680 nm a 0,357 při vlnové délce 510 nm. Standardní roztok Cr(III) o koncentraci 50 mmol/l vykazuje absorbanci 0,754 při 680 nm a 0,143 při 510 nm. Standardní roztok Cr(VI) o koncentraci 20 mmol/l vykazuje absorbanci 0,057 při 680 nm a 0,861 při 510 nm.

$$M_{\text{Cr}} = 51,9961 \text{ g/mol.}$$

- Vypočítejte molární absorpční koeficienty Cr(III) a Cr(VI) při obou vlnových délkách.
- Vypočítejte hmotnostní koncentraci Cr(III) a Cr(VI) ve vzorku odpadní vody.

$$M_{\text{Cr}} = 51,9961 \text{ g/mol}$$

vlnová délka	Absorbance		
	vzorek	standard Cr(III)	standard Cr(VI)
		$c = 0,05 \text{ mol/l}$	$c = 0,02 \text{ mol/l}$
510 nm	0,357	0,143	0,861
680 nm	0,428	0,754	0,057

$$M_{\text{Cr}} = 51,9961 \text{ g/mol}$$

a) vyjdeme ze vztahu

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \rightarrow \varepsilon = \frac{A}{b \cdot c}$$

	molární absorpční koeficient [l/mol·cm]	
vlnová délka	standard Cr(III)	standard Cr(VI)
	$c = 0,05 \text{ mol/l}$	$c = 0,02 \text{ mol/l}$
510 nm	2,86	43,05
680 nm	15,08	2,85

b) Pro výpočet koncentrací nám vyjdou dvě rovnice o dvou neznámých

$$\text{Cr(III)} \dots\dots\dots A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad a \quad \text{Cr(VI)} \dots\dots\dots A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

$$M_{\text{Cr}} = 51,9961 \text{ g/mol}$$

Jejich řešením dostaneme

$$c(\text{Cr}^{\text{III}}) = 0,02716 \text{ mol/l a } c(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 0,00649 \text{ mol/l}$$

což odpovídá hmotnostní koncentraci $c_m(\text{Cr}^{\text{III}}) = 1,4120 \text{ g/l}$ a

$$c_m(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 0,3374 \text{ g/l}$$

Příklad 2

Z 20 ml vzorku osvěžujícího nápoje byl odstraněn CO_2 . Alikvotní podíl 4 ml byl odpipetován do odměrné baňky o objemu 100 ml, bylo přidáno 10 ml zředěné HCl a baňka doplněna vodou po rysku. Vypočítejte obsah kofeinu a kys. benzoové v nápoji v mg na litr, jestliže připravený roztok měl při 229 nm absorpenci $A_{229} = 0,560$ a při 272 nm absorpenci $A_{272} = 0,122$ a absorpční koeficienty obou látek při použitých vlnových délkách jsou uvedeny v tabulce. Tloušťka kyvety byla při všech měřeních 1 cm.

$$M(\text{k. benzoová}) = 122,12 \text{ g/mol},$$

$$M(\text{kofein}) = 194,19 \text{ g/mol}$$

	molární absorpční koeficient [l/mol·cm]	
vlnová délka	kofein	k. benzoová
229 nm	5020	11000
272 nm	9500	935

Alikvotní podíl 4 ml do 100 ml. Vypočítejte obsah kofeinu a kys. benzoové v mg na litr, při 229 nm $A_{229} = 0,560$ a při 272 nm $A_{272} = 0,122$

vycházíme z aditivosti absorbancí

$$A_{229} = \varepsilon_{229}(\text{kofein}) \cdot b \cdot c(\text{kofein}) + \varepsilon_{229}(\text{k. benzoova}) \cdot b \cdot c(\text{k. benzoova})$$

$$A_{272} = \varepsilon_{272}(\text{kofein}) \cdot b \cdot c(\text{kofein}) + \varepsilon_{272}(\text{k. benzoova}) \cdot b \cdot c(\text{k. benzoova})$$

$$0,560 = 5020 \cdot 1 \cdot c(\text{kofein}) + 11\,000 \cdot 1 \cdot c(\text{k. benzoova})$$

$$0,122 = 9500 \cdot 1 \cdot c(\text{kofein}) + 935 \cdot 1 \cdot c(\text{k. benzoova})$$

Alikvotní podíl 4 ml do 100 ml. Vypočítejte obsah kofeinu a kys. benzoové v mg na litr, při 229 nm $A_{229} = 0,560$ a při 272 nm $A_{272} = 0,122$

Jejich řešením dostaneme

$$c(\text{kofein}) = 8,215 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l a } c(\text{k. benzoova}) = 4,716 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

ale původní koncentrace jsou 25x vyšší, protože jsme původní roztok naředili 25x (4 ml do 100 ml baňky)

$$c(\text{kofein})_{\text{původní}} = 25 \cdot 8,215 \cdot 10^{-6} = 2,05375 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{k. benzoova})_{\text{původní}} = 25 \cdot 4,716 \cdot 10^{-5} = 1,179 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

hmotnostní obsahy v 1 litru:

$$m(\text{kofein}) = 2,05375 \cdot 10^{-4} \cdot 194,19 = 39,87 \text{ mg/l}$$

$$m(\text{k. benzoova}) = 1,179 \cdot 10^{-3} \cdot 122,12 = 143,9 \text{ mg/l}$$

Příklad 3

Z následujících fotometrických hodnot při 292 nm vypočtete pK_a acetylacetonu (slabé kyseliny) ve vodném roztoku. Molární absorpční koeficient nedisociované formy je $950,0 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$, molární absorpční koeficient aniontu je $23\,100 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$. Absorbance roztoku o látkové koncentraci $c = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ a $pH = 6,73$ byla $A = 0,163$. Všechna měření byla provedena v 5 cm kyvetě. Předpokládáme, že $[H^+]$ ionty neabsorbují při této vlnové délce.

$$pK_a = -\log K_a$$

$$K_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]}$$

v této rovnici pro disociační konstantu vystupují dvě neznámé: $[HA]$ a $[A^-]$ které určíme ze dvou rovnic:

$$\begin{aligned} A_{292} &= \varepsilon_{292}(HA) \cdot b \cdot [HA] + \varepsilon_{292}(A^-) \cdot b \cdot [A^-] \\ c_{HA} &= [HA] + [A^-] \end{aligned}$$

Molární absorpční koeficient nedisociované formy je $950,0 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$, molární absorpční koeficient aniontu je $23\,100 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$. Absorbance roztoku o látkové koncentraci $c = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ a $\text{pH} = 6,73$ byla $A = 0,163$. 5 cm kyvetě.

tedy po dosazení

$$\begin{aligned} 0,163 &= 950 \cdot [\text{HA}] \cdot 5 + 23100 \cdot [\text{A}^-] \cdot 5 \\ 0,00003 &= [\text{HA}] + [\text{A}^-] \end{aligned}$$

po vyřešení soustavy získáme

$$[\text{HA}] = 2,981 \cdot 10^{-5} \text{ a } [\text{A}^-] = 1,862 \cdot 10^{-7}$$

po dosazení do vztahu pro K_a

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1,1630 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{p}K_a = 8,93$$

Příklad 4

Maximum absorpce kyselé formy methylčerveně je při 520 nm, alkalické formy při 425 nm. S ohledem na pouze mírný pokles absorpance v okolí obou maxim, provádí se měření při 400 a 528 nm, neboť při těchto vlnových délkách je poměr molárních absorpčních koeficientů absorbující a neabsorbující formy nejvyšší. Okyselený roztok methylčerveně o koncentraci $1,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ měl absorpance $A_{528} = 1,738$ a $A_{400} = 0,077$. Alkalický roztok methylčerveně o koncentraci $1,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ měl absorpance $A_{400} = 0,753$, kdežto při 528 nm neabsorboval. Malé množství methylčerveně bylo rozpuštěno v tlumivém roztoku o $\text{pH} = 4,80$. Tento roztok měl při 528 nm absorpanci 0,850 a při 400 nm absorpanci 0,294. Při všech měřeních byla použita kyveta o tloušťce 1,00 cm. Vypočítejte disociační konstantu methylčerveně.

$$\text{vysledek : } K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = 9,86 \cdot 10^{-6}$$