

MOLEKULOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROFOTOMETRIE

v UV a viditelné oblasti spektra

Studium spektrofotometrických vlastností a komplexů iontů s ligandy

- 1. Absorpce hydratovaných iontů:** Cu(II), Cr(III), Ni(II), Fe(III), U(VI), U(IV), V(IV) – nízká citlivost
- 2. Absorpce komplexů iontů s chromogenními organickými i anorganickými ligandy:**
 - i. komplex
 - ii. chelát
 - iii. iontový asociát
 - iv. π -komplex
 - v. komplex s barevným chromoforem

Komplexy iontů s činidly

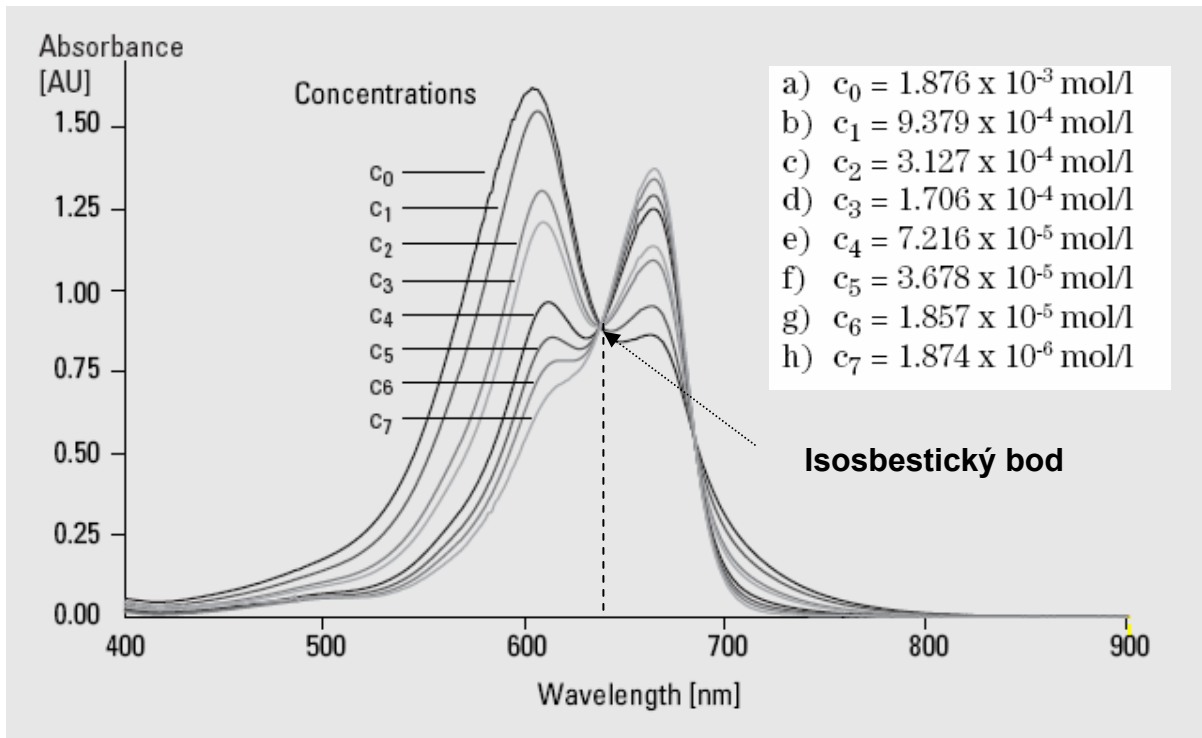
Požadavky na analytickou metodu

1. Jeden stabilní komplex bez vedlejších a následných reakcí (redoxních, fotochemických, disociačních nebo asociačních)
2. Lineární průběh $A=f(c)$ B.-L.-B. zákon
3. Kontrast optických vlastností činidel a komplexu = poměr signál/pozadí
4. Selektivita = komplex jen s analytem
5. Citlivost = směrnice kalibrační přímky
6. Robustnost vůči změně podmínek (pH, pC_L , koncentrace soí)
7. Mez detekce, stanovení

Komplexy iontů s činidly

Absorpční křivka, isosbestický bod

- Absorpční křivka: A , $T(\%)$, $\log \epsilon = f(\lambda)$, $f(\text{vlnočet})$
 - **Isosbestický bod**: průsečík abs. křivek v závislosti na pH , c_L , c_M , indikuje vzájemný přechod 2 komponent, obě formy mají stejné absorpční koeficienty

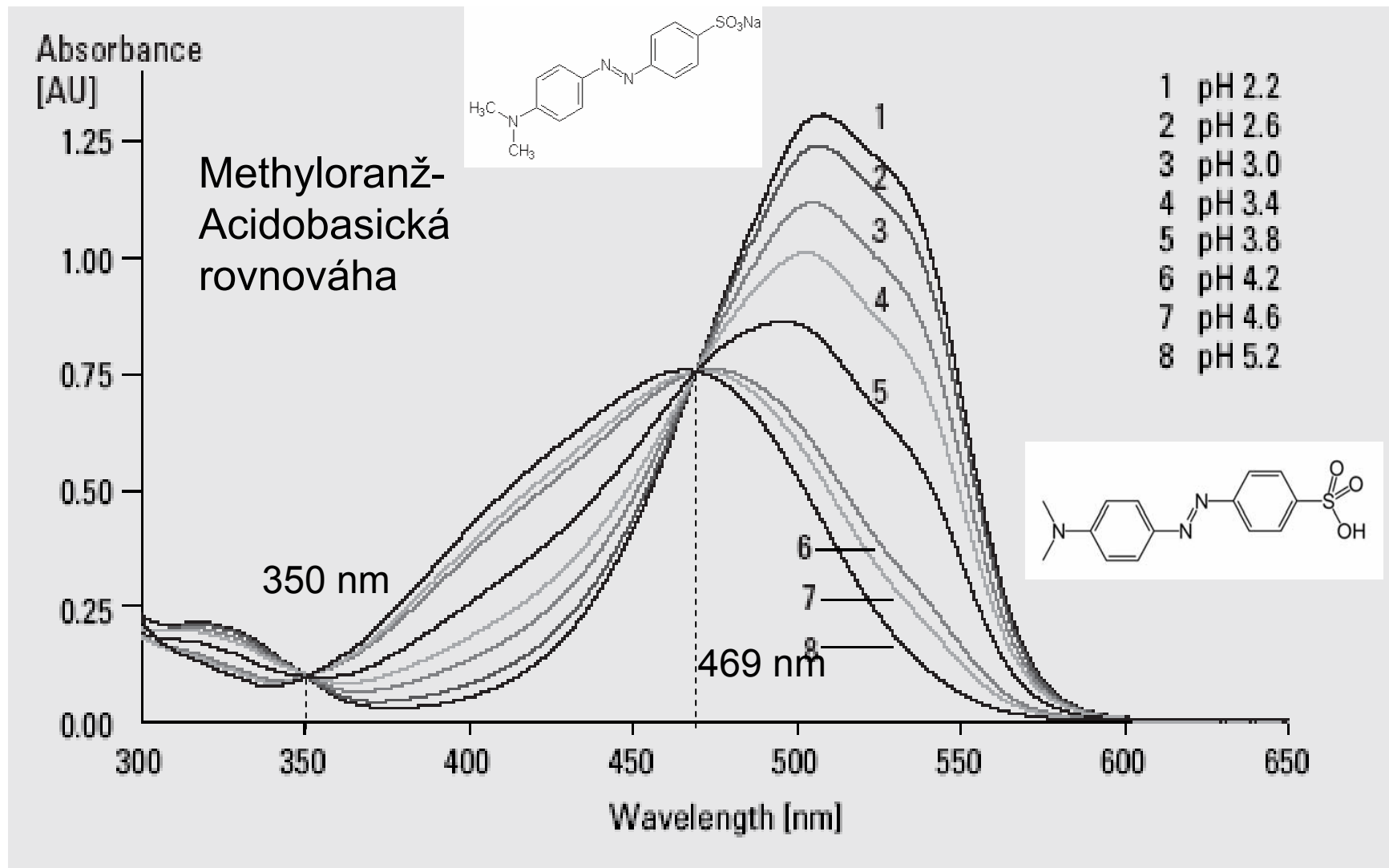


METHYLENOVÁ MODŘ

Dimerizace v závislosti na koncentraci (3 řády)
Měření v kyvetách o tloušťce 0,1 -10 mm,
Normalizace spekter.
Isosbestický bod pro rovnováhu
monomer – dimer.
Změna struktury- posun maxima ke kratším λ .

Komplexy iontů s činidly

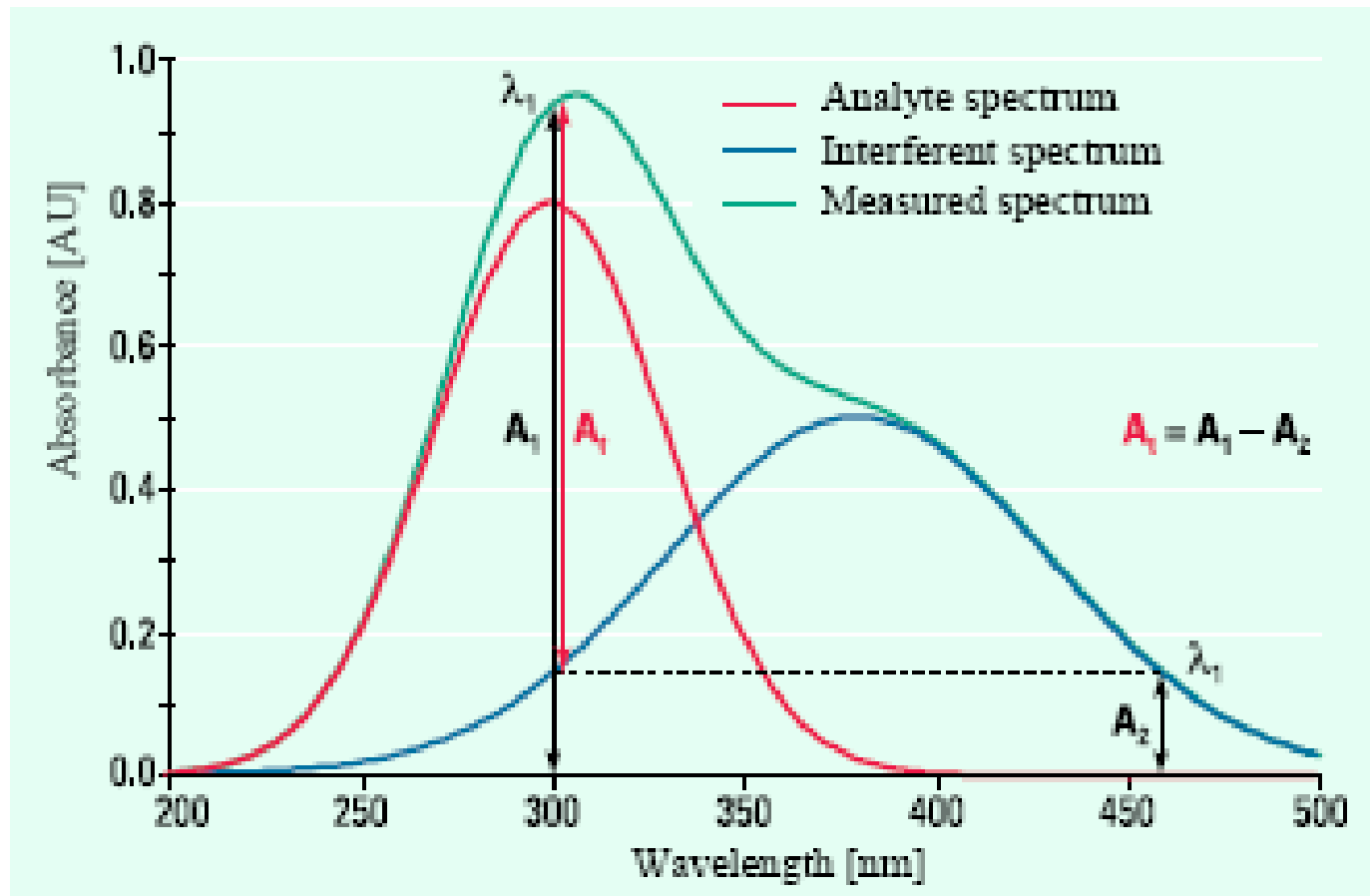
Absorpční křivka, isosbestický bod λ_{iso}



Komplexy iontů s činidly

Absorpční křivka-dekonvoluce spekter

- Ruffova grafická metoda



Komplexy iontů s činidly

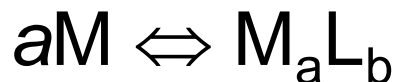
Rovnováhy, isosbestický bod λ_{iso}

1. Samotné činidlo, acidobazická rovnováha



$$\varepsilon_{HA} = \varepsilon_A (\lambda_{iso})$$

2. Transformace absorbující složky (ion kovu, komplexující činidlo) na absorbující komplex



$$a\varepsilon_M = \varepsilon_k (\lambda_{iso})$$

$$b\varepsilon_L = \varepsilon_k (\lambda_{iso})$$

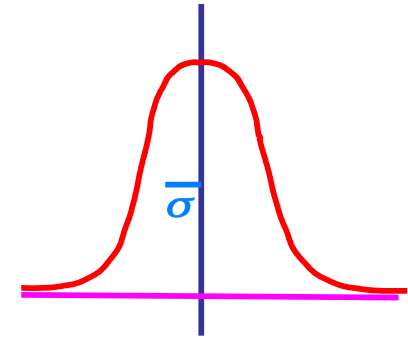
Komplexy iontů s činidly

Isosbestický bod, složené spektrum

3. Přejchod 2 absorbuujících komplexů



$$\varepsilon_{k1} = \varepsilon_{k2} (\lambda_{iso})$$



Výsledná absorpční křivka tvoří obálku s celkovou absorbancí

$$A'_i = \sum c_i A_{i(max)} \cdot \exp \left[- \frac{(\nu_i - \nu_{i(max)})^2}{\delta_i^2} \ln 2 \right]$$

přičemž $\sum c_i = 1$, δ je poloviční šířka píku v poloviční výšce maxima

Komplexy iontů s činidly

Disociace absorbujícího komplexu

- Disociace komplexu závisí na
 - Koncentracích kationtu kovu a činidla c_M a c_L
 - pH
- Podmínka kvantitativního stanovení:
$$A = \varepsilon[ML] \cong \varepsilon \cdot c_M$$
- Chyba (relativní) $\Delta = [M]/c_M$ je vyjádřena s využitím konstanty stability komplexu β a analytické koncentrace činidla c_L .

$$\beta = [ML] / \{[M] \cdot [L]\} \quad c_L \rightarrow [L] \quad c_M = [M] + [ML]$$

$$[ML] = \beta [M] c_L$$

Komplexy iontů s činidly

Disociace absorbujícího komplexu

Z uvedených vztahů vyplývá, že

$$c_M = [M](1 + \beta \cdot c_L)$$

chyba plynoucí z koncentrace volného kationtu je

$$\Delta = [M] / c_M = 1 / (1 + \beta \cdot c_L) \approx 1 / \beta \cdot c_L$$

Absorbance s uvážením stability komplexu je pak

$$A = \varepsilon [ML] = \varepsilon \frac{\beta \cdot c_L}{1 + \beta \cdot c_L} c_M = \varepsilon' c_M$$

Metody studia komplexních rovnováh

- Určení
 - složení a stability komplexů
 - počtu komplexotvorných rovnováh.
- Předpoklady pro studium rovnováh:
 - platnost B.-L.-B. zákona
 - aditivita absorbancí
 - převaha jedné komplexní rovnováhy za daných podmínek.
- Základní obraz se získá:
 - registrací spekter s nadbytkem střídavě obou komponent (M, L) při vhodném pH
 - identifikací nejnižšího a nejvyššího komplexu
 - počet isosbestických bodů = počet rovnováh.

Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda kontinuálních variací
(Ostromysslenskij, Job)
- Metoda poměru tangent
- Metoda molárního poměru
- Metoda interpretace závislosti $A = f(\text{pH})$

Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda kontinuálních variací

– mísí se různé objemy ekvimolárních roztoků kationtu M (objem V_M) a ligandu L ($V_L = V_{\text{konst}} - V_M$) výsledný objem konstatní; při konstantním pH.

$$c_0 = c_M + c_L \quad x_M = c_M/c_0 \quad x_L = c_L/c_0$$

x_M, x_L jsou molární zlomky, $x_M + x_L = 1$

$$[M]_0 = c_0(1 - x_L) - [ML_n] \quad (1); \quad [L]_0 = c_0 x_L - n[ML_n] \quad (2)$$

$$\beta' = [ML_n] / \{[M]_0 [L]_0^n\} \quad (3); \quad \beta' \text{ je podmíněná}$$

konstanta stability, $[M]_0$ a $[L]_0$ jsou koncentrace volných složek po vytvoření komplexu

Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda kontinuálních variací
 - Derivováním rovnic (1-3) podle x_L a zavedením podmínky pro maximum: $d[ML_n]/dx_L = 0$ plyne z rovnic (1-3) vztah (4)

$$n - (1 + n) x_{L,max} = 0 \quad (4)$$

a po úpravě vztahy (5) a (6):

$$x_{L,max} = n/(n+1) \quad (5) \quad n = x_{L,max}/(1 - x_{L,max}) \quad (6)$$

Maximum závislosti $[ML_n] = f(x_L)$ udává souřadnice molárního poměru složek v komplexu, analogické vztahy platí pro X_M .

Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda kontinuálních variací

– jestliže absorbuje pouze komplex, pak

$A = \varepsilon_k [ML_n]$; ($\varepsilon_M = 0$, $\varepsilon_L = 0$) a maximum křivky

$A = f(x_L)$, resp. $A = f(x_M)$ udává přímo molární koeficienty složek komplexu

$$\frac{dA}{dx_L} = \varepsilon_k \left(\frac{d[ML_n]}{dx_L} \right) = 0$$

Metody studia komplexních rovnoh

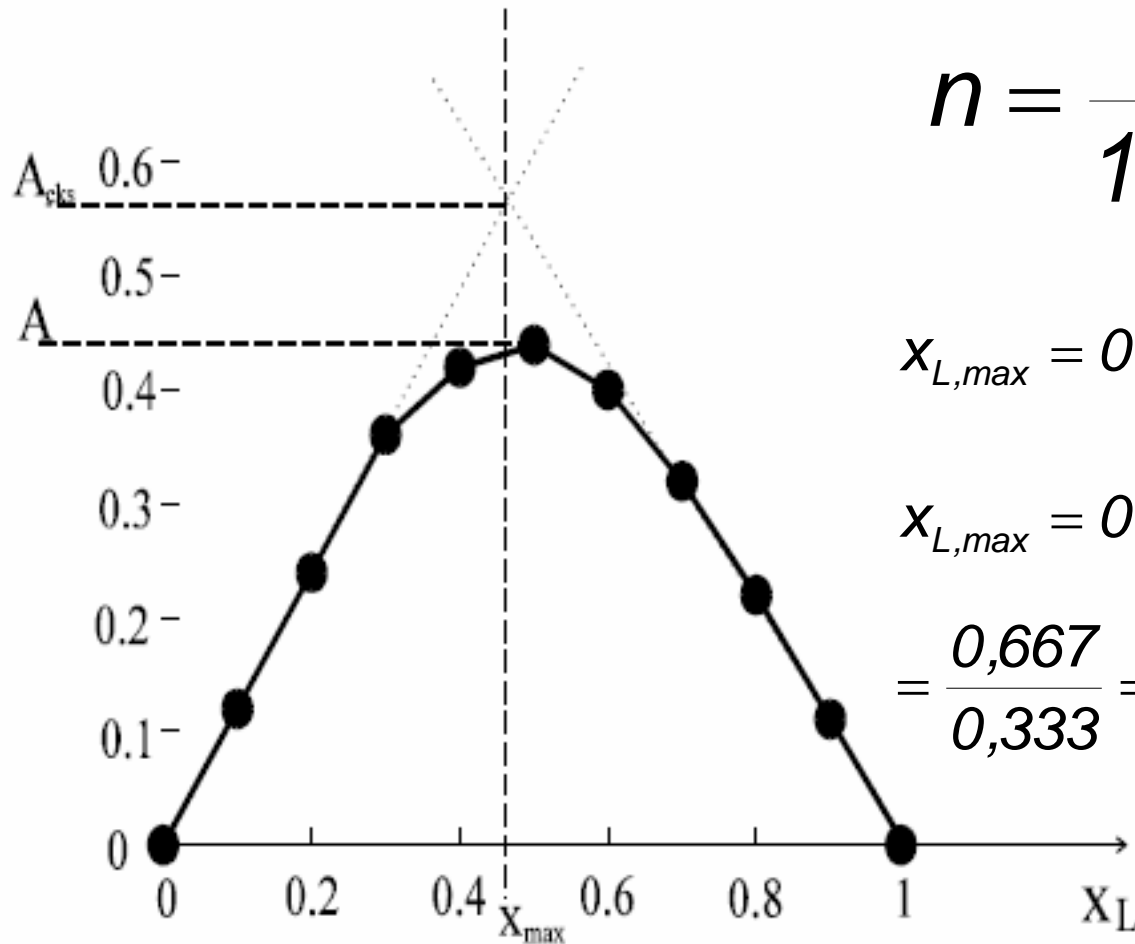
- Metoda kontinuálních variací
 - Pro přímé vyhodnocení lze použít křivky $A = f(V_M)$, případně $A = f(V_L)$, jsou-li roztoky přísně ekvimolární, pak

$$n = \frac{V_L}{V_0 - V_L} = \frac{V_0 - V_M}{V_M}$$

Vzniká-li stupňovitě větší počet komplexů, může být maximum posunuto. Křivka se proměřuje pro větší počet vlnových délek; $\rightarrow \underline{\tilde{n}} = f(\lambda)$

Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda kontinuálních variací



$$n = \frac{x_{L,max}}{1 - x_{L,max}}$$

$$x_{L,max} = 0,5 \Rightarrow n = \frac{0,5}{1 - 0,5} = 1 \Rightarrow ML$$

$$x_{L,max} = 0,667 \Rightarrow n = \frac{0,667}{1 - 0,667} = \frac{0,667}{0,333} = 2 \Rightarrow ML_2$$

Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda kontinuálních variací
 - Určení podmíněné konstanty stability z Jobových křivek

$$\beta' = \frac{[ML_n]}{[M]_0 \cdot [L]_0^n}$$

$$[M]_0 = [M] + [M(OH)_i] + [M_j(OH)_i] + [MA_p] + \dots$$

$$[L]_0 = [H_iL] + [H_{i-1}L] + \dots + [L]$$

- Hydrolýza kationtu a kompetice s aniontem, např. tlumivého roztoku
- Disociace anebo protonace ligandu

Metody studia komplexních rovnováh

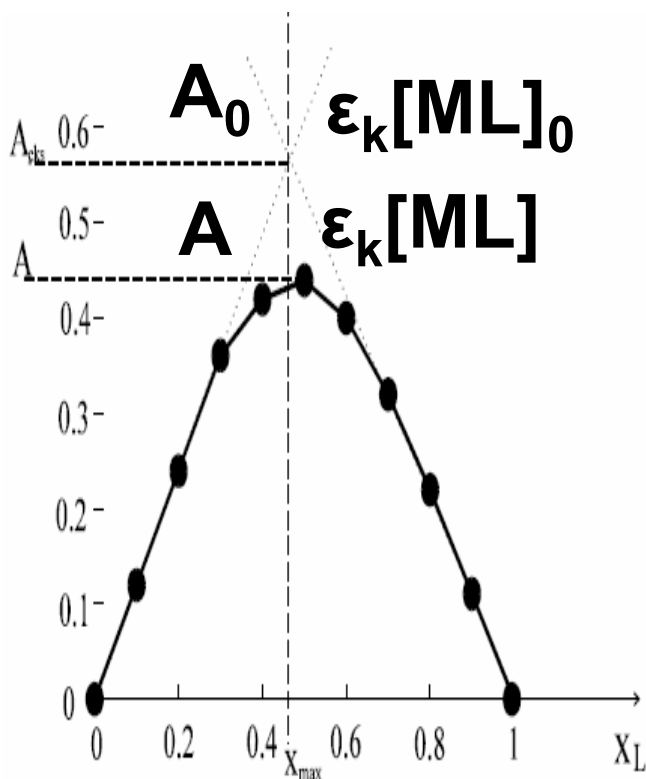
- Metoda kontinuálních variací

1. Výpočet podmíněné konstanty stability z různých bodů Jobovy křivky o souřadnicích $(x_{L,j}; A_j); \varepsilon_k$ se určí jako směrnice kalibrační závislosti pro c_M v nadbytku c_L

$$\beta' = \frac{[ML_n]}{[M]_0 \cdot [L]_0^n} = \frac{A / \varepsilon_k}{\{c_0(1 - x_L) - [ML_n]\} \{c_0 x_L - n[ML_n]\}^n} = \frac{A / \varepsilon_k}{\{c_0(1 - x_L) - A / \varepsilon_k\} \{c_0 x_L - n(A / \varepsilon_k)\}^n}$$

Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda kontinuálních variací
 2. Extrapolací směrnic Jobovy křivky pro $x_L = 0$ a $x_L = 1$, vzniká-li komplex ML (1:1)



$$x_L = x_{L,max} \quad A_0 \quad [ML]_0 = \frac{c_0}{2} = \frac{c_M + c_L}{2}$$

$$A : A_0 = [ML] : [ML]_0$$

$$[ML] = A [ML]_0 / A_0$$

$$[M]_0 = c_M - [ML] = c_M - \frac{A}{A_0} [ML]_0$$

$$[L]_0 = c_L - [ML] = c_L - \frac{A}{A_0} [ML]_0$$

$$\beta' = \frac{(A / A_0) [ML]_0}{\left\{ c_M - \frac{A}{A_0} [ML]_0 \right\} \left\{ c_L - \frac{A}{A_0} [ML]_0 \right\}}$$

Metody studia komplexních rovnoh

- Metoda kontinuálních variací

3. Z přímkové transformace $A_i = f(x_{L,i})$

$$A_i = c_0^2 \frac{\varepsilon_k^2}{A_i} (x_{L,i}^2 - x_{L,i}) + \varepsilon_k \left(\frac{1}{\beta'} + c_0 \right)$$

ε_k se získá ze směrnice,
 β' z úseku přímkové závislosti.

Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda Jobových křivek v neekvimolárních roztocích
 - Komplex ML_n Nadbytek ligandu je $p = 2$ až 2000 k potlačení konkurenčních komplexních rovnováh
 - Pro maximum Jobovy křivky plyne podmínka $n \cdot p[M]_0 - [L]_0 = 0$, konstanta pak má hodnotu

$$\beta_n = \frac{(p-1)^n [n - (1+n)x_{max}]}{c_0^n p^{n-1} [(n+p)x_{max} - n]^{n+1}}$$

-Poloha maxima je dána vztahem

$$(p+n)x_{max} - n = 0 \Rightarrow x_{max} = n/(p+n)$$

$$n = \frac{p \cdot x_{max}}{1 - x_{max}}$$

Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda poměru tangent

- Proměřují se roztoky s konstantním nadbytkem jedné komponenty a proměnlivou koncentrací druhé složky při konstantním pH a vhodném λ . V jedné sérii roztoků je v konstantním nadbytku c_M a mění se malá koncentrace c_L , ve druhé sérii se postupuje obráceně.

- Nadbytek c_M : i- série roztoků

$$c_L = [L] + b[M_aL_b] \cong b[M_aL_b]$$

$$A_i = \varepsilon_k c_{L,i} / b$$

- Nadbytek c_L : j- série roztoků

$$c_M = [M] + a[M_aL_b] \cong a[M_aL_b]$$

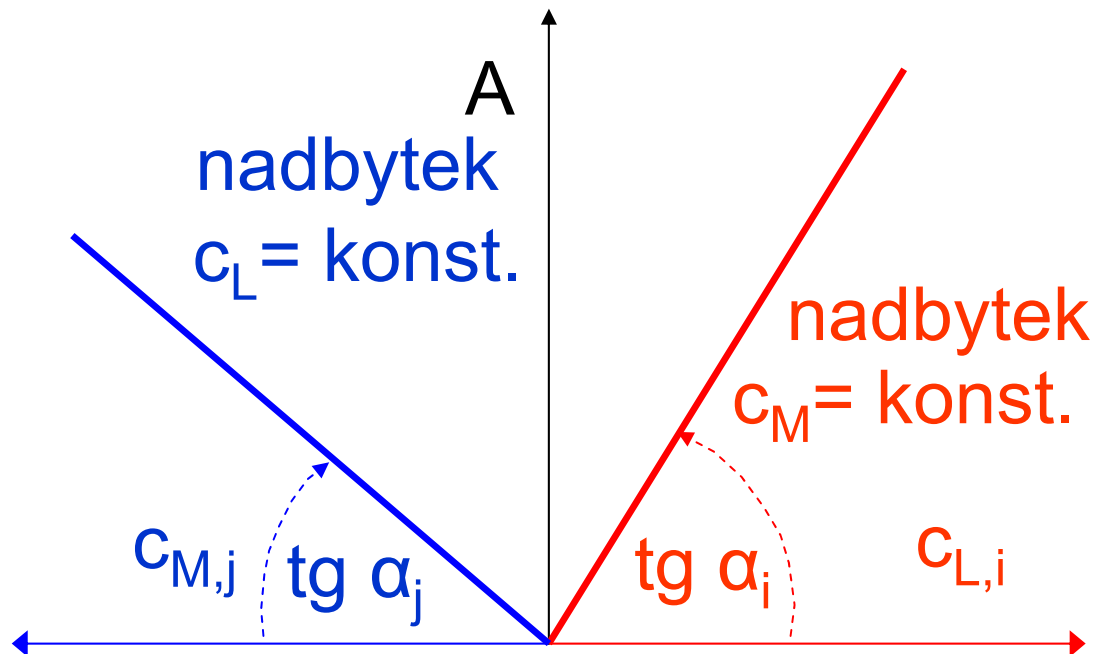
$$A_j = \varepsilon_k c_{M,j} / a$$

Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda poměru tangent

- Směrnic grafických závislostí $A = f(c_{L,i})$ a $A = f(c_{M,j})$ pak odpovídají výrazům

$$\text{tg } \alpha_i = \varepsilon_k / b; \quad \text{tg } \alpha_j = \varepsilon_k / a; \quad \text{tg } \alpha_i / \text{tg } \alpha_j = a / b$$



Metody studia komplexních rovnováh

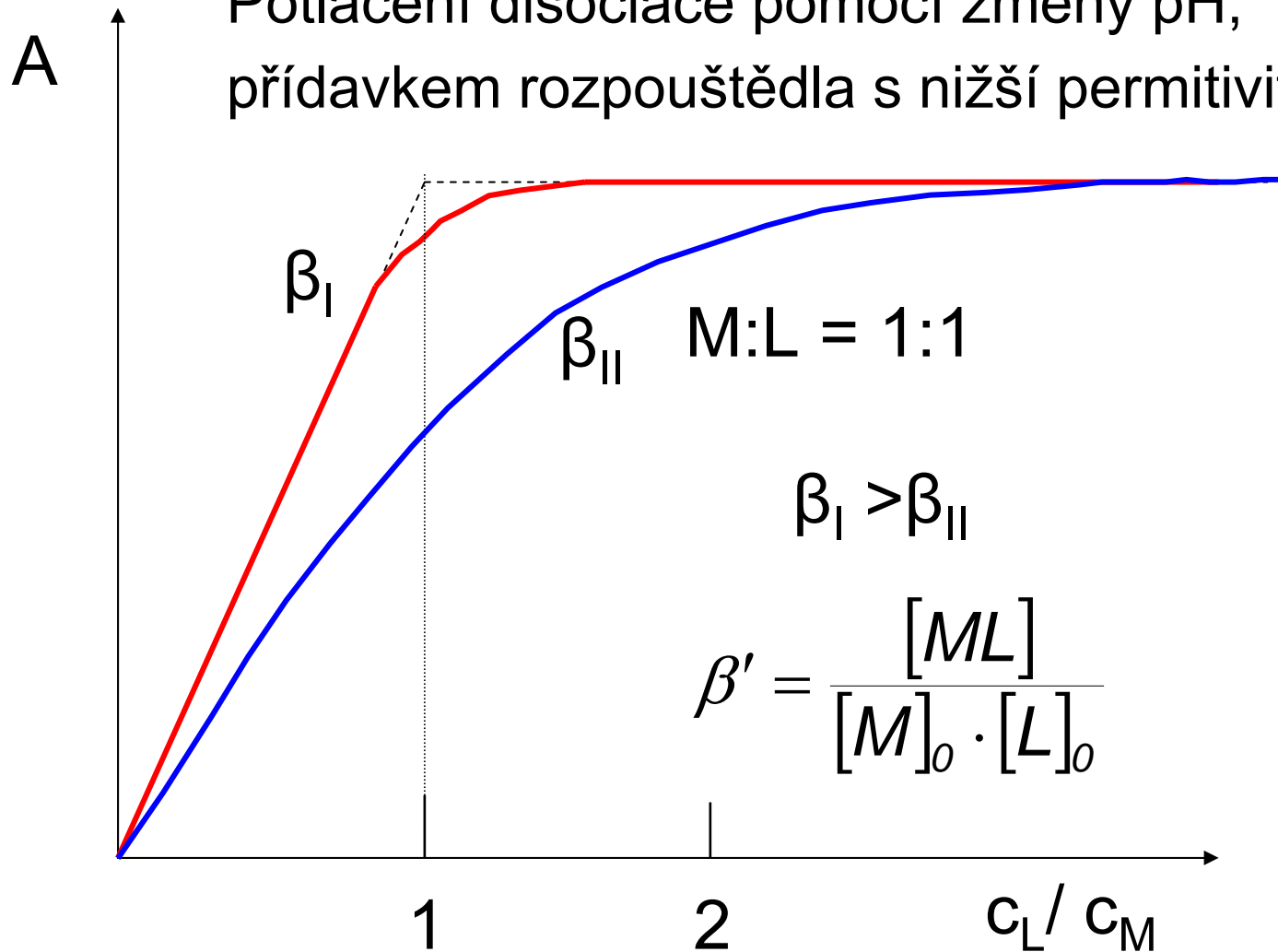
- Metoda molárních poměrů (spektrofotometrických titrací)
 - Měří se absorbance roztoků s konstantní koncentrací jedné složky a rostoucí koncentrací druhé složky, pokud $\varepsilon_K \neq \varepsilon_M \neq \varepsilon_L$. pH = konst.
 - ✓ Závislost $A = f(c_L)$ při konst. c_M ,
 - ✓ závislost $A = f(c_M)$ při konst. c_L ,
 - ✓ resp. závislost $A = f(c_L / c_M)$

Vzniká-li komplex prakticky kvantitativně, objeví se na křivce zlom pro ukončenou tvorbu komplexu. Poloha tohoto zlomu udává molární stechiometrii.

Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda molárních poměrů

Potlačení disociace pomocí změny pH,
přídavkem rozpouštědla s nižší permitivitou



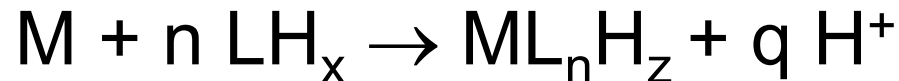
Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda molárních poměrů

$$\begin{aligned}\beta' &= \frac{[ML]}{[M]_0 \cdot [L]_0} = \frac{[ML]}{(c_M - [ML])(c_L - [ML])} = \\ &= \frac{A \varepsilon_k}{(\varepsilon_k c_M - A)(\varepsilon_k c_L - A)} \\ \left(\frac{dA}{dc_M} \right)_{c_M \rightarrow 0} &= \varepsilon_{ML} \cdot \frac{c_L}{\frac{1}{\beta} + c_L} \quad \left(\frac{dA}{dc_M} \right)_{\substack{c_M \rightarrow 0 \\ \beta \rightarrow \infty}} = \varepsilon_{ML}\end{aligned}$$

Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda interpretace závislosti $A = f(\text{pH})$
 - Sleduje se vznik absorbujícího komplexu podle rovnováhy

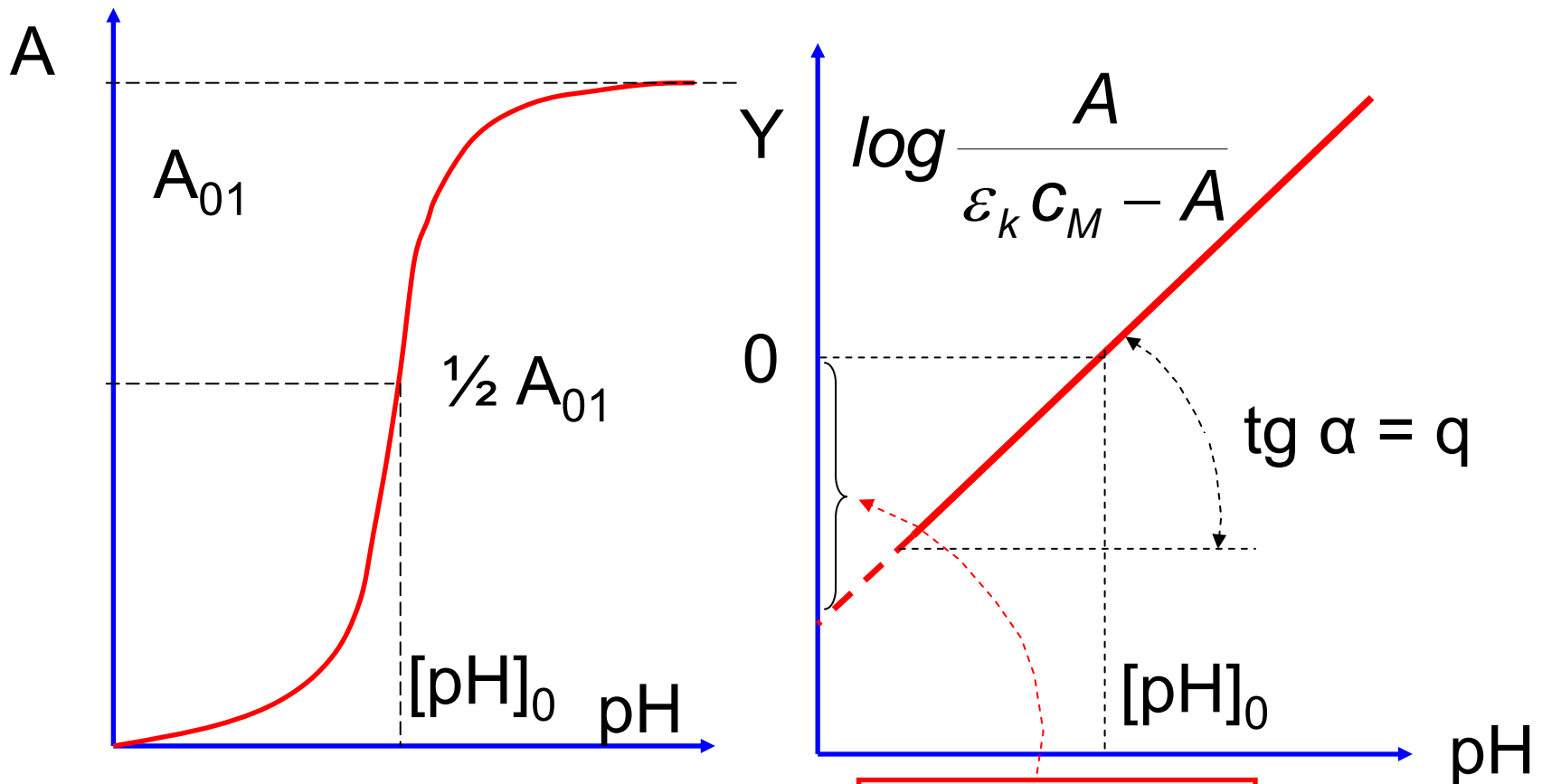


v závislosti na pH v roztocích s nadbytkem ligandu. Jestliže $\varepsilon_M = \varepsilon_L = 0$, pak závislost

$$A = f(\text{pH})_{c_L, c_M = \text{konst.}}$$

má typický tvar titrační křivky

Metody studia komplexních rovnováh



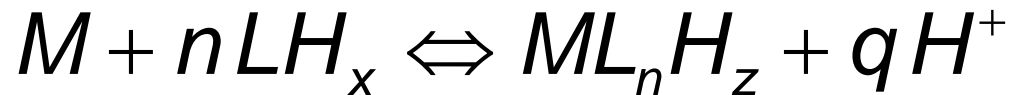
$$n \log c_L + \log K$$

$$\log \frac{[ML_n H_z]}{[H^+]} = \log \frac{A}{\varepsilon_k c_M - A} = q \text{ pH} + \log K + n \log c_L$$

Počet odštěpených H^+ a rovnovážná konstanta K

Metody studia komplexních rovnováh

- Metoda interpretace závislosti $A = f(\text{pH})$
 - Odvození logaritmické transformace



$$K = \frac{[ML_nH_z][H]^q}{[M][LH_x]} \quad c_M = [M] + [ML_nH_z] \quad (7)$$

$$c_L = [LH_x] + n[ML_nH_z] \cong [LH_x] \quad (8)$$

$$A = \varepsilon_k [ML_nH_z] \quad (9)$$

Kombinací rovnic (7-9) a logaritmováním vyplývá vztah (10)

$$\log \frac{[ML_nH_z]}{[H]} = \log \frac{A}{\varepsilon_k c_M - A} = q \text{ pH} + \log K + n \log c_L$$