

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

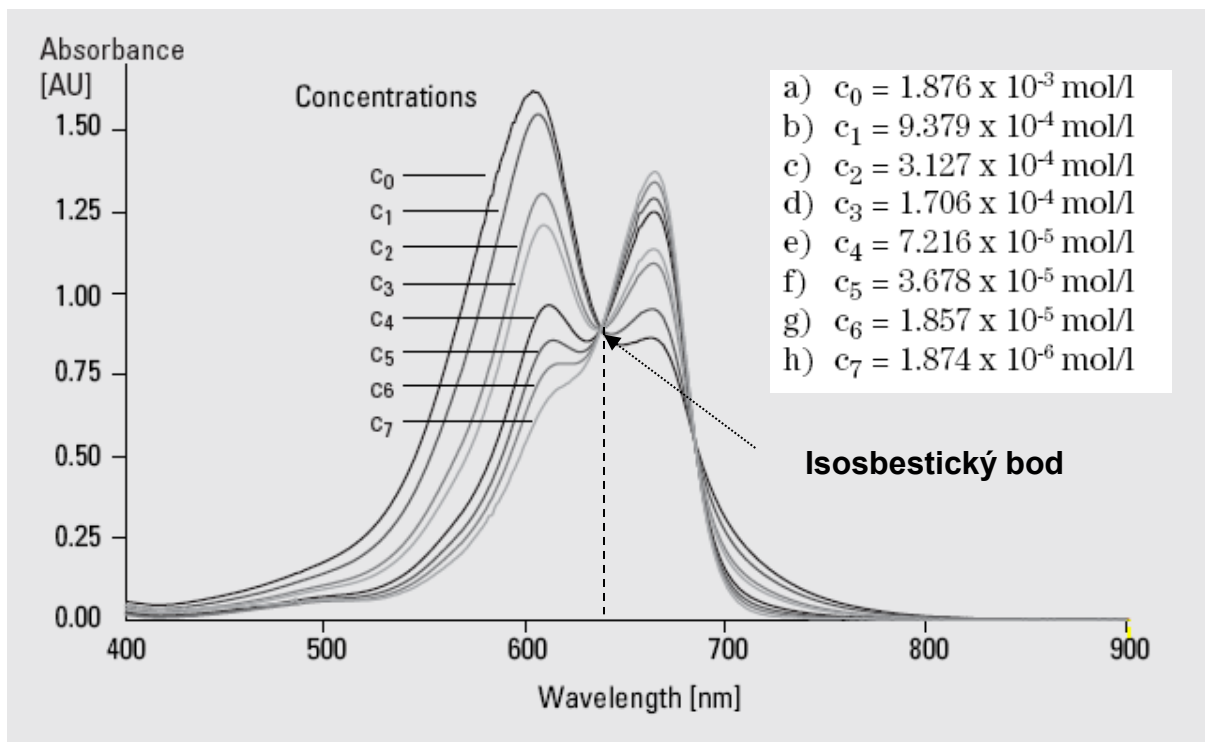
Požadavky na analytickou metodu

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 solí)
7. Mez detekce, stanovení

Komplexy iontů s činidly

Absorpční křivka

- 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

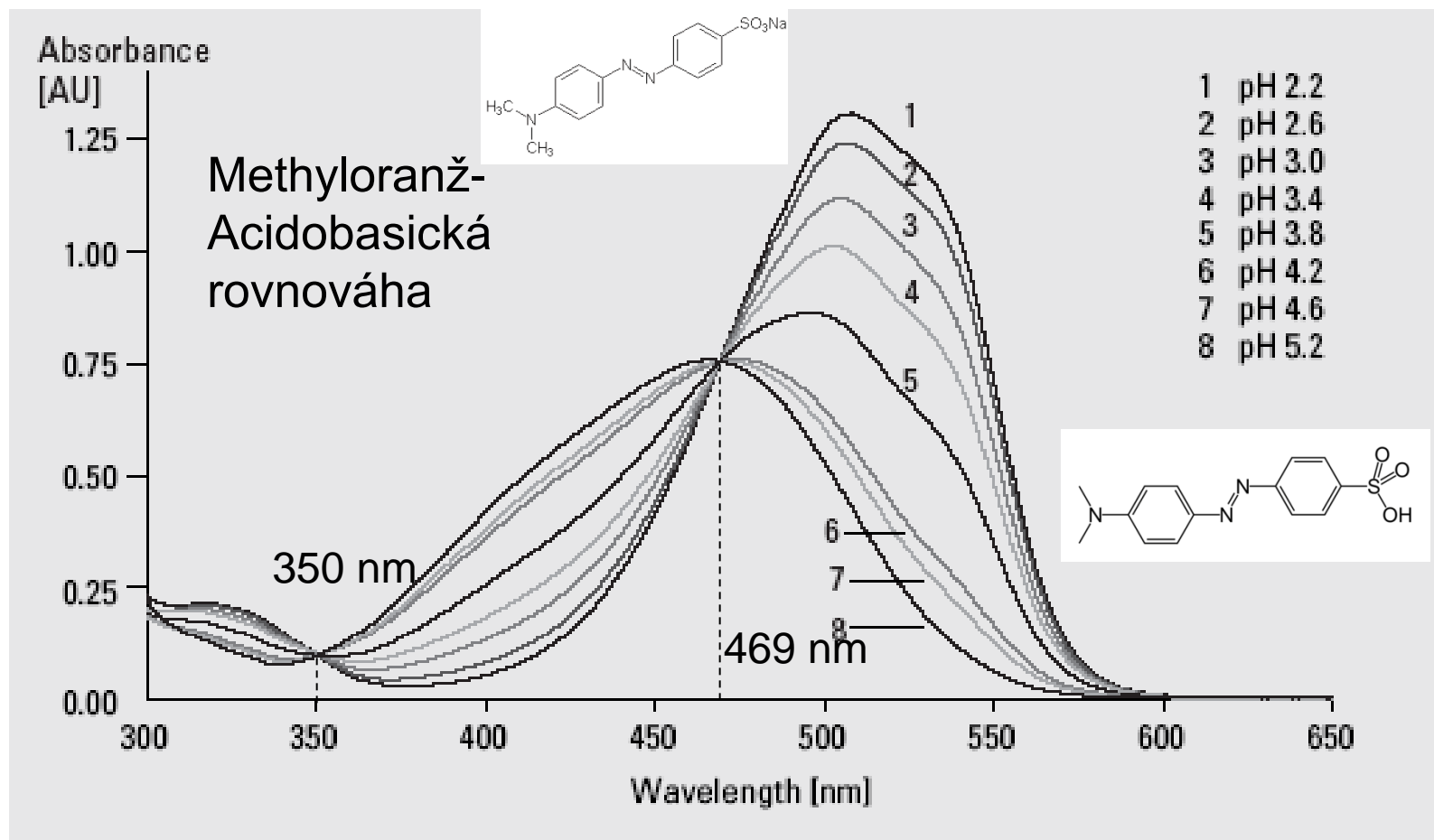
monomer – dimer.

Změna struktury- posun maxima ke kratším λ .

Komplexy iontů s činidly

Absorpční křivka

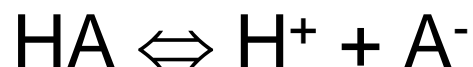
- Isosbestický bod, λ_{iso}



Komplexy iontů s činidly

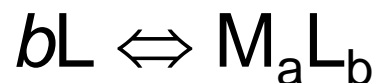
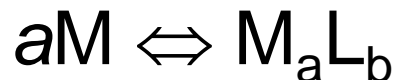
Isosbestický bod, λ_{iso}

1. Samotné činidlo, acidobazická rovnováha



$\varepsilon_{\text{HA}} = \varepsilon_{\text{A}}$ v isosbestickém bodě

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



$$a\varepsilon_{\text{M}} = \varepsilon_{\text{K}}$$

$$b\varepsilon_{\text{L}} = \varepsilon_{\text{K}}$$

v isosbestickém bodě

Komplexy iontů s činidly

Isosbestický bod, složené spektrum

3. Přejchod 2 absorbuujících komplexů



$\varepsilon_{k1} = \varepsilon_{k2}$ v isosbestickém bodě

Výsledná absorpční křivka tvoří obálku s celkovou absorbancí

$$A_i' = \sum c_i A_{i(\max)} \cdot \exp \left[- \frac{(\bar{\nu}_i - \bar{\nu}_{i(\max)})^2}{\delta_i^2} \ln 2 \right]$$

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:
$$A = \varepsilon[M] \cong \varepsilon \cdot c_M$$
- Chyba (relativní) $\Delta = [M]/c_M$ je vyjádřena s využitím konstanty stability komplexu β a analytické koncentrace činidla c_L .

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

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

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 molárního poměru
- Metoda poměru tangent
- 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 konstantní; při konstantním pH.

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

Komplexy iontů s činidly

Absorpční křivka-dekonvoluce spekter

- Ruffova grafická metoda

