

12. VÍCESLOŽKOVÁ ANALÝZA

Při určité vlnové délce platí:

$$\Phi_{\lambda} = \Phi_{\lambda,0} \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot c}$$

$$A_{\lambda} = \log(\Phi_{\lambda,0} / \Phi_{\lambda}) = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$$

Je-li v roztoku přítomna směs barevných látek A a B, při λ_1 platí:

$$A_{\lambda_1} = (A_A)_{\lambda_1} + (A_B)_{\lambda_1}$$

Pro jinou vlnovou délku λ_2 platí:

$$A_{\lambda_2} = (A_A)_{\lambda_2} + (A_B)_{\lambda_2}$$

Absorpce roztoků jedné i druhé složky se řídí při obou vlnových délkách λ_1 a λ_2

Bouguer- Lambert-Beerovým zákonem:

$$A_{\lambda} = \log(\Phi_{\lambda,0} / \Phi_{\lambda}) = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$$

Kde: ε_{λ} - hodnota molárního absorpčního koeficientu pro danou vlnovou délku [$l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$],
 l - tloušťka kvivety [cm],
 c - koncentrace [$\text{mol} \cdot l^{-1}$].

Tj. absorpenci směsi dvou barevných látek při vlnové délce λ_1 můžeme vyjádřit takto:

$$A_{\lambda_1} = (\varepsilon_A)_{\lambda_1} \cdot c_A \cdot l + (\varepsilon_B)_{\lambda_1} \cdot c_B \cdot l$$

Pro λ_2 platí:

$$A_{\lambda_2} = (\varepsilon_A)_{\lambda_2} \cdot c_A \cdot l + (\varepsilon_B)_{\lambda_2} \cdot c_B \cdot l$$

Kde: $(\varepsilon_A)_{\lambda_1}$ - molární absorpční koeficient látky A pro λ_1 ,
 $(\varepsilon_B)_{\lambda_1}$ - molární absorpční koeficient látky B pro λ_1 ,
 $(\varepsilon_A)_{\lambda_2}$ - molární absorpční koeficient látky A pro λ_2 ,
 $(\varepsilon_B)_{\lambda_2}$ - molární absorpční koeficient látky B pro λ_2 .

$l = 1 \text{ cm} \rightarrow l = \text{konst.}$, můžeme ji proto vynechat.

Řešíme dvě rovnice pro dvě neznámé, kterými jsou koncentrace látky A a látky B: c_A , c_B .

POSTUP ŘEŠENÍ:

1) hodnoty A_{λ_1} a A_{λ_2} změříme,

2) hodnoty $(\varepsilon_A)_{\lambda_1}$ a $(\varepsilon_A)_{\lambda_2}$ zjistíme výpočtem, resp. graficky jako směrnice koncentračních

závislostí pro standardní roztok látky A naměřených pro dvě zvolené vlnové délky: $A_{\lambda_1} = f(c_A)$ a

$A_{\lambda_2} = f(c_A)$,

- 3) hodnoty $(\epsilon_B)_{\lambda_1}$ a $(\epsilon_B)_{\lambda_2}$ zjistíme výpočtem, resp. graficky jako směrnice koncentračních závislostí pro standardní roztok látky A naměřených pro dvě zvolené vlnové délky: $A_{\lambda_1} = f(c_B)$ a $A_{\lambda_2} = f(c_B)$.

Pro současné stanovení dvou složek je žádoucí, aby poměr molárních absorpčních koeficientů jednotlivých složek byl alespoň při jedné ze dvou zvolených vlnových délek (např. $(\epsilon_A)_{\lambda_1} / (\epsilon_B)_{\lambda_1}$) co největší.

STANOVENÍ:

- 1) **Absorpční spektra** - změřena absorbance v rozsahu 370 – 550 nm po 10 nm v 1 cm kyvetách proti destilované vodě, absorpční spektra vynést do grafu ($x = \lambda$, $y = A$).

λ [nm]	A (1,5 ml KMnO ₄)	A (3,0 ml K ₂ Cr ₂ O ₇)	λ [nm]	A (1,5 ml KMnO ₄)	A (3,0 ml K ₂ Cr ₂ O ₇)
370	0,235	1,071	470	0,167	0,190
380	0,152	0,756	480	0,236	0,151
390	0,085	0,477	490	0,347	0,111
400	0,042	0,296	500	0,459	0,077
410	0,021	0,219	510	0,566	0,049
420	0,017	0,220	520	0,671	0,029
430	0,023	0,238	530	0,706	0,015
440	0,037	0,248	540	0,667	0,006
450	0,061	0,245	550	0,646	0,002
460	0,099	0,225			

- 2) **Kalibrační křivka pro manganistan draselný** - do pěti 50 ml odměrných baněk po 0,5 ml, 1 ml, 1,5 ml, 2 ml, 2,5 ml 0,01 M KMnO₄ + 10 ml směsi 1 M H₂SO₄ a 1 M H₃PO₄.

V _{pip} KMnO ₄ [ml]	c(KMnO ₄) [mol·l ⁻¹]	A ₃₉₀	A ₄₇₀	A ₅₄₅
0,5		0,023	0,048	0,228
1,0		0,050	0,097	0,442
1,5		0,081	0,150	0,669
2,0		0,104	0,198	0,873
2,5		0,125	0,248	1,072

Sady kalibračních roztoků byly proměřeny při doporučených 390 nm, 470 nm a 545 nm.

- 3) **Kalibrační křivka pro dichroman draselný** – do pěti 50 ml odměrných baněk po 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml $K_2Cr_2O_7$ + 10 ml směsi 1 M H_2SO_4 a 1 M H_3PO_4 .

$V_{pip} K_2Cr_2O_7$ [ml]	$c(K_2Cr_2O_7)$ [mol·l ⁻¹]	A_{390}	A_{470}	A_{545}
1,0		0,158	0,062	0,002
2,0		0,321	0,124	0,004
3,0		0,492	0,186	0,007
4,0		0,652	0,249	0,009
5,0		0,849	0,312	0,011

Sady kalibračních roztoků byly proměřeny při doporučených **390 nm**, **470 nm** a **545 nm**.

- 4) Do tří 50 ml odměrných baněk byly připraveny směsné modelové vzorky + 10 ml směsi 1 M H_2SO_4 a 1 M H_3PO_4 , které byly proměřeny při doporučených **390 nm**, **470 nm** a **545 nm**:

	V_{pip} [ml] ($K_2Cr_2O_7$)	V_{pip} [ml] ($KMnO_4$)	$c_{K_2Cr_2O_7}$ [mol/l]	c_{KMnO_4} [mol/l]	A_{390}	A_{470}	A_{545}
Vzorek I	2,5	1,5			0,497	0,311	0,685
Vzorek II	1	2			0,269	0,263	0,888
Vzorek III	4	0,5			0,715	0,303	0,250
Neznámý vzorek	x	x			0,568	0,338	0,686

V oblasti 545 nm $K_2Cr_2O_7$ téměř neabsorbuje, proto naměřená absorbance odpovídá pouze koncentraci $KMnO_4$: $A_{545} = (\epsilon_{KMnO_4})_{545} \cdot c_{KMnO_4}$

Pro takto určenou koncentraci manganistanu draselného (hodnotu ϵ nalezneme v tabulkách kalibračních křivek) je potřeba početně určit hmotnost $KMnO_4$ v neznámém vzorku → porovnat s hodnotou vypočítanou graficky.

Dopočítat hmotnost $K_2Cr_2O_7$ při 390 nm a 470 nm, porovnat výsledek získaný graficky a početně.

Při výpočtu vyjdeme z následujících vztahů, které patřičně upravíme:

$$A_{390} = (A_{KMnO_4})_{390} + (A_{K_2Cr_2O_7})_{390}$$

$$A_{390} = (\epsilon_{KMnO_4})_{390} \cdot c_{KMnO_4} + (\epsilon_{K_2Cr_2O_7})_{390} \cdot c_{K_2Cr_2O_7}$$

$$A_{470} = (A_{KMnO_4})_{470} + (A_{K_2Cr_2O_7})_{470}$$

$$A_{470} = (\epsilon_{KMnO_4})_{470} \cdot c_{KMnO_4} + (\epsilon_{K_2Cr_2O_7})_{470} \cdot c_{K_2Cr_2O_7}$$