

# Spektrofotometrická metoda stanovení $\text{MnO}_4^-$ a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

**Domácí příprava :** *Zopakujte si základy použití kinetických metod v analytické chemii !!!*

- Úkoly :** a) Spektrofotometrické stanovení manganistanu a dichromanu ve směsi (multikomponentní analýza)  
b) Kinetické studium oxidace barviva roztoky manganistanu a dichromanu (nepřímé stanovení manganistanu a dichromanu)

**Teorie :** UV-VIS absorpční spektrofotometrie má velký význam pro stanovení koncentrace složek v neznámých směsích, při měření rychlosti chemických reakcí a také pro stanovení stechiometrie a konstant stability komplexů v roztocích.

Základem absorpční spektrofotometrie je platnost Lambert-Beerova zákona :

$$A = \varepsilon \times l \times c$$

kde  $l$  je hroubka světlo absorbující vrstvy,  $\varepsilon$  je molární absorpční koeficient a  $c$  je koncentrace analytu v roztoku. Pro multikomponentní analýzu je nutná platnost zákon aditivity, kdy pro směs více složek platí :

$$A_{TOTAL} = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + \dots + \varepsilon_n l c_m = \sum_{j'=1}^n \sum_{i'=1}^m l \times \varepsilon_i \times c_j$$

Koncentrace analytů ve směsi se vypočítá obvyklým matematickým způsobem.

**Chemikálie :** manganistan draselný, dichroman draselný, brompyrogalolová červeně, octan sodný, kyselina octová

**Pracovní postup :**

## 1) Příprava roztoků

Roztok pufru - Roztok obsahuje **2.2 M** kyselinu octovou (připravit z koncentrované) a **0.5 M** octan sodný (to vše o objemu **500 ml**)

Zásobní roztoky

**50 ml** roztoků manganistanu draselného a dichromanu draselného (oba o koncentraci **1 mM** - roztok A)

**50 ml** roztoků manganistanu draselného a dichromanu draselného, oba o koncentraci **0.1 mM** (připraví se naředěním koncentrovaných roztoků) - roztok B

**500 ml** roztoku, který obsahuje **0.1 mM** brompyrogalolové červeně a **250 ml** octanového pufru

## 2) Příprava kalibračních roztoků směsi manganistanu a dichromanu

Připravte si pět kalibračních roztoků o různých koncentracích manganistanu a dichromanu ze zásobních roztoků A a B do **25 ml** odměrných baněk (výsledné koncentrace budou v rozmezí koncentrací **0.05 - 0.3 mM**). Poměry koncentrací manganistanu a dichromanu budou upřesněny vedoucím cvičení.

## 3) Příprava kalibračních roztoků kinetického sledování oxidace barviva (brompyrogalolová červeně)

Připravte si šest kalibračních roztoků o objemu **25 ml**, kdy do baněk napipetujte **20 ml** zásobního roztoku barviva a těsně před započítím měření na spektrofotometru přidejte **0, 1, 2, 3, 4 a 5 ml** dichromanu resp. manganistanu. Poté roztok doplňte po rysku destilovanou vodou. Tyto kalibrační roztoky se připravují postupně po jednom, protože budete sledovat kinetiku reakce a je vždy proto nutné zachovat určitý časový interval (**5 minut**).

#### 4) Příprava spektrofotometru UNICAM

Nejprve zapněte počítač tlačítkem ON . Poté na stavovém řádku systému MS DOS napište příkaz **win**, čímž spustíte systém Windows. V okně **Správce programů** si najdete ikonu **VISION 3.00** a dvojitým kliknutím ji otevřete. Nyní zapněte vlastní spektrofotometr pomocí přepínače na levé zadní straně. Vyčkejte asi deset minut, než bude přístroj připraven měřit .

#### 5) Vlastní měření na spektrofotometru

- a) Proměření absorpčních spekter jednotlivých složek reakčního systému (manganistan, dichroman, barvivo a jeho oxidovaná forma)

Na hlavní liště nahoře klepněte na položku **Application** a vyberte režim **Scan**. Nyní se vám objeví okno **Scan method** a v něm nastavíte vlastní podmínky měření (hodnoty krajních vlnových délek **200 a 800 nm**, aj.).

Nejprve je nutné proměřit pozadí (blank), a proto do pravého nastavce spektrofotometru (REFERENCE) vložte kyvetu s destilovanou vodou. Uzavřete víko, poté klepněte na položku **Command** v horní hlavní liště a vyberte příkaz **Baseline**. Objeví se malé okno a v něm stiskněte tlačítko **Proceed**. Nyní přístroj nastaví hodnotu absorbance blanku jako nulovou v celém vámi určeném intervalu vlnové délky .

Po ukončení této procedury vložte do levého nastavce spektrofotometru kyvetu s roztokem, jehož absorpenci chcete měřit. Na liště klepnete na příkaz **Run**, ihned se otevře malé okno, do kterého můžete vložit popis vlastního měřeného roztoku. Po klepnutí na tlačítko **Proceed** se spustí vlastní měření. Pokud klepnete na ikonu **Scan Graph**, je možné sledovat vlastní měření spektra.

- b) Měření absorpencí kalibračních roztoků směsi manganistanu a dichromanu

Kalibrační roztoky, které jste si namíchali, budou měřeny v režimu **Fixed**. Podívejte se na průběh spekter manganistanu a dichromanu a vyberte dvě optimální vlnové délky pro další měření. Tyto vlnové délky pak zadejte v okně **Fixed Method**. Po nastavení nulové hodnoty proměřte všechny kalibrační roztoky a nakonec se proměří i neznámý vzorek Z kalibrační závislosti určete obsah jednotlivých analytů ve směsi.

- c) Proměření průběhu reakce oxidace barviva (kinetické studium)

V hlavní liště změňte režim na **Rate**. V okně **Rate method** pak nastavte parametry měření (vlnová délka, doba měření, ukládání, aj.). Pak nastavte nulovou hodnotu (blank) pomocí kyvety s vodou (v položce **Command**, příkaz **Zero**). Poté si připravte roztok obsahující barvivo a oxidační reagent (manganistan či dichroman) pro kalibraci (vyberete si pouze jeden). Jakmile přidáte oxidační činidlo, protřepejte baňku a co nejrychleji naplňte kyvetu a začněte měřit (optimální tzv. mrtvý čas doba jsou 1-2 minuty).

#### d) Měření absorpance pro kalibrační modelové směsí barviva a oxidačního činidla

V hlavní liště vyberte režim **Fixed**. V okně **Fixed method** nastavte vlnovou délku, při které chcete měřit. Pak nastavte nulovou hodnotu (blank) pomocí kyvety s destilovanou vodou. Ke **20 ml** roztoku barviva v acetátovém pufru přidejte **5 ml** vody a proměřte absorpanci (lze změřit ihned).

Pak ke **20 ml** roztoku barviva v acetátovém pufru v další baňce přidejte **1 ml** oxidačního činidla (manganistanu či dichromanu) o koncentraci **0.1 mM**. Doplňte destilovanou vodou po rysku, pořádně protřepejte a po uběhnutí **5 minut** proměřte absorpanci. Totéž pak proveďte s přídávkem **2, 3, 4 a 5 ml** oxidačního činidla. Nakonec proveďte dle stejného postupu i měření s roztokem o neznámé koncentraci (přídavek bude upřesněn vedoucím cvičení). Vyhodnocením kalibračních roztoků určete koncentraci neznámého roztoku.

#### **Vyhodnocení :**

- Do protokolu uveďte spektra jednotlivých složek reakčního systému.
- Uveďte tabulky hodnot absorpací a koncentrací kalibrační sady. Dále zpracujte kalibrační křivky pro obě metody a určete koncentraci neznámého vzorku (přímé a nepřímé stanovení oxidací barviva).

#### **Důležité upozornění – přineste si disketu pro exportovaná data**

#### **Literatura :**

Pandey, S., McHale, M.E.R., Horton, A.-S.M., Padilla, S.A., Trufant, A.L., de la Sancha, N.U., Vela, E., Acree, W.E., J. Chem. Ed., 75 (1998) 450-452.