

Spektrofotometrická metoda – stanovení MnO_4^- a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

- **Domácí příprava:** Zopakovat základy použití kinetických metod v analytické chemii

Úkoly:

- a) Multikomponentní analýza: Spektrofotometrické stanovení MnO_4^- a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve směsi
b) Kinetické studium oxidace barviva roztoky MnO_4^- a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (nepřímé stanovení MnO_4^- a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

➤ **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:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Kde ε je molární absorpční koeficient, l hloubka světlo absorbující vrstvy a c koncentrace analytu v roztoku.

Pro multikomponentní analýzu je nutná platnost zákona aditivity, kdy pro směs více složek platí:

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

Koncentrace analytů ve směsi se vypočítá obvyklým matematickým způsobem.

➤ **Pracovní postup:**

Chemikálie: manganistan draselný, dichroman draselný, brompyrogallolová červeň, octan sodný, kyselina octová

Zásobní roztoky:

Manganistan draselný 6,25 mmol.l⁻¹ a 1,25 mmol.l⁻¹ v 50 ml odměrné baňce

Dichroman draselný 6,25 mmol.l⁻¹ a 1,25 mmol.l⁻¹ v 50 ml odměrné baňce

Roztok pufru obsahující 2,2 mol.l⁻¹ kyselinu octovou (příprava z koncentrované) a 0,5 M octanu sodného

Brompyrogallolová červeň 2,5.10⁻⁴ mol.l⁻¹

1. Příprava roztoků:

Barvivo – 250 ml roztoku barviva obsahuje 0,1 mmol.l⁻¹ brompyrogallolové červeně a 125 ml octanového pufru

Kalibrační roztoky dle tabulky 1 a 2

a) Příprava kalibračních roztoků směsi manganistanu a dichromanu pro multikomponentní analýzu

Ze zásobních roztoků manganistanu a dichromanu o koncentraci 6,25 mmol.l⁻¹. připravte sadu kalibračních roztoků o objemu 25 ml dle tabulky 1.

Tabulka 1: Kalibrační roztoky pro multikomponentní analýzu

vzorek	c (mmol.l ⁻¹) manganistanu	c (mmol.l ⁻¹) dichromanu
1	0	0
2	0	0,05
3	0	0,15
4	0	0,25
5	0,05	0
6	0,05	0,05
7	0,05	0,15
8	0,05	0,25
9	0,15	0
10	0,15	0,05
11	0,15	0,15
12	0,15	0,25
13	0,25	0
14	0,25	0,05
15	0,25	0,15
16	0,25	0,25
neznámý		

b) Příprava kalibračních roztoků kinetického sledování oxidace barviva (brompyrogalolová červeň)

Připravte sadu roztoků dle tabulky 2 o objemu 25 ml, kdy do baněk napipetujte 20 ml zásobního roztoku barviva a těsně před započítím měření na spektrofotometru přidejte potřebné množství dichromanu resp. Manganistanu z předem připraveného zásobního roztoku o koncentraci 1,25 mmol.l⁻¹. Poté roztok doplňte po rysku destilovanou vodou. Tyto kalibrační roztoky se připravují postupně po jednom, neboť se sleduje kinetická reakce je nutné dodržet určitý časový interval po přidání oxidovadla (1 minuta). Kinetická reakce bude sledována po dobu 5 minut.

Tabulka 2: Kalibrační roztoky pro kinetické sledování oxidace barviva

vzorek	c (mmol.l ⁻¹) manganistanu	c (mmol.l ⁻¹) dichromanu
1	0	0
2	0,005	0
3	0,015	0
4	0,025	0
5	0	0,005
6	0	0,015
7	0	0,025
8	0,005	0,005
9	0,015	0,015
10	0,025	0,025
neznámý		

2. Vlastní měření

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

Na ploše zvolte program **Vision32**. Na hlavní liště zvolte položku **Application** a vyberte režim **Scan**. Objeví se **okno Scan method** v němž nastavte podmínky měření (hodnoty krajních vlnových 300 – 650 nm, počet vzorků aj.)

Nejprve je nutné proměřit pozadí (blank). Do pravého nastavce spektrofotometru (REFERENCE) vložte kyvetu s destilovanou vodou, která zde bude po celou dobu měření. Do levého nastavce (VZOREK) vložte kyvetu taktéž s destilovanou vodou a uzavřete víko. Nyní klepněte na položku **Command** v horní liště programu a vyberte příkaz **Baseline**. Objeví se malé okno, v němž potvrdíte volbu zmáčknutím tlačítka **Proceed**. Nyní přístroj nastaví hodnotu absorbance blanku jako nulovou v celém vámi zvoleném intervalu vlnové délky.

Po ukončení této procedury je možné proměřit kalibrační roztoky. Destilovanou vodu v kyvetě v levém nastavci spektrofotometru vyměňte za roztok vzorku, jehož absorbanci chcete měřit. Na liště klepněte na příkaz **Run**, otevře se malé okno, v němž můžete přejmenovat automatický název vzorku. Po klepnutí na tlačítko **Proceed** se spustí vlastní měření. Pokud klepnete na ikonu **Scan Graph** je možné sledovat vlastní měření spektra.

b) Měření absorbancí kalibračních roztoků směsi manganistanu a dichromanu

Kalibrační roztoky budou měřeny v režimu **Fixed**. Z průběhu spekter manganistanu a dichromanu vyberte tři optimální vlnové délky pro toto měření. Vybrané vlnové délky zadejte v okně **Fixed Method**. Nejprve je nutné opět proměřit nulovou hodnotu (blank) a poté kalibrační roztoky a neznámý vzorek. Z kalibrační závislosti určete obsah jednotlivých analytů ve směsi.

c) Kinetické studium

Kinetické studium bude proměřeno v režimu **Rate**. V okně **Rate method** nastavte uvedené parametry měření. Dále je nutné nastavit nulovou hodnotu (blank) pomocí kyvety s destilovanou vodou (položka **Command**, příkaz **Zero**). Nyní ke 20 ml roztoku barviva v acetátovém pufru přidejte 5 ml vody a změřte absorbanci po dobu 5 minut (lze měřit ihned). Poté k 20 ml roztoku barviva v acetátovém pufru v další baňce přidejte potřebné množství manganistanu resp. dichromanu dle tabulky 2. Doplňte destilovanou vodou po rysku, protřepejte a po uběhnutí 1 minuty měřte absorbanci po dobu pěti minut. Totéž proveďte se všemi roztoky z tabulky 2 a nakonec i s neznámým vzorkem.

Parametry:

Lambda:	dle spektra	autosave:	on
Duration:	5 min	Int. Time:	0,125
Clear Graph:	never	Faktor:	1

➤ Vyhodnocení:

Do protokou uveďte spektra jednotlivých složek systému.

Tabulky absorbancí a koncentrací kalibrační sady. Zpracujte kalibrační křivky pro obě metody a určete koncentraci neznámého vzorku.

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