

1.4 Měření absorpce světla v roztocích

K popisu ztrát světla při jeho průchodu látkou se zavádí t.zv. transmitance (neboli propustnost, též činitel prostupu) ϑ , což je poměr světelného toku látkou prošlého Φ_t k toku na látku dopadajícímu Φ_0

$$\vartheta = \Phi_t / \Phi_0. \quad (1)$$

Část světla se přitom ztrácí odrazem na povrchu látky. Jestliže tyto ztráty do podílu (1) nezahrneme a uvažujeme pouze ztráty při vlastním průchodu objemem látky, nazýváme tuto veličinu *vnitřní* transmitancí (propustností) ϑ_i , její doplněk do jedničky ($1 - \vartheta_i$) je pak tzv. pohltivost (absorptance). Prochází-li monochromatické světlo vrstvou homogenní absorbuující látky, klesá vnitřní transmitance s tloušťkou vrstvy l podle Lambertova zákona

$$\vartheta_i = 10^{-\kappa l} = e^{-\kappa_n l}. \quad (2)$$

Konstanta κ , resp. κ_n je tzv. absorpční koeficient (dekadický, resp. přirozený, někdy se nazývá též koeficient absorpce nebo absorpční konstanta). Absorpční koeficient obecně závisí na vlnové délce světla a fyzikálním stavu vyšetřované látky (na tlaku, teplotě a pod.). Záporně vzatý dekadický logaritmus transmitance nazýváme absorbancí A . Podle (2) tedy platí

$$A = -\log \vartheta_i = \kappa l = \log(e) \cdot \kappa_n l. \quad (3)$$

Důležitý je případ absorpce světla v roztocích. Je-li absorpce čistého rozpouštědla pro danou vlnovou délku zanedbatelná a není-li koncentrace c rozpuštěné látky příliš vysoká, takže jednotlivé absorbuující molekuly se navzájem neovlivňují, je absorbance při dané tloušťce vrstvy l přímo úměrná koncentraci c . Vztah (2) lze pak přepsat ve tvaru

$$\vartheta_i = 10^{-\varepsilon c l}, \quad (4)$$

což je tzv. zákon Lambertův-Beerův (též Boguerův-Lambertův-Beerův, viz [1]). Ve vztahu (4) označuje c látkovou koncentraci, tj. látkové množství („počet molů“) látky rozpuštěné v objemové jednotce (v 1 litru) roztoku. Konstantu úměrnosti ε nazýváme molárním (nebo látkovým) absorpčním koeficientem. Ve vztahu (4) můžeme místo c psát též hmotnostní koncentraci, konstantu úměrnosti lze pak nazvat hmotnostním absorpčním koeficientem. Je-li v roztoku několik (N) druhů navzájem se neovlivňujících absorpčních center (molekul, iontů), získá se absorbance roztoku sečtením příspěvků od jednotlivých druhů center (s koncentracemi c_i a molárními absorpčními koeficienty ε_i , $i = 1, \dots, N$)

$$A = \kappa l = l \sum_{i=1}^N \varepsilon_i c_i. \quad (5)$$

Je třeba podotknout, že uvedené názvosloví není (či alespoň v minulosti nebylo) zcela ustáleno. Zejména se někdy místo termínů absorbance a absorpční koeficient užívá výrazů extinkce, optická hustota, extinkční modul a jiných. Pro absorpci v roztocích a zvláště při praktických aplikacích v chemické analýze a v technice se převážně užívá dekadického absorpčního koeficientu κ a extinkčního molárního

koeficientu ε . V jiných oblastech, např. při fyzikálních měřeních absorpce v pevných látkách, se však naopak častěji používá absorpčního koeficientu $\kappa_n = \kappa \ln(10)$. Někdy se zavádí i „přirozená“ extinkce výrazem $-\ln \vartheta_i$ a pod.

Měření optické absorpce má široké použití. Absorpční spektrum látky, tj. závislost absorpce (charakterizované např. absorpčním koeficientem) na vlnové délce, dává cenné informace o struktuře látky. Absorpčních spekter se užívá též k identifikaci neznámé látky v chemické kvalitativní analýze. Dalším použitím, pro praxi velmi důležitým, je stanovení koncentrace rozpuštěné látky (či několika rozpuštěných látek) v roztoku. Absorbují-li rozpuštěné látky světlo a známe-li jejich molární absorpční (extinkční) koeficienty, stačí pro toto stanovení v zásadě změřit absorpci pro jednu nebo několik vhodně zvolených vlnových délek. Toho lze výhodně využít při studiu chemických reakcí v roztoku. Zde se omezíme na jednoduchý případ, kdy v roztoku probíhá mezi dvěma složkami A, B reakce podle rovnice



přičemž absorpční spektra látek A, B a AB se od sebe dostatečně liší. Užitím fotometrických metod lze pak zkoumat reakční rovnováhu látek A, B a AB v roztoku [2], což bude též předmětem studia v této části úlohy praktika. Budeme předpokládat, že absorpce složky B, v našem případě MgSO_4 , je v uvažovaném spektrálním oboru zanedbatelná. Vztah (5) lze pak psát

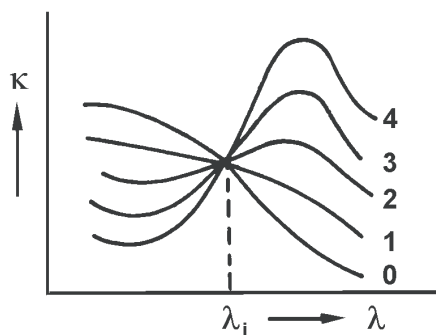
$$\kappa = \varepsilon_{AB}[AB] + \varepsilon_A[A], \quad (7)$$

kde vyznačujeme, jak je zvykem, látkové koncentrace hranatými závorkami; u molárních absorpčních (extinkčních) koeficientů připisujeme příslušnou látku v indexu. Jak známo, jsou rovnováhy podobného druhu základem funkce různých druhů chemických indikátorů - acidobasických (složkou B jsou pak ionty H^+ či ionty OH^-), metalochromních či redoxních. Pro rovnovážné koncentrace platí zákon působení hmot

$$\frac{[A][B]}{[AB]} = K, \quad (8)$$

kde K je rovnovážná disociační konstanta komplexu AB (případný vliv aktivitních koeficientů zanedbáváme). Ponecháme-li celkovou koncentraci složky A (volné i v komplexu) $c_A = [A] + [AB]$ konstantní a měníme-li koncentraci B, jsou pro $[B] \ll K$ prakticky všechny částice A volné, v oblasti $[B] \approx K$ se rovnováha přesunuje ve prospěch komplexu AB a pro $[B] \gg K$ je převládající formou komplex AB. Příklad na obr. 1.4–1 ukazuje, jak se v tomto případě může měnit s koncentrací B (která roste s číslem křivky) absorpční spektrum. Křivka 0 je spektrem samotné látky A, křivka 4 ($[B] \gg K$) je prakticky spektrem komplexu AB. Pro vlnovou délku označenou λ_i mají molární absorpční koeficienty látek A, AB stejnou hodnotu, takže, jak plyne ze vztahu (7), se zde všechny křivky protínají v jednom bodě. Tento bod nazýváme *isobestickým bodem*.

Měření tohoto druhu, prováděná při konstantní koncentraci c_A , se dají dobře vyhodnotit, je-li použitá koncentrace $c_A \ll K$. Pak totiž $[B] \gg [AB]$ a do vztahu (8) lze místo $[B]$ dosadit známou hodnotu $c_B = [B] + [AB]$. Podíl $[A]/[AB]$ lze určit užitím rovnice (7) ze změřené hodnoty absorbance, určíme-li také absorbanci v mezích případech pro $c_B = 0$ (čímž získáme hodnotu ε_A) a pro velkou hodnotu $c_B \gg K$



Obr. 1.4-1 Isobestický bod

(získáme hodnotu ε_{AB}). Dosazením do (8) vypočteme hodnotu disociační konstanty K . Vlnová délka použitého světla musí být ovšem zvolena tak, aby pro ni ε_A a ε_{AB} měly pokud možno rozdílné hodnoty.

Nelze-li provést měření při tak malých koncentracích c_A , že $c_A \ll K$, používá se tzv. metody spojitě variace (též Jobova metoda [2]). Proměříme absorbanci řady roztoků, v nichž celková koncentrace c_A složky A postupně lineárně klesá z hodnoty c_{A0} na nulu, zatímco c_B lineárně roste od 0 do hodnoty c_{B0} . Je tedy

$$\begin{aligned} c_A &= [A] + [AB] = c_{A0}(1 - x), \\ c_B &= [B] + [AB] = c_{B0}x, \end{aligned} \quad (9)$$

kde x se mění od nuly do jedničky. Měření provádíme opět při vlnové délce, pro níž se ε_A a ε_{AB} dostatečně liší. Do grafu vynášíme v závislosti na x veličinu

$$\Delta = |\kappa - \varepsilon_A c_A| = |\kappa - \kappa_0(1 - x)|,$$

kde molární absorpční koeficient ε_A se počítá z koeficientu absorpce κ_0 změřeného při $x = 0$. Vzhledem k (7) je veličina Δ úměrná koncentraci komplexu AB:

$$\Delta = |\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A| [AB]. \quad (10)$$

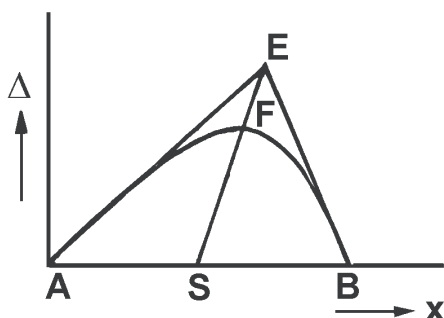
Jako výsledek dostaneme křivku podobnou jako na obr. 1.4-2. Rovnici této křivky lze získat vyloučením $[A]$, $[B]$, $[AB]$ z rovnic (8), (9), (10).

Nejjednodušší způsob vyhodnocení vedoucí k získání disociační konstanty K je grafický (tento způsob použijte). V bodech A ($x = 0$) a B ($x = 1$) vedeme ke křivce tečny a jejich průsečík označíme E . Spojnice bodu E se středem S úsečky AB protíná graf v bodě F , kterému zároveň odpovídá maximální hodnota Δ . Stanovíme poměr vzdáleností $r = \overline{SF}/\overline{SE}$ (rovný též podílu pořadnic bodů F a E). Známe-li výchozí koncentrace c_{A0} , c_{B0} , lze konstantu K určit ze vzorce

$$K = \frac{s-1}{2} (c_{A0} + c_{B0}), \quad (11)$$

kde veličina s je dána výrazem

$$s = \frac{r}{\sqrt{2r-1}}. \quad (12)$$



Obr. 1.4–2 Vyhodnocení disociační konstanty

Z obr. 1.4–2 a vztahu (12) lze odvodit, že naměřené hodnoty r by měly ležet v rozmezí 0.5 až 1. K dosažení dobré přesnosti při určení konstanty K je výhodné, leží-li hodnota r přibližně uprostřed tohoto intervalu, tj. okolo 0.75.

Neznáme-li přesně jednu z koncentrací c_{A0} , c_{B0} (třeba c_{A0} - např. v důsledku nedostatečné čistoty výchozích látek), lze ji stanovit z druhé známé koncentrace (c_{B0}), změříme-li x -ovou souřadnici x_E bodu E . Lze ukázat, že platí

$$\frac{x_E}{1 - x_E} = \frac{c_{A0} + K}{c_{B0} + K} . \quad (13)$$

Vyřešením rovnic (11) a (13) lze pak vypočítat jak hodnotu K , tak c_{A0} ze vztahů

$$\begin{aligned} K &= \frac{s - 1}{1 + (1 - 2x_E) s} c_{B0}, \\ c_{A0} &= \frac{1 - (1 - 2x_E) s}{1 + (1 - 2x_E) s} c_{B0}. \end{aligned} \quad (14)$$

Pokud jsou výchozí koncentrace voleny stejné $c_{A0} = c_{B0}$, jak se často činí, vychází křivka symetrická vzhledem k $x = 1/2$.