

Měření absorpce světla v roztocích

V této úloze budeme sledovat tvorbu komplexu u kalmagitu, což je látka chemickým složením 1-(1-hydroxy-4-methyl-2-fenyl-azo)-2-naftol-4-sulfonová kyselina.

Označíme ji $(\text{KaOMg})^-$ a představuje výše uvedený komplex AB. Látky se používá jako metalochromního indikátoru pro kovy Ca, Mg. Ve vodném roztoku v oblasti $\text{pH} \approx 9 \div 11$ je tato trojsytná kyselina disociovaná v druhém stupni, její ionty označíme KaOH^{--} (složka A). S kationty Mg^{++} vytváří komplexní ion za současného odštěpení dalšího iontu H^+ :



Vyšetřujeme-li tuto reakční rovnováhu při konstantní hodnotě pH , lze zákon působení hmot

$$\frac{[\text{KaOH}^{--}].[\text{Mg}^{++}]}{[\text{KaOMg}^-].[\text{H}^+]} = K_C \quad (16)$$

přepsat do tvaru analogického rovnici (8), položíme-li $K = K_C[\text{H}^+]$. Rovnováhu lze pak vyšetřovat výše popsaným způsobem, bezbarvou složku B tvoří ionty Mg^{++} .

K nastavení a stabilizování hodnoty pH se používá tzv. ústoje (tlumícího roztoku, pufru). Působení ústoje je založeno na disociační rovnováze některé kyseliny nebo zásady. Vezměme jako příklad jednosytnou kyselinu (označme ji UsH), jejíž disociace je dána opět zákonem působení hmot

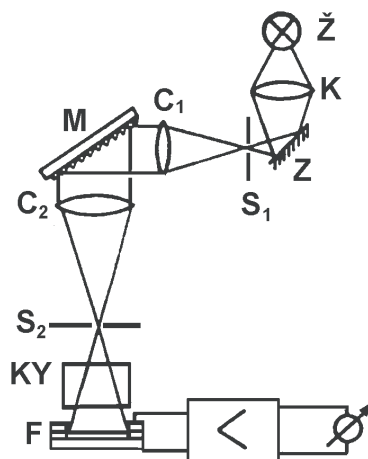
$$\frac{[\text{Us}^-].[\text{H}^+]}{[\text{UsH}]} = K_U. \quad (17)$$

Roztok musí obsahovat v dostatečně velké koncentraci jak ionty Us^- , tak nedisociovanou kyselinu UsH (dle vztahu (17) by proto mělo být $[\text{H}^+]$ zhruba téhož řádu jako K_U - ústoj pracuje účinně, neliší-li se požadované pH od hodnoty $\text{p}K_U = -\log K_U$ o více než asi o jednotku). Zanikne-li z nějaké příčiny (např. v důsledku zkoumané reakce) v roztoku určité množství iontů H^+ , naruší se rovnováha daná rovnicí (17), disociují další molekuly kyseliny a takto vzniklé ionty H^+ téměř úplně obnoví hodnotu pH . Vzniknou-li naopak v roztoku ionty H^+ , obnoví se původní hodnota pH opačným procesem. Ústojný roztok získáme, jestliže k roztoku kyseliny dostatečné koncentrace přidáme vhodné množství některé její soli. Ionty Us^- vzniklé disociací této soli potlačí disociaci kyseliny a umožní tak dle rovnice (17) získat požadované pH roztoku. Analogické je působení ústojů užívajících slabé zásady.

Experimentální zařízení

Absorpci světla měříme spektrofotometry, což jsou přístroje, které umožňují měřit fotometrické veličiny (zářivý či světelný tok, osvětlení, apod.) pro světlo s vymezenou vlnovou délkou. Bývají většinou již přímo upraveny tak, že umožňují měřit propustnost vzorku látky porovnáním velikostí zářivého toku dopadajícího na látku a toku prošlého látkou. Podobně jako u obyčejných fotometrů pro celkový světelný tok Φ můžeme i zde rozdělit přístroje na objektivní a na dnes již řidčeji užívané subjektivní. Existuje mnoho různých uspořádání a provedení těchto přístrojů [1].

Popíšeme uspořádání poměrně jednoduchého objektivního spektrofotometru SPE-KOL (viz schéma na obr. 1.4–3).



Obr. 1.4–3 Spektrofotometr SPEKOL

Dostatečně monochromatické záření volitelné vlnové délky vytváří monochromátor. Zdrojem světla je žárovka \check{Z} napájená z magnetického stabilizátoru napětí. Vláknem žárovky je kondenzorem K a rovinným zrcadlem Z zobrazeno na vstupní štěrbinu S_1 ležící v ohniskové rovině kolimátorové čočky C_1 . Jako disperzní soustavy je použito mřížky na odraz M . V ohniskové rovině objektivu C_2 se vytváří reálný obraz spektra, z něhož vybírá výstupní štěrbina S_2 úzkou spektrální oblast v okolí požadované vlnové délky. Štěrbiny i čočky jsou umístěny pevně, žádaná vlnová délka se nastavuje natáčením mřížky kolem osy kolmé k nákresně. Natáčení provádíme mikrometrickým šroubem, na jehož děleném bubínku lze s dostačující přesností odečítat vlnovou délku v nm. Šířka štěrbin S_1 , S_2 je nastavena pevně tak, že šířka propouštěné spektrální oblasti je asi 11 nm. Je důležité, aby tato šířka byla natolik malá, že v jejím rozmezí lze propustnost pokládat za konstantu. Nesplnění této podmínky může vést k odchylkám od Lambertova-Beerova zákona a k nesprávným výsledkům [3]. Monochromátor je opatřen clonou, která uzavře cestu procházejícím paprskům, postavíme-li páčku na přední stěně přístroje do polohy "0".

Světlo z výstupní štěrbin monochromátoru prochází kyvetou KY s měřeným roztokem a dopadá na hradlový selenový fotočlánek F , jehož proud po zesílení stejnosměrným tranzistorovým zesilovačem měříme mikroampérmetrem. Zesilovač je třeba otáčením knoflíku "0" vyvážit tak, aby při uzavřeném výstupu světla z monochromátoru ukazoval měřicí přístroj nulu. Nulovou polohu je třeba během měření občas kontrolovat a případně dostavit. Výchylka mikroampérmetru je úměrná světelnému toku Φ_t prošlému roztokem. Kyvetu je možno zaměnit stejnou srovnávací kyvetou naplněnou čistým rozpouštědlem, výchylka přístroje pak odpovídá světelnému toku Φ_0 vstupujícímu do měřeného roztoku. Nastavíme-li zesílení zesilovače knoflíkem "100" tak, aby výchylka mikroampérmetru pro srovnávací kyvetu činila 100 dílků, lze po výměně kyvet odečíst na stupnici mikroampérmetru přímo transmittanci $\vartheta_i = \Phi_t / \Phi_0$ v procentech, případně (na druhé stupnici označené písmenem E) absorbanci $A = -\log \vartheta_i$. Použití srovnávací kyvety prakticky vyloučí chybu, kterou by způsobily ztráty světla odrazem na stěnách kyvety.

Poznamenejme ještě, že závislost proudu hradlového fotočlánku na osvětlení nebývá přesně lineární; pro náročnější měření jsou proto vhodnější plynem plněné či vakuové fotonky, příp. fotonásobiče. V našem případě však takto vzniklou chybu zanedbáme. Pro dosažení větší přesnosti by bylo třeba stupnici mikroampérmetru ocejchovat užitím standardních roztoků se známými koncentracemi.

Pokyny k měření

- Všechny roztoky musí k zajištění správného pH obsahovat v předepsané koncentraci ústoj. Ten se přidává v množství 1 ml na 10 ml roztoku. Při měření dle bodu 3) měňte hodnotu x (viz vztah (9)) po stupních 0.1.
- Stěny kyvet musí být při měření zvnějšku suché a očištěné.
- Pro zrychlení měření je vhodné naplnit proměřovanými roztoky všechny kyvety, které jsou k dispozici. Protože výměnu kyvet lze provést rychleji než nastavení nové vlnové délky, proměříme při každém nastavení přístroje vždy všechny naplněné kyvety.
- K ředění roztoků, ale i k vymývání nádobek je třeba užívat pouze destilované vody, jinak mohou být výsledky podstatně zkresleny.

Literatura

- [1] B. Havelka, E. Kepřt, M. Hlavsa: Spektrální analýza. NČSAV, Praha 1957.
- [2] P. Job: Ann. de Chimie (10) 9 (1928).
- [3] G. Kortüm: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie (4.vydání). Springer Verlag, Berlin 1962.