# 9. seminář

# Spektrofotometrie

# (základní pojmy)

Otázky:

1. Spektroskopické veličiny
2. Molární a specifický absorpční koeficient
3. Měření absorbance v UV/VIS a IČ
4. Aplikace Lambert-Beerova zákona

**Teoretická část z Vláčilovy sbírky příkladů:**

## 20.1 Vyjadřování jednotek a jejich vzájemný přepočet

Pro přepočet charakteristik záření platí vztahy

$$\begin{aligned} \lambda &= c/\nu = 1/\tilde{\nu} = hc/\varepsilon_\nu \\ \nu &= c/\lambda = \tilde{\nu}c = \varepsilon_\nu/h \\ \tilde{\nu} &= 1/\lambda = \nu/c = \varepsilon_\nu/hc \\ \varepsilon_\nu &= hc/\lambda = \nu h = \tilde{\nu}hc = kT \end{aligned} \tag{20.1}$$

kde $\lambda$ je vlnová délka, $\nu$ – kmitočet (frekvence), $\tilde{\nu}$ – vlnočet, $\varepsilon_\nu$ – energie fotonu o kmitočtu $\nu$, $k$ – Boltzmannova konstanta a $T$ – termodynamická teplota. Hodnoty konstant $c$, $h$, $k$ jsou převzaty z publikací [1], [2] a uvedeny v tab. 20, (str. 413). Hodnoty vlnových délek čar atomových optických spekter jsou uvedeny v tabulkách [3] a platí ve standardním vzduchu (suchý vzduch s 0,03 % $CO_2$, 15 °C teplý, za tlaku 101,325 kPa). Vlnočty jsou odvozeny z vlnových délek platných ve vakuu. Vlnové délky, platné ve vzduchu, lze přepočítat na vlnové délky platné ve vakuu podle vztahu

$$\lambda_{\text{vak}} = \lambda_{\text{vzduch}} N_\lambda \tag{20.2}$$

kde $N_\lambda$ je absolutní index lomu vzduchu pro vlnovou délku $\lambda$. Hodnoty $N_\lambda$ pro různé vlnové délky a disperzní formule vyjadřující závislost $N_\lambda$ na změně vlnové délky jsou uvedeny v kompendiu [4]. Pro přibližný přepočet vlnové délky ve vzduchu na vlnovou délku ve vakuu lze v rozsahu vlnových délek ultrafialového spektra (200 až 380 nm) použít hodnotu $N_{\text{vzduch}} = 1{,}0003$.

V optické atomové spektrochemické analýze se užívají vlnové délky platné ve vzduchu, jak jsou běžně uváděny v různých tabulkách vlnových délek spektrálních čar. Naproti tomu při výpočtech hladin energií a veličin odvozených ze spektrálních dat v atomové fyzice, při analýze rotačně-vibračních spekter v infračervené oblasti a u Ramanových spekter je přepočet na vakuum nutný. Převodní tabulky vlnových délek na vlnočty sestavil Kayser [5]. Kayserovy přepočty vycházely z disperzní formule Meggersovy a Petersovy, dnes již nevyhovující. V přítomné době je mezinárodně uznávána disperzní formule Edlénova [6]:

$$(N_\lambda^{15} - 1) \,.\, 10^8 = 6432{,}8 + \frac{2\,949\,810}{146 - \lambda^{-2}} + \frac{25\,540}{41 - \lambda^{-2}} \tag{20.3}$$

Vlnové délky se dosazují v μm. Vypočtené hodnoty $N_\lambda$ pro vlnové délky od 0,0 do 20,0 μm a pro teploty −30 °C, −15 °C, 0 °C, +15 °C a +30 °C uvádí Penndorf [7]. Největší význam pro laboratorní praxi mají údaje pro 15 °C. V tab. 21 jsou uvedeny hodnoty $(N_\lambda^{15} - 1) \,.\, 10^8$ pro vlnové délky v μm, převzaté z Penndorfovy práce.

Energie hladin atomů a molekul, energie fotonů a kinetická energie částic plynných soustav se vyjadřuje v jednotkách energie, tj. v joulech, elektronvoltech, wattsekundách apod., ale často také nepřímo v jednotkách veličin, které jsou mírou této energie (např. v $m^{-1}$, v $cm^{-1}$, v $s^{-1}$, v K). Energii fotonu charakterizovaného kmitočtem nebo vlnočtem lze tedy vyjádřit přímo, tj. v joulech, ale na základě vztahů $\varepsilon_\nu = \nu h$ a $\varepsilon_{\tilde{\nu}} = \tilde{\nu} hc$ také nepřímo v jednotkách kmitočtu a vlnočtu, protože energie fotonu je těmto veličinám úměrná. Střední kinetická energie translačního pohybu částice plynu a jeho teplota jsou vázány vztahem $E_k = \frac{3}{2}kT$. Teplota je tedy také mírou energie částice. Ze vztahu $\tilde{\nu} hc = kT$ je možno vyjádřit teplotu $T$:

$$T = \tilde{\nu} hc/k\,,$$

tj. foton záření o vlnočtu $\tilde{\nu}$ vykazuje stejnou energii jako součin této teploty a Boltzmannovy konstanty $k$. Fyzikální smysl vztahu pak vystihuje tato interpretace: Plyn (např. monoatomický vzácný plyn), jehož střední kinetická energie částic se rovná energii fotonu záření o vlnočtu $\tilde{\nu}$, vykazuje teplotu $T = \frac{2}{3}\tilde{\nu} hck^{-1}$.

V tab. 22 jsou uvedeny faktory pro vzájemný převod nejdůležitějších jednotek jako měr energie. Tabulka obsahuje 6 řádků a 6 sloupců a čte se v řádcích, takže např. faktor $1{,}986\,48 \,.\, 10^{-25}$ v prvním řádku a ve čtvrtém sloupci udává, kolika joulům odpovídá energie fotonu o vlnočtu 1 $m^{-1}$, atd. Protože veškerá dosavadní literatura z oboru infračervených a Ramanových spekter se opírá o odvozenou jednotku $cm^{-1}$, jsou v tabulce uvedeny i přepočítávací faktory pro $cm^{-1}$ (liší se jen v řádu).

# 22. SPEKTROFOTOMETRICKÉ METODY

Obsahem kapitoly jsou výpočty při stanovení látek třemi různými optickými spektrofotometrickými metodami, a to molekulovou absorpční spektrofotometrií v ultrafialové (UV), viditelné (VID) a infračervené (IČ) oblasti spektra, molekulovou fluorescenční spektrofotometrií v oblasti UV a VID a atomovou absorpční spektrofotometrií v oblasti UV a VID.

Podkladem pro výpočet koncentrace látky je vztah mezi měřenou optickou veličinou – u absorpčních metod mezi spektrální propustností nebo absorbancí, u fluorescenčních metod mezi relativní emisní spektrální intenzitou – a koncentrací látky. Tento vztah se v praxi určuje kalibrací, tj. měřením pomocí standardních roztoků o známém obsahu určované látky. V příkladech jsou uváděny i podmínky měření nutné k tomu, aby získané kalibrační závislosti byly přímkové a odpovídaly obecným mezným zákonům pro absorpci a fluorescenci záření.

## 22.1 Molekulová absorpční spektrofotometrie

Specifická absorpce ultrafialového záření molekulami se měří v oblasti vlnových délek 190 až 380 nm, absorpce VID v oblasti 380 až 760 nm a absorpce IČ v oblasti 0,8 až 50 μm. Ve všech těchto oblastech spektra se absorpce monochromatického záření řídí týmiž zákonitostmi.

### 22.1.1 Spektrální propustnost a absorbance

Monochromatický zářivý tok $\Phi_0$ (J s$^{-1}$), vstupující do hmotného prostředí, může být tímto prostředím zčásti selektivně absorbován ($\Phi_{abs}$) a zčásti propuštěn ($\Phi$), popř. odražen zpět ($\Phi_r$) nebo rozptýlen ($\Phi_s$), takže platí bilance toků záření

$$\Phi_0 = \Phi + \Phi_{abs} + \Phi_r + \Phi_s\,, \tag{22.1}$$

resp. po úpravě

$$1 = \frac{\Phi}{\Phi_0} + \frac{\Phi_{abs}}{\Phi_0} + \frac{\Phi_r}{\Phi_0} + \frac{\Phi_s}{\Phi_0} = \tau + \alpha + R + S \tag{22.2}$$

Poměr $\Phi/\Phi_0 = \tau$ je propustnost čili transmisní faktor nebo transmitance,
$\Phi_{abs}/\Phi_0 = \alpha$ je absorpční faktor čili absorptance,
$\Phi_r/\Phi_0 = R$ je koeficient odrazu čili reflektance,
$\Phi_s/\Phi_0 = S$ je koeficient turbidity čili zákalu.

V absorpční spektrofotometrii nás zajímá úbytek toku vstupujícího záření způsobený výhradně absorpcí molekulami látky, tj. absorptance. Vyloučíme-li při

měření ztráty toku způsobené zpětným odrazem nebo turbiditou prostředí, redukuje se rovnice (22.2) na vztah

$$1 = \tau + \alpha \tag{22.3}$$

Absolutní hodnoty transmitancí $\tau$ se v praxi neměří, nýbrž porovnává se celková propustnost kyvety naplněné roztokem vzorku s celkovou propustností stejné kyvety obsahující referenční roztok bez určované látky — slepý pokus. Tím se eliminuje vliv reflektance, turbidity i nespecifické absorpce prostředí. Jestliže složky prostředí vstupující tok záření neabsorbují, je $\alpha = 0$ a $\tau = 1$. Dojde-li naopak k úplné absorpci, je $\alpha = 1$ a $\tau = 0$.

Při určování koncentrace látky z absorpce světla je výhodné (viz odd. 22.1.2) pracovat s jinou veličinou, tzv. absorbancí $A$, definovanou vztahem

$$A = -\log \tau = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \tag{22.4}$$

Absorbance má krajní hodnoty $A = 0$ pro $\tau = 1$ a $A = \infty$ pro $\tau = 0$.

Propustnost se často vyjadřuje v procentech, $T_{\%}$. Absorbance je v tom případě rovna $A = 2 - \log T_{\%}$.

Transmitance, absorptance a absorbance jsou vesměs veličiny spektrální. Pro sledovanou látku závisí jejich hodnota mimo jiné i na vlnové délce záření. V kvantitativní spektrofotometrii se měří propustnost nebo absorbance při vlnové délce záření, která zpravidla odpovídá maximu vhodného absorpčního pásu spektra určované látky $\lambda_{max}$ či $\tilde{\nu}_{max}$. Měření v maximu pásu je výhodné jednak pro citlivost stanovení, jednak proto, že vzniká jen malá chyba absorbance chybným nastavením vlnové délky.

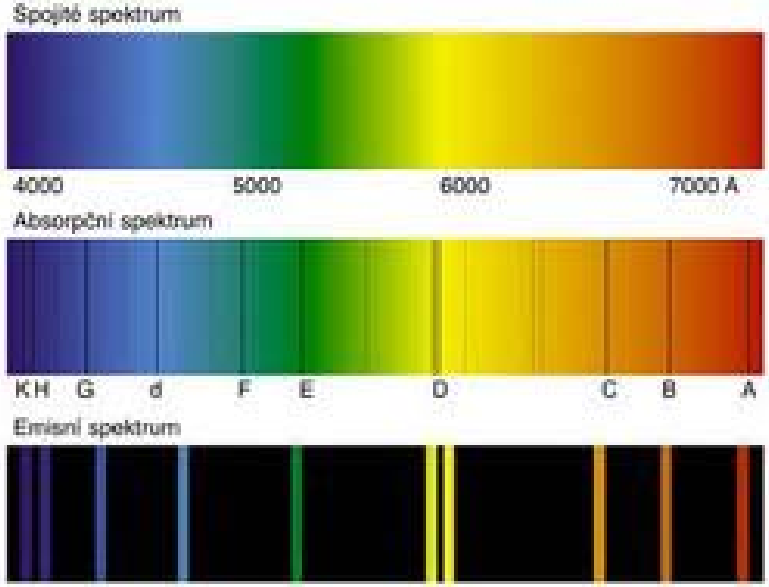
### 22.1.2 Bouguerův–Lambertův–Beerův zákon a absorpční koeficient

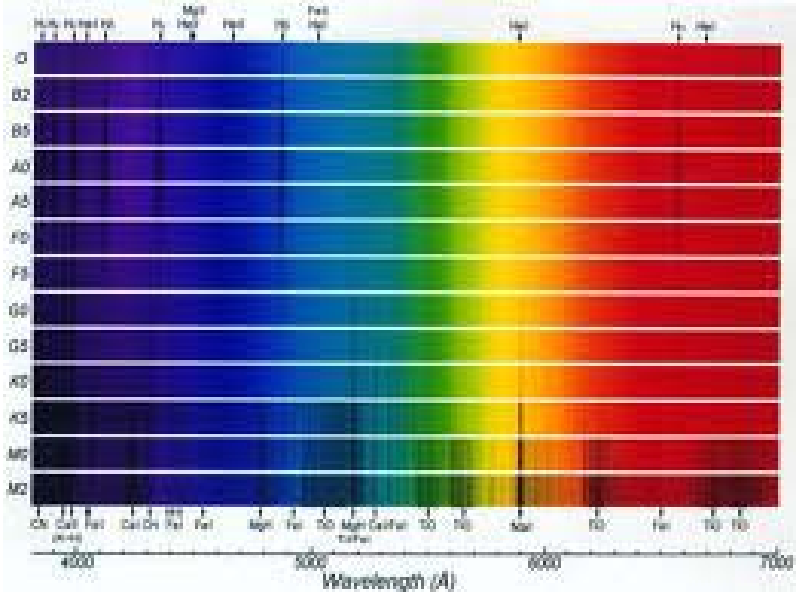
Spektrofotometrické stanovení látky v roztoku je založeno na vztahu mezi její koncentrací a transmitancí resp. absorbancí roztoku. Pro měření s přísně monochromatickým zářením v inertním a neabsorbujícím rozpouštědle, v němž tvoří látka molekuly jediného druhu, je závislost transmitance resp. absorbance na látkové koncentraci $c$ a na tloušťce vrstvy roztoku $b$ dána Bouguerovým–Lambertovým–Beerovým zákonem (dále zkráceně zákonem Beerovým):

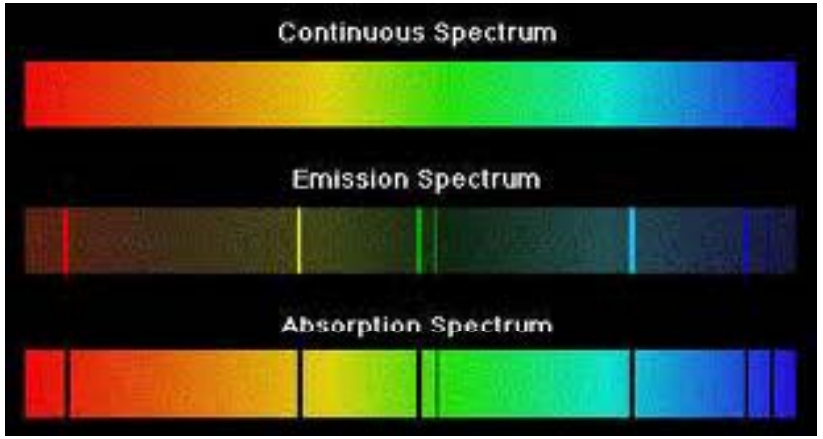
$$\tau = 10^{-\varepsilon bc} \qquad \text{resp.} \qquad A = \varepsilon bc \tag{22.5}$$

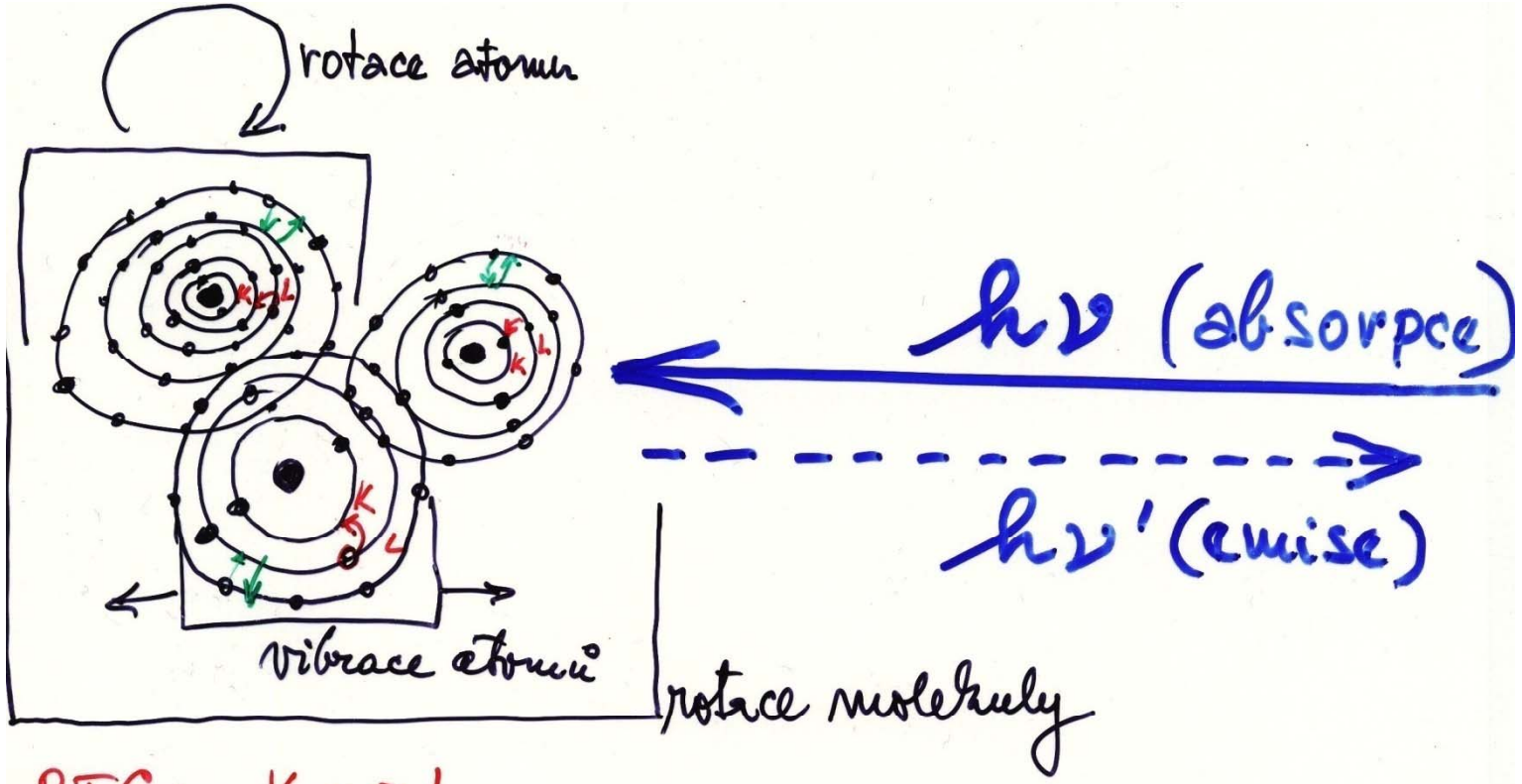
Veličina $\varepsilon$ se nazývá molární absorpční koeficient látky. Její hodnota pro danou vlnovou délku se rovná absorbanci roztoku pro jednotkové hodnoty $b$ a $c$. Jednotkou $\varepsilon$ v soustavě SI je $\mathrm{mol^{-1}\,m^2}$. V analytické chemii roztoků se molární absorpční koeficient vyjadřuje spíše v jednotkách $\mathrm{l\,mol^{-1}\,cm^{-1}}$, vyplývajících z vyjadřování látkové koncentrace v $\mathrm{mol\,l^{-1}}$ a tloušťky vrstvy roztoku látky v kyvetě v cm. Hodnoty $\varepsilon$ v SI jednotkách jsou proto desetkrát menší než hodnoty v jednotkách $\mathrm{l\,mol^{-1}\,cm^{-1}}$. Použitelné hodnoty $\varepsilon_{max}$ absorpčních pásů látek v oblasti UV a VID bývají $10^2$ až $10^5$ $\mathrm{l\,mol^{-1}\,cm^{-1}}$.

V kontrolní analýze se koncentrace vyjadřují častěji v hmotnostní koncentraci $\varrho$, např. v jednotkách $\mathrm{g\,l^{-1}}$ nebo $\mathrm{mg\,l^{-1}}$. V Beerově zákoně se v tomto případě značí absorpční koeficient symbolem $a$, tedy $A = ab\varrho$; jednotky absorpčního koeficientu musí být konzistentní s jednotkami $\varrho$ a $b$.


Spojité spektrum
4000
5000
6000
7000 A
Absorpční spektrum
K H G d F E D C B A
Emisní spektrum


O
B2
B5
A0
A5
F0
F5
G0
G5
K0
K5
M0
M2
4000
5000
6000
7000
Wavelength (Å)


Continuous Spectrum
Emission Spectrum
Absorption Spectrum

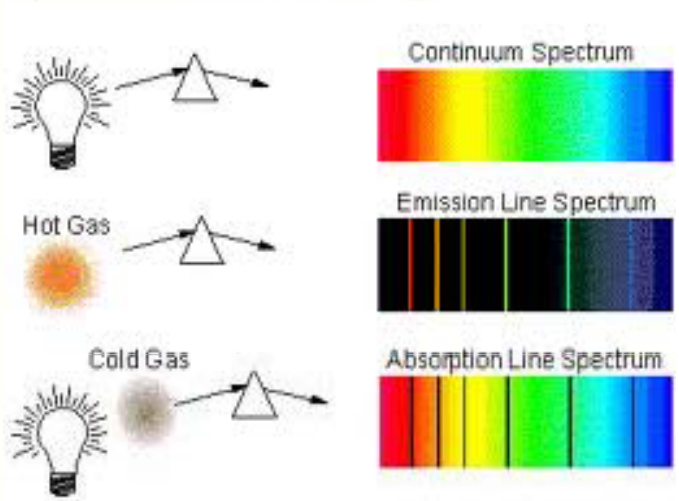


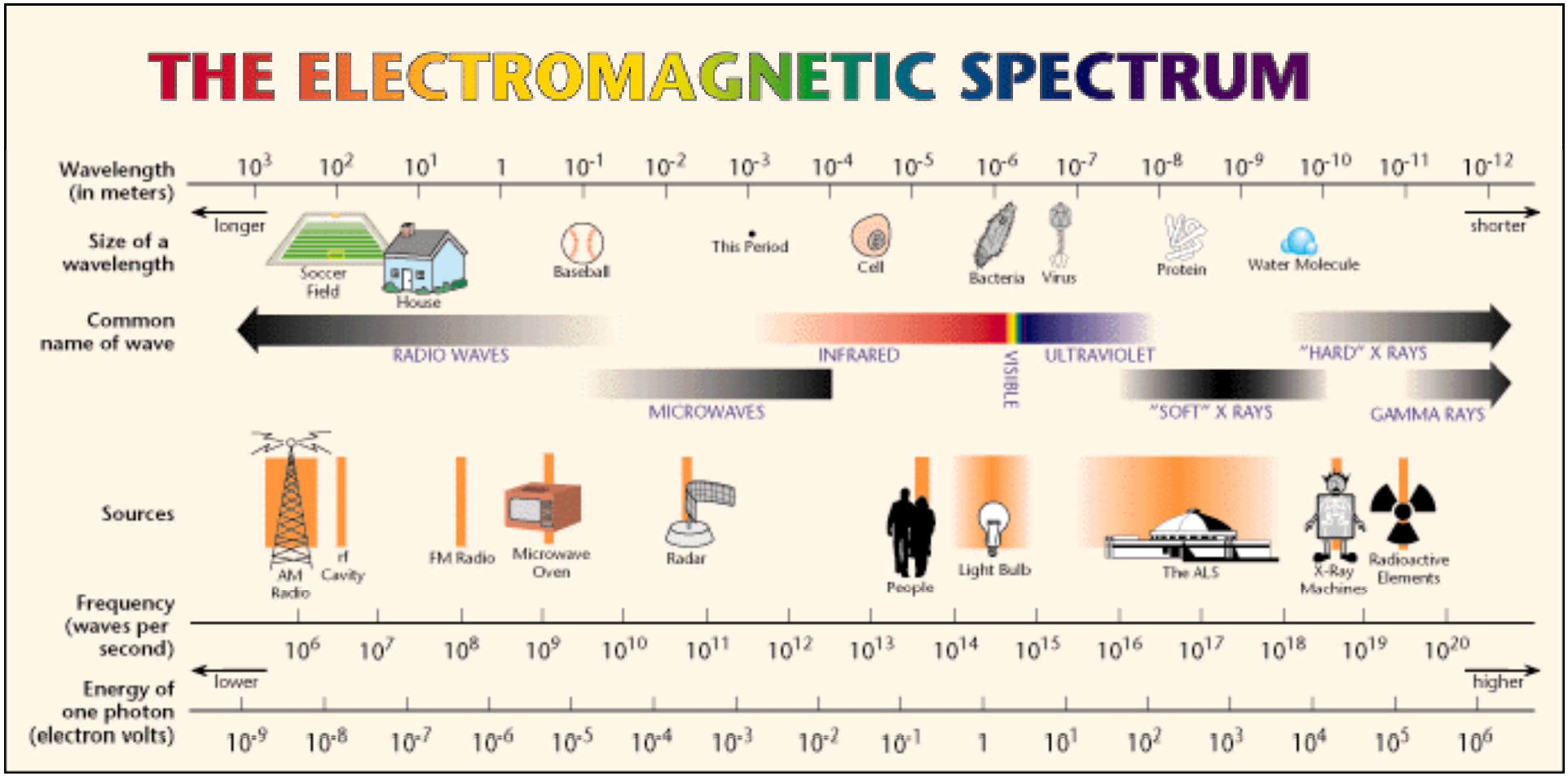

RTG: K ⇄ L

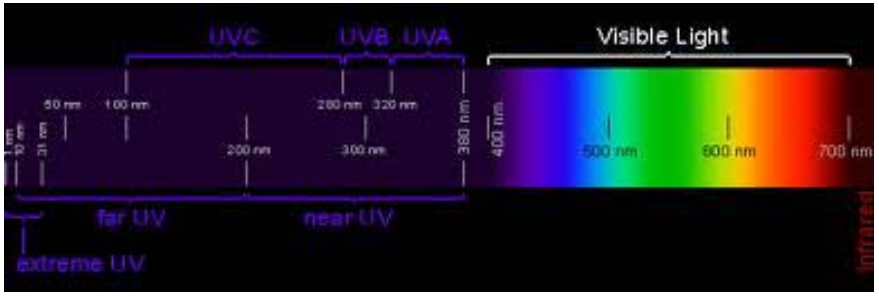
UV : vnější valenční elektrony
VIS : ——— k ———

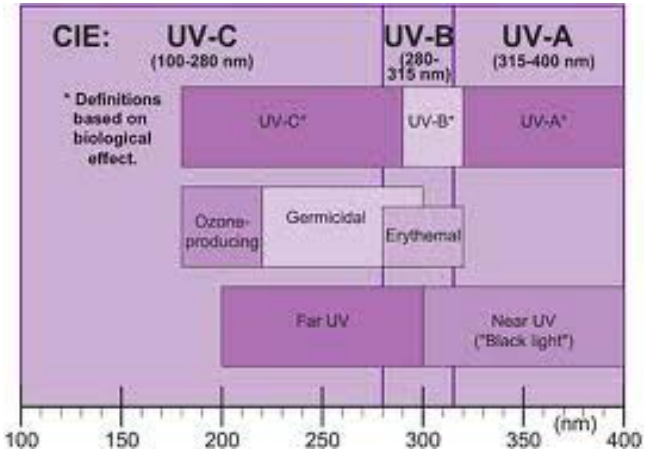
IČ blízká: vibrace atomů

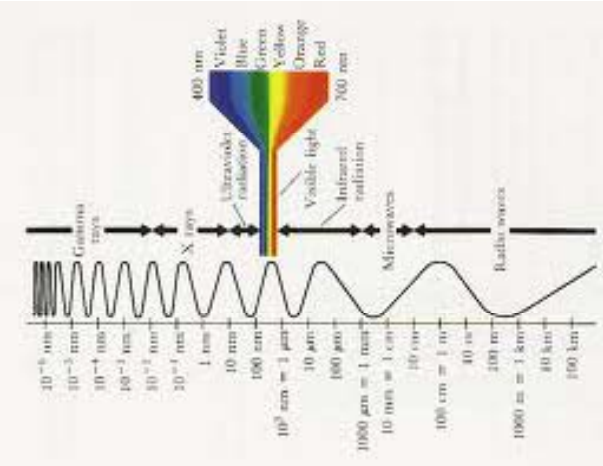
IČ vzdálená } : rotace atomů
mikrovlná } : rotace molekuly

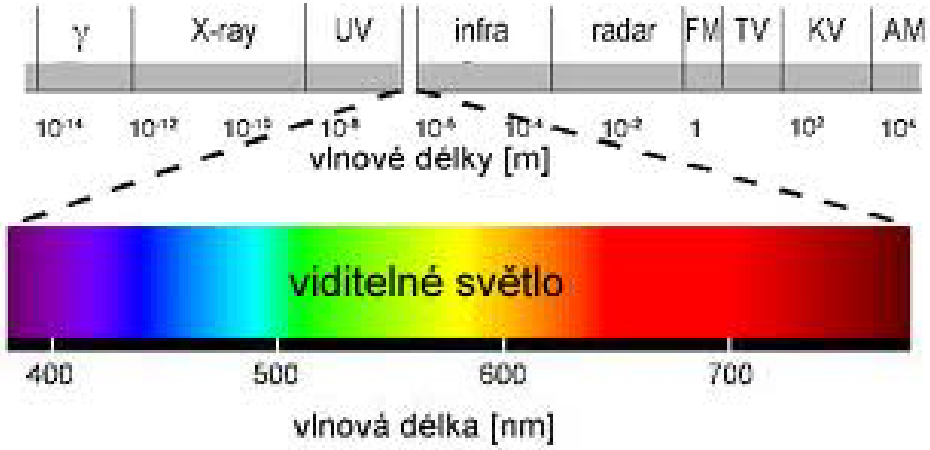


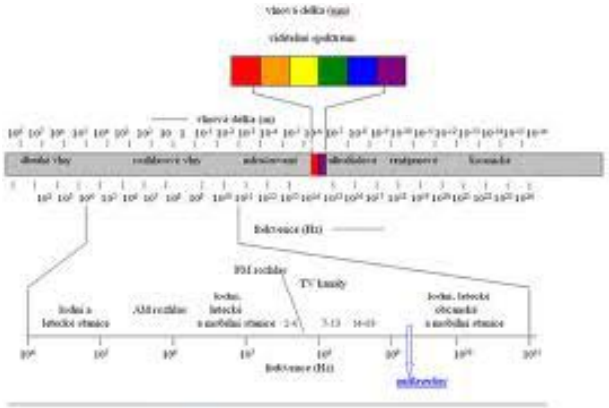

THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM
Wavelength (in meters)
$10^3$ $10^2$ $10^1$ 1 $10^{-1}$ $10^{-2}$ $10^{-3}$ $10^{-4}$ $10^{-5}$ $10^{-6}$ $10^{-7}$ $10^{-8}$ $10^{-9}$ $10^{-10}$ $10^{-11}$ $10^{-12}$
Size of a wavelength
longer
shorter
Soccer Field
House
Baseball
This Period
Cell
Bacteria
Virus
Protein
Water Molecule
Common name of wave
RADIO WAVES
INFRARED
VISIBLE
ULTRAVIOLET
"HARD" X RAYS
MICROWAVES
"SOFT" X RAYS
GAMMA RAYS
Sources
AM Radio
rf Cavity
FM Radio
Microwave Oven
Radar
People
Light Bulb
The ALS
X-Ray Machines
Radioactive Elements
Frequency (waves per second)
$10^6$ $10^7$ $10^8$ $10^9$ $10^{10}$ $10^{11}$ $10^{12}$ $10^{13}$ $10^{14}$ $10^{15}$ $10^{16}$ $10^{17}$ $10^{18}$ $10^{19}$ $10^{20}$
Energy of one photon (electron volts)
lower
higher
$10^{-9}$ $10^{-8}$ $10^{-7}$ $10^{-6}$ $10^{-5}$ $10^{-4}$ $10^{-3}$ $10^{-2}$ $10^{-1}$ 1 $10^1$ $10^2$ $10^3$ $10^4$ $10^5$ $10^6$

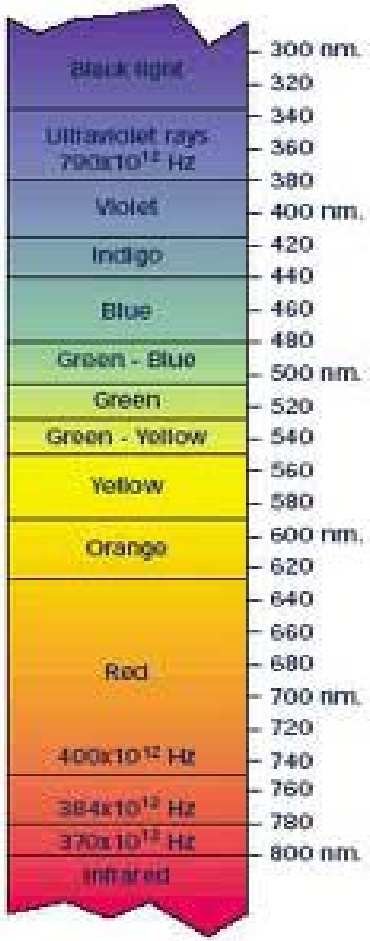

UVC
UVB
UVA
Visible Light
50 nm
100 nm
200 nm
280 nm
300 nm
320 nm
380 nm
400 nm
500 nm
600 nm
700 nm
far UV
near UV
extreme UV
infrared


CIE:
UV-C (100-280 nm)
UV-B (280-315 nm)
UV-A (315-400 nm)
* Definitions based on biological effect.
UV-C*
UV-B*
UV-A*
Ozone-producing
Germicidal
Erythemal
Far UV
Near UV ("Black light")
100
150
200
250
300
350
(nm)
400

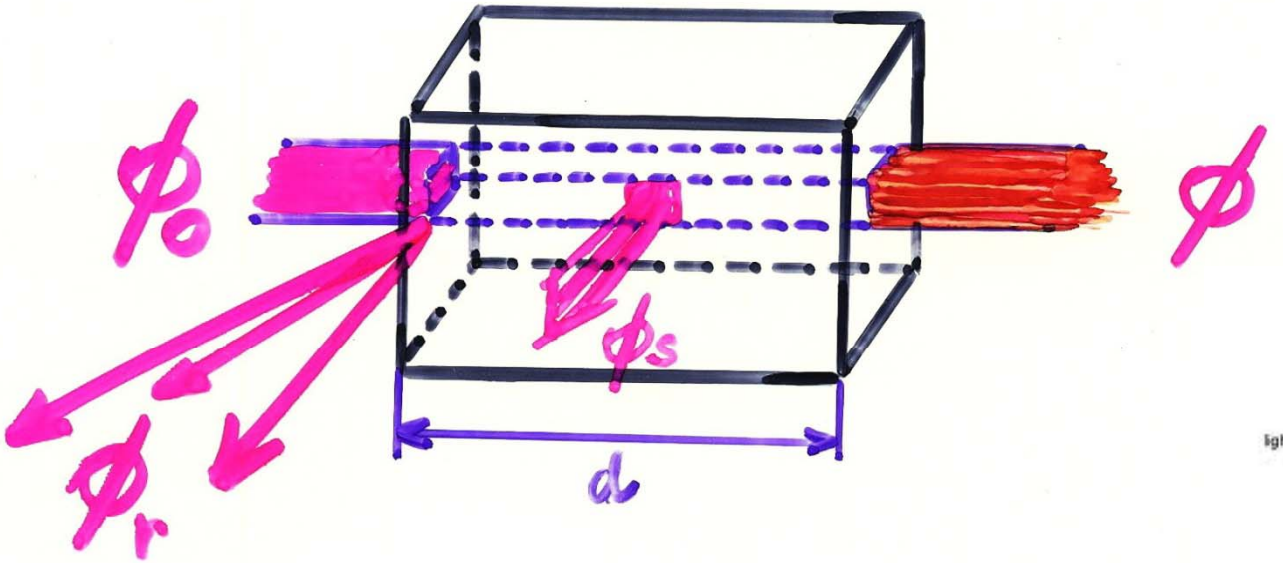


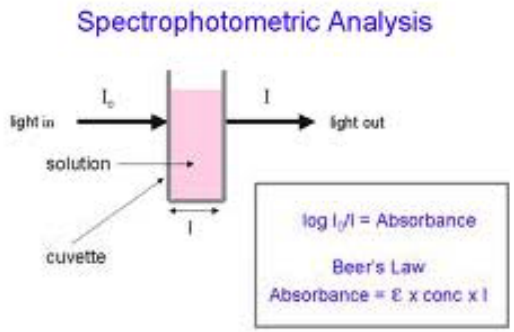






| CLASS | FREQUENCY | WAVELENGTH | ENERGY |
|---|---|---|---|
| γ | 300 EHz | 1 pm | 1.24 MeV |
| HX | 30 EHz | 10 pm | 124 keV |
| | 3 EHz | 100 pm | 12.4 keV |
| SX | 300 PHz | 1 nm | 1.24 keV |
| | 30 PHz | 10 nm | 124 eV |
| EUV | 3 PHz | 100 nm | 12.4 eV |
| NUV | 300 THz | 1 μm | 1.24 eV |
| NIR | 30 THz | 10 μm | 124 meV |
| MIR | 3 THz | 100 μm | 12.4 meV |
| FIR | 300 GHz | 1 mm | 1.24 meV |
| EHF | 30 GHz | 1 cm | 124 μeV |
| SHF | 3 GHz | 1 dm | 12.4 μeV |
| UHF | 300 MHz | 1 m | 1.24 μeV |
| VHF | 30 MHz | 1 dam | 124 neV |
| HF | 3 MHz | 1 hm | 12.4 neV |
| MF | 300 kHz | 1 km | 1.24 neV |
| LF | 30 kHz | 10 km | 124 peV |
| VLF | 3 kHz | 100 km | 12.4 peV |
| VF | 300 Hz | 1 Mm | 1.24 peV |
| ELF | 30 Hz | 10 Mm | 124 feV |




$$\phi_0 = \phi + \phi_{abs.} + \phi_r + \phi_s$$

$$1 = \frac{\phi}{\phi_0} + \frac{\phi_{abs.}}{\phi_0} + \frac{\phi_r}{\phi_0} + \frac{\phi_s}{\phi_0} = T + \alpha + R + S$$

sp. propustnost (transmitance), [%]
koef. absorpce (absorptance), $\alpha = 1 - T$
koef. odrazu (reflektance)
koef. turbidity

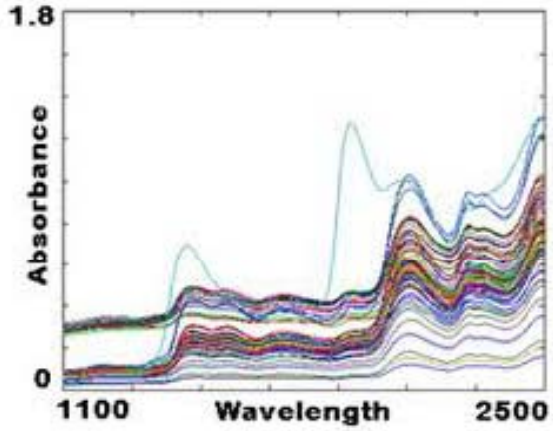
sp. propustnost (transmitance), [%]
koef. absorpce (absorptance), $\alpha = 1 - T$
koef. odrazu (reflektance)
koef. turbidity

$$\phi = \phi_0 \cdot 10^{-a \cdot d \cdot c}$$

, a absorpční koef. částice, / $a = f(\lambda)$
d délka kyvety
c koncentrace ($mol \cdot L^{-1}$)

$$A = -\log T = \log \frac{\phi_0}{\phi} = a \cdot d \cdot c$$

B.-L.-B. zákon



# SPEKTROSKOPIE

VLASTNOSTI ZÁŘENÍ: dualní charakter, vektor paprsku.

$E = h \cdot \nu$

kmitočet $\nu$ [$s^{-1}$]
Planckova konstanta $h$
rychlost světla $c = 2{,}99793 \times 10^{8}\ m \cdot s^{-1}$
vlnová délka $\lambda$ [m]

$\lambda = c/\nu = 1/\tilde{\nu} = hc/E$ VLNOVÁ DÉLKA [m]

$\nu = c/\lambda = \tilde{\nu}c = E/h$ KMITOČET [Hz]

$\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c = E/hc$ VLNOČET [$cm^{-1}$]

$E = hc/\lambda = \nu h = \tilde{\nu} hc = kT$

$k$ Boltzmann. k
$T$ teplota v K

$$\lambda = \lambda' \cdot n_\lambda \quad , n_\lambda = 1{,}0003$$

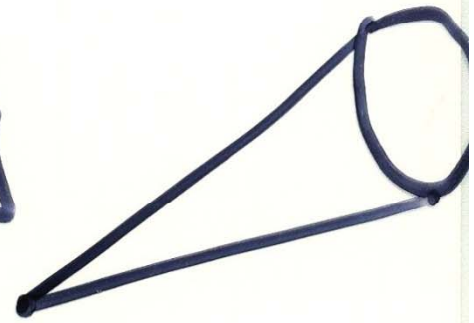
(vakuum) → vzduch

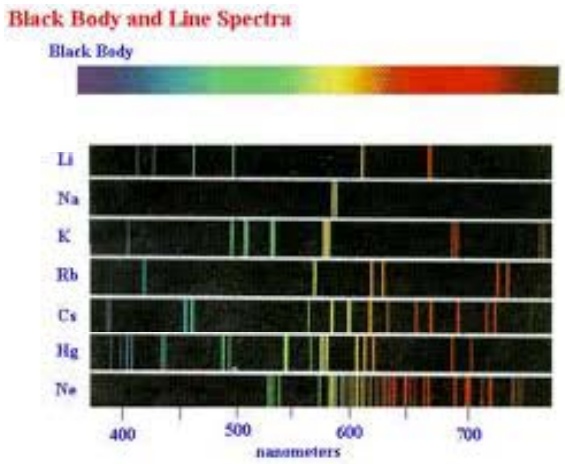
$n_\lambda$ → absolutní index lomu vzduchu pro vlnovou délku $\lambda$!

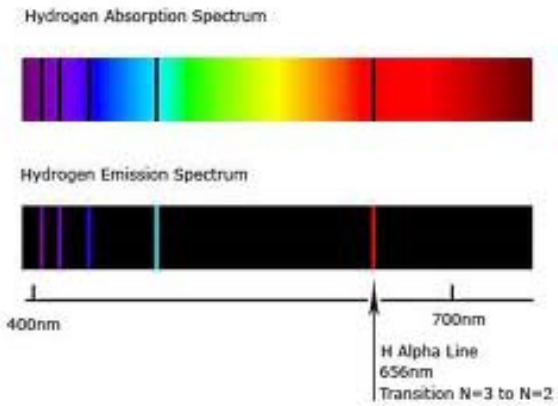
tok záření $\Phi_e = Q_e / t$ $[J \cdot s^{-1} \equiv W]$

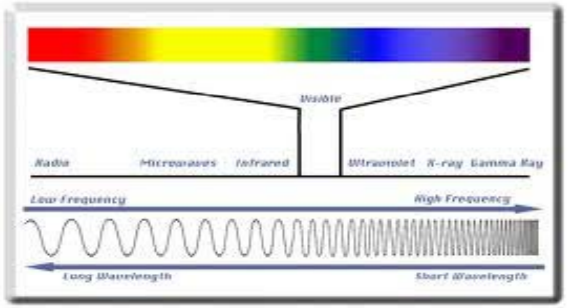
zářivá energie $Q_e$ $[J]$

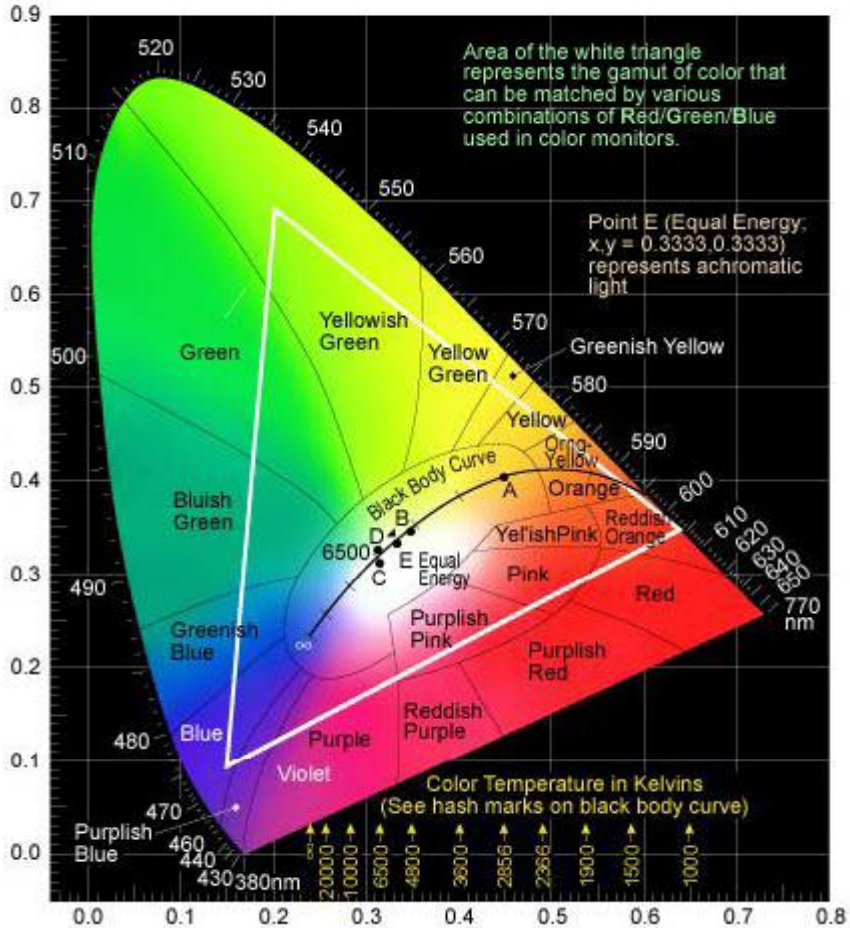
zářivost $I_e = \Phi_e / \omega$ $[W \cdot sfr^{-1}]$

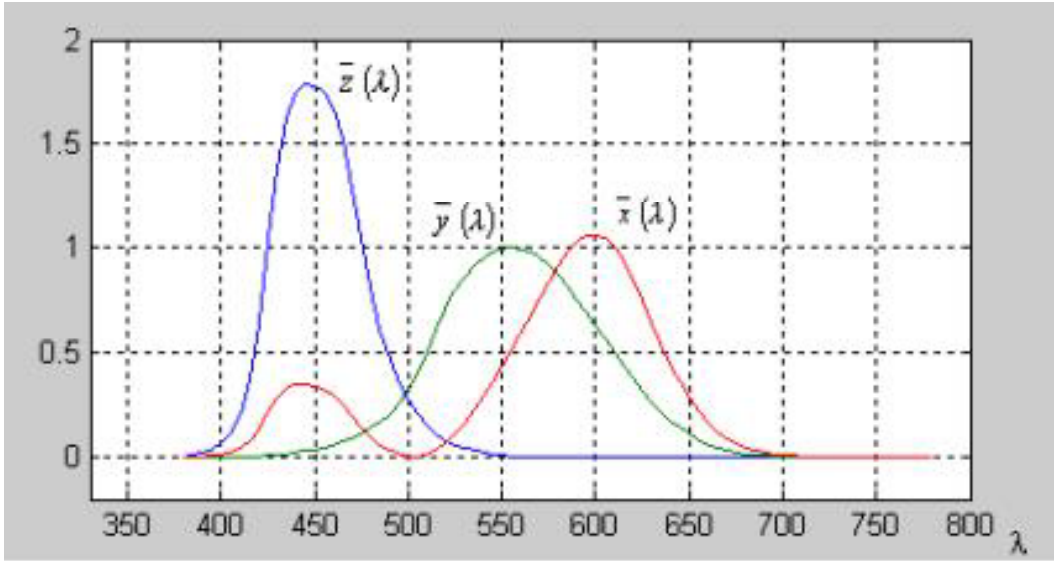



Black Body and Line Spectra
Black Body
Li
Na
K
Rb
Cs
Hg
Ne
400
500
600
700
nanometers


Hydrogen Absorption Spectrum
Hydrogen Emission Spectrum
400nm
700nm
H Alpha Line
656nm
Transition N=3 to N=2


Visible
Radio
Microwaves
Infrared
Ultraviolet
X-ray
Gamma Ray
Low Frequency
High Frequency
Long Wavelength
Short Wavelength


Area of the white triangle represents the gamut of color that can be matched by various combinations of Red/Green/Blue used in color monitors.
Point E (Equal Energy; x,y = 0.3333,0.3333) represents achromatic light
Green
Yellowish Green
Yellow Green
Greenish Yellow
Yellow
Orng-Yellow
Orange
Reddish Orange
Yel'ishPink
Pink
Red
Purplish Pink
Purplish Red
Reddish Purple
Purple
Violet
Blue
Greenish Blue
Bluish Green
Purplish Blue
Black Body Curve
A
B
C
D
E Equal Energy
6500
Color Temperature in Kelvins
(See hash marks on black body curve)
380nm
770 nm


$\bar{z}(\lambda)$
$\bar{y}(\lambda)$
$\bar{x}(\lambda)$
λ

**Příklad 20.1** Vypočtěte kmitočet, vlnočet (v $m^{-1}$ a v $cm^{-1}$) a energii fotonů záření o vlnové délce 200 nm, 400 nm a 15 μm (ve vakuu). Jde o orientační hodnoty; číselné údaje rychlosti světla a Planckovy konstanty zkraťte na tři desetinná místa.

*Řešení*: Použijeme již uvedené přepočtové rovnice (20.1) a údaje z tab. 20. Pozor na rozměry!

Kmitočty, vlnočty a energie fotonů jsou

$$\nu = 1{,}499 \,.\, 10^{15}\ s^{-1},\ 7{,}495 \,.\, 10^{14}\ s^{-1},\ 1{,}998 \,.\, 10^{13}\ s^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = 5{,}000 \,.\, 10^{6}\ m^{-1}\ (5{,}000 \,.\, 10^{4}\ cm^{-1}),\ 2{,}500 \,.\, 10^{6}\ m^{-1}\ (2{,}500 \,.\, 10^{4}\ cm^{-1}),\ 6{,}667 \,.\, 10^{4}\ m^{-1}\ (6{,}667 \,.\, 10^{2}\ cm^{-1})$$

$$\varepsilon_\nu = 9{,}932 \,.\, 10^{-19}\ J,\ 4{,}966 \,.\, 10^{-19}\ J,\ 1{,}324 \,.\, 10^{-20}\ J$$

NÁPIS: PŘEPOČET JEDNOTEK VE SPEKTROFOTOMETRII

ZADÁNÍ: Vypočtěte kmitočet $\nu$, vlnočet $\tilde{\nu}$ a energii fotonu $\varepsilon_\nu$ záření o vlnové délce $\lambda$ = 200 nm, 400 nm a 15 μm (ve vakuu).
(20.1)

ROZBOR: PŘEPOČÍTAVACÍ VZTAHY:

$$\lambda = c/\nu = 1/\tilde{\nu} = hc/\varepsilon_\nu \qquad [nm],\ [m]$$
$$\nu = c/\lambda = \tilde{\nu}c = \varepsilon_\nu/h \qquad [Hz = s^{-1}]$$
$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c = \varepsilon_\nu/hc \qquad [cm^{-1}],\ [m^{-1}]$$
$$\varepsilon_\nu = hc/\lambda = \nu h = \tilde{\nu}hc = kT \qquad [J]$$

ŘEŠENÍ:

| $\lambda$ | $\nu$ | $\tilde{\nu}$ | $\varepsilon_\nu$ |
|---|---|---|---|
| 200 nm | $1{,}499 \cdot 10^{15}\ s^{-1}$ | $5{,}000 \cdot 10^{6}\ m^{-1}$ | $9{,}932 \cdot 10^{-19}\ J$ |
| 400 nm | $7{,}495 \cdot 10^{14}\ s^{-1}$ | $2{,}500 \cdot 10^{6}\ m^{-1}$ | $4{,}966 \cdot 10^{-19}\ J$ |
| 15 μm | $1{,}998 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$ | $6{,}667 \cdot 10^{4}\ m^{-1}$ | $1{,}324 \cdot 10^{-20}\ J$ |

**Příklad 20.2** Interpolační metodou pomocí spektra železa byla změřena vlnová délka čáry Ramanova spektra chloridu uhličitého $\lambda_{Ra} = 441{,}88$ nm, Spektrum bylo buzeno modrou čárou spektra rtuti o vlnové délce $\lambda_{Hg} = 435{,}834$ nm. Vypočtěte Ramanův posun (rozdíl vlnočtů čáry Ramanova spektra a budicí čáry rtuťového spektra) v $cm^{-1}$.

*Řešení*: Vlnové délky obou čar převedeme na vlnočty, redukujeme na vakuum a zjistíme rozdíl vlnočtu čáry Ramanova spektra a čáry budicího spektra rtuti $\tilde{\nu}_0$.

$$\tilde{\nu}_0 = 1/(\lambda_{Hg} N_{\lambda,vzduch}) = 1/(435{,}834 \,.\, 10^{-7} \,.\, 1{,}000\,281) =$$
$$= 2{,}2938 \,.\, 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = 1/(\lambda_{Ra} N_{\lambda,vzduch}) = 1/(441{,}88 \,.\, 10^{-7} \,.\, 1{,}000\,281) =$$
$$= 2{,}2624 \,.\, 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

Hodnoty $N_{\lambda,vzduch}$ převezmeme z Penndorfových údajů v tab. 21. Se zřetelem k malému rozdílu obou čar ve vlnových délkách postačí k výpočtu jediný údaj $N_{\lambda,vzduch}$, odpovídající střední hodnotě vlnových délek. Ramanova čára leží ve Stokesově části spektra, a rozdíl vlnočtů $\Delta\tilde{\nu}$ je proto záporný, neboť $\lambda_{Ra} > \lambda_{Hg}$.

Ramanův posun čáry chloridu uhličitého $\Delta\tilde{\nu} = -314 \text{ cm}^{-1}$.

**Příklad 20.3** Vypočtěte přepočítávací faktor pro převod energie, vyjádřené kmitočtem (rozměr $s^{-1}$), na tutéž hodnotu energie vyjádřené v kelvinech.

*Řešení*: Vycházíme z posledního řádku souboru rovnic (20.1):

$$\nu h = kT$$

Neznámou je v tomto případě $T$, protože se ptáme, kolika kelvinům odpovídá kmitočet jednoho kmitu za sekundu, tj. $\nu = 1$. Do vztahu $T = h/k$ dosadíme příslušné hodnoty z tab. 20:

$$T = 6{,}626\,176 \,.\, 10^{-34}/1{,}380\,662 \,.\, 10^{-23} = 4{,}799\,27 \,.\, 10^{-11}\ \mathrm{K}$$

Energie fotonu o kmitočtu 1 $s^{-1}$ je $4{,}799\,27 \,.\, 10^{-11}$ K, což je hledaný přepočítávací faktor.

**Příklad 20.4** Rezonanční čára zinku má vlnovou délku 213,856 nm. Tato vlnová délka platí ve standardním vzduchu. Vypočtěte energii příslušného fotonu v eV.

*Řešení*: Vlnovou délku převedeme na vlnočet a násobíme faktorem odpovídajícím převodu vlnočtu $m^{-1}$ na eV. Index lomu vzduchu $N_\lambda^{15}$ nahradíme přibližnou hodnotou 1,0003.

$$E = 1{,}239\,85 \,.\, 10^{-6}/(213{,}856 \,.\, 10^{-9} \,.\, 1{,}0003) = 5{,}796 \text{ eV}$$

Energie fotonu je 5,8 eV.

NADPIS: VÝPOČET ENERGIE FOTONU PRO ZNÁMOU VLNOVOU DÉLKU

ZADÁNÍ: 20.4 Rezonanční čára Zn je $\lambda = 213{,}856$ nm ve standardním vzduchu. Vypočtěte energii fotonu!

ROZBOR:

$$\varepsilon_\nu = hc/\lambda_{vak}, \qquad \lambda_{vak} = \lambda \cdot N_\lambda = \lambda \cdot 1{,}0003$$

$$h = 6{,}626176 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$$

$$c = 2{,}997\,925 \times 10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$$

$$1\,\mathrm{J} = 6{,}24146 \times 10^{18}\ \mathrm{eV}$$

ŘEŠENÍ:

$$\varepsilon_\nu = \frac{6{,}626176 \times 10^{-34} \cdot 2{,}997925 \times 10^{8} \cdot 6{,}24146 \times 10^{18}}{213{,}856 \times 10^{-9} \cdot 1{,}0003} = 5{,}796\ \mathrm{eV}$$

ODPOVĚĎ: Energie fotonu je 5,8 eV.

**Příklad 20.5** Vypočtěte teplotu ideálního plynu, jehož střední kinetická energie jedné částice se rovná energii fotonů: *a*) vlnové délky 0,154 05 nm, příslušející čáře $K_{\alpha 1}$ rentgenového spektra mědi, *b*) vlnové délce 588,995 nm, příslušející čáře $D_1$ optického spektra sodíku, *c*) vlnočtu 1 375 $cm^{-1}$, příslušejícího symetrické deformační vibraci koncové skupiny $—CH_3$.

*Řešení*: Vyjdeme ze vztahu, který vyjadřuje závislost střední kinetické energie částice plynu na teplotě, a energii vyjádříme jako funkci vlnočtu:

$$E_k = \tfrac{3}{2}kT, \qquad E_k = \tilde{\nu}hc = (1/\lambda)(hc).$$

Kombinací obou rovnic dostaneme

$$T = \tfrac{2}{3}(1/\lambda)(hc/k)$$

Výraz $(hc/k)$ je převodní faktor vlnočtu na teplotu z tab. 22. Protože jde o střední hodnotu, není třeba přepočítávat vlnové délky na vakuum.

*a*) $T = \frac{2}{3} . (1/0{,}154\,05 . 10^{-9}) . 1{,}4388 . 10^{-2} = 6{,}227 . 10^7$ K

*b*) $T = \frac{2}{3} . (1/588{,}995 . 10^{-9}) . 1{,}4388 . 10^{-2} = 1{,}629 . 10^4$ K

*c*) $T = \frac{2}{3} . (1375 . 1{,}4388) = 1319$ K

Teploty ideálního plynu jsou $6{,}227 . 10^7$ K, $1{,}629 . 10^4$ K, 1319 K.

## 20.2 Výpočet charakteristik přístrojů

**Příklad 20.6** Kontrola tabulek Pulfrichova refraktometru. Tabulky, které přiřazují odečteným úhlům příslušné indexy lomu, kontrolujeme nejjednodušeji pomocí standardů, tj. látek o známém indexu lomu.

*Data k výpočtu*: Pro čistou redestilovanou vodu 20,0 °C teplou byl odečten úhel 67° 25′ při vlnové délce spektrálních čar sodíku $D_1$, $D_2$. Nula stupnice odpovídá úhlu 13′. V tabulkách odpovídá úhlu 67° 10′ $n_D = 1{,}333\,32$, úhlu 67° 20′ $n_D = 1{,}332\,54$. Index lomu čisté vody $n_D^{20} = 1{,}332\,99$.

*Řešení*: Je-li $N$ index lomu hranolu refraktometru a $n$ index lomu měřené látky, platí pro vztah $\Delta N$ a $\Delta n$ rovnice

$$N\,\Delta N = n\,\Delta n$$

kde $\Delta n$ je rozdíl mezi změřeným indexem lomu a jeho správnou hodnotou.

Správná hodnota odečteného úhlu je 67° 25′ − 13′ = 67° 12′. Tomu odpovídá index lomu.

$$n_D = 1{,}333\,32 - 2\,.\,(1{,}333\,32 - 1{,}332\,54)/10 = 1{,}333\,16$$
$$\Delta n = 1{,}332\,99 - 1{,}333\,16 = -1{,}7\,.\,10^{-4}$$
$$N\,\Delta N = -1{,}332\,99\,.\,1{,}7\,.\,10^{-4} = -2{,}27\,.\,10^{-4}$$

Oprava hodnoty indexu lomu $n_D^{20}$, odečtené z tabulek, je

$$\Delta n = -2{,}27\,.\,10^{-4}/n_D^{20}$$

**Příklad 20.7** Vypočítejte úhlovou disperzi a teoretickou rozlišovací schopnost hranolu, kterým je vybaven spektograf Q 24 (Zeiss, NDR) pro 250 nm.

*Data k výpočtu*: Cornuho křemenný hranol vysoký 44 mm, se základnou 63 mm a lámavým úhlem $\varphi = 60°$. Index lomu krystalického křemene pro 250 nm $n = 1{,}6006$ a disperze křemene pro tuto vlnovou délku $\mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda = -6{,}327 \,.\, 10^{-4}\ \mathrm{nm}^{-1}$.

*Řešení*: Úhlová disperze je dána vzorcem

$$\mathrm{d}\delta/\mathrm{d}\lambda = 2 \sin(\varphi/2)/\sqrt{[1 - n^2 \sin^2(\varphi/2)]}\,(\mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda)$$

$$\varphi = 60°,\ \sin(\varphi/2) = \sin 30° = \tfrac{1}{2}$$

$$\mathrm{d}\delta/\mathrm{d}\lambda = 1/\sqrt{(1 - n^2/4)}\,(\mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda) = 2/\sqrt{(4 - n^2)}\,(\mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda)$$

$$\mathrm{d}\delta/\mathrm{d}\lambda = 2/\sqrt{(4 - 1{,}6006^2)}\,(-6{,}327 \,.\, 10^{-4}) = -1{,}055 \,.\, 10^{-3}\ \mathrm{rad\ nm}^{-1}$$

$$1\ \mathrm{rad} = 57{,}2958°$$

$-1{,}055 \,.\, 10^{-3}\ \mathrm{rad\ nm}^{-1} = -57{,}2958 \,.\, 3600 \,.\, 1{,}055 \,.\, 10^{-3}$ úhlových vteřin na 1 nm $= -3'\,38''\ \mathrm{nm}^{-1}$

Teoretická rozlišovací schopnost je

$$R = \lambda/\Delta\lambda = b(\mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda)$$

$$b(\mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda) = 63 \,.\, 10^6 \,.\, 6{,}327 \,.\, 10^{-4} = 4{,}0 \,.\, 10^4$$

Hranol má úhlovou disperzi $-1{,}055 \,.\, 10^{-3}\ \mathrm{rad\ nm}^{-1}$ (v úhlové míře $3'\,38''\ \mathrm{nm}^{-1}$) a rozlišovací schopnost 40 000.

**Příklad 20.8** Vypočítejte rozdíl vlnových délek dvou čar, které mohou být teoreticky právě ještě rozlišeny spektrografem Q 24 v okolí vlnové délky 250 nm. Disperzní prvek tohoto spektrografu – Cornuho hranol – má v okolí 250 nm teoretickou rozlišovací schopnost $4 \,.\, 10^4$.

*Řešení*: Mezí praktické rozlišovací schopnosti spektrografu je teoretická rozlišovací schopnost disperzního prvku.

$$\Delta\lambda = \lambda/R = 2{,}5 \,.\, 10^2/(4 \,.\, 10^4) = 6{,}2 \,.\, 10^{-3}\ \mathrm{nm}$$

V okolí vlnové délky 250 nm mohou být spektrografem Q 24 rozlišeny dvě čáry s nejmenším rozdílem vlnových délek $6 \,.\, 10^{-3}$ nm.

**Příklad 22.1** Vypočtěte transmitanci, absorptanci a absorbanci čirého roztoku látky, který zeslabil vstupující tok záření o 75 %.

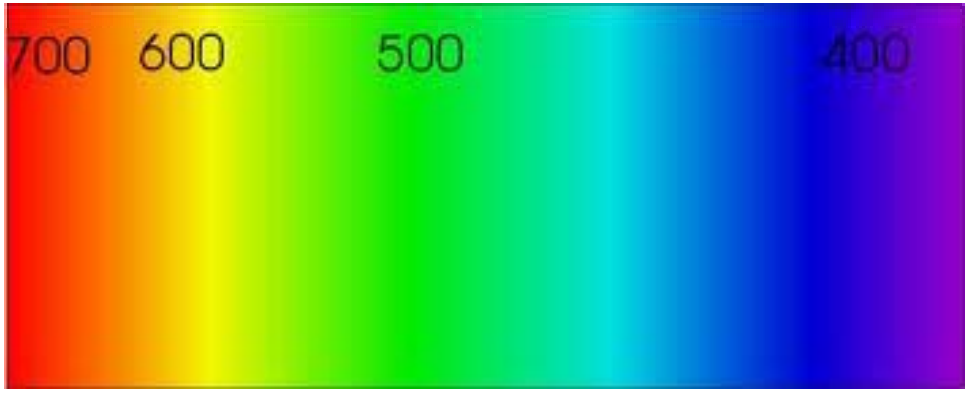
$[\tau = 0{,}25;\ \alpha = 0{,}75;\ A = 0{,}602]$

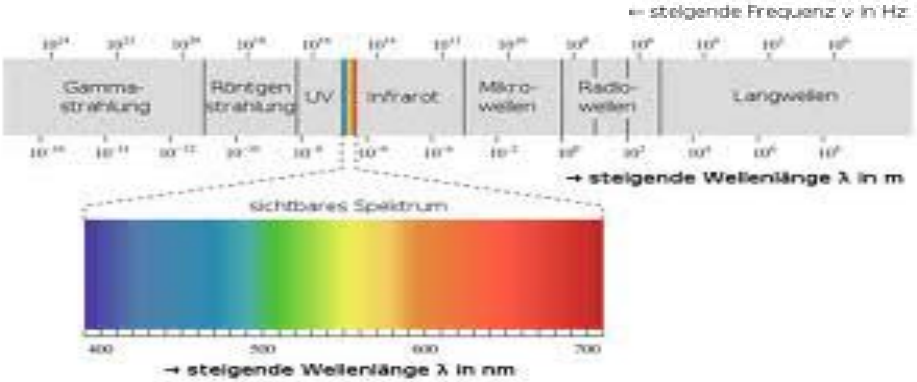
NADPIS: VÝPOČET TRANSMITANCE A ABSORBANCE

ZADÁNÍ: 22.1 Vypočtěte $T, A, \alpha$ roztoku, který zeslabil $\phi_0$ o 75 %.

ROZBOR: $T = \frac{\phi}{\phi_0}$ ; $A = -\log T = \log \frac{\phi_0}{\phi}$ ; $\alpha = 1 - T$

ŘEŠENÍ: $\phi_0 = 100\,\%$ ; $\phi = 25\,\%$ ; $T = 0{,}25$ ; $A = 0{,}602$ ; $\alpha = 0{,}75$.



**Příklad 22.2** Tok záření byl zeslaben vrstvou kapaliny $b = 1{,}000$ cm o 20,0 %. Vypočtěte $\tau$ a $A$, zvětší-li se vrstva na 2,000, 4,000 nebo 10,00 cm.

[Pro $b = 2, 4, 10$ cm jsou $\tau$ 0,640, 0,410, 0,107 a $A$ 0,194, 0,388, 0,969]

NADPIS: VÝPOČET T A A PRO RŮZNĚ DLOUHÉ KYVETY

ZADANÍ: 22.2 Vypočtěte T a A pro d = 2, 4, 10 cm, když pro d = 1 cm je $\phi_0 = 100\%$ a $\phi = 80\%$.

ROZBOR: $A = -\log T = \log \frac{\phi_0}{\phi} = \varepsilon \cdot c \cdot d$

ŘEŠENÍ:

| d [cm] | 1,0 | 2,0 | 4,0 | 10,0 |
|---|---|---|---|---|
| $T = \phi/\phi_0$ | 0,800 | 0,640 | 0,410 | 0,107 |
| $A = -\log T$ | 0,097 | 0,194 | 0,388 | 0,969 |

**Příklad 22.3** Roztok látky, jejíž $M_r = 150$ a $\varrho = 2\ \mathrm{mg\ l^{-1}}$, absorboval v kyvetě o tloušťce $b = 0{,}5$ cm 31,5 % vstupujícího toku monochromatického záření. Vypočtěte *a*) hodnoty $\varepsilon$ v $\mathrm{m^2\ mol^{-1}}$ a $\mathrm{l\ mol^{-1}\ cm^{-1}}$; *b*) hodnotu $a$ v $\mathrm{l\ g^{-1}\ cm^{-1}}$.

[*a*) $\varepsilon = 2{,}46 \,.\, 10^3\ \mathrm{m^2\ mol^{-1}} = 2{,}46 \,.\, 10^4\ \mathrm{l\ mol^{-1}\ cm^{-1}}$,
*b*) $a = 164\ \mathrm{l\ g^{-1}\ cm^{-1}}$]

NADPIS: VÝPOČET MOLÁRNÍHO $\varepsilon$ A SPECIFICKÉHO $a$ ABSORPČNÍHO KOEFICIENTU

ZADÁNÍ: $A = \varepsilon c d$ ; $A = a c' d$ ; $c[\mathrm{mol \cdot l^{-1}}]$, $c'[\mathrm{g \cdot l^{-1}}]$,

(22.3) $M = 150$, $c' = 2\ \mathrm{mg/l}$, $d = 0{,}5\ \mathrm{cm}$; $\phi = 68{,}5\%$; $\phi_0 = 100\%$; $\varepsilon = ?$ $a = ?$

ROZBOR: $A = \log \frac{\phi_0}{\phi} = \varepsilon c d$ ; $\varepsilon = \frac{A}{c d}$

ŘEŠENÍ: $c = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{150} = 1{,}33 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot l^{-1}}$

$c' = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{g \cdot l^{-1}}$

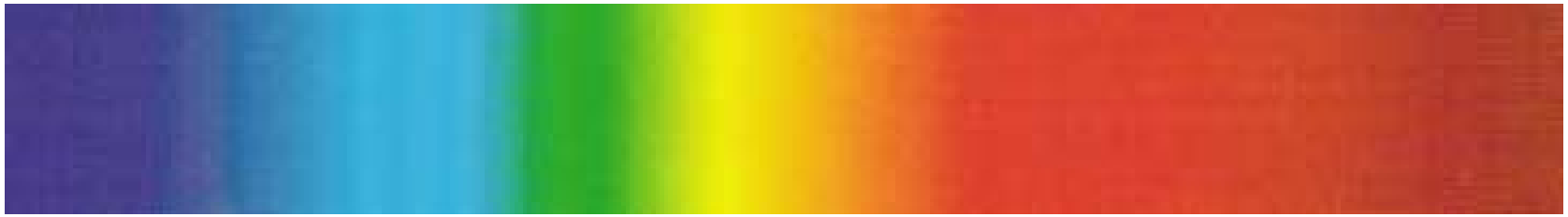
$A = \log \frac{100}{68{,}5} = 0{,}1643$

$\varepsilon = \frac{0{,}1643}{1{,}33 \times 10^{-5} \cdot 0{,}5} = 2{,}4647 \times 10^{4}\ \mathrm{mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}}$

$\varepsilon' = \frac{0{,}1643}{2{,}0 \times 10^{-3} \cdot 0{,}5} = 164{,}0\ \mathrm{g^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}}$

ODPOVĚĎ: Molární abs. koeficient je 246470 $\mathrm{mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}}$ a specifický abs. koeficient je 164,0 $\mathrm{g^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}}$.

**Příklad 22.4** Vodík obsahující páru absorbující látky byl uzavřen v plynové kyvetě tlusté 8 cm při tlaku 101,325 kPa; parciální tlak látky činil 1,333 kPa, teplota plynu 25 °C. Absorbance v maximu pásu látky, změřená proti čistému vodíku, byla $A = 0{,}520$. Vypočítejte hodnotu $\varepsilon_{max}$ v $m^2\ mol^{-1}$ při 25 °C za předpokladu ideálního chování páry látky. $[\varepsilon = 12{,}1\ m^2\ mol^{-1}]$

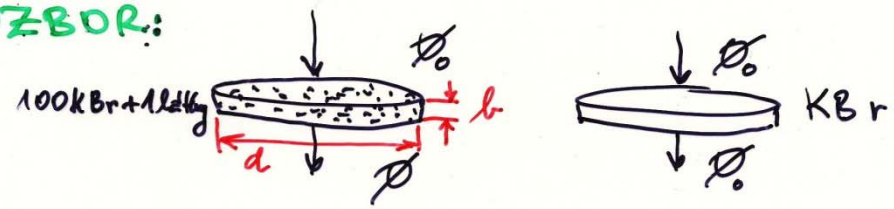


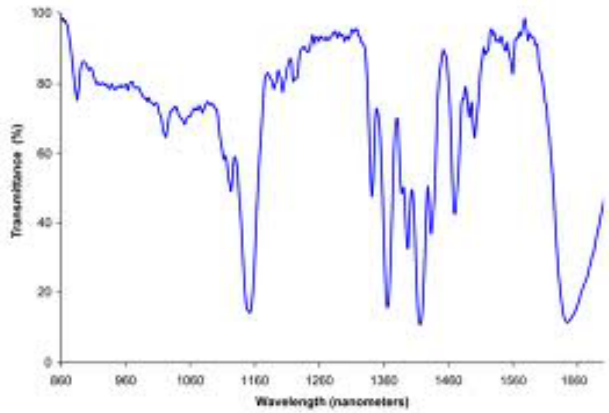
**Příklad 22.5** Vypočtěte hodnotu $\varepsilon$ v $m^2\ mol^{-1}$ v maximu pásu valenční vibrace látky o $M_r = 242{,}0$ z dále uvedených údajů o výsledcích měření její propustnosti tabletovou technikou infračervené spektrofotometrie. Ze směsi připravené smícháním 1,0000 g látky a 100,0 g KBr byla vylisována válcová tableta o průměru kruhové základny 35,0 mm a o tloušťce vrstvy $b = 1$ mm. Tableta měla hmotnost 2,0200 g. Propustnost této tablety, měřená při vlnočtu maxima pásu proti stejné tabletě z čistého KBr, byla $\tau = 0{,}420$. $[\varepsilon_{max} = 4{,}39\ m^2\ mol^{-1}]$

NADPIS: (22.5) Výpočet $\varepsilon$ v IČ spektrofotometrii

ZADANÍ: Vypočtěte $\varepsilon$ $[m^2 \cdot mol^{-1}]$, $M = 242{,}0$, tabletová technika: 1,0000 g látky + 100,0 g KBr, $2r = 35{,}0$ mm, $b = 1$ mm, hmotnost $w = 2{,}0200$ g; $T = 0.420$.

ROZBOR:




$d = 2r$

$$c = \frac{4w}{\pi d^2 \cdot b \cdot M}$$

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot l}$$

$$\varepsilon = \frac{A \cdot \pi \cdot d^2 \cdot M}{4w}$$

$T = 0.420$

tj. $A = 0.3768$

$l = b = 0.1$ cm

$d = 3.5$ cm

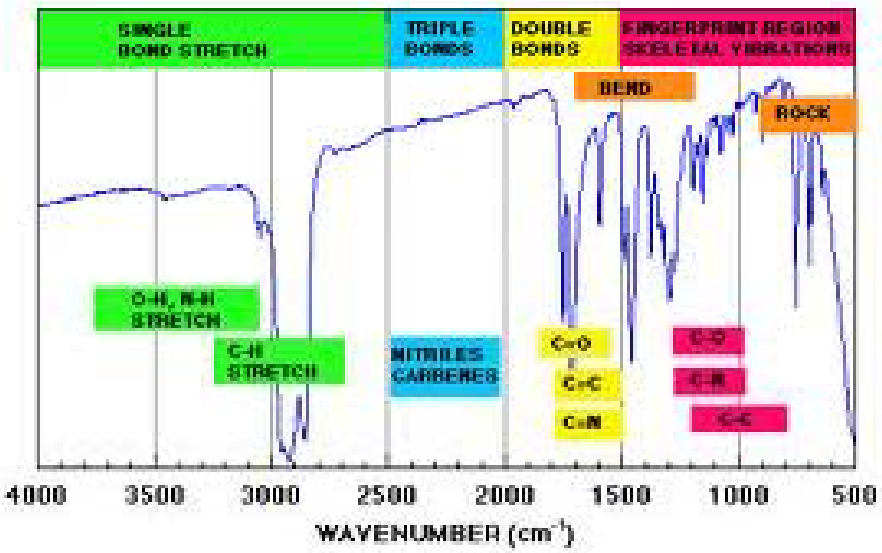
$w = 2.02$ g

$M = 242$

ŘEŠENÍ:

$$\varepsilon = \frac{0{,}3768 \cdot 3{,}14 \cdot 3{,}5^2 \cdot 242 \cdot 101}{4 \cdot 2020} = 43{,}9\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

ODPOVĚĎ: $\varepsilon$ je $4{,}39\ m^2 \cdot mol^{-1}$



**Příklad 22.26** Pro konstrukci kalibrační křivky fotometrického stanovení určité látky byly naměřeny tyto hodnoty:

| $\varrho$/mg l$^{-1}$ | 1,00 | 2,00 | 3,00 | 4,00 | 5,00 | 6,00 | 7,00 | 8,00 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_{\%}$ | 79,8 | 63,1 | 50,2 | 40,1 | 32,1 | 26,4 | 22,6 | 20,6 |

*a*) Rozhodněte, zda v celém měřeném rozsahu koncentrací je kalibrační křivka lineární. *b*) Zjistěte hodnoty konstant pro lineární část závislosti $\varrho = f(A)$ a maximální hodnotu $A$ v této oblasti. *c*) Jaká je minimální stanovitelná koncentrace, pokud nejmenší měřitelná absorbance je 0,01?

[*a*) Kalibrační křivka je lineární jen pro prvních pět koncentrací; *b*) $\varrho = -1{,}32 \,.\, 10^{-2} + 10{,}132\, A$ (do $A = 0{,}49$); *c*) 0,088 mg l$^{-1}$]

NADPIS: KALIBRAČNÍ PŘÍMKA VE FOTOMETRII

ZADÁNÍ: 22.26 KALIBRAČNÍ KŘIVKA:

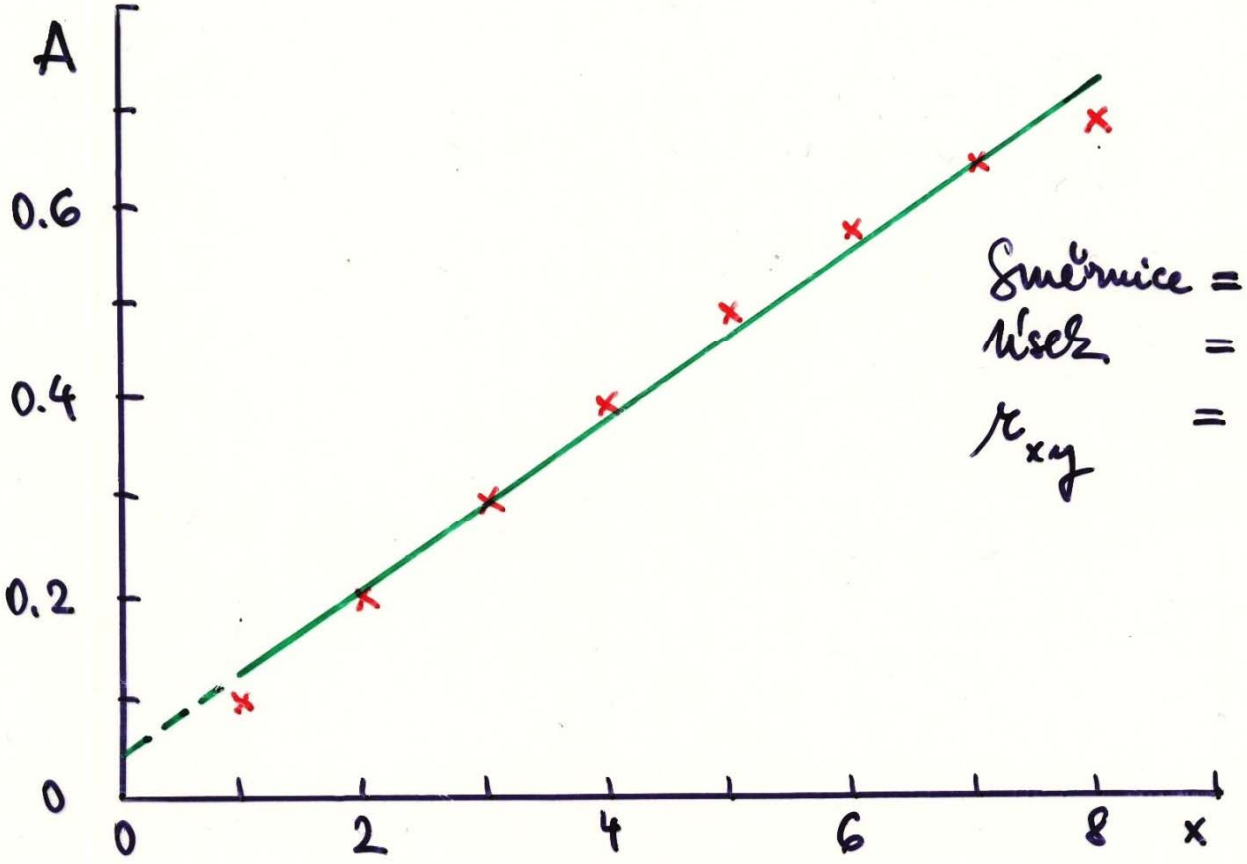
(1) Je kalibrační křivka v celém úseku lineární?

(2) Určete parametry kalibrační přímky v lineární oblasti.

(3) Jaká je minimální koncentrace pro minimální měřitelnou $A = 0.01$.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| c [mg · l$^{-1}$] | 1,00 | 2,00 | 3,00 | 4,00 | 5,00 | 6,00 | 7,00 | 8,00 |
| T' [%] | 79,8 | 63,1 | 50,2 | 40,1 | 32,1 | 26,4 | 22,6 | 20,6 |
| A = − log T | 0,098 | 0,200 | 0,300 | 0,397 | 0,493 | 0,578 | 0,646 | 0,686 |

ROZBOR: $A = \log 1/T = -\log T = -\log T'/100$, $T'$ [%]




Směrnice = $8{,}67 \times 10^{-2}$

Úsek = $3{,}47 \times 10^{-2}$

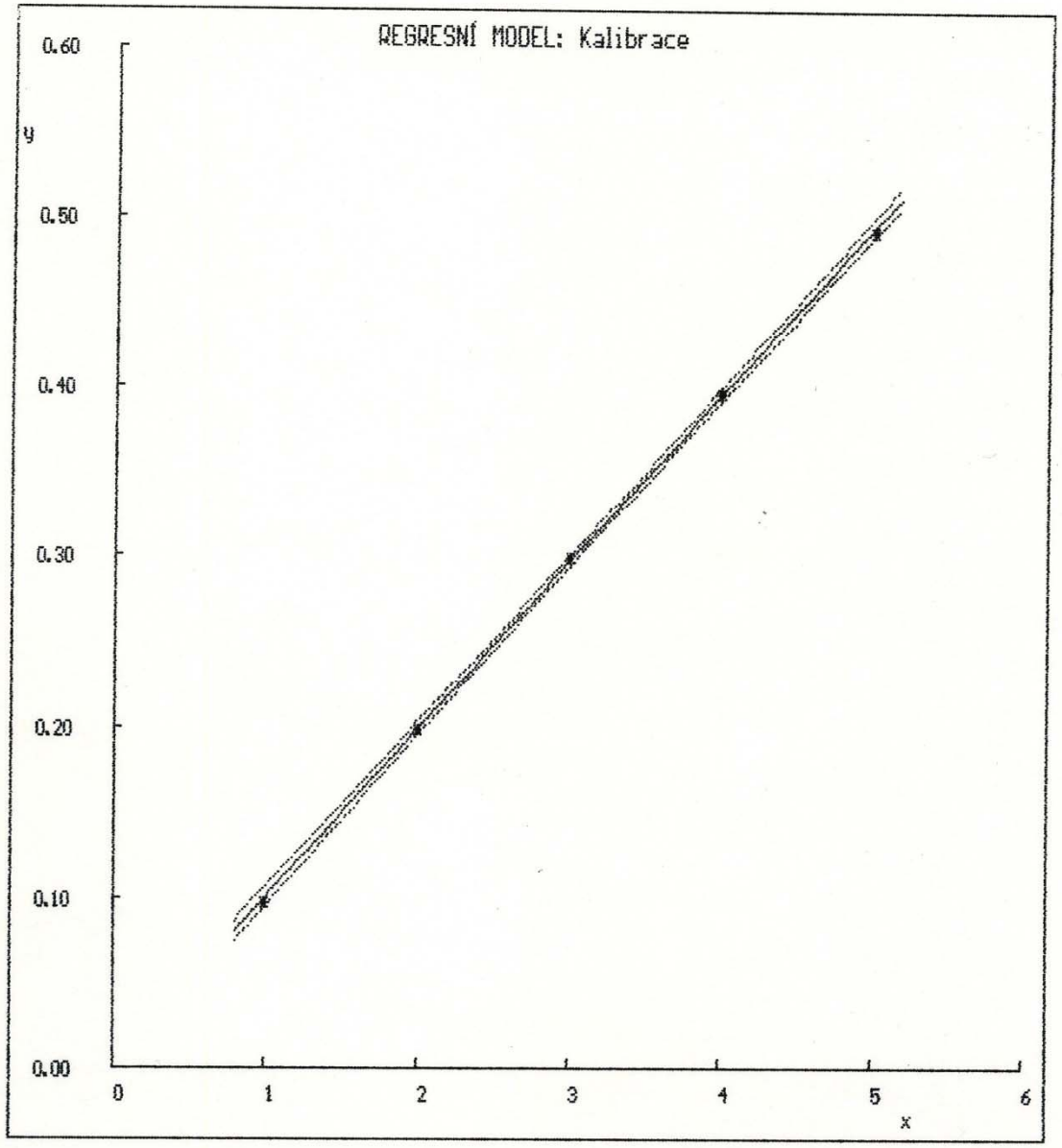
$r_{xy}$ = 0,9939

ŘEŠENÍ: pro A = 0,113 je x = 0,907 $mg \cdot l^{-1}$

pro A = 0,01 je x = 0,088 $mg \cdot l^{-1}$

ODPOVĚĎ: $A = 0{,}0347 + 0{,}0867 \cdot c$

$c = -0{,}400 + 11.53\,A$




(3) ODHADY PARAMETRŮ A TESTY VÝZNAMNOSTI:

| Parametr | Odhad | Směrodatná odchylka | Test H0: B[j] = 0 vs. HA: B[j] <> 0 t-kriterium | hypoteza H0 je | Hlad. výz. |
|---|---|---|---|---|---|
| ÚSEK B[ 0] | 1.5000E-03 | 2.4447E-03 | 6.1356E-01 | Akceptována | 0.583 |
| SMĚRNICE B[ 1] | 9.8700E-02 | 7.3711E-04 | 1.3390E+02 | Zamítnuta | 0.000 |

**Příklad 22.27** Pro vodné roztoky barviva o hmotnostních koncentracích $\varrho$ byly na fotometru zjištěny tyto hodnoty absorpčních koeficientů $a$:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\varrho/\mathrm{mg\ l^{-1}}$ | 5 | 10 | 15 | 20 |
| $a\,.\,10^3/\mathrm{l\ mg^{-1}\ cm^{-1}}$ | 49,2 | 46,1 | 42,7 | 38,4 |

Jaká je koncentrace barviva v roztoku vzorku, který v kyvetě o tloušťce $b = 1$ cm absorboval (měřeno proti vodě) 45,0 % vstupujícího toku záření?

*Řešení*: Ze zadaných dat ($a$ se mění s $\varrho$) je patrné, že kalibrační křivka tohoto systému nebude lineární. Úloha se proto musí řešit buď graficky, nebo početně aproximací. Pro kalibrační graf spočítáme pro uvedené koncentrace hodnoty absorbancí pro $b = 1$ cm a vyneseme je proti $\varrho$. Roztok vzorku má $A_x = -\log 0{,}55 = 0{,}260$. Z grafu k tomu odečteme $\varrho_x = 5{,}3\ \mathrm{mg\ l^{-1}}$. Při aproximativním výpočtu použijeme lineární interpolaci pro první dva údaje ($a$, $\varrho$) a z Beerova zákona vypočtené $A$:

$$\frac{a_{10} - a_5}{A_{10} - A_5} = \frac{a_x - a_5}{A_x - A_5} \tag{22.22}$$

Odtud po dosazení dostáváme $a_x = 49{,}0\,.\,10^{-3}\ \mathrm{l\ mg^{-1}\ cm^{-1}}$ a $\varrho_x = A_x/a_x = 5{,}306\ \mathrm{mg\ l^{-1}}$.

Koncentrace barviva je $5{,}31\ \mathrm{mg\ l^{-1}}$.

**Příklad 22.28** Benzen se obvykle určuje při $\lambda_{max} = 254$ nm. V roztoku cyklohexanu je $\log \varepsilon_{254} = 2{,}316\ 1\ mol^{-1}\ cm^{-1}$. Vypočtěte spodní a horní mez koncentrace benzenu pro jeho stanovení v kyvetě o tloušťce 2 cm, aby absorbance ležely v příznivé oblasti přesnosti, tj. 0,2 až 0,8. Koncentrace vyjádřete v $mg\ l^{-1}$.

[37,7 až 151 $mg\ l^{-1}$]

**22.28 Spodní a horní mez koncentrace**

**ZADÁNÍ:** $\lambda_{max} = 254\ nm$; $\log \varepsilon_{254} = 2{,}316\ l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$;

$d = 2\ cm$; $A \in \langle 0{,}2; 0{,}8 \rangle$; $c = ?\ [mg \cdot l^{-1}]$

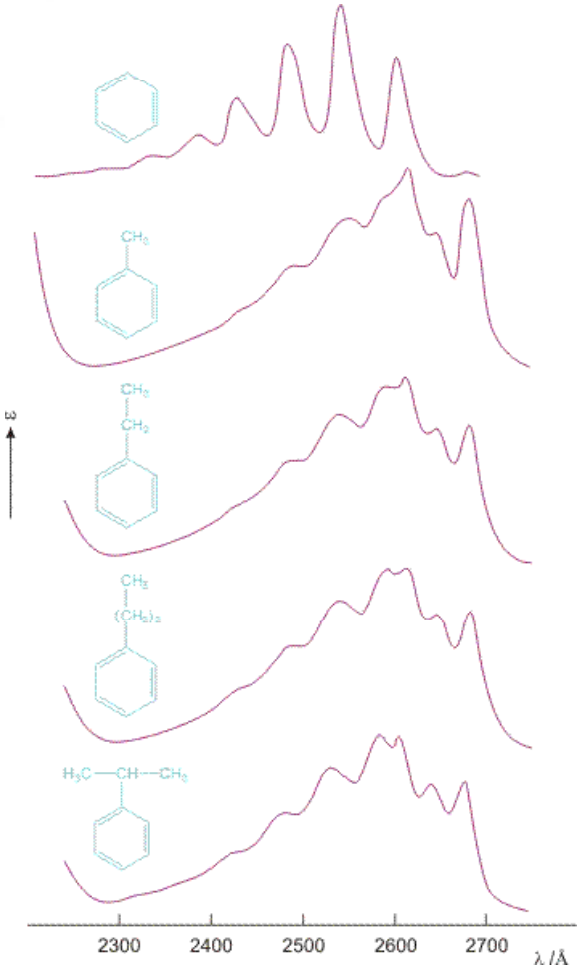
**ROZBOR:** $A = \varepsilon \cdot c \cdot d$; $c = A / \varepsilon \cdot d$

$M = 12{,}011 \cdot 6 + 1{,}00794 \cdot 6 = 78{,}11364$

$$c_{spodní} = \frac{0{,}2 \cdot 78{,}1164}{10^{2{,}316} \cdot 2} = 37{,}73\ mg/l$$

$$c_{horní} = \frac{0{,}8 \cdot 78{,}1164}{10^{2{,}316} \cdot 2} = 150{,}93\ mg/l$$

**ODPOVĚĎ:** Spodní mez je 37,73 mg/l a horní mez 150,93 mg/l.



**Příklad 22.29** Z dále uvedených dat analýzy odpadní vody vypočtěte, kolik miligramů fenolu je v litru vzorku: 250 ml vzorku bylo v destilační baňce okyseleno kyselinou sírovou. Uvolněný fenol byl destilací s vodní párou vypuzen a zachycen v předloze s 25 ml 0,050 M-KOH. Roztok byl po doplnění na 50 ml fotometrován při 287 nm ($\lambda_{max}$ fenolátového aniontu) v kyvetě ($b$ = 1 cm) proti slepému pokusu. Absorboval 36,6 % vstupujícího toku záření. Zcela stejným postupem bylo zpracováno 10 ml standardního roztoku fenolu o $c$(fenol) = 0,001 mol $l^{-1}$. Absorbance tohoto roztoku byla 0,520. [1,432 mg $l^{-1}$]

22.29 Obsah fenolu v odpadní vodě

ZADÁNÍ: 250 ml roztoku, 25 ml doplněno na 50 ml

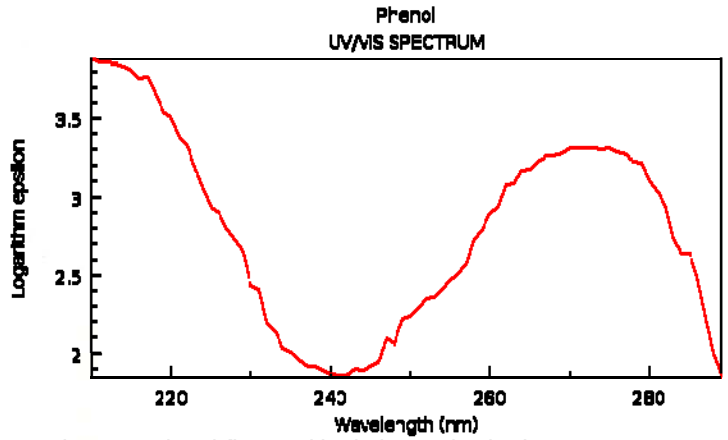
$d = 1$ cm; $1-T = 0{,}366$ (absorbovala); $T = 0{,}634$; $M_{fenol} = 94{,}11364$; $c_x = ?$; $c_S = 0{,}001$ mol/l; $A_S = 0{,}520$;

ROZBOR:

$$A_x = -\log T = -\log 0{,}634 = 0{,}1979$$

$A_x$ ..... 250 ml · $c_x$

$A_S$ ..... 10 ml · 0,001 mol/l



NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

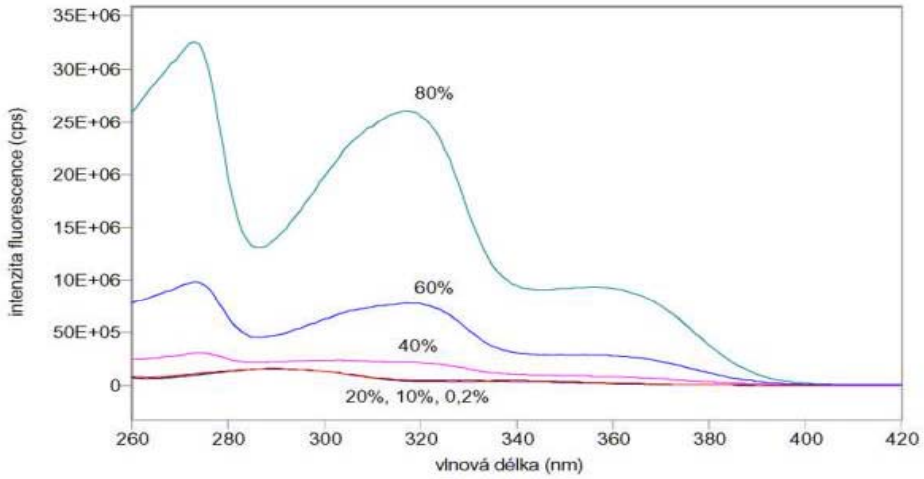
ŘEŠENÍ:

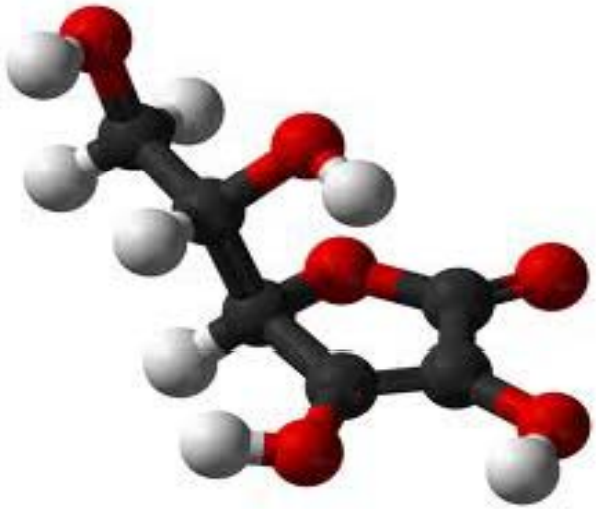
$$c_x = \frac{0{,}1979 \cdot 10 \cdot 0{,}001}{0{,}520 \cdot 250} \times 94{,}11364 = 1{,}432 \text{ mg/l}$$

ODPOVĚĎ:

V odpadní vodě je 1,432 mg/l fenolu.

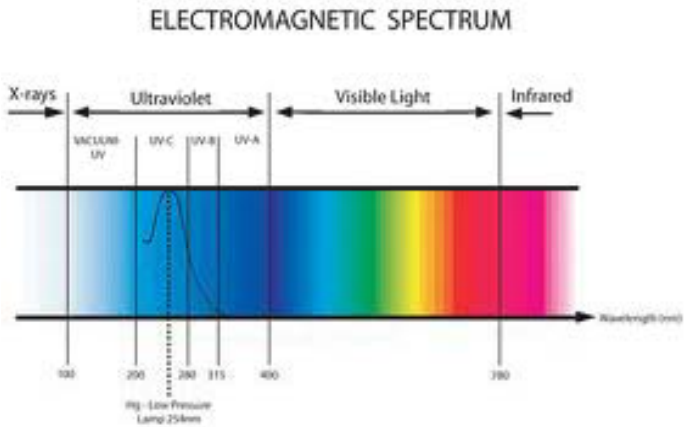
**Příklad 22.30** Askorbová kyselina (vitamín C), $M_r = 176{,}1$, má ve vodném roztoku při $\lambda_{max} = 265$ nm hodnotu $\varepsilon_{265} = 395\ \mathrm{l\ mol^{-1}\ cm^{-1}}$. Fotometrujeme-li její roztok při této vlnové délce, může být naměřená absorbance zatížena rušivou absorbancí příměsí ve vzorku přítomných. Proto se po změření celkové absorbance roztoku vzorku změří absorbance tohoto roztoku po oxidaci askorbové kyseliny na neabsorbující dehydroaskorbovou kyselinu. Absorbance roztoku po oxidaci odpovídá rušivým příměsím. Z dále uvedených dat vypočítejte, kolik gramů vitamínu C obsahoval 1 kg vzorku: 2,0000 g vzorku bylo rozpuštěno ve vodě na 25 ml základního roztoku. Do dvou odměrných baněk na 25 ml bylo odděleno po 10 ml tohoto roztoku. Roztok v baňce č. 1 byl doplněn čerstvě převařenou destilovanou vodou a fotometrován v kyvetě ($b = 1$ cm) při $\lambda = 265$ nm, $\tau_1 = 0{,}261$. K roztoku v baňce č. 2 bylo přidáno oxidační činidlo a po zreagování byl roztok doplněn také na 25 ml vodou. Transmitance v kyvetě ($b = 5$ cm) byla $\tau_2 = 0{,}782$. [7,83 g kg$^{-1}$]



# 22.30 Stanovení kyseliny askorbové

**ZADÁNÍ:** $M_{askorb} = 176{,}1$; při $\lambda_{max} = 265\,nm$ je $\varepsilon_{265} = 395\,l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$; 2,0 g vzorku v 25 ml; $\frac{10\,ml}{25\,ml}$, $d_{před} = 1\,cm$; $T_{před} = 0{,}261$; $d_{po} = 5\,cm$; $T_{po} = 0{,}782$;




**ROZBOR:** $A = -\log T = \varepsilon \cdot c \cdot d$

**ŘEŠENÍ:**

$$c = \frac{\frac{(-\log 0{,}261)}{1} - \frac{(-\log 0{,}782)}{5}}{395} \times \frac{1000}{2} \times 176{,}1 \times 25 \times \frac{25}{10} =$$

$$= 7{,}83\,g/1\,kg$$

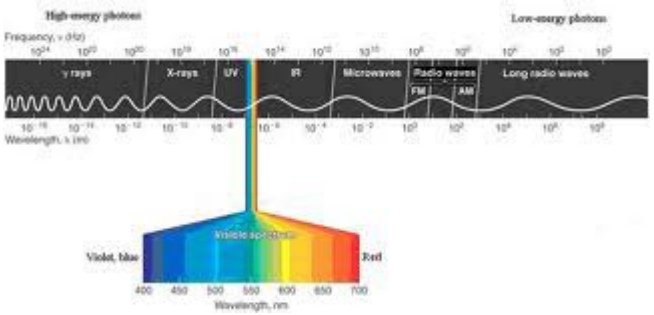
**ODPOVĚĎ:**

1 kg vzorku obsahoval 7,83 g kyseliny askorbové

**Příklad 22.31** Chrom ve slitině Ni–Cr byl stanoven takto: 0,2000 g slitiny bylo rozpuštěno, Cr(III) zoxidován v kyselém prostředí na $Cr_2O_7^{2-}$ a roztok o $c(H_2SO_4) = 1\ \text{mol l}^{-1}$ doplněn na 100 ml. Standardní roztok obsahoval ve 100 ml 200,0 mg $K_2Cr_2O_7$. Aby se eliminovala slabá rušivá absorpce síranu nikelnatého, obsahoval standardní i slepý roztok $NiSO_4$ v množství, jaké bylo předpokládáno v měřeném roztoku vzorku. Pro roztoky vzorku i standardu byly změřeny absorbance v kyvetě ($b = 1$ cm) při $\lambda = 370$ nm: $A_x = 0{,}140$, $A_s = 0{,}450$ (proti slepému roztoku). Vypočtěte obsah chromu (v %($m/m$)) ve slitině. Předpokládejte platnost Beerova zákona. $M_r(K_2Cr_2O_7) = 294{,}18$ [11,00 %($m/m$) Cr]

22.31 Obsah chromu ve slitině

ZADÁNÍ: 0,2 g .... $A_x = 0{,}140$;
0,2 g .... $A_s = 0{,}450$; $M(K_2Cr_2O_7) = 294{,}18$;
$M(Cr) = 51{,}9961$;




ROZBOR: $A = \varepsilon \cdot c \cdot d$

ŘEŠENÍ:

$$x = \frac{0{,}450 \cdot 0{,}2}{0{,}140} \cdot \frac{2 \cdot 51{,}9961}{294{,}18} \cdot \frac{1}{0{,}2} \cdot 100\% = 11{,}36\%$$

ODPOVĚĎ:

Obsah chromu ve slitině je 11,36%.

**Příklad 22.32** Molární absorpční koeficient komplexu dvojmocného železa $FeL_3^{2+}$ (L ≡ 1,10-fenanthrolin) při 508 nm je $\varepsilon_{508} = 1{,}01 \cdot 10^4\ \mathrm{l\,mol^{-1}\,cm^{-1}}$. Kalibrační závislost $A = f(c)$ je přímková a prochází počátkem. Vypočtěte, kolik miligramů Fe je v 1 kg biologického materiálu, bylo-li zpopelněno 5,00 g vzorku a Fe v popelu převedeno na komplex do 50 ml roztoku, který byl fotometrován. V kyvetě ($b = 2$ cm) byla zjištěna absorbance proti roztoku činidla $A = 0{,}138$.

[3,82 mg kg$^{-1}$]

22.32 Koncentrace Fe z kalibrační přímky

ZADÁNÍ: $\varepsilon_{508} = 10\,100\ \mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}}$; $M(Fe) = 55{,}847$, d:

$A = 0{,}138$; $A = f(c)$ je přímka; ? Fe je v 1 kg biolog. materiálu; 5 g do 50 ml,

ROZBOR: $c = \dfrac{A}{\varepsilon \cdot d}$

ŘEŠENÍ:

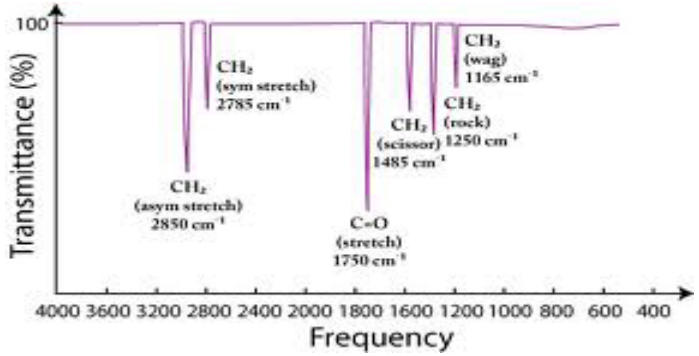
$$c = \frac{0{,}138 \cdot 50}{10\,100 \cdot 2 \cdot 1000} \cdot 55{,}847 \cdot \frac{1000\,g}{5\,g} = 76{,}3\ mg \cdot \frac{50}{1000}$$

$$= \underline{\underline{3{,}82\ mg/kg}}$$

## 22.33 Výpočet koncentrace methanu ve vzduchu

**ZADÁNÍ:** $\delta(CH_3) = 1370\ cm^{-1}$; $a_{max} = 10^4\ m^{-1}$ (pro $b$ [m], $c$ [$g \cdot m^{-3}$], $t$ °C, $p = 101{,}3\ kPa$).

Vypočtěte $c(CH_4)$ v ppm (V/V); $b = 1\ m$, $p = 1{,}013 \cdot 10^5\ Pa$, $T = 0{,}520$.




**ROZBOR:**

$$A = -\log T = \varepsilon \cdot c \cdot b$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{konst.}$$

**ŘEŠENÍ:**

$$c = \frac{-\log 0{,}520}{10^4 \cdot 1} = 2{,}84 \times 10^{-5}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 1 = V_2 \cdot 1{,}013 \cdot 10^6$$

$$V_2 = 0{,}1$$

**ODPOVĚĎ:**

Koncentrace methanu je 2,84 ppm (V/V).

NÁZEV: STANOVENÍ MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI SVĚTLO-ABSORBUJÍCÍ LÁTKY (22.39)

ZADÁNÍ: Pikranový anion vykazuje maximum u 380 nm s hodnotou $\varepsilon_{max} = 13400\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Roztok o 10,0 mg v 1 l absorbuje a vykazuje $T = 0.422$. Určete relativní molekulovou hmotnost.

ROZBOR: $c = \frac{w}{M}$; $d = 1\,cm$; $A = -\log T = \varepsilon \cdot c \cdot d = \varepsilon \cdot \frac{w}{M} d$

$$M = \frac{\varepsilon \cdot w \cdot 1}{-\log T}$$

ŘEŠENÍ: $$M = \frac{13400 \cdot 0{,}01 \cdot 1}{-\log 0{,}422} = 357{,}63$$

ODPOVĚĎ: Molekulová hmotnost neznámého pikranu je 357,63.