

a naměřených absorbancí jsou uvedeny v tabulce. Vypočítejte koncentraci železa v neznámém vzorku (pro řešení použijte metodu lineární regrese).

$V_{\text{vz}}(\text{ml})$	$V_{\text{s}}(\text{ml})$	A
5,0	0,0	0,372
5,0	1,0	0,450
5,0	2,0	0,525
5,0	3,0	0,603
5,0	4,0	0,672

Řešení: koeficienty lineární závislosti ($A = k \cdot \Delta c + q$): $k = 7,530 \cdot 10^3$; $q = 0,3738$ (Δc označuje nárůst koncentrace Fe^{2+} v jednotlivých baňkách, který je způsoben přidáním standardního roztoku); $c_x = 2,482 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Příklad 10.5

Z dále uvedených dat analýzy odpadní vody vypočítejte, kolik miligramů fenolu bylo obsaženo v jednom litru vzorku vody. 250 ml vzorku vody bylo v destilační baňce okyseleno a uvolněný fenol byl destilací s vodní párou vypuzen a absorbován v roztoku obsahujícím KOH. Vzniklý roztok fenolátu byl doplněn na objem 50 ml. Při vlnové délce 287 nm, která odpovídá maximu absorpce fenolátu, absorboval tento roztok v kyvetě o tloušťce 1,00 cm 36,6 % vstupujícího toku záření. Stejným postupem bylo zpracováno a změřeno 10 ml standardního roztoku fenolu o koncentraci $0,001 \text{ mol l}^{-1}$. Absorbance v tomto případě činila 0,520. $M(\text{fenol}) = 94,1 \text{ g mol}^{-1}$

Řešení: $1,432 \text{ mg l}^{-1}$

Příklad 10.6

Kyselina askorbová (vitamín C) má ve vodném roztoku při $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}$ hodnotu $\epsilon_{265} = 395 \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Naměřená absorbance při této vlnové délce může být zatížena rušivou absorbcí různých příměsí ve vzorku. Proto se po změření celkové absorbance roztoku vzorku změří také absorbance tohoto roztoku po oxidaci kyseliny askorbové na neabsorbující dehydroaskorbovou kyselinu. Absorbance roztoku po oxidaci je způsobena pouze rušivými nečistotami.

Z dále uvedených dat vypočítejte, kolik gramů kyseliny askorbové obsahuje 1 kg vzorku: 2,000 g vzorku bylo rozpuštěno ve vodě na objem 25,0 ml základního roztoku. Do dvou odměrných baněk o objemu 25 ml bylo odpipetováno vždy 10 ml základního roztoku. Roztok v baňce č. 1 byl doplněn čerstvě destilovanou vodou a fotometrován v kyvetě o tloušťce 1,00 cm, $\tau_1 = 0,261$. K roztoku v baňce č. 2 bylo přidáno oxidační činidlo a po zreagování byl roztok doplněn po rysku destilovanou vodou. Transmittance tohoto roztoku v kyvetě o tloušťce 5,00 cm byla $\tau_2 = 0,782$. $M(\text{kys. askorbová}) = 176,1 \text{ g mol}^{-1}$.

Řešení: $7,83 \text{ g kg}^{-1}$

Stanovení dvou a více složek ve směsi

Stanovení vychází z aditivnosti absorbancí. Pro výpočet koncentrací jednotlivých složek v tříložkovém systému řešíme tři nezávislé rovnice. Ty získáme tak, že provedeme měření absorbance směsi při třech vlnových délkách. Např. pro tři látky

(X,Y,Z) pak podle Lambertova-Beerova zákona a při platnosti aditivity absorbancí dostáváme soustavu tří lineárních rovnic:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \varepsilon_1(X) \cdot b \cdot c(X) + \varepsilon_1(Y) \cdot b \cdot c(Y) + \varepsilon_1(Z) \cdot b \cdot c(Z) \\
 A_2 &= \varepsilon_2(X) \cdot b \cdot c(X) + \varepsilon_2(Y) \cdot b \cdot c(Y) + \varepsilon_2(Z) \cdot b \cdot c(Z) \\
 A_3 &= \varepsilon_3(X) \cdot b \cdot c(X) + \varepsilon_3(Y) \cdot b \cdot c(Y) + \varepsilon_3(Z) \cdot b \cdot c(Z)
 \end{aligned}$$

Vedle experimentálních hodnot absorbancí A_1 , A_2 a A_3 naměřených pro zkoumaný vzorek při vlnových délkách λ_1 , λ_2 a λ_3 je třeba znát i devět (3 x 3) hodnot molárních absorpčních koeficientů odpovídajících jednotlivým složkám a jednotlivým vlnovým délkám. Ty se získají tak, že se připraví roztoky složek X, Y, Z o známé koncentraci a změří se absorbance každého z roztoků postupně při třech hodnotách vlnových délek λ_1 , λ_2 a λ_3 . Důležité je vybrat pro měření vhodné vlnové délky, tj. takové, kdy se spektra složek významně odlišují, kdy se tedy liší i jejich molární absorpční koeficienty. Pak jsou rovnice nezávislé a soustava lineárních rovnic je řešitelná.

Zvláštním případem vícesložkových směsí jsou směsi vznikající v důsledku protolytických, event. komplexotvorných rovnováh. Zvláštnost spočívá v tom, že koncentrace jednotlivých forem látky, tedy různě absorbujících složek směsi, jsou vzájemně závislé, protože jsou vázány disociační konstantou, event. konstantou stability.

Příklad 10.7

Molybden, titan a vanad lze stanovit fotometricky vedle sebe ve formě jejich peroxosolí měřením při 330, 410 a 460 nm. Pro standardní roztoky peroxosolí obsahující v 1 litru vždy 50,0 mg každého kovu, byly v kyvetě o tloušťce 1,00 cm nalezeny tyto absorbance proti slepému pokusu:

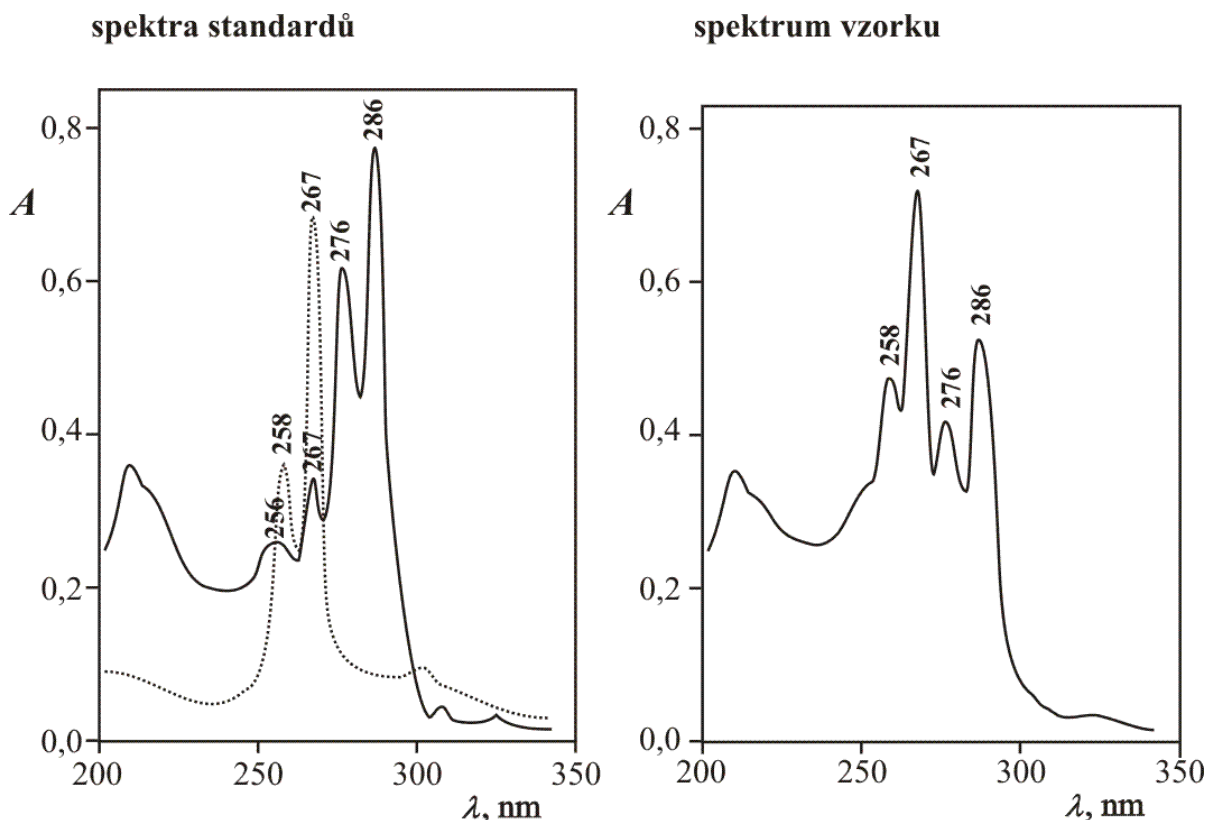
Kov	Absorbance při λ , nm		
	330	410	460
Mo	0,260	0,030	0,001
Ti	0,081	0,380	0,256
V	0,000	0,092	0,125

Měřený roztok vzorku směsi Mo + Ti + V byl připraven tak, že 25,0 ml analyzovaného roztoku bylo převedeno na peroxosoli a doplněno na 100 ml vodou. Roztok měl při uvedených vlnových délkách v kyvetě o tloušťce 1,00 cm tyto absorbance: $A_{330} = 0,124$, $A_{410} = 0,428$, $A_{460} = 0,358$. Vypočtěte, kolik miligramů každého kovu bylo v litru analyzovaného roztoku.

Řešení: 44,0 mg Mo, 165 mg Ti, 234 mg V

Příklad 10.8

Stanovení obsahu benzo[*a*]anthracenu a chrysenu ve směsi. Na obr. 10.1 vlevo jsou absorpční spektra standardních roztoků obsahujícího pouze benzo[*a*]anthracen (látka X) o koncentraci $\rho(X) = 2,1 \text{ mg l}^{-1}$ a pouze chrysen (látka Y) o koncentraci $\rho(Y) = 2,6 \text{ mg l}^{-1}$. Spektrum vzorku obsahujícího obě dvě látky je uvedeno na obr. 10.1 vpravo.



Obr. 10.1 Absorpční spektra standardních roztoků látek X a Y o koncentracích $\rho(X) = 2,1 \text{ mg l}^{-1}$ a $\rho(Y) = 2,6 \text{ mg l}^{-1}$ (vlevo) a absorpční spektrum vzorku obsahujícího směs látek X a Y

Hodnoty absorbancí odečtené pro jednotlivá maxima ze spekter standardů

$\lambda_{\text{max, nm}}$	$A(\text{látka X})$	$A(\text{látka Y})$
256	0,260	0,250
258	0,250	0,365
267	0,350	0,680
276	0,620	0,095
286	0,780	0,080

Hodnoty absorbancí odečtené ze spektra směsi pro jednotlivá maxima

$\lambda_{\text{max, nm}}$	A
258	0,465
267	0,710
276	0,412
286	0,520

Vypočítejte obsah obou látek v roztoku methanolu v mg l^{-1} . Použitá tloušťka kyvety byla při všech měřeních 1,00 cm.

Nápověda: pro všechny vlnové délky se vypočítají hodnoty absorpčních koeficientů a a jejich poměry $a(X)/a(Y)$ (X označuje benzo[*a*]anthracen, Y označuje chrysen). Největší a

nejmenší hodnota tohoto poměru odpovídá nejvhodnějším vlnovým délkám pro měření. Pro tyto dvě vlnové délky (267 a 286 nm) se ze spektra (nebo z tabulky) odečtou absorbance vzorku a vypočítají se hledané hmotnostní koncentrace.

Řešení: $\rho(X) = 1,24 \text{ mg l}^{-1}$; $\rho(Y) = 1,92 \text{ mg l}^{-1}$.

Stanovení disociační konstanty jednosytného protolytu

Disociační konstanta slabé jednosytné kyseliny je definována vztahem

$$K(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Stanovení je založeno na tom, že nedisociovaná (HA) a disociovaná (A^-) forma slabé kyseliny HA mají rozdílné absorpční vlastnosti a roztok slabé jednosytné kyseliny při hodnotách pH blízkých její hodnotě $pK(\text{HA})$ představuje její dvousložkovou směs. Molární absorpční koeficienty jednotlivých forem $\varepsilon(\text{A}^-)$ a $\varepsilon(\text{HA})$ zjistíme za takových podmínek, aby byla přítomna vždy jen jedna forma, tj. v silně kyselém nebo silně alkalickém prostředí.

měření při dvou vlnových délkách

Pro volbu vhodných vlnových délek měření platí stejná pravidla jako pro ostatní vícesložkové směsi. Pracujeme-li se dvěma vlnovými délkami λ_1 a λ_2 , řešíme soustavu dvou rovnic o dvou neznámých $[\text{HA}]$ a $[\text{A}^-]$. Molární absorpční koeficienty musíme určit vždy pro obě formy při obou vlnových délkách, tj. je třeba znát hodnoty $\varepsilon_1(\text{A}^-)$, $\varepsilon_2(\text{A}^-)$ a $\varepsilon_1(\text{HA})$, $\varepsilon_2(\text{HA})$. Pro vlastní určení disociační konstanty je nutno změřit hodnoty absorbance směsi při obou vlnových délkách A_1 , A_2 při vhodné hodnotě pH, která by měla být blízká stanovované hodnotě $pK(\text{HA})$. Za takových podmínek jsou v roztoku přítomny obě formy kyseliny ve srovnatelných koncentracích.

Řešená soustava rovnic vypadá následovně:

$$\begin{aligned} A_1 &= \varepsilon_1(\text{HA}) \cdot b \cdot [\text{HA}] + \varepsilon_1(\text{A}^-) \cdot b \cdot [\text{A}^-] \\ A_2 &= \varepsilon_2(\text{HA}) \cdot b \cdot [\text{HA}] + \varepsilon_2(\text{A}^-) \cdot b \cdot [\text{A}^-] \end{aligned}$$

Většinou se nespokojujeme se dvěma měřeními, která pro řešení dvou rovnic stačí, ale provádíme měření v co největším rozsahu pH a výsledky zpracováváme statistickými metodami.

měření při jedné vlnové délce

Pro zjištění disociační konstanty slabé jednosytné kyseliny či zásady není potřeba znát absolutní hodnoty koncentrace jednotlivých forem $[\text{HA}]$ a $[\text{A}^-]$.

Je-li známa celková koncentrace slabé kyseliny či zásady v roztoku $c(\text{HA})$, stačí pro stanovení disociační konstanty měření při jedné vhodně zvolené vlnové délce, kdy se absorpce obou

forem významně odlišuje. Hodnota pH při měření musí být opět blízká hledané hodnotě $pK(\text{HA})$ a hodnoty molárních absorpčních koeficientů $\varepsilon_\lambda(\text{HA})$, $\varepsilon_\lambda(\text{A}^-)$ pro danou vlnovou délku λ je třeba stanovit za podmínky, že přítomna vždy jen jedna forma, stejně jako v předchozím případě.

Řeší se soustava dvou rovnic

$$A = \varepsilon_\lambda(\text{HA}) \cdot b \cdot [\text{HA}] + \varepsilon_\lambda(\text{A}^-) \cdot b \cdot [\text{A}^-]$$

$$c(\text{HA}) = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

tedy rovnice pro Lambertův-Beerův zákon a látková bilance. Z těchto rovnic lze vyjádřit poměr $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$, který vystupuje v rovnici definice disociační konstanty $K(\text{HA})$ (viz příklad 10.10).

Příklad 10.9

Maximum absorpce kyselé formy methylčerveně je při 528 nm, alkalické formy při 400 nm. Okyselený roztok methylčerveně o koncentraci $1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ měl absorbance $A_{528} = 1,738$ a $A_{400} = 0,077$. Alkalický roztok methylčerveně o koncentraci $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ měl absorbanci $A_{400} = 0,753$, kdežto při 528 nm neabsorboval. Malé množství methylčerveně bylo rozpuštěno v tlumivém roztoku o $\text{pH} = 4,31$. Tento roztok jevil při 528 nm absorbanci 1,401 a při 400 nm absorbanci 0,166. Při všech měřeních byla použita kyveta o tloušťce 1,00 cm. Vypočítejte disociační konstantu methylčerveně.

Řešení: Dílčí hodnoty ε_λ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): $\varepsilon_{528}(\text{HA}) = 1424,6$; $\varepsilon_{528}(\text{A}^-) = 0$; $\varepsilon_{400}(\text{HA}) = 63,11$; $\varepsilon_{400}(\text{A}^-) = 690,8$. Disociační konstanta methylčerveně je $7,50 \cdot 10^{-6}$.

Příklad 10.10

Z následujících fotometrických hodnot při 292 nm vypočtete pK acetylacetonu (slabé kyseliny) ve vodném roztoku. Molární absorpční koeficient nedisociované formy je $950,0 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, molární absorpční koeficient aniontu je $23100 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Absorbance roztoku o látkové koncentraci $c = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ a $\text{pH} = 9,18$ byla $A = 0,450$. Aktivitní koeficienty považujte při výpočtu za jednotkové.

Řešení: 8,94

Stanovení konstanty stability komplexu

Celková konstanta stability β komplexu ML_n , kde M označuje centrální ion (popř. atom), L označuje ligandy a n jejich počet, je definována vztahem

$$\beta(\text{ML}_n) = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n}$$

celková
konstanta stability
komplexu
 $\beta(\text{ML}_n)$

přičemž znaménka nábojů všech částic byla vynechána. V případě, že při zvolené vlnové délce absorbuje pouze jediná částice (jedna z výchozích látek nebo komplex), lze její rov-

novážnou koncentraci při znalosti jejího ε_λ vypočítat ze změřené hodnoty absorbance pomocí Lambertova-Beerova zákona.

Jestliže obě částice, M i L, tvoří v roztoku pouze jediný druh komplexu, platí pro jejich rovnovážné koncentrace látková bilance:

$$c(\text{M}) = [\text{M}] + [\text{ML}_n]$$

$$c(\text{L}) = [\text{L}] + n[\text{ML}_n]$$

Odtud už je možno dosadit do vztahu pro konstantu stability.

Příklad 10.11

Částice M tvoří s ligandem L jediný komplex ML. Při zvolené vlnové délce absorbují pouze částice ML. Bylo zjištěno, že při této vlnové délce má roztok o výchozích koncentracích $c(\text{M}) = 1,00 \text{ mol l}^{-1}$ a $c(\text{L}) = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ stejnou absorbanci jako roztok s výchozími koncentracemi $c(\text{M}) = c(\text{L}) = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Jaká musí být hodnota β ?

Řešení: 3,12

11. Interpretace $^1\text{H-NMR}$ spekter

Základní pojmy

Protonová NMR spektra mají zásadní význam pro strukturní analýzu organických látek. Pro jednoduché látky jsou postačujícím zdrojem informací. U složitějších látek se měří spektra NMR i pro další jádra (hlavně ^{13}C) a dále tzv. vícedimenzionální NMR spektra. V těchto skriptech se omezíme pouze na řešení struktury jednoduchých látek, u kterých bude znám sumární vzorec.

NMR spektrum

Veličinou vynášenou na vodorovnou osu spektra NMR je tzv. chemický posun (δ) vyjádřený v ppm, na svislé ose je odezva detektoru.

základní parametry spektra

Existují jednoduchá pravidla, která dávají do souvislosti strukturu látky se vzhledem spektra. Základními informacemi, které analyzujeme, jsou **počet signálů a jejich relativní integrální intenzita, chemický posun signálu a multiplicita signálu.**

počet signálů

$^1\text{H-NMR}$ spektra obsahují obvykle několik navzájem odlišitelných signálů odpovídajících skupinám tzv. neekvivalentních vodíků neboli skupinám různě prostorově uspořádaných atomů vodíku v molekule. Relativní integrální intenzity těchto signálů odrážejí zastoupení jednotlivých druhů vodíků v rámci

relativní integrální intenzita