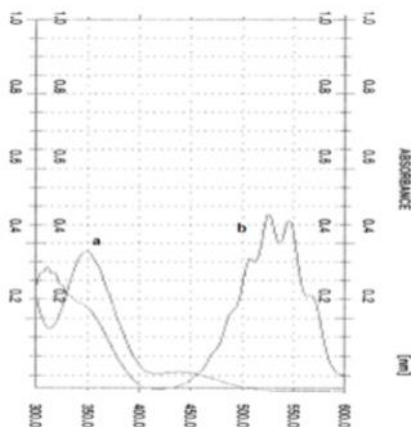


Procedeu de calcul pentru dozarea spectrofotometrică a componentelor dintr-un amestec cu două componente

Componentele unui amestec pot fi determinate cantitativ spectrofotometric, chiar dacă spectrele lor de absorbție în UV se suprapun într-o proporție mai mică sau mai mare. Procedeu de determinare se bazează pe legea aditivității absorbanțelor (absorbanța unui amestec la o anumită lungime de undă este suma absorbanțelor speciilor din compoziția amestecului). Pentru un amestec cu mai multe componente se selectează, de obicei, un număr de lungimi de undă cel puțin egal cu numărul de componente, se măsoară absorbantele și se construiesc, după caz, sisteme de două ecuații cu două necunoscute sau matrice cu număr de coloane egal cu numărul de lungimi de undă de lucru și număr de rânduri egal cu numărul de componente din amestec. Concentrațiile componentelor în amestec se determină prin rezolvarea sistemelor de ecuații sau a matricelor.

În cazul unui amestec de permanganat de potasiu și dicromat de potasiu, cele două componente au spectre de absorbție în ultraviolet și vizibil cu maxime de absorbție distincte: KMnO_4 prezintă o bandă de absorbție în vizibil la 525 nm cu alură particulară, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ absoarbe radiație de la limita domeniului vizibil al radiației electromagnetice, cu lungimea de undă de 350 nm.



Spectrele de absorbție ale a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($4,448 \cdot 10^{-4}$ g/mL în H_2SO_4 0,25 M)
și b) KMnO_4 ($3,168 \cdot 10^{-4}$ g/mL în H_2SO_4 0,25 M)

Cele două specii chimice se pot doza în amestecuri reciproce prin măsurarea absorbanțelor la două lungimi de undă: 350 nm și 525 nm.

Determinarea presupune cunoașterea absorbivităților molare ale celor două specii chimice la 350 nm și 525 nm care se determină prin metoda etalonării externe (printr-un procedeu asemănător cu cel prezentat anterior).

Se înregistrează, față de martor, spectrele de absorbție ale soluțiilor pe domeniul de lungimi de undă 330-600 nm și se măsoară absorbanțele la 350 și la 525 nm.

Se măsoară absorbanta soluției de probă la cele două lungimi de undă de lucru și se calculează, pe baza legii aditivității absorbanțelor, concentrația inițială a probei de analizat în cele două componente.

$$A_{p(350nm)} = \epsilon_{K_2Cr_2O_7(350nm)} \cdot C_{K_2Cr_2O_7} \cdot l + \epsilon_{KMnO_4(350nm)} \cdot C_{KMnO_4} \cdot l$$

$$A_{p(525nm)} = \epsilon_{K_2Cr_2O_7(525nm)} \cdot C_{K_2Cr_2O_7} \cdot l + \epsilon_{KMnO_4(525nm)} \cdot C_{KMnO_4} \cdot l$$

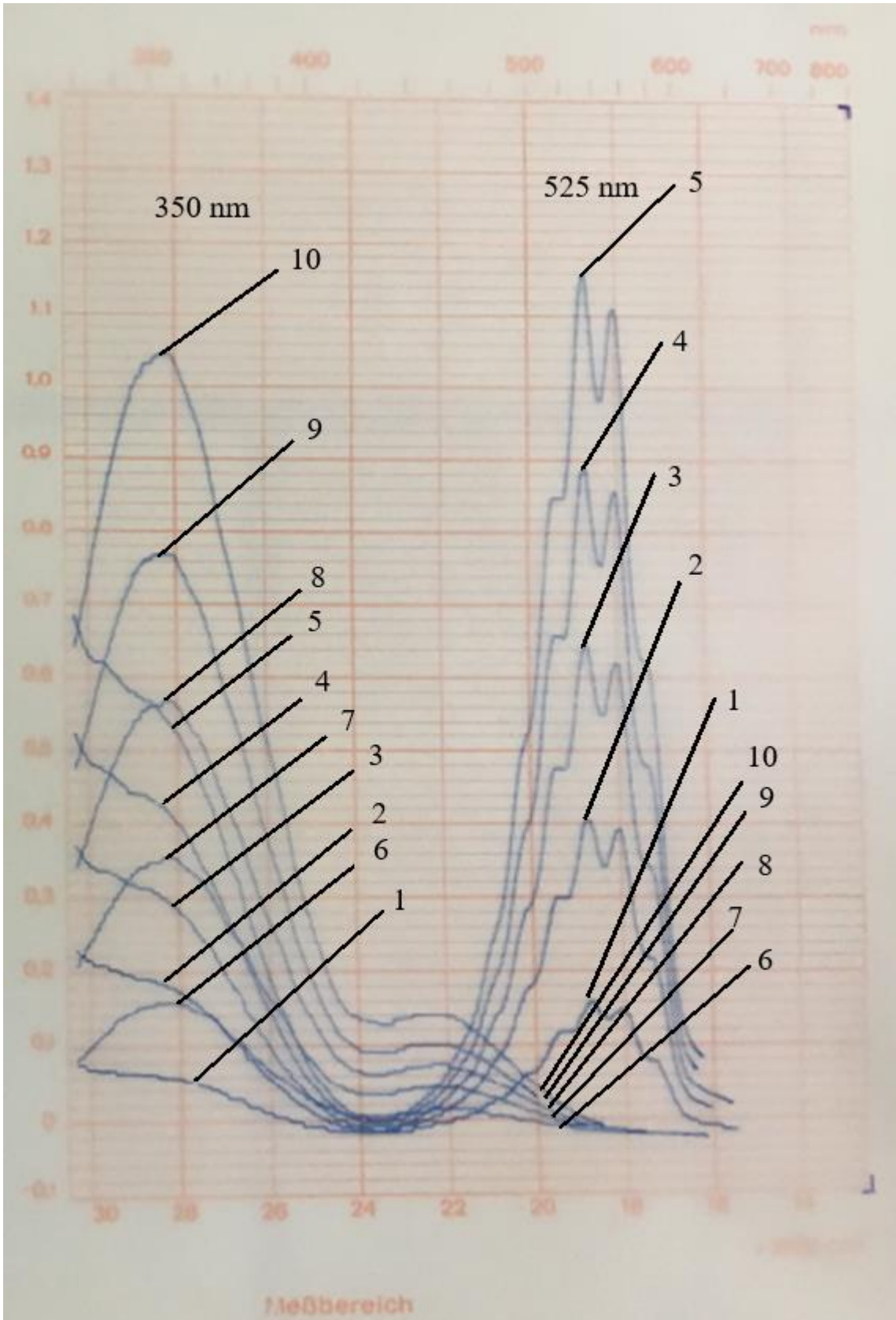
S-au preparat două soluții etalon:

- $KMnO_4$: 0,0791 g $KMnO_4$ s-au cântărit într-un balon cotat de 250 mL, s-au dizolvat în H_2SO_4 0,25 M și s-a completat la volum cu H_2SO_4 0,25 M ($M_{r_{KMnO_4}} = 158,03$)
- $K_2Cr_2O_7$: 0,1103 g $K_2Cr_2O_7$ s-au cântărit într-un balon cotat de 250 mL, s-au dizolvat în H_2SO_4 0,25 M și s-a completat la volum cu H_2SO_4 0,25 M ($M_{r_{K_2Cr_2O_7}} = 294,2$).

Folosind soluția etalon de $KMnO_4$ s-a preparat o serie de 5 soluții standard (diluții) de $KMnO_4$ (epubetele I, II, III IV și V din tabelul de mai jos), iar din soluția etalon de $K_2Cr_2O_7$ s-a preparat o serie de 5 soluții standard (diluții) de $K_2Cr_2O_7$ (epubetele VI, VII,VIII, IX și X din tabelul de mai jos), folosind ca solvent pentru diluare H_2SO_4 0,25 M conform tabelului următor:

Reactivi	M	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$KMnO_4$ (mL)	-	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	-	-	-	-	-
$K_2Cr_2O_7$ (mL)	-	-	-	-	-	-	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
H_2SO_4 (mL)	10,0	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5

Pentru fiecare soluție se înregistrează spectrul de absorbție față de martor și se măsoară absorbanta la 350 și 525 nm.



Absorbanțele măsurate sunt:

KMnO ₄			K ₂ Cr ₂ O ₇		
Diluția	A (350 nm)	A (525 nm)	Diluția	A (350 nm)	A (525 nm)
1	0,10	0,22	6	0,19	0,01
2	0,21	0,43	7	0,38	0,02
3	0,30	0,67	8	0,58	0,03
4	0,41	0,90	9	0,79	0,04
5	0,52	1,10	10	1,01	0,05

Soluția probei de analizat s-a diluat astfel: s-au măsurat 1,5 mL soluție probă de analizat la care s-au adăugat 8,5 mL soluție H₂SO₄ 0,25 M. Pentru soluția astfel preparată (soluția diluată a probei de analizat) s-a înregistrat spectrul de absorbție pe domeniul de lungimi de undă 330-600 nm și s-au măsurat absorbanțele la 350 și la 525 nm. Valorile obținute sunt:

$$A_{p350\text{nm}} = 0,83$$

$$A_{p525\text{nm}} = 0,68$$

Procedeu de calcul și construirea foii de calcul

1. Calculul concentrației soluției etalon $KMnO_4$ (M)

<p>250 mL soluție etalon 0,0791 g $KMnO_4$ 1 mL soluție etalon T g $KMnO_4$</p> <hr/> $T = \frac{0,0791g}{250 mL} = 0,0003164 g KMnO_4$	
<p>1 mL soluție etalon 0,0003164 g $KMnO_4$ 1000 mL x g $KMnO_4$</p> <hr/> $x = 1000 mL \cdot 0,0003164 g = 0,3164 g KMnO_4$ <p>158,03 g $KMnO_4$ 1 mol $KMnO_4$ 0,3164 g $KMnO_4$ y moli $KMnO_4$</p> <hr/> $y = \frac{0,3164 g}{158,03 g} = 2,002 \cdot 10^{-3} moli = M$	

2. Calculul concentrațiilor (M) soluțiilor etalon care alcătuiesc seria de diluții

Pentru diluția 1

1000 mL soluție etalon $2,002 \cdot 10^{-3}$ moli KMnO_4

0,5 mL soluție etalon z_I moli KMnO_4

$$z_I = \frac{0,5 \cdot 2,002 \cdot 10^{-3}}{1000} = 1,001 \cdot 10^{-6} \text{ moli } \text{KMnO}_4$$

10,0 mL diluție 1 $1,001 \cdot 10^{-6}$ moli KMnO_4

1000 mL diluție 1 M_I

$$M_I = \frac{1000 \cdot 1,001 \cdot 10^{-6}}{10} = 1,001 \cdot 10^{-4} \text{ moli } \text{KMnO}_4/\text{mL}$$

.....

Excel interface showing the calculation of concentration (M) for a series of dilutions. The formula bar displays the formula $=+(H7*F7)/10$, which is used to calculate the concentration in cell J7.

Mr	158.031	KMnO_4	T	M	KMnO_4	V	M	
	g	mL	g/mL	moli/L	mL	mL	moli/L	
		0.0791	250	0.000316	0.002002	0.5	10	0.0001
		0.0791	250	0.000316	0.002002	1	10	0.0002
		0.0791	250	0.000316	0.002002	1.5	10	0.0003
		0.0791	250	0.000316	0.002002	2	10	0.0004
		0.0791	250	0.000316	0.002002	2.5	10	0.000501

.....

4. Calculul absorbivității molare la 350 nm și la 525 nm

La 350 nm

$$A = \varepsilon \cdot M \cdot l \quad \rightarrow \quad \varepsilon = \frac{A}{M \cdot l}$$

Mr	158.031	KMnO ₄	T	M	KMnO ₄	V	M	A	ε
		g	mL	g/mL	moli/L	mL	moli/L	350 nm	350 nm
		0.0791	250	0.000316	0.002002	0.5	10	0.0001	998.9254
		0.0791	250	0.000316	0.002002	1	10	0.0002	1048.872
		0.0791	250	0.000316	0.002002	1.5	10	0.0003	998.9254
		0.0791	250	0.000316	0.002002	2	10	0.0004	1023.899
		0.0791	250	0.000316	0.002002	2.5	10	0.000501	1038.882

Se calculează media aritmetică a valorilor celor mai apropiate

Mr	158.031	KMnO ₄	T	M	KMnO ₄	V	M	A	ε
		g	mL	g/mL	moli/L	mL	moli/L	350 nm	525
		0.0791	250	0.000316	0.002002	0.5	10	0.0001	998.9254
		0.0791	250	0.000316	0.002002	1	10	0.0002	1048.872
		0.0791	250	0.000316	0.002002	1.5	10	0.0003	998.9254
		0.0791	250	0.000316	0.002002	2	10	0.0004	1023.899
		0.0791	250	0.000316	0.002002	2.5	10	0.000501	1038.882
									1021.901

$l = 1 \text{ cm}$

La 525 nm

$$A = \varepsilon \cdot M \cdot l \quad \rightarrow \quad \varepsilon = \frac{A}{M \cdot l}$$

Mr	158.031	KMnO ₄	T	M	KMnO ₄	V	M	A	ε	A	ε	
	g	mL	g/mL	moli/L	mL	mL	moli/L	350 nm	350 nm	525 nm	525 nm	
		0.0791	250	0.000316	0.002002	0.5	10	0.0001	0.1	998.9254	0.22	2197.636
		0.0791	250	0.000316	0.002002	1	10	0.0002	0.21	1048.872	0.43	2147.69

Se calculează media aritmetică a valorilor celor mai apropiate

Mr	158.031	KMnO ₄	T	M	KMnO ₄	V	M	A	ε	A	ε	
	g	mL	g/mL	moli/L	mL	mL	moli/L	350 nm	350 nm	525 nm	525 nm	
		0.0791	250	0.000316	0.002002	0.5	10	0.0001	0.1	998.9254	0.22	2197.636
		0.0791	250	0.000316	0.002002	1	10	0.0002	0.21	1048.872	0.43	2147.69
		0.0791	250	0.000316	0.002002	1.5	10	0.0003	0.3	998.9254	0.67	2230.933
		0.0791	250	0.000316	0.002002	2	10	0.0004	0.41	1023.899	0.9	2247.582
		0.0791	250	0.000316	0.002002	2.5	10	0.000501	0.52	1038.882	1.1	2197.636
										1021.901		2204.295

Pentru $K_2Cr_2O_7$ se face un calcul similar.

5. Calculul concentrației probei de analizat

Conform legii aditivității absorbanțelor, pentru absorbanța probei de analizat la 350 și la 525 nm se pot scrie relațiile:

$$A_{p(350\text{ nm})} = A_{KMnO_4(350\text{ nm})} + A_{K_2Cr_2O_7(350\text{ nm})}$$

$$A_{p(350\text{ nm})} = \varepsilon_{KMnO_4(350\text{ nm})} \cdot c_{KMnO_4} \cdot l + \varepsilon_{K_2Cr_2O_7(350\text{ nm})} \cdot c_{K_2Cr_2O_7} \cdot l$$

$$A_{p(525\text{ nm})} = A_{KMnO_4(525\text{ nm})} + A_{K_2Cr_2O_7(525\text{ nm})}$$

$$A_{p(525\text{ nm})} = \varepsilon_{KMnO_4(525\text{ nm})} \cdot c_{KMnO_4} \cdot l + \varepsilon_{K_2Cr_2O_7(525\text{ nm})} \cdot c_{K_2Cr_2O_7} \cdot l$$

Pentru proba de analizat se poate scrie sistemul de două ecuații cu două necunoscute:

$$\begin{cases} 0,83 = 1021,9 \cdot c_{KMnO_4} + 2594,8 \cdot c_{K_2Cr_2O_7} \\ 0,68 = 2204,3 \cdot c_{KMnO_4} + 133,4 \cdot c_{K_2Cr_2O_7} \end{cases}$$

Sistemul se poate rezolva prin *metoda substituției* sau prin *metoda reducerii*.

De exemplu, în *metoda substituției*, din prima ecuație

$$x = \frac{0,83 - 2594,8y}{1021,9}$$

și se înlociește în a doua ecuație, care devine:

$$0,68 = 2204,3 \cdot \frac{0,83 - 2594,8y}{1021,9} + 133,4y$$

După rezolvarea ecuației în y, soluțiile sistemului sunt:

$$c_{KMnO_4} = 2,962 \cdot 10^{-4} M$$

$$c_{K_2Cr_2O_7} = 2,032 \cdot 10^{-4} M$$

Soluția probei de analizat a fost preparată din 1,5 mL probă și 8,5 mL H₂SO₄ 0,25M.

1000 mL soluție diluată de probă 2,962 · 10⁻⁴ moli KMnO₄

10 mL soluție diluată de probă x

$$x = \frac{10 \cdot 2,962 \cdot 10^{-4}}{1000} = 2,962 \cdot 10^{-6} \text{ moli KMnO}_4$$

2,962 · 10⁻⁶ moli KMnO₄ 1,5 mL probă

M_{KMnO₄} 10 mL probă

$$M_{KMnO_4} = \frac{10 \cdot 2,9624 \cdot 10^{-6}}{1,5} = \mathbf{1,97 \cdot 10^{-5} M}$$

Și, respectiv,

1000 mL soluție diluată de probă 2,032 · 10⁻⁴ moli K₂Cr₂O₇

10 mL soluție diluată de probă y moli K₂Cr₂O₇

$$y = \frac{10 \cdot 2,032 \cdot 10^{-4}}{1000} = 2,032 \cdot 10^{-6} \text{ moli K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

2,032 · 10⁻⁶ moli K₂Cr₂O₇ 1,5 mL probă

M_{K₂Cr₂O₇} 10 mL probă

$$M_{KMnO_4} = \frac{10 \cdot 2,032 \cdot 10^{-6}}{1,5} = \mathbf{1,355 \cdot 10^{-5} M}$$