

UV-VIS spektrofotometrijska analiza višekomponentne smjese

Krešić, Karla

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:075437>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Karla Krešić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Karla Krešić

UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJSKA ANALIZA
VIŠEKOMPONENTNE SMJESE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sandra Babić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Sandra Babić

prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

dr. sc. Lidija Furač

prof. dr. sc. Irena Škorić

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Sandri Babić na predloženoj temi, pomoći i strpljivosti tijekom izrade završnog rada. Zahvaljujem se tehničarima Zavoda za analitičku kemiju na ljubaznosti, susretljivosti i pruženoj pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada. Također, zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja.

SAŽETAK

Spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom području jedna je od analitičkih tehnika koja ima široku primjenu u analitičkim laboratorijima za određivanje koncentracije analita u otopini uzorka. Metoda je jednostavna, jeftina, brza i ne zahtijeva dugotrajnu obuku analitičara. U ovom radu ispitana je mogućnost primjene UV-VIS spektrofotometrije za određivanje koncentracije metalnih iona (mangana, nikla, bakra i kobalta) u višekomponentnim smjesama. Pripremljene su pojedinačne otopine različitih koncentracija metalnih iona, kako i njihove smjese. Dobiveni rezultati mjerenja uspoređeni su s teorijskim koncentracijama pojedinih metalnih iona u višekomponentnim smjesama i izračunata je pogreška određivanja.

Ključne riječi: *UV/VIS spektrofotometrija, Beer-Lambertov zakon, višekomponentna smjesa*

SUMMARY

Ultraviolet-visible spectrophotometry is widely used in analytical laboratories to determine the concentration of analytes in solution samples. The method is simple, cheap, fast and does not require long-term training of the analyst. In this work, the possibility of using UV-VIS spectrophotometry to determine the concentration of metal ions (manganese, nickel, copper and cobalt) in multicomponent mixtures was examined. Individual solutions of different concentrations of metal ions, as well as their mixtures, were prepared. The obtained measurement results were compared with the theoretical concentrations of individual metal ions in multicomponent mixtures and the determination error was calculated.

Key words: *UV/VIS spectrophotometry, Beer-Lambert law, multicomponent mixture*

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Elektromagnetsko zračenje (EMZ)..... | 2 |
| 2.1.1. Spektar elektromagnetskog zračenja..... | 4 |
| 2.2. Spektrometrija | 5 |
| 2.2.1. Podjela spektrometrijskih tehnika..... | 5 |
| 2.2.2. UV/VIS spektrofotometrija..... | 6 |
| 2.2.3. UV/VIS spektrofotometar | 8 |
| 2.2.4. Beer-Lambertov zakon..... | 11 |
| 2.2.4.1. Ograničenja Beer-Lambertovog zakona..... | 12 |
| 2.2.4.2. Beer-Lambertov zakon za višekomponentne uzorke | 15 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 17 |
| 3.1. Kemikalije i materijali | 17 |
| 3.2. Instrumenti..... | 17 |
| 3.2.1. Digitalna vaga | 17 |
| 3.2.2. Spektrofotometar..... | 18 |
| 3.3. Metode rada | 19 |
| 3.3.1. Priprema temeljnih standardnih otopina | 19 |
| 3.3.2. Razrjeđivanje otopina | 20 |
| 3.3.3. Priprema otopina smjese metalnih iona | 24 |
| 3.3.4. Snimanje spektra i mjerenje apsorbancije..... | 25 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 26 |
| 4.1. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija otopina pojedinačnih iona | 26 |
| 4.1.1. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije otopina mangana..... | 26 |
| 4.1.2. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije otopina nikla | 28 |

| | |
|---|----|
| 4.1.3. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije otopina bakra | 30 |
| 4.2. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije analita u dvokomponentnim otopinama | 34 |
| 4.2.1. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Co i Cu u smjesi..... | 34 |
| 4.2.2. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Co i Ni u smjesi | 36 |
| 4.2.3. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Co i Mn u smjesi..... | 38 |
| 4.2.4. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Cu i Ni u smjesi | 40 |
| 4.2.5. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Cu i Mn u smjesi..... | 42 |
| 4.2.6. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Ni i Mn u smjesi | 44 |
| 4.3. Spektrofotometrijsko određivanje koncnetracije analita u trokomponentnoj smjesi | 45 |
| 4.3.1. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Co, Cu i Ni u smjesi..... | 45 |
| 5. ZAKLJUČAK | 47 |
| 6. LITERATURA..... | 48 |

1. UVOD

UV-VIS spektrofotometrija je analitička tehnika koja se temelji na mjerenju apsorbiranog ili transmitiranog zračenja u ovisnosti o valnoj duljini, uobičajeno u rasponu od 200–800 nm. Ova tehnika prikladna je za kvantitativnu kemijsku analizu velikog broja spojeva.

UV-VIS spektrofotometrija korištena je u mnogim područjima znanosti kao npr. za praćenje kvalitete vode nakon pročišćavanja, pri identifikaciji lijekova i provjeri čistoće nukleinskih kiselina te kontroli kvalitete u industriji pića i kemijskih istraživanja.

Za mjerenje se koristi UV-VIS spektrofotometar koji propušta izvor svjetlosti kroz uzorak. Rezultat mjerenja je graf ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini (nm), a najbitniji je podatak na vrhu krivulje, najveći intenzitet zračenja, odnosno maksimum valne duljine (λ_{max}) pri kojem se dalje mjeri apsorbancija.

Koncentracija iona prisutnih u otopini može se izračunati iz vrijednosti apsorbancije pri λ_{max} , primjenom Beer-Lambertovog zakona, prema kojem je apsorbancija izravno proporcionalna koncentraciji i duljini puta. Također, Beer-Lambertov zakon vrijedi i za višekomponentne uzorke te je apsorbancija smjese na bilo kojoj valnoj duljini jednaka zbroju apsorbancija svake od komponenata u smjesi na toj valnoj duljini.

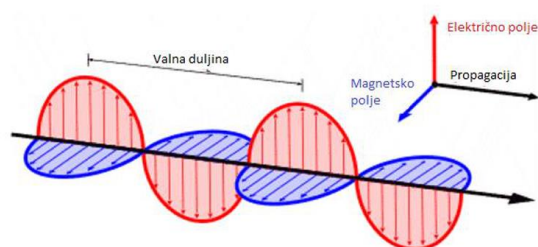
U ovom je radu istražena prikladnost UV-VIS spektrofotometrije za kvantitativno određivanje mangana, nikla, bakra i kobalta pojedinačno kao i njihovih dvo- i tro-komponentnih smjesa. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi (25 °C). Analiziran je učinak prisutnosti različitih elemenata na apsorbanciju svakog od njih. Izvedeni su zaključci u pogledu izvedivosti primjene UV-VIS spektrofotometrije višekomponente smjese.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Elektromagnetsko zračenje (EMZ)

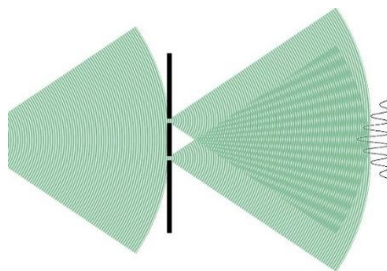
Valna svojstva elektromagnetskog zračenja

EMZ sastoji se od oscilirajućeg električnog i magnetskog polja koja se šire prostorom duž linearne putanje i s konstantnom brzinom. Oscilacije u električnom i magnetskom polju su okomite jedna na drugu, i na smjer širenja vala (**Slika 1**). U vakuumu, EMZ putuje brzinom svjetlosti, c , koja iznosi $3 \cdot 10^8$ m/s [1].



Slika 1. Električno polje, magnetsko polje i smjer širenja EMZ-a [2]

Dokaz valne prirode svjetlosti je Youngov pokus koji prikazuje interferenciju i difrakciju (ogib) svjetlosti. Propuštanjem svjetlosti kroz dvije bliske pukotine, dobivaju se interferentne pruge na zaslonu (**Slika 2**).



Slika 2. Youngov pokus [3]

Valni karakter EMZ može se opisati valnim parametrima: frekvencijom, valnom duljinom i valnim brojem. Frekvencija (ν) je broj ciklusa u sekundi [$s^{-1}=\text{Hz}$], valna duljina (λ) je udaljenost između uzastopnih maksimuma, odnosno minimuma [nm], a valni broj ($\bar{\nu}$) je recipročna vrijednost valne duljine. Veza između valne duljine, frekvencije i valnog broja prikazana je jednačinom (1):

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\bar{\nu}} \quad (1)$$

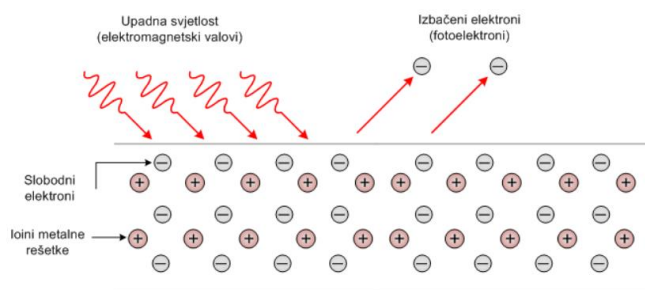
gdje je c brzina svjetlosti ($3 \cdot 10^8$ m/s).

Čestična svojstva elektromagnetskog zračenja

Planck je 1901. godine postavio kvantnu teoriju diskontinuiranosti energije koja glasi: Užareno tijelo može emitirati ili apsorbirati samo višekratnik od određenog kvantuma energije zračenja, a taj se najmanji kvant energije računa Planckovom jednadžbom (2):

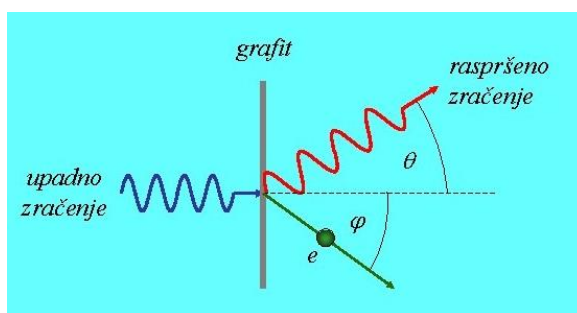
$$E = h \cdot \nu \quad (2)$$

gdje je E energija kvanta zračenja [J], a h je Plancova konstanta koja iznosi $6,626 \cdot 10^{-34}$ J s. Dokaz o čestičnoj prirodi svjetlosti iznio je Einstein objasnivši fotoelektrični efekt. Svjetlost se sastoji od kvanta svjetlosti energije koji se nazivaju fotoni. Prema fotoelektričnom efektu, elektroni se emitiraju s površine metala pod utjecajem ultraljubičastih i rendgenskih zraka, a njihova je energija proporcionalna frekvenciji svjetlosti (**Slika 3**) [4].



Slika 3. Fotoelektrični efekt [5]

Comptonov efekt je također dokaz čestične prirode svjetlosti. Prema njemu, sudarom fotona s elektronom dolazi do otklona fotona i on gubi dio energije te mu se povećava valna duljina rasipne zrake (**Slika 4**). Foton posjeduje impuls sile kao i čestica [4].



Slika 4. Comptonov efekt [6]

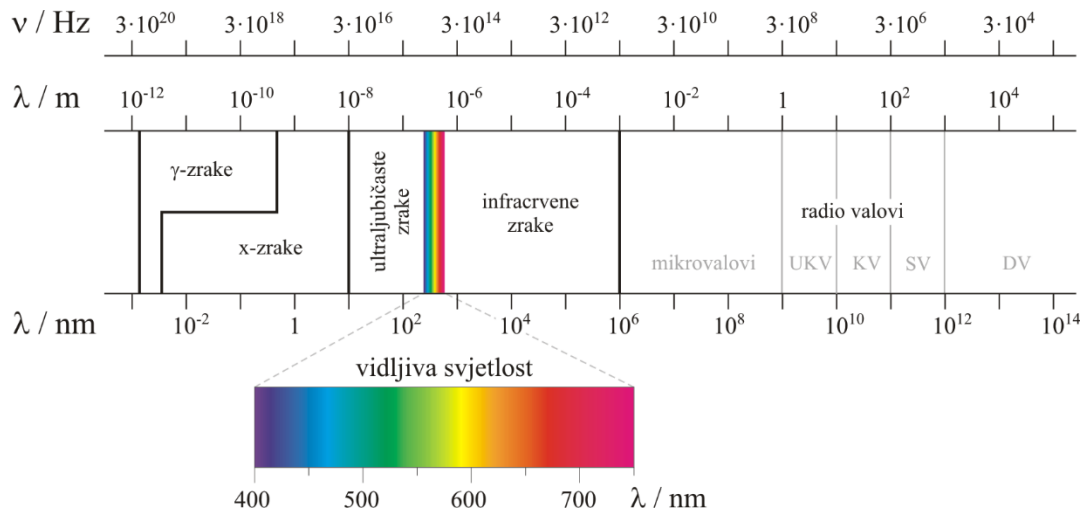
Kombinacijom jednadžbi 1 i 2 dobiva se izraz:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (3)$$

Iz ovog izraza zaključuje se da je energija proporcionalna valnom broju, a obrnuto proporcionalna valnoj duljini.

2.1.1. Spektar elektromagnetskog zračenja

U spektru elektromagnetskog zračenja vidljiva je podjela zračenja prema rasponu energije fotona i pripadajućim valnim duljinama (**Slika 5**). Podjela prema rastućoj vrijednosti energije glasi: radiovalovi, mikrovalovi, infracrveno (IR) zračenje, vidljivi dio spektra (VIS), ultraljubičasto (UV) zračenje, rendgenske zrake i gama zrake. Granice nisu stroge, odnosno moguće je preklapanje između spektralnih područja.



Slika 5. Spektar elektromagnetskog zračenja [7]

Ultraljubičasto (UV) zračenje proteže se od 10 do 380 nm, no analitički najkorisnije područje je od 190 do 380 nm koje se također naziva i blisko ili kvarcno UV područje. Vidljivi dio spektra (VIS) je područje valnih duljina koje može vidjeti ljudsko oko, svjetlost se pojavljuje u različitim bojama, ovisno o valnoj duljini. Proteže se od 380nm (ljubičasto) do oko 780 nm (crveno). Kada polikromatsko svjetlo (bijelo svjetlo), koje sadrži cijeli spektar valnih duljina u vidljivom području, prolazi kroz objekt, predmet apsorbira određenu valnu duljinu, ostavljajući neapsorbiranu (reflektiranu) valnu duljinu za prijenos. Reflektirana valna duljina vidi se kao boja. Boja koja je reflektirana komplementarna je apsorbiranoj boji. Na primjer, predmet koji apsorbira žutu, reflektira komplementarnu, ljubičastu i ljudsko oko predmet vidi u ljubičastoj boji [1].

Spektrofotometrijske tehnike temelje se na apsorpciji svjetlosti, pri čemu dolazi do prijelaza iz osnovnog stanja u pobuđeno. Jedna od najčešće korištenih spektrofotometrijskih tehnika je UV/VIS spektrofotometrija.

2.2. Spektrometrija

Spektroskopija je znanost koja proučava sustav na temelju interakcije elektromagnetskog zračenja, a spektrometrija je svaki postupak mjerenja spektra, tj. intenziteta izdvojenih dijelova nekog zračenja u ovisnosti o nekom njegovu svojstvu [8]. Elektromagnetsko zračenje (EMZ) je vrsta energije koja se prenosi kroz prostor najvećom mogućom brzinom te je dvojne prirode, odnosno ima valna i korpuskularna (čestična) svojstva [1].

Interakcija s uzorkom može se odvijati na atomnoj ili molekulskoj razini te se stoga govori o atomskim odnosno molekulskim spektrometrijama.

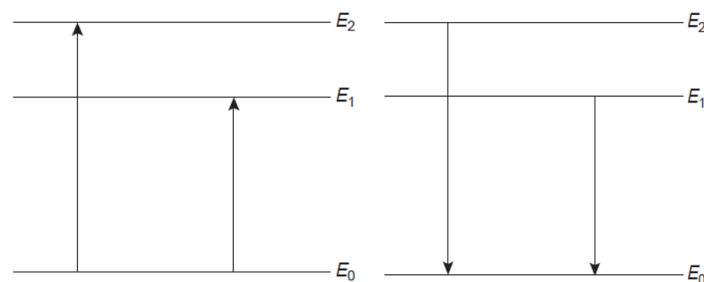
2.2.1. Podjela spektrometrijskih tehnika

Osnovna podjela spektrometrijskih tehnika s obzirom na vrstu prijenosa energije je apsorpcijska i emisijska spektrometrija.

U apsorpcijskoj spektrometriji, analit apsorbira energiju koju prenosi foton elektromagnetskog zračenja i prelazi iz nižeg energetskeg stanja u više energetske ili pobuđeno stanje (**Slika 6**, lijevo). Intenzitet fotona koji prolazi kroz uzorak analita oslabljen je zbog apsorpcije. Smanjenje intenziteta zračenja fotona naziva se apsorbancija i služi kao analitički signal. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini naziva se apsorpcijskim spektrom.

Emisija fotona nastaje kada se analit u stanju više energije vrati u stanje niže energije (**Slika 6**, desno) [1].

Prijelaz elektrona iz popunjene orbitale nižeg energetskeg stanja u nepopunjenu orbitalu višeg energetskeg stanja omogućava energija koju uzorak apsorbira iz vidljivog i ultraljubičastog zračenja. Energija fotona elektromagnetskog zračenja mora biti jednaka razlici energija između osnovnog i pobuđenog stanja.



Slika 6. Prikaz energetskeg dijagrama apsorpcije (lijevo) i emisije fotona (desno) [1]

Neke od spektrometrijskih tehnika su emisijska plazma spektrometrija, plamena emisijska spektrometrija, atomska apsorpcijska spektrometrija, atomska fluorescencijska spektrometrija, rentgenska emisijska spektrometrija, spektrometrija gama zračenja, UV/VIS i IR spektrometrija.

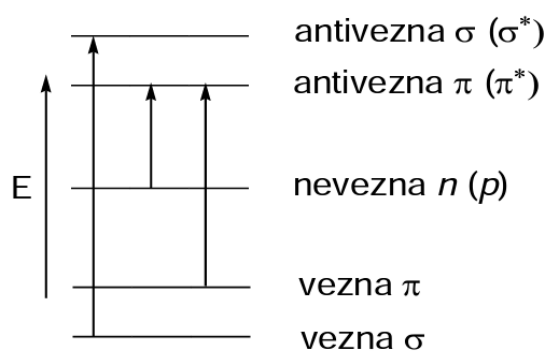
Zadnje dvije tehnike, ultraljubičasta/vidljiva (UV/VIS) i infracrvena (IR), su ujedno i spektrofotometrijske tehnike [9].

Spektrofotometrija je metoda pri kojoj svjetlost prolazi kroz otopinu uzorka te se mjerenjem intenziteta prolaska zračenja mjeri koliko kemijska tvar apsorbira svjetlost.

2.2.2. UV/VIS spektrofotometrija

UV-VIS spektrofotometrija je analitička tehnika koja se temelji na mjerenju apsorbiranog ili transmitiranog zračenja u ovisnosti o valnoj duljini, uobičajeno u rasponu od 200–800 nm. Ova tehnika prikladna je za kvantitativnu kemijsku analizu velikog broja spojeva. Moguća je kvalitativna i kvantitativna analiza. Kvalitativna analiza se temelji na apsorpcijskom spektru uzorka, a ovisi o njegovom sastavu i strukturi. Kvantitativna analiza zasniva se na Beer-Lambertovom zakonu pomoću kojeg se određuje koncentracija analita u ispitivanoj otopini

Kada molekula ili ion apsorbiraju ultraljubičasto ili vidljivo zračenje, dolazi do promjene konfiguracije valentnih elektrona. Molekulske orbitale poredane prema rastućim energijama, odnosno prema manjoj stabilnosti glase: σ , π , n , π^* , σ^* (simbol * označava antiveznu orbitalu) (Slika 7). [10]



Slika 7. Molekulske orbitale (MO) [10]

Ukupna energija molekule je zbroj energije elektrona, energije vibracije i rotacije:

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (4)$$

Gdje je: E_{el} - energija prijelaza elektrona,

E_{vib} - energija vibracije - odnosi se na gibanje jezgri koje uzrokuju promjene u duljini kemijske veze i kutu između njih,

E_{rot} - energija rotacije - odnosi se na molekulske rotacije oko centra gravitacije.

Uzevši u obzir da je prijelaz elektrona vrlo brz, rotacijska energija se može zanemariti. Svako elektronsko stanje sadrži niz vibracijskih razina. Većina se molekula nalazi u najnižoj vibracijskoj razini osnovnog elektronskog stanja.

Apsorpcija zračenja rezultirat će porastom energije molekule i prijelazom elektrona, odnosno njihovim pobuđivanjem, iz vezanih u antivezne orbitale. Pobuđivanje elektrona je moguće samo njihovim prijelazom iz HOMO orbitale (energetski najviše popunjene orbitale) u LUMO orbitalu (energetski najniže nepopunjene orbitale). Apsorpcija zračenja moguća je samo ako je energija fotona jednaka razlici energije (ΔE) između HOMO i LUMO orbitale [10].

Moguće su četiri vrste prijelaza između molekulskih orbitala za UV/VIS spektar (**Tablica 1**).

Tablica 1. Prijelaz elektrona između molekulskih orbitala [1]

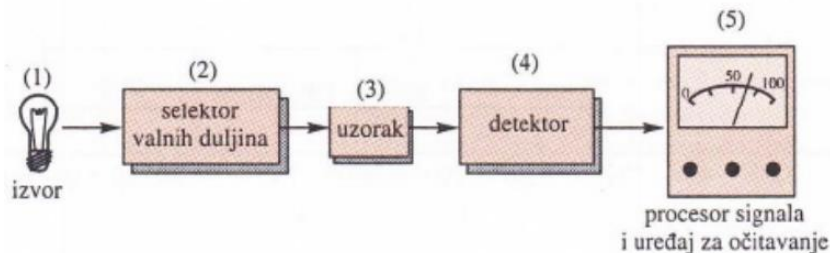
| prijelaz | raspon valnih duljina (nm) | primjer |
|-------------------------------|----------------------------|--|
| $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | < 200 | C-C, C-H |
| $n \rightarrow \sigma^*$ | 160-260 | H ₂ O, CH ₃ OH, CH ₃ Cl |
| $\pi \rightarrow \pi^*$ | 200-500 | C=C, C=O, C=N, C≡C |
| $n \rightarrow \pi^*$ | 250-600 | C=O, C=N, N=N, N=O |

Od navedenih prijelaza iz **Tablice 1**, najvažniji su $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$ jer uključuju funkcionalne skupine koje su karakteristične za analite i valne duljine koje su lako dostupne. Također, na **Slici 7** vidljivo je da zahtijevaju najmanje energije za prijelaz.

Veze i funkcionalne skupine koje dovode do apsorpcije ultraljubičastog i vidljivog zračenja nazivaju se kromofori [1].

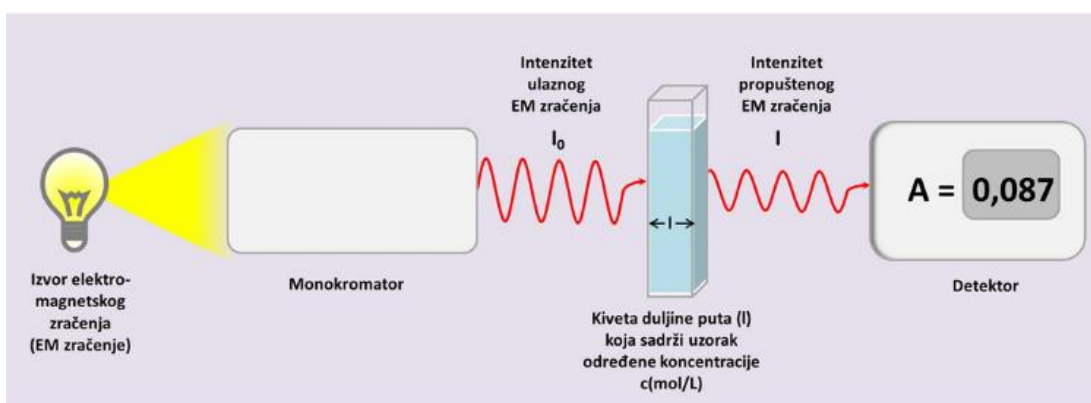
2.2.3. UV/VIS spektrofotometar

Svi spektrofotometri zahtijevaju: (1) izvor kontinuiranog zračenja, (2) monokromator, (3) ćeliju uzorka, (4) detektor ili pretvarač za pretvaranje energije zračenja u električnu energiju i (5) uređaj za očitavanje odgovora detektora (**Slika 8**). Svaki od tih dijelova, osim uređaja za očitavanje, varirat će ovisno o području valne duljine [11].



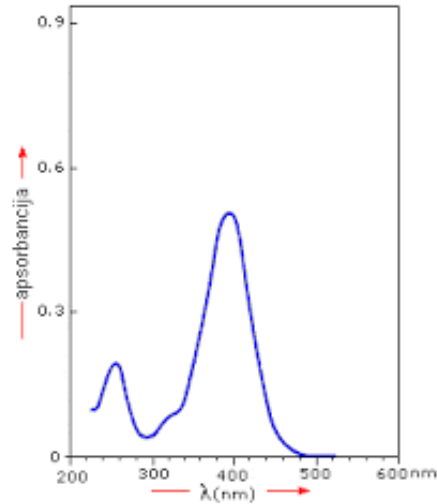
Slika 8. Sastavni dijelovi instrumenta za apsorpcijsku spektrofotometriju [11]

Izvor zračenja su lampe koje sadrže plin poput ksenona ili kombinacije dvaju različitih lampi poput volframa/deuterija. Deuterijeve lampe koriste se za rad u UV području, dok se lampe s volframovom niti koriste za VIS područje. Izvor svjetlosti emitira svjetlosnu zraku do monokromatora koji selektira jednu valnu duljinu svjetlosti te samo nju propušta. Nadalje, ćeliju uzorka predstavlja kiveta duljine puta (l). Uzorak apsorbira dio elektromagnetskog zračenja, a dio zračenja propušta (propušteno zračenje) i mjeri ga na detektoru te se izražava kao apsorbanca (A) (**Slika 9**). Ovisnost količine apsorbiranog zračenja definirana je Beer-Lambertovim zakonom [12].



Slika 9. Princip mjerenja apsorbanca na UV/VIS spektrofotometru [12]

Rezultat mjerenja UV-VIS spektrofotometra je graf ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini (u nanometrima), odnosno apsorpcijski spektar (**Slika 10**). Iz tog grafa se može odrediti valna duljina pri kojoj se postiže najveća apsorbancija (λ_{max}).



Slika 10. Primjer apsorpcijskog spektra [13]

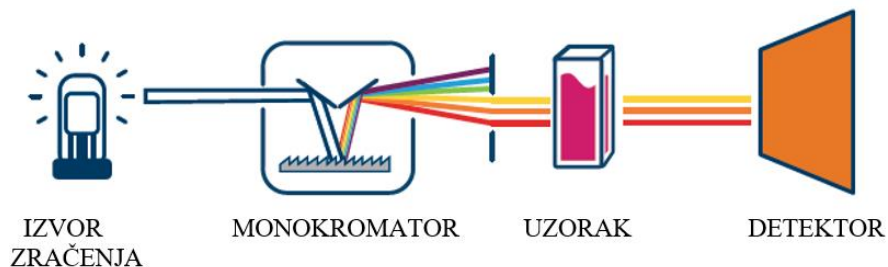
Kivete korištene za UV/VIS spektrofotometriju mogu biti različitih dimenzija, a najčešće su u primjeni kivete širine 10 mm (1 cm). Kivete se izrađuju od sintetičkog ili prirodnog kvarca, kako bi se osigurala dobra propusnost valnih duljina UV područja. Najkvalitetnije kivete su u obliku pravokutnika jer zračenje upada na ćeliju pod kutom od 90° te se postižu minimalni gubici zbog refleksije zračenja (**Slika 11**). Kivete koje se koriste za instrumente s dvostrukim snopom dolaze u parovima koji imaju identična optička svojstva. Vrlo je bitno paziti da se parovi kiveta ne pomiješaju jer korištenjem kiveta koje nisu u paru može doći do pogreške u mjerenju. Također, pri stavljanju kiveta u spektrofotometar potrebno je paziti da su one suhe i da ne dođe do ogrebotina i oštećenja [1].



Slika 11. Par kiveta namijenjen za snimanje pri UV/VIS spektrofotometriji [1]

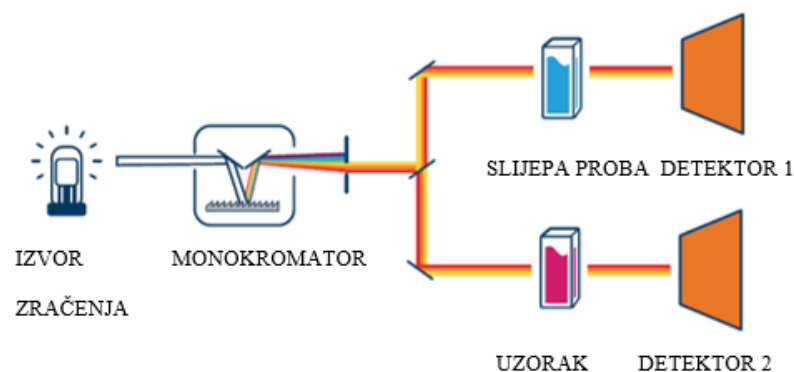
Spektrofotometri se dijele na jednozračne i dvozračne. Jednozračni spektrofotometri koriste jedan snop svjetlosti, dok dvozračni koriste dva snopa.

U jednozračnom spektrofotometru, svjetlost iz monokromatora prolazi kroz uzorak i zatim ide do detektora. Ovakav jednostavan dizajn ukazuje na to da se koristi manje optičkih komponenti i da je veličina instrumenta manja, a time su i troškovi manji. No, u jednozračnom spektrofotometru, može se mjeriti samo jedan po jedan uzorak, zbog čega se referentni uzorak mora snimiti posebno, a dobiveni spektri naknadno obraditi te može doći do pogreške u preciznosti mjerenja (**Slika 12**).



Slika 12. Shematski prikaz jednozračnog spektrofotometra [14]

U dvozračnom spektrofotometru, svjetlost koju emitira monokromator dijeli se na dva snopa: referentni snop i snop uzorka. Spektri se automatski oduzimaju jedan od drugog i nije potrebna naknadna obrada spektra što osigurava vrlo precizno mjerenje (**Slika 13**) [14].



Slika 13. Shematski prikaz dvozračnog spektrofotometra [14]

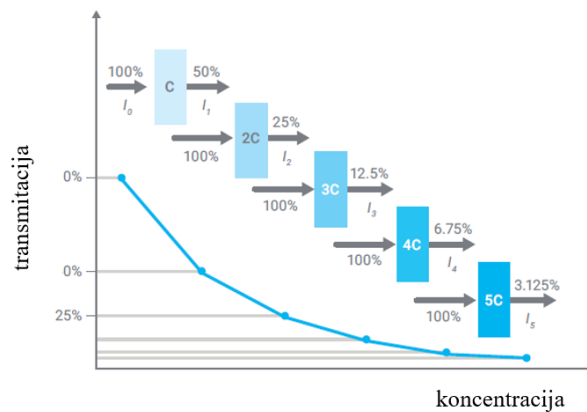
2.2.4. Beer-Lambertov zakon

Upadno zračenje intenziteta I_0 prolazi kroz otopinu koncentracije c i duljinu puta l , a propušteno zračenje ima intenzitet I . Propušteno zračenje je veličina mjerena spektrofotometrijskim detektorom. Omjer intenziteta propuštenog zračenja (I) i intenziteta upadnog zračenja (I_0) naziva se transmitacija (T):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

Beer je dokazao eksponencijalnu ovisnost transmitacije u odnosu na koncentraciju (**Slika 14**), jednačba glasi:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-kbc} \quad (6)$$



Slika 14. Eksponencijalna ovisnost transmitacije o koncentraciji [14]

Jednačba prevedena u linearni oblik poznata je kao Beer-Lambertov zakon:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon b c \quad (7)$$

gdje je: A apsorbanacija na prikladnoj valnoj duljini,

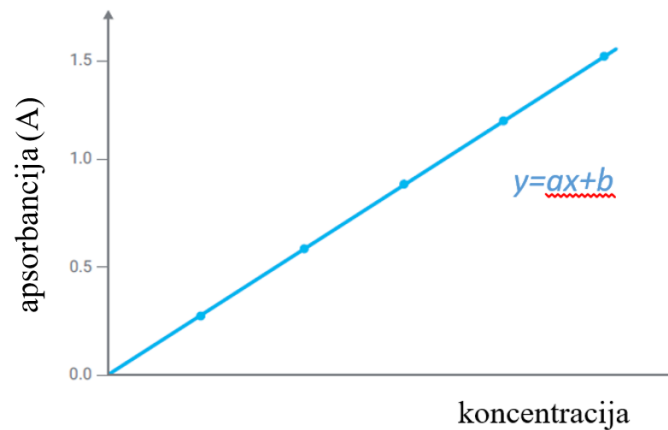
ε je molarni apsorpcijski koeficijent (molarna apsorptivnost) [$\text{dm}^3/(\text{mol cm})$],

c je molarna koncentracija otopine [mol/dm^3],

l je širina kivete (duljina puta koju prolazi svjetlost) [cm] [13]

Riječima, Beer-Lambertov zakon kaže da je odnos apsorbancije i koncentracije uzorka linearan, odnosno da je količina apsorbirane svjetlosti proporcionalna koncentraciji apsorbirajuće vrste i duljini puta.

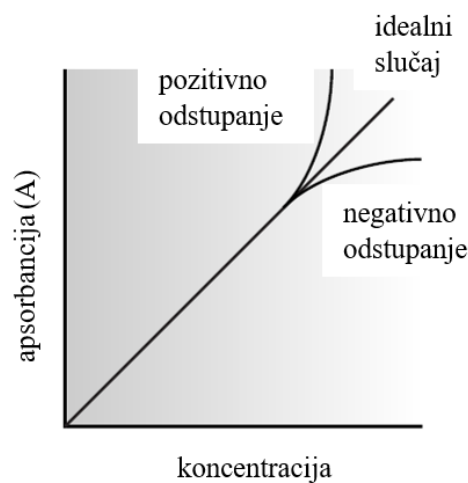
Kalibracijski dijagram je dijagram ovisnosti apsorbancije otopine o koncentraciji ili količini molekula u otopini (**Slika 15**). Iz jednadžbe pravca ($y=ax+b$) moguće je izračunati koncentraciju. Nagib pravca a predstavlja molarnu apsorptivnost (ϵ), a x koncentraciju (c).



Slika 15. Kalibracijski dijagram [14]

2.2.4.1. Ograničenja Beer-Lambertovog zakona

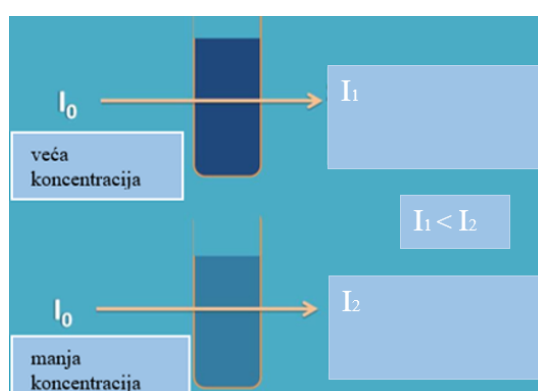
Prema Beer-Lambertovom zakonu, kalibracijska krivulja ovisnosti apsorbancije o koncentraciji analita treba pratiti linearni trend. U mnogim slučajevima dolazi do nelinearnosti (**Slika 16**), a ta su odstupanja podijeljena u tri kategorije: temeljna, kemijska i instrumentalna odstupanja.



Slika 16. Odstupanja od kalibracijske krivulje [1]

Temeljna odstupanja od Beer-Lambertovog zakona

Zakon vrijedi samo za niske koncentracije analita. Pri visokim koncentracijama ($> 0,01 \text{ M}$) smanjuju se prosječne udaljenosti među česticama te svaka čestica utječe na raspodjelu naboja susjedne čestice. Ta interakcija između čestica može promijeniti vrijednost apsorptivnosti. Nadalje, odstupanje se pojavljuje i zbog ovisnosti koncentracije otopine o indeksu loma otopine. Indeks loma govori koliko se puta zraka svjetlosti sporije giba u nekom optičkom sredstvu nego u vakuumu. Za isti početni intenzitet I_0 , u otopini veće koncentracije izlazni intenzitet I_1 bit će manji od izlaznog intenziteta I_2 otopine manje koncentracije (**Slika 17**). Indeks loma pri nižim koncentracijama je približno jednak 1, a pri višim koncentracijama je manji od 1 i tu se pojavljuju odstupanja od Beer-Lambertovog zakona [15].



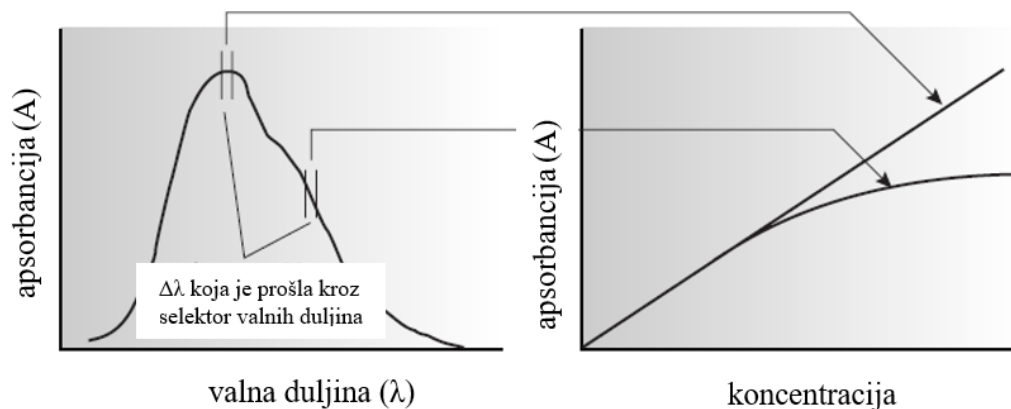
Slika 17. Brzina upadne zrake kroz otopinu [15]

Kemijska odstupanja od Beer-Lambertovog zakona

Kemijska odstupanja su posljedica asocijacije, disocijacije ili reagiranja vrste koja apsorbira s otapalom, pri čemu nastaju produkti apsorpcijskih značajki različitih od značajki analita. Takva odstupanja mogu se lako predvidjeti iz podataka o konstantama ravnoteže reakcija i molarnih apsorptivnosti ispitivane vrste [15].

Instrumentalna odstupanja od Beer-Lambertovog zakona

Postoje dva glavna instrumentalna odstupanja. Prvo ograničenje je da Beer-Lambertov zakon striktno vrijedi samo za monokromatsko zračenje; odnosno za zračenje koje se sastoji od samo jedne valne duljine. Korištenje polikromatskog zračenja daje negativno odstupanje od Beer-Lambertovog zakona, ali se minimizira ako je vrijednost apsorptivnosti konstantna u rasponu valnih duljina koji prolazi selektor. Poželjno je korištenje uže širine pojasa i mjerenje apsorpcije na širokom vrhu apsorpcijskog spektra (**Slika 18**).

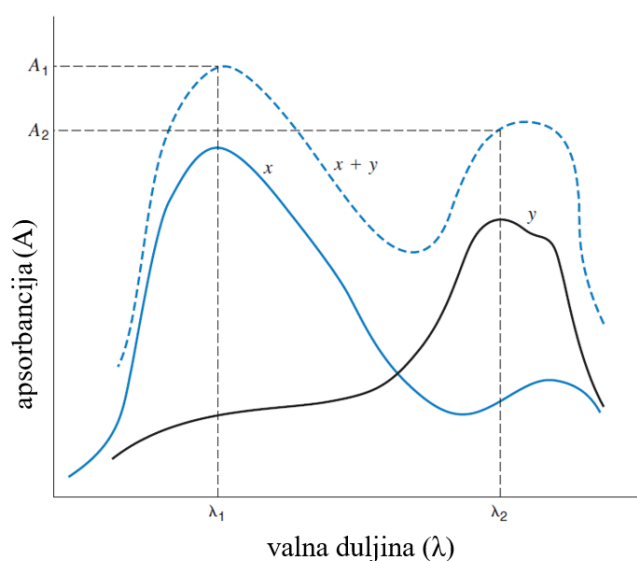


Slika 18. Utjecaj širine apsorpcijskog vrha na linearnost kalibracijske krivulje [1]

Zalutalo zračenje je drugi doprinos instrumentalnim ograničenjima Beer-Lambertovog zakona. Ono nastaje zbog nesavršenosti unutar selektora valnih duljina koji omogućuje stranom svjetlu da "procuri" u instrument. Zalutalo zračenje dodaje dodatni doprinos snazi zračenja koja dopire do detektora. Tako, za male koncentracije analita, na apsorpciju ne utječe zalutalo zračenje, no pri višim koncentracijama analita, zalutalo zračenje znatno utječe te je vrijednost apsorbanције manja od očekivane [1].

2.2.4.2. Beer-Lambertov zakon za višekomponentne uzorke

Prema Beer-Lambertovom zakonu, apsorbancija je proporcionalna broju molekula koje apsorbiraju zračenje na određenoj valnoj duljini. Ovaj princip također vrijedi ako je prisutno više vrsta molekula koje apsorbiraju zračenje. Sve višekomponentne kvantitativne spektrofotometrijske metode temelje se na principu da je apsorbancija smjese na bilo kojoj valnoj duljini jednaka zbroju apsorbancija svake od komponenata u smjesi na toj valnoj duljini (Slika 19).



Slika 19. Apsorpcijski spektar pojedinačnih komponenti x i y i njihove smjese $x+y$ [16]

Apsorbancija smjese mjeri se na odabranim valnim duljinama koje predstavljaju maksimum apsorbancije svake komponente. Dakle, za dvije komponente x i y , jednadžbe su:

$$\begin{cases} A_1 = a_{x1} \times b \times c_x + a_{y1} \times b \times c_y \\ A_2 = a_{x2} \times b \times c_x + a_{y2} \times b \times c_y \end{cases} \quad (8)$$

a_{x1}, a_{x2} – absorptivnost za komponentu x pri λ_1 i λ_2

a_{y1}, a_{y2} – absorptivnost za komponentu y pri λ_1 i λ_2

A_1, A_2 – apsorbancija pri λ_1 i λ_2

$b = 1$ cm (duljina kivete) [14]

Rješavajući ove dvije jednačbe s dvije nepoznanice, moguće je računski odrediti koncentracije komponenti x i y . Apsolutna pogreška određivanja koncentracije pojedinih komponenata predstavlja razliku stvarne i izračunate koncentracije:

$$\text{apsolutna pogreška} = |c_{stv} - c_{rač}| \quad (9)$$

$$\text{relativna pogreška} = \frac{|c_{stv} - c_{rač}|}{c_{stv}} \cdot 100 \% \quad (10)$$

gdje je

c_{stv} stvarna koncentracija [g/L],

$c_{rač}$ računski koncentracija [g/L],

Za trokomponentnu smjesu vrijede analogne formule, odnosno prisutne su tri jednačbe s tri nepoznanice [17].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije i materijali

Korištene kemikalije navedene su u Tablici 1.

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija.

| Naziv | Molekulska formula | Čistoća | Proizvođač |
|----------------------------------|--|----------------|----------------------------------|
| manganov (II) sulfat monohidrat | $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 99,9 % | BDH PROLABO, UK |
| niklov (II) nitrat heksahidrat | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 99 % | Kemika, Zagreb, Hrvatska |
| bakrov (II) sulfat pentahidrat | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 99,0 – 100,5 % | Alkaloid AD, Skoplje, Makedonija |
| kobaltov (II) acetat tetrahidrat | $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 98 % | Acros Organics, New Jersey, SAD |

3.2. Instrumenti

3.2.1. Digitalna vaga

Pri vaganju soli korištena je digitalna vaga SCALTEC SPO 51 (**Slika 20**). Preciznost ove vage je 0,01 g, a maksimalno opterećenje je 310 g.



Slika 20. Digitalna vaga SCALTEC SPO 51

3.2.2. Spektrofotometar

Snimanje UV-Vis spektara i mjerenje apsorbancija izvedeno je na spektrofotometru Perkin Elmer Lambda 35 (**Slika 21**) koji je spojen na računalo i kojim se upravlja putem UV-WinLab programa. Spektrofotometar ima sljedeće karakteristike:

- raspon valnih duljina $\lambda = 190 - 1100 \text{ nm}$
- promjenjiva širina pojasa $0,5 - 4 \text{ nm}$
- raspon apsorbancije $3,2 \text{ A}$
- točnost valne duljine: $\pm 0,1 \text{ nm}$
- dvostruka optika pruža najbolju moguću stabilnost mjerenja



Slika 21. Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 35

3.3. Metode rada

3.3.1. Priprema temeljnih standardnih otopina

U **Tablici 2** nalaze se podaci za pojedinu korištenu sol. Na temelju podataka o topljivosti pojedine soli pri 20 °C, izračunate su odgovarajuće masene koncentracije za svaki metalni ion te su na temelju tih koncentracija odabrani rasponi koncentracija unutar kojih će se provoditi mjerenja.

Tablica 2. Podaci i rasponi koncentracija za pojedine soli

| Sol | Molarna masa (g/mol) | Topljivost soli pri 20 °C (g/L) | Koncentracija metalnog iona (g/L) | Raspon (g/L) |
|---|----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------|
| MnSO ₄ ·H ₂ O | 169,02 | 762 | 248 | 2 ≤ Mn ≤ 80 |
| Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 290,81 | 942 | 190 | 0,3 ≤ Ni ≤ 15 |
| CuSO ₄ ·5H ₂ O | 249,68 | 320 | 80 | 0,2 ≤ Cu ≤ 50 |
| Co(Ac) ₂ · 4H ₂ O | 249,08 | 380 | 90 | 0,1 ≤ Co ≤ 15 |

Za svaki metalni ion uzeta je najveća koncentracija iz raspona, koja predstavlja koncentraciju metalnog iona u temeljnoj standardnoj otopini (TSO). Temeljne standardne otopine (TSO) ispitivanih soli pripremljene su vaganjem potrebne mase pojedine soli. Odvaga pojedine soli zatim je kvantitativno prenesena u odmjernu tikvicu volumena 100 mL koja je potom nadopunjena MilliQ vodom. Izračunate mase koje je potrebno izvagati dane su u tablici te su također zapisane i vrijednosti stvarno izvaganih masa (**Tablica 3**).

Tablica 3. Koncentracije metalnih iona u temeljnim standardnim otopinama

| Metalni ion | Nazivna koncentracija metalnog iona u TSO (g/L) | Masa metalnog iona na 0,1 L (g) | Masa soli koju je potrebno izvagati (g) | Masa soli koja je stvarno izvagana (g) | Stvarna koncentracija metalnog iona u TSO (g/L) |
|------------------|---|---------------------------------|---|--|---|
| Mn ²⁺ | 100 | 10 | 30,8 | 30,85 | 100,3 |
| Ni ²⁺ | 150 | 15 | 74,3 | 74,21 | 149,7 |
| Cu ²⁺ | 60 | 6 | 23,6 | 23,57 | 59,99 |
| Co ²⁺ | 90 | 9 | 38,04 | 38,03 | 89,98 |

3.3.2. Razrjeđivanje otopina

Iz pripremljenih temeljnih standardnih otopina pripremljena su odgovarajuća razrjeđenja. Otopine su pripremljene u tikvicama od 10, 25 i 50 mL te su u sljedećim tablicama (**Tablica 4**, **Tablica 5**, **Tablica 6** i **Tablica 7**) detaljno prikazana razrjeđenja i konačne vrijednosti koncentracija metalnih iona. Također na slikama (**Slika 22**, **Slika 23**, **Slika 24** i **Slika 25**) prikazane su otopine poredane od najmanje do najveće koncentracije.

Tablica 4. Priprema razrjeđenja za Mn

| Koncentracija Mn u početnoj otopini (g/L) | Faktor razrjeđenja | Koncentracija Mn (g/L) |
|---|--------------------|------------------------|
| 100 | 1/50 | 2 |
| 100 | 1/25 | 4 |
| 100 | 3/50 | 6 |
| 100 | 2/25 | 8 |
| 100 | 1/10 | 10 |
| 100 | 1/5 | 20 |
| 100 | 2/5 | 40 |
| 100 | 3/5 | 60 |
| 100 | 4/5 | 80 |



Slika 22. Pripremljene otopine $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tablica 5. Priprema razrjeđenja za Ni

| Koncentracija Ni u početnoj otopini (g/L) | Faktor razrjeđenja | Koncentracija Ni (g/L) |
|---|--------------------|------------------------|
| 3 | 1/10 | 0,3 |
| 9 | 1/10 | 0,9 |
| 12 | 5/25 | 2,4 |
| 150 | 1/50 | 3 |
| 150 | 1/25 | 6 |
| 150 | 3/50 | 9 |
| 150 | 4/50 | 12 |
| 150 | 5/50 | 15 |



Slika 23. Pripremljene otopine $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tablica 6. Priprema razrjeđenja za Cu

| Koncentracija Cu u početnoj otopini (g/L) | Faktor razrjeđenja | Koncentracija Cu (g/L) |
|---|--------------------|------------------------|
| 12 | 1/50 | 0,24 |
| 36 | 1/50 | 0,72 |
| 48 | 1/50 | 0,96 |
| 60 | 1/50 | 1,2 |
| 60 | 1/25 | 2,4 |
| 60 | 3/50 | 3,6 |
| 60 | 4/50 | 4,8 |
| 60 | 5/50 | 6 |
| 60 | 5/25 | 12 |
| 60 | 10/25 | 24 |
| 60 | 15/25 | 36 |
| 60 | 20/25 | 48 |



Slika 24. Pripremljene otopine $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tablica 7. Priprema razrjeđenja za Co

| Koncentracija Co u početnoj otopini (g/L) | Faktor razrjeđenja | Koncentracija Co (g/L) |
|---|--------------------|------------------------|
| 3,6 | 1/50 | 0,072 |
| 7,2 | 1/50 | 0,144 |
| 14,4 | 1/50 | 0,288 |
| 18 | 1/50 | 0,36 |
| 18 | 1/25 | 0,72 |
| 18 | 3/50 | 1,08 |
| 18 | 4/50 | 1,44 |
| 18 | 5/50 | 1,8 |
| 18 | 5/25 | 3,6 |
| 18 | 10/25 | 7,2 |
| 18 | 15/25 | 10,8 |
| 18 | 20/25 | 14,4 |



Slika 25. Pripremljene otopine $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3.3.3. Priprema otopina smjese metalnih iona

Pripremljene su dvokomponentne i trokomponentne otopine metalnih iona.

Za dvokomponentne otopine, za svaku kombinaciju metalnih iona pripremljene su 3 otopine različitih koncentracija metalnih iona, prema sljedećem principu:

- najmanja koncentracija jednog iona i najveća koncentracija drugog iona
- srednje koncentracije oba iona
- najveća koncentracija jednog iona i najmanja koncentracija drugog iona

Trokomponentne smjese Co, Cu i Ni pripremljene su prema sljedećem principu:

- najmanja koncentracija prvog iona, srednja koncentracija drugog iona i najveća koncentracija trećeg iona
- najveća koncentracija prvog iona, najmanja koncentracija drugog iona i srednja koncentracija trećeg iona
- srednja koncentracija prvog iona, najveća koncentracija drugog iona i najmanja koncentracija trećeg iona

U **Tablici 8** prikazan je sastav i koncentracije metalnih iona u ispitivanim dvokomponentnim i trokomponentnim smjesama.

Tablica 8. Sastav dvo- i trokomponentnih smjesa metalnih iona

| Sastav otopine | Koncentracija (g/L) | Koncentracija (g/L) | Koncentracija (g/L) |
|----------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Co - Cu | 0,072 – 36 | 5,76 – 19,2 | 10,8 – 0,24 |
| Co - Ni | 0,072 – 15 | 5,76 – 6 | 10,8 – 0,48 |
| Co - Mn | 0,072 – 42 | 5,76 – 40 | 10,8 – 2 |
| Cu - Ni | 0,24 – 15 | 19,2 – 6 | 36 – 0,48 |
| Cu - Mn | 0,24 – 42 | 19,2 – 40 | 36 – 2 |
| Ni - Mn | 0,48 – 42 | 6 – 40 | 15 – 2 |
| Co – Cu - Ni | 0,072 – 14,4 – 15 | 9 – 0,24 – 7,5 | 5,4 – 18 – 0,3 |

3.3.4. Snimanje spektra i mjerenje apsorbancije

Snimanje spektra i mjerenje apsorbancije provedeno je na dvozračnom spektrofotometru. Spektrofotometar je potrebno uključiti 30 min prije početka mjerenja kako bi se svjetiljka zagrijala i sustav stabilizirao. U kućištu se nalaze dva mjesta u koja se stavljaju kivete. Jedna kiveta u kojoj se nalazi samo destilirana voda (slijepa proba) i druga u kojoj je radna otopina. Instrument je spojen na računalo i povezan s programom UV-WinLab.

U izborniku programa odabire se snimanje spektara. Stavljaju se obje kivete s destiliranom vodom kako bi se sustav podesio na nulu. Nakon toga, u jednu se kivetu ulijevaju radne otopine redom od najmanje do najveće koncentracije, a u drugoj je destilirana voda. Nakon što su spektri snimljeni, očitaju se maksimumi valnih duljina (λ) i kreće se s mjerenjem apsorbancija (A) pri tim valnim duljinama.

Mjerenja su provedena za svaku jednokomponentnu, dvokomponentnu i trokomponentnu smjesu.

Ovisnost apsorbancije o valnim duljinama i koncentracijama prikazane su grafički.

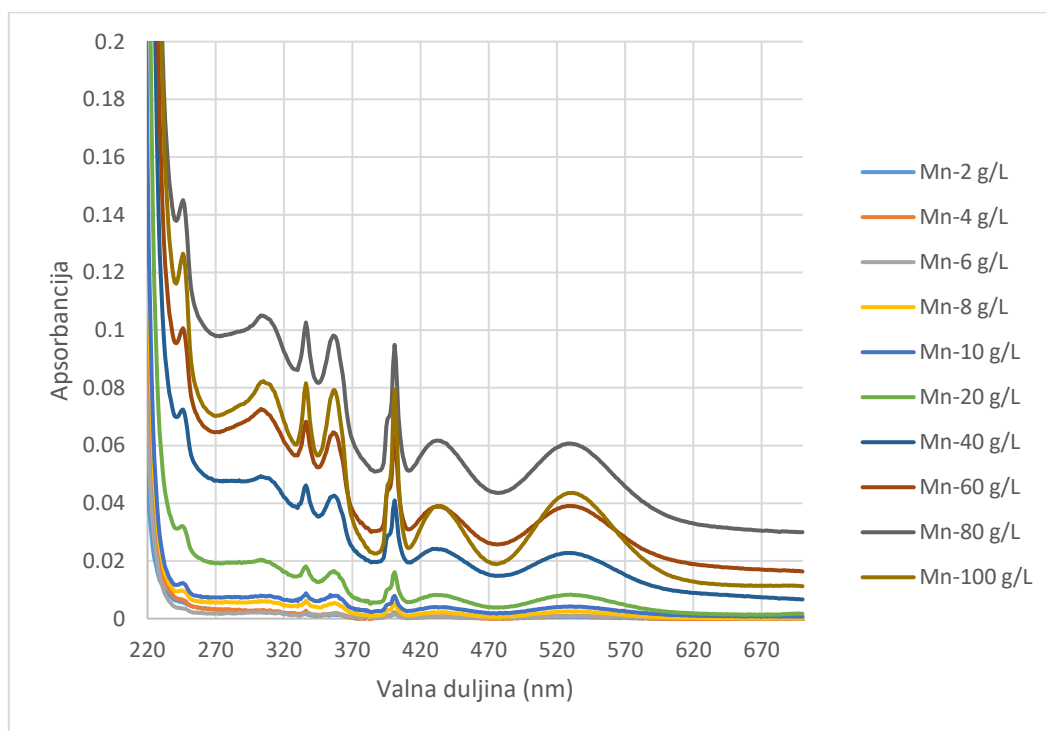
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija otopina pojedinačnih iona

Na spektrofotometru su snimljeni apsorpcijski spektri za svaki od pojedinačnih iona u rasponu valnih duljina od 200-700 nm. Iz grafičkog prikaza ovisnosti apsorpcije o valnoj duljini očitane su valne duljine pri maksimalnoj apsorpciji (λ_{max}). Nadalje, vrijednosti apsorpcija ispitivanih otopina izmjerene su pri λ_{max} . Grafički su prikazane ovisnosti apsorpcije o koncentraciji (kalibracijski pravci) te su iz jednadžbi tih pravaca izračunate vrijednosti koncentracija.

4.1.1. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije otopina mangana

Na **Slici 26** prikazan je apsorpcijski spektar otopina mangana različitih koncentracija.

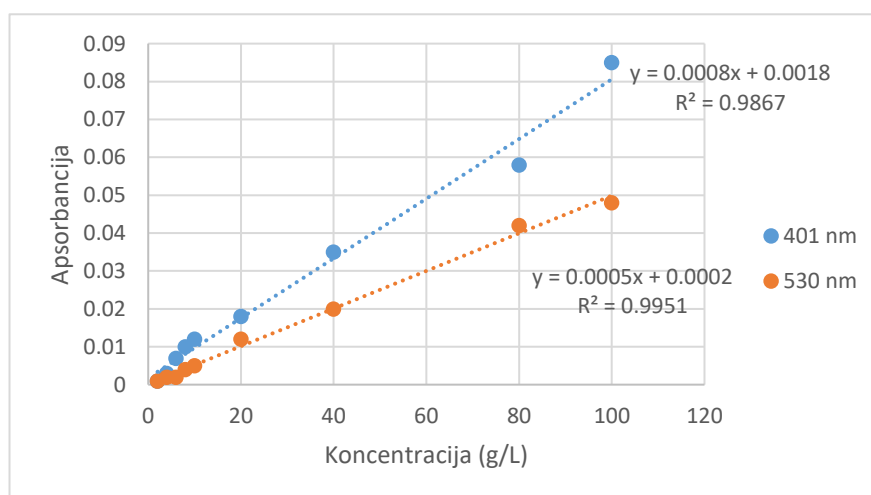


Slika 26. Apsorpcijski spektri mangana pri različitim koncentracijama

Iz slike 26 vidljivo je da u apsorpcijskom spektru mangana postoji više maksimuma, pri: 330 nm, 350 nm, 401 nm i 530 nm. Pri 530 nm, krivulja ne postiže uski pik nego ima blagi, zaobljeni maksimum. Apsorbancije su očitavane pri valnim duljinama 401 nm i 530 nm (**Tablica 9**). Usporedba kalibracijskih pravaca pri valnim duljinama 401 nm i 530 nm prikazana je na **Slici 27**.

Tablica 9. Koncentracije standardnih otopina mangana, vrijednosti eksperimentalno i računski određenih koncentracija

| c (g/L) | A pri $\lambda_{\max}=401$ nm | A pri $\lambda_{\max}=530$ nm | γ (računska) (g/L) pri 401 nm | Apsolutna pogreška (g/L) | Relativna pogreška, % |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 2 | 0,001 | 0,001 | 1,25 | 0,75 | 37,59 |
| 4 | 0,003 | 0,002 | 3,75 | 0,25 | 6,29 |
| 6 | 0,007 | 0,002 | 8,75 | 2,75 | 45,80 |
| 8 | 0,01 | 0,004 | 12,50 | 4,50 | 56,23 |
| 10 | 0,012 | 0,005 | 15,00 | 5,00 | 49,98 |
| 20 | 0,018 | 0,012 | 22,50 | 2,50 | 12,49 |
| 40 | 0,035 | 0,02 | 43,75 | 3,75 | 9,37 |
| 60 | 0,041 | 0,014 | 51,25 | 8,75 | 14,59 |
| 80 | 0,058 | 0,042 | 72,50 | 7,50 | 9,38 |
| 100 | 0,085 | 0,048 | 106,25 | 6,25 | 6,25 |



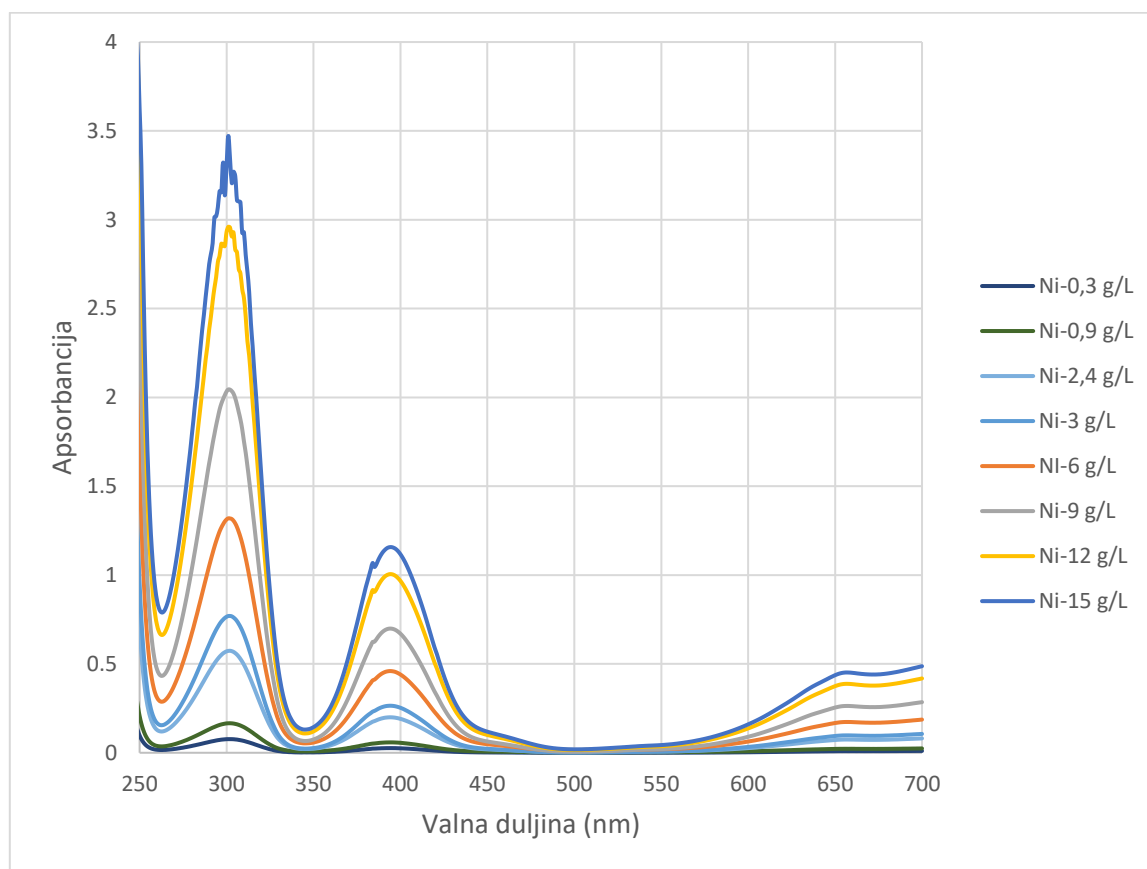
Slika 27. Kalibracijski pravci za mangan pri $\lambda_{\max}=401$ nm i $\lambda_{\max}=530$ nm

Iz **Tablice 9** vidljivo je da su izmjerene vrijednosti apsorbancija za mangan relativno male vrijednosti ($<0,1$) i to može biti ograničavajući faktor pri izračunu koncentracije. Vrijednosti računskih koncentracija dobivene su iz jednadžbe kalibracijskog pravca pri 401 nm jer pri toj vrijednosti pravac ima veći nagib u odnosu na pravac pri 530 nm. Nagib pravca govori o

osjetljivosti metode, što je nagib veći veća je osjetljivost metode. Relativne pogreške između stvarne i računске koncentracije (izračunate prema jednadžbi 10) pri manjim koncentracijama su veće nego pri višim koncentracijama, stoga se zaključuje da se određivanje koncentracije Mn može izvesti s većom pouzdanošću pri višim koncentracijama mangana.

4.1.2. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije otopina nikla

Na **Slici 28** prikazan je apsorpcijski spektar otopina nikla različitih koncentracija.

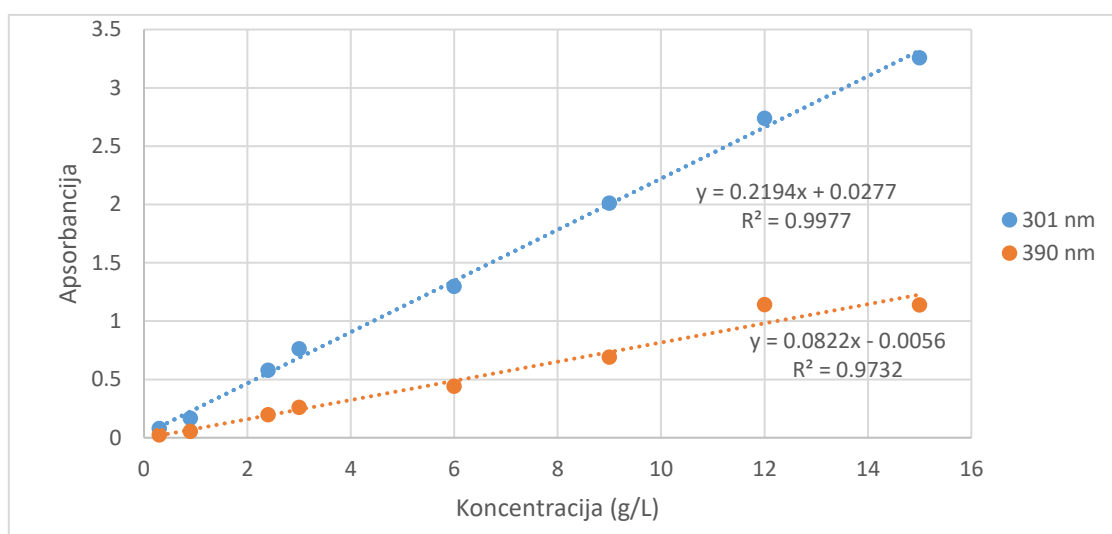


Slika 28. Apсорpcijski spektri nikla pri različitim koncentracijama

Iz **Slike 28** vidljivo je da nikal postiže maksimum apsorbanije pri valnim duljinama od 301 nm i 390 nm te su pri tim vrijednostima valnih duljina zračenja mjerene i apsorbanije (**Tablica 10**). Usporedba kalibracijskih pravaca prikazana je na **Slici 29**.

Tablica 10. Koncentracije standardnih otopina nikla, vrijednosti eksperimentalno i računski određenih koncentracija

| c (g/L) | A pri $\lambda_{\max}=301$ nm | A pri $\lambda_{\max}=390$ nm | γ (računska) (g/L) pri 301 nm | Apsolutna pogreška (g/L) | Relativna pogreška, % |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 0,3 | 0,078 | 0,025 | 0,33 | 0,03 | 9,27 |
| 0,9 | 0,166 | 0,055 | 0,73 | 0,17 | 19,01 |
| 2,4 | 0,577 | 0,196 | 2,60 | 0,20 | 8,42 |
| 3 | 0,763 | 0,261 | 3,45 | 0,45 | 15,00 |
| 6 | 1,297 | 0,442 | 5,88 | 0,12 | 1,94 |
| 9 | 2,011 | 0,69 | 9,14 | 0,14 | 1,54 |
| 12 | 2,739 | 1,142 | 12,46 | 0,46 | 3,80 |
| 15 | 3,256 | 1,139 | 14,81 | 0,19 | 1,25 |

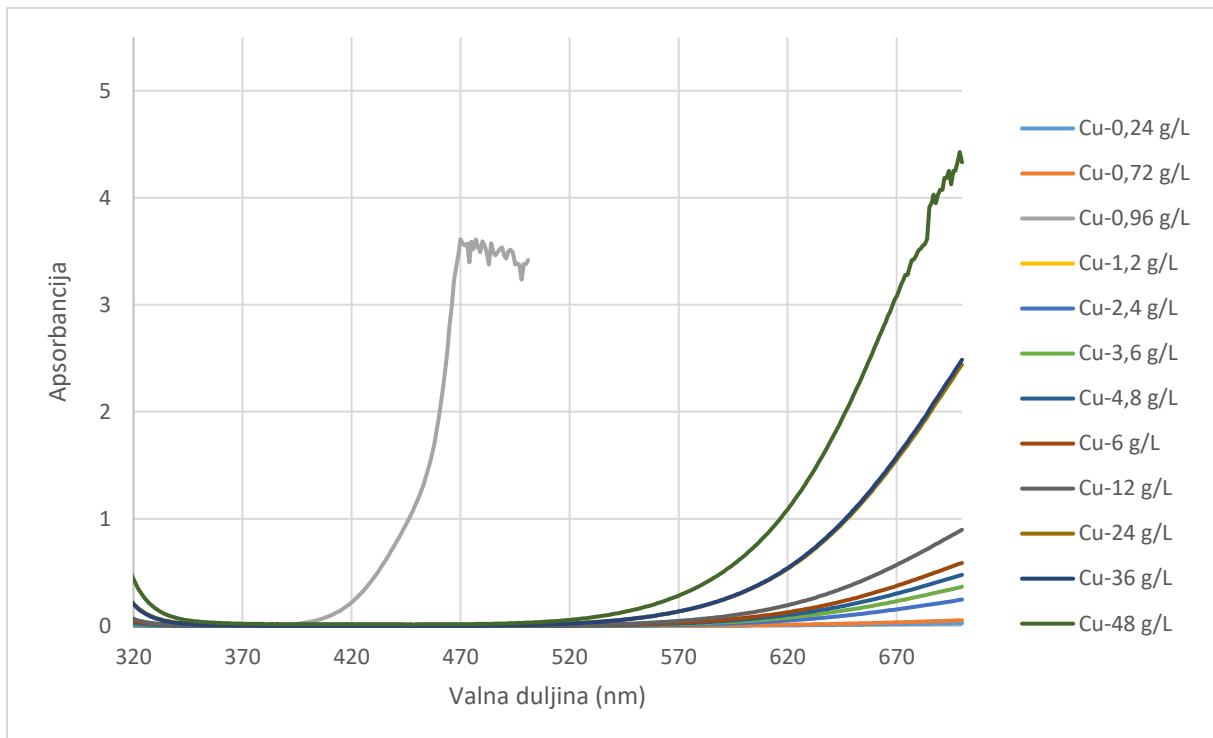


Slika 29. Kalibracijski pravci za nikal pri $\lambda_{\max}=301$ nm i $\lambda_{\max}=390$ nm

Kalibracijski pravci pokazuju linearnu ovisnost apsorbancije o koncentraciji za koncentracijsko područje nikla 0,3-15 g/L. Zaključuje se da se koncentracija nikla može pouzdanije odrediti pri manjim koncentracijama nikla. Koncentracije su računane iz jednadžbe kalibracijskog pravca pri 301 nm jer on pokazuje manje rasipanje podataka (ima veći R^2) te ima veći nagib što ukazuje na veću osjetljivost metode.

4.1.3. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije otopina bakra

Na **Slici 30** prikazan je apsorpcijski spektar otopina bakra različitih koncentracija.

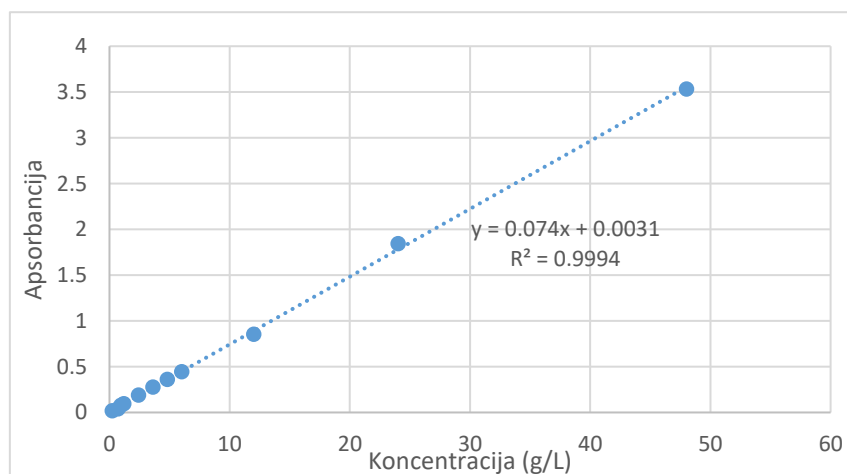


Slika 30. Apсорpcijski spektri bakra pri različitim koncentracijama

Iz **Slike 30** nije vidljiv maksimum apsorpcije u ispitivanom rasponu valnih duljina za otopinu bakra, stoga je iz literature [18] preuzeta vrijednost od 680 nm te je pri toj valnoj duljini mjerena apsorpcija otopina bakra (**Tablica 11**).

Tablica 11. Koncentracije standardnih otopina bakra, vrijednosti eksperimentalno i računski određenih koncentracija

| c (g/L) | A pri $\lambda_{\max}=680$ nm | γ (računska) (g/L) pri 680 nm | Apsolutna pogreška (g/L) | Relativna pogreška, % |
|-----------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 0,24 | 0,019 | 0,25 | 0,01 | 5,69 |
| 0,72 | 0,04 | 0,54 | 0,18 | 25,36 |
| 0,96 | 0,076 | 1,02 | 0,06 | 6,66 |
| 1,2 | 0,094 | 1,27 | 0,07 | 5,60 |
| 2,4 | 0,188 | 2,54 | 0,14 | 5,73 |
| 3,6 | 0,275 | 3,71 | 0,11 | 3,14 |
| 4,8 | 0,359 | 4,85 | 0,05 | 1,01 |
| 6 | 0,443 | 5,98 | 0,02 | 0,28 |
| 12 | 0,855 | 11,55 | 0,45 | 3,74 |
| 24 | 1,844 | 24,92 | 0,92 | 3,82 |
| 48 | 3,532 | 47,73 | 0,27 | 0,57 |

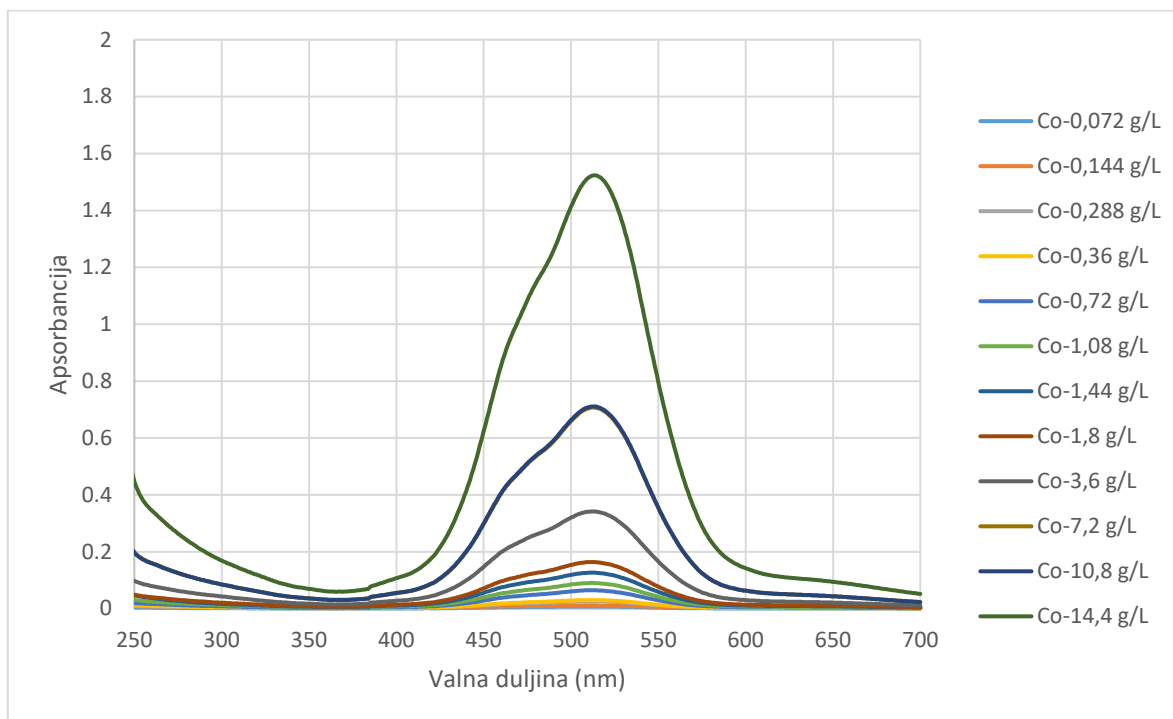


Slika 31. Kalibracijski pravac za bakar pri $\lambda_{\max}=680$ nm

Za mjereno koncentracijsko područje otopine bakra 0,24 – 48 g/L vidljiva je manja relativna pogreška pri višim koncentracijama.

4.1.4. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije otopina kobalta

Na **Slici 32** prikazan je apsorpcijski spektar otopina kobalta različitih koncentracija.

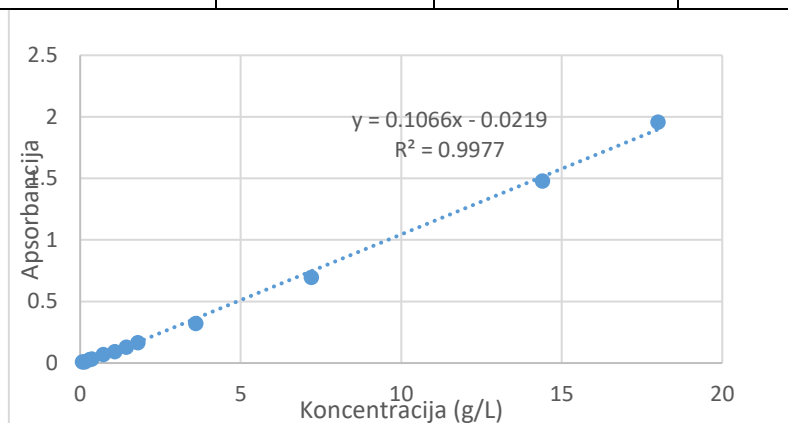


Slika 32. Apсорpcijski spektri kobalta pri različitim koncentracijama

Iz **Slike 32** vidljivo je da kobalt postiže maksimum apsorbcije pri valnoj duljini od 512 nm i pri toj vrijednosti valne duljine je mjerena apsorbcija otopina kobalta (**Tablica 12**). Kalibracijski pravac prikazan je na **Slici 33**.

Tablica 12. Koncentracije standardnih otopina kobalta, vrijednosti eksperimentalno i računski određenih koncentracija

| c (g/L) | A pri $\lambda_{\max}=512$ nm | γ (računska) (g/L) pri 512 nm | Apsolutna pogreška (g/L) | Relativna pogreška, % |
|-----------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 0,072 | 0,008 | 0,10 | 0,02 | 34,65 |
| 0,144 | 0,009 | 0,11 | 0,04 | 26,16 |
| 0,288 | 0,026 | 0,27 | 0,02 | 7,71 |
| 0,36 | 0,032 | 0,32 | 0,04 | 10,53 |
| 0,72 | 0,067 | 0,65 | 0,07 | 9,66 |
| 1,08 | 0,092 | 0,88 | 0,20 | 18,06 |
| 1,44 | 0,128 | 1,22 | 0,22 | 15,09 |
| 1,8 | 0,165 | 1,57 | 0,23 | 12,79 |
| 3,6 | 0,32 | 3,02 | 0,58 | 16,01 |
| 7,2 | 0,694 | 6,53 | 0,67 | 9,27 |
| 14,4 | 1,477 | 13,88 | 0,52 | 3,63 |
| 18 | 1,956 | 18,37 | 0,37 | 2,06 |



Slika 33. Kalibracijski pravac za kobalt pri $\lambda_{\max}=512$ nm

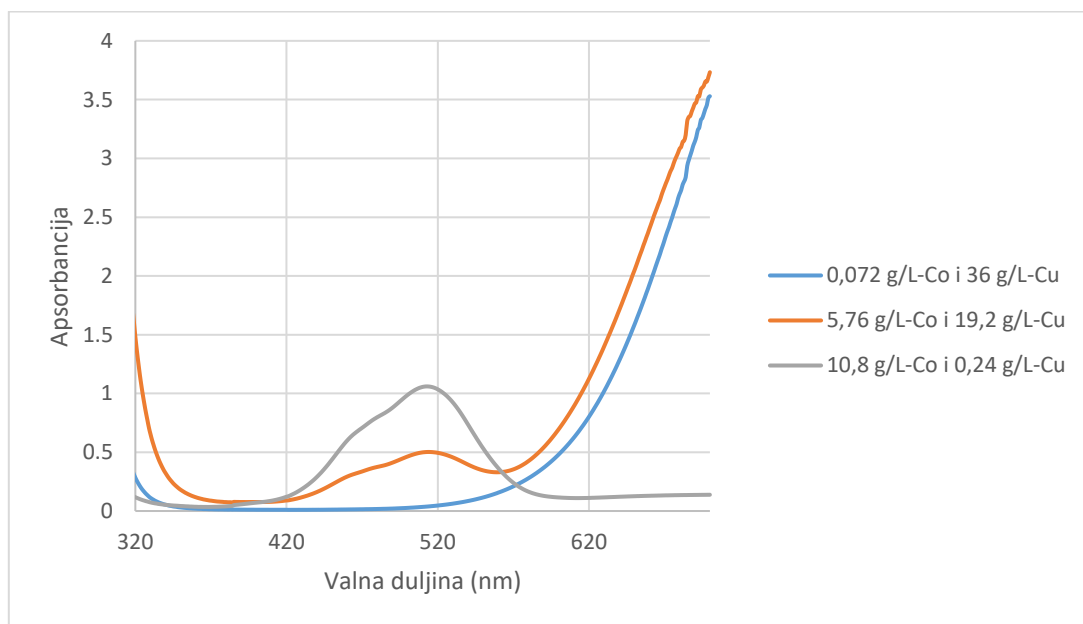
Za koncentracijsko područje kobalta 0,072 – 18 g/L rezultati određivanja koncentracije kobalta prikazuje veću relativnu pogrešku pri jako malim koncentracijama.

4.2. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije analita u dvokomponentnim otopinama

Na spektrofotometru su snimljeni apsorpcijski spektri dvokomponentnih otopina u rasponu valnih duljina 200-700 nm. ApSORBANCije smjesa snimane su pri prethodno određenim valnim duljinama maksimuma apSORBANCije pojedinih iona. Koncentracije su izračunate pomoću izraza 8 rješavanjem dvije jednadžbe s dvije nepoznanice, a vrijednosti apsolutnih i relativnih pogrešaka određeni su iz izraza 9 i izraza 10.

4.2.1. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Co i Cu u smjesi

Na **Slici 34** prikazan je apsorpcijski spektar smjese kobalta i bakra pri različitim koncentracijama.



Slika 34. ApSORBANCijski spektri smjese Co-Cu pri različitim koncentracijama

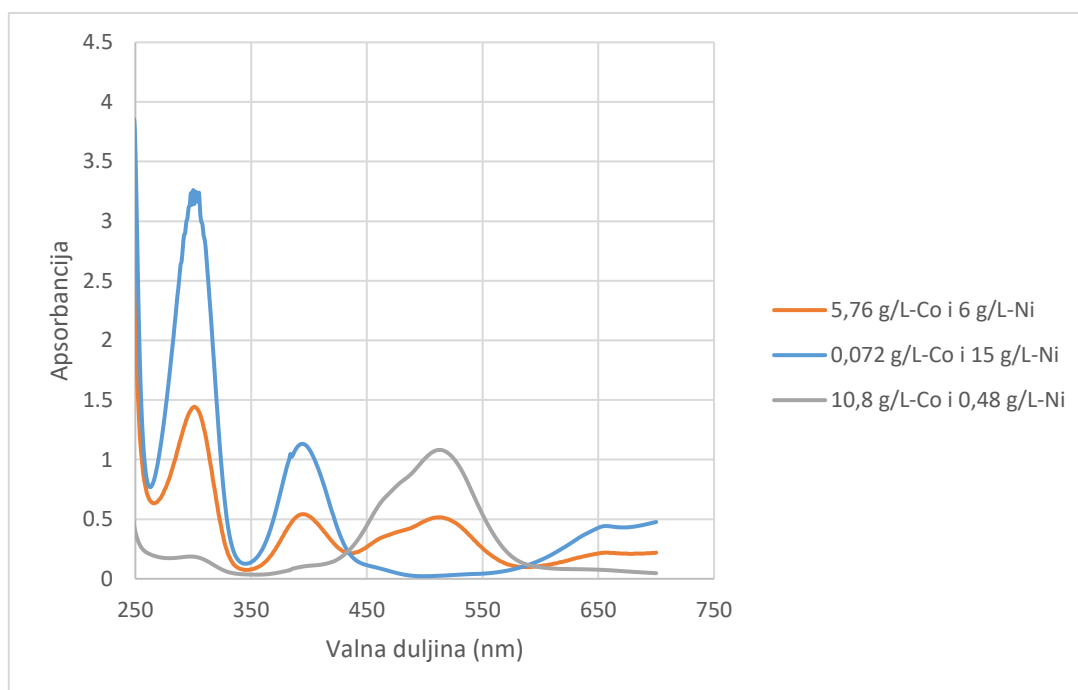
Iz **Slike 34** jasno se vidi pik pri $\lambda_{\max}=512$ nm, dok pik pri $\lambda_{\max}=680$ nm ne dolazi do izražaja. Računski određene koncentracije u tablici 15 ukazuju na izrazito velike relativne pogreške za bakar, što ukazuje da nije moguće pouzdano određivanje koncentracije bakra u prisutnosti kobalta. Povećanjem koncentracije kobalta u smjesi, povećava se i vrijednost apSORBANCije otopine smjese.

Tablica 13. Koncentracije Co i Cu u standardnim otopinama smjesa Co-Cu, vrijednosti očitanih apsorbanacija i računski određenih koncentracija

| Smjesa | A pri λ_{\max}= 512 nm | A pri λ_{\max}= 680 nm | Analit | γ stvarna (g/L) | γ računska (g/L) | Apsolutna pogreška (g/L) | Relativna pogreška (%) |
|--------------------------|--|--|---------------|--|---|---|---------------------------------------|
| 0,072-Co i 36-Cu | 0,037 | 2,750 | Co | 0,072 | 0,070 | 0,002 | 3,19 |
| | | | Cu | 36 | 37,11 | 1,108 | 3,08 |
| 5,76-Co i 19,2- Cu | 0,522 | 3,232 | Co | 5,76 | 4,65 | 1,114 | 19,34 |
| | | | Cu | 19,2 | 43,32 | 24,12 | >100 |
| 10,8-Co i 0,24- Cu | 1,049 | 0,139 | Co | 10,8 | 9,99 | 0,81 | 7,50 |
| | | | Cu | 0,24 | 1,24 | 1,002 | >100 |

4.2.2. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Co i Ni u smjesi

Na **Slici 35** prikazan je apsorpcijski spektar smjese kobalta i nikla pri različitim koncentracijama.



Slika 35. Apsorpcijski spektar smjese Co-Ni pri različitim koncentracijama

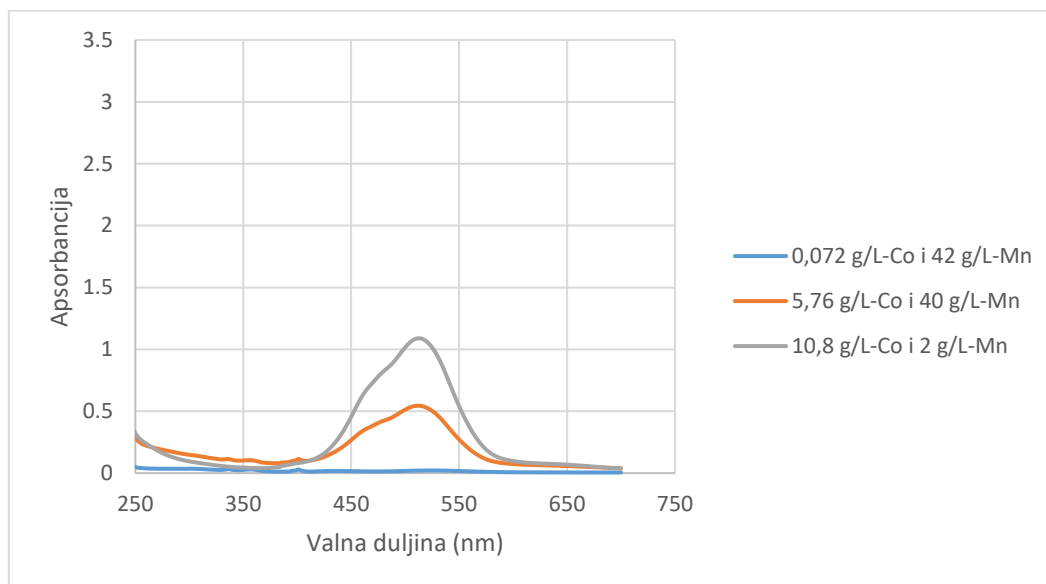
Na **Slici 35** mogu se uočiti maksimumi pri $\lambda_{\max}=301$ nm što odgovara niklu i pri $\lambda_{\max}=512$ nm što odgovara kobaltu. U **Tablici 14** izračunate koncentracije ukazuju na to da se ipak jako male koncentracije kobalta ne mogu pouzdano odrediti u prisutnosti velike koncentracije nikla.

Tablica 14. Koncentracije Co i Ni u standardnim otopinama smjesa Co-Ni, vrijednosti očitanih apsorbancija i računski određenih koncentracija

| Smjesa | A pri $\lambda_{\max}=512$ nm | A pri $\lambda_{\max}=301$ nm | Analit | γ stvarna (g/L) | γ računska (g/L) | Apsolutna pogreška (g/L) | Relativna pogreška (%) |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|
| 0,072-Co i 15-Ni | 0,021 | 3,105 | Co | 0,072 | -0,51 | 0,58 | >100 |
| | | | Ni | 15 | 14,01 | 0,99 | 6,63 |
| 5,76-Co i 6-Ni | 0,525 | 1,445 | Co | 5,76 | 4,69 | 1,07 | 18,61 |
| | | | Ni | 6 | 6,27 | 0,27 | 4,42 |
| 10,8-Co i 0,48-Ni | 1,095 | 0,194 | Co | 10,8 | 10,42 | 0,38 | 3,51 |
| | | | Ni | 0,48 | 0,34 | 0,14 | 29,38 |

4.2.3. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Co i Mn u smjesi

Na **Slici 36** prikazan je apsorpcijski spektar smjese kobalta i mangana pri različitim koncentracijama.



Slika 36. Apсорpcijski spektar smjese Co-Mn pri različitim koncentracijama

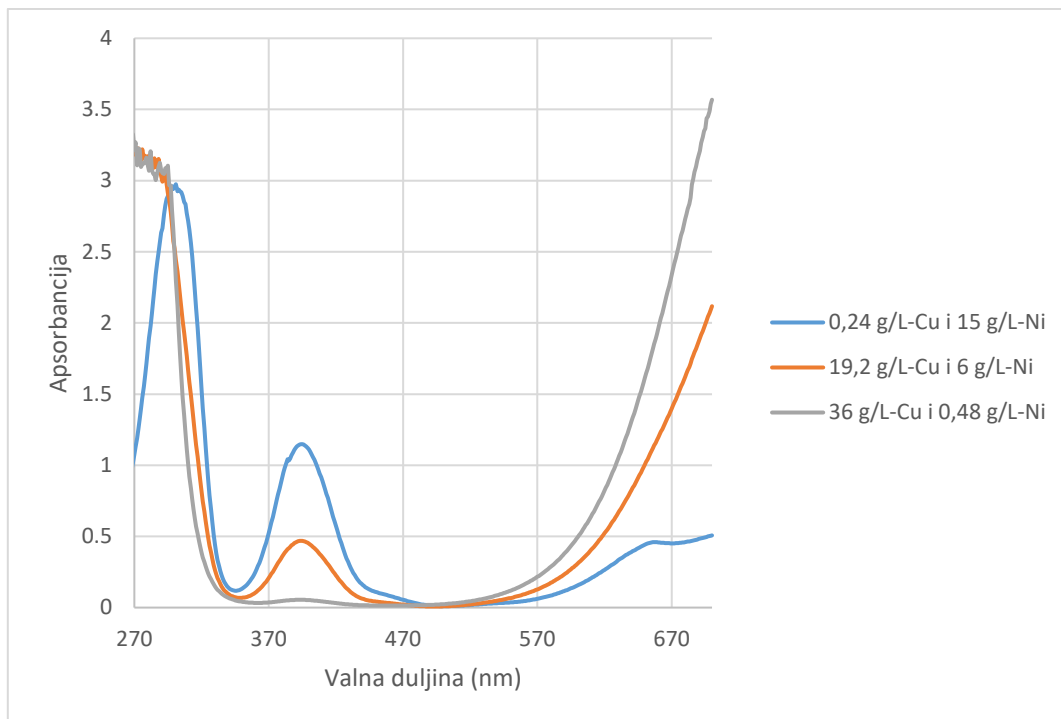
Na **Slici 36** moguće je uočiti maksimum pri $\lambda_{\max}=512$ nm, dok je pik pri $\lambda_{\max}=401$ nm slabo vidljiv. U **Tablici 15** računski određene koncentracije, odnosno velike vrijednosti relativnih pogrešaka ukazuju na to da se kobalt pri niskim koncentracijama ne može odrediti s velikom pouzdanošću u prisutnosti mangana velike koncentracije. Isto tako, male koncentracije mangana ne mogu se odrediti u prisutnosti velike koncentracije kobalta

Tablica 15. Koncentracije Co i Mn u standardnim otopinama smjesa Co-Mn, vrijednosti očitanih apsorbancija i računski određenih koncentracija

| Smjesa | A pri $\lambda_{\max}=512$ nm | A pri $\lambda_{\max}=401$ nm | Analit | γ stvarna (g/L) | γ računska (g/L) | Apsolutna pogreška (g/L) | Relativna pogreška (%) |
|------------------|---|---|---------------|--|---|---------------------------------|-------------------------------|
| 0,072-Co i 42-Mn | 0,026 | 0,036 | Co | 0,072 | 0,03 | 0,04 | 51,53 |
| | | | Mn | 42 | 44,67 | 2,67 | 6,36 |
| 5,76-Co i 40-Mn | 0,521 | 0,081 | Co | 5,76 | 4,69 | 1,07 | 18,51 |
| | | | Mn | 40 | 57,25 | 17,25 | 43,12 |
| 10,8-Co i 2-Mn | 1,104 | 0,076 | Co | 10,8 | 10,54 | 0,26 | 2,38 |
| | | | Mn | 2 | -3,84 | 5,84 | >100 |

4.2.4. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Cu i Ni u smjesi

Na **Slici 37** prikazan je apsorpcijski spektar smjese bakra i nikla pri različitim koncentracijama.



Slika 37. Apsorpcijski spektar smjese Cu-Ni pri različitim koncentracijama

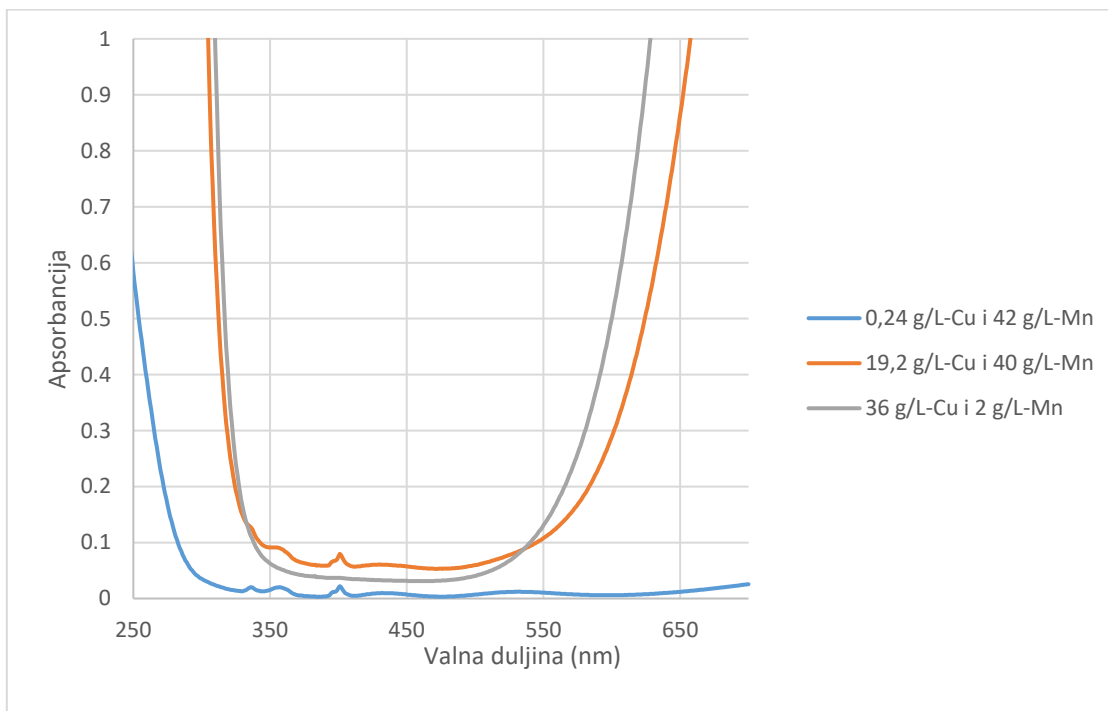
Na **Slici 37** moguće je uočiti maksimum pri $\lambda_{\max}= 301$ nm, što odgovara maksimumu apsorpcije nikla. Također vidljiv je i pik pri $\lambda_{\max}= 401$ nm. Iz **Tablice 16**, vidljive su jako velike relativne pogreške što ukazuje na potpunu nemogućnost određivanja koncentracija bakra i nikla u smjesi. Eventualnu manju relativnu pogrešku pokazuje određivanje velike koncentracije bakra u prisutnosti vrlo male koncentracije nikla.

Tablica 16. Koncentracije Cu i Ni u standardnim otopinama smjesa Cu-Ni, vrijednosti očitanih apsorbancija i računski određenih koncentracija

| Smjesa | A pri $\lambda_{\max}=680$ nm | A pri $\lambda_{\max}=301$ nm | Analit | γ stvarna (g/L) | γ računska (g/L) | Apsolutna pogreška (g/L) | Relativna pogreška (%) |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|
| 0,24-Cu i 15-Ni | 0,458 | 3,164 | Cu | 0,24 | -52,42 | 52,66 | >100 |
| | | | Ni | 15 | 28,74 | 13,74 | 91,58 |
| 19,2-Cu i 6-Ni | 1,609 | 2,544 | Cu | 19,2 | -3,77 | 22,97 | >100 |
| | | | Ni | 6 | 12,50 | 6,50 | >100 |
| 36-Cu i 0,48-Ni | 2,756 | 2,360 | Cu | 36 | 35,59 | 0,41 | 1,15 |
| | | | Ni | 0,48 | 0,79 | 0,31 | 64,17 |

4.2.5. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Cu i Mn u smjesi

Na **Slici 386** prikazan je apsorpcijski spektar smjese bakra i mangana pri različitim koncentracijama.



Slika 38. Apсорpcijski spektar smjese Cu-Mn pri različitim koncentracijama

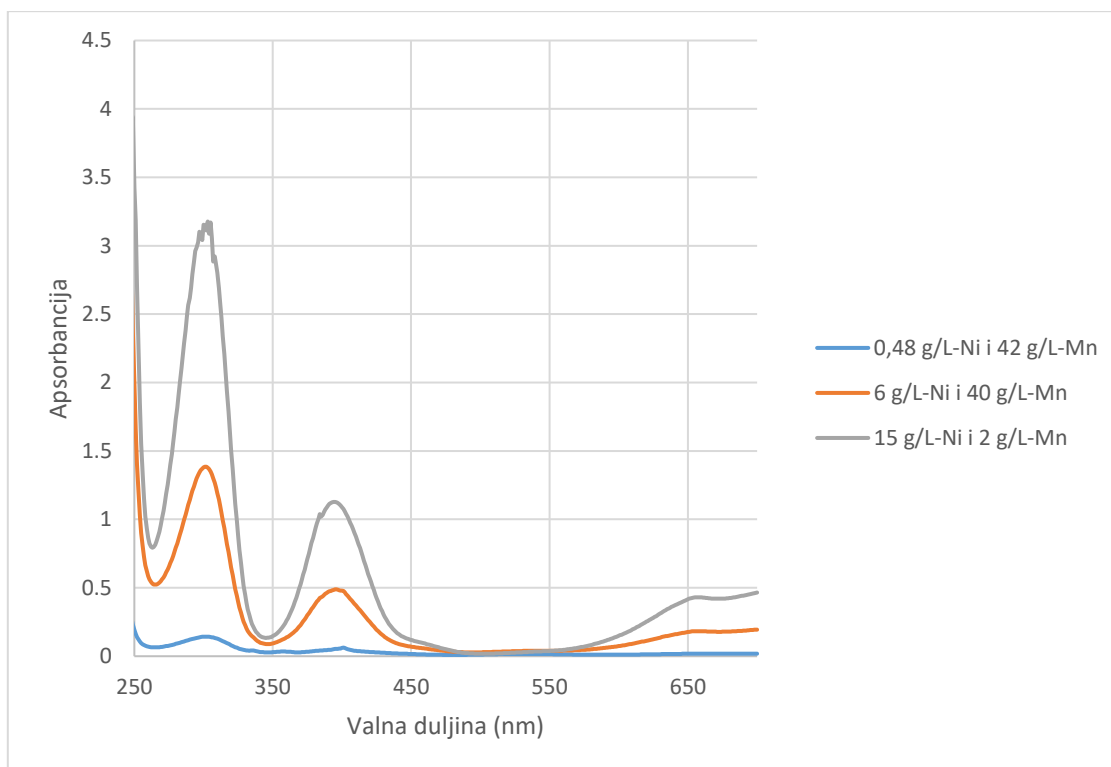
Na **Slici 38** može se uočiti pik pri $\lambda_{\max} = 401$ nm. Iz **Tablice 17**, gledajući iznose relativnih pogrešaka, vidljivo je da pri niskim koncentracijama bakra i mangana dolazi do većih odstupanja od računskih koncentracija, dok je pri većim koncentracijama bakra uz prisutnost male koncentracije mangana moguće pouzdano određivanje koncentracije bakra. Zaključuje se da je moguće određivanje većih koncentracija bakra uz prisutnost male koncentracije mangana.

Tablica 17. Koncentracije Cu i Mn u standardnim otopinama smjesa Cu-Mn, vrijednosti očitanih apsorbancija i računski određene koncentracije

| Smjesa | A pri $\lambda_{\max}=680$ nm | A pri $\lambda_{\max}=401$ nm | Analit | γ stvarna (g/L) | γ računska (g/L) | Apsolutna pogreška (g/L) | Relativna pogreška (%) |
|-----------------|---|---|---------------|--|---|---------------------------------|-------------------------------|
| 0,24-Cu i 42-Mn | 0,019 | 0,023 | Cu | 0,24 | 0,18 | 0,06 | 25,42 |
| | | | Mn | 42 | 28,71 | 13,30 | 31,65 |
| 19,2-Cu i 40-Mn | 1,442 | 0,042 | Cu | 19,2 | 19,33 | 0,13 | 0,69 |
| | | | Mn | 40 | 47,67 | 7,67 | 19,17 |
| 36-Cu i 2-Mn | 2,715 | 0,020 | Cu | 36 | 36,60 | 0,60 | 1,66 |
| | | | Mn | 2 | 15,85 | 13,85 | >100 |

4.2.6. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Ni i Mn u smjesi

Na **Slici 39** prikazan je apsorpcijski spektar smjese nikla i mangana pri različitim koncentracijama.



Slika 39. Apsorpcijski spektar smjese Ni-Mn pri različitim koncentracijama

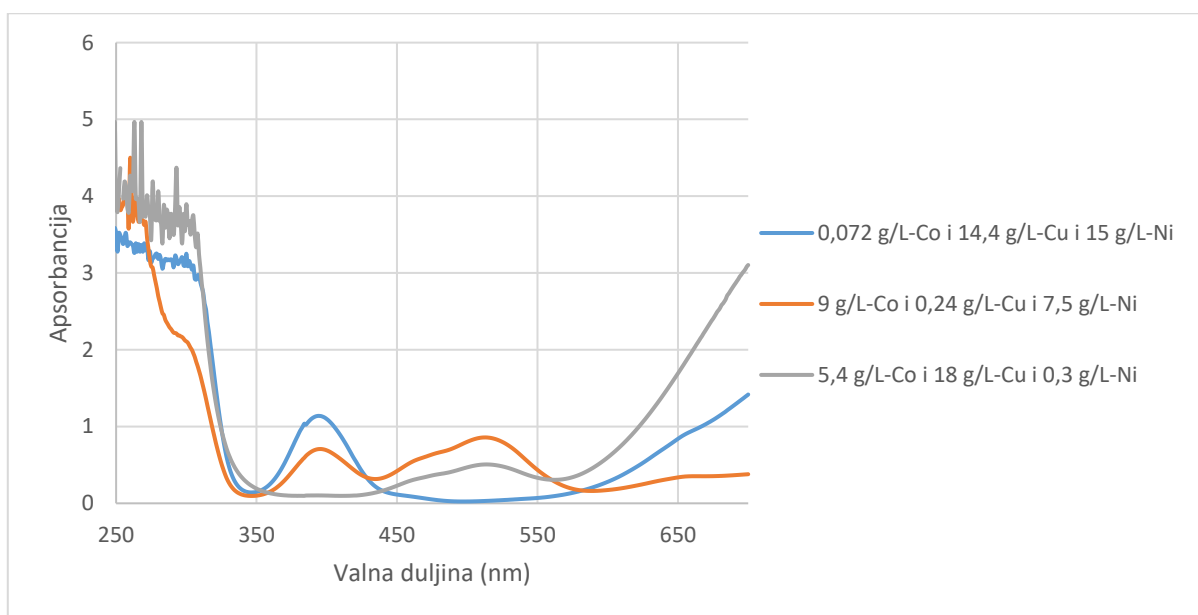
Na **Slici 39** vidljivi su pikovi pri $\lambda_{\max}= 301$ nm i $\lambda_{\max}= 401$ nm. Za spektrofotometrijsko određivanje koncentracija nikla i mangana u smjesi postignute su izrazito velike vrijednosti relativnih pogrešaka (>100%, za sve ispitivane smjese), što ukazuje na činjenicu da je nemoguće spektrofotometrijski određivati koncentracije nikla i mangana u međusobnoj prisutnosti.

4.3. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracije analita u trokomponentnoj smjesi

Na spektrofotometru su snimljeni apsorpcijski spektri otopine trokomponentne smjese u rasponu valnih duljina 200-700 nm. ApSORBANCije smjese snimane su pri prethodno određenim valnim duljinama maksimuma apSORBANCije pojedinih iona. Koncentracije su izračunate pomoću izraza 8, analogno računu za dvokomponentne smjese, ali rješavanjem tri jednadžbe s tri nepoznanice.

4.3.1. Spektrofotometrijsko određivanje koncentracija Co, Cu i Ni u smjesi

Na **Slici 40** prikazan je apsorpcijski spektar smjese kobalta, bakra i nikla pri različitim koncentracijama.



Slika 40. Apsorpcijski spektri smjese Co-Cu-Ni pri različitim koncentracijama iona

Na **Slici 40** vidljivi su maksimumi pri $\lambda_{\max}=390$ nm i pri $\lambda_{\max}=512$ nm. S obzirom na podatke iz Tablice 18, i velike iznose relativnih pogrešaka, zaključuje se da nije moguće pouzdano spektrofotometrijsko određivanje koncentracija iona kobalta, bakra i nikla u trokomponentnoj smjesi.

Tablica 18. Koncentracije Co, Cu i Ni u standardnim otopinama smjese, vrijednosti eksperimentalno i računski određenih koncentracija

| Smjesa | A pri $\lambda_{\max}=512$ nm | A pri $\lambda_{\max}=680$ nm | A pri $\lambda_{\max}=301$ nm | Analit | γ stvarna (g/L) | γ računska (g/L) | Apsolutna pogreška (g/L) | Relativna pogreška (%) |
|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|
| 0,072-Co i 14,4-Cu i 15-Ni | 0,026 | 1,141 | 3,514 | Co | 0,072 | -0.799 | 0,87 | >100 |
| | | | | Cu | 14,4 | -38.731 | 53,13 | >100 |
| | | | | Ni | 15 | 26.570 | 11,57 | 77,13 |
| 9-Co i 0,24-Cu i 7,5-Ni | 0,853 | 0,357 | 2,089 | Co | 9 | 7.471 | 1,53 | 16,99 |
| | | | | Cu | 0,24 | -32.212 | 32,45 | >100 |
| | | | | Ni | 7,5 | 17.927 | 10,43 | >100 |
| 5,4-Co i 18-Cu i 0,3-Ni | 0,503 | 2,534 | 3,545 | Co | 5,4 | 4.025 | 1,38 | 25,46 |
| | | | | Cu | 18 | 4.162 | 13,84 | 76,88 |
| | | | | Ni | 0,3 | 14.604 | 14,30 | >100 |

5. ZAKLJUČAK

UV/VIS spektrofotometrijsko određivanje višekomponentnih smjesa ukazuje na sljedeće rezultate:

- koncentracije bakra i kobalta mogu se pouzdano odrediti pri maloj koncentraciji kobalta (0,072 g/L) i velikoj koncentraciji bakra (36 g/L)
- koncentracije bakra i nikla mogu se pouzdano odredit u međusobnoj prisutnosti, ali ne pri malim koncentracijama kobalta (0,072 g/L) i velikim koncentracijama nikla (15 g/L)
- koncentraciju mangana nije moguće odrediti u prisutnosti kobalta
- velike koncentracije bakra (36 g/L) moguće je odrediti u prisutnosti manje koncentracije nikla (0,48 g/L), ali ih nije moguće odrediti u prisutnosti manje koncentracije mangana (2 g/L)
- koncentracije nikla i mangana nije moguće pouzdano odrediti u međusobnoj prisutnosti
- određivanje koncentracija iona kobalta, bakra i nikla u trokomponentnoj smjesi nije moguće

6. LITERATURA

1. D. Harvey, Modern Analytical Chemistry, 2000., The McGraw-Hill Companies, New York, SAD, str. 369 – 393.
2. D. Zelić, Fakultet prometnih znanosti, Sveučilište u Zagrebu 2017., Završni rad, Utjecaj antena, radara i odašiljača na zdravlje čovjeka, str. 2
3. https://sk.wikipedia.org/wiki/Youngov_pokus, pristup 06. kolovoz 2022.
4. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, I dio, V. dopunjeno izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1985, str. 122 - 126.
5. <http://nedeljko-begovic.com/teorija/kf.html> , pristup 06. kolovoz 2022.
6. <https://slidetodoc.com/comptonov-uinak-grafit-raspreno-zraenje-upadno-zraenje-e/> , pristup 24. kolovoz 2022.
7. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=spektar+elektromagnetskog+zra%C4%8Denja>, pristup 16. lipnja 2022.
8. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/S05848> , pristup 06. kolovoz 2022.
9. https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/8_AK2_atom_spektr.pdf, pristup 06. kolovoz 2022.
10. I. Škorić, Molekulska spektroskopija, interna skripta Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020., str. 27-29
11. S. Bobar, Instrumentalne metode, interna skripta Farmaceutsko zdravstvenog fakulteta, Travnik, str. 9-16
12. I. Strelec, T. Kovač, Praktikum iz biokemije, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2013.
13. T. Gazivoda Kraljević, Određivanje struktura organskih spojeva, interna skripta Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
14. The Basics of UV-Vis Spectrophotometry, Agilent
15. <https://egpat.com/blog/deviations-from-beer-lambert-law>, pristup 25.06.2022.
16. G. D. Christian, P. H. Dasgupta, K. A. Schug, Analytical Chemistry, 7. izdanje, John Wiley & Sons, SAD, 2014., str. 477-490.
17. Quantification of nickel, cobalt, and manganese concentration using ultraviolet-visible spectroscopy
18. <https://actingcolleges.com/library/acting-questions/read/417310-what-is-the-lambda-max-of-cuso4#question-0> , pristup 09. ožujka 2022.

ŽIVOTOPIS

████████████████████ Pohađala sam Osnovnu školu Bogumila Tonija u Samoboru, nakon koje sam upisala Gimnaziju Lucijana Vranjanina (prirodoslovno-matematički smjer). Maturirala sam 2019. godine i iste godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu kao redovna studentica na sveučilišnom preddiplomskom studiju Kemijsko inženjerstvo.