

UNIVERZITA PARDUBICE

Fakulta elektrotechniky a informatiky

Spektrofotometrická měření směsných roztoků
tiskových barev

Radovan Bureš

Bakalářská práce

2011

Univerzita Pardubice
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Radovan BUREŠ**
Osobní číslo: **I08213**
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komunikační a mikroprocesorová technika**
Název tématu: **Spektrofotometrická měření směsných roztoků tiskových barev**
Zadávající katedra: **Katedra elektrotechniky**

Zásady pro vypracování:

Prostudujte literaturu týkající se měření koncentrací roztoků látek metodou spektrální fotometrie. Prostudujte manuál spektrofotometru 722 PC, popište jeho základní parametry a oblast použití. Navrhněte metodiku měření barevných vlastností směsí roztoků dvou barev spektrálním fotometrem. Na základě navržené metodiky proveďte experiment s vybranými ink-jet barvami s použitím spektrofotometru 722 PC. Vyhodnoťte vhodnost navržené metodiky a na základě výsledků vypracujte návrh laboratorní úlohy pro předmět Senzory a měření neelektrických veličin. Laboratorní úlohy pro předmět Senzory a měření neelektrických veličin.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Váňa J.: Analyzátory plynů a kapalin. SNTL Praha 1984

Kolektiv autorů: Instrumentální analýza, 1986, SNTL Praha.

Vytřas K. a kol.: Laboratorní cvičení z anal. chemie. Část II: Instrumentální analýza (skriptum), UPa 1986.

Marie Kaplanová a kol.: Moderní polygrafie. Pardubice 2010.

Laštuvíčka P.: Měření koncentrací roztoků spektrofotometrem. Bakalářská práce, Univerzita Pardubice 2009.

Schwarzbach B.: Měření přijímavosti barev měřením barevných rozdílů. Diplomová práce, Univerzita Pardubice 1998.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Miroslav Fribert, Dr.

Katedra elektrotechniky

Datum zadání bakalářské práce: **14. prosince 2010**

Termín odevzdání bakalářské práce: **13. května 2011**



prof. Ing. Simeon Karamazov, Dr.
děkan



L.S.



Ing. Zdeněk Němec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 31. března 2011

Prohlášení autora

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 12. 08. 2011

Radovan Bureš

Poděkování

Chtěl bych poděkovat zejména vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Miroslavu Fribertovi, Dr. za odborné vedení v průběhu celé práce. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Pavlu Rozsivalovi za pomoc při experimentálním měření a také panu Ing. Martinu Bartošovi Csc. za rady a drobné připomínky.

Anotace

Obsahem této bakalářské práce je problematika týkající se měření barevných roztoků pomocí spektrální fotometrie. V praktické části se tato práce zabývá návrhem laboratorní úlohy pro měření směsných roztoků tiskových barev s využitím spektrofotometru pro viditelnou oblast světla, použitelné pro předmět Senzory a měření neelektrických veličin.

Klíčová slova

Spektrofotometr, absorbance, tiskové barvy, směsné roztoky

Title

Spectrophotometric measurements of printing inks mixed solutions.

Annotation

The content of this bachelor work is the issue concerning the measurement of printing inks mixed solutions with spectral photometer. The practical part of this work describes proposition of laboratory task for measuring the mixed solutions of printing inks with using a spectrophotometer for visible range luminous spectra useable for subject Sensors and measurements of non-electric quantities.

Keywords

Spectrophotometer, absorbance, printing inks, mixed solution

Obsah

Úvod	9
1 Teoretická část	10
1.1 Molekulová absorpční spektroskopie	10
1.1.1 Energetické hladiny molekul	10
1.2 Zákony světelné absorpce	12
1.2.1 Zákon Lambert-Beerův	13
1.3 Kolorimetrické stanovení koncentrace barevných složek ve směsném roztoku	16
1.3.1 Binární (dvousložkové) směsi	16
1.4 Absorpční fotometrická měření	18
1.4.1 Zdroje světelné energie	19
1.4.2 Monochromátory, filtry a mřížky	20
1.4.3 Absorbující systém	21
1.4.4 Čidla světelného záření	22
2 Experimentální část	24
2.1 Spektrofotometr 722	24
2.1.1 Pracovní podmínky	24
2.1.2 Technické specifikace	24
2.1.3 Princip funkce	25
2.2 Měření směsných roztoků tiskových barev	26
2.2.1 Metodika měření	27
2.2.2 Postup měření	27
2.2.3 Použité přístroje a pomůcky	28
2.2.4 Naměřené hodnoty	28
2.2.5 Grafy měření	33
3 Diskuse a závěry	35
Příloha 1 – Grafy měření	37
Příloha 2 – Laboratorní úloha	85

Seznam obrázků

Obr. 1 Schématické znázornění energetických hladin ^[4]	11
Obr. 2 Schéma absorpce záření v kyvetě ^[2]	12
Obr. 3 Srovnání veličin transmitance a absorbance ^[3]	13
Obr. 4 Kalibrační křivky ^[2]	15
Obr. 5 Absorpční křivky ^[5]	17
Obr. 6 Blokové schéma jednopaprskového a dvoupaprskového spektrofotometru ^[2]	19
Obr. 7 Schéma jednoduchého hranolového monochromátoru ^[2]	20
Obr. 8 Funkční schéma Spektrofotometru 722 ^[1]	25

Seznam tabulek

Tab. 1 Technické specifikace ^[1]	24
Tab. 2 Procentní koncentrace roztoků procesních barev	26
Tab. 3 Použité koncentrace směsných roztoků.....	26
Tab. 4 Naměřené hodnoty absorbancí	28
Tab. 5 Vypočítané hodnoty absorbancí.....	30

Úvod

Ve své bakalářské práci se zabývám problematikou spektrofotometrie, především využití spektrofotometrie pro měření směsných roztoků tiskových barev a následné vytvoření laboratorní úlohy pro posluchače předmětu Senzory a měření neelektrických veličin. Problematika spektrofotometrie jako takové je velice široká, proto mým cílem bylo tuto skutečnost přenést do roviny, kdy se stane srozumitelnou pro posluchače nechemického oboru. Proto jsem také jako měřené medium zvolil tiskové transparentní barvy, které jsou použity z důvodu velmi dobré názornosti a také při jejich použití není nutné zvláštní vybavení a požadavky, které obsahují běžné chemické laboratoře.

V teoretické části jsem se snažil popsat všechny předpoklady, které jsou nutné pro návrh laboratorní úlohy, tzn. poskytnout zásadní znalosti o molekulové absorpční spektrometrii, která je pro řešení problematiky stěžejní. Dále teoretická část popisuje zákony světelné absorpce, jejich základní veličiny a vzájemné vztahy a také Lambert-Beerův zákon, který vymezuje podmínky platnosti při spektrofotometrickém měření. V dalších kapitolách jsou uvedeny vztahy pro kvantitativní vyhodnocení poměru složek v barevných směsích a popsání hlavních částí spektrálního fotometru.

V praktické části je obsažen popis a vlastnosti Spektrofotometru 722 přístroje, se kterým je experiment proveden. Dále obsahuje návrh metody pro řešení laboratorní úlohy, která je zaměřena na sestavení absorpčních křivek procesních barev a jejich směsi a také na výpočet koncentrace jednotlivých složek směsného barevného roztoku pomocí navržené metody, která je následně ověřena pomocí experimentálního měření.

1 Teoretická část

1.1 Molekulová absorpční spektroskopie

Molekulovou spektroskopii lze chápat jako označení souboru spektrálních metod studia molekul. Tyto metody využívají vlastností molekul, které jsou spojeny s přítomností kovalentních nebo iontových vazeb ve sledovaných molekulách. Jednou z těchto metod je molekulová absorpční spektroskopie, která se zabývá studiem interakcí molekul při absorpci elektromagnetického záření. Při absorpci elektromagnetického záření molekulami dochází k přechodům molekuly z určité kvantové energetické hladiny (kvantového stavu) na jinou kvantovou energetickou hladinu, čímž tato získá větší energii.

1.1.1 Energetické hladiny molekul

Energie absorbovaného záření molekulou je podle Planckova zákona rovna rozdílu energetických hladin před absorpcí elektromagnetického záření a po absorpci elektromagnetického záření. Tuto závislost lze zapsat :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

ΔE - rozdíl hodnot energetických hladin molekul

E_2 - vyšší energetická hladina molekuly

E_1 - počáteční energetická hladina molekuly

h - Planckova konstanta ($6,62606896(33) \cdot 10^{-34}$ J.s)

ν - frekvence fotonu

c - rychlost světla ($299\,792\,458$ m.s⁻¹)

λ - vlnová délka

Z rovnice 1.1 vyplývá, že když molekula přechází do energeticky vyššího stavu musí přijmout energii rovnající se rozdílu obou energetických hladin. Takovou energií bývá zpravidla energie zářivá, tzn. molekula přijme energii fotonu. Při přechodech mezi energetickými hladinami dochází ke změnám energie molekuly, které se mohou projevit různým způsobem. U volných atomů se může projevit pouze translační pohyb v prostoru. Tento pohyb lze charakterizovat jako změnu prostorových souřadnic s časem. U molekul se také projevuje volný pohyb celé molekuly v prostoru, dále se však projevuje pohyb, při kterém se mění vzájemná poloha atomů a molekul, nezávisle na translačním pohybu molekuly. K této změně může docházet při otáčení molekul kolem jejího těžiště,

tj. rotačním pohybem, nebo periodickým pohybem atomů v molekule, při němž se střídavě zvětšují a zmenšují vzdálenosti nebo úhly mezi jednotlivými atomy, poté mluvíme o vibračním pohybu. Celková energie pohybu molekuly se tedy skládá ze součtu dílčích energií, podle rovnice 1.2 (neuvažujeme-li energie atomových jader v molekule).

$$E_M = E_t + E_v + E_r + E_e \quad (1.2)$$

E_M - celková energie molekuly

E_t - energie translační

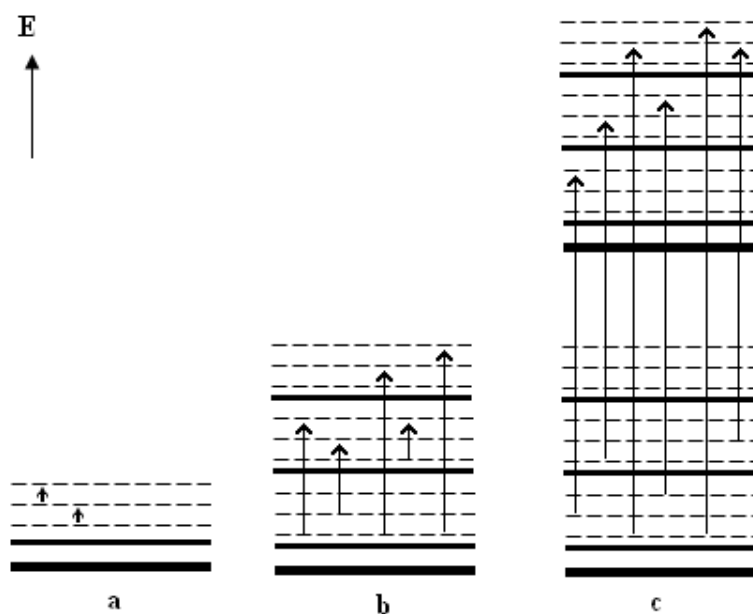
E_v - energie vibrační

E_r - energie rotační

E_e - energie elektronická

Změny rotačních stavů molekul jsou doprovázeny nejmenšími energetickými změnami, které lze vybudit absorpcí záření z mikrovlnné oblasti $\lambda = 50\mu\text{m} - 1\text{mm}$ (obr.1a). K vyvolání změn vibračních přechodů je potřebná větší energie. Tuto energii molekula získá nejčastěji absorpcí v infračervené oblasti $\lambda = 800\text{nm} - 50\mu\text{m}$ (obr.1b).

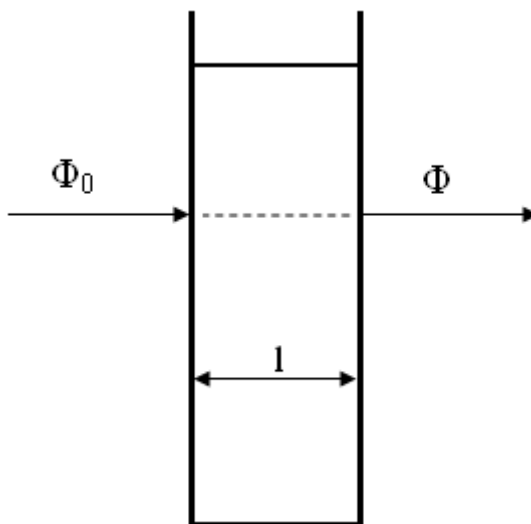
Při absorpci ultrafialového a viditelného záření $\lambda = 200-800\text{nm}$ dochází k největším energetickým změnám. Zářením získá molekula takovou energii, při které dochází k přechodům elektronů mezi různými energetickými hladinami. Každý elektronický přechod je doprovázen současně řadou přechodů rotačních a vibračních (obr. 1c).



Obr. 1 Schématické znázornění energetických hladin ^[4] elektronických (silné čáry), vibračních (slabší čáry) a rotačních (přerušované čáry) stavů molekuly s naznačenými rotačními (a), rotačně-vibračními (b) a elektronickými přechody (c)

1.2 Zákony světelné absorpce

Světelné záření Φ_0 , které dopadá na kyvetu spektrofotometru se zkoumaným roztokem má větší intenzitu, než světelné záření Φ na výstupu (obr. 2). Intenzita světla při výstupu z kyvety je menší díky absorpci záření molekulami a ionty roztoku, rozptylu na dalších částicích obsažených v roztoku, reflexi na přední straně kyvety a refrakci záření v kyvetě.



Obr. 2 Schéma absorpce záření v kyvetě ^[2]

Pro poměr propuštěného zářivého toku Φ k toku vstupujícímu Φ_0 platí vztah :

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad \text{nebo} \quad T_{\%} = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100 \quad (2.1)$$

T - transmittance, optická propustnost

$T_{\%}$ - transmittance v procentech

Φ_0 - zářivý tok vstupující do soustavy

Φ - zářivý tok vystupující ze soustavy

S transmittancí souvisí další veličina světelné absorpce zvaná absorptance :

$$\alpha = \frac{\Phi_0 - \Phi}{\Phi} = 1 - T \quad \text{nebo} \quad \alpha_{\%} = 100 - T_{\%} \quad (2.2)$$

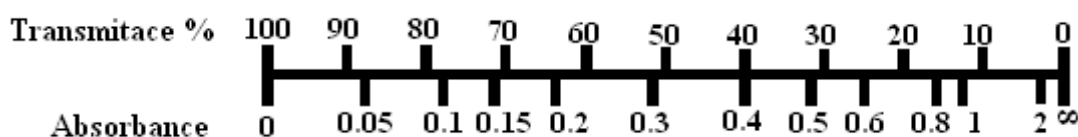
α - absorptance, absorpční faktor, pohltivost

$\alpha_{\%}$ - absorptance v procentech

Další veličinou světelné absorpce je absorbance:

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \log \frac{1}{T} \quad (2.3)$$

Na obr. 3 je grafické zobrazení srovnání hodnot transmittance a absorbance, ze kterého je patrné, že pokud $T_{\%} = 100\%$, nedochází ke ztrátám zářivé energie, absorbance je nulová tzn. látka je průhledná (neabsorbuje). Ovšem pokud $T_{\%} = 0\%$, poté záření látkou vůbec neprochází.



Obr. 3 Srovnání veličin transmittance a absorbance ^[3]

1.2.1 Zákon Lambert-Beerův

Transmittance a absorbance závisí dále na faktorech: na vlnové délce světla, vlastnostech absorbující látky, na množství absorbující látky, tj. koncentraci roztoku a tloušťce kyvety. Pro účely této práce je nejdůležitější závislost na koncentraci roztoku. Lambertův zákon, který je jedním ze dvou základních zákonů absorpce záření říká, že intenzita světla prošlého absorbujícím prostředím konstantní koncentrace klesá se zvětšující se tloušťkou vrstvy exponenciálně, přičemž podíl světla absorbovaného průhlednou barevnou substancí nezávisí na počáteční intenzitě světla.

$$\Phi_0 = \Phi.T^l \quad (2.4)$$

Φ_0 - zářivý tok vstupující do soustavy

Φ - zářivý tok vystupující ze soustavy

T - transmittance, optická propustnost

l - tloušťka vrstvy (cm)

Pokud je tloušťka vrstvy konstantní a mění se koncentrace vzorků téže barevné látky, jedná se v tomto případě o změny ve světelné absorpci, které vystihuje zákon Beerův, který je druhým ze základních vztahů absorpce záření.

$$a = \varepsilon.c \quad (2.5)$$

a - absorpční koeficient, součinitel pohltivosti, absorptivita

ε - molární absorpční koeficient, molární extinkční koeficient ($\text{cm}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$)

c - látková koncentrace (mol/litr)

Hodnoty molárního absorpčního koeficientu jsou pro každou látku odlišné a mění se s vlnovou délkou světelného záření. Jejich hodnoty, popřípadě jejich dekadické logaritmy jsou uváděny v chemických tabulkách. Čím je hodnota absorpčního koeficientu větší, tím je spektrofotometrická detekce citlivější.

Vzájemný vztah mezi tloušťkou vrstvy, koncentrací absorbující složky a velikostí absorbance vyjadřuje spojený Lambert-Beerův zákon, který lze vyjádřit vztahem 2.6.

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (2.6)$$

Φ_0 - zářivý tok vstupující do soustavy

Φ - zářivý tok vystupující ze soustavy

ε - molární absorpční koeficient ($\text{cm}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$)

c - látková koncentrace (mol/litr)

l - tloušťka vrstvy (cm)

Podobně lze zapsat vztahy pro transmitanci a absorbanci :

$$T = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (2.7)$$

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2.8)$$

Rovnice 2.7 platí pouze v případě, pokud je v roztoku obsažena pouze jedna absorbující látka. Za přítomnosti dvou a více absorbujících složek platí aditivita dílčích absorbancí každé ze složek. Potom je dána celková absorbance vztahem 2.9, který umožňuje analýzu dvou i vícesložkových systémů.

$$A = l \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \cdot c_i \quad (2.9)$$

A - absorbance soustavy

l - tloušťka vrstvy (cm)

$i = 1, \dots, n$ - složky absorbující záření

ε - molární absorpční koeficient dílčích složek ($\text{cm}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$)

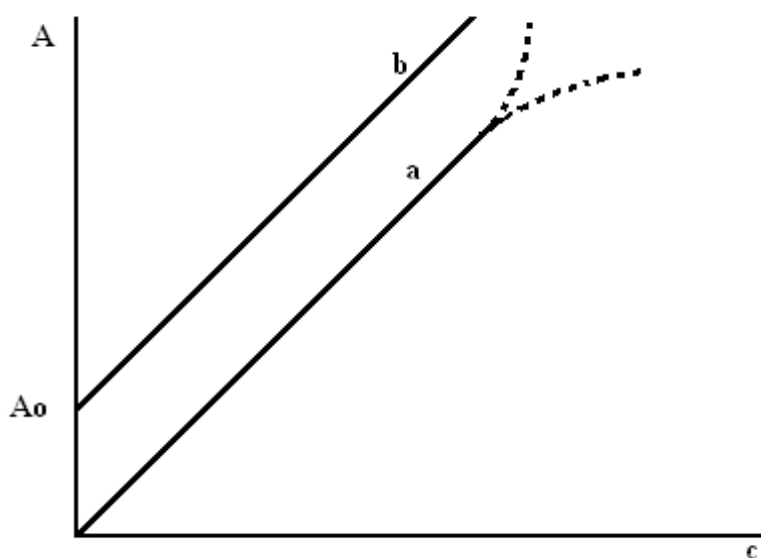
c - látkové koncentrace (mol/litr)

Výše uvedený vztah platí za předpokladu, že každá i nekonečně malá vrstva zkoumané látky absorbuje takovou část světelného záření, která je úměrná tloušťce vrstvy, že dále každá molekula absorbujících látek absorbuje světlo nezávisle na všech ostatních a také že použité světlo je dokonale monochromatické. Další podmínkou platnosti dále je, že všechna zářivá energie, která se absorbuje přechází v energii tepelnou. Tyto předpoklady jsou v praxi často nedostatečně splněny, proto vznikají někdy i značné odchylky od Lambert-Beerova zákona.

Platnost zákona lze ověřit následujícími způsoby:

1. Sledováním funkční závislosti $A = f(c)$ při konstantní tloušťce vrstvy l

V prakticky používaném rozmezí koncentrací má tento vztah lineární průběh. Této křivce se říká kalibrační nebo cejchovní. Pokud v roztoku není přítomna další látka absorbující záření používané vlnové délky, prochází kalibrační křivka počátkem (obr. 4). Pokud záření absorbuje i činidlo samotné (absorpce pozadí), pak kalibrační křivka protíná osu absorbance. Body, které leží mimo přímkovou část kalibrační křivky už platnosti zákona neodpovídají.



Obr. 4 Kalibrační křivky ^[2]

2. Sledováním hodnoty ϵ při konstantní tloušťce vrstvy l a stejné kvalitě monochromatického záření pro různé koncentrace.

Podle rovnice 2.8 je hodnota molárního absorpčního koeficientu konstantní v oboru platnosti zákona. Odchylky od Lambert-Beerova zákona lze v tomto případě rozdělit na pravé a zdánlivé. K pravým odchylkám dochází v případě, pokud se v roztoku mění chemická rovnováha v důsledku měnící se koncentrace, následkem iontové disociace, asociace, dimerisace, polymerace, tvorbou komplexů nebo pokud dochází k reakci

s rozpouštědlem. Ve všech těchto případech se mění hodnota molárního absorpčního koeficientu a tím samozřejmě i platnost Lambert-Beerova zákona.

Zdánlivé odchylky jsou takové, při kterých není dodržena dostatečná monochromatickosti zdroje záření. Tyto problémy vznikají především při použití barevných filtrů, které poskytují polychromatické záření. Je důležité si uvědomit, že toto světelné záření je složeno z různých vlnových délek, přičemž některé vlnové délky výrazně převládají. V tomto případě je nutné zavést tzv. průměrný absorpční koeficient $\bar{\varepsilon}$, který přestává být konstantou nezávislou na koncentraci a tloušťce vrstvy, poté dochází k neplatnosti Lambert-Beerova zákona. Je proto velmi důležité dodržet dostatečnou monochromatickosti světla.

1.3 Kolorimetrické stanovení koncentrace barevných složek ve směsném roztoku

Pro stanovení koncentrace barevných složek ve směsném roztoku se využívá skutečnosti, že absorbance směsného barevného roztoku při dané vlnové délce světla je rovna součtu absorpčních barevných složek při světle stejné vlnové délky (a květách téže tloušťky). Toto tvrzení vyplývá z Lambert-Beerova zákona, z rovnice 2.9, která po úpravě pro dvousložkové barevné směsi má následující tvar:

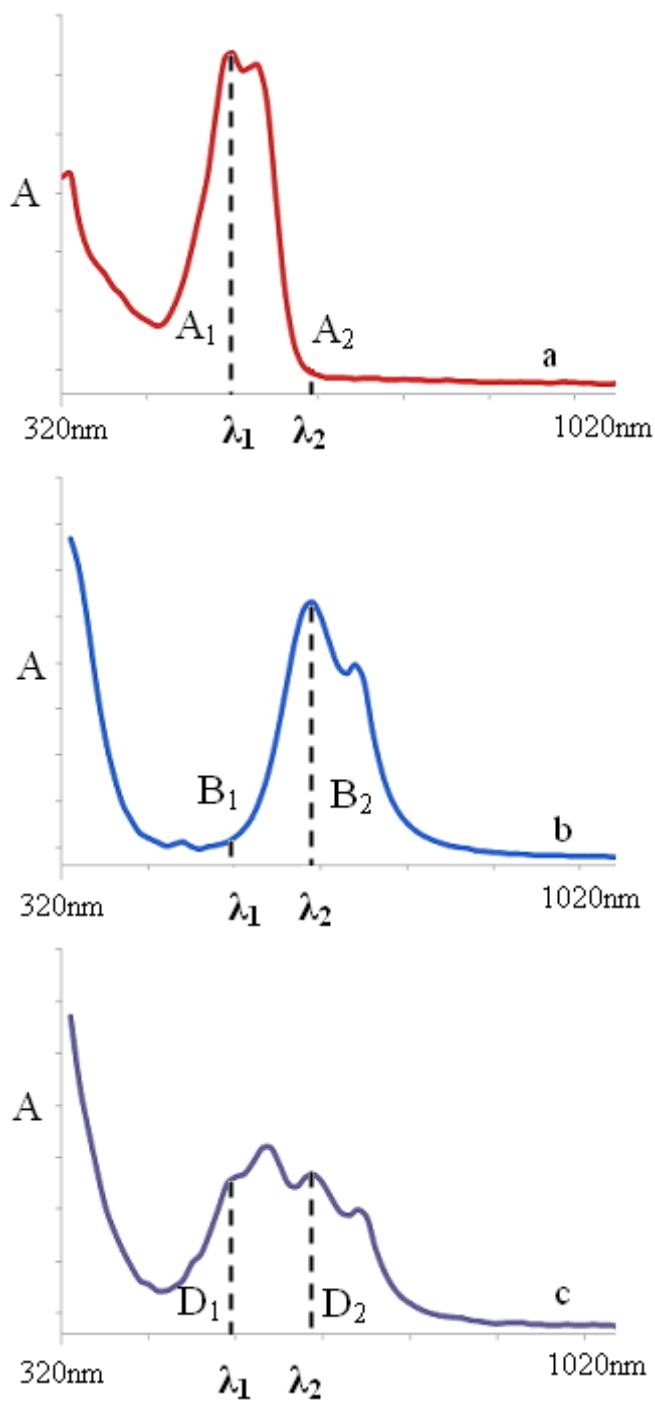
$$A_{\lambda} = l \sum (\varepsilon_i)_{\lambda} c_i \Rightarrow A_{\lambda} = A_{1\lambda} + A_{2\lambda} \quad (2.10)$$

Kolorimetrickou analýzu lze použít, pokud uvažované barevné směsi jsou složeny z komponent různých barev, ale stejného chemického typu a barviva na sebe vzájemně nepůsobí. Tato metoda slouží k určení koncentrací jednotlivých barevných složek směsi.

1.3.1 Binární (dvousložkové) směsi

K určení koncentrací barviv ve dvousložkové směsi barev je potřeba provést měření absorpční alespoň při dvou vlnových délkách a to jak u roztoků jednotlivých složek (čistých barev), tak i u neznámého směsného roztoku. Měření při použití pouze dvou vlnových délek je doporučeno provádět tak, aby vlnové délky odpovídaly absorpčním maximům jednotlivých barevných komponent. Pokud jsou ovšem absorpční maxima velmi blízko sebe, poté se pro větší přesnost volí i jiné vlnové délky. Pro dosažení co největší přesnosti je však doporučeno měřit v celém rozsahu vlnových délek, tedy celou spektrální křivku absorpce.

Na obr. 5 zobrazuje křivka a absorpční křivku samotného purpurového barviva A v koncentraci $m \text{ g.l}^{-1}$. Purpurový roztok má absorbance A_1 a A_2 při vlnových délkách λ_1 a λ_2 , přičemž vlnová délka λ_1 představuje maximální absorbanci tohoto roztoku.



Obr. 5 Absorpční křivky a) purpurového barviva, b) azurového barviva, c) barevné směsi ^[5]

Křivka *b* zobrazuje absorbanci roztoku s $n \text{ g.l}^{-1}$ azurového barviva B. Azurový roztok s absorbancemi B_1 a B_2 na vlnových délkách λ_1 a λ_2 , kde λ_2 je vlnová délka absorpčního maxima roztoku azurového barviva. Křivka *c* představuje absorpční křivku směsi těchto dvou barviv, kde měřeními byly zjištěny absorbance D_1 a D_2 při vlnových délkách λ_1 a λ_2 . Směsný roztok obsahuje $x \text{ g.l}^{-1}$ purpurového barviva A a $y \text{ g.l}^{-1}$ azurového barviva B. Pro absorbanci směsi při vlnové délce λ_1 potom díky aditivitě podle literatury^[5] platí :

$$D_1 = \frac{x}{m} A_1 + \frac{y}{n} B_1 \quad (3.1)$$

pro vlnovou délku λ_2

$$D_2 = \frac{x}{m} A_2 + \frac{y}{n} B_2 \quad (3.2)$$

Koncentrace x purpurového barviva a y azurového barviva z neznámého roztoku vypočteme z rovnic

$$x = m \frac{B_1 D_2 - B_2 D_1}{A_2 B_1 - A_1 B_2} \quad [\text{g.l}^{-1}] \quad (3.3)$$

$$y = n \frac{A_1 D_2 - A_2 D_1}{A_1 B_2 - A_2 B_1} \quad [\text{g.l}^{-1}] \quad (3.4)$$

Pokud zavedeme

$$K = A_1 B_2 - A_2 B_1 \quad (3.5)$$

Potom výsledné koncentrace

$$x = \frac{m}{K} (B_2 D_1 - B_1 D_2) \quad [\text{g.l}^{-1}] \quad (3.6)$$

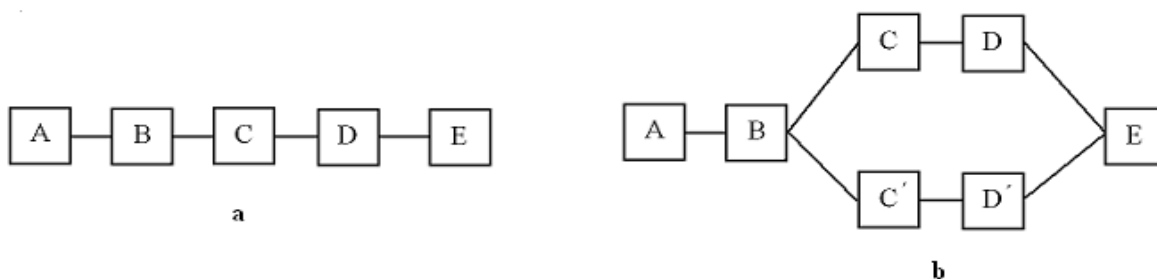
$$y = \frac{n}{K} (A_1 D_2 - A_2 D_1) \quad [\text{g.l}^{-1}] \quad (3.7)$$

1.4 Absorpční fotometrická měření

Absorpční fotometrická měření jsou taková, při kterých sledujeme, jak se bude měnit tok zářivé energie, pokud bude procházet absorbujícím prostředím. Výsledná zářivá energie bude menší o energii absorbovanou měřenou látkou. Záření, které prošlo měřenou látkou je čidlem převedeno na fotoelektrický proud, který se poté měří měrným indikátorem absorpce. Takovým přístrojem poté nazýváme spektrofotometr, který zobrazuje hodnoty absorpance nebo transmitance.

Spektrofotometr je měřicí systém, složený ze zdroje zářivé energie, monochromátoru nebo filtru absorbujícího systému, kterým obvykle bývá květa s měřeným roztokem, čidla záření a měrného indikátoru. Na obr. 5 je zobrazeno blokové schéma jedno a dvoupaprskového spektrofotometru pro měření v infračervené, viditelné a ultrafialové oblasti světla. Pokud je tok monochromatického záření rozdělen na dva

paprsky, jedná se o dvoupraprskový systém. Jeden paprsek prochází měřeným vzorkem, druhý srovnávacím prostředím, kterým obvykle bývá čisté rozpouštědlo. Dvoupraprskový systém je vhodný pro automatizaci absorpčního fotometrického měření.



Obr. 6 Blokové schéma jednopaprskového a dvoupraprskového spektrofotometru. ^[2] A-zdroj světelné energie; B-monochromátor; C,C'-absorbující systém; D,D'-čidlo zářivé energie; E-měrný indikátor

1.4.1 Zdroje světelné energie

Hlavním úkolem zdroje světelné energie je poskytovat spojité světelné záření v daném rozsahu vlnových délek o určité intenzitě. Svazek světelných paprsků by měl být co nejvíce rovnoběžný, aby se zdroj blížil bodovému zdroji světla. Protože zdroje světelné energie nedokáží tyto požadavky splnit současně pro infračervenou, viditelnou a ultrafialovou oblast, používají se pro každou oblast různé zdroje světla. Spektrální rozsahy těchto zářičů se mezi sebou vzájemně překrývají, proto se používá filtrů nebo monochromátorů, díky kterým si můžeme vybrat monochromatické záření určitého rozsahu.

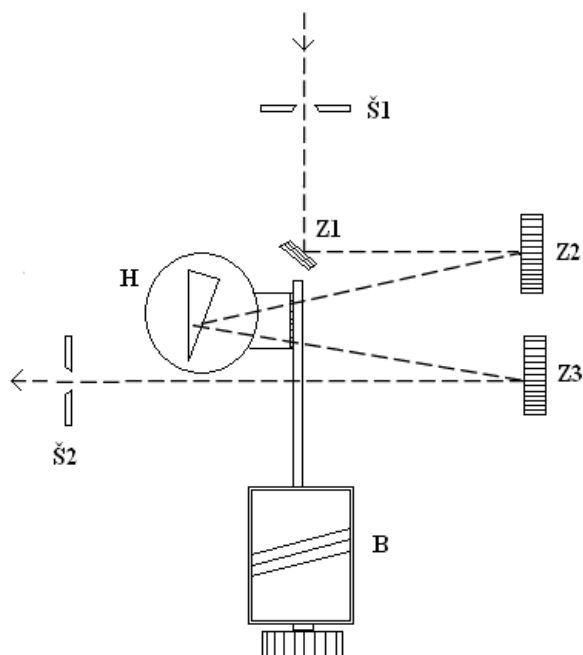
Jako zdroj ultrafialového záření se nejběžněji používá vodíková nebo deuteriová lampa. Výboj způsobený vodíkem poskytuje díky disociaci molekul vodíku intenzivní spojité záření v rozsahu 200-380 nm. V tomto rozsahu je záření zcela rovnoměrně rozloženo po celém intervalu bez jakýchkoliv intenzivnějších linií. Deuteriová výbojka poskytuje také spojité záření, ale oproti vodíkové výbojce je světlo 2-3x intenzivnější. Jako zdroj spojitě ultrafialového záření lze použít též vysokotlakou xenonovou lampu. Jedná se o výbojku plněnou xenonem pod vysokým tlakem s wolframovými elektrodami. Nevýhodou této lampy je, že se značně zahřívá a záření je poté velmi rozptýlené, proto je nutné pomocné chlazení. Na obaly lamp se nejvíce používá křemenné sklo.

Pro zdroje viditelné a přilehlé infračervené oblasti spektra se využívá principu tepelného záření pevných látek. Zpravidla se jedná o žárovky se žhavenou spirálou z wolframového vlákna nebo wolframového pásku. Žárovky mají různý tvar podle typu přístroje, zpravidla je protáhlý nebo kulatý. Žárovky buď vakuové nebo plněny inertním plynem (Krypton, Argon nebo směsí Argon-Dusík). Je velmi důležité, aby přiváděné napětí bylo stabilizované, jinak se mění teplota vlákna a tím i spektrálně energetické vlastnosti. Proto se často využívá nízkovoltových žárovek a baterií jako zdroje napětí.

Dále se používají spektrální lampy, což jsou malé obloukové výbojky, ve kterých dochází k výboji atomů lehce se vypařujících kovů Hg, Na, Cd apod. V lampě nastane výboj tak, že se nejprve pomocí pomocných topných spirálek dosáhne dostačující koncentrace excitovaných atomů v trubici a poté se náboj zapálí. Lampy poskytují značně intenzivní linie příslušných prvků, které se od sebe izolují buď pomocí filtrů, nebo monochromátorem. Linie představují spektrální čáry o určité vlnové délce (např. kadmiová lampa má nejsilnější tři linie a to červenou na 643,2 nm, zelenou na 508,5 nm a modrou na 479,9 nm)

1.4.2 Monochromátory, filtry a mřížky

Monochromátory jsou disperzní zařízení, které slouží k získání monochromatického záření potřebných vlnových délek pomocí hranolu nebo mřížky s využitím pomocných prostředků pro vedení světelného paprsku. Na obr. 6 je znázorněno schéma jednoduchého *hranolového monochromátoru*.



Obr. 7 Schéma jednoduchého hranolového monochromátoru ^[2]

Svazek světelných paprsků přichází ze zdroje světelné energie, prochází šterbinou Š1, odrazí se na rovném zrcadle Z1, potom na konkávním zrcadle Z2 a dopadá na optický hranol H, kde paprsek současně láme a odráží, potom dopadá na konkávní zrcadlo Z3, odrazí se a opouští monochromátor výstupní šterbinou Š2. Měrný bubínek B otáčí hranolem H a tím mění vlnovou délku výstupního záření, je obvykle cejchován v hodnotách vlnové délky λ .

Pro spektrální rozklad ultrafialového, viditelného a blízkého infračerveného záření se používají optické hranoly různých materiálů, podle jejich světelné propustnosti. Jedná se o hranoly např. ze skla, křemene a tavného křemene. Různé materiály se používají také

v pomocné optice pro vedení svazku paprsků, kterou obvykle tvoří rovná a konkávní zrcadla. Zrcadla se vyrábí tak, že se na sklo napařuje příslušný kov. Pro ultrafialovou, viditelnou a blízkou infračervenou oblast nejlépe odráží záření hliník, naopak stříbro prakticky neodráží ultrafialové záření, ale v infračervené části spektra je ze všech používaných materiálů nejlepší.

Další důležitou funkční součástí monochromátoru je vstupní a výstupní štěrbina. Vstupní slouží k vymezení určité šířky svazku paprsků, výstupní odděluje z vytvořeného spektra monochromatického záření o žádané vlnové délce. Štěrbiny si lze představit jako dva kovové velmi jemně broušené břity, které jsou proti sobě posuvné. Je velmi důležité, aby obě štěrbiny se současně nastavovaly na stejnou šíři, poté je efektivní spektrální šíře pásma optimální. V případě nestejných mezer štěrbin by docházelo k nedostačující intenzitě záření nebo k zbytečně širokému spektrálnímu pásu.

Filtry slouží k vymezení co nejužšího pásma monochromatického světla ze spojitého světelného záření. Ve zvláštních případech lze vymežit širší pás světla, např. veškeré ultrafialové záření, k tomu slouží pásmové filtry. Kvality filtrů se hodnotí podle křivky propustnosti, která obvykle má zvonovitý tvar. Dalším důležitým parametrem je spektrální šíře, která odpovídá intervalu vlnových délek záření v polovině maximální propustnosti na křivce propustnosti.

Provedení filtrů jsou různá, např. barevné absorpční, kapalinové a interferenční. Barevné absorpční filtry jsou vyráběny ze skel, která jsou přímo vybarvována kysličníky některých kovů. Výhodou těchto filtrů je jejich tepelná odolnost a neomezená stálost. Barevné želatinové filtry tvoří sklo s povlakem barevné želatiny, kterou chrání další skleněná vrstva kvůli mechanickému poškození. Díky bohatému výběru organických barviv jsou želatinové filtry selektivnější a mají také v průměru užší spektrální šíři, ovšem na úkor celkové světelné propustnosti. Nevýhodou těchto filtrů je jejich malá tepelná odolnost. Interferenční filtry využívají mnohonásobné interference záření mezi mezními plochami.

Spojité záření lze také rozkládat za pomoci *mřížkového monochromátoru*. Jedná se v podstatě o malou destičku vyrobenou ze skla nebo křemene, do které jsou velmi hustě vyryty vrypy s velkou přesností. Určitá vlnová délka vzniká díky spektrálnímu rozkladu zářivé energie na mřížce, kterou způsobuje ohyb světelného záření s následnou interferencí a následnému vymezení dané vlnové délky pomocí výstupní štěrbiny. Prakticky se používají dva typy mřížek; rovinné a konkávní. Rovinné slouží na průchod nebo na odraz záření, konkávní pouze na odraz. Pokud chceme omezit světelné spektrum, např. jen na viditelnou oblast, tak se na mřížky vakuově napařují vrstvy kovů, nejčastěji hliníku nebo se vrypy ryjí přímo do vysoce leštěné destičky slitiny mědi a cínu.

1.4.3 Absorbující systém

Absorbující systém představuje kyveta s analyzovaným roztokem. Vkládá se mezi monochromátor a indikátor záření a spolu s použitým rozpouštědlem tvoří systém, jehož

absorbance se proměřuje a vyhodnocuje. Kyvety musí být vyrobeny z materiálů, který propustí záření spektrální oblasti, ve kterém provádíme měření. Skleněné kyvety nám postačují pro měření ve viditelné a blízké infračervené oblasti, v ultrafialové oblasti se používají kyvety vyrobené z křemene nebo křemenného skla. Sílu absorbující vrstvy je nutné volit tak, aby měření bylo provedeno v rozsahu absorpcí, které podle typu použitého přístroje zaručí spolehlivé výsledky. Nejpoužívanější jsou kyvety válcové nebo čtverhranné s planparalelními destičkami.

Válcové kyvety jsou v podstatě válce s rovným nebo kulatým dnem. Vyrobené jsou z trubic s konstantním vnitřním průměrem a neměnnou silou stěn. Nejsou tak přesné jako kyvety s planparalelními destičkami. Jejich výroba je náročná, je totiž velmi složité je vyrobit s takovou tolerancí, s jakou lze určit vzdálenost dvou planparalelních destiček. Dalším důvodem, proč jsou tyto kyvety méně přesné je, že pokud paprsky dopadají na válcovou plochu, tak vždy dochází k většímu odrazu záření. Tyto nepřesnosti ale nemají na běžná fotometrická měření vliv.

Čtverhranné kyvety tvoří hranoly se čtvercovou nebo obdélníkovou podstavou a s konstantní vzdáleností dvou rovných planparalelních desek. Tyto desky jsou na kyvetu lepeny speciálními tmely, nebo zatavovány pomalu se zvyšující teplotou. Vzdálenost planparalelních desek se pohybuje v rozmezí 1-50mm, u hranolového typu až do 100mm. Síla desek bývá obvykle 1-1,5 mm. Vyráběny jsou v různých provedeních, např. pro práci s tekutinami, které se rychle vypařují, jsou použity skleněné nebo teflonové zátky. Čtverhranné kyvety jsou nejpoužívanějším typem kyvet s neměnnou tloušťkou absorbující vrstvy.

1.4.4 Čidla světelného záření

V absorpční fotometrii využíváme toho, že ultrafialové, viditelné, popřípadě infračervené záření se fotoelektricky indikuje tak, že se světelná energie přemění na energii elektrickou. Tento jev probíhá podle principu fotoelektrického jevu tak, že na fotocitlivý povrch detektoru dopadá světelné kvantum, které předává svou energii elektronům v atomech kovu. Určitá část energie se změní v kinetickou energii volných elektronů, zbytek energie se spotřebuje na přechod elektronu do vyšší energetické hladiny. Podle Einsteinova vztahu lze tento základní fotoelektrický proces zapsat dle rov. 4.1.

$$h\nu = \frac{mv^2}{2} + W \quad (4.1)$$

h - Planckova konstanta

ν - frekvence fotonu

v - rychlost elektronu

W - energie potřebná k uvolnění elektronu

Fotoelektrický efekt lze rozdělit na vnější a vnitřní. Vnější fotoelektrický jev vzniká, pokud elektron opustí fotocitlivý povrch detektoru při dopadu zářivé energie. Tohoto principu se využívá pro emisní fotoelektrické články.

Pokud nepostačí energie záření k uvolnění elektronů mimo povrch detektoru, zůstávají uvnitř vodivé elektrony, které změní jeho elektrický odpor. Tomuto jevu říkáme vnitřní fotoelektrický jev, který vzniká u polovodičů. Jako čidla světelného záření se nejvíce používají fotodiody. V některých přístrojích je takových diod více, pro různé rozsahy vlnových délek a uživatel si vybere, která dioda detekuje záření více a tu poté použije.

2 Experimentální část

2.1 Spektrofotometr 722

Spektrofotometr 722 je analytický přístroj, používaný ve fyzikálně chemických laboratořích pro kvalitativní a kvantitativní analýzu látek v blízké ultrafialové a viditelné oblasti spektra. Nalézá četné použití v oblastech, jakými jsou lékařství, klinické testování, biochemie, petrochemický průmysl, ochrana životního prostředí a kontrola jakosti.

2.1.1 Pracovní podmínky

Pro správnou funkčnost je důležité dodržet následující požadavky. Spektrofotometr je nutné instalovat v suché místnosti s teplotou 5-35 °C s relativní vlhkostí do 85%. Přístroj musí stát na pevné, hladké stolní desce, bez vibrací a otřesů. Je důležité se vyvarovat přímého slunečního světla a intenzivního vnějšího osvětlení. Na přístroj by během měření neměl přímo mířit proud vzduchu, např. z elektrického ventilátoru, dále by neměl být umístěn v blízkosti silného magnetického a elektrického pole nebo blízko elektrických zařízení produkujících vysokofrekvenční záření. Napájení je ze střídavé sítě s dobrým uzemněním, avšak s cílem zvýšit ochranu proti rušení se doporučuje používat stabilizovaný napájecí zdroj (buď stabilizátor střídavého napětí nebo stabilizovaný zdroj střídavého napětí s kapacitou nejméně 1000W). V místnostech, kde se vyskytuje sirovodík, fluorosířičitany nebo jiné korozivní plyny, není vhodné přístroj používat.

2.1.2 Technické specifikace

Optický systém	Jednopaprskový, rytá difrakční mřížka 1200rých/mm
Spektrální šířka	6nm
Vlnový rozsah	325-1000nm
Zdroj	Wolframová halogenová žárovka
Přesnost nastavení vln. Délky	±2,0 nm
Reprodukovatelnost	1,0 nm
Údaj o vlnové délce	Čtyřmístný digitální LED display
Parazitní světlo	<0,5 % T při 360 nm
Fotometrický rozsah	0-125% T, -0,097-2,000A, 0-1999C
Fotometrická přesnost	±1,0 T

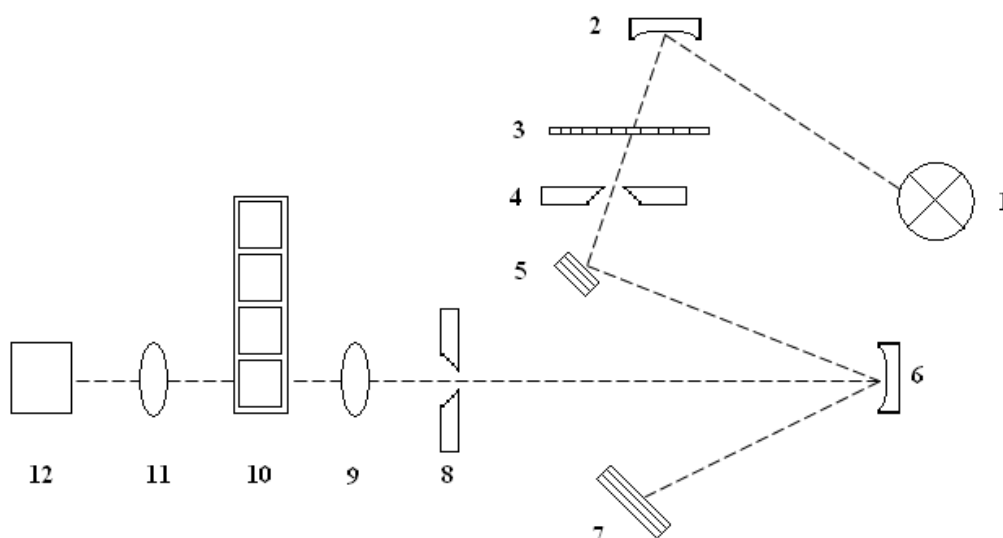
Datový výstup	RS-232 sériové rozhraní
Napájení	110-220V stř., 50H ± 1Hz
Výstup na tiskárnu	Sériový port
Rozměry	430 x 310 x 200mm
Hmotnost	8 kg

Tab.1Technické specifikace spektrofotometru ^[1]

2.1.3 Princip funkce

Spektrofotometr 722 využívá kolorimetrického principu – Lambert-Beerova zákona. Při dopadu světla světelné záření vybujuje látku přítomnou v roztoku a dochází k částečnému pohlcení záření. Každá látka má své vlastní, charakteristické absorpční spektrum. Intenzita monochromatického záření procházející roztokem se absorpce zmenšuje úměrně koncentraci přítomné látky.

Přístroj pracuje na principu jednopaprskového optického systému s autokolimační mřížkou. Funkční princip je patrný na obr. 8.



Obr. 8 Funkční schéma Spektrofotometru 722 ^[1]

Světlo ze zdroje světla, kterým je wolframová žárovka (1), prochází přes kolimační zrcadlo (2) do filtru (3) a vstupní štěrbině (4), poté se odráží v zrcadlu (5) a putuje do kolimátoru

(6). Difrakční mřížka (7) vybere ze světla určitou vlnovou délku, která následně prochází výstupní štěrbinou (8) do spojné čočky, přes měřený vzorek (10) do závěrky (11) a detektoru (12).

2.2 Měření směsných roztoků tiskových barev

Experiment jsem volil tak, abych postupně proměřil celý absorpční rozsah Spektrofotometru 722, kde $A_{(\max)} = 3$. Měření jsem provedl pro 4 základní koncentrace, které byly mezi sebou dále míchány podle Tab.3. Velkou výhodou procesních barev je jejich velká „barvivost“, proto jsem vyrobil referenční roztok, který se skládal z 1ml ink-jet barviva a 250ml rozpouštědla, v tomto případě vody. Z tohoto referenčního roztoku byly dále odebírány 1, 2, 3, a 4 ml, které byly smíchány s 25 ml vody. Procentní koncentrace ink-jet barviv jsou uvedeny v Tab.2. K měření barevných směsných roztoků jsem zvolil následující metodiku.

Množství roztoku(ml)	Koncentrace barviva (%)
1	0,01532
2	0,02951
3	0,04269
4	0,05495

Tab. 2 Procentní koncentrace roztoků procesních barev

číslo měření	datum měření	Množství purpurového barviva (ml)	Množství azurového barviva (ml)
1	25.3.2011	1	1
2	1.4.2011	4	4
3		3	3
4	8.4.2011	3	3
5		1	1
6		3	1
7	15.4.2011	1	3
8		2	2
9		4	4
10		4	2
11	22.4.2011	2	4
12		3	3
13		2	2
14		1	1
15		3	1
16		1	3
17		2	1
18		1	2
19	3	2	
20	29.4.2011	2	3
21		1	1
22		5	5
23		5	1
24		1	5

Tab. 3 Použité koncentrace směsí roztoků

2.2.1 Metodika měření

- 1) Vytvoříme referenční roztok purpurové a azurové barvy, který je složen z 1 ml ink-jet barviva a 250 ml vody
- 2) Z referenčního roztoku purpurové barvy odebereme 1, 2, 3 a 4 ml a postupně smícháme s 25 ml vody
- 3) Z referenčního roztoku azurové odebereme 1, 2, 3 a 4 ml a postupně smícháme s 25 ml vody
- 4) Spektrofotometrem proměříme v celém rozsahu vlnových délek absorpční křivku $A = f(\lambda)$ vybrané koncentrace purpurového, azurového roztoku a vody
- 5) Odebereme z purpurového a azurového roztoku stejná množství a vytvoříme směsný roztok
- 6) Spektrofotometrem proměříme v celém rozsahu vlnových délek spektrum $A = f(\lambda)$ směsného roztoku
- 7) Z naměřených křivek vybraných roztoků purpurové a azurové barvy vypočítáme teoretickou absorpční křivku
- 8) V tabulkovém procesoru zpracujeme naměřenou absorpční křivku a vypočítanou absorpční křivku směsného roztoku a vypočítáme absolutní a relativní chybu měření
- 9) Využitím rovnice 3.6 a 3.7 vypočítáme koncentraci směsného roztoku a porovnáme s teoretickou hodnotou

2.2.2 Postup měření

Spektrofotometr jsem zapnul a nechal 30 min. zahřát na pracovní teplotu. Poté jsem vložil kalibrační kyvetu, pomocí které jsem přístroj zkalibroval. Připravil jsem si referenční roztok, v odměrném válci jsem odměřil 250ml vody, do kterého jsem přidal 1ml ink-jet barvy, kterou jsem nabral pomocí injekční stříkačky. Z referenčního roztoku jsem odebral injekční stříkačkou 1, 2, 3 a 4ml a postupně smíchal v odměrné baňce s 25 ml vody. Pomocí injekční stříkačky jsem naplnil kyvety barevnými roztoky a vložil do spektrofotometru. Proměřil jsem absorpční křivku vody $A(\text{voda}) = f(\lambda)$, azurového $A(\text{azurová}) = f(\lambda)$ a purpurového $A(\text{purpurová}) = f(\lambda)$ ink-jet barviva tak, že jsem postupně měnil vlnové délky rozsahu 320-1020 nm a zapisoval hodnoty absorbance. Následně jsem proměřil absorpční křivku směsi $A(\text{směs}) = f(\lambda)$ těchto procesních barev, která vznikla smícháním stejného množství azurové a purpurové barvy. Pro určení absorbance čistého barviva je potřeba od naměřených hodnot barevných roztoků odečíst absorbance vody, která plní funkci rozpouštědla. Absorpční křivku směsi jsem porovnal s hodnotami absorbancí vypočítané směsi $A(\text{směs vypočítaná})$, která byla vypočítána

z předchozích měření samostatné purpurové a azurové barvy. Z naměřených hodnot jsem v tabulkovém procesoru zpracoval absorpční křivky procesních barev a jejich směsí, ze kterých jsem následně vypočítal absolutní a relativní chyby.

2.2.3 Použité přístroje a pomůcky

1x Spektrofotometr 722

1x purpurové a azurové ink-jet barvy pro tiskárny Hewlett-Packard

1x odměrný válec 250 ml

1x odměrná baňka 25 ml

1x odměrná baňka 50 ml

1x injekční stříkačka

2.2.4 Naměřené hodnoty

Z každého provedeného měření byly vytvořeny 4 grafy. První zobrazuje absorpční křivky azurové a purpurové barvy, ze kterých je následně vyrobená směs, druhý zobrazuje srovnání naměřené a vypočítané směsi, na třetím je uvedena relativní chyba a na čtvrtém je uvedena relativní chyba. Pro příklad výpočtu jsou použity hodnoty z měření číslo 9, které jsou uvedeny v Tab.4.

λ	$A_{(voda)}$	$A_{(azurová+voda)}$	$A_{(purpurová+voda)}$	$A_{(směs+voda)}$	$A_{(azurová)}$	$A_{(purpurová)}$	$A_{(směs)}$
320	1,967	2,819	2,494	2,627	0,852	0,527	0,66
330	1,663	2,543	2,13	2,326	0,88	0,467	0,663
340	1,439	2,229	1,777	2,025	0,79	0,338	0,586
350	1,239	1,892	1,504	1,705	0,653	0,265	0,466
360	1,129	1,6	1,365	1,483	0,471	0,236	0,354
370	1,153	1,466	1,367	1,413	0,313	0,214	0,26
380	1,55	1,736	1,736	1,748	0,186	0,186	0,198
390	1,35	1,415	1,453	1,423	0,065	0,103	0,073
400	0,957	0,993	1,076	1,022	0,036	0,119	0,065
410	0,816	0,824	0,919	0,858	0,008	0,103	0,042
420	0,804	0,798	0,899	0,839	-0,006	0,095	0,035
430	0,851	0,834	0,938	0,875	-0,017	0,087	0,024
440	0,941	0,907	1,029	0,968	-0,034	0,088	0,027
450	1,1	1,069	1,216	1,135	-0,031	0,116	0,035
460	1,285	1,205	1,437	1,289	-0,08	0,152	0,004
470	0,77	0,691	0,988	0,805	-0,079	0,218	0,035
480	0,455	0,389	0,785	0,573	-0,066	0,33	0,118
490	0,287	0,247	0,743	0,472	-0,04	0,456	0,185
500	0,214	0,187	0,832	0,485	-0,027	0,618	0,271
510	0,186	0,168	0,937	0,523	-0,018	0,751	0,337
520	0,164	0,16	0,932	0,523	-0,004	0,768	0,359
530	0,149	0,169	0,884	0,517	0,02	0,735	0,368
540	0,085	0,144	0,835	0,491	0,059	0,75	0,406

550	0,039	0,157	0,797	0,483	0,118	0,758	0,444
560	0,047	0,262	0,712	0,492	0,215	0,665	0,445
570	0,085	0,426	0,521	0,482	0,341	0,436	0,397
580	0,15	0,633	0,348	0,486	0,483	0,198	0,336
590	0,191	0,813	0,244	0,527	0,622	0,053	0,336
600	0,246	0,975	0,236	0,599	0,729	-0,01	0,353
610	0,219	0,968	0,184	0,571	0,749	-0,035	0,352
620	0,145	0,858	0,105	0,471	0,713	-0,04	0,326
630	0,115	0,739	0,07	0,411	0,624	-0,045	0,296
640	0,113	0,663	0,07	0,371	0,55	-0,043	0,258
650	0,115	0,648	0,071	0,364	0,533	-0,044	0,249
660	0,109	0,672	0,061	0,375	0,563	-0,048	0,266
670	0,101	0,61	0,054	0,343	0,509	-0,047	0,242
680	0,098	0,434	0,051	0,255	0,336	-0,047	0,157
690	0,097	0,306	0,048	0,182	0,209	-0,049	0,085
700	0,094	0,223	0,043	0,132	0,129	-0,051	0,038
710	0,091	0,167	0,041	0,102	0,076	-0,05	0,011
720	0,093	0,136	0,044	0,087	0,043	-0,049	-0,006
730	0,102	0,121	0,052	0,082	0,019	-0,05	-0,02
740	0,108	0,106	0,055	0,075	-0,002	-0,053	-0,033
750	0,107	0,092	0,053	0,067	-0,015	-0,054	-0,04
760	0,106	0,084	0,054	0,063	-0,022	-0,052	-0,043
770	0,109	0,081	0,056	0,063	-0,028	-0,053	-0,046
780	0,115	0,082	0,064	0,067	-0,033	-0,051	-0,048
790	0,131	0,095	0,081	0,081	-0,036	-0,05	-0,05
800	0,158	0,112	0,1	0,1	-0,046	-0,058	-0,058
810	0,179	0,126	0,118	0,116	-0,053	-0,061	-0,063
820	0,166	0,112	0,107	0,103	-0,054	-0,059	-0,063
830	0,174	0,12	0,117	0,112	-0,054	-0,057	-0,062
840	0,187	0,134	0,133	0,128	-0,053	-0,054	-0,059
850	0,202	0,146	0,145	0,141	-0,056	-0,057	-0,061
860	0,213	0,153	0,153	0,147	-0,06	-0,06	-0,066
870	0,219	0,156	0,158	0,151	-0,063	-0,061	-0,068
880	0,225	0,164	0,166	0,158	-0,061	-0,059	-0,067
890	0,238	0,176	0,179	0,172	-0,062	-0,059	-0,066
900	0,254	0,192	0,196	0,189	-0,062	-0,058	-0,065
910	0,277	0,216	0,219	0,213	-0,061	-0,058	-0,064
920	0,31	0,249	0,253	0,245	-0,061	-0,057	-0,065
930	0,353	0,289	0,295	0,287	-0,064	-0,058	-0,066
940	0,411	0,346	0,353	0,343	-0,065	-0,058	-0,068
950	0,494	0,43	0,435	0,427	-0,064	-0,059	-0,067
960	0,599	0,53	0,534	0,53	-0,069	-0,065	-0,069
970	0,659	0,591	0,597	0,589	-0,068	-0,062	-0,07
980	0,704	0,636	0,642	0,635	-0,068	-0,062	-0,069
990	0,75	0,682	0,686	0,678	-0,068	-0,064	-0,072
1000	0,763	0,67	0,696	0,672	-0,093	-0,067	-0,091
1010	0,616	0,535	0,545	0,536	-0,081	-0,071	-0,08
1020	0,575	0,5	0,506	0,495	-0,075	-0,069	-0,08

Tab. 4 Naměřené hodnoty absorbancí

Příklad výpočtu absorbancí pro vlnovou délku $\lambda = 560\text{nm}$:

$$A_{(\text{azurová})} = A_{(\text{azurová+voda})} - A_{(\text{voda})} = 0,262 - 0,047 = 0,215$$

$$A_{(\text{purpurová})} = A_{(\text{purpurová+voda})} - A_{(\text{voda})} = 0,712 - 0,047 = 0,665$$

$$A_{(\text{směs})} = A_{(\text{směs+voda})} - A_{(\text{voda})} = 0,492 - 0,047 = 0,445$$

Λ	$A_{(\text{směs vypočítaná})}$	Absolutní chyba ΔA	Relativní chyba δ
320	0,6895	-0,0295	-4,28
330	0,6735	-0,0105	-1,56
340	0,564	0,022	3,90
350	0,459	0,007	1,53
360	0,3535	0,0005	0,14
370	0,2635	-0,0035	-1,33
380	0,186	0,012	6,45
390	0,084	-0,011	-13,10
400	0,0775	-0,0125	-16,13
410	0,0555	-0,0135	-24,32
420	0,0445	-0,0095	-21,35
430	0,035	-0,011	-31,43
440	0,027	0	0,00
450	0,0425	-0,0075	-17,65
460	0,036	-0,032	-88,89
470	0,0695	-0,0345	-49,64
480	0,132	-0,014	-10,61
490	0,208	-0,023	-11,06
500	0,2955	-0,0245	-8,29
510	0,3665	-0,0295	-8,05
520	0,382	-0,023	-6,02
530	0,3775	-0,0095	-2,52
540	0,4045	0,0015	0,37
550	0,438	0,006	1,37
560	0,44	0,005	1,14
570	0,3885	0,0085	2,19
580	0,3405	-0,0045	-1,32
590	0,3375	-0,0015	-0,44
600	0,3595	-0,0065	-1,81
610	0,357	-0,005	-1,40
620	0,3365	-0,0105	-3,12
630	0,2895	0,0065	2,25
640	0,2535	0,0045	1,78
650	0,2445	0,0045	1,84
660	0,2575	0,0085	3,30
670	0,231	0,011	4,76
680	0,1445	0,0125	8,65
690	0,08	0,005	6,25
700	0,039	-0,001	-2,56
710	0,013	-0,002	-15,38
720	-0,003	-0,003	100,00
730	-0,0155	-0,0045	29,03

740	-0,0275	-0,0055	20,00
750	-0,0345	-0,0055	15,94
760	-0,037	-0,006	16,22
770	-0,0405	-0,0055	13,58
780	-0,042	-0,006	14,29
790	-0,043	-0,007	16,28
800	-0,052	-0,006	11,54
810	-0,057	-0,006	10,53
820	-0,0565	-0,0065	11,50
830	-0,0555	-0,0065	11,71
840	-0,0535	-0,0055	10,28
850	-0,0565	-0,0045	7,96
860	-0,06	-0,006	10,00
870	-0,062	-0,006	9,68
880	-0,06	-0,007	11,67
890	-0,0605	-0,0055	9,09
900	-0,06	-0,005	8,33
910	-0,0595	-0,0045	7,56
920	-0,059	-0,006	10,17
930	-0,061	-0,005	8,20
940	-0,0615	-0,0065	10,57
950	-0,0615	-0,0055	8,94
960	-0,067	-0,002	2,99
970	-0,065	-0,005	7,69
980	-0,065	-0,004	6,15
990	-0,066	-0,006	9,09
1000	-0,08	-0,011	13,75
1010	-0,076	-0,004	5,26
1020	-0,072	-0,008	11,11

Tab.5 Vypočítané hodnoty absorbcí

Příklad výpočtu pro vlnovou délku $\lambda = 560\text{nm}$:

$$A_{(\text{směšvypočítana})} = (A_{(\text{azurová})} + A_{(\text{purpurová})}) / 2 = (0,215 + 0,665) / 2 = 0,44$$

$$\Delta A = A_{(\text{směs})} - A_{(\text{směšvypočítana})} = 0,445 - 0,44 = 0,005$$

$$\delta = (\Delta A / A_{(\text{směšvypočítana})}) * 100 = (0,005 / 0,44) * 100 = 1,14 \%$$

Pro výpočet koncentrací jednotlivých složek ve směsném roztoku, byly použity upravené rovnice 3.6 a 3.7. Rovnice 5.1 a 5.2 mají jiný tvar z toho důvodu, že výsledná absorpce naměřená uvedenou metodou není součtem dílčích absorbcí, jak uvádí literatura^[5], ale je to součet polovičních hodnot dílčích absorbcí. Při smíchání stejných objemů obou barev do směsi je snížena koncentrace každé složky na polovinu, tedy pro výpočet absorpce výsledné směsi je nutné sečíst poloviční hodnoty absorbcí obou složek. Příklad výpočtu je uveden pro směsný roztok, který byl složen z purpového barviva o koncentraci 4ml a azurového se stejnou koncentrací. Absorpční maximum purpového barviva je při 520 nm a má hodnotu 0,932, při této vlnové délce má azurové barvivo

absorbanci 0,16. Absorpční maximum azurového barviva je při 610 nm a má hodnotu 0,968, při této vlnové délce má purpurové barvivo absorbanci 0,184. Směsný roztok má při vlnové délce 520 nm absorbanci 0,523 a při 610 nm je absorbance 0,571.

$$x = \frac{2m}{K} (B_2 D_1 - B_1 D_2) \quad [\text{ml}] \quad (5.1)$$

$$y = \frac{2n}{K} (A_1 D_2 - A_2 D_1) \quad [\text{ml}] \quad (5.2)$$

Příklad výpočtu koncentrací:

$$K = A_1 B_2 - A_2 B_1 = 0,932 * 0,968 - 0,184 * 0,16 = 0,872736$$

$$x = \frac{2m}{K} (B_2 D_1 - B_1 D_2) = \frac{2 * 4}{0,872736} * (0,968 * 0,523 - 0,16 * 0,571) = 3,803 \text{ ml}$$

$$y = \frac{2n}{K} (A_1 D_2 - A_2 D_1) = \frac{2 * 4}{0,872736} * (0,932 * 0,571 - 0,184 * 0,523) = 3,996 \text{ ml}$$

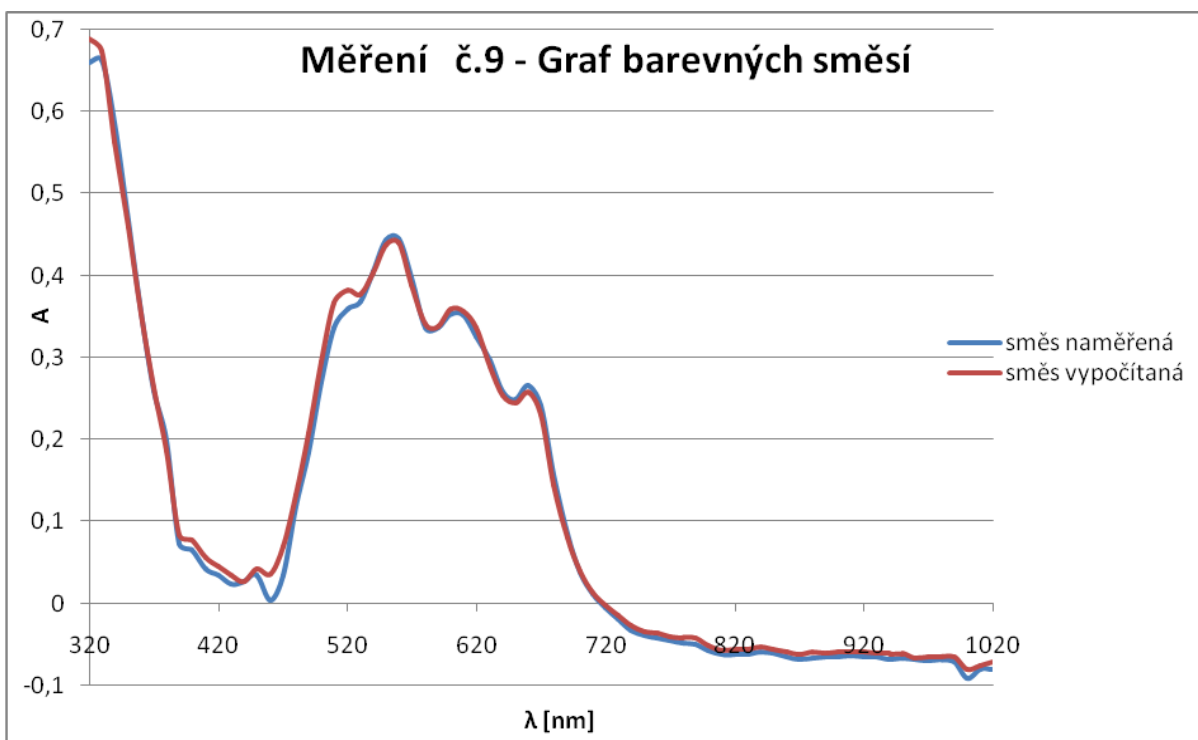
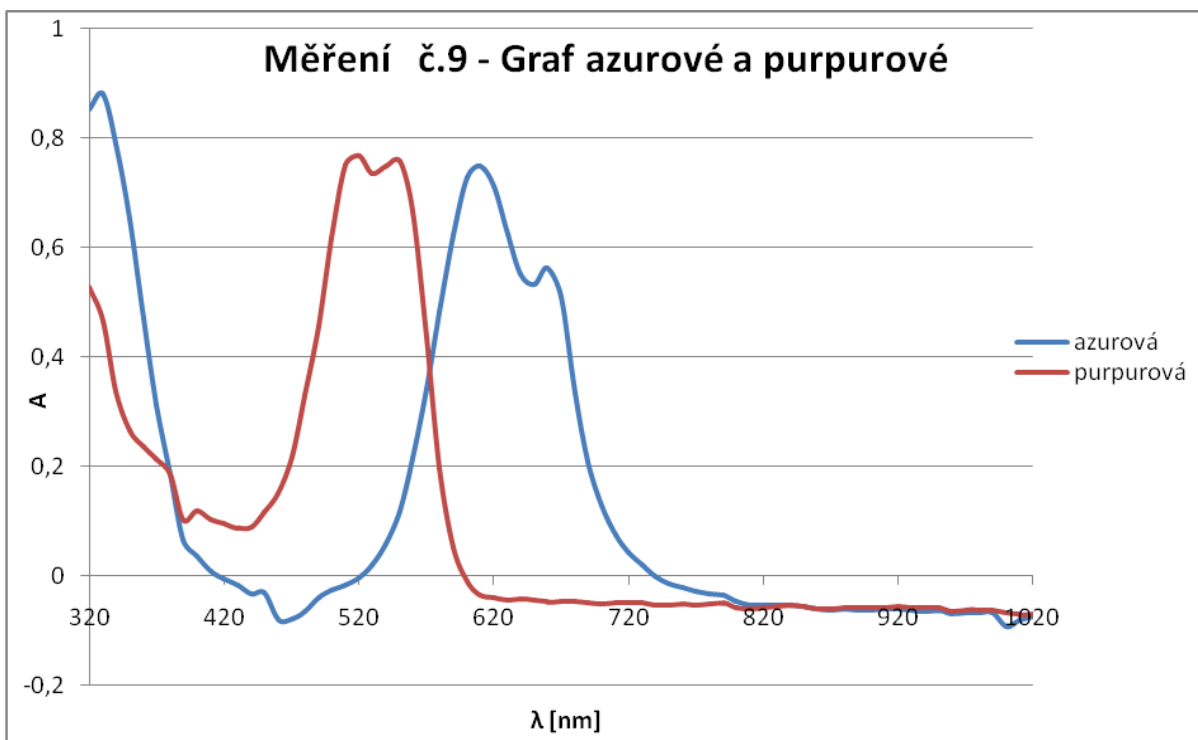
$$\Delta x = x - m = 3,803 - 4 = -0,197$$

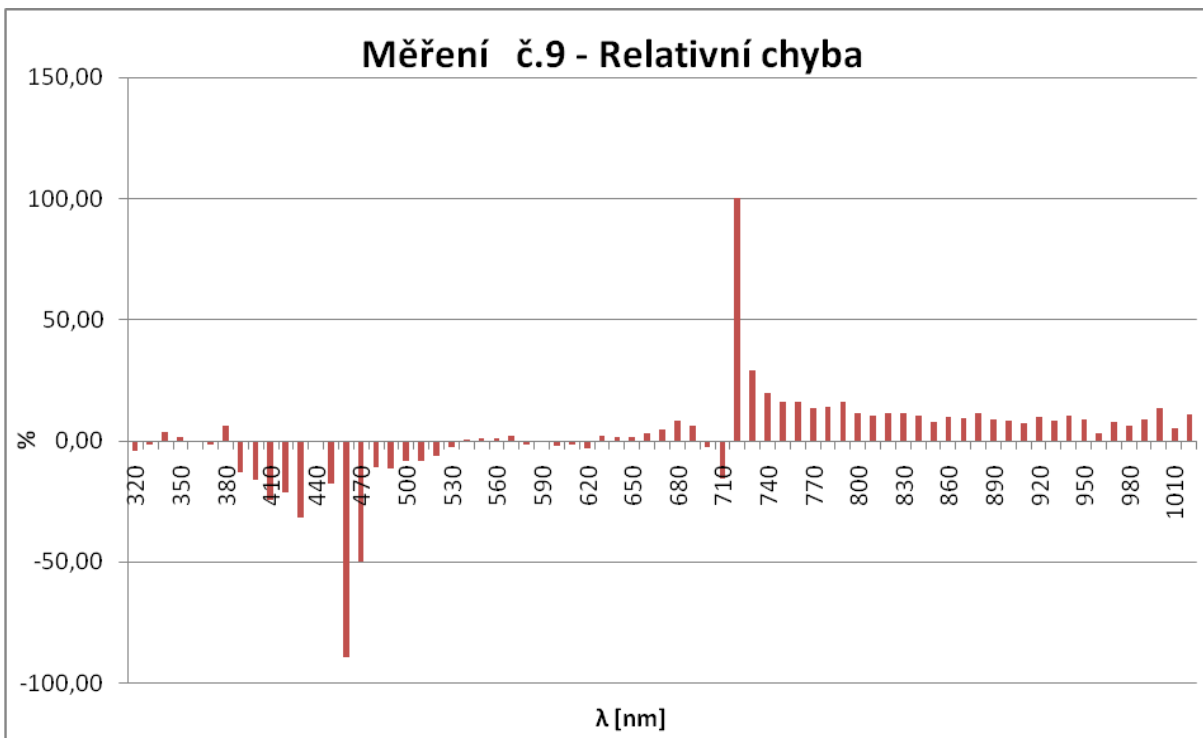
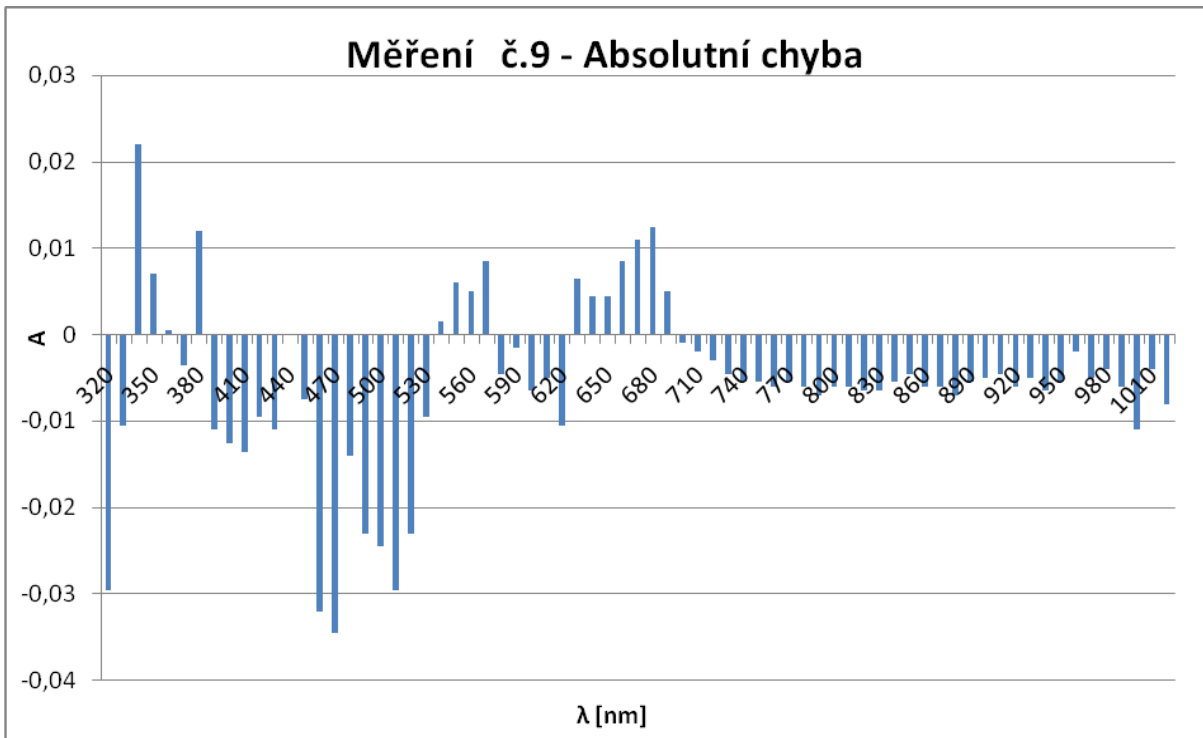
$$\Delta y = y - n = 3,996 - 4 = -0,004$$

$$\hat{\partial} x = (\Delta x / m) * 100 = (-0,197 / 4) * 100 = -4,925\%$$

$$\hat{\partial} y = (\Delta y / n) * 100 = (-0,004 / 4) * 100 = -0,1\%$$

2.2.5 Grafy měření





3 Diskuse a závěry

Z naměřených hodnot vyplývá, že výsledná absorbance směsného barevného roztoku při dané vlnové délce a kyvetě téže tloušťky je rovna součtu polovičních hodnot jednotlivých absorbancí obsažených ve směsném barevném roztoku. Tato skutečnost je zásadní pro výpočty koncentrací dílčích složek směsného barevného roztoku. Proto pro výpočet koncentrace dílčích složek nebyly použity rovnice 3.6 a 3.7 jak uvádí literatura^[5], ale bylo nutné tyto rovnice upravit na rovnice 5.1 a 5.2, které jsou pro tyto podmínky platné. Odchytky od teoretických předpokladů mohla způsobit nedostatečná monochromaticnost zdroje světelné energie ve spektrofotometru, nebo byly způsobeny chybou měření.

Experimentální měření bylo provedeno celkem pro 24 barevných roztoků tiskových barev a jejich směsí. Pro ověření správnosti metody navržené pro výpočet koncentrace dílčích složek byly směsné barevné roztoky nejdříve vytvořeny smícháním barev o stejné koncentraci, poté i s koncentracemi rozdílnými. Jako příklad výpočtu je uvedeno měření č.9, kde byly rovnicemi 5.1 a 5.2 vypočítány koncentrace purpurového barviva 3,803 ml a azurového barviva 3,996 ml. Použitý směsný barevný roztok byl vyroben ze 4ml purpurového barviva a 4 ml azurového barviva. Absolutní chyba výpočtu koncentrace purpurového barviva je tedy -0,197 a u azurového barviva -0,004. Relativní chyba výpočtu je u purpurového barviva -4,925% a u azurového barviva -0,1%. Výpočtem se potvrdila předpokládaná koncentrace dílčích složek, ať už byl směsný roztok složen ze stejných koncentrací dílčích roztoků nebo i rozdílných. Navržená metoda je dostačující k demonstraci toho, že spektrofotometr lze využít ke kvantitativnímu vyhodnocení složek, které tvoří směsný roztok.

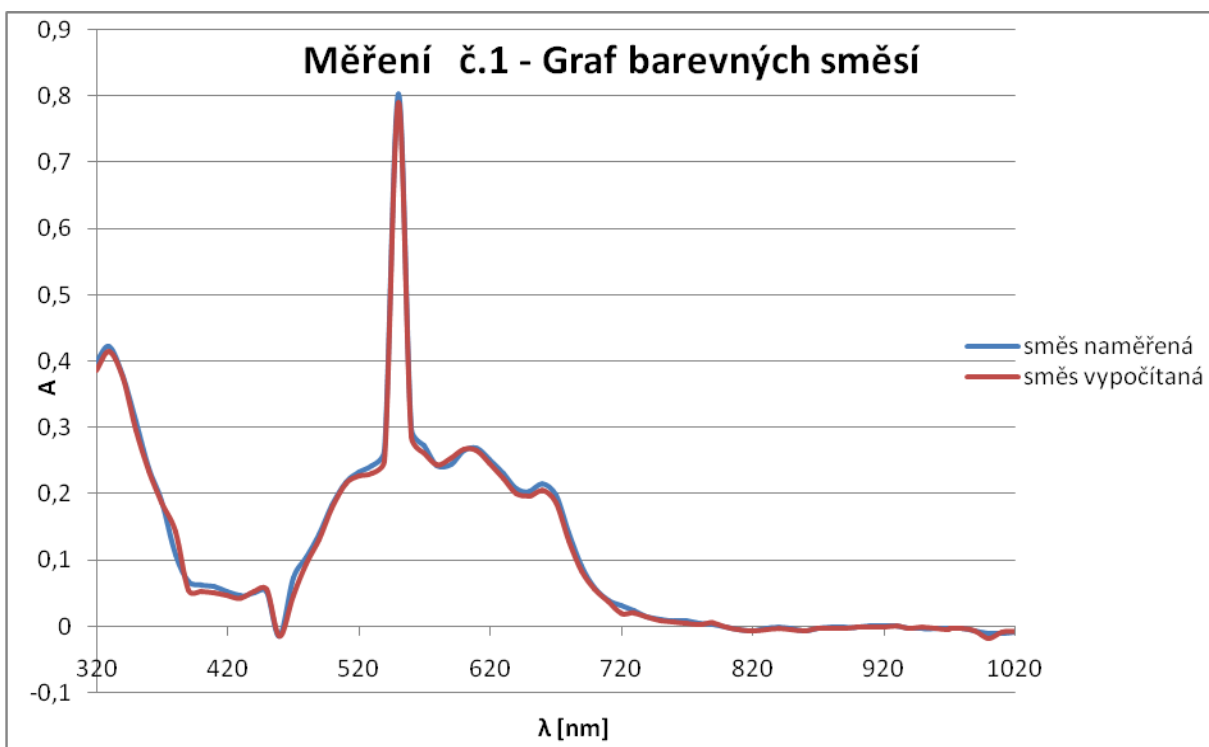
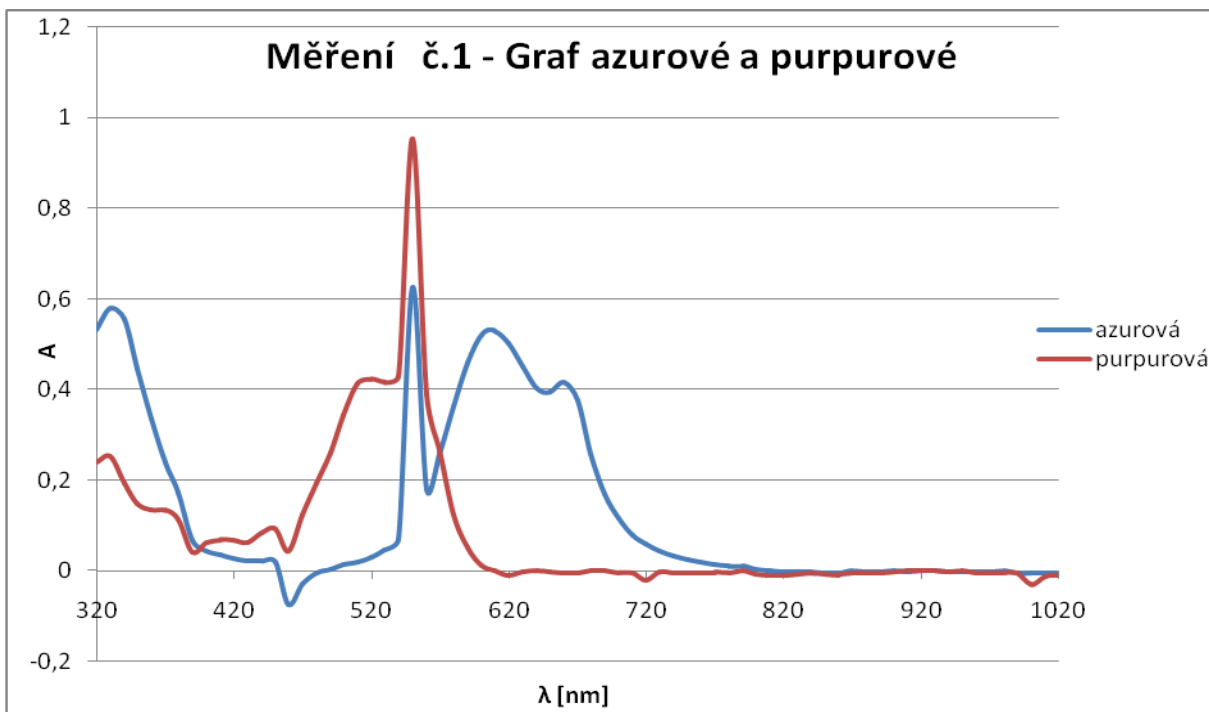
Při experimentálním měření bylo jako rozpouštědlo použita voda z vodovodu. Při dalším vícenásobném proměření byly změřeny rozdílné absorpční křivky. Pro následné měření absorpčních křivek čistých barviv nemá tato skutečnost zásadní vliv, protože vliv vody je po odečtení odstraněn. Proto je v návrhu laboratorní úlohy pro předmět Senzory a měření neelektrických veličin navrženo jako rozpouštědlo destilovaná voda, která by měla tyto případné nedostatky odstranit.

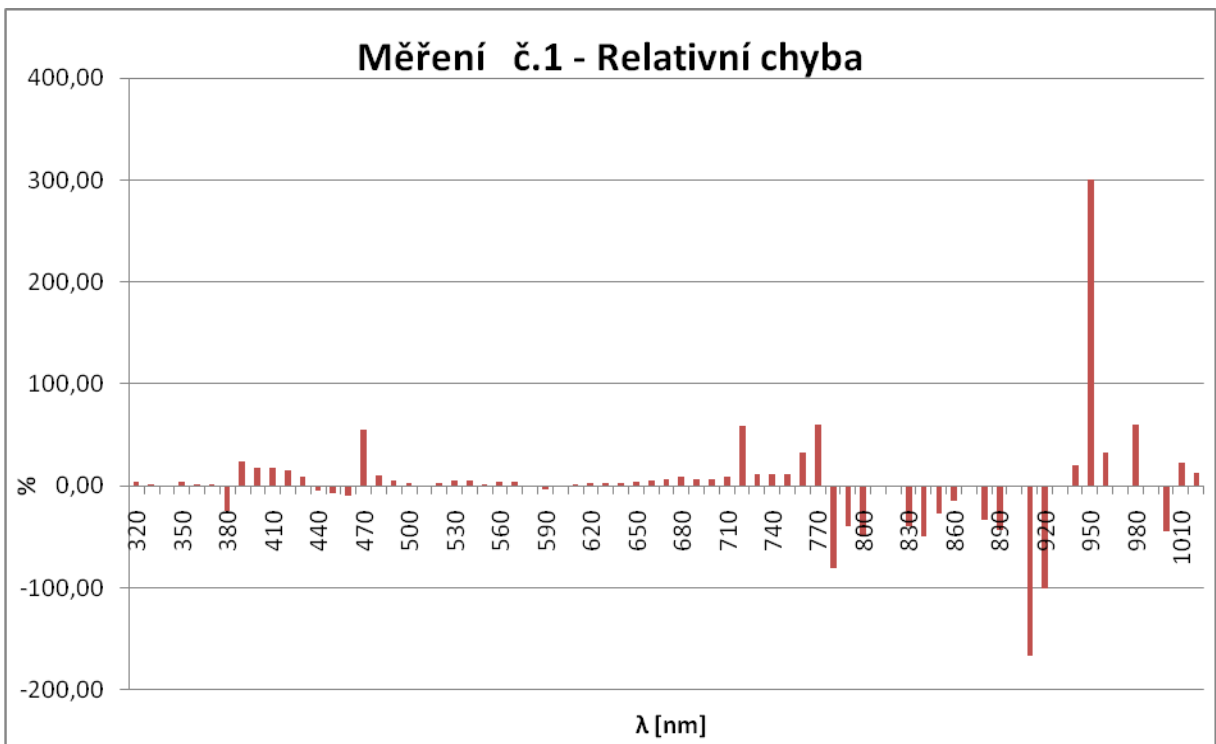
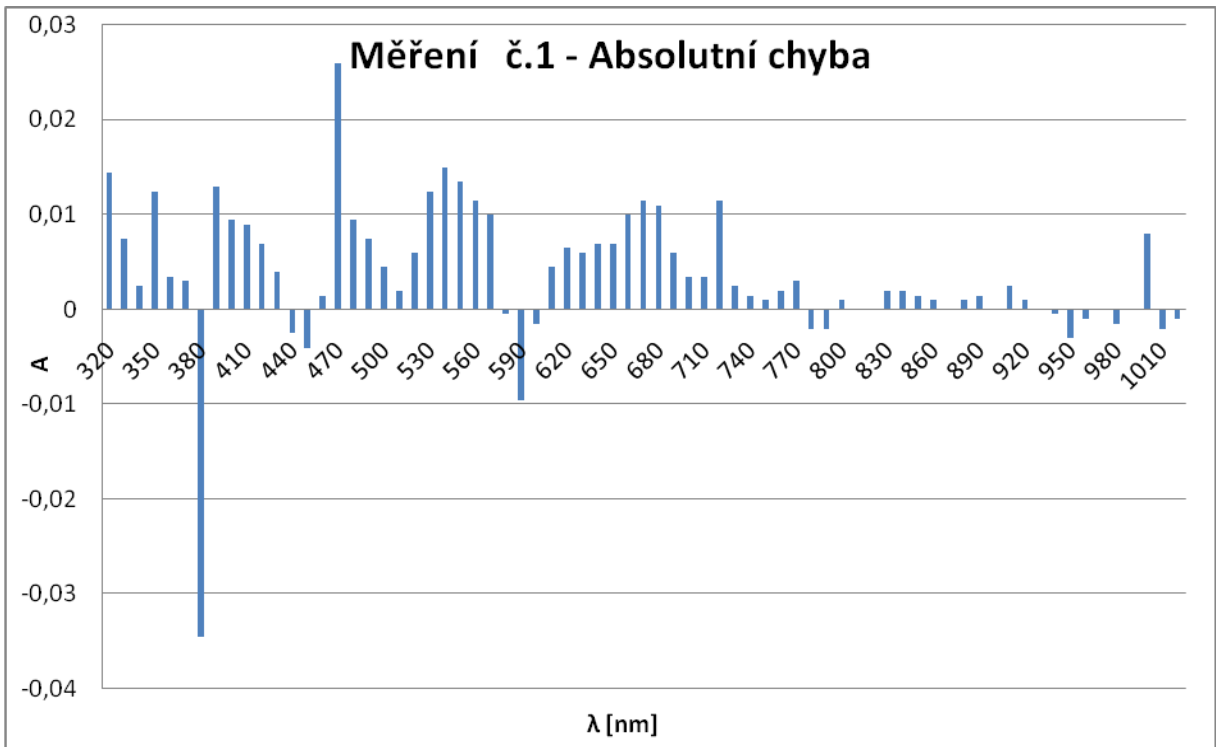
V této práci byly popsány základní předpoklady nutné k spektrofotometrickému měření směsných roztoků tiskových barev za účelem návrhu laboratorní úlohy pro předmět Senzory a měření neelektrických veličin. Výsledná navržená metoda výpočtu koncentrací dílčích složek je jiná oproti teoretickým předpokladům, ale experimentálním měřením byla její správnost ověřena. Věřím, že tato navržená laboratorní úloha, dopomůže k lepším a názornějším představám o spektrofotometrii pro posluchače předmětu Senzorů a měření neelektrických veličin.

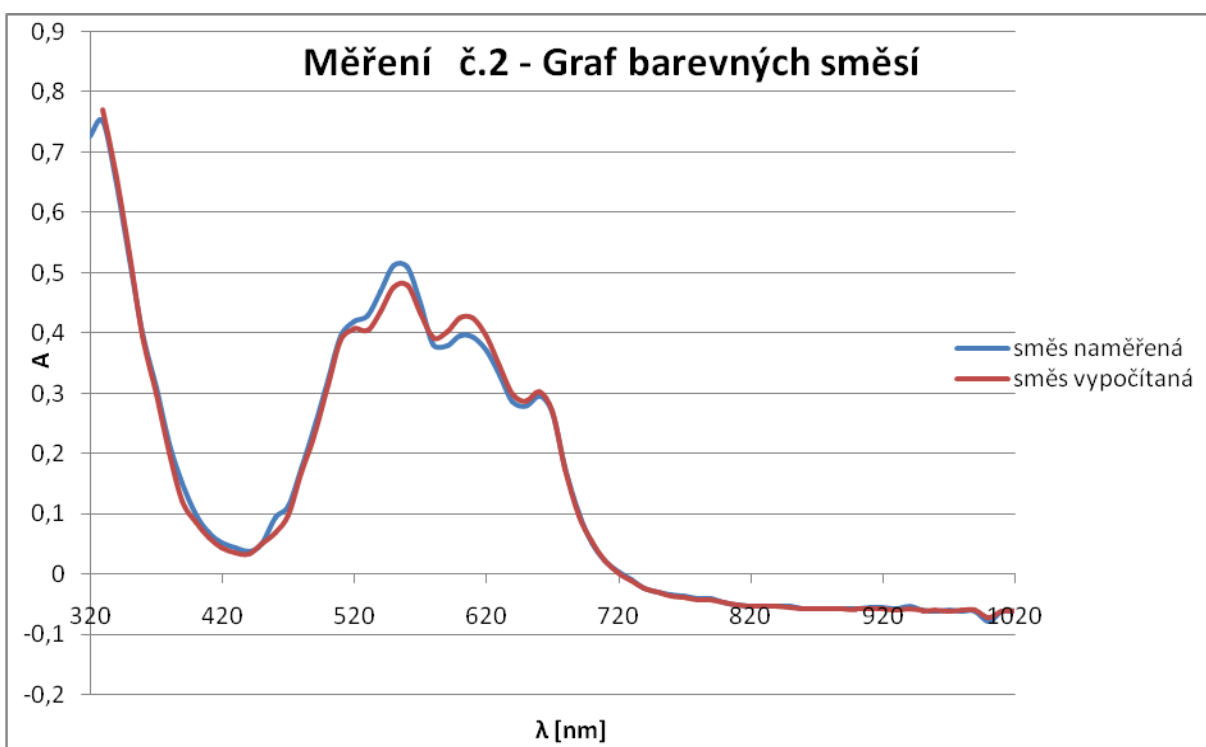
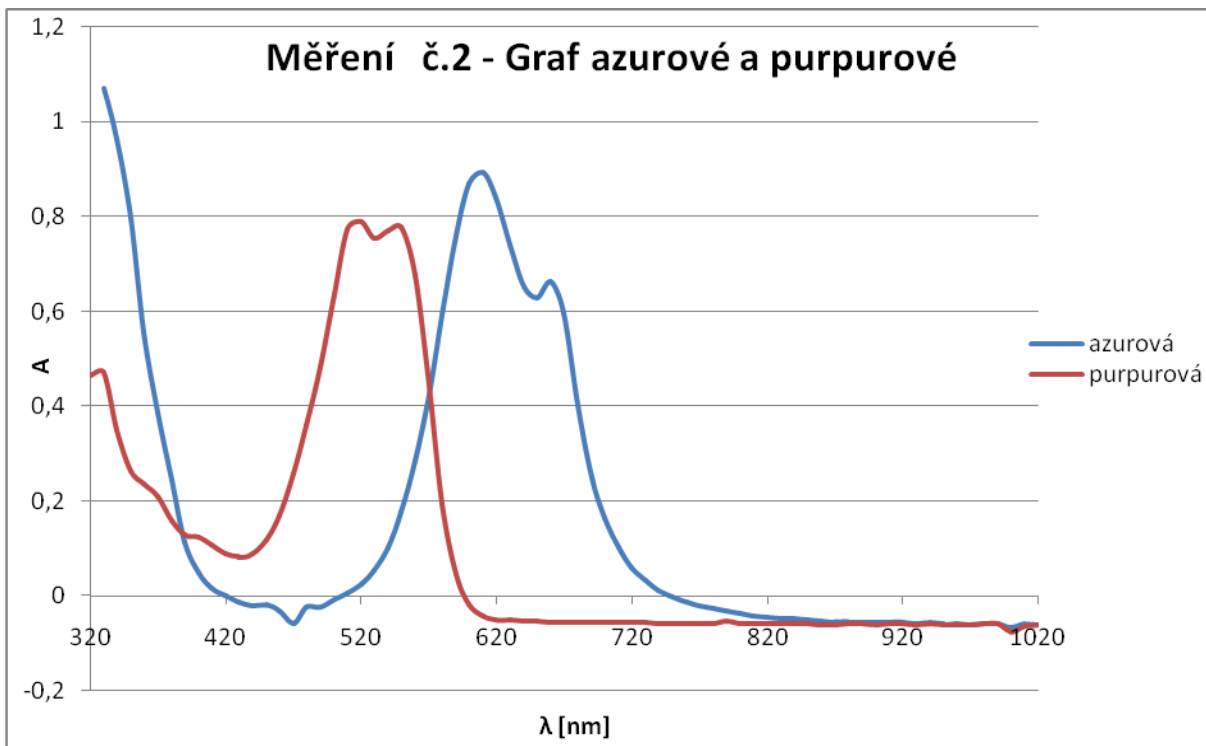
Literatura

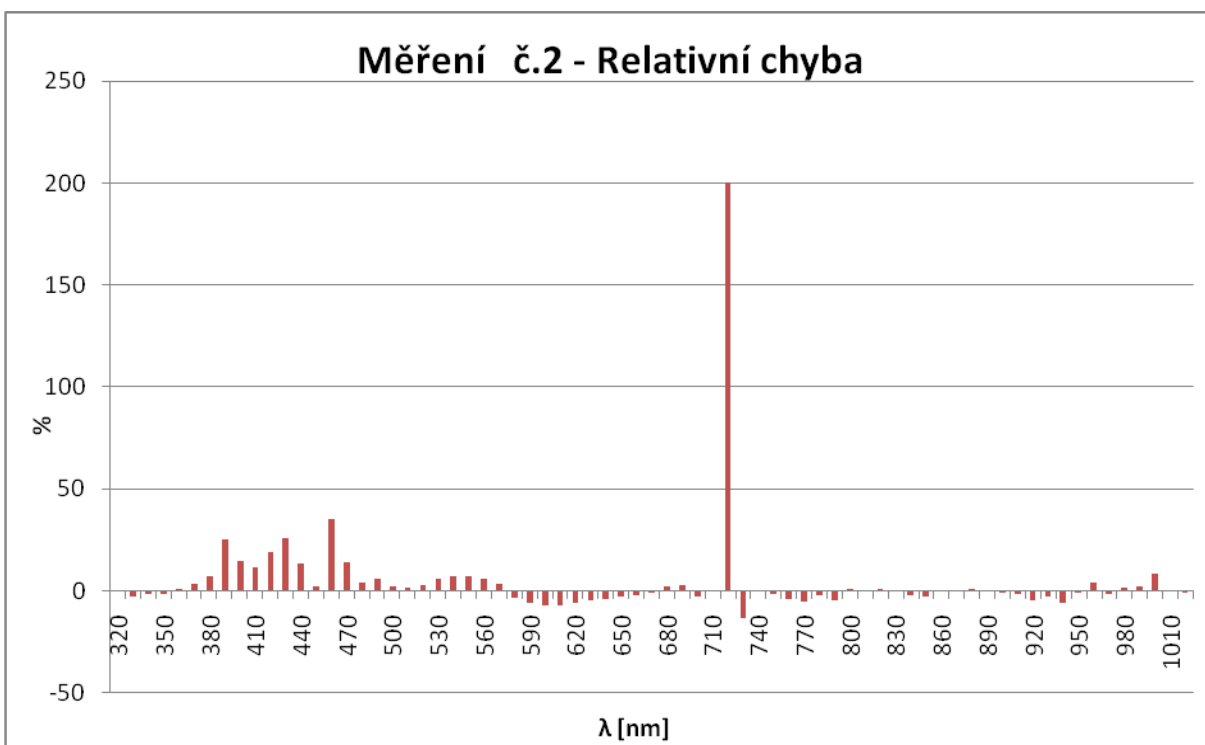
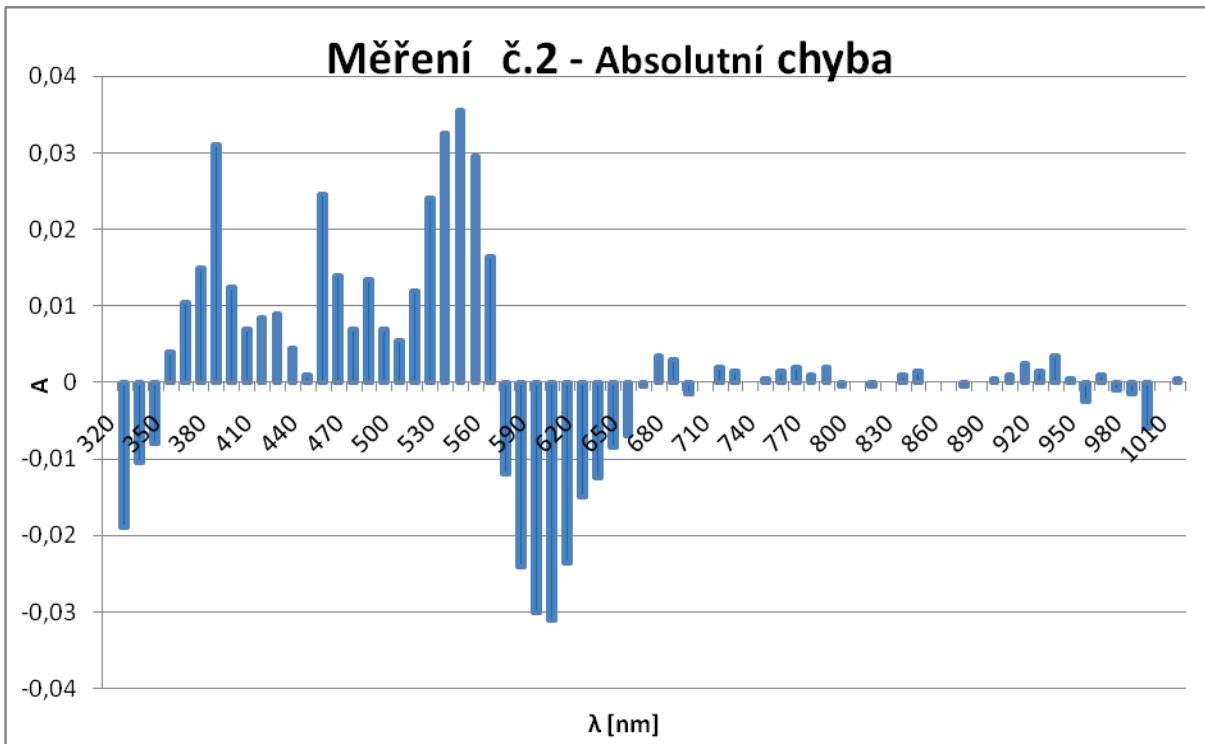
- [1] *Referenční příručka : spektrofotometr pro viditelnou oblast 722*. 2008. 8s
- [2] MALÁT, Miroslav. *Absorpční anorganická fotometrie*. 1. Praha : Academia, 1973. 896 s.
- [3] KALOUS, Vítěz. *Základy fyzikálně chemických metod*. 2. Praha : SNTL, 1975. 480 s.
- [4] JANDERA, Pavel. *Atomová a molekulová spektroskopie*. Pardubice : Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1984. 230 s.
- [5] RAIS, Jiří. *Základní barvířské výpočty*. 1. Praha : SNTL, 1968. 252 s
- ČŮTA, František, et al. *Instrumentální analýza*. 1. Praha : SNTL, 1986. 296 s.
- VÁŇA, Jaroslav. *Analyzátory plynů a kapalin*. 2. Praha : SNTL, 1984. 528 s.
- LAŠTUVIČKA, Petr. *Měření koncentrací roztoků spektrofotometrem*. Pardubice, 2009. 53+7 s. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- VYTRÁS, Karel, et. al. *Laboratorní cvičení z analitické chemie. Část 2 Instrumentální analýza*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 1996. 16 s. ISBN 80-7194-048-8

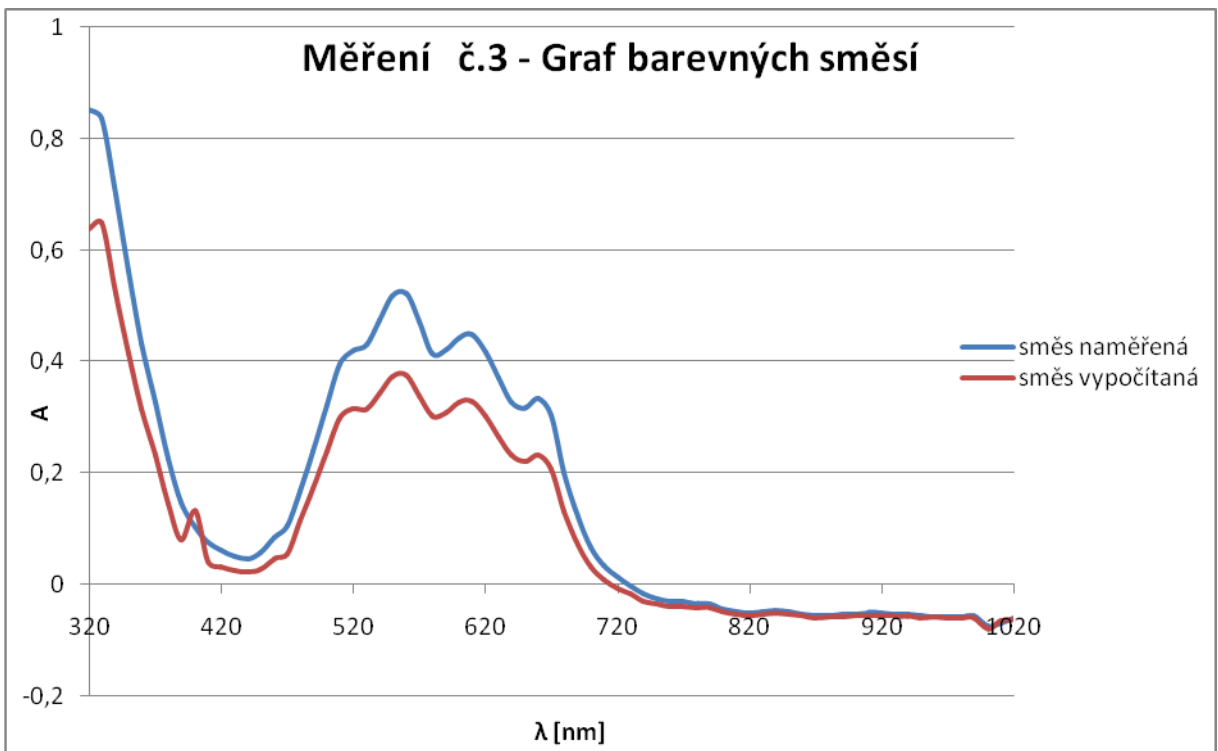
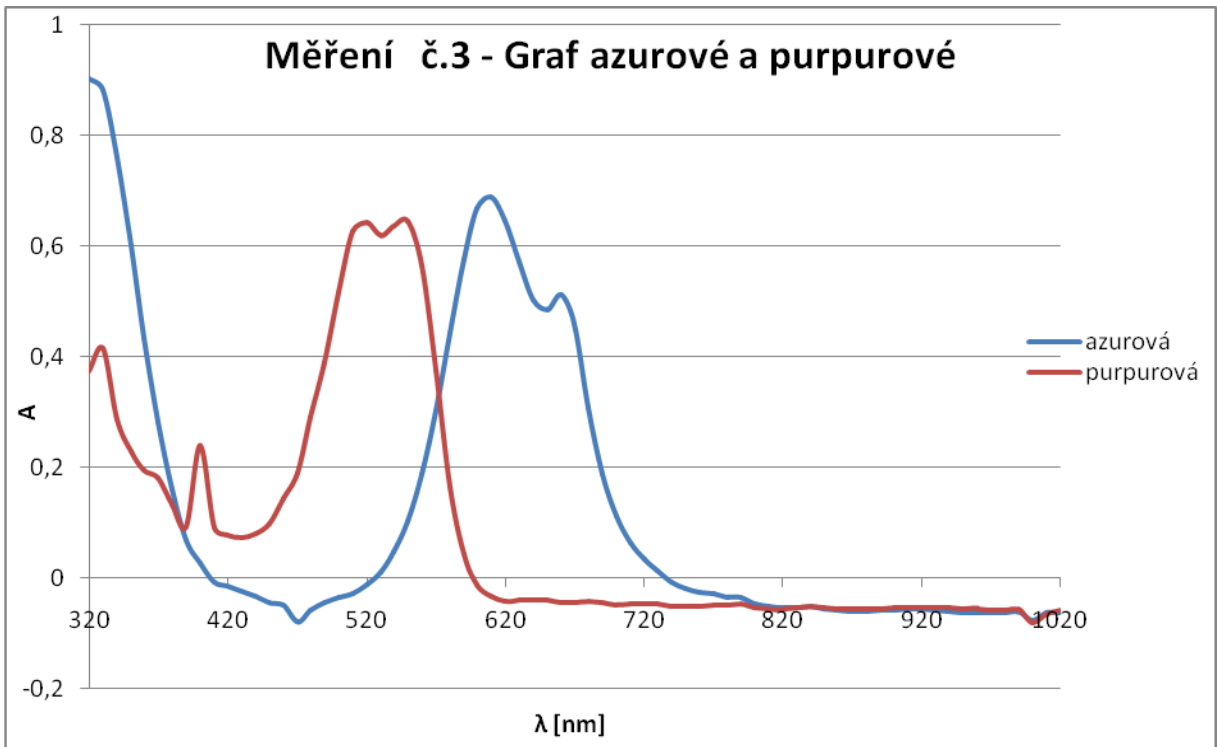
Příloha 1 – Grafy měření

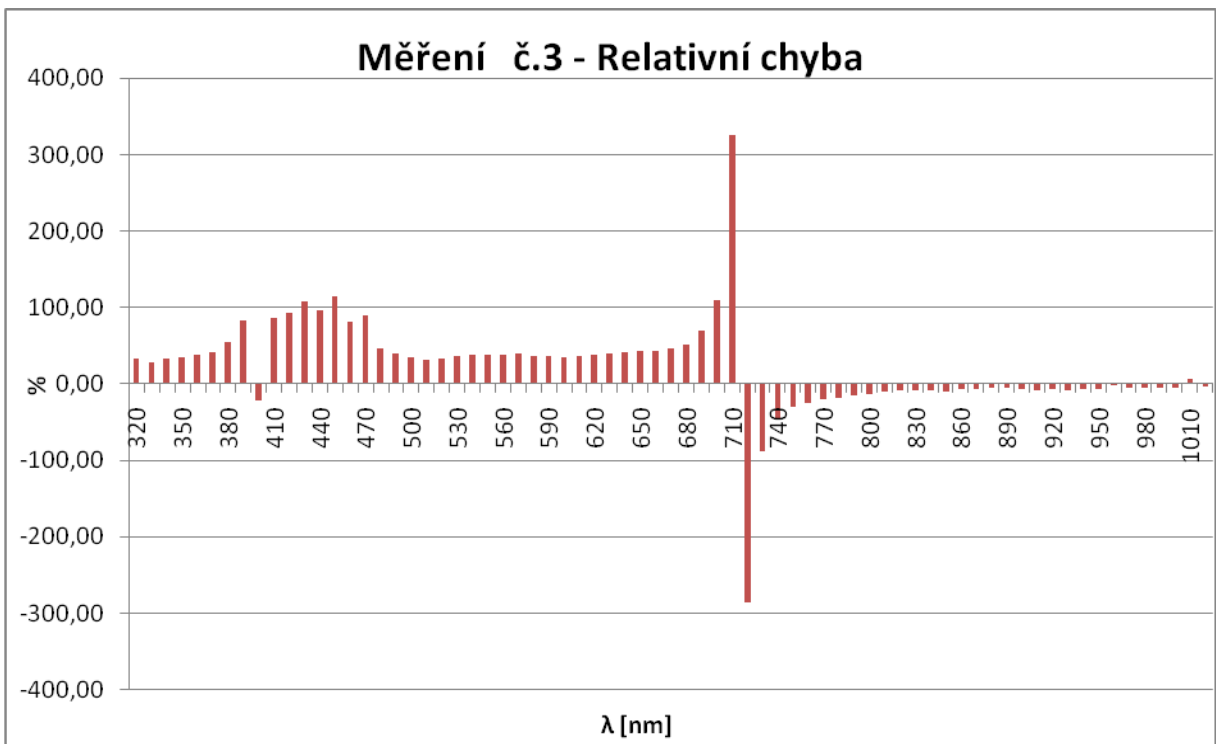
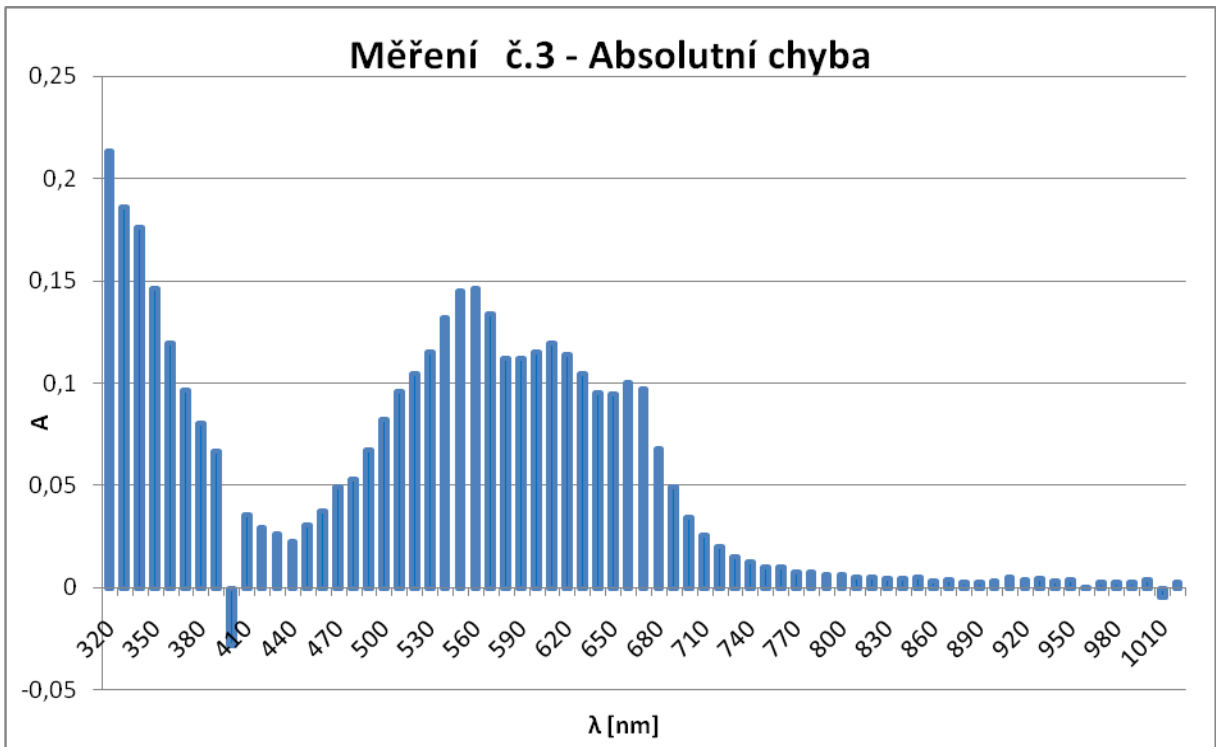


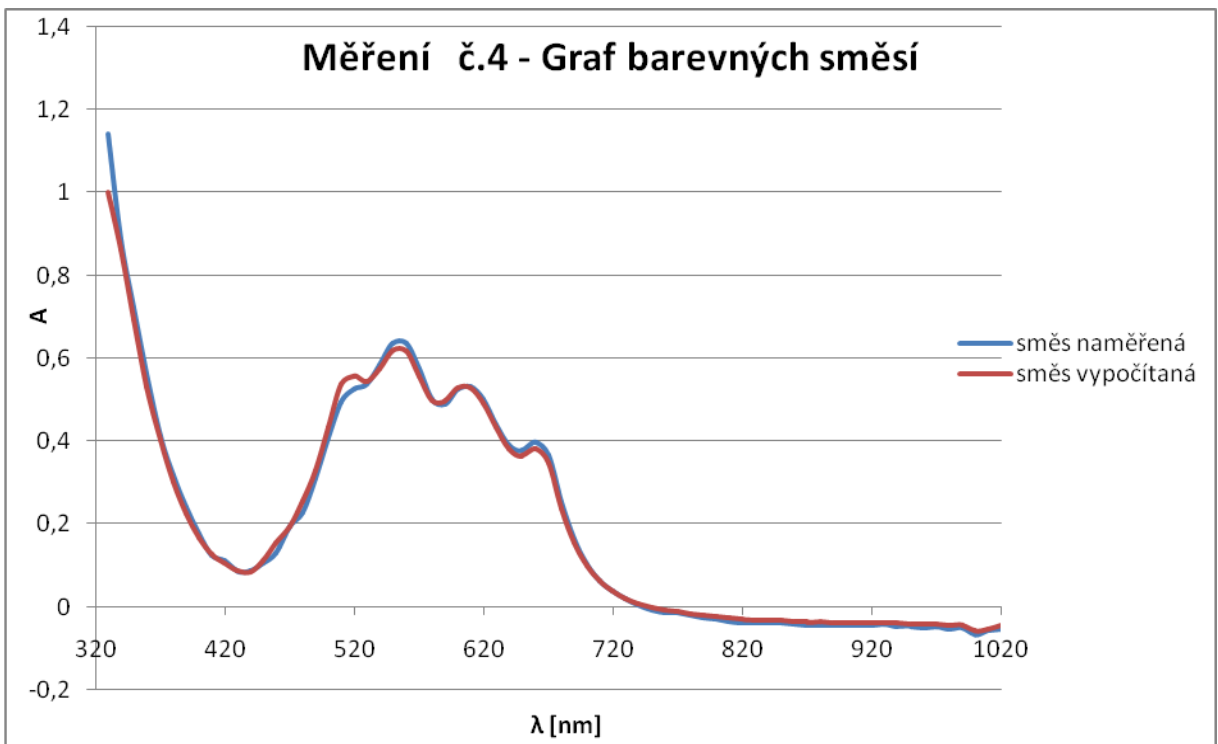
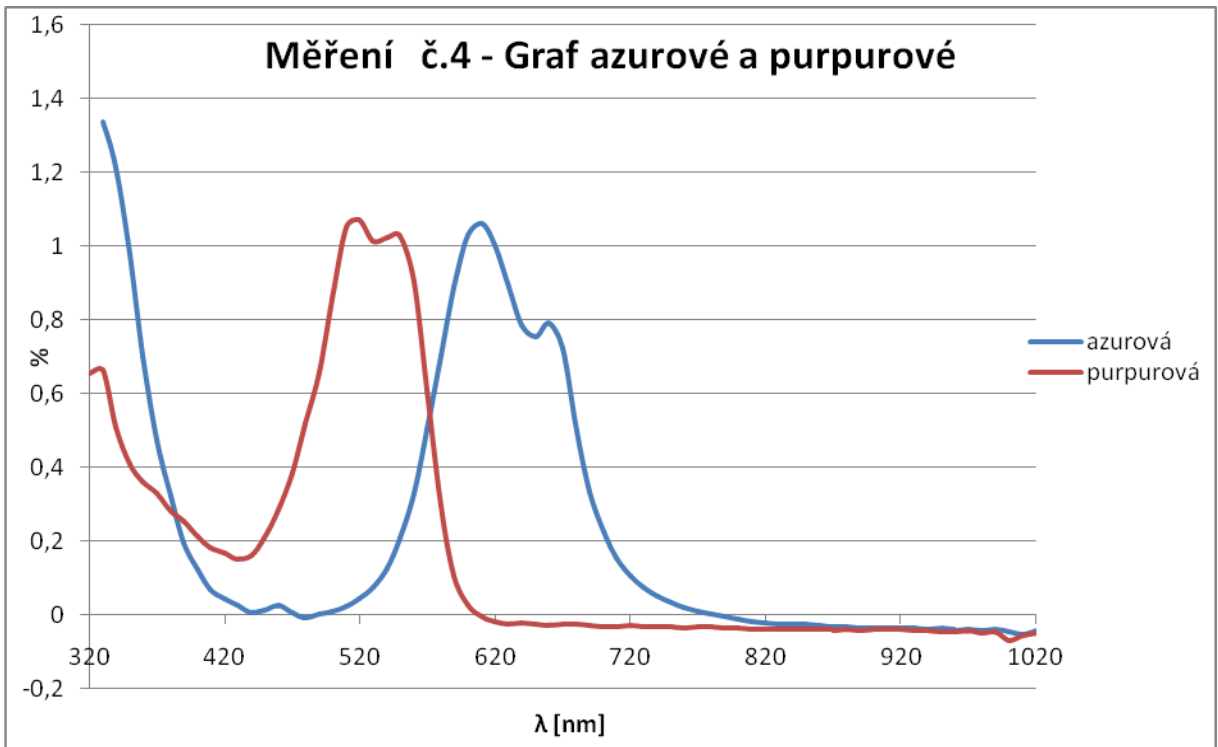


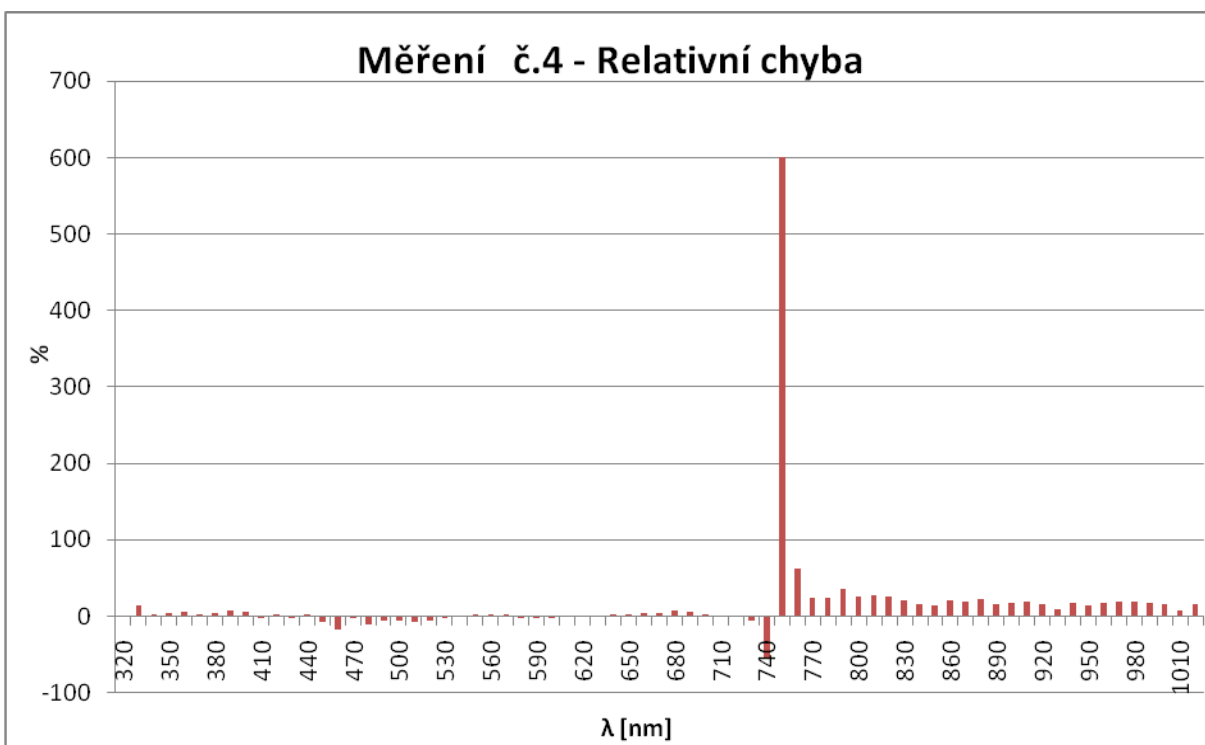
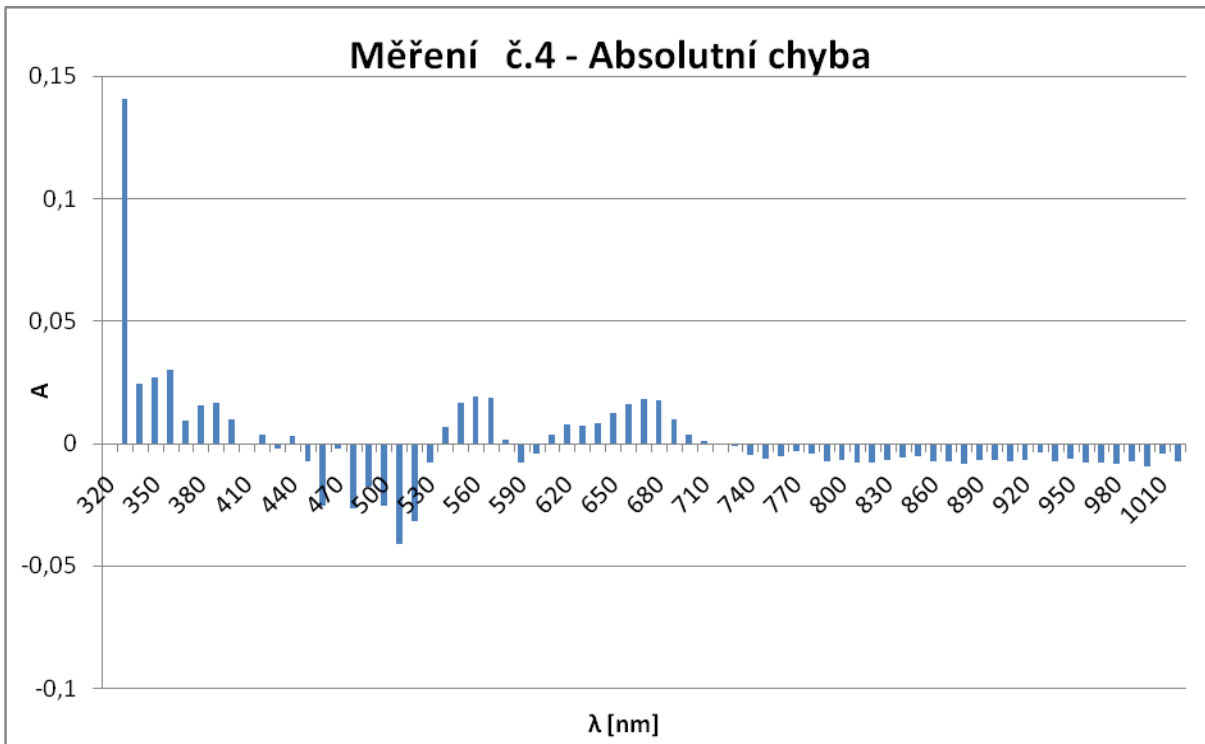


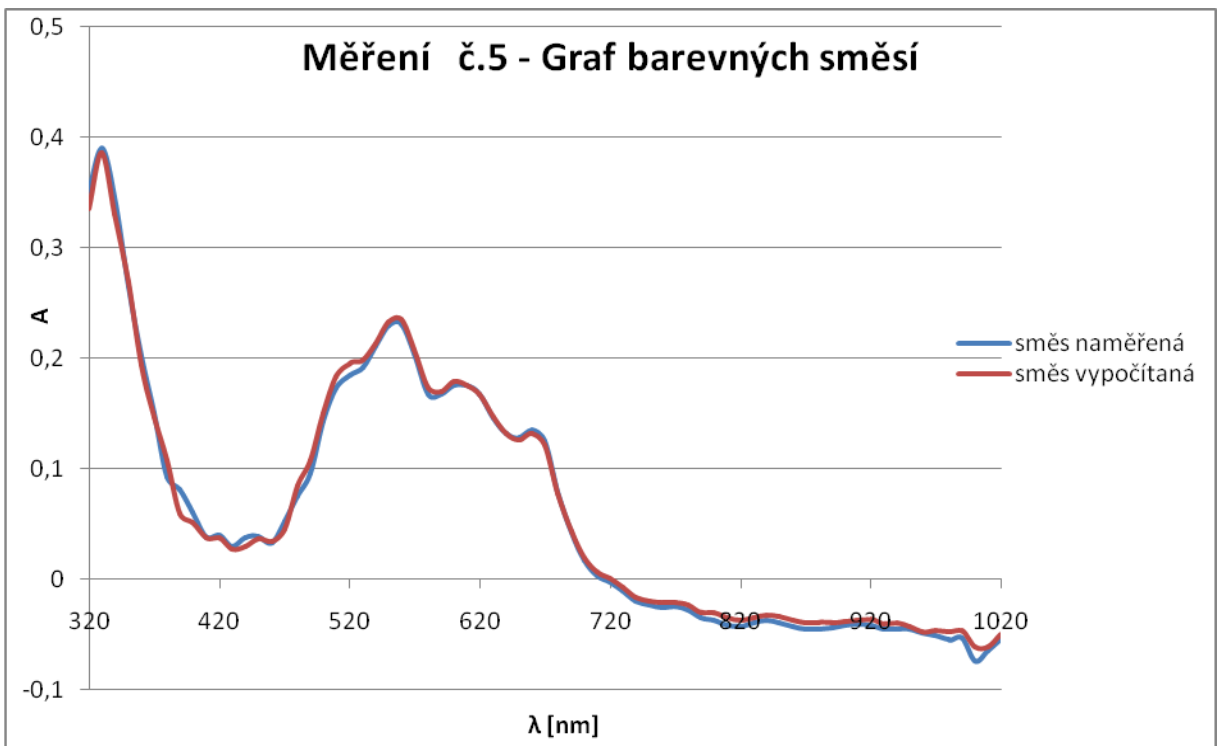
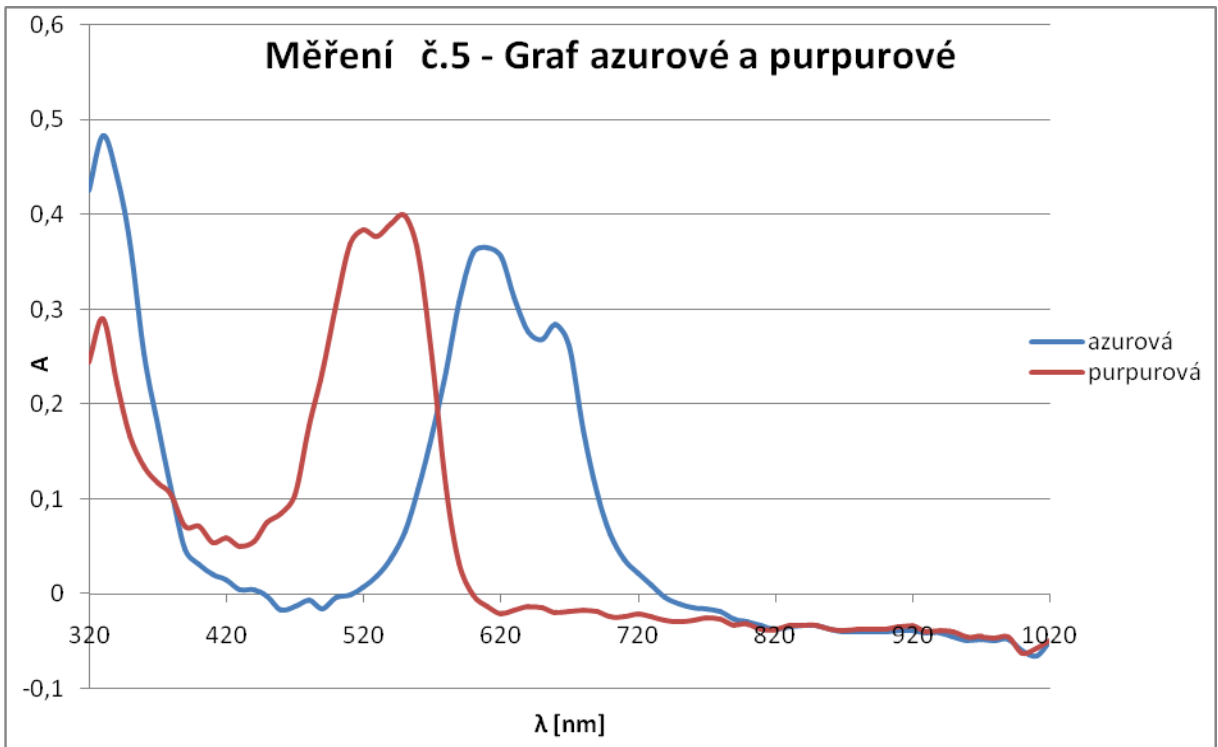


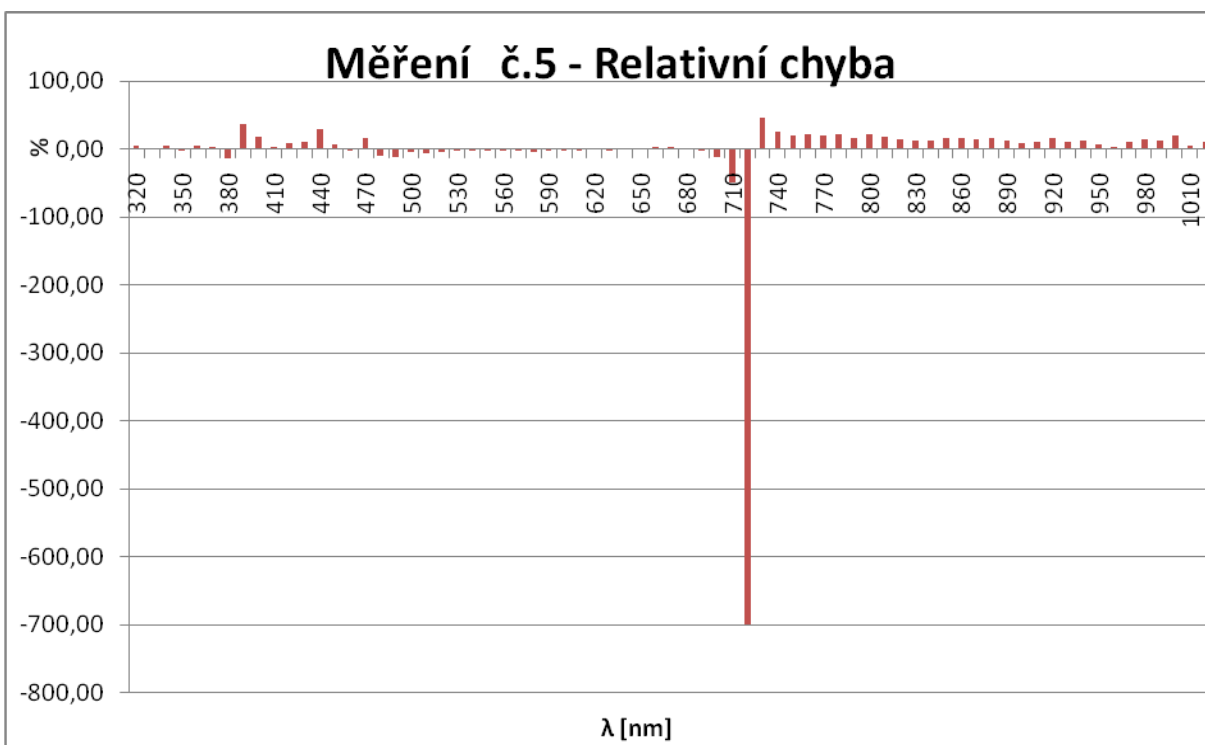
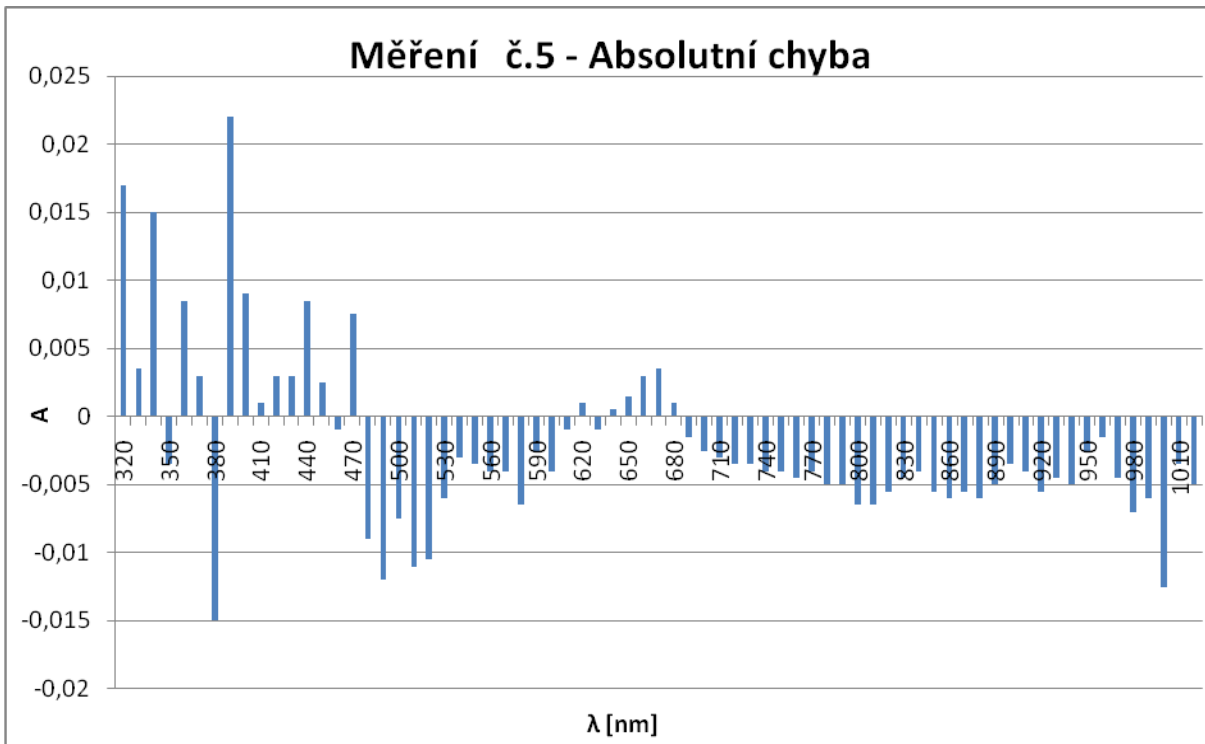


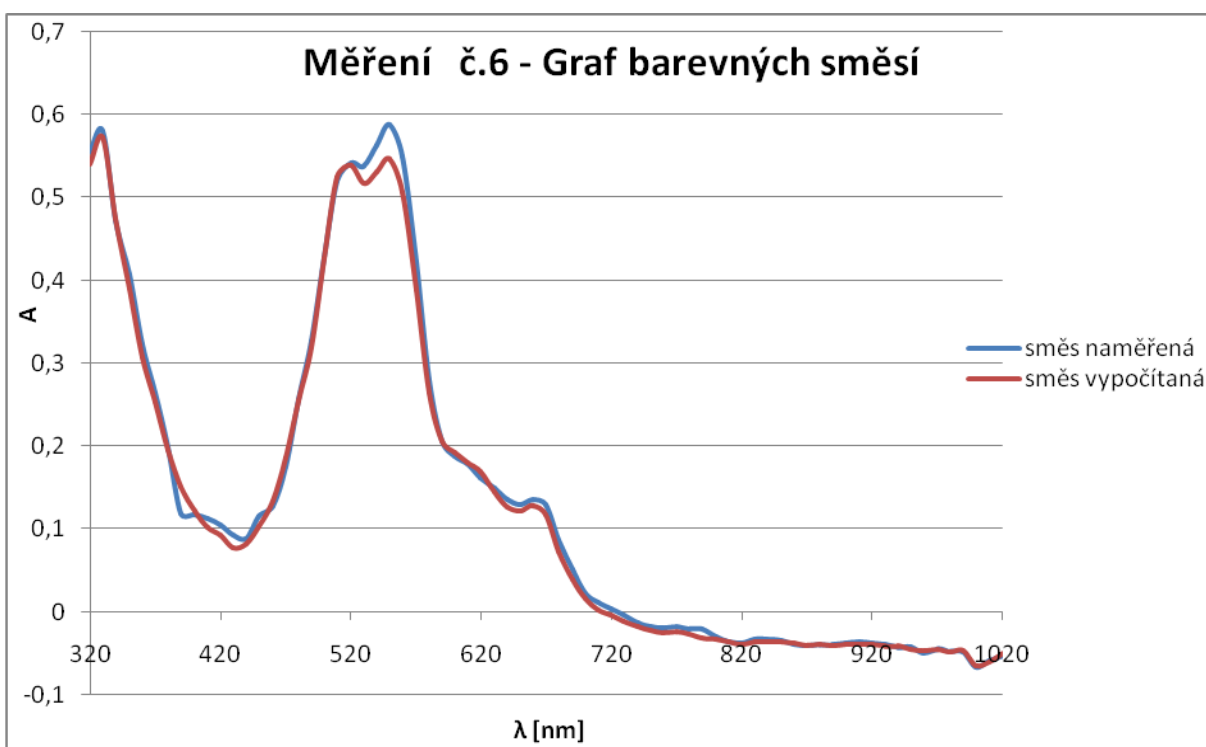
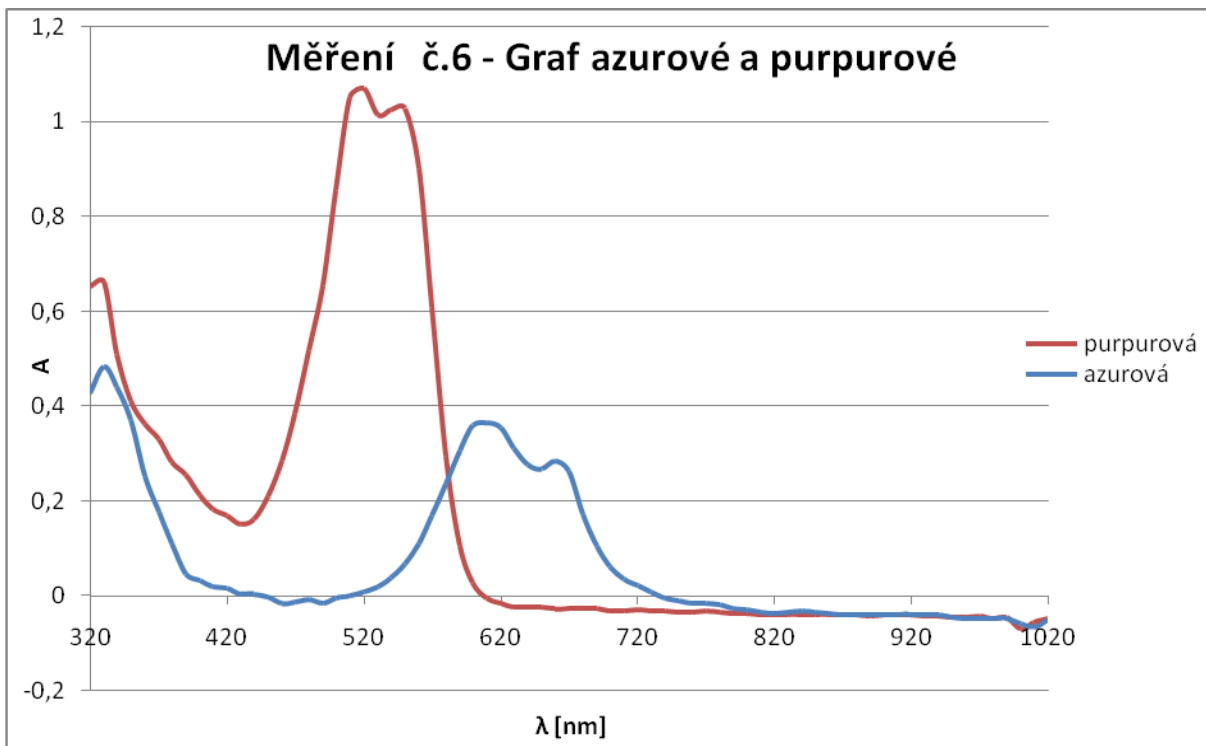


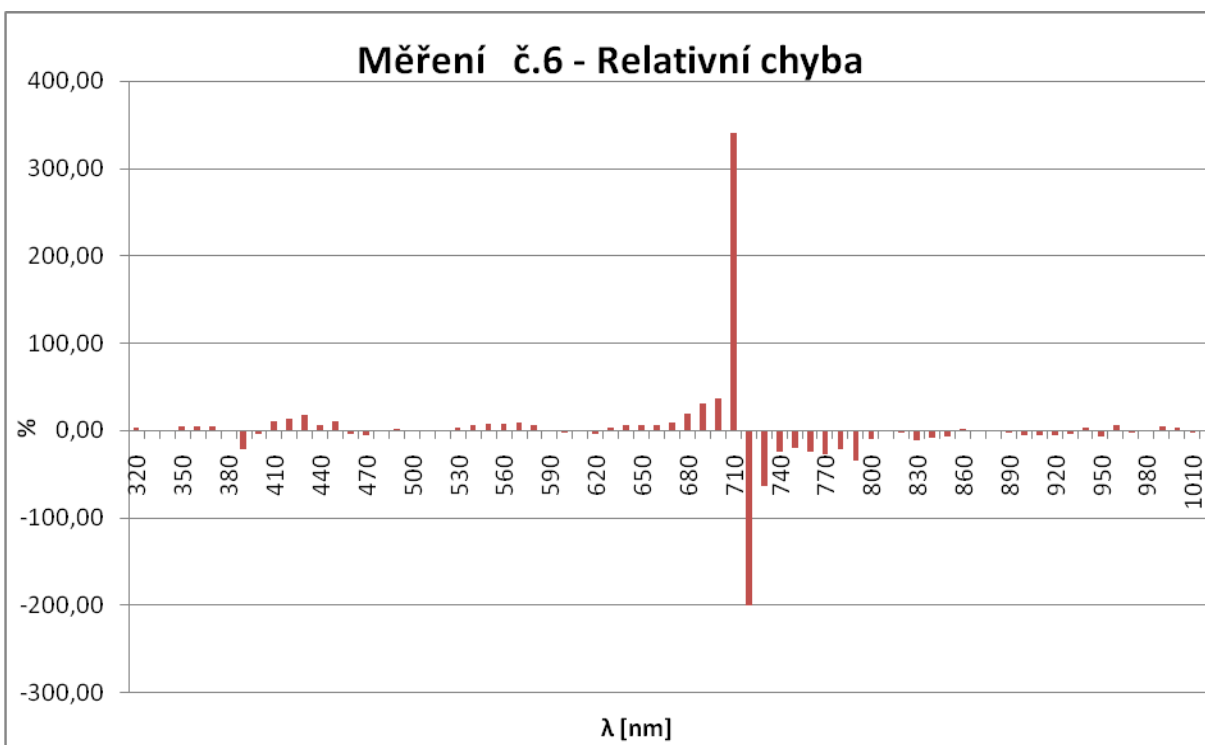
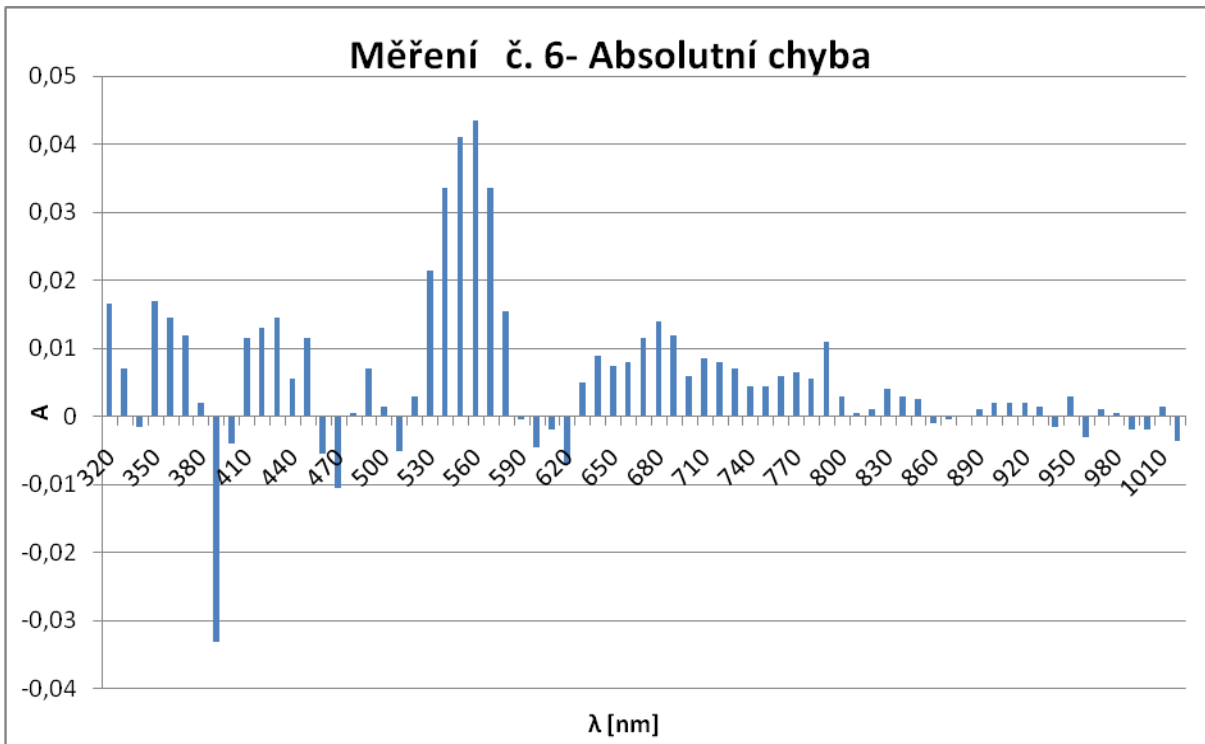


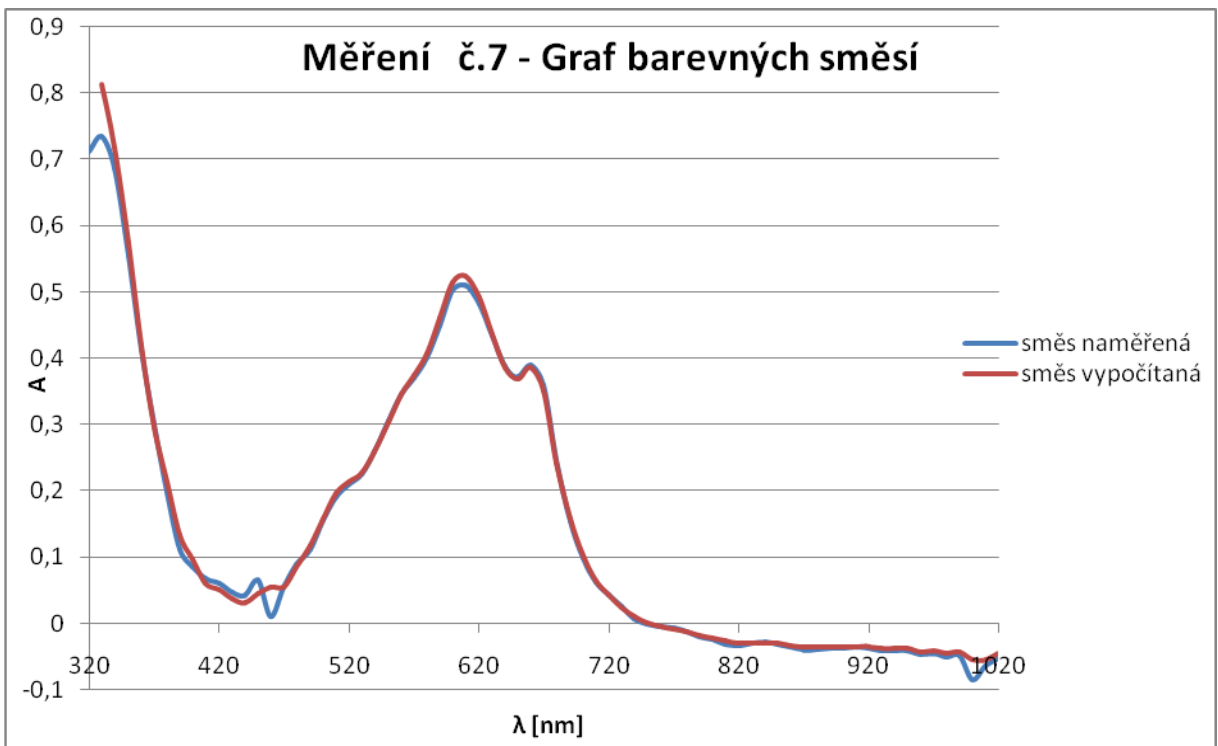
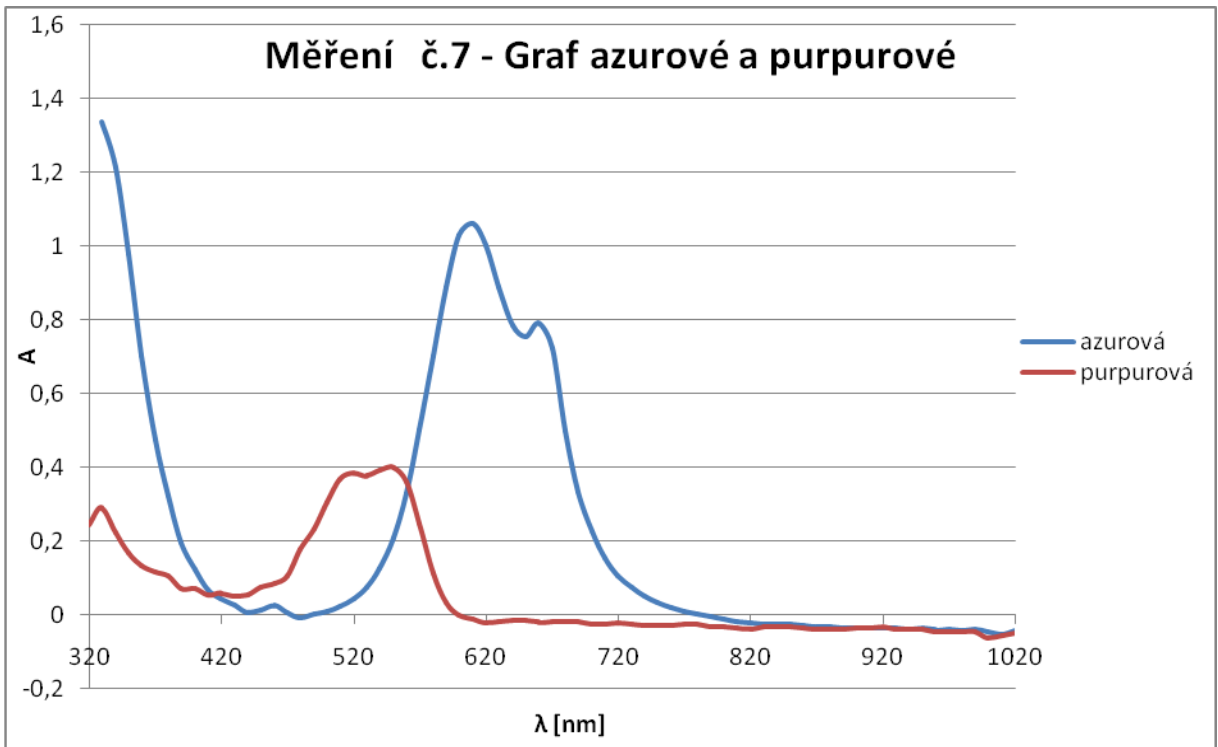


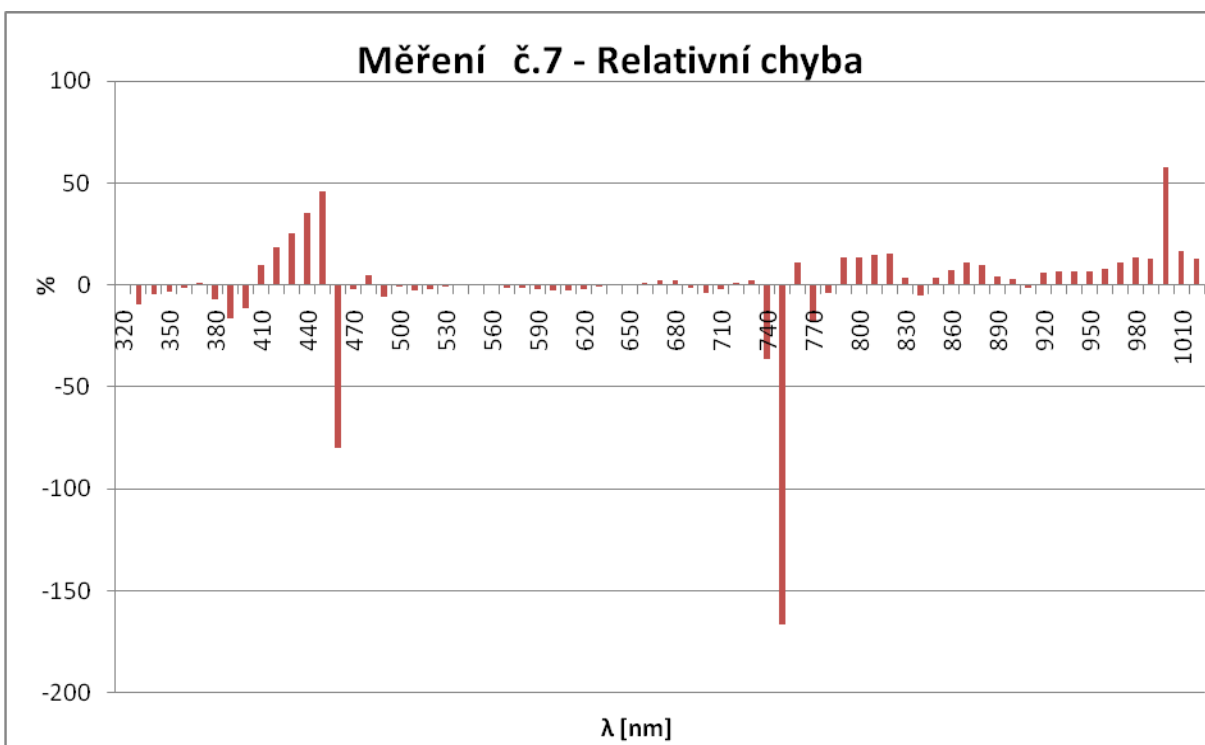
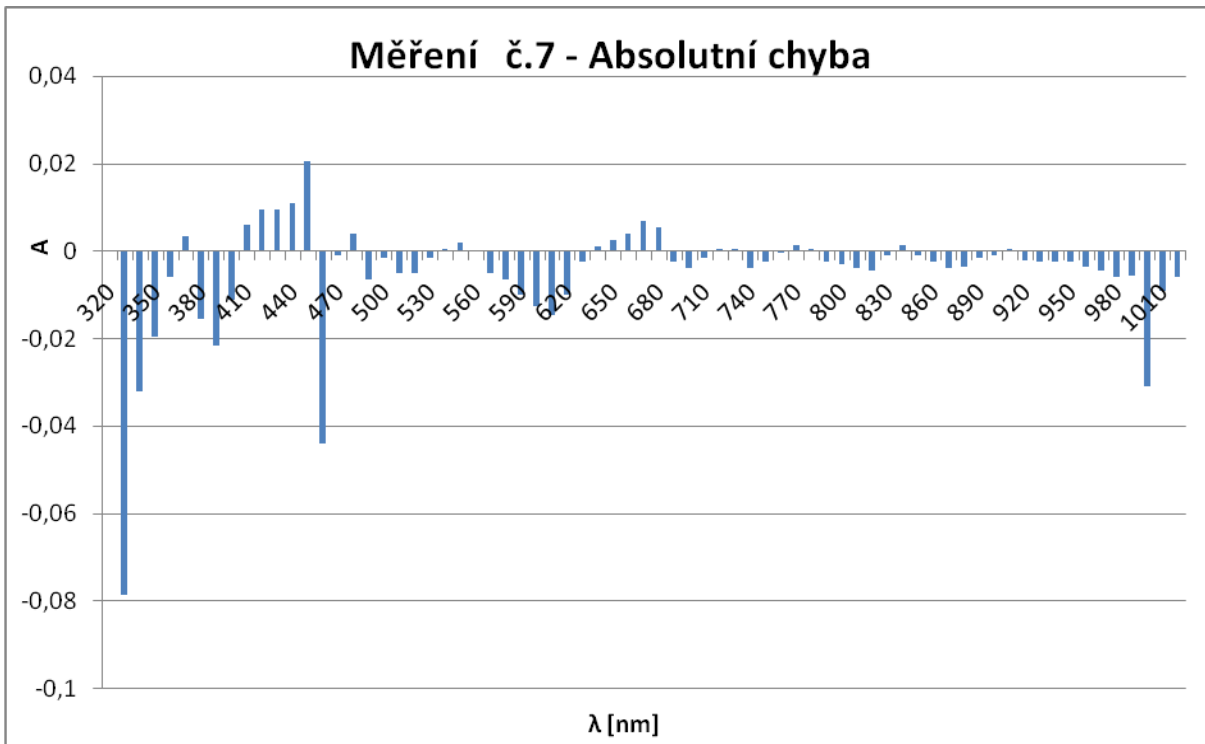


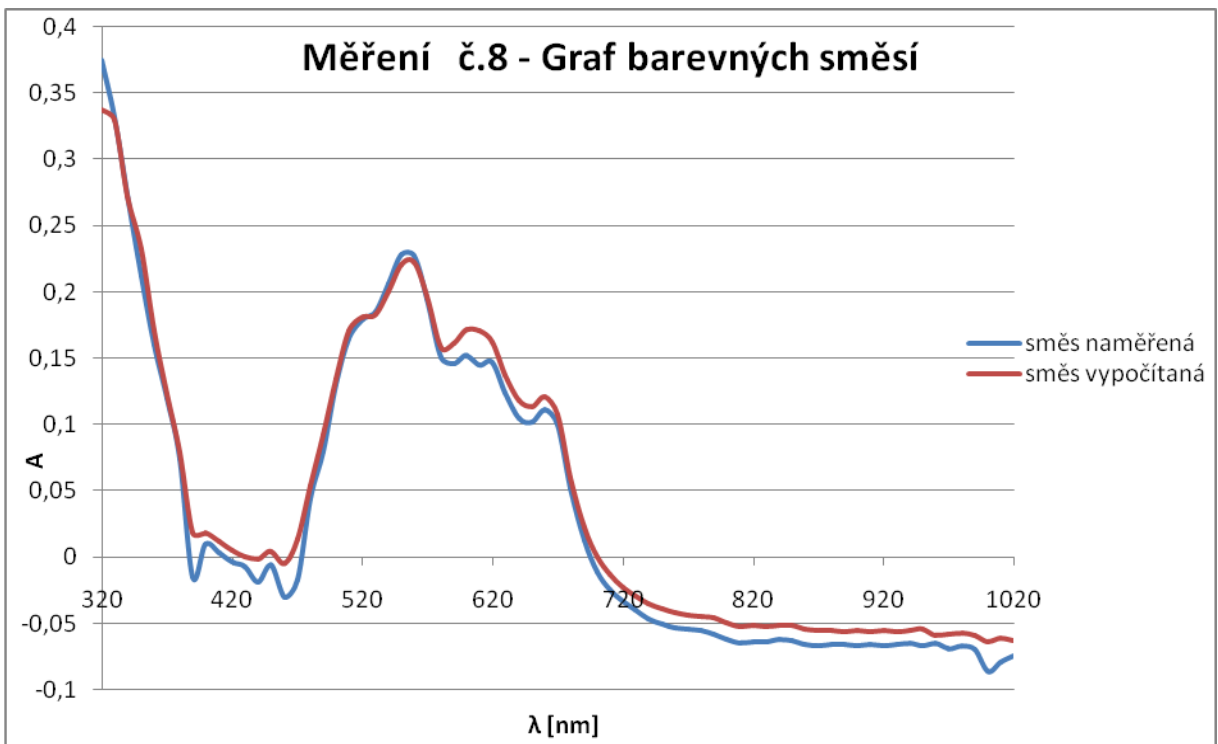
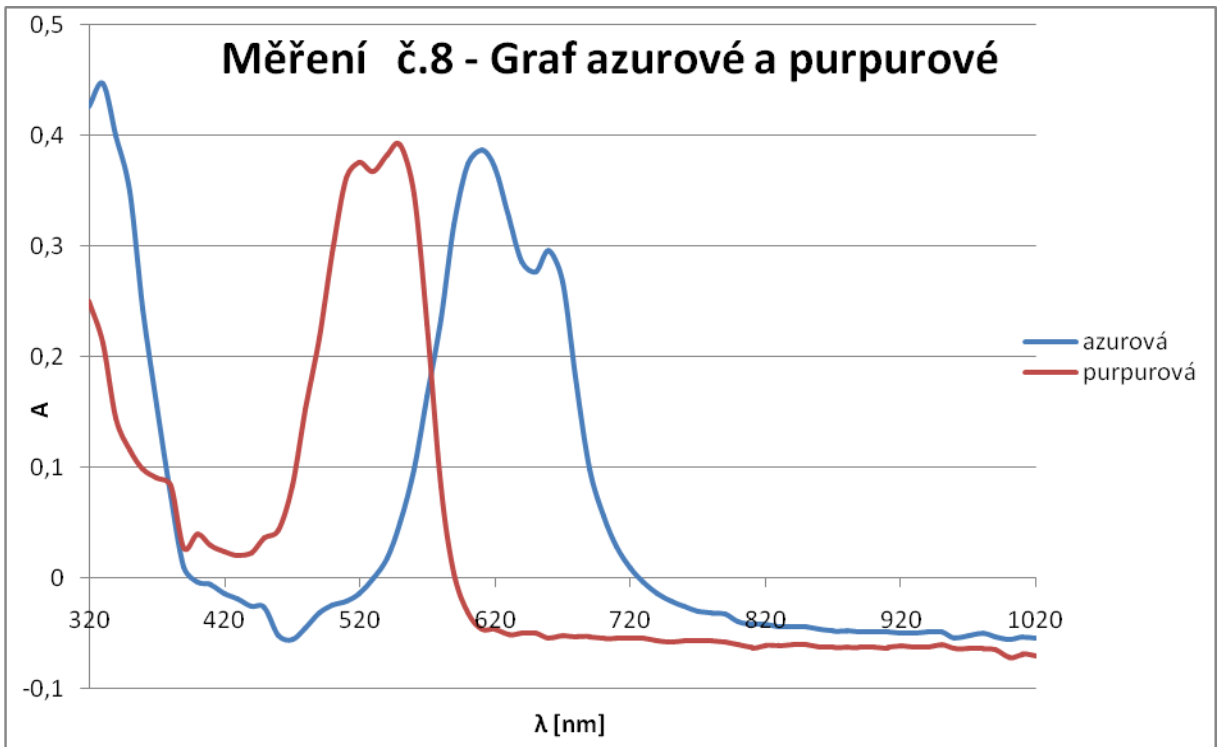


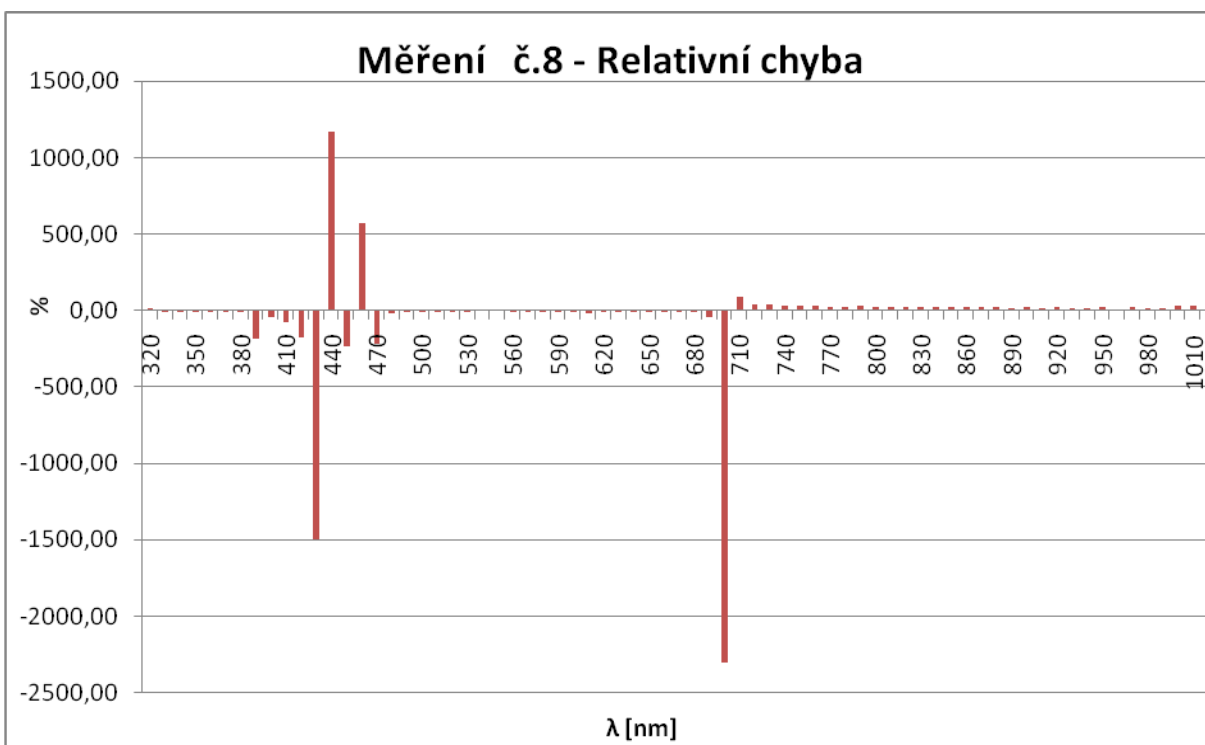
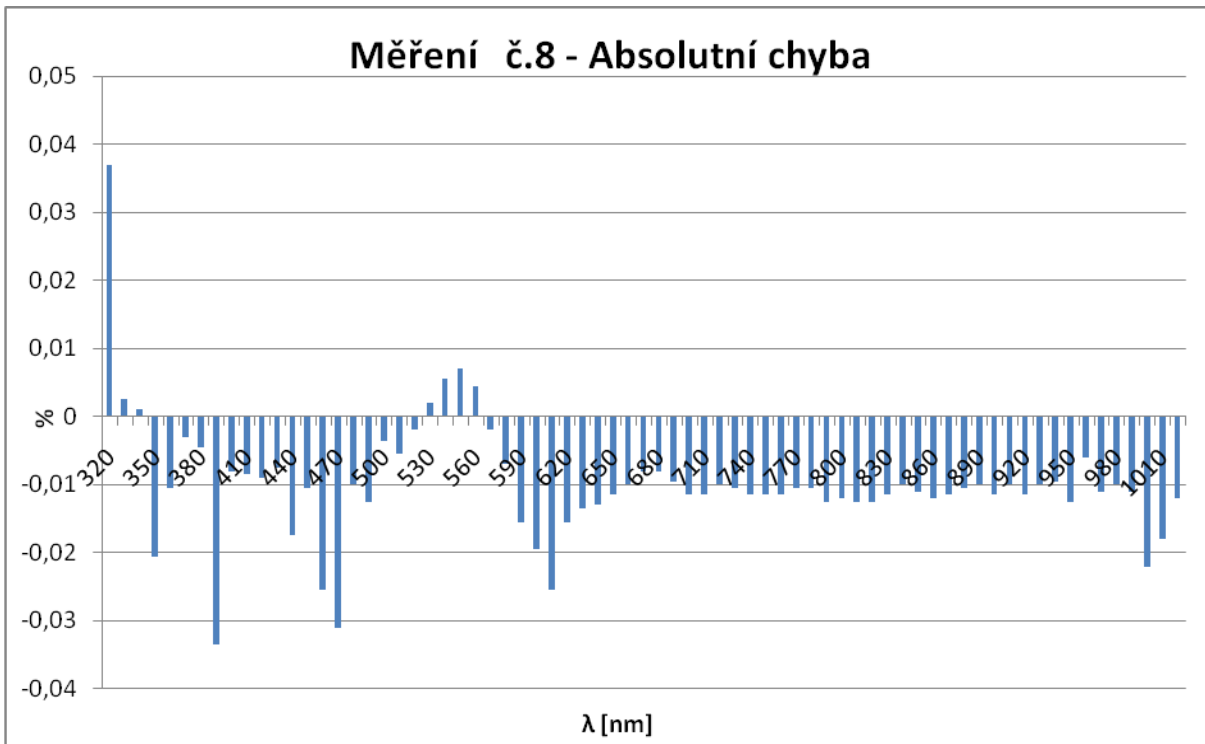


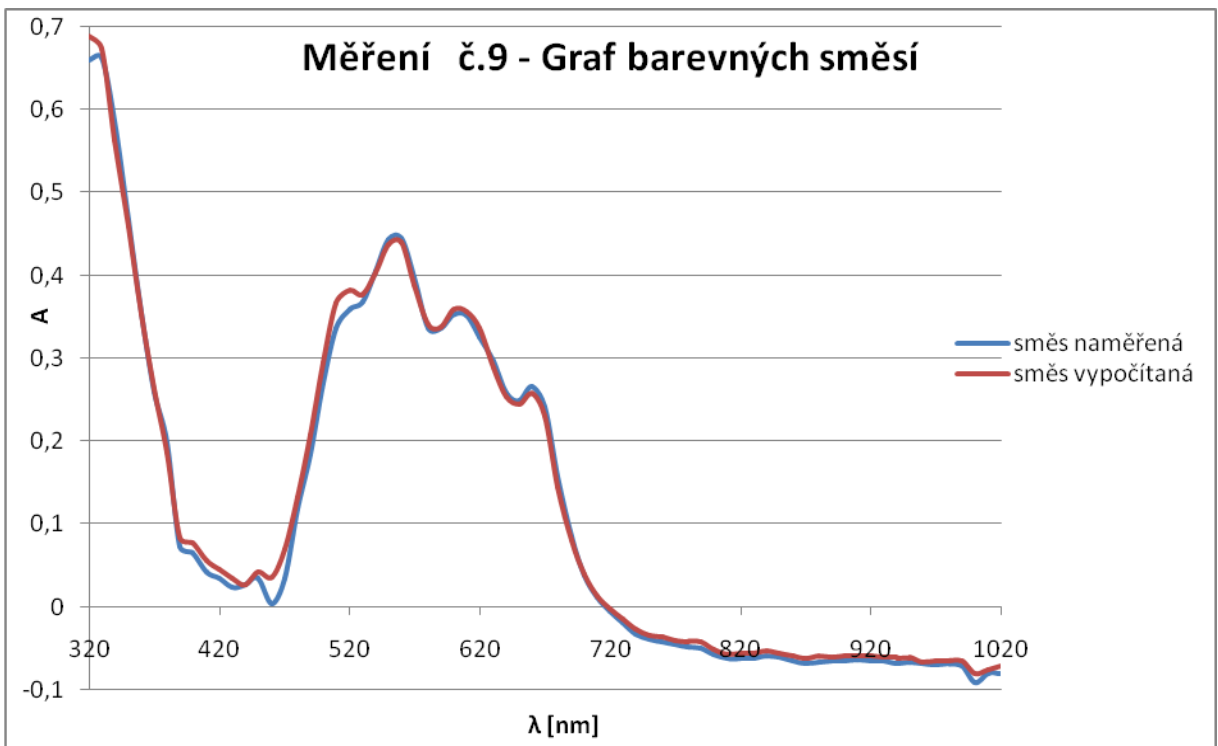
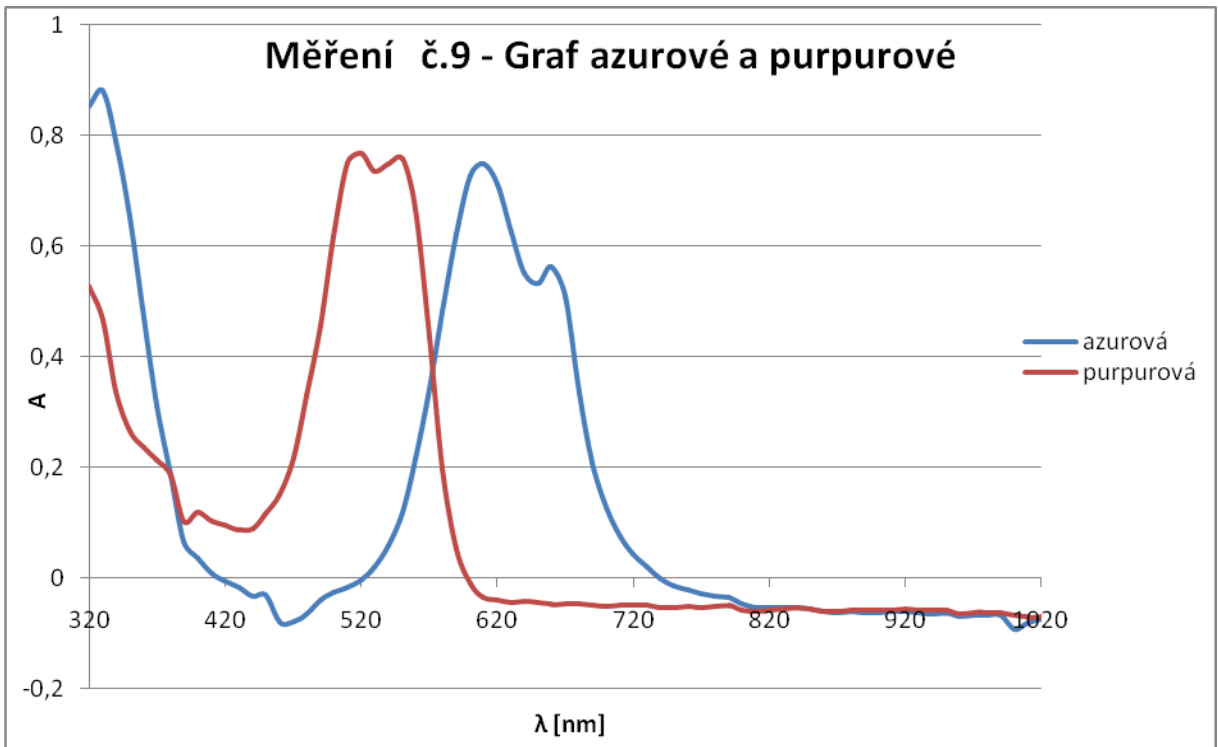


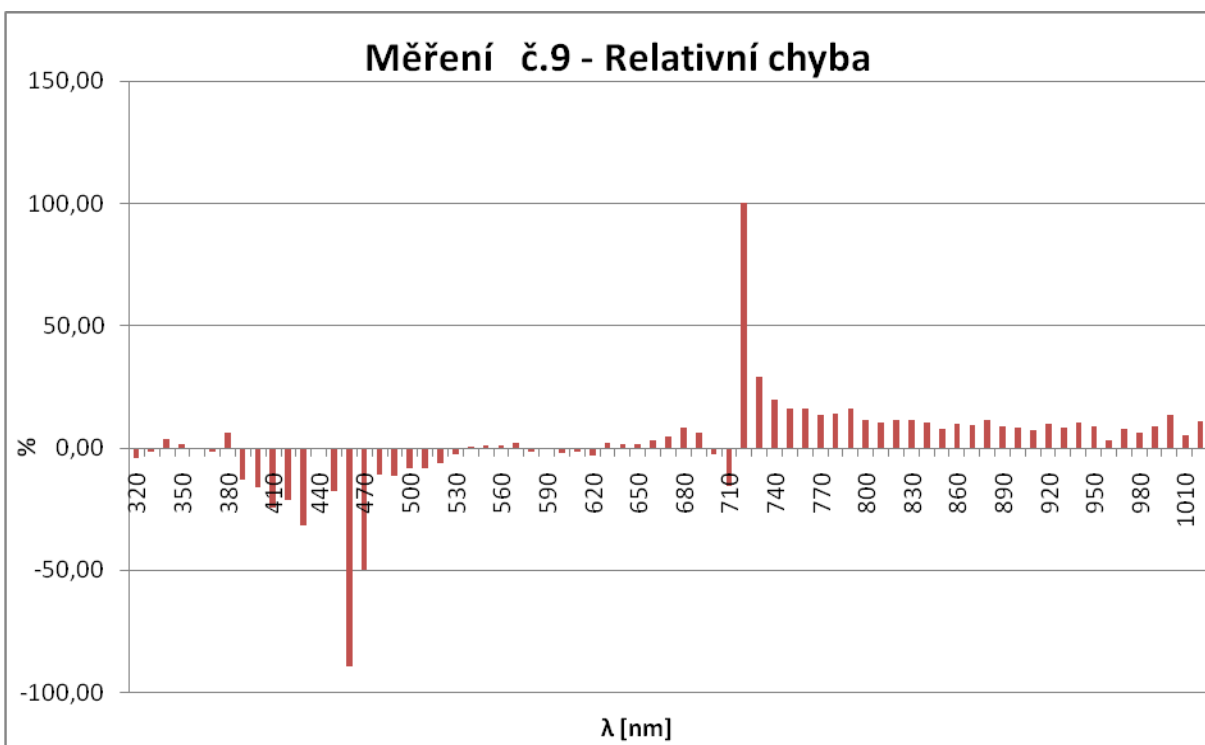
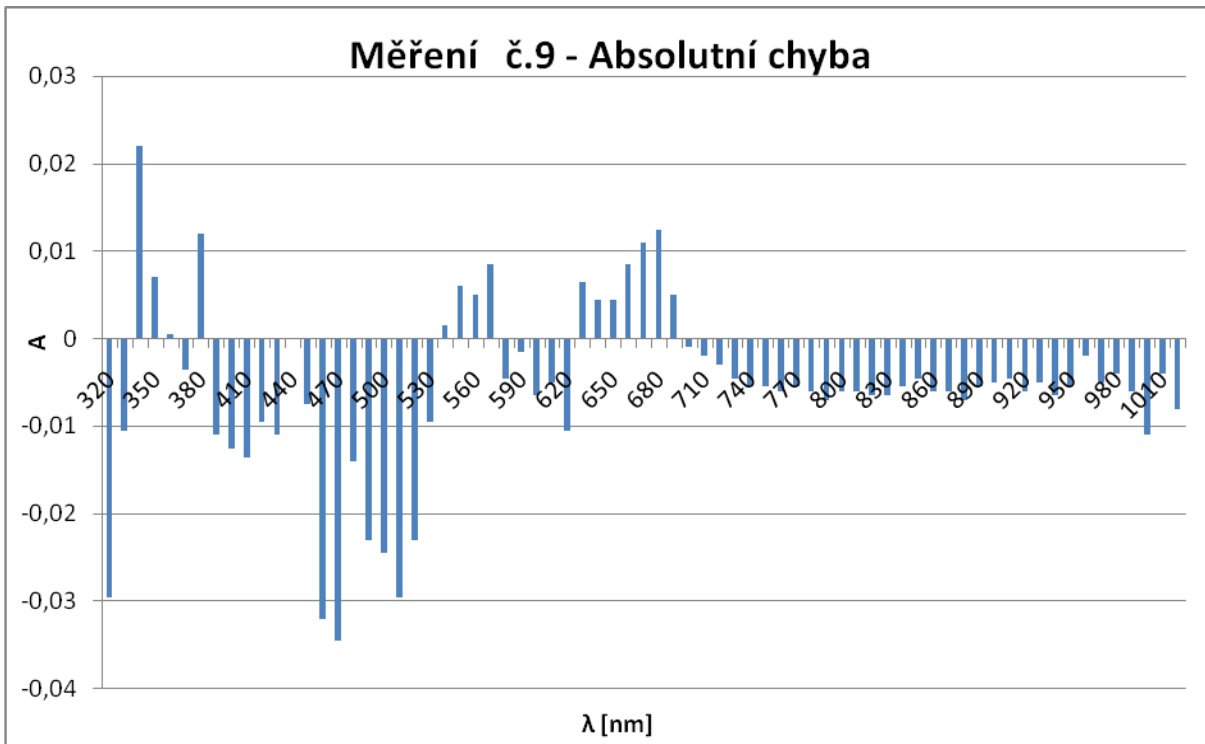


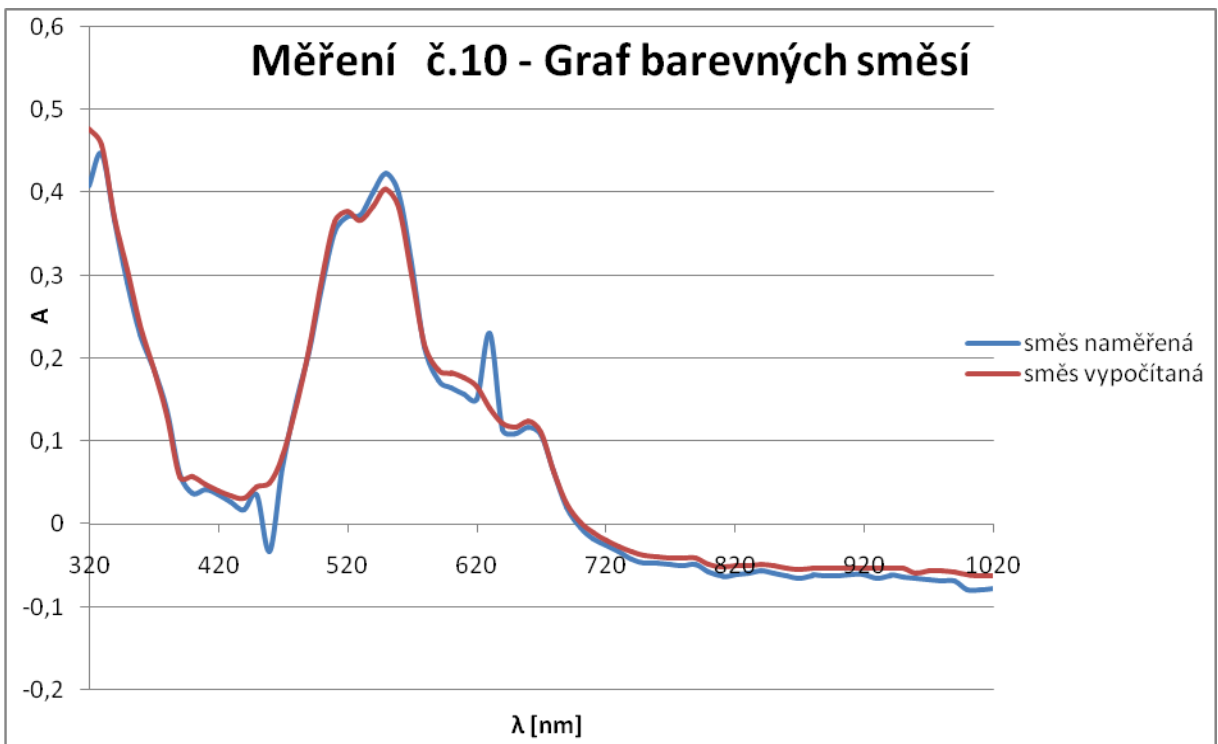
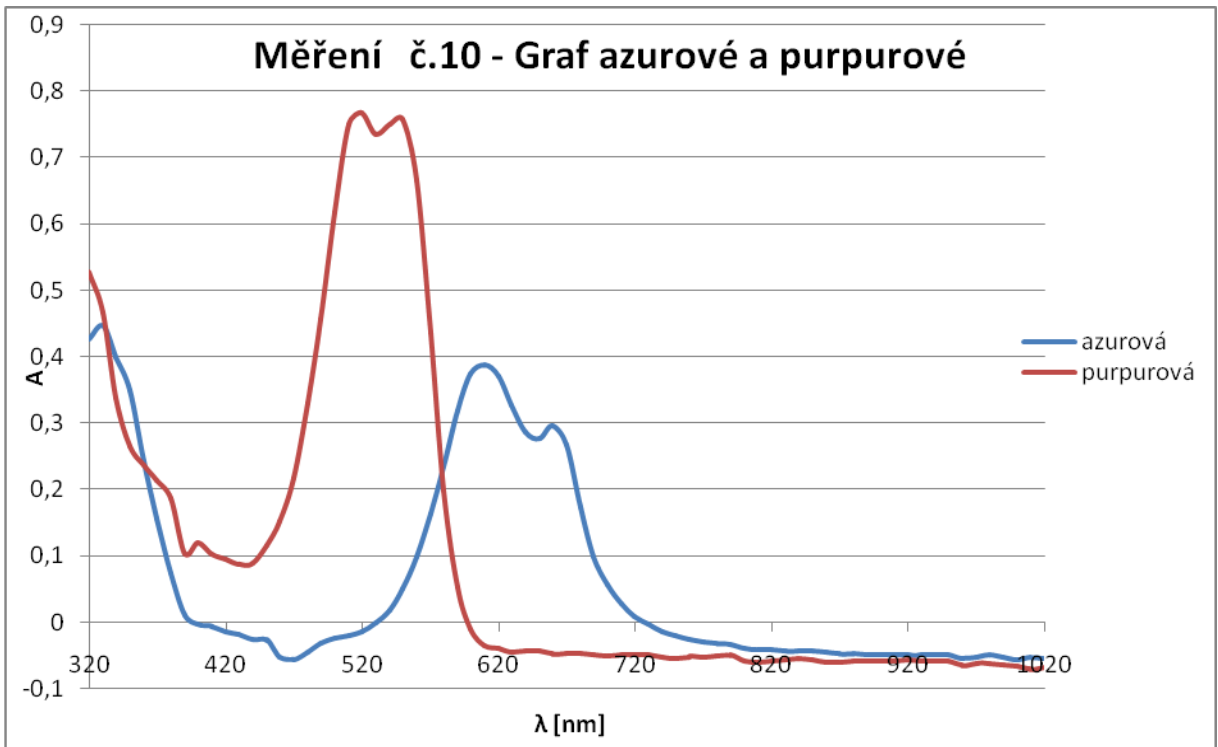


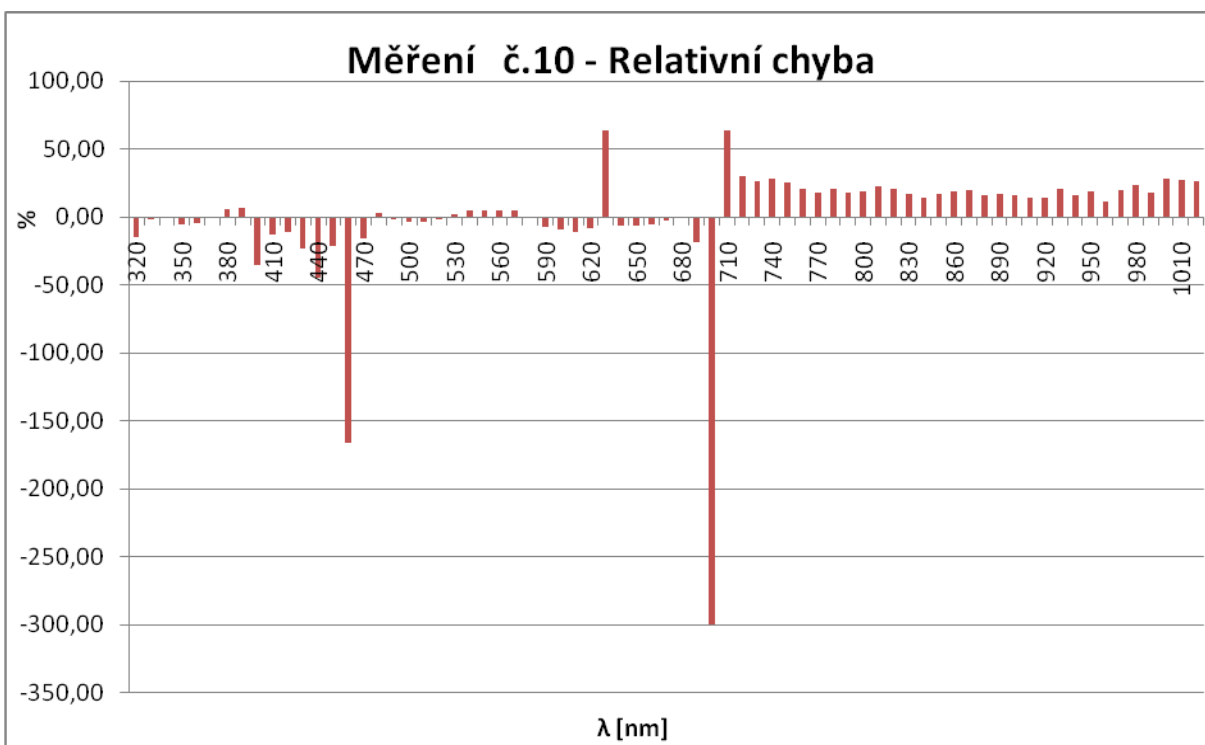
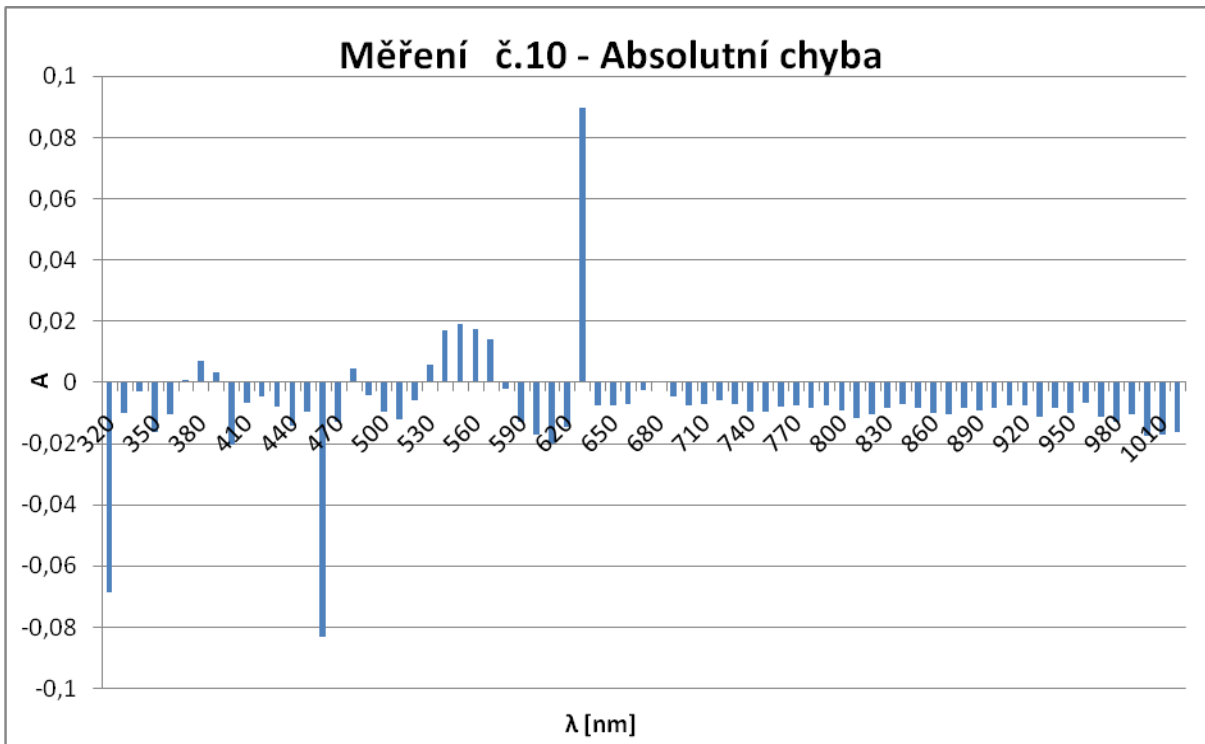


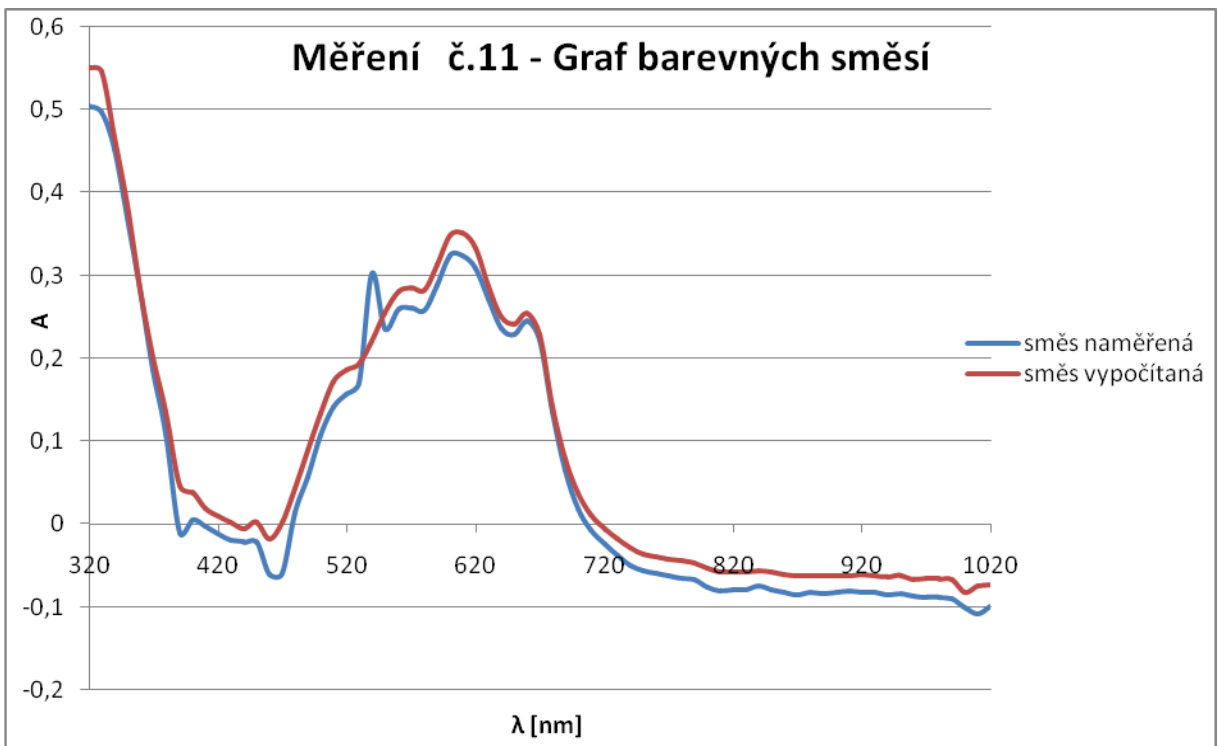
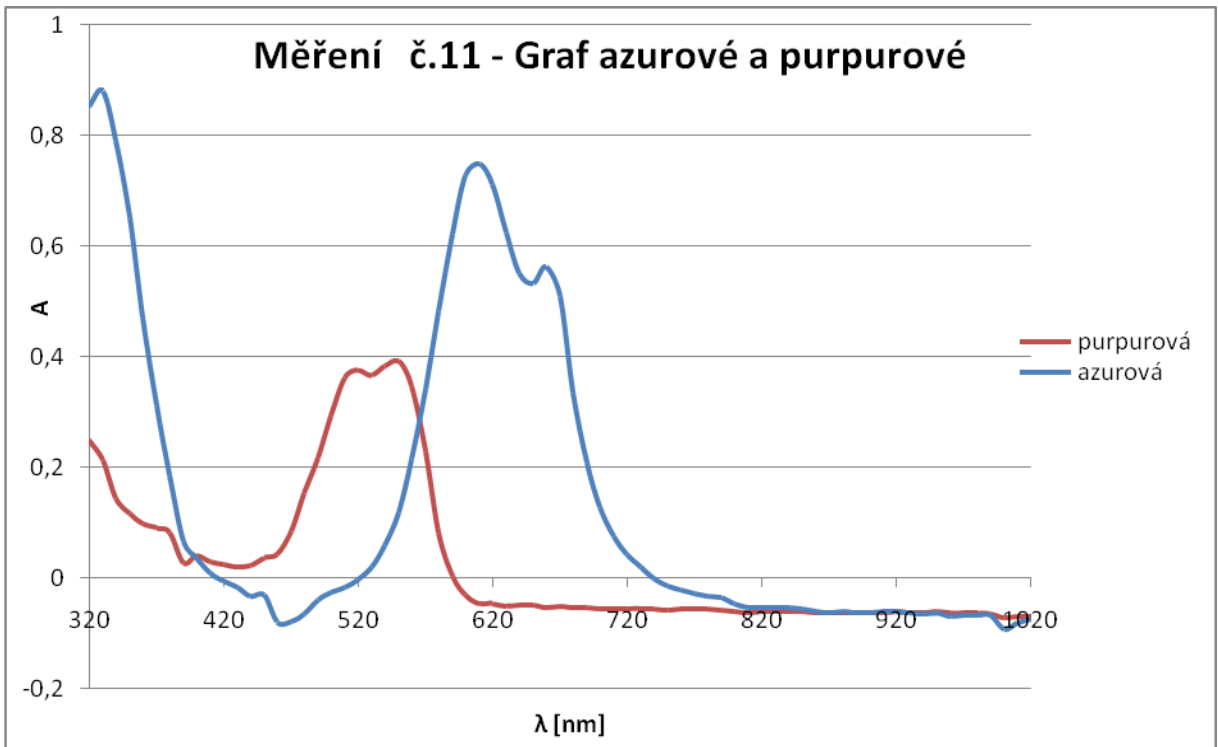


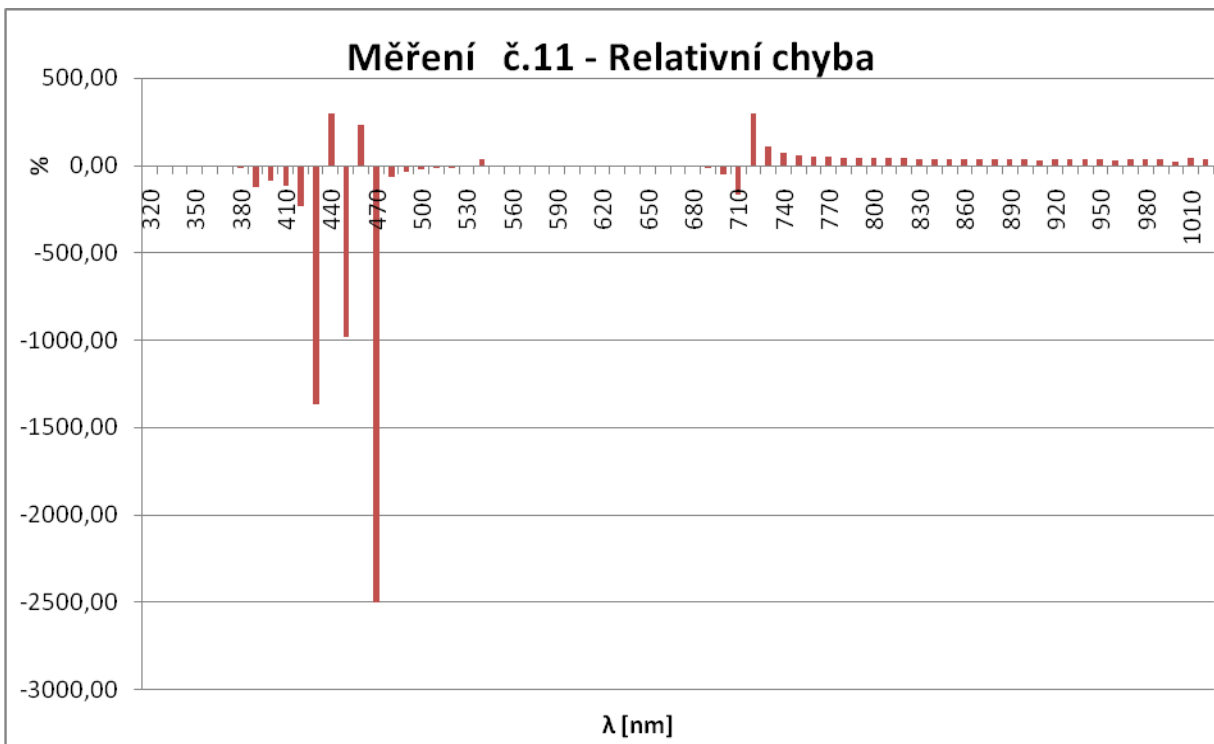
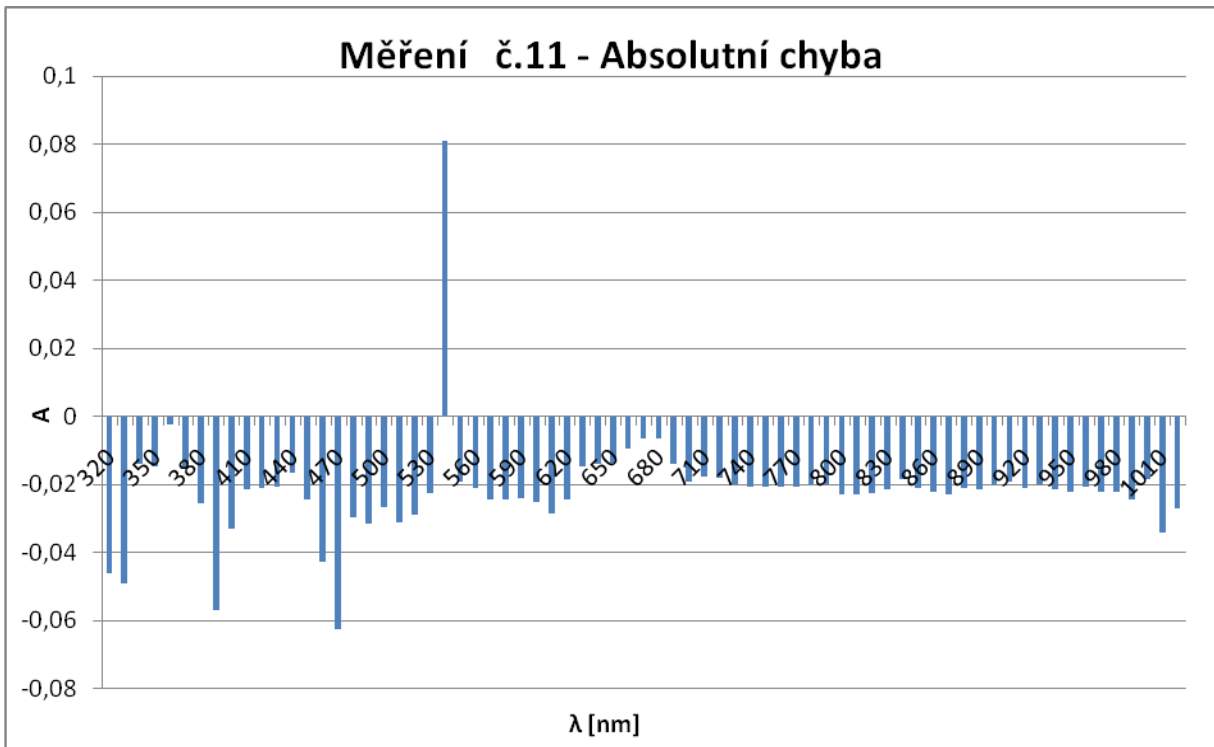


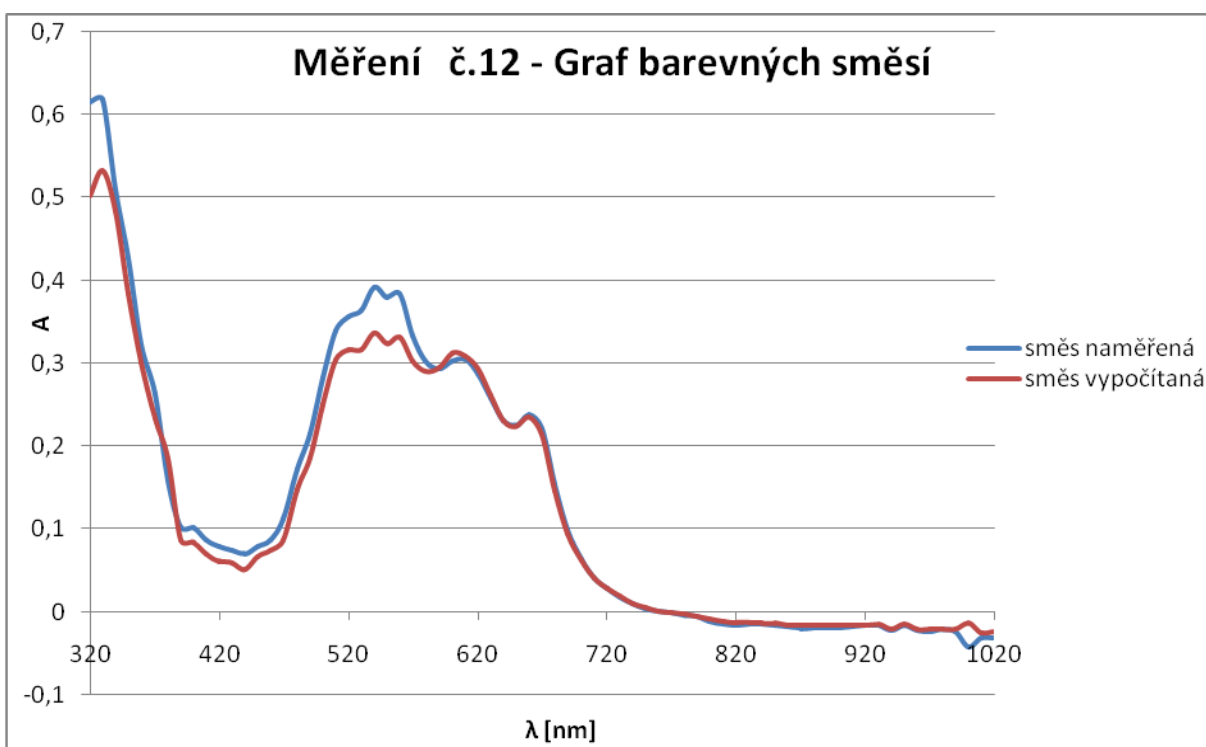
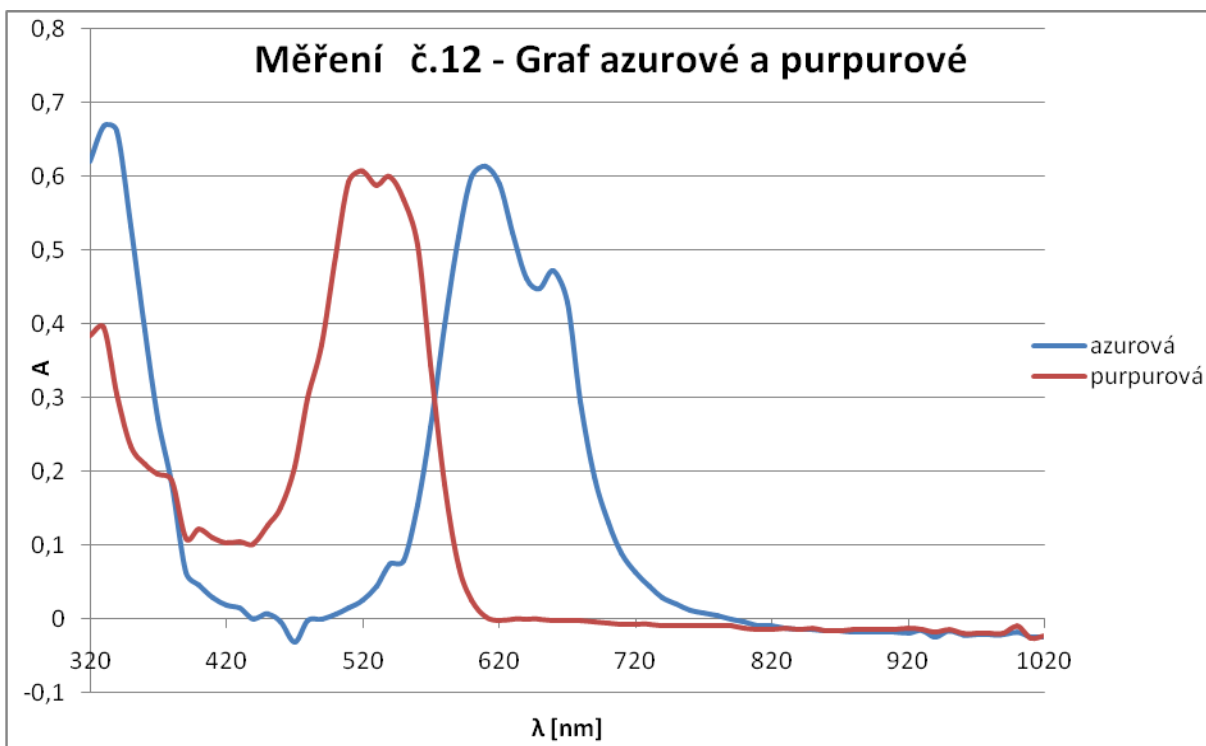


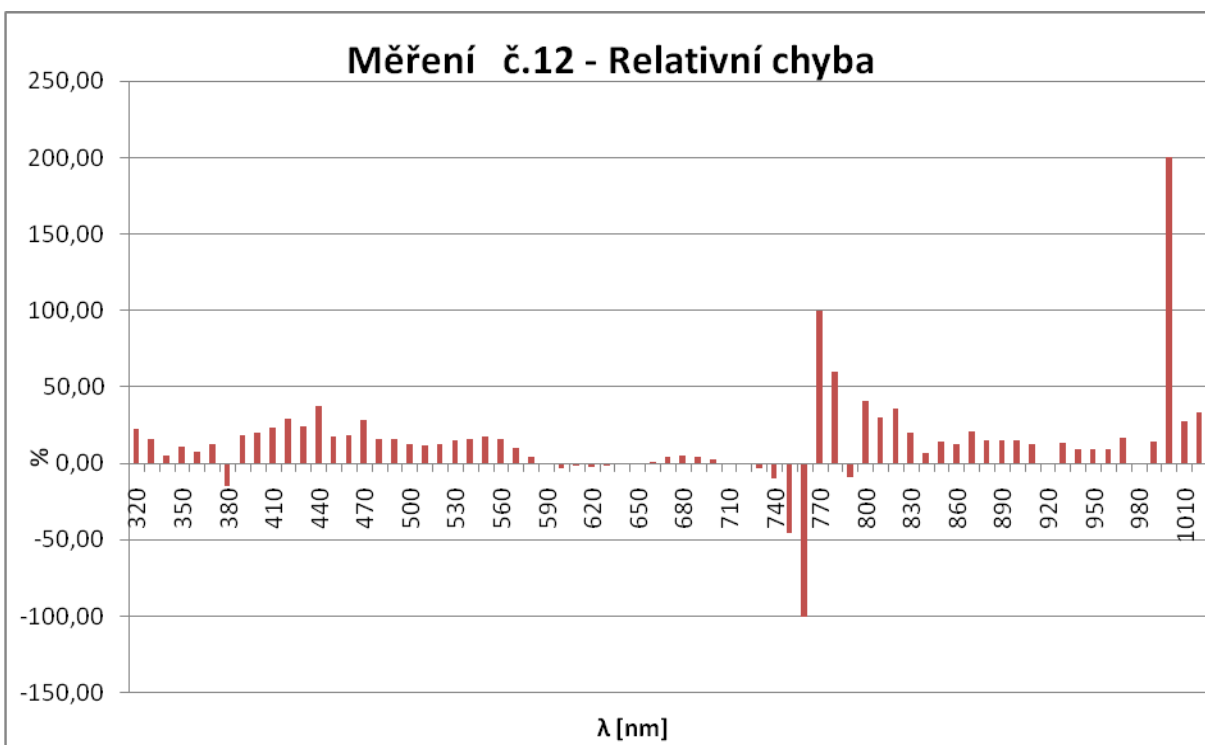
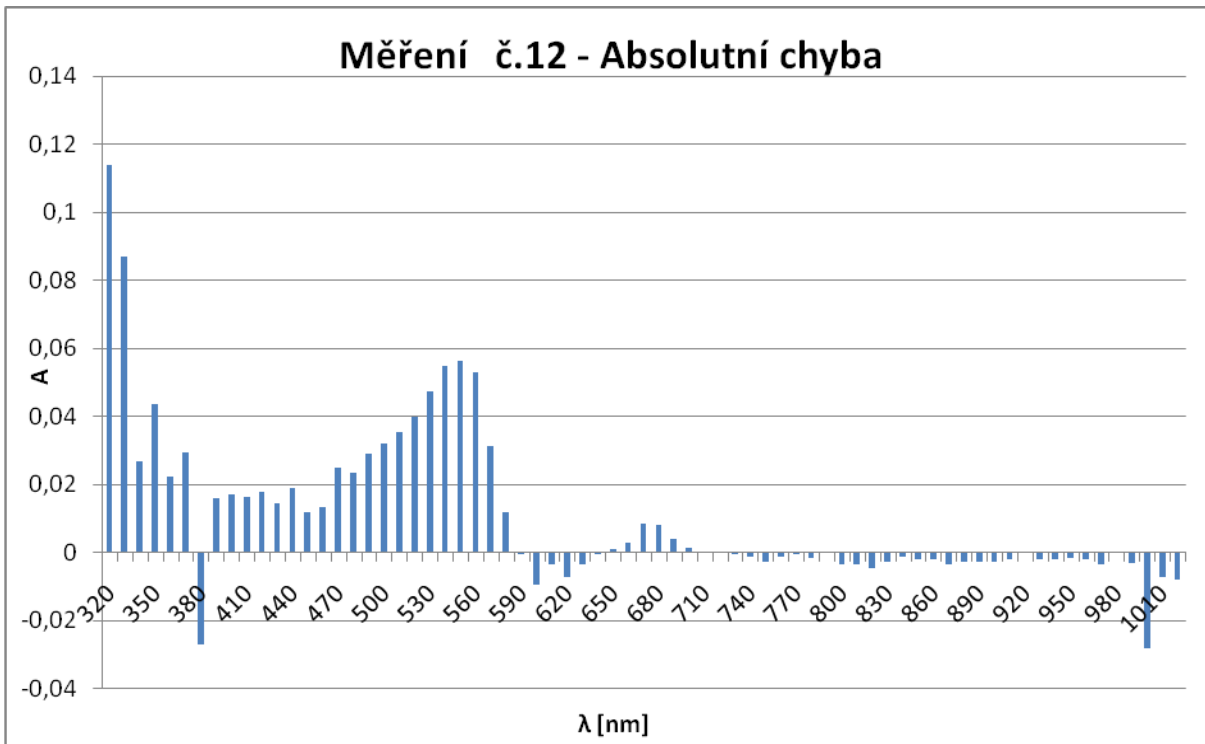


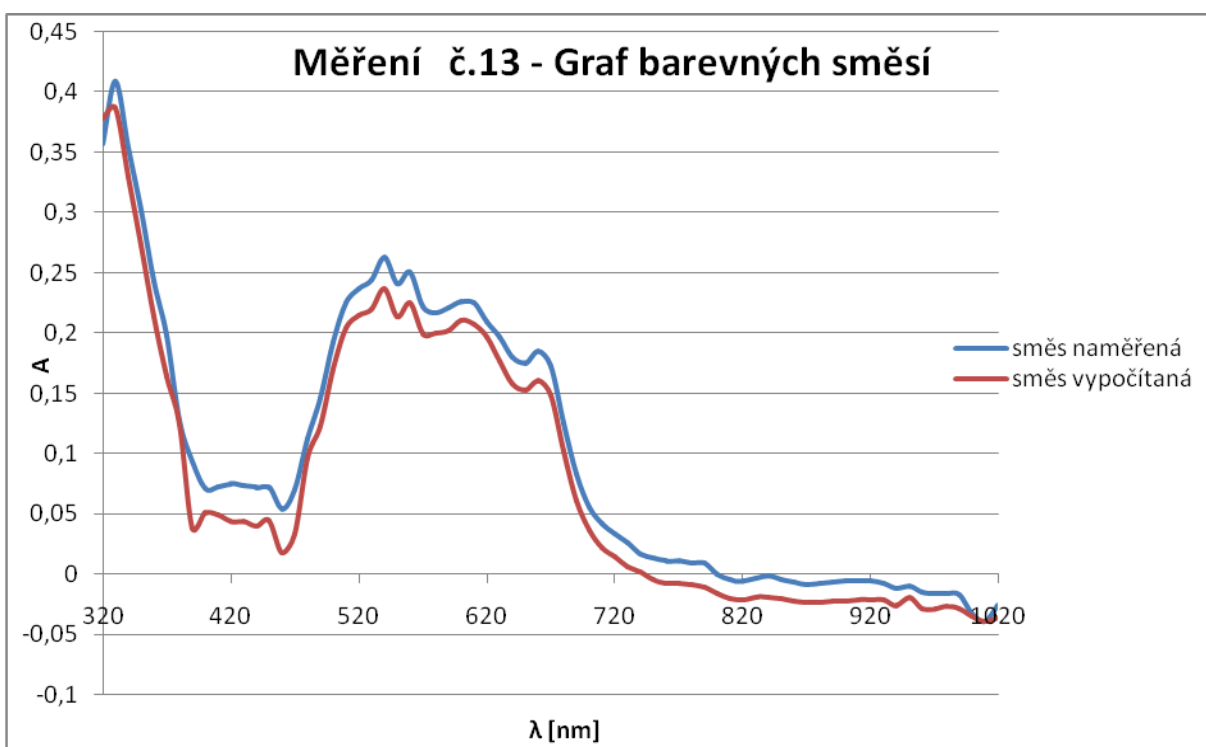
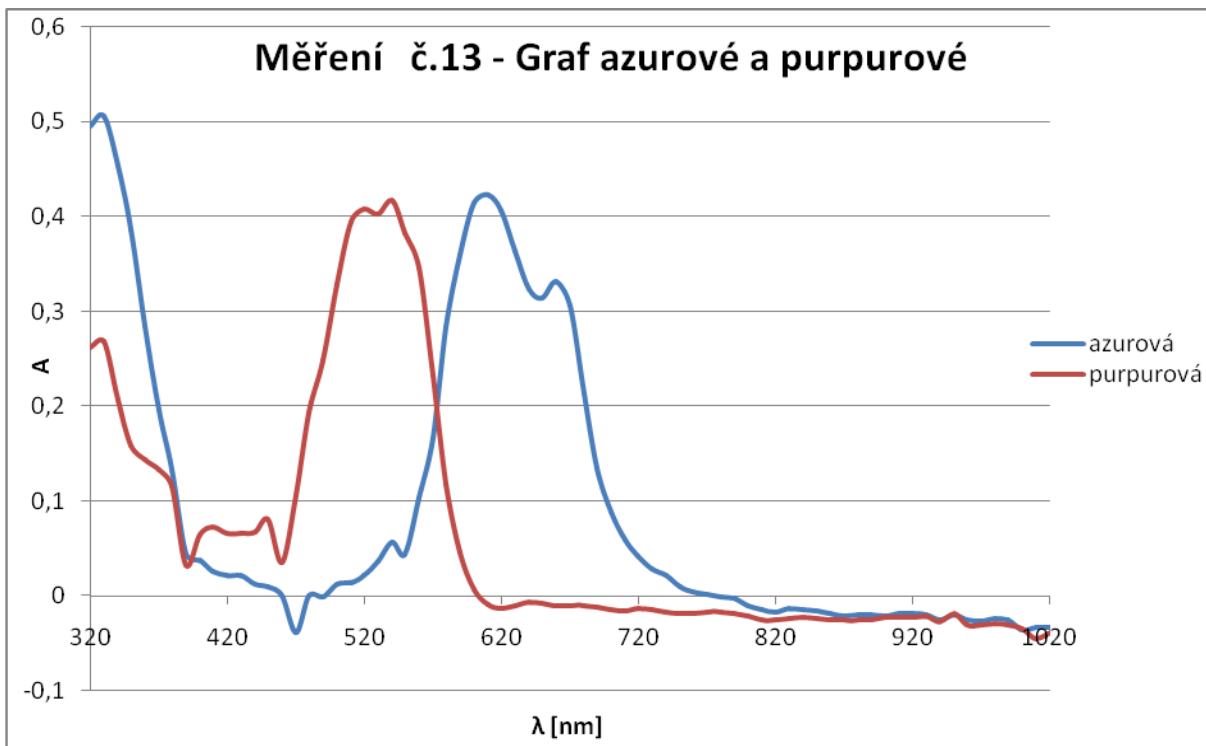


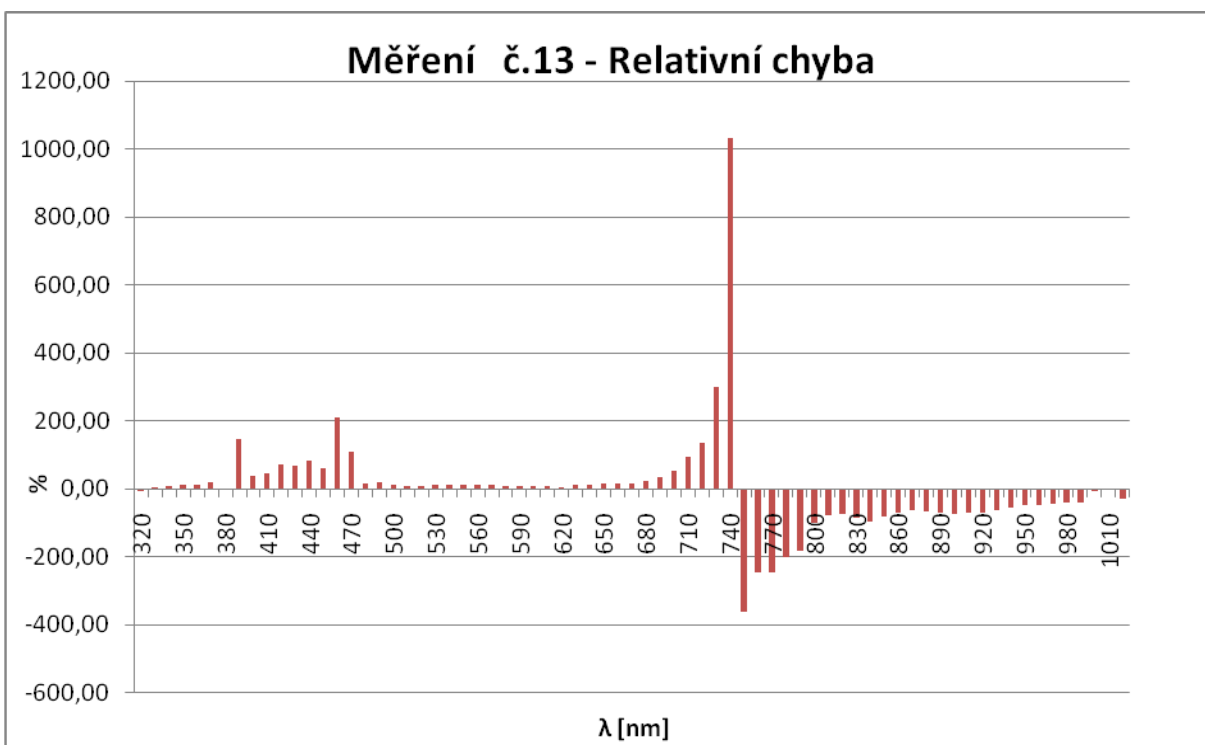
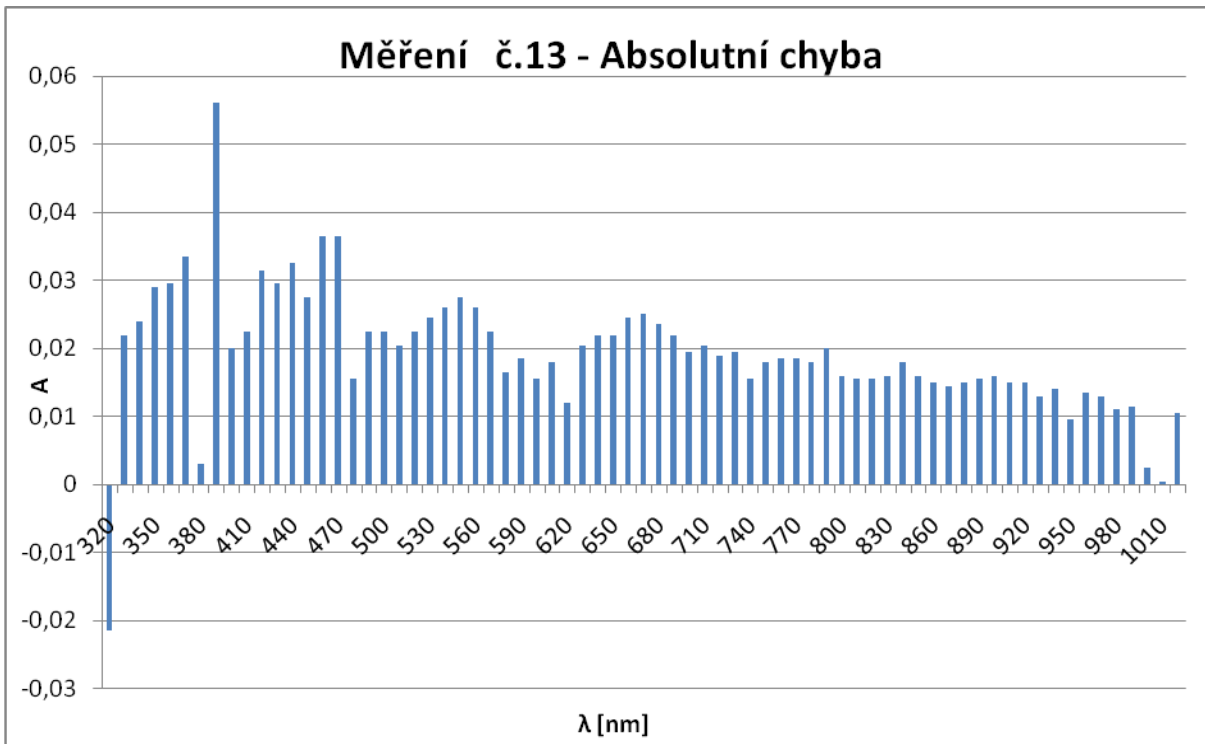


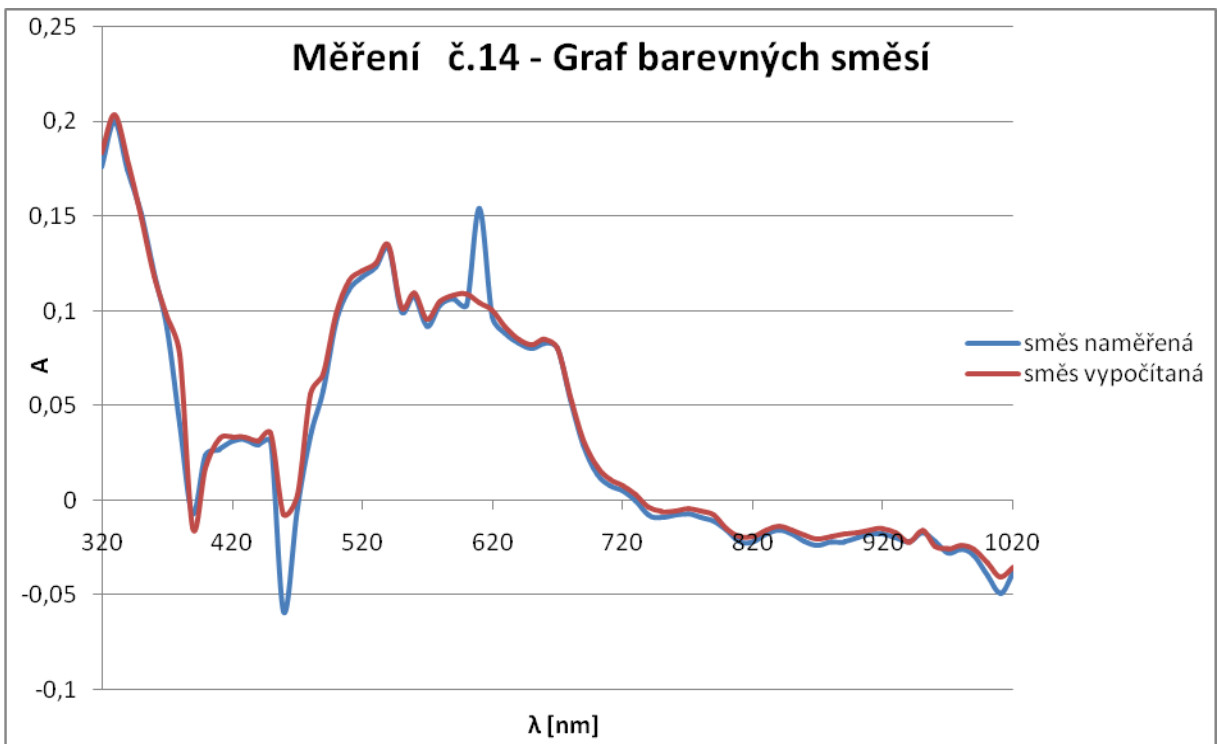
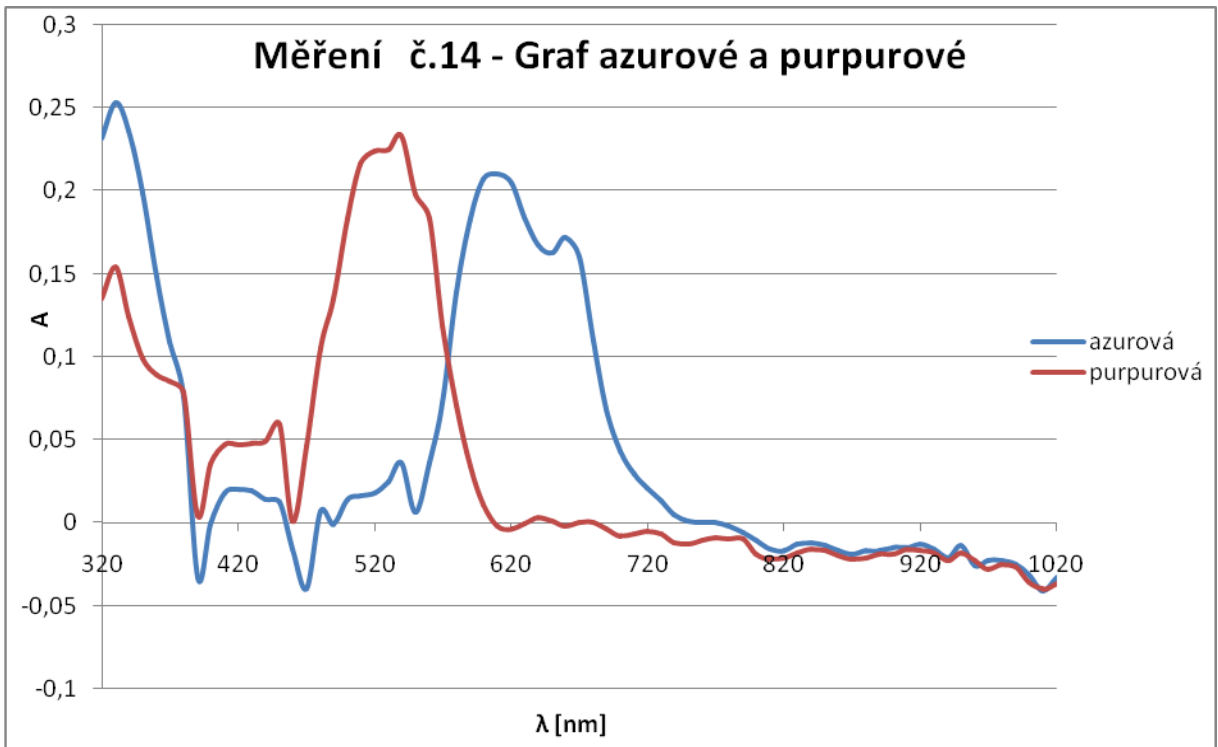


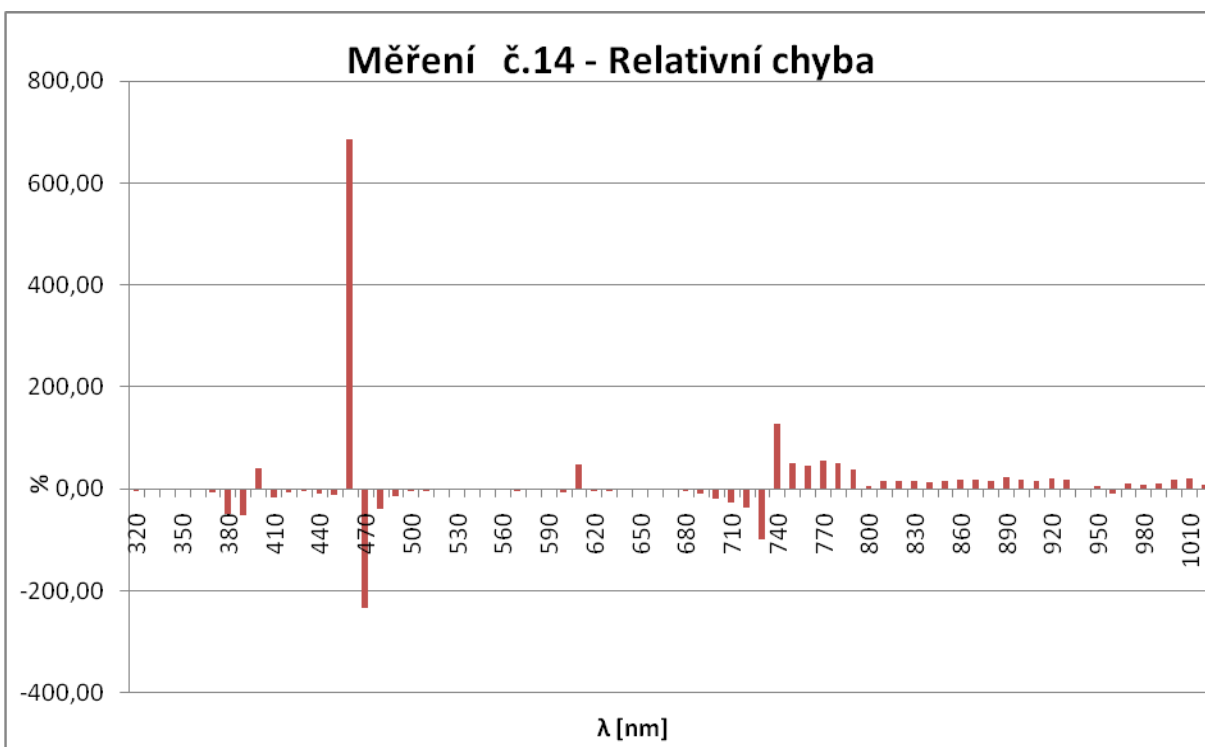
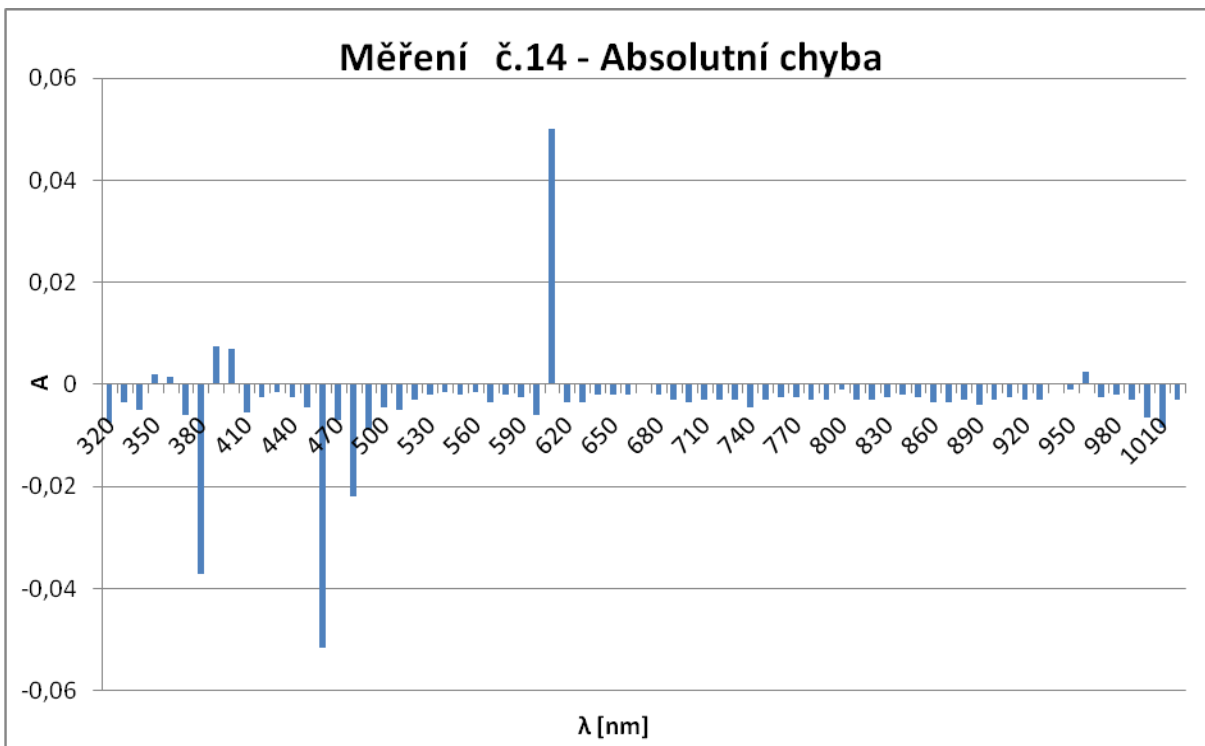


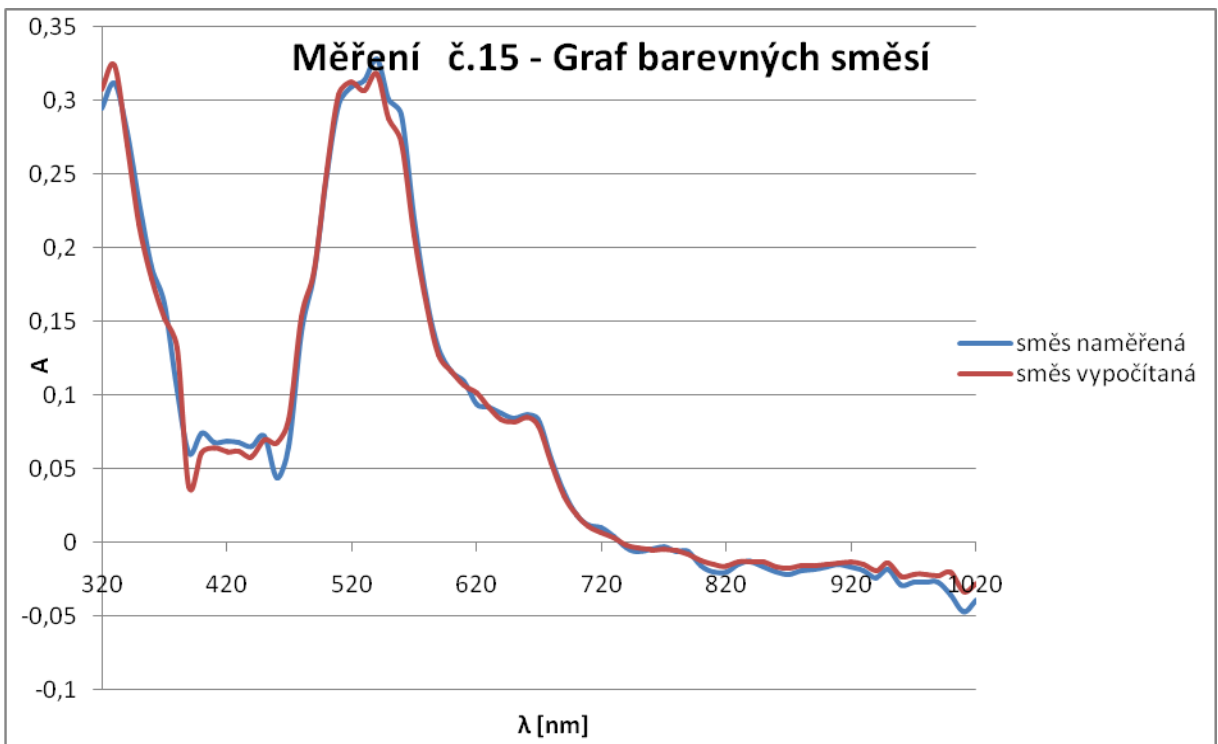
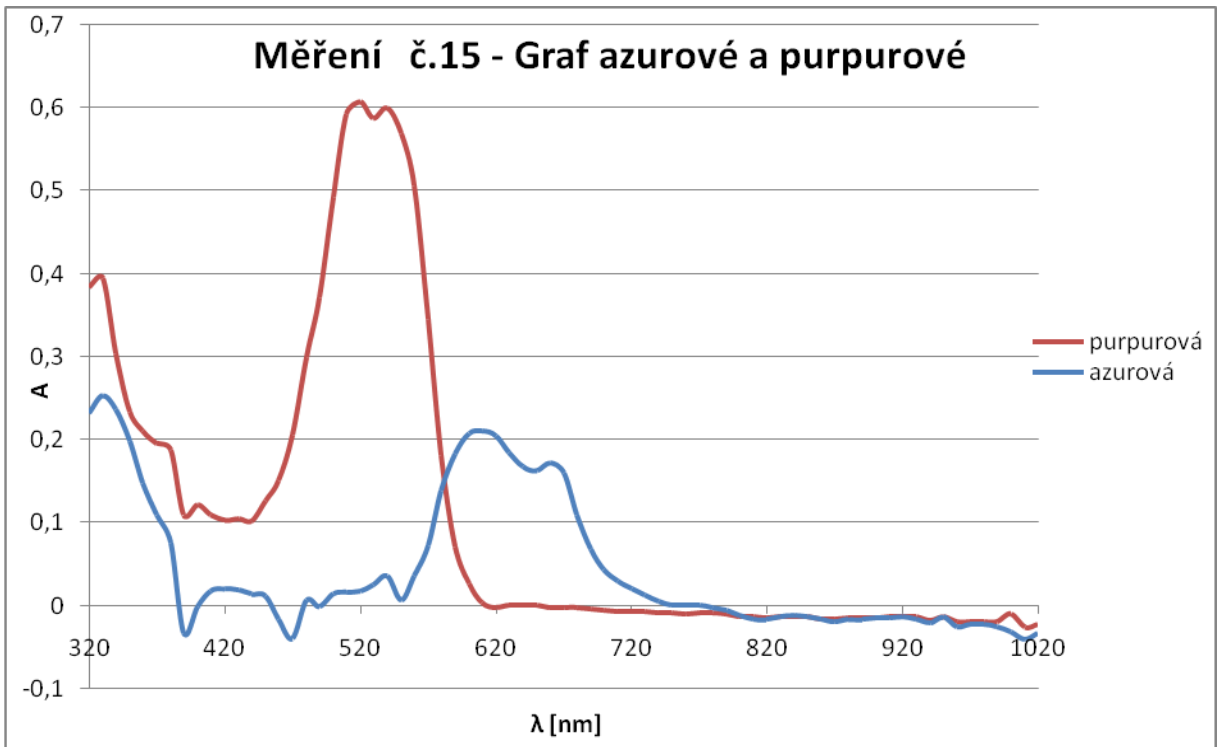


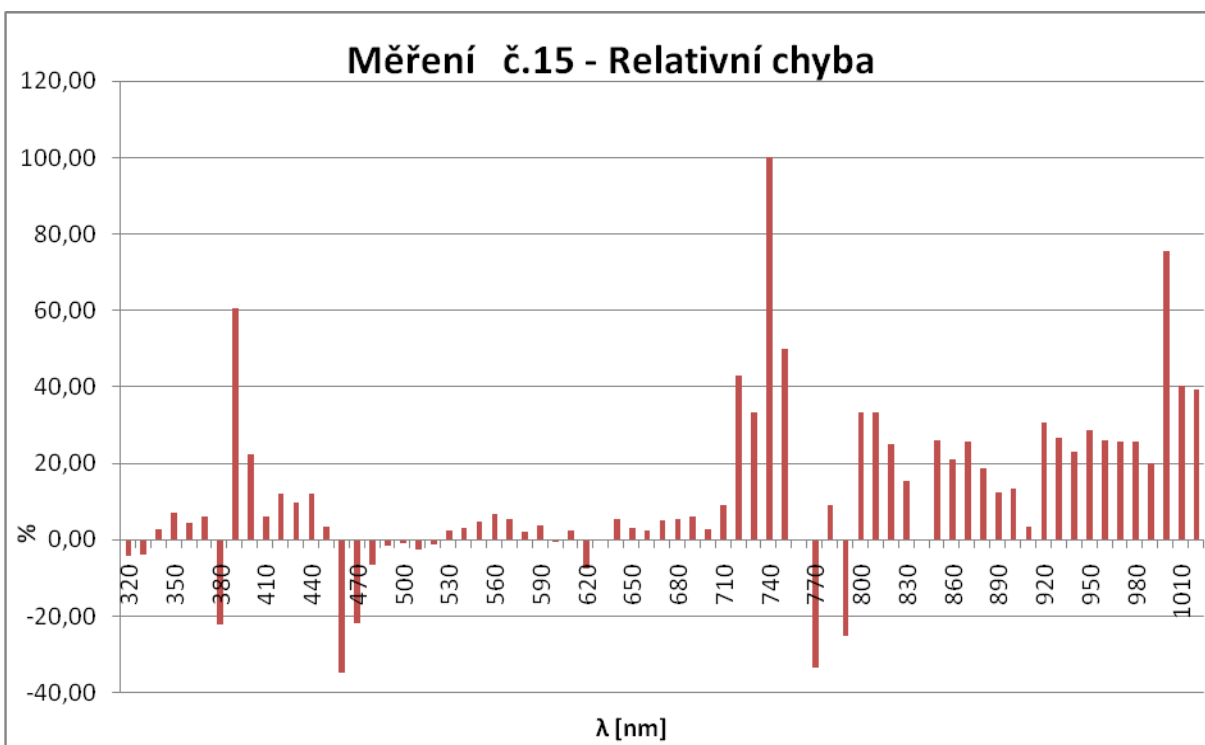
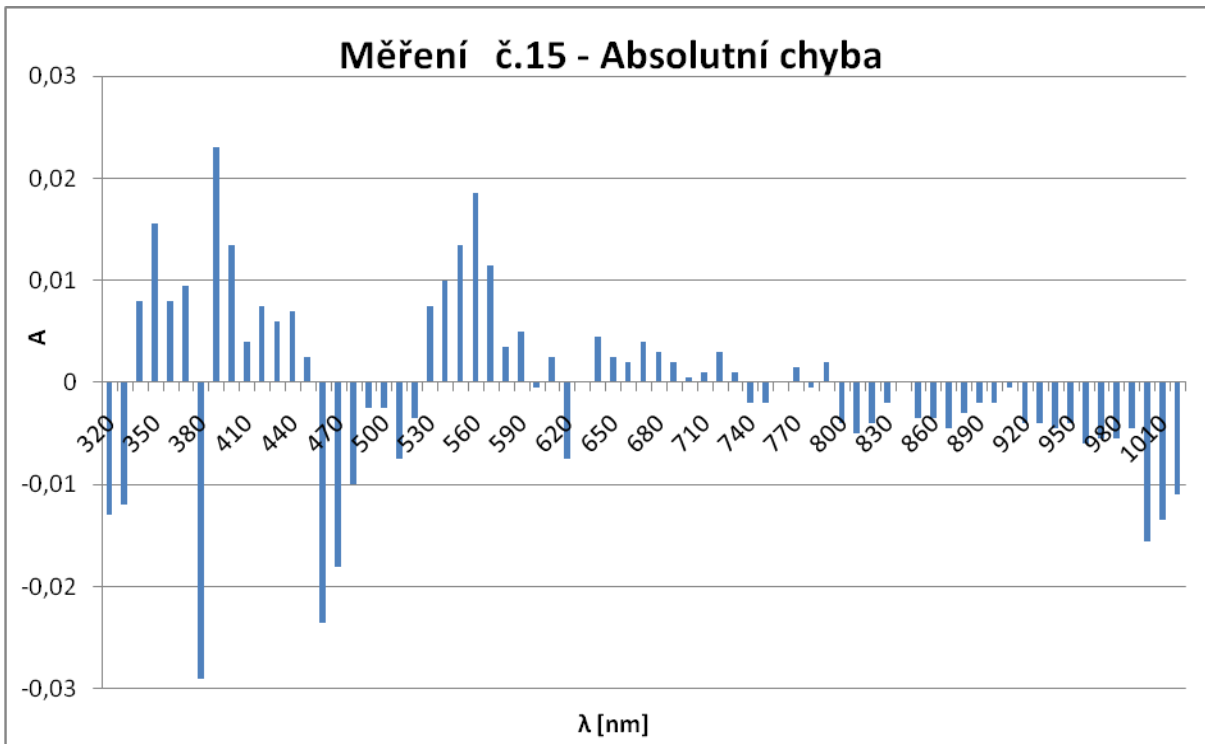


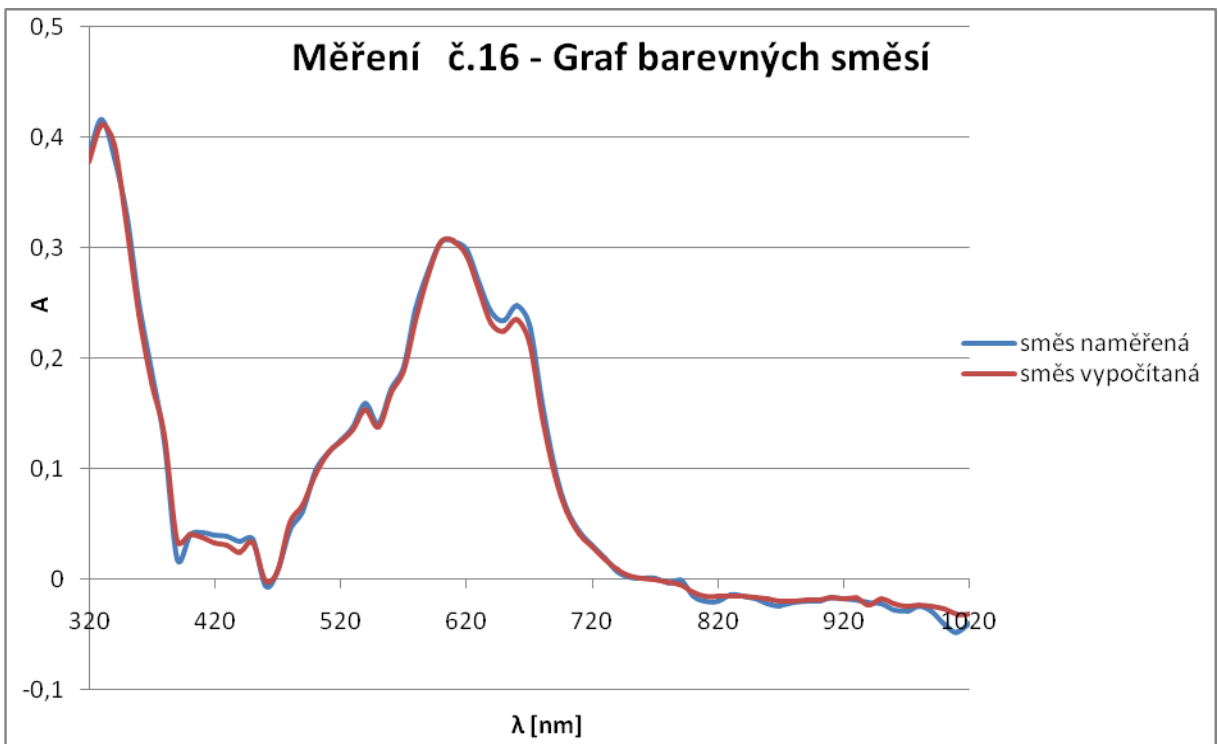
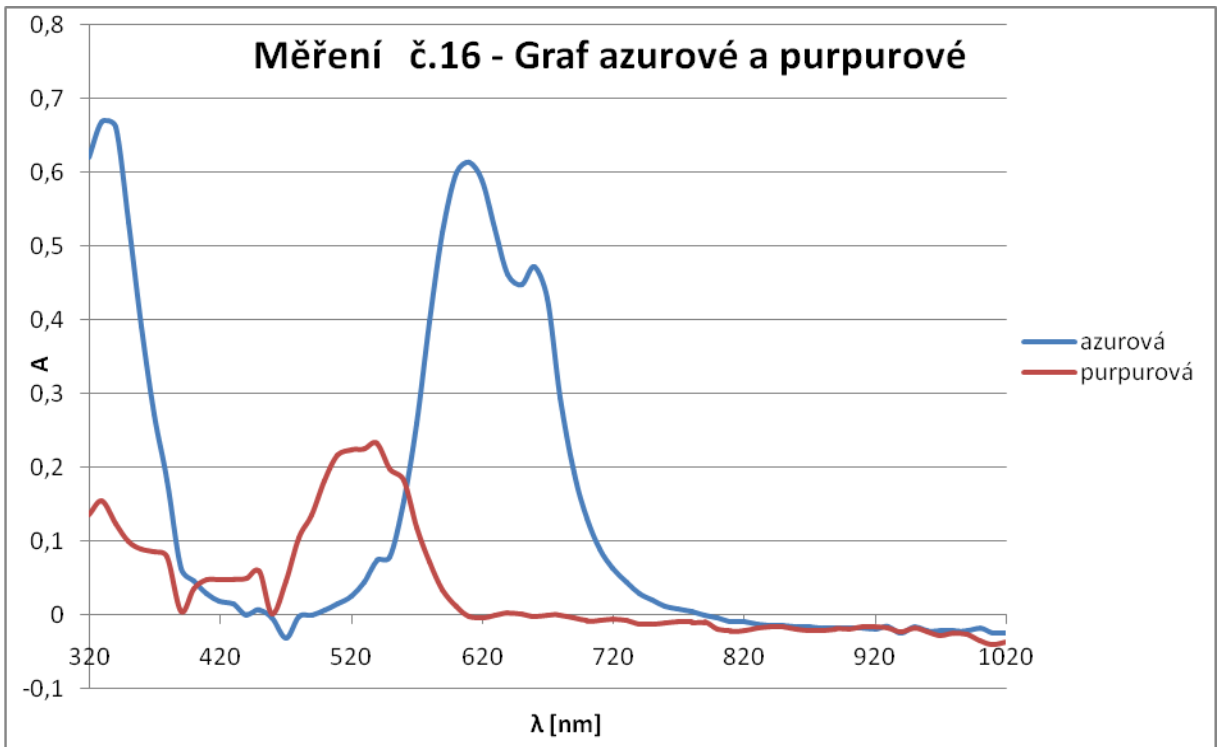


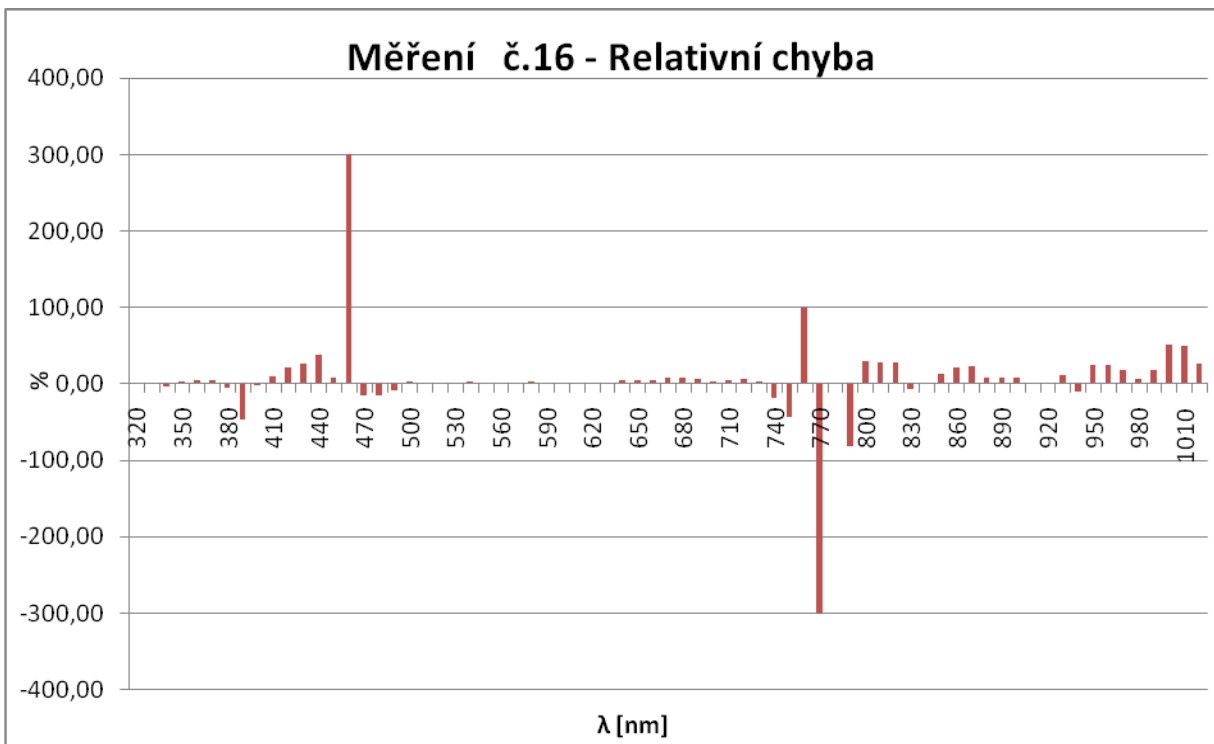
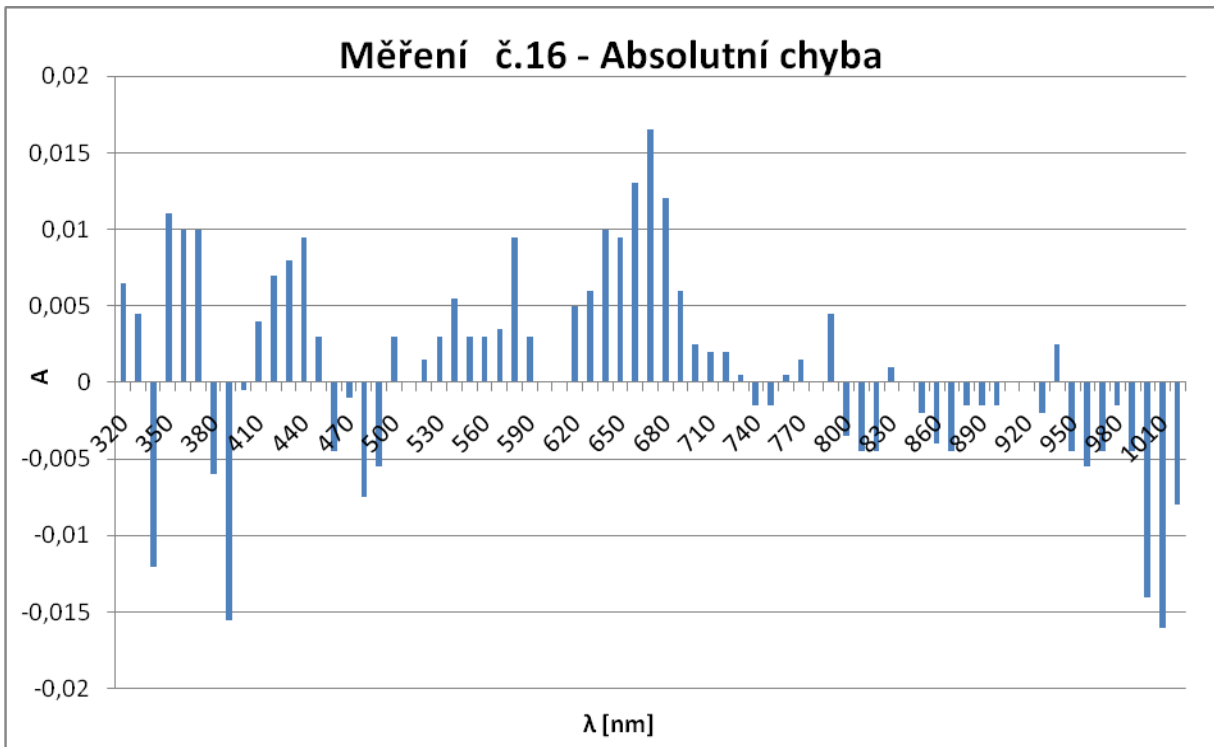


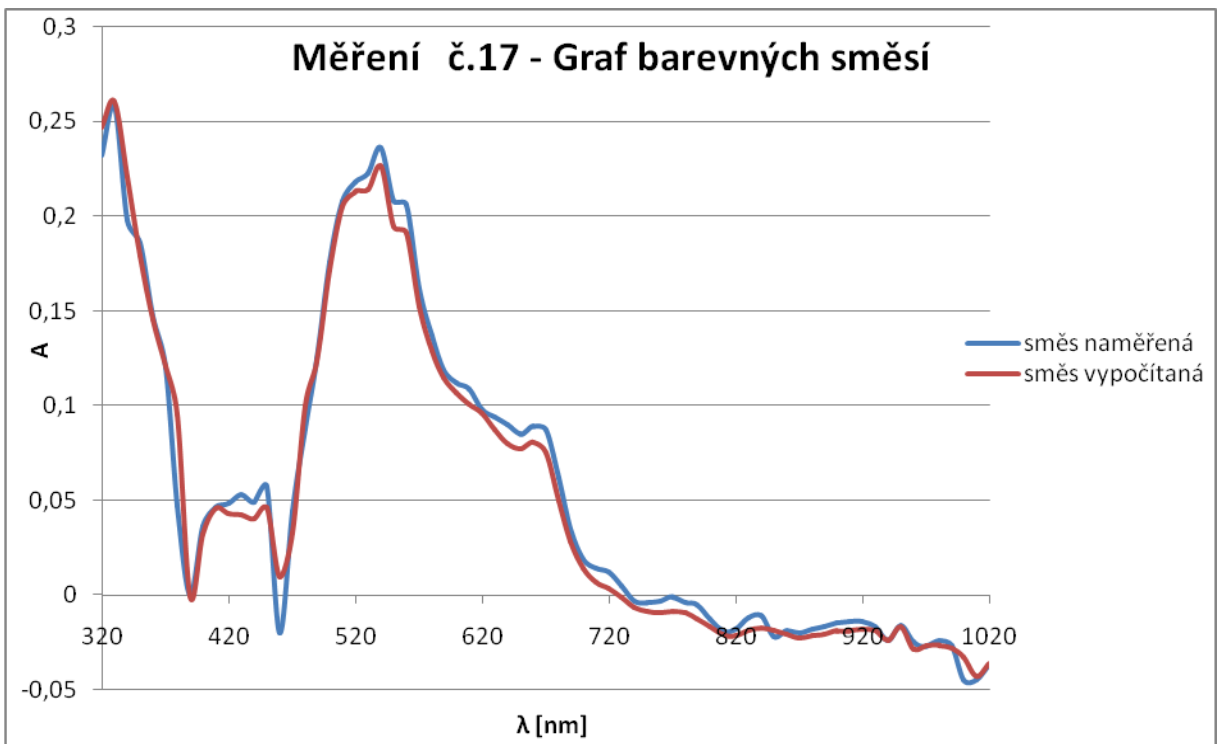
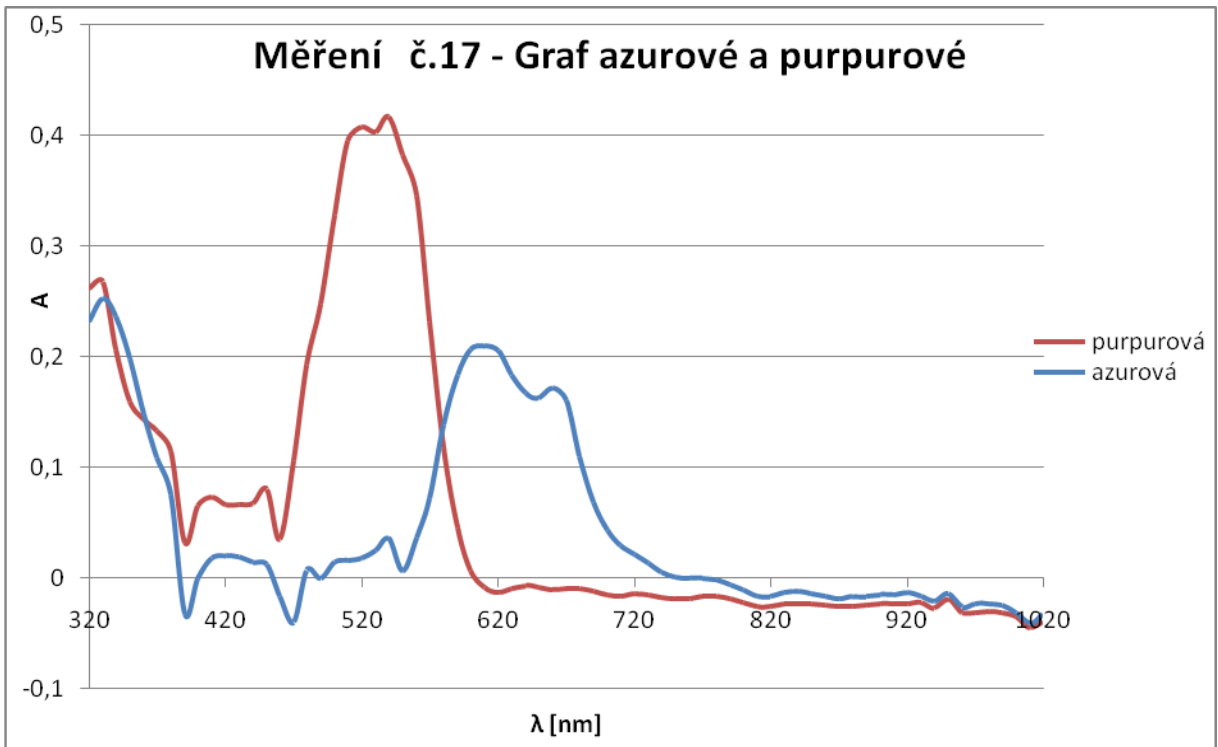


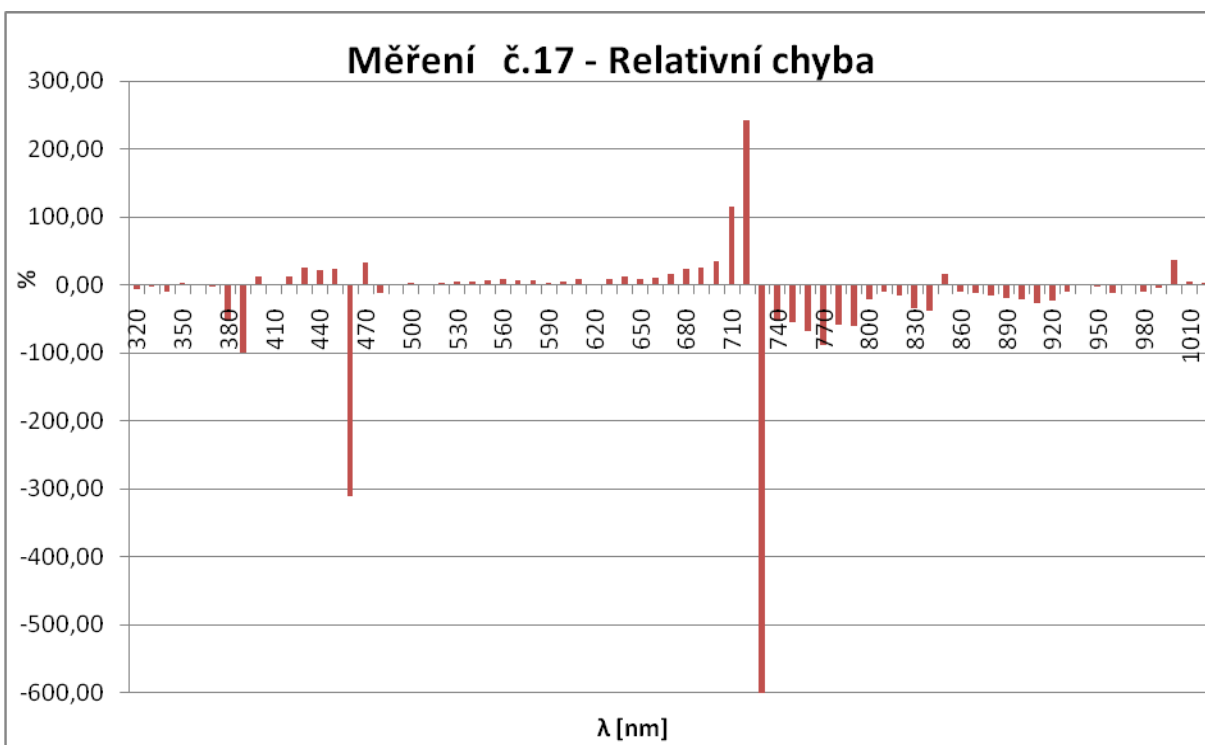
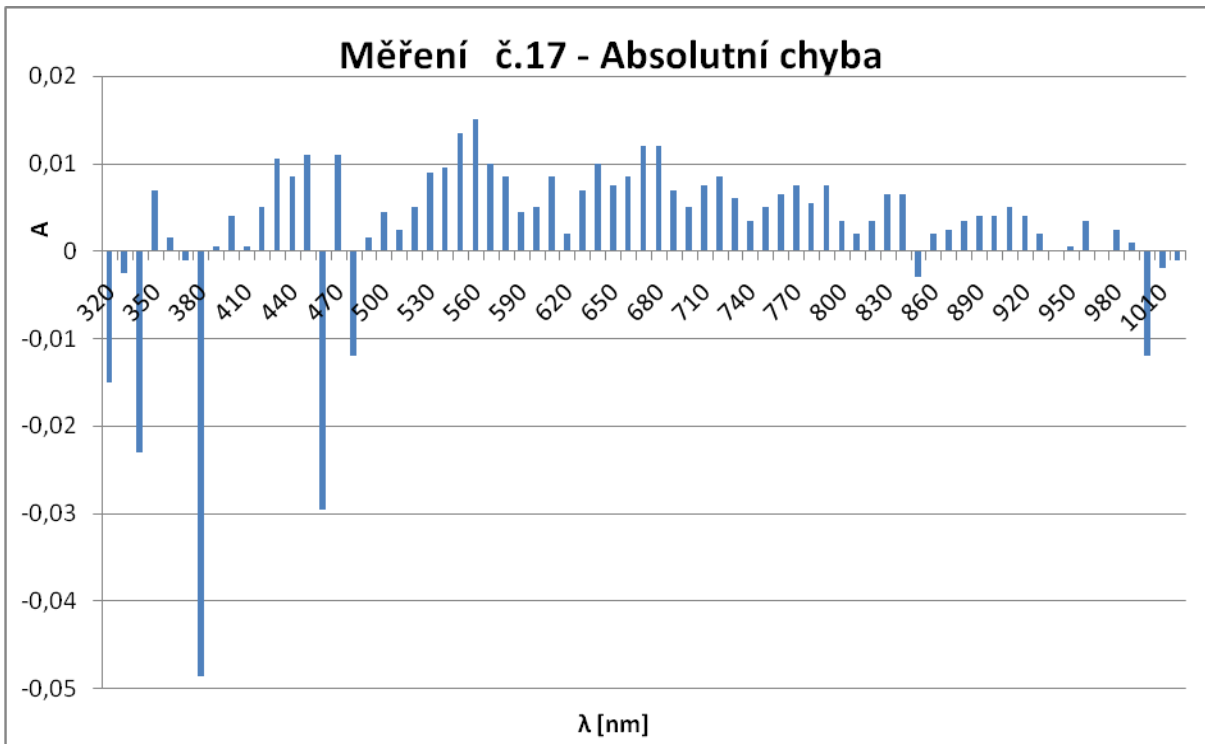


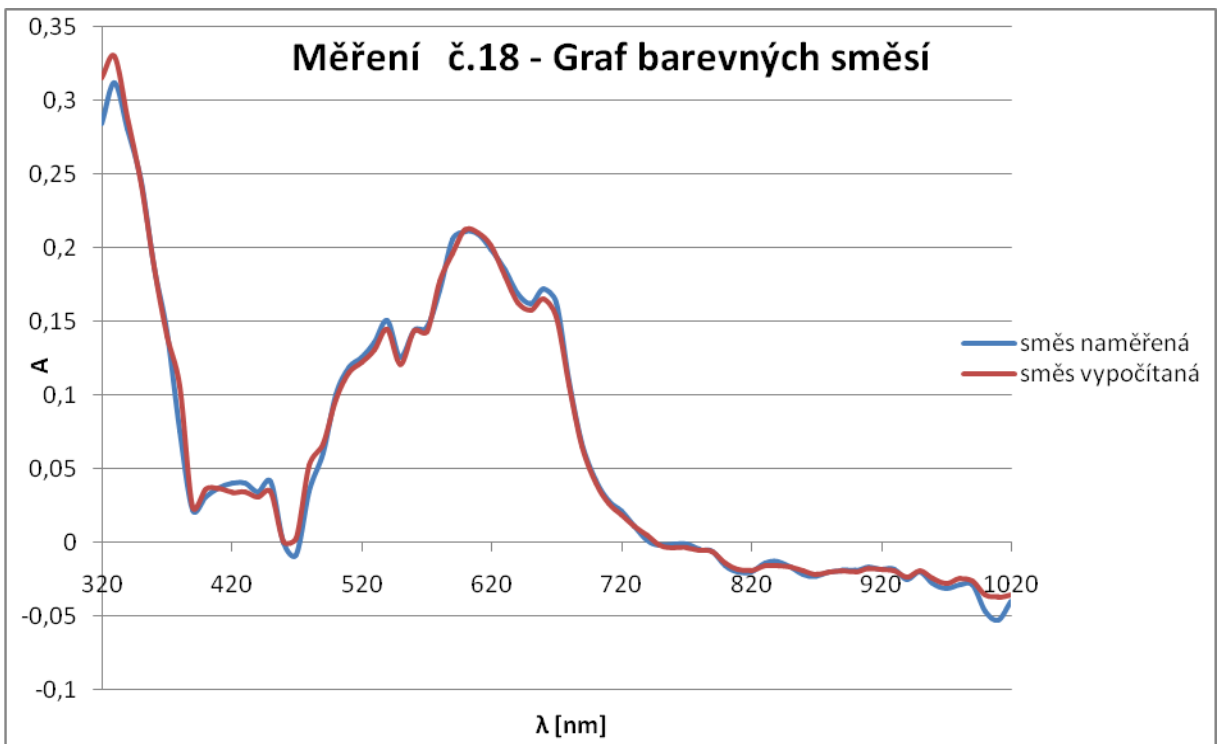
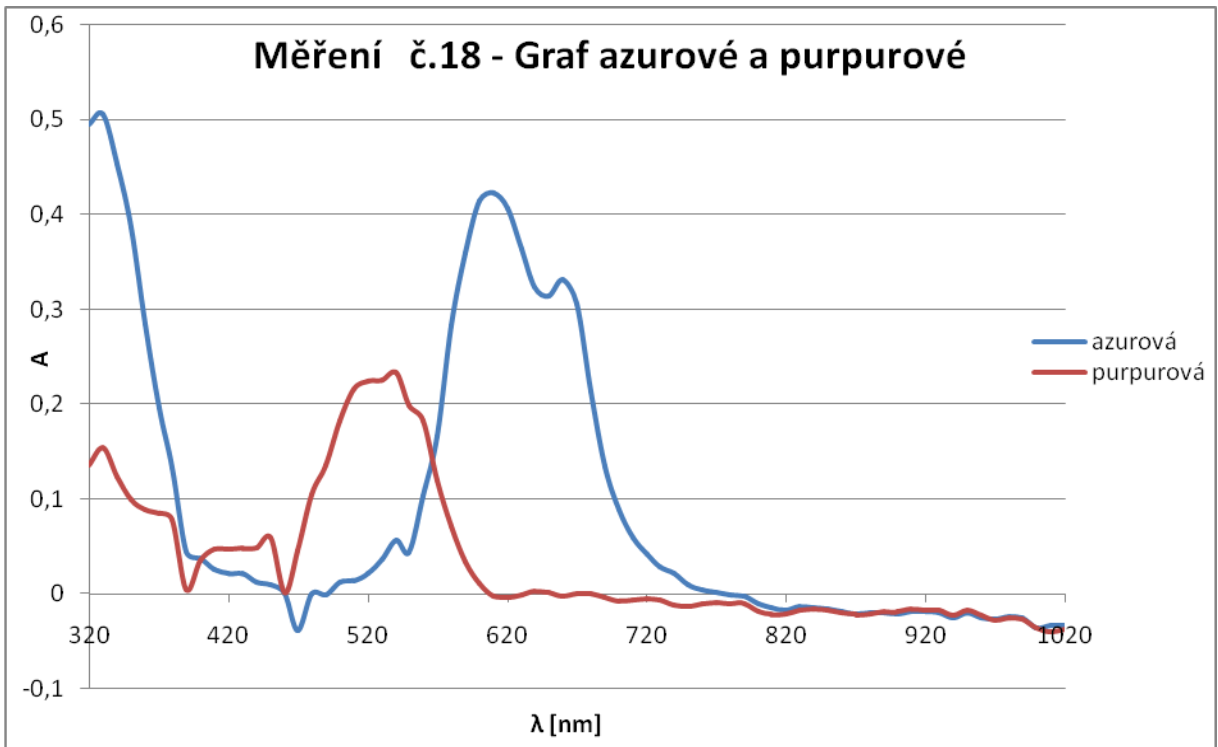


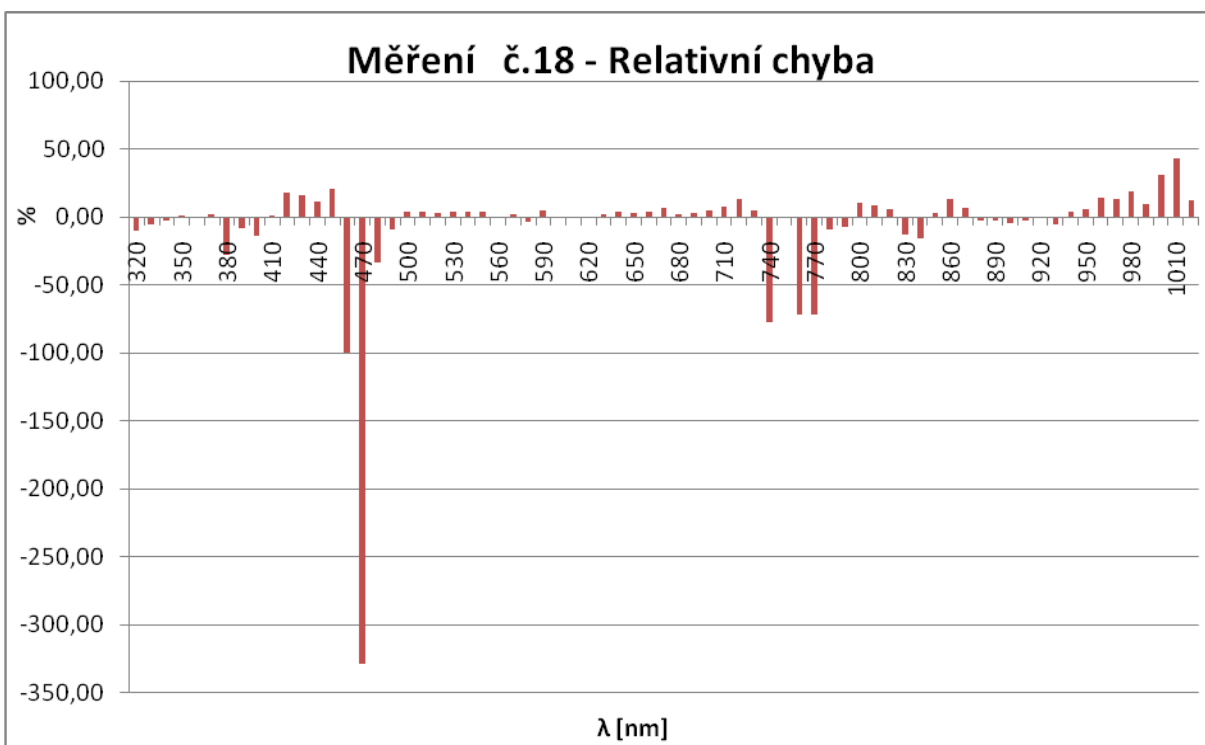
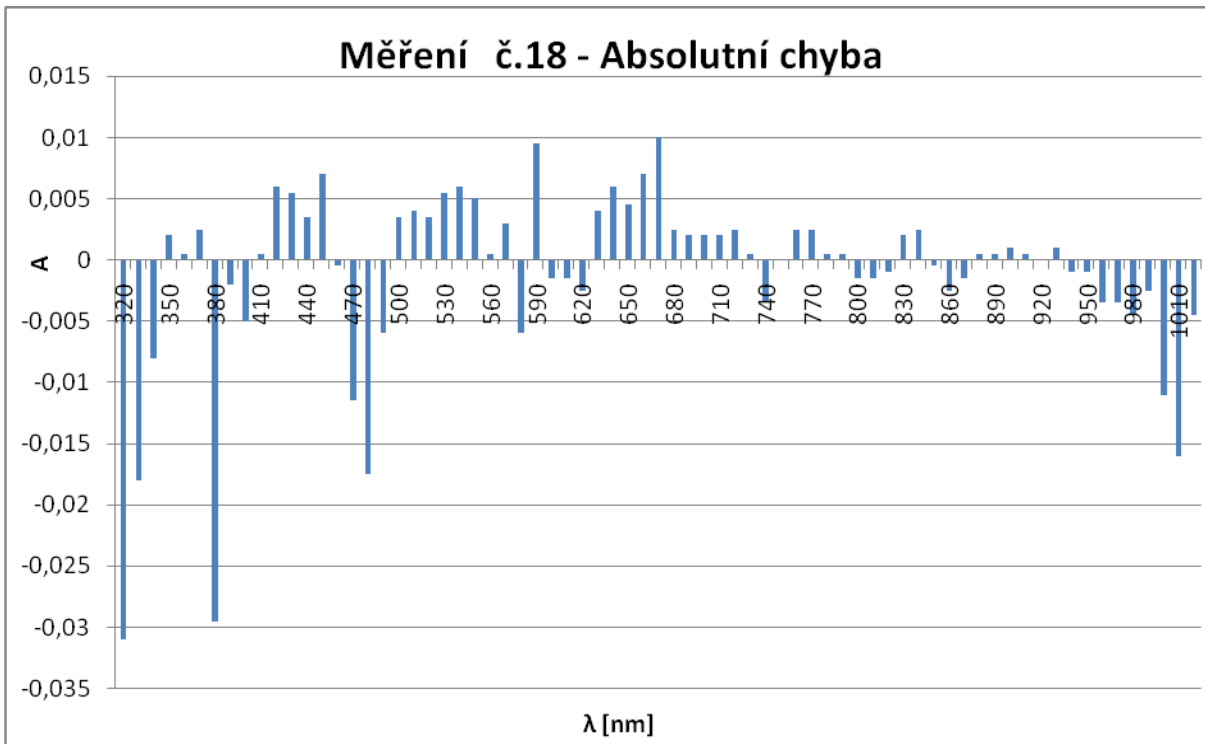


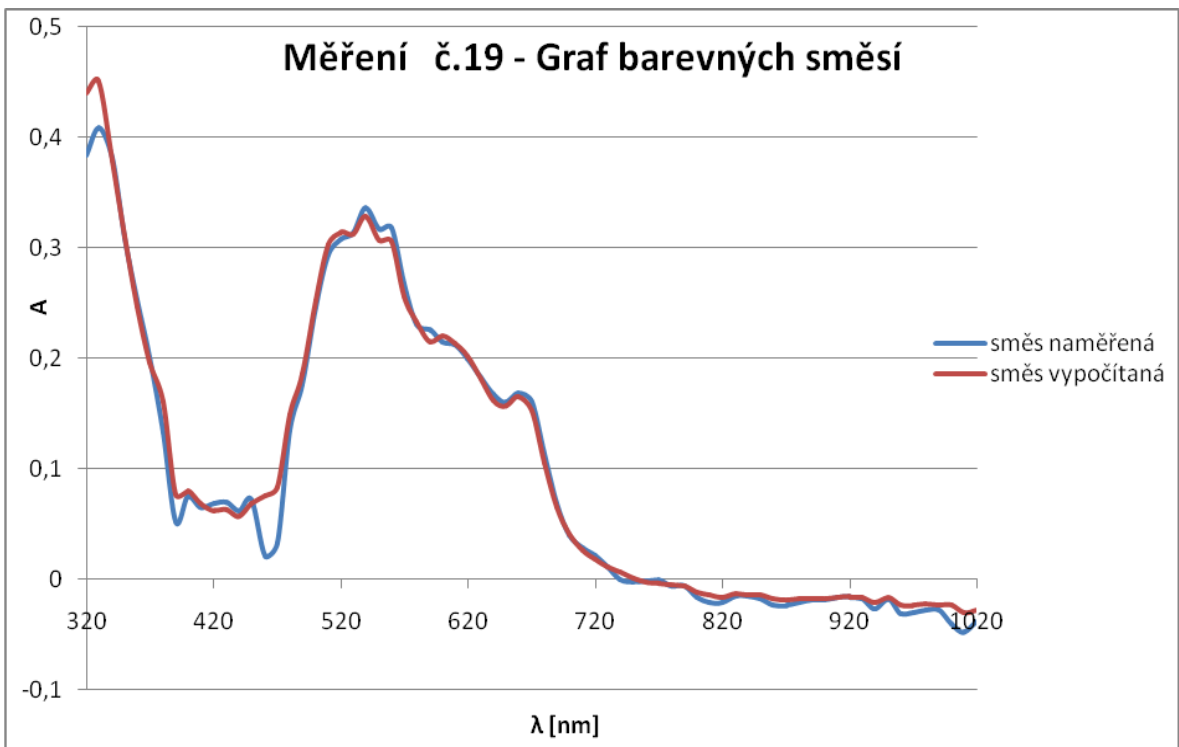
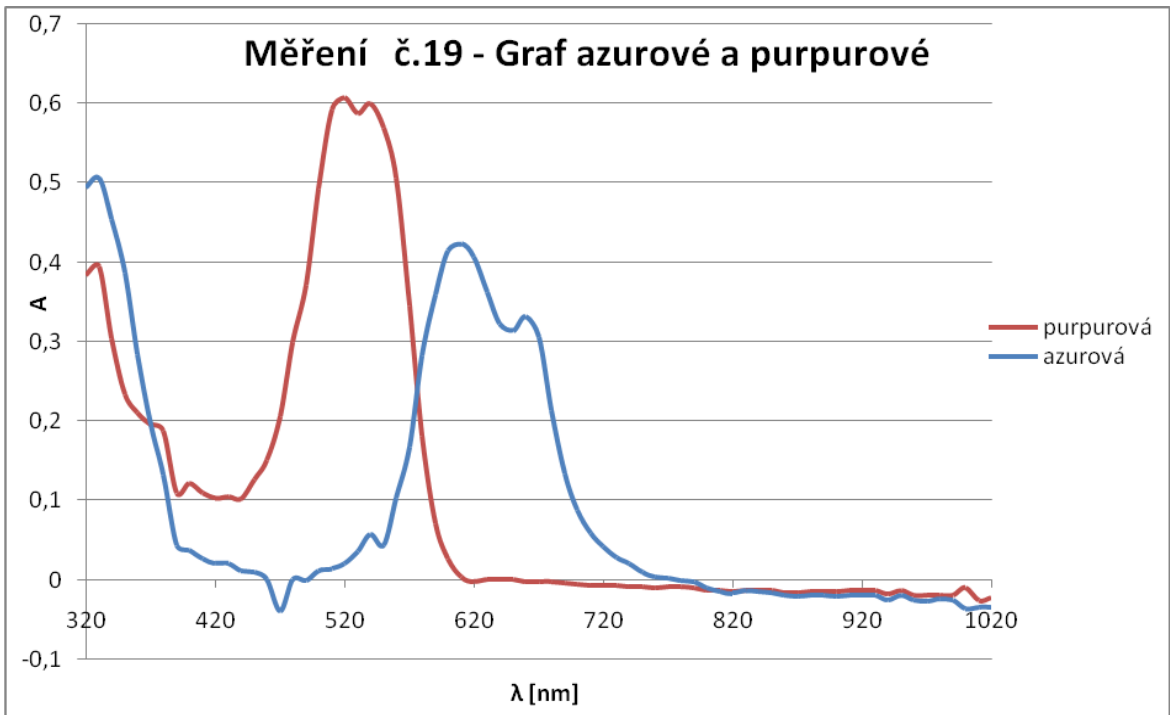


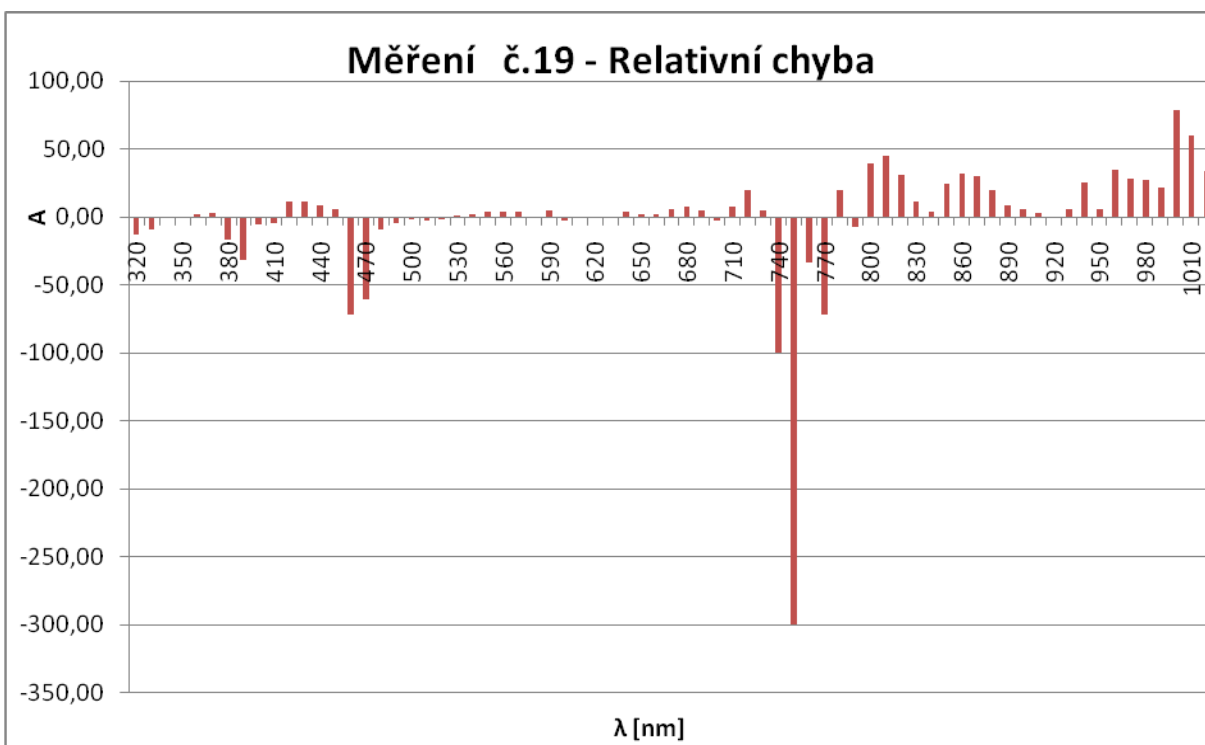
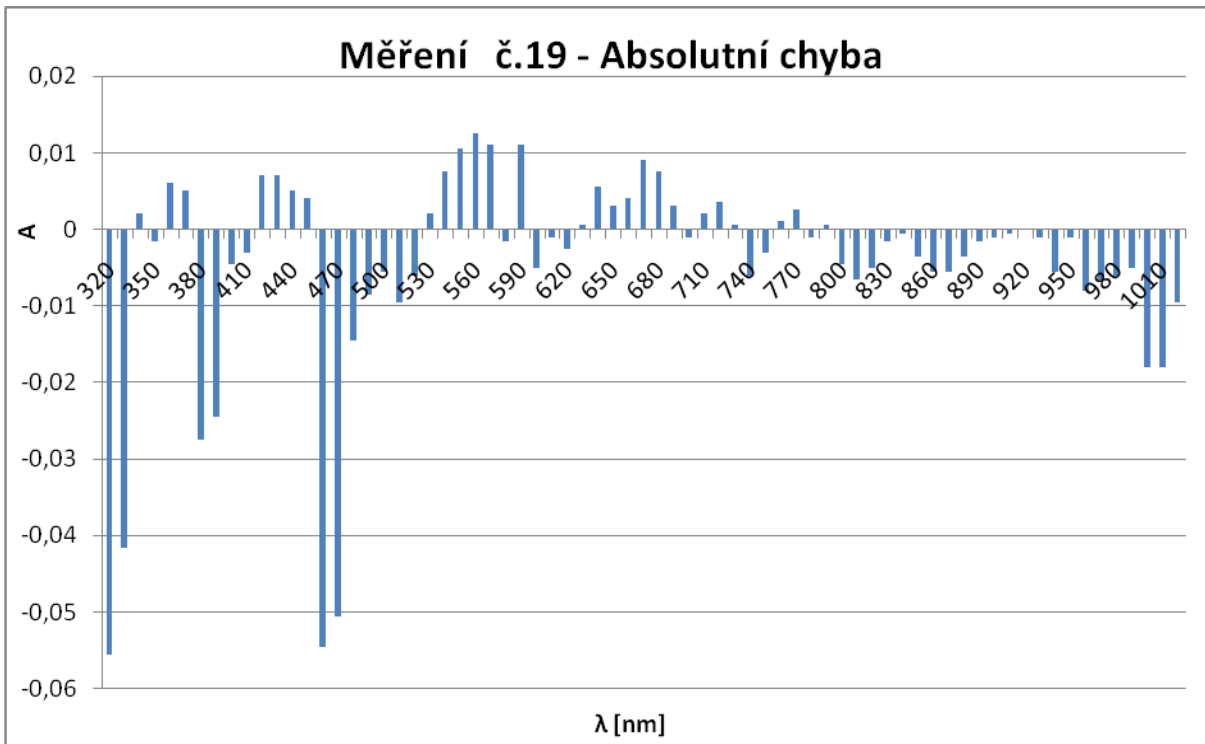


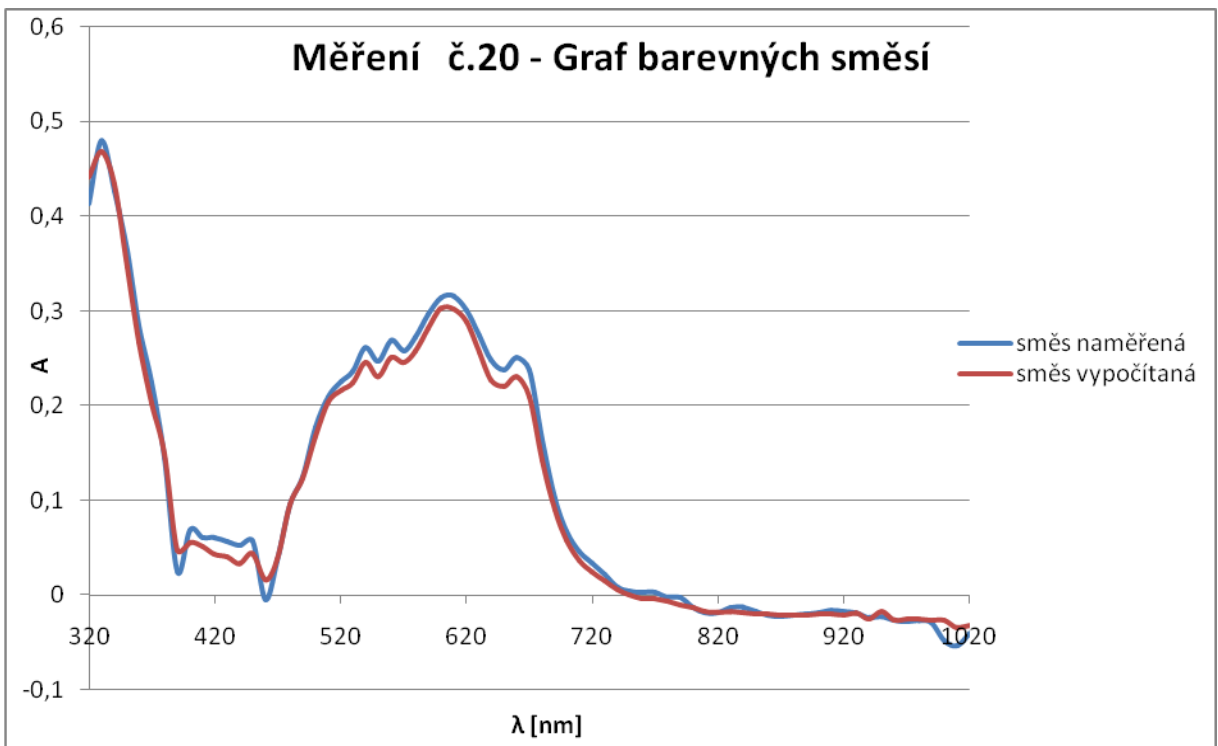
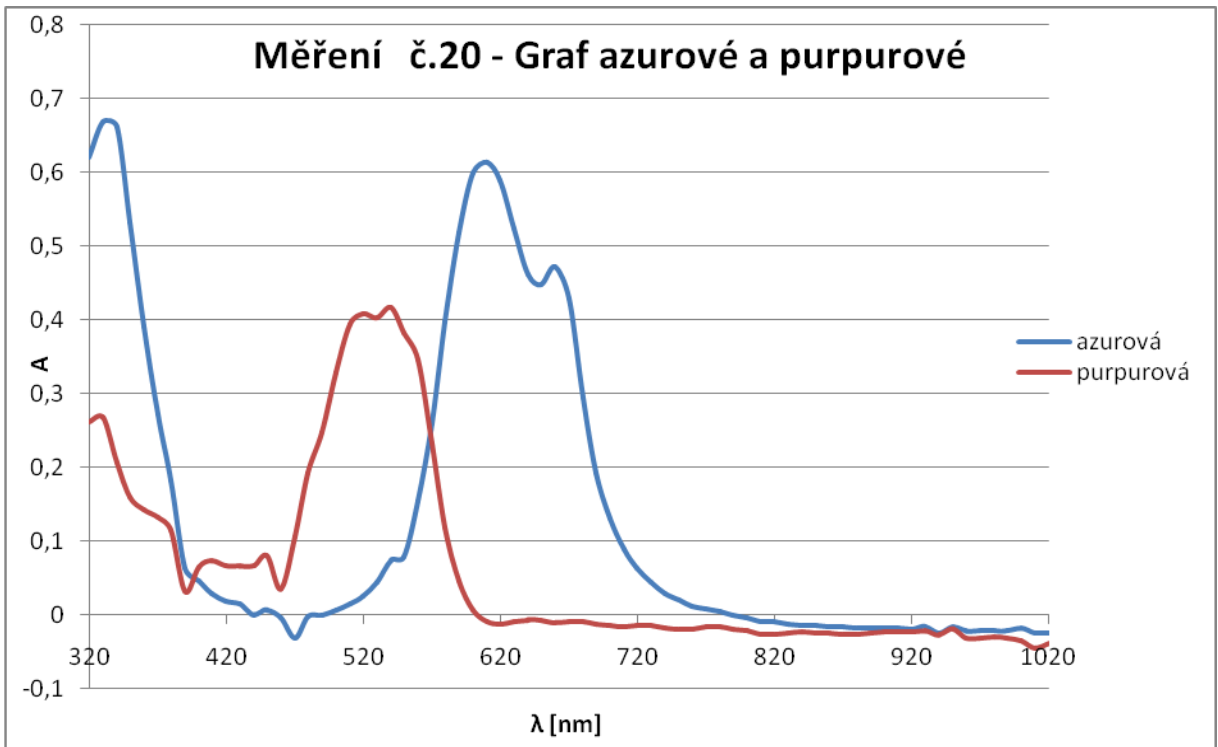


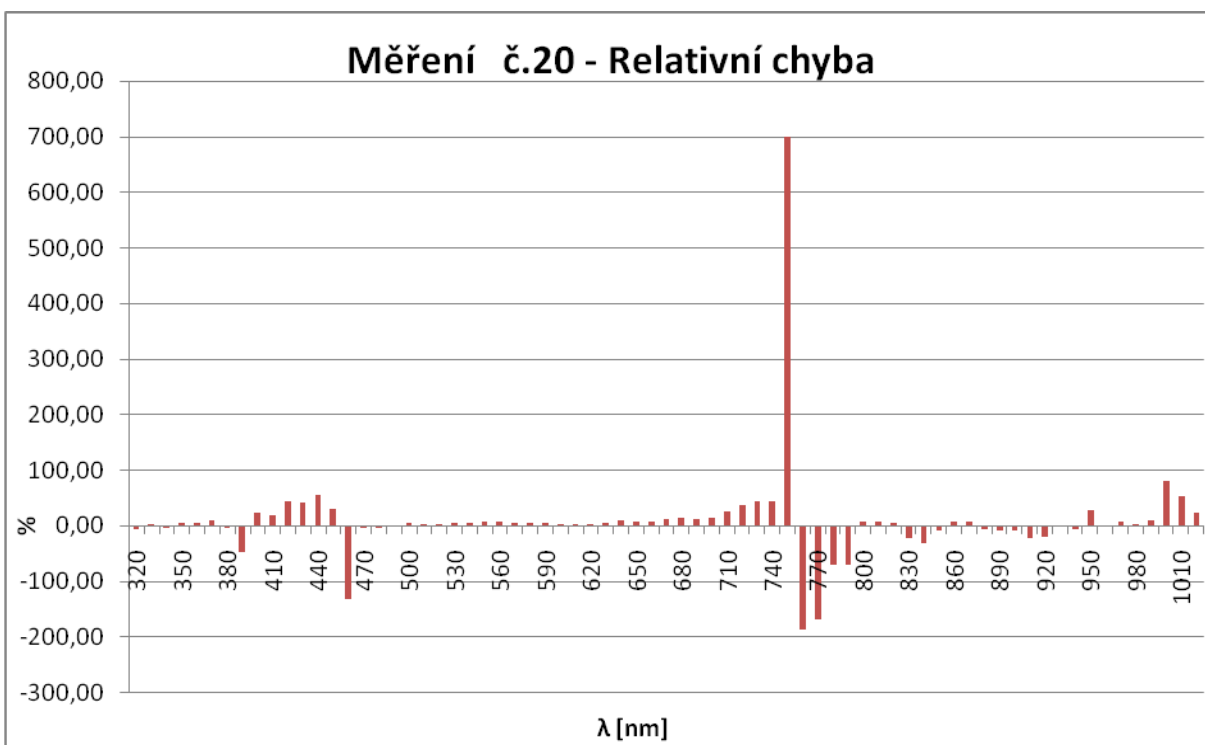
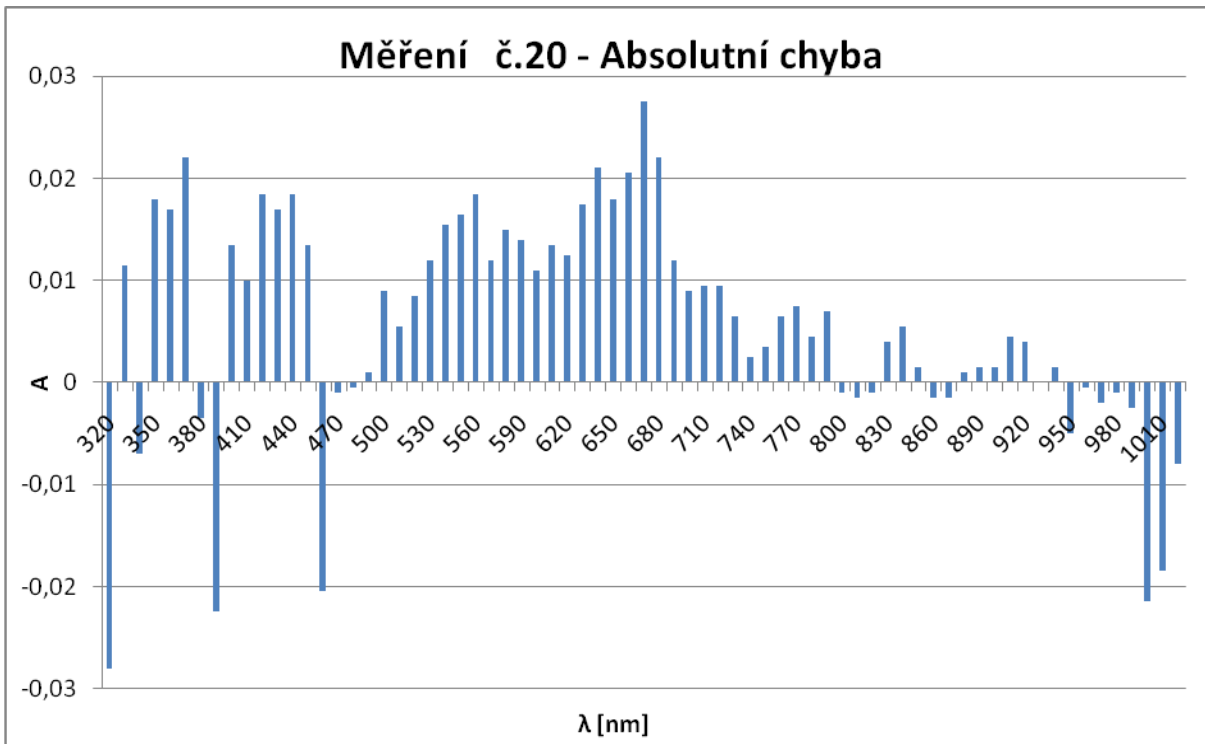


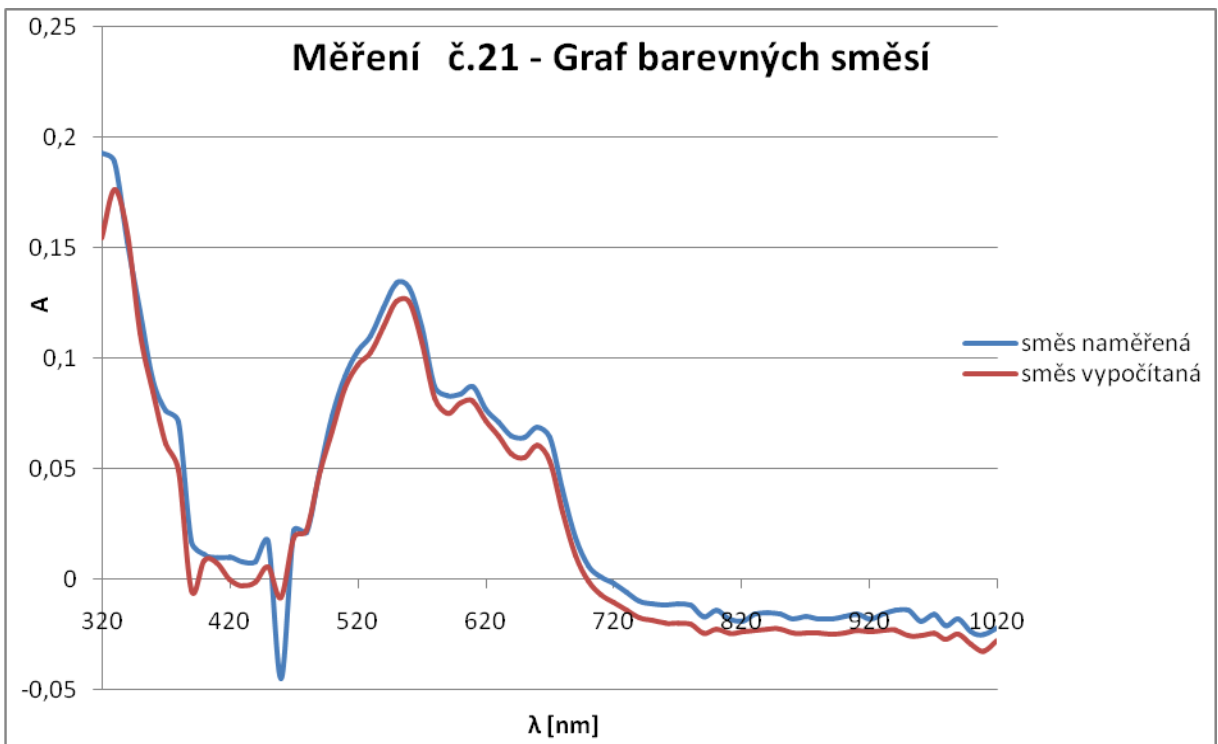
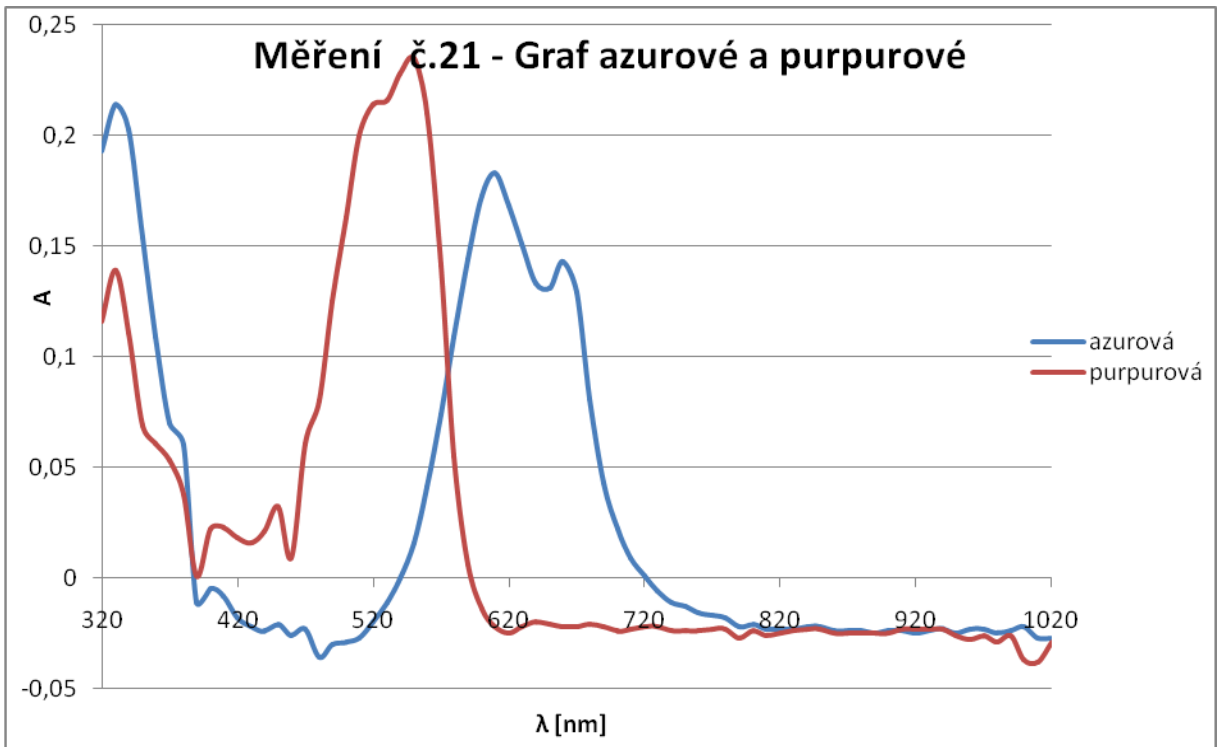


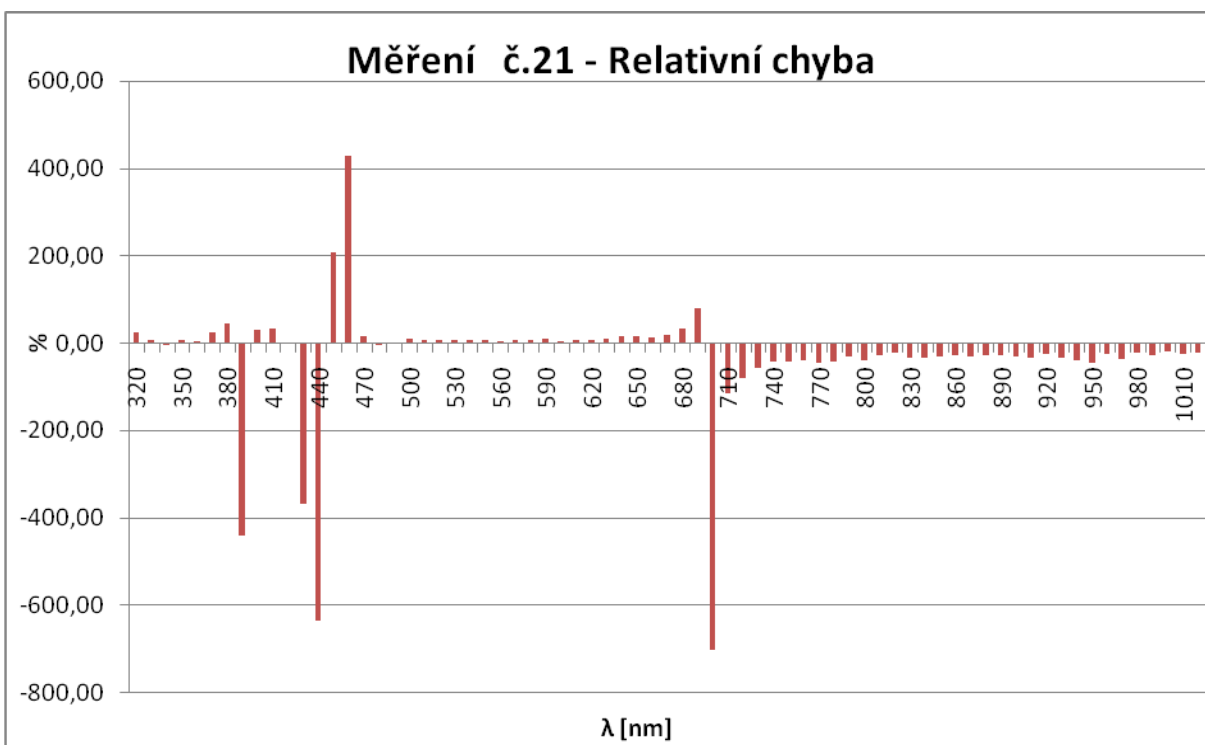
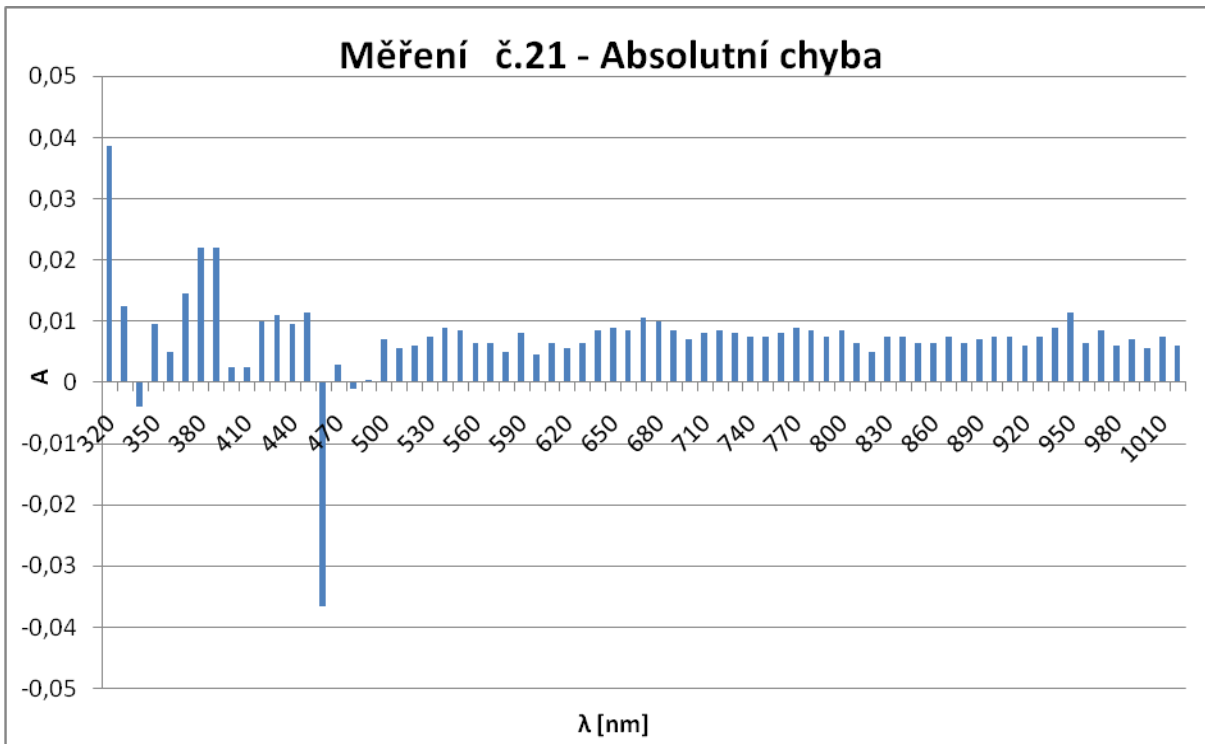


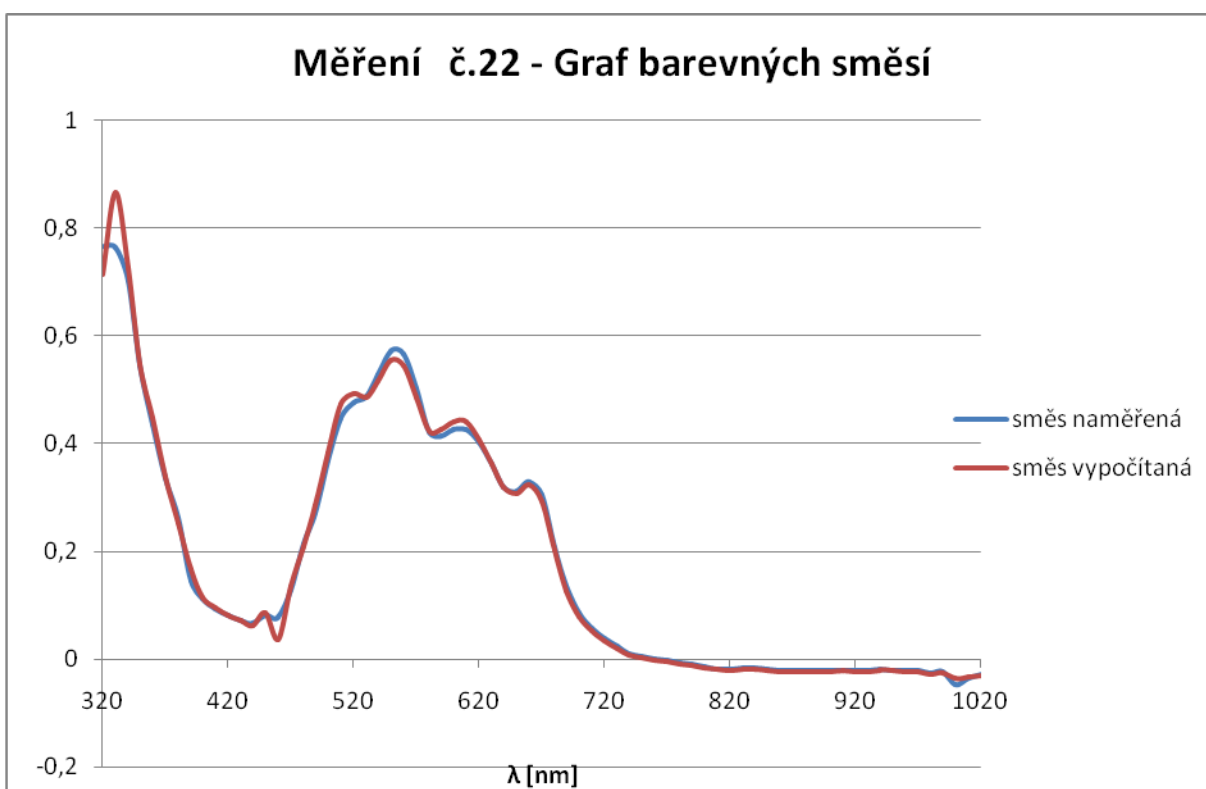
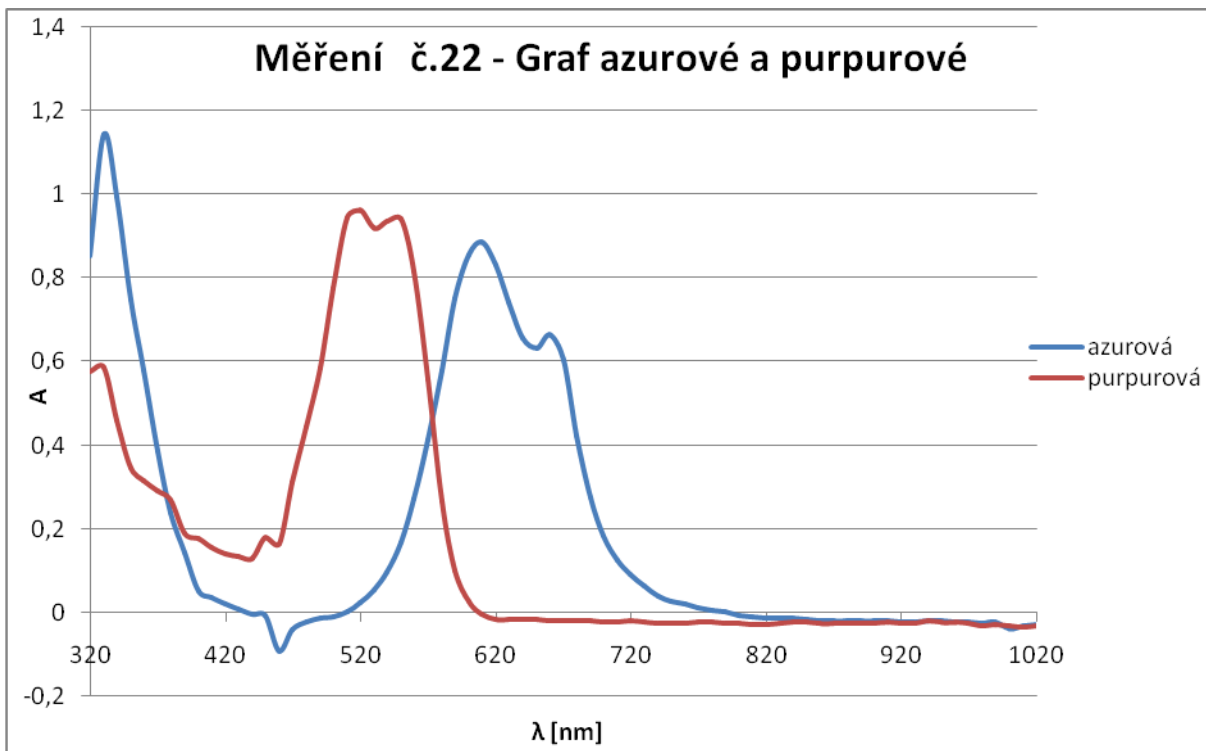


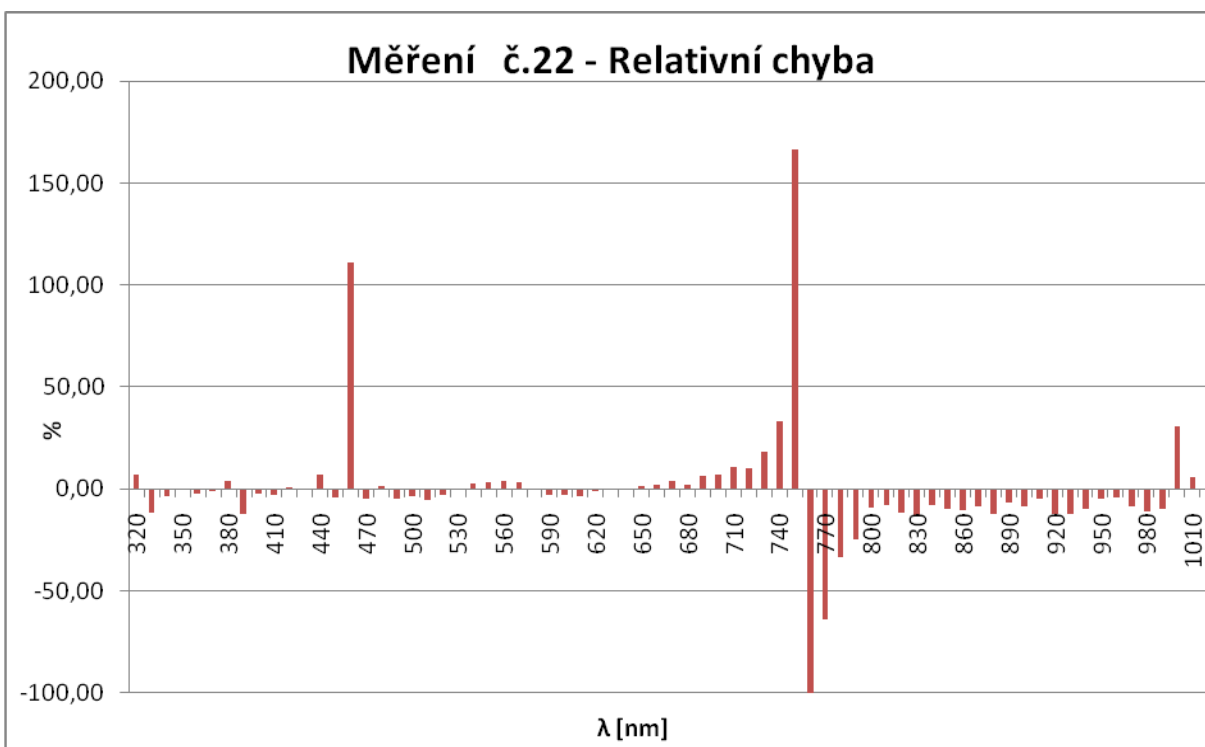
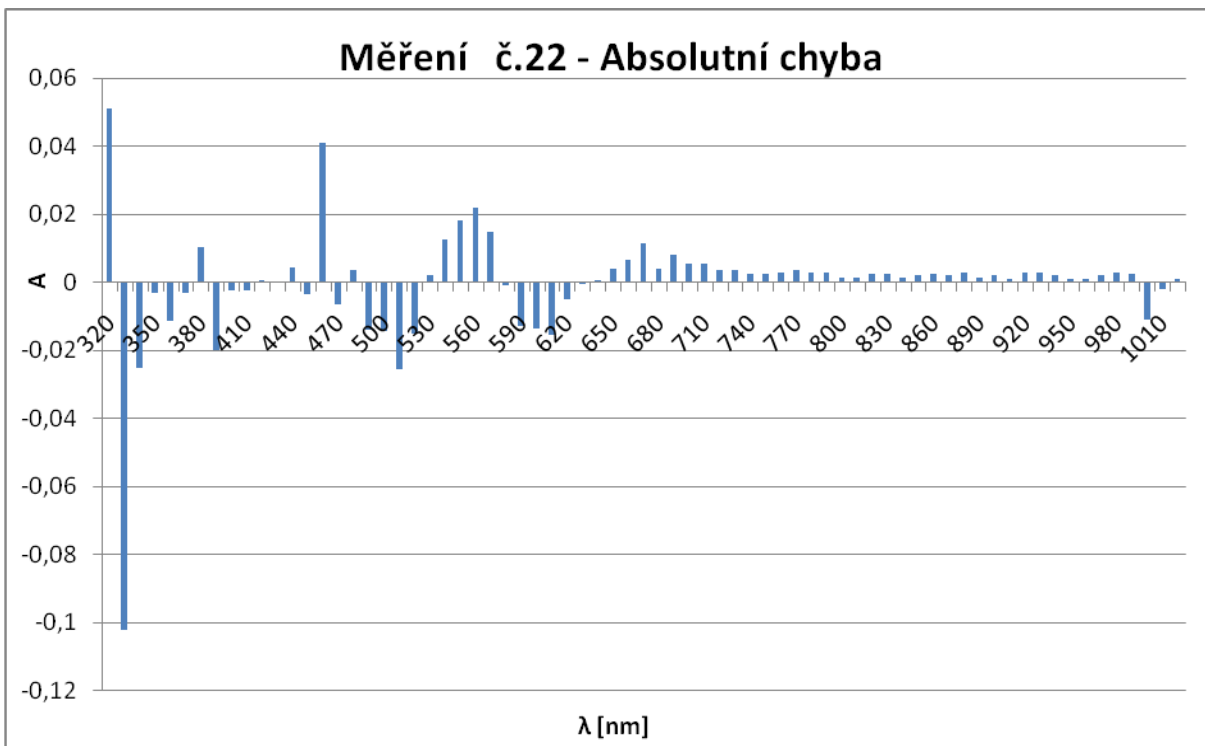


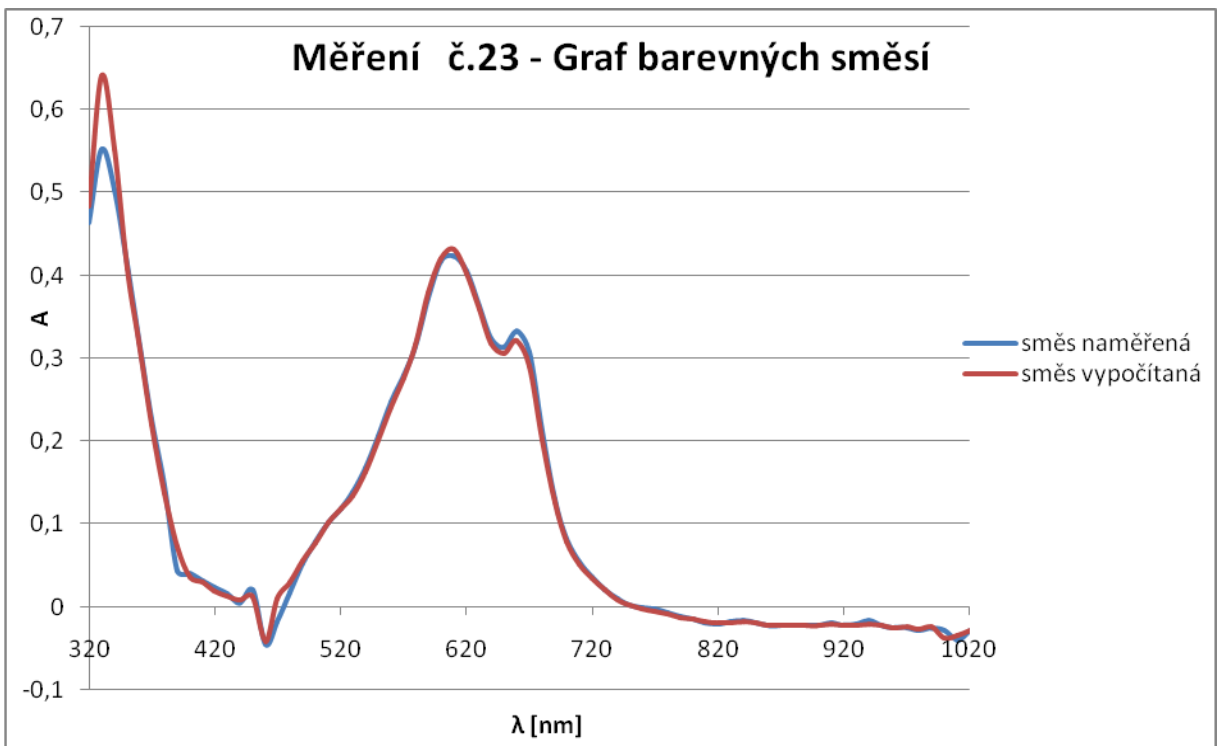
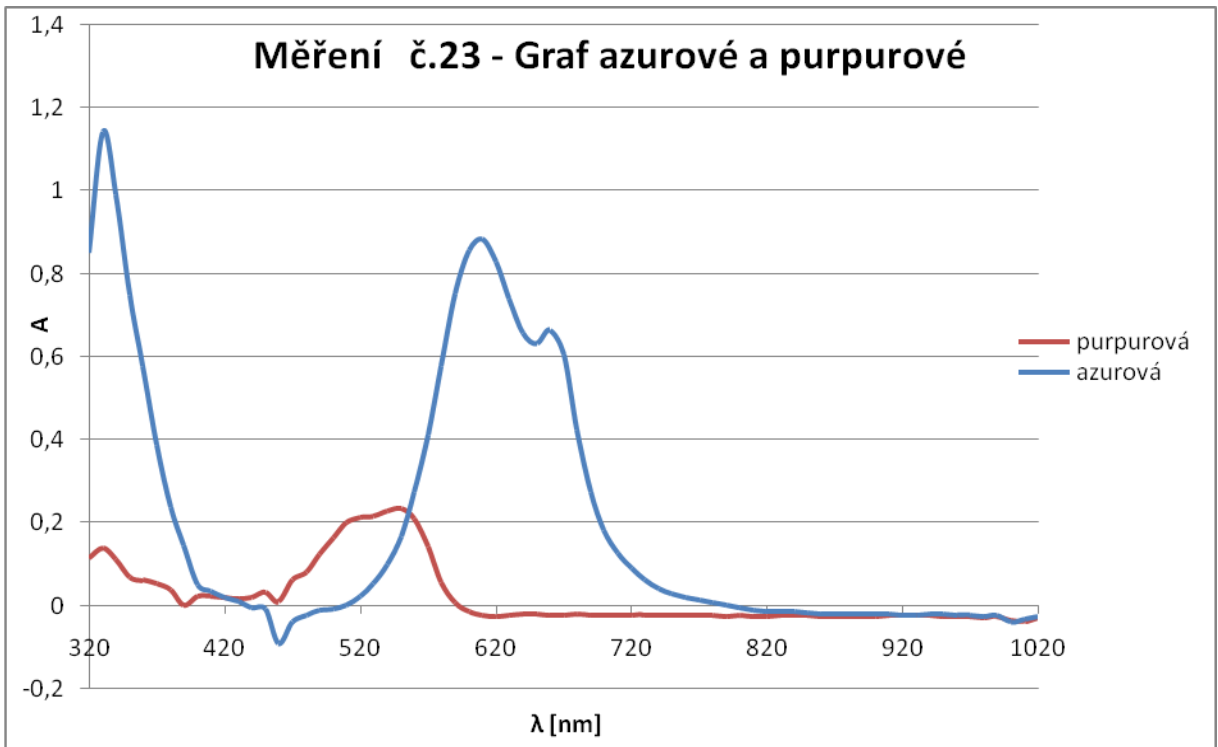


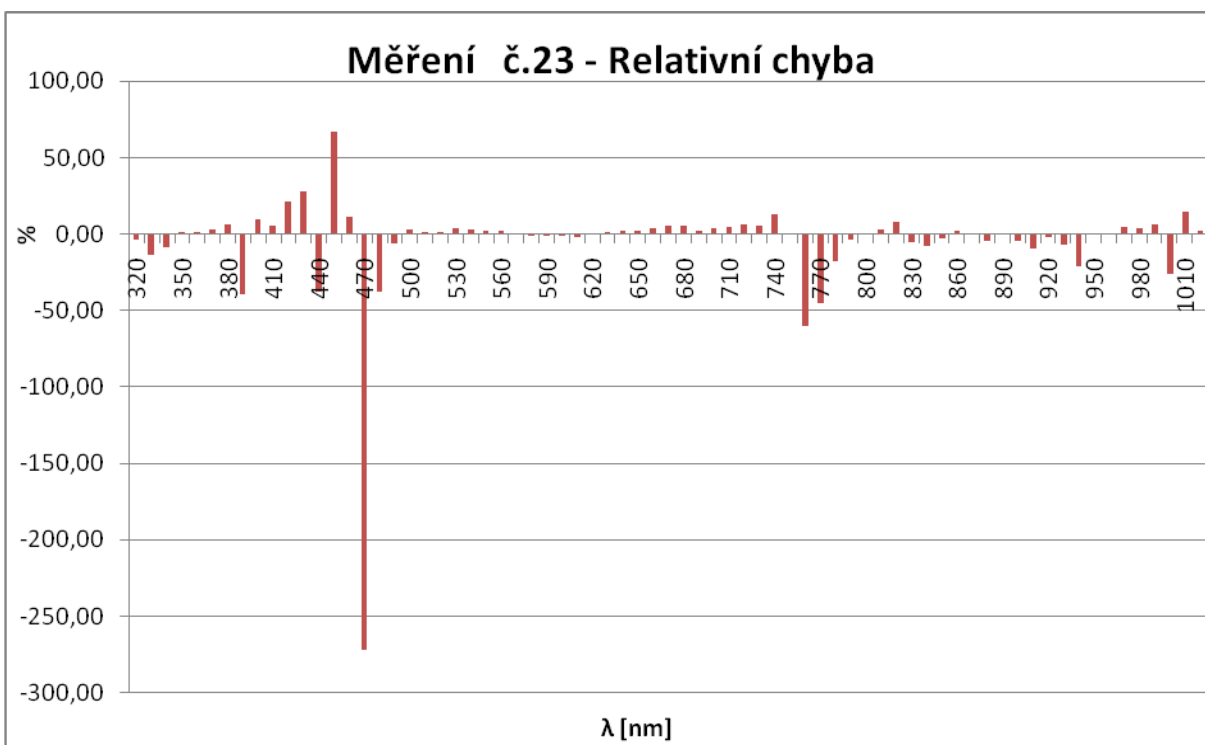
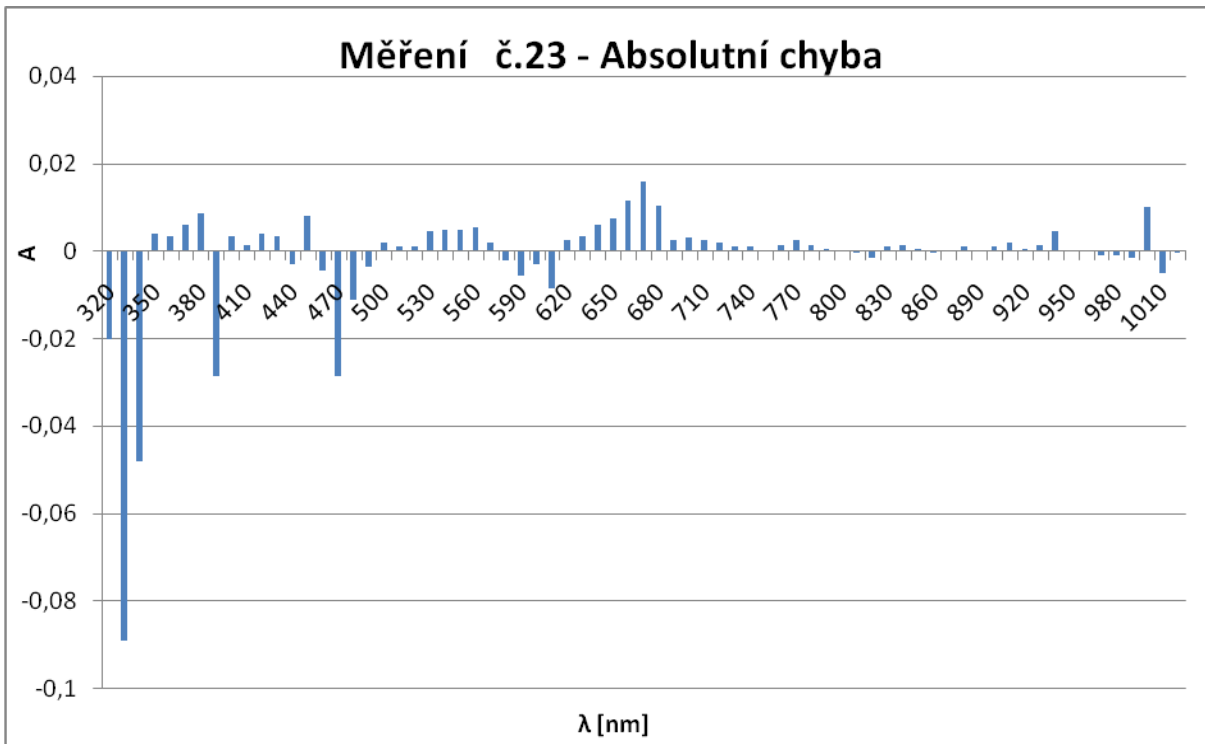


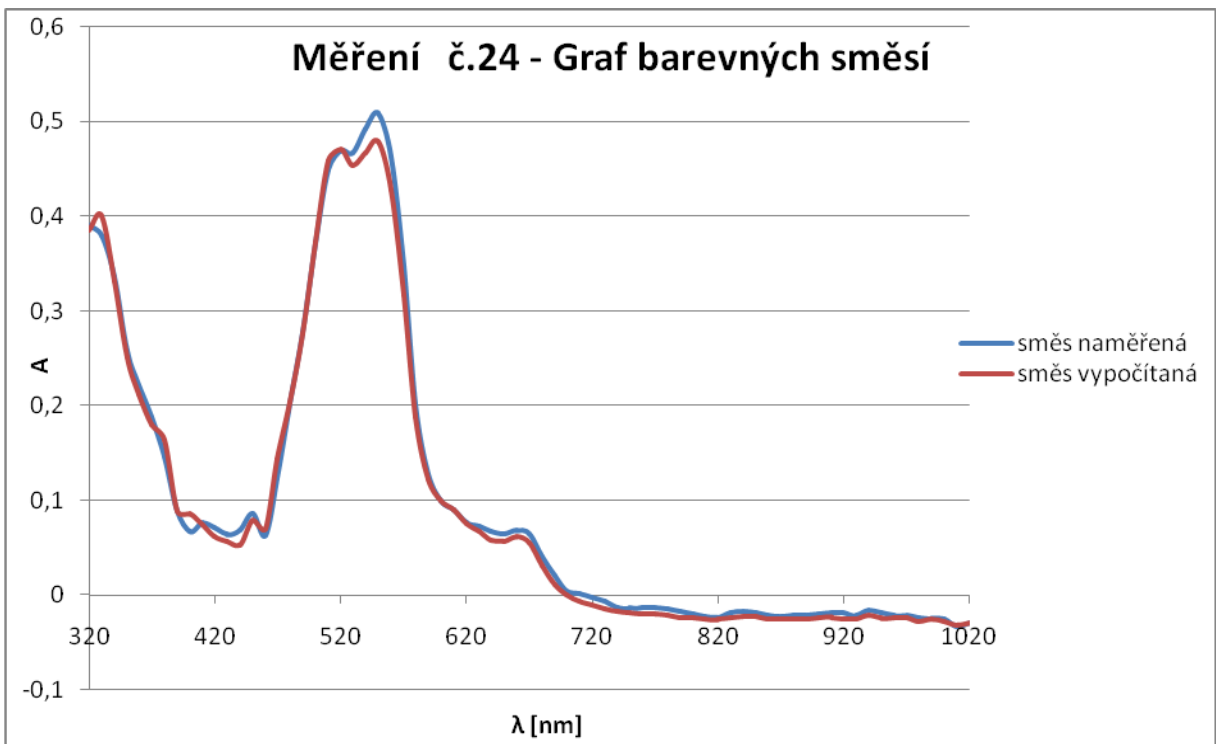
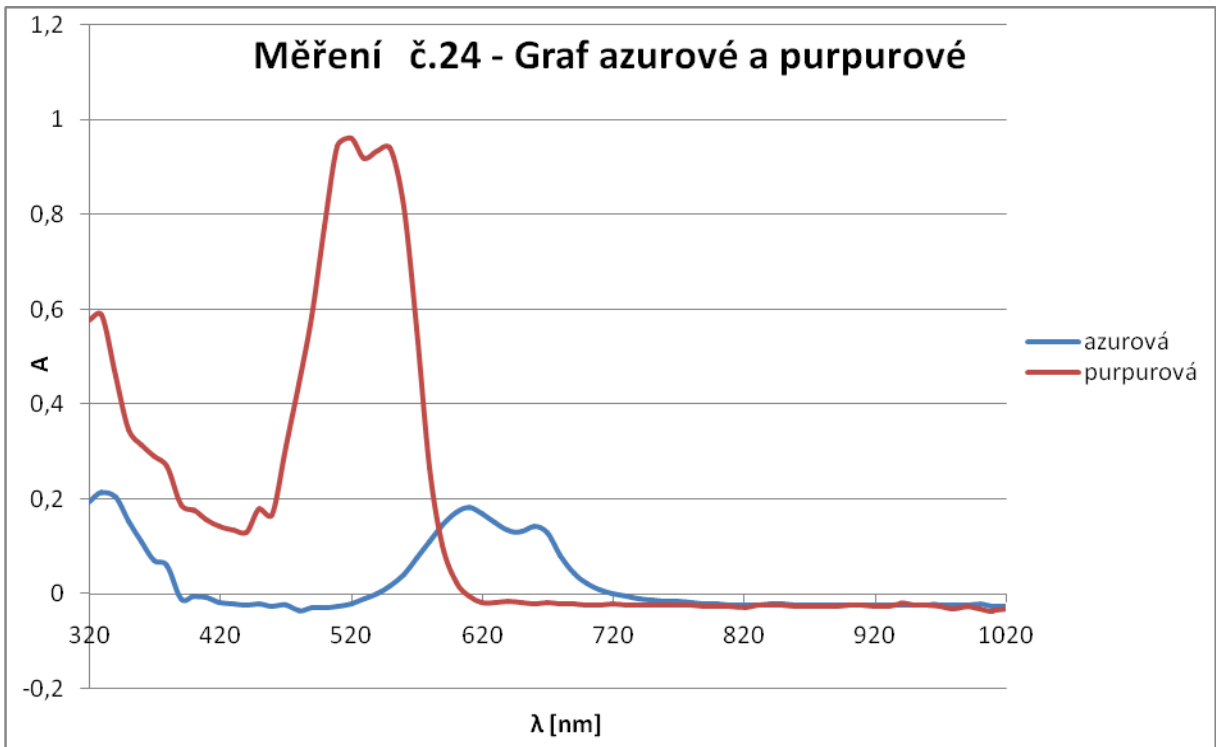


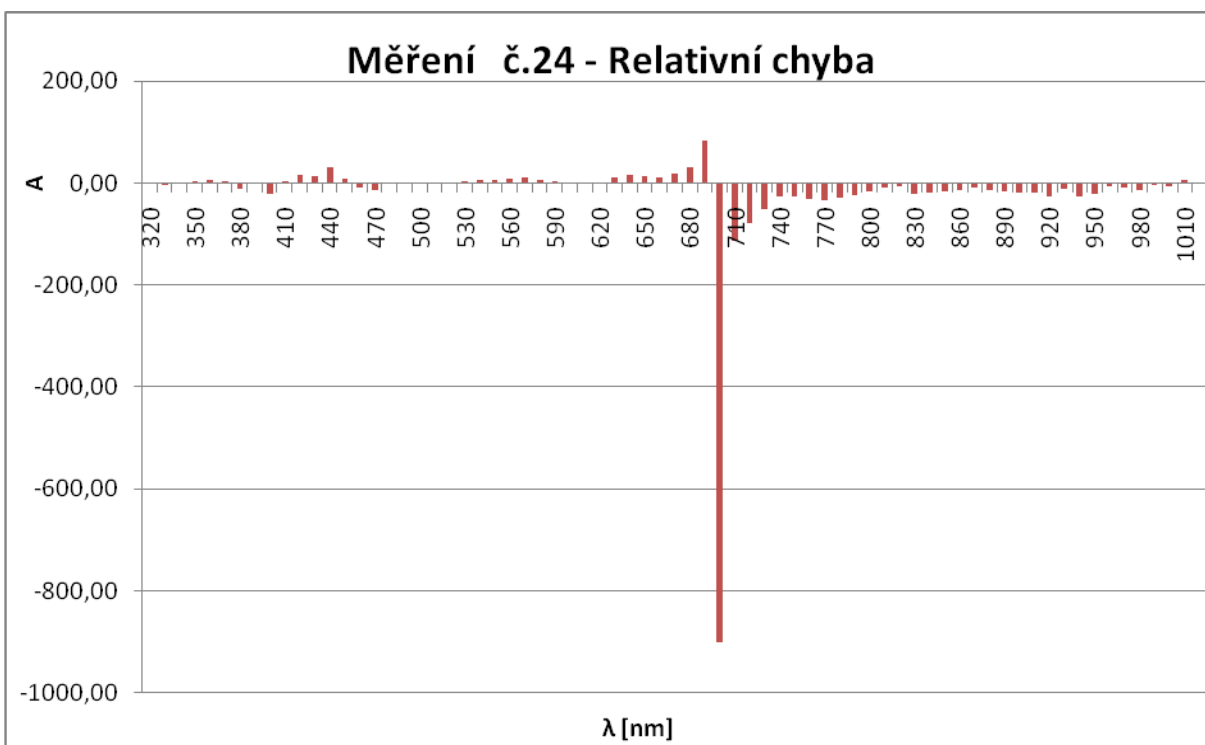
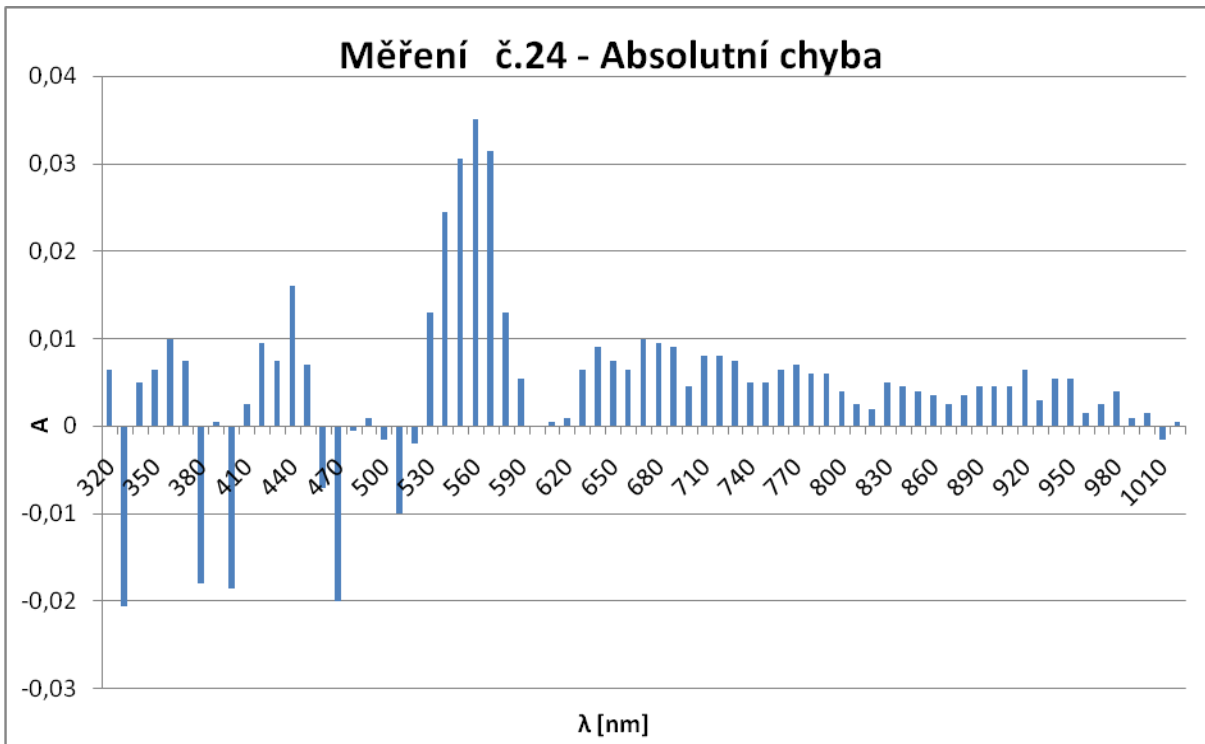










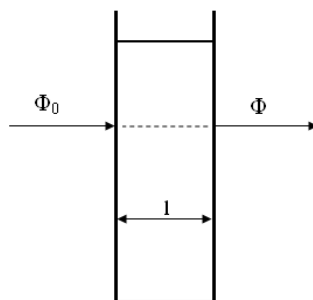


Příloha 2 – Laboratorní úloha

Spektrofotometrická měření směsných roztoků tiskových barev

1. Úkol: Pomocí Spektrofotometru 722 proměřte dvě tiskové transparentní barvy a jejich směs. Z naměřených hodnot sestrojte absorpční křivky, vypočítejte absolutní a relativní chybu a koncentraci dílčích složek směsného roztoku.

2. Teoretické předpoklady: Spektrofotometrická měření jsou taková, při kterých sledujeme, jak se bude měnit tok zářivé energie, pokud bude procházet absorbujícím prostředím. Výsledná zářivá energie bude menší o energii absorbovanou měřenou látkou. Záření, které prošlo měřenou látkou, je čidlem převedeno na fotoelektrický proud, který se poté měří měrným indikátorem absorpce. Takovým přístrojem je spektrofotometr, který zobrazuje hodnoty absorbance nebo transmitance. Spektrofotometr využívá zákony světelné absorpce, především že světelné záření Φ_0 , které dopadá na květu spektrofotometru se zkoumaným roztokem má větší intenzitu, než světelné záření Φ na výstupu. Je to zejména kvůli absorpci záření molekulami a ionty roztoku, rozptylu na dalších částicích obsažených v roztoku, reflexi na přední straně květy a refrakci záření v květě.



Poměr propuštěného zářivého toku Φ k toku vstupujícímu Φ_0 se nazývá transmitance a je dán vztahem:

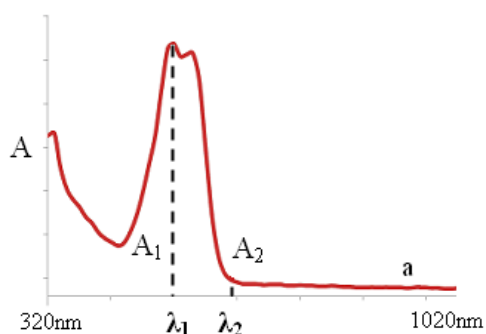
$$T = \frac{\Phi_0}{\Phi}$$

kde Φ_0 je zářivý tok vstupující do soustavy a Φ zářivý tok vystupující ze soustavy.

Pro účely této laboratorní úlohy je použita další veličina, a tou je absorbance.

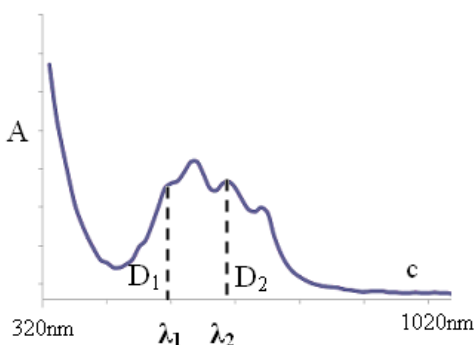
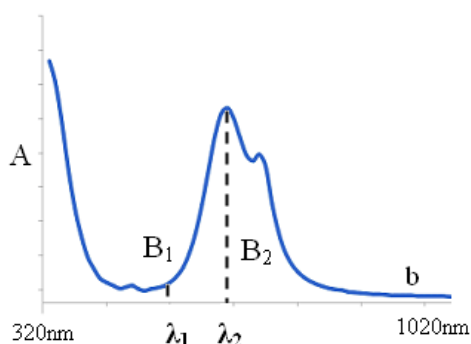
$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \log \frac{1}{T}$$

Koncentrace purpurového barviva a azurového barviva v neznámého roztoku vypočteme pomocí rovnic :



$$x = 2m \frac{B_1 D_2 - B_2 D_1}{A_2 B_1 - A_1 B_2} \quad [\text{ml}]$$

$$y = 2n \frac{A_1 D_2 - A_2 D_1}{A_1 B_2 - A_2 B_1} \quad [\text{ml}]$$



Kde x představuje koncentraci purpurového barviva a y koncentraci azurového barviva. Křivka a zobrazuje absorpční křivku samotného purpurového barviva A o koncentraci m ml . Purpurový roztok má absorbance A_1 a A_2 při vlnových délkách λ_1 a λ_2 , přičemž vlnová délka λ_1 představuje maximální absorbanci tohoto roztoku. Křivka b zobrazuje absorpční křivku roztoku s n ml azurového barviva B . Azurový roztok s absorbancemi B_1 a B_2 na vlnových délkách λ_1 a λ_2 , kde λ_2 je vlnová délka absorpčního maxima roztoku azurového barviva. Křivka c představuje absorpční křivku směsi těchto dvou barviv, kde měření byly zjištěny absorbance D_1 a D_2 při vlnových délkách λ_1 a λ_2 .

3. Pracovní pomůcky: Spektrofotometr 722, purpurové a azurové ink-jet barvy pro tiskárny Hewlett-Packard, destilovaná voda, odměrný válec 250ml, odměrná baňka 25 ml, odměrná baňka 50 ml, injekční stříkačka

4. Metodika měření:

- 1) Vytvořit referenční roztok purpurové a azurové barvy, který je složen z 1 ml ink-jet barviva a 250 ml destilované vody
- 2) Z referenčního roztoku purpurové barvy odebrat 4 ml a smíchat s 25 ml destilované vody

- 3) Z referenčního roztoku azurové odebrat 2 ml a smíchat s 25 ml destilované vody
- 4) Spektrofotometrem proměřit v celém rozsahu vlnových délek absorpční křivku $A = f(\lambda)$ dané koncentrace purpurového, azurového roztoku a vody
- 5) Odebrat z purpurového a azurového roztoku stejná množství a vytvořit směsný roztok
- 6) Spektrofotometrem proměřit v celém rozsahu vlnových délek spektrum $A = f(\lambda)$ směsného roztoku
- 7) Z naměřených křivek vybraných roztoků purpurové a azurové barvy vypočítat teoretickou absorpční křivku
- 8) V tabulkovém procesoru zpracovat naměřenou absorpční křivku a vypočítanou absorpční křivku směsného roztoku a graficky je porovnat.
- 9) Využitím výše uvedených rovnic vypočítat koncentrace směsného roztoku a porovnat s namíchanými hodnotami.

5. Postup při měření

Spektrofotometr zapněte a nechte minimálně 30 min. zahřát na pracovní teplotu. Poté do spektrofotometru vložte kalibrační kyvetu a pomocí klávesy na ovládacím panelu A/T/C/F přepněte na měření transmitance a stiskněte klávesu 0ABS/100%T, pomocí které přístroj zkalibrujete. Pro měření absorpční křivky je nutné znovu pomocí klávesy A/T/C/F přepnout na měření absorbance.

Připravte referenční roztok, tak že v odměrném válci odměřte 250ml destilované vody, do kterého přidejte 1ml ink-jet barvy, kterou naberte pomocí injekční stříkačky. Z referenčního roztoku injekční stříkačkou odeberte dané množství barviva a smíchejte v odměrné baňce s 25 ml destilované vody. Z takto vyrobených roztoků odeberte z každého stejné množství barviva a smíchejte jej v kádince. Tímto získáte směsný barevný roztok. Pomocí injekční stříkačky postupně naplňte kyvetu nejprve samotnou vodou, potom barevnými roztoky, směsí barevných roztoků a postupně je vkládejte do spektrofotometru.

Proměřujte postupně absorpční křivky vody $A_{(voda)} = f(\lambda)$, azurového $A_{(azurová)} = f(\lambda)$ a purpurového $A_{(purpurová)} = f(\lambda)$ ink-jet barviva tak, že budete postupně měnit vlnové délky rozsahu 320-1020 nm a zapisovat hodnoty absorbance. Následně proměřte absorpční křivku směsi $A_{(směs)} = f(\lambda)$ těchto procesních barev, která vznikla smícháním stejného množství azurové a purpurové barvy.

6. Vyhodnocení měření

Pro určení absorbance čistého barviva je potřeba od naměřených hodnot barevných roztoků odečíst absorbance vody. V tabulkovém procesoru potom vypočítat teoretickou absorpční křivku směsi $A_{(\text{směsvypočítaná})}$ zprůměrováním absorbancí obou základních barviv. Výpočty proveďte pomocí následujících vzorců.

$$A_{(\text{azurová})} = A_{(\text{azurová+voda})} - A_{(\text{voda})}$$

$$A_{(\text{purpurová})} = A_{(\text{purpurová+voda})} - A_{(\text{voda})}$$

$$A_{(\text{směs})} = A_{(\text{směs+voda})} - A_{(\text{voda})}$$

$$A_{(\text{směsvypočítaná})} = (A_{(\text{azurová})} + A_{(\text{purpurová})}) / 2$$

Z těchto hodnot nakonec v tabulkovém procesoru sestrojte absorpční křivky jednotlivých barviv, jejich směsi a teoretické křivky. Vypočtete absolutní a relativní chybu. Výsledky prezentujte pomocí grafů.

Pro naměřené a vypočítané hodnoty si vytvořte následující tabulku.

Λ	$A_{(\text{voda})}$	$A_{(\text{azur+voda})}$	$A_{(\text{pur+voda})}$	$A_{(\text{směs+voda})}$	$A_{(\text{azur})}$	$A_{(\text{pur})}$	$A_{(\text{směs})}$	$A_{(\text{směsvyp})}$
320								
330								
.								
.								
.								
1000								
1010								
1020								

Pomocí výše uvedených vzorců vypočítejte koncentrace složek ve směsi a porovnejte s namíchanými hodnotami při přípravě směsi. Z těchto hodnot vypočítejte absolutní a relativní chybu.