

SOŠ agropotravinárska a technická,
Kušníerska brána 349/2, Kežmarok



LABORATÓRNA TECHNIKA

Inštrumentálne metódy

4. ročník

Optické metódy

(Učebný text)

Ing. Martina Lachová

Kliknutím zadáte dátum.

NÁRODNÝ PROJEKT

„Zlepšenie stredného odborného školstva v Prešovskom samosprávnom kraji“





OBSAH

1	OPTICKÉ METÓDY	3
1.1	Atómová emisná spektrometria	3
1.2	Atómová absorpčná spektrometria	5
1.3	Infračervená spektroskopia	6
1.4	Luminiscenčná spektrálna analýza	7
1.5	Refraktometria.....	8
1.6	Polarimetria	10
2	BIBLIOGRAFIA	12





1 OPTICKÉ METÓDY

Optické metódy vyhodnocujú interakciu elektromagnetického žiarenia so vzorkou. Interakcia sa vyhodnocuje na základe emisie (emisná spektrálna analýza) alebo absorpcie žiarenia (absorpčná spektrálna analýza). Podľa druhu interakcie sa optické metódy rozdeľujú na **atómovú spektrometriu** ($\lambda < 10^{-7}\text{m}$) a **molekulovú spektrometriu** ($\lambda > 10^{-7}\text{m}$).

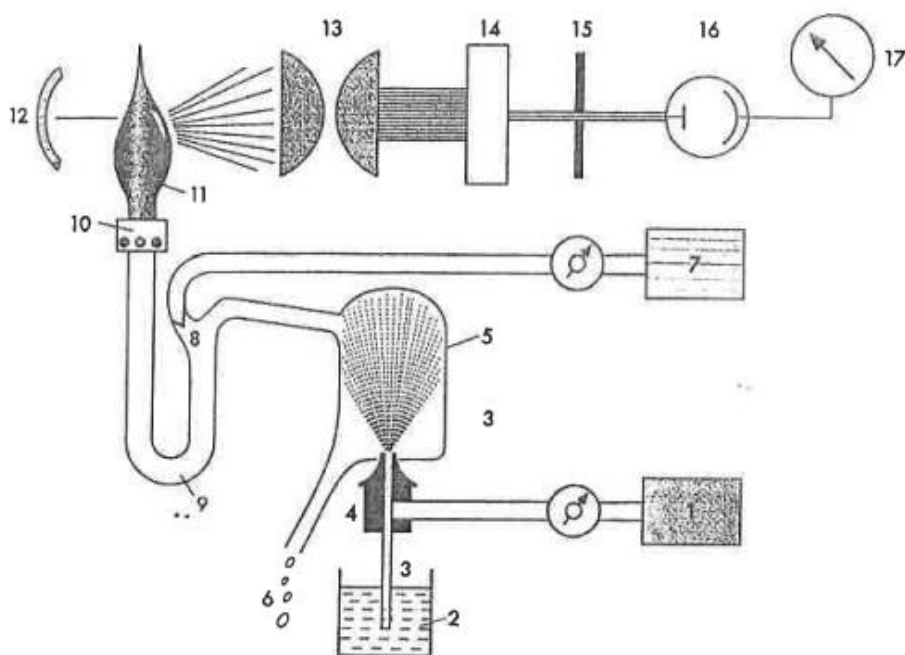
1.1 Atómová emisná spektrometria

Atómová emisná spektrometria (AES) sa zakladá na meraní a interpretácii emisných spektier voľných atómov vzorky. Pre vznik emisného spektra treba vzorku (kvapalnú alebo tuhú) vysokou teplotou budiaceho zdroja rozložiť až na voľné atómy a tie excitovať. Teplota zdroja musí byť 10^3 až 10^4 K, aby prijatím tepelnej energie sa zrážkovým mechanizmom excitovali atómy zo základného do energeticky bohatšieho stavu. Budiacim zdrojom môže byť plameň (plameňová emisná fotometria), stabilizovaný oblúkový výboj, iskrový výboj alebo indukčne viazaná plazma (ICP). Návrat elektrónov na základnú hladinu je spojený s emisiou žiarenia. Počet emisných čiar v spektre daného prvku závisí od elektrónovej konfigurácie prvku a charakteru budiaceho zdroja. Najjednoduchšie sú spektrá atómov s jedným valenčným elektrónom. Zložitosť spektra sa zvyšuje smerom od prvej skupiny periodickej tabuľky.

Najjednoduchšie zariadenie na emisnú spektrálnu analýzu je **plameňový fotometer** (obr. 1) s horákom (acetylén-vzduch), do ktorého sa kvapalná vzorka nasáva a v ňom sa excituje. Pomerne nízka teplota plameňa umožňuje excitáciu len alkalických kovov a kovov alkalických zemín. Žiarenie prechádza vhodne voleným optickým filtrom, za ktorým nasleduje fotobunka, vyhodnocujúca optický signál.

Roztok, ktorý sa má analyzovať, sa zavedie do plameňa horáka; v tomto prípade sú spočiatku excitované atómy analytu absorbujúce energiu plameňa, t.j. časť ich elektrónov sa prenáša na vzdialenejšie dráhy z jadra. Ale potom sa v dôsledku spätného prechodu elektrónov uvoľní energia vo forme žiarenia s určitou vlnovou dĺžkou. Výsledné spektrá sa nazývajú **emisné spektrá**, odtiaľ pochádza aj názov metódy - **emisná fotometria plameňa**.

Nevýhody atómovej emisnej spektrometrie vyplývajú z toho, že analýze je podrobený len malý podiel atómov vzorky, a to atómy, ktoré sú v zbudenom stave. To znižuje citlivosť a presnosť tejto metódy a kladie vysoké požiadavky na excitačný proces. Metódy AES sú vhodné skôr pre kvalitatívnu a polokvantitatívnu analýzu. Túto analýzu nie je možné opakovať z toho dôvodu, že analyzovaná vzorka je pri tomto procese zničená.



1. nosný plyn (napr. stlačený vzduch),
2. analyzovaný roztok,
3. nasávací kapilára,
4. rozprašovač,
5. rozprašovací komora,
6. odtok veľkých kvapiek,
7. horľavý plyn (napr. acetylén, propán),
8. zmiešavač,
9. telo horáku,
10. horák,
11. plameň,
12. zrkadlo,
13. kondenzor,
14. rozptyľovanie svetla,
15. clona,
16. prijímač žiarenia,
17. galvanometer (ukazovateľ nameranej hodnoty)

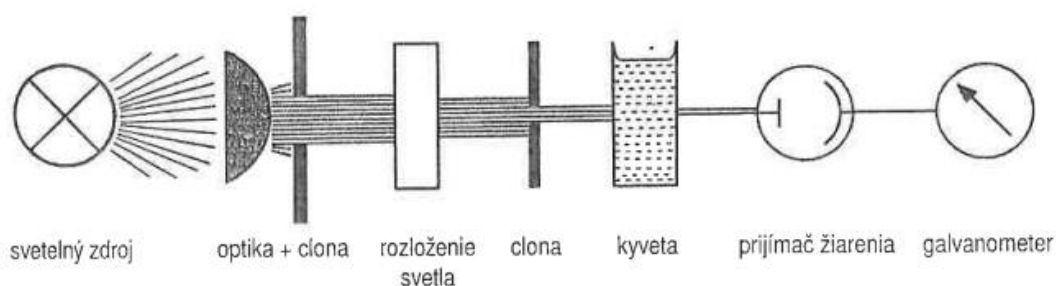
Obr. 1 Plameňový emisný fotometer s nepriamym rozprašovačom

Toto zariadenie umožňuje rutinné stanovenie prvkov v kvapalinách vzoriek (voda, moč, sérum, nápoje, atď.).



1.2 Atómová absorpčná spektrometria

Atómová absorpčná spektrometria (AAS), je optická metóda, využívajúca meranie absorpcie elektromagnetického žiarenia voľnými atómami prvkov. Metóda AAS **odstránila nevýhody** atómovej emisnej spektrometrie tým, že predmetom jej štúdia sú atómy v základnom elektrónovom stave. Pri atómovej absorpčnej spektrometrii (obr. 2) sa vzorka vo forme roztoku rozprašuje do plameňa, ktorého úlohou je previesť vzorku na atómy v plynnom stave, tzn. rozložiť prítomné molekuly a komplexy. Voľba typu atomizačného prostredia závisí na analyzovanom prvku, materiáli a koncentrácii prvku. Celý priebeh stanovenia chemického zloženia je pomocou optického systému (štrbina, optická mriežka, zrkadlá, detektor) monitorovaný a môže byť vykonaná aj kvantitatívna analýza prvkov vo vzorkách. Výsledný signál má tvar piku a kvantitu posudzujeme meraním výšky alebo plochy piku. Moderné prístroje sú riadené a signál je hodnotený počítačom (obr.3).



Obr. 2 Schéma atómového spektrometra (jednolúčový spektrofotometer)



Obr. 3 Atómový absorpčný spektrometer



Metóda AAS je na rozdiel od atómovej emisnej spektrometrie citlivejšou metódou, čo znamená, že je presnejšia. Môžeme pomocou nej analyzovať veľmi rôznorodé vzorky, k jej výhodám patrí veľká špecifickosť stanovenia kovov ako aj nekovov (cca 70 prvkov). AAS ako analytická metóda je metódou relatívnou, porovnávacou, teda výsledok získame porovnaním signálov roztoku vzorky so signálom roztokov štandardov, ktoré sa musia zložením blížitiť analyzovanej vzorke.

1.3 Infračervená spektroskopia

Infračervená spektroskopia je optická absorpčná metóda, sleduje interakciu dlhovlnného IČ žiarenia (1000 až 1 000 000 nm) s molekulami. Absorpcia IČ žiarenia vyvoláva vibračné, rotačné a deformačné pohyby jednotlivých skupín i celej molekuly. Informačné spektrum poskytuje obraz o štruktúre molekuly a spôsobe väzby jednotlivých atómov a skupín, čo sa prejavuje absorpčnými pásmi, definovanými príslušným vlnočtom, šírkou (pološírkou) a intenzitou absorbanciou či transmitanciou.

Rozlišujeme vibrácie dvoch základných typov:

1. **Valenčné vibrácie (v)** sú prejavom atómov spojených väzbou a vibrujúcich pozdĺž tejto väzby. Pri tejto vibrácii sa mení medzijadrová vzdialenosť, avšak väzbové uhly zostávajú zachované. Valenčné vibrácie sú charakteristické pre jednotlivé skupiny a čiastočne závisia od štruktúry zvyšku molekuly. Znamená to, že rôzne molekuly s tou istou funkčnou skupinou majú absorpčné pásy prislúchajúce tejto skupine pri tých istých vlnočtoch. Vyskytujú sa v oblasti 1200 až 4000 cm^{-1} .
2. **Deformačné vibrácie (δ)** sú prejavy vibrácií, pri ktorých sa menia väzbové uhly, kým dĺžky väzieb zostávajú konštantné. Vyskytujú sa najmä v oblasti 200 až 1200 cm^{-1} , identifikujú každú molekulu ako chemické individuum. Táto časť spektra sa niekedy označuje ako oblasť **prstových odtlačkov**.

Identifikácia a určovanie štruktúry organických molekúl je najdôležitejšou aplikáciou infračervenej spektroskopie. Lineárna závislosť absorbancie od koncentrácie je podkladom kvalitatívneho vyhodnocovania, zvyčajne metódou kalibračnej čiary.

Infračervené spektrometre sa skladajú z analogických častí, ako spektrometre pre viditeľnú a UV oblasť. Zdrojom žiarenia je tu však tyčinka zhotovená z SiC alebo oxidov Zr, Th a Ce (Nernstova lampa) vyhrievaná na teplotu približne 1500 K. Celá optika a kyvety sú vyrobené z materiálov, ktoré prepúšťajú IČ žiarenie (KBr, NaCl, CaF, CsI atď). Detektormi sú termocitlivé články (bolometre) prepojené na fotonásobič. Vzorka sa pripravuje vo forme nujolovej suspenzie, tablety v KBr alebo vo forme roztokov organických rozpúšťadiel.



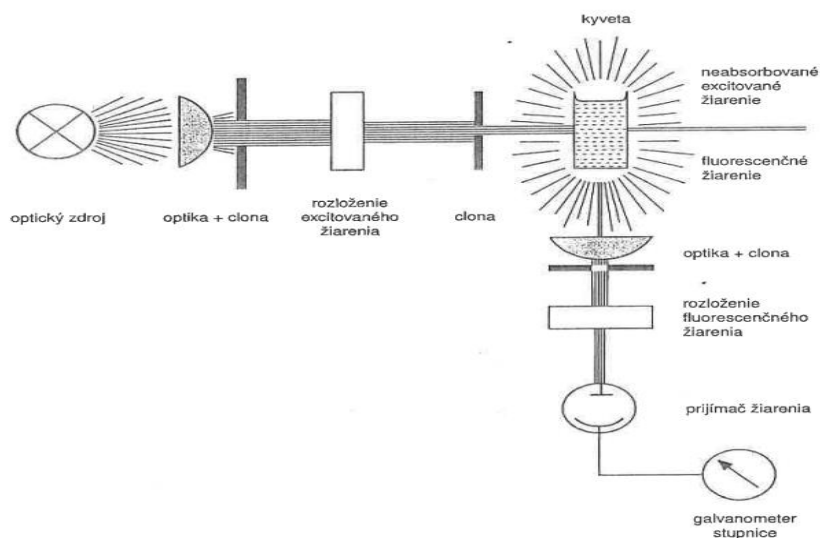
1.4 Luminiscenčná spektrálna analýza

Luminiscenčná analýza využíva na dôkaz a stanovenie niektorých látok ich schopnosť „svietelkovať“, emitovať (vysielať) žiarenie – luminiscenciu. Tento jav môže byť vyvolaný absorpciou viacerých druhov energie. Pohltením svetelnej energie dochádza k **fotoluminiscencii**, pohltením energie chemickej reakcie prebiehajúcej v látke k **chemiluminiscencii**, pohltením energie uvoľňovanej pri biologických procesoch dochádza k **bioluminiscencii**. Pod pojmom **elektroluminiscencia** rozumieme svetelné žiarenie v dôsledku pôsobenia elektrického poľa, prípadne **termoluminiscencia** je svetelné žiarenie spôsobené tepelnou energiou.

Z hľadiska analytickej chémie má najväčší význam **fotoluminiscencia**, ktorá sa delí na fluorescenciu a fosforescenciu. Oba javy majú v podstate rovnaký charakter, je však rozdiel v dĺžke času, ktorým sa molekula zbavuje nadbytočnej energie v jednom alebo druhom prípade. Trvanie fotoluminiscencie (tzv. dosvit) býva pri **fluorescencii** veľmi krátke (10^{-8} až 10^{-5} s) a k uvoľneniu prebytočnej absorbovanej energie dôjde vo forme emisie žiarenia všetkými smermi. Trvanie fotoluminiscencie pri **fosforescencii** býva dlhšie (10^{-2} s až niekoľko dní – fosforescencia predmetov je ľahko pozorovateľná voľným okom), čiže existuje časový rozdiel medzi absorpciou žiarenia a jeho emisiou – fosforečné žiarenie. Fluorescencia a fosforescencia sa odlišujú aj charakterom svojho spektra.

Luminiscenčná analýza **sa využíva** na dôkaz a stanovenie mnohých organických a anorganických látok, ktoré pri ožiarení ultrafialovým svetlom vysielajú charakteristické žiarenie alebo reagujú s inými látkami, s ktorými sú schopné tvoriť „svietelkujúcu“ zlúčeninu. Podľa luminiscenčného spektra tejto zlúčeniny môžeme usudzovať prítomnosť stanovovanej látky. Podľa intenzity žiarenia zase usudzujeme jej množstvo. Mnohé organické látky sú schopné meniť svoju farbu a intenzitu luminiscencie v závislosti od pH roztoku, oxidačno- -redukčného potenciálu a iných podmienok. Takéto látky nazývame **luminiscenčné indikátory** a používame ich v odmernej analýze. Luminiscenčné javy sa využívajú v chromatografii na detekciu rozdelených zložiek, pri hodnotení minerálov, drahokamov, ale i potravín, priemyselných surovín a v kriminalistike. Fluorescenčné žiarenie sa využíva aj pri štúdiu štruktúry zložitých molekúl.

Zariadenie na snímanie luminiscenčných spektier – **spektrofluorimetre** sa napatrne odlišujú od spektrometrov pre UV a viditeľnú oblasť. Budiacim zdrojom žiarenia je zvyčajne ortuťová výbojka. Primárne žiarenie sa monochmatizuje na hranolovom monochromátore (primárny filter) a dopadá na vzorku. V kolmom smere na smer dopadu žiarenia sa sníma sekundárne luminiscenčné žiarenie spektrometrii. Schéma filtračného fluorimetra je na obr. 4.



Obr. 4. Fluorimeter

Novšie zariadenie využívajú ako zdroj budiaceho žiarenia **röntgenovú lampu** (röntgenová fluorescenčná spektrometria) alebo rádionuklid (rádionuklidová röntgenofluorescenčná spektrometria). Detektormi v týchto zariadeniach sú scintilačné fotonásobiče, polovodičové Si/Li, Ge/Li multikanálové snímače. Tieto zariadenia sa využívajú najmä v anorganickej analýze (horniny, nerasty, silikáty atď.).

1.5 Refraktometria

Refraktometria je optická metóda, založená na meraní indexu lomu, ktorý je pre danú látku charakteristickou konštantou. Index lomu **môžeme vyjadriť** ako pomer rýchlosti lúča vo dvoch optických prostrediach, alebo **ako pomer sínusov uhlov dopadu a lomu na optickom rozhraní daných prostredí** (Snellov zákon) (rovnica 1).

$$n = \sin\alpha / \sin\beta$$

(1)



Index lomu **n** je **relatívna veličina**. Za štandardné prostredie, ku ktorému vzťahujeme všetky ostatné merané prostredia, sa zvolilo vákuum. Zmeny indexu lomu látky s teplotou, skupenstvom a tlakom sú podmienené zmenami **hustoty ρ** . Túto závislosť vyjadruje vzťah (rovnica 2), kde

$$F(n) = r \cdot \rho$$

(2)

kde konštanta úmernosti r je špecifická refrakcia, charakteristická pre každú látku. Index lomu i špecifická reakcia majú aditívny charakter, to znamená, že ich hodnoty pre viaczložkové zmesi sú dané sumou príspevkov jednotlivých zložiek podľa ich pomerného zastúpenia v zmesi. Násobenie špecifickej reakcie mólovou hmotnosťou získavame **mólovú reakciu R** , ktorá charakterizuje atómové zloženie a štruktúru molekuly danej látky. Mólovú reakciu pre určitú štruktúru možno odhadnúť ako súčet príspevkov jednotlivých atómov a ich väzieb.

V priemysle a analytickej chémii je táto metóda merania využívaná pri kontrole kvality a čistoty látok a materiálov. Pomocou **refraktometra** (obr. 5) je možné zistiť cukrnatosť potravín či destilátov, čistotu roztokov a emulzií, bod mrazu a ďalšie parametre potrebné pri výrobe produktov a potravín vyhovujúcim najprísnejším normám a certifikátom kvality.



a)



b)

Obr. 5a) Stolový refraktometer, b) Ručný refraktometer



1.6 Polarimetria

Polarimetria je optická metóda založená na meraní uhla otočenia roviny kmitov polarizovaného svetla opticky aktívnou látkou. Optická otáčavosť systému je daná asymetrickou štruktúrou molekuly v roztoku alebo asymetrickým usporiadaním kryštálovej štruktúry tuhých látok. Jej hodnota závisí od vlnovej dĺžky svetla, teploty a koncentrácie aktívnych častíc. Úmernosť medzi otáčavosťou a koncentráciou sa využíva na stanovenie opticky aktívnych látok, najmä organických s asymetrickým uhlíkom v molekule. V kvalitatívnej polarimetrii sa uplatňuje empirický vzťah (rovnica 3), kde

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot \rho \quad (3)$$

kde $[\alpha]$ je špecifická otáčavosť látky pri teplote t a vlnovej dĺžke λ ,

l je hrúbka vrstvy v dm,

ρ je hmotnostná koncentrácia v $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Pri výpočte koncentrácií možno uplatniť známe hodnoty alebo kalibračný graf.

Polarimetria sa najčastejšie využíva v potravinárstve (stanovenie sacharidov), v biochémií, klinickej analýze a vo farmácii (stanovenie steroidov, vitamínov, alkaloidov atď.).

Prístroje na meranie optickej aktivity sa nazývajú **polarimetre** a sú vybavené zdrojom monochromatického svetla (Na – výbojka), polarizačnými hranolmi, kyvetou a polarizačným analyzátorom. Detekcia sa uskutočňuje pozorovaním zorného poľa okuláru.

Nevýhodou polarimetrie je aditívnosť (sčítavanie) optickej aktivity látok. To obmedzuje použitie polarimetrie iba na stanovovanie jednej opticky aktívnej látky v zmesi opticky neaktívnych látok alebo iba sumy viacerých opticky aktívnych látok v zmesi. Ak by sme chceli stanoviť dve alebo viac opticky aktívnych látok vedľa seba, museli by sme kombinovať fyzikálne meranie s niektorými chemickými reakciami.



OTÁZKY

1. Vysvetlite princíp spektrometrie.
 2. Vysvetlite skratky AES, AAS, IČ, UV. Aké vlnové dĺžky majú tieto žiarenia?
 3. Rozlíšte pojmy fotoluminiscencia, termoluminiscencia, bioluminiscencia, chemiluminiscencia, fluorescencia a fosforescencia.
 4. Akú charakteristickú vlastnosť látok využíva refraktometria?
 5. Na akej vlastnosti látok je založená polarimetria? Povedzte príklad, kedy by ste ju použili v praxi.
-



2 BIBLIOGRAFIA

Ing. Ivona Paveleková, C. (2011). Analytická chémia v priemyselnej praxi. *atp journal*, 52.

Jirina Němcová, Ludmila Čermáková, Petr Rychlovský. (1997). *Spektrometrické analytické metody*. Praha: Karolinum.

Júlia Sokolová a kolektív. (2007). *Laboratórna technika II*. Bratislava: PROXIMA PRESS.

Vojtech Bekárek, Iveta Fryšová. (1992). *Optické metódy v chemickej analýze*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci.

