
 *W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego* 

METODY BADAŃ SKŁADU CHEMICZNEGO

 *W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego* 

METODY ABSORPCYJNE

W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

II prawo absorpcji (prawo Bouguera-Lamberta-Beera, 1852)

Jeżeli *współczynnik absorpcji rozpuszczalnika* jest równy *zeru*, to wiązka *promieniowania monochromatycznego* po przejściu przez *jednorodny roztwór* substancji absorbującej o *stężeniu* (c) ulega osłabieniu:

$$I = I_0 \cdot e^{-kbc}$$

stąd:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc = \epsilon bc$$

a (ϵ) – właściwy (molewowy) wsp. absorpcji, [$L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$] ([$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$])

Molewowy współczynnik absorpcji w maksimum absorpcji jest wielkością charakterystyczną dla danej substancji. $10 < \epsilon < 10\ 000$. Dla niektórych związków kompleksowych metali przejściowych: $10\ 000 < \epsilon < 50\ 000$.

W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

Ograniczenia w stosowaniu prawa Lamberta-Beera (L-B)

W praktyce spotyka się *ujemne* i *dodatnie odchylenia* od prawa L-B.

1) *Ograniczenia podstawowe:*

- prawa absorpcji są spełnione jedynie dla roztworów rozcieńczonych, $c < 10^{-2}$ mol/L, *wówczas ϵ nie zależy od wsp. załamania światła n .*
- przejście wzbudzonej cząsteczki X^* do stanu podstawowego X jest możliwe poprzez emisję kwantu $h\nu'$ (*fluorescencję*) przez co transmisja może być zawyżona. ($X^* \rightarrow X + \text{ciepło} + h\nu'$)

2) *Czynniki chemiczne:*

- *reakcje chemiczne* zachodzące w roztworze (dysocjacja, hydroliza, uboczna reakcja kompleksowania jonu itd.).

3) *Czynniki aparaturowe:*

- brak monochromatyczności wiązki
- występowanie promieniowania rozproszonego.

W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

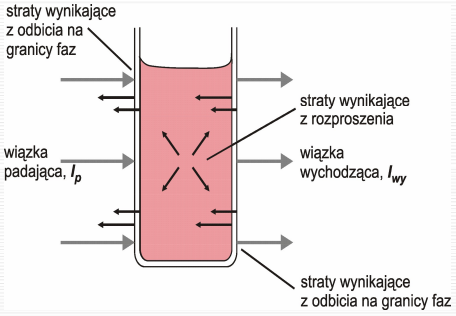
Pomiar transmitancji i absorpcji

Badany roztwór musi być umieszczony **w odpowiednim pojemniku**, naczynku lub kuwecie.

Zmniejszenie, często bardzo istotne, natężenia promieniowania może być związane z jego **odbiciem od ścianek** naczynia, od powierzchni dużych cząsteczek lub cząstek stałych (np. pyłu) lub **rozproszeniem**.

W **celu kompensacji porównuje się** natężenie promieniowania po przejściu przez roztwór próbki (I_r) z natężeniem promieniowania po przejściu przez identyczne naczynie z rozpuszczalnikiem lub roztworem „ślepej próby” (I_{sp}).

$$A = \log \frac{I_0}{I} \approx \log \frac{I_{sp}}{I_r}$$

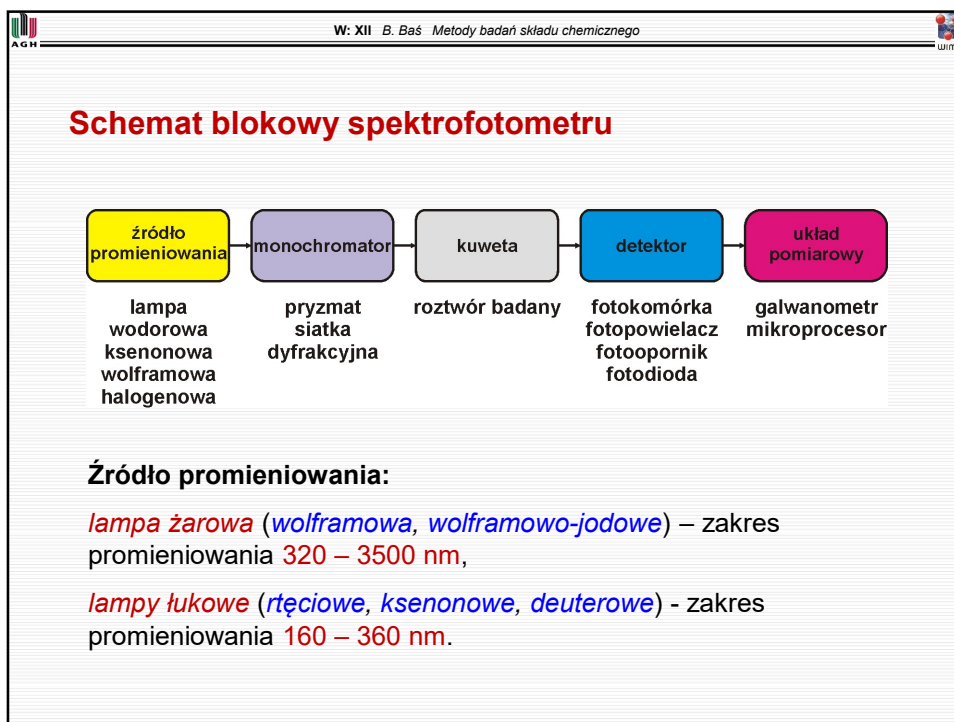


W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

SPEKTROFOTOMETRIA UV-Vis

w zakresie nadfioletu (*ultra-violet* – **UV**) i promieniowania widzialnego (*visible* – **Vis**) jest jedną z **najstarszych metod instrumentalnych** w analizie chemicznej.





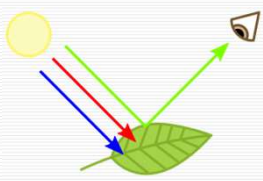
W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

Analiza ilościowa metodą spektrofotometrii UV-Vis

- metodą *spektrofotometrii UV-Vis* jest oparta na pomiarach *absorbancji* (A) badanego roztworu przy *określonej długości fali* (λ) i wykorzystaniu *zależności Lamberta-Beera*.
- *bezbarwne substancje* organiczne i nieorganiczne absorbujące promieniowanie *w zakresie UV*.
- *barwne związki* organiczne (*barwniki*) i *barwne sole* metali (CuSO_4), absorbujące *w zakresie Vis*.
- *substancje*, których formy absorbujące promieniowanie uzyskuje się *na drodze przemian chemicznych*.

AGH W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego wimic

Barwa ujawnia się, gdy z mieszaniny barw jaką jest światło białe zostaje zaabsorbowane światło o określonej długości fali.



Tylko nieliczne jony (Cu^{2+} , Ce^{4+} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) wykazują barwę i znajdują bezpośrednie zastosowanie analityczne.

Zwykle wykorzystuje się **barwne kompleksy jonów metali**:

- z **czynnikami kompleksotwórczymi nieorganicznymi** jak np. **CNS^- (rodanki)**, **J^- (jodki)** lub **H_2O_2 (nadtlenki)**
- lub **związkami organicznymi** zawierającymi w swoich cząsteczkach ugrupowania atomów zwane **grupami chromoforowymi**.

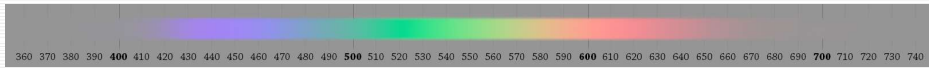
Chromofory, czyli **substancje niosące barwę** absorbują promieniowanie elektromagnetyczne **w zakresie 180 – 800 nm**. Posiadają połączenia atomów z podwójnymi wiązaniami, np.

$=\text{C}=\text{O}$ $-\text{N}=\text{N}-$ $-\text{N}=\text{O}$ $=\text{C}=\text{S}$ $=\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ $-\text{C}=\text{N}$

AGH W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego wimic

Relacja pomiędzy absorpcją światła a kolorem

Długość fali [nm]	Kolor światła przechodzącego	Barwa dopełniająca
<380	Ultrafiolet	
380-435	Fiolet	Żółto- Zielony
435-480	Niebieski	Żółty
480-490	Zielonkawo –Niebieski	Pomarańczowy
490-500	Niebiesko- Zielony	Czerwony
500-560	Zielony	Purpurowy
560-580	Żółto-Zielony	Fioletowy
580-595	Żółty	Niebieski
595-650	Pomarańczowy	Zielonkawo- Niebieski
650-780	Czerwony	Niebiesko -Zielony
>780	Bliska podczerwień	



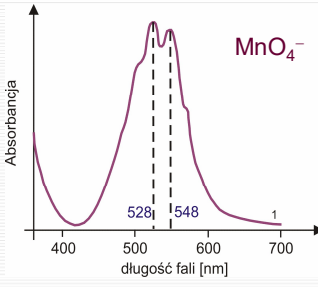
W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

Dobór optymalnych warunków oznaczenia

Miarodajność oznaczeń metodą spektrofotometryczną zależy od *spełnienia szeregu warunków*:

- dobór *odpowiedniego przyrządu*,
- właściwe *przygotowanie próbek* do pomiaru:
 - *roztwór jednorodny*, substancje nie rozpuszczone i koloidalne należy *rozpuścić* lub *usunąć*,
 - rozpuszczalnik *nie może absorbować* promieniowania w zakresie pomiaru, musi natomiast *zapewnić trwałość* analitu,
 - zapewnić *stabilność pH*,
- dobrać *odpowiedni odczynnik kompleksujący*:
 - *wytworzony chelat* musi *być trwały* w czasie i być *dobrze rozpuszczalny* w zastosowanym rozpuszczalniku,
 - reakcja kompleksowania musi *być selektywna (specyficzna)* względem analitu, *być szybka* i *odtworzalna*.

W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego



Absorbancja

długość fali [nm]

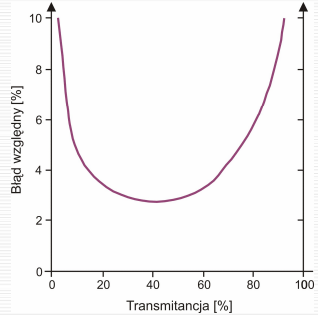
MnO_4^-

Długość fali, przy której mierzy się absorbancję oznaczanego analitu nazywa się **analityczną długością fali**.

Najczęściej **do oznaczeń ilościowych** wybiera się długość fali dla najbardziej intensywnego pasma absorpcji (λ_{max}).

Analityczną długość fali wybiera się przy **plateau krzywej**.

Sumaryczny błąd pomiaru transmitancji - zależy **od zawartości** oznaczanego pierwiastka i szacuje się, że dla zawartości 10^{-3} – 10^{-4} % błąd wynosi $\pm 10\%$, natomiast dla śladów rzędu 10^{-6} – 10^{-7} % błąd może osiągnąć $\pm 30\%$.



Błąd względny [%]

Transmitancja [%]

AGH W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego wmic

Zakres zastosowań spektrofotometrii absorpcyjnej

- można oznaczać *prawie wszystkie* pierwiastki chemiczne, metale i niemetale *za wyjątkiem gazów szlachetnych*.
- w *metodach pośrednich* mierzone są zmiany absorbancji zachodzące w wyniku takich reakcji jak:
 - *rozkład barwnego kompleksu* jonu metalu (*wskaźnika*) pod wpływem dodatku oznaczanego analitu,
 - *wytrącanie osadów* oznaczanych jonów z barwnymi reagentami,
 - *redukcja* lub *utlenianie* związku organicznego oznaczanym jonem, pierwiastkiem lub związkiem chemicznym w wyniku czego *powstaje związek barwny*,
 - *miareczkowanie spektrofotometryczne*.

Możliwość analizy specyjacyjnej (Cr^{3+}/Cr^{6+} ; Fe^{2+}/Fe^{3+} ; Sn^{2+}/Sn^{4+}).

AGH W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego wmic

Turbidymetria i nefelometria

W *turbidymetrii osłabienie promieniowania* jest efektem jego *rozproszenia przez roztwory mętne* powstałe w wyniku wytrącania osadów. Osłabienie obserwuje się w całym obszarze widma

Dodatek substancji stabilizującej zapobiega *opadaniu osadów*.

$$I = I_0 \exp(-c\tau)$$

c - stężenie substancji mętnej; τ - współczynnik zmętnienia.

W metodzie *nefelometrycznej* mierzone jest *natężenie promieniowania rozproszonego* powstałego przy przechodzeniu wiązki *przez roztwór mętny* lub *roztwór koloidalny*.

Pomiar natężenia promieniowania dokonywany jest *w kierunku prostopadłym* do kierunku padającej wiązki pierwotnej.

AGH W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego wmic

ATOMOWA SPEKTROMETRIA ABSORPCYJNA

- *najczęściej stosowana metoda instrumentalna* w chemii analitycznej zwłaszcza w *analizie śladów* (*Atomic Absorption Spectrometry - AAS*)

Spektrometria - wykorzystywane jest oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z zakresu **UV-Vis** (190 – 700 nm) z *atomami*.

Atomowa - ze względu, że sygnałem analitycznym jest *osłabienie* mierzonego natężenia promieniowania *na skutek absorpcji*, stąd **Absorpcyjna**.

Pierwszy komercyjny spektrofotometr ASA - Perkin-Elmer USA w 1961r.

AGH W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego wmic

Zasada metody

Absorpcja promieniowania o długości fali charakterystycznej dla danego pierwiastka *przez atomy* uzyskane *w wyniku dysocjacji termicznej próbki*.

Metoda oparta na dwóch prawach

Prawo Kirchhoffa – jeżeli układ atomów silnie *emituje promieniowanie* o określonej długości fali to także silnie *absorbuje promieniowanie* o tej samej długości fali.

Prawo Lamberta-Beera - *absorbancja promieniowania* przez ośrodek materialny jest proporcjonalna *do długości drogi* promieniowania w tym ośrodku oraz *do stężenia atomów* analitu.

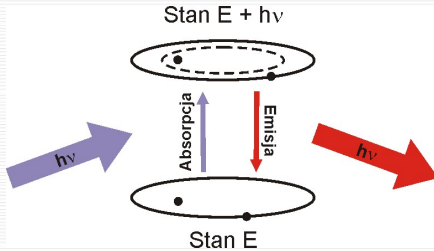
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = abc$$

W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

Warunkiem absorpcji jest, aby **różnica energii** pomiędzy stanem podstawowym a wzbudzonym **była równa energii** padającego **kwantu promieniowania**:

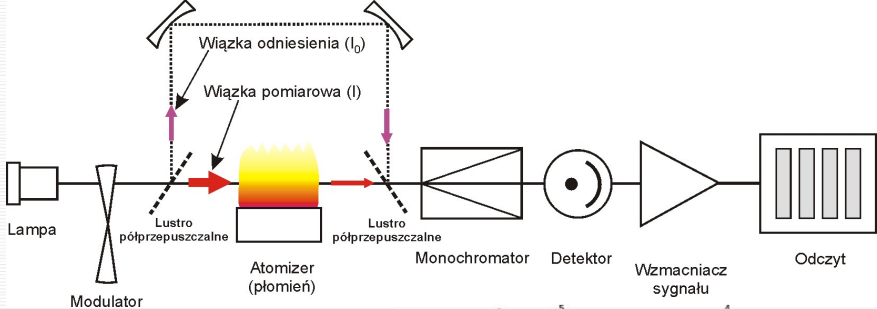
$$E_1 - E_0 = h\nu$$

Stan wzbudzony atomu jest niekorzystny energetycznie i po czasie **ok. 10^{-8} s** atom powraca do **stanu podstawowego emitując energię** w postaci kwantu promieniowania o tej samej energii co kwant zaabsorbowany.



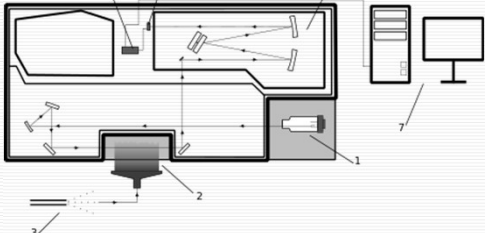
W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

Spektrometr absorpcji atomowej



Schemat budowy spektrometru ASA:

- 1 - Źródło promieniowania, 2 - atomizer,
- 3 - układ wprowadzania próbki,
- 4 - monochromator, 5 - odbiornik i wzmacniacz, 6 - miernik, 7 - komputer.



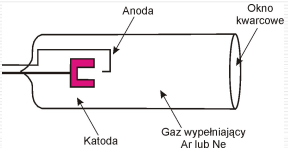
W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

Źródło promieniowania


Lampy emitujące *wąskie linie atomowe* oznaczanego pierwiastka,

- *lampy z katodą wnękową* jedno- i wielopierwiastkowe (*Hollow Cathode Lamp -HCL*)
- *bezelektrodowe lampy wyładowcze* z generatorem częstotliwości radiowej (*Electrodeless Discharge Lamp -EDL*).

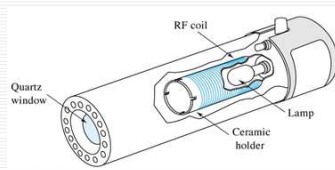
Lampa HCL




Anoda
Okno kwarcowe
Katoda
Gaz wypełniający Ar lub Ne



Lampa EDL



RF coil
Quartz window
Ceramic holder
Lamp



W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego



Modulator

- w najprostszej wersji, to *mechaniczne urządzenie (wiatraczek)*, które *cyklicznie przestania*, na ułamek sekundy, promieniowanie pochodzące z lampy.

Umożliwia *pomiar emisji własnej atomizera (płomień, rozgrzana rurka grafitowa)*, w ten sposób eliminuje się promieniowanie emitowane przez atomizer.

Atomizer

- wytworzenie odpowiedniej ilości *atomów w stanie podstawowym* poprzez *dostarczenie im energii termicznej*.

W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

Ze względu *na sposób atomizacji*, wyróżnia się *trzy podstawowe techniki* w metodzie **ASA**:

- a) technikę *płomieniową (F AAS)*
- b) technikę *elektrotermiczną (ET AAS)*
- c) technikę *wodorkową i zimnych par*.

Atomizer płomieniowy (F AAS)

tytanowy palnik zasilany zwykle *acetylenem (paliwo)* i *powietrzem* lub *podtlenkiem azotu (utleniacz)* -temperatura odpowiednio 2100-2400 i 2600-2800 °C.

W skład atomizera płomieniowego wchodzi: *rozpylacz, komora mieszania i głowica palnika*.

Przepływ gazu powoduje zassanie do komory mieszania roztworu próbki i wytworzenie aerozolu *gaz – ciecz*.

W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego


Technika F AAS

- palnik jest wyposażony w *komorę mieszania*, w której następuje *wytworzenie aerozolu*.

ok. *10% pobranej próbki* trafia do głowicy palnika i *ulega atomizacji*, pozostała część *to ścieki* usuwane poza układ atomizera.

dla stężenia soli *> 2%* może dochodzić *do krystalizacji* w komorze mieszania i w szczelinie palnika.

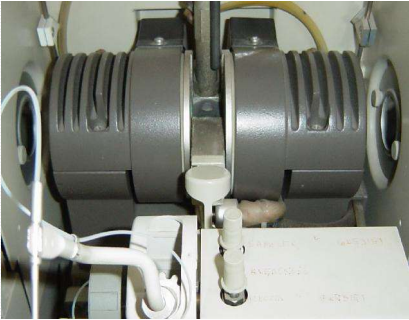
minimalna objętość roztworu dla techniki **F AAS** to ok. **500 μl**.



AGH W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego wmic

Atomizer elektrotermiczny (ET AAS)

- podstawowa różnica w stosunku do atomizera (FAAS) to sposób dostarczenia energii niezbędnej do atomizacji próbki.



Elementem, na który dozowana jest próbka, jest **rurka grafitowa** (**kuweta grafitowa**) mocowana w kontaktach grafitowych, ogrzewana oporowo, działająca według określonego programu czasowego i temperaturowego.

Pierwszy komercyjny przyrząd ET AAS - Perkin-Elmer 1969r.

AGH W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego wmic

Elementy grafitowe atomizera elektrotermicznego mogą mieć różny kształt i wielkość.

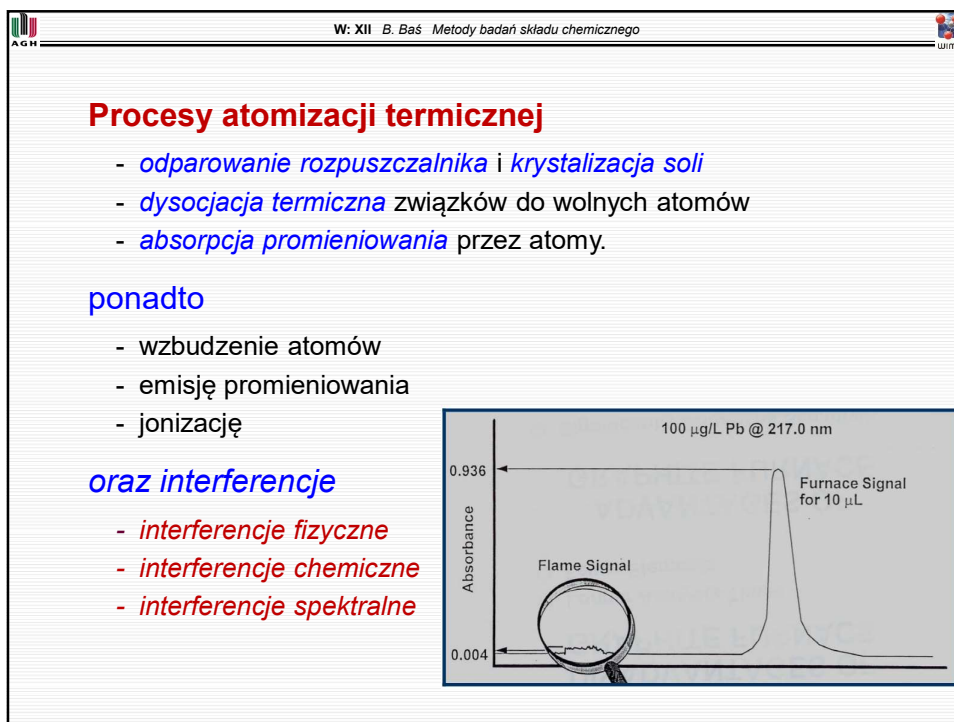
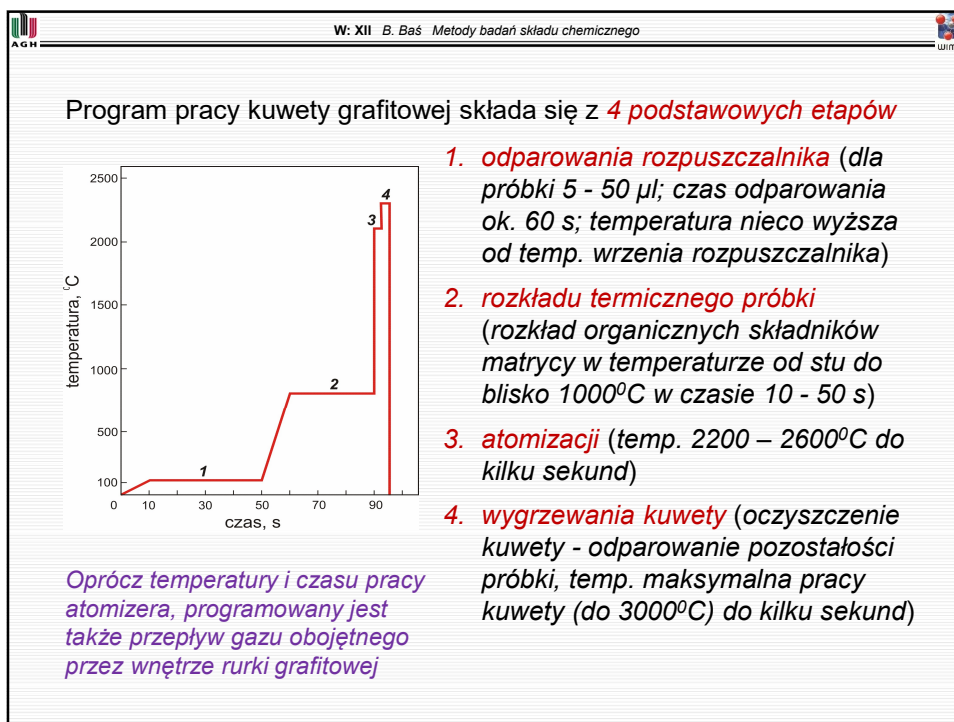


Najwyższą czułość oznaczenia uzyskuje się stosując **kuwety** pokryte **grafitem pyrolitycznym** i posiadające **platformę L'vova**.

Duża **gęstość pyrolitycznego grafitu ogranicza dyfuzję analitu** w głąb materiału kuwety.

Platforma L'vova zapewnia **równomierny rozkład temperatury** na jej powierzchni, co gwarantuje **atomizację całej próbki w tym samym czasie**.






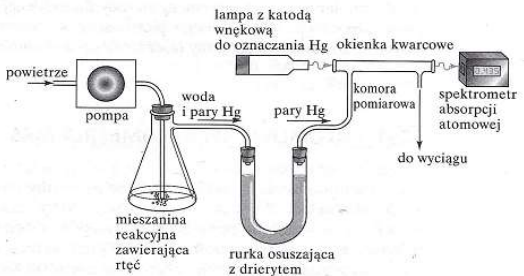
W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

Atomizery: par zimnych (CV AAS) i wodorkowy (HG AAS)

- ilościowe oznaczenie rtęci (technika par zimnych) oraz szeregu pierwiastków tworzących lotne (w temp. pokojowej) wodorki: As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te (technika wodorkowa).

Pomiar jest realizowany w trzech etapach:

1. chemiczna reakcja generowania wodorków (redukcja borowodorkiem sodowym NaBH_4 w środowisku kwaśnym)
2. transport gazowych wodorków do atomizera
3. atomizacja wodorków.

W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

Monochromator

- służy do wyodrębnienia wybranego pasma o odpowiedniej długości fali z wiązki promieniowania emitowanego przez lampę i atomizer.

Detektor

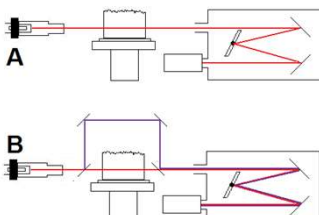
- urządzenie (fotopowielacz) służące do zamiany energii elektromagnetycznej (promieniowania) na energię elektryczną (prąd) proporcjonalną do intensywności promieniowania.

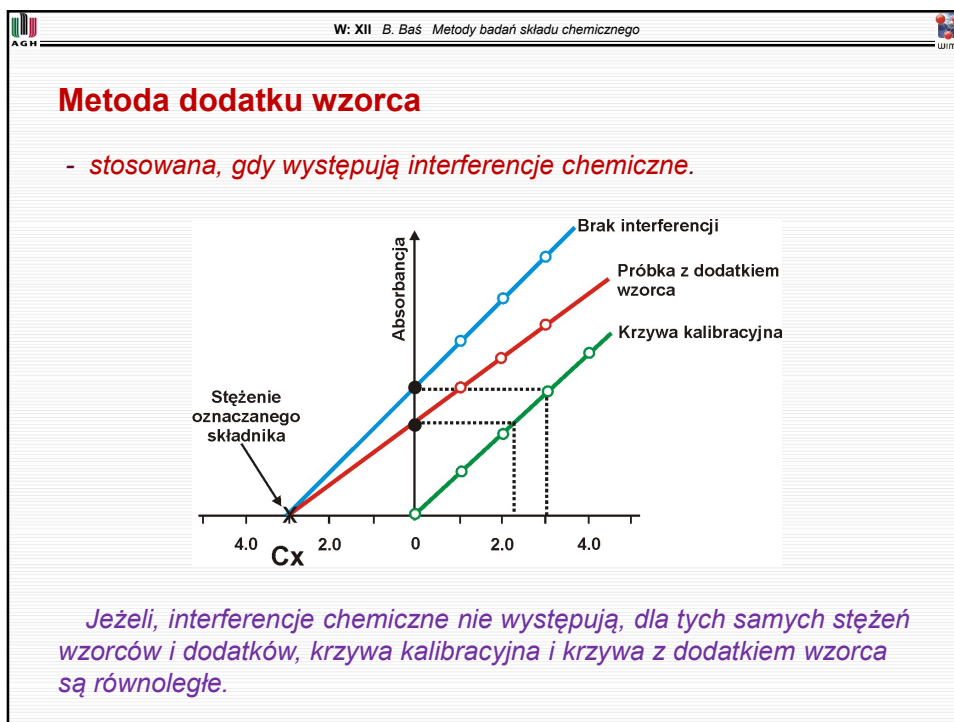
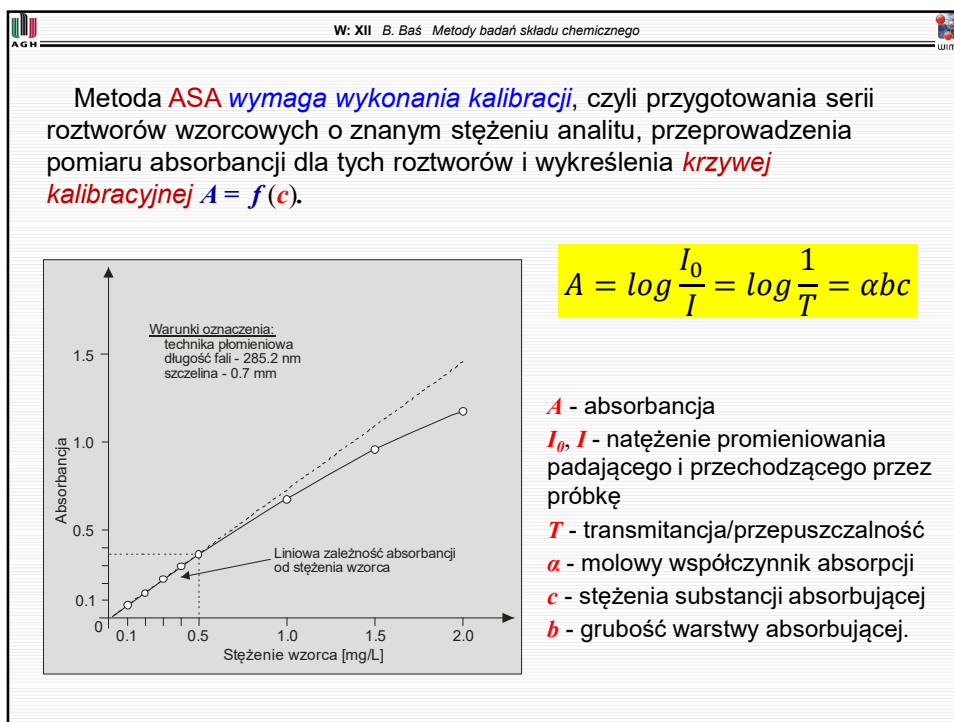
Inne

- soczewki, zwierciadła, układy elektroniczne: zliczające, uśredniające i rejestrujące.

Układy optyczne

- jedno- (A) i dwuwieżkowe (B)





AGH W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego wimic

Stężenie charakterystyczne - określa w ASA takie stężenie pierwiastka, *wyrażone w mg/L*, które powoduje *1% absorpcji*, czyli daje wartość absorbancji równą *0.0044*.

Dla danego pierwiastka można tę wartość wyliczyć mierząc absorbancję wzorca i podstawiając uzyskany wynik do wzoru:

$$\text{Czułość} = \frac{\text{Stężenie wzorca} \times 0,0044}{\text{Mierzona absorbancja}}$$

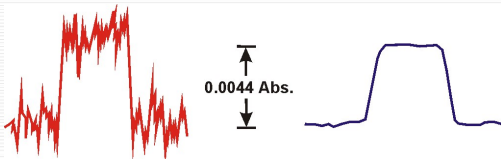
Znajomość stężenia charakterystycznego pozwala także na określenie zakresu liniowości oznaczenia danego pierwiastka.

AGH W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego wimic

Granica wykrywalności - to takie stężenie pierwiastka, przy którym *stosunek sygnału do szumu wynosi 3*.

$$\text{Granica wykrywalności} = \frac{\text{Stężenie wzorca} \times 3 \text{ SD}}{\text{Średnia absorbancja}}$$

Dla dwóch pierwiastków o tym samym stężeniu charakterystycznym 1 mg/L (0,0044 jedn. absorbancji), granice wykrywalności mogą się różnić, co wynika z kształtu rejestrowanego sygnału.



W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

Układ pomiarowy 2-wiązkowy z deuterową korektą tła

Eliminacja wpływu absorpcji niespecyficzej na wynik pomiaru.

Pomiar absorpcji przez atomy analitu i eliminacja absorpcji pozostałych składników obecnych w atomizerze (płomieniu/kuwecie).

Naprzemienny, *różnicowy pomiar* w wiązce lampy pierwiastkowej (HCL) i w wiązce lampy o widmie ciągłym (deuterowej), *wyniki poszczególnych pomiarów są odejmowane.*

Zastosowanie:
prawie wszystkie pomiary F AAS i ET AAS.

Ograniczenia:
linia oznaczanego pierwiastka jest dłuższa niż 380-360 nm.

W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego

Efekt Zeemana – rozszczepienie obserwowanych linii spektralnych na składowe, gdy próbka emitująca promieniowanie zostaje umieszczona w polu magnetycznym.


a)

b)

Rozszczepienie linii par rtęci 546.1 nm w polu magnetycznym:

- a) brak pola magnetycznego.
- b) poprzeczny efekt Zeemana.
- c) podłużny efekt Zeemana.

Schemat poziomów energii i przejść dozwolonych dla dubletu p-s:


AGH W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego 

Podstawowe ograniczenia metody ASA:

- konieczność częstej wymiany lamp
- konieczność stosowania roztworów
- stężenie całkowite soli w technice płomieniowej < 2%
- występowanie interferencji.

Zalety metody ASA:

- uniwersalność;
- selektywność;
- dokładność i precyzja;
- łatwość automatyzacji;
- dobrze zdefiniowane interferencje i sposoby ich eliminacji.

AGH W: XII B. Baś Metody badań składu chemicznego 

Podsumowanie

- spektrofotometria UV-VIS
 - schemat blokowy spektrofotometru
 - zasada pomiaru, zalety i ograniczenia
 - zasady przygotowania próbki do analizy
- turbidymetria i nefelometria
- atomowa spektrometria absorpcyjna F AAS i ET AAS
 - schemat blokowy spektrofotometru AAS
 - źródła promieniowania (lampy HCL i EDL)
 - atomizer płomieniowy i elektrotermiczny
 - atomizery zimnych par (CV AAS) i wodorkowy (HG AAS)
 - stężenie charakterystyczne, czułość, granica wykrywalności