



Malvern Instruments Ltd.

Analytická chémia v priemyselnej praxi (3)

V predchádzajúcej časti článku sme sa venovali metódam inštrumentálnej analýzy a vlastnostiam elektromagnetického žiarenia ako základu vybraných optických metód analytickej chémie. V ďalšom pokračovaní bližšie opíšeme emisnú spektrálnu analýzu.

3.3 Emisná spektrálna analýza

Emisná spektrálna analýza patrí k najstarším inštrumentálnym metódam zo skupiny spektrálnych optických metód. Je to fyzikálna metóda na určenie kvalitatívneho a kvantitatívneho zloženia látok, založená na skúmaní žiarenia vysielaného (emitovaného) atómami a iónmi skúmaného prvku (zdrojom žiarenia je samotná vzorka). Aby atómy emitovali žiarenie, ktoré je pre ne charakteristické, musia sa najprv dostať do vzbuđeného (excitovaného) stavu. Návratom späť, zo vzbuđeného stavu do základného, sa uvoľní prebytočná energia vo forme svetelného kvanta. Excitáciu atómov môžeme dosiahnuť dodaním energie v plameni, v elektrickom oblúku alebo v elektrickom iskrovom výboji. Najnovšie metódy využívajú na excitáciu atómov laser alebo plazmové budenie.

Plazma, označovaná aj ako štvrté skupenstvo hmoty, je hmota v ionizovanom stave zapríčinenom vysokou teplotou alebo elektrickým výbojom. Charakteristickou vlastnosťou plazmy je, že v nej môžu vzniknúť elektromagnetické vlny so širokým intervalom vlnových dĺžok.

Žiarenie vysielané excitovanými atómami v plynnom stave je polychromatické, nespojité – skladá sa z rôznych, presne určených vlnových dĺžok charakteristických pre prvky prítomné vo vzorke. Kvalitatívne zloženie vzorky je potom určené týmito charakteristickými vlnovými dĺžkami, ktoré daný prvok vysiela. Kvantitatívne zloženie je určené pomerným rozdelením intenzity žiarenia na jednotlivé vlnové dĺžky. Na praktické riešenie takýchto úloh sa využíva zariadenie, ktoré sa skladá zo zdroja žiarenia, monochromátora a detektora. Úlohou monochromátora je navzájom oddeliť jednotlivé vlnové dĺžky polychromatického žiarenia. Po ich registrácii, napr. na fotografickej doske, vzniká čiarové spektrum, ktorého čiary zodpovedajú žiareniu jednotlivých vlnových dĺžok a tým aj jednotlivým prvkom prítomným vo vzorke. Čiarové spektrá môžu vysielať iba atómy v plynnom stave. Kvapalnú a tuhú látku sa musia pred samotnou excitáciou dostať do plynného stavu. Oba deje, vyparenie vzorky a vlastná excitácia, prebiehajú v zdroji súčasne.

Vznik atómových emisných spektier súvisí so štruktúrou elektrónového obalu atómu. Podľa Bohrovej teórie sa elektróny v atóme pohybujú okolo jadra po určených dráhach, pričom sú v stacionárnom stave, ktorému zodpovedá určitý obsah energie. Pri budení atómov, keď sa atómu dodá potrebná energia, prechádza jeden alebo viac elektrónov na vyššie energetické hladiny. V oblasti

optických spektier sa na týchto prechodoch zúčastňujú iba vonkajšie, valenčné elektróny. Elektrón sa takto dostáva do excitovaného stavu s vyšším obsahom energie. Po veľmi krátkom čase (asi 10^{-8} s) sa však elektrón vracia späť na nižšiu energetickú hladinu, pričom prebytočnú energiu vyžiari vo forme svetelného kvanta (fotónu):

$$\Delta E = h \nu$$

kde ΔE je rozdiel energie príslušných energetických hladín, h je Planckova konštanta a ν je frekvencia žiarenia. S rastúcim počtom valenčných elektrónov rastie aj počet prechodov a spektrá sú zložitejšie. Preto v periodickej sústave zložitosť spektier jednotlivých prvkov stúpa zľava doprava.

Niektoré látky prechádzajú po excitácii z vyšších energetických stavov na nižšie špeciálnym mechanizmom. Excitovaný atóm alebo molekula stratí najprv časť získanej energie zrážkami s ostatnými prítomnými časticami vo vzorke formou tepla a až následne sa vracia do základného elektrónového stavu emisiou zvyšného žiarenia. Tento jav sa nazýva fluorescencia. Vlnová dĺžka takého žiarenia je väčšia (frekvencia nižšia) ako vlnová dĺžka absorbovaného žiarenia.

Na prechod elektrónu na niektorú vyššiu energetickú hladinu je potrebná určitá energia nazvaná budiaca energia alebo budiaci potenciál. Čím vyššie sa energetická hladina nachádza, tým väčšia energia je potrebná na vybudenie elektrónu. Pravdepodobnosť prechodu sa tým však znižuje a klesá aj intenzita zodpovedajúcich spektrálnych čiar. Najintenzívnejšie spektrálne čiary vznikajú pri prechode medzi energetickými hladinami s najmenším rozdielom energií, hlavne medzi základnou hladinou a najbližšou vyššou hladinou, z ktorej sa pri emisii môže elektrón jednoznačne vrátiť iba späť na základnú hladinu. Spektrálne čiary zodpovedajúce takýmto prechodom sa nazývajú rezonančné čiary (posledné čiary). Sú to čiary charakteristické pre daný prvok, sú teda odlišné ako u atómu iného prvku, a preto práve tieto čiary sa využívajú v emisnej spektrálnej analýze na dôkazy prvkov.

Základom kvalitatívnej spektrálnej analýzy je teda schopnosť prvku emitovať charakteristické spektrum zložené z čiar, presne definovaných vlnovou dĺžkou. O atómovom zložení potom možno usudzovať podľa prítomnosti, resp. neprítomnosti čiar v spektre. Najjednoduchší spôsob kvalitatívneho vyhodnocovania je pomocou porovnávacích spektier. Spočíva v tom, že sa nad alebo pod spektrum vzorky nafotografuje aj spektrum čistej látky chemicky

aj spektrálne známej. Analytické čiary z porovnávacieho spektra známej látky umožňujú identifikovať tie isté čiary v spektre neznámej vzorky, resp. posúdiť aj chýbajúce čiary.

Základom kvantitatívnej spektrálnej analýzy je Lomakinov-Scheibeov vzťah, ktorý vyjadruje závislosť medzi koncentráciou (c) prvku a intenzitou (I) jeho čiary:

$$I = a c^b$$

kde a , b sú pre danú spektrálnu čiaru a dané experimentálne podmienky konštanty. Konštantu b súvisí s budiacim procesom v zdroji a konštantu a súvisí s prechodom prvku zo vzorky v tuhom alebo kvapalnom skupenstve do plazmy. Za predpokladu konštantných podmienok budenia je energia emitovaná skúmaným prvkom úmerná počtu vzbudených atómov, a teda aj jeho koncentrácii vo vzorke.

Vo všeobecnosti sa emisné spektrálne prístroje skladajú z troch základných častí:

1. budiaci zdroj (plameň, elektrický oblúk, iskra),
2. disperzné zariadenie (hranol, mriežka),
3. detektor (fotónka, fotografická platňa).

Emisná spektrálna analýza má v praxi široké použitie, napr. pri stanovení stopových prvkov v kovoch aj nekovoch. Uplatňuje sa v metalurgii a strojárstve na stanovenie prímiesí v kovoch a zliatinách, v geologickom prieskume pri analýze hornín, rúd a minerálov a tiež v ďalších odvetviach priemyslu, vo vede a výskume. Prednosti emisnej spektrálnej analýzy spočívajú hlavne v úspore času, v rýchlosti analýzy, v malej spotrebe analyzovaného materiálu a vo vysokej dôkaznosti. Na stanovovanie makrozložiek a väčších množstiev nie je veľmi vhodná.

3.3.1 Plameňová fotometria

Emisná plameňová fotometria je užšou oblasťou spektrálnej emisnej analýzy, pri ktorej sa splynovanie vzorky, atomizácia a budenie atómov uskutočňujú pomocou plameňa. Vzorka sa po rozpustení vo vode alebo v organickom rozpúšťadle vháňa do plameňa vytvoreného zmesou plynného paliva (najčastejšie sa používa vodík a acetylén) a plynného oxidovadla (vzduch alebo kyslík) vo forme aerosólu. V plameni horáka sa roztok odparí, molekuly disociujú, nastane excitácia atómov a tie potom emitujú charakteristické žiarenie. Keďže je na rozdiel od elektrických zdrojov teplota plameňa nižšia, väčšina prvkov zostáva v základnom stave a intenzita čiar spektra je pomerne nízka. Energia plameňa postačuje iba na excitáciu prvkov s nižšími ionizačnými potenciálmi a plameňová fotometria je preto vhodná hlavne pre prvky alkalických kovov a zemín, pričom vznikajú jednoduché, na čiary chudobné emisné spektrá. Jednoduchosť spektra na druhej strane umožňuje ľahkú izoláciu a identifikáciu jednotlivých čiar prvkov, a to aj v prítomnosti iných zložiek. Plameňová fotometria sa využíva predovšetkým na kvantitatívnu analýzu. Kvantitatívne vyhodnocovanie sa zvyčajne robí graficky metódou analytickej kalibračnej krivky, ktorá sa zostrojí pomocou štandardných roztokov vhodného zloženia.

Plameňová fotometria je experimentálne nenáročná analytická metóda, ktorá sa využíva v rôznych priemyselných odvetviach, v keramickom, chemickom, potravinárskom priemysle, v poľnohospodárstve aj medicíne. Pomocou metódy plameňovej fotometrie sa analyzujú vody, pôdy, umelé hnojivá, rastliny, v biochémii krvné sérum a moč. Analyzovaná vzorka môže byť teda organického alebo anorganického pôvodu.

V ďalšom pokračovaní seriálu bude opísaná röntgenová fluorescenčná spektrometria, luminiscenčná analýza a ramanova spektrometria.

Ing. Ivona Paveleková, CSc.

Katedra Chémie
PdF Trnavská Univerzita
ipavelek@truni.sk