

Analytická chémia v priemyselnej praxi (2)

V prvej časti článku sme sa venovali metódam, pojmom a definíciám v analytickej chémii. V druhej časti sa budeme zaoberať metódami inštrumentálnej analýzy a vlastnosťami elektromagnetického žiarenia ako základu vybraných optických metód analytickej chémie.

2. Metódy inštrumentálnej analýzy

Moderné technológie a vývoj vedy si vyžiadali rýchlejšie a presnejšie výsledky kvalitatívnej a kvantitatívnej analýzy, čo viedlo k nahradzovaniu klasických chemických metód metódami fyzikálnymi a fyzikálno-chemickými, ktoré sú založené na meraní fyzikálnych a fyzikálno-chemických veličín. To vyžaduje použitie prístrojov, a preto hovoríme o prístrojovej alebo inštrumentálnej analýze.

Metódy inštrumentálnej analýzy sú rýchlejšie a často sa môžu použiť aj v podmienkach, v ktorých by sa chemické metódy použiť nedali. Umožňujú stanoviť látku v minimálnych množstvách a tiež látky, ktoré sa chemicky stanoviť nedajú. Majú aj rad ďalších výhod, sú však často viazané na finančne náročné prístrojové vybavenie.

Podľa charakteru a princípov delíme inštrumentálne analytické metódy na:

- elektroanalytické, pri ktorých sa merajú veličiny, ako prúd, odpor, potenciál, napätie,
- optické – meria sa emitované alebo absorbované žiarenie, index lomu, optická otáčavosť,
- separačné, pomocou ktorých sa oddeľujú jednotlivé látky zo zmesí.

Elektroanalytické metódy možno rozdeliť do dvoch základných skupín:

1. Metódy založené na elektrochemickej reakcii, nazývané elektrochemické analytické metódy, pri ktorých sa využíva vzťah medzi kvalitou alebo množstvom analyzovanej látky a príslušnou elektrochemickou veličinou. Všeobecne možno povedať, že elektrochemické metódy sú tie, ktoré využívajú javy spojené s prenosom elektrického náboja cez fázové rozhranie roztok – tuhá látka, prípadne javy spojené s transportom nabitých častíc v roztoku. Podľa procesov, ktoré pri tejto analýze prebiehajú, delíme jej metódy do dvoch podskupín:
 - metódy založené na elektrochemickej reakcii, ktorá prebieha len v tesnom okolí indikačnej elektródy v analyzovanom roztoku (potenciometria, polarografia, voltametria),
 - metódy založené na elektrochemickej reakcii prebiehajúcej v celom objeme analyzovanej vzorky (coulometria, elektrogravimetria).
2. Metódy, pri ktorých neprebíha elektrochemická reakcia, ale meria sa určitá elektrická vlastnosť roztoku ako celku, napr. vodivosť vzorky spôsobená migráciou iónov (konduktometria). Ide o tzv. elektrometrické analytické metódy.

Elektroanalytické metódy patria medzi najrozšírenejšie metódy inštrumentálnej analýzy a využívajú sa pri rutínnej analýze, pri kontrole výroby, ale aj vo výskumných a študentských laboratóriách.

Javy spojené so vznikom elektromagnetického žiarenia a javy súvisiace s interakciou elektromagnetického žiarenia a analyzovanej sústavy sú základom optických metód. Pôvodne sa v optických metódach využívala iba viditeľná časť žiarenia (preto sa ujal aj názov optické metódy), v súčasnosti sa však pri meraní využíva celý rozsah žiarenia od γ žiarenia až po rádiové vlny. Všetky druhy žiarenia, ktoré sú schopné prenášať priestorom určitú energiu a šíria sa vo vákuu rýchlosťou svetla, sú vlastne elektromagnetickým vlnením líšiacim sa navzájom len vo vlnovej dĺžke. Súbor všetkých elektromagnetických vln usporiadaných podľa stúpajúcej vlnovej dĺžky nazývame elektromagnetickým spektrom.

Slnéčné svetlo obsahuje široký interval vlnových dĺžok, ide o polychromatické žiarenie. Ak obsahuje žiarenie iba jednu vlnovú dĺžku, ide o žiarenie monochromatické.

Pri interakcii elektromagnetického žiarenia so vzorkou nastávajú viaceré fyzikálne i chemické procesy. Pri prechode elektromagnetického

žiarenia hmotným prostredím dochádza k jeho absorpcii (pohltieniu). Emisia žiarenia je opačný proces, pri ktorom sa uvoľňuje žiarenie hmotným prostredím (vzorkou). Pri interakcii žiarenia s látkami môže dôjsť k zmene polarizácie, k lomu, difrakcii (ohybu) a jeho následnému rozptylu, prípadne k interferencii (skladaniu). Charakter a veľkosť týchto zmien sa využíva na získavanie analytických informácií o vzorke.

Optické metódy predstavujú veľmi početnú skupinu rôznych fyzikálno-chemických meraní. Rozdeľujú sa na dve zásadne odlišné skupiny:

1. Spektrálne metódy – spočívajúce vo výmene energie medzi látkou a žiarením. Emisné spektrálne metódy sú založené na meraní žiarenia vysielaného (emitovaného) vzorkou. Absorpčné metódy sledujú pohlcovanie (absorpciu) žiarenia vzorkou. Spektrálne metódy možno rozdeliť do nasledujúcich skupín:
 - Emisná spektrálna analýza vychádza zo štúdia emisných spektier atómov a molekúl. Zarádujeme sem aj Ramanovu spektrometriu založenú na rozptyle žiarenia molekulami.
 - Absorpčné spektrálne metódy spočívajú v meraní absorpčných spektier najmä molekúl. Podľa použitej absorpčnej oblasti rozoznávame absorpčnú spektrálnu analýzu v ultrafialovej (UV), viditeľnej (VIS), infračervenej (IČ) a mikrovlnnej oblasti. Absorpčné vlastnosti voľných atómov sa využívajú predovšetkým v atómovej absorpčnej spektrometrii.
 - Rezonančné metódy tvoria osobitnú skupinu absorpčných metód, ktoré sú založené na skúmaní magnetických rezonančných spektier látok v silnom vonkajšom magnetickom poli. Do tejto skupiny zarádujeme napr. metódu jadrovej magnetickej rezonancie.
 - Röntgenová analýza a elektrónová mikroanalýza.
2. Nespektrálne metódy vychádzajú zo sledovania javov, ktoré prebiehajú pri vzájomnej interakcii látky a elektromagnetického žiarenia, pričom vlnová dĺžka ani frekvencia žiarenia sa nemenia, mení sa len jeho smer alebo rýchlosť. Sú to teda metódy, pri ktorých dochádza k zmenám vlastností žiarenia (zmena rýchlosti žiarenia, otáčanie roviny polarizovaného svetla, rozptyl žiarenia). Do tejto skupiny metód patrí napr. refraktometria, interferometria, nefelometria, turbidimetria, polarimetria.

Separácia je obvyčajne jednou zo začiatkových operácií analytickeho riešenia problému. Využívajú sa pri nej rozdielne fyzikálne, chemické a biologické vlastnosti látok. Voľba separačného procesu závisí od povahy a množstva vzorky, od časových možností, vyžadovanej presnosti stanovenia, od použitej techniky a schopností pracovníkov. Separáciu možno definovať ako operáciu, pri ktorej sa vzorka rozdelí najmenej na dva podiely rozličného zloženia. Cieľom separácie je zvýšenie podielu jednej alebo viacerých zložiek pôvodnej vzorky vzhľadom na ostatné prítomné zložky. Z fyzikálno-chemického hľadiska ide vlastne o distribúciu určitej látky, resp. niekoľkých látok, medzi dve rôzne fázy, ktoré sú navzájom v úzkom kontakte.

Niektoré spôsoby separácie zmesí látok sú už dávno známe a často využívané, napr. čistenie látok kryštalizáciou, zrážaním, čírením, filtráciou a destiláciou. Tieto klasické separačné metódy však dnes už poväčšine svojou účinnosťou nestačia. Moderné a veľmi účinné separačné metódy označujeme súborným názvom chromatografické metódy.

Separčných metód je veľké množstvo, tie najdôležitejšie môžeme rozdeliť do dvoch základných skupín:

1. metódy založené na rozdieloch rovnovážnej distribúcie zložiek medzi dve fázy (fázové rovnováhy), pričom vzniká jedná fáza obohatená o hľadanú zložku a druhá fáza obohatená o zložku rušiacu analytické stanovenie, resp. nežiaducu,
2. metódy, pri ktorých vzniká koncentračný gradient zložiek v jednej

- fáze, metódy založené na rozdieloch v rýchlosti migrácie zložiek:
- cez polopriepustnú membránu (membránová separácia),
 - v silovom poli (elektroforéza, izotachoforéza, hmotnostná spektrometria).

3. Vybrané optické metódy

3.1. Vlastnosti elektromagnetického žiarenia

Elektromagnetické žiarenie sa správa ako vlnenie a súčasne ako prúd častíc – fotónov, ktoré nesú elementárne kvantum energie. Elektromagnetické žiarenie možno preto charakterizovať vlnovou dĺžkou λ , frekvenciou ν , prípadne vlnčotom $\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$). Okrem toho na základe kvantovej predstavy o žiarení možno každý druh žiarivej energie charakterizovať energiou E prislúchajúcou jednotlivým fotónom elektromagnetického žiarenia.

Vlnová dĺžka λ – dĺžka vlny za dobu 1 kmitu [μm , nm], frekvencia (kmitočet) ν – počet kmitov za sekundu [Hz], vlnčot $\tilde{\nu}$ – počet vln pripadajúcich na jednotkovú dĺžku [cm^{-1}].

Súvislosť medzi vlnovými a časticovými vlastnosťami žiarenia vyjadrujú vzťahy medzi vlnovou dĺžkou λ , frekvenciou ν , hmotnosťou častice m a energiou E fotónu podľa rovnice:

$$E = h\nu = \frac{hc_0}{\lambda} = mc_0^2$$

kde h je Planckova konštanta ($6,6256 \cdot 10^{-34}$ J s), c_0 – rýchlosť svetla vo vákuu ($2,9976 \cdot 10^8$ ms^{-1}). Energia žiarenia je teda úmerná jeho frekvencii a nepriamo úmerná jeho vlnovej dĺžke.

Aj pohybujúcej sa častici možno priradiť určitú vlnovú dĺžku. Pre vlnovú dĺžku častice s hmotnosťou m , ktorá sa pohybuje rýchlosťou v , platí de Broglieho vzťah:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

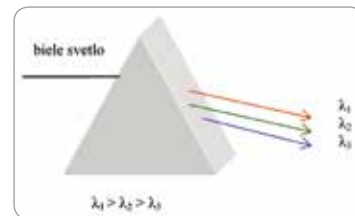
3.2 Inštrumentácia v optických metódach

Pri optických meraniach v ktorejkoľvek časti elektromagnetického spektra získavame žiarenie z určitého zdroja. Najbežnejšími zdrojmi žiarenia pri optických metódach sú:

- zdroje založené na tepelnom žiarení tuhých telies (rozžeravené telesá),
- plameňové zdroje,
- elektrické zdroje (elektrický oblúk, iskra, termoelektrónová emisia), žiarovky,
- výbojové zdroje (výbojky), LED,
- lasery,
- iné zdroje (rádionuklidy, röntgenové lampy, elektrické a magnetické obvody).

Jednou zo základných požiadaviek na zdroj žiarenia je, aby bol schopný produkovať elektromagnetické žiarenie v dostatočnom a kontrolovanom toku a aby žiarenie vznikalo reprodukovateľným spôsobom. Táto požiadavka sa vzťahuje na monochromatické žiarenie, ale väčšina z uvedených zdrojov produkuje viac alebo menej polychromatické žiarenie, kde žiarivý tok závisí od daných podmienok. Použitím vhodného zariadenia možno z polychromatického žiarenia vyčleniť spektrálny interval, ktorý sa približuje monochromatickému žiareniu. Takýmito zariadeniami používanými na tzv. monochromatizáciu žiarenia sú filtre, hranoly a mriežky. Filtre patria k najjednoduchším zariadeniam na získavanie monochromatického žiarenia a sú založené na selektívnej absorpcii, prípadne interferencii žiarenia. Hranoly a mriežky sú disperzné zariadenia, ktoré rozkladajú polychromatické žiarenie na spektrum, z ktorého možno následne vyčleniť úzky zväzok žiarenia v monochromátore. Je to zariadenie, v ktorom sa cez štrbinu vstupujúce žiarenie rozdelí na disperznom prvku (hranole, mriežke) na monochromatické lúče. Lúč s požadovanou vlnovou dĺžkou vychádza z monochromátora výstupnou štrbinou.

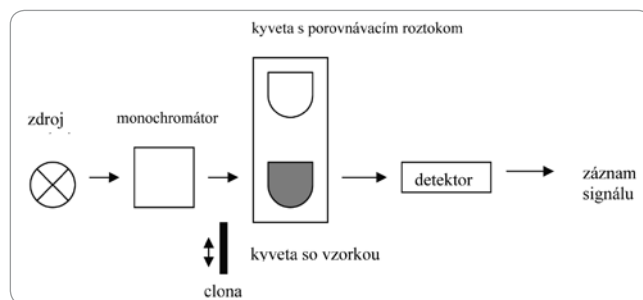
Zariadenia, ktorými môžeme zistiť prítomnosť elektromagnetického žiarenia alebo niektoré fotometrické veličiny (intenzitu žiarenia, žiarivý tok), sa nazývajú detektory žiarenia. Sú to zariadenia, ktoré menia energiu žiarenia na inú, ľahšie merateľnú formu energie.



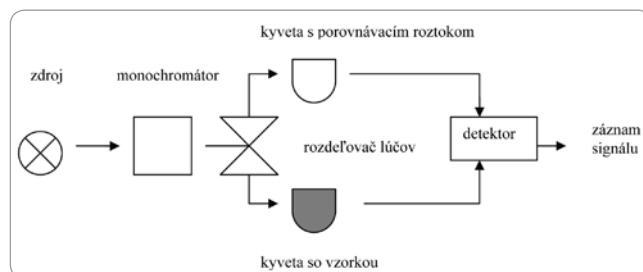
Obr. 1 Rozklad polychromatického svetla hranolom

Fotoelektrické a termoelektrické články umožňujú premenu energie žiarenia na elektrickú energiu, fotochemické reakcie sa využívajú pri fotografickej detekcii, ionizačné účinky sú základom využitia porporacionálnych detektorov. V analytickej chémii sa najčastejšie využívajú ako detektory fotoelektrické články (fotónky, fotónasobiče) založené na fotoelektrickom jave.

Všetky spomenuté zariadenia (zdroj žiarenia, zariadenie na monochromatizáciu žiarenia, detektor) predstavujú základné prvky optických prístrojov – spektrometrov určených na objektívne meranie emisných alebo absorpčných spektier látok. Súčasťou prístroja je zvyčajne aj záznamové zariadenie, pomocou ktorého sa zabezpečuje vyhodnotenie a spracovanie analytického signálu zachyteného detektorom (zapisovač, fotografická platňa, monitor počítača a pod.). Z hľadiska konštrukcie rozlišujeme jednolúčové a dvojlúčové spektrometre.



Obr. 2 Schéma jednolúčového spektrometra



Obr. 3 Schéma dvojlúčového spektrometra

Všeobecne platí nasledujúci postup merania. Pomocou „slepého“ porovnávacieho roztoku (čisté rozpúšťadlo, „blank“) sa nastaví nulová hodnota absorpcie. Pri jednolúčových prístrojoch sa porovnávací roztok odmeria ako prvý, ešte pred samotným meraním vzorky. V dvojlúčových prístrojoch prebieha porovnávanie priebežne, pretože lúč je rozdelený na časť prechádzajúcu vzorkou a časť prechádzajúcu porovnávacím roztokom. Detektor striedavo meria jeden aj druhý lúč.

V ďalšom pokračovaní seriálu sa budeme zaoberať inštrumentáciou v optických metódach a bližšie opíšeme emisnú spektrálnu analýzu.

Ing. Ivona Paveleková, CSc.

Katedra Chémie
PdF Trnavská univerzita
ipavelek@truni.sk