

Analytická chémia v priemyselnej praxi (4)

V predchádzajúcej časti článku sme sa venovali emisnej spektrálnej analýze. V štvrtom pokračovaní sa budeme venovať röntgenovej fluorescenčnej a Ramanovej spektrometrii a luminisčencnej analýze.

3.4 Röntgenová fluorescenčná spektrometria

Röntgenové žiarenie je elektromagnetické vlnenie, ktorého vlnová dĺžka je v intervale 10^{-6} až 10^1 nm. Na analytické účely sa však používa iba žiarenie s vlnovými dĺžkami 0,01 a viac nm. Toto žiarenie sa využíva na sledovanie absorpcie, emisie a ďalších javov spojených s interakciou röntgenového žiarenia so vzorkou. Princípy používaných metód sú podobné ako v atómovej analýze využívajúcej prechody valenčných elektrónov s tým rozdielom, že v prípade röntgenovej analýzy sa využívajú prechody elektrónov na vnútorných vrstvách atómov.

Excitáciu atómov v tejto oblasti vlnových dĺžok môžeme dosiahnuť tromi spôsobmi:

- rýchlymi elektrónmi alebo inými časticami,
- röntgenovým žiarením,
- jadrovými reakciami resp. elementárnymi časticami, ktoré emitujú rádioaktívne nuklidy.

Rádioaktívne nuklidy sú prirodzeným zdrojom röntgenového žiarenia alebo elektrónov. Použitie rádioaktívnych zdrojov je výhodné, pretože sa v tomto prípade nevyžaduje zdroj elektrickej energie. Nevýhodou je ich nízka, časovo premenlivá intenzita žiarenia.

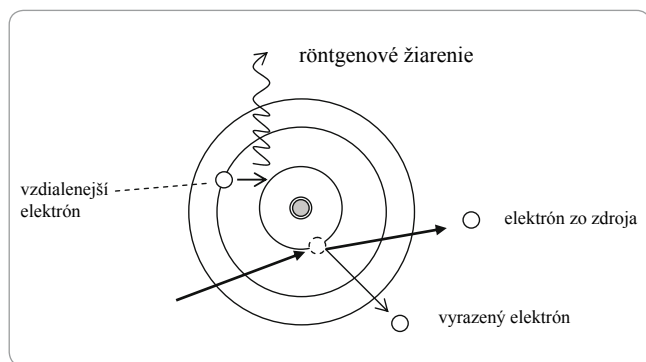
V analytickej chémii sa uplatnila predovšetkým sekundárna emisia röntgenového žiarenia, ktorú využíva metóda röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie. Röntgenová fluorescenčná spektrometria (niekedy označovaná ako röntgenová sekundárna emisná spektrometria) je metóda, ktorá na excitáciu atómov využíva prudko letiace

elektróny alebo röntgenové žiarenie a analyzuje sekundárne vznikajúce röntgenové žiarenie.

Pri dopade fotónu primárneho röntgenového žiarenia na atóm prvku príde k vyrazeniu elektrónu z jeho vnútornej hladiny. Atóm sa čo najrýchlejšie stabilizuje tak, že vzniknuté miesto (vakanciu) doplní elektrónom z vyššej hladiny. Pôvodné kvantum energie, ktoré bolo potrebné na vyrazenie elektrónu z vnútornej hladiny, nie je presne dané (musí byť väčšie ako väzbová energia príslušného elektrónu), ale náhrada elektrónu na vnútornej hladine elektrónom z vonkajšej hladiny presne zodpovedá rozdielu energií medzi oboma hladinami. Prebytočná energia tohto prechodu sa vyžiarí vo forme fotónu sekundárneho röntgenového žiarenia (nazývaného tiež fluorescencia) s určitou vlnovou dĺžkou. Energetické rozdiely medzi elektrónovými orbitálmi rôznych prvkov sú rôzne, charakteristické pre daný prvok, teda emitované žiarenie jednoznačne určuje, o aký prvok ide. Z uvedeného vyplýva, že spektrum sekundárneho röntgenového žiarenia (fluorescenčné spektrum) nezávisí od excitačnej energie elektrónu (alebo energie primárneho röntgenového žiarenia), ale od rozdielu energií dvoch hladín, medzi ktorými nastal prechod.

Röntgenová fluorescenčná spektrometria sa využíva na dôkaz aj stanovenie prvkov. Je použiteľná pri širokom koncentračnom rozsahu, ale len pri ťažkých prvkoch. Pri ľahkých prvkoch je presnosť stanovenia pomerne malá a pri ich analýze treba pracovať s vákuom. Jej využitie je univerzálne, od metalurgie a strojárstva cez medicínu až po analýzu životného prostredia. Pomocou tejto metódy sa kontrolujú suroviny v rôznych chemických výrobných; umožňuje analyzovať tuhé aj kvapalné materiály.

Röntgenová fluorescenčná spektrometria je relatívna analytická metóda, pretože meraná veličina sa musí vzťahovať na zloženie vzorky pomocou výpočtov alebo porovnaním so štandardmi.



Obr. 5 Princíp vzniku röntgenového žiarenia

3.5 Luminisčenčná analýza

Podobne ako atómy, aj molekuly možno dostať do excitovaného stavu a sledovať potom žiarenie, ktoré emitujú pri návrate do základného stavu. Z metód, ktoré využívajú práve emisiu žiarenia molekúl, sú analyticky významnejšie fotoluminiscenčné metódy spadajúce do luminisčenčnej analýzy.

Luminisčenčná analýza využíva na dôkaz a stanovenie niektorých látok ich schopnosť „svetielkovať“, emitovať (vysielat) žiarenie – luminiscenciu. Tento jav môže byť vyvolaný absorpciou viacerých druhov energie. Pohltaním svetelnej energie dochádza k fotoluminiscencii, pohltaním energie chemickej reakcie prebiehajúcej v látke k chemiluminiscencii, pohltaním 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.

Luminisčenčná 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 „svetielkujúcu“ zlúčeninu. Podľa luminisčenčného 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 luminisčenčné indikátory a používame ich v odmernej analýze.

Luminisčenčné 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.

3.6 Ramanova spektrometria

Podstatou Ramanovej spektrometrie je meranie rozptýleného žiarenia vznikajúceho interakciou fotónov monochromatického žiarenia s molekulami skúmanej látky. Pri tejto interakcii dochádza k zmene vibračno-rotačného stavu molekuly, ktorá je schopná pohltiť (absorbovať) iba časť dopadajúceho žiarenia. Zvyšok žiarenia sa rozptýli, ale s inou, zmenenou frekvenciou (vlnovou dĺžkou),

ako bola frekvencia pôvodného dopadajúceho žiarenia. Tento jav sa nazýva Ramanov jav.

Vibračné pohyby atómov a rotácia molekuly ako celku môžu zmeniť stav elektrónového obalu tak, že molekula je schopná absorbovať elektromagnetické žiarenie. Tomuto zodpovedajú potom tri energetické prechody molekuly – elektrónový, vibračný a rotačný. Všetky tieto tri druhy pohybu spolu súvisia. Pri zmene stavu elektrónového obalu sa mení aj vibračný a rotačný stav molekuly. Napriek tomu môžeme tieto pohyby považovať za nezávislé, pretože jadrá atómov sú ťažké, a teda ich pohyb bude rádovo pomalší ako pohyb ľahkých elektrónov.

Ramanove spektrá odrážajú zmeny vo vibračno-rotačných energetických stavoch molekuly skúmanej látky pri jej ožiarení. Sú charakteristické výskytom troch druhov čiar, ktoré súvisia s pružnou alebo nepružnou zrážkou fotónu s molekulou látky.

Pri pružnej zrážke fotónu a molekuly látky vyžiari molekula rovnaké kvantum energie, aké zrážkou získala (Rayleighov rozptyl). Ak sa molekula nachádzala v základnom stave a po excitácii sa opäť vrátila do základného stavu, tak emitované žiarenie má tú istú vlnovú dĺžku ako žiarenie dopadajúce (pohltené pri excitácii).



Pri nepružnej zrážke fotónu s molekulou môžu nastať dva prípady:

- Molekula zrážkou s fotónom prejde na energeticky vyššiu hladinu, ale pri návrate sa nevráti do základného stavu, ale zostane na niektorom vyššom (rotačno-vibračnom) medzistave (hladine). Potom je kvantum vyžiarenej energie menšie ako kvantum pohltenej energie a v spektre sa objaví čiara s väčšou vlnovou dĺžkou ako malo dopadajúce žiarenie.
- Molekula bola pred zrážkou v energeticky vyššom rotačnom alebo vibračnom stave a po zrážke s fotónom sa vrátila do základného stavu. V tomto prípade je vyžiarená energia väčšia, ako bola energie dopadajúceho žiarenia, a v spektre sa objaví čiara s menšou vlnovou dĺžkou, ako malo dopadajúce žiarenie.

Ramanove spektrá sa uplatňujú hlavne pri identifikácii zložiek analyzovanej sústavy, určovaní štruktúry molekúl a možno ich využiť aj pri kvantitatívnej analýze. Najnižšia koncentrácia, ktorú možno pomocou Ramanových spektier zistiť, je okolo 1 %. Najvhodnejšia koncentrácia je od 5 do 10 %. V týchto koncentračných rozsahoch sa pohybujeme pri analýze zmesí uhľovodíkov v petrochemickom priemysle, kde sa Ramanova spektroskopია najviac využíva.

V ďalšom pokračovaní seriálu opíšeme atómovú absorpčnú spektrometriu, molekulovú absorpčnú spektrálnu analýzu a infračervenú spektrometriu.

Ing. Ivona Paveleková, CSc.

Katedra chémie
PdF Trnavská Univerzita
ipavelek@truni.sk