

Analytická chémia v priemyselnej praxi (5)

V predchádzajúcej časti článku sme sa venovali röntgenovej fluorescenčnej spektrometrii, luminiscenčnej analýze a Ramanovej spektrometrii. V piatom pokračovaní opíšeme atómovú absorpčnú spektrometriu, molekulovú absorpčnú spektrálnu analýzu a infračervenú spektrometriu.

3.7. Atómová absorpčná spektrometria

Princípom absorpčných spektrálnych metód je absorpcia žiarenia vzorkou. Podstatou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) je meranie zoslabenia elektromagnetického žiarenia (absorbancie), spôsobeného absorpciou voľnými atómami prvku, ktoré musia byť v plynnom stave. Atómy látky vzorky sa do plynnej fázy dostávajú v procese atomizácie, pričom jej podmienky sa volia tak, aby sa atómy pri absorpcii žiarenia neexcitovali, ale aby zostali v základnom energetickom stave.

Atómová absorpčná spektrometria je založená na platnosti Kirchhoffovho zákona, podľa ktorého každá látka absorbuje žiarenie tej vlnovej dĺžky, ktorú sama môže vyžarovať. Princíp metódy spočíva v meraní úbytku žiarenia, ktorý je spôsobený absorpciou voľnými atómami stanovovaného prvku a je úmerný jeho koncentrácii. Energia pohltenej žiarenia zodpovedá prechodu valenčného elektrónu zo základného stavu na niektorú vyššiu energetickú hladinu. Vlnová dĺžka žiarenia, ktoré voľné atómy selektívne absorbujú, je pre daný prvok charakteristická.

Pre experimentálne podmienky AAS možno absorpciu žiarenia pri danej vlnovej dĺžke vyjadriť pomocou tzv. absorbancie, ktorá je daná rovnicou

$$A = -\log(\Phi/\Phi_0)_\lambda = -\log T$$

kde Φ_0 a Φ sú žiarivé toky pred prechodom cez absorbujúce prostredie a po ňom, ktoré sa vzťahujú na selektívnu absorpciu rezonančnej spektrálnej čiary s vlnovou dĺžkou λ , a T (transmitancia, priepustnosť) predstavuje podiel žiarivých tokov Φ a Φ_0 .

Vzťah medzi absorpciou, hrúbkou absorbujúceho prostredia a jeho koncentráciou je daný Lambertovým-Beerovým zákonom. Podľa tohto zákona vyjadruje vzájomný vzťah uvedených veličín už spomenutá absorbancia

$$A = \varepsilon_\lambda c l$$

ktorá je pre určitý skúmaný roztok pri konštantnej hrúbke vrstvy l a monochromatickom žiarení priamo úmerná koncentrácii c skúmanej látky, pričom ε_λ je molárny absorpčný koeficient, konštanta závislá od vlnovej dĺžky absorbovaného žiarenia. Lambertov-Beerov zákon platí pre zriedené roztoky, kde $c < 10^{-2}$ mol dm⁻³.

Ovodený vzťah Lambertovho-Beerovho zákona platí pre prípad, že v skúmanom roztoku je iba jedna absorbujúca zložka. Ak sú v roztoku dve alebo viac absorbujúcich zložiek, výsledná absorbancia bude súčtom všetkých absorbancií prislúchajúcich jednotlivým zložkám roztoku s koncentraciami $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ s molárnymi absorpčnými koeficientmi $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_n$ pri rovnakej hrúbke absorpčného prostredia (kyvety) l . Pre celkovú nameranú absorbanciu platí:

$$A = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l + \dots + \varepsilon_n c_n l = l \sum \varepsilon_i c_i$$

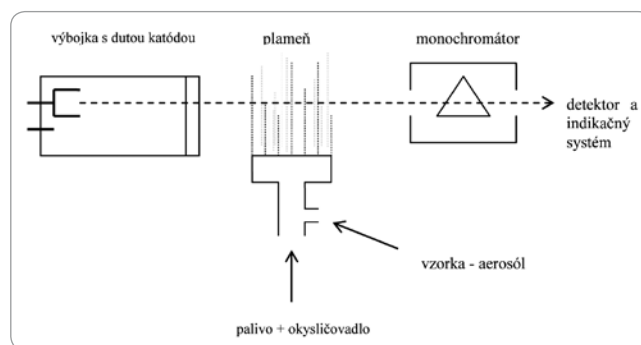
Tento vzťah sa využíva pri fotometrickom stanovovaní dvoch alebo viacerých zložiek vedľa seba tak, že sa premeriava ich absorbancia pri dvoch alebo viacerých vlnových dĺžkach.

Každý atómový absorpčný spektrometer má päť základných častí:

- zdroj žiarenia,
- atomizátor vzorky, ktorý je súčasne absorpčným prostredím (plameň),
- monochromátor,
- detektor,
- indikačný systém.

Na zdroj monochromatického žiarenia sa v AAS kladú značné požiadavky. Žiarenie musí byť stabilné, s vysokou intenzitou a rezonančná čiara stanovovaného prvku musí byť čo najužšia, v intervale vyčlenenom monochromátorom. Tieto požiadavky spĺňajú výbojky

s dutou katódou. Takáto katóda sa realizuje ako evakuovaná sklenená banka naplnená neónom alebo argónom na nízky tlak. Katódou v banke je kovový valček z kovu, ktorý sa má stanoviť. Po vystavení elektrickému napätiu nastáva výboj, pričom vznikajú ionizované atómy vzácneho plynu, ktoré bombardujú katódu a vyvolávajú elektrónové prechody atómov kovu, ich excitáciu. Pri deexcitácii týchto atómov vzniká žiarenie, ktoré sa prejaví ako čiarové spektrum daného kovu. Keďže katóda je iba z jedného kovu, takáto výbojka je vhodná iba na stanovovanie jedného prvku. Vyrábajú sa aj výbojky, ktoré obsahujú viacprvkové katódy, ale takéto lampy kladú zvýšené požiadavky na monochromatizáciu, pretože v nich vzniká spojité spektrum. Výsledkom môže byť menšia presnosť analýzy.



Obr. 6 Schéma atómovej absorpčnej spektrometrie

Ako atomizátor, resp. absorpčné prostredie sa v AAS najčastejšie používa vysokoteplotný plameň. Kvapalná vzorka sa nasaje do atomizátora, pričom vzniká aerosól, ktorý sa zmiešava s palivom v horáku. Absorpčným prostredím je plameň horáka s teplotou 2 000 až 3 000 °K. Prechod prvku do atomizovaného stavu závisí od viacerých faktorov, napr. od teploty, transportu vzorky a paliva, zloženia vzorky, ale aj spaľovacích plynov. Najvhodnejšie podmienky na dané stanovovania sa určujú experimentálne.

Zriedkavejšie používaná, ale značne efektívna je tzv. bezplameňová termoelektrická atomizácia. V tomto prípade sa teplo vytvára elektrickým rozžeravením grafitovej podložky, na ktorú sa aplikuje malé množstvo vzorky. Vzorka sa s rastúcou teplotou podložky postupne vysušuje, splyňuje a nakoniec atomizuje. V porovnaní s plameňovou atomizáciou je signál menej stály, ale efektívnosť atomizácie je veľmi vysoká. Bezplameňová technika je preto vhodná hlavne na stanovovanie ultranízkych koncentrácií (10⁻¹² g).

Na izoláciu žiarenia požadovanej analytickej čiary sa väčšinou používajú jednoduché monochromátory – mriežky a hranoly, pretože výbojka s dutou katódou tvorenou jedným kovom poskytuje jednoduché čiarové spektrum.

Ako detektor sa v AAS najčastejšie používa fotonásobič, ktorý sa vyznačuje vysokou citlivosťou v širokom intervale vlnových dĺžok.

AAS je vhodná na stanovovanie asi 60 prvkov. Možno ju použiť na stanovovanie širokej škály koncentrácií, dokonca aj na ultrastopovú analýzu. Využíva sa pri analýze anorganických aj organických látok, látok biologickej povahy. Dnes je jej použitie rozšírené v metalurgii, geológii, silikátovej chémii, pri analýze vôd, v agrochémii, ale aj v potravinárstve, v medicíne, pri kontrole životného prostredia a pod.

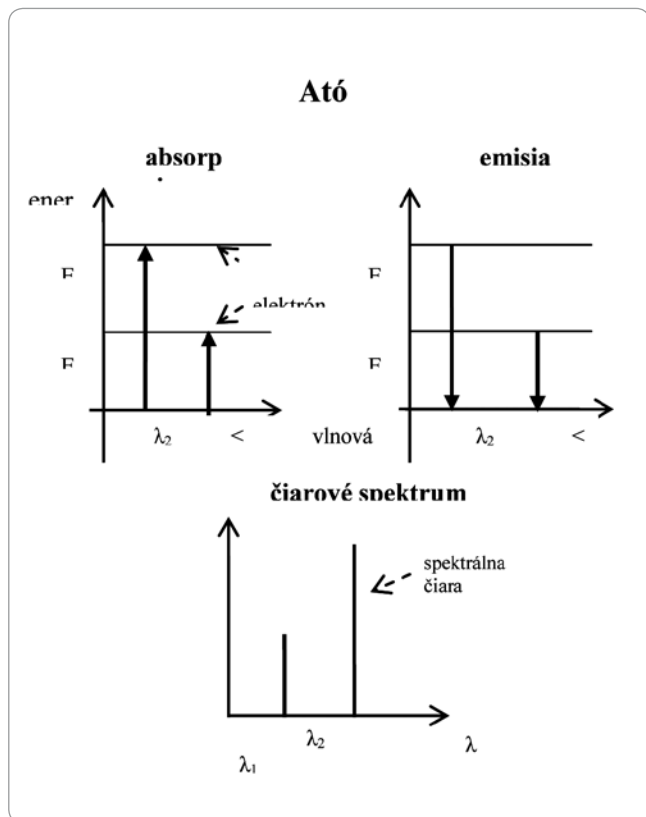
Nevýhodou AAS je použitie veľkého počtu výbojok (pre každý prvok samostatná výbojka). V prípade plameňovej atomizácie musí byť vzorka v kvapalnom stave, avšak mnoho prvkov existuje vo forme pomerne stálych oxidov, ktoré sa nedajú atomizovať plameňom. V tomto prípade treba použiť bezplameňovú atómovú absorpčnú spektrometriu.

3.8. Molekulová absorpčná spektrálna analýza

Molekulová absorpčná spektroskopia je založená na absorpcii žiarenia molekulami. Ak na molekuly látky pôsobí ultrafialové, viditeľné alebo infračervené žiarenie, dochádza k absorpcii žiarenia a molekuly prechádzajú na vyššie energetické hladiny. Prechodom medzi jednotlivými energetickými stavmi vznikajú molekulové spektrá. Na rozdiel od atómov v molekulách môžu nastať nielen zmeny stavu elektrónov, ale aj zmeny energie spojenej s vibračným a rotačným pohybom molekuly. Zmena energetického stavu molekuly je potom daná súčtom zmien energetických stavov elektrónov (E_e) a zmien vibračnej (E_v) a rotačnej energie (E_r):

$$E = E_e + E_v + E_r$$

Zmeny energie elektrónov (pri prechode elektrónov z energetickejšej na energetickejšie molekule orbitály v dôsledku pohlteného žiarenia) sú však oveľa väčšie ako zmeny vibračnej a rotačnej energie molekuly. Pri absorpcii alebo emisii UV a VIS žiarenia dochádza k prechodom medzi elektrónovými hladinami. Vibračné a rotačné prechody sa prejavujú absorpciou (emisiou) žiarenia v IČ oblasti, pričom vznikajú vibračné a rotačné spektrá.



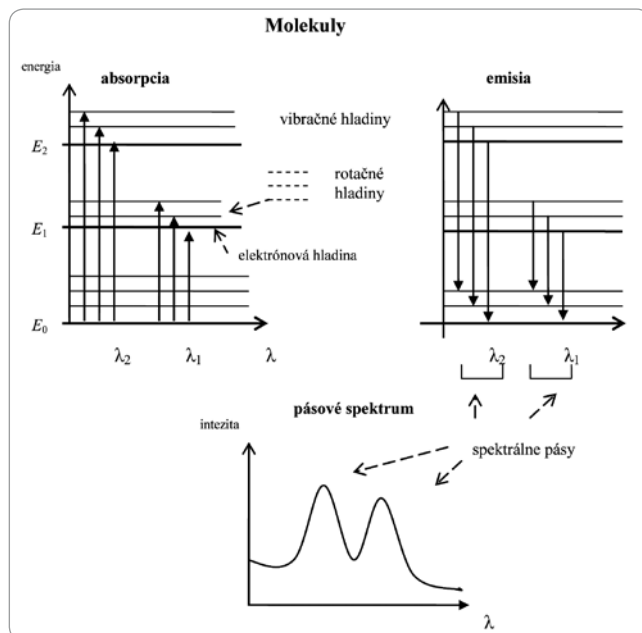
Obr. 7 Princíp výmeny energie medzi elektromagnetickým žiarením a atómami

Atómové spektrá sú čiarové, tvoria ich pomerne ostré čiary s vlnovými dĺžkami zodpovedajúcimi rozdielom energetických hladín základných a excitovaných stavov jednotlivých elektrónov. V molekulových spektrách zodpovedajú energetické hladiny jednotlivým molekulovým orbitálom, pričom molekuly majú obyčajne veľký počet hladín, medzi ktorými je malý energetický rozdiel. Spektrometre majú pomerne slabú rozlišovaciu schopnosť, nedokážu jednotlivé prechody presne rozlíšiť, a preto zaznamenávajú iba súbor množiny nerozlíšených absorpčných (emisných) čiar – absorpčný (emisný) pás. Preto molekulové spektrá majú pásový charakter.

Vlnové dĺžky pásov patriacich molekule, ich tvar a štruktúru možno využiť na identifikáciu molekuly alebo analýzu jej zloženia, mieru absorpcie (emisie) svetla molekulami na stanovenie zložky.

3.8.1. Infračervená spektrometria

Infračervená spektrometria je založená na sledovaní absorpcie infračerveného žiarenia (oblasť žiarenia s vlnočtom 10 cm^{-1} až $12\,000 \text{ cm}^{-1}$) molekulami. Infračervené žiarenie je elektromagnetické žiarenie,



Obr. 8 Princíp výmeny energie medzi elektromagnetickým žiarením a molekulami

ktoré v spektre nadväzuje na jednej strane na viditeľné žiarenie a na druhej strane na mikrovlnné žiarenie. Z praktických dôvodov sa celá oblasť IČ spektra delí na tri časti – blízku (od $4\,000$ do $12\,000 \text{ cm}^{-1}$), strednú (od 400 do $4\,000 \text{ cm}^{-1}$) a ďalekú (od 10 do 400 cm^{-1}). Toto delenie je konvenčné, preto sa tieto údaje môžu v rôznych literárnych zdrojoch mierne líšiť.

IČ žiarenie nemá dostatočnú energiu na to, aby pri interakcii s molekulou zmenilo jej elektrónový stav, môže však ovplyvniť jej vibračný alebo rotačný stav. Teda absorpciou IČ žiarenia molekulou dochádza k jej prechodu na niektorú vyššiu vibračnú alebo rotačnú hladinu. V analytickej chémii sa využívajú hlavne vibračné a vibračno-rotačné spektrá, súvisiace s prechodmi v blízkej a strednej IČ oblasti. Čisto rotačné spektrá, ktoré sú zviazané s prechodmi v ďalekej IČ oblasti, sa využívajú oveľa menej, pretože sú prístrojovo náročné.

Prístroje na IČ spektrometriu sa konštruujú ako automatické registračné prístroje, najčastejšie dvojlúčové. Ako zdroj žiarenia sa v nich využíva tuhý materiál zohriaty na vysokú teplotu, ktorý emituje tepelné IČ žiarenie. Na monochromatizáciu žiarenia sa využíva hranol alebo mriežka, pričom materiál celej optickej časti sa volí tak, aby neabsorboval IČ žiarenie. Ako detektory sa používajú termočlánky alebo fotoelektrické detektory.

Infračervené žiarenie vychádza zo zdroja a rozvetví sa na dva lúče. Jeden lúč prechádza kvetou s meranou vzorkou a druhý cez porovnávaciu kvetu s porovnávacím roztokom (rozpušťačom). V priebehu merania dopadá na detektor striedavo meraný a porovnávací lúč. Clonou sa kompenzuje rozdiel energií oboch lúčov tak, aby bol nulový. Posun clony sa prenáša na registračné zariadenie, ktoré tak udáva pomer intenzít oboch lúčov. Dvojlúčové prístroje súčasne kompenzujú nežiaduci vplyv vodnej pary a oxidu uhličitého zo vzduchu. Súčasne sa kompenzuje aj spektrum porovnávacieho roztoku.

Materiál kviet sa volí podľa toho, v ktorej oblasti spektra sa má vzorka merať. Ich hrúbka sa môže pohybovať od $0,02$ až po 100 mm podľa oblasti IČ spektra, priepustnosti materiálu, z ktorého sú zhotovené, prípadne v závislosti od použitého rozpušťača. Najčastejšie používanými rozpušťačmi sú chlorid uhličitý, chloroform a sírouhlík.

Konštrukčne staršie spektrometre, ktoré na rozklad IČ žiarenia používajú hranol alebo mriežku, sa v súčasnosti nahradzujú modernjšími FTIR spektrometrami. Tieto prístroje používajú namiesto klasického monochromátora Michelsonov interferometer, ktorý na princípe interferencie zoslabuje alebo zosilňuje polychromatické žiarenie. Pomocou polopriepustného deliča z KBr sa lúč polychromatického žiarenia rozdelí na dve časti, ktoré po prechode deličom dopadajú na zrkadlá a odrážajú sa späť na delič. Pri návrate častí lúča na delič môže nastať ich interferencia (ak sa stretnú vo fáze) a súčasne zosilnenie. Počítač signál spracuje a upraví ho

matematickým postupom, ktorý sa nazýva Fourierova transformácia (FT v skratke FTIR) na absorpčné IČ spektrum.

Ako zdroj žiarenia sa vo FTIR spektrometrii využíva elektricky rozžeravený materiál, napr. karbid kremíka (globar), alebo oxidy kovov vzácných zemín, prípadne keramické materiály. Kyvety musia byť z materiálu, ktorý je priepustný pre IČ žiarenie, zvyčajne NaCl alebo KBr. Na vlhké vzorky je vhodný AgCl alebo ZnSe. Ako detektory sa využívajú DTGS detektory (DTGS – deuterizovaný triglicín-sulfát) pracujúce na základe pyroelektrického javu. Získané žiarenie absorbuje pyroelektrický materiál (triglycín-sulfát, TGS), ktorého teplota sa v dôsledku tejto absorpcie mení a vyvoláva polarizáciu kryštálu TGS (mení sa stupeň orientácie polárnych molekúl). Vzniká elektrický náboj a na kontaktoch kryštálu napätie. Výsledkom je merateľný elektrický prúd.

Infračervená spektrometria sa používa hlavne pri kvalitatívnom dôkaze čistých látok, prípadne určitej látky v zmesi. V obmedzenej miere sa môže použiť aj na kvantitatívne stanovovania. Najčastejšie sa však používa na riešenie štruktúrnych otázok organických zlúčenín. Niektoré prístroje možno použiť aj na štúdium štruktúry komplexných zlúčenín. Pri kvalitatívnej analýze sa porovnáva spektrum skúmanej látky so spektrom čistého štandardu. Ak je skúmaná látka neznáma, porovnávajú sa skupiny atómov podľa tabuliek charakteristických frekvencií. Na základe zistených skupín atómov sa odhadne, o akú látku ide, a namerané spektrum sa porovnáva so spektrami látok, ktoré prichádzajú do úvahy. Pri inom spôsobe kvalitatívnej analýzy sa namerané spektrum porovnáva so vzorkami z katalógov spektier, pričom súčasne sa berú do úvahy aj iné konštanty (bod topenia a varu, index lomu a pod.).

3.8.2. Mikrovlnná spektrometria

Za vzdialenou IČ oblasťou je mikrovlnná oblasť s rozsahom vlnových dĺžok od 0,1 do 30 cm, ktorú využíva mikrovlnná spektrometria. Je to absorpčná metóda, ktorá sleduje rotačné spektrá plyných molekúl. Na štúdium spektier v tejto oblasti nepostačujú optické prístroje, treba použiť rádiotechniku.

Ako zdroj elektromagnetického žiarenia sa používajú rádiotechnické generátory, ktoré poskytujú prísne monochromatické žiarenie. Kyveta sa konštruje ako kovová trubica obdĺžnikového tvaru. Do kyvety s analyzovanou vzorkou dopadajú elektromagnetické vlny jednej frekvencie, preto nie je potrebné ďalšie zariadenie na rozklad žiarenia v spektre. Ako detektory sa využívajú zariadenia s kremennými alebo germániovými kryštálmi. Nasleduje zosilňovač a registračné zariadenie.

Výhodou mikrovlnnej spektrometrie je veľká rozlišovacia schopnosť, ktorá je daná výrazným monochromatickým charakterom mikrovlnného žiarenia. Ďalšou prednosťou tejto metódy je možnosť nezávislého merania frekvencie a vlnovej dĺžky, čo umožňuje spoľahlivé určovanie absorpčných pásov.

Nevýhodou mikrovlnnej spektroskopie je, že ňou možno analyzovať iba plyné látky, je pomerne málo citlivá a rozsah frekvencií, pri ktorých môže prístroj pracovať, je dosť obmedzený. Napriek týmto nedostatkom je veľmi výhodná predovšetkým pri analýze plyných zmesí, hlavne látok s podobnými vlastnosťami.

V ďalšom pokračovaní seriálu opíšeme jadrovú magnetickú rezonanciu, refraktometriu a interferometriu.

Ing. Ivona Paveleková, CSc.

Katedra chémie
PdF Trnavskej univerzity
ipavelek@truni.sk