



Analiza Spektrofotometryczna



Analiza Spektrofotometryczna

Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią.

Dualistyczna natura promieniowanie:

- falowa (polaryzacja, załamanie, dyfrakcja, interferencja);
- fotonowa (efekt fotoelektryczny).



Analiza Spektrofotometryczna

Podstawowe wielkości opisujące promieniowanie elektromagnetyczne:

λ - długość fali, czyli odległość pomiędzy sąsiednimi maksimami w nm;

$\gamma = c/\lambda$ - częstotliwość promieniowania, czyli liczba drgań na sekundę

$$c = 3,00 \times 10^{10} \text{ cm/sek}$$

liczba falowa - ilość fal w 1 cm



Analiza Spektrofotometryczna

energia termiczna lub elektromagnetyczna



przejście elektronu w zewnętrznej powłoce na dalszą



powrót z wypromieniowaniem energii

$$E = E_n - E_m$$

$$E = h \cdot \gamma = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \gamma \quad \text{- energia fotonu w eV}$$

h - stała Plancka $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J sek



Analiza Spektrofotometryczna

Bibliografia

- **D.A. Skoog, D.M. West, J.F. Holler, S.R.Crouch**, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, (VII ed.), Saunders College Publishing, Philadelphia 1996, **Podstawy Chemii Analitycznej, t. 2, PWN, W-wa 2007**
- **A. Cygański**, *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, WN-T, Warszawa 1993.
- *Spektrometria atomowa*, [red.] E. Bulska, K. Pyrzyńska, Malmut, Warszawa 2007.
- **H.W. Willard, L.L. Merritt, J.A. Dean, F.A. Settle**, *Instrumental Methods of Analysis*, Wadsworth, Belmont 1981.
- *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, [red.] J. Namieśnik i Z. Jamrógiewicz, WN-T, Warszawa 1998.



Analiza Spektrofotometryczna

Bibliografia c.d

- **J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna, tom 3, PWN, Warszawa 2005**
- **N.S. Połuektow, Analiza metodą fotometrii płomieniowej, WN-T, Warszawa 1969.**
- **M. Pinta, Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowania w chemii analitycznej, PWN, Warszawa 1977.**
- **Z. Marczenko, Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków, PWN, Warszawa 2001.**
- **M. Jarosz, E. Malinowska, *Pracownia chemiczna, Analiza instrumentalna*, wyd. 2 uzup., WSiP, Warszawa 1999.**
- **Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN, Warszawa 2007.**
- **R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, PWN, Warszawa 2007.**

CZĄSTECZKOWE

ATOMOWE

Absorpcja

IR – absorpcja w podczerwieni

AAS – absorpcyjna
spektrometria atomowa

VIS – absorpcja w świetle widzialnym

UV – absorpcja w nadfiolecie

Absorpcja rentgenowska

NMR – magnetyczny rezonans jądrowy

EPR – paramagnetyczny rezonans jądrowy

Emisja

Spektrofluorymetria

Fotometria płomieniowa

Spektrofotometria Ramana

Staloscopia;

Fluorescencja,

lampy Grimma

Fotoluminescencja

ICP, MICP;

Fosforescencja

Fluorescencja X, UV, VIS

Rozproszenie

Nefelometria

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego



Analiza Spektrofotometryczna

Promieniowanie	energia	dł. fali [nm]
Rentgenowskie	jądrowa	10^{-3}
twarde	wewnętrzne powłoki	10^{-2}
miękkie	elektronowe	10^{-1}
Nadfioletowe	elektrony	10 – 400
Widzialne	walencyjne	400 – 750
Podczerwone	oscylacje, rotacje	$750 - 10^6$
Mikrofalowe	cząsteczek	$10^6 - 10^8$
Fale radiowe		1 – 1000 m



Analiza Spektrofotometryczna

NMR - magnetyczny rezonans jądrowy.
spektroskopia jądrowa, absorpcyjna i magnetyczna.

Przejścia pomiędzy poziomami energetycznymi (zeemanowskimi) powstającymi w polu magnetycznym.

Oddziaływanie jądrowego momentu magnetycznego z zewnętrznym polem magnetycznym powoduje powstanie wyższego i niższego poziomu energetycznego jądra.

Absorpcja promieniowania o częstotliwości radiowej.



Analiza Spektrofotometryczna

- **EPR - elektronowy rezonans paramagnetyczny. Dotyczy substancji paramagnetycznych, tzn. mających niesparowane elektrony (rodniki i jony metali przejściowych). Zmiana magnetycznego momentu elektronowego.**



Analiza Spektrofotometryczna

promieniowanie ramanowskie –

badanie promieniowania elektromagnetycznego rozproszonego niesprężyście na cząsteczkach danej substancji (zmiany stanu energetycznego oscylacyjno-rotacyjnego):

- rozproszenie stokesowskie - powrót oscylatora na wyższy poziom energetyczny

$$(E = h \cdot \gamma_0 - h \cdot \gamma)$$

- rozproszenie antystokesowskie - powrót oscylatora na poziom niższy

$$(E = h \cdot \gamma_0 + h \cdot \gamma)$$

- rozproszenie Rayleigha - powrót na ten sam poziom ($E = h \cdot \gamma_0$)



Analiza Spektrofotometryczna

LUMIMNESCENCJA (promieniowanie po czasie nie krótszym niż 10^{-10} s)

- Fotoluminescencja (UV i VIS, dł. fali promieniowania emitowanego większa niż długość fali promieniowania wzbudzającego)
 - fluorescencja (krótki czas zaniku)
 - fosforescencja (długi czas zaniku)
- Chemiluminescencja
- Elektroluminescencja (zderzenia z cząsteczkami mającymi ładunek)
- Bioluminescencja



Analiza Spektrofotometryczna

Promieniowanie rentgenowskie – wywołane strumieniem szybkich elektronów:

↓

wybitcie elektronu z wewnętrznej powłoki poza atom

↓

przejście elektronu z wyższego poziomu na niższy

↓

wypromieniowanie fotonu o dużej częstotliwości (małej długości fali), zmiana energii jest dużo większa niż w przypadku powłok zewnętrznych



Analiza Spektrofotometryczna

- **absorpcja promieni rentgenowskich;**
- **dyfrakcja (badanie substancji krystalicznych);**
 - **pomiar długości fali – identyfikacja;**
 - **pomiar natężenia promieniowania;**
- **spektrometria elektronów Augera - emisja elektronu (Augera) w wyniku przekazania energii uwalnianej przy przegrupowaniu elektronów wewnętrznych elektronom z bardziej zewnętrznych powłok.**



FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA

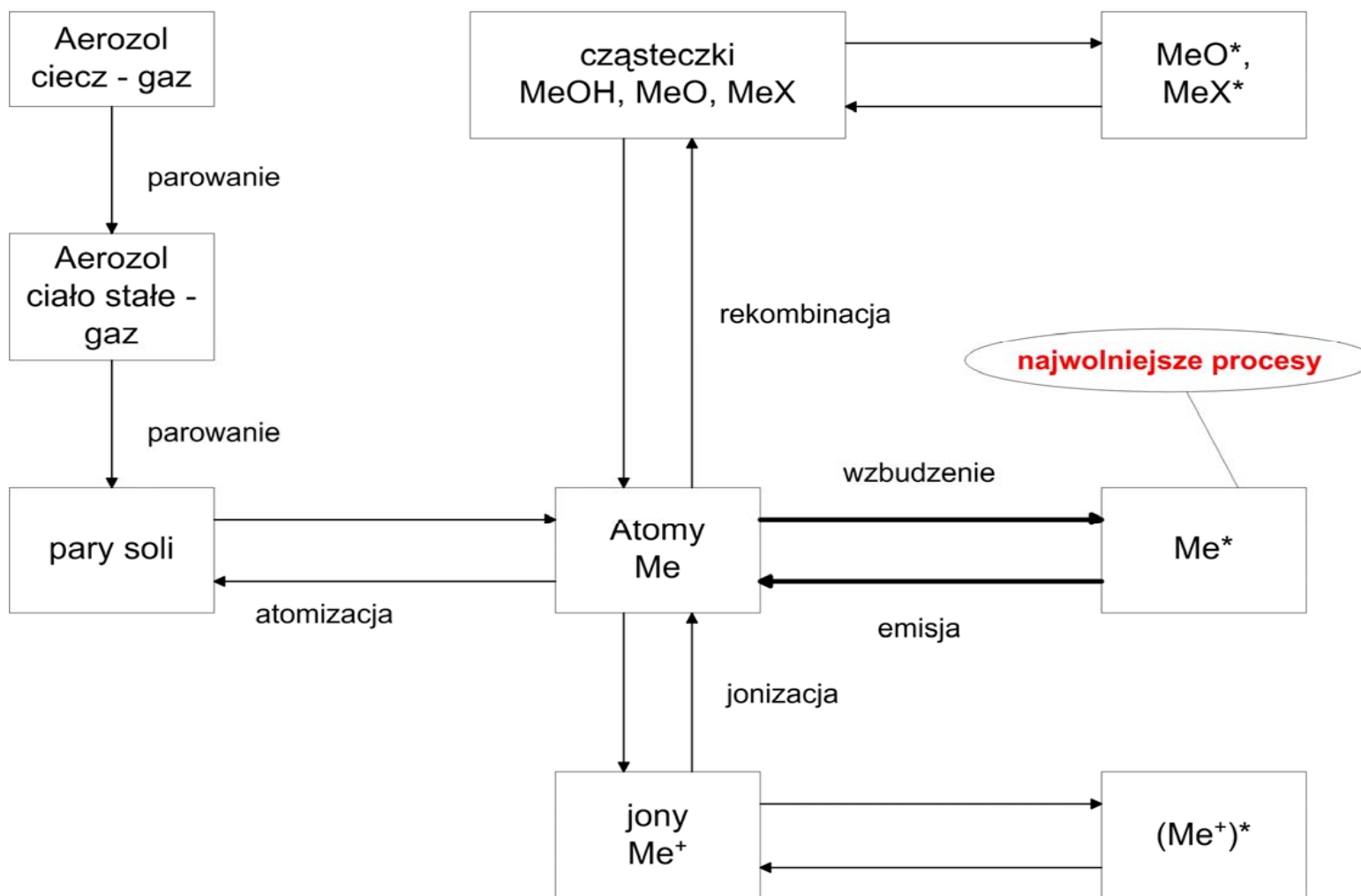
Rodzaje płomieni

gaz palny	utleniacz	temperatura [K]
➤ gaz miejski	powietrze	1980
➤ propan-butan	powietrze	2200
➤ acetylen	powietrze	2600
➤ acetylen	tlen	3300
➤ acetylen	N ₂ O	3220
➤ wodór	tlen	2825

Promieniowanie własne płomienia

- pasma Swana - C₂
- pasma OH

Schemat zjawisk fizykochemicznych w fotometrii płomieniowej





FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA

Zagadnienia związane z płomieniem

- 1. Parowanie rozpuszczalników - energochłonne**
- 2. Palenie się rozpuszczalników - podwyższanie temperatury płomienia**
- 3. Jonizacja**
- 4. Wzbudzenie < 1 %**
- 5. Samoabsorpcja**
- 6. Poszerzenie pasm - Dopplera (ruchy cieplne) i Lorentza (zderzenia z innymi cząsteczkami)**
- 7. Powstawanie związków trudnołotnych - rekombinacja**



FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA

ŹRÓDŁA BŁĘDÓW

- 1. Zmiany lepkości, napięcia powierzchniowego i temperatury (problem płynów fizjologicznych i olejów mineralnych)**

Dodawanie substancji powierzchniowo czynnych, rozpuszczalników organicznych, gliceryny czy białka

- 2. Zmiany ciśnień gazów. Powtarzanie cyklu pomiarów w kierunku odwrotnym.**
- 3. Nakładanie się linii spektralnych**
- 4. Przesuwanie równowagi jonizacji (tłumienie jonizacji)**
- 5. Efekt anionowy**
- 6. Tworzenie się trudnołotnych związków z glinem, wanadem, molibdenem itp.**

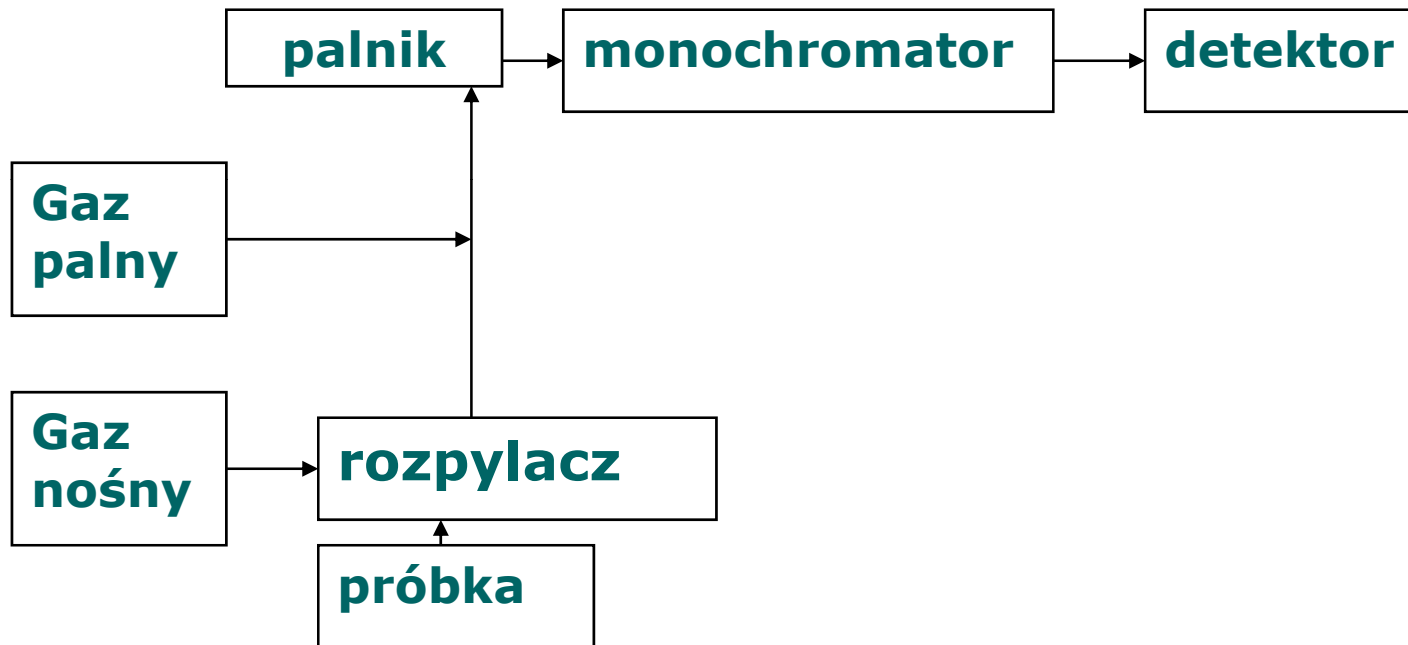


FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA

USUWANIE -ŹRÓDEŁ BŁĘDÓW

- 1. Strącanie i odsączenie**
- 2. Maskowanie**
- 3. Buforowanie**
- 4. Podstawianie**
- 5. Modyfikatory**

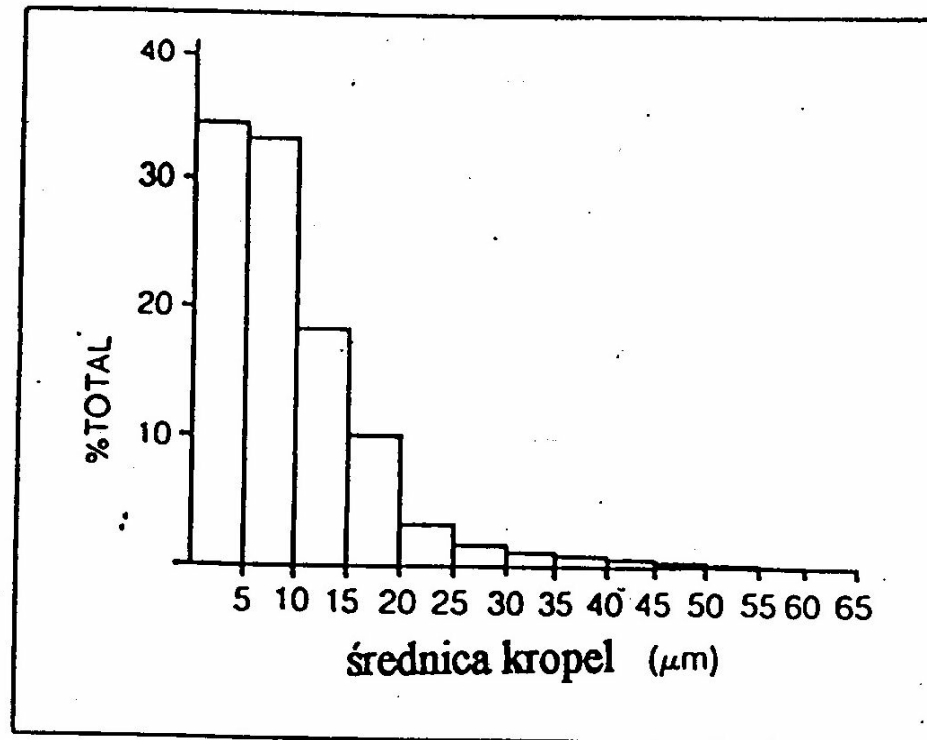
FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA



APARATURA DO FOTOMETRII PŁOMIENIOWEJ
schemat blokowy

FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA

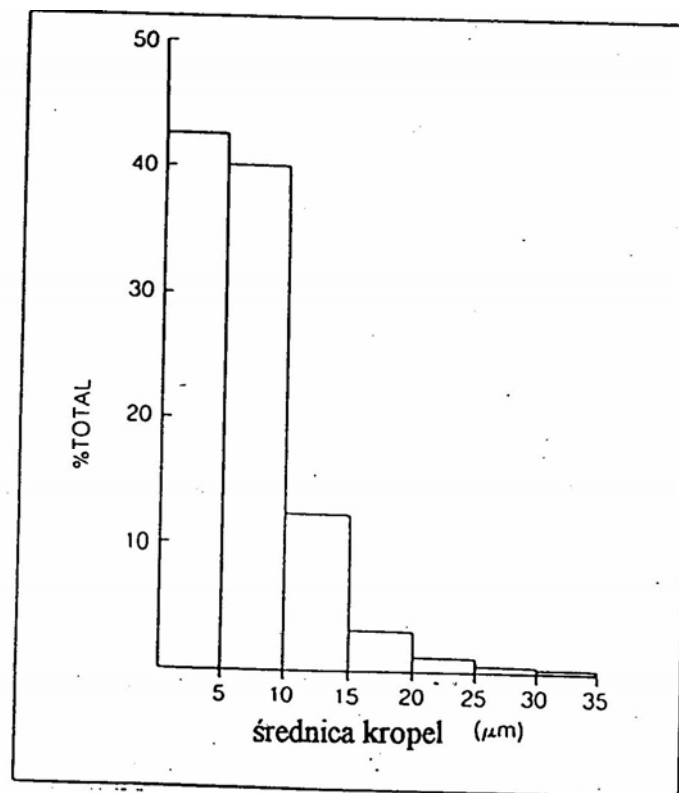
A



Rys. 16-A Rozkład wielkości kropeł aerozolu w przypadku braku kulki rozpryskowej i przegrody (Philips Analytical)

FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA

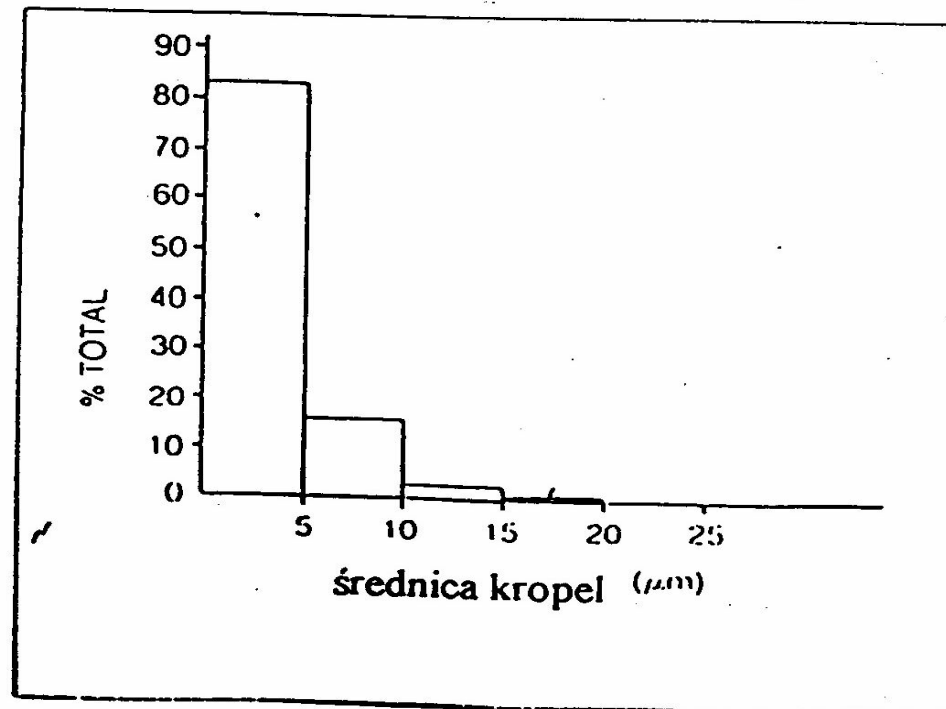
B



Rys. 16-B Rozkład wielkości kropeł aerozolu przy użyciu kulki rozpryskowej (Philips Analytical)

FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA

C



Rys. 16-C Rozkład wielkości kropeł aerozolu przy użyciu kulki

rozpryskowej i przegrody



Analiza Spektrofotometryczna

Monochromatory

FILTRY

- filtry szklane
- filtry interferencyjne (ZnS ; MgF_2)

Charakterystyka pracy filtrów

1. przepuszczalność maksymalna
2. przepuszczalność szczytkowa
3. półszerokość spektralna
4. długość fali w maksimum przepuszczalność

Współczynnik specyficzności

$$F = c_2 / c_1$$



Analiza Spektrofotometryczna Monochromatory

MONOCHROMATORY:

urządzenie rozszczepiające + 2 szczeliny

1. Pryzmaty

zdolność rozdzielcza - $R = \lambda / \Delta\lambda = b \cdot D$

gdzie : b - długość krawędzi podstawy;

$D = dn/d\lambda$ - dyspersja materiałowa pryzmatu

n - współczynnik załamania światła

- pryzmaty równoramienne o kącie łamiącym 60°
- pryzmat Rutherforda lub Amiciego - sklepany z różnych szkła aby uzyskać duży kąt łamiący
- pryzmat Cornu; kwarc ze względu na rodzaj symetrii jest ciałem dwójłomnym, a więc otrzymujemy 2 promienie (2 pryzmaty - lewo i prawoskrętny)
- pryzmat Litrowa (kąt 30° i lustrzana tafla)



Analiza Spektrofotometryczna Monochromatory

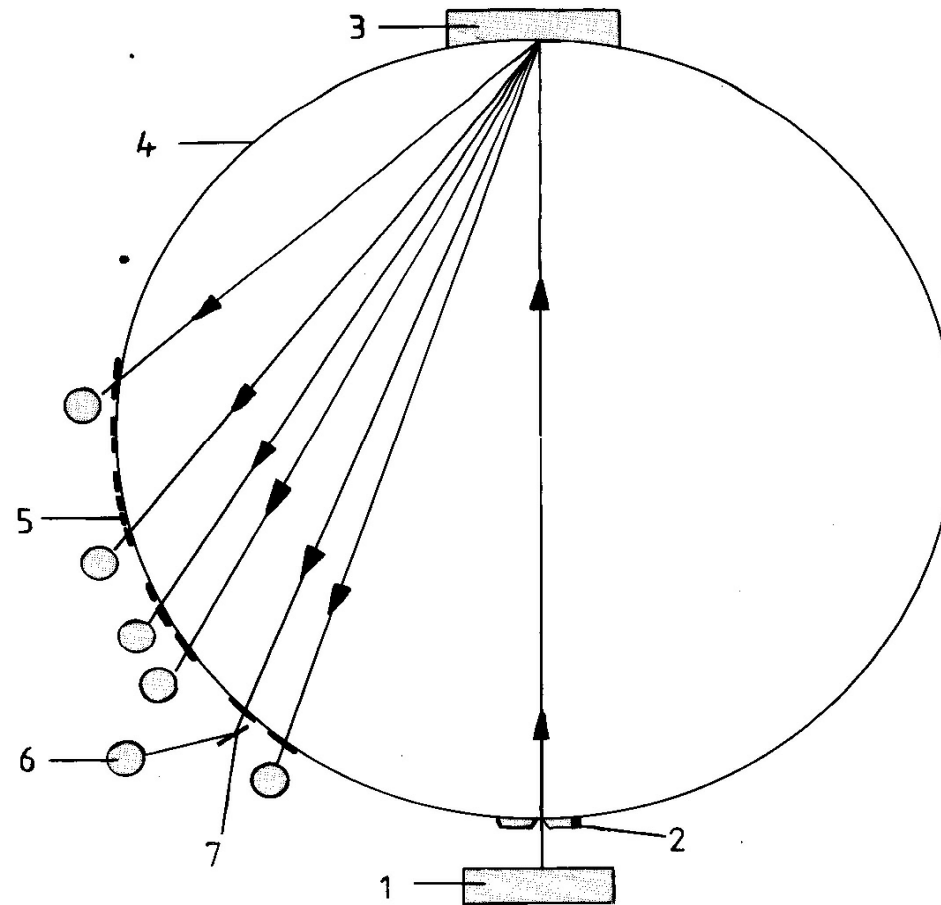
2. **Siatki dyfrakcyjne** $R = N \cdot k$

N - liczba rys siatki

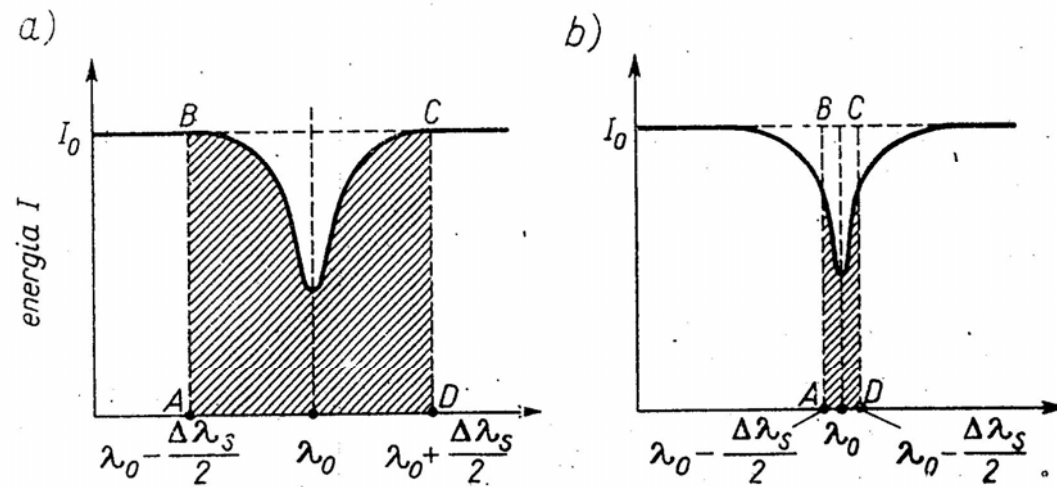
k - rząd widma

- **siatki odbiciowe - wygrawerowane linie na powierzchni lustrzanej**
- **siatki profilowane - określony kąt błysku**
- **siatki replikowe**
- **koło Rowlanda**

Koło Rowlanda



FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA



Rys. 1.5. Rozkład widmowy energii docierającej do odbiornika: bez przechodzenia przez gaz absorbujący — powierzchnia prostokąta $ABCD$, po przejściu przez gaz absorbujący — powierzchnia zakreskowana. *a)* użytkowany przedział $\Delta\lambda_s$ dużo większy niż szerokość linii; *b)* użytkowany przedział $\Delta\lambda_s$ dużo mniejszy niż szerokość linii



Analiza Spektrofotometryczna

Detektory

- 1. wizualny - subiektywny; 0,4 - 0,8 mm**
 - cylindry Nesslera
 - zaciemnianie jednej z linii
 - porównywanie linii o tej samej jasności

- 2. fotograficzne - 0,2 - 1,2 mm**
 - problemy z wywołaniem, jakością kliszy i odczytaniem



Analiza Spektrofotometryczna

Detektory

3. fotoelektryczne:

**a/ ogniwa fotoprzewodnościowe: PbS; PbSe
(zmiana rezystancji)**

**b/ fotoogniwo (płytką metalową pokryta
półprzewodnikiem - Se lub CuO i warstwą
srebra; pomiar na zasadzie różnicy
potencjałów)**

**c/ fotokomórka (katoda pokryta metalem
zdolnym do emisji elektronu)**

d/ fotopowielacz



Analiza Spektrofotometryczna

Cechy Detektorów

- 1. Czułość $\text{tg } \alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = a$**
- 2. Dokładność – błąd systematyczny**
- 3. Precyzja – odchylenie standardowe, przedział ufności, niepewność**
- 4. Granice wykrywalności - najmniejsza wartość, przy której można stwierdzić obecność analitu na wystarczającym poziomie istotności**
- 5. Granice oznaczalności - najmniejsza wartość, przy której można oznaczyć zawartość analitu na wystarczającym poziomie istotności**



Analiza Spektrofotometryczna

Cechy Detektorów

6. Poziom szumów

7. Przedział liniowości

LR = $\log c_{\max}/c_{\min}$ w rzędach wielkości

8. Selektywność

$$K_{A/B} = S_A/S_B$$

$$K_{A/B} = c_A/c_B$$

9. Specyficzność

10. Bezwładność

11. Zmęczenie

12. Cena



Fotometria Płomieniowa

Aparaty

- 1. Jednokanałowe i wielokanałowe**
- 2. Pracujące metodą wzorca wewnętrznego**
- 3. Z kompensacją promieniowania pierwiastków przeszkadzających**
- 4. Fotometry z filtrami i spektrofotometry**



Fotometria Płomieniowa

Technika fotometrowania

- 1. Przygotowanie roztworów wzorcowych**
- 2. Wybór filtru lub fali**
- 3. Ustawienie położenia palnika**
- 4. Ustawienie szczeliny**
- 5. Ustawienie przepływów gazów**
- 6. Wybór zakresu wzmocnienia**



Analiza Spektrofotometryczna

ANALIZA ILOŚCIOWA

1. Krzywa wzorcowa
2. Metoda roztworów ograniczających

$$x = x_1 + \frac{(x_2 - x_1) \cdot (y - y_1)}{y_2 - y_1}$$

gdzie:

x – stężenie analitu w analizowanej próbce;

y – sygnał dla próbki;

x₁ i **x₂** – stężenie analitu w roztworze ograniczającym o niższej (1) i wyższej (2) zawartości;

y₁ i **y₂** – sygnał dla roztworu ograniczającego o niższej (1) i wyższej (2) zawartości analitu;



Analiza Spektrofotometryczna

3. Metoda dodatków

$$x = 2 \frac{a \cdot c}{b - c}$$

gdzie:

x – stężenie analitu w analizowanej próbce;

a – stężenie, o które zwiększono zawartość analitu;

c – sygnał dla próbki bez dodatku wzorca;

b – sygnał dla próbki z dodatkiem wzorca.



FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA

Płomieniowa emisyjna spektrometria atomowa (F-AES)

Wykorzystuje się zjawisko emisji linii widmowych przez wzbudzone w płomieniu palnika atomy

Zalety:

- krótki czas analiz;
- łatwy, bezpośredni pomiar;
- stosunkowo niski koszt aparatury.

Wady

- ograniczone zastosowanie – nadaje się tylko do analizy pierwiastków o niskim potencjale wzbudzenia (gł. litowców, berylowców);
- metoda oznaczania pojedynczych pierwiastków;
- odchylenie od prostoliniowej zależności.



SPEKTROSKOPIA ABSORPCJI ATOMOWEJ (AAS- Atomic Absorption Spectroscopy)

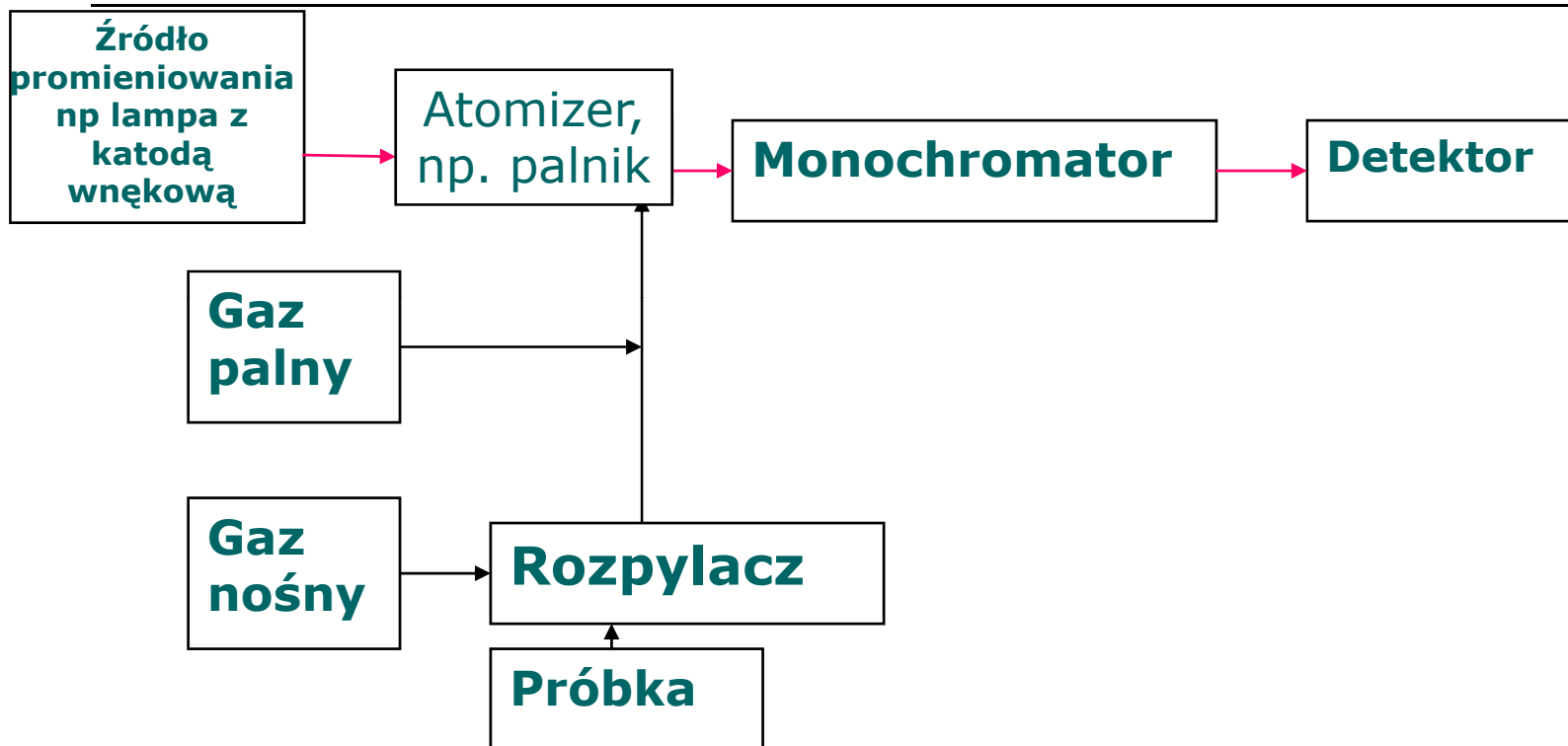
Metoda wykorzystująca zjawisko absorpcji charakterystycznego promieniowania elektromagnetycznego przez wolne atomy znajdujące się w stanie podstawowym.

$$\gamma = \frac{E_m - E_n}{h} \quad h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ (stała Plancka)}$$

$I = I_0 \cdot e^{-kc}$ k- wsp. absorpcji (prawo Lamberta-Beera)

Mierzymy osłabienie (rozproszenie) promieniowania elektromagnetycznego

Promieniowanie rezonansowe - promieniowanie wysyłane przez atom przy jego przejściu z najniższego dozwolonego poziomu wzbudzonego na poziom podstawowy





Absorpcja atomowa

Wymogi stawiane promieniowaniu wykorzystywanemu w AAS

- jak najbardziej monochromatyczne**
- stabilne**
- o dużym natężeniu**

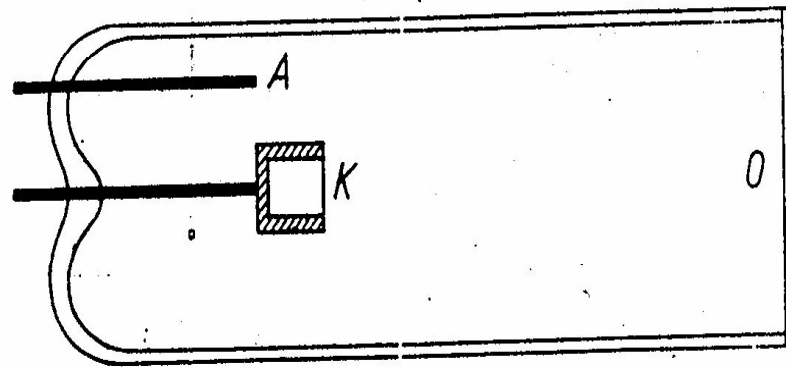


Absorpcja atomowa

Rodzaje źródeł promieniowania

- 1. Źródła emitujące promieniowanie ciągłe (lampa deuterowa, wodorowa lub wolframowa) - wymagają stosowania monochromatorów o dużej zdolności rozdzielczej i dużego wzmacniania sygnału**
- 2. Lampy z katodą wewnętrzną. Jony gazu szlachetnego bombardują katodę (zbudowaną z analizowanego pierwiastka lub walca aluminiowego pokrytego analizowanym pierwiastkiem), wybijają z niej atomy analizowanego pierwiastka, które następnie ulegają wzbudzeniu na skutek zderzeń z rozpędzonymi jonami (linie rezonansowe).
- lampy wielopierwiastkowe**

Absorpcja atomowa



Rys. 3.6. Lampa z gołą katodą wewnęią. *A* – anoda, *K* – katoda wnąkowa, *O* – płaskie okienko kwarcowe lub szklane

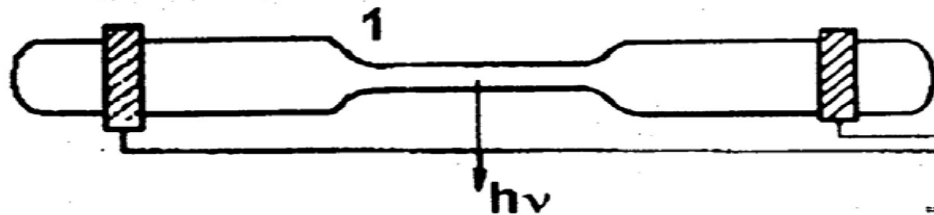


Absorpcja atomowa

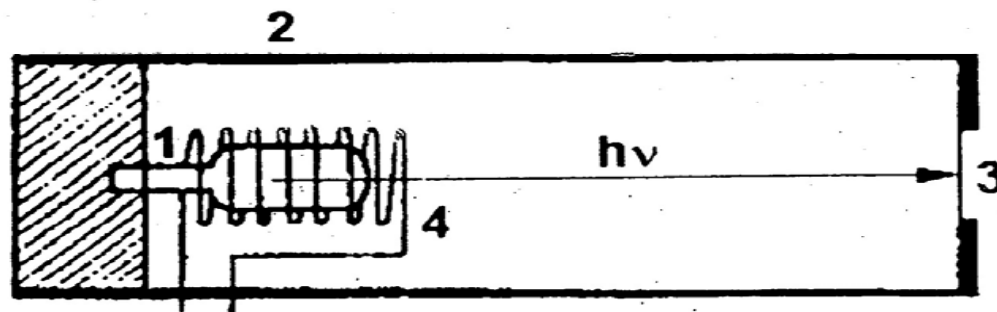
- 3. Lampy wyładowcze - wypełnione parami metali i gazem szlachetnym. Działają na zasadzie palenia się łuku elektrycznego. Ograniczone zastosowanie (rtęć, metale alkaliczne - metale o niskiej temp. wrzenia)**
- 4. Lampy bezelektrodowe - rurki kwarcowe z warstwą mieszaniny halogenków metali (jodek). W polu źródła wysyłającego promieniowanie elektromagnetyczne o wysokiej częstotliwości (np. 2500 MHz) otrzymuje się intensywne widmo liniowe na tle słabego widma ciągłego.
Hg, As, Sb, Cr - lotne halogenki.**

Absorpcja atomowa

prosta lampa z pojemnościowym przenoszeniem energii wielkiej częstotliwości



lampa z indukcyjnym przenoszeniem energii



- 1 - korpus lampy z kwarcu
- 2 - cylindryczny korpus metalowy
- 3 - okienko wylotowe z kwarcu
- 4 - cewka wielkiej częstotliwości



Absorpcja atomowa

Atomizery

I. Płomieniowe (próbka w aerozolu):

- mała wydajność atomizacji;**
- niestabilność pracy;**
- interferencje fizyczne i chemiczne.**



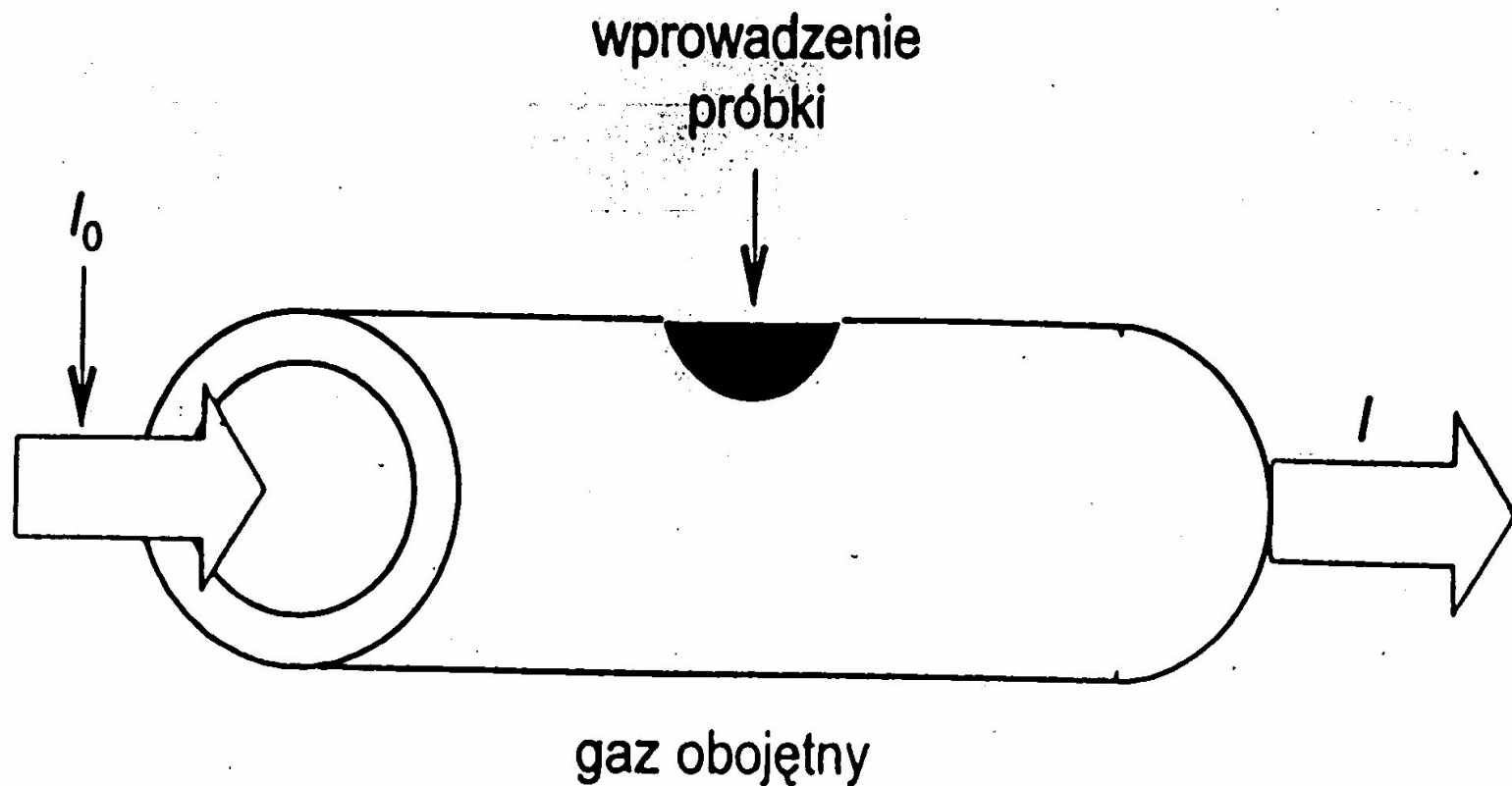
Absorpcja atomowa

II. Atomizery bezpłomieniowe

- **kuweta grafitowa (Lwow - łuk prądu zmiennego; Massmann - piec indukcyjny)**

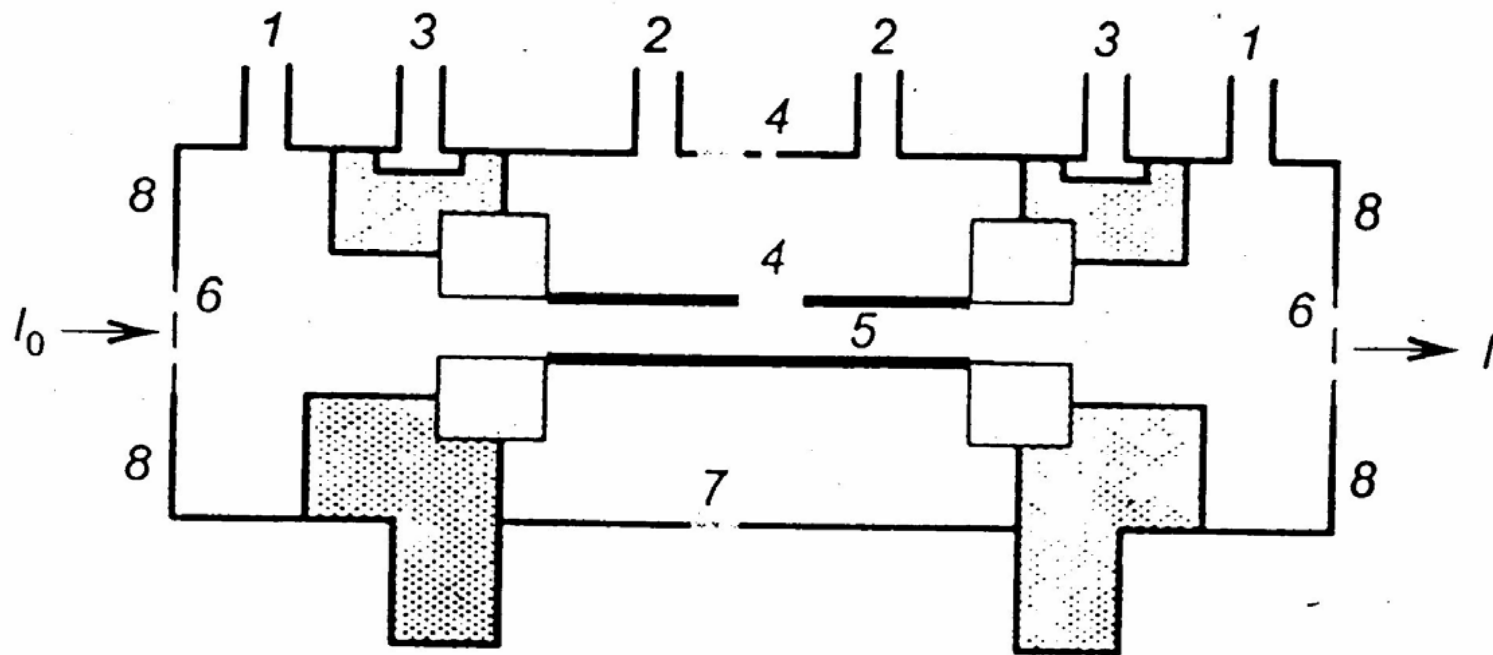
Cztery etapy pracy:

- A. odparowanie rozpuszczalnika - 100-200 °C, kilkadziesiąt sekund;**
- B. mineralizacja;**
- C. odparowanie i atomizacja próbki - 1000 – 3000 °C, kilka sekund;**
- D. czyszczenie kuwety**



Schemat kuwety grafitowej. I_0 — natężenie promieniowania padającego, I — natężenie promieniowania po przejściu przez kuwetę

Absorpcja atomowa



Schemat atomizera z kuetą grafitową: 1 — wlot gazu (Ar), 2 — wylot gazu (Ar), 3 — chłodzenie wodą, 4 — otwór do dozowania, 5 — kuetą grafitową, 6 — okienko kwarcowe, 7 — czujnik elektroniczny, 8 — obudowa



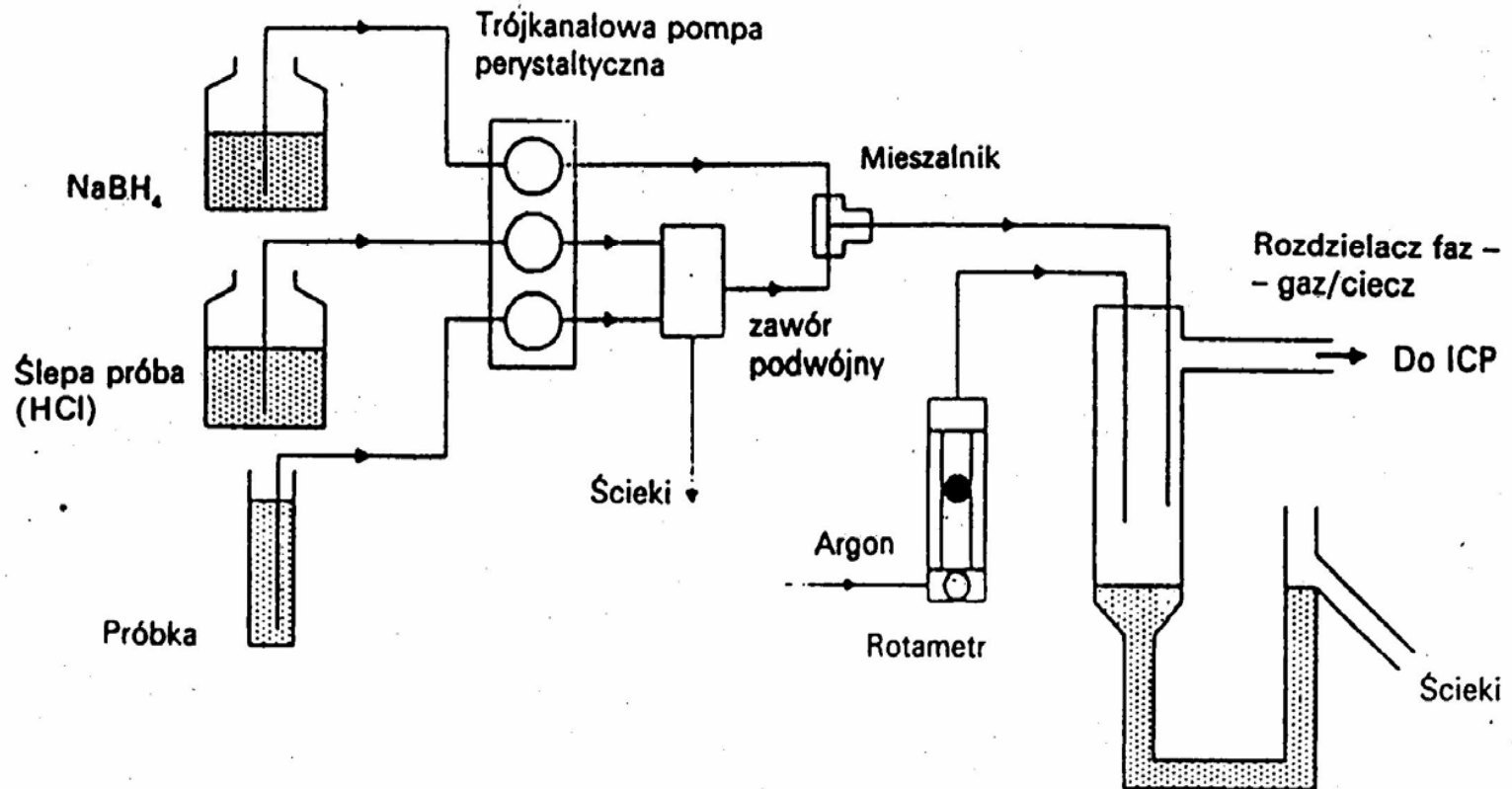
Absorpcja atomowa

III. technika wodorkowa (As, Bi, Sb, Se, Sn, Te, Hg)

- HCl, NaBH₄ - c = 0,6 %

IV. technika zimnych par (do rtęci)

Absorpcja atomowa



Schemat układu do generowania wodorków.

Absorpcja atomowa

Próbka + KMnO_4 + H_2SO_4

mieszanie, usunięcie węglanów, utlenienie zw. organicznych i rtęci metalicznej do Hg^{2+}

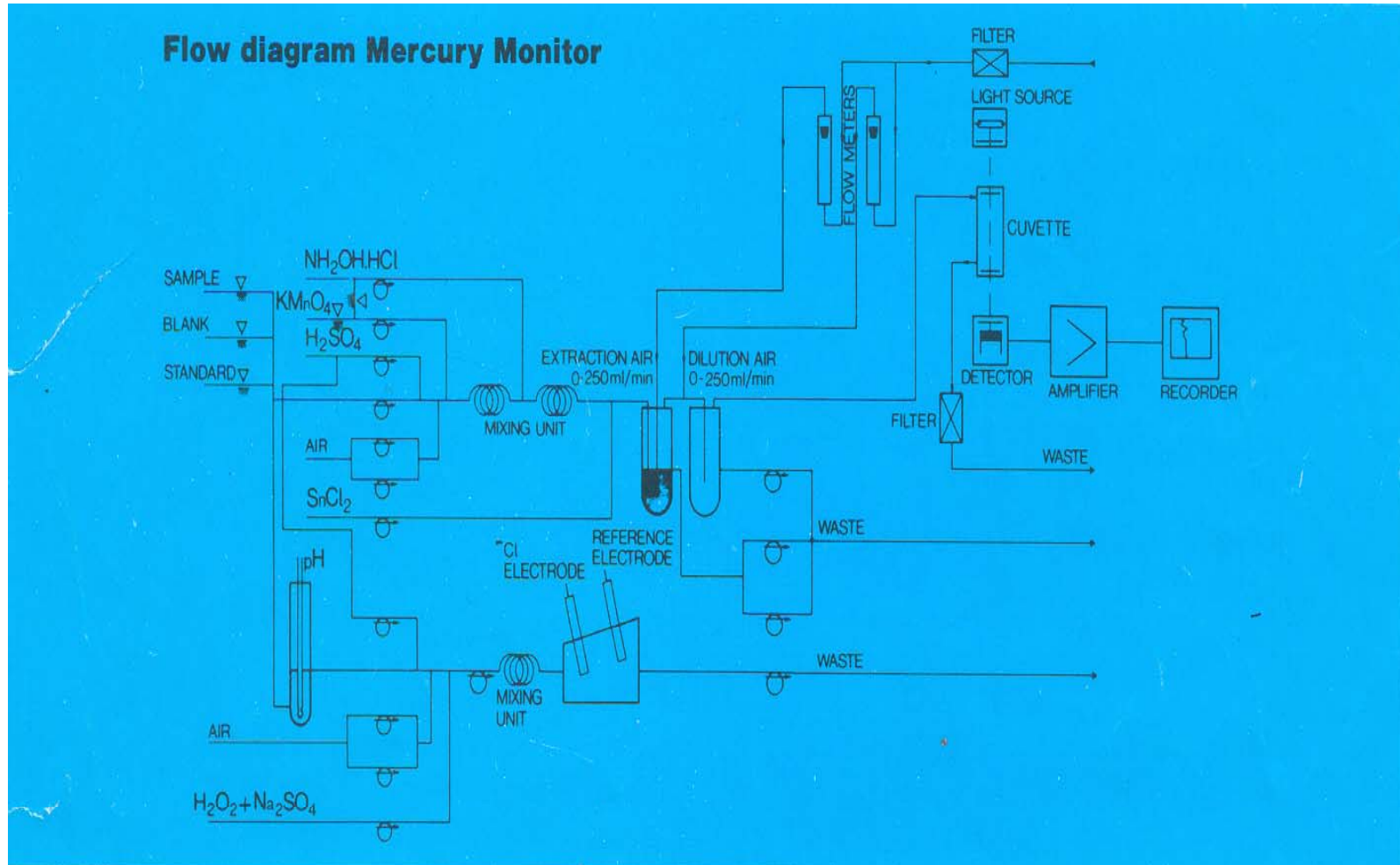
**NH_2OHHCl (chlorowodorek hydroksyloaminy)
usuwanie nadmiaru utleniacza**

dodatek SnCl_2 ; redukcja Hg^{2+} do rtęci metalicznej

oczyszczony strumień powietrza płuczącego pary rtęci

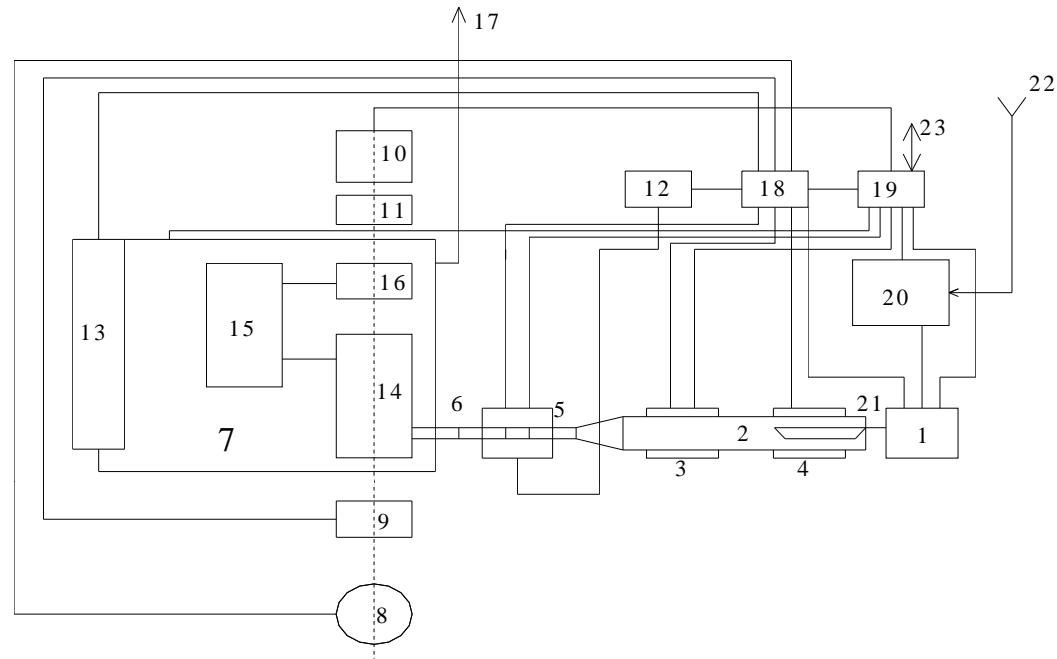
źródło promieniowania → kuweta pomiarowa → detektor

Absorpcja atomowa



Analizator rteći AMA 254





- **/1/ układ podawania próbki;/2/ komora spalania;/3/ piec katalizatora;/4/ piec spalania;/5/ amalgamator;/6/ piec amalgamatora;/7/ blok kuwet pomiarowych;/8/ lampa rtęciowa;/9/ przesłona;/10/ detektor;/11/ filtr interferencyjny;/12/ pompa chłodząca;/13/ podgrzewacz bloku kuwet; /14/ dłuższa kuweta pomiar.;/15/ komora oddzielająca;/16/ krótsza kuweta pomiar.;/17/ wylot tlenu;/18/ elektronika analogowa;/19/ mikrokomputer 8051;/20/ regulator tlenu;/21/ łódeczka;/22/ wlot tlenu;/23/ interfejs (kom. z PC).**



Absorpcja atomowa

Zakłócenia w analizie AAS

- 1. Procesy emisji:**
 - specyficzna (cieplna i fluorescencja atomowa),
 - niespecyficzna.
- 2. Rozpraszanie promieniowania (matryca).**
- 3. Absorpcja cząsteczkowa.**



Absorpcja atomowa

Korekcja tła

- 1. Korekcja metodą ślepej próby lub z zastosowaniem materiałów odniesienia**
- 2. Korekcja metodą dwóch linii. Spektrometr dwukanałowy. Na jednym kanale mierzy się sumę absorpcji atomowej, cząsteczkowej i rozpraszania, a na drugiej absorpcji cząsteczkowej i rozpraszania dla linii nie absorbowanej przez badane atomy (odległość spektralna linii jak najmniejsza - 0,5 - 5 nm).**
- 3. Korekcja metoda Smith - Hieftje (High speed self reversal method).**

Lampa z katodą wnątkowa emituje normalne widmo (wąska linia) oraz w krótkich impulsach o dużym natężeniu rozdwojone widmo. Szeroki pik jest, przede wszystkim, absorbowany przez tło.



Absorpcja atomowa

- 4. Korekcja z lampą deuterową. Na przemian lampy HCL lub ECL i lampy deuterowej (widmo ciągłe). Absorpcja na tej samej drodze.**
- 5. Korekcja tła z wykorzystaniem efektu Zeemana (rozszczenie poziomów wolnych atomów w zewnętrznym polu magnetycznym). Z jednej linii powstają trzy, leżące blisko siebie, ale odmiennie spolaryzowane. Można je rozdzielić. Składowa odpowiadająca pierwotnej długości do pomiaru absorpcji całkowitej, a pozostałe do absorpcji cząsteczkowej i rozpraszania.**

Wady: spadek czułości, wzrost szumu lampy HCL oraz przydatność tylko do atomizacji elektrotermicznej.

Spektrometr absorpcji atomowej model Buck 210VGP





Absorpcja atomowa

Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu (F-AAS)

Wykorzystuje zjawisko absorpcji przez wolne atomy, charakterystycznych dla danego pierwiastka linii rezonansowych, emitowanych przez źródło promieniowania.

Zalety:

- łatwy, bezpośredni pomiar;**
- stosunkowo niski koszt aparatury;**
- prosta obsługa;**
- krótki czas pomiaru (przy dobrze skalibrowanym aparacie);**
- dobra odtwarzalność.**



Absorpcja atomowa

Charakterystyka analityczna metody

1. Granice oznaczalności:

metoda płomieniowa - 1 – 1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

**metoda bezpłomieniowa – 0,01 - 50
 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (ppb)**



Absorpcja atomowa

Wady

- **tylko część próbki ulega odparowaniu;**
- **można analizować tylko roztwory rozcieńczone;**
- **niska czułość pomiaru;**
- **efekty matrycowe;**
- **metoda oznaczania pojedynczych pierwiastków;**
- **nie nadaje się do oznaczania składników głównych.**



Absorpcja atomowa

Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną (ET-AAS)

Wykorzystuje zjawisko absorpcji przez wolne atomy, charakterystycznych dla danego pierwiastka linii rezonansowych, emitowanych przez źródło promieniowania



Absorpcja atomowa

Zalety:

- **wysoka czułość oznaczeń;**
- **można analizować próbki bez wstępnego**
- **przygotowania;**
- **można analizować próbki stałe;**
- **granice wykrywalności rzędu $\mu\text{g/l}$;**
- **możliwość analizy mikropróbek;**
- **duża selektywność.**



Absorpcja atomowa

Wady:

- **niska odtwarzalność;**
- **metoda oznaczania pojedynczych pierwiastków;**
- **efekty matrycowe.**

Atomowa spektrometria fluorescencyjna (AFS)

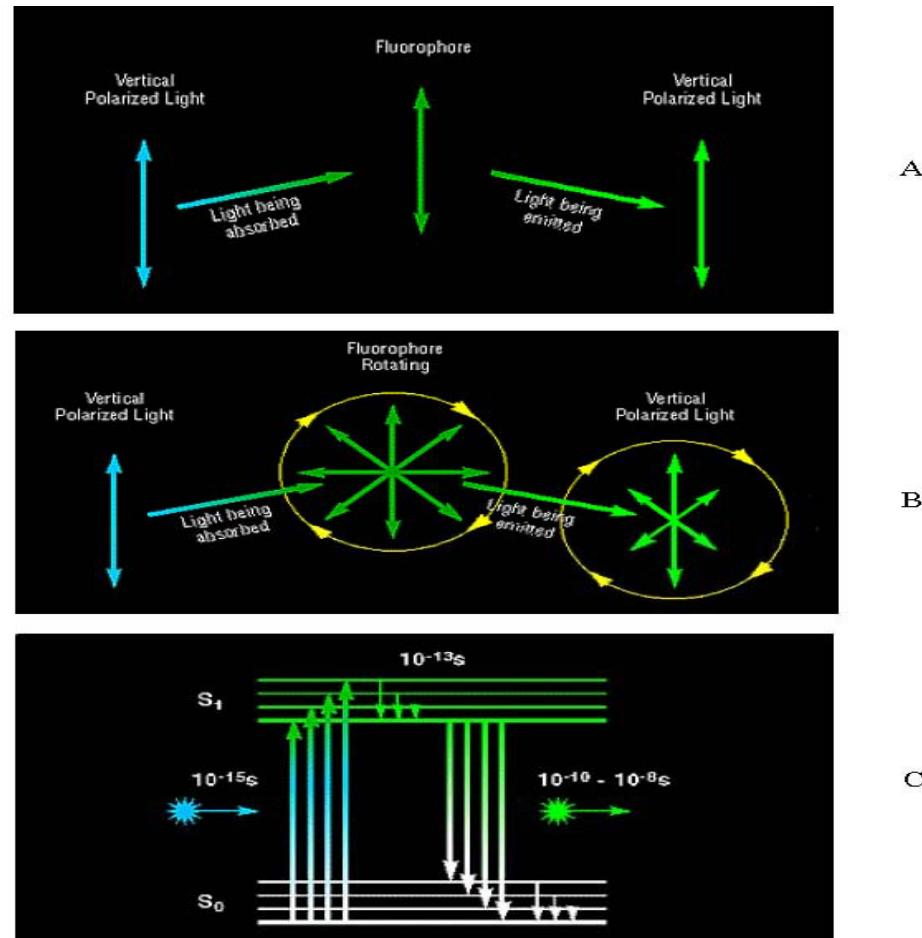


Fig. 2.29 Principle of polarisation in fluorescence spectroscopy



Atomowa spektrometria fluorescencyjna (AFS)

Wykorzystuje zjawisko emisji fluorescencji przez wolne atomy pierwiastka wzbudzone na drodze absorpcji promieniowania elektromagnetycznego.

Zalety

- **możliwość prowadzenia analizy wielopierwiastkowej;**
- **selektywność;**
- **prostoliniowa zależność sygnału od stężenia obejmująca kilka rzędów wartości;**
- **wysoka czułość;**
- **niska granica wykrywalności (nawet 0,1 ng/l);**
- **niski poziom szumów.**



Atomowa spektrometria fluorescencyjna (AFS)

Wady

- **brak efektywnych źródeł wzbudzenia;**
- **parametry mineralizacji i sposób przygotowania próbki do pomiaru mają duży wpływ na wynik oznaczenia;**
- **efekty matrycowe;**
- **wymagana jest wysoka „czystość spektralna” lamp;**
- **wysokie koszty i długi czas analizy w przypadku stosowania atomizerów elektrotermicznych (zalecane).**



STALOSKOPIA

I. Łuk prądu stałego (10-20 A)

zalety: - duża energia wyładowcza

- wykrywa zawartości śladowe do 10^{-3} % (analiza jakościowa)

wady: - nierównomierne palenie się (duży błąd oznaczeń)

- nagrzewanie się i topienie elektrod
- otrzymywanie zaciemnionego obszaru widma (materiał elektrod)
- duże ilości par metali
- konieczność zapalania łuku przez zetknięcie elektrod



STALOSKOPIA

II. Łuk prądu zmiennego

zalety: - lepsza stabilność

wady: - konieczność podtrzymywania palenia



STALOSKOPIA

III. Iskra

zalety: - wzbudzenie regularne i powtarzalne

- dobre do analizy ilościowej

- wysoka temperatura - 10000 K (można wzbudzać pierwiastki o dużym potencjale wzbudzenia)

- mało niszcząca analizowany obiekt (można analizować gotowe produkty)

wady: - mniejsza wykrywalność

- słabsze linie

- obecność linii powietrza

- charakter punktowy, a więc wpływ niejednorodności próbki



Staloskopia

METODY ANALIZY

Analiza jakościowa - 3 linie (najczęściej ostatnie)

Analiza ilościowa (ocena natężenia jednej z linii, najczęściej linii ostatniej):

- metoda linii homologicznych
- metoda linii ostatnich
- metoda czasu zanikania linii
- metoda krzywej kalibracyjnej
- metoda zaciemniania jednej z linii



Staloscopia

Charakterystyka linii analitycznej:

- nie powinna nakładać się z inną linią
- powinna posiadać dużą czułość
- mało wrażliwa na wahania warunków wzbudzenia
- stosunek natężenia porównywanych linii powinien zależeć jedynie od stężenia analizowanego pierwiastka, a nie od warunków wzbudzenia
- nie powinna leżeć na tle ciągłym
- porównywane linie powinny leżeć obok siebie i posiadać podobny wygląd



Analiza Spektrofotometryczna

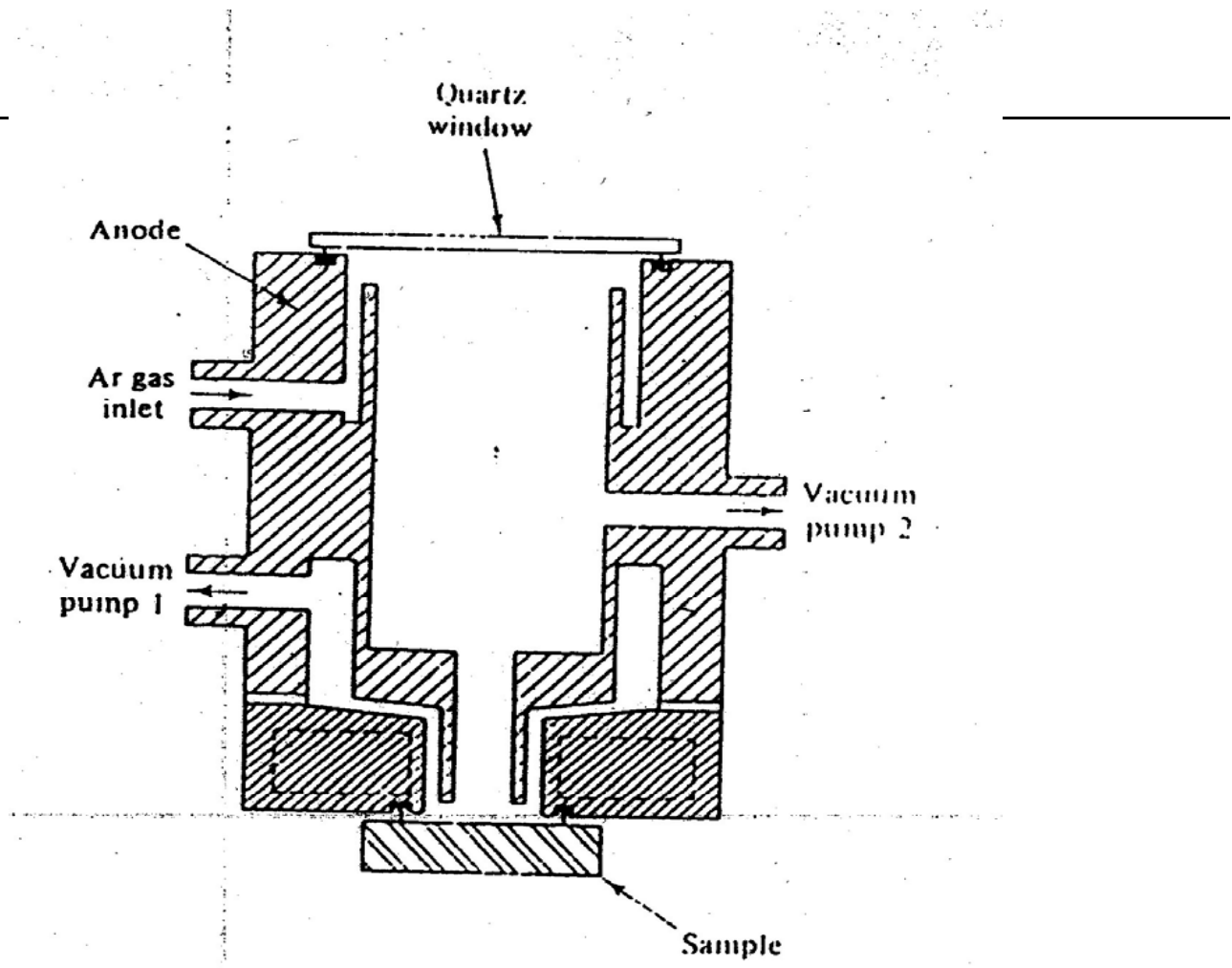
LAMPY GRIMMA

**Rozpylenie katodowe (jony argonu
wybijają atomy, które ulegają
wzbudzeniu)**

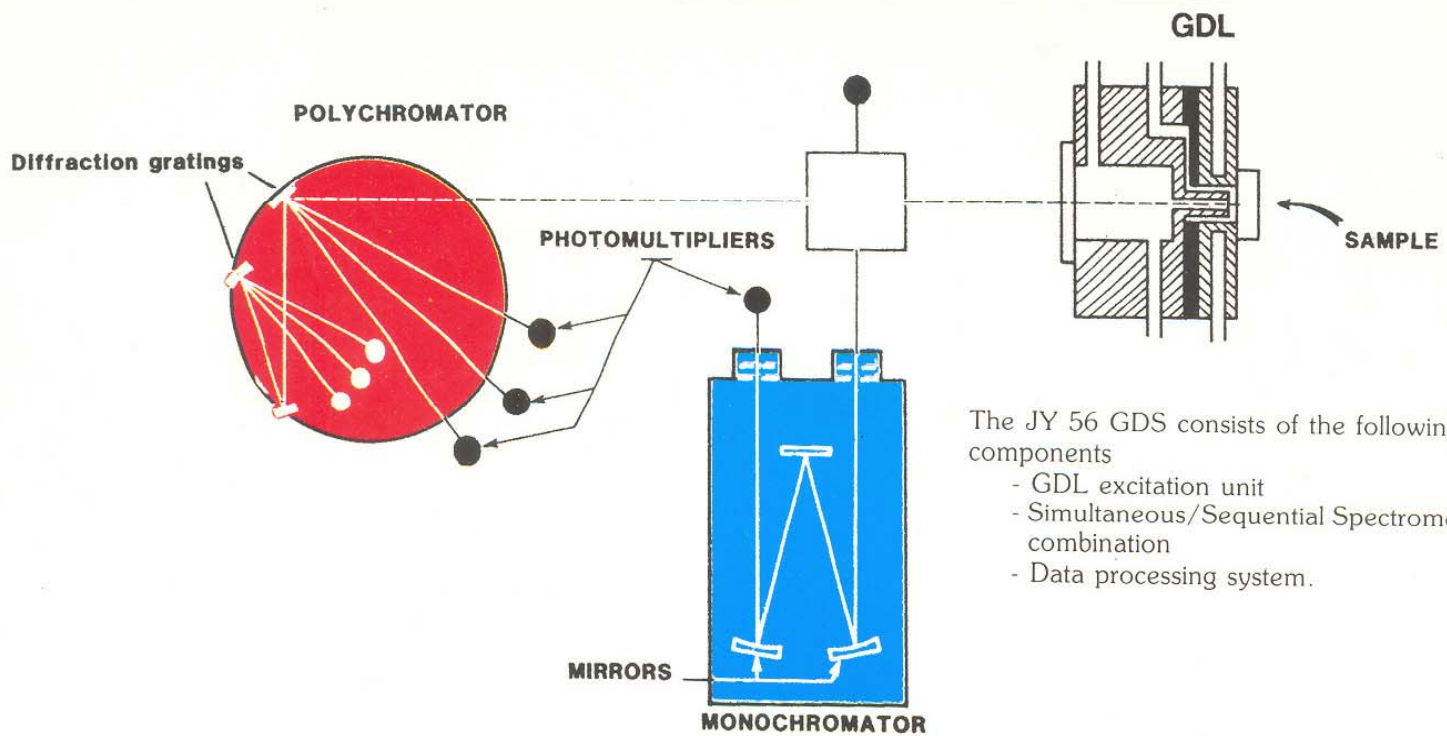
Natężenie prądu - ok. 200 mA;

ciśnienie - 13-16 milibarów;

napięcie 400 - 1600 V.



JY56 GDS - OPTICAL CONFIGURATION



The JY 56 GDS consists of the following components

- GDL excitation unit
- Simultaneous/Sequential Spectrometer combination
- Data processing system.



INDUKCYJNIE WZBUDZANA PLAZMA ICP - AES

**Plazma istnieje w temp. powyżej 6000 °C.
Jest to gaz, którego atomy lub cząsteczki
w większym lub mniejszym stopniu
rozpadają się na dodatnio naładowane
nośniki.**

Energia jonizacji 4 - 26 eV

**Generator wysokiej częstotliwości 0,7 -
2,5 kW; 27 MHz**

Gaz jonizujący się - argon lub hel

**Gaz chłodzący - argon lub azot - podnosi
temperaturę plazmy.**

**Temperatura - 10000 K w przypadku
generatorów wysokiej częstotliwości**



INDUKCYJNIE WZBUDZANA PLAZMA ICP - AES

Zalety:

- brak absorpcji wewnątrz źródła
- brak odwrócenia linii w strefie niskotemperaturowej
- brak zakłóceń związanych z obecnością tlenu (np. w przypadku Si lub B)
- możliwość oznaczania trudnowzbudzalnych atomów (Cl, Br, I, S)



Analiza Spektrofotometryczna

Budowa układu

- 1. Generator wysokiej częstotliwości z celką indukcyjną**
- 2. Palnik plazmowy**
- 3. Układ rozpylania**
- 4. zasilanie gazowe**
- 5. Spektrometr**
- 6. Układ do obróbki danych**

**Cewka
indukcyjna**

Plazma

**Normalna strefa analityczna
5000 - 8000 K**

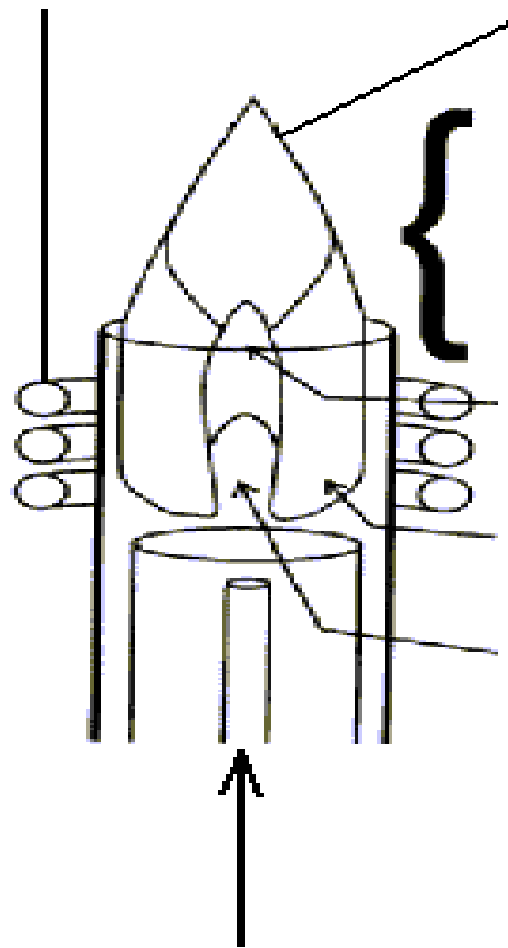
**Strefa początkowego
promieniowania**

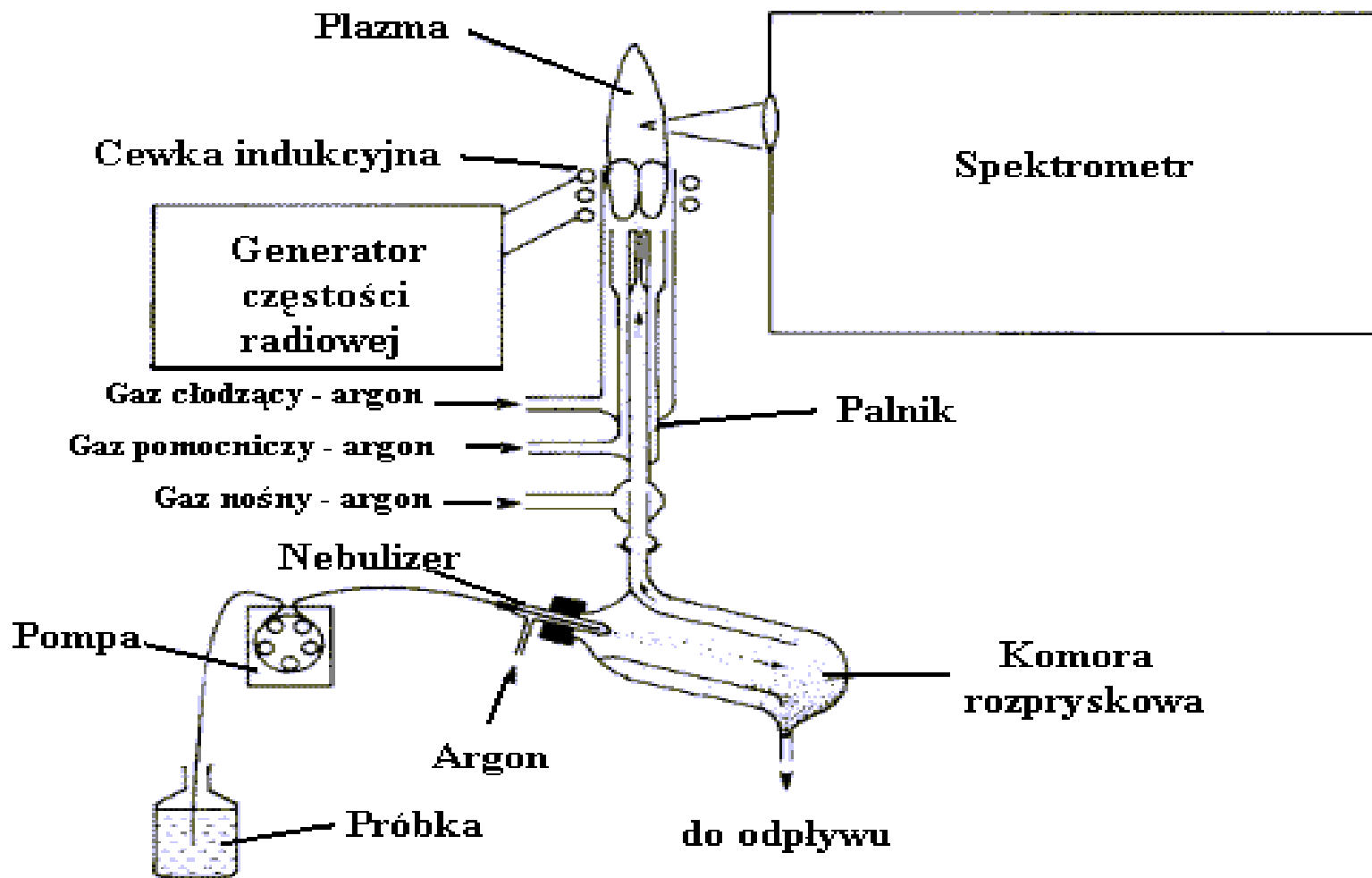
**Strefa indukcji
10000 K**

**Strefa podgrzewania
(desolvatacja, parowanie, dysocjacja)**

Argon + próbka

**Schemat palnika do wytwarzania indukcyjnie sprzężonej
plazmy**





Schemat spektrometru emisji optycznej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie



ICP-OES (lub ICP-AES)

Spektrometria emisji optycznej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-OES

- **ICP-OES (lub ICP-AES) - pozwala oznaczyć jednocześnie średnio 70 pierwiastków w różnorodnych matrycach.**
- **W metodzie ICP źródłem wzbudzenia jest plazma argonowa, wytwarzana w palniku w następujący sposób:**
- **gazowy argon (99,995 %), jest wprowadzany do rury kwarcowej, owiniętej w górnej części cewką indukcyjną połączoną z generatorem częstotliwości radiowej. Najczęściej stosowane częstotliwości radiowe to 27 lub 41 MHz;**



ICP-AES

- **ponieważ czysty argon nie jest przewodnikiem, po włączeniu generatora krótkotrwałymi wyładowaniami w obszarze spirali generatora wytwarza się tzw. „elektrony zaszczepiające” konieczne do utworzenia plazmy;**
- **na skutek tych zabiegów prądy wysokiej częstości przepływające w cewce indukcyjnej generują drgające pole magnetyczne, które indukuje a następnie przyspiesza powstałe elektrony przepływające wewnątrz kwarcowej rury. Przepływ elektronów wewnątrz rury nosi nazwę prądu wirowego;**



ICP-AES

- **przyspieszane polem magnetycznym elektrony napotykają w przepływie opór, w wyniku czego powstaje w przepływie ciepło Joule'a.**
- **Właściwe przeniesienie energii powoduje ogrzanie argonu do temp. 10000 K – powstaje plazma.**
- **Analizowana próbka w postaci roztworu, jest wprowadzana do rozpylacza a utworzony w nim aerozol jest transportowany przez gaz nośny (argon) do rdzenia plazmy.**



ICP-OES

- **W gorącej plazmie próbka jest rozbijana na atomy, które ulegają wzbudzeniu i emitują pochłoniętą energię w postaci promieniowania elektromagnetycznego, charakterystycznego dla danego pierwiastka.**
- **Wyemitowane promieniowanie przechodzi do spektrometru, gdzie w monochromatorze jest rozszczepiane i rozdzielane na poszczególne linie.**
- **Poszczególne linie widmowe są doprowadzane do fotopowielaczy, w których sygnał optyczny jest przetwarzany na sygnał cyfrowy.**



ICP-OES

Zalety techniki ICP – OES

- umożliwia analizę zarówno jednego pierwiastka jak i analizę wielopierwiastkową;
- wysoka temperatura plazmy pozwala na oznaczenie pierwiastków o wysokich potencjałach wzbudzenia (np. W, Cl, Br, I, S, U);
- duży zakres prostoliniowości wskazań obejmujący 4 – 5 rzędów wielkości stężenia;
- pozwala oznaczać zarówno składniki główne jak i śladowe w tej samej próbce;
- do wzbudzenia nie używa się elektrod (brak zanieczyszczeń);



ICP-OES

- **granica wykrywalności w zakresie 0,1 –10 $\mu\text{g/l}$;**
- **użycie polichromatora umożliwia oznaczenie ok. 60 pierwiastków w ciągu kilku minut;**
- **brak absorpcji wewnątrz źródła;**
- **brak zakłóceń związanych z obecnością tlenu;**
- **użycie polichromatora umożliwia oznaczenie ok. 60 pierwiastków w ciągu kilku minut;**
- **brak zakłóceń związanych z obecnością tlenu;**



ICP-OES

Wady techniki ICP-OES

- **wysokie koszty analizy;**
- **konieczność stosowania argonu i innych odczynników o bardzo wysokiej czystości;**
- **rozpiętość granic wykrywalności dla poszczególnych pierwiastków w zakresie kilku rzędów wielkości (co utrudnia analizę wielopierwiastkową);**
- **interferencje spektralne dla pierwiastków bogatych w linie emisyjne, takich jak: U, W, Co, Fe;**



ICP-OES

- **rutynowe operacje i naprawy muszą być wykonywane przez wysoce wykwalifikowany personel;**
- **występowanie interferencji między pierwiastkami o podobnych długościach fali;**
- **konieczność kontroli temperatury otoczenia i wilgotności;**
- **konieczność bardzo dobrej monochromatyzacji;**
- **trudności związane z oznaczeniem litowców.**



Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

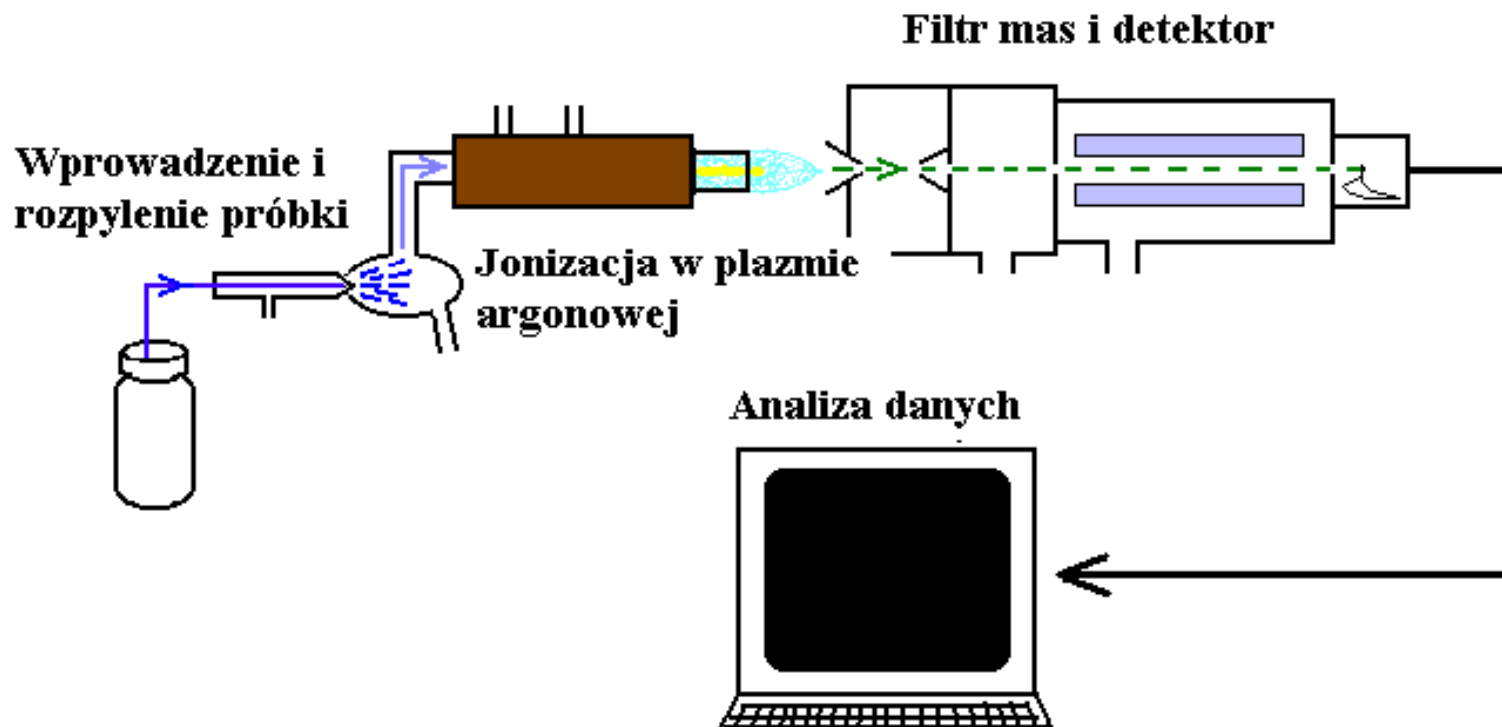
- **ICP-MS - łączy łatwe wprowadzanie próbek i szybką analizę technologii ICP z dokładnością i niską granicą wykrywalności spektrometru mas. W rezultacie przy użyciu tego instrumentu można przeprowadzić śladową analizę wielopierwiastkową, często na poziomie ng/l.**
- **Można analizować próbki stałe (w postaci proszku) bez konieczności przeprowadzania ich w roztwór.**



ICP-MS

ICP – MS w najprostszy sposób można przedstawić w postaci czterech głównych procesów takich jak:

- **wprowadzenie próbki i przeprowadzenie jej w aerozol;**
- **jonizacja w plazmie argonowej wszystkich pierwiastków metalicznych a także niemetalicznych. Związki są fragmentowane na jony o charakterystycznym ładunku w wysokotemperaturowej plazmie argonowej;**
- **dyskryminacja (rozdzielenie) mas;**
- **detekcja na podstawie wartości stosunku (m/z).**



Schemat głównych procesów zachodzących w trakcie pracy w ICP-MS



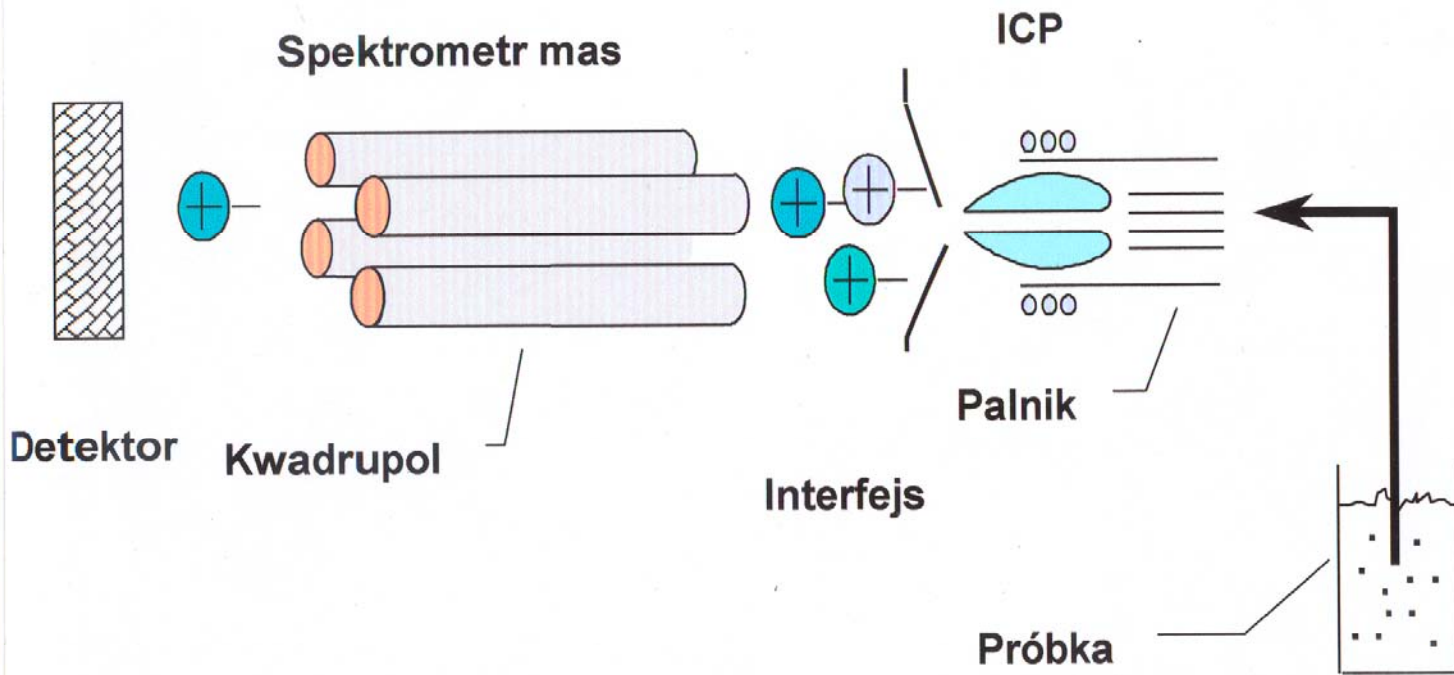
Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

- **Ponieważ atomizacja/jonizacja próbki występuje pod atmosferycznym ciśnieniem, a w spektrometrze mas panuje próżnia, oba systemy łączone są przy użyciu interfejsu. Interfejs odgrywa decydującą rolę w wytwarzaniu środowiska próżni dla spektrometru mas.**
- **Jony płyną z ultradźwiękową szybkością przez mały otwór, o średnicy w przybliżeniu 1 mm, do wytworzonego systemu próżni spektrometru mas.**



Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

- **W spektrometrze mas w związku z panującą próżnią następuje wzrost prędkości strugi jonów. Utrzymywanie środowiska próżni w spektrometrze mas pozwala na eliminację kolizji jonów próbki z cząsteczkami powietrza.**
- **W spektrometrze mas oddzielone od plazmy jony są formowane w wiązkę i kierowane do analizatora jonów. Zadaniem analizatora jonów jest rozdzielenie wiązki jonów według wartości stosunku m/z .**



Schemat spektrometru ICP-MS



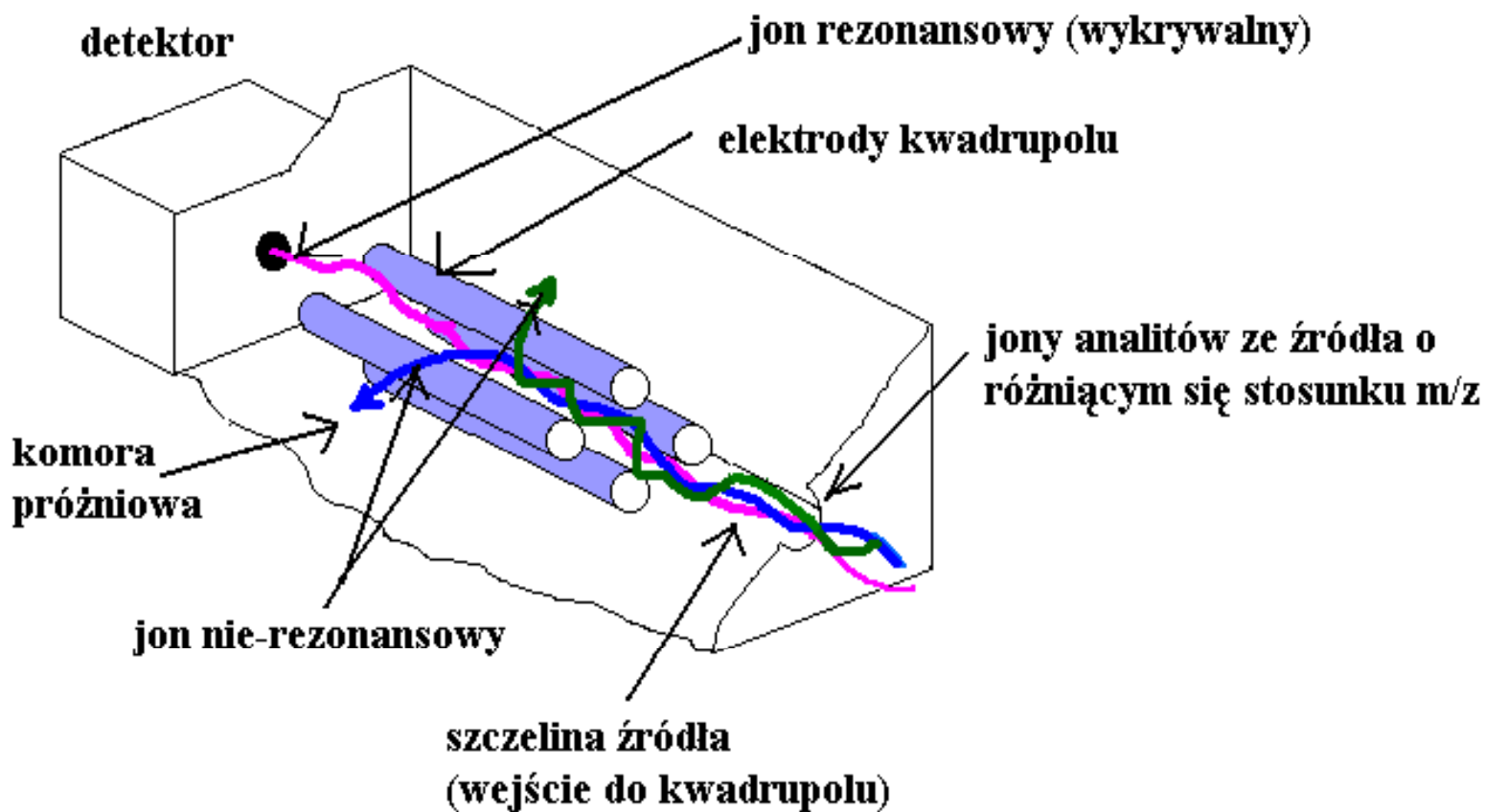
Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

- **Istnieje kilka typów analizatorów, które w zasadniczy sposób różnicują spektrometry mas. Są to:**
- **analizator magnetyczny – spektrometr z sektorem magnetycznym;**
- **analizator z podwójnym ogniskowaniem – spektrometr z sektorem elektrostatycznym i magnetycznym;**
- **analizator czasu przelotu – spektrometr mas dynamiczny;**
- **kwadrupolowy spektrometr mas.**



Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

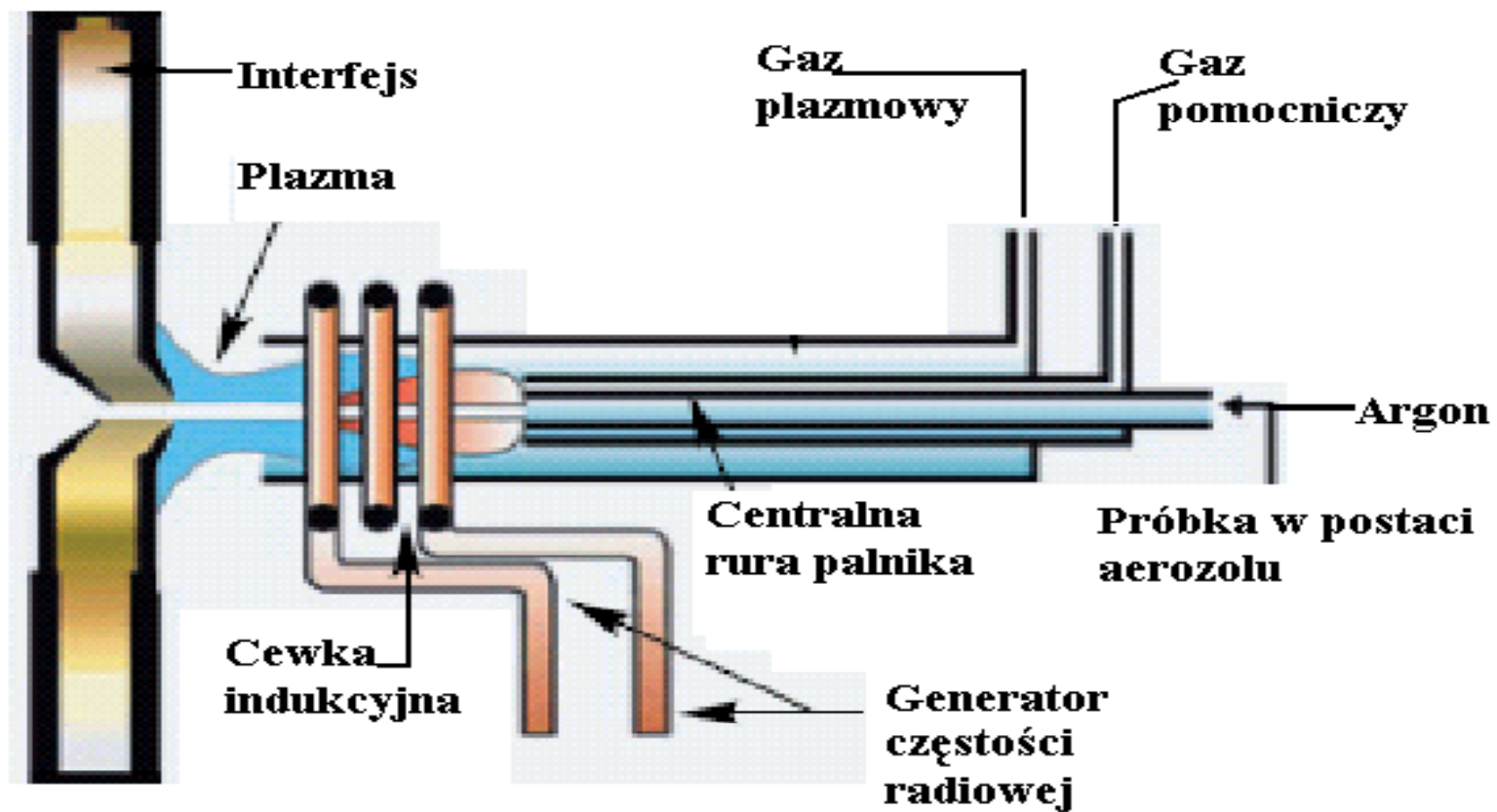
- **W kwadrupolowym spektrometrze mas separację mas osiąga się jedynie z użyciem pola elektrycznego.**
- **Kwadrupolowy analizator mas składa się z czterech elektrod walcowych ustawionych w sposób bardzo precyzyjny.**
- **Między elektrody jest wprowadzany strumień jonów.**
- **Do elektrod przykłada się odpowiednio stałe napięcie U i pole elektryczne o częstotliwości radiowej.**
- **Dobierając odpowiednio stałe napięcie i pole o częstotliwości radiowej między elektrodami, można jedne jony wydzielić na elektrodach, a inne przepuścić przez układ.**



Schemat i zasada działania kwadrupolowego analizatora mas

Elektrody analizatora i ich napięcie są ustawione w ten sposób aby tylko jon rezonansowy oznaczony kolorem różowym dotarł do detektora. Pozostałe jony są niestabilne w tak dobranych warunkach co powoduje, że w kontakcie z elektrodami zmieniają one trasę i nie docierają do detektora.

Analizator kwadrupolowy ma właściwości filtra dlatego jest nazywany spektrometrem mas.

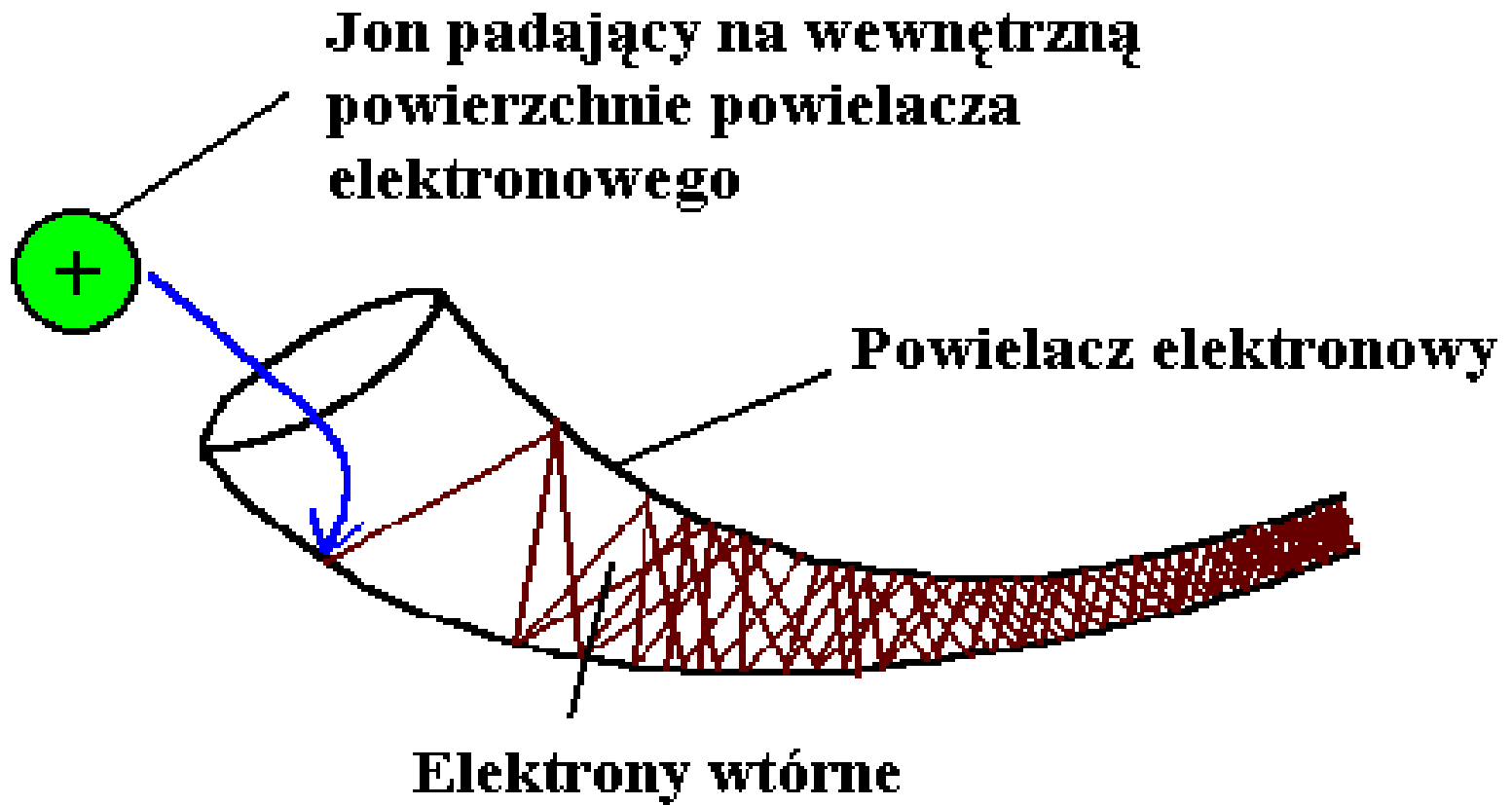


Schemat palnika z indukcyjnie wzbudzoną plazmą



Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

- **Detektorami stosowanymi w spektrometrii mas są prawie wyłącznie powielacze jonów (elektronów).**
- **Do najbardziej popularnych detektorów stosowanych w systemach ICP – MS należy powielacz elektronów channeltron.**
- **Jest to rurka ukształtowana w róg (stożek) mająca wysokie napięcie zastosowane jako przeciwieństwo ładunku docierającego do niej jonu.**
- **Jony opuszczające kwadrupol są przyciągane do wewnętrznej powierzchni stożka (rogu).**
- **Padając na powierzchnię wewnętrzną stożka powodują wybitcie elektronów, które poruszając się wewnątrz rurki i uderzając o jej ścianki wewnętrzne wywołują emisję wtórną elektronów.**



Schemat i zasada działania powielacza elektronowego channeltron



Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

- **Sygnal z detektora jest kierowany do przetwornika analogowo – cyfrowego, w którym jest przetwarzany w sygnał cyfrowy, bezpośrednio wprowadzany do komputera.**
- **Komputer opracowuje dostarczone dane, przetwarza je i drukuje informacje w postaci:**
 - **znormalizowanych widm mas;**
 - **wydruku zestawień mas wszystkich jonów.**
- **ICP–MS charakteryzuje się dobrą czułością, selektywnością i szybkością oznaczeń.**
- **Ma bardzo niską granicę oznaczalności jednak największym i najpoważniejszym jej ograniczeniem są bardzo wysokie koszty aparatury i eksploatacji.**



Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

Interferencje fizyczne

1. **Wpływ właściwości fizycznych roztworu (gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe)**
2. **Osadzanie się soli w rozpylaczu, palniku i stożku spektrometru**
3. **Osadzanie się węgla w palniku i na stożku spektrometru (związki organiczne)**

Co robić:

- rozcieńczyć próbkę;
- zastosować pompę perystaltyczną;
- zastosować odpowiedni rozpylacz.



Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

Interferencje matrycowe

1. **Wpływ ilości soli**
2. **Wpływ kwasów**
3. **Wpływ pierwiastków łatwo jonizujących się**
4. **Wpływ składników głównych**

Co robić:

- **Zoptymalizować warunki pomiaru,**
- **Zastosować wzorzec wewnętrzny**
- **Dopasować matrycę**
- **Zastosować korekcję tła**
- **Zastosować bufor spektralny lub modyfikator**



Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

Interferencje chemiczne

- 1. Tlenki powstałe w wyniku kontaktu plazmy z powietrzem w oszarze pomiędzy plazmą i stożkiem spektrometru**
- 2. Jony podwójnie naładowane tworzone w plazmie**
- 3. Wpływ mocy generatora: zbyt mała daje niższą temp. plazmy i tworzy się więcej tlenków, zbyt duża zwiększa liczbę jonów. Optymalizować moc generatora**
- 4. Wpływ przepływu gazu nośnego: zbyt mały zwiększa liczbę jonów, zbyt duży zwiększa liczbę tlenków. Optymalizować przepływ**



Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

Interferencje spektralne

1. **Wpływy międzypierwiastkowe**
2. **Wpływy poliatomowe: wody, argonu, stosowanych kwasów, powietrza**

Co robić:

- **Zmiana izotopu,**
- **Korekta tła**
- **Zastosowanie komory zderzeniowej (dysocjacja cząsteczek wieloatomowych przy zderzeniu z gazami w komorze, np.: He, N₂, H₂)**



Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

Granice wykrywalności wybranych pierwiastków w technice ICP-MS

Pierwiastek	Granica wykrywalności[ng/l]
U, Cs, Bi	< 10
Ag, Be, Cd, Rb, Sn, Sb, Au	10-50
Ba, Pb, Se, Sr, Co, W, Mo, Mg	50-100
Cr, Cu, Mn	100-200
Zn, As, Ti	400-500
Li, P	1-3 µg/l
Ca	< 20 µg/l



Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

Zalety techniki ICP – MS

- umożliwia analizę zarówno jednego pierwiastka jak i analizę wielopierwiastkową;
- wysoka temperatura plazmy pozwala na oznaczenie pierwiastków o wysokich potencjałach wzbudzenia (np. W, Cl, Br, I, S, U);
- duży zakres prostoliniowości wskazań obejmujący 4 – 5 rzędów wielkości stężenia analitów w próbce;
- pozwala oznaczać zarówno składniki główne jak i śladowe w tej samej próbce;



Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

- **do wzbudzenia nie używa się elektrod (brak zanieczyszczeń);**
- **granica wykrywalności w zakresie 0,01 – 10 µg/l;**
- **wysoka czułość;**
- **duża selektywność;**
- **prosta i szybka analiza;**
- **niewielkie interferencje związane z wpływem matrycy.**



Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

Wady techniki ICP-MS

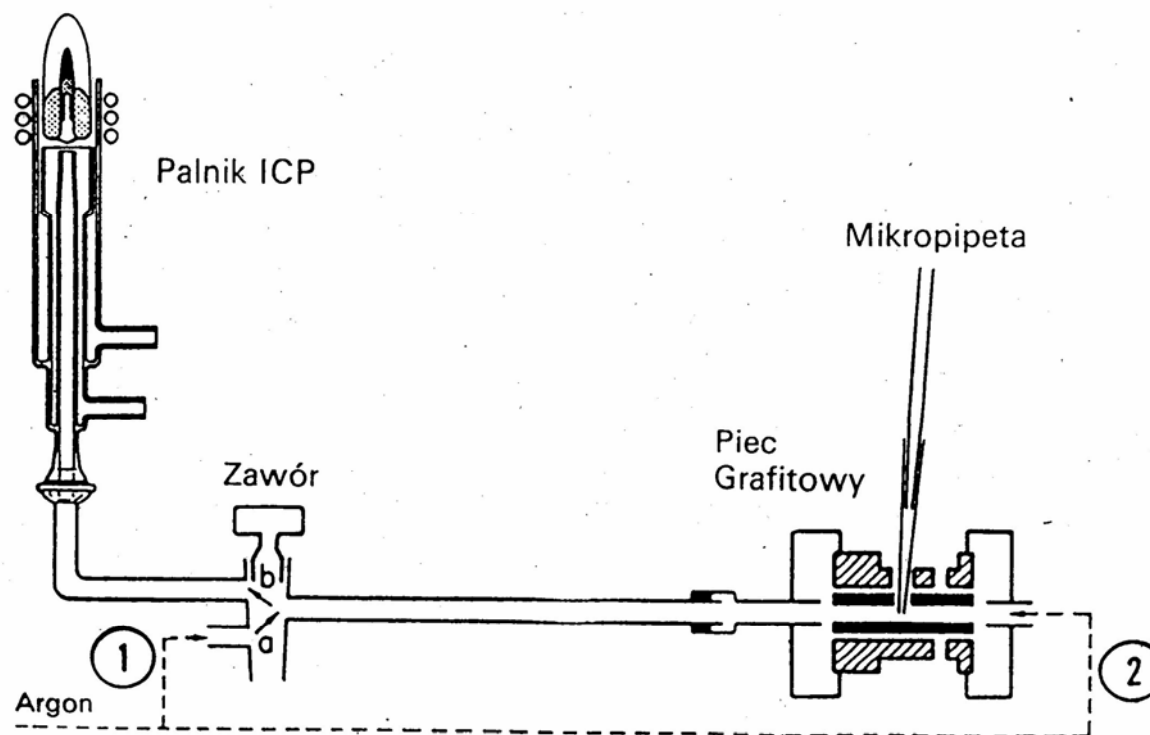
- **duże rozcieńczenie powoduje ograniczenia związane z oznaczaniem niektórych pierwiastków;**
- **konieczność usuwania substancji przeszkadzających ze środowiska pomiaru;**
- **konieczność eliminacji lub redukcji efektu matrycy;**



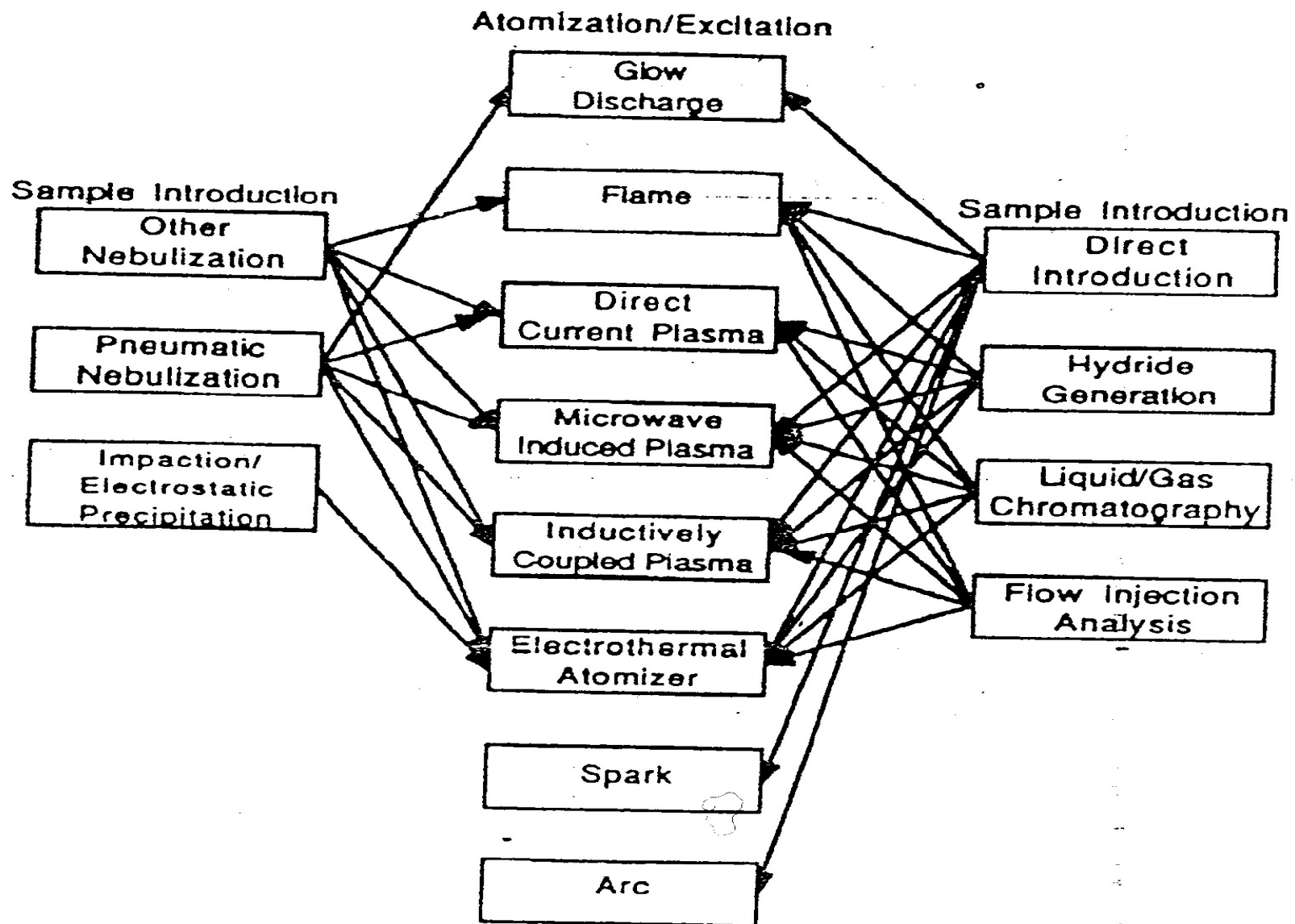
Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS

- **do roztwarzania i płukania należy używać kwasów wysokiej czystości co powoduje wzrost kosztów analizy;**
- **wysokie koszty analizy;**
- **konieczność stosowania argonu i innych odczynników o bardzo wysokiej czystości;**
- **konieczność roztwarzania próbek o złożonej matrycy;**
- **konieczność rozcieńczania próbek.**

Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS



Piec grafitowy przystosowany do wprowadzania próbek w ICP-AES.



ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA



Schemat aparatury do absorpcji cząsteczkowej

$$I_0 = I_a + I_r + I_t$$

gdzie :

I_0 - natężenie padającego promieniowania;

I_a - natężenie promieniowania zaabsorbowanego i rozproszonego

I_r - natężenie promieniowania odbitego lub rozproszonego przez układ (stałe dla danej aparatury względem odnośnika - można pominąć)

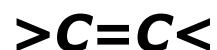
I_t - natężenie promieniowania przechodzącego (mierzonego)

$\frac{I_0}{I_t}$

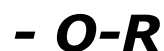


ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

grupy chromoforowe



grupy auksochromowe



transmitancja $T = \frac{I_0}{I_t} \cdot 100 \%$

absorbancja $A = \lg \frac{I_0}{I_t} = K \cdot l \quad \ln \frac{I_0}{I_t} = k \cdot l$

k - współczynnik proporcjonalności

l - grubość warstwy

prawo Lamberta



ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

$$\mathbf{I} = I_0 \cdot e^{-k \cdot c \cdot l} \quad \mathbf{A} = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot l \cdot \mathbf{c} = \lg \frac{1}{T}$$

prawo Lamberta-Beera

ε - molowy współczynnik absorpcji (> 10000 dla metod czułych; < 1000 dla mało czułych)

c - stężenie analitu [mol/dm³]

absorpcja właściwa $\mathbf{a} = \frac{\varepsilon}{c_{at} \cdot 1000}$



ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

$$A = \varepsilon_1 \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot l \cdot c_2 + \varepsilon_3 \cdot l \cdot c_3 + \dots$$

**o ile spełniają prawo Lamberta-Beera i
nie oddziałują na siebie**

Rodzaje widm absorpcyjnych

$A = f(\lambda)$ - krzywa absorpcji

$A = f(c)$ - prosta (krzywa kalibracyjna)



ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

Odstępstwa od prawa Lamberta Beera

1. Niedoskonałość przyrządów

2. Niespełnienie przez układ założeń:

- reakcje w roztworze przy wzroście stężenia (kondensacja, polimeryzacja, hydroliza)**
- niemonochromatyczność padającego promieniowania;**
- nakładanie się przekrojów czynnych cząsteczek;**
- nieliniowa odpowiedź detektora;**
- mętność roztworu.**



ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

Metody analizy

1. Wybór rozpuszczalnika:

- dobrze rozpuszcza badany związek,
- nie absorbuje w zakresie roboczym,
- obojętny chemicznie,
- nietoksyczny, nielotny,
niehigroskopijny, tani, trwały, łatwo
dostępny.

Oдноśnik - czysty roztwór o odpowiednim pH i analogicznej matrycy.



ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

2. Wybór długości fali:

- zwykle λ_{maks}
- najbardziej różnicująca ślepą wartość i analizowaną próbkę,
- klasa przyrządu (tak by zła monochromatyzacja jak najmniej wpływała na błąd pomiaru absorbancji),
- dla mieszaniny jak najbardziej odległe.



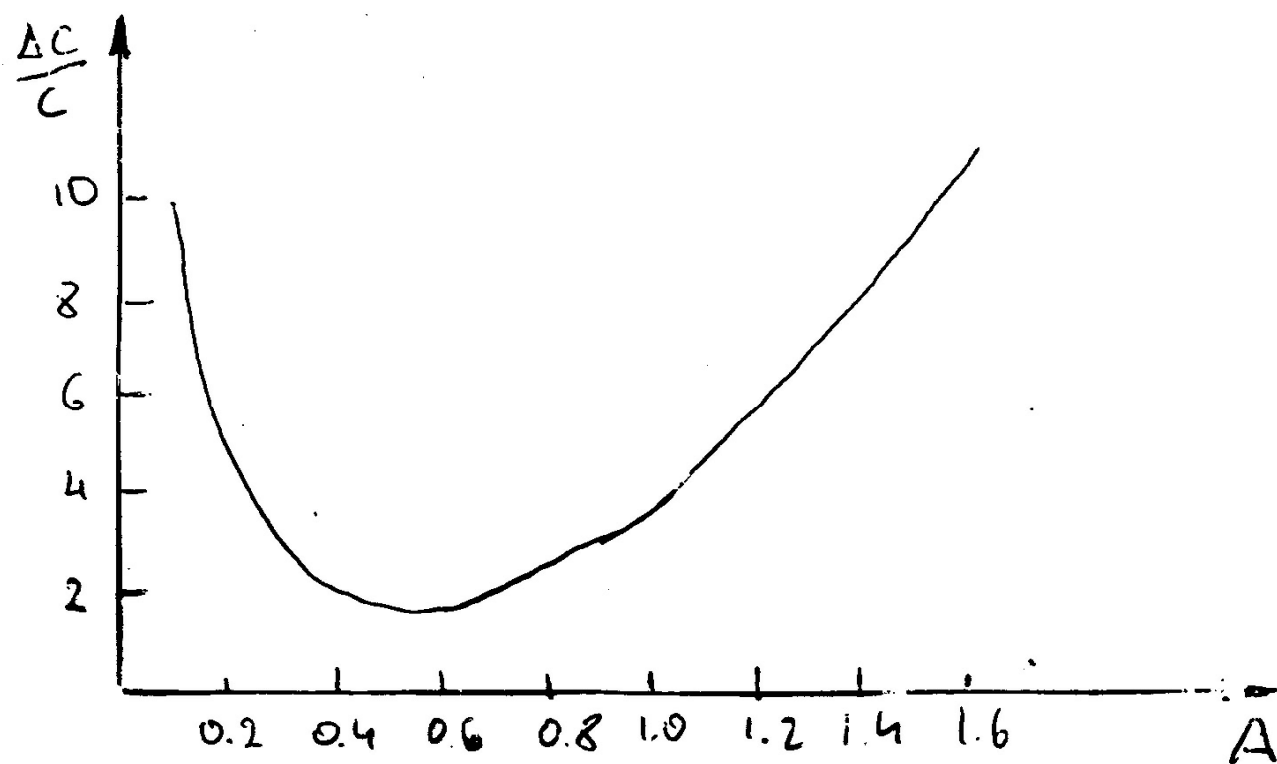
ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

BŁĘDY W SPEKTROSKOPII ABSORPCYJNEJ

- 1. Odstępstwa od prawa Lamberta-Beera:**
 - odstępstwa instrumentalne (detektor, monochromator, kuweta) – ujemne;
 - odstępstwa chemiczne (reakcje) - dodatnie i ujemne
- 2. Zależność względnego błędu pomiaru stężenia od absorbancji**

$$A_{\text{opt}} = 0,434$$

Zależność względnego błędu pomiaru stężenia od absorbancji





ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

APARATURA

Źródła promieniowania:

wymagania: ciągłość, równomierność rozkładu, stabilność.

- żarówka wolframowa (widmo ciągłe do 350 nm; tylko 15 % energii na VIS),
- do UV - lampy rtęciowe, wodorowe, ksenonowe,
- do IR - włókno Nernsta (mieszanka pierwiastków ziem rzadkich) lub Globar (węgiel krzemu rozżarzony do temp. 1400 °C);



ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

2. Optyka

- w IR zastępuje się soczewki zwierciadłami wklęsłymi. Nie ulegają one aberracji chromatycznej, mogą być sporządzone z trwałych materiałów, np. metal lub szkło aluminizowane. Nie ma też problemu przepuszczalności optycznej;
- pryzmaty i naczynka absorpcyjne muszą być wykonane z materiału stałego, który jest przepuszczalny w zakresie roboczym:



ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

szkło optyczne	0,4 – 2,6 μm
szkło kwarcowe	0,16 – 4,0
LiF	0,12 – 9,0
CaF₂	0,13 – 12,0
NaCl	0,2 – 25
KBr	0,25 – 40



ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

Wykorzystanie w analityce

- 1. Analiza jakościowa : identyfikacja związków organicznych nienasyconych i aromatycznych (niemożliwe dla mieszanin).**
- 2. Analiza ilościowa:**
 - krzywa wzorcowa $c_x = A / \epsilon \cdot l$
 - spektroskopia różnicowa (mniejszy błąd).
- 3. Miareczkowanie fotometryczne (2 proste przecinające się w punkcie równoważności).**



ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

4. Analiza przepływowa - FIA - Flow Injection Analysis
5. Detektory w chromatografii cieczonej i gazowej.
6. Oznaczanie obok siebie dwóch substancji, jeżeli ich maksima absorpcji są dostatecznie odległe (dla dwóch długości fali),

$$A_{m1} = c_1 \cdot \epsilon_{1.1} \cdot l + c_2 \cdot \epsilon_{2.1} \cdot l$$

$$A_{m2} = c_1 \cdot \epsilon_{1.2} \cdot l + c_2 \cdot \epsilon_{2.2} \cdot l$$



ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

gdzie:

A_{m1} – absorbancja przy pierwszej długości fali,

A_{m2} – absorbancja przy drugiej długości fali,

C_1 - stężenie pierwszego analitu,

C_2 - stężenie drugiego analitu,

$\epsilon_{1.1}$ - molowy współczynnik absorpcji dla
pierwszej substancji przy pierwszej długości fali,

$\epsilon_{1.2}$ - molowy współczynnik absorpcji dla
pierwszej substancji przy drugiej długości fali,

$\epsilon_{2.1}$ - molowy współczynnik absorpcji dla drugiej
substancji przy pierwszej długości fali,

$\epsilon_{2.2}$ - molowy współczynnik absorpcji dla drugiej
substancji przy drugiej długości fali.



ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

**Spektrofotometryczne oznaczanie SO₂ metodą
pararozanilową West and Gaeke**

**Pochłonięcie SO₂ w czterochlorortęcianie sodowym
(np. w płuczce)**

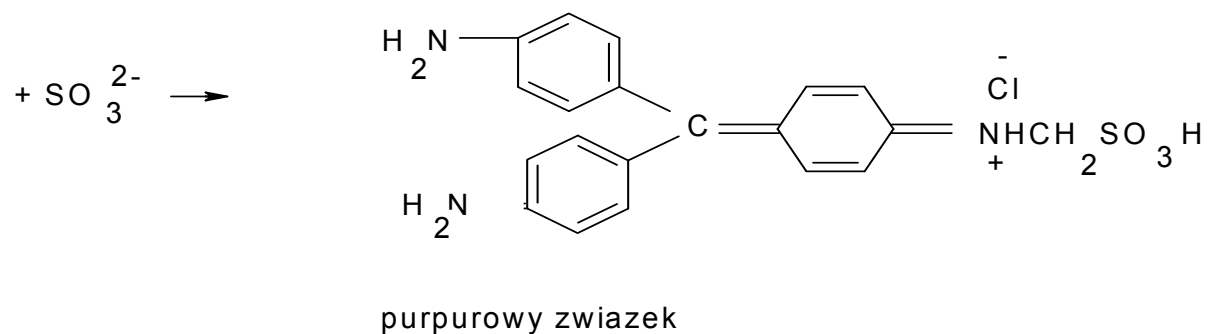
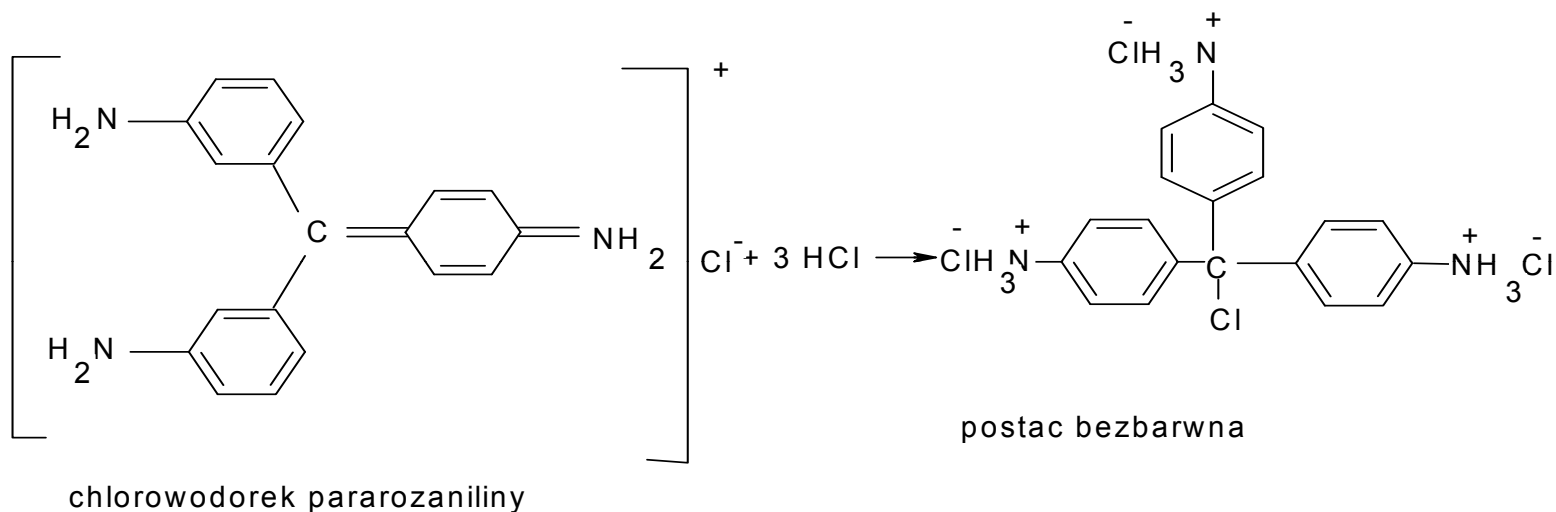


Dla $\lambda_{\text{maks}} = 560 \text{ nm}$: $\epsilon = 30\,000$, $a = 0,47$

SO₂ w powietrzu i winie w sposób ciągły,

**S w glebie, skałach, związkach organicznych i
nieorganicznych, polimerach, żywności**

ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA





ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

Siarkowodór w środowisku kwaśnym tworzy z p-aminodimetyloaniliną , przy współdziałaniu jonów $[Fe^{3+}]$ – błękit metylenowy.

Można go ekstrahować trichlorometanem

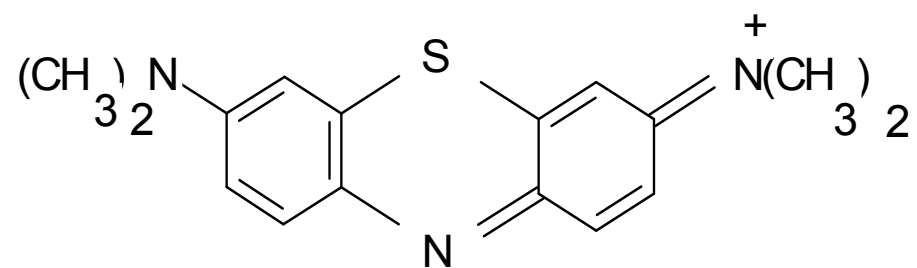
W roztworze trichlorometanu

$\lambda_{maks} = 650 \text{ nm}$; $\epsilon = 35\ 000$, $a = 1,1$

w roztworze wodnym

$\lambda_{maks} = 662 \text{ nm}$

**S w roślinach, glebach, wodach stopach,
związkach organicznych**





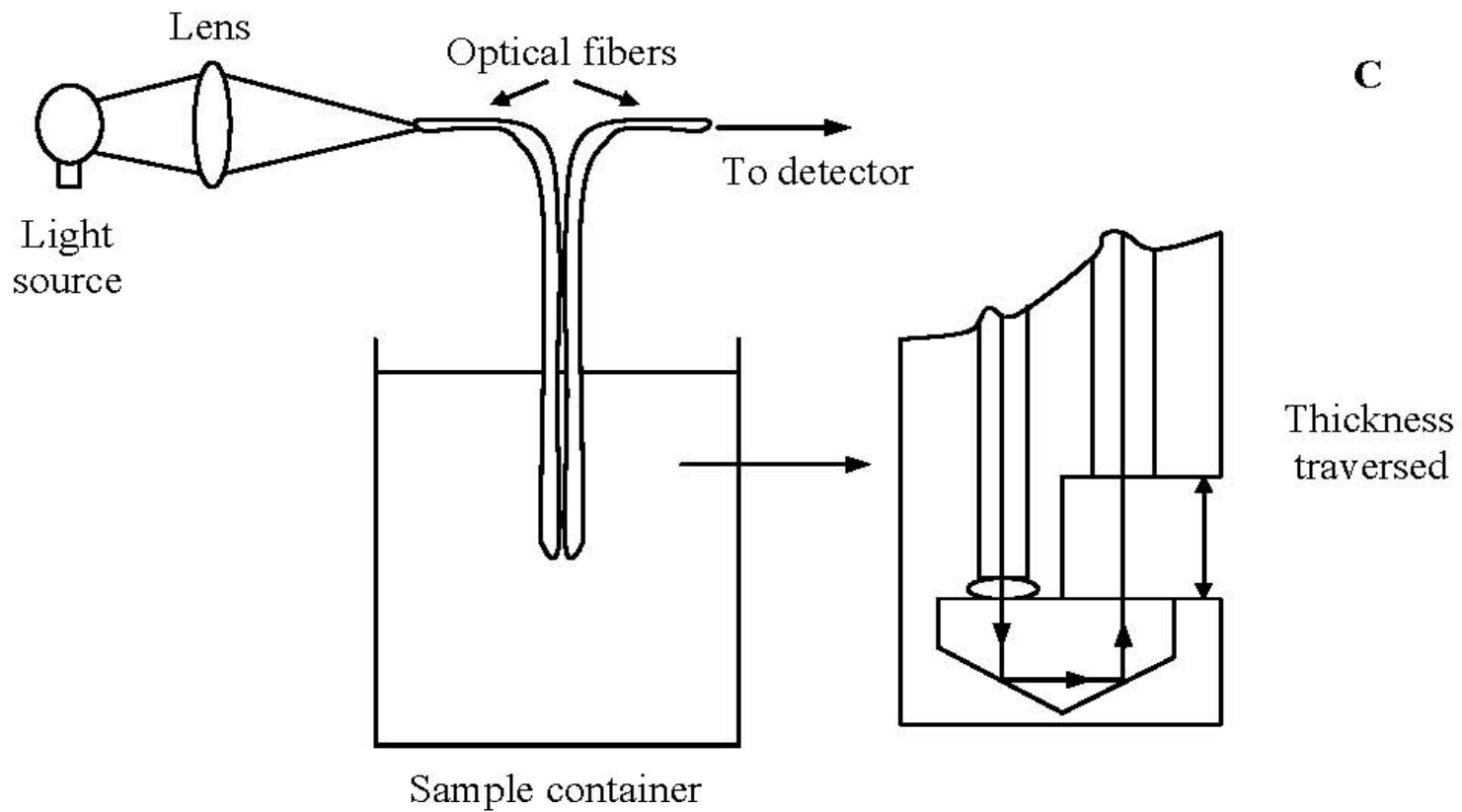
ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

Testy kuwetowe Spectroquant firmy Merck.

Są to fiolki zawierające odpowiednie odczynniki, do których dodaje się określoną ilość badanej próbki (w przypadku niektórych oznaczeń także innych odczynników dołączonych do testów). W wyniku zmieszania próbki z odczynnikiem zachodzi reakcja dająca barwny produkt, umożliwiający analizę fotometryczną.

ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA





C

Fig.2.10 Three common methods of transmitting the sample illumination through a sample solution



ABSORPCYJNA SPEKTROSKOPIA CZĄSTECZKOWA

Przykłady zastosowań

Analit	Odczynnik	λ dł. fali [nm]
Glin	chrom azurol S	545
	8-hydroksychinolina	390
Antymon	jodki	425
Arsen	dietyloditiokarbaminian	535
Bizmut	ditizon	490
Kadm	ditizon	520
Chlorki	difenylokarbazon	560
Chrom	difenylokarbazon	545
	EDTA	540
Kobalt	Nitrozonaftol	415
Żelazo	1,10-fenantrolina	512



Fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska (*XRF*)

Metoda polega na pomiarze widm rentgenowskich powstałych w wyniku wzbudzenia atomów wysokoenergetycznym promieniowaniem rentgenowskim.

Zalety

- **dobra selektywność;**
- **technika niedestrukcyjna;**
- **niska granica oznaczalności;**
- **można stosować małą objętość próbki.**



Fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska (*XRF*)

Wady

- **konieczność stosowania specjalnych kryształów zamiast siatek dyfrakcyjnych;**
- **ograniczone zastosowanie – nadaje się tylko do analizy pierwiastków o niskim potencjale wzbudzenia (gł. litowców, berylowców);**
- **efekty matrycowe.**



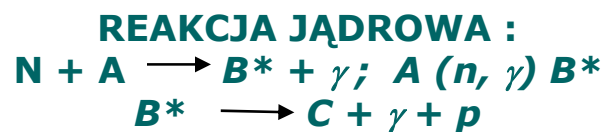
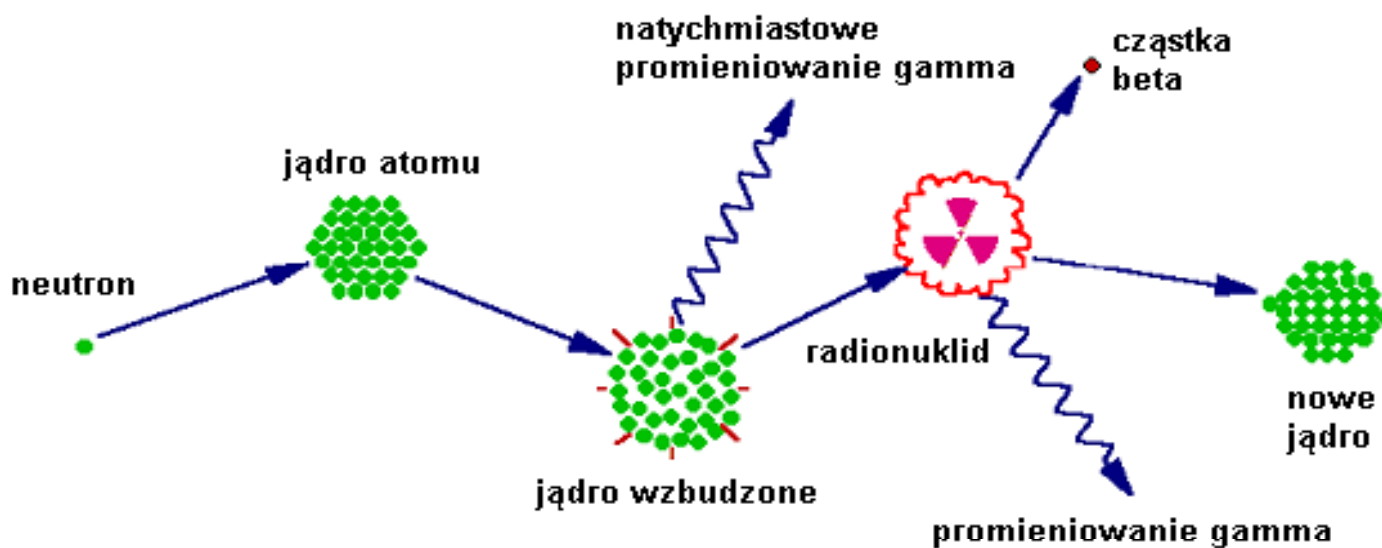
Neutronowa analiza aktywacyjna (*NAA*)

Zjawisko polegające na przemianie trwałych jąder atomów w radioaktywne i pomiarze charakterystycznego promieniowania emitowanego przez te jądra.

Neutronowa Analiza Aktywacyjna

Reakcja jądrowa

Rozpad promieniotwórczy





Neutronowa analiza aktywacyjna

Zalety

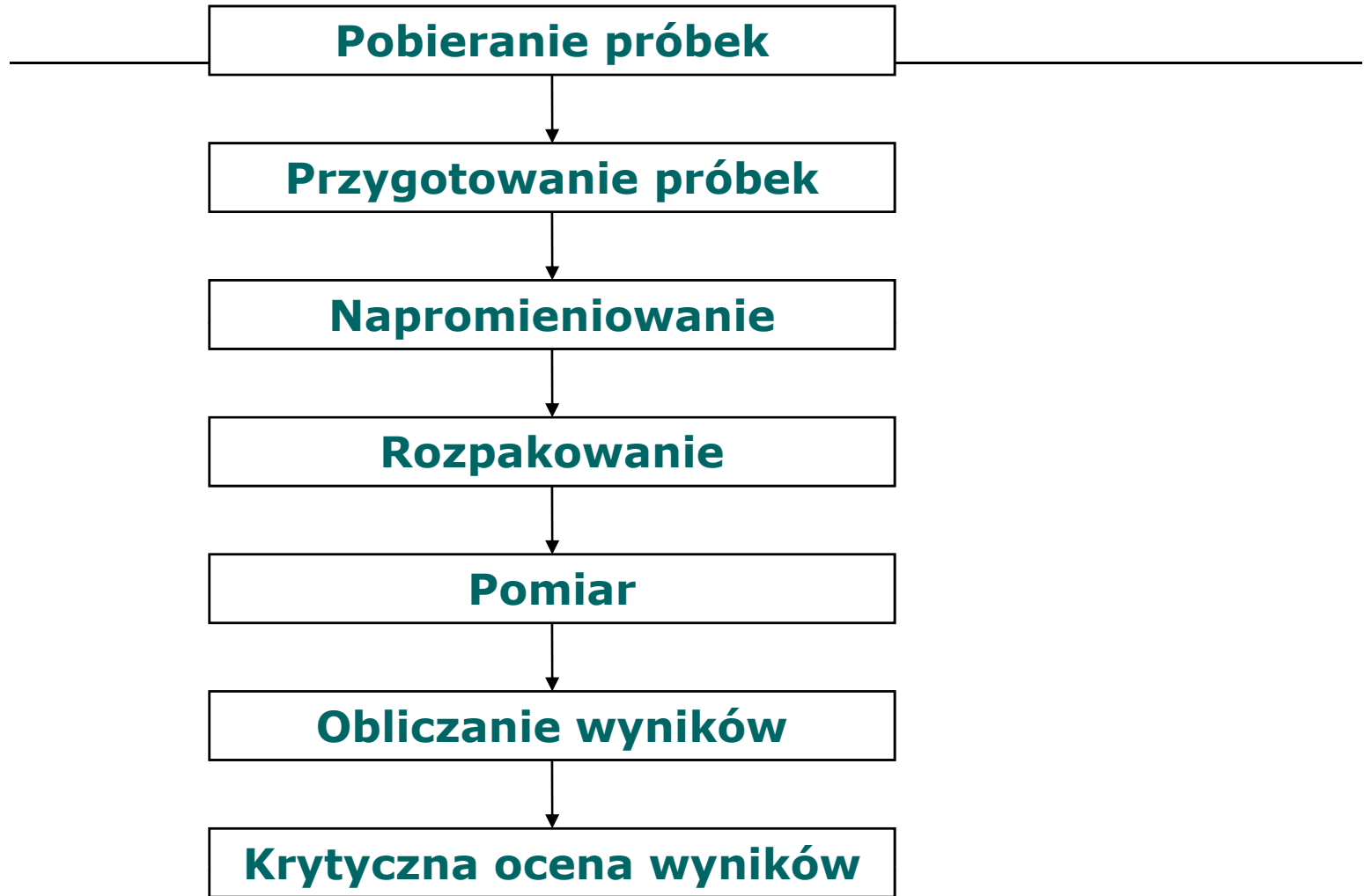
- **większość matryc próbek wydaje się być „przezroczysta” podczas aktywacji;**
- **metoda niedestruktywna;**
- **wysoka czułość;**
- **możliwość oznaczenia 50 – 65 pierwiastków jednocześnie;**
- **niska granica wykrywalności, $\mu\text{g}/\text{kg}$ do mg/kg ;**
- **brak wstępnego etapu przygotowania próbek.**



Neutronowa analiza aktywacyjna (*NAA*)

Wady:

- **metoda pracochłonna;**
- **metoda czasochłonna;**
- **dostarcza informacji o całkowitym stężeniu pierwiastków, bez rozróżnia ich formy chemicznej i/lub stanu fizycznego;**
- **brak możliwości oznaczenia niektórych pierwiastków, np. Pb;**
- **wymagany dostęp do reaktora jądrowego;**
- **wysokie koszty inwestycyjne.**



Schemat postępowania dla NAA



Neutronowa analiza aktywacyjna (NAA)

Zalety

- **Jedną z najważniejszych zalet jest fakt, że większość matryc próbek wydaje się być „przezroczysta” podczas aktywacji.**
- **Dzieje się tak, ponieważ główne pierwiastki stanowiące matrycę próbki (wodór, węgiel, tlen, azot, fosfor i krzem) nie tworzą radioaktywnych izotopów.**
- **Ta właściwość sprawia, że NAA jest metodą charakteryzującą się wysoką czułością przy oznaczaniu pierwiastków śladowych - gdy pierwiastki matrycy wydają się być nieobecne, nie ma podstaw do interferencji;**



Neutronowa analiza aktywacyjna (NAA)

- **Metoda ta jest niedestruktywna.**
- **Jest to szczególnie istotne w analizie wartościowych i unikalnych materiałów, takich jak obiekty archeologiczne i obiekty sztuki, pył kosmiczny lub materiały z badań kryminalistycznych (bez straty materiału dowodowego).**
- **Nie ma potrzeby przeprowadzania próbki do roztworu przed analizą.**
- **Jest to korzystne dla analizy, np.: osadów, skał, katalizatorów, tworzyw sztucznych itd.,**



Neutronowa analiza aktywacyjna (NAA)

- **Istnieje wiele zmiennych doświadczalnych parametrów, które mogą być wykorzystane, by osiągnąć najlepszą granicę wykrywalności dla danego pierwiastka. Typ, energia i gęstość strumienia neutronów może się zmieniać, co umożliwia selektywna aktywację. Czas naświetlania może się zmieniać, co poprawia aktywację pierwiastków o radionuklidach z krótkim czasem półtrwania.**
- **Różnice w czasie półtrwania między różnymi radionuklidami umożliwiają ich rozróżnienie. Interferencjom spektralnym można zapobiec używając różnych linii promieniowania gamma i różnych radionuklidów do identyfikacji pierwiastków**
- **Możemy jednocześnie oznaczyć od 50 do 65 pierwiastków,**



Neutronowa analiza aktywacyjna (NAA)

- Dla wielu pierwiastków granice wykrywalności są na poziomie $\mu\text{g}/\text{kg}$ do mg/kg ,
- NAA jest metoda bazująca na procesach, które mają miejsce w jądrach pierwiastków. Forma chemiczna pierwiastków nie ma wpływu na efekt końcowy,
- Kalibracja w NAA jest przeprowadzana jednorazowo. Nie ma potrzeby, by oznaczać nowe parametry dla każdego nowego typu analizowanego materiału,
- Nie zanieczyszczamy badanych próbek, gdyż nie ma potrzeby wstępnego przygotowania próbek, co czyni tę technikę wygodną do pomiarów niskich stężeń w, np. materiałach o wysokiej czystości i w przypadku bardzo małych ilości materiałów, takich jak pył kosmiczny i cząstki pyłu w powietrzu.



Neutronowa analiza aktywacyjna (*NAA*)

Wady:

- **największą niedogodnością jest pracochłonność metody. Wszystkie radioaktywne izotopy posiadają inne czasy połowicznego rozpadu i mogą być podzielone na 3 kategorie:**
 - **nuklidy o krótkim czasie połowicznego rozpadu (czas może być mniejszy od sekundy i trwać do kilku godzin),**
 - **nuklidy o średnim czasie połowicznego rozpadu (czas może trwać od ok. 10 godzin do kilku dni),**
 - **nuklidy o długim czasie połowicznego rozpadu (od kilku dni do kilku tygodni a nawet miesięcy),**



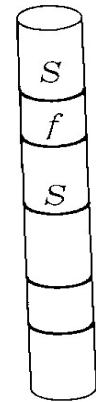
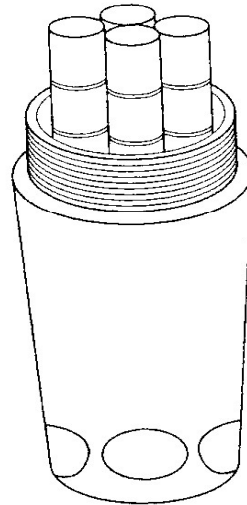
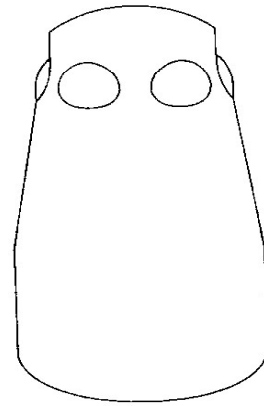
Neutronowa analiza aktywacyjna (NAA)

- **kompletna analiza zajmuje cztery tygodnie,**
- **nie można oznaczyć kilku pierwiastków, przynajmniej na niskim poziomie, np. aktywacja Pb daje mierzalne wyniki tylko w miligramowych ilościach; dla zastosowań związanych z badaniami środowiskowymi taka granica wykrywalności jest nieadekwatna,**
- **metoda ta, jak większość innych metod analizy pierwiastkowej, dostarcza tylko informacje o całkowitym stężeniu pierwiastków, nie rozróżnia ich formy chemicznej i/lub stanu fizycznego,**



Neutronowa analiza aktywacyjna (NAA)

- **NAA nie jest prostą, przenośną metodą, która może być wykorzystana w każdym laboratorium analitycznym – konieczny jest dostęp do reaktora jądrowego,**
- **Laboratorium NAA musi sprostać wymaganiom bezpieczeństwa radiologicznego. Może to powodować zwiększenie kosztów inwestycyjnych podczas jego adaptacji. Konieczne są również zabezpieczenia przy przechowywaniu i usuwaniu odpadów radioaktywnych. Pracownicy muszą być zaznajomieni z wymogami bezpieczeństwa radiologicznego,**
- **Łączenie metody fizycznej i analizy chemicznej wymaga, dla skutecznego działania, dobrej znajomości obu dyscyplin,**
- **NAA jest kosztowną analizą.**



1 cm

**Polietylenowy kontener przeznaczony do
naświetlania próbek w technice NAA**

Liofilizator ALPHA 2-4





Makro i mikroelementy

Makroelementy:

- **stanowią 99 % składników mineralnych;**
- **dzienne zalecane spożycie powyżej 100 mg/dzień;**
- **zawartość w organizmie człowieka jest większa od 0,01 %;**
- **zalicza się do nich: wapń, fosfor, potas, sód, siarkę, chlor i magnez.**

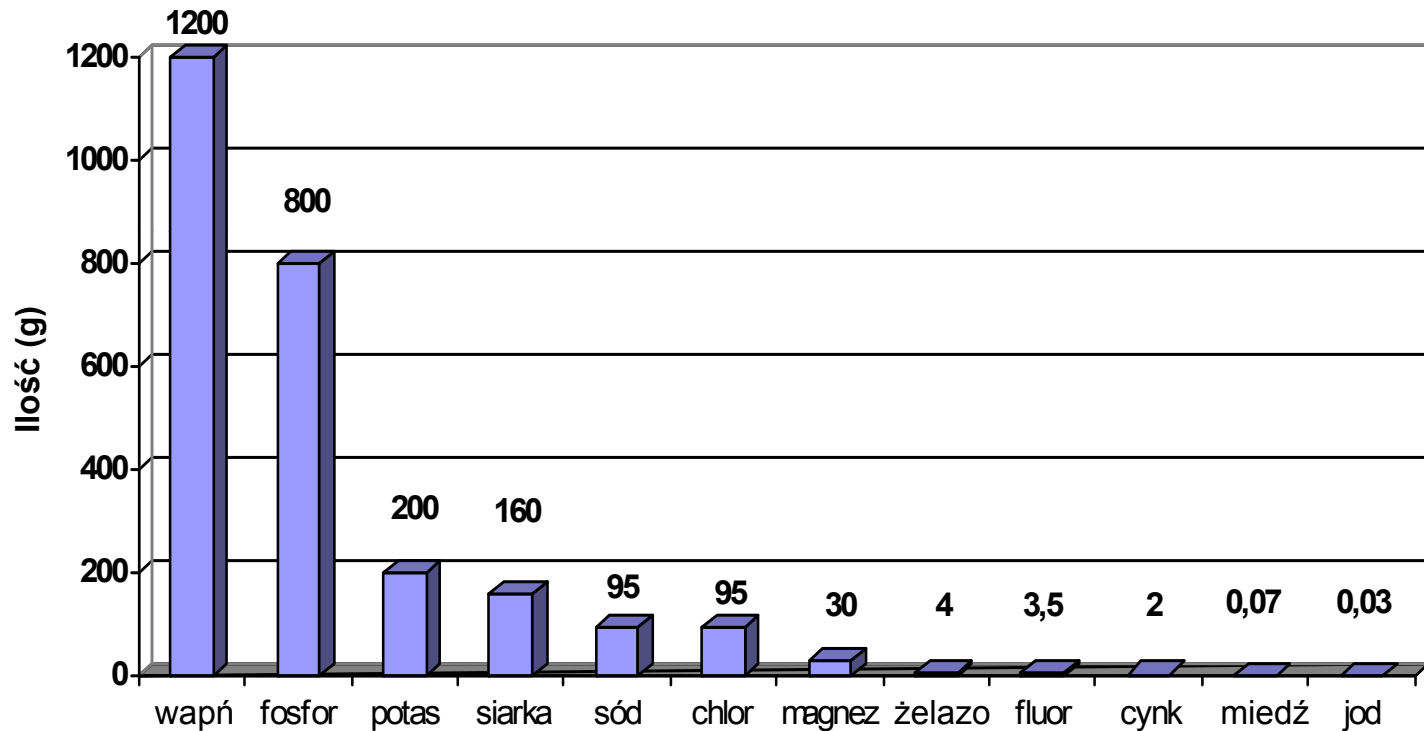


Makro i mikroelementy

Mikroelementy:

- **stanowią 1 % składników mineralnych;**
- **dzienne zalecane spożycie poniżej 100 mg/dzień;**
- **zawartość w organizmie człowieka jest mniejsza od 0,01 %;**
- **zalicza się do nich: żelazo, cynk, chrom, miedź, fluor, jod, kobalt, molibden, mangan i selen.**

Makro i mikroelementy



Zawartość makroelementów i wybranych mikroelementów w organizmie dorosłego człowieka



Charakterystyka metod instrumentalnych

- 1. Duża czułość i związana z tym niska granica oznaczalności**
 - **miareczkowe** **10^{-1} %**
 - **wagowe** **10^{-2} %**
 - **absorpcja cząsteczkowa** **10^{-4} %**
 - **kulometria** **10^{-5} %**
 - **chronowoltamperometria** **10^{-7} %**
 - **GC-ECD** **10^{-9} %**
 - **ICP-MS** **10^{-10} %**



Charakterystyka metod instrumentalnych

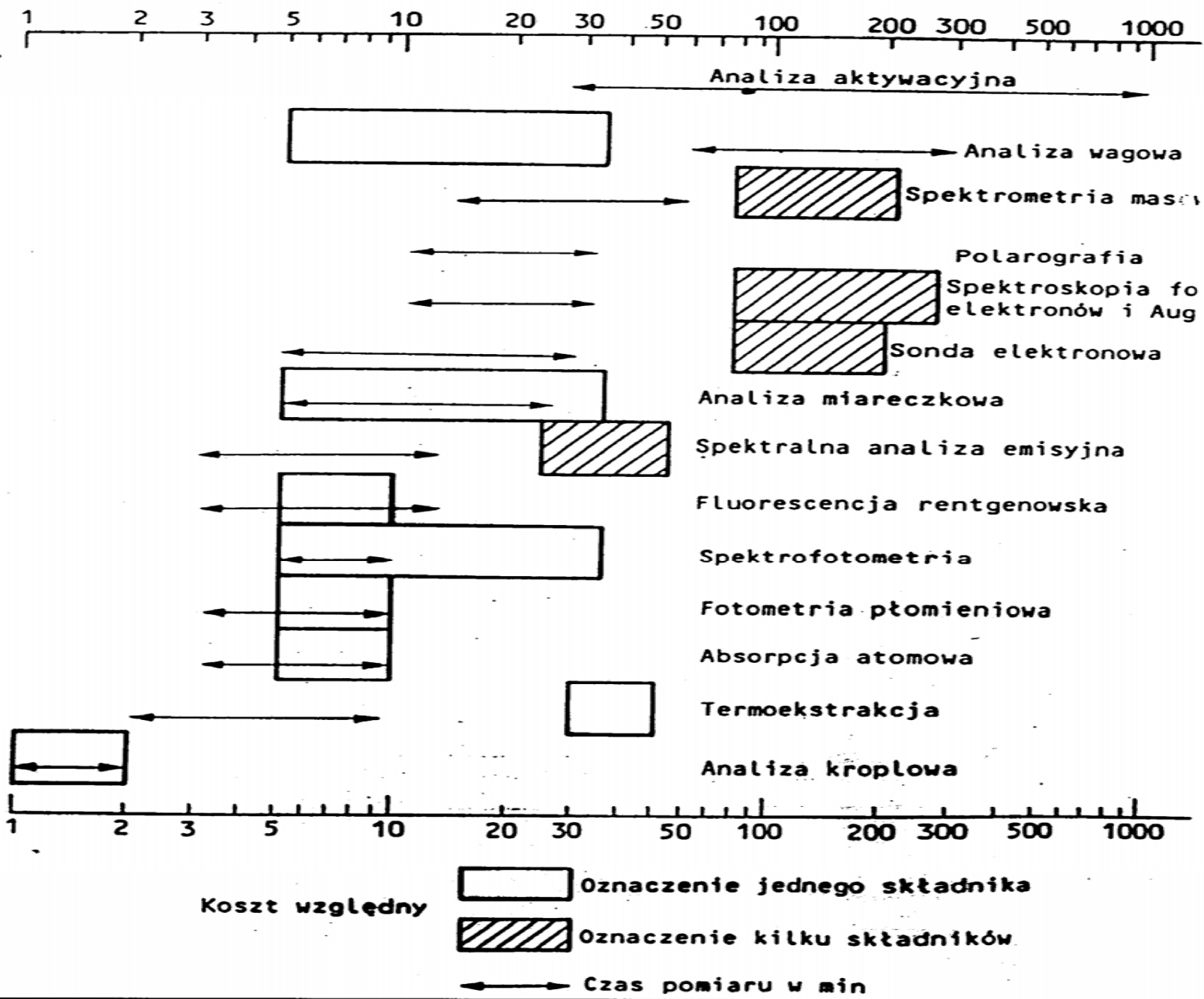
- 2. Szybkość**
- 3. Możliwość jednoczesnych oznaczeń (chromatografia, spektrofotometria)**
- 4. Selektywność i specyficzność**
- 5. Obiektywność**
- 6. Możliwość automatyzacji, komputeryzacji i sterowania procesami**
- 7. Możliwość analizy ciągłej**

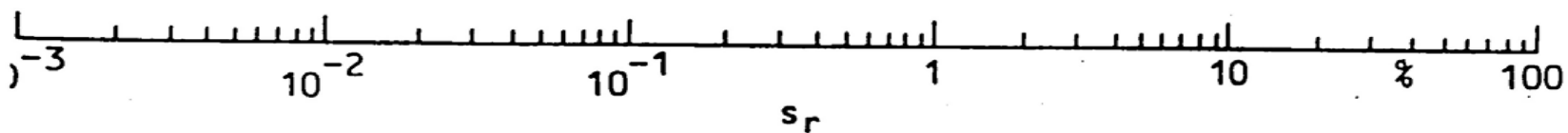
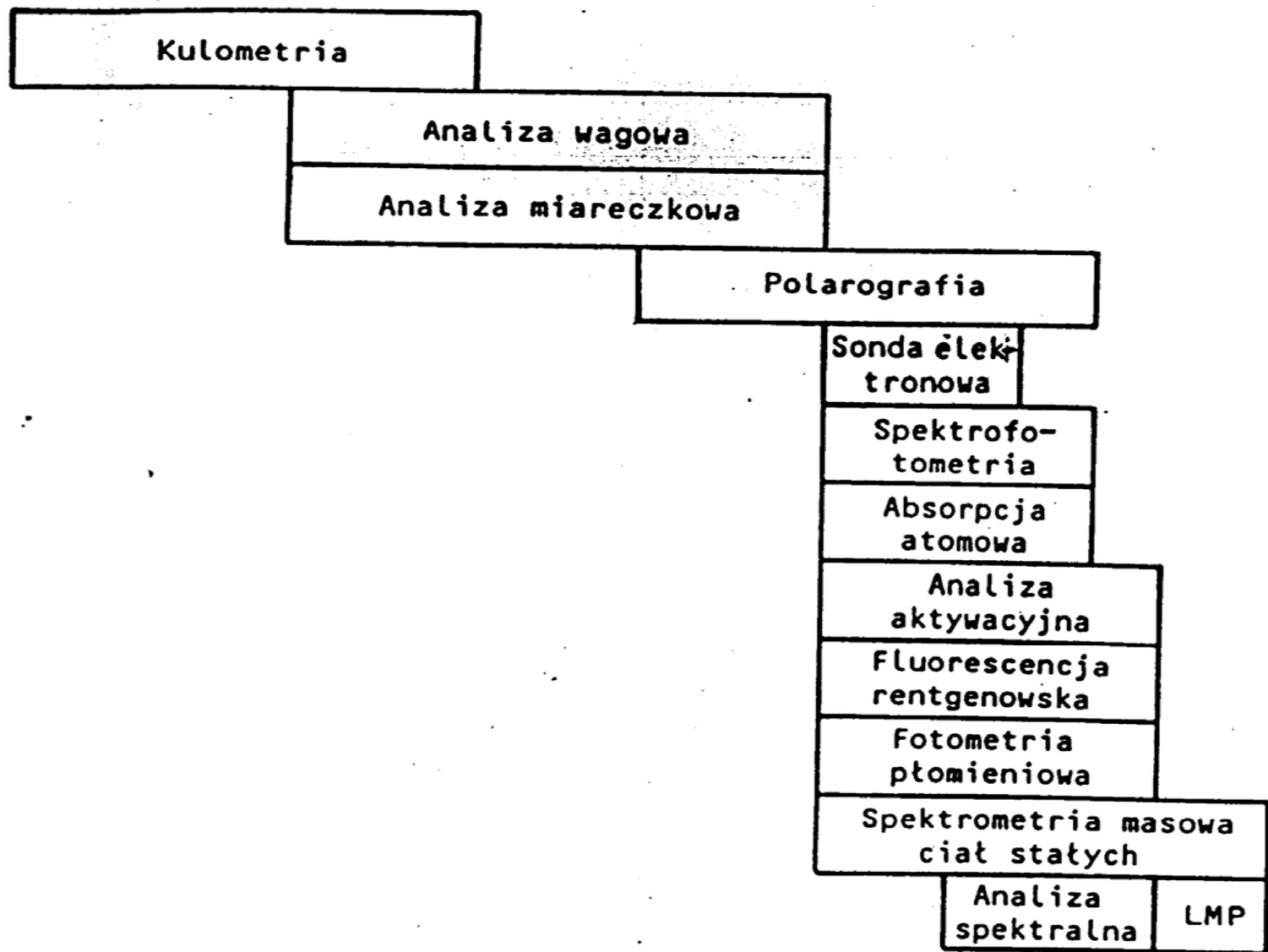


Charakterystyka metod instrumentalnych

Wady

- 1. Pomiar względny, a więc konieczność kalibracji**
- 2. Wpływ matrycy na mierzone parametry fizykochemiczne**
- 3. Mniejsza precyzja i dokładność**
- 4. Większy koszt**







Zawartość związków mineralnych w produktach żywnościowych

**Pobieranie próbek
Technika podwójnej porcji**

Przygotowanie próbki do analizy

Homogenizacja

Mrożenie

Liofilizacja

**Mineralizacja wspomagana promieniowaniem
mikrofalowym**

**Oznaczanie analitu, np.:
Spektroskopia Absorpcji Atomowej AAS, ICP-MS**



Zawartość związków organicznych w produktach żywnościowych

**Pobieranie próbek
Technika podwójnej porcji**

Przygotowanie próbki do analizy

Homogenizacja

Mrożenie

Liofilizacja

**Ekstrakcja rozpuszczalnikiem organicznym,
oczyszczanie ekstraktu**

**Oznaczanie próbki, np.:
GC-FID, GC-ECD, HPLC-DAD, GC-MS, HPLC-MS**