

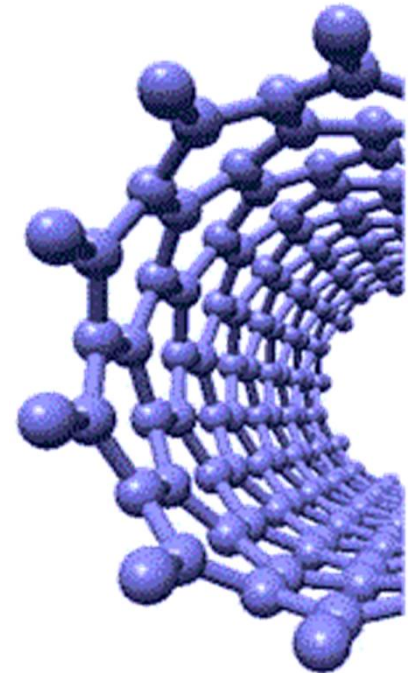


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace a rozvoj studia nanomateriálů na TUL

nano.tul.cz

Tyto materiály byly vytvořeny v rámci projektu
ESF OP VK: **Inovace a rozvoj studia nanomateriálů
na Technické univerzitě v Liberci**



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
www.tul.cz

Experimentální postupy

Fotometrie

Co je to fotometrie v chemické laboratoři?

- Fotometrie je primárně fyzikální disciplína zabývající se světlem.
- V chemii tímto termínem označujeme celou řadu analytických metod.
- Metody jsou založeny na měření světla které buď prošlo měřeným vzorkem nebo se od vzorku odrazilo nebo je vzorkem (ve vhodném prostředí) emitováno.

Základní pojmy

- Fotometrie

- měření zeslabení **světla** o dané vlnové délce
- měření emise **světla** o dané vlnové délce

- Kolorimetrie

- vizuální porovnání intenzity zabarvení s etalonem

- Spektrometrie

- Měření části spektra elektromagnetického záření, případně vyhodnocení intenzity vybraných vlnových délek

- Spektroskopie

- analogický (méně používaný) pojem pro spektrometrii

Fotometrie

Podle experimentálního uspořádání ji rozdělujeme na **emisní** nebo **absorbční**

- **Emisní** - zpravidla z plamene, jiskry nebo argonové plasmu.
- **Absorbční** - zeslabení světla procházejícího optickým prostředím (roztok, analyzovaný pevný materiál, plamen,.....)

Stanovení koncentrace látky ve vzorku

Ize realizovat dvěma způsoby:

- a) sestrojení kalibrační křivky pomocí dat získaných měřeními sady roztoků o známé koncentraci analytu (standardů)

- b) přímým výpočtem z naměřených hodnot absorbance - v tomto případě musíme znát absorpční koeficient a při výpočtu vycházíme z Lambert Beerova zákona....

Lambert-Beerův zákon

Popisuje interakci světla se vzorkem

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 10^{-\varepsilon \ell c}$$

- *Kde T - propustnost (transmittance)*
- *I a I_0 - intenzita světla dopadajícího a procházejícího*
- *ε - extinkční koeficient*
- *ℓ - délka optického prostředí*
- *c - koncentrace sledované látky*

- Nejčastěji používaná veličina:
absorbance

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} = -\epsilon l c$$

Lineární funkční závislost je omezena jen na určitý rozsah hodnot absorbance. Při jeho překročení dochází k postupnému zakřivení funkce až k dosažení saturace.

Rozsahu linearity je závislý na řadě faktorů, včetně parametrů optiky fotometru.

Spektrometrie

- Instrumentální technika zabývající se měřením a analýzou spektra elektromagnetického záření i mimo viditelnou oblast:
 1. ve viditelné oblasti - **VIS** (spektrofotometrie)
 2. nejčastěji **IR**, **UV/ VIS**,
 3. **RTG**, **gama-spektrometrie**,.....
- Často měříme i jiná spektra než elektromagnetické záření - záření alfa, hmotnostní spektra (MS),...

- Nejčastější je dvojí experimentální uspořádání:
absorbční, emisní, fluorescenční, ...
- při **absorbčním** uspořádání musíme mít stabilní zdroj záření v měřené oblasti spektra.
- při **emisní** spektrometrii měříme (jak plyne z názvu) záření emitované vzorkem. Toho dosáhneme tak, že atomy nebo ionty vzorku vybudíme (uvedeme do excitovaného stavu) a při jejich deexcitaci dojde k vyzáření energie formou fotonů:

$$E = h \cdot \nu$$

- Nejčastější je dvojí experimentální uspořádání:
absorbční, emisní, fluorescenční, ...
- při absorbčním uspořádání musíme mít stabilní zdroj záření v měřené oblasti spektra. Pro viditelnou oblast se používá wolframová halogenová žárovka, pro UV oblast deuteriová výbojka. Někdy se tyto dva zdroje nahrazují výkonné xenonové výbojky

Hlavní části fotometrů:

- 1a) zdroj záření (absorbční měření)
- 1b) zdroj energie pro vybuzení vzorku (emisní)

- 2) měřicí prostředí (prostor kyvety, plamene, plasmy,.....)

- 3) zařízení ke zpracování světla (záření) - umožňuje vybrat vhodnou vlnovou délku nebo oblast spektra.

1a) zdroj záření pro absorpční měření

- v **UV** oblasti se používá deuteriová výbojka (poskytuje spojité spektrum)
- ve **viditelné** oblasti je jako zdroj zpravidla využívána halogenová žárovka napájená stabilním zdrojem.
- někdy je pro UV a VIS oblast využívána vysoce výkonná xenonová výbojka
- v **IR** oblasti opět žhavené kovové vlákno
- pozn.: V případě AAS se používají výbojky s dutou katodou vyrobenou ze stanovovaného prvku nebo bezelektrodové výbojky plněné stanovovaným prvkem.

- 1b) zdroje energie pro emisní měření

Zde je zpravidla zdroj energie současně měřicím prostředím.

- Plamen - buď acetylén vzduch (teplota cca 2200°C) nebo acetylén oxid dusný (teplota přes 3000°C) - volby dle stanovivaného prvku
- jiskrový výboj
- argonová plasma - ICP (teplota až 10 000°C)
- výkonný laser (pro analýzu pevných materiálů)

2) měřicí prostředí

- v UV, VIS a IR technice je to nejčastěji kyveta z vhodného materiálu - musí propouštět záření v dané oblasti
- pro AAS je to buď plamen (stejně jako u emisního měření) nebo grafitová (případně wolframová) kyveta. Pro tzv. hydridovou techniku se využívá křemenná kyveta ohřátá na stabilní teplotu 800°C - 1100°C.
- u techniky ICP je to opět argonová plasma.

3) zařízení pro zpracování světla (záření)

- tato část fotometru umožňuje vybrat vhodnou vlnovou délku nebo oblast spektra a nasměrovat ji na detektor
- lze použít:
 - interferenční filtry (pouze výběr jedné vlnové délky)
 - mřížkové nebo hranolové monochromátory
 - polychromátory

Interferenční filtry

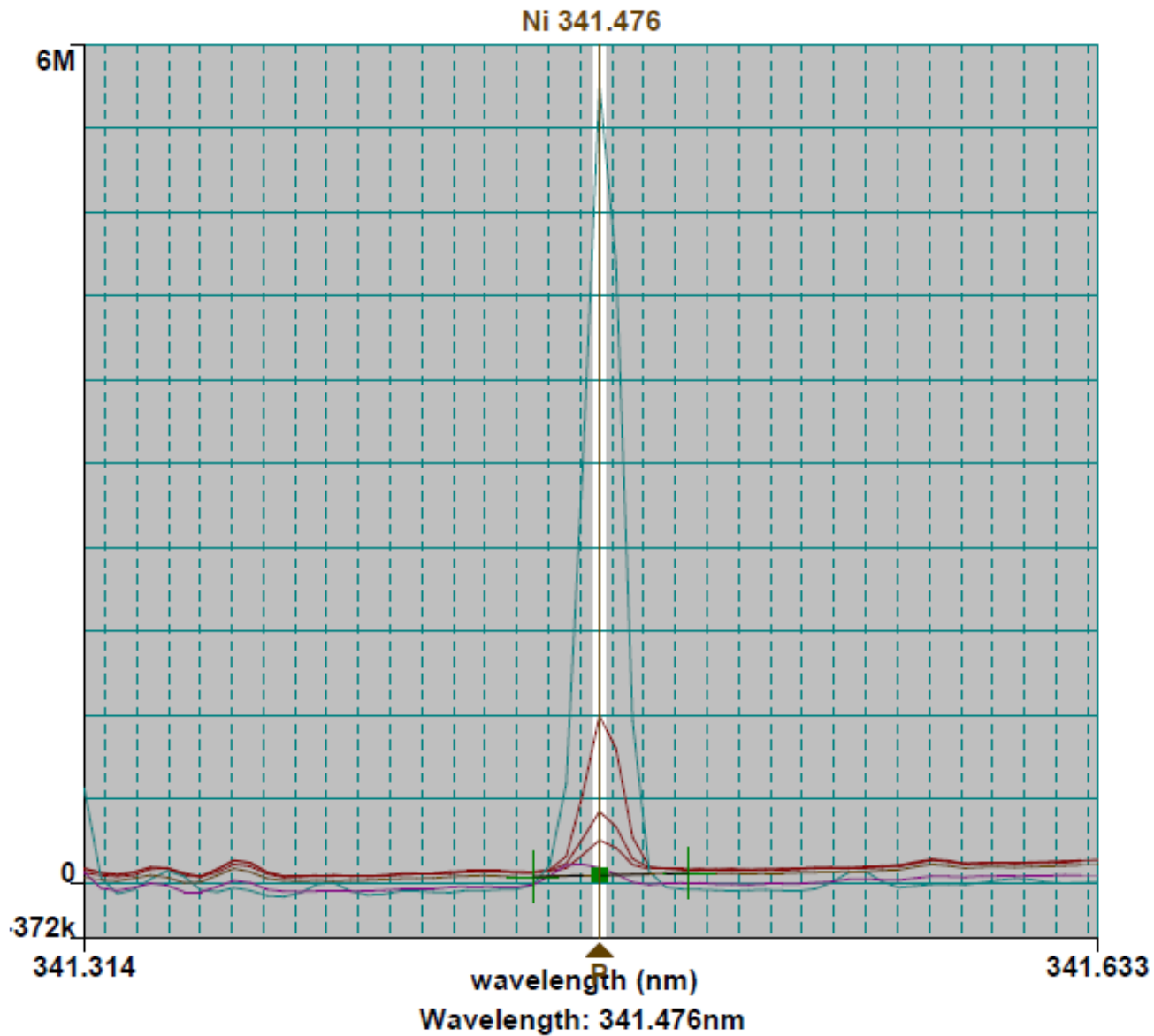
- Slouží pro vymezení vybrané vlnové délky a vybrané šířky spektrálního pásu
- Nejsou laditelné (jeden filtr = jedna λ)
- Levné řešení pro jednoúčelové fotometry, přenosné, terénní zařízení, příp. pro vybrané další aplikace (detektory u separačních technik jako HPCE,...)

Monochromátory (polychromátory)

- Zařízení sloužící k selekci vybrané vlnové délky a vybrané šířky pásu z dané oblasti spektra (UV, VIS, IR)
- V případě tzv. polychromátorů je výstupem celé spektrum promítnuté na detektor (zpravidla speciální CCD prvek)
- Různé konstrukce
 - Czerny - Turner
 - Paschen - Runge
 - Echelle monochromátor

- Základní parametry monochromátorů:
 - Rozlišení - zpravidla se uvádí pološířka píku v nm
 - Rozptýlené světlo
 - Temný proud,.....

- Rozlišení fotometrů (podle konstrukce)
 - Jednopaprskové
 - Dvojprskové -
 - » v čase
 - » v prostoru



snimek spektra Ni (vlnová délka 341,456nm) měřeného ICP spektrometrem Optima 2100 DV

Fotometrické stanovení z roztoků

- Využívá se buď interakce vlastní molekuly s fotony dané energie (přímé stanovení dusičnanů v čistých vodách, screeningové stanovení organických látek ve vodě,...)
- Nebo se nejprve vytvoří vhodná vazba mezi analytem a činidlem (zpravidla tvorbou komplexu)

Spektrometrie jako prvková analýza

- Nejčastější uspořádání:
 - Plamenová emise - jednoduché speciální analyzátory zejména v biochemii - stanovení vybraných prvků Na, K, Ca, Mg
 - Atomová absorpce technika plamenová, grafitové kyvety, hydridový systém - možnost stanovení velkého počtu prvků (u většiny přístrojů jeden po druhém, nikoli v jedné analýze) v širokém rozsahu koncentrací (od ppt za použití grafitové kyvety po g/l v plamenovém uspořádání)
 - Optická emisní spektrometrie s indukčně vázanou plasmou ICP-OES
 - A další techniky - DCP, jiskrová OES,...

Další spektrometrické techniky

- Rentgenová fluorescence
- Rentgenová difrakce
- Spektrometrie záření gama
- Spektrometrie záření alfa - pozor zde se nejedná o elektromagnetické záření
- Atomová fluorescenční spektrometrie
- A další techniky.....