



Analizna kemija

Odgovori na izpitna vprašanja 2. del

Laboratorijska biomedicina

šolsko leto 2008/2009

Elektroanalizne metode: Potenciometrija in voltometrija. Molekularna absorpcijska spektrometrija in fluorescenčna spektrometrija (fluorimetrija). Atomska spektrometrija.

Elektroanalizne metode

Prikaz elektrokemijskih tehnik

Signal pobude	Odziv = kar merimo	Ime tehnike
Tok	Potencial	Potenciometrija
Potencial	Tok	Voltometrija

Potenciometrija

8.1. Kaj je potenciometrija? Opišite merilni sistem in ovrednotite to metodo.

Potenciometrija je elektrokemijska analizna metoda, pri kateri z merjenjem napetostne razlike med referenčno in indikatorsko elektrodo ugotovljamo koncentracijo analita. Potencial ni funkcija koncentracije ampak aktivnosti. Aktivnost je povezana s koncentracijo prek aktivnostnega koeficienta, ki je pogojen s sestavo raztopine oz. ionsko močjo.

Merilni sistem sestavljata potenciometrična celica (indikatorska in referenčna elektroda) in potenciometer, ki je merilnik potenciala (v V ali mV).

Zahteve za merilni sistem:

- vhodna upornost večja ali enaka $10^{13} \Omega$ (visoka vhodna upornost je potrebna zato, da ne pride do padca napetosti v celici)
- merjenje potenciala vsaj na 0,1 mV

Ovrednotenje metode:

- pravilnost $\pm 5\%$,
- dinamično območje od pet do šest redov velikosti npr $10^{-1} - 10^{-6}$ mol/L,
- odziv \approx ena minuta, zelo razredčeno dlje,
- metoda ni specifična, interference, problem selektivnosti,
- določamo aktivnost (zaznava »proste ione«),
- za določanje koncentracije so potrebni posebni prijemi,
- temperaturna odvisnost,
- nedestruktivnost (neporušnost),
- primerna za obarvane in motne raztopine.

8.2. Razložite simbolni zapis, ki ga uporabljamo v potenciometriji.

referenčna elektroda | solni most | preiskovana raztopina | indikatorska elektroda

E_{ref} E_j E_{ind}

| - fazna meja, || - solni most, E_{ref} - referenčna elektroda, E_{ind} - indikatorska elektroda

solni most = omogoča izravnavo naboja=elektrolitski ključ; želimo, da je čim manjši ali neobstoječ

Primer: $Hg|Hg_2Cl_2(s) | KCl_{(sat)} || HCl_{(aq)} a_{H^+}, H_2(g) | Pt$

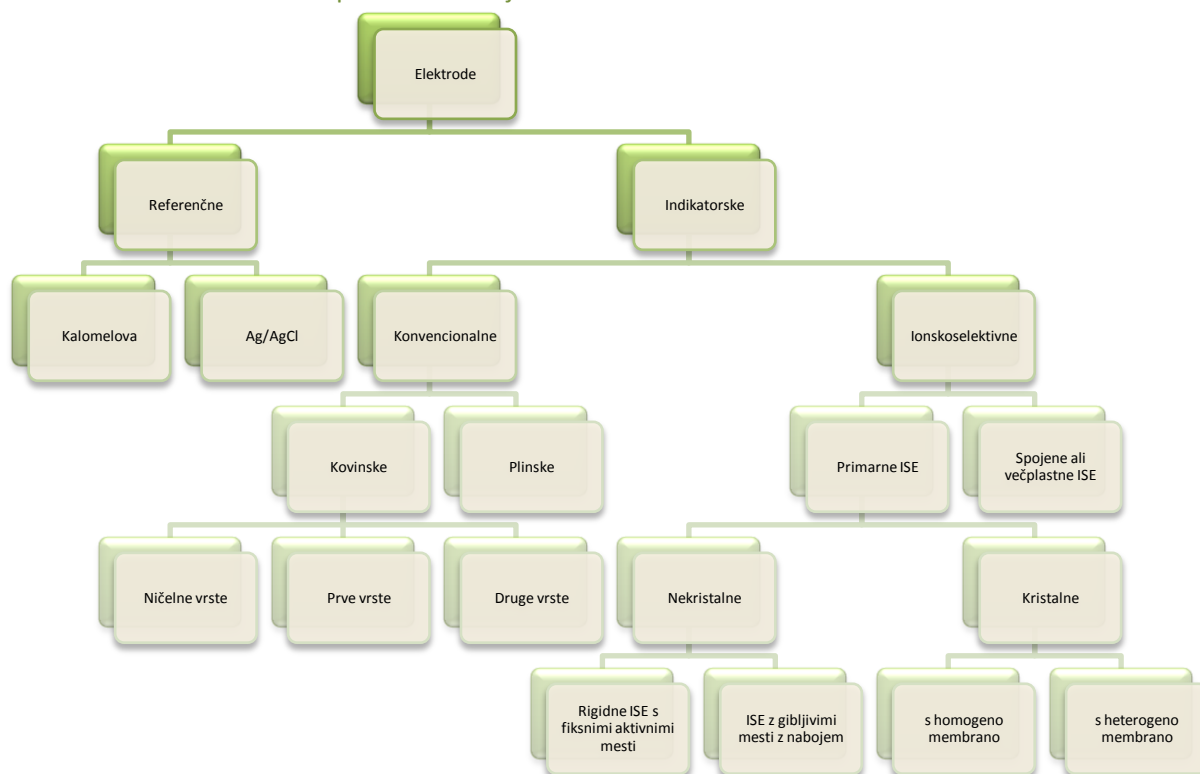
8.3. Kako je definiran potencial potenciometrične celice?

$$E_{celice} = E_{Desni} - E_{levi} + E_j$$

$$E_{Potenciom.celice} = E_{ind} - E_{ref} + E_j$$

Za posamezno elektrodo se potencial izračuna s pomočjo Nernstove enačbe.

8.4. Kako delimo elektrode v potenciometriji?



8.5. Kaj je referenčna elektroda? Katere referenčne elektrode so najpogostejše v potenciometriji? Katero referenčno elektrodo v zadnjem času nekateri proizvajalci opuščajo in zakaj?

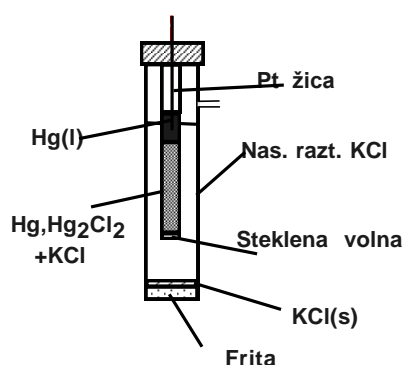
Referenčne elektrode so polčleni z znanimi konstantnimi elektrokemijskimi potenciali, ki so neodvisni od koncentracije analita ali drugih ionov raztopini. Po konvenciji je referenčna elektroda vedno smatrana kot anoda. Uporabljajo se za merjenje napetosti drugih polčlenov tako, da jih z njimi povežemo v galvanski člen.

Kot referenčni elektrodi se v potenciometriji najpogosteje uporabljata kalomelova elektroda in elektroda Ag/AgCl.

V zadnjem času se opušča kalomelova elektroda, saj vsebuje živo srebro.

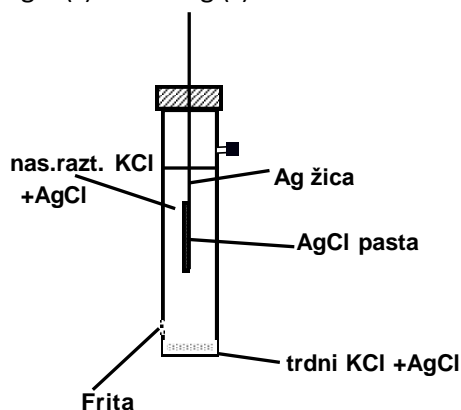
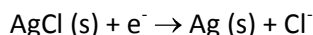
8.6. Opišite in razložite kalomelovo elektrodo.

Reakcija, zaradi katere pride do potencialne razlike: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} (\text{l}) + 2\text{Cl}^-$



Kalomel elektroda je sestavljena iz živega srebra v nasičeni raztopini živosrebrnega klorida (kalomel), ta pa spet preko poroznega zamaška prihaja v stik z mešanico kalomela in KCl. Preko še enega poroznega zamaška prihaja ta mešanica v nasičeni KCl, ki izpolnjuje ves prostor znotraj večje steklene cevi. Ta cev ima na dnu luknjico, napolnjeno z azbestnimi vlakni – porozna frit. Preko le-te je omogočen kontakt s preiskovano raztopino. Pri temperaturi 25°C in uporabi nasičene raztopine KCl je napetost kalomel elektrode konstantna in znaša 0,2444 V.

8.7. Raložite referenčno elektrodo srebro – srebrov klorid.



Sistem, ki je analogen kalomelovi elektrodi, sestoji iz srebrne elektrode, potopljene v nasičen KCl in nasičen AgCl. Pri 25°C je njen potencial 0,199 V.

8.8. Kaj je indikatorska elektroda in kako indikatorske elektrode razvrščamo?

Indikatorska elektroda je elektroda, ki je potopljena v preiskovano raztopino in na kateri se razvije potencial v odvisnosti od aktivnosti analita. Skupaj z referenčno elektrodo deluje na osnovi galvanskega člena.

Indikatorske elektrode razvrščamo v konvencionalne in ionskoselektivne elektrode. Za nadaljnjo delitev glej vprašanje 8.4.

8.9. Kako je definiran potencial konvencionalnih in kako potencial ionskoselektivnih elektrod (ISE)?

Potencial konvencionalnih elektrod: Izračunamo s pomočjo Nernstove enačbe

$$E_{\text{ind}} = E^0 - \frac{0,0592\text{V}}{1} \times \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oks}]} ; \text{ gre za klasičen redoks par, lahko zapišemo redoks reakcijo.}$$

Potencial ionskoselektivnih elektrod: Ne gre za redoks proces (ne moremo zapisati redoks para, ni oksidirane in reducirane oblike), imamo elektrode, ki so odzivne na neko ionsko zvrst.

- odzivna na katione: $E = K + s \cdot \log a_{\text{H}^+}$
- odzivne na anione: $E = K - s \cdot \log a_{\text{F}^-}$

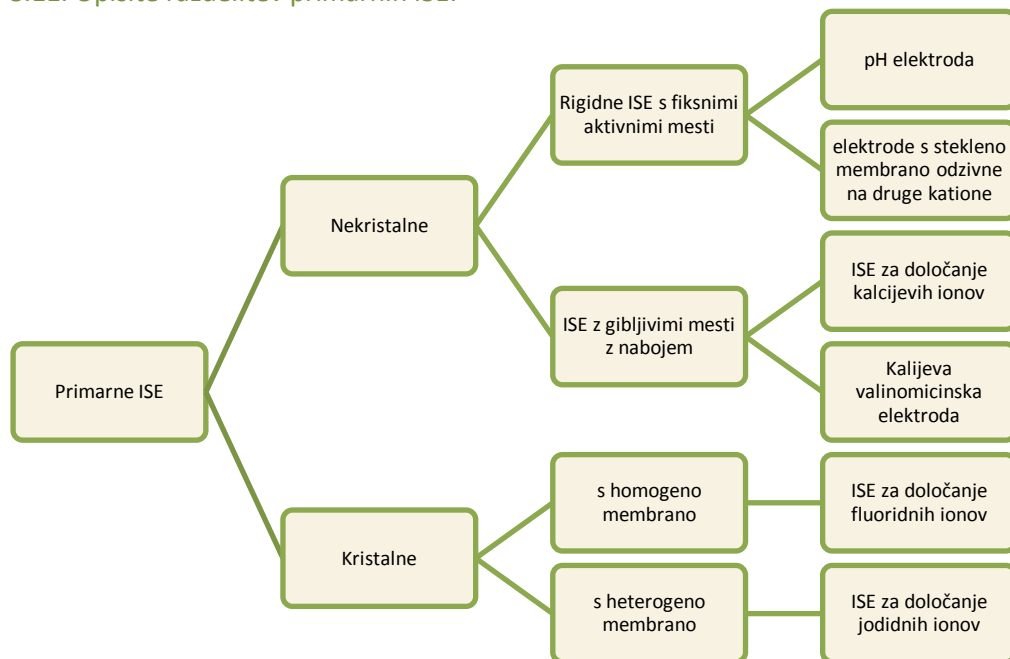
8.10. Naštejte in opišite podvrste konvencionalnih elektrod in njihovo uporabo.

1. kovinske

- a) ničelne vrste: elektrode so iz inertnega materiala (žlahtna kovina: platina, srebro, zlato; ali posebne oblike ogljika). Ko jo uvedemo v sistem, bo njen potencial izražal stanje redoks sistema, v katerega je potopljena: potencial se spreminja glede na spremembo v sestavi raztopine; uporaba – pri titracijah, ki vključujejo standardno raztopino Ce (IV).
- b) prve vrste: kovina v raztopini lastnih ionov. Splošna reakcija: $\text{M}^n(+)+\text{ne}^- \rightarrow \text{M}(\text{s})$; njihova uporaba ni zelo razširjena pri potenciometriji, saj niso zelo selektivne (odzivajo se ne le na svoje, ampak še na vrsto drugih), nekatere elektrode se začnejo raztapljati v prisotnosti kisline (Zn, Cd) itd. ajeveč se uporabljajo Ag/Ag^+ , $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$, Cu/Cu^{2+} , Zn/Zn^{2+} ...
- c) druge vrste: kovina, prekrita s plastjo njene soli, ki je malo topna, npr. Ag/AgCl ; uporaba – odzivajo se ne le na svoje katione, ampak tudi na anione, ki z njimi tvorijo zmerno topne oborine in stabilne komplekse z njimi

2. plinske: standardni vodikov polčlen $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

8.11. Opišite razdelitev primarnih ISE.

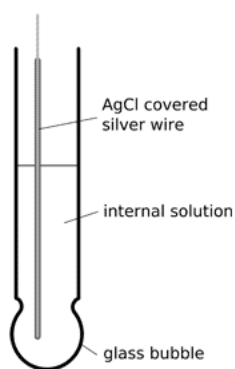


8.12. Opišite nekristalne elektrode. Katere sestavine določamo s to vrsto elektrod?

Imajo stekleno membrano ali pa porozno membrano iz polimernega materiala. Pravimo jim tudi p-ion elektrode, saj so podatki, ki jih pridobimo, navadno p-funkcije. Določamo pH, ione. Poudariti je treba, da se ta tip elektrod bistveno razlikuje od kovinskih, tako po zgradbi, kot po principu delovanja.

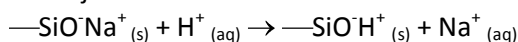
8.13. Kam sodi elektroda s stekleno membrano, kako je grajena, na čem temelji njen odziv. Kakšna je kombinirana izvedba te elektrode?

Elektroda s stekleno membrano sodi med rigidne ISE s fiksnimi aktivnimi mesti.



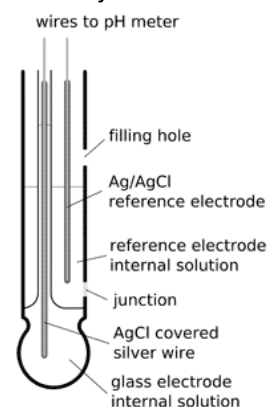
Zgradba: tankostenska steklena membrana je pričvrščena na stekleno ali plastično cev. V notranjosti je referenčna raztopina razredčene HCl, ki je nasičena z AgCl. Srebrna žica v tej raztopini tvori Ag/AgCl elektrodo.

Delovanje: čeprav je notranja referenčna Ag/AgCl elektroda del pH elektrode, pa to ni element, ki zaznava pH. Na pH se odziva tanka steklena membrana na konici elektrode, ki pa se na pH odziva le, če je hidratirana. Odziv temelji na različni stopnji izmenjanosti ionov na zunanji strani membrane – v kolikšni meri poteče je odvisno od aktivnosti H^+ v zunanji raztopini. Reakcija ionske izmenjave:



V bistvu gre za to, da Na^+ ione v steklu zamenjajo protoni iz zunanje raztopine. Zaradi razlike v koncentraciji H^+ ionov na obeh straneh membrane, pride do razlike v potencialu. Zato sta potrebni dve referenčni elektrodi, notranja in zunanja, da lahko izmerimo nastalo razliko v potencialu in posledično pH.

Kombinirana izvedba te elektrode: v svojem telesu ima že vgrajeno tudi zunanjo referenčno elektrodo.



8.14. Kako opravimo kalibracijo za pH-metrijo?

Navadno izvajamo dvotočkovno kalibracijo. pH meter kalibriramo s standardnimi kalibracijskim pufri, ki jih izberemo tako, da bodo izmerjene vrednosti ležale med njima. Postopek kalibracije začnemo s pufrom, katerega pH je bližje nevtralnemu. Na pH- metru odčitamo pH prvega kalibracijskega pufra. Ker realna elektroda navadno ne daje povsem enakega potenciala, kot bi ga za dani pufer pri dani

temperaturi teoretično morala dajati, vrednost elektronsko uravnamo na predpisano. Drugi pufer uporabimo zato, da ugotovimo, če se teoretična strmina elektrode ujema z resnično strmino elektrode. Če odčitana vrednost odstopa od pravilne, pomeni, da teoretična strmina odstopa od resnične, zato bomo morali vse vrednosti uravnati: iz podatkov za dve točki izračunamo premico. Kar poznamo vzamemo kot x (odčitane vrednosti), kar želimo ugotoviti, pa kot y (prave vrednosti pH).

8.15. Kako moramo ravnati, da pravilno izmerimo pH nekega vzorca npr. pH krvi pri 37°C?

- Vsi pufrji in vse merjene raztopine morajo imeti enako temperaturo.
- Ker so kemijska ravnotežja odvisna od temperature, moramo vedno iz podatkov o pufru najprej razbrati pravo pH vrednost za dane pogoje in jo nato pravilno uporabiti v postopku kalibracije pH-metra.
- Temperaturo moramo tudi pravilno nastaviti na samem pH-metru, saj bo samo tako izmerjenemu potencialu na skali instrumenta pravilno prirejena pH vrednost.
- Temperatura se med samim merjenjem ne sme spreminjati.

8.16. Opišite kristalne elektrode. Katere sestavine določamo s to vrsto elektrod?

Kristalne elektrode so ionskoselektivne elektrode, ki imajo membrano iz enega kristala ali več kristalov (homogena membrana) oz. gre za prah kristalov (crystalline powders) kot npr. LaF_3 , AgCl , Ag_2S v inertnem matriksu: silikonska guma, PVC (heterogena membrana). Delovanje je podobno kot delovanje steklene membrane.

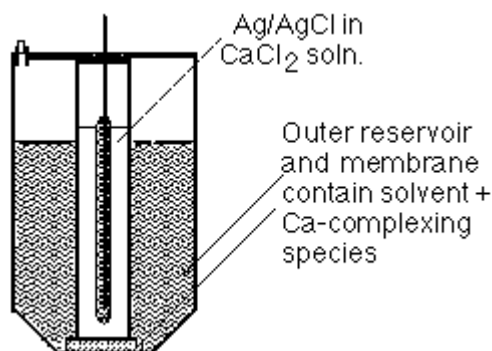
Te elektrode so selektivne na ione zadržane v membrani, predvsem se uporabljajo za določanje anionov, ki jih s steklenimi membranami ne moremo določiti.

8.17. Kako opravimo kalibracijo pri kristalnih elektrodah?

- tako, kot je običajno za metodo kalibracijske premice, le da moramo pred tem vsem raztopinam izravnati ionsko moč
- To naredimo tako, da najprej odpipetiramo standardno raztopino, nato enak V raztopine za uravnavanje ionske moči, izračunamo konc. tako dobljenih raztopinah, vrednosti logaritmiramo
- za vsako raztopino standarda izmerimo napetost, preverimo linearnost z grafom in izračunamo kalibracijsko premico
- če instrument omogoča kalibracijo z vnosom pION oz. pX vrednosti, uravnamo ionsko moč vseh raztopin in kalibracijo opravimo kot pri pH-metriji (glej vpr. 8.14)

8.18. Opišite elektrode z gibljivimi mesti z nabojem. Katere določitve opravljamo s to vrsto elektrod?

To so elektrode s tekočinsko membrano (staro ime), v bistvu gre za porozno membrano iz polimernega materiala.

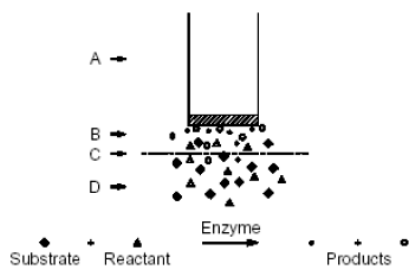


Primer: ISE za določanje kalcijevih ionov. Sestavljena je iz dveh cevi: V notranji je raztopina s CaCl_2 in referenčna elektroda Ag/AgCl . V zunanji cevi je raztopina kompleksanta Ca^{2+} , ki skrbi, da je membrana optimalno prepojena. Potencial nastane na mejni ploskvi med preiskovano raztopino in raztopino kompleksanta Ca^{2+} , ki se selektivno veže s Ca^{2+} .

Te elektrode so bile razvite za direktno potenciometrično določanje številnih polivalentnih kationov, kot tudi določenih anionov.

8.19. Opišite encimsko elektrodo. Kaj določamo s to vrsto elektrode in kako ta elektroda deluje?

F1. Schematic diagram of an electrochemical enzyme sensor: a) electrode, b) enzyme layer, c) membrane, d) solution.



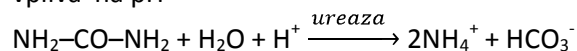
Spada med spojene ali večplastne ISE

Določanje sečnine:

stekleno elektrodo prevlečemo z gelom, ki je impregniran z encimom ureazo

Delovanje:

Sečnina prodira v gel, kjer jo ureaza spremeni v amonijev ion, ki vpliva na pH



8.20. Opišite elektrodo odzivno na pline. Kaj določamo s to vrsto elektrode in kako ta elektroda deluje?

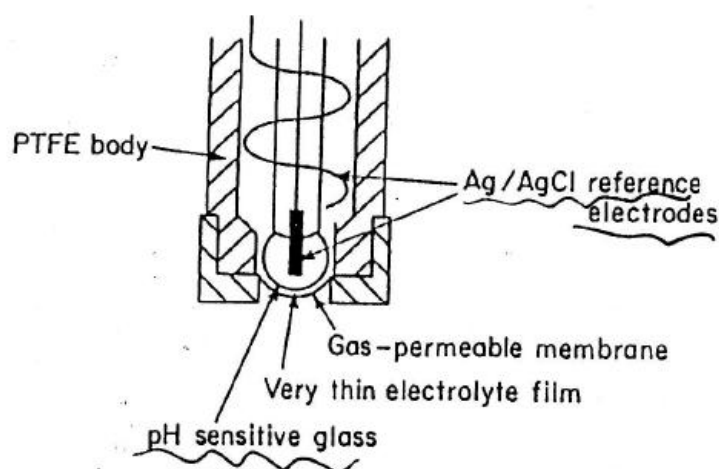


Fig. 12.10 The construction of a gas-sensing ion-selective electrode. This example has a pH-sensing electrode.

Opis: Spada med spojene ali večplastne ISE. V resnici gre za člen in ne polčlen. Primer CO₂ elektroda: Sestavljena je iz polprepustne hidrofilne membrane, ki omogoča prehod plina (CO₂ iz raztopine). Notranjost je napolnjena s puferno raztopino hidrogen karbonata, v notranjosti sta referenčna in pH elektroda.

Določamo: pline npr. CO₂, NO₂, NH₃, H₂S, SO₂, HF in HCN.

Delovanje: CO₂ + H₂O ⇌ H₂CO₃ ⇌ H⁺ + HCO₃⁻

CO₂ v bližini elektrode spremeni pH, gre za zelo majhne spremembe, merilni sistem vsaj 0,1 mV

8.21. Katera dva načina uporabljamo za potenciometrično določanje koncentracije neke sestavine? Kaj sicer določamo s potenciometrijo?

Uporabljamo metodo standardnih dodatkov ali z uravnavanjem ionskih moči. S potenciometrijo sicer določamo aktivnost ionske zvrsti.

8.22. Kaj je ISA in kaj TISAB? Zakaj ju potrebujemo, v čem se razlikujeta in kaj z njima dosežemo?

ISA – Ionic Strength Adjustor: vsebuje elektrolit v dovolj visoki koncentraciji, da je po dodatku ISA prispevek vzorca k ionski moči zanemarljiv. Zazna le proste fluoridne ione.

TISAB – Total Ionic Strength Adjustment Buffer: poleg elektrolita za uravnavanje ionske moči vsebuje tudi puferne substance za zagotovitev ustreznega pH raztopin in kompleksant, ki sprostijo fluoridne ione iz kompleksov z Fe³⁺ in Al³⁺.

8.23. Opišite neposredno potenciometrično določitev koncentracije neke sestavine v vzorcu. Kako naredimo kalibracijo?

Če želimo potenciometrično določiti koncentracijo neke zvrsti v vzorcu, moramo uporabiti posebne prijeme, saj ne sme biti razlik v ionski moči kalibracijskih raztopin in vzorca. Pri direktni potenciometrični določitvi primerjamo potencial indikatorske elektrode ob kontaktu s preiskovano raztopino s potencialom, ki nastane, ko je elektroda v eni ali več raztopinah z znano koncentracijo (merimo napetost med indikatorsko in referenčno elektrodo za vsako raztopino standarda in vzorca oz. s pomočjo izmerjenega potenciala določimo koncentracije ionov v raztopini). Kalibracijo opravimo z metodo kalibracijske premice ali metodo standardnih dodatkov.

8.24. Opišite potenciometrično določitev koncentracije neke sestavine v vzorcu z metodo standardnega dodatka.

Pogoj za kvantitativno določanje po tej metodi je vsaj približno poznavanje koncentracije določene substance v vzorcu, še zlasti, če ga nimamo dosti.

Pri metodi standardnih dodatkov ne spreminjamo sestave vzorca. Najprej izmerimo potencial vzorca, dodamo nekaj standardne raztopine (standardnega dodatka) in spet izmerimo potencial. To večkrat ponovimo. Dodatki naj bodo kar se da majhni glede na volumen vzorca, da je faktor razredčitve čim manjši. Pogosto se doda presežek elektrolita takoj na začetku, da se prepreči prevelika sprememba ionske moči po dodatku standarda.

Koncentracijo v vzorcu dobimo na ta način, da ekstrapoliramo premico, ki jo dobimo, ko spojimo vse točke korigiranih odzivov, na negativno stran x - osi.

8.25. Opišite potenciometrično titracijo in utemeljite njen pomen. Katere elektrode so zelo primerne za potenciometrično titracijo?

Potenciometrična titracija je metoda, pri kateri merimo spremembo potenciala med indikatorsko in referenčno elektrodo ob dodatku reagenta znane koncentracije in na ta način določimo končno točko titracije. Vzorec pretitriramo, dobimo titracijsko krivuljo. Titracijska krivulja podaja funkcijsko odvisnost potenciala od volumna dodanega titrirnega sredstva, ki je osnova za določitev ekvivalentne točke reakcije in izhodišče za izračun ostalih rezultatov. Sprememba potenciala je v končni točki največja. Končno točko najlažje določimo s pomočjo prvega odvoda.

Za potenciometrične titracije potrebujemo instrument za merjenje napetosti (elektronski voltmeter, pH meter), indikatorsko in referenčno elektrodo.

Pomen: daje bolj zanesljive podatke v primerjavi s titracijami, ki vključujejo indikatorje, še posebej uporabna je pri titracijah obarvanih ali motnih raztopin in za detekcijo nepričakovanih specij. Te titracije so zlahka avtomatizirane.

Še posebej **primerne elektrode** za potenciometrično titracijo so elektrode s trdno in tekočinsko membrano (ionoselektivne elektrode) za potenciometrično določitev različnih kationov in anionov.

8.26. Navedite potenciometrično določitev sestavin, ki so pomembne za laboratorijsko biomedicino in opredelite s katero vrsto elektrod opravljamo posamične.

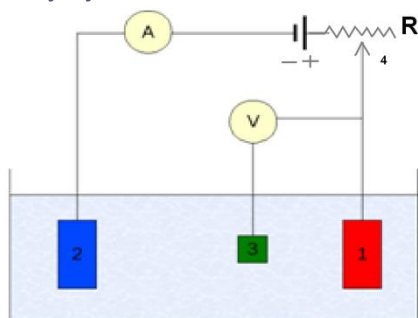
Moderna medicina je močno odvisna od analitičnih meritev za diagnozo in zdravljenje v urgentnih sobah, operacijskih sobah in na intenzivnem oddelku. Zelo pomembna je pravilna določitev elektrolitov in plinov v krvi, pogosto pa ni časa, da bi vzorec poslali v klinični laboratorij. Večina analitov (p_{CO_2} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} in pH) je določenih potenciometrično z uporabo membranskih ISE, hematokrit določijo z detekcijo elektrolitske prevodnosti, p_{O_2} pa je določen s pomočjo Clarkovega senzorja za kisik.

Voltametrij

9.1 Kaj je voltametrij in opredelite njene značilnosti?

Voltametrij je vrsta elektroanalizne metode (poleg potenciometrije, elektrogravimetrije in kulometrije), ki se uporablja v analizi kemiji in v različnih industrijskih procesih. Izhodišče tehnike je elektrolitska celica, ki jo uporabljamo pri elektrolizi (vsiljen proces), spremljamo pa tok v odvisnosti od potenciala. V el. celici prihaja do polarizacije delovne elektrode, ki ima površino nekaj mm^2 . Gre za relativno metodo, saj koncentracijo izmerimo na osnovi umerjanja s pomočjo umeritvene krivulje in/ali tehniko standardnega dodatka. Iz tokovno napetostne i - E krivulje dobimo informacijo o vrsti analita (E_0 , $E_{1/2}$), limitni tok pa nam da informacijo o koncentraciji.

9.2 Skicirajte merilni sistem za voltametrij. Pojasnite vlogo posameznih elementov in potek merjenja.



- 1: delovna elektroda
- 2: nasprotna elektroda
- 3: referenčna elektroda
- 4: drsni kontakt
- R: potenciometer
- V: voltmeter
- A: ampermeter

Izhodišče je **elektrolitna celica**. Prvo polovico predstavlja **delovna elektroda**, ki je v stiku z analitom, omogoča želeni potencial ter sprejemanje in oddajanje elektronov analita (analit na delovni elektrodi reagira). Drugo polovico elektrolitne celice predstavljata nasprotna in referenčna elektroda. Glede na **referenčno elektrodo**, ki ima stalen potencial, se meri in kontrolira potencial delovne elektrode. Preko referenčne elektrode ne teče tok, celoten tok namreč teče preko **nasprotne elektrode**. Potential nasprotne elektrode je nasproten delovni, vendar pa se tok in potencial nasprotne elektrode ne merita. Nasprotna elektroda zagotavlja, da tok ne teče preko referenčne elektrode, saj bi to lahko vplivalo na njen potencial, in vzpostavlja ravnovesje elektronov, ki so se oddali ali porabili na delovni elektrodi. Delovna, referenčna in nasprotna elektroda predstavljajo moderen trielektrodni sistem.

Poleg elektrolitne celice je del merilnega sistema še **vir napetosti**, katerega gonilna napetost je enaka padcu napetosti, **ampermeter**, **voltmeter** in **potenciometer**, spremenljiv električni upor z drsnim kontaktom (spreminja lego), ki teče po uporovni plasti. Če je drsni kontakt na skrajni desni strani **upornika**, je maksimalna napetost izvora ($U=R \cdot I$, večji R pomeni večji U), če je v skrajni levi, je napetost izvora enaka nič.

Merimo tok med delovno in nasprotno elektrodo. Glede na tok, ki je posledica napetosti, lahko izračunamo koncentracijo.

9.3 Katere osnovne vrste delovnih elektrod uporabljamo v voltametrij?

Delovne elektrode, ki jih uporabljamo v voltametrij (uporabimo stacionarno mikro el.)

- **Živosrebrne kapalne elektrode**: jih uporabljamo najpogosteje. Kapalna živosrebrna elektroda sestoji iz steklene kapilare in nivojske cevi, da je nivo Hg stalen, zaradi hidrostatskega tlaka se pojavijo kapljice, sila gravitacije povzroči odcep kapljic s površine. To predstavlja prednost Hg elektrod, saj je z odcepom kapljic površina elektrode vedno sveža. Poleg tega je Hg primeren elektrodni material tudi zaradi velike prenapetosti H_2 .

- **Elektrode v obliki diska oz. elektrode iz grafitne paste ali steklastega grafita:** večjo občutljivost meritev dosežemo z uporabo trdne elektrode iz steklastega grafita, na katero je nanešena tanka plast živega srebra. Za delo v anodnem področju so primerne elektrode iz grafitne paste in steklastega grafita. Čez čas moramo elektrodo očistiti.

9.4 Kakšen je simbolni zapis za voltametrično celico? Kako izračunamo potencial voltametrične celice in kakšen predznak ima?

Simbolni zapis (velja za galvanski člen in elektrolitsko celico): oksidacija||redukcija oz. anoda||katoda
npr. $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}||\text{Tl}^+|\text{Tl}$

| oznaka za fazno mejo

|| oznaka za elektrolitski ključ

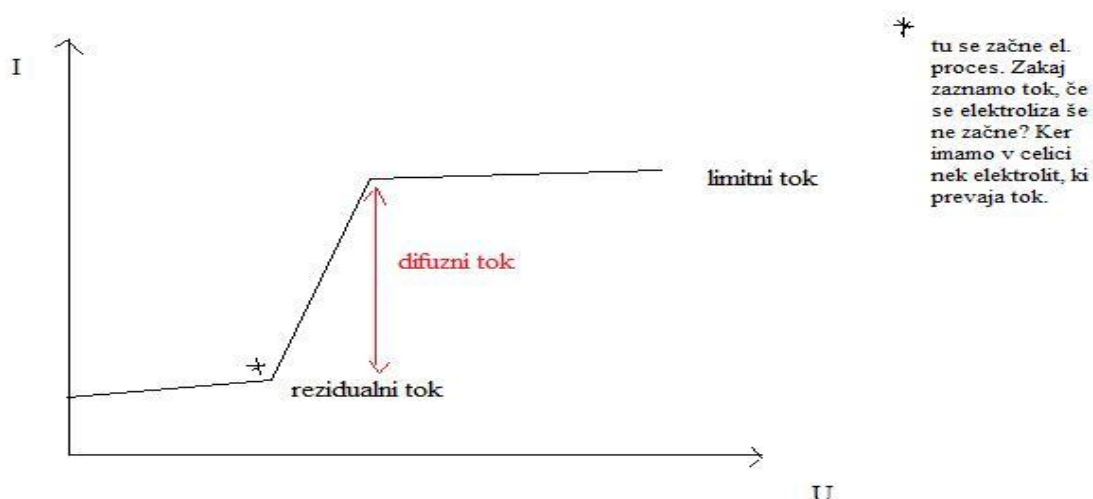
Izračun potenciala voltametrične celice: $E = E_{\text{desni}} - E_{\text{levi}}$ oz. $E = E_{\text{red}} - E_{\text{oks}}$

Izračun potenciala posameznega polčlena: $E = E^0 - \frac{0,0592\text{V}}{1} \times \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oks}]}$

Standardni elektrodni potenciali (E^0) se po definiciji nanašajo na redukcijo.

Potencial voltametrične celice ima **negativen predznak** ($E < 0$). Če je $E > 0$, govorimo o galvanskem členu.

9.4 Kaj je voltamogram? Kako ga dobimo? Katere bistvene informacije razberemo iz njega in kakšen je njihov pomen za kvalitativno in kvantitativno analizo?



Voltamogram je graf, ki prikazuje kako se spreminja tok v odvisnosti od napetosti. Dobimo ga tako, da merimo tok voltametrične celice med elektrolizo, pri različnih napetostih.

Limitni tok nastane zaradi polarizacije elektrode. Če večamo napetost, tok ne more naraščati v nedogled, ker v okolici začne primanjkovati snovi za prevajanje toka, zato se tok se na določeni točki ustali. Poleg limitnega toka razberemo iz grafa tudi **difuzni tok**. Druga bistvena informacija, ki jo razberemo, je **polvalni potencial** $E_{1/2}$ (difuzni tok razdelimo na polovico).

Kvalitativna analiza (katera snov je v vzorcu): pomemben je polvalni potencial, saj lahko na podlagi njegove vrednosti določimo vrsto snovi, ki je reagirala

Kvantitativna analiza (koliko snovi je v vzorcu): pomemben je difuzni tok, ilkovičeva enačba je izhodišče za kvantitativno analizo : $I_d = kc$ (I_d je sorazmeren s koncentracijo)
več o tem pri vpr. 9.7.

9.5 Kaj v posameznih primerih določa meji območja potencialov, znotraj katerih lahko opravljamo voltametrične meritve? Katere sestavine določamo voltametrično?

Meji območja potencialov, znotraj katerih lahko opravljamo voltametrične meritve, določa sama elektroda oz. ko začne že sam elektrolit reagirati.

Določamo lahko:

- kovinske ione (redoks procesi)
- organske spojine (dvojne, trojne vezi, funkcionalne skupine)

9.6 Kateri predpogoj mora biti izpolnjen, da lahko voltametrično določimo več sestavin, ki so v zmesi?

Razlika med polvalnimi potenciali posameznih sestavin mora biti vsaj 0,2V oz. 0,3V

($\Delta E \geq 0,2V$ oz. $0,3V$).

9.7 V kateri dve osnovni podpodročji delimo voltametrijo in kaj je njuna osnovna značilnost?

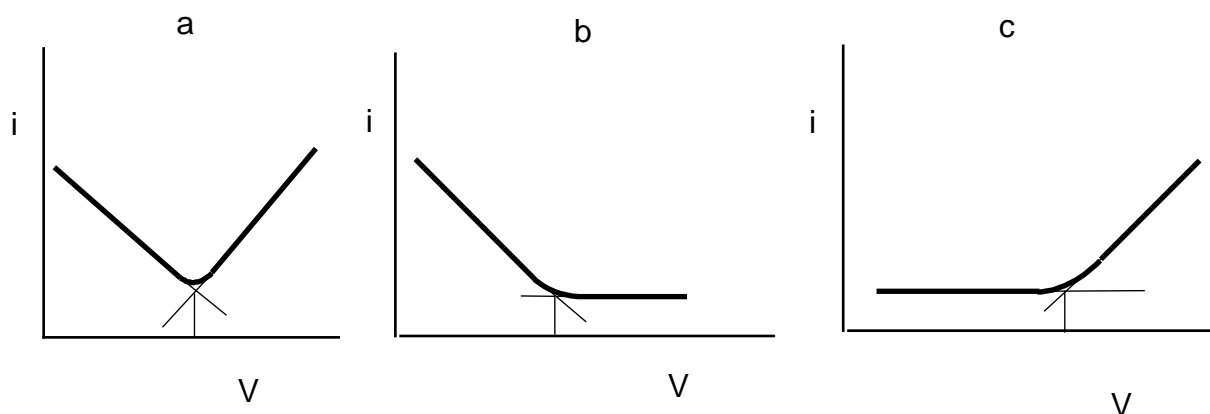
- **Polarografija** je posebna vrsta voltametrije (začetnik Heyrovski), pri kateri je delovna elektroda živosrebrna kapalna elektroda. Je pomembna elektroanalizna metoda za določevanje anorganskih in organskih (npr. CHO, CN, N₂, C-C) spojin.
- **Hidrodinamska voltametrija** se lahko izvede na več načinov. Bistveno je to, da se prepreči polarizacija elektrode. To lahko dosežemo z mešanjem raztopine, druga možnost je, da se elektroda vrti s konstantno hitrostjo v elektrolitu, lahko pa to dosežemo tudi tako, da teče tok elektrolita mimo elektrode, ki je nameščena v neki cevi (detektorji za kromatografijo).

9.8 Opišite področja uporabe hidrodinamske voltametrije.

a) Detektorji za kromatografijo: Pod pojmom kromatografija razumemo vrsto postopkov separacije in/ali določitve kemijskih spojin. Kromatografska separacija je posledica razlik v hitrosti potovanja posameznih komponent pod vplivom mobilne faze (plin, tekočina), zaradi selektivnega zadrževanja (retencije) komponent na stacionarni fazi (trdna površina ali nemobilna tekočina). Večina detektorjev v kromatografiji daje signal, ki je sorazmeren koncentraciji topljenca v mobilni fazi. Gre za elektrokemijsko detekcijo (hidrodinamska voltametrija) analita, ko pride iz kromatografske kolone.

b) Amperometrična titracija: so titracije, pri katerih merimo med dodajanjem reagenta jakost toka med dvema elektrodama, napetost je konstanta. Glede na to ali se lahko polarizirata ena ali obe elektrodi govorimo o amperometrični titraciji z eno polarizirano elektrodo ali amperometrični titraciji z dvema polariziranimi elektrodama (te mi nismo omenjali).

Pri amperometrični titraciji z eno polarizirano elektrodo merimo jakost limitnega toka pri vsakem dodatku reagenta. Končno točko titracije ugotavljamo z merjenjem polarografskih (voltametričnih) limitnih tokov. Amperometrične titracijske krivulje imajo značilne prelome pri končni točki titracije, ki jo lahko določimo grafično. Njihova oblika je odvisna od elektrokemijskih lastnosti zvrsti, ki jo določamo, reagenta ter od pritisnjene napetosti.



Titracijske krivulje pri amperometrični titraciji
 a) Titracija Pb²⁺ s Cr₂O₇²⁻ (E = -1,0 V vs. SCE)
 b) Titracija Pb²⁺ z SO₄²⁻ (E = -0,6 V vs. SCE)
 c) Titracija SO₄²⁻ s Pb²⁺ (E = -0,6 V vs. SCE)

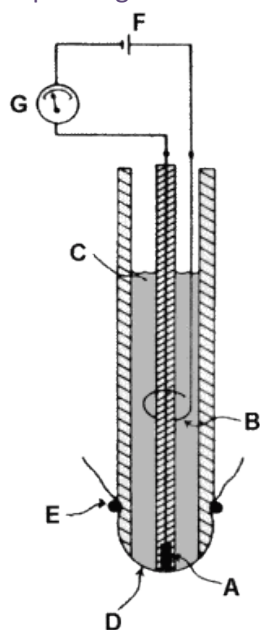
c) Voltametrični (amperometrični) senzorji so zelo uporabni in razširjeni, z njimi lahko zaznavamo različne organske toksine, vodik, NO₂ in NO, glukozo, pesticide, proteine, encime, droge, antigen/protiteo, sem sodijo tudi:

- biosenzorji (senzorji, ki vsebujejo biološko komponento – encim, protiteo): senzor za glukozo, senzor za kreatinin
- Clarkov voltametrični kisikov senzor

9.9 Katera praktična potreba je v biomedicini sprožila razvoj Clarkovega voltametričnega senzorja za kisik?

Potreba po merjenju količine kisika v krvi, ko pride do zasičenja.

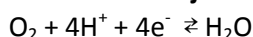
9.10 Opišite zgradbo in delovanje Clarkovega senzorja za kisik.



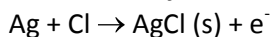
- A:** katoda – Pt disk
- B:** referenčna elektroda Ag anoda v obliki prstana
- C:** raztopina KCl s pufrom
- D:** teflonska membrana ($\approx 10\mu\text{m}$ debelina), prepustna za O₂
- E:** plastični prstan, ki pripenja membrano
- F:** izvor napetosti
- G:** instrument za merjenje toka

Med membrano in delovno elektrodo je plast raztopine ($\approx 10\mu\text{m}$), ki mora biti čim tanjša, zaradi prehoda O₂.

Katodna reakcija:



Anodna reakcija:



Gre za sistem elektrod za merjenje koncentracije kisika v tekočem mediju ali plinih. Vzorec pride v stik z membrano (navadno teflonska ali propilenska), kisik z difuzijo preide v notranjost, kjer je elektrolitska raztopina, ki omogoča transport kisika do katode iz platine. V notranjosti senzorja sta dve elektrodi: referenčna Ag/AgCl elektroda in delovna Pt-elektroda, ki je izolirana s steklom, tako da je izpostavljena le majhna površina platine. Tok, ki teče med elektrodama pri napetosti -600 mV , nam pove, kakšna je koncentracija kisika v raztopini. Senzor je bil sicer zasnovan za merjenje kisika, vendar pa lahko pri napetosti $+600\text{ mV}$ merimo tudi vodik.

9.11 Iz česa so izpeljani in kako so grajeni encimski voltametrični senzorji?

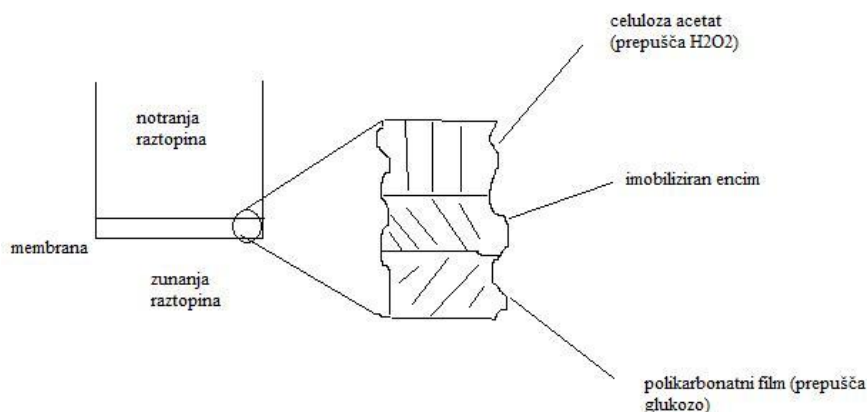
Clark je ugotovil, da bi lahko sledil aktivnosti encima tako, da bi spremljal spremembo koncentracije kisika v njegovi okolici. Zato je v prostor med membrano in površino Pt-elektrode namestil plast imobiliziranega encima. Tako je kemosenzor postal biosenzor. Torej so encimski voltametrični senzorji izpeljani iz Clarkovega voltametričnega senzorja za kisik.

Večinoma delujejo na podlagi redukcijsko – oksidacijskih (redoks) encimskih sistemih. Pri teh encimih poteka med encimom in substratom redoks reakcija, encimi katalizirajo spremembo substrata med oksidirano in reducirano obliko, kar je mogoče elektrokemijsko detektirati. Najpomembnejšo vlogo pri tem imajo encimi oksidaze in dehidrogenaze. Elektroda ima stalen potencial, ki je prilagojen tako, da lahko elektroni prehajajo z oksidiranega substrata na elektrodo. V najenostavnejšem primeru je redoks encim na primeren način imobiliziran na elektrodno površino.

Ker je obseg encimske reakcije pri konst. T in konst. pH direktno odvisen od koncentracije substrata, je količina toka, ki se producira na elektrodi, proporcionalna obsegu modifikacije substrata z encimom. Zelo veliko se uporabljajo biosenzorji za kisik, glukozo in kreatinin.

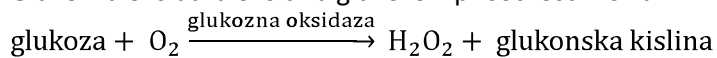
9.12 Opišite kemijsko osnovo, zgradbo in delovanje voltametričnega senzorja za glukozo.

Zgradba:

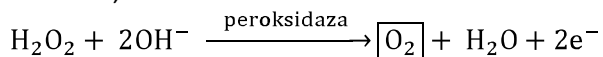


Kemijska osnova:

Glukozna oksidaza oksidira glukozo v prisotnosti kisika.



Peroksid, ki nastane iz kisika se nato oksidira na delovni elektrodi elektrokemijske celice.



Delovanje:

Najbolj enostavni senzorji za glukozo so imeli encim v raztopini in so merili porabo kisika (prva enačba). Vendar so encimi dragi, tako merjenje je bilo zato zelo potratno, zato so encime imobilizirali. Sedaj gre za dve encimski stopnji: V prvi glukozna oksidaza razgradi glukozo na peroksid in glukonsko kislino, v drugi stopnji pa peroksidaza razgradi peroksid na kisik in vodo. Določamo kisik, ki nastane pri tej reakciji.

Molekularna absorpcijska spektrometrija in fluorescenčna spektrometrija (fluorimetrija)

10.1 Razložite pojem molekularna absorpcijska spektrometrija. Povežite jo z drugimi vrstami spektrometrije in poudarite razlike.

Molekularna absorpcijska spektrometrija (kolorimetrija, fotometrija, spektrofotometrija) temelji na merjenju absorpcije svetlobe, ki prehaja skozi preiskovano raztopino. Absorpcijo merimo v ultravijoličnem, vidnem in infrardečem spektralnem območju, navadno pri absorpcijskem maksimumu, ali pa posnamemo spekter - $A = f(\lambda)$ v širšem spektralnem območju in sklepamo iz njegove oblike na kvantitativno in kvalitativno sestavo preiskovane raztopine (ali trdnega vzorca).

Druge vrste spektrometrije glede na:

1. Vzbujene delce

- absorpcijske tehnike: merimo absorpcijo vzbujevalne energije. Vzbujanje povzročimo z dovajanjem svetlobe, pri prehodu se sprošča toplota.
- emisijske tehnike: vzbujamo s toploto, energija se odda v obliki svetlobe, npr. ognjemet
- fluorescenčne tehnike: dovajamo primarno svetlobo in merimo nastalo svetlobo, del dovajane svetlobe se odda emisijsko, del pa neemisijsko

2. Vrste metod

- molekularna spektrometrija: poudarjamo, da ni atomska, spekter je zvezen
- atomska spektrometrija: vezana na proste atome, atomizacija

10.2 Na katerem osnovnem pojavu temelji molekularna absorpcijska spektrometrija?

Temelji na **absorpciji svetlobe** ob prehodu skozi raztopino snovi. Molekule analita absorbirajo elektromagnetno valovanje karakterističnih valovnih dolžin, pri čemer pridejo v višji energijski nivo. Pri tem pride do zmanjšanja intenzitete svetlobe, kar lahko zaznamo.

10.3 Pojasnite pojem frekvenca, valovna dolžina in valovno število ter navedite enote, ki so pogoste v spektrometriji in opredelite, kje posamezne najpogosteje uporabljamo.

Frekvenca (ν) je količina, določena kot število nihajev v časovni enoti. Enota: s^{-1} ali Hz. Je pomembna količina pri elektromagnetnem valovanju.

Valovna dolžina (λ) je najmanjša razdalja med točkama v potujočem valovanju, pri katerih je nihanje v valovanju sočasno. Enota: meter, običajno jo v spektrometriji navajamo v manjših enotah: **nm**. Je pomembna količina pri elektromagnetnem valovanju. Uporabljamo jo pri UV-VIS spektrometriji.

Valovno število ($\bar{\nu}$) je recipročna vrednost valovne dolžine, ki meri število valov na enoto dolžine v smeri razširjanja valovanja. Enota: cm^{-1} . Največkrat se uporablja v IR spektrih namesto valovne dolžine.

10.4 Kolikšna je valovna dolžina valovanja, ki ima valovno število 4000 cm^{-1} ? Koliko je valovno število, če je valovna dolžina $25\mu m$?

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Valovno št. 4000 cm^{-1} : $\lambda = \frac{1}{\nu} = \frac{1\text{cm}}{4000} = 2,5 \times 10^{-4}\text{cm} = 2,5\ \mu m$

Valovna dolžina $25\mu m$: $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{25\mu m} = 40000\text{ cm}^{-1}$

10.5 Kako je energija elektromagnetnega valovanja povezana s frekvenco in kako z valovno dolžino? Kaj s tega vidika pomeni, če ima neko valovanje višjo energijo?

Elektromagnetno valovanje je valovanje električnega in magnetnega polja. Električno in magnetno polje valujeta v smeri pravokotno eno na drugo in vzdržujeta druga drugo. V prostoru se elektromagnetno valovanje širi s hitrostjo svetlobe v smeri, pravokotni na smer električnega in magnetnega polja. Elektromagnetno valovanje prenaša gibalno količino in energijo, pri čemer je polovica te shranjena v električnem polju, druga polovica pa v magnetnem polju.

Elektromagnetno valovanje se obenem obnaša kot valovanje in kot curek fotonov, čemur pravimo valovno-delčni dualizem. Kadar opisujemo elektromagnetno valovanje kot valovanje, ga opišemo s hitrostjo razširjanja (ki je enaka hitrosti svetlobe) ter valovno dolžino ali frekvenco: $c = \lambda \cdot \nu$. Ko pa ga opisujemo kot curek delcev, pa podamo njihovo energijo E ; to pa Planckova zveza povezuje s frekvenco ν : $E = h \cdot \nu$. Pri tem je h Planckova konstanta $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$.

Večja kot je energija, večja je frekvenca in manjša je valovna dolžina.

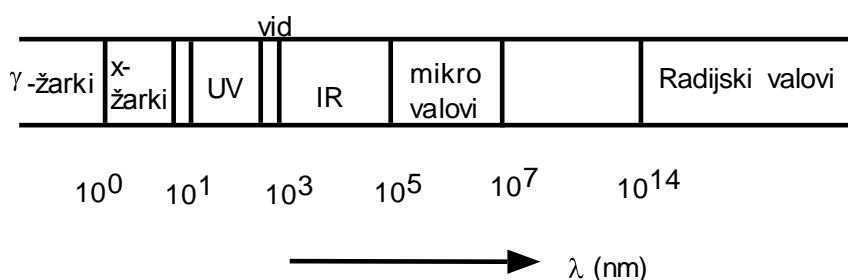
10.6 Kakšna je osnovna delitev molekularne absorpcijske spektrometrije in kakšne so nadaljnje delitve? Kakšno je v posameznih primerih dogajanje na ravni molekul?

Molekularna absorpcijska spektrometrija:

- v UV območju: elektronske spremembe - sprememba energijskega nivoja elektronov
- v vidnem območju: elektronske spremembe - sprememba energijskega nivoja elektronov
- v infrardečem spektralnem območju:
 - bližji IR: vibracijske spremembe - sprememba razdalje in položaja atomov v molekulah
 - daljnji IR: rotacijske spremembe - sprememba rotacijskega energijskega nivoja zaradi vrtenja molekul okrog težišča

10.6 Kaj je spekter?

Splošno je spekter predstavitev deležev sestavnih delov valovanja oz. sevanja v odvisnosti od npr. frekvence oz. valovne dolžine, energije, mase idr. Optični spekter kaže sestavo svetlobe (infrardeče, vidne in ultravijolične), elektromagnetni spekter pa sestavo električnih nihanj in valovanj.



Slika prikazuje elektromagnetni spekter.

Spekter izsevanega valovanja je emisijski spekter, spekter prepuščenega valovanja absorpcijski spekter, spekter odbitega valovanja pa odbojni spekter.

Po obliki ločimo:

1. zvezni spekter: vsebuje sestavine vseh valovnih dolžin.
2. črtasti spekter je sestavljen iz spektralnih črt, ki so v emisijskem spektru posledica oddane svetlobe, ko atomi prehajajo iz višjega energijskega stanja v nižjega, v absorpcijskem spektru pa svetlobe, ki se v snovi vpije pri obratnem procesu

10.7 Kako se po obliki razlikujejo UV, vidni in IR spektri in kaj je temu vzrok? Kakšen je pomen posameznih spektrov za strukturno analizo? S čim lahko posamezne spektre oz. njihove dele povezujemo oz. kaj iz njih vidimo?

IR spektri so v primerjavi z UV in vidnimi bolj členjeni, saj zajamejo samo rotacije in vibracije, UV/VIS pa tudi elektronske prehode.

Pomen za strukturno analizo: z IR spektri dobimo osnovni skelet, strukturo spojine, je nekakšen prstni odtis, medtem ko lahko z UV/VIS razlikujemo med posameznimi derivati, npr. hemoglobin in oksihemoglobin, ne moremo pa neke snovi identificirati.

10.8 Razložite pojme kromofor, kromogen in avksokrom. Na čem se odraža povečanje števila izoliranih kromoforjev in na čem povečanje konjugiranih kromoforjev v spojini?

Kromofor je del molekule (funkcionalna skupina), ki je odgovoren za absorpcijo vidne ali UV svetlobe, ki daje snovi obarvanost. S **povečanjem števila konjugiranih kromoforjev** se maksimum absorpcije pomika proti večjim valovnim dolžinam, s **povečanjem št. izoliranih kromoforjev** pa se poveča ϵ , podoben efekt, kot če bi povečali koncentracijo.

Kromogen je snov v organskih tekočinah, ki ob oksidaciji tvori obarvane spojine; snov, iz katere nastane obarvana snov.

Avksokrom je skupina atomov s prostimi elektronskimi pari, ki reagirajo s kromofori in povzročijo bodisi premik spektra absorbirane svetlobe glede na λ , večjo intenzivnost barve ali celo omogočijo vezavo barvila na vlakna, npr. aldehidi, -OH, -NH₂.

10.9 Razložite pojme bela, vidna, polikromatska in monokromatska svetloba.

Bela svetloba je mešanica vseh barvnih svetlob. Sestavljena je iz spektra barv in sicer: rdeče, oranžne, rumene, zelene, modre, indigo in vijolične.

Vidna svetloba je elektromagnetno valovanje, ki ga lahko zaznamo z očmi. Različna območja valovnih dolžin vidne svetlobe ločimo z očesom kot različne barve. V zraku se tipično človeško oko odziva na valovne dolžine približno 380 do 750 nm.

Polikromatska svetloba je svetloba več valovnih dolžin.

Monokromatska svetloba je svetloba ene valovne dolžine.

10.10 V čem je razlika med snovmi, ki so obarvane in neobarvanimi?

Obarvane snovi absorbirajo svetlobo nekaterih valovnih dolžin vidnega spektra (torej v območju valovnih dolžin 380 – 780 nm, komplementarna barva glede na absorbirane valovne dolžine je barva snovi. Neobarvane snovi ne absorbirajo svetlobe vidnega spektra.

10.11 Razložite zakaj neko snov vidimo rumeno obarvano?

Oči ločijo samo tri osnovne barve: rdečo, zeleno in modro, vse ostale barve vidimo kot kombinacijo teh treh osnovni barv. Snovi okoli nas so barvne, njihovo bravo pa določa svetloba, ki pada na to snov. Torej če nekaj rumenega presvetlimo z belo svetlobo, skozi snov prehajata rdeča in zelena, modro barvo snov zadrži oz. prehaja v zelo majhni količini. Vzdražijo se čepnice in rdeča ter zelena svetloba skupaj dasta enak občutek kot rumena.

10.12 V katerem delu spektra svetlobo najmočneje absorbira snov, ki je modrozeleno obarvana?

Snov glede na svojo obarvanost najmočneje absorbira svetlobo komplementarne barve (modra je komplementarna rumeni, zelena je komplementarna vijolični). Modrozeleni je komplementarna rdeča, torej bo svetlobo najmočneje absorbirala v rdečem spektru (630-760nm).

10.13 Kaj je kolorimetrija in kakšen je njen praktičen pomen?

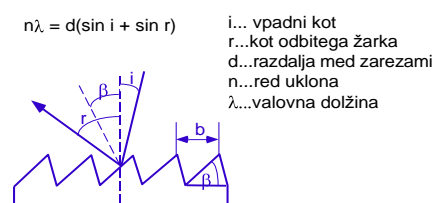
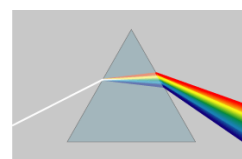
Kolorimetrija je tehnika merjenja intenzitete barv. Princip kolorimetrične analize temelji na specifični kemični reakciji, katere produkt ima značilno barvo. Če v vzorcu ni določene substance, katero želimo določiti, reakcija ne poteče. Če pa je iskana substanca prisotna, dobimo pozitivno barvno reakcijo, intenziteta barve pa je ponavadi sorazmerna s koncentracijo preiskovane substance.

Praktičen pomen: ugotovimo lahko, ali je določena substanca prisotna, lahko določimo znotraj katerega intervala je njena koncentracija, npr. več/manj kot 0,5 mg/L, med 0,01 mg/L in 0,5 mg/L.

10.14 Kaj dosežemo z uklonsko mrežico ali prizmo? Katere so bistvene razlike med obema? Ovrednotite jih v smislu prednosti oz. pomanjkljivosti. Katere instrumentalne komponente spektrometrov vsebujejo prizmo ali mrežico?

Uklonska mrežica in prizma sodita v disperzni sistem, katerega vloga je, da **razprši polikromatsko svetlobo** na njene sestavne dele ali posamezne valovne dolžine. Je del **monokromatorja ali polikromatorja**.

Prizme so lahko sestavljene iz navadnega stekla ali iz kremenčevega stekla. Svetloba, ki pade na prizmo, mora biti paralelna. Na njeni površini se svetloba lomi 2x: prvič, ko prehaja iz optično redkejšega medija v optično gostejše in drugič, ko prehaja iz optično gostejšega medija (prizme) nazaj v optično redkejši medij (zrak).



$$n\lambda = d(\sin i + \sin r)$$

i... vpadni kot
r...kot odbitega žarka
d...razdalja med zarezami
n...red uklona
 λ ...valovna dolžina

Uklonske mrežice so ravne ali ukrivljene steklene ali plastične površine, v katere so z diamantnim nožem vrezane številne zareze. Na dobro obdelano površino je nanesen tanek sloj aluminija. Ker je bila izdelava takih uklonskih mrežic predraga, so začeli izdelovati odlitke teh mrežic. Od števila zarezic je odvisna ločljivost. Zarezice na uklonski mrežici morajo biti paralelne in enake velikosti. Ukrivljene uklonske mrežice imajo

prednost pred ravnimi, ker dispergirajo svetlobo in jo tudi usmerijo na izhodno režo, zaradi tega ni nujno potrebna žariščna leča ali ogledalo.

	Prednosti	Pomanjkljivosti
Prizma	- omogoča izbiro valovnih dolžin v širokem območju - nizka cena	- majhna disperzija (ločljivost) - omejeno območje valovnih dolžin (ker svetloba prehaja skozi material – absorpcija).
Uklonska mrežica	- disperzija konstantna in boljša pri enaki velikosti disperzijskega sistema - razprši poleg vidne tudi IR in daljno UV svetlobo	- sevajo nekoliko več motečih valovnih dolžin (odstranimo s filtri)

10.15 Kaj je monokromator in kaj polikromator? Kako sta grajena in kako delujeta? Kaj so prednosti oz. slabosti posameznega?

Monokromator je optična naprava, ki iz vhodnega širokega spektra svetlobe prepusti na izhod zelo ozek frekvenčni pas svetlobe. Osnovni princip delovanja:

- usmeri svetlobne žarke v isto smer, tako da so vzporedni; za ta namen je primerno konkavno zrcalo
- prostorsko loči (razprši) svetlobo po valovni dolžini
- z ozko režo izbere le določen del tako dobljene „mavrice“. Lega reže glede na razpršeno svetlobo določa valovno dolžino izhodne svetlobe.

Ker skozi ozko režo pride le zelo ozek del spektra, je izhodna svetloba bistveno šibkejša od vhodne, zato je praviloma uporabljen močan svetlobni vir.

Polikromator pa je optična naprava, ki se uporablja za razprševanje svetlobe v različnih smereh, da lahko izločimo del spektra svetlobe. Za razliko od monokromatorja producira več žarkov v razponu valovnih dolžin.

Nima izhodne reže, razklonitev svetlobe (ločljivost po valovni dolžini je slabša), pri polikromatorju ni premikljivih delov, dobimo spekter celotnega svetila, zaradi izpostavitve večji energiji lahko pride do fotokemičnih reakcij.

10.16 Kako je grajen enostaven enožarkovni spektrometer?

1. Svetilo z zveznim spektrom: žarnica-Volframova (svetloba svetila=bela),

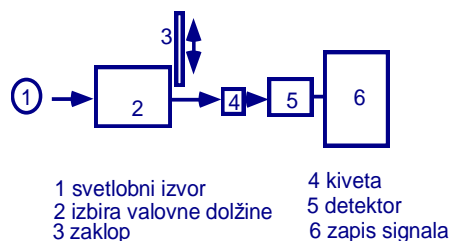
2. Izbira svetlobe izbrane valovne dolžine z monokromatorjem:

- vhodna reža,
- disperzijsko sredstvo (prizma ali uklonska mrežica) - s premikanjem le-tega dosežemo določeno svetlobo,
- izhodna reža

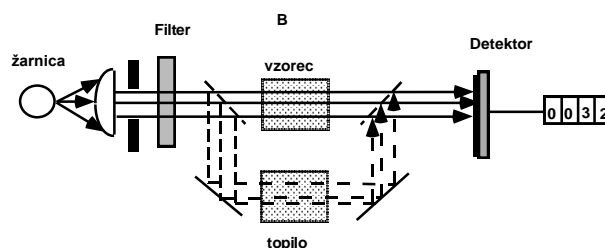
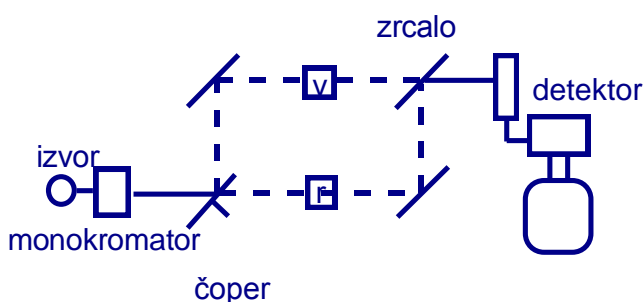
3. kiveta s preiskovano raztopino,

4. detektor s senzorjem (fotodioda), ki tvori električni signal, zapis signala v številčni vrednosti (meri se ali absorbanca ali transmitanca); dobimo posamične vrednosti, deli so premakljivi, robustnejši

ENOŽARKOVNI SPEKTROFOTOMETER

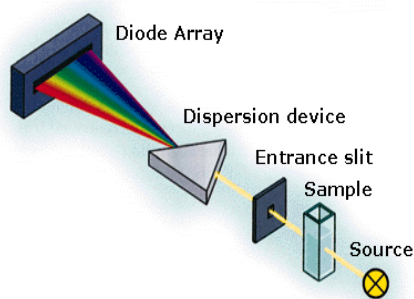


10.17 Kako je grajen dvožarkovni spektrometer in v čem je njegova prednost pred enostavnim enožarkovnim?



Dva žarka-istočasno: v slepo in v preiskovano raztopino. Glavna prednost je, da istočasno določa, ni časovnega zamika, če pride do odstopanja v pogojih se to ne bo poznalo, pri obeh bo prišlo namreč do enakega odstopanja.

10.18 Kako je grajen spektrometer z diodnim nizom in v čem so njegove glavne prednosti?



Diodni nizi so sklopi posameznih fotodiod v linearnih nizih. Svetlobni vir proizvaja svetlobo specifične valovne dolžine, ki se nato usmeri na preiskovano raztopino in na disperzijsko sredstvo, ki povzroči razpršitev svetlobe različnih valovnih dolžin pod različnimi koti. Ta svetloba nato doseže detektor-niz fotodiod. Prednost takšnega sklopa je sposobnost vzorednih merenj/branj, s čimer se poveča hitrost. Spektrometer z diodnim nizom-polikromatska svetloba vstopa skozi vzorec, nadaljuje skozi vstopno režo, ki je del polikromatorja. Potem pa se svetloba razprši na diodni niz, pri čemer vsaka fotodioda meri del spektra svetlobe.

10.19 Pri katerih vrstah spektrometrije je vzorec navadno za monokromatorjem in pri katerih je lahko pred njim? Kje so nevarnosti takega položaja vzorca?

Vzorec za monokromatorjem: fluorescenčna spektrometrija, molekularna absorpcijska spektrometrija

Pred monokromatorjem: plamenska emisijska spektrometrija (PES), atomske emisijske tehnike (AES), atomska absorpcijska spektrometrija (AAS), elektrotermična atomizacija-atomske spektroskopske tehnike

Nevarnosti položaja vzorca pred monokromatorjem: vzorec je izpostavljen večji energiji, zato je večja verjetnost fotokemičnih reakcij, vzorec se greje.

10.20 Kaj so na področju spektrometrije omogočila optična vlakna?

Optična vlakna so omogočila:

- da pripeljemo svetlobo do mesta, kjer je potrebna, na mesto dogajanja
- vzorca ni potrebno odvzeti
- spektrometrična sonda
- miniaturizacijo

10.21 Kaj so spektrode in za kaj so pomembne?

SPEKTRODE- ?

10.22 Kaj je Beer-Lambertov zakon in iz katerih empiričnih ugotovitev je izpeljan?

Gre za absorpcijski zakon, ki opisuje absorpcijo svetlobe pri prehodu skozi obarvano raztopino ali ne povsem prozorno snov. Količina svetlobe, ki jo obarvana plast raztopine absorbira, je odvisna od debeline tega sloja, od molarne koncentracije raztopljene obarvane snovi in od vrste snovi.

Beer-Lambertov zakon: $A = \epsilon cb$

A = absorbanca [1]

ϵ = molarni absorpcijski koeficient (molarna absorptivnost) [$L/mol\ cm$] – konst. za neko snov pri neki valovni dolžini in določenih pogojih (medij/topilo, pH, T); težimo k čim večjemu ϵ → večja občutljivost (red velikost 1000, 10000)

c = množinska koncentracija [mol/L]

b = dolžina poti [cm]

$A = -\log T$ T = transmitanca = $\tau = \Phi / \Phi_0$ [delež od 1 ali %] Φ - izhodna količina svetlobe, Φ_0 - vpadna količina svetlobe

$T = e^{-kbc}$ k = parameter snovi

Večja transmitanca (količina), manjša absorbanca (pojav)!

10.23 Kako pri kvantitativnem določanju sestavin v IR področju rešujemo problem, ki izvira iz oblike IR spektrov?

Problem odštevanja ozadja pri IR spektru – problem rešujemo z ekstrapolacijo ozadja.

10.24 Razložite pojme absorpcija, absorbanca in delež absorbirane svetlobe.

Absorpcija: pojav, ko se del svetlobe pri prehajanju skozi nek medi absorbira v snov, spremeni se moč svetlobe

Absorbanca: merjena količina, definirana kot $A = -\log T$

Delež absorbirane svetlobe: delež absorbirane svetlobe od 1

10.25 V čem je izhodišče za spektrometrično določanje koncentracij več sestavin, ki so v zmesi?

Koncentracije n sestavin v isti raztopini je mogoče določiti z merjenjem absorbanc zmesi pri n valovnih dolžinah ob predpostavki, da so absorbance aditivne, spektri pa dovolj različni.

10.26 Opišite, kako bi izvedli spektrometrično določitev treh sestavin v zmesi. Narišite ustrezen graf, ki je izhodišče, za tako določitev. Katera vrsta spektrometra bi bila zato najprimernejša?

Predpostavimo, da so absorbance aditivne. Merimo pri treh različnih valovnih dolžinah ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$).

$$A_{\text{zmesi}} = \Sigma A$$

$$A_{\text{zmesi}\lambda_1} = A_{A\lambda_1} + A_{B\lambda_1} + A_{C\lambda_1} \rightarrow A_{\text{zmesi}\lambda_1} = \epsilon_{A\lambda_1} \cdot C_A \cdot b + \epsilon_{B\lambda_1} \cdot C_B \cdot b + \epsilon_{C\lambda_1} \cdot C_C \cdot b$$

$$A_{\text{zmesi}\lambda_2} = A_{A\lambda_2} + A_{B\lambda_2} + A_{C\lambda_2} \rightarrow A_{\text{zmesi}\lambda_2} = \epsilon_{A\lambda_2} \cdot C_A \cdot b + \epsilon_{B\lambda_2} \cdot C_B \cdot b + \epsilon_{C\lambda_2} \cdot C_C \cdot b$$

$$A_{\text{zmesi}\lambda_3} = A_{A\lambda_3} + A_{B\lambda_3} + A_{C\lambda_3} \rightarrow A_{\text{zmesi}\lambda_3} = \epsilon_{A\lambda_3} \cdot C_A \cdot b + \epsilon_{B\lambda_3} \cdot C_B \cdot b + \epsilon_{C\lambda_3} \cdot C_C \cdot b$$

A_{zmesi} pri λ_1, λ_2 in λ_3 izmerimo, b poznamo, določa ga kiveta (1 cm), ϵ dobimo tako, da izmerimo A pri znani koncentraciji snovi A, B in C pri vseh treh valovnih dolžinah, nato ga izračunamo ($A = \epsilon cb$). Edine neznanke ostanejo tako c_A, c_B in c_C . Torej imamo sistem treh enačb s tremi neznankami, to pa bi morali znati izračunati.

Graf?

Vrsta spektrometra?

10.27 Navedite vzroke za odstopanje od Beer-Lambertovega zakona.

Pri višjih koncentracijah se pojavijo odstopanja od Beer-Lambertovega zakona, saj zveza ni več linearna.

Odnos C/A ni linearen, če;

- so zelo povišane koncentracije analita, vstopna svetloba ni monokromatska;
- absorbanca topila je pomembna v primerjavi z absorbanco analita;
- svetlobo oddajajo še drugi mehanizmi, stranice kivet niso vzporedne;
- če ≥ 2 snovi absorbirata z različnima ϵ , spojina fluorescira (morda).

10.28 Zakaj svetloba, ki izhaja iz monokromatorja ni povsem monokromatska? Katera neugodna posledica lahko izvira iz tega in pri katerih spektrih pride bolj do izraza?

Svetloba, ki izhaja iz monokromatorja, ni povsem monokromatska zaradi širine reže, ki je ni mogoče neskončno zmanjšati, poleg tega pa, manjša kot je reža, manjša je tudi intenziteta svetlobe. Zaradi tega meritev ne moremo opravljati točno pri maksimumu absorpcije, kar pride bolj do izraza pri spektrih z ostrejšimi vrhovi.

10.29 Kaj je tako imenovana tuja svetloba?

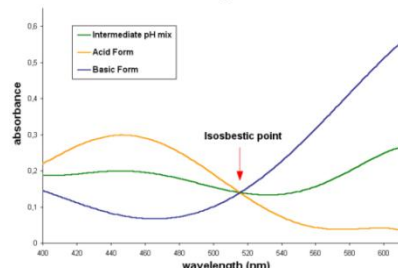
Tuja svetloba je vsaka svetloba, katere valovna dolžina je drugačna od tiste, ki smo jo za neko meritev nastavili na spektrometru. Če iz monokromatorja skozi režo uhaja tuja svetloba, se bo to odražalo na rezultatu meritve, ker te svetlobe vzorec sploh ne absorbira ali pa je ne absorbira v tolikšni meri kot svetlobo, ki ima valovno dolžino maksimuma absorpcije. Zato bo na senzor padlo več svetlobe, kot bi je sicer. Absorbanca bo navidezno nižja.

10.29 Kaj je izobestična točka? Narišite ustrezen graf. Navedite dva primera njene uporabe.

Izobestična točka: točka, v kateri se sekata krivulji obeh (ali več) spektrov. Pri valovni dolžini izobestične točke imata obe (vse) obliki neke spojine enako absorbanco.

Uporaba:

- pri spektrometrih za preverjanje pravilnosti valovne dolžine
- pri določanju več sestavin v zmesi



10.30 Kaj moramo občasno preverjati pri spektrometru in kako posamezna preverjanja praktično opravimo?

Preverjanje spektrometra zajema:

→ **preverjanje pravilnosti valovne dolžine:**

- Holmijev oksidni filter ali filter iz didimium stekla – v njihovih spektrih so vrhovi zelo ostro izraženi, zato je mogoče valovne dolžine maksimumov absorpcije zelo natančno določiti, že majhne odmik od te valovne dolžine povzroči izrazito zmanjšanje absorbance.
- indikator bromfenol modro – tu izkoristimo izobestično točko, ki je zelo natančno določena

→ **preverjanje linearne odvisnosti absorbance od koncentracije:**

- s serijo kalibracijskih raztopin
- zelo primerne so K_2CrO_4 z bazičnim pH, tudi $CoSO_4$

→ **preverjanje pravilnosti izmerjene absorbance:**

- uporabljamo steklene filtre ali pa tekočinske standarde za absorbanco

→ **ugotavljanje prisotnosti tuje svetlobe:**

- prisotnost tuje svetlobe preverjamo z raztopinami obarvanih snovi, ki so zelo koncentrirane in absorbirajo vso svetlobo nastavljene dolžine. Če zaznamo kakršno koli transmitanco, je ta lahko le posledica tuje svetlobe

10.31 Kateri materiali so primerni za spektrometrične celice za UV, vidno in IR področje?

UV – kvarčne (kvarčno steklo-transparentno pod 350 nm) kivete (prepuščajo UV-svetlobo)

VIS – steklene kivete (steklo-transparentno od 350 do 2000 nm) iz posebnega optičnega stekla

IR - bližnje – kvarčne kivete, **drugače** kalijev bromid

10.32 Navedite najbolj osnovne vrste svetil, ki jih uporabljamo v spektrometrih za UV, vidno in IR področje.

VIS – volframove žarnice

UV – devterijeve žarnice

IR – termični sevalci

10.33 Kakšen je pomen spektrometrije za področje laboratorijske biomedicine?

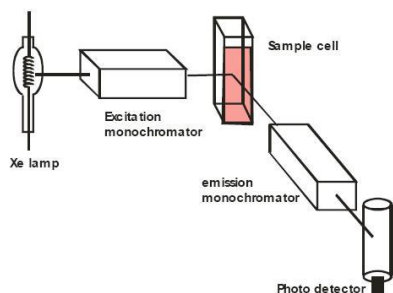
Velik pomen:

- avtomatizacija postopkov
- analizatorji

10.34 Razložite pojav fluorescence.

Fluorescenca je fizikalni pojav, pri katerem snov seva fotone z enako ali večjo valovno dolžino, kot je valovna dolžina absorbiranega vzbujevalnega sevanja oz. pri katerem je energija sevanih fotonov manjša od absorbiranih fotonov (absorbirano energijo seva takoj). Ali drugače: Ko se molekula po vzbujanju (absorpciji energije) vrača v osnovno stanje, se sprošča energija, npr. toplota. Nekatere molekule pa oddajajo elektromagnetno valovanje, temu pravimo fluorescenca.

10.35 Opišite, kako je grajen spektrometer za fluorescenčno spektrometrijo.



Podobna zgradba kot pri absorpcijskem spektrometru, le da imamo dva monokromatorja. Začetek: svetilo, sledi prvi monokromator, kjer izberemo valovno dolžino vzbujevalne svetlobe in vzbujeno energijo, sledi kiveta z vzorcem, pri kateri so vse štiri stene prozorne, saj merimo pravokotno, nato je na vrsti drugi monokromator, kjer izberemo svetlobo, pri kateri bomo spremljali fluorescenca (emitirana svetloba). Moč izsevane svetlobe je sorazmerna koncentraciji.

10.36 Poudarite razlike med molekularno absorpcijsko spektrometrijo in fluorescenčno spektrometrijo.

	Molekularna absorpcijska	Fluorimetrija
Območje	$10^{-3} - 10^{-6}$ mol/L	$10^{-6} - 10^{-9}$ mol/L
Ponovljivost	2%	2-5%
Selektivnost	dobra do srednja	srednja
Cena	nizka do srednja	srednja
Hitrost	dobra do srednja	srednja
Postavitev	linarna	pod kotom 90°
Zaznavamo	absorpcijo	fluorescenco

10.37 Zakaj je fluorescenčna spektrometrija bolj občutljiva metoda kot spektrometrija?

Ker merimo oddano svetlobo, saj je lažje razlikovati malo svetlobe od teme, kot malo svetlobe od malo več svetlobe.

10.38 Katere težave nastopijo pri fluorescenčni spektrometriji?

Na fluorescenco vplivajo tako temperatura, topilo, koncentracija, stene kivet:

Povišanje temperature zmanjša fluorescenco. Dvig temperature poveča število kolizij z molekulami topila, kar povzroči vibracijsko relaksacijo.

Viskoznost topila-povečana viskoznost povečuje fluorescenco. Molekule topila se gibljejo počasneje, kar povzroči manj interakcij med molekulami.

Njeno območje merjenja je od 10^{-6} do 10^{-9} mol/L, ker pri višjih koncentracijah zadržimo fluorescenco, pride do samoabsorpcije.

Lastnosti fluorescence kažejo le nekatere molekule!

10.39 Kako zagotovimo primerljivost meritev na različnih fluorescenčnih spektrometrih?

Z uporabo standardov – kinoni (koliko snov seva).

10.40 Katere snovi fluorescirajo in kakšen je pomen fluorescenčne spektrometrije na področju laboratorijske biomedicine?

Fluorescirajo mnoge aromatske in heterociklične spojine, zlasti take z več konjugiranimi dvojnimi vezmi, npr. aromatski ogljikovodiki, purini, nukleozidi, vitamin K, vitamin A, fenoli. Mnoge druge spojine lahko z ustreznim reagentom pretvorimo v produkte, ki fluorescirajo (npr. aminokisljine).

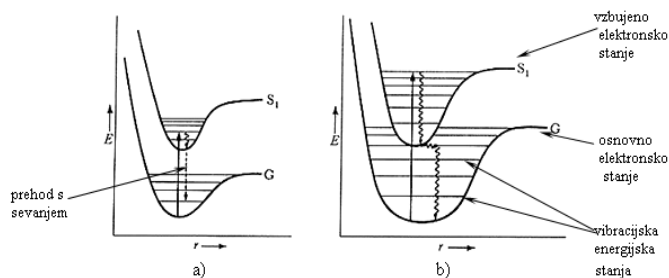
Pomen: S fluorescenčnimi merjenji pri makromolekulah dobimo informacije o obliki molekule, vezavnih mestih, stopnji fleksibilnosti, medmolekularnih razdaljah. Fluorescenčna spektroskopija je ena glavnih spektroskopskih metod za preučevanje zvijanja proteinov - to je raziskovanje strukturnih razlik med proteinom v naravni konformaciji in nezvitim proteinom. Fluorescenca se pogosto uporablja v biologiji celice. Fluorescenčne označevalce pritrdimo na želeni del celice. Ti označevalci nato sevajo, kar lahko opazujemo z mikroskopom. Pri tem lahko preučujemo mobilnost proteinov v membranah ali znotraj celice. Fluorescenčno spektroskopijo uporabljamo tudi pri raziskovanju vezave ligandov na proteine, vezave substratov na encime ali vezave hormonov na receptorje.

10.41 Primerjajte temeljne značilnosti molekularne absorpcijske spektrometrije in molekularne fluorescenčne spektrometrije.

Molekularna fluorescenčna spektrometrija

Molekule vzbujamo s fotoni (absorpcija) in ti to energijo oddajo v obliki elektromagnetnega valovanja. Vzbujene molekule se deaktivirajo tako, da oddajo del energije v obliki toplote (nesevalno-prenos s trki) in del v obliki fluorescence (sevalno). Topilo se zato zviša T. Traja nekaj minut. Poznamo dva tipa in sicer: resonančna fluorescenca, ki seva svetlobo z enako λ kot vzbujevalna svetloba ter normalno fluorescenco, ki seva z višjo λ v primerjavi z λ absorpcije. Instrumenti za merjenje fluorescence so podobni tistim za merjenje A, le da nujno potrebujemo 2 žarka in da je postavitev

pod kotom 90° , ne linearna. Vzorci so običajno v razredčenih raztopinah, ker koncentrirani vzorci lahko reabsorbirajo svetlobo, zato v raztopini tudi ne sme biti trdnih delcev.



- a) Sevalni prehodi
 b) Nesevalni prehodi- vibracijska energijska stanja osnovnega in vzbujenega stanja se prekrivajo in molekula se v osnovno stanje lahko vrne z vrsto nesevajočih prehodov, kar pomeni, da ne fluorescira.

Molekularna absorpcijska spektrometrija

Molekularna absorpcijska spektrometrija (kolorimetrija, fotometrija, spektrofotometrija) temelji na merjenju absorpcije svetlobe, ki prehaja skozi preiskovano raztopino (več snovi, večja absorpcija; bolj obarvane raztopine v večji meri absorbirajo svetlobo). Absorpcijo merimo v ultravijoličnem, vidnem in infrardečem spektralnem območju, navadno pri absorpcijskem maksimumu, ali pa posnamemo spekter - $A = f(\lambda)$ v širšem spektralnem območju in sklepamo iz njegove oblike na kvantitativno in kvalitativno sestavo preiskovane raztopine (ali trdnega vzorca). Spektrofotometrijo v vidnem območju uporabljamo predvsem za kvantitativno določevanje posameznih elementov (ionov), ki jih prevedemo v obarvano obliko s primerno kemično reakcijo. Spektrofotometrija v ultravijoličnem in infrardečem spektralnem območju je pomembna za analizo organskih spojin.

Atomska spektrometrija

11.1 Razložite dogajanje na ravni atoma, ki je osnova plamenske emisijske in atomske emisijske spektrometrije.

Metode emisijske spektroskopske analize temeljijo na lastnosti atomov, da pri določenih pogojih (dodajanje energije v obliki toplote!) prehajajo elektroni zunanjih orbital v energetsko višje nivoje. Ta vzbujena stanja so za atome neugodna in so zato kratkotrajna (10^{-8} sek.) Pri spontanem prehodu v nižja (osnovna) energetska stanja se sprošča energija v obliki elektromagnetnega valovanja (oddajanje svetlobe). Valovna dolžina sevane svetlobe je odvisna od razlike energij osnovnega in vzbujenega stanja. Atomi imajo lahko več vzbujenih stanj, ki so odvisna predvsem od dovedene energije pri vzbujanju. Možne prehode med posameznimi stanji določajo pravila kvantne mehanike.

Vsak element ima značilna energetska stanja oziroma karakteristične elektronske prehode, zato je tudi spekter emitirane svetlobe za vsak element specifičen in ga lahko uporabljamo za identifikacijo elementov v vzorcu (kvalitativna analiza)-elementno specifični energetske diagrami. Intenziteta sevane svetlobe zavisi od števila vzbujenih atomov in je v neposredni zvezi z množino elementa v vzorcu in pogojev pri vzbujanju. Za čim večjo občutljivost emisijske spektroskopije mora biti razmerje med številom atomov v vzbujenem stanju in številom atomov v osnovnem stanju čim večje.

11.2 Razložite dogajanje na ravni atoma, ki je osnova atomske absorpcijske spektrometrije.

Atomska absorpcijska spektrometrija je analizna metoda, ki je osnovana na pojavu, da prosti nevzbujeni atomi absorbirajo svetlobo karakterističnih valovnih dolžin. Iz deleža absorbirane svetlobe sklepamo na množino elementa v raztopini (kvantitativna analiza), valovna dolžina absorbirane svetlobe pa določa element (kvalitativna analiza).

11.3 Kaj je vir vzbujanja pri plamenski emisijski spektrometriji in kaj so viri vzbujanja pri atomskih emisijskih tehnikah ter kaj pri atomski absorpcijski spektrometriji. Razložite njihovo delovanje.

PES: vir vzbujanja = plamen

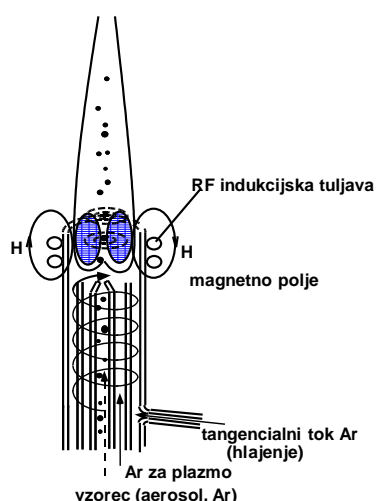
AES: termično vzbujanje z višjimi energijami, kot jih dosega plamen = električna iskra ali lok, induktivna sklopljena plazma (ICP)

AAS: plamen, električno greta cevka, najpogosteje grafitna cevka (elektrotermična atomizacija)

Plamen služi kot toplotni vir za atomizacijo, da dobimo proste atome. Izhodišče je gorilnik. Vzorec uvajamo v gorilnik z razprševanjem po kapilari (razpršilnik ustvarja aerosol-heterogena zmes drobnih kapljic in prahu, ki lebdijo v zraku). Pred vnosom v plamen, aerosol uvajamo v razpršilno komoro, kjer se pomeša z oksidantom in gorilnim plinom. V razpršilni komori zadržimo večje kapljice. Vzorec se nato razprši v drobne kapljice - odparimo topilo - nastanejo trdni delci soli, ki jih uparimo in tako nastanejo prosti atomi.

Električna lok: Pri tem načinu vzbujanja vzorec vnašamo v grafitno elektrodo, katere zgornji del ima ustrezno obliko. Med elektrodo z vzorcem in protielektrodo vzpostavimo električni lok ($I = 5-20 \text{ A}$), pri čemer dosežemo v loku temperaturo od 3000 do 8000°C , kar je dovolj za vzbujanje večine elementov.

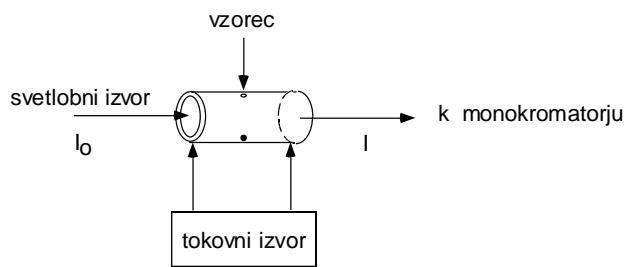
Visokonapetostno iskra uporabljamo predvsem v metalurških analizah. Vzorec v obliki ploščice je katoda, kot anoda pa uporabljamo grafitno elektrodo. Iskra je posledica razelektritve, pri kateri v kratkih intervalih (100 ms) tečejo veliki tokovi (do 1000 A). Tako dosežemo na lokalnih mestih v vzorcu zelo visoke temperature (do 10000°C).



ICP- Atomizacija se dogaja v plazmi-visokoionizirani plazmi z zelo visokimi T ($>6000 \text{ K}$ do 10000 K). Vzorec v obliki aerosola vbrizgamo v plazmo z veliko hitrostjo, tam se segreje in nastane oblak, ki vsebuje elemente vzorca v obliki atomov in ionov. S tem dosežemo popolno atomizacijo in ionizacijo. Ob ohlajanju prehajajo delci v osnovno stanje in pri tem emitirajo specifično svetlobo karakterističnih valovnih dolžin.

ICP-induktivno sklopljena plazma

Grafitna cevka: plamen nadomestimo z razpršilnikom z grafitno cevko, ki jo namestimo v aparaturo tako, da prehaja žarek svetlobe iz izvora skozi sredino cevke. Vzorec vnašamo v cevko skozi odprtino za vnos, ki se nahaja na zgornjem delu cevke. V cevko vnašamo zelo majhne volumne vzorca $5-50 \mu\text{l}$. Grafitna cevka se nahaja v večji cevi, ki jo prepihujemo z argonom. Grafitno cevko uporabno grejemo (veliki tokovi!), pri čemer lahko temperaturni program poljubno uravnava ter s tem kontroliramo procese, ki vodijo do nastanka prostih atomov. Navadno uporabljamo trostopenske temperaturne programe. V prvi stopnji (100°C) vnešeni vzorec posušimo. Tej stopnji sledi stopnja razkroja ($T=300^\circ\text{C}-900^\circ\text{C}$), v kateri odstranimo del analize osnove. Ta stopnja je zlasti pomembna pri analizi organskih vzorcev. Sledi stopnja atomizacije, pri kateri v zelo kratkem času (nekaj ms) segrejemo cevko na temperaturo, ki zadošča za atomizacijo določenega elementa (do 2500°C).



Grafitna cevka

11.4 Kakšna je vloga plamena pri plamenski emisijski in kakšna pri atomski absorpcijski spektrometriji? Kateri procesi potečejo v plamenu?

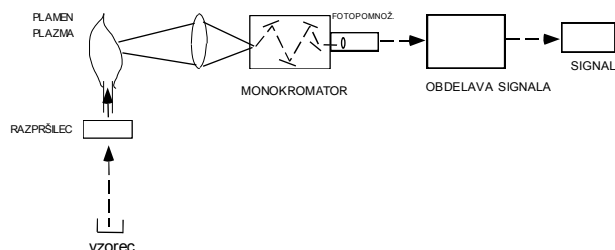
Pri obeh je **atomizacija** komponent vzorca in njihovo vzbujanje glavna vloga plamena.

Procesi:

- tvorba aerosola; izparevanje topila v plamenu
 $M^+ + A^- \rightarrow MA$ (prenasičena raztopina) $\rightarrow MA$ (trden),
- taljenje in izparevanje (ali sublimacija)
 $MA(\text{trden}) \rightarrow MA(\text{tekoč}) \rightarrow MA(\text{plinasti})$,
- disociacija, vzbujanje, ionizacija
 $MA(\text{plinasti}) \rightarrow M^0 + A^0$ (nevtralni atomi)
 $M^{0*} + A^{0*}$ (vzbujeni atomi)
 MA^* (vzbujene molekule)
 $M^+ + A^-$ (ioni)
 $M^{+*} + A^{-*}$ (vzbujeni ioni),
- sekundarne reakcije v plamenu med atomi, radikali in molekulami

11.5 Katere sestavine lahko določamo s plamensko emisijsko spektrometrijo? Opišite aparaturo. Opišite vpliv matriksa na pravilnost določitve in kako se napaki izognemo.

Določamo lahko samo kovine prve, pogojno druge skupine periodnega sistema.



Aparatura je podobno sestavljena kot pri AAS, le da tu ni izvora svetlobe. Glavni deli AES spektrometra so: gorilnik z razprševalcem, konkavno zrcalo (občutljiva tehnika), monokromator, detektor z ustrežno elektroniko.

Matriks: le del kapljic se prenese v plamen, le del je atomov, le del atomov emitira, poleg tega vplivajo še čisto fizikalne lastnosti: viskoznost, površinska napetost \rightarrow velik vpliv matriksa. Napaki se izognemo s čim bolj podobnimi, izravnanimi pogoji pri kalibraciji in pri merjenju.

11.6 Katere tehnike razlikujemo na področju atomske emisijske spektrometrije? Opredelite njihove glavne značilnosti in področja uporabe.

Emisijska spektroskopska analiza z iskrno in lokom - električna iskra ali lok, analize metalurških vzorcev, določevanje elementov, tudi takih, ki jih s PES nismo mogli. Uporaba: področje metalurgije, sestava zlitin – kvalitativna analiza.

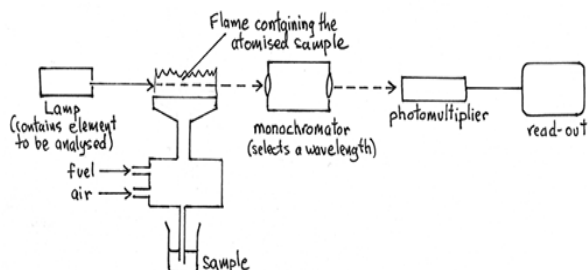
Emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo - induktivno sklopljena Ar plazma (ICP), določevanje večine elementov, tudi ionov. Uporaba: masna spektrometrija, atomski spektrometer (različni elementi).

11.7 Katere tehnike razlikujemo na področju atomske absorpcijske spektrometrije? Kako je grajena aparatura?

Tehnike:

- Plamenska AAS in
- Neplamenska/elektrotermična AAS (atomizacija v električno gretih ceveh - v grafitni cevi)

Simplified diagram of AAS equipment



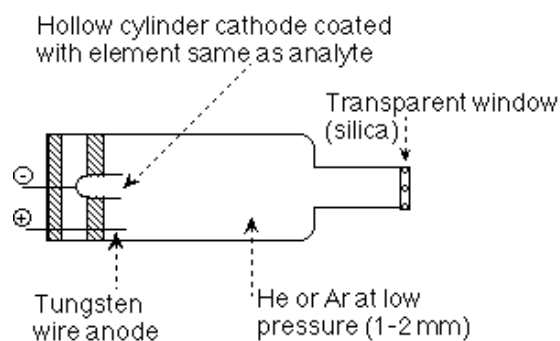
AAS aparatura - plamenska

Izvor svetlobe (katodna svetilka) → gorilnik z razprševalcem raztopine → medij za atomizacijo (plamen) → leče → monokromator → fotopomnoževalka → ojačevalec signala → izhodna enota (naprava za izpis podatkov).

11.8 Kako deluje svetilka z votlo katodo?

Zgradba: anoda, ki je iz volframa, katoda pa je lahko iz kovine, ki jo določamo, ali pa je kovina naparjena na površino. Anoda in katoda sta skupaj v steklenem valju napolnjenim z inertnim plinom. Na koncu je okno iz kvarčnega stekla, ki omogoča prehod svetlobe.

Delovanje: Pri velikih napetostih med elektrodama plin ionizira in ioni, ki padajo na katodo, izbija atome kovine. Zaradi trkov z ioni plina se kovinski atomi vzbujajo. Posledica je emisija karakteristične svetlobe: Žarnica z votlo katodo emitira spektralne črte, ki so značilne za katodni element. Zato za vsak element, ki ga želimo izmeriti, potrebujemo svojo votlo katodo.



The End

