

ANALIZA CHEMICZNA I ŚLADOWA – laboratorium

Ćwiczenie 4. Analiza próbek metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA)

Oznaczanie miedzi, cynku, manganu, niklu i żelaza w stopach

1. Mosiądz

Zasadniczymi składnikami mosiądzu są miedź (60-80 %) i cynk (20-40 %). Poza tym często występują w mosiądzach niewielkie ilości cyny (0-4 %), ołowiu (0-2%) oraz żelaza (0-1 %). Ponadto w mosiądzach mogą występować jako dodatki: glin, nikiel i mangan oraz bor, beryl i krzem jako domieszki (suma ich zawartości zazwyczaj nie przekracza 1 %). Wszystkie składniki mosiądzu oznacza się z jednej odważki.

2. Absorpcyjna spektrometria atomowa

Absorpcyjna spektrometria atomowa (ang. *atomic absorption spectrometry*) jest instrumentalną metodą analityczną opartą na zjawisku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez wolne atomy. Zgodnie z prawem Kirchhoffa atomy absorbują promieniowanie o tych samych długościach fal, które emitują. Jeśli więc przez ośrodek zawierający swobodne atomy jakiegoś pierwiastka w stanie gazowym przepuszcza się monochromatyczne promieniowanie odpowiadające linii rezonansowej tego pierwiastka, o część promieniowania zostanie zaabsorbowana, przy czym wielkość absorpcji jest proporcjonalna do stężenia danych atomów w ośrodku. Zasadniczymi częściami spektrometru absorpcji atomowej są:

- źródło promieniowania liniowego,
- atomizer,
- monochromator,
- detektor promieniowania i wzmacniacz,
- rejestrator.

Źródłem promieniowania monochromatycznego w ASA jest najczęściej lampa z katodą wnękową, sporządzoną z pierwiastka, który ma być oznaczany. Jej zastosowanie pozwala uzyskać stabilne promieniowanie o dużym natężeniu i małej szerokości połówkowej pasma. Ze względu na to, że w procesie absorpcji promieniowania biorą udział tylko wolne atomy w podstawowym stanie energetycznym istotne znaczenie ma atomizacja próbki. Najczęściej przeprowadza się ją w płomieniu gazowym, do którego roztwór wprowadzany jest w postaci aerozolu. Rozpylacz najczęściej stanowi jedną całość z palnikiem. Palnik szczelinowy, długości szczeliny 10-12 cm zapewnia wystarczająco długą drogę absorpcji. Rodzaj płomienia dobiera się w zależności od oznaczanego pierwiastka. Gazem palnym jest najczęściej acetylen, a utleniaczem – powietrze lub tlenek dwuazotu.

Monochromator o dużej zdolności rozdzielczej ma za zadanie wyodrębnić z wiązki promieniowania emitowanego przez pierwiastki znajdujące się w płomieniu, jedynie tej linii widmowej, której natężenie ma być mierzone. Jako detektory promieniowania stosowane są fotopowielacze, zapewniające dużą czułość pomiarów. Zakres ich czułości powinien obejmować zarówno linię arsenu (193,7nm) jak i linię cezu (852 nm).

Podstawą ilościowych oznaczeń metodą ASA jest fakt, że absorpcja promieniowania zależy od liczby wolnych atomów w środowisku absorbującym, a ta liczba zależy od całkowitego stężenia analizowanego pierwiastka w próbce. W analizie ilościowej wykorzystuje się prostoliniową zależność absorbancji od stężenia pierwiastka w próbce. Metoda ASA jest typową metodą porównawczą, dlatego metodyka oznaczeń jest oparta na trzech sposobach postępowania:

- metodzie krzywej wzorcowej,
- metodzie dodatku wzorca,
- metodzie wzorca wewnętrznego.

Absorpcyjna spektrometria atomowa wykazuje wiele zalet, dzięki którym należy obecnie do najczęściej stosowanych technik analitycznych.

Umożliwia ona oznaczenie ok. 60 pierwiastków. Odznacza się dużą selektywnością i dużą wykrywalnością. Bardzo niskie granice wykrywalności wielu pierwiastków sprawiają, że ASA nadaje się szczególnie do oznaczania ich śladowych stężeń.

Podstawową wadę ASA stanowi konieczność użycia osobnej lampy dla każdego oznaczanego pierwiastka. Dlatego też technika ta jest opłacalna tylko dla seryjnych oznaczeń.

3. Metoda krzywej wzorcowej (metoda krzywej kalibracji)

Większość metod instrumentalnych, w tym także absorpcyjna spektrometria atomowa, należy do metod porównawczych, czyli takich, w przypadku których mierzony parametr fizyczny jest funkcją stężenia substancji analizowanej (analitu). W metodzie krzywej kalibracji wykorzystuje się serię wzorców zewnętrznych, poza analizowaną próbką, dbając, aby wzorce i analit przygotowywać takim samym środowisku. Większość pomiarów instrumentalnych przeprowadza się dla roztworów, dlatego przygotowuje się serię (5-8) roztworów wzorcowych o coraz większych stężeniach analitu, tak dobranych aby różniły się mniej więcej o 30 % i obejmowały swym zakresem możliwe zmiany stężeń roztworów oznaczanych i dla każdego roztworu mierzy się wartość Y . Na podstawie uzyskanych wartości wykreśla się krzywą:

$$Y = mc + b$$

gdzie Y oznacza wielkość mierzoną, c – stężenia analitu, m – współczynnik proporcjonalności (nachylenie krzywej wzorcowej, określa czułość metody), b - wartość stała wyznaczona dla ślepej próby, czyli roztworu przygotowanego dokładnie tak jak próbka, zawierającego wszystkie składniki z wyjątkiem oznaczanego. Z kolei dla próbki badanej x mierzy się wartość Y_x i z krzywej kalibracji odczytuje stężenia c_x .

Chcąc uzyskać prawidłowe wyniki stosując tą metodę należy pamiętać, że:

1. krzywa kalibracji ma określony zakres prostoliniowości i tylko w tym optymalnym zakresie stężeń uzyskujemy wyniki przydatne do interpretacji ilościowej;
2. na wartość wielkości mierzonej może mieć wpływ matryca, tzn. wszystkie te substancje, które znajdują się w próbce obok analitu.

4. Wykonanie ćwiczenia

A. Roztwarzanie stopu mosiądzu

Na początku należy przygotować dwie próbki, poprzez odważenie na wadze analitycznej 0,1 g odpowiedniego stopu mosiądzu. Następnie, do zlewki o pojemności 100-150 cm³, zawierającej odpowiednią odważoną wcześniej próbkę, należy dodać pod wyciągiem 3-5 cm³ rozcieńczonego (1+1) kwasu azotowego(V). Kolejno, tak przygotowane próbki należy umieścić w znajdującej się pod wyciągiem łaźni piaskowej, umieszczonej na palniku gazowym. Od czasu do czasu mieszając bagietką szklaną należy poczekać aż stop rozтворzy się całkowicie. Zimny roztwór przenieść **ilościowo** do kolby o pojemności 50,00 cm³ i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

B. Przygotowanie roztworów wzorcowych

Dysponując jednomiarowymi pipetami o pojemności 1,00; 2,00; 5,00, 10,00 i 20,00 cm³ oraz kolbami miarowymi o pojemności 50,00 cm³ należy przygotować wybrane roztwory wzorcowe, rozcieńczając odpowiednio roztwór podstawowy (zgodnie z poniższą Tabelą). Uwzględniając dane zawarte w poniższej Tabeli proszę zaproponować (**obliczyć**) jak przygotować po 5 roztworów wzorcowych dla każdego z oznaczanych pierwiastków.

Pierwiastek	Przybliżona zawartość pierwiastka w stopie [%]	Zakres pomiarowy krzywej wzorcowej [mg/dm ³]	Stężenie podstawowego roztworu wzorcowego [mg/dm ³]
Cu	50-60	1-5	1000
Zn	20-40	0,2-1	2000
Mn	1,5-3,5	1-3	1000
Ni	0,5-1,0	1-5	2000
Fe	0,5-1,5	1-5	100

Do 5 kolb miarowych o pojemności 50,00 cm³ wprowadzić odpowiednie ilości (wcześniej obliczone) wzorcowego roztworu soli o odpowiednim stężeniu. Następnie do każdej kolby należy dodać pod wyciągiem ok. 25 cm³ wody i 3 cm³ stężonego kwasu azotowego. Wymieszać. Uzupełnić kolby wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

C. Wyznaczenie zawartości miedzi, cynku, manganu, niklu i żelaza w badanej próbce

Znając przybliżone zawartości metali w mosiądzu i zakres pomiarowy prostoliniowego odcinka odpowiednich krzywych wzorcowych (*patrz: tabela zamieszczona powyżej*) zaproponować sposób rozcieńczenia próbki umożliwiający pomiar każdego z oznaczanych pierwiastków (czy wszystkie pierwiastki można oznaczyć tak samo rozcieńczając próbkę wyjściową? czy niezbędne jest wielokrotne rozcieńczenie?).

D. Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać bardzo krótki opis stosowanej metody pomiarowej, dokładny opis przygotowania próbki stopu do pomiaru, opis przygotowania wzorców, wyznaczoną krzywą wzorcową oraz wyniki obliczeń zawartości składników (w mg/dm³ i %).

5. Literatura

1. Z.S. Szmal, T. Lipec, *Chemia analityczna z elementami analiz instrumentalnej*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1996
2. W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996
3. A. Cygański, *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1997

6. Zagadnienia do kolokwium

1. Zasada oznaczeń metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej – prawa absorpcji, aparatura, analiza ilościowa, zastosowania metody.
2. Interferencje w absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
3. Metoda krzywej wzorcowej.
4. Obliczanie stężeń pierwiastków, przeliczanie stężeń.