

Interaktívna výučba analytických detekčných a identifikačných metód

KEGA Projekt č. 069UK-4/2019

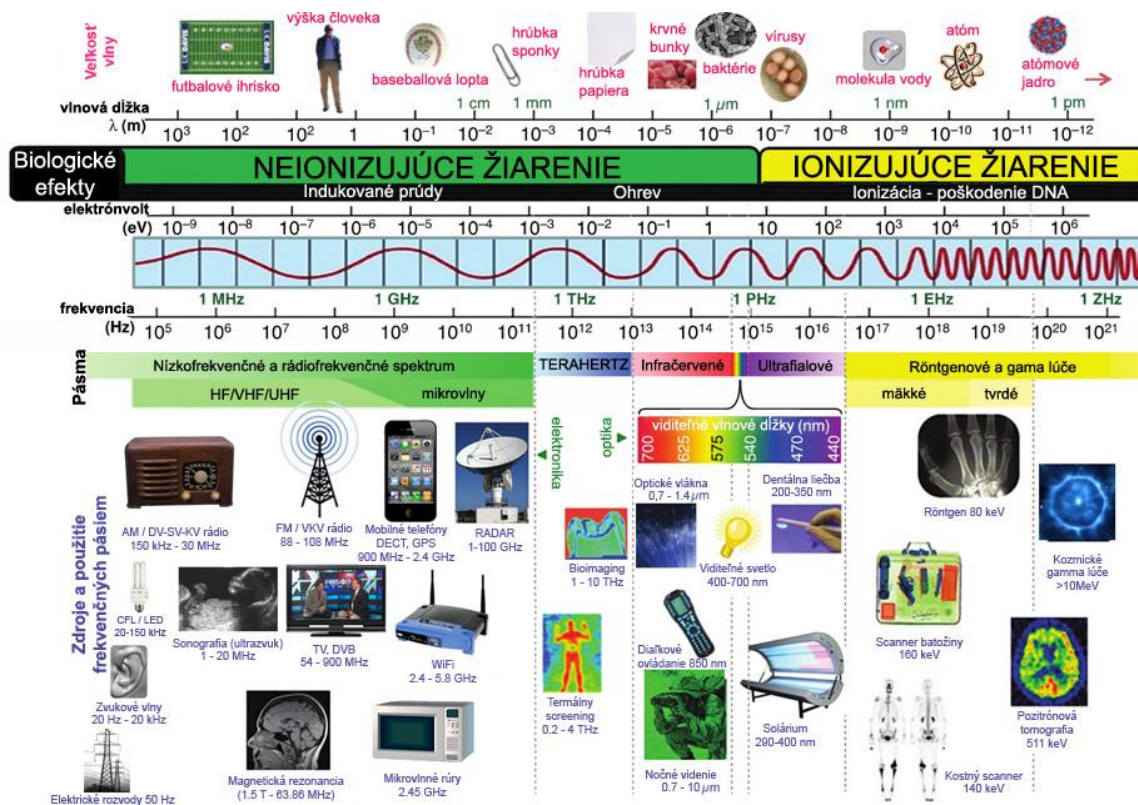
DETEKČNÉ A IDENTIFIKAČNÉ METÓDY ZAMERANÉ NA OPTICKÉ ANALYTICKÉ METÓDY A ELEKTROANALYTICKÉ METÓDY

Multimediálna učebnica

1. DETEKČNÉ OPTICKÉ ANALYTICKÉ METÓDY
(strany 2 - 75)
2. DETEKČNÉ ELEKTROANALYTICKÉ METÓDY
(strany 76 – 112)

1. DETEKČNÉ OPTICKÉ ANALYTICKÉ METÓDY

Pojmom optické metódy sa označuje súbor fyzikálnych metód, ktorých spoločným znakom je ich mechanizmus založený na interakcii hmoty s elektromagnetickým žiarením. Tento názov pochádza ešte z obdobia, kedy sa v analytickej praxi využívalo prevažne elektromagnetické žiarenie z oblasti vo viditeľnej časti spektra. V súčasnosti sa súbor optických metód rozrástol o postupy pracujúce s elektromagnetickým žiarením v podstatne širšom rozsahu vlnových dĺžok, a to od žiarenia röntgenového až po rádiovlnové. Na **obrázku 1** je znázornené celé spektrum elektromagnetického žiarenia, aj s jeho vlastnosťami a možnosťami využitia.



Obrázok 1 Spektrum elektromagnetického žiarenia



Čo je spektrum elektromagnetického žiarenia?

<https://www.youtube.com/watch?v=m4t7gTmBK3g>

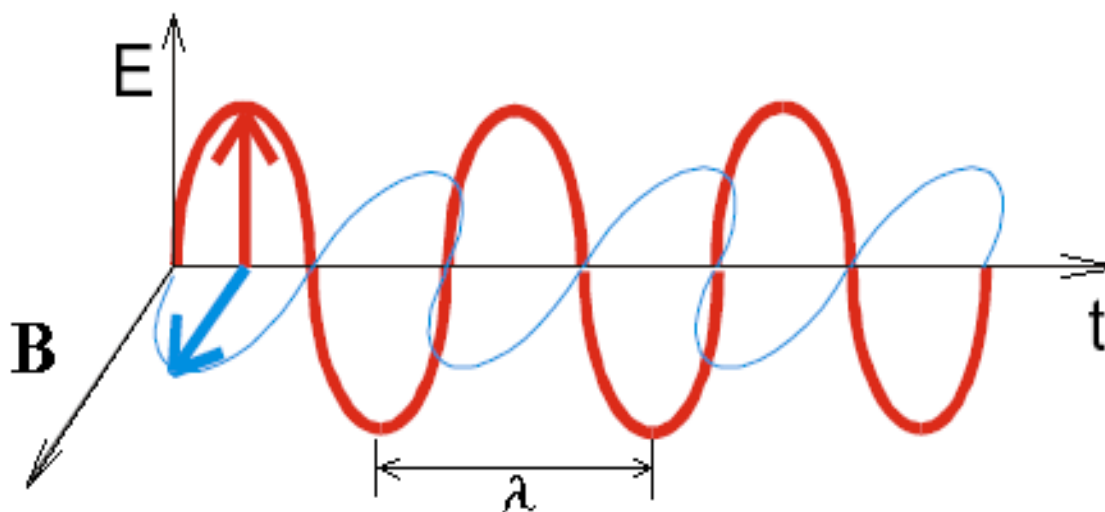
<https://www.youtube.com/watch?v=1bpml3wdqW8>

VLASTNOSTI ELEKTROMAGNETICKÉHO ŽIARENIA

Elektromagnetické žiarenie je definované ako prenos energie v podobe elektromagnetického vlnenia. Elektromagnetické vlnenie alebo elektromagnetická vlna je lokálne vzniknutá zmena elektromagnetického poľa, periodický dej, pri ktorom dochádza k priestorovej a časovej zmene vektora intenzity elektrického poľa a súčasne vektora magnetickej indukcie. Elektromagnetické žiarenie sa správa ako vlnenie a súčasne ako prúd častíc – fotónov, ktoré nesú elementárne kvantum energie, t. j. má **duálny charakter**.

VLNOVÝ CHARAKTER ELEKTROMAGNETICKÉHO ŽIARENIA

Elektromagnetické vlnenie je priečne vlnenie. Každé jeho vlné prislúcha elektrická a magnetická zložka, ktoré sú na seba navzájom kolmé



Obrázok 2 Vlnový charakter elektromagnetického žiarenia

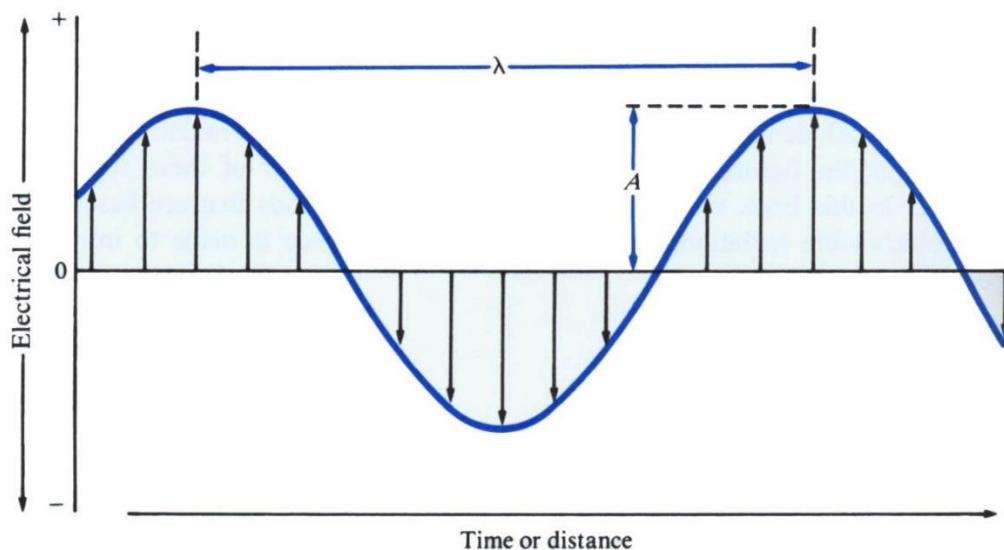
E – vektor intenzity elektrického poľa, B – vektor intenzity magnetického poľa



Ako porozumieť vlnám?

<https://www.youtube.com/watch?v=lo-HXZTepH4>

VLNOVÝ CHARAKTER ELEKTROMAGNETICKÉHO ŽIARENIA



Obrázok 3 Vlnový charakter elektromagnetického žiarenia

Vlnová dĺžka, λ (m):

- lineárna vzdialenosť medzi dvomi bezprostredne za sebou idúcimi maximami (minimami). Vlnová dĺžka závisí od rýchlosti šírenia vlny, v (m s^{-1}) a frekvencie vlnenia, ν (Hz):

$$\lambda = v/\nu$$

Amplitúda, A :

- dĺžka elektrického vektora v maxime vlny.

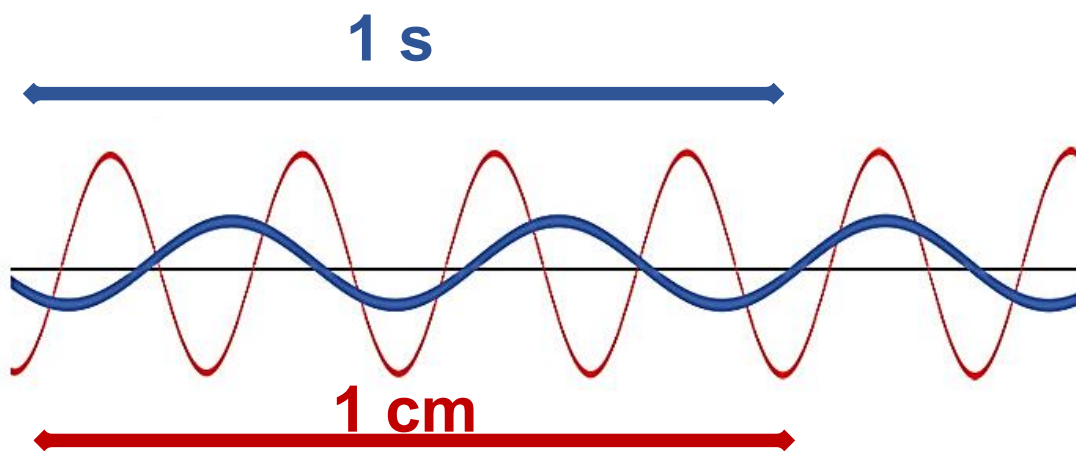


Čo je to vlnová dĺžka?

<https://www.youtube.com/watch?v=E-SPpUhZYZY>

<https://www.youtube.com/watch?v=2Kos5VrtTtA>

VLNOVÝ CHARAKTER ELEKTROMAGNETICKÉHO ŽIARENIA



Obrázok 4 Znáznorenie frekvencie a vlnočtu elektromagnetického žiarenia

Frekvencia (kmitočety), ν (s^{-1}) = (Hz)

- je fyzikálna veličina, ktorá udáva počet opakovaní periodického dejú za daný časový úsek. V prípade vlny je to počet kmitov vlny vykonaných za jednu sekundu:

$$\nu = 1/p = \nu/\lambda$$

Vlnové číslo (vlnočty), $\bar{\nu}$ (cm^{-1})

- počet vln pripadajúcich na vzdialenosť rovnú 1 cm :

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



Čo je to frekvencia a vlnová dĺžka?

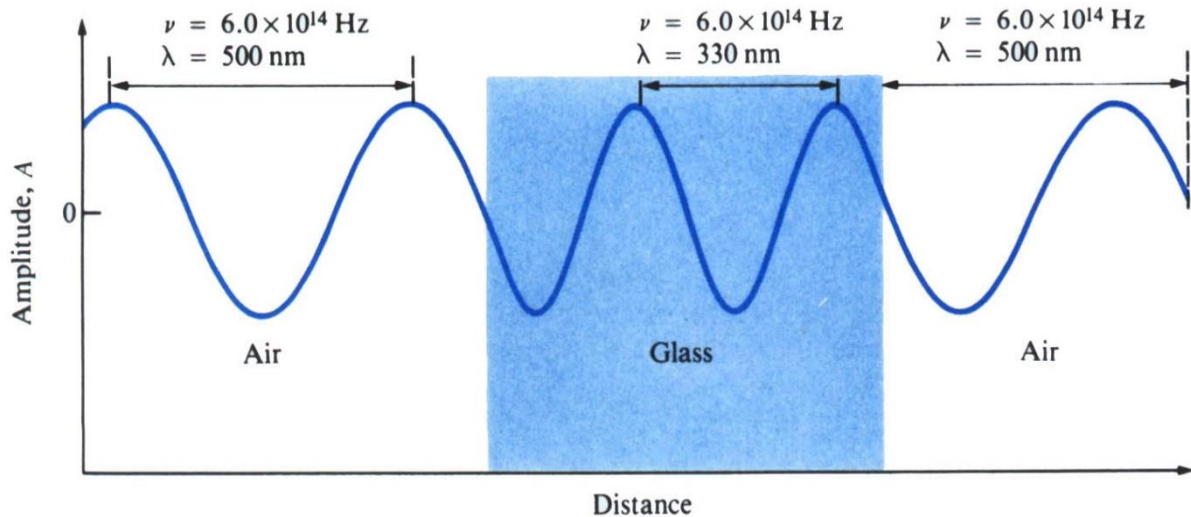
<https://www.youtube.com/watch?v=DfL3f3sfy8M>

<https://www.youtube.com/watch?v=nwlhAXkzji0>

VLNOVÝ CHARAKTER ELEKTROMAGNETICKÉHO ŽIARENIA

Otázka:

Aké bude frekvencia žiarenia v skle ak frekvencia žiarenia vo vzduchu je $6,0 \cdot 10^{14}$ Hz?



Obrázok 5 Zmena frekvencie a vlnovej dĺžky elektromagnetického žiarenia od prostredia

Pretože frekvencia žiarenia je základná vlastnosť elektromagnetického žiarenia (daná jeho zdrojom) zmenou prostredia sa nemení, ale mení sa jeho rýchlosť šírenia v konkrétnom prostredí a jeho vlnová dĺžka.



Frekvencia vs. vlnová dĺžka.

<https://www.youtube.com/watch?v=9UPnWfBYf28>

<https://www.youtube.com/watch?v=ln8GK0hamDg>



Frekvencia vs. vlnová dĺžka.

<https://circuitglobe.com/difference-between-frequency-and-wavelength.html>

KORPUSKULÁRNY CHARAKTER ELEKTROMAGNETICKÉHO ŽIARENIA

Z korpuskulárneho hľadiska je možné na elektromagnetické žiarenie pozerat' ako na prúd častíc – fotónov. Energia, ktorá je transportovaná žiarením je úmerná štvorcu amplitúdy.

Energia fotónu (J) závisí od frekvencie žiarenia:

$$E = h \cdot \nu$$

kde h je Planckova konštanta $\approx 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s.

Alternatívne zápisy rovnice:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

Vzťah na prepočet energie z J na eV je nasledujúci:

$$E = 1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19}\text{J}$$

Aby sme mohli merať energiu, ktorá je transportovaná žiarením, musíme vymedziť časť priestoru, v ktorej transport prebieha. Túto časť priestoru zvyčajne charakterizujeme zväzkom lúčov. Zväzok lúčov je obmedzený obalovou plochou, ktorej priesečník s rovinou dopadu lúčov tvorí uzavretú krivku.



Plancková konštanta a fotóny. Meranie Planckovej konštanty.

https://www.youtube.com/watch?v=hPcY98_gF-w

<https://www.youtube.com/watch?v=q0jLUbQgess>

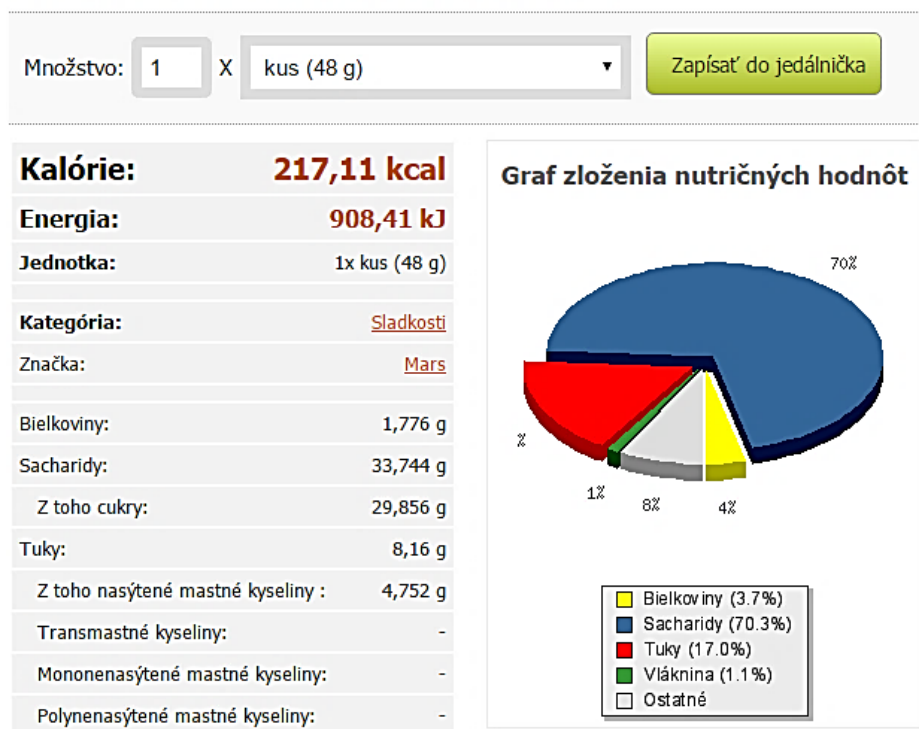
KORPUSKULÁRNY CHARAKTER ELEKTROMAGNETICKÉHO ŽIARENIA

Príklad:

Vypočítajte akú energiu v eV bude mať čokoládová tyčinka Mars.



MARS ČOKOLÁDOVÁ TYČINKA



Obrázok 6 Nutričné hodnoty tyčinky Mars

(<https://www.kaloricketabulky.sk/mars-cokoladova-tycinka/>)

$$1 \text{ kalória} = 4,18 \text{ joulov}$$

$$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = 908,41 \times 10^3 \text{ J}$$

$$E \cong 6 \times 10^{24} \text{ eV}$$

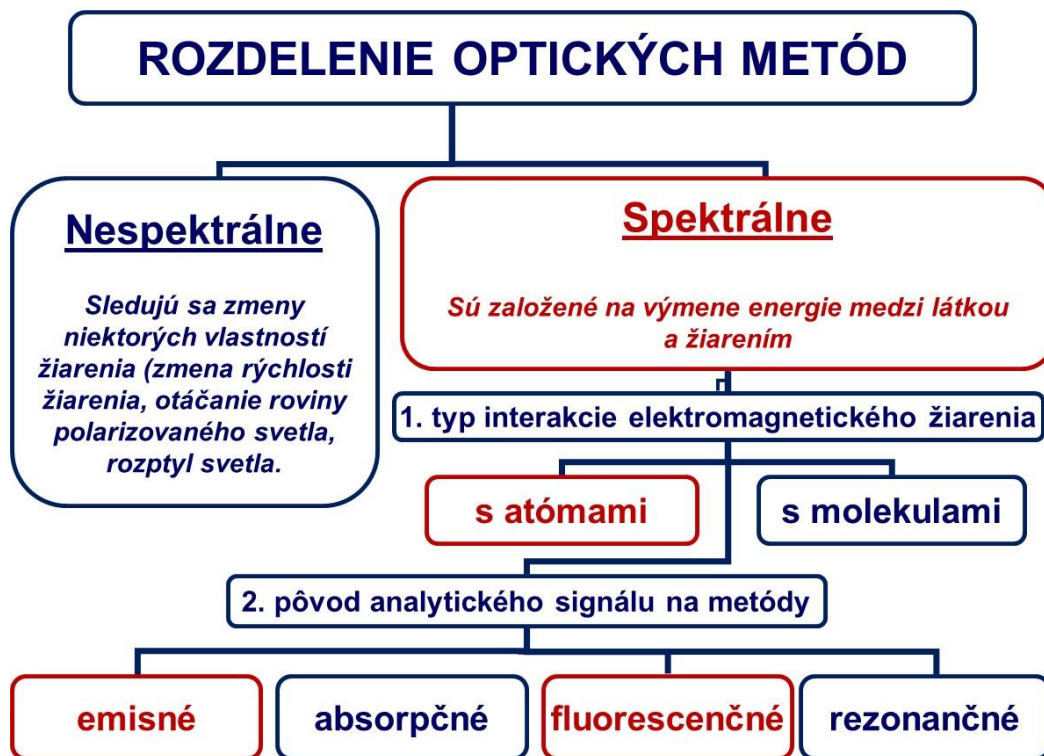


Výpočet energie fotónu.

<https://www.youtube.com/watch?v=Zgt3btS1FwE>

https://www.youtube.com/watch?v=v2M_o8GjRoU

ROZDELENIE OPTICKÝCH METÓD



Obrázok 7 Rozdelenie optických metód

1. **Spektrálne**, ktoré sú založené na výmene energie medzi látkou a žiarením. **Spektrum** je závislosť veličiny, ktorá je mierou intenzity žiarenia vysielaného alebo prejdeneho cez vzorku pri určitej vlnovej dĺžke žiarenia - λ .
2. **Nespektrálne**, kde sa nesleduje výmena energie medzi látkou a žiarením, ale sledujú sa zmeny niektorých vlastností žiarenia (napríklad: zmena rýchlosti žiarenia, otáčanie roviny polarizovaného svetla a rozptyl svetla).

1. podľa typu interakcií elektromagnetického žiarenia:

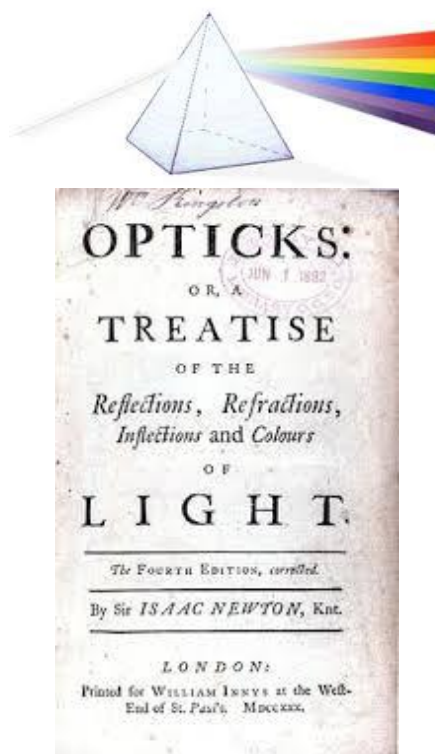
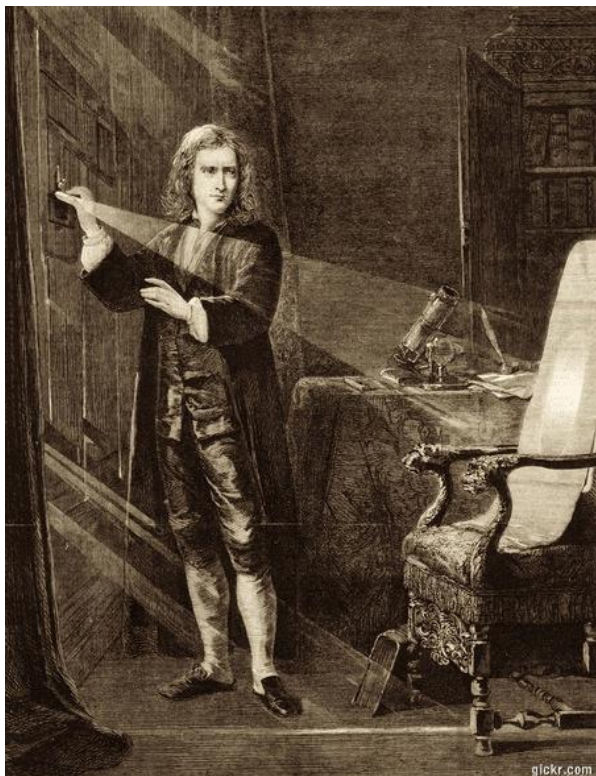
- a) s atómami a b) s molekulami

2. podľa pôvodu analytického signálu na metódy:

- a) emisné - atómy, alebo molekuly emitujú (vysielajú) žiarenie,
b) absorpčné - atómy, alebo molekuly absorbujú (pohlcujú) žiarenie,
c) fluorescenčné - atómy, alebo molekuly absorbujú a vzápätí emitujú žiarenie,
d) rezonančné - pri vysielaní žiarenia s premenlivou frekvenciou sa niektoré frekvencie zosilnia.

HISTÓRIA OPTICKÝCH METÓD

1666 – Isaac Newton využil hranol na zistenie podstaty svetla. Pri experimente, kedy umiestnil za seba dva trojuholníkové sklenené hranoly, ktoré sa spájali základňami, prvý hranol rozložil biele svetlo na dúhové spektrum, druhý rozložené farby opätovne zlúčil späť. Vďaka tomuto pokusu si Newton uvedomil, že biele svetlo nie je v podstate čisté, ako tvrdil Aristoteles, ale že obsahuje zmes všetkých druhov farieb. Ďalšie svoje pokusy so svetlom v roku **1704** popísal v monografii „Optika“.



Obrázok 8 Newtonov experiment rozptylu svetla hranolom



Isaac Newton

https://en.wikipedia.org/wiki/Isaac_Newton



Newtonov experiment

<https://www.youtube.com/watch?v=OQ6kWit51fA>

<https://www.youtube.com/watch?v=-b1F6jUx44>

https://www.youtube.com/watch?v=uucYGK_Ymp0

HISTÓRIA OPTICKÝCH METÓD

1760 – Bouguer a Lambert:

- množstvo prejdeného svetla cez vrstvu homogénneho média závisí na jeho hrúbke d a pomere intenzity prejdeného svetla I_t k intenzite dopadajúceho svetla I_0 .

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\chi d} \quad \chi = k \cdot c$$



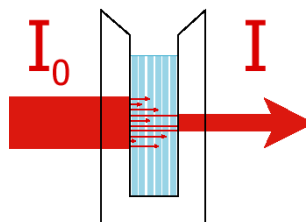
Pierre Bouguer, August Beer a Johann Heinrich Lambert

<https://en.wikipedia.org/wiki/PierreBouguer>

https://en.wikipedia.org/wiki/Johann_Heinrich_Lambert

Lambert a Beer odvodili nasledujúcu rovnicu:

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = k \cdot d \cdot c$$



- ktorá vyjadruje, že absorbanca je priamo úmerná koncentrácii absorbujúcej látky a hrúbke absorbujúcej vrstvy.



August Beer a Lambertov-Beerov zákon

https://en.wikipedia.org/wiki/August_Beer

https://en.wikipedia.org/wiki/Beer%E2%80%93Lambert_law



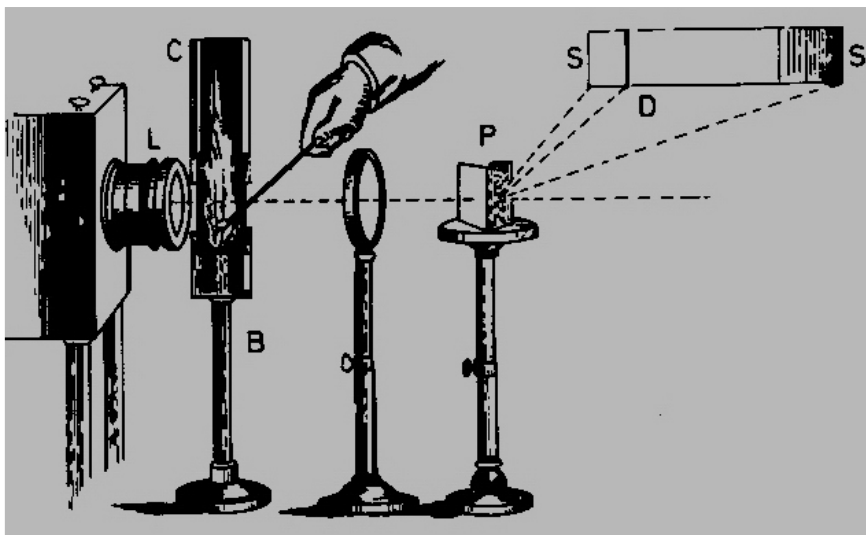
Lambertov-Beerov zákon

<https://www.youtube.com/watch?v=Yzan11nP6Ls>

HISTÓRIA OPTICKÝCH METÓD

Kirchhoff a Bunsen

vyvinuli experimentálnu aparatúru na pozorovanie absorpčných spektier alkalických kovov a kovov alkalických zemín.



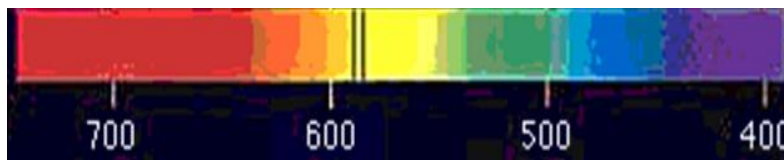
Obrázok 9 Kirchhoffová a Bunsenová aparatúra na merania absorpčných spektier



Gustav Kirchhoff a Robert Bunsen

https://en.wikipedia.org/wiki/Gustav_Kirchhoff

https://en.wikipedia.org/wiki/Robert_Bunsen



Obrázok 10 Absorpčné spektrum sodíka



Kirchhoffov-Bunsenov experiment na získanie absorpčného spektra sodíka

<https://youtu.be/7u3rRy97m9Y>

HISTÓRIA OPTICKÝCH METÓD

Plameňová skúška

- chemický postup na určenie prítomnosti niektorých katiónov prvkov, medzi ktoré patria hlavne katióny alkalických kovov a kovov alkalických zemín. Vychádza sa z toho, že každý prvok má svoje charakteristické emisné spektrum.



Ca



Li



Rb



Na



K



Cs

Obrázok 11 Zafarbenie plameňa rôznymi prvkami



Farbenie plameňa rôznymi prvkami

<https://www.youtube.com/watch?v=p2XIMKX3ktg>

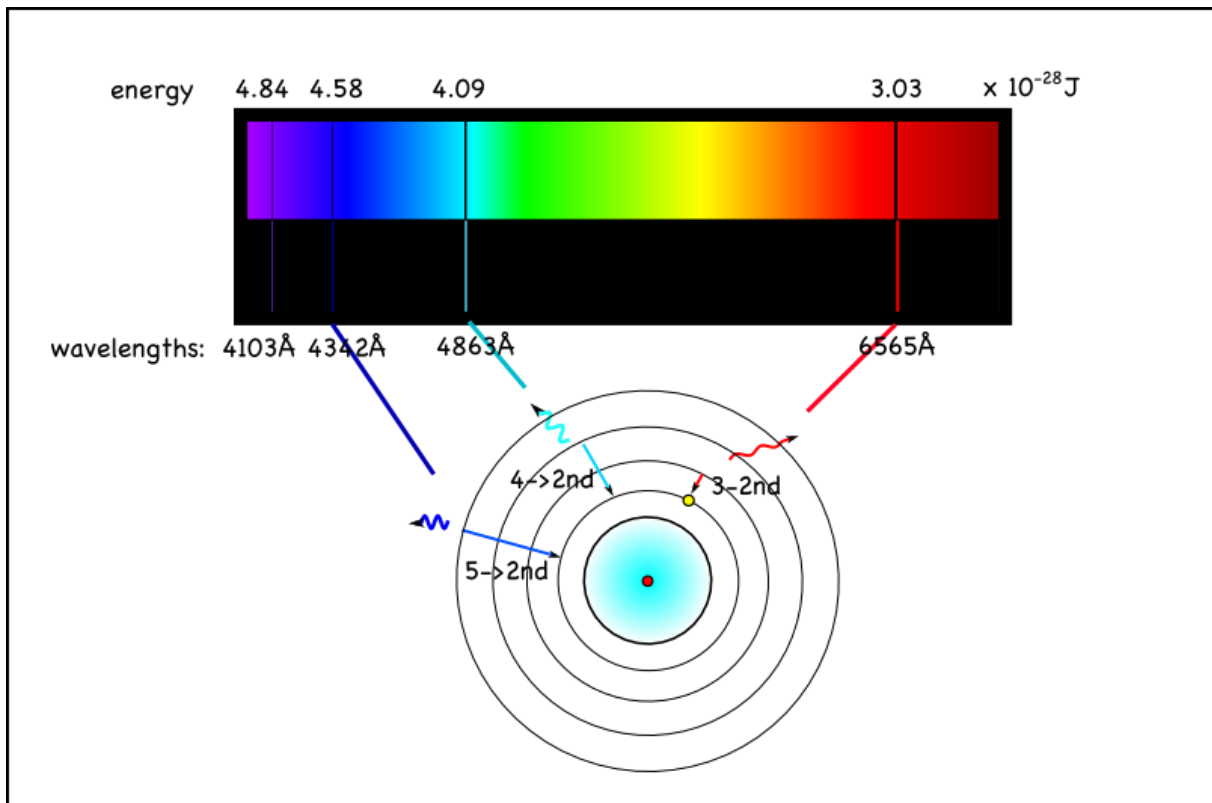
<https://www.youtube.com/watch?v=NY-bnY0yjWw>

<https://www.youtube.com/watch?v=TOyDzOc2AaI>

https://www.youtube.com/watch?v=1EXr_L7Ojgg

ATÓMOVÉ SPEKTRUM VODÍKA

Atómové spektrum každého atómu má svoju charakteristickú výstavbu. Aj najjednoduchší atóm vodíka poskytuje spektrum, ktoré má veľa spektrálnych čiar, ktoré prislúchajú rôznym frekvenciám. Tieto čiary je možné zaradiť do tzv. sérii, ktoré sú pomenované podľa svojich objaviteľov: Lymanova, Balmerova, Paschenova, Brackettova, Pfundtova.



Obrázok 12 Vznik emisného a absorpčného spektra atómu vodíka



Vznik emisného a absorpčného spektra atómu vodíka

<https://youtu.be/Kv-hRvEOjuA>

<https://www.youtube.com/watch?v=wiINTUZoAiw>



Spektrometria a štruktúra atómu

<https://www.youtube.com/watch?v=nMsTZnscAgE>



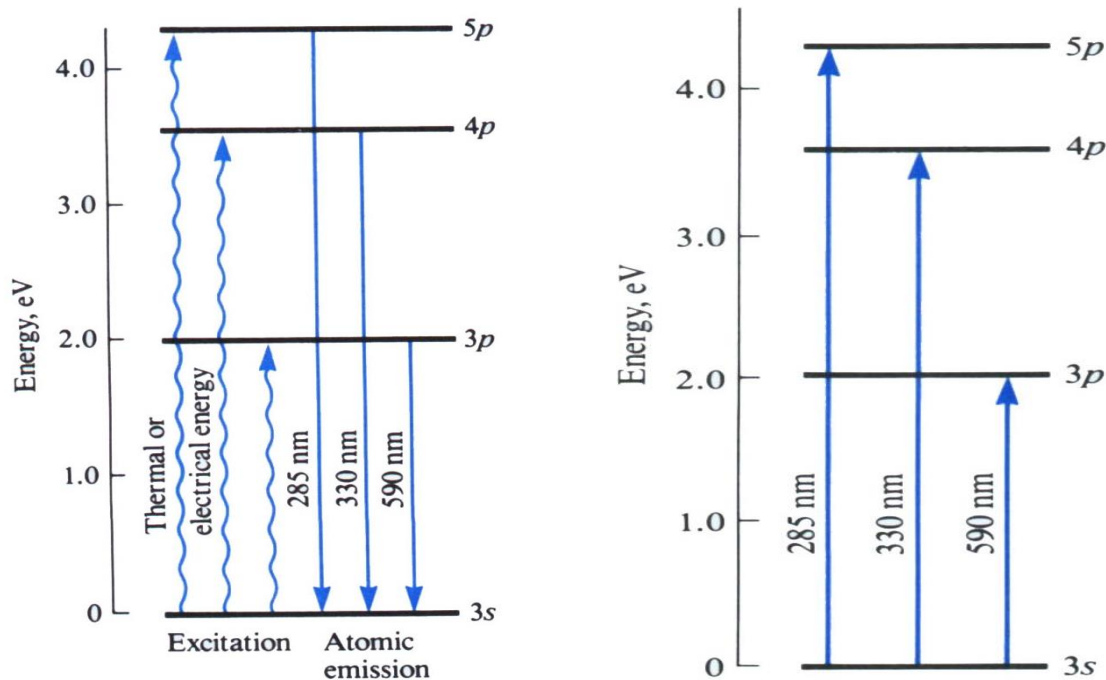
Emisné a absorpčné spektrum

https://www.youtube.com/watch?v=lKKFojwX_2q

ATÓMOVÉ SPEKTRÁ

Emisné atómové spektrá - excitované voľné atómy poskytujú emisné spektrá obsahujúce jednotlivé vyžarované vlnové dĺžky o rôznej intenzite.

Absorpčné atómové spektrá - voľné atómy môžu vtedy absorbovať fotóny vlnových dĺžok zodpovedajúcich energii pre excitáciu elektrónov. Tieto vlnové dĺžky budú zoslabené.



Obrázok 13 Elektrónové prechody v emisnom a absorpčnom spektre atómu sodíka

Prechody valenčných elektrónov v atómoch v plynnom skupenstve sú dovolené ak spĺňajú tieto výberové pravidlá:

1. Hlavné kvantové číslo n sa môže meniť ľubovoľne
2. Vedľajšie kvantové číslo: $L = \pm 1$
3. Magnetické kvantové číslo: $\Delta J = 0$ resp. ± 1

S rastúcim počtom valenčných elektrónov sa pri ich vzájomnej interakcii porušuje striktná platnosť výberových pravidiel.



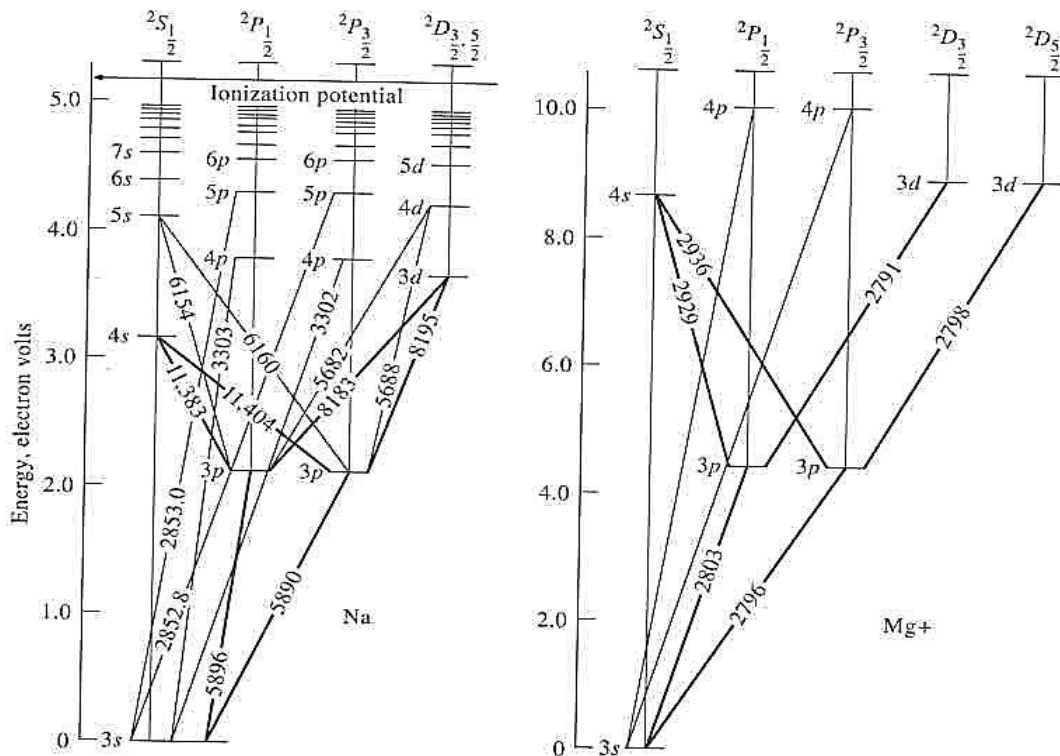
Emisné a absorpčné spektrá

<https://www.youtube.com/watch?v=oFwTPMVYfpo>

<https://www.youtube.com/watch?v=1uPyg63aRvg>

ATÓMOVÉ SPEKTRÁ A ŠTRUKTÚRA ATÓMU

Grotrianov diagram zobrazuje povolené elektronické prechody medzi energetickými hladinami atómov. Môžu byť použité pre atómy s jedným elektrónom a s viacerými elektrónmi. Berú do úvahy špecifické pravidlá výberu súvisiace so zmenami hybnosti elektrónu.



Obrázok 14 Energetický termový (Grotrian) diagram atómu sodíka a horčíka



Aký veľký je atóm?

https://www.youtube.com/watch?v=ukGLH_NrFH8



Ako spoznávame atóm?

<https://www.youtube.com/watch?v=LhveTGblGHY>



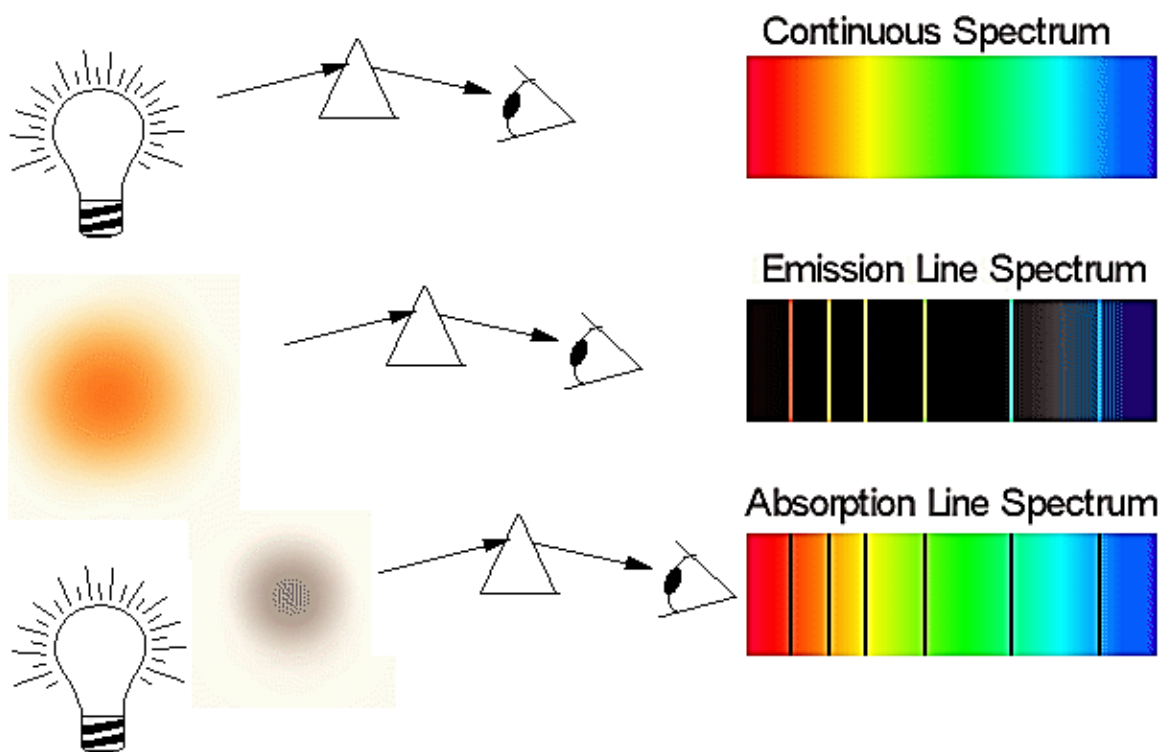
Štruktúra atómov.

<https://www.youtube.com/watch?v=EMDrb2LqL7E>

<https://www.youtube.com/watch?v=yqLlglaz1L0>

ATÓMOVÉ SPEKTRÁ

Rozdiel energií elektrónových stavov pri pohltení resp. pri vyžiarení fotónu zodpovedá prechodu medzi danými úrovňami. Pre určitý prvok (atóm) je svojou absolútnou hodnotou rovnaký a líši sa iba svojím znamienkom. Z toho vyplýva, že atóm (ale aj ión, molekula, radikál) je schopný absorbovať aj emitovať žiarenie s rovnakou vlnovou dĺžkou. Táto vlastnosť absorpcie a emisie elektromagnetického žiarenia je kvalitatívnym vyjadrením **Kirchhoffovho zákona**, ktorú je možné využiť na analytickú charakterizáciu absorbujúceho prostredia, ktorým žiarenie prechádza.



Obrázok 15 Zobrazenie spojitého, emisného a absorpčného spektra



Kirchhoffov zákon v spektrometrii

https://www.youtube.com/watch?v=fOWcGIs_-2s

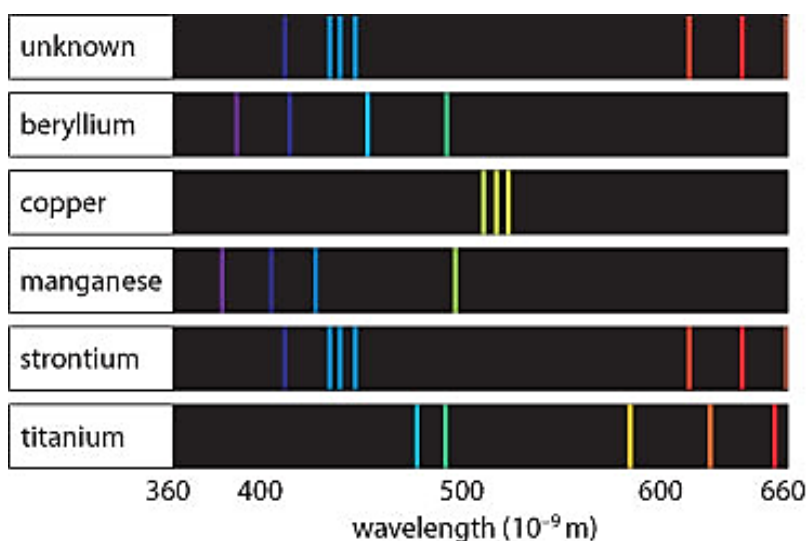
<https://www.youtube.com/watch?v=RdE63se3rc>

<https://www.youtube.com/watch?v=62R1YmY52ew>

EMISNÉ SPEKTRUM ATÓMU

Žiarenie, ktoré je vysielané excitovanými atómami v plynnom a plazmovom stave, je polychromatické a nespojité. Skladá sa z rôznych, presne vymedzených vlnových dĺžok alebo frekvencií, ktoré daný prvok charakterizujú a nazývajú sa spektrum prvku. Kvalitatívne zloženie prvku je určené prítomnosťou charakteristických frekvencií (vlnových dĺžok), ktoré sa nachádzajú v získanom spektre analyzovanej vzorky; kvantitatívne zloženie pomerným rozdelením intenzity žiarenia na tieto frekvencie.

Emisné spektrum atómu = atómový odtlačok prsta (angl. atomic fingerprinting).



Obrázok 16 Priradenie emisných spektier prvkov



Obrázok 17 Atómové emisné spektrá prvkov a ohňostroj



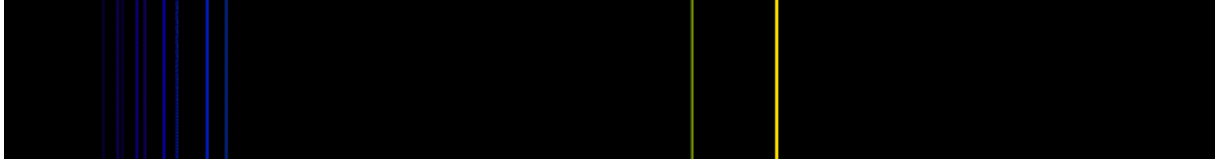
Atómové emisné spektrá prvkov a ohňostroj

<https://www.brightstorm.com/science/chemistry/the-atom/atomic-emission-spectra/>

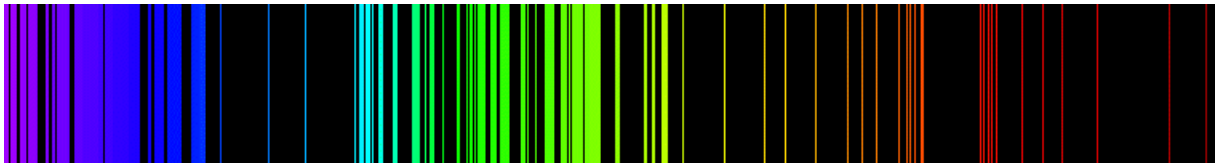
<https://youtu.be/tgHnvbYIW2k>

EMISNÉ SPEKTÁ ATÓMOV

Na



Fe



Obrázok 18 Porovnanie emisného spektra atómu sodíka a železa

Zdôvodnenie rozdielnych atómových emisných spektier sodíka a železa:

- počet emisných čiar súvisí ako s počtom elektrónov, tak aj s počtom energetických hladín daného atómu
- Fe má 26 elektrónov (8 valenčných)
- Na len 11 (1 valenčný)
- Fe ako prechodný prvok má neobsadené d-hladiny, ktoré sodíku chýbajú



Atómové emisné spektrá

<https://www.youtube.com/watch?v=49K9WUmulnQ>

https://www.youtube.com/watch?v=7_2Wi646M0o

ATÓMOVÉ vs. MOLEKULOVÉ SPEKTRÁ



Obrázok 19 Tanec a atómové vs. molekulové spektrá



Atómové vs. molekulové spektrá - teória

https://www.youtube.com/watch?v=mv_bSE0abw



Teória k spektrometrii

www.qch.fns.uniba.sk/PDFs/StrukLat_Spektr.pdf

<https://en.wikipedia.org/wiki/Spectroscopy>

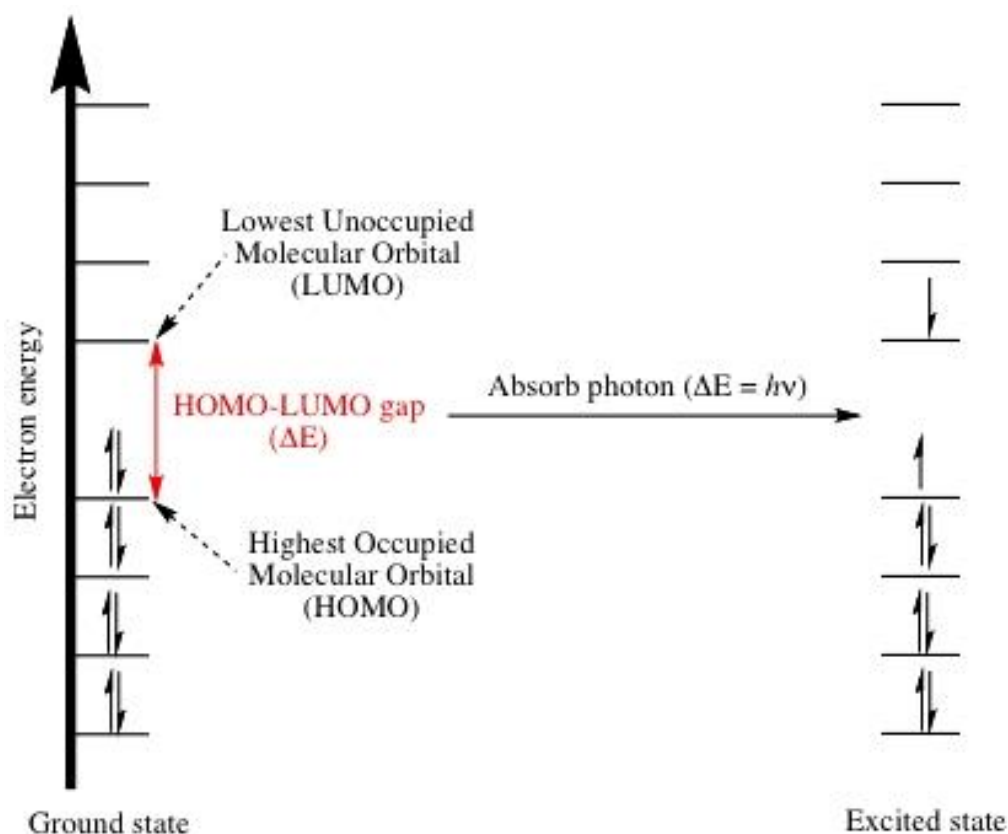
MOLEKULOVÉ SPEKTRÁ

MOLEKULOVÉ ORBITÁLY

MO – molekulový orbitál (Molecular Orbital)

HOMO – najvyšší obsadený MO (Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO – najnižší neobsadený MO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)



Obrázok 20 Zobrazenie elektrónového prechodu v molekule (HOMO - LUMO)



Teória molekulových orbitálov. HOMO a LUMO.

https://www.youtube.com/watch?v=6tB6E6R_XpQ

<https://www.youtube.com/watch?v=9Clo2XAcJfU>

<https://www.youtube.com/watch?v=a9G1bLCEhko>

<https://www.youtube.com/watch?v=c6i435aPPjU>

MOLEKULOVÉ SPEKTRÁ

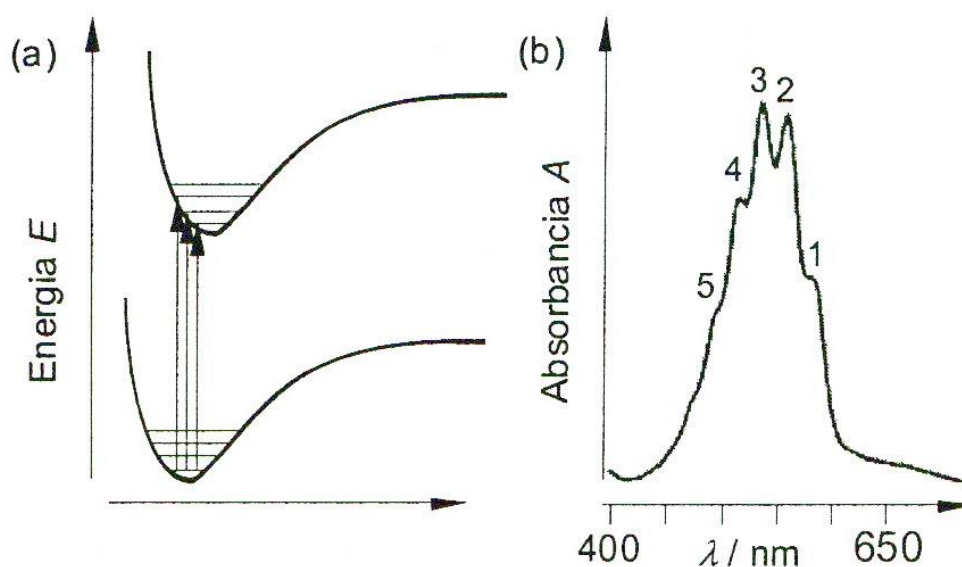
FRANCK-CONDONOV PRINCÍP

- hmotnosť jadier je o niekoľko rádov (cca. 3) vyššia ako hmotnosť elektrónov

Vibrácia jadier atómov v molekule
cca. 10^{-8} s

Rýchlosť prechodu elektrónov
do excitovaného stavu 10^{-15} s

Pri prechode elektrónov do excitovaného stavu sa jadrová vzdialenosť zachováva.



Obrázok 21 (a) Krivky potenciálnych energií pre základný a excitovaný elektrónový stav s vibračnými hladinami a (b) Elektrónové spektrum MnO_4^- s jemnou vibračnou štruktúrou



Vysvetlenie Franck-Condonovho princípu

<https://www.youtube.com/watch?v=Ewf7RIVNBSA>

<https://www.youtube.com/watch?v=vHXViZTxLXo>

<https://www.youtube.com/watch?v=ewtgUFSMsnY>

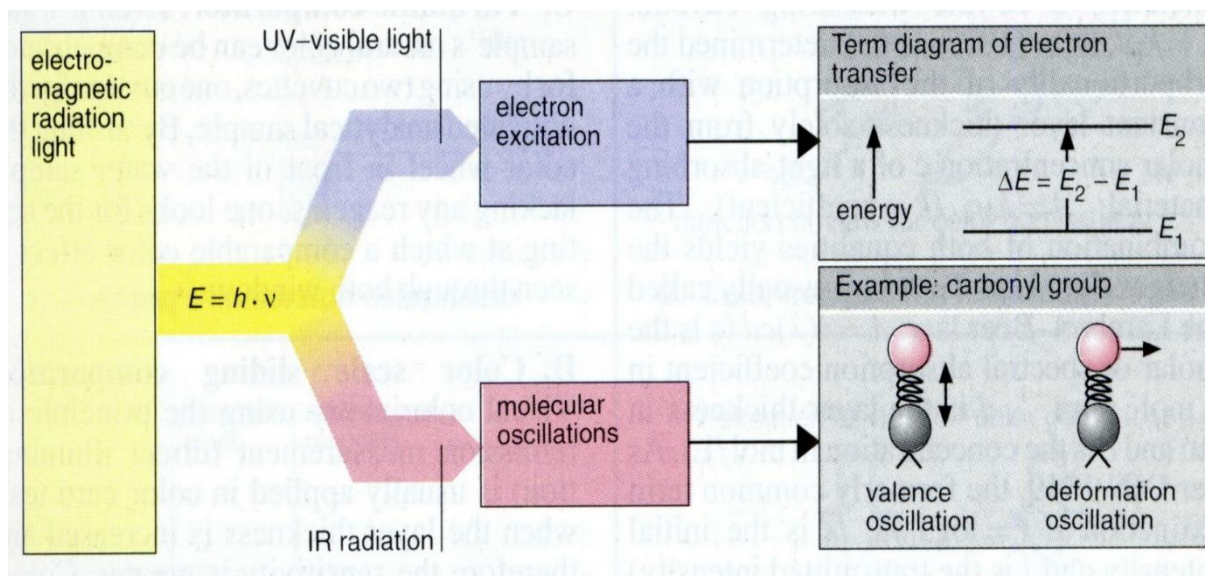
<https://www.youtube.com/watch?v=4goTeFVD89w>

<https://www.youtube.com/watch?v=MqjNSub1erA>

MOLEKULOVÉ SPEKTRÁ

BORN-OPPENHEIMEROVA APROXIMÁCIA

- každý elektrónový stav má podhľadiny vibračných a rotačných stavov



Obrázok 22 Elektrónový prechod a vibrácia v molekule

Zmena celkovej energie molekuly ΔE_M potom zahŕňa zmeny energie elektrónov ΔE_e , zmeny vibračnej energie ΔE_v a zmeny rotačnej energie ΔE_r :

$$E = E_{\text{elektrón}} + E_{\text{vibrač}} + E_{\text{rotač}}$$

Zmeny energie elektrónov ($\Delta E_e \approx 150 - 600 \text{ kJ mol}^{-1}$) sú však spravidla omnoho väčšie ako vibračnej energie ($\Delta E_v \approx 2 - 60 \text{ kJ mol}^{-1}$) a rotačnej energie ($\Delta E_r \approx 3 \text{ kJ mol}^{-1}$), takže rozlišovať ich možno len pri špeciálnych podmienkach ako jemnú štruktúru príslušného spektra.



Teória Born-Oppenheimerovej aproximácie

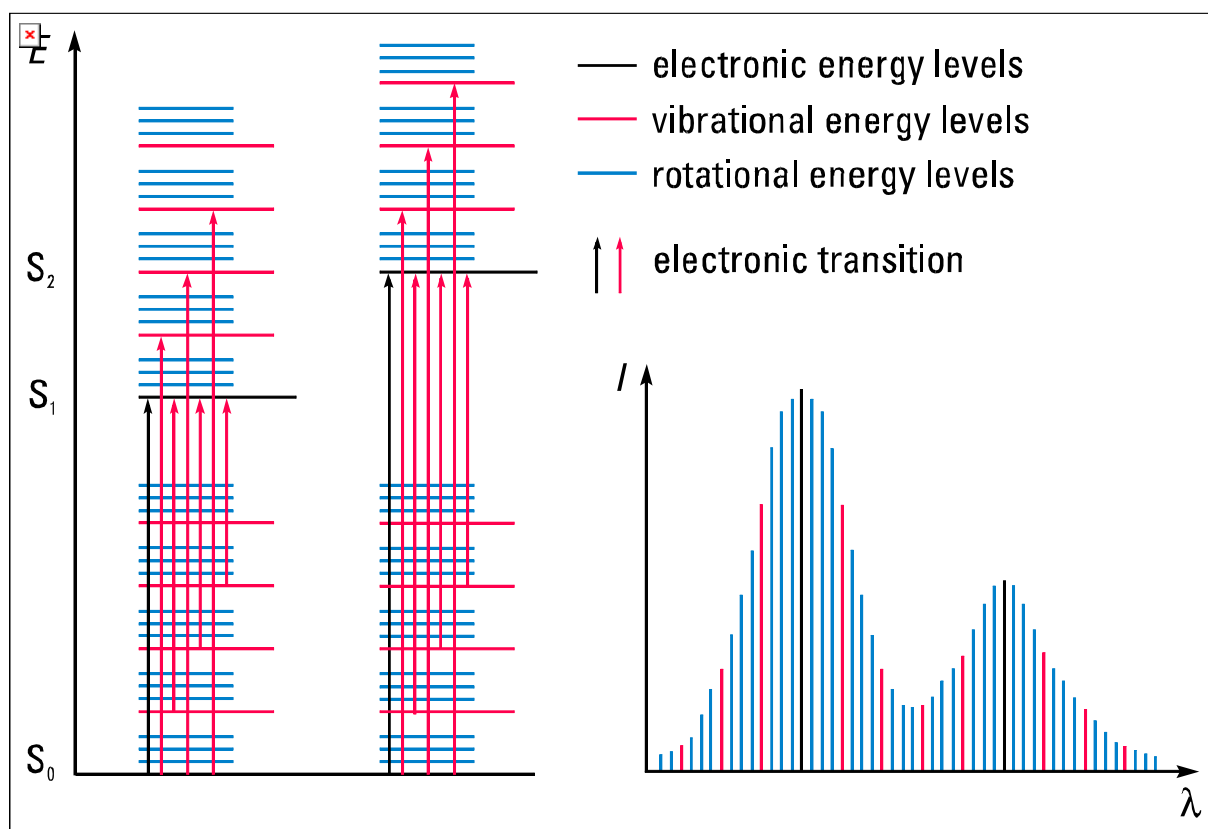
<https://www.youtube.com/watch?v=UGB2psWD69s>

<https://www.youtube.com/watch?v=v3nEegsiegs>

<https://www.youtube.com/watch?v=UOoKUdjVP78>

VZNIK ELEKTRÓNOVÉHO SPEKTRA

V UV-VIS oblasti elektrónových spektier sa pracuje so žiarením takej energetickej hodnoty, ktorá má schopnosť premiestňovať vonkajšie (valenčné) elektróny v molekule. Preskok elektrónov nastáva z energeticky chudobnejších molekulových orbitálov na orbitály energeticky bohatšie. Zotrvanie elektrónov v energeticky bohatšom stave je krátke (10^{-9} s) a pri prechode do základného stavu elektrón môže prechádzať rôznymi deexcitačnými prechodmi (nežiarivými aj žiarivými). Súčasne nastáva aj excitácia vibračných a rotačných stavov molekuly.



Obrázok 23 Vznik spojitého spektra molekuly s energetickými hladinami elektrónového prechodu, zmeny vibračným a rotačným hladín



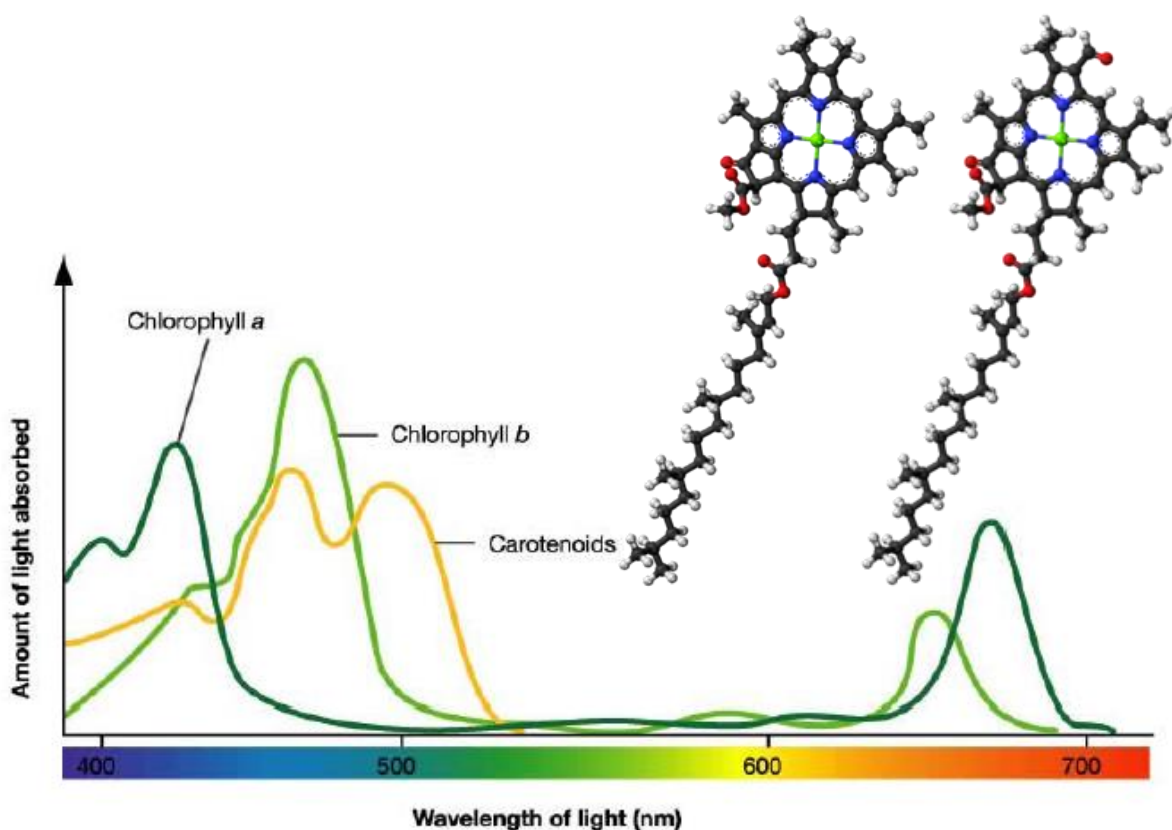
Vznik elektrónového spektra.

<https://www.youtube.com/watch?v=ATiV7HgUyVo>

https://www.youtube.com/watch?v=9YoRq0s_ZIO

SPEKTRÁ FAREBNÝCH LÁTKOK

Absorpčné molekulové spektrum je tvorené absorpčnými pásmi, ktoré sú charakterizované polohou ich maxima, absorbanciou v maxime a tvarom. Absorpčné spektrum slúži aj k identifikácii zlúčenín, najmä organických, s chromofórnymi skupinami ako napríklad C=O, N=N, N=O, konjugovanými dvojíťmi väzbami a pod. Chromofórne skupiny sú zoskupenia atómov v molekule, ktoré spôsobujú absorpciu žiarenia v UV-VIS oblasti spektra.



Obrázok 24 Molekulové absorpčné spektrá rastlinných farbív



Molekulové absorpčné spektrá vo UV a VIS oblasti

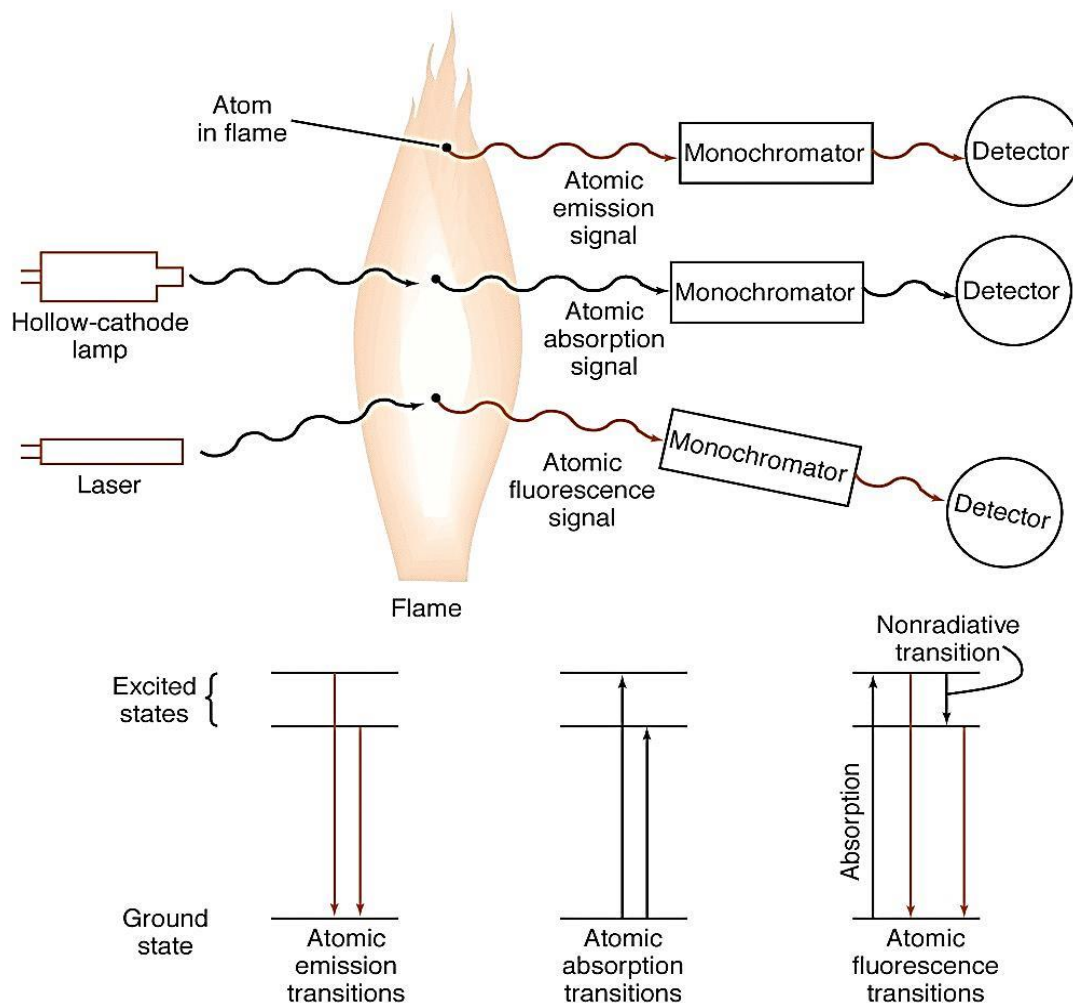
<https://www.youtube.com/watch?v=5HMMfiyszjo>

<https://www.youtube.com/watch?v=5HMMfiyszjo>

<https://www.youtube.com/watch?v=nVKS8oimyHq>

ATÓMOVÁ SPEKTROMETRIA

Všetky metódy optickej atómovej spektrometrie sú založené na interakciách elektrónov atómov a elektromagnetického žiarenia. Podľa toho, či sledujeme emisiu zo zdroja žiarenia, alebo absorpciu zdroja žiarenia prostredím, alebo atómovú fluorescenciu sú usporiadané jednotlivé konštrukčné prvky meracieho zariadenia.



Obrázok 25 Zobrazenie atómovej emisnej spektrometrie (AES), atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) a atómovej fluorescenčnej spektrometrie (AFS)



Základné princípy atómovej spektrometrie

<https://www.youtube.com/watch?v=X-vJM62SSvc>

<https://www.youtube.com/watch?v=WoWZ0qVu2bM>

https://www.youtube.com/watch?v=1uPyq63aRvg&list=RDQMTJDpnyRQvGc&start_radio=1

ROZDELENIE METÓD ATÓMOVEJ SPEKTROMETRIE PODĽA OBLASTI ELEKTROMAGNETICKÉHO ŽIARENIA

Oblasť žiarenia	Vlnová dĺžka (mm)	Energia (eV)	Typ excitácie	Metódy atómovej spektrometrie
m-lúče	$10^{-6} - 10^{-5}$	$10^6 - 10^5$	Atómové jadrá	Mössbauerová
Röntgen	$10^{-5} - 10^{-2}$	$10^5 - 10^2$	Vnútorne elektróny	Röntgenová
Vzdialená UV	$10^{-2} - 0,2$	$10^2 - 6,2$	Valenčné elektróny	Emisná
Blízka UV	$0,2 - 0,4$	$6,2 - 3,1$		Absorpčná
Vis	$0,4 - 0,8$	$3,1 - 1,5$		Fluorescenčná
Blízka IČ	$0,8 - 2,0$	$1,5 - 0,6$		

Obrázok 26 Rozdelenie metód atómovej spektrometrie podľa oblasti
elektromagnetického žiarenia



Rozdelenie metód atómovej spektrometrie

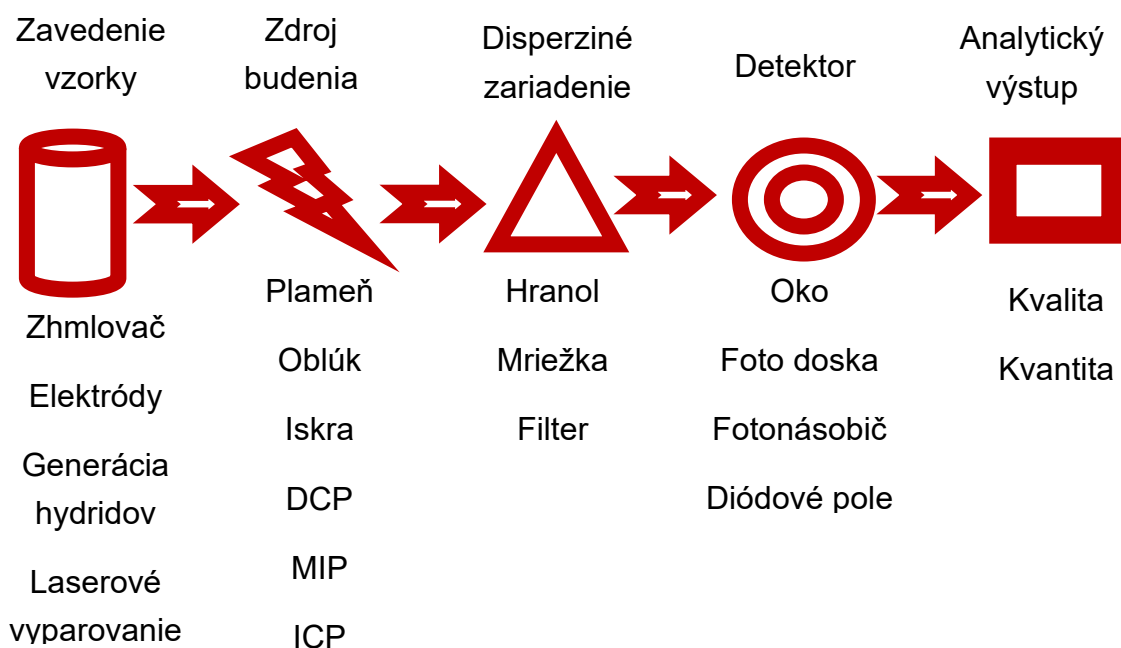
<https://www.youtube.com/watch?v=X-vJM62SSvc>

<https://www.youtube.com/watch?v=252oXLqgtPk>

<https://youtu.be/dkARLSQWHH8>

ATÓMOVÁ EMISNÁ SPEKTROMETRIA

Pri inštrumentálnej metóde, atómovej emisnej spektrometrii (AES) nazývanej tiež optická emisná spektrometria (OES), sa na analytickú informáciu dekoduje signál - emisné čiarové spektrum, ktorý vzniká interakciou zložiek vzorky s tepelnou alebo elektrickou energiou. Metóda je založená na meraní vlnovej dĺžky čiarového spektra (pri kvalitatívnej analýze) a jeho intenzity (pri kvantitatívnej analýze).



Obrázok 27 Schematické zobrazenie atómovej emisnej spektrometrie

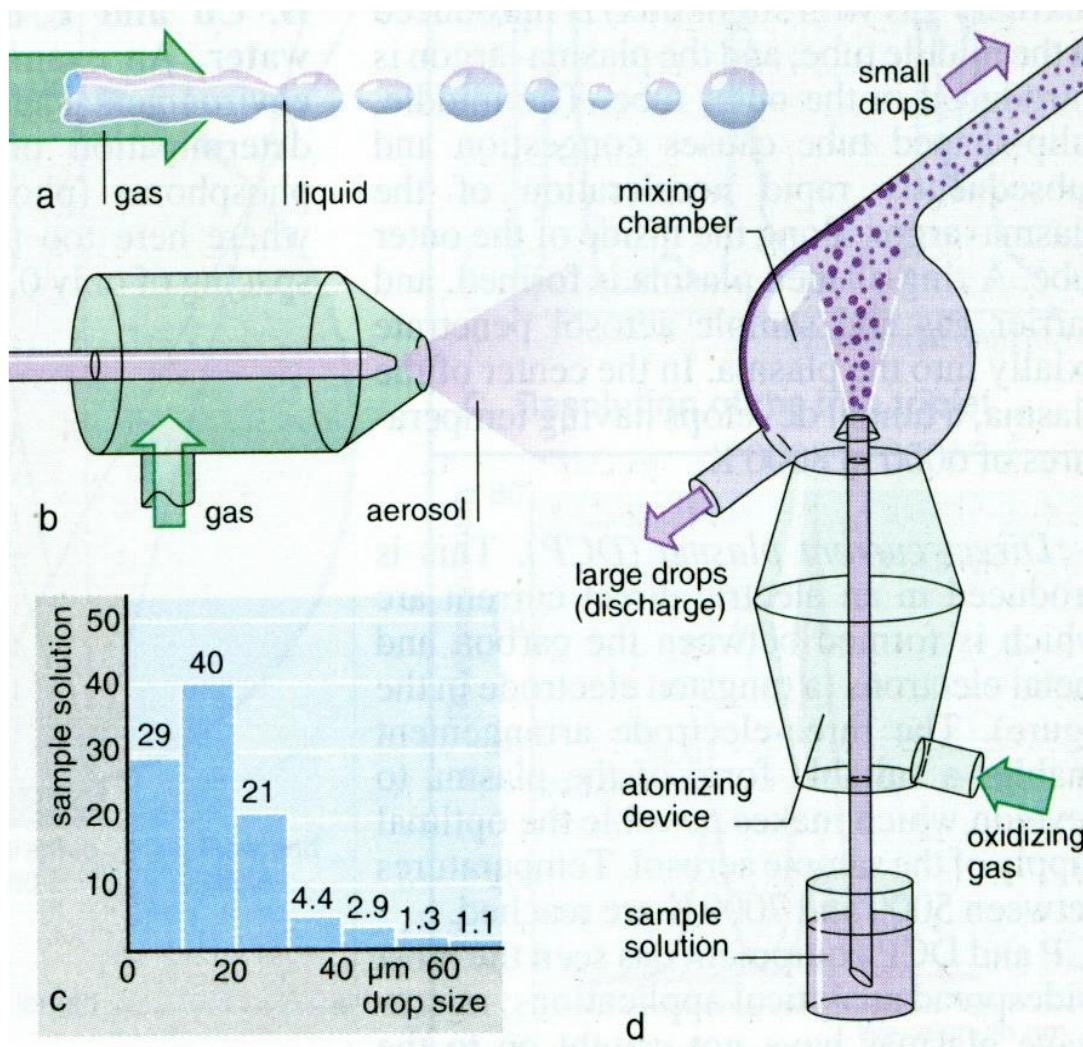
Každý spektrálny prístroj má okrem zdroja excitačnej energie tieto časti: vstupná štrbina, monochromátor, zaoštrovací systém a detektor žiarenia. Polychromatický zväzok žiarenia zo zdroja vstupuje štrbinou do prístroja, v monochromátore je priestorovo rozložený a zaoštrovacou sústavou sa v zobrazovacej ploche (detektore) vytvorí spektrum, t. j. súbor monochromatických obrazov štrbiny – spektrálnych čiar. Prístroje pre AES charakterizuje uhlová disperzia, reciproká lineárna disperzia, ktoré sú dané lineárnou a uhlovou disperziou a rozlišovacia schopnosť.



Základný princíp atómovej emisnej spektrometrie

<https://www.youtube.com/watch?v=9DYV25Ki-kc>

ZAVEDENIE KVAPALNEJ VZORKY DO ATÓMOVEJ EMISNEJ SPEKTROMETRIE



Obrázok 28 Možnosti zavedenia kvapalnej vzorky do atomizátora

Úlohou zavedenia kvapalnej vzorky do atomizátora je získať čo najmenšie možné častice (kvapky) vháňane do plameňa pri konštantnom prietoku ako je to vidieť na obrázku X. Použitie plynu pri vysokom tlaku môže prietok kvapaliny viesť do atomizátora vo forme: a – kvapiek alebo b – aerosólu. Nasávanie plynu, vznik hmly v atomizovanom prúde s kvapkami rôznych rozmerov, malé idú do atomizátora, väčšie ($20\ \mu\text{m}$) sa vracajú do zhmlovacej komory a smerujú do odpadu.



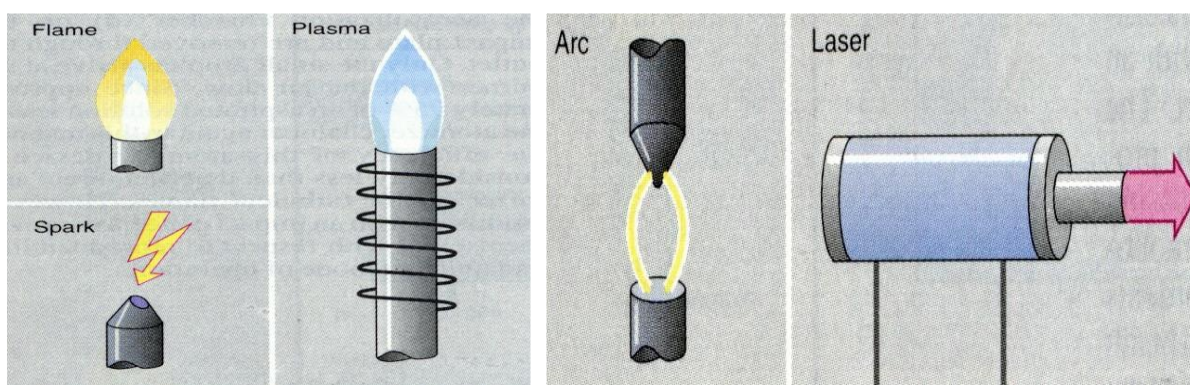
Základný princíp pneumatického zhmlovača

<https://youtu.be/CfokNpgPdRE>

BUDIACE ZDROJE V ATÓMOVEJ EMISNEJ SPEKTROMETRIE

V atómovej emisnej spektrometrii pod pojmom budiaci zdroj rozumieme zdroj žiarenia, ktorý prevedie vzorku do plynného stavu a budí jej zložky, jednak zdroj budiacej energie. Podľa privádzanej energie rozdeľujeme zdroje na tepelné a elektrické. Nutnou požiadavkou je dobrá tepelná stabilita zdroja a súčasne musí byť eliminované pozadie. Rozlišujeme tieto budiace zdroje:

- plameň,
- elektrické zdroje, ako: iskrový výboj, oblúkový výboj, riadený oblúk, tlejivý výboj,
- plazmové zdroje, ako: jednosmerná plazma (DCP), mikrovlnne indukovaná plazma (MIP) a indukčne viazaná plazma (ICP),
- laser.



Obrázok 29 Budiace zdroje v atómovej emisnej spektrometrii



Atomizácia: plameň, elektrotermická a plazma

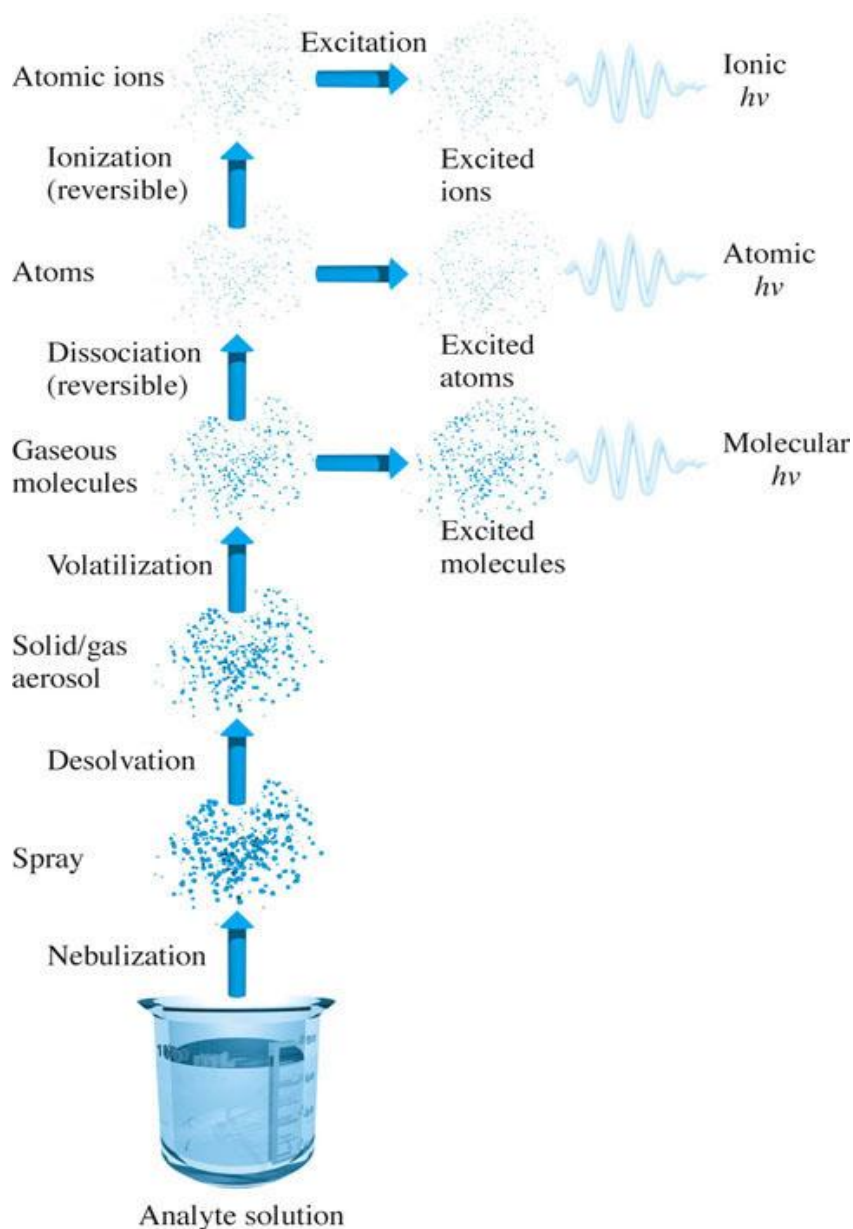
<https://www.youtube.com/watch?v=rUyz81cMsU4>



Porovnanie budiacich zdrojov v AES

<https://www.slideserve.com/will/emission-spectroscopy-based-upon-plasma-arc-and-spark-atomization>

ATOMIZÁCIA V PLAMENI



Obrázok 30 Pochody atomizácie v plameni

Pri atomizácii v plameni sa analyzovaný roztok vo forme aerosólu vnáša konštantnou rýchlosťou do plameňa. Od teploty plameňa sú závislé všetky fyzikálne a chemické procesy, ktoré v ňom prebiehajú (odparovanie roztoku, rozklad solí, termická disociácia zlúčenín a ich atomizácia, budenie atómov a molekúl, ionizácia a rekombinácia atómov za vzniku termostabilných zlúčenín).



Základný princíp pneumatického zhmlovača

<https://www.youtube.com/watch?v=DBrWrk99nQc>

VLASTNOSTI PLAMEŇOV

V súčasnej dobe sa z celej škály rôznych typov plameňov používa jednak z bezpečnostných alebo praktických dôvodov len plameň acetylén-vzduch a acetylén-oxid dusný. Na atomizáciu termostabilných zlúčenín sa používajú teplejšie plamene acetylén-oxid dusný. V závislosti od typu plameňa sa používajú rôzne druhy horákov so štrbinovým ústím 5 až 10 cm. Pre plameň acetylén - oxid dusný sa výlučne používa horák so štrbinou 5 cm. Plameň ako excitačný zdroj sa využíva pri AES metóde, ktorá sa nazýva **plameňová spektrometria**.

Fuel	Oxidant	Temperature, °C	Maximum Burning Velocity, cm s ⁻¹
Natural gas	Air	1700–1900	39–43
Natural gas	Oxygen	2700–2800	370–390
Hydrogen	Air	2000–2100	300–440
Hydrogen	Oxygen	2550–2700	900–1400
Acetylene	Air	2100–2400	158–266
Acetylene	Oxygen	3050–3150	1100–2480
Acetylene	Nitrous oxide	2600–2800	285

Obrázok 31 Vlastnosti plameňov používaných v atómovej spektrometrii



Základný princíp plameňovej spektrometrie

https://www.youtube.com/watch?v=1BCc_RrrSSw

<https://www.youtube.com/watch?v=BBhuXOh9vOM>



Plamene a bezpečnosť pri práci

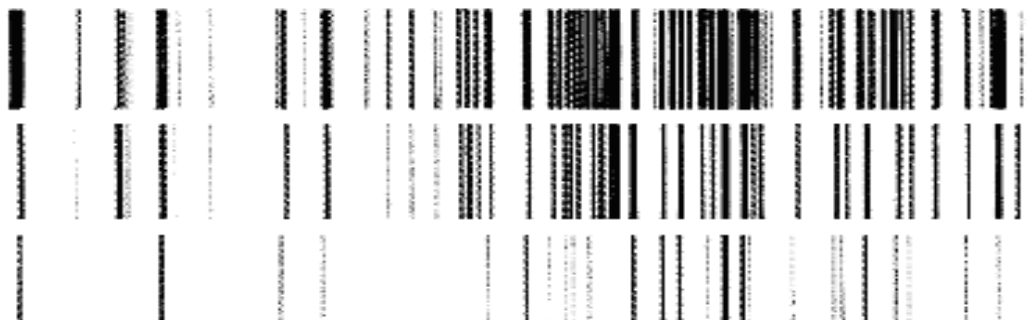
<https://www.youtube.com/watch?v=kkBFG1mTSBk>

KVALITATÍVNA ANALÝZA V AES

ZÁKLAD – schopnosť každého prvku emitovať vo vzbuđenom stave charakteristické spektrum zložené z čiar presne definovaných frekvencií.

Emisné spektrum je často zložitý (môže mať až vyše 1000 čiar).

Vplyvom spektrálneho rozšírenia čiar dochádza často k prekryvu – **KOINCIDENCIA**.



Obrázok 32 Znáozornenie kvalitatívneho vyhodnotenia atómového emisného spektra

POSLEDNÉ (REZONANČNÉ) ČIARY – poskytujú najsilnejší analytický signál (prechod s najnižším budiacim potenciálom).

ANALÝZA SPEKTRA:

- výber vhodných čiar spektra (intenzita, štiepenie)
- určenie vlnových dĺžok pomocou známych čiar
- priradenie súboru čiar prvku podľa atlasu spektier.



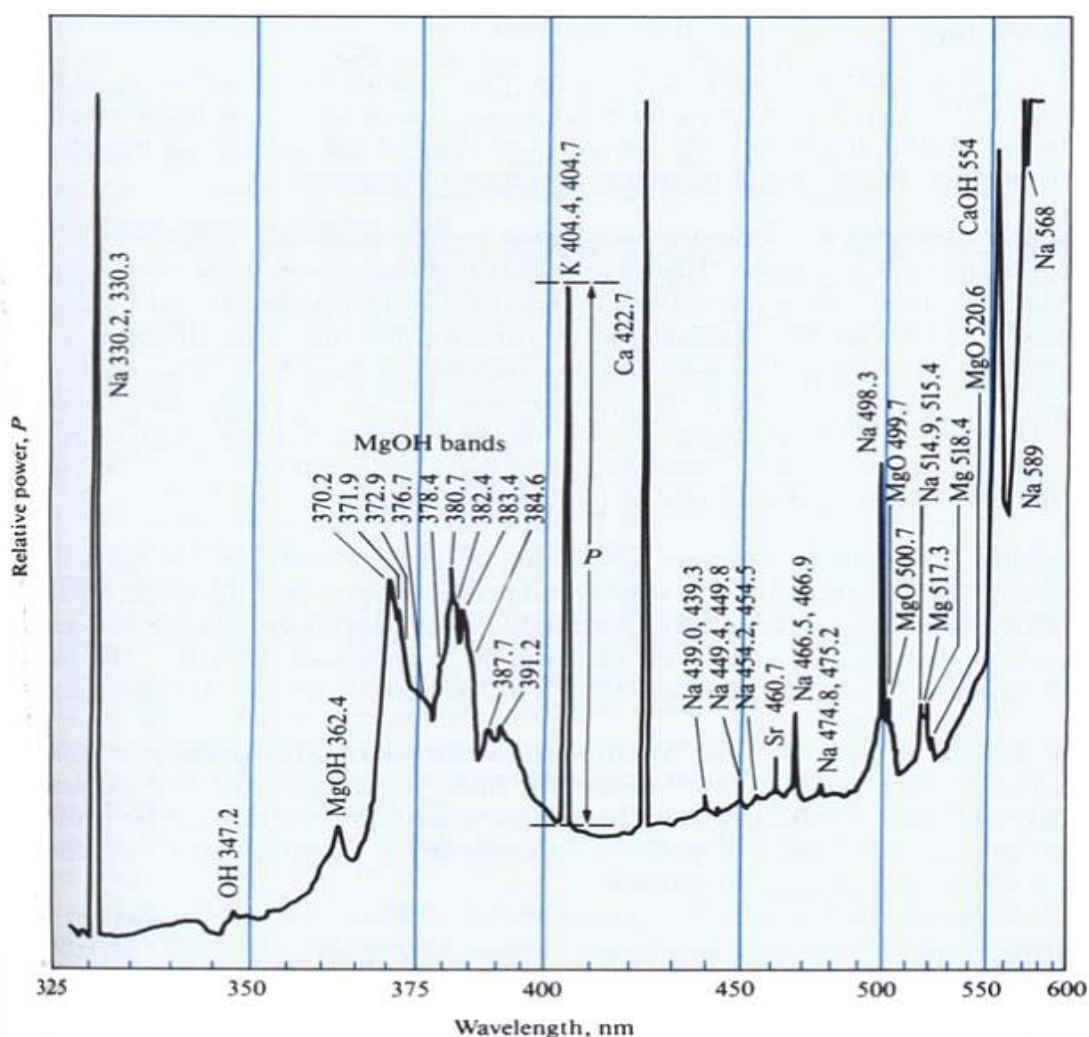
Kvalitatívna analýza v atómovej emisnej spektrometrii

<https://www.youtube.com/watch?v=FfL1aswkAmE>

<https://www.youtube.com/watch?v=XM3B06EdlIE>

ATÓMOVO EMISNÉ SPEKTRUM

AES sa využíva na kvalitatívnu prvkovú analýzu rôznych typov vzoriek, kde sa určuje charakteristická vlnová dĺžka alebo frekvencia v emitovanom čiarovom spektre žiarenia vzorky. Využíva sa tu skutočnosť, že každý prvok má jedinečné emisné spektrum tzv. atómový otláčok. AES je vhodná na stanovenie väčšiny prvkov v mineráloch, organických a biologických materiáloch a potravinách.



Obrázok 33 Emisné spektrum morskej soli v O_2/H_2 plameni



Vyhodnotenie atómového emisného spektra a aplikácia AES

<https://www.youtube.com/watch?v=PZZnBDqXCXw>

<https://www.youtube.com/watch?v=HC3HZTDJA64>

KVANTITATÍVNA ANALÝZA V AES

V kvantitatívnej prvkovej analýze sa AES využíva na stanovenie prvkov na stopových a ultrastopových koncentračných úrovniach, kde sa meria intenzita emitovaného žiarenia pri konkrétnej vlnovej dĺžke alebo frekvencii.

Základom vyhodnotenia výsledkov kvantitatívnej analýzy v atómovej emisnej spektrometrii je **Lomakinov-Scheiberov vzťah** medzi intenzitou spektrálnej čiary I a koncentráciou prvku vo vzorke c :

$$I = a \cdot c^b$$

$$\log I = \log a + b \log c$$

kde parametre a , b – závisia od vlastností prechodu príslušnej spektrálnej čiary a konkrétnych experimentálnych podmienok:

b - súvisí s budiacim procesom v zdroji a je určovaná osobitne reabsorpciou vlastného žiarenia nevzbudenými atómami prvku. Môže nadobudnúť max. hodnotu 1 – pre čiary vzniknuté pri preskoku s konečnou, pomerne vysokou energetickou hladinou. Pri intenzívnejších čiarach v dôsledku **samoabsorpcie klesá jej hodnota pod 1**.

a - súvisí s prechodom prvku zo vzorky v tuhom alebo kvapalnom skupenstve do plazmy. Za predpokladu konštatných podmienok budenia je energia emitovaná skúmaným prvkom úmerná počtu jeho vzbudených atómov, a teda aj jeho koncentrácii vo vzorke.

Na vyhodnotenie výsledkov merania sa používa metóda kalibračnej krivky, metóda vnútorného štandardu, alebo metóda prídavku štandardu.



Kvantitatívna analýza v atómovej emisnej spektrometrii

<https://www.youtube.com/watch?v=Yzan11nP6Ls>

https://www.youtube.com/watch?v=miKyZm_vl_g

ATÓMOVÁ ABSORPČNÁ SPEKTROMETRIA

Atómová absorpčná spektrometria (AAS) je analytická metóda, ktorá je založená na meraní selektívnej absorpcie monochromatického žiarenia voľnými atómami prvkov v základnom elektrónovom energetickom stave.



Obrázok 34 Atómový absorpčný spektrometer

Podľa Kirchhoffovho zákona môžu voľné atómy v plynnom stave absorbovať žiarenie len takých vlnových dĺžok, ktoré sú schopné po excitácii samé vyžarovať. Ak teda voľný atóm interaguje so žiarením príslušnej vlnovej dĺžky zodpovedajúcej energii príslušného kvantového prechodu, môže nastať absorpcia svetelného kvanta a atóm prechádza do zodpovedajúceho vzбудeného stavu. Bezradiačná absorpcia atómami sa prejaví vo viditeľnej alebo ultrafialovej oblasti a je základom AAS.



Princíp atómovej absorpčnej spektrometrie

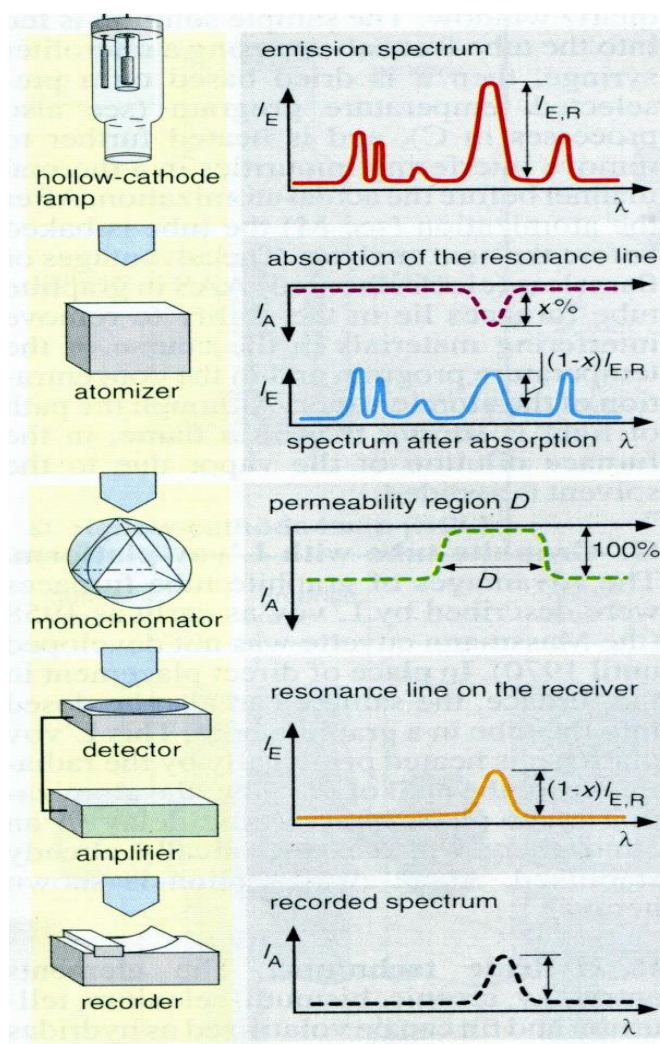
<https://www.youtube.com/watch?v=TB-Wt3p1UAU>

<https://www.youtube.com/watch?v=mHsDV3AT550>

<https://www.youtube.com/watch?v=Cx-4bFhbYn8>

<https://www.youtube.com/watch?v=M0oGt8S3r5E>

ATÓMOVO ABSORPČNÝ SPEKTROMETER



Obrázok 35 Schematické znázornenie merania v atómovej absorpčnej spektrometrii

Zdroj čiarového spektra – napr. výbojka s dutou katódou; tvorba emisného spektra.

Atomizátor – prevedenie vzorky do stavu voľných atómov.

Monochromátor – výber istej oblasti spektra využívanej pre meranie.

Detektor – fotonásobič napojený na vyhodnocovacie zariadenie.

Vyhodnocovacie zariadenie - zápis spektra.



Atómový absorpčný spektrometer

<https://www.youtube.com/watch?v=zq5dfQqpZQc>

https://www.youtube.com/watch?v=tz7bx8t_b60

PARAMETRE PRE MERANIE ABSORPCIE ŽIARENIA

Absorbancia sa väčšinou meria nepriamo na základe selektívneho zoslabenia žiarenia, čo je vyjadrené transmitanciou. **Transmitancia (priepustnosť)**, T je označovaná aj priepustnosť, je bezrozmerná fyzikálna veličina definovaná ako podiel žiarivého toku monochromatického žiarenia, ktorý vzorka prepustila I a žiarivého toku žiarenia dopadnutého na vzorku I_0 s takou istou vlnovou dĺžkou. Maximálna hodnota transmitancie môže byť 1, preto je niekedy udávaná aj v percentách. Ak sa hodnota transmitancie rovná 1, tak všetko svetlo ktoré dopadlo na vzorku bolo aj prepustené vzorkou. 1. Priepustnosť je definovaná nasledovne:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Absorbancia, A je miera absorpcie svetla skúmanou látkou. Definuje sa ako záporný dekadický logaritmus transmitancie. Patrí medzi bezrozmerné veličiny a môže nadobúdať hodnoty 0 až ∞ .

$$A = -\log T = \log \left(\frac{1}{T} \right) = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Absorpcia žiarenia je úmerná koncentrácii atómov prvkov v plynnej fáze v základnom stave a prepustené žiarenie sa deteguje citlivým detektorom. Platí **Lambertov-Beerov zákon**, ktorý matematicky vyjadruje závislosť absorpcie monochromatického žiarenia od vlastností absorbujúcej vrstvy:

$$A = a_\lambda \times l \times c$$

Pre jeden druh atómov a rovnaký atomizátor platí nasledujúci vzťah:

$$A = k \times c$$



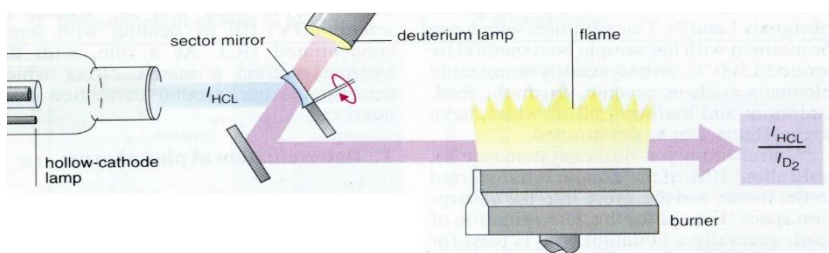
Transmitancia, absorbancia a Lambertov-Beerov zákon

<https://www.youtube.com/watch?v=zuUvQN8KXOk>

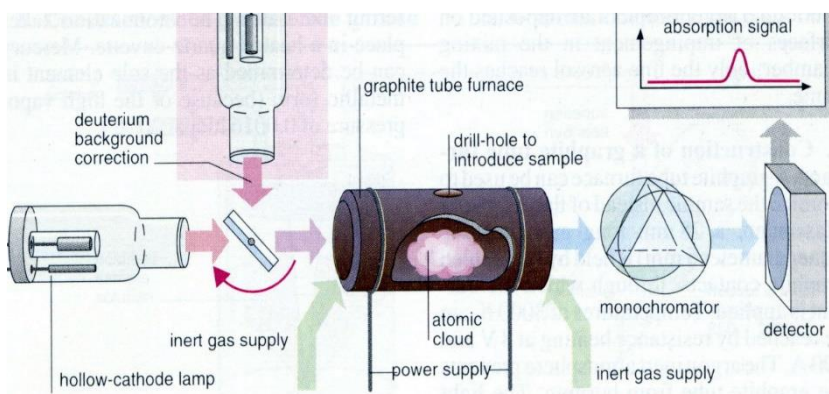
<https://www.youtube.com/watch?v=rllHziqWlqU>

ATOMOZÁTORY V ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRII

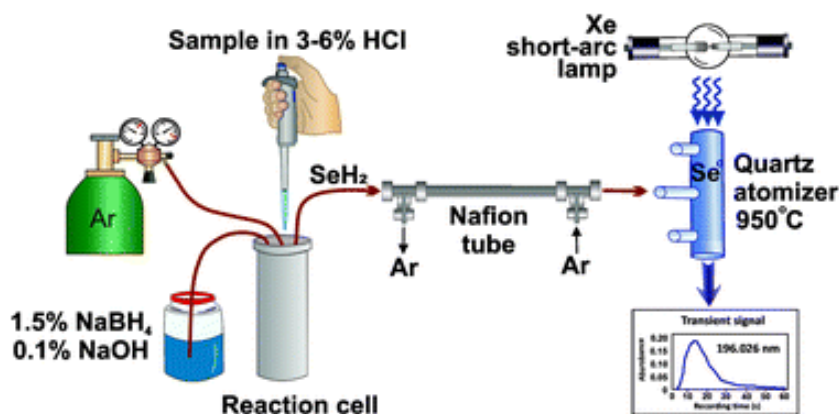
Úlohou atomizátora v AAS je generovať zo vzorky voľné atómy v základnom stave. Atómy sa zo vzorky uvoľňujú termodisociačnými procesmi a termochemickými reakciami v rôznych typoch plameňa alebo vo vyhrievaných kremenných alebo grafitových trubiciach, grafitových kelímkoch, atď. Výsledok stanovenia je ovplyvňovaný účinnosťou atomizátora, t. j. s akou účinnosťou atomizuje analyt.



Plameňová
technika



Elektrotermická
atomizácia



Technika
generovania
studených pár ortuti a
generovania hydridov

Obrázok 36 Typy atomizátorov v atómovej absorpčnej spektrometrii



Spôsoby atomizácie v AAS

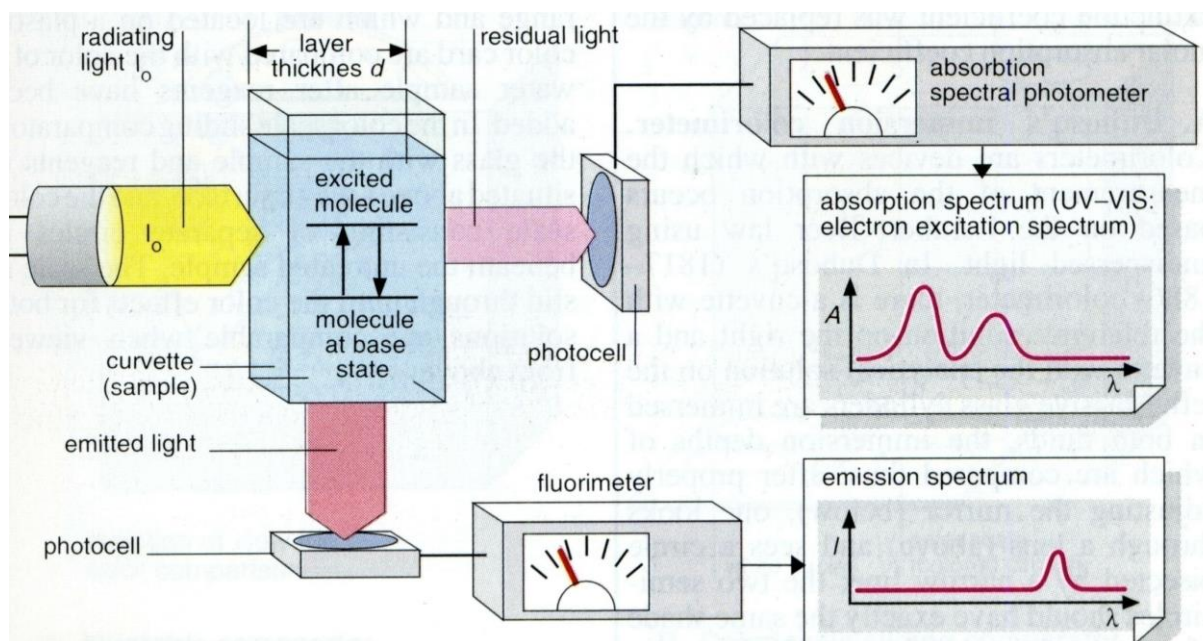
<https://www.youtube.com/watch?v=KZjb9G3hB8>

https://www.youtube.com/watch?v=tz7bx8t_b60

<https://www.youtube.com/watch?v=YwPP9fLPFj4>

MOLEKULOVÁ SPEKTOMETRIA

Molekulová absorpčná spektrometria v ultrafialovej (UV) a viditeľnej (VIS) oblasti spektra je založená na absorpcii UV a VIS žiarenia (cca. 200 – 800 nm) molekulami alebo ich iónmi, čím prechádzajú na vyššie energetické hladiny. Molekuly, tak ako aj atómy, menia svoj energetický stav prijatím alebo vyžiarení iba určitých diskretných hodnôt energie. Na rozdiel od atómov v molekulách môžu nastať nielen zmeny v energetickom stave elektrónov, ale aj zmeny energie spojené s vibračným a rotačným pohybom molekuly.



Obrázok 37 Meranie absorpcia a emisia žiarenia molekúl



Princíp UV-VIS molekulovej spektrometrie

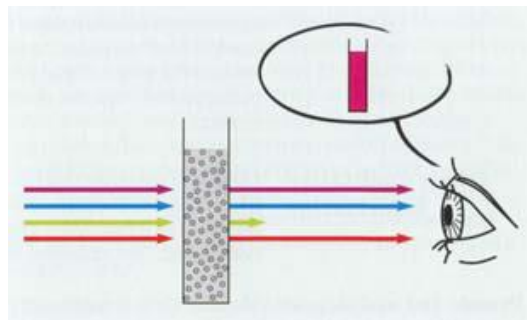
<https://www.youtube.com/watch?v=MKFjGlrRKt4>

<https://www.youtube.com/watch?v=MW4PwJxxyt0>

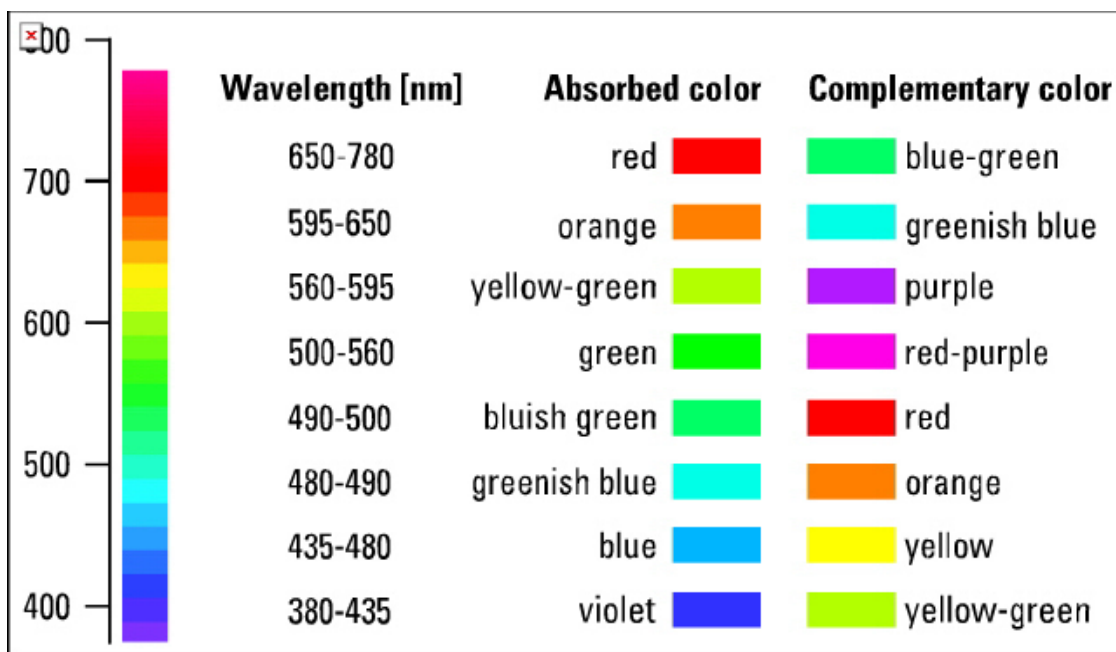
VLNOVÁ DÍŽKA vs. FARBA VO VIS OBLASTI SPEKTRA

Absorpciu žiarenia látkami len vo viditeľnej časti spektra (380 – 780 nm) môžeme subjektívne pozorovať aj vlastnými očami. Absorpcia v tejto oblasti spektra sa nám javí ako **farebnosť látky**.

Farebná látka absorbuje (pohlucuje) z bieleho (viditeľného) svetla len žiarenie takej vlnovej dĺžky (takej farby), ktorá je **doplňkovou (komplementárnou) farbou** k farbe látky samotnej.



Obrázok 38 Farebnosť látky



Obrázok 39 Farby absorbovaného žiarenia v závislosti od vlnovej dĺžky a ich doplnkové farby

Na obrázku 39 sú uvedené vlnové rozsahy a farby absorbovaného VIS žiarenia a súčasne doplnkové farby, v akých vidíme látky (napr. zafarbenie roztoku) pri pohltení svetla uvedenej vlnovej dĺžky.

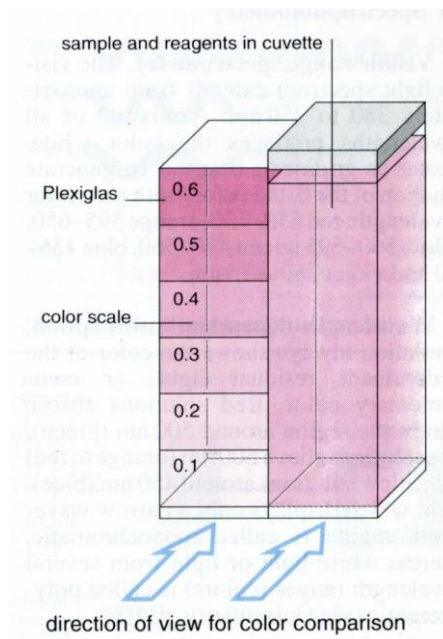


Komplementárne farby - teória

<https://www.youtube.com/watch?v=fGVdntklOMg>

KOLORIMETRIA

Na jave farebnosti látok bola založená najstaršia a najjednoduchšia metodika, **kolorimetria**, kde detekcia veľkosti absorpcie bola robená ľudským okom. Maximálna spektrálna citlivosť ľudského oka je pri vlnovej dĺžke 550 nm. V súčasnosti sa kolorimetria používa ako orientačná metóda, pomocou ktorej je možné relatívne porovnávať intenzitu zafarbenia roztokov vzoriek a štandardov v celom rozsahu VIS spektra (v komparátoroch).



Obrázok 40 Kolorimetria - experiment

Vizuálne porovnávanie intenzity zafarbenia roztoku a štandardu je založené na uvedených vzťahoch:

$$A_X = A_{št.}$$

$$c_X \cdot b_X = c_{št.} \cdot b_{št.}$$



Základný princíp kolorimetrie

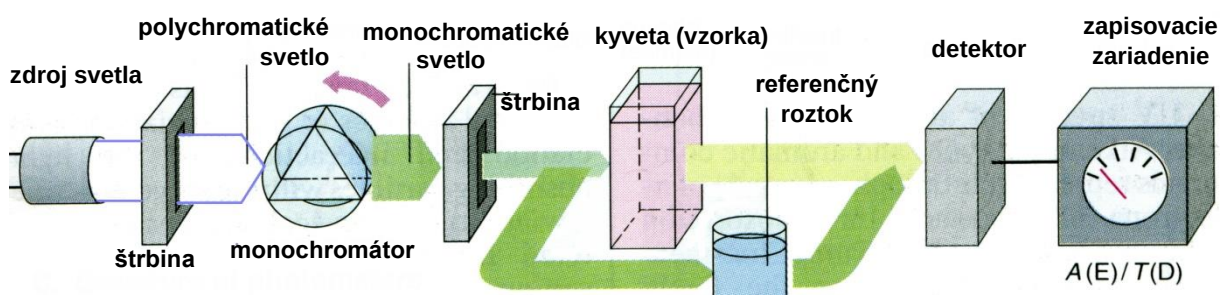
<https://www.youtube.com/watch?v=-uPejc15uDk>

<https://www.youtube.com/watch?v=noUSORH5JWo>

https://www.youtube.com/watch?v=Xv2jj_KAGnk

SPEKTROFOTOMETER

Meranie absorpcie v UV-VIS oblasti spektier sa vykonáva na rôznych typoch prístrojov: kolorimeter, fotometer a spektrofotometer. **Fotometer** je zariadenie na meranie žiarivej energie alebo pomeru žiarivej energie dvoch lúčov. V súčasnosti najpoužívanejší prístroj je **spektrofotometer**, ktorý umožňuje získať spektra v UV-VIS oblasti.



Obrázok 41 Základná schéma dvojlúčového spektrofotometra.

Zdroj žiarenia vysiela polychromatické žiarenie (pre UV oblasť sa používajú vodíkové resp. deutériové výbojky a pre VIS oblasť sa používajú volfrámové resp. halogénové žiarovky), ktoré sa na difrakčnej mriežke monochromátora rozkladá a vzniknuté spektrum sa odráža od zrkadla a premieta sa na zadnú stenu monochromátora. Otáčaním mriežky je možné dosiahnuť, aby cez výstupnú štrbinu monochromátora vychádzal lúč o požadovanej vlnovej dĺžke. Lúč prechádza cez absorbujúce prostredia, ktoré sú realizované kyvetami s konštantnou vnútornou hrúbkou absorbujúcej vrstvy od 0,1 do 10 cm. Do jednej kyvety sa umiestni referenčný roztok (zvyčajne je to čisté rozpúšťadlo resp. slepý roztok) a detektor registruje žiarenie o intenzite I_0 . V druhej kyvete je roztok analyzovanej vzorky a na detektor potom dopadá žiarenie o intenzite I . Objektívne hodnotenie veľkosti absorpcie sa uskutočňuje použitím fotoelektrických detektorov (fotočlánkov) citlivých na UV-VIS žiarenie. Signály z detektora sa pomocou analógovo-digitálneho prevodníka prevedú do počítača, ktorý využitím vhodného programu vyhodnotí analýzu.



Základný princíp UV-VIS spektrofotometrie

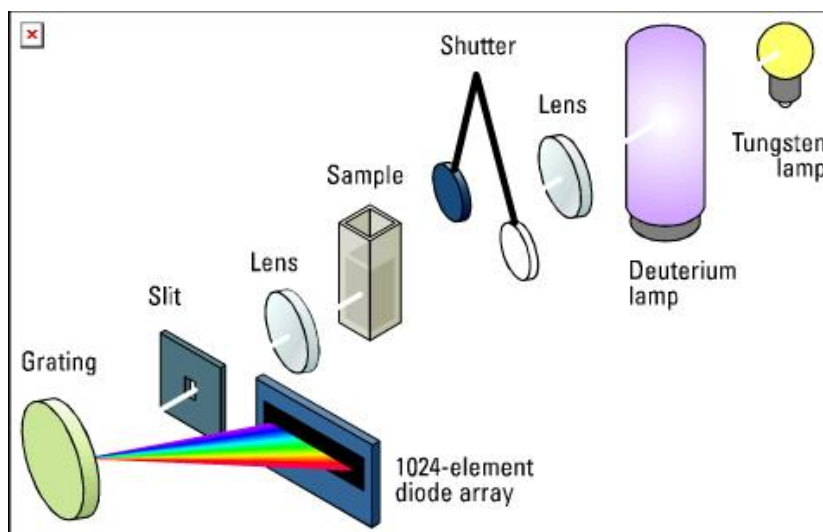
<https://www.youtube.com/watch?v=wxrAELeXlek>

<https://www.youtube.com/watch?v=bmpuVEUUXrg>

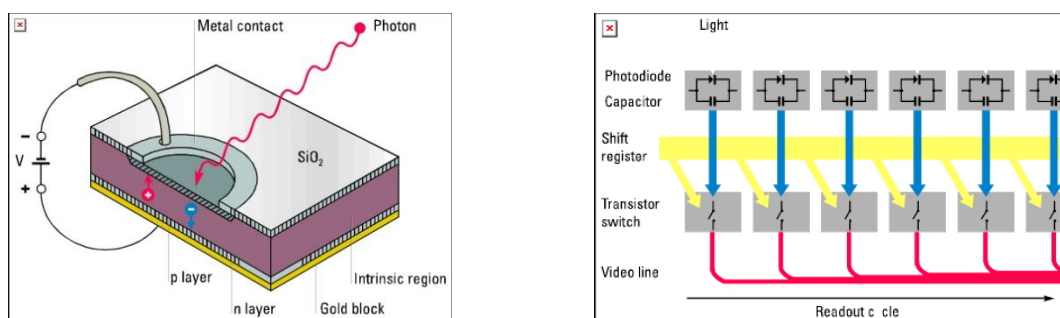
<https://www.youtube.com/watch?v=kuwGc-f1EW8>

UV-VIS DETEKTORY S RADOM DIÓD (DAD, PDA)

DAD detektory zaznamenávajú celé spektrum v reálnom čase. Detektorom je rad fotodiód, ktorých počet určuje spektrálne rozlíšenie detektora. DAD detektory umožňujú detekciu analytov pri hocijakej zvolenej vlnovej dĺžke. Dokážu porovnávať namerané spektrá s databázou spektier. DAD detektory nemajú monochromátor.



Obrázok 42 Základná schéma UV-VIS DAD detektora



Obrázok 43 Princíp fungovania diódy

Dopad žiarenia na povrch danej diódy spôsobí parciálne vybitie jej kondenzátora. Takto stratený náboj kondenzátora sa doplní v ďalšom cykle práce posuvného registra. Tomu zodpovedajúci nabíjací prúd je úmerný radiačnému výkonu žiarenia, ktoré zasiahlo danú fotodiódu.

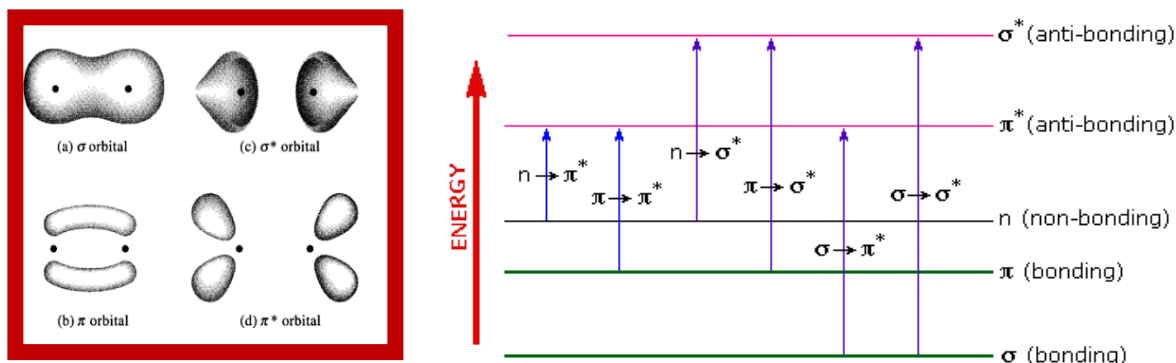


Princíp DAD detektorov

<https://www.youtube.com/watch?v=6K7EYMkBbFk>

<https://www.youtube.com/watch?v=cRxmBnAt-b8>

ELEKTRÓNOVÉ PRECHODY V MOLEKULE



Obrázok 44 Základné elektrónové prechody v molekule

prechod $\pi - \pi^*$, pre molekuly v ktorých sú dvojité väzby. Treba tu zahrnúť aj konjugálny efekt, ktorý s rastúcim počtom konjugovaných dvojitých väzieb posúva absorpčný pás prechodu $\pi - \pi^*$ k vyšším vlnovým dĺžkam

prechod $n - \pi^*$, elektróny neväzbových elektrónových párov na atómoch viazaných dvojitou väzbou môžu pri absorpcii žiarenia prechádzať do antiväzbového orbitálu π^* .

prechod $\sigma - \sigma^*$, pre zlúčeniny bez chromofórov, ktoré obsahujú len jednoduché σ . Prechod do antiväzbového MO (molekulového orbitálu) σ^* je energetický náročný a tomu zodpovedajúci absorpčný pás siaha do vákuovej ultrafialovej oblasti pod 200 nm

prechod $n - \sigma^*$, pre nasýtené zlúčeniny obsahujúce atómy s voľným elektrónovým párom. Tieto prechody vyžadujú menej energie ako $\sigma - \sigma^*$.

prechod prenosu náboja, pre anorganické látky absorbujúce žiarenie prenosom elektrónu z orbitálu donoru na orbitál akceptoru elektrónu. Sú to veľmi intenzívne pásy.



Princíp elektrónových prechodov v molekule

<https://www.youtube.com/watch?v=SJ2GKaptY2s>

<https://www.youtube.com/watch?v= EkMDBKYezs>

<https://www.youtube.com/watch?v=9ST36ZkvaF0>

CHROMOFÓRY A AUXOCHRÓMY

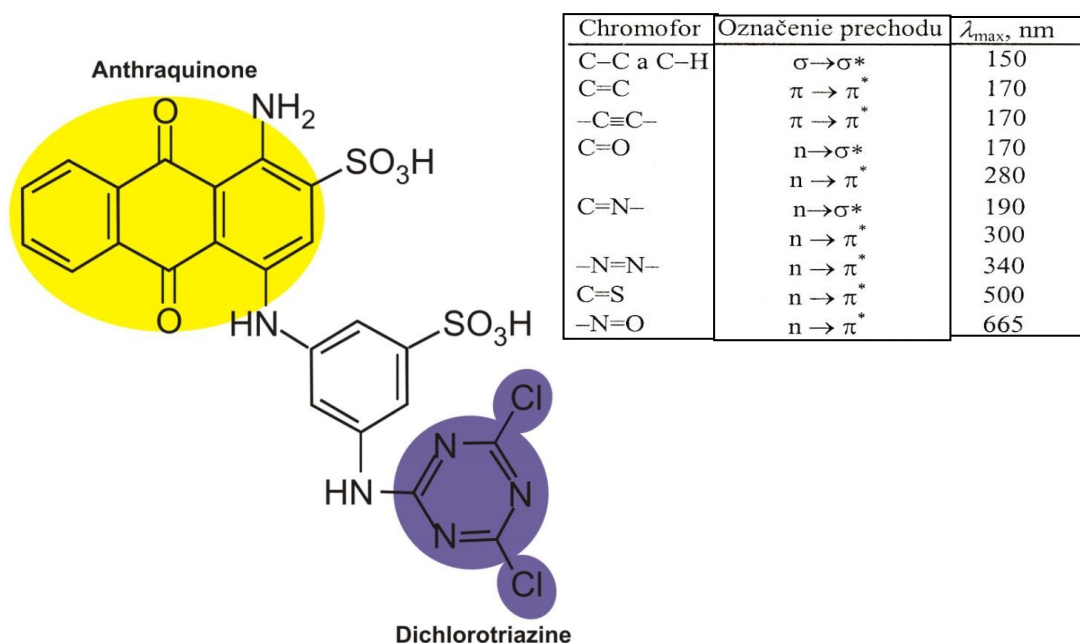
Chromofór:

skupiny atómov v molekule, ktoré absorbciou UV alebo VIS žiarenia umožňujú excitáciou elektrónu p prechádzať do antiväzbového MO p*.

Auxochróm:

skupiny atómov v molekule, ktorých voľné elektrónové páry vstupujú do konjugovaných systémov (-NH₂, -O-H). Posun pásu k vyšším vlnovým dĺžkam sa nazýva červený posun.

Procion Blue MX-R (reactive blue 4)



Obrázok 45 Chromofóry v molekule



Rozdiel medzi chromofórmami a auxochrómmi

<https://www.youtube.com/watch?v=PmZM5qAEr54>

<https://www.youtube.com/watch?v=ht8wMEQmMs4>

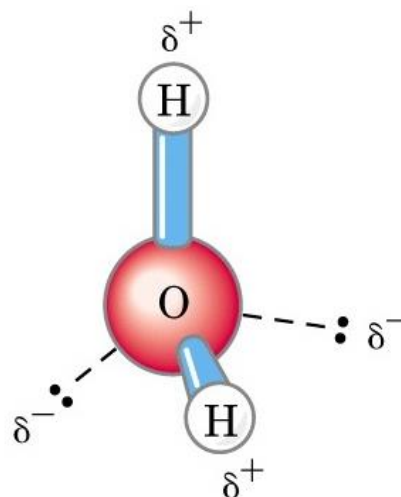
<https://www.youtube.com/watch?v=LS4DARefEH8>

<https://www.youtube.com/watch?v=ALXRZW3-Qos>

UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIA

Otázka:

Prečo voda neabsorbuje viditeľné žiarenie a je použiteľná ako rozpúšťadlo vzoriek?



Obrázok 46 Chemická štruktúra vody

Odpoveď:

- neobsahuje chromofóry - skupiny atómov v molekule, ktoré excitujú absorpciu VIS žiarenie
- obsahuje len jednoduché σ väzby O-H
- prechod do antiväzbového molekulového orbitálu σ^* je energeticky náročný
- zodpovedajúci absorpčný pás siaha do vákuovej UV oblasti spektra pod 200 nm
- prečistená voda prepúšťa svetlo od 185 nm .

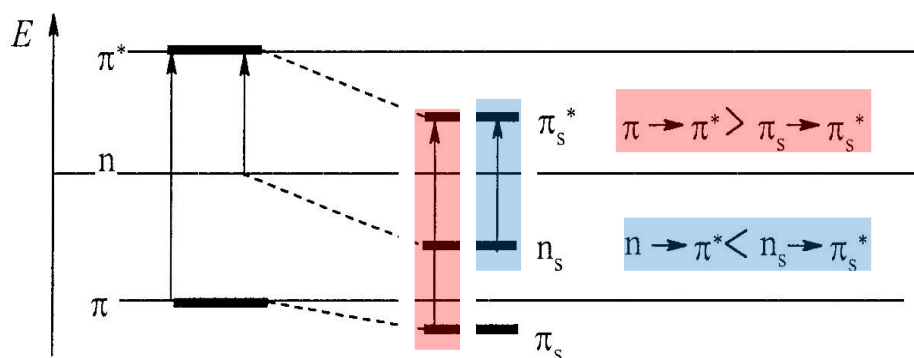


Prečo je voda prehl'adná?

<https://www.youtube.com/watch?v=dZjjhKzN8sQ>

<https://www.youtube.com/watch?v=QbbAmCYHCmw>

ROZÚŠŤADLÁ V UV-VIS SPEKTROFOTOMETRII



Obrázok 47 Vplyv polarity rozpúšťadla na elektrónové prechody v molekule

Modrý posun ($n \rightarrow \pi^*$)

- so vzrastajúcou polaritou rozpúšťadla, sa zvyšuje stabilizácia n-orbitálov v základnom stave
- tento efekt je silnejší, ak sa voľný elektrónový pár zúčastňuje na tvorbe vodíkovej väzby s 50-80 nm.

Červený posun ($\pi \rightarrow \pi^*$)

- so vzrastajúcou polaritou rozpúšťadla, sa zvyšujú interakcie s polárnejším stavom molekuly (excitovaný stav) a tým ho viac stabilizuje
- po stabilizácii sa energetický rozdiel medzi základným a excitovaným stavom zmenší 10-20 nm.

Solvent	Lower Wavelength Limit, nm	Solvent	Lower Wavelength Limit, nm
Water	180	Diethyl ether	210
Ethanol	220	Acetone	330
Hexane	200	Dioxane	320
Cyclohexane	200	Cellosolve	320
Carbon tetrachloride	260		

Obrázok 48 Absorpčné vlastnosti rozpúšťadiel



Vplyv rozpúšťadla na UV-VIS spektrum molekuly.

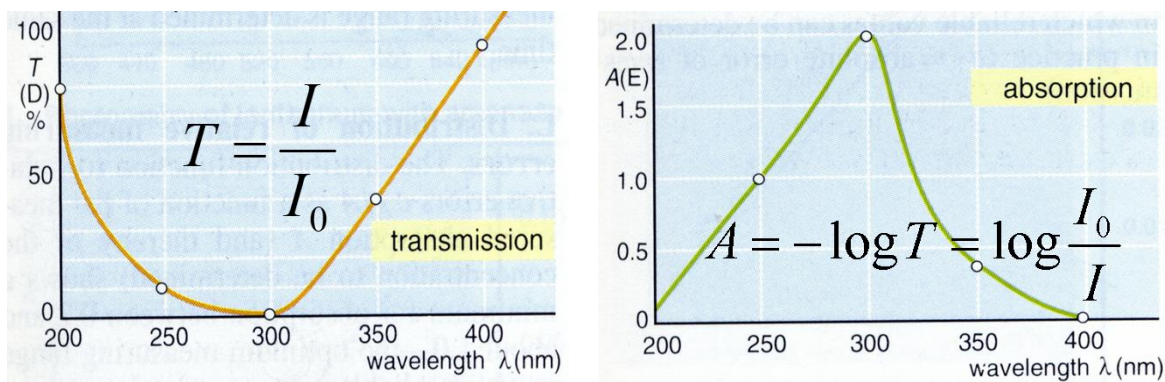
<https://www.youtube.com/watch?v=MbBxiuoe13E>

UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIA - KVANTITATÍVNA ANALÝZA

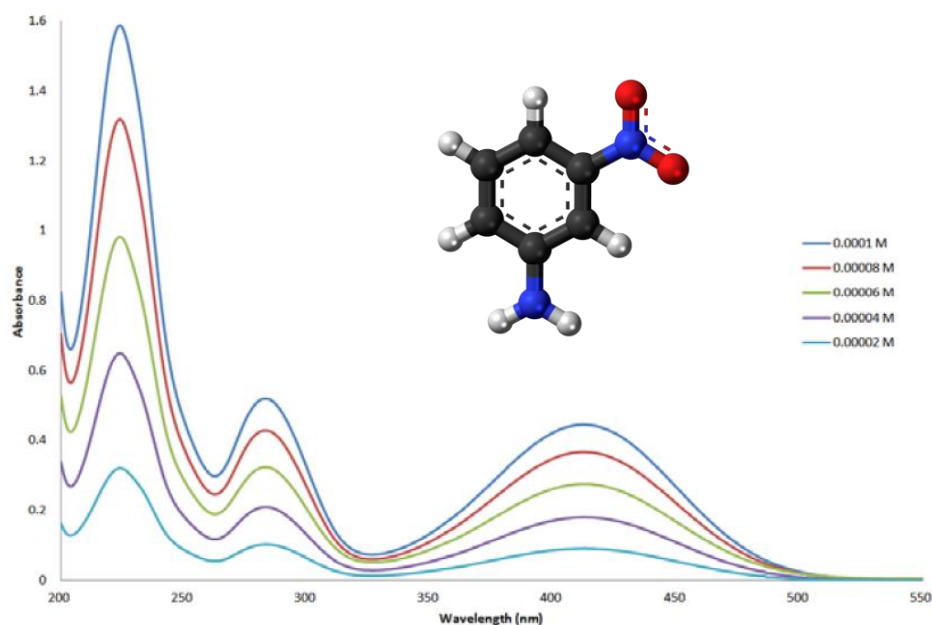
Využíva sa **Lambertov-Beerov zákon**:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$$

l – hrúbka absorbujúcej vrstvy; c – koncentrácia absorbujúcej látky a ε_{λ} - molárna absorptivita (molárny absorpčný koeficient)



Obrázok 49 Grafické znázornenie transmitancie a absorbancie



Obrázok 50 Vplyv koncentrácie 2-nitroanilínu na jeho absorpčné spektrum



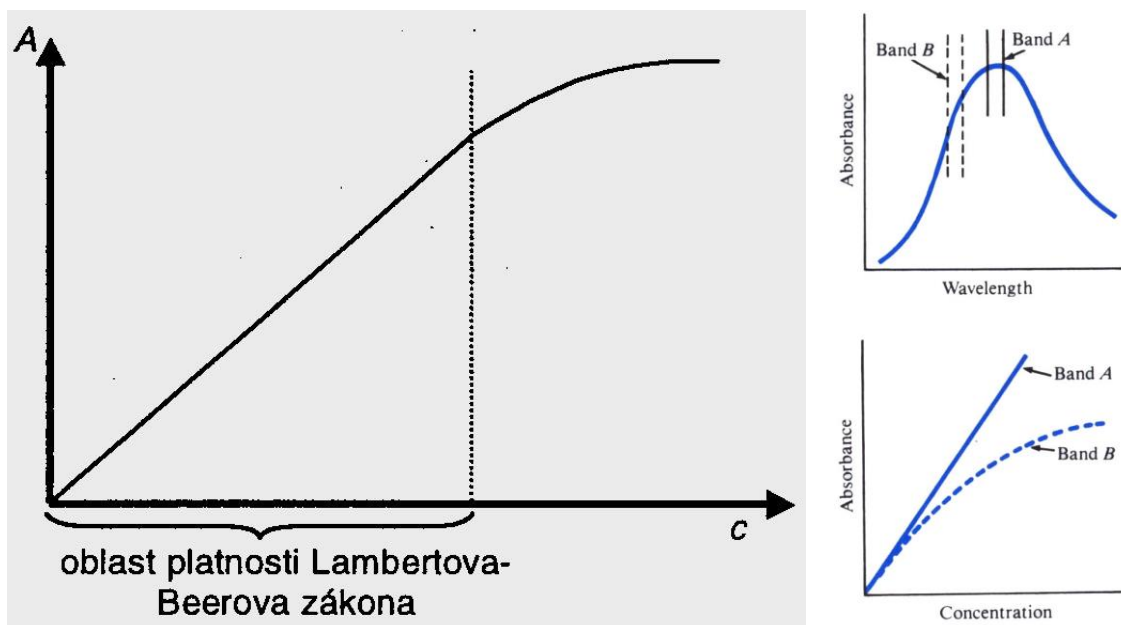
Lambertov-Beerov zákon v UV-VIS spektrofotometrii

<https://www.youtube.com/watch?v=BST5GRsAnPk>

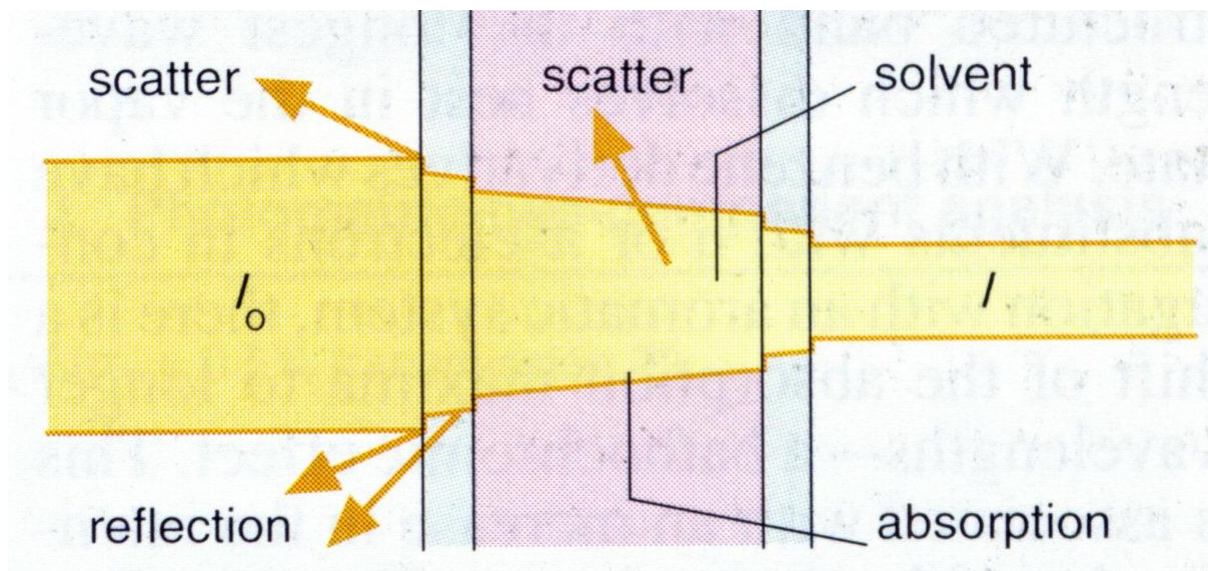
PLATNOSŤ LAMBERTOV-BEEROVHO ZÁKONA

Limitný zákon:

- absorpčné správanie sa zriedených roztokov analytov $< 0,01 \text{ mol / l}$



Obrázok 51 Platnosť Lambertovho-Beerovho zákona



Obrázok 52 Strata žiarenia 1. reflexia (stena nádoby) 2. rozptyl (roztok)



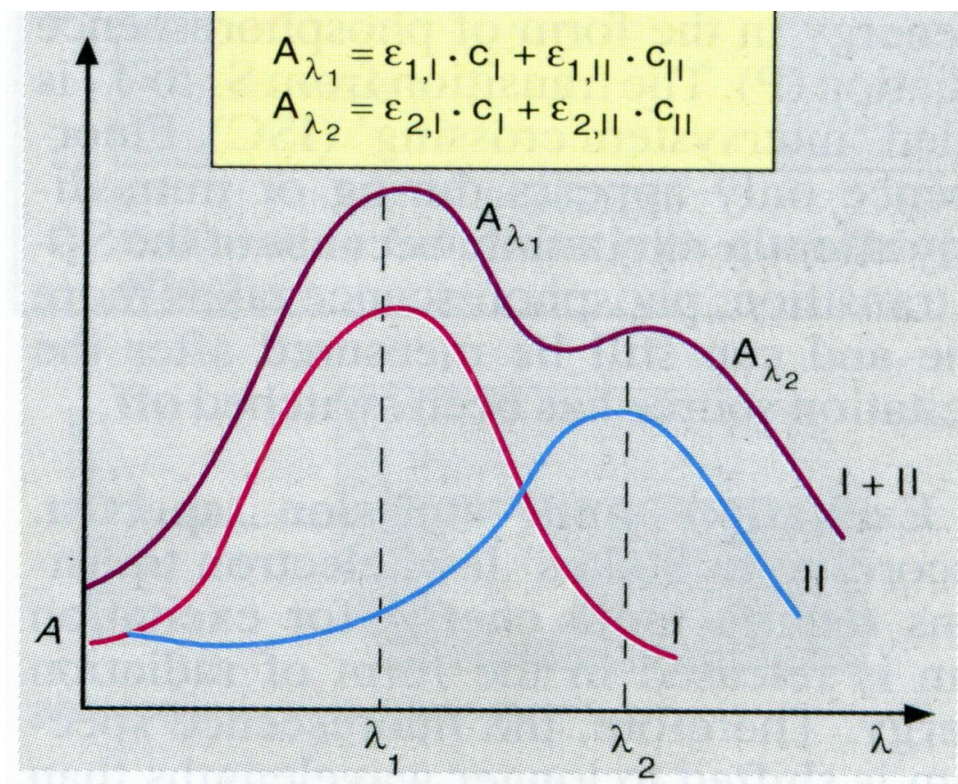
Vysvetlenie platnosti Lambertovho-Beerovho zákona

<https://www.youtube.com/watch?v=nMqBCkxfRMk>

https://www.youtube.com/watch?v=ru4UnTHFn_8

ADITÍVNA VLASTNOSŤ ABSORBANCIE

Keď sa v meranom roztoku vzorky nachádzajú okrem analytu(ov) aj iné zložky, ktoré pri danej vlnovej dĺžke absorbujú žiarenie, potom nameraná hodnota absorbancie je súčtom hodnôt patriacich jednotlivým zložkám vzorky, hovoríme o **aditívnej vlastnosti absorbancie**.



Obrázok 53 Znáznornenie aditívnej vlastnosti absorbancie

$$A_{total} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_i \cdot b \cdot c_n$$

Táto vlastnosť sa využíva na súčasné stanovenie viacerých zložiek v zmesi. Na výpočet ich koncentrácií je potrebné zmerať absorbanciu toho istého roztoku pri toľkých vlnových dĺžkach, koľko je absorbujúcich zložiek.



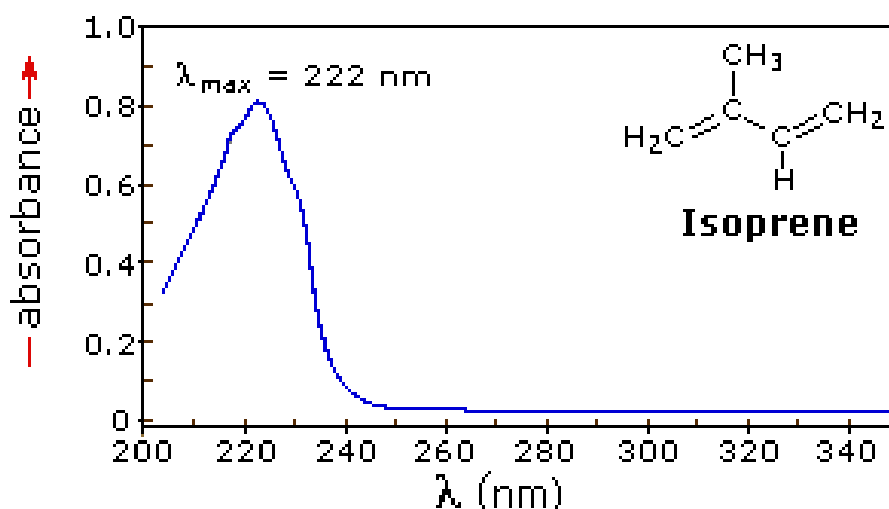
Vysvetlenie aditívnej vlastnosti absorbancie

<https://youtu.be/sFpckEWTgek>

UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIA - KVALITATÍVNA ANALÝZA

UV-VIS spektrofotometria môže byť využitá aj na identifikáciu látok ich štruktúry pre čisté látky alebo ich jednoduchých zmesí. Intenzita a poloha absorpčných pásov je typická iba pre určitú časť molekuly. Treba si uvedomiť, že spektrá štruktúrne podobných látok sa navzájom líšia veľmi málo. Pri identifikácii látok sa uplatňujú všeobecné pravidlá, napríklad:

- pod 300 – jednoduchý konjugovaný systém (dién, enón)
- pod 300 nm ($200\text{--}1000\text{ m}^2\text{ ml}^{-1}$) – prítomnosť aromatického systému
- zložitejšie spektrum do VIS oblasti – chromofór (polyén, aromatický kruh s konjugovanými substituentami) prítomnosť aromatického systému
- najjednoduchšie auxochrómne skupiny (alkyly, OR, OCOR, SR, NR₂ a halogény)-batochrómny posun.



Obrázok 54 Absorpčné spektrum molekuly izoprénu



Interpretácia UV-VIS spektier molekúl

<https://www.youtube.com/watch?v=rblUNkiyS4A>

<https://www.youtube.com/watch?v=yRNacc3L5b0>

<https://www.youtube.com/watch?v=JYFXIFlwTNI>

LUMINISČEČNÁ SPEKTROMETRIA

Luminiscenčná spektrometria je založená na meraní luminiscenčného žiarenia, ktoré skúmaná látka emituje, pri jej návrate z excitovaného do základného stavu.



Obrázok 55 Znázornenie luminiscenčného žiarenia roztokmi rôznych látok

Rozdelenie luminiscečného žiarenia podľa povahy absorbovanej energie je nasledovné:

Fotoluminiscencia – látka absorbuje energiou vo forme svetelného žiarenia.

Chemiluminiscencia – energia je látke dodávaná chemickou energiou.

Napríklad: $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2^* + \text{O}_2$

$\text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$ ($\lambda = 600 - 2800 \text{ nm}$).

Bioluminiscencia – energia je dodávaná biologickými pochodmi.

Elektroluminiscencia – energia je dodávaná pôsobením elektrického poľa.



Základný princíp luminiscencie

<https://www.youtube.com/watch?v=6t6oyJeNXgc>

https://www.youtube.com/watch?v=l_26zzP8Eik

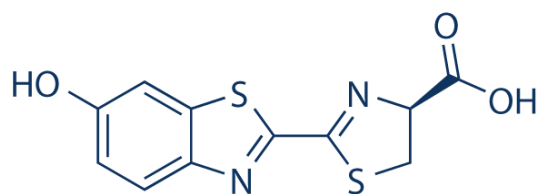
<https://www.youtube.com/watch?v=nazK7BXrnhE>

BIOLUMINISCENCIA

Bioluminiscencia je produkcia a emisia svetla živým organizmom. Je to forma chemiluminiscencie. Bioluminiscencia sa často vyskytuje u morských stavovcov a bezstavovcov, ako aj u niektorých húb, mikroorganizmov vrátane niektorých bioluminiscenčných baktérií a suchozemských článkonožcov, ako sú napríklad svetlušky. U niektorých zvierat je svetlo bakteriogénne a produkujú ho symbiotické baktérie, ako sú napríklad rody *Vibrio*; v iných je autogénny a produkujú ho samotné zvieratá.



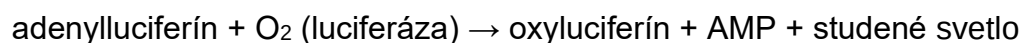
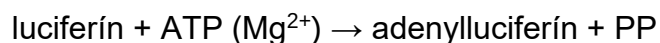
Luciferín:



Obrázok 56 Bioluminiscencia

Všeobecne platí, že hlavná chemická reakcia v bioluminiscencii zahŕňa molekulu emitujúcu svetlo a enzým, ktorý sa všeobecne nazýva luciferín a luciferáza. Pretože sa jedná o druhové názvy, luciferíny a luciferázy sa často rozlišujú podľa druhov alebo skupín, napr. svetluška luciferín. Vo všetkých charakterizovaných prípadoch enzým katalyzuje oxidáciu luciferínu.

Chemické reakcie:



Substrátu luciferínu a enzýmu luciferázy, ktorému škodí zahrievanie nad 60°C.

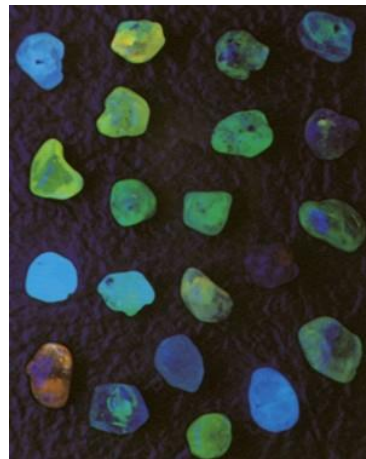


Ako funguje bioluminiscencia v prírode

<https://www.nationalgeographic.com/animals/article/bioluminescence-animals-ocean-glowing>

FOTOLUMINISCIA

Z hľadiska analytickej chémie má najväčší význam fotoluminiscencia. Fotoluminiscenčné metódy sú založené na využití emisných spektier molekúl v oblasti UV-VIS žiarenia. Analytické metódy, ktoré sú založené na ich meraní sa nazývajú fluorimetria a fosforimetria. Fluorescencia má kratšiu dobu dosvitu 10^{-8} až 10^{-4} s ako fosforencia 10^{-4} až 10^{-1} s a viac. Dosvit je čas, ktorý uplynie od konca budiaceho impulzu do vyhasnutia luminiscencie.



Obrázok 57 Prítomnosť malého množstva bóru v diamante spôsobuje fotoluminiscenciu



Intenzívny modrý diamant s veľmi vysokou koncentráciou bóru

<https://www.gia.edu/gems-gemology/summer-2015-labnotes-blue-diamond-high-boron-concentration>



Čo je to fotoluminiscencia?

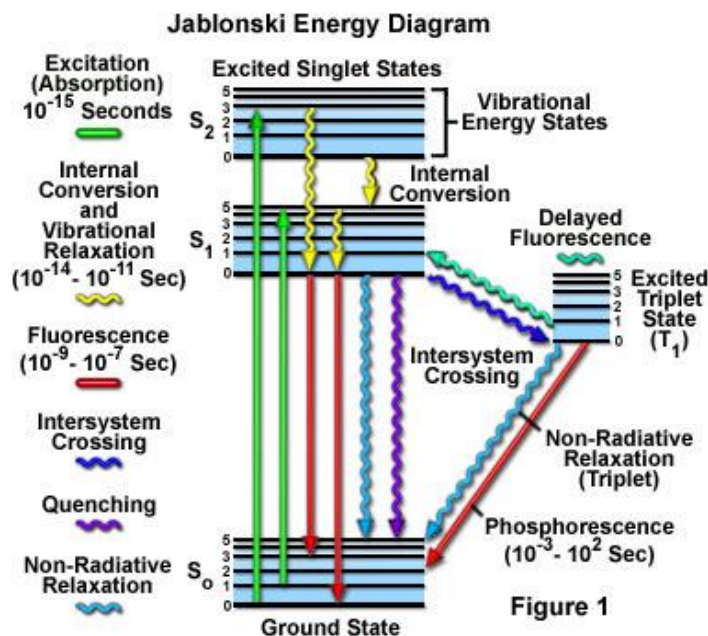
<https://www.youtube.com/watch?v=EXTVw9pVlcl>

<https://www.youtube.com/watch?v=h7jRcvU6vek>

<https://www.youtube.com/watch?v=bTrBRFgPpz4>

<https://www.youtube.com/watch?v=yhms0h5nfzY>

SCHÉMA ENERGETICKÝCH PRECHODOV PRI FLUORESCENCII A FOSFORESCENCII



Obrázok 58 Jablonského diagram

Jablonského diagram znázorňuje schému energetických prechodov molekuly pri fluorescencii a fosforencii. Excitácia molekúl zo základného stavu „S₀“ je veľmi rýchly proces (10⁻¹⁵ s) a môže viesť k prechodom na rôzne vibračné hladiny „0, 1, .. 4“ excitovaných elektrónových singletových stavov „S₁ a S₂“. Excitované stavy molekuly sa zvyčajne deexcitujú rýchlo (10⁻¹⁴ - 10⁻¹¹ s) nežiarivými relaxačnými procesmi:

1. vibračnou relaxáciou prejdú na najnižšiu vibračnú hladinu „0“ v danom elektrónovom stave „S₁“,
2. vnútromolekulová konverziou prejdú na nižší elektrónový stav „S₂“ na „S₁“,
3. energia sa sčasti spotrebuje pri zrážkach s prítomnými molekulami (zhášanie alebo nežiarivá relaxácia) – prechod „S₁ na „S₀“.

Žiarivý proces, spojený s emisiou fluorescenčného žiarenie (10⁻⁸ - 10⁻⁴ s), je pozorovaný pri prechode molekuly z najnižšej vibračnej hladiny „0“ elektrónového stavu „S₁“ na základný stav „S₀“ do rôznych vibračných stavov „0, 1, .. 4“.



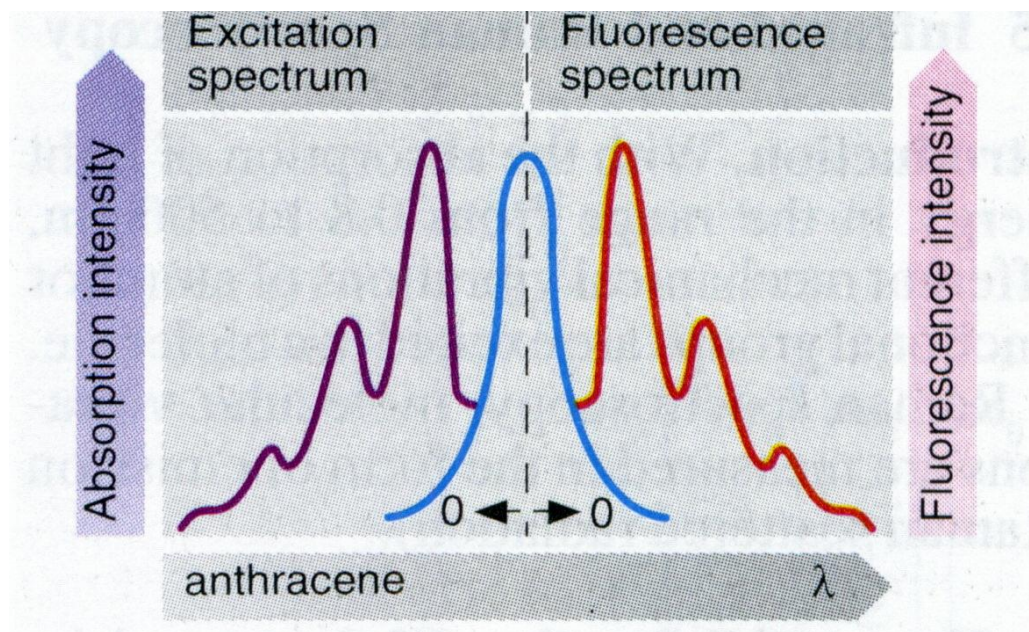
Vysvetlenie Jablonského diagramu

<https://www.youtube.com/watch?v=JWfOLz5QiC0>

<https://www.youtube.com/watch?v=HEQMgRFtv3c>

EXCITAČNÉ A EMISNÉ SPEKTRUM

Fluorescenčný proces je charakterizovaný dvoma druhmi spektra. Prvé **excitačné (absorpčné) fluorescenčné spektrum** je závislosť žiarivého toku fluorescence od vlnovej dĺžky excitačného žiarenia pri konštantnej vlnovej dĺžke maxima emisie (fluorescencie). V praxi sa častejšie udržiava excitačná vlnová dĺžka konštantná a zaznamenáva sa emisné fluorescenčné spektrum.



Obrázok 59 Excitačné a emisné fluorescenčné spektrum antracénu

Druhé **emisné fluorescenčné spektrum** je závislosť žiarivého toku fluorescence od vlnovej dĺžky excitačného žiarenia pri konštantnej vlnovej dĺžke maxima excitácie. Tvar emisného spektra má zvyčajne zrkadlovo súmerný tvar k excitačnému spektru a je posunutý k vyšším vlnovým dĺžkam.



Fluorescenčné excitačné a emisné spektrum

<https://www.youtube.com/watch?v=5Q0n27pnQQU>

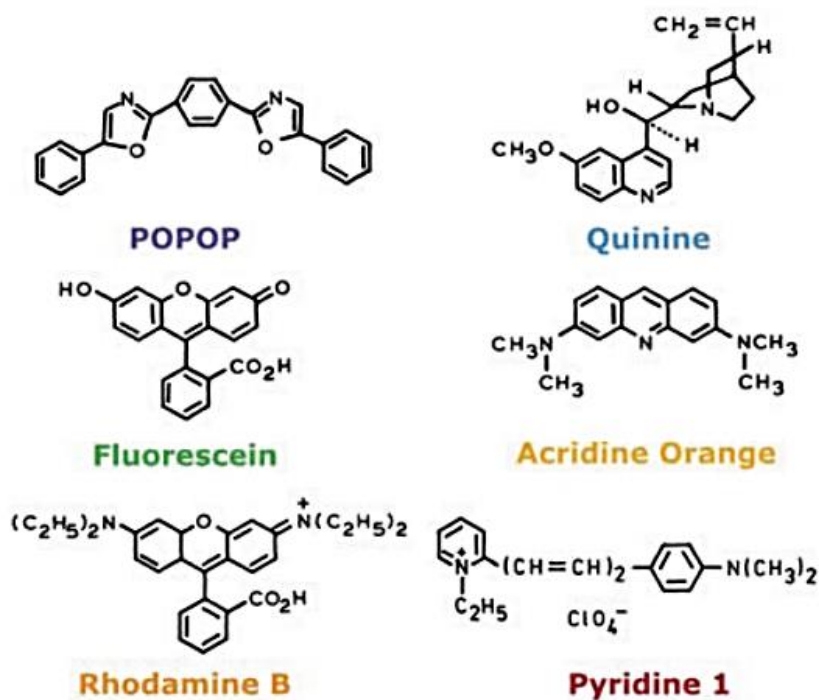
<https://www.youtube.com/watch?v=oVxpaUfTuXI>

<https://www.youtube.com/watch?v=wL2GBAYzslo>

FLUORESCENCIA A ŠTRUKTÚRA LÁTKO

Fluorescenciu vykazujú:

- veľké a pevné rovinné molekuly s konjugovanými dvojíťmi väzbami (napr. arény),
- alifatické a alicyklické zlúčeniny obsahujúce karbonylovú skupinu,
- nesubstituované aromatické uhľovodíky



Obrázok 60 Fluorescencia a štruktúra látok



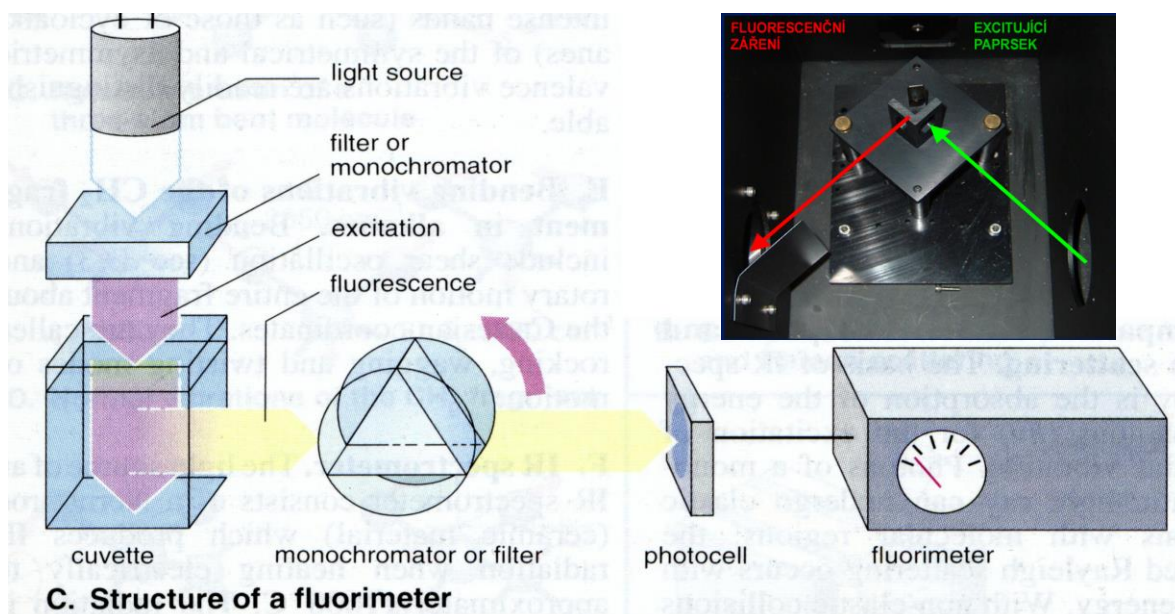
Fluorescencia a štruktúra látok

<https://www.youtube.com/watch?v=W9p6Y8IW89A>

<https://www.youtube.com/watch?v=Pwtdne3W9Zk>

FLOURESCENČNÝ SPEKTROMETER

Intenzita fluorescenčného toku sa meria fluorescenčným spektrometrom. **Fluorescenčný spektrometer** sa prevažne skladá zo zdroja spojitého žiarenia, dvoch monochromátorov (jeden na získavanie monochromatického excitačného žiarenia a druhý na analýzu emisného žiarenia), meracieho priestoru a detektora. Dôležité je, že intenzita fluorescenčného žiarenia sa meria v kolmom smere na smer excitačného žiarenia.



Obrázok 61 Schéma fluorescenčného spektrometra



Princíp fungovania fluorescenčného spektrometra

<https://www.youtube.com/watch?v=zGFQEbdeAF0>

<https://www.youtube.com/watch?v=B22ZsUOFM98>

<https://www.youtube.com/watch?v=awrN615hF8w>

<https://www.youtube.com/watch?v=jcWy38RlhTs>

ANALYTICKÉ VYUŽITIE FLUORESCENČNÝCH METÓD

V **kvalitatívnej analýze** sa molekulová fluorescenčná spektrometria využíva na identifikáciu látok a na riešenie otázok štruktúry organických molekúl. Fluorescenčné vlastnosti sa pozorujú najmä u organických látok, ktoré majú pevnú štruktúru molekuly, napríklad rovinné molekuly, obsahujúce aromatické systémy, karbonylové mostíky, konjugované dvojité väzby a kondenzované heterocyklické zlúčeniny.

V **kvantitatívnej analýze** sa molekulová fluorescenčná spektrometria využíva na stanovenie koncentrácie fluoreskujúcich látok použitím metódy kalibračnej krivky. Kalibrácia sa vykonáva pre individuálne zlúčeniny, pretože emisný signál závisí od prístroj a pracovných podmienok, ako je typ použitého rozpúšťadla, teplota a prítomnosť iných látok. Na rozdiel od molekulovej absorpčnej spektrometrie je molekulová fluorescenčná spektrometria citlivejšia v priemere o 2 až 4 poriadky, čím umožňuje stanoviť koncentrácie látok až 10^{-10} mg l⁻¹. Je to spôsobené tým, že koncentrácia látky je priamo úmerná meranému signálu, zatiaľ čo pri absorpcii sa meria rozdiel dvoch veľkých signálov (pôvodného a prejdeného). Vzťah pre stanovenie obsahu fluoreskujúcej látky je nasledovný:

$$\Phi_F = k \times \varphi \times \Phi_0 \times 2,3 \times \varepsilon_\lambda \times l \times c$$

kde: Φ_F – žiarivý tok fluorescencie; k – prístrojová konštanta; φ - kvantový výťažok fluorescencie; Φ_0 – žiarivý tok pred prechodom cez absorbujúce prostredie ; ε_λ – molárny absorpčný koeficient látky pri konkrétnej vlnovej dĺžke excitačného žiarenia; l – hrúbka kvety a c – koncentrácia látky.



Využitie fluorescenčných metód

<https://www.youtube.com/watch?v=VPcWnBHo5zY>

<https://www.youtube.com/watch?v=MONv05mJu8Y>

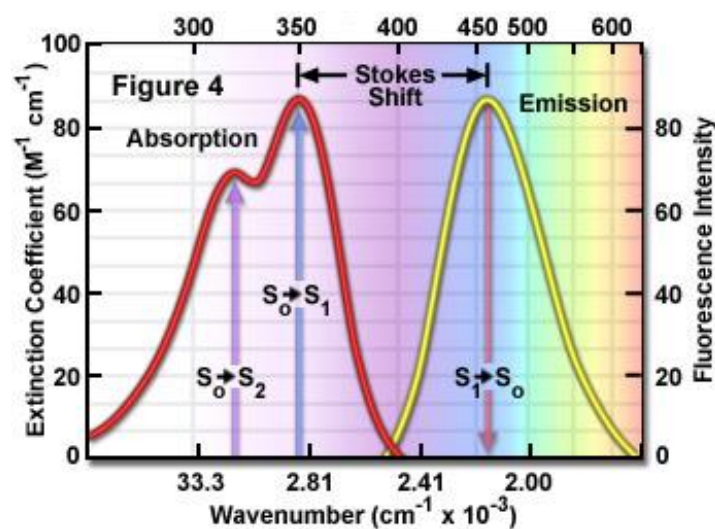
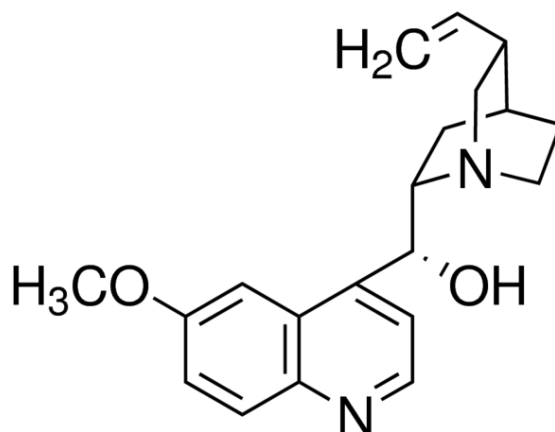
<https://www.youtube.com/watch?v=LNfV9qIVnD8>

<https://www.youtube.com/watch?v=PGhcv8ZYkBA>

ANALYTICKÉ VYUŽITIE FLUORESCENČNÝCH METÓD

Stanovenie chinínu

Chinín je organická zlúčenina, ktorá vykazuje fluorescenčné vlastnosti, a teda je umožnené kvantitatívne stanovenie tejto látky pomocou fluorescenčnej spektrometrie. Vo všeobecnosti platí, že fluoreskujú veľké a pevné rovinné molekuly s konjugovanými dvojíťmi väzbami (napríklad arény), alifatické a alicyklické zlúčeniny obsahujúce karbonylovú skupinu a nesubstituované aromatické uhľovodíky.



Obrázok 62 Štruktúra chinínu a fluorescencia



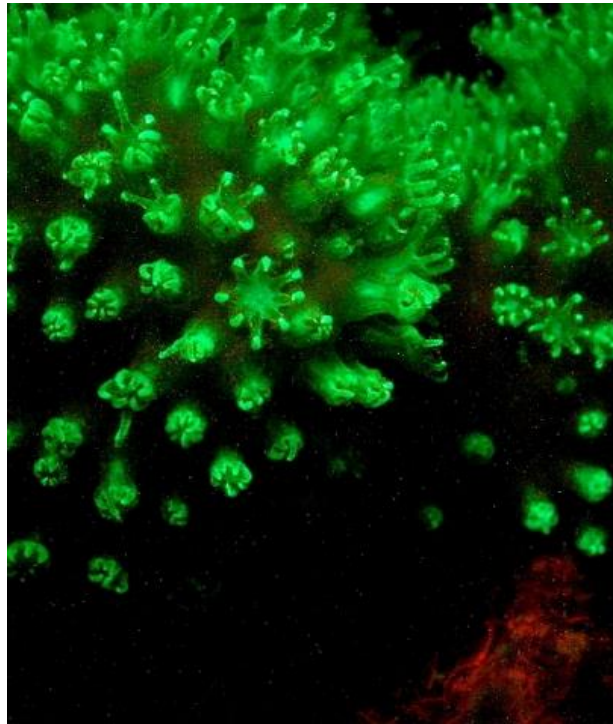
Chinín a fluorescencia

<https://www.youtube.com/watch?v=blv1KxYLhc0>

<https://www.youtube.com/watch?v=eI24BSHYmdk>

ANALYTICKÉ VYUŽITIE FLUORESCENČNÝCH METÓD

Štúdium vyžarovania zeleného fluorescenčného žiarenia u živočíchov v koralových útesoch



Obrázok 63 Fluorescencia havajský mäkký koral (*Sinularia densa*)

Niektoré zelené fluorescenčné proteíny (Green Fluorescent Protein) potrebujú pre svoj rast prítomnosť kyslíka – to znamená, že menia farbu z bezfarebnej na zelenú farbu, ak sú už zelené (dozrú), nepotrebujú kyslík.

Zmenené podmienky prostredia v ktorom sa nachádzajú, môžu potom spôsobiť ďalšiu zmenu farieb a tak vzniknú rôzne typy zafarbenia.

Havajský mäkký koral (*Sinularia densa*) demonštruje zelené fluorescenčné žiarenie. Červené sfarbenie pochádza z fluorescencie spôsobenej koralom zooxanthellae alebo z riasami produkujúcimi fluorescenčné žiarenie.



Korálové útesy a fluorescencia

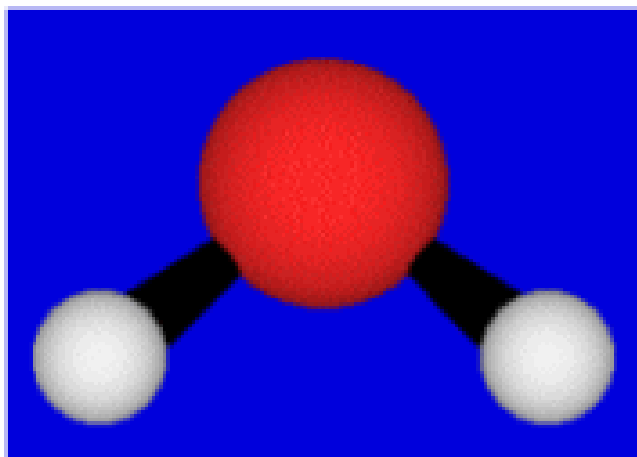
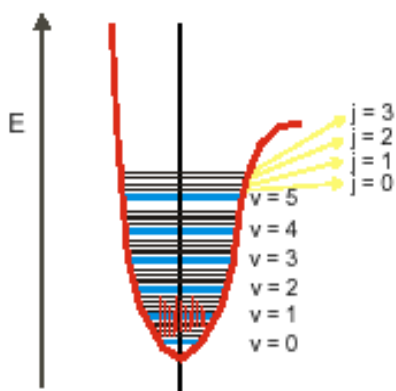
<https://www.youtube.com/watch?v=OzvVMlx9rFA>

<https://www.youtube.com/watch?v=gXODm9qVkhM>

INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIA

Infračervená spektrometria patrí do skupiny nedeštruktívnych analytických metód, ktorá je založená na sledovaní absorpcie infračerveného (IČ) žiarenia (oblasť žiarenia s vlnočtami 10 cm^{-1} až $12\,000\text{ cm}^{-1}$) molekulami. Infračervené žiarenie je elektromagnetické žiarenie, ktoré v spektre nadväzuje na jednej strane na viditeľné žiarenie a na druhej strane na mikrovlnné žiarenie. Z praktických dôvodov sa celá IČ oblasť spektra delí na tri časti:

- a) blízku IČ oblasť (od $4\,000$ do $12\,000\text{ cm}^{-1}$),
- b) strednú IČ oblasť (od 400 do $4\,000\text{ cm}^{-1}$),
- c) ďalekú IČ oblasť (od 10 do 400 cm^{-1}).



Obrázok 64 Vibračné a rotačné prechody v molekule

Energia IČ žiarenia už nestačí na zmeny elektrónových stavov a spôsobuje len zmeny vibračných a rotačných stavov molekúl. Preto IČ absorpčné spektrá sú **spektra vibračno-rotačné**. Základnou podmienkou interakcie IČ žiarenia s molekulou je **zmena dipólového momentu** počas vibrácie, s čím úzko súvisí intenzita absorpcie IČ žiarenia.



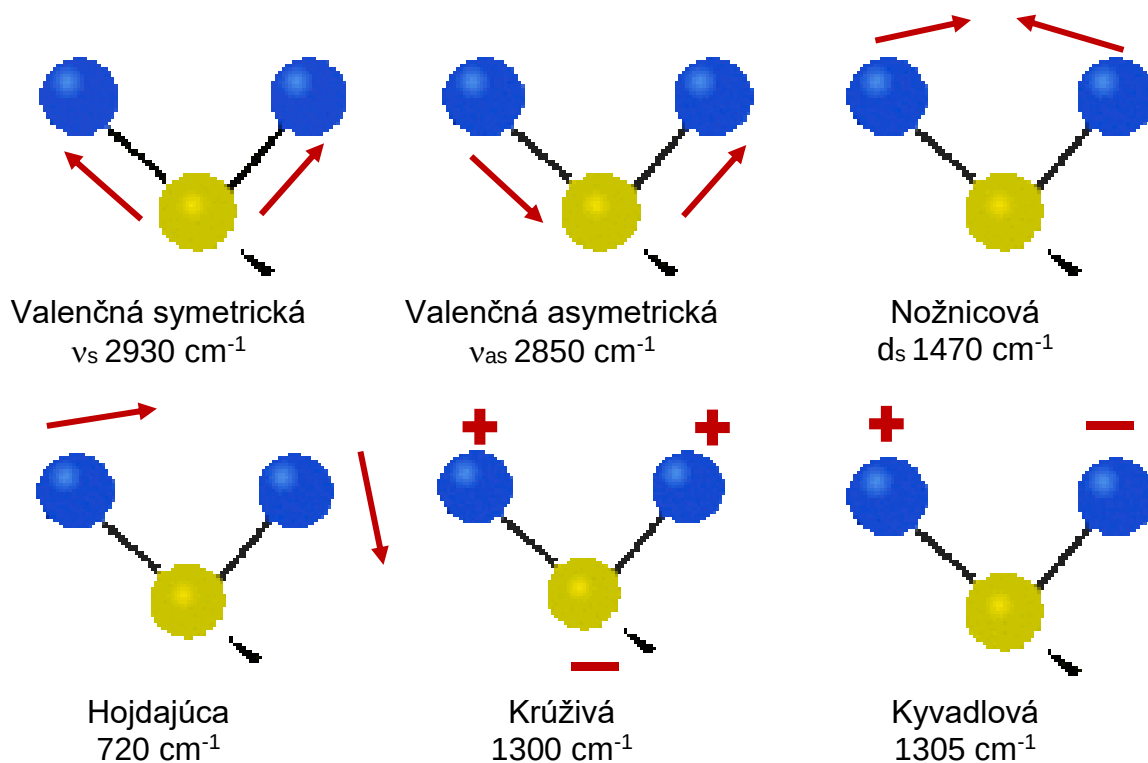
Základný princíp infračervenej spektrometrie

<https://www.youtube.com/watch?v=mZ-U7Qpkz8Y>

https://www.youtube.com/watch?v=WTmj_9VT5oE

https://www.youtube.com/watch?v=0S_bt3JI150

DRUHY VIBRÁCIÍ V INFRAČERVENEJ SPEKTROMETRII



Obrázok 65 Znáozornenie niektorých vibračných pohybov skupiny -CH_2

Ak sa na vibráciu molekúl nepozerala z kvantovo-mechanického pohľadu, ale z pohľadu klasickej fyziky, môžeme vibráciu molekúl popísať ako zmenu dĺžok či uhlov väzieb. Ak sa pri vibrácii molekuly mení predovšetkým dĺžka väzby, hovoríme o valenčnej vibrácii, ktorá sa ďalej ešte klasifikuje ako symetrická a antisymetrická. Pri zmene uhlov väzieb sa jedná o deformačné vibrácie, ktoré sa ďalej delia na rovinné a mimorovinné. Pomenovanie jednotlivých druhov deformačných vibrácií bolo zavedené podľa spôsobu prevedenia vibračného pohybu z pohľadu klasickej fyziky. Rozoznávajú sa teda rovinné deformačné vibrácie (nožnicové a kyvadlové) a mimorovinné deformačné vibrácie (vejárové a krúživé).

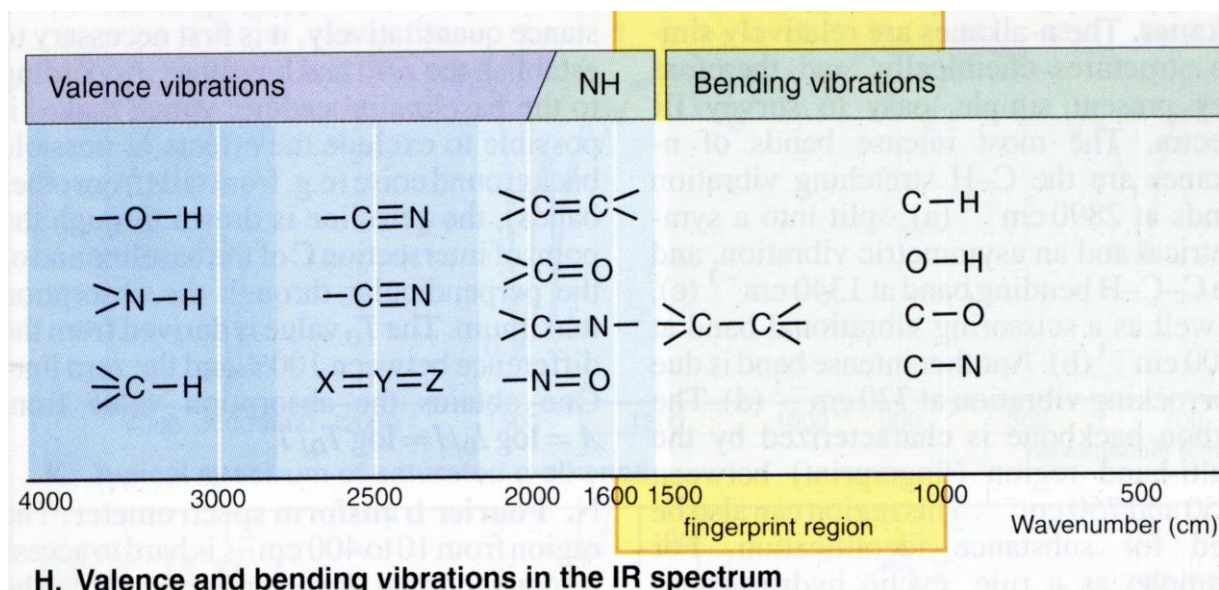


Typické molekulové vibrácie v infračervenej spektrometrii

<https://www.youtube.com/watch?v=ZWwLCnuYRys>

<https://www.youtube.com/watch?v=0liFNXs03mY>

VALENČNÉ A ROTAČNÉ VIBRÁCIE V INFRAČERVENOM SPEKTRE



Obrázok 66 Vibrácie funkčných skupín a deformačných vibrácií

1. **Oblasť skupinových vibrácií (charakteristických vibrácií)** – 4000 až 1500 cm^{-1} nachádzame absorpčné pásy vibrácií rôznych funkčných skupín, preto túto oblasť využívame pre identifikáciu týchto skupín v molekule.

2. **Oblasť otlačkov prstov** – 1500 až 670 cm^{-1} nachádzame pásy deformačných vibrácií skupín, ktoré sú veľmi silne ovplyvnené vedľajšími väzbami a celkovou štruktúrou molekuly. Tieto vibrácie sú určené vibračným chovaním celého skeletu molekuly, a tak nenájdeme dve látky, ktoré by mali svoje spektrá v tejto oblasti rovnaké.



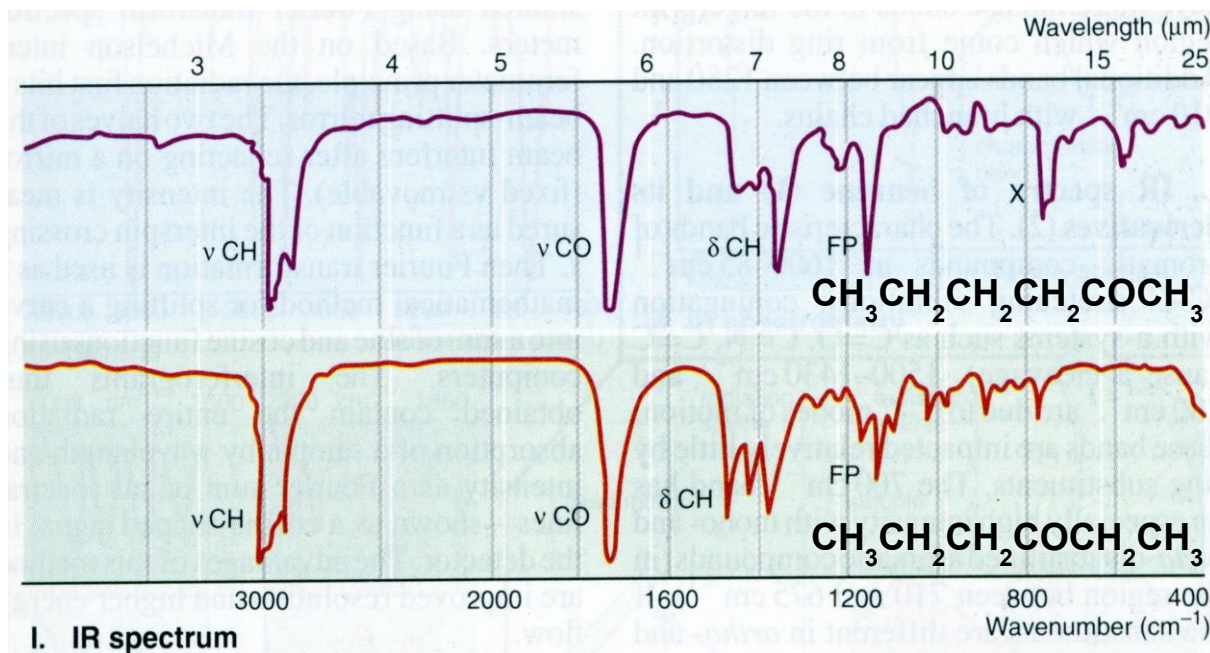
Oblasť skupinových vibrácií a oblasť otlačkov prstov

<https://www.youtube.com/watch?v=nxZ8WBboqVk>

<https://www.youtube.com/watch?v=vPgc1iFjaSk>

<https://www.youtube.com/watch?v=37ojNgjavvE>

INFRAČERVENÁ SPEKTRUM



Obrázok 67 Infračervené spektrá molekúl s podobnou chemickou štruktúrou

X – charakteristická väzba pre sériu štyroch a viac metylénových skupín

Pri interakcii IČ žiarenia s molekulou bude absorbované alebo emitované iba žiarenie, ktorého energia bude zodpovedať rozdielu medzi jednotlivými vibračnými hladinami príslušného oscilátora. Pokiaľ aktuálna frekvencia zdroja zodpovedá určitému energetickému rozdielu hladín, dôjde k absorpcii a v IČ spektre sa objaví absorpčný pás. IČ spektrometer tak umožňuje merať optické vlastnosti vzoriek v závislosti na vlnócte (alebo frekvencii). IČ spektrum látky predstavuje závislosť priepustnosti / transmitancie (T), absorbancie (A), prípadne reflektancii (R) na vlnócte (cm^{-1}), či na vlnovej dĺžke (λ , μm). Oblasť absorpcií označujeme ako absorpčné pásy, ktoré sa obvykle charakterizujú polohou maxima, respektíve minima a relatívnou intenzitou



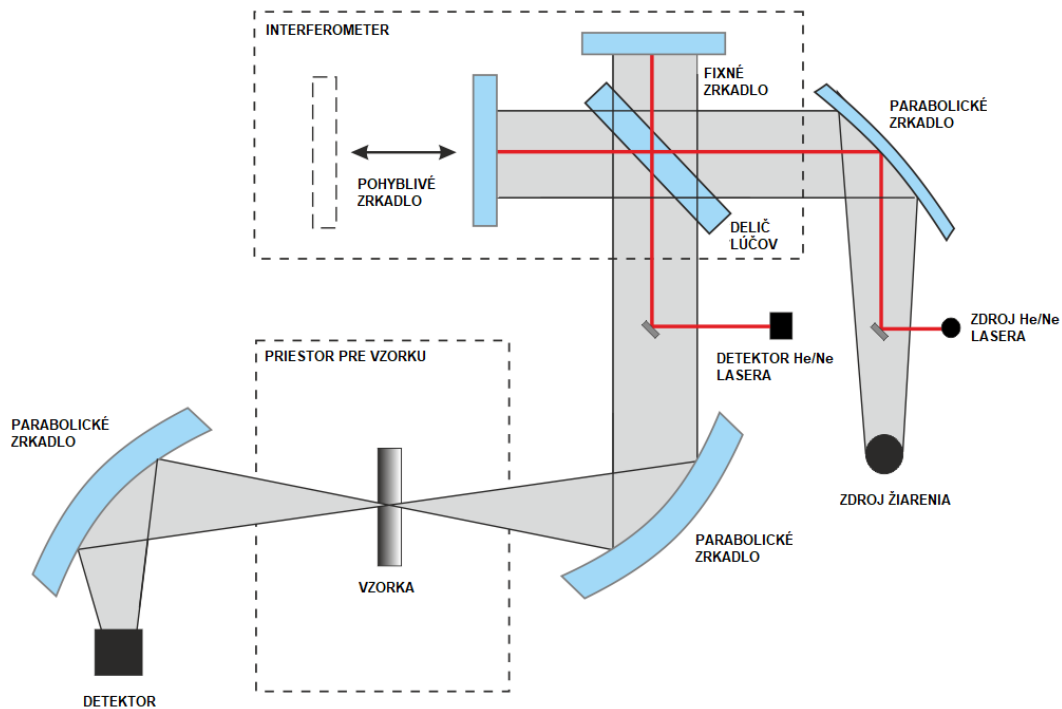
Infračervené spektrum molekuly

https://www.youtube.com/watch?v=NHrSd1cO_WM

<https://www.youtube.com/watch?v=0WujH72I-bM>

<https://www.youtube.com/watch?v=D7dJqCYKPGU>

INFRAČERVENÝ SPEKTROMETER S FOURIEROVOU TRANSFORMÁCIOU (FTIR)



Obrázok 68 Schematické znázornenie FTIR spektrometra

FTIR spektrometer pozostáva zo zdroja žiarenia, Michelsenovho interferometra, detektora a vyhodnocovacieho zariadenia. Žiarenie zo zdroja dopadá na delič lúčov, tu sa žiarenie rozdeľuje na dve časti a následne smeruje na pohyblivé a fixné zrkadlo. Zmenou vzdialenosti pohyblivého zrkadla dochádza k zmenám vlnových dĺžok zosilneného žiarenia. Dráhové prírastky sa kontrolujú prostredníctvom referenčného monochromatického He/Ne lasera. Žiarenie z interferometra je nasmerované na polopriepustný materiál so vzorkou, kde dochádza k absorpcii žiarenia vzorkou. V detektore sa meria intenzita žiarenia, ktorá je vyjadrená ako funkcia rozdielu optických dráh lúča z interferometra – interferogram. Interferogram obsahuje všetky spektrálne informácie, ktoré sa za pomoci matematickej operácie Fourierovej transformácie prevádzajú na absorpčné spektrum



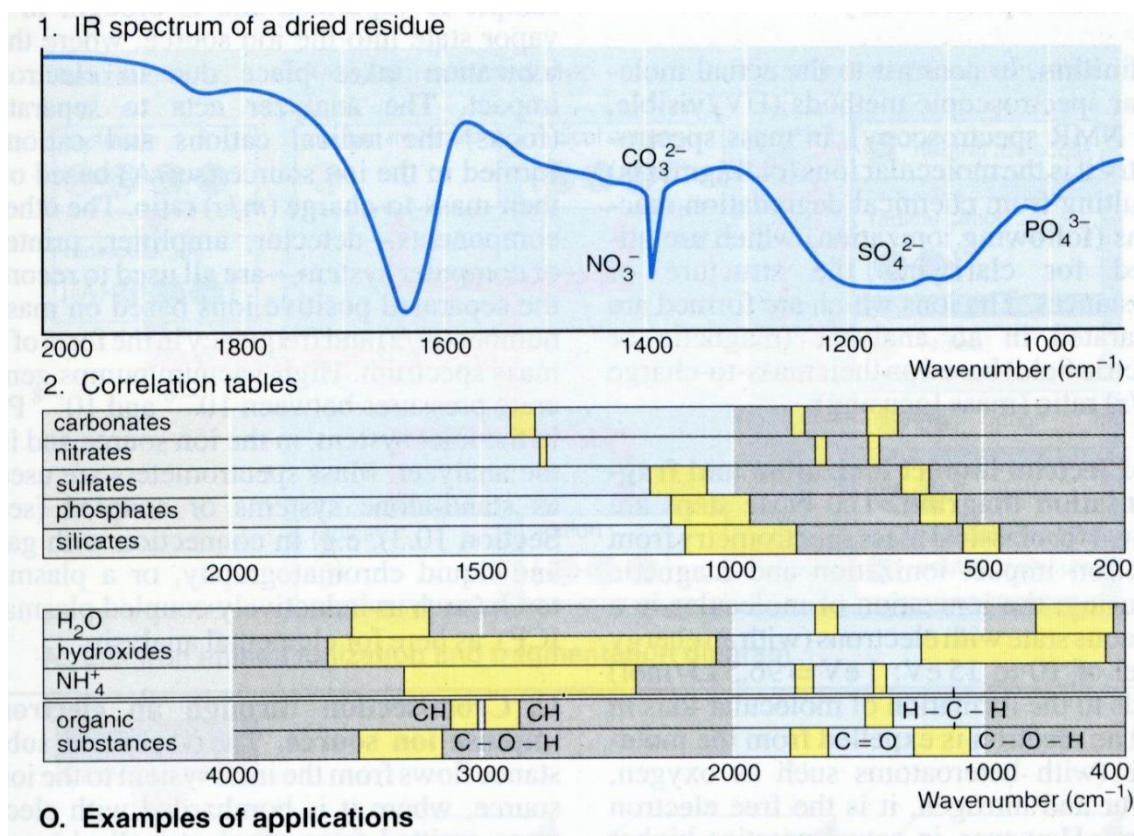
Princíp FTIR spektrometra

<https://www.youtube.com/watch?v=r18Gi8lSkfM>

<https://www.youtube.com/watch?v=kP02nBNtjrU>

ANALYTICKÉ VYUŽITIE INFRAČERVENEJ SPEKTROMETRIE

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



Obrázok 69 Infračervené spektrum vodnej vzorky



Aplikácia infračervenej spektrometrie

<https://www.youtube.com/watch?v=b02q4oN44OI>

<https://www.youtube.com/watch?v=SNlleP0SFJI>

RAMANOVÁ SPEKTROMETRIA

História:

Rayleigh (1871), Einstein (1910):

- zaoberali sa štúdiom rozptylu monochromatického žiarenia molekulami, kde nepozorovali zmenu frekvencie rozptýleného žiarenia od frekvencie zo zdroja žiarenia – pružné zrážky fotónov s molekulami (pružný rozptyl).

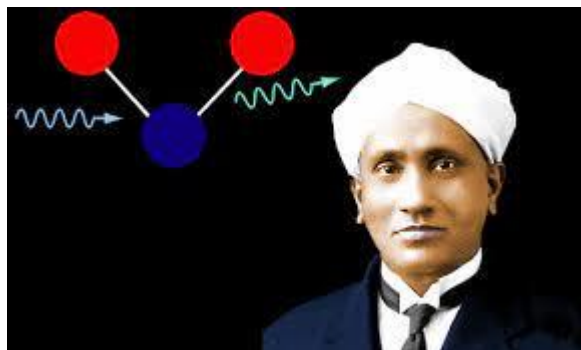
A. Smekal (rakúsky kvantový chemik) -1. štvrtina 20. storočia

- predpovedal rozptyl monochromatického žiarenia so zmenami frekvencie

1928:

1. Raman a Krishnan (Kalkata)
2. Landsberg a Mandelstam (Moskva).

- pozorovali rozptyl monochromatického žiarenia so zmenami frekvencie



Obrázok 70 Chandrasekhar Venkata Raman

Chandrasekhar Venkata Raman v roku 1930 dostal Nobelovú cenu



Chandrasekhar Venkata Raman

[https://en.wikipedia.org/wiki/C. V. Raman](https://en.wikipedia.org/wiki/C._V._Raman)

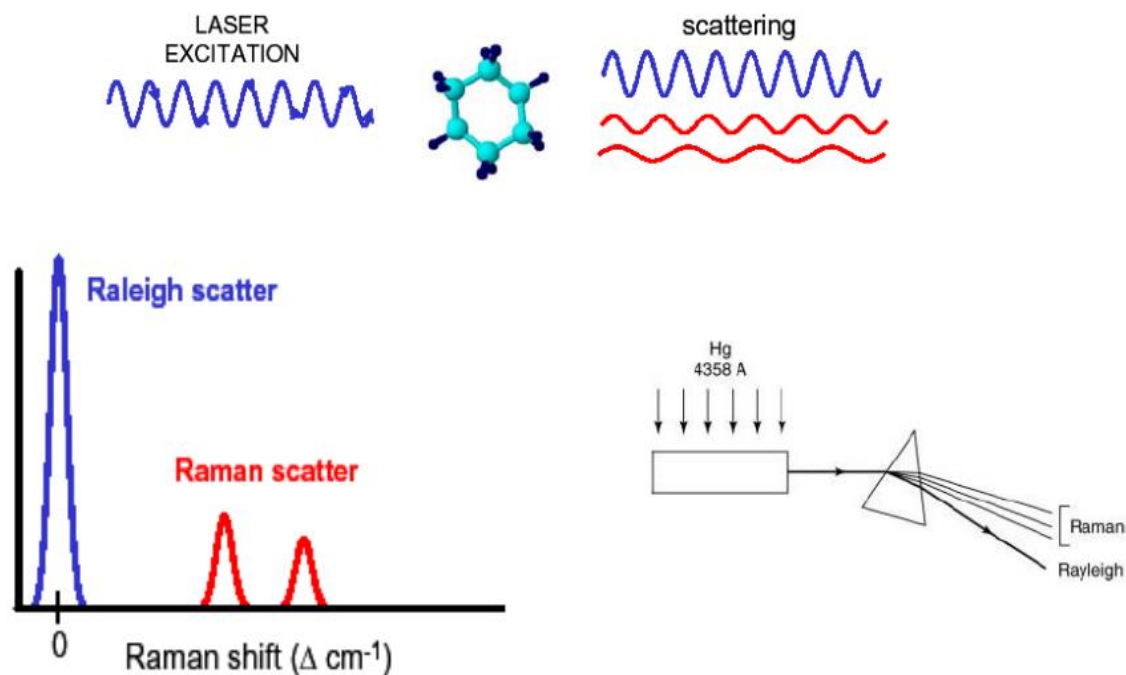


Ramanová spektrometria

https://www.youtube.com/watch?v=SsIYDEma_cU

RAMANOVÁ SPEKTROMETRIA

Princípom metódy je meranie rozptýleného žiarenia, ktoré vzniká interakciou monochromatického žiarenia z oblasti viditeľnej až blízkej infračervenej s molekulami vzorky za súčasnú zmenu ich rotačných a vibračných stavov.



Obrázok 71 Zobrazenie Raleighovo a Ramanovho rozptylu



Základný princíp Ramanovej spektrometrie

https://www.youtube.com/watch?v=SsIYDEma_cU

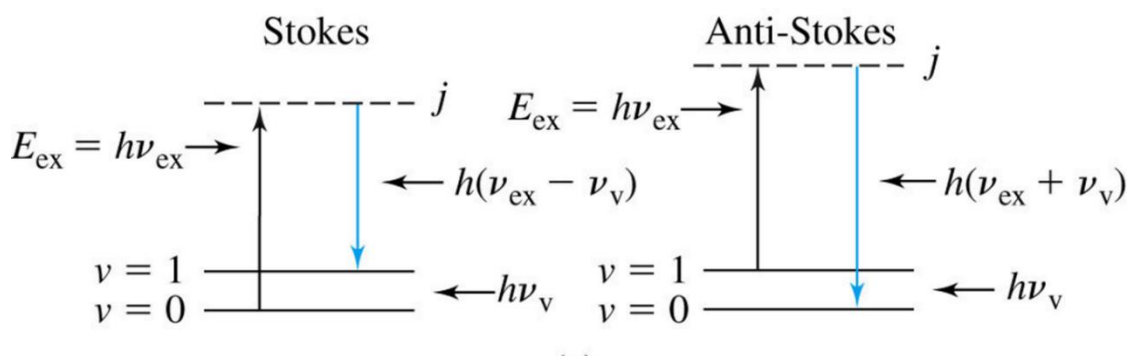
<https://www.youtube.com/watch?v=Gok7jRuer1k>

<https://www.youtube.com/watch?v=-Dqm46hCGN4>

<https://www.youtube.com/watch?v=Y7GbNd8mMHg>

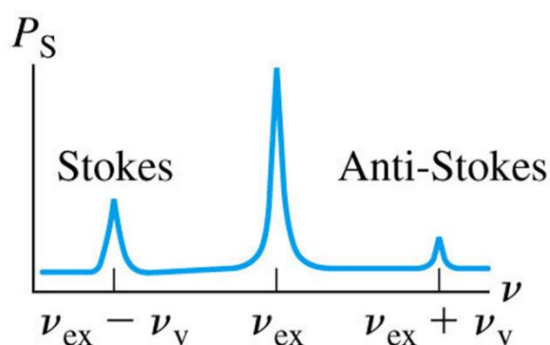
RAMANOV POSUN

Ramanov posun je založený na rozdieloch frekvencie primárneho žiarenia a rozptýleného žiarenia. Pásky s nižším vlnčtom ako je vlnčet dopadajúceho žiarenia (súvisia s prechodom molekuly na vyššiu vibračnú hladinu než bola pôvodná) sa nazývajú Stokesove pásky. Pásky s vyšším vlnčtom rozptýleného žiarenia (zodpovedajú prechodu molekuly na nižšiu vibračnú hladinu ako bola pôvodná) sa nazývajú anti-Stokesove. Vzďialenosť Stokesových a anti-Stokesových čiar od základnej čiar ν_0 , ktorým prislúchajú kmitočty $\nu_0 - \nu$, a $\nu_0 + \nu$, ktoré sú rovnaké a symetricky rozložené.



Obrázok 72 Vznik Stokesových a anti-Stokesových čiar

Tieto diferencie sú označené ako **Ramanov posun** : $\Delta\nu = \nu_0 \pm \nu$. Informujú o energetickej vzdialenosti vibračných hladín.



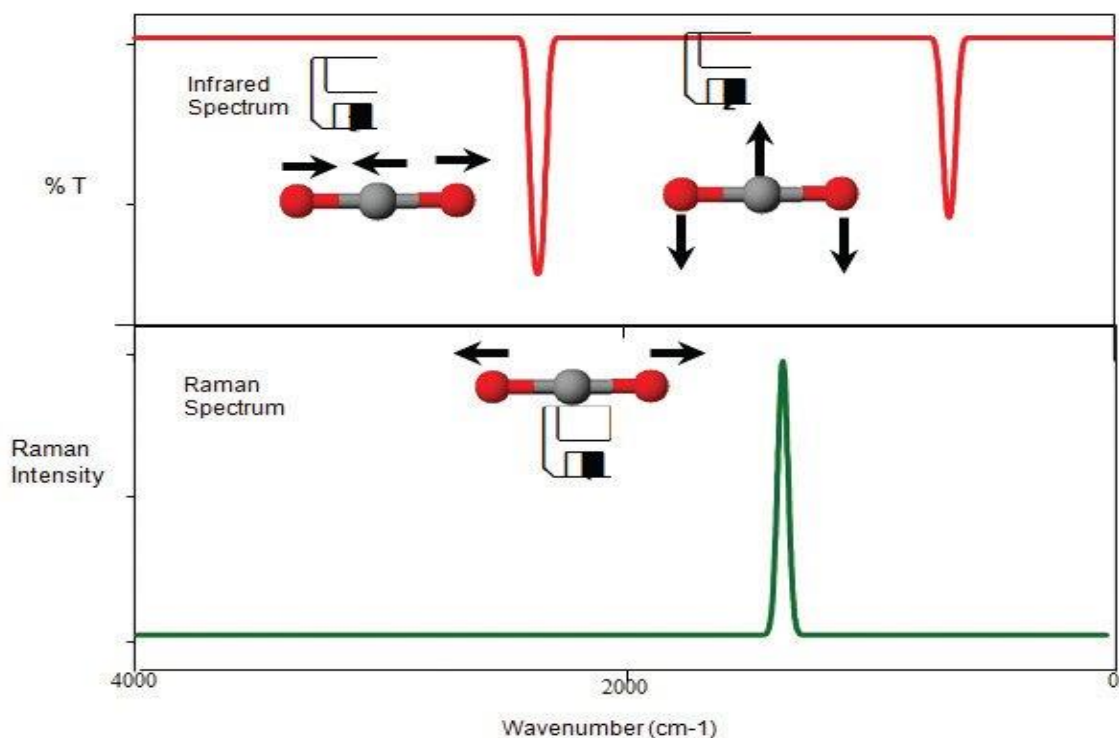
Obrázok 73 Zobrazenie Ramanovho posunu



Ramanov posun

<https://www.youtube.com/watch?v=JQwRbignU3A>

VIBRAČNÉ CHOVANIE CO₂ V INFRAČERVENEJ vs. RAMANOVEJ SPEKTROMETRII



Obrázok 74 Vibračné chovanie CO₂ v infračervenej vs. Ramanovej spektrometrii

U antisymetrických valenčných vibráciách sa mení **dipólový moment** molekuly, ale skracovanie väzieb medzi kyslíkom a uhlíkom na jednej strane je kompenzovaný predĺžovaním väzieb na druhej strane, a polarizovateľnosť molekuly sa nemení. Toto sa prejavuje v **infračervenej spektrometrii**.

U symetrických valenčných vibráciách sa nemení dipólový moment, ale molekulové orbitály všetkých väzieb sa skracujú a tou deformáciou sa mení aj **polarizovateľnosť** molekuly. Toto sa prejavuje v **Ramanovej spektrometrii**.



Ramanová vs. infračervená spektrometria

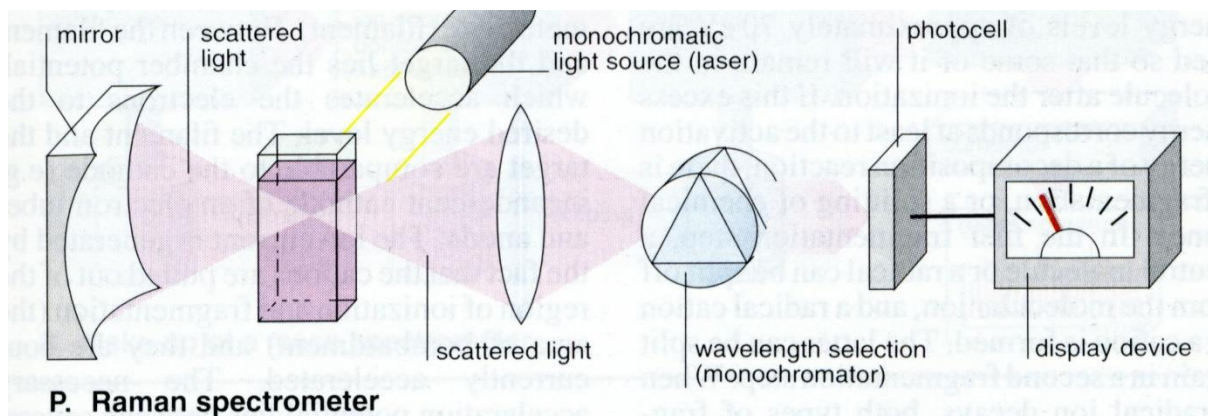
<https://www.youtube.com/watch?v=TMLnUmbLwUI>

<https://www.youtube.com/watch?v=HGxs9rR3Dro>

<https://www.youtube.com/watch?v=6peV-bQyz5E>

RAMANOV SPEKTROMETER

Ramanov spektrometer obsahuje tri hlavné komponenty, ako je laser, vzorkovacie rozhranie a samotný spektrometer.



Obrázok 75 Schematické znázornenie Ramanovho spektrometra

a)



b)



Obrázok 76 Ramanové spektrometre

a) FirstDefender a b) FT-IR spektrometer Nicolet 6700 v kombinácii s Ramanovým FT modulom

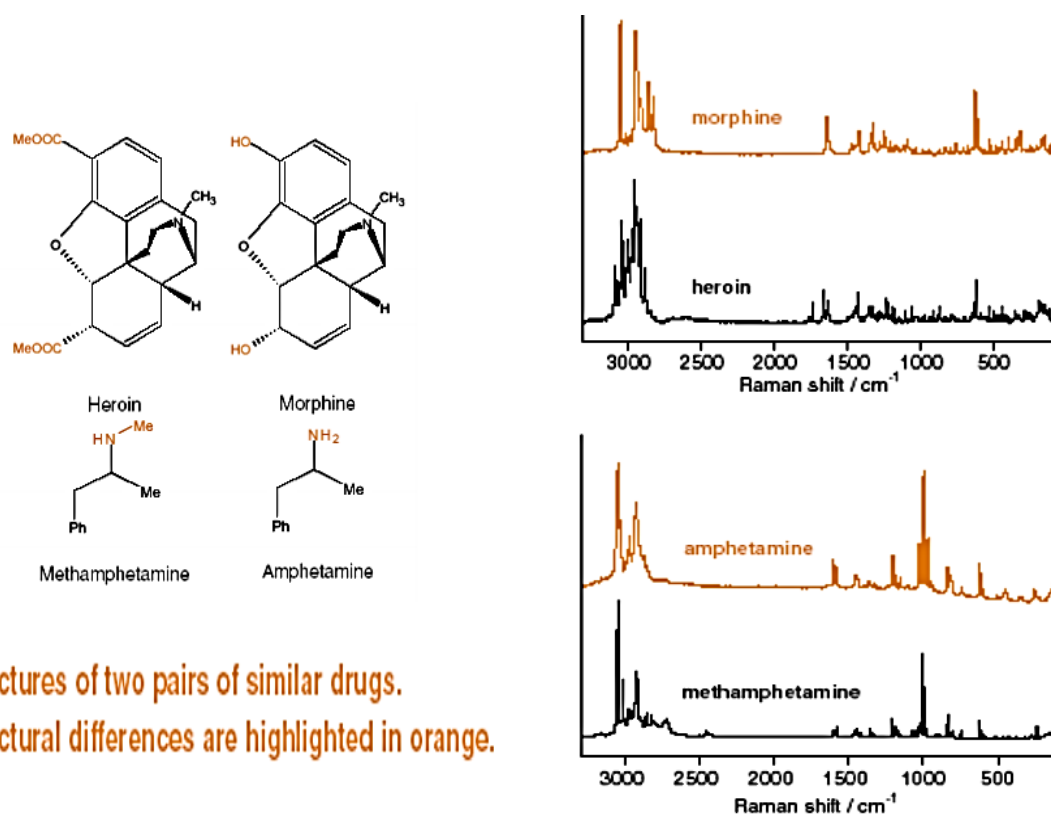


Ramanov spektrometer

<https://www.youtube.com/watch?v=cXCI9k757cc>

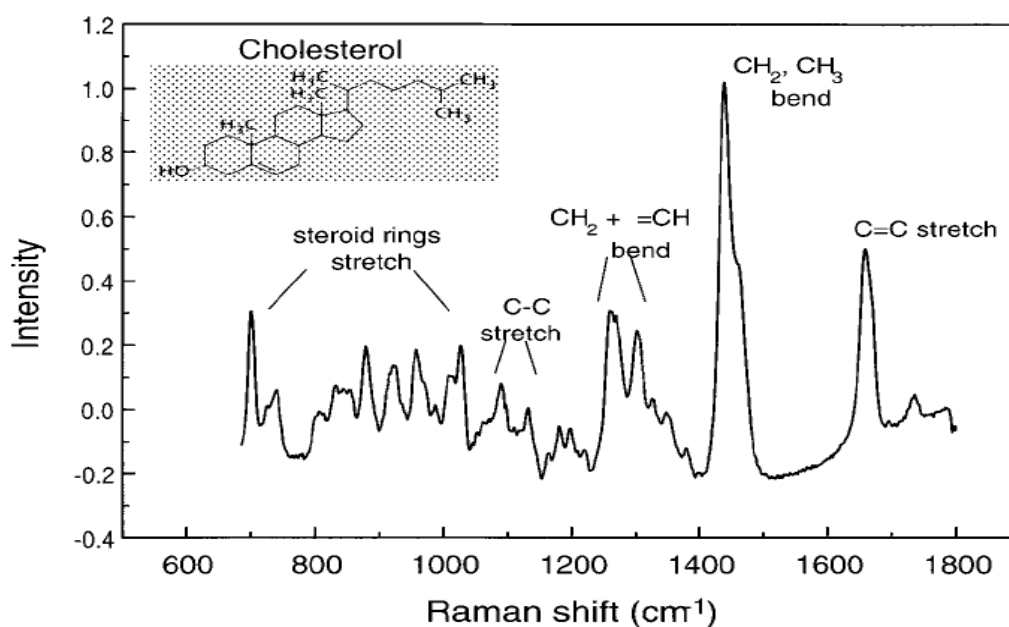
<https://www.youtube.com/watch?v=9SyuP3CMxhM>

RAMANOVE SPEKTRÁ - IDENTIFIKÁCIA



Structures of two pairs of similar drugs.
Structural differences are highlighted in orange.

Obrázok 77 Chemické štruktúry vybraných drog a ich Ramanové spektrá



Obrázok 78 Interpretácia Ramanovho spektra cholesterolu



Určovanie štruktúry látok Ramanovou spektrometriou

https://www.youtube.com/watch?v=DL_7Er3A04s

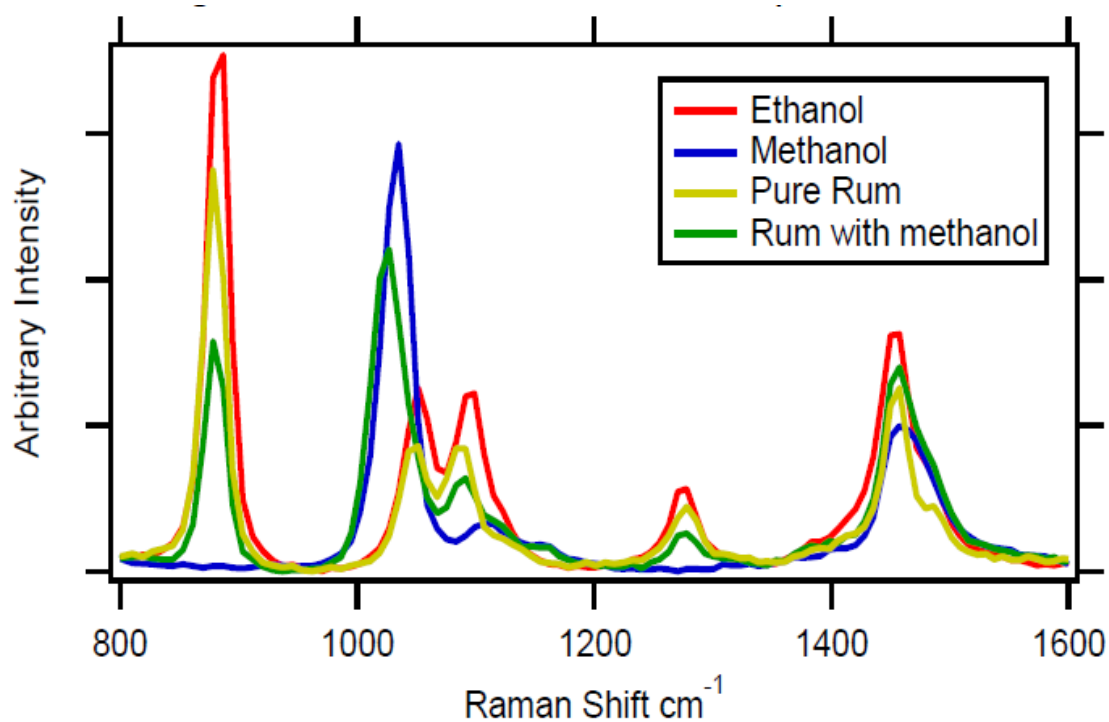
APLIKÁCIE RAMANOVEJ SPEKTROMETRIE

Semikvantívne stanovenie metanolu v alkohole

laser 1064 nm



Obrázok 79 Spôsob nedeštruktívneho merania látok prenosným Ramanovým spektrometrom



Obrázok 80 Ramanové spektrá metanolu, etanolu a vzoriek rumu



Aplikácie Ramanovej spektrometrie

<https://www.youtube.com/watch?v=i0wbkDugUz0>

<https://www.youtube.com/watch?v=pXVS0Q0WuUY>

2. DETEKČNÉ ELEKTROANALYTICKÉ METÓDY

Úvod

Elektroanalytické metódy využívajú vzťah medzi merateľnými elektrickými veličinami (prúd, napätie a náboj) a chemickým zložením vzoriek, na stanovenie koncentrácie vybraných zložiek vzorky.



Čo je elektrický prúd?

<https://www.youtube.com/watch?v=kYwNj9uauJ4>

<https://www.youtube.com/watch?v=8gvJzrjwids>

<https://www.youtube.com/watch?v=ru032Mfsfig>



Čo je napätie?

<https://www.youtube.com/watch?v=TBt-kxYfync>

https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=w82aSjLuD_8&t

https://www.youtube.com/watch?v=V1ulri4s_E8



Rozdiel medzi elektrickým prúdom a napätím.electri

<https://www.youtube.com/watch?v=gOk3pl4hmeQ>

Merací systém v elektroanalytických metódach pracuje s elektrochemickou celou (článkom), ktorá pozostáva z minimálne dvoch elektród, ktoré sú vodivo spojené roztokom elektrolytu, napr. soľným mostíkom. Povrch elektródy predstavuje fázové rozhranie a je spojením medzi vodičom elektrónov (elektróda) a iónovým vodičom (roztok). To znamená, že v elektróde tok náboja (prúd) zabezpečujú elektróny, čiže sa jedná o vodič I. druhu. V roztoku je prúd vedený pomocou iónov, preto je dôležité, aby roztok obsahoval elektrolyt. Roztoky elektrolytov sú vodičmi II. druhu. Elektrochemické procesy môžu prebiehať len v rozhraní elektróda – roztok (elektrolyt). V závislosti od podmienok môžu v týchto fázových rozhraniach, čiže „na elektódach“, prebiehať

oxidačno-redukčné reakcie. Každá elektróda v elektrochemickej cele s fázovým rozhraním na povrchu sa označuje ako polčlánok cely. Je dôležité vedieť, že ak v elektrochemickej cele prebiehajú oxidačno-redukčné reakcie, tak na jednej elektróde (v jednom polčlánku) prebieha oxidačná reakcia (látka odovzdáva elektrón elektróde) a na druhej elektróde prebieha redukčná reakcia (látka prijíma elektrón od elektródy). Elektróda v polčlánku, v ktorom prebieha oxidácia sa označuje ako anóda a elektróda v polčlánku, v ktorom prebieha redukcia sa označuje ako katóda. Reakcie na oboch elektródach môžu prebiehať spontánne a takýto článok je galvanický. Z dôvodu redukčnej reakcie na katóde vznikne deficit elektrónov a katóda nadobudne pozitívny náboj. Anóda, z dôvodu prebytku elektrónov získaných v chemickej reakcii (oxidácia), má v galvanickej cele negatívny náboj. Pri zapojení katódy a anódy do obvodu, ich rozdielny potenciál vytvorí tok elektrónov v kovovom vodiči od anódy ku katóde, vzniká elektrický prúd.



Čo je galvanická cela?

<https://www.youtube.com/watch?v=V5TqMuHaDuY>

https://www.youtube.com/watch?v=J1ljxodF9_g

https://www.youtube.com/watch?v=C26pH8kC_Wk

<https://www.youtube.com/watch?v=Pu1hPIudvs>



Ako funguje solný mostík?

<https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=1xKeFiyOemA&t>

<https://www.youtube.com/watch?v=hZuVB7XrbzU>

V elektroanalytických metódach sa využívajú najmä elektrolytické články, kde oxidačno-redukčné reakcie v polčlánkoch sú vynútené prostredníctvom externého zdroja elektrickej energie zaradeného do meracieho obvodu. Z závislosti od zvolených podmienok externého zdroja (polarita a veľkosť napätia, resp. smer a veľkosť prúdu) je teda možné rýchllosť reakcií v polčlánkoch elektrolytickej cely, v porovnaní s galvanickou celou, zvýšiť, znížiť na nulu alebo je možné vynútiť obrátený smer reakcií. Reakcie v polčlánkoch elektrolytickej cely neprebiehajú, ak externý napäťový zdroj má rovnaké napätie, ako rovnovážne napätie galvanickej cely, len má opačnú polaritu. Ak

externý napäťový zdroj obráti smer prúdenia elektrónov v obvode z anódy v galvanickom článku sa stane katóda v elektrolytickom článku a opačne. Na uskutočnenie vynútenej redukcie na katóde je potrebné, aby katóda mala negatívnejší potenciál, ako je energetická úroveň elektrónov vo valenčnej vrstve redukovanej látky. Pri oxidácii látka stráca elektrón, teda anóda, kde sa elektrón presunie, musí mať pozitívnejší potenciál, ako je energia elektrónov na valenčnej vrstve oxidovanej látky. Preto, v elektrolytických celách katóda je negatívne a anóda je pozitívne nabitá.

!!! V elektrolytickej cele katóda a anóda môžu mať iný náboj, ako v galvanickej cele.



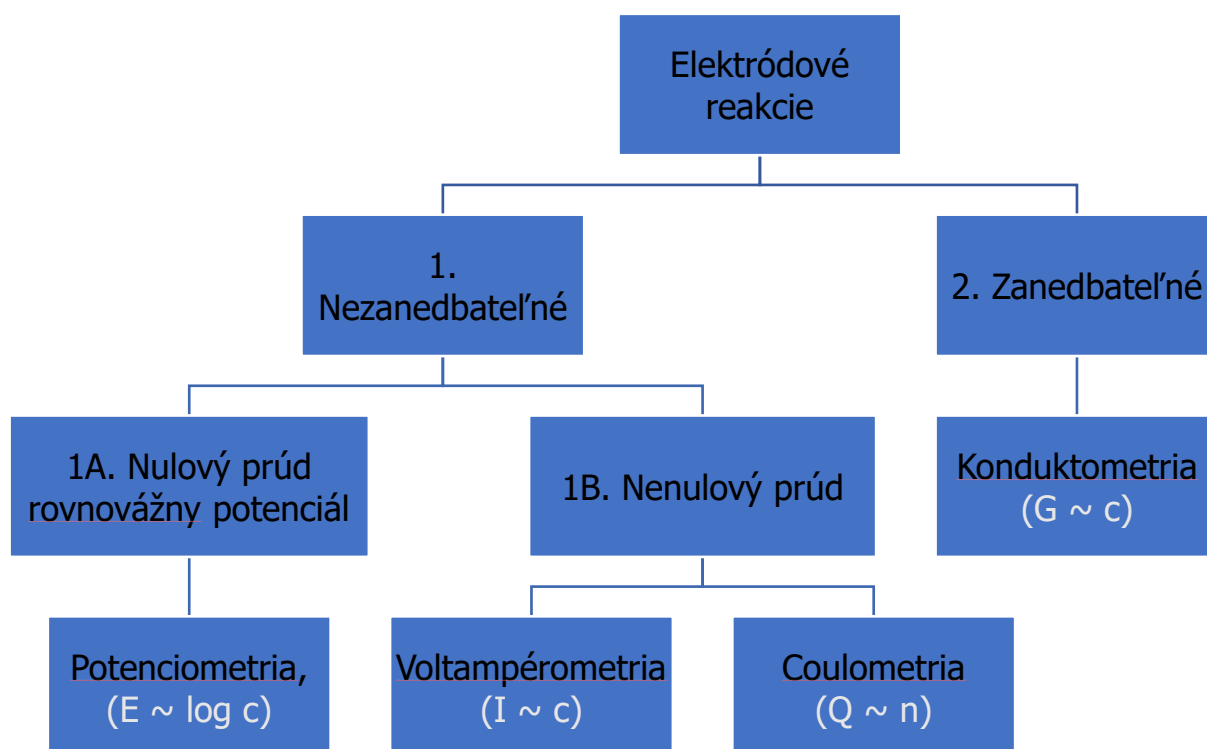
Aký je rozdiel medzi galvanickým a elektrolytickým článkom?

<https://www.youtube.com/watch?v=1twvSUySfls>

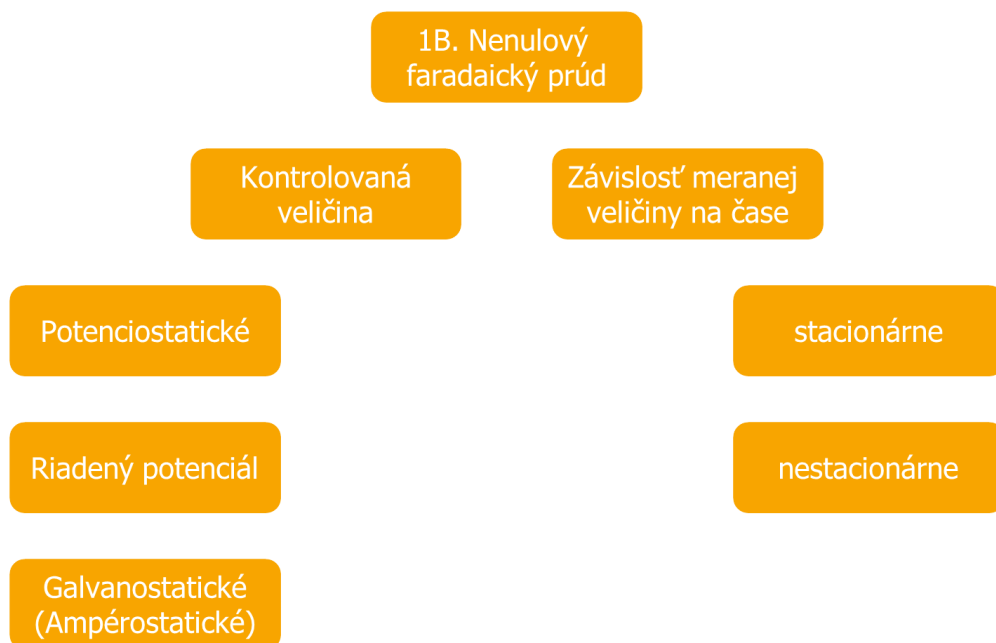
<https://www.youtube.com/watch?v=Rt7-VrmZuds>

Elektrolytický článok

<https://www.youtube.com/watch?v=Y9qMR3GV7WA>



Obr. 1 Rozdelenie elektroanalytických metód



Obr. 2 Rozdelenie elektroanalytických metód, pri ktorých prebiehajú elektródové reakcie

Rovnovážna potenciometria

V rovnovážnej potenciometrii sa meria napätie článku pozostávajúcej z dvoch elektród. V meracom obvode nie je zdroj elektrickej energie a na meranie potenciálu článku sa používa zariadenie s veľkým vnútorným odporom ($10^{12} \Omega$), ktoré významne redukuje prúd. Keďže obvodom nepreteká prúd, oxidačno-redukčné reakcie vo fázových rozhraniach elektród neprebiehajú.



Meranie potenciálu článku bez prúdu v obvode

<http://www.ph-meter.info/pH-meter-construction>

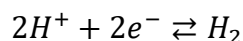
<https://www.allaboutcircuits.com/textbook/direct-current/chpt-9/ph-measurement/>

Potenciál jednej z dvojice elektród závisí od koncentrácie analytu(ov) v roztoku a táto elektróda sa označuje ako indikačná (pracovná) elektróda. Potenciál druhej elektródy nezávisí od zloženia roztoku a označuje sa ako referenčná elektróda. Z toho dôvodu zmenou zloženia roztoku sa mení len potenciál indikačnej elektródy a táto zmena sa priamo premietne do zmeny potenciálu článku. Rovnovážna potenciometria môže byť

využitá na určenie bodu ekvivalencie pri rôznych titráciách alebo v prípade dostatočnej selektivity indikačnej elektródy aj na priame stanovenie koncentrácie analytu vo vzorke. Keďže potenciál indikačnej elektródy závisí od aktivity analytu a nie od jeho koncentrácie, je pri priamej potenciometrii veľmi dôležité upraviť iónovú silu vzoriek a taktiež zabezpečiť, aby ióny analytu boli v roztoku vo voľnej forme. Priama potenciometria využíva najmä ión-selektívne indikačné elektródy a pracuje s metódou kalibračnej závislosti alebo prídavku štandardu.

Referenčné elektródy

Základná referenčná elektróda je štandardná vodíková elektróda (ŠVE). Medzinárodnou dohodou má ŠVE nulový potenciál pri všetkých teplotách. ŠVE tvorí platinový drôt s platinovou čerňou v roztoku, kde $a(\text{H}^+) = 1$ (1.18 mol/l HCl) do ktorého je privádzaný vodík s parciálnym tlakom 101,325 kPa. Elektródová reakcia ak obvodom prechádza prúd je:



Pokiaľ sa použije ŠVE, ako referenčná elektróda, nameraný potenciál článku je vlastne potenciál indikačnej elektródy, preto sa označuje ako elektródový potenciál vo vodíkovej stupnici. ŠVE sa v bežnej praxi nepoužíva, kvôli je náročnej realizácii (vysoká čistota vodíka, prchavosť HCl, možná redukcia kationtov kovov na elektróde,...) a sú uprednostňované sekundárne referenčné elektródy.



Štandardná vodíková elektróda

<https://www.youtube.com/watch?v=thux-AVlrk4>

<https://www.youtube.com/watch?v=oVr3P7Q3QWI>

<https://www.youtube.com/watch?v=ghvDcbCYJGU>

Sekundárne referenčné elektródy sú vlastne elektródy II. druhu. Tieto elektródy tvorí kov, nerozpustná zlúčenina s kationom daného kovu a roztok obsahujúci anión nerozpustnej zlúčeniny (elektrolyt). Musí byť splnená podmienka, že (a) elektródová reakcia je reverzibilná, (b) elektródový potenciál je konštantný aj pri malom prúde a (c) teplotný koeficient potenciálu je malý. Medzi najznámejšie sekundárne referenčné elektródy patrí argentochloridová ($K_s(\text{AgCl}) = 1,82 \times 10^{-10}$), kalomelová

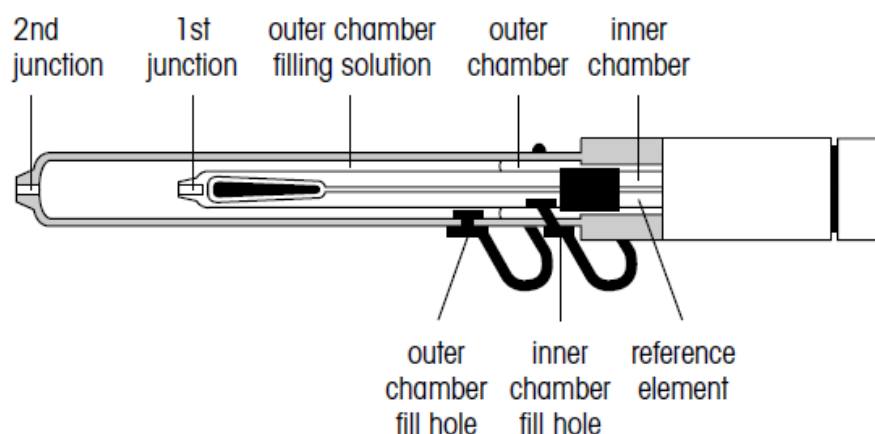
($K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,2 \times 10^{-18}$) a merkurosulfátová ($K_s(\text{Hg}_2\text{SO}_4) = 6,5 \times 10^{-7}$). V súčasnosti sa najčastejšie používa argentschloridová elektróda. Roztok elektrolytu referenčnej elektródy (KCl) má dve funkcie (a) zabezpečí konštantný potenciál elektródy a (b) slúži ako sol'ný mostík k analyzovanému roztoku. Tento roztok je od analyzovaného roztoku oddelený mechanickou prekážkou (frita, porézna membrána, ...). Existujú aj referenčné elektródy s dvojitém kvapalinovým spojom (dvoma prekážkami) (Obr. 3), kde medzi roztokom elektrolytu referenčnej elektródy a meraným roztokom je ďalší roztok, ktorý má zabrániť kontaktu (kontaminácie) medzi roztokom elektrolytu referenčnej elektródy a analyzovaným roztokom. Referenčnú elektródu s dvoma elektrolytmí je vhodné použiť najmä v prípadoch, keď chloridy nachádzajúce sa v roztoku elektrolytu referenčnej elektródy môžu pôsobiť rušivo (ako interferent) na potenciál indikačnej elektródy. V takýchto prípadoch vonkajší priestor referenčnej elektródy obsahuje roztok dusičnanu draselného, prípadne iných solí.



Sekundárne referenčné elektródy

[Electrode Finder \(metrohm.com\)](http://metrohm.com)

[Electrical potential of Reference Electrode - LAQUA \[Water Quality Analyzer Website\] - HORIBA](#)



Obr. 3 Referenčná elektróda s dvojitém kvapalinovým spojom

Roztok elektrolytu referenčnej elektródy a meraný roztok môžu obsahovať rôzne zložky alebo rovnaké zložky s rôznou koncentráciou. Z dôvodu koncentračného

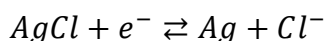
gradientu cez membránu na zložky roztoku pôsobí difúzia. Okrem toho, pri prechode prúdu látky cez membránu aj migrujú. Tieto transportné procesy cez membránu generujú potenciálový rozdiel, ktorý označujeme ako potenciál kvapalinového spoja alebo difúzny potenciál (E_{ks}). Potenciál cely zloženej z indikačnej a referenčnej elektródy je možné vyjadriť ako

$$E_{\text{článok}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{ks}$$

pričom E_{ref} je konštantný a E_{ks} sa dá v mnohých prípadoch zanedbať.

Argentochloridová elektróda, sa dá zapísať ako polčlánok: Ag, AgCl | KCl (a_{Cl^-})

Pri prechode prúdu môže prebiehať reakcia:



Elektródový potenciál:

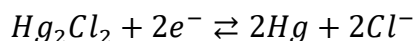
$$E = E_{AgCl/Ag}^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{Cl^-}$$

Elektródový potenciál pri 25 C

$$E = 0,222 - 0,0592 \cdot \log a_{Cl^-}$$

Zápis kalomelovej elektródy, ako polčlánku Hg, Hg₂Cl₂ | KCl (a_{Cl^-})

Pri prechode prúdu môže prebiehať reakcia:



Elektródový potenciál:

$$E = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{Cl^-}$$

Elektródový potenciál pri 25 C

$$E = 0,268 - 0,0592 \cdot \log a_{Cl^-}$$

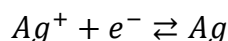
Indikačné elektródy

Indikačné elektródy je možné deliť na elektródy:

- I. druhu (kovový drôt v roztoku vlastných katiónov)
- II. druhu (kov pokrytý nerozpustnou soľou vlastných katiónov, ponorený do roztoku aniónu nerozpustnej soli)
- Redoxné (inertný kov (Pt, Pd, Au) alebo uhlík)
- Membránové (selektívna membrána, napr. sklená)

Elektródy I. druhu

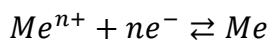
Na elektródach I. druhu môže prebiehať reakcia



a potenciál závisí od aktivity vlastných katiónov v roztoku.

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{Ag^+}$$

Elektródová reakcia a elektródový potenciál sa dá všeobecne vyjadriť



$$E = E_{Me^{n+}/Me}^0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log a_{Me^{n+}}$$

Nato, aby elektródy I. druhu mohli byť využité ako indikačné elektródy v rovnovážnej potenciometrii musí zmena koncentrácie katiónu kovu v roztoku vyvolať prakticky okamžitú zmenu potenciálu elektródy. Tejto podmienke vyhovuje elektróda z Ag, Hg, Cu, Pb, Zn, Cd, Bi, Tl a dajú sa využiť na sledovanie aktivity katiónu kovu napr. pri zrážacích alebo komplexačných titráciách, za účelom určenia bodu ekvivalencie.

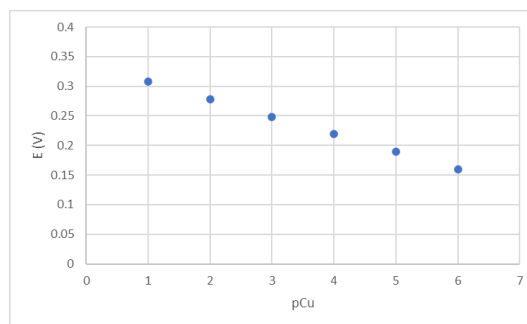
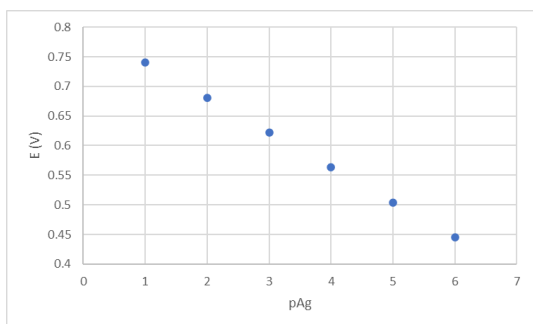


Potenciometrická indikácia bodu ekvivalencie v argentometrii.

<https://www.youtube.com/watch?v=0-nbyzUplyU>

<https://www.youtube.com/watch?v=ZQhzb2F8UKU>

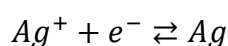
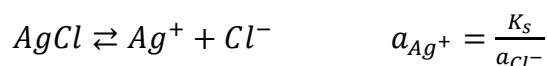
Citlivosť, ako vyplýva z Nerstovej rovnice a z Obr. 4 je odlišná pre jednomocné a dvojmocné, prípadne viacmocné katióny.



Obr. 4 Závislosť potenciálu elektródy I. druhu od pM_e ($-\log a_{Me^{n+}}$) pre jednomocné (vľavo) a dvojmocné (vpravo) katióny

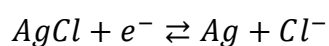
Elektrody II. druhu

Pri elektródach II. druhu sú podstatné dve rovnováhy, rozpad – vznik zrazeniny a oxidácia – redukcia kovu. Elektródy II. druhu, pokiaľ sú v priamom kontakte s analyzovaným roztokom sa dajú využiť na sledovanie aktivity niektorých aniónov. V súvislosti s elektródami II. druhu treba zdôrazniť, že ako už bolo spomenuté, ich hlavné využitie je v úlohe referenčných elektród. Avšak v takom prípade sa elektróda nachádza vo vlastnom roztoku elektrolytu, ktorý je od analyzovaného roztoku oddelený prekážkou.



$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{Ag^+}$$

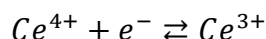
$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 2.303 \frac{RT}{F} \log K_s - 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{Cl^-}$$



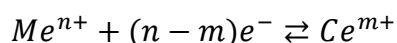
$$E = E_{AgCl/Ag}^0 - 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{Cl^-}$$

Redoxné elektródy

Redoxné indikačné elektródy sú z inertného materiálu s dobrou vodivosťou, napr. inertného kovu (Pt, Pd, Au) alebo z uhlíka. Napätie týchto elektród závisí od pomeru koncentrácie redukovaných a oxidovaných foriem zložiek roztoku a využívajú sa najmä pri určovaní bodu ekvivalencie oxidačno redukčných titrácií.



$$E = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{a_{Ce^{4+}}}{a_{Ce^{3+}}}$$



$$E = E_{Me^{n+}/Ce^{m+}}^0 + 2.303 \frac{RT}{F(n - m)} \log \frac{a_{Ce^{n+}}}{a_{Ce^{m+}}}$$



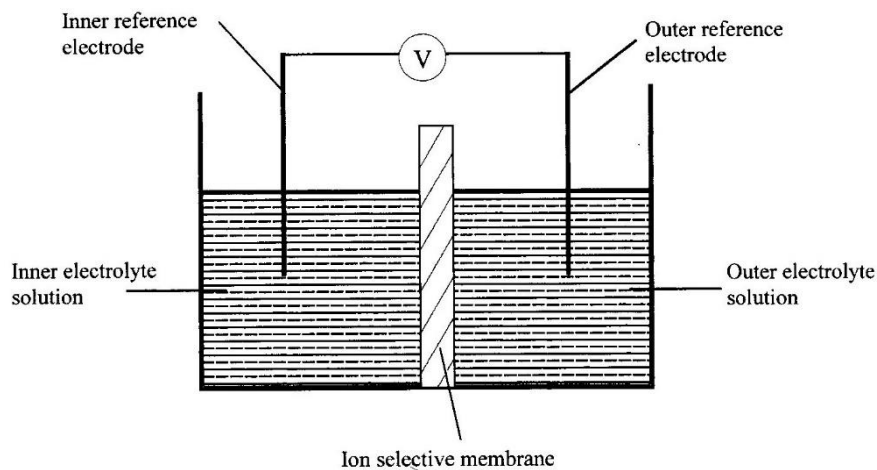
Dichromátometria s potenciometrickou indikáciou bodu ekvivalencie

<https://www.youtube.com/watch?v=wVJ8WQax0rQ>

<https://www.youtube.com/watch?v=g5z6EaT46iA>

Membránové elektródy

Pri membránových indikačných elektródach, membrána oddeľuje analyzovaný roztok od referenčného roztoku, v ktorom je umiestnená samotná meracia elektróda, obvykle argentochloridová (Ag/AgCl). Referenčný roztok, okrem iónov zabezpečujúcich konštantný potenciál meracej elektródy, obsahuje aj ióny, na ktoré vykazuje daná membrána najväčšiu selektivitu. Aktivita týchto iónov v referenčnom roztoku sa dá považovať za konštantnú. Membrána je vo vode nerozpustná, mechanicky stabilná a je priepustná (selektívna) pre hľadanú látku (analyt). Membránové indikačné elektródy sa označujú ako iónselektívne elektródy (ISE). Membrána môže byť kryštalická a nekryštalická. Pri kryštalických ISE membránu tvorí buď monokryštál (LaF₃, Ag₂S) alebo polykryštál (napr. PbS/Ag₂S, AgSCN/Ag₂S, CuS/Ag₂S). Do kategórie nekryštalických ISE patrí sklená elektróda, ISE s „kvapalnou“ membránou a polymérnou membránou. Spoločnou vlastnosťou týchto membrán je, že vzniká na nich membránový potenciál (E_m), ktorý závisí od koncentrácie jedného iónu (analytu), prípadne malého počtu iných iónov (interferentov) v analyzovanom roztoku.



Obr. 5 Schéma meracej cely s ISE

Membránový potenciál úzko súvisí s akumuláciou iónov na fázových rozhraniach vnútorný roztok – membrána a vonkajší roztok – membrána. Rozdiel potenciálov vnútorného a vonkajšieho rozhrania membrány je označovaný ako membránový potenciál.

$$E_m = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_x(o)}{a_x(i)}$$

$a_x(i)$ je konštantná, preto sa dá zahrnúť do konštanty (K), ktorá závisí od konštrukcie membrány)

$$E_m = K + \frac{RT}{nF} \ln a_x(o)$$

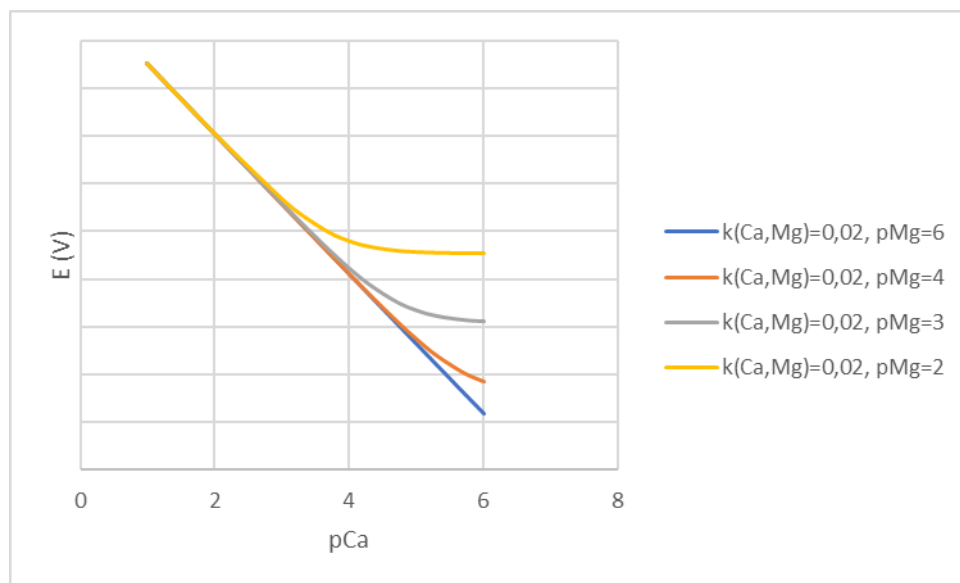
Vplyv iných iónov na membránový potenciál opisuje Nikolského-Eisenmanova rovnica, kde k_{xy} je koeficient selektivity, teda kvantitatívna miera relatívnej afinity iónu x a y k membráne. Koeficient selektivity je individuálna vlastnosť konkrétnej membrány a v ideálnom prípade $k_{xy}=0$, čiže daný interferent (y) nemá žiadny vplyv na potenciál konkrétnej ISE. Ak ISE vykazuje rovnakú citlivosť pre obe ióny platí, že $k_{xy}=1$ a stanovenie iónu X je možné len vo vzorkách, v ktorých aktivita iónu X významne prevyšuje aktivitu iónu Y. Pokiaľ $k_{xy}<1$, interferujúci ión vyvolá menšiu odozvu ako analyt.

$$E = K + \frac{RT}{n_x F} \ln \left(a_x + \sum_y k_{xy} \times a_y^{\frac{n_x}{n_y}} \right)$$

Napr. pre Na-ISE sa dá napísať

$$E = K + \frac{RT}{F} \ln(a_{Na} + k_{Na,K} \times a_K + k_{Na,Li} \times a_{Li})$$

Miera interferencie významne ovplyvňuje medzu detekcie analytu (Obr. 6) a závisí teda nie len od koeficientu selektivity, ale aj od pomeru aktivít meraného a interferujúceho iónu, pričom.



Obr. 6 Závislosť potenciálu Ca-ISE od pCa v prítomnosti rôznych koncentrácií Mg^{2+} .

Stanovenie hodnoty koeficientu selektivity

Koeficient selektivity je možné stanoviť niekoľkými spôsobmi:

1) analýzou dvoch roztokov, ktoré obsahujú samostatne analyt a samostatne rušivý ión s rovnakou aktivitou ($a_x = a_y$). Po zmeraní potenciálu cely v jednom a v druhom roztoku koeficient selektivity sa dá vypočítať pomocou vzorca

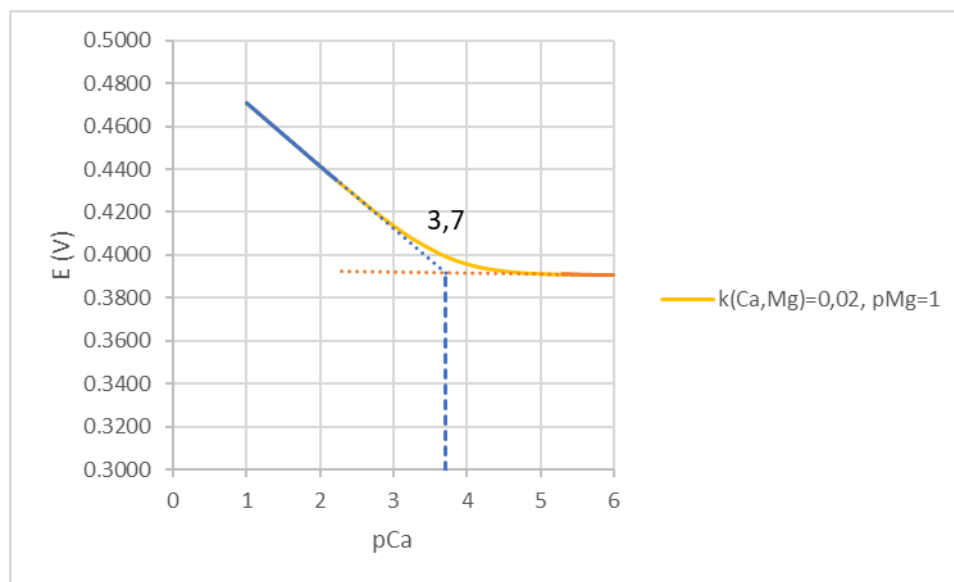
$$\ln k_{xy} = \frac{E_y - E_x}{\frac{RT}{n_x F}}$$

2) analýzou viacerých roztokov z ktorých jeden obsahuje analyt s aktivitou a_x a ostatné roztoky len rušivý ión. Zo závislosti E_y od a_y sa určí taká aktivita rušivého iónu, aby platila rovnica $E_x = E_y$. Koeficient selektivity sa dá vypočítať zo vzorca

$$k_{xy} = \frac{a_x}{a_y}$$

3) analýzou roztokov, v ktorých aktivita rušivého iónu je konštantná a_y a mení sa aktivita analytu (viď Obr. 6). Zo závislosti E_x od pX sa určí aktivita analytu ($a_{x,s}$) v inflexnom bode krivky (Obr. 7). Koeficient selektivity sa dá vypočítať zo vzorca

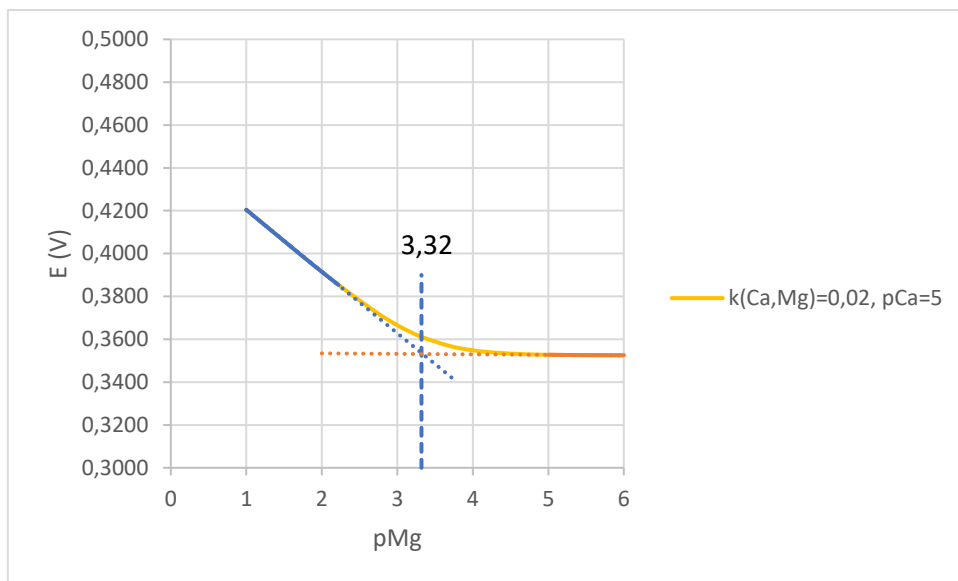
$$k_{xy} = \frac{a_{x,s}}{a_y}$$



Obr. 7 Určenie pCa v inflexnom bode

4) analýzou roztokov, v ktorých aktivita analytu je konštantná a_x a mení sa aktivita rušivého iónu. Zo závislosti E_y od pY sa určí aktivita rušivého iónu ($a_{y,s}$) v inflexnom bode krivky (Obr. 8 Obr. 7). Koeficient selektivity sa dá vypočítať zo vzorca

$$k_{xy} = \frac{a_x}{a_{y,s}}$$

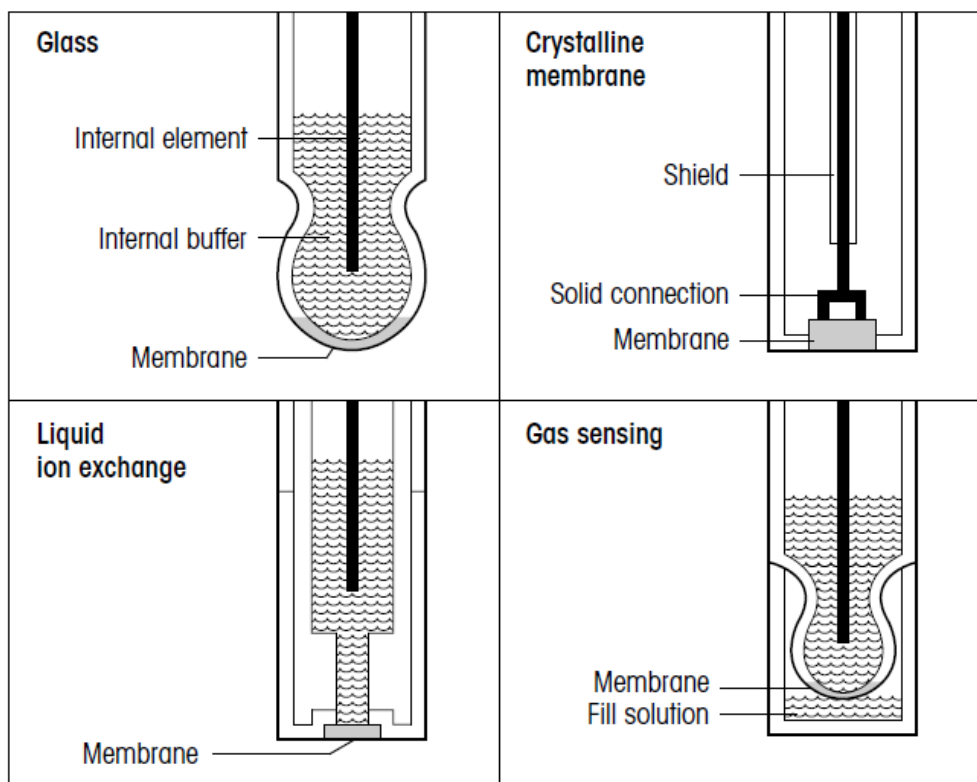


Obr. 8 Určenie pMg v inflexnom bode

Typy iónselektívnych elektród

Iónselektívne elektródy je možné zaradiť do štyroch skupín, ktoré sa líšia najmä konštrukčne a typom materiálu iónselektívnej membrány (Obr. 9).

1. Sklená elektróda
2. Elektródy s membránou v pevnom skupenstve (kryštalická)
3. Elektródy s polymérnou membránou obsahujúcou iónomenič alebo inú vhodnú látku.
4. Plynové senzory



Obr. 9 Schémy rôznych typov ión-selektívnych elektród

ISE vyrába v súčasnosti niekoľko firiem a v ponuke majú široký sortiment (Obr. 10). Hlavné využitie ISE je v priamej potenciometrii ale je možné ich využívať aj v potenciometrických titráciách. Je dôležité vedieť, že pri priamej potenciometrii (kalibračná závislosť, metóda prídavku štandardu) na horizontálnu os sa vynáša $-\log$ koncentrácie analytu, pri konštantnej iónovej sile kalibračných roztokov a vzoriek, alebo pre horizontálnu os sa zvolí logaritmická škála. Smernica závislosti potenciálu cely od koncentrácie katiónu je pozitívna a smernica pre anióny je negatívna. Taktiež platí, ako pri kovových elektródach I. druhu, že absolútna hodnota smernice kalibračnej závislosti pre viacmocné ióny je menšia, ako pre jednomocné ióny (pre dvojmocné je to polovičné).



Ión-selektívne elektródy

[Ion Selective Measurement APN.pdf \(mt.com\)](#)

[Ion Selective Electrodes - LAQUA \[Water Quality Analyzer Website\] - HORIBA](#)

Electrode	Type	Concentration range	Selectivity ratios	Reference/ Filling solutions
Barium Ba^{2+}	Liquid ion exchange	$10^0 - 5 \times 10^{-6}\text{M}$	$\text{Pb}^{2+} = 2.4$ $\text{Ca}^{2+} = 0.025$ $\text{Na}^+ = 0.0004$ $\text{K}^+ = 0.0009$	Double junction Bridge solution 0.1M NaNO_3
Bromide Br^-	Solid state	$10^0 - 5 \times 10^{-6}\text{M}$	$\text{OH}^- = 3 \times 10^{-5}$ $\text{Cl}^- = 2.5 \times 10^{-3}$ $\text{I}^- = 5 \times 10^3$ $\text{NH}_4^+ = 3 \times 10^{-1}$ $\text{CN}^- = 1.2 \times 10^4$ S^{2-} may be present in traces only	Double junction Bridge solution 1.0M KNO_3
Calcium Ca^{2+}	Liquid ion exchange	$10^0 - 5 \times 10^{-6}\text{M}$	$\text{Mg}^{2+} = 2.5 \times 10^{-4}$ $\text{Ba}^{2+} = 3 \times 10^{-3}$ $\text{Pb}^{2+} = 0.1$ $\text{Zn}^{2+} = 1.0$ $\text{Fe}^{2+} = 0.8$ $\text{Na}^{2+} = 1.46 \times 10^{-4}$ $\text{K}^+ < 10^{-6}$	Double junction Bridge solution 1.0M KNO_3
Chloride Cl^-	Solid state	$10^0 - 5 \times 10^{-4}\text{M}$ (5×10^{-5} with careful calibration)	$\text{OH}^- = 1.25 \times 10^{-2}$ $\text{Br}^- = 3 \times 10^2$ $\text{I}^- = 2 \times 10^6$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 10^{-2}$ $\text{CN}^- = 5 \times 10^6$ $\text{NH}_4^+ = 8.3$ S^{2-} in traces only	Double junction Bridge solution 1.0M KNO_3
Copper Cu^{2+}	Solid state	$10^0 - 10^{-6}\text{M}$	$\text{Pb}^{2+} = 5 \times 10^{-3}$ $\text{Ca}^{2+} = 1 \times 10^{-4}$ $\text{Ni}^{2+} = 1.6 \times 10^{-4}$ $\text{Co}^{2+} = 7.6 \times 10^{-5}$ $\text{Mg}^{2+} = 6.4 \times 10^{-5}$ $\text{Sr}^{2+} = 1.3 \times 10^{-5}$ Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} in traces only	Double junction Bridge solution 1.0M KNO_3
Cyanide CN^-	Solid state	$10^{-2} - 10^{-6}\text{M}$	$\text{OH}^- = 10^{-8}$ $\text{Cl}^- = 10^{-6}$ $\text{Br}^- = 2 \times 10^{-4}$ S^{2-} , I^- in traces only	Double junction Bridge solution 1.0M KNO_3
Fluoride F^-	Solid state	$10^0 - 10^{-6}\text{M}$	$\text{OH}^- = 10^{-1}$	Double junction Bridge solution 1.0M KNO_3
Iodide I^-	Solid state	$10^0 - 10^{-6}\text{M}$	$\text{OH}^- = 10^{-8}$ $\text{Cl}^- = 10^{-6}$ $\text{Br}^- = 2 \times 10^{-4}$ $\text{CrO}_4^{2-} = 7 \times 10^{-10}$ $\text{AsO}_4^{3-} = 3 \times 10^{-10}$ $\text{PO}_4^{3-} = 3 \times 10^{-10}$ $\text{Fe(CN)}_6^{4-} = 4 \times 10^{-6}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 10^{-5}$ $\text{SCN}^- = 3 \times 10^{-5}$ $\text{CN}^- = 2.5$ S^{2-} in traces only	Double junction Bridge solution 1.0M KNO_3
Nitrate NO_3^-	Liquid ion exchange	$10^0 - 5.10^{-5}\text{M}$ (10^{-5} with careful calibration)	$\text{Cl}^- = 9.4 \times 10^{-3}$ $\text{Br}^- = 5 \times 10^{-2}$ $\text{F}^- = 10^{-6}$ $\text{I}^- = 4.1$ $\text{NO}_2^- = 3 \times 10^{-2}$ $\text{SO}_4^{2-} = 3.5 \times 10^{-3}$ $\text{PO}_4^{3-} = 10^{-6}$ $\text{ClO}_4^- = 16.2$	Double junction Bridge solution $1\text{M (NH}_4)_2\text{SO}_4$

Obr. 10 Ión-selektívne elektródy a operačné parametre ich použitia

Electrode	Type	Concentration range	Selectivity ratios	Reference/ Filling solutions
Potassium K^+	Liquid ion exchange	$10^0 - 5 \cdot 10^{-5} M$	$Li^+ = 2.1 \times 10^{-2}$ $Na^+ = 2.6 \times 10^{-3}$ $Rb^+ = 1.9$ $Cs^+ = 0.38$ $NH_4^+ = 0.3$ $Ca^{2+} = 2.5 \times 10^{-3}$ $Mg^{2+} = 1.9 \times 10^{-3}$	Double junction Bridge solution 0.1M TEACl
Silver Ag^+	Solid state	$10^0 - 10^{-6} M$	Hg^{2+} in traces only	Double junction Bridge solution 1.0M KNO_3
Sodium Na^+	Glass	$10^0 - 10^{-6} M$	$K^+ = 3 \times 10^{-2}$ $NH_4^+ = 2 \times 10^{-2}$ H^+ if $PH_{\Sigma} \geq pNa + 3$	Double junction Bridge solution 0.1M $CaCl_2$
Sulphide S^{2-}	Solid state	$10^0 - 10^{-5} M$	Hg^{2+} trace only or absent completely	Double junction Bridge solution 1.0M $NaNO_3$
Thiocyanate SCN^-	Solid state	$10^0 - 10^{-5} M$	$OH^- = 3 \times 10^{-5}$ $Cl^- = 2.5 \times 10^{-3}$ $I^- = 5 \times 10^{-3}$ S^{2-} may be present in traces only	Double junction Bridge solution 1.0M $NaNO_3$
Water hardness	Liquid ion exchange	$10^{-1} - 10^{-4} M$ (5×10^{-5} with careful calibration)	$Na^+ = 2 \times 10^{-2}$ $Fe^{2+} = 3 \times 10^{-3}$	Double junction Bridge solution 0.1M KNO_3

Obr. 10 Ión-selektívne elektródy a operačné parametre ich použitia (pokračovanie)



Stanovenie K^+ priamou rovnovážnou potenciometriou

<https://www.youtube.com/watch?v=NHByG4q5-RE>

Stanovenie F^- priamou rovnovážnou potenciometriou

<https://www.youtube.com/watch?v=W6oOC3cqpYI>

<https://www.youtube.com/watch?v=Zr7haKMLwqs>

<https://www.youtube.com/watch?v=XMJtdBzsWVY>

Stanovenie NO_3^- priamou rovnovážnou potenciometriou

<https://www.youtube.com/watch?v=sqXm9vuO8Zk>

Sklená elektróda

Sklená elektróda je najčastejšie používaná ISE, používa sa na stanovenie aktivity (H^+) v roztokoch, resp. na určenie pH. Vykazuje vysokú selektivitu voči ostatným kationóm a má rýchlu odozvu (rýchlo sa ustáli rovnováha medzi povrchom sklenej membrány a

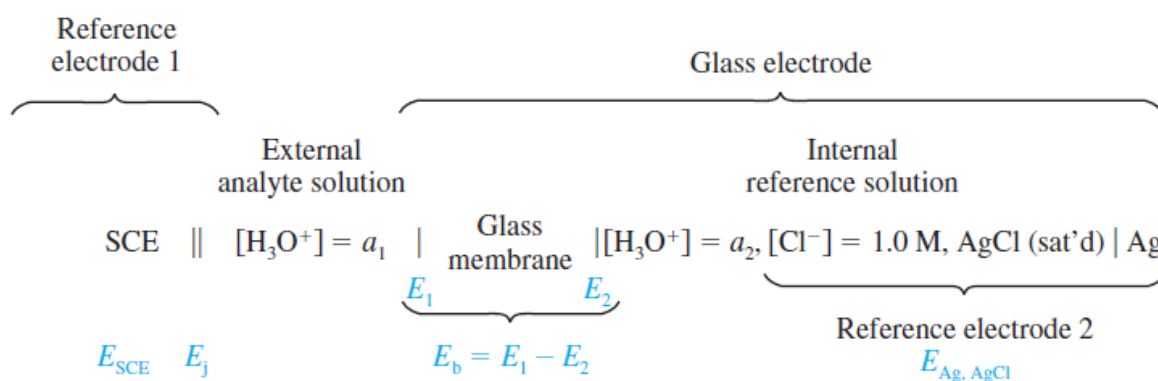
roztokom). Je tvorená tenkou membránou zo špeciálneho skla, ktorá je pritavená ku sklenej trubici. Vo vnútri trubici je s tlmivý roztok s pH=7 obsahujúci KCl a strieborný drôt pokrytý AgCl (argetochloridová elektróda). V rovnovážnej potenciometrii sklená elektróda sa používa spolu s referenčnou elektródou alebo referenčná elektróda je priamo zabudovaná do tela sklenej elektródy (kombinovaná sklená elektróda). V prípade kombinovanej elektródy obvykle aj referenčná elektróda je argentochloridová. Schematické znázornenie meracej cely je na Obr. 11.



Výroba sklenej elektródy

<https://www.youtube.com/watch?v=E3LIHAJfYzA>

<https://www.youtube.com/watch?v=IVcJ5PKWNz4>



Obr. 11 Schéma meracej cely so sklenou indikačnou elektródou a kalomelovou referenčnou elektródou s nasýteným roztokom KCl

Ak aktivity H^+ v referenčnom roztoku sklenej elektródy (a_2) a v analyzovanom roztoku sú odlišné potenciál na vnútornej (E_2) a vonkajšej strany (E_1) sklenej membrány sú rozdielne a membránový potenciál nadobudne určitú hodnotu (E_b).

$$E_b = E_1 - E_2 = 0,0592 \times \log \frac{a_1}{a_2} = 0,0592 \times \log a_1 - 0,0592 \times \log a_2$$

Keďže a_2 je konštantná, je možné nahradiť logaritmickeý člen konštantou K^* .

$$L^* = -0,0592 \times \log a_2$$

$$E_b = 0,0592 \times \log a_1 + L^* = L^* - 0,0592 \times \text{pH}$$

Potenciál sklenej indikačnej elektródy (E_{ind}) závisí nie len od membránového potenciálu, ale aj od potenciálu meracej (argentochloridovej) elektródy ($E_{Ag/AgCl}$) a od asymetrického potenciálu membrány (E_{asy}). Každá sklená elektróda má mierne odlišné vlastnosti vnútorného a vonkajšieho povrchu sklenej membrány, preto aj keď tieto povrchy sú v kontakte s roztokmi s rovnakou hodnotou pH, membránový potenciál nie je nulový. Asymetrický potenciál sa dá vyjadriť pomocou povrchovej koncentrácie disociovaných a nedisociovaných silanolových skupín vo vonkajšej a vnútornej gélovej vrstve sklenej membrány.

$$E_{asy} = 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{c_{SiO^-}(vonk) \cdot c_{SiOH}(vnút)}{c_{SiOH}(vonk) \cdot c_{SiO^-}(vnút)}$$

$$E_{ind} = E_b + E_{Ag/AgCl} + E_{asy}$$

$$E_{ind} = 0,0592 \times \log a_1 + L^* + E_{Ag/AgCl} + E_{asy}$$

Počas krátkodobého používania sklenej elektródy (dni, týždne) sa nemení aktivita H^+ v referenčnom roztoku, potenciál meracej elektródy a asymetrický potenciál membrány a je možné ich zlúčiť do jednej konštanty (L), v ktorej z pohľadu dlhodobej stability je najkritickejší E_{asy} . To jeden z dôvodov, prečo treba kalibrovať sklenú elektródu v pravidelných intervaloch.

$$L = -0,0592 \times \log a_2 + E_{Ag/AgCl} + E_{asy}$$

$$E_{ind} = 0,0592 \times \log a_1 + L = L - 0,0592 \times pH$$

Potenciál článku (Obr. 11) sa dá vyjadriť ako

$$E_{článok} = E_{ind} - E_{ref} + E_{ks}$$



Princíp merania pH roztoku sklenou elektródou

<https://www.youtube.com/watch?v=P1wRXTI2L3I>

<https://www.youtube.com/watch?v=VnzWH2GGeuA>

Rôzne aspekty používania sklenej elektródy

<https://www.youtube.com/watch?v=gtcCLldrcg4>

<https://www.youtube.com/watch?v=OXPAxNILHu8>

<https://www.youtube.com/watch?v=BGrwQTTmo7E>

Stanovenie pH mäsa

<https://www.youtube.com/watch?v=szmBmmW4iW0>

<https://www.youtube.com/watch?v=cbuz94PDyOo>

Vynútený prenos náboja v rozhraní elektródy s roztokom

Pri kontrolovanom potenciáli elektrolytickej cely na elektródach prebieha vynútený prenos elektrónov medzi iónmi a povrchom elektródy. Hodnota potenciálu ovplyvňuje silu pôsobiacu na zlúčeniny prijať alebo odovzdať elektróny. Oxidácia alebo redukcia prebieha v takej oblasti napätia elektród, ktorá je termodynamicky alebo kineticky priaznivá na prenos elektrónov. Je to podobné, ako pri chemickej oxidácií alebo redukcií, kde látky môžu byť oxidačné alebo redukčné činidlá.



Všeobecný princíp chemickej oxidácie a redukcie

<https://www.youtube.com/watch?v=6gtcvqLmPo8>

<https://www.youtube.com/watch?v=ZaJVtWnItYU>

Energia potrebná na redukciu, alebo oxidáciu konkrétnej látky, resp. sila oxidačných a redukčných činidiel sa dá odhadnúť podľa štandardných redukčných potenciálov (E^0). Štandardné redukčné potenciály pre mnohé redox reakcie sa dajú ľahko nájsť na internete alebo v chemických tabuľkách.



Štandardné redukčné potenciály

[P2: Standard Reduction Potentials by Value - Chemistry LibreTexts](#)

[P1: Standard Reduction Potentials by Element - Chemistry LibreTexts](#)

[harxxxxx App-H.qxd \(csun.edu\)](#)



Štandardný redukčný potenciál

<https://www.youtube.com/watch?v=oAOq55MPJpM>

https://www.youtube.com/watch?v=XpTbsI3G_zQ

Ak je potenciál elektródy negatívnejší, ako je E^0 konkrétnej zlúčeniny, táto zlúčenina bude mať tendenciu redukovať sa na elektróde. Ak je potenciál elektródy pozitívnejší, ako E^0 , zlúčenina bude mať tendenciu oxidovať sa. Ak na elektródach prebiehajú reakcie, obvodom prúdia elektróny. Tok náboja (Q) v obvode za jednotku času (t) je prúd (I), ktorý je úmerný ploche elektródy (A). Prúd pripadajúci na jednotkovú plochu elektródy je prúdová hustota (j).

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

$$j = \frac{I}{A}$$

Prúdová hustota je úmerná rýchlosti prenosu náboja (v) a počtu vymenených elektrónov (n).

$$j = n \times F \times v$$

Prúd v obvode, súvisiaci so zmenou oxidačného stupňa elektroaktívnej zložky roztoku sa označuje ako Faradaický prúd, ktorý sa riadi Faradayovými zákonmi. Na redukciu jedného molu látky sa spotrebuje $n \times 96\,487$ coulombov.



Michael Faraday

[Michael Faraday - Wikipedia](#)

Elektródový proces, okrem reakcie na elektróde pozostáva aj z ďalších krokov, v najjednoduchšom prípade je to sekvencia troch krokov:

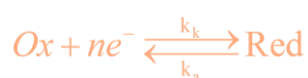
1. prenos elektroaktívnych látok k povrchu elektródy
2. elektródová reakcia (výmena elektrónov)
3. prenos produktov elektródovej reakcie od elektródy

Najpomalší krok v tejto sekvencii určuje rýchlosť elektródového procesu. Prvý a posledný krok je prenos hmoty a prostredný krok je prenos náboja. Rýchlosť elektródového procesu teda môže určovať rýchlosť prenosu hmoty alebo rýchlosť

prenosu náboja. Ktorý jav prevláda závisí od typu stanovovanej zlúčeniny a od experimentálnych podmienok (materiál elektródy, elektrolyt, riadenie potenciálu, ...).

Rýchlosť elektródového procesu určená rýchlosťou prenosu náboja

Rýchlosť prenosu elektroaktívnej látky k povrchu elektródy a prenosu produktov elektródovej reakcie od elektródy je oveľa väčšia ako rýchlosť výmeny elektrónov medzi elektródou a elektroaktívnou látkou. Z toho dôvodu v blízkosti elektródy nedochádza k výrazným zmenám v koncentrácií oxidovanej formy (Ox) a redukovanej formy (Red) elektroaktívnej látky.



Úmernosť medzi koncentráciou látok a reakčnou rýchlosťou vyjadrujú rýchlostné konštanty, katodickej reakcie (redukcie) - k_k a anodickej reakcie (oxidácie) - k_a . Celkovú rýchlosť elektródovej reakcie prvého poriadku je možné vypočítať pomocou rýchlostných konštánt a koncentrácií oxidovanej a redukovanej formy na povrchu elektródy.

$$v = k_k \times c_{ox}^* - k_a \times c_{red}^*$$

Ako už bolo spomenuté, v elektrolytickej cele reakcie na elektródach sú vynútené externým zdrojom napätia. Napätie elektródy teda môže významne ovplyvniť rýchlosť elektródovej reakcie. Vplyv napätia elektródy (E) na rýchlostné konštanty (k_k , k_a) sa dá vyjadriť pomocou štandardnej rýchlostnej konštanty (k_s), formálnym potenciálom elektródovej reakcie ($E^{0'}$) a koeficientom prenosu náboja (α). Zmenou elektródového potenciálu k negatívnejším hodnotám rastie k_k a klesá k_a , zmenou elektródového potenciálu k pozitívnejším hodnotám klesá k_k a rastie k_a . Za podmienok, že potenciál elektródy sa rovná formálnemu potenciálu elektródovej reakcie, k_k a k_a majú rovnakú hodnotu, čiže elektródová reakcia v oboch smeroch prebieha rovnakou rýchlosťou.

$$k_k = k_s \times e^{-\frac{\alpha n F}{RT}(E - E^{0'})}$$

$$k_a = k_s \times e^{\frac{(1-\alpha)n F}{RT}(E - E^{0'})}$$

Koeficient prenosu náboja vyjadruje, že aká časť elektródového potenciálu podporuje reakciu v jednom smere a brzdí v druhom smere. Vo formálnom potenciáli elektródovej

reakcie sú zahrnuté všetky vplyvy elektrolytu (napr. iónovej sily) na elektródovú reakciu. Pokiaľ roztok obsahuje len Ox a Red, formálny potenciál je možné nahradiť štandardným redukčným potenciálom.



Formálny potenciál

<https://www.youtube.com/watch?v=l-TzhwY31S4>



Koeficient prenosu náboja

[Defining the transfer coefficient in electrochemistry: An assessment \(IUPAC Technical Report\) \(degruyter.com\)](#)

Kombináciou rovníc pre prúdovú hustotu a rýchlosti parciálnych reakcií dostaneme rovnicu, podľa ktorej pri elektródových procesoch, kde celkovú rýchlosť určuje rýchlosť prenosu náboja, prúdová hustota so zmenou potenciálu elektródy rastie do nekonečna.

$$j_k = n \times F \times k_k \times c_{ox}^* = n \times F \times c_{ox}^* \times k_s \times e^{-\frac{\alpha n F}{RT}(E-E^{0'})}$$

$$j_a = -n \times F \times k_a \times c_{red}^* = -n \times F \times c_{red}^* \times k_s \times e^{\frac{(1-\alpha)n F}{RT}(E-E^{0'})}$$



Prúdová hustota

<https://www.youtube.com/watch?v=zcMTU8SgSc4>

Rýchlosť elektródového procesu určená rýchlosťou prenosu hmoty

Ak je rýchlosť transportu látok podobná, ako rýchlosť prenosu náboja, mení sa koncentrácia elektroaktívnych látok pri povrchu elektródy oproti ich koncentrácii v roztoku. Keďže predmetom záujmu analýzy nie je určenie koncentrácie na povrchu elektródy ale v roztoku, je nutné do rovníc vyjadrujúce prúdové hustoty implementovať vzťahy popisujúce látkový prenos.

Prenos hmoty k a od elektródy zabezpečujú transportné procesy, ktoré sa riadia inými zákonitosťami.

- 1) Difúzia – v dôsledku koncentračného gradientu
- 2) Migrácia – v dôsledku potenciálového gradientu
- 3) Konvekcia
 - mechanické miešanie roztoku
 - vibrácia/rotácia elektródy
 - zmeny hustoty roztoku počas elektrolytického deja

Rozdielna koncentrácia pri povrchu elektródy a v roztoku sa označuje ako koncentračný gradient, ktorý môže byť nestacionárny (meniaci sa s časom) a stacionárny (konštantný v čase). Stacionárny koncentračný gradient sa obvykle vytvorí v elektródových procesoch, v ktorých sa využíva konvekcia na kompenzáciu koncentračných zmien pri elektróde. Stacionárny koncentračný gradient sa vytvára aj pri elektródach malých rozmerov, kde koncentračné zmeny sú kompenzované difúziou.

Látkový tok (J_i) k elektróde popisuje Nernst-Planckova rovnica pomocou koncentračného (dc_i/dx) a potenciálového gradientu ($d\Phi/dx$) a rýchlosti hydrodynamického toku ($v(x)$).

$$J_i = -D_i \frac{\delta c_i(x)}{\delta x} - \frac{n_i F}{RT} D_i c_i \frac{\delta \phi(x)}{\delta x} + c_i v_x$$



Nernst-Planckova rovnica

[3: Mass Transport Mechanisms - Chemistry LibreTexts](#)

[Mass Transport | Department of Chemical Engineering and Biotechnology \(cam.ac.uk\)](#)

[Nernst-Planck Equation | SpringerLink](#)

Prúdová hustota je priamo úmerná látkovému toku

$$j = -nFJ$$

Situácia je komplikovaná, keď všetky transportné procesy pôsobia súčasne a koncentrácia analytu, vypočítaná z nameraného prúdu môže byť nesprávna. Preto,

sa takmer vždy potláča migračný transport analytu a v niektorých prípadoch aj konvekčný transport.

V elektrolyte je prúd prenášaný migráciou, preto na potlačenie migrácie elektroaktívnych zložiek do roztoku sa pridáva nadbytok indiferentných iónov (nereagujúcich na elektróde). Zložky použitého roztoku elektrolytu zabezpečujú prenos náboja medzi elektródami. Podiel preneseného náboja jednotlivými zložkami roztoku sa dá vyjadriť ich prevodovým číslom, ktorý závisí jednak od náboja, pohyblivosti a koncentrácie konkrétnych iónov ale aj od náboja, pohyblivosti a koncentrácie všetkých ostatných iónov v roztoku.

$$t_i = \frac{|n_i| u_i c_i}{\sum_{j=1}^k |n_j| u_j c_j}$$

Prevodové číslo Cd^{2+} v roztoku CdCl_2 s koncentráciou 1 mmol/l je 0,41. Ak ten istý roztok okrem CdCl_2 s rovnakou koncentráciou aj KCl s koncentráciou 100 mmol/l, prevodové číslo Cd^{2+} je len 0,07. Ako z tohto príkladu vyplýva migračný transport analytu je veľmi rozdielny v závislosti od iónogénnej matrice vzoriek, čiže nadbytok indiferentného elektrolytu do vzorky je nevyhnutný na určenie správnej koncentrácie analytu.

Elektródová reakcia vytvára koncentračný gradient pri povrchu elektródy čo vedie k difúznemu transportu. Planárnu difúziu popisuje 1. Fickov zákon, podľa ktorého rýchlosť difúzie je priamo úmerná koncentračnému gradientu.

$$J_i = -D_i \frac{\delta c_i(x)}{\delta x}$$

Ak sa koncentračný gradient mení s časom treba použiť 2. Fickov zákon

$$\frac{\partial c(x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2}$$



Fickove zákony o difúzií

[Fick's laws of diffusion - Wikipedia](#)



Difúzny prúd pri stacionárnom elektródovom procese sa dá odvodiť pomocou 1. Fickovho zákona. Pri stacionárnom elektródovom procese prenos hmoty je pomalší, ako prenos náboja, preto na povrchu elektródy bude koncentrácia reagujúcej látky (c_{ox}^*) nižšia ako v roztoku (c_{ox}), zároveň koncentrácia produktu na povrchu elektródy (c_{red}^*) bude najväčšia a koncentrácia v roztoku sa bude rovnať nule. Vrstva pri povrchu elektródy, ktorá je zasiahnutá koncentračnými zmenami sa označuje ako difúzna (Nerstova) vrstva. Pri stacionárnom elektródovom procese má konštantnú hrúbku (δx), ktorá závisí od (a) viskozity roztoku, (b) difúzných koeficientov elektroaktívnych látok a (c) rýchlosti konvekcie. Hrúbka Nernstovej vrstvy nezávisí od koncentrácie elektroaktívnych látok. Difúzny tok cez nerstovú vrstvu

$$J_{ox} = -D_{ox} \frac{\delta c_{ox}}{\delta x} == -D_{ox} \frac{c_{ox} - c_{ox}^*}{\delta x}$$

$$J_{red} = -D_{red} \frac{\delta c_{red}}{\delta x} == D_{red} \frac{c_{red}^*}{\delta x}$$

$$j = nFD_{ox} \frac{c_{ox} - c_{ox}^*}{\delta x} = -nFD_{red} \frac{c_{red}^*}{\delta x}$$

Počet vymenených elektrónov, difúzny koeficient a hrúbka Nernstovej vrstvy je konštantná preto prúdová hustota pre takýto elektródový proces je daná

$$j = K_{ox}(c_{ox} - c_{ox}^*) = -K_{red}c_{red}^*$$

Prúdová hustota bude maximálna, ak koncentrácia reagujúcej formy látky na povrchu elektródy (c_{ox}^*) poklesne na nulu, a označuje sa ako limitná prúdová hustota (j_{lim}). Je to analyticky dôležitá rovnica, keďže vyjadruje priamu úmeru medzi merateľnou veličinou (limitným prúdom) a koncentráciou látky v roztoku. Za týchto podmienok látka transportovaná na povrch elektródy difúziou okamžite reaguje a veľkosť j_{lim} nezávisí od potenciálu elektródy, čiže na závislosti prúdu od potenciálu sa vytvorí plató.

$$j_{lim} = K_{ox}c_{ox}$$



Limitný prúd na rotačnej diskovej elektróde

https://www.youtube.com/watch?v=KVtw_9vL0fo

<https://www.youtube.com/watch?v=B2S0CX2B1IQ>

Pri nestacionárnych elektródových procesoch po dosiahnutí nulovej koncentrácie analytu na povrchu elektródy, teda po dosiahnutí limitného prúdu ďalší posun elektródového potenciálu vyvolá postupné zväčšovanie hrúbky difúznej vrstvy. To sa na I-E závislosti prejaví poklesom prúdu po dosiahnutí maximálnej hodnoty. Získava sa signál s tvaru „chvostujúceho“ píku, kde výška píku (limitný prúd) je úmerná koncentrácií stanovovanej látky v roztoku.

Elektrická dvojvrstva

V elektrolytickej cele sa sleduje (meria) prúd v závislosti od vloženého potenciálu, ktorý v najjednoduchšom prípade mení lineárne s časom. Využívajú sa indikačné elektródy s konštantnou veľkosťou povrchu. V predchádzajúcich kapitolách bolo ukázané, že limitný prúd je priamo úmerný koncentrácií analytu v roztoku. Prúd zaznamenaný z cely sa skladá z dvoch parciálnych prúdov, z a) faradaického a b) kapacitného (nabíjacieho). Kapacitný prúd vzniká v dôsledku vytvorenia elektrickej dvojvrstvy pri elektróde a nie je previazaný s elektródovými reakciami (s výmenou náboja). Elektrická dvojvrstva je tvorená iónmi v blízkosti elektródy s celkovým nábojom (Q_r), ktoré kompenzujú nadbytok náboja elektródy (Q_e). Rozhranie elektródy musí byť elektroneutrálne.

$$Q_e + Q_r = 0$$

Ak elektróda je pozitívne nabitá, pri povrchu sa hromadia anióny. Ak je elektróda je negatívne nabitá, pri povrchu sa hromadia katióny.

Elektrická dvojvrstva je zložená z niekoľkých vrstiev.

1. vnútorná Helmholtzova vrstva – IHP, ktorá je najbližšie k elektróde. Je tvorená rozpúšťadlom a adsorbovanými ióny, ktoré nie sú úplne solvatované. Hranica IHP prechádza stredom iónov.

2. vonkajšia Helmholtzova vrstva – OHP s hranicou prechádzajúcou stredom solvatovaných iónov, ktoré sú v najbližšie k povrchu.

Obe Helmholtzové vrstvy spolu tvoria kompaktnú vrstvu, ktorá sa silne drží na elektróde a pretrvá aj po vytiahnutí elektródy z roztoku.

3. difúzna vrstva, ktorá sa nachádza za kompaktnou vrstvou.

Zmena potenciálu s vzdialenosťou od elektródy je lineárna v kompaktnej vrstve a je exponenciálna v difúznej vrstve.



Elektrická dvojvrstva pri povrchu elektródy

<https://www.youtube.com/watch?v=UWjcWMx79TY>

<https://www.youtube.com/watch?v=PH1DR0c-jgw>

Elektrická dvojvrstva je v podstate kondenzátor, kde závislosť náboja elektrickej dvojvrstvy od potenciálu elektródy udáva vzťah

$$Q = CA(E - E_z)$$

C je kapacitancia na jednotku plochy ($10\text{--}40 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$), 1 farad = 1 coulomb/1volt, A je plocha a elektródy, E je potenciál elektródy a E_z je potenciál nulového náboja (keď sa mení znamienko náboja elektródy, nie je žiadna látka, okrem rozpúšťadla špecificky adsorbovaná na povrchu elektródy – nie je dvojvrstva).

Pri každej zmene náboja elektrickej dvojvrstvy obvodom prechádza nabíjací (kapacitný) prúd (I_c), pričom zmena náboja nastáva zmenou (a) potenciálu elektródy, (b) plochy elektródy a (c) kapacity dvojvrstvy (kondenzátora). Pri voltampérometrických metódach najväčším zdrojom kapacitného prúdu je zmena potenciálu.

$$I_c = \frac{dQ}{dt}$$

$$I_c \frac{dQ}{dt} = CA \frac{dE}{dt} + C(E - E_z) \frac{dA}{dt} + A(E - E_z) \frac{dC}{dt}$$



Faradaický a kapacitný prúd

<https://www.youtube.com/watch?v=zaTFwQ51pEI>

Vo voltampéromerických metódach sa väčšinou meria prúd, ktorý môže polarizovať referenčnú elektródu (meniť potenciál), preto voltampérometrické metódy sú väčšinou realizované v trojelektrodových elektrolytických celách. Tu okrem indikačnej a referenčnej elektródy je aj pomocná elektróda, väčšinou z platiny. Trojelektrodové cely majú dva meracie obvody, jeden pre meranie prúdu medzi indikačnou a pomocnou elektródou a druhý na riadenie potenciálu medzi indikačnou a referenčnou elektródou.



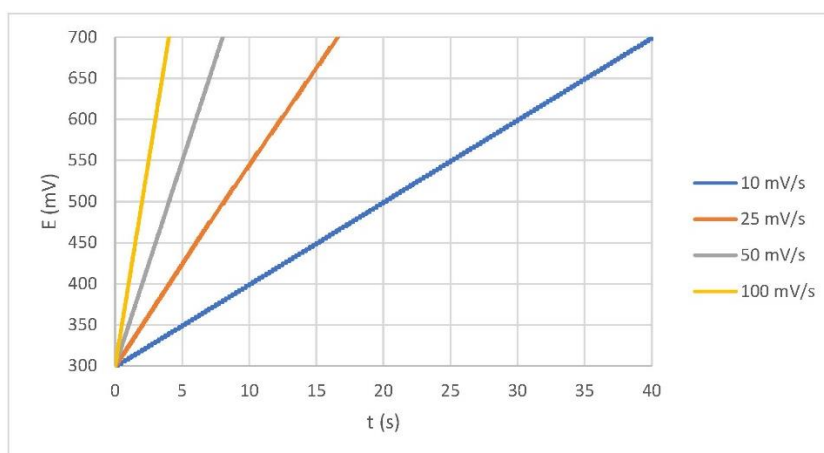
Trojelektrodová meracie cely

<https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=ErOee8lZ8FY>

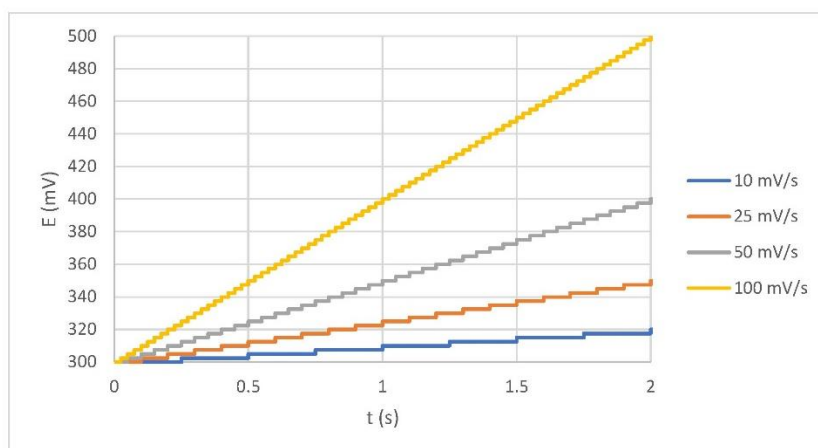
<https://www.youtube.com/watch?v=PH1DR0c-jgw>

Lineárna a cyklická voltampérometria

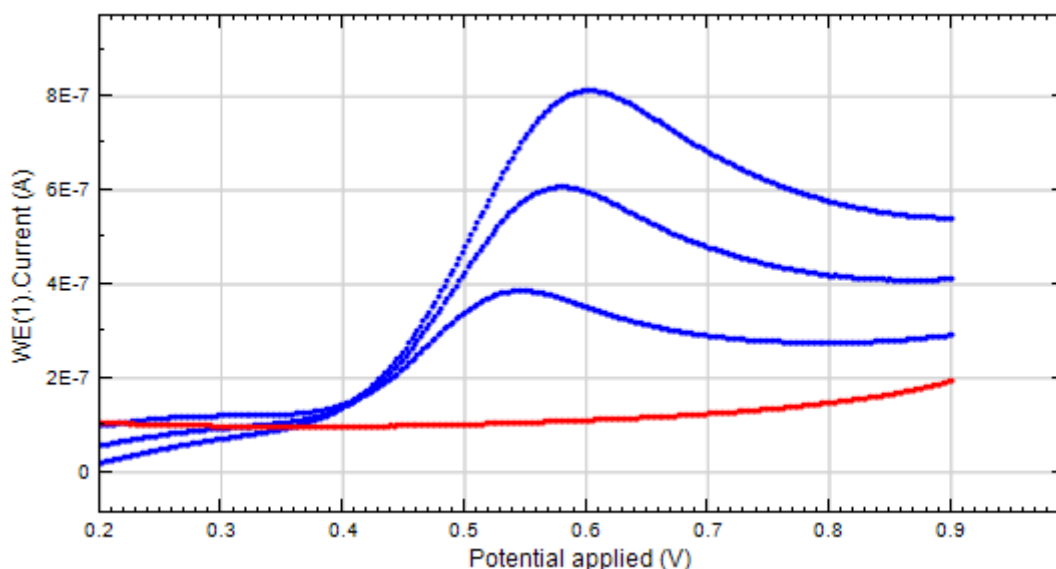
Používa sa statická elektróda (konštantná plocha a bez pohybu) a roztok sa nemieša. Do cely vkladáme potenciál, ktorý sa mení prakticky lineárne s časom. Počiatočný potenciál sa zvolí taký, pri ktorom analyt nereaguje na indikačnej elektróde. V skutočnosti potenciálu sa mení s malými konštantnými prírastkami, preto závislosť vkladaneho potenciálu od času má schodovitý tvar (Obr. 12). Čím je väčšia polarizačná rýchlosť, tým sú jednotlivé schody kratšie (Obr. 13). Prúdová odozva $I - E$ krivka, má tvar nesymetrického píku pretiahnutého v smere rastúceho napätia. Pokles prúdu za maximom je vysvetlené vyššie. Typický voltampérogram z lineárnej voltampérometrie je znázornený na Obr. 14.



Obr. 12 Polarizačný potenciál v lineárnej voltampérometrii

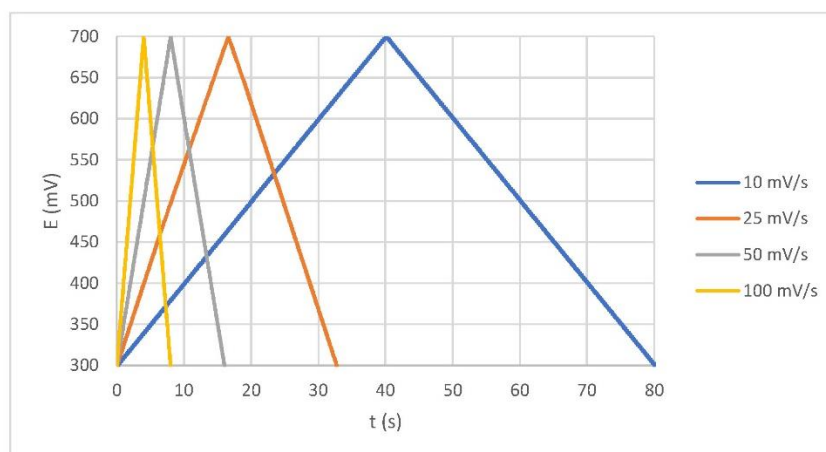


Obr. 13 Detail polarizačného potenciálu v lineárnej voltampérometri

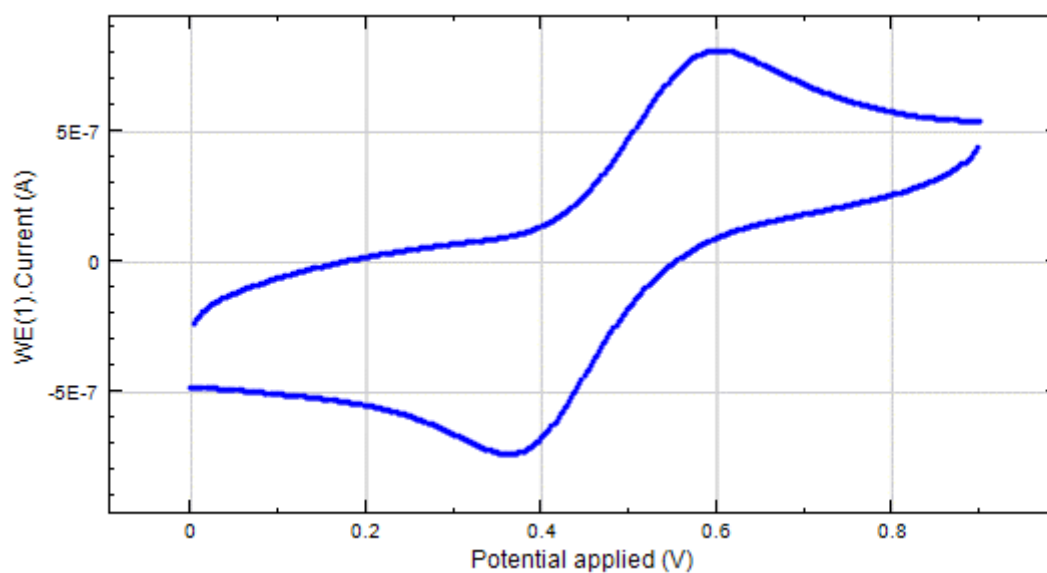


Obr. 14 Voltampérogramy z lineárnej voltampérometrie. Zdola nahor je slepý pokus (elektrolyt), 50, 100 a 150 $\mu mol/l$ Fe^{2+} .

Produkty elektródovej reakcie počas lineárnej voltampérometrie ostávajú v difúznej vrstve alebo na povrchu elektródy. Po dosiahnutí maximálneho napätia, čo je aspoň 100 mV viac ako je potenciál maxima píku sa zmení smer polarizácie elektródy a potenciál sa vracia smerom k počiatočnému potenciálu, väčšinou rovnakou rýchlosťou (Obr. 15). Pri polarizácii v opačnom smere, pokiaľ je vzniknutý produkt reaguje na elektróde, zaznamenáme pík aj v opačnom smere. Takúto elektródovú reakciu je možné označiť ako reverzibilnú (Obr. 16).



Obr. 15 Polarizačný potenciál v cyklickej voltampérometrii.



Obr. 16 Záznam reverzibilnej elektródovej reakcie cyklickou voltampérometriou



Cyklická voltampérometria

<https://www.youtube.com/watch?v=iLFjU7qvHh0>

<https://www.youtube.com/watch?v=-Jmv5uY1wtU>

<https://www.youtube.com/watch?v=K9jnznGIF1Q>

<https://www.youtube.com/watch?v=SRKgJHHbEIQ>

Chronoampérometria s napäťovým skokom

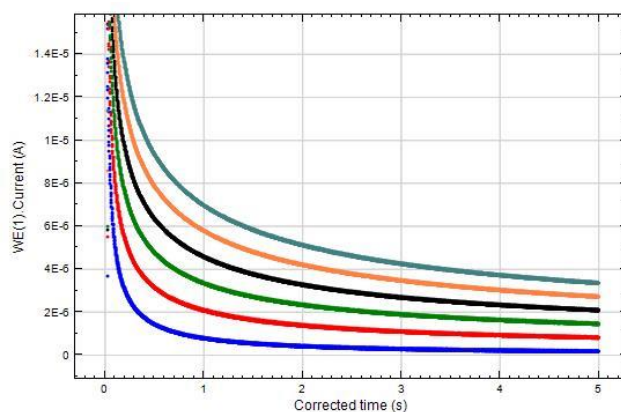
Do meracej cely sa vloží pravouhlý napäťový skok a s relatívne vysokou frekvenciou zaznamenáva obvodom pretekajúci prúd. Počiatočný potenciál sa zvolí z oblasti, kde elektródová reakcia neprebíha a potenciál schodu z oblasti kde elektródová reakcia prebieha maximálnou rýchlosťou, čiže rýchlosť reakcie je kontrolovaná rýchlosťou difúzneho transportu. Používa sa statická elektróda (konštantná plocha a bez pohybu) a roztok sa nemieša. Skoková zmena potenciálu na hodnotu, kde elektródová reakcia prebieha vyvolá pokles koncentrácie reagujúcej látky v blízkosti elektródy, vytvorí sa koncentračný gradient, pričom hrúbka difúznej vrstvy postupne rastie. Faradaický prúd po vložení napäťového pulzu na planárnej (rovinnej) elektróde klesá úmerne druhej odmocnine času Cotellova rovnica.

$$I_{ld} = nFAc\sqrt{\frac{D}{\pi t}} = kt^{-1/2}$$

Keďže v meracej cely skokovo zmenil potenciál, elektróda sa musí nabiť kvôli čomu obvodom tečie kapacitný prúd, ktorý klesá exponenciálne s časom.

$$I_c = \frac{dE}{R} e^{\frac{-t}{RC}}$$

Meraný prúd v chronoampérometrií je súčtom kapacitného a faradického prúdu, pričom čím dlhšia doba uplynie od aplikácie napäťového skoku, tým je podiel kapacitného prúdu v meranom prúde menší. Zároveň ale klesá aj faradaický prúd, preto na výber vhodného času zaznamenania prúdu, ktorý sa použije na kvantifikáciu je potrebné urobiť kompromis (Obr. 17).



Obr. 17 Chronoampérogramy



Chronoampérometria

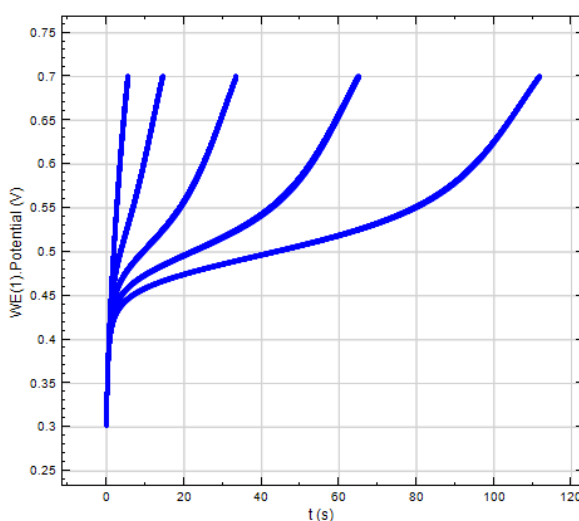
<https://www.youtube.com/watch?v=X8AAu30A9dQ>

<https://www.youtube.com/watch?v=BfggssAjFHk>

<https://www.youtube.com/watch?v=nHQF2K7shRA>

Chronopotenciometria

V chrono­potenciometri do meracej cely na indikačnú a pomocnú elektródu sa vkladá malý prúd a sleduje sa potenciál indikačnej elektródy voči referenčnej ako funkcia času. Meraný roztok sa nemieša, prísun elektroaktívnej látky zabezpečuje difúzia. Migračný prúd sa eliminuje prítomnosťou základného elektrolytu. Po nastavení prúdu sa indikačná elektróda rýchlo nabije na potenciál, pri ktorom začne elektródová reakcia prebiehať merateľnou rýchlosťou. Následne rýchlosť nabíjania indikačnej elektródy významne spomalí, lebo značná časť náboja, ktorý dodáva konštantný prúd sa spotrebovávajú pri elektródovej reakcii. Keď koncentrácia reagujúcej látky na povrchu indikačnej elektródy poklesne na nulu, rýchlosť nárastu potenciálu indikačnej elektródy sa zvýši. Avšak nedosiahne takú rýchlosť, ako na začiatku, lebo difúzny transport analytu k elektróde pokračuje a teda len časť náboja sa využíva na nabíjanie elektrickej dvojvrstvy (Obr. 18).

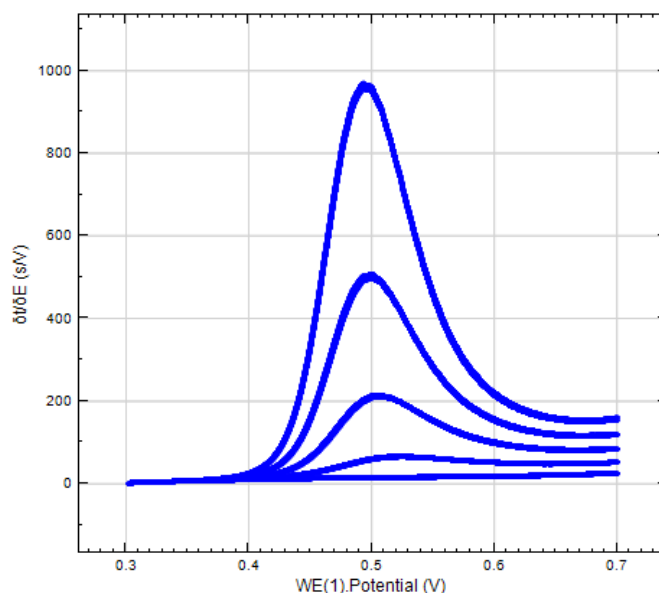


Obr. 18 Chronopotenciogramy zaznamenané pri konštantnom prúde $1 \mu\text{A}$ pri rôznych koncentráciách analytu.

Čas, kedy je najpomalší nárast napätia, čiže medzi začiatkom chemickej reakcie a časom keď poklesne koncentrácia analytu na povrchu elektródy na nulu sa označuje ako chronopotenciometrický prechodový čas. Závislosť prúdu od koncentrácie analytu poisuje Sandova rovnica, z ktorého vyplýva, že odmocnina chronopotenciometrického prechodového času je priamo úmerná koncentrácii analytu.

$$\tau = \frac{\pi D n^2 A^2 F^2 c_{ox}^2}{4I^2} \quad \sqrt{\tau} = \frac{\sqrt{\pi D} n F A c_{ox}}{2I}$$

Správne určenie chronopotenciometrického prechodového času nie je jednoduché, preto $E = f(t)$ (Obr. 18) sa pretransformuje na závislosť $dt/dE = f(E)$, kde plocha píku je priamo úmerná chronopotenciometrickému prechodovému času (Obr. 19).



Obr. 19 Diferenciálne chronopotenciogramy zaznamenané pri konštantnom prúde 1 μ A pri rôznych koncentráciách analytu.

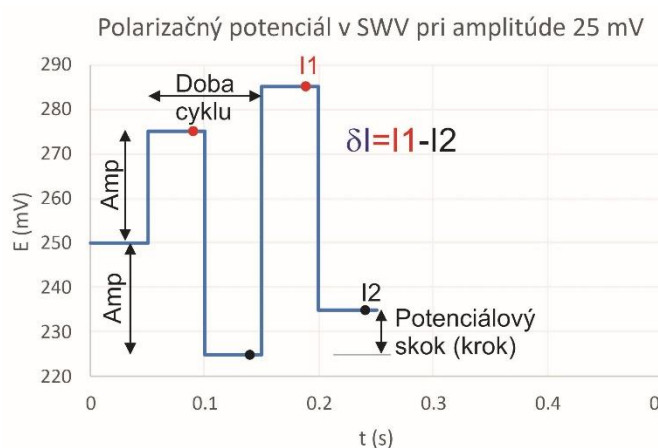


Chronopotenciometria

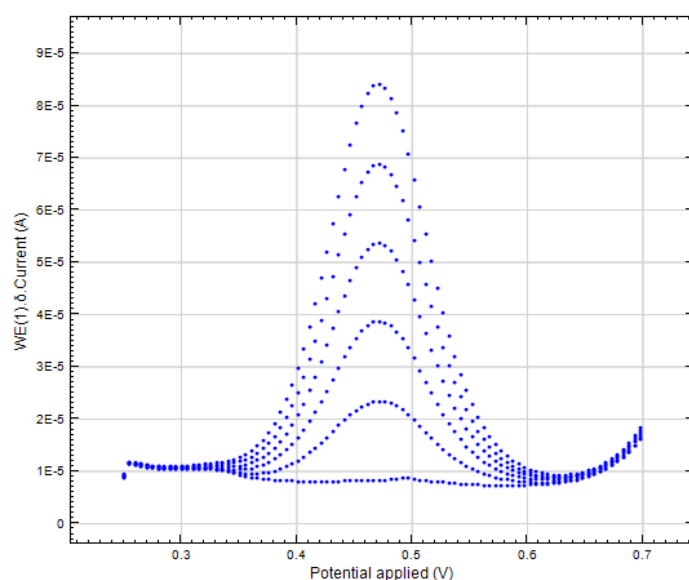
<https://www.youtube.com/watch?v=Yed9A-0EwjM&t=4s>

Štvorcovovlnová (square-wave) voltampérometria

Polarizačný potenciál je zložený z viacerých častí, základná zmena, podobná polarizačnému potenciálu v lineárnej voltampérometrii je modifikovaná striedavými napäťovými pulzmi pravouhlého tvaru. Medzi parametre, ktorým sa dá definovať priebeh polarizačného potenciálu patrí amplitúda pravouhlých napäťových pulzov, potenciálový krok a frekvencia (Obr. 20). Prúd je v každom cykle meraný dvakrát, ich rozdiel je znázornený voči potenciálu (Obr. 21).



Obr. 20 Polarizačný potenciál v square-wave voltampérometrii



Obr. 21 SW voltampérogramy zo slepého pokusu a z kalibračných roztokov



Square-wave voltampérometria

<https://www.youtube.com/watch?v=M6Ga0C4fGQo&t=8s>

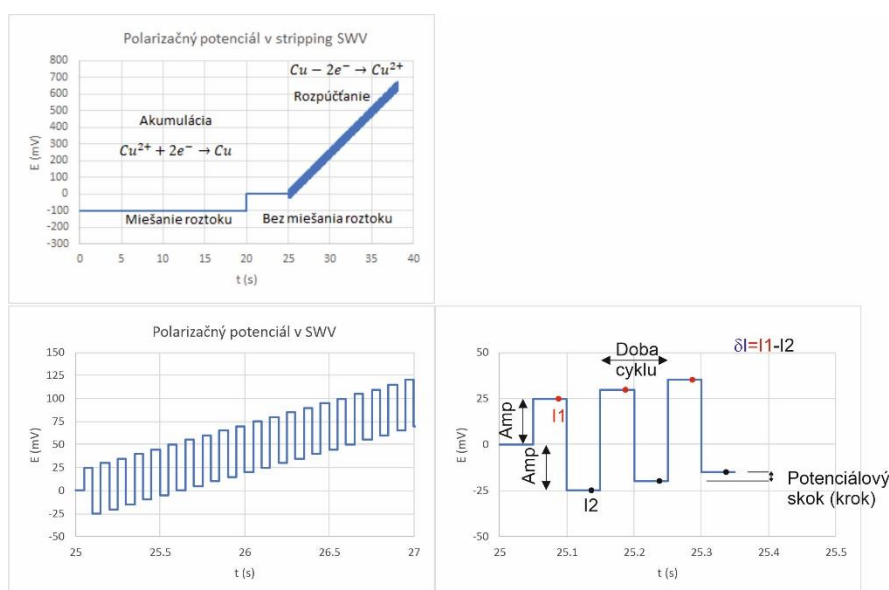
https://www.youtube.com/watch?v=1BVfzMb40_A

Rozpúšťacia (stripping) voltampérometria

Rozpúšťacia voltampérometria patrí medzi techniky s veľmi nízkou medzou detekcie. Je to dvojkroková technika (Obr. 22):

- 1) Nahromadenie (akumulácia) analytu na/v elektróde
- 2) Rozpúšťanie nahromadenej zlúčeniny voltampérometrickou metódou (merací krok)

Zvýšenie faradaickej zložky v meranom prúde je zabezpečené pomocou vhodného nahromadenia (akumulácie) stanovovanej látky na elektróde. Počas akumulácie môže dôjsť k 100-1000 násobnému zvýšeniu koncentrácie na elektróde, preto medza detekcie sa dá zlepšiť o 2-3 dekadické poriadky. Medza detekcie závisí aj od čistoty elektrolytov a laboratória (zamedzenie kontaminácie vzoriek). Potlačenie kapacitnej zložky v meranom prúde je zabezpečené pomocou vzorkovania prúdu.



Obr. 22 Princíp rozpúšťacej voltampérometrie a polarizačný potenciál

Počas analýzy sa uplatňujú dve závislosti medzi:

- 1) koncentráciou analytu v roztoku a aktivitou nahromadenej zlúčeniny na elektróde
- 2) rozpúšťacím prúdom a aktivitou nahromadenej zlúčeniny na elektróde

Pokiaľ sa neprekročí kapacita elektródy pri akumulácii analytu vzťah medzi rozpúšťacím prúdom a koncentráciou analytu v roztoku je lineárny.

Na nahromadenie (akumulácia) analytu na elektróde je možné využiť rôzne alternatívy:

- redukcia kovových iónov na kovy na inertných tuhých elektródach
- redukcia kovových iónov na kovy na Hg elektróde
- zrážanie Hg^+ , Hg^{2+} a Ag^+ solí na povrchu Hg a Ag
- zrážanie oxidov, hydroxidov kovov na povrchu elektródy
- adsorbcia elektroaktívnej látky na elektróde
- adsorbcia komplexu kation kovu - organický ligand
- povrchová komplexácia kationu kovu
- iónovymenné reakcie na povrchu



Rozpúšťacia voltampérometria

<https://www.youtube.com/playlist?list=PLXor642Kms-dF-ZuPhWUzEOke0HOkbGI>

<https://www.youtube.com/watch?v=Zk6gw0xq7jQ>

<https://www.youtube.com/watch?v=l1NPvtCu8vY>

<https://www.youtube.com/watch?v=v9xzlouihFU>