Universitatea de Nord Baia Mare
Facultatea de Stiinte
Catedra de Chimie Biologie

Denumirea disciplinei: **Metode instrumentale de analiza**

Profil: Chimie
Specializarea: Chimie
Anul de studiu: 3
Semestrul: 5
Titularul disciplinei: Conf. dr. Vatca Gheorghe

Obiectivele disciplinei:

Cursul are ca obiectiv principal prezentarea si insusirea unor tehnici ale analizei intsrumentale ca: spectrometria de absorbtie moleculara, spectrometria de absorbtie in flacara (atomica), spectrometria de emisie si spectrometria de raze X. In partea de laborator, cunostintele teoretice vor fi exemplificate si aprofundate prin realizarea unor experimente variate care implica utilizarea de aparatura instrumentala specifica (spectrofotometre UV-VIS, spectrofotometre de absorbtie atomica, spectrometre de raze X, spectrometre de emisie).

Nr. crt.	Conţinutul tematic al cursului	Nr. de ore
1	Metode optice de analiză. Principii generale. Schema bloc a aparatului	2
2	Spectrometria de absorbtie moleculara in UV-VIS. Notiuni de baza. Legile cantitative ale absorbtiei radiatiilor. Aparatura in spectrometria de absorbtie moleculara. Surse de radiatie, dispozitive de izolare si selectare a lungimii de unda, receptori de radiatie. Tipuri de aparate.	6
3	Determinări fotometrice calitative şi cantitative	2
4	Spectrometria in flacara. Principiul metodei, aparatura, determinarti cantitative, elemente alcaline si alcalino – teroase.	4
5	Spectrometria de emisie. Spectre de emisie, metode de excitare in spectrometria de emisie: arcul si scanteia electrica, torta cu plasma.	6
6	Spectrometria de absorbtie atomica. Principii si aparatura. Interferenţe în AAS	4
7	Spectrometria de raze X. Principiu si aparatura.	2
8	Optimizarea şi validarea metodelor analitice în spectrometria atomică	2
	TOTAL	**28**

Nr. crt.	Conţinutul tematic al laboratorului	Nr. de ore
1	Norme de securitate şi sănătate în muncă	2
2	Prezentarea spectrelor cantitative şi calitative. Intocmirea unui spectru calitativ prin spectroscopie cu absorbţie moleculră. Prezentarea curbei de etalonare. Întocmire curbei de etalonare. Calculul concentraţiilor soluţiilor etalon.	4
3	Determinarea nichelului din apa potabilă prin metodă spectofotometrică cu absorbţie moleculară. Prepararea reactivilor şi întocmirea curbei de etalonare	3
4	Determinarea nichelului din apă, exactitate prin repetabilitate. Prezentarea grafică a rezultatelor obţinute	3
5	Determinarea amoniacului din carne prin metodă spectofotometrică cu absorbţie moleculară. Prepararea reactivilor şi întocmirea curbei de etalonare	3
6	Determinarea azotitului de sodiu din preparate de carne prin metodă spectofotometrică cu absorbţie moleculară. Prepararea reactivilor şi întocmirea curbei de etalonare	3
7	Determinarea azotitului de sodiu din preparate de carne, exactitate prin repetabilitate. Prezentarea grafică a rezultatelor obţinute	3
8	Determinarea zahărului din vin cu refractometru	3
9	Metode spectrofotometrice cu absorbţie atomică. Determinarea cromului din vin	3
10	Metode spectrofotometrice cu absorbţie atomică. Determinarea plumbului din apă.	3
11	Analiza de difracţie cu raze RX, utilizând nămol rezultat din procesul de tratare a apelor menajere provenite din industria alimentară. Analize RMN, (diferiţi reactivi chimici). Analize SEM-microscopie electronică de scanare. Prezentarea unor rezultate experimentale din diferite studii ale unor cercetători	3
12	Analiza calitativă a probelor solide prin spectrometrie optică de emisie utilizând aparatul PGS-2	3
13	Analiza cantitativă a probelor solide prin spectrometrie optică de emisie utilizând aparatul PGS-2	3
14	Test final de verificare a cunoştinţelor	3
	TOTAL	**42**

Bibliografie

1. A.M. Josceanu, *Scurtă incursiune în analiza instrumentală*, Ed. Ars Docendii, Bucureşti 2001
2. Vatca Gheorghe, *Lucrari practice de analiza instrumentala*, Ed. Risoprint, Cluj – Napoca, 2002
3. E. Cordoş, T. Frenţiu, M. Ponta, A.M. Rusu, C. Darvai, *Analiza prin spectrometrie de absorbţie moleculară în ultraviolet şi vizibil*, Institutul Naţional de Optoelectronică, Bucureşti, 2001
4. E. Cordoş, T. Frenţiu, M. Ponta, A.M. Rusu, A. Fodor, *Analiza prin spectrometrie atomică*, Institutul Naţional de Optoelectronică, Bucureşti, 1998
5. D. Ceauşescu, *Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică*, Ed. Tehnică Bucureşti, 1982

1. EMISIA ATOMICĂ

Proba care conţine atomii metalului de determinat este supusă unui mediu cu energie termică ridicată (care poate fi obţinut cu o flacără sau cu plasmă), pentru a obţine atomi în stare excitată. Această stare fiind instabilă, atomii se întorc spontan la starea de bază, cu eliberarea unei anumite cantităţi de energie luminoasă. Intensitatea energiei emise creşte cu creşterea numărului de atomi excitaţi ai elementului de determinat.

Emisia atomică se pretează mai bine pentru elemente metalice alcaline.

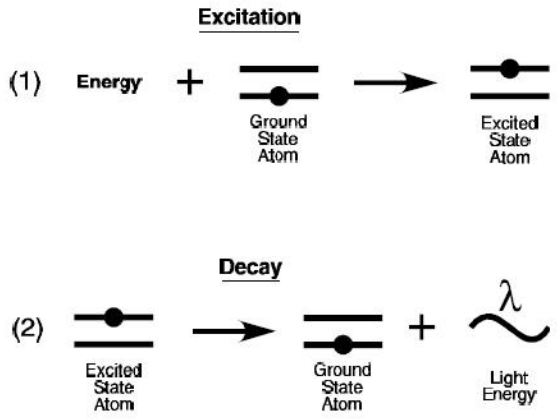


Figure 1. Excitation and Decay

2. ABSORBŢIA ATOMICĂ

Atomii în stare energetică de bază absorb energie luminoasă la lungime de undă specifică, intrând în stare de excitaţie. Creşterea numărului de atomi din dreptul razei emise de lampa cu catod scobit duce la creşterea cantităţii de lumină absorbită din rază. Prin măsurarea cantităţii de lumină absorbită se poate determina cantitatea de analit din probă.

3. DIFERENŢE DINTRE EA ŞI AA

În emisie atomică, scopul flăcării este de a transforma aerosolul (proba pulverizată) în vapori atomici şi temperatura ridicată asigură trecerea atomilor în stare excitată. Când aceşti atomi revin la stare energetică de bază, emit lumină, care este detectată de către instrument. Intensitatea luminii emise, este convertită în unităţi de concentraţie a elementului analizat.

În absorbţie atomică, singura funcţie a flăcării este de a transforma aerosolul de probă în vapori de atomi, moment în care aceştia absorb lumină de la sursa primară de energie luminoasă.

SCHEMA GENERALĂ A UNUI AAS

- sursa de lumină care emite spectrul elementului de interes
- celula de absorbţie, în care se produc atomii probei: flacără, cuptor de grafit, celule MHS, FIAS sau FIMS
- monocromator pentru dispersia luminii
- detector, care măsoară intensitatea luminii şi amplifică semnalul
- display

Există două tipuri de bază de AAS: single-beam (mono-fascicul) şi double-beam (dublu-fascicul)

Single-beam: sursa de lumină (lampă HCL sau EDL) emite un spectru specific elementului din care este construită, care este focusată prin celula de probă spre monocromator.

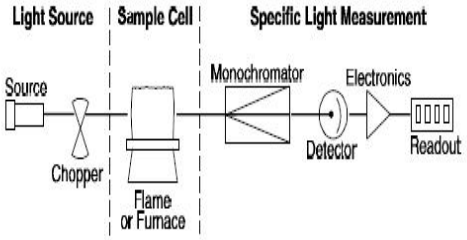


Figure 3. Single-Beam Atomic Absorption Spectrometer

Double-beam: raza de lumină transmisă de sursă este divizată într-o rază sample-beam (rază de probă), care trece prin celula de probă, şi o reference-beam (rază de

referinţă), direcţionată în jurul celulei de probă. Rezultatul în acest sistem reprezintă raportul dintre fascicolul de probă şi cel de referinţă.

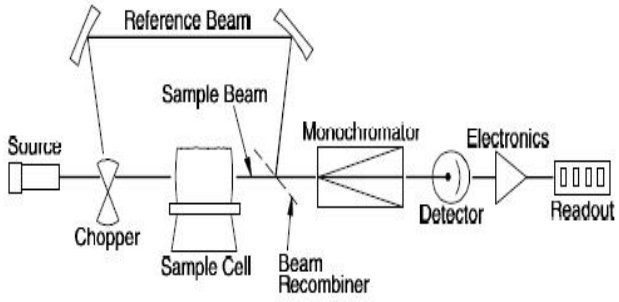


Figure 4. Double-Beam Atomic Absorption Spectrometer

PRINCIPIUL CALIBRĂRILOR PENTRU AAS

Determinările cantitative în absorbţie atomică se bazează pe **legea Lambert-Beer**, conform căreia concentraţia este proporţională cu absorbanţa:

$$C = KA$$

Se ştie însă că pentru majoritatea elementelor această relaţie de proporţionalitate deviază de la legea Lambert-Beer şi dependenţa dintre concentraţie şi absorbanţă nu este liniară.Toate spectrometrele de absorţie atomică ale firmei Perkin –Elmer permit atât o calibrare liniară cât şi neliniară, folosind standarde multiple.

Ecuaţia generală folosită în cazul unei **calibrări liniare** cu intercepţia lui zero este:

$$C = K_0 (-K_1 A)$$

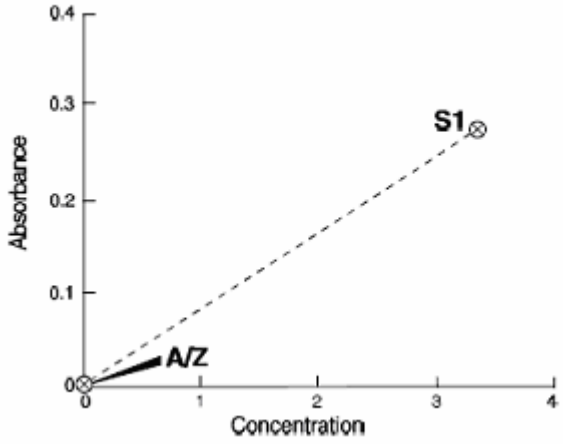
In cazul unei calibrări definite de această ecuaţie, dreapta de calibrare este forţată să treacă prin punctul de zero absorbanţă şi zero concentraţie.

Pentru **calibrările neliniare**, ecuaţia curbei de calibrare este:

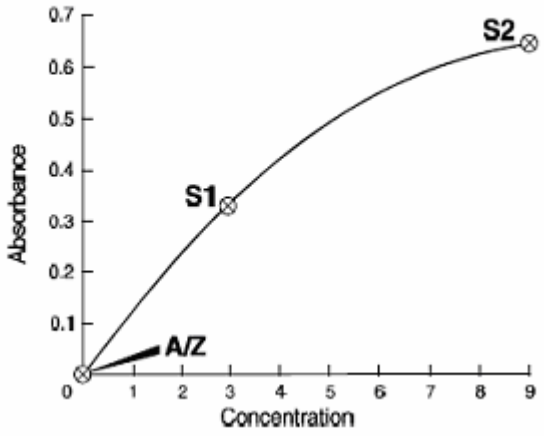
$$C = K_0(K_1 A + K_3 A)/(K_2 A - 1)$$

SELECTAREA NUMĂRULUI DE STANDARDE

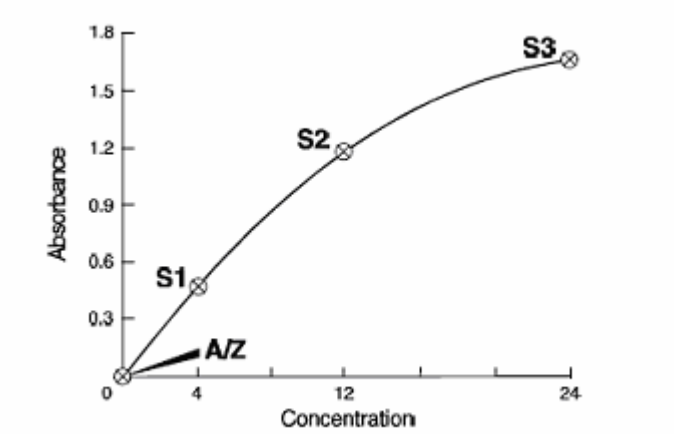
a) Dacă concentraţia analitului în toate probele de analizat cade în domeniul liniar al curbei de calibrare, se poate folosi un singur standard. La limita superioară a domeniului liniar, absorbanţa pentru majoritatea elementelor este 0,20-0,30 unităţi de absorbanţă.



b) Dacă concentraţia analitului din probele de analizat depăşeşte dar nu cu mult domeniul liniar, se pot folosi pentru calibrare două standarde. În general dacă concentraţia analitului este mai mică decât 3Xdomeniul liniar, se pot folosi două standarde. Curbura curbei de calibrare trebuie să nu fie foarte mare. Concentraţia celui de-al doilea standard trebuie să fie de trei ori mai mare decât a primului.



c) Trei standarde de calibrare pot fi folosite când curbura curbei de calibrare este severă. În general concentraţia celui de-al treilea standard trebuie să fie de 6X concentraţia primului standard.



În practică se folosesc mai multe standarde decât numărul recomandat şi anume:

a) două standarde
b) trei standarde
c) patru sau mai multe

Se respectă regula de concentraţie 6:3:1, la suplimentarea numărului de standarde se aleg concentraţii între cele trei sugerate.

Domeniul liniar pentru fiecare element este dat în manualul de metode de analiză.