

Imię i Nazwisko Studenta	Data	Ocena	Podpis Prowadzącego

METODY OPTYCZNE – nefelometria, turbidymetria

Na ćwiczeniach obowiązuje materiał zawarty w podręczniku:

R. Kocjan „Chemia analityczna. Podręcznik dla studentów. Analiza instrumentalna. Tom 2” –

rozdz. 1.4.1 (str. 20 – 21); 2.1 – 4.3 (str.30 – 54)

Metody optyczne oparte są na technice sprężystego oddziaływania badanej próbki z padającym na nią promieniowaniem elektromagnetycznym. W metodach tych wykorzystywane są zjawiska: **rozproszenia, załamania i skręcenia płaszczyzny polaryzacji** światła. Sprężyste oddziaływanie próbki badanej na promieniowanie elektromagnetyczne nie wywołuje zmiany energii tego promieniowania. Zmienia się jego kierunek (fali, strumienia fotonów). Zgodnie z modelem *fali sinusoidalnej*, zmianie ulegnie kierunek fali. Zgodnie z modelem *korpuskularnym*, zmianie ulega kierunek promieniowania korpuskularnego (strumienia fotonów).

Nefelometria i turbidymetria wykorzystują zjawisko rozproszenia światła. Jest to proces złożony, w którym ma miejsce odbicie (również całkowite), wewnętrzne załamanie oraz ugięcie (dyfrakcja) promieni światła. Procesy te przebiegają różnie w zależności od długości fali promieniowania i rozmiarów cząstek rozproszonych.

Wszystkie pomiary nefelometryczne i turbidymetryczne prowadzone są względem wzorców, w ściśle standaryzowanych warunkach. Szczególnie istotnym jest przestrzeganie ustalonego czasu odczytu liczony od przygotowania roztworów.

Roztwór – jednorodna mieszanina dwóch lub więcej substancji. Cząsteczki tych substancji są w roztworach chaotycznie wymieszane. Substancja rozpuszczona znajduje się w stanie rozproszenia molekularnego. Roztwory właściwe nie rozpraszają światła, są przezroczyste i nie pozostawiają osadu podczas sączenia.

Roztwór koloidalny – roztwór substancji wielkocząsteczkowych (*koloidy cząsteczkowe*), analogicznie do zwykłych roztworów, ale ze względu na rozmiary cząsteczek substancji rozpuszczonej właściwości tych roztworów są odmienne. Roztwór koloidalny cząsteczkowy posiada wiele cech wspólnych z układem, w którym w cieczy rozproszone są drobiny wielocząsteczkowe substancji nierozpuszczalnej – *koloidy fazowe*. Roztwory koloidalne nazywane są *zolami*. Wykazują właściwości pośrednie między roztworami właściwymi i zawiesinami. Cząstki rozproszone nie są widoczne nawet pod mikroskopem, ale powodują zjawisko rozproszenia światła. Średnica drobin od 1 do 100 nm.

Zawiesina – mieszanina dwu, lub więcej substancji, z których jedna stanowi fazę ciągłą zewnętrzną, a pozostałe (nierozpuszczalne w fazie zewnętrznej) są rozproszone w postaci drobin widocznych gołym okiem. Cząstki zawieszane powodują rozproszenie światła przechodzącego przez zawiesinę i osadzają się podczas sączenia lub na dnie naczynia pod wpływem grawitacji. Zawiesina jest układem stosunkowo nietrwałym. Trwałość zależy od rozdrobnienia substancji rozproszonej i gęstości oraz lepkości fazy rozpraszającej. Średnica drobin od 0,1 do 10 μm.

Nefelometria

Nefelometria polega na pomiarze światła rozproszonego przez roztwór zawierający w przezroczystym ośrodku cząsteczki fazy stałej lub ciekłej w stanie znacznego rozdrobnienia. Dla koloidu – o średnicy od 1 do 100 nm, dla zawiesiny od 0,1 do 10 μm.

Warunkiem rozpraszania jest to, aby współczynniki załamania światła ośrodka i fazy rozproszonej były różne. Metoda ta polega na badaniu zjawisk zachodzących podczas przechodzenia światła przez ośrodek niejednorodny. Mechanizm tego zjawiska może być różny w zależności od rozmiaru cząstek. W roztworach koloidowych (średnica cząstek od 1-100 nm) promień ulega głównie **ugięciu**. W przypadku cząstek o większych średnicach następuje rozproszenie światła przede wszystkim na zasadzie **odbicia**. Jeżeli cały badany układ jest przezroczysty, możliwe jest załamywanie światła na granicach ośrodków o różnej gęstości. Taki mechanizm jest charakterystyczny dla **rozproszenia Tyndalla**.

Największą rolę w rozpraszaniu odgrywa **dyfrakcja** i **odbicie**. Światło jest wtedy rozpraszane równomiernie we wszystkich kierunkach. Kąt pomiaru promieniowania rozproszonego wynosi najczęściej 90°, co umożliwia oddzielenie promieniowania wiązki pierwotnej od promieniowania rozproszonego.

W analizie medycznej nefelometrię stosuje się do oznaczania rozcieńczonych roztworów białek. Intensywność światła rozproszonego I_r na małych kulistych cząstkach koloidu jest opisana wzorem:

$$I_r = F \cdot I_0 \cdot N_{cz} \cdot r^6 \cdot v^4 - \frac{V_{cz}^2}{\lambda^4}$$

F – współczynnik zależny od geometrii układu optycznego aparatury

I_0 – intensywność wiązki pierwotnej

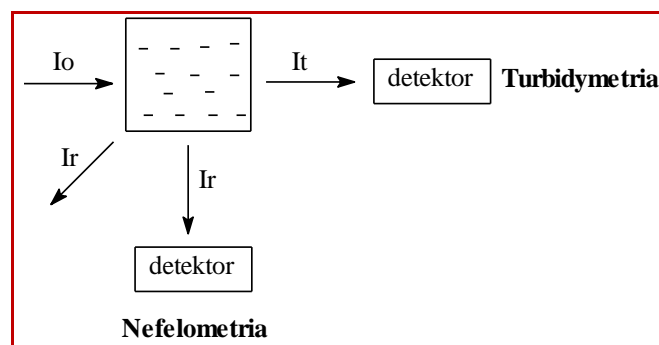
N_{cz} – liczba cząstek rozpraszających

r – promień cząstek

v – liczba falowa ($v = 1/\lambda$)

λ – długość fali

V – objętość cząsteczki



Turbidymetria

Metoda ta umożliwia pomiar stężenia koloidów i zawiesin. Światło padające o natężeniu I_0 może w badanej próbce zostać rozproszone lub zaabsorbowane. Natężenie promieniowania przechodzącego I_{tr} jest więc równe:

$$I_{tr} = I_0 - I_{abs} - I_r$$

W roztworach właściwych I_r jest praktycznie do pominięcia, stąd: $I_{tr} = I_0 - I_{abs}$

W bezbarwnych roztworach niewłaściwych (koloidalnych) do pominięcia jest I_{abs} . Wtedy

$$I_{tr} = I_0 - I_r$$

Promieniowanie transmitowane, jest więc osłabione z powodu rozpraszania promieniowania padającego. Poprzez pomiar I_{tr} uzyskujemy informację o wielkości promieniowania rozproszonego:

$$I_r = I_0 - I_{tr}$$

Technikę pomiarów, opartą na pomiarze absorpcji pozornej $I_r = I_0 - I_{tr}$ spowodowanej zmętnieniem roztworów, stosuje się do oznaczania stężeń zawiesin o średnicach lub rozmiarze cząstek powyżej 100 nm. Ta technika pomiarów nazywa się turbidymetrią. Tak zwana absorbancja pozorna A_{poz} jest proporcjonalna do stężenia c substancji badanej i długości drogi optycznej l zgodnie z równaniem:

$$A_{poz} = -\log\left(\frac{I_{tr}}{I_0}\right) = \epsilon_{poz} \cdot l \cdot c$$

ϵ_{poz} jest współczynnikiem empirycznym, zależnym od warunków eksperymentalnych, ma wartość stałą tylko dla identycznych warunków. Pomiar absorbancji pozornej umożliwia określenie stężenia analitu.

Turbidymetria cechuje się wysoką czułością. Pozwala na oznaczanie roztworów koloidalnych przez wytrącanie nadmiarem odczynnika. Tak oznacza się aniony Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} w stężeniach $10^{-6} - 10^{-9}$ mol/l.

TURBIDYMETRYCZNE OZNACZANIE CHLORKÓW PRZY UŻYCIU SPEKTROFOTOMETRU SPEKOL 11

W doświadczeniu wykorzystano metodę turbidymetryczną do oznaczania jonów chlorkowych Cl^- w rozproszeniu zawiesinowym AgCl .

Odczynniki:

0,1 M AgNO_3

0,5 M HNO_3

roztwór NaCl $c=1,6486$ g/l, zawierający 1 mg Cl^-/ml

Wykonanie:

Korzystając z roztworu podstawowego NaCl o $c=1,6486$ g/l (zawierającego 1 mg Cl^-/ml) należy przygotować 100 ml roztworu roboczego NaCl o stężeniu jonów $\text{Cl}^- = 50$ $\mu\text{g}/\text{ml}$. Roztwór ten służy z kolei do przygotowania:

Sporządzenie zawiesiny AgCl o stężeniu wyjściowym 2 μg Cl^-/ml w celu ustalenia charakterystyki spektralnej w zakresie 400-600 nm.

Zawiesinę AgCl należy przygotować w kolbie miarowej na 100 ml dodając kolejno:

4 ml roztworu roboczego NaCl (50 μg Cl^-/ml)

20 ml 0,5 M roztworu HNO_3

5 ml 0,1 M roztworu AgNO_3

i uzupełnić wodą destylowaną do kreski, dokładnie wymieszać. Po upływie 15 minut rozpocząć pomiary. Pomiary A_{poz} i T_{poz} wykonywać co 20 nm w odniesieniu do próby ślepej (zerowej), zawierającej te same ilości 0,5 M HNO_3 i 0,1 M AgNO_3 , jak próby badane. Charakterystyka spektralna posłuży do wyboru optymalnej długości fali λ_{max} , przy której A_{poz} osiąga najwyższą wartość, a T_{poz} najniższą. Wyniki pomiarów przedstawić w tabeli.

Lp.	dł. fali nm	A_{poz}	T_{poz}
1.	400		
2.	420		
3.	440		
4.	460		
5.	480		
6.	500		
7.	520		
8.	540		
9.	560		
10.	580		
11.	600		

Sporządzenie zawiesin AgCl o wzrastającym stężeniu jonów Cl^- (0,5, 1,0, 1,5, 2,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$), w celu sporządzenia krzywej wzorcowej.

Do kolbek miarowych o pojemności 100 ml wprowadzić kolejno 0, 1, 2, 3, 4 ml roztworu roboczego NaCl (stęż. jonów $\text{Cl}^- = 50$ $\mu\text{g}/\text{ml}$). Następnie do każdej z nich dodać kolejno:

20 ml 0,5 M roztworu HNO_3 ,

5 ml 0,1 M roztworu AgNO_3

i uzupełnić wodą destylowaną do kreski, dokładnie wymieszać. Równoległe do przygotowywanych prób wzorcowych AgCl przygotować otrzymane zadanie X.

Po upływie 15 minut wykonać pomiary A_{poz} i T_{poz} przy wybranej długości fali λ_{max} nm. Wyniki przedstawić w tabeli.

Nr kolbki	Stężenie Cl^- ($\mu\text{g/ml}$)	A_{poz}	T_{poz} (%)
0	0,00
1	0,50
2	1,00
3	1,50
4	2,00
X	

Z uzyskanych wyników sporządzić wykresy krzywych wzorcowych $T_{\text{poz}} = f(c_{\text{Cl}^-})$, $A_{\text{poz}} = f(c_{\text{Cl}^-})$, z których odczytać stężenie jonów Cl^- w badanym roztworze X $\mu\text{g/ml}$, a z wyznaczonego stężenia Cl^- obliczyć całkowitą zawartość chlorków w otrzymanym zadaniu X.

Tu wkleić krzywe wzorcowe.