evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Analytické metody využívané ke stanovení chemického složení kovů.

Ing.Viktorie Weiss, Ph.D.

Rentgenová fluorescenční spektrometrie

nergiově disperzní (ED-XRF)

celé spektrum je analyzováno najednou polovodičovým detektorem

detektor mění energii fotonů na elektrické pulzy

výška pulzů je úměrná energii fotonu

počet pulzů je úměrný intenzitě záření

nově disperzní (WD-XRF)

přístroje klasické konstrukce s nejlepšími technickými parametry

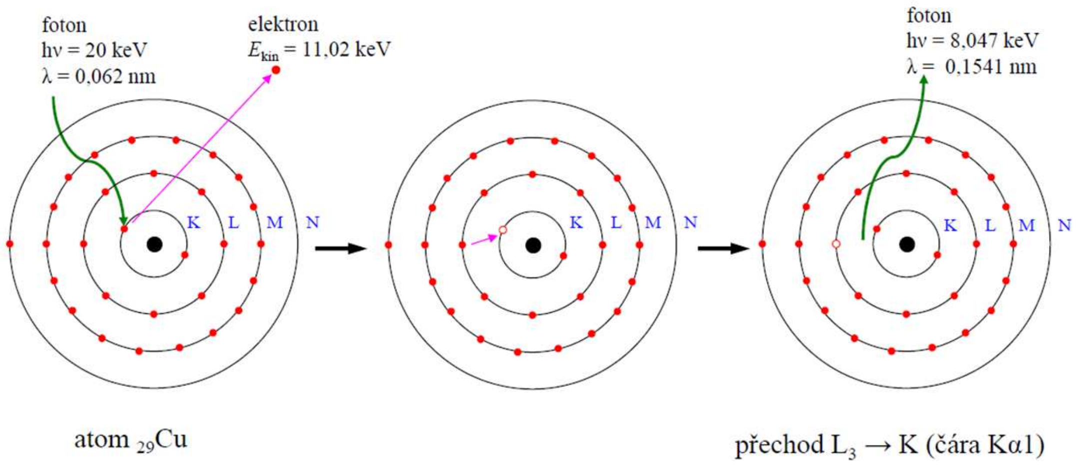
velké rozměry, vysoká spotřeba energie

ze sekundárního (fluorescenčního) záření se izolují jednotlivé vlnové délky (čáry) difrakcí na krystalu

měří se intenzita jednotlivých izolovaných čar sekvenčně nebo simultánně

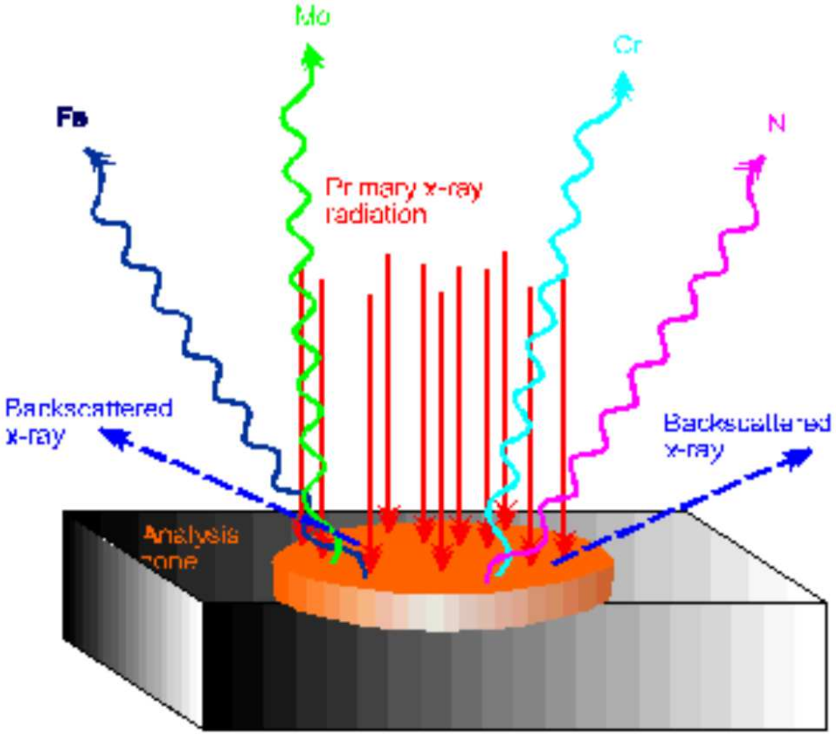
Energiově disperzní (ED-XRF)
X-ray

- vysokoenergetické primární rentgenové záření po dopadu
- na vzorek vybudí a vytrhne elektron z vnitřní slupky atomů
- jednotlivých prvků, nejčastěji ze slupky K, případně L, M, vakance ve slupce K (L, M…) se zaplní přeskokem elektronu z vyšší slupky (L→K, M→L…)
- energetický rozdíl je vyzářen jako fluorescenční tok fotonů sekundárního rentgenového záření
- atomy jednotlivých prvků emitují charakteristické rentgenové záření (čáry v řadách K, L, M… odpovídají přechodu elektronu na hladinu K, L, M…)
- měřením intenzity spektrálních čar lze zjistit prvkové složení vzorku (prvky B až U)



Každý prvek produkuje vlastní charakteristické x-záření; to je základ **kvalitativní analýza.**

Načítáním charakteristického X- záření od každého prvku můžeme stanovit jeho koncentraci; to je základ **kvantitativní analýza.**



Technologie X-ACT COUNT

- vzniká při nárazu elektronů o vysoké energii do atomů, čímž se vyrazí z elektronového obalu další elektron a je emitován foton

Zdroj záření:

kompaktní rentgenky s výkonem 4W (Rtg anoda), maximálního proudu až 200 uA(s možností analýzy lehkých i těžkých prvků).

Rozsah měřených prvků:

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Hf, W, As, Ta, Re, Pb, Ag, Sn, Bi a Sb

- přístroj dokáže analyzovat prvky jako jsou Au, Pd, Pt, Ir, Rh a dále pak samozřejmě prvky Al, Mg, Si, P, S

Detektor záření - detektor mění energii fotonů na elektrické pulzy

- výška pulzů je úměrná energii fotonu- velkoplošný SDD detektor,

- provádění analýz měřených prvků bez hélia či vakua.

X (EDS) – „energio“ dispersní - SEM-EDAX, SEM-EDX, SEM-EDS

zení elektrony, RTG emise, detekce

DX (WDS) – „vlnově“ dispersní, SEM-WDX, TEM-WDX

ocha - cca několik μm2

tekce – ppm (lepší u WDS, detekce i stopových prvků)

atomového čísla 5 – B

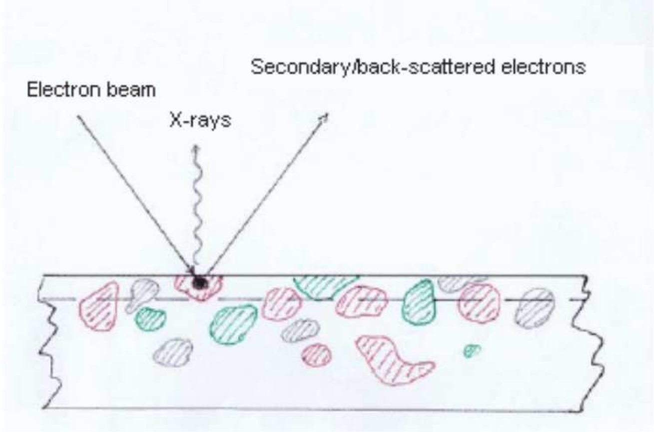
strá škála materiálů

žnost současného mapování řady prvků

lze měřit lehké prvky – (především H, Li, Be)

bém překryvů čar – především EDS

lze rozlišit oxidační stav, vazebné uspořádání



Emisní optická spektrometrie - OES

- registrování fotonů vzniklých přechody valenčních e^- z vyšších energetických stavů na nižší
- měří se záření emitované atomy nebo ionty v excitovaném stavu

Emisní spektrum má čárový charakter:

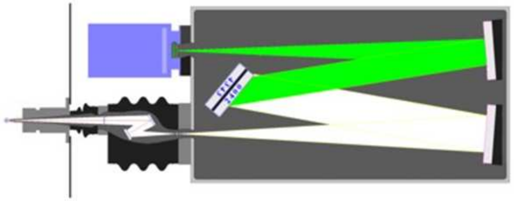
- Poloha čáry (λ) charakterizuje kvalitativní složení vzorku.
- Intenzita čáry charakterizuje kvantitativní složení vzorku.

Počet čar ve spektru roste s počtem e^- na valenčních hladinách.

- Rozsah vlnových délek: přechody valenčních e^- v rozsahu 10-1500 nm, analyticky se využívá pouze oblast 110-900 nm.

Spektrometr se skládá z: **budícího zdroje** + **jiskřiště**, **optického systému**, **detektoru** a vyhodnocovací jednotky.

- jiskřiště – místo, kde probíhá výboj,
- různá atmosféra u výboje: vzduch, **Ar**, vakuum,
- vlnová délka 130 nm - 670 nm.



JISKROVÝ VÝBOJ

Přerušovaný střídavý výboj s vysokým napětím a relativně nízkou průměrnou proudovou hustotou.

V iniciační fázi proudy **100-1000 A a T ≈ 30000 K** (elektrody však zůstávají studené).

Z pracovní elektrody se při výboji odpaří nepatrné množství vzorku, který se ve výboji atomizuje a excitu

Vykazuje velmi dobrou stabilitu a opakovatelnost.
Citlivost je nižší vzhledem k nižší c prvků ve výboji.
Jiskrový výboj je vhodnější pro **kvantitativní analýzu**.

- standardní metoda pro analýzu kovových vzorků, vzorek je 1 elektrodou, **W** nebo **C**.

Napětí: NN jiskra 300 - 500 V, VN jiskra10 - 20 kV.
V **Ar atmosféře** možná analýza ve vzdálené **UV oblasti a stanovení P, S, C, B.**

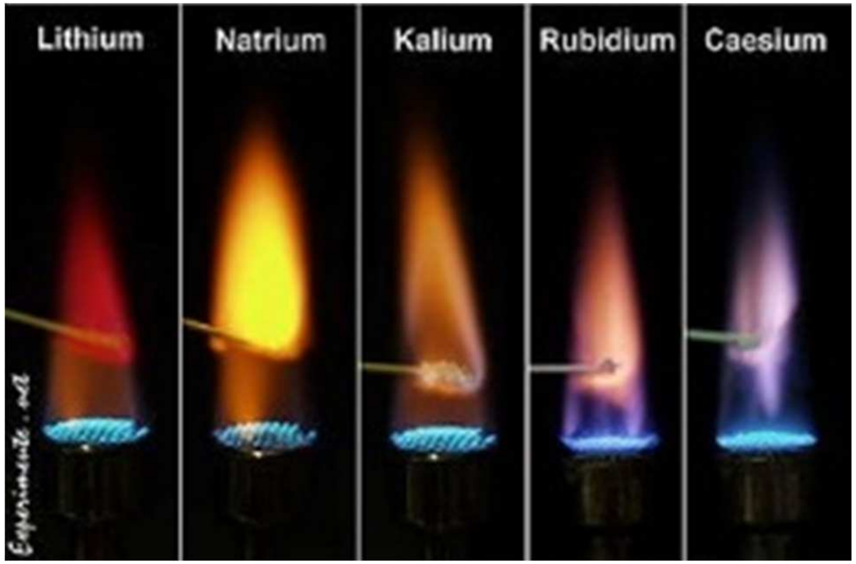
- Nutnost kvalitní úpravy povrchu vzorku,
- k identifikaci prvku alespoň 3 jeho čáry,
- srovnávání s tabulkami či knihovnami spektrálních čar,
- pro správné určení λ se přidává spektrum etalonu (př. Fe),
- inertní prostředí,
- částečně destruktivní.

Tento vlnový rozsah umožňuje a podporuje N v Fe matrici od 25 ppm a analýzy P v Al matrici od 10 ppm.

Kalibrační matrice: *Al, Fe, Cu, Mg, Zn, Ti a Ni*

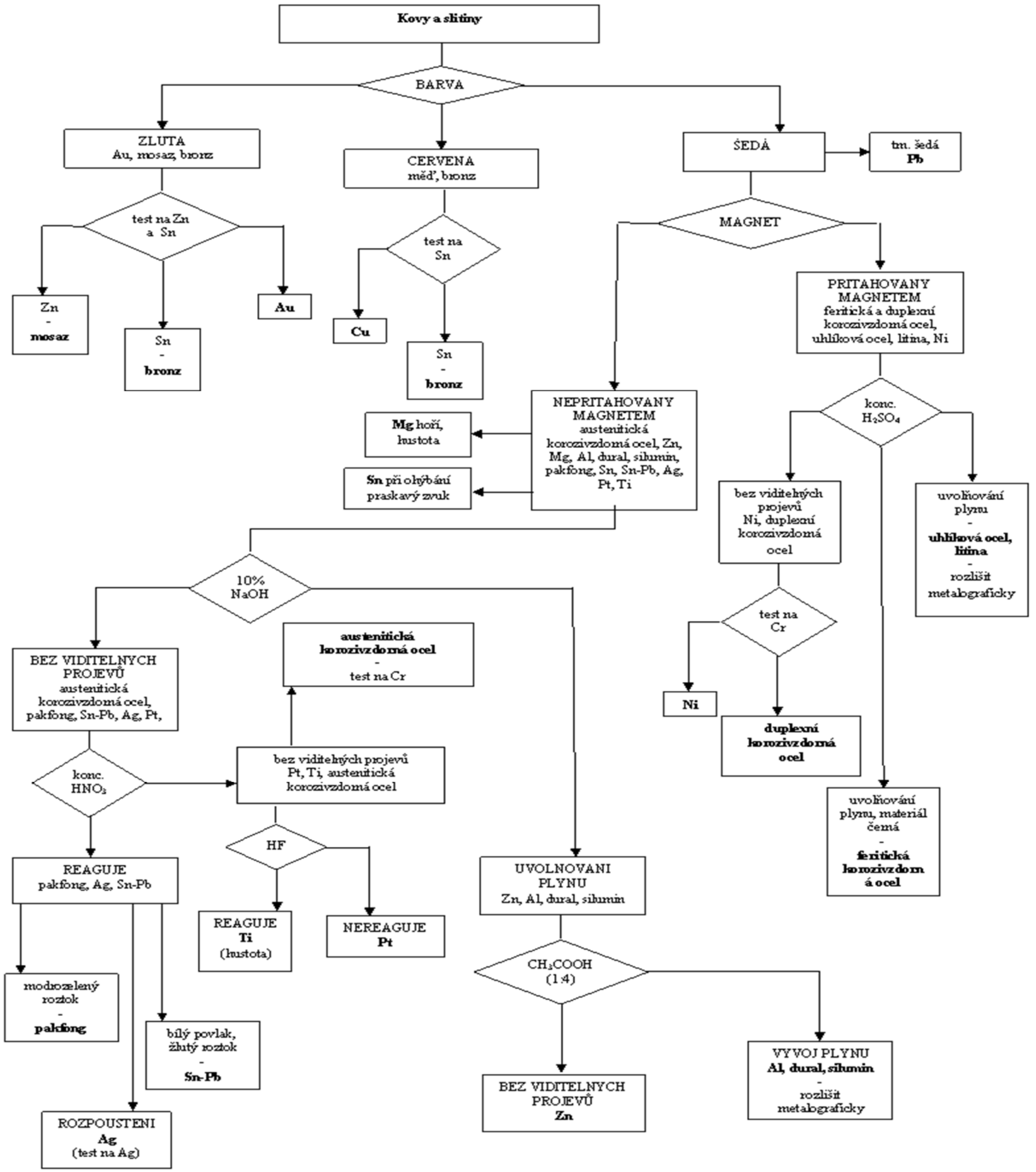
nalýza na suché cestě - zkoumá vzhled látky, její zabarvení, homogenitu, tvrdost, tvar krystalů, rozpustnost a
ší fyzikální vlastnosti.

etody rozboru suchou cestou jsou mimo jiné:
amenná zkouška: využívá schopnosti některých prvků zabarvit nesvítivý plamen.

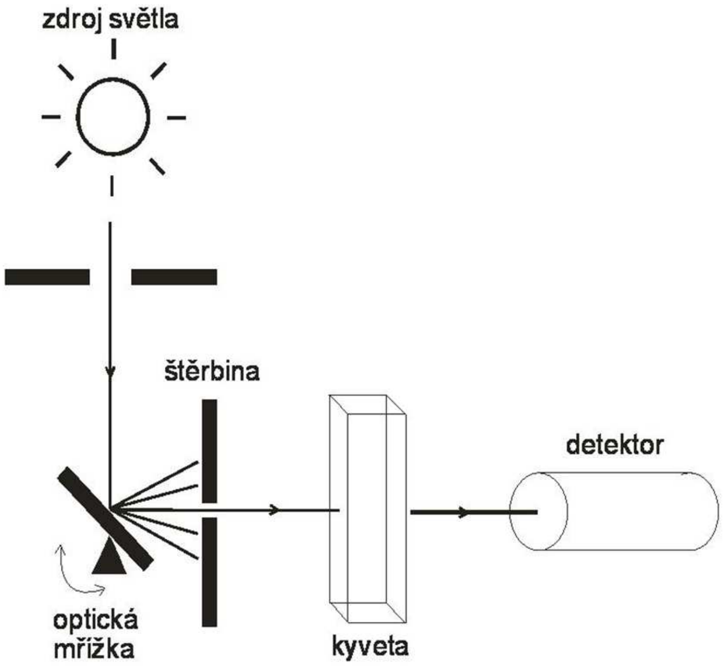


Ca - cihlově červená
Cu - modrozelená
Ba - žlutá
Na - oranžová
Sr - karmínově červená
K – fialová
Li - červená
Sn - modrá
As - tmavě modrá
B - světle zelená
Cl,Br,I - žlutozelená

		uhlíková ocel	Austenitická korozivzdor-ná ocel (Fe-Cr-Ni)	Cu	Mosaz (Cu-Zn)	Sn	Pb	Zn	Al
H_2SO_4	konc.	uvolňování plynu	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	uvolňování plynu	krátce uvolňování plynu do zčernání Pb	uvolňování plynu	uvolňování plynu
	zřed. (1:4)	uvolňování plynu	velmi mírné uvolňování plynu	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	mírné uvolňování plynu	bez viditelných projevů	uvolňování plynu	uvolňování plynu
HNO_3	konc.	krátce uvolňování nitrózních plynů, pasivace	bez viditelných projevů	intenzivní rozpouštění , nitrózní plyny, zelený roztok	intenzivní rozpouštění , nitrózní plyny, zelený roztok	intenzivní rozpouštění , nitrózní plyny, bílý povlak na Sn, žlutý roztok	bez viditelných projevů	uvolňování plynu	uvolňování plynu
	zřed. (1:4)	intenziní rozpouštění , nitrózní plyny	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	uvolňování plynu, bílý povlak na Sn	mírné uvolňování plynu	uvolňování plynu	uvolňování plynu
HCl	konc.	uvolňování plynu, roztok žloutne	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	uvolňování plynu	uvolňování plynu	uvolňování plynu	uvolňování plynu
	zřed. (1:4)	mírné uvolňování plynu	velmi mírné uvolňování plynu	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	uvolňování plynu	uvolňování plynu
CH_3COOH	zřed. (1:4)	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	uvolňování plynu	bez viditelných projevů
NaOH	10%	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	uvolňování plynu	uvolňování plynu
NH_3	konc.	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	roztok pomalu přechází do slabě modré barvy	materiál černá nad hladinou	bez viditelných projevů	bez viditelných projevů	mírné uvolňování plynu	uvolňování plynu


Kovy a slitiny
BARVA
ZLUTA
Au, mosaz, bronz
test na Zn a Sn
Zn - mosaz
Sn - bronz
Au
CERVENA
měď, bronz
test na Sn
Cu
Sn - bronz
ŠEDÁ
tm. šedá
Pb
MAGNET
NEPRITAHOVANY MAGNETEM
austenitická korozivzdorná ocel, Zn, Mg, Al, dural, silumin, pakfong, Sn, Sn-Pb, Ag, Pt, Ti
Mg hoří, hustota
Sn při ohýbání praskavý zvuk
PRITAHOVANY MAGNETEM
feritická a duplexní korozivzdorná ocel, uhlíková ocel, litina, Ni
konc. H2SO4
bez viditelných projevů
Ni, duplexní korozivzdorná ocel
test na Cr
Ni
duplexní korozivzdorná ocel
uvolňování plynu - uhlíková ocel, litina - rozlišit metalograficky
uvolňování plynu, materiál černá - feritická korozivzdorná ocel
10% NaOH
BEZ VIDITELNYCH PROJEVŮ
austenitická korozivzdorná ocel, pakfong, Sn-Pb, Ag, Pt,
konc. HNO3
bez viditelných projevů
Pt, Ti, austenitická korozivzdorná ocel
austenitická korozivzdorná ocel - test na Cr
HF
REAGUJE
Ti
(hustota)
NEREAGUJE
Pt
REAGUJE
pakfong, Ag, Sn-Pb
modrozelený roztok - pakfong
bílý povlak, žlutý roztok - Sn-Pb
ROZPOUSTENI
Ag
(test na Ag)
UVOLNOVANI PLYNU
Zn, Al, dural, silumin
CH3COOH (1:4)
BEZ VIDITELNYCH PROJEVŮ
Zn
VYVOJ PLYNU
Al, dural, silumin
-
rozlišit metalograficky

SPEKTROFOTOMETRIE

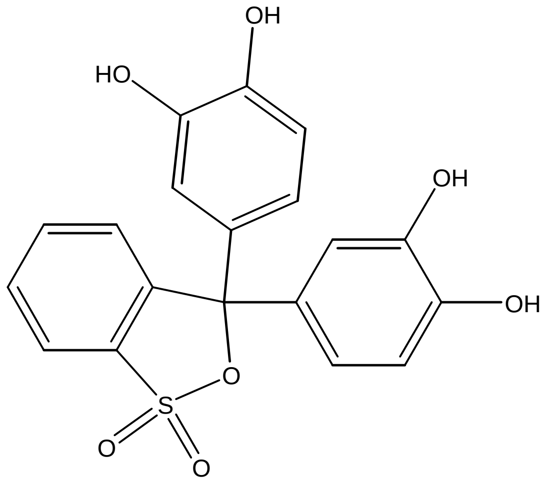


ozsah vlnových délek: 190 až 1100 nm
etodu kalibrační křivky.

echnicky složitější a dokonalejší přístroje, které umožňují vlnovou délku monochromatického světla libovolně istavit, nebo měřit část absorpčního spektra v určitém úseku vlnových délek, se nazývají **spektrofotometry**.

- Al^{3+} reaguje s pyrokatecholovou violetí (pH = 5,9) za vzniku modrého zbarvení. Intenzita barevného komplexu se
ěří při 580 nm po 15 – 60 min. Kvantifikace metodou kalibrační křivky.

g - sražení hydroxidem v přítomnosti titanové žluti, vzniká červené zbarvení, které se fotometruje při 550 nm - horší
bilita zbarvení v čase a citlivost na matrici.

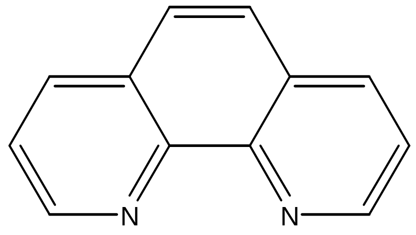


pyrocatecholsulfonphtalein

šivé vlivy

- tvoří s Al^{3+} stabilní komplexy, eliminace přídavkem hořečnatých iontů.

minace – redukce na Fe^{2+} a reakce s 1,10-fenathrolinem.



1,10-phenanthroline

Železo

veškeré železo (rozpuštěné i nerozpuštěné)

1. nefiltrovaný vzorek, rozklad kyselinou dusičnou
2. redukce hydroxylamin hydrochloridem → Fe^{II}
3. reakce s 1,10-fenanthrolinem, fotometrie (510 nm, červenooranžový komplex)

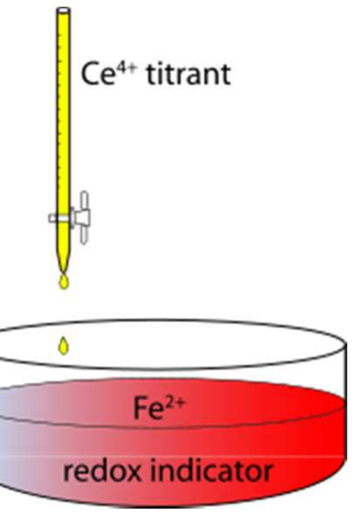
celkové rozpuštěné železo (Fe^{II}+Fe^{III})

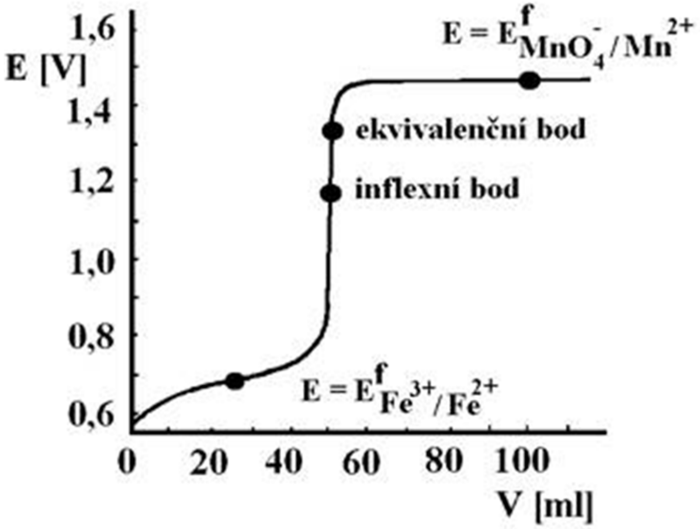
1. filtrovaný vzorek, uvolnění Fe z iontových asociátů
2. redukce
3. fotometrické stanovení s 1,10 fenanthrolinem

rozpuštěné železo v oxidačním stupni II (Fe^{II})

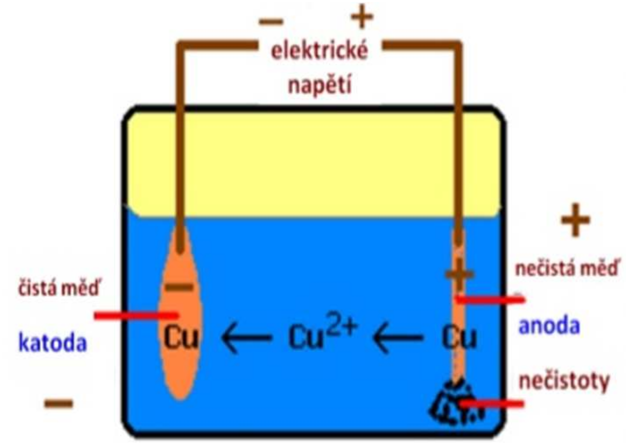
1. filtrovaný vzorek s co nejkratší dobou kontaktu se vzduchem
2. fotometrické stanovení s 1,10 fenanthrolinem

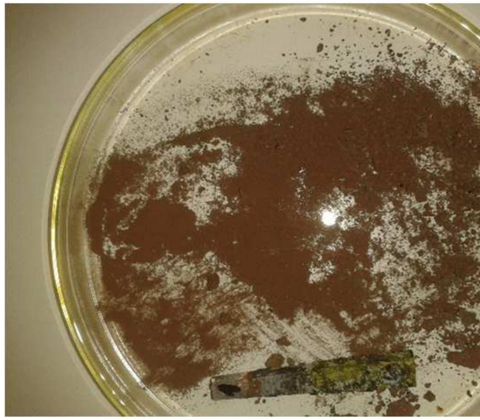
Titrace

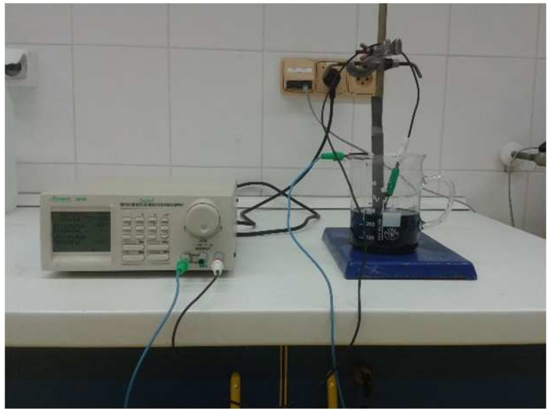

Ce⁴⁺ titrant
Fe²⁺
redox indicator


E [V]
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0
20
40
60
80
100
V [ml]
E = E^f MnO4- / Mn2+
ekvivalenční bod
inflexní bod
E = E^f Fe3+ / Fe2+

Gravimetrie a elektrogravimetrie







- Michaela Heveriová – téma: Chemická analýza železa ve formě kationů Fe^{2+}, $Fe^{3+.}$, celkového železa u kovových materiál.
- Petr Hromada – téma: Chemická analýza koncentrace hliníku u Al - slitin mokrou cestou ve formě kationů $Al^{3+.}$a suchou cestou spektrometrický.
- Ondřej Pittner - Využiti analytických metod ke stanovení koncentrace mědi u kovových materiálů.
- Jaroslav Sluka - Chemická analýza koncentrace legujících prvků ve slitinách hliníku suchou a mokrou cestou