

2.2. ATOMSKA ABSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA

Značilnosti:

Spektralno območje: 190-860 nm

Izvor svetlobe: žarnica z votlo katodo, spektralne žarnice visokofrekvenčne brezelektrodne žarnice

Generator atomov: plamen, grafitna cevna pečica

Disperzijski element: uklonska mrežica

Detektor: fotopomnoževalka

Vzorci: raztopine (redko trdni vzorci, suspenzije)

Koncentracijsko območje 0,05-200 μ g/ml

Absolutna meja zaznavnosti: 10^{-13} g

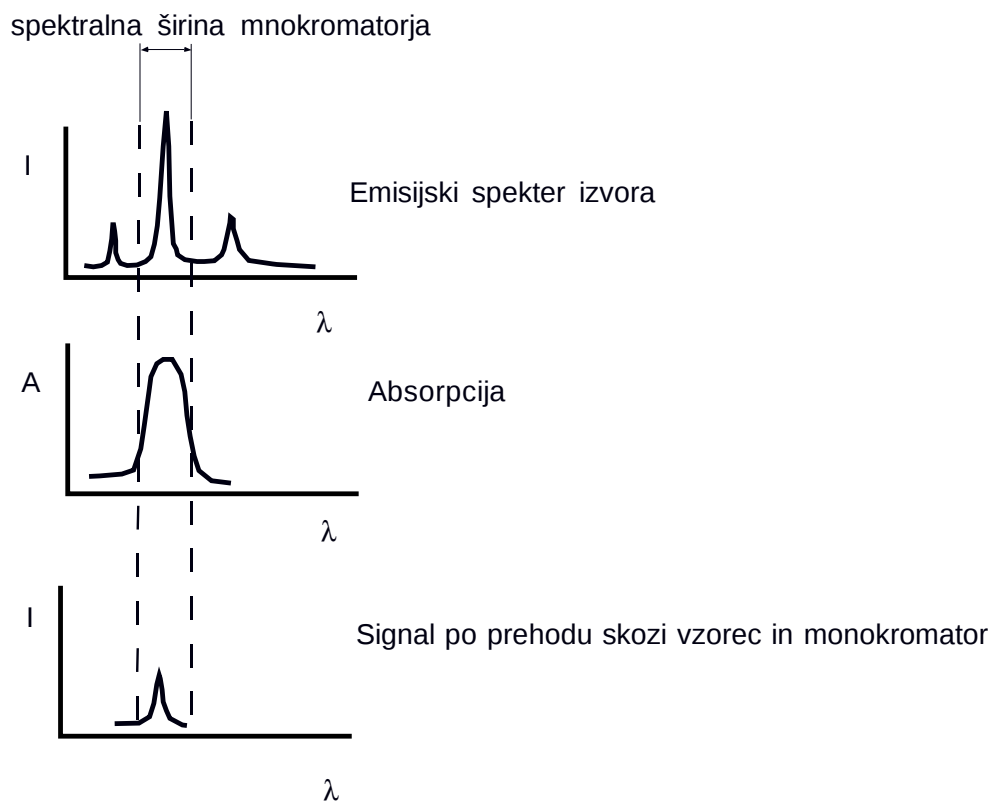
Natančnost metode: (relativni standardni odmik) $v = 0,5-2\%$

Atomska absorpcijska spektrometrija je analizna metoda, ki je osnovana na pojavu, da prosti nevzbujeni atomi absorbirajo svetlobo karakterističnih valovnih dolžin. Iz deleža absorbirane svetlobe sklepamo na množino elementa v raztopini (kvantitativna analiza), valovna dolžina absorbirane svetlobe pa določa element (kvalitativna analiza).

Princip metode:

Princip metode je nazorno prikazan na sliki 2.2.1. Svetloba iz svetila prehaja skozi plamen, v katerega razpršujemo preiskovano raztopino. Atomi elementa, ki ga določujemo, absorbirajo del svetlobe zanj karakteristične valovne dolžine, intenziteta te spektralne črte je po prehodu skozi plamen zmanjšana. Monokromator prepušča le svetlobo določenega območja, zato pada na detektor le svetloba karakteristične spektralne črte.

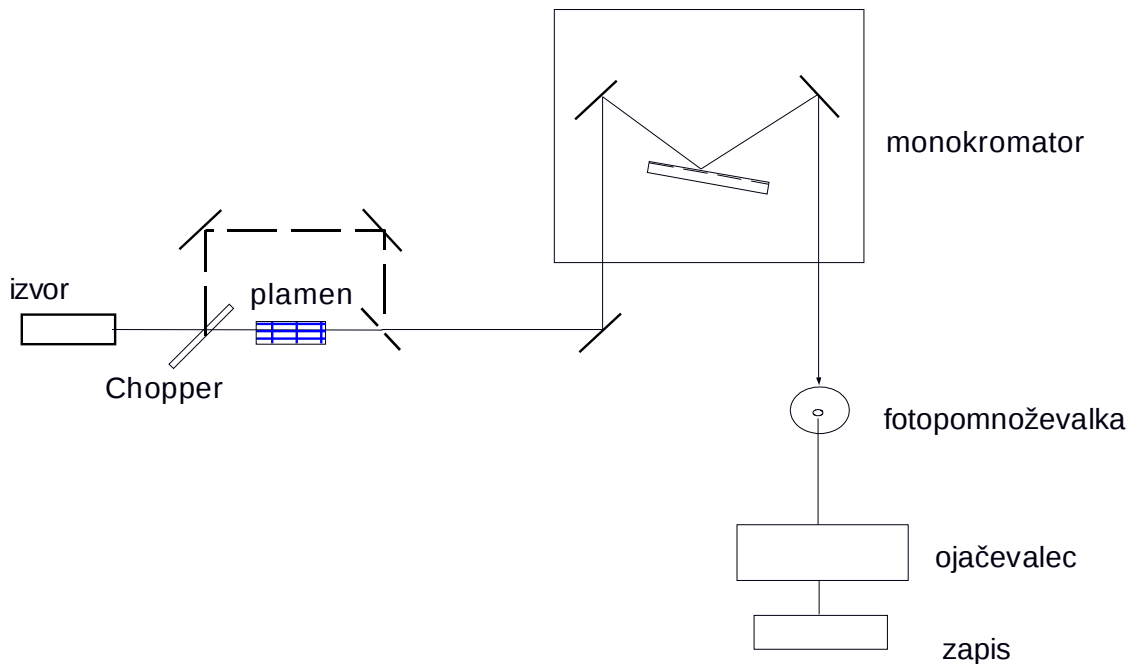
Slika 2.2.1. Princip AAS



Aparatura:

Aparatura za atomsko absorpcijsko spektrometrijo sestoji iz izvora svetlobe, generatorja atomov, monokromatorja in detektorja z ustrezno elektroniko. Načelno shemo kaže slika 2.2.2. Sistemi so nemonulirani, modulirani dvožarkovni in večkanalni.

Slika 2.2.2. Shema dvožarkovne aparature za AAS



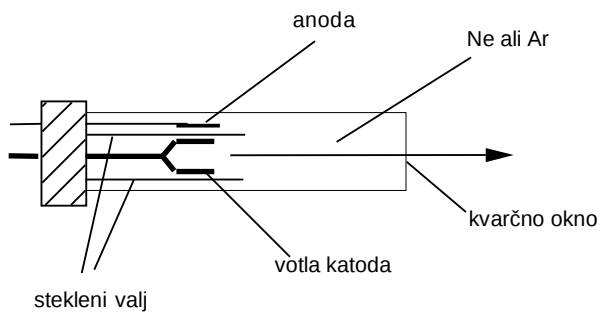
Izvor svetlobe:

Kot izvor svetlobe navadno uporabljamo žarnice z votlo katodo (angl. "hollow cathode lamp") (slika 2.2.3), za nekatere elemente (Na, K, Rb, Cs) navadne spektralne žarnice, v zadnjih letih pa tudi visokofrekvenčne žarnice brez elektrod.

Generator atomov:

Za produkcijo prostih atomov navadno uporabljamo plamen. Plameni, ki jih največ uporabljamo v atomski absorpcijski spektrometriji so v tabeli 1. Največ uporabljamo mešanice acetilen-zrak in acetilen-didušikov (I) oksid. Slednji ima relativno visoko temperaturo in je zato primeren za spojine, ki tvorijo termično stabilne okside in druge spojine. (Slika 2.2.4).

Slika 2.2.3. Shema žarnice z votlo katodo



Slika 2.2.4.
Shema razpršilca in gorilnika za AAS

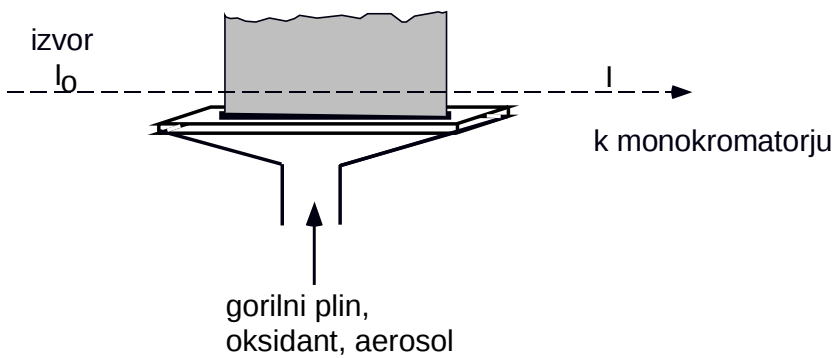
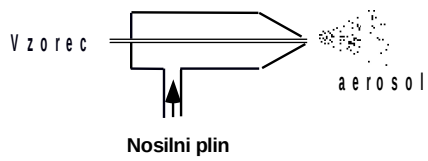


Tabela 2.2.1. Lastnosti nekaterih plinskih mešanic

Mešanica	Hitrost gorenja (cm/s)	Temperatura(°C)
butan-zrak	82,1	1935
vodik-zrak	440	2045
vodik-kisik	3680	2660
aceten-zrak	160	2125
aceten-kisik	2480	3100
aceten-N ₂ O	180	2955

Fizikalne osnove metode:

Absorpcija svetlobe zavisi od absorpcijskega koeficienta in dolžine poti skozi plamen ali grafitno cevno peč.

Iz kvantne mehanike oziroma klasične teorije lahko izvedemo za absorpcijski koeficient enačbi:

$$k = h \frac{\nu}{c} B_{i,k} = \frac{\pi \cdot e^2}{m \cdot c} \cdot f_{i,k}$$

k je integralni koeficient za celotno širino spektralne črte, $B_{i,k}$ je Einsteinova verjetnost prehoda in $f_{i,k}$ moč oscilatorja za določeno spektralno črto, h Planckova konstanta, ν frekvenca spektralne črte, c hitrost svetlobe in m masa elektrona.

Zaradi lažjih eksperimentalnih pogojev merimo absorpcijo v maksimumu spektralne črte

$$k_0 = \frac{K}{\Delta\nu} f \cdot N,$$

pri čemer je k_0 absorpcijski koeficient v maksimumu spektralne črte, $\Delta\nu$ je širina spektralne črte, K konstanta, f moč oscilatorja in N število prostih, nevzbujenih atomov v enoti prostornine.

Absorpcija svetlobe zavisi pri konstantni dolžini poti in koncentraciji atomov od moči oscilatorja izbrane absorpcijske črte f in od širine spektralne črte, ki jo emitira svetilo. S fizikalnih vidikov vpliva temperatura v manjši meri (\sqrt{T}) na absorpcijo, torej le toliko, kolikor od nje zavisi širina spektralne linije.

Reakcije v plamenu

Razen absorpcijskega koeficienta k_0 in dolžine poti svetlobe b je v enačbi za absorpcijo tudi koncentracija oziroma število prostih nevzbujenih atomov, ki je v neposredni zvezi s koncentracijo elementa v raztopini. Vsaka sprememba razmerja med številom prostih atomov v plamenu in koncentracijo elementa v raztopini spremeni občutljivost določitve, zato posvečamo največjo pozornost pojavom, ki lahko zmanjšajo množino prostih atomov v plamenu.

Osnovni **procesi in reakcije** v plamenu so naslednji :

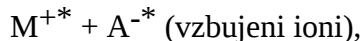
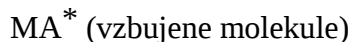
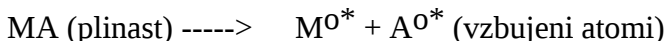
- *tvorba aerosola*; izparevanje topila v plamenu



- *taljenje in izparevanje* (ali sublimacija)

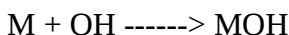
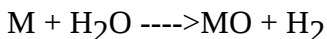
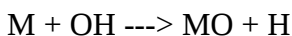
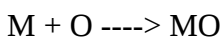


- *disociacija, vzbujanje, ionizacija* $M^0 + A^0$ (nevtralni atomi)



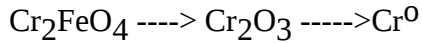
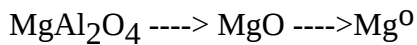
- *sekundarne reakcije* v plamenu med atomi, radikali in molekulami.

Proste atome pridobivamo neposredno z disociacijo soli ali pa preko vmesnih spojin, ki nastanejo v plamenu. Nastali atomi lahko reagirajo s plini plamena in njihovimi produkti gorenja. Pri teh sekundarnih reakcijah med atomi, radikali in molekulami lahko nastanejo plinaste spojine (npr. oksidi, hidroksidi, hidridi)



ali pa trdne spojine (oksidi M_yO_z) in karbonati). V kompleksnih sistemih lahko nastanejo težkohlapne molekule, npr. halogenidi (AlF_3), soli oksikislin ($CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$) ali kompleksni oksidi ($MgAl_2O_4$, $CaTiO_3$) zaradi drugih kationov in anionov, ki so v

raztopini. Te spojine zaradi višjih tališč težko uparijo in ponovno disociirajo v atome ter zato znižajo koncentracijo prostih atomov v plamenu.



Smer reakcije, ki prevlada, zavisi od večjega števila faktorjev, predvsem pa od pogojev v plamenu in kemične sestave vzorca.

V AAS moramo zato skrbno izbrati plamen (H_2/zrak , $\text{C}_2\text{H}_2/\text{zrak}$, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$), sestavo plamena (razmerje gorilnega plina in oksidanta) in višino, pri kateri merimo absorpcijo svetlobe, saj so za posamezne elemente najugodnejši pogoji različni.

Občutljivost in meja zaznavnosti

Medtem ko zavisi občutljivosti za posamezne elemente predvsem od osnovnih zakonitosti, ki veljajo za metodo, odločajo o meji zaznavnosti v veliki meri tudi karakteristike uporabljene aparature (stabilnost, šum itd.).

Relativno občutljivost v AAS definiramo kot koncentracijo v mg elementa/ml, ki daje signal 1% absorpcije. Navadno je to tudi koncentracija, ki jo lahko še določujemo z dovolj veliko natančnostjo.

Relativna meja zaznavnosti je podana s koncentracijo v mg elementa/ml, ki daje trojni signal stresanj ozadja (šuma). Parametri aparature, kot so jakost toka svetila, pretok plinov, lega gorilca in dušenje, morajo biti pri določevanju meje zaznavnosti naravnani optimalno.

Interference

Motnje v atomski spektrometriji so lahko *spektralne*, *fizikalne* in *kemične*. Medtem ko so prve redkejšje in jih povzročajo predvsem superpozicije absorpcijskih in emisijskih črt oz. trakov, so fizikalne in kemične motnje bolj pogoste, vendar se lahko izognemo njihovem vplivu na pravilnost rezultata s pravilno izdelanimi umeritvenimi krivuljami in izbiro ustreznih eksperimentalnih pogojev.

Fizikalne motnje povzročajo spremembe fizikalnih lastnosti raztopin, in vplivajo na procese pri nastanku aerosola ter na temperaturo plamena.

Kemične motnje pa povzročajo že prej opisane reakcije, ki vplivajo na spremembe ravnotežij v plamenu ter s tem na nepopolno atomizacijo in znižanje absorpcijskega signala. Tovrstne interference so zlasti značilne za snovi z močnimi ionskimi vezmi. Tako npr. prisotnost sulfata ali fosfata močno zmanjša absorpcijski signal kalcija zaradi afinitete med kalcijem in fosfatom oziroma sulfatom. Pri teh pogojih se zmanjša število prostih atomov v plamenu. Vplive sulfata oziroma fosfata lahko znatno zmanjšamo z

dodatkom lantanovih ionov, ki vežejo fosfatni oziroma sulfatni ioni ter tako sproščajo kalcij; omilimo pa jih tudi z uporabo tehnike standardega dodatka.

Uporabnost metode

Metoda atomske absorpcije je primerna predvsem za določevanje posameznih elementov v raztopinah. Ne moremo določati plinov, halogenov, ogljika, fosforja in žvepla.

Alkalijske kovine določujemo s precejšnjo občutljivostjo in natančnostjo. Glavne spektralne črte so v vidnem delu spektra (Li 670,8 nm; K 766,5 nm; Na 589,0 nm; Rb 852,1 nm; Cs 852,1 nm), V plamenu so glede na občutljivost odločilna predvsem disociacijska in ionizacijska ravnotežja, zadoščajo že "hladni" plameni. Napake lahko nastanejo zaradi ionizacijskih vplivov, zato pogosto dodajamo element z nizkim ionizacijskim potencialom (npr. Cs).

Od zemljoalkalijskih kovin določamo z veliko občutljivostjo magnezij in kalcij, medtem ko je ta pri stronciju in bariju slabša. V plamenu so kovine v radikalih MOH, MOH⁺, za popolno disociacijo potrebujemo visoke temperature. Nekateri ioni tvorijo z zemljoalkalijami spojine, ki imajo visoka tališča.

Mnoge kovine (Cu, Ag, Zn, Cd, Pb, Hg, Sn itd.) lahko določamo enostavno, ker dobro disociirajo v plamenu; absorbirajo v UV delu spektra. Motnje so na splošno majhne, zato rezultati ne zavise mnogo od sestave vzorca.

Metoda atomske absorpcijske spektrometrije se je uveljavila na vseh področjih analize kemije in je predvsem uporabna za določevanje manjših množin elementov v anorganskih in organskih snoveh. Metodo prištevamo tudi med osnovne v kliničnih, metalurških, geoloških in farmacevtskih analiznih laboratorijih, pomembna je tudi pri analizah v zvezi z varstvom okolja (določevanje kovin v zraku in vodah).

Elektrotermična AAS

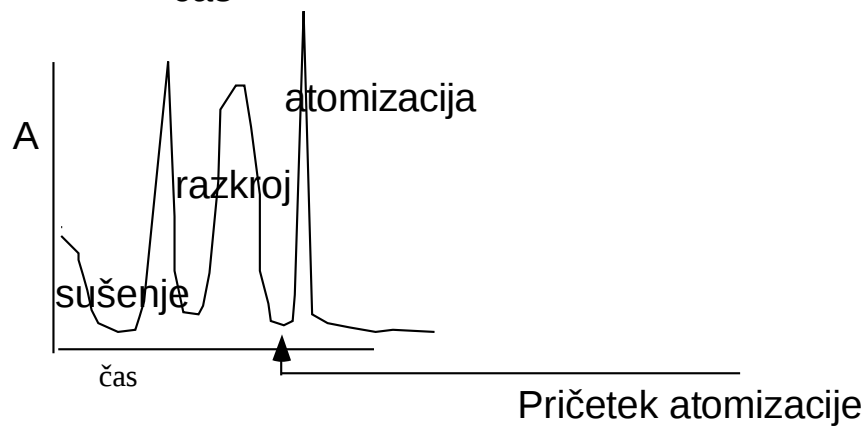
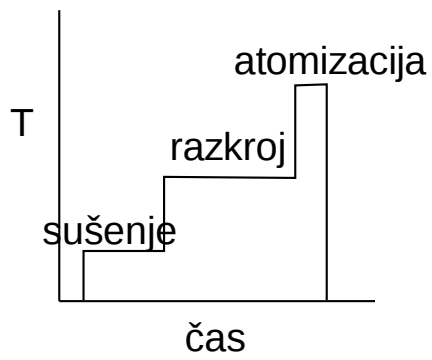
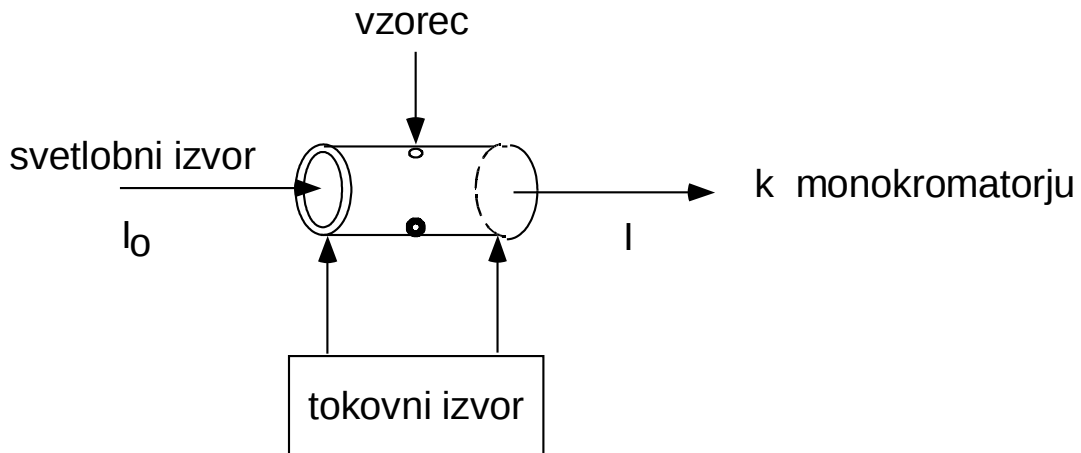
V zadnjem času vse bolj pridobivamo proste atome tudi v električno gretih ceveh; najprimernejše so grafitne cevke (d = 8 mm), ki jih segrevamo z visokimi jakostmi toka (200-400 A).

Tehnika elektrotermične AAS ima v primerjavi s plamensko tehniko nekatere prednosti. Pri tej tehniki nadomestimo plamen z razpršilnikom z grafitno cevko, ki jo namestimo v aparaturo tako, da prehaja žarek svetlobe iz izvora skozi sredino cevke. Vzorec vnašamo v cevko skozi odprtino za vnos, ki se nahaja na zgornjem delu cevke. V cevko vnašamo zelo majhne volumne vzorca 5-50 µl. Grafitna cevka se nahaja v večji cevi, ki jo prepihujemo z argonom. Grafitno cevko uporovno grejemo (veliki tokovi!), pri čemer lahko temperaturni program poljubno uravnamo ter s tem kontroliramo procese, ki vodijo do nastanka prostih atomov. Navadno uporabljamo trostopenjske temperaturne programe. V prvi stopnji (100°C) vnešeni vzorec posušimo. Tej stopnji sledi stopnja razkroja (T=300°C-900°C), v kateri odstranimo del analize osnove. Ta stopnja je zlasti pomembna pri analizi organskih vzorcev. Sledi stopnja atomizacije, pri kateri v zelo kratkem času (nekaj ms) segrejemo cevko na temperaturo, ki zadošča za atomizacijo določenega elementa (do 2500°C). Eksperimentalne pogoje (temperaturni program)

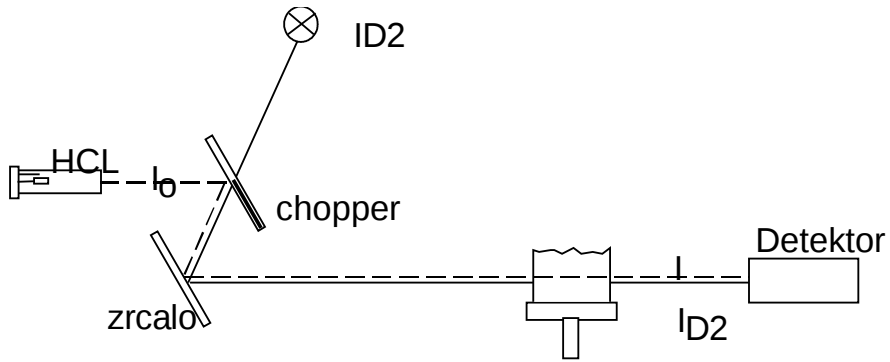
določimo eksperimentalno ali pa uporabimo dosegljive literaturne podatke. Shema aparature je prikazana na sliki 2.2.5.

Nespecifično absorpcijo, ki je pogosta pri elektrotermični AAS (prisotnost molekularnih zvrsti, pojav dima v stopnji atomizacije...) in pri atomizaciji koncentriranih raztopin v plamenu, lahko deloma zmanjšamo ali celo odstranimo s korektorjem ozadja. Princip ene od možnosti za korekcijo je prikazan na sliki 6. V tem primeru uporabimo dva izvora, žarnico z votlo katodo in devterijsko žarnico, ki emitira kontinuirni spekter. Rotirajoči sektor-chopper izmenično prepušča skozi absorpcijski prostor (grafitna cevka, plamen) resonančno linijo elementa, ki ga določamo, in svetlobo, ki jo seva devterijska žarnica. Element, ki ga želimo določiti absorbira samo svetlobo, ki jo emitira žarnica z votlo katodo, trdni delci (dim) ali molekule pa svetlobo iz obeh izvorov. Če časovno ločeno opazujemo razmerje obeh intenzitet, lahko z ustrezno elektronsko obdelavo signalov kompenziramo nespecifično absorpcijo. Princip delovanja devterijskega korektorja ozadja je prikazan na sliki 2.2.6.

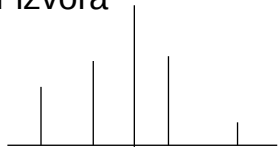
Slika 2.2.5
Shema aparature za elektrotermično atomizacijo



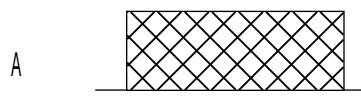
Slika 2.2.6. Princip delovanja devterijskega korektorja ozadja



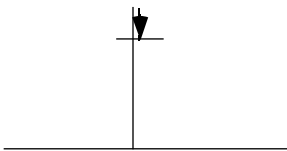
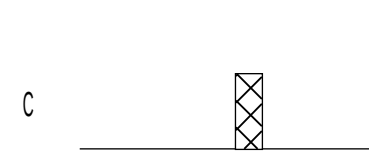
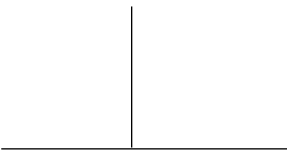
spekter izvora



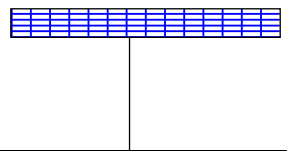
spekter D₂ žarnice



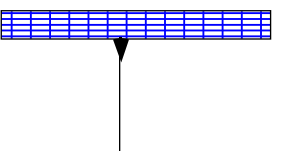
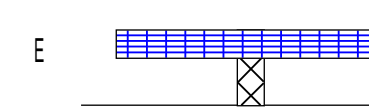
sp. širina monokromatorja



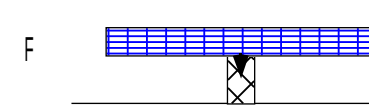
atomska absorpcija



nespecifična absorpcija



atomska + nespecifična absorpcija



Zaradi veliko večje učinkovitosti atomizacije v grafitni cevki (100% glede na 0,1% učinkovitost v plamenu) je ta tehnika bistveno bolj občutljiva od plamenske tehnike, zato so meje zaznavnosti glede na plamensko tehniko tudi do 1000 krat nižje . Ker delamo pri elektrotermični tehniki z majhnimi množinami raztopin od 1 do 100 μl , so absolutne občutljivosti zelo visoke in znašajo od 10^{-10} do 10^{-12} g.

Pomanjkljivost tehnike pa so predvsem večje interference, ki jih večkrat ne moremo povsem odstraniti, slabša natančnost meritev in daljši čas potreben za analizo.