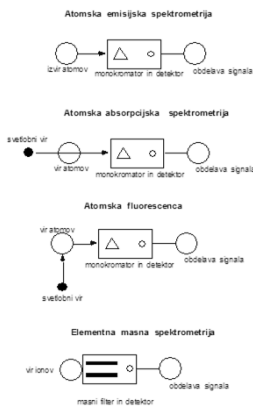


Atomska spektroskopija

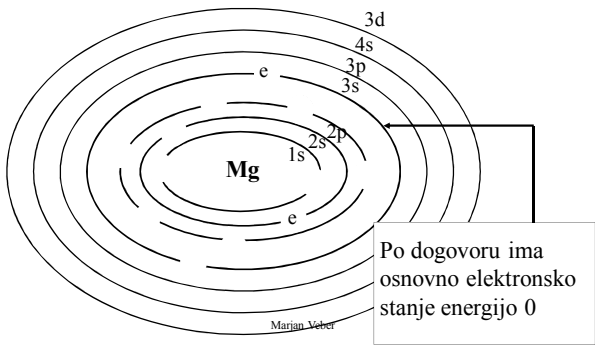
- PROSTI ATOMI
- VZBUJENI ATOMI

Marjan Veber

Metode atomske/elementne masne/ spektrometrije



Elektronska konfiguracija Mg

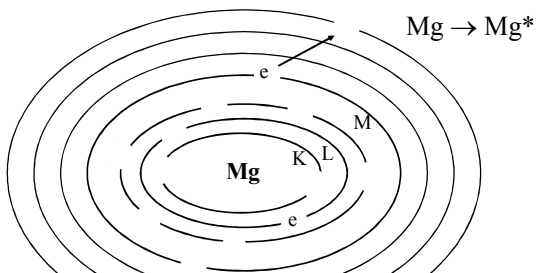


Elektronska konfiguracija Mg

	K	L	M
Mg	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2$
Mg ⁺	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^1$

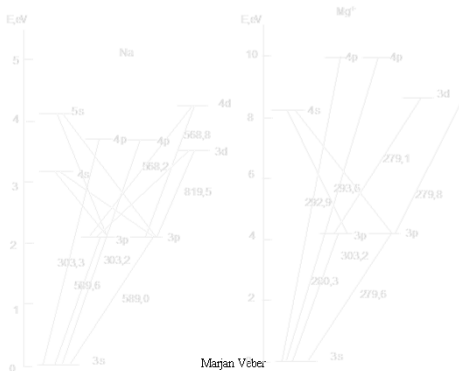
Marjan Veber

Vzbujanje Mg



Marjan Veber

Energijski diagram za Na in Mg⁺



Marjan Veber

Atomska emisijska spektrometrija

- Plamenska fotometrija
- Atomska fluorescenca
- Emisijska spektrometrija z visokotemperaturnimi izvori
(Električni izvori lok, iskra, plazemski izvori)

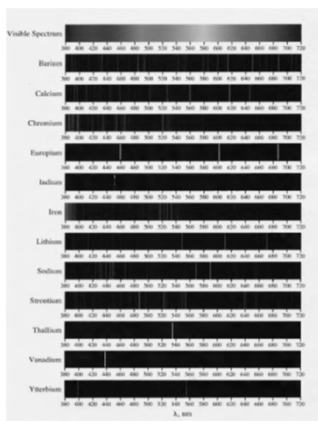
Metode emisijske spektrometrije omogočajo tako kvalitativno kot tudi kvantitativno analizo

Marjan Veber

Atomski spektri

- ZA ELEKTRONSKE PREHODE V ATOMIH SO ZNAČILNI ČRTASTI SPEKTRI
- Specifične spektralne črte lahko uporabljamo za elementno analizo (kvalitativno in kvantitativno)

Marjan Veber



Atomska emisijska spektrometrija

PRIMER KVALITATIVNE ANALIZE

Element	Glavna emisijska črta, nm
Ag	328,1
Cu	324,8
Hg	253,7
K	344,7
Zn	334,5

Marjan Veber

Atomska emisijska spektrometrija

Kvantitativna analiza temelji na merjenju intenzitet (jakosti) emisijskih spektralnih črt

$$I = k \times c$$

Občutljivost: kovine >0,001%

Natančnost 1-5%

Občutljivost in natančnost zavisita od elementa, ki ga določujemo

Marjan Veber

Pomen temperature izvora

- Izvor mora imeti konstantno temperaturo, ker le-ta bistveno vpliva na število atomov in/ali ionov**

Marjan Veber

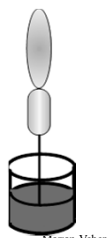
$$\frac{N^*}{N^o} = \frac{g^*}{g^o} \cdot e^{\frac{-E_n}{kT}}$$

N^* število atomov v vzbujenem stanju
 N^o število atomov v osnovnem stanju
 E_n energija vzbujenega stanja
 k Boltzmanova konstanta
 T temperatura izvora
 g^*, g^o statistični uteži osnovnega in vzbujenega stanja

Marjan Veber

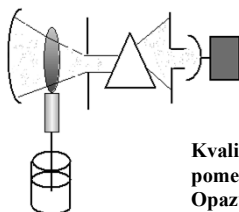
Izvori v atomski emisijski spektrometriji

- **Plamen:**



Marjan Veber

Shema plamenskega fotometra



Kvaliteta monokromatorja ni pomembna
 Opazujemo majhno število zvrsti
 (atome, ki jih lahko vzbujamo v plamenu – alkalijske in zemljoalkalijske kovine)

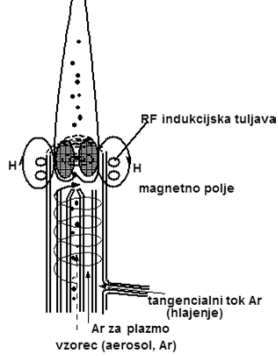
Marjan Veber

Visokotemperaturni električni izvori

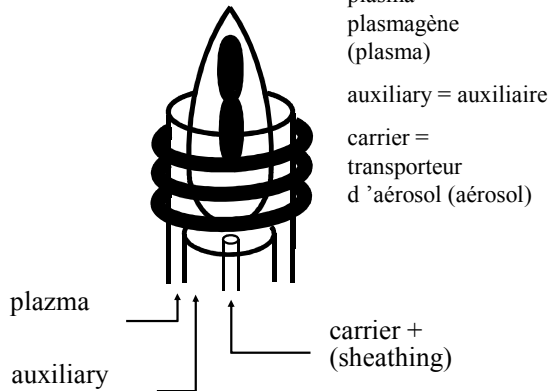
- Grafitne elektrode iz zelo čistega grafita
- Električni lok: kontinuirni izvor ($T=4000$ do $6000K$)
- Električna iskra trenutni izvor ($T = 10000 K$ pri napetosti $15\ 000$ do $40\ 000 V$)

Marjan Veber

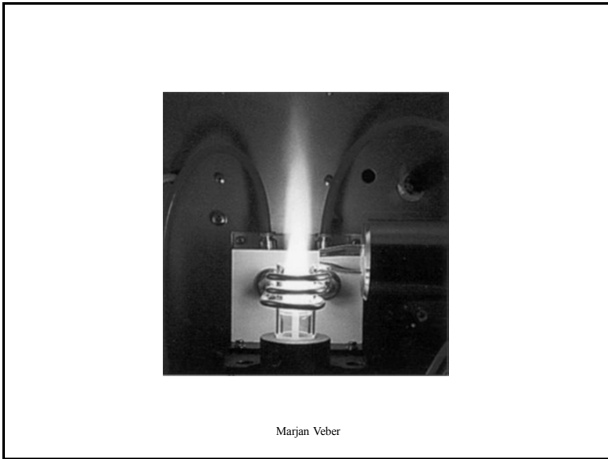
Induktivno sklopljena plazma-”torch”

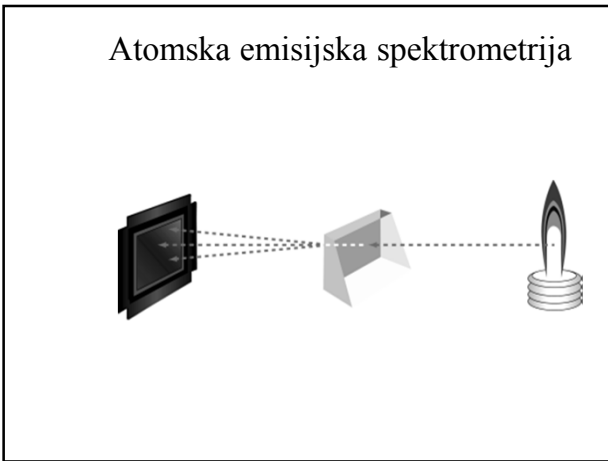


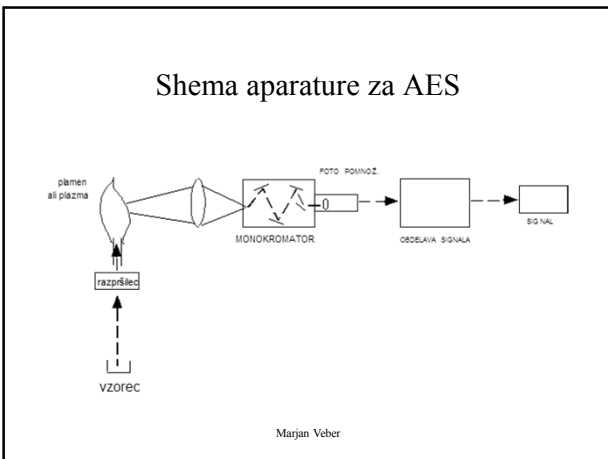
Marjan Veber



Marjan Veber







SPEKTRALNE MOTNJE V EMISIJSKI SPEKTROMETRIJI

Plamenska emisija (filtri)

Min	K
403,1	404,4
403,3	404,7
403,4	

Rešitev: spektrometar z zmerno ločljivostjo

SPEKTRALNE MOTNJE V EMISIJSKI SPEKTROMETRIJI

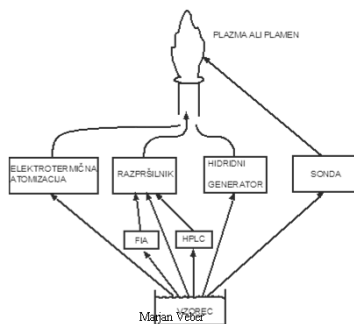
- Ga Mn
- 403,298 403,307

- Na Mg
- 285,28 285,21

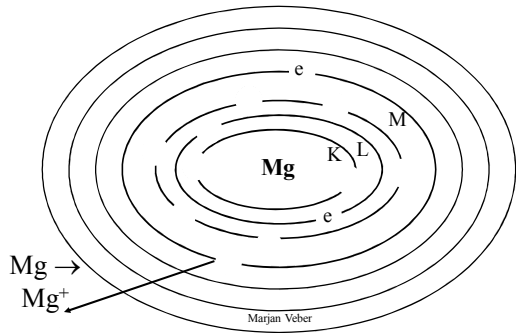
Rešitev: visokoločljivi monokromator (echelle!)

Marjan Veber

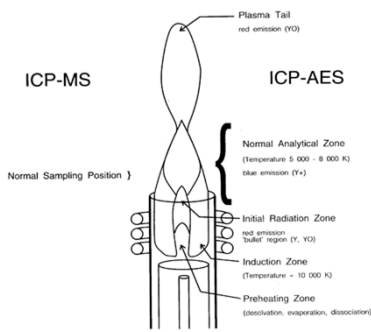
Atomska spektroskopija: vnos vzorca



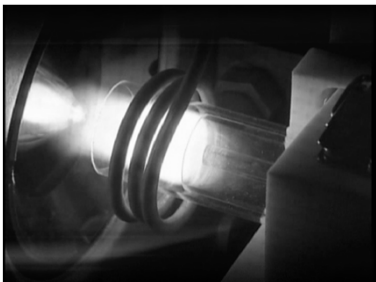
Ionizacija Mg



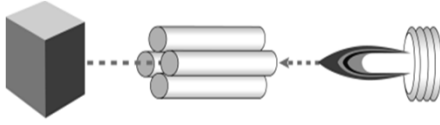
ICP-OES/ICP-MS



Plazma

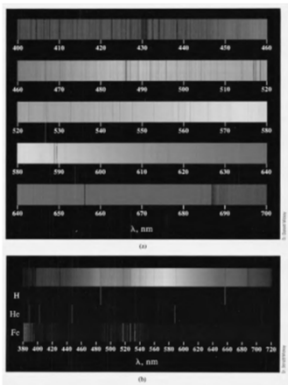


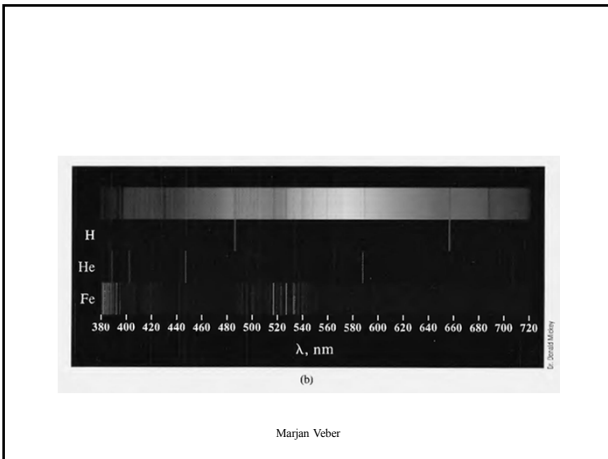
ICP-masna spektrometrija

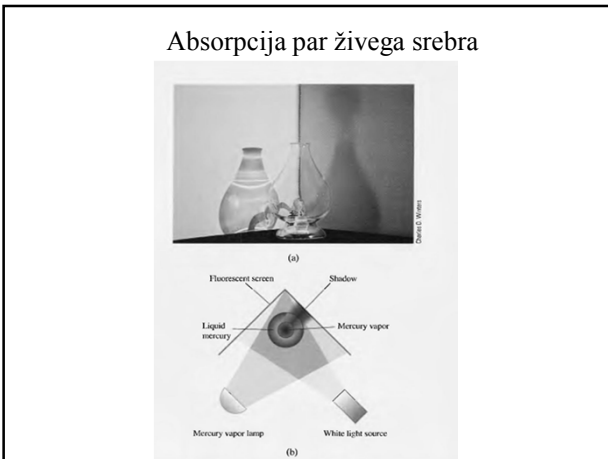


ATOMSKA ABSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA

Marjan Veber







Atomska absorpcijska spektrometrija

- Metoda ki temelji na absorpciji svetlobe.
- Svetlobo absorbirajo atomi v osnovnem stanju
- Velja Beer-Lambert-ov zakon (podobna kvantitativna zveza kot pri mol. absorpcijski spektrometriji)

Marjan Veber

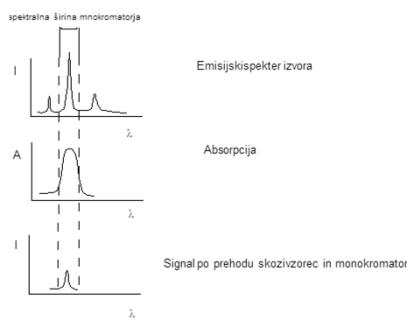
Atomska absorpcijska spektrometrija

Osnova metode:

- Pri vzbujanju v plamenu in v ostalih izvorih ostaja večina atomov v osnovnem stanju. To velja tudi pri plazemskih izvorih, kljub visokim temperaturam.
- Ker opazujemo atome v prostem stanju (ki prevladujejo), lahko pričakujemo večjo občutljivost

Marjan Veber

AAS: Princip metode



Marjan Veber

Lambert-Beerov zakon

$T = P/P_0$ Delež prepuščene svetlobe
(Transmitanca, prepustnost)

$$-\log(T) = A$$

$$A = abc$$

Aabsorbanca

Marjan Veber

Lambert- Beerov zakon

$$-\frac{dP}{dN} = -K \cdot P$$

P.....intenziteta sevanja

N.....število delcev, ki absorbirajo

K..... konstanta

$$\int_0^P \frac{dP}{P} = -K \int_0^N dN \quad \ln \frac{P}{P_0} = -K \cdot N$$

Marjan Veber

AAS 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**

Marjan Veber

AAS: značilnosti (nadaljevanje):

- **Vzorci: raztopine (redko trdni vzorci, suspenzije)**
- **Koncentracijsko območje 0,05-200µg/ml**
- **Absolutna meja zaznavnosti: 10⁻¹³g**

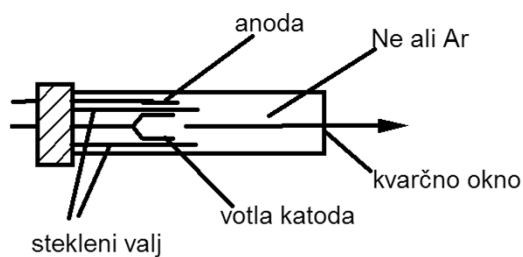
Marjan Veber

Izvori v atomski absorpcijski spektrometriji:

- **Žarnica z votlo katodo**
- **Brezelektrodna visokofrekvenčna žarnica**

Marjan Veber

Žarnica z votlo katodo



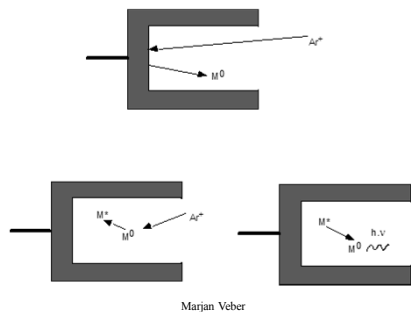
Marjan Veber

Princip delovanja žarnice z votlo katodo:

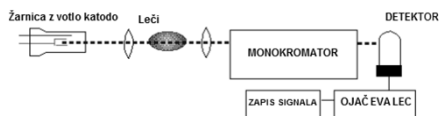
- Žarnica je napolnjena z žlahtnim plinom (Ar ali Ne)
- Pri velikih napetostih med elektrodama plin ionizira in ioni, ki padajo na katodo izbijajo atome kovine. Zaradi trkov z ioni plina se kovinski atomi vzbujajo. Posledica je emisija karakteristične svetlobe
- Žarnica z votlo katodo emitira spektralne črte, ki so značilne za katodni element.

Marjan Veber

Princip delovanja žarnice z votlo katodo:



Shema aparature za AAS



AAS: Atomizacija

- **Naloga:**
- **Analit pretvorimo v atomarno stanje (prosti atomi)**
- **2 možnosti:**
- **ATOMIZACIJA V PLAMENU (tekočine, plini)**
- **ATOMIZACIJA V GRAFITNI CEVNI PEČICI - ELEKTROTHERMIČNA ATOMIZACIJA (tekočine in trdni vzorci)**

Marjan Veber

Atomizacija v plamenu:

- Gorilnik ima dolgo ozko glavo (laminarni plamen), ki podaljša svetlobno pot
- Vzorec uvajamo v gorilnik z razprševanjem (razpršilnik ustvarja aerosol)

Pred vnosom v plamen, aerosol uvajamo v razpršilno komoro, kjer se pomeša z oksidantom in gorilnim plinom. V razpršilni komori zadržimo večje kapljice.

Marjan Veber

Atomizacija v plamenu

- Običajni gorilni plin je etin (acetilen)
- Kot oksidant lahko uporabimo zrak ali N_2O , s katerim dobimo plamen z višjo temperaturo.

- C_2H_2 /zrak 2100-2400 ° C
- C_2H_2/N_2O 2600-2800 ° C

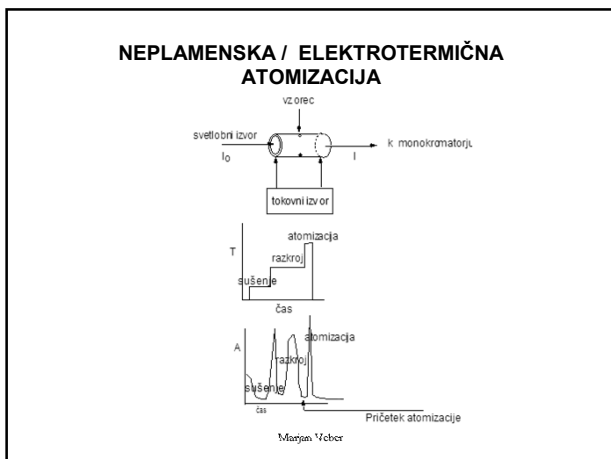
- Plamen N_2O/C_2H_2 je manj stabilen.

Marjan Veber

Neplamenska / elektrotermična atomizacija

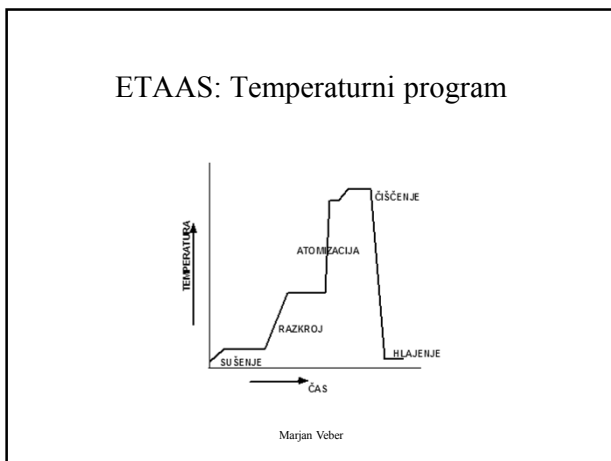
- Vzorec vnesemo v grafitno cevko, ki jo s pomočjo električnega toka programirano segrevamo.
- Čas zadrževanja atomov analita v absorpcijskem prostoru je daljši, zato ima ta tehnika ugodnejše meje zaznavnosti.
- Analiziramo lahko tudi trdne vzorce.

Marjan Veber



Stopnje pri elektrotermični atomizaciji

- **Sušenje**
Uporabimo temperaturo pri kateri odstranimo topilo (50-200 st)
- **Razkroj**
Pri nekoliko višji temperaturi odstranimo osnovo vzorca – matriks
- **Atomizacija**
S hitrim segrevanjem (2000-3000 °C v 1 s) generiramo atome. V tej stopnji merimo signal.



Primer : Določevanje Mn, plamen

λ nm	Rel. šum	Občutlj.	Linearnost
• 279,5	1,0	0,052	2,0
• 279,8	0,77	0,067	3,0
• 280,1	0,88	0,11	5

Ostali pogoji: Plamen zrak/acetilen, moder
Spektralna širina : 0,2 nm

Dodatek 0,2% CaCl₂ preprečuje vplive Si.

Marjan Veber

Primer: Določevanje Mn, ETAAS

- Matriks : voda
- λ : 279,5 nm
- Spektralna širina: 0,2 nm

Temperaturni program

- Sušenje:
- Sežig: 1100 °C
- T atomizacije: 2700 °C
- Občutljivost: 4 pg/0,0044A
- Linearno območje: 200 pg

Marjan Veber

Praktični vidiki AA meritve

Za vsak element moramo upoštevati naslednje:

Valovna dolžina

Širina reže (spektralna širina monokromatorja)

Koncentracijsko območje (omejena linearnost)

Marjan Veber

Praktični vidiki AA meritve

- Plamenska AAS
 - Vrsta plamena
 - Sestava plamena (višina opazovanja)

- ETAAS
 - Temperaturni program

Marjan Veber
