

## Atomska spektroskopija

**METODE ATOMSKE  
SPEKTROSKOPIJE TEMELJIJO NA  
MERJENJU ABSORPCIJE ALI  
EMISIJE SVETLOBE, KI JO  
POVZROČAJO ATOMI**

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

## Atomska spektroskopija

- **PROSTI ATOMI**
- **VZBUJENI ATOMI**

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 spektroskopija splošno:

Atomske spektre sestavljajo ozke spektralne črte

Širjenje spektralnih črt razen načela nedoločenosti (Heisenberg) povzročata dva pojava:

- **DOPPLERJEV EFEKT**
- **ŠIRJENJE ZARADI PRITISKA**

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

Dopplerjev efekt

- Med atomizacijo/ionizacijo in vzbujanjem se lahko delci gibljejo v smeri detektorja ali v nasprotni smeri, kar povzroča spremembo frekvence emitiranega el. magnetnega valovanja
- Spektralne črte se lahko tako razširijo tudi do 100 krat glede na naravno širino

Temu pojavu se ne moremo izogniti

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

Širjenje spektralnih črt

- **ŠIRJENJE SPEKTRALNE ŠIRINE ZARADI PRITISKA**
- Povezano je s trki med delci, ki vpliva na njihova energetska stanja
- Ta vpliv narašča s temperaturo

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

Atomska emisijska spektrometrija  
**Kvantitativna analiza temelji na  
 merjenju  
 intenzitet (jakosti) emisijskih spektralnih  
 črt**

$$I = k \times c$$

**Občutljivost in natančnost določitev zavisita  
 od elementa, ki ga določujemo**

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

---

---

---

---

---

---

---

---

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

---

---

---

---

---

---

---

---

## Pomen temperature izvora

- **Izvor mora imeti konstantno temperaturo, ker le-ta bistveno vpliva na število vzbujenih 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

---

---

---

---

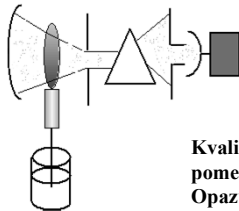
---

---

---

---

### Shema plamenskega fotometra



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

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

### Idealni izvor v emisijski spektrometriji

- 1. POPOLNA ATOMIZACIJA
- 2. MOŽNOST KONTROLE IONIZACIJE
- 3. DOVOLJ VELIKA ENERGIJA ZA VZBUJANJE
- 4. INERTNO OKOLJE
- 5. NIZKO OZADJE

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

### Idealni izvor v emisijski spektrometriji(nadalj.)

- 6. MOŽNOST ATOMIZACIJE RAZTOPIN TRDNIH SNOVI, PLINOV
- 7. MOŽNOST MERITEV RAZTOPIN Z RAZLIČNIMI KONCENTRACIJAMI, RAZLIČNA TOPILA
- 8. MOŽNOST SIMULTANE VEČELEMENTNE ANALIZE

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

Idealni izvor v emisijski spektrometriji  
(nadalj.)

- 9. PONOVLJIVI POGOJI ATOMIZACIJE IN VZBUJANJA
- 10. NATANČNI IN PRAVILNI REZULTATI
- 11. UGODNA CENA IN ENOSTAVNO VZDRŽEVANJE
- 12. ENOSTAVNOST UPORABE

Marjan Veber

---

---

---

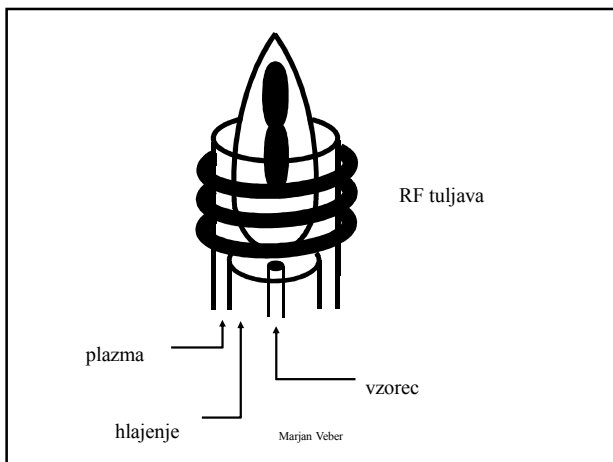
---

---

---

---

---



---

---

---

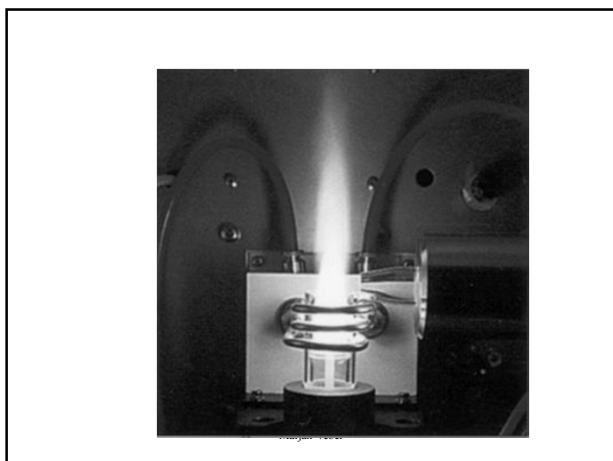
---

---

---

---

---



---

---

---

---

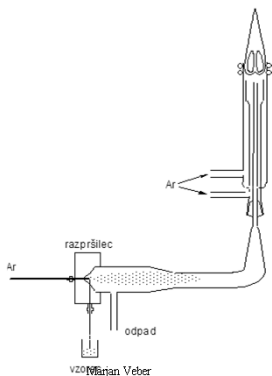
---

---

---

---

Induktivno sklopljena plazma




---

---

---

---

---

---

---

---

Značilnosti ICP izvora

- Visoke temperature
- Velika gostota elektronov
- inertno okolje
- odsotnost molekularnih zvrsti
- ni elektrod
- ni nevarnosti eksplozij
- plazma je optično "tanka"

Marjan Veber

---

---

---

---

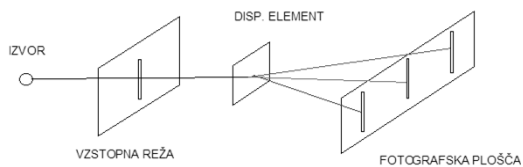
---

---

---

---

Shema aparature za emisjsko spektrofografijo



Marjan Veber

---

---

---

---

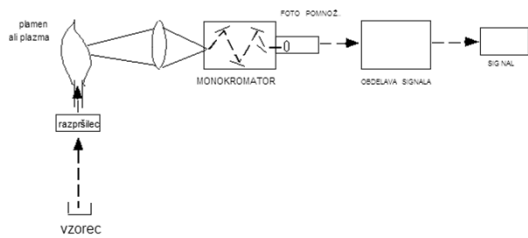
---

---

---

---

### Shema aparature za AES



Marjan Veber

---

---

---

---

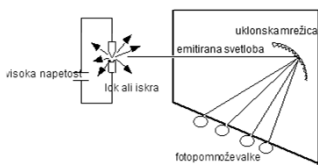
---

---

---

---

### Shema emisijskega spektrometra



Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

### SPEKTRALNE MOTNJE V EMISIJSKI SPEKTROMetriJI

Plamenska emisija (filtri)

λ <sub>min</sub>	K
403,1	404,4
403,3	404,7
403,4	

Rešitev: spektrometar z zmerno ločljivostjo

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---



## SPEKTRALNE MOTNJE V EMISIJSKI SPEKTROMETRIJI

- Ga                      Mn
- 403,298                403,307
  
- Na                      Mg
- 285,28                 285,21
- Rešitev: visokoločljivi monokromator  
(echelle!)

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

---

---

---

---

---

---

---

---

## Absorpcijske črte v spektru sončne svetlobe



Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

## Atomska absorpcijska spektrometrija

### Osnova metode:

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

Marjan Veber

---

---

---

---

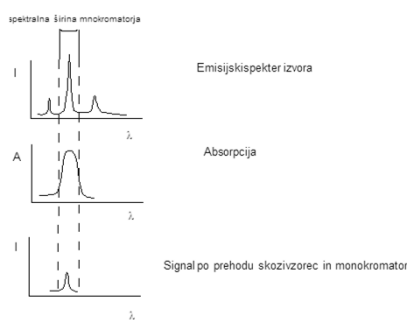
---

---

---

---

## AAS: Princip metode



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:  $10^{-13}$ g**

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

### Atomska absorpcijska spektrometrija

- **Prednosti AAS:**  
(Glede na emisijsko spektrometrijo)

- **Manj motenj**
- **Manjša temperaturna odvisnost**
- **Za večino elementov večja občutljivost in boljša natančnost**

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

### Izvori v atomski absorpcijski spektrometriji:

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

Marjan Veber

---

---

---

---

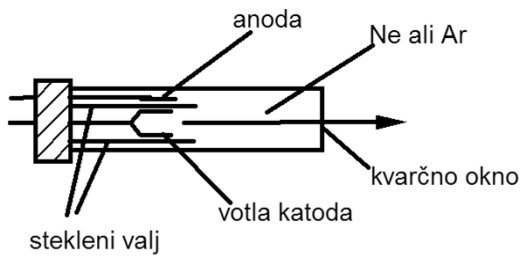
---

---

---

---

### 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

---

---

---

---

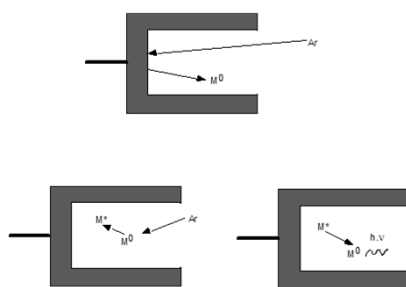
---

---

---

---

### Princip delovanja žarnice z votlo katodo:



Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

## Brezelektrodne visokofrekvenčne žarnice

- Sol, ki jo sestavlja izbrana kovina je zataljena v kvarčni cevki skupaj z inertnim plinom
- RF polje vzbuja plin, ki povzroča ionizacijo in vzbujanje elementa v ampuli
- Intenziteta tovrstnih izvorov je 10-100 krat večja od
- Kot pri HCL, vendar je stabilnost slabša

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

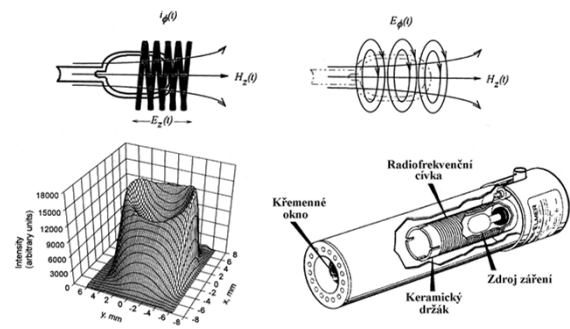
---

---

---

## Brezelektrodna žarnica

Za elemente z resonančnimi črtami pod 220 nm: As, Se, Te, Pb ...




---

---

---

---

---

---

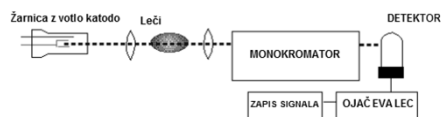
---

---

---

---

## Shema aparature za AAS



Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Dvožarkovni sistemi

- S Chopperjem omogočimo modulacijo signala
- Pri dvožarkovnih sistemih žarek razdelimo na dva dela, od katerih enega vodimo mimo izvora atomov
- Tako zmanjšamo šum zaradi nestabilnosti izvora

Marjan Veber

---

---

---

---

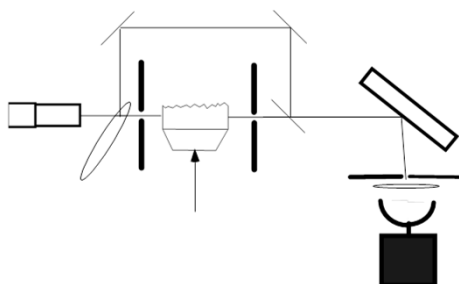
---

---

---

---

## AAS: Dvožarkovni sistem



Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

## 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 acetylen
- 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

---

---

---

---

---

---

---

---

### AAS: Lastnosti nekaterih plinskih mešanic

Mešanica	Hitrost gorenja (cm/s)	Temperatura(°C)
butan-zrak	82,1	1935
vodik-zrak	440	2045
vodik-kisik	3680	2660
acetylen-zrak	160	2125
acetylen-kisik	2480	3100
acetylen- $N_2O$	180	2955

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

### Atomizacija v plamenu:

#### Dinamična atomizacija

- Vzorec kontinuirno uvajamo v plamen, zato potrebujemo volumne večje od 1 ml. Vzorec mora biti raztopljen
- Zaradi majhne učinkovitosti vnosa in razredčevanja vzorca v plamenu je občutljivost plamenske AAS manjša.

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

### AAS- NESPECIFIČNE (FIZIKALNE) MOTNJE

- viskoznost
- površinska napetost
- gostota
- vpliv topila na temperaturo izvora
- vpliv topila na hitrost desolvacije

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

### AAS- SPECIFIČNE (KEMIJSKE) MOTNJE

- Primeri:
  - Vpliv fosfata pri določevanju Ca
  - Vplivi anionov pri atomizaciji Al (tvorba oksidov!)
- Rešitev: kemijska modifikacija

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---



### SPEKTRALNE MOTNJE AAS

- b) ABSORPCIJA:
- SPECIFIČNOST IZVORA
- ŠIRINA SPEKTRALNE ČRTE ~0,0001 nM
- Na Mg
- 285,28 285,21
- Problemi:
- Nečistoče v katodnem materialu

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

### SPEKTRALNE MOTNJE V AAS

- Nečistoče v katodnem materialu
- Večelementne žarnice
- Emisija ozadja (zanemarljiva – modulacija!)
- Nespecifična absorpcija:
- Molekularna absorpcija
- Sipanje
- Absorpcija plamena ( $\lambda < 220$  nm)

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

---

---

---

---

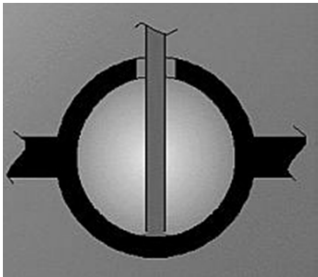
---

---

---

---

## ETAAS



Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

## Neplamenska / elektrotermična atomizacija

Ar uporabimo kot zaščitni plin  
 Z njim odstranimo presežni material med sežigom in po atomizaciji, preprečimo oksidacijo grafita ter preprečimo reakcijo med ogljikom in dušikom (nastanek cianogena).

Marjan Veber

---

---

---

---

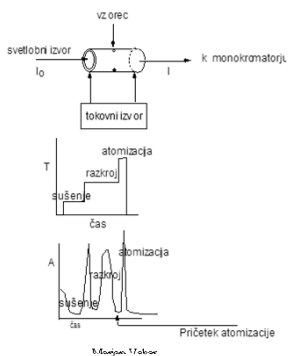
---

---

---

---

## NEPLAMENSKA / ELEKTROTHERMIČNA ATOMIZACIJA



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.

---

---

---

---

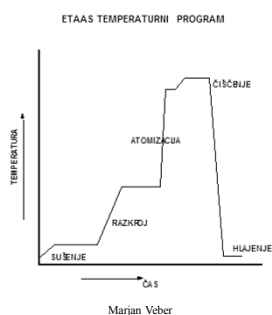
---

---

---

---

## ETAAS: Temperaturni program




---

---

---

---

---

---

---

---

## ***MOTNJE v ETAAS:***

- **FIZIKALNE**
- **KEMIJSKE**
- **NASTANEK STABILNIH SPOJIN (KARBIDI, OKSIDI)**
- **NASTANEK HLAJNIH SPOJIN**

Marjan Veber

---

---

---

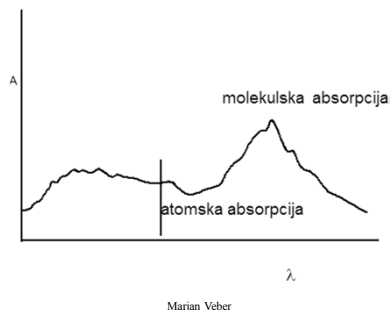
---

---

---

---

---

**ETAAS: KOREKCIJA OZADJA**


---

---

---

---

---

---

---

---

**AAS: korekcija ozadja**

Z modulacijo signala (Chopper) kontroliramo vpliv izvora (plamen grafitna cevka)

Ne moremo odstraniti vplivov ozadja, ki povzročajo nespecifično absorpcijo ali emisijo.

Za korekcijo the vplivov uporabimo devterijski korektor ali korektor, ki deluje na osnovi Zeemanovega efekta.

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

**AAS: korekcija ozadja**

Osnove korekcije:

Predpostavki:

- Atomske črte so zelo ozke
- Ozadje povzročajo molekularne zvrsti z zelo širokimi absorpcijskimi spektri

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

## Korekcija z D<sub>2</sub> žarnico

- Uporabimo kontinuirni izvor
- Svetloba iz obeh AA izvorov (HCl in D<sub>2</sub> žarnica) izmenično prehaja skozi izvor atomov

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

## D<sub>2</sub> korekcija

- Ker je spektralna širina monokromatorja bistveno večja od širine atomske črte, je širina žarka iz D<sub>2</sub> izvora bistveno večja glede na elementno spektralno črto
- Pri vključeni HCl merimo absorpcijo elementa in ozadja pri majhni spektralni širini
- Pri vključeni D<sub>2</sub> žarnici merimo v širšem pasu. Ker je v tem primeru absorpcija zaradi elementa zanemarljiva, merimo praktično le ozadje.

Marjan Veber

---

---

---

---

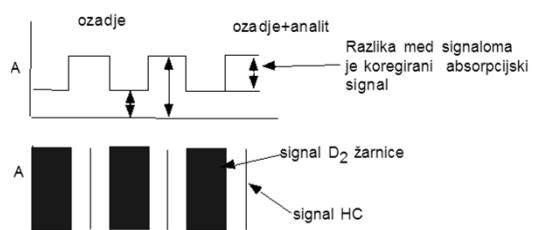
---

---

---

---

## D<sub>2</sub> korekcija



Marjan Veber

---

---

---

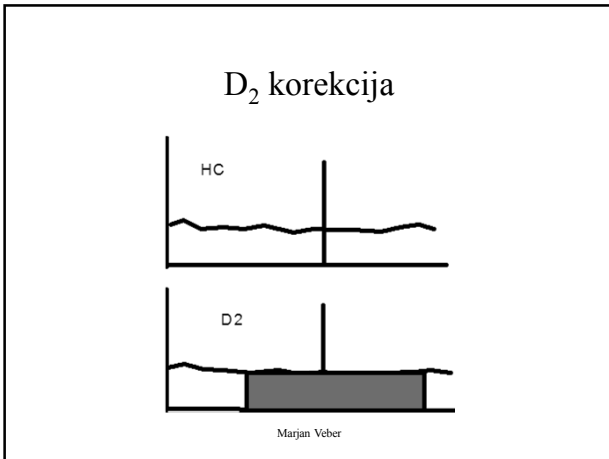
---

---

---

---

---




---

---

---

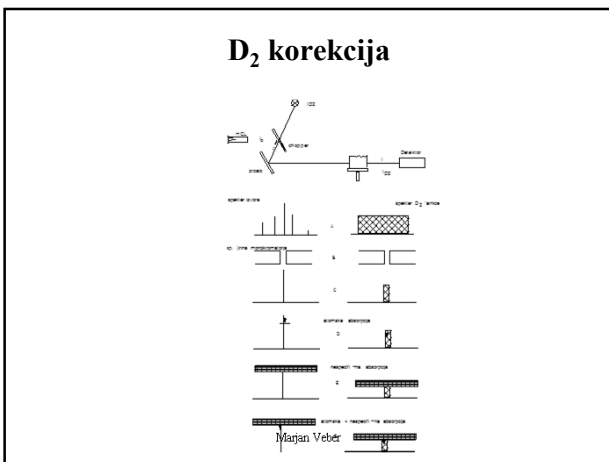
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

### ETAAS modifikatorji

- Modifikacija osnove vzorca, matriksa

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{NaCl} & + & \text{NH}_4\text{NO}_3 & \rightleftharpoons & \text{NaNO}_3 & + & \text{NH}_4\text{Cl} \\
 1400^\circ\text{C} & & 210^\circ\text{C} & & 380^\circ\text{C} & & 330^\circ\text{C}
 \end{array}$$

- Stabilizacija analita
- $\text{CdCl}_2 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Cd}(\text{PO}_4)_3$

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

### Določevanje Al v podtalnici (uporaba modifikatorja)

Ref. Vrednost Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Brez. modifikatorja		Dodatek	
	C(mg/l)	RSD, %	C (mg/l)	RSD, %
10,1	5,5	11,8	9,8	2,1
13,3	9,6	6,2	14,0	1,6
34,5	29,5	5,4	35,2	0,7
68	59	2,8	67	0,9

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

### Praktični vidiki AA meritve

- **AAS je dobro znana tehnika**
- **Na voljo so nam ustrezni standardni postopki**
  
- **Sodobni instrumenti omogočajo računalniško kontrolo parametrov**

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

### Primer : Določevanje Mn, plamen

$\lambda$ 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% CaCl<sub>2</sub> preprečuje vplive Si.

Marjan Veber

---

---

---

---

---

---

---

---

### Primer: Določevanje Mn, ETAAS

- Matriks :                   voda
- $\lambda$ :                        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

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---