

ATOMSKA ABSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA

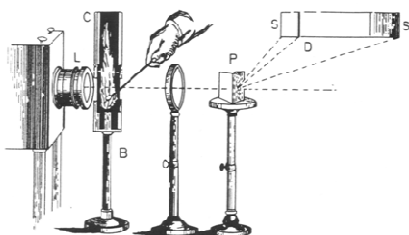
Atomska absorpcijska spektrometrija

- 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)

Absorpcijske črte v spektru sončne svetlobe



Kirchoff, Bunsen (1860)

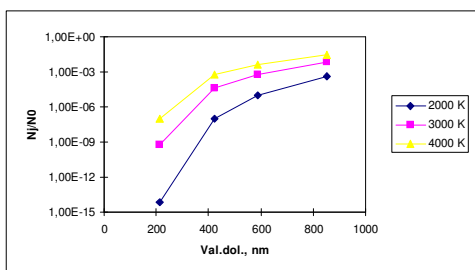


Atomska absorpcijska spektrometrija

Osnova metode:

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

Odvisnost razmerja N_j/N_0 od temperature in valovne dolžine (Walsh)



Absorpcija svetlobe

$$P_v = P_v^0 \cdot e^{-k_v b}$$

k_v ... Aborpcijski koeficient pri določeni (diskretni) frekvenci

- P_v^0, P_v intenziteti svetlobe pri frekvenci ν in dolžini poti b

Beer-Lambertov zakon

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

Pintenziteta sevanja

Nštevilo 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

Lambert-Beerov zakon

Sledi:

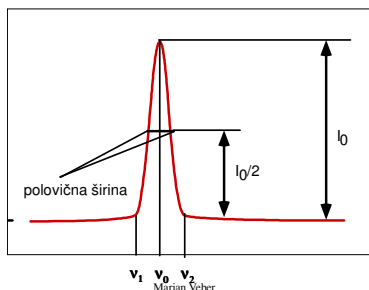
$T = P/P_0$ Delež prepuščene svetlobe
(Transmitanca, prepustnost)

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

$$A = abc$$

A absorbanca

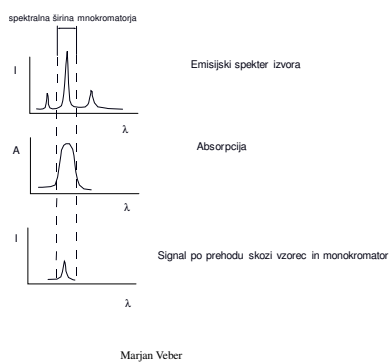
Profil spektralne črte



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, CCD

AAS: Princip metode

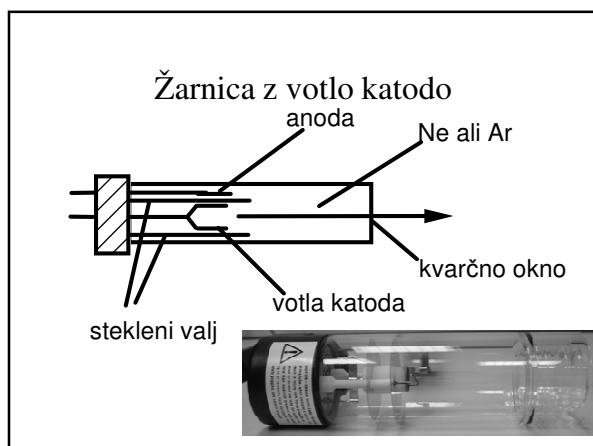


AAS: značilnosti (nadaljevanje):

- **Vzorci: raztopine (redko trdni vzorci, suspenzije)**
- **Koncentracijsko območje (plamen, grafitna pečica): 0,001-200 μ g/ml**
- **Absolutna meja zaznavnosti (ETAAS): 10⁻¹⁴g**

Izvori v atomski absorpcijski spektrometriji:

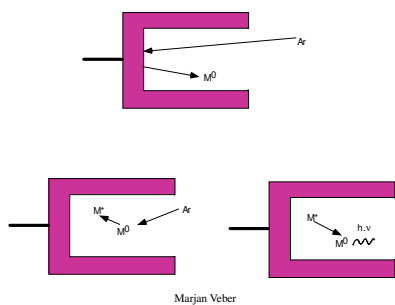
- **Žarnica z votlo katodo**
- **Brezelektrodna visokofrekvenčna žarnica**



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.

Princip delovanja žarnice z votlo katodo:



Večelementne žarnice

Pri le-teh je katodni material ustrezna zlitina

- Za katode niso primerni vsi elementi (hlapni elementi, slabo električno prevodni elementi)

Brezelektrodne visokofrekvenčne žarnice

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

Visokofrekvenčna brezelektrodna žarnica

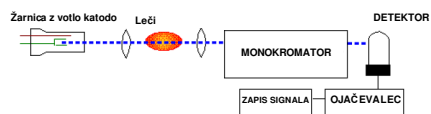
kvarčna ampula s soljo in inertnim plinom

RF tuljava



Marjan Veber

Shema aparature za AAS

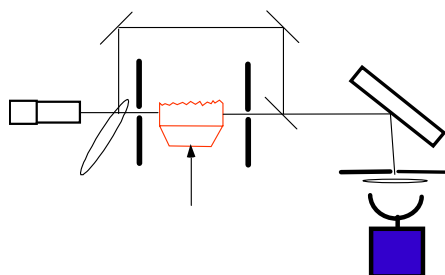


Marjan Veber

Dvožarkovni sistemi

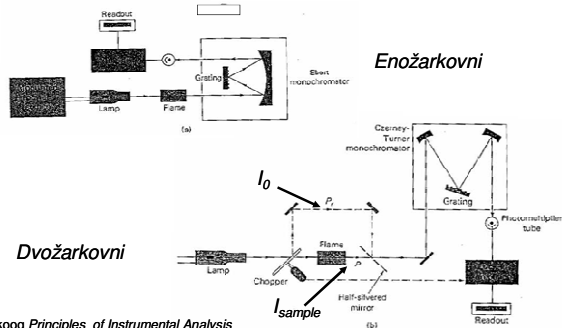
- S Chopperjem omogočimo modulacijo signala
- Pri dvožarkovnih sistemih žarek razdelimo na dva dela, od katerih enega vodimo mimo izvora atomov
- Tako zmanjšamo šum zaradi nestabilnosti izvora

AAS: Dvožarkovni sistem



Marjan Veber

Enožarkovni/dvožarkovni AA instrumenti



Skoog Principles of Instrumental Analysis

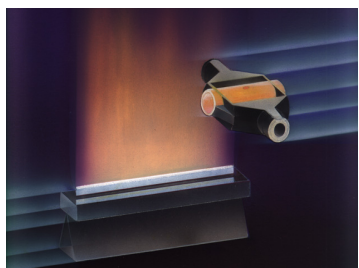
Marjan Veber

AAS: Atomizacija

- **Naloga:**
Analit pretvorimo v atomarno stanje (prosti atomi)

Možnosti:

- **ATOMIZACIJA V PLAMENU** (tekočine, plini)
- **ATOMIZACIJA V GRAFITNI CEVNI PEČICI - ELEKTROTHERMIČNA ATOMIZACIJA** (tekočine in trdni vzorci)
- Hidridna tehnika
- Tehnika hladnih par



Atomizacija v plamenu

- Običajni gorilni plin je aceten
- 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

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
aceten-zrak	160	2125
aceten-kisik	2480	3100
aceten-N ₂ O	180	2955

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.

Atomizacija v plamenu:

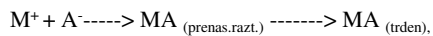
Dinamična atomizacija

Vzorec kontinuirno uvajamo v plamen, zato potrebujemo več kot 1 ml vzorca. Predvsem analiziramo raztopine

Občutljivost plamenske AAS je povezana z učinkovitostjo vnosa vzorca!

Osnovni procesi in reakcije v plamenu

- tvorba aerosola; izparevanje topila v plamenu

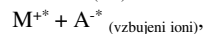
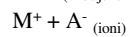
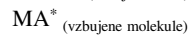
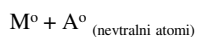


- taljenje in izparevanje (ali sublimacija)



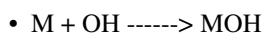
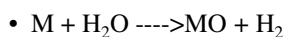
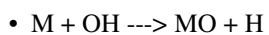
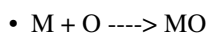
Osnovni procesi in reakcije v plamenu (nadaljevanje)

- disociacija, vzbujanje, ionizacija



- sekundarne reakcije v plamenu med atomi, radikali in molekulami

AAS: nastanek spojin v plamenu



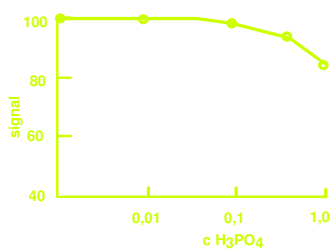
AAS Spojine z visokim tališčem

- $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{Mg}^0$
- $\text{Cr}_2\text{FeO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}^0$

AAS- NESPECIFIČNE (FIZIKALNE) MOTNJE

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

AAS-fizikalne motnje



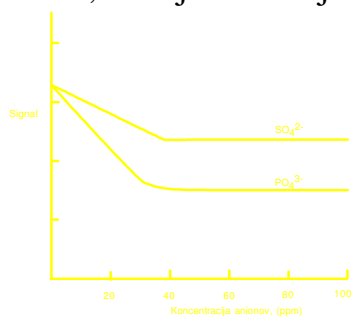
AAS- SPECIFIČNE (KEMIJSKE) MOTNJE

- **Primeri:**

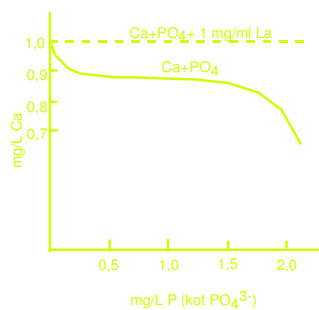
- *Vpliv fosfata pri določevanju Ca*
- *Vplivi anionov pri atomizaciji Al (tvorba oksidov!)*

- **Rešitev: kemijska modifikacija, pogoji merjenja**

AAS, kemijske motnje



AAS-kemijske motnje



Atomska absorpcijska spektrometrija

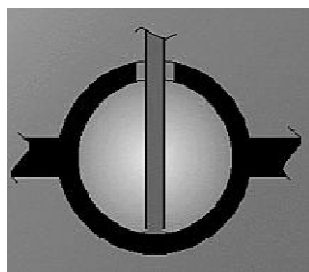
Pomanjkljivosti:

- Določujemo lahko le kovine (ostali elementi tvorijo okside!
- Primerna zgolj za kvantitativno analizo

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.

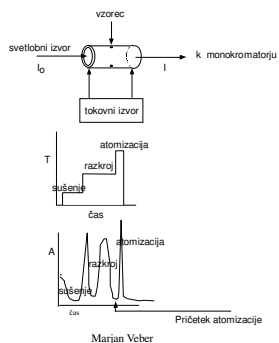
ETAAS



Neplamenska / elektrotermična atomizacija

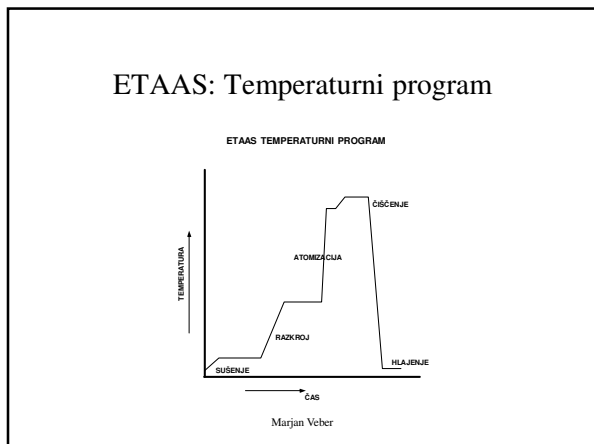
Ar uporabimo kot zaščitni plin
Z njim odstranimo presežni material
med sežigom in po atomizaciji,
preprečimo oksidacijo grafita ter
preprečimo reakcijo med ogljikom in
dušikom (nastanek cianogena).

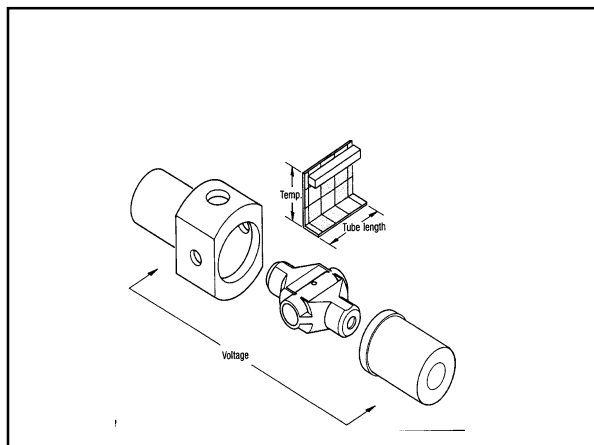
NEPLAMENSKA / ELEKTROTHERMIČNA ATOMIZACIJA



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.





MOTNJE v ETAAS:

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

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.

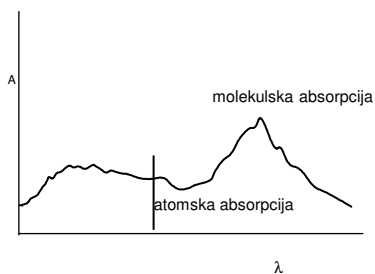
AAS: korekcija ozadja

Osnove korekcije:

Predpostavki:

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

ETAAS: KOREKCIJA OZADJA



Marjan Veber

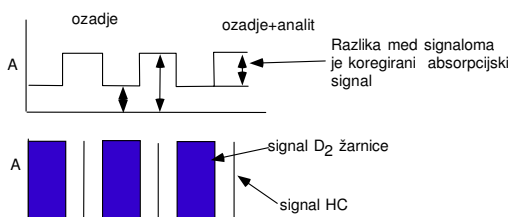
Korekcija z D_2 žarnico

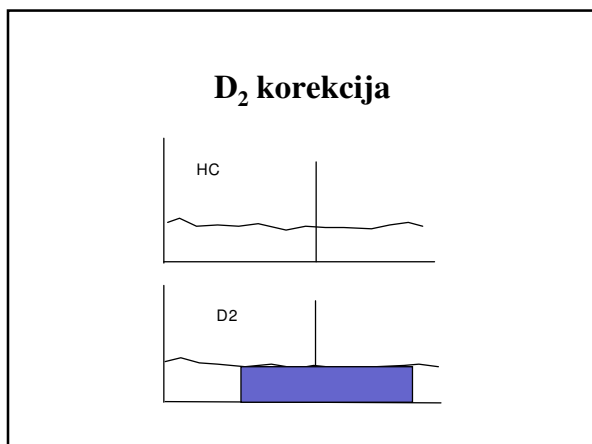
- Uporabimo kontinuirni izvor
- Svetloba iz obeh AA izvorov (HCl in D_2 žarnica) izmenično prehaja skozi izvor atomov

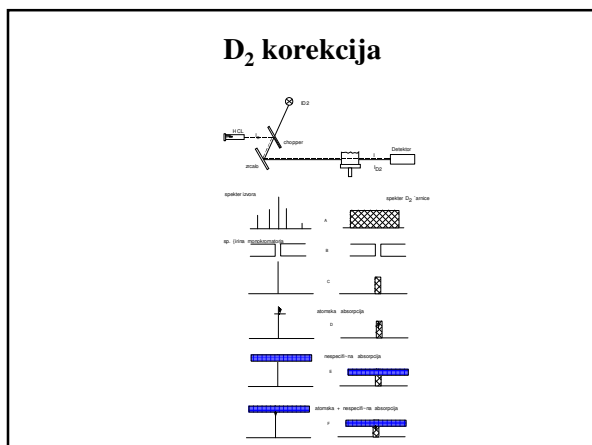
D_2 korekcija

- Ker je spektralna širina monokromatorja bistveno večja od širine atomske črte, je širina žarka iz D_2 izvora bistveno večja glede na elementno spektralno črto
- Pri vključenem HCl merimo absorpcijo elementa in ozadja pri majhni spektralni širini
- Pri vključenem D_2 žarnici merimo v širšem pasu. Ker je v tem primeru absorpcija zaradi elementa zanemarljiva, merimo praktično le ozadje.

D_2 korekcija







Ozadje

Izvori: sipanje trdnih delcev ali emisija/absorpcija molekul

Korekcija ozadja:

- Slepi vzorec

$$A_c = A_t - A_{\text{blank}}$$

- Devterijeve žarnice

- \Rightarrow absorpcija of žarka devterijeve žarnice predstavlja ozadje $A_{\text{background}}$
- \Rightarrow absorpcija žarka iz HCL predstavlja celotno absorpcijo

Figure 1. Measured absorbance of HCL and H₂O at 250 nm. *Culver et al, Anal. Chem., 47, 920, 1975.*

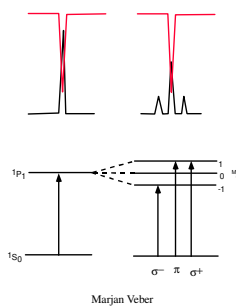
Omejitve uporabe D₂ korektorja

- Lahko dosežemo preveliko ali premajhno korekcijo
- Ozadje okoli črte se lahko spreminja
- Ozadje se lahko spreminja v različnih točkah plamena (potrebna je dobra uravnava obeh žarkov)
- Intenziteta D₂ žarnice je pri valovnih dolžinah > 350 slaba.

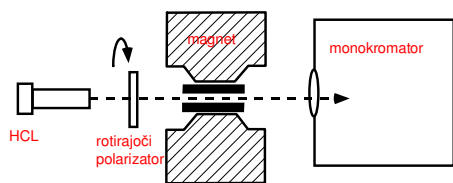
Korekcija na osnovi Zeemanovega efekta

- Če na atome delujemo z močnim magnetnim poljem (1-10 kG) dosežemo v atomih cepitev elektronskih energijskih nivojev.
- Posledica tega pojava so spremembe absorpcijskih črt glede na emisijsko črto izvora (valovna dolžina, polarizacija).

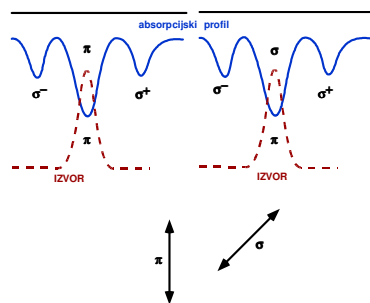
Zeemanov efekt



Zeeman-ova korekcija (I)



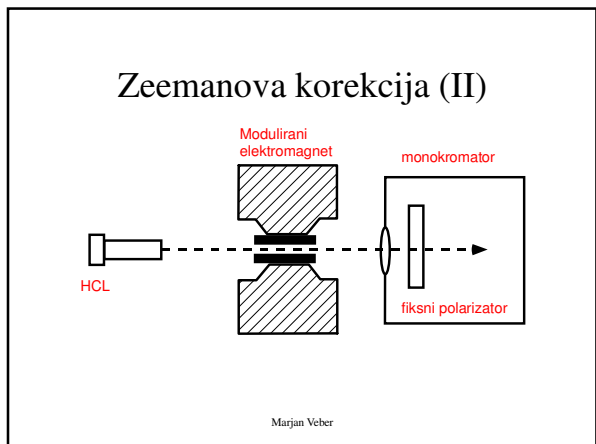
Zeemanova korekcija (I)-DC magnetno polje

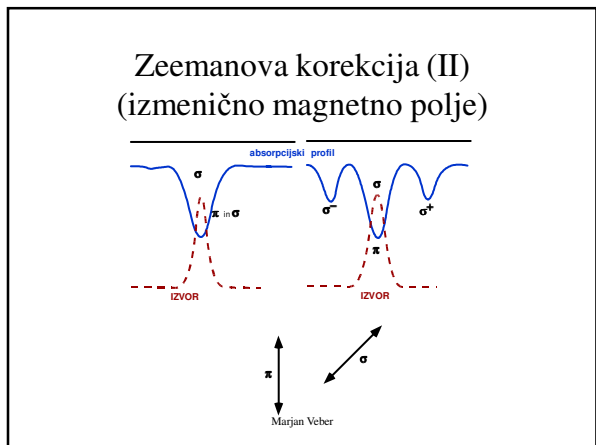


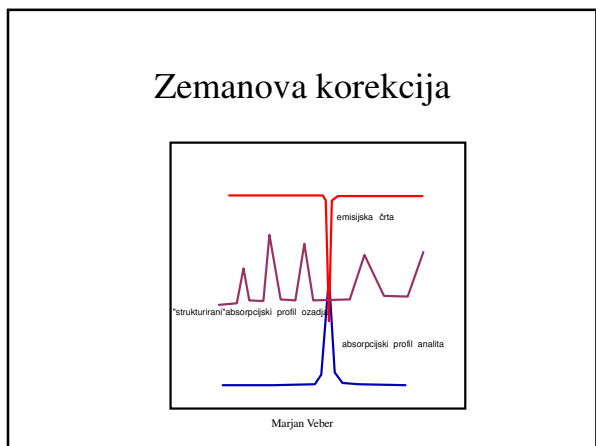
Korekcija na osnovi Zeemanovega efekta

Pri tem korekcijskem načinu merimo ozadje pri točno določeni valovni dolžini

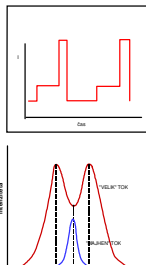
V časovnih intervalih izključujemo in vključujemo magnetno polje ter tako omogočimo merjenje ozadja in signala z ozadjem





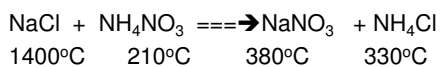


“Smith-Heiftje” korekcija

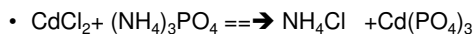


ETAAS modifikatorji

- Modifikacija osnove vzorca, matriksa



- Stabilizacija analita



ETAAS KARAKTERISTIČNA MASA

S karakteristično maso izražamo občutljivost pri ETAAS

- To je masa analita v pg, ki ustreza signalu 0,0044 absorbance (integrirana površina vrha)

$$m_0 = V (\mu\text{l}) \times \text{Konc} (\mu\text{g/l}) \times 0,0044/A_{\text{int}}$$

- Signal, ki ustreza masi analita, ki jo uporabimo za določitev m_0 mora biti v linearnem delu umeritvene krivulje.

Simple comparison of techniques

	CP-AAS	ICP-AES	Flame AAS	Furnace AAS
Detection limits	Excellent for most elements	Very good for most elements	Very good for some elements	Excellent for some elements
Sample throughput	4 elements 2-5 min/sample	1-20 elements 10-20 min/sample	15 elements 15 min/sample	4 measurements 10 min/sample
Linear dynamic range	10 ¹	10 ²	10 ³	10 ¹
Precision short term	1-2%	0.3-2%	0.1-1%	1-5%
long term (10%)	<0.5%*	<0.5%*		
* precision improved with use of internal standard				
Recovery	low	nominal	almost none	low
Chemical matrix tolerance	moderate	almost none	many	many
Blank stress	high on low leasages	low	low	low
Disolved solids	0.1-0.4%	1-25%	0.5-3%	>10%
No. of elements per analysis	<75	~75	>90	>50
Sample usage per analysis	low	high	very high	very low
Event Quantitative analysis	yes	yes	no	no
Multi-element analysis	yes	no	no	no
Operation	easy	easy	easy	easy
Method development	skill required	skill required	easy	skill required
Unattended	yes	yes	no	yes
Compatible gases	no	no	yes	no
Operating cost	high	low	low	medium
Capital cost	very high	low	low	medium/high

From Analytica
