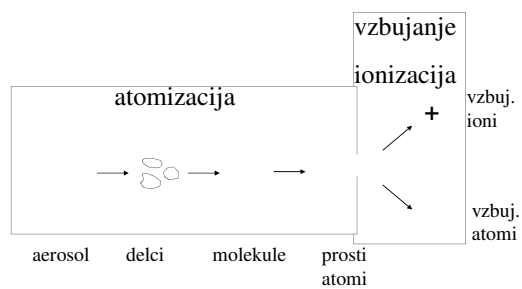


Princip emisijske spektrometrije

- Emisijska spektrometrija temelji na nastanku in detekciji spektrov, ki so posledica radiacijske deekscitacije vzbujenih elektronov.
- Pri teh procesih sodelujejo zunanji elektroni – “optični elektroni”.
- Optična emisijska spektrometrija je multielementna tehnika.

Atomizacija in vzbujanje



Specifičnost spektrov

- Deekcitacija vzbujenih atomov povzroča nastanek za vsak element specifičnega emisijskega spektra.
- Vsak element torej emitira svetlobo karakterističnih valovnih dolžin
- Metoda je kvalitativna in predvsem kvantitativna!

Simboli vzbujenih stanj

- Vzbujeni atomi: M^*
- Vzbujeni ioni: M^{+*}

Atomska emisijska spektrometrija

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

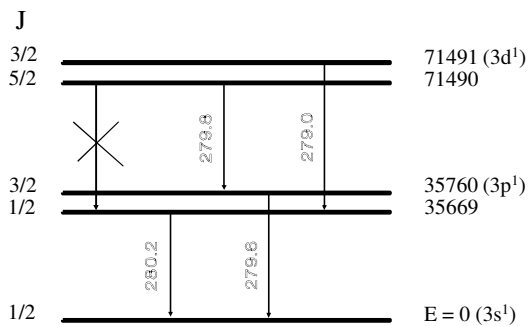
$$I = k \times c$$

Koncentracijsko območje: kovine >0,0001%

Natančnost 1-5%

Občutljivost in natančnost zavisita od elementa, ki ga določujemo

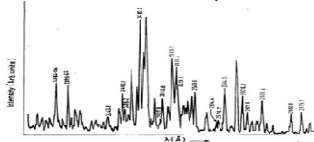
Optični prehodi Mg^+



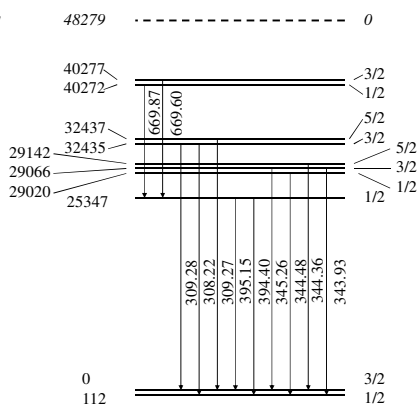
Vzbujeni nivoji in spektralne črte pri Al

- ❑ ATOMI: Možnih 46 vzbujenih nivojev, možnih je 118 spektroskopskih črt med 176 nm in 1000 nm.
- ❑ IONI: Možnih je 226 stanj, kar ustreza 318 črtam med 160 nm in 1000 nm.
- ❑ Emisijski spekter Al sodi med enostavnejše!

Emisijski spekter Fe (239 nm-268 nm)



Al



Intenziteta emisijske črte

Intenziteta je proporcionalna:

- Energijski razliki med vzbujenim nivojem E_j in nivojem v katerega elektroni prehajajo E_i (lahko 0 ; prehod v osnovno stanje!),
- Številu elektronov, n_2 vzbujenega stanja
- Deležu radiacijskih prehodov med E_j in E_i v enoti časa (A_{ji})

$$I \approx (E_2 - E_1) \cdot A \cdot n_2$$

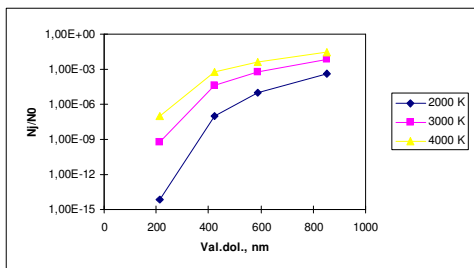
Emisija(IV)

Termodinamsko ravnotežje:
Število atomov v vzbujenem stanju
(Boltzmannov zakon):

$$N_j = N_0 \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{E_j - E_0}{kT}}$$

- N_0 število atomov v osnovnem stanju, g_j, g_0 statistični uteži osnovnega in vzbujenega stanja ($g=2J+1$),
k Boltzmanova konstanta, T.... Temperatura

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



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

Atomska emisijska spektrometrija

PRIMER KVALITATIVNE ANALIZE

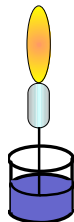
Element	Glavna emisijska črta, nm
Ag	328,1
Cu	324,8
Hg	253,7
K	344,7
Zn	334,5

Pomen temperature izvora

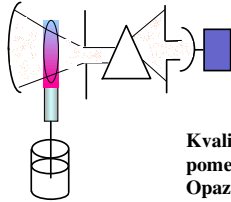
- Izvor mora imeti konstantno temperaturo, ker le-ta bistveno vpliva na število atomov in/ali ionov

Izvori v atomski emisijski spektrometriji

- Plamen:



Shema plamenskega fotometra

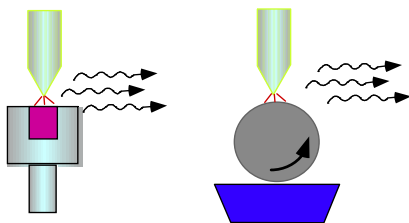


Kvaliteta monokromatorja ni pomembna
Opazujemo majhno število zvrsti (atome, ki jih lahko vzbujamo v plamenu – alkalijske in zemljoalkalijske kovine)

Visokotemperaturni električni izvori

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

Električni lok

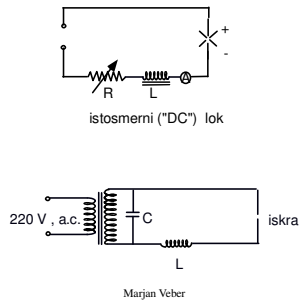


TRDNI VZORCI

TEKOČINE

Marjan Veber

Električni lok in iskra-shema



Idealni izvor v emisijski spektrometriji

- **1. POPOLNA ATOMIZACIJA**
- **2. MOŽNOST KONTROLE IONIZACIJE**
- **3. DOVOLJ VELIKA ENERGIJA ZA VZBUJANJE (VISOKA TEMPERATURA!)**
- **4. INERTNO OKOLJE**
- **5. NIZKO OZADJE**

Idealni izvor v emisijski spektrometriji(nadalj.)

- **6. MOŽNOST ATOMIZACIJE RAZTOPIN TRDNIH SNOVI, PLINOV**
- **7. MOŽNOST UPORABE RAZLIČNIH RAZTOPIN (KONCENTACIJE, RAZLIČNA TOPILA)**
- **8. MOŽNOST SIMULTANE VEČELEMENTNE ANALIZE**

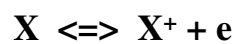
Idealni izvor v emisijski spektrometriji
(nadalj.)

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

Plazemski izvori

Definicija plazme

- Plazma je stanje plina, v katerem so električno nabiti delci (ioni, elektroni).
- Praktično lahko vsak ioniziran plin obravnavamo kot plazmo.
- V plazmi obstaja ravnotežje med ioni in elektroni:



Nastanek plazme je povezan s prenosom energije na elektrone in ione, ki se pospešujejo v električnem polju in njihovo interakcijo z atomi plina (Ar).

Možnosti:

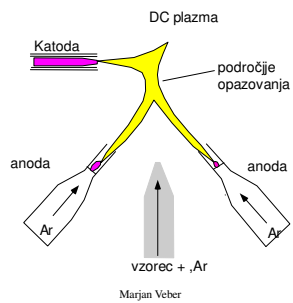
kontinuirno polje: plazma v loku (direct current plasma - DCP)

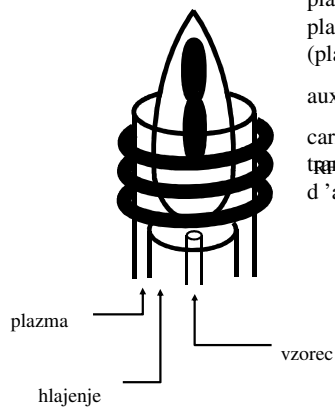
visokofrekvenčno polje: (inductively coupled plasma - ICP) - 27,12 MHz

polje mikrovalov: (microwave induced plasma MIP)

Za tvorbo plazme potrebujemo ustrezen generator električnega polja z možnostjo kontrole moči in frekvence ter sistem, ki omogoča vnos vzorcev

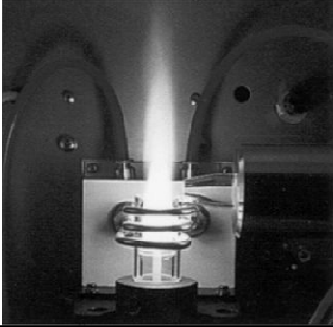
DC Plazemski izvor (elektrode!)





plasma =
plasmagène
(plasma)
auxiliary = auxiliaire
carrier =
transporteur
d'aérosol (aérosol)

Induktivno sklopljena plazma



Plini za generiranje plazme – žlahtni plini (He, Ar,...)

ZAHTEVANE LASTNOSTI:

- ne tvorijo spojin
- visoka energija ionizacije (He = 24.6 eV;
Ne = 21.56 eV, Ar = 15.76 eV)

Vloga plazme

- Plazma je izvor energije za disociacijo, vzbujanje in ionizacijo.
- Zahteve
 - ✓ visoka temperatura,
 - ✓ energija ionizacije,
 - ✓ učinkovit vnos vzorca
- Pomembna je ustrezna izbira nosilnega plina.

Parametri, ki vplivajo na lastnosti plazme:

- Temperatura
- Gostota delcev
- Viskoznost
- Termična prevodnost

Pomen temperature

- kinetična energija: vloga pri disociaciji in vzburjanju (4000 - 7000 K)
- ionizacija (Saha)

IONIZACIJA: »SAHA« ENAČBA:

$$K_i = \frac{n_i n_e}{n_a} = 2 \frac{Z_i}{Z_a} \left(2\pi m k \frac{T}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-E_i/kT)$$

- n_i gostota ionov
 n_e gostota prostih ionov elektronov
 n_a gostota atomov
 m masa elektrona
 Z_i porazdelitvena funkcija ionov
 Z_a porazdelitvena funkcija atomov
 k Boltzmanova konstanta
 T Temperatura
 h Planckova konstanta
 E_i Ionizacijska energija

$$Z(T) = \sum g_i e^{-E_i/kT}$$

Marjan Veber

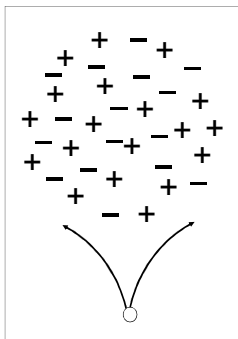
Elektronska gostota

- Gostota delcev (p_{atm}): 10^{24} m^{-3}
- Elektronska gostota:
 $5 \times 10^{20} - 5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, pri stopnji ionizacije 0,1%.
- Elektronska gostota je višja kot v plamenu, kar zmanjša motnje zaradi nekontrolirane ionizacije.

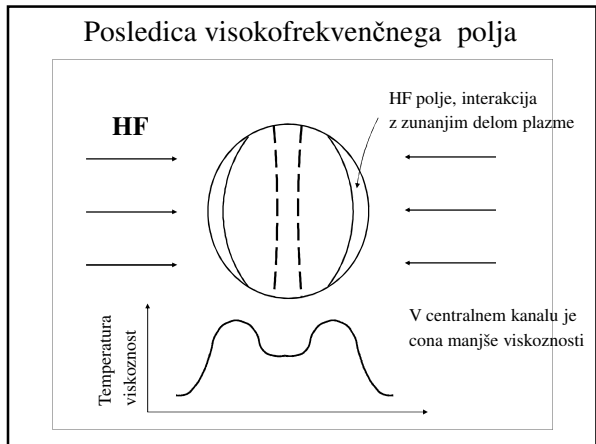
Viskoznost argona

- Viskoznost je odvisna od temperature
- 300 K: $2 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m/s}$
- 6000 K: $20 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m/s}$
- sprememba: $3 \cdot 10^{-5} / 1000 \text{ K}$

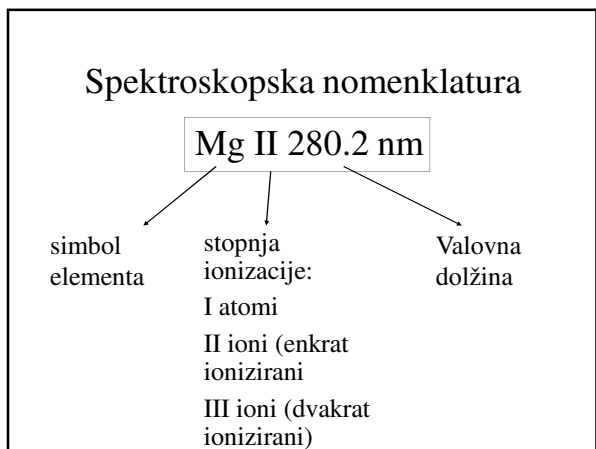
Problemi pri vnosu vzorca



Zaradi električnega polja plazma "zavrača" vse tuje delce.



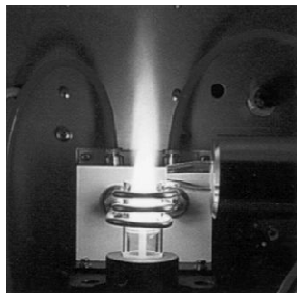
- ### Vzbujanje v plazmi:
- Termično vzbujanje/ionizacija
 - Penning-ovo vzbujanje/ ionizacija
 - Ionizacija/vzbujanje s prenosom nabojev (charge transfer):



Občutljive črte

- I: Ag, As, Au, B, Bi, Ga, Ge, K, Li, Na, Rb, S, Sb, Se, Si.
- II: Al, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Fe, Hf, Hg, In, Ir, La, Mg, Mo, Nb, Ni, Os, Pb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr, redke zemlje.
- I ali II: Cu, Pd, Pt, Rh, Ni.

Torch (bakla): Princip in izvedba



Marjan Veber

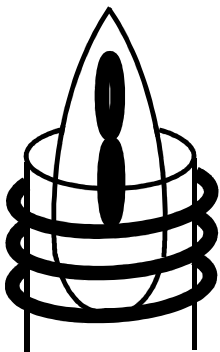
Vloga "torch-a"

- Generiranje plazme.
- Izolacija plazme od okolice.
- Uvajanje vzorca.
- prenos energije med plazmo in vzorcem.

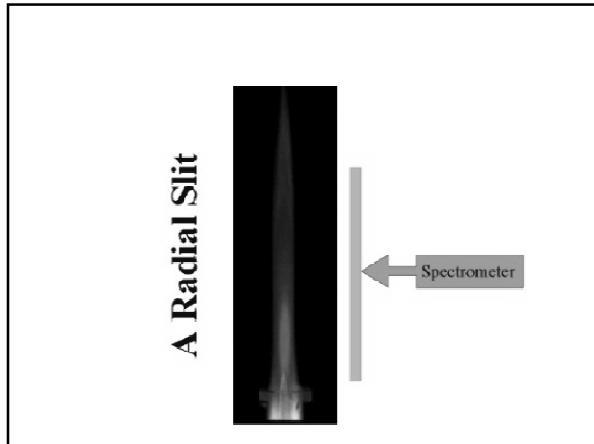
Zahtevane lastnosti

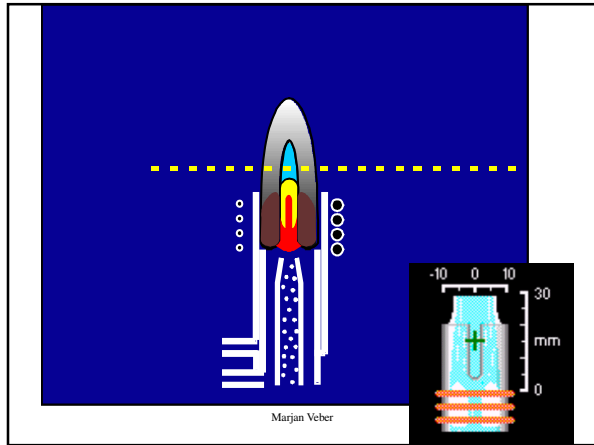
- Majhna poraba plina.
- Obstojnost (visoka temperatura!)
- Enostavnost montaže in demontaže.
- Vzdrževanje.
- Sprejemljiva cena.

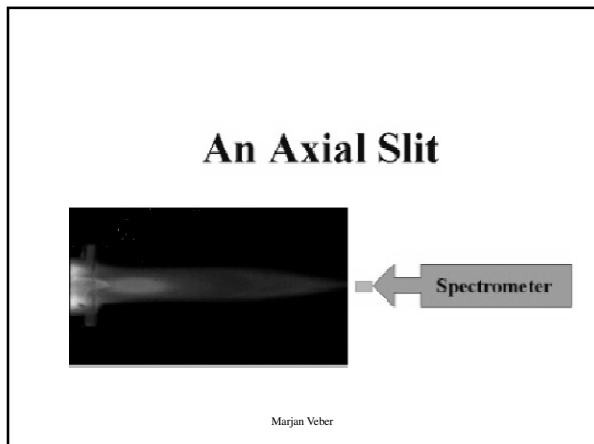
VERTIKALNO OPAZOVANJE



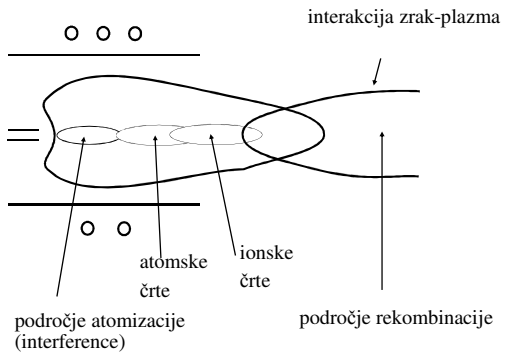
- ← ionske črte
- ← atomske črte







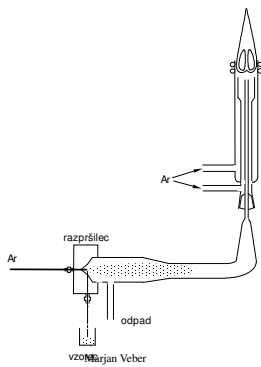
Cone v plazmi:



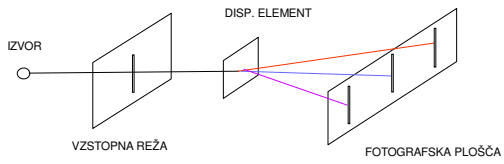
Značilnosti ICP izvora

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

Induktivno sklopljena plazma - vnos vzorca

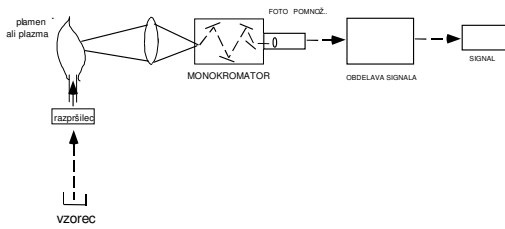


Shema aparature za emisijsko spektrofografijo



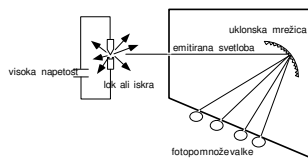
Marjan Veber

Shema aparature za AES

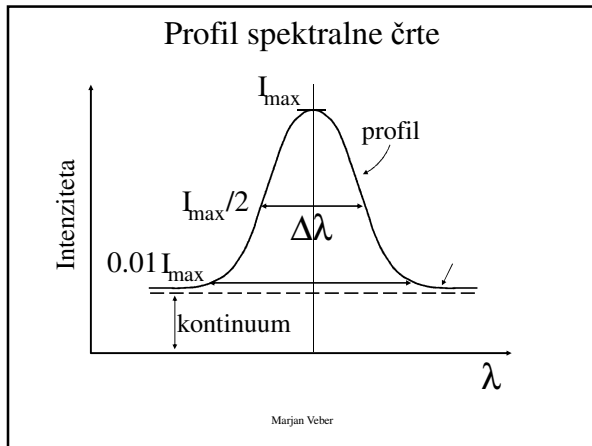


Marjan Veber

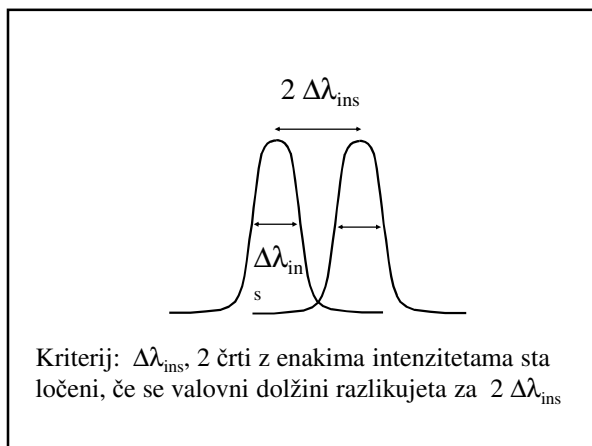
Shema emisijskega spektrometra



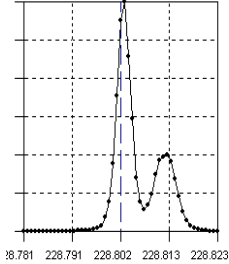
Marjan Veber



Ločljivost spektralnih črt



Ločljivost: 4.5 – 5 μm



Črta Cd 228.802 nm
in črta As 228.812
nm sta dobro ločeni
(razlika med črtama
je 10 μm).

Spektralne motnje

**SPEKTRALNE MOTNJE V
EMISIJSKI SPEKTROMETRIJI**

- Ga Mn
- 403,298 403,307

- Na Mg
- 285,28 285,21
- Rešitev: visokoločljivi monokromator
(echelle!)

Korekcija ozadja

