

# **ATOMSKA ABSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA**

Marjan Veber

## **Atomska absorpcijska spektrometrija**

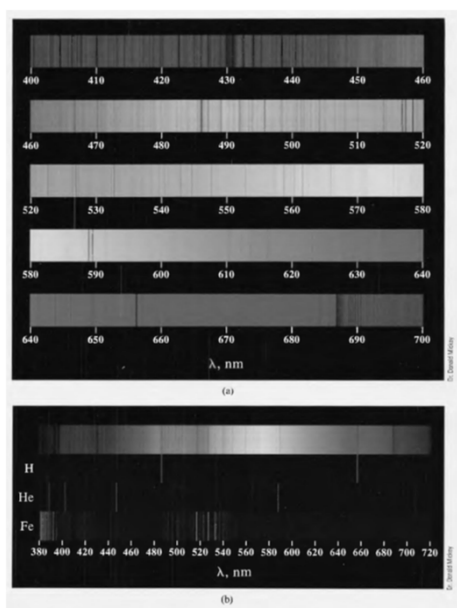
- **Metoda, ki temelji na absorpciji svetlobe.**
- **Svetlobo absorbirajo atomi v osnovnem stanju**
- **Velja Beer-Lambert-ov zakon (podobna kvantitativna zveza kot pri mol. absorpcijski spektrometriji)**

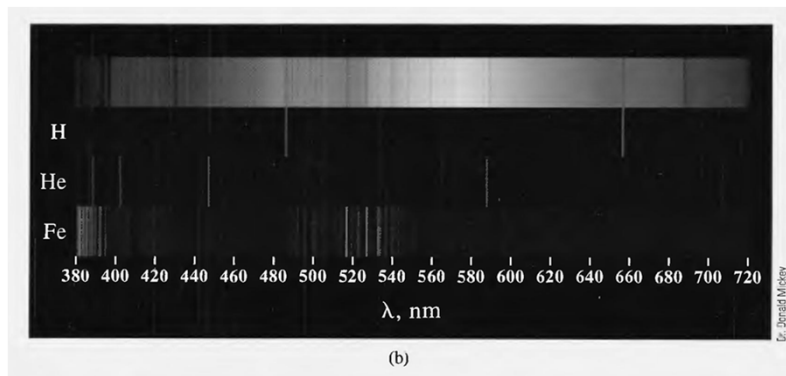
Marjan Veber

## ASS - ZGODOVINSKI MEJNIKI

- 1760 LAMBERT  $I_{tr}=I_0e^{-kd}$  (Beer)
- 1802 Wollastone- črne črte v spektru sončne svetlobe (Fraunhofer)
- 1860 Kichoff-Bunsen (absorpcijski spekter Na)
- 1900 Planc-kov zakon ( $E =h.v$ )
- 1955 Walsh, Alkemade: “rojstvo” AAS
- 1959 L’vov: grafitna cevna pečica

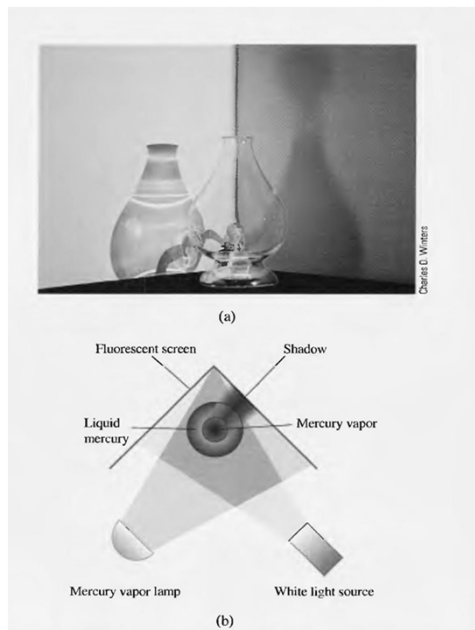
Marjan Veber





Marjan Veber

### Absorpcija par živega srebra



## 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**

Marjan Veber

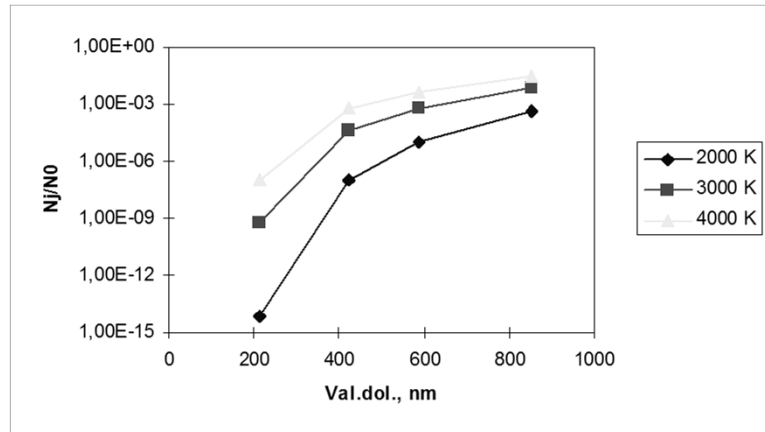
Termodinamsko ravnotežje:  
Število atomov v vzbujenem stanju  
(Boltzmannov zakon):

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

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

Marjan Veber

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



Marjan Veber

## 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  $\nu$  in dolžini poti  $b$

Marjan Veber

## Lambert- Beerov zakon

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

P.....intenziteta sevanja

N.....število delcev, ki absorbirajo

K..... konstanta

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

Marjan Veber

## Lambert-Beerov zakon

Sledi:

$T = P/P_0$  Delež prepuščene svetlobe

(Transmitanca, prepustnost)

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

$$A = abc$$

A .....absorbanca

Marjan Veber

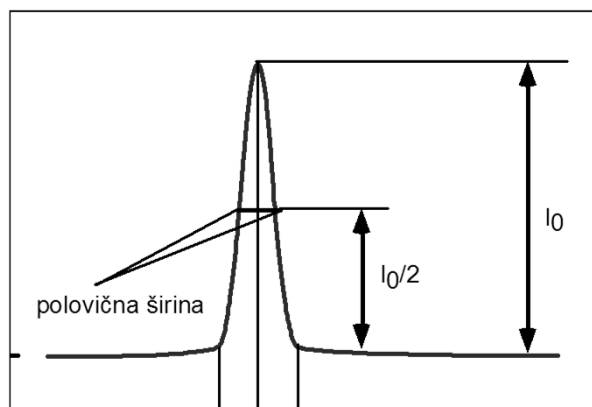
## Absorpcijski koeficient

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

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

Marjan Veber

## Profil spektralne črte



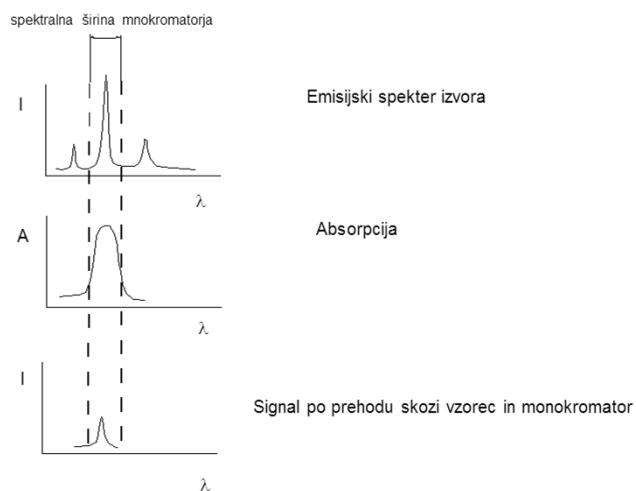
$\nu_1$   $\nu_0$   $\nu_2$   
Marjan Veber

## 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, CCD**

Marjan Veber

## AAS: Princip metode



Marjan Veber



## **AAS: značilnosti (nadaljevanje):**

- **Vzorci: raztopine (redko trdni vzorci, suspenzije)**
- **Koncentracijsko območje (plamen, grafitna pečica): 0,001-200 $\mu$ g/ml**
- **Absolutna meja zaznavnosti (ETAAS): 10<sup>-14</sup>g**

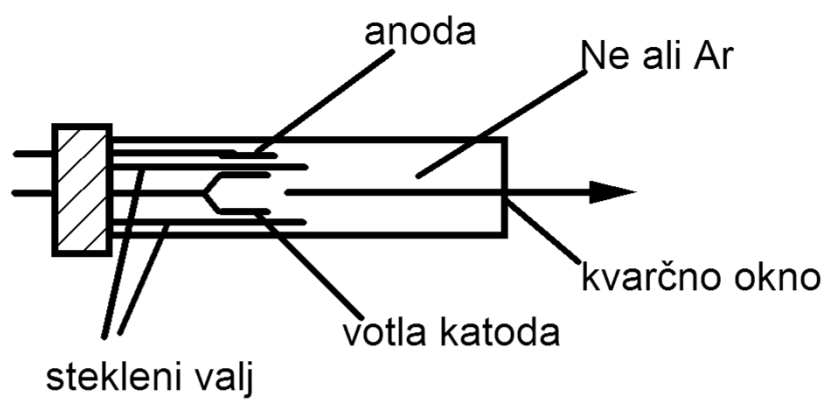
Marjan Veber

## **Izvori v atomski absorpcijski spektrometriji:**

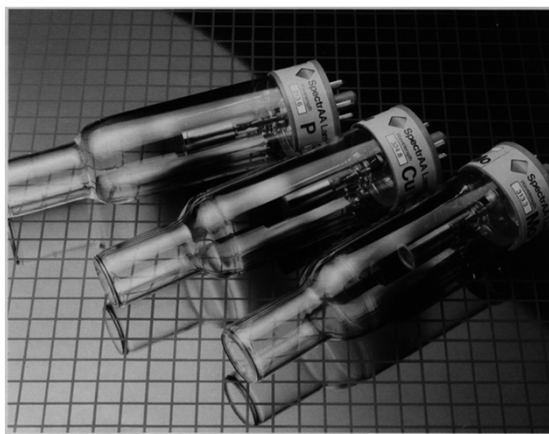
- **Žarnica z votlo katodo**
- **Brezelektrodna visokofrekvenčna žarnica**

Marjan Veber

## Žarnica z votlo katodo



Marjan Veber



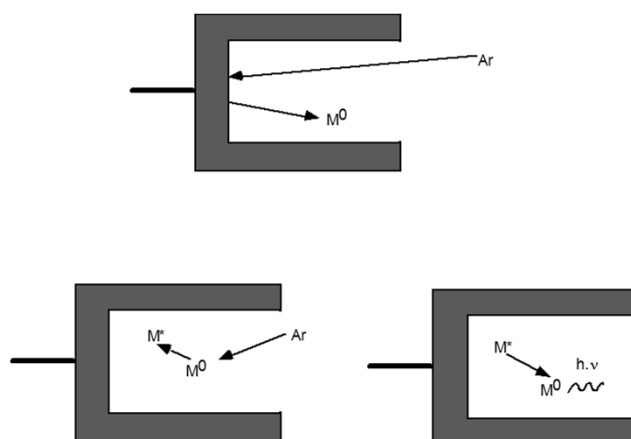
Marjan Veber

## 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

## Večelementne žarnice

**Pri le-teh je katodni material ustrezna zlitina**

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

Marjan Veber

## Brezelektrodne visokofrekvenčne žarnice

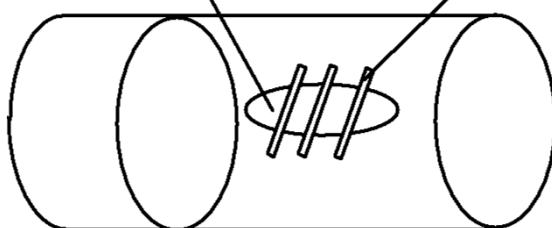
- **Sol, ki jo sestavlja izbrana kovina je zataljena v kvarčni cevki skupaj z inertnim plinom**
- **RF polje vzbuja plin, ki povzroča vzbujanje elementa v ampuli**
- **Intenziteta tovrstnih izvorov je 10-100 krat večja od**
- **Kot pri HCL, vendar je stabilnost slabša**

Marjan Veber

## Visokofrekvenčna brezelektrodna žarnica

kvarčna ampula s soljo in inernim plinom

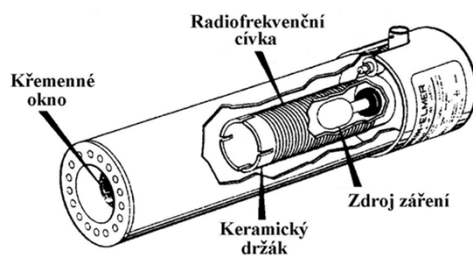
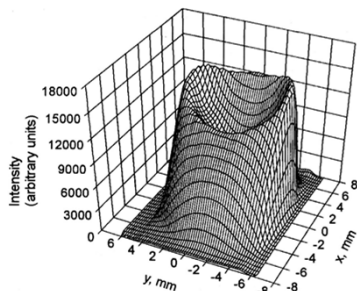
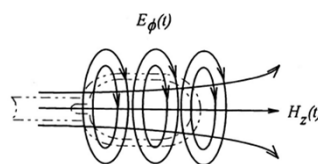
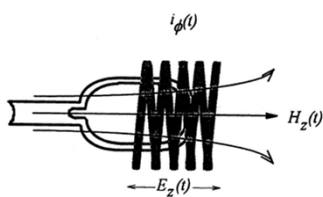
RF tuljava



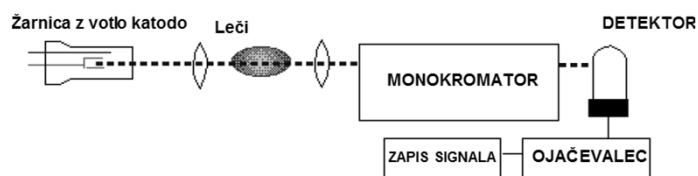
Marjan Veber

## Brezelektrodna žarnica

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



## Shema aparature za AAS



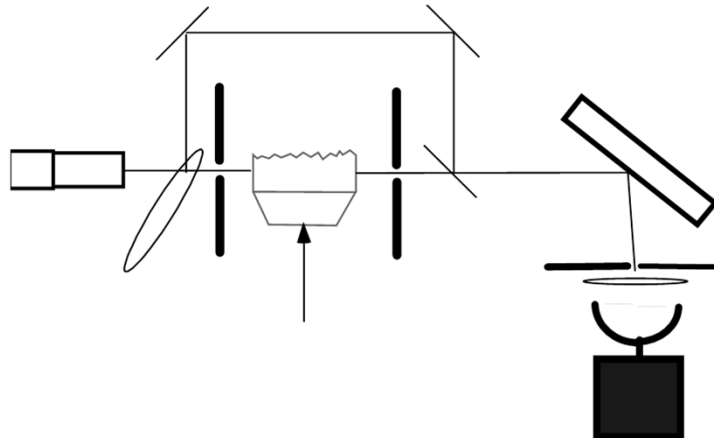
Marjan Veber

## 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

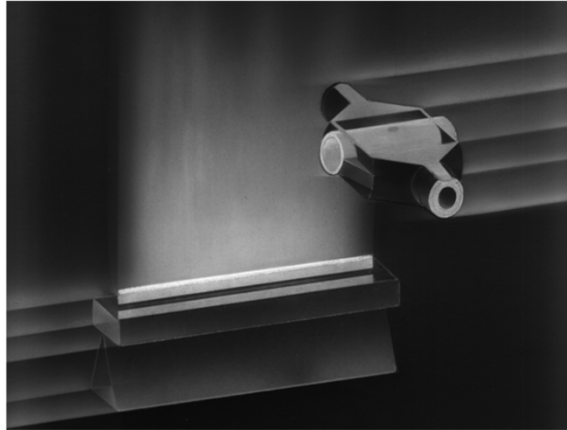


Marjan Veber

## AAS: Atomizacija

- **Naloga:**
- **Analit pretvorimo v atomarno stanje (prosti atomi)**
- **možnosti:**
  - **ATOMIZACIJA V PLAMENU** (tekočine, plini)
  - **ATOMIZACIJA V GRAFITNI CEVNI PEČICI - ELEKTROTERMIČNA ATOMIZACIJA** (tekočine in trdni vzorci)
  - **Hidridna tehnika**
  - **Tehnika hladnih par**

Marjan Veber



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

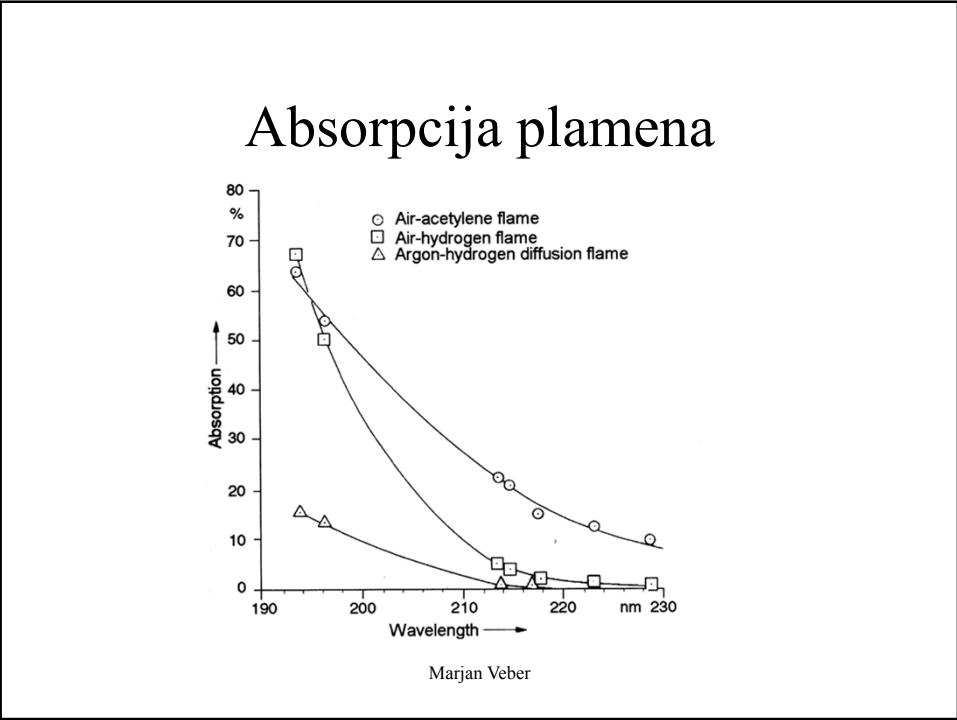
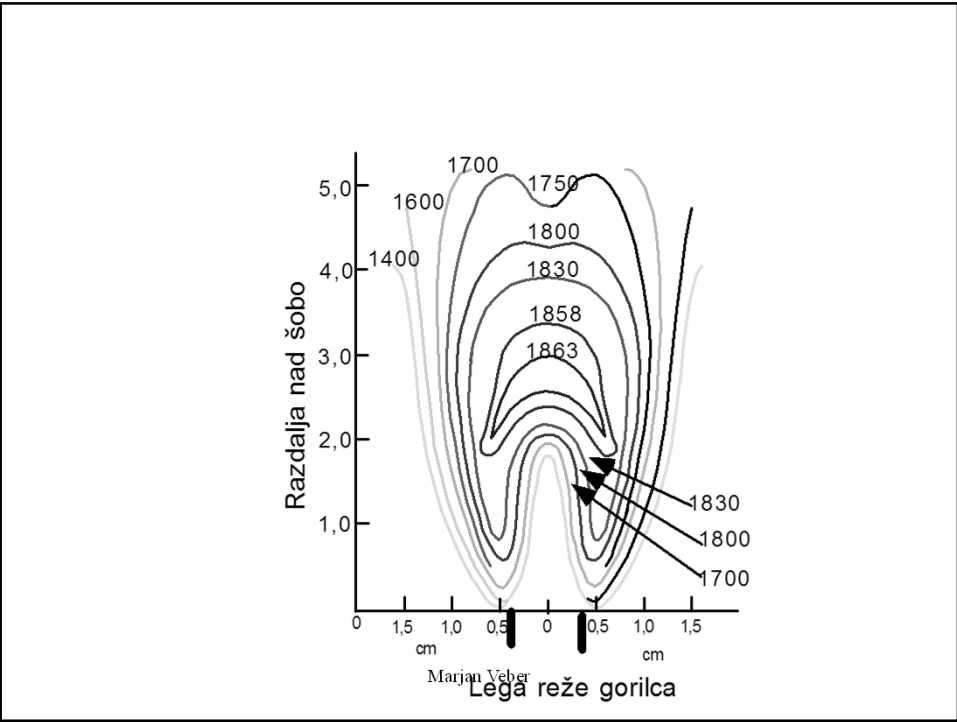
- Običajni gorilni plin je acetilen
- Kot oksidant lahko uporabimo zrak ali  $N_2O$ , s katerim dobimo plamen z višjo temperaturo.
  
- $C_2H_2$ /zrak 2100-2400 ° C
- $C_2H_2/N_2O$  2600-2800 ° C
  
- Plamen  $N_2O/C_2H_2$  je manj stabilen

Marjan Veber

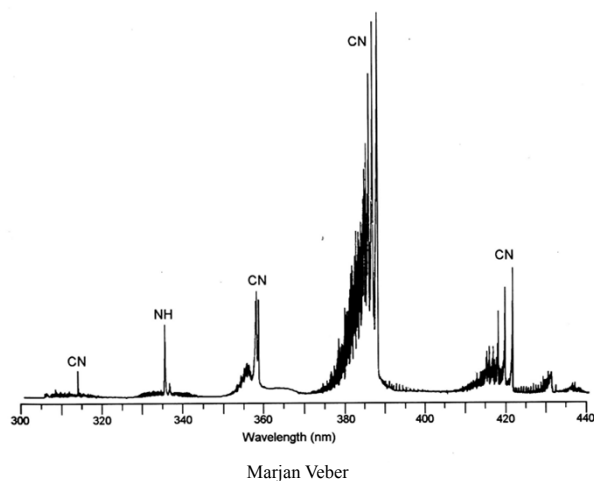
## AAS: Lastnosti nekaterih plinskih mešanic

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

Marjan Veber



## Emisija plamena



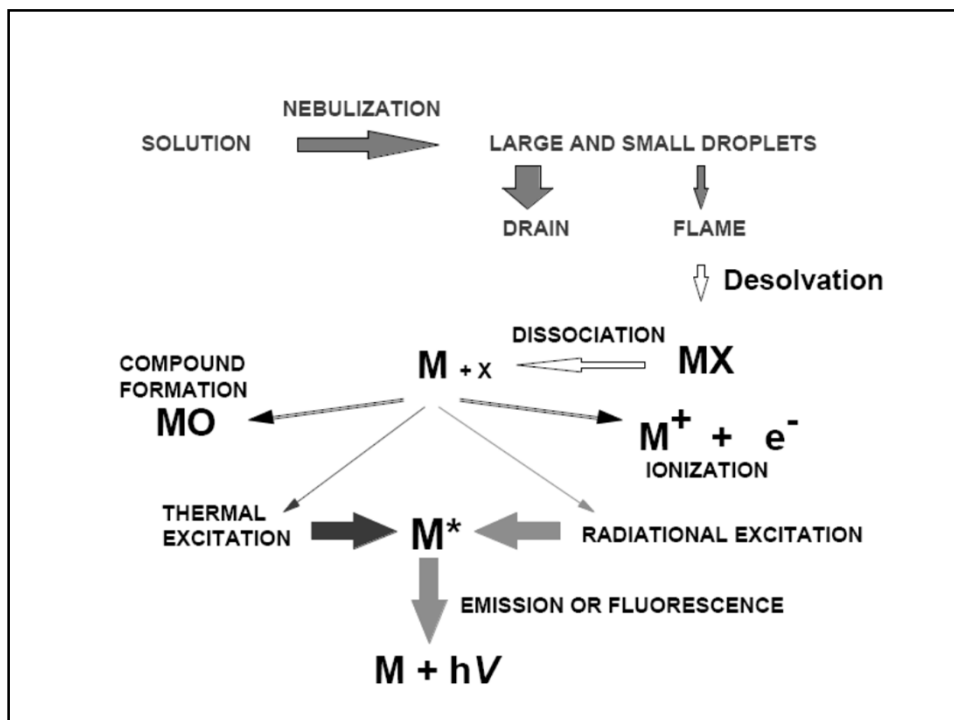
## Atomizacija v plamenu:

### Dinamična atomizacija

- Vzorec kontinuirno uvajamo v plamen, zato potrebujemo volumne večje od 1 ml. Vzorec mora biti raztopljen

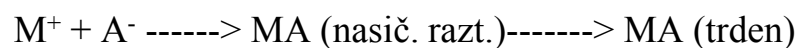
Zaradi majhne učinkovitosti vnosa in razredčevanja vzorca v plamenu je občutljivost plamenske AAS manjša.

Marjan Veber



## Osnovni procesi in reakcije v plamenu

- *tvorba aerosola*; izparevanje topila v plamenu



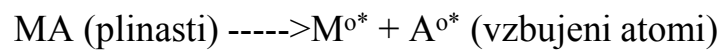
- *taljenje in izparevanje (ali sublimacija)*



Marjan Veber

## Osnovni procesi in reakcije v plamenu (nadaljevanje)

- *disociacija, vzbujanje, ionizacija*



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

Marjan Veber

## AAS: nastanek spojin v plamenu

- $M + O \text{ ---->} MO$
- $M + OH \text{ --->} MO + H$
- $M + H_2O \text{ ---->} MO + H_2$
- $M + OH \text{ ----->} MOH$

Marjan Veber

## AAS Spojine z visokim tališčem

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

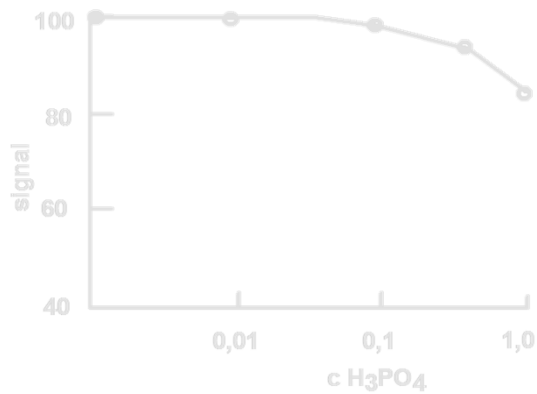
Marjan Veber

## AAS- NESPECIFIČNE (FIZIKALNE) MOTNJE

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

Marjan Veber

## AAS-fizikalne motnje



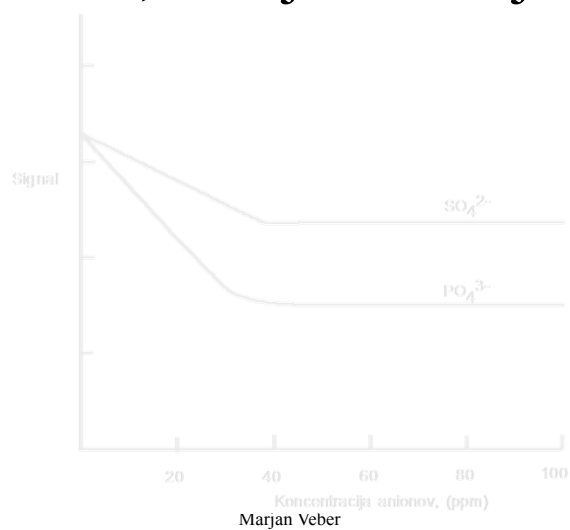
Marjan Veber

## AAS- SPECIFIČNE (KEMIJSKE) MOTNJE

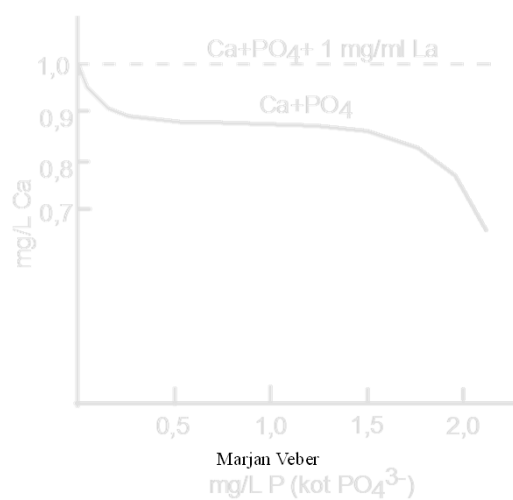
- **Primeri:**
  - Vpliv fosfata pri določevanju Ca
  - Vplivi anionov pri atomizaciji Al (tvorba oksidov!)
- **Rešitev: kemijska modifikacija**

Marjan Veber

## AAS, kemijske motnje

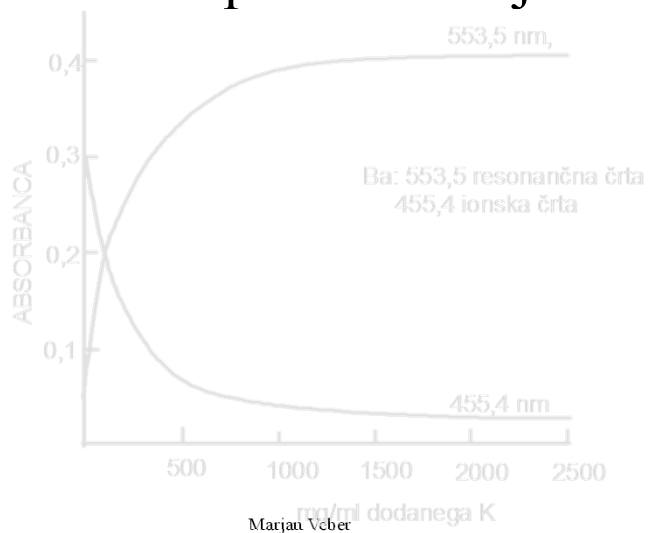


## AAS-kemijske motnje





## AAS- vpliv ionizacije



## 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

## 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

## Atomska absorpcijska spektrometrija

- **Prednosti AAS:**  
(Glede na emisijsko spektrometrijo)
- **Manj motenj**
- **Manjša temperaturna odvisnost**
- **Za večino elementov večja občutljivost in boljša natančnost**

Marjan Veber

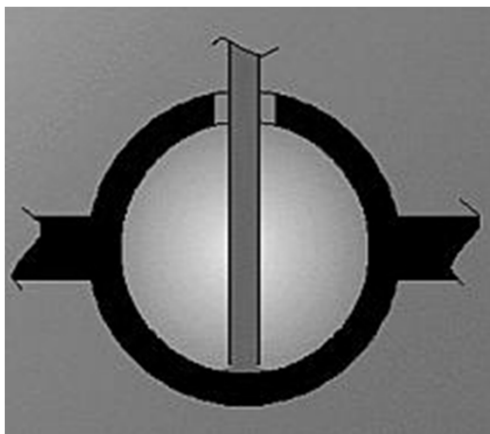
## Atomska absorpcijska spektrometrija

### **Pomanjkljivosti:**

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

Marjan Veber

## Neplamenska / elektrotermična atomizacija



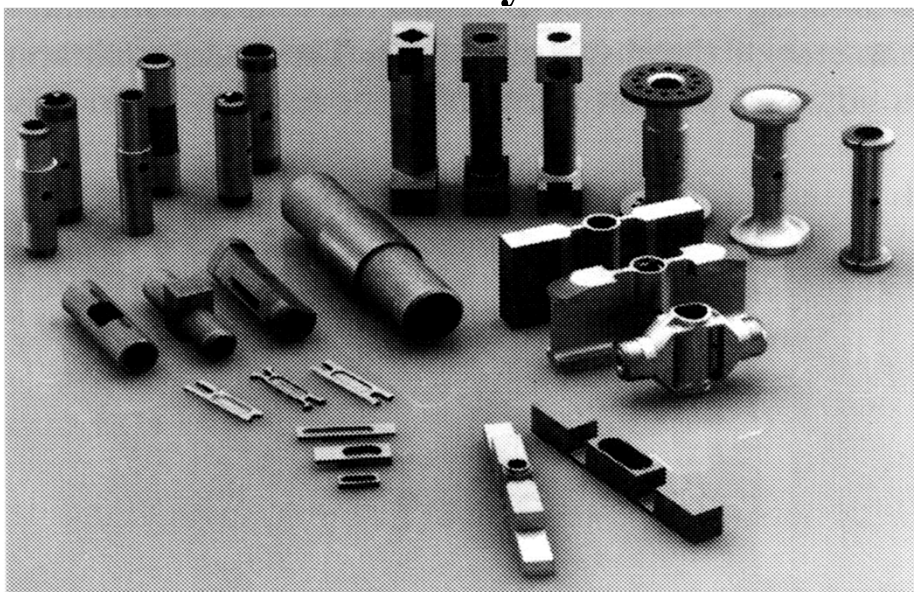
Marjan Veber

## Neplamenska / elektrotermična atomizacija

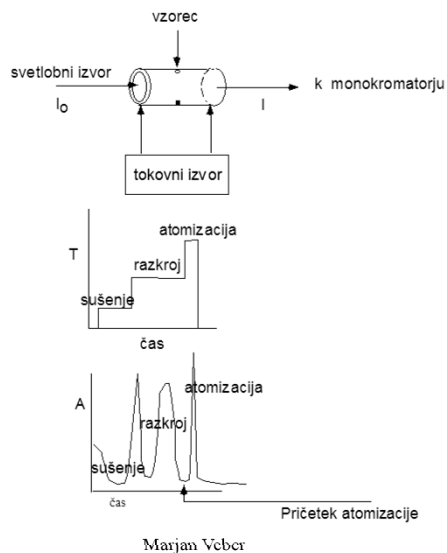
- Vzorec vnesemo v grafitno cevko, ki jo s pomočjo električnega toka programirano segrevamo.
- Čas zadrževanja atomov analita v absorpcijskem prostoru je daljši, zato ima ta tehnika ugodnejše meje zaznavnosti.
- Analiziramo lahko tudi trdne vzorce.

Marjan Veber

## Elektrotermičný atomizátor



## NEPLAMENSKA / ELEKTROTHERMIČNA ATOMIZACIJA



## Elektrotermični atomizator

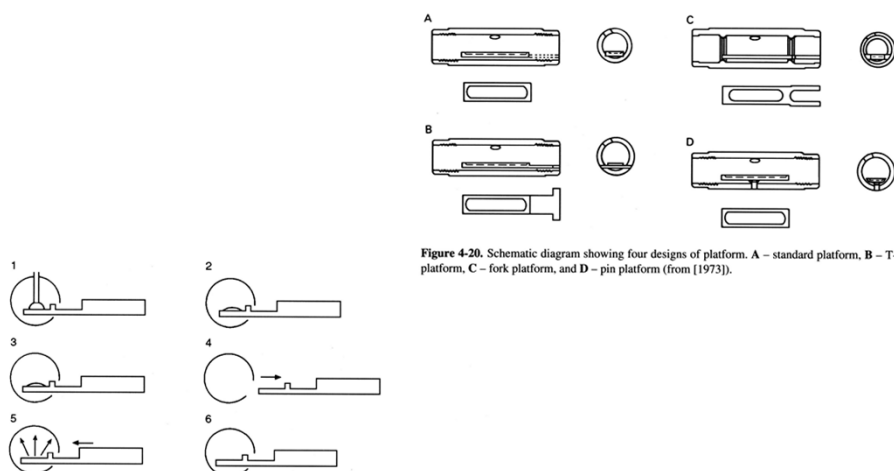


Figure 4-20. Schematic diagram showing four designs of platform. A - standard platform, B - T-platform, C - fork platform, and D - pin platform (from [1973]).

Figure 4-23. Procedure for probe atomization. 1 - inject measurement solution; 2 - dry; 3 - pyrolyze; 4 - withdraw probe, preheat furnace to atomization temperature; 5 - reinsert probe into the tube and measure the integrated absorbance; 6 - tube and probe cleanout (from [877]).

## Neplamenska / elektrotermična atomizacija

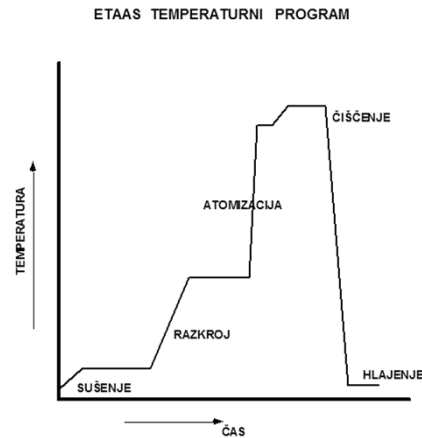
Ar uporabimo kot zaščitni plin  
Z njim odstranimo presežni material med sežigom in po atomizaciji, preprečimo oksidacijo grafita ter preprečimo reakcijo med ogljikom in dušikom (nastanek cianogena).

Marjan Veber

## 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



## ETAAS: atomizacija

Stopnje:

1. Pretvorba soli (nitrátov, sulfátov, kloridov) v okside
2. Odparevanje oksidov
3. Termična disociacija oksidov (odvisna je od temperature, tlaka in prisotnosti ostalih zvrsti)

Marjan Veber

## ETAAS: atomizacija

$$-\Delta G = RT \ln K_p$$

$$\alpha = \frac{K_p}{K_p + P_{O_2}}$$

G prosta energija reakcije

$\alpha$  stopnja disociacije oksida

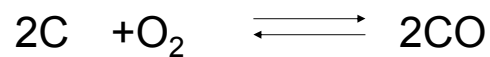
$K_p$  ravnotežna konstanta disociacije

$P_{O_2}$  parcialni tlak kisika

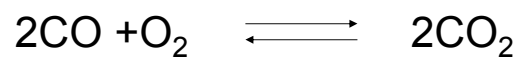
Marjan Veber

## ETAAS: atomizacija

Parcialni tlak kisika je odvisen od naslednjih reakcij:



in

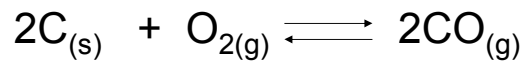
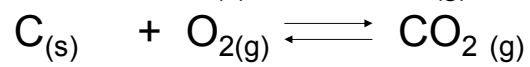
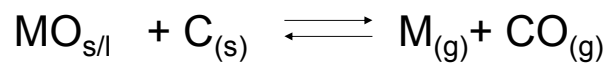


Marjan Veber



## ETAAS: atomizacija

### 4. Redukcija kovinskega oksida:



Marjan Veber

## ETAAS: atomizacija

Problemi: tvorba karbidov



Marjan Veber

## ETAAS

### PROCES ATOMIZACIJE; dinamika

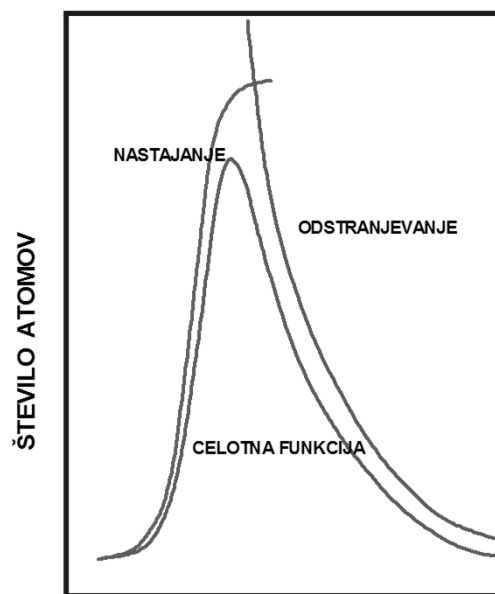
- Nastanek prostih atomov

$$\frac{dN(t)}{dt} = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{in} - \left(\frac{dN}{dt}\right)_{out}$$

- Maksimum

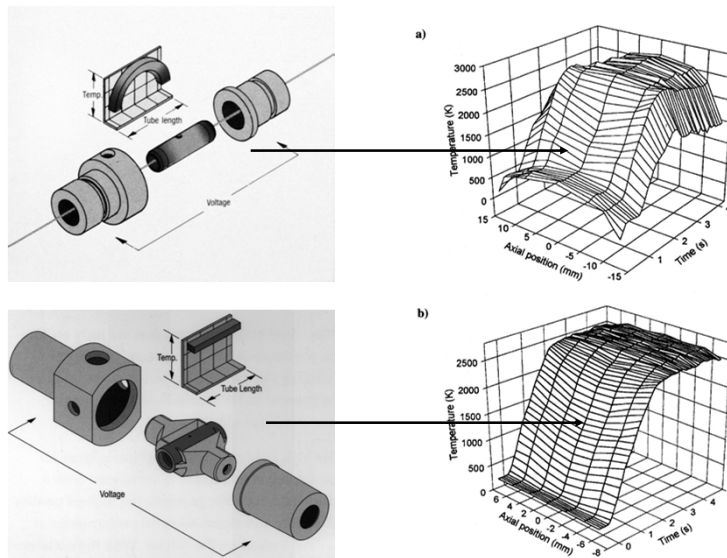
$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{in} = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{out}$$

Marjan Veber

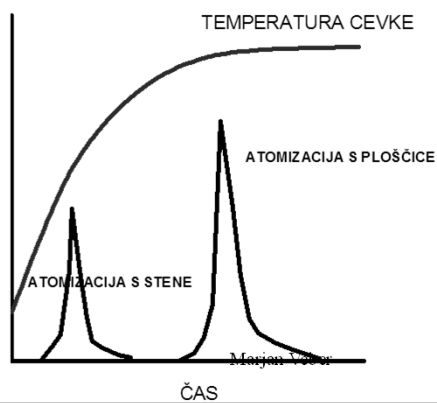


Marjan Veber

# Elektrotermični atomizator



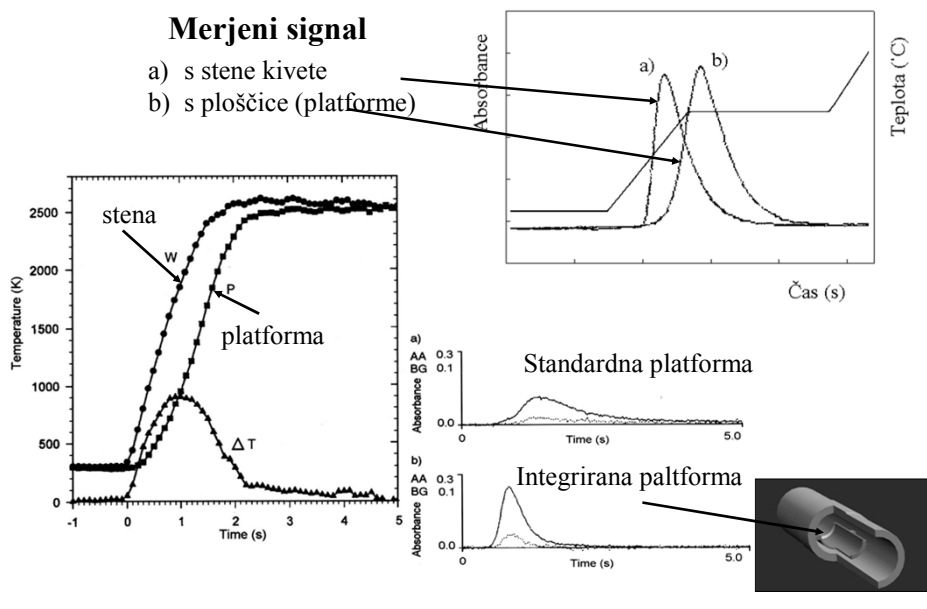
# L'vov-ova platforma



# Elektrotermična AAS

## Merjeni signal

- a) s stene kivete
- b) s ploščice (platforme)



## ETAAS motnje:

- Fizikalne  
(npr. položaj kapljice pri pitetiranju, površinska napetost, viskoznost)
- Tovrstne motnje vplivajo na obliko absorpcijskih signalov (pulzov)

(rešitev: integriranje signalov)

Marjan Veber

## ETAAS motnje:

- Nespecifično ozadje (molekularna absorpcija, dim, emisija svetlobe)

Rešitev: Instrumentalna korekcija ( $D_2$ , Zeeman)

- »Spominski efekt«
- Nepopolna atomizacija!

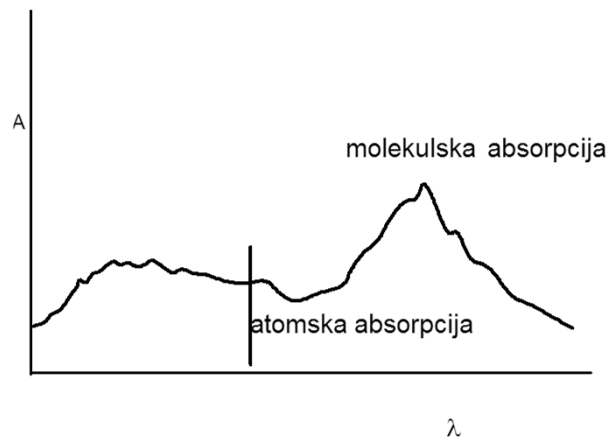
Marjan Veber

## ETAAS motnje:

- Ostale motnje (kemijske):
  - Izguba v stopnji razkroja (kloridi!)
  - Vpivi anionov in kationov (npr. nekatere mineralne kisline)
  - Nastanek karbidov
  - Kondenziranje na »hladnih« delih

Marjan Veber

## ETAAS: KOREKCIJA OZADJA



Marjan Veber

## 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 teh 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 $D_2$ žarnico

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

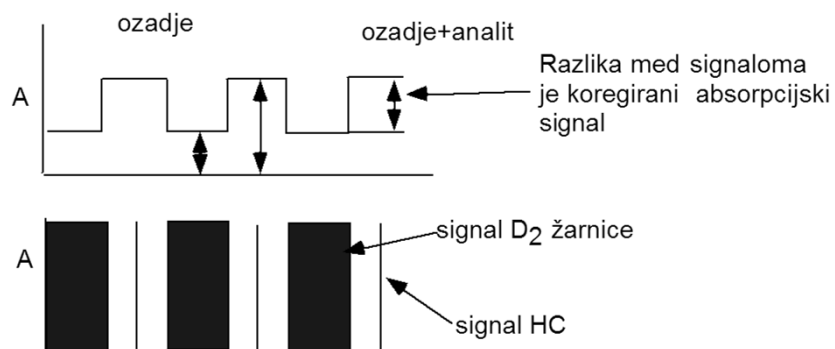
Marjan Veber

## 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

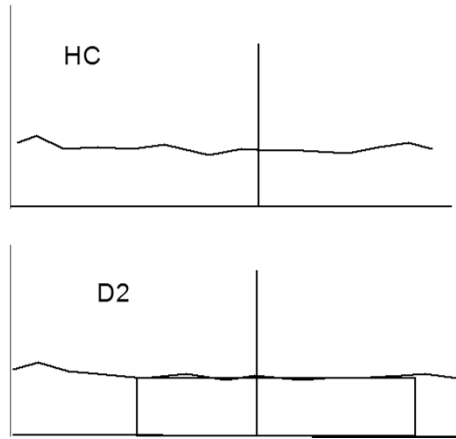
## D<sub>2</sub> korekcija



Marjan Veber

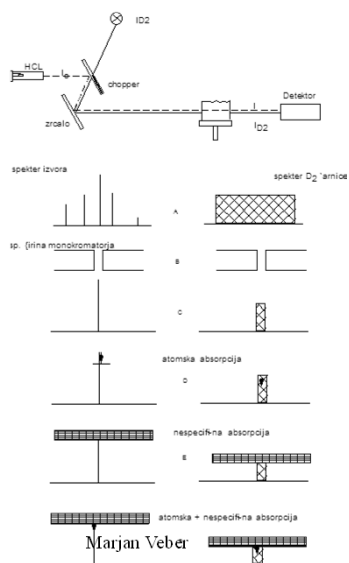


## D<sub>2</sub> korekcija



Marjan Veber

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



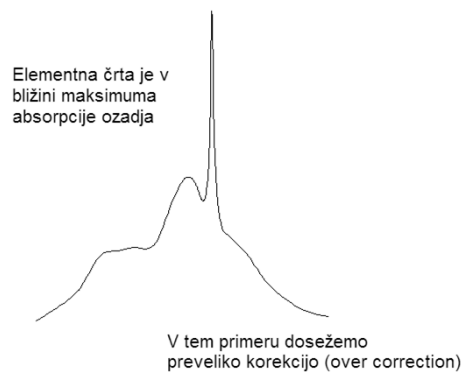
Marjan Veber

## Omejitve uporabe D<sub>2</sub> 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 D<sub>2</sub> žarnice je pri valovnih dolžinah > 350 slaba.

Marjan Veber

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



Marjan Veber

## Korekcija na osnovi Zeemanovega efekta

- Če so atomi v močnem magnetnem polju (1-10 kG), pride do cepitve elektronskih energijskih nivojev.
- Posledica tega pojava je premik absorpcijskih črt glede na emisijsko črto izvora.

Marjan Veber

## Korekcija na osnovi Zeemanovega efekta

**Pri tem korekcijskem načinu merimo torej ozadje pri točno določeni valovni dolžini (resonančna črta)**

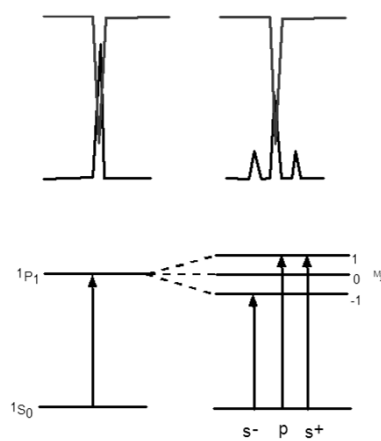
**V časovnih intervalih izključujemo in vključujemo magnetno polje ter tako omogočimo merjenje ozadja in signala z ozadjem**

Marjan Veber

# Zemanov efekt

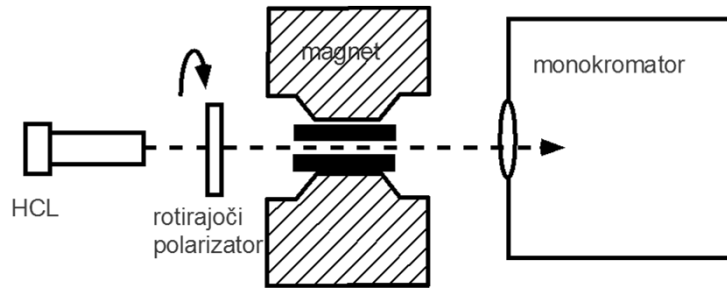


Marjan Veber



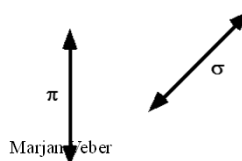
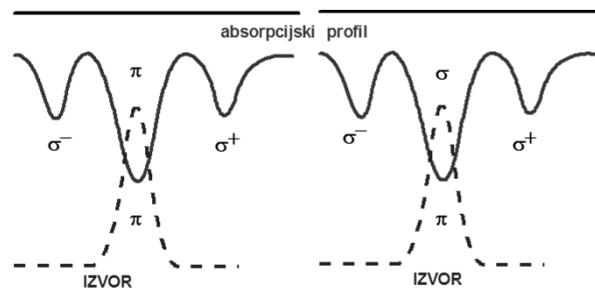
Marjan Veber

# Zeeman-ova korekcija (I)

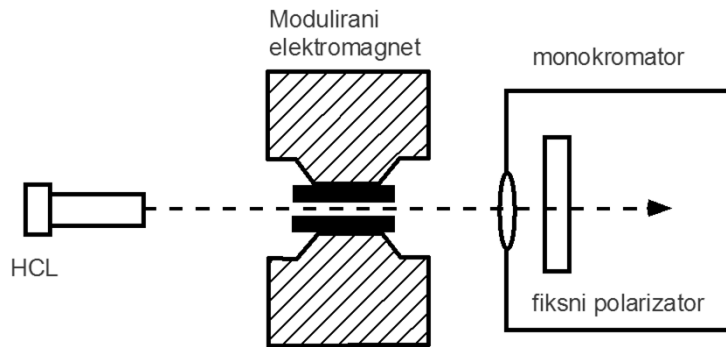


Marjan Veber

# Zeemanova korekcija (I)

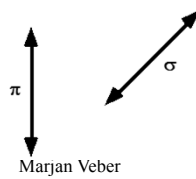
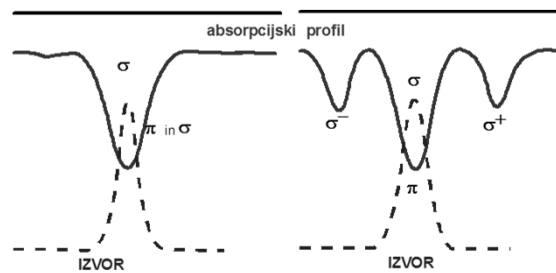


## Zeemanova korekcija (II)



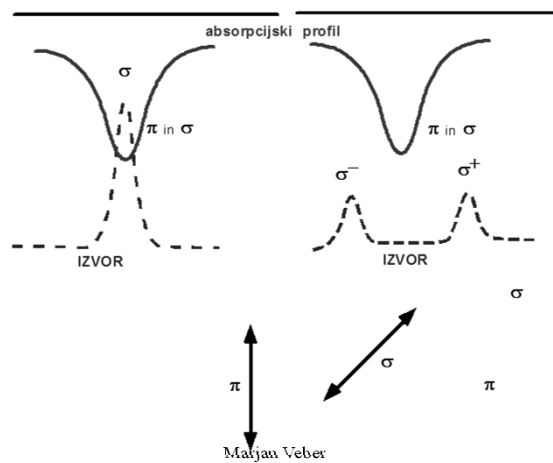
Marjan Veber

## Zeemanova korekcija (II)

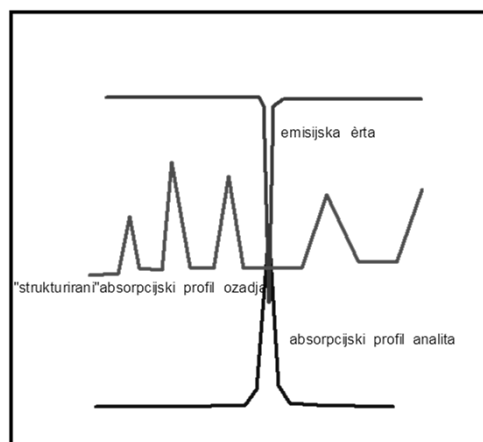


Marjan Veber

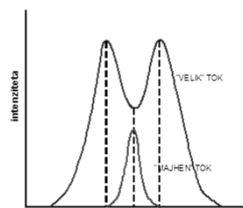
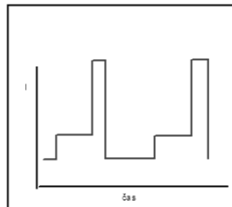
## Zeemanova korekcija (III)



## Zemanova korekcija

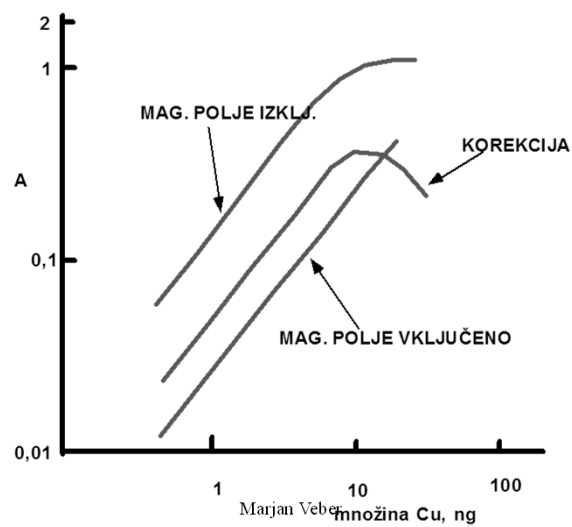


## “Smith-Heiftje” korekcija



Marjan Veber

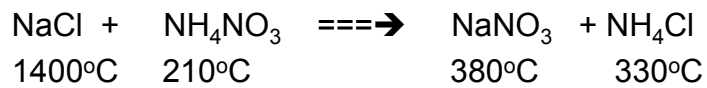
## Zemanova korekcija-nelinearnost





## ETAAS modifikatorji

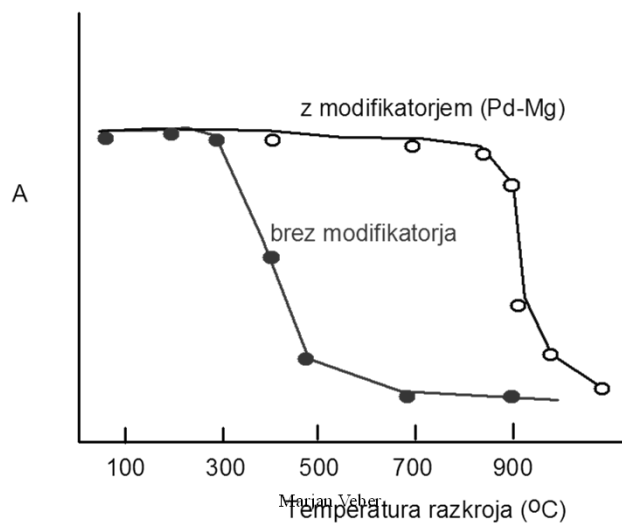
- Modifikacija osnove vzorca, matriksa



- Stabilizacija analita
- $\text{CdCl}_2 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \xrightarrow{\quad} \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Cd}(\text{PO}_4)_3$
- $\text{Analit} + \text{Pd} \xrightarrow{\quad} \text{Pd-X}$

Marjan Veber

## ETAAS- modifikatorji



Marjan Veber

## ETAAS: VRSTE MODIFIKATORJEV

- Anorganske soli

$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  .....

$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  .....

- Kisline in baze:

$\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Marjan Veber

## ETAAS: VRSTE MODIFIKATORJEV (nadalj.)

- Organokovinske spojine:

$\text{Cu}(\text{II})$  tetrametilenditiokarbamat

$\text{Mg}(\text{II})$ -cikloheksanbutirat

- Organske spojine:

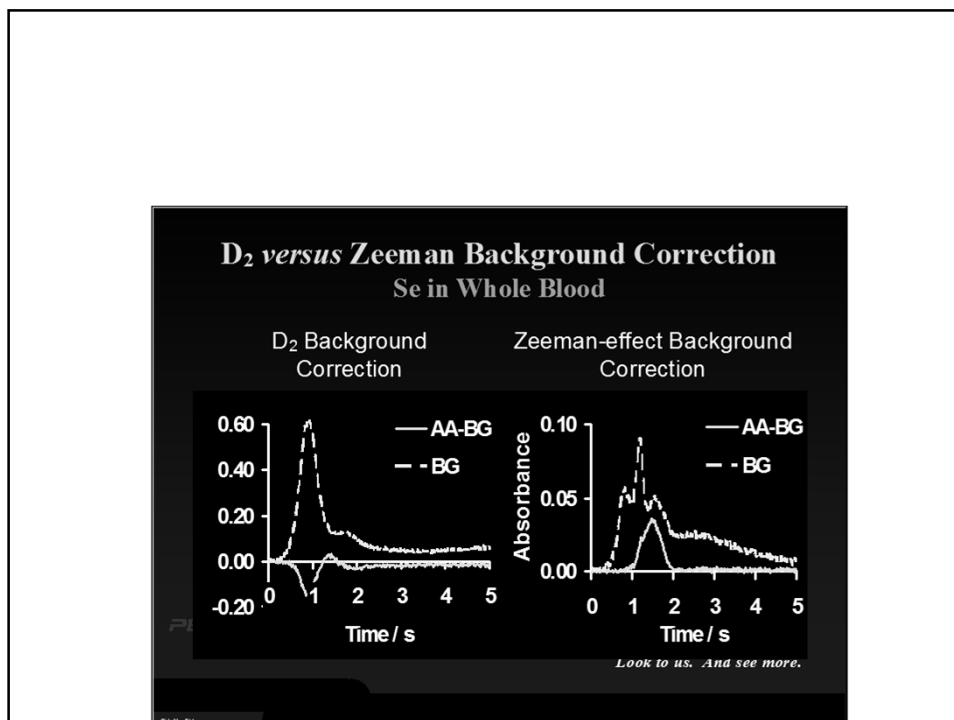
EDTA, askorbinska kislina, EDTA, cistin,

Triton X-100

- Plini:

$\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$

Marjan Veber



## *ETAAS- vplivi na pravilnost/natančnost*

- ◆ **NENATANČNO INJICIRANJE  
VZORCA**
- ◆ **POLOŽAJ (LEGA) INJEKCIJSKE  
KAPILARE MED INJICIRANJEM  
(VISKOZNE TEKOČINE!)**
- ◆ **NEUSTREZEN TEMPERATURNI  
PROGRAM**

Marjan Veber

***ETAAS- vplivi na  
pravilnost/natančnost  
(nadalj.)***

- ◆ **NESTABILNOST IZVORA**
- ◆ **NAPAKE PRI KOREKCIJI OZADJA**
- ◆ **NEENAKOMERNA PORAZDELITEV  
VZORCA V GRAFITNI CEVKI PO  
DOZIRANJU (ORGANSKA TOPILA!)**

Marjan Veber

***ETAAS  
VPLIVI NA NAPAKE***

- ***PREHITRO SUŠENJE***
- ***PREVISOKA TEMPERATURA RAZKROJA***
- ***PRENIZKA TEMPERATURA ATOMIZACIJE***
- ***NEUSTREZNA KONTROLA TEMPERATURE  
– ATOMIZACIJE***

Marjan Veber

## ***ETAAS*** **VPLIVI NA NAPAKE (nadalj.)**

- ◆ ***PRETOK ZAŠČITNEGA PLINA SKOZI GRAFITNO CEVKO MED ATOMIZACIJO***
- ***NEENAKOMERNA PORAZDELITEV VZORCA V GRAFITNI CEVKI PO DOZIRANJU (ORGANSKA TOPILA!)***

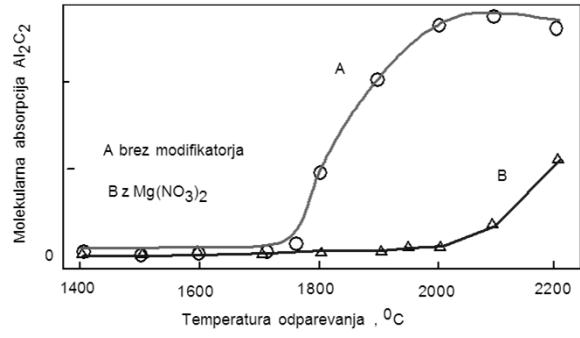
Marjan Veber

## **ETAAS - “STPF” koncept**

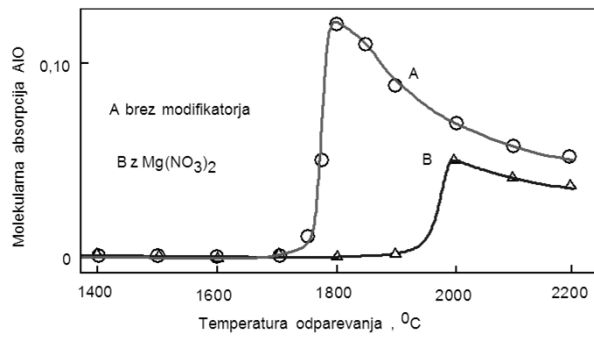
(“Stabilized Temperature Platform  
Furnace” *W. Slavin*)

- I. izotermična atomizacija
- II. uporaba matričnih modifikatorjev
- III. merjenje integrirane absorbance
- IV. hitro segrevanje
- V. hitra elektronika
- VI. učinkovita korekcija ozadja (Zeman)

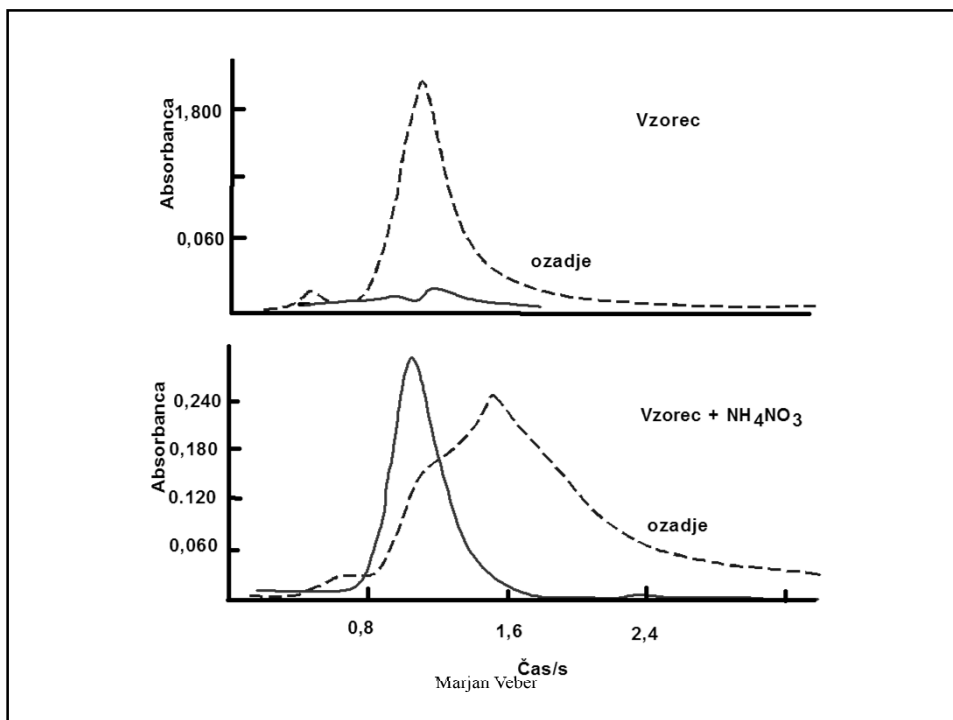
Marjan Veber



Marjan Veber



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

## ETAAS KARAKTERISTIČNA MASA

S karakteristično maso izražamo občutljivost pri ETAAS

- To je masa analita v pg, ki ustreza signalu 0,044 absorbance (integrirana površina vrha)

$$m_0 = V (\mu\text{l}) \times \text{Konc} (\mu\text{g/l}) \times 0,044/A_{\text{int}}$$

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

Marjan Veber

## ETAAS (prednosti )

- Velika občutljivost
- majhni volumni vzorca (velika absolutna občutljivost)
- "In situ" priprava vzorca
- Direktna analiza trdnih vzorcev
- Nizka cena delovanja
- Varnost
- Avtomatizacija

Marjan Veber



## ETAAS (slabosti)

- Čas analize
- Slabša natančnost
- Motnje
- Cena aparature
- Zahtevno optimiranje določitve
- Enoelementnost
- Majhna množina vzorca- nehomogenost

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

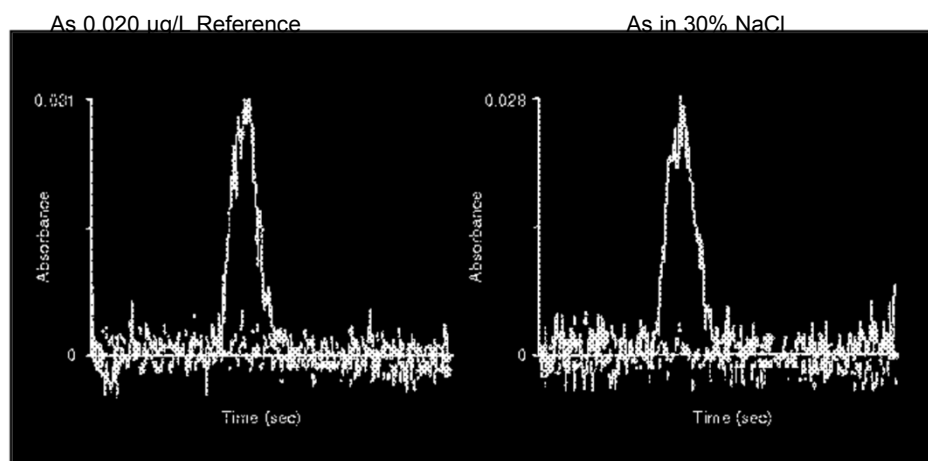
Za vsak element moramo upoštevati naslednje:

Valovna dolžina

Širina reže (spektralna širina monokromatorja)

Koncentracijsko območje (omejena linearnost)

Marjan Veber



Marjan Veber

# Praktični vidiki AA meritve

– Plamenska AAS

Vrsta plamena

Sestava plamena (višina opazovanja)

– ETAAS

Temperaturni program

Marjan Veber

**TABLE 10-3**  
Typical detection limits and characteristic concentrations for flame and electrothermal AAS

Element	Wavelength (nm)	Flame		Electrothermal*			
		$m_A$ (ng mL <sup>-1</sup> )	DL (ng mL <sup>-1</sup> )	$m_A$ (pg)	$m_A$ (ng mL <sup>-1</sup> )	DL (pg)	DL (ng mL <sup>-1</sup> )
Ag	328.1	30	3	2	0.1	0.2	0.01
Al	309.3	340	30	10	0.5	2	0.1
As	193.7	500	200	20	1	10	0.5
Au	242.8	80	20	10	0.5	10	0.5
B	249.8	7000	2000	1000	50	—	—
Ba	553.6	160	20	20	1	5	0.25
Be	234.9	20	2	1	0.05	0.6	0.03
Bi	223.1	160	30	12	0.6	2	0.1
Ca	422.7	20	1	1	0.05	0.5	0.25
Cd	228.8	9	1	0.5	0.025	0.2	0.01
Co	240.7	40	4	10	0.5	6	0.3
Cr	357.9	40	4	6	0.3	0.6	0.03
Cs	852.1	100	20	6	0.3	—	—
Cu	324.8	25	2	3	0.15	1	0.05
Eu	459.4	300	40	16	0.8	2	0.1
Fe	248.3	50	6	10	0.5	5	0.25
Ga	287.4	1100	50	40	2	20	1
Ge	265.2	1500	200	100	5	50	2.5
Hg	253.6	4000	500	200	10	100	5
K	766.5	20	2	5	0.25	1	0.05
Li	670.8	20	1	10	0.5	5	0.25
Mg	285.2	3	0.2	0.4	0.02	0.04	0.002
Mn	278.5	20	2	1	0.05	0.2	0.01
Mo	313.3	20	5	20	1	5	0.5
Na	589.0	5	0.2	1	0.05	0.4	0.02
Ni	232.0	50	3	20	1	10	0.5
Pb	217.0	60	8	5	0.25	2	0.1
Pd	244.8	100	20	20	1	20	1
Pt	266.0	1000	50	100	5	50	2.5
Rb	780.0	40	5	15	0.8	10	0.5
Sb	217.6	260	20	30	1.5	10	0.5
Se	196.0	260	200	40	2	10	0.5
Si	251.6	1500	20	80	4	20	1
Sn	235.5	720	15	40	2	100	5
Sr	460.7	50	4	20	1	10	0.5
Ti	276.8	350	20	100	5	20	1
V	318.4	500	25	100	5	20	1
Zn	213.9	10	1	0.2	0.02	0.1	0.005

\*Sample size for electrothermal AA is 20  $\mu$ L.

Marjan Veber

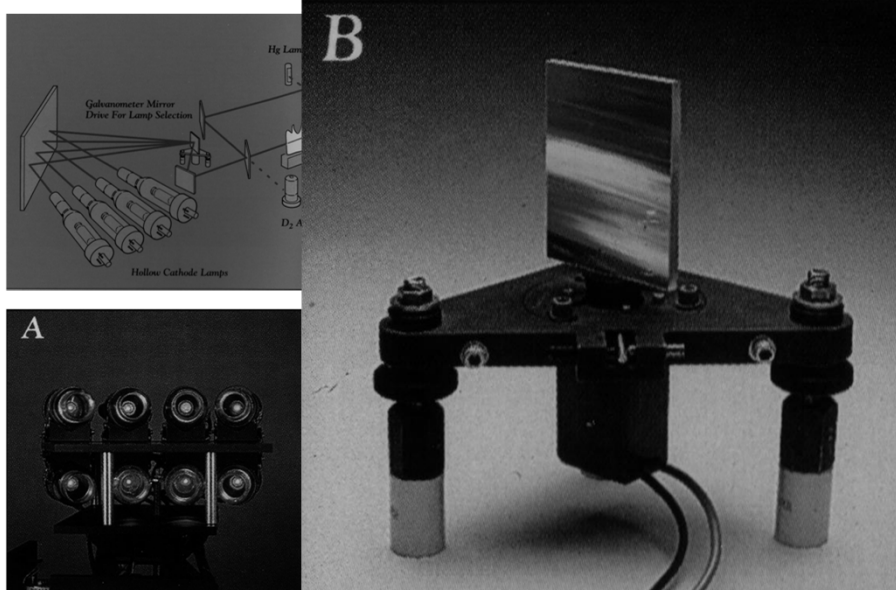
$m_A$ : Concentration giving rise to 1% absorption.

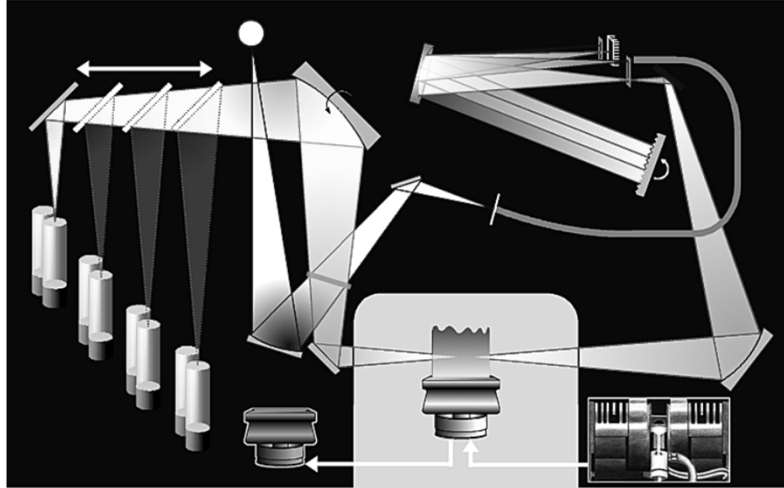
## AAS- večelementna tehnika?

- Simultano določanje različnih elementov
- Problem: potrebni so kompromisni pogoji!

Marjan Veber

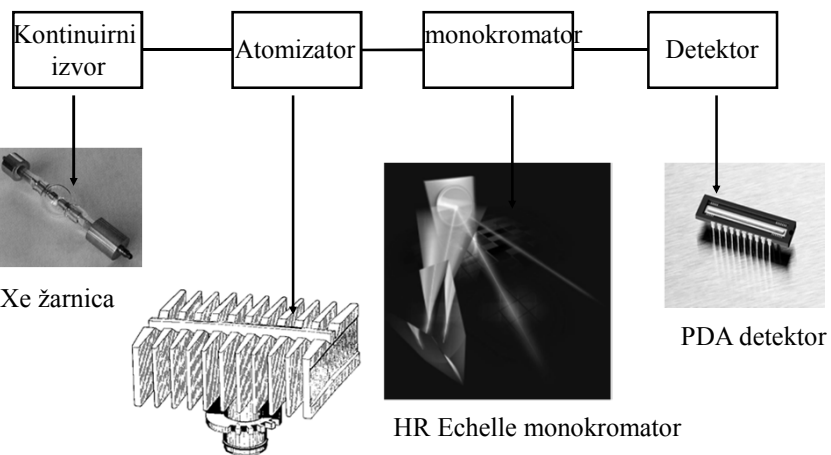
## Simultana AAS





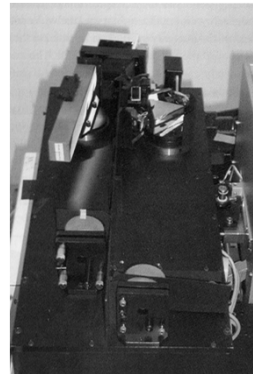
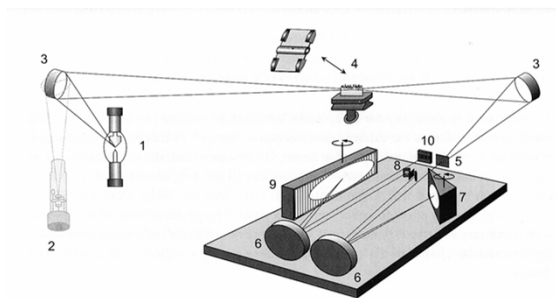
Marjan Veber

## AAS s kontinuirnim (HR-CS AAS) sekvenčni instrument



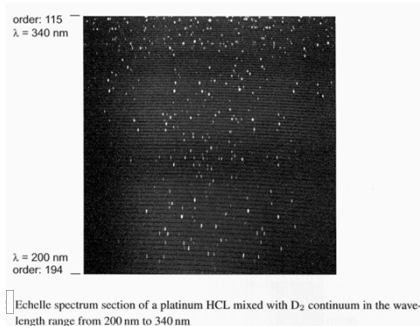
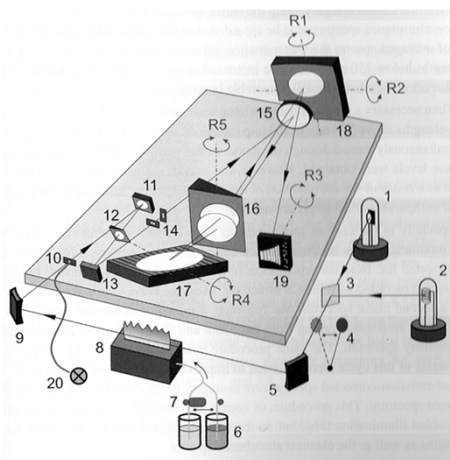
# HR AAS s kontinuirnim izvorom

Shema sekvenčnega AA spektrometra



HR-CS AAS setup with DEMON spectrometer (1 xenon short-arc lamp, 2 hollow cathode lamp (optional), 3 elliptical mirrors, 4 atomizer, 5 entrance slit, 6 parabolic mirrors, 7 prism, 8 folding mirrors and intermediate slit, 9 echelle grating, 10 CCD detector)

# AAS s kontinuirnim izvorom (shema simultanega instrumenta)



Echelle spectrum section of a platinum HCL mixed with D<sub>2</sub> continuum in the wavelength range from 200 nm to 340 nm

## Plamenska vs elektrotermična AAS Primerjava občutljivosti!

Na osnovi podatkov ocenite razliko občutljivosti med plamensko in elektrotermično AAS!

a) plamen :

Izkoristek razpršilca: 5%

Pretok vzorca (vnos v razpršilnik): 5 ml/ min

Pretok plinov v gorilniku: 2 l/min acetilen, 8 l/min zrak

Temperatura plamena 2000 st. C

b) grafitna cevna pečica:

volumen injiciranega vzorca: 50  $\mu$ l

premer grafitne cevke: 5 mm

dolžina grafitne cevke: 25 mm

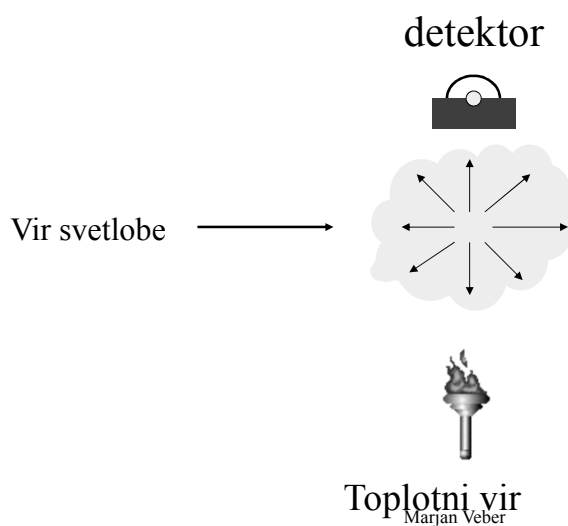
Temperatura atomizacije: 2000 st. C

## Atomska fluorescenčna spektrometrija

Marjan Veber



# Atomska fluorescenca

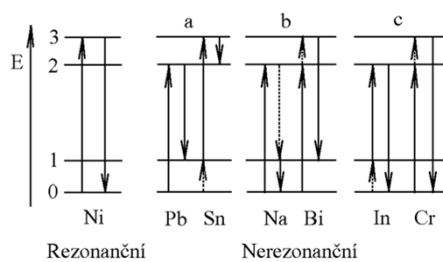


## Osnove

### Fluorescenčni spekter

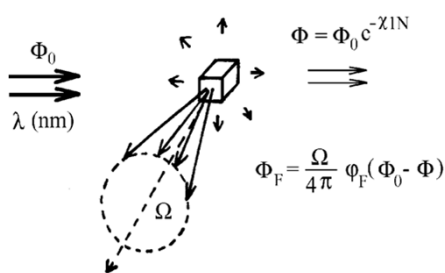
*Fluorescenčno sevanje vzbujenega atoma* ↔ enaka ali daljša valovna dolžina emitirane svetlobe  $\lambda_{fl}$  glede na ekscitacijsko svetlobo  $\lambda_{exc}$  (absorpcijsko)

- a) resonančna fluorescenca ( $\lambda_{exc} = \lambda_{fl}$ )
- b) neresonančna fluorescenca ( $\lambda_{exc} \neq \lambda_{fl}$ )



## Fluorescena

$$\Phi_F \propto \frac{\Omega}{4\pi} \varphi_F \Phi_0 \chi l N$$



- $\Phi_F$  intenziteta fluorescenčne svetlobe
- $\Phi_0$  ekscitacijska energija
- $\varphi_F$  kvantni izkoristek fluorescense
- $l$  dolžina poti vbuj. žarka
- $N$  število atomov
- $\chi$  absorpcijski koeficient
- $\Omega$  prostorski kot

Marjan Veber

Energijski izkoristek fluorescense:

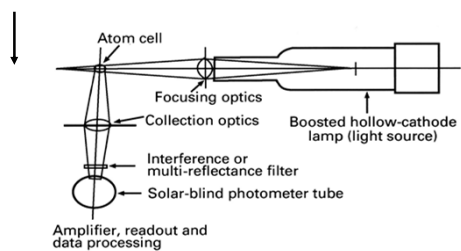
$$\chi = \frac{E_{emit}}{E_{absorb}} \leq 1$$

Kvantni izkoristek fluorescense:

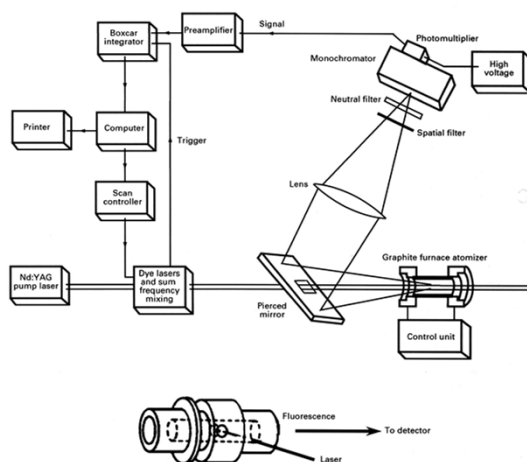
$$\varphi_F = \frac{N_{emit}}{N_{absorb}}$$

$$\chi = \frac{E_{emit}}{E_{absorb}} = \frac{h \nu_{emit} N_{emit}}{h \nu_{absorb} N_{absorb}} = \frac{\nu_{emit}}{\nu_{absorb}} \varphi_F = \frac{\lambda_{absorb}}{\lambda_{emit}} \varphi_F$$

## Fluorescenčni spektrometer:



Marjan Veber



Shema AFS z laserjem in elektrotermičnim atomizatorjem  
Marjan Veber

# AFS

Zahteve atomizatorja:

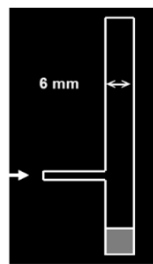
- ✓ Visoka učinkovitost atomizacije
- ✓ Nizka emisija ozadja
- ✓ Majhne fizikalne in kemijske motnje
- ✓ Fluorescenčni izkoristek (pot žarka)
- ✓ Stabilnost
- ✓ Ugodna cena



Atomizatorji:

- ✓ plamen (zrak-acetilen, ...)
- ✓ Miniaturni difuzijski (plamenski) Ar-H<sub>2</sub>
- ✓ ICP
- ✓ Elektrotermični atomizator

Ar + H<sub>2</sub> + hidrid



Marjan Veber

## Simple comparison of techniques

	ICP-MS	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	all elements 2-6 min/sample	5-30 elements/ min/sample	15 seconds/ element/sample	4 mins/element /sample
Linear Dynamic range	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>
Precision short term	1-3%	0.3-2%	0.1-1%	1-5%
long term (4hrs)	<5% *	<5%		
<small>* precision improves with use of internal standard</small>				
Interferences Spectral	few	common	almost none	few
Chemical (matrix)	moderate	almost none	many	many
Ionisation	minimal	minimal	some	minimal
Mass Effects	high on low	NA	NA	NA
Isotopes	yes	no	no	no
Dissolved solids	0.1-0.4%	2-25%	0.5-3%	>20%
No. of elements	>75	>73	>68	>50
Sample useage per analysis	low	high	very high	very low
Semi-Quantitative analysis	yes	yes	no	no
Isotope analysis	yes	no	no	no
Operation Routine	easy	easy	easy	easy
Method development	skill required	skill required	easy	skill required
Unattended	yes	yes	no	yes
Combustible gases	no	no	yes	no
Operating cost	high	high	low	medium
Capital cost	very high	high	low	medium/high

Which technique

## AFS karakteristike

### Detection Limit

Element	Detection Limit ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD (%)
As, Se, Pb, Bi, Sb, Te, Sn	0.01	<1.0
Hg, Cd	0.001	<1.0
Zn	<1.0	<1.0
Ge	<0.05	<1.0

**Linear Range** Over  $10^3$

Marjan Veber

## Prednosti AFS

- ✓ Občutljivost
- ✓ V primerjavi z AAS ali AES enostavna instrumentacija
- ✓ Večja občutljivost v UV omočju
- ✓ Široko linearno območje
- ✓ Malo spektralnih motenj
- ✓ Selektivnost

Marjan Veber

## **Pomanjklivosti AFS**

- ✓ Vpliv komponent v plamenu na fluorescenco
- ✓ Samoabsorpcija pri višjih koncentracijah
- ✓ Slabša občutljivost za elemente, ki absorbirajo v vidnem delu spektra

Marjan Veber