

ATOMSKA SPEKTROMETRIJA

atomizacija/vzbujanje/ionizacija

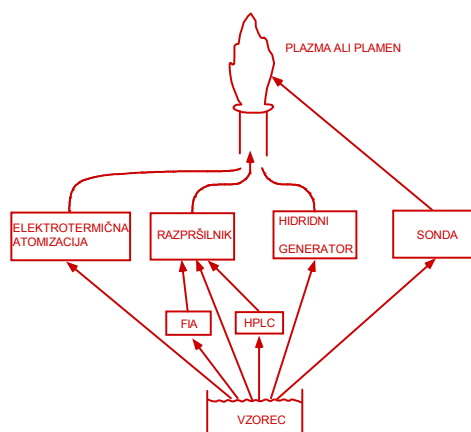
Načini atomizacije v atomski spektrometriji

Vrsta atomizatorja	Temperatura, °C
Plamen	1700-3150
Elektrotermična atomizacija	1200-3000
Induktivno sklopljena plazma (ICP)	4000-6000
DC plazma	4000-6000
Mikrovalovno inducirana plazma	4000-5000
“Glow discharge”	“Netermično vzbujanje”
Električni lok	4000-5000
Električna iskra	10000

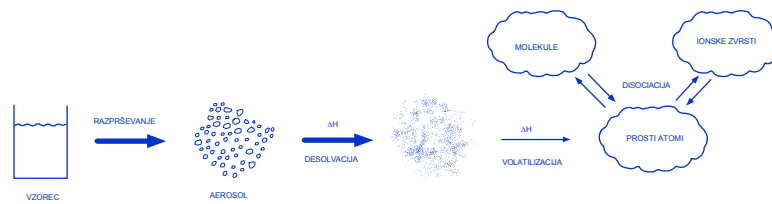
Atomska spektroskopija-vnos vzorcev

Metoda	Vrste vzorcev
Pnevmatsko razprševanje	Raztopine, suspenzije
Ultrazvočni razpršilniki	Raztopine
Elektrotermično odparevanje	Trdni vzorci, tekočine, raztopine
Tvorba hidridov	Raztopine (nekateri elementi)
Direkten vnos	Trdni vzorci, prah
Lasersko jedkanje (ablacija)	Trdni vzorci
Električni lok/iskra	El. prevodni trdni vzorci
“Glow discharge”	El. prevodni trdni vzorci

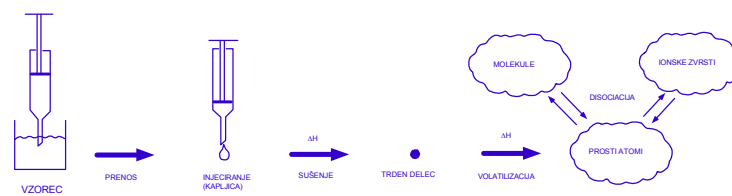
Atomska spektroskopija: vnos vzorca



Atomska spektroskopija: atomizacija/vzbujanje



Atomska spektroskopija: atomizacija/vzbujanje



Atomska spektroskopija / Nastanek prostih atomov- atomizacija

Razprševanje

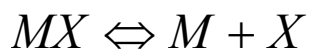
Transport (prenos) vzorca v atomizator
(plamen, plazma)

- Procesi: desolvacija, volatilizacija, reakcije v plamenu/plazmi

Atomska spektroskopija / Nastanek prostih atomov- atomizacija

- V plinasti fazi je lahko analit prisoten v obliki prostih atomov, molekul ali ionov.
- Nastanek ionov oziroma molekul zmanjša število prostih atomov
- Reakcije!!! (disociacija, ionizacija)

Atomska spektroskopija / Disociacija



Molekularne zvrsti: CaO, CaOH, KCl, LiOH

$$K_d = \frac{n_M \cdot n_X}{n_{MX}}$$

n.....gostota delcev (št./cm³)

Atomska spektroskopija / Disociacija

$$\log K_d = 20,274 + \frac{3}{2} \log \frac{M_M M_X}{M_{MX}} + \log \frac{Z_M Z_X}{Z_{MX}} + \frac{3}{2} (\log T) - 5040 \frac{E_d}{T}$$

(M...molekulska masa, Z...porazdelitvena funkcija, E_d...disociacijska energija)

Pomemben vpliv temperature na K_d !

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

Atomska spektroskopija / Disociacija

Primeri:

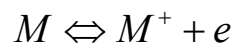
BaOH, 2200 st. K, $E_d=4,7$ eV

$K_d=2,5 \cdot 10^{12}$ cm⁻³

CaOH, 2200 st. K, $E_d=4,3$ eV

$K_d=2,5 \cdot 10^{13}$ cm⁻³

Atomska spektroskopija / Ionizacija



Ionske zvrsti: Na⁺, CaOH⁺, K⁺, Ca⁺

“Sahova” enačba:

$$K_i = \frac{n_{M^+} n_e}{n_M}$$

n_e ...gostota prostih elektronov

$$\log K_i = 15,684 + \log \frac{Z_{M^+}}{Z_M} + \frac{3}{2} (\log T) - 5040 \frac{E_{ion}}{T}$$

Atomska spektroskopija / Ionizacija

Primer:

2500 K:

K: $E_{\text{ion.}} = 4,34 \text{ eV}$ 50% ionizacija

Na: $E_{\text{ion.}} = 5,14 \text{ eV}$7% ionizacija

Atomska spektroskopija / Disociacija Ionizacija

Frakcija prostih atomov

$$\beta_a = \frac{n_M}{n_T}$$

določa izgube atomov zaradi nastanka spojin in ionizacije

n_M gostota prostih atomov

n_T gostota vseh zvrsti, ki vsebujejo določen atom (npr. M, MO, MOH, MX, M⁺)

Atomska spektroskopija (AAS)/ Atomizacija

Število atomov v osnovnem stanju:
(zveza med koncentracijo analita v analizni
raztopini in številom atomov)

vnos vzorca (aspiriranje):

Število atomov analita: $n = 10^{-3} \cdot N_A \cdot F \cdot c$

N_A Avogadrovo število

Fpretok vzorca (cm^3/s)

c.....koncentracija (Mol/L)

10^{-3} faktor pretvorbe

Atomska spektroskopija / Atomizacija

Učinkovitost atomizacije

$$\epsilon_a = \epsilon_n \cdot \beta_s \cdot \beta_v \cdot \beta_a$$

ϵ_aučinkovitost atomizacije

ϵ_nučinkovitost razprševanja

β_sučinkovitost desolvacije

β_vučinkovitost odparevanja

β_alokalna frakcija atomov

Atomska spektroskopija / Atomizacija

Število atomov v področju opazovanja:

$$10^{-3} \cdot N \cdot F \cdot \epsilon_a \cdot c$$

Gostota atomov: (število atomov delimo s prostornino)

Atomska spektroskopija / Atomizacija

Volumen plinske faze (v plamenu):

$$V = Q \cdot e_f$$

Q.....pretok v l/s

e_fširitev volumna zaradi ekspanzije plinov

$$Q = Q_o + Q_f + Q_s$$

Q_o oksidant

Q_f gorivo

Q_snosilni plin

Atomska spektroskopija / Atomizacija

Ekspanzijski faktor

$$e_f = \frac{n(T).T}{n(298).298}$$

$n(T)$ število molov izgorelega plina
 $n(298)$ število molov neizgorelega plina
(Stehiometrija reakcije!)
 Ttemperatura plamena

Atomska spektroskopija / Atomizacija

Gostota prostih atomov analita v področju opazovanja
(delimo z volumnom)

$$\frac{10^{-3} \cdot N.F.\varepsilon_a.c}{10^3 \cdot Q e_f}$$

Delež prostih atomov: $\frac{g_0}{Z(T)}$

$Z(T)$...porazdelitvena funkcija

$$n_0 = \frac{6 \cdot 10^{17} F \varepsilon_a g_0 c}{Q \cdot e_f \cdot Z(T)} = k \cdot c$$

$$\frac{6 \cdot 10^{17} F \varepsilon_a g_0}{Q \cdot e_f \cdot Z(T)} = k$$

**Atomska spektrometrija/Umeritvene
funkcije (krivulje):**

število prostih atomov: $n_0 = f(c)$

**Atomska spektrometrija/Umeritvene
funkcije (krivulje):**

Vplivi na velikost signala (razprševanje!):

temperatura atomizatorja
viskoznost raztopine
površinska napetost
sestava topila
trajektorije kapljic aerosola
čas zadrževanja
višina opazovanja

**Vse spremenljivke morajo biti neodvisne od
koncentracije analita!**

Atomska spektrometrija/Umeritvene funkcije (krivulje):

- Visoke koncentracije analizne osnovne-matriksa: slabša učinkovitost razprševanja (viskoznost, površinska napetost!), kar vpliva na učinkovitost atomizacije in povzroča odstopanje od linearnosti umeritvene krivulje

Atomska spektrometrija/Umeritvene funkcije (krivulje):

- Na koncentracijo prostih atomov lahko vplivajo tudi ravnotežja, v katera so vključeni atomi analita

npr. Atomizacija lahko ionizirajočega elementa:

Atomska spektrometrija/Umeritvene funkcije (krivulje):

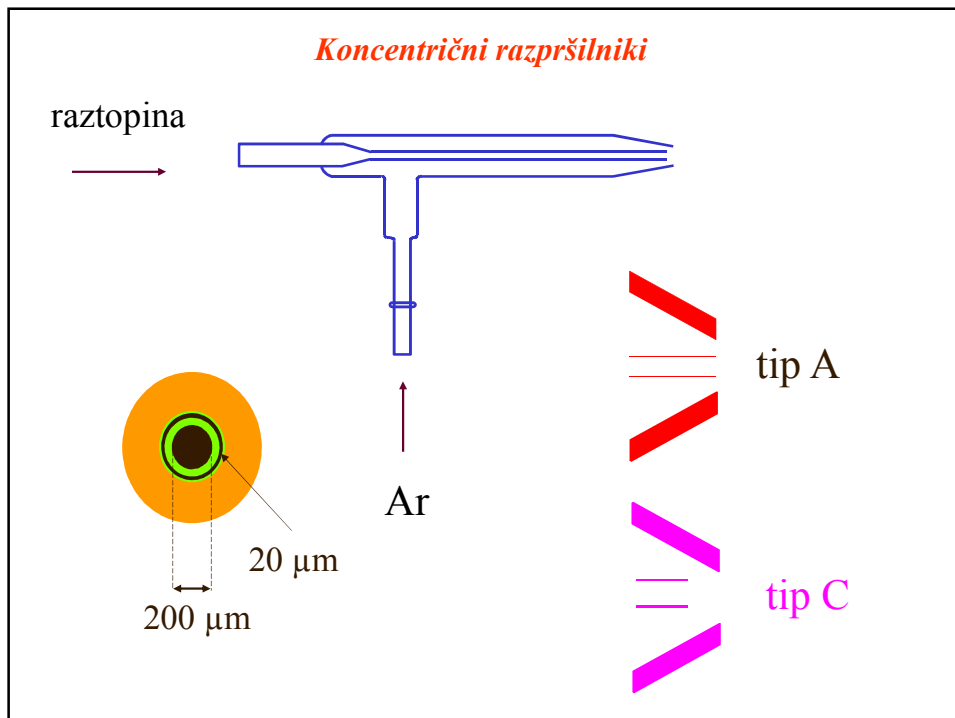
Vzrok za nelinearnost so lahko tudi druga ravnotežja (disociacija)

Kot pri ionizaciji je delež disociacije znatnejši pri nižjih koncentracijah (Ker merimo proste zvrsti, so možna negativna odstopanja od linearnost umeritvene krivulje)

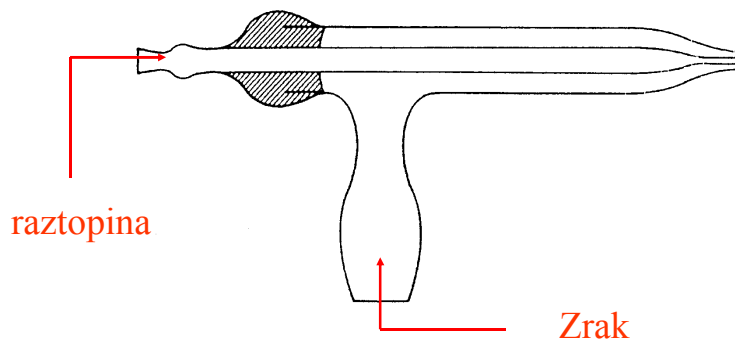
Atomska spektrometrija-motnje

- Spektralne (emisija)
- Nespecifične (fizikalne)
- Specifične (kemijske)

Razpršilniki v atomski spektrometriji



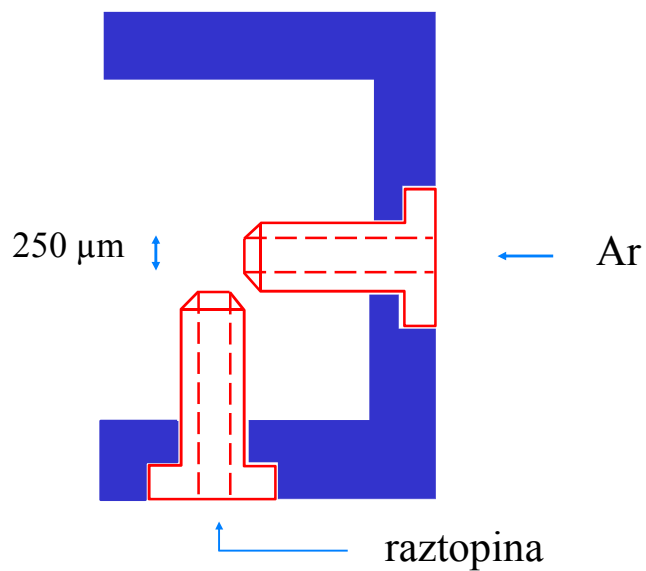
Razpršilnik po Gouy-u (1877)- prvi koncentrični razpršilnik



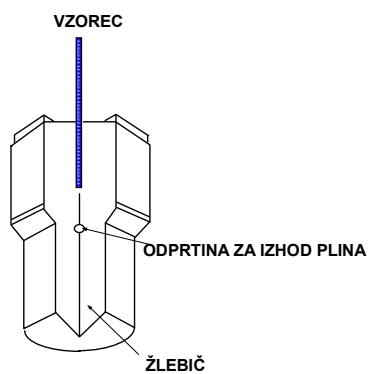
Meinhardov koncentrični razpršilnik



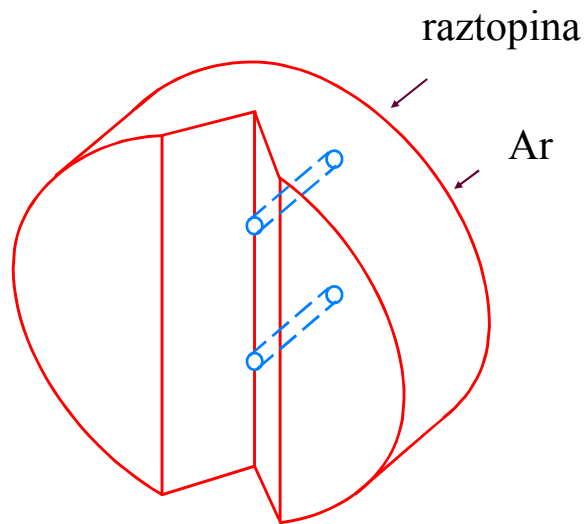
“Cross flow” - Prečni razpršilnik



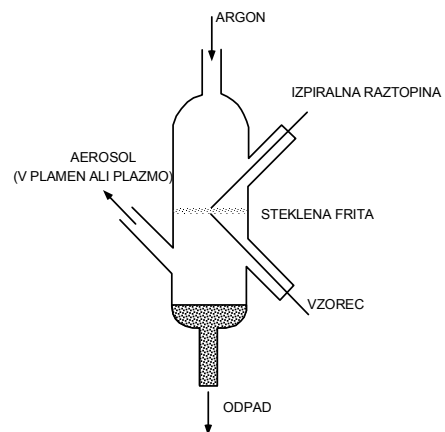
“V” razpršilnik



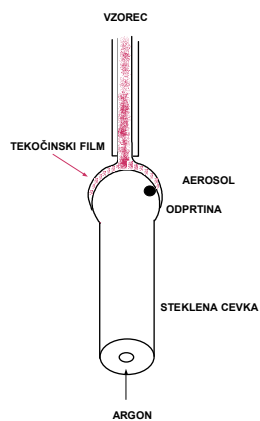
“V” razpršilnik



Razpršilnik s frito (zelo učinkovit pri majhnih pretokih!)



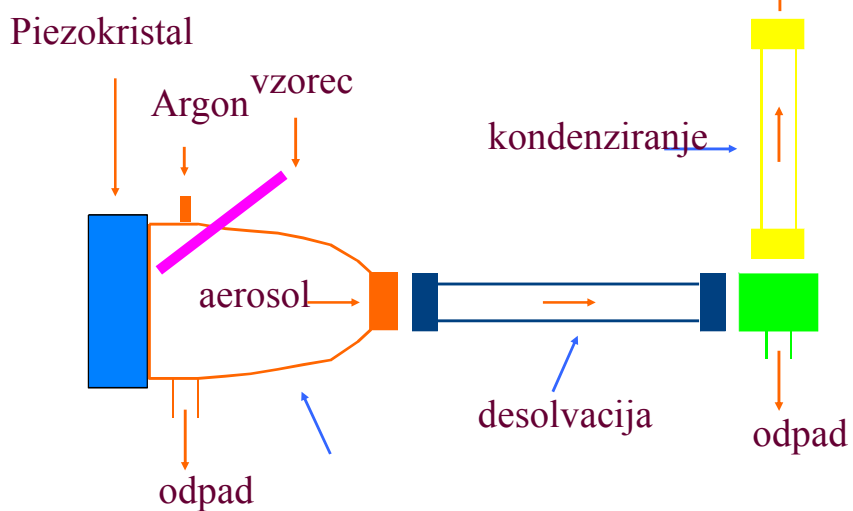
Babingtonov razpršilnik (suspenzije)



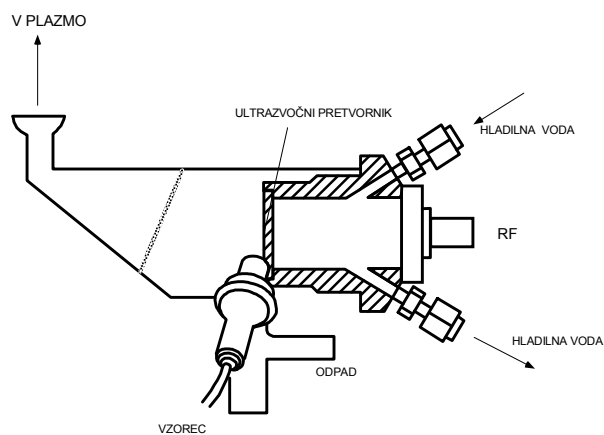
Vpliv pretoka raztopine vzorca na signal (konec. razpršilnik)



Ultrazvočni razpršilnik



Ultrazvočni razpršilec

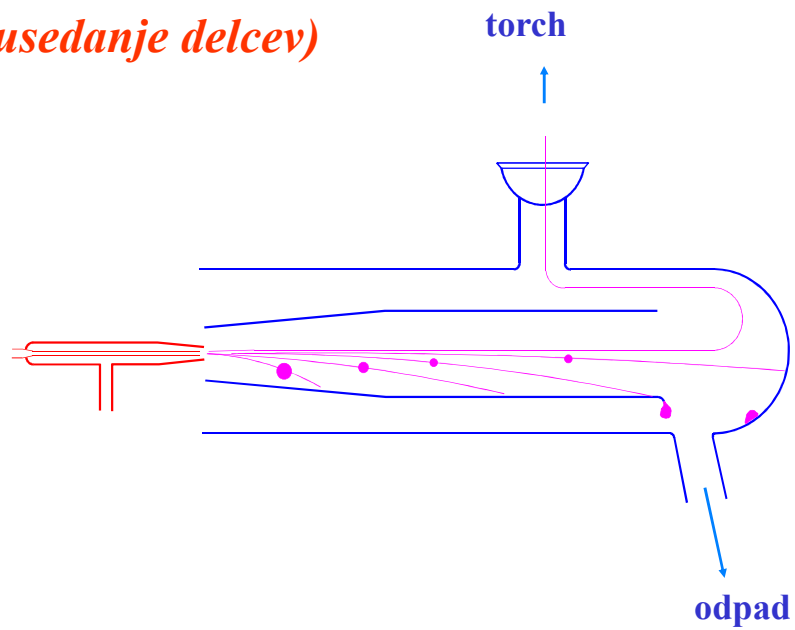


Razpršilne komore

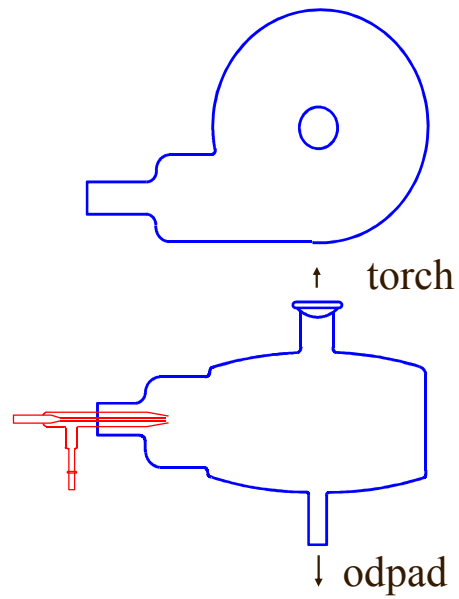
Razpršilne komore

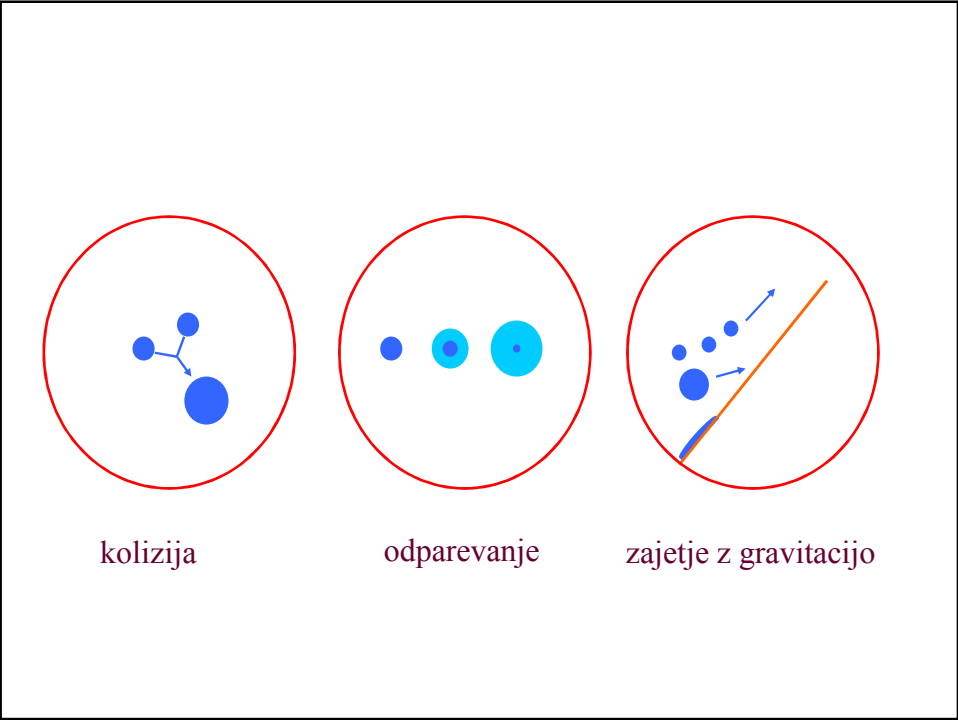
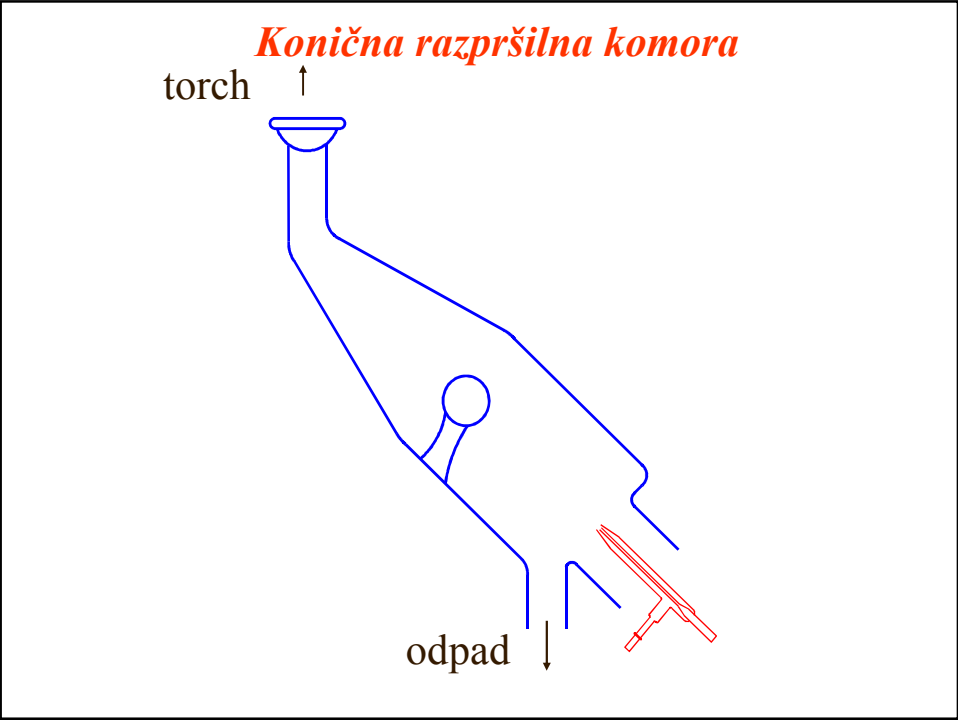
- Zahteva po odstranitvi večjih kapljic.
 - ✓ Usedanje delcev (dvojni prehod)
 - ✓ zajetje delcev- “impact”(cyclone)
- Zahteve:
 - ✓ čim manjši mrtvi volumen
 - ✓ inerten material (steklo, PTFE, Ryton,...)
 - ✓ čim manjši “spominski efekt”
 - ✓ možnost regulacije temperature (zunanji plašč)
- Odtok:
 - ✓ vzrok nestabilnosti
 - ✓ uporaba peristaltičnih črpalk

***Komora z dvojnim prehodom
(usedanje delcev)***



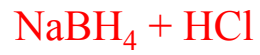
“Ciklonska” razpršilna komora





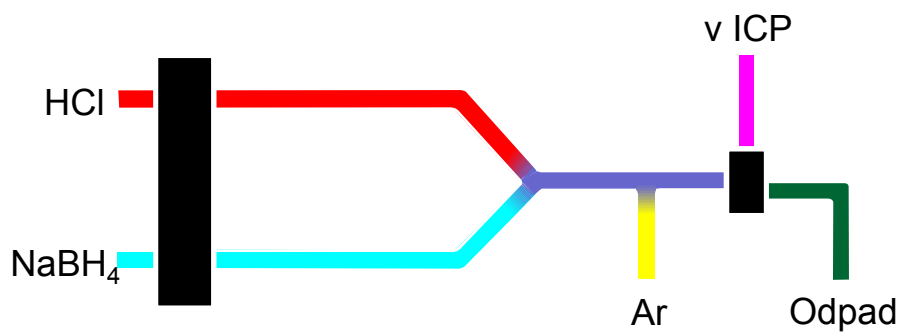
Tvorba hidridov

- As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, Pb, Te.



- Kontinuirni način (3-kanalne peristaltične črpalke)
- Injekcijska analiza- segment (FIA)
- Uporaba razpršilnikov.

Pretočna analiza- Tvorba hidridov

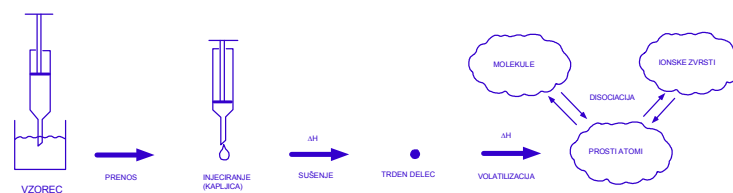


Diskretni vnos vzorca

- Elektrotermična atomizacija
- ETAAS
- emisijske tehnike (ICP-OES)
- ICP-MS

- Uporaba laserjev (“laser ablation”)

Atomska spektroskopija: atomizacija/vzbujanje



Atomska spektroskopija / Atomizacija

Učinkovitost atomizacije

$$\varepsilon_a = \varepsilon_n \cdot \beta_s \cdot \beta_v \cdot \beta_a$$

ε_aučinkovitost atomizacije

ε_nučinkovitost razprševanja

β_sučinkovitost desolvacije

β_vučinkovitost odparevanja

β_alokalna frakcija atomov

Atomizacija-diskretni vnos:

$$\varepsilon_a = \beta_s \cdot \beta_v \cdot \beta_a$$

ε_aučinkovitost atomizacije

β_sučinkovitost desolvacije

β_vučinkovitost odparevanja

β_alokalna frakcija atomov

$$\varepsilon_n = 1$$

$$\beta_s = 1$$

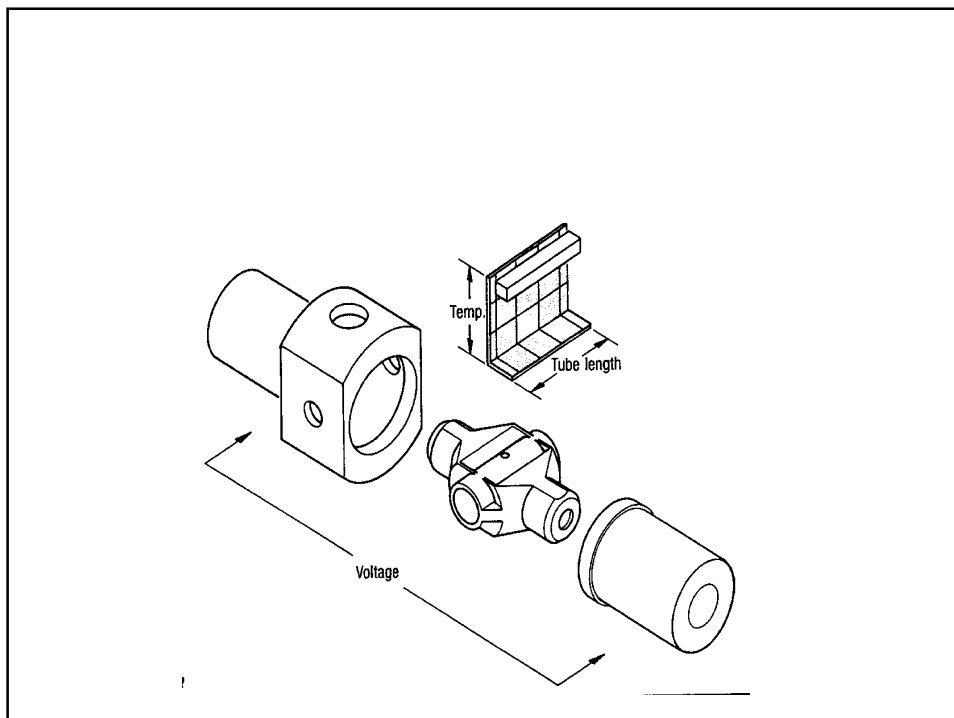
Atomska spektroskopija / Atomizacija

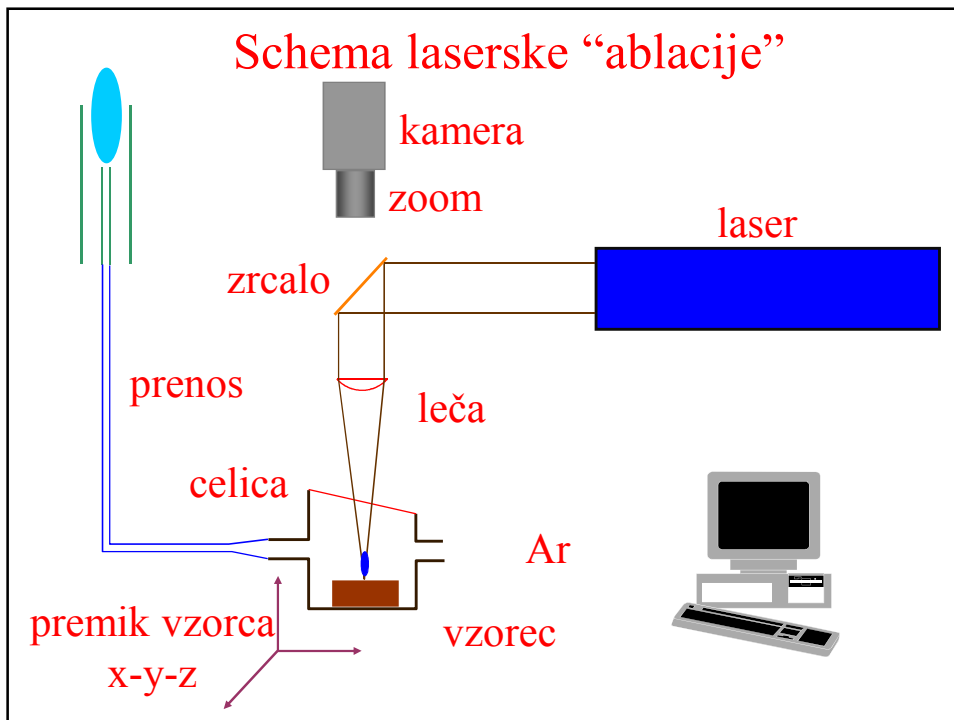
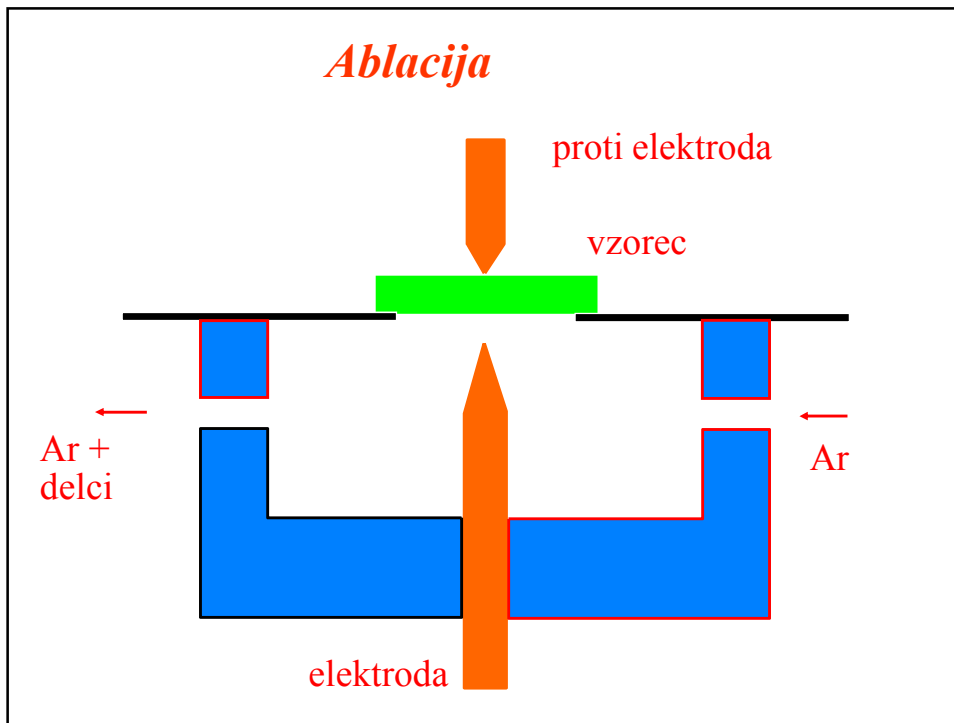
Število atomov v področju opazovanja:

$$10^{-3} \cdot N \cdot F \cdot \epsilon_a \cdot c$$

F = volumen vzorca

Gostota atomov: (število delimo s prostornino)

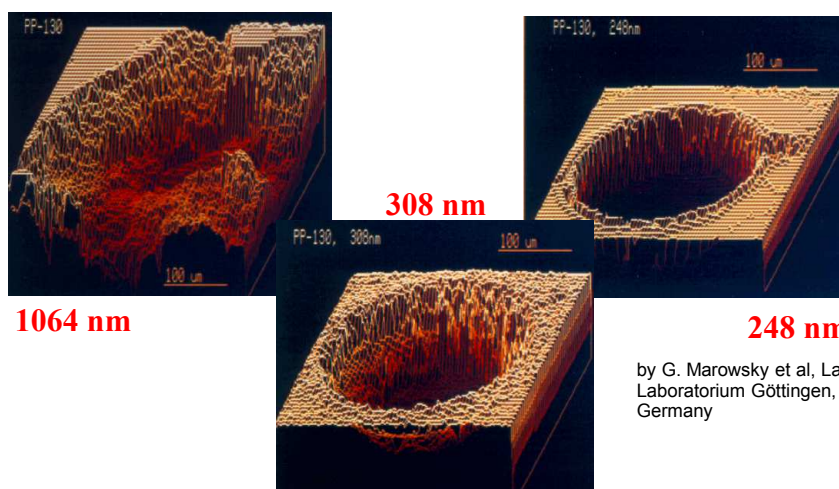




Vrste laserjev

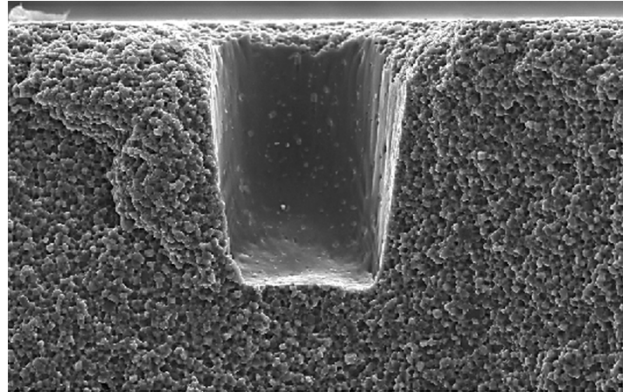
tip laserja	Val. dolž. (nm)	energija Max. (mJ)	čas pulza	frekvenca
Nd:YAG	1064	250	6-10 ns/	20 Hz
	532	125	35-100 ps	
	355	60		
	266	40		
XeCl	308	35/200	15-30 ns	20/100 Hz
KrF	248			
ArF	193			

Solid sampling: Laser Ablation of plastics at different wavelenghts



6-378E

LA ICP-MS oblika “kraterja



ICPMS: Laserkrater (Material: AlN)

80 μm