

EMISIJSKA SPEKTROPOPSKA ANALIZA

Marjan Veber

Princip emisijske spektrometrije

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

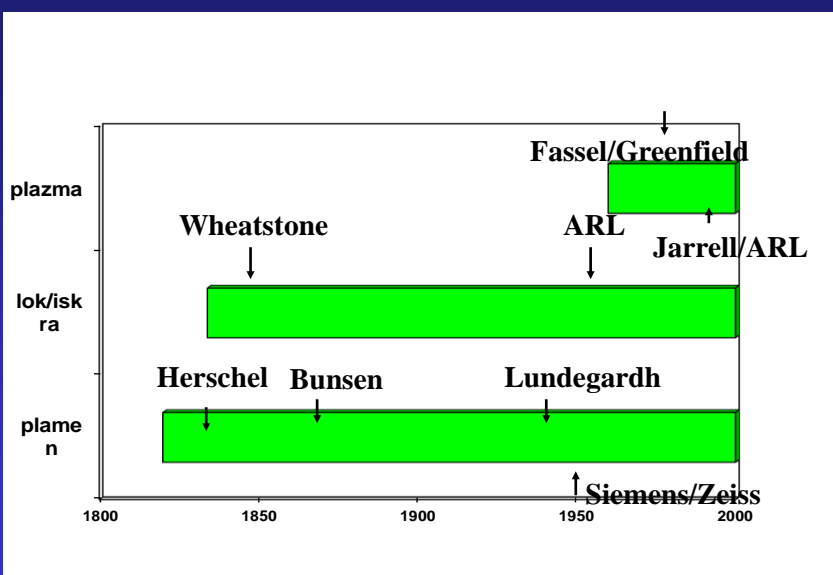
Marjan Veber

Pomembni zgodovinski mejniki v razvoju emisijske spektrometrije

- 1802: Davy, električni lok
- 1814: Fraunhofer, spektroskop
- 1826: Talbot, predlaga nadomestitev analizne kemije s spektroskopijo
- 1859: Bunsen in Kirchof, specifični spektri
- 1860: Janssen, kvantitativna spektroskopija
- 1877: Gouy, pnevmatski razpršilnik

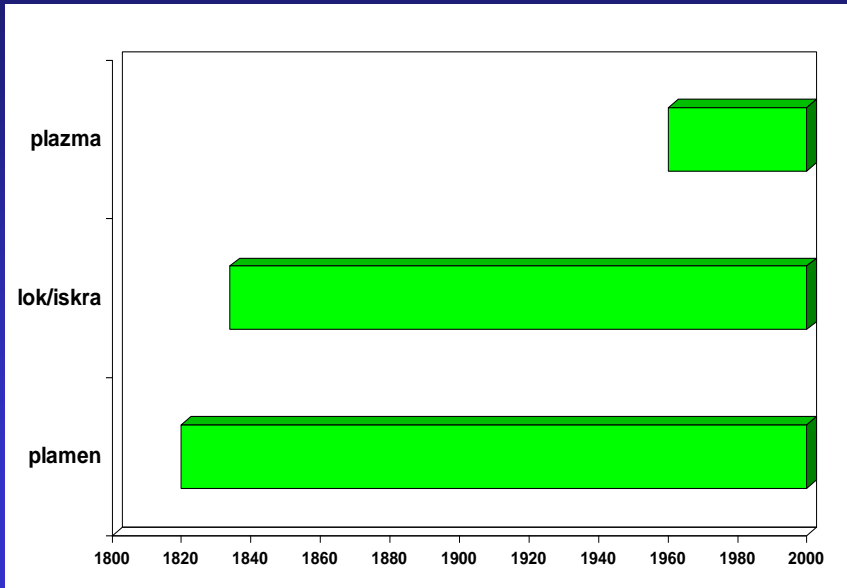
Marjan Veber

Zgodovinski razvoj instrumentacije

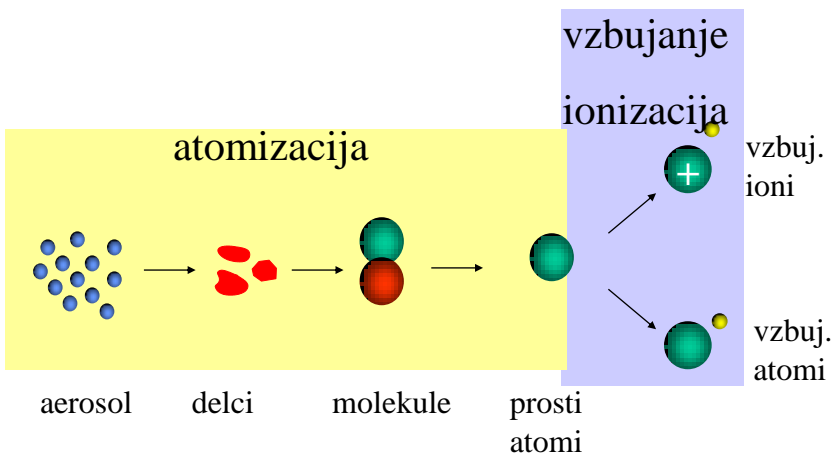


Marjan Veber

Zgodovinski razvoj instrumentacije



Atomizacija in vzbujanje



Marjan Veber

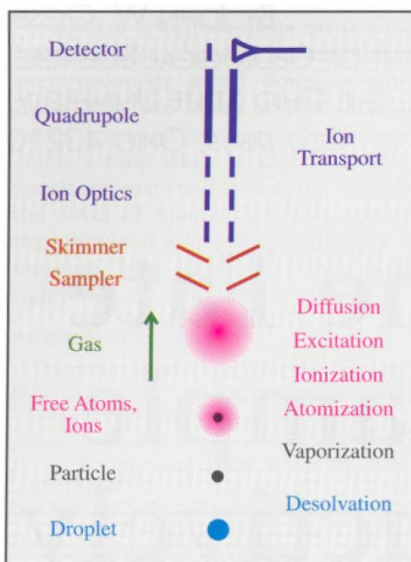


FIG. 1. Sequence of processes in the inductively coupled plasma that lead to ICP-OES and ICP-MS signals.

Specifičnost spektrov

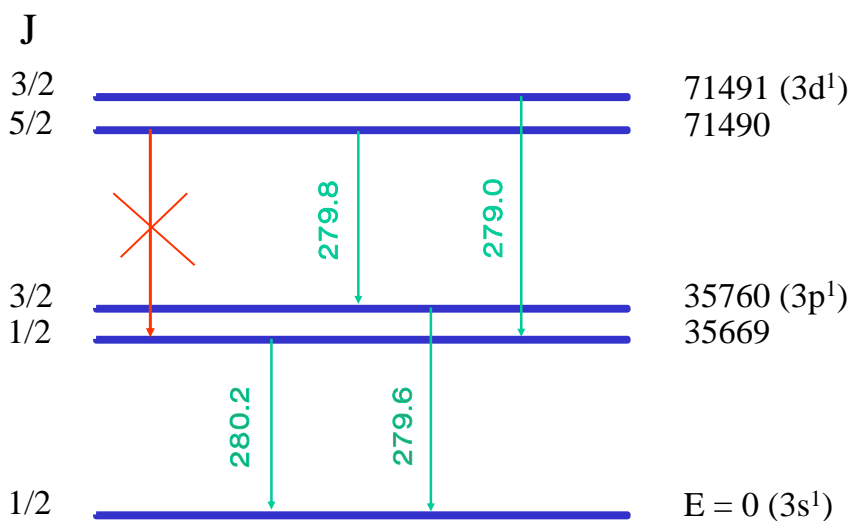
- Deekcitacija vzbujenih atomov rezultira v za vsak element specifičnem **emisijem spektru**.
- Vsak element torej emitira karakterističen spekter, metoda je multielementna
- Metoda je kvalitativna in predvsem kvantitativna!

Simboli pri vzbujanju

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

Marjan Veber

Optični prehodi Mg^+ izbirna pravila!

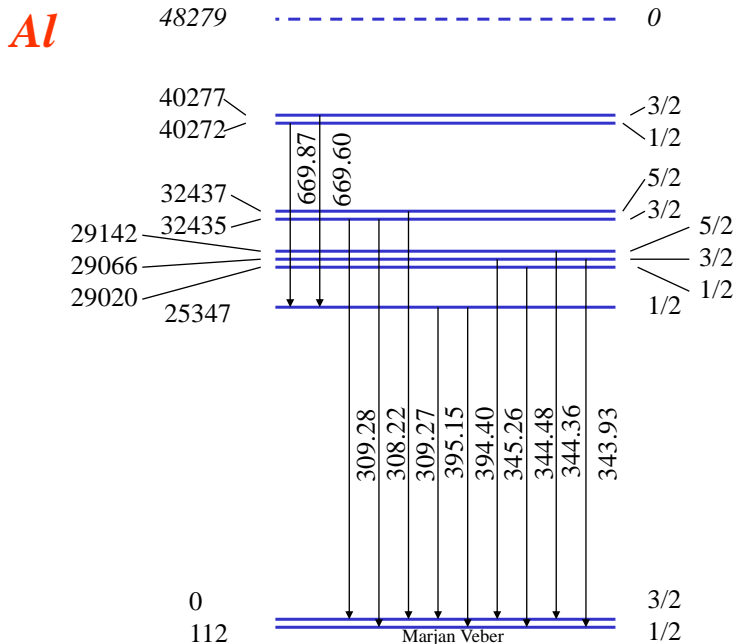


Marjan Veber

Vzbujeni nivoji in spektralne črte pri Al

- ❑ Za atom je možnih 46 vzbujenih nivojev, možnih je 118 spektroskopskih črt med 176 nm in 1000 nm.
- ❑ Število stanj za ione: 226 stanj, kar ustreza 318 črtam med 160 nm in 1000 nm.
- ❑ Emisijski spekter Al sodi med enostavnejše!

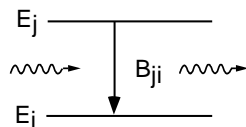
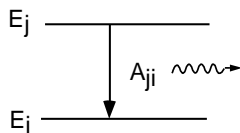
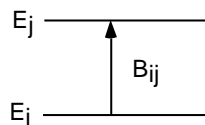
Marjan Veber



Uran

- Nekaj sto emisijskih črt. Vse še niso opredeljene!

Marjan Veber



Spektroskopski pojmi: emisija/absorpcija

- A_{ji} spontana emisija $j \longrightarrow i$
- B_{ij} absorpcija $i \longrightarrow j$
- B_{ji} stimulirana emisija $j \longrightarrow i$

A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} : Einsteinovi koeficienti prehoda

Marjan Veber

Emisija (I)

Spontana emisija

- Intenziteta sevanja:

$$I_{em} = A_{ji} \cdot h \cdot \nu_{ij} \cdot N_j$$

Marjan Veber

Emisija (II)

A_{ij} je proporcionalen moči oscilatorja (f_{ij})
Landenburg-ova enačba:

$$A_{ij} = 8\pi^2 e^2 f_{ij} / \lambda^2 m c$$

e, mnaboj in masa elektrona

$$A_{ij} = 0,6670 \times 10^{-14} f_{ij} / \lambda^2 m c$$

Enote: $A_{ij} \dots s^{-1}$, $\lambda \dots nm$

Marjan Veber

Emisija(IV)

Termodinamsko ravnotežje:
Število atomov v vzbujenem stanju:

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

- 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

Emisija (V)

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j \exp[-(E_j/kT)]}{g_0 \exp[-(E_0/kT)]}$$

Marjan Veber

Emisija(VI)

N celotno število atomov

$$N = \sum N_j$$

$$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j \exp[-(E_j/kT)]}{\sum_j g_j \exp[-(E_j/kT)]} = \frac{g_j \exp[-(E_j/kT)]}{F(T)}$$

F(T)porazdelitvena funkcija

Marjan Veber

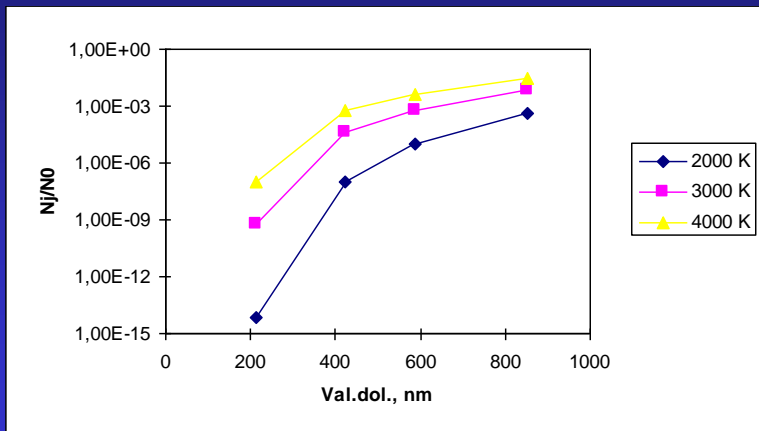
Emisija(VII)

$$N_j = N \frac{g_j}{g_0} \exp\left[-(E_j / kT)\right]$$

$$I_{em} = A_{ji} h \nu_{ji} N \frac{g_j}{g_0} \exp\left[-(E_j / kT)\right]$$

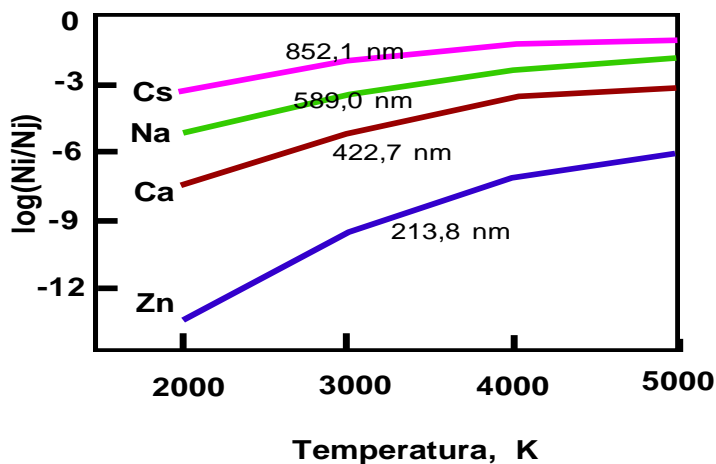
Marjan Veber

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



Marjan Veber

Odvisnost razmerja N_j/N_0 od temperature in valovne dolžine (R.J. Jaworowski, R.P. Weberling)



Atomska emisijska spektrometrija

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

$$I = k \times c$$

Območje: kovine > 0,001%

Natančnost 1-5%

Območje in natančnost 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)

Ostali izvori: votla katoda, izvor na osnovi razelektritve - „glow discharge“ ...

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	3345

Marjan Veber

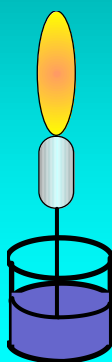
Pomen temperature izvora

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

Marjan Veber

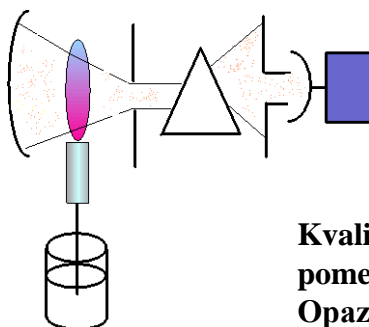
Izvori v atomski emisijski spektrometriji

- Plamen:



Marjan Veber

Shema plamenskega fotometra



Kvaliteta monokromatorja ni pomembna

Opazujemo majhno število zvrsti (atome, ki jih lahko vzbujaemo v plamenu – **alkalijske in zemljoalkalijske kovine)**

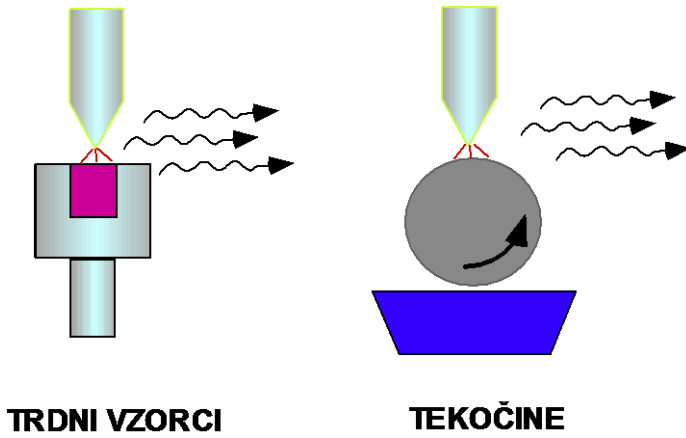
Marjan Veber

Plamenska emisijska spektrometrija omejitve

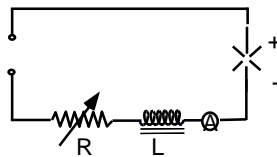
- Alkalijske in zemljoalkalijske kovine
- Omejena linearnost
- Samoabsorpcija
- Vplivi analizne osnove (emisija molekularnih zvrsti!)

Marjan Veber

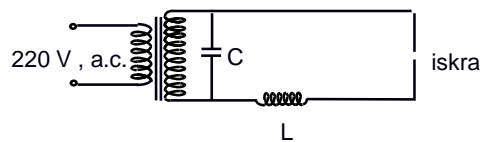
Električni lok



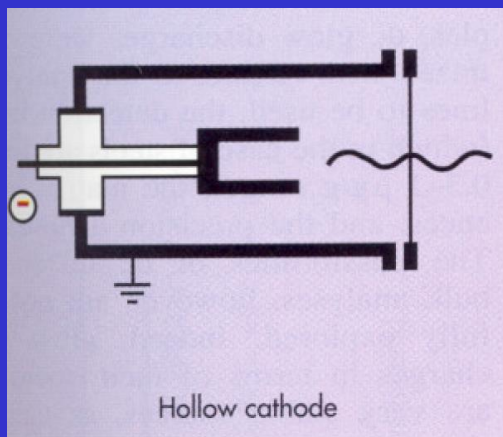
Električni lok in iskra-shema



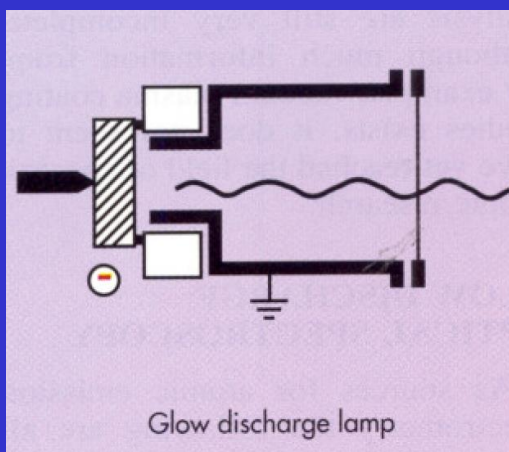
istosmerni ("DC") lok



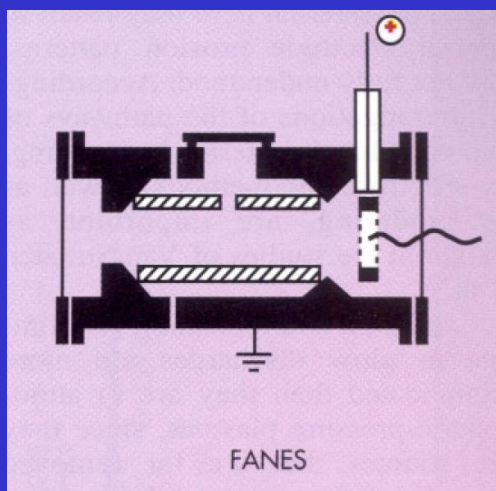
Optična emisijska spektrometrija- nekonvencionalni izvori (I)



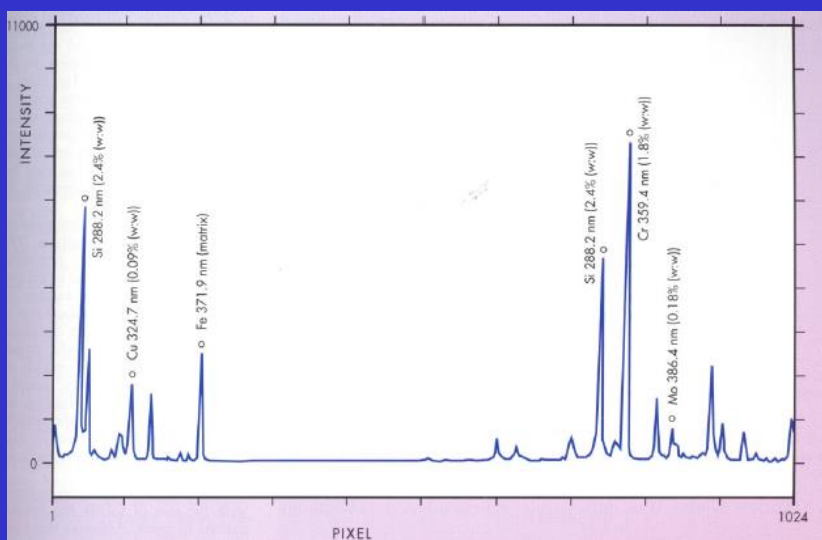
Optična emisijska spektrometrija- nekonvencionalni izvori (II)



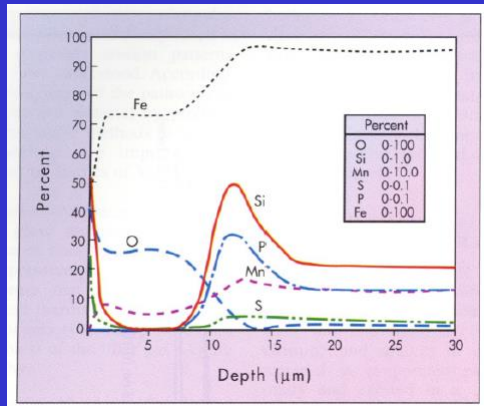
Optična emisijska spektrometrija- nekonvencionalni izvori (III) Furnace Atomic Nonthermal Excitation Spectrometry



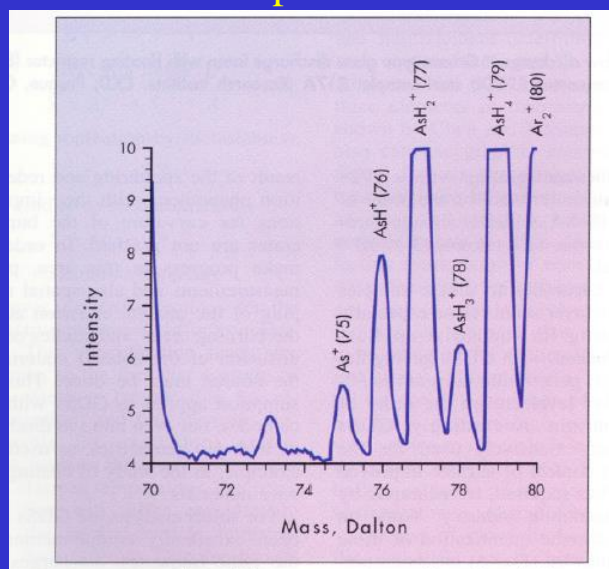
„Glow discharge“ optična emisijska spektrometrija Primer emisijskega spektra



„Glow discharge“ optična emisijska spektrometrija : Primer uporabe v metalurgiji- globinski profil



Glow discharge (tvorba hidridov) masni spekter



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 UPORABE RAZLIČNI RAZTOPIN KONCENTACIJE 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**

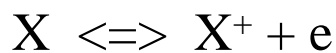
Marjan Veber

Koncept plazme

Marjan Veber

Definicija plazme

- Plazma je plin, ki ga sestavljajo električno nabiti delci (ioni, elektroni), v celoti pa je nevtralen.
- Praktično lahko vsak ioniziran plin obravnavamo kot plazmo.
- Obstaja ravnotežje med ioni in elektroni:



Marjan Veber

Etimologija besede plazma

- I. Langmuir in L. Tonks (1929).
- Oscilacijo elektronov sta primerjala z želatinasto konsistenco plazme.
- Ista etimologija, vendar različni pojmi

Marjan Veber

Zgodovinski pregled

- 1830: Faraday, električna razelektritev.
- 1897: Thomson, odkritje elektrona.
- 1922: Gerdien in Lotz, plazma v loku.
- 1929: Langmuir in Tonks, ime plazma
- 1942: Babat, prve induktivne razelektritve pri atmosferskem tlaku
- 1960: Reed, prva induktivno sklopljena plazma ICP (fusion)
- 1964: Greenfield, Fassel, prve analitske aplikacije ICP
- 1974: komercialni sistemi ICP.

Marjan Veber

Vloga plazme

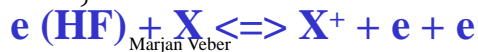
- Plazma je “rezervoar” energije za disociacijo, vzbujanje in ionizacijo.
- Zahteve
 - ✓ visoka temperatura,
 - ✓ energija ionizacije,
 - ✓ učinkovit vnos vzorca
- Ustrezna izbira nosilnega plina.

Marjan Veber

Nastanek plazme

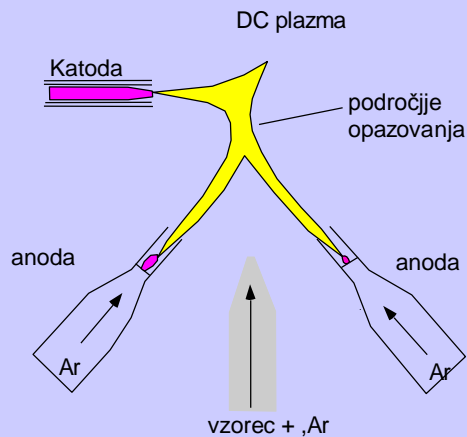
Prenos energije na elektrone, ki se pospešujejo v električnem polju:

- kontinuirno polje: plazma v loku (direct current plasma - DCP)
 - visokofrekvenčno polje (inductively coupled plasma - ICP)
 - polje mikrovalov (microwave induced plasma - MIP).
- Potrebujemo električni generator s kontrolo moči, frekvence ...



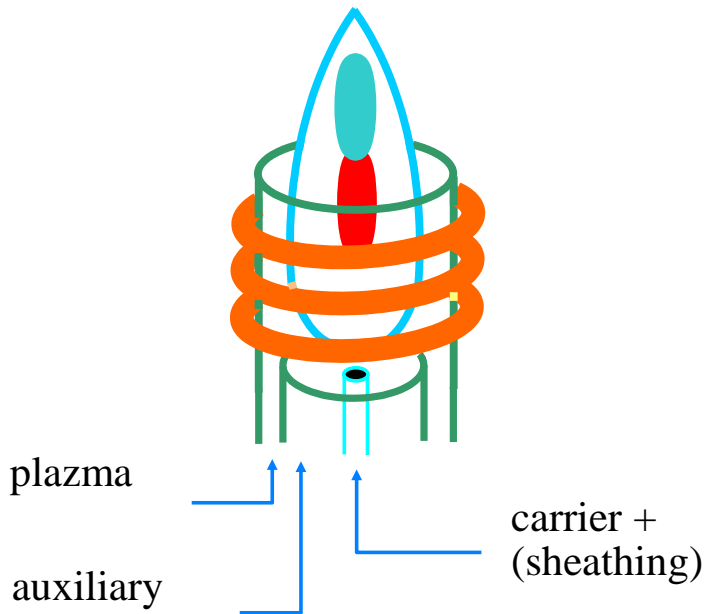
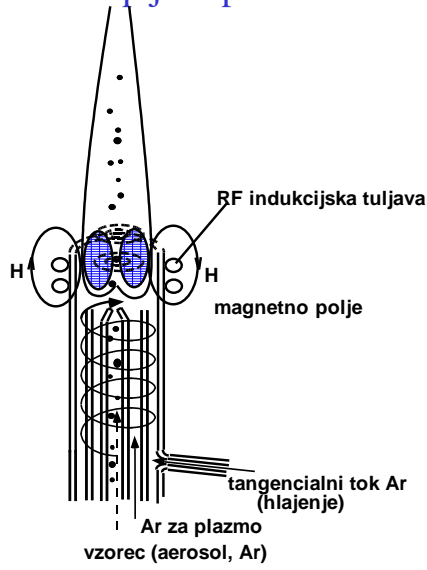
Marjan Veber

DC Plazemski izvor



Marjan Veber

Induktivno sklopljena plazma-”torch”



Marjan Veber



Marjan Veber

ICP-OES – vpliv of Al na določevanje Ca determination; primerjava z AAS

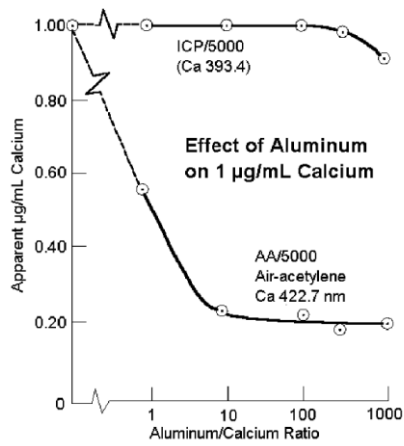


Figure 4-3. Comparison of the effect of aluminum on the determination of calcium by flame AAS and ICP-OES.

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

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

Marjan Veber

Lastnosti plazme

- Temperatura:
- Gostota delcev
- Viskoznost
- Termična prevodnost

Marjan Veber

Vpliv temperature

- kinetična energija: vloga pri disociaciji (4000 - 7000 K)
- vzbujanje: intenziteta spektralnih črt (4000 - 7000 K)
- ionizacija (Saha)
- elektroni: pomen pri intenziteti kontinuuma (10 000 K)

Marjan Veber

Elektronska gostota

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

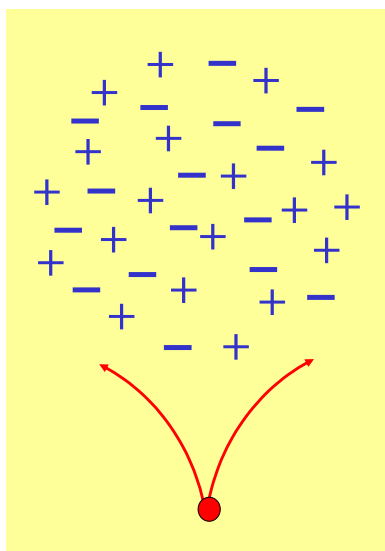
Marjan Veber

Viskoznost argona

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

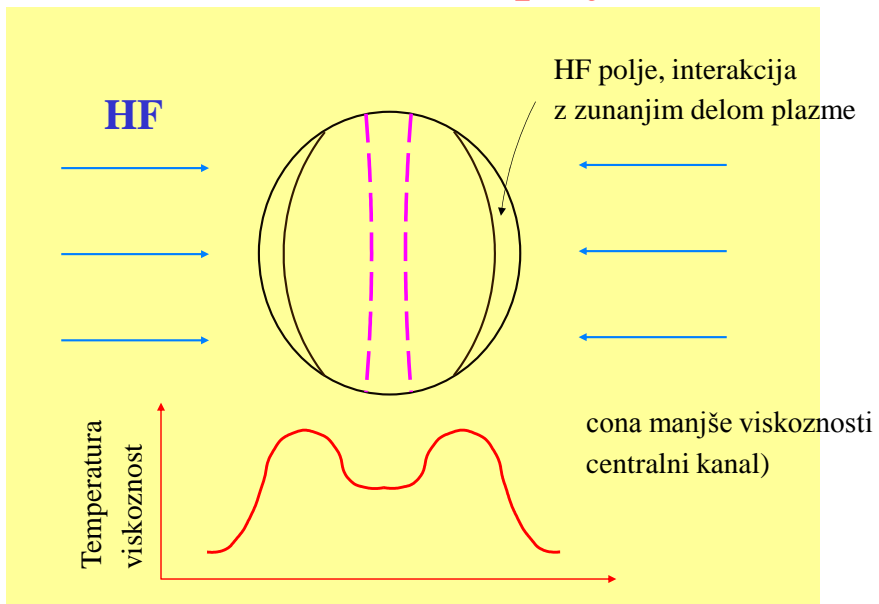
Marjan Veber

Problemi pri injeciranju (vnosu) vzorca

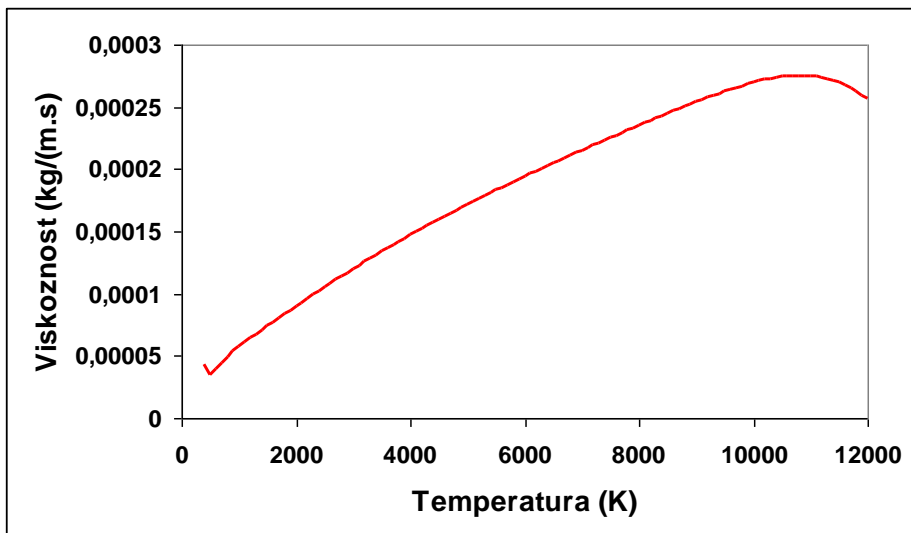


Zaradi električnega polja in viskoznosti Ar plazma "zavrača" vse tuje delce.

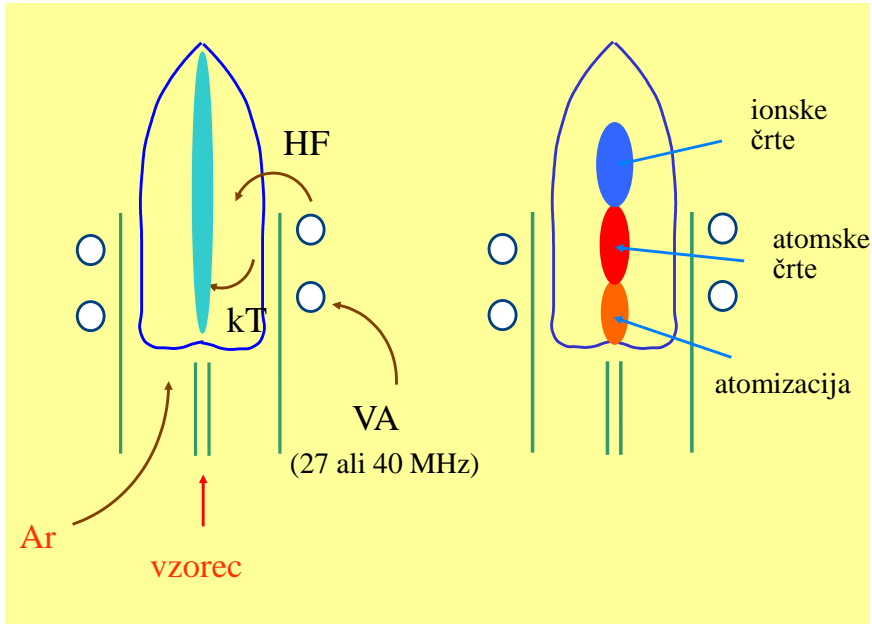
Posledica HF polja



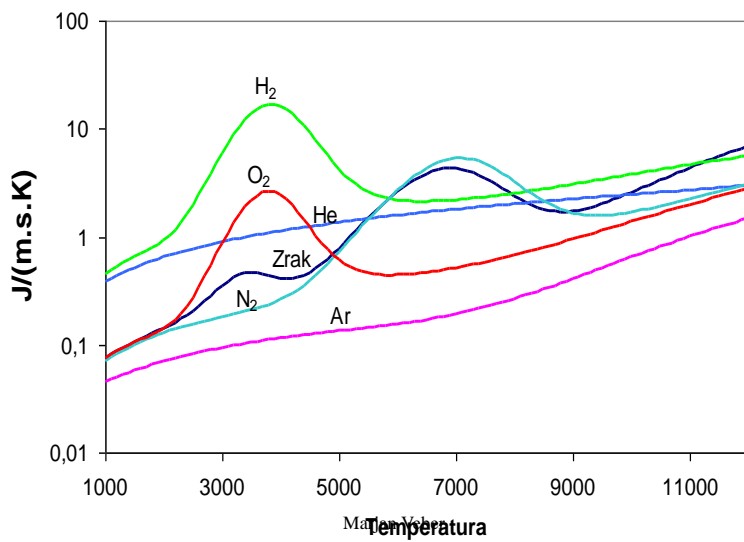
Viskoznost argona



Marjan Veber



Termična prevodnost nekaterih plinov



Vzbujanje v plazmi:

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

Marjan Veber

Vzbujanje v plazmi /mehanizmi:

Termično vzbujanje/ionizacija:
trki med atomi, ioni in elektroni



Marjan Veber

Vzbujanje v plazmi /mehanizmi:

Penning-ovo vzbujanje/ ionizacija:

Trki med atomi v osnovnem stanju in metastabilnimi argonovimi oblikami



Marjan Veber

Vzbujanje v plazmi /mehanizmi:

Ionizacija/vzbujanje s prenosom:

nabojev (charge transfer): prenos naboja med ioni in atomi



Marjan Veber

Spektroskopska nomenklatura

Mg II 280.2 nm

simbol
elementa

stopnja
ionizacije:
I atomi
II ioni (enkrat
ionizirani)
III ioni (dvakrat
ionizirani)

Valovna
dolžina

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, terres rares.
- **I ali II:** Cu, Pd, Pt, Rh, Ni.

Torch: Princip in izvedba

Marjan Veber

Vloga “torch-a”

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

Marjan Veber

Potrebne lastnosti

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

Marjan Veber

Nomenklatura

praksa *včasih* *IUPAC*

plasma gas cooling gas outer gas

auxiliary gas plasma gas intermediate

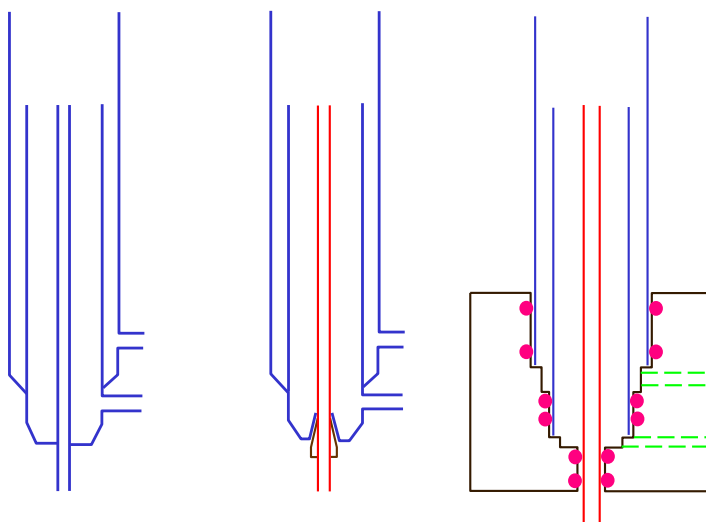
carrier gas carrier gas central

Marjan Veber

Premer injektorja

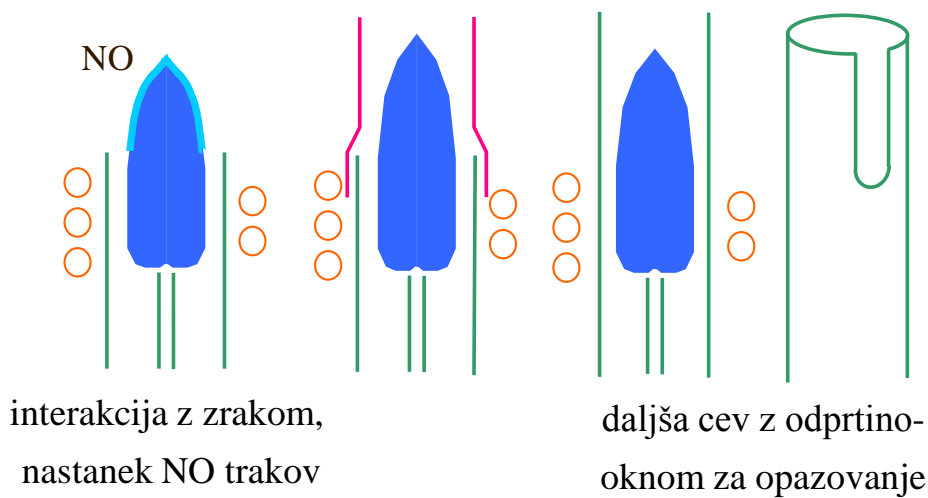
sistem	d.i. (mm), lateralni	d.i. (mm), axialni
JY 138	3	3
Optima DV	2	2
Intrepid		2
Liberty	1.4	2.3
Spectro	1.7 <small>Marjan Veber</small>	2.5

Torch- različni koncepti



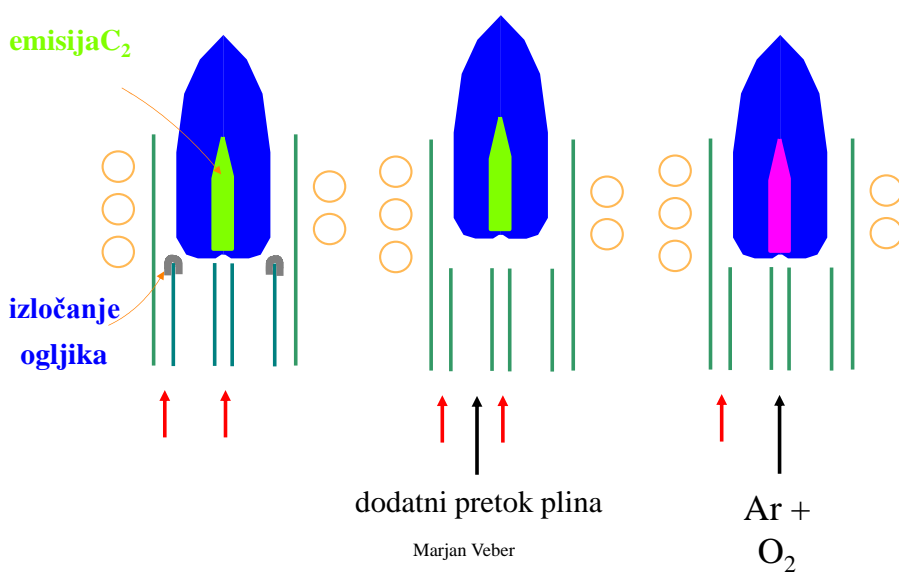
Marjan Veber

Interakcija zrak - plazma



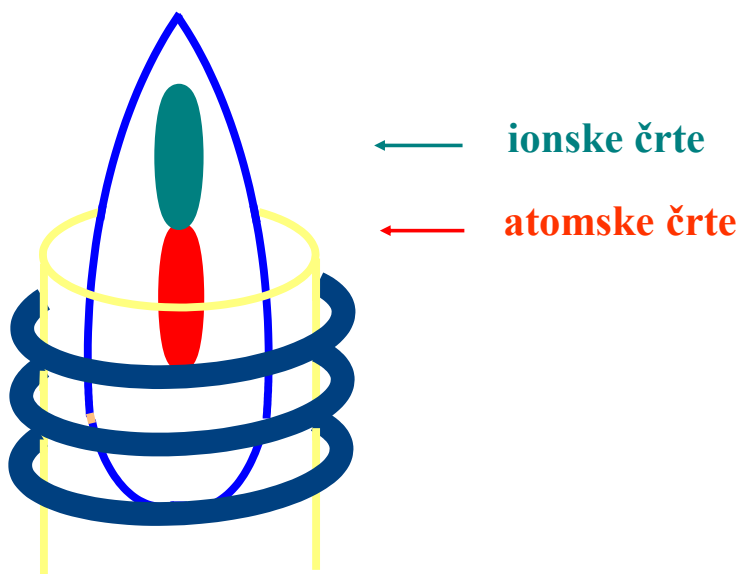
Marjan Veber

Vnos organskih topil



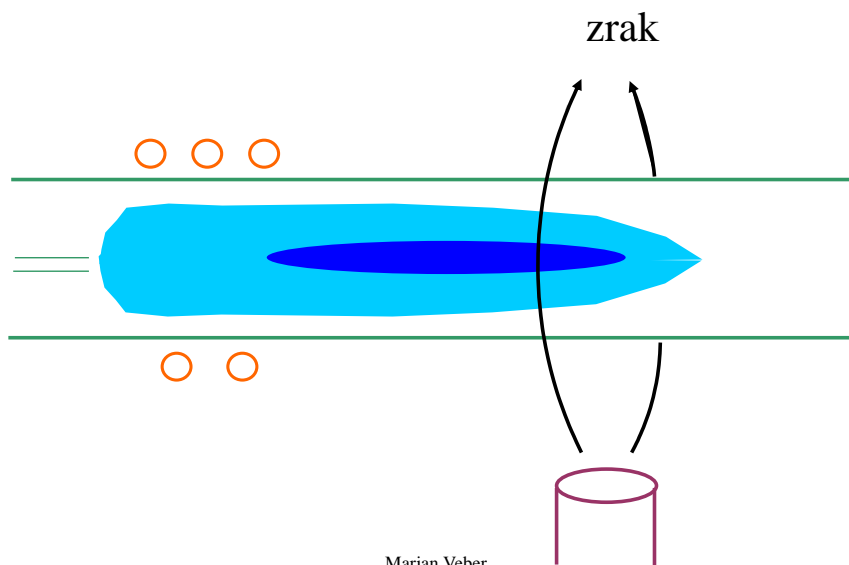
Marjan Veber

LATERALNO OPAZOVANJE



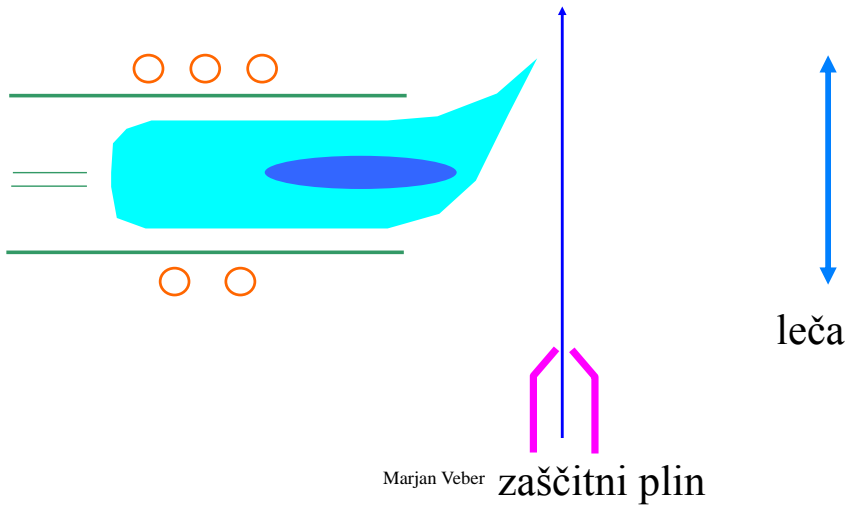
Marjan Veber

Aksialno opazovanje: hlajenje z zrakom

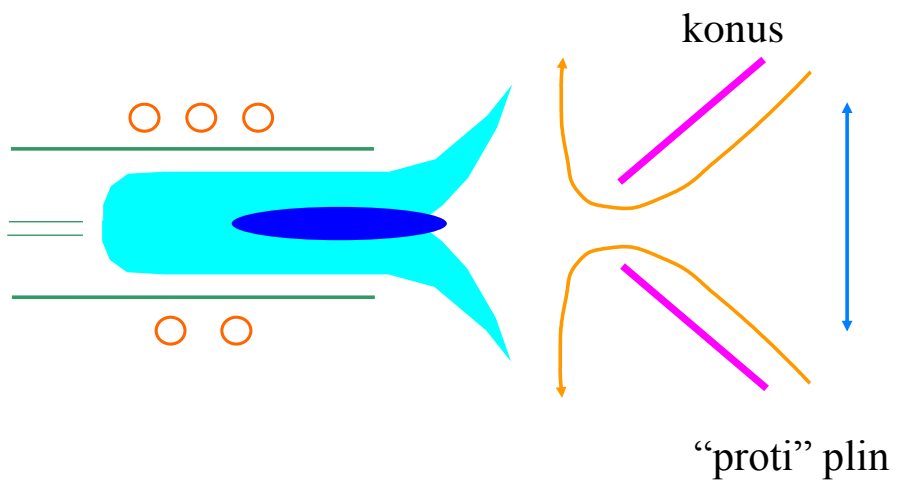


Marjan Veber

Aksialno opazovanje: zaščitni plin (shear gas)



Aksialno opazovanje: protitočno hlajenje

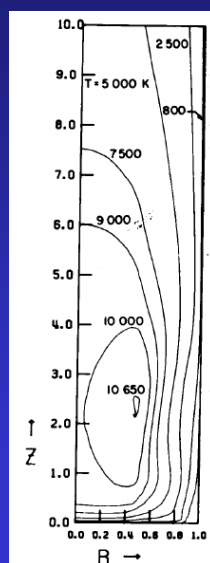


Značilnosti ICP izvora

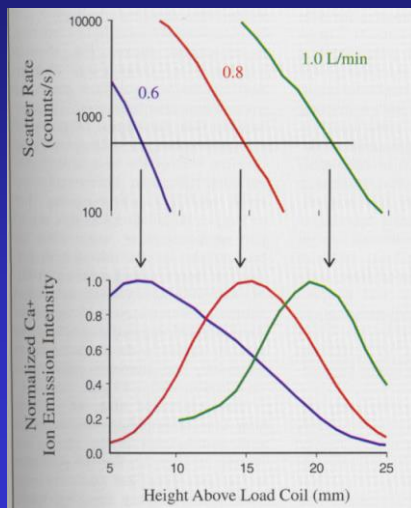
- Visoke temperature
- Velika gostota elektronov
- inertno okolje
- odsotnost molekularnih zvrsti
- ni elektrod
- ni nevarnosti eksplozij
- plazma je optično “tanka”

Marjan Veber

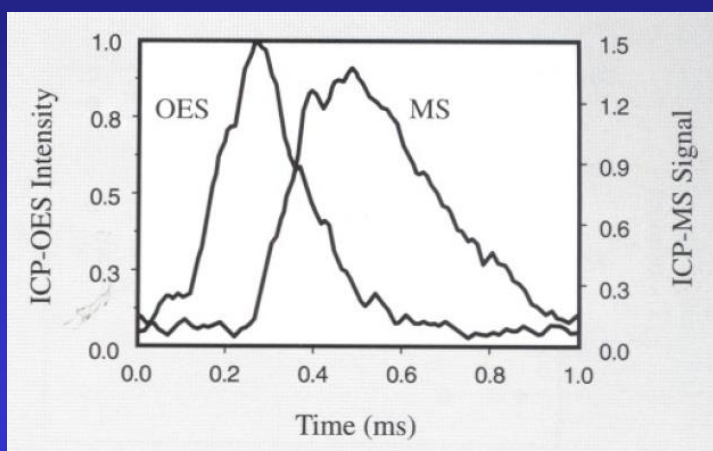
ICP- porazdelitev temperature v plazmi



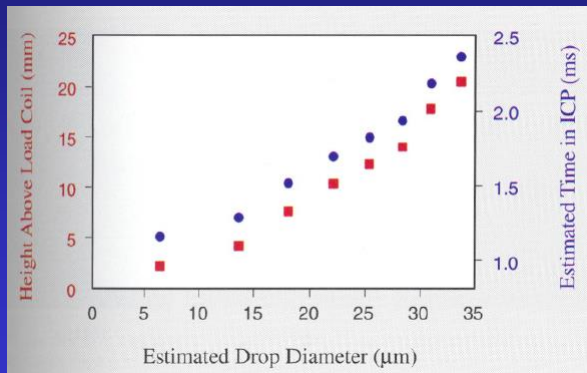
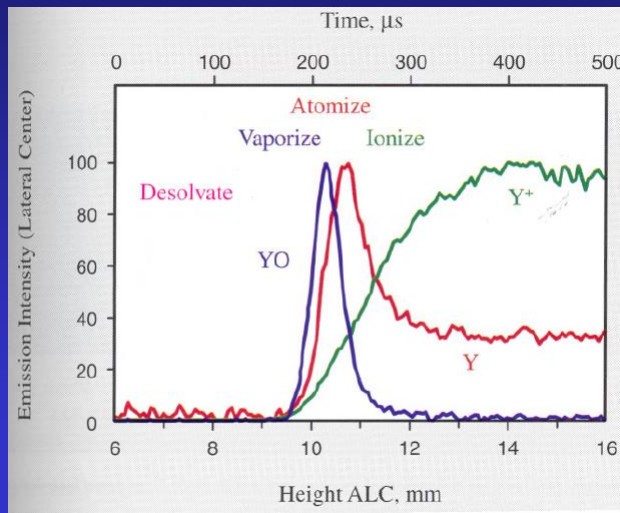
ICP-OES vpliv velikosti kapljic aerosola (pomen desolvacije)



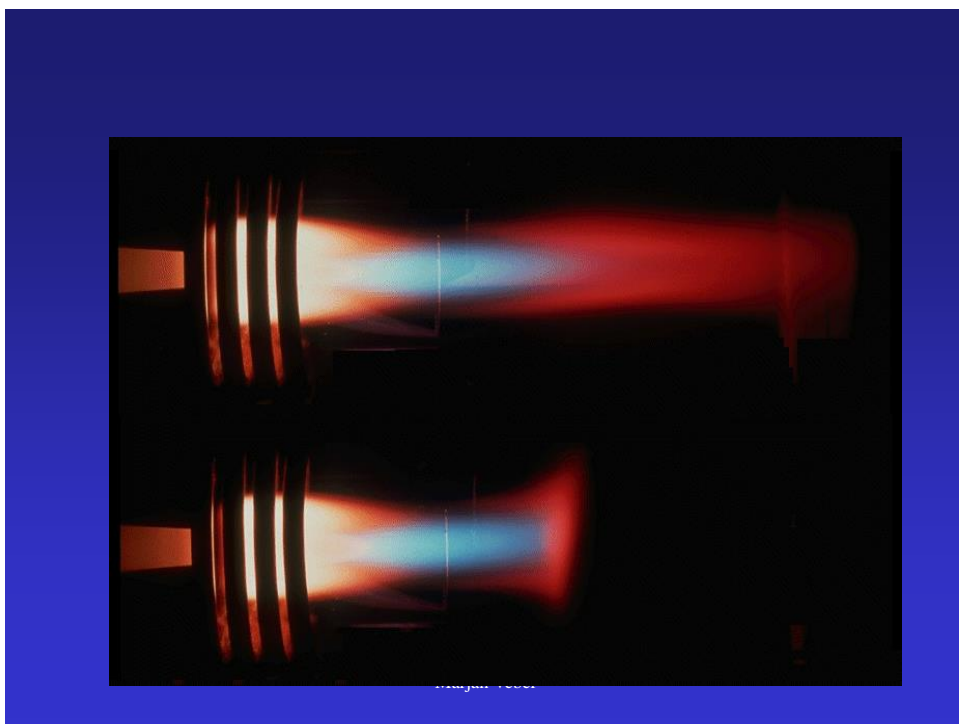
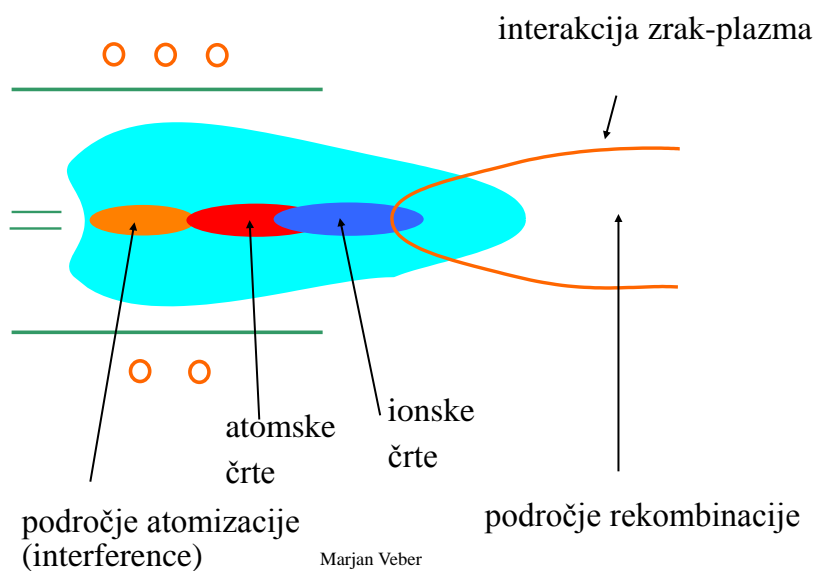
Simultano merjenje ICP-OES in ICP-MS signalov

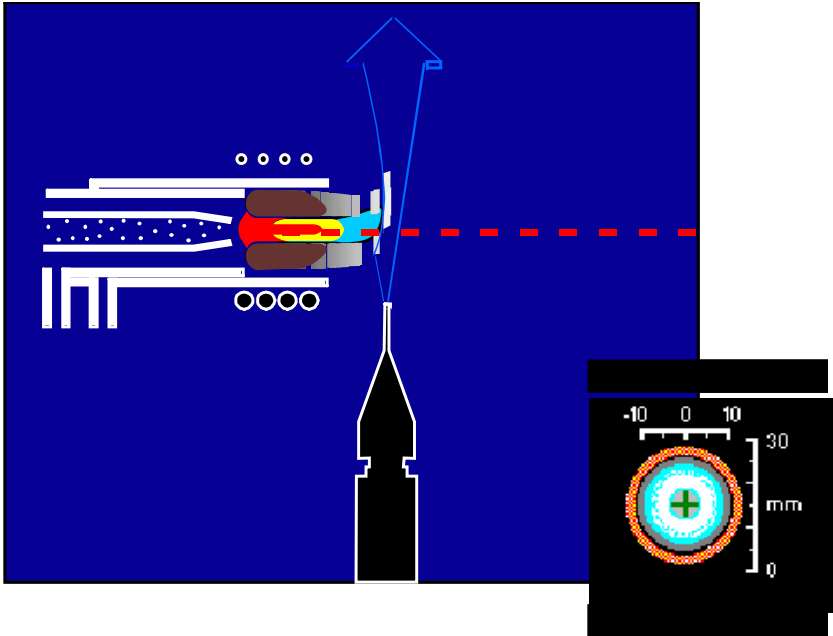
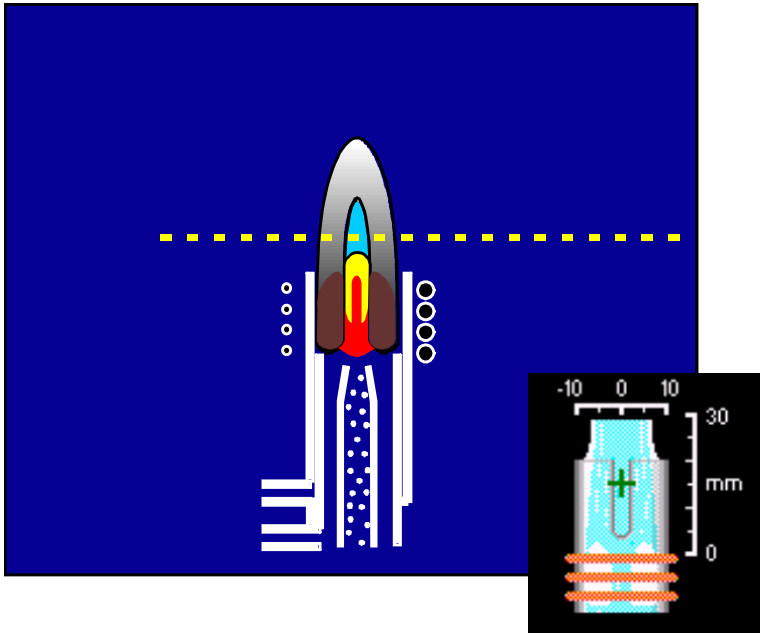


ICP-OES- Emisijske intenzitete YO, Y in Y⁺ v odvisnosti od višine

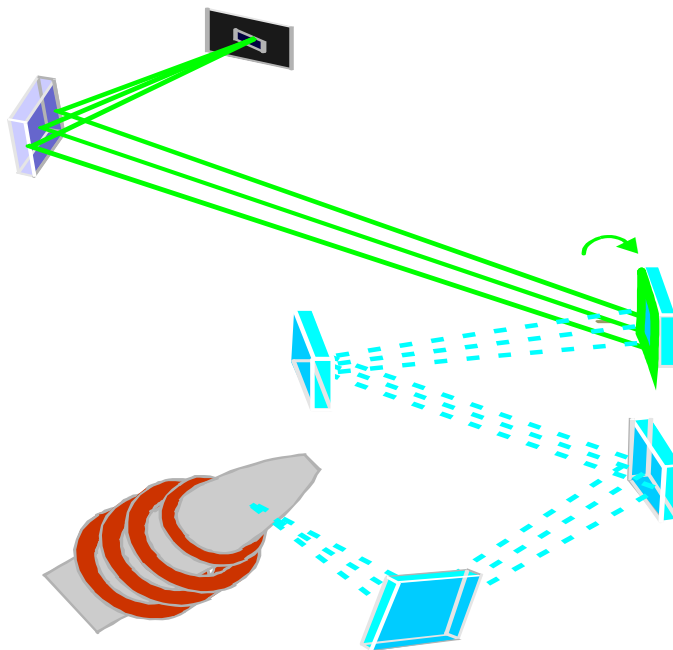
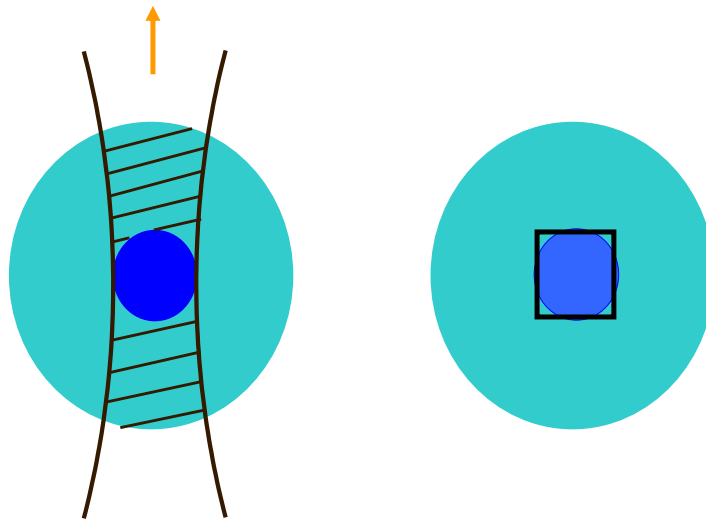


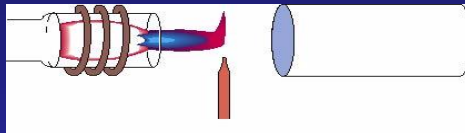
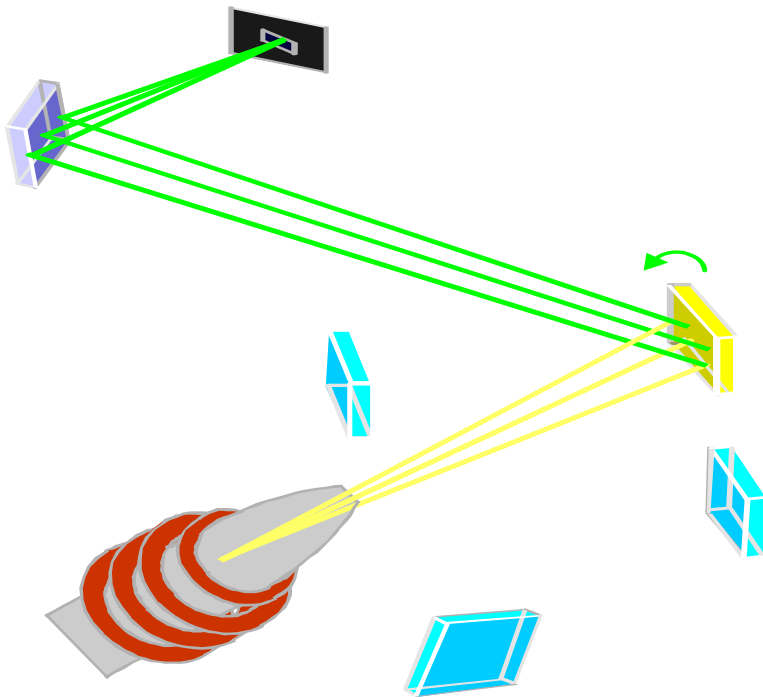
Cone v plazmi:



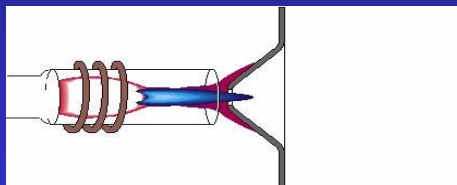


Lateralo – axialno opazovanje





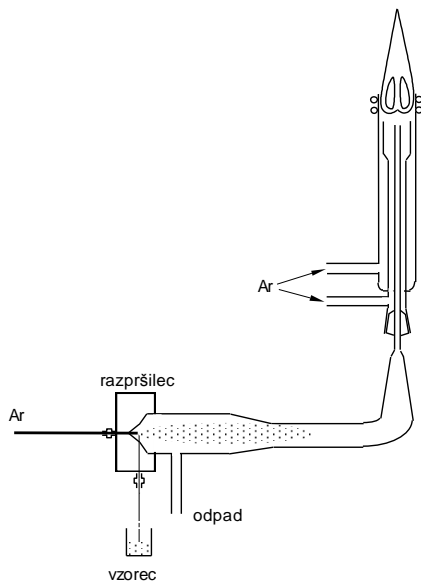
Axial plasma with shear gas showing cool plasma tail [red]



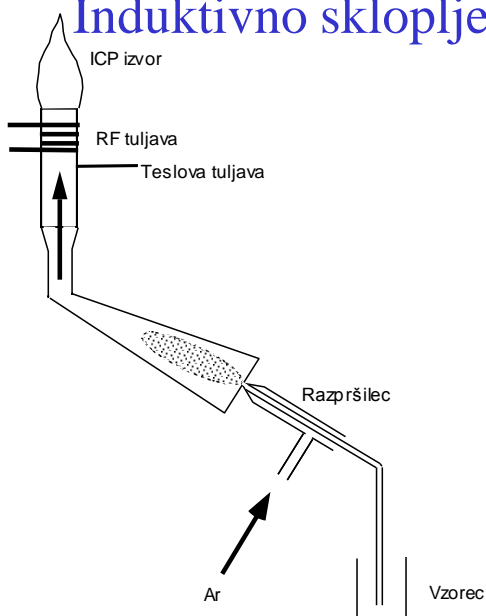
Axial plasma with CCI showing elimination of cool plasma tail [red] from optical path

Marjan Veber

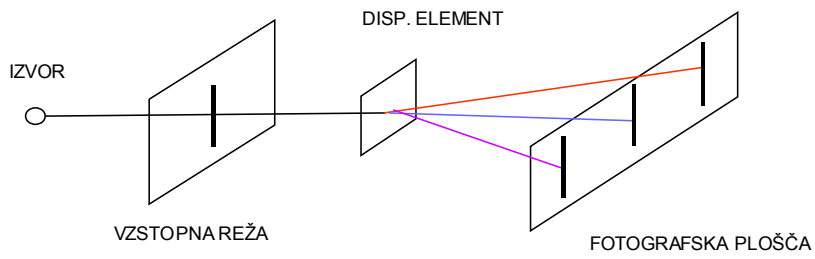
Induktivno sklopljena plazma



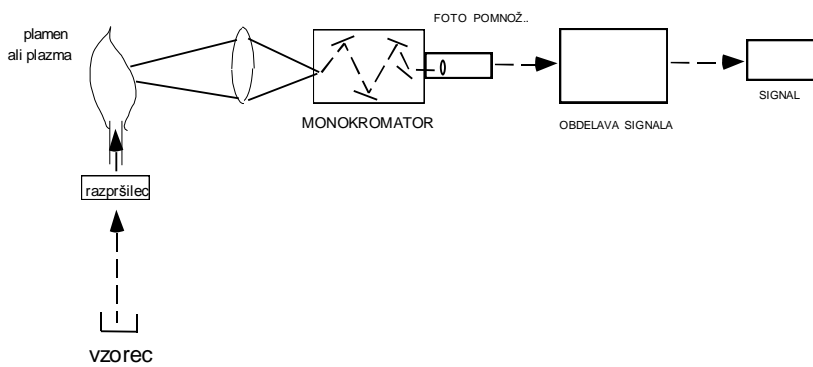
Induktivno sklopljena plazma



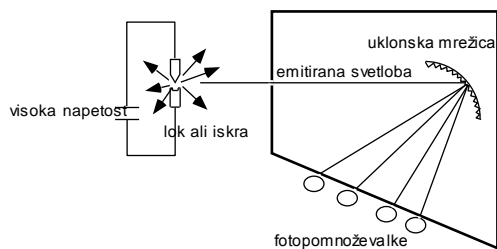
Shema aparature za emisjsko spektrofotometrijo



Shema aparature za AES

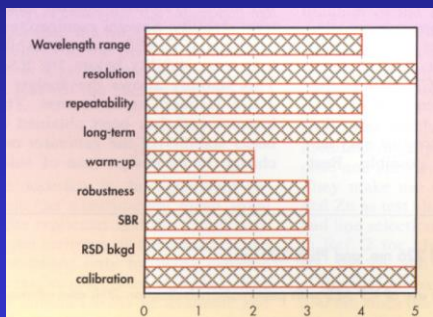


Shema emisijskega spektrometra

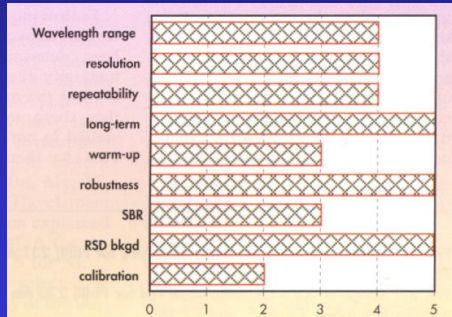


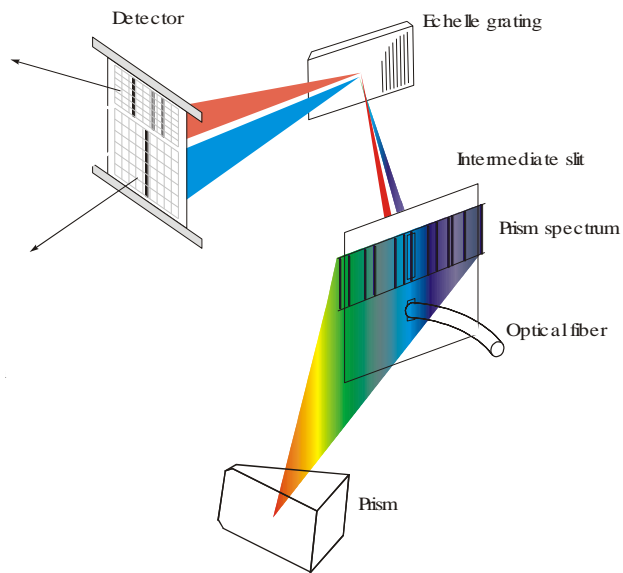
ICP OES primerjava karakteristik sekvenčnega (A) in simultanege (B) spektrometra

A

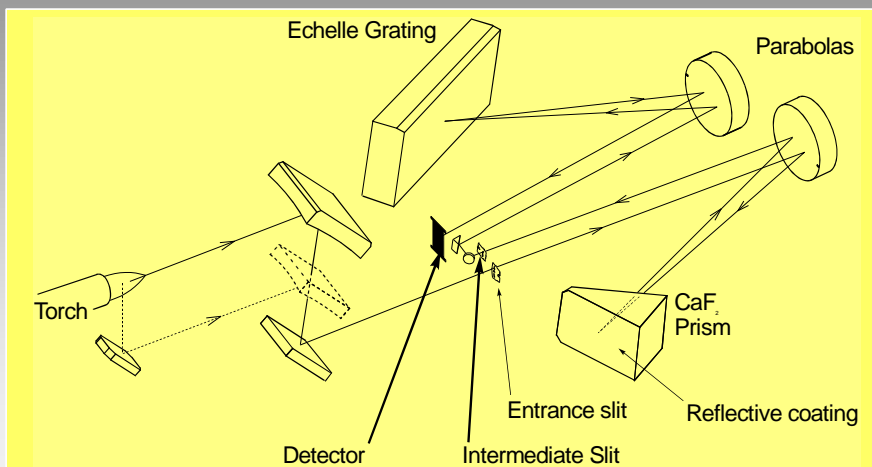


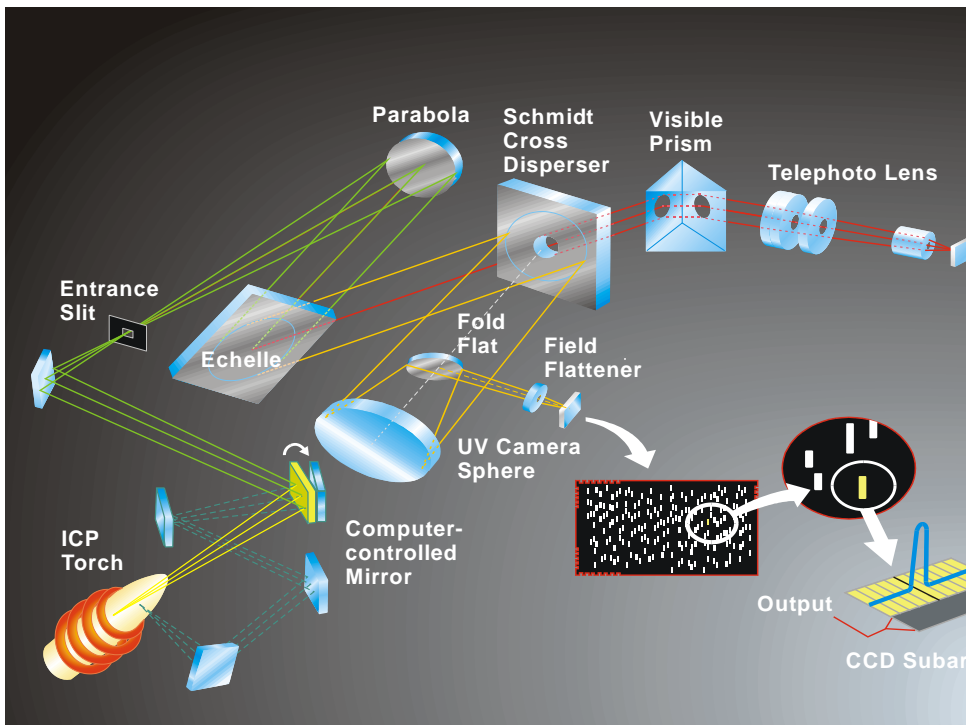
B





Echelle polikromator

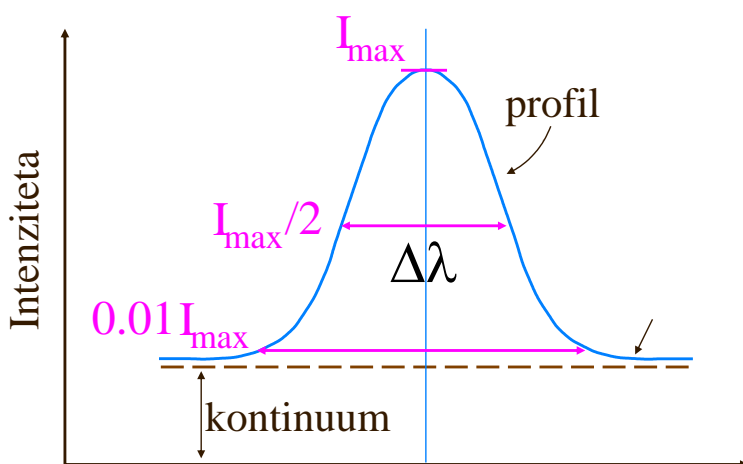




Ločljivost

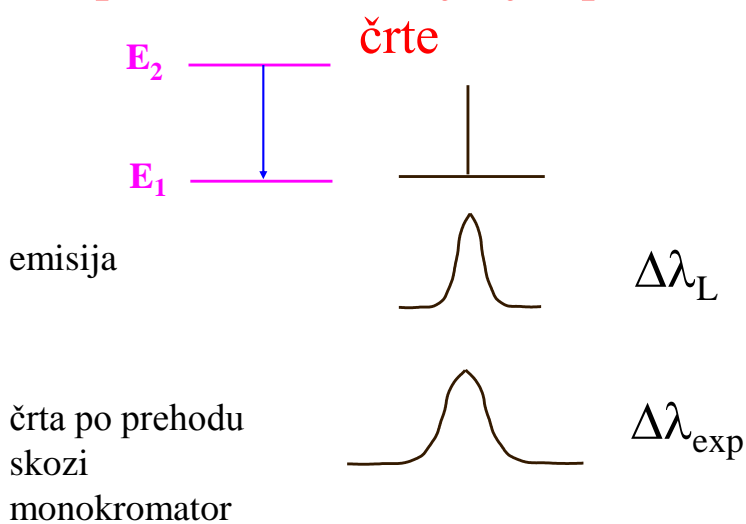
Marjan Veber

Profil spektralne črte



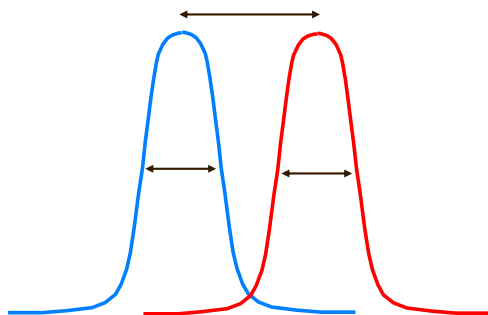
Marjan Veber

Eksperimentalno širjenje spektralne črte

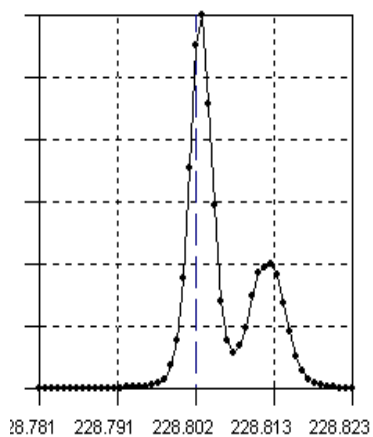


Marjan Veber

Praktična ločljivost

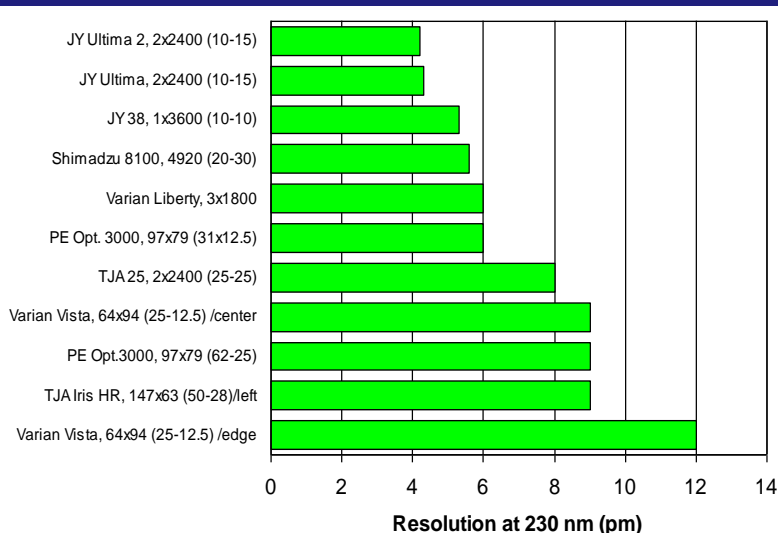


Ločljivost: 4.5 – 5 pm



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

Ločljivost komercialnih sistemov



Spektralne motnje

Marjan Veber

SPEKTRALNE MOTNJE V EMISIJSKI SPEKTROMETRIJI

Plamenska emisija (filtri)

Mn	K
403,1	404,4
403,3	404,7
403,4	

**Rešitev: spektrometer z zmerno
ločljivostjo**

SPEKTRALNE MOTNJE V EMISIJSKI SPEKTROMETRIJI

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

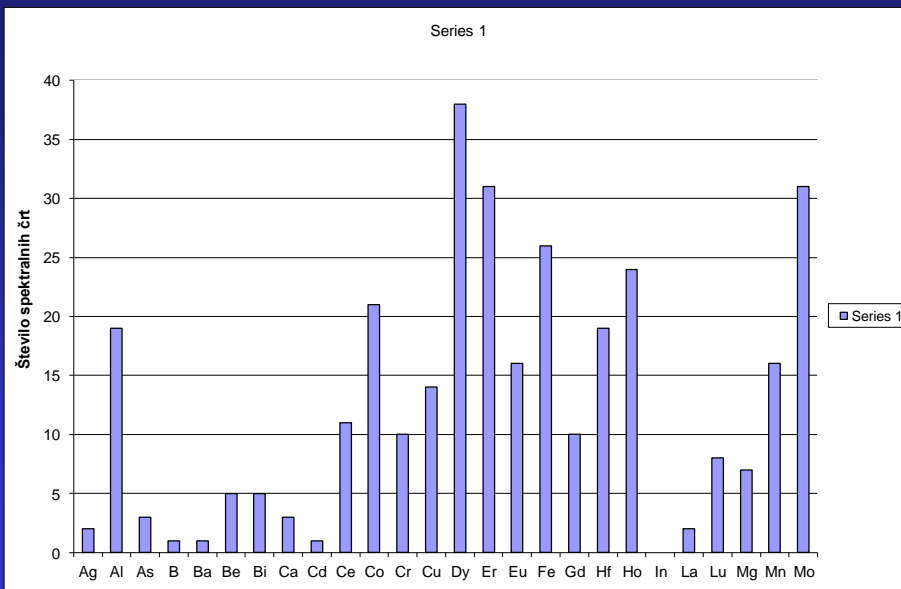
Marjan Veber

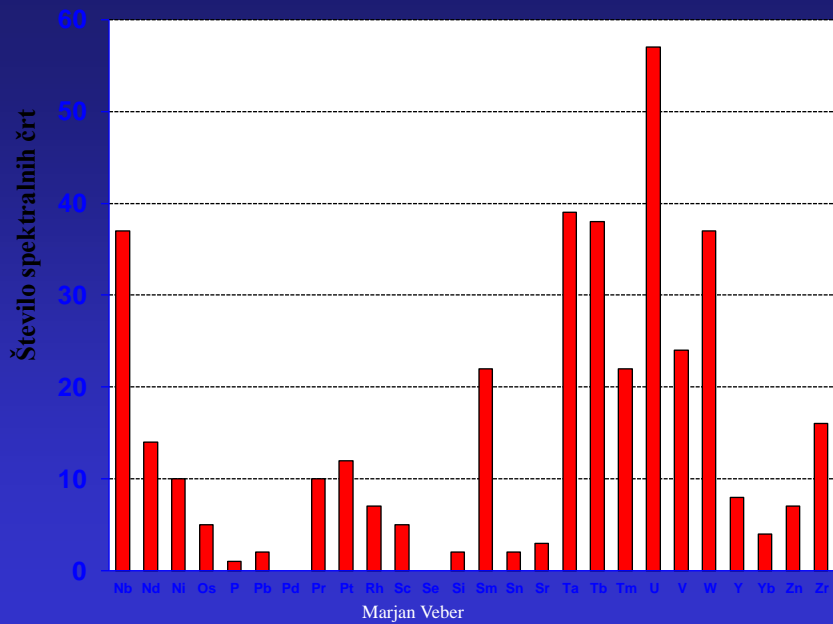
SPEKTRALNE MOTNJE V EMISIJSKI SPEKTROMETRIJI

B	249,68	W	249,66
Al	396,15	Mo	396,15
Ti	334,94	Cr	334,93
Mn	257,61	W	257,62
Cu	324,74	Mo	324,76

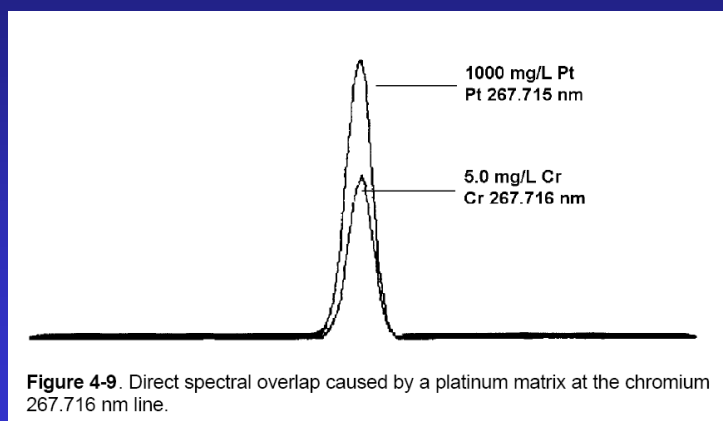
Potrebna je izbira druge valovne dolžine!

Marjan Veber

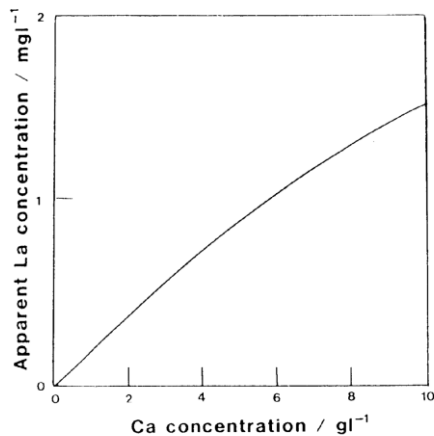




ICP-OES Spektralne motnje primer



ICP-OES spektralne motnje – vpliv na obliko umeritvene krivulje

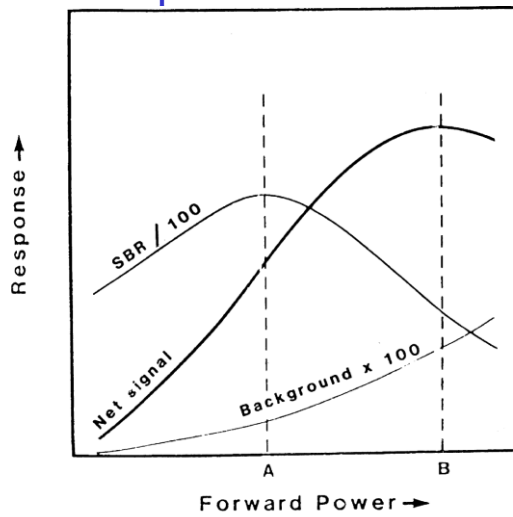


ICP-OES Eksperimentalni parametri

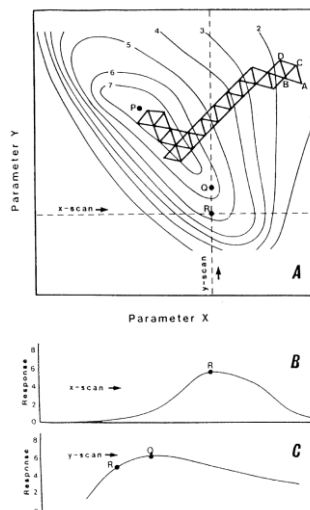
- Moč generatorja
- Pretok plinov (Ar)- 3 parametri
- Pretok črpalke
- Višina opazovanja
- Ločljivost instrumenta (širina reže)
- Napetost na pomnoževalki
- Čas integriranja

Marjan Veber

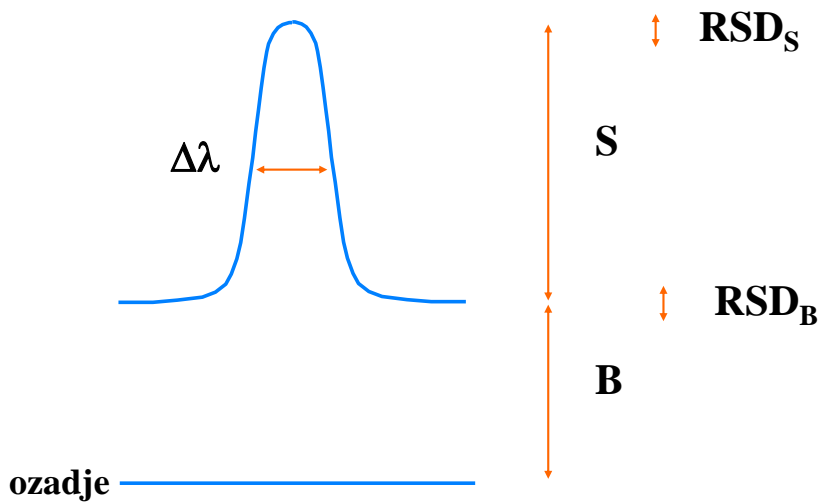
ICP-OES Optimizacija instrumentalnih parametrov



Simplex optimizacija



Informacija emisijske črte



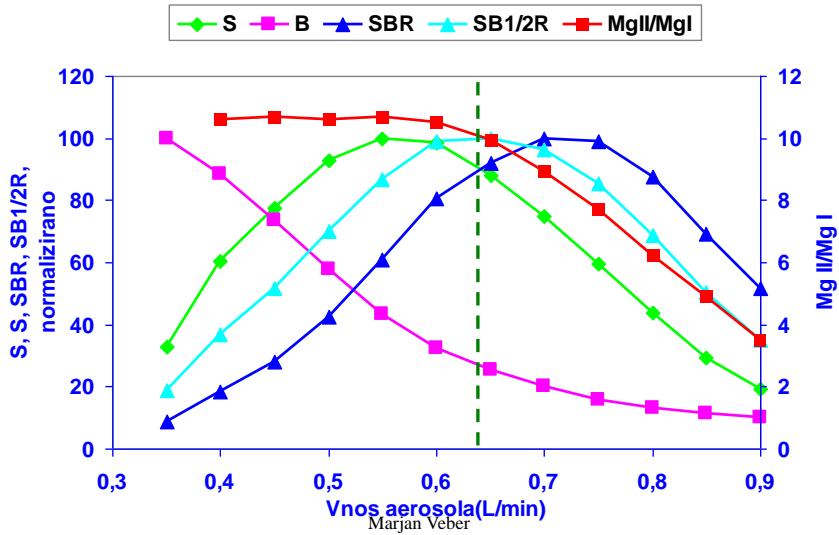
Marjan Veber

Kriteriji optimizacije

- robustnost: Mg II/Mg I
- občutljivost: S
- meja zaznavnosti: SBR, $SB^{1/2}R$,
 RSD_B
- natančnost: RSD_S

Marjan Veber

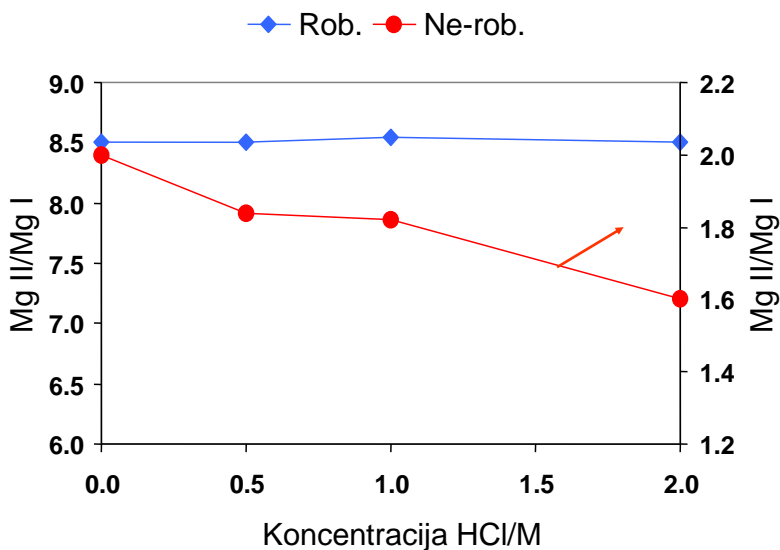
Vpliv vnosa aerosola na parametre S (Ni 231), B, SBR in SB^{1/2}R (1 mg/l), Optima lat., 1100 W



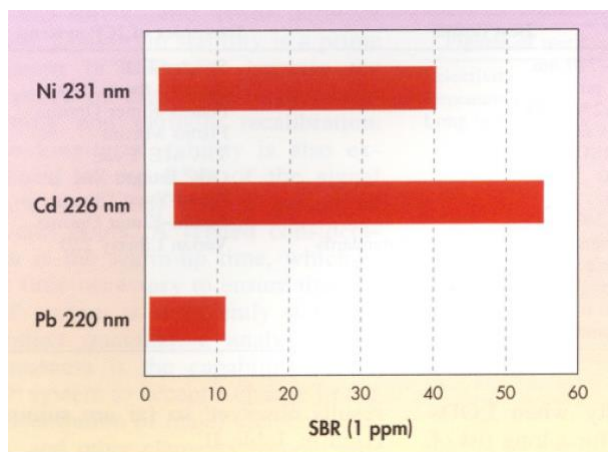
Robustnost

- Robustnost kaže vplive spremembe osnovne vzorca na spremembo intenzitete signala
- Pro robustnih pogojih so vplivi manjši!

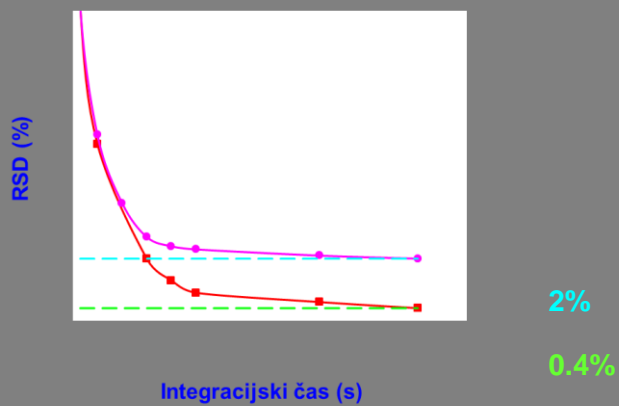
Vpliv koncentracije HCl na MgII/Mg I, pri robustnih in nerobustnih pogojih (JY 24)



ICP-OES Razmerje signal/ozadje



ICP-OES: Vpliv integracijskega časa na natančnost meritev



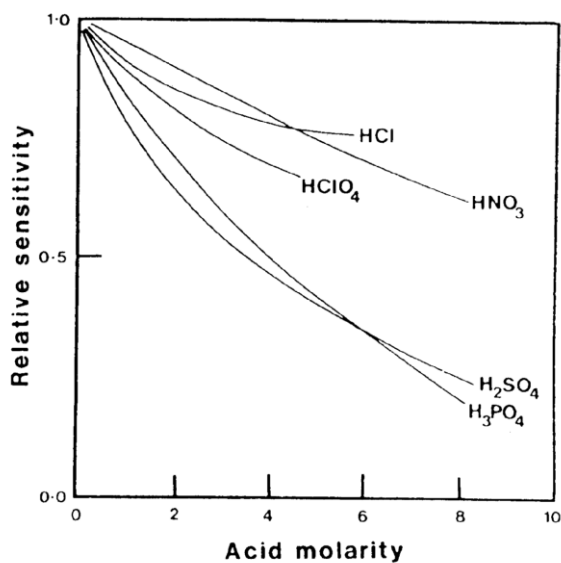
Marjan Veber

Vplivi različnih parametrov

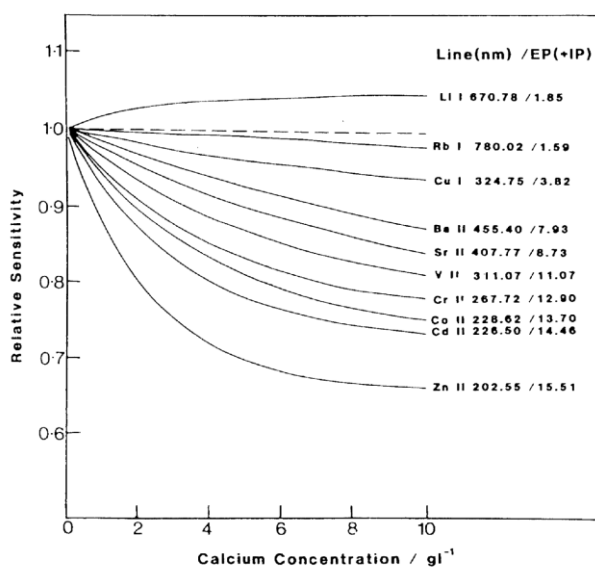
	moč	aerosol	višina opazovanja	črpalka	ločljivost	čas integracije
Mg II/Mg I	●	●	●			
S	●	●	●	●		
SBR	●	●	●		●	
RSD						●

Marjan Veber

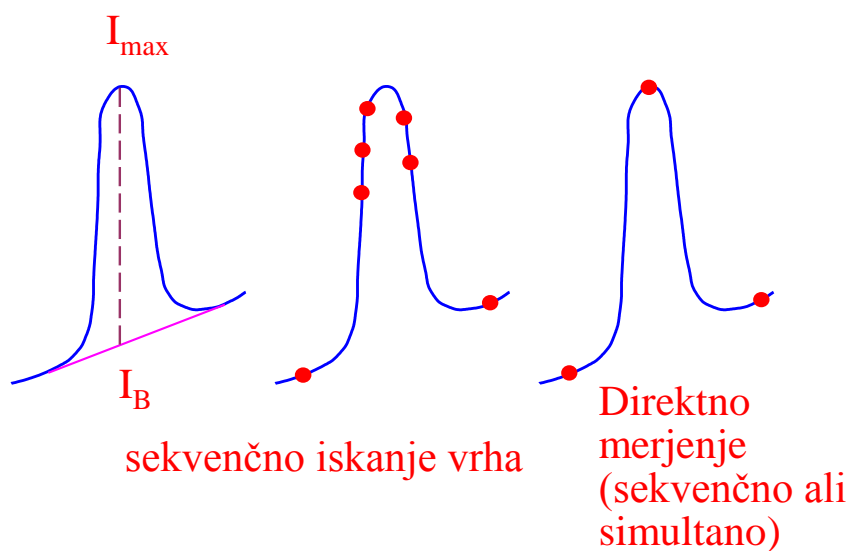
ICP-OES motnje analizne osnove (vnos vzorca)



ICP-OES motnje analizne osnove (procesi v plazmi)



Merjenje intenzitete



Marjan Veber

ICP-OES: komponente emisijskega spektra

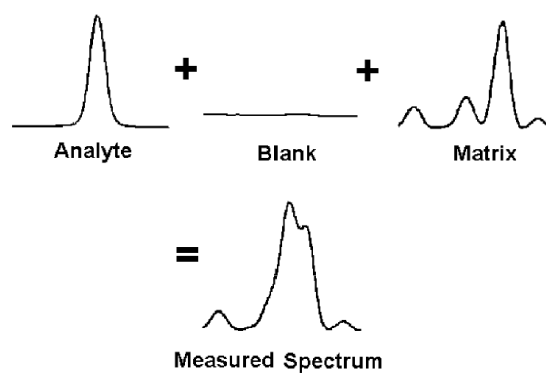


Figure 4-11. Components of the emission spectrum.

ICP-OES: primer ozadja

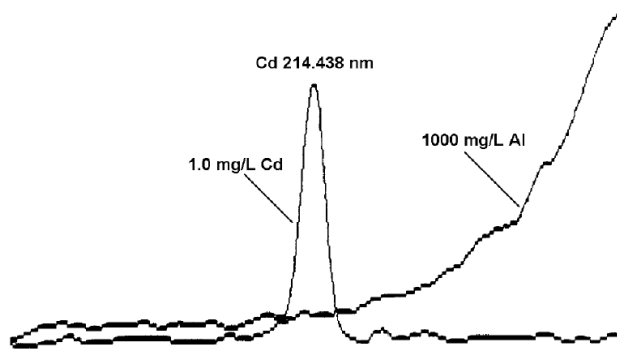
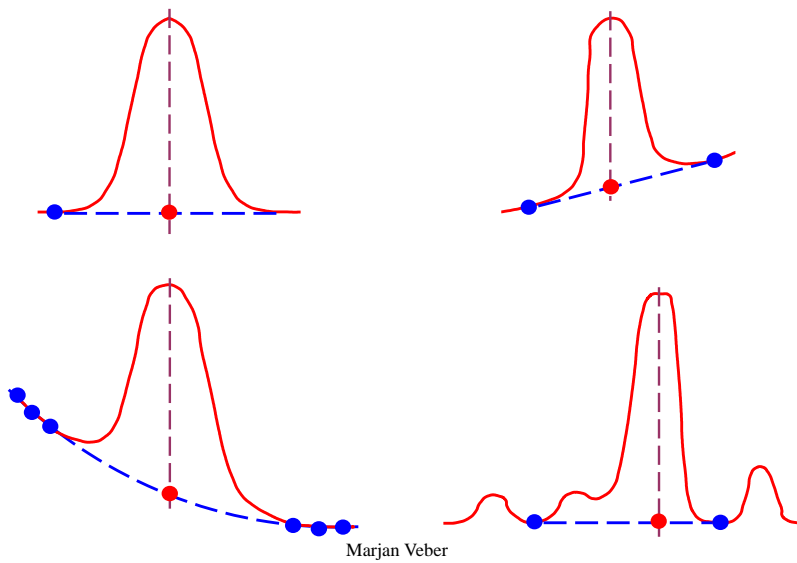


Figure 4-7. Aluminum background spectrum representing a sloping background shift at the cadmium 214.438 nm line.

Korekcija ozadja



ICP-OES: korekcija ozadja (I)

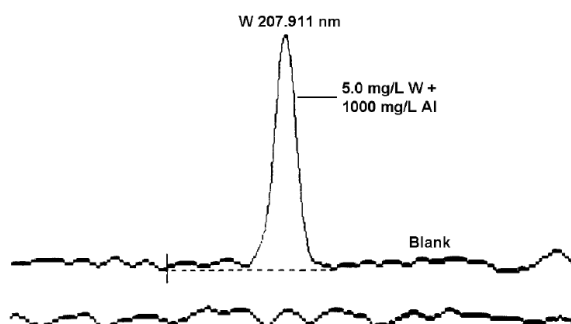


Figure 4-5. Single-point background correction for the simple background shift caused by 1000 mg/L aluminum at the tungsten 207.911 nm line.

ICP-OES: korekcija ozadja (II)

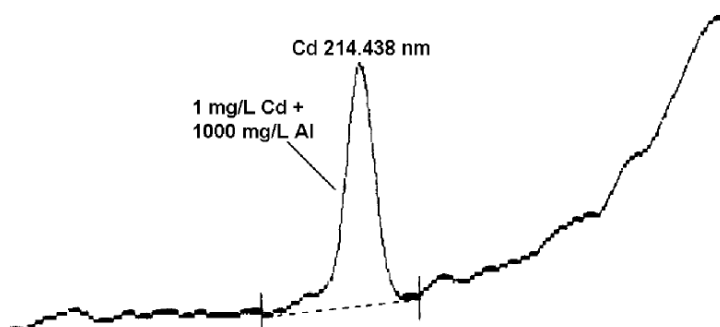


Figure 4-8. Two-point background correction for the sloping background shift caused by 1000 mg/L aluminum at the cadmium 214.438 nm line.

ICP-OES: kompleksna osnova

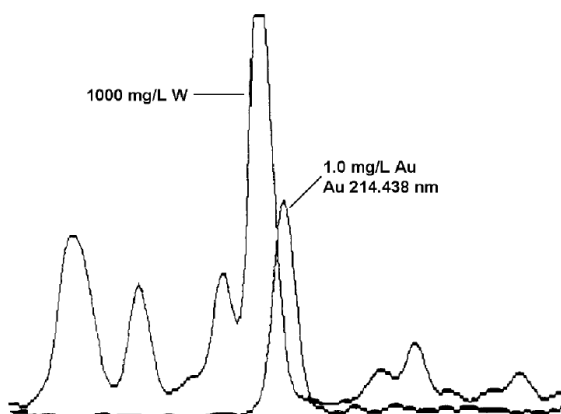


Figure 4-10. Tungsten matrix spectrum causing a complex background shift at the gold 267.595 nm line.

Vpliv osnove

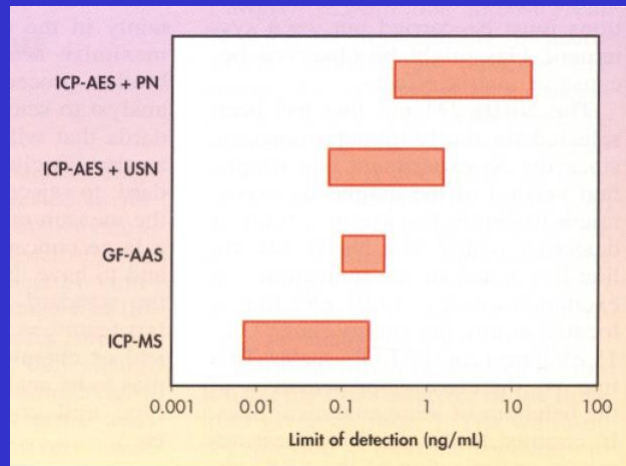
Primerjamo intenziteto za standardno raztopino (CRM) in raztopino vzorca, ki ga analiziramo.

$$\frac{I_{standard}}{C_{standard}} = \frac{I_{vzorec}}{C_{vzorec}} \neq \frac{I_{neznano}}{C_{neznano}}$$

ni vpliva osnove

vpliv osnove

Primerjava mej zaznave pri spektroskopskih tehnikah (Ni)



Primerjava mej zaznave pri spektroskopskih tehnikah (Pb)

