

# Atomske spektroskopske tehnike

- emisija
- absorpcija
- fluorescenca

# 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)**

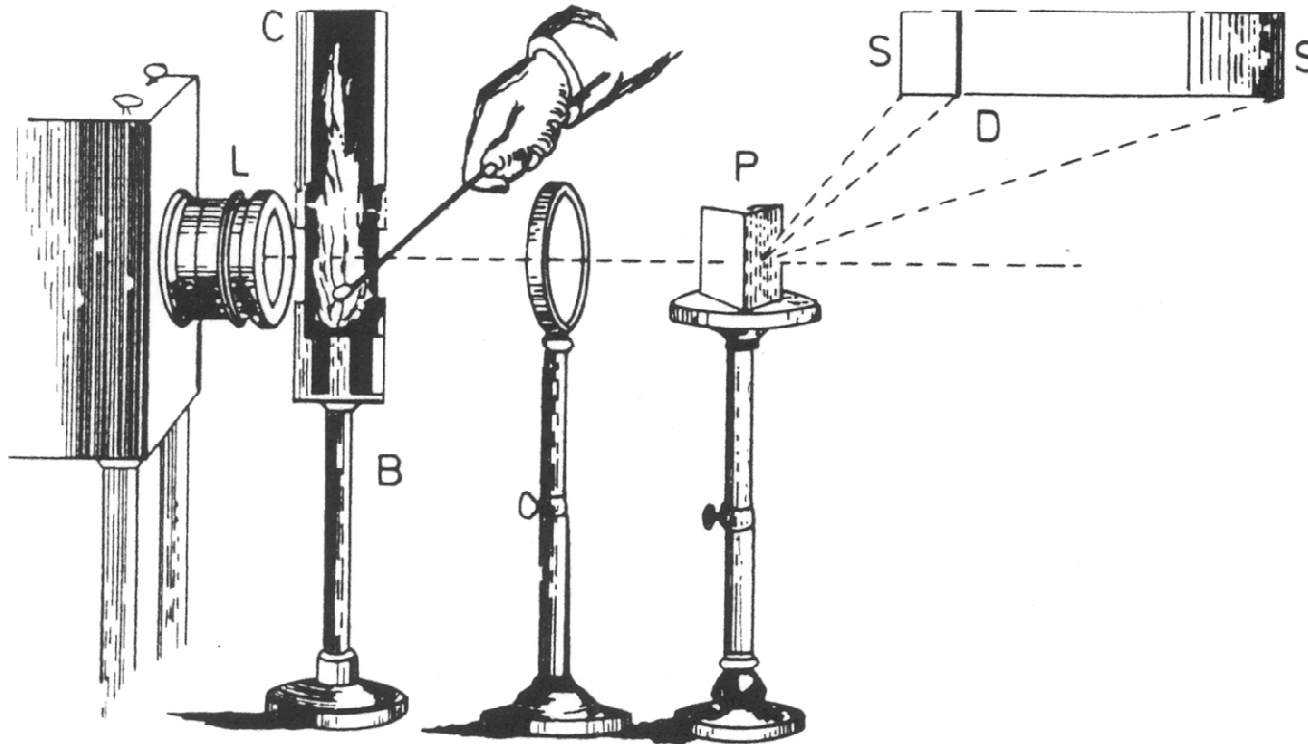
# AAS - ZGODOVINSKI MEJNIKI

- 1760 LAMBERT  $I_{tr} = I_0 e^{-\kappa d}$  (Beer)
- 1802 Wollastone- črne črte v spektru sončne svetlobe (Fraunhofer)
- 1860 Kichoff-Bunsen (absorpcijski spekter Na)
- 1900 Planc-kov zakon ( $E = h \cdot \nu$ )
- 1955 Walsh, Alkemade: “rojstvo” AAS
- 1959 L'vov: grafitna cevna pečica

# Absorpcijske črte v spektru sončne svetlobe



# Kirchoff, Bunsen (1860)

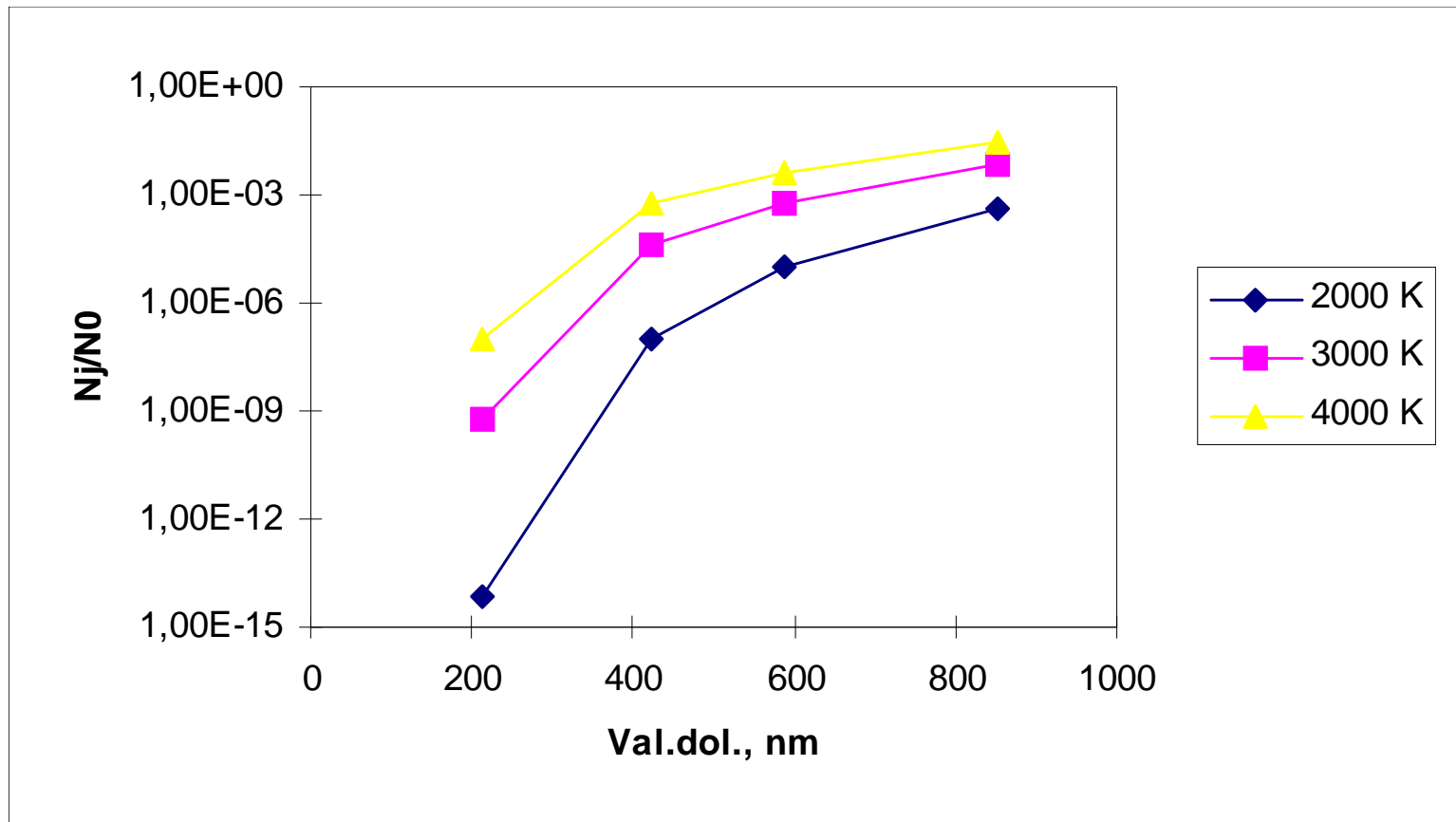


# Atomska absorpcijska spektrometrija

## Osnova metode:

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

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



# Absorpcija svetlobe

$$P_{\nu} = P_{\nu}^0 \cdot e^{-k_{\nu} b}$$

$k_{\nu}$ ...Absorpcijski koeficient pri določeni (diskretni) frekvenci

- $P_{\nu}^0$ ,  $P_{\nu}$  ....intenziteti svetlobe pri frekvenci  $\nu$  in dolžini poti  $b$



# Lambert- Beerov zakon

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

P.....intenziteta sevanja

N.....število delcev, ki absorbirajo

K..... konstanta

$$\int_0^P \frac{dP}{P} = -K \int_0^N dN$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -K.N$$

# Lambert-Beerov zakon

Sledi:

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

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

$$A = abc$$

A .....absorbanca

# AAS značilnosti :

- **Spektralno območje: 190-860 nm**
- **Izvor svetlobe: žarnica z votlo katodo, spektralne žarnice visokofrekvenčne brezelektrodne žarnice**
- **Generator atomov: plamen, grafitna cevna pečica**
- **Disperzijski element: uklonska mrežica**
- **Detektor: fotopomnoževalka, CCD**

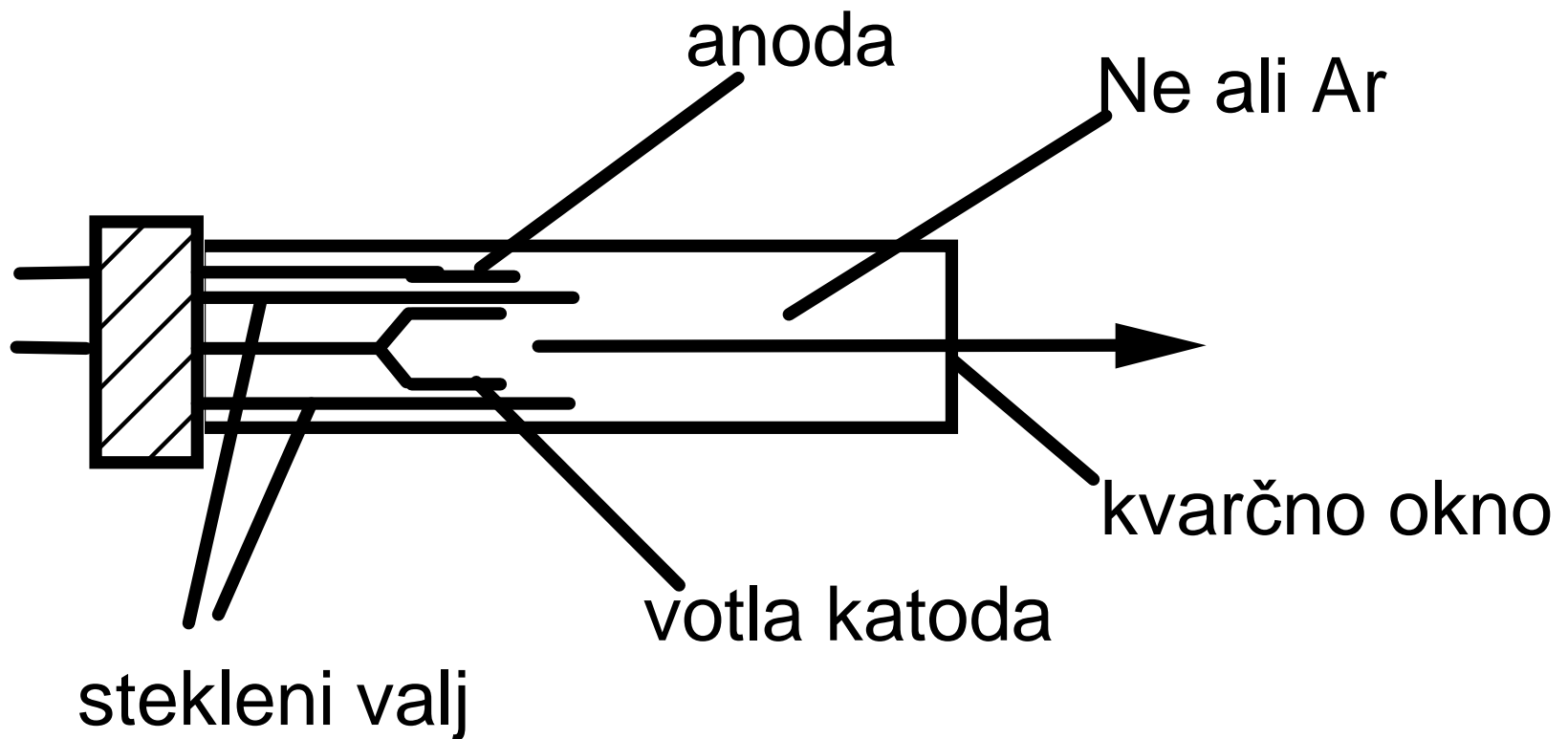
# **AAS: značilnosti (nadaljevanje):**

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

# Izvori v atomski absorpcijski spektrometriji:

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

# Žarnica z votlo katodo



# 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 vzbujejo. Posledica je emisija karakteristične svetlobe**
- **Žarnica z votlo katodo emitira spektralne črte, ki so značilne za katodni element.**

# Večelementne žarnice

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

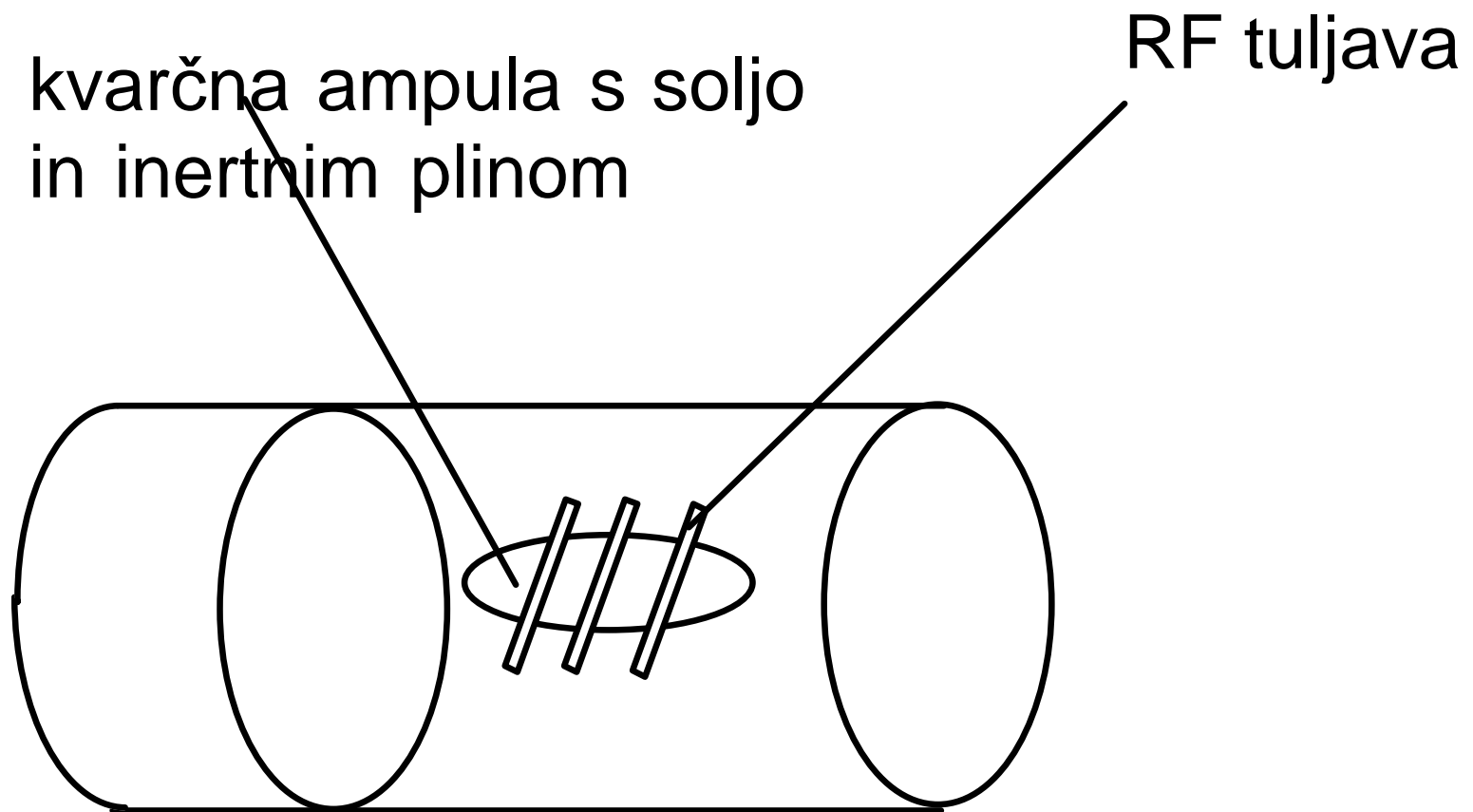
- **Za katode niso primerni vsi elementi (hlapni elementi, slabo električno prevodni elementi)**



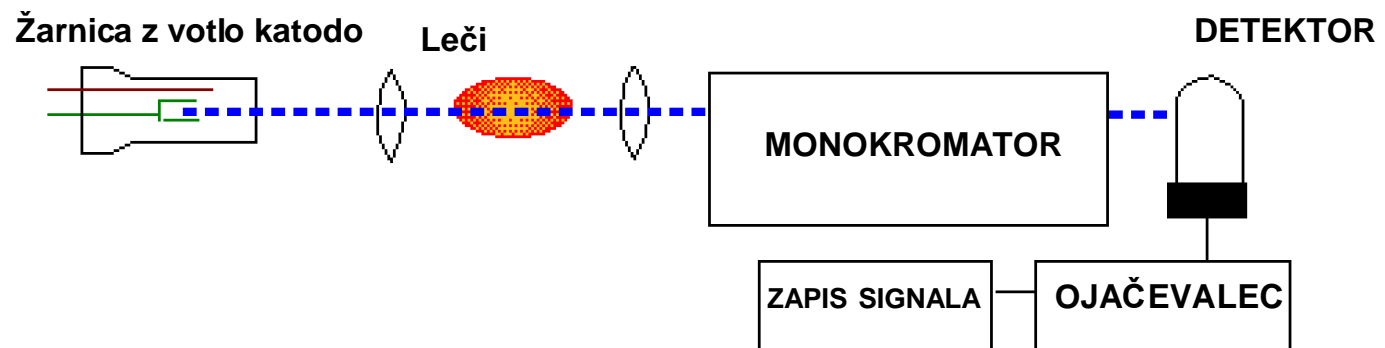
# Brezelektrodne visokofrekvenčne žarnice

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

# Visokofrekvenčna brezelektrodna žarnica



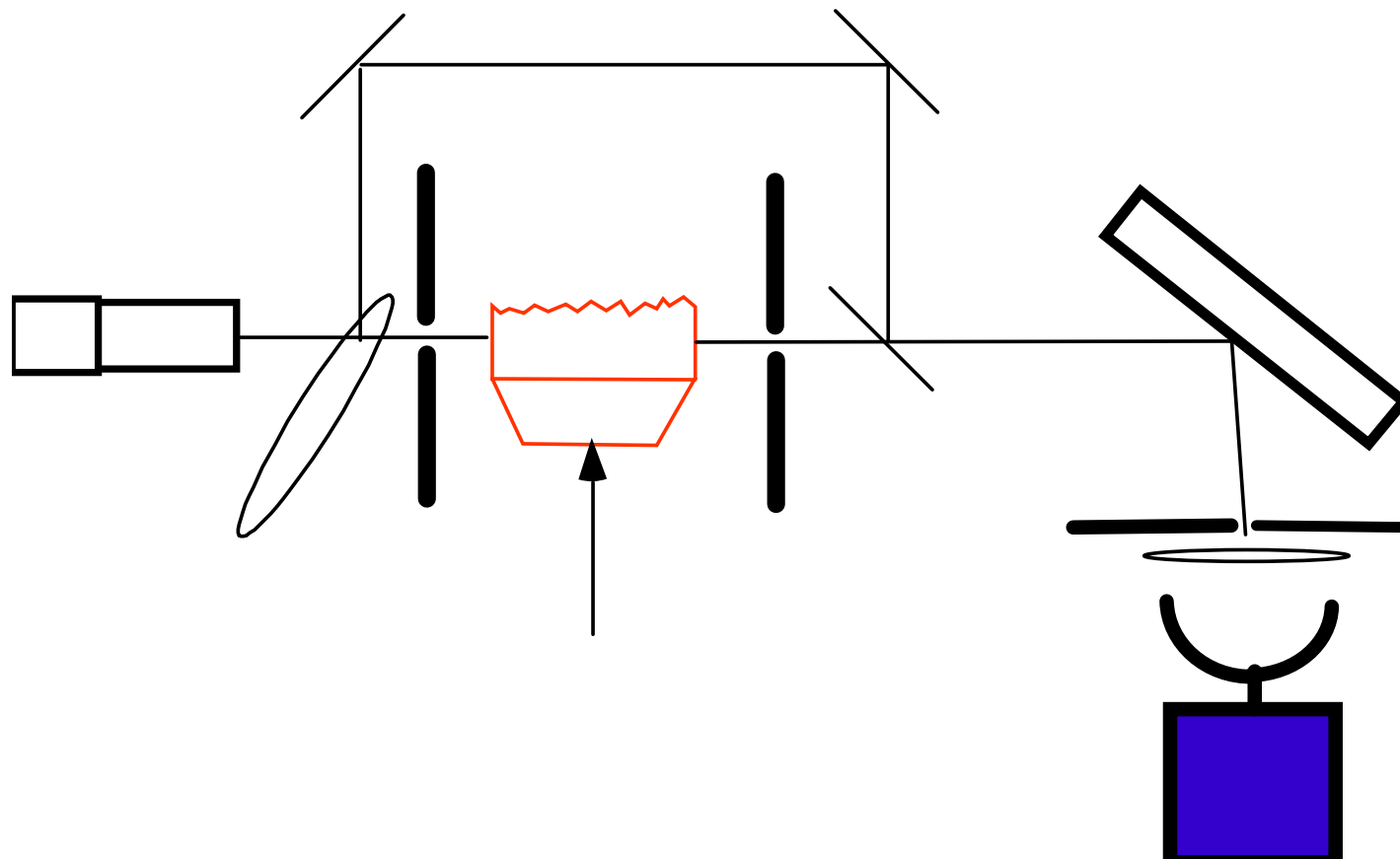
# Shema aparature za AAS



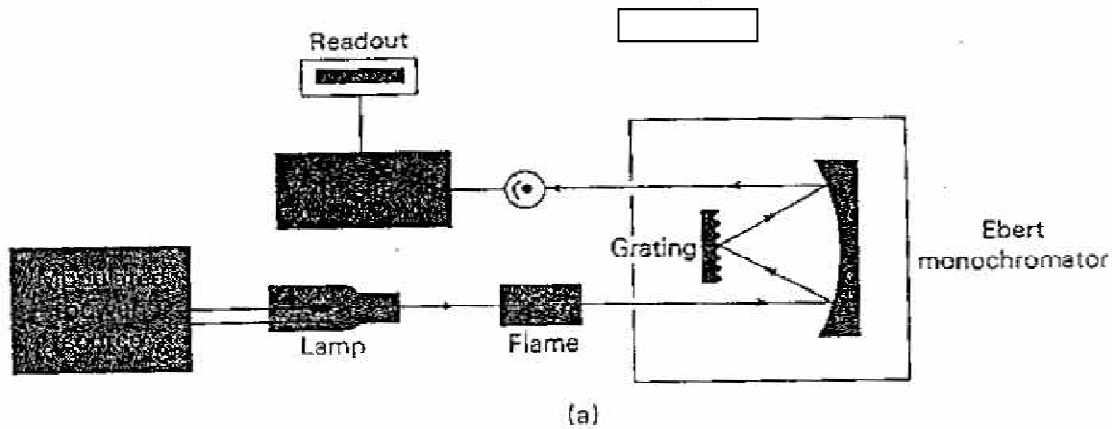
# Dvožarkovni sistemi

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

# AAS: Dvožarkovni sistem

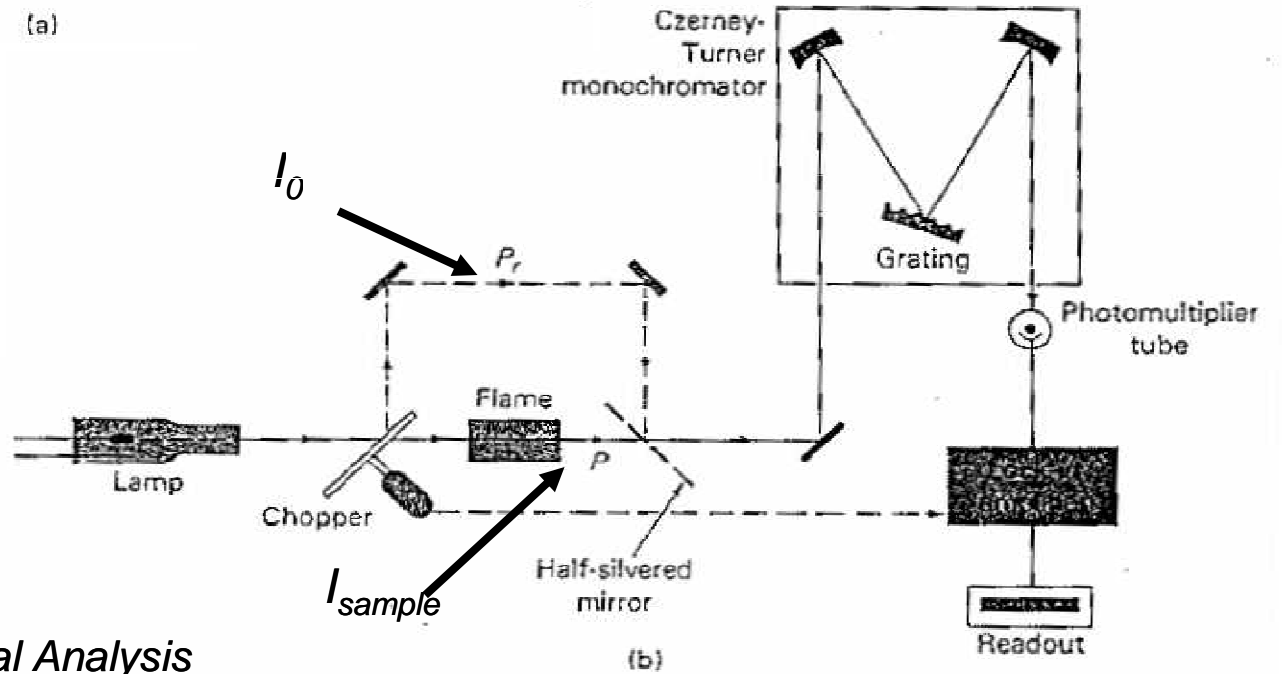


# Enožarkovni/dvožarkovni AA instrumenti



Enožarkovni

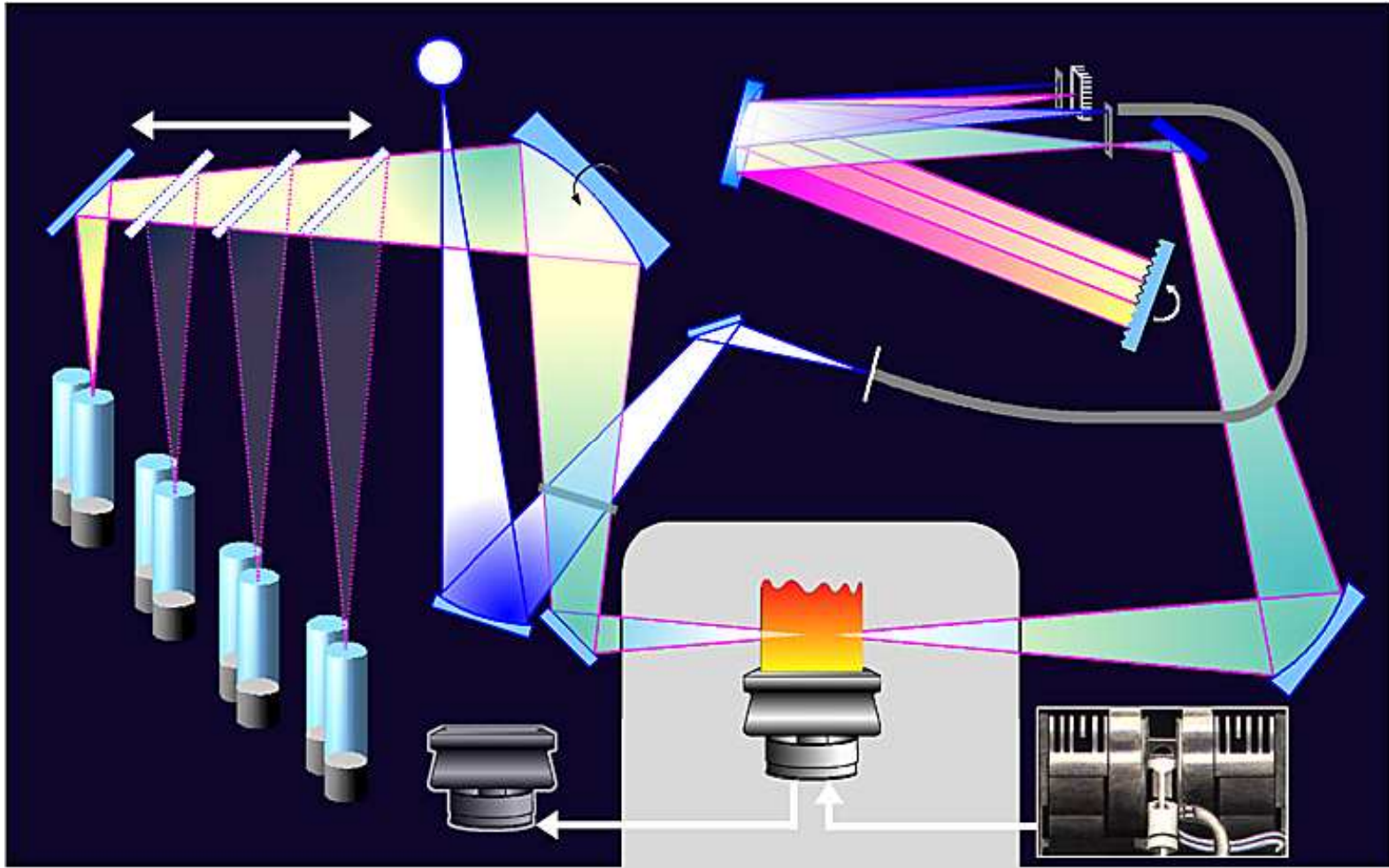
Dvožarkovni



Skoog Principles of Instrumental Analysis

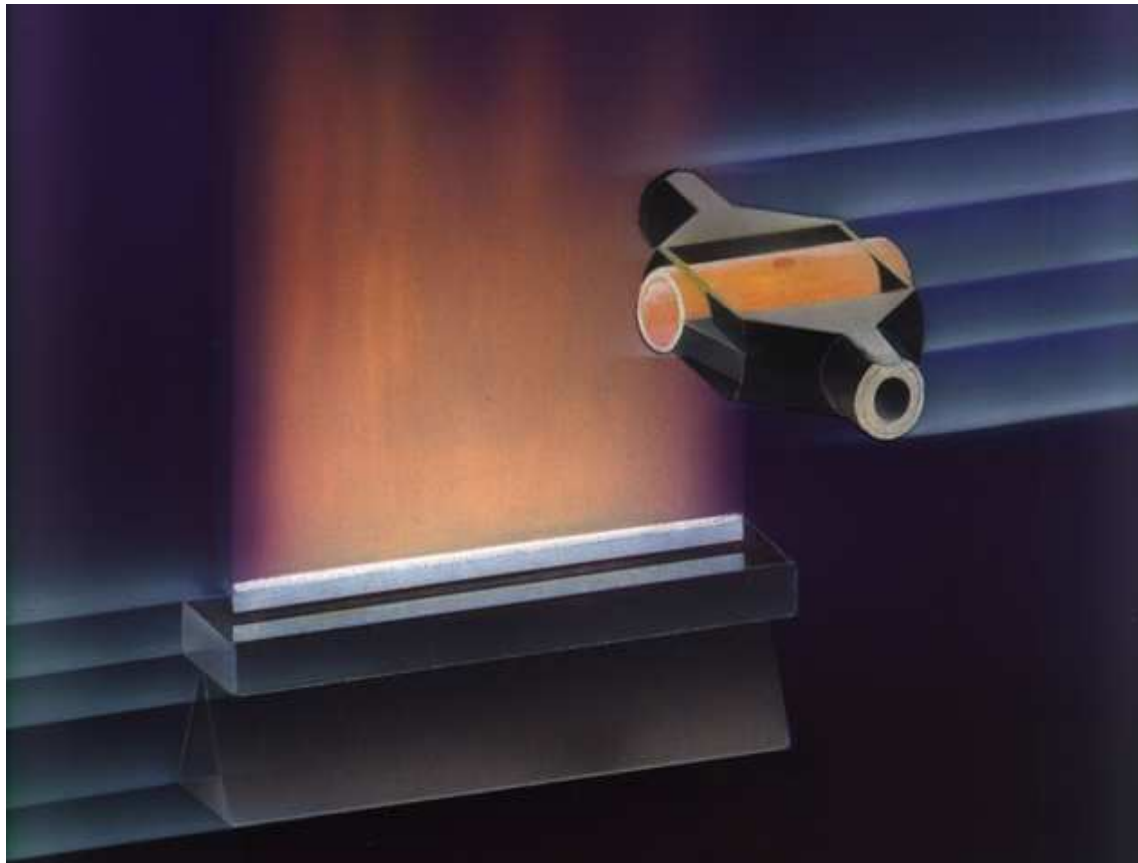
# AAS- večeelementna tehnika?

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



Marjan Veber





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

# 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 <sub>2</sub> O	180	2955

# Atomizacija v plamenu:

- Gorilnik ima dolgo ozko glavo (laminarni plamen), ki podaljša svetlobno pot
- Vzorec uvajamo v gorilnik z razprševanjem (razpršilnik ustvarja aerosol)

**Pred vnosom v plamen, aerosol uvajamo v razpršilno komoro, kjer se pomeša z oksidantom in gorilnim plinom. V razpršilni komori zadržimo večje kapljice.**

# SPEKTRALNE MOTNJE V AAS

- *Nečistoče v katodnem materialu*
- *Večelementne žarnice*
- *Emisija ozadja (zanemarljiva – modulacija!)*
- *Nespecifična absorpcija:*
- *Molekularna absorpcija*
- *Sipanje*
- *Absorpcija plamena ( $\lambda < 220 \text{ nm}$ )*

# SPEKTRALNE MOTNJE AAS

- **b) ABSORPCIJA:**
- **SPECIFIČNOST IZVORA**
- **ŠIRINA SPEKTRALNE ČRTE ~0,0001 nm**
- **Na** **Mg**
- **285,28** **285,21**
- **Problemi:**
- **Nečistoče v katodnem materialu**

# Atomska absorpcijska spektrometrija

- **Prednosti AAS:**

(Glede na emisijsko spektrometrijo)

- **Manj motenj**
- **Manjša temperaturna odvisnost**
- **Za večino elementov večja občutljivost in boljša natančnost**

# Atomska absorpcijska spektrometrija

## **Pomanjkljivosti:**

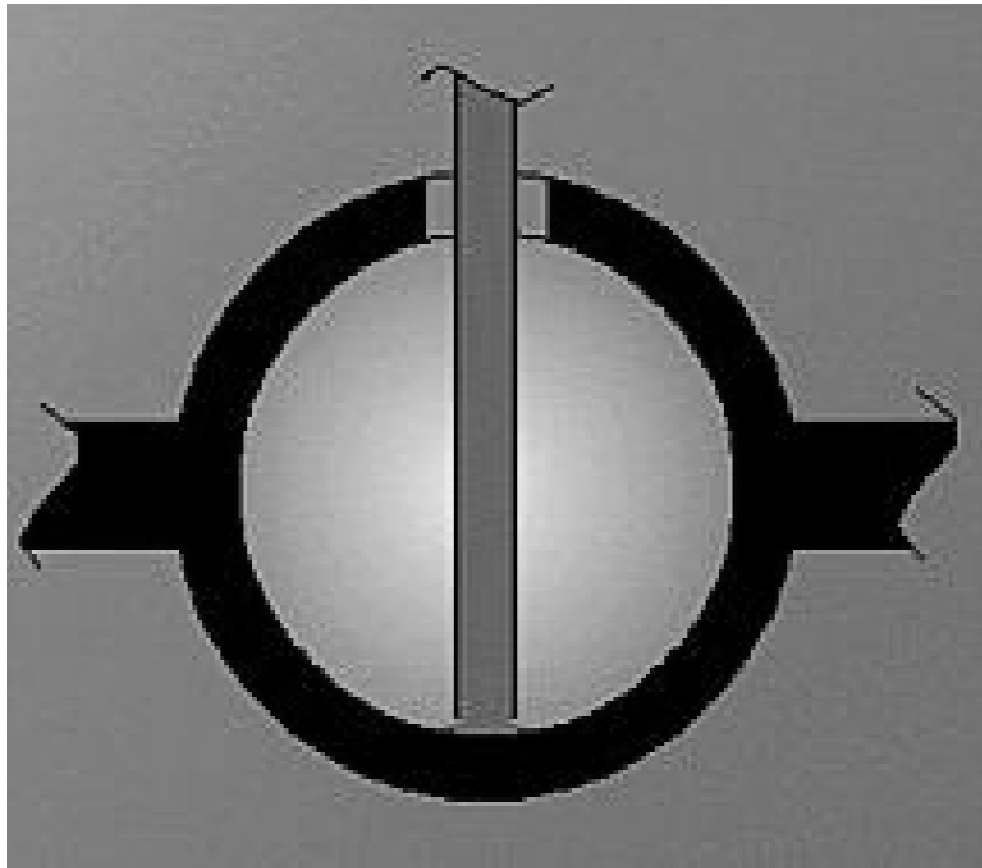
- **Določujemo lahko le kovine (ostali elementi tvorijo okside!**
  
- **Primerna zgolj za kvantitativno analizo**



# Neplamenska / elektrotermična atomizacija

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

# ETAAS



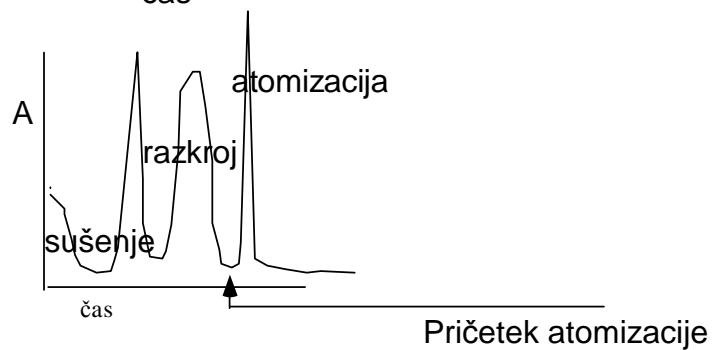
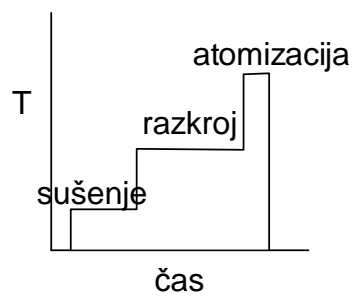
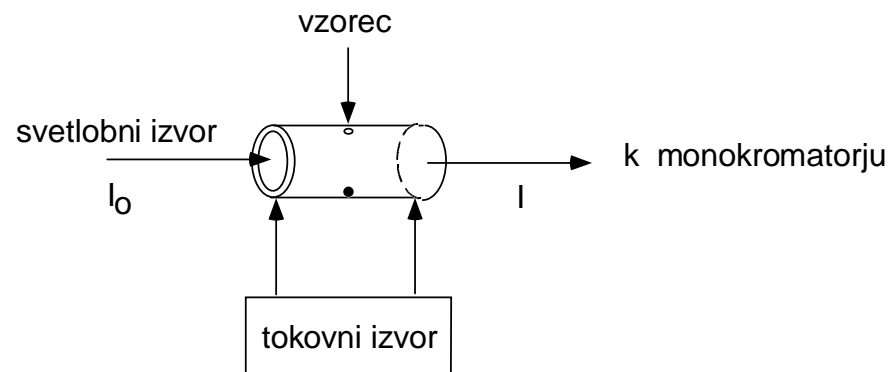
Marjan Veber

# Neplamenska / elektrotermična atomizacija

Ar uporabimo kot zaščitni plin

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

# NEPLAMENSKA / ELEKTROTERMIČNA ATOMIZACIJA



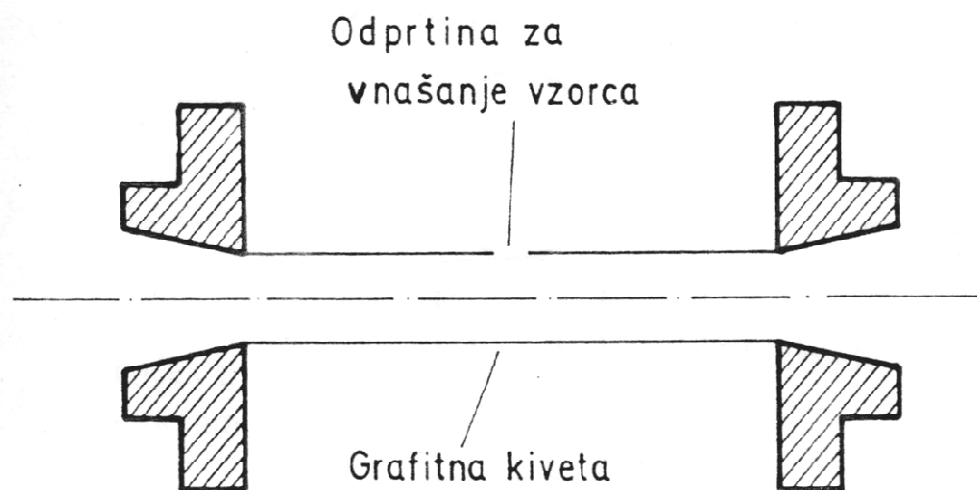
Marjan Veber

# 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.

# Razvoj uporovne grete grafitne peči

## Massmanova uporovno greta grafitna peč



Vzorec nanašamo v grafitno cevko skozi majhno odprtino na sredini grafitne cevke

Zaradi sorazmerno velike mase grafitne kivete je bila potrebna izredno velika električna moč, da je lahko dosežena zadosti velika hitrost izparevanja vzorca in s tem izognitev motnjam, ki bi se lahko pojavljale pri majhnih hitrostih segrevanja.

Shematski prikaz Massmannove grafitne kivete

# Razvoj uporovne grete grafitne peči

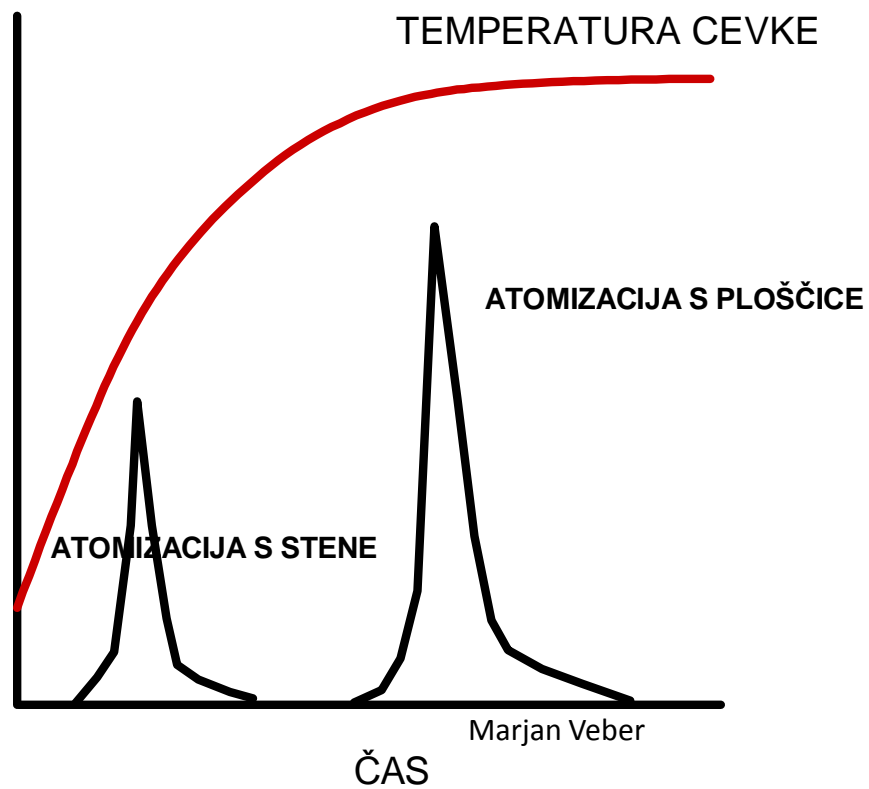
## L'vov-ova platforma



Platforma v obliki pravokotne ploščice in izdelana iz pirolitskega grafita je vstavljena na dno grafitne kivete tako, da ne ovira optične poti svetlobnega žarka. Segreva se zaradi toplotnega sevanja žarečih sten grafitne kivete in le v manjši meri zaradi toplotne prevodnosti. Prav zaradi te odvisnosti temperatura platforme zaostaja za temperaturo grafitne cevke, dokler le-ta ne doseže svoje končne vrednosti. Tako lahko vzorci izparevajo v temperaturno stabiliziran atomizacijski prostor. Večjo časovno zakasnitev dosežemo z večjo maso platforme.

# Izotermična atomizacija –

L'vov-ova platforma





# ***MOTNJE v ETAAS:***

- **FIZIKALNE**
- **KEMIJSKE**
- **NASTANEK STABILNIH SPOJIN (KARBIDI, OKSIDI)**
- **NASTANEK HLAPNIH SPOJIN**

# AAS: korekcija ozadja

Z modulacijo signala (Chopper) kontroliramo vpliv izvora (plamen grafitna cevka)

Ne moremo odstraniti vplivov ozadja, ki povzročajo nespecifično absorpcijo ali emisijo.

Za korekcijo the vplivov uporabimo devterijski korektor ali korektor, ki deluje na osnovi Zeemanovega efekta.

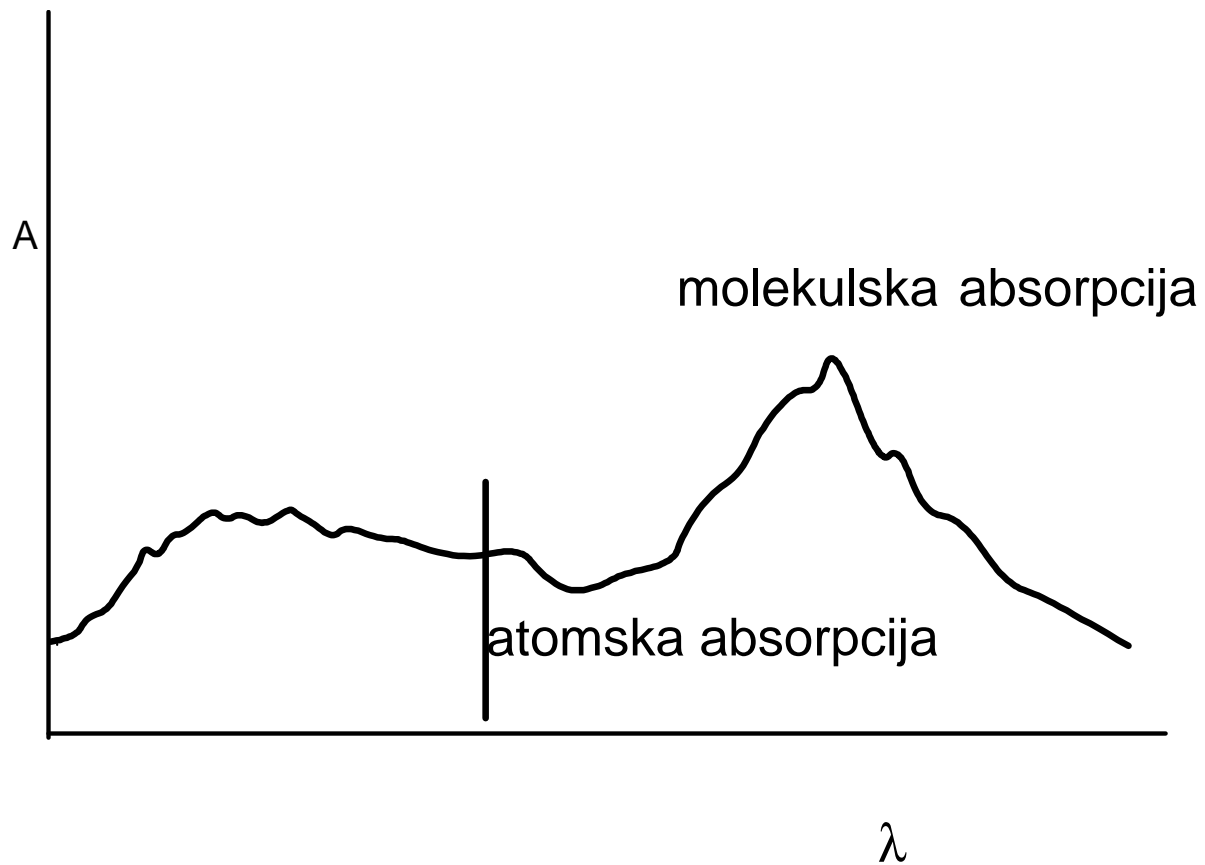
# AAS: korekcija ozadja

Osnove korekcije:

Predpostavki:

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

# ETAAS: KOREKCIJA OZADJA



# Korekcija z $D_2$ žarnico

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

# 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.

# Primer : Določevanje Mn, plamen

$\lambda$ nm	Rel. šum	Občutlj. (mg/L)	Linearnost (mg/L)
• 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.

# Primer: Določevanje Mn, ETAAS

- **Matriks :** voda
- **$\lambda$ :** 279,5 nm
- **Spektalna širina:** 0,2 nm

## Temperaturni program

- **Sušenje:**
- **Sežig:** 1100 °C
- **T atomizacije:** 2700 °C
- **Občutljivost:** 4 pg/0,0044A
- **Linearno območje:** 200 pg



**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

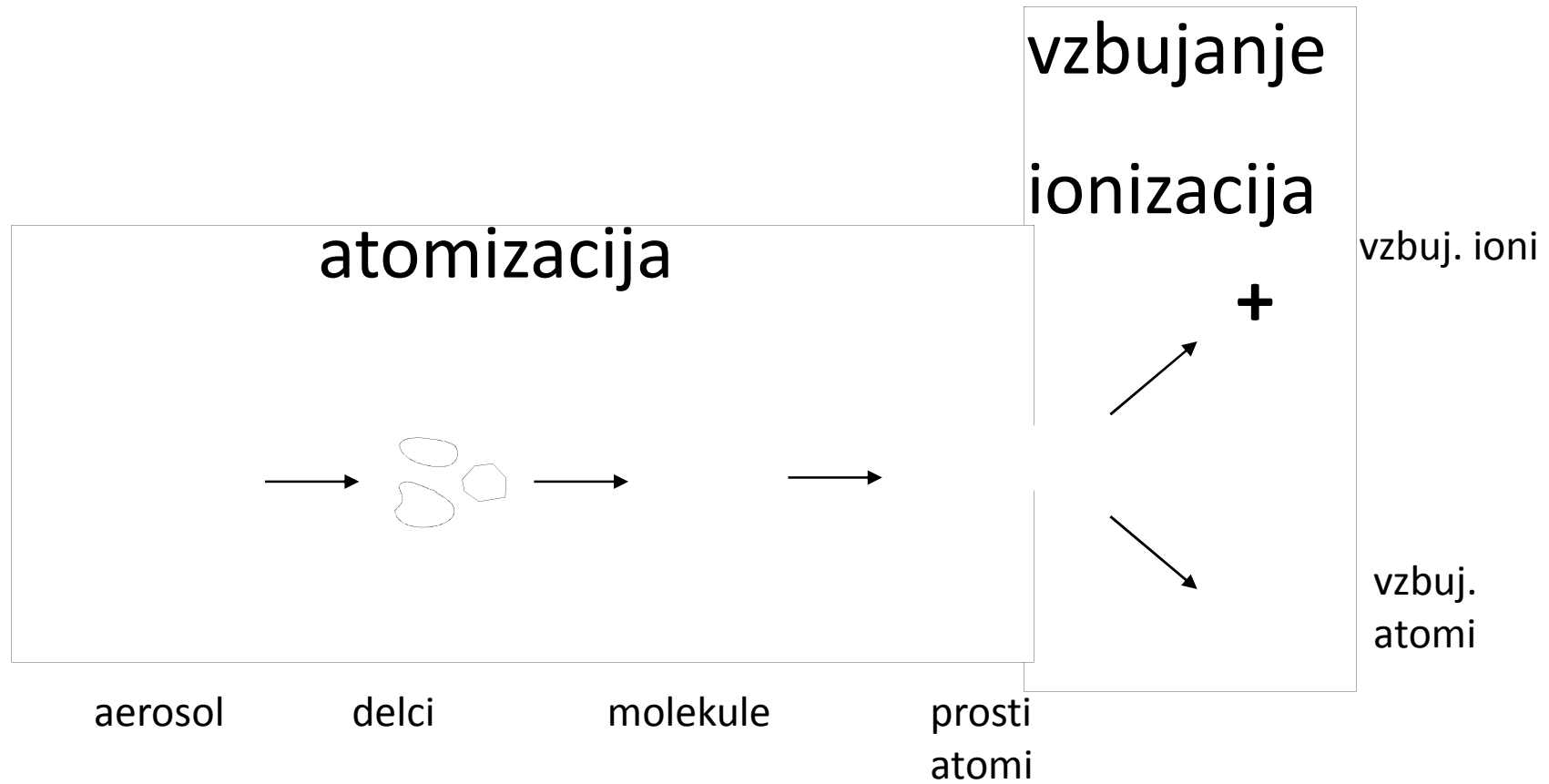
\*Sample size for electrothermal AA is 20 µL.

$m_A$ : Concentration giving rise to 1% absorption G. J. van Veber

# 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**

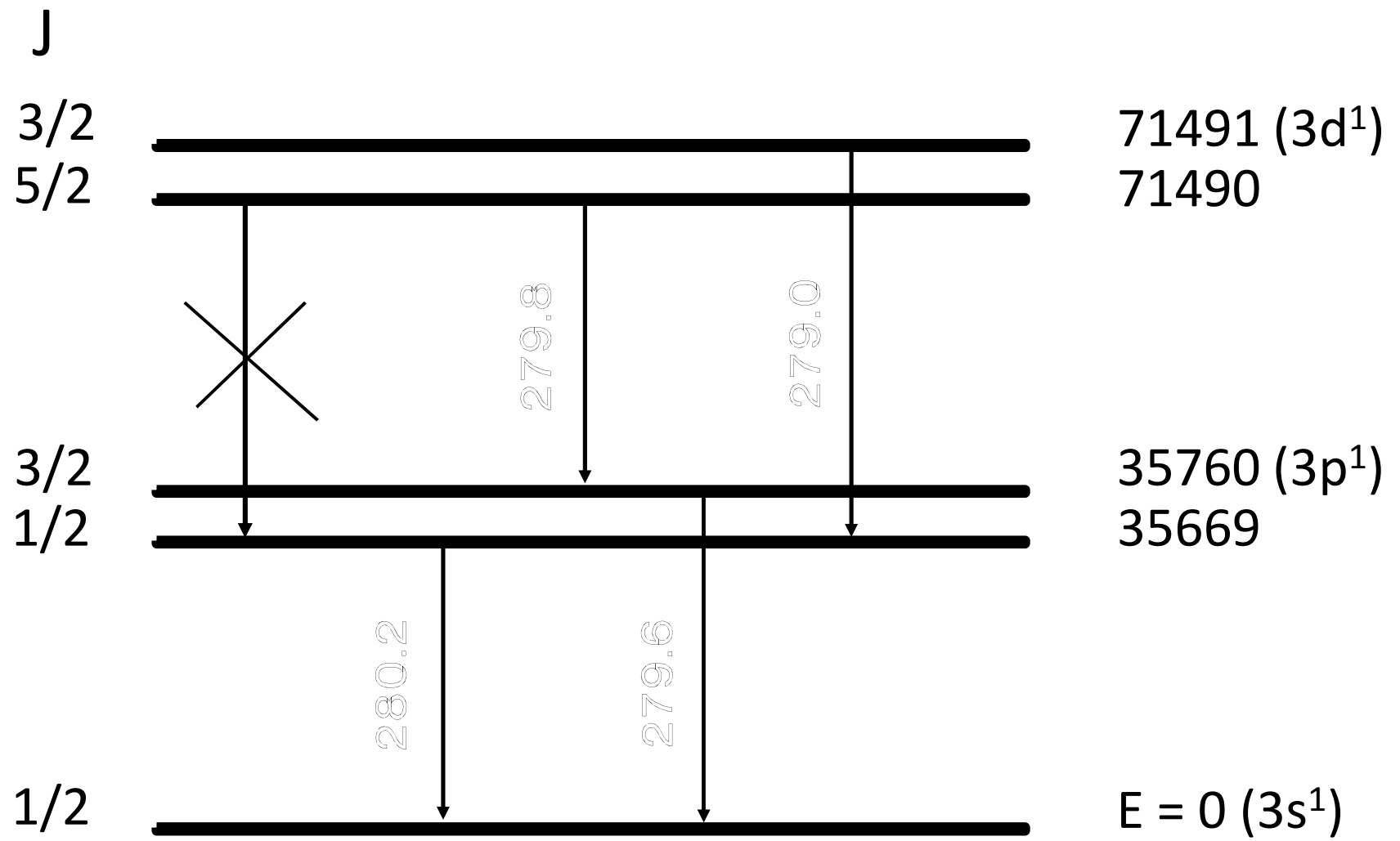
$$I = k \times c$$

**Koncentracijsko območje: kovine >0,0001%**

**Natančnost 1-5%**

**Občutljivost in natančnost zavisita od elementa, ki ga določujemo**

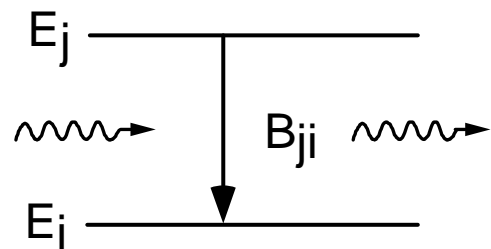
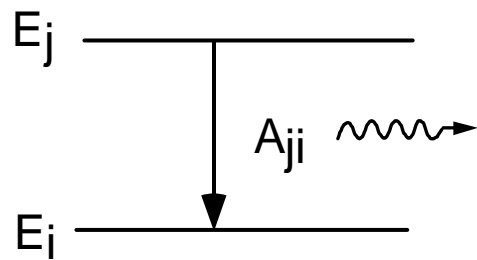
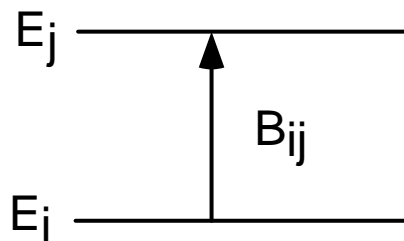
# Optični prehodi $Mg^+$



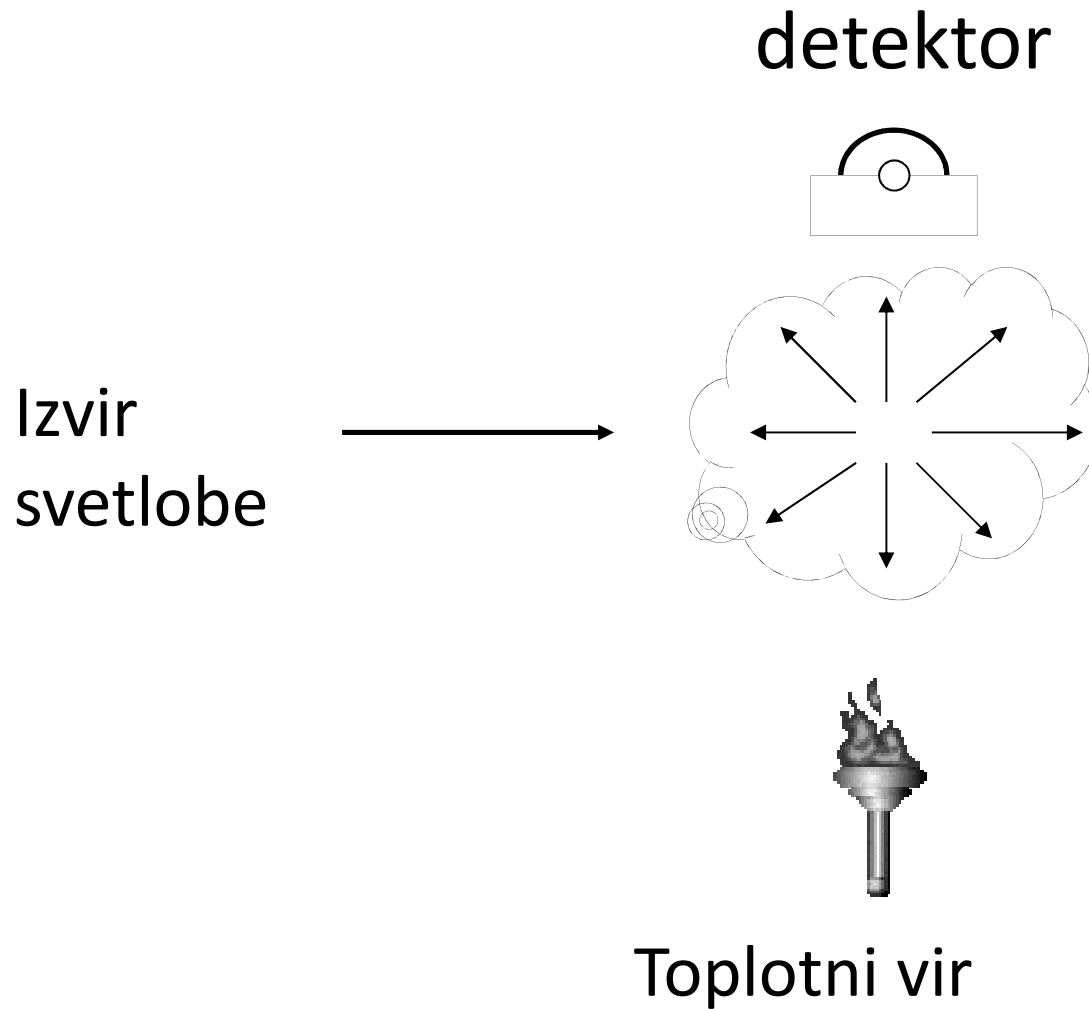
# Vzbujeni nivoji in spektralne črte pri Al

- ❑ 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!





# Atomska fluorescenca



# 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

# Emisija (I)

## Spontana emisija

- Intenziteta sevanja:

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

# 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)

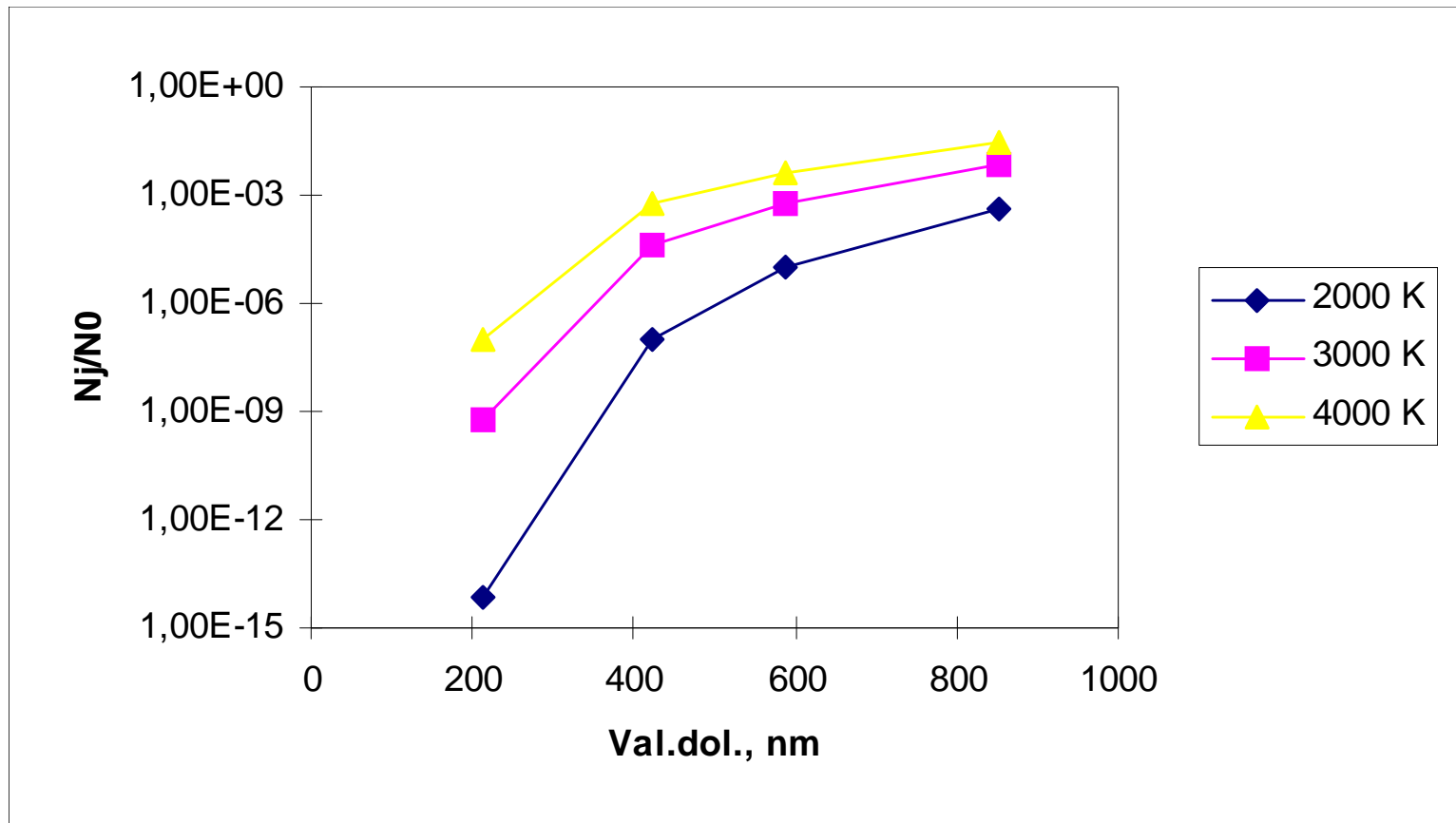
Termodinamsko ravnotežje:

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,  $g_i$ ,  $g_j$  statistični uteži osnovnega in vzbujenega stanja ( $g=2J+1$ ),  
k Boltzmannova 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

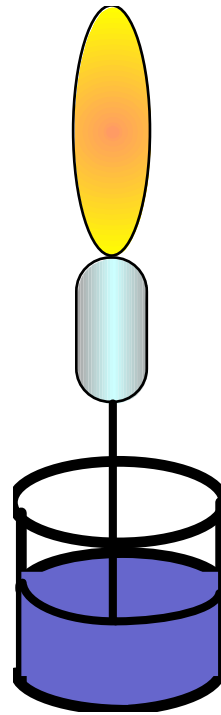
<b>Element</b>	<b>Glavna emisijska črta, nm</b>
<b>Ag</b>	<b>328,1</b>
<b>Cu</b>	<b>324,8</b>
<b>Hg</b>	<b>253,7</b>
<b>K</b>	<b>344,7</b>
<b>Zn</b>	<b>3345</b>

# Pomen temperature izvora

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

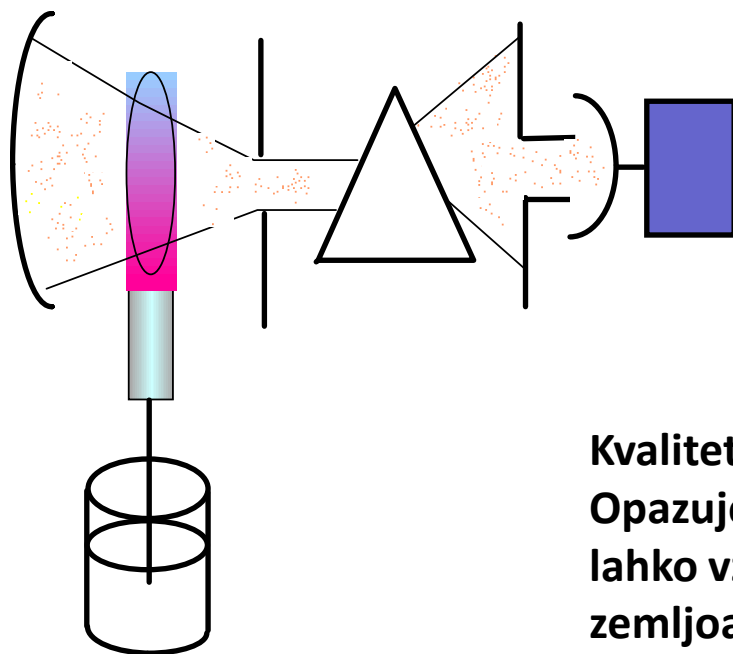
# Izvori v atomski emisijski spektrometriji

- **Plamen:**



Marjan Veber

# Shema plamenskega fotometra

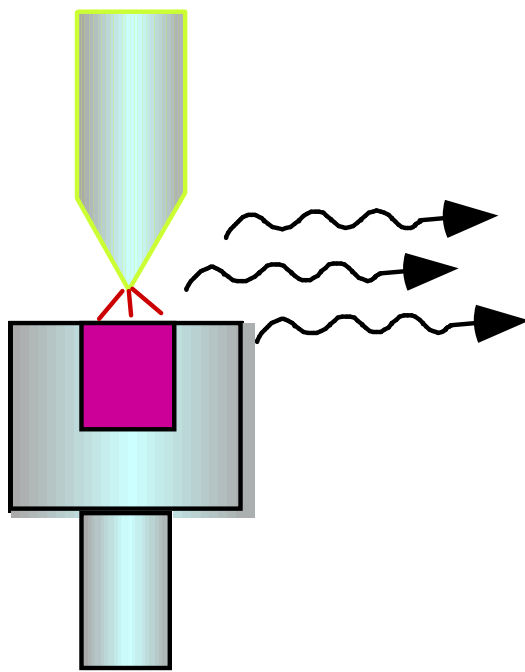


**Kvaliteta monokromatorja ni pomembna  
Opazujemo majhno število zvrsti (atome, ki jih  
lahko vzbujamo v plamenu – alkalijske in  
zemljoalkalijske kovine)**

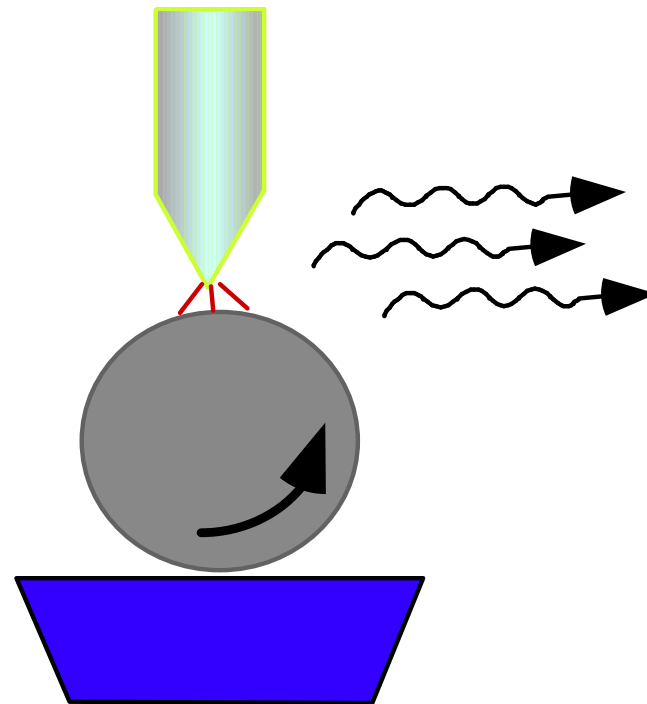
# Visokotemperaturni električni izvori

- **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

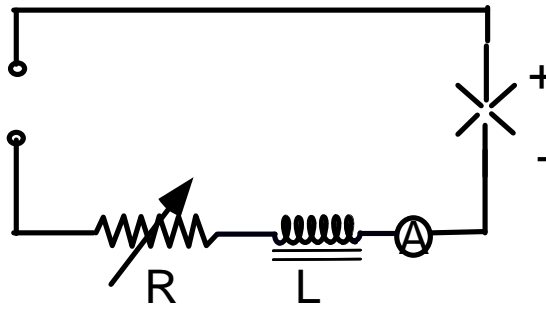


**TRDNI VZORCI**

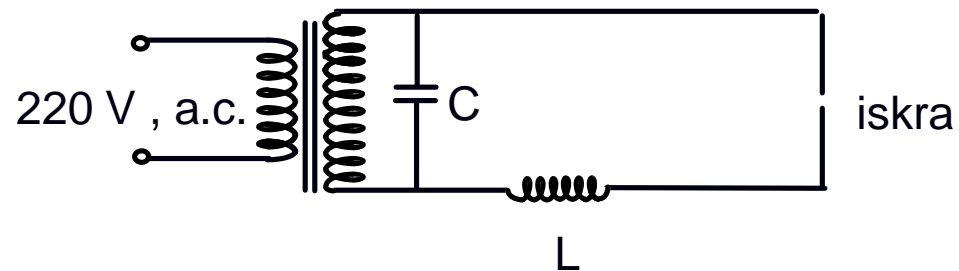


**TEKOČINE**

# Električni lok in iskra-shema



istosmerni ("DC") lok



# 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**