

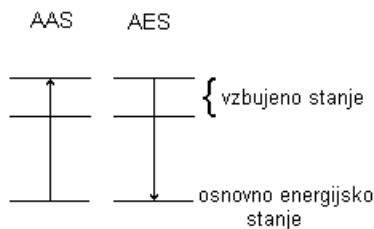
SEMINAR: ATOMSKA PALMENSKA EMISIJSKA SPEKTROMETRIJA

1 Uvod v spektralno analizo

Če svetlobo žarečih trdnih teles, t.i. belo svetlobo, razklonimo na optični prizmi, dobimo kontinuirni spekter. Bela svetloba je sestavljena iz različnih barv, ki imajo različne valovne dolžine, in s tem različno hitrost v steklu optične prizme. Vijolična svetloba ima najmanjšo valovno dolžino in se na optični prizmi najbolj odkloni. Rdeča svetloba z največjo valovno dolžino pa se najmanj odkloni. Za razliko od kontinuiranega spektra trdnih teles oddajo atomi plinaste snovi, ki jih vzbujamo, črtasti spekter. To je niz črt s točno določenimi za atom značilnimi valovnimi dolžinami. Ta ugotovitev pa se s pridom uporablja v analizi kemiji. Ker gre pri opisanih kontinuirnih in črtastih spektrih za oddajanje vidne svetlobe, jih imenujemo tudi optični spektri. Za črtasti spekter atomov je v rabi tudi ime atomski spekter.

2 Princip delovanja

Najprej moramo atome atomizirati. Nato atomi preidejo na višje energijsko stanje. Ko atomi (ali ioni) zapustijo vroči vir, se spustijo na osnovno energijsko stanje.



Tu oddajo foton (emitirajo svetlobo). Identifikacija prisotnih elementov temelji na vrhovih valovnih črt. AAS – atomi svetlobo absorbirajo, in na detektor pade svetloba iz zunanjega vira sevanja (žarnica). Intenziteto izsevane toplote merimo z detektorjem. Ker merimo pri valovni dolžini, karakteristični za analit, je med plamenom in detektorjem postavljen monokromator (ki je pri plamenski AES lahko kar filter). Monokromator na detektor prepušča le svetlobo izbrane valovne dolžine. Vzorec, ki ga vpihavamo v plamen je pomešan z plinskim gorivom in oksidantom. Atomski emisijski spekter se ustvari, ko atom (ali ion) vzbujen z energijo iz vročega vira (plamen, električni lok, iskra, plazma) odda sevanje.

3 Atomizacija

Spektroskopsko preučevanje atomov z UV in vidno svetlobo je mogoče izvesti samo z atomi v plinastem stanju, ko so posamezni atomi in ioni med seboj ločeni. Posledično je prvi korak pri tovrstnih metodah atomizacija, proces v katerem atomi in ioni v vzorcu preidejo v »atomski plin«, oz. v atomarno obliko. Od atomizacije je zelo odvisna občutljivost, natančnost, pravilnost metode. Torej je to najbolj pomemben in kritičen korak v atomski spektroskopiji. Vir atomizacije je lahko plamen, električni lok ali iskra, induktivno skopljena plazma ali rentgenski žarki.

4 Atomska spektroskopija

Atomska spektroskopija se uporablja tako v kvalitativni kot tudi v kvantitativni analizi. Odlike teh metod so hitrost, prepričljivost, visoka selektivnost in relativno nizki stroški. Spektroskopske metode so primerno kategorizirane v več skupin glede na način atomizacije. Nekatere temeljijo na absorpciji, fluorescenci, nekatere pa na emisiji.

Metoda	Atomizacija	Zveza z koncentracijo
Atomska absorpcijska spektrometrija (AAS)	Plamen, elektrotermično	Absorpcija monokromatske svetlobe
Emisijska spektroskopija (AES)	Plamen, električni lok, iskra, plazma	Intenziteta spektralne črte
Rentgenska fluorescenca	Ni potrebna	Intenziteta fluorescence

Pri AES je vir sevanja v analitski zmesi. S tem ko analitska zmes zgori, se sprošča svetloba in tako dobimo emisijski atomski spekter. Vsak element ima svoj specifičen spekter. V AAS je

vir sevanja zunanji. Pri omenjeni metodi dobimo absorpcijski atomski spekter, to je kontinuirani spekter temnih črt. Atomi tukaj svetlobo absorbirajo.

5 Vrste plamenov in temperature

Vsi elementi se do neke stopnje ionizirajo (ob dovajanju energije), kar vodi do mešanice atomov, ionov in elektronov v vročem mediju. Npr. ko je vzorec, ki vsebuje barij atomiziran sledi ravnotežje

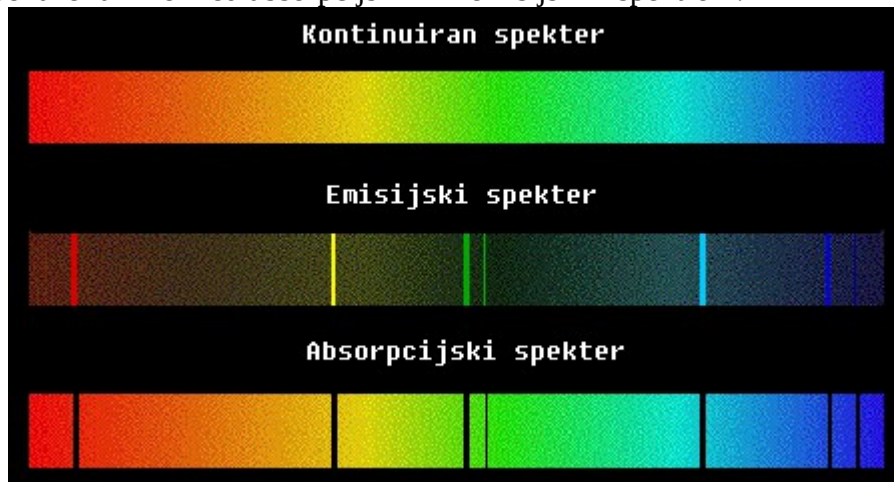


Ravnotežne koncentracije so odvisne od temperature v plamenu, celotne koncentracije barija, itd. Pri temperaturi najbolj vročih plamenov (>3000K) je približno polovica barija že ionizirana. Spektra Ba in Ba⁺. Spektra za Ba in Ba⁺ sta si med seboj zelo različna. Tako v zelo vročem plamenu za barij dobimo dva spektra. Zato je pomembno kontrolirati temperaturo plamena. Za atomizacijo s plamenom uporabljamo različne gorilne pline (propan, butan, acetylen, ipd.), ki dajo v kombinaciji z oksidantom (zrak, kisik, N₂O) ustrezno temperaturo.

Gorivo/Oksidant	Temperatura (°C)
Propan/zrak	1750-1850
Butan/zrak	1750-1850
Acetylen/zrak	2200-2400
Acetylen/kisik	3060-3135
Acetylen/N ₂ O	2060-2800

6 Spekter

Slika lepo pokaže razliko med absorpcijskim in emisijskim spektrom.



7 Širina spektralnih črt

Običajno so širine črt reda 10⁻⁵nm.

Dve stvari vplivata na širino črt:

- **Dopplerjev pojav**

Dopplerjev pojav je posledica premikanja (in nihanja) atomov ko emitirajo sevanje. Atom se premika proti detektorju. Takrat je valovna dolžina nekoliko krajša. Ko pa se atom premika stran od detektorja svetlobe, je efekt obraten – valovna dolžina je nekoliko daljša. Posledica tega je, da so debeline črt širše. Enako se dogaja pri AAS (iz istega razloga). Višja ko je temperatura plamena, bolj pride Dopplerjev efekt do izraza (atomi imajo tedaj večjo kinetično energijo)

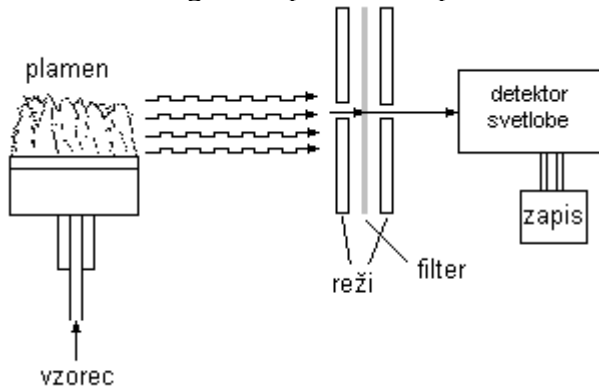
- **Višji tlak**

Višji tlak se pojavi med atomi se pojavi zaradi trkov med molekulami. Pojavijo se razlike med energijami osnovnega stanja, prav tako pa tudi med razlikami

vzbujenega stanja. Navzven se to kaže kot širša spektralna črta. Tako kot Dopplerjev pojav, tudi efekt zvišanega tlaka raste z rastočo temperaturo.

8 Shema aparature

- Plamen
- Reža
- Monokomator ali filter: prizma ali uklonska mrežica
- Detektor: fotografska plošča, fotopomnoževalka, niz fotodiod



9 Fotografija aparature



10 Uporaba

Atomska emisijska spektroskopija (tudi plamenska emisijska spektroskopija) je našla v analizi široko uporabo. Najpomembnejšo, ko gre za določitev natrija, kalija in kalcija, še posebej, v bioloških tekočinah in tkivih. Zaradi prepričljivosti hitrosti in svobode pred motnjami je AES postala primarna metoda za omenjene elemente, ki jih je drugače težko določiti. Primerna je tako za kvalitativno, kot za kvantitativno analizo. Identifikacija prisotnih elementov temelji na vrhovih valovnih črt, ki pa so specifične za vsak element.

11 Motnje

Ločimo dve vrste motenj. Spektralne motnje. To so motnje, ko se bodisi spektralne črte prekrivajo, bodisi so zelo skupaj, da jih je nemogoče razlikovati. In pa kemične motnje, kot rezultat različnih kemijskih procesov med atomizacijo analita. Kemične motnje lahko zelo zminimaliziramo, če izberemo primerne pogoje za normalen potek analize. Lahko pa se jim izognemo z različnimi ukrepi (višja temperatura, dodajanje liganodov, ipd).