

ATOMSKE SPEKTROSKOPSKE TEHNIKE

Emisija in Absorpcija

Kirchoffovi poskusi

1. Razklon svetlobe svetila z zveznim spektrom
2. Razklon svetlobe Bunsenovega gorilnika po uvedbi platinaste eze omočene z raztopino NaCl v plamen.
3. Kombinacija prvih dveh primerov.

Maxwell-Boltzmannova porazdelitev

$$\frac{N_e}{N_0} = g \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k \cdot T}}$$

$$\frac{N_e}{N_0} = g \cdot e^{-\frac{11600 \cdot \{\Delta E\}_{eV}}{T}}$$

Atom elementa	λ (nm)	ΔE (eV)	g	N_e/N_0 2000 K	N_e/N_0 3000 K	N_e/N_0 4000 K
Na	589	2,1	2	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$5,95 \cdot 10^{-4}$	$4,53 \cdot 10^{-3}$
Ca	423	2,93	3	$1,25 \cdot 10^{-7}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$	$6,12 \cdot 10^{-4}$
Cu	325	3,82	2			
Zn	214	5,79	3			

Širina črte 10^{-5} nm do 0,002 nm (pri 3000 K).

Tabela 1. Temperature nekaterih pogostih plamenov

Gorivo	Oksidant	Temperatura (K)
H ₂	Zrak	2000-2100
C ₂ H ₂	Zrak	2100-2400
H ₂	O ₂	2600-2700
C ₂ H ₂	N ₂ O	2600-2800

Dogajanje v plamenu:

- aerosol MX(aq) *uveden v plamen*,
- *izparitev topila*, MX(s),
- *uparitev*, MX(g): - *vzbujanje do MX** (absorpcija / emisija), MX
 - *disociacija do M* (atomi), *vzbujanje do M** (atomska absorpcija, plamenska emisija), M: - *ionizacija do M⁺ + e⁻*, *vzbujanje do M⁺**, atomska emisija, M⁺, rekombinacija do M
 - *reakcije do MO, MOH*: - *razgradnja do M*
- *vzbujanje do MO**, MOH*
(absorpcija/emisija)

Povezava med merjeno veličin in koncentracijo pri atomski absorpcijski spektrometriji in plamenski emisijski spektrometriji.

NALOGE

1. Odziv detektorja plamenskega spektrometra je sorazmeren številu vzbujenih atomov v plamenu. Izračunajte kolikokrat se poveča občutljivost za določitev natrija, če namesto plamena s temperaturo 2000 K uporabimo plamen s temperaturo 2500 K?
2. Za določitev kalija v serumu smo uporabili plamensko emisijsko spektrometrijo in metodo standardnega dodatka. Dva 0,5 mL alikvota seruma smo razredčili s 5 mL deionizirane vode. Drugemu alikvotu smo dodali še 10 μ L standardne raztopine KCl s koncentracijo 0,2 mol/L. Odčitka za obe raztopini v arbitrarnih enotah sta bila 32,1 in 58,6. Kolikšna je bila koncentracija kalija v serumu?
3. Z metodo elektrotermične AAS smo določili Pb v suhi začimbni papriki. 0,01 g suhe začimbne paprike smo vnesli v cevko grafitne pečice. Ploščino absorpcijskega vrha smo izmerili pri 283,3 nm. Ob upoštevanju korekcije ozadja je bila vrednost 1220 arbitrarnih enot. Meritev smo pod enakimi pogoji naredili z 0,01 mL standardne raztopine s koncentracijo svinca 10 g/L in dobili vrednost 1000 arbitrarnih enot. Kolikšen je masni delež svinca v suhi začimbni papriki?
4. Standardno raztopino kalcijevih ionov smo pripravili tako, da smo v 100 mL vode raztopili 0,1834 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in nato standard še desetkrat razredčili. Iz te raztopine smo z nadaljnjimi razredčitvami pripravili tri kalibracijske raztopine in sicer s petkratnim, desetkratnim in dvajsetkratnim redčenjem. Za meritev smo vzorec razredčili petindvajsetkrat. Dodali smo dovolj stroncijevega klorida, da smo preprečili morebitni interferenčni vpliv fosfata. Enako smo pripravili slepo. Ob uporabi plamena acetilen- zrak smo izmerili naslednje vrednosti v arbitrarnih enotah:

Slepa	St. (20 x redčen)	St. (10 x redčen)	St. (5 x redčen)	Vz. (25 x redčen)
1,5	10,6	20,1	38,5	29,6

Kolikšna je koncentracija kalcija v vzorcu, če jo izrazimo v mmol/L in mg/L?

$$M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g/mol}; M_{\text{Ca}} = 40,1 \text{ g/mol}$$

5. S plamensko emisijsko spektrometrijo določamo kalij in natrij v krvi. Težavi pri teh določitvah sta časovna nestabilnost plamena in vpliv matriksa. Ena od rešitev je, da dodamo presežek litija, ki duši ionizacijo in hkrati deluje kot interni standard za kompenzacijo razlik v pogojih v plamenu, ki nanj vplivajo podobno kot na kalij in natrij. Podatki o sestavi kombiniranih standardov in merilnih vrednostih so v tabeli.

Standard	γ_{Na} (mg/L)	γ_{K} (mg/L)	γ_{Li} (mg/L)	Odziv(Na) (AU)	Odziv(K) (AU)	Odziv(Li) (AU)
1	0,5	0,5	500	0,43	0,57	31,2
2	1	1	500	1	1,25	36,3
3	5	5	500	4,9	6,4	36,2
4	10	10	500	8,8	11,7	31,7

10 μ L vzorca krvi smo razredčili v 1 mL raztopine litija s koncentracijo 5000 mg/L. To raztopino smo nadalje razredčili z dvakrat destilirano vodo do 10 mL in za to raztopino dobili merilne vrednosti v AU: 2,9 (Na), 32,5 (Li), nezaznavno (K).

Drugi 10 μ L alikvot vzorca krvi smo razredčili na 2 mL z raztopino litija s koncentracijo 5000 mg/L. Merilne vrednosti v AU so bile: 13,6 (Na), 30,4 (Li) in 1,34 (K).

Izračunajte koncentracijo Na in K v krvi in jo izrazite v mmol/L.

$$M_{\text{Na}} = 22,9898 \text{ g/mol}; M_{\text{K}} = 39,0983 \text{ g/mol}$$

6. Z atomsko emisijsko spektrometrijo smo določili Pb v vzorcih A in B. Vse meritve smo naredili za raztopine s konstantnim dodatkom Mg kot internega standarda. Podatki so v preglednici.

ρ_{Pb} (mg/L)	Odziv(Pb) (AU)	Odziv(Mg) (AU)
0,1	13,86	11,88
0,2	23,49	11,76
0,3	33,81	12,24
0,4	44,5	12
0,5	53,63	12,12
A	15,5	11,8
B	42,6	12,4

Izračunajte masno koncentracijo svinca v obeh vzorcih!