

ATOMOWA SPEKTROMETRIA ABSORPCYJNA (ASA)

1. PODSTAWY FIZYCZNE

- **Dyskretne poziomy energetyczne elektronów w atomie** → dyskretny charakter absorpcji i emisji energii przez atom.

$$E_n = -\frac{Z^2 m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} = -R Z^2 \frac{hc}{n^2}$$

R – stała Rydberga ($2\pi^2 e^4 m / h^3 c$) = 109737,31 [cm^{-1}]

Energia absorbowana (emitowana):

$$h\nu = E_j - E_k$$

- **Zasada Pauliego – liczby kwantowe**

$$2n^2$$

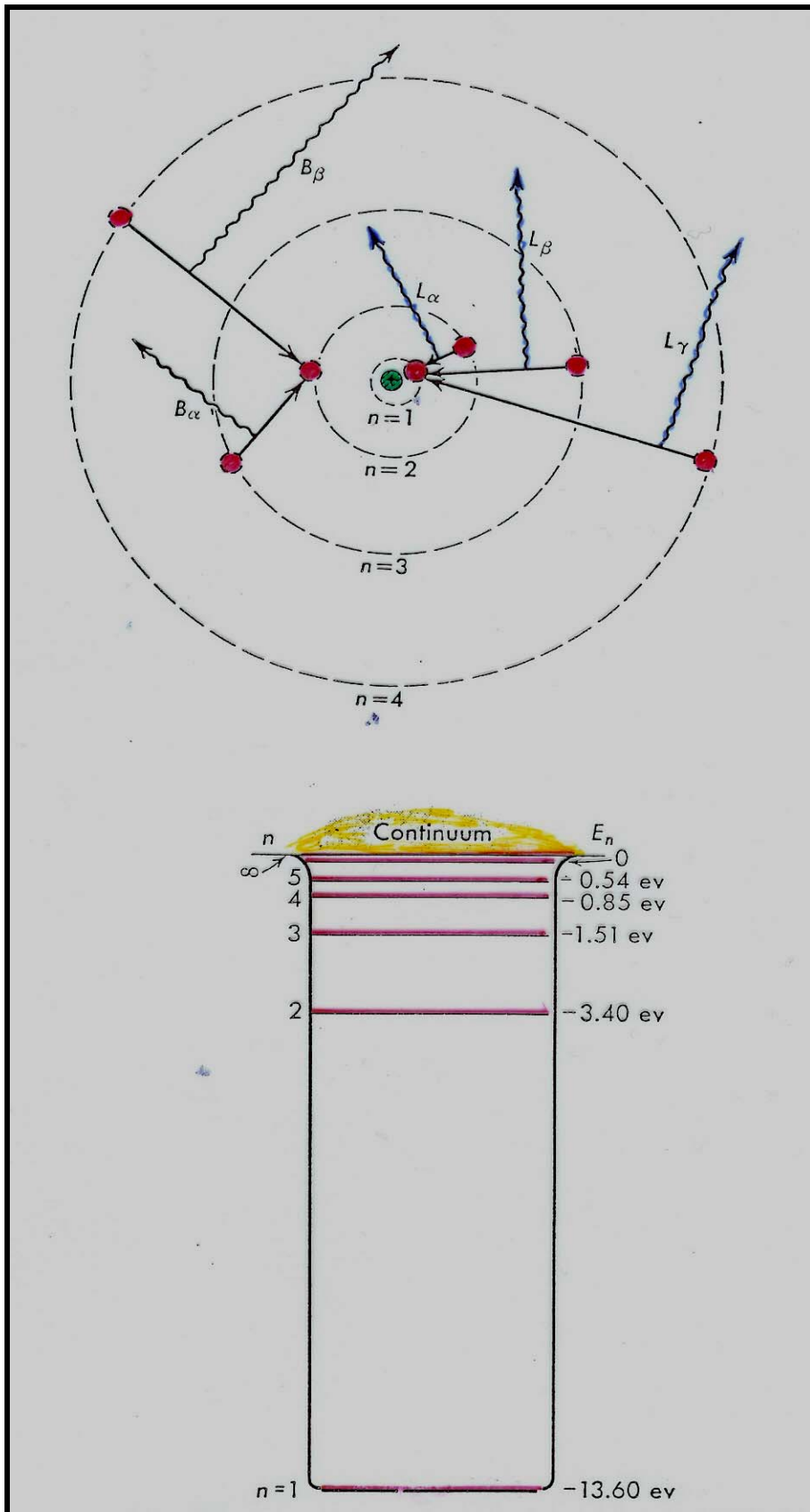
liczba główna $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$

liczba orbitalna $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$

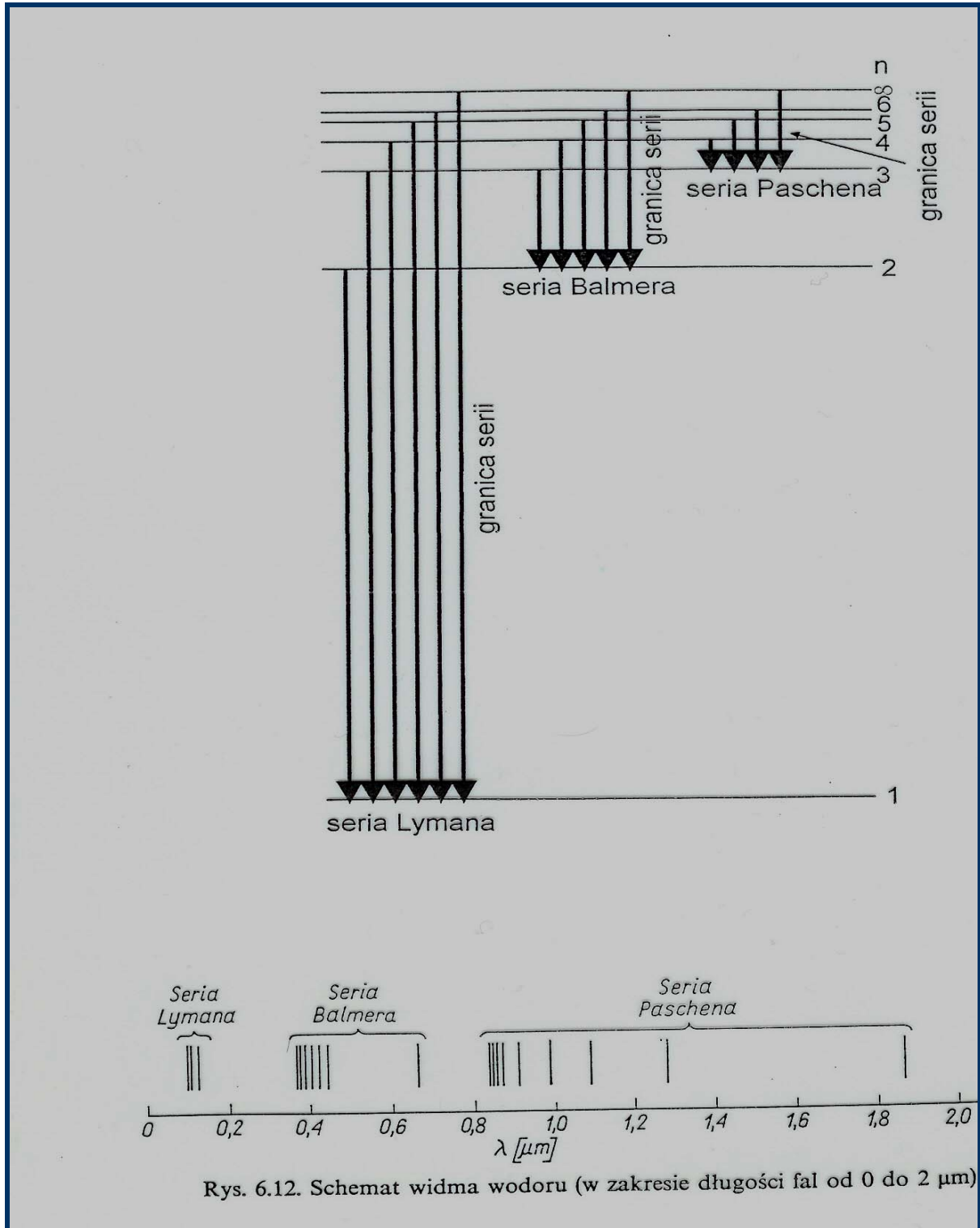
liczba magnetyczna $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(l - 1), \pm l$

liczba spinowa $s = \pm 1/2$

ATOM WODORU

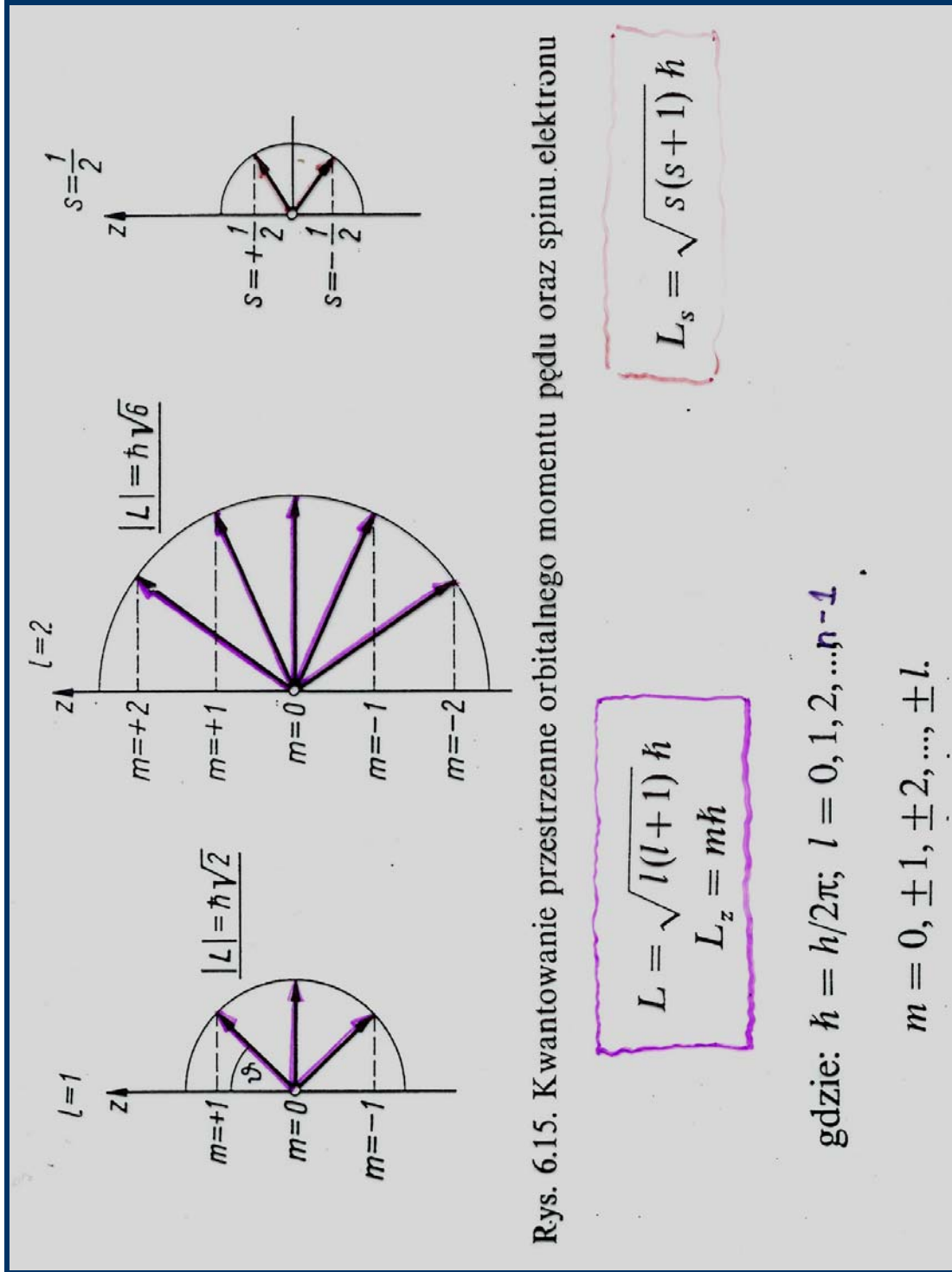


ATOM WODORU – SERIE WIDMOWE



Rys. 6.12. Schemat widma wodoru (w zakresie długości fal od 0 do 2 μm)

KWANTOWANIE



Rys. 6.15. Kwantowanie przestrzenne orbitalnego momentu pędu oraz spinu elektronu

KONFIGURACJE ELEKTRONÓW W ATOMACH

Konfiguracje elektronów w atomach

Pierwiastek	Z	K	L		M			N	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
H	1	1							
He	2	2							
Li	3	2	1						
Be	4	2	2						
B	5	2	2	1					
C	6	2	2	2					
N	7	2	2	3					
O	8	2	2	5					
F	9	2	2	5					
Ne	10	2	2	6					
Na	11	2	2	6	1				
Mg	12	2	2	6	2				
Al	13	2	2	6	2	1			
Si	14	2	2	6	2	2			
P	15	2	2	6	2	3			
S	16	2	2	6	2	4			
Cl	17	2	2	6	2	5			
Ar	18	2	2	6	2	6			
K	19	2	2	6	2	6		1	!
Ca	20	2	2	6	2	6		2	
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2	
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2	
V	23	2	2	6	2	6	3	2	
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1	
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2	

Przykład:



- **Warunek Bohra**

Kiedy kwant promieniowania (foton) pada na cząsteczkę, może być przez nią pochłonięty. Podstawowy warunek jaki muszą spełniać cząsteczka i foton jest następujący:

$$\Delta E_{nm} = E_n - E_m = h\nu$$

Nie jest to jedyny warunek, muszą być również spełnione tzw. reguły wyboru.

- **Reguły wyboru**

Dotyczą przejść promienistych jednofotonowych

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

J – całkowity moment pędu powłoki elektronowej

M_j – rzut wektora całkowitego momentu pędu na kierunek kwantowania

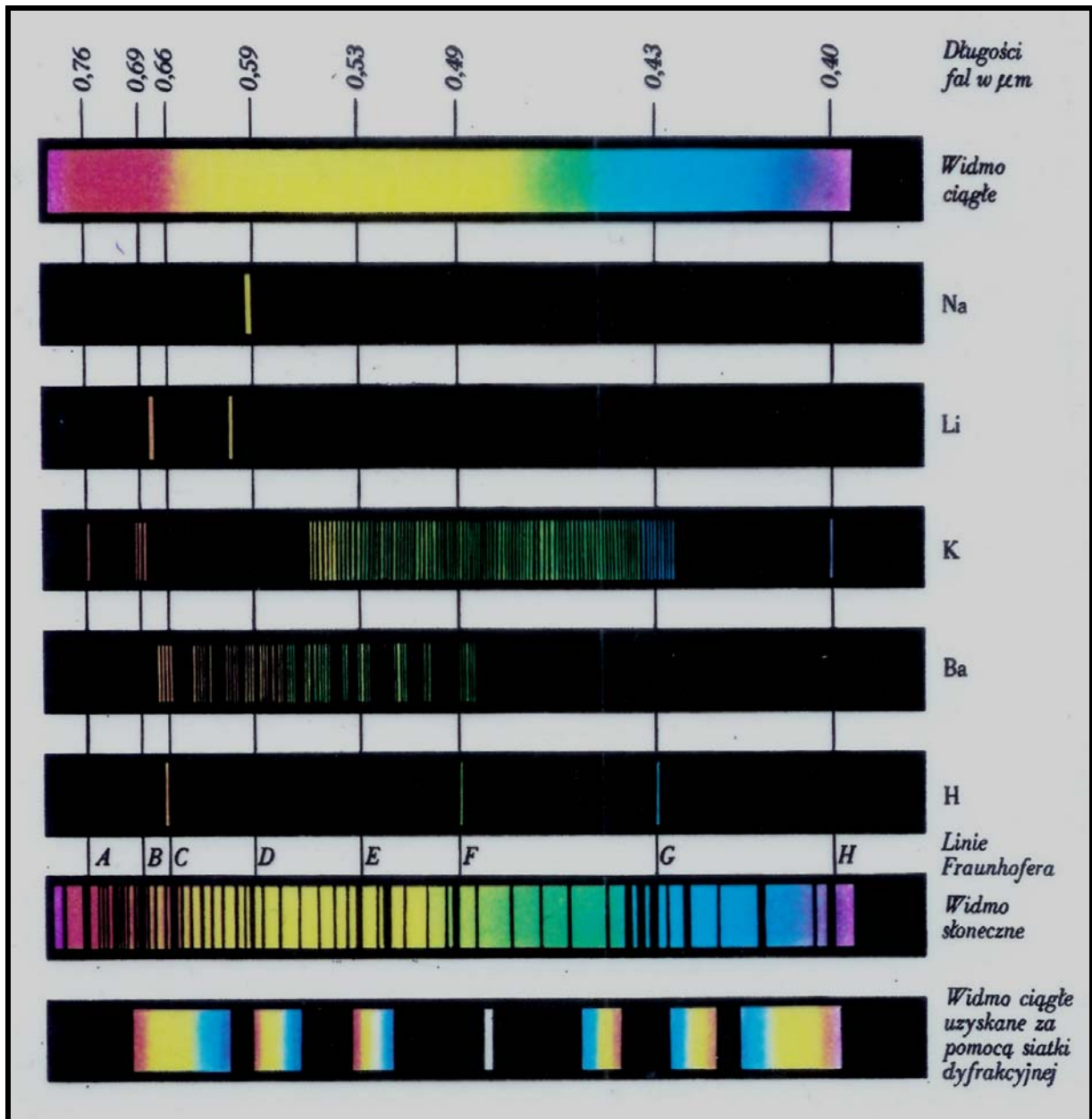
$\Delta J = 0, \pm 1$ (przejście $J = 0 \rightarrow J = 0$ wzbronione)

$\Delta M_j = 0, \pm 1$

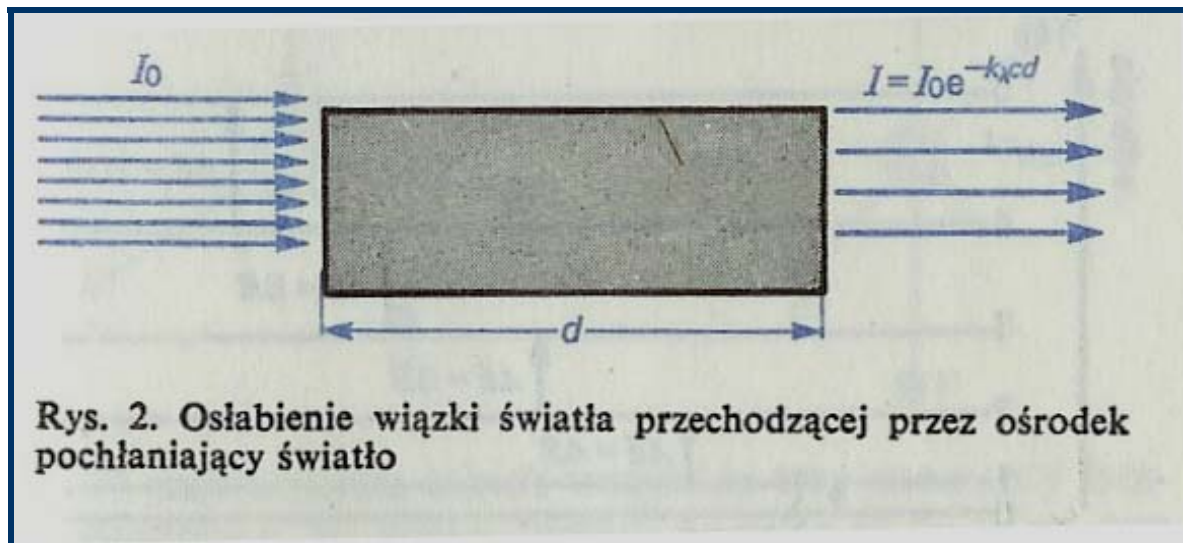
- **Widma absorpcyjne i emisyjne**

Jeżeli na układ cząsteczek (atomów) pada promieniowanie o różnych długościach fal, to może się zdarzyć że dla niektórych z tych długości będzie spełniony warunek Bohra (i inne dodatkowe warunki). Promieniowanie o takich długościach fali będzie przez cząsteczki absorbowane, przy czym z reguły absorpcja ma różne natężenia dla promieniowania o różnych długościach fali (obsadzenia różnych stanów są różne \rightarrow rozkład Boltzmann). Jeżeli potrafimy prześledzić i zarejestrować zmiany natężenia absorpcji w funkcji długości fali absorbowanego promieniowania, to uzyskany przez nas obraz jest tzw. **widmem absorpcyjnym**.

Podobnie, jeżeli padające promieniowanie wzbudza cząsteczki i wzbudza je do różnych stanów, to cząsteczki pozbywając się energii wzbudzenia mogą ją emitować w postaci promieniowania, przy czym natężenie emisji będzie różne dla różnych długości fal (**widmo emisyjne**).



- **Absorpcja promieniowania (Prawo Beera)**



$$dI = -k_\lambda I C dx \quad \rightarrow \quad dI/I = -k_\lambda C dx \quad \rightarrow \quad I = I_0 e^{-k_\lambda c d}$$

$$I = I_0 \cdot \exp(-k_\lambda C d)$$

gdzie k_λ jest współczynnikiem absorpcji, C – stężeniem cząsteczek pochłaniających promieniowanie w próbce, d – długością drogi absorpcji

Logarytmując zależność na absorpcji promieniowania otrzymujemy:

$$D = \log(I_0/I) = k_\lambda' C d$$

wielkość D nosi nazwę **gęstości optycznej**. Jest to wielkość proporcjonalna do stężenia cząsteczek absorbujących i do długości drogi absorpcji.

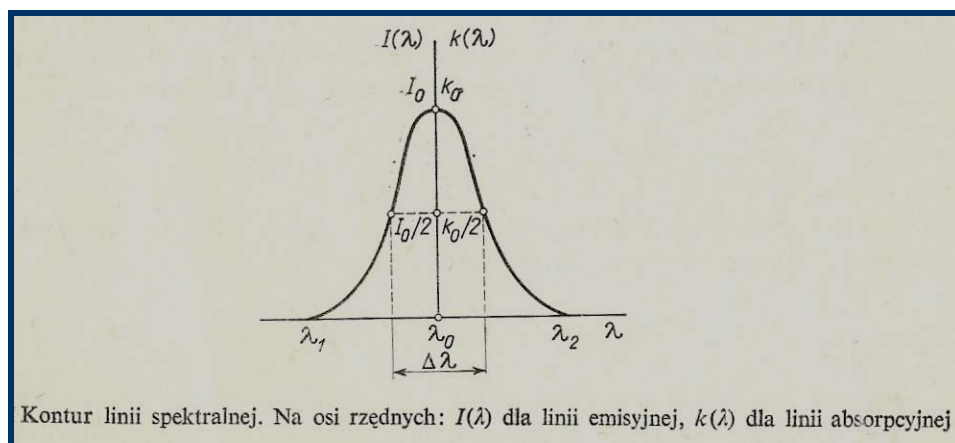
Jeżeli stężenie próbki podawane jest w molach na liter a grubość w cm, to prawo Beera może być zapisane jako:

$$D = \varepsilon_{\lambda} \cdot C \cdot d$$

ε_{λ} jest molowym współczynnikiem absorpcji (nazywanym również współczynnikiem ekstynkcji).

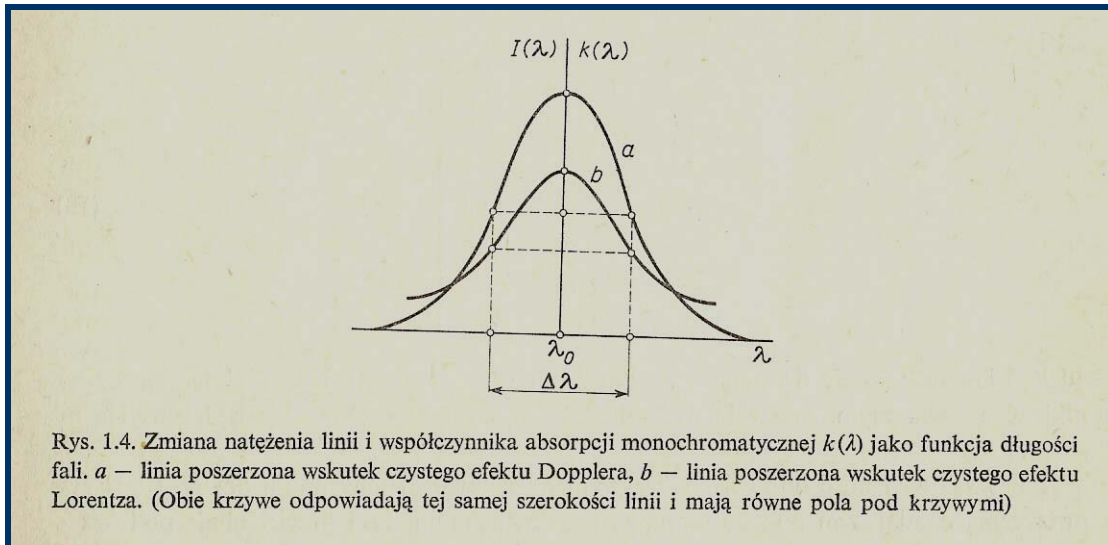
• Szerokość linii widmowych

Nie istnieją linie widmowe ściśle monochromatyczne. Energia emitowana (absorbowana) przez daną linię widmową rozciąga się na pewien zakres długości fal, wykazując maksimum (minimum) dla pewnej długości fali λ_0 .



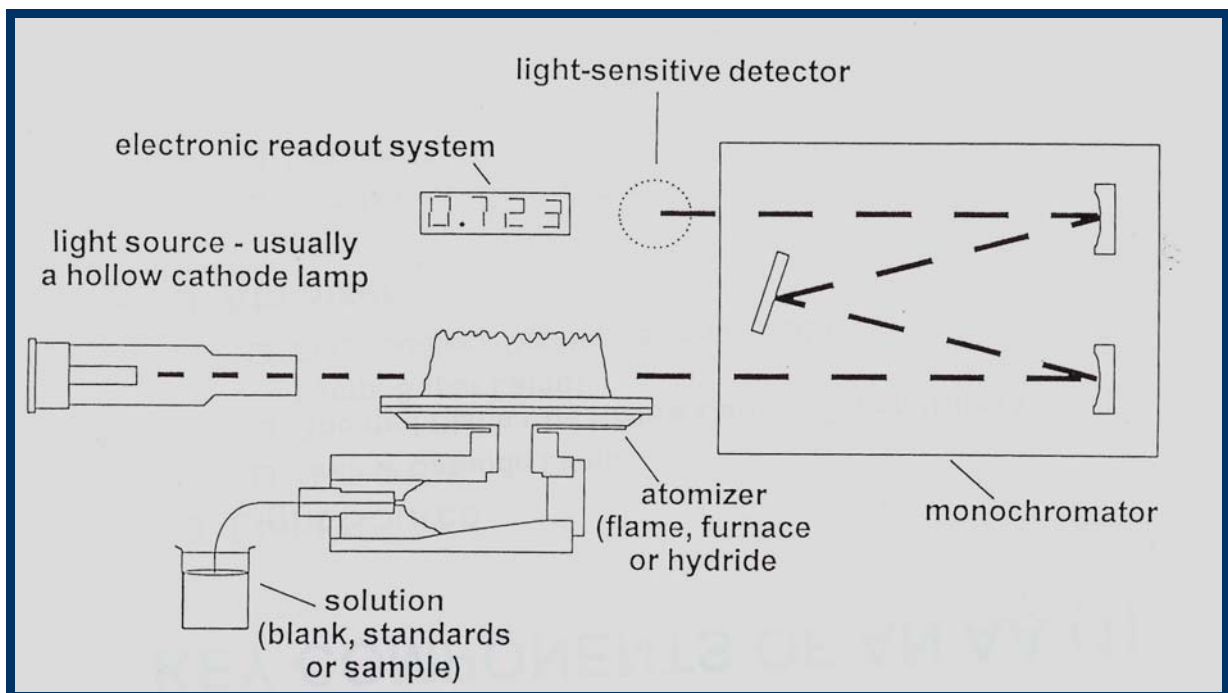
Przyczyny poszerzania linii widmowych:

- ograniczony czas życia poziomów energetycznych ($\Delta t \cdot \Delta E \geq h$)
bardzo mały efekt (rzędu kilku milionowych nm przy 250 nm).
- efekt Dopplera (przemieszczenia atomów gazu emitującego bądź absorbującego promieniowanie).
- poszerzenie ciśnieniowe (efekt Lorentza). Obecność cząstek obcego gazu będzie się objawiać przez zderzenia z atomami interesującego nas gazu. W efekcie tych zderzeń będzie się zmieniać stan wzbudzenia atomów – ulegną skróceniu czasu życia poziomów → wzrośnie rozmycie energii.



2. ATOMOWA SPEKTROMETRIA ABSORPCYJNA

Schemat ideowy spektrometru AA





Główne elementy funkcjonalne:

- Źródło światła (lampa emitująca promieniowanie o określonej długości fali)
- nebulizator
- atomizator (palnik, piec, generator par)
- monochromator (zestaw lustek i siatek dyfrakcyjnych)
- detektor
- elektroniczny system odczytu

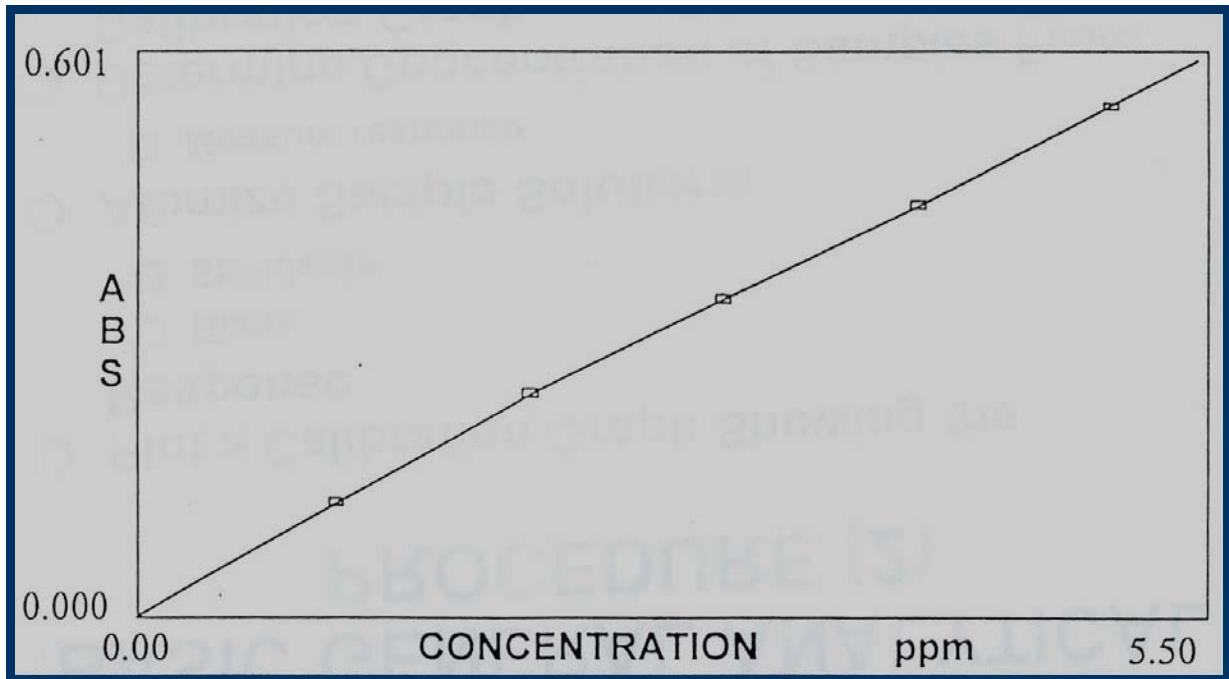
Ogólna charakterystyka metody AA

- metoda analityczna przeznaczona do analizy 68 elementów (głównie metali) w roztworze
- analizowane poziomy stężeń: od ppb. (10^{-9}) do %
- względna precyzja pomiaru na poziomie 1%
- względnie proste przygotowanie próbek do pomiaru
- instrument łatwy w obsłudze.

Główne etapy procesu pomiarowego:

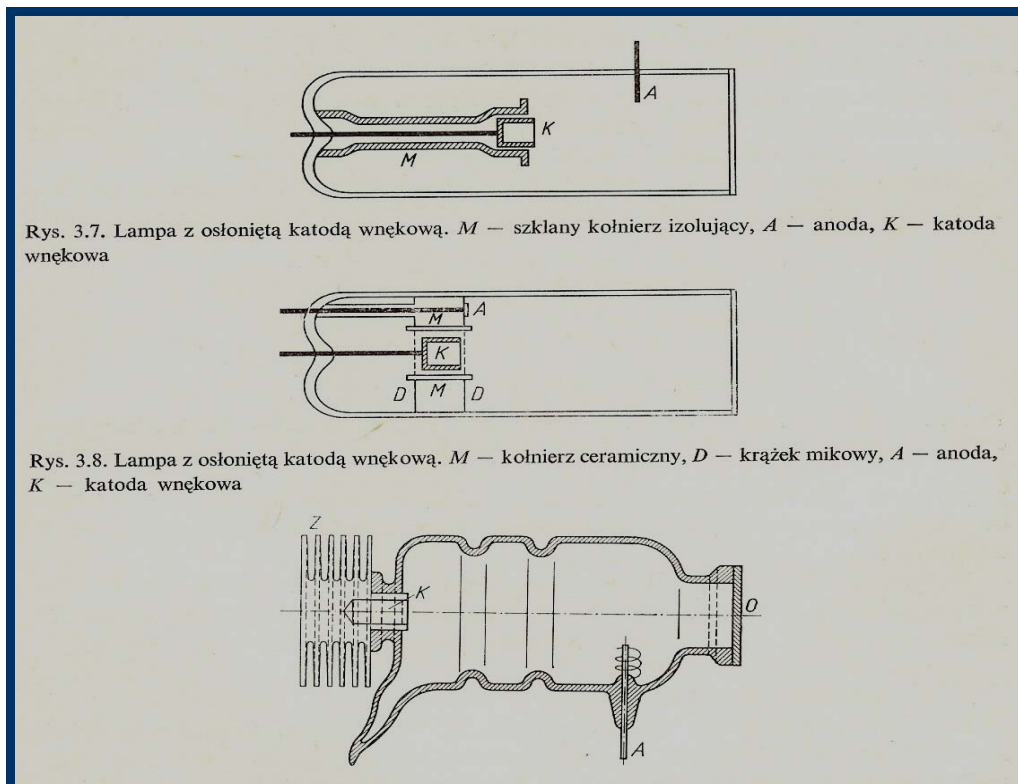
- przeprowadzenie próbki w formę ciekłą (roztwór)
- przygotowanie roztworu nie zawierającego mierzonego elementu (próbka tłowa)
- przygotowanie serii roztworów o znanych zawartościach analizowanego elementu (wzorców) do wyznaczenia krzywej kalibracji
- atomizacja próby tłowej i wzorców – pomiar
- wyznaczenie krzywej kalibracji
- atomizacja i pomiar analizowanych próbek
- określenie mierzonych stężeń analizowanego elementu w badanych próbach.

Przykład krzywej kalibracyjnej



Źródło światła:

Najczęściej stosowane lampy z katodą wnąkową (hollow cathode lamp).





Katoda wnąkowa w postaci wydrążonego walca zawiera pierwiastek którego widmo chcemy otrzymać. Lampa po wstępny odpompowaniu napełniana jest gazem szlachetnym. Po przyłożeniu odpowiedniego napięcia między katodę i anodę w gazie zachodzi wyładowanie, w którym przestrzeń ciemna jest położona wewnątrz katody. Jony gazu szlachetnego bombardują katodę rozpylając wprowadzony do niej pierwiastek, który przechodzi w stan gazowy i po wzbudzeniu emituje promieniowanie o pożądanej długości fali.

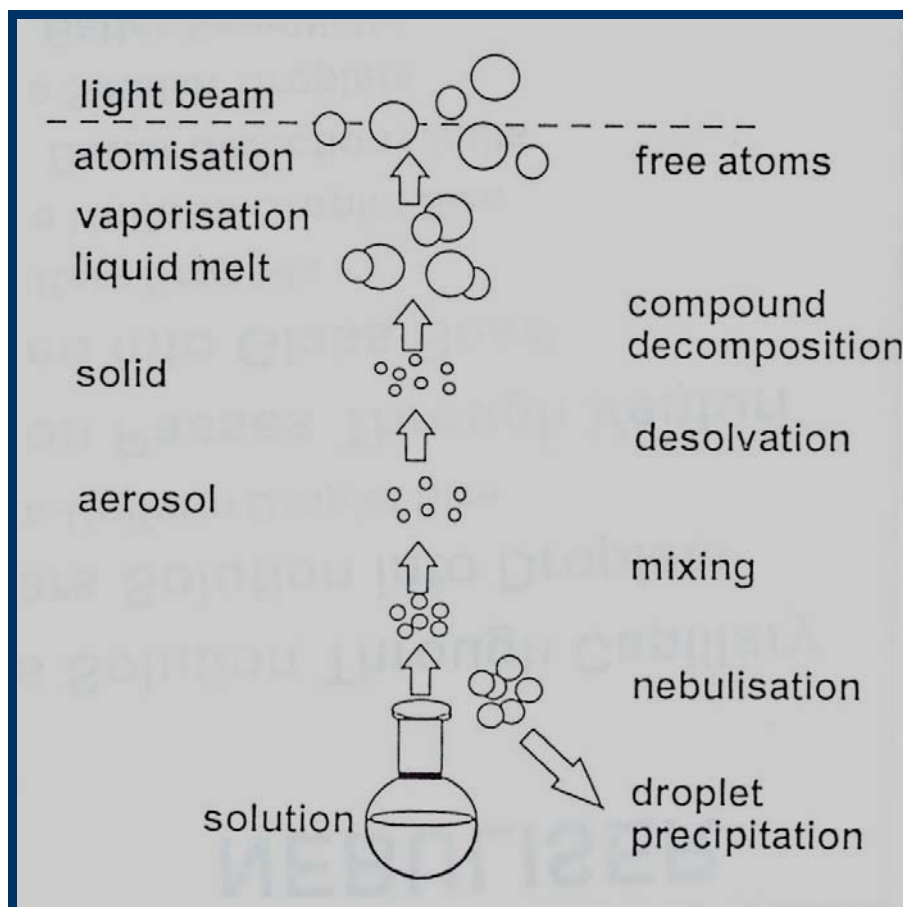
Atomizator

Urządzenie to musi spełniać dwie funkcje: (i) dostarcza swobodnych atomów analizowanego elementu w stanie podstawowym, (ii) umożliwia oddziaływanie wiązki światła z tymi atomami.

W użyciu są trzy podstawowe typy atomizatorów:

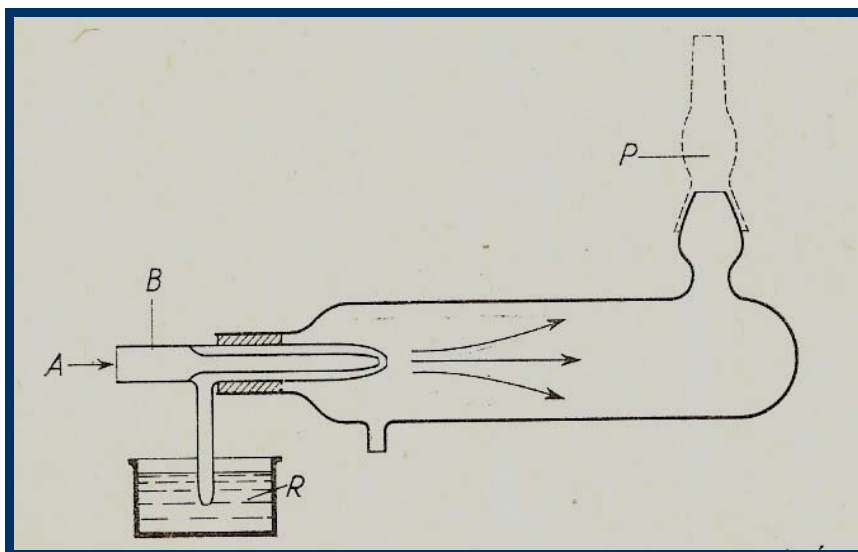
- płomień
- piec grafitowy
- generacja par

ATOMIZACJA PŁOMIENIOWA





Schemat nebulizatora:



Procesy w obszarze palnika

- odparowanie rozpuszczalnika w pobliżu podstawy płomienia
- konwersja aerozoli do bardzo drobnych cząsteczek stałych
- cząsteczki topią się i odparowują – formują się swobodne molekuly
- molekuly dysocjują – powstają swobodne atomy w stanie podstawowym

Stosowane typy płomienia:

- płomień powietrze/acetylen - ok. 2300 °C (Cu, Pb, K, Na...) - nie wystarcza aby zdysocjować niektóre tlenki metali.
- płomień N₂O/acetylen – ok. 3000 °C

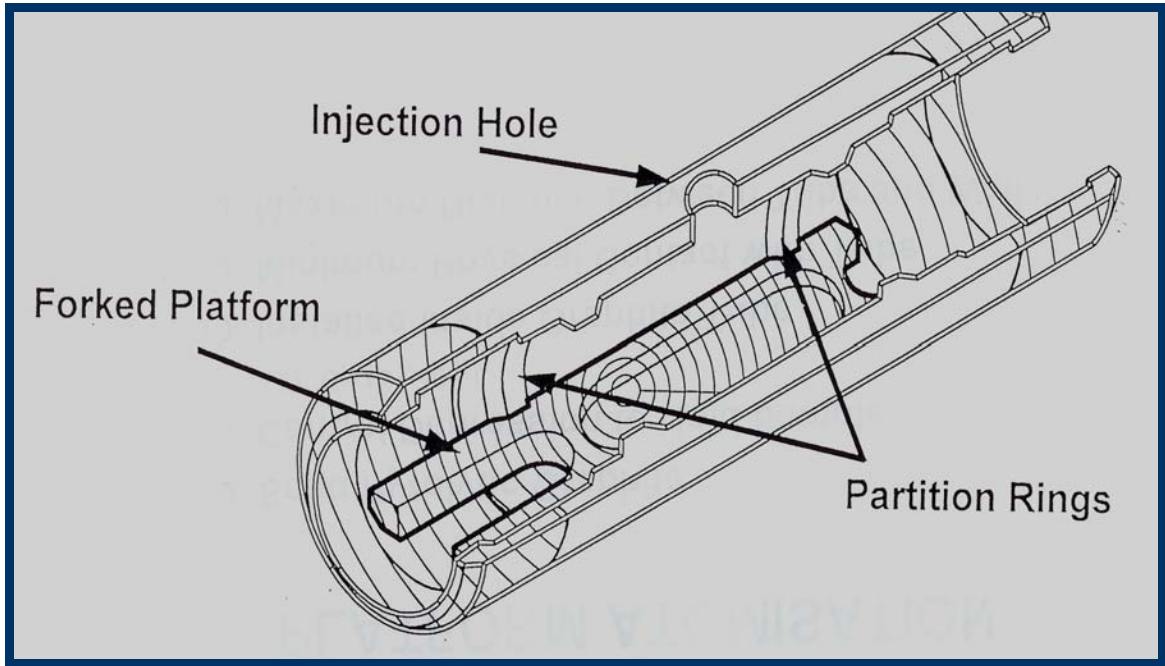
Wady atomizacji płomieniowej:

- mała wydajność (tylko ok. 10 % próbki dostaje się w obszar płomienia)
- duże rozcieńczenie (ok. 10⁴)
- dużo czynników zakłócających analizę
- krótki czas przebywania atomów na drodze wiązki światła (10⁻⁴ s)
- ograniczona wykrywalność (zakres pojedynczych ppm)

ATOMIZACJA PRZY POMOCY PIECA GRAFITOWEGO

Zalety:

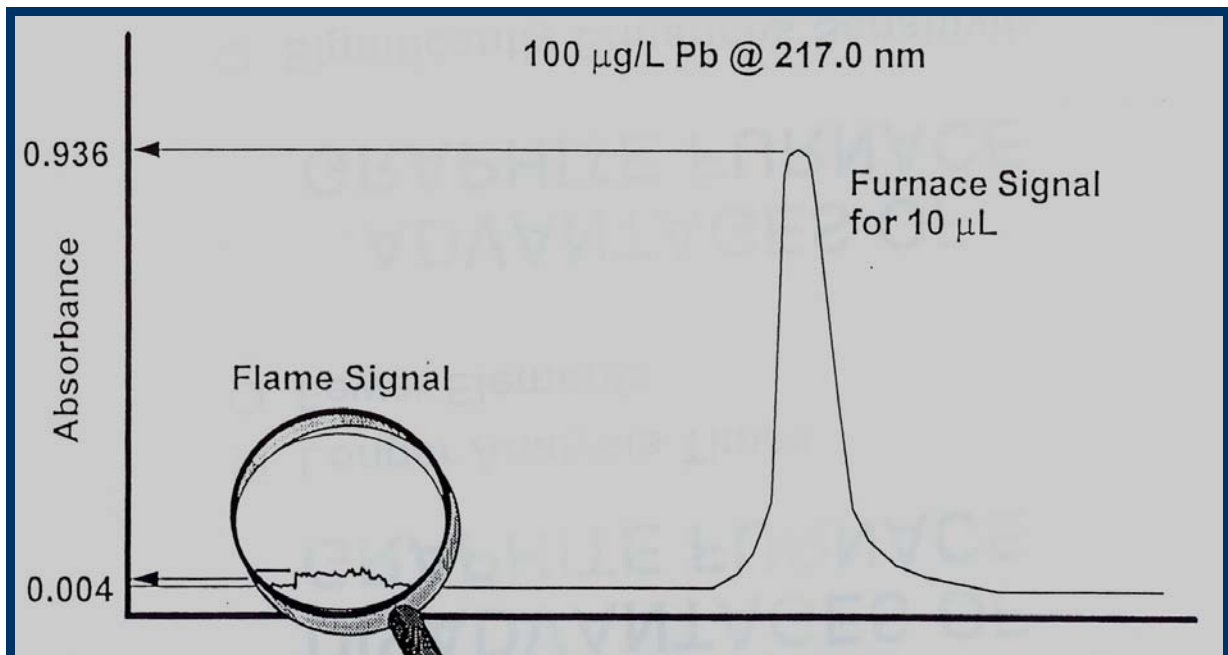
- cała próbka atomizowana w tym samym czasie
- swobodne atomy pozostają dłużej w obszarze wiązki światła
- lepsza wykrywalność (brak rozcieńczenia próbki gazem)



Piec znajdujący się w obojętnej atmosferze Ar jest ogrzewany indukcyjnie i pracuje w automatycznie kontrolowanym cyklu temperaturowym:

- odparowanie rozpuszczalnika (20-25 s, temp. 80 – 200°C)
- zwęglanie próbki (30-40 s, temp. ~ 700°C)
- atomizacja (kilka sekund, 2300°C)

Porównanie płomień – piec grafitowy



ATOMIZACJA POPRZEZ GENERACJĘ PAR

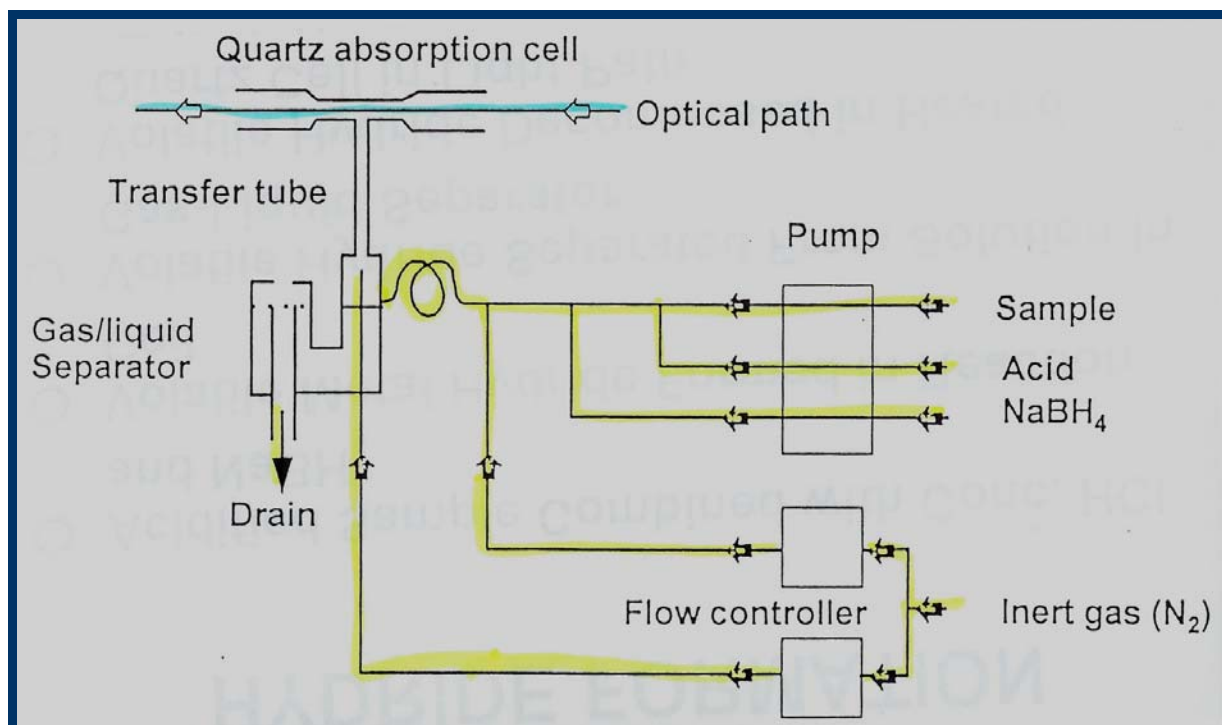
Metoda wykorzystywana do analizy metali które formują lotne związki (wodorki). As, Se, Sb, Bi, Te, Sn

Szczególnie przydatna do analizy rtęci.

Charakteryzuje się bardzo dobrą wykrywalnością

Zalety:

- metoda szybsza niż piec grafitowy
- bardzo małe tło
- poziomy wykrywalności poniżej ppb (dla Hg nawet ppt)
- substancja analizowana jest wyodrębniana z matrycy



METODY KOREKCJI TŁA

Promieniowanie emitowane przez lampę może być usuwane z wiązki na skutek innych procesów niż proces absorpcji przez analizowany element (absorpcja przez cząstki stałe i molekuly, rozpraszanie). W rezultacie, mierzony sygnał jest **zawyżony**.

Generalny sposób postępowania w metodzie korekcji tła:

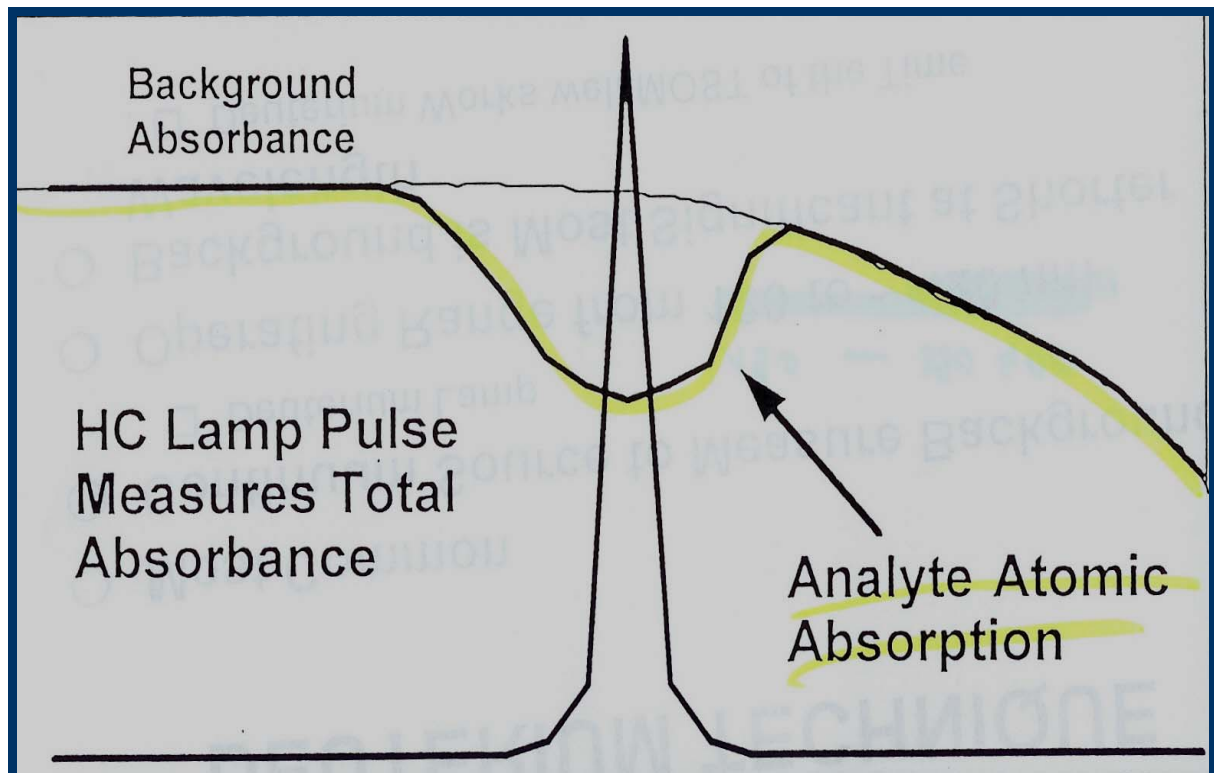
- pomiar całkowitego sygnału absorpcyjnego (tło + próbka)
- pomiar sygnału tła (pomiar rozdzielony w czasie)
- wyliczana absorpcja od próbki

Problem: pomiary sygnału całkowitego i sygnału tła muszą następować szybko po sobie (szczególnie w przypadku użycia pieca grafitowego). Odstęp czasu w instrumentach produkowanych komercyjnie wynosi od 2 do 10 ms.

A. Korekcja z wykorzystaniem lampy deuterowej

- Lampa deuterowa emituje promieniowanie w szerokim zakresie (190 – 400 nm) które nie jest absorbowane przez atomy próbki w sposób znaczący, podlega natomiast rozproszeniu i innym procesom związanym z generacją tła.
- Promieniowanie z lampy katodowej oraz z lampy deuterowej oświetla **równocześnie** próbkę (pomiar jest przesunięty w czasie)

$$I_{AA} = I_{AA+BGD} - I_{BGD}$$



Zalety metody:

- prosta w zastosowaniu
- nadają się do wykorzystania przy atomizacji płomieniowej i przy użyciu pieca grafitowego
- pracuje dobrze dla większości zastosowań
- bardzo szybka (różnica 2 ms między pomiarem próbki i tła)

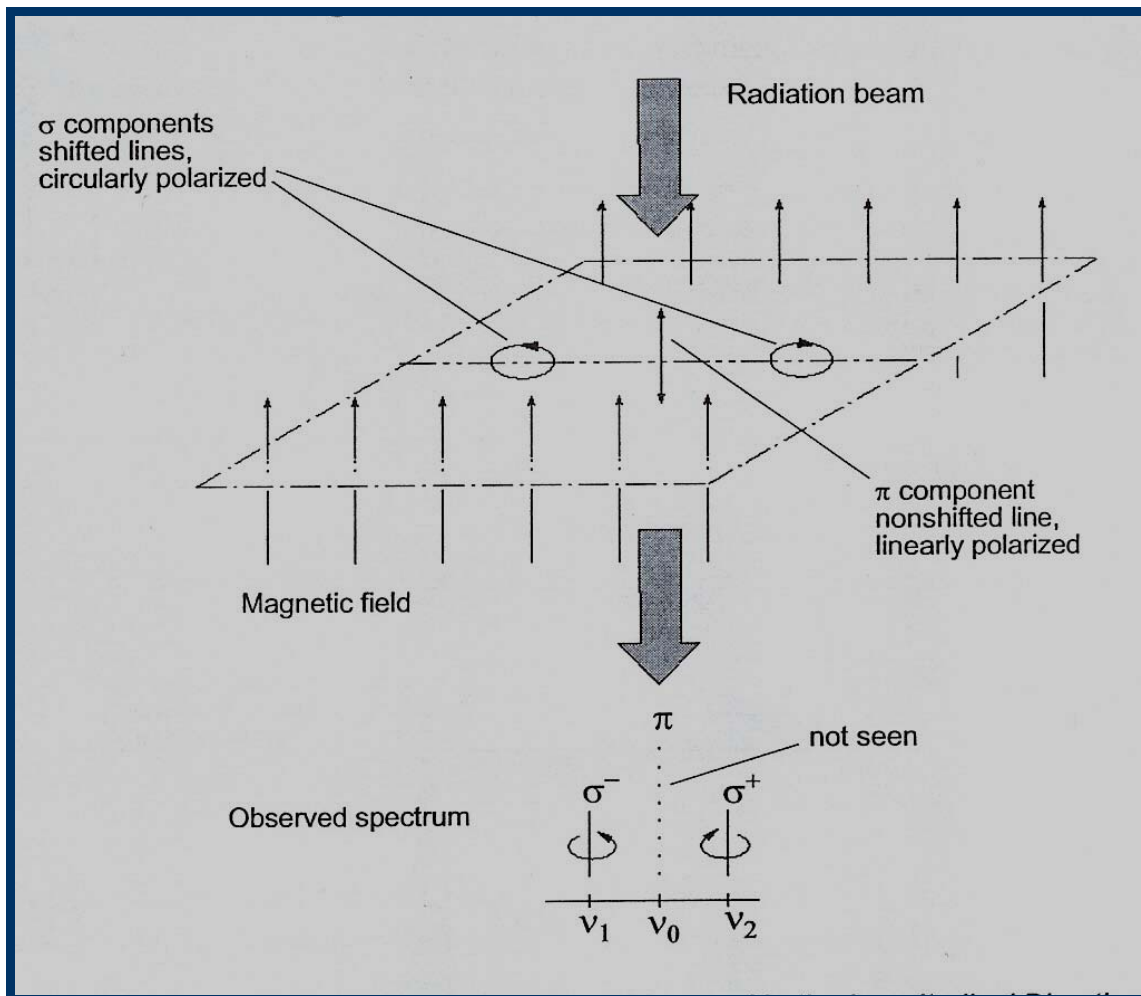
B. Korekcja z wykorzystaniem efektu Zeemana

Elegancka metoda wykorzystująca zjawisko fizyczne polegające na rozszczepieniu spektralnych linii widmowych w obecności zewnętrznego pola magnetycznego (efekt Zeemana).

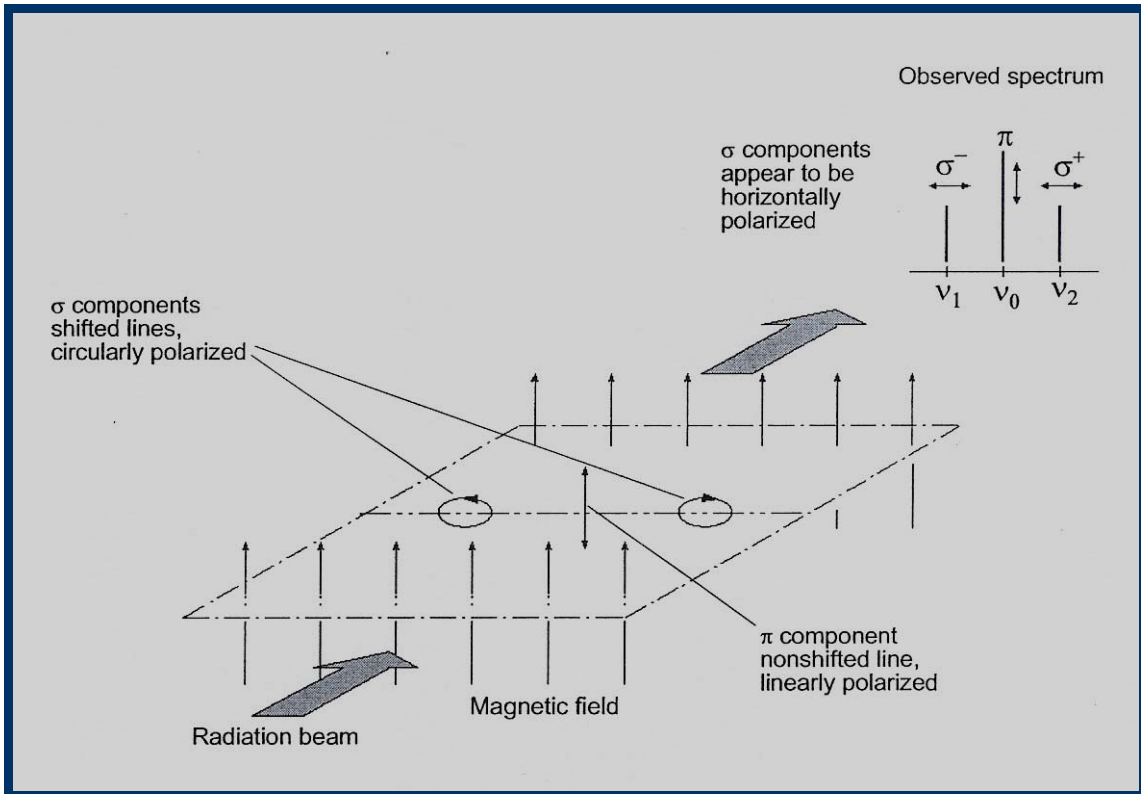
Stosowane jest zjawisko Zeemana w silnym polu magnetycznym (zerwane sprzężenia między elementarnymi momentami magnetycznymi elektronów w atomie)

Stosowana jest zarówno konfiguracja podłużna (kierunek pola B równoległy do kierunku wiązki promieniowania) jak i poprzeczna (kierunek prostopadły).

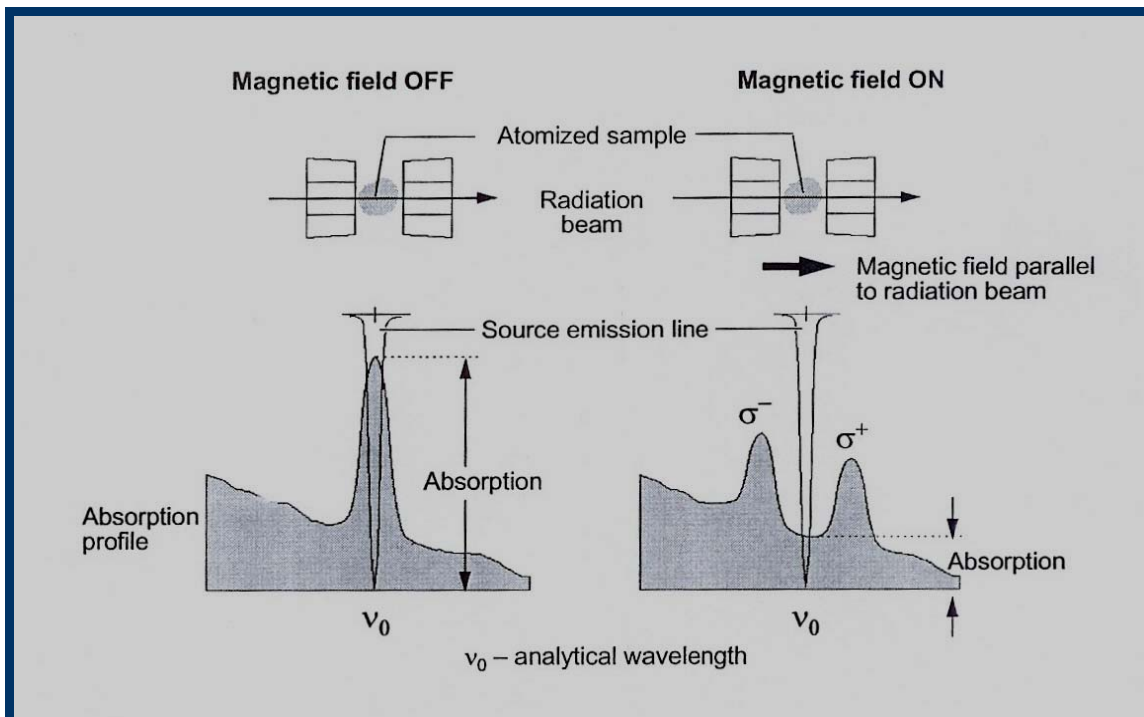
KONFIGURACJA PODŁUŻNA



KONFIGURACJA POPRZECZNA



Zasada korekcji:



Zalety metody:

- korekcja ma miejsce dokładnie dla długości fali analizowanej próbki
- wymagane tylko jedno źródło światła
- korekcja pokrywa kompletny zakres długości fali
- możliwa korekcja „trudnych” przypadków.

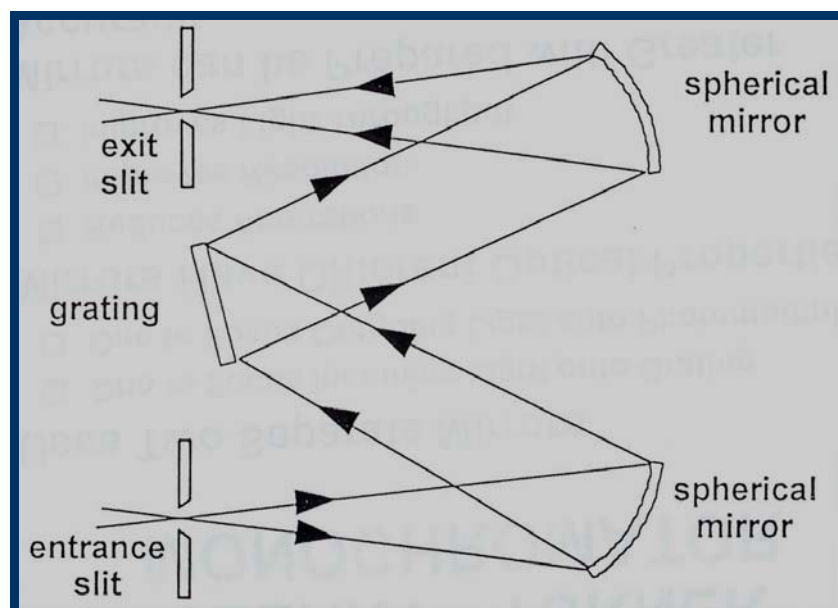
SYSTEM OPTYCZNY SPEKTROMETRU AA

Podstawowym zadaniem systemu optycznego jest przeprowadzenie wiązki światła z lampy (bądź lamp) poprzez populację analizowanych atomów, do monochromatora gdzie następuje selekcja analizowanej linii widmowej, a następnie do detektora.

System optyczny powinien spełniać wysokie wymagania (niskie straty wiązki w drodze od źródła do detektora, wysoka selektywność dla analizowanych długości fali, stała dyspersja w całym zakresie analizowanych długości fali, i inne).

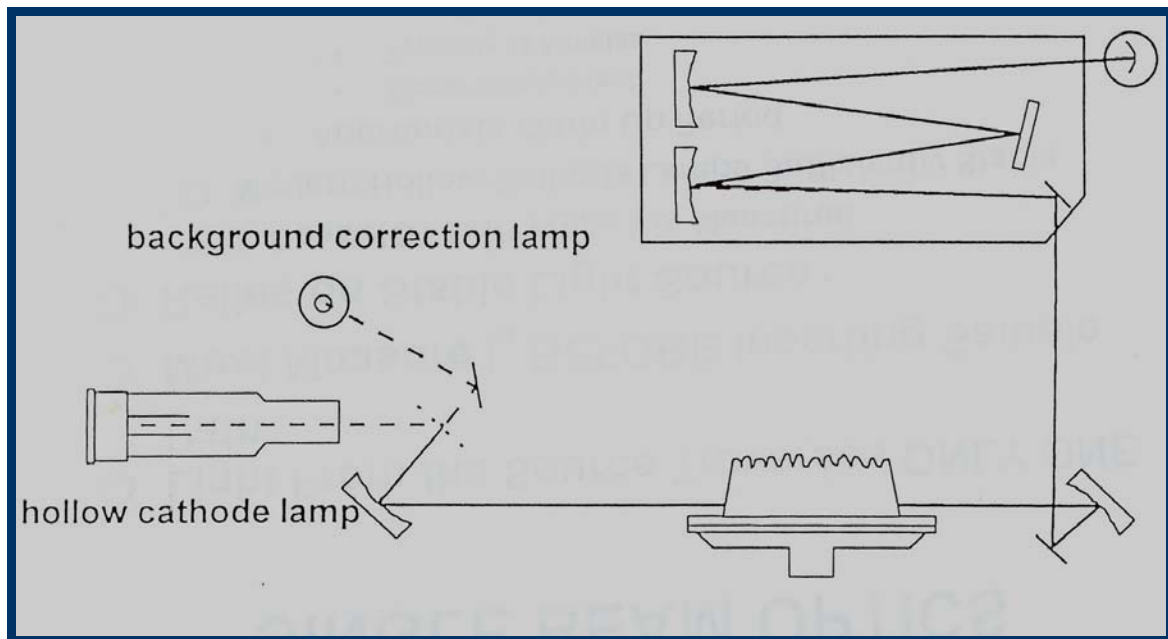
Nie stosuje się soczewek – wyłącznie zwierciadła (płaskie, skupiające, toroidalne)

Monochromator



Wymagana rozdzielczość: $\sim 0.2 \text{ nm}$ ($< 0.01 \text{ nm}$ dla spektrometrii emisyjnej). Stosowane siatki dyfrakcyjne 500 – 3000 rys/mm.

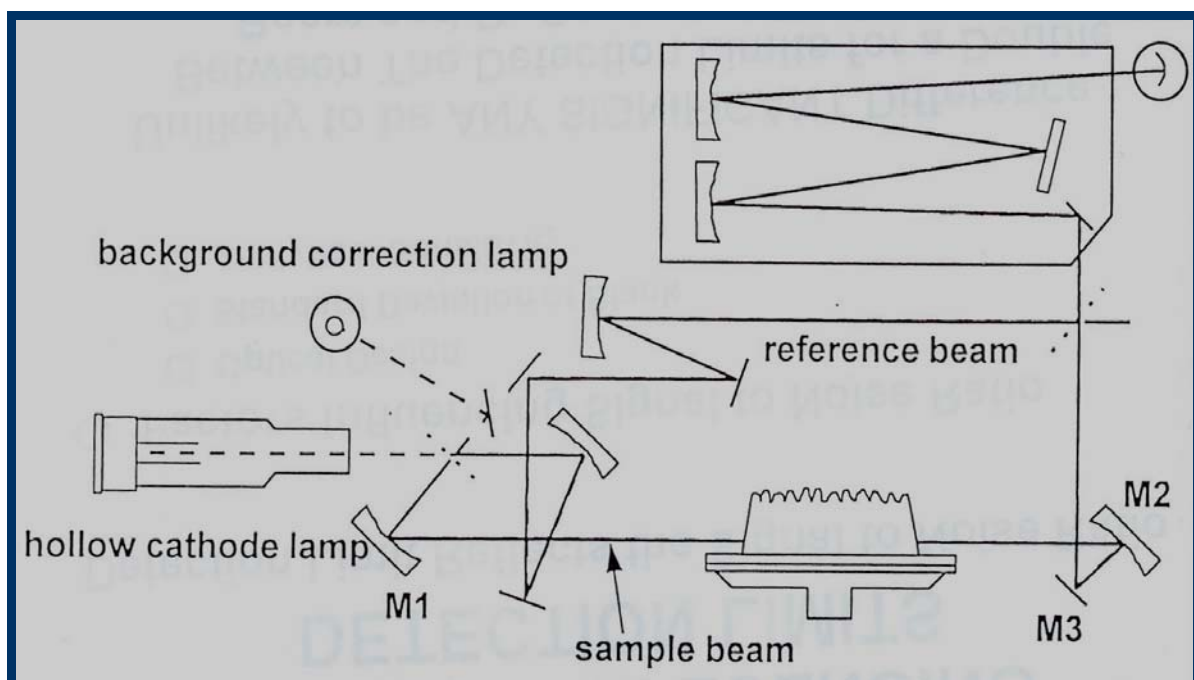
System optyczny z pojedynczą wiązką (single beam)



Cechy:

- Obecna jest tylko jedna wiązka światła
- Wartość I_0 musi być mierzona przed wprowadzeniem próbki
- Konieczne stabilne w czasie źródła promieniowania ($I_0 = \text{const}$)
problem starzenia się lamp (wymagana częsta kalibracja)

System optyczny z podwójną wiązką (double beam)



System "double beam" pozwala na korekcję dryftu I_0 .

- półprzepuszczalne zwierciadło (beam splitter)
- wiązki są łączone przed wejściem do monochromatora
- do pomiaru wiązki te muszą być rozdzielone w czasie.

Stosowane rozwiązania:

- półprzepuszczalne zwierciadło + obracający się dysk perforowany przepuszczający na przemian I_0 i I_t
- Rotating Beam Combiner przepuszcza na zmianę, całą wiązkę referencyjną i całą wiązkę od próbki (50-60 Hz).

