

# **ATOMOWA SPEKTROMETRIA ABSORPCYJNA (ASA)**

AAS - absorpcyjna spektrometria atomowa – opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez swobodne atomy. Absorpcję promieniowania elektromagnetycznego wykryto już na początku XIX wieku, kiedy to w widmie ciągłym światła słonecznego zaobserwowano ciemne linie nazwane liniami Fraunhofera.



Joseph von Fraunhofer (ur. 6 marca 1787 w Straubing, zm. 7 czerwca 1826 w Monachium) – niemiecki astronom i fizyk.

Wynalazł heliometr, jego przyrządu używał Friedrich Wilhelm Bessel, gdy jako pierwszy zmierzył paralaksę heliocentryczną gwiazdy.

Niezależnie od Fresnela opisał zjawisko dyfrakcji. Za pomocą pryzmatu odkrył w widmie Słońca linie absorpcyjne nazwane jego imieniem. W 1814 wynalazł spektroskop, a w 1821 ulepszył siatkę dyfrakcyjną. Zaobserwował, że widma gwiazd różnią się, czym zapoczątkował spektroskopię astronomiczną.

## 1. PODSTAWY FIZYCZNE

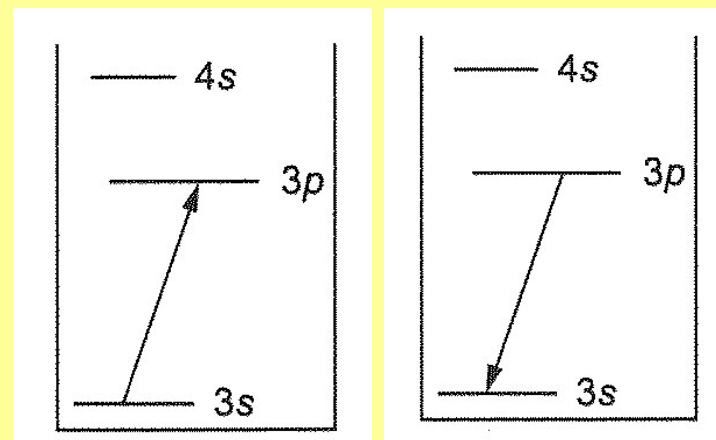
- Dyskretne poziomy energetyczne elektronów w atomie → dyskretny charakter aktów absorpcji i emisji energii przez atom.

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

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

**Energia absorbowana (emitowana):**

$$h\nu = E_j - E_k$$



## 1. PODSTAWY FIZYCZNE

### • Zasada Pauliego – liczby kwantowe

Orbitale są obsadzone przez elektrony według wzrastającej energii. W atomie nie mogą znajdować się 2 elektrony mające takie same 4 liczby kwantowe

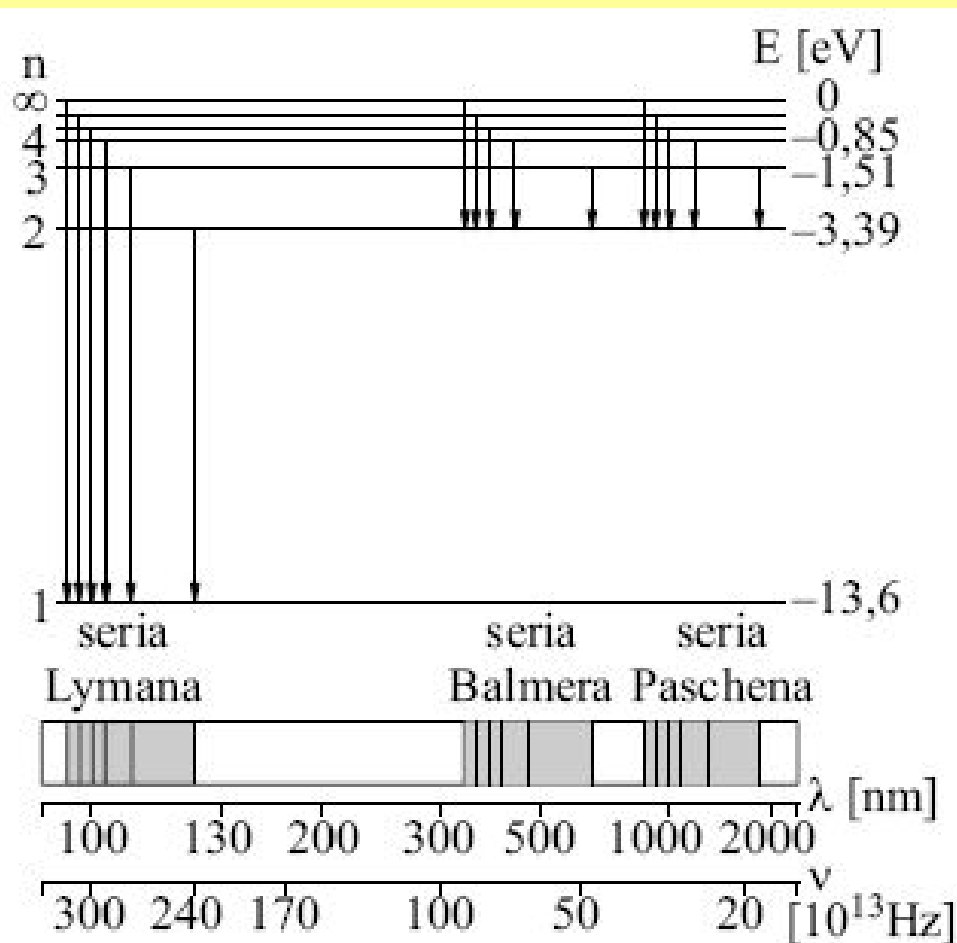
liczba **główna**  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$  (kolejnym  $n$  odpowiadają powłoki K, L, M,...)

liczba **orbitalna** (poboczna)  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$  (kolejnym  $l$  odpowiadają podpowłoki  $s, p, d, f, \dots$ )

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

liczba **spinowa**  $s = \pm 1/2$

## Serie widmowe



Poziomy energetyczne atomu wodoru

Serie widmowe i zakresy ich występowania

Nazwa serii	$n_I$	$n_{II}$	Długości fal [nm]	Zakres widmowy
Lymana	1	2, 3, 4, ..., $\infty$	91,18–121,57	nadfiolet
Balmera	2	3, 4, 5, ..., $\infty$	364,6–656,28	nadfiolet i widzialny
Paschena	3	4, 5, 6, ..., $\infty$	820,4–1875,1	podczerwień
Bracketta	4	5, 6, 7, ..., $\infty$	1459–4051	podczerwień
Pfunda	5	6, 7, 8, ..., $\infty$	2279–7457	podczerwień
Humphreysa	6	7, 8, 9, ..., $\infty$	3286–12368	podczerwień

- **Warunek Bohra**

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

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

Drugim warunkiem koniecznym pochłonięcia fotonu jest występowanie trwałego elektrycznego momentu dipolowego. Cząsteczki nie posiadające momentu dipolowego nie pochłaniają fotonów. Cząsteczki obdarzone trwałym momentem dipolowym mają absorpcyjne widmo rotacyjne.

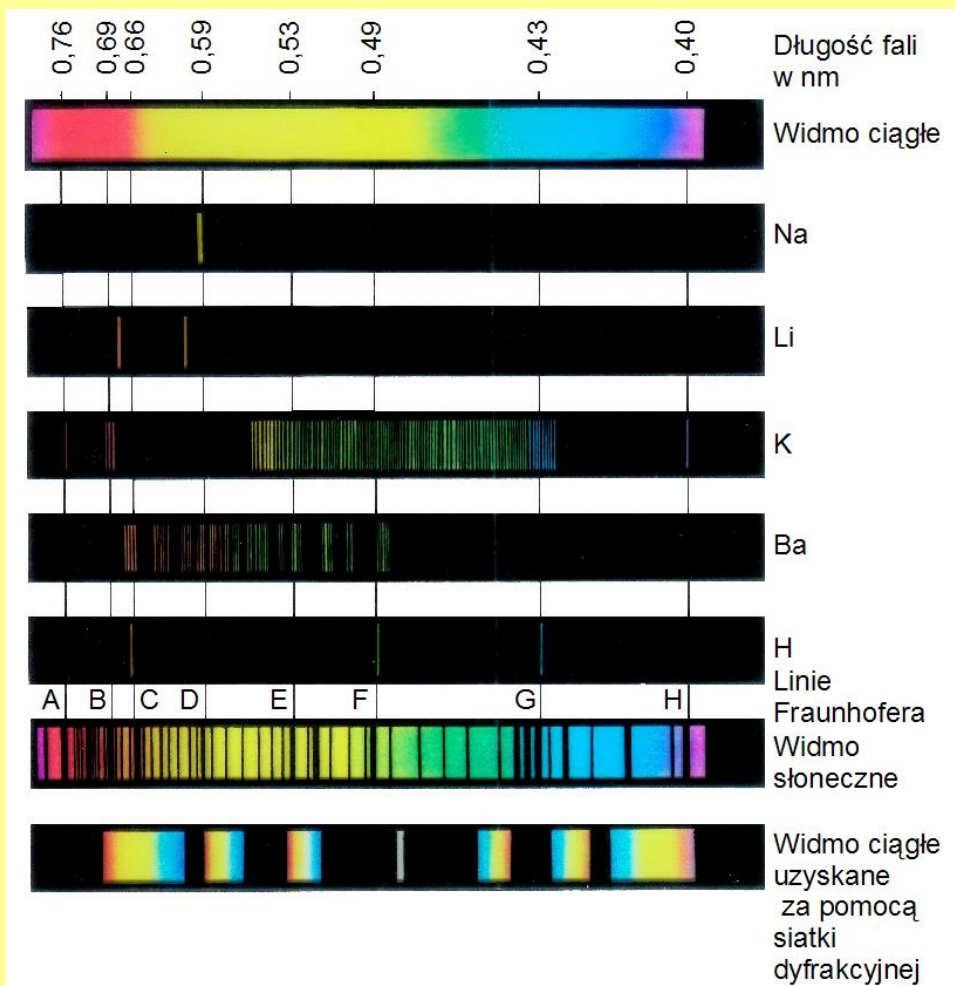
Trzeci warunek wynika z rozwiązania równania Schrödingera i mówi, że cząstka może się przenieść na poziom sąsiedni w jednym akcie absorpcji fotonu ( $\Delta J = \pm 1$ ). Przejścia na poziomy bardziej odległe są zabronione.

## 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 → 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 fali (**widmo emisyjne**).

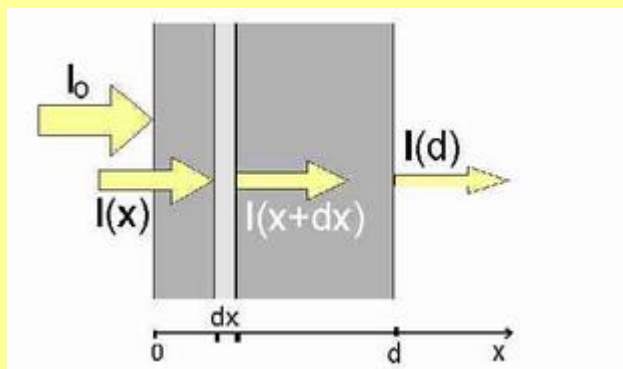
## Widma absorpcyjne i emisyjne



Ciemne linie w widmie słonecznym zostały odkryte w 1814r. Przez Fraunhofera, który wykorzystał je jako linie referencyjne. Najwyraźniejsze linie nazwał pierwszymi liniami alfabetu i te oznaczenia utrzymały się do dziś. Fraunhofer zaobserwował ponad 570 linii



- Prawo Beera



Na elementarnej drodze  $dx$  z wiązki światła ubywa elementarna energia  $dI$ , co można zapisać następująco:

$$dI = -k_\lambda \cdot I \cdot C \cdot dx \rightarrow dI/I = -k_\lambda \cdot C \cdot dx$$

$$I = I_0 \cdot e^{-k_\lambda C d}$$

gdzie  $k_\lambda$  jest współczynnikiem absorpcji,  $C$  – stężeniem cząsteczek pochłaniających promieniowanie w próbce,  $d$  – długością drogi absorpcji

Logarytmując zależność na absorpcję promieniowania otrzymujemy:

$$D = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = k_\lambda \cdot C \cdot d$$

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 litr a grubość w cm, to prawo Beera może być zapisane jako:

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

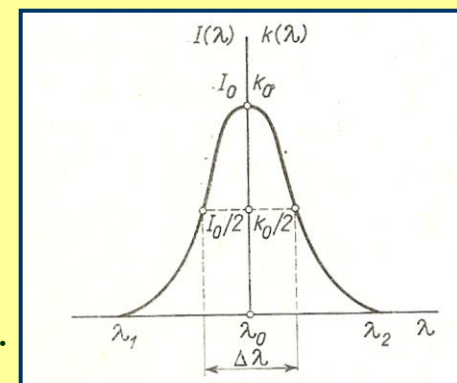
$\varepsilon_{\lambda}$  jest molowym współczynnikiem absorpcji, nazywanym również współczynnikiem ekstynkcji albo absorbancją.

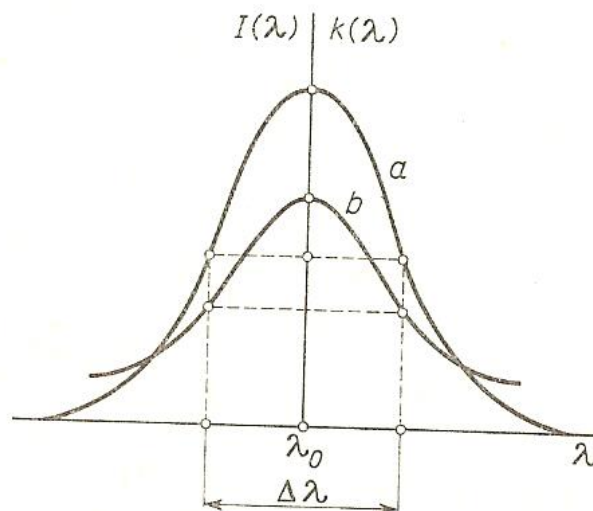
## • Szerokość linii widmowych

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  $\lambda_0$ .

### 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  $\rightarrow$  wzrośnie rozmycie energii.

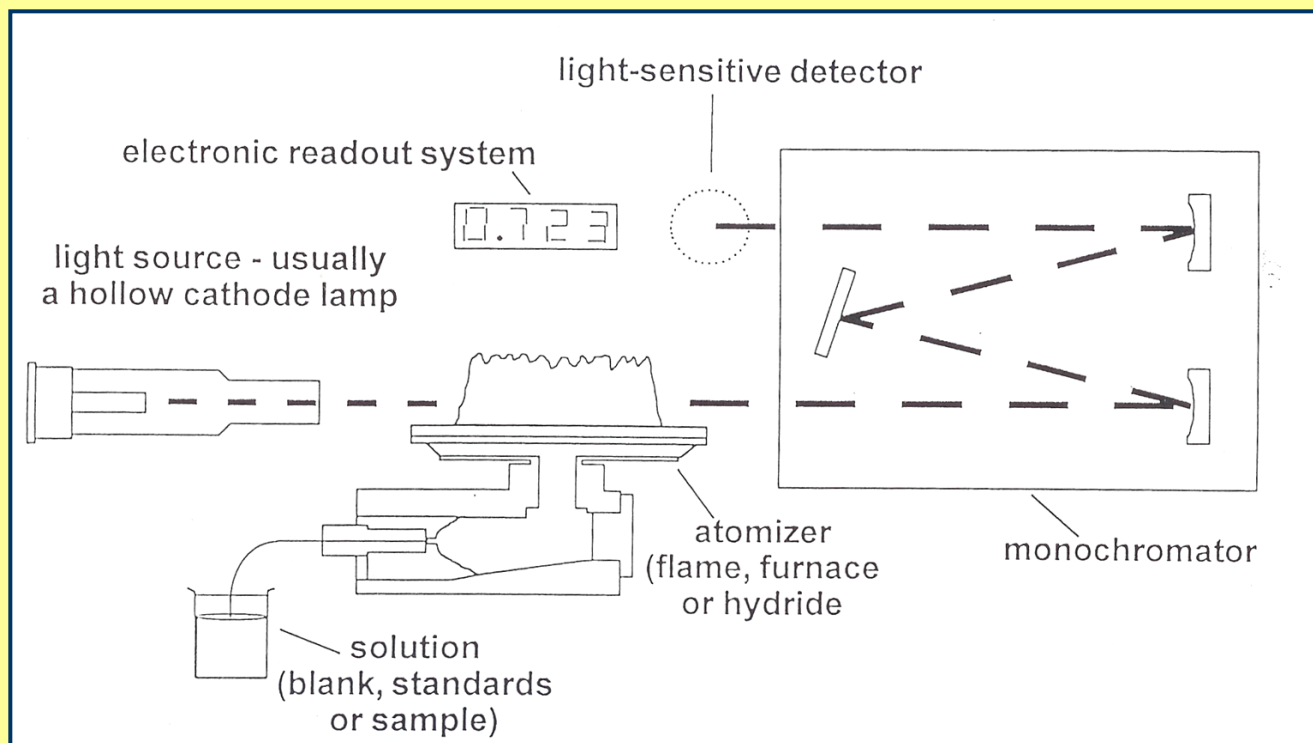




Rys. 1.4. Zmiana natężenia linii i współczynnika absorpcji monochromatycznej  $k(\lambda)$  jako funkcja długości fali. *a* – linia poszerzona wskutek czystego efektu Dopplera, *b* – linia poszerzona wskutek czystego efektu Lorentza. (Obie krzywe odpowiadają tej samej szerokości linii i mają równe pola pod krzywymi)

## 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 luster i siatek dyfrakcyjnych)
  - detektor
  - elektroniczny system odczytu



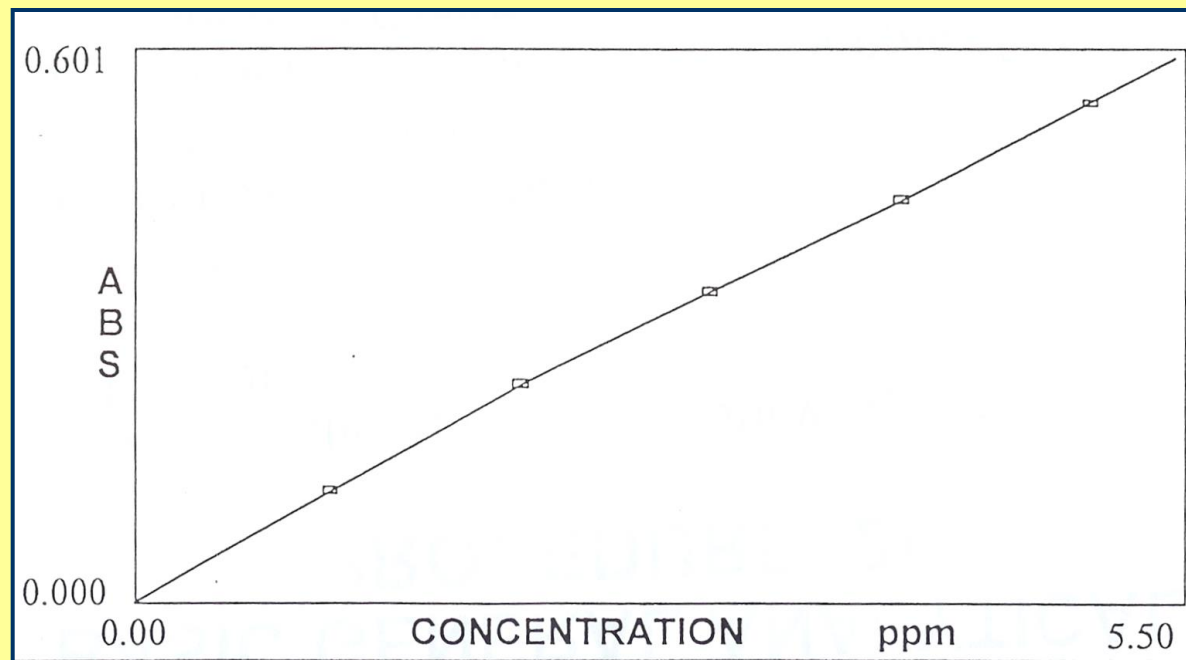
## Ogólna charakterystyka metody AA

- metoda analityczna przeznaczona do analizy kilkudziesięciu pierwiastków (głównie metali) w roztworze
  - analizowane poziomy stężenie: 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 pierwiastka (próbka tłowa)
- przygotowanie serii roztworów o znanych zawartościach analizowanego pierwiastka (wzorców) do wyznaczenia krzywej kalibracji
- atomizacja próby tłowej i wzorców – pomiar
- wyznaczenie krzywej kalibracji
- atomizacja i pomiar analizowanych próbek
- określenie mierzonych stężeń analizowanego pierwiastka w badanych próbach.

### Przykład krzywej kalibracyjnej



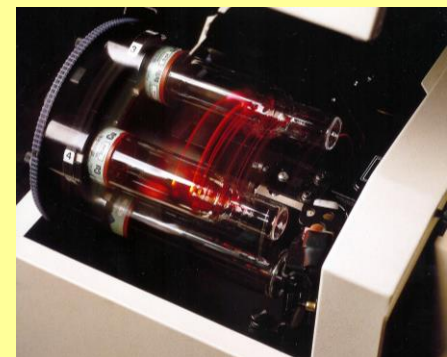
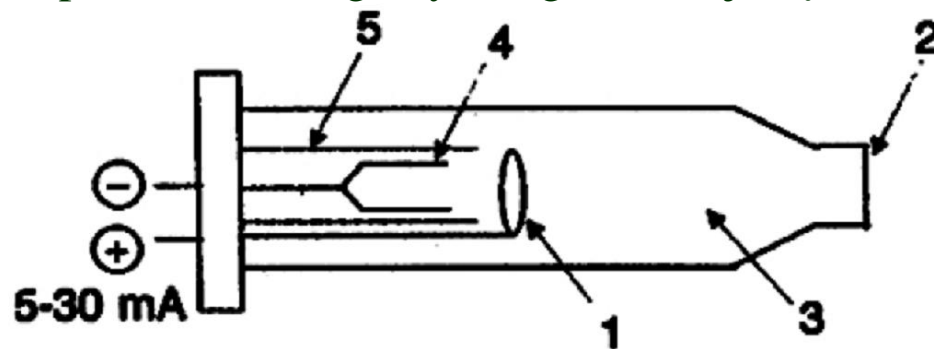
## Źródło światła:

Jako źródła promieniowania stosuje się dwa rodzaje lamp:

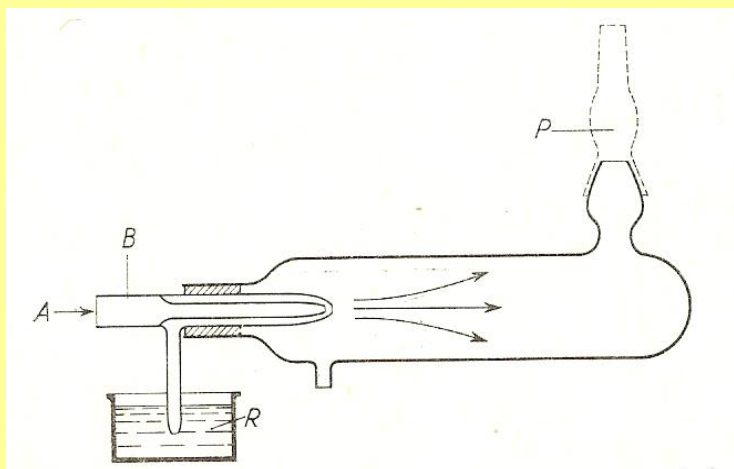
1. lampy z katodą wnątkową (HCL – hollow cathode lamp),
2. lampy z wyładowaniem bezelektrodowym (EDL – electron discharge lamp).

Lampa HCL jest rurką wypełnioną neonem lub argonem, w której znajduje się anoda wykonana z wolframu oraz katoda wnątkowa wykonana z metalu, którego linie rezonansowe lampa ma emitować. W lampie takiej wzbudzone dodatnio naładowane jony gazu szlachetnego bombardują katodę i wybijają z niej atomy metalu w procesie określanym często rozpylaniem jonowym. Wybite atomy w stanie gazowym ulegają wzbudzeniu, emitując następnie charakterystyczne promieniowanie.

W przypadku kilku pierwiastków, jak As, Sb, Se, Te, nie można zbudować lampy HCL, dlatego stosuje się lampy EDL, gdzie wzbudzenie atomów metalu następuje na skutek działania pola elektromagnetycznego o dużej częstotliwości.



Lampa z osłoniętą katodą wnątkową, 1 – anoda; 2 – okienko kwarcowe; 3 – gaz Ar lub He; 4 – katoda wnątkowa; 5 – ekrany z kwarcu lub miki. (R. Kocjan, Chemia analityczna. Podręcznik dla studentów. Tom 2. PZWL, W-wa, 2000).



**Schemat nebulizatora**

## **Procesy w obszarze palnika:**

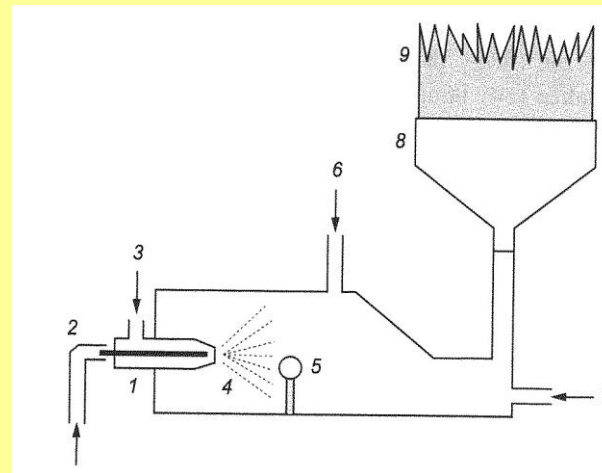
- odparowanie rozpuszczalnika w pobliżu podstawy płomienia
- konwersja aerozoli do bardzo drobnych cząsteczek stałych
- cząsteczki topią się i odparowują – formują się swobodne molekuly
- molekuly dysocjują – powstają swobodne atomy w stanie podstawowym

## Atomizator

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

W użyciu są trzy podstawowe typy atomizatorów:

- płomień
- piec grafitowy
- generacja par

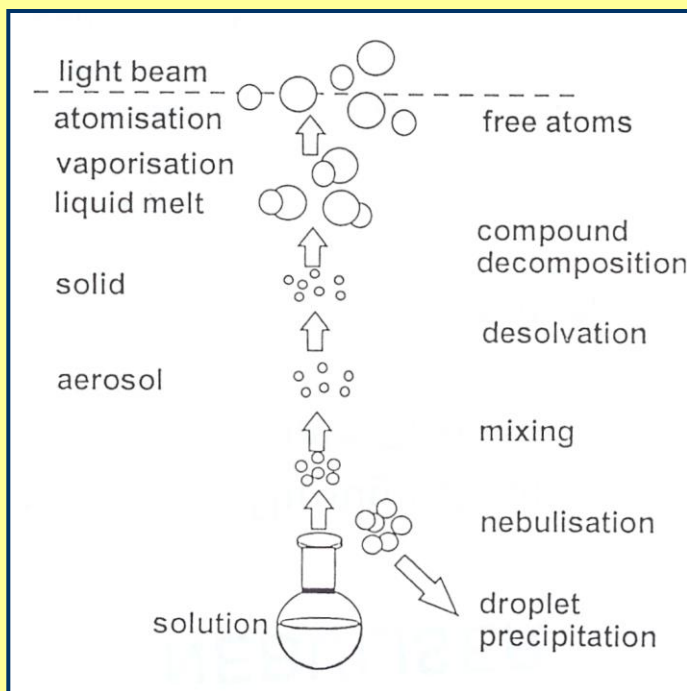


W atomizerach płomieniowych przejście od roztworu do gazu atomowego odbywa się poprzez :

- nebulizację, czyli rozpylenie analizowanego roztworu i doprowadzenie go w postaci mgły do płomienia,
- atomizację w płomieniu palnika, gdzie gazem utleniającym jest powietrze, tlen lub  $N_2O$  a gazem palnym acetylen, gaz świetlny lub propan-butan. W najczęściej stosowanym układzie powietrze-acetylen, temperatura płomienia wynosi ok. 2300 °C.

Procesy zachodzące w atomizerze przedstawia następujący schemat:

	$M^+$	+	$A^-$	(roztwór)
rozpylenie	$M^+$	+	$A^-$	(aerozol)
desolvatacja	MA			(ciało stałe)
topnienie	MA			(ciecz)
parowanie	MA			(gaz)
atomizacja (dysocjacja termiczna)	$M^0$	+	$A^0$	(gaz)
wzbudzenie	$M^*$			(gaz)
jonizacja	$M^+$	+	$e^-$	(gaz)
reakcje syntezy	$M + O$	$\rightarrow$	$MO$	i inn.



### Stosowane typy płomienia

- płomień powietrze/acetylen - ok. 2300 °C (Cu, Pb, K, Na...) - nie wystarcza aby zdysocjować niektóre tlenki metali.
- płomień N<sub>2</sub>O/acetylen – ok. 3000 °C

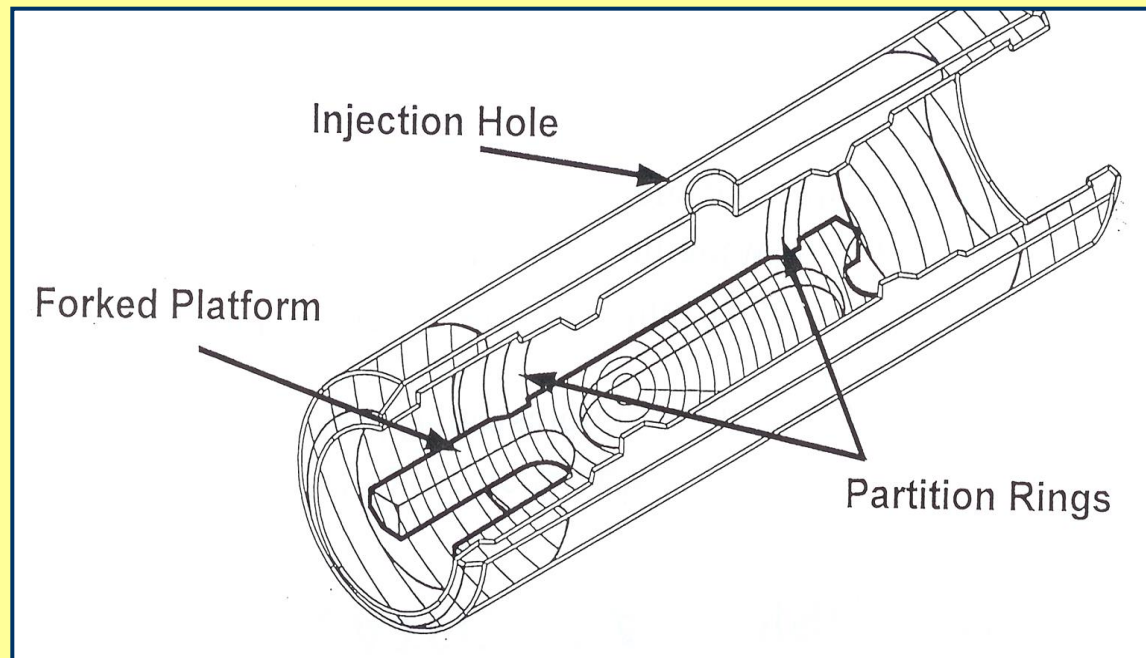
### Wady atomizacji płomieniowej

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

## Atomizacja przy pomocy pieca grafitowego

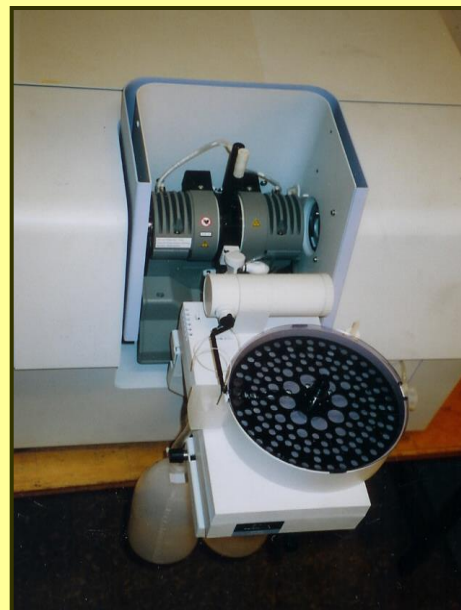
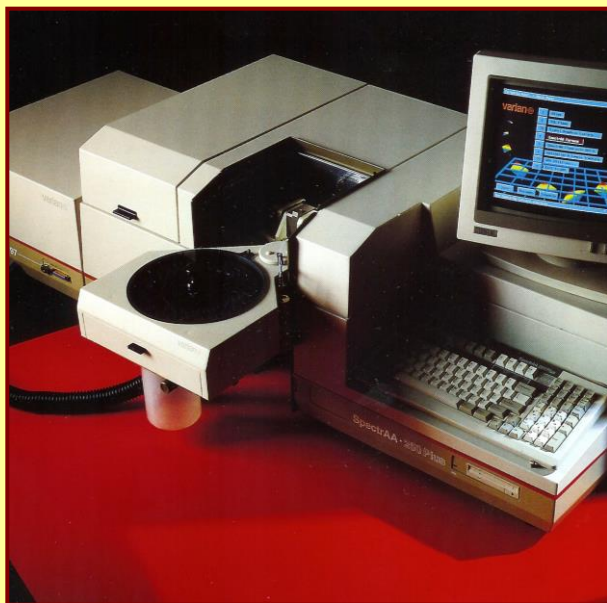
### Zalety:

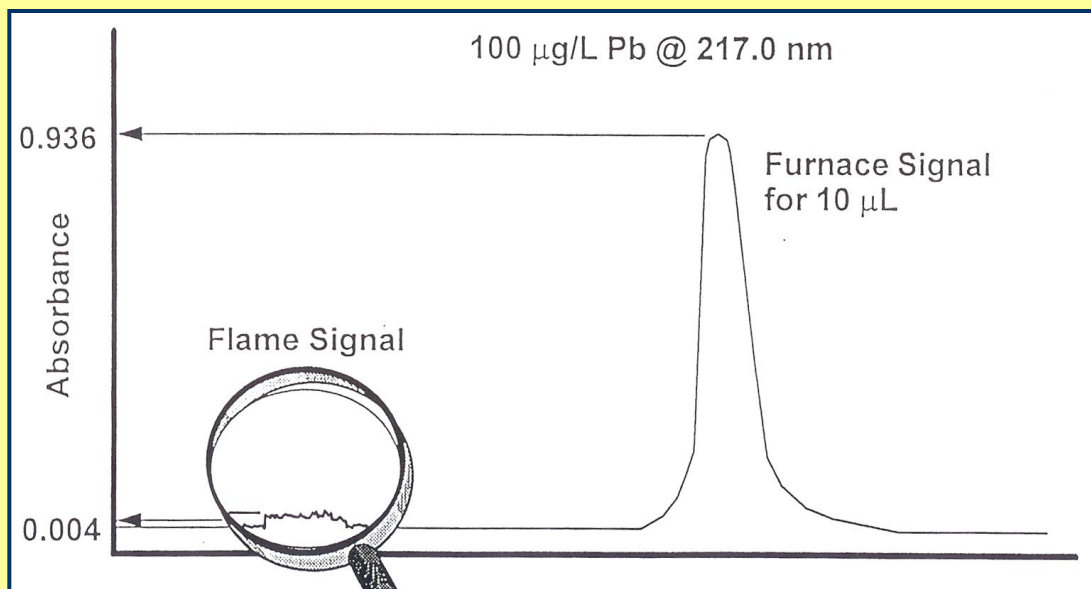
- cała próbka atomizowana w tym samym czasie
- swobodne atomy pozostają dłużej w obszarze wiązki światła
- lepsza wykrywalność (brak rozcieńczenia próbki gazem)



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)





Piec grafitowy vs płomień

## Atomizacja przez generację par

Metoda wykorzystywana do analizy metali które formują lotne związki (wodorki).

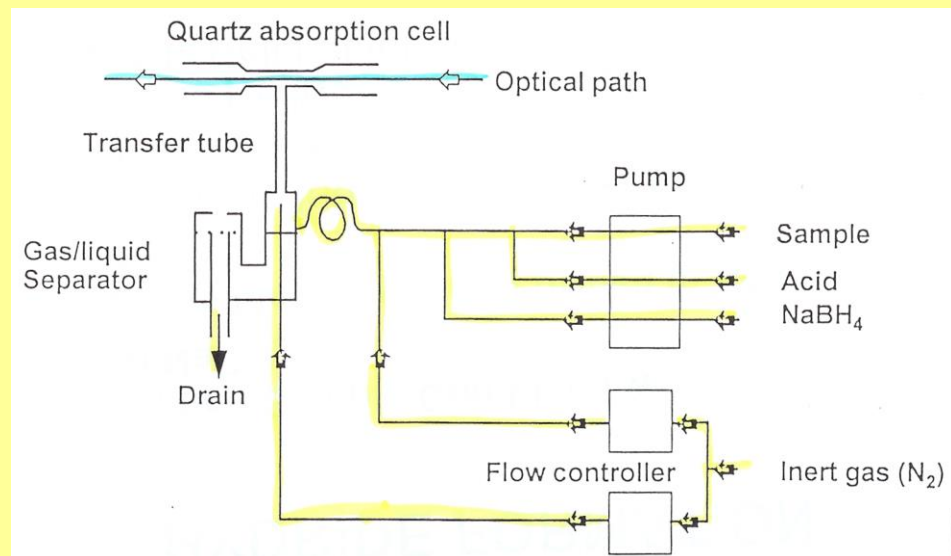
As, Se, Sb, Bi, Te, Sn

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 pierwiastek (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).

## 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
- nadaje 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)

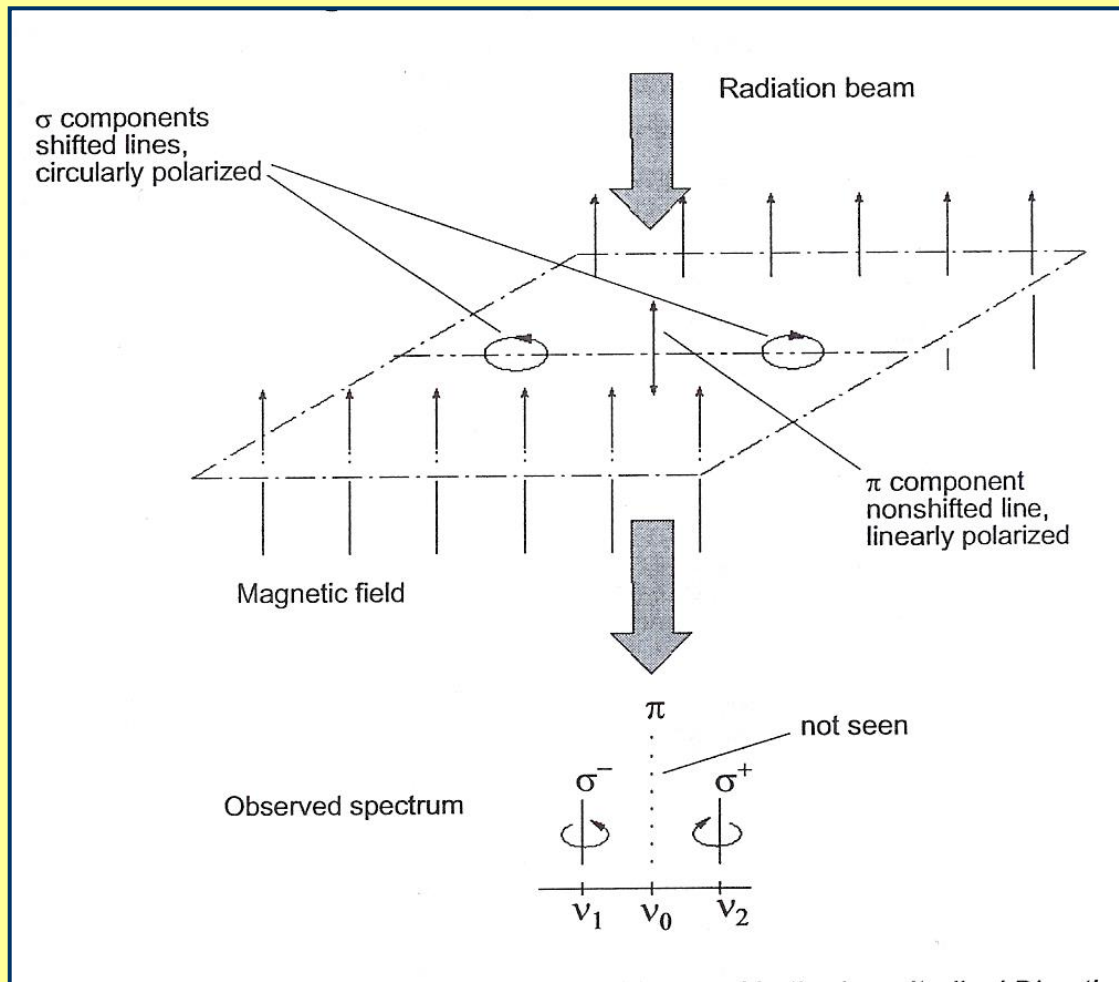
## B. Korekcja z wykorzystaniem efektu Zeemana

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

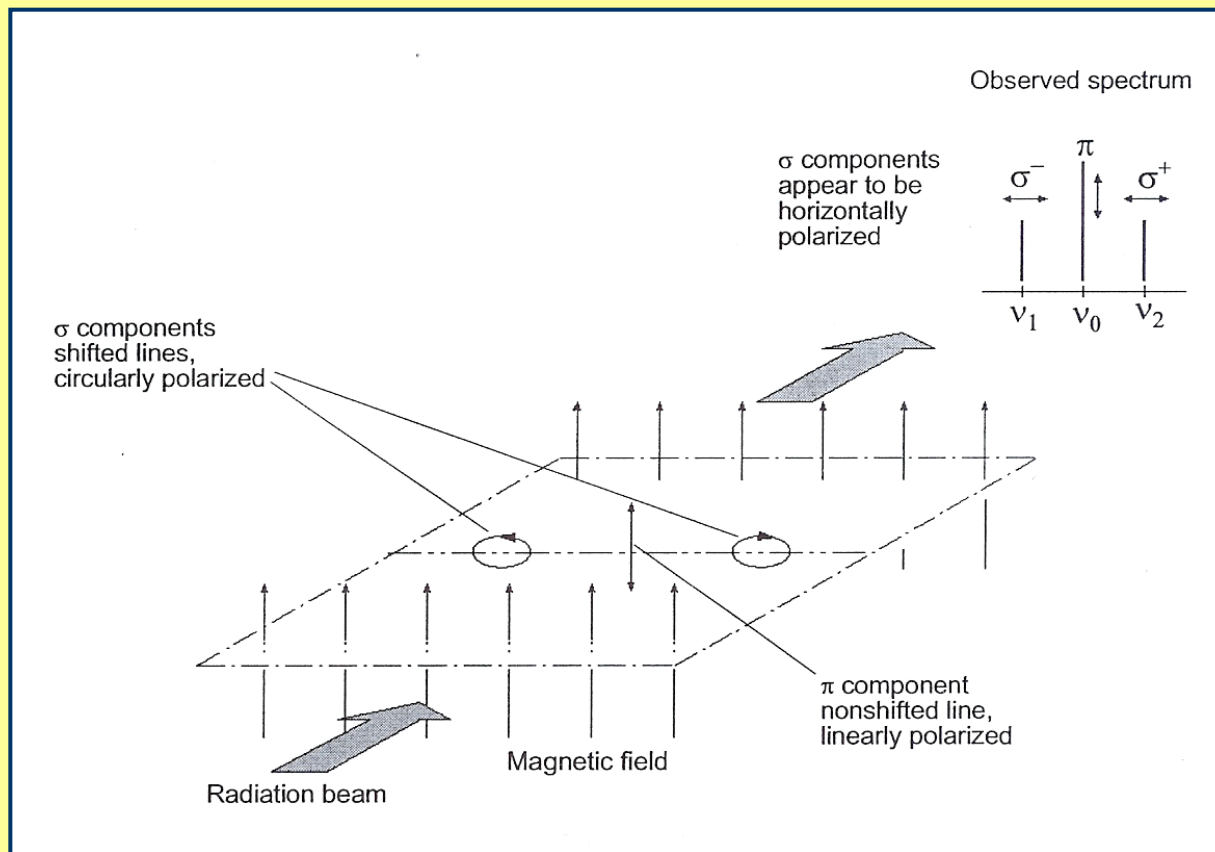
Stosowane jest zjawisko Zeemana w silnym polu magnetycznym (zerwane sprzężenia między elementarnymi momentami magnetycznymi elektronów w atomie)

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

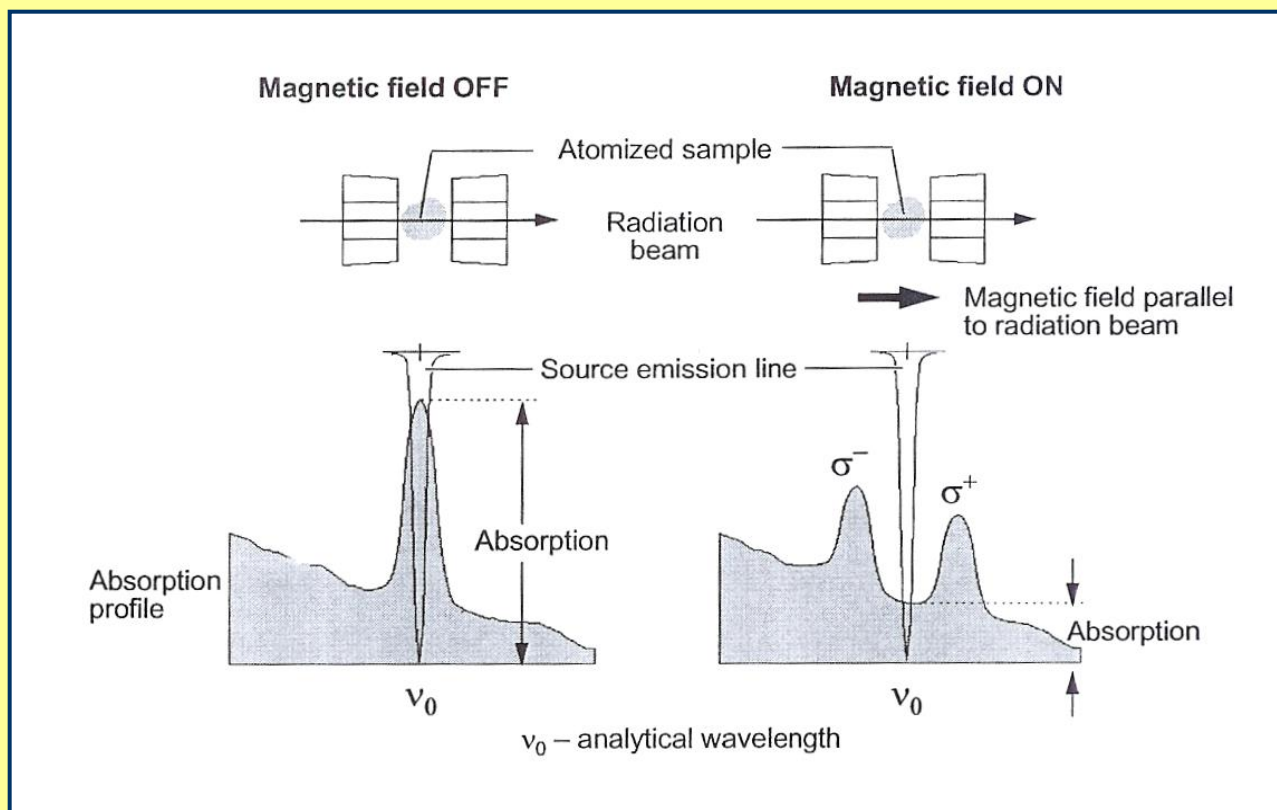
## Konfiguracja podłużna



## 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**

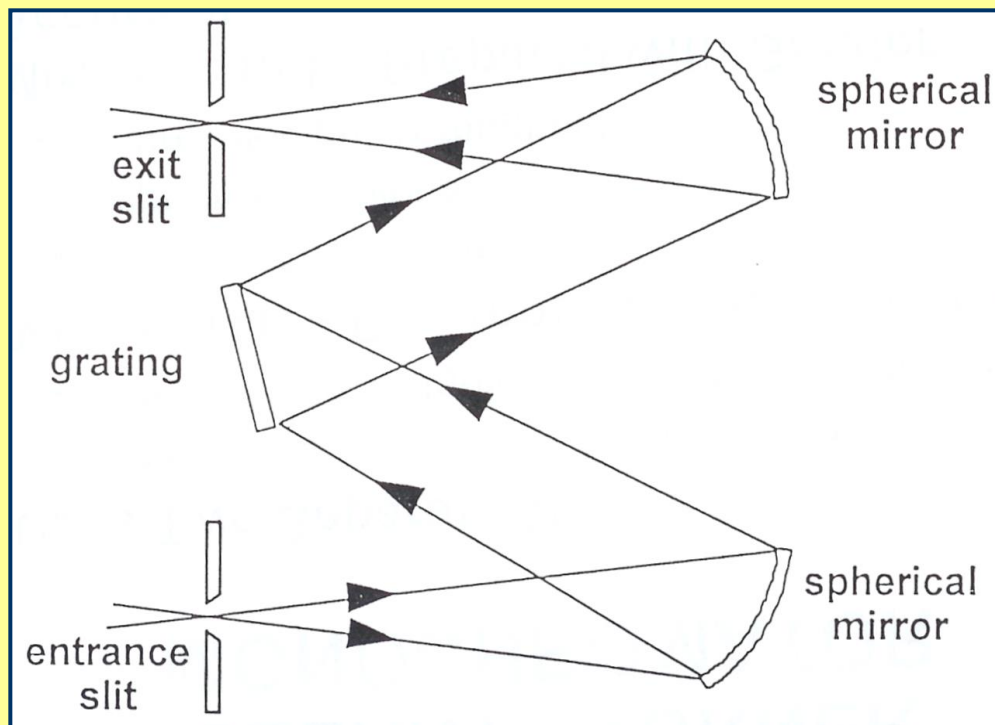
Podstawowym zadaniem systemu optycznego jest przeprowadzenie wiązki światła z lampy (bądź lamp) poprzez populację analizowanych atomów, do monochromatora gdzie następuje selekcja analizowanej linii widmowej, a następnie do detektora.

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

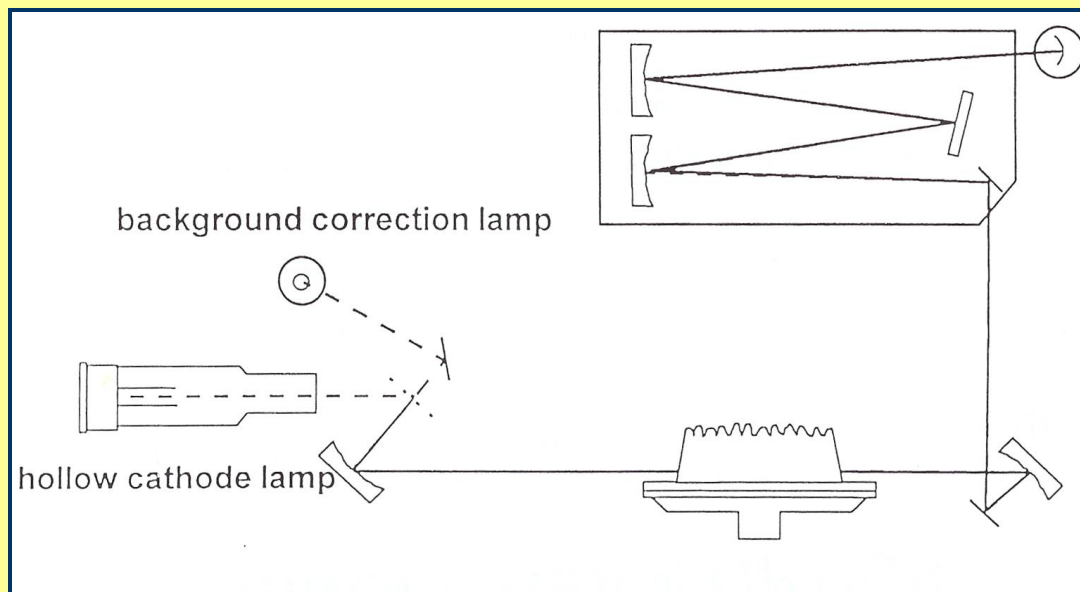
**Monochromator**

Zadaniem monochromatora jest eliminacja promieniowania własnego płomienia i wycięcie linii rezonansowej z promieniowania emitowanego przez lampę z katodą wnątkową (źródła promieniowania liniowego). Monochromatory działają na zasadzie siatki dyfrakcyjnej naciętej na powierzchni zwierciadła, które jest umieszczone na obrotowym uchwycie, umożliwiającym kierowanie na szczelinę przepuszczającą do detektora różne długości fal. Spektrometry AA działają w zakresie od 193,7 do 852,1 nm.



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

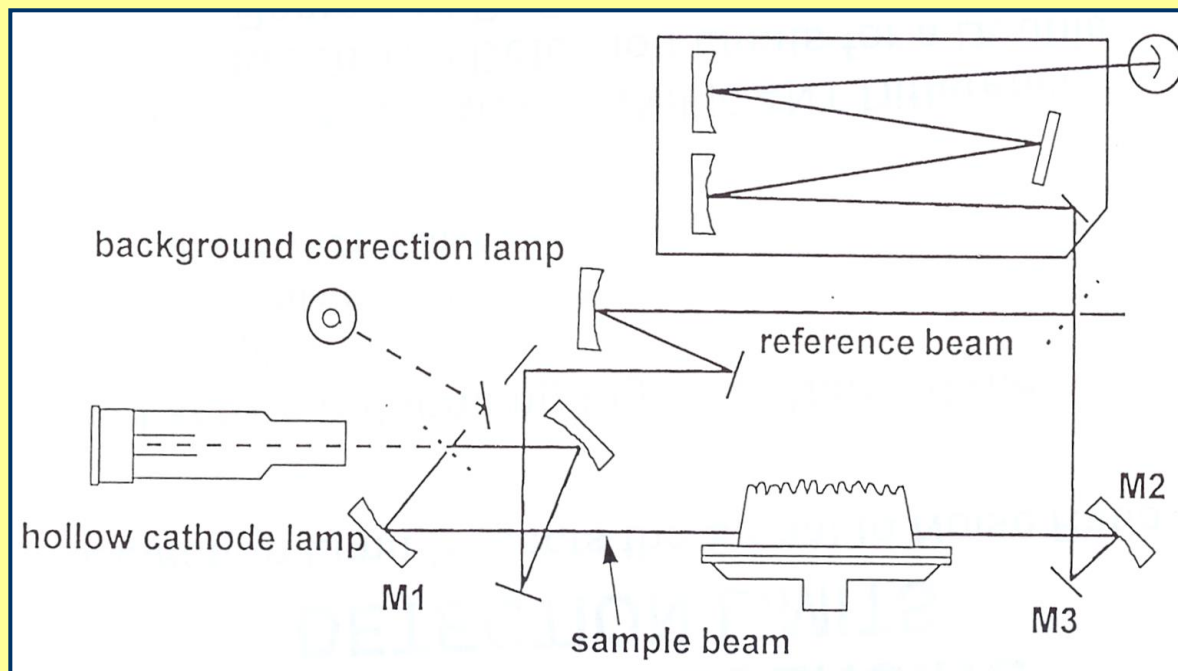
## System optyczny z pojedynczą wiązką (single beam)



### 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)



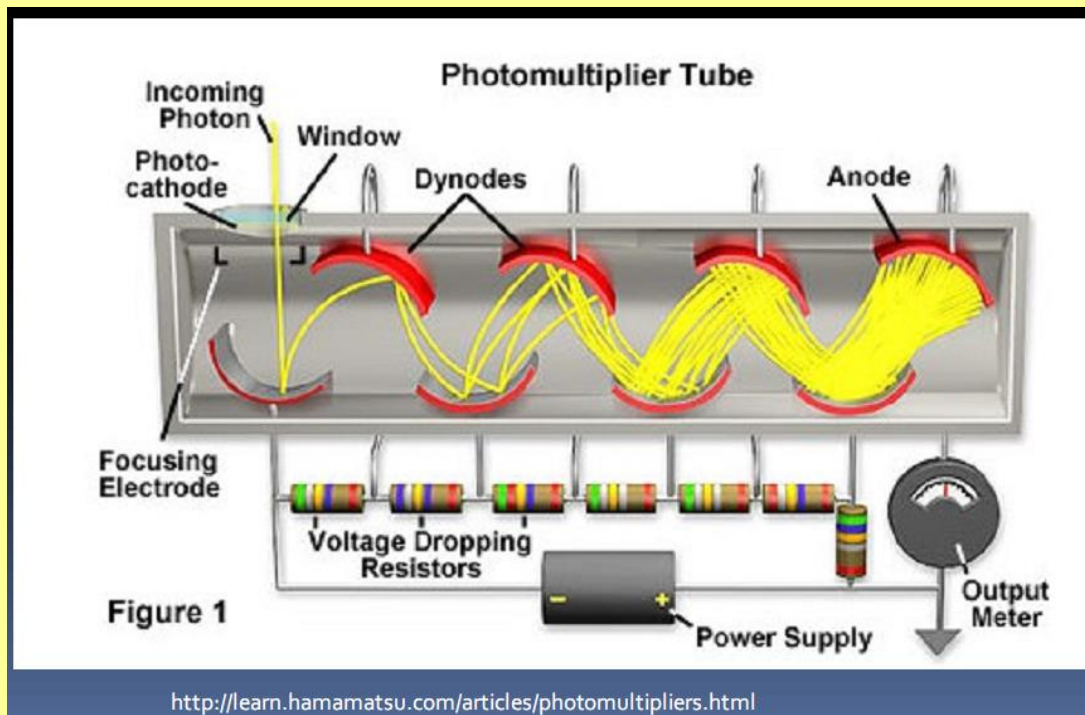
System "double beam" pozwala na korekcję dryftu  $I_0$ .

- 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  $I_t$

Detektor



Detektorem w spektrometrze absorpcji atomowej jest fotopowielacz. Jest to układ składający się z fotokatody, szeregu dynod i anody. Zasada działania fotopowielacza polega na tym, że foton pada na katodę, wybija z niej elektrony, które trafiają na dynodę. Każdy elektron wybija kilka nowych elektronów z dynody. Proces ten jest powtarzany na kolejnych dynodach i w ten sposób otrzymuje się wielokrotne wzmocnienie prądu, który jest proporcjonalny do liczby zaabsorbowanych fotonów.

Prąd przekazywany jest do miernika lub innego urządzenia pomiarowego wyskalowanego w jednostkach absorbancji lub transmitancji. Jako rejestratory stosowane są komputery umożliwiające jednocześnie opracowanie statystyczne wyników.



**DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ**

