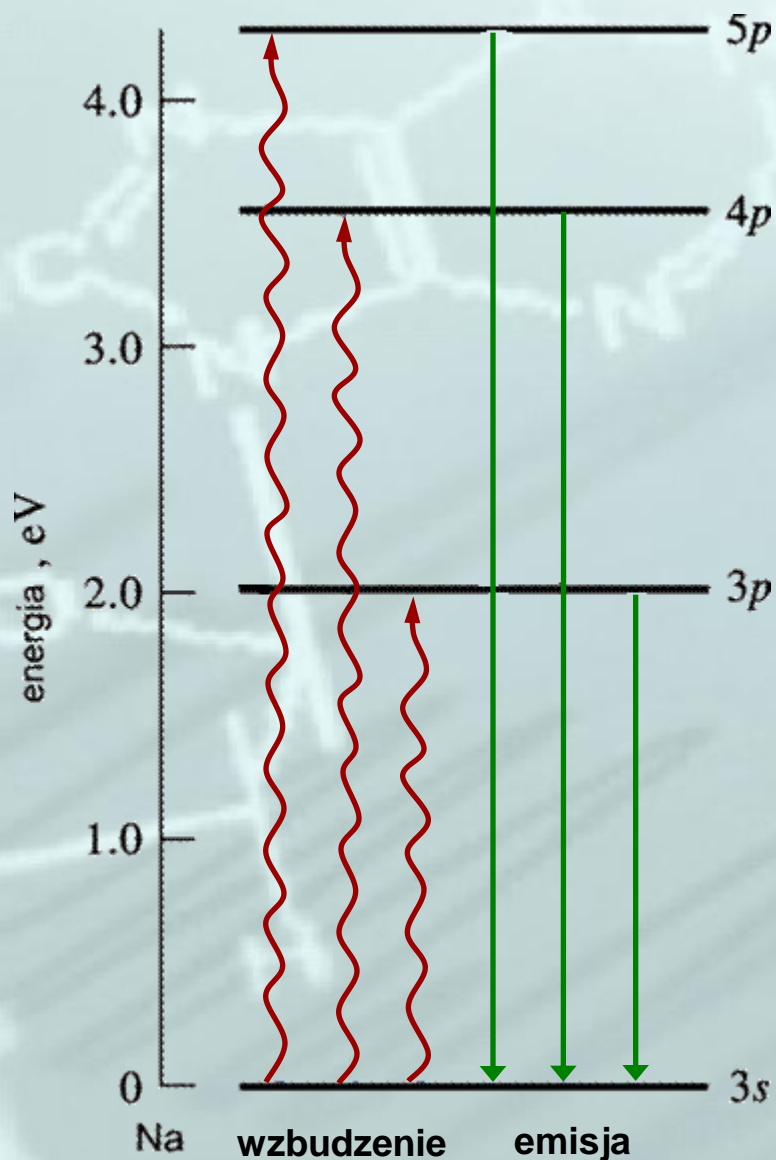


# **EMISYJNA SPEKTROSKOPIA ATOMOWA**

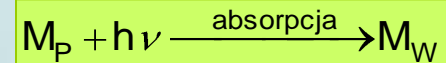
**ESA** - Emisyjna spektroskopia atomowa

**AES** - Atomic Emission Spectroscopy

## EMISYJNA SPEKTROSKOPIA ATOMOWA - PODSTAWY

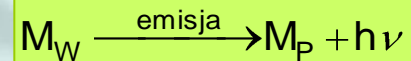


Dostarczenie wolnym atomom energii (termicznej bądź optycznej) wywołuje przeskok elektronów do poziomów energetycznych o wyższej energii - wzbudzenie.

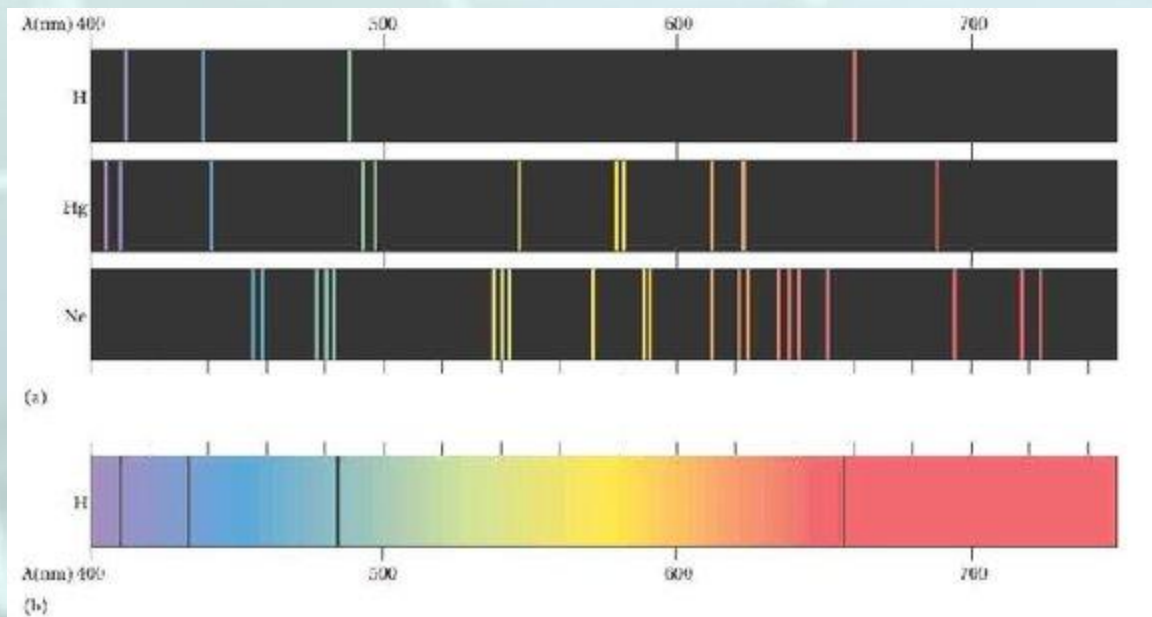


$M_P$  - atom w stanie wzbudzonym,  
 $M_W$  - atom w stanie wzbudzonym.

Powrotowi elektronów ze stanu wzbudzonego do podstawowego towarzyszy emisja promieniowania.



Ilość wyemitowanego promieniowania jest mierzona.



©2004 Thomson - Brooks/Cole

Porównanie widna emisyjnego (na górze) i absorpcyjnego (na dole) pokazuje, że linie występują dla tych samych długości fal.

**Emisyjna spektroskopia atomowa** jest metodą analityczną wykorzystującą pomiar emisji promieniowania elektromagnetycznego przez wzbudzone atomy.

## EMISYJNA SPEKTROSKOPIA ATOMOWA

```
graph TD; A[EMISYJNA SPEKTROSKOPIA ATOMOWA] --> B[fotometria płomieniowa]; A --> C[spektrografia i spektrometria emisyjna]; B --- D[źródło wzbudzenia - płomień]; C --- E[wysokoenergetyczne źródła wzbudzenia];
```

fotometria  
płomieniowa

źródło wzbudzenia - płomień

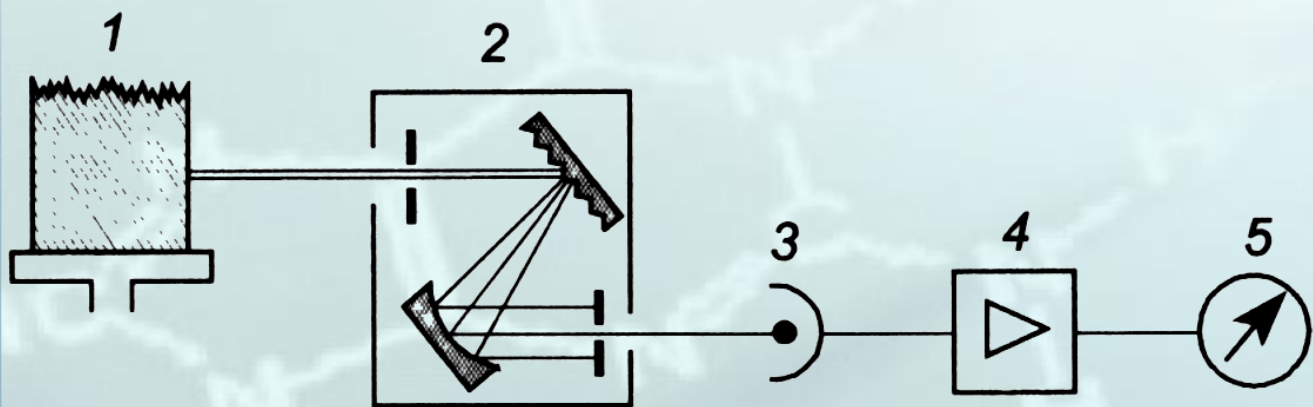
spektrografia  
i spektrometria emisyjna

wysokoenergetyczne źródła wzbudzenia

# FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA

**F-AES** – Flame Atomic Emission Spectrometry

## FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA



- 1 — palnik,
- 2 — monochromator,
- 3 — detektor,
- 4 — wzmacniacz,
- 5 — miernik, komputer

Roztwór próbki poddaje się nebulizacji, a następnie wprowadza się w płomień palnika. W płomieniu palnika następuje atomizacja próbki, a następnie otrzymane wolne atomy ulegają wzbudzeniu. Wzbudzone atomy powracając do stanu podstawowego emitują promieniowanie o długości fali charakterystycznej dla danego pierwiastka. Promieniowanie wyemitowane przez atomy dociera do monochromatora, gdzie zostaje „wycięty” fragment odpowiadający linii rezonansowej oznaczanego składnika. Detektor mierzy natężenie wiązki promieniowania, a dane są rejestrowane przez komputer. Natężenie tego promieniowania jest proporcjonalne do stężenia oznaczanego związku.

Otrzymywanie wolnych atomów przebiega analogicznie jak w ASA.

## FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA

### **zalety:**

- ♦ zastosowanie palnika tlenowo-wodorowego pozwala oznaczać ok. 80 pierwiastków,

### **wady:**

- ♦ Podczas oznaczania danego pierwiastka metodą ESA mogą występować liczne zakłócenia, które mają wpływ na jego czułość i prawidłowość wyników.



The background of the slide features a light blue and green gradient. It is overlaid with faint, white chemical structures, including a complex organic molecule with a ring and a carbonyl group, and a spectral plot showing a series of peaks and troughs. The text is centered in a bright yellow-green rectangular box.

# **SPEKTROGRAFIA I SPEKTROSKOPIA EMISYJNA**



## SPEKTROGRAFIA I SPEKTROMETRIA EMISYJNA

W ESA promieniowanie emitowane przez wzbudzoną substancję przechodzi przez układ optyczny (pryzmaty lub siatkę dyfrakcyjną) gdzie następuje jego rozszczepienie. Promieniowanie to jest następnie rejestrowane w dwojaki sposób.

### **SPEKTROGRAFIA - detektorem jest płyta fotograficzna.**

Pod wpływem naświetlenia zachodzi reakcja fotochemiczna, w wyniku której w naświetlonym miejscu po obróbce kliszy otrzymujemy zaciemnienia. Obserwację widm prowadzi się w spektroprojektorach a pomiar zaciemnienia wykonuje się za pomocą mikrofotometrów.

### **SPEKTROMETRIA - detektorem jest fotopowielacz**

Fotopowielacz ustawia się w miejscu, gdzie na płycie fotograficznej znajduje się linia widmowa. Liczba składników jakie można oznaczyć w pojedynczym pomiarze zależy od liczby fotopowielaczy. Dany fotopowielacz może być przystosowany do analizy materiału o określonym składzie jakościowym. Wymaga to zastosowania odpowiedniego układu optycznego co wpływa na wysoki koszt analizy.

# WYSOKOENERGETYCZNE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA

WYSOKOENERGETYCZNE  
ŹRÓDŁA WZBUDZANIA

klasyczne

nowoczesne

łuk prądu stałego  
lub zmiennego

iskra elektryczna

plazmowe

lasery

# KLASYCZNE WYSOKOENERGETYCZNE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA

## Łuk prądu stałego i zmiennego

Wyładowanie łukowe następuje między dwiema elektrodami. Prąd płynący ma wysoką gęstość  $1-10^6 \text{ A/cm}^2$ , a napięcie między elektrodami jest rzędu kilkunastu woltów.

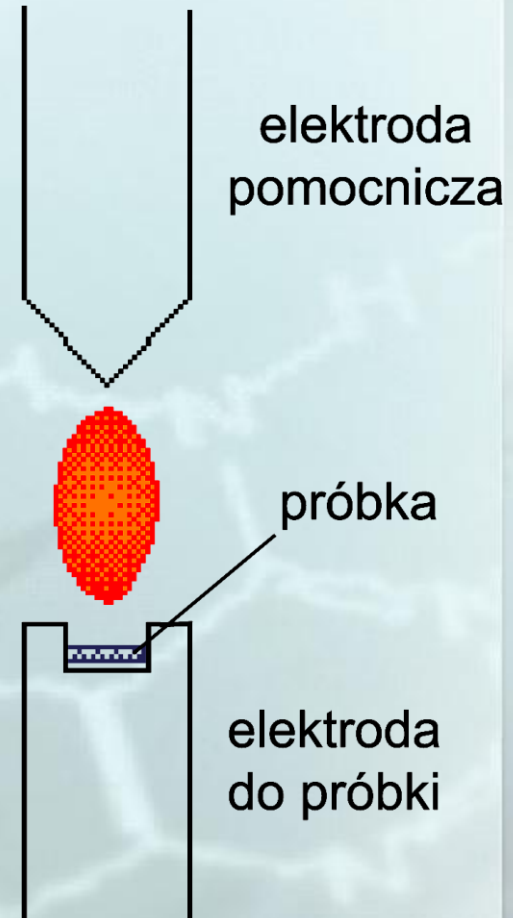
Energia wyładowania łuku prądu stałego jest wysoka.

Temperatura łuku zależy od materiału elektrody i zmienia się w granicach 4000-7500 K.

Wykrywalność pierwiastków metalicznych i niemetalicznych jest duża, rzędu  $10^{-3}\%$ .

Wadą jest mała stabilność palenia, topienie się i nadpalanie elektrod i związane z tym zaciemnienie obszarów widma.

**W łuku prądu zmiennego**, każda z elektrod spełnia na zmianę funkcję katody i anody. Łuk ten ma lepszą stabilność niż łuk prądu stałego.



# KLASYCZNE WYSOKOENERGETYCZNE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA

## Iskra elektryczna

**Iskra elektryczna** jest to niestabilne i nieciągłe pojawianie się zauważalnego przepływu prądu między elektrodami znajdującymi się w gazie.

Procesy zachodzące podczas wzbudzania iskrą charakteryzują się większą regularnością niż procesy w łuku elektrycznym. Lepsza jest zatem odtwarzalność wyników.

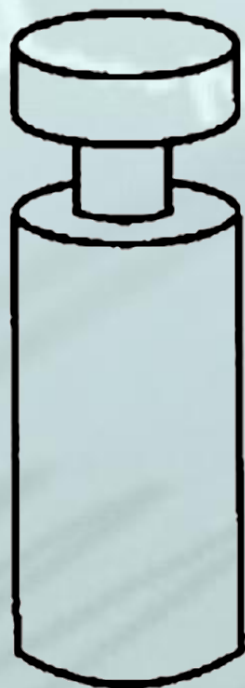
Temperatura iskry dochodzi do ok. 10000 K co pozwala na wzbudzenie pierwiastków o wysokich potencjałach wzbudzenia.

Iskra działa tylko na mały fragment elektrody i nie wywołuje jej silnego nagrzania i pozostawia na niej jedynie niewielkie ślady dzięki czemu może być stosowana do analizy metalowych przedmiotów.

Do wad tego typu wzbudzenia należy mniejsza wykrywalność, wpływ jednorodności próbki na wyniki i występowanie tzw. linii powietrznych pochodzących od składników powietrza i powodujących zaciemnienie tła.

## KLASYCZNE WYSOKOENERGETYCZNE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA - elektrody

Elektrody stosowane przy wzbudzaniu w łuku i za pomocą iskry



elektrody pomocnicze

elektrody do próbek



## KLASYCZNE WYSOKOENERGETYCZNE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA – elektrody c.d.

### **Elektrody stosowane przy wzbudzaniu w łuku i za pomocą iskry**

W obu technikach stosuje się takie same elektrody. Układ elektrod (do próbki - pomocnicza) zależy od analitu.

#### ♦ **analiza metali i stopów**

Stosuje się dwie elektrody wykonane z materiału badanego. Najczęściej używa się elektrod o długości 3-12 mm o stożkowych, zaokrąglonych lub ściętych końcach.

#### ♦ **analiza proszków (tlenków metali, soli) lub roztworów**

Stosuje się dwie elektrody najczęściej wykonane ze spektralnie czystego grafitu. Elektrodom węglowym można łatwo nadać pożądany kształt zapewniający stabilność wzbudzenia i wyższą temperaturę. Substancję badaną umieszcza się na jednej z elektrod.

#### ♦ **analiza przedmiotów metalowych o dowolnym kształcie**

używa się elektrod u układzie: metalowa z badanego materiału i przeciwelektroda z innego metalu lub grafitu.

# NOWOCZESNE WYSOKOENERGETYCZNE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA

## 1. PLAZMOWE ŹRÓDŁA WZBUDZENIA

- ♦ plazma indukowana mikrofalami - MIP – Microwave Induced Plasma
- ♦ plazma prądu stałego - DCP – Direct Current Plasma
- ♦ plazma wzbudzana indukcyjnie - ICP – Inductively Coupled Plasma

## 2. LASERY



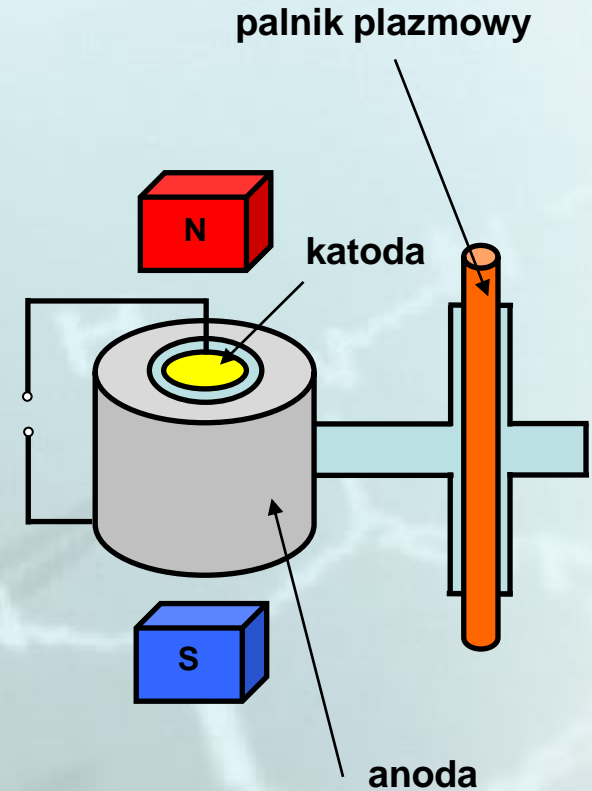
## PLAZMOWE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA

### Wzbudzenie plazmą indukowaną mikrofalami (MIP – Microwave Induced Plasma)

Plazmę o częstotliwości mikrofalowej otrzymuje się stosując generator magnetronowy czyli dwuelektrodową lampę elektronową, w której poruszające się między elektrodami elektrony poddawane są działaniu pola magnetycznego prostopadłego do pola elektrycznego. Plazma mikrofalowa jest plazmą zimną, niskotemperaturową o temperaturze 3000-6000 K.

Do wytworzenia plazmy niskotemperaturowej używa się argonu lub helu. W skład takiej plazmy wchodzi jony jednododatnie, wolne atomy i elektrony.

Ten typ wzbudzania jest rzadko wykorzystywany z uwagi na małą stabilność wyładowań w argonie, małą odporność palnika na korozję termochemiczną i topienie, niską tolerancją plazmy na obciążenie rozpuszczalnikami.

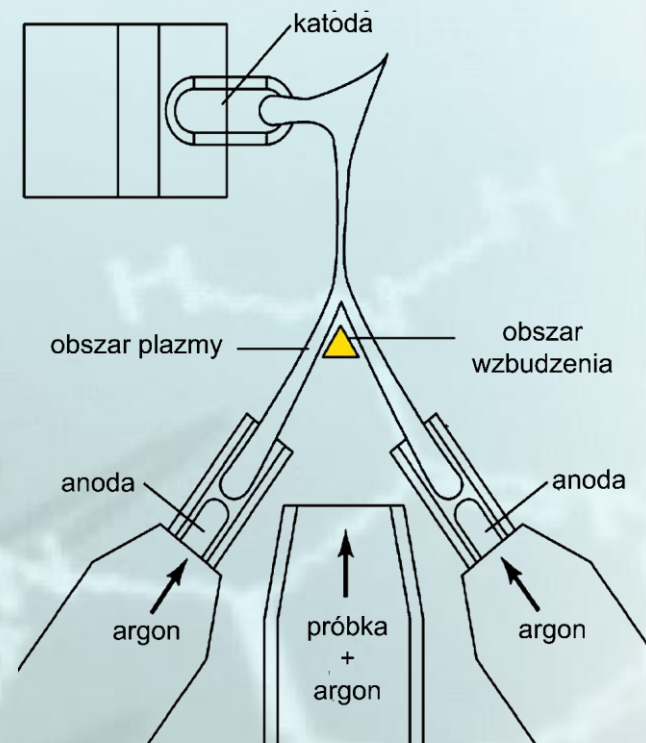


## PLAZMOWE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA

### **Wzbudzenie plazmą prądu stałego (DCP – Direct Current Plasma)**

Plazma prądu stałego powstaje w wyniku wyładowań gazu, zachodzących między elektrodami łukowego palnika plazmowego, do których przyłożony jest wysoki potencjał. Najczęściej wytwarza się plazmę argonową, która zawiera dużo dodatnio naładowanych jonów argonu i wolnych elektronów, których liczba jest w przybliżeniu równa. Strumień plazmy jest podobny do płomienia gazowego, posiada jednak większą temperaturę. Jej temperatura nie zależy od materiału elektrody, a od rodzaju gazu. Próbkę jest wprowadzana w postaci aerozolu w strumieniu argonu do plazmy. Następuje atomizacja oraz wzbudzenie atomów na skutek ich zderzania się z szybkimi elektronami.

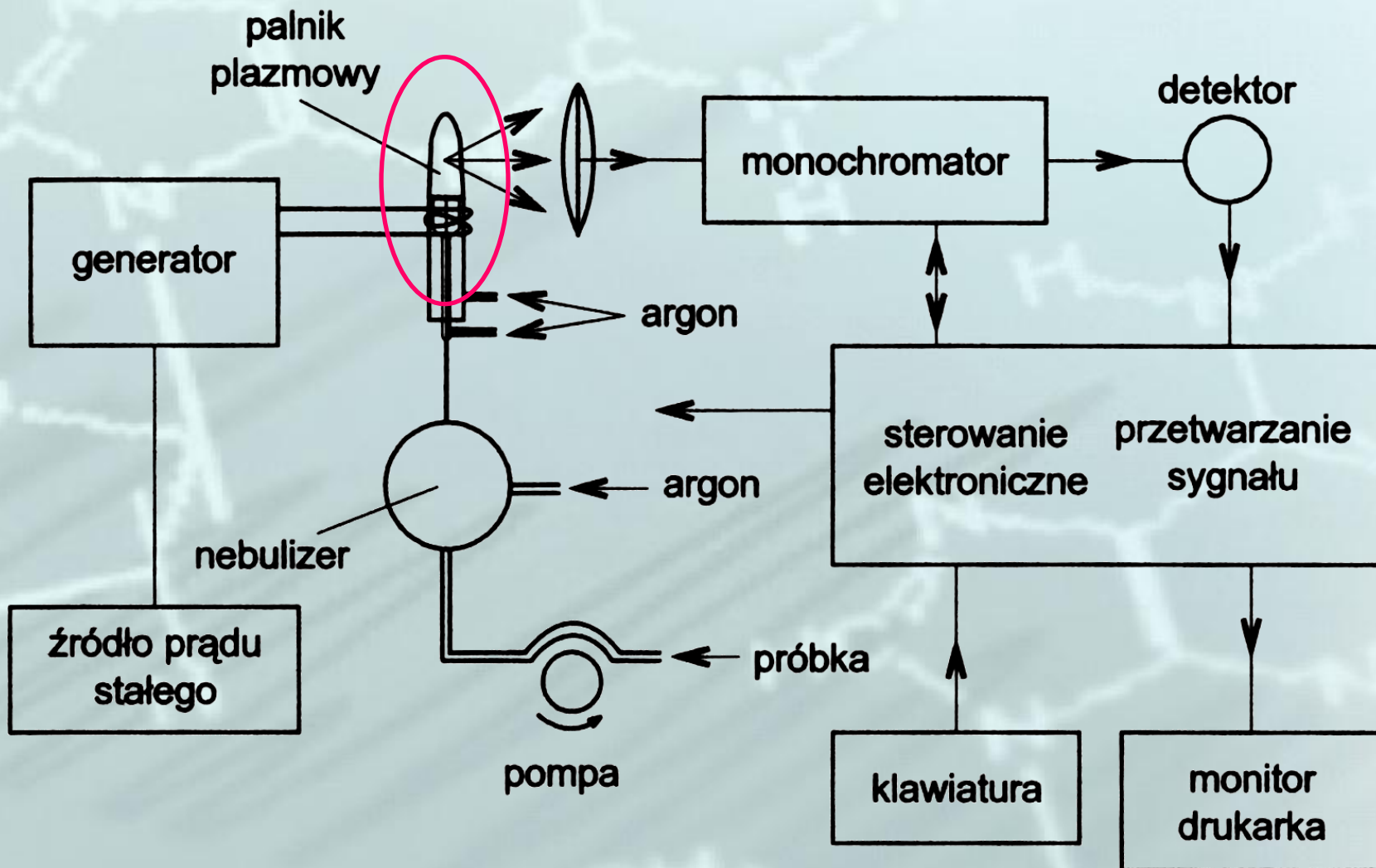
Na skutek bezpośredniego kontaktu z plazmą elektrody węglowe ulegają stopniowemu spalaniu. Powoduje to zanieczyszczenie plazmy i konieczność częstej wymiany elektrod.



# PLAZMOWE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA

Wzbudzenie plazmą wzbudzoną (sprzężoną) indukcyjnie

**ICP – Inductively Coupled Plasma**

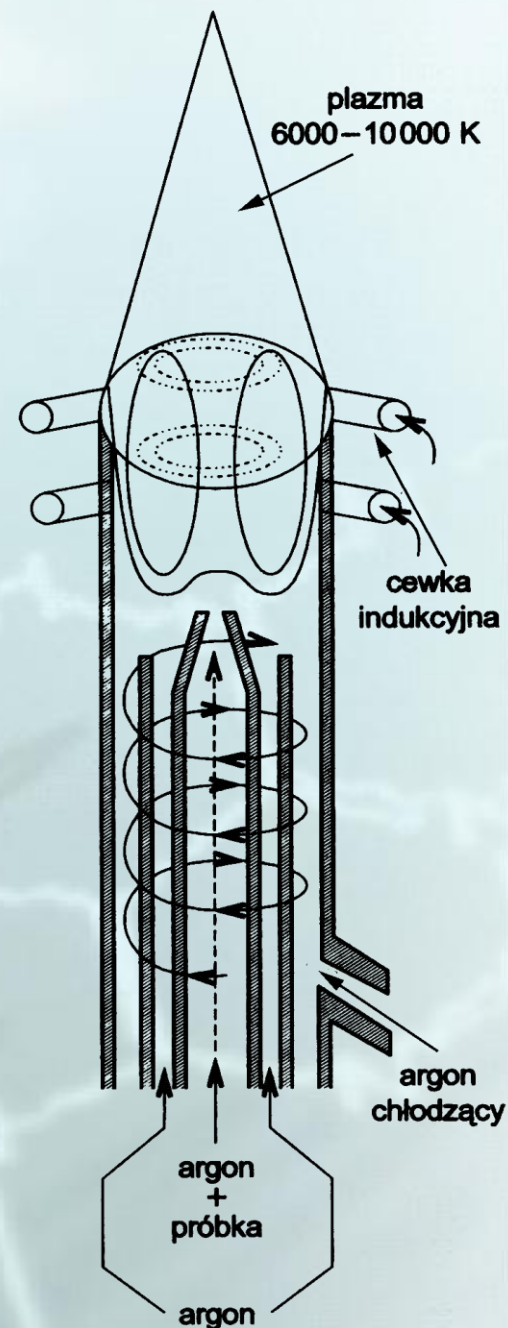


## PLAZMOWE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA – ICP c.d.

**Źródłem wzbudzenia w ICP jest plazma argonowa**, która powstaje w palniku argonowym zbudowanym z trzech koncentrycznych rurek kwarcowych. Zewnętrzna rurka w górnej części jest otoczona cewką indukcyjną wykonaną z miedzianego pręta, która z kolei jest połączona z generatorem częstotliwości radiowej 4-50 MHz (najczęściej stosowana 27-41 MHz) i mocy 1-5kW (najczęściej stosowana 2kW).

Gazowy argon przepływa przez rurkę kwarcową otoczoną cewką indukcyjną, przez którą przepływa prąd zmienny o częstotliwości i mocy nadanej przez generator. Przepływ prądu wywołuje powstanie pola magnetycznego. Za pomocą elektrody pomocniczej inicjuje się wyładowania iskrowe w przepływającym gazie otrzymując w ten sposób wolne elektrony. Elektrony są przyspieszane w zmiennym polu magnetycznym, w górnej części palnika.

**Przyspieszenie elektronów w cewce nazywa się wzbudzeniem (sprężeniem) indukcyjnym.** Wysokoenergetyczne elektrony zderzają się z atomami argonu w wyniku czego w reakcji łańcuchowej powstają dalsze elektrony czego rezultatem jest przekształcenie się gazu w plazmę.

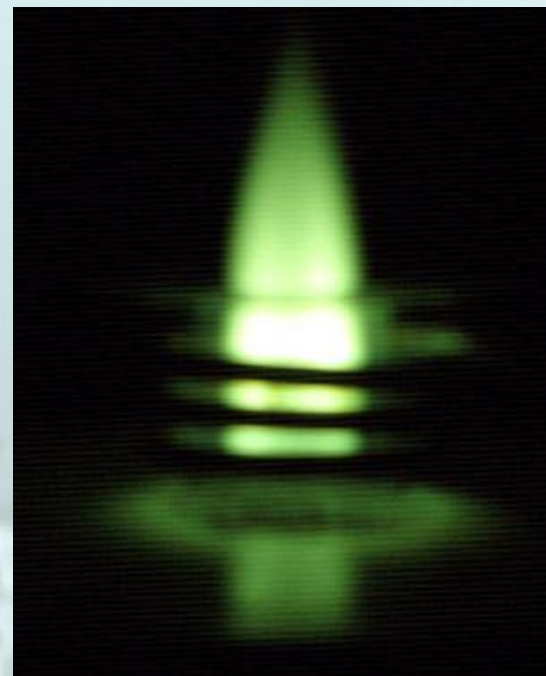
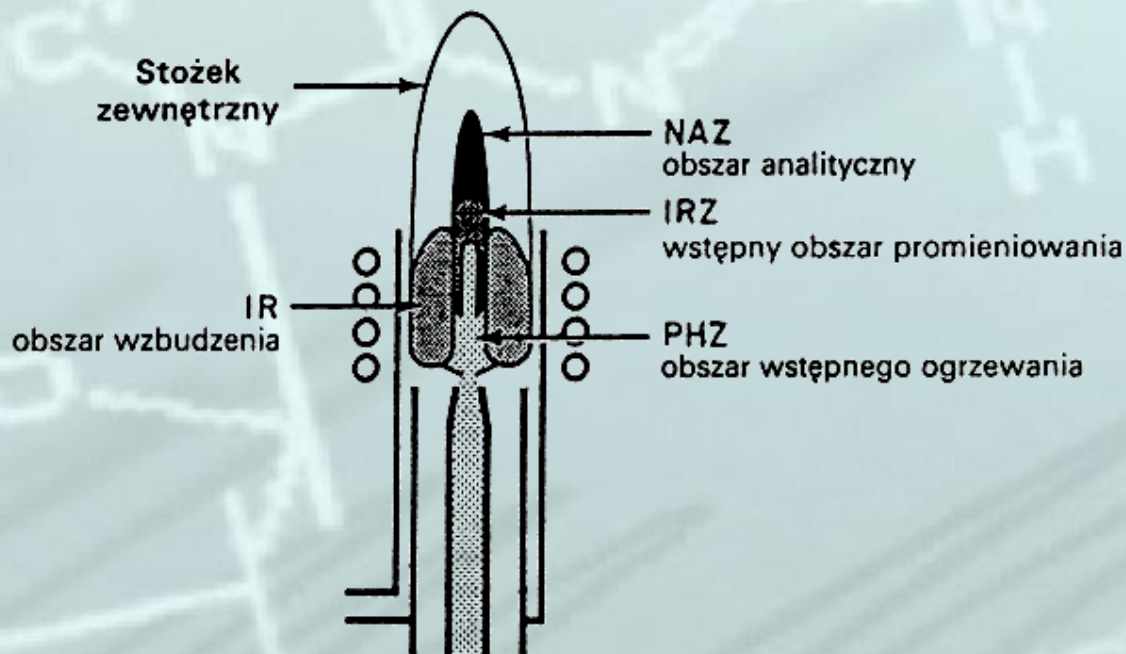




## PLAZMOWE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA – ICP c.d.

Plazma wzbudzona indukcyjnie składa się z atomów i jonów argonu oraz odpowiedniej ilości elektronów. Jest ona widoczna jako intensywne, świecące wyładowanie o charakterystycznym kształcie. Temperatura plazmy wynosi 6000-10000 K.

Schemat wyładowania plazmowego



Analizowana próbka, najczęściej w postaci roztworu jest wprowadzana przez nebulizator w strumień gazu nośnego i jest transportowana do rdzenia plazmy. W plaźmie zachodzi szereg procesów, które prowadzą do wzbudzenia atomów i w rezultacie emisji charakterystycznego dla danego pierwiastka promieniowania.

## PLAZMOWE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA – ICP c.d.

### atomizacja

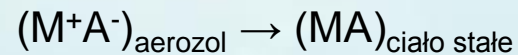
wstępne procesy zachodzą w czasie przepływu gazu nośnego przez wstępny obszar ogrzewania (PHZ Preheating Zone)

### jonizacja

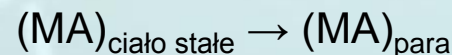
dla wielu procesów przy wzbudzeniu ICP najbardziej intensywne linie emisyjne pochodzą od jonów. Proces ten jest więc niezbędny.

Procesy te zachodzą przede wszystkim we wstępnym obszarze promieniowania (IRZ – Initial Radiation Zone) i w obszarze analitycznym (NAZ – Normal Analytical Zone), w którym najczęściej mierzy się intensywność emisji.

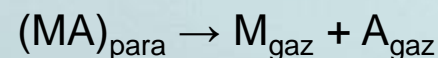
### odparowanie rozpuszczalnika



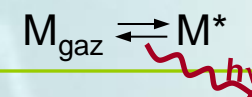
### przejście w stan pary



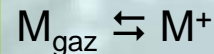
### dysocjacja termiczna



### wzbudzenie



### jonizacja

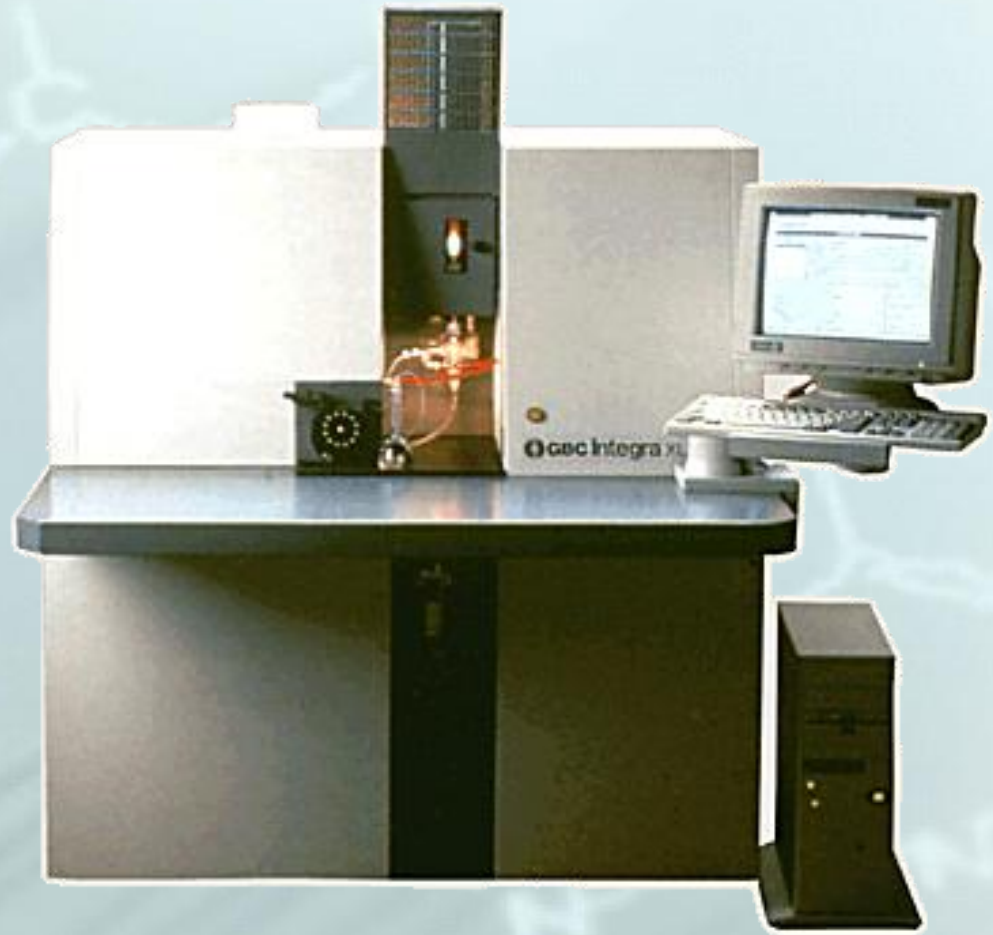


### wzbudzenie



## PLAZMOWE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA – ICP c.d.

palnik ICP





## PLAZMOWE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA – ICP c.d.

### Zalety ICP

- ♦ możliwość analizy jednego lub kilku pierwiastków, wynikająca z tego, że sygnały emisyjne niezbędne do uzyskania wyników są wysyłane poprzez wszystkie wzbudzone indywidua jednocześnie.
- ♦ możliwość oznaczania pierwiastków o wysokich potencjałach wzbudzenia dzięki wysokiej temperaturze,
- ♦ duży zakres prostoliniowości wskazań,
- ♦ bardzo dobra precyzja o dokładność, co daje możliwość oznaczania śladów,
- ♦ znaczne zwiększenie efektywności procesów wzbudzenia i jonizacji,
- ♦ zmniejszenie możliwości wystąpienia interferencji chemicznych dzięki wysokiej temperaturze,
- ♦ stabilność dzięki czemu jest najbardziej efektywnym źródłem emisyjnym w ESA,
- ♦ brak wpływów matrycy dzięki długiemu czasowi przebywania (ok. 2 ms) w centralnym obszarze plazmy,
- ♦ możliwość analizowania próbek naturalnych: woda, ścieki, metale, rudy, materiały geologiczne, materiały biologiczne, ropa naftowa i produkty ropopochodne.

## LASEROWE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA

**Laser** wytwarza ściśle monochromatyczną wiązkę promieniowania w zakresie od nadfioletu do podczerwieni. Wiązka laserowa charakteryzuje się dużą spójnością i dużym natężeniem.

Wiązkę lasera można zogniskować na małej powierzchni próbki (nawet  $50\ \mu\text{m}$ ), co powoduje odparowanie nawet bardzo odpornej termicznie substancji. Jednocześnie z odparowaniem następuje wzbudzenie termiczne. W przypadku gdy wzbudzenie laserem nie jest wystarczające można dodatkowo wzbudzać atomy wyładowaniem elektrycznym.

Materiał przy użyciu lasera może być analizowany:

- ♦ jednoetapowo – promień lasera pada na próbkę, której część ulega stopieniu i odparowaniu, a powstałe częściowo zjonizowane pary dają sygnał analityczny.
- ♦ dwuetapowo – po osadzeniu na elektrodach może być poddany wzbudzeniu w czasie późniejszym.

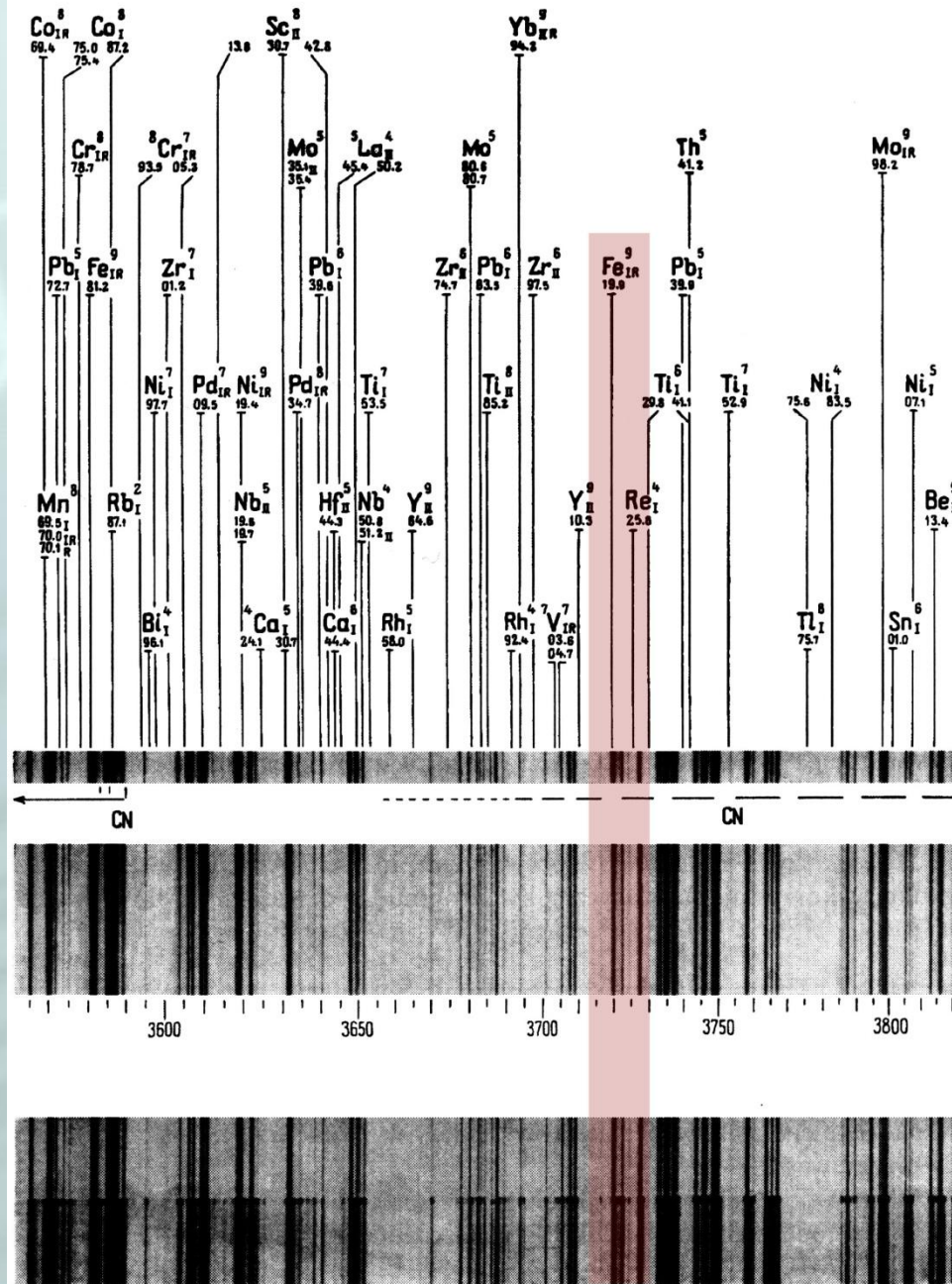
## LASEROWE ŹRÓDŁA WZBUDZANIA

Zastosowanie lasera w ICP-ESA umożliwia bezpośrednie wprowadzenie próbki stałej do plazmy. Jest to tzw. ablacja laserowa.

Polega ona na oddziaływaniu na próbkę laserem gazowym i wprowadzeniu jej w postaci zawiesiny w odpowiednim rozpuszczalniku do plazmy. Technika ta jest wyjątkowo użyteczna w analizie metali i stopów.

Zaletą lasera w porównaniu z elektrycznymi źródłami wzbudzenia jest to, że może on być stosowany do analizy materiałów przewodzących prąd jak i nieprzewodzących bez konieczności ich rozdrabniania i stosowania elektrod pomocniczych.

Fragment widma żelaza z naniesionymi liniami innych pierwiastków





Porównanie granic detekcji pierwiastków  
dla spektroskopii płomieniowej absorpcyjnej i emisyjnej

Spektroskopia emisyjna bardziej czuła	Czułość porównywalna	Spektroskopia absorpcyjna bardziej czuła
Al, Ba, Ca, Eu, Ga, Ho, In, K, La, Li, Lu, Na, Nd, Pr, Rb, Re, Ru, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, W, Yb	Cr, Cu, Dy, Er, Gd, Ge, Mn, Mo, Nb, Pd, Rh, Sc, Ta, Ti, V, Y, Zr	Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mg, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Zn