ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Молекулска и атомска спектроскопија

Атомска спектроскопија

Оддел IV. Спектрохемиски анализи

Поглавје 23Ѓ. Атомска спектроскопија (стр. 626-631)

Ског, Вест, Холер, Крауч, Аналитичка хемија

Поглавје 10. Спектроскопски методи на анализа

Харви, Модерна аналитичка хемија **(стр. 412-422, 434-441)**

Предавање 7а, Инструментални аналитички методи (Б), М. Стефова, 2013

http://hemija.pmf.ukim.edu.mk/subjects/view/213

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска спектроскопија - техники

Метод на атомизација	Температура на атомизација, °C	Основа на методот	Име и кратенка на методот
Пламен	1700-3150	апсорпција	Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС
		емисија	Атомска емисиона спектроскопија, АЕС
		флуоресценција	Атомска флуоресцентна спектроскопија, АФС
Електротермички	1200-3000	апсорпција	Електротермичка ААС
		флуоресценција	Електротермичка АФС
Индуктивно спрег-ната плазма со аргон	6000-8000	емисија	Спектроскопија со индуктивно спрегната плазма, ИЦП
		флуоресценција	Флуоресцентна спектроскопија со индуктивно спрегната плазма
DC* аргон плазма	6000-10 000	емисија	DC плазма спектроскопија, DCP
Електричен лак	4000-5000	емисија	Емисиона спектроскопија со електричен лак
Електрична искра	40 000(?)	емисија	Емисиона спектроскопија со електрична искра

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

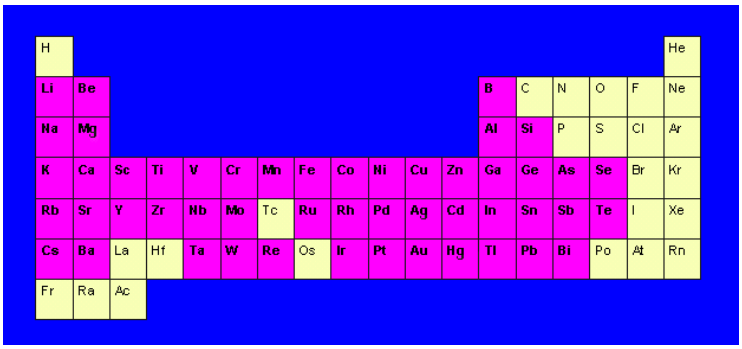
(Харви, Модерна аналитичка хемија, 412-422)

- Атомска апсорпциона и емисиона спектроскопија првпат употребени од **Kirchoff (1859)** и **Bunsen (1860)** за идентификација на елементи
- Развој на емисиони техники, стагнација на атомски апсорпциони техники се до
- **1955 год.** – воведување на атомска апсорпција како современа техника независно од **Walsh** и од **Alkemade**
- **1960-ти години** – први комерцијални инструменти

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Елементи за кои може да се примени:



ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

- Најважната разлика помеѓу спектрофотометар за атомска и оној за молекулска спектроскопија е потребата аналитот да се преведе во состојба на СЛОБОДНИ АТОМИ

⇒ АТОМИЗАЦИЈА – клучен чекор во секоја атомска спектроскопска техника – преведување на аналитот од цврста, течна или растворена форма, во форма на гас составен од слободни атоми

- Најчесто примерокот е во раствор (воден или органски растворувач)

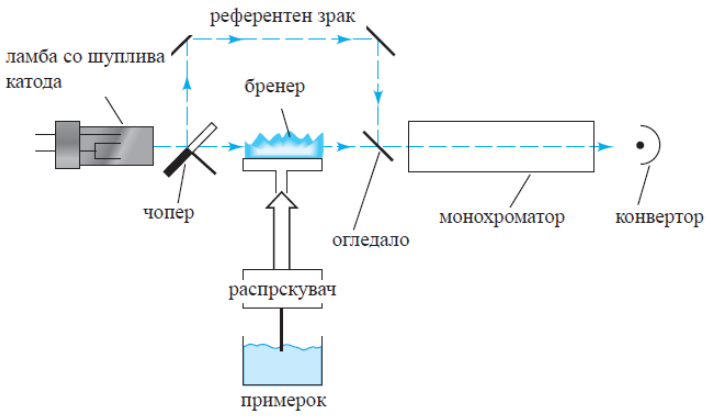
2 најчесто користени начини на атомизација:

- Атомизација во пламен
- Електротермичка атомизација

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Атомизација во пламен – пламени атомизери



ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Атомизација во пламен – пламени атомизери

Примерокот

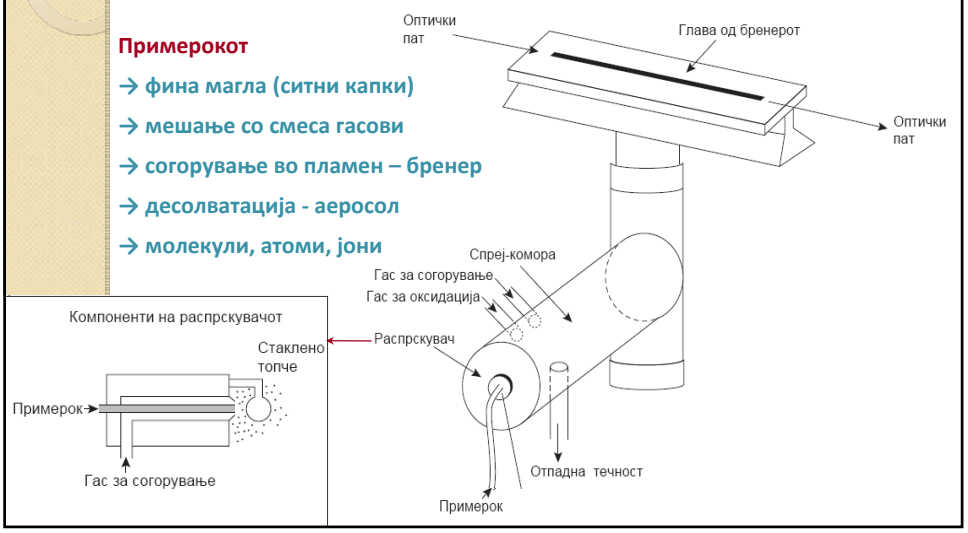
→ фина магла (ситни капки)

→ мешање со смеса гасови

→ согорување во пламен – бренер

→ десолватација - аеросол

→ молекули, атоми, јони



ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Атомизација во пламен – пламени атомизери

Смеси од гасови кои се користат:

Гас за согорување	Оксидационен гас	Температурен интервал (°C)
природен гас	воздух	1700 – 1900
водород	воздух	2000 – 2100
ацетилен	воздух	2100 – 2400
ацетилен	азот субоксид	2600 – 2800
ацетилен	кислород	3050 - 3150

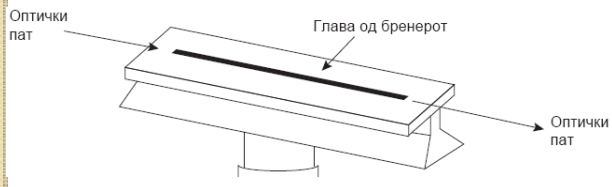
- Гасовите се мешаат во **стехиометриски однос**, некогаш е добро да има **вишок од гасот за согорување** (да се спречи оксидација)
- Бренерот е обично со **долг тесен отвор** ⇒ долг оптички пат низ пламенот → **стабилен пламен, поголема *A* т.е. поголемо *b*** (од $A = \varepsilon bc$)

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

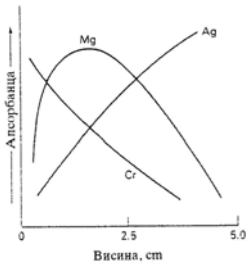
Атомизација во пламен – пламени атомизери

- Носач на бренерот – хоризонтално и вертикално подесување поради различни температурни профили на апсорбанцата



Внесување на проба:

- Континуирано всмукување (2-5 mL)
- Микроколичество – еднократно 50-250 µL (ако е ограничен волуменот на пробата) – краткотраен сигнал за мерење



ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Атомизација во пламен – пламени атомизери

- Главна предност: репродуцибилно внесување на проба
- Недостаток: слаба ефикасност на атомизацијата поради две причини:

– Аеросолта создадена во небулизерот има 95% поголеми капки кои се отстрануваат и воопшто не одат во пламенот (голема потрошувачка на проба)

– Разредување на примерокот со голем волумен на гасови за согорување

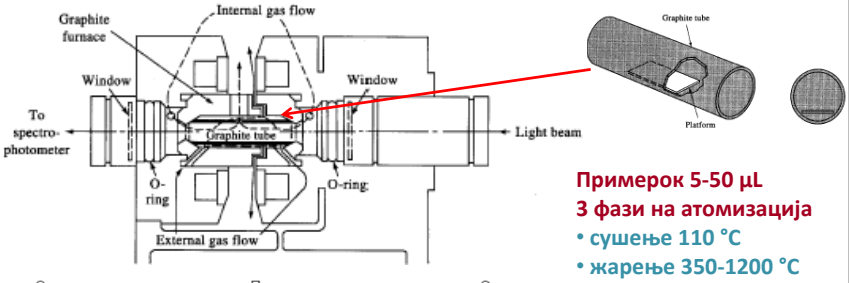
⇒ Намалување на осетливоста

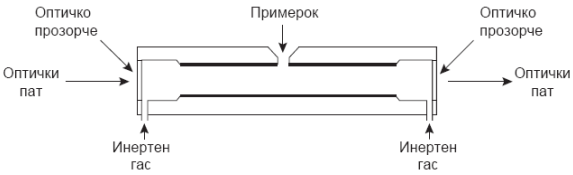
ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Електротермички атомизери – графитна печка

- **Загревање со електрична струја ⇒ зголемување на осетливоста**





Примерок 5-50 µL
3 фази на атомизација
- **сушење 110 °C**
- **жарење 350-1200 °C**
- **атомизација 2-3000 °C**

Пик со висина/површина пропорционална на *c*
1-2 min – едно мерење

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Електротермички атомизери – графитна печка

Предности

⇒ **зголемување на осетливоста** – поради задржување на пареите од пробата во графитната цевка. Концентрацијата на аналитот може да биде и 1000 пати поголема од онаа што се добива при атомизација во пламен

⇒ **подобрена граница на детекција**

⇒ **НО, за сметка на намалена прецизност** - ефикасноста на атомизацијата зависи од физичкиот контакт на пробата со графитната цевка

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

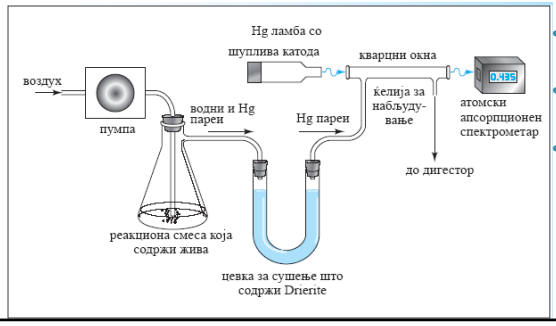
Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Други методи на атомизација

- **При некои хемиски реакции → испарливи производи:**

→ пр. елементите As, Se, Sb, Bi, Ge, Sn, Te, Pb при реакција со $NaBH_4$ во кисела средина образуваат испарливи хидриди, кои со инертен гас може да се доведат во пламен или во загреана кварцна цевка на оптичкиот пат на зрачењето

- **Метод на ладни пареи за определување на жива**

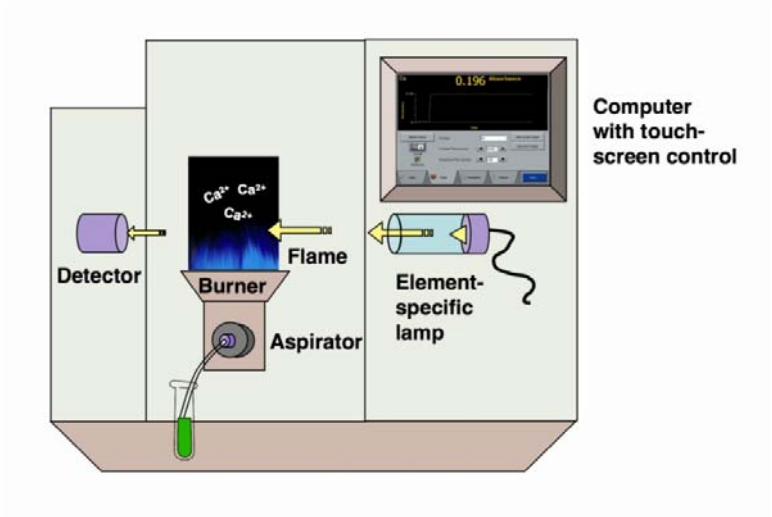


- разложување со HNO_3 и H_2SO_4 → Hg(II)
- редукција со $SnSO_4$ и хидроксиламин сулфат
- пареа со Hg → сушење → мерење со ААС

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Инструменти



Во нашата лабораторија за атомска спектроскопија: пламена ААС, електротермичка ААС, метод на ладни пареи поврзан со ААС (на вежби-демонстрација)

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

- **Примена – квантитативна анализа – САМО!**

- **Широка примена → анализа на траги од метали во примероци со различни матрици** (чисти и отпадни води, воздух, биолошки проби, храна, легури, бензини, карпи, седименти...)

- **При развивање на аналитичка метода со примена на ААС:**

→ Избор на метода за атомизација

→ Избор на бранова должина и ширина на процепот

→ Начин на подготовка на примерокот за анализа

→ Намалување на спектрални и хемиски интерференции

→ Избор на метода за стандардизација

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Примена – квантитативна анализа

→ Изборот на метода за атомизација зависи од концентрацијата на аналитот во примерокот кој треба да се анализира

Електротермичка атомизација

– поосетлива – пониски граници на детекција,

– и кога имаме на располагање мал волумен од примерок

Пламена атомизација

– попрецизна – таа <u>секогаш кога може!</u>

– помали интерференции кај пламена атомизација

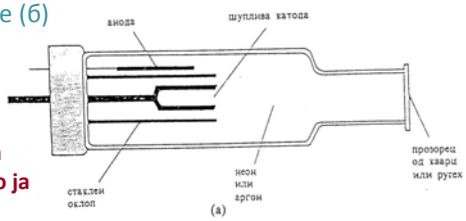
ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Примена – квантитативна анализа

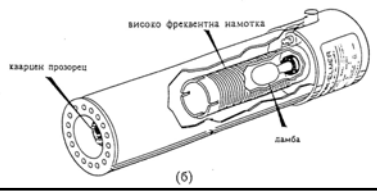
→ Избор на бранова должина и ширина на процепот

- **Извори на зрачење (линиски)**– ламба со шуплива катода (а) или ламба со електрично празнење (б)



Неопходен е извор што ќе емитира зрачење со λ – токму како онаа што ја апсорбира примерокот!

→ **Мора да имаме ламба за секој аналит! Евентуално комбинирани за неколку аналити** (Ca, Mg и Al; Fe, Cu и Mn; Cu, Zn, Pb и Sn; Cr, Co, Cu, Fe, Mn и Ni)



ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Примена – квантитативна анализа

→ Избор на бранова должина и ширина на процепот

Се избира бранова должина која ќе овозможи најголема осетливост!
Тоа се обично најинтензивните т.н. **резонантни линии** кои се најинтензивните линии во атомскиот спектар на елементот кои се должат на премин на валентните електрони од основното во некое од првите повисоки енергетски нивоа.

Може да се избере и друга λ ако:
- се работи за високи концентрации
- на λ_{max} има интерференции (апсорпција од некој друг конституент на примерокот во подрачје ± 0,01 nm од избраната λ_{max})

Ламбата го зрачи спектарот на елементот кој го содржи и спектарот на гасот со кој е исполнета
- се избира поширок монохроматорски процеп → поголема моќност на зрачење (ако нема спектрални пречки од друг конституент на пробата)

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Примена – квантитативна анализа

→ Начин на подготовка на примерокот за анализа

Пробата:
- треба да е течна или во раствор
- ако е цврста – треба да се раствори во соодветен р-рувач
- ако не се раствора – треба да се разложи (киселини, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, загревање, микробранови)

Може да се анализира:
- директно
- да се разреди
- екстрахира
- за да се доведе во состојба соодветна за методата на атомизација

Пр. Серум не може директно да се внесе ниту во пламен ниту во графитна печка; тешки метали може да се екстрахираат од комплексни матрици со комплексирање со пиролидиндитиокарбамат па потоа екстракција во МИБК → ЕТ ААС

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Примена – квантитативна анализа

→ Намалување на спектрални и хемиски интерференции

Спектрални интерференции = апсорпционата линија на аналитот се совпаѓа со:

- апсорпциона линија од друг елемент присутен во пробата
- широка молекулска лента од некоја компонента од пробата
- расеано зрачење од изворот (особено под 300 nm)

Кај пламена атомизација – можно е образување на молекулски форми (оксиди, хидроксиди) и расејување од пламенот ⇒ зголемена апсорбанца поради фон (позадина, background)

Како да се изврши корекција на апсорпцијата, расејувањето од фонот?

- Со подготовка на стандарди како и матрицата
- Со промена на пламенот т.е. со употреба на пламен со повисока *t*
- Со употреба на методи за корекција на фонот (background correction)
  - деутериумова background корекција (на фонот)
  - Zeeman-ов коректор

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Примена – квантитативна анализа

→ Намалување на спектрални и хемиски интерференции

Хемиски интерференции најчесто:

1. Формирање на неиспарливи соединенија на аналитот
2. Јонизација на аналитот (M и M^{n+} имаат различни апсорп. спектри)

Пр. Al^{3+} и PO_4^{3-} во голема мерка ја намалуваат апсорбанцата на Ca^{2+} поради образување на честички од Al-Ca-O и $Ca_3(PO_4)_2$ со високи ТТ.

Решенија:

- зголемување на *t* за да не се формираат неиспарливи соединенија
- додавање на ослободувачки реагенс – реагенс кој полесно реагира со елементот кој пречи при анализата (додавање на Sr^{2+} или La^{3+} во претх. пр. го минимизира влијанието на Al^{3+} и PO_4^{3-} бидејќи се врзува со нив)
- додавање на заштитен реагенс – кој реагира со аналитот → стабилен испарлив комплекс (пр. 1% EDTA намалува влијание од PO_4^{3-} а не и од Al^{3+})
- спречувачи на јонизација – хемиски видови кои се јонизираат лесно т.е. полесно од аналитот (K, Cs) – ако се присутни во доволна концентрација во пламенот обезбедуваат електрони за да се спречи јонизација на аналитот.

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Примена – квантитативна анализа

→ Избор на метода за стандардизација

- Беров закон – применлив и за атомска апсорпција ⇒ калибрациони криви = прави!
- Но, линеарност – во ограничени концентрациски подрачја

Решенија:

- калибрациона права со серија од стандарди
- нелинеарна калибрациона крива – може да е крива од втор или трет степен (во определен опсег на концентрации)
- квантитативна анализа со метода на надворешен стандард – но, заради проблеми со матрицата често се користи метода на стандарден додаток.

ОПТИЧКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Атомска апсорпциона спектроскопија, ААС

Резиме

→**Подрачје на примена** – идеална за микро и ултрамикро концентрации а може секако и за поголеми (разредување), мал волумен проба

→**Точност** – 0,5-5 % кога ќе се минимизираат спектрални и хемиски интерференции

→**Прецизност** – за *A*>0,1-0,2, RSD е од 0,3-1% за пламена, а 1-5% за електротермичка атомизација

→**Осетливост** – за пламена атомизација неопходно е определување на оптимални услови (гориво, пламен, позиција, брзина на внесување на проба), за електротермичка атомизација – оптимално време и температура на сушење, жарење и атомизација, **многу важна е матрицата – подобрување на осетливоста со додавање на реагенси**

→**Селективност** – извонредна поради малата ширина на апсорпц. линии

→**Време, цена, опрема** – 250-350 мерења/час со автоматизиран систем со пламена атомизација, 20-30 со електротермичка. 10 000-70 000 $ за инструмент (double-beam, auto-sampler, lamp-exchanger, software)