

Podstawy teoretyczne absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Lidia Kozak, Przemysław Niedzielski*

W poprzednim artykule (LAB 5/2008) wskazano zjawisko oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią, jako podstawę wielu technik analitycznych. W niniejszym artykule przedstawiono teoretyczne podstawy absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Rozwój technik spektrometrycznych

Absorpcyjna spektrometria atomowa to technika analityczna znana od 50 lat i z ogromnym powodzeniem stosowana do oznaczania śladowej zawartości pierwiastków, głównie metali. Jest to technika spektrometryczna oparta na pomiarze oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią zarówno w zakresie widzialnym jak i promieniowania nadfioletowego.

W XVII wieku w Newton stwierdził, że promieniowanie słoneczne – światło jest złożone z wielu składowych o różnych barwach, które nałożone na siebie dają światło białe. Światło białe może zostać rozszczepione za pomocą pryzmatu na składowe o różnych barwach (długościach fali). W XVIII wieku powstały pierwsze urządzenia rozszczepiające promieniowanie – siatki dyfrakcyjne (projektu Rittenhouse'a 4,2 rysy na milimetr). Badania widma słonecznego prowadzone były nadal w XIX wieku (Wollaston, Fraunhofer). Kirchoff badał widma pierwiastków emitowane w płomieniu, barwienie

płomienia przez pierwiastki takie jak sód, potas czy wapń. W 1870 Rutherford skonstruował siatkę zawierającą 698 rys na milimetr. W wieku XX powstaje szereg technik analitycznych wykorzystujących oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią. Jedną z rozwijających się technik była spektrografia - pomiar emisji promieniowania w łuku elektrycznym. Próbkę odparowywana była w łuku prądu elektrycznego i mierzone były w sposób jakościowy (długość fali emitowanego promieniowania) i ilościowy (natężenie emitowanego promieniowania) składowe widma emitowanego przez oznaczane pierwiastki. Rozwija się również emisyjna spektrometria atomowa polegająca na pomiarze emisji promieniowania pierwiastków w płomieniu. Lata 40.-50. XX wieku to początek technik wykorzystujących indukcyjnie wzbudzoną plazmę z różnymi technikami detekcji (emisji atomowej czy spektrometrii mas). Początki absorpcyjnej spektrometrii atomowej również sięgają lat 50. XX wieku. Jest więc to technika stosunkowo młoda, choć jej podsta-

wy zakorzenione są w rozwoju nauki.

Aktualnie możemy określić dwie, z jednej strony konkurencyjne, a z drugiej strony jednocześnie komplementarne grupy technik analitycznych wykorzystywanych do oznaczeń zawartości pierwiastków w różnego rodzaju próbkach – techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej (różniące się rodzajem atomizera) i techniki wykorzystujące indukcyjnie wzbudzoną plazmę (z różnymi rodzajami detekcji). Inne techniki analityczne stanowią uzupełnienie do tych dwóch grup technik instrumentalnego oznaczania zawartości pierwiastków.

Podstawy teoretyczne techniki absorpcyjnej

Atom w stanie podstawowym może absorbować kwant promieniowania (foton), o energii odpowiadającej różnicy energii pomiędzy stanem podstawowym i stanem wzbudzonym. Wracając do stanu podstawowego atom emituje kwant promieniowania o energii równej różnicy energii poziomów (pomiędzy stanem podstawowym i stanem wzbudzonym), czyli równej

energii promieniowania absorbowanego. Oznacza to, że atom w stanie podstawowym może absorbować jedynie promieniowanie o ściśle określonych długościach fali, przez atom w stanie wzbudzonym może być emitowane promieniowanie również o ściśle określonych długościach fali. Atomy danego pierwiastka będą absorbowały promieniowanie o charakterystycznych długościach fali. Zatem widmo promieniowania absorbowanego przez wolne atomy nie będzie miało charakteru ciągłego. Widmo absorpcji tożsame z widmem emisji promieniowania elektromagnetycznego emitowanego przez wolny atom będzie miało postać postaci wąskich linii odpowiadających długościom fali, przy których nastąpić proces emisji czy absorpcji.

Prawa absorpcji

1 prawo absorpcji

Wiązka promieniowania monochromatycznego po przejściu przez jednorodny ośrodek absorbujący o grubości b ulega osłabieniu według równania:



$$I = I_0 \cdot e^{-kb}$$

gdzie:

I – natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek absorbujący,

I_0 – natężenie wiązki promieniowania monochromatycznego padającego na jednorodny ośrodek absorbujący,

b – grubość warstwy absorbującej,

k – współczynnik absorpcji,

e – podstawa logarytmu naturalnego, co można zapisać:

$$\ln \frac{I_0}{I} = kb = A$$

lub

$$A = \log \frac{I_0}{I} = ab$$

gdzie:

a – współczynnik absorpcji ($a = 0,4343 k$),
 A – zdolność pochłaniania promieniowania - **absorbancja**.

Jeśli wiązka promieniowania monochromatycznego przechodzi przez jednorodny ośrodek absorbujący to **absorbancja** jest proporcjonalna do grubości warstwy absorbującej.

II prawo absorpcji (prawo Lamberta - Beera)

Jeżeli współczynnik absorpcji rozpuszczalnika jest równy zeru, to absorpcja promieniowania monochromatycznego przechodzącego przez jednorodny roztwór wyraża się równaniem:

$$I = I_0 \cdot e^{-kbc}$$

lub

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc$$

Absorbancja jest więc wprost proporcjonalna do stężenia roztworu c i do grubości warstwy absorbującej b .

Oslabienie intensywności promieniowania zależy, więc nie tylko od grubości warstwy absorbującej, ale również od ilości indywidualnych absorbujących promieniowanie obecnych w warstwie ośrodka absorpcyjnego. Absorbancja promieniowania determinowana jest przez dwa czynniki: grubość warstwy absorbującej i stężenie roztworu.

III prawo absorpcji – prawo addytywności absorpcji

W układzie wieloskładnikowym, gdy przy danej długości fali kilka różnych składników roztworu absorbuje promieniowanie, absorbancja (A) równa jest sumie absorbancji ($A_1, A_2, A_3 \dots A_n$) dla poszczególnych składników obecnych w układzie.

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$$

Podstawy techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Ustalenia Kirchhoffa i Bunsena (1859 – 1861)

Promieniowanie przechodzące przez jednorodny ośrodek ulega absorpcji:

- a) źródłem linii absorpcyjnych w widmie są wolne atomy pierwiastków (nie ich związki),
- b) wolne atomy mogą absorbować promieniowanie przy długościach fali, przy których mogą je emitować,

c) otrzymane widmo absorpcyjne jest charakterystyczne dla danego pierwiastka.

Absorbancja w absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Absorbancja w absorpcyjnej spektrometrii atomowej może być opisana równaniem:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_\lambda b N$$

gdzie

ϵ_λ - molowy współczynnik absorpcji przy długości fali λ ,
 b - długość drogi optycznej,
 N - liczba wolnych atomów w środowisku absorbującym:

$$N = rc$$

gdzie:

c – stężenie badanego roztworu,
 r – współczynnik proporcjonalności.

Z powyższych równań wynika podstawowa zależność wykorzystywana w analizie ilościowej w technice absorpcyjnej spektrometrii atomowej:

$$A = (\epsilon_\lambda)_{\max} rcb$$

gdzie:

$(\epsilon_\lambda)_{\max}$ – wartość współczynnika absorpcji w maksimum linii spektralnej.

Absorbancja w absorpcyjnej spektrometrii atomowej jest wprost proporcjonalna do stężenia analizowanego roztworu i długości warstwy absorpcyjnej, ponadto współczynnik absorpcji zależy od temperatury.

Procesowi absorpcji promieniowania przez wolne atomy

towarzyszy szereg innych zjawisk, które mogą wpływać na wartość absorbancji. Zjawiska te możemy podzielić na procesy specyficzne, czyli dotyczące absorpcji czy emisji promieniowania przez wolne atomy oznaczanego pierwiastka oraz niespecyficzne – emisja czy absorpcja promieniowania przez pozostałe atomy i cząsteczki obecne w środowisku absorbującym. Są to emisja promieniowania przez atomy w stanie wzbudzonym, fluorescencja, emisja i absorpcja szerokopasmowa, ponadto większe cząstki mogą rozpraszać promieniowanie przechodzące przez ośrodek absorpcyjny. W środowisku absorpcyjnym zachodzi, więc wiele konkurencyjnych procesów. Konieczne jest, zatem wyeliminowanie procesów przeszkadzających (procesów konkurencyjnych do absorpcji specyficznej), gdyż w rzeczywistości zależność określająca wartość absorbancji ma postać:

$$A = \frac{a}{\sqrt{T}} N_g I - BN_g - CN_g - D + E + F$$

gdzie:

- A – absorbancja,
- $- BN_g$ – emisja cieplna jednakowych atomów charakterystycznych,
- $- CN_g$ – fluorescencja atomowa jednakowych atomów charakterystycznych,
- $- D$ – emisja (głównie cieplna) wszystkich innych cząstek plazmy (atomów, cząsteczek, ciał stałych i ciekłych),
- $+ E$ – absorpcja promieniowania przez wszystkie inne cząstki plazmy,

+ F – rozpraszanie promieniowania głównie przez (nieodparowane cząstki plazmy) – rozpraszanie Rayleigha.

Absorpcja a emisja atomowa

W plazmie niskotemperaturowej (1000-4000 K) energia plazmy jest niewystarczająca, by proces wzbudzenia mógł zajść dla znaczącej liczby atomów. Większość atomów pozostaje, więc w stanie podstawowym. Zależność między liczbą atomów w stanie podstawowym a liczbą atomów w stanie wzbudzonym jest wyrażona równaniem (wzór Boltzmanna):

$$\frac{N^*}{N_g} = \frac{g^*}{g_g} e^{-E_a/(kT)}$$

gdzie

N^* - liczba cząstek w stanie wzbudzenia,

N_g - liczba cząstek w stanie podstawowym,

g, g_g - wagi statyczne odpowiednich stanów,

E_a - energia wzbudzenia,

k - stała Boltzmanna,

T - temperatura.

Wartości N^*/N_g są bardzo małe (10^{-4} – 10^{-15}) niezależnie, czy pierwiastek podlega wzbudzeniu łatwo (Na) czy trudno (Zn). Wraz ze wzrostem temperatury o 1000 K wartości te wzrastają o kilka rzędów wielkości, jednak można stwierdzić, że liczba atomów w stanie podstawowym jest praktycznie równa ogólnej liczbie atomów.

Przy zastosowaniu plazm niskotemperaturowych, jako ośrodka absorpcyjnego / emisyjnego absorpcja ma, więc dużą wartość w porównaniu z transmitancją, w konsekwencji absorpcyjna spektrometria atomowa charakteryzuje się wyższą czułością. Widmo absorpcyjne jest uboższe w porównaniu z emisyjnym. Dodatkowo w przeciwieństwie do emisji absorpcja praktycznie nie jest zależna od temperatury.

Podstawowe zalety absorpcji atomowej to:

- znaczna absorpcja dla przejść ze stanu podstawowego (stan główny) – stąd duża czułość analityczna;
- znaczną intensywność wykazując tylko linie odpowiadające

przejściom ze stanu podstawowego, otrzymane widmo jest, więc ubogie w linie i charakteryzuje się doskonałą selektywnością spektralną (brak koincydencji);

- absorpcja jest niemal niezależna od temperatury – liczba cząstek w stanie podstawowym (N_g) jest prawie stała.

Techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Dla określenia technik absorpcyjnej spektrometrii atomowej najczęściej stosowane są akronimy pochodzące od ich nazw angielskich:

AAS – atomic absorption spectrometry - absorpcyjna spektrometria atomowa,

FAAS – flame atomic absorption spectrometry - płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa,

ETAAS – electrothermal atomic absorption spectrometry - elektrotermiczna absorpcyjna

spektrometria atomowa,

GFAAS – graphite furnace atomic absorption spectrometry – absorpcyjna spektrometria

atomowa z piecem grafitowym

HGAAS – hydride generation atomic absorption spectrometry - absorpcyjna spektrometria atomowa z generowaniem wodoroków

CVAAS – cool vapor atomic absorption spectrometry - absorpcyjna spektrometria atomowa zimnych par (rtęci).

Literatura

L. Kozak, P. Niedzielski, Zjawisko absorpcji promieniowania jako podstawa techniki analitycznej, LAB, 5, 2008, 6-9.

W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN Warszawa 1996

M. Pinta; *Absorpcyjna spektrometria atomowa Zastosowania w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 1977

K. Dittrich, *Absorpcyjna spektrometria atomowa*, PWN Warszawa 1988.

*dr Lidia Kozak, prof. UAM dr hab. Przemysław Niedzielski; Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Analizy Wody i Gruntów, Poznań, e-mail: pnied@amu.edu.pl

ZOSTAŃ RZECZNIKIEM WŁASNYCH, NAUKOWYCH OSIĄGNIĘĆ SZKOŁA PROMOCJI NAUKI CITTRU

16 maja rozpoczął się kolejny cykl warsztatów Szkoły Promocji Nauki. Organizatorem zajęć jest działające na Uniwersytecie Jagiellońskim – Centrum Innowacji, Transferu Technologii i Rozwoju Uniwersytetu (CITTRU), a uczestnikami naukowcy, doktoranci i studenci zainteresowani praktycznymi sposobami popularyzowania nauki.

Tym, którzy chcą poszerzyć swoje umiejętności informacyjne, Szkoła Promocji Nauki CITTRU oferuje cztery czterogodzinne szkolenia z zakresu czterech kluczowych, promocyjnych kompetencji: **skutecznej prezentacji, strategii promocji w Internecie, tworzenia materiałów poligraficznych oraz kontaktu z mediami**. Taki zestaw może być traktowany jako niezbędny dla każdego naukowca, chcącego stać się rzecznikiem własnej naukowej kariery.

WIĘCEJ: www.cittru.uj.edu.pl/?q=pl/node/1267