



Podstawy spektrometrii

Aparatura w absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Lidia Kozak, Przemysław Niedzielski*

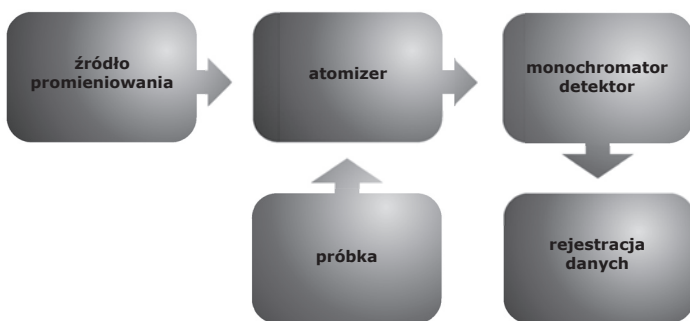
Spektrometry absorpcji atomowej zbudowane są z następujących podstawowych części: źródła promieniowania, atomizera, monochromatora, detektora, wzmacniacza, rejestratora sygnału-komputera (rys. 1).

Spektrometry stosowane w absorpcyjnej spektrometrii atomowej mogą być jedno- lub dwuwiązkowe. W spektrometrach *jednowiązkowych* promieniowanie opuszczające źródło trafia do atomizera, a następnie do monochromatora i detektora. Wszelkie

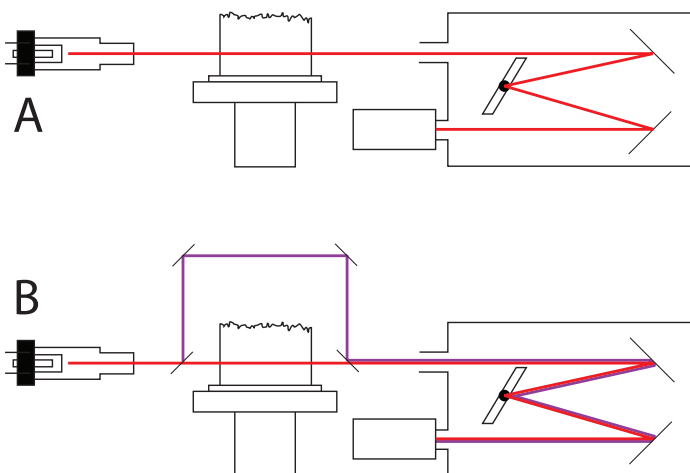
wahania stabilności emisji promieniowania przez źródło promieniowania bezpośrednio wpływają tu na uzyskiwany sygnał analityczny (rys. 2A). W spektrometrach *dwuwiązkowych* promieniowanie dzielone jest przez zwierciadło półprzepuszczalne na dwie wiązki. Jedna wiązka przechodzi przez atomizer, druga kierowana do układu optycznego szeregu zwierciadeł, przechodzi przez niego i trafia do detektora. Dodatkowo wirujący krążek raz puszcza promieniowanie przez atomizer raz przez układ optyczny. Kilkadziesiąt razy na sekundę urządzenie odczytuje intensywność promieniowania przechodzącego przez układ zwierciadeł i przez atomizer. Z różnicy intensywności tych dwóch wiązek promieniowa-

nia urządzenie odczytuje osłabienie wiązki, czyli wartość absorpcji promieniowania. Intensywność promieniowania dzielonego na dwie wiązki jest osłabiona, kosztem obniżenia czułości otrzymujemy większą stabilność pracy (rys. 2B).

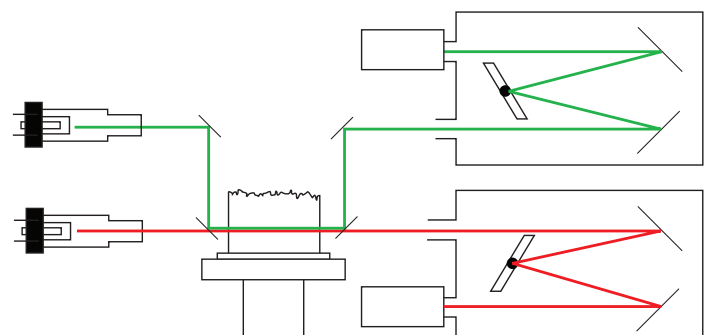
Innym rodzajem aparatów są spektrometry *wielokanałowe*, które w uproszczeniu stanowią połączenie kilku pojedynczych spektrometrów. Do atomizera spektrometru wielokanałowego kierowane jest promieniowanie emitowane przez kilka źródeł promieniowania, następnie kierowane do kilku układów monochromator-detektor (rys. 3). Spektrometry wielokanałowe pozwalają więc na równoczesne oznaczenia kilku pierwiastków. Jednak stopień skomplikowania tych urządzeń oraz



Rys. 1. Schemat blokowy spektrometru absorpcyjnej spektrometrii atomowej



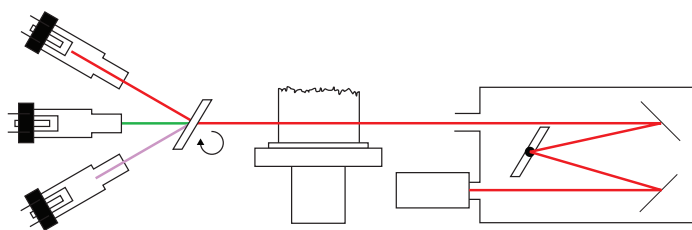
Rys. 2. Spektrometr jednowiązkowy (A) i dwuwiązkowy (B)



Rys. 3. Spektrometr dwukanałowy

ich wysoka cena spowodowały, że spektrometry te stosunkowo rzadko spotykane są w laboratoriach.

Spektrometry *sekwencyjne* pozwalają na oznaczanie kilku pierwiastków w toku jednej analizy. Skonstruowane są w ten sposób, że na drodze optycznej promieniowania ustawione jest ruchome zwierciadło, które zmieniając kąt nachylenia wybiera promieniowanie z jednego spośród wielu włączonych w tym samym czasie źródeł promieniowania (lamp) i kieruje je do atomizera. Jakkolwiek w danym momencie oznaczamy jeden pierwiastek podobnie, jak w analizie z jednym źródłem promieniowania, to jednak szybkie przestrojenie się układu optycznego spektrometru umożliwi oznaczanie zawartości wielu pierwiastków w trakcie pojedynczej analizy. W „klasycznej” absorpcyjnej spektrometrii atomowej odczytywany jest sygnał analityczny dla wzorców celem skonstruowania krzywej wzorcowej a następnie wykonywany jest pomiar sygnału analitycznego dla badanych próbek i określana jest zawartość jednego pierwiastka. Dla oznaczenia zawartości wielu pierwiastków tok ten powtarzany musi być wielokrotnie, każdorazowo po przestrojeniu (wybór odpowiedniego źródła promieniowania i analitycznej długości fali, ewentualnie parametrów pracy atomizera). Technika absorpcyjnej spektrometrii atomowej jest więc bardzo czasochłonna. W analizie sekwencyjnej, wykorzystując obrót zwierciadła umożliwiający szybkie przestrojenie



Rys. 4. Spektrometr sekwencyjny

spektrometru, możliwe staje się szybkie oznaczanie zawartości wielu pierwiastków w czasie pojedynczej analizy (rys. 4). Daje to nawet kilkukrotne skrócenie czasu analizy.

Źródło promieniowania

W absorpcyjnej spektrometrii atomowej konieczne jest zastosowanie źródła emitującego fale o ściśle określonej długości indywidualnej dla każdego pierwiastka. W zależności od właściwości oznaczanego pierwiastka stosuje się dwa typy lamp.

Lampy z katodą wnękową (HCL) zbudowane z cylindrycznej bańki szklanej o długości od 100 do 200 mm i szerokości od 40 do 60 mm. Wewnątrz znajduje się katoda w postaci walca z wnęką, wykonana z oznaczanego pierwiastka (lampy jednopierwiastkowe) lub stopu oznaczanych pierwiastków (lampy wielopierwiastkowe).

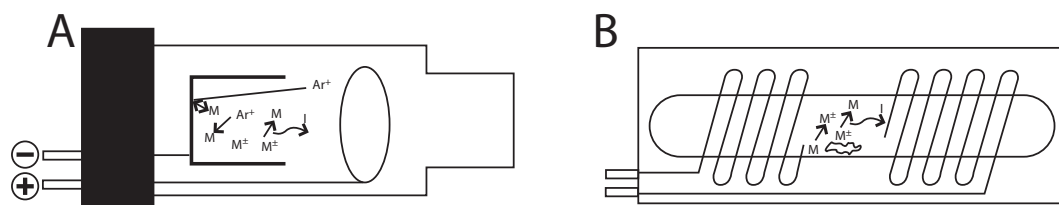
Lampę wypełnia gaz obojętny (najczęściej argon) pod zmniejszonym ciśnieniem. Anodą stanowi drut wolframowy (rys. 5A). Przyłożenie napięcia pomiędzy katodą a anodą (ok. 600 V) powoduje powstanie jonów argonu, które przyspieszając w polu elektrycznym bombardują katodę wybijając atomy pierwiastka lub pierwiastków, z których jest zbudowana. Zderzenia wybitych atomów pierwiastka z jonami argonu powodują przekazanie energii jonów argonu atomom pierwiastka, a tym samym ich wzbudzenie (przejście ze stanu podstawowego do wzbudzonego). Wzbudzone atomy przechodząc powtórnie do stanu podstawowego emitują promieniowanie o długości fali charakterystycznej dla danego pierwiastka. Promieniowanie to emitowane jest przez okienko kwarcowe umieszczone na wprost katody. Lampy wielopierwiastkowe mogą mieć gorsze parametry pracy od jednopierwiastkowych, ale są wygodniejsze w sto-

sowaniu, zmniejszają koszty i upraszczają konstrukcję układu analitycznego.

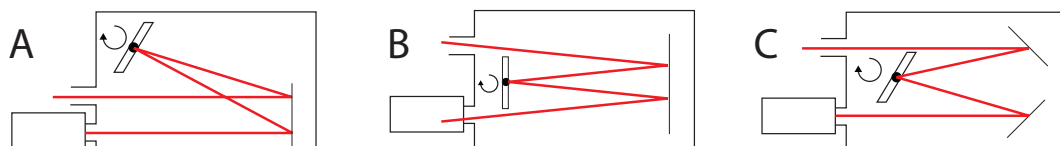
Bezelektrodowe lampy wyładowcze (EDL) konstruowane dla pierwiastków, dla których trudno jest wykonać trwałą mechanicznie katodę wnękową, np. As, Sb, Se, Te. W lampach tych oznaczany pierwiastek, w postaci niewielkiej naważki (1-2 mg), umieszczany jest zamkniętej bańce kwarcowej, wypełnionej gazem szlachetnym (Ar, Ne) pod zmniejszonym ciśnieniem (0,2-0,8 hPa), wokół której generowane jest promieniowanie elektromagnetyczne o częstotliwości zbliżonej do częstotliwości radiowej (rys. 5B). W skutek indukcji, próbka pierwiastka ulega nagraniu, odparowaniu, atomy zderzają się ze sobą oraz z atomami gazu obojętnego i zachodzi proces emisji promieniowania.

Monochromator

Zadaniem monochromatora jest eliminacja całego zakresu promieniowania nie będącego promieniowaniem źródła, a przepuszczenie jedynie linii rezonansowej lampy, czyli promieniowania emitowanego przez oznaczany pierwiastek. Monochromator składa się ze



Rys. 5. Lampa z katodą wnękową (A) i lampa bezelektrodowa (B)



Rys. 6. Monochromatory Littrowa (A), Eberta (B) i Czernego-Turnera (C)

szczeliny wejściowej, elementu rozszczepiającego (pryzmatu, siatki dyfrakcyjnej), układu zwierciadeł lub soczewek oraz szczeliny wyjściowej. W większości monochromatorów używa się siatki dyfrakcyjnej, które można stosować w szerszym zakresie widma niż pryzmaty. Zdolność rozdzielcza siatki jest określona przez liczbę rys na siatce.

W monochromatorze w układzie *Littrowa* wiązka promieniowania wchodząca przez szczelinę wejściową pada na zwierciadło wklęsłe, które kieruje ją na siatkę dyfrakcyjną. Po rozszczepieniu wiązka promieniowania wraca na zwierciadło, które kieruje ją do szczeliny wyjściowej. Zmiana położenia siatki dyfrakcyjnej, położonej poza oś symetrii zwierciadła powoduje zmianę długości fali promieniowania trafiającego do detektora (rys. 6A). Podobna jest konstrukcja monochromatora *Eberta* (rys. 6B) z tym, że siatka dyfrakcyjna umieszczona jest w osi symetrii zwierciadła. W najczęściej stosowanym monochromatorze *Czernego-Turnera*, znajdują się dwa sferyczne zwierciadła. Pierwsze kieruje wiązkę wpadającą do monochromatora na ruchomą siatkę dyfrakcyjną. Drugie „odbiera” rozszczepioną wiązkę po opuszczeniu siatki i kieruje do szczeliny wyjściowej. Kąt

ustawienia siatki determinują wybór zakresu długości promieniowania, które będzie trafiało na drugie zwierciadło, a następnie do układu detekcyjnego (rys. 6C). Mechaniczna zmiana kąta nachylenia siatki powoduje zmianę długości promieniowania trafiającego do detektora.

Monochromator *Echelle'a* oprócz siatki dyfrakcyjnej posiada wbudowaną dodatkową soczewkę lub pryzmat oraz płaszczyznę dyfrakcyjną. Monochromator ten stanowi przyszłościowe rozwiązanie. Promieniowanie padające z atomizera trafia na układ zwierciadeł. Na siatce dyfrakcyjnej ulega rozszczepieniu i dalej trafia na pryzmat, powodujący dodatkowe rozszczepienie tego promieniowania. Detekcja następuje nie w jednym punkcie, a na płaszczyźnie (rys. 7). Każdy punkt takiej płaszczyzny jest miejscem, w którym odczytane może być promieniowanie o bardzo ściśle określonej długości fali, dzięki czemu możemy prowadzić oznaczenia przy wielu długościach fali równocześnie.

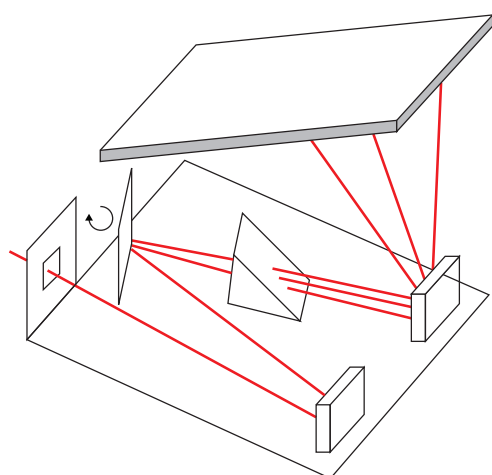
Detektor

Detektorami najczęściej stosowanymi w absorpcyjnej spektrometrii atomowej są fotopowielacze. Zasada działania fotopowielacza jest stosunkowo prosta: kwant promieniowania trafia na katodę światłoczułą, wybijając z niej

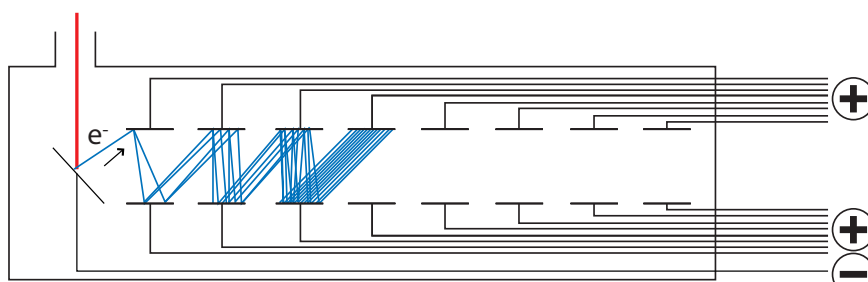
elektron, który przyspiesza w polu elektrycznym, wytworzonym przez elektrody zwane dynodami. Trafiając w kolejne dynody elektron wybija kolejne elektrony (rys. 8). Dynoda daje wielokrotne powielenie ilości elektronów, co za tym idzie przepływ możliwego do zmierzenia prądu elektrycznego.

Płaszczyzna detekcyjna CCD (charge coupled device) jest to układ wielu elementów światłoczułych, z których każdy rejestruje, a następnie pozwala odczytać sygnał elektryczny proporcjonalny do ilości padającego na niego promieniowania. To nowoczesne rozwiązanie stosowane początkowo głównie w astronomii obecnie masowo wykorzystywane jest w aparatach fotograficznych. W połączeniu z monochromatorem *Echelle'a* płaszczyzna detekcyjna stanowi, na razie rzadko stosowane, ale przyszłościowe rozwiązanie detekcji promieniowania w absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

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



Rys. 7. Monochromator Echelle'a



Rys. 8. Fotopowielacz