



# Atomizery w absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Lidia Kozak, Przemysław Niedzielski\*

Rolą atomizera jest wytworzenie jak największej liczby wolnych atomów mogących absorbować promieniowanie. W absorpcyjnej spektrometrii atomowej stosowane są trzy główne typy atomizerów. Atomizacja może następować w płomieniu, w kuwecie grafitowej lub w różnie skonstruowanych kuwetach kwarcowych.

## Atomizer płomieniowy

Pierwszym etapem atomizacji w płomieniu jest przeprowadzenie próbki ciekłej (w absorpcyjnej spektrometrii atomowej, poza wyjątkowymi przypadkami, próbka podawana jest wyłącznie w formie ciekłej) w formę aerozolu. Możliwe jest to dzięki zastosowaniu urządzenia zwanego nebulizerem. Roztwór próbki zasysany jest kapilarą do nebulizera, gdzie łączy się z gazem rozpylającym (powietrze) i trafia do szczeliny pierścieniowej wytwarzając aerozol. Oprócz nebulizerów ze szczeliną pierścieniową stosowane są również nebulizery kątowe, ale mają zdecydowanie mniejszą efektywność i powtarzalność. Po opuszczeniu szczeliny aerozol w komorze nebulizera trafia na powierzchnię rozpryskowa (kulkę szklaną), na której następuje rozbicie większych kropeł, co zwiększa wydajność procesu. Stosowane są dwa typy układów nebulizer – palnik. W pierwszym nebulizer z komorą wstępną i palnik stanowią odrębne części. Stosowany jest tu palnik szczelinowy wykonany ze stali bądź dla płomienia podtlenek azotu-acetylen z tytanu. W drugim nebulizer połączony jest bezpośrednio z palnikiem o płomieniu turbulentnym. Ten drugi wariant stosowany jest zdecydowanie rzadziej i jedynie w przypadkach, gdy użycie palnika szczelinowego nie jest możliwe. Jedynie drobne krople aerozolu trafiają do palnika, większe krople trafiają do odcieku. Aerozol drobny trafiający do płomienia stanowi ok. 1% pobieranej próbki. Mała efektywność rozpylania próbki stanowi główne ograniczenie technik opartych na nebulizacji pneumatycznej.

Rozpylona próbka trafia do płomienia gdzie następuje odparowanie rozpuszczalnika. Powstały w ten sposób aerozol stały ulega rozkładowi - podlega procesowi stapiania, odparowania i dysocjacji. W zależności od warunków, w których będą przebiegały te procesy, proces atomizacji może mieć różną wydajność. Gdy oznaczany pierwiastek tworzy tlenki stabilne w wysokich temperaturach, wówczas konieczne są warunki

redukujące procesów prowadzących do atomizacji ograniczające powstawanie tlenków. Z kolei gdy tworzą się stabilne termicznie węgliki oznaczanego pierwiastka wyższą wydajność atomizacji osiągnie się w warunkach utleniających. Jakkolwiek rolą płomienia jest przede wszystkim dostarczenie energii koniecznej w procesie dysocjacji termicznej związków oznaczanego pierwiastka. Jednak płomień tworzą gazy, które we wzajemnych reakcjach tworzą indywidualia chemiczne, które mogą wchodzić w reakcje ze związkami lub z atomami oznaczanego pierwiastka. Mogą one działać jako czynniki utleniające bądź redukujące w zależności od tego jak dobrane zostaną warunki prowadzenia analizę.

BOLARUS S.A.

PRODUCENT PROFESJONALNYCH URZĄDZEŃ  
CHŁODNICZYCH I MROZNICZYCH DLA CEŁOW  
MEDYCYNICZNYCH, FARMACEUTYCZNYCH I LABORATORYJNYCH

www.bolarus.com.pl



Kraina Pingwina



SN-400 M      S-100 M      WS-147 M

POSIADAMY CERTYFIKATY JAKOŚCI Z WYMAGANAMI SPECYFICZNYMI W ZAKRESIE  
DANEJ NORMY ISO 13485 DLA WYROBÓW MEDYCYNICZNYCH  
Wszystkie medyczne urządzenia są z IP% AXII

PROGRAM PRODUKCJI:

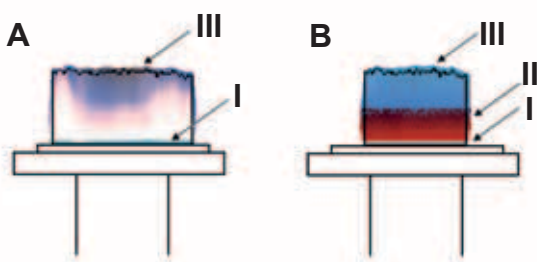
szafy chłodnicze i mroźnicze, witryny chłodnicze  
i mroźnicze, pojemniki mroźnicze.

Szeroki wybór profesjonalnych rejestratorów temperatury

32-700 Bochnia, ul. Wiśnicka 12  
tel.: +48 14 614 93 00; e-mail: office@bolarus.com.pl

Najczęściej stosowanymi mieszaninami gazów tworzących płomień są powietrze-acetylen ( $T=2450\text{ K}$ ,  $160\text{ cm/s}$ ), podtlenek azotu (tlenek azotu(II))-acetylen ( $T=3200\text{ K}$ ,  $285\text{ cm/s}$ ). Rzadziej stosowane to powietrze-propan-butan ( $T=2200\text{ K}$ ), tlen-acetylen ( $T=3300\text{ K}$ ), powietrze-wodór ( $T=2275\text{ K}$ ), tlen-wodór ( $T=2825\text{ K}$ ). Istotną cechą płomienia jako ośrodka atomizacji jest jego prędkość rozchodzenia się - są to wielkości rzędu kilkuset, a nawet kilku tysięcy  $\text{cm/s}$ . Prędkość rozchodzenia się płomienia określa bezpośrednio czas, w którym atomy oznaczanego pierwiastka będą obecne na drodze optycznej. Jest on bardzo krótki, zważywszy na wszystkie procesy, które zachodzą w atomizerze.

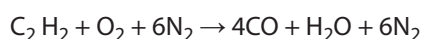
W absorpcyjnej spektrometrii atomowej używane są praktycznie dwa rodzaje płomieni: płomień powietrze-acetylen i podtlenek azotu-acetylen. Zmieniając ilości gazu utleniającego i palnego docierających do palnika płomienie mogą być modyfikowane tak, aby osiągnąć jak najlepsze warunki atomizacji. Mogą być stosowane: płomień ubogi, w którym gazu palnego jest proporcjonalnie dużo mniej niż gazu utleniającego; płomień stechiometryczny, w którym proporcje gazów wynikają ze stosunku stechiometrycznego reakcji spalania; oraz płomień świecący bogaty w gaz palny. Zastosowanie każdego z tych płomieni podyktowane jest warunkami analitycznymi. Płomień ubogi jest płomieniem, w którym będą przeważały warunki utleniające, płomień stechiometryczny nie będzie preferował żadnych warunków, a płomień świecący dominować będą warunki redukujące. Płomień podtlenek azotu-acetylen jest płomieniem o wyższej temperaturze, niż płomień powietrze acetylen i jest stosowany do oznaczania pierwiastków, które atomizacji ulegają w wysokich temperaturach. W płomieniu można wyróżnić strefy, różniące się temperaturą i panującymi w nich warunkami, a więc będące potencjalnie środowiskiem różnych reakcji (rys. 1).



Rys. 1. Strefy płomienia powietrze-acetylen (A) i podtlenek azotu-acetylen (B); I - strefa reakcji; II - czerwone pióro; III - strefa dyfuzyjna

### Charakterystyka płomienia powietrze-acetylen

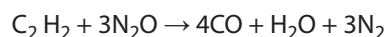
Reakcja w płomieniu acetylen - powietrze zachodząca w pierwszej strefie spalania przebiega według równania:



Cząstki obecne w płomieniu powietrze-acetylen to:  $\text{CO}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ . Cząstki te absorbują i emitują promieniowanie. Pierwsza strefa płomienia tzw. stożek świecący niebieski jest strefą, w której przebiega podana powyżej reakcja. Druga strefa jest bardzo wąska ( $0,01-0,1\text{ mm}$ ) brak w niej lokalnej równowagi termicznej, występuje w niej wysoka temperatura w wyniku reakcji egzotermicznych i tworzą się produkty będące głównym źródłem emisji molekularnej ( $\text{NH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2$ ). W części publikacji strefa ta jest łączona ze strefą pierwszą. Trzecia strefa mocno rozciągnięta ( $20-30\text{ mm}$ ) jest strefą wolną od reakcji, w strefie tej istnieje równowaga termiczna. Występują tu:  $\text{CO}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ . Emisja z tej strefy jest mniejsza niż w przypadku dwóch poprzednich stref. Czwarta strefa (dyfuzyjna) jest miejscem dyfuzji tlenu z atmosfery i rekombinacji produktów spalania do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , temperatura spada. Pojawia się emisja molekularna pochodząca od  $\text{CO}_2$ .

### Charakterystyka płomienia podtlenek azotu-acetylen

Reakcja w palniku zachodzi według równania:



Charakterystyczne czerwone pióro jest to stożek wewnętrzny płomienia w strefie reakcji, którego wysokość zwiększa się wraz z ilością acetyleny. W strefie tej tworzą się  $\text{CN}^*$  i  $\text{HN}^*$ .

Najpierw zapalony zostaje płomień powietrze-acetylen, a następnie dokonywana jest zmiana utleniacza i do palnika doprowadzany jest podtlenek azotu zastępujący powietrze.

### Procesy zachodzące w płomieniu palnika

W płomieniu, do którego trafia aerosol zachodzą kolejne procesy:

- parowanie lub spalanie rozpuszczalników;
- topienie i odparowanie lub sublimacja substancji stałych;
- dysocjacja cząsteczek - powstawanie wolnych atomów;
- wzbudzenie atomów;
- jonizacja.

Roztwór oznaczanego pierwiastka najpierw ulega procesowi desolvatacji (odparowania rozpuszczalnika). Następnie związków oznaczanego pierwiastka w postaci stałej ulegają zarówno sublimacji, jak i topieniu, a następnie odparowywaniu, wreszcie w fazie gazowej ulegają dysocjacji termicznej. W przypadku niektórych pierwiastków, mogą zachodzić także procesy wzbudzenia i jonizacji. Temperatura płomienia jest na tyle wysoka, że wystarcza do tego, aby jonizowały atomy pierwiastków najłatwiej ulegających jonizacji np. sodu, czy potasu, cezu. Tylko wolne atomy biorą udział w procesie absorpcji promieniowania, dlatego jonizacja oznaczanego pierwiastka w płomieniu jest procesem niepożądanym.

\*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