

Ćwiczenie numer 6

Temat ćwiczenia:

Atomowa Spektrometria Emisyjna

(identyfikacja pierwiastków i oszacowanie ich zawartości)

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest wykonanie analizy jakościowej oraz półilościowej pierwiastków obecnych w badanej próbce przy wykorzystaniu metody atomowej spektrometrii emisyjnej z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-OES). Analiza polega na identyfikacji linii emisyjnych pierwiastków w widmie oraz oszacowaniu ich stężenia poprzez porównanie intensywności linii w widmie próbki i roztworu wzorcowego.

WSTĘP

I. Charakterystyka widma atomów (jonów)

Każdy pierwiastek przeprowadzony w stan lotny, a następnie wzbudzony (tj. przeprowadzony do wyższego stanu energetycznego) w odpowiednim źródle plazmy emituje promieniowanie elektromagnetyczne o określonych długościach fal charakterystycznych dla danego pierwiastka ($\lambda_1, \lambda_2, \dots$). Promieniowanie to można rozszczepić za pomocą przyrządów spektralnych i zarejestrować w postaci widma liniowego, czyli zbioru linii spektralnych o określonych długościach fal, charakterystycznych dla danego pierwiastka i jego stanów energetycznych.

Liniowy charakter widm atomów i jonów wynika z faktu, że energia elektronów w atomach jest skwantowana. Promieniowanie emitowane przez wzbudzone atomy występuje najczęściej w zakresie światła widzialnego (380–780 nm), bliskiej podczerwieni (780–1500 nm) oraz w zakresie próżniowego i bliskiego ultrafioletu (100–380 nm).

Widmo liniowe danego pierwiastka, będące funkcją struktury elektronowej jego atomów, pozwala na jednoznaczne odróżnienie go od pozostałych pierwiastków i stanowi podstawę analizy jakościowej. Z kolei analiza ilościowa opiera się na zależności między natężeniem linii emisyjnej a zawartością danego pierwiastka w badanej próbce.

Atomowa spektrometria emisyjna umożliwia jednocześnie wykrywanie lub oznaczanie wielu pierwiastków nawet przy bardzo małych ich zawartościach. Metody emisyjnej spektrometrii atomowej znajdują zastosowanie m.in. w przemyśle chemicznym, metalurgicznym, farmaceutycznym i spożywczym, w badaniach geologicznych i astrofizycznych, a także w medycynie, biologii, archeologii, ochronie środowiska i kryminalistyce.

II. Plazmowe źródła wzbudzenia

W analitycznej atomowej spektrometrii emisyjnej źródłem promieniowania są – oprócz płomienia – przede wszystkim wyładowania elektryczne w gazach. Do najczęściej stosowanych źródeł wzbudzenia należą: indukcyjnie sprzężona plazma (ICP, *Inductively*

Coupled Plasma), plazma indukowana mikrofalowo (MIP, *Microwave Induced Plasma*), wyładowanie jarzeniowe (GD, *Glow Discharge*). Coraz większe znaczenie zyskują również metody wykorzystujące plazmę generowaną przy pomocy wysokoenergetycznej wiązki laserowej (np. LIPS – *Laser Induced Plasma Spectrometry*).

Plazma indukcyjnie sprzężona

Plazma indukcyjnie sprzężona powstaje podczas przepływu gazu, najczęściej argonu, przez rurę wyładowczą (palnik) otoczoną cewką zasilaną prądem wysokiej częstotliwości (najczęściej 27 lub 40 MHz). Plazma tworzy się w górnej części palnika, w obszarze otoczonym cewką indukcyjną.

Prąd wysokiej częstotliwości płynący przez cewkę wytwarza zmienne pole magnetyczne, które indukuje pole elektryczne. Inicjacja plazmy następuje poprzez krótkie wyładowanie iskrowe powodujące jonizację gazu plazmowego (argonu). Elektrony są następnie przyspieszane w indukowanym polu elektrycznym i zderzając się z kolejnymi atomami gazu powodują powstawanie dalszych elektronów i jonów. W wyniku tej reakcji lawinowej gaz przechodzi w stan plazmy.

W czasie zderzeń cząstek zachodzi intensywna wymiana energii prowadząca do ogrzewania gazu, dysocjacji cząsteczek, atomizacji, jonizacji oraz wzbudzenia atomów i jonów. Plazma zawiera elektrony, atomy oraz jony i pozostaje stabilna tak długo, jak długo do cewki dostarczany jest prąd zmienny.

Temperatura plazmy zmienia się wraz z odległością od cewki indukcyjnej i wynosi od około 10 000 K w pobliżu cewki do około 5000 K w górnej części płomienia. Wysoka temperatura zapewnia dużą efektywność procesów wzbudzenia i jonizacji oraz ogranicza wpływ interferencji chemicznych.

Analizowana próbka, najczęściej w postaci roztworu, jest zasysana przez układ rozpylacza (nebulizera) przy pomocy pompy perystaltycznej i wprowadzana do palnika w postaci aerozolu. W plazmie zachodzą kolejno procesy desolwatacji, parowania, atomizacji, wzbudzenia i jonizacji.

Wzbudzone atomy i jony emitują promieniowanie elektromagnetyczne charakterystyczne dla danego pierwiastka. Promieniowanie to jest rozszczepiane w monochromatorze i rejestrowane przez detektor (np. fotopowielacz lub detektor półprzewodnikowy), gdzie sygnał optyczny przekształcany jest w sygnał elektryczny, a następnie cyfrowy. Kontrola pracy spektrometru oraz przetwarzanie danych odbywają się przy pomocy odpowiedniego oprogramowania komputerowego.

Metoda ICP-OES umożliwia oznaczanie około 70 pierwiastków, głównie metali i półmetali. Granice wykrywalności wynoszą zwykle od kilku dziesiątych do kilku części na miliard (ppb). Metoda charakteryzuje się wysoką czułością, dobrą precyzją oraz szerokim zakresem liniowości.

CZĘŚĆ PRAKTYCZNA

Ogólne etapy analizy metodą spektrometrii emisyjnej

Przeprowadzenie jakościowej analizy substancji metodą spektrometrii emisyjnej obejmuje następujące etapy:

1. przygotowanie próbki (np. homogenizacja, roztworzenie, stapianie, ekstrakcja, ługowanie),
2. wprowadzenie próbki do źródła wzbudzenia (np. odparowanie, nebulizacja),
3. rejestracja widma emisyjnego w szerokim zakresie spektralnym,
4. identyfikacja linii emisyjnych przy użyciu atlasów linii spektralnych lub odpowiednich baz danych.

Przeprowadzenie analizy ilościowej wymaga ponadto:

1. wyboru linii analitycznych wolnych od interferencji (zwykle 1–3 linie dla danego pierwiastka),
2. wykonania kalibracji, czyli określenia zależności między intensywnością linii a stężeniem pierwiastka na podstawie pomiarów roztworów wzorcowych (krzywa kalibracyjna),
3. pomiaru natężenia wybranych linii analitycznych po wprowadzeniu próbki do źródła wzbudzenia (w warunkach identycznych jak dla roztworów wzorcowych),
4. obliczenia zawartości pierwiastka w próbce.

Material do analizy

W ćwiczeniu jako źródło wzbudzenia wykorzystana zostanie indukcyjnie sprzężona plazma (ICP). Widma emisyjne plazmy indukcyjnej (po wprowadzeniu do plazmy roztworu wzorcowego i badanego) zostały zarejestrowane fotoelektrycznie w zakresie 190–740 nm przy użyciu sekwencyjnego spektrometru ICP (JY38S) z systemem szybkiej rejestracji IMAGE.

Każda grupa studentów otrzymuje do analizy pliki widm:

- nieznaną próbkę,
- wielopierwiastkowy roztwór wzorcowy.

Roztwór wzorcowy zawiera następujące pierwiastki:

Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn.

Stężenie każdego pierwiastka w roztworze wzorcowym wynosi 5 ppm.

Analiza widma plazmy indukcyjnej

Analiza jakościowa

W analizie jakościowej widma liniowego plazmy indukcyjnej należy zidentyfikować pierwiastki obecne w próbce oraz gaz plazmotwórczy, korzystając z atlasu linii spektralnych udostępnionego w laboratorium (lub bazy NIST), widma zarejestrowanego dla roztworu wzorcowego.

Warunkiem poprawnego wykonania analizy jakościowej jest znalezienie w widmie próbki co najmniej 3–5 linii (atomowych i/lub jonowych) należących do zidentyfikowanego pierwiastka.

Analiza ilościowa

Pełna analiza ilościowa wymaga wykonania krzywej kalibracyjnej dla każdego oznaczanego pierwiastka oraz rejestracji widm w odpowiednich warunkach pomiarowych.

Widma dostępne w ćwiczeniu umożliwiają jedynie oszacowanie zawartości pierwiastków w próbce (analiza półilościowa).

Analizę półilościową należy przeprowadzić dla trzech wybranych pierwiastków spośród zidentyfikowanych w próbce, wybierając pierwiastki o różnej intensywności sygnału.

Procedura analizy widma

Analizę widma należy przeprowadzić według następujących etapów:

1. zidentyfikować linie emisyjne pierwiastków obecnych w próbce, korzystając z atlasu linii spektralnych lub odpowiedniej bazy danych,
2. potwierdzić identyfikację pierwiastka poprzez znalezienie co najmniej 3–5 charakterystycznych linii,
3. wybrać trzy pierwiastki o różnej intensywności sygnału do wykonania analizy półilościowej.

Dla każdej wybranej linii każdego z pierwiastków wyznaczyć:

1. intensywność linii w widmie próbki (I_p),
2. intensywność linii w widmie wzorca (I_{wz}),
3. poziom tła w pobliżu linii ($I_{t\lambda}$).

Na podstawie tych wartości obliczyć stężenie pierwiastka w próbce korzystając z podanej zależności:

$$C_p = C_{wz} \cdot \frac{I_p - I_{t\lambda, p}}{I_{wz} - I_{t\lambda, wz}}$$

Końcowe stężenie pierwiastka w próbce należy przedstawić jako średnią arytmetyczną wartości uzyskanych dla poszczególnych linii

Sprawozdanie

Sprawozdanie z ćwiczenia (jeden egzemplarz na grupę wykonującą wspólnie oznaczenie lub sprawozdania indywidualne) powinno zawierać:

1. krótki opis stosowanej metody analitycznej (3–5 zdań),
2. nazwę analizowanego widma (plik z rozszerzeniem .spe),
3. wyniki analizy jakościowej, tj. zidentyfikowane pierwiastki wraz z długościami fal odpowiadających im linii spektralnych,
4. wyniki analizy półilościowej, obejmujące zestawienie wyników pomiarów oraz wykonane obliczenia,
5. wnioski.

Warunkiem zaliczenia ćwiczenia jest wykonanie analizy oraz oddanie sprawozdania.

Na ocenę z ćwiczenia wpływają: poprawność przeprowadzonej analizy jakościowej i półilościowej, poprawność wykonanych obliczeń, poziom merytoryczny i przejrzystość sprawozdania.

Literatura

1. A. Cygański „Metody spektroskopowe w chemii analitycznej”, WNT Warszawa 2009.
2. „Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka”. Praca zbiorowa, Wyd. Malamut, Warszawa 2010.
3. J.A.C. Broekaert „Analytical atomic spectrometry with flames and plasmas”. Wiley-VCH, Weinheim 2002 (książka dostępna w wersji elektronicznej).

Zagadnienia:

1. Teoretyczne podstawy atomowej spektroskopii emisyjnej (energia promieniowania a długość fali, zakresy promieniowania, prawo Plancka, stany energetyczne atomu).
2. Źródła generowania plazmy stosowane do celów analitycznych.
3. Metody rejestracji widm emisyjnych (sposoby detekcji, zasada działania fotopowielacza, schemat budowy monochromatora).
4. Zasady pierwiastkowej analizy jakościowej i ilościowej z wykorzystaniem atomowych widm emisyjnych – identyfikacja, krzywe kalibracji.
5. Znajomość terminów: plazma, interferencje spektralne, linia rezonansowa, spektroskopia, widmo, spektrometr, siatka dyfrakcyjna, monochromator, fotopowielacz.