

ATOMOWA SPEKTROMETRIA EMISYJNA identyfikacja pierwiastków i oszacowanie ich zawartości

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest analiza jakościowa i ilościowa próbek przeprowadzonych do roztworu i/lub roztworów syntetycznych za pomocą emisyjnej spektrometrii atomowej indukcyjnie sprzężonej plazmy

WSTĘP

I. Charakterystyka widma atomów (jonów)

Każdy pierwiastek przeprowadzony w stan lotny, a następnie wzbudzony (przejście do wyższego stanu energetycznego) w odpowiednim źródle plazmy, emituje promieniowanie elektromagnetyczne, które zawiera jedynie pewne, charakterystyczne dla danego pierwiastka długości fal: $\lambda_1, \lambda_2 \dots$. Promieniowanie to można rozszczepić za pomocą przyrządów spektralnych i zarejestrować jako *widmo liniowe* danego pierwiastka, czyli zbiór linii spektralnych o określonych długościach fal, charakterystycznych dla danego pierwiastka i jego stanu energetycznego. To, że widmo atomów i jonów jest liniowe wynika z faktu, że ich energia wewnętrzna jest kwantowana. Światło emitowane przez wzbudzone atomy przypada na obszar widzialny widma (380 - 780 nm), bliską podczerwień (w zakresie 780 - 1500 nm) i próżniowy i bliski ultrafiolet (w zakresie 100 - 380 nm).

Widmo liniowe danego pierwiastka, będące funkcją struktury i obsadzenia powłok elektronowych jego atomów, pozwala na jednoznaczne odróżnienie go od pozostałych i dlatego stanowi podstawę *jakościowej analizy spektralnej*, natomiast ilościowa analiza opiera się na założeniu liniowej zależności między natężeniem linii emisyjnej a zawartością danego pierwiastka w badanej próbce.

Atomowa spektrometria emisyjna pozwala na jednoczesne wykrycie lub oznaczenie wielu pierwiastków przy znikomych nawet zawartościach każdego z nich. Metody emisyjnej spektrometrii atomowej znajdują zastosowanie w przemyśle chemicznym, metalurgicznym, farmaceutycznym, spożywczym, w badaniach geologicznych i astrofizycznych; w medycynie, biologii, archeologii, ochronie środowiska kryminalistyce i wielu innych dziedzinach nauki i techniki.

II. Plazmowe źródła wzbudzenia

W analitycznej atomowej spektrometrii emisyjnej źródłem promieniowania są, oprócz płomienia głównie wyładowania elektryczne w gazach. Do najbardziej popularnych źródeł wzbudzenia należą: indukcyjnie sprzężona plazma (ICP, Inductively Coupled Plasma), plazma indukowana mikrofalowo (MIP, Microwave Induced Plasma), wyładowania jarzeniowe (GD, Glow Discharge). Coraz większego znaczenia nabierają również metody oparte na generowaniu plazmy przy pomocy wysokoenergetycznej wiązki laserowej (np. LIPS, Laser Induced Plasma Spectrometry).

Plazma indukcyjnie sprzężona

Plazma indukcyjnie sprzężona powstaje podczas przepływu gazu, najczęściej argonu w rurze wyładowczej (palnik), otoczonej kilkoma zwojami cewki zasilanej prądem wysokiej (radiowej) częstotliwości, najczęściej 27 MHz lub 40 MHz. Plazma tworzy się w górnej części palnika otoczonej cewką indukcyjną. Prąd wysokiej częstotliwości, płynący przez cewkę indukcyjną wytwarza zmienne pole magnetyczne. Inicjacja plazmy następuje poprzez krótkie wyładowanie iskrowe, które powoduje wybite elektronów z atomów gazu plazmowego (argonu). Elektrony są przyspieszane w polu magnetycznym, uzyskując wysoką energię kinetyczną. Dzięki tej energii elektrony, zderzając się z kolejnymi atomami argonu powodują, w wyniku reakcji łańcuchowej, wytworzenie dalszych elektronów i jonów co prowadzi w konsekwencji do przekształcenia gazu w stan plazmy. Dostarczenie elektronom energii przez cewkę nazywa się wzbudzeniem indukcyjnym. W wyniku wymiany energii w czasie zderzeń następuje ogrzewanie gazu, dysocjacja, atomizacja, jonizacja, wzbudzenie cząstek i utworzenie białego gorącego płomienia plazmy. Plazma, zawierająca elektrony oraz cząstki (atomy, proste cząsteczki) obojętne i zjonizowane, nie zanika dopóki do cewki dostarczany jest prąd zmienny. Zmienne pole magnetyczne powoduje spiralny ruch elektronów i jonów, a plazma jest widoczna jako intensywny, świecący płomień o charakterystycznym kształcie stożka. Temperatura plazmy zmienia się wraz z odległością od cewki indukcyjnej i wynosi od ok. 10 000 K tuż nad cewką do 5000 K w górnej części płomienia. Wysoka temperatura powoduje wysoką efektywność procesów wzbudzenia i jonizacji oraz zmniejsza możliwość występowania interferencji chemicznych. Analizowana próbka, najczęściej w postaci roztworu, jest zasysana przez układ nebulizera za pomocą pompy perystaltycznej i wprowadzana w postaci aerozolu do palnika. Tam zachodzą kolejno procesy desolvatacji, parowania, atomizacji, wzbudzenia i jonizacji. Wzbudzone cząstki (głównie atomy obojętne i zjonizowane) emitują promieniowanie elektromagnetyczne, charakterystyczne dla danego pierwiastka. Promieniowanie jest rozszczepiane w monochromatorze, a następnie pada przez fotopowielacz lub detektor półprzewodnikowy, gdzie sygnał optyczny jest zamieniany na sygnał elektryczny, a ten z kolei przetwarzany na sygnał cyfrowy, który jest przekazywany do pamięci komputera. Kontrola i sterowanie pracą przyrządu oraz obróbka danych odbywa się komputerowo, przy zastosowaniu odpowiedniego oprogramowania.

Metodą optycznej spektrometrii emisyjnej indukcyjnie sprzężonej plazmy (ICP OES) można oznaczać ok. 70 pierwiastków. Wśród pierwiastków, dla których ta metoda nie jest przydatna znajdują się m.in. gazy szlachetne oraz H, N, O czy C. Granice wykrywalności osiągane metodą ICP OES są niskie, rzędu 0,1 - 1 ppb ($X=1, 2, \dots$). Metodę ICP OES charakteryzuje dobra precyzja oraz szeroki zakres prostoliniowości krzywej wzorcowej, rozciągający się do stężeń $10^4 - 10^6$ razy większych od granicy wykrywalności, np. dla manganu górna granica stężenia dla mierzonej linii o $\lambda=257,61$ nm wynosi ok. 50 ppm a dolna 0,4 ppb. Pozwala to na jednoczesne oznaczanie zarówno pierwiastków śladowych jak i makroskładników, bez konieczności wielokrotnego rozcieńczenia próbki. Informacje dotyczące innych źródeł wzbudzenia znaleźć można w podanej literaturze.

CZEŚĆ PRAKTYCZNA

Przeprowadzenie jakościowej analizy substancji metodami spektrometrii emisyjnej wymaga następujących kroków:

- 1) Przygotowanie próbki (np. homogenizacja, rozтворzenie, rozpuszczenie, stapianie, ekstrakcja, ługowanie)
- 2) Wprowadzenie próbki do plazmy (np. odparowanie, nebulizacja)
- 3) Zarejestrowanie widma emisyjnego plazmy w szerokim zakresie spektralnym
- 4) Identyfikacja linii emisyjnych przy pomocy odpowiednich atlasów lub baz danych.

Przeprowadzenie ilościowej analizy wymaga ponadto:

1. Wyboru linii analitycznych wolnych od interferencji (1 – 3 linie dla danego pierwiastka)
2. Kalibracji, czyli określenia zależności intensywności danej linii od stężenia - pomiar dla roztworów wzorcowych (wykonanie krzywej wzorcowej)
3. Pomiaru natężenia wybranych linii analitycznych po wprowadzeniu próbki do plazmy (rejestracja widma przy identycznych parametrach jak dla roztworów wzorcowych)
4. Obliczenia zawartości pierwiastka w próbce.

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 za pomocą sekwencyjnego spektrometru ICP (JY38S), przy wykorzystaniu systemu do szybkiej rejestracji IMAGE.

Każda grupa studentów otrzymuje do analizy widmo nieznannej substancji oraz widmo zarejestrowane dla wielopierwiastkowego roztworu wzorcowego (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn), w którym stężenie każdego pierwiastka wynosiło 5 ppm.

Analiza widma plazmy indukcyjnej

W przypadku analizy jakościowej widma liniowego plazmy indukcyjnej należy zidentyfikować pierwiastki wchodzące w skład próbki i gazu plazmotwórczego, korzystając z atlasu linii spektralnych oraz widma zarejestrowanego dla roztworu wzorcowego. Warunkiem poprawnie wykonanej analizy jakościowej jest znalezienie w widmie próbki 3 – 5 linii (atomowych i/lub jonowych) należących do zidentyfikowanego pierwiastka.

Prawidłowe przeprowadzenie analizy ilościowej wymaga wykonania krzywej wzorcowej dla każdego oznaczanego pierwiastka oraz innych, niż zastosowane w ćwiczeniu, warunków rejestracji widma. Widma otrzymane do analizy pozwalają jedynie na oszacowanie zawartości zidentyfikowanych pierwiastków w próbce (analiza półilościowa). Analizę półilościową należy wykonać dla trzech spośród wszystkich zidentyfikowanych pierwiastków, wybierając pierwiastki o różnych zawartościach w próbce. W tym celu należy wyznaczyć intensywności wybranych linii w widmie próbki (I_p) i roztworu wzorcowego (I_{wz}), wyznaczyć poziom tła w pobliżu każdej linii (I_{tlo}) i zakładając liniową zależność między intensywnością i stężeniem, korzystając z zależności:

$$\frac{I_p - I_{tll}}{I_{wz} - I_{tll}} = \frac{c_p}{c_{wz}}$$

wyznaczyć stężenie pierwiastka. Końcowe stężenie pierwiastka w próbce należy przedstawić jako średnią arytmetyczną wartości wyznaczonych dla poszczególnych linii.

Sprawozdanie

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

1. Krótki opis stosowanej metody analitycznej (3-5 zdań).
2. Nazwę analizowanego widma (zbiór z rozszerzeniem *.spc).
3. Wyniki analizy jakościowej (zidentyfikowane pierwiastki wraz z długościami fal znalezionych linii analitycznych).
4. Wyniki analizy półilościowej (wyniki pomiarów i obliczeń) w dowolnej, ale przejrzystej formie.

Oddanie sprawozdania jest warunkiem zaliczenia ćwiczenia. O ocenie z wykonania ćwiczenia decydują wyniki analizy jakościowej i ilościowej oraz poziom merytoryczny sprawozdania. Sprawozdanie powinno być oddane do oceny w ciągu tygodnia od dnia wykonania ćwiczenia.

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.