

Κεφάλαιο 21: Ατομική φασματοσκοπία

Ενόργανη Χημική Ανάλυση (ΜΠ 212)

Καθ. Έλια Ψυλλάκη

Εργαστήριο Υδατικής Χημείας
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος
Πολυτεχνείο Κρήτης

Γραφείο διδάσκουσας: Κ1.102

Τηλ: 2821037810

email: epsillakis@tuc.gr

Ατομική φασματοσκοπία

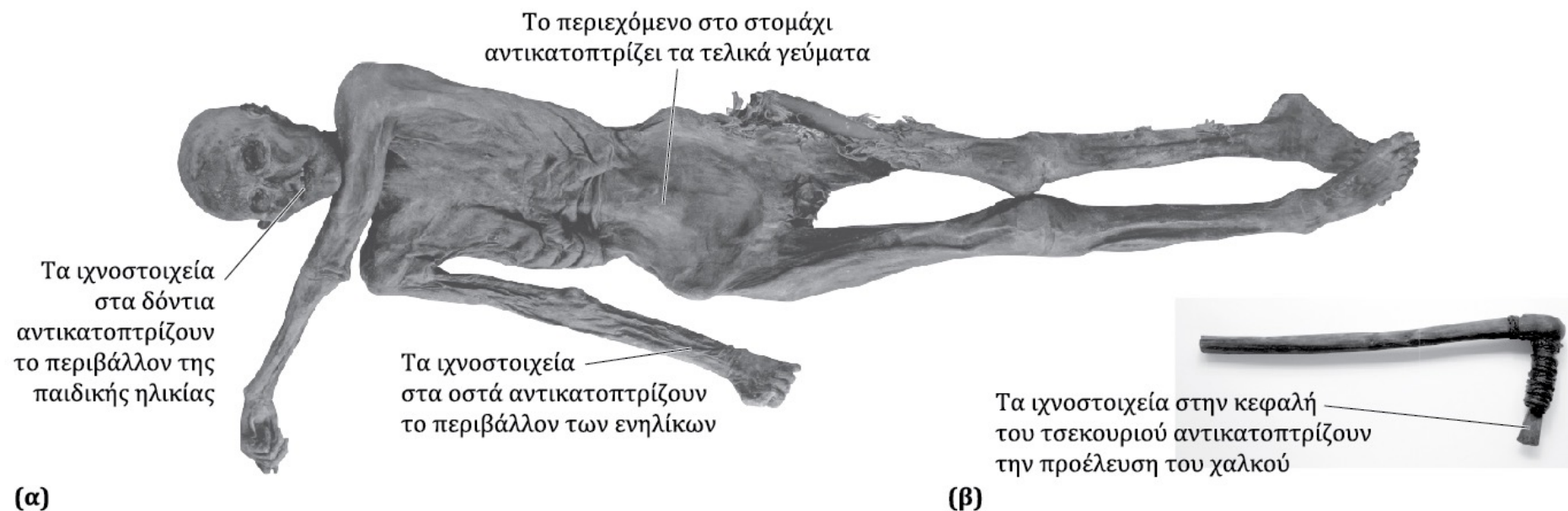
Κεφάλαιο 21

Περίγραμμα κεφαλαίου

- 21-1 Επισκόπηση
- 21-2 Ατομοποίηση: φλόγες, φούρνοι και πλάσματα
- 21-3 Πώς η θερμοκρασία επηρεάζει την ατομική φασματοσκοπία
- 21-4 Οργανολογία
- 21-5 Παρεμποδίσεις
- 21-6 Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα – φασματομετρία μάζας
- 21-7 Ατομική φασματοσκοπία στερεών δειγμάτων
- ~~21-8 Φθορισμός ακτίνων Χ~~
- 21-9 Επιλέγοντας το σωστό ατομικό φασματόμετρο

Η ΖΩΗ ΤΗΝ ΕΠΟΧΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΜΕΛΕΤΗΜΕΝΗ ΜΕ ΤΗΝ ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Το κεφάλαιο αυτό σας εισάγει σε πολλές τεχνικές ατομικής φασματοσκοπίας και σε ποια περίπτωση η κάθε μια είναι η πιο κατάλληλη.



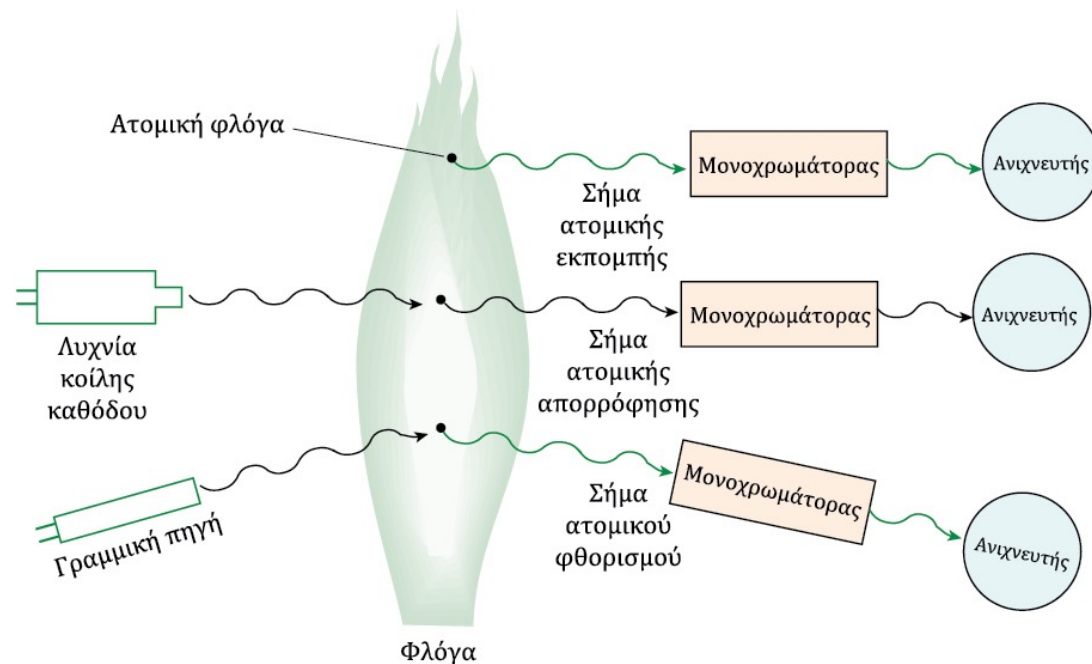
Τα προφίλ των ιχνοστοιχείων και ισοτόπων **(α)** του Ötzi ο Tyrolean Iceman και **(β)** του χάλκινου τσεκουριού του, χρησιμοποιώντας ατομική φασματοσκοπία, παρέχει ένα παράθυρο στη ζωή πριν από 5.000 χρόνια. [(α) The Ötzi Iceman (φωτογραφία) / WOLFGANG NEEB / Μουσείο Αρχαιολογίας Νότιου Τιρόλου, Μπολζάνο, Ιταλία/Bridgeman Images. (β) Τσεκούρι που βρέθηκε με τον Ötzi Iceman (ξύλο (ταμου με δερμάτινη δέση (βλ. 222117 για λεπτομέρειες) / Εποχή χαλκού (4η χιλιετία π.Χ.)/WOLFGANG NEEB/South Tyrol Museum of Archaeology, Bolzano, Italy/Bridgeman Images].

21-1 Επισκόπηση

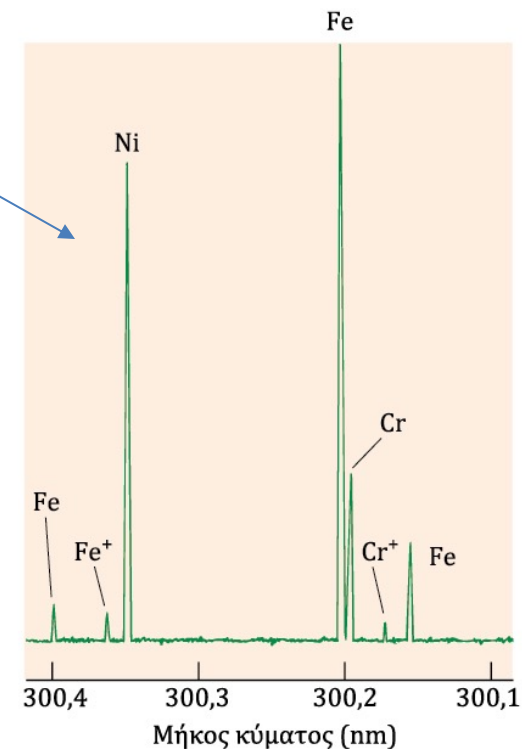
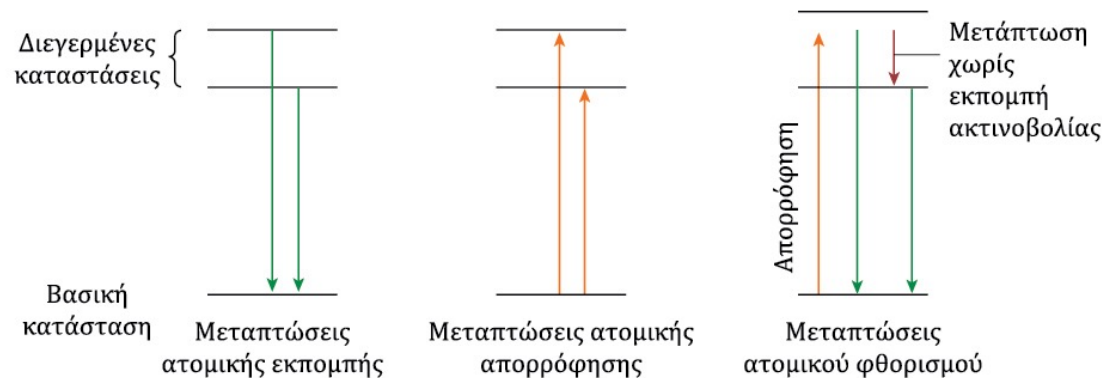
Τύποι ατομικής φασματοσκοπίας

Τύποι ατομικής φασματοσκοπίας:

- **εκπομπή** από θερμικά διεγερμένες καταστάσεις
- **απορρόφηση** από οξείες γραμμές από λυχνία κοίλης καθόδου
- **φθορισμός** από απορρόφηση ισχυρής πηγής γραμμικής ακτινοβολίας



EΙΚΟΝΑ 21-1 Εκπομπή, απορρόφηση και φθορισμός από άτομα σε φλόγα. Στην ατομική απορρόφηση, τα άτομα απορροφούν μέρος του φωτός από την πηγή και το υπόλοιπο φως φτάνει στον ανιχνευτή. Η ατομική εκπομπή προέρχεται από άτομα που έχουν διεγερθεί από τη φλόγα. Ο ατομικός φθορισμός προέρχεται από άτομα που διεγείρονται από πηγή εξωτερικής γραμμής ή λέιζερ.



EΙΚΟΝΑ 21-3 Μέρος του φάσματος εκπομπής μιας λυχνίας κοίλης καθόδου από χάλυβα, που δείχνει γραμμές από αέρια άτομα Fe, Ni και Cr και αδύναμες γραμμές από ιόντα Cr⁺ και Fe⁺. Η φασματική διαχωριστική ικανότητα είναι 0,001 nm, η οποία είναι συγκρίσιμη με τα πραγματικά εύρη των γραμμών. [Δεδομένα από τον A. P. Thorne, "Fourier Transform Spectrometry in the Ultraviolet," *Anal. Chem.* **1991**, 63, 57A].

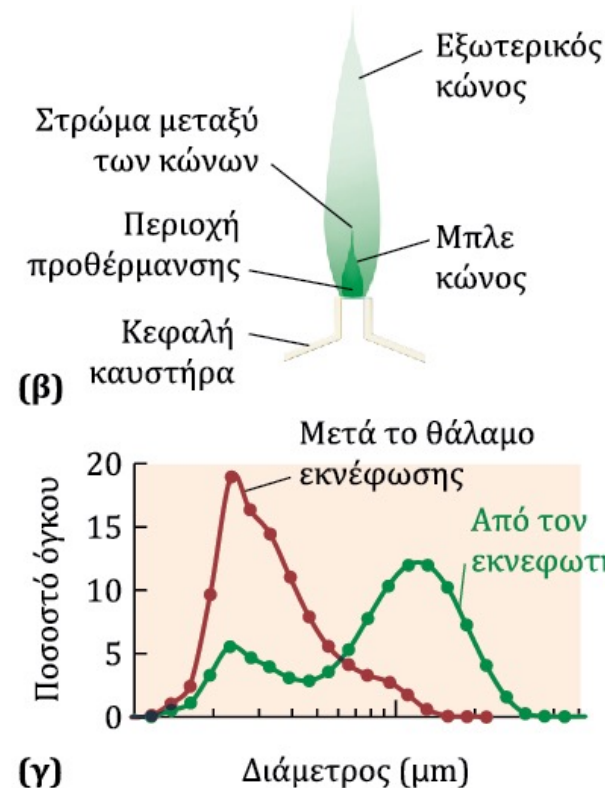
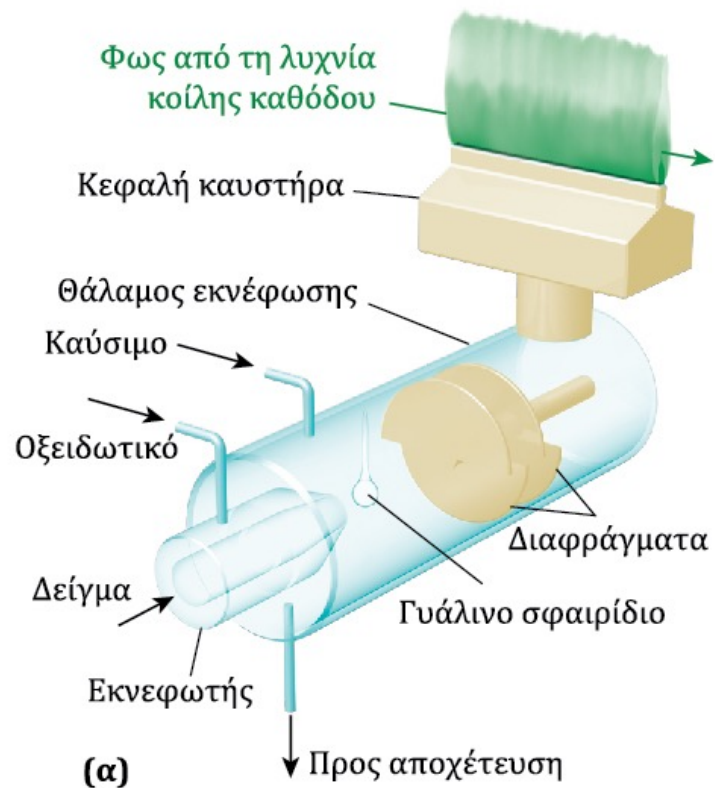
21-2 Ατομοποίηση: φλόγες, φούρνοι και πλάσματα

Ατομοποίηση

Στην ατομική φασματοσκοπία, ο αναλύτης ατομοποιείται σε μία φλόγα, σε έναν ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο ή σε πλάσμα

Οι φλόγες είχαν χρησιμοποιηθεί επί δεκαετίες αλλά έχουν αντικατασταθεί από το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα και τον φούρνο γραφίτη

Καυστήρας προανάμειξης



ΕΙΚΟΝΑ 21-5 (α) Καυστήρας προανάμειξης. (β) Άποψη του άκρου της φλόγας. Η σχισμή στην κεφαλή του καυστήρα είναι πλάτους περίπου 0,5 mm. (γ) Κατανομή μεγέθους σταγονιδίων που παράγονται από συγκεκριμένο εκνεφωτή μετά την απομάκρυνση των μεγάλων σταγονιδίων από τον θάλαμο εκνέφωσης. [Δεδομένα από A. S. Groombridge, K. Inagaki, S.-I. Fujii, K. Nagasawa, T. Okahashi, A. Takatsu, and K. Chiba, "High Performance Concentric Nebulizer," *J. Anal. Atom. Spec.* **2012**, 27, 1787].

ΠΙΝΑΚΑΣ 21-1 Τυπικές θερμοκρασίες φλόγας

ΠΙΝΑΚΑΣ 21-1 Τυπικές θερμοκρασίες φλόγας		
Καύσιμο	Οξειδωτικό	Θερμοκρασία (K)
Ακετυλένιο, $\text{HC}\equiv\text{CH}$	Αέρας	2400-2700
Ακετυλένιο	Υποξείδιο του αζώτου, N_2O	2900-3200
Ακετυλένιο	Οξυγόνο	3350-3450
Υδρογόνο	Αέρας	2300-2400
Υδρογόνο	Οξυγόνο	2850-3000
ΠΗΓΗ: Δεδομένα από τον Πίνακα 4.1 of A. Sanz-Medel and R. Pereiro, <i>Atomic Absorption Spectrometry: An Introduction</i> , 2nd ed. (New York: Momentum, 2014).		

Πλούσιες και φτωχές φλόγες: Η αναλογία καυσίμου/οξειδωτικών

Εάν η φλόγα είναι σχετικά πλούσια σε καύσιμο («πλούσια» φλόγα), η περίσσεια άνθρακα τείνει να μειώσει τα μεταλλικά οξείδια και τα υδροξείδια και έτσι αυξάνει η ευαισθησία

Μια «φτωχή» φλόγα, με περίσσεια οξειδωτικού, είναι θερμότερη και αποσυνθέτει τις δύστηκτες ενώσεις πιο αποτελεσματικά

ΕΓΧΡΩΜΗ ΕΙΚΟΝΑ 25 Στοιχειομετρία υποξειδίου του αζώτου και ακετυλενίου σε φλόγα φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Ενότητα 21-2) Η έντονη φλόγα έχει περίσσεια ακετυλενίου για να μειώνει τον σχηματισμό οξειδίου και υδροξειδίου του μετάλλου. Η θερμότερη αδύναμη φλόγα περιέχει περίσσεια του οξειδωτικού υποξειδίου του αζώτου. Τα διάφορα στοιχεία χρειάζονται έντονη ή αδύναμη φλόγα για την καλύτερη ανάλυσή τους. [© Agilent Technologies, Inc. 2006, Αναπαραγωγή με άδεια, Ευγενική παραχώρηση από Agilent Technologies, Inc].



(α) Έντονη φλόγα



(β) Στοιχειομετρική φλόγα

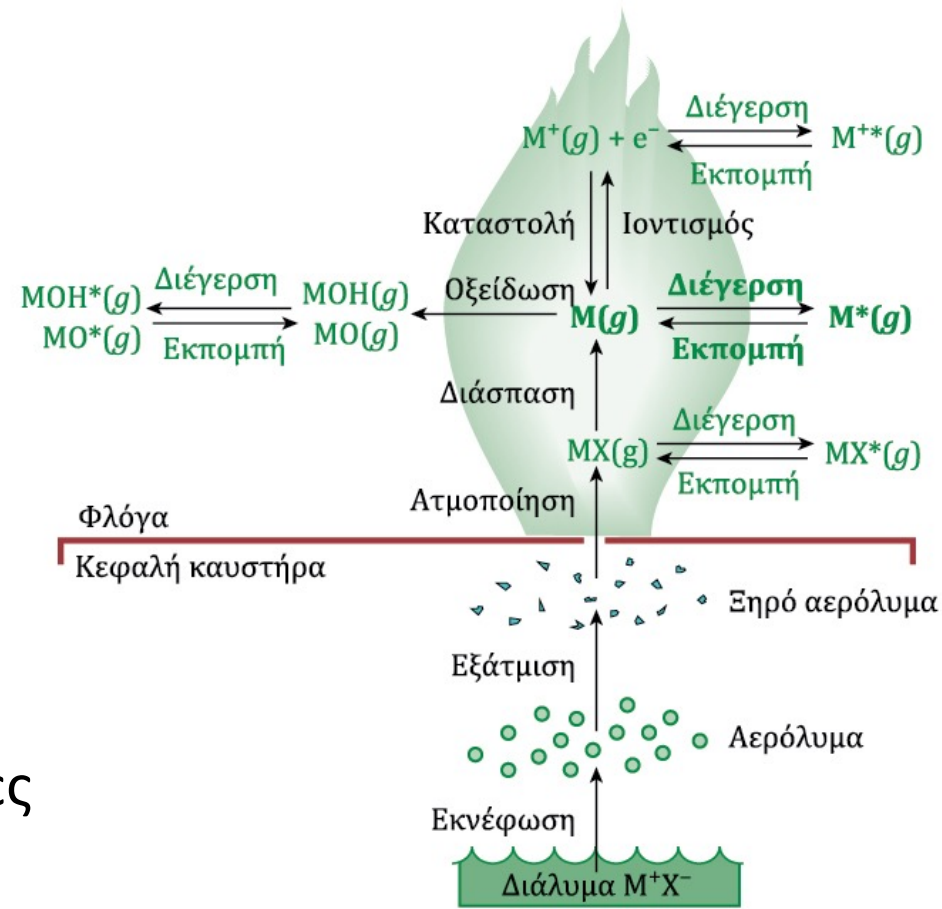


(γ) Αδύναμη φλόγα

Ο συνηθισμένος συνδυασμός καυσίμου-οξειδωτικού είναι το ακετυλένιο-αέρας, που παράγει θερμοκρασία φλόγας 2400-2700 K. Οι φλόγες εκπέμπουν φως που πρέπει να αφαιρείται από το συνολικό σήμα για να λαμβάνεται το σήμα του αναλύτη.

Ελεύθερος σχηματισμός ατόμων στις φλόγες

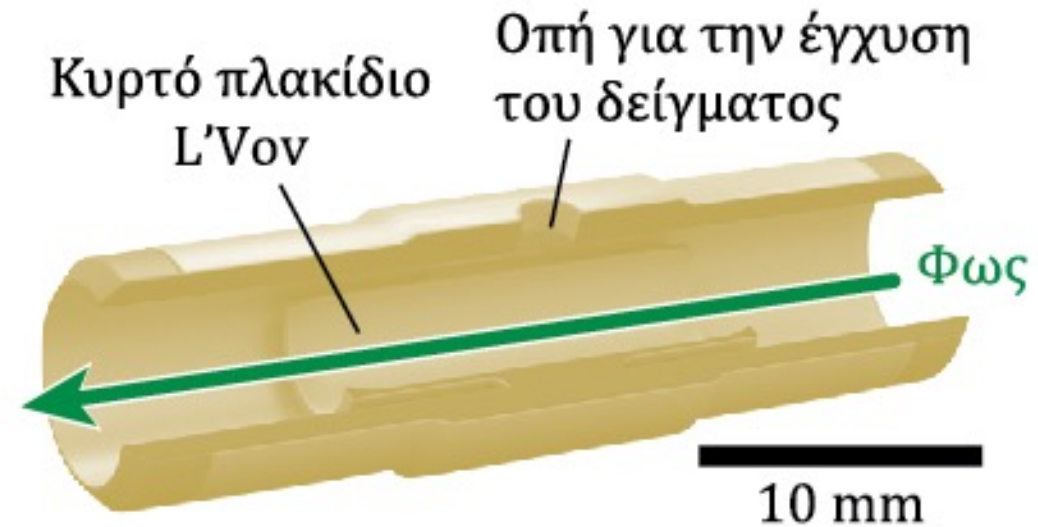
ΕΙΚΟΝΑ 21-6 Φυσικές και χημικές διεργασίες που συμβαίνουν στην κεφαλή του καυστήρα και τη φλόγα που μετατρέπουν έναν υδατικό ιοντικό αναλύτη M^+X^- σε αέρια άτομα $M(g)$. [Πληροφορίες από την Εικόνα 4.1 of A. Sanz-Medel and R. Pereiro, *Atomic Absorption Spectrometry: An Introduction*, 2nd ed. (New York: Momentum, 2014)].



Στην ιδανική περίπτωση, όλοι οι αναλύτες μετατρέπονται σε $M(g)$.

Φούρνοι

- Ο ηλεκτρικά θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη (Εικόνα 21-7) είναι πιο ευαίσθητος από τη φλόγα και απαιτεί λιγότερο δείγμα
- Στον σωλήνα του φούρνου εγχέονται μέσω μιας οπής στο κέντρο του από 1 έως 100 μL δείγματος (1-2 mL είναι ο ελάχιστος όγκος διαλύματος που απαιτείται για την ανάλυση φλόγας)
- Η ακτινοβολία από μια λυχνία κοίλης καθόδου διέρχεται μέσω των παραθύρων που βρίσκονται στα δύο άκρα του σωλήνα.
- Η πιστότητα είναι σπάνια καλύτερη από 5-10% με έγχυση δείγματος δια χειρός, αλλά η αυτόματη έγχυση βελτιώνει την αναπαραγωγιμότητα στο $\sim 1\%$.



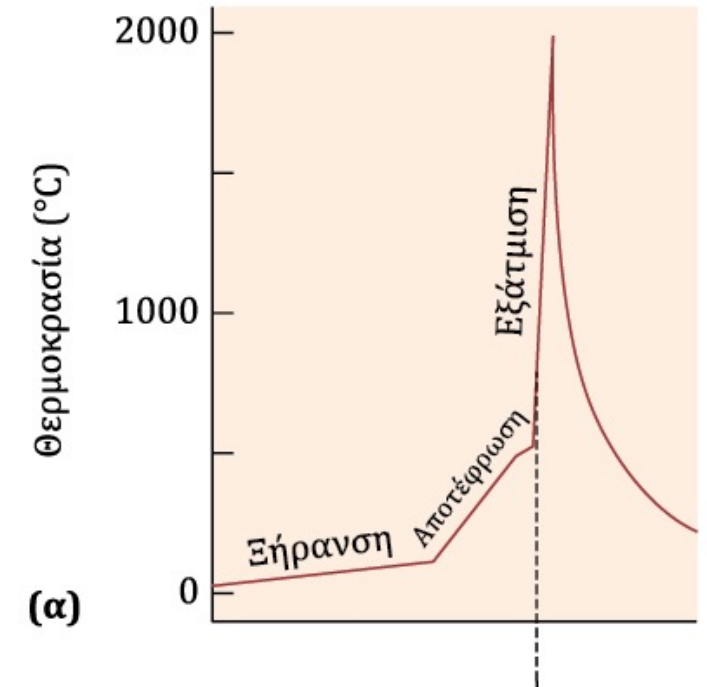
ΕΙΚΟΝΑ 21-7 Εσωτερική εικόνα ηλεκτρικώς θερμαινόμενου σωλήνα φούρνου γραφίτη για την ατομική φασματοσκοπία, με κυρτό πλακίδιο L'von. [Omega Tube®, coated, Schunk Part No. 10508351, Courtesy of Schunk GmbH].

Πρόγραμμα θέρμανσης για φούρνο γραφίτη

Βήματα Θέρμανσης Φούρνων Γραφίτη

- Ο φούρνος προγραμματίζεται για να ξηράνει το δείγμα στους 125°C για 20 s.
- Η ξήρανση ακολουθείται από απανθράκωση στους 1400°C για την καταστροφή της οργανικής ύλης.
- Μετά την απανθράκωση, το δείγμα ατομοποιείται στους 2100°C για 10 s.
- Μετά την ατομοποίηση, ο φούρνος θερμαίνεται στους 2500°C για 3 s για τον καθαρισμό από τυχόν υπολείμματα.

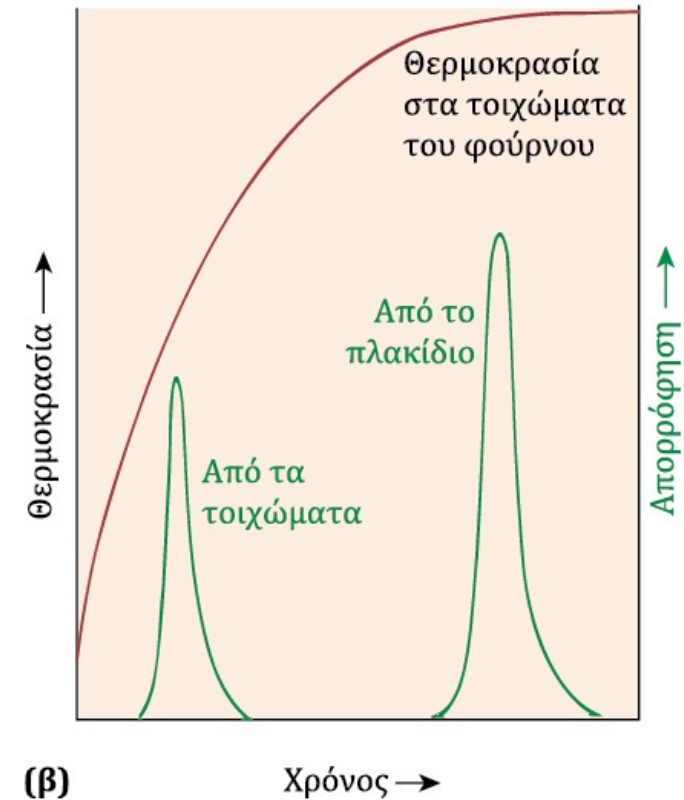
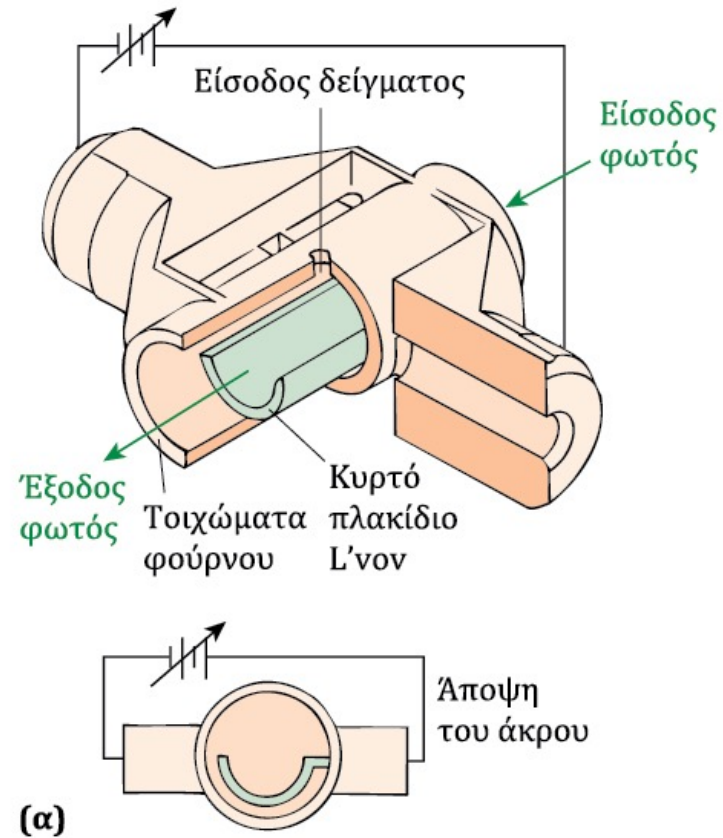
Ο φούρνος καθαρίζεται με Ar ή N₂ σε κάθε στάδιο, εκτός από την ατομοποίηση, για την απομάκρυνση πτητικού υλικού.



Πλακίδιο L'νον σε φούρνο γραφίτη

Εγκάρσια θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη διατηρεί σχεδόν σταθερή θερμοκρασία σε όλο το μήκος του, μειώνοντας έτσι το φαινόμενο μνήμης από προηγούμενες μετρήσεις.

Το πλακίδιο L'νον θερμαίνεται ομοιόμορφα με ακτινοβολήση από το εξωτερικό τοίχωμα και όχι με επαγωγή.

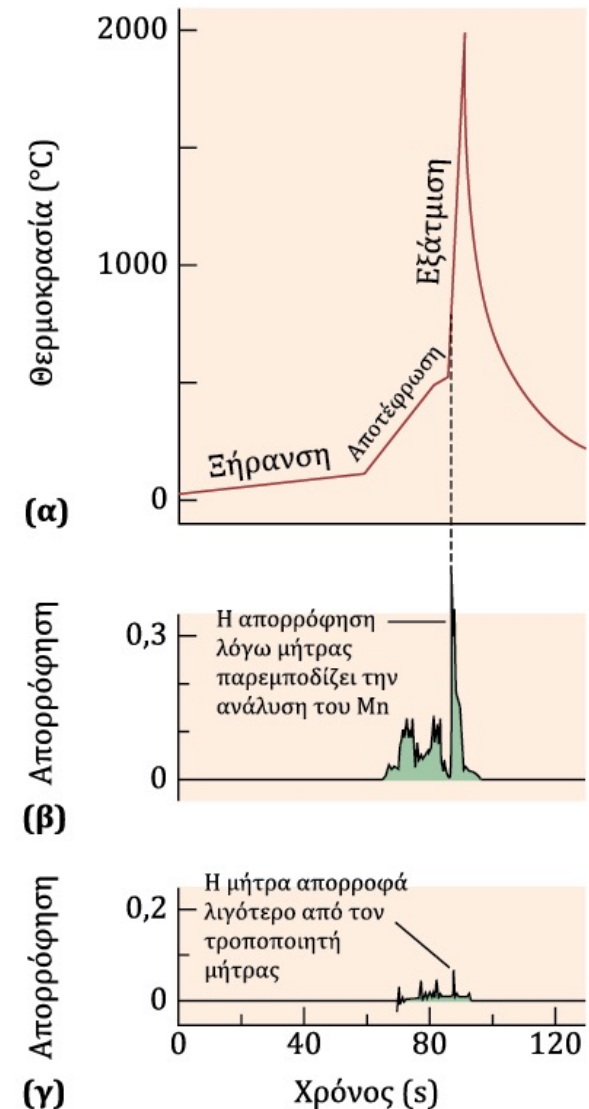


Μείωση της παρεμπόδισης με χρήση ενός τροποποιητή μήτρας

(α) Προφίλ θερμοκρασίας φούρνου γραφίτη για την ανάλυση Mn σε θαλασσινό νερό.

(β) Προφίλ απορρόφησης από 10 μL NaCl καθαρότητας αντιδραστηρίου, 0,5 M που υπόκειται στο θερμοκρασιακό προφίλ του γραφήματος α. Η απορρόφηση παρακολουθείται στο μήκος κύματος του Mn στα 279,5 nm με εύρος ζώνης του μονοχρωμάτορα στα 0,5 nm.

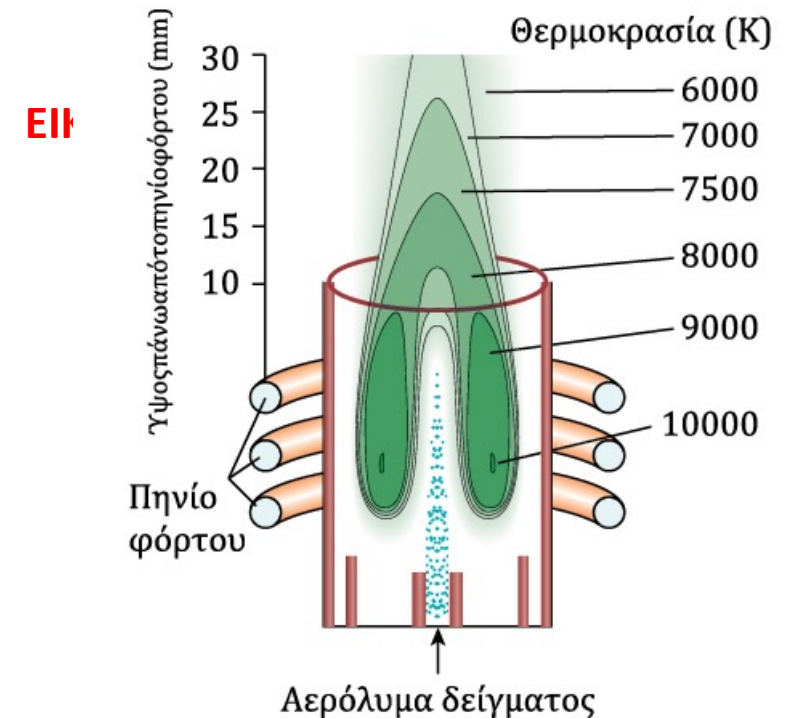
(γ) Μειωμένη απορρόφηση από 10 μL NaCl 0,5 M με 10 μL τροποποιητή μήτρας NH_4NO_3 50% κ.β.



Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

Ένα επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

- Είναι δύο φορές πιο θερμό από τη φλόγα καύσης (Εικόνα 21-11).
- Υψηλή θερμοκρασία, η σταθερότητα και το σχετικά αδρανές περιβάλλον του Ar εξαλείφουν μεγάλο μέρος των παρεμποδίσεων που αντιμετωπίζονται στις φλόγες.
- Η ταυτόχρονη πολυστοιχειακή ανάλυση που περιγράφεται στην Ενότητα 21-4 είναι ρουτίνα για τη φασματοσκοπία του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος-ατομικής εκπομπής, η οποία έχει αντικαταστήσει την ατομική απορρόφηση φλόγας
- Η οργανολογία για το πλάσμα κοστίζει περισσότερο, σε ότι αφορά την αγορά και λειτουργία της, από εκείνη της φλόγας

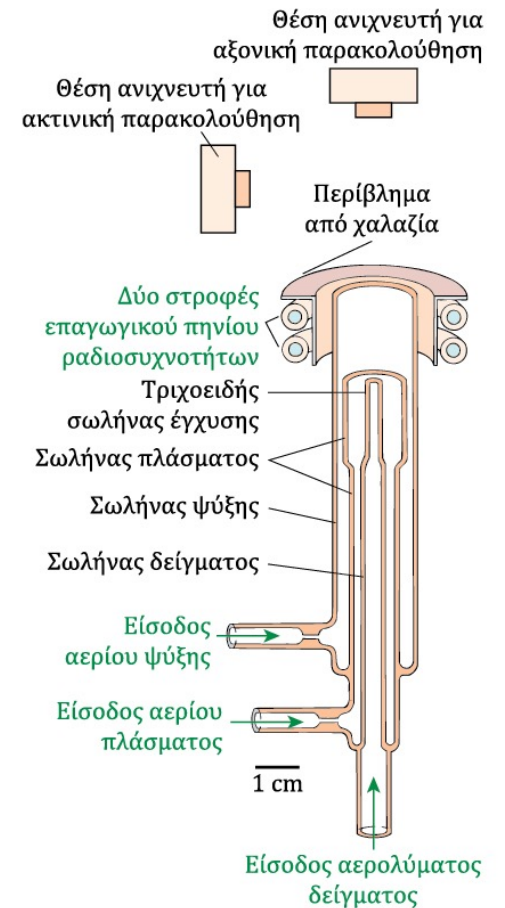


ΕΙΚΟΝΑ 21-11 Προφίλ θερμοκρασίας πλάσματος επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. Ο αναλύτης στο αερόλυμα δεν φτάνει σε θερμική ισορροπία. Η εκπομπή αντιπροσωπεύει μια θερμοκρασία αναλύτη περίπου 6.000 K. [Δεδομένα από τους S. Alavi, T. Khayamian, and J. Mostaghimi, "Inductively Coupled Plasma Source for Spectrochemical Analysis," *Anal. Chem.* **2018**, 90, 3036].

Καυστήρας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

Η όψη της διατομής ενός καυστήρα επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος στην Εικόνα 21-12 δείχνει δύο περιελίξεις ενός επαγωγικού πηνίου στα 27 ή 41 MHz τυλιγμένου γύρω από το άνω άνοιγμα της συσκευής χαλαζία.

1. Αέριο Ar υψηλής καθαρότητας τροφοδοτείται μέσω της εισόδου στο πλάσμα.
2. Αέριο Ar υψηλής καθαρότητας τροφοδοτείται μέσω της εισόδου στο πλάσμα.
3. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα άτομα και μεταφέρουν ενέργεια σε ολόκληρο το αέριο, διατηρώντας μια θερμοκρασία από 6000 έως 10.000 K
4. Ο πυρσός χαλαζία προστατεύεται από την υπερθέρμανση από αέριο ψύξης Ar.
5. Η ευαισθησία με ένα επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ενισχύεται περαιτέρω κατά έναν παράγοντα 3 έως 10



ΕΙΚΟΝΑ 21-12 Καυστήρας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και θέσεις για ακτινική και αξονική παρακολούθηση. [Δεδομένα από τους R. N. Savage and G. M. Hieftje, "Miniature Inductively Coupled Plasma Source for Atomic Emission Spectrometry," *Anal. Chem.* **1979**, 51, 408].

Φλόγα ΑΑ



(α) Έντονη φλόγα



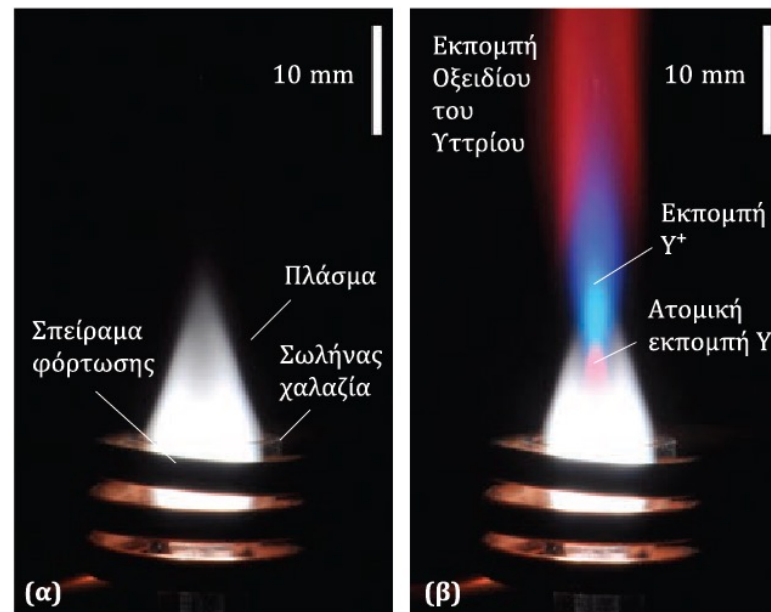
(β) Στοιχειομετρική φλόγα



(γ) Αδύναμη φλόγα

ΕΓΧΡΩΜΗ ΕΙΚΟΝΑ 25 Στοιχειομετρία υποξειδίου του αζώτου και ακετυλενίου σε φλόγα φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Ενότητα 21-2) Η έντονη φλόγα έχει περίσσεια ακετυλενίου για να μειώνει τον σχηματισμό οξειδίου και υδροξειδίου του μετάλλου. Η θερμότερη αδύναμη φλόγα περιέχει περίσσεια του οξειδωτικού υποξειδίου του αζώτου. Τα διάφορα στοιχεία χρειάζονται έντονη ή αδύναμη φλόγα για την καλύτερη ανάλυσή τους. [© Agilent Technologies, Inc. 2006, Αναπαραγωγή με άδεια, Ευγενική παραχώρηση από Agilent Technologies, Inc].

Πυρσός ICP



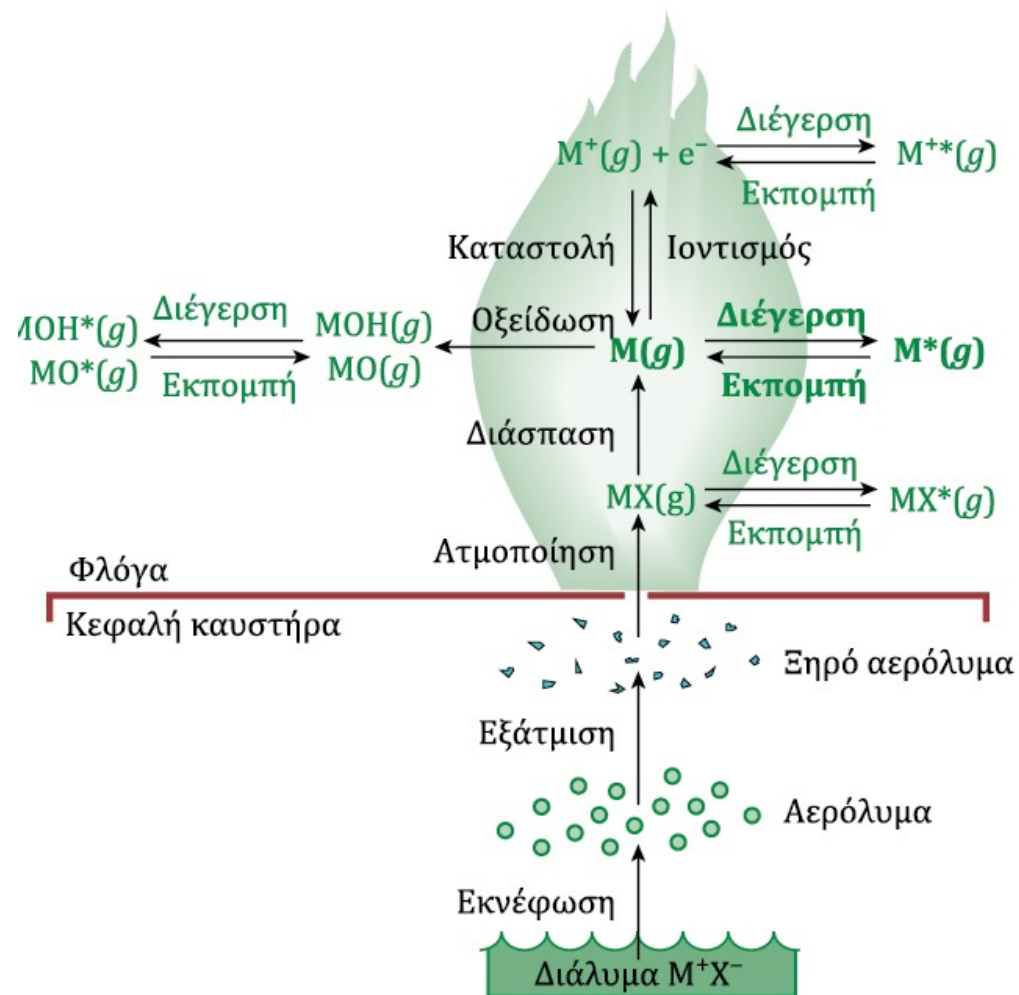
ΕΓΧΡΩΜΗ ΕΙΚΟΝΑ 26 Πυρσός επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. (α) Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι στους 6000-10.000 K. (β) Η εισαγωγή αερολύματος που περιέχει ύτριο προκαλεί ροζ εκπομπή από το ατομικό ύτριο, μπλε εκπομπή από το ιοντισμένο Y^+ και κόκκινη εκπομπή από το YO . Η ακτινική μέτρηση της εκπομπής πρέπει να γίνει στο ύψος της εκπομπής του Y^+ . [S. Alavi, T. Khayamian, and J. Mostaghimi, "Inductively Coupled Plasma Source for Spectrochemical Analysis," *Anal. Chem.* **2018**, 90, 3036. Ανατύπωση με άδεια © 2018, American Chemical Society].

21-3 Πώς η θερμοκρασία επηρεάζει την ατομική φασματοσκοπία

Πώς η θερμοκρασία επηρεάζει την ατομική φασματοσκοπία

Η θερμοκρασία καθορίζει τον βαθμό στον οποίον ένα δείγμα διασπάται σε άτομα και την έκταση στην οποία ένα δεδομένο άτομο βρίσκεται στη βασική, τη διεγερμένη ή την ιοντισμένη του κατάσταση (Εικόνα 21-6).

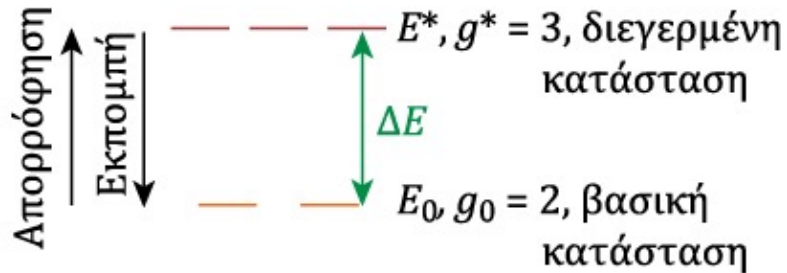
Καθένα από αυτά τα φαινόμενα επηρεάζει την ισχύ του σήματος που παρατηρείται.



Κατανομή Boltzmann

Η **κατανομή Boltzmann** περιγράφει τους σχετικούς πληθυσμούς διαφορετικών καταστάσεων σε θερμική ισορροπία. Εάν έχει επιτευχθεί ισορροπία (η οποία δεν ισχύει στον μπλε κώνο μιας φλόγας αλλά πιθανώς ισχύει πάνω από αυτόν), ο σχετικός πληθυσμός (N^*/N_0) οποιασδήποτε από τις δύο καταστάσεις είναι

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}$$



ΕΙΚΟΝΑ 21-14 Δύο επίπεδα ενέργειας με διαφορετικούς εκφυλισμούς. Τα άτομα στη βασική κατάσταση που απορροφούν φως προωθούνται στη διεγερμένη κατάσταση. Τα άτομα στη διεγερμένη κατάσταση μπορούν να εκπέμπουν φως για να επιστρέψουν στη βασική κατάσταση.

N^* = πληθυσμός

g^* = εκφυλισμός

N_0 = πληθυσμός

g_0 = εκφυλισμός

ΔE = ενέργεια

k = η σταθερά Boltzmann = 1.381×10^{-23} J/K

T = είναι η θερμοκρασία

Επίδραση της θερμοκρασίας στον πληθυσμό διεγερμένων καταστάσεων

Η χαμηλότερη διεγερμένη κατάσταση ενός ατόμου νατρίου βρίσκεται $3,371 \times 10^{-19}$ J/άτομο πάνω από τη βασική κατάσταση. Ο εκφυλισμός της διεγερμένης κατάστασης είναι 2, ενώ εκείνος της βασικής είναι 1. Το κλάσμα του νατρίου στη διεγερμένη κατάσταση σε φλόγα ακετυλενίου-αέρα στους 2600 K είναι, από την Εξίσωση 21-2

$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{2}{1} \right) e^{-\left(\frac{3.371 \times 10^{-19} \text{ J}}{(1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K})(2600 \text{ K})} \right)} = 1.67 \times 10^{-4}$$

Δηλαδή, λιγότερο από το 0,02% των ατόμων βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση.

Εάν η θερμοκρασία ήταν 2610 K, το κλάσμα των ατόμων σε διεγερμένη κατάσταση θα ήταν

$$\frac{N^*}{N_0} = \left(\frac{2}{1} \right) e^{-\left(\frac{3.371 \times 10^{-19} \text{ J}}{(1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K})(2610 \text{ K})} \right)} = 1.74 \times 10^{-4}$$

Το κλάσμα των ατόμων στη διεγερμένη κατάσταση εξακολουθεί να είναι μικρότερο από 0,02%, αλλά έχει αυξηθεί κατά 100 $(1,74 - 1,67)/1,67 = 4\%$.

Επίδραση της διαφοράς ενέργειας και θερμοκρασίας στον πληθυσμό των διεγερμένων καταστάσεων

ΠΙΝΑΚΑΣ 21-2 Επίδραση της διαφοράς ενέργειας και θερμοκρασίας στον πληθυσμό των διεγερμένων καταστάσεων

Διαφορά μήκους κύματος των καταστάσεων (nm)	Διαφορά ενέργειας των καταστάσεων (J/άτομο)	Κλάσμα στη διεγερμένη κατάσταση (N^*/N_0) ^a	
		2 500 K	6 000 K
250	$7,95 \times 10^{-19}$	$1,0 \times 10^{-10}$	$6,8 \times 10^{-5}$
500	$3,97 \times 10^{-19}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$8,3 \times 10^{-3}$
750	$2,65 \times 10^{-19}$	$4,6 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-2}$

^a Βασισμένο στην εξίσωση $N^*/N_0 = (g^*/g_0)e^{-\Delta E/kT}$ στην οποία $g^* = g_0 = 1$.

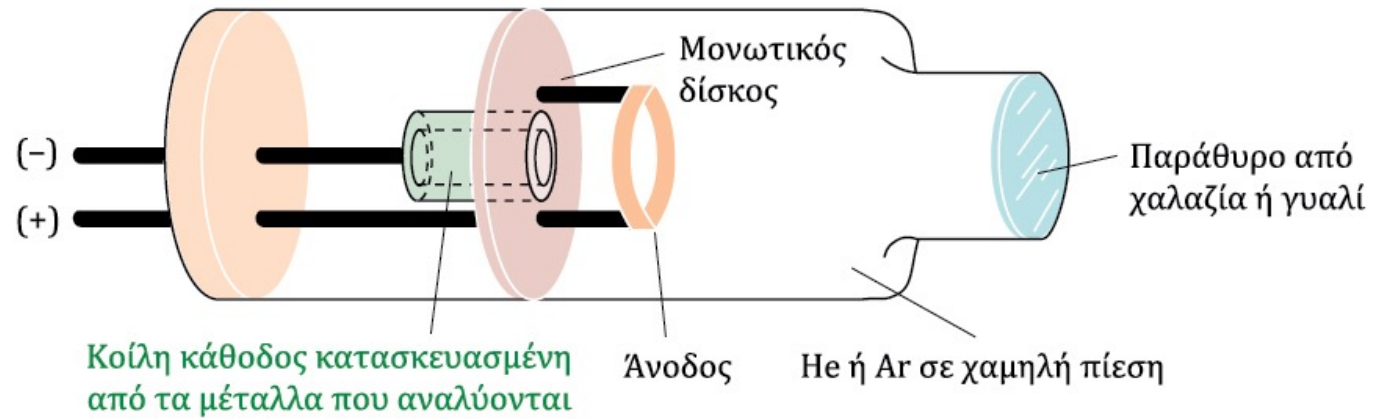
Βασισμένο στην εξίσωση $N^*/N_0 = (g^*/g_0)e^{-\Delta E/kT}$ στην οποία $g^* = g_0 = 1$.

21-4 Οργανολογία

Λυχνία κοίλης καθόδου (Μονοχρωμάτορας-AA)

Η λυχνία κοίλης καθόδου στην Εικόνα 21-16 είναι πληρωμένη με Ne ή Ar υπό χαμηλή πίεση $\sim 130\text{-}700\text{ Pa}$ (1-5 Torr).

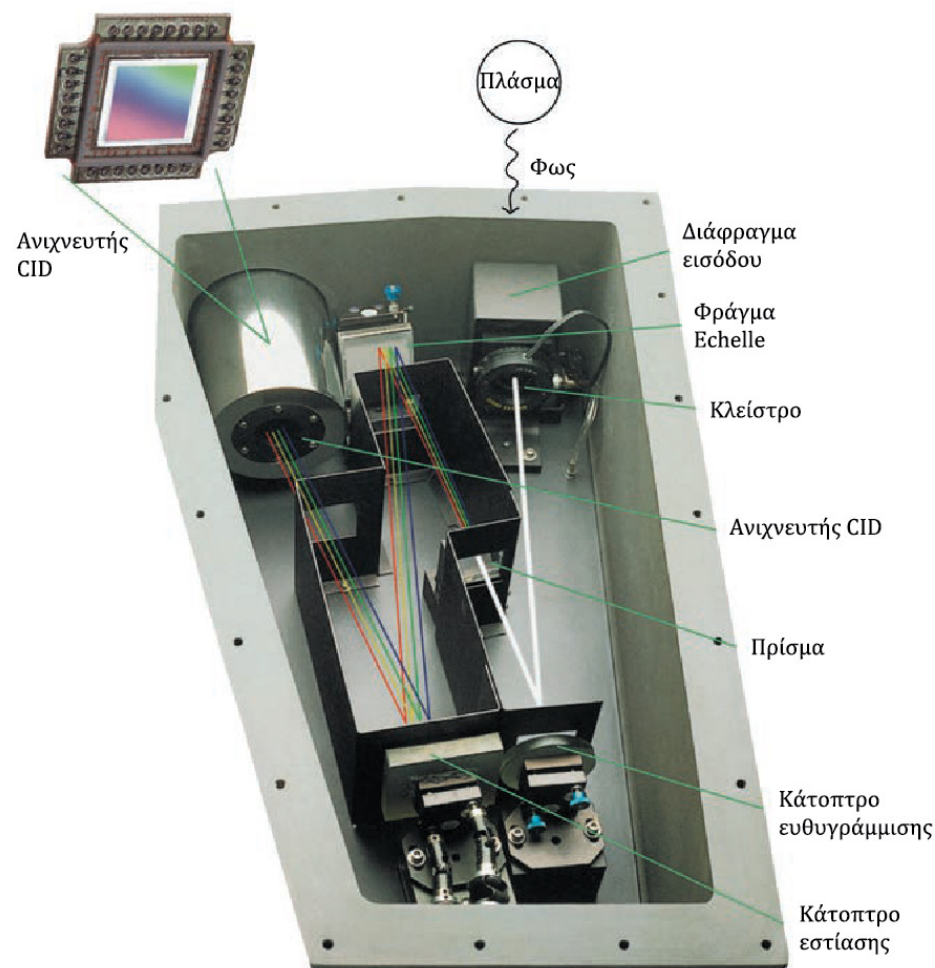
Η κάθοδος είναι κατασκευασμένη από το στοιχείο του οποίου τις γραμμές εκπομπής επιθυμούμε



Όταν εφαρμόζονται $\sim 500\text{ V}$ μεταξύ της ανόδου και της καθόδου

- Το αέριο ιοντίζεται και τα θετικά ιόντα επιταχύνονται προς την κάθοδο.
- Τα κατιόντα προσκρούουν στην κάθοδο με αρκετή ενέργεια ώστε να «εκτινάξουν» άτομα του μετάλλου από την κάθοδο στην αέρια φάση.

Πολυστοιχειακή ανίχνευση με ατομική εκπομπή

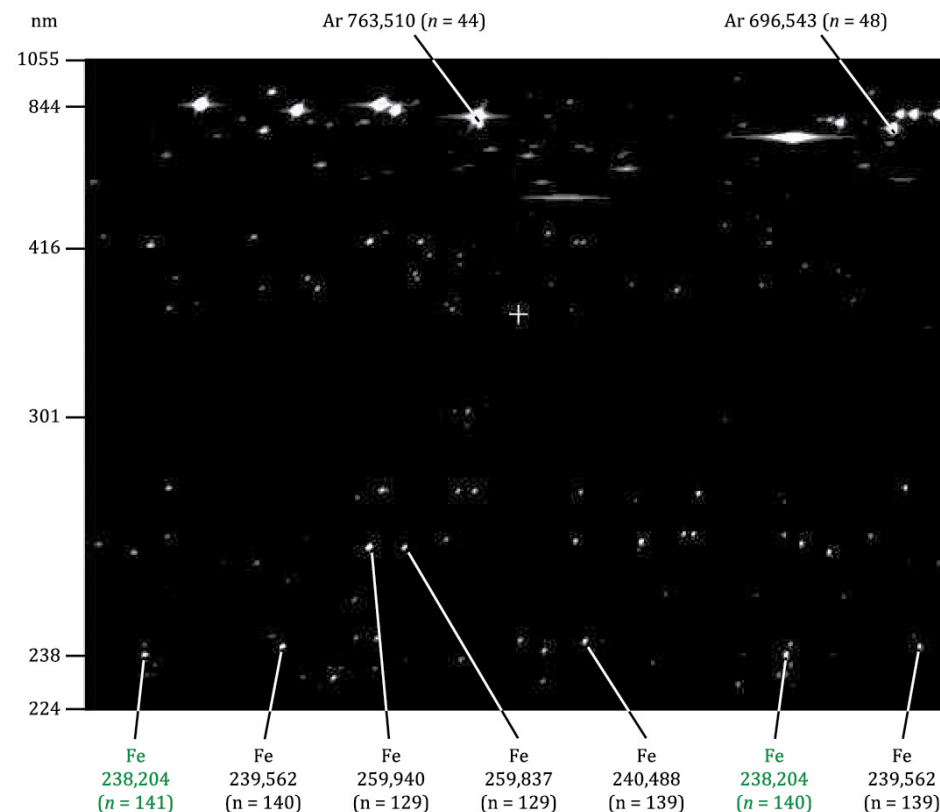


ΕΓΧΡΩΜΗ ΕΙΚΟΝΑ 27 Πολυχρωμάτορας για φασματομέτρο ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Ενότητα 21-4) Το φως που εκπέμπεται από ένα δείγμα που βρίσκεται στο πλάσμα εισέρχεται στον πολυχρωμάτορα από πάνω δεξιά και διασπείρεται κατακόρυφα από ένα πρίσμα και οριζόντια από ένα φράγμα. Η προκύπτουσα δύο διαστάσεων μορφή μηκών κύματος από 165 ως 1000 nm ανιχνεύεται από μια συσκευή έγχυσης φορτίου με 262.000 εικονοστοιχεία. Όλα τα στοιχεία ανιχνεύονται ταυτόχρονα. [Ευγενική παραχώρηση από Thermo Fisher Scientific Inc.]

Ανιχνευτή συσκευής έγχυσης φορτίου (CID)

Σε έναν ανιχνευτή CCD, τα εικονοστοιχεία πρέπει να διαβάζονται ένα προς ένα διατεταγμένα σειρά-σειρά

- Κάθε εικονοστοιχείο ενός ανιχνευτή CID μπορεί να διαβαστεί ξεχωριστά ανά πάσα στιγμή.
- Κάθε δεδομένο εικονοστοιχείο μπορεί να παρακολουθείται και να διαβάζεται πριν πληρωθεί.
- Ένα άλλο πλεονέκτημα του ανιχνευτή CID έναντι του ανιχνευτή CCD είναι ότι τα ισχυρά σήματα σε ένα εικονοστοιχείο είναι λιγότερο επιρρεπή σε διαρροή σε γειτονικά εικονοστοιχεία (μια διαδικασία που ονομάζεται άνθηση στους ανιχνευτές CCD).
- Οι ανιχνευτές CID μπορούν, επομένως, να μετρούν ασθενή σήματα εκπομπής που γειτνιάζουν με ισχυρά σήματα. Η Εικόνα 21-18 δείχνει ένα φάσμα όπως το βλέπει ο ανιχνευτής CID.



ΕΙΚΟΝΑ 21-18 «Αστεροειδής εικόνα» εκπομπής του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος από 200 µg Fe/mL, όπως φαίνεται με τον ανιχνευτή έγχυσης φορτίου. Σχεδόν όλες οι κορυφές είναι από τον σίδηρο. Οι οριζόντιοι θολοί «γαλαξίες» κοντά στο πάνω μέρος είναι εκπομπές πλάσματος Ar. Ένα πρίσμα αναλύει τα μήκη κύματος 200-400 nm στο μεγαλύτερο μέρος του ανιχνευτή. Μήκη κύματος >400 nm ομαδοποιούνται στο πάνω μέρος. Ένα διάφραγμα παρέχει υψηλή ανάλυση στην οριζόντια κατεύθυνση. Σε επιλεγμένες κορυφές επισημαίνεται το μήκος κύματος (σε nanόμετρα) και η τάξη περίθλασης (το n στην Εξίσωση 20-4) σε παρενθέσεις. Δύο κορυφές του Fe με χρώμα κάτω αριστερά και κάτω δεξιά αντιστοιχούν και οι δύο στο ίδιο μήκος κύματος (238,204 nm) που περιθλάται σε διαφορετικές τάξεις από το φράγμα. [Ευγενική προσφορά M. D. Seltzer, Michelson Laboratory, China Lake, CA].

Διόρθωση υποβάθρου

Η ατομική φασματοσκοπία πρέπει να παρέχει **διόρθωση υποβάθρου** για τη διάκριση του σήματος του αναλύτη από την απορρόφηση, την εκπομπή και την οπτική σκέδαση της μήτρας του δείγματος, της φλόγας, του ερυθρού θερμού γραφίτη φούρνου ή του πλάσματος

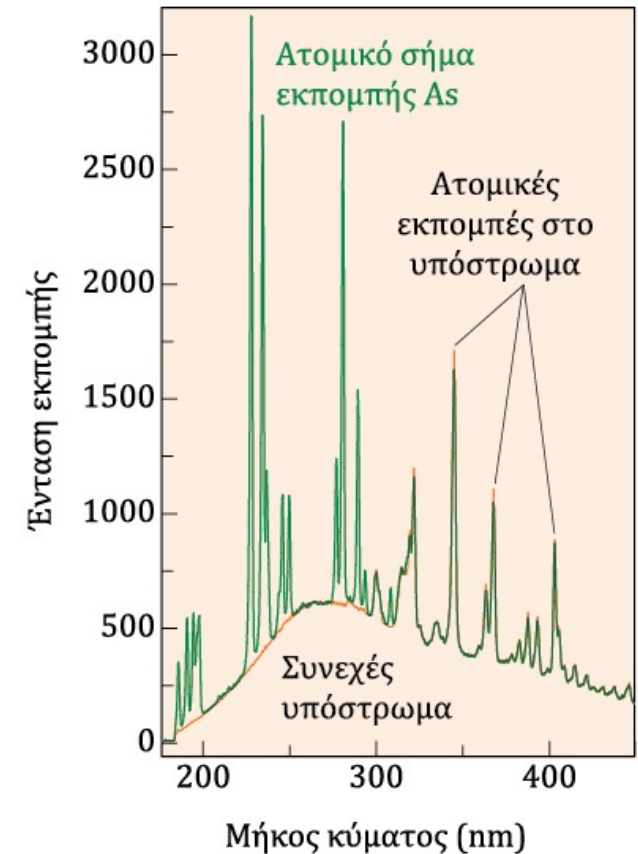
Μέθοδοι:

Αφαιρεί γειτονικά εικονοστοιχεία οθόνης CID

Διαμποιράζει τη δέσμη

Λάμπα D2

Zeeman



EIKONA 21-19 Ατομική εκπομπή του αρσενικού σε υπόβαθρο με συνεχή και ατομικά χαρακτηριστικά εκπομπής. [Δεδομένα από S. Burhenn, J. Kratzer, M. Svoboda, D. Klute, A. Michels, D. Veža, and J. Franzke, "Arsenic in a Capillary Dielectric Barrier Discharge by Hydride Generation High-Resolved Optical Emission Spectrometry," *Anal. Chem.* **2018**, 90, 3424].

Όρια ανίχνευσης

Li 0,8 0,06 0,007 0,3 0,0000004	Be 1,5 0,008 0,09 0,00009	Fe Όρια ανίχνευσης (ng/mL) 5 — Ατομική απορρόφηση φλόγας / ψυχρού ατμού ή γεννήτριας υδριδίων 0,06 — Ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη 1,7 — Ατομική εκπομπή πλάσματος μικροκυμάτων 0,1 — Ατομική εκπομπή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος 0,0001 — Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Όριο ανίχνευσης σε καθαρό χώρο)										B 1000 20 1,1 1 0,0002	C	N	O	F	Ne
Na 0,3 0,005 0,1 0,5 0,00001	Mg 0,15 0,004 0,1 0,04 0,00001											Al 40 0,1 0,4 1 0,00001	Si 90 1 3 10 0,1	P 75000 130 70 4 0,6	S - 3000 10 0,5	Cl 2	Ar
K 3 0,005 0,6 1 0,00004	Ca 1,5 0,01 0,4 0,05 0,00005	Sc 30 - 0,1 0,001	Ti 80 0,4 2,1 0,4 0,00003	V 60 0,1 3 0,5 0,00001	Cr 3 0,004 0,3 0,2 0,00005	Mn 1,5 0,005 0,2 0,1 0,00005	Fe 5 0,06 1,7 0,1 0,0001	Co 9 0,15 3 0,2 0,00006	Ni 6 0,07 1,1 0,5 0,00006	Cu 1,5 0,014 0,5 0,4 0,00003	Zn 1,5 0,02 3 0,2 0,0001	Ga 80 - 1,5 0,00004	Ge 300 - 1 0,0004	As 150/0,03 0,05 60 1 0,0003	Se 100/0,03 0,05 80 2 0,0003	Br 0,04	Kr
Rb 3 0,03 5 0,0002	Sr 3 0,02 0,05 0,00002	Y 80 - 0,2 0,00002	Zr 400 - 0,5 0,00002	Nb 1500 - 1 0,00009	Mo 40 0,03 0,8 0,5 0,00003	Tc	Ru 100 1 1 0,00002	Rh 6 - 0,5 5 0,00003	Pd 30 0,09 1,6 2 0,00008	Ag 1,5 0,005 0,3 0,6 0,00003	Cd 0,8 0,002 1,4 0,1 0,00006	In 30 - 1 0,000003	Sn 150 0,1 4 2 0,00003	Sb 45/0,15 0,05 2 0,00003	Te 30/0,03 0,1 2 0,0003	I 0,003	Xe
Cs 15 - - 0,00005	Ba 15 0,4 0,04 0,03 0,00002	La 3000 - 0,4 0,00004	Hf 300 - 0,5 0,0003	Ta 1500 - 1 0,00006	W 1500 - 1 0,00002	Re 800 - 0,5 0,0003	Os - - 6 0,00006	Ir 900 3 1 0,00009	Pt 60 2 6 1 0,00007	Au 9 0,15 2 1 0,00005	Hg 300/0,006 0,6 1 0,001	Tl 15 0,1 0,8 2 0,000004	Pb 15 0,05 2 1 0,00001	Bi 30/0,03 0,05 1 0,000004	Po	At	Rn
Ce - - 1,5 0,00005	Pr 8000 - 2 0,00003	Nd 1500 - 2 0,0003	Pm	Sm 3000 - 2 0,0002	Eu 30 - 0,2 0,00007	Gd 1800 - 0,9 0,0003	Tb 900 - 2 0,00003	Dy 50 - 0,5 0,0002	Ho 60 - 0,4 0,00004	Er 60 - 0,5 0,0001	Tm 15 - 0,6 0,00003	Yb 8 - 0,1 0,0001	Lu 1000 - 0,1 0,00004				
Th - - 2 0,00005	Pa	U 15000 - 4 10 0,000005	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

EIKONA 21-23 Όρια ανίχνευσης φλόγας, φούρνου, πλάσματος μικροκυμάτων-ατομικής εκπομπής, ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ng/mL = ppb). Η ορθή ποσοτική ανάλυση απαιτεί συγκεντρώσεις 10-100 φορές μεγαλύτερες από το όριο ανίχνευσης. [Δεδομένα από Atomic Spectrometry: A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System, PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, 2018. Microwave plasma-atomic emission from Agilent 4200 MP-AES Typical Performance, Agilent Technologies].

21-5 Παρεμποδίσεις

Τύποι παρεμποδίσεων

Παρεμπόδιση είναι οποιαδήποτε επίδραση που αλλάζει το σήμα ενώ η συγκέντρωση του αναλύτη παραμένει αμετάβλητη

Τύποι παρεμποδίσεων

- Οι **φασματικές** παρεμποδίσεις αναφέρονται στην επικάλυψη του σήματος του αναλύτη.
- Οι **φυσικές** παρεμποδίσεις προκαλούνται από οποιοδήποτε συστατικό του δείγματος που επηρεάζει τη μεταφορά του δείγματος ή την εκνέφωση
- Οι **χημικές** παρεμποδίσεις προέρχονται από οποιοδήποτε συστατικό του δείγματος που τροποποιεί οποιαδήποτε από τις χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατομοποίηση του αναλύτη
- Ένας **καταστολέας ιοντισμού** μειώνει το ποσοστό ιοντισμού του αναλύτη

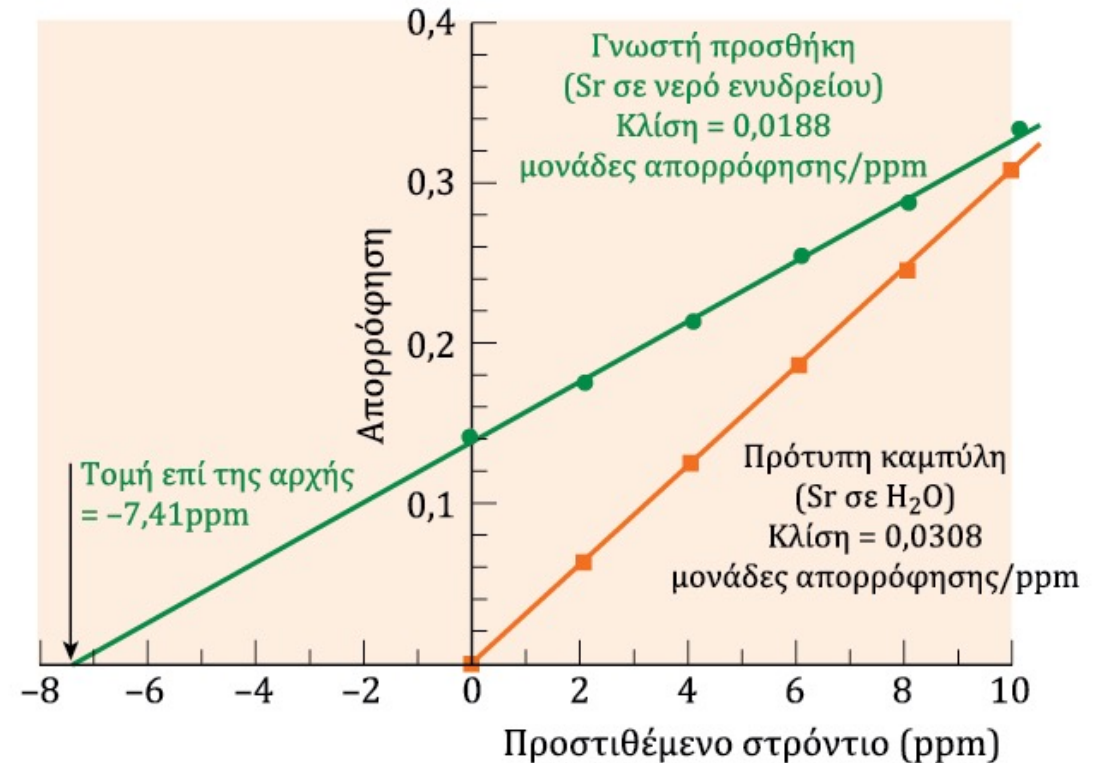
Διόρθωση για παρεμβολές με γνωστή προσθήκη

Η μέθοδος γνωστής προσθήκης (Ενότητα 5-3) αντισταθμίζει πολλούς τύπους παρεμποδίσεων προσθέτοντας γνωστές ποσότητες αναλύτη σε ένα άγνωστο δείγμα με σύνθετη μήτρα

Για παράδειγμα, η Εικόνα 21-26 δείχνει τον προσδιορισμό του στροντίου σε νερό ενυδρείου

Η κλίση της καμπύλης γνωστής προσθήκης είναι 0,0188 μονάδες απορρόφησης/ppm. Εάν, αντίθετα, προστίθεται Sr σε απεσταγμένο νερό η κλίση είναι 0,0308 μονάδες απορρόφησης/ppm. Δηλαδή, σε απεσταγμένο νερό, η απορρόφηση αυξάνεται $0,0308/0,0188 = 1,64$ φορές περισσότερο από ό,τι στο νερό ενυδρείου για κάθε προσθήκη προτύπου διαλύματος Sr

Αποδίδουμε τη χαμηλότερη απόκριση στο νερό ενυδρείου σε παρεμποδίσεις από άλλα χημικά σωματίδια.



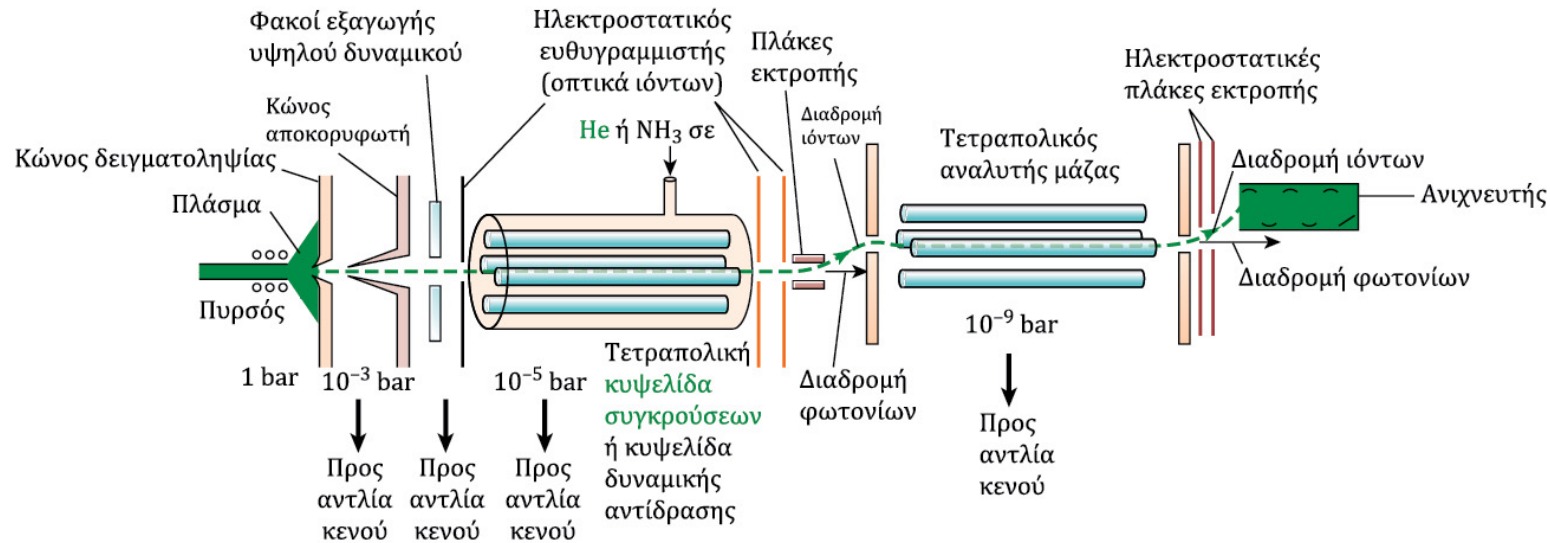
Πλεονεκτήματα του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

Ένα επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού εξαλείφει πολλές συνηθισμένες παρεμποδίσεις

- Το πλάσμα είναι δύο φορές πιο θερμό από μια συμβατική φλόγα.
- Ο χρόνος παραμονής του αναλύτη στο πλάσμα είναι περίπου διπλάσιος.
- Η ατομοποίηση είναι πιο πλήρης και το σήμα ενισχύεται.
- Ο σχηματισμός οξειδίων και υδροξειδίων από τον αναλύτη είναι αμελητέος.
- Οι εκπομπές από την κεντρική περιοχή απορροφώνται από την εξωτερική περιοχή. Αυτή η αυτοαπορρόφηση αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αναλύτη και δίνει καμπύλες βαθμονόμησης μη γραμμικές.
- Οι καμπύλες βαθμονόμησης εκπομπής πλάσματος είναι γραμμικές για πέντε τάξεις μεγέθους. Στις φλόγες και στους φούρνους το γραμμικό εύρος εκτείνεται σε τρεις τάξεις μεγέθους.

21-6 Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα – φασματομετρία μάζας

Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα και φασματοόμετρο μάζας

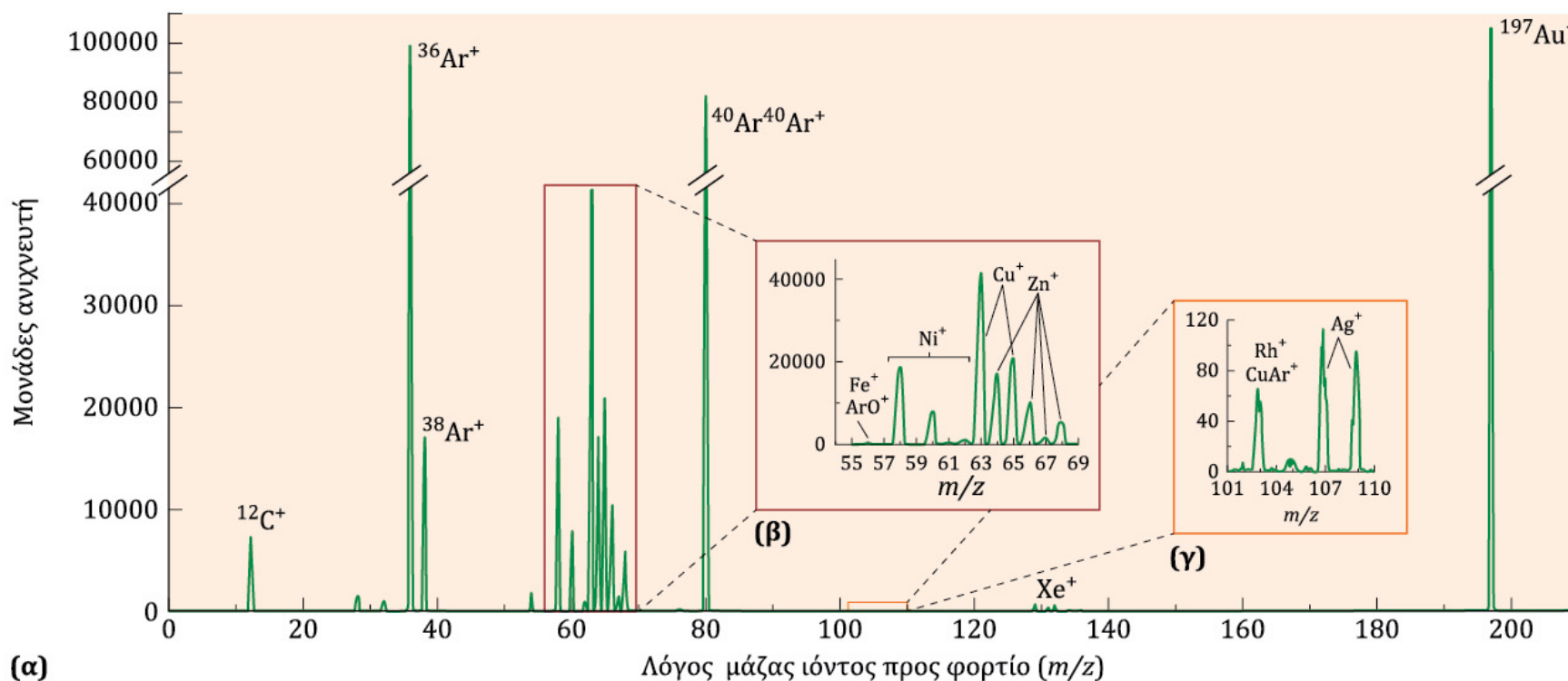


ΕΙΚΟΝΑ 21-28 Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα και φασματοόμετρο μάζας. Η διασύνδεση μεταξύ πλάσματος και φασματομέτρου μάζας μπορεί να περιλαμβάνει θάλαμο σύγκρουσης ή θάλαμο δυναμικής αντίδρασης για τη μείωση ισοβαρικών παρεμποδίσεων από χημικά σωματίδια στο πλάσμα με την ίδια μάζα με ορισμένους αναλύτες. Το Κεφάλαιο 22 ασχολείται με τη φασματομετρία μάζας.

Η δυσκολία σε οποιαδήποτε δειγματοληψία με ένα φασματοόμετρο μάζας είναι ότι το φασματοόμετρο απαιτεί υψηλό κενό ώστε να αποφευχθούν συγκρούσεις μεταξύ ιόντων και αέριων μορίων υποβάθρου

Η Εικόνα 21-28 δείχνει τη διασύνδεση μεταξύ ενός οριζόντιου πλάσματος Ar και ενός φασματομέτρου μάζας.

Στοιχειακό προφίλ γαμήλιου δαχτυλιδιού από λευκό χρυσό



ΕΙΚΟΝΑ 21-27 (α) Στοιχειακό προφίλ γαμήλιου δαχτυλιδιού από λευκό χρυσό με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. Ευρείες περιοχές μάζας (β) ιχνοστοιχείων και (γ) εξαιρετικά χαμηλών συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων. Δεν συλλέχθηκαν δεδομένα για m/z 38,5 έως 42,5 για την αποφυγή έντονου σήματος από το $^{40}\text{Ar}^+$. [Δεδομένα από G. Schwarz, M. Burger, K. Guex, A. Gundlach-Graham, D. Käser, J. Koch, P. Velicsanyi, C.-C. Wu, D. Günther, and B. Hattendorf, "Elemental Analysis of Participant-Supplied Objects," *J. Chem. Ed.* **2016**, 93, 1749].

Ατομικές ισοβαρικές παρεμποδίσεις

Οι ισοβαρικές παρεμποδίσεις προκύπτουν από ισότοπα άλλων στοιχείων ή πολυατομικών χημικών σωματιδίων που έχουν τον ίδιο λόγο μάζας προς φορτίο με τον αναλύτη.

Για παράδειγμα, το πιο άφθονο ισότοπο του ψευδαργύρου είναι το ^{64}Zn (Εικόνα 21-27). Το ^{64}Ni είναι ένα δευτερεύον ισότοπο (0,93% αφθονία) του νικελίου που συνεισφέρει σήμα στο m/z 64.

Το ισότοπο Zn δεν έχει ατομική ισοβαρική παρεμπόδιση και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό του ψευδαργύρου, αλλά θα ήταν λιγότερο ευαίσθητο λόγω της χαμηλότερης ισοτοπικής αφθονίας του.

Εναλλακτικά, η ατομική ισοβαρική παρεμπόδιση μπορεί να διορθωθεί μαθηματικά χρησιμοποιώντας γνωστές φυσικές αφθονίες ισοτόπων και σήμα για ένα διαφορετικό ισότοπο του παρεμποδίζοντος στοιχείου.

Συνηθισμένες ισοβαρικές παρεμποδίσεις

ΠΙΝΑΚΑΣ 21-3 Συνηθισμένες ισοβαρικές παρεμποδίσεις

Πολυατομικά σωματίδια	Αναλύτης
$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^+$, $^{12}\text{C}^{14}\text{NH}^+$	$^{27}\text{Al}^+$
$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$	$^{39}\text{K}^+$
$^{40}\text{Ar}^+$	$^{40}\text{Ca}^+$
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	$^{51}\text{V}^+$
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	$^{52}\text{Cr}^+$
$^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	$^{55}\text{Mn}^+$
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	$^{56}\text{Fe}^+$
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	$^{57}\text{Fe}^+$
$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	$^{75}\text{As}^+$
$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	$^{80}\text{Se}^+$

ΠΗΓΗ: Δεδομένα από T. W. May and R. H. Wiedmeyer, "Polyatomic Interferences in ICP-MS," *Atom. Spec.* **1998**, 19, 150.

21-7 Ατομική φασματοσκοπία στερεών δειγμάτων

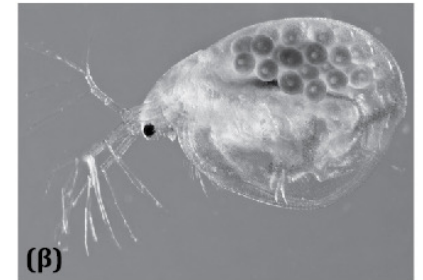
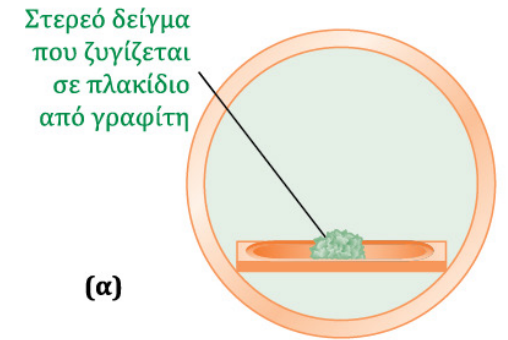
Άμεση δειγματοληψία στερεού με ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη

Σε μια μελέτη της περιβαλλοντικής τοξικότητας των νανοσωματιδίων αργύρου, απλά μεταφέρθηκαν ασπόνδυλα *Daphnia magna* (Εικόνα 21-30β) σε μια πλατφόρμα από γραφίτη και ζυγίστηκαν χρησιμοποιώντας έναν μικροζυγό

Η πλατφόρμα μεταφέρθηκε στον φούρνο με έναν ρομποτικό αυτόματο δειγματολήπτη (Εικόνα 21-30γ) και θερμάνθηκε στους 1800°C για να ατομοποιηθεί ο άργυρος που απορροφήθηκε από τα ασπόνδυλα.

Ο Ag θα μπορούσε να ανιχνευθεί σε επίπεδο 3 pg/ασπόνδυλο.

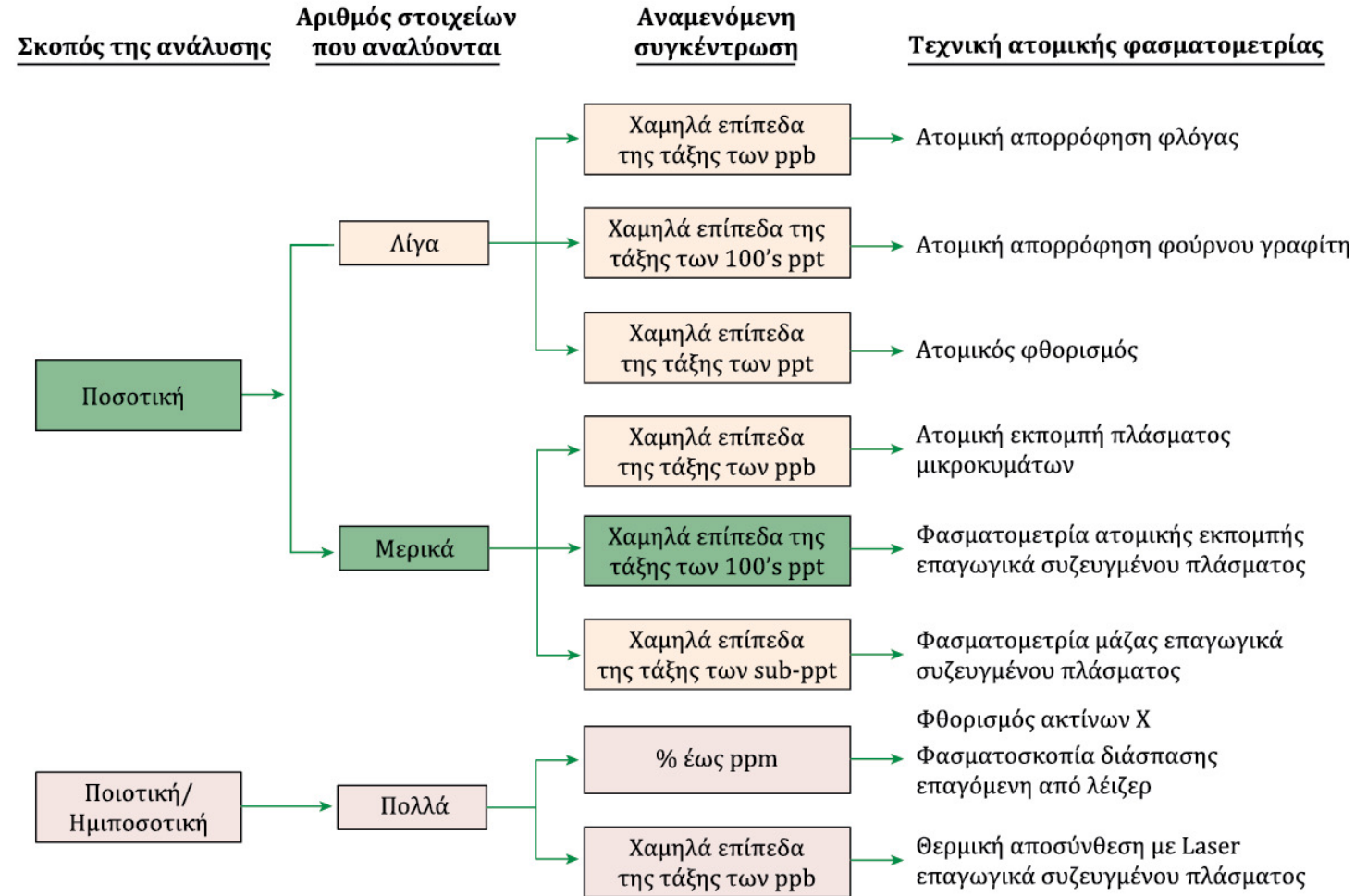
Άλλα στερεά που έχουν αναλυθεί με άμεση δειγματοληψία στερεού περιλαμβάνουν απορρίμματα εξόρυξης, κραγιόν, κρυστάλλους και τρόφιμα.



ΕΙΚΟΝΑ 21-30 (α) Άμεση στερεή δειγματοληψία που δείχνει την άποψη του φούρνου από το άκρο. (β) Ένα άτομο *Daphnia magna* ζυγίζει περίπου 30 μg. (γ) Ρομποτικός αυτόματος δειγματολήπτης που χρησιμοποιείται για την εισαγωγή πλακιδίου L'von ο οποίος περιέχει στερεό δείγμα σε φούρνο γραφίτη. [S. Zankl/ picture alliance/blickwinkel/S/ Newscom; Courtesy of Analytik Jena].

21-9 Επιλέγοντας το σωστό ατομικό φασματοόμετρο

Οδηγός για την επιλογή της τεχνικής της ατομικής φασματομετρίας



EIKONA 21-35 Οδηγός για την επιλογή της τεχνικής της ατομικής φασματομετρίας. ppt = μέρη στο τρισεκατομμύριο. [Πληροφορία από S. Elliott, "Comparison of ICP-QQQ and MP-AES to Alternative Atomic Spectrometry Techniques," *Am. Lab.* March 2017, p. 20].

Σύγκριση μεθόδων ατομικής ανάλυσης

ΠΙΝΑΚΑΣ 21-6 Σύγκριση μεθόδων ατομικής ανάλυσης

	Απορρόφηση φλόγας	Απορρόφηση φούρνου	Εκπομπή μικροκυμάτων	Εκπομπή πλάσματος	Φασματομετρία μάζας πλάσματος
Όρια ανίχνευσης (ng/g)	1-100	0,01-0,1	1-10	0,1-1	<0,001
Γραμμική περιοχή	10^3 - 10^4	10^2 - 10^3	10^4 - 10^5	10^7 - 10^8	10^{10} - 10^{11}
Πιστότητα βραχυπρόθεσμη (5 min) μακροπρόθεσμη (hours)	0,1-1% 1-10%	0,5-5% 1-10%	0,1-2% <3%	0,1-2% 1-5%	0,5-2% <5%
Παρεμποδίσσεις φασματικές χημικές μάζα	πολύ λίγες πολλές —	πολύ λίγες πάρα πολλές —	πολλές κάποιες —	πολλές πολύ λίγες —	λίγες κάποιες πολλές
Απαιτούμενες δεξιότητες χειριστή	χαμηλές	μέτριες	χαμηλές	μέτριες	υψηλές
Μέγιστος αριθμός δειγμάτων ανά ημέρα	100-200	50-100	300-500	2 000-2 500	750-1 200
Στοιχεία που αναλύονται ταυτόχρονα	~6	~2	~10	50 +	50 +
Διαλυμένο στερεό	<3%	>20% πηκτό εναιώρημα και στερεά	<3%	1-20%	0,1-0,4%
Όγκος δείγματος	μεγάλος	πολύ μικρός	μέτριος	μέτριος	μέτριος
Κόστος αγοράς ^α	1	2-3	2-3	3-5	7-10

^α Κόστος αγοράς 1 ≈ περίπου το κόστος αγοράς ενός μεσαίου μεγέθους αυτοκινήτου. Κόστος αγοράς 7 ≈ κόστος αγοράς 7 μεσαίου μεγέθους αυτοκινήτων (ή ενός πραγματικά καλού αυτοκινήτου).
 ΠΗΓΗ: Information from TJA Solutions, Franklin, MA, with information from S. Elliott, "Comparison of ICP-QQQ and MP-AES to Alternative Atomic Spectrometry Techniques," *Am. Lab.*, March 2017, p. 20; Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy, publication no. 5991-7282EN (Agilent Technologies, 2016).