

Aatom-spektroskoopia meetodid

Elementide määramise meetodid

29.11.2019

1

Aatomspektroskoopia meetodid

- **Aatomabsorptsioonspektroskoopia (AAS)** - elemendi aatomeid määratakse registreerides nende poolt neelatava kiirguse intensiivsust
- **Aatomemissioonspektroskoopia (AES)** - elemendi aatomeid määratakse registreerides nende poolt kiiratava kiirguse intensiivsust
- **Röntgenfluorestsents-spektromeetria (XRF)** - elemendi aatomeid määratakse registreerides neile iseloomulikke röntgenkiirgust
- **Aatom-massispektromeetria (ICP-MS)** - elemendi aatomeid määratakse massispektromeetriselt

29.11.2019

2

Elementide määramise meetodid

- Need on kõik **elementide määramise meetodid**
- Ühendeid on võimalik määrata vaid neis sisalduvate elementide kaudu

29.11.2019

3

AES põhiomadused

- Laineala:
 - **UV**(ultraviolet): 190 .. 400 nm
 - **Vis** (nähtav): 400 .. 800 nm
- Kiirgusspektroskoopia
- Iga elemendi aatomitel on **iseloomulik kompleks kiiratavaid lainepikkusi**, st. teatav kiirgusjoonte kompleks – **kiirgusspekter**.
 - <http://jersey.uoregon.edu/vlab/elements/Elements.html>

29.11.2019

4

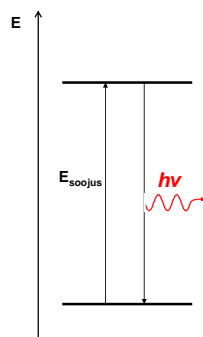
Spektri teke

- Kõrgel temperatuuril aatomid ergastuvad

$$A + E_{\text{soojus}} = A^*$$

- Relaksatsiooni käigus nad kiirgavad

$$A^* = A + h\nu$$



29.11.2019

5

Seadme põhimõtteskeem



- Kõrgel temperatuuril proovilahus aurustub ja tekkinud osakesed lagunevad aatomiteks.
- Osa aatomeid on termiliselt ergastunud, nende relakseerumisel eraldub kiirgus.
 - Seega proovi aatomid (sh analüüdi aatomid) on ise kiirgusallikaks.
- Monokromaator ...
 - skaneerib → spekter → kvalitatiivne analüüs
 - eraldab kindla lainepikkuse, millele vastava intensiivsuse alusel viiakse läbi kvantitatiivne analüüs.

29.11.2019

6

Ergastusallikad AES meetodil

- **Leek**
 - 1700-3200°C, stabiilne
 - **Elektrikaar**
 - 4000-5000°C, ebastabiilne
 - **Elektrisäde**
 - (40000°C), ebastabiilne
 - **Plasma**
 - 4000-6000°C, stabiilne
- Plasma on praegusel ajal olulisim

29.11.2019

7

Kaarlahenduse AES



29.11.2019

8

AAS põhiomadused

- Laineala:
 - **UV** (ultraviolet): 190 .. 400 nm
 - **Vis** (nähtav): 400 .. 800 nm
- Neeldumisspektroskoopia

29.11.2019

9

AAS põhimõte

- Iga elemendi aatomitel on teatav **iseloomulik komplekt selliseid lainepikkusi, mida nad neelavad**, s.t. teatav komplekt **neeldumisjoooni**
 - Need lainepikkused on samad, mida aatomid kõrgel temperatuuril kiirgavad
- <http://jersey.uoregon.edu/vlab/elements/Elements.html>
- Niisiis on tegemist neeldumis-spektroskoopiaga, nagu ka UV-Vis meetodi puhul, ainult et kiirgust neelavad **aatomid**, mitte molekulid

29.11.2019

10

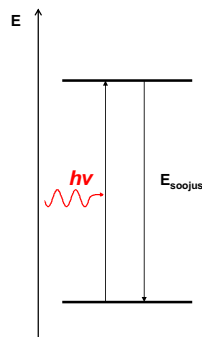
AAS spektri teke

- Aatomid neelavad sobiva energiaga kiirguskvandi

$$A + h\nu = A^*$$

- Aatom pöörduv tagasi põhiolekusse (energia eraldub soojusena või fluorestsentsina)

$$A^* = A + E_{\text{soojus}}$$

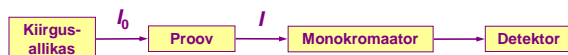


29.11.2019

11

Seadme põhimõtteskeem

- Põhimõtteskeem on väga sarnane UV-Vis spektromeetriga:



- Kiirgusallikas (õõneskatoodlamp)
 - Lamp, milles kiirgav element on seesama, mida me määrata tahame
 - Iga elemendi (või elementide grupi jaoks) on oma lamp

29.11.2019

12

Atomisatsioon AAS meetodis

- Uuritav proov tuleb viia aatomite kujule, st tuleb **atomiseerida** (kuid mitte ergastada!)
- Atomisatsiooniks on kolm põhilist võimalust:
 - Leek (avastamiskiirid enamasti mõni ng/ml)
 - Elektrotermiline (avastamiskiirid enamasti mõni kuni mõnisteist ng/l)
 - Külmaur

29.11.2019

13

Leegiga AAS Põhimõte

- Atomisatsioon leegis
 - Lahus pihustatakse gaasi voolus peeneks uduks
 - Udu kantakse leeki
 - Molekulid rebitakse üksteise küljest lahti
 - Seejärel lagunevad molekulid aatomiteks
- Leek saadakse spetsiaalse pikliku põleti abil



29.11.2019

14

Erinevad leegid

- Leek saadakse põleva gaasi ja oksüdeerija reaktsioonil
- Põhilised leegid:
 - **Atsetüleen-õhk: 2100 - 2400 °C**
 - **Atsetüleen-N₂O: 2600 - 2800 °C**
- Erinevaid leeki kasutatakse erinevate metallide jaoks
 - Erinevate gaasidega saadakse erinevad temperatuurid
 - Temperatuur varieerub ka sõltuvalt gaaside vahekorra ja kiirusest

29.11.2019

15

Elektrotermiline AAS

- Lahus kantakse grafiitküveti, mida kuumutatakse, et lahusti auruks
- Siis tõstetakse väga kiiresti temperatuur väga kõrgele, lahustunud aine aurub ja atomiseerub
- Omadused võrreldes leegiga:
 - Madalamad avastamiskiirid
 - Kallim masin
 - Lineaarne ala kitsas
 - Mitmesugused segavad mõjud võimalikud

29.11.2019

16

Ühe- ja kahekiirelised AAS spektromeetrid

- Ka AAS spektromeetrid võivad olla ühe- või kahekiirelised
- Siin aga ei läbi võrdluskiir leeki
- Seega kompenseerib kahekiirelisus ainult lambi ebastabiilsuse
- Kompenseerimata jäävad vastasmõjud leegis

29.11.2019

17

Kvantitatiivne analüüs

- Põhimõtteliselt kehtib Beer'i reegel
- Mittelineaarsus on siiski väga tavaline
- Muutuvate parameetrite arv on küllalt suur
 - seetõttu tuleb uus kalibreerimisgraafik teha iga päev

29.11.2019

18

Selektiivsus AAS analüüsil

- **Aatomite neeldumisjooned on väga kitsad** (0.002 .. 0.005 nm)
 - Seetõttu esineb harva olukordi, kus erinevate elementide jooned kattuvad
 - Kui see siiski juhtub, siis peaaegu alati on võimalik leida uuritava elemendi jaoks selline lainepikkus, kus segajal neeldumisjoont ei ole

29.11.2019

19

Segavad mõjud AAS analüüsil

- Põhilised häired on:
 - **Spektraalsed** - põhjustatud muude leegis esinevate osakeste neeldumisest
 - Joonte kattumine (harv)
 - Molekulaarsete osakeste esinemine leegis, mis annavad laiu neeldumisjooni
 - **Keemilised** - põhjustatud leegis esinevatest tasakaaludest, põhiliselt väljenduvad selles, et mõni aatom kaob leegist mingisse muusse vormi:
 - ioniseerub
 - moodustab oksüüdi

29.11.2019

20

AAS ja AES rakendused

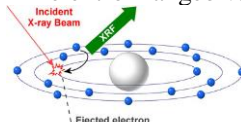
- Nii kvalitatiivne kui kvantitatiivne analüüs
- Leegiga AAS:
 - Tavaline metallianalüüs
 - Mineraalid
 - Bioloogilised proovid, kui sisaldused on kõrged
- Elektrotermiline AAS, ICP-AES
 - Elementide jälgede analüüs mitmesugustes objektides

29.11.2019

21

Röntgenfluorestsents, XRF

- Röntgenkiirguse neeldumisel aines tekivad ergastatud ioonid.
 - Meetod sobib nii vedelike kui tahkiste jaoks.
- Elektronid lahkuvad sisekihtidest (põhiliselt K ja L)
- Ioonid siirduvad põhiolekusse sel teel, et mõni kõrgema kihi elektron langeb vakantsele kohale sisekihis



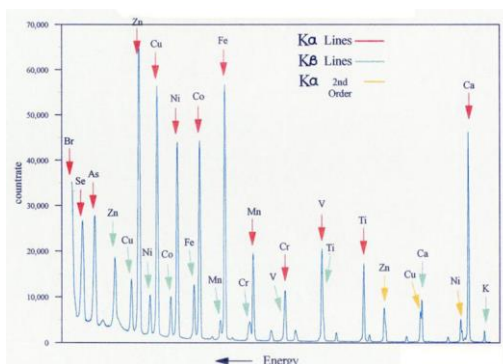
<http://www.horiba.com/>

- **Vabanev energia eraldub röntgenkiirguse kvandina: fluorestsents**

29.11.2019

22

XRF Spekter



29.11.2019

23

XRF analüüs

- Tegemist on elementanalüüsiga
 - Elementid: Na .. U
- Kõlbab **kvalitatiivseks** analüüsiks
 - Elementidel on iseloomulikud emissioonijooned
- Fluorestsentskiirguse intensiivsus on proportsionaalne kiirgava elemendi aatomite hulga proovis
- Seega, kõlbab **kvantitatiivseks** analüüsiks
 - Ainult, kui on sobivad standardid: **maatriksite vastavus** on ülioluline
 - Kui maatriksid klappivad, siis väga täpne meetod
 - Metallurgia, mineraalid, masinaehitus, materjaliteadus

29.11.2019

24

XRF plussid ja miinused

- Kasutatav tahkete (ja lahuse kujul) proovide korral.
- Proovi ettevalmistus pole vajalik.
- On olemas kaasaskantavad instrumendid.
- Mitte-destruktiivne
 - Kui proov on piisavalt väike mahtumaks instrumenti.
 - Kui kasutatakse portatiivset instrumenti.
- Maatriksi mõju kahandab täpsust.
 - Vajab maatriksvastavat kalibreerimist.
- Ei sobi jälgelementide analüüsiks.

29.11.2019

25

Aatom-massispektrometria

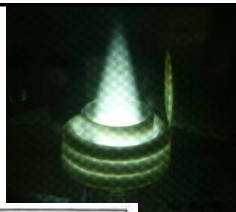
- Ioonid tekitatakse enamasti induktiivseotud plasmal (*inductively coupled plasma*, ICP) ja meetodit kutsutaksegi **ICP-MS**
- Ioonid kanduvad spetsiaalse liidese kaudu massispektromeetrisse
- Massispektromeeter eraldab ja kvantiseerib ioonid
- Omadused:
 - Väga madalad avastamispiirid
 - Võimaldab määrata peaaegu kõik elemendid korraga
 - Kõrge soolade kontsentratsiooniga maatriks võib olla probleemiks.
- Rakendused: eeskätt elementide jäljed, eriti just vees

29.11.2019

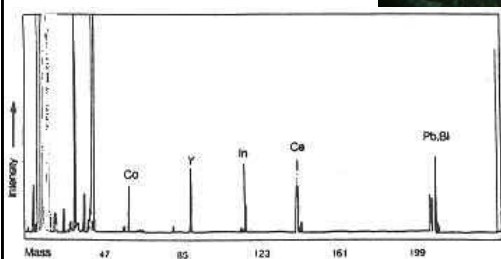
26

ICP-MS

Plasma:



Spekter:



27