

Oktober 1981

LABORATION **FM1**

ATOMABSORPTION - FLAMEMISSIONSSPEKTROMETRI.

---

Handledare: .....

Namn: ..... Nr: ..... Labplats: .....

Laborationen utförd den .....

Laborationen inlämnad den .....

Godkänd den .....

av .....

## AVSIKT.

- 1) Ge exempel på användning av en atomabsorptions/atomemissionsspektrometer för kvantitativ och kvalitativ analys.
- 2) Kalibrera spektrometern med en standardlösning.
- 3) Bestämna mängden av natrium och kalcium i dricksvatten och avjoniserat vatten.
- 4) Göra en analys av tungmetallhalt.

## 1. Atomabsorption/Emission.

### 1.1 Inledning.

Då ett metallsalt införes i en låga erhåller man i vissa fall en färgning av lågan. Således färgas lågan gul för Na, röd för Sr och Li, grön för Ba och Cu osv. Detta välkända fenomen studerades närmare första gången i mitten av 1700-talet av den engelska vetenskapsmannen Thomas Melville. Han drog slutsatsen, att det gula ljus som erhålles då bl a salpeter och havssalt införes i en spritlåga, måste vara mycket monokromatiskt. Under 1800-talet lyckades sedan flera vetenskapsmän studera ljuset från färgade lågor med hjälp av prismor och erhöll i en del fall, t ex för natrium, smala ljusband av hög intensitet.

År 1860 fastställde Bunsen och Kirchhoff sambandet mellan speciella emissionsband i ett spektrum och de grundämnen, som fanns i lågan, dvs man använde flamemissionsspektrometri för kvalitativ analys. Tio år senare ansåg sig en grupp vetenskapsmän kunna använda metoden för kvantitativ analys av natrium. Man jämförde visuellt ljusintensiteten från två lågor. Den ena tillfördes en lösning med känd mängd natriumsalt och den andra en lösning med okänd halt.

Metoden vidareutvecklades omkring 1930 av svensken Lundegårdh. Han konstruerade olika brännare utrustade för injicering av provet i flammen och elektronisk utrustning för mätning av det emitterade ljuset.

Vid flamemissionsspektrometri mäter man alltså det ljus som emitteras av atomerna i lågan. Då dessa, efter att ha termiskt exciterats till en högre energinivå, återgår till ett grundtillstånd utsänder de ljus.

Endast en mycket liten del av atomerna exciteras i lågan medan huvuddelen befinner sig i grundtillståndet. Förhållandena regleras av Boltzmanns lag:

$$\frac{N_{\text{exc}}}{N_{\text{tot}}} = \frac{S_{\text{exc}}}{S_{\text{gr}}} \exp \left( - \frac{\Delta E}{kT} \right) \quad (1)$$

$S_{\text{exc}}$  och  $S_{\text{gr}}$  är statistiska vikter för det exciterade tillståndet respektive grundtillståndet. (Ex.  $S_{\text{exc}} = 2J_{\text{exc}} + 1$ .)

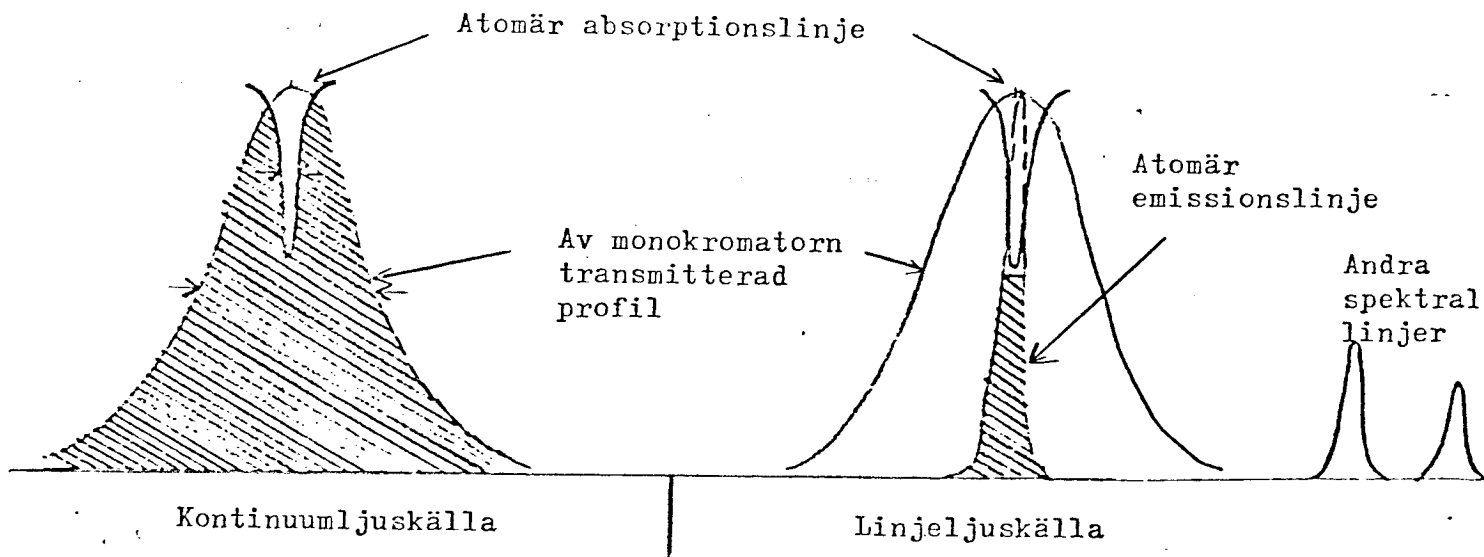
Ex. Na med grundtillståndet  $3^2S_{1/2}$  och exciterade tillståndet  $3^2P_{1/2}$  :

$$T = 2500^{\circ} \text{ C}, \quad E = 17000 \text{ cm}^{-1}. \quad S_{\text{exc}} = S_{\text{gr}} = 2$$

$$N_{\text{exc}}/N_{\text{tot}} = 5 \times 10^{-5}$$

Noggrannheten i en mätning borde rimligtvis öka, om mätningen i stället kunde baseras på den stora mängden oexciterade partiklar. Antalet grundtillståndsatomer påverkas ej särskilt kraftigt av en mindre temperaturändring, medan däremot de exciterades antal känsligt beror på temperaturen. Även ur denna synpunkt har en mätning på grundtillståndsatomerna klara fördelar. Dessa tankar omsattes i praktiken av Walsh och medarbetare i Australien år 1955 och atom-absorptionsspektrometri har sedan dess blivit en mycket vanlig standardmetod för bestämning av små halter grundämnen med hög precision.

Atomabsorptionsspektrometri skiljer sig från vanlig spektrofotometri i ett viktigt avseende. Såsom redan nämnts är linjebredderna för en atomär linje endast några hundra Å. Detta gör att man måste använda sig av en linjeljuskälla, då en monokromator av rimliga dimensioner inte alls kan upplösa en dylik linje. Med en kontinuumljuskälla skulle den uppmätta absorptionen vara försumbart liten även om monokromatorns transmissionsband är relativt smalt. Om däremot t ex en hålkatodljuskälla användes matchar linjebredderna varandra och en kraftig absorption kan erhållas. Monokromatorns roll blir nu endast att isolera spektrallinjen från andra linjer. I figur 1 illustreras dessa förhållanden.



Figur 1. Illustration av linjeljuskällans fördel vid absorptionsmätningar.

I allmänhet användes en speciell hålkatodlampa för varje element som skall undersökas. I vissa fall kan flera ämnen kombineras i en hålkatod, men då brinntiden för en lampa är begränsad till  $\sim 1000$  timmar är fördelen begränsad. Man kan istället sörja för snabb växling av hålkatoder.

Ytterligare en utveckling av flamspektrometrimetoderna är atomfluorescensspektrometri. Man mäter här liksom vid flamemissionsspektrometri det emitterade ljuset, men inte från ett relativt litet antal termiskt exciterade atomer. Atomerna i grundtillståndet exciteras istället med ljus från en ljuskälla med hög ljusintensitet och det emitterade ljuset mäts vinkelrätt mot det infallande. Metoden började utvecklas i början av 1960-talet. Känsligheten kan höjas en eller ett par tiopotenser jämfört med atomabsorptionsspektrometri, men metoden har ännu inte kommit till allmän användning. Troligt är att avstämbara lasrar kommer att användas i detta sammanhang.

## 1.2 Mätmetoden.

För kvalitativ analys är det viktigt att korrekt kunna relatera absorptionen till koncentrationen. Förhållandena regleras av Beers lag, som vi nu skall betrakta.

### Beers lag.

Monokromatiskt ljus av intensiteten  $P_0$  infaller mot ett prov av tjockleken  $b$ . Genom provet transmitteras intensiteten  $P_t$ . Vi har bortsett från gränsskiktseffekter.

Vi studerar nu förhållandena över ett litet intervall  $\Delta x$  inne i provet. Intensiteten har före det betraktade intervallet sjunkit till  $P$  och kommer att under intervallet sjunka ytterligare med  $\Delta P$ . Beers lag säger att den procentuella dämpningen över intervallet är proportionell mot antalet absorbatörer  $\Delta n$  inom intervallet eller

$$\frac{\Delta P}{P} = - K \Delta n = - \epsilon c \Delta x \quad (2)$$

där  $K$  och  $\epsilon$  är konstanter och den sista likheten gäller för likformig koncentration  $c$  i provet. Vid passage genom provet går  $P$  från  $P_0$  till  $P_t$ ,  $n$  från 0 till  $N$  och  $x$  från 0 till  $b$ . Integration ger

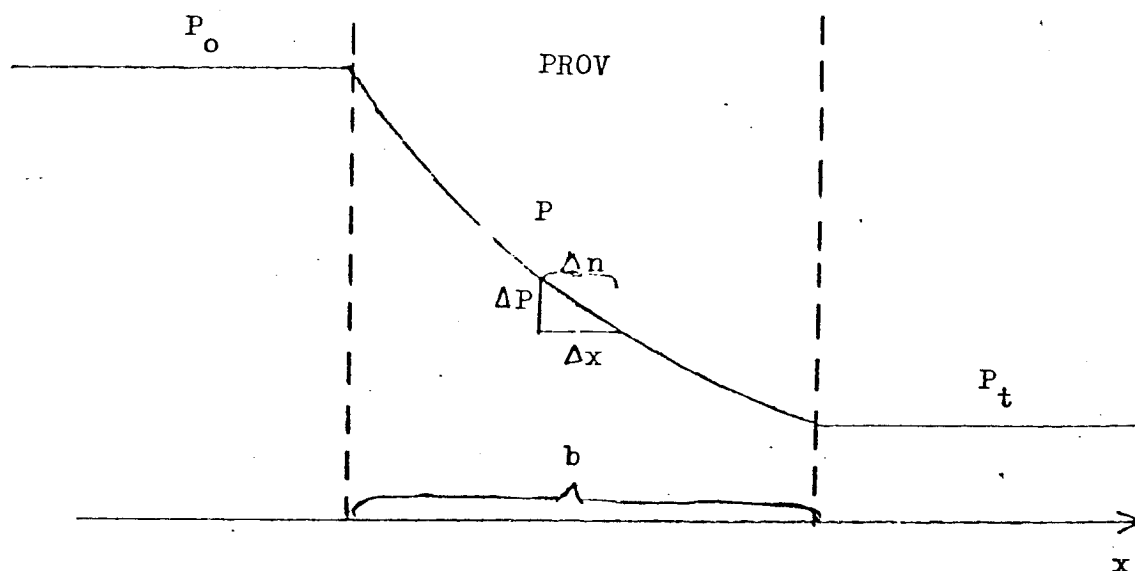
$$\int_{P_0}^{P_t} \frac{dP}{P} = - \int_0^N K dn = - \int_0^b \epsilon c dx \quad (3)$$

$$\ln \frac{P_0}{P_t} = K N = \epsilon b c \quad (4)$$

Vi inför begreppet absorbans  $A$ :

$$A = \ln \frac{P_0}{P_t} \quad (5)$$

Beers lag kan alltså uttryckas så, att absorbansen är proportionell mot antalet absorbatörer i ljusbanan. För kvoten  $\frac{P_t}{P_0}$  inför vi begreppet transmittans.



Figur 2. Illustration till Beer's lag.

Medan man i absorptionsmätningar monitorerar de i grundtillståndet befintliga atomerna eller molekylerna, använder man sig vid emissionsstudier av de exciterade tillståndens population. Excitationen kan ske på olika sätt, t ex termiskt eller genom gnisturladdning. Det emitterade ljusets intensitet beror uppenbarligen på ämnets koncentration.

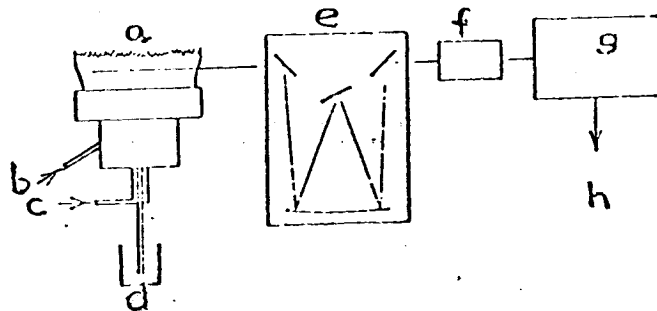
Om excitationen åstadkomms genom bestrålning med ljus från en yttre ljuskälla erhålles fluorescensljus eller fosforscensljus. Trots att ljusemission användes är den uppmätta intensiteten här direkt relaterbar till grundtillståndets population.

### 1.3. Grundprinciper.

Principerna för flamemissionsspektrometri (i fortsättningen benämnd FES) atomabsorptionsspektrometri (AAS) och atomfluorescensspektrometri (AFS) framgår av figur 3, 4 och 5 respektive.

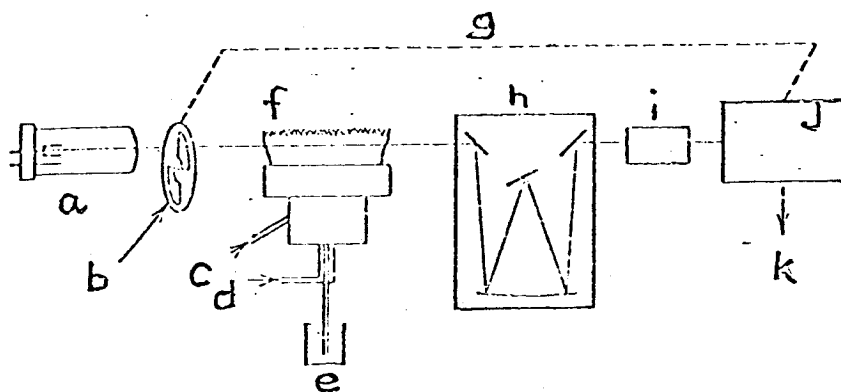
Vid FES (figur 3) mäter man intensiteten av det ljus som emitteras av provatomerna i lågan. Provlösningen sugas in i lågan genom de inströmmande bränslegasernas ejektorverkan.

Vid AAS (figur 4) användes en hålkatodlampa, som är individuell för varje ämne som skall mätas. Provlösningen sugas in i lågan på samma sätt som vid FES. En del atomer exciteras även i detta fall termiskt och ger upphov till ljus av samma våglängd, som det som kommer från hålkatodlampan. För att eliminera detta ljus, som annars skulle adderas till det av lågan genomsläppta ljuset från lampan är därmed ge upphov till ett fel, låter man det från lampan kommande ljuset pulsera, antingen mekaniskt, som i figur 4 ('chopper') eller genom att mata hålkatodlampan med en pulserande spänning. Den signal som erhålles från fotomultiplikatorn innehåller två komponenter, dels ett konstant bidrag från de termsikt exciterade atomerna i lågan, dels ett pulserande bidrag från hålkatodlampan. Förstärkaren efter fotomultiplikatorn förstärker endast signaler som ligger i fas med denna, dvs ljus från lågan och ströljus filtreras bort (Lock-in teknik).



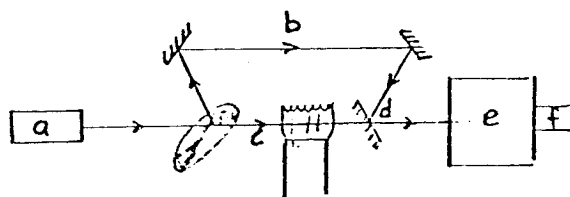
Figur 3. Flamemissionsspektrometri.

- |                    |                      |
|--------------------|----------------------|
| a. Låga            | e. Monokromator      |
| b. Bränsle         | f. Fotomultiplikator |
| c. Oxidationsmedel | g. Förstärkare       |
| d. Prov            | h. Skrivare          |



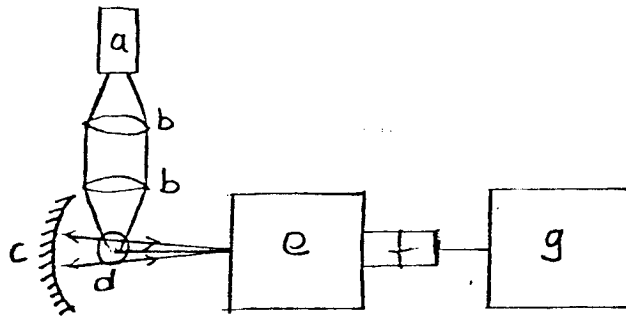
Figur 4 a. Atomabsorptionsspektrometri.

- |                    |                      |
|--------------------|----------------------|
| a. Hålkatodlampa   | g. Synkronisering    |
| b. 'Chopper'       | h. Monokromator      |
| c. Bränsle         | i. Fotomultiplikator |
| d. Oxidationsmedel | j. Förstärkare       |
| e. Prov            | k. Skrivare          |
| f. Låga            |                      |



Figur 4 b. Tvåstråleinstrument.

- |                            |
|----------------------------|
| a. Lampa                   |
| b. Referensstråle          |
| c. Provstråle              |
| d. Halvgenomskinlig spegel |
| e. Monokromator            |
| f. Fotomultiplikator       |



Figur 5. Atomfluorescensspektrometri.

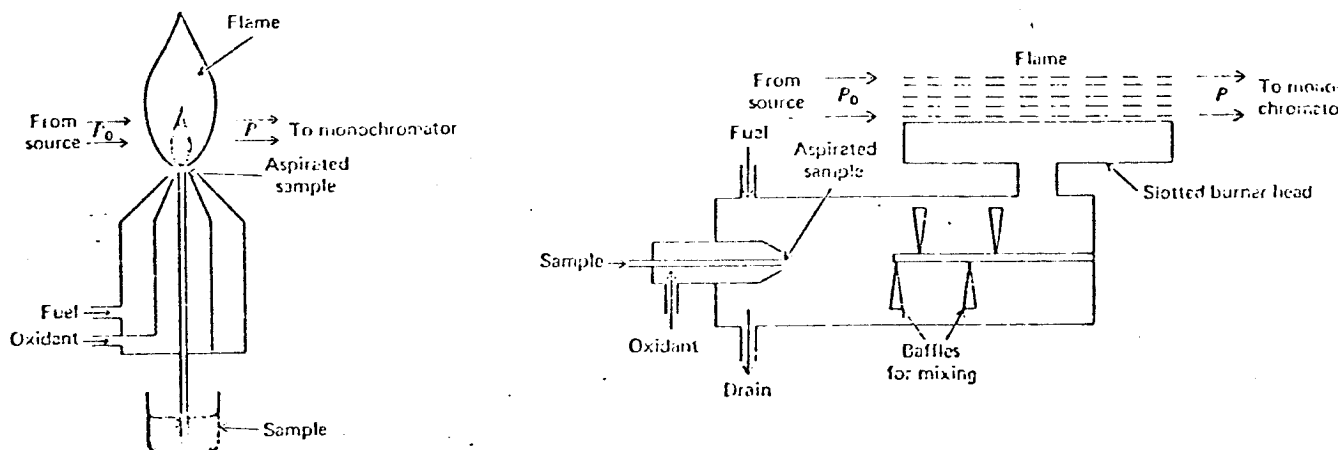
- |                        |                      |
|------------------------|----------------------|
| a. Monokromatisk lampa | e. Monokromator      |
| b. Linser              | f. Fotomultiplikator |
| c. Ellipsoid-spegel    | g. Skrivare          |
| d. Låga                |                      |

I ett tvåstråleinstrument går ljuset omväxlande genom lågan (provstråle) och förbi lågan (referensstråle). Förhållandet mellan de båda ljusintensiteterna mäts. På så sätt kompenseras för drift i lampintensitet, detektorkänslighet och elektronisk förstärkning, vilket ger högre noggrannhet och känslighet och enklare handhavande.

Pulserande ljus användes också vid AFS (figur 5). Här är det inte samma höga krav på monokromatiskt ljus som vid AAS, så länge en tillräckligt effektiv excitation fortfarande kan erhållas.

#### 1.4. Brännare.

Två typer av brännare används idag vid flamspektrometri, direktblandnings- eller totalkonsumtionsbrännare och förblandningsbrännare. Den principiella uppbyggnaden framgår av figur 6.



Figur 6. Direktblandningsbrännare(vänster) och förblandningsbrännare (höger).



I direktblandningsbrännaren blandas bränslegaserna omedelbart före antändningen i munstyckets mynning. Genom den ejektorverkan som uppkommer ovanför mynningen sugas provlösningen in i lågan och sönderdelas i små droppar. Storleken av dessa droppar varierar väsentligt och de större hinner passera lågan utan att provet har atomiserats. En stor del av provinnehållet (ca 80 %) går på detta sätt förlorat för mätningen.

Den låga som uppkommer vid direktblandningsbrännaren är turbulent och mycket högljudd. Den har dessutom dålig reproducerbarhet och munstycket är känsligt för föroreningar på grund av den lilla utströmningsöppningen för gaserna. Explosionsrisken är obefintlig då gaserna inte blandas förrän i förbränningsögonblicket. Man behöver inte ta hänsyn till förbränningshastigheten (se nedan). Detta medför att man kan använda ren syrgas som oxidationsmedel, vilket är en fördel då man vill ha en het låga, som vid FES.

I förblandningsbrännaren blandas förbränningsgaserna i en kammare förenad med förbränningsmunstycket. Luften tas in i en spalt runt den kapillär som tillför provlösningen, vilken sugas in och bildar droppar genom ejektorverkan. I blandningskammaren finns i vissa fall propellerblad, vilka ger gasströmmen en cirkulerande rörelse. De största dropparna kastas då mot propellerbladen eller kammarens väggar och uppsamlas genom ett avlopp i botten av kammaren. Även här går alltså en stor del av provet förlorat för mätning (ca 80 %). De droppar som passerar går tillsammans med förbränningsgaserna till förbränningsmunstycket. Förbränningen sker i en laminär låga, tyst och med god reproducerbarhet. Gasernas förbränningshastighet får dock inte överskrida utströmningshastigheten ur munstycket, då i så fall förbränningen fortsätts ner i blandningskammaren och man får en explosion. Ren syrgas kan t ex inte användas som oxidationsmedel (se nedan). Då man vill ha en het låga används istället lustgas ( $N_2$ )-acetylenblandningar.

Vid AAS är man beroende av att ljuset passerar en relativt lång väg genom lågan. Direktblandningsbrännaren kan ge en låga med högst ca 1 cm genomskärning. Som svar på kraven från AAS utvecklades istället förblandningsbrännaren. Brännarmunstycket har här utformats som en lång spalt (ofta 10 cm lång), vilket möjliggöres av den väldefinierade, laminära lågan. Ljuset passerar genom lågan i dess längsriktning.

Vid FES är man istället intresserad av att inte låta det emitterade ljuset passera genom en lång låga, då det härvid skulle återabsorberas i alltför hög grad. Man använder därför vid FES direktblandningsbrännare eller en förblandningsbrännare, vriden 90 grader.

### 1.5. Bränslegaser.

På de gaser, som ger lågan måste man ställa två krav, dels bör den temperatur som erhålles vara den rätta, dels får förbränningshastigheten inte vara för stor (det senare gäller endast förblandningsbrännare, jfr ovan). I tabell 1 anges temperaturen och förbränningshastigheten för olika gaskombinationer.

Tabell 1. Temperatur och förbränningshastighet för ett antal gasblandningar som vanligen används vid flamspektrometri.

Bränsle	Ox.medel	Flamtemperatur °C	Brinnhastighet cm/sek.
propan	luft	1900	50
acetylen	luft	2200	150
acetylen	lustgas	2800	250
acetylen	syre	3100	>1000

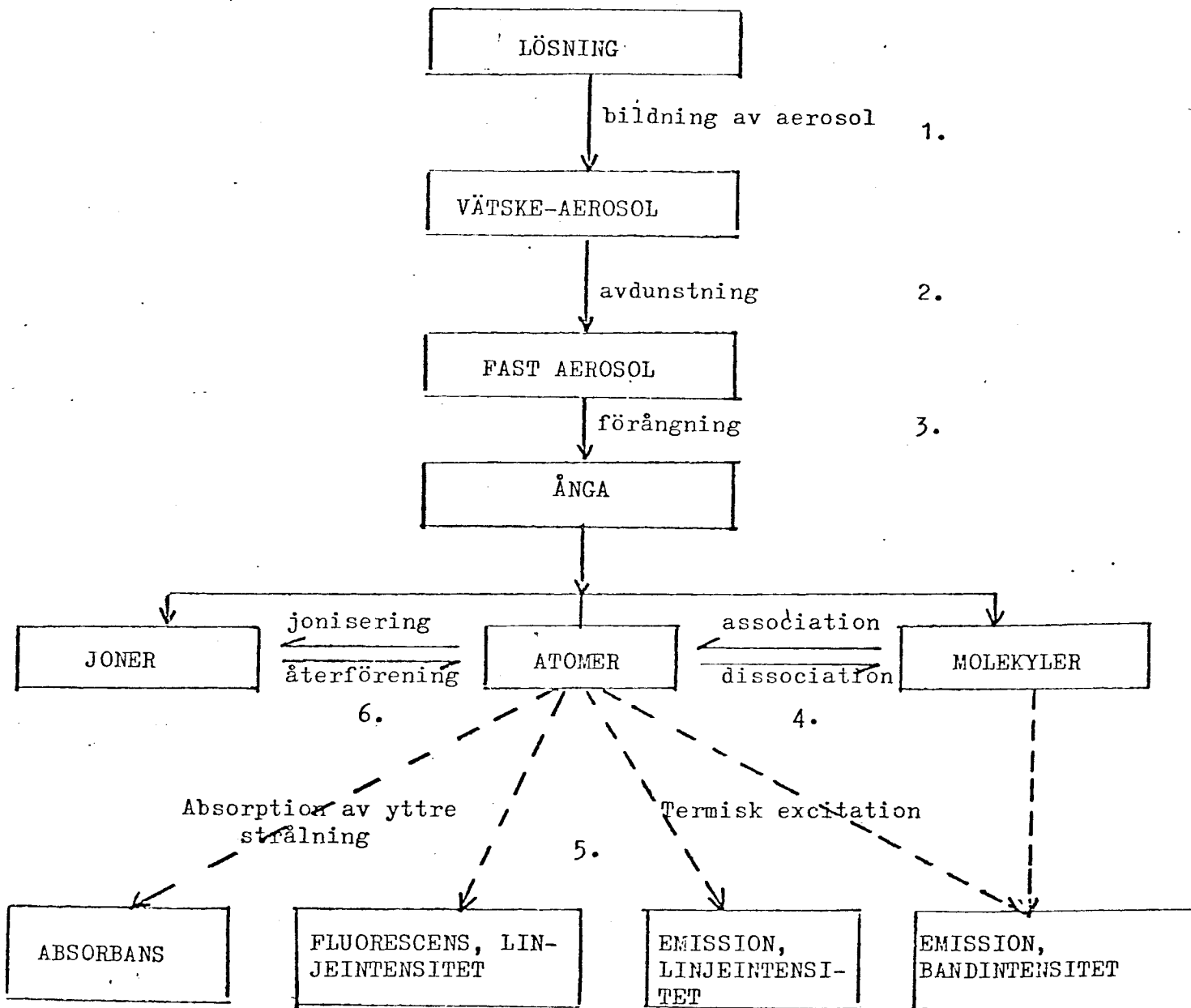
De gaskombinationer som oftast kommer till användning är,

- propan - luft Lågtemperaturen blir tillräckligt hög för många ämnen vid AAS och AFS, men är otillräcklig vid FES.
- acetylen - luft Detta är den mest använda kombinationen för AAS och AFS. Den är användbar för vissa ämnen vid FES, då förblandningsbrännare användes.
- acetylen - lustgas  $N_2O$  sönderdelas vid ca  $900^{\circ}$  till kväve och syre och ger då ett N:O-förhållande av 2:1, dvs mitt emellan det för luft (4:1) och det för ren syrgas (0:1). På grund av den låga förbränningshastigheten kan gaserna användas i förblandningsbrännare och då för ämnen som behöver högre temperatur för att kunna analyseras med AAS och AFS.
- acetylen -  $O_2$  Denna kombination kan på grund av den höga förbränningshastigheten inte användas för förblandningsbrännare utan endast för direktblandningsbrännare och därmed endast vid FES. Den höga temperaturen gör att acetylen -  $O_2$  är den mest använda gasblandningen vid FES.

### 1.6. Processer i lågan.

De processer, som för ett visst ämne äger rum i lågan och som ligger till grund för flamspektrometrimetoderna har förenklat åskådliggjorts i följande schema och i figur 7.

1. Provlösningen bildar en aerosol oftast innehållande droppar av mycket varierande storlek.
2. Lösningsmedlet avdunstar och fasta partiklar bildas.
3. De fasta partiklarna förångas till gasmolekyler.
4. Gasmolekylerna dissocierar till atomer.
5. Atomerna exciteras från sitt grundtillstånd till högre energitillstånd. Energiupptagandet sker antingen termiskt genom kollision med de "heta" partiklarna som bildas vid förbränningen i lågan eller genom absorption av strålning av specifik våglängd. Vid återgången till atomens stabila grundtillstånd utsändes ljus.
6. Elektroner i atomerna upptar så stora energibelopp att de helt lämnar atomen, dvs atomen bildar en jon, joniseras.



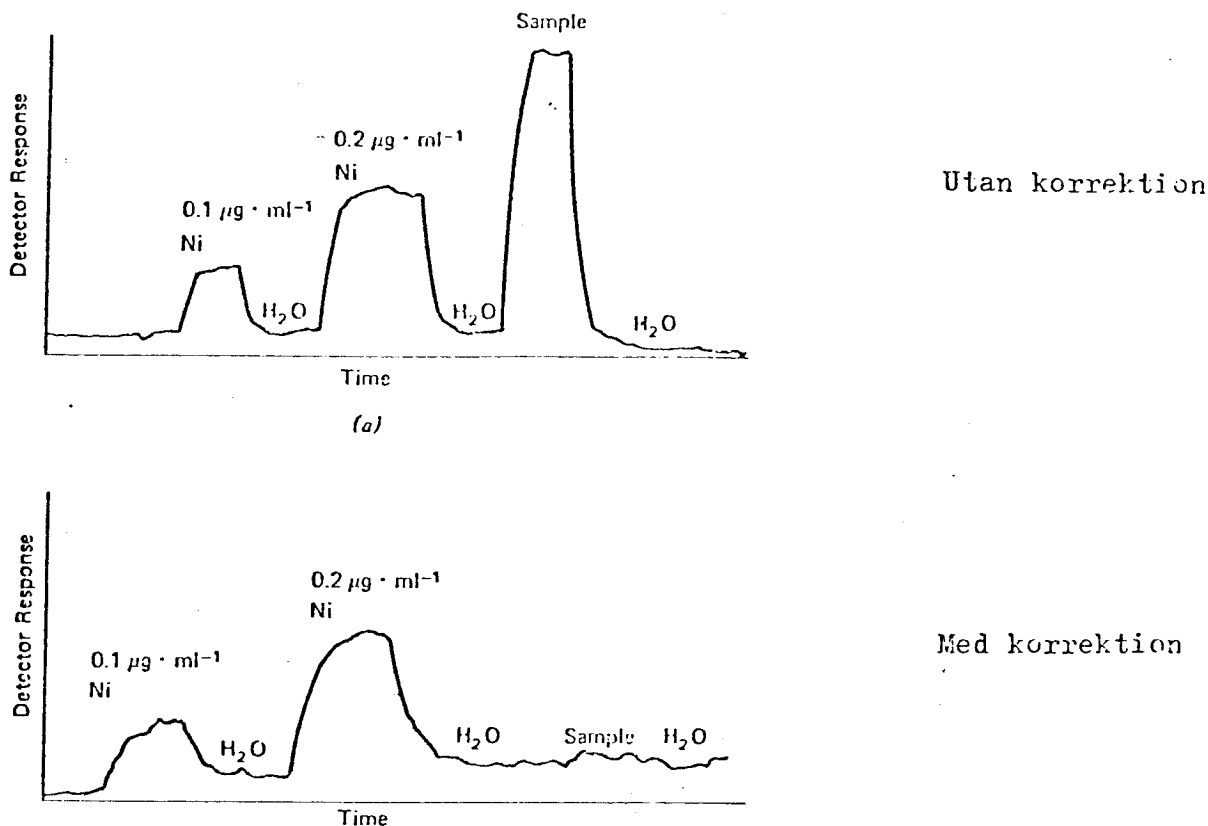
Figur 7. Processer som äger rum med ett prov vid dess passage från munstycket genom lågan.

Alla dessa förlopp äger rum vid passagen genom lågan från förbränningsmunstyckets mynning till den höjd där mätningen sker, vilket motsvarar en sträcka av ca 10 mm. Med en gashastighet av t ex 10 m/s innebär detta en tid av 1 ms ( $10^{-3}$  s).

Vid analys med absorptions/emissionsmetoden kan i princip ett flertal spektrallinjer ur det atomära spektrat användas. Oftast använder man sig av den linje som har störst övergångssannolikhet. Vid absorptionsmätningar måste man givetvis använda en linje som förbinder grundtillståndet med ett högre tillstånd.

Av det ovanstående framgår att en teoretisk beräkning av koncentrationen av ett ämne från uppmätt emission eller absorption är synnerligen svår och osäker, även om man noga känner t ex övergångssannolikheter och lågtemperatur. I stället utför man alltid en empirisk kalibrering med hjälp av standardlösningar. Standardlösningar skall så nära som möjligt motsvara provlösningen. Vi skall i detta sammanhang ta upp ytterligare en punkt.

Under vissa omständigheter får man vid AAS störningar genom molekylabsorption, dvs främmande molekyler med bandabsorptionsspektrum absorberar vid samma våglängd som atomerna av det ämne man önskar mäta på. Ett exempel är CaOH, som absorberar vid samma våglängd som Ba. Vid höga salthalter (2 - 10 %) i provet får man också spridning och absorption från saltpartiklar i lågan. För att undvika dessa typer av störningar finns för vissa AAS-apparater en tillsats med en kontinuerlig ljuskälla, oftast en H<sub>2</sub>- eller D<sub>2</sub>-lampa. Denna ger en lika stark ljusemission över ett brett våglängdsområde. Före mätningen justeras ljuset från denna lampa så att det blir lika starkt som ljuset från hålkatodlampan. Under mätningen jämförs ljusintensiteten från D<sub>2</sub>-lampan med den från hålkatodlampan och man kompenserar för den kontinuerliga absorptionen. I figur 8 visas ett exempel på bestämning av nickel i 4 % KCl utan korrektion för bakgrundsabsorptionen (de två första topparna härrör från en standard som inte innehåller KCl). Vidare visas resultatet av samma mätning med korrektion av bakgrundsabsorptionen.



Figur 8. Bestämning av nickel i 4 % KCl, med och utan korrektion för bakgrunden.

### 1.7. Noggrannhet och känslighet.

Två begrepp som ofta förekommer vid presentation av instrument avsedda för flamspektrometri är "detection limit", detekterbar gräns, och "sensitivity", känslighet, för olika element.

"Sensitivity" definieras vid AAS som den koncentration av ett ämne, som ger upphov till 1 % absorption. Som framgår nedan är den erhållna signalen starkt beroende av försöksbetingelserna. "Detection limit" definieras vid AAS, FES och AFS ofta som den koncentration av ett ämne som ger en signal (emission eller absorption), vilken är dubbelt så stor som standardavvikelsen för bakgrundsstörningar. Standardavvikelsen skall vara baserad på minst 10 mätningar under identiska betingelser.

I tabell 2 är upptagna värden på "detection limit" för ett antal ämnen för AAS och FES.

Tabell 2. Detektionsgränser för några ämnen vid flamemissionsspektroskopi och atomabsorptionsspektroskopi.

Ämne	Emission ppm	Absorption ppm	Absorption (N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )
Beryllium	0,1	0,03	0,02
Calcium	0,001	0,01	
Copper	0,01	0,0005	
Sodium	0,00001	0,005	
Zink	3,0	0,0003	

### 1.8. Provberedning.

En stor fördel med de flamspektrometriska metoderna ligger i den enkla provberedningen. Det räcker i princip med att kunna överföra det ämne man önskar analysera till flytande form i något lösningsmedel. Vanligast är vatten men även olika typer av organiska lösningsmedel kan med fördel användas.

I allmänhet tillvägagår man på något av följande sätt vid provberedning för olika typer av substanser:

a) Ämnen som redan finns i lösning.

En vattenlösning kan, efter lämplig spädning eller koncentrering, ofta analyseras direkt sedan eventuella störande ämnen eliminerats.

Organiska lösningar kan i vissa fall, efter justering av koncentrationen av det ämne man önskar bestämma, analyseras direkt. Om lösningsmedlet visar sig olämpligt att använda i flammen avlägsnas det genom indunstning eller inaskning, varefter återstoden löses i ett lämpligare lösningsmedel.

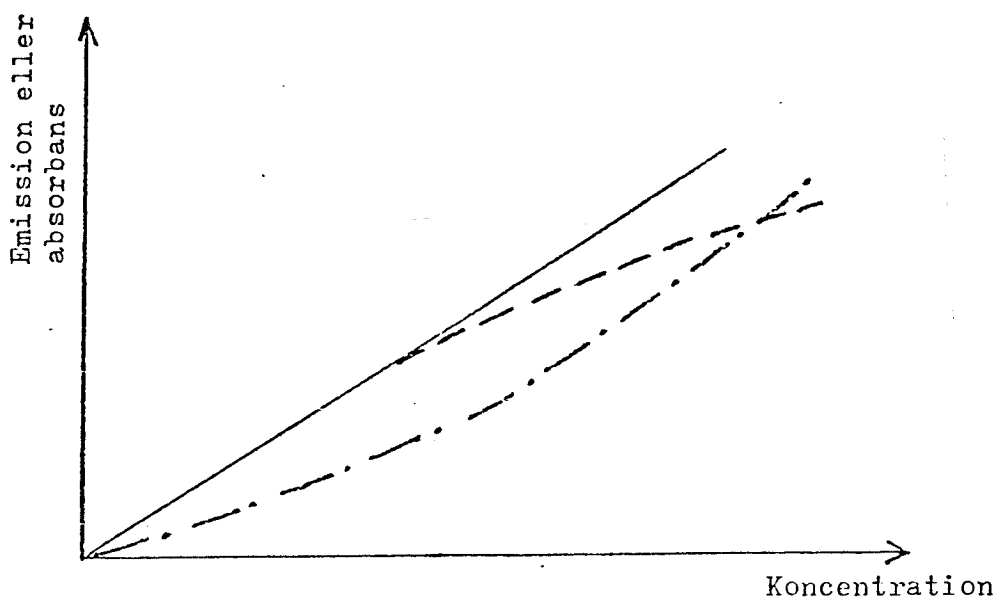
b) Fasta prover av organiskt material.

Dessa inaskas varefter de löses i utspädd saltsyra eller salpetersyra.

c) Fasta prover av oorganiskt material.

Sådana substanser kan ofta lösas i någon syra och lösningen injiceras direkt efter justering av koncentrationen.

Kalibreringskurvor måste alltid upptas vid användning av flamspektrometriska metoder då sambandet koncentration/emission eller koncentration/absorbans sällan är linjärt. Orsaken är bl a de ovan under "processer i lågan" nämnda sambanden. Ytterligare en effekt att ta hänsyn till vid FES och AFS är inverkan av självabsorption i lågan. Av det ljus som emitteras av atomer i lågan kommer en del att absorberas av oexciterade atomer. Sannolikheten för denna självabsorption ökar med ökande koncentration, vilket gör att det emitterade ljuset inte ökar i samma utsträckning som koncentrationen. Hur de ovan nämnda effekterna påverkar en kalibreringskurva visas i figur 9.



Figur 9. Inverkan av vissa störningar på en absorbanskurvas utseende.

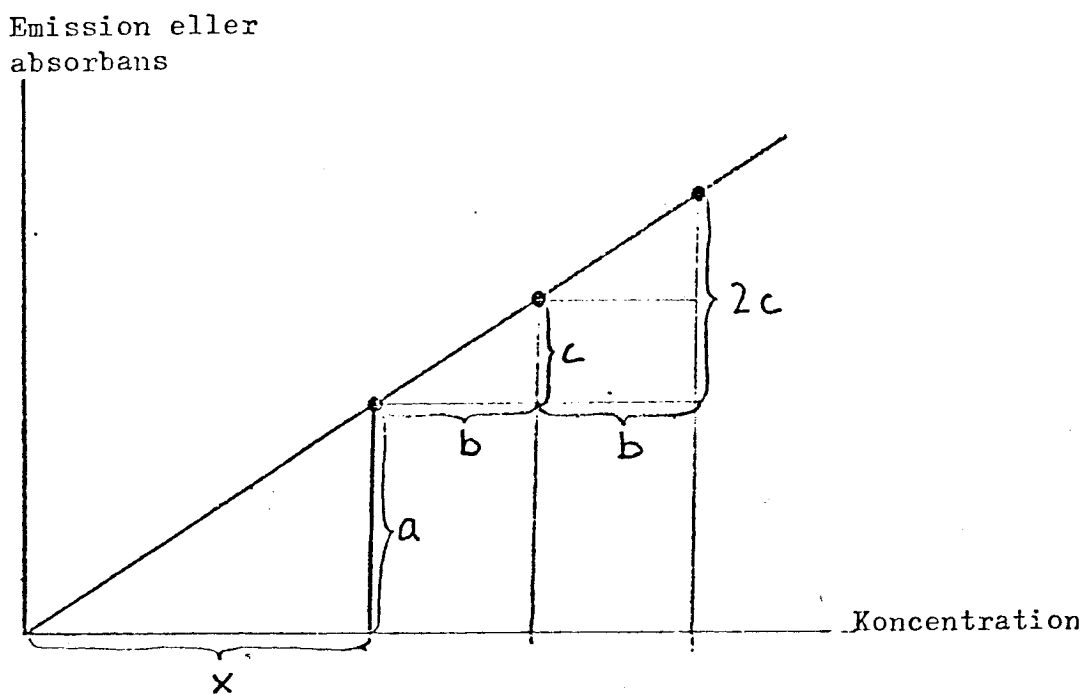
- ideal standardkurva
- - - - - standardkurva där endast störningar p g a association och självabsorption finns
- . - . - . standardkurva där endast störningar p g a jonisation finns

För att framställa standardlösningar måste man ofta utgå från det rena grundämnet som löses i någon mineralsyra. Metallsalter har oftast alltför odefinierad sammansättning och innehåller alltför ofta föroreningar för att kunna användas. Det finns numera färdiga standardlösningar av de flesta analyserbara ämnen att köpa, avsedda för AAS.



Vid upptagning av en standardkurva är det av stor betydelse att standardlösningarna har en sammansättning som är så lik provlösningens som möjligt. Detta är nödvändigt med tanke på de störande reaktioner, som kan uppkomma på grund av de övriga ämnena i provet. Då man förvissat sig om att så är fallet mäter man emissionen/absorbansen för en serie spädningar av samma stamlösning och ritar i ett diagram upp de erhållna värdena som funktion av koncentrationen.

Om provlösningens sammansättning är okänd använder man sig lämpligen av metoden med "standard addition". Man delar upp provet i flera delar och sätter till dessa kända mängder av det ämne man önskar analysera. Ur ökningen i emission/absorbans kan man sedan beräkna koncentrationen i utgångslösningen, se figur 10.



Figur 10. "Standard addition"-metoden.

$x$  = provets halt, okänd

$a$  = provets absorbans/emission

$b$  = ökningen av provets koncentration efter tillsats

$c$  = ökningen av provets absorbans efter tillsats

$$\frac{x}{a} = \frac{b}{c}$$

$$x = \frac{b \cdot a}{c}$$

### 1.9. Jämförelse mellan olika flamspektrometriska metoder.

En jämförelse mellan de olika flamspektrometriska metoderna kan inte ge rättvisa åt AFS då denna metod ännu har kommit till så liten användning.

En fördel med FES är möjligheten att använda metoden för kvalitativ analys, då man inte är bunden till att mäta vid en enda våglängd åt gången, som vid AAS. Man varierar härvid våglängden hos monokromatorn kontinuerligt och får på så sätt en signal som varierar med intensiteten hos det emitterade ljuset vid olika våglängder. Genom att ta upp signalen på en skrivare får man intensiteten som funktion av våglängden utskrivna och ett sådant spektrum utgör ofta ett lätt tydligt bevis på närvaron av en viss metall.

AAS är för de flesta ämnen överlägsen FES, då det gäller noggrannhet och känslighet och är en standardmetod som idag används på de flesta laboratorier där man är betjänt av kvantitativa grundämnesanalyser, speciellt då antalet prover är stort. (En fördel med de flamspektrometriska metoderna är ju att själva mätningen tar endast 10-15 s då allt förberedelsearbete är gjort.) För vissa ämnen, speciellt alkalimetaller, är dock noggrannheten och känsligheten för FES av samma storleksordning som för AAS och AFS. Då FES-utrustningen ofta är billigare och enklare föredrar man här denna metod. Det finns t ex enkla och billiga FES-instrument för rutinanalyser av K, Na och Li i kroppsvätskor.

### 1.10. Modifierade atomiseringsmetoder.

Vid användning av direktblandnings- eller förblandningsbrännare utnyttjas som ovan nämnts endast ca 20 % av provet för mätning. Koncentrationen av mätbara ämnen i lågan blir dessutom låg på grund av den snabba passagen genom strålgången och den relativt låga hastighet med vilken provet sugas in. En del flamlösa typer av atomiseringsmetoder har utvecklats för AAS för att undgå dessa nackdelar. De bygger samtliga på att provet indunstas till torrhet och sedan under några sekunders intensiv upphettning överförs i atomform. Under mätningen hålls hela det för-gasade provet kvar i strålgången.

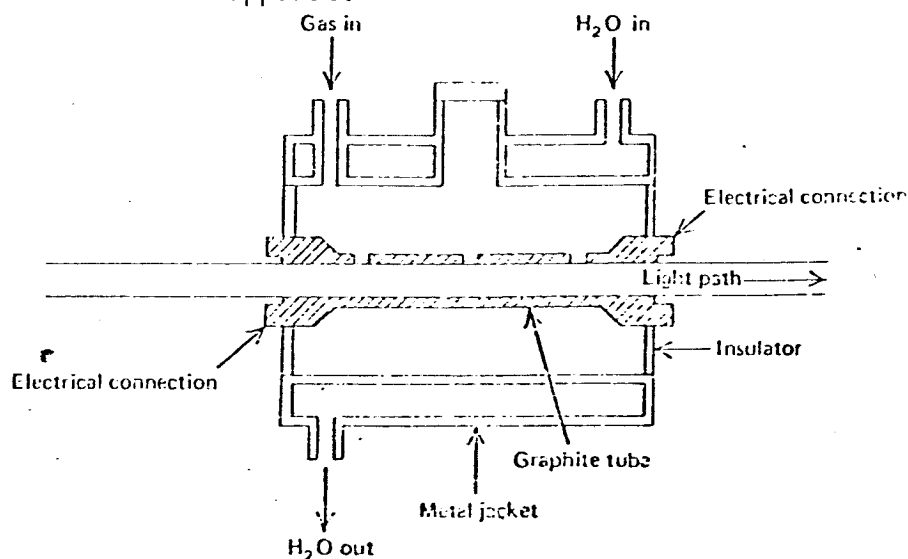
En sådan flamlös atomisering används vid grafitugnsmetoden, se figur 11. Ett grafitrör är placerat i en vattenkyld metallmantel. Provet injiceras genom ett hål i sidan på röret, om det är i flytande form ( $< 100 \mu\text{l}$ ) eller införes genom änden av röret om det är i fast form. Grafitröret

omges av en inert gas. Grafitrörets väggar upphettas elektriskt i tre steg. Först torkas provet vid låg temperatur, varpå det inaskas vid högre temperatur. Slutligen höjes temperaturen så att provet atomiseras. Mätningen sker under det tredje stadiet. Hela provet används för mätningen och förblir i ugnen under hela mätningen.

En kompromiss mellan flammeter och flamlösa metoder är Delves-systemet och "Sampling-Boat"-systemet. Vid Delves-metoden indunstar man provet separat i små koppar av nickel, som sedan förs in i brännare av vanlig typ för AAS. Provet förgasas och vandrar genom ett litet hål in i ett horisontellt liggande nickelrör omedelbart ovanför koppen. Röret är upphettat av lågan och ljuset från hålkatodlampan passerar i rörets längdriktning genom provgasen. Hela provmängden utnyttjas för mätning och är samtidigt närvarande vid mätningen. Vid "Sampling-Boat"-metoden placeras provet i en långsmal "båt" av tantal. Provlösningen indunstar och införes i lågan från en AAS-brännare omedelbart under ljusstrålen. Då provet förgasas passerar det upp genom ljusstrålen och ger upphov till en kort, distinkt absorptionstopp. De två senare metoderna är användbara främst för bestämning av element som atomiseras lätt, t ex As, Se, Pb, Bi, Cd, Hg, Zn, Ag, Te och Tl.

De ovan nämnda metoderna anses kunna sänka "detection limit" med 1-2 tiopotenser för Delves- och "Sampling-Boat"-systemen och 2-4 tiopotenser för grafitugn-systemet.

En speciell, flamlös atomabsorptionsmetod för kvicksilver grundar sig på det höga ångtrycket för elementärt Hg. Man överför härvid kvicksilverföreningar i lösning till metalliskt kvicksilver och den kvicksilverånga som sedan avgår vid luftgenomblåsning analyseras direkt utan flamma i en enkel AAS-apparat.



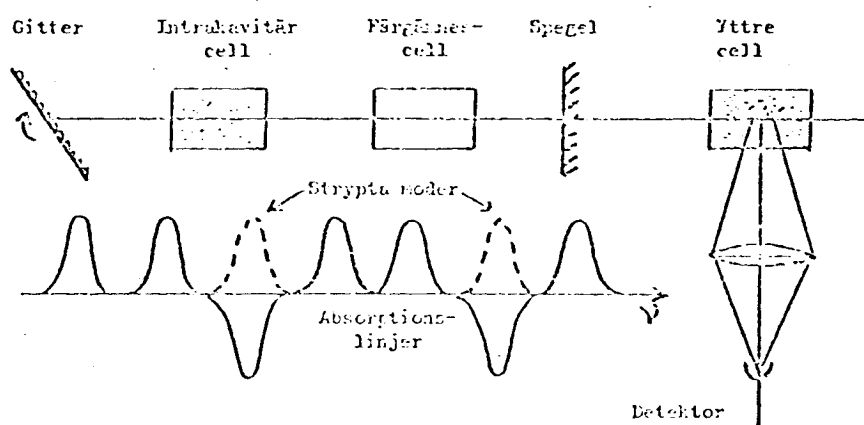
Figur 11. Grafitugn.

### 6.10. Intrakavitär absorption.

Vi skall avslutningsvis beskriva hur en mycket stor känslighet i absorptionsmätningar kan erhållas genom att provet placeras inuti kaviteten hos en avstämbbar laser. Se figur 12. En laser har på grund av interferenseffekten mellan speglarna en modstruktur. Jämför Fabry-Perot-interferometern! Avståndet mellan moderna  $\Delta\nu$  fås av

$$\Delta\nu = \frac{c}{2l}$$

där  $l$  är kaviteten längd.



Figur 12. Intrakavitär absorption.

Då lasern är ytterst känslig för intrakavitär absorption kommer de moder, vars frekvens svarar mot en absorptionsfrekvens i ämnet, att kraftigt strypas. (Lasern svänger hellre på moder som är förlustfria.) Om en yttre cell, innehållande det studerade grundämnet, belyses med lasern kommer fluorescensljus i allmänhet att ses från cellen. Om emellertid en intrakavitär absorption sker, kommer just de moder, som exciterar de yttre atomerna att saknas och fluorescensen i den yttre cellen minskar markant. Cellerna kan även utbytas mot flammor av samma typ som användes i den konventionella metodiken. En känslighetsökning på  $10^5$  gånger kan uppnås med denna metod.

## 2. UTFÖRANDE.

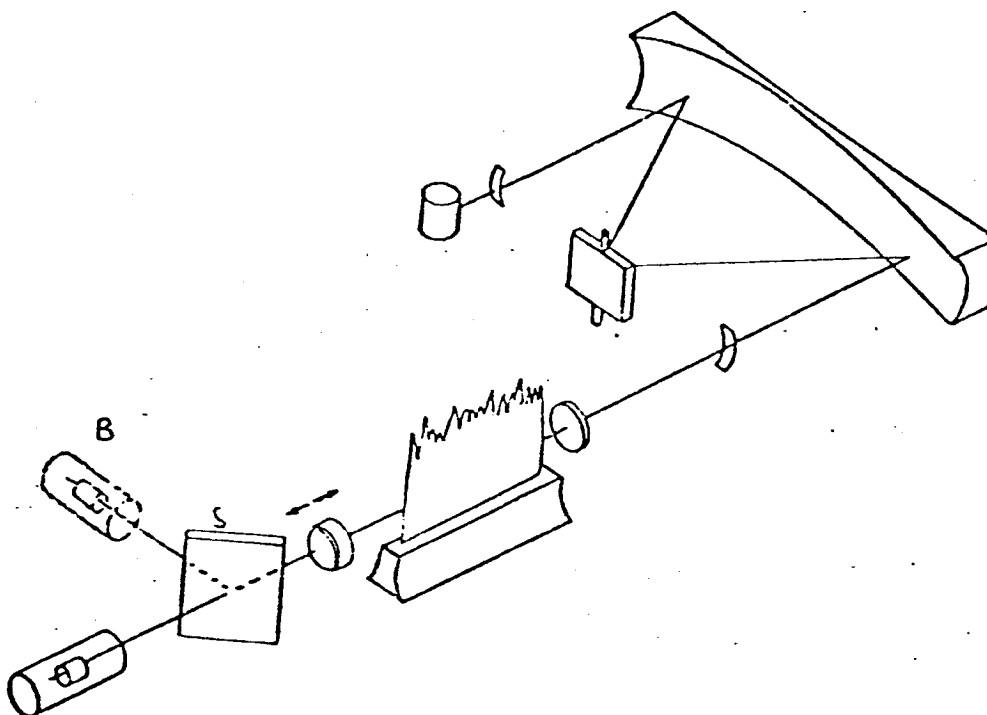
LABORATION: ATOMABSORPTION/ATOMEMISSION.

PRAKTISKA DELEN.

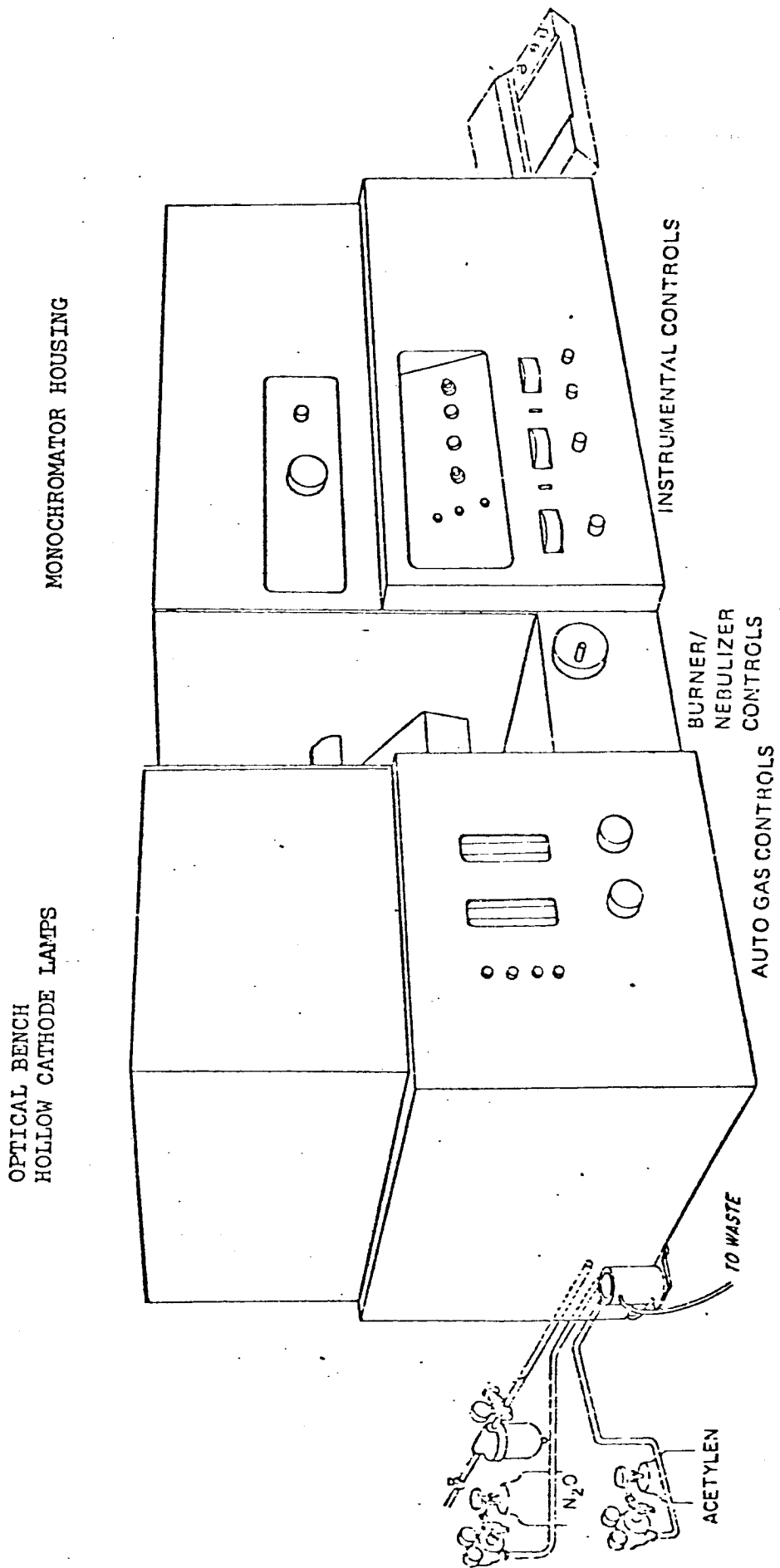
### 2.1. Beskrivning av apparaten.

Instrumentet som användes vid laborationen är en AA/AE (atomabsorption/atomemission) spektrofotometer av märke "Instrument laboratory" IL 151. Instrumentet är av s k enkelstråletyp.

I figur 13 visas strålgången vid atomabsorptionsmätning. Ljuset från hålkatodlampan till vänster fokuseras i zoomlinsen och passerar genom lågan där det växelverkar med fria atomer som finns i lågan. Det transmitterade (icke absorberade) ljuset fokuseras genom en lins på ingångsspalten av Ebertgittermonokromatorn och lämnar efter dispersion monokromatorn genom utträdesspalten och faller slutligen på fotodetektorn (fotomultiplikator). Signalen från detektorn bearbetas sedan elektroniskt och presenteras i digital form direkt som absorbans eller koncentration på instrumentpanelen. På baksidan av apparaten finns digitala och analoga utgångar för anslutning till siffertryckare och/eller analogskrivare. Man använder gärna en skrivare som får gå kontinuerligt under mätningar dels för att man får därmed material för dokumentation av analysvärden och dels därför att man med skrivarens hjälp lätt kan se om något onormalt inträffat under analysens gång. Figur 14 visar en översiktsbild över apparatupställningen. Apparatkontroller finns beskrivna i Appendix.



Figur 13.



Figur 14.

## 2.2. Mätningar.

Övning 1; Analys av Na och Ca i dricksvatten.

- a) Igångsättning och optimering av instrumentet för analys av Natrium (calcium).

Instruktioner ges vid labtillfället.

- b) Kalibrering med standardlösning.

Fem stycken kalibreringslösningar framställs genom utspädning av Na(Ca)-standardlösning (10 ppm) med 1 % saltsyrelösning. Koncentrationen bör ligga mellan 0,2 och 10  $\mu\text{g}$  Ca/ml. En sjätte bägare fylls med enbart 1 % HCl lösning och tjänstgör som nollstandard. Aspirera kalibreringslösningarna och anteckna värden genom avläsning av skrivareutslaget. Rita kalibreringskurvan på millimeterpapper.

Vid analys med hjälp av AAS:

Gör om försöket men använd bara den digitala avläsningen. Använd knappen (9) för att ställa in ett lämpligt siffervärde (ex 10,0 när man aspirerar lösningen med 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ).

- c) Bestämning av Na(Ca) i dricksvatten och avjoniserat vatten.

Ta 100 ml vatten ur vattenledning respektive destilerad vattenledning och tillsätt HCl så att syrekoncentrationen uppgår till 1 %. Aspirera lösningarna och avläs värdet, jämför resultaten av de olika kalibreringsmetoderna.

Koncentrationen av Na:

i dricksvatten \_\_\_\_\_

i dejoniserat vatten \_\_\_\_\_

- d) Bestämning av Ca i dricksvatten och avjoniserat vatten.

Följ instruktionerna a, b, c men nu med Ca. Analysera Ca med hjälp av AAS.

Koncentrationen av Ca vid FES:

i dricksvatten \_\_\_\_\_

i dejoniserat vatten \_\_\_\_\_

Koncentrationen av Ca vid AAS:

i dricksvatten \_\_\_\_\_

i dejoniserat vatten \_\_\_\_\_

Jämför resultatet. Diskutera!

Övning 2.

Analys av tungmetallhalt.

Ett flertal alternativ finns att välja mellan. Närmare instruktioner ges vid laborationstillfället.

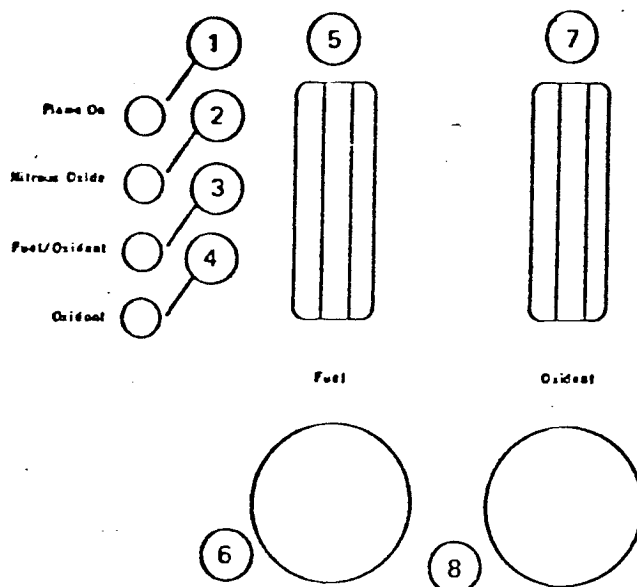


Appendix.

Apparatens kontroller.

Gaskontroller:

Instrumentet är försett med helautomatiskt gasövervakningssystem. Skulle något onormalt ske, såsom strömavbrott, gas- eller tryckluftsförändringar slår automatventiler av systemet så att ingen flushback kan ske. Instrumentet är även försett med UV-kännare m m.

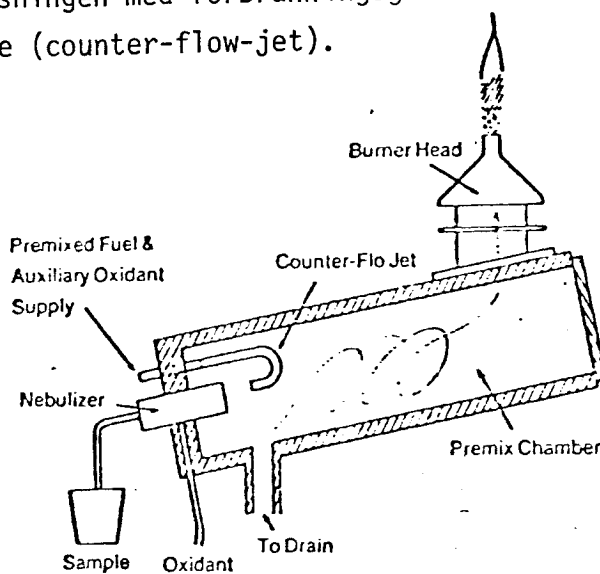


Figur 1.

1. Knapp för flamtändning.
2.  $N_2O$  knapp för att övergå till kväveoxidlåga. Fungerar enbart när rätt brännarhuvud sitter på plats.
3. Bränsle/oxidator knapp för att starta tillförseln av bränsleblandningen till premixkammaren.
4. Oxidant/avstängningsknapp. Användes för att starta lufttillförseln. Kan också användas för att släcka lågan.
5. Flödesmätare för bränslet, ger flödet i standard-cubic-feet per tim. (SCFH.)
6. Flödeskontroll för bränslet.
7. Flödesmätare för oxidatorn i SCFM.
8. Flödeskontroll för oxidatorn.

## Brännardelen

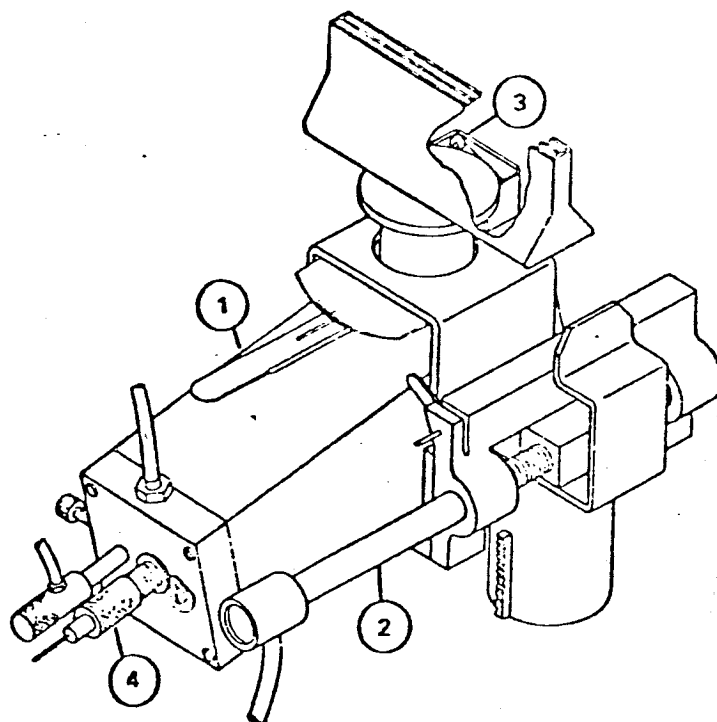
består av aspireringskammaren och brännarhuvudet. I aspireringskammaren blandas provlösningen med förbränningsgaserna och finfördelas genom motströmsmunstycke (counter-flow-jet).



Burner System Schematic

Figur 2.

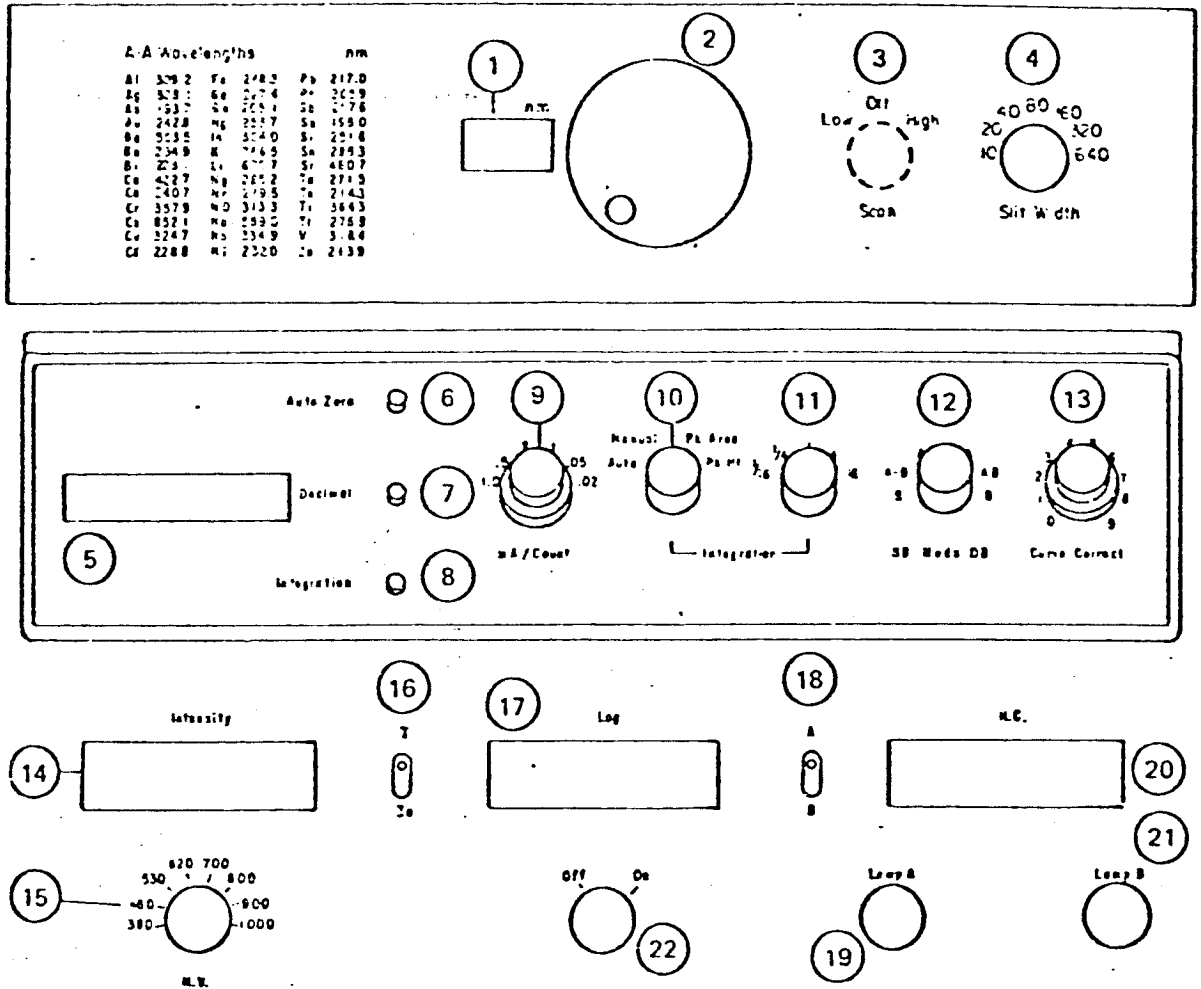
Brännarhuvudet har följande kontroller:



Figur 3.

1. Rotation av brännarhuvudet.
2. Ratt för att justera brännaren i horisontellt led.
3. Mikrobrytare. Säkerhetsanordning som förhindrar att fel brännarhuvud används.
4. Aspireringskontroll, reglerar uppsugningshastighet av provlösningen.
5. Inställning av brännarhöjden (syns i mitten av figur 2).

Optiska och elektroniska kontroller.



1. Våglängdsindikator, visar monokromatorinställning i nm.
2. Ratten för inställning av monokromatorn.
3. Knapp för automatisk scanning av våglängden.
4. Väljare för spaltbredden. Siffrorna avger värdet i micrometer.
5. Digitalavläsning av mätvärden.
6. Automatisk nollinställning.
7. Väljare för position av decimalkomma.
8. Knapp för att starta integrering. Fungerar inte när knapp 10 är i läge "Auto".
9. Skalexpansion i mA/count (OBS! mA betyder milliabsorbans). Ratten i mitten användes för att ställa in koncentrationvärden.
10. Väljare för att ställa in en av fyra olika integrationsmoder.
11. Inställn. av önskad integrationstid.

12. Väljare för olika detektionsmoder:

FE = Flamemission

A = Atomabsorption mod (lampa) A

B = Atomabsorption mod (lampa) B

A-B= Atomabsorption mod A minus B användes vid automatisk bakgrunds-kontroll.

Mod DB är inoperativ.

13. Kurvkorrektio n för kalibreringskurvor som inte är linjära.

14. Mäter intensiteten av det ljus som faller på fotomultiplikatorn.

15. Väljare för högspänningen till fotomultiplikatorn.

16. Bör stå i läge I.

17. Ger logaritmen av värdet 14.

18. Omkopplare mellan hålkatodlampa A och B.

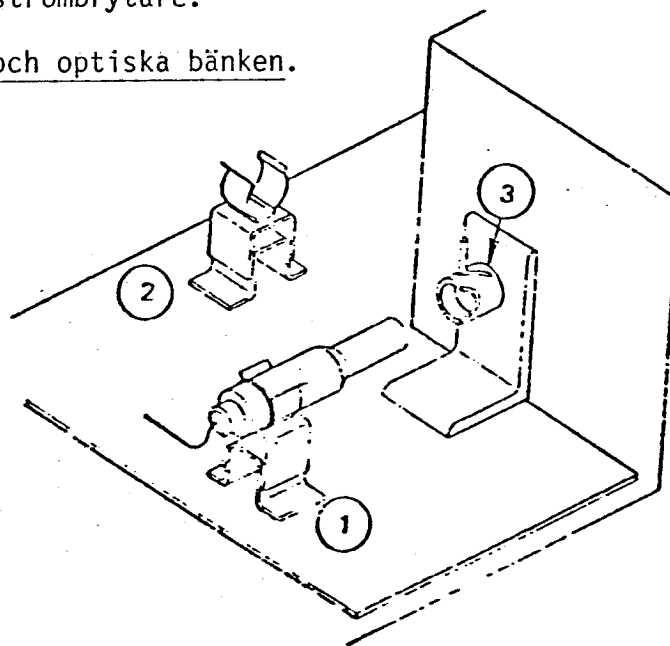
19. Inställn. av strömtillförseln till hålkatodlampa A.

20. Visar strömmen till hålkatodlampa, antingen A eller B, beroende av omkopplarens läge.

21. Inställn. av strömtillförseln till hålkatodlampan B.

22. Huvudströmbrytare.

Lamphuset och optiska bänken.



Figur 5.

1. Lamphållare A med hålkatodlampa i.

2. Lamphållare B.

3. Zoomlinsen: Brännpunkten av linssystemet som bör ligga mitt över brännaren varierar vid olika våglängder därför justerar man den med spaken vid zoomlinsen vid varje lampbyte.

På bilden visas inte den halvgenomsläppliga spegeln (beam splitter) som bl a med en deuteriumlampa i hållare B medger automatisk bakgrunds-korrektion.

Hålkatodlamporna drivs inte kontinuerligt utan pulsas elektroniskt. Detektorn "ser" således inte hålkatodlampan hela tiden. Detta medger elektronisk subtraktion av bakgrundsstrålningen ur ex lågan vilket resulterar i mindre brus och ökad känslighet.

Instuderingsfrågor till laboration:

FMI ATOMABSORPTION - FLAMEMISSIONSSPEKTROMETRI

1. Beskriv principen bakom flamemissionsspektrometri.
2. Varför är atom-absorptionsspektrometrin en bra metod för bestämning av små halter av grundämnen?
3. Vad innebär Beers lag?
4. Rita en skiss över en apparat för FES.
5. Rita en skiss över en apparat för AAS.
6. Varför behövs en chopper vid AAS-mätningar?
7. Rita en skiss över en apparat för AFS.
8. Beskriv några effekter som kan åstadkomma störningar vid mätningar med AAS.
9. Man utnyttjar ibland s.k. intrakavitär absorption. När, hur och varför?