

**ZNACZENIE ATOMOWEJ SPEKTROSKOPII ABSORPCYJNEJ W
MINERALOGII I GEOCHEMII**

Technika Atomowej Spektroskopii Absorpcyjnej jest ilościową, bardzo czułą metodą analityczną umożliwiającą oznaczenie w roztworach wodnych zawartości różnych pierwiastków, zwłaszcza metali.

Wykorzystuje się tutaj absorpcję promieniowania elektromagnetycznego przez atomy, co powoduje przejście elektronu walencyjnego z poziomu podstawowego na poziom wzbudzony. Emisja promieniowania jest związana z przejściem elektronu z poziomu wzbudzonego na poziom podstawowy. Efektem absorpcji i emisji jest powstanie linii widmowych. Pomiar tych linii daje nam możliwość oznaczenia ilości danego pierwiastka w próbce (Fig. 1).

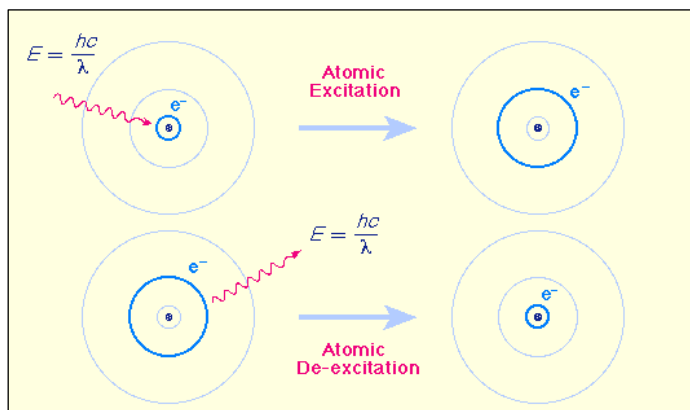


Fig. 1. Procesy wzbudzenia i rozpadu

(źródło: <http://csep10.phys.utk.edu/astr162/lect/light/bohr.html>)

Najniższy poziom, na który może być przeniesiony elektron ze stanu podstawowego nazywa się poziomem rezonansowym a odpowiadająca mu linia spektralna nazywa się linią rezonansową. Im wyższa energia jest dostarczana do atomu, tym elektrony są wzbudzone na wyższe poziomy i tym większą liczbę linii spektralnych możemy obserwować w widmie [1][2][3].

Miarą zawartości oznaczanego pierwiastka jest wielkość zaabsorbowanego przez niego promieniowania.

Budowa Atomowego Spektrometru Absorpcyjnego:

- Źródło promieniowania charakterystycznego (lampa)
- Atomizer (umożliwia wytworzenie gazu atomowego, powoduje oddzielenie od innych pierwiastków i przejście pierwiastków na poziom atomowy)
- Monochromator (np. siatka dyfrakcyjna; wydzielana jest tylko jedna linia rezonansowa dla żądanego pierwiastka)
- Detektor (fotopowielacz)
- Wzmacniacz
- Wskaźnik, komputer

W spektroskopii atomowej stosuje się specjalne lampy zawierające atomy, które są pobudzane do emisji promieniowania oznaczanego pierwiastka. Każdy pierwiastek musi być analizowany osobno przy użyciu innego rodzaju lampy. Wymiennie stosuje się:

- Lampa z katodą wnękową (HCL) – lampa z wyładowaniem elektrodowym, zawiera katodę i anodę; katoda zbudowana jest z pierwiastka analizowanego;
- Lampa z wyładowaniem bezelektrodowym (EDL) – brak katody, materiał sproszkowany zbudowany z oznaczanego pierwiastka; stosuje się do oznaczania pierwiastków, które trudno wzbudzić (o wysokim potencjale wzbudzenia).

Wywołanie efektu absorpcji atomowej wymaga atomizacji próbki, czyli jej odparowania i dysocjacji cząsteczek na atomy. Próbka przechodzi do roztworu a później do gazu atomowego. Przejście od roztworu do gazu atomowego składa się z dwóch etapów:

- 1) Nebulizacji – rozproszenie analizowanego roztworu w mgłę i przeprowadzenie jej w sposób jednorodny do płomienia
- 2) Atomizacji – zachodzi w płomieniach palnika, do którego doprowadza się gaz utleniający (powietrze, tlen lub podtlenek azotu), gaz palny (acetylen, propan butan) i roztwór analizowanej substancji w postaci aerozolu.

Zadaniem monochromatora jest eliminacja promieniowania własnego płomienia i wycięcie linii rezonansowej z promieniowania emitowanego przez lampę z katodą wnękową (źródła promieniowania liniowego). Spektrometry działają w zakresie fal od 193,7 do 852,1 nm.

Detektor (fotopowielacz) jest odpowiedzialny za pomiar natężenia promieniowania. Wytworzony w fotopowielaczu sygnał zostaje wzmocniony i w postaci analogowej wysyłany jest do komputera [1][2][3].

Metoda AAS jest typową metodą porównawczą, dlatego metodyka oznaczeń jest oparta na trzech znanych sposobach kalibracji: metodzie krzywej wzorcowej; metodzie dodawania wzorca; metodzie wzorca wewnętrznego [3].

Metodą Atomowej Spektroskopii Absorpcyjnej można oznaczyć około 70 pierwiastków. Służy ona przede wszystkim do wyznaczania pierwiastków śladowych i składników pobocznych. Jest to technika stosowana w laboratoriach geologicznych, metalurgicznych, medycznych, rolniczych oraz ochrony środowiska [3].

Na podstawie wprowadzenia analitu i rodzaju atomizera można wyróżnić: FAAS (flame atomic absorption spectrometry) – atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu, ETAAS (electrothermal atomic absorption spectrometry) – atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną, CVAAS (cold vapour absorption spectrometry) – technika zimnych par w atomowej spektrometrii absorpcyjnej [7].

Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu posłużyła między innymi badaniom oznaczenia obecności kadmu, miedzi oraz ołowiu w wodzie morskiej oraz wodzie mineralnej. Ze względu na niskie zawartości jonów metali w wodzie morskiej i mineralnej trudnym zadaniem jest bezpośrednie oznaczenie tychże metali. Stymulacja zawartością jonów chloru Cl^- oraz siarczanowych SO_3^{2-} w roztworach podczas badań wskazała, iż ilość tychże jonów nie ma wpływu na końcowe wyniki oznaczeń metali. Czynnikiem istotnymi były odczyn pH roztworu (regulowany zawartością Na_2CO_3), oraz czas wirowania roztworu. Najlepsze wyniki otrzymano przy odczynie równym 7 oraz czasie wirowania równym co najmniej 20 minut [4].

Naukowcy Instytutu Chemii Uniwersytetu Świętych Cyryla i Metodego w Macedonii przeprowadzili badania pierwiastków śladowych (Mn, Zn, Co, Ni, Cr, Pb) w minerałach żelazowych, takich jak hematyt (Fe_2O_3), syderyt (FeCO_3), piryt i markasyt (FeS_2) przy wykorzystaniu atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (FAAS) oraz atomizacją elektrotermiczną (ETAAS). Żelazo wyekstrahowano octanem izoamylu, co miało na celu zapobiegnięcie interferencji tegoż pierwiastka, który jest składnikiem głównym wchodzącym w skład badanych minerałów. Przede wszystkim problem ten dotyczył spektrometrii ETAAS. Brak zakłóceń w proporcjach masowych pierwiastków śladowych, które są podobne do tych w badanych minerałach, oznacza, że zawartości cynku i manganu mogą być ustalone bezpośrednio z roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie minerałów lub po ekstrakcji żelaza. Pomiar zawartości tych dwóch pierwiastków w minerałach żelaza poddano analizie spektrometrii płomieniowej. W wysokich koncentracjach żelazo powoduje spadek absorbancji kobaltu, chromu i ołowiu oraz wzrost absorbancji niklu a tym samym wpływa na jakość pomiaru metodami ASA. Takie zakłócenia powstają ze względu na dużą ilość żelaza w grafitowej tubie uniemożliwiając pełną atomizację pierwiastków takich jak kobalt, chrom, ołów lub poprzez nakładające się linie rezonansu niklu osiągającego atomowe widmo żelaza [5].

Atomowa Spektroskopia Absorpcyjna, a dokładniej technika zimnych par w atomowej spektrometrii absorpcyjnej (CVAAS), jest popularną metodą wykorzystywaną między innymi do analizy rtęci. Rtęć jest unikalnym metalem, który osiąga bardzo wysokie ciśnienie parowe w stosunkowo niskich temperaturach. Może zatem bez trudności być wprowadzany do spektrometru w postaci par. Przy użyciu lamp rtęciowych zarejestrowano absorpcję w zakresie światła ultrafioletowego. Metodą, która pozwala „uwolnić” rtęć z wodnych próbek jest redukcja, użyciem takich reduktorów jak jony Sn^{2+} , NaBH_4 czy Cr(II) . Istotnym problemem, wymagającym eliminacji, jest zachodząca interferencja podczas wyznaczania rtęci w próbkach organicznych. Tym bardziej jest to ważne w przypadku próbek, których kompletna dekompozycja nie zachodzi nawet w wyniku działania silnych kwasów. Obecnie stosuje się dwie metody zapobiegające temu zjawisku: (1) Metoda połączenia złota do oczyszczenia pary rtęciowej polega na selektywnej absorpcji rtęci na powierzchni złota w temperaturze pokojowej. Po tym, jak organiczny gaz jest oczyszczony z rtęci, zostaje ona

uwolniona ze złotego włókna poprzez podgrzewanie a następnie wprowadzania do spektrometru; (2) Drugim sposobem jest metoda optycznej korekcji tła, która służy eliminowaniu zjawiska molekularnej absorpcji przez gazy organiczne. Owe metody są niezbędne do atomizacji elektrotermicznej lub bezpłomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej, szczególnie w sytuacjach gdy próbki podlegają uprzednio pirolizie. Metoda ta stosowana jest dla próbek proszkowych [3][8].

Jakkolwiek metoda Atomowej Spektroskopii Absorpcyjnej posłużyła badaniom wtrąceń metali w strukturach minerałów to jednak jest kojarzona przede wszystkim w badaniach oznaczeń środowiskowych takich jak na przykład badania rozmieszczenia metali ciężkich w glebach czy wodach. Takim badaniom poddano między innymi próbki gleb przeznaczonych pod grunty rolne na terenie Unii Europejskiej. Badaniom reprezentatywnym poddano państwa: Austria, Belgia, Czechy, Finlandia, Niemcy, Irlandia, Włochy. Otrzymane przez autorów raportu rozmieszczenia koncentracji kadmu i miedzi przedstawiono na figurach 3 i 4 [6].

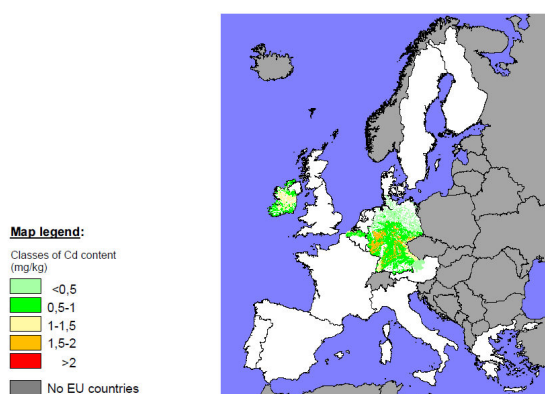


Fig. 3. Rozmieszczenie Cd (źródło: Langenkamp et al., 2001)

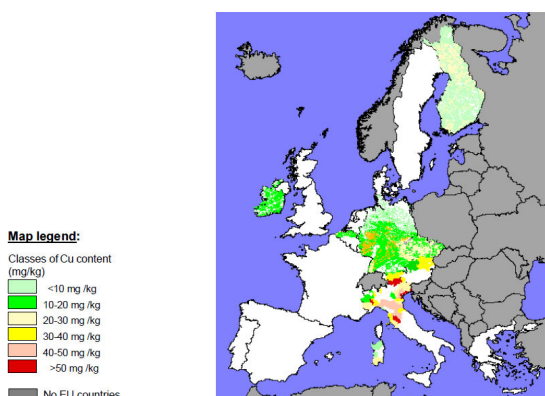


Fig. 4. Rozmieszczenie Cu (źródło: Langenkamp et al., 2001)

Atomowa Spektroskopia Absorpcyjna jest najczęściej stosowaną techniką spektrometryczną do oznaczania pierwiastków śladowych w próbkach środowiskowych i geochemicznych. Znalazła również swoje zastosowanie w badaniu wtrąceń metali ciężkich w minerałach, oraz odgrywa szczególną rolę w oznaczaniu rtęci. Metoda zimnych par CVAAS stosowana jest również do analizy gazów [3]. Jakkolwiek jest to technika bardzo przydatna w wielu dziedzinach nauki to zaliczana jest do technik destrukcyjnych. Próbkę stałą rozpuszcza się przy użyciu często bardzo silnych gazów i wówczas roztwory zawierające badany pierwiastek mogą podlegać badaniom[1]. Dlatego też w zakresie geologii metoda ta częściej wykorzystywana jest w zagadnieniach środowiskowych aniżeli na przykład w szczegółowych badaniach mineralogicznych, w których to najczęściej dysponuje się niewielką, ograniczoną ilością analizowanego materiału.

LITERATURA

1. Szalay Luca: Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS); Petrik Lajos Vocational School for Chemistry, Environmental Sciences and Information Technology, Budapest, Hungary
2. <http://www.wisegeek.com/what-is-atomic-absorption-spectroscopy.htm>
3. Atomowa Spektroskopia Absorpcyjna; Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Analizy Środowiska (2007)
4. Güleren Döner, Aslı Ege (2004): DETERMINATION OF COPPER, CADMIUM AND LEAD IN SEAWATER AND MINERAL WATER BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY AFTER COPRECIPITATION WITH ALUMINUM HYDROXIDE; Proceedings Book 104
5. Trajče STAFILOV, Dragica ZENDELOVSKA (2002): Determination of Trace Elements in Iron Minerals by Atomic Absorption Spectrometry; Turk J Chem 26, 271-280
6. Langenkamp H., Düwel O., Utermann J., (2001): Trace Element and Organic Matter Contents of European Soils; Joint Research Centre Institute for Environment and Sustainability Soil and Waste Unit, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
7. Ewa Bulska, Agnieszka Krata: Instrumentalne metody spektralne stosowane w analizie próbek środowiskowych; Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
8. Masatoshi Morita, Jun Yoshinaga, John S. Edmonst (1998): The determination of mercury species in environmental and biological samples; *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 70, No. 8, pp. 1585-1615
9. <http://csep10.phys.utk.edu/astr162/lect/light/bohr.html>

STRESZCZENIE

Atomowa Spektroskopia Absorpcyjna stała się jedną z głównych oraz najważniejszych technik stosowanych w laboratoriach medycznych, ochrony środowiska, analiz żywności, geochemicznych i biologicznych. Analizom ilościowym danych pierwiastków poddaje się często próbki krwi i moczu, nawozów, wód, gleb, minerałów siarczkowych czy żelazowych, a także w stopach aluminiowych i magnezowych a niekiedy nawet i mleka czy wina. Metoda ta znajduje zastosowanie głównie w zagadnieniach środowiskowych takich jak badanie poziomu skażenia i zanieczyszczenia gleb czy wód. W analizach chemicznych minerałów obecnie lepiej sprawdzają się metody takie jak analiza chemiczna w mikroobszarze z wykorzystaniem na przykład mikrosondy elektronicznej lub metody ICP połączone z przeprowadzeniem próbki do postaci aerozolu za pomocą ablacji laserowej. Należy jednak pamiętać, że metody absorpcyjnej spektroskopii atomowej są metodami stosunkowo tanimi i dodatkowo szeroko rozpowszechnionymi ze względu na wysoką dostępność tego typu spektrometrów w laboratoriach środowiskowych.

SŁOWA KLUCZE

Atomowa Spektroskopia Absorpcyjna, AAS, ASA, ochrona środowiska, metale ciężkie, pierwiastki śladowe, minerał