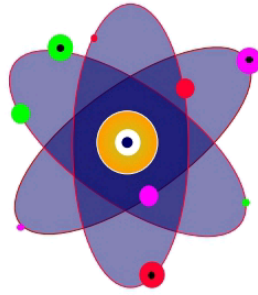


Atomic Spectroscopy



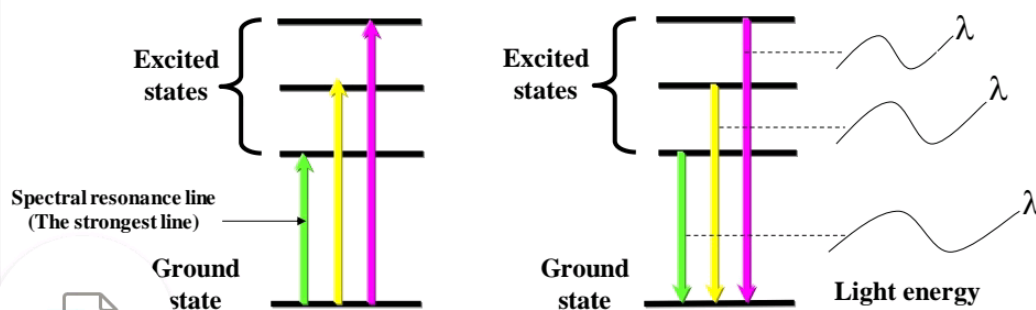
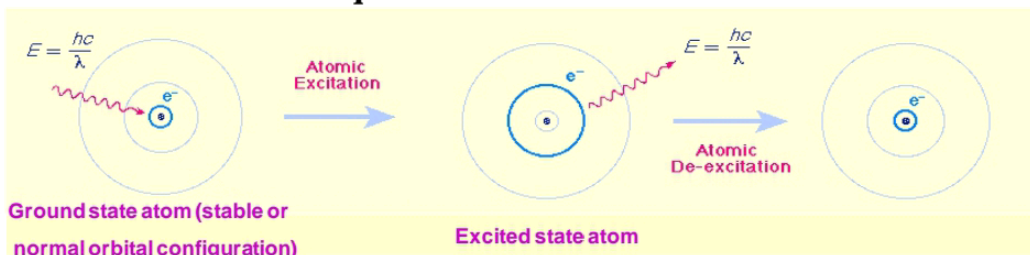
Atomic Spectroscopy Methods

1. Atomic Emission Spectroscopy (Flame Photometry)
2. Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

1

Atomic Spectroscopy

To understand the relationship of these techniques to each other, It is important to understand the atom itself and the atomic process involved in each technique.

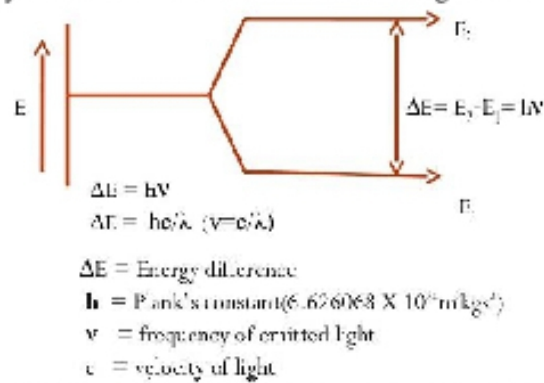


Atmoic spectroscopy :- هو عبارة عن شاتر بحكي أيضا عن
انتقال للالكترونات وال excitation بس الفكرة هون انه رح نمتص
heat ونبعث طاقة على شكل فوتون

2

Atomic Spectroscopy

Practically, the ratio of the excited to ground state atoms is extremely small. Therefore, The absorption spectrum is usually only associated with transitions from the ground state to higher energy states.



The fraction of free atoms that are thermally excited if governed by a Boltzmann Distribution

Boltzmann equation explain the relationship between the ground and excited state atoms

$$N_1/N_0 = e^{-\Delta E/KT}$$

N_1 : Number of excited atoms, N_0 : Number of ground state atoms, ΔE : excitation energy
 K : Boltzmann constant and T : Temperature in kelvin

Atomic Spectroscopy

The process of excitation and return to ground state is involved in the two techniques of atomic spectroscopy.

We measure the energy absorbed or emitted and use it for quantification process

3

Atomic Emission Spectroscopy (AES) (Flame Photometry)

Principle: Flame photometry is based upon those particles that are electronically excited in the medium.

Flame : is the source of excitation energy. (low energy source).

Uses:

Flame photometry is used mainly for the determination of alkali metals and easily excited elements (Na, K, Li, Ca, etc.) particularly in biological fluids and tissues

• تكتسب الذرة طاقة على شكل حرارة عندما يتم تحفيزها، ثم
تنبعث الطاقة على
شكل إشعاع (light)

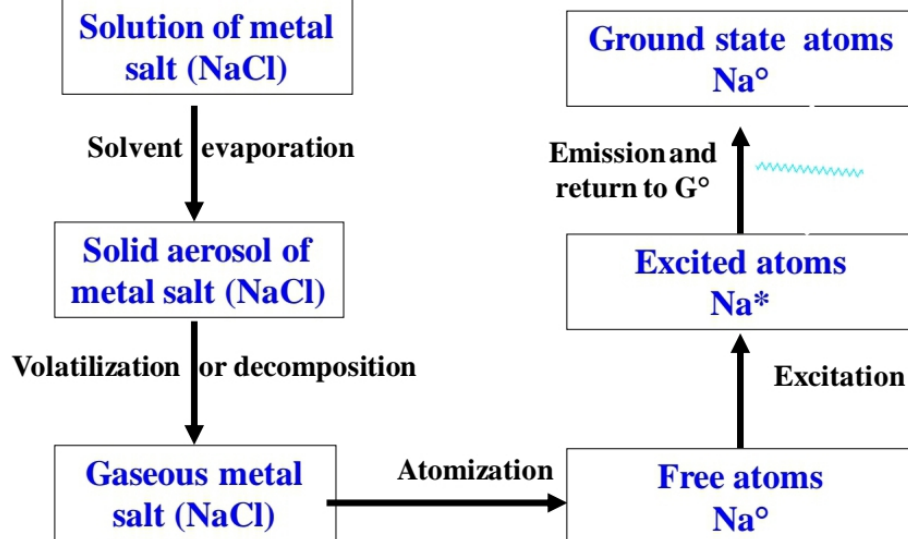
قانون Boltzmann :- هو علاقة بين الانتقال ما بين ground
state و excited state

N1:- عدد الالكترونات الي صار لها excited
N:- عدد الالكترونات الي ما صار لها excited
K:- ثابت
EΔ:-Excitation energy

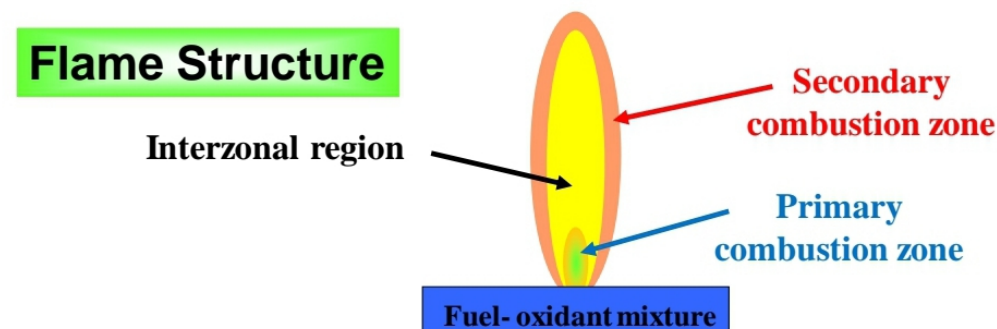
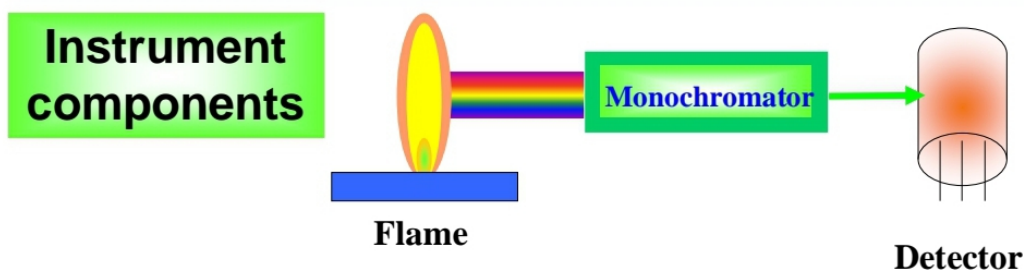
4

عن طريق عملية الانتقال من ground state الى excited state
والعودة ينقدر من خلالها نحسب quantity للمادة

Flame 🔥 :- هو مصدر الحرارة واللهب



Flame Photometry



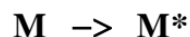
Flame Photometry

Functions of Flame

1. To convert the constituents of liquid sample into the vapor state.
2. To decompose the constituents into atoms or simple molecules:



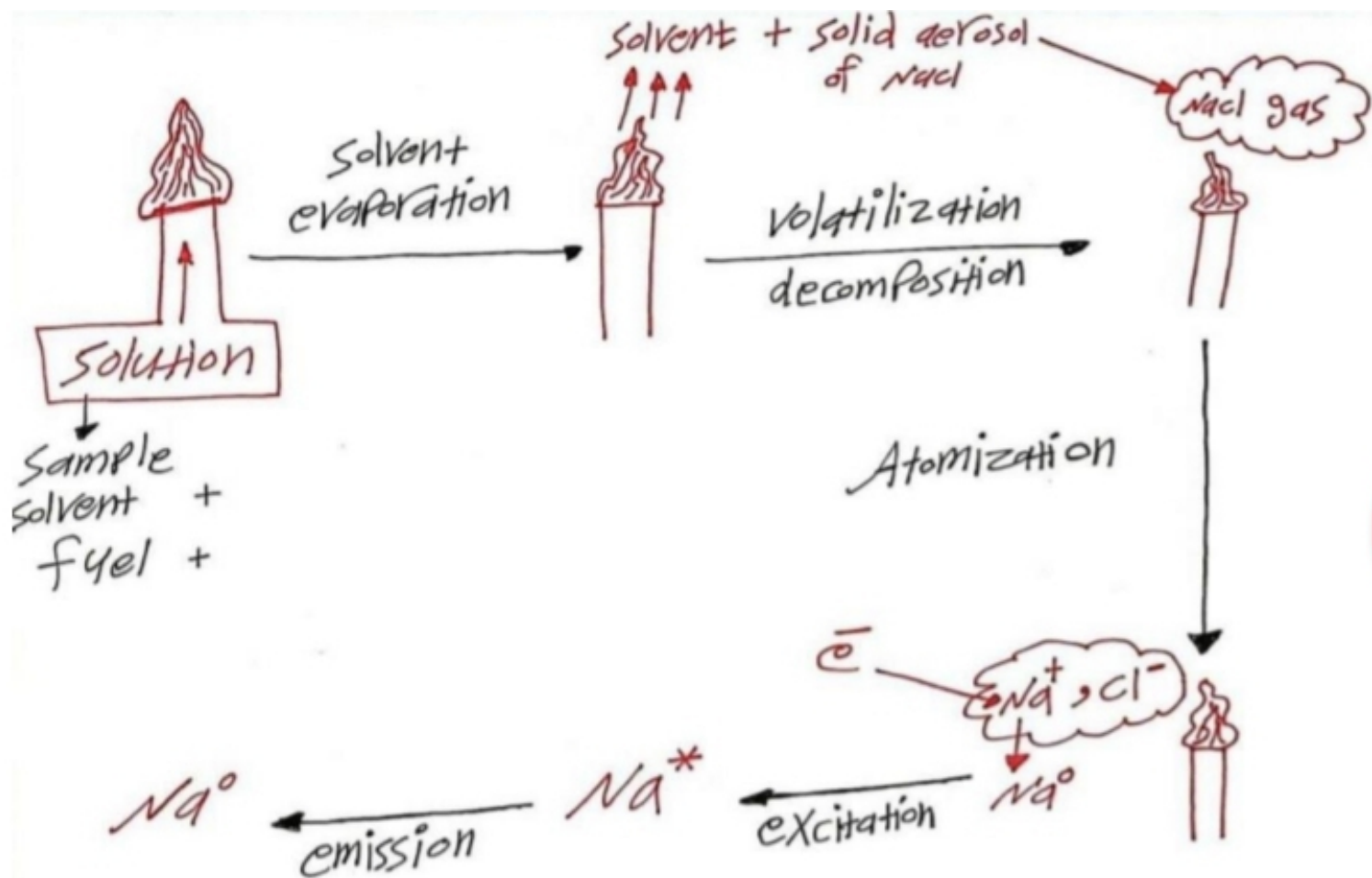
3. To electronically excite a fraction of the resulting atomic or molecular species



The flame is composed of :

a fuel gas and oxidant gas

Fuel	Oxidant	Max. temp. (°C)
Propane	Air	1725
Acetylene	Air	2400
Acetylene	Oxygen	3100
Acetylene	Nitrous oxide	3000
Hydrogen	Air	2000
Hydrogen	Oxygen	2700
-hydrogen	Air + argon	1577



6

مكونات ال (structure) flame

primary-1

secondary-2

interzonal-3: منطقة atomaization :- تحويل ال molecule

إلى atoms

وهاذ الفرق الكبير بين طريقة UV و flame انه هون بنتعامل مع ذرات مش مركبات / وراو بط ايونية مش تساهمية

وظيفة flame في

1. تحويل المواد من الحالة السائلة الى الغازية.

2. تفكيك المركبات الايونية واعطاء الكترون للذرات التي فقدت

7

الالكترون خالل تأينها فتعود هذه

الذرات الى حالتها الغير متأينة.

3. ومن ثم تقوم بتحفيز هذه الذرات التي بدورها ستقوم باشعاع

الطاقة التي امتصتها خالل هذه العملية

العوامل المؤثرة على الانتقال حفظ

Flame Photometry

Factors affecting intensity of flame emission :

- 1- The concentration of the analyte in solution
- 2- The rate at which excited atoms are formed in the flame.
- 3- The rate at which the sample is introduced into the flame.
- 4- Temperature of the flame.
- 5- Composition of the flame.
- 6- The ratio of fuel to oxidant in the flame.
- 7- Solvent used to dissolve the sample.

8

The flame temperature is the most important factor. Increase in flame temperature causes an increase in emission intensity. This is controlled by composition of the flame.

High temperature flames should not be used for elements that ionized easily e.g. Na, K, Li or Ce. However, high temperature flames are generally favored for transition elements and alkaline earth metals.

Flame Photometry

Effect of the solvent used to dissolve the sample; if the solvent is water the process is slow and if it is organic solvent the process is fast and emission intensity is increased.

It is therefore very important that calibration curves be prepared using the same solvent.

The stoichiometric ratio of fuel to oxidant in the flame must be used, in which both fuel to oxidant are totally consumed.

العوامل المؤثرة على الانتقال حفظ

بس ملاحظة اهم عامل هو درجة الحرارة للهب من العوامل المؤثرة على الشعاع الناتج

ويمكن التحكم بها عن طريق المواد المكونة للهب .

• لا يجوز استخدام لهب ذو درجة حرارة عالية للمواد التي تتأين بسرعة مثل

alkaline metals. لل استخدامهما يمكن ولكن Na,K,Ca,Li

if the solvent •



اذا كان المذيب ماء رح يبطئ العملية

اما اذا كان المذيب مركب عضوي رح يسرع العملية

The stoichiometric:- لازم ال oxidant و fuel تكون نسبتهم

مقاربة من بعض ويتم استهلاكهم مع بعض

9

انواع ال flame

1-nublizer:- هو بنتج aerosol لل test solution الي يتحول

إلى غاز

2- burner :- ينخلط fuel و oxidant اله نوعين من حيث طريقة

الشغل

اولا :- pre-mix :- احاساته يعطني مخلوط homogeneous

لكن سلبياته :- ممكن يسبب انفجار بسبب كثرة الضغط

Flame Photometry

The nebulizer-burner system

To convert the test sample into gaseous atoms

Nebulizer produce an aerosol of the test solution

Burner in which the mixing between fuel and oxidant

Types of burner system

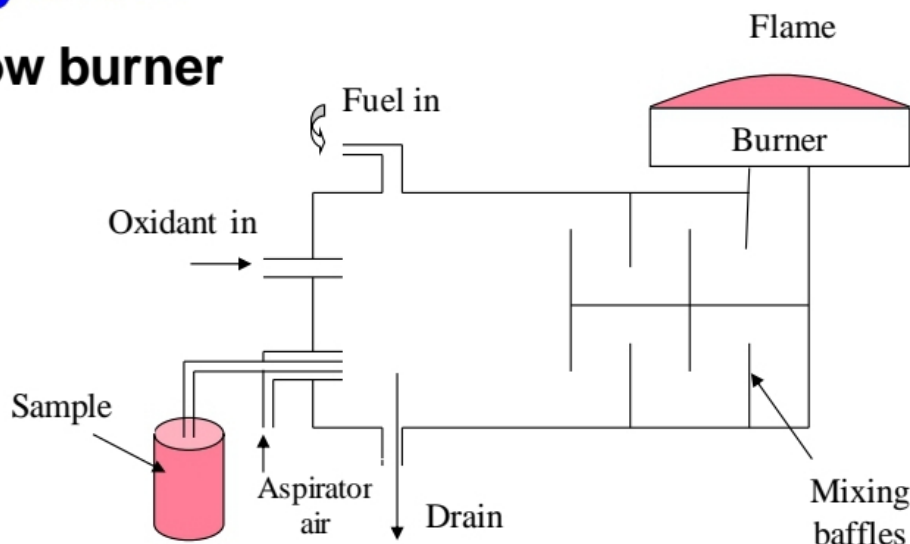
1. Pre-mix or laminar flow burner

Advantages

Homogenous flame

Disadvantages

Suffers from explosion hazards



10

Flame Photometry

2. Total consumption burner

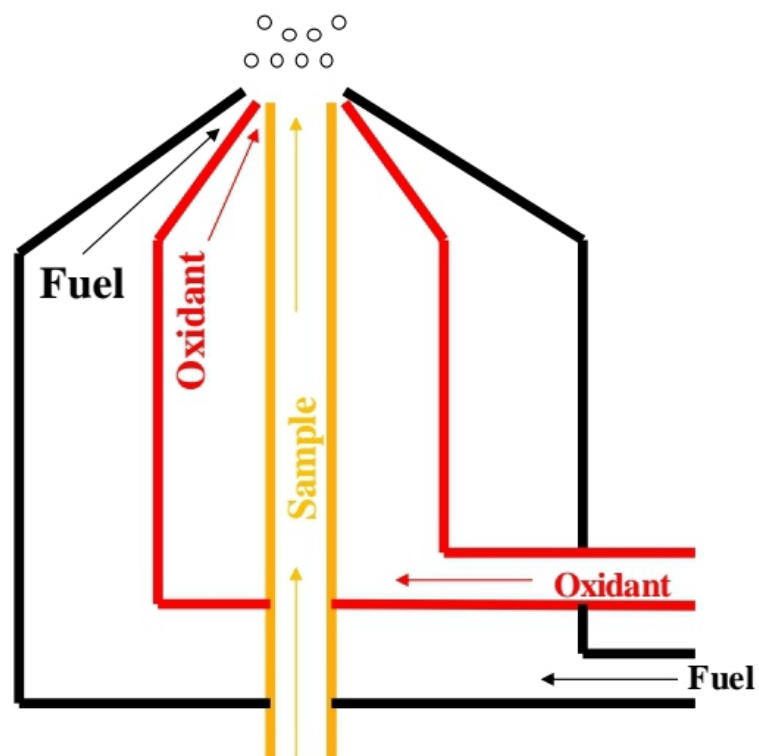
Three concentric tubes, the sample, fuel and oxidant only mix at the tip of burner

Advantages

1. Simple to manufacture
2. Allows a total representative sample to reach the flame
3. Free from explosion hazards

Disadvantages

Aspiration rate varies with different solvents



1-nublizer:- هو بنتج aerosol لل test solution الي يتحول إلى غاز

2- burner :- بنخلط fuel و oxidant اله نوعين من حيث طريقة الشغل

اولا :- pre-mix :- ايجاباته يعطني مخلوط homogeneous لكن سلبياته :- ممكن يسبب انفجار بسبب كثرة الضغط

ثانيا :- Total consumption burner :- ايجابياته انه سهل التصنيع ,, بخلي كل الذرات تتعرض للهب ,, وما بصير فيه انفجار /////سلبياته :- لازم أضل اتاكد وأشك عليه بالنسب لانه كثير التغير Mechanism of action:- 3 tubes فيها كل sample و fuel و oxidant ,, mix on the top

لكن بهذه العملية ممكن نعملها بدون flame (لهب) فقط حرارة عالية مثل heated gravite furance

11

مميزاته : ١- للعينات الصغيرة جداً

٢- حساس أكثر ب ١٠٠٠ مرة من flame

٣-،ويمكن تعديل الفرن باختلاف العينات التي نقوم بتحليلها.

سلبياته:- ١- قليل الدقة ٢- قليل precision ٣- امكانية حدوث تداخلات وتفاعلات ايونية بين الذرات نتيجة درجة الحرارة المرتفعة

Non Flame Atomizers

For example: **Heated Gravite Furnace**

Sample evaporation → time and temp. controlled drying and ashing

Advantages

1. small samples are analysed
2. 1000-fold more sensitive than flame
3. Oven is adaptable to determination of solid samples

Disadvantages

1. Low accuracy
2. Low precision
2. More ionic interferences due to very high temp.

Flame Photometry

Monochromators

As in UV

Detectors

Films or photomultipliers

Analytical technique

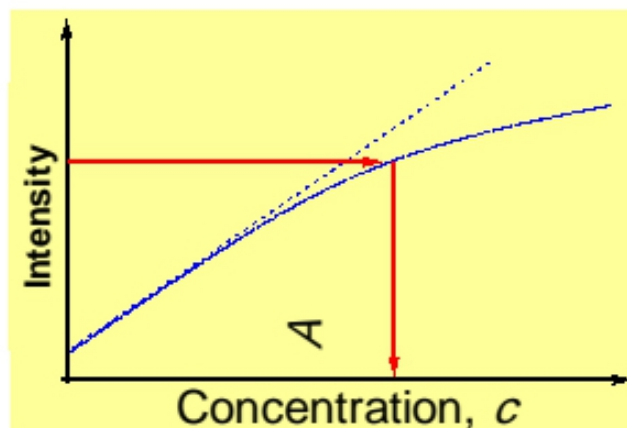
1. **Choice of the wavelength:** of maximum sensitivity and minimum spectral interferences
2. **Sample preparation:**
 - a. It is very important to obtain the sample in a form of solution, where the spectral and chemical interferences are absent
 - b. Demineralized distilled Water and very pure reagents are to be used because of the high sensitivity of the technique
 - c. Because of the instability of the very dilute Solution, it is advisable to dilute the solution just before use.
 - d. Several elements can be determined in blood, urine, cerebrospinal fluid and other biological fluids by direct aspiration of the sample after dilution with water.

Flame Photometry

Chemical interferences: can often be overcome by simple dilution with a suitable reagent solution e.g. serum is diluted by EDTA solution for the determination of **Calcium** in order to prevent interference from phosphate.

3. Standard curves

Deviations from linearity may occur



• هو عبارة عن فلتر يقوم بامتصاص او عكس الشعة مهما كان طولها الموجي والسماح الشعة ذات

طول موجي معين فقط بالمرور من خاله والذهاب نحو

ال Detector الخذ القراءات.

• نقوم باختيار الطول الموجي حسب أسس معينة حيث يتم اختيار

الطول الموجي ذو اعلى حساسية

واقلا تداخل طيفي ممكن.

• يتم تحضير العينة بخطوات معينة :

1. يجب ان تكون العينة على شكل محلول النه ال يحتوي على

تداخلات كيميائية او طيفية.

2. يجب استخدام مياه مقطرة خالية من المعادن ومواد نقيه الن

هذا التكنيك دقيق للغاية.

3. يجب تخفيف المحلول قبل الاستخدام مباشرة؛ الن المحاليل

المخفضة تصبح غير مستقرة بعد

مضي بعض من الوقت.

4. نقوم بتخفيف العينات مثل البول والسائل النخاعي والدم بالماء

للحصول على تراكيز بعض

Chemical interferences: can often be overcome by
simple dilution

.with a suitable reagent solution

• من بعض الامثلة التي نستخدم التخفيف فيها لتقليل نسبة

التداخلات الكيميائية عند التحليل

هو serum Blood يتم تخفيفه بواسطة ال EDTA لحساب تراكيز

الكالسيوم ومنع

تداخلها مع الفوسفات.

Flame Photometry

3. Qualitative analysis

Flame photometry are useful mostly **for the detection of elements in group I and II of the periodic table**. The presence of certain elements can be detected by the use of a filter or monochromator.

Advantages and disadvantages

The method is not as reliable as other atomic emission spectroscopic methods, but it is fast and simple.

4. Quantitative analysis

To perform quantitative analysis, the sample is introduced into the flame and the intensity of radiation is measured. The concentration of the emitting substance is then calculated from a calibration curve or using standard addition method.

14

Flame Photometry

Application of flame photometry in pharmaceutical analysis

1. Metals are major constituents of several pharmaceuticals such as dialysis solutions, lithium carbonate tablets, antacids and multivitamin - mineral tablets.
2. The elements Na, K, Li, Mg, Ca, Al and Zn are among the most common elements subjected to pharmaceutical analysis using flame emission technique.
3. Sodium and potassium levels in biological fluids are difficult to analyze by titrimetric or colorimetric techniques. Their analysis is very important for control of infusion and dialysis solutions which must be carefully monitored to maintain proper electrolyte balance.

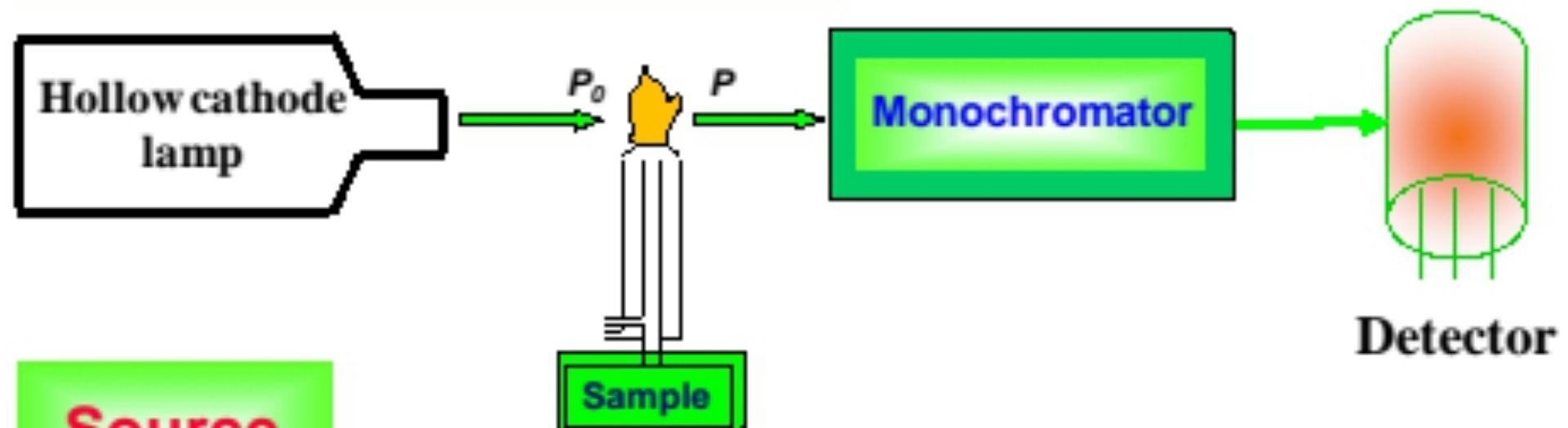
Advantages

1. Flame emission is the simplest and least expensive technique.
2. The analysis may be carried out without prior separation as other components such as dextrose, do not interfere.

Atomic Absorption Spectroscopy

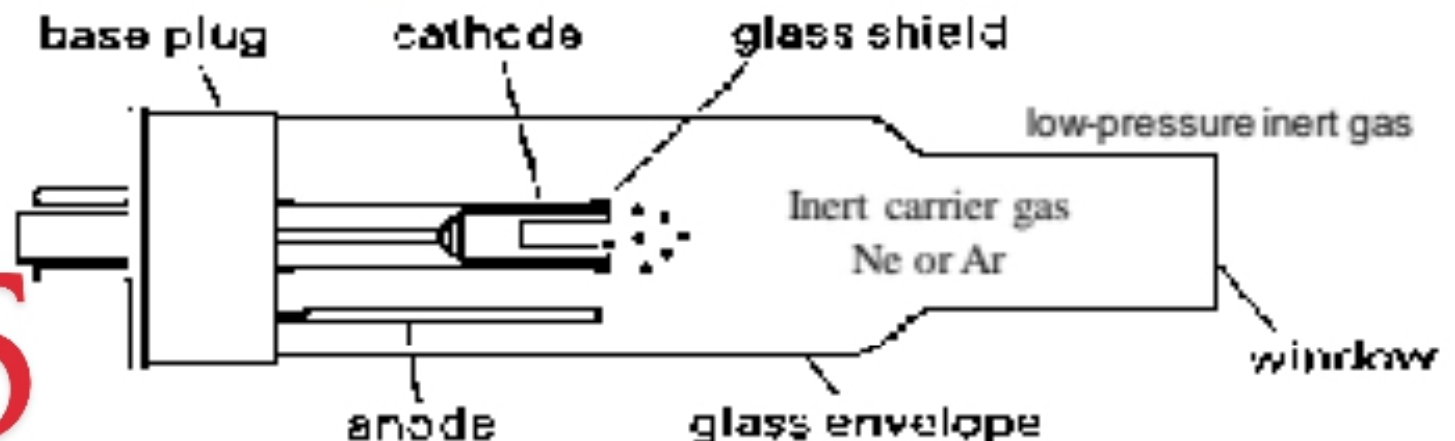
Atomic Absorption spectroscopy involves the study of the absorption of radiant energy by neutral (ground state) atoms in the gaseous state.

Instrument components



Source Lamps

Hollow Cathode lamp



15

- Qualitative analysis : flame photometry are useful mostly for the detection of elements in group I and II of the periodic table.
- نقوم باستخدام monochromator او فلتر لتحديد وجود بعض العناصر بالعينة

عملية flame photometry تفيد بالكشف عن quantity + quality للمادة

مهمة للكشف عن نوع المادة من عناصر الجدول الدوري المجموعة الأولى و الثانية quality Quantity (شُرحَت سابقاً)

تطبيقات على flame photometry

1-المعادن هي المكونات الرئيسية للعديد من المستحضرات الصيدلانية مثل غسيل الكلى المحاليل وأقراص كربونات الليثيوم ومضادات الحموضة والفيتامينات المتعددة المعدنية أجهزة لوحية.

• 2. العناصر Na، K، Li، Mg، Ca، Al و Zn هي من بين العناصر الأكثر شيوعاً

العناصر الخاضعة للتحليل الدوائي باستخدام flame photometry

16

• 3. يصعب تحليل مستويات الصوديوم والبوتاسيوم في السوائل البيولوجية

Titrimetric أو colorimetric. تحليلهم مهم جداً ل

السيطرة على محاليل التسريب وغسيل الكلى التي يجب مراقبتها

4- للحفاظ على توازن الكهرباء سليم

ايجابيات flame photometry

simplest-1

2- اقل تكلفة

3- ما يحتاج تفصل كل مكون لحاله عادي بكون مخلوط ما رح

يكون في تداخلات

**يتم استخدام هذا النوع لقياس كمية الطاقة التي تم امتصاصها

من قبل الكترونات معين عند تحفيزها وانتقالها لمستويات طاقة

اعلى .

17