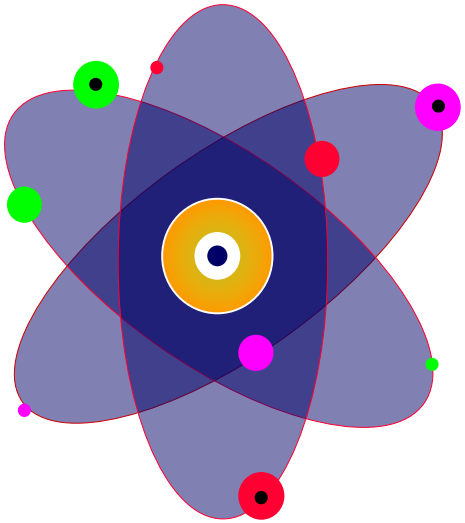
Atomic Spectroscopy



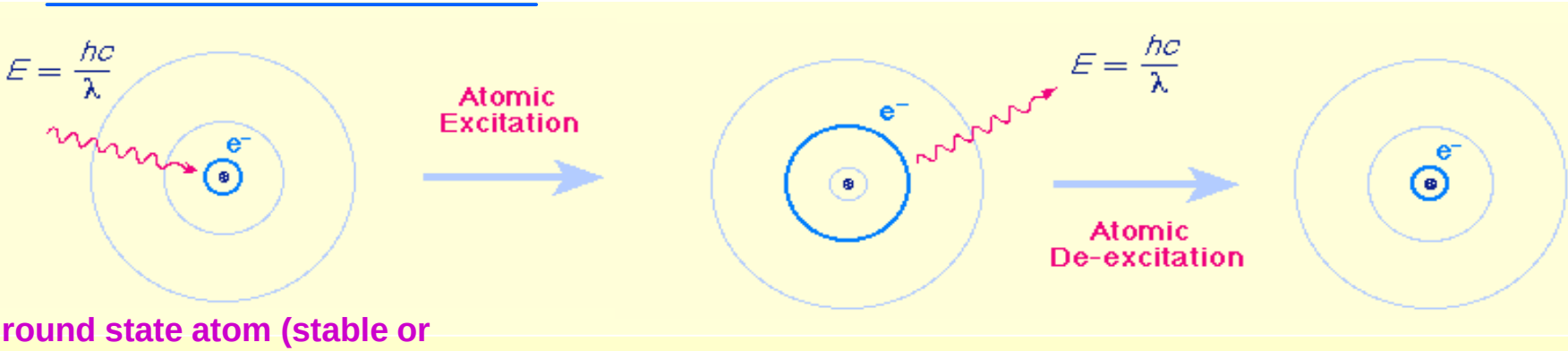
Atomic Spectroscopy Methods

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

1. الطيف الضوئي للانبعاث الذري (التحليل الضوئي باللهب)
2. تحليل الامتصاص الذري (AAS)

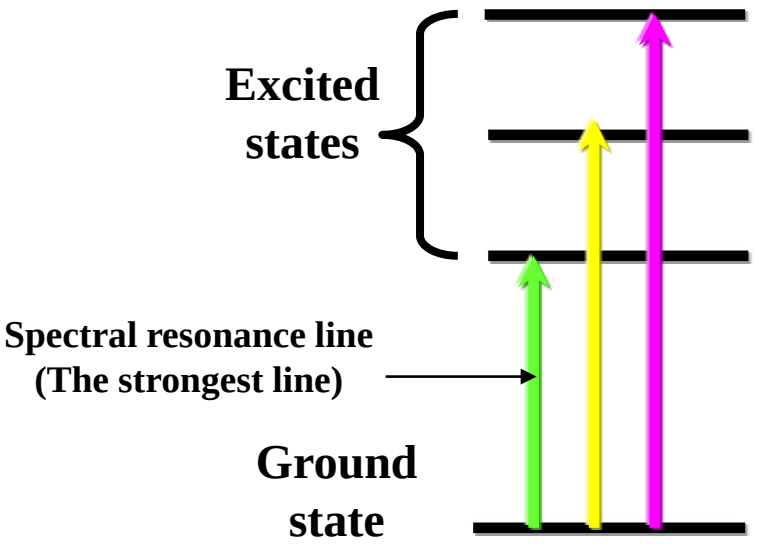
Atomic Spectroscopy

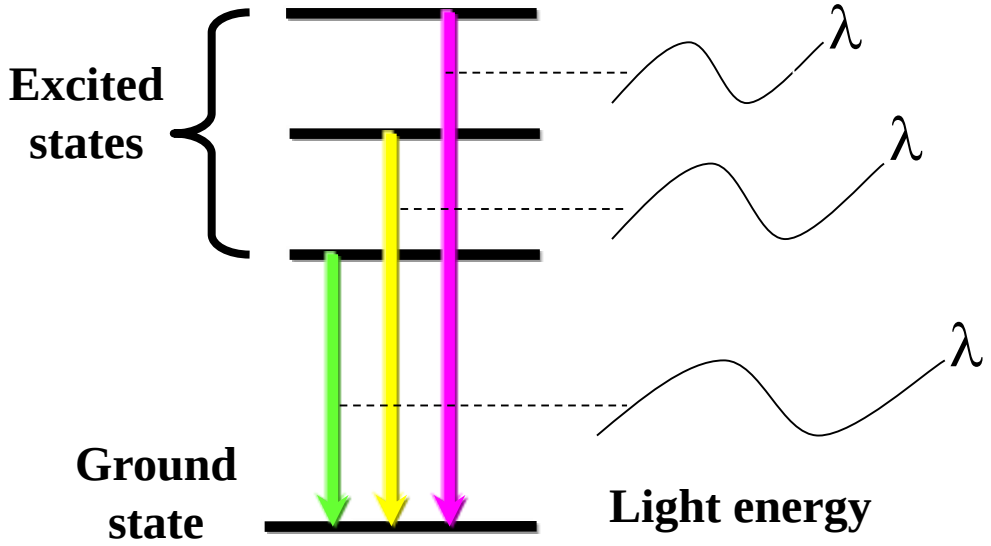
To understand the relationship of these techniques to each other, It is important to understand the atom itself and the atomic process involved in each technique. لفهم العلاقة بين هذه التقنيات، من المهم فهم الذرة نفسها والعملية الذرية التي تنطوي عليها كل تقنية.



Ground state atom (stable or normal orbital configuration)

Excited state atom





SAMSUNG Memo No. Date / /

* باستخدام جهاز Atomic spectroscopy بقيس:
1, 2 فقط المجموعة (salts) لقياسي الأملاح
من الجدول الدوري.
alkali ←
Alkali earth metals. (Al, Zn)
(K, Na, Ca, [redacted], Ba, Li, [redacted])
* هنا نهتم بال Ionic Bond or Interaction

* for Both qualitative and quantitave analysis
* Destructive Analysis (لا يمكن استرجاع العينة)
* we can use any consentration to run the instrument.
* متخصص بالأملاح على عكس Uv-vis متخصص بال organic compounds
* we can use it in the quality control
ex: (Epilepsy) لمرضى الصرع
بنسحب عينة من cerbospinal fluid ونحللها واذا كانت الأملاح عالية فسبب المرض not genatic ويعالج على هذا الأساس.

SAMSUNG Memo No. Date / /

ex: Nacl (Ionic interaction)
هاي الأرقام قبل تكون الرابطة
$11e^-$ ← $35e^-$

Na بعد ما فقد e^- ← $(10e^-)\ Na^+$
Cl بعد ما كسب e^- ← $(36e^-)\ Cl^-$
من Na

* To analyze it we are looking for emission light that [redacted] results due to using flame (not light)

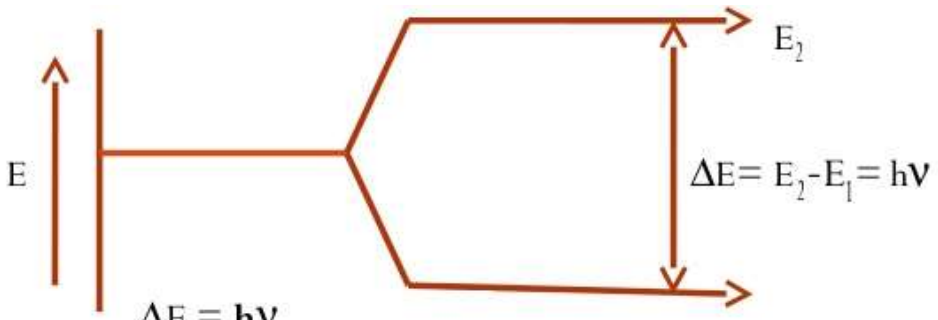
* نفس البدأ بحيث ال flame بهيج e^- وبنتقلوا للـ next level، وبعدين برجعوا باعثين emitted light (λ).
emitted

* The flame consists of fuel (propane) (more safe) (1725°c) + oxidant (air)

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.

عمليًا، نسبة الذرات المثارة إلى الذرات في الحالة الأرضية ضئيلة للغاية. لذلك، يرتبط طيف الامتصاص عادةً بالانتقالات من الحالة الأرضية إلى حالات طاقة أعلى.



$\Delta E = h\nu$

$\Delta E = hc/\lambda \quad (\nu = c/\lambda)$

ΔE = Energy difference

h = Plank's constant($6.626068 \times 10^{-34}\ m^2 kgs^{-1}$)

ν = frequency of emitted light

c = velocity of light

نسبة الذرات الحرة التي تُثار حراريًا إذا كانت تخضع لتوزيع بولتزمان

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

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

مش مطالبة منا بناء على كلام الدكتور

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

تشرح معادلة بولتزمان العلاقة بين الذرات في الحالة الأرضية والذرات المثارة

N_1: Number of excited atoms, $N_\circ$: Number of ground state atoms, ΔE: excitation energy

K: Boltzmann constant and T: Temperature in kelvin

N: عدد الذرات المثارة، N: عدد الذرات في الحالة الأساسية، AE: طاقة التحفيز، K: ثابت بولتزمان، و T: درجة الحرارة بالكيلفن.

Atomic Spectroscopy

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

تتضمن تقنيتا التحليل الطيفي الذري عملية الإثارة والعودة إلى الحالة الأرضية.

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

نقيس الطاقة الممتصة أو المنبعثة ونستخدمها في عملية التحديد الكمي.

Atomic Emission Spectroscopy (AES) (Flame Photometry)

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

المبدأ: يعتمد قياس اللهب الضوئي على الجسيمات المثارة إلكترونيًا في الوسط.

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

اللهب: هو مصدر طاقة الإثارة (مصدر طاقة منخفض).

Uses:

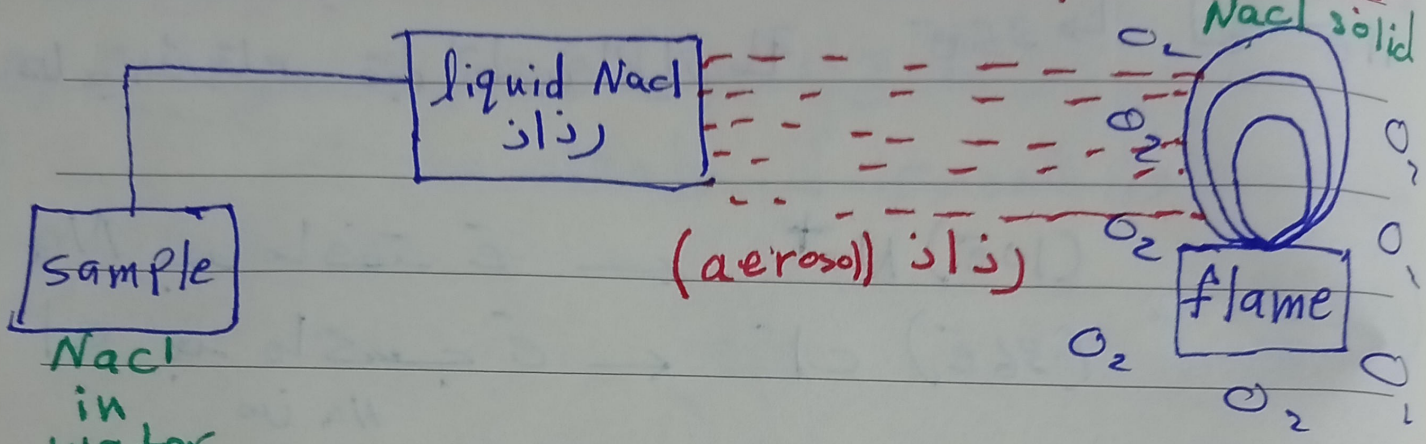
Flame photometry is used mainly for the determination of alkali metals and easily excited elements (Na, K, Li, Ca, etc.) particularly in biological fluids and tissues

يُستخدم قياس اللهب الضوئي بشكل أساسي لتحديد الفلزات القلوية والعناصر سهلة الإثارة (الصوديوم، البوتاسيوم، الليثيوم، الكالسيوم، إلخ) خاصة في السوائل والأنسجة البيولوجية.

X5

SAMSUNG Memo No. Date / /

مبدأ عمل الجهاز :-



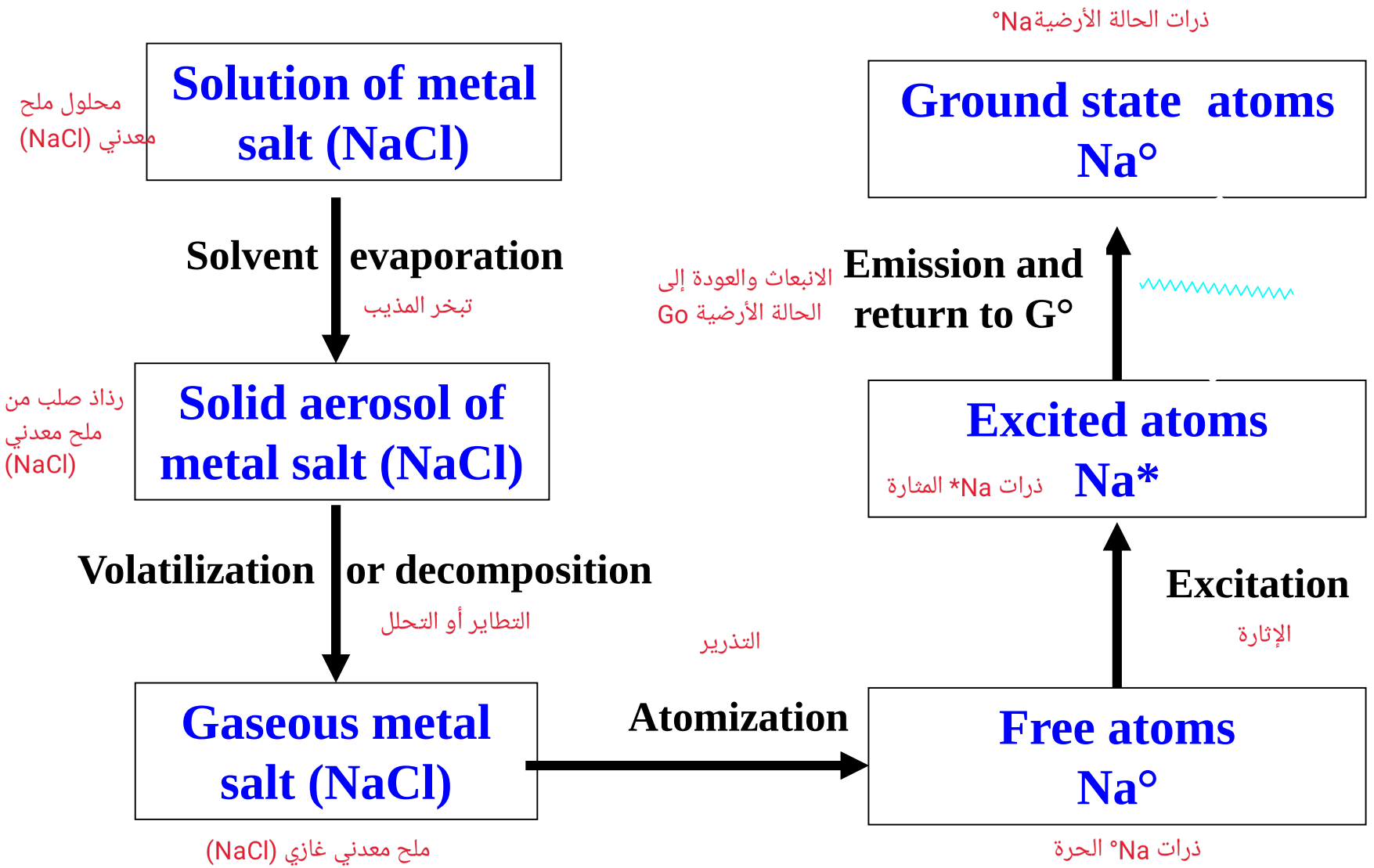
* بس يتعرض ال Nacl لل flame رح يتفكك ال Na^+ ال Cl^- و يتحول لغاز و يخرج و يبقى عندي Na^+ (solid) (loe$^-$)

* وعندي O_2 (oxidant) رح يعطي ال Na^+ الالكترون e^- ويرجع ال Na° (lle$^-$) .

* Interzonal region: strongest heat that can excite the e^- to the next level and when it come back, it gives me emission light.

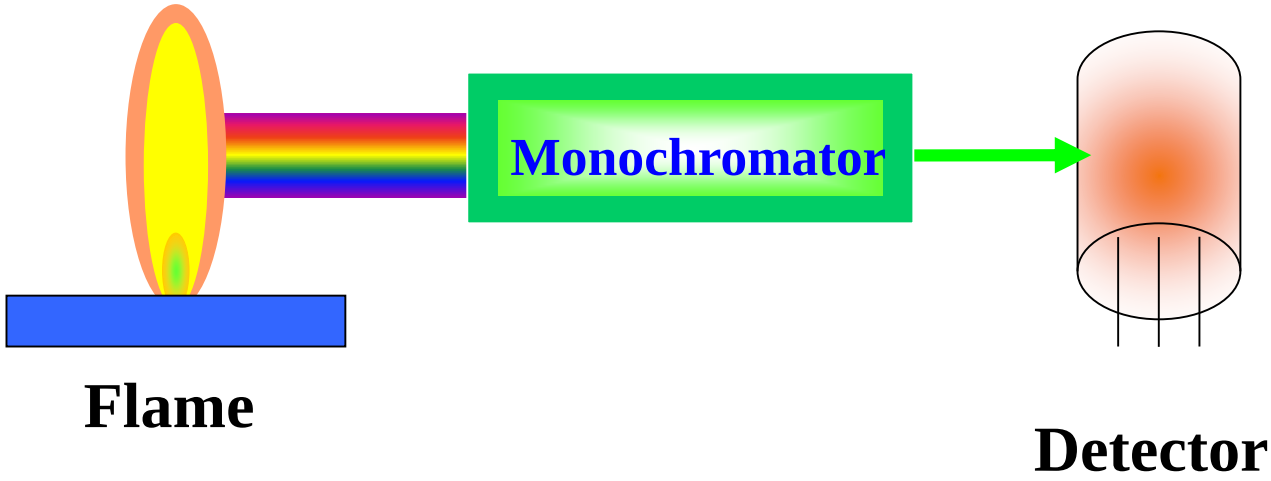
* وبروح ال emission light ال detector ويكون محضرين بتراكيز معينة ومعلومة بالاضافة لل standards وحافظين على الجهاز calibration

Flame Photometry

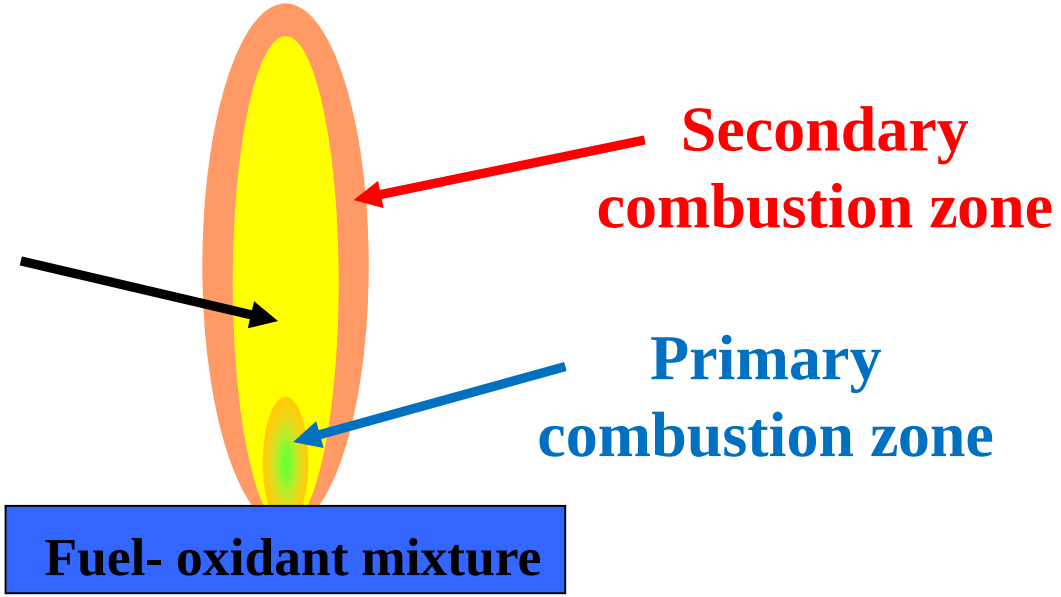


Flame Photometry

Instrument components



Flame Structure



primary and secondary ال النقطة ما بين
combustion zones

Flame Photometry

Functions of Flame

1. لتحويل مكونات العينة السائلة إلى الحالة البخارية.
2. لتحليل المكونات إلى ذرات أو جزيئات بسيطة:

1. **To convert the constituents of liquid sample into the vapor state.**

2. **To decompose the constituents into atoms or simple molecules:**

$$M^+ + e^- \text{ (from flame)} \rightarrow M + h\nu$$

3. إثارة جزء من الأنواع الذرية أو الجزيئية الناتجة إلكترونيًا m > m*

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

$$M \rightarrow M^*$$

The flame is composed of :

a fuel gas and oxidant gas

اللهب مكون من :
غاز وقود وغاز مؤكسد

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

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.

العوامل المؤثرة على شدة انبعاث اللهب:
1- تركيز المادة المراد تحليلها في المحلول
2- معدل تكوّن الذرات المثارة في اللهب.
3- معدل إدخال العينة إلى اللهب.
4- درجة حرارة اللهب.
5- تركيب اللهب.
6- نسبة الوقود إلى المؤكسد في اللهب.
7- المذيب المستخدم لإذابة العينة.

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.**

تُعدّ درجة حرارة اللهب العامل الأهم. فزيادة درجة حرارة اللهب تؤدي إلى زيادة شدة الانبعاث. ويتحكم في ذلك تركيب اللهب.

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.**

لا ينبغي استخدام اللهب ذي درجة الحرارة العالية للعناصر التي تتأين بسهولة، مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والسيريوم. ومع ذلك، يُفضل استخدام اللهب ذي درجة الحرارة العالية بشكل عام للعناصر الانتقالية والفلزات القلوية الترابية.

l 5

SAMSUNG

Memo No.
Date / /

Mo Tu We Th Fr Sa Su

شرح لنقطة 6 بال factors :

If the ratio is 1 : 1

$CH_3CH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow H_2O + CO_2$

propane

كله تحول لغاز

If the ratio is 1 : 0.5

$CH_3CH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH + CO_2 + H_2O$

1 1/2

مش كله تحول لغاز

بحترق وبعطينا اللون الاسود

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.

تأثير المذيب المستخدم لإذابة العينة، إذا كان المذيب ماءً تكون العملية بطيئة، وإذا كان مذيبًا عضويًا تكون العملية سريعة وتزداد شدة الانبعاث.

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

لذلك، من المهم جدًا إعداد منحنيات المعايرة باستخدام نفس المذيب.

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

يجب استخدام النسبة المتكافئة للوقود إلى المؤكسد في اللهب، بحيث يتم استهلاك كل من الوقود والمؤكسد بالكامل.

Flame Photometry

The nebulizer-burner system

لتحويل عينة الاختبار إلى ذرات غازية، ينتج البخاخ رذاذًا من محلول الاختبار. الموقد الذي يتم فيه خلط الوقود والمؤكسد.

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

فيه ثلاث مداخل واحد بحط فيها ال sample و واحد لل fuel و واحد لل oxidant

1. Pre-mix or laminar flow burner

1. موقد الخلط المسبق أو التدفق الصفائحي

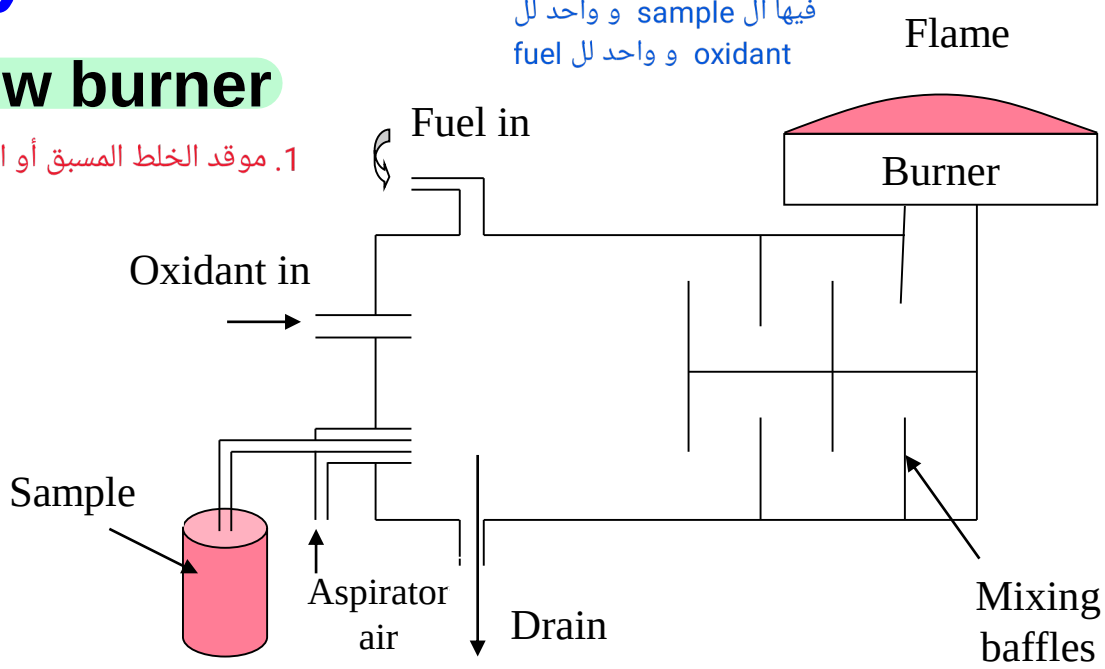
Advantages

Homogenous flame لهب متجانس

Disadvantages يعاني من مخاطر الانفجار

Suffers from explosion hazards

ليش ؟ لانه عبارة عن زوايا حاده وبالتالي مع الضغط ممكن يولد ضغط داخلي اضافي مع مرور الوقت والحركه وتنفجر

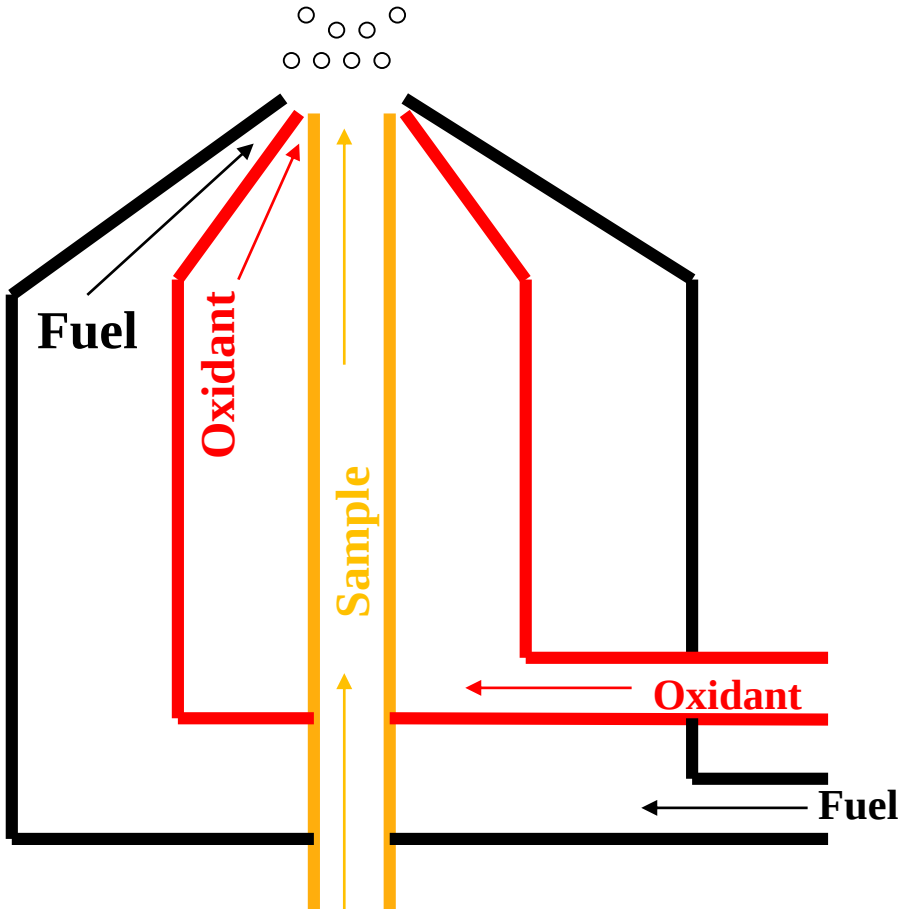


Flame Photometry

2. Total consumption burner

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

2. موقد الاستهلاك الكلي: ثلاثة أنابيب متحدة المركز،
تختلط العينة والوقود والمؤكسد فقط عند طرف الموقد



Advantages

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

1. سهل التصنيع
2. يسمح بوصول عينة تمثيلية كاملة إلى اللهب
3. خالٍ من مخاطر الانفجار

Disadvantages

Aspiration rate varies with different solvents

يختلف معدل السحب باختلاف المذيبات

يعني كميه العينه اللي تنسحب للهب داخل ال burner ما بتكون ثابته لانها بتعتمد على لزوجه المذيب وكثافته وتوتر السطحي فعشان هيك تختلف من مذيب الى مذيب فمثلا لو المذيب اقل زوجه ممكن يسحب للهبس اسرع ولو كان اكثر لزوجه يسحب الطاء وممكن ياثر هذا على دقه النتائج

بدي اعمل optimize اجباري
يعني اثبت العوامل اللي ممكن تاثر واستخدم افضلهم

Flame Photometry

المرذاذات غير اللهبية

Non Flame Atomizers

هو عباره عنoven وبنستخدم فيه ال crucible وانا استخدم فيه درجات حراره عاليه عشان احلل ال metals لانها الوحيده اللي ما بتتاثر بدرجات الحراره العاليه

For example: **Heated Gravite Furnace**

على سبيل المثال: فرن الجاذبية المسخن

Sample evaporation→ time and temp. controlled drying and ashing

تبخير العينة ← تجفيف وحرق يتم التحكم فيهما بالوقت ودرجة الحرارة

Advantages

بقيس مثلا وزنة ال heavy metal ب fruit معينة عن طريق الحرق بحرق كل شي ما عدا ال heavy metal بعدين باخذ الفرق وبعرف وزنتهم

1. تحليل عينات صغيرة
2. حساسية أعلى بألف مرة من اللهب
3. الفرن قابل للتكيف مع تحديد العينات الصلبة

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.**

تداخلات أيونية أكثر بسبب درجة الحرارة العالية جدًا

بقللنا ال low accuracy and low precision ليش ؟ لانه المفروض انه ننظف بين كل عينه واخرى عشان العينات السابقه ممكن تاثر بس ما بقدر انظفه 100% وممكن يصير في اختلاط ما بين العينات

Flame Photometry

Monochromators — **As in UV**

Detectors — **Films or photomultipliers**

الأغشية أو المضاعفات الضوئية

Analytical technique

1. **Choice of the wavelength: of maximum sensitivity and minimum spectral interferences**

1. اختيار الطول الموجي: للحصول على أقصى حساسية وأقل تداخل طيفي

2. **Sample preparation:**

أ. من المهم جدًا الحصول على العينة في صورة محلول، حيث لا توجد تداخلات طيفية أو كيميائية.

a. It is very important to obtain the sample in a form of solution, where the spectral and chemical interferences are absent

ب. ماء مقطر منزوع المعادن و يجب استخدام الكواشف النقية نظرًا لحساسية هذه التقنية العالية.

b. Demineralized distled Water and very pure reagents are to be used because of the high sensitivity of the technique

ج. نظرًا لعدم استقرار حالمحلول المخفف جدًا، يُنصح بتخفيف المحلول قبل الاستخدام مباشرة.

c. Because of the instability of the very dilute Solution, it is advisable to dilute the solution just before use.

د. يمكن تحديد العديد من العناصر في الدم والبول والسائل النخاعي الشوكي وسوائل بيولوجية أخرى عن طريق سحب العينة مباشرة بعد تخفيفها بالماء.

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

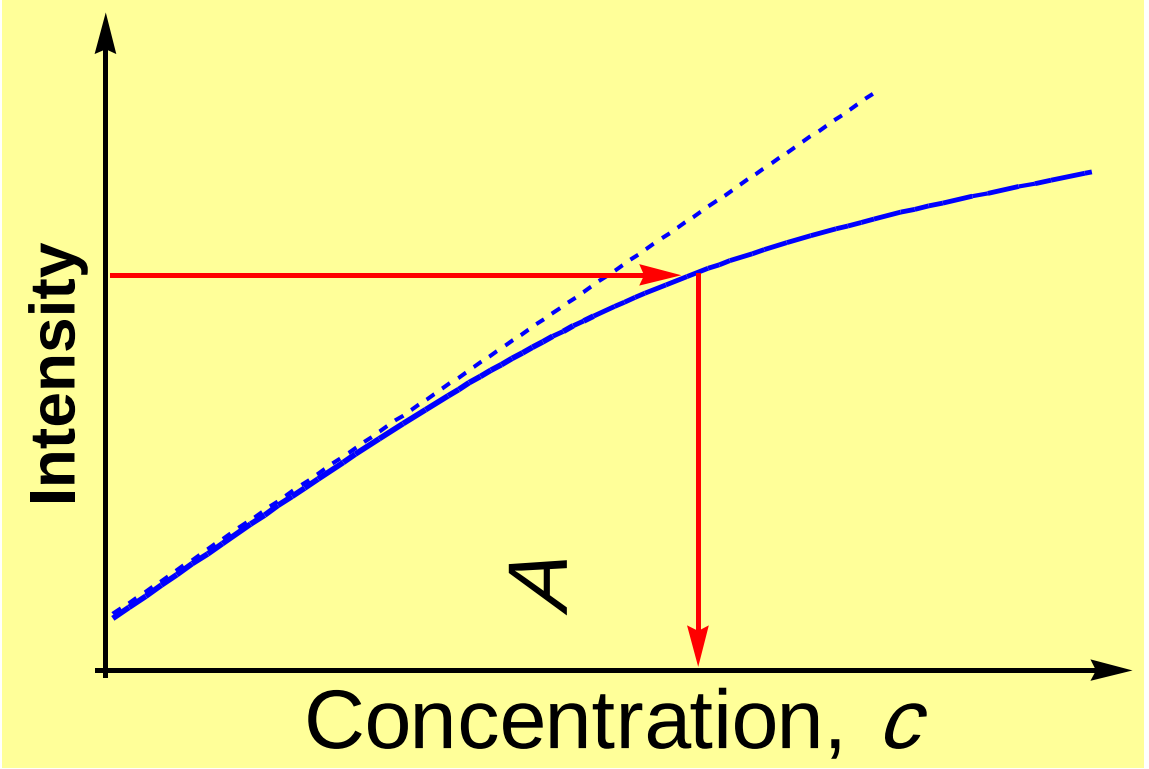
Chemical interferences: can often be overcome by simple dilution with a suitable reagent solution e.g. serum is diluted by EDTA solution for the determination of Calcium in order to prevent interference from phosphate.

التداخلات الكيميائية: يمكن غالبًا التغلب عليها بالتخفيف البسيط بمحلول كاشف مناسب، على سبيل المثال، يُخفف المصل بمحلول EDTA لتحديد الكالسيوم لمنع تداخل الفوسفات.

3. Standard curves

Deviations from linearity may occur

قد تحدث انحرافات عن الخطية



عينات ممكن فيها Protein تأثر على ال calcium
وبالتالي بنستخدم EDTA (organic) وبعدها
رح يصير selectivly for Ca^{+2} بدل ما يأثر عليه Phosphate.

$$EDTA + propane + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$
(organic)

يعني ال EDTA بحترق وبتحول ل CO_2+H_2O

* لازم أشوف ال slope و R^2 لأنه ممكن ينحرف عن linearity
(Deviations)

* معلومة: عشان أحلل G3,4 بالجدول الدوري
لازم أسقط ضوء بعد الحرارة
(flame + λ)

حكيت عنه

Flame Photometry

3. Qualitative analysis

تُعدّ قياسات اللهب الضوئي مفيدةً في الغالب للكشف عن العناصر في المجموعتين الأولى والثانية من الجدول الدوري. ويمكن الكشف عن وجود عناصر معينة باستخدام مرشح أو أحادي اللون.

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**.

لا تُعدّ هذه الطريقة موثوقةً كطرق التحليل الطيفي الأخرى للانبعاث الذري، ولكنها سريعة وبسيطة

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.

لإجراء التحليل الكمي، تُوضع العينة في اللهب ويُقاس شدة الإشعاع. ثم يُحسب تركيز المادة المُصدرة للإشعاع من منحنى معايرة أو باستخدام طريقة الإضافة القياسية.

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.

1. تُعدّ المعادن مكونات رئيسية للعديد من المستحضرات الصيدلانية مثل محاليل غسيل الكلى، وأقراص كربونات الليثيوم، ومضادات الحموضة، وأقراص الفيتامينات والمعادن المتعددة.

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.

2. تُعد عناصر الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والمغنيسيوم والكالسيوم والألومنيوم والزنك من أكثر العناصر شيوعًا التي تخضع للتحليل الصيدلاني باستخدام تقنية انبعاث اللهب.

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.

يصعب تحليل مستويات الصوديوم والبوتاسيوم في السوائل البيولوجية باستخدام تقنيات المعايرة أو قياس الألوان. يُعدّ تحليل هذه المحاليل بالغ الأهمية للتحكم في محاليل التسريب وغسيل الكلى، والتي يجب مراقبتها بدقة للحفاظ على توازن الكهارل.

Advantages

1. يُعدّ انبعاث اللهب أبسط التقنيات وأقلها تكلفة.

1. Flame emission is the simplest and least expensive technique.

2. يمكن إجراء التحليل دون فصل مسبق لأن المكونات الأخرى مثل الجلوكوز لا تؤثر على النتيجة.

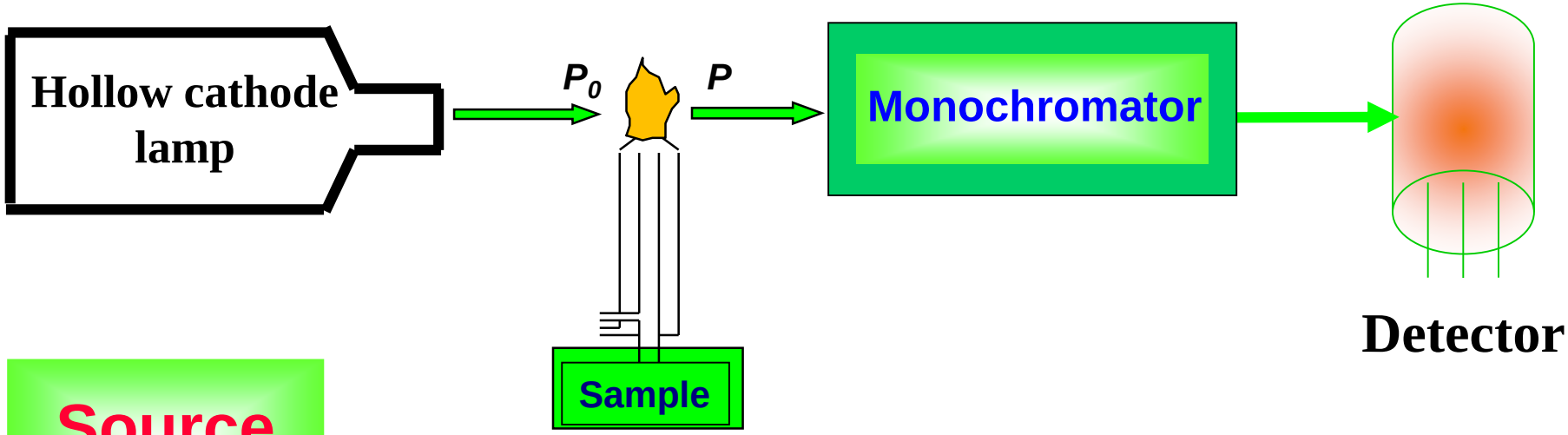
2. The analysis may be carried out without prior separation as other components such as dextrose, do not interfere.

Atomic Absorption Spectroscopy

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

يتضمن مطياف الامتصاص الذري دراسة امتصاص الطاقة الإشعاعية بواسطة الذرات المتعادلة (الحالة الأرضية) في الحالة الغازية.

Instrument components



Source Lamps

Hollow Cathod lamp