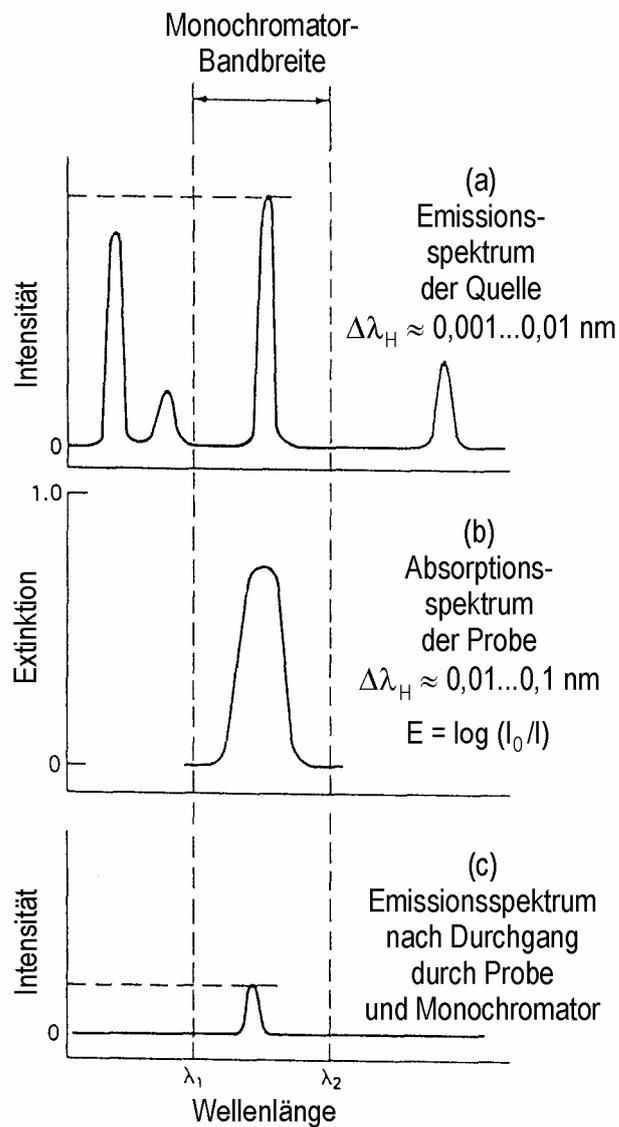
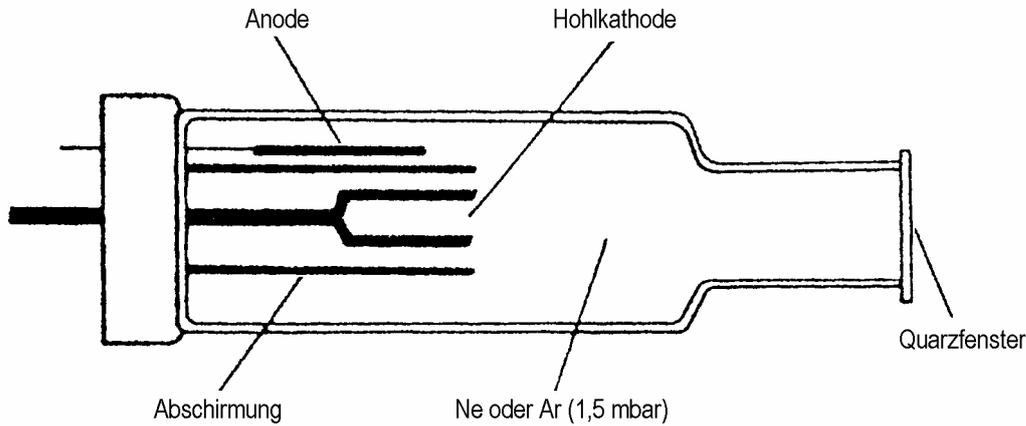


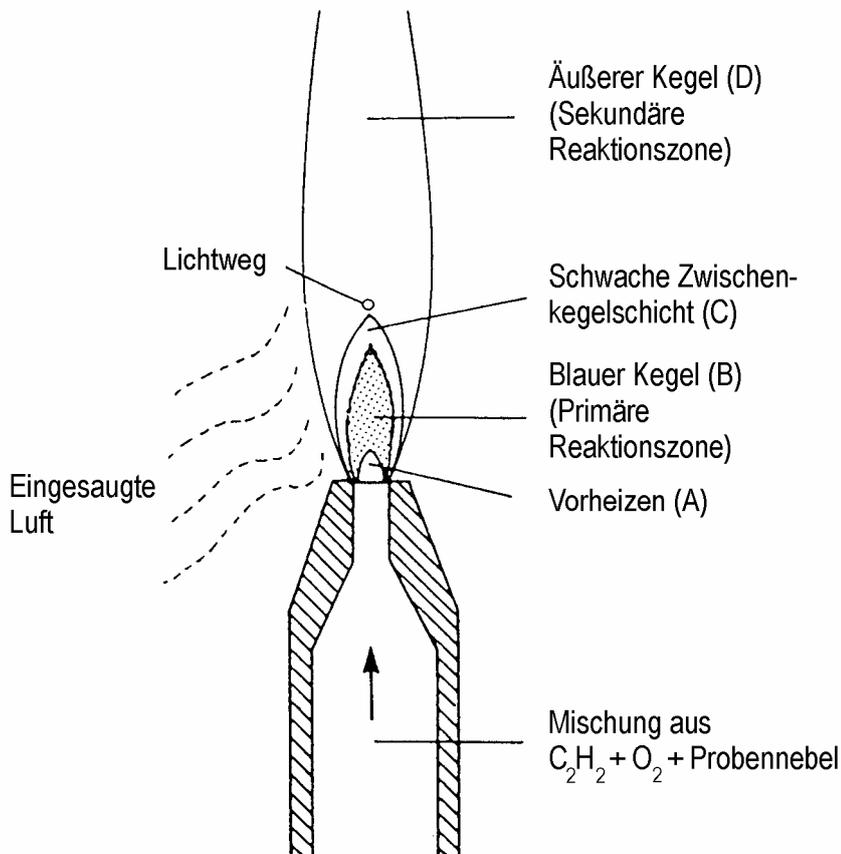
Schema eines Atomabsorptionsspektrometers



Prinzip der Atomabsorptionsspektrometrie



Schema einer Hohlkathodenlampe

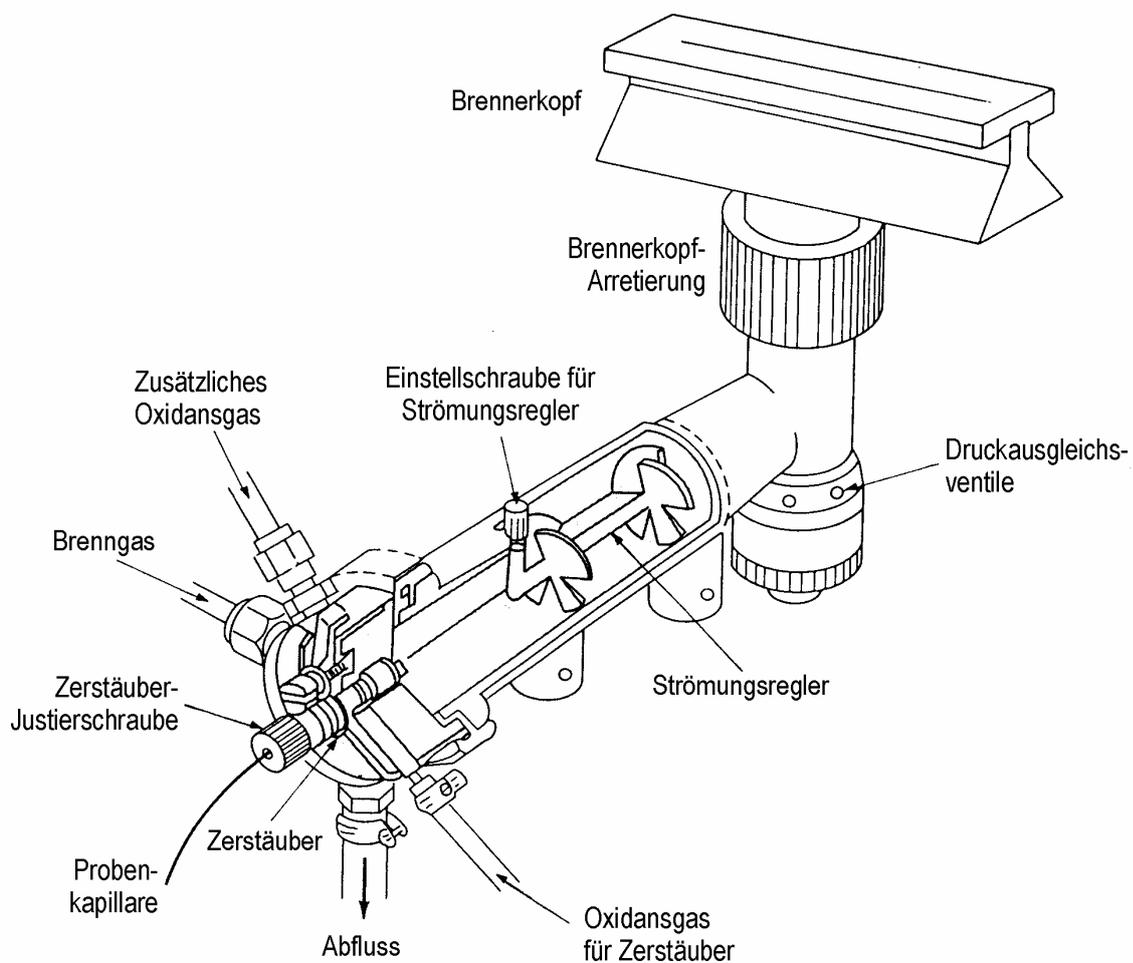


Schematische Struktur einer Flamme mit laminarer Strömung

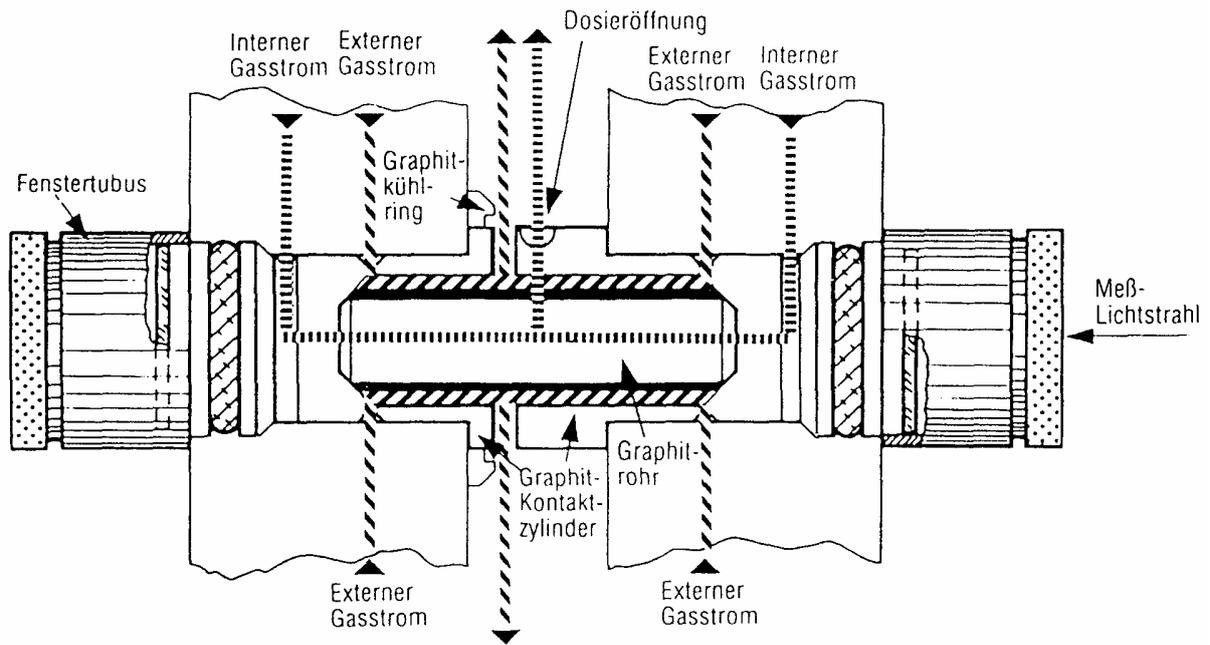
- Bereich A: Aufheizung durch Wärmeleitung und Strahlung aus Bereich B und Eindiffusion von Radikalen, die die Verbrennung starten.
- Bereich B: Hoher Radikalgehalt ( $C_2$ ,  $CH$ ,  $H_3O^+$ ,  $HCO^+$ ), kein thermisches Gleichgewicht. In laminaren Flammen liegt die Strömungsgeschwindigkeit zwischen 1 und 10 m/s.
- Bereich C: Thermisches Gleichgewicht ist erreicht. Die Gasmischung besteht überwiegend aus  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  (und  $N_2$ , wenn Luft als Oxidans verwendet wird).
- Bereich D: Durch Einsaugen von Luft wird die Verbrennung im äußeren Kegel vervollständigt.

Für die AAS werden folgende laminare Flammen verwendet:

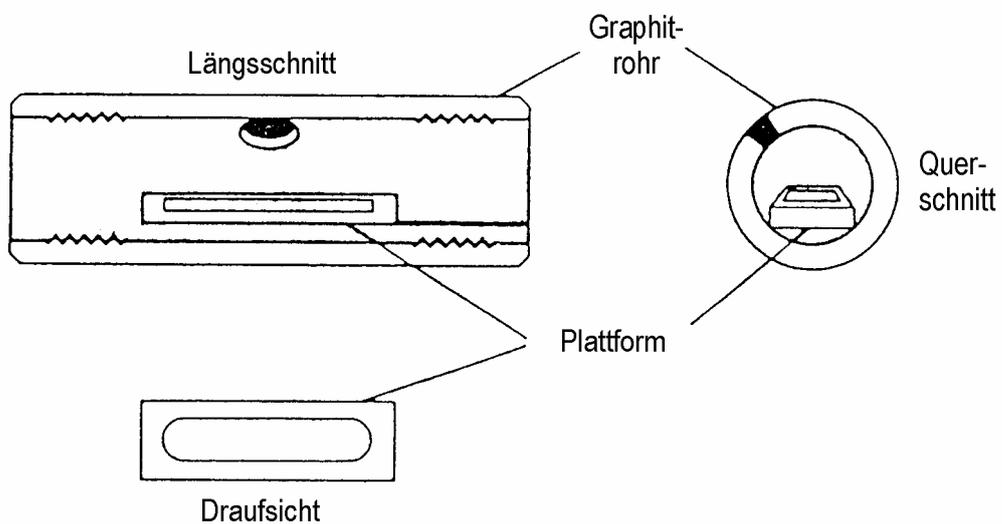
Acetylen/Luft	Flammentemperatur 2200 °C
Acetylen/ $N_2O$	Flammentemperatur 3200 °C



Schema eines Laminar-Schlitzbrenners für die AAS

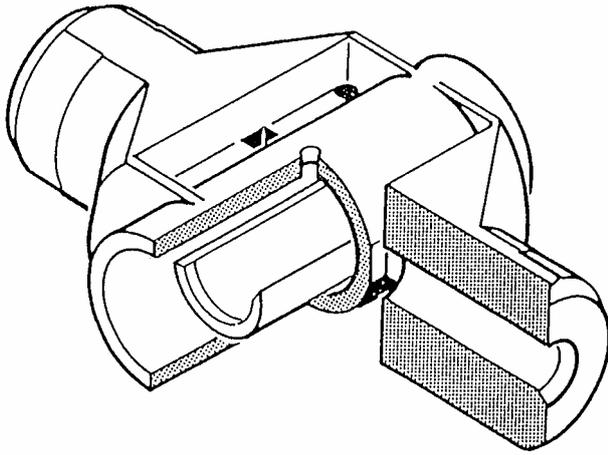


Längsschnitt durch einen Graphitrohr-Ofen

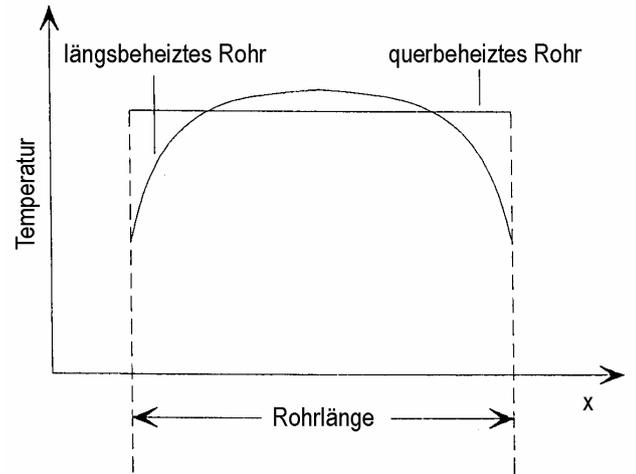


L'vov-Plattform in einem Graphitrohr.

Die Probe wird auf der Plattform erst nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts atomisiert. Dadurch werden die Einflüsse von chemischen Interferenzen verringert.

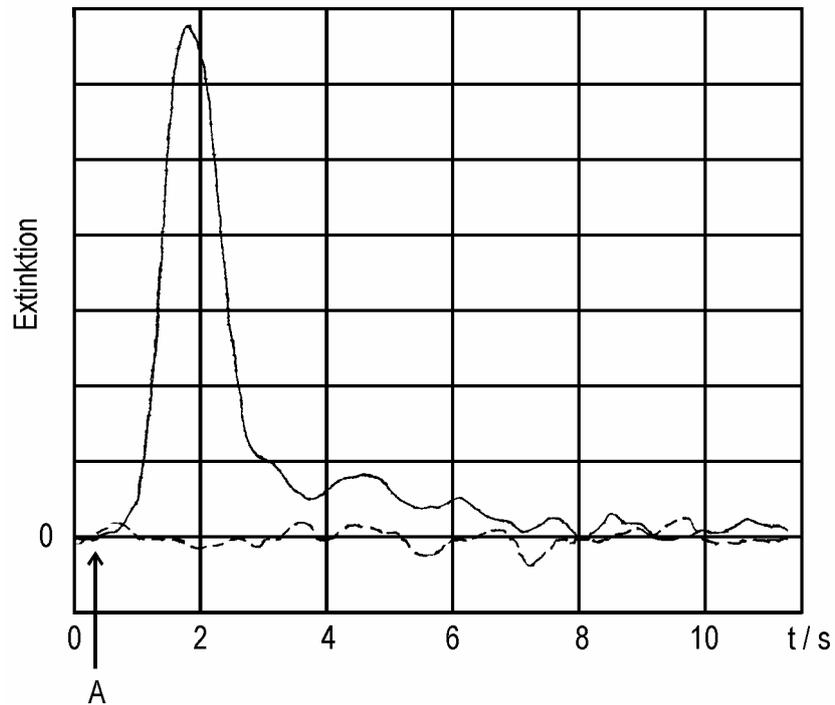


(a)

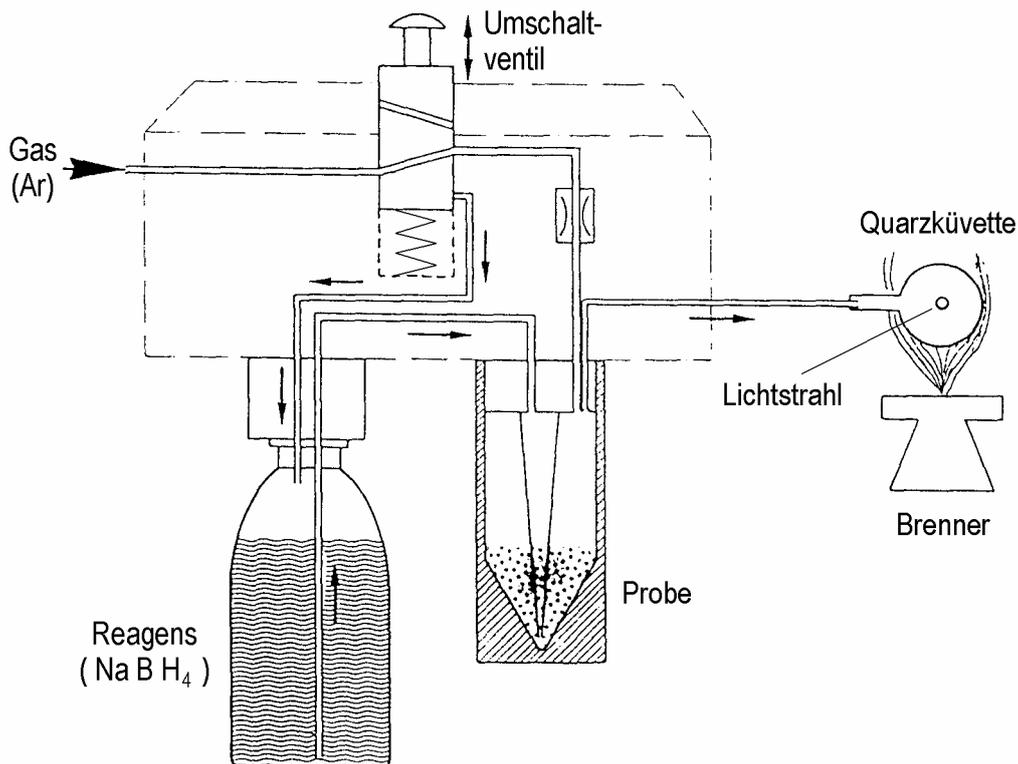


(b)

- a) Schnittzeichnung eines querbeheizten Graphitrohres mit integrierter L'vov-Plattform  
 b) Temperaturverteilung in längs- und querbeheizten Graphitrohren



Graphitrohrsignal von Cd in wässriger Lösung  
 — : 0,4 ng Cd ( 20 µl mit 20 ppb Cd)  
 - - - - - : Blindprobe  
 Messung bei 228,8 nm mit Gas-Stop  
 Punkt A: Einsetzen der Atomisierung



Prinzip der Kaltdampf-/Hydrid-Technik  
Zur Messung von Hg kann der Brenner abgeschaltet werden.

Hg kann weder mit der Flamme noch mit dem Graphitrohr mit niedriger Nachweisgrenze bestimmt werden, da es bereits bei mäßigen Temperaturen einen sehr hohen Dampfdruck besitzt.

Die Hydridbildner As, Se, Sb, Te, Bi und Sn lassen sich durch Überführung in ihre gasförmigen Hydride leicht aus der Matrix abtrennen und können damit praktisch frei von Störungen und Matrixeffekten gemessen werden.

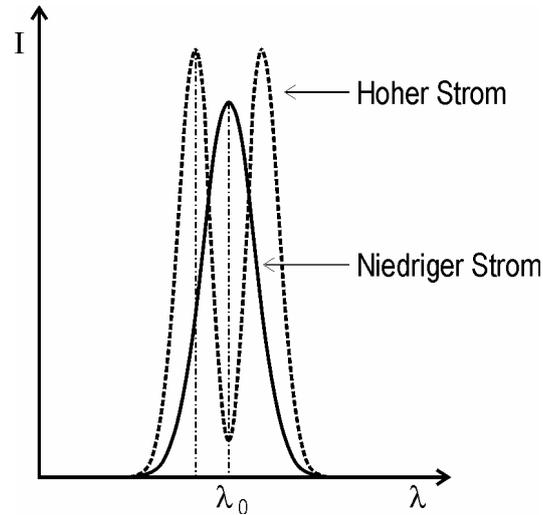
Zu Beginn der Messung wird das Umschaltventil gegen die Feder kurzzeitig nach unten gedrückt. Durch den Gasdruck wird etwas Reagens in die Probe übergeleitet.

Das starke Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$  setzt aus der Probe gasförmig elementares Hg und gasförmige Hydride der Elemente As, Se, Sb, Te, Bi und Sn frei.

Nach Loslassen des Umschaltventils wird durch den Gasdruck ein Teil des Dampfes oberhalb der Probe in die Quarzelle übergeführt.

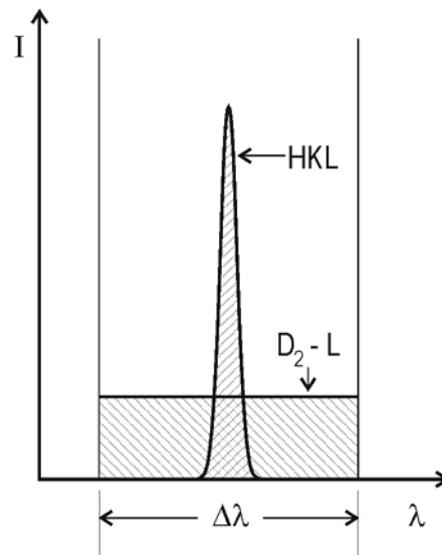
Zur Messung der Hydridbildner wird der Brenner in Betrieb genommen. Bei hoher Temperatur zerfallen die Hydride in die dampfförmigen Elemente und  $\text{H}_2$ .

Der Lichtstrahl der Hohlkathodenlampe läuft senkrecht zur Bildebene durch die Quarzküvette.



Zum Prinzip der Smith-Hieftje-Untergrundkompensation:

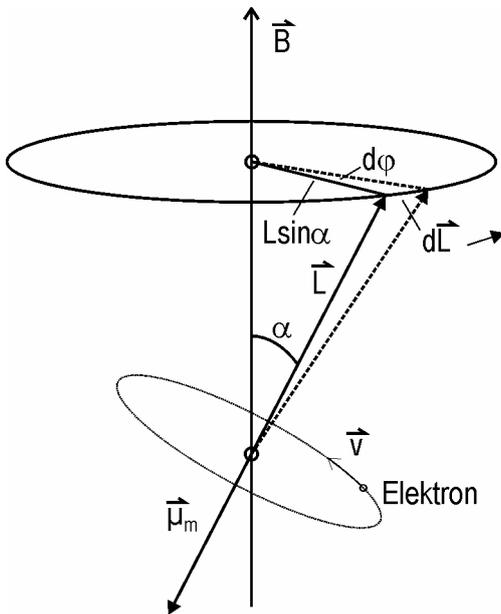
Emission einer Hohlkathodenlampe bei niedrigem und hohem Strom. Bei hohem Strom findet wegen der Selbstabsorption eine Linienumkehr statt. Bei hohem Strom werden in guter Näherung nur die unspezifischen Lichtverluste außerhalb der Absorptionslinie gemessen. Die Messwerte werden vor der Korrektur entsprechend der Gesamtintensität der HKL in beiden Betriebszuständen gewichtet.



Zum Prinzip der Deuterium-Untergrundkompensation:

Die Strahlung der D<sub>2</sub>-Lampe wird im wesentlichen nur durch die unspezifischen Untergrundeffekte geschwächt. Die Intensität der Strahlung (schraffierte Flächen) jeder der beiden Lampen ist innerhalb des Monochromator-Durchlassbereiches  $\Delta\lambda$  gleich.

Der quantenmechanische Drehimpuls ist  $L = |\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$ , wobei die Drehimpulsquantenzahl  $l$  halb- oder ganzzahlig sein kann. Bei Bahndrehimpulsen von Elektronen, bei denen  $l$  ganzzahlig ist, ist mit dem Drehimpuls ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}_m = -\frac{1}{2} \frac{e}{m_e} \vec{L}$  verbunden.



In einem Magnetfeld  $\vec{B}$  präzessiert der Vektor  $\vec{L}$  um die Richtung von  $\vec{B}$ :

$$\vec{M} = \vec{\mu}_m \times \vec{B} = \frac{d\vec{L}}{dt}; \rightarrow$$

$$\frac{dL}{dt} = \mu_m B \sin \alpha = L \sin \alpha \cdot \frac{d\varphi}{dt} = L \sin \alpha \cdot \omega_L$$

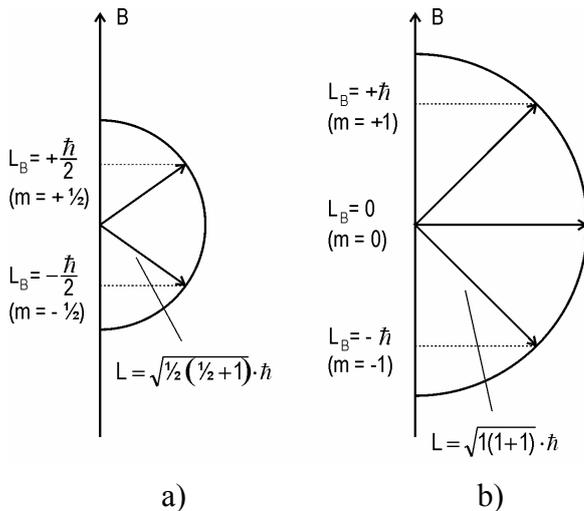
Daraus folgt die Larmor-Kreisfrequenz:

$$\omega_L = \frac{\mu_m}{L} B = \frac{1}{2} \frac{e}{m_e} B$$

Die potentielle Energie eines magnetischen Moments im Magnetfeld ist

$$W_{\text{pot}} = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{B} = \frac{1}{2} \frac{e}{m_e} L B \cos \alpha = \frac{1}{2} \frac{e}{m_e} L_B B,$$

wobei  $L_B$  die Komponente von  $\vec{L}$  in Richtung von  $\vec{B}$  ist.

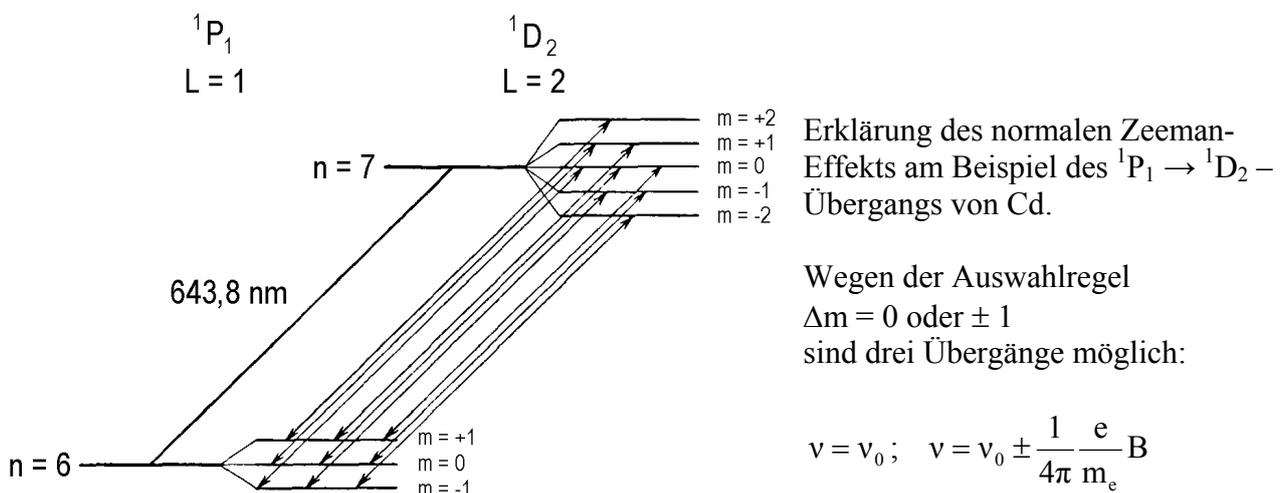


Wegen der Richtungsquantelung (Fall a für  $l = 1/2$  und b für  $l = 1$ ) kann  $L_B$  nur die Werte  $m \cdot \hbar$  annehmen, wobei gilt:  $m = l; (l-1); (l-2); \dots -(l-1); -l$ .

Es gibt damit insgesamt  $2 \cdot l + 1$  mögliche Einstellungen.

Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten

Einstellungen ist deshalb:  $\Delta W = \frac{1}{2} \frac{e}{m_e} B \cdot \hbar$ .



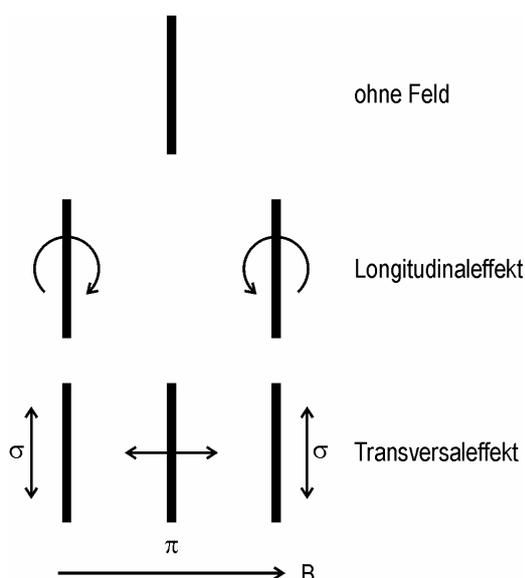
Erklärung des normalen Zeeman-Effekts am Beispiel des  $^1P_1 \rightarrow ^1D_2$ -Übergangs von Cd.

Wegen der Auswahlregel  $\Delta m = 0$  oder  $\pm 1$  sind drei Übergänge möglich:

$$v = v_0; \quad v = v_0 \pm \frac{1}{4\pi} \frac{e}{m_e} B$$

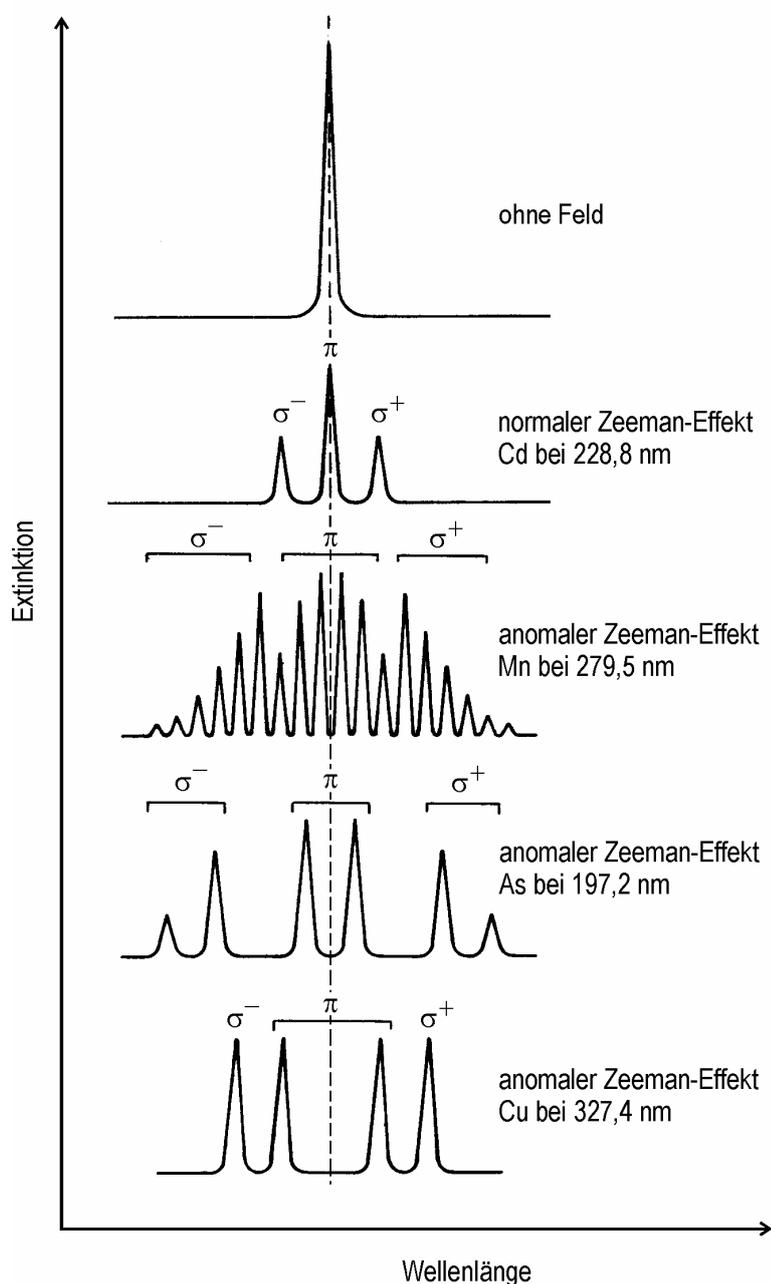
### Transversaler Zeeman-Effekt:

Das Magnetfeld liegt senkrecht zur optischen Achse an. Parallel zu  $\vec{B}$  polarisierte Photonen ( $\pi$ -Komponente) lösen keine Umklapp-Prozesse aus ( $\Delta m = 0$ ), senkrecht zu  $\vec{B}$  polarisierte Photonen ( $\sigma$ -Komponente) dagegen schon ( $\Delta m = \pm 1$ ). Die unverschobene Linie ist deshalb  $\pi$ -polarisiert, die beiden verschobenen Linien sind  $\sigma$ -polarisiert.



### Longitudinaler Zeeman-Effekt:

Das Magnetfeld liegt parallel zur optischen Achse an. Da es keine parallel zu  $\vec{B}$  polarisierten Photonen gibt, tritt keine Linie bei  $\nu_0$  auf. Die beiden verschobenen Linien sind entgegengesetzt zirkular polarisiert. Eine elektrische Dipolschwingung kann nämlich als Superposition von zwei gegenläufigen Kreisbewegungen dargestellt werden, von denen eine energieerhöhend ( $\Delta m = +1$ ) und die andere erniedrigend ( $\Delta m = -1$ ) wirkt.



Der normale Zeeman-Effekt tritt nur in Singulettssystemen auf. Es muß eine gerade Anzahl von Leuchtelektronen vorhanden sein, deren Spins paarweise antiparallel stehen, so dass die Gesamtspinquantenzahl  $S = 0$  ist. Dann ist allein der Bahndrehimpuls maßgebend.

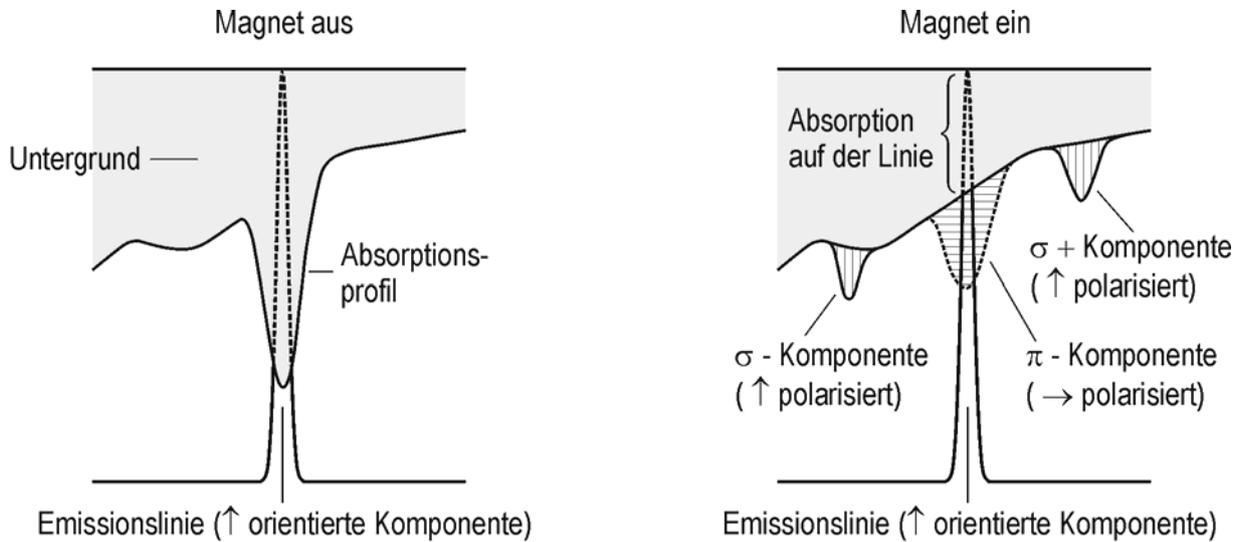
In Multiplettsystemen tritt bei schwachen Magnetfeldern der anomale Zeeman-Effekt auf: Der Gesamtdrehimpuls  $J$  setzt sich dann aus dem resultierenden Bahndrehimpuls  $L$  und dem resultierenden Spindrehimpuls  $S$  zusammen. Das resultierende magnetische Moment hat dann nicht die Richtung des Gesamtdrehimpulses. In diesem Fall ergeben sich kompliziertere Aufspaltungsbilder.

Bei starken Magnetfeldern wird die LS-Kopplung aufgehoben. Dann entstehen wieder Aufspaltungsbilder wie beim normalen Zeeman-Effekt.

## Untergrundkompensation mittels inversem Zeeman-Effekt

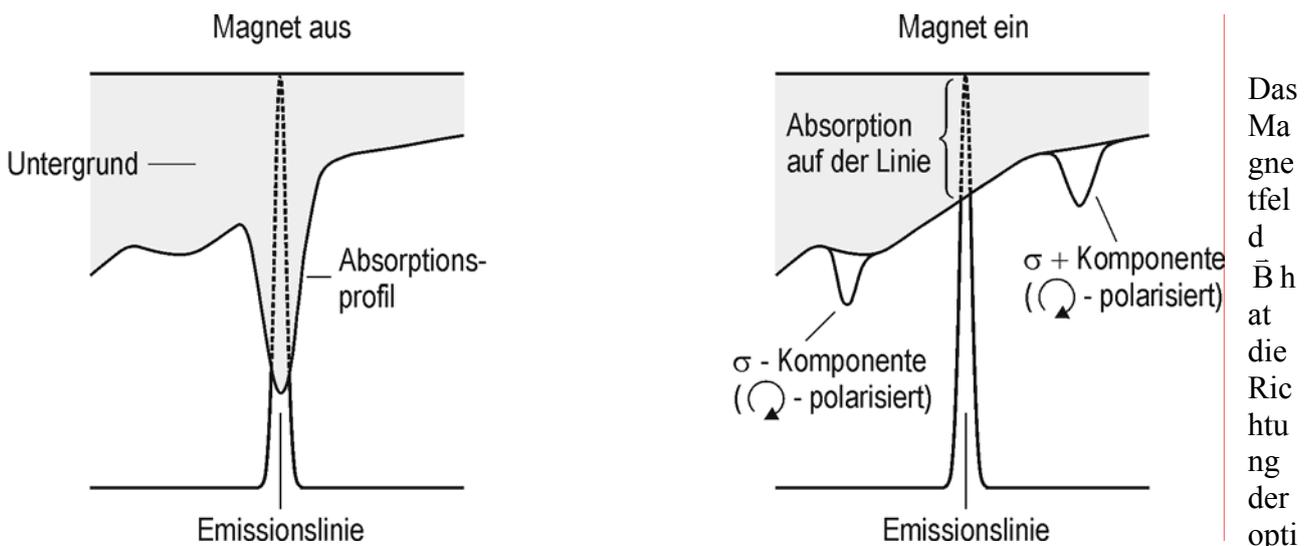
An der Atomisierungseinrichtung liegt ein gepulstes Magnetfeld an. Bei eingeschaltetem Magnetfeld wird nur der Untergrund gemessen, bei ausgeschaltetem die Summe aus spezifischer Absorption und Untergrund.

### Transversaler Zeeman-Effekt

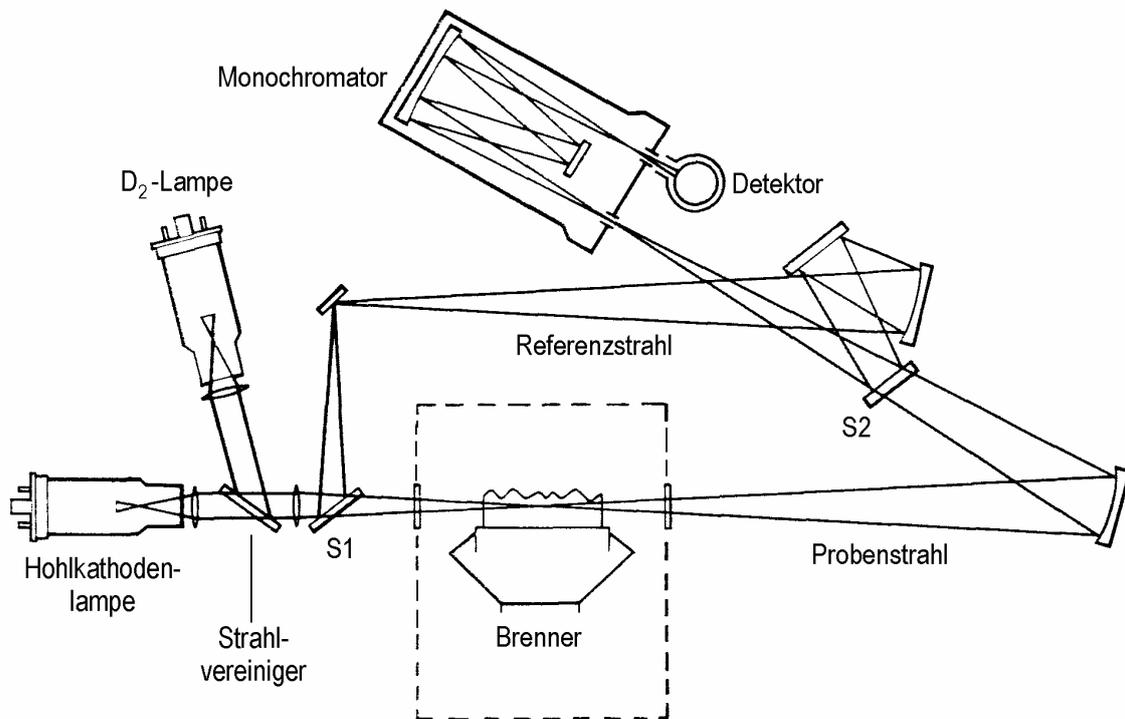


Das Magnetfeld  $\vec{B}$  liegt senkrecht zur optischen Achse und horizontal ( $\rightarrow$ ) an. Damit die unverschobene  $\pi$ -Komponente ( $\rightarrow$  polarisiert) nicht vom Detektor gesehen wird, muß ein Polarisator in den Strahlengang eingesetzt werden., der nur die zu  $\vec{B}$  senkrechte Komponente des Lichtes ( $\uparrow$  polarisiert) passieren lässt. Bei eingeschaltetem Magnetfeld sind die beiden  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -Komponenten verschoben.

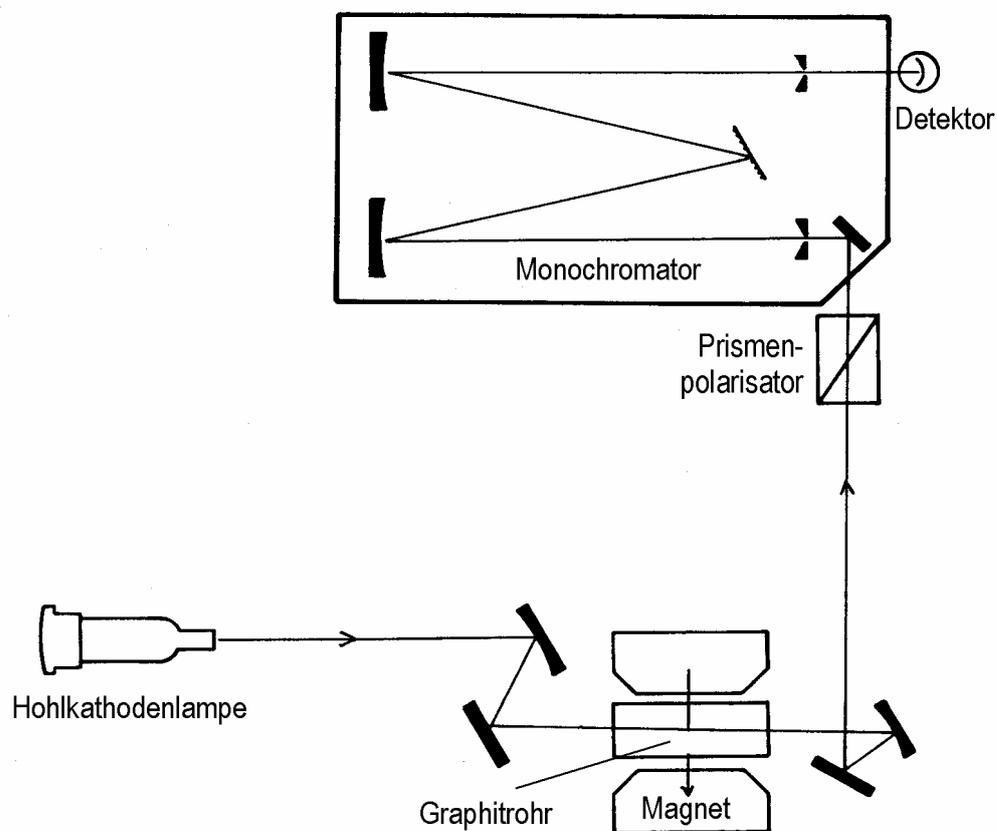
### Longitudinaler Zeeman-Effekt



Die beiden zirkular-polarisierten  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -Komponenten sind bei eingeschaltetem Magnetfeld verschoben. Da keine Komponente des Lichts in Richtung von  $\vec{B}$  existiert, ist kein Polarisator erforderlich.



Optisches Schema eines Zweistrahl-Flammen-AAS-Gerätes  
 Die Spiegel S1 und S2 werden periodisch mit einer Frequenz zwischen 30 und 50 Hz gleichzeitig ein- und ausgeschwenkt.



Optisches Schema eines Einstrahl-Zeeman-AAS-Gerätes mit transversalem Magnetfeld

Nachweisgrenzen der verschiedenen AAS-Verfahren

AAS	Nachweisgrenzen (µg/l)		
	Flamme	Kalt-dampf/ Hydrid- technik	Graphit- rohrofen
Ag	0,9		0,005
Al	30		0,04
As	100	0,02	0,2
Au	6		0,1
B	700		20
Ba	8		0,1
Be	1		0,01
Bi	20	0,02	0,1
Ca	1		0,05
Cd	0,5		0,003
Co	6		0,01
Cr	2		0,01
Cs	8		0,05
Cu	1		0,02
Dy	50		
Er	40		
Eu	20		
Fe	3		0,02
Ga	50		0,1
Gd	1200		
Ge	200		0,2
Hf	200		
Hg	200	0,008	1
Ho	40		
In	20		0,05
Ir	600		2
K	2		0,02
La	2000		
Li	0,5		0,05
Lu	700		
Mg	0,1		0,004
Mn	1		0,01
Mo	30		0,04

Nachweisgrenzen (µg/l)			
Element	Flamme	Kalt-dampf/ Hydrid- technik	Graphit- rohrofen
Na	0,2		0,05
Nb	1000		
Nd	1000		
Ni	4		0,1
Os	80		
P	50000		30
Pb	10		0,05
Pd	20		0,25
Pr	5000		
Pt	40		0,5
Rb	2		0,05
Re	500		
Rh	4		
Ru	70		
Sb	30	0,1	0,2
Sc	20		
Se	70	0,02	0,2
Si	60		0,4
Sm	2000		
Sn	100		0,2
Sr	2		0,02
Ta	1000		
Tb	600		
Te	20	0,02	0,1
Ti	50		1
Tl	9		0,1
Tm	10		
U	10000		
V	40		0,2
W	1000		
Y	50		
Yb	5		
Zn	0,8		0,01
Zr	300		