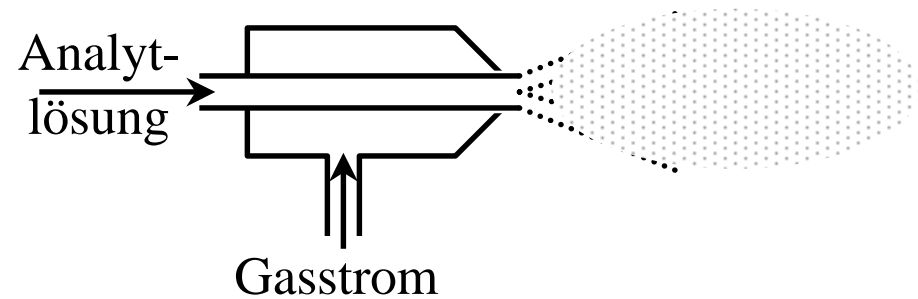
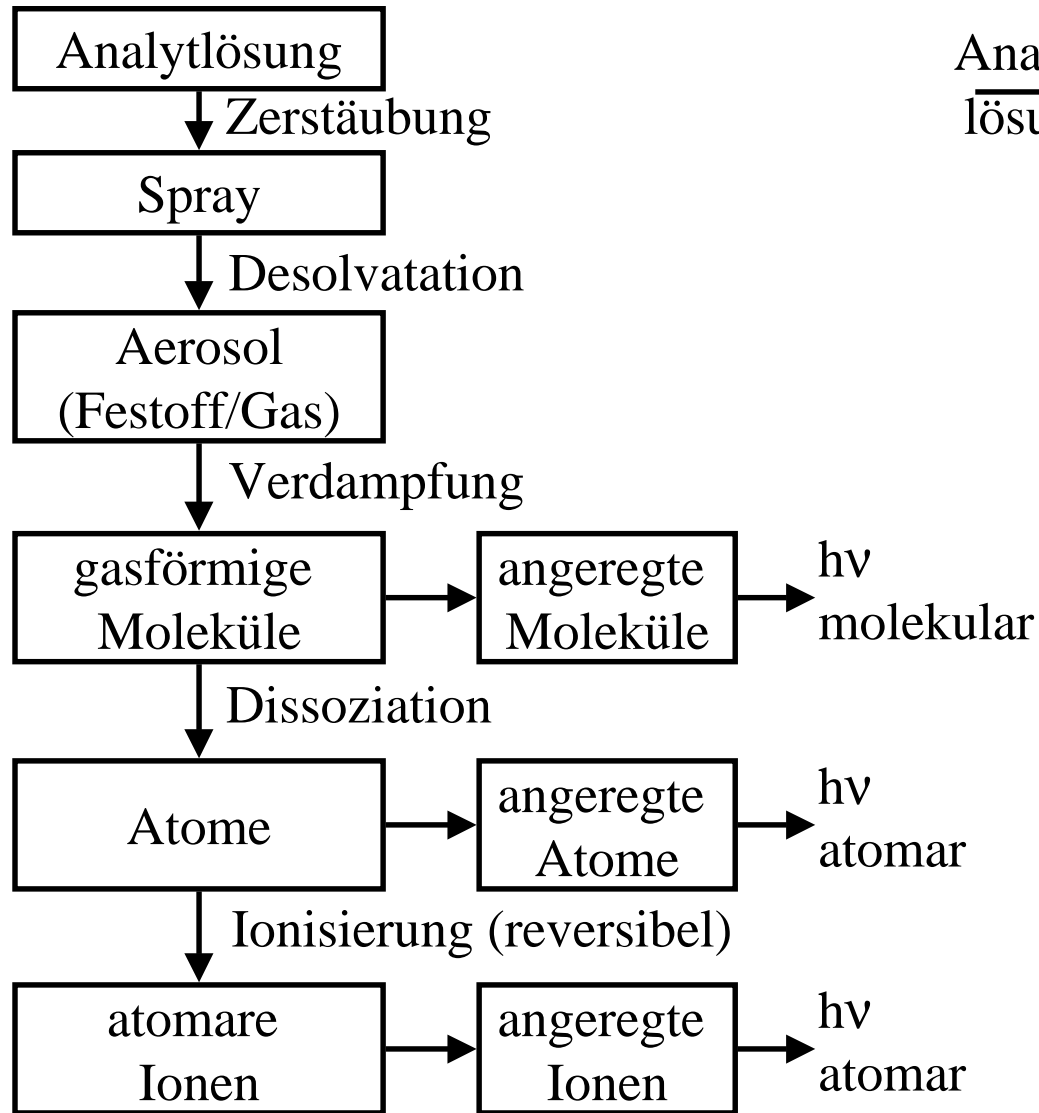


# Atom-Spektroskopie: Gesamtprozess



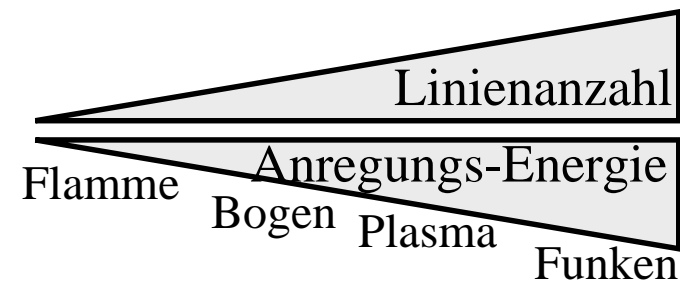
- **Emission:**



- **Absorption:**

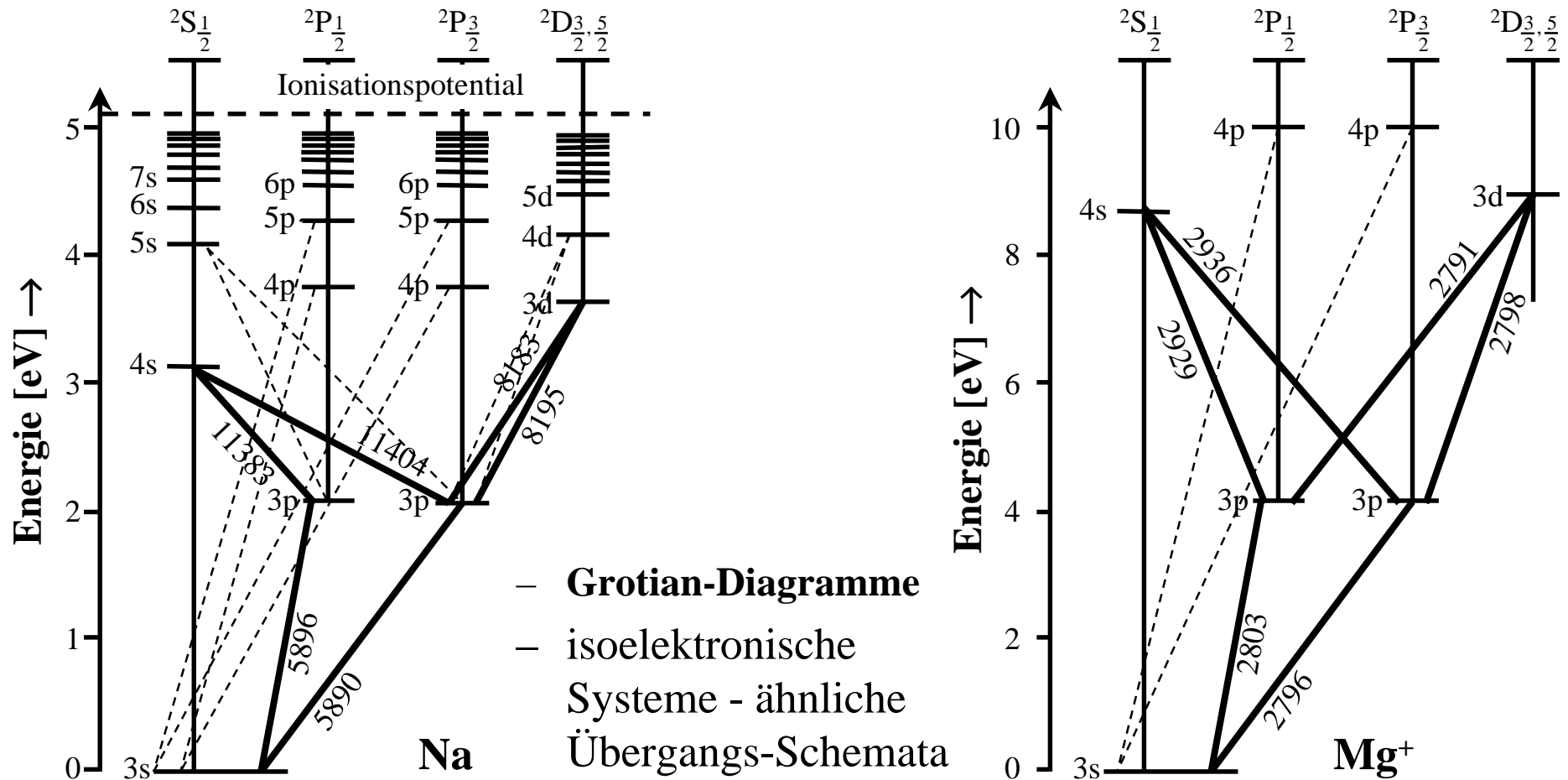


- **Fluoreszenz:**



# Atom-Spektroskopie: elektronischer Grundprozess

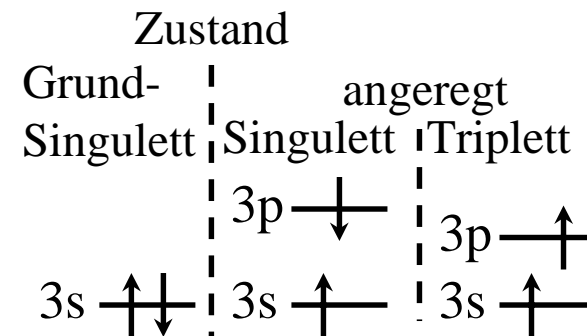
- **Grundprozess: Anregung des Atoms/Ions**
  - Übergänge zwischen elektronischen Zuständen - **Grotian-Diagramme**



# Atom-Spektroskopie: Komplexität der Spektren

- steigende Anzahl von Außenelektronen
    - $1e^-$ : Dublett:  $^2P(p/p^{\prime})$ ;  $^2D(d/d^{\prime})$ ,  $^2F(f/f^{\prime})$
    - $2e^-$ : Singulett:  $^1P(p)$ ;  $^1D(d)$ ;  $^1F(f)$  + Triplett:  $^3P(p/p^{\prime}/p^{\prime\prime})$ ;  $^3D(d^{\prime}/d^{\prime}/d^{\prime\prime})$ ,  $^3F(f \dots)$
    - $3e^-$ : Dublett:  $^2P(p/p^{\prime})$ ;  $^2D(d/d^{\prime})$ ,  $^2F(f/f^{\prime})$  + Quartett:  $^4P(p/p^{\prime}/p^{\prime\prime}/p^{\prime\prime\prime})$
    - 5, 6,  $7e^-$  .....
    - Übergangselemente: viele benachbarte EN's
- **komplexe Grotian-Diagramme**

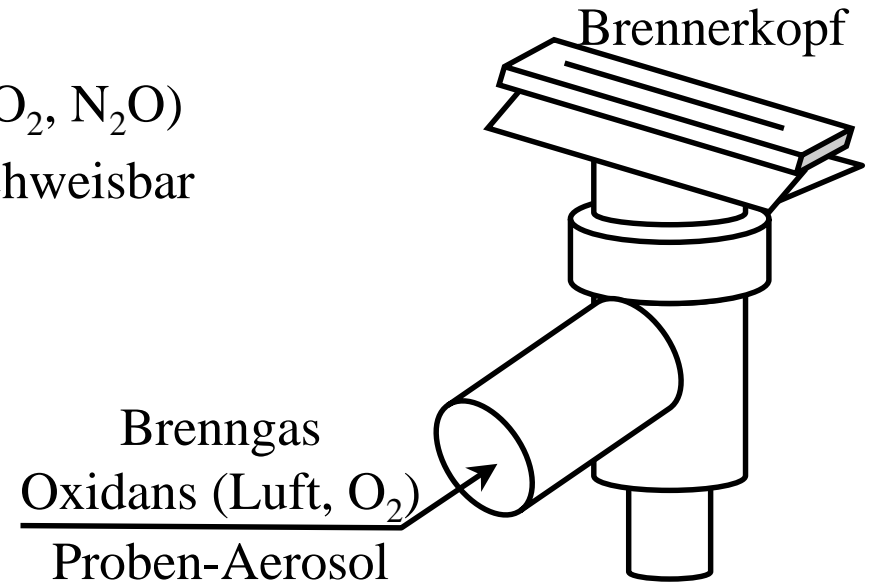
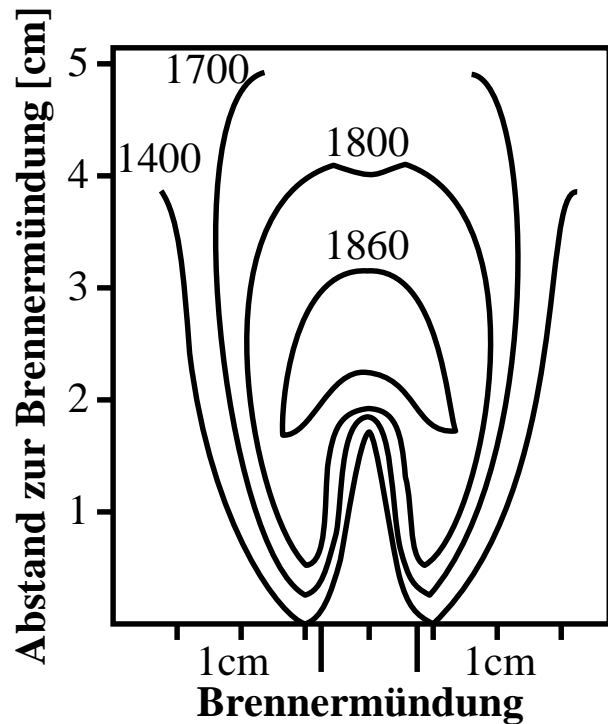
Element	Linien	Element	Linien
Li	30	Mg	173
Cs	645	Ba	472
Ca	662	<b>Cr</b>	<b>2277</b>
<b>Fe</b>	<b>4757</b>	<b>Ce</b>	<b>5755</b>



# Atomisierung: Flamme

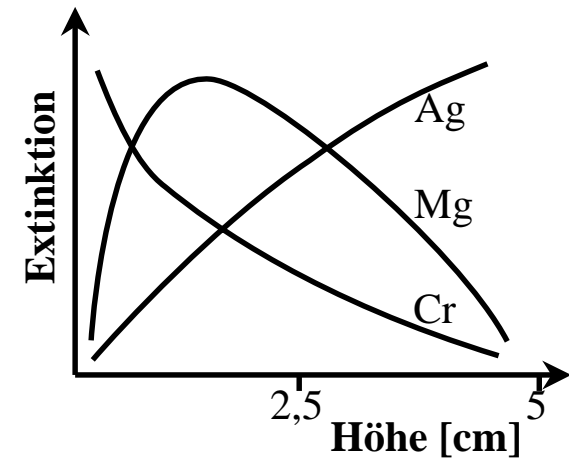
- **Flammen (AES, AAS):**

- 1700 °C (Gas/Luft) bis 3150 °C (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O)
- wenige Linien - nicht alle Elemente nachweisbar
- Laminarstrom-Schlitzbrenner (AAS)
- hohe Reproduzierbarkeit: ±1 %



- **Einflussgrößen:**

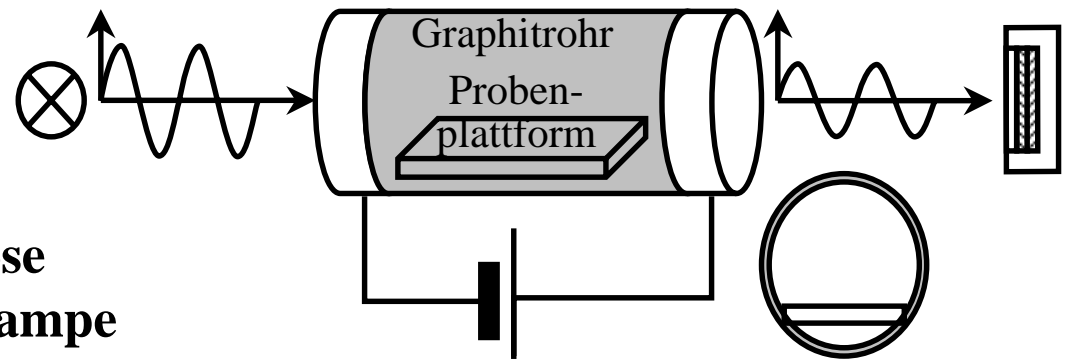
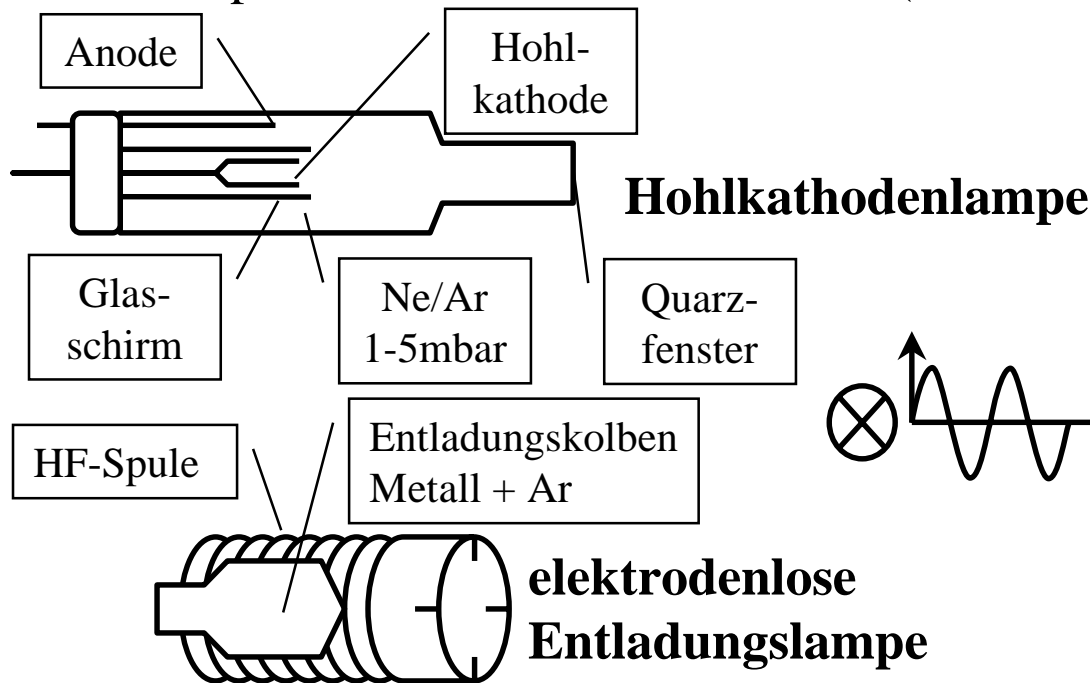
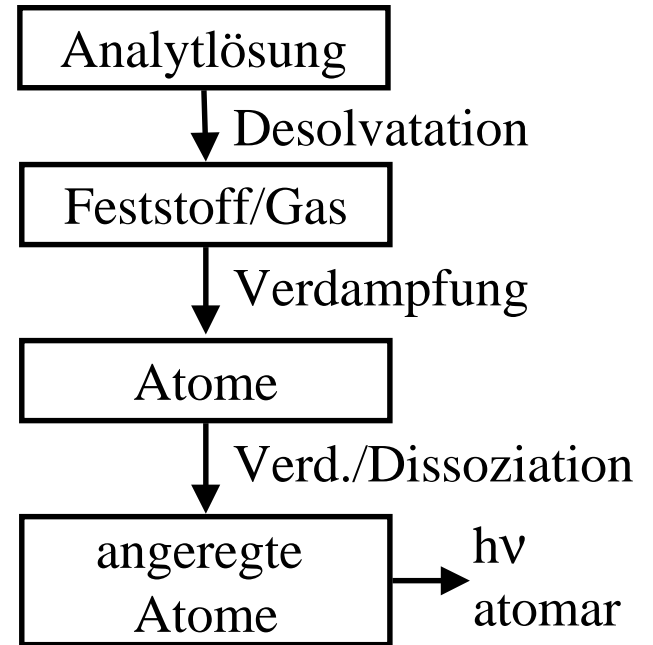
- Spaltposition
- Fließgeschwindigkeit (Verweilzeit)
- Temperatur



# Atomisierung: elektrothermisch

- **Graphitrohr (AAS):**

- eindampfen, veraschen (schmelzen), verdampfen)
- 2000 - 3000 °C, rel. lange Verweilzeit
- mittlere Reproduzierbarkeit: 5 - 10 %
- geringe Nachweisgrenzen (bis  $10^{-13}$ g), hohe Empfindlichkeit, Probenvolumina (0,5 - 10  $\mu$ l)



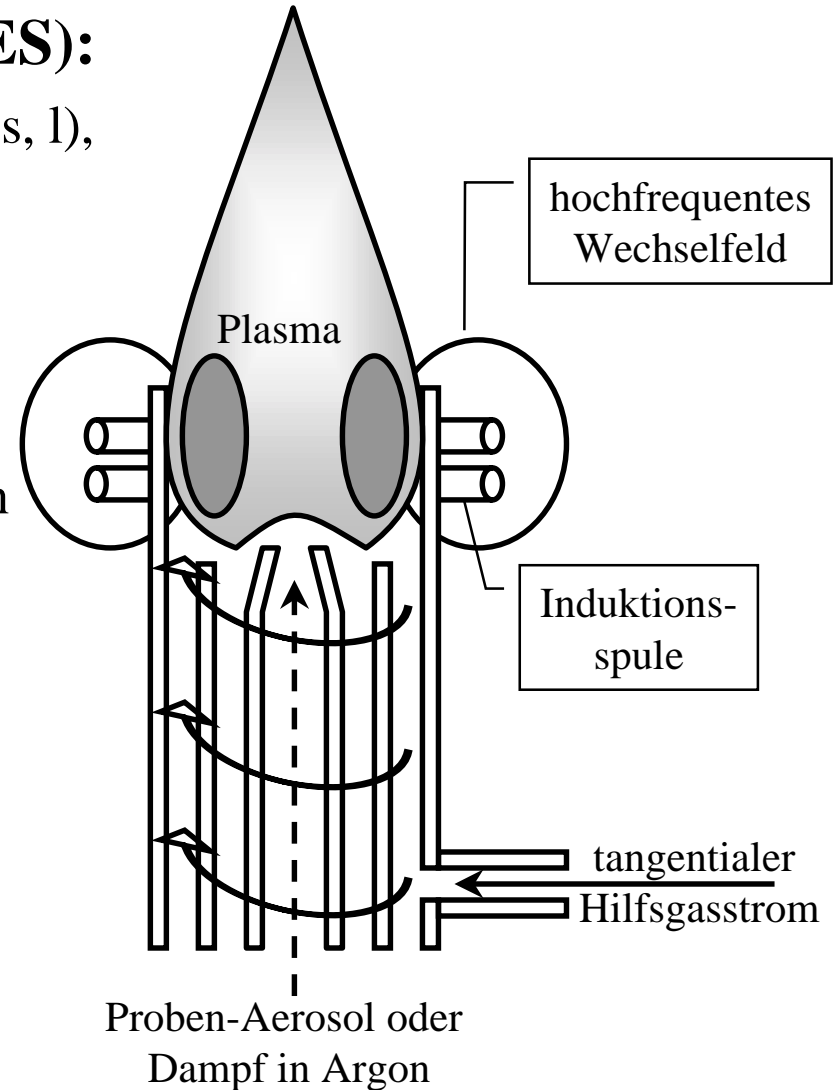
# Atomisierung: Plasmaquellen

- **Plasma: induktiv gekoppelt (ICP-AES):**

- Eintrag: Zerstäuber (l), elektrothermisch (s, l), Gleichstrom-Funken (s)
- bis 10000 K! - kaum Ionisierungseffekte
- chemisch inert (Ar) - kaum Oxide
- rel .einheitliche Temperatur-Verteilung
- keine Selbstumkehr bzw. Eigenabsorption
- hohe Reproduzierbarkeit:  $\pm 1\%$
- linear über mehrere Größenordnungen
- geringe Nachweisgrenzen (bis  $10^{-13}\text{g}$ ), Probenvolumina (0,5 - 10  $\mu\text{l}$ )

- **Gleichstrom-Plasma (Plasmajet):**

- Eintrag: Zerstäuber
- linienärmer, bevorzugt Atomspektren



# Atom-Spektroskopie: Methodenvergleich

Methode	AES (qual./quant.)	AAS (quant.)	AFS (quant.)
Prozess	$A^* \rightarrow A_g + h \cdot \nu$	$A_g + h \cdot \nu \rightarrow A^*$	$A^* \rightarrow A^{*'} + h \cdot \nu$
Anregung	Flamme, Plasma, Bogen, Funken (qual.)	$h \cdot \nu$ (Hohlkathode, Entladungslampe, Laser)	$h \cdot \nu$
Atomisierung	identisch/kombiniert	Flamme, elektrothermisch	
Vorteile	simultane Multielement-Analyse (Dioden-Array)	einfache Spektren keine Linien-Interferenzen	
Nachteile	komplexe Spektren Linien-Interferenzen	ein Strahler pro Element kompl. Untergrundkorrektur	
	(Plasma) - hohe Reproduzierbarkeit - (Flamme)		
	chemische/spektrale Störungen		

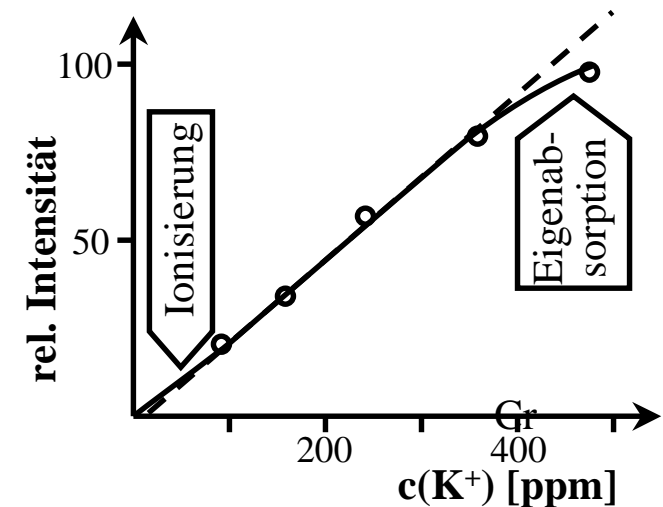
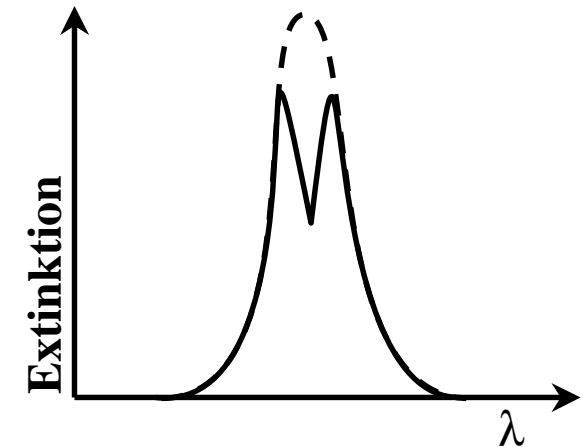
# Atom-Spektroskopie: Störungen

- **spektrale Störungen:**

- Linien-Interferenz (AES), Überlagerung mit Molekülbanden (z. B. CaOH)
- Absorption
  - am Gas (der Flamme, des Plasmas)
  - Eigenabsorption/Selbstumkehr (hohe Konz.)
  - Matrixeffekte, z. B. Beeinflussung des O<sub>2</sub>-Drucks
- Streuung an Partikeln
- Untergrund: z. B. durch kontinuierliche Strahlung der Flamme

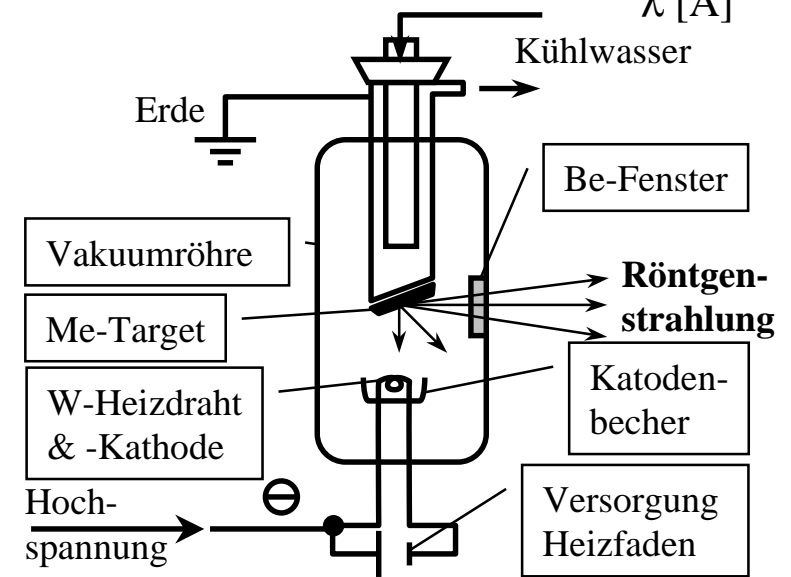
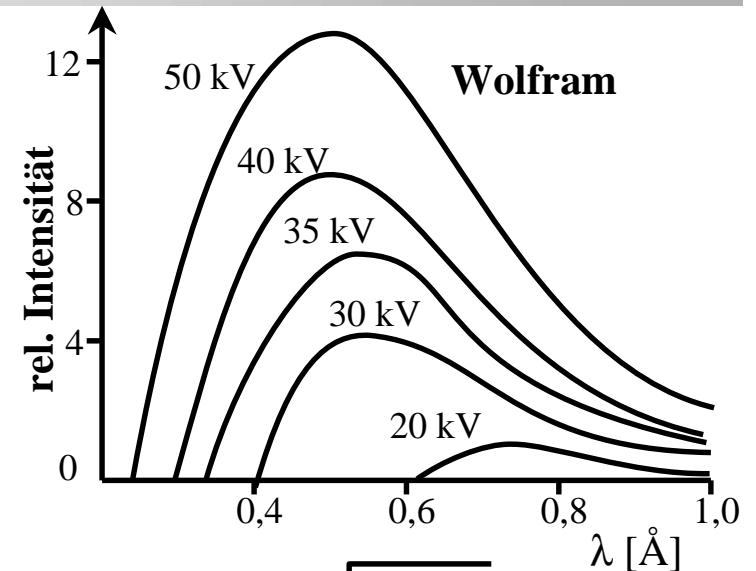
- **Chemische Störungen:**

- geringflüchtige Verbindungen:  
z. B.  $\text{Mg} + 2\text{Al} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Spinell}$ ,  $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- Ionisierungsgleichgewichte
- Dissoziationsgleichgewichte



# Entstehung von Röntgenstrahlen

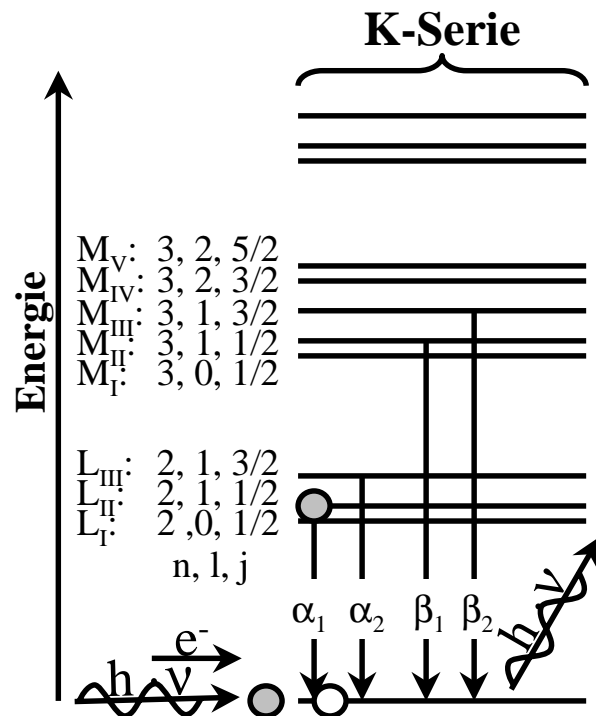
- **Grundprozess:**
  - kurzwellige EMS/Elektronen
  - Elektronen-Freisetzung aus inneren Orbitalen
  - energiereicheres Elektron füllt Lücke
  - Emission von Röntgenstrahlung
- **Quellen:**
  - **EMS -  $h \cdot \nu$ :** Röntgenstrahlung,  $\gamma$ -Strahlen (radioaktive Isotope)  
z. B.:  $^{55}\text{Fe} \rightarrow ^{55}\text{Mn} + h \cdot \nu$  (K-Einfang)
  - Beschuss mit hochenergetischen Elektronen (1% Ausbeute, ESMA, REM)
- **Verfahren:**
  - Absorption (Röntgenstrahlen)
  - **Fluoreszenz** (Röntgen-,  $\gamma$ -Strahlen)
  - **Elektronenmikrosonde** (Elektronenstrahl)



# Röntgen: Grundprozess der Entstehung

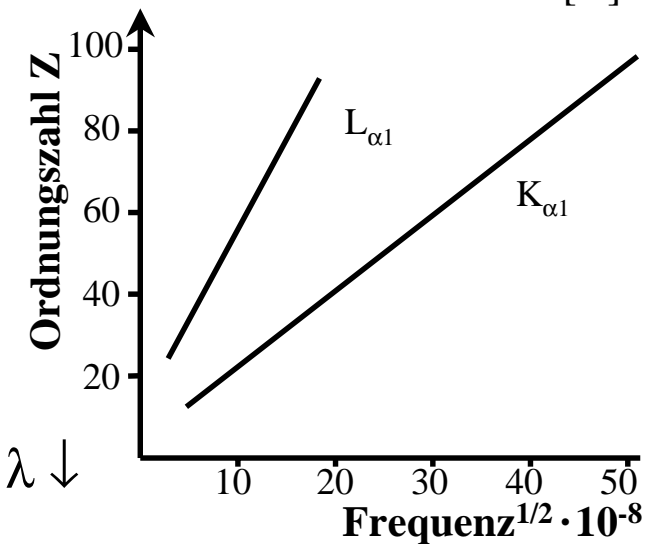
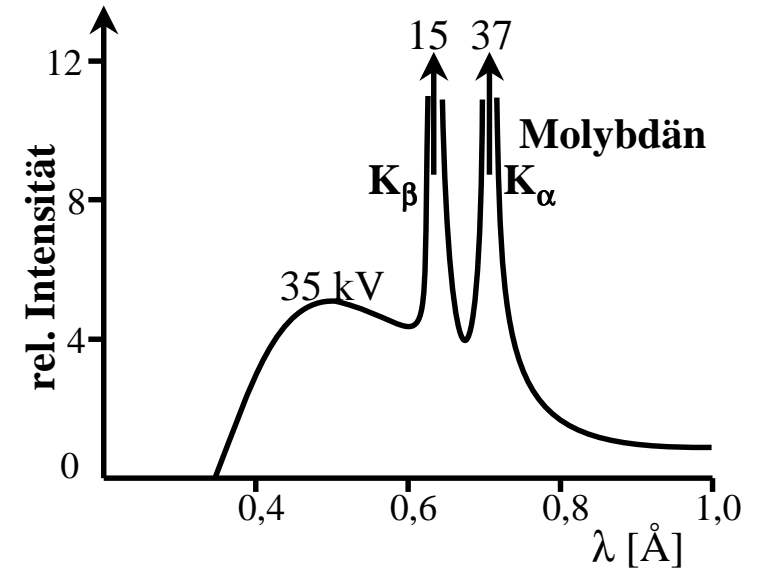
- **Grundprozess:**

- kurzwellige EMS/Elektronen
- Elektronen-Freisetzung → angeregtes Ion
- energiereicheres Elektron füllt Lücke -
- Emission von Röntgenstrahlung



- **Moseley'sches Gesetz:**

- $\nu \sim Z^2$
- OZ  $\uparrow$ ,  $\Delta E \uparrow$ ,  $\nu \uparrow$ ,  $\lambda \downarrow$



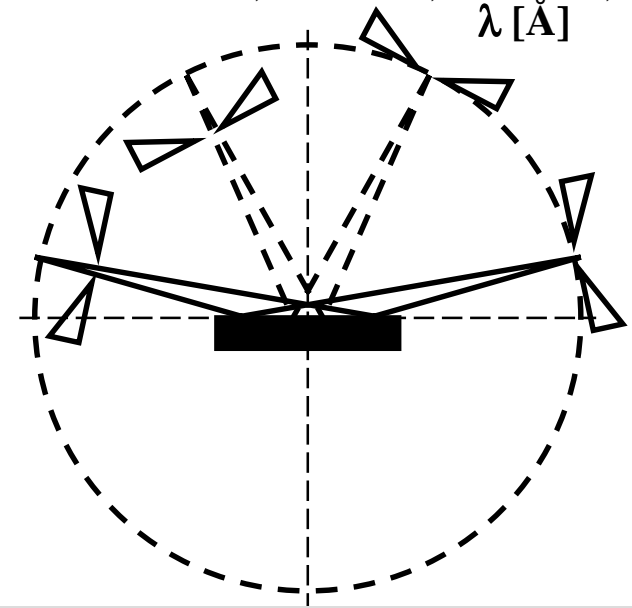
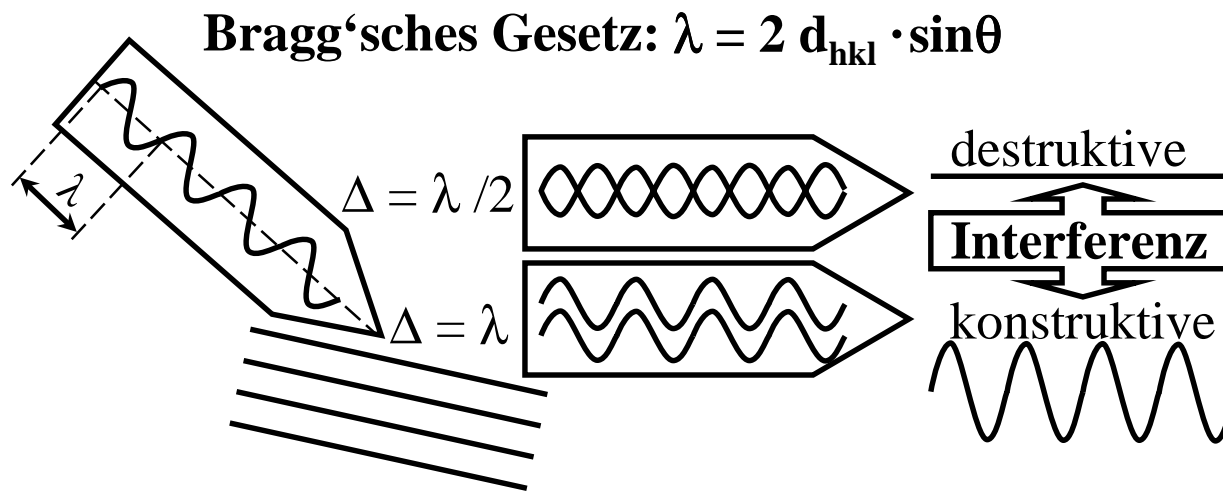
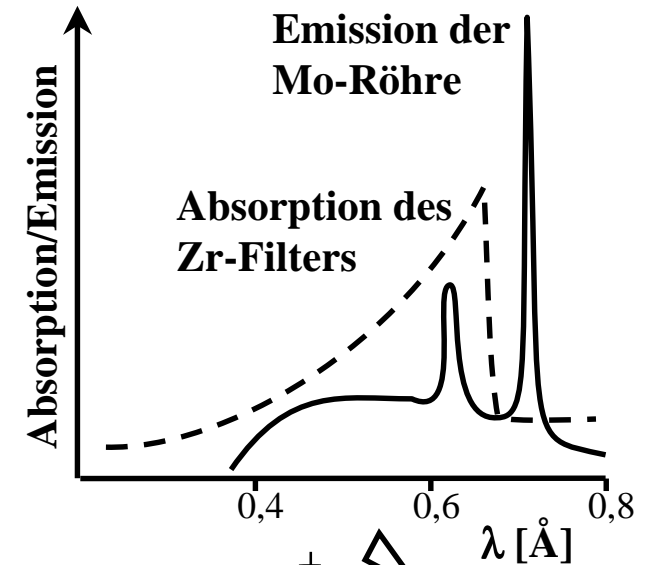
# Röntgen: Wellenlängenselektion

- **Wellenlängenaufspaltung?**

- Brechung:  $n \sim 1 \rightarrow$  **keine Linsen, Prismen!**
- Filter:  $OZ_{\text{Filter}} = OZ_{\text{Target}} - 1(2)$
- Beugung am (Kristall)-Gitter

- **Fokussierung?**

- geometrisch: Reflexion
- wellenlängendispersive Spektrometer



# Röntgen: Detektoren

- **Löschgaszähler:**

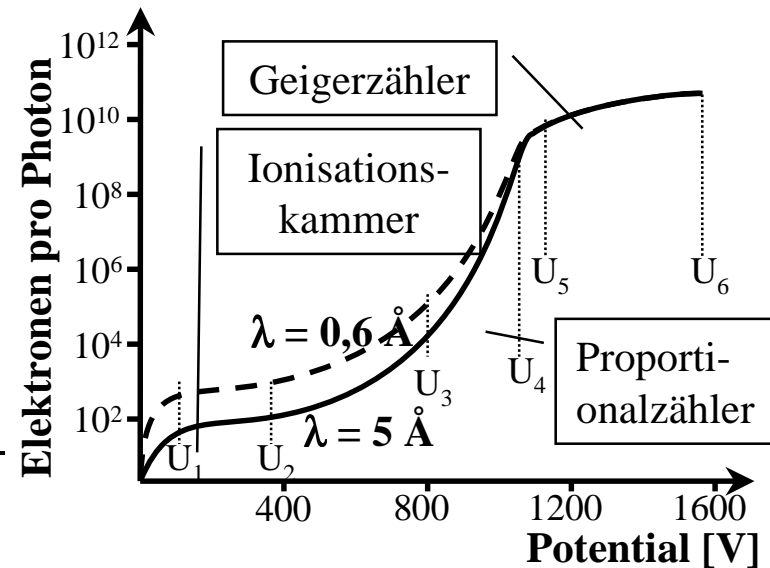
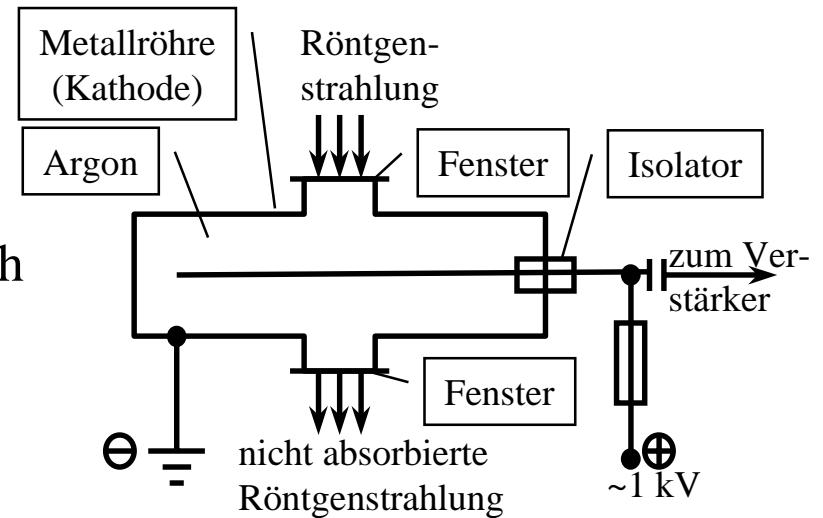
- $h \cdot \nu \rightarrow \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + e^-$  (Photoelektron)
- Beschleunigung zur Anode  $\rightarrow$  Impulse
- Röntgendetektoren im Proportionalbereich

- **Szintillationszähler:**

- Luminophor: NaJ/TlJ (0,2 %)
- $h \cdot \nu \rightarrow h \cdot \nu'$  auf Photomultiplier
- Photonenanzahl  $\sim$  Energie ( $h \cdot \nu$ )
- Impulshöhenanalysator
- $\rightarrow$  Energie-Diskriminierung der Impulse
- $\rightarrow$  energiedispersive Spektrometer

- **Halbleiterdetektoren (Si/Li):**

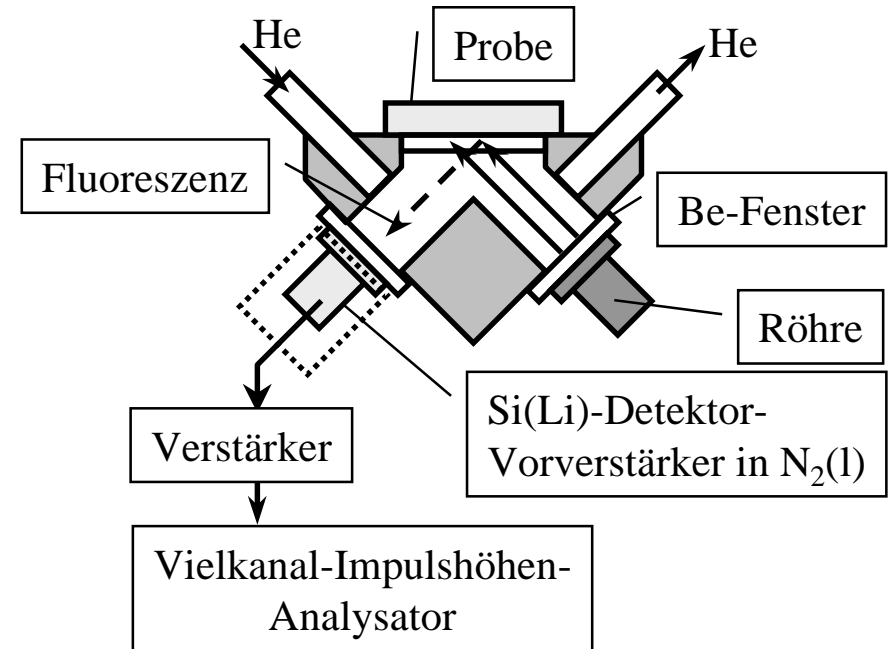
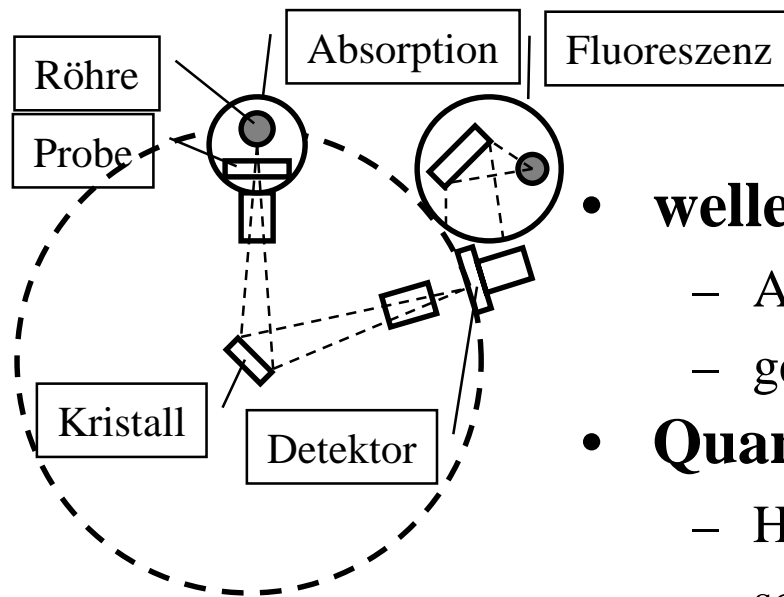
- $h \cdot \nu \rightarrow$  Photoelektronen ins Leitfähigkeitsband  $\rightarrow \sigma \uparrow \rightarrow$  Stromimpuls



# Röntgenfluoreszenz

- **energie dispersiv:**

- Anregung -  $h \cdot \nu$ :  
Röntgenstrahlung,  $\gamma$ -Strahlen
  - Impulshöhenanalyse
  - Energie-Diskriminierung der Impulse
- rel. preiswert



- **wellenlängendispersiv:**

- Anregung -  $h \cdot \nu$ : Röntgenstrahlung
- geometrische  $\lambda$ -Selektion → höhere Auflösung

- **Quantitative Analyse:**

- Haupt- und Nebenbestandteile: **0,01%- 100%**
- sehr hohe Reproduzierbarkeit: **< 0,5%**