





Univerzita Palackého
v Olomouci

Atomová absorpční spektrometrie

- **Výhody:**
 - vysoká selektivita,
 - přijatelné LOD, GF-AAS asi o 2-3 nižší než FA-AAS,
 - snadné ovládání, zejména FA-AAS, u GF-AAS náročný vývoj postupu,
 - nízké investiční i provozní náklady,
 - popsané interference a způsoby jejich eliminace,
 - dostupné techniky pro stanovení některých nekovů – HG-AAS.
- **Sekvenční metoda – každý prvek se analyzuje zvlášť!**
- **Stanovení pod 200 nm obtížné, nutná volba méně intenzivních absorpčních čar (př. Hg: 189,96 nm a 253,65 nm).**
- **Lineární dynamický rozsah 2-3 řády.**
- **Horší preciznost, zejména u GF-AAS (RSD > 5 %).**



Univerzita Palackého
v Olomouci

Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

- **Výhody:**
 - široký lineární dynamický rozsah: 5-6 řádů (počítáno v countech, 10^8 cps na 1 atom),
 - snadná a rychlá kvalitativní analýza,
 - bohatá spektra, možnost volby spektrální čáry,
 - možnost simultánní analýzy,
 - minimální chemické (nespektrální) interference,
 - dobré metrologické parametry: LOD, preciznost (RSD ~ 1-3 %), stabilita,
 - lze analyzovat i pod 200 nm,
 - poměrně jednoduchá instrumentace a diagnostika nastavení.
- **Řada problémů s rozlišením a spektrálních interferencí.**
- **Vyšší šum detektoru – spojitě pozadí.**
- **Nedokáže rozlišit izotopy.**



Univerzita Palackého
v Olomouci

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

- **Výhody:**
 - jednoduchá spektra, $m/z < 240$,
 - izotopická informace, izotopické zředování jako kvantifikační technika,
 - možnost rychlé simultánní analýzy,
 - nízké pozadí detektoru,
 - vynikající metrologické parametry: LOD, preciznost, lineární dynamický rozsah 8-10 řádů (cps),
 - široké možnosti speciace při spojení se separačními metodami.
- Řada spektrálních interferencí u MS s nízkým rozlišením.
- Složitá instrumentace, vysoké investiční i provozní náklady.
- Nelze analyzovat neutrální částice.
- Sekvenční měření izotopů i kvadrupólových MS analyzátorů.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Interference u GF-AAS

- **Spektrální** – v některých případech nepostačuje deuteriová korekce, může docházet i k překorigování. Tyto problémy lze vyřešit Zeemanovou korekcí, která zlepšuje pravdivost stanovení.
- **Pozadí** – nezbytná důkladná optimalizace fáze rozkladu teplotního programu, aby došlo k minimalizaci pozadí. Použití modifikátorů matrice umožní použití vyšších teplot pro rozklad (např. přes 1000 °C pro Se).
- **Interference v plynné fázi** – atomizace analytu v chladnější plynné fázi. Lze minimalizovat použitím platformy, STPF konceptu. Analyt je pak atomizován do plynného prostředí o vyšší teplotě.
- **Matriční efekty** – zadržování analytu na grafitovém povrchu závisí na typu vzorku. Fáze sušení a rozkladu mají zásadní vliv na tvar atomizačního píku. Sušení usnadní dávkování do vyhřáté květy a vhodná volba modifikátoru. Lze porovnat vyhodnocení plochy a výšky atomizačního píku.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Interference u ICP-OES

- **Spektrální** – jsou u ICP-OES čtenější a obtížnější k řešení. Je popsáno více než 50 tisíc spektrálních čar. Matrice může vést ke vzniku spojitých spekter (strukturované pozadí, OH pásy při nízkých koncentracích zhoršuje LOD). Potřeba spektrometrů s vysokým rozlišením pro vzorky jako jsou oceli, geologické vzorky. U simultánních spektrometrů se používá mezi prvková korekce.
 - Signál pozadí u ICP-MS bývá méně než 20 cps, což vede k lepším LOD.
- **Matriční efekty** – interní standardy umožňují eliminovat matriční vlivy v mlžné komoře, vliv rozdílné viskozity mezi vzorky a kalibračními standardy.
- **Ionizační efekty** – interference snadno ionizovatelných prvků lze minimalizovat pečlivou volbou podmínek pro každý prvek nebo přidáním ionizačního tlumivého roztoku, např. nadbytek alkalických kovů, pokud nepatří mezi stanovované.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Interference u ICP-MS

- **Spektrální** – jsou zdokumentované v interferenčních tabulkách, vyskytují se zejména u m/z 40-80, je jich cca 300. Lze je řešit použitím MS s dostatečným rozlišením, volbou jiného izotopu, kolizní/reakční celou, korekčními rovnicemi, podmínkami v plazmatu (studené plazma), uspořádáním QQQ:
 - izobarické, např. $^{58}\text{Fe}^+$ a $^{58}\text{Ni}^+$
 - polyatomické, např. $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ a $^{56}\text{Fe}^+$

Isotope	Matrix	Interference	Resolution	Transmission (%)
$^{39}\text{K}^+$	H_2O	$^{38}\text{ArH}^+$	5570	6
$^{40}\text{Ca}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^+$	199,800	0
$^{44}\text{Ca}^+$	HNO_3	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	970	80
$^{56}\text{Fe}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2504	18
$^{31}\text{P}^+$	H_2O	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$	1460	53
$^{34}\text{S}^+$	H_2O	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	1300	65
$^{75}\text{As}^+$	HCl	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	7725	2
$^{51}\text{V}^+$	HCl	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	2572	18
$^{64}\text{Zn}^+$	H_2SO_4	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	1950	42
$^{24}\text{Mg}^+$	Organics	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$	1600	50
$^{52}\text{Cr}^+$	Organics	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	2370	20
$^{55}\text{Mn}^+$	HNO_3	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$	2300	20



Univerzita Palackého
v Olomouci

Interference u ICP-MS

- **Matriční kyseliny** – zejména HCl, HClO₄, H₃PO₄ and H₂SO₄ mohou působit spektrální potíže. Polyatomické interference mohou působit ionty Cl⁺, P⁺, S⁺ spolu s Ar⁺, O⁺, H⁺, např.: ³⁵Cl⁴⁰Ar⁺ a ⁷⁵As⁺ nebo ³⁵Cl¹⁶O⁺ a ⁵¹V⁺. U kvadrupolových ICP-MS je jediné rozumné řešení použití kolizní nebo reakční cely, případně vhodná volba kyselin pro přípravu vzorků, prioritně HNO₃.
- **Dvojnásobně nabití ionty** (např.: ¹³⁸Ba⁺⁺ na ⁶⁹Ga⁺ nebo ²⁰⁸Pb⁺⁺ na ¹⁰⁴Ru⁺) – tyto interference lze minimalizovat nastavení podmínek v plazmatu.
- **Vlivy matrice** – zejména při zmlžování a průchodu mlžnou komorou, rozdíly ve viskozitě mezi vzorky a kalibračními standardy. To ovlivní efektivitu tvorby aerosolu. Řešení: vnitřní standardy (IS) a použití tzv. matrix-match kalibrace.
- **Ionizační vlivy** – projevují se v přítomnosti prvků 1.A a 2.A skupiny ve vysokých koncentracích. Vhodným řešením je ředění vzorku, když je to možné. Dále se dá použít matrix-match kalibrace či metoda přidavku standardů. V některých případech se používá příprava vzorků zaměřená na snížení přítomnosti alkalických kovů (extrakce, chromatografie).
- **Efekty prostorového náboje** – objevují se za skimmer kónusem a vedou ke ztrátám lehkých iontů (např. Li) v přítomnosti těžkých (např. Pb). Složitě řešení: ředění vzorku, volba IS v celém rozsahu m/z, izotopické zředování.



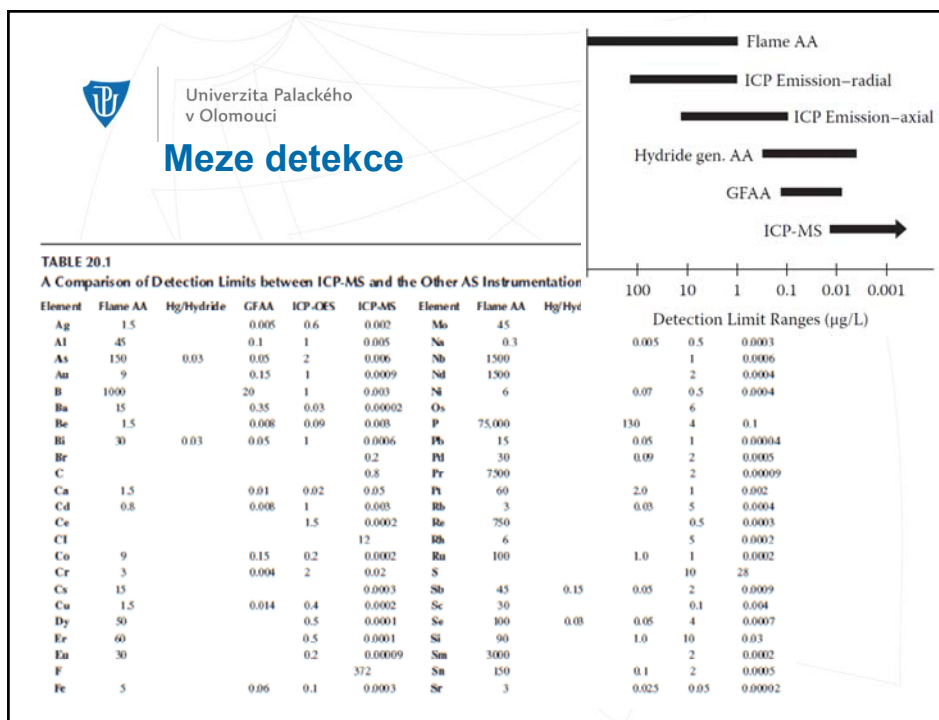
Univerzita Palackého
v Olomouci

Porovnání z hlediska užívání

- F-AAS a ICP-OES díky automatizaci může ovládat i méně zkušený zaměstnanec, který ale nevyvíjí postupy.
- ICP-MS a GF-AAS vyžaduje zkušenou a kvalifikovanou obsluhu.
- AAS a ICP-OES umožňuje analýzu vzorků s vyšším obsahem solí (pevných látek) – okolo 10 %.
 - Je třeba provést interferenční studii.
- ICP-OES, ICP-MS a GF-AAS lze provozovat bez stálého dohledu (delší sekvence, práce přes noc). F-AAS však NE – hoří plamen!
- Lze analyzovat i v některých organických rozpouštědlech:
 - tvorba toxických plynů při spalování v plamenu,
 - tvorba uhlíkových zbytků v argonovém plazmatu.
- Simultánní metody mají vyšší průchodnost vzorků – do 5 minut na 1 vzorek včetně proplachu. GF-AAS: 3-4 minuty na 1 prvek v 1 vzorku.

Comparison of Sample Throughput of the Four AS Techniques

Technique	Elements at a Time	Duplicate Analysis (min)	Samples per Hour (1 element)	Samples per Hour (5 elements)	Samples per Hour (20 elements)
FAA	1	0.3	180	36	9
ETA (single)	1	5	12	2-3	1
ETA (multi)	2-6	5	12	12	3
ICP-OES	Up to 70	3	20	20	20
ICP-MS	Up to 70	3	20	20	20



Univerzita Palackého
v Olomouci

Checklist analytických požadavků

1. Kolik vzorků týdně?
2. Jaký je druh vzorků? (oceli, zeminy, vody, biologické vzorky, ...)
3. Jaká metoda rozkladu je k dispozici?
4. Kolik a které prvky se budou stanovovat?
5. Jaký je očekávaný koncentrační rozsah?
6. Jaké objemy vzorků budou obvykle k dispozici?
7. Další příslušenství?
8. Jak důležitá je izotopická informace?
9. Dostupné finance na nákup/leasing?
10. Jaké budou investiční a provozní náklady?
11. Jak kvalifikovaný operátor bude třeba?

- Posouzení současných a budoucích potřeb.
- Metody jsou doplňkové, žádná nesplní všechno!

Univerzita Palackého
v Olomouci

Zjednodušené porovnání

Table 2. Simplified comparison of ICP-MS, ICP-AES, GFAAS

	ICP-MS	ICP-AES	Flame AAS	GFAAS
Detection limits	Excellent for most elements	Very good for most elements	Very good for some elements	Excellent for some elements
Sample throughput	all elements 2-6 min/sample	5-30 elements /min/sample	15 seconds/ element/sample	4 mins/element /sample
Linear dynamic range	10 ⁴ (10 ³ with range ext'n)	10 ⁴	10 ³	10 ³
Precision	1-3% Short term <5% Long term (4hrs)	0.3-2% <5% * precision improves with use of internal standards	0.1-1%	1-5%
Interferences				
Spectral	few	common	almost none	few
Chemical (matrix)	moderate	almost none	many	many
Ionization	minimal	minimal	some	minimal
Mass effects	high on low	NA	NA	NA
Isotopes	yes	no	no	no
Dissolved solids (maximum tolerable concentration)	0.1-0.4%	2-25%	0.5-3%	>20%
No. of elements	>75	>73	>68	>50
Sample usage	low	high	very high	very low
Semi-quantitative analysis	yes	yes	no	no
Isotope analysis	yes	no	no	no
Routine operation	easy	easy	easy	easy
Method development	skill required	skill required	easy	skill required
Unattended operation	yes	yes	no	yes
Combustible gases	no	no	yes	no
Operating cost	high	high	low	medium
Capital cost	very high	high	low	medium/high

Univerzita Palackého
v Olomouci

Porovnání nákladů

Annual Operating Cost in Dollars for the Four AS Techniques for a Laboratory Running an Instrument 1000 h per Year (20 h per Week)

Technique	Gases (\$)	Power (\$)	Consumable Supplies (\$)	Total (\$)
FAA	3,700	150	1,750	5,600
ETA	230	230	5,500	5,960
ICP-OES	2,400	750	3,100	6,250
ICP-MS	3,400	750	10,000	14,150

Running Costs for a Sample Requiring Just 1 Analyte, Based on the Instrument Being Used 1000 h per Year

Technique	Operating Cost for 1 Analyte per Sample (\$)
FAA	0.03
ETA	0.60
ICP-OES	0.31
ICP-MS	0.71



Univerzita Palackého
v Olomouci

Použitá literatura

1. Lajunen L.H.J.: *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. RSC, Cambridge 1992.
2. Tyler G.: ICP-MS, or ICP-OES and AAS?—a comparison. ICP MS Instruments at work. Varian, Australia 1994.
3. Hill S.J.: *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications* (2nd ed). Blackwell Publishing, Oxford 2007.
4. Thomas R.: *Practical Guide to ICP-MS* (2nd ed). CRC Press, New York 2008.