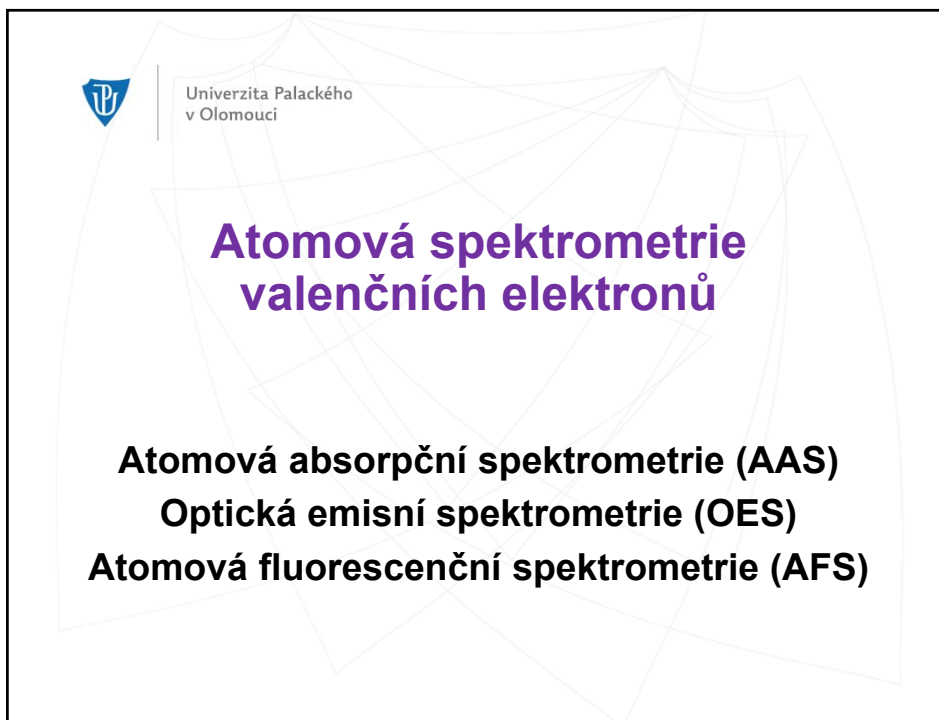
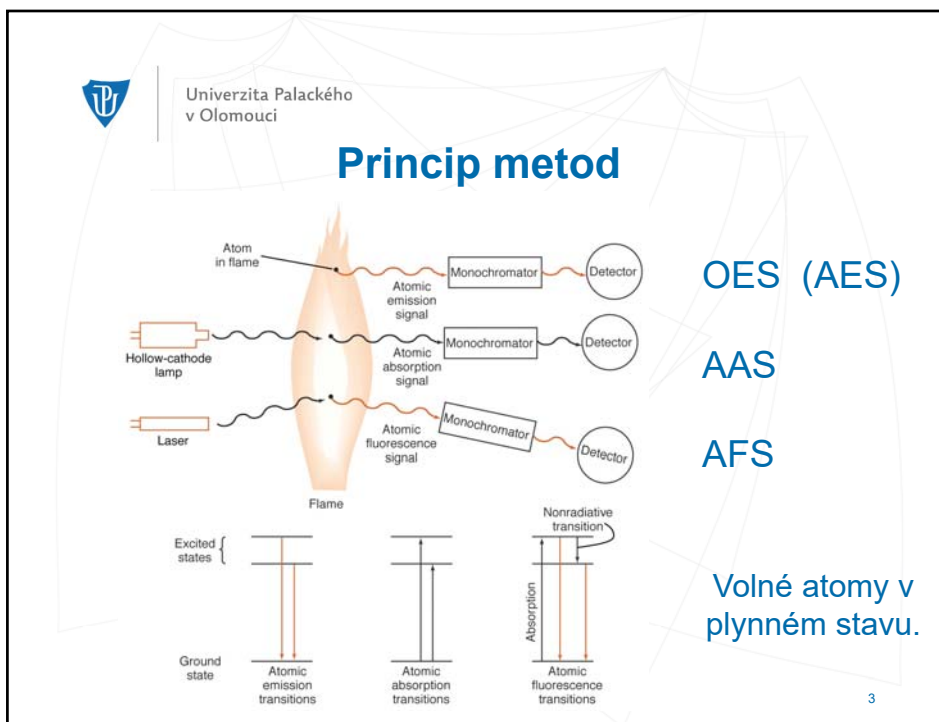




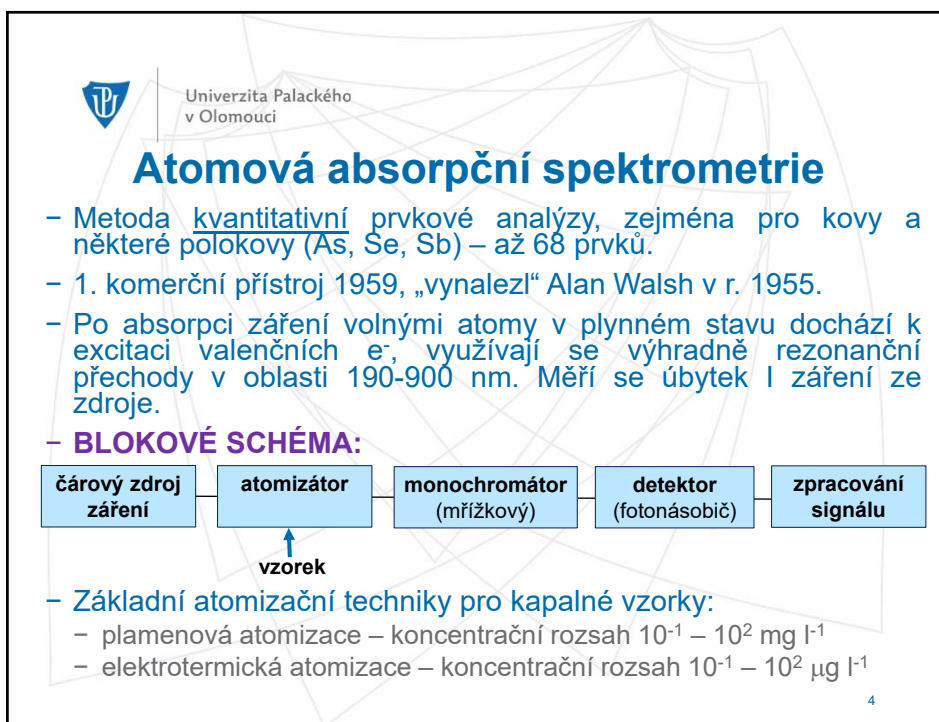
1



2



3



4



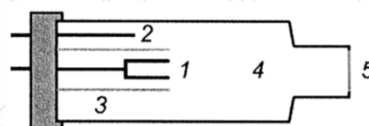
Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – zdroje záření

– Typicky čárové zdroje – záření v několika úzkých intervalech.

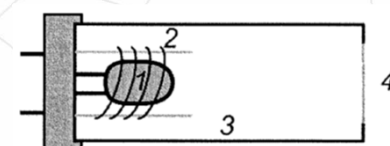
– Výbojka s dutou katodou (HCL – hollow cathode lamp):

- (1) katoda: stanovovaný prvek
- (2) anoda: Zr, Ti, W
- (4) inertní plyn 10^2 Pa
- (3) stínění
- $U = 200-600$ V, $I = 3-25$ mA
- (5) výstupní okénko – křemenné sklo



– Bezelektrodová výbojka (EDL – electrodeless discharge lamp):

- (1) křemenná baňka s jodidem analyzovaného prvku a inertním plynem
- (2) radiofrekvenční cívka (10^1 MHz)
- (3) keramický držák
- (4) výstupní okénko



5



Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – plamenová atomizace (FA)

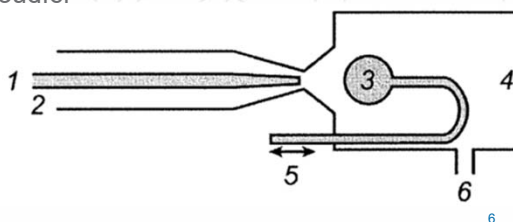
– Kapalný vzorek nasáván do pneumatického zmlžovače \Rightarrow aerosol, který je zaváděn do štěrbinového hořáku (štěrbina 5-10 cm).

– Používané plameny (palivo + oxidovadlo):

- $C_2H_2 +$ vzduch (~ 2700 °C)
- $C_2H_2 + N_2O$ (~ 3200 °C)

– Pneumatický zmlžovač (spotřeba vzorku ~ 5 ml min^{-1}):

- (1) nasávaný vzorek
- (2) oxidovadlo, rychle proudící
- (3) třišťivá kulička
- (4) mlžná komora
- (5) nastavení kuličky
- (6) odkap



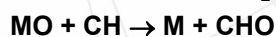
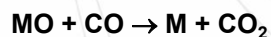
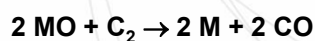
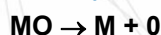
6



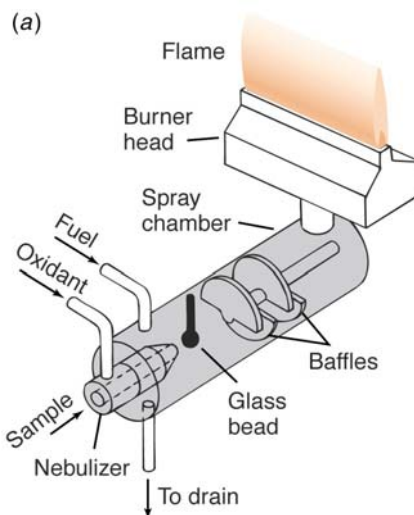
Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – plamenová atomizace

- V plameni: odpaření vzorku a termický rozklad sloučenin na monooxidy.
- Atomizace v důsledku tepelné disociace vazby prvek-kyslík:



- Před měřením se optimalizuje:
 - složení plamene,
 - výška pozorování.



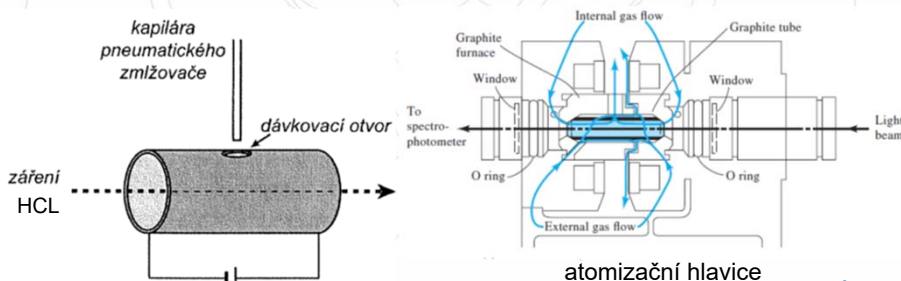
7




Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – elektrotermická atomizace (ETA)

- Vzorek ($10^2 \mu\text{l}$) se dávkuje do cca 2 cm trubičky (tzv. kyvety) v optické ose spektrometru a ta se následně zahřívá elektrickým proudem v tzv. atomizační hlavici.
- Materiál kyvety: nejčastěji polykrystalický elektrografit (chemická odolnost a mechanická pevnost), často uvnitř potažený vrstvou pyrolytického grafitu.



8

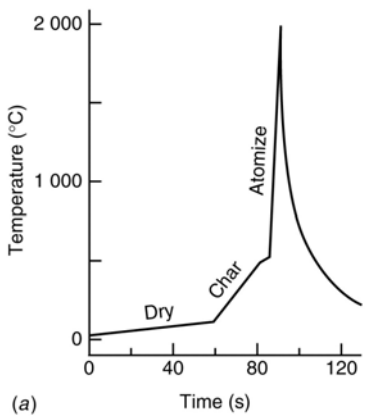

 Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – elektrotermická atomizace

- Ohřev atomizátoru probíhá podle teplotního programu:
 - sušení (100-120 °C)
 - pyrolýza (400-1000 °C)
 - atomizace (1800-2700 °C)
- Atomizace monooxidů probíhá termickou disociací nebo reakcí s C na grafitovém povrchu:

$$\text{MO (s)} \rightarrow \text{M (g)} + \text{O (g)}$$

$$\text{MO (s,l)} + \text{C} \rightarrow \text{M (s,l)} + \text{CO (g)} \rightarrow \text{M (g)}$$



(a) teplotní program

9


 Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – další atomizační techniky

- Převedení analytu na těkavou formu, kterou je možné oddělit od matrice a tím snížit interference a snížit meze detekce.
- **GENEROVÁNÍ HYDRIDŮ:**
 - prvek, který tvoří těkavý hydrid je na něj převeden: As → AsH₃, Se → SeH₂, Sb → SbH₃,
 - generování hydridů: chemická reakce analytu s NaBH₄ v prostředí HCl,
 - plynný hydrid veden do křemenné T trubice, atomizace zahřátím (~1000 °C).
- **STANOVENÍ RTUTI (těkavost elementární Hg):**
 - **Studené páry** – Hg se v roztoku zredukuje na Hg⁰, páry Hg se koncentrují převedením na amalgám a následně stanoví na principu absorpce záření,
 - **Termooxidační stanovení** – vzorek se spálí v proudu O₂, zakoncentruje a stanoví na principu absorpce záření.

10

10

Univerzita Palackého v Olomouci

Uspořádání AA spektrometrů

dvoupaprskové uspořádání

Hollow-cathode lamp, Reference beam, Burner, Chopper, Half-silvered mirror, Monochromator, Detector

- **Absorpce pozadí:** ztráta záření rozptylem na pevných částicích v atomizátoru nebo absorpcí záření molekulami a radikály \Rightarrow falešně pozitivní signál \Rightarrow řeší se korekcí pozadí.
- **Modulace záření:**
 - odlišení záření HCL od záření produkovaného atomizátorem,
 - mechanický přerušovač (s frekvencí 50 Hz).

Lamp, Rotating chopper, Burner

Lamp and flame, Flame, Analytical signal, Detector signal, Time

modulace záření

11

11

Univerzita Palackého v Olomouci

AAS spektrometry

12

12

Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS spektrometry



The image shows a GBC AAS spectrometer (top left) and a detailed schematic of its hydride generation system (top right). The schematic labels include: OPTICAL PATH, HEATED ABSORPTION CELL, PERISTALTIC PUMP, NiBH₄, ACID, SAMPLE, MIXING MANIFOLD, INERT GAS, REACTION LOOP, and GAS-LIQUID SEPARATOR. Below the schematic is a photograph of the hydride generation assembly, which includes a reaction loop, a gas-liquid separator, and a mixing manifold.

13

13

Univerzita Palackého
v Olomouci

Optická emisní spektrometrie (OES)

- Metoda kvalitativní i kvantitativní prvkové analýzy, zejména pro kovy a některé polokovy (As, Se, Sb) – cca 70 prvků.
- V tzv. budícím zdroji jsou podmínky, za kterých emitují záření atomy i ionty. Název atomová emisní spektrometrie (AES) je tedy nepřesný.
- Sleduje se charakteristické záření emitované atomy a ionty v plynném stavu ve spektrální oblasti 165-750 nm.
- **BLOKOVÉ SCHÉMA:**

```

    graph LR
      vzorek --> budici_zdroj["budící zdroj  
(atomizátor)"]
      budici_zdroj --> polychromator["polychromátor  
(příp. monochromátor)"]
      polychromator --> vicedanovy_detektor["vícekanálový  
detektor"]
      vicedanovy_detektor --> zpracovani_signalu["zpracování  
signálu"]
  
```

- Excitace probíhá v budícím zdroji dodáním chemické či elektrické E. Zářivá E se používá jen ve speciálních přístrojích.

14

14

Univerzita Palackého v Olomouci

Optická emisní spektrometrie (OES)

- OES umožňuje (rozdíl od AAS a AFS):
 - Kvalitativní vyhodnocení podle vlnové délky emitovaného záření.
 - Kvantitativní vyhodnocení – měří se intenzita emitovaného záření.
- Metody OES se liší provedením atomizace a excitace.

Transformovaná E	Realizace atomizace	Název metody
chemická	plamen	plamenová emisní spektrometrie
elektrická	oblouk, jiskra	„spektrografie“
elektrická	plazma	ICP-OES

- Procesy vedoucí ke vzniku volných molekul, atomů a iontů:

15

15

Univerzita Palackého v Olomouci

OES: plamenová emisní spektrometrie

- Nejstarší metoda OES: Bunsen a Kirchhoff sestrojili 1. spektrometr v r. 1861.
- Složení plamenů:
 - Jako v AAS ($C_2H_2 + \text{vzduch}$, $C_2H_2 + N_2O$)
 - Jednodušší: propan + butan + vzduch, zemní plyn + vzduch.
- Hořák kruhového tvaru (rozdíl oproti AAS).
- Atomizace: termický rozklad oxidů prvku.
- Excitace: srážky s budící částicí.
- **Aplikace:**
 - Vzhledem k nízké teplotě plamenů zejména prvky I. A a II. A skupiny.
 - Stanovení alkalických kovů v biologických vzorcích, či Ca a Mg v hnojivech.

Př. excitačních rovnic v plameni s C_2H_2 (chemiluminiscence):

$$CH + O + M \rightarrow CHO + M^*$$

$$C + MO \rightarrow CO + M^*$$

$$C_2 + MO \rightarrow CO + MC \rightarrow CO + C + M^*$$

16

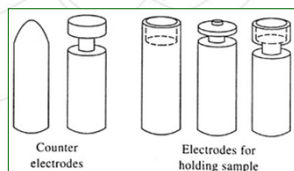
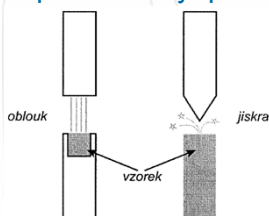
16



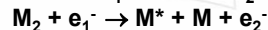
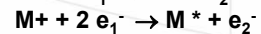
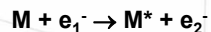
Univerzita Palackého
v Olomouci

OES: spektrografie

- Excitace pomocí jiskrového výboje nebo elektrického oblouku mezi dvěma elektrodami.
- První spektrografy – 30. léta 20. stol. S hranoly a fotografickou detekcí. Dnes: difrakční mřížky + plošné CTD detektory.
- **OBLOUK**: kanál plazmatu mezi 2 elektrodami, na které je vloženo SS napětí, teplota 6000-10000 K, značné zahřívání vzorku.
- **JISKRA**: oblouk s trváním 10^{-4} s, teplota až 15000 K. Vzorek se málo zahřívá, dosahuje horších mezí detekce než oblouk.
- Spektrometry: přenosné a laboratorní (tzv. kvantometry).



Př. excitačních rovnic:



17

17



Univerzita Palackého
v Olomouci

OES spektrometry



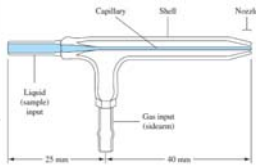
18

18

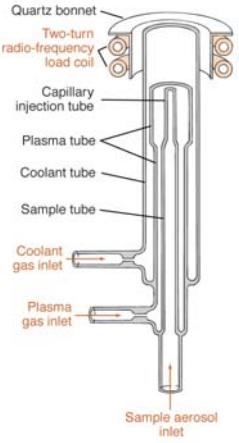
Univerzita Palackého
v Olomouci

OES s indukčně vázaným plazmatem

- ICP-OES: nejrozšířenější technika v OES.
- Plazma vzniká v proudu plynu za atmosférického tlaku, dnes výhradně Ar ($E_{\text{ion}} = 15,8 \text{ eV}$).
- Plazma je udržováno v plazmové hlavici (plasma torch):
 - spotřeba Ar 15-18 l min⁻¹,
 - cívka připojena na generátor (27-42 MHz, 1-2 kW).
- Přívod vzorku:
 - kapalný v. – různé zmlžovače a mlžné komory,
 - povrchy pevného v. – laserová ablace.



Koncentrický zmlžovač
Meinhardova typu
průtok ca 0,2-1 ml min⁻¹



19

19

Univerzita Palackého
v Olomouci

OES s indukčně vázaným plazmatem

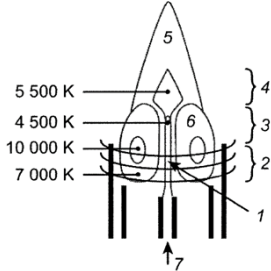
- Topografie a rozložení teplot v ICP výboji:
 - (1) analytický kanál
 - (2) předehřívací zóna
 - (3) počáteční zářivá zóna
 - (4) analytická zóna
 - (5) chvost výboje
 - (6) indukční zóna
 - (7) aerosol vzorku
- Základní excitační a ionizační mechanismy:
 - Excitace/ionizace reakcí s elektrony:

$$M + e_1^- \rightarrow M^* + e_2^-$$

$$M^* + 2 e_1^- \rightarrow M^{++} + e_2^-$$
 - Excitace/ionizace srážkami s ionty Ar:

$$Ar^+ + M \rightarrow Ar + M^{++}$$
 - Excitace/ionizace srážkami s metastabilním Ar:

$$Ar^m + M \rightarrow Ar + M^{++}$$



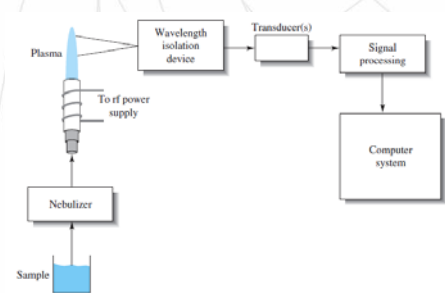
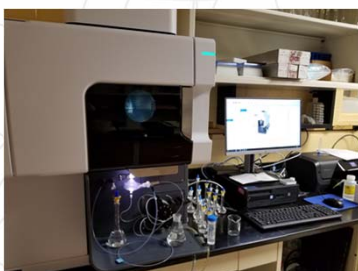
20

20

Univerzita Palackého
v Olomouci

OES s indukčně vázaným plazmatem

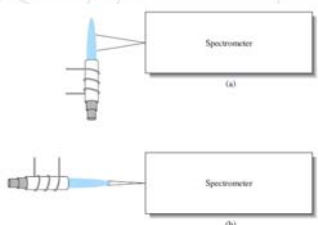
– ICP-OES blokové schéma:

– **Aplikace:**

- multiprvková analýza kapalných vzorků, ...
- meze detekce $10^{-1} \mu\text{g l}^{-1}$, linearita 5-6 řádů

(a) radiální pozorování plazmatu
(b) axiální pozorování plazmatu



21

Univerzita Palackého
v Olomouci

Interference v OES a AAS

– Interference (= rušivý vliv) je rozdíl v odezvě analytu naměřeného v přítomnosti doprovodných složek matrice a bez přítomnosti těchto složek. 2 základní typy interferencí.

– **Spektrální interference:**

- Jsou příkladem aditivní interference, tedy nezávisí na koncentraci analytu.
- Zejména překryv spektrálních čar, které nejsou ve spektrometru rozlišeny (př. stanovení Mg při 285,21 nm je rušeno čarou Na 285,28 nm).
- Vyskytují se spíše v OES, tedy atomizačním prostředí s vyšší teplotou \Rightarrow složitější spektra s vyšším počtem čar.

– **Nespektrální interference:**

- Jsou příkladem multiplikativní interference, mění se s odezvou (koncentrací) stanovovaného prvku.
- Patří sem interference: fyzikální (hustota a viskozita roztoku), chemické (více a méně těkavé sloučeniny prvku), ionizační (ovlivnění úrovně ionizace).
- Vyskytují se spíše v AAS, tedy atomizačním prostředí o nižší teplotě \Rightarrow nedochází k dokonalé atomizaci všech složek vzorku (absorpce pozadí).

22

22



Univerzita Palackého
v Olomouci

Aplikace AAS a OES

- AAS: sekvenční analýza – vhodná pro max. 5 prvků ve vzorku.
- OES: simultánní analýza – větší množství prvků ve vzorku.
- Prvková (stopová) analýza v mnoha oblastech:
 - životní prostředí (vody, půdy, odpady),
 - klinická analýza (screening, korelace s onemocněními),
 - analýza potravin (kontaminanty, specíe Hg a As),
 - biologické vzorky (rostlinné a živočišné tkáně),
 - průmysl (strojírenství, stavební hmoty, ...),
 - zemědělství (minerály v půdách, složení hnojiv a krmiv),
 - geologie,
- Základním parametrem ovlivňujícím použitelnost analytické metody pro konkrétní úkol je mez detekce a dále koncentrační rozsah.

23

23



Univerzita Palackého
v Olomouci

Atomová fluorescenční spektrometrie

- Nejmladší metoda optické atomové spektrometrie.
- AFS sekvenční metoda (každý prvek se měří zvlášť).
- Pod úhlem 90° se měří emise záření, které je důsledkem předchozí absorpce záření.
- Převažuje rezonanční fluorescence: $\lambda_{\text{abs}} = \lambda_{\text{emit}}$.
- Použití zdrojů z AAS (HCL, EDL) nepřináší výhody oproti AAS, jen některé prvky mají lepší meze detekce (Hg, As, Se, Sb a Te).
- Výrazné zlepšení mezí detekce přináší **buzení lasery** ve spojení s ETA. Spektrometry však nejsou komerčně dostupné (vysoká cena laserů).
- Př. komerčního AF spektrometru:
 - stanovení Hg, As, Se, Sb, Bi, Te
 - princip generování hydridů či studených par



24

24

Univerzita Palackého
v Olomouci

Porovnání metod atomové spektrometrie

	Flame absorption	Furnace absorption	Plasma emission	Plasma-mass spectrometry
Detection limits (ng/g)	10–1 000	0.01–1	0.1–10	0.000 01–0.000 1
Linear range	10 ²	10 ²	10 ⁵	10 ⁸
Precision				
short term (5–10 min)	0.1–1%	0.5–5%	0.1–2%	0.5–2%
long term (hours)	1–10%	1–10%	1–5%	<5%
Interferences				
spectral	very few	very few	many	few
chemical	many	very many	very few	some
mass	—	—	—	many
Sample throughput	10–15 s/element	3–4 min/element	6–60 elements/min	all elements in 2–5 min
Dissolved solid	0.5–5%	>20% slurries & solids	1–20%	0.1–0.4%
Sample volume	large	very small	medium	medium
Purchase cost	1	2	4–9	10–15

25

25

Univerzita Palackého
v Olomouci

Atomová spektrometrie subvalenčních elektronů

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (RFS) Rentgenová difrakce

26

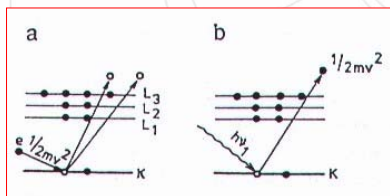
26



Univerzita Palackého
v Olomouci

Rentgenové záření

- EMZ krátkých λ (0,01 - 100 nm) uvolňované při dopadu urychlených nabitých částic (nejčastěji e^-) nebo fotonů s vysokou E na atomy látek.
- Dojde k vyražení e^- z vnitřní hladiny atomu (nejčastěji K nebo L) na vyšší hladinu.
- Vzniklá vakance je zaplněna elektronem z vyšší vnitřní hladiny a rozdíl E se uvolní jako:
 - foton rentgenova záření – RENTGENOVÁ FLUORESCENCE,
 - emise elektronu.



a ... primární excitace (ve zdroji záření)
b ... sekundární excitace (na vzorku)

27

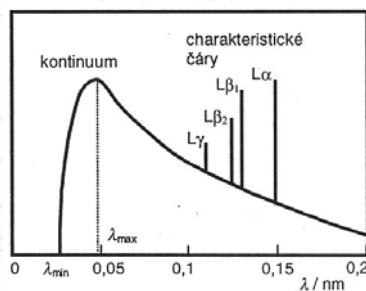
27



Univerzita Palackého
v Olomouci

Rentgenové záření

- Rentgenovo záření má 2 složky:
 - Vyražením e^- z vnitřní hladiny a následnou emisí vznikne charakteristické rentgenovo záření (primární i sekundární excitace).
 - E dopadajícího e^- se ztrácí v důsledku brzdění v elektrickém poli atomu a vzniká spojité záření (pouze primární excitace).



- Mosleyho zákon: vztah mezi λ emitovaného charakteristického záření a atomovým číslem.

$$\lambda = \frac{k}{Z^2}$$

28

28

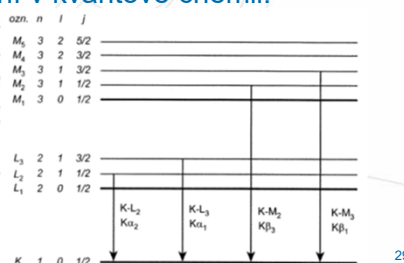


Univerzita Palackého
v Olomouci

Rentgenové záření

- Spektrální čáry a jejich značení:
 - Série K (prvky $Z > 10$, tj. obsazená hladina L)
 - Série L (prvky $Z > 23$, tj. obsazená hladina M)
 - Série M a N – čáry se ve spektrech objevují zřídka u těžkých prvků ($Z > 60$)
- Indexem α se označují přechody mezi sousedními hladinami; index β nemá logické vysvětlení v kvantové chemii.

Horní řádek – značení čar dle IUPAC
Dolní řádek – tradiční značení čar



29

29



Univerzita Palackého
v Olomouci

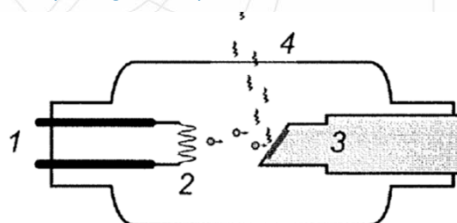
Rentgenová fluorescenční spektrometrie

- Rentgenová fluorescence (XRF – X-ray fluorescence) = emise záření o λ 0,01 - 10 nm vyvolaná fotoelektrickým jevem nebo ozářením vysokoenergetickými elektrony.
- Fluorescenční záření lze analyzovat na základě:
 - vlnových vlastností – vlnová disperze,
 - energie emitovaných fotonů – disperze energie.
- **Zdroj záření: rentgenova lampa (rentgentka):**


Evakuovaná nádoba s:

- 1 – katoda
- 2 – žjavené vlákno
- 3 – anoda (terč z např. Cu, Mo, Ag)
- 4 – Be výstupní okénko

- vkládané napětí 10^4 V
- vnější chlazení



30


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Vlnově-disperzní RFS

- **Schéma:**
- **Disperze rentgenova záření:**
 - pro $\lambda > 1$ nm mřížky s vysokým počtem vrypů,
 - pro $\lambda < 1$ nm – krystaly s vhodnou mezivinnou vzdáleností krystalové mřížky d (př. LiF),
 - **Braggova rovnice:**

$$m \lambda = 2d \sin \Theta$$

m – řád difrakce
 Θ – difrakční úhel

- **Detektor (viz další slide):**
 - plynový počítáč v režimu ionizační komory,
 - scintilační.



31

31


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Energiově-disperzní RFS

- **Schéma:**
 - polovodičový detektor
- **Detektory rentgenova záření:**
 - **plynový počítáč** (režim ionizační komory) – ionizace inertního plynu mezi elektrodami, na kterých je napětí až 2000 V. Ionizující záření tvoří kladné ionty a e^- pohybující se mezi elektrodami \Rightarrow proudový impuls, který se měří.
 - **scintilační** – foton rentgenova záření dopadá na scintilační krystal, který při ionizaci emituje UV-Vis záření a to jde do fotonásobiče,
 - **polovodičový** – snímá počet fotonů (intenzita záření – kvantitativní údaj) i jejich E (odpovídá λ – kvalitativní údaj).



32

32

Univerzita Palackého
v Olomouci

Mobilní/ruční XRF spektrometry






XRF Portable Workstation

- energiově disperzní spektrometry
- plošný Silicon Drift Detector (SDD)
- rentgenka – příkon 10^0 W

33

Univerzita Palackého
v Olomouci

RFS – aplikace

- Nedestruktivní metoda používaná v kvalitativní i kvantitativní analýze (od ppm po 100 %) pro prvky $Z > 10$.
- Hlavní uplatnění přímá analýza pevných vzorků: metalurgie, strojírenství, kontrola ŽP, plasty.
- *Důležitá příprava povrchu vzorků.*




34

34

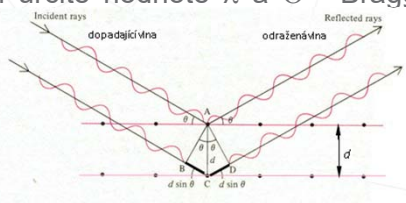
Univerzita Palackého
v Olomouci

Rentgenová difrakce

- **Optická (nespektrální) metoda!**
- **Princip: difrakce (ohyb) záření na krystalové mřížce.**
 - Anorganické soli: stavební jednotky ionty dané soli.
 - Dopadá-li na krystal svazek monochromatického záření, jehož λ je srovnatelná se vzdáleností mezi ionty, mohou být paprsky v určitém směru zesíleny, v ostatních směrech vyrušeny.
 - Difrakce je dosaženo při určité hodnotě λ a Θ - Braggova rovnice.

$$m \lambda = 2d \sin \Theta$$

m – řád difrakce
 Θ – difrakční úhel



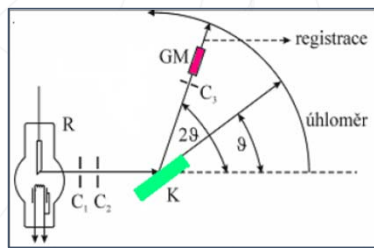
35

35

Univerzita Palackého
v Olomouci

Rentgenová difrakce

- **Difraktometr:**
 - R – rentgentka
 - C – kolimátor
 - K – krystal
 - GM – detektor
- **Využití rentgenové difrakce:**
 - určování krystalové struktury látek,
 - kvalitativní analýza (identifikace): neexistují 2 různé látky, které by měly shodnou krystalovou strukturu,
 - kvantitativní analýza,
 - prášková difrakce: identifikace polykrystalických fází ve vzorku,
 - rozklad polychromatického rentgenova záření – využití krystalů jako disperzních prvků v RFS.



36

36



 Univerzita Palackého
v Olomouci

Atomová hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

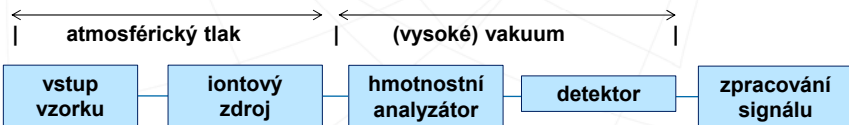
37

37


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Hmotnostní spektrometrie (MS)

- **Odlišný princip od ostatních spektrálních metod!**
- **Princip:** rozdělení iontů v plynné fázi podle jejich poměru hmotnosti a náboje (nábojového čísla) a analýza jejich četnosti.
 - Angličtina: *mass spectrometry (MS)*.
- **SAMOSTATNÉ PŘEDNÁŠKY** o MS na konci semestru.
- **BLOKOVÉ SCHÉMA** hmotnostního spektrometru:



← atmosférický tlak | (vysoké) vakuum | →

vstup vzorku → iontový zdroj → hmotnostní analyzátor → detektor → zpracování signálu

Pozn.: v molekulovém MS může být snižován tlak i v iontovém zdroji.

38

38



Univerzita Palackého
v Olomouci

Atomová hmotnostní spektrometrie

- MS lze použít k analýze organických molekul, ale i k určení prvkového složení ⇒ atomová hmotnostní spektrometrie.
- Z historie atomové (anorganické) MS:
 - spojení jiskrových zdrojů s MS popsáno ve 30. letech 20. století, komerční instrumentace v r. 1958,
 - ICP-MS (1. komerční spektrometr v r. 1983), rychlý rozvoj a rozšíření metody po roce 2000 díky zvedení kolizních cel.
- Atomová MS vyžaduje velmi tvrdý ionizační zdroj, ve kterém dojde k úplnému rozkladu molekul na jednotlivé atomy – a tím je ICP.
- Plazma z Ar díky teplotě a energetickým poměrům umožňuje vznik převážně jednonásobně nabitých iontů (M^+).

39

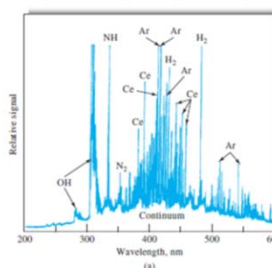
39



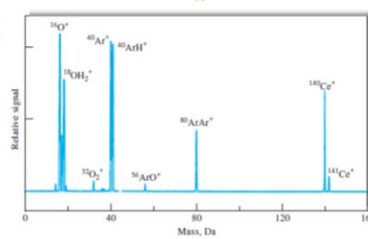
Univerzita Palackého
v Olomouci

ICP-OES, ICP-MS

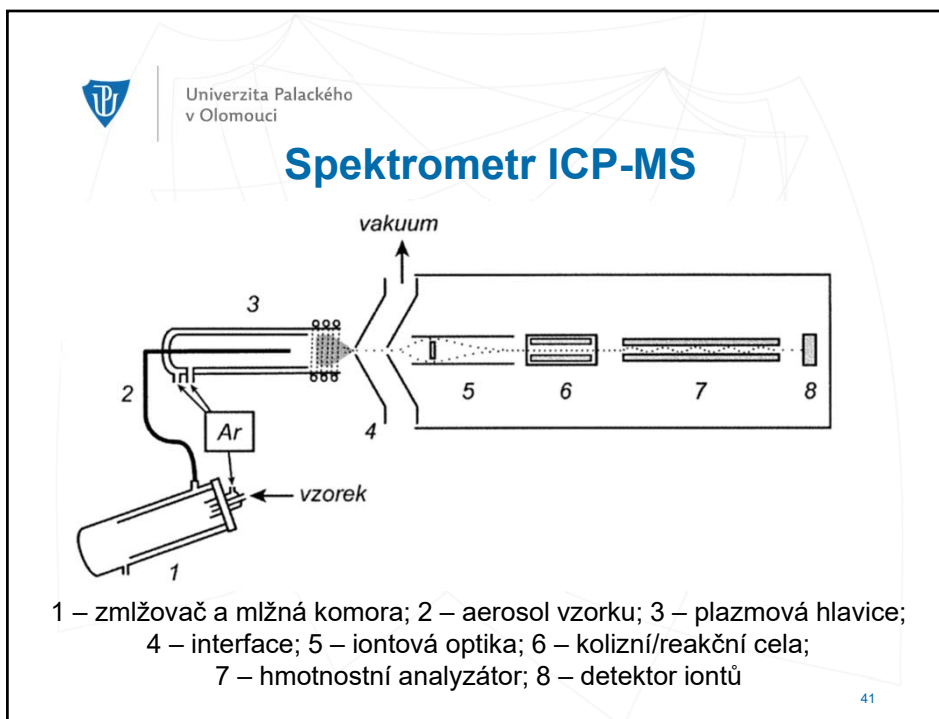
- Plazma (ICP) může sloužit jako zdroj:
 - excitovaných atomů a iontů pro OES ⇒ ICP-OES,
 - iontů pro MS ⇒ ICP-MS.



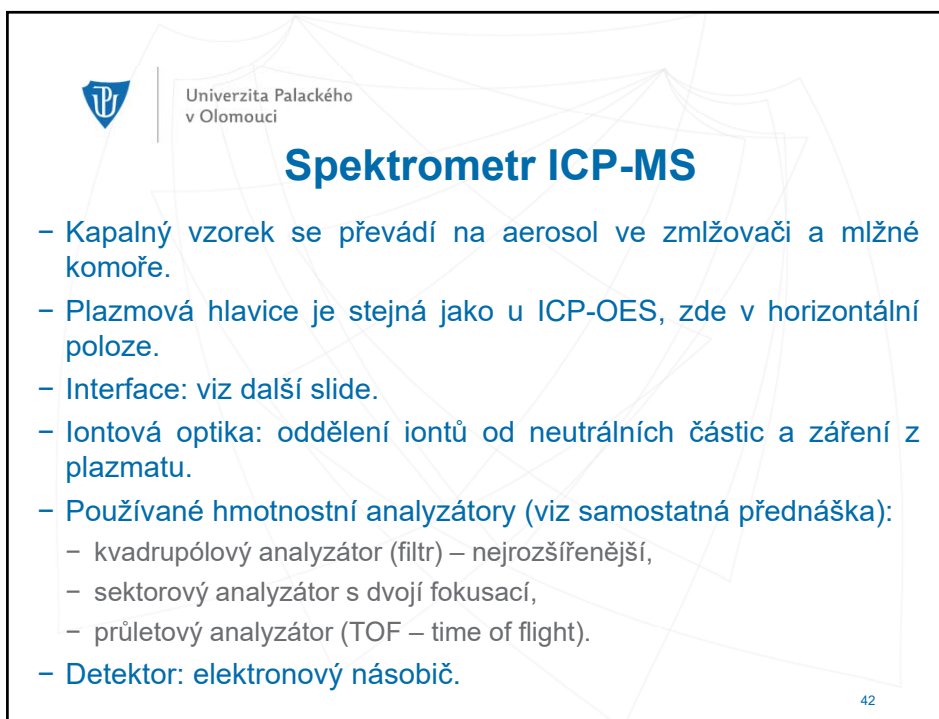
- Obr.: Porovnání spekter ICP-OES a ICP-MS pro vzorek obsahující Ce
- (a) ICP-OES spektrum se $100 \text{ mg l}^{-1} \text{ Ce}$
 - (b) ICP-MS spektrum s $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ Ce}$



40



41



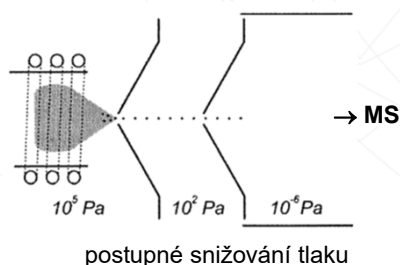
42



Univerzita Palackého
v Olomouci

Spektrometr ICP-MS – interface

- Interface, někdy nazýván převodník slouží k odběru iontů z plazmatu a jejich transportu do MS.
- ICP pracuje za atmosférického tlaku, MS za vakua – dvoustupňové snižování tlaku rotační vývěvou a turbomolekulární pumpou.
- 2 kónusy (Ni, Pt) s kužely a otvory cca 1 mm.



43

43



Univerzita Palackého
v Olomouci

Spektrometr ICP-MS – kolizní/reakční cela

- Cela (komůrka s elektrodami proplachovaná plynem) slouží k odstranění spektrálních interferencí od polyatomických iontů u hmotnostních analyzátorů s nízkým rozlišením (kvadrupól).

m/z	analyt	Interferent
48	$^{48}\text{Tl}^+$	$^{48}\text{Ca}^+$ (izobarická interference)
56	$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ (polyatomické interference)
75	$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ (polyatomická interference)

- 2 principy cel (eliminace interferencí):
 - KOLIZE: srážky polyatomických iontů s kolizním plynem (H_2 , He) vedou k jejich rozpadu nebo snížení E_{kin} tak, že nevyjdou z cely.
 - REAKCE: polyatomické ionty se reakci s reakčním plynem (O_2 , NH_3) přemění na produkty o jiné hmotnosti, které neinterferují s analytem.

44

44



Univerzita Palackého
v Olomouci

Aplikace ICP-MS

- Hlavní oblast: kvantitativní analýza více než 70 prvků periodické tabulky, zejména kovů:
 - vzorky ze životní prostředí či zemědělství,
 - potraviny a biologické či klinické vzorky,
 - geologické, archeologické či průmyslové vzorky, ...
- Lze analyzovat prvky s výjimkou inertních plynů a např. H, C, N, O a F.
- Je možná analýza jednotlivých izotopů (např. ^{238}U a ^{235}U) a také izotopických poměrů.
- ICP-MS má nejlepší meze detekce (10^{-1} ng l $^{-1}$ pro některé prvky) ze všech metod atomové spektrometrie a široký lineární dynamický rozsah kalibrací.
- Nutnost používat chemikálie s vysokou čistotou a upravenou laboratoř.
- Kvalitativní analýza: proměření hmotnostního spektra v rozsahu m/z 4-240 a vyhodnocením píků.

45

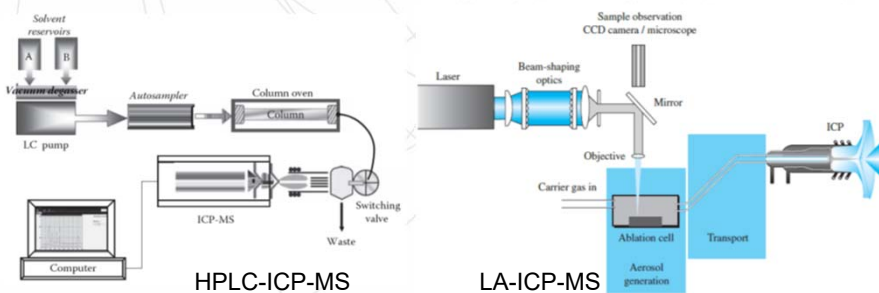
45



Univerzita Palackého
v Olomouci

Aplikace ICP-MS – speciální analýza

- Speciální analýza: stanovení jednotlivých chemických forem prvků, nejen celkové koncentrace (Cr^{3+} , Cr^{6+} ; Hg v anorganické formě a CH_3Hg , ...):
 - Použití spojených technik: HPLC-ICP-MS, GC-ICP-MS
- Prostorová analýza: prvkové „mapování“ vzorku v pevném stavu:
 - Spojení laserové ablace (LA) s ICP-MS



46