



Univerzita Palackého
v Olomouci

Atomová absorpční a fluorescenční spektrometrie

Atomová spektrometrie ACH/ASX, ACH/AS

(c) David MILDE, 2022



Univerzita Palackého
v Olomouci

Atomová absorpční spektrometrie

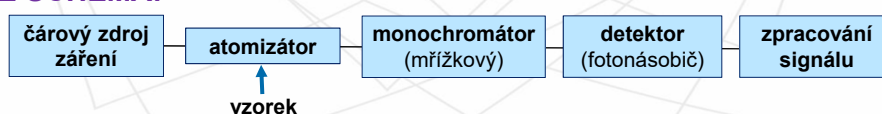


Univerzita Palackého
v Olomouci

Úvod

- Metoda kvantitativní prvkové analýzy, zejména pro kovy a některé polokovy (As, Se, Sb) – až 68 prvků.
- Po absorpci záření volnými atomy v plynném stavu dochází k excitaci valenčních e^- , využívají se výhradně rezonanční přechody v oblasti 190–900 nm. Měří se úbytek I záření ze zdroje.
- Založena na platnosti **Kirchhoffova zákona**: rozdíl E při přechodu mezi 2 energetickými hladinami při pohlcení a vyzáření fotonu je co do absolutní hodnoty stejný a liší se jen znaménkem.

- BLOKOVÉ SCHÉMA:



- Má (relativně) nízké investiční i provozní náklady.
- Zásadní nevýhoda: obvykle není možná multielementární analýza.

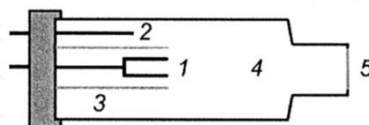


Univerzita Palackého
v Olomouci

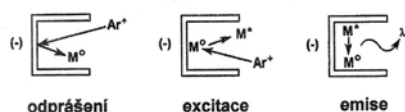
AAS – zdroje záření

- Typicky čárové zdroje – záření v několika úzkých intervalech (čarách).
- 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
- $U = 200\text{--}600$ V, $I = 3\text{--}25$ mA
- (5) výstupní okénko – křemenné sklo



- šířka čáry $\sim 0,004$ nm
- jedno i víceprvkové provedení výbojek
- ve výbojce probíhá doutnavý výboj:



DOUTNAVÝ VÝBOJ

1. e^- přitahovány k anodě
2. srážky s Ar \Rightarrow Ar $^+$
3. Ar $^+$ přitahován ke katodě
4. vyraží z katody atom
5. atom je excitován nebo ionizován a emituje charakteristické záření

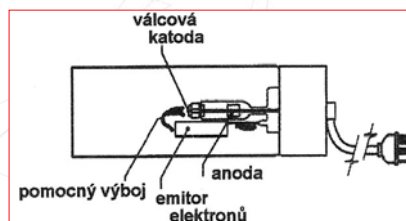
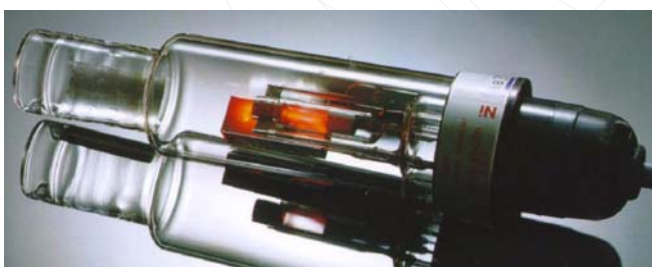


Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – zdroje záření

– Výbojka s vysokou září (tzv. superlampa, angl. boosted lamp)

- Vnitřní prostor válcové katody je intenzivně bombardován elektrony z přídavného emitoru elektronů.
- Dosahuje se o řád vyšší intenzity záření a je potlačena samoabsorpce atomy ve zdroji (což je nevýhoda HCL).
- Používají se vyšší $I \approx 20 \text{ mA}$.
- Nezbytný dodatečný zdroj napětí.

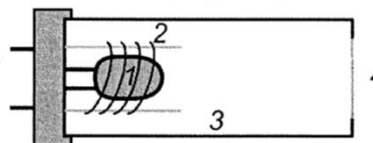


Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – zdroje záření

– 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



- Prstencový výboj uvnitř cívky excituje kov v baňce.
- Vyrábí se pouze pro některé prvky s rezonanční čárami pod 220 nm.
- Nezbytný přídavný elektrický zdroj.
- Porovnání s HCL:
 - vyšší intenzita záření,
 - vyšší cena,
 - dlouhá stabilizace,
 - kratší životnost.





Univerzita Palackého
v Olomouci

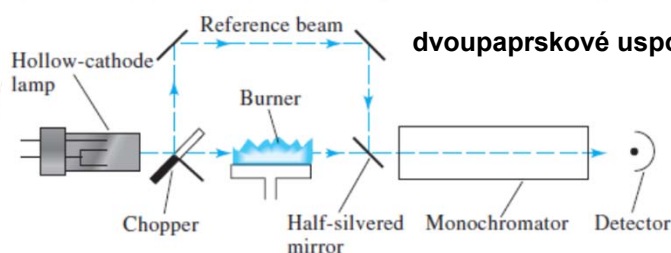
AAS – zbývající části spektrometru

- **ATOMIZÁTOR:** slouží zdroj a rezervoár volných atomů a absorpční prostředí.
- **Základní typy atomizátorů:**
 - plamenová atomizace – koncentrační rozsah $\sim 10^{-1} - 10^2 \text{ mg l}^{-1}$,
 - elektrotermická atomizace – koncentrační rozsah $\sim 10^{-1} - 10^2 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$,
 - generování těkavých sloučenin (hydridy, studené páry) koncentrační rozsah $\sim 10^{-2} - 10^2 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$.
- **MONOCHROMÁTOR:**
 - AAS s čárovým zdrojem: mřížkový monochromátor, obvykle uspořádání Czerny-Turner,
 - u HR-CS-AAS: echelle polychromátor.
- **DETEKTOR:**
 - AAS s čárovým zdrojem: fotonásobič,
 - u HR-CS-AAS: CCD detektor.



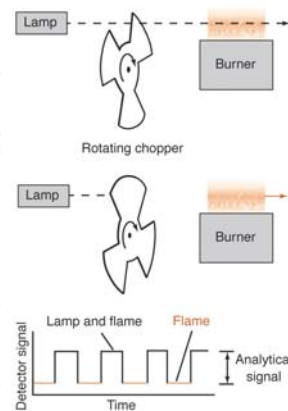
Univerzita Palackého
v Olomouci

Uspořádání AA spektrometrů s čárovým zdrojem



Modulace záření:

- odlišení záření ze zdroje (např. HCL) od záření produkovaného atomizátorem,
- mechanický přerušovač (s frekvencí 50 Hz).





Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS s kontinuálním zdrojem záření

- Využití vysokotlakých Xe obloukových výbojek pro AAS je známo dlouho, naráželo na technické problémy (zejména nedostatečné rozlišení monochromátorů). Ty se koncem minulého století podařilo vyřešit.
- AA spektrometry s kontinuálním zdrojem obsahují:
 - Xe výbojku s krátkým obloukem a koncentrovanou zářivou zónou,
 - dvojitý echelle monochromátor,
 - plošný polovodičový detektor CCD.
- **Výhody:**
 - širší lineární dynamický rozsah,
 - srovnatelné LOD,
 - efektivní řešení interferencí,
 - záznam spektra a následné úpravy,
 - potenciál simultánní analýzy více prvků.

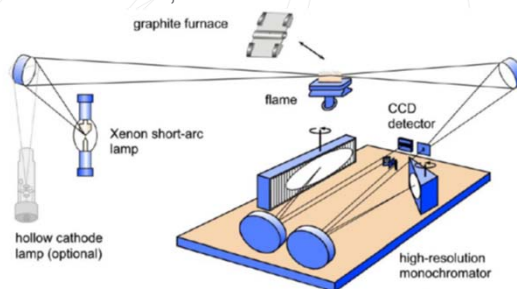


Schéma HR-CS-AAS od f. Analytik Jenna



Univerzita Palackého
v Olomouci

Kompenzace nespecifické absorpce

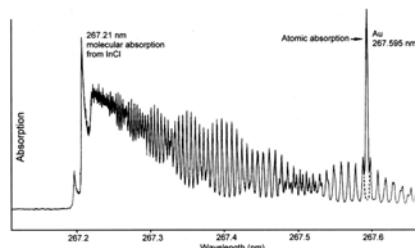
- V atomizátorech dochází ke:
 - specifické absorpci volnými atomy – žádoucí jev,
 - nespecifické absorpci (označovaná také jako absorpce pozadí) – nežádoucí jev.
- Nespecifickou absorpci způsobuje:
 - **Překryv spektrálních čar** – v AAS se vyskytuje zřídka, všechny překryvy jsou tabelovány a řešením je volba jiné spektrální čáry.
 - **Rozptyl záření** – při atomizaci dochází ke vzniku jemných nevypařených kapalných nebo pevných částic, na kterých může docházet k rozptylu záření:
 - Plamenová atomizace – nedokonale vypařené kapky aerosolu.
 - Elektrotermická atomizace – částice vzniklé kondenzací vypařených látek v chladnějších částech atomizátoru.
 - **Molekulární absorpce** – nejčastější forma nespecifické absorpce, způsobená přítomností nedisociovaných molekul (př. SO, PO, NO, CaO, NaCl). Má širokopásmový charakter a projevuje se v celé oblasti sledovaného spektra.
- Nespecifická absorpce způsobuje kladnou chybu!



Univerzita Palackého
v Olomouci

Kompenzace nespecifické absorpce

- Moderní spektrometry jsou vybaveny alespoň jedním typem kompenzace pozadí:
 - pomocí zdroje kontinuálního záření,
 - s využitím Zeemanova jevu,
 - metodou samozvratu čáry zdroje primárního záření – málo používáno,
 - modulací vlnové délky u HR-CS-AAS.
- Správné provedení kompenzace vyžaduje měření na stejné λ , ve stejném místě a stejném čase. Takto dokonale žádný systém nepracuje.
- Strukturované pozadí:



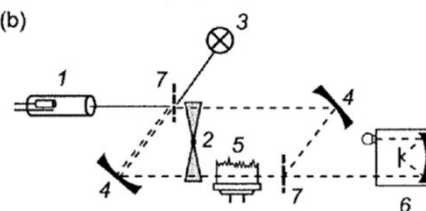
Univerzita Palackého
v Olomouci

Kompenzace pomocí kontinuálního zdroje záření

- Nejrozšířenější způsob kompenzace, prostředí atomizátoru je střídavě ozařováno čárovým primárním a kontinuálním zdrojem záření s frekvencí 50-200 Hz.
- Kontinuální zdroj: UV – D₂ výbojka, Vis – W žárovka.
- Záření dopadající z čárového zdroje odpovídá celkové absorpci (specifická + nespecifická) a záření z kontinuálního zdroje odpovídá absorpci pozadí. Specifickou absorpci získáme odečtením signálů.
 - Výhody: nízká cena, vysoká frekvence odečítání signálu.
 - Nevýhody: neměří se ve stejném čase, špatná korekce strukturovaného pozadí, problematické nastavení obou paprsků vede často k překompenzování. (b)

Uspořádání AA
spektrometru s
kontinuálním zdrojem pro
kompenzaci pozadí

- 1 – výbojka s dutou katodou
- 3 – UV výbojka
- 4 – zrcadla
- 5 – atomizátor
- 6 – monochromátor a detektor
- 7 – polopropustná zrcadla



Univerzita Palackého
v Olomouci

$\Delta\lambda = 0,005 \text{ nm}$ $\Delta\lambda = 0,2 \text{ nm}$

Princip kompenzace pomocí kontinuálního zdroje záření

Začátek měření $I_{HCL} = I_{D2}$

Specifická absorpce $I_{HCL} < I_{D2}$
Snížení I_{D2} zanedbatelné

Absorpce pozadí $I_{HCL} = I_{D2}$
Snížení I stejné

Specifická i nespecifická absorpce
 $I_{HCL} = \text{celková abs}$, $I_{D2} = \text{abs pozadí}$

Univerzita Palackého
v Olomouci

Kompenzace s využitím Zeemanova jevu

- Zeemanův jev: štěpení energetických stavů e^- u atomů nacházejících se v silném magnetickém poli.

- Normální Zeemanův jev: 1 π složka neposunutá a 2 σ složky posunuty.
- Anomální Zeemanův jev: složitější a jemnější štěpení obou složek.

TRANSVERZÁLNÍ Zeemanův efekt

- Siločáry magnetického pole jsou kolmo k optické ose spektrometru.
- π -složka je polarizována v rovině magnetického pole, σ -složky polarizovány kolmo k magnetickému poli.

LONGITUDÁLNÍ Zeemanův efekt

- π -složka není ve spektru pozorovatelná, σ -složky jsou cirkulárně polarizovány.

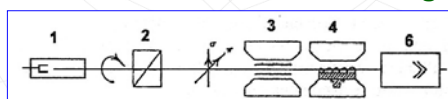


Univerzita Palackého
v Olomouci

Kompenzace s využitím Zeemanova jevu

- Magnetické pole může být konstantní nebo proměnné a může být aplikováno na emitující e^- ve zdroji nebo absorbující atomy v atomizátoru:
 - Přímá Zeemanova korekce: magnet umístěn na zdroji záření – problémy se stabilitou a zkrácení životností výbojek.
 - Inverzní Zeemanova korekce: magnet umístěn na atomizátoru.
 - Komerčně se používají 3 systémy s inverzním uspořádáním.
- Intenzita magnetického pole $\approx 0,8$ T.

Transverzální Zeeman s konstantním magnetickým polem



- 1 – čárový zdroj záření
- 2 – rotační polarizační filtr
- 3,4 – atomizátor s magnetem
- 6 – monochromátor + detektor

- Při průchodu záření paralelně polarizovaného s magnetickým polem absorbuje π -složka \Rightarrow celková absorpce. Při průchodu záření kolmo polarizovaného absorbuje pozadí.

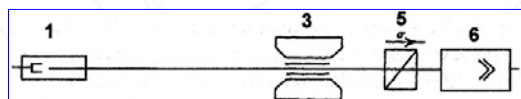


Univerzita Palackého
v Olomouci

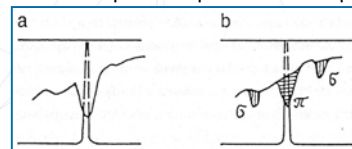
Kompenzace s využitím Zeemanova jevu

Transverzální Zeeman s proměnným magnetickým polem

- Statický polarizační filtr propouští pouze σ -složku.

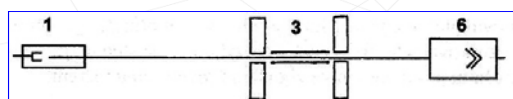


Celková absorpce Nespecifická absorpce



- Magnet vypnutý \Rightarrow celková absorpce. Magnet zapnutý \Rightarrow absorpce pozadí.

Longitudální Zeeman s proměnným magnetickým polem



- 1 – čárový zdroj záření
- 3 – atomizátor s magnetem
- 5 – polarizační filtr
- 6 – monochromátor + detektor

- Magnet vypnutý \Rightarrow celková absorpce, magnet zapnutý \Rightarrow absorpce pozadí.



Univerzita Palackého
v Olomouci

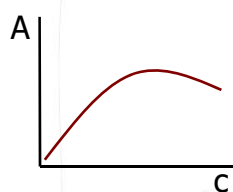
Kompenzace s využitím Zeemanova jevu

- **Výhody:** kompenzace přesně v místě spektrální čáry, dobře kompenzuje strukturované pozadí.
- **Nevýhody:** snížení citlivosti kvůli kratší optické dráze, nelinearita kalibrační křivky.



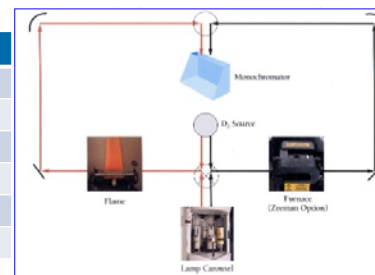
ICE 3400 AAS

Achieve challenging detection limits with a single graphite furnace atomizer and interference removal with Zeeman and D_2 background correction.



Porovnání kompenzačních systémů

Parametr	D2	Zeeman
Cena	nižší, řada výrobců	vyšší, méně výrobců
Korekce velkých signálů	do Abs = 1	do Abs = 2
Oblast korekce	190–360 nm	celá spektrální oblast
Strukturované pozadí	ne	ano
Překryv čar	ne	ano
Dynamický rozsah	větší (± 2 řády)	omezený



Univerzita Palackého
v Olomouci

PLAMENOVÁ ATOMIZACE



Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – plamenová atomizace (FA)

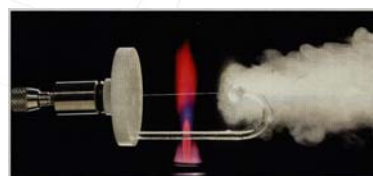
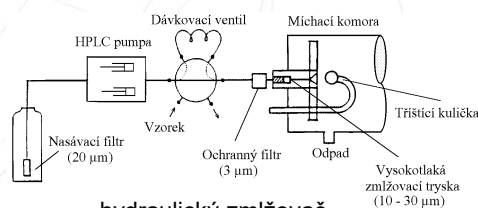
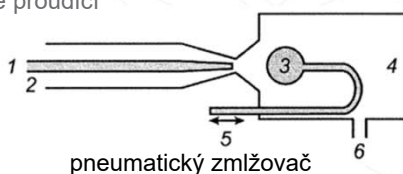
– Kapalný vzorek nasáván do zmlžovače, vzniklý aerosol je přes mlžnou komoru zaváděn do štěrbinového hořáku z Ti nebo nerezů (štěrbina 5 nebo 10 cm).

– Používané zmlžovače:

- převážně pneumatický zmlžovač: účinnost 5–15 %
- okrajově vysokotlaký hydraulický: účinnost 80–90 %

– Pneumatický zmlžovač (spotřeba vzorku ~ 5 ml min⁻¹):

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

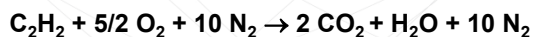


Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – plamenová atomizace

- V AAS se nejčastěji používají laminární předmíchané plameny.
- Plamen se skládá z paliva (téměř výhradně C₂H₂) a oxidovadla (vzduch nebo N₂O).

Palivo	Oxidovadlo	Teplota [°C]	Rozsah teplot [°C]
C ₂ H ₂	vzduch	2200	2125–2400
C ₂ H ₂	N ₂ O	2700	2650–2800
Ar-H ₂	vzduch	400	350–1000

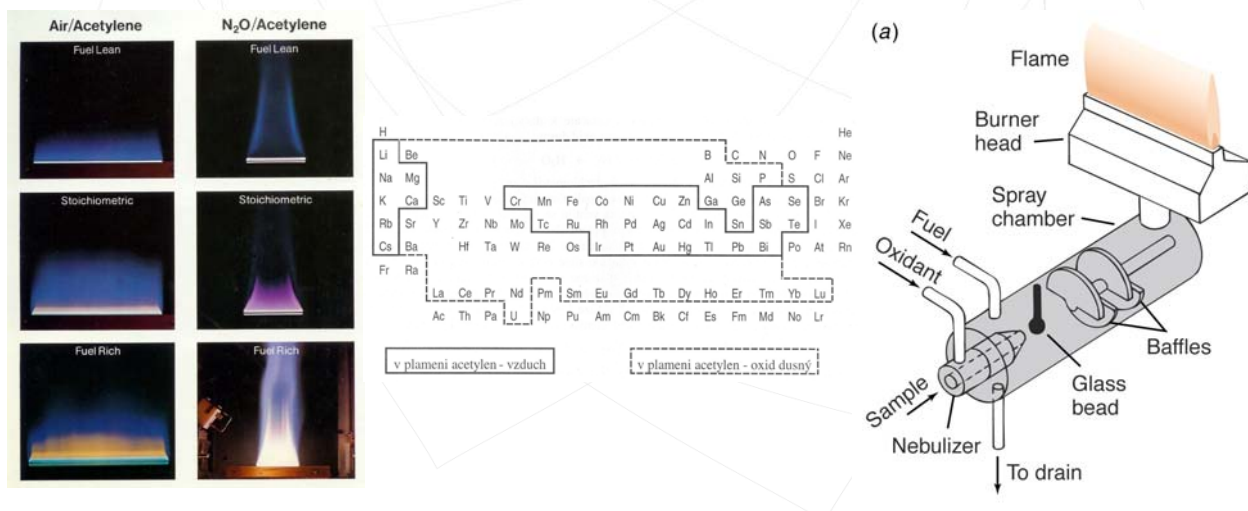


- Plameny se liší přítomností radikálů a teplotou!
- Chemické reakce v plameni – plamen obsahuje řadu radikálů a atomů, které se podílejí na reakci s analytem a vedou k tvorbě oxidů, hydroxidů, hydridů apod.:
 - disociace – závisí na teplotě a povaze molekuly,
 - redukce – disociace oxidů a jejich redukce v tzv. mezireakční zóně,
 - ionizace prvků (je v AAS nežádoucí).



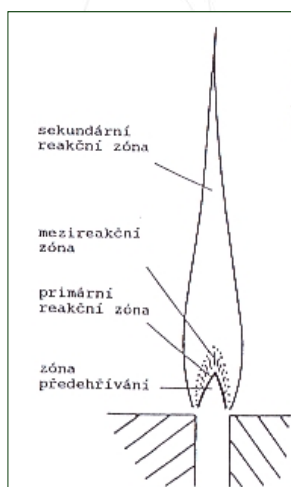
Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – plamenová atomizace



Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – plamenová atomizace



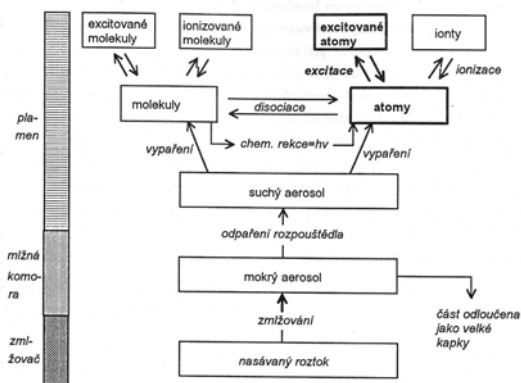
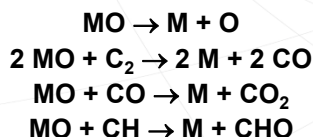
- **Struktura plamene:**
 - **Předehřívací zóna** – zahřátí plynů na zápalnou teplotu (300-500 °C).
 - **Primární reakční zóna** (zvětšuje se s množstvím paliva) – probíhá zde hoření a radikálové reakce, které způsobují molekulární emise.
 - **Mezireakční zóna (REDUKČNÍ PODMÍNKY)** – není ovlivňována O₂ z okolní atmosféry a oxidovadlo bylo spotřebováno v primární zóně. **Redukční radikály:** CO, CN, C₂, CH, NH. Místo s nejvyšší τ v plamenu.
 - **Sekundární reakční zóna** – dohořívání způsobené difusí O₂ z atmosféry (OXIDACNÍ PODMÍNKY). Tvoří se **oxidační radikály:** O, OH, NO, NCO.
- **Analytické využití:** mezireakční zóna a těsně nad ní.
- **Optimalizace:** výška pozorování a složení plamene pro každý prvek.



Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – plamenová atomizace

- Plamen vykazuje nízkou účinnost atomizace kvůli velkému naředění vzorku.
- Základní pochody v plamenu. \longrightarrow
- Atomizace nastává v důsledku tepelné disociace vazby prvek-kyslík (M-O) a reakcí oxidů s radikály, které jsou součástí plamene (např. C_2 , CO či CH):



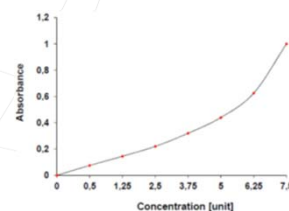
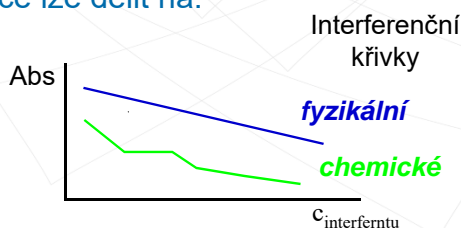
Pochody při plamenové atomizaci



Univerzita Palackého
v Olomouci

INTERFERENCE

- Interference = efekt rozdílné velikosti signálu, kterou získáme pro stejnou koncentraci analytu v čistém „standardu“ a za přítomnosti doprovodných složek (matrice).
- Interference se dělí na:
 - SPEKTRÁLNÍ = nespecifická absorpce způsobená složkami matrice – eliminuje kompenzace nespecifické absorpce.
 - NESPEKTRÁLNÍ – vliv složek matrice měnící citlivost (tj. velikost signálu).
- Nespektrální interference lze dělit na:
 - fyzikální,
 - chemické.





Univerzita Palackého
v Olomouci

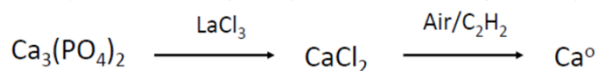
Nespektrální interference – plamenová atomizace

– Fyzikální:

- vliv hustoty, viskozity a povrchového napětí vzorku → různý rychlost zmlžování a vznik různé velikosti kapek,
- př.: vzorek v organickém rozpouštědle, přímá analýza krevního séra či moči,
- nezávisí na analytu,
- eliminace: matricová kalibrace, metoda přidavku standardů.

– Chemické v kapalně fázi:

- změna v těkavosti analytu tvorbou termicky stabilních sloučenin – zejména kovy alkalických zemin v matrici s fosforečnany, sírany, chloristany či boráty.
- eliminace: plamen s vyšší teplotou, použití uvolňovacích činidel – LaCl_3 .



Univerzita Palackého
v Olomouci

Nespektrální interference – plamenová atomizace

– Chemické v plynné fázi:

- částečná ionizace analytu – ionty nemohou absorbovat záření ze zdroje,
- změna v ionizační rovnováze volných atomů způsobená matricí nebo složkami plamene,
- zejména alkalické kovy, částečně kovy alkalických zemin,
- použití tzv. ionizačních „pufrů“ – CsCl , plamen s nižší teplotou.

– Studium přítomnosti interferencí:

- analýza ředěných vzorků – lineární vztah mezi ředěním a absorbancí,
- interferenční studie – přidavky potenciálního interferentu do vodného standardu,
- testování výtěžnosti přidavku standardu do vzorku (tzv. „spikování“).



Univerzita Palackého
v Olomouci

ELEKTROTERMICKÁ ATOMIZACE



Univerzita Palackého
v Olomouci

AAS – elektrotermická atomizace (ETA)

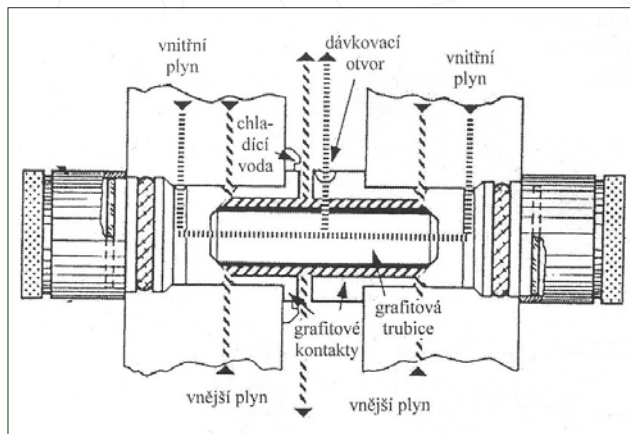
- FA nedosahuje detekčních mezí potřebných pro řadu aplikací (LOD pro FA \approx mg/l, ETA \approx μ g/l). FA má výrazně vyšší spotřebu vzorku než ETA.
- ETA: atomizátor obvykle ve tvaru trubičky (Massmanova konstrukce) je zahříván na teplotu potřebnou pro vznik volných atomů pomocí elektrického proudu:
 - odporově vyhříváné – vkládá se napětí na konce atomizátoru.
 - kapacitně vyhříváné – vkládají se opačné elektrické náboje.
 - indukční – využívá se indukce elektromagnetického pole.
- Jako materiál atomizátoru se používají zejména různé modifikace grafitu a okrajově některé těžkovytavitelné kovy, např. a W.

	Max. teplota ohřevu	Max. rychlost ohřevu	Měrný elektrický odpor
C	3000 °C	2000–3000 °C/s	2,0 W.cm.10 ⁻³
W	3200 °C	10000 °C/s	0,005 W.cm.10 ⁻³



Univerzita Palackého
v Olomouci

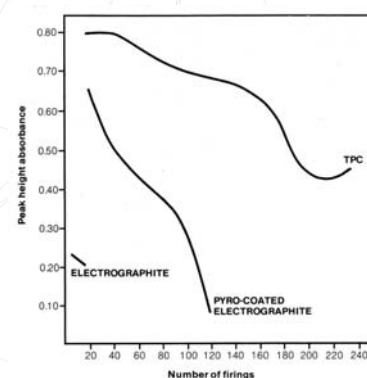
Atomizační hlavice (Massmanova konstrukce)



Univerzita Palackého
v Olomouci

Modifikace a úpravy grafitu

- Kyvety (trubičky) pro ETA se vyráběly z vysoce čistého polykrystalického elektrografitu – je chemicky odolný a mechanicky pevný. Má však velkou viskozitu povrchu, která umožňuje vsakování vzorku do struktury acénových vrstev grafitu \Rightarrow paměťové efekty, dochází i ke tvorbě karbidů s některými prvky (Ti, Zr, W, Ta), ty nelze stanovit. Dnes se již nepoužívá.
- V současnosti se **polykrystalický elektrografit** pokrývá pro zvýšení chemické odolnosti **vrstvou pyrolytického uhlíku**, která je téměř neporézní, je optimalizována reaktivita povrchu během atomizace a sníženy paměťové efekty i tvorba karbidů.
 - Problém způsobuje „prokorodování“ pyrolytické vrstvy působením kyselin. Trendem jsou tzv. long-life kyvety se silnější pyrolytickou vrstvou.



Porovnání účinnosti atomizátorů: 100 μg Mo + 1% HNO_3 + 0,5 % Fe a HClO_4 ; T = 2750 °C

TPC – kyveta z pyrolytického uhlíku



Univerzita Palackého
v Olomouci

Dávkování vzorků do ETA

- Kapalné vzorky (95% aplikací):

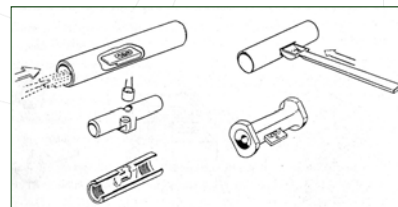
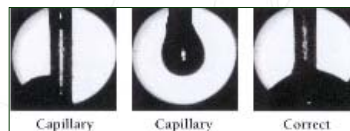
- $V = 5\text{--}100\ \mu\text{l}$, automatické podavače mají lepší RSD.

- Suspenzní technika:

- Tzv. slurry sampling – pevný vzorek se nemele na definovanou velikost a dávkuje se v podobě homogenní suspenze pomocí automatického podavače.
- Komplikace s kalibrací – nedostupné standardy.

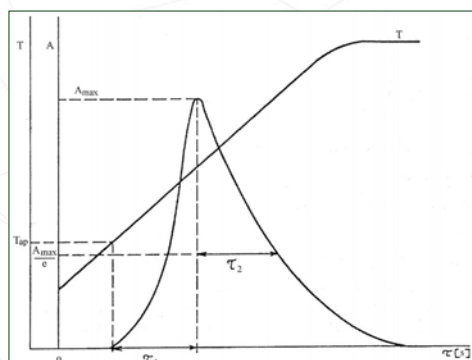
- Pevné vzorky (tzv. direct solid sampling):

- Málo běžný způsob zejména kvůli problematické kalibraci – nedostupné kalibrační standardy.
- Používá se pro obtížně či zdlouhavě rozložitelné vzorky, př. keramika, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiC, TiC. Po namletí se dávkuje přímo do grafitové kyvety.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Časový průběh absorpance v ETA – atomizační pík



T_{ap} – teplota objevení signálu, τ_1 – doba atomizace, τ_2 – střední doba setrvání atomů

- Atomizační pík vzhledem k diskrétnímu dávkování vzorku do ETA na začátku měření. Rozdíl od FA, kde se vzorek přivádí do zmlžovače kontinuálně po celou dobu měření.
- Vyhodnocení absorpance – plocha či výška píku.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Atomizační procesy v ETA

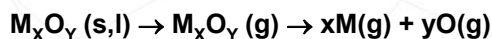
- 2 skupiny dějů:
 - děje vedoucí ke vzniku volných atomů,
 - děje vedoucí k zániku nebo odstranění atomů z optické osy.
- **Dělení procesů z hlediska časové posloupnosti:**
 1. Vypařování analytu v molekulární a atomární formě – viz další slide.
 2. Disociace molekulárních forem analytu v plynné fázi a následné reakce volných atomů se složkami atmosféry v atomizátoru – viz další slide.
 3. Reakce mezi povrchem atomizátoru a složkami plynné atmosféry za vysoké teploty:
 - sorpce kyslíku – tvoří se různé oxidy stabilní do 950 °C,
 - chemisorpce a tvorba termicky stabilních sloučenin,
 - interakce grafitu s analytem za tvorby lamelárních sloučenin mezi jednotlivými acénovými vrstvami grafitu.
 4. Fyzikální transportní děje v atomizátoru vedoucí k výstupu volných atomů:
 - zánik atomů ve vnitřním prostoru atomizátoru,
 - výstup atomů na koncích atomizátoru či dávkovacím otvorem konvencí inertním plynem, tepelnou expanzí nebo koncentrační difuzí.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Mechanismy atomizace v grafitovém atomizátoru (ad 1 a 2 z předchozího slidu)

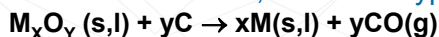
1. Vypaření jako oxid, následná disociace:



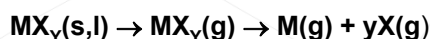
2. Termický rozklad v pevné fázi:



3. Redukce na kov v kondenzované fázi, následné vypaření:



4. Vypaření halogenidu a jeho následná disociace:

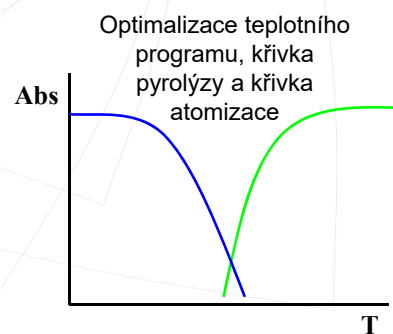
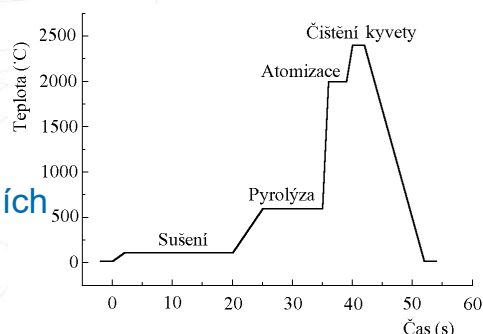




Univerzita Palackého
v Olomouci

Teplotní program v ETA

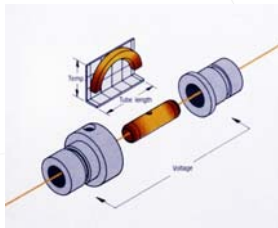
- Analýza v ETA má několik fází (teplotních kroků), které se důkladně optimalizují.
- Teplotní krok je charakterizován:
 - rychlostí nárůstu teploty,
 - dobou zdržení (tj. doba, po kterou je teplota udržována),
 - typem inertního plynu.
- Spojení teplotních kroků = teplotní program:
 1. Fáze sušení (100–120 °C)
 2. Fáze pyrolýzy (rozkladu, 400– 000 °C)
 3. Fáze atomizace (1800–2700 °C)
 4. Fáze čištění
 5. (Fáze chlazení)



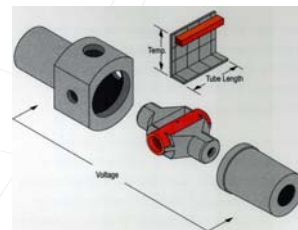
Univerzita Palackého
v Olomouci

Teplota v atomizátoru

- Rozhodující faktor ovlivňující atomizační mechanismus je **teplota v atomizátoru – její časový průběh a rozložení v prostoru**.
- Teplota atomizátoru na počátku atomizace po určitou dobu roste a pak je konstantní v čase ale ne v prostoru – teplotní gradient podél osy atomizátoru.
- Neizotermičnost atomizačního děje je příčinou negativních jevů (kondenzace v chladnější části, reakce volných atomů s matricí).
- „Odstranění“ neizotermičnosti:
 - prostorová \Rightarrow příčně vyhříváné atomizátory,
 - časová \Rightarrow L´vovova platforma.



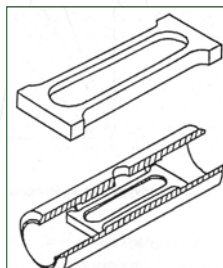
Podélně vyhříváný atomizátor (vlevo) = nekonstantní teplota.
Příčně vyhříváný atomizátor (vpravo) = prostorově konstantní teplota; zhoršení LOD kvůli kratší optické dráze.



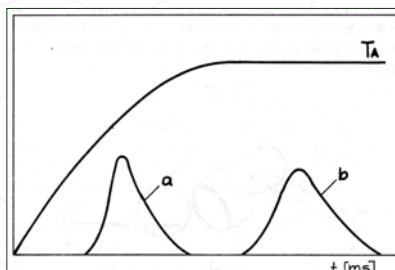


Univerzita Palackého
v Olomouci

Časová neizotermičnost



L'vovaya platforma z
pyrolytického uhlíku
a její umístění v
grafitové kyvetě



T_A – teplota plynné fáze
a – atomizace z
povrchu/stěny kyvety
b – atomizace z
povrchu platformy

- Vzorek z platformy se vypařuje do atmosféry o konstantní teplotě → platforma zpozdí vypařování, dokud stěna a plyn nejsou stejně teplé.
- 3 složky vyhřívání platformy:
 - zářivé teplo ze stěn atomizátoru,
 - horký inertní plyn (má být co největší),
 - tepelná vodivost dotykem platformy a kyvety (má být co nejmenší).



Univerzita Palackého
v Olomouci

ETA – vývojové směry

- **STPF koncept** (*Stabilized Temperature Platform Furnace*) = opatření pro ideální podmínky atomizace, zahrnuje: použití platformy a modifikátoru, rychlý ohřev, zastavení vnitřního inertu během atomizace, vyhodnocování absorpance pomocí plochy píku.
- **Nové možnosti díky HR-CS-AAS:**
 - Stanovení nekovů (př. P, S, F, Cl, Br, I) přes tvorbu molekul (př. PO, CS, GaF, CaF, BaI), sleduje se absorpce záření molekulami, proto se nazývá molekulová absorpční spektrometrie (MAS). Metoda má LOD $\approx 10^{-1} - 10^0$ mg/l.
 - Simultánní stanovení dvou či více prvků, které mají velmi podobné atomizační podmínky. Popsáno např. simultánní stanovení Cr a Fe v ropě či Mo a Ti v moči.
 - Stanovení izotopového složení: díky vysokému rozlišení lze odlišit maxima některých izotopů, např. ^{10}B a ^{11}B se na čáře 208,9 nm liší o 2,5 pm.
- **Stanovení nanočástic:** odlišení nanočástic prvku od jeho iontu v roztoku pomalým ohřevem ETA na atomizační teplotu – signály nanočástic jsou opožděné oproti signálu rozpuštěného analytu.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Nespektrální interference v ETA

- **Interference v kondenzované fázi:**
 - změna rozložení analytu na atomizační podložce,
 - změna nasákavosti atomizační podložky – koroze HClO_4 ,
 - vznik snadno těkavé sloučeniny a ztráty analytu během termické úpravy (pyrolýzy),
 - vznik termicky stabilní sloučeniny a její nedostatečná atomizace.
- **Interference v plynné fázi:**
 - posun disociační rovnováhy,
 - změna rychlosti výstupu analytu z atomizátoru.
- **ELIMINACE:**
 - použití modifikátorů,
 - zvýšení izotermičnosti atomizace,
 - použití jiného atomizačního povrchu (okrajová záležitost).



Univerzita Palackého
v Olomouci

Modifikátory matrice

- Jsou to látky, které jsou schopny ovlivnit průběh pyrolýzy (termické úpravy) nebo atomizační mechanismus, přičemž nesmí obsahovat stanovovaný prvek.
- **Principy působení modifikátorů:**
 - Pokles nespecifické absorpce během atomizace tím, že matrice je převedena na těkavější formu o vytéká z atomizátoru před atomizací.
 - Zvýšení účinnosti atomizace pomocí stabilizace analytu do vyšších teplot. Je možné použít vyšší atomizační teplotu a lépe rozložit matrici.
- **Příklady působení modifikátorů:**
 - Redukce na kov a tvorba intermetalických sloučenin (Pd, Ni): $\text{Pd} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pd}_3\text{Pb}$ nebo Pd_3Pb_2 .
 - Oxidace matrice – např. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ zvyšuje těkavost matrice.
 - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ stabilizuje analyt tvorbou termicky stabilních solí: $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.
 - Tvorba těkavých komponent – převedení těžce těkavé matrice v lehce těkavou (př. NH_4NO_3):

$$\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_3$$
 - Organická činidla (askorbová kyselina, EDTA) – tvorba komplexů s analytem či matricí.
- **Praktický směsný modifikátor:** $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.



Univerzita Palackého
v Olomouci

GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN



Univerzita Palackého
v Olomouci

Generování těkavých sloučenin

- Spočívá v selektivním převedení analytu z kapalného vzorku do plynné fáze pomocí vhodné chemické reakce vedoucí ke vzniku těkavé sloučeniny analytu.
- Pro generování těkavých sloučenin se používá:
 - generování těkavých kovalentních hydridů: As, Se, Bi, Ge, Sn, Te, Bi, Pb
 - metoda studených par – generování studených par Hg,
 - generování hydridů přechodných kovů např.: Ni, Co, Cu, Cd, Zn – nízká účinnost generování.
- **VÝHODY generování těkavých kovalentních hydridů:**
 - Oddělení analytu od matrice ⇒ vyšší koncentrace analytu v absorpčním prostředí a významné potlačení interferencí (matrice zůstane v kapalně fázi).
 - Možnost zařazení kolekčního prvku – zakoncentrování analytu např. zmrazením plynného hydridu v kapalném N₂ a následná atomizace.
 - Vysoká účinnost převodu analytu do atomizátoru – u těkavých sloučenin až 100 %, u pneumatických zmlžovačů 5–10 %.
 - Zvýšená citlivost vedoucí k nejnižším LOD ze všech atomizačních technik v AAS.

Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	B
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg	Pb	Bi	Po	A	

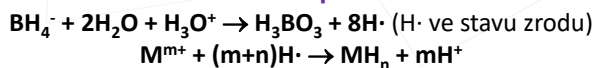


Univerzita Palackého
v Olomouci

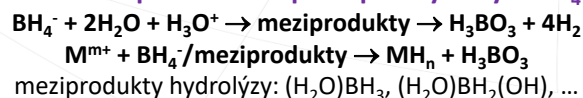
Generování kovalentních hydridů

- Fáze generování těkavých sloučenin:
 - převedení analytu na těkavou formu (např. hydrid) v kapalně fázi,
 - převod těkavé formy do plynné fáze a její transport,
 - atomizace těkavé sloučeniny (např. z $\text{SeH}_2 \rightarrow \text{Se}$).
- 1. Téměř výhradně se používá reakce s NaBH_4 (0,1–5% roztok stabilizovaný v NaOH) v kyselém prostředí (HCl); z 1 g NaBH_4 vzniká přibližně 2,4 l vodíku.
- 2. Okrajové využití pro výzkumné účely:
 - elektrochemické generování hydridů – redukce analytu na hydrid na povrchu katody, není nutno používat činidla,
 - fotochemické generování hydridů, opět bez redukčních činidel.
- Mechanismy generování s NaBH_4 :

Z r. 1979 – opouští se



Z r. 2010 – používá se – postupná hydrolyza BH_4^-



Univerzita Palackého
v Olomouci

Podmínky pro generaci hydridů (s NaBH_4)

- Podmínky tvorby těkavých hydridů vybraných prvků:

Analyt	Optimální oxidační stav	Podmínky	Hydrid
As	As³⁺	2 mol l⁻¹ HCl, předredukce s KI	arsan, AsH₃
Se	Se⁴⁺	6 mol l⁻¹ HCl, předredukce zahřátím	selan, SeH₂
Sb	Sb ³⁺	0,1 mol l ⁻¹ HCl, předredukce s KI	stiban, SbH ₃
Bi	Bi ³⁺	≈ 2 mol l ⁻¹ HCl	bismutan, BiH ₃
Ge	Ge ⁴⁺	pH 6	german GeH ₄
Te	Te ⁴⁺	≈ 2 mol l ⁻¹ HCl	tellan, TeH ₂

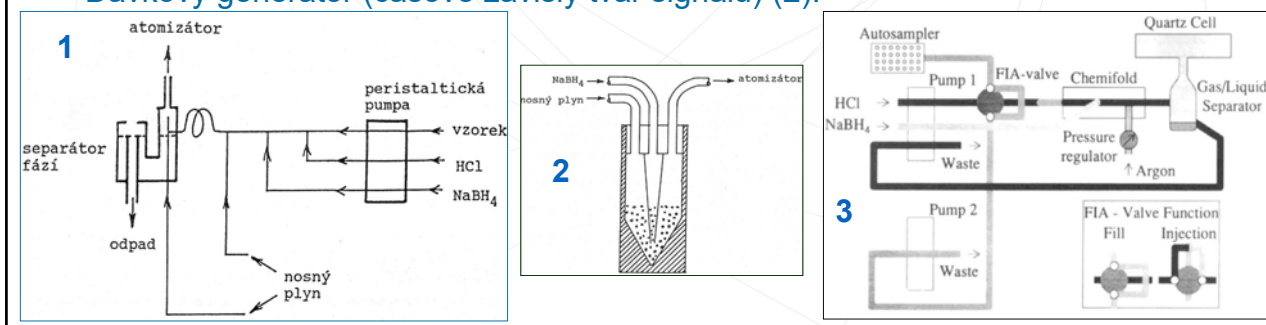
- Je-li analyt ve vyšším oxidačním stavu (As^{5+} , Sb^{5+} , Se^{6+}) musí se provést předredukce, např. As a Sb reakce s KI, Se zahřátí na vodní lázni.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Experimentální uspořádání generátorů

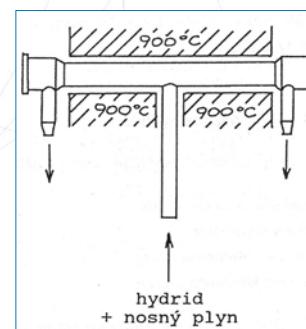
- Průtokový generátor:
 - Kontinuální generátor (signál má konstantní charakter) – v praxi nejběžnější typ generátoru (1).
 - Dávkování do proudu (FIA – flow injection analysis) – automatický systém přípravy a dávkování vzorku (3).
- Dávkový generátor (časově závislý tvar signálu) (2).



Univerzita Palackého
v Olomouci

Atomizace hydridů

- Vyhříváný křemenný atomizátor: trubice tvaru „ písmene T“ na $t = 600\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hydridy jsou přiváděny s inertním plynem. Atomizace v oblaku H radikálů vznikajících reakcí H_2 s O_2 .
 - Vyhřívání umístěním trubice nad hořák plamenové atomizace nebo v odporově vyhřívané pídce.
- V ETA – grafitový atomizátor: zachycení v atomizátoru $\sim 200\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ a následná atomizace $\sim 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 - Přívod vzorku kapilárou z inertního materiálu (křemen, Ti) do dávkovacího otvoru květy.
 - Grafitový povrch se modifikuje Ir (tzv. permanentní modifikátor).
- Difuzní plamen $\text{Ar} + \text{H}_2$ + difundující O_2 z okolní atmosféry – „malé“ hořáky – okrajové využití.





Univerzita Palackého
v Olomouci

Interference v HG-AAS

- **Interference se mohou projevit ve všech fázích analýzy:**
 - Při přípravě vzorku: ztráty analytu, nedokonalé rozložení matrice, neúplné převedení do správného oxidačního stavu.
 - Při generování: neúplné převedení do plynné fáze, reakce hydridů se sraženinami a koloidy vzniklými z iontů přechodných kovů.
 - Při atomizaci: těkavé látky unikající z reakční směsi (zejména hydridy dalších prvků) a drobné kapičky aerosolu unikající z generátoru. Náchylnější k těmto interferencím je atomizace v křemenném atomizátoru.
- **Eliminace interferencí:**
 - odstranění NO_x po rozkladu s HNO_3 odpařením jejich zbytků,
 - optimalizace přídavku redukčního činidla (askorbová kyselina, hydroxylamin, KI),
 - odstranění interferujících kovů před generováním – maskovací činidla, ředění vzorku, snížení koncentrace tetrahydroboritanu.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Stanovení Hg pomocí AAS

- Hg má dostatečnou tenzi par i za laboratorní teploty, při 20 °C činí tlak nasycených par 0,16 Pa (= 14 µg Hg v 1 l vzduchu).
- FA a ETA nemají dostatečnou citlivost pro stopovou analýzu, v praxi se pro stanovení Hg nepoužívají.
- **Metoda studených par** (cold vapor, CV-AAS) – využívá toho, že páry Hg jsou v monoatomickém stavu.
- Páry Hg lze ze vzorku získat:
 - chemickými reakcemi v roztocích,
 - termooxidačními reakcemi na suché cestě.
- Ke generování par v roztoku se využívá redukce okyseleného vzorku pomocí SnCl_2 nebo NaBH_4 a páry Hg jsou vedeny do křemenné trubice, kde dochází k absorpčnímu měření.
 - Kritickým krokem je příprava vzorku, kdy se Hg převádí do Hg^{2+} .
 - V případě nízkých c se k zakoncentrování používá amalgamátor.



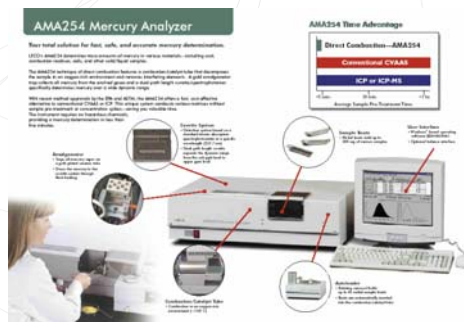
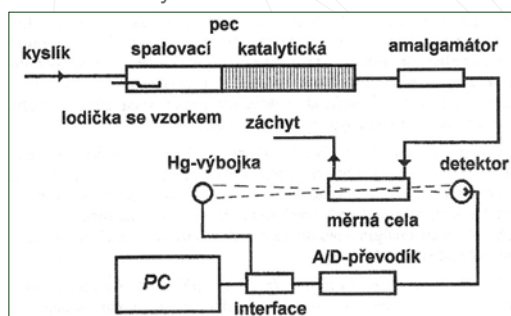


Univerzita Palackého
v Olomouci

Stanovení Hg pomocí AAS

– Termooxidační reakce na suché cestě:

- Vzorek až 250 μl či 250 mg se na Ni či Pt lodičce spálí v proudu O_2 , spaliny jsou při 650 $^\circ\text{C}$ vedeny do katalytické pece, kde se dokončí oxidace a zachytí oxidy N a S. Páry Hg se zkoncentrují v amalgamátoru. Po ukončení spalování se Hg uvolní rychlým zahřátím amalgamátoru a v měrné cele se analyzuje na principu AAS.
- V praxi jsou rozšířeny jednoúčelové analyzátoři s dostatečně nízkou LOD na tomto principu, např. český AMA 254.



Univerzita Palackého
v Olomouci

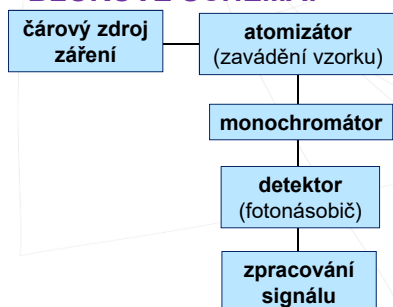
Atomová fluorescenční spektrometrie



Univerzita Palackého
v Olomouci

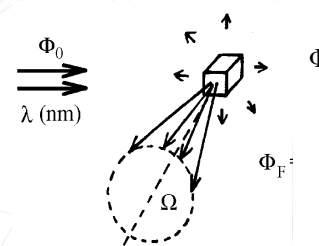
Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)

- AF je spektroskopický dvoufázový proces založený na absorpci záření atomy analytu v plynné fázi a následné deexcitaci těchto atomů doprovázené emisí záření.
- Oba procesy jsou charakteristické pro každý prvek a jsou doprovázeny absorpcí a emisí specifické vlnové délky.
- **BLOKOVÉ SCHÉMA:**



AF spektrometr má analogické uspořádání jako AA spektrometr, fluorescenční záření se měří kolmo k budícímu zdroji.

$$\Phi_F = \frac{\Omega}{4\pi} \varphi_F (\Phi_0 - \Phi)$$



Φ_F – fluorescenční tok
 Φ_0 – absorbovaný tok
 Ω – pozorovaný úhel



Univerzita Palackého
v Olomouci

Fluorescenční záření a jeho intenzita

- Fluorescenční záření je emitováno do prostorového úhlu 4π (tj. do všech směrů), měřený fluorescenční signál závisí na pozorovaném úhlu Ω .
- Intenzita fluorescenčního záření závisí na:
 - intenzitě excitačního zdroje,
 - koncentraci volných atomů v atomizátoru,
 - kvantovém výtěžku fluorescence (φ_F) – nabývá hodnot 10^{-3} až 10^{-4} , tzn. že maximálně 1 foton z 1000 excitovaných vyzáří fluorescenční foton,
 - rozsahu samoabsorpce v atomizátoru.

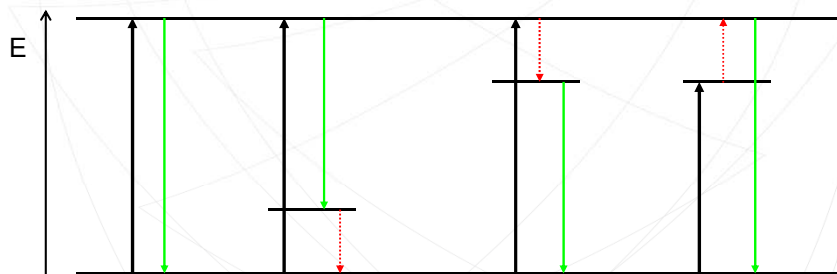
$$\varphi_F = \frac{N_{emit}}{N_{abs}}$$

- Intenzitu negativně ovlivňuje:
 - Zhášení fluorescence: kolize excitovaných atomů s ostatními částicemi atomizátoru – předání E bez vyzáření fotonu.
 - Rozptyl fluorescenčního záření: na nevypařených částicích v atomizátoru a na optice spektrometru vede k zvýšení měřeného pozadí.
 - Emise záření z atomizátoru, typicky z plamene – snižuje se modulací excitačního záření.



Univerzita Palackého
v Olomouci

AFS – typy fluorescenčních přechodů



a – rezonanční AFS b – přímá čárová fluorescence

c – postupná fluorescence d – termicky asistovaná fluorescence

černé šipky = absorpce, zelené šipky = fluorescence, červené šipky = nezářivý přechod



Univerzita Palackého
v Olomouci

AFS – instrumentace

– Zdroje záření:

- Jako v AAS se používají jak čárové tak i kontinuální. Zdroj musí mít vysoký zářivý tok dostatečnou stabilitu, dlouhou životnost a být cenově dostupný.
- Výbojka s vysokou září (superlampa) – nepoužívanější zdroj u komerčních AFS.
- Výbojka s dutou katodou – okrajové využití kvůli nízké intenzitě.
- Laditelný barvivový laser – ideální excitační zdroj (vysoká intenzita a monochromaticnost záření) pokrývající UV i Vis oblast, krátká životnost a vysoká cena.
 - Využití laseru jako excitačního zdroje: LIF = laserem indukovaná fluorescence
- Xe vysokotlaká výbojka – s použitím vhodného monochromátoru umožňuje analyzovat více prvků současně, ale má nízkou intenzitu v UV oblasti.

– Atomizátory – další slide.

– Disperzní systémy:

- Nedisperzní spektrometry – vyšší fluorescenční intenzita, nižší LOD, spektrální interference.
- Spektrometry s mřížkovým monochromátorem – vhodné pro kontinuální zdroj, eliminuje interference.

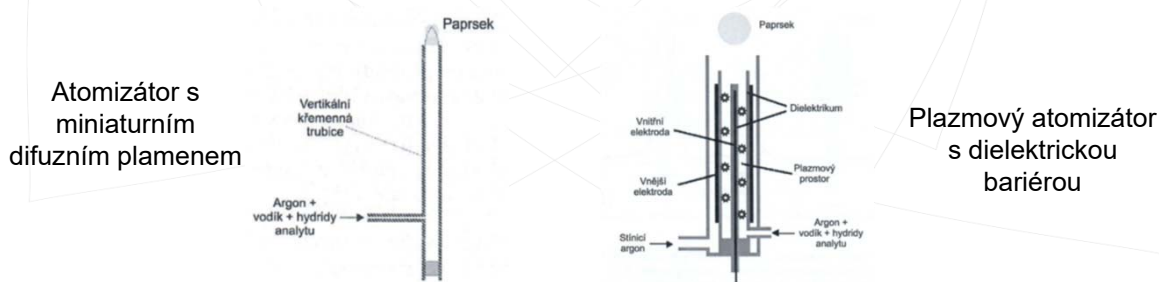
– Detektory – téměř výhradně fotonásobič.



Univerzita Palackého
v Olomouci

AFS – atomizátory

- Atomizátory úzce souvisí se způsobem zavádění vzorku. Dnes převažuje generování těkavých sloučenin či par Hg.
- 3 typy atomizátorů:
 - (1.) „Studené“ difuzní plameny – do směsi H₂ a Ar z atomizátoru difunduje O₂ z okolní atmosféry a při hoření dochází k atomizaci těkavých sloučenin.
 - (2.) Plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou – střídavé napětí mezi elektrodami v trubici vytváří netermické plazma, které vede ke vzniku H radikálů a ty následně atomizují analyt.



Univerzita Palackého
v Olomouci

AFS – atomizátory, postavení AFS

- 3 typy atomizátorů:
 - (3.) ETA – kombinace LIF s grafitovým atomizátorem, do kterého se dávkuje kapalný vzorek. Záření z atomizátoru je zrcadlem odráženo na optiku před detektorem. Má vysokou účinnost atomizace vzhledem k vysoké teplotě v atomizátoru.
- **POSTAVENÍ AFS v praxi:**
 - AFS je komerčně dostupná analytická metoda, nedosahuje rozšíření jako AAS, OES či ICP-MS.
 - Pro některé prvky má lepší LOD než AAS (např. Hg, Cd, hydridotvorné prvky), které jsou srovnatelné s ICP-MS. Pro jiné prvky je však LOD horší než u AAS.
 - AFS umožňuje kromě stanovení celkové koncentrace kovů i stanovení jednotlivých forem prvků (tzv. specií), často ve spojení se separačními metodami.
 - Stále není dostupný univerzální intenzivní zdroj excitačního záření.
 - INTERFERENCE – závisí na atomizační technice.