

ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky

Počátky dějin spektrální analýzy - **ISAAC NEWTON** (1643 - 1727) - pokus s hranolem, který postavil do cesty slunečním paprskům.

JAN MAREK MARCI z KRONLANDU (1595 Lanškroun), v roce 1648 vysvětlil princip duhy, popsal rozptyl světla, zavedl termín disperze světla

1940 - začátek fotoelektrického měření ve spektrální analýze, teoretické základy emisní spektrální analýzy, spektra prvků již byla známa - byly sestaveny tabulky spekter, vybrány nejvhodnější čáry pro analytické účely začínají první přístroje - spektrografy

1955 - **WALSH** - (1916-1998) navrhl použít atomové absorpce jako analytické metody –

FL-AAS nastává velký rozvoj, tuto metodu lze využít pro stanovení velkého množství prvků, až 65, důležité je, že lze stanovit nižší koncentrace než klasickou emisní technikou

1959 - **LVOV** - popsal a použil horizontální grafitovou pec - ET-AAS

1969 - **MASSMAN** - upravil kyvetu - dodnes používaná



Isaac Newton 1642 - 1727





Sir ALAN WALSH 1916 - 1998

1973 - první průmyslově vyráběné ICP

GREENFIELD, JONES, BERRY, WENDT

Analytické využití ICP znamenalo převrat ve spektrální analýze

- **SPEKTROSKOPIE** - název původně pro metody s vizuální detekcí, dnes obecný pojem
- **SPEKTROGRAFIE** - metody s fotografickou detekcí
- **SPEKTROMETRIE** - dnes nejužívanější pojem - metody s fotoelektrickou detekcí

Dochází k absorpci záření, kde snížení intenzity záření popisuje Bougher-Lambert-Beerův zákon

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

Kde A je absorbance, kterou měříme a je přímo úměrná koncentraci **c**, tloušce absorbující vrstvy **b** a absorpčnímu koeficientu **ε**, který je konstantní při dané vlnové délce.

METODY ATOMOVÉ OPTICKÉ SPEKTROMETRIE

jsou založeny na fyzikálním jevu známém jako

KIRCHHOFFŮV ZÁKON

Volné atomy v plynném stavu absorbují záření těch vlnových délek, které samy vyzařují - uplatnění tohoto principu tvoří základ historie všech metod atomové spektrometrie.

APLIKACE METOD ATOMOVÉ SPEKTROMETRIE

- určeny pro **anorganickou prvkovou analýzu** - lze stanovit až 65 elementů
- pouze výjimečně pro nepřímá stanovení
- dnes představují asi 90% všech aplikací z této oblasti
- (zbytek elektrochemické metody, UV, VIS, klasické metody)
- dostupné metody, splňují všechny požadavky
- analýzy pevných vzorků, **kapalin**, suspenzí, par, plynů
- přístroje laboratorní, terénní i pro kontinuální analýzy
- přístroje jednoprvkové, víceprvkové i plně multiprvkové (i izotopy lze stanovovat)
- citlivost od % až 10^{-9} g/l (nanogramy)
- rychlost analýzy (i pod 1 minutu)

UPLATNĚNÍ

- ochrana životního prostředí
- lékařství
- potravinářství
- biochemie, biologie, analýzy biologických materiálů
- kontrola výrob, metalurgie, strojírenství
- vědecké instituce, všude, kde je třeba anorganická analýza

ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE

- soubor metod studujících a prakticky využívajících interakce elektromagnetického záření a atomů
- jde o takové jevy, při nichž dochází mezi atomy a zářením k výměně vymezeného množství energie-kvantovaného množství energie

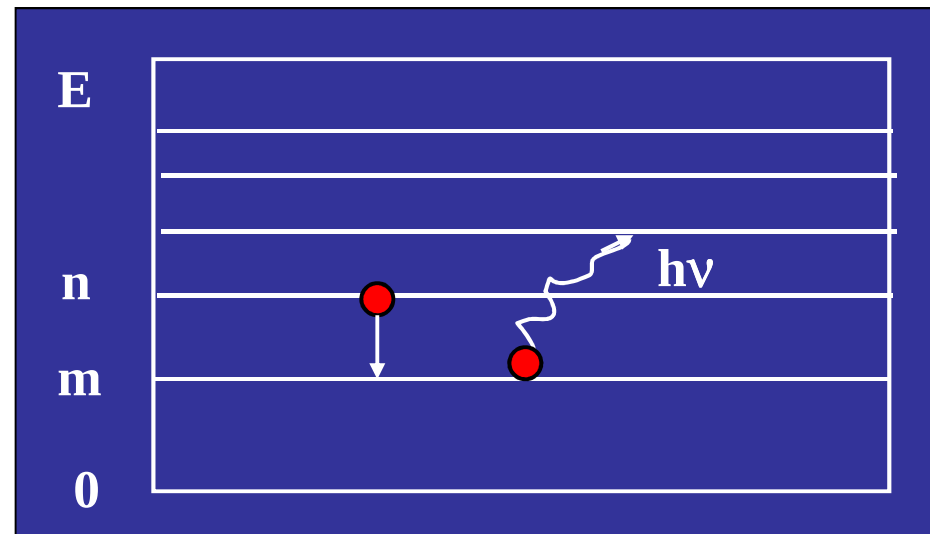
Atomová absorpční spektrometrie

- I. AAS s atomizací v plameni - plamenová AAS**
- II. AAS s elektrotermickou atomizací**
- III. Generování těkavých sloučenin - hydridová technika - pro As, Sb, Sn, Se, Te, (Bi, Pb, Ge)**
- IV. Metody stanovení Hg**

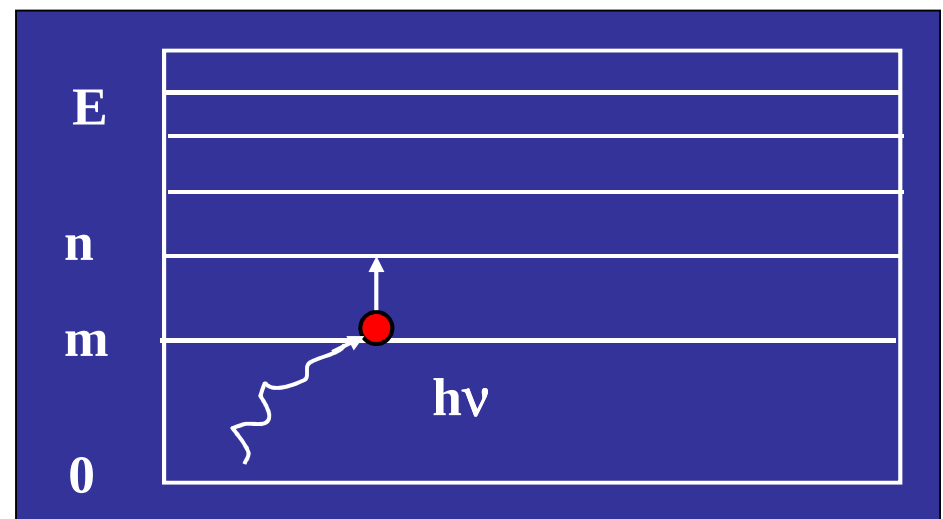
Optická emisní spektrometrie

- I. Plamenová fotometrie**
- II. Spektrografie – dnes už historie**
- III. Optická emisní spektrometrie s buzením v plazmatu**

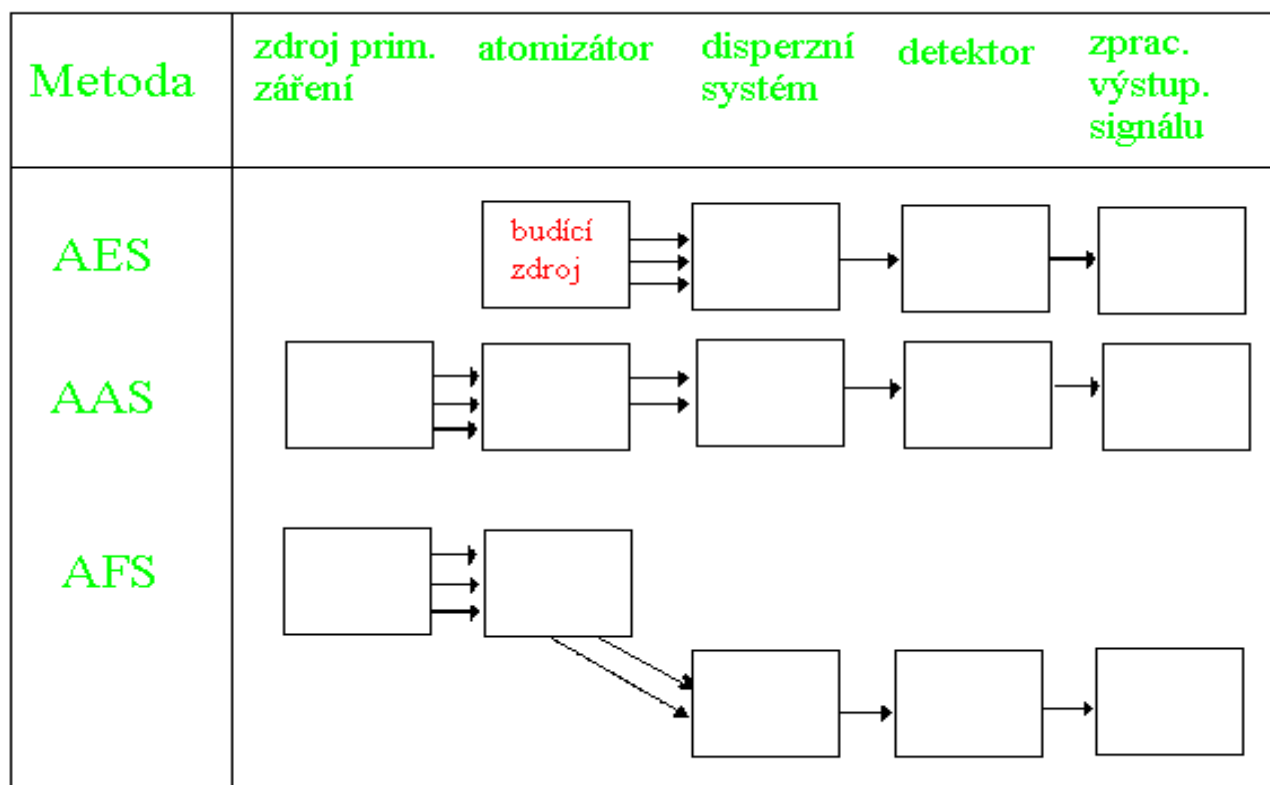
Ad 1) atom vybuzen do energeticky bohatšího stavu, je excitován dochází k přeskočení valenčního e^- na některou z nižších hladin při současném vyzáření fotonu $E = h \cdot \nu$ **EMISE**



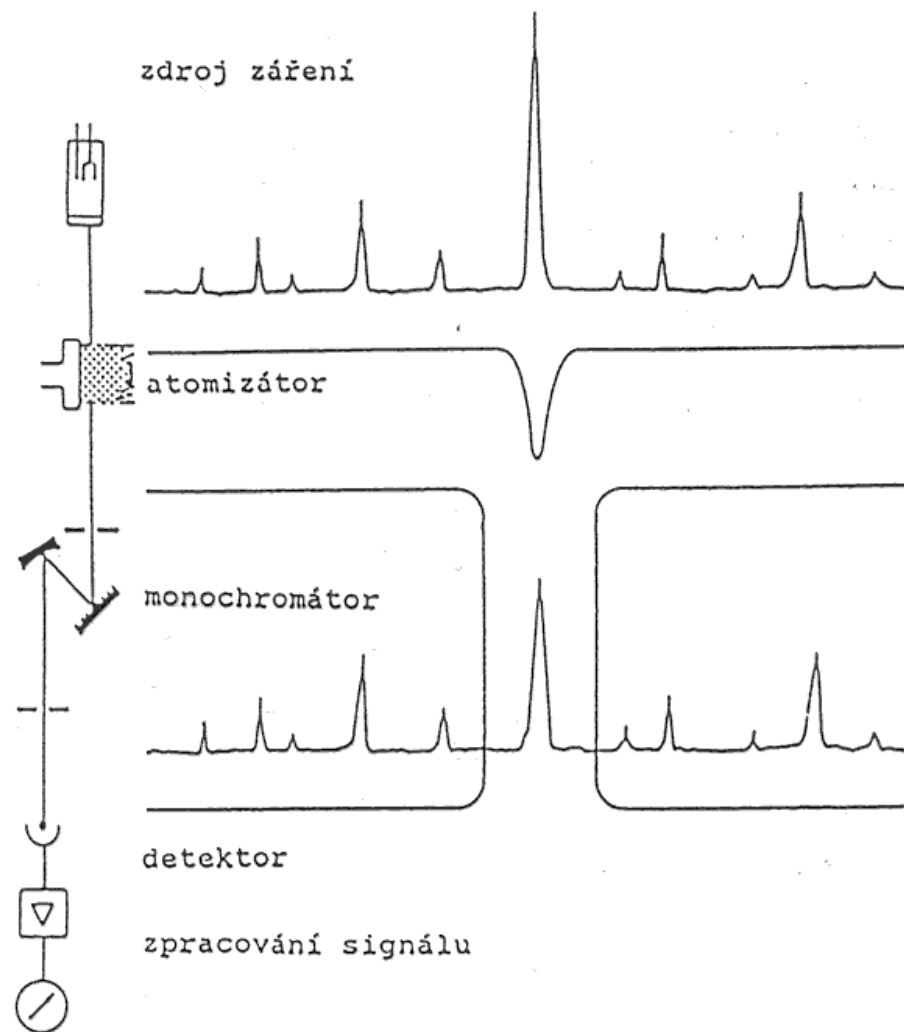
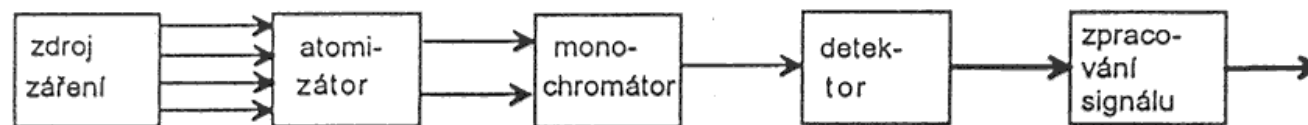
Ad 2) při absorpci dochází k pohlcení fotonu a přechodu valenčního e^- na vyšší energetický stav **ABSORPCE**



ZÁKLADNÍ FUNKČNÍ SCHEMA



INSTRUMENTACE METOD AAS



ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

1. ZDROJE PRIMÁRNÍHO ZÁŘENÍ

Požadavky: a) stabilní
b) cenově přijatelné
c) dobrou životnost

V AAS se užívají výhradně čárové zdroje záření (záření soustředěné do úzkých spektrálních intervalů) - pološířka 0,002 nm

I. VÝBOJKY S DUTOU KATODOU (HCL)

Nejpoužívanější jednoprvkové, ale i víceprvkové - emitují spektrum několika prvků (omezeno překryvy emisních čar - možné jsou jen některé kombinace), víceprvkové - menší životnost, menší citlivost

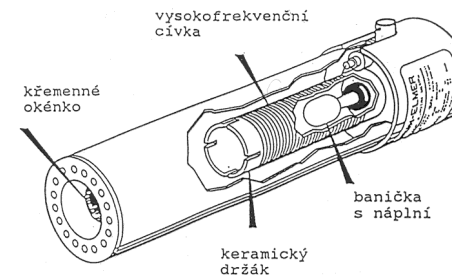
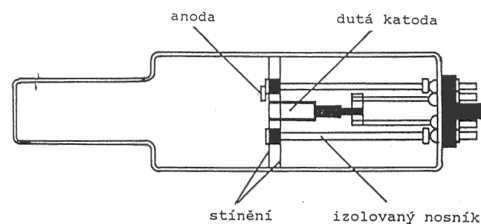
Fce-založena na tvorbě doutnavého výboje v dutině katody, vkládá se na výbojku potenciálový spád (200 až 600 V), žhavicí proud od 3 -25 mA,

životnost dána stabilitou tlaku plnicího plynu (kolísání intenzity)

II. BEZELEKTRODOVÉ VÝBOJKY (EDL)

Intenzita emitovaného záření až o řád vyšší (ta je nutná hlavně pod 220 nm As, Se, Pb, P). V baničce směs čistého prvku, ta je umístěna do pole cívky generátoru, radiofrekvenčně buzené výbojky (frekvence 20 až 50 MHz) vyšší náklady, nižší životnost, **vyžadují přesně stabilizovaný zdroj-napájecí zdroj-drahé**

Katoda z materiálu
který chci stanovovat



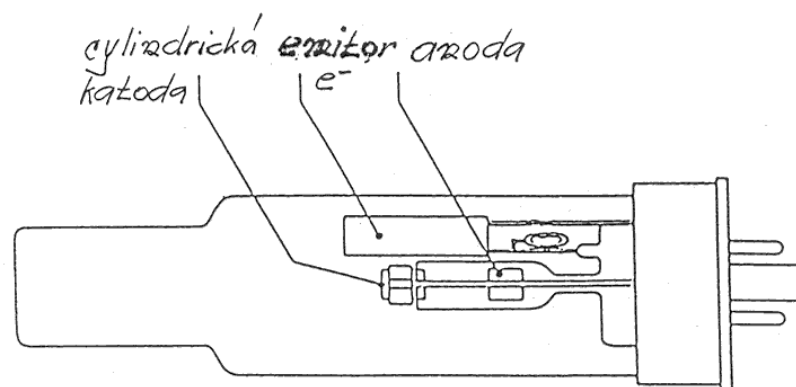
EDL výbojka f. Perkin Elmer (USA)

Výbojka s dutou katodou

Buzení radiofrekvenční, plnicí plyn Ar, Ne, He

III. SUPER LAMPY

V posledních letech, intenzita čar 5-75x vyšší, dlouhá životnost (vyšší než u HCL), vyšší linearita kalibrací (u některých prvků), oproti výbojce s dutou katodou zde homogenní buzení v celém objemu (potlačena samoabsorpce), dražší, ale nižší náklady než u EDL



Super lampa Photron, podobné HCL, navíc je zde emitor e^- a cylindrická katoda

2) ATOMIZÁTOR - PLAMEN, KYVETA

Má funkci zdroje a rezervoáru volných atomů a slouží i jako absorpční prostředí

Podle typu atomizátoru a způsobem vnášení analytu

- **AAS s atomizací v plameni - PLAMENOVÁ AAS**
(Flame Atomization AAS, FL-AAS, FA AAS)
- **AAS s elektrotermickou atomizací**
ET-AAS

I. PLAMENOVÁ AAS - 1955 WALSH

Princip: převedení roztoku na aerosol ve zmlžovači a zavádění aerosolu do laminárního předmíchávaného plamene, vzorek se zmlží ve zmlžovači - vzniká aerosol, ten naráží na kuličku, dál postupují jen nejmenší kapky, dochází ke smíchání se směsí oxidovadla a paliva a jde do hořáku

Účinnost: pouze 10%, ostatní jde do odpadu, spotřeba vzorku minimálně 5 ml, rychlost nasávání 5ml/min

Pro zmlžování pneumatické zmlžovače, cenově dostupné, nižší účinnost- závislá na viskozitě vzorku

Materiál: plasty, titan, slitiny Ir

Pro viskozní kapaliny- vysokotlaký zmlžovač, menší spotřeba vzorku, vyšší účinnost

Hořáky: štěrbinové, vyrobené z nerez, titanu

Stanovení obecně **mg/l**, ale u řady elementů podstatně citlivější, až o 3 řády

TYPY VYUŽÍVANÝCH PLAMENŮ

Palivo: **acetylén**, vodík, propan-butan

Oxidovadlo: **vzduch, oxid dusný**

Experimentální teplota

$C_2H_2 + \text{vzduch}$ 2 500 K

$C_2H_2 + N_2O$ 2 990 K

$H_2 + \text{vzduch}$ 2 300 K

$H_2 + N_2O$ 2 900 K

Propan + vzduch 2 200 K

Podle typu plamene - speciální hořáky

$C_2H_2 - \text{vzduch}$ 10 cm

$C_2H_2 - N_2O$ 5cm

univerzální- ale nižší citlivost

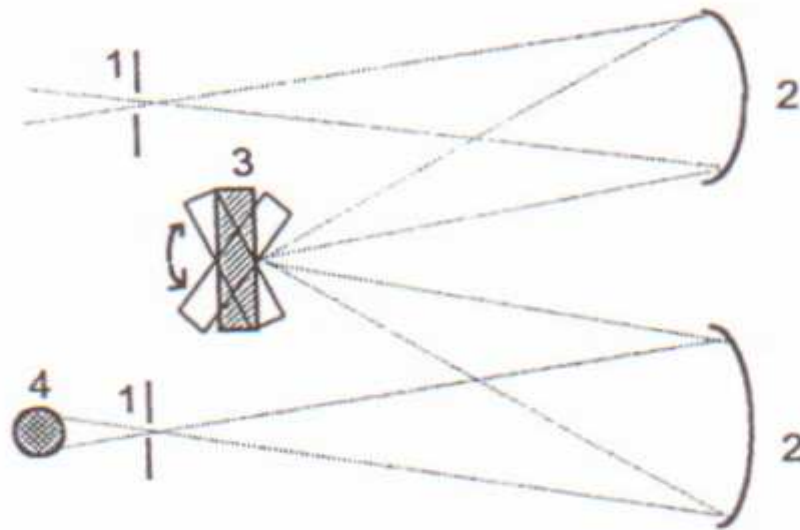
Poměrem plynů měním teplotu plamene, plamen není homogenní v celé délce

Optimalizace - plyny a výška hořáku

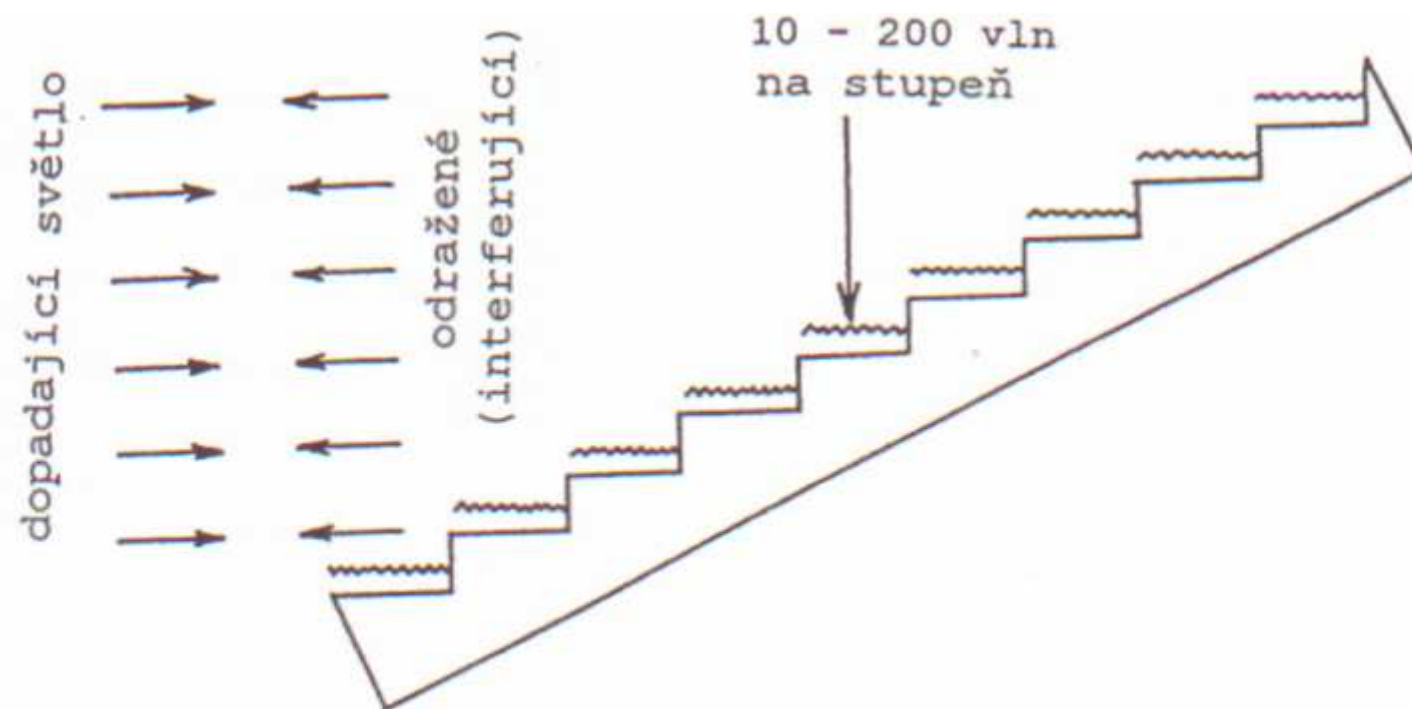
3) OPTICKÝ SYSTÉM - Monochromátor

- **Úkol** - vést paprsek ze zdroje skrz absorpční prostředí do disperzního prvku, ten izoluje příslušný spektrální interval a po výstupu fokusuje záření na detektor
- V AAS je disperzní prvek výhradně **monochromátor**, zde není třeba taková rozlišovací schopnost jako u emisních metod, neboť funkci disperzního prvku částečně přebírá už zdroj.
- Úkol monochromátoru je separovat určitý interval λ - $\Delta\lambda$ ze spektra (u AAS 0,2- 2,0 nm) po výstupu z disperzního prvku fokusovat záření na detektor

- Nejjednodušší – Litrovo - dříve
- Dnes většinou uspořádání **Ebertovo** u lepších přístrojů **Czerny-Turner**, nebo **Echelle** monochromátor



Monochromátor typu Czerny-Turner
 1 - vstupní a výstupní štěrbina, 2 - fokusující
 zrcadla, 3 - otočná difrakční mřížka,
 4 - detektor (fotonásobič)



Odraz záření na echelle mřížce

4. Detektor

V AAS se jako detektory záření používají téměř výhradně fotonásobiče (plošné detektory).

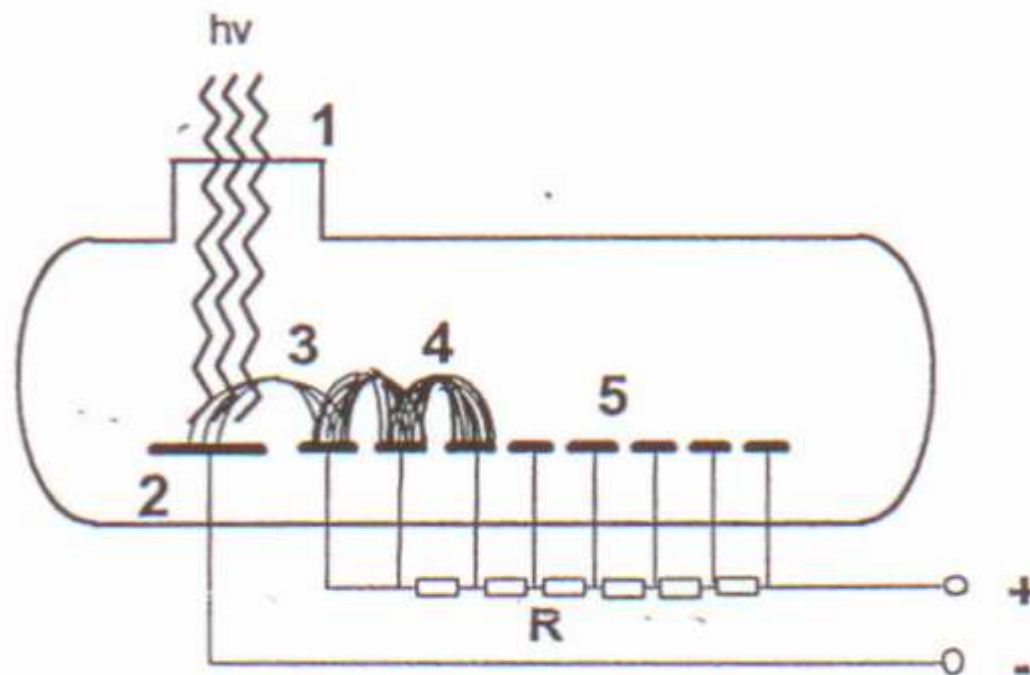


Schéma fotonásobiče s bočním vstupem

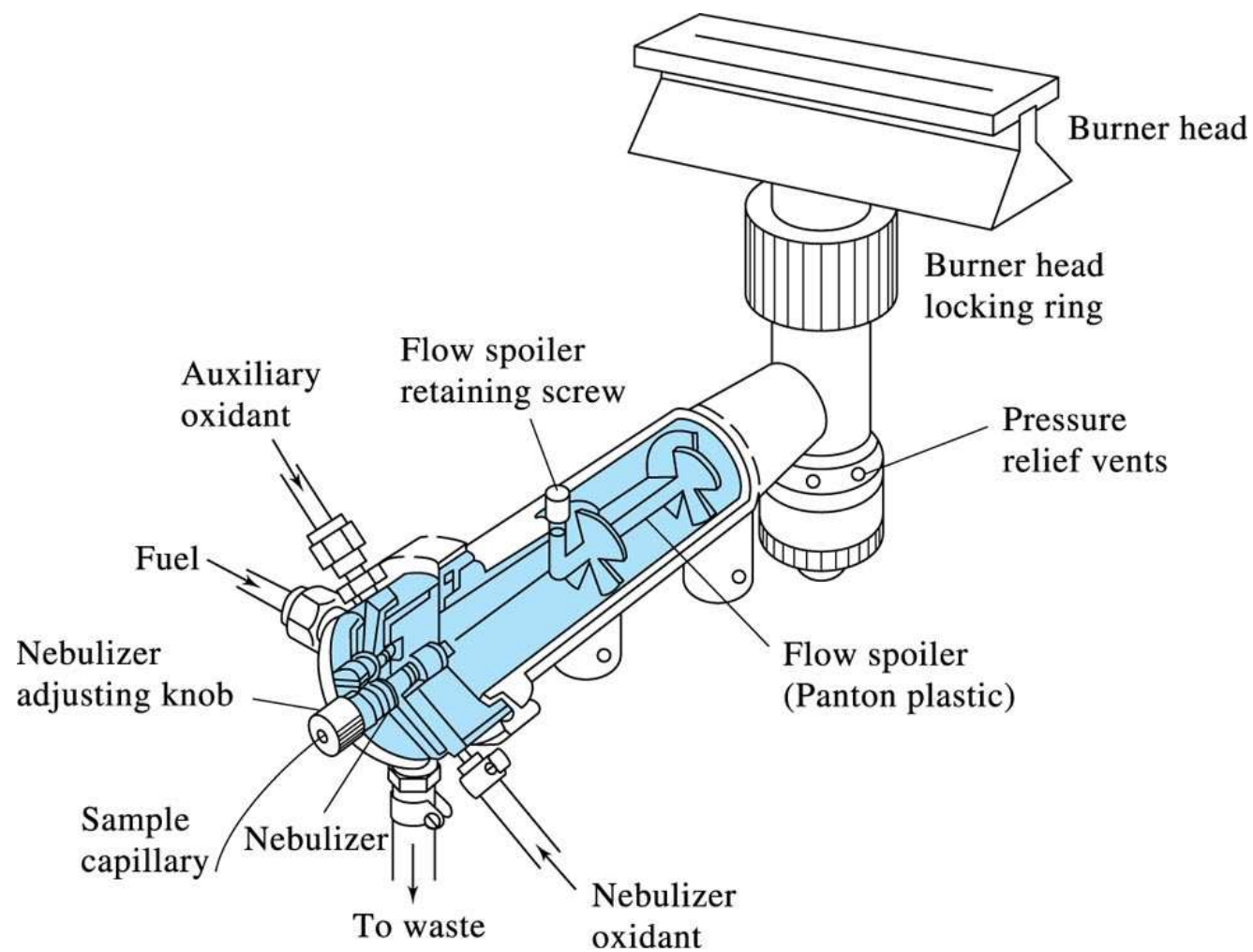
- 1- křemenné okénko, 2 - fotokatoda, 3 - primární elektrony,
4 - pomnožené sekundární elektrony, 5 - systém dynod

Princip: dopadem fotonu na světlocitlivou vrstvu dojde k vyražení elektronu, který je urychlen v elektrickém poli a přitažen na první z dynod. Dopad e na dynodu způsobí vyražení několika sekundárních e(max.4), které jsou přitahovány k další dynodě, protože je mezi nimi udržován potenciálový spád. Tím je zaručen lavinovitý vzrůst počtu e.

V AAS se používá jeden pro celou spektrální oblast

5. Zpracování signálu – modulace záření

Po výstupu je analogový signál převáděn A/D převodníky do digitální formy a dále zpracován.



II. AAS S ELEKTROTERMICKOU ATOMIZACÍ

Plamenová AAS nedosahuje potřebné citlivosti pro stopovou analýzu, proto v roce 1959 atomizace v ETA - **zde o 3 řády citlivější než F-AAS**

Zařízení vyhřívána pomocí el. proudu- buď odporově vyhřívané atomizátory nebo kapacitně

Materiál: různé modifikace grafitu (teploty do 2700- 3000 °C, dříve též těžkovytavené kovy W, Ta, Mo).

Musí se pracovat v ochranné atmosféře-čistý argon

Dávkování do ETA: nejběžnější kapalně vzorky - dávkované množství 10-100 mikrolitrů, **nejčastěji 20 µl**

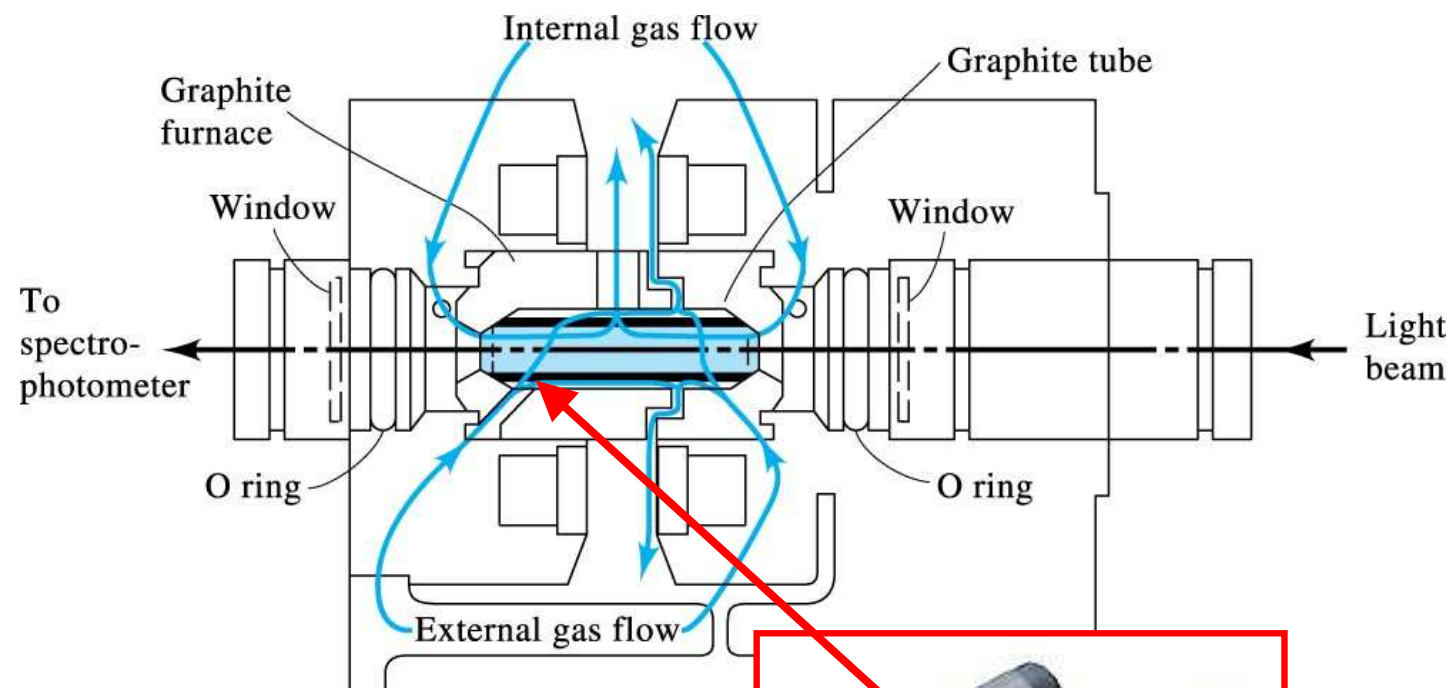
Teplotní program v ETA: **1. sušení** **2. pyrolýza** (fáze termické úpravy), **3. atomizace** **4. čištění** – musí se vytvořit

Pyrolýza a atomizace se musí optimalizovat- viz rozkladná a atomizační křivka

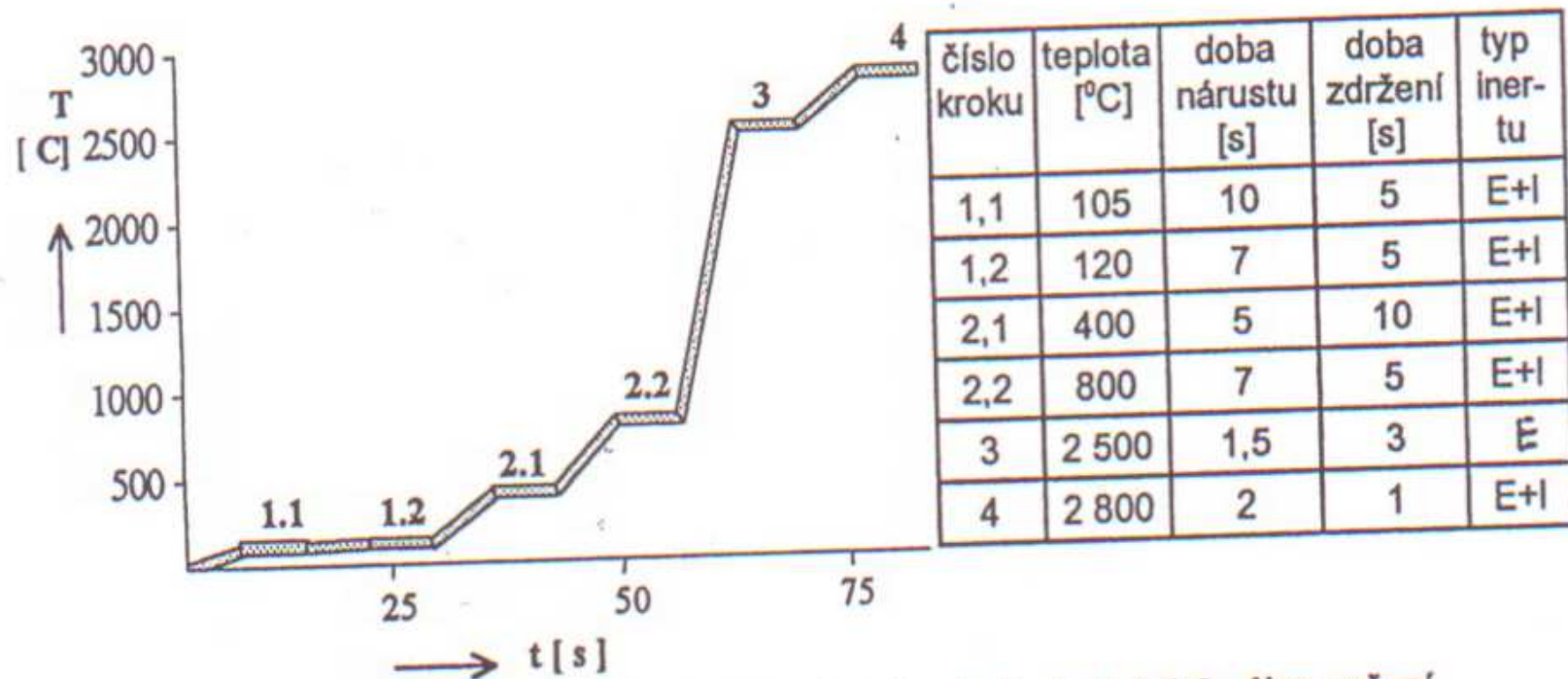
Teplota v atomizátoru- rozložení – výrazný teplotní gradient – časovou neizotermičnost je možné odstranit tzv. Lvovovou platformou, kde přenos tepla je převážně radiací

Modifikátory látky, které jsou schopny ovlivnit průběh termické úpravy nebo vlastní atomizační mechanismus

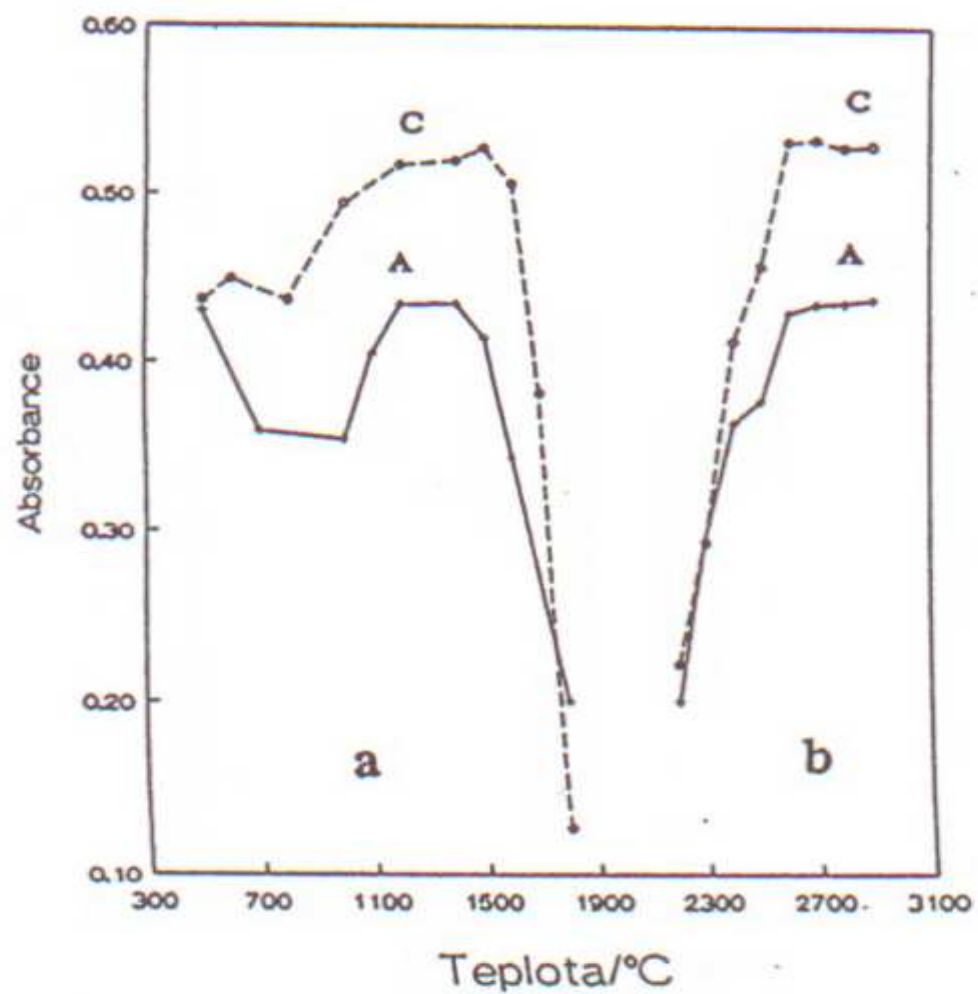
Pd, Ni, Mg(NO₃)₂ a řada dalších



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



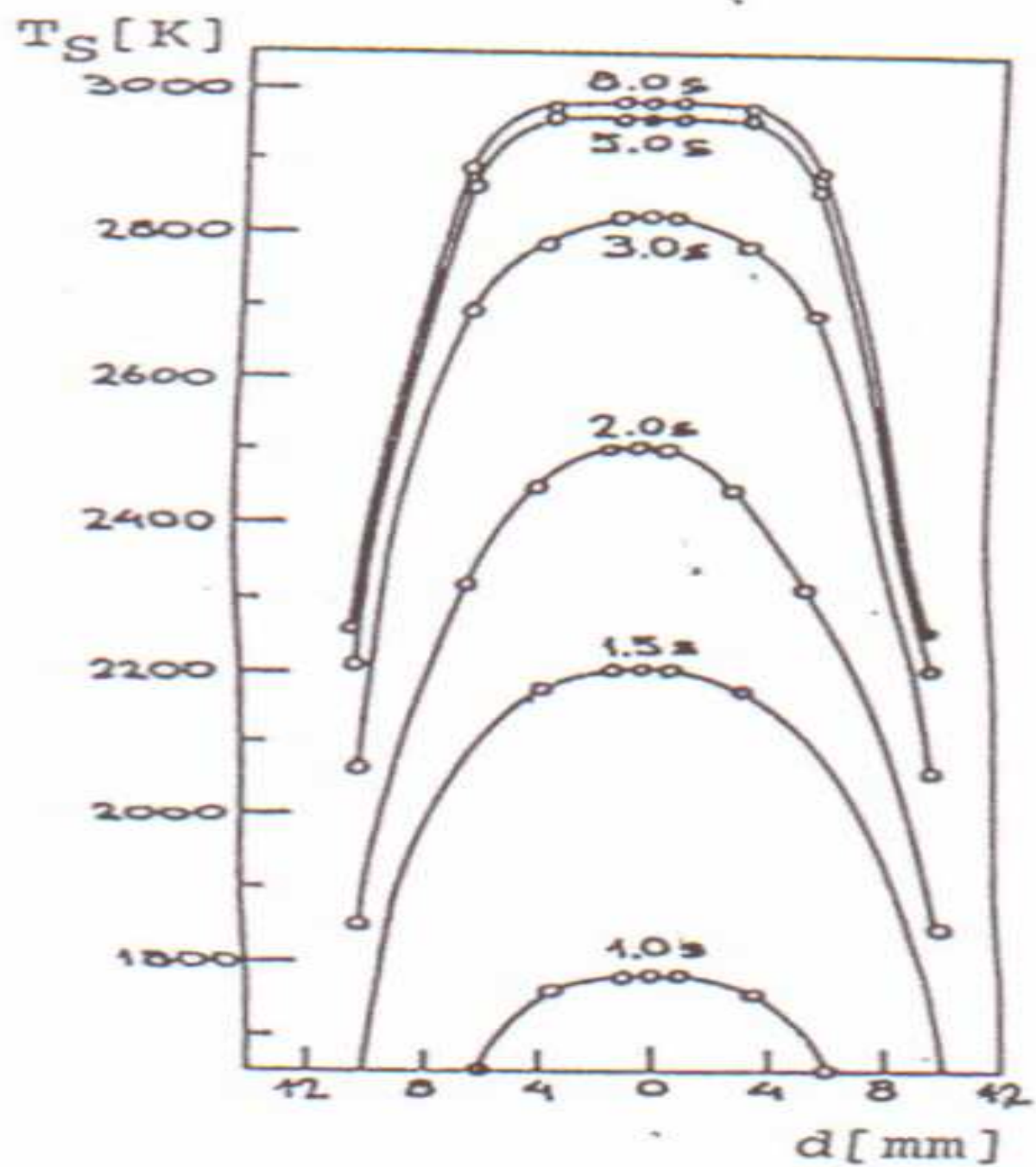
Teplotní program pro analýzu Cr ve výluhu odpadů, kroky 1.1, 1.2 - fáze sušení,
 2.1, 2.2 - fáze termické úpravy, 3 - atomizační fáze, 4 - fáze čištění
 E - externí tok inerty (vnější inert), I - interní tok inerty (vnitřní inert)

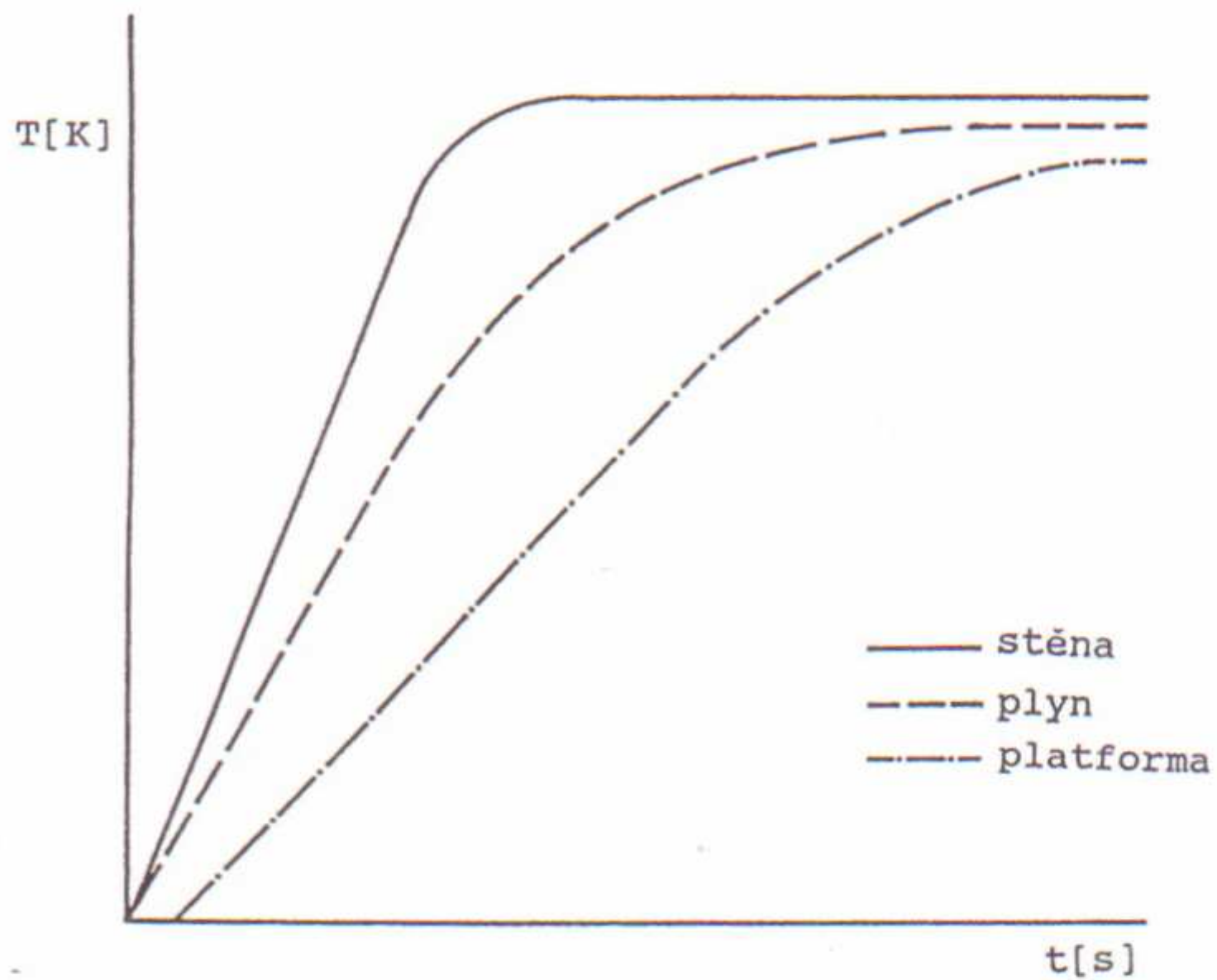


Rozkladná a atomizační křivka 20 pg Be

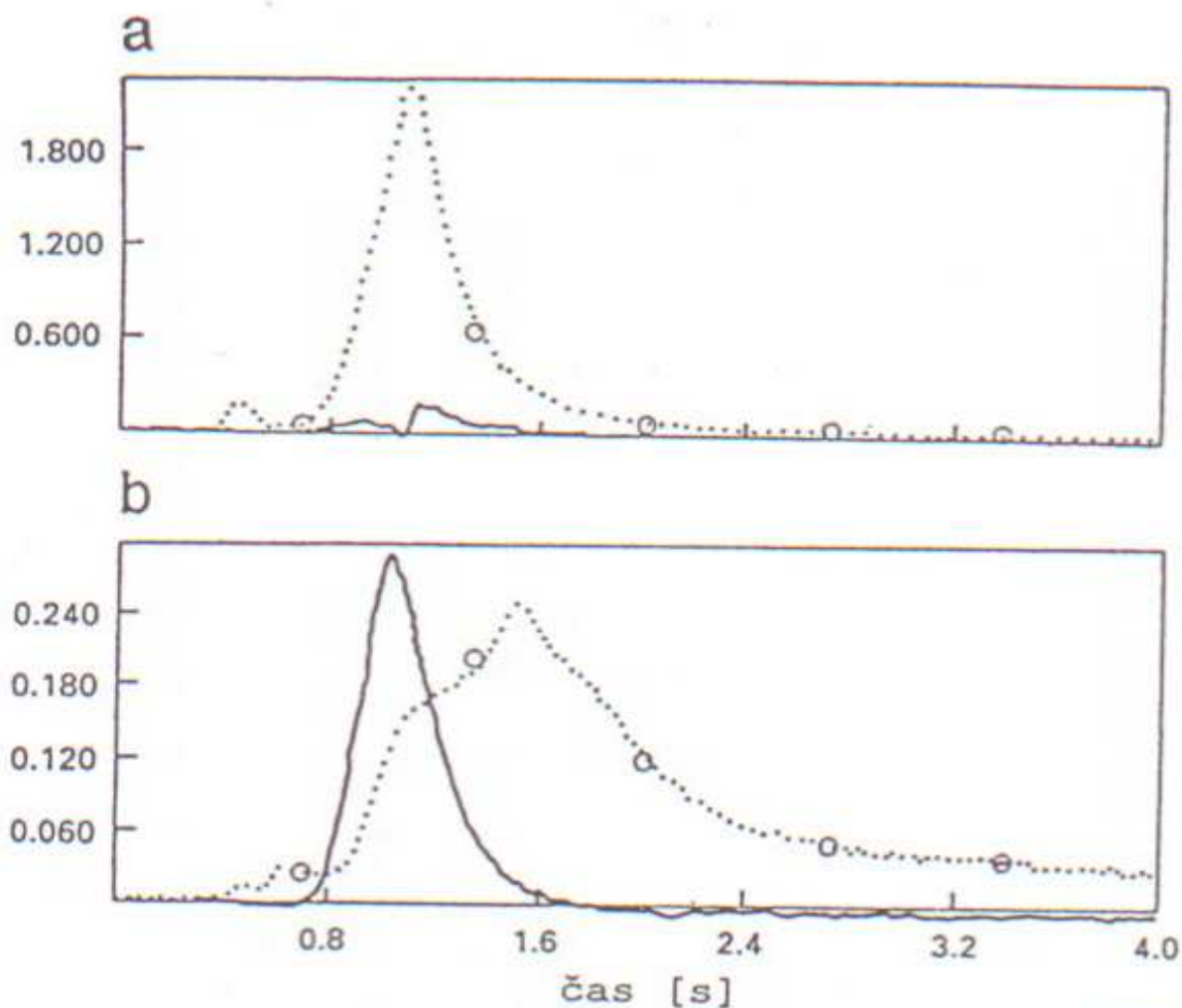
A - v 0.2M HNO_3 , C - v 0.3M HCl

a - rozkladná křivka, b - atomizační křivka





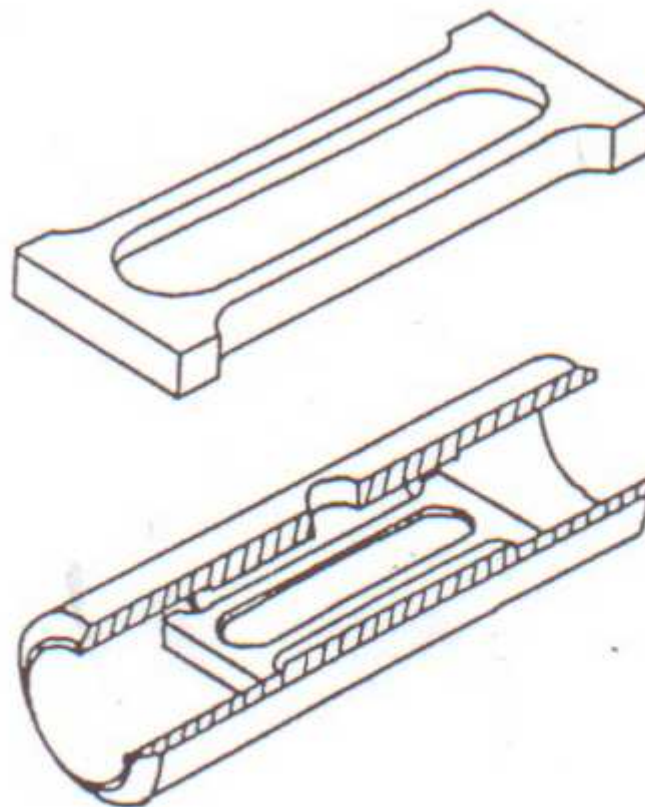
Časový průběh teploty povrchu atomizátoru, plynné fáze a vložené Lvovovy platformy



Píky absorbar
při stanovení $4 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd
mořské vodě s použitím
elektrotermické atomizace
grafitovém atomizátoru
Lvovovou platformou.

(a) mořská voda naředěná
1+1 vodou,

(b) mořská voda naředěná
1+1 50% NH_4NO_3 . Pí-
čára je signál specifické
absorpce Cd, tečkovaná
čára je signál absorpce
pozadí.



Lvovova platforma

III. GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN V AAS

A) HYDRIDOVÁ TECHNIKA - generování těkavých hydridů

As, Sb, Se, Sn, (Bi, Ge, Te, Pb, In, Tl) některé až pro ultrastopovou analýzu (Pb)

B) METODA STUDENÝCH PAR - TERMOOXIDAČNÍ STANOVENÍ RTUTI - generování par rtuti

C) Generování jiných těkavých sloučenin, hlavně organokovových sloučenin, fluoridů, chelátů. Stále se hledají nové modifikace pro velmi nízké koncentrace

A) HYDRIDOVÁ TECHNIKA -

nejrozšířenější, jde o převedení analytu na plynný hydrid nejčastěji NaBH_4 (borohydridem sodným, tetrahydridoboritanem), s analytem v kyselém prostředí. NaBH_4 musí být vysoké čistoty, je drahý, vodný roztok stabilizován v 0,1 – 1M NaOH.

Analyt (I) + BH_4^- ----- SbH_3 (g) + H_2 !!! dává se obrovský přebytek toho borohydridu, který se rozkládá

As, Sb, Se, Sn, (Bi, Ge, Te, Pb, In, Tl, Pb)

METODA STUDENÝCH PAR

Známa již z 50. let minulého století, neustále se zdokonaluje.

Využívalo se dostatečné tenze par Hg, už za laboratorní teploty – je možné přímo měřit absorpci odpovídající koncentraci volných atomů, měří se na čáře Hg, při $\lambda = 254,4 \text{ nm}$.

Dnes výhradně

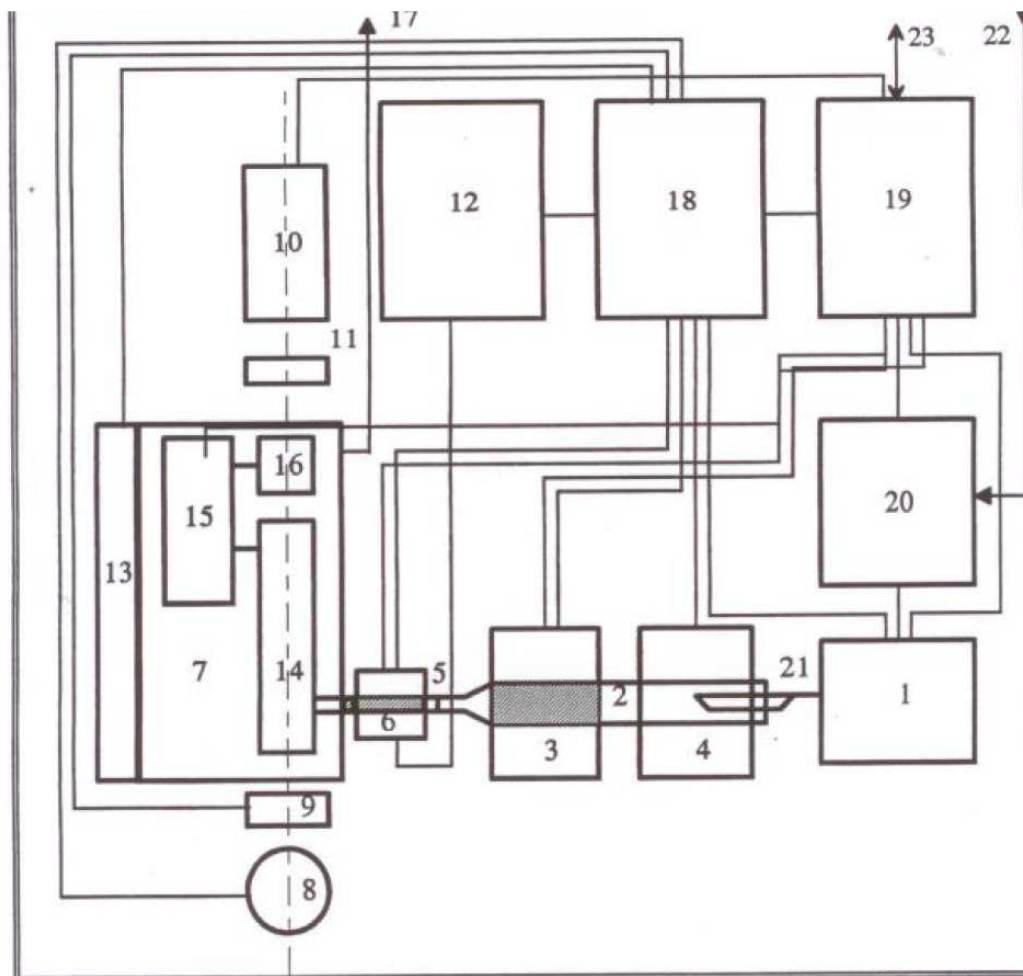
**TERMOOXIDAČNÍ STANOVENÍ RTUTI –
AMA 254**

Odstraňuje předešlé problémy TMA 254, dnes **AMA 254**

Princip: 1) vzorek spálen v proudu O_2 na lodičce 850 – 900 °C
2) spaliny jdou do katalytické pece vyhřáté na teplotu 650 °C, zde dojde k dokončení oxidace a na katalyzátoru se zachytí oxidy dusíku a síry
3) spaliny jdou proudem O_2 do amalgamátoru (křemelina potažená Au), zde se zachytí Hg, zbylé složky jdou dále přístrojem
4) po nahromadění na amalgamátoru je Hg vypuzena rychlým ohřevem do tandemových kyvet a zde je měřena absorpce par Hg při $\lambda = 254,4 \text{ nm}$.

Analýza: pevných, kapalných vzorků (případně i plyných), omezení objemu na 250 μl , 250 mg. Analýzy přes 4 řády, analýzy másla, tuků, ropné látky.

Každá hygienická stanice je vybavena - AMA



Obr: Funkční schéma přístroje AMA 254

1 dávovací zařízení	9 clonka	17 výstup kyslíku
2 spalovací trubice	10 detektor	18 analogová elektronika
3 katalytická pec	11 interferenční filtr	19 mikropočítač 8051
4 spalovací pec	12 chladicí čerpadlo	20 regulátor průtoku kyslíku
5 amalgamátor	13 topení bloku měř. kyvet	21 dávovací lodička
6 vypuzovací pec	14 delší měřící kyveta	22 vstup kyslíku
7 blok měřících kyvet	15 zpožďovací nádobka	23 komunikace s PC
8 rtuťová výbojka	16 kratší měřící kyveta	