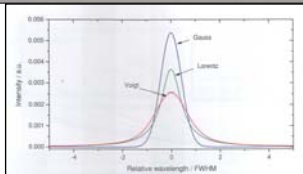
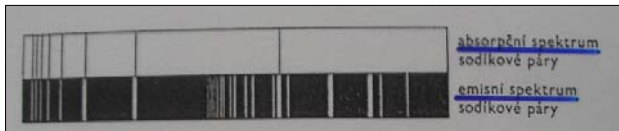
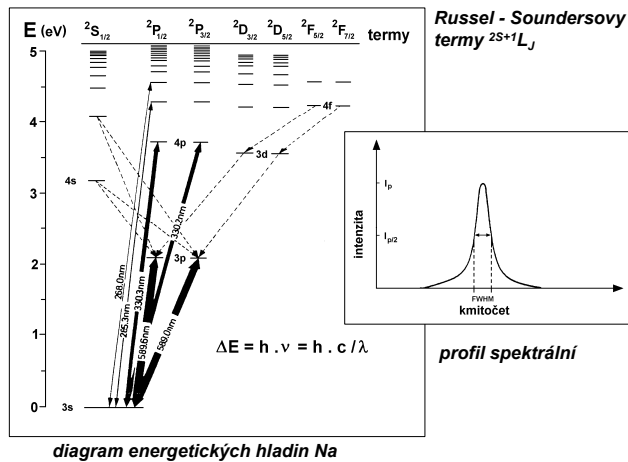


Inovace vzdělávání v chemii na PFF MU
 Projekt CZ.1.07/2.2.00/07.0436 v rámci OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
 předmět „Trendy v analytické chemii“

Atomová absorpční spektrometrie s kontinuálním zdrojem

High Resolution Continuum Source AAS (HR CS AAS)

Bohumil Dočekal
 Ústav analytické chemie AVČR, v.v.i., Brno 

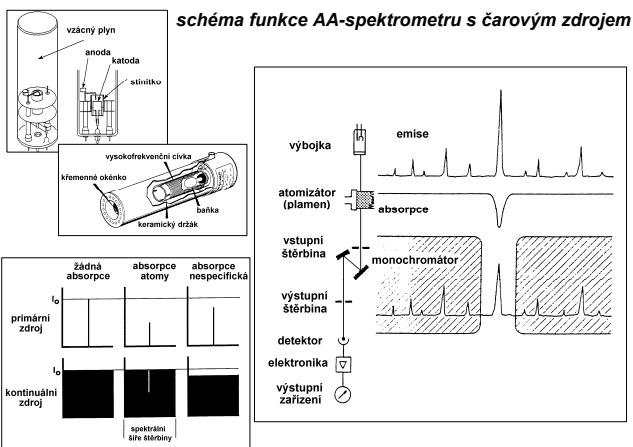
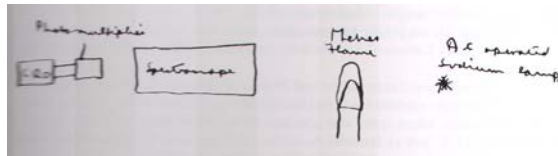


- přirozená šířka čáry – Heisenbergův princip ($0.01-0.14 \text{ pm}$) $\Delta E \cdot \Delta t \sim 10^{-9} \cdot 10^{-8} \text{ s}$
- Dopplerovo rozšíření – pohyb individuálních zářičů např. pro Na při 2500°C , 1 bar je $\Delta \lambda = 4.5 \text{ pm}$
- srážkové rozšíření (Lorenzovo) – tlakové rozšíření (na křídlech) $\sim 1 \text{ pm}$
 Starkovo rozšíření pro nabitě částice
- celkový profil – Foigtův profil

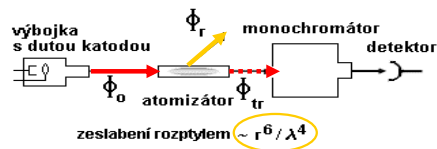
Sir Alan Walsh – výsledky výzkumu v letech 1952-1962



zápisky z deníku duben / květen 1952

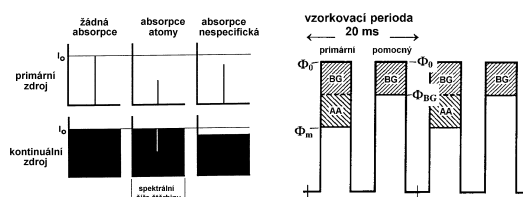


Nespecifická absorpce



nespecifické zeslabení - absorpcí molekulami, rozptylem na částicích
 background attenuation (neselektivní absorpce, absorpce pozadím)

Continuum source (deuterium) background correction system



Simultaneous multielement atomic absorption continuum source spectrometer
O'Haver et al., H.Becker-Ross et al.

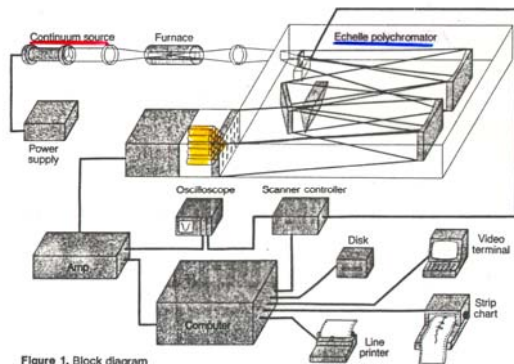


Figure 1. Block diagram of SIMAAC

J.M.Harnly: *Anal.Chem.*, 58, 933A-943A (1986).

Continuum Source AAS

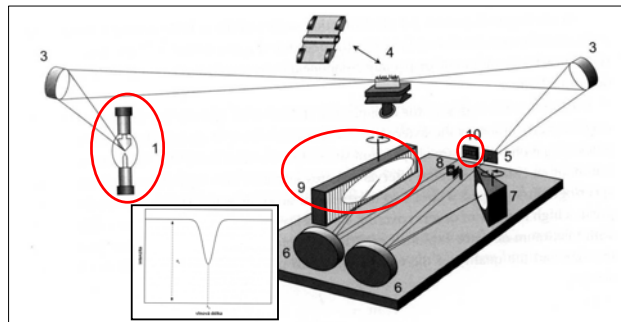


Schéma sekvenčního přístroje na principu HR-CS-AAS se spektrálním rozsahem 190-850 nm a dvojitým monochromátorem DEAMON s ohniskovou vzdáleností 300 mm. Xenonová vysokotlaká výbojka s výkonem 300 W – 1, eliptická zrcadla – 3, atomizátor – 4, vstupní štěrbinu – 5, parabolická zrcadla – 6, Littrowův hranol pro separaci řádů spektra – 7, zrcadlo s meziklonou o šíři 30 μm – 8, echelle mřížka se 75 vrypů na milimetr – 9, CCD-detektor s 512 pixely o rozměrech 24 x 24 μm s měřicím rozsahem cca 200 μm – 10

Continuum Source AAS

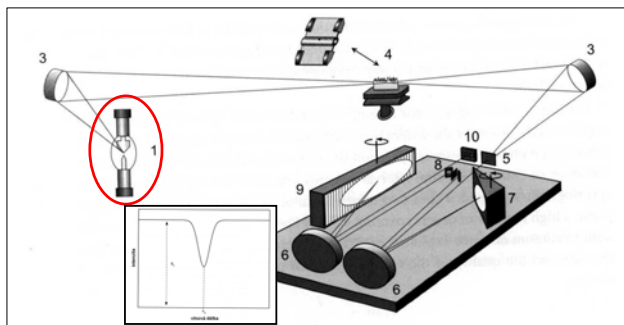


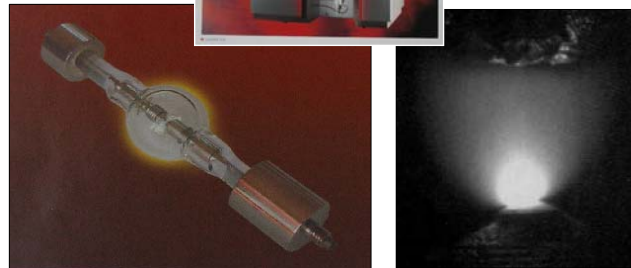
Schéma sekvenčního přístroje na principu HR-CS-AAS se spektrálním rozsahem 190-850 nm a dvojitým monochromátorem DEAMON s ohniskovou vzdáleností 300 mm. Xenonová vysokotlaká výbojka s výkonem 300 W – 1, eliptická zrcadla – 3, atomizátor – 4, vstupní štěrbinu – 5, parabolická zrcadla – 6, Littrowův hranol pro separaci řádů spektra – 7, zrcadlo s meziklonou o šíři 30 μm – 8, echelle mřížka se 75 vrypů na milimetr – 9, CCD-detektor s 512 pixely o rozměrech 24 x 24 μm s měřicím rozsahem cca 200 μm – 10

Continuum Source AAS



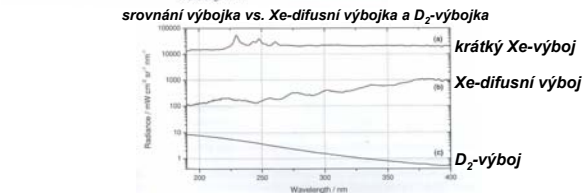
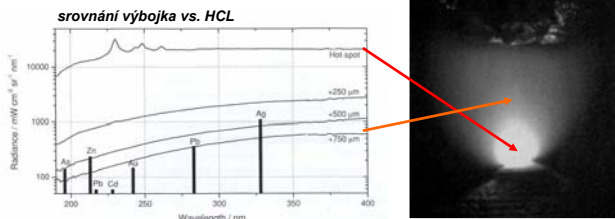
analytikjenaAG

contrAA 300
(ANALYTIK Jena, Germany)



Vysokotlaká xenonová výbojka speciální konstrukce s krátkým obloukem (GLE, Berlin, SRN) a detail (vpravo) výboje v režimu tzv. žhavé skvrny.

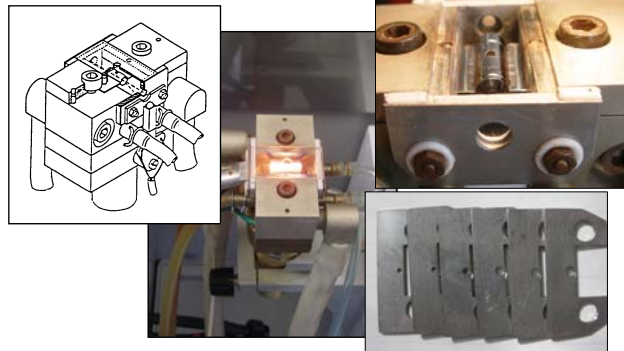
Vysokotlaká xenonová výbojka speciální konstrukce s krátkým obloukem v režimu tzv. žhavé skvrny



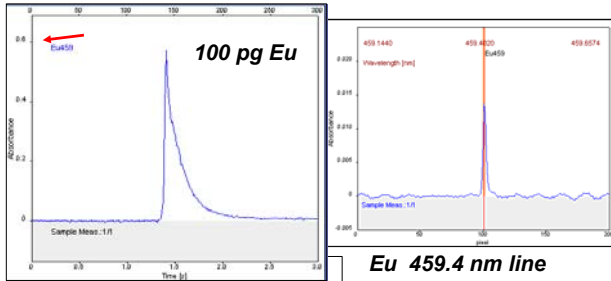
B.Welz, H.Becker-Ross, S.Florek, U.Hellmann: *High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-Verlag Chemie, Weinheim 2005 (ISBN 3-527-30736-2)

Electrothermal HR CS AAS – tungsten tube atomizer WETA 82

potlačení vlivu rozptýleného záření žhnoucího („red-hot“) atomizátoru na měření

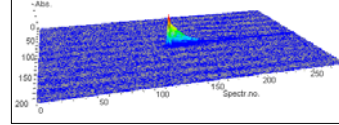


**Electrothermal HR CS AAS – tungsten tube atomizer WETA 82
atomization 3000°C**

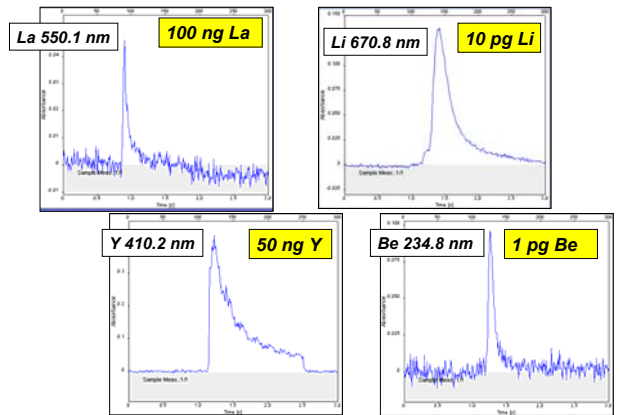


Eu 459.4 nm line

rychlost ohřevu 15 K ms^{-1}
rozišení 2.58 nm / pixel
průtok $1.5\text{ L min}^{-1}\text{ Ar}$
 $0.5\text{ L min}^{-1}\text{ H}_2$



**Vysokotlaká xenonová výbojka –
Univerzální zdroj pro stanovení libovolného prvku**



Continuum Source AAS

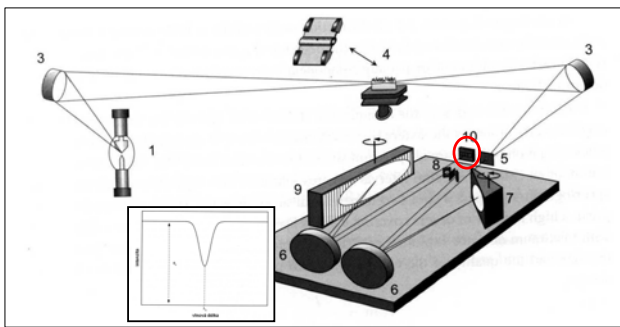


Schéma sekvenčního přístroje na principu HR-CS-AAS se spektrálním rozsahem 190-850 nm a dvojitým monochrátořem DEAMON s ohniskovou vzdáleností 300 mm. Xenonová vysokotlaká výbojka s výkonem 300 W – 1, eliptická zrcadla – 3, atomizátor – 4, vstupní štěrbinu – 5, parabolická zrcadla – 6, Littrowův hranol pro separaci řádů spektra – 7, zrcadlo s meziklonou o šíři $30\text{ }\mu\text{m}$ – 8, echelle mřížka se 75 vrypky na milimetr – 9, CCD-detektor s 512 pixely o rozměrech $24 \times 24\text{ }\mu\text{m}$ s měřicím rozsahem cca $200\text{ }\mu\text{m}$ – 10

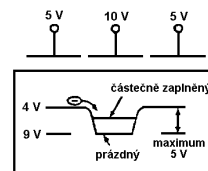
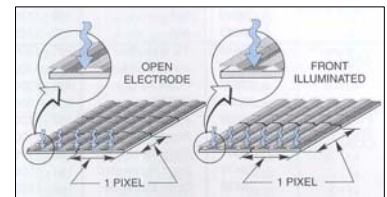
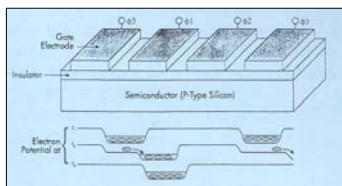


schéma funkce CCD detektoru



back-thinned CCD - rozšíření spektrální citlivosti v UV oblasti, nízký šum, velký dynamický rozsah

čtení signálů z CCD - detektoru



charge transfer

**read-out
binning**

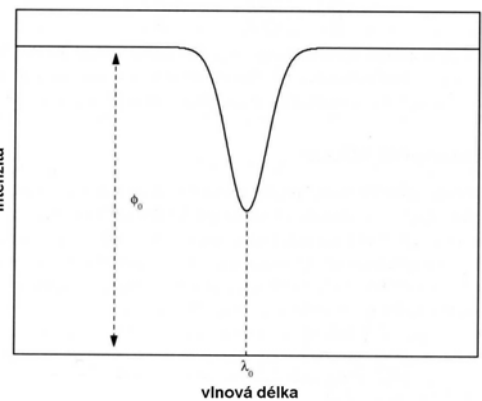
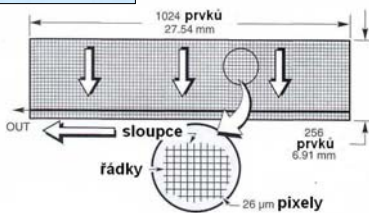
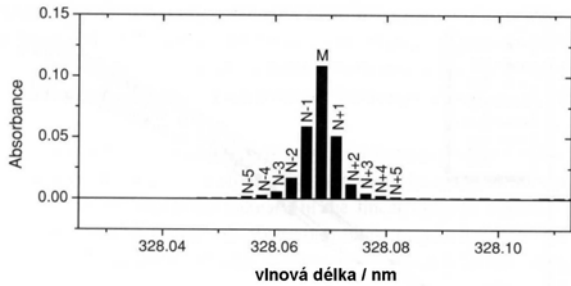


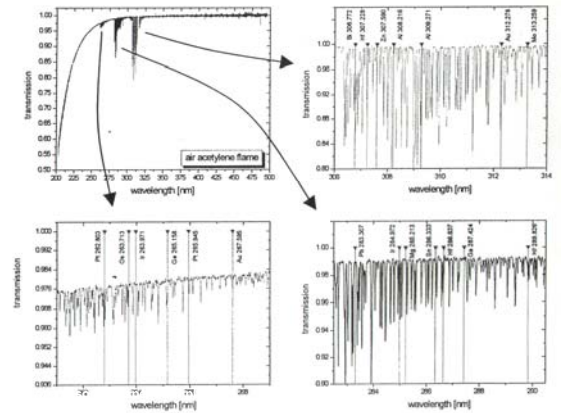
Schéma kontinuálního spektra s jednou absorpční linií analytu. Φ_0 představuje původní, nezeslabený tok záření při měření absorpce atomu analytu

Continuum Source AAS

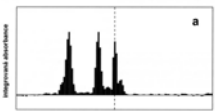


Absorpčních profil čáry Ag 328,068 nm měřený řadou pixelů CCD detektoru.
M - značí centrální pixel při maximu profilu čáry, N – pixely symetricky orientované vůči maximu

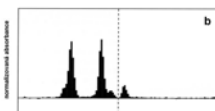
Overview spectra of the flame absorption



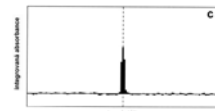
kompence nespécifické absorpce v Continuum Source AAS



a - spektrum zaznamenané v blízkosti analytické čáry (přerušovaná čára)

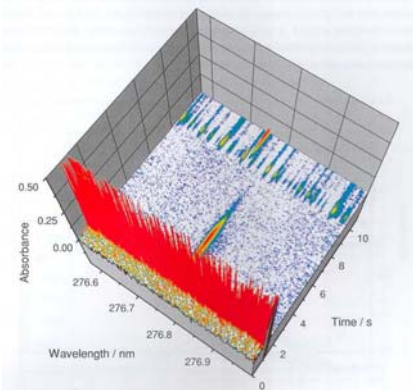


b - molekulové referenční spektrum použité pro kompenzaci jemné struktury pozadí



c - absorpční profil korigovaný na všechny příspěvky pozadí

Časově rozlišené spektrum v Continuum Source AAS

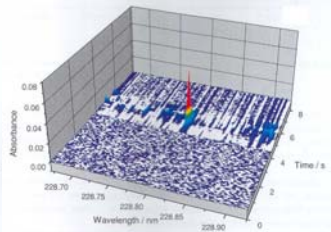
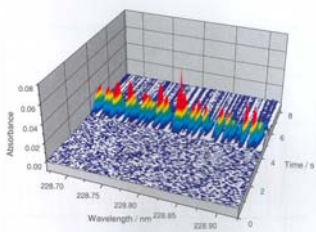


spektrum uhlí v blízkosti čáry T1 | 276.787 nm, pyrolýza 600°C, atomizace 1700°C

Časově rozlišené spektrum vzorku lidské moči v blízkosti analytické čáry Cd 228,802 nm

bez korekce

po korekci pozadí



Continuum Source AAS

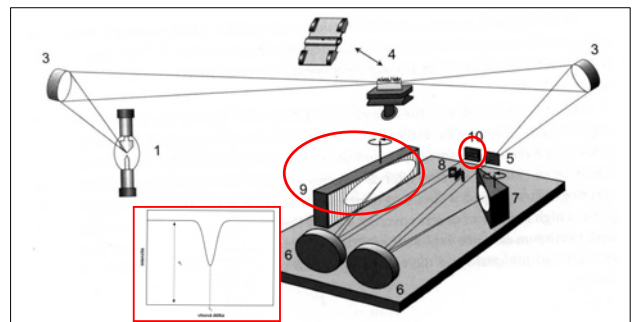
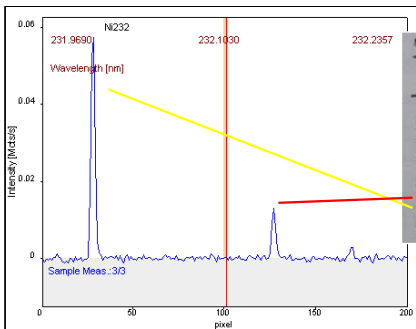


Schéma sekvenčního přístroje na principu HR-CS-AAS se spektrálním rozsahem 190-850 nm a dvojitým monochroátorem DEAMON s ohniskovou vzdáleností 300 mm. Xenonová vysokotlaká výbojka s výkonem 300 W – 1, eliptická zrcadla – 3, atomizátor – 4, vstupní štěrbiná – 5, parabolická zrcadla – 6, Littrowův hranol pro separaci řádů spektra – 7, zrcadlo s mezcílnou o šíři 30 μm – 8, echelle mřížka se 75 vrypů na milimetr – 9, CCD-detektor s 512 pixely o rozměrech 24 x 24 μm s měřicím rozsahem cca 200 pm – 10

Vysoké spektrální rozlišení

spektrum Ni - Hollow Cathode Lamp při 232.0 nm
(Intensitron, 25 mA), rozlišení 1.34 pm / pixel



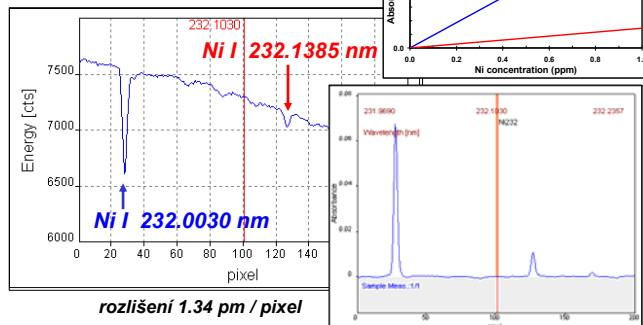
Ni				
	I	II	III	IV
I	2401.84	40 R	10	5.32
II	2394.52	18	20	6.60
I	2386.55	20	5	5.29
II	2375.42	10	30	7.28
II	2336.59	—	150	8.35
I	2325.79	30 R	9	5.49
I	2321.38	20 R	10	5.41
I	2320.03	30 R	5	5.34
I	2317.16	30 R	12	5.51
II	2316.03	—	80 R	6.38

spektrální rozsah ~ 0.27 nm

Absorpční spektra

1 ppm Ni – 4" plamen vzduch-acetylen

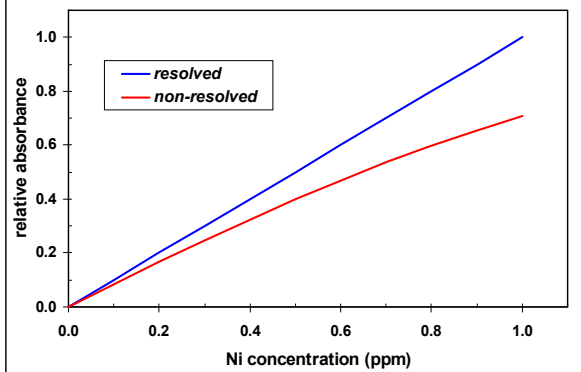
charakteristická koncentrace
0.0236 and 0.1517 mg/L / 1 % abs. (3 pxls)



rozlišení 1.34 pm / pixel

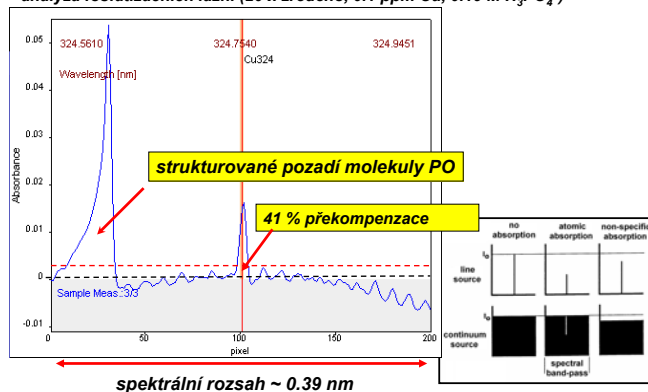
Kalibrace

Influence of spectral resolution on response



Interference molekul PO při stanovení Cu

AAS s čarovým zdrojem a D₂-kompenzačním systémem
analýza fosfatizačních lázní (20 x zředěno, 0.1 ppm Cu, 0.19 M H₃PO₄)



spektrální rozsah ~ 0.39 nm

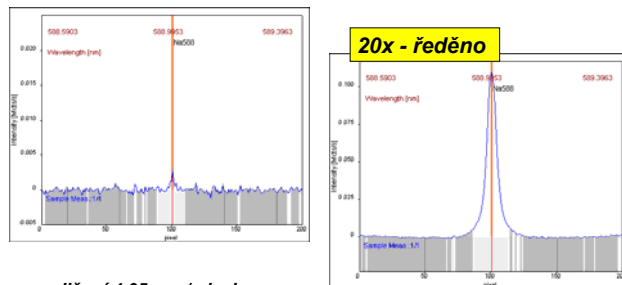
Plamenová atomová spektrometrie Emisní vs. Absorpční

plamen vzduch-acetylene, 4" hlavice hořáku
stanovení Na v 3 - 4 mol/L koncentrovaných roztocích pro dialýzu
požadavek - správnost a přesnost výsledku: RSD (%) = 0.3



Plamenová atomová emisní spektrometrie

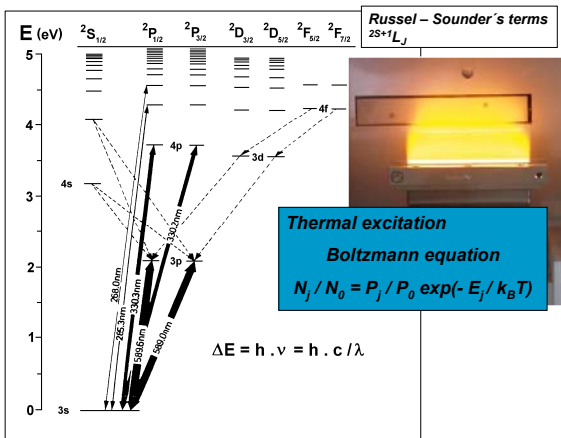
plamen vzduch-acetylene, 4" hlavice hořáku
v blízkosti LOD na čáře Na 589.0 nm



rozlišení 4.05 pm / pixel,
spektrální rozsah ~ 0.81 nm

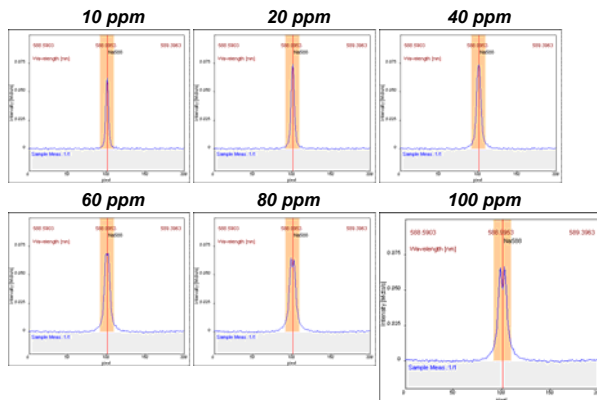
Korunní minerálka
(~ 103 mg/L Na)

Na – energy level diagram



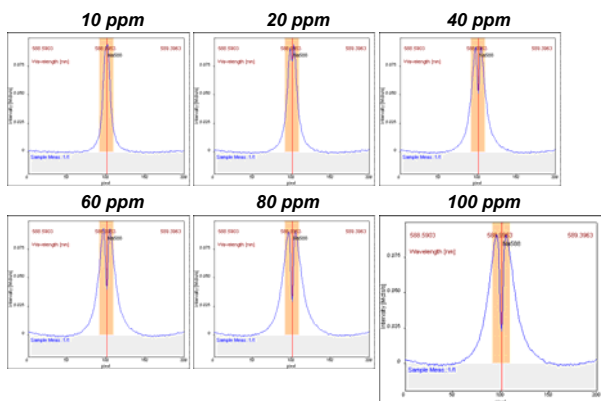
Plamenová atomová emisní spektrometrie

charakteristika plamene vzduch-acetylen – transversální pohled



Plamenová atomová emisní spektrometrie

charakteristika plamene vzduch-acetylene – longitudinální pohled



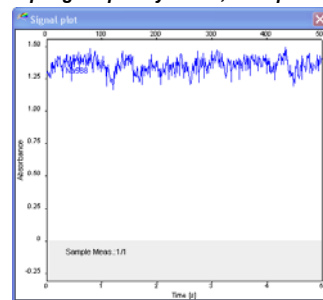
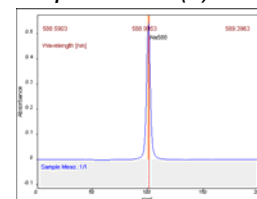
Plamenová atomová spektrometrie

Emisní vs. Absorpční

plamen vzduch-acetylen, 4" hořák

Stanovení Na v 3 - 4 mol/L Na-koncentrátech pro dialysu
 1 ppm Na standard, read time 5 s, sampling frequency 0.01 s, 500 spectra

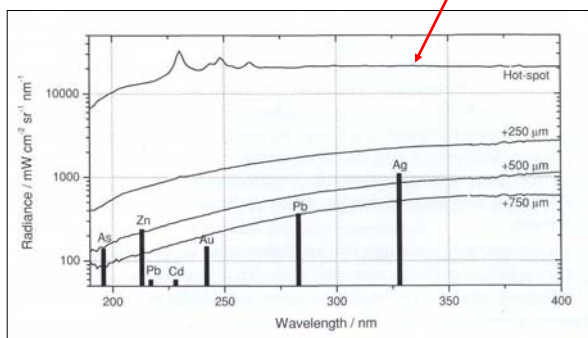
Absorpce (588.9953 nm)
 finální přesnost RSD (%) = 0.19



! ředící faktor 100,000 !

Xe hot-spot discharge vs. HCL

short Xe - discharge



B.Welz, H.Becker-Ross, S.Florek, U.Holtmann: High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-Verlag Chemie, Weinheim 2005 (ISBN 3-527-30736-2)

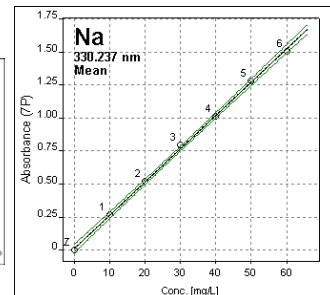
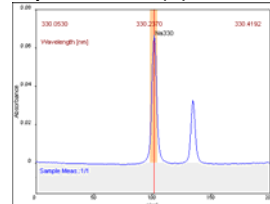
Plamenová atomová spektrometrie

Emisní vs. Absorpční

plamen vzduch-acetylen, 4" hořák

Stanovení Na v 3 - 4 mol/L Na-koncentrátech pro dialysu
 0 - 60 ppm Na standard, read time 5 s, 6 replicates, 7 pxls

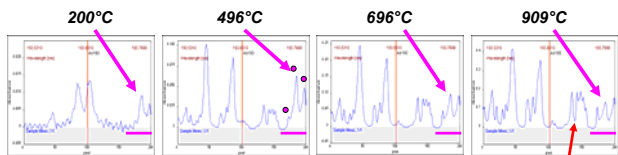
Absorpce (330.237 nm)
 finální přesnost RSD (%) = 0.15



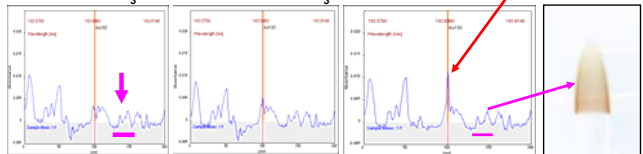
! ředící faktor 1,000 x !

Absorption spectra of oxygen – effect of temperature

QTA - 100 ml /min Ar + 20 ml /min O₂



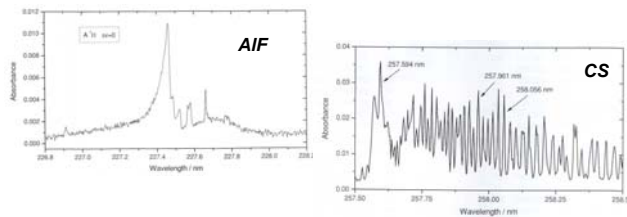
miniature hydrogen diffusion flame
no AsH₃



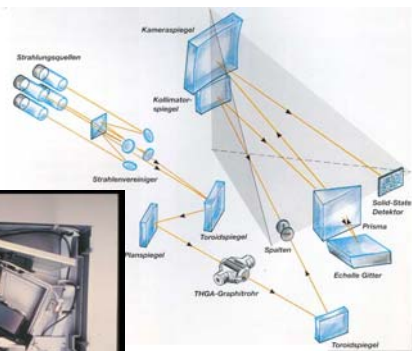
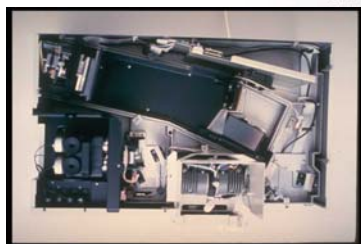
Stanovení nekovů AAS – molecular absorption structures

Přehled stanovení nekovů v plameni acetylen-vzduch

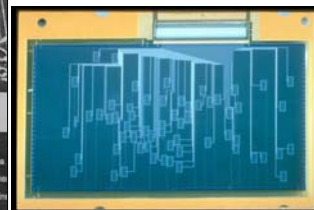
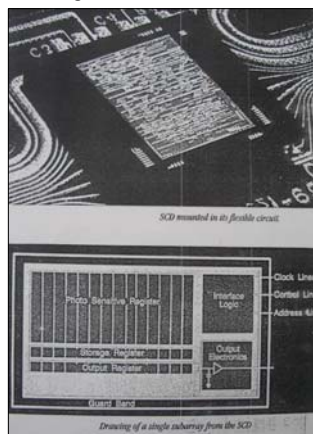
element	molekula	λ (nm)	LOD (ppm)
P	PO	325	2.6
S	CS	258	2.4
F	GaF, AlF	211, 227	1
Cl	InCl	267	3



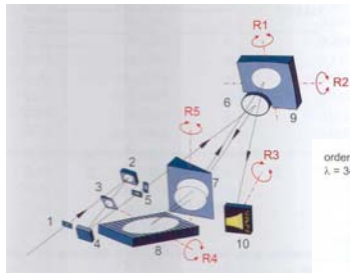
Line Source Simultaneous Multielement AAS (P-E SIMAA 6000)



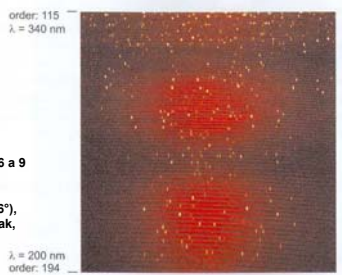
Segmentované „solid state“ detektory v AAS



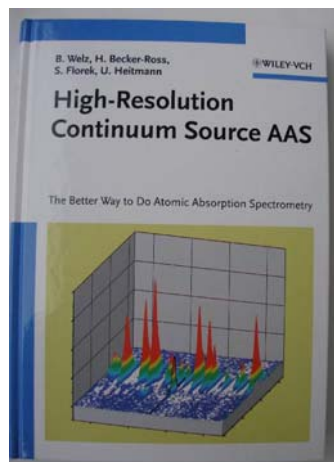
ARES - vývojový prototyp simultánního HR CS AAS (ISAS, Berlin)



Echelle spektrum



- 1 - vstupní štěrbinu,
- 2-5 - vymežovací štěrbinu pro osvětlení mřížky, 6 a 9 - sférická zrcadla,
- 7 - hranol pro separaci řádů spektra,
- 8 - echelle mřížka (50 vrypů/mm, úhel odlesku 76°),
- 10 - plošný CCD-detektor (1024x1024 pixel) Kodak,
- R1-R5 – piezoelektricky řízené rotační jednotky rozlišení λ/80000



B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann:

High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry,

Wiley-Verlag Chemie, Weinheim 2005 (ISBN 3-527-30736-2).



Bohumil Dočekal
Institute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences v.v.i.
Veveří 97, CZ 60200 Brno, Czech Republic
e-mail: docekal@iach.cz