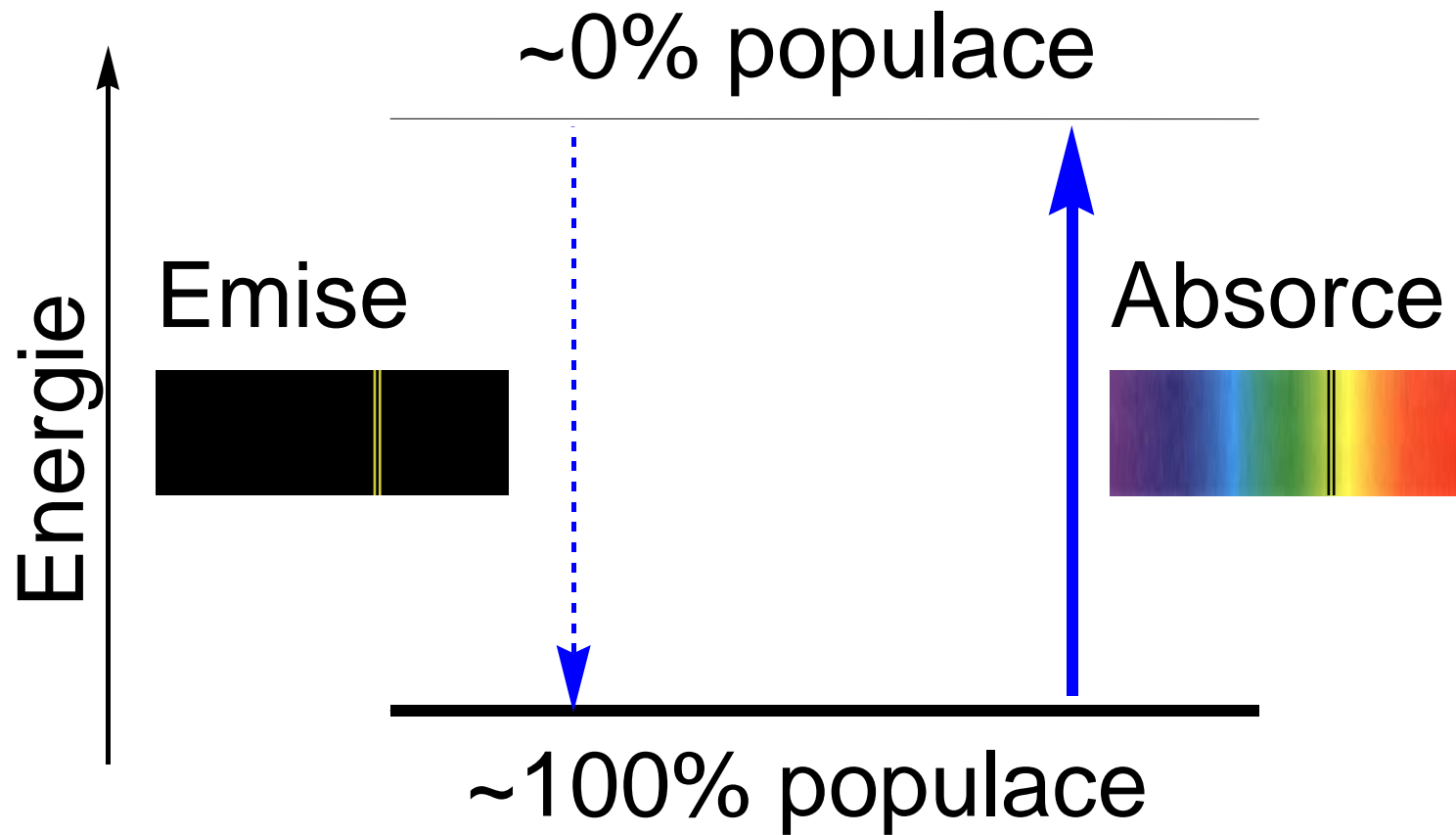


# Atomová absorpční spektrometrie

Vítězslav Otruba

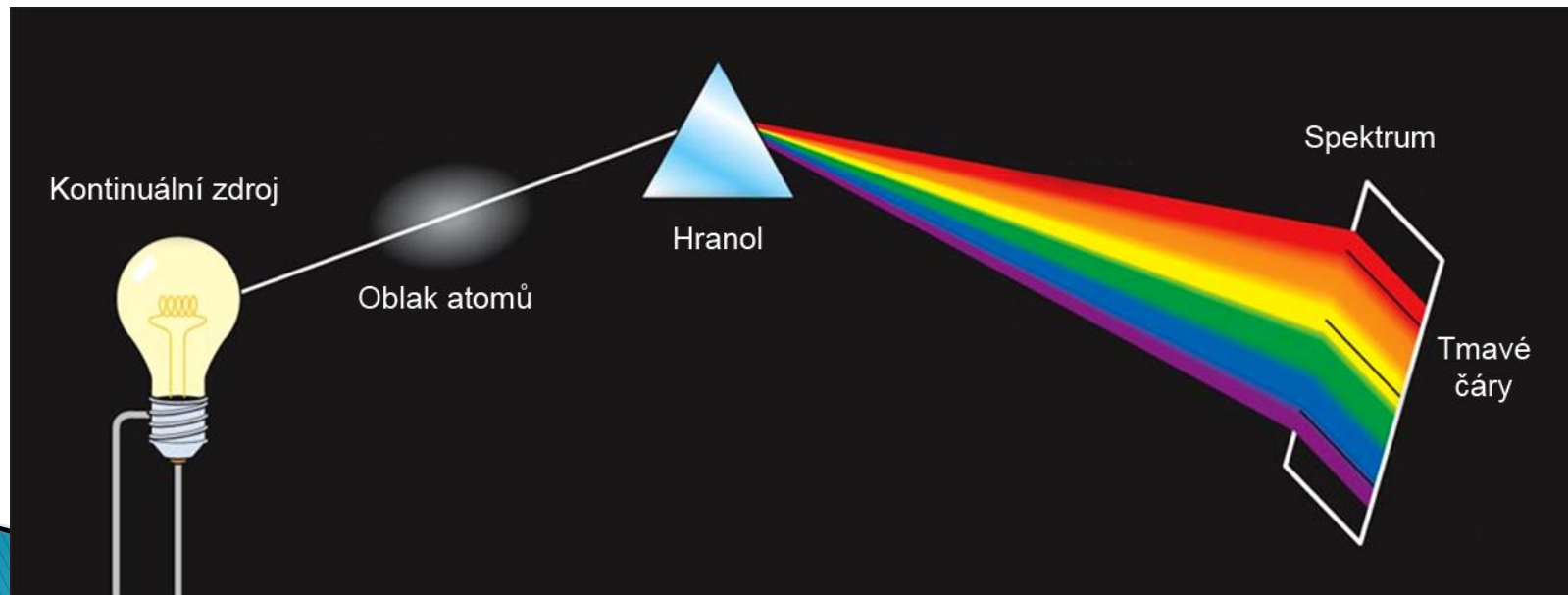


# Atomová spektrometrie



# Princip AAS

- ▶ Principem atomové absorpční spektrometrie (AAS) je absorpce záření volnými atomy v plynném stavu. Atomy analytu jsou do plynného stavu převáděny v atomizátorech. Volné atomy v základním stavu a v plynné fázi absorbují záření o určité vlnové délce. Energetická hodnota fotonů je charakteristická pro určitý druh atomů a počet absorbovaných fotonů je mírou množství stanovených atomů. Metoda umožňuje stanovení více než 60 prvků.



# Teorie AAS

- ▶ Absorbující volné atomy analytu musí být v plynné fázi
- ▶ Elektronové přechody se řídí stejnými výběrovými pravidly jako v AES
- ▶ Absorpční a emisní spektrální čáry jsou analogické
- ▶ Při absorpci jsou významné pouze některé z těchto čar
- ▶ Pro absorpci platí Lambertův–Beerův zákon ve tvaru

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-\chi \cdot l \cdot N}$$

$\Phi$  ... tok záření po absorpci

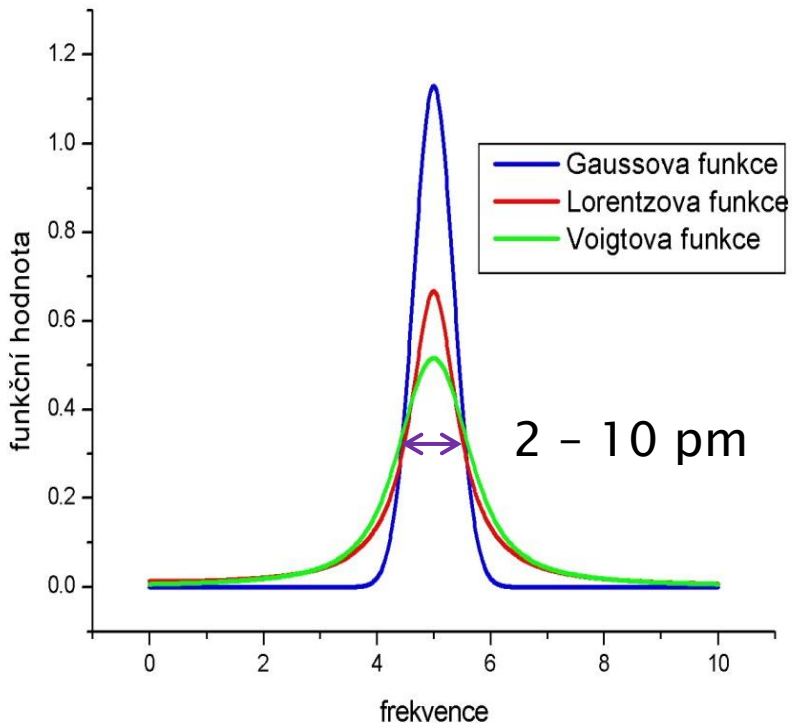
$\Phi_0$  ... tok vstupujícího monochromatického záření

$\chi$  ... monochromatický absorpční koeficient

$l$  ... délka absorbujícího prostředí

$N$  ... počet volných atomů v základním stavu

# Profil absorpční čáry

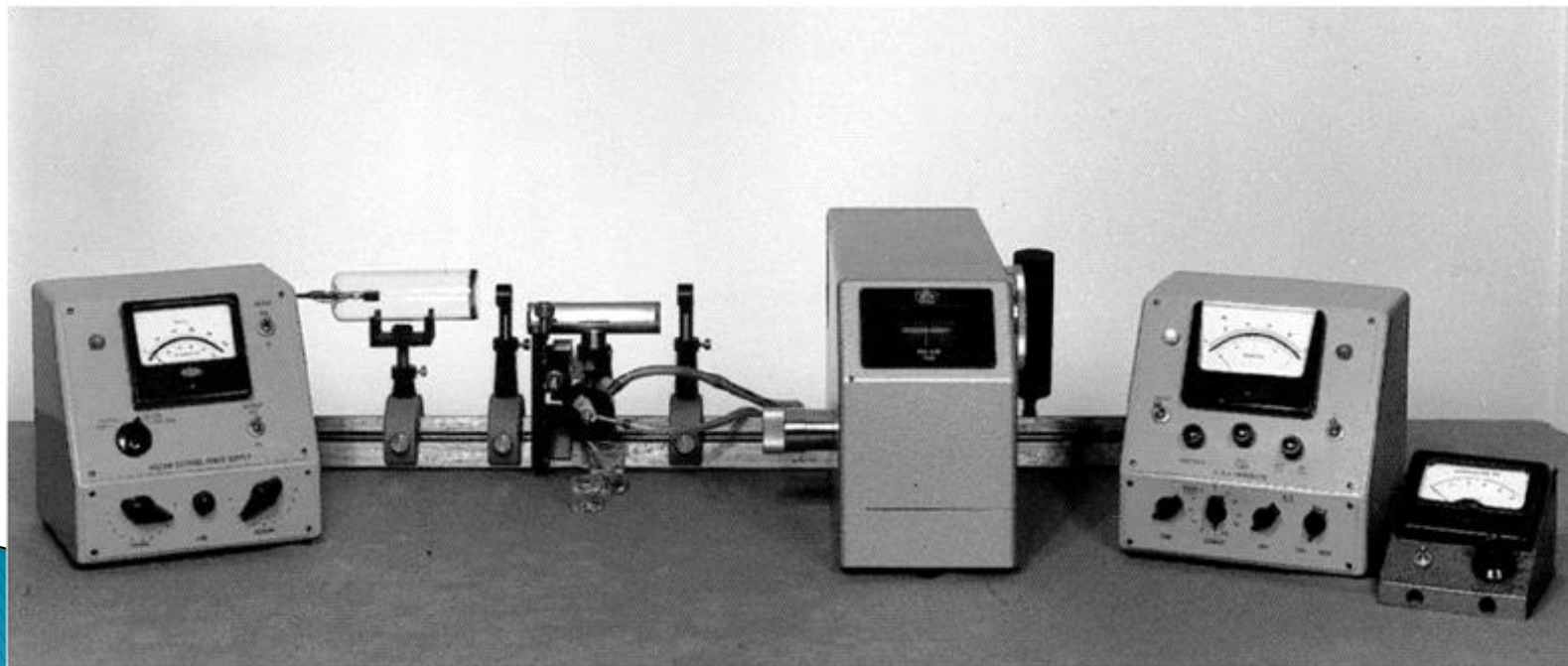


- ▶ Pološířka absorpční spektrální čáry se pohybuje v jednotkách pm.
- ▶ Pro platnost Lambert–Beerova zákona musí být měřící záření monochromatické
- ▶ Pro exaktní měření v AAS spektrální šířka měřícího záření v setinách pm, dosažitelná jednomódovým laserem nebo spektrometrem s  $R \geq 10^6$  (cena  $\geq 10^6$  Kč)
- ▶ Kompromisní řešení – měřící záření generované výbojkou s dutou katodou,  $\Delta\lambda \approx 1$  pm

# Historie AAS

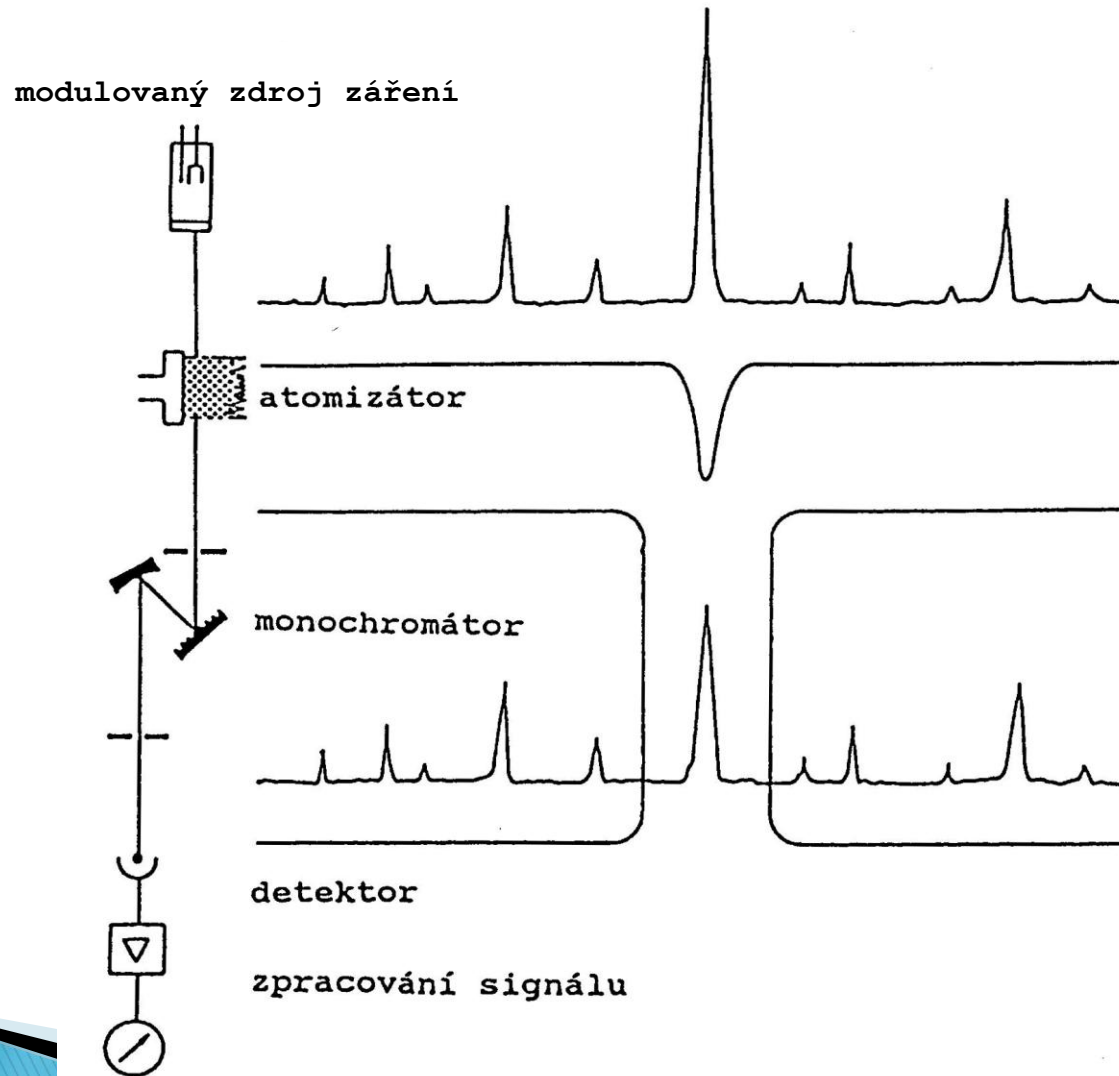
Walsh, "The application of atomic absorption spectra to chemical analysis", *Spectrochimica Acta*, 1955, 7, 108–117:

- Eliminace spojitého pozadí zdroje – výbojka s dutou katodou
- Atomizátor – plamen
- Eliminace emise záření atomizátoru (plamene a excitovaných atomů analytu) – chopper

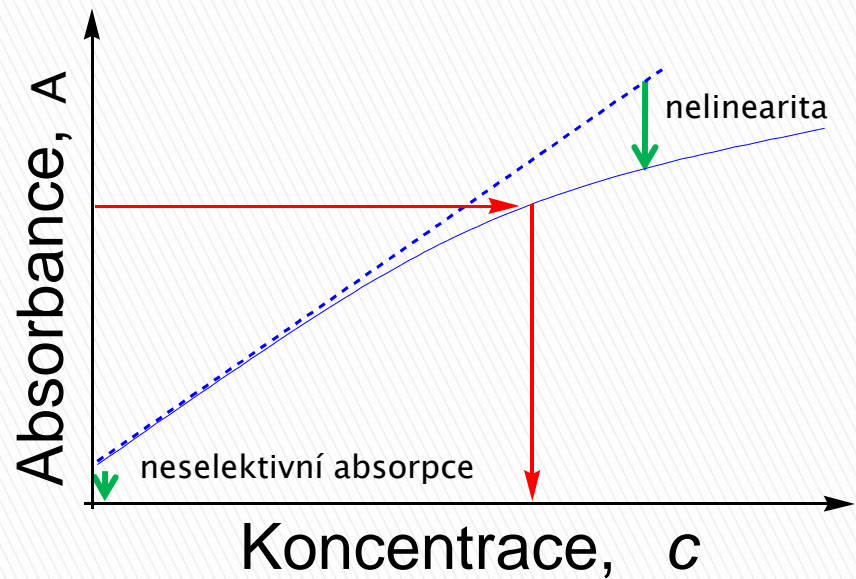




# Základní schéma AA spektrometru



# Čárový zdroj měřicího záření

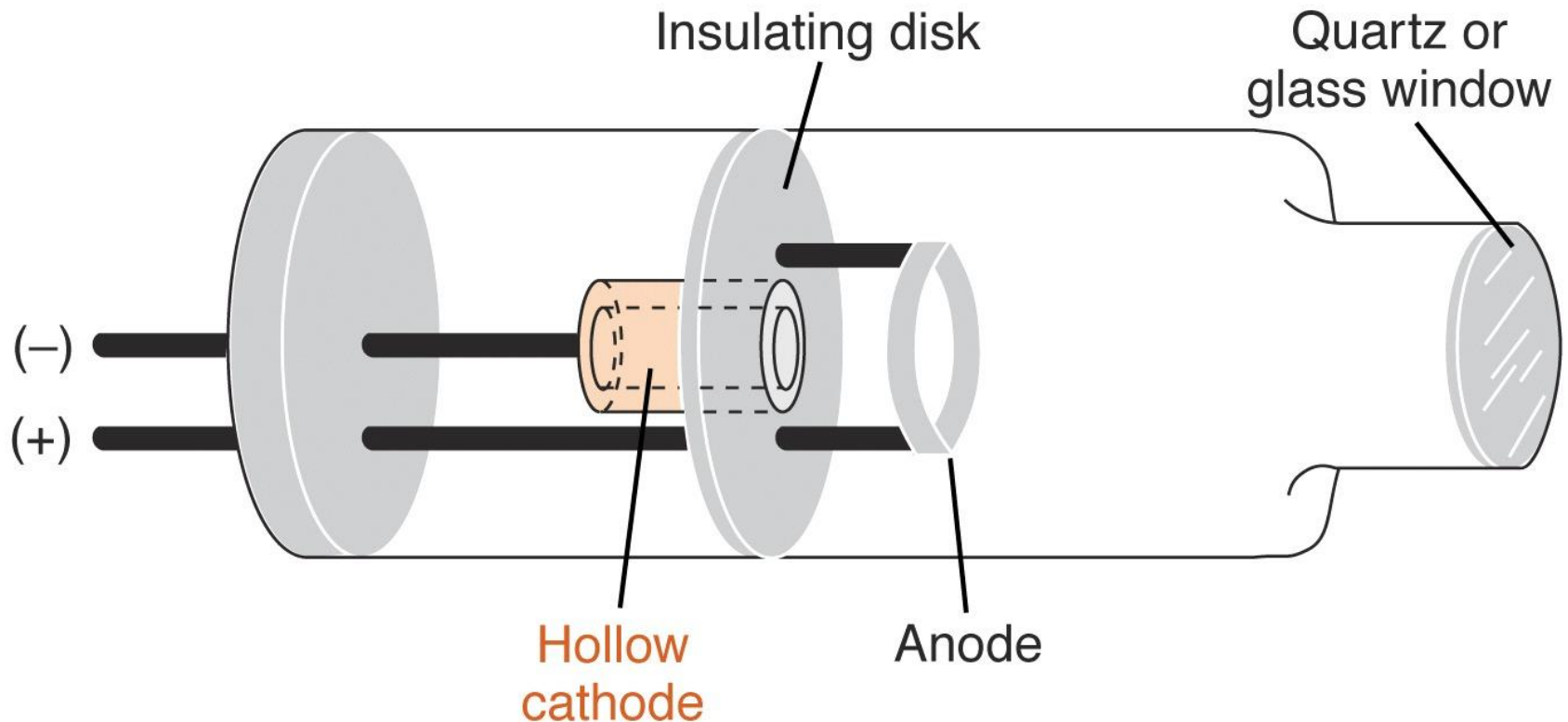


Výbojky s dutou katodou

Koncentrační závislost

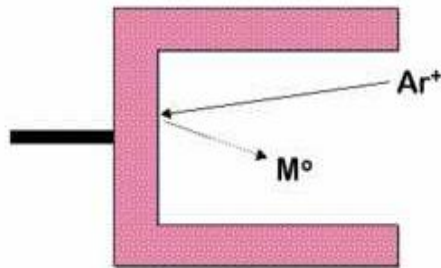


# Výbojka s dutou katodou (HCL- Hollow Cathode Lamp)



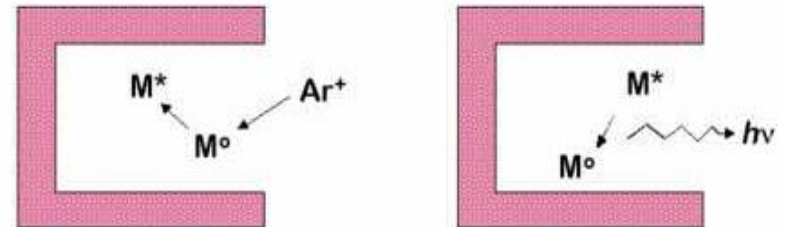
# Dutá katoda

The lamp is filled with an inert gas like argon or neon. When a potential is applied, it causes the gas to become excited and it is driven towards the cathode.

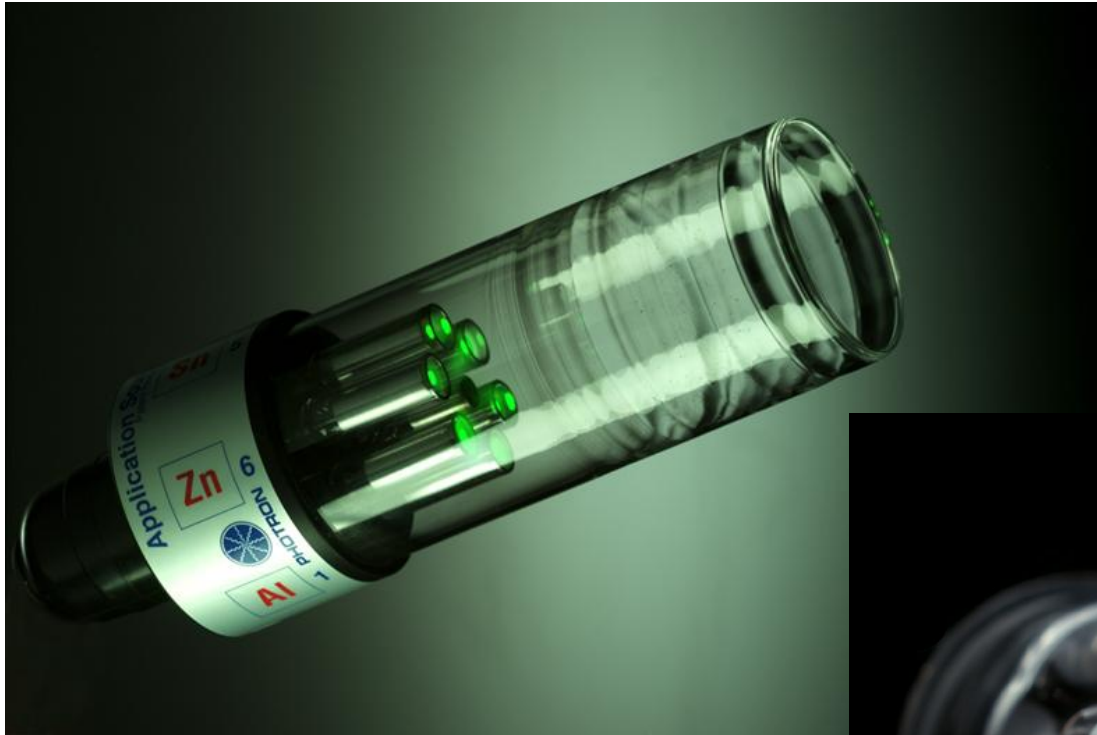


Metal atoms are then sputtered off the surface of the cathode.

Repeated bombardment of the metal atom by the gas causes it to be excited. It ultimately relaxes, producing specific atomic emission lines.



# Multikatodové výbojky

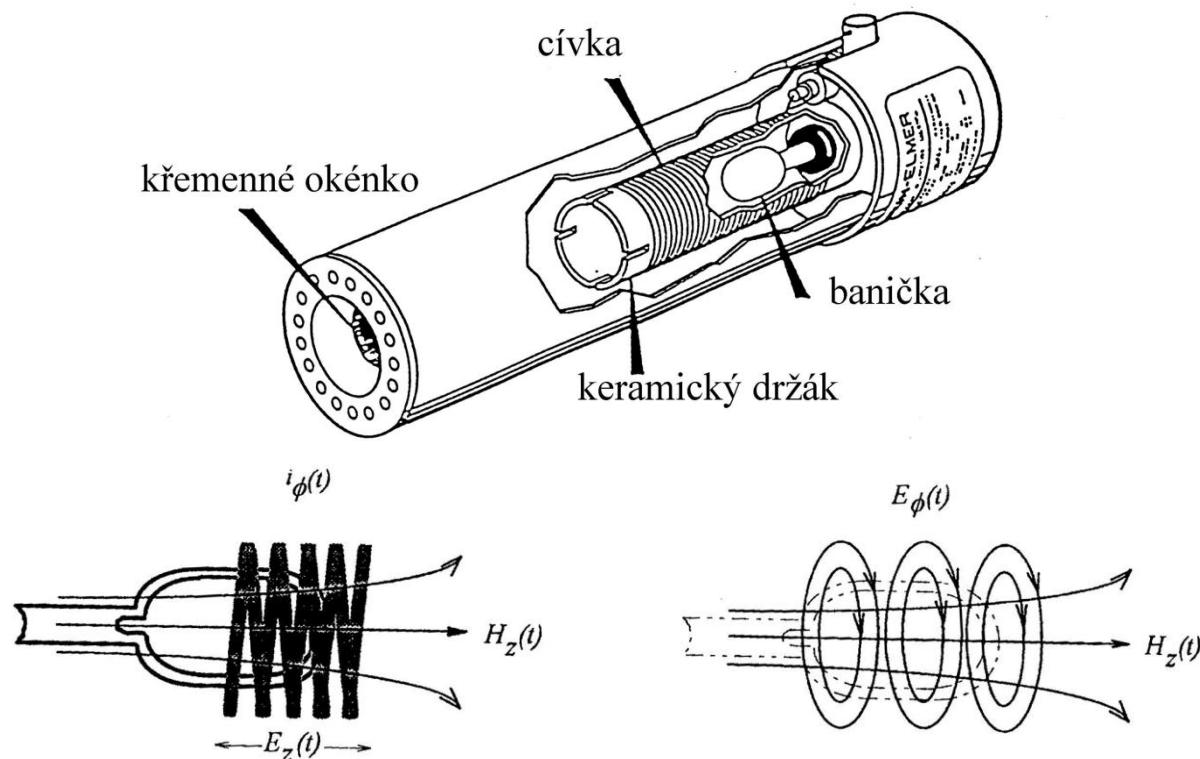


Až 15 prvků:  
As/Pb, Se/Sn, Tl/Ag,  
Cd/Zn, Hg,  
Cr/Co/Cu/Fe/Mn/Ni

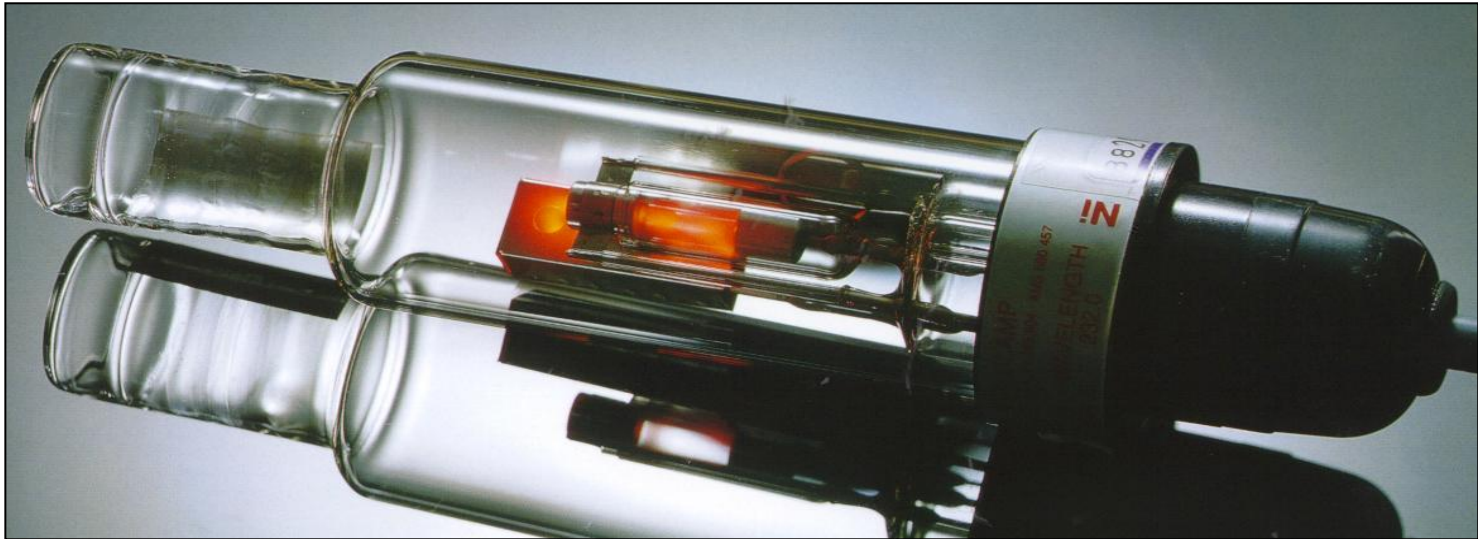


# Bezelektrodové výbojky (EDL– Electrodeless Discharge Lamp)

- ▶ Výbojky emitují velmi úzké čáry s intenzitou až o několik řádů vyšší než HCL. Radiofrekvenční napájení (100 kHz–100 MHz) vede ke vzniku skin efektu. Výboj probíhá těsně podél stěny výbojky. Jde o prstencový výboj a v prstencové vrstvičce se excitují atomy.



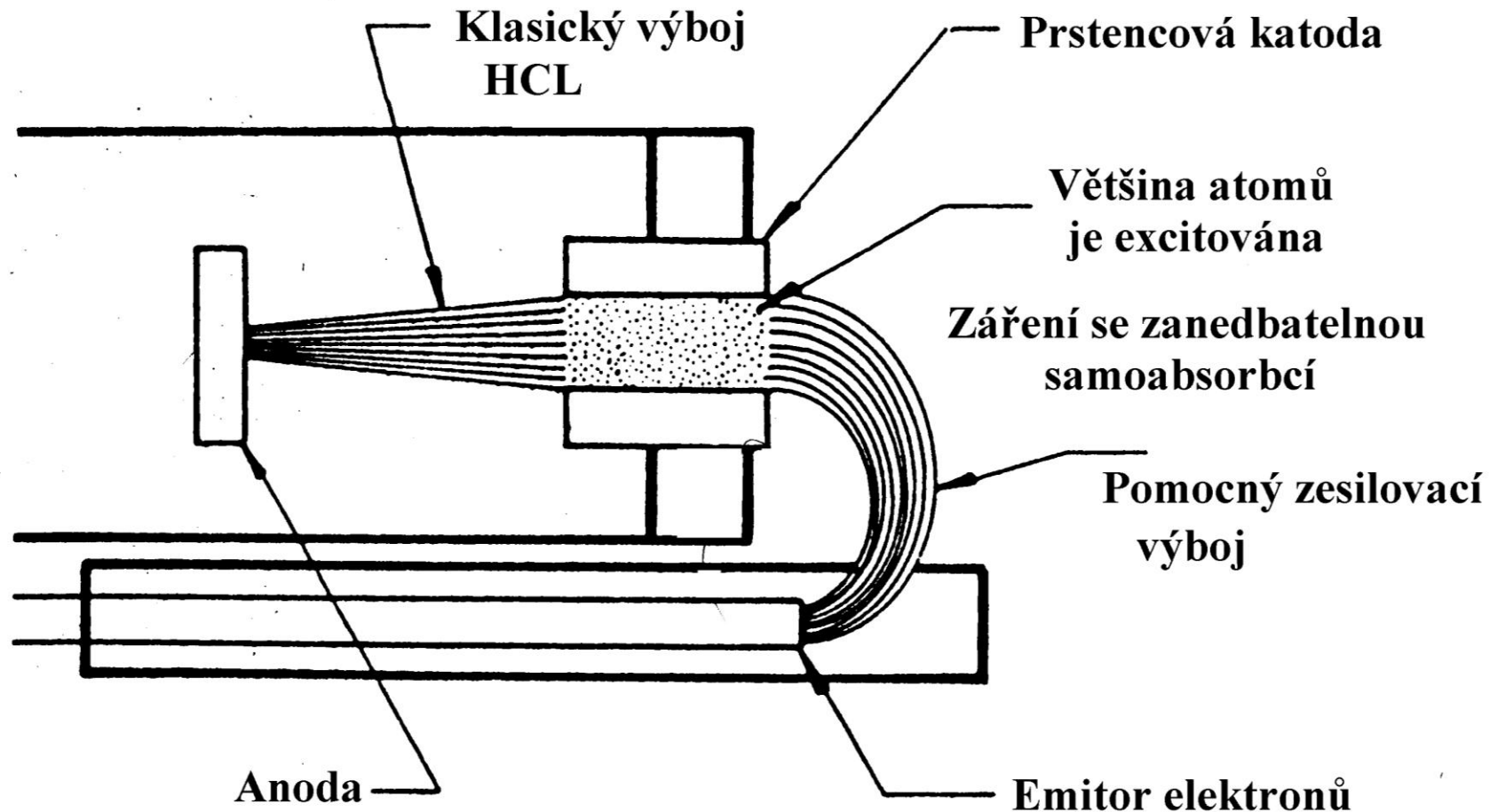
# Superlamps™ , Boosted výbojky



- Produkují 10x až 75x vyšší intenzity než HCL
- Dostupné i pro netěkavé prvky a jako víceprvkové
- Nutný přídatný zdroj výbojky
- Užší čáry a nižší spektrální pozadí



# Princip činnosti „Super Lamps“

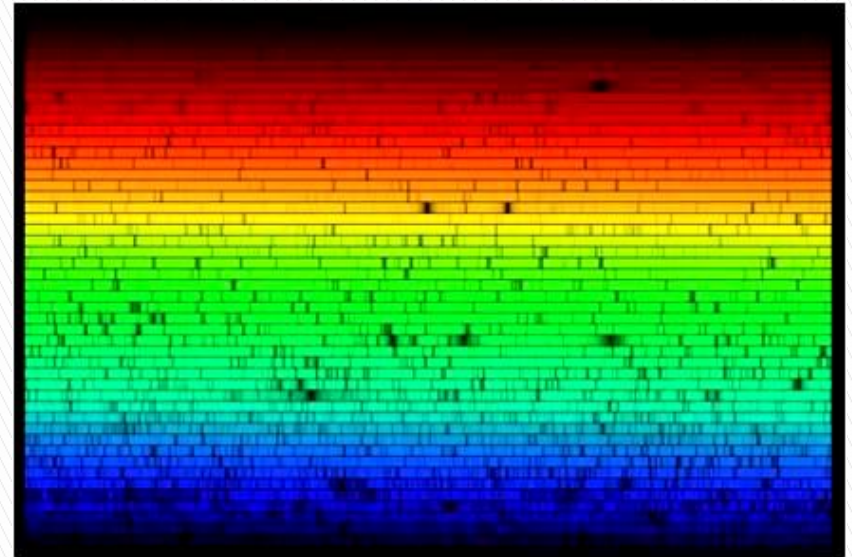




# Zdroj měřícího záření se spojitým spektrem



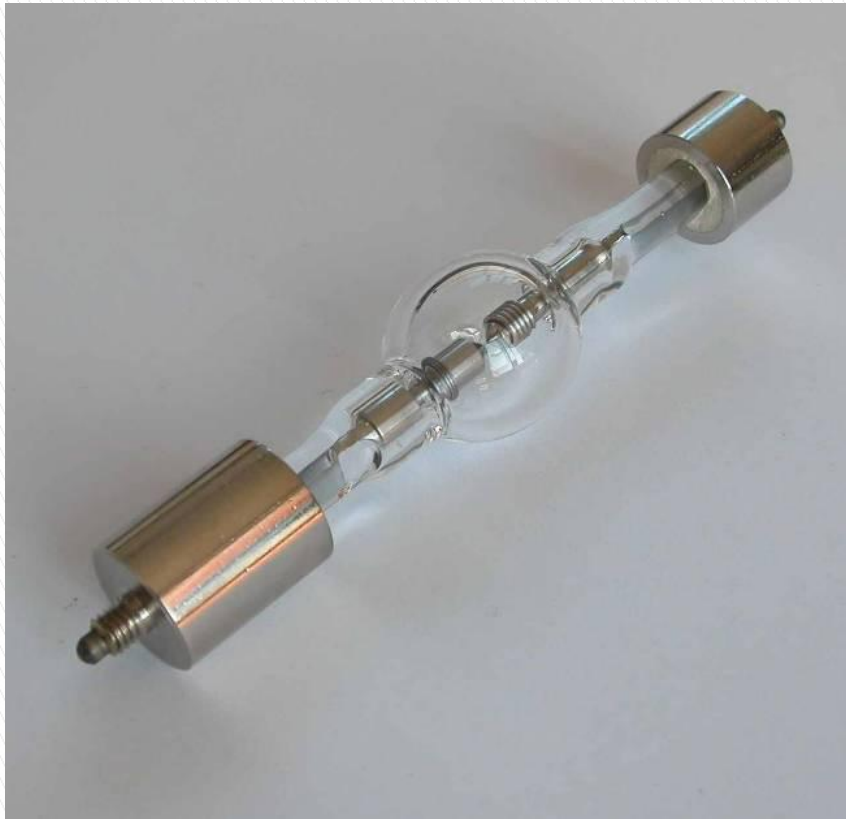
- ▶ Výhody: jeden zdroj pro všechny stanovované prvky, možnost proměření neselektivní absorpce (pozadí)
- ▶ Nevýhody: vysoké požadavky na intenzitu záření zdroje a spektrální rozlišení spektrometru ( $\Delta\lambda \leq 1 \text{ pm}$ )



Xenonová výbojka

Absorpční spektrum  
Sluneční atmosféry

# Xenon short-arc lamp operating in hot-spot mode

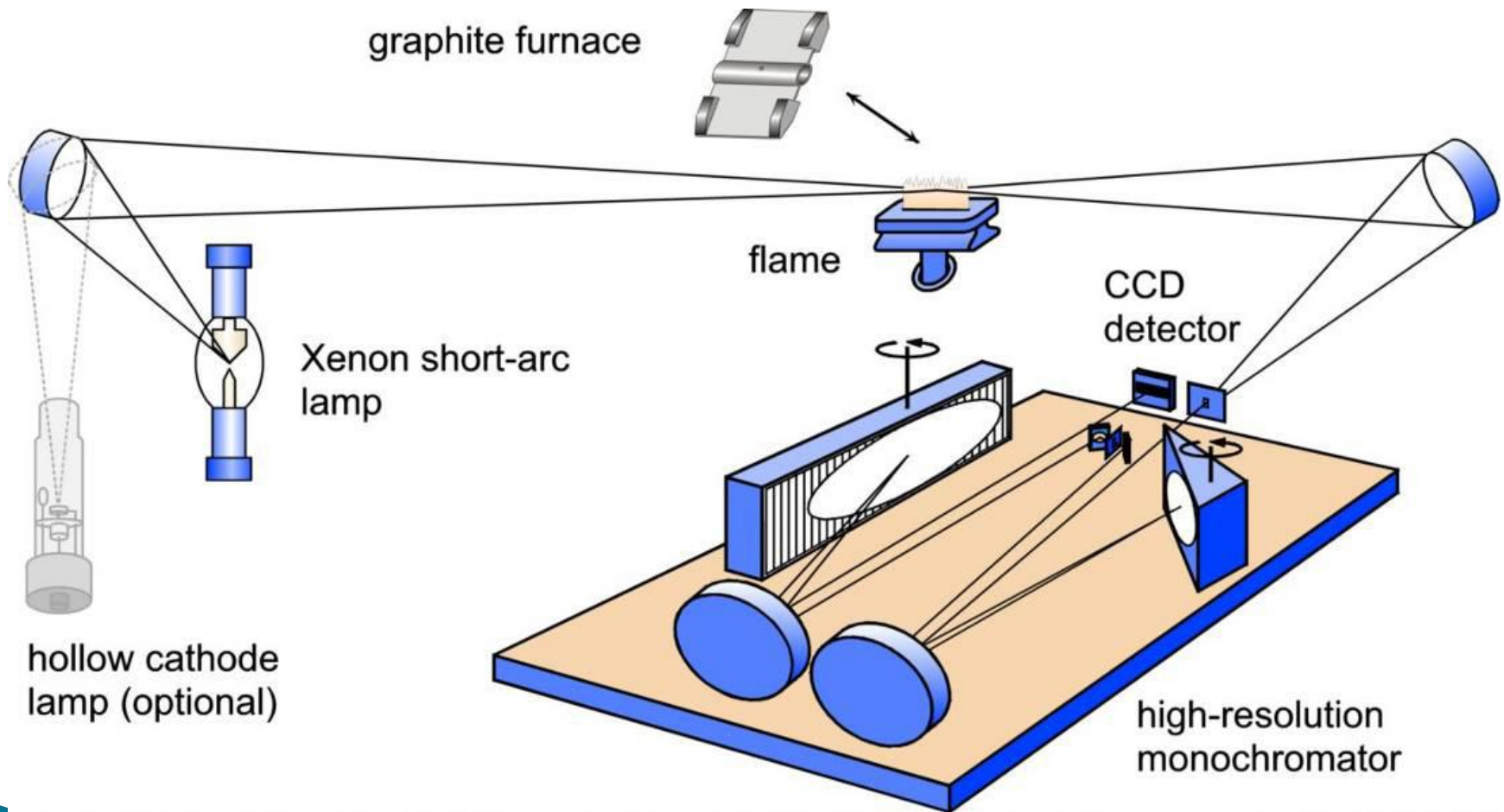


photos of the complete lamp



typical profile of the discharge

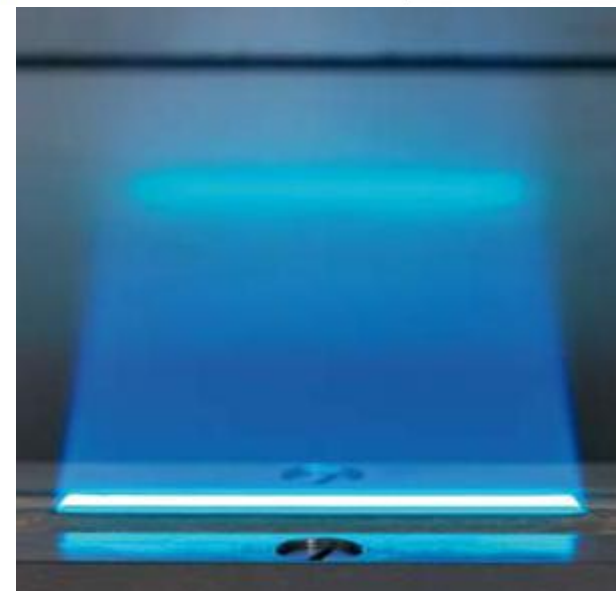
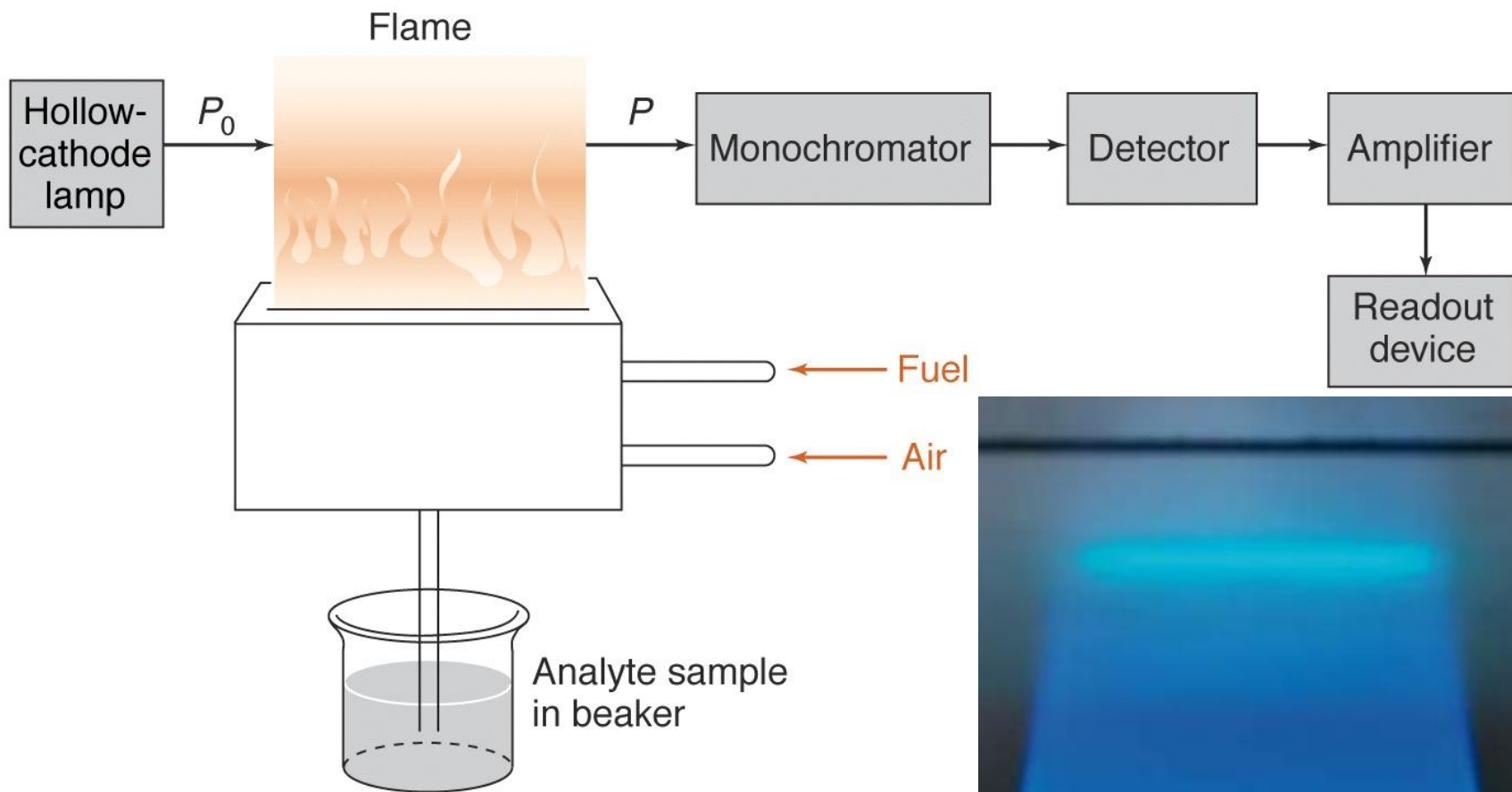
# Spektrometr ContrAA AnalytikJena



# Základní techniky AAS

- ▶ AAS s plamenovou atomizací (F–AAS)
- ▶ AAS s elektrotermickou atomizací (ETA–AAS)
- ▶ AAS s generováním těžkých hydridů (HG–AAS)
- ▶ AAS s generováním studených par (CV–AAS)

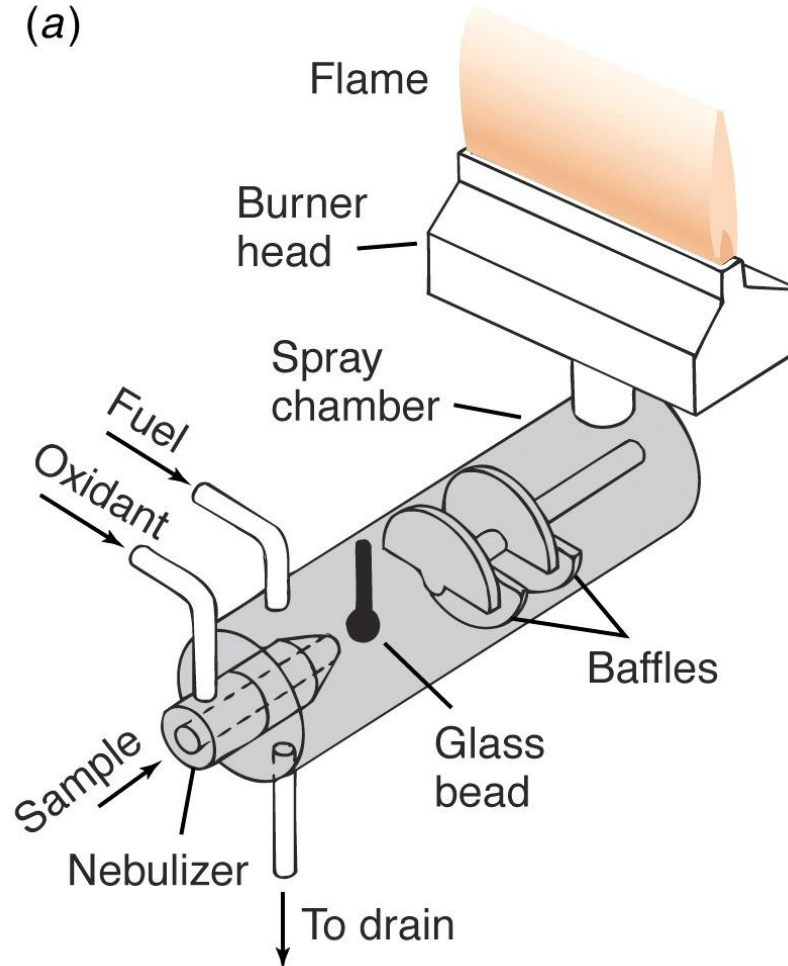
# Plamenová AAS





# Plamenový atomizátor

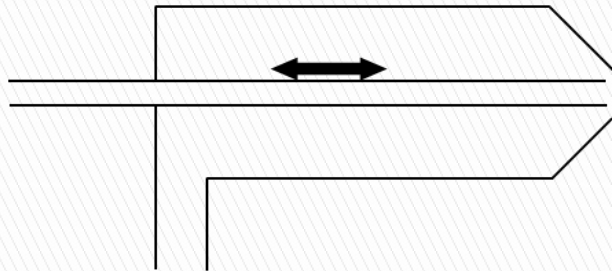
(a)





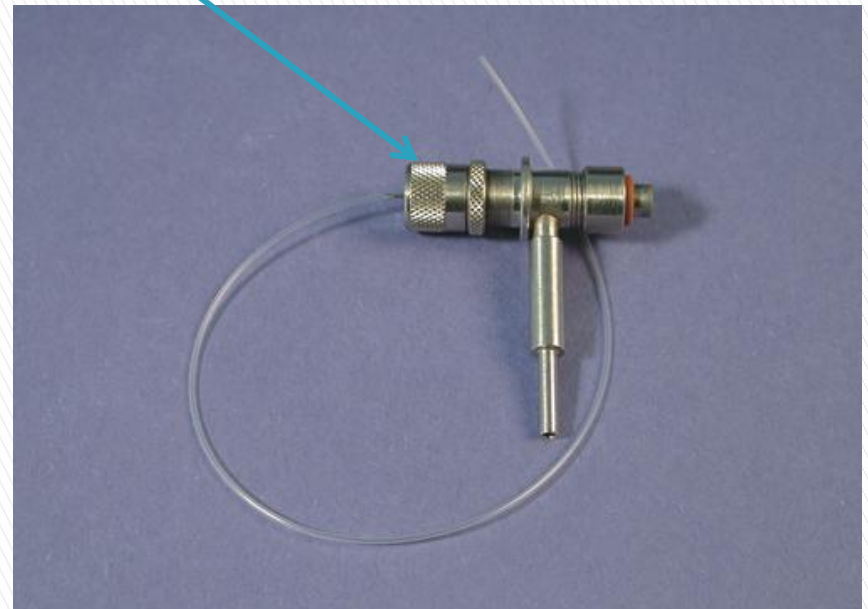
# Pneumatický zmlžovač

## Flame pneumatic nebulizer



Typický průtok vzorku 5 ml/min  
Typická účinnost zmlžování 5%

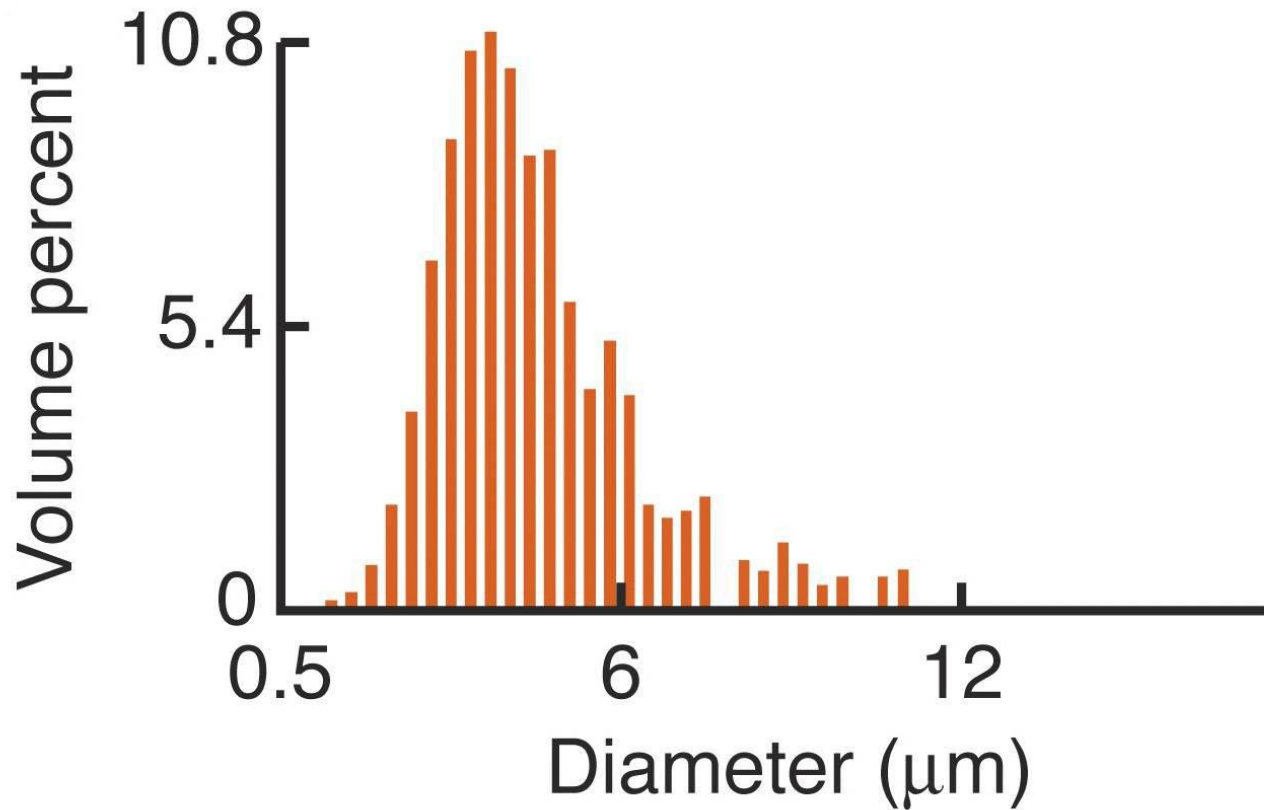
Nastavení pozice vnitřní kapiláry



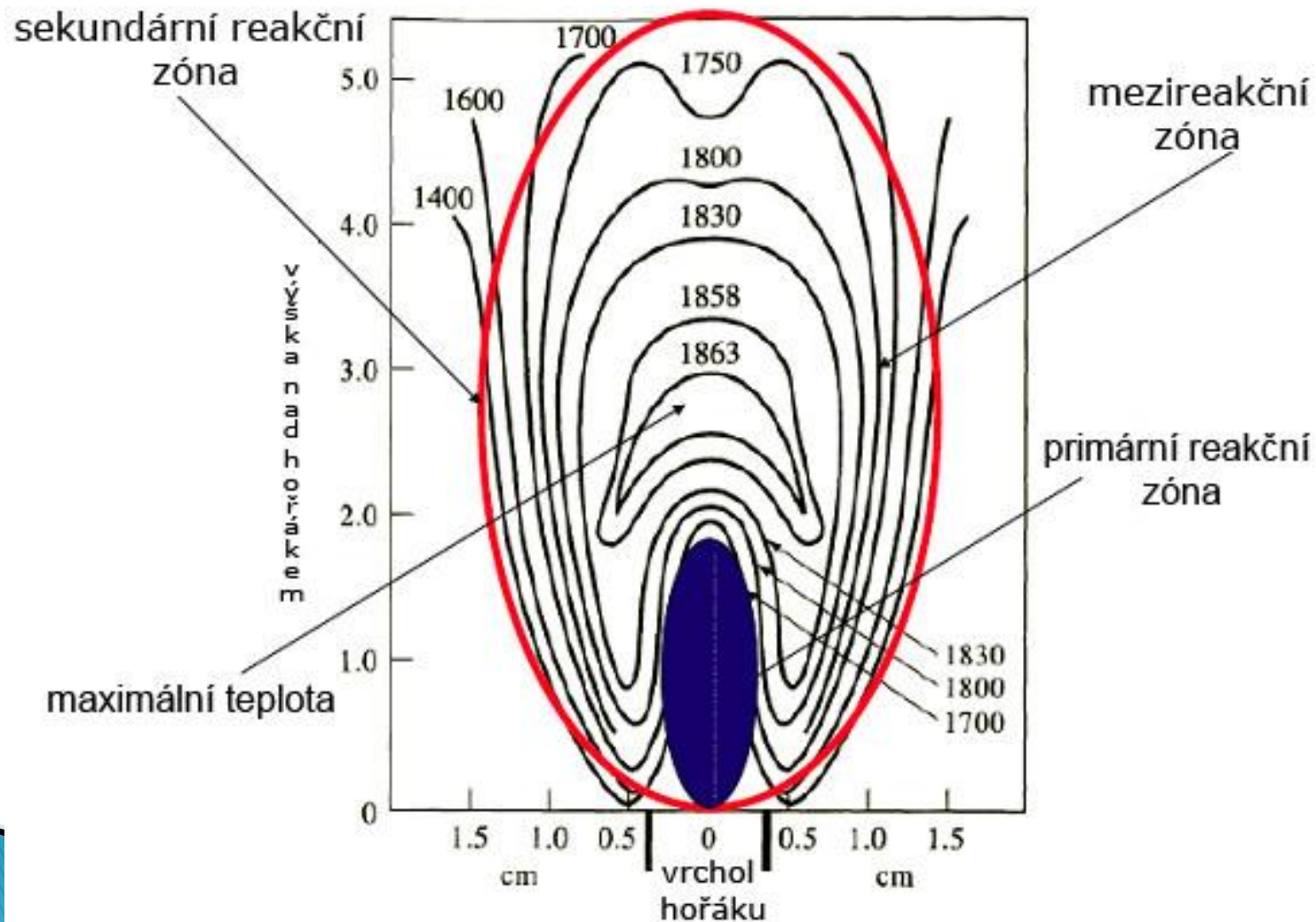
Schema zmlžovače

Zmlžovač Perkin Elmer

# Velikost kapiček aerosolu



# Struktura plamene acetylen- vzduch



# Plameny používané v AAS a AES

palivo	oxidovadlo	rychlost hoření (cm s <sup>-1</sup> )	teplota (°C)	rozsah (°C)	stanovované prvky
propan	vzduch	80	1920		alkalické kovy, Pb, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Mn, Fe
acetylen	vzduch	160	2250	2125-2400	> 30 prvků
acetylen	oxid dusný	180	2700	2650-2800	> 35 prvků
vodík	oxid dusný	380			
svítiplyn	vzduch	55	1840	1700-1900	
vodík	vzduch	440	2045	2000-2050	
vodík	kyslík	3680	2660	2550-2700	
acetylen	kyslík	2480	3100	3060-3155	
vodík	vzduch-argon		400	350-1000	

# Prvky stanovované plamenovou AAS

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Prvky stanovované v plameni acetylen – vzduch

Prvky stanovované v plameni acetylen – oxid dusný

# Meze detekce v mg/l pro plamenovou techniku atomizace

- ▶ Ag (0,03), Al (0,4), As (0,6), Au (0,1), B (8), Ba (0,2), Be (0,02), Bi (0,2), Ca (0,01), Cd (0,005), Co (0,05), Cr (0,06), Cs (0,04), Cu (0,04), Fe (0,05), Ga (0,7), Ge (1,5), Hg (5), In (0,2), K (0,01), La (1), Li (0,02), Mg (0,003), Mn (0,02), Mo (0,3), Na (0,003), Ni(0,05), Pb (0,1), Pd (0,1), Pt (1,5), Rb (0,03), Rh (0,15), Sb (0,3), Se (0,5), Si (1,5), Sn (1), Sr (0,05), Ta (11), Ti (1,5), Tl (0,3), V (0,75), W (6), Zn (0,05)

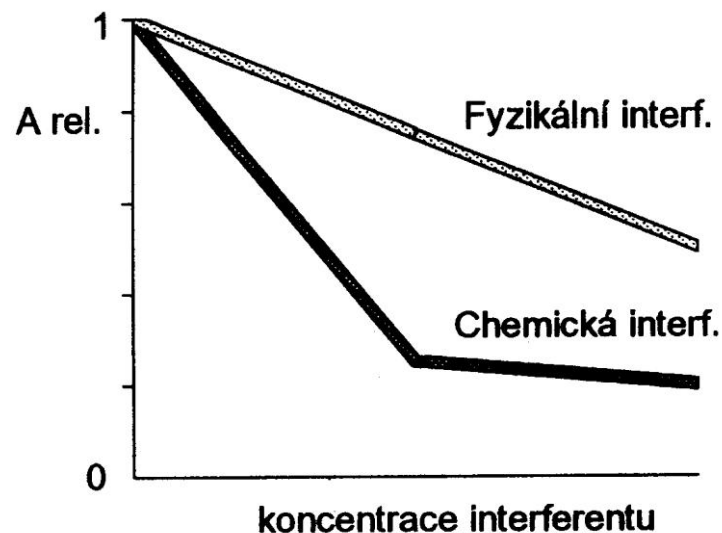


# Spektrální interference v plamenové AAS

- ▶ Nedokonalá izolace měřené spektrální čáry ze spektra výbojky (plnicí plyn, kontaminant, víceprvkové výbojky)
- ▶ Přímý překryv dvou absorpčních čar (málo významné)
- ▶ Eliminace vhodnou volbou spektrálních čar, nastavením monochromátoru a korekcí pozadí
- ▶ Absorpce pozadí
  - Strukturované pozadí
  - Různá geometrie paprsku  $D_2E$  a HCL

# Rušivé vlivy v plamenové AAS

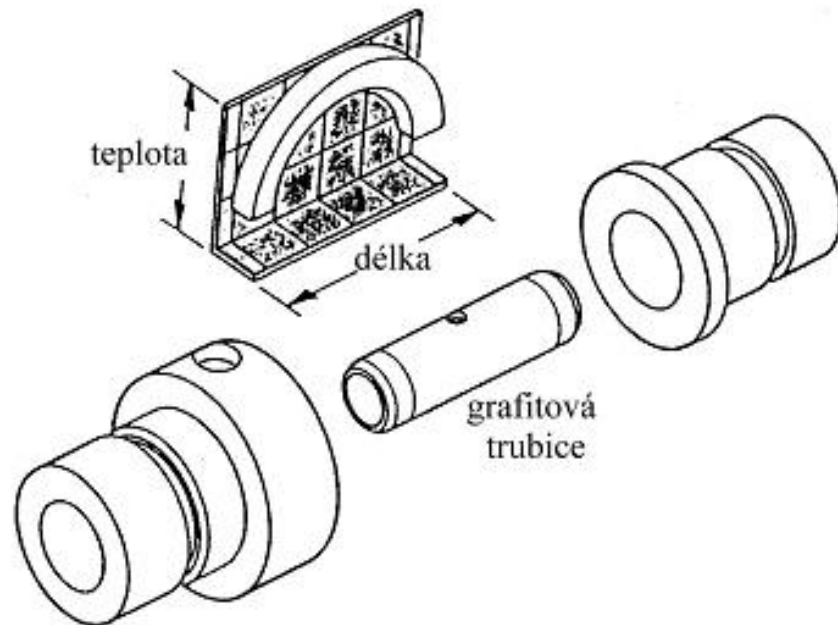
- ▶ Nespektrální interference
  - Rušivé vlivy při transportu (změna rychlosti sání, účinnosti zmlžování)
  - Rušivé vlivy vypařování (různá těkavost analytu v různých maticích)
  - Rušivé vlivy v plynné fázi (ionizační interference)



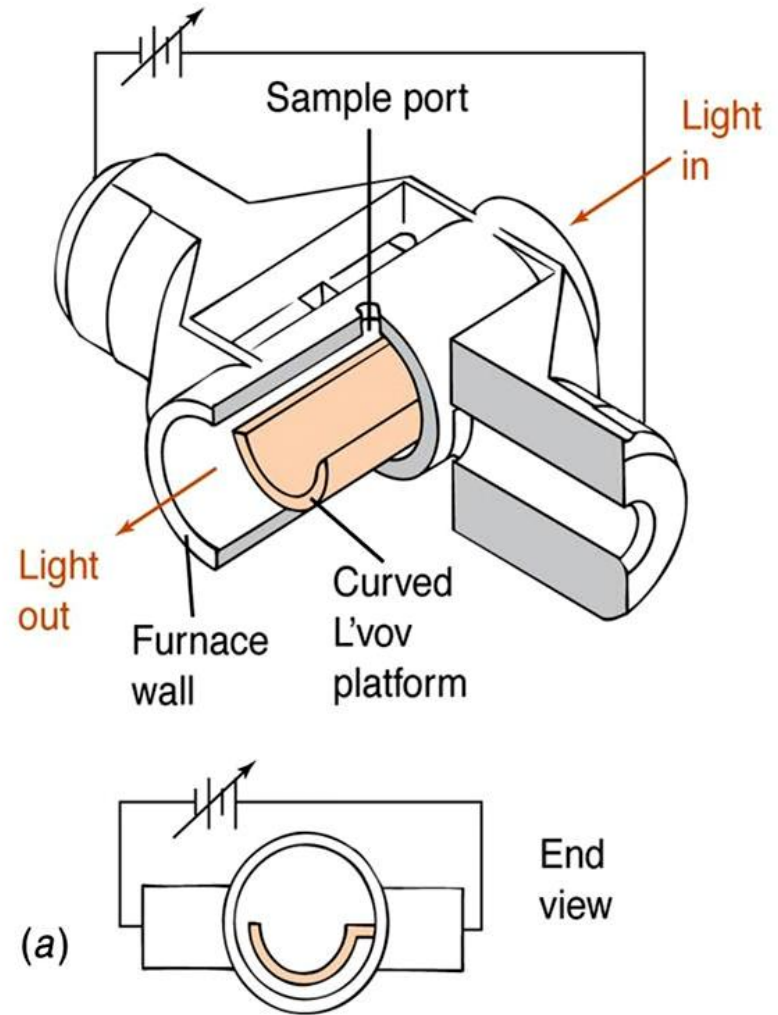
# Shrnutí FAAS

- ▶ Plamen je realizován směsí paliva (acetylen, propan) a oxidovadla (vzduch, oxid dusný)
  - Většinou se dnes používají laminární předmíchané plameny
  - Difusní plameny se dnes používají spíše výjimečně (atomizace hydridů)
- ▶ Zavádění vzorku se obvykle provádí pomocí pneumatických zmlžovačů
  - Alternativou je využití vysokotlakých hydraulických zmlžovačů
- ▶ Koncentrace volných atomů v různých zónách plamene udává plamenový profil
- ▶ Přítomnost těžko disociujících sloučenin může mít za následek neúplnou atomizaci
- ▶ Pro metodu plamenové atomizace je typické silné naředění analytu spalnými plyny
- ▶ Metoda FAAS je výrazně méně citlivá ve srovnání s ET-AAS, HG-AAS a ICP-MS
- ▶ Vysoká rychlost analýzy a nižší vliv matrice ve srovnání s ET-AAS představují výhody metody plamenové atomizace v AAS

# Grafitová kyveta

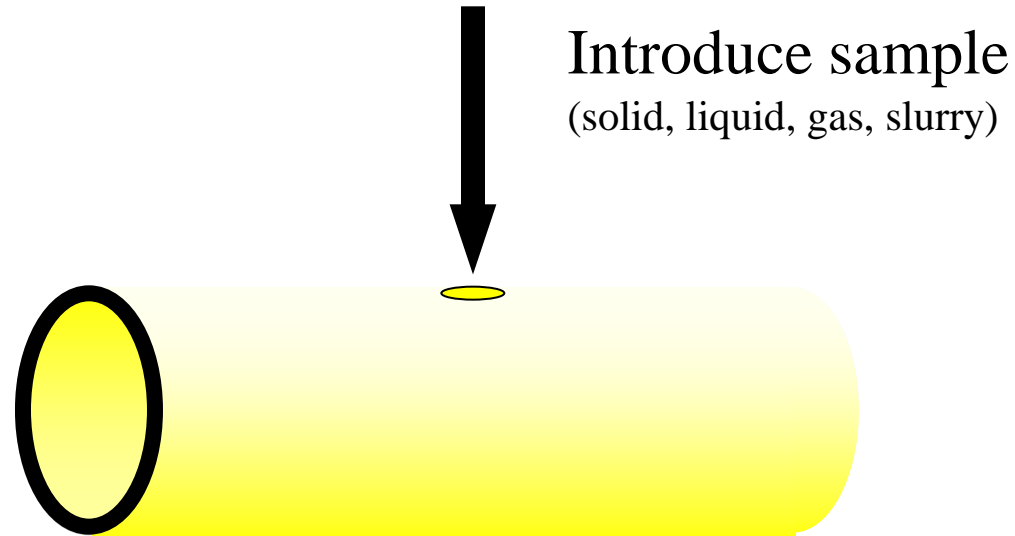


Podélně vyhříváná trubice

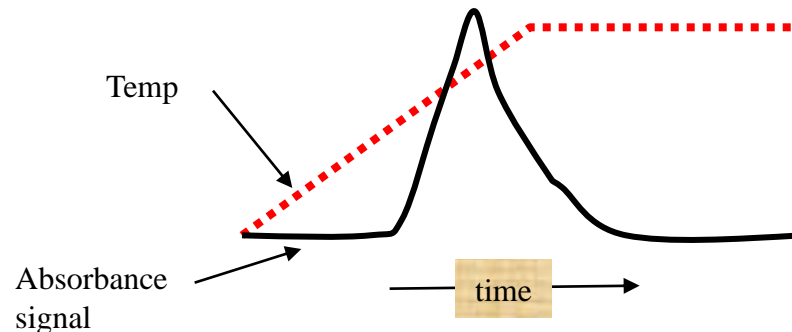


Příčně vyhříváná trubice s platformou

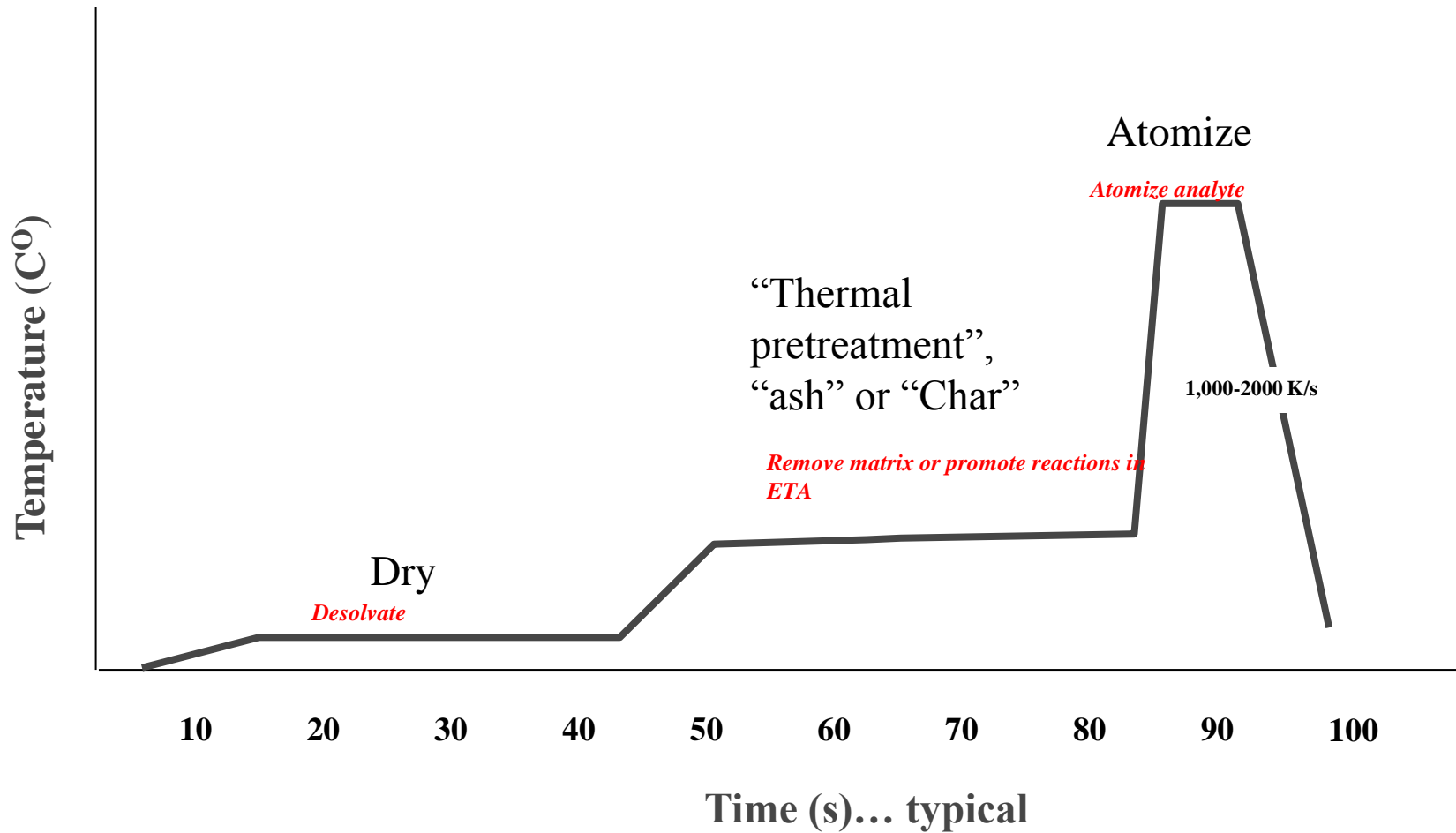
# Elektrotermická atomizace (ETAAS) (Graphite furnace AAS (GFAAS))



**Pulse heat the ETV**

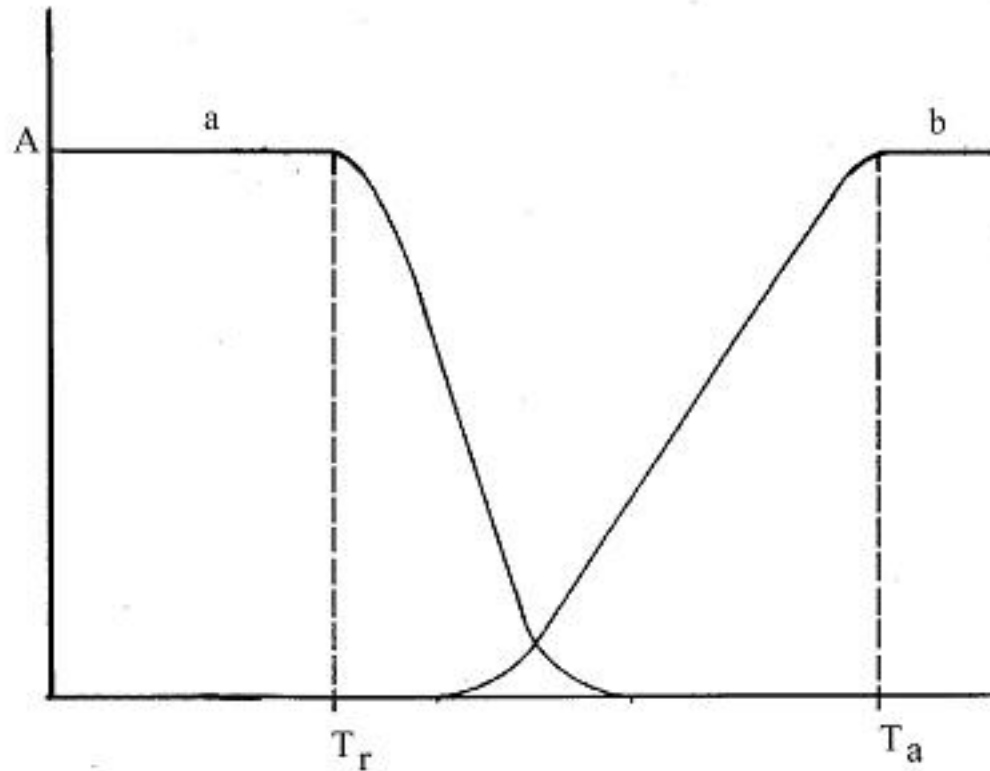


# ETAAS

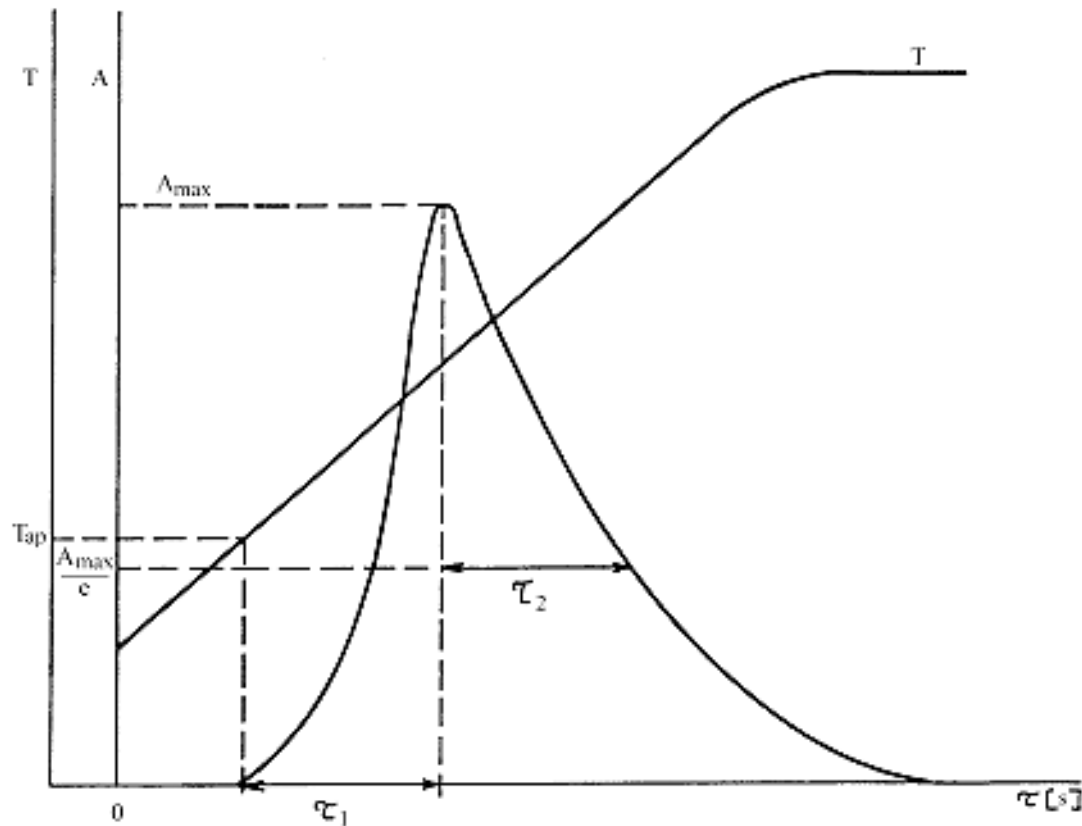




# Rozkladná (a) a atomizační (b) křivka



# Závislost A na T v ET-AAS



Časový průběh absorbance a teploty v elektrotermickém atomizátoru.  
 $\tau_1$  – doba atomizace,  $\tau_2$  – střední doba setrvání atomů,  
 $T_{ap}$  – teplota objevení signálu

# Ovlivnění pochodů v ET-AAS

- ▶ termické parametry atomizátoru
  - rychlost ohřevu trubice
  - dosažená teplota grafitové nebo kovové trubice
  - teplotní gradient trubice
- ▶ chemické parametry atomizátoru
  - typ grafitu nebo kovu
  - struktura vnitřního povrchu grafitové nebo kovové trubice
  - složení plynu
- ▶ termické a chemické vlastnosti analytu a složek matrice
  - teploty varu analytu a matrice
  - termická stabilita a těkavost sloučenin analytu (s O, F, Cl, S aj.)
  - termická stabilita matrice
  - tendence analytu ke tvorbě karbidů, lamelárních a intermetalických sloučenin

# Modifikátory matrice

- ▶ Při ideální atomizaci se v okamžiku měření nachází v cestě paprsku všechny atomy analytu, ale žádná rušivá složka.
- ▶ Možnosti přiblížit se k tomuto cíli leží ve vhodném ovlivnění parametrů a vlastností systému pomocí přísadků látek – tzv. modifikátorů matrice
- ▶ Modifikace matrice může způsobit:
  - pokles neselektivní absorpce v okamžiku atomizace
  - zvýšení účinnosti atomizace

# Vzájemné působení analytu a matrice

- ▶ lehce těkavý analyt (LTA) – lehce těkavá matrice (LTM)
  - Při modifikaci matrice se převádí LTA v těžce těkavý analyt (TTA) nebo LTM v těžko těkavou matici (TTM). V prvním případě probíhá oddělení matrice od analytu ve fázi pyrolýzy, ve druhém ve fázi atomizace.
- ▶ lehce těkavý analyt – těžce těkavá matrice
  - V tomto případě se vyžaduje modifikace matrice, jen když analyt těžko disociuje. Pak se převádí LTA v TTA a paralelně TTM v LTM. Oddělení matrice a analytu probíhá ve fázi pyrolýzy.
- ▶ těžce těkavý analyt – lehce těkavá matrice
  - V tomto případě se modifikace nevyžaduje.
- ▶ těžce těkavý analyt – těžce těkavá matrice
  - Při modifikaci se převádí TTM v LTM. Ve zvláštních případech působí pozitivně také převedení TTA v LTA. Oddělení matrice od analytu probíhá v prvním případě ve fázi pyrolýzy, ve druhém v atomizační fázi.

# Shrnutí ETAAS

- ▶ Speciální odporově vyhřívané kyvety
- ▶ Atomizátory bývají vyrobeny z grafitu, skelného uhlíku, W, Mo, Ta
- ▶ Dávkuje se malé množství vzorku (10 – 50  $\mu$ l)
- ▶ Analyt se dávkuje na stěnu kyvety, na platformu nebo na sondu
- ▶ Všechny dávkovaný analyt se podílí na absorpci záření
- ▶ Ohřev kyvety probíhá v atmosféře argonu
- ▶ Teplota kyvety je zvyšována podle zvoleného teplotního programu
- ▶ Základními kroky teplotního programu jsou sušení, pyrolýza a atomizace vzorku
- ▶ Za účelem stabilizace analytu ve fázi pyrolýzy matrice se používá modifikátor (Pd)
- ▶ Po provedení měřicího cyklu je atomizátor vypálen a ochlazen
- ▶ Pozorovaný signál má tvar píku (vyhodnocuje se výška nebo plocha)
- ▶ Atomizace probíhá za izotermických podmínek, průtok argonu je zastaven
- ▶ **Detekční limit bývá až o 3 řády nižší ve srovnání s plamenovou atomizací**
- ▶ **Nutností je zde kompenzace nespecifické absorpce pozadí**

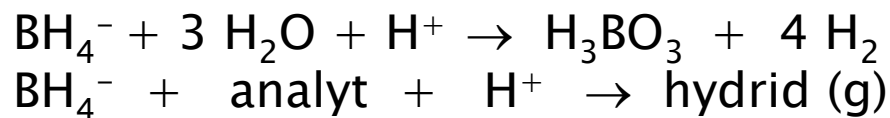


# Těkavé sloučeniny v AAS

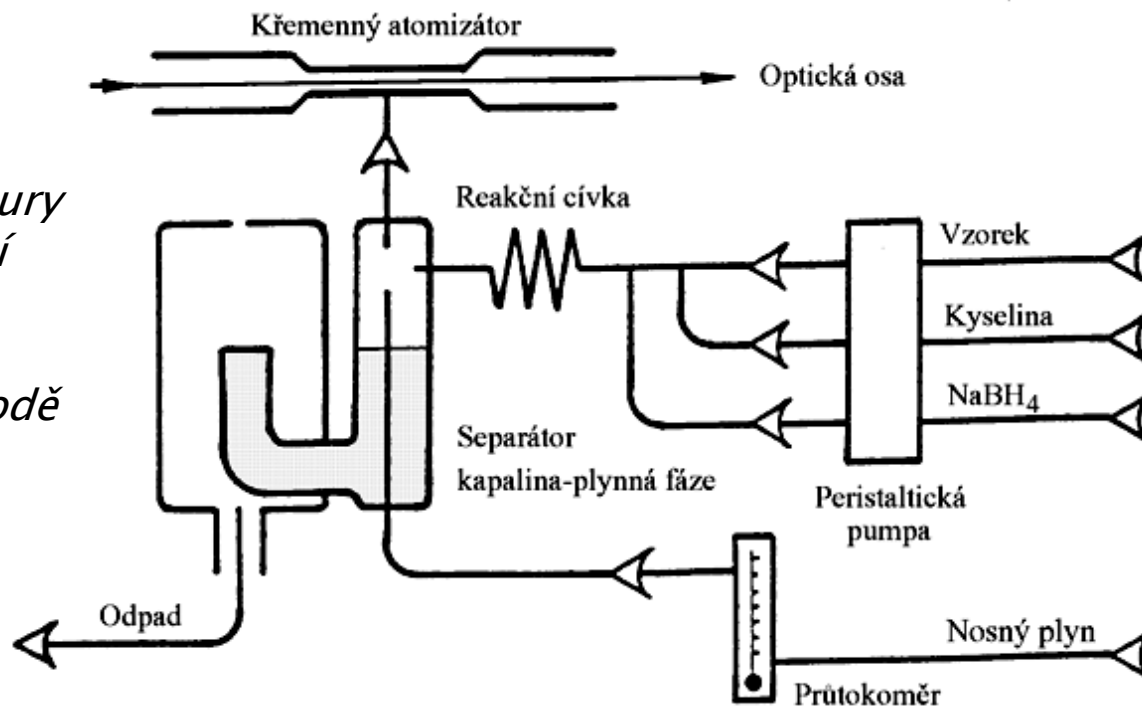
- ▶ těkavé kovalentní hydridy (As, Sb, Bi, Se, Te, Sn, Ge, Pb, Tl)
- ▶ těkavé karbonyly, alkyl-deriváty, fluoridy, cheláty
- ▶ těkavé formy (hydridů) přechodných kovů (Cu, Zn, Ag)
- ▶ studené páry rtuti a kadmia (není potřeba atomizátor, pouze absorpční cela)

# Hydridová technika HG-AAS

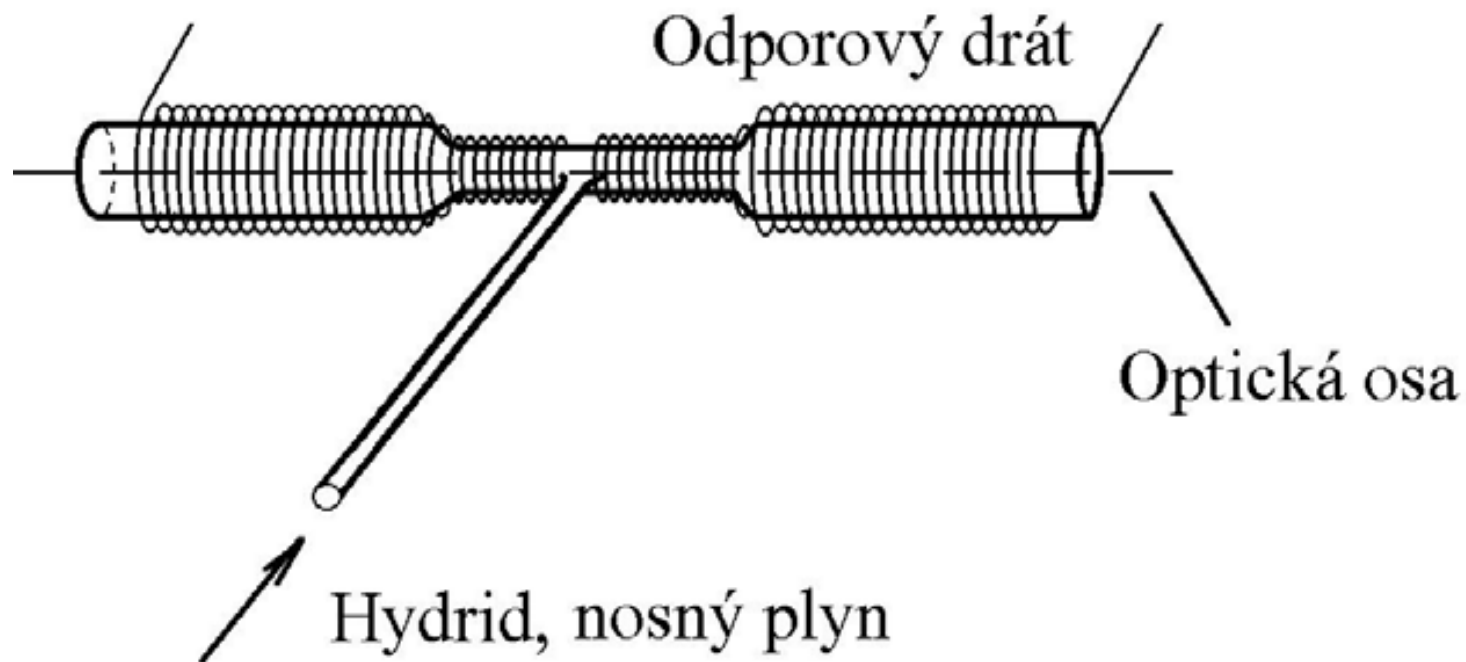
Hydridy se tvoří redukcí analytu tetrahydridoboritanem sodným ( $\text{NaBH}_4$ ) v kyselém prostředí s účinností téměř 100%. Generování hydridů lze využít u As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te, In a Tl. Reakce lze zjednodušeně popsat:



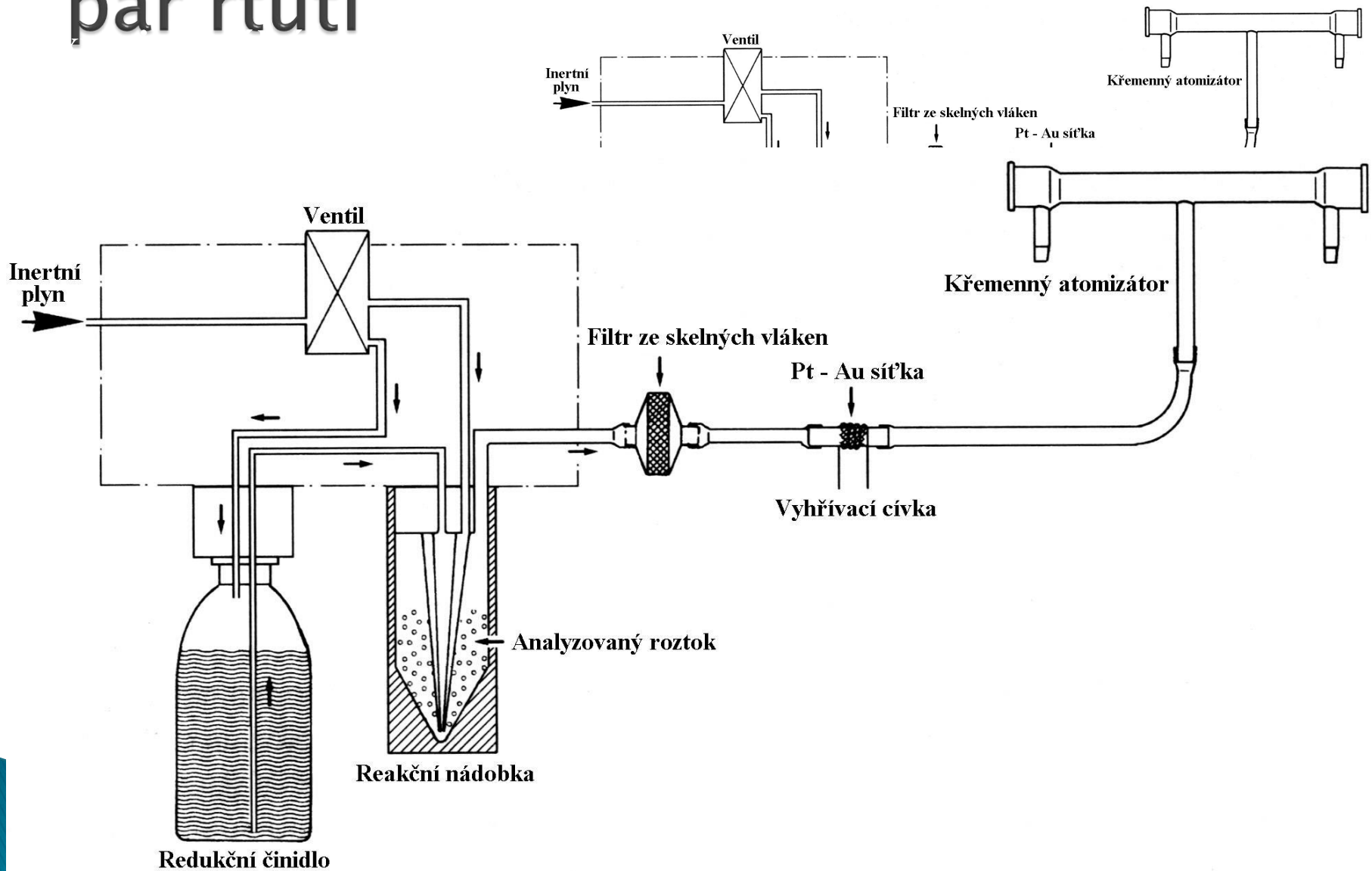
*schéma aparatury  
pro generování  
těkavých  
kovalentních  
hydridů v metodě  
AAS*



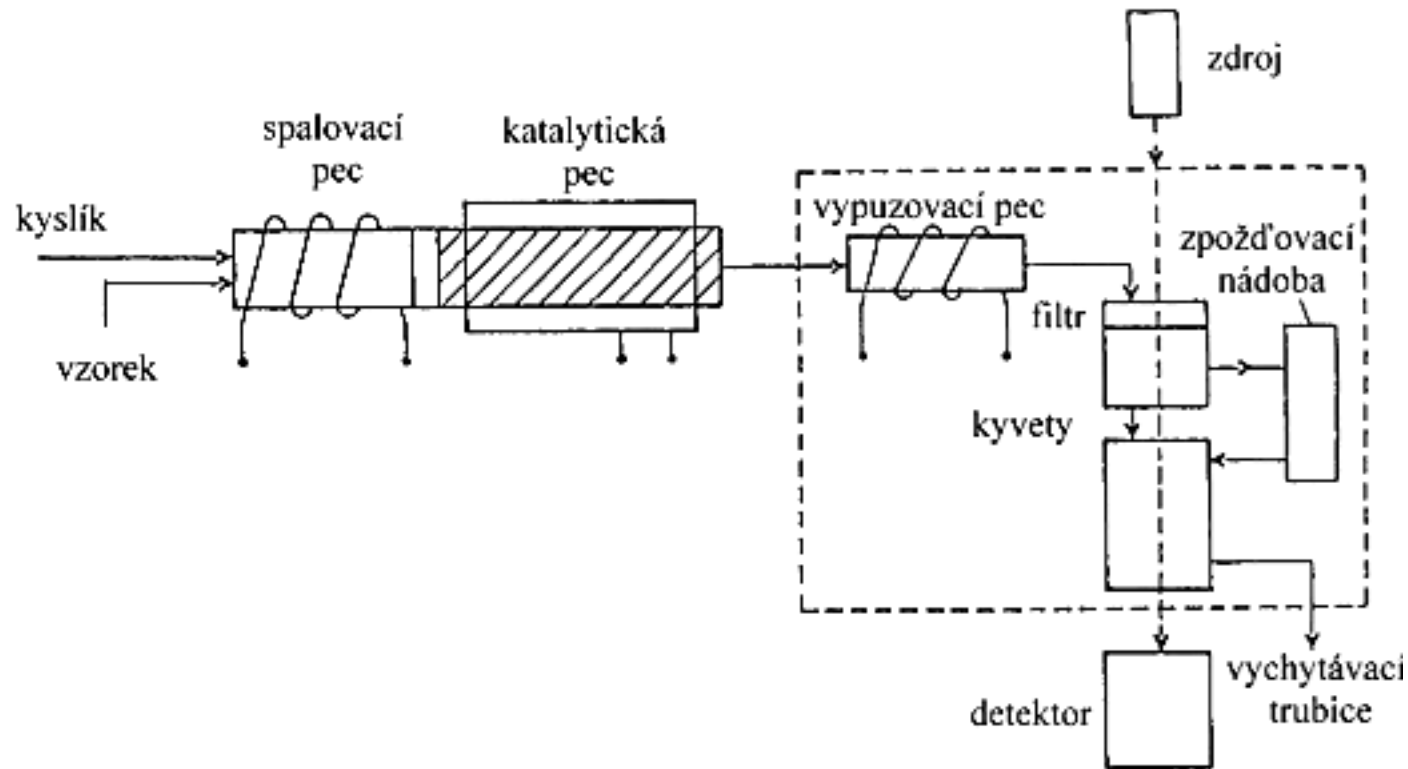
# Křemenné atomizátory – atomizace těkavých hydridů v AAS (HG-AAS)



# Technika generování studených par rtuti



# Schéma analyzátoru rtuti TMA-254



Principem je termooxidační rozklad vzorku se zachycením rtuti v amalgamátoru. Na lodičku z Pt se dávkuje 250 mg vzorku. Spalování probíhá v kyslíku při 850–900°C ve spalovací peci, dokončení oxidace spalin a zachycení oxidů dusíku a síry na bazických složkách katalyzátoru v katalytické peci. Amalgamátozem je zlato na křemenném nosiči

# Shrnutí – těkavé sloučeniny v AAS

- ▶ Generace těkavých kovalentních hydridů (As, Sb, Bi, Se, Te, Sn, Ge, Pb, Tl)
- ▶ Generace těkavých karbonylů, alkyl-derivátů, fluoridů, chelátů
- ▶ Generace těkavých forem (hydridů) přechodných kovů (Cu, Zn, Ag)
- ▶ Generace studených par rtuti a kadmia (není potřeba atomizátor, pouze absorpční cela)
- ▶ Těkavé hydridy jsou generovány chemickou či elektrochemickou redukcí
- ▶ Nejčastějším redukovadlem je  $\text{NaBH}_4$  v prostředí  $\text{HCl}$
- ▶ Plynný analyt je oddělen od kapalné fáze v separátoru fází
- ▶ Atomizace hydridů probíhá radikálovým mechanismem
- ▶ Uspořádání experimentu je dávkové, CFA nebo FIA
- ▶ Generace hydridů bývá spojena s kolekcí analytu
- ▶ Provádí se kolekce v absorpčním médiu, kolekce tlaková a kolekce vymrazováním
- ▶ Perspektivním typem kolekce je in-situ akumulace v ETA
- ▶ Měřitelná tenze par Hg umožňuje využití generace studených par (CV-AAS)
- ▶ Akumulačním krokem může být zachycení par Hg na amalgamátoru (Au, Ag)
- ▶ Při generování těkavých sloučenin je analyt oddělen od matrice vzorku

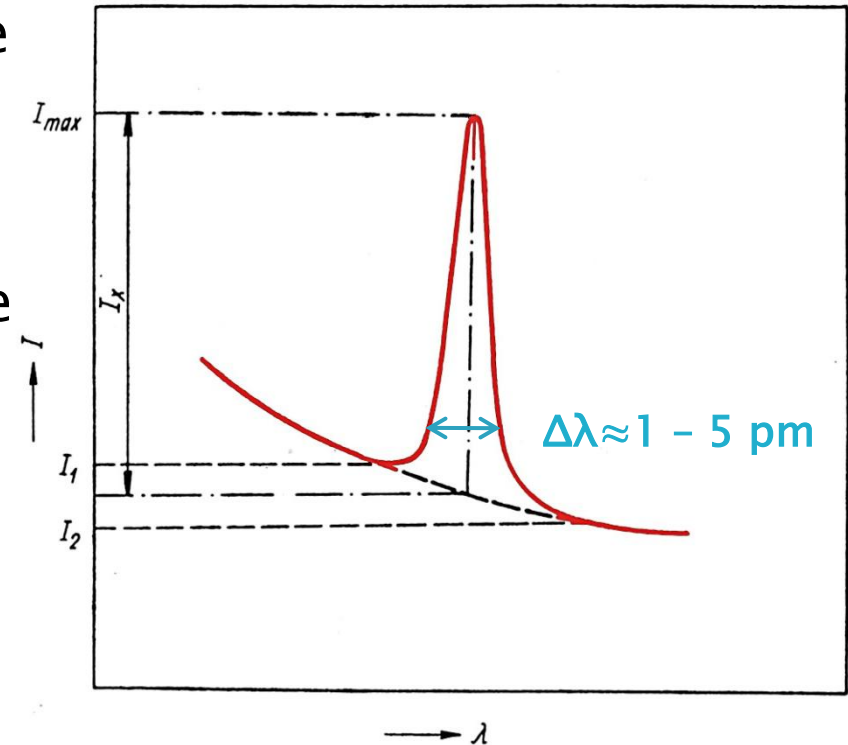


# Interference v bezplamenové AAS

- ▶ **Spektrální interference**
  - Způsobené nedokonalou izolací měřené spektrální čáry
  - Eliminace vhodnou volbou spektrálních čar a korekcí pozadí
- ▶ **Nespektrální interference v ET–AAS**
  - Interference ztrátami při teplotním programu
  - Interference v plynné fázi (ionizace, kinetika procesu)
- ▶ **Nespektrální interference v HG–AAS**
  - Interference v kapalně fázi (oxidovadla, přechodné kovy)
  - Transportní interference
  - Atomizační interference (jiné hydridotvorné prvky, zánik H–radikálů)

# Neselektivní absorpce (pozadí)

- ▶ Absorpce záření jinými složkami absorpčního prostředí než atomy analytu (**neselektivní absorpce**) je mnohdy řádově vyšší než absorpce analytu a je základním rušivým vlivem především u grafitové kyvety. Pro separaci analytického signálu od pozadí je možné použít dva základní principy:
- ▶ Změření absorpčního spektra a ze spektra odečíst hodnotu absorpce analytu
- ▶ Periodickou změnou optických vlastností měřícího záření nebo atomů analytu tak, aby se měnil definovaně poměr absorpce analytu k pozadí a ze získaného signálu vypočíst hodnotu absorpce analytu



$$I_x = I_{max} - (I_1 + I_2) / 2$$

# Neselektivní (nespecifická) absorpce

- ▶ **Rozptyl** světla na nevypařených pevných částicích
  - Plamenová atomizace – nedokonale vypařené částičky aerosolu
  - Elektrotermická atomizace – částice vzniklé kondenzací vypařených látek v chladnějších částech atomizátoru
- ▶ **Molekulární absorpce** – je nejčastější formou nespecifické absorpce a je způsobena přítomností nedisociovaných molekul (např. SO, PO, NO, CaO, NaCl). Má širokopásmový charakter a projevuje se v celé oblasti sledovaného spektra.
- ▶ **Absorpce pozadí způsobuje kladnou chybu!**

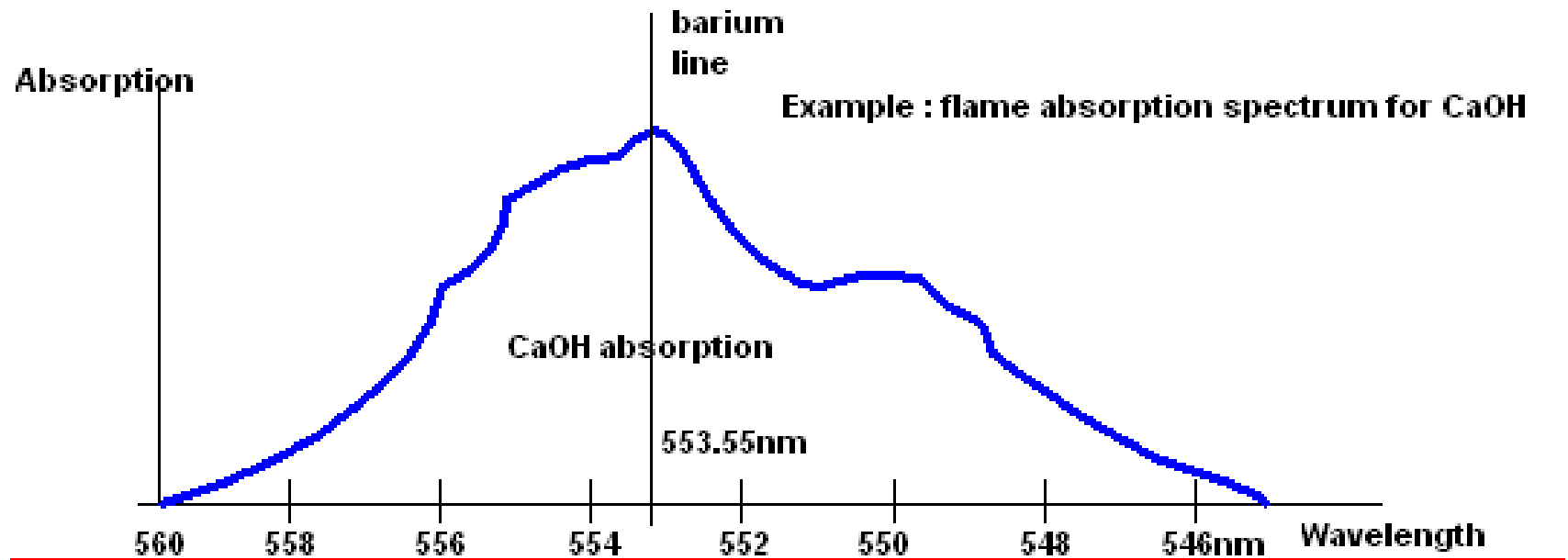
# Rozptyl na částicích

- ▶ Rozptyl záření na nevypařených částicích termicky stabilních látek
  - Oxidy
  - Karbidy
  - Aluminosilikáty .....
- ▶ Vzrůstá s klesající vlnovou délkou
- ▶ Velmi významný zejména u ETA AAS, např.:
  - Kouř při mineralizaci biologických vzorků
  - Kondenzace par v chladnější části kyvety

# Molekulární absorpce

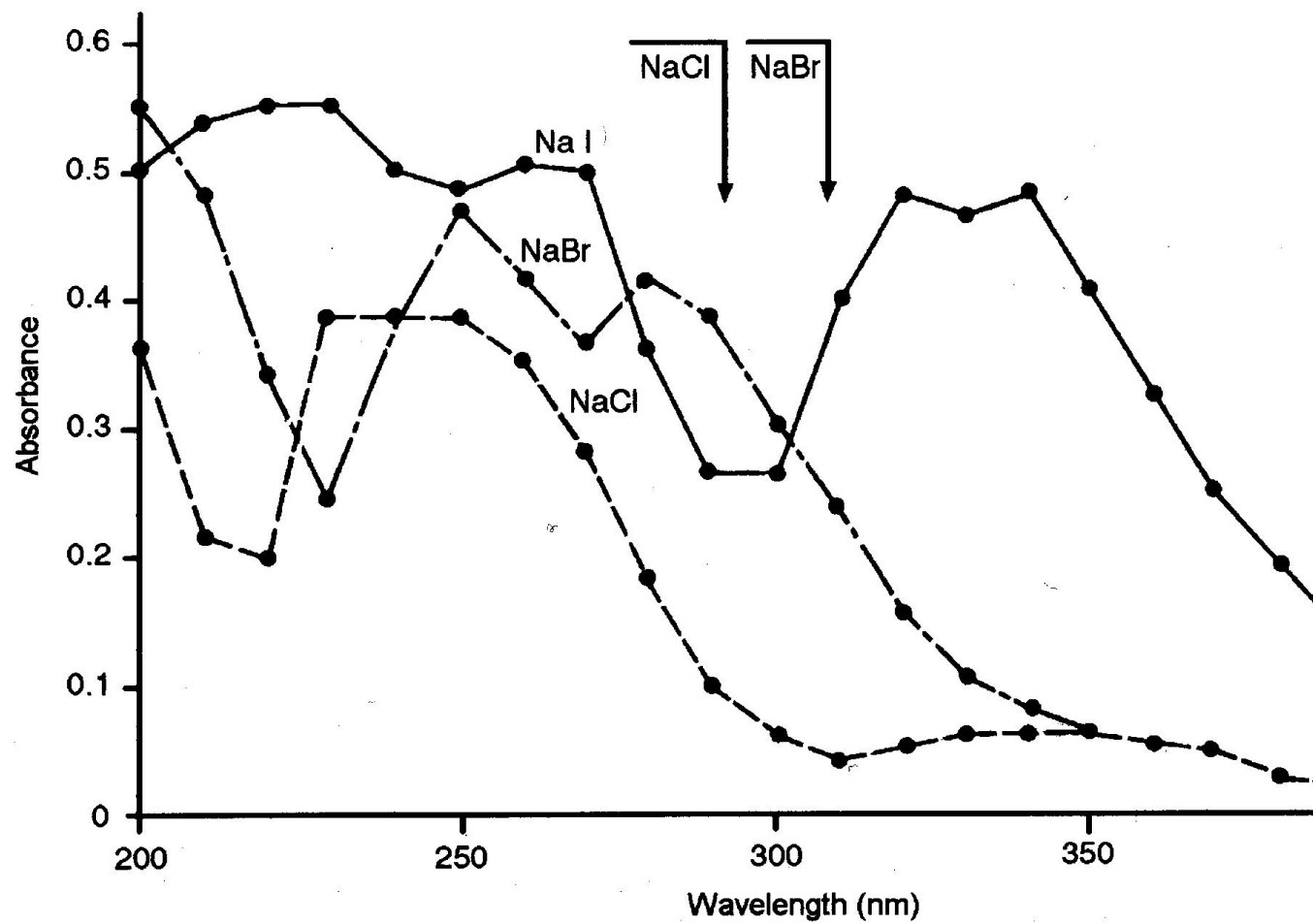
- ▶ Projevuje se relativně širokými molekulárními pásy (např. SO, PO, NO, CaO, NaCl)
- ▶ V některých případech rotačně vibrační struktura – tzv. strukturované pozadí

# Molekulární absorpce

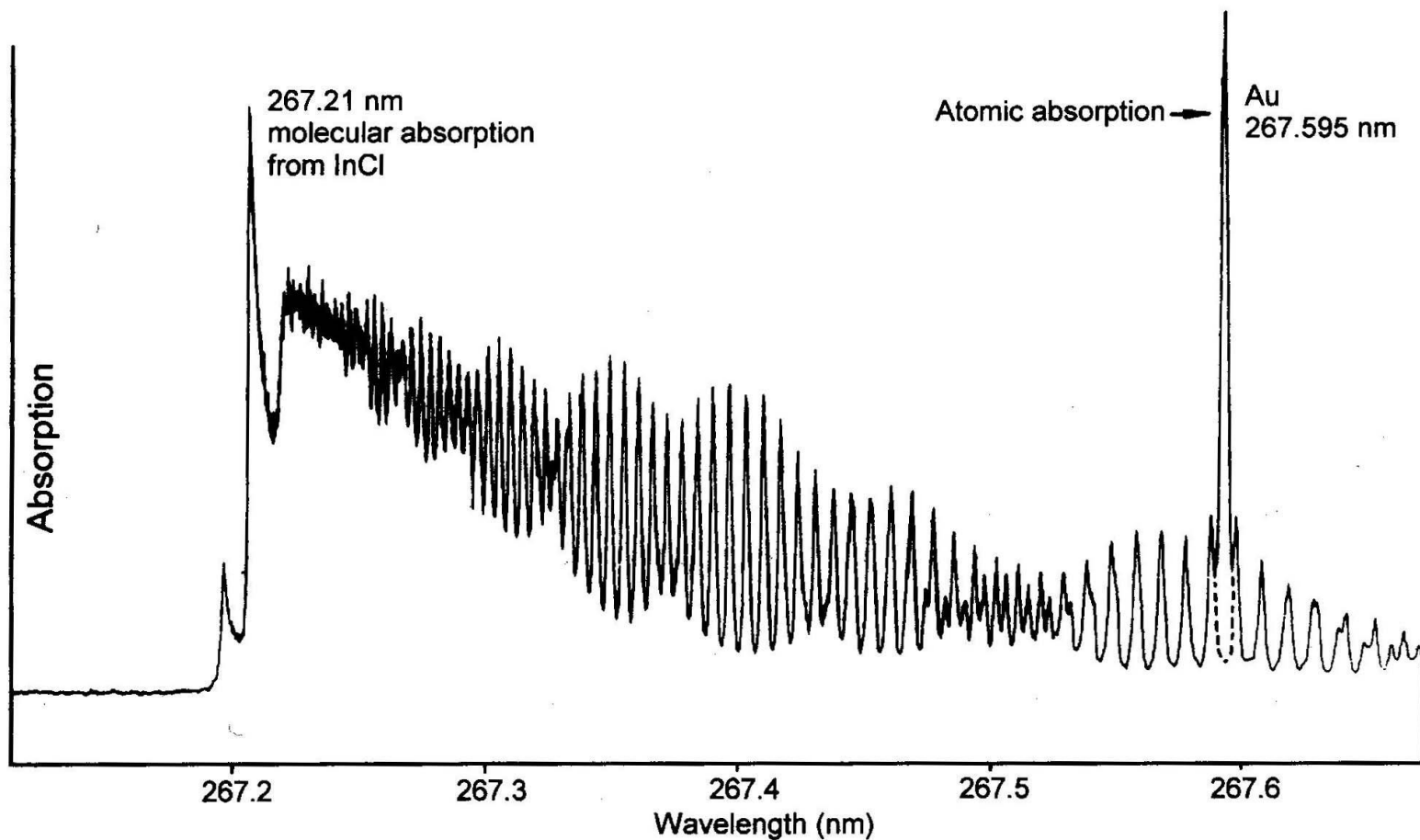




# Molekulární spektra halogenidů sodíku



# Strukturované pozadí InCl v okolí čáry Au 276.695 nm



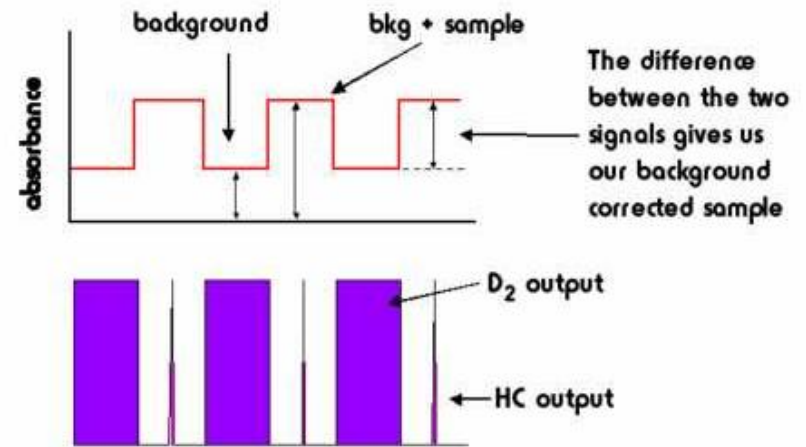
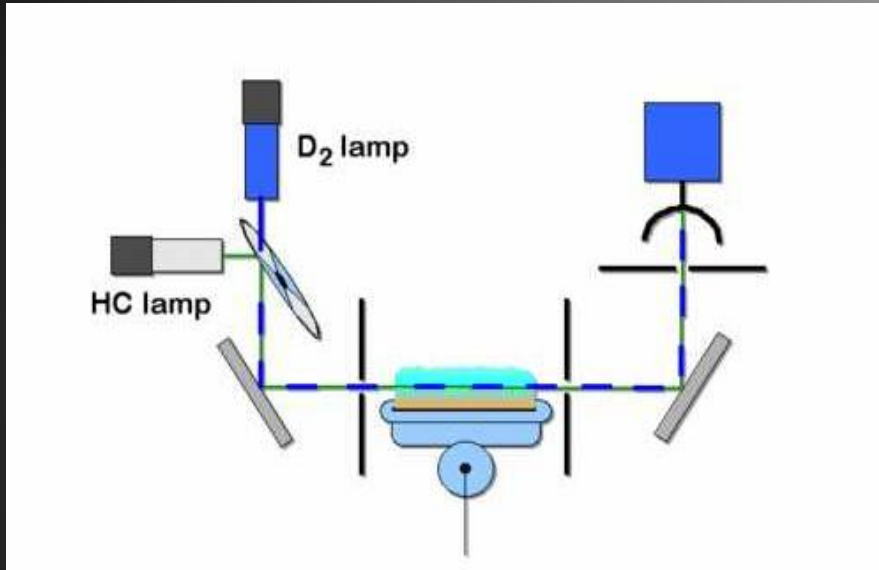
# Korekce neselektivní absorpce

- ▶ Xe, D<sub>2</sub> + FP, echelle
- ▶ LED, laser + FP, echelle
- ▶ Laditelný laser (+ násobič frekvence)
- ▶ Laser + OPO
- ▶ D<sub>2</sub> korektor
- ▶ Zeemanovská korekce
- ▶ Systém Smith-Hieftje
- ▶ Starkův jev
- ▶ Dopplerův jev
- ▶ Pikosekundový laser + FP

Proměření absorpčního spektra

Modulace atomových absorpčních koeficientů

# Background correction



Paprsky čárového a kontinuálního zdroje záření se střídají v optické cestě spektrometru. To je zajištěno elektrickou modulací s posunem fází. Pomocí čárového zdroje záření se měří celková absorpce, pomocí kontinuálního zdroje absorpční pozadí ve sledovaném spektrálním intervalu.

# Deuteriový korektor

$$\Delta\lambda = 0,003 \text{ nm} \quad \Delta\lambda = 0,2 \text{ nm}$$

Korigovaná specifická absorpce

$$A_A = A_{HCL} - A_P = A_{HCL} - A_{D2}$$

Začátek měření  $I_{HCL} = I_{D2}$

$$A_{HCL} = A_{D2} = 0$$

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

Snížení  $I_{D2}$  zanedbatelné

$$A_{HCL} = A_A; A_{D2} \cong 0$$

Absorpce pozadí  $I_{HCL} = I_{D2}$

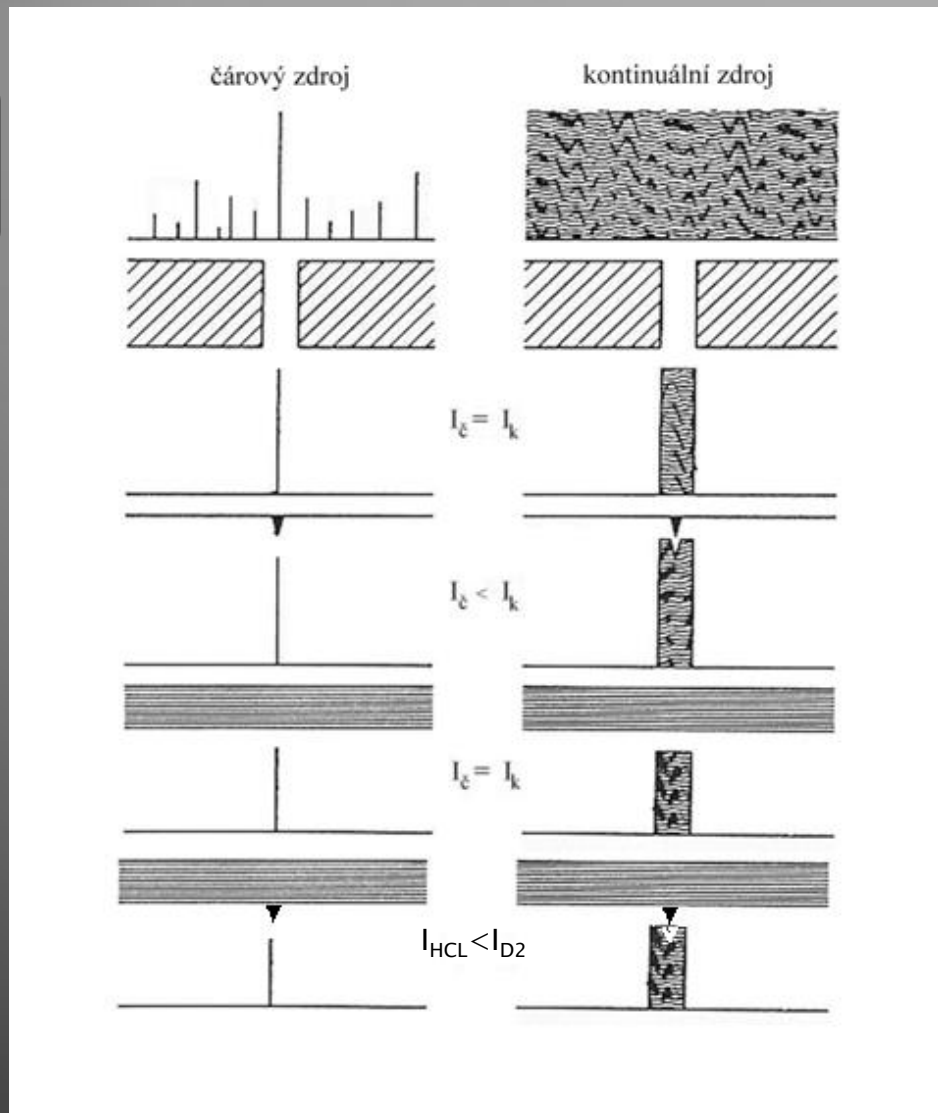
Snížení  $I$  stejné

$$A_{HCL} = A_{D2} = A_P$$

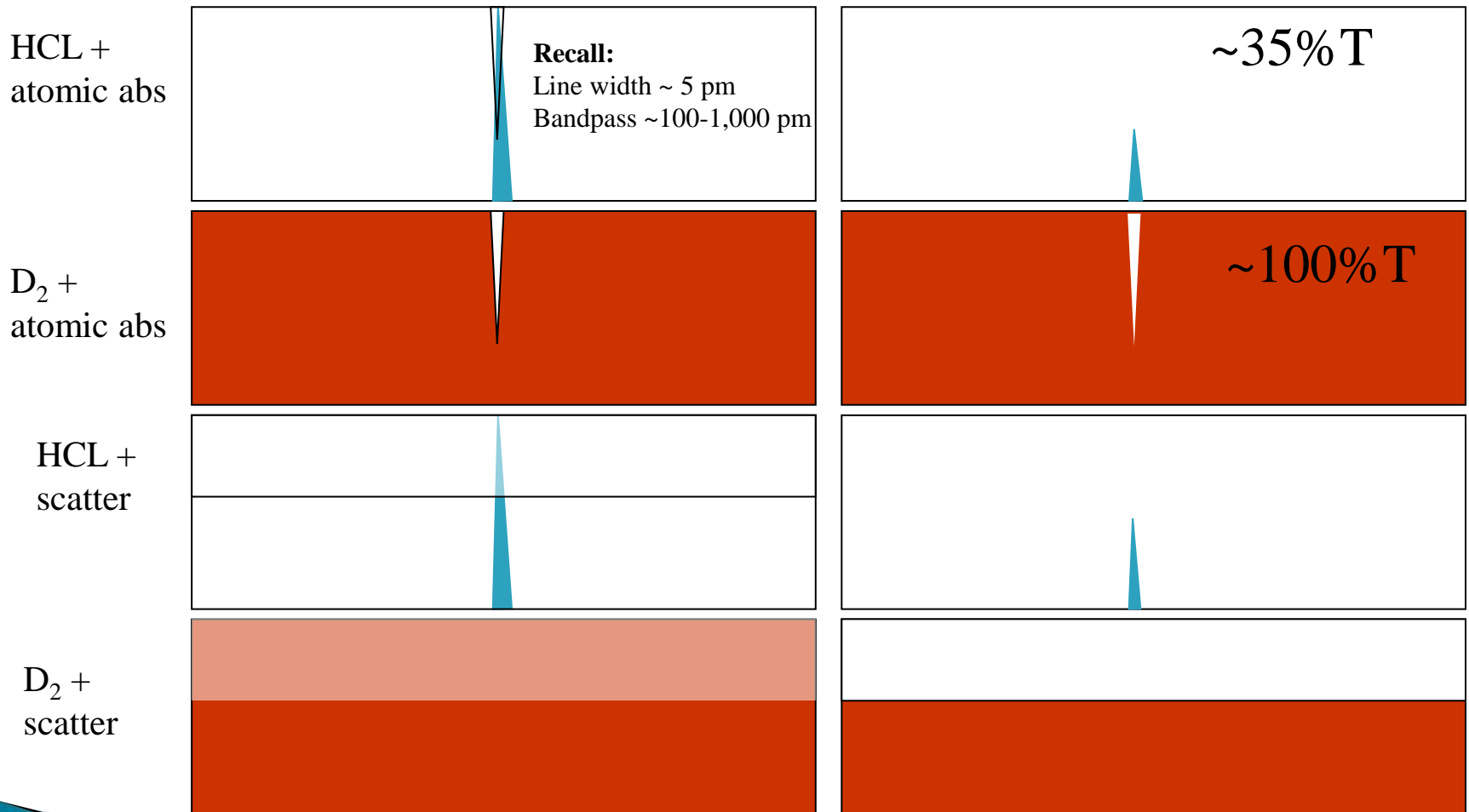
Specifická i nespecifická absorpce

$I_{HCL}$  = celková abs,  $I_{D2}$  = abs pozadí

$$A_{HCL} = A_A + A_P$$



# D<sub>2</sub> background correction



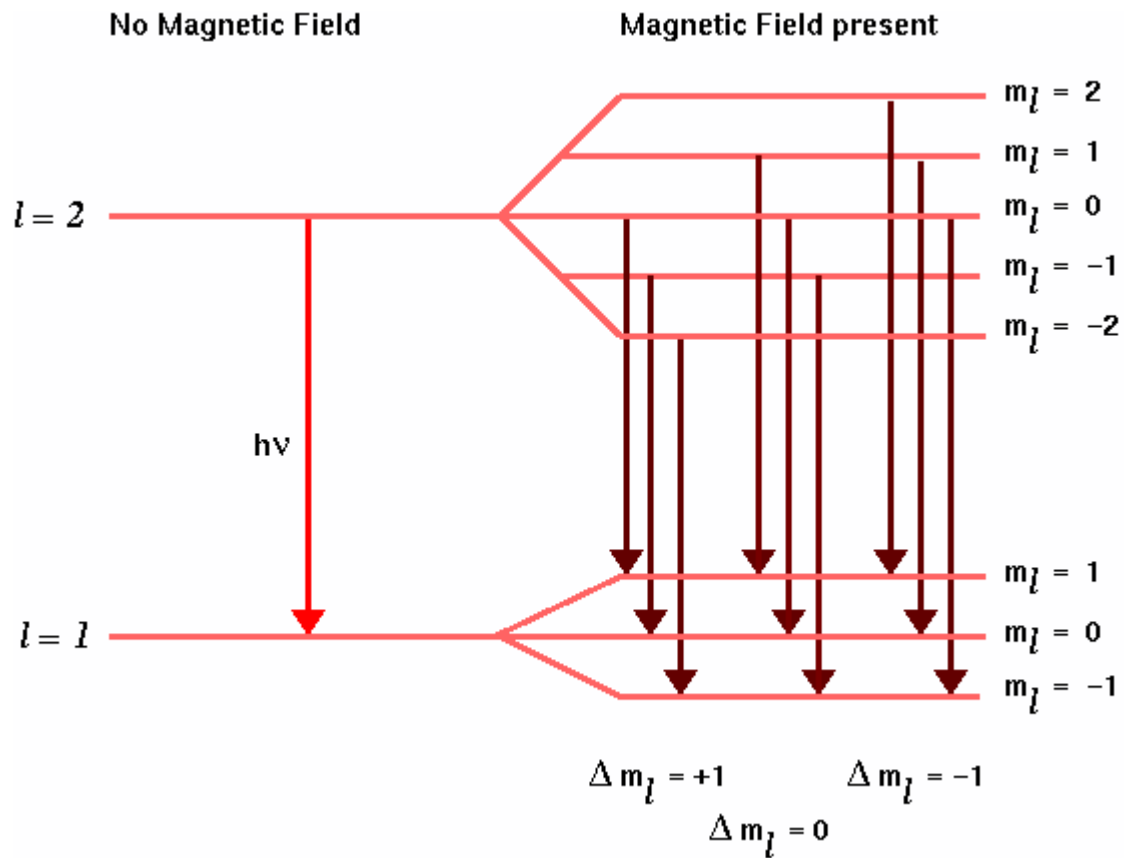


# Korekce pozadí s využitím Zeemanova jevu

- ▶ Využívá štěpení čar ve vnějším magnetickém poli
- ▶ Normální Zeemanův efekt
- ▶ Anomální Zeemanův efekt
- ▶ Vznikají  $\pi$  (neposunuté) a  $\sigma$  (posunuté) komponenty
- ▶  $\pi$  a  $\sigma$  komponenty se liší svojí polarizací  
 $\pi$  jsou orientovány paralelně se směrem magnetického pole,  $\sigma$  cirkulárně ke směru magnetického pole

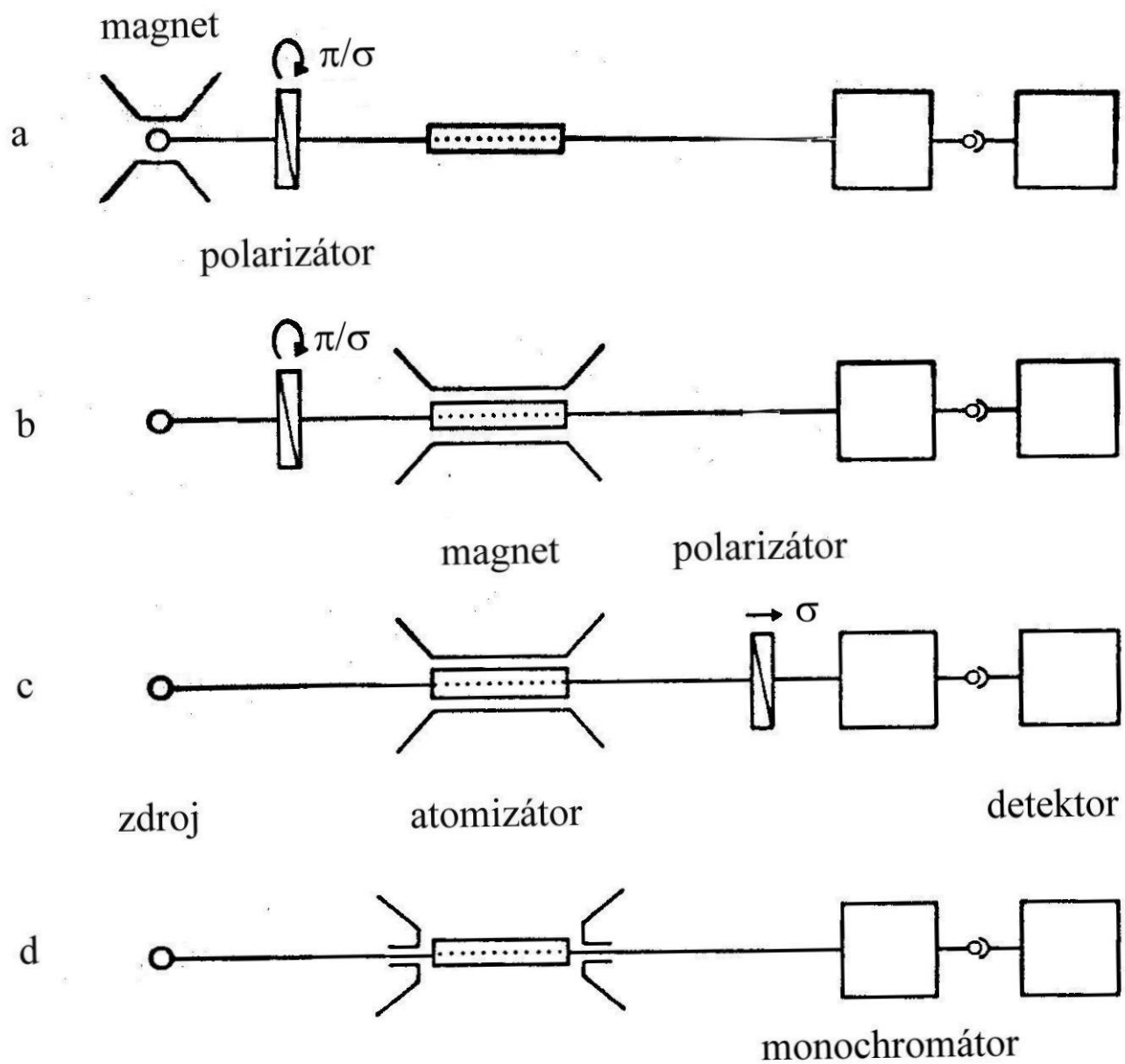
# Zeemanův jev

Štěpení spektrálních čar v magnetickém poli

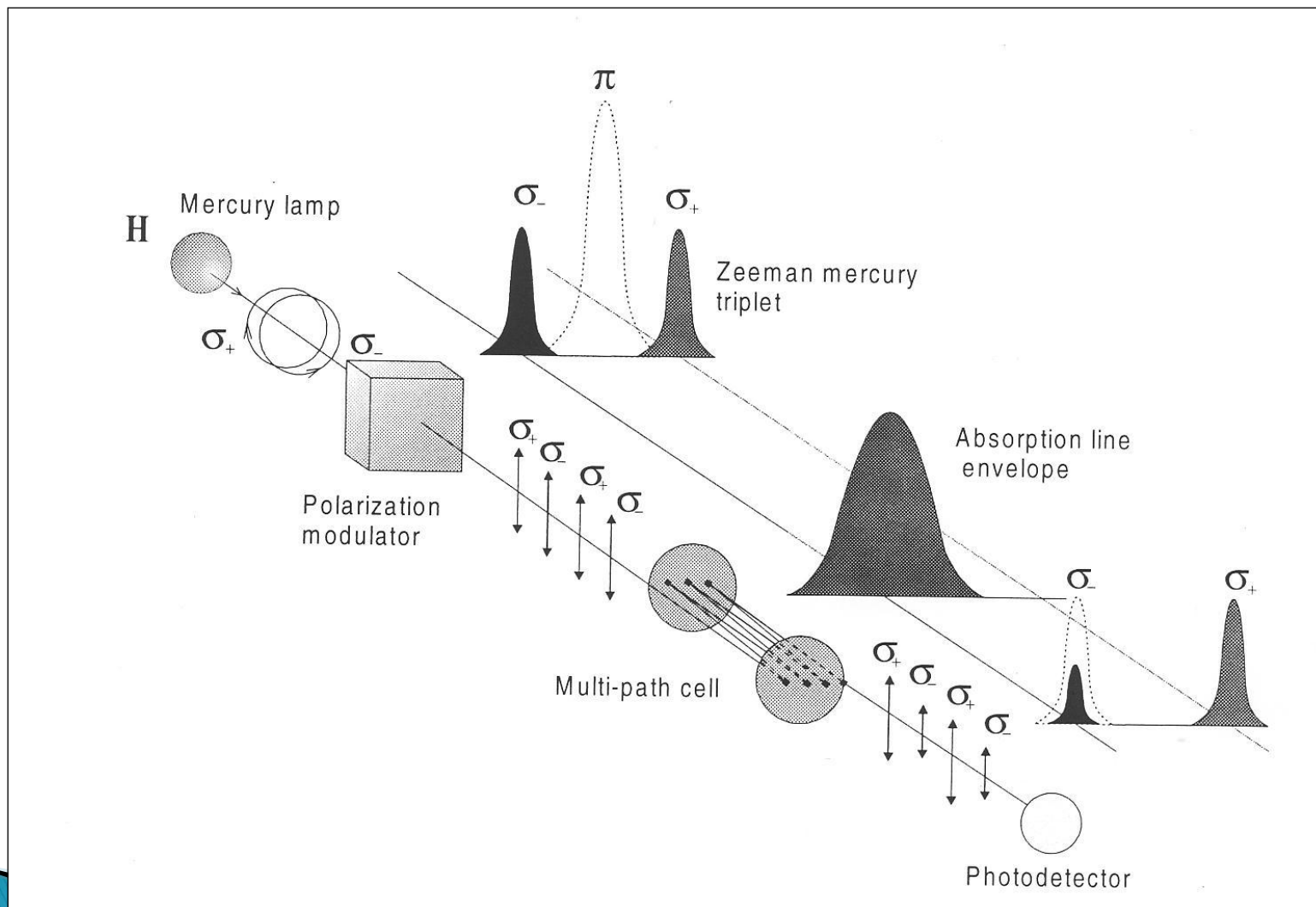


# Typy Zeemanovské korekce

- ▶ **Přímá Zeemanovská korekce** – štěpí se emisní čáry zdroje záření. Magnetické pole je aplikováno na zdroj. Používá se málo.
- ▶ **Inversní Zeemanovská korekce** – štěpí se absorpční čáry. Magnetické pole je aplikováno na atomizátor.
  - Střídavé nebo konstantní magnetické pole
  - Příčná nebo podélná konfigurace

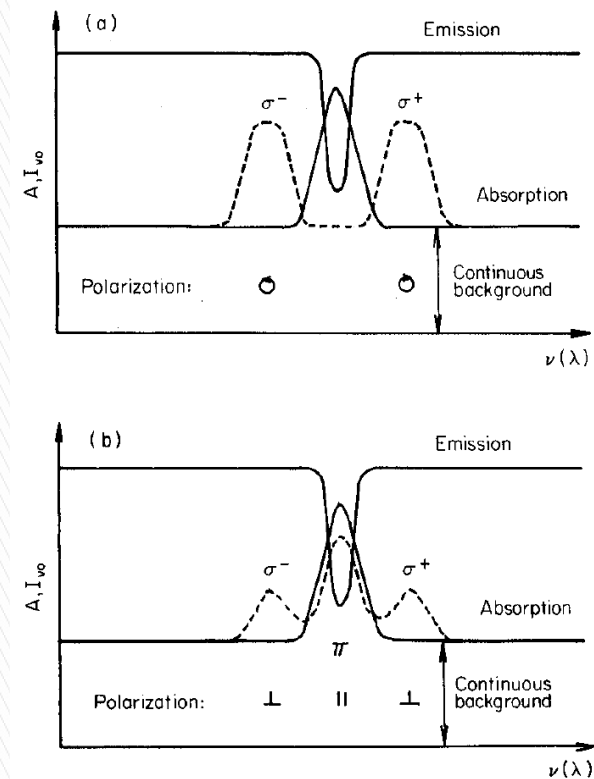


# Přímá Zeemanovská korekce



# Zeemanův jev – inverzní Zeemanovská korekce

- ▶ Korekce s využitím Zeemanova jevu využívá změnu atomových emisních nebo absorpčních profilů atomů v magnetickém poli. Nevýhodou je snížení citlivosti a nejednoznačné koncentrační závislosti díky nedostatečné monochromatickosti záření měřicí výbojky (není možné aplikovat Lambert–Beerův zákon)



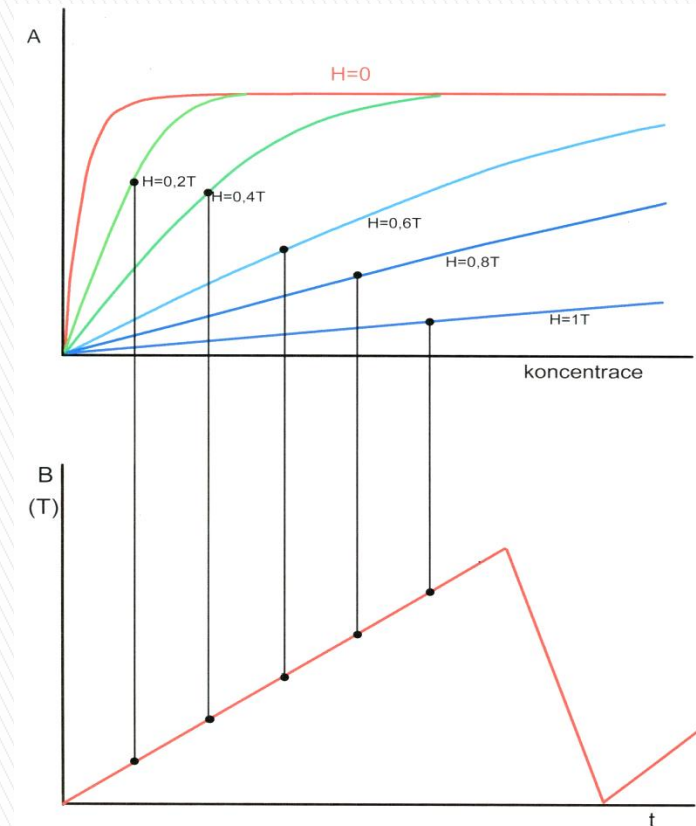
$$A_{\nu_2} - A_{\nu_1} = (\kappa_1 - \kappa_2)NI$$

Normální Zeemanův jev při pozorování rovnoběžně (a) s magnetickým polem B a kolmo k B



# Závislost absorbance na mag. poli

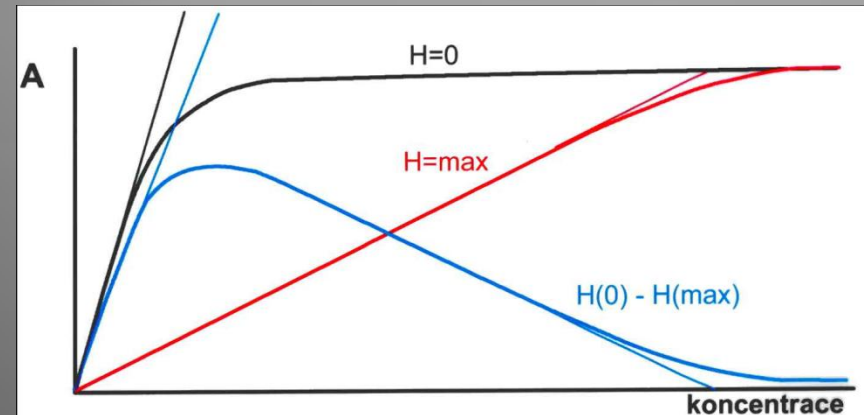
- ▶ Korekce s využitím Zemanova jevu je založena na změně atomových emisních nebo absorpčních profilů atomů v magnetickém poli. Nevýhodou je snížení citlivosti a nejednoznačné koncentrační závislosti díky nedostatečné monochromatickosti záření měřící výbojky (není možné aplikovat Lambert–Beerův zákon). Tyto nevýhody je možné eliminovat matematickou analýzou průběhu absorbance v závislosti na intenzitě magnetického pole.



Závislost absorbance na intenzitě magnetického pole.

# Koncentrační závislost při Zeemanovské korekci pozadí

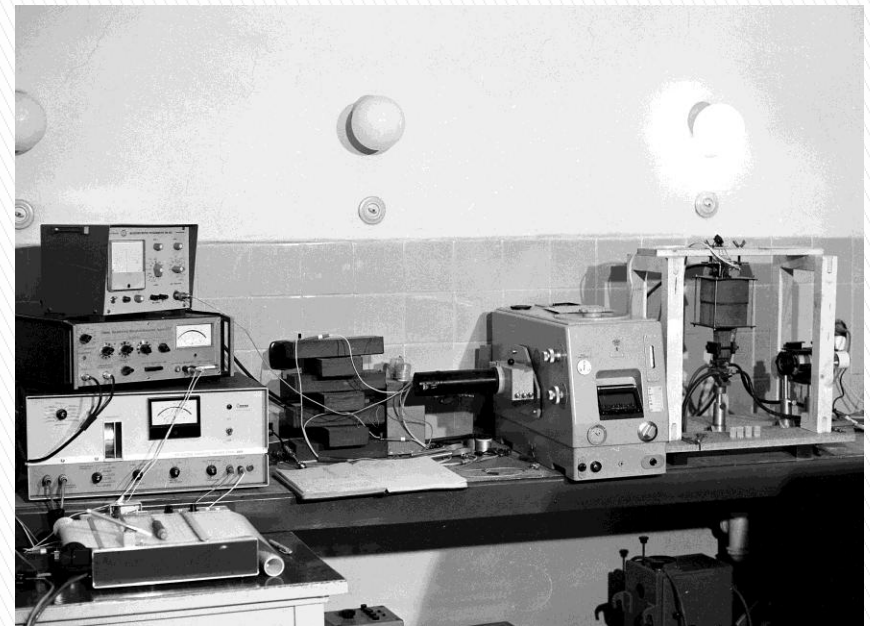
- ▶ Nevýhodou je snížení citlivosti a nejednoznačné koncentrační závislosti díky nedostatečné monochromatickosti záření měřicí výbojky („Roll Over“ efekt)



# AAS spektrometr s korekcí Zeemanovým jevem

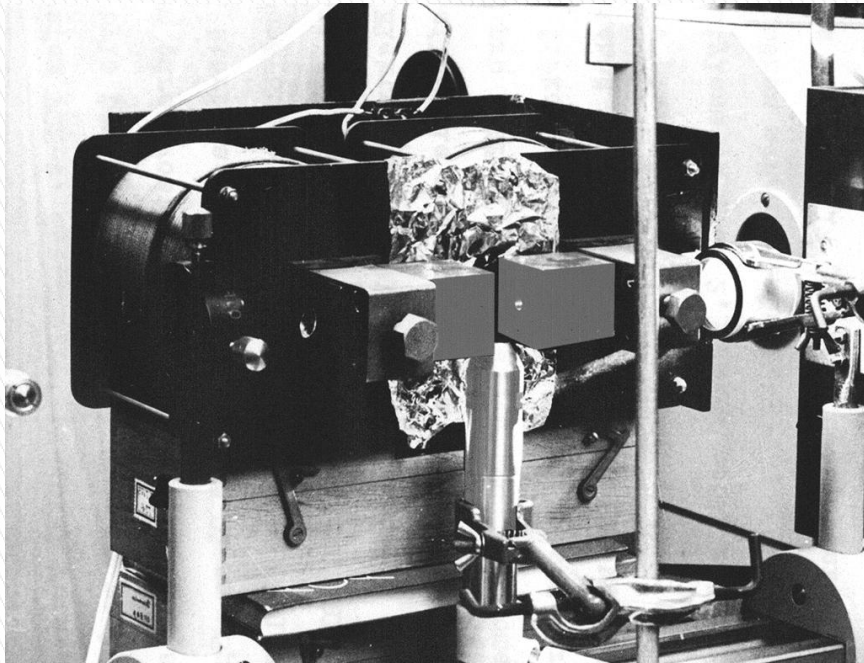


Plamen, magnetické pole  
rovnoběžné s paprskem

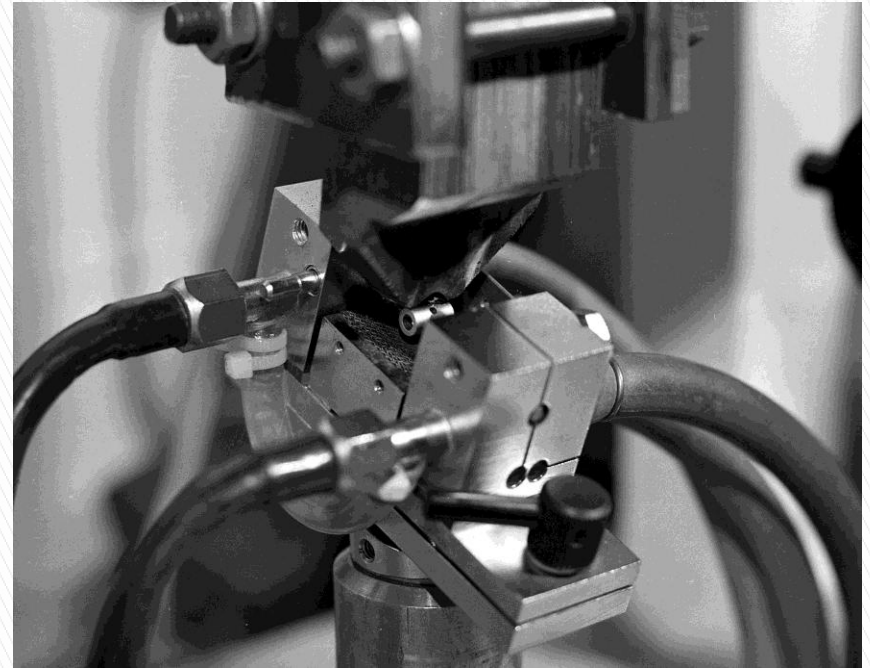


Grafitová kveta, magnetické  
pole kolmé k paprsku

# Atomizátory v experimentálním spektrometru



Hořák



Grafitová kyveta

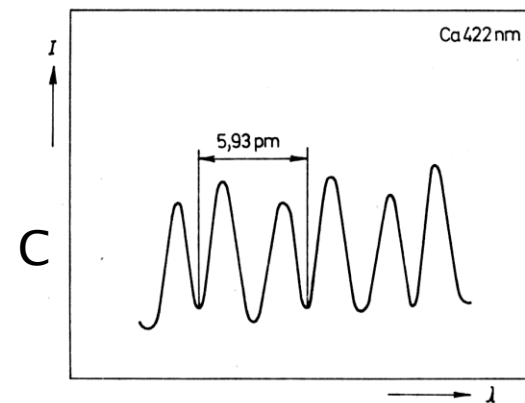
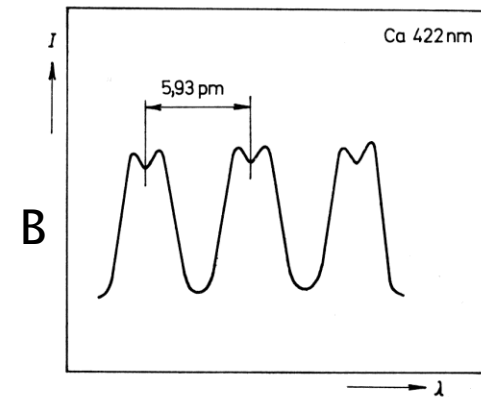
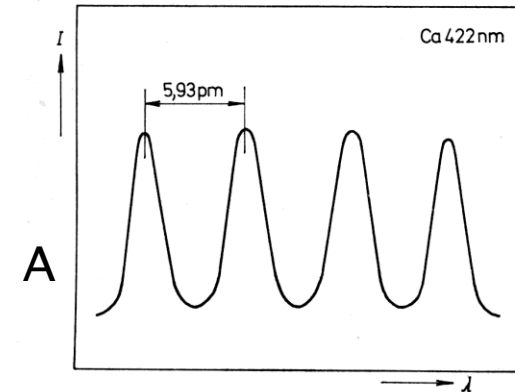


# Smith–Hieftje (Self Reversal) korekce pozadí

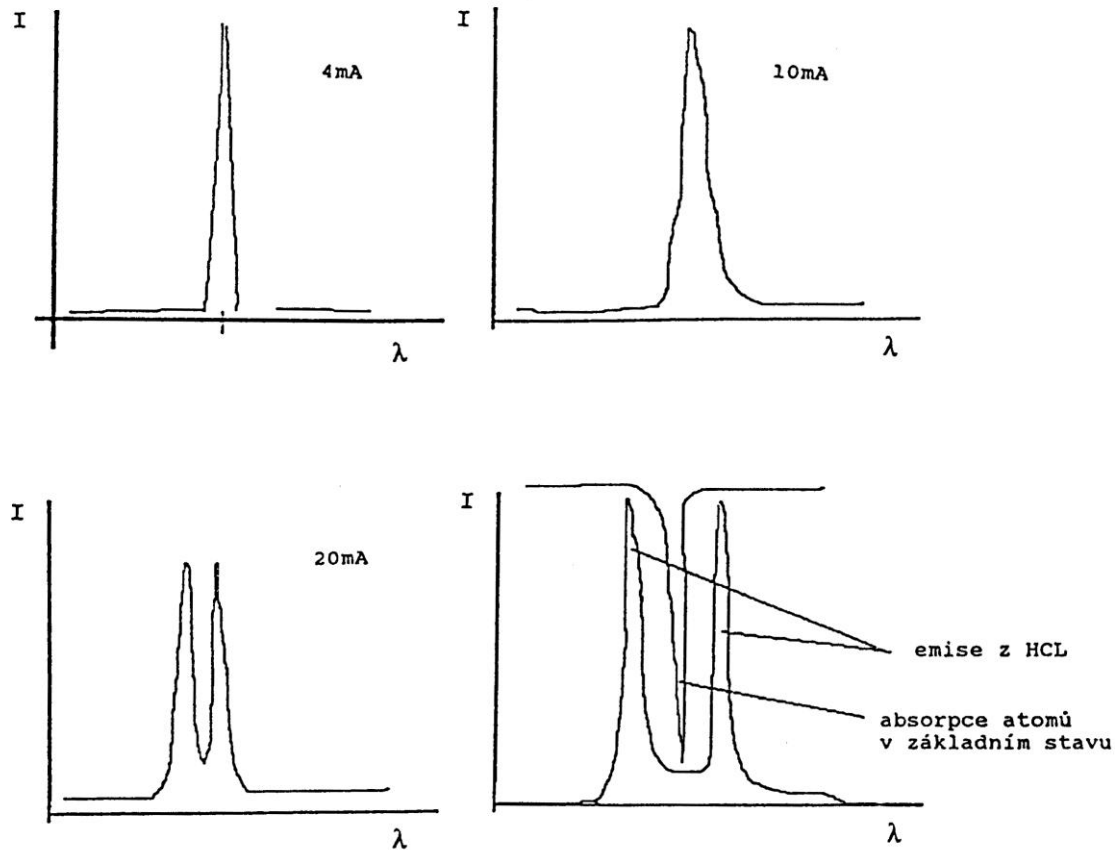
- ▶ Využívá rozšíření a samozvratu čáry při vysokém proudu výbojky
  - ▶ Výbojka je provozována ve třech režimech – normální proud, vysokoproudový impulz a nízkoproudová uklidňovací fáze
- + nepotřebuje žádný další zdroj
- dochází opět k „roll over“ efektu jako u Zeemanovy korekce
  - pokles citlivosti je mezi 10 až 60 %
  - pro některé prvky nelze použít (Al, Mo, W, V)
  - je pomalá (uklidňovací fáze je 40 ms)
  - zkracuje se životnost výbojek

# Samozvrat čáry vápníku

- ▶ Interfrenční spektra (Fabry–Perot interferometr) čáry Ca 422 nm emitované výbojkou s dutou katodou při napájení:
  - ▶ A) Proud 12 mA
  - ▶ B) impulzy 100 mA,  $f=80$  Hz,  $I_{\text{eff}} = 12$  mA
  - ▶ C) impulzy 420 mA,  $f=80$  Hz,  $I_{\text{eff}} = 12$  mA

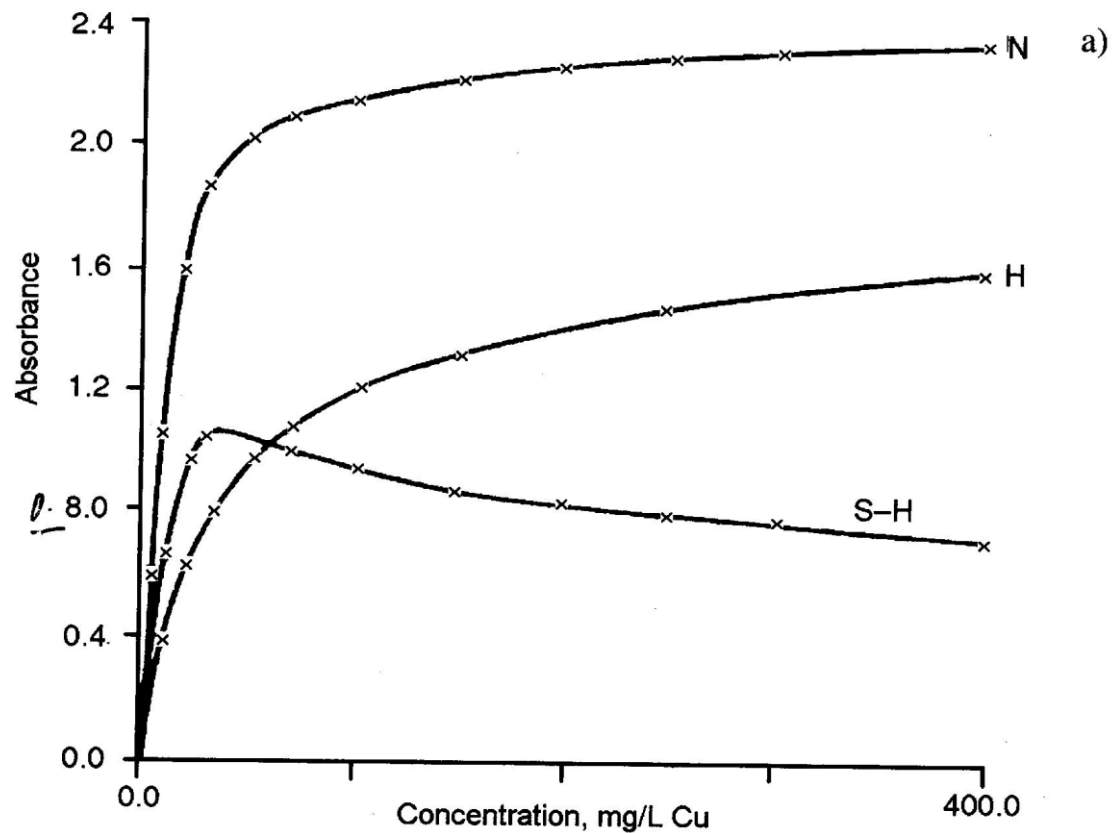


# Smith–Hieftje (Self Reversal) korekce pozadí





# Smith-Hieftje (Self Reversal) korekce pozadí



# Perspektivní vývoj AAS

- ▶ Aplikace polovodičových laserů s externím Fabry–Perotovým rezonátorem a násobičem frekvence
- ▶ Parametrický generátor optického záření (OPO), umožňující generovat záření v široké spektrální oblasti s velmi úzkou spektrální šířkou
- ▶ Spektrometry AAS, konstruované s lasery, nepotřebují monochromátor a díky úzkému měřicímu paprsku je možné použít několikanásobný průběh paprsku plamenem (5 – 50x) nebo použít elektrotermický atomizátor s velmi malým objemem, řádově 0,01 – 0,1 ml, při téměř ideální korekci pozadí a lineárním rozsahem absorbance do  $A \cong 4$ .
- ▶ Spektrometry s kontinuálním zdrojem záření a vysokým spektrálním rozlišením