

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE S KONTINUÁLNÍM ZDROJEM ZÁŘENÍ

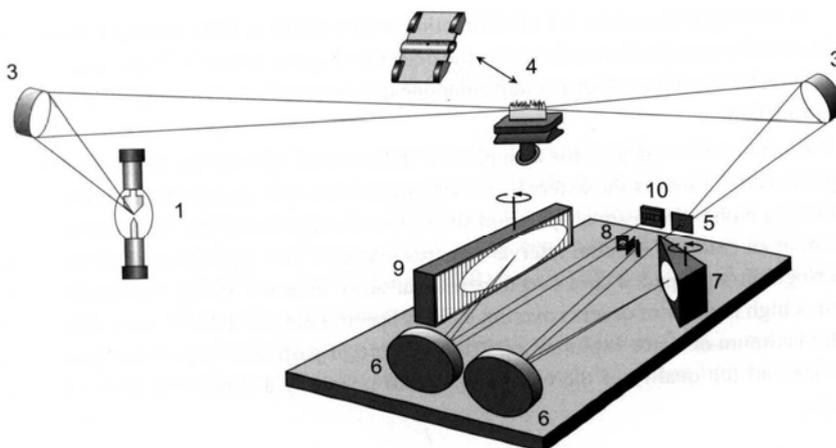
Bohumil Dočekal

V atomové absorpční spektrometrii je principiálně možné k měření absorpce atomy analytu využívat i vysokovýkonné kontinuální zdroje záření [1]. K takovému měření na atomové čáře analytu s typickou pološířkou řádu 10^0 pm je však třeba vysokého rozlišení spektrometru. Proto v padesátých letech minulého století, kdy nebylo možné takového rozlišení běžně dosahovat s tehdejšími technickými prostředky, koncipoval sir A. Walsh atomovou absorpční spektrometrii s čarovými zdroji emitujícími přímo na čáře analytu, zdroji pracujícími na principu doutnavého výboje s katodami obsahujícími stanovovaný prvek. Tento koncept se udržel do dnešních dnů a je aplikován v převážně většině komerčně dostupných přístrojů.

I když je prakticky snadnější detekovat malé intenzity záření na neemitujícím „černém“ pozadí, než malé snížení intenzity na silně emitujícím pozadí (rozdíl v emisním a absorpčním způsobu měření v atomové spektroskopii), zabývala se celá řada výzkumných skupin vedených světově proslulými spektroskopiky J.D. Winefordnerem, J.M. Harnlym, T.C. O'Haverem aj. [1] možnostmi využití kontinuálních zdrojů záření v různých konstrukcích atomových absorpčních spektrometrů. Postupně tyto snahy narážely na rozličné technické problémy, jakou byla nízká intenzita emitujícího zdroje (vysokotlaké xenonové obloukové výbojky nebo deuteriové výbojky) v úzkém spektrálním rozsahu potřebném pro měření, vysoké nároky na rozlišovací schopnost spektrometru a složitost detekce záření na analytické čáře a v jejím okolí, popř. nutnost použití oscilující křemenné destičky pro modulaci vlnové délky záření v okolí analytické čáry. Postupně se dařilo tyto technické problémy odstraňovat s využitím nových principů měření a technologií vyvinutých převážně pro emisní metody, jako jsou echelle polychromátory s mřížkami dovolujícími pracovat ve vysokých řádech spekter k dosažení potřebného vysokého rozlišení, plošné polovodičové detektory (CCD - Charge Coupled Device, CID – Charge Injection Device, PDA – Photo Diode Array) s vysokou integrací velmi citlivých miniaturních členů (pixelů s rozměry v rozsahu 20 až 30 μm), dále pak speciální konstrukce výbojek vyznačující se vysokou zářivostí v celém spektrálním rozsahu optické spektroskopie potřebnou pro měření absorpce. Rovněž podstatným přínosem byl i vývoj moderní počítačové techniky dovolující sběr velkého počtu dat z měření plošnými detektory a jejich další zpracování.

Na základě těchto technických novinek postavila výzkumná skupina H.Becker-Rosse z ISAS (Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy) v Berlíně nový koncept atomové absorpční spektrometrie HR-CS-AAS (High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry) [1,3,4]. Sestrojila prototypy spektrometrů, a to sekvenční spektrometr s dvojitým echelle monochromátorem (DEAMON), pracujícím s vysokým spektrálním rozlišením cca 85 000 a simultánní spektrometr s polychromátorem (ARES) [1]. Jako zdroj záření byla vyvinuta speciální xenonová výbojka s krátkým obloukem a s koncentrovanou velmi intenzivní zářivou zónou. Schéma sekvenčního přístroje je uvedeno na obr. 1. Fotografie na obr. 2 ukazují speciální výbojku s velmi intenzivně zářící částí výboje. Jako novinka jsou na trh momentálně uváděny první komerčně dostupné sekvenční přístroje pro HR-CS-AAS pracující na tomto principu, a to řady *contraA* firmy Analytik Jena,

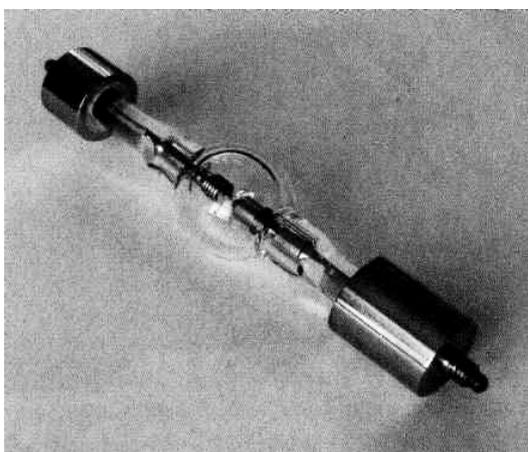
SRN. (Aktuální informace o dostupné instrumentaci lze nalézt na Internetové stránce www.analytik-jena.com).



Obr. 1

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 štěrba – 5, parabolická zrcadla – 6, Littrowův hranol pro separaci řádů spektra – 7, zrcadlo s mezíclonou o šíři 30 μm – 8, echelle mřížka se 75 vrypy na milimetr – 9, CCD-detektor s 512 pixely o rozměrech 24 x 24 μm s měřícím rozsahem cca 200 pm – 10 (převzato z monografie [1])

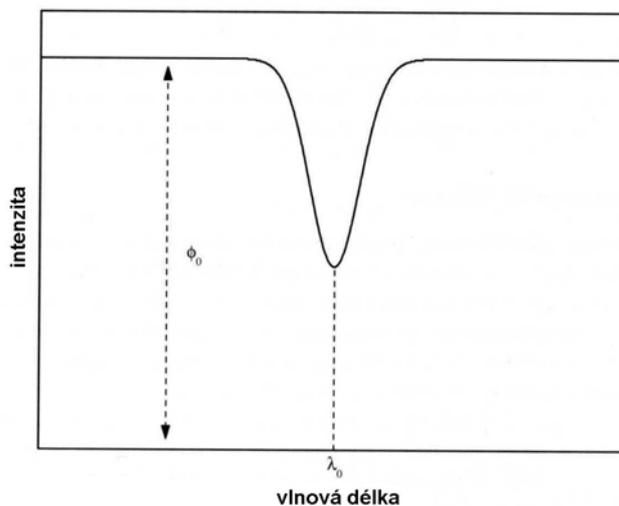


Obr. 2

Fotografie (vlevo) vysokotlaké xenonové výbojky s krátkým obloukem (GLE, Berlín, SRN) a detail (vpravo) výboje v režimu tzv. žhavé skvrny (převzato z monografie [1]).

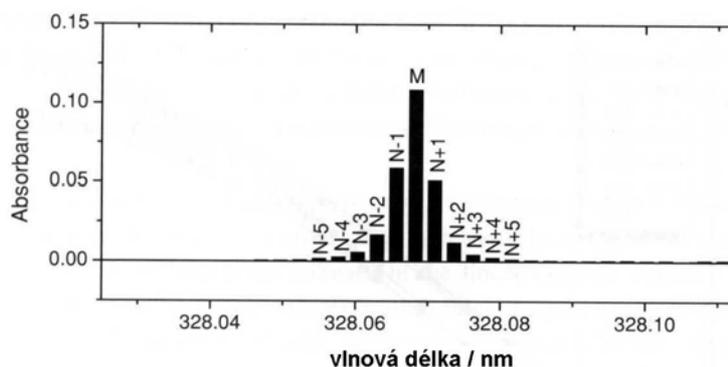
Absorpce atomy analytu se při měření projeví poklesem toku záření, a to se spektrálním absorpčním profilem příslušné analytické čáry (viz obr. 3) atomů analytu produkovaných v atomizátoru. Celý absorpční profil čáry je pak pokryt při použití vysokém spektrálním rozlišení spektrometru několika elementy detektoru (viz obr. 4). To umožňuje s využitím moderní výpočetní techniky zpracovávat údaje z jednotlivých elementů několika způsoby. Je možné vyhodnocovat absorpci v maximum nebo na

bočních částech čáry. Tím lze snadno dosahovat potřebné citlivosti stanovení, a tak měřit současně v širším koncentračním rozsahu než u klasické AAS.



Obr. 3

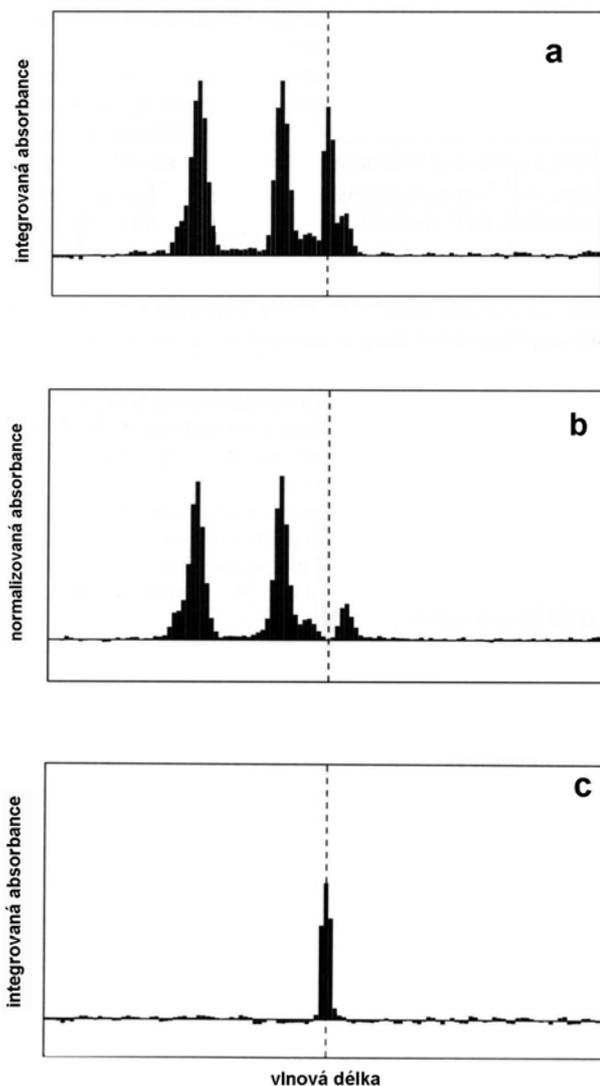
Schéma kontinuálního spektra s jednou absorpční linií analytu.
 Φ_0 představuje původní, nezeslabený tok záření při měření absorpce atomy analytu.
 (převzato z monografie [1])



Obr. 4

Typický absorpční 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.
 (převzato z monografie [1])

Integrací údajů z více elementů pokrývajících absorpční profil lze zvyšovat citlivost stanovení a zároveň detekční schopnost, neboť se ve srovnání s vyhodnocováním z pouhého jednoho elementu současně zvyšuje odstup signálu a šumu. Vysoké rozlišení spektrometru dále umožňuje současně vyhodnocovat úroveň nespecifické absorpce ("pozadí") i s jeho jemnou rotačně-vibrační strukturou jakou mohou vyvolávat některé diatomické molekuly, např. PO, NO, OH, CS, CN, SH ap., tvořené v plamenech či elektrotermických atomizátorech. Charakteristická spektra těchto rušivých specií mohou být uložena v databázi počítače a pak během aktuálního měření mohou být použita ke korekci. Po změření charakteristických spektrálních složek těchto specií v blízkosti čáry analytu je z normalizovaných spekter po přepočtu na aktuální situaci korigován velmi přesně příspěvek nespecifické absorpce. Ukázka způsobu korekce je uvedena na obr. 5.

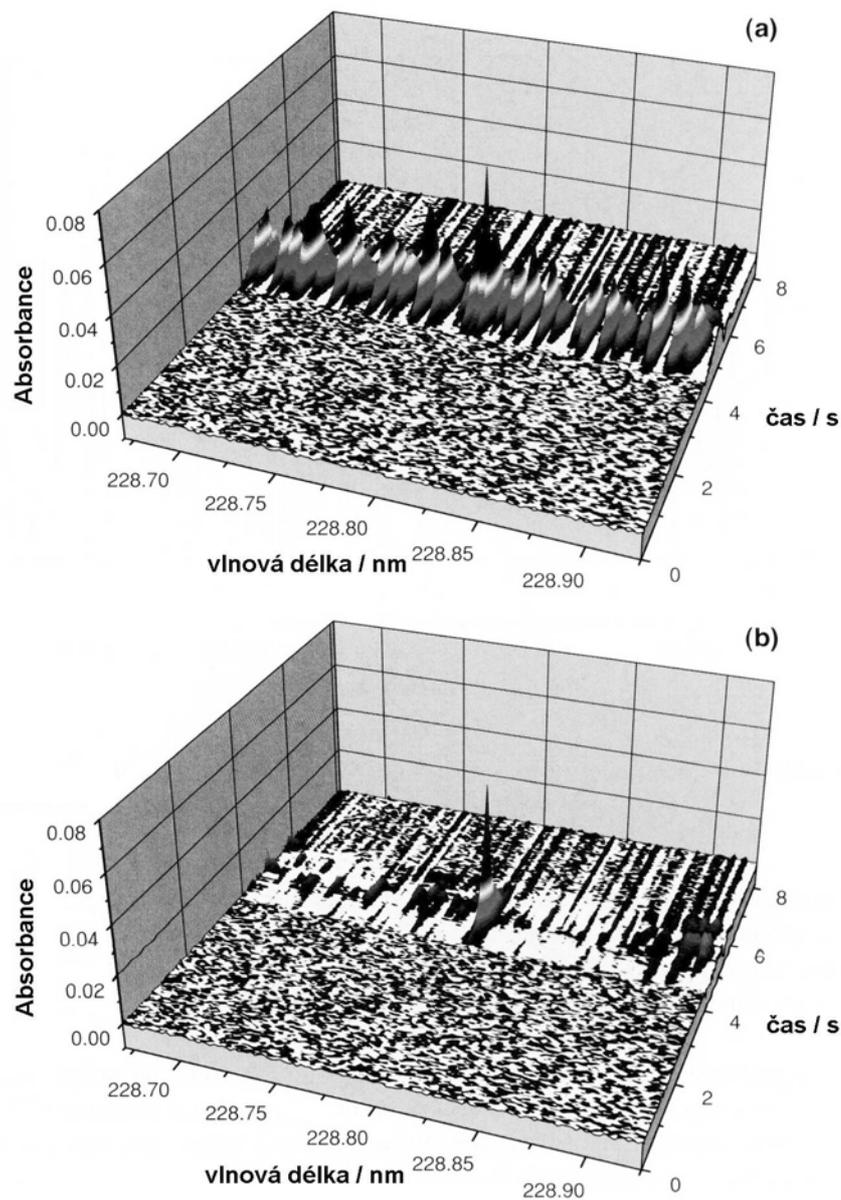


Obr. 5

Schéma kompenzace nespecifické absorpce.

Spektrum zaznamenané v blízkosti analytické čáry (přerušovaná čára) - **a**,
 molekulové referenční spektrum použité pro kompenzaci jemné struktury pozadí - **b**,
 absorpční profil korigovaný na všechny příspěvky pozadí - **c**.
 (převzato z monografie [1])

Tento způsob kompenzace nachází především uplatnění v technice elektrotermické atomizace [4], v níž umožňuje řešit složité a problematické případy kompenzace nespecifické absorpce (eliminace interferujících složek separací v časovém rozlišení, optimalizace teplotních podmínek), obtížně řešitelné dosavadními přístupy. Ukázka kompenzace nespecifické absorpce při stanovení kadmia je uvedena na obr. 6. Pro výše jmenované důvody a s ohledem na potenciální možnost simultánního stanovení více prvků, které je s konvenční technikou AAS v podstatě obtížně proveditelné, se jeví do budoucna nový koncept HR-CS-AAS velmi perspektivní.



Obr. 6
Časově rozlišené spektrum vzorku lidské moči
v blízkosti analytické čáry kadmia 228,802 nm.
 bez korekce – **a**, po korekci – **b** pozadí.
 (převzato z monografie [1])

Literatura

- [1] 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).
- [2] J.M.Harnly: *Anal.Chem.*, **58**, 933A-943A (1986).
- [3] H.Becker-Ross, S.Florek, U.Heitmann: *J.Anal.At.Spectrom.*, 15, 137 (2000).
- [4] B.Welz, H.Becker-Ross, S.Florek, U.Heitmann, M.G.R.Vale: *J.Brazil.Chem. Soc.*, **14**, 220 (2003).