

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2009

Eliška Oravcová

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

**NOVÉ TRENDY V KONSTRUKCI ATOMOVÝCH
ABSORPČNÍCH SPEKTROMETRŮ**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce: Eliška Oravcová

Vedoucí práce: Ing. Lenka Husáková, Ph.D.

2009

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

**NEW TRENDS IN CONSTRUCTION OF ATOMIC
ABSORPTION SPECTROMETERS**

BACHELOR WORK

AUTHOR: Eliška Oravcová

SUPERVISOR: Ing. Lenka Husáková, Ph.D.

2009

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 26. 6. 2009

.....
Eliška Oravcová

Ráda bych poděkovala Ing. Lence Husákové, Ph.D. za vedení v průběhu vypracování bakalářské práce, vstřícnost, cenné rady a připomínky.

Také bych ráda poděkovala své rodině, která mi umožnila studium na této vysoké škole a za jejich podporu během studia.

Souhrn

Bakalářská práce byla zaměřena na konstrukci moderních atomových absorpčních spektrometrů. Pozornost byla věnována popisu komerčně využívaných typů zdrojů primárního záření, atomizátorů, způsobům uspořádání optického systému a jeho prvkům, dále pak detektorům a systémům pro korekci pozadí. Zmapována byla nabídka komerčně dostupných atomových absorpčních spektrometrů, shrnuty byly výhody či nevýhody vybraných konstrukčních uspořádání z hlediska využití rutinní analytické praxe.

Klíčová slova: atomová absorpční spektrometrie; nové trendy v konstrukci atomových absorpčních spektrometrů

Abstract

The bachelor work was orientated on the construction of modern atomic absorption spectrometers. The attention was focused on the radiation source, the atomizers and the optical system and its parts, the detector and the background correction system. The offer of commercial atomic absorption spectrometers was monitored in this work. The advantages and disadvantages of these atomic absorption spectrometers were summarized for routine analytic skills.

Key words: atomic absorption spectrometry; trends in the construction of atomic absorption spectrometers

Obsah

1.	Úvod.....	12
2.	Instrumentace v AAS.....	13
2.1	Zdroje primárního záření.....	13
2.1.1	Výbojky s dutou katodou (Hollow Cathode Lamps).....	14
2.1.2	Bezelektrodové výbojky (Electrodeless Discharge Lamps).....	17
2.1.3	Super lampy.....	18
2.1.4	Laserové diody.....	19
2.1.5	Zdroje kontinuálního záření.....	21
2.1.5.1.	Vysokotlaké Xe-výbojky.....	21
2.1.5.2.	Deuteriové obloukové lampy.....	22
2.2	Optický systém.....	23
2.2.1	Pomocné optické prvky.....	23
2.2.2	Monochromátor.....	24
2.2.3	Optické uspořádání.....	26
2.3	Atomizátory.....	30
2.3.1	Plamenové atomizátory.....	30
2.3.2	Elektrotermické atomizátory.....	33
2.3.2.1.	Podélně vyhřívané atomizátory.....	34
2.3.2.2.	Příčně vyhřívané atomizátory.....	36
2.4	Systémy pro vnášení a dávkování vzorku.....	37
2.4.1	Vnášení a dávkování vzorků pro techniku plamenové atomizace.....	37
2.4.2	Vnášení a dávkování vzorků pro techniku elektrotermické atomizace.....	39
2.5	Detektor.....	40
2.5.1	Fotonásobič.....	40
2.5.2	Plošné detektory.....	42
2.6	Korekce pozadí.....	43
2.6.1	Korekce pomocí zdroje kontinuálního záření.....	43
2.6.2	Korekce pozadí s využitím Zeemanova jevu.....	45
2.6.3	Korekce pozadí v HR-CS AAS.....	46
3.	Komerčně dostupné AA spektrometry.....	48
3.1	Spektrometry společnosti Analytik Jena.....	48
3.1.1	Spektrometry NovAA [®] 300 a 400.....	48

3.1.2	Spektrometry ContrAA®	49
3.1.3	Spektrometr ZEEnit 600	50
3.2	Spektrometry společnosti GBC Scientific Equipment.....	50
3.2.1	Spektrometr Avanta Ultra Z	51
3.2.2	Spektrometr Avanta Suma	51
3.3	Spektrometry společnosti PerkinElmer, Inc.	52
3.3.1	Spektrometr AAnalyst™	52
3.4	Spektrometry společnosti Varian, Inc.....	53
3.4.1	Spektrometr VariannAA 280	53
3.4.2	Spektrometr VarianAA 280FS.....	54
3.5	Spektrometry společnosti Thermo Scientific, Inc.....	55
3.5.1	Spektrometr iCE 3400	55
3.6	Spektrometry společnosti Aurora Biomed.....	55
3.6.1	Spektrometr AI1200	56
4.	Závěr	57
5.	Seznam použité literatury	59

Seznam zkratek

A	Absorbance
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
EDL	Bezelektrodová výbojka
ETA	Elektrotermické atomizátory
D ₂	Deuteriová výbojka
GTA	Grafitový atomizátor
HCL	Výbojka s dutou katodou
HR-CS AAS	AAS s kontinuálním zdrojem záření a vysokým rozlišením
P – E instrumentace	instrumentace firmy Perkin – Elmer

1. Úvod

Atomová absorpční spektrometrie patří mezi nejvýznamnější metody anorganické prvkové analýzy. Metoda umožňuje analyzovat přes 60 prvků periodické tabulky (převážně kovových). Mezi hlavní výhody atomové absorpční spektrometrie patří vysoká citlivost, detekční schopnost, selektivita, poměrně dobrá odolnost vůči interferenci matrice a cenová dostupnost.

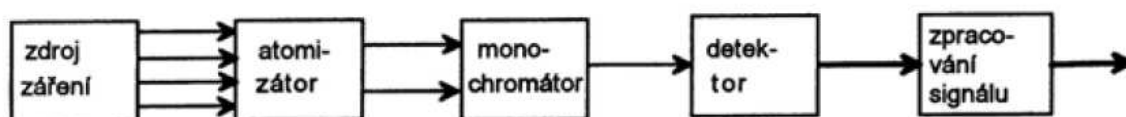
Největší rozmach zaznamenala metoda atomové absorpční spektrometrie v 60. – 80. letech 20. století, od této doby však zaznamenala značný vývoj směřující ke zvýšení účinnosti metody. Současné spektrometry ve srovnání s předchozími generacemi spektrometrů dosahují výrazně vyšší citlivosti, detekční schopnosti, umožňují účinně separovat vliv matrice, umožňují rovněž multiprvkovou analýzu a např. i analýzu některých nekovových prvků. Nejmodernější spektrometry dnes dokáží analyzovat vzorek i v pevném stavu bez předchozí mineralizace, což šetří uživateli čas a práci. Atomové absorpční spektrometry, které jsou dostupné na současném trhu, obsahují nejmodernější software, který zajišťuje nejvyšší stupeň automatizace pro všechny techniky, ochranu dat, spolehlivost a přehlednost po celou dobu měření.

Cílem předložené práce bylo zmapovat trendy v konstrukci atomových absorpčních spektrometrů z hlediska využití moderních optických systémů, detektorů, systémů pro korekci pozadí, zdrojů záření, dále pak zmapovat nabídku komerčně dostupných spektrometrů a zhodnotit některé jejich výhody a nevýhody z hlediska využití rutinní analytické praxe.

2. Instrumentace v AAS

Při atomové absorpční spektrometrii záření vycházející z vhodného zdroje prochází absorpčním prostředím a atomizovaným vzorkem (obr. 1). Vycházející záření se spektrálně rozkládá a vymezený monochromatický paprsek se detekuje a zaznamenává (obr. 1). Atomový absorpční spektrometr se tedy skládá z následujících částí [1]:

- zdroje primárního záření
- atomizátoru vytvářejícího absorpční prostředí
- monochromátoru
- detektoru záření
- systému zpracování signálu



Obr. 1 Blokové schéma atomového absorpčního spektrometru

2.1 Zdroje primárního záření

V AAS se u komerčních přístrojů uplatňují nejčastěji čárové zdroje záření, tedy takové, které emitují intenzivní zářivou energii soustředěnou do úzkých spektrálních intervalů, využitelných pro charakteristickou absorpci záření. V experimentální oblasti se již delší dobu používají také kontinuální zdroje záření o vysokém výkonu nebo monochromatické zdroje s velmi vysokou vyzářenou energií. Kontinuální zdroje se používají ve spojení s optickými systémy s vysokým rozlišením a umožňují konstrukci simultánních AA spektrometrů schopných měřit současně velký počet prvků v širokém koncentračním rozmezí, včetně provedení korekce pozadí [2].

Zdroje primárního záření lze rozdělit na [3]:

- výbojky s dutou katodou
- bezelektroodové výbojky
- superlampy
- laserové diody
- zdroje kontinuálního záření

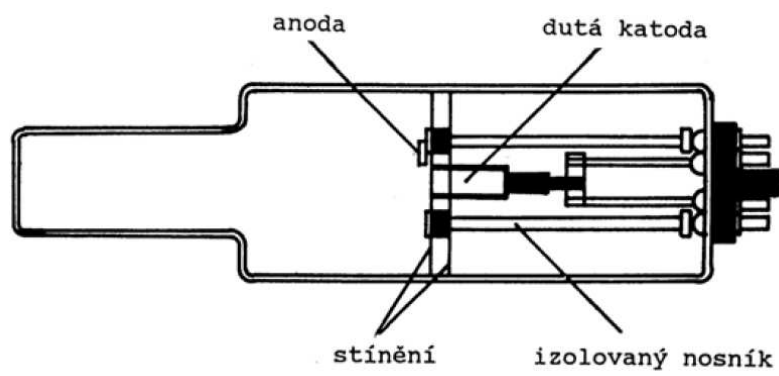
2.1.1 Výbojky s dutou katodou (Hollow Cathode Lamps)

Výbojky s dutou katodou (obr. 2) jsou nejpoužívanějším zdrojem primárního čárového záření. Emitují čárové spektrum (pološířka obvykle $\leq 0,002$ nm), neovlivněné samoabsorpcí, ve kterém převažují rezonanční atomové čáry. Vysílané záření je intenzivní a stabilní. Výbojky jsou zhotoveny z optického skla se zatavenými elektrodami. Výstupní okénka jsou z optického křemene pro $\lambda < 240$ nm, z UV skla pro $\lambda > 240$ nm a z optického skla Pyrex pro $\lambda > 300$ nm. Moderní výbojky jsou celokřemenné. Výbojky jsou evakuovány a plněny čistým monoatomickým plynem neonem nebo argonem na tlak 100 – 500 Pa. Přítomnost molekulárního plynu by byla nežádoucí, neboť váže část energie na svou atomizaci a vyzařuje silné kontinuum [4, 5].

Princip funkce výbojky s dutou katodou je založen na tvorbě doutnavého výboje v dutině katody. Vložení napětí dojde k ionizaci vzácného plynu s urychlenými elektrony. Kladně nabití ionty vzácného plynu bombardují povrch katody a vyrážejí odtud atomy kovu. Dochází tak ke katodickému rozprašování materiálu katody a u snadno těkavých kovů i k termickému vypařování. Počtem kladně nabitých iontů je kontrolováno množství rozprášeného kovu a proud výbojky. Atomy kovu jsou excitovány srážkami s ionty a elektrony plazmatu a vyzářením fotonů se vrací do základního stavu. Protože vypaření i excitace jsou výsledkem srážkového procesu, závisí účinnost bombardování povrchu katody na hmotnosti a rychlosti iontů plynu [2, 4].

Dutá katoda má nejčastěji tvar dutého válečku, jehož ústí může být pro snadno tavitelné kovy zúžené. Vnitřní průměr katody je 5 – 12 mm. Je zhotovena buď přímo z velmi čistého kovu, pro jehož stanovení je výbojka určena (Cu, Fe, Ni, Al) nebo může být použito nosné katody z materiálu s chudým emisním spektrem (Cu, Al) s folií stanovovaného kovu, vložené do dutiny katody tvořené ze vzácných kovů, případně je vyrobena ze slitiny. Pro vzácné a drahé kovy nebo těžko obrobitelné prvky s vysokým bodem tání se využívá sintrace [5]. Technika práškové sintrace se často využívá také pro výrobu tzv. víceprvkových lamp, které emitují spektrum několika prvků (max. 6). Použitelné kombinace prvků jsou však omezeny překryvy emisních čar a tím, že budící podmínky prvků si musí být podobné. Víceprvkové lampy mají kratší životnost a většinou snižují citlivost a zhoršují detekční limity pro některé elementy. Tyto lampy proto používáme pouze tehdy, je-li to skutečně nezbytné nebo tehdy nejsou-li kladeny vysoké nároky na dosahované detekční limity [2].

Anoda má tvar tyčinky a je zhotovena z kovu o vysokém bodu tání (Zr, Ti, Ta, W), na němž je nanášena vrstva práškového kovu s velkým povrchem (tzv. getteru), který váže eventuelně přítomné zbytky molekulárních plynů. Mezi katodou a anodou je vloženo napětí 200 – 600 V [1].



Obr. 2 Schéma výbojky s dutou katodou

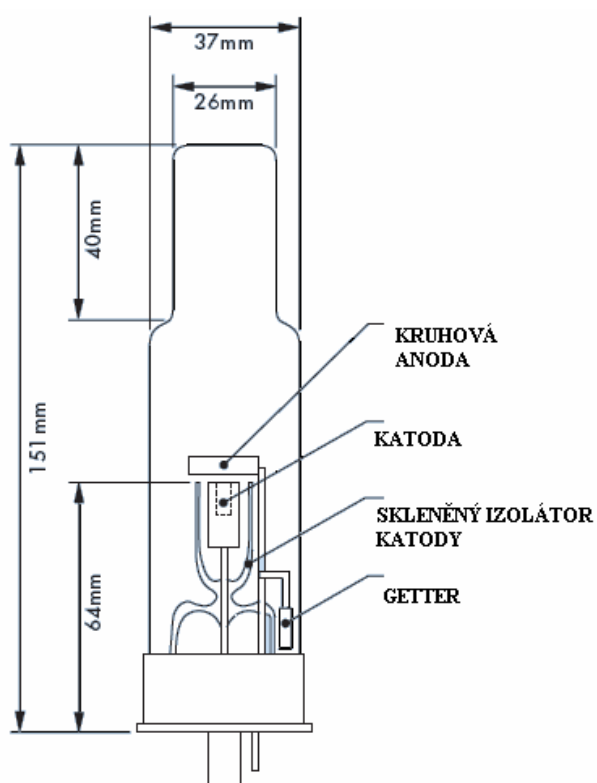
Dalším řešením jsou tzv. multikatodové lampy (viz obr. 3), u nichž je v baňce lampy umístěno 6 samostatných dutých katod v kruhovém uspořádání kolem jedné anody. Každá z dutých katod má vlastní stínění a může být jedno nebo i víceprvková. Lampa umožňuje individuální žhavení jednotlivých katod a ve spektrometru se natáčí podle zvoleného prvku tak, aby aktuálně žhavená katoda vždy směřovala do optické osy spektrometru. Tímto způsobem je možné vyrobit šestiprvkové lampy s vlastnostmi jednoprvkových lamp [2].



Obr. 3 Multikatodová lampa f. Photron

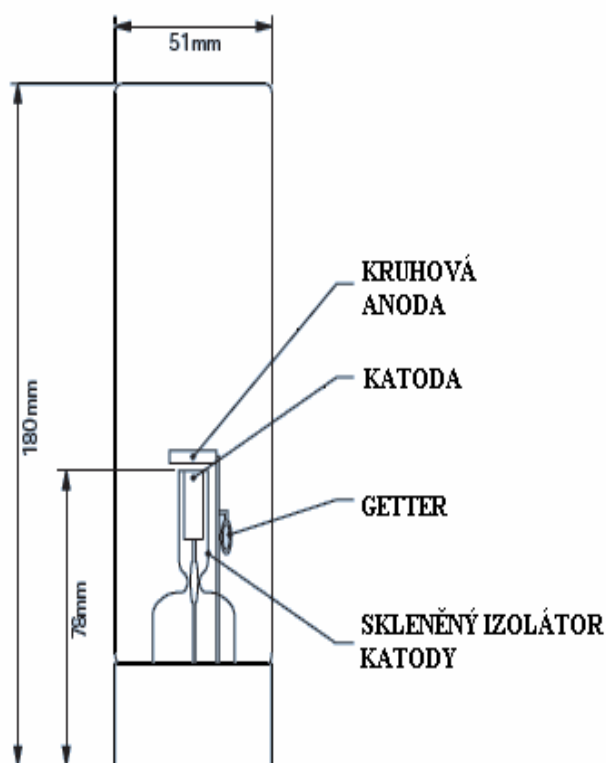
Například 37 mm tlusté duté katodové lampy vyráběné společností Photron (viz obr. 4) jsou navrženy a vyráběny tak, aby dosahovaly následujících základních požadavků pro spektrální lineární zdroj [6]:

- intenzivní emise rezonančních čar
- úzké pološířky čar pro dosažení maximální citlivosti a linearity
- rychlého zahřátí (produkuje stabilní dlouhou dobu světelného záření)
- dlouhé životnosti (až 5 let záruční doba)



Obr. 4 Schéma a fotografie 37mm tlusté duté katodové lampy Photron

Dalším typem dutých výbojek vyráběných společností Photron jsou 51 mm duté katodové lampy pro použití v P – E instrumentaci (obr. 5). Tyto duté katodové lampy jsou vytvořeny k přímému využití bez adaptérů (přípojky, rozvodky) v celé P – E AAS instrumentaci. Všechna okna na těchto lampách jsou zcela splynuta a neobsahují žádná plynová lepidla, která snižují životnost lampy. Jejich výhody tkví v tom, že hermeticky uzavřená skleněná uzávěrka udržuje čistotu katody a plynu, čímž se zvyšuje životnost lampy o více než 5 let [6].



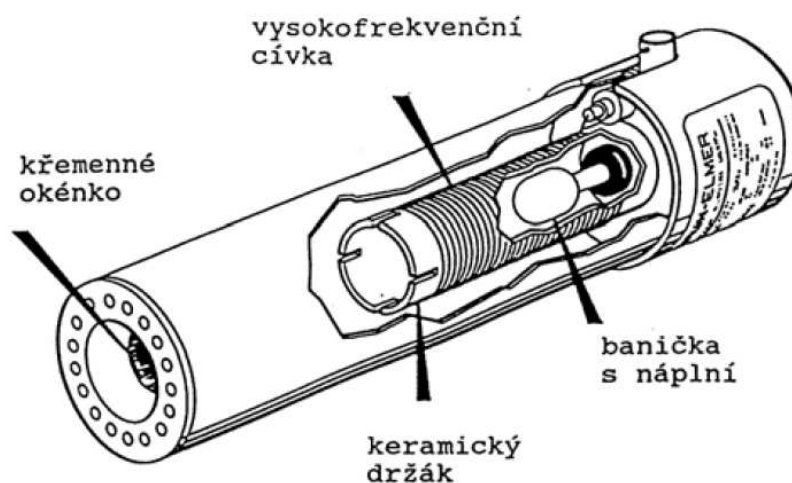
Obr. 5 Schéma a fotografie 51 mm tlusté duté katodové lampy Photron

2.1.2 Bezelektrodové výbojky (Electrodeless Discharge Lamps)

Bezelektrodové výbojky (obr. 6) se praxi využívají již řadu let jako vynikající zdroj emitující úzké čáry s intenzitou až o řád vyšší než výbojky s dutou katodou. Vyšší intenzita zářivého toku má rozhodující význam při stanovení prvků, jejichž hlavní rezonanční čáry leží v oblasti spektra pod 220 nm (např. As, Se, Pb, P), kde se již významně uplatňuje absorpce primárního záření okolní atmosférou, plamenem a optickým systémem přístroje. Bezelektrodové výbojky mohou být napájeny jak radiofrekvenčně (frekvence 10^2 kHz - 10^2 MHz), tak i frekvencemi mikrovlnnými (řádově 10^3 MHz) [5, 7].

Výbojky jsou zhotoveny z jednoduché křemenné či skleněné baničky válcovitého tvaru, délky několika centimetrů, s vnitřním průměrem 5 – 15 mm. Pro alkalické kovy se používají i výbojky sférického tvaru o průměru 10 – 30 mm z boritého skla. Výbojky, obsahující vhodné množství prvku ve formě směsi kovu a jeho těkavé sloučeniny, jsou nejprve evakuovány a potom naplněny spektrálně čistým vzácným plynem (nejčastěji Ar nebo Ne) na tlak 10 – 130 Pa. Protože se zde nejedná o katodické rozprašování, musí sloučenina

použitá pro náplň výbojky produkovat páry o konstantní tenzi při pracovní teplotě výbojky. Pro každý prvek se vyžaduje určité složení náplně, tlak plnicího plynu, energie buzení a pracovní teplota [5].



Obr. 6 Schéma bezelektrokové výbojky

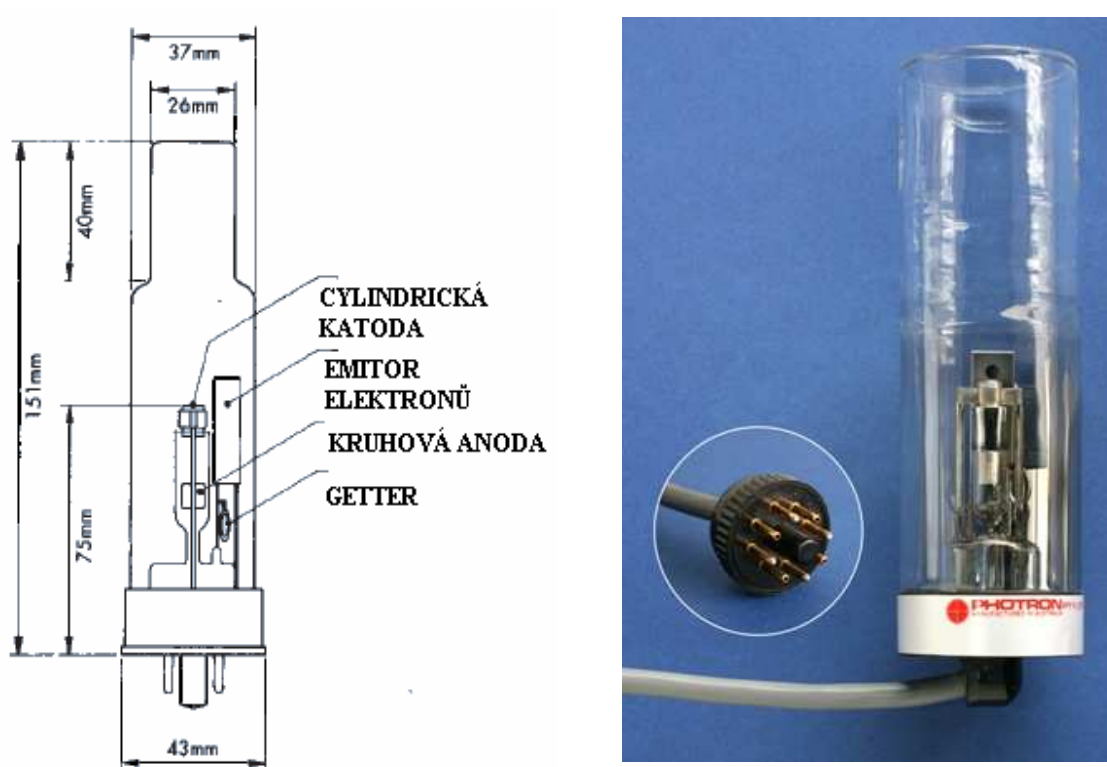
2.1.3 Super lampy

Superlampy jsou výbojky produkující čárová spektra o stejné nebo menší pološířce než výbojky s dutou katodou, intenzita emitovaných čar je ale 5 až 75x vyšší než u HCL, v závislosti na prvku. Dostupné jsou i více prvkové Superlampy, avšak intenzita záření je pouze 5x vyšší pro všechny použité prvky. Hlavní předností Superlamp jsou nižší pořizovací náklady než u bezelektrodevých výbojek, velmi dlouhá životnost lamp (vyšší než u výbojek s dutou katodou), stabilita emitovaného záření a zejména vyšší linearita kalibrací pro některé prvky [2, 6].

Základní princip vychází z výbojky s dutou katodou, navíc je použit tzv. emitorelektronů a cylindrická katoda beze dna. Dochází k obdobnému buzení (doutnavý výboj) jako u HCL mezi cylindrickou katodou a anodou umístěnou pod ní. Z opačné strany je vnitřní prostor cylindrické katody bombardován elektrony z emitorelektronů, což způsobuje homogenní buzení v celém objemu cylindrické katody. Tím je dána malá pravděpodobnost dlouhodobého výskytu atomů v základním energetickém stavu, čímž je potlačena samoabsorpce. Intenzivnější buzení a vyšší používané žhavicí proudy jsou příčinou vyšších intenzit záření [2].

Super Lampy^{PAT} vyvinuté společností Photron (obr. 7) původně pro perkinovskou instrumentaci, jsou rovněž slučitelné s většinou komerčních atomových absorpčních spektrometrů a jsou zejména doporučovány pro následující stanovení [6]:

- elementy s rezonančním spektrem ležícím ve vzdálené UV oblasti (např. stanovení arzenu a selenu)
- prvky, pro které se na některé z čar uplatňuje spektrální interference



Obr. 7 Schéma a fotografie Super lampy^{PAT} Photron

2.1.4 Laserové diody

Laserové laditelné diody byly navrhovány již před 20 lety jako radiační zdroje pro AAS. Nicméně přes jejich neobyčejně dobré spektroskopické vlastnosti, nenalezly takové uplatnění a to jak z praktických tak ekonomických důvodů: laserové systémy byly drahé, často nespolehlivé a obtížné na obsluhu. S rozvojem techniky se začaly uplatňovat polovodičové laserové diody i v jiných odvětvích průmyslu a v dnešní době jsou levné, spolehlivé, snadno obsluhovatelné a mají dlouhou dobu životnosti. Jejich výhodou je, že jsou velmi stabilní a to jak v rámci vlnové délky, tak intenzity. Tyto dva faktory společně umožňují

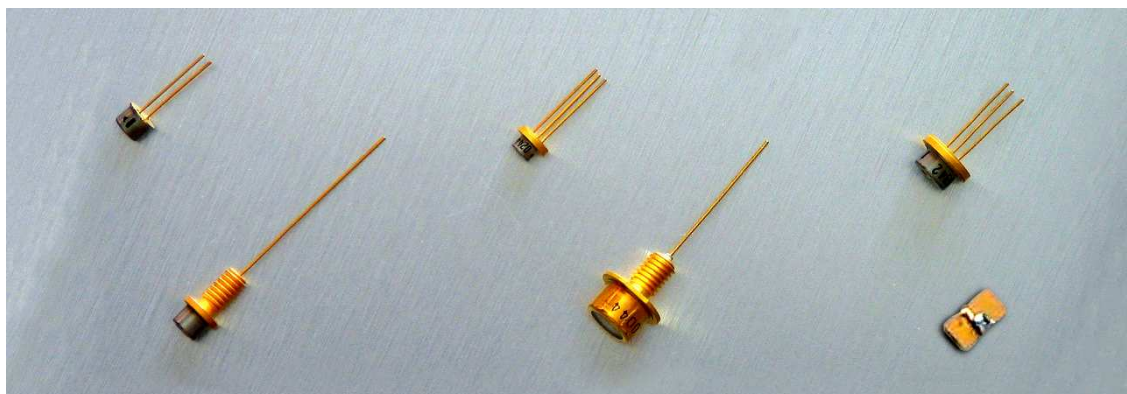
změřit extrémně nízké absorpce. Dále nepotřebují monochromátor, který je nezbytný např. u dutých výbojek, pro izolaci analytické čáry od dalších emitovaných spektrálních čar a i fotonásobič může být nahrazen polovodičovou fotodiodou [8, 9]. Významným omezením pro aplikaci polovodičových laserových diod je zatím nedostupnost diod vyzařujících v UV oblasti (pod 400 nm), kde leží podstatná část rezonančních analytických linií mnoha prvků. V současné době jsou vyvíjeny nové diody na bázi ZnSe vyzařující v „modrozeleném“ rozsahu vlnových délek (470 – 515 nm) a také na bázi InGaN vyzařující v „tmavě modrém“ rozsahu vlnových délek okolo 420 nm [3].

Polovodičové miniaturní laserové diody (obr. 8) pracují na principu stimulované emise záření vyvolané fotony o stejné frekvenci záření, jak to odpovídá příslušnému přechodu atomu z vyšší energetické hladiny na hladinu nižší. Přitom jsou emitovány fotony se stejnou fází (koherentní záření), jakou mají fotony stimulujícího záření. Ke stimulované emisi dochází jen tehdy, je-li zastoupení atomů na příslušné vyšší energetické hladině větší než na hladině nižší. Za běžné termické rovnováhy je však větší zastoupení atomů na hladině nižší. Proto k dosažení potřebné inverzní populace stavů je třeba „přečerpávat“ elektrony do odpovídajících vyšších energetických hladin. To se děje v polovodičových laserových diodách průchodem proudu přechodem P – N polovodiče, většinou na bázi materiálů GaAlAs nebo InGaAsP [3].

V laserových diodách odpovídá emitované záření přechodu elektronů mezi vodivostním a valenčním pásem polovodiče. Elektrony ve vodivostním pásmu, odpovídající excitovanému stavu, rekombinují se s pozitivními dírami ve valenčním pásmu a tím se uvolňují fotony odpovídající rozdílu energií obou stavů. Poměr složek polovodiče určuje energetický rozdíl mezi pásem vodivostním a valenčním, a tedy i vlnovou délku záření vycházejícího z aktivní vrstvy přechodu. Běžně dostupné diody emitují záření v oblasti 630 – 1600 nm. Laserový paprsek použitelný v praxi vzniká v oscilátoru laseru (Fabry-Perotův rezonátor), v aktivní vrstvě mezi dvěma planparalelními odraznými ploškami vzniklými na aktivní laserové vrstvě ve směru optické osy. Záření směřující ve směru optické osy uniká z rezonátoru a je absorbováno substrátem diody. Při dopadu na odrazené plošky proniká ve směru optické osy část záření mimo aktivní vrstvu. Jakmile se množství zesíleného záření vyrovná množství záření ztraceného v bocích rezonátoru, absorpcí v polovodiči a únikem přes zrcadlové plošky, dostává se laser do stavu oscilací [3].

Záření vycházející s laserových diod má vysoký stupeň časové i prostorové koherence, což umožňuje vytvářet velmi úzké svazky paralelních paprsků vhodných pro spekt-

roskopické aplikace. Důležitou vlastností těchto diod je, že vlnová délka vycházejícího záření může být v určitém rozsahu modulována v požadovaném úzkém spektrálním intervalu změnou teploty či s vysokou frekvencí (až 10^0 GHz) změnou napájecího proudu. Snadnější regulaci teploty laserové diody umožňuje integrace diody a Peltierova článku v jednom čipu. Životnost polovodičových laserových diod za běžného provozu je řádu několika desítek tisíc hodin [3].



Obr. 8 Laserové diody od společnosti PerkinElmer®

2.1.5 Zdroje kontinuálního záření

V atomové absorpční spektrometrii je možné jako zdroje záření využívat i zdroje kontinuálního záření jako jsou vysokotlaké Xe-výbojky nebo deuteriové výbojky. K takovému měření na atomové čáře analytu s typickou pološířkou 10^0 ppm je však třeba vysokého rozlišení spektrometrů [3]. V minulých letech právě z tohoto důvodu nenalezly Xe-výbojky takové uplatnění. Teprve se zavedením Echelle monochromátorů se problém AAS s kontinuálním zdrojem začal opět aktualizovat [5].

2.1.5.1 Vysokotlaké Xe-výbojky

Jednou ze společností zabývajících se konstrukcí vysokotlakých xenonových výbojek (obr. 9) je německá společnost Analytik Jena. Výhodou xenonové lampy jako nepřetržitého zdroje záření je, že poskytuje veškerý rozsah vlnových délek významných v AAS. To představuje obrovské úspory v čase a v cenách materiálu. Nevýhodou těchto výbojek je, že nemají dostatečnou energii ve vzdáleném UV rozsahu, kde je umístěna většina analytických čar. Tento problém vyřešila společnost Jena vytvořením nové xenonové krátko – ob-
loukové lampy (obr. 9). Tato lampa má upravené elektrodové uspořádání a pracuje pod

vysokým tlakem. Při pracovních podmínkách dosáhne teploty okolo 10 000 K. Intenzita záření je nejméně 10 krát vyšší než u běžných xenonových výbojek. Intenzita záření této lampy je v průměru 100 krát vyšší než u běžných HCL lamp v celém spektrálním rozsahu. Další z výhod je, že může být použit jediný zdroj záření pro všechny elementy, jejichž vlnová délka je v rozsahu 190 – 900 nm [10, 11].



Obr. 9 Xe-výbojka od společnosti Analytik Jena

2.1.5.2. Deuteriové obloukové lampy

Nad vývoji deuteriových obloukových lamp strávila společnost Photron několik let za účelem vyhnout se nedostatkům designu tradičních lamp. Tato práce měla za následek spolehlivý ekonomický UV zdroj [6].

Deuteriové obloukové lampy Photron (obr. 10) mají tyto technické výhody:

- stabilní žhavicí vlákno – používá se vodorovně nasazené vlákno přes dva pevné krátké drátěné podpory, čímž se redukuje mechanické kmitání. Tím se zamezí zničení katody při manipulaci nebo během přepravy
- obal – použití borokřemičitanu na místo křemene snižuje cenu a zamezuje ztrátě deuteria

- Životnost – každá deuteriová oblouková lampa by měla udržet přibližně 50 % původní energie po dobu cca 1000 hodin při žhavení 300 mA stejnosměrným proudem.



Obr. 10 Deuteriová oblouková lampa od společnosti f. Photron

2.2 Optický systém

Úkolem optického systému je vést paprsek záření ze zdroje skrz absorpční prostředí do disperzního prvku, který izoluje příslušný spektrální interval, a po výstupu z disperzního prvku fokusovat záření na detektor. Optický systém tvoří pomocné optické prvky a monochromátor [2, 5].

2.2.1 Pomocné optické prvky

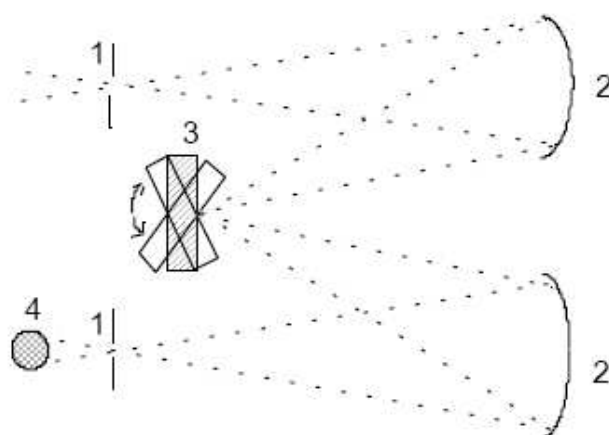
Optické systémy obsahují čočky, zrcadla, rotační zrcadlové sektory a polopropustná zrcadla. Čím více je optických prvků v systému, tím větší jsou ztráty záření, které způsobují snížení detekčních limitů. U zrcadel je to 4 – 8 %, u čoček až 15 % (asi 7 % na každém povrchu). Z toho důvodu je u moderních spektrometrů snaha o minimalizování počtu optických prvků a čočky jsou nahrazovány odraznými konkávními zrcadly, která mají o po-

lovinu nižší ztráty záření než čočky. Použití čoček přináší i další problém, který je způsoben závislostí indexu lomu na vlnové délce. Z hlediska životnosti je nutné, aby spektrometr měl všechny zrcadlové plochy chráněné tenkou vrstvou křemene, která zajišťuje snadné čištění zrcadel a zároveň působí jako ochrana před korozivním prostředím laboratoře [2, 5].

2.2.2 Monochromátor

Hlavním úkolem monochromátoru je separovat určitý interval vlnových délek $\Delta\lambda$ ze spektra. Velikost intervalu $\Delta\lambda$ se volí velikostí výstupní štěrbinu monochromátoru. Správná volba šířky spektrálního intervalu může být důležitým faktorem analýzy. Příliš úzký spektrální interval vede ke zvýšení šumu a tím zhoršení linearitu kalibrační závislosti způsobenou špatnou eliminací rušivé neabsorbující čáry ze spektra výbojky [2].

Nejčastěji se používá uspořádání Ebertovo nebo Czerny – Turner (obr. 11). Záření prochází vstupní štěrbinou a dopadá na konkávní zrcadlo, kterého fokusuje na difrakční mřížku. Zde dochází k rozkladu polychromatického záření a rozložené záření je opět fokusováno konkávním zrcadlem do výstupní štěrbinu monochromátoru. Do výstupní štěrbinu tak dopadá pouze určitý úzký interval vlnových délek $\Delta\lambda$. Pootočením mřížky se mění sledovaný interval $\Delta\lambda$. Obě konkávní zrcadla mohou být nahrazena jedním velkým zrcadlem. Toto uspořádání se pak nazývá Ebertovo. Pouze tato optická uspořádání zajišťují přísně astigmatické zobrazení eliminující „coma“ chybu. Zároveň tyto monochromátory dosahují velmi nízké hodnoty úrovně rozptýleného záření a jsou ze svého principu částečně tepelně kompenzovány. U jednodušších spektrometrů se můžeme setkat s uspořádáním podle Litrowa (obr. 12), které ale neposkytuje astigmatické zobrazení [2].



Obr. 11 Monochromátor typu Czerny - Turner: 1 – vstupní a výstupní štěrbinu, 2 – fokusující zrcadla, 3 – otočná difrakční mřížka, 4 – detektor (fotonásobič)



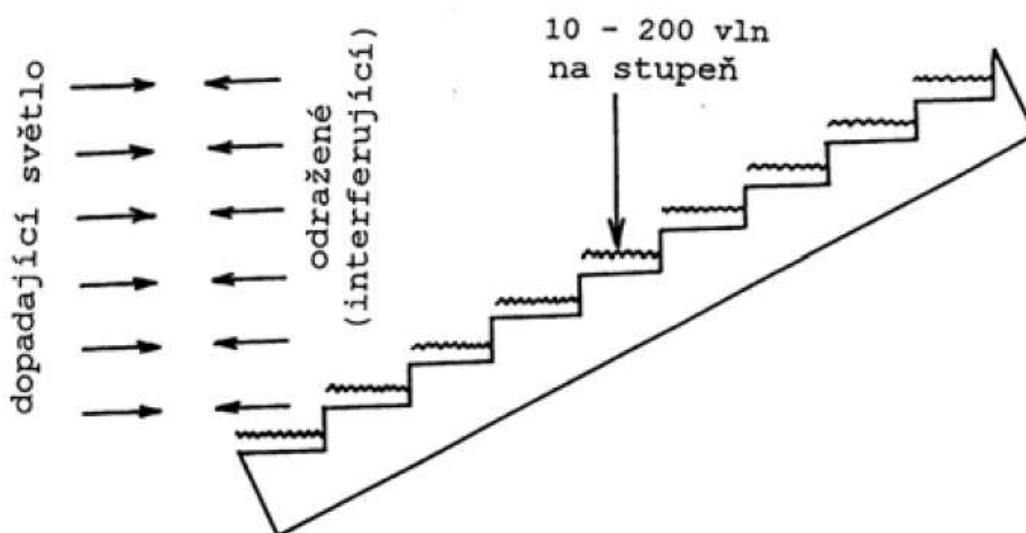
Obr. 12 Monochromátor typu Litrow: 1 – vstupní štěrba, 2 – konkávní zrcadlo, 3 – difrakční mřížka, 4 – výstupní štěrba, 5 – detektor

Vždy jsou použity rovinné difrakční mřížky s počtem vrypů 1200 až 2400 mm, lineární reciproká disperze bývá v rozsahu od 5 nm do 0.1 nm/mm. Čím nižší je lineární reciproká disperze, tím širší vstupní a výstupní štěrby mohou být použity a zvyšuje se tak energetická prostupnost optického systému. Vysoká rozlišovací schopnost monochromátoru (lineární reciproká disperze nad 0.1 nm/mm) není ve většině případů nutná, protože funkci disperzního prvku již částečně přebírá zdroj, který produkuje čárové spektrum. Monochromátor tak vlastně slouží pouze k izolaci příslušné emisní čáry ze spektra čárového zdroje. U nejmodernějších spektrometrů, kde je kladen důraz na minimalizaci ztrát záření, se používají interferometricky zhotovené mřížky s maximálně 1800 vrypů na mm a monochromátory s fokální délkou od 190 do 400 mm. Větší fokální délka monochromátoru zajišťuje menší úroveň rozptýleného záření a lepší lineární reciprokou disperzi, zvyšují se ale nároky na mechanickou konstrukci spektrometrů (eliminace teplotních dilatací) a tím se zvyšuje i jejich cena [2].

V posledních letech se začínají i v oblasti AAS používat také Echelle monochromátory nebo v případě simultánních spektrometrů Echelle polychromátory, které dosahují velké disperze (malé lineární reciproké disperze) i při malých rozměrech. Princip jejich činnosti spočívá ve využití vyšších řádů spektra. Čím je vyšší řád spektra, tím se dosahuje také vyšší disperze. Echelle mřížka (obr. 13) využívá oproti klasické mřížce odrazu od úzkých ploch jednotlivých vrypů stupňovitě uspořádaných. Úhel dopadu může být tím větší, čím menší je výška ryté plošky ve srovnání s její šířkou. Echelle mřížky mají široké ploché vrypy ryté s vysokou přesností. Počet vrypů je pouze 8 až 80 na milimetr a úhel dopadu 60 – 70°. Echelle mřížky pracují ve vysokých řádech spektra, obvykle 40 – 120 v oblasti ultrafialové a viditelné. Protože každý stupeň je mnohonásobně širší než vlnová délka dopadajícího záření, dochází k překryvu jednotlivých řádů spektra, proto je k další-

mu rozkladu použit sekundární disperzní prvek. Kombinací dvou disperzních prvků dostáváme dvourozměrné spektrum, kdy na ose x jsou vlnové délky a na ose y řády spektra. Každému bodu v ploše pak přísluší konkrétní vlnová délka [2, 5].

Použití Echelle monochromátorů přináší zejména zmenšení rozměrů monochromátorů (a tím i celých spektrometrů) a snížení ceny spektrometrů. Rozměrově malé Echelle monochromátory se ale vyznačují horší hodnotou rozptýleného záření. Výrazné výhody se dosahuje u simultánních spektrometrů. Dvourozměrné spektrum je promítáno na plošný „solid state“ detektor s fotocitlivými subplochami umístěnými v místech odpovídajících nejpoužívanějším vlnovým délkám prvků analyzovatelných technikou AAS [2].

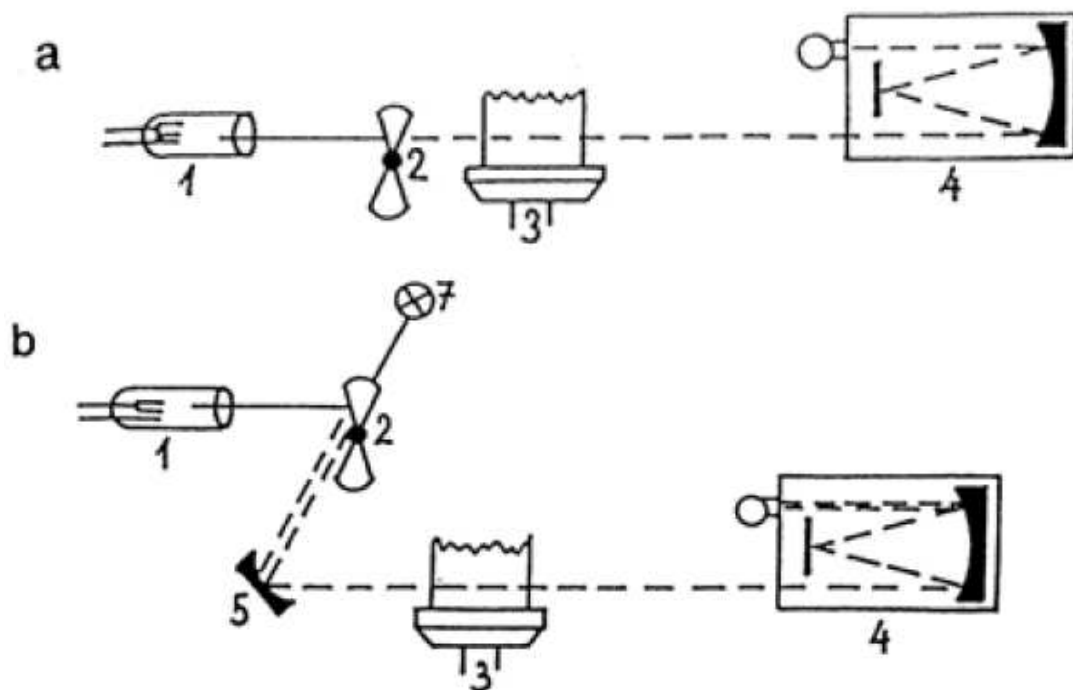


Obr. 13 Odraz záření na Echelle mřížce

2.2.3 Optické uspořádání

Spektrometry pro AAS bývají nejčastěji jednokanálové s jedno nebo dvoupraprskovým uspořádáním, výjimečně dvoukanálové [5].

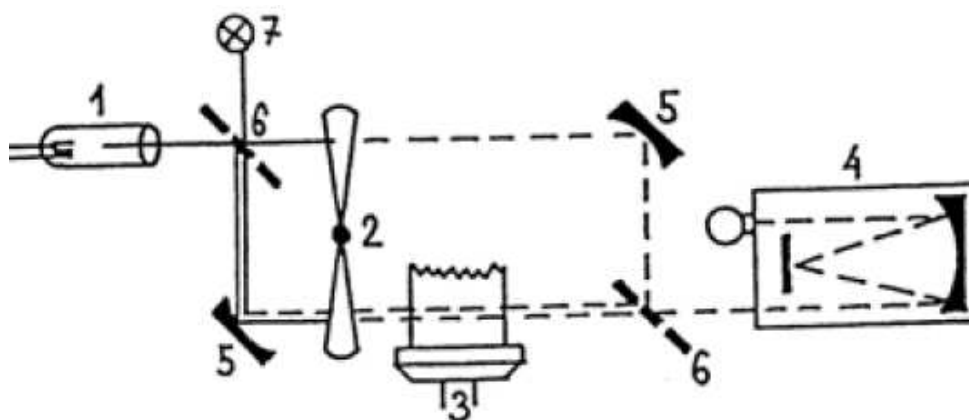
Jednopaprskové přístroje (viz obr. 14) jsou jednoduché a vykazují minimální ztráty záření, takže není nutné používat primární zdroje s vyšší intenzitou a detekční limity bývají příznivější, zejména pro prvky, jejichž čáry leží v oblasti pod 220 nm. Nedokáží ovšem eliminovat kolísání intenzity zdroje primárního záření a celkovou nestabilitu systému, protože pro zjištění Φ_0 je nutné provést vždy samostatné měření v době, kdy se v absorpčním prostředí nenachází vzorek [2].



Obr. 14 Schématické znázornění jednopaprskového optického uspořádání a) bez korekce pozadí a b) s korekcí pozadí AAS: 1 – čárový zdroj, 2 – rotační modulátor, 3 – atomizátor, 4 – monochromátor, 5 – fokusující zrcadla, 7 – zdroj kontinuálního záření pro korekci pozadí

U dvoupaprskového uspořádání (obr. 15) dopadá záření primárního zdroje na zrcadlový sektor, který je s určitou frekvencí rozdělí na dva svazky – měrný a srovnávací, z nichž pouze měrný paprsek prochází atomizátorem. Potom jsou oba fázově posunuté svazky opět sjednoceny polopropustným zrcadlem a dopadají do vstupní štěrbině monochromátoru. Existuje i energeticky výhodné řešení, kdy se měrný paprsek přivádí přímo na část vstupní štěrbině monochromátoru bez rekombinace s měrným paprskem. Toto uspořádání ale vyžaduje použití plošného detektoru, protože měrný a srovnávací paprsek jsou v optickém systému prostorově posunuty a nejsou fokusovány do stejného místa výstupní štěrbině. To, že v daný časový okamžik dopadá na detektor pouze záření měrného nebo srovnávacího paprsku, je zajištěno rotujícím modulátorem nebo přímo rotujícím zrcadlovým sektorem. Dvoupaprskový systém eliminuje fluktuace intenzity primárního zdroje a nestabilitu systému, protože měření se vždy vyhodnocuje porovnáním měrného Φ a srovnávacího Φ_0 paprsku. Nevýhodou dvoupaprskového uspořádání jsou kromě vyšší ceny zejména ztráty záření primárního zdroje (dělení paprsku, více optických členů), které je nutné u některých

systemů eliminovat používáním primárního zdroje s vyšší intenzitou záření (EDL, Super-Lampy), protože jinak dochází ke zhoršování detekčních limitů spektrometru [2, 5].



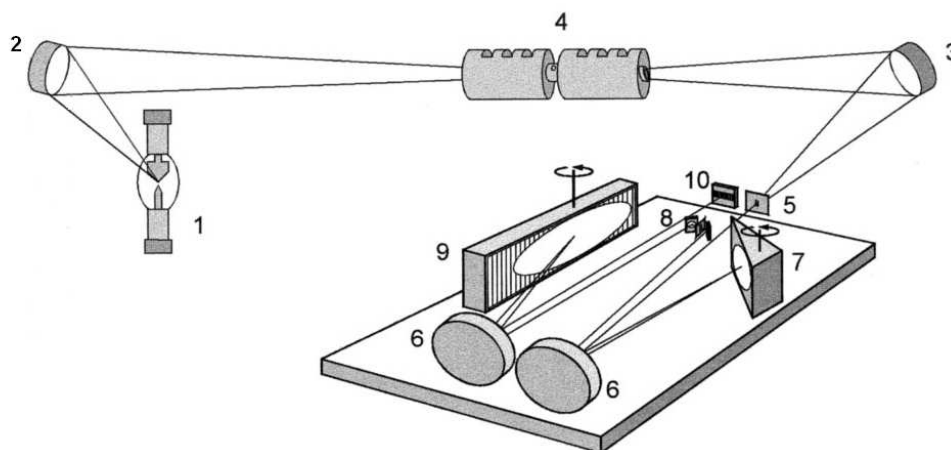
Obr. 15 Schématické znázornění dvoupraskového optického uspořádání AAS: 1 – čárový zdroj, 2 – rotační modulátor, 3 – atomizátor, 4 – monochromátor, 5 – fokusující zrcadla, 6 – polopropustná zrcadla, 7 – zdroj kontinuálního záření pro korekci pozadí

Snaha o nalezení optimálního řešení vedla k některým kompromisním řešením, která se běžně v praxi používají. Nejrozšířenější je tzv. Stockdalova optika, která využívá toho, že současné spektrometry jsou dostatečně stabilní po určitou dobu (desítky sekund). Systém výkyvných zrcadel umožňuje vychýlení měrného paprsku mimo atomizátor, takže před vlastním měřením je tímto způsobem změřena hodnota Φ_0 a následně během celé měřicí periody se systém chová jako jednopaprskový a je měřeno Φ . Tento optický systém eliminuje dlouhodobou fluktuaci signálu, nedokáže ale potlačit krátkodobé fluktuace. Obdobou je systém s výkyvným hořákem. Hořák a zmlžovací systém je umístěn na držáku, který pomocí motoru umožňuje jeho zasouvání a vysouvání z optické osy. Jedná se o typický jednopaprskový systém, kde Φ_0 je měřeno před každým měřením absorpance při vysunutém hořáku z optické osy spektrometru [2].

V podstatě odlišnou optickou soustavu, než je obvyklá v atomové absorpční spektrometrii, nalezneme v systémech HR-CS AAS od společnosti Analytik Jena (Obr.16). Použití nepřetržitého zdroje záření vyžaduje vysoko – rozlišovacího monochromátoru. Klasický monochromátor tohoto typu vyžadoval mnoho prostoru a měl tendenci ukazovat vlnovou délku s odchylkou. V HR-CS AAS je tento charakteristický rys nepřijatelný. Tento problém byl vyřešen návrhem kompaktního dvojitého monochromátoru s aktivní stabilizací vlnové délky. Oba monochromátory jsou v uspořádání Litrow s ohniskovou vzdáleností

30 a 40 cm [7]. Mezi výhody systému patří zlepšený signál díky vysoké intenzitě zdroje záření, což má za následek lepší fotometrickou preciznost a limity detekce. Pomocí tohoto systému se mohou určit takové prvky, které před tím nemohly být stanoveny, protože nebyl pro ně dostupný žádný zdroj záření. Další velkou výhodou je, že celé spektrální prostředí kolem analytické čáry se stává "viditelné" a analytikovi podává trojrozměrnou informaci (závislost absorpce na vlnové délce v průběhu času) [12].

Schéma optického uspořádání HR-CS AAS znázorňuje obr. 16. Ve spektrometru je kontinuum záření z Xenonové výbojky (1) fokusováno (2) do atomizátoru (4). Z atomizátoru dále vstupuje skrze vstupní štěrbinu (5) do monochromátoru. Záření dopadá nejprve na první parabolické zrcadlo (6), dále se odrazí se na hranol (7), kterým prochází dvakrát, než se odrazí zpět na parabolické zrcadlo (6). Pomocí druhého parabolického zrcadla je záření odraženo na prostřední štěrbinu (8). Hranol je roztočen tak, že záření v okolí analytické čáry prochází skrz štěrbinu a vstupuje do druhého monochromátoru. Druhé parabolické zrcadlo (6) odrazí záření na echelle mřížku (9). Odtud se spektrum záření odrazí na detektor (10) [11].



Obr. 16 Schéma optického uspořádání HR-CS atomové absorpční spektrometru od společnosti Analytik Jena: 1 - Xenonová vysokotlaká lampa, 2, 3 - elipsoidní zrcadla, 4 - atomizátor, 5 - vstupní štěrbinu, 6 - parabolická zrcadla, 7 - Littrowův hranol, 8 - vychylovací zrcadla a střední štěrbinu, 9 - echelle mřížka, 10 - lineární CCD detektor

2.3 Atomizátory

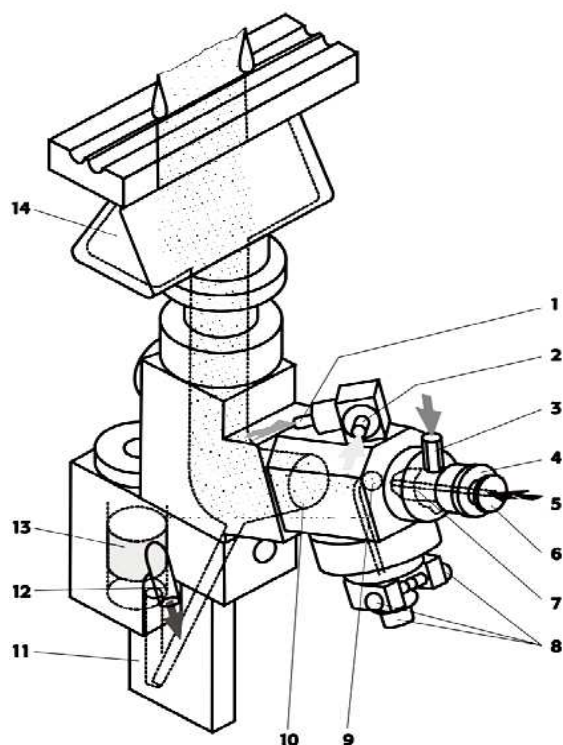
Jako atomizátor se obecně označuje každý systém, který je schopen s dostatečnou účinností přeměnit stanovovaný prvek na atomovou páru, tj. volné atomy v základním, excitovaném, eventuálně ionizovaném stavu. V AAS slouží atomizátor jako generátor a rezervoár volných atomů. Základním požadavkem kladeným na atomizátor je, aby poskytoval co nejvyšší koncentraci volných atomů analytu a aby závislost mezi koncentrací analytu ve vzorku a v plynné fázi v atomizátoru byla v celém pracovním rozsahu definována. Z praktického hlediska se požaduje, aby realizace atomizátoru byla jednoduchá a dobře reprodukovatelná [5].

V současné době se k atomizaci využívají následující techniky [6]:

- Plamenová technika
- Elektrotermická technika
- Hydridová technika a technika s využitím studené páry
- Kombinace elektrotermické a hydridové techniky

2.3.1 Plamenové atomizátory

Před vlastní atomizací v plameni je kapalný vzorek převeden na aerosol v mlžné komoře. Zde dochází dále k jeho smísení s oxidovačným a palivem. Aerosol se směsí plynu a oxidovačným je zapálen nad hlavou hořáku. V plameni dochází k vypaření rozpouštědla, pevné částičky se roztaví, vypaří a převedou se na volné atomy [7]. Komerční AA spektrometry pro atomizaci v plameni jsou osazeny přenosným systémem zahrnujícím jak zařízení pro nasávání vzorku, jeho zmlžování a vlastní atomizaci. Schéma takového uspořádání a vlastní komerční provedení realizované firmou Perkin Elmer je znázorněno na obr. 17 a 18.



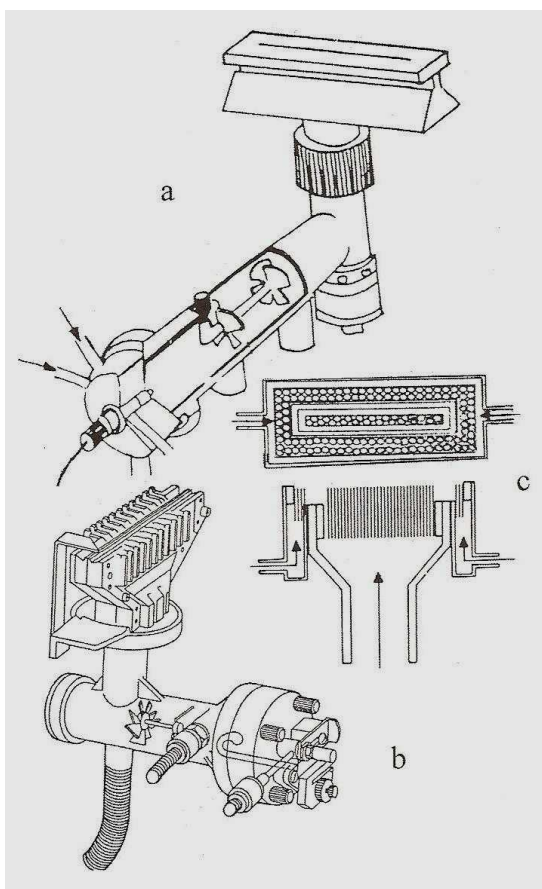
Obr. 17 Schéma plamenového atomizátoru: 1 – dodatečná zásoba oksylichovadla, 2 – přívod paliva, 3 – zásoba oksylichovadla, 4 – regulační šroub, 5 – přívod roztoku pro měření, 6 – pojistná matice, 7 – rozprašovač, 8 – korekce nastavení polohy nárazové kuličky, 9 – nárazová kulička, 10 – směšovací komora, 11 – vodní uzavěrka, 12 – vodní odtok, 13 – plovák, 14 – hlava hořáku



Obr. 18 Plamenový atomizátor od firmy PerkinElmer®

V dnešní době je pro konstrukci hořákové hlavy používán zejména titan. Můžeme se však setkat i s hořáky z masivní oceli či litiny. Hořáková hlava musí být odolná proti korozi. V praxi se můžeme setkat s hořáky různého typu. Schéma jednotlivých typů uvádí obr. 19. V AAS se používají nejčastěji jednošterbinové hořáky. U tříšterbinových hořáků je snadnější justace. Omezení difúze vzdušného kyslíku u tříšterbinových hořáků vede ke zvýšení citlivosti stanovení Ca, Cr a Mo. Jinak nastává zředění atomů a snížení citlivosti stanovení ostatních prvků. Tříšterbinový hořák je též vhodný pro vzorky s vysokým obsahem solí, dokonce až 30 %. V poslední době se využívají hořáky s profilovanou šterbinou, která umožňuje její vzdušné chlazení. Tím se dosáhne konstantní teploty šterbiny a zamezí se zapékání šterbiny. V ojedinělých případech se používají hořáky Mékerova typu s řadou kruhových otvorů umístěných ve dvou či více řadách za sebou [4].

Směšovací komora je zhotovena z inertního polymeru, který dovoluje analyzovat i korozní materiál. Dnešní atomové absorpční spektrometry mají nastavitelný průtok plynu při změně metody a programovatelnou kontrolu plamene. Při poruše sítě je plamen bezpečně a automaticky uhašen [12, 13].



Obr. 19 Hořáky s mlžnou komorou: **a)** jednošterbinový, **b)** s profilovanou šterbinou, **c)** stíněný Mékerova typu

2.3.2 Elektrotermické atomizátory

Elektrotermické atomizátory jsou zařízení vyhřívaná na teplotu potřebnou pro atomizaci analytu elektrickým proudem procházejícím vlastním tělem atomizátoru. Proud může procházet atomizátorem v důsledku vloženého napětí (odporově vyhřívané ETA), opačných elektrických nábojů vložených na konce atomizátoru (ETA vyhřívané kapacitním výbojem) nebo může být indukován elektromagnetickým polem (indukčně vyhřívané ETA). Aby nedocházelo k oxidaci materiálu elektrotermických atomizátorů vzdušným kyslíkem, musí být atomizátor odstíněn od okolní atmosféry ochranným plynem (Ar, N₂, H₂ + Ar) [5].

Materiály pro konstrukci elektrotermických atomizátorů musí mít dobrou tepelnou a elektrickou vodivost, chemickou odolnost, malou tepelnou roztažnost a vysokou teplotu tání nebo sublimace. Materiál by měl být dobře opracovatelný, bez obsahu kovových nečistot a s nízkou porozitou [4].

Standardním materiálem pro výrobu ETA byl až donedávna polykrystalický elektrografit. Mezi jeho výhody patří vysoká chemická odolnost a mechanická pevnost. Hlavními nedostatky jsou vysoká porozita, která dovoluje vsáknutí vzorku do podložky a difúzi par analytu stěnami atomizátoru a reaktivita vůči řadě prvků, se kterými tvoří termostabilní karbidy nebo karbonitridy (při práci s dusíkovou ochranou atmosférou). Tvorba těchto termostabilních a těžko disociovatelných sloučenin buď vylučuje stanovení příslušného prvku vůbec (např. Ti, Zr, Hf, Ta, W) nebo jeho stanovení značně komplikuje (nízká citlivost, paměťový efekt atp., např. u prvků vzácných zemin, V, Mo, Ba, Si). Vlastnosti elektrografitu lze výrazně zlepšit potažením jeho povrchu tenkou vrstvou pyrolytického uhlíku. I když mají ETA s pyrolytickou vrstvou v průměru delší životnost, jejich vlastnosti se velmi rychle a nepříznivě mění, jakmile dojde k narušení pyrolytické vrstvy a obnažení vrstvy obyčejného elektrografitu. Hlavní příčinou koroze je vysoká teplota (pyrolytická vrstva relativně rychle sublimuje) a přítomnost některých látek [5].

Podobně jako pyrolytická vrstva může působit i vrstva karbidu některých vhodných kovů. K tomuto účelu se hodí zejména termostabilní karbidy s bodem tání nad 2800°C, tj. TiC, VC, ZrC, NbC, HfC a TaC ; byly však použity i karbidy wolframu, molybdenu a lanthanu. Impregnování (karbidování) grafitových ETA je doposud nejjednodušším postupem, kterým lze ovlivnit reaktivitu grafitového povrchu, přičemž se nemění elektrický odpor a tudíž ani teplotní charakteristika ETA. Při vhodné technice karbidování (z homogenních

roztoků příslušných solí) se nemění ani morfologie povrchu ETA a tím ani jeho emisivita. Životnost impregnovaného atomizátoru je výrazně delší. Tato technika má však i svá omezení, neboť při této technice dochází k tvorbě binárních či ternárních karbidů, jíž se účastní analyt a další prvky matrice vzorku a analytický signál vykazuje pak špatnou reprodukovatelnost a velkou paměť [5].

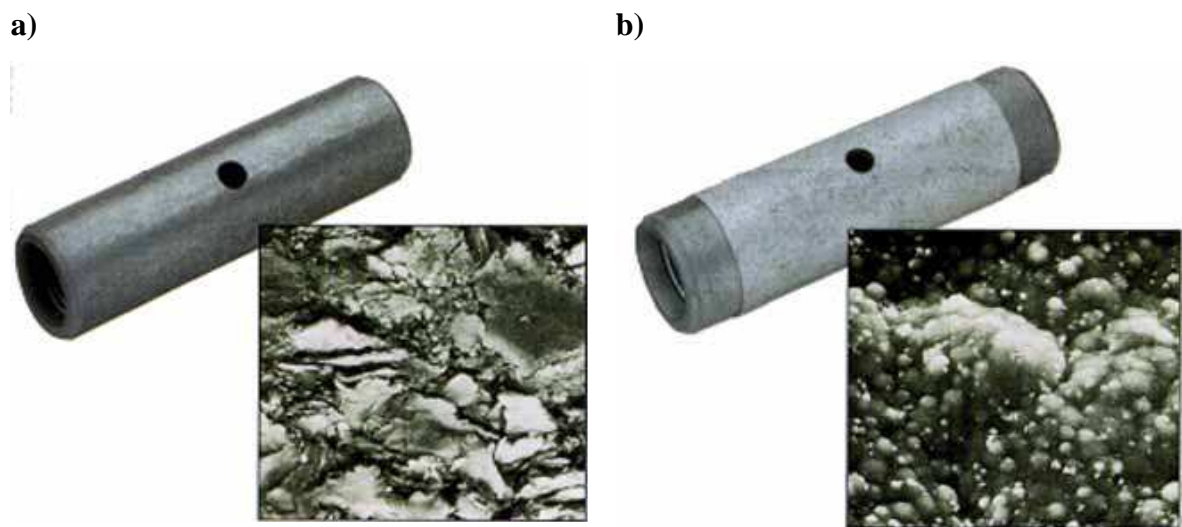
Odstranění většiny problémů spojených s používáním grafitových ETA přinesla až konstrukce atomizátorů celokovových. V úvahu přicházejí kovy s vysokým bodem tání a to wolfram (b.t. 3410°C), tantal (b.t. 3030°C), molybden (b.t. 2620°C), niob (b.t. 2470°C), iridium (b.t. 2450°C), platina (b.t. 1773°C) s vhodnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi (vysoká tepelná a elektrická vodivost, nízká tenze par za vysokých teplot, dobrá mechanická pevnost, tažnost a tvárnost a dostatečná chemická odolnost). Požadované vlastnosti nejlépe splňují wolfram a tantal, které jsou i cenově snadno dostupné. Hlavními přednostmi kovových atomizátorů jsou zabránění tvorby termostabilních karbidů a odstranění paměťového efektu, nenasákavost a nepropustnost pro plyny a především možnost dosažení vysokých rychlostí ohřevu s relativně jednoduchými napájecími zdroji. Nevýhodou těchto atomizátorů jsou relativně malá mechanická pevnost (po opakovaném vyhřívání na velmi vysokou teplotu), nižší chemická odolnost než vykazují grafitové ETA a možnost tvorby intermetalických sloučenin [5].

Podle konstrukce se atomizátory dělí na otevřené a uzavřené. V otevřených atomizátorech se páry vzorku spolu s atomy analytu volně rozptylují z povrchu atomizátoru do okolního prostoru. Atomy analytu tak velmi rychle procházejí pozorovaným objemem atomizátoru, tj. prostorem, v němž je oblak atomů definován rozměry měřicího svazku. V uzavřených atomizátorech jsou páry vzorku a atomy analytu omezo­vány stěnami atomizátoru kromě dvou konců, kterými měřicí paprsek vstupuje a vystupuje z atomizátoru. Do­ba setrvání atomů analytu je tak značně delší než u otevřených atomizátorů [5]. Dnešní výrobci dávají přednost zejména atomizátorům uzavřeným. Ty dělíme podle typu ohřevu na příčně vyhřívané atomizátory a podélně vyhřívané atomizátory [3, 4].

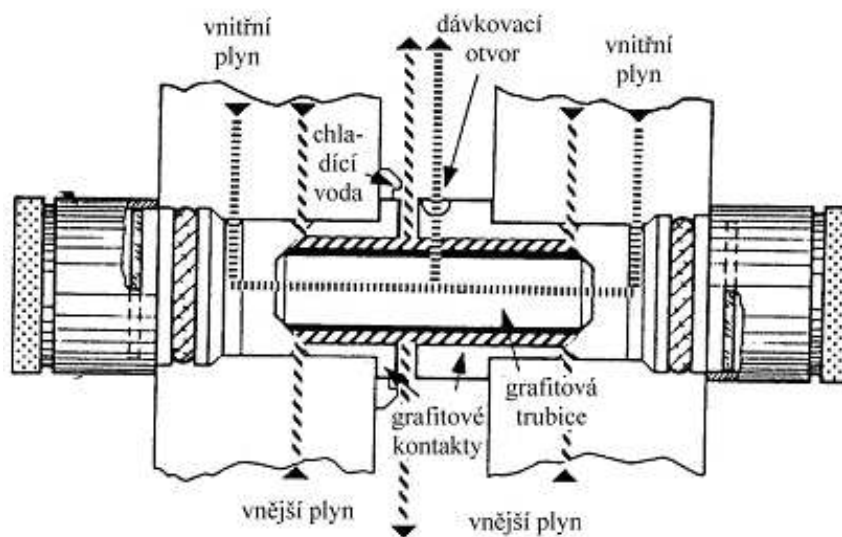
2.3.2.1. Podélně vyhřívané atomizátory

Základem podélně vyhřívajícího atomizátoru je grafitová trubice (obr. 20) oplachovaná zevnitř i vně argonem a umístěná v tělese systému (obr. 21). Tok ochranného plynu je rozdělen na vnější, který proudí většinou od krajů trubice směrem doprostřed a odchází dávkovacím otvorem. Jeho hlavní úlohou je odnos zplodin mimo atomizátor. Volbou rych-

lostí proudění vnitřního plynu nebo jeho úplným zastavením ve fázi atomizace je možné významně ovlivnit citlivost stanovení [4].



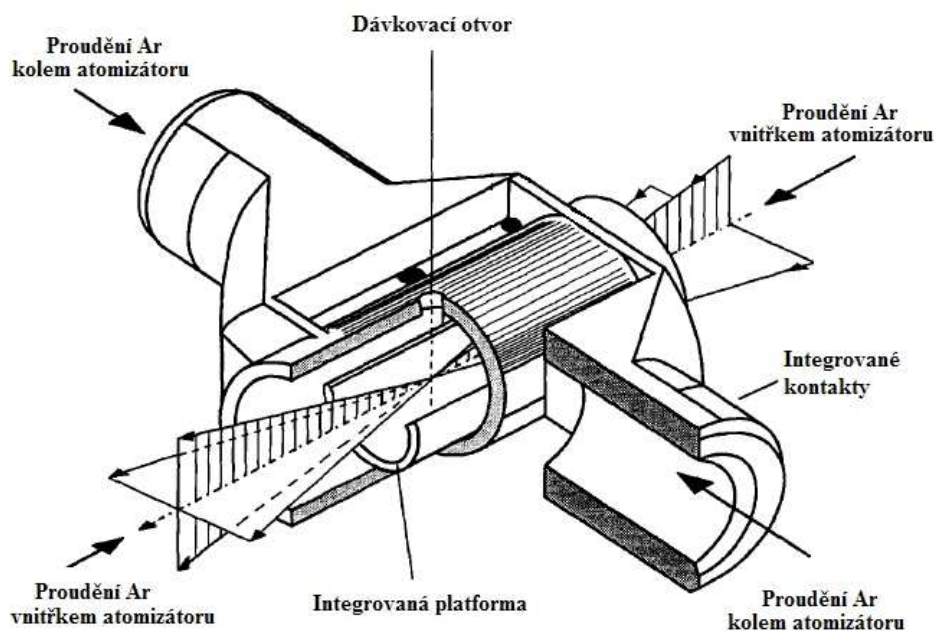
Obr. 20 Fotografie grafitové kyvety bez (a) a s pyrolytickou vrstvou (b)



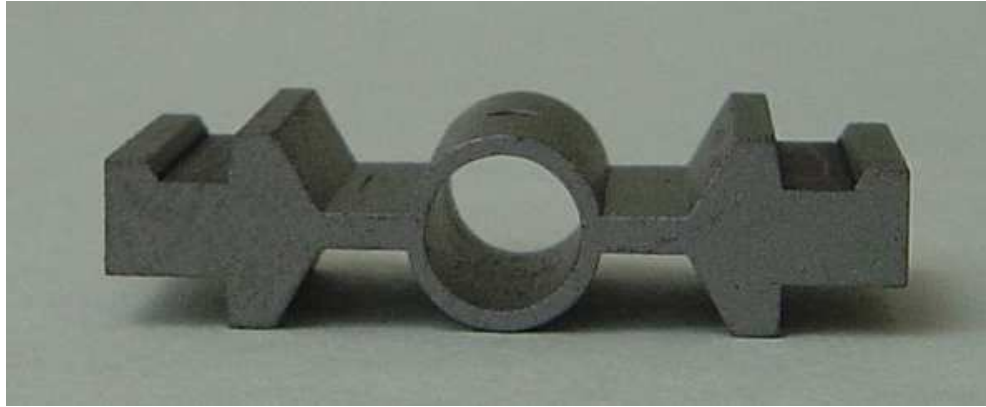
Obr. 21 Schéma elektrotermického atomizátoru s podélným vyhříváním

2.3.2.2. Příčně vyhřívané atomizátory

V novějších atomových absorpčních spektrometrech se používá zejména příčně vyhřívané grafitové atomizátory (obr. 22 a 23), které jsou navrženy k tomu, aby garantovaly stálý teplotní rozvod v trubce, tedy k rovnoměrné rozložení teploty v atomizátoru, tzn. vysokou izotermičnost atomizačního děje, což vede k lepší disociaci (i matrice) a omezení interferujících vlivů. To značně redukuje matricové vlivy a analýza je prováděna téměř bez paměťových efektů. Mezi další výhody příčně ohřivaného atomizátoru patří ultračistá analýza ze skutečných vzorků s rozmanitými matricemi. Další výhodou je, že šetří energii a prodlužuje životnost trubky. Velmi výkonné pece garantují velmi rychlé dosažení teploty a to až 3000 °C za sekundu [13, 14]. U spektrometru ContrAA[®] od společnosti Analytik Jena je grafitová pec spojená navíc s chladícím aparátem, který je kontrolován softwarem. Pec obsahuje i speciální čidlo na kontrolu teploty [11].



Obr. 22 Schéma příčně vyhřívaného atomizátoru

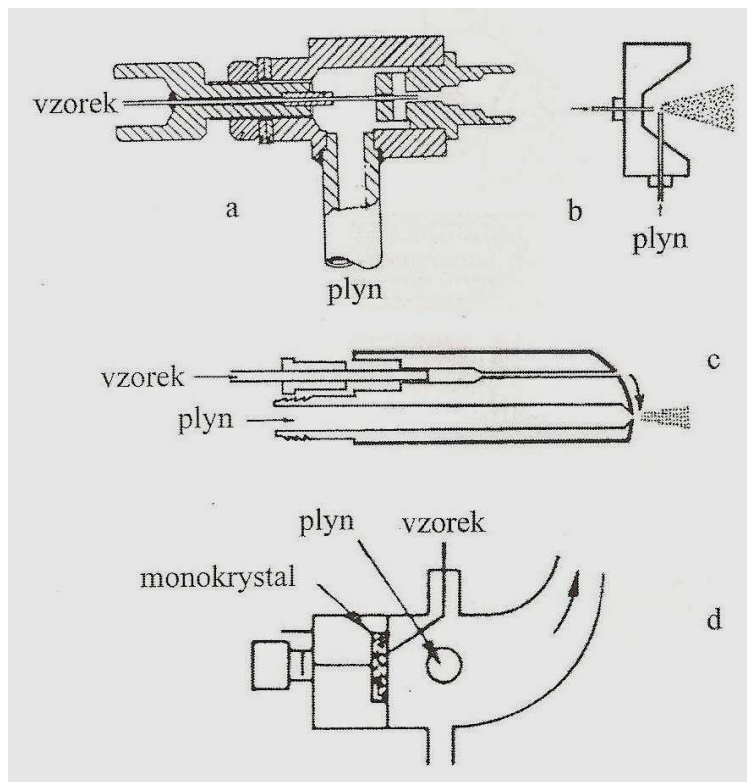


Obr. 23 Příčně vyhřívaná kvjeta

2.4 Systémy pro vnášení a dávkování vzorku

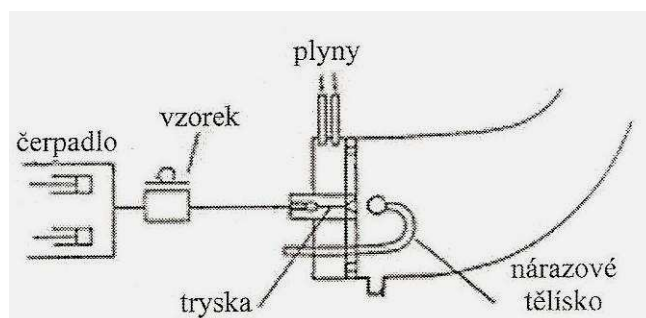
2.4.1 Vnášení a dávkování vzorků pro techniku plamenové atomizace

K zavádění vzorku do plamene slouží zmlžovače. Nejčastěji používané zmlžovače v AAS jsou pneumatické zmlžovače, ojediněle se používá zmlžovačů ultrazvukových a elektrostatických (obr. 24) [4].



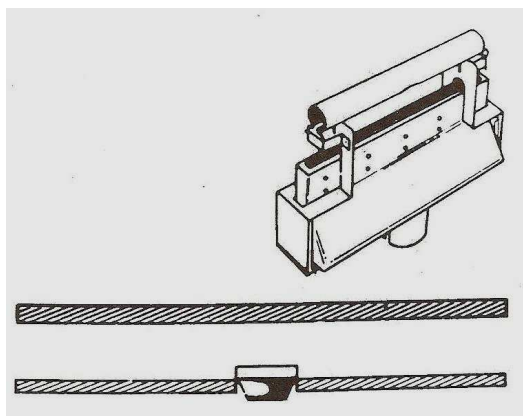
Obr. 24 Zmlžovače: **a)** koncentrický pneumatický, **b)** úhlový pneumatický, **c)** Babingtonův, **d)** ultrazvukový

V pneumatickém zamlžovači se působením tlakového plynu (většinou okysličova-
dla) roztoku vzorku nasává z nádoby a zmlžuje na mlhu, tj. aerosol drobných kapiček.
Zamlžovače jsou konstruovány buď jako koncentrické, s nasávací kapilárou a tlakovou
tryskou umístěnými soustředně, nebo úhlově (tzv. „Cross-flow“), u nichž jsou kapilára a
tryska na sebe obvykle kolmé. Zamlžovač ultrazvukový vytváří aerosol vibrační monokrys-
talu vhodného materiálu. Jeho výhodou je malá spotřeba vzorku, vysoká účinnost a malý
průměr kapiček, nevýhodou pak jeho složitost a vysoká cena [5]. Pro zmlžování roztoků
s vysokým obsahem solí se v AAS používá Babingtonův zamlžovač, který se neucpává, ale
má větší spotřebu vzorku. K dispergování vzorku dochází před ústím tlakové trysky. Vzo-
rek je nezávisle nasáván peristaltickým čerpadlem [4, 5]. V poslední době se používá také
hydraulický vysokotlaký zamlžovač (obr. 25). Kapalina je vedena vysokotlakým čerpa-
dlem pod tlakem 5 – 40 MPa do trysky a dosáhne turbulentního toku. K zabránění ucpání
trysky se používá filtr pro zachycení částic >20 μm a před tryskou 3 μm Ti síťka. Zamlžo-
vač lze využít též pro roztoky s vysokým obsahem solí a pro viskózní materiály [4].



Obr. 25 Schéma hydraulického vysokotlakého zamlžovače

Zvláštním způsobem vnášení vzorku do plamene je pomocí vzorkovací lodičky a
Delvesova kelímku [3]. Vzorkovací lodička je z tantalu a dávkuje se do ní 0,5 – 1,0 ml
vzorku. Do niklového kelímku (obr. 26) se nadávkuje 100 μl vzorku. Po jeho vysušení
v blízkosti plamene nebo pod infralampou se lodička nebo kelímek vsune pomocí manuál-
ního posunovacího zařízení nad hořák. Niklový kelímek se přitom vsune do otvoru
v křemenné absorpční trubici, umístěné v plameni. Získané signály mají charakter pulsu.
Systémy jsou chodné pro stanovení těkavých prvků jako Ag, As, Bi, Cd, Hg, Se, Te a Zn.
Tantalovou lodičku lze použít pro stanovení Cu, Fe, Mn, Ni, Co ve formě jejich těkavých
chalátů [4].



Obr. 26 Vzorkovací Delvesův kelímek

2.4.2 Vnášení a dávkování vzorků pro techniku elektrotermické atomizace

Způsob dávkování vzorku do ETA je dán charakterem vzorku. V současné době je systém elektrotermické atomizace nejčastěji využíván pro analýzu kapalných a pevných vzorků a v obou případech jsou pro jejich dávkování moderní atomové absorpční spektrometry osazeny automatickými dávkovači vzorku neboli autosamplery (obr. 27, 28).



Obr. 27 Automatický systém dávkování kapalných vzorků pro elektrotermický, resp. plamenový atomizátor AA spektrometrů spol. Analytik Jena



Obr. 28 Systém dávkování pevných vzorků spektrometru **contrAA[®] 700** (Analytik Jena)

Použití autosampleru umožňuje zvýšit přesnost stanovení, minimalizuje časově náročné manuální ředění vzorků či kalibračních standardů, vede k snižování ceny analýzy, jejího času, počtu personálu a podstatně redukuje riziko znečištění [11].

2.5 Detektor

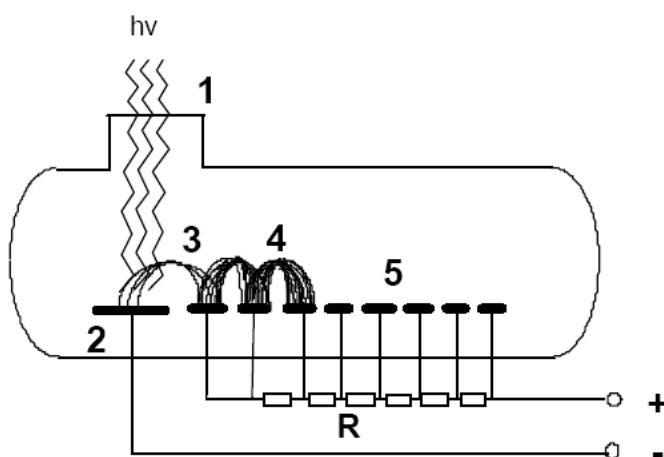
V AAS se jako detektory nejčastěji používají fotonásobiče nebo plošných detektorů, pouze u spektrometrů využívajících laserových diod stačí jako detektor fotocitlivá dioda. [2]. Důležitými faktory, které jsou vyžadovány od detektorů, jsou spektrální odezvy, provozní teplota, prostorové a spektrální rozlišení, dynamický rozsah měření, rychlé získávání informací [18].

2.5.1 Fotonásobič

Fotonásobič je evakuovaná skleněná baňka se vstupním okénkem z vhodného materiálu, zpravidla z křemene. Fotonásobič se skládá z katody, anody a systému dynod, kterých bývá 9 až 13. Celý fotonásobič musí být uzavřen ve světlotěsném pouzdru a bývá umístěn hned za výstupní štěrbinou monochromátoru. Nejdůležitějším prvkem násobiče je

citlivá fotokatoda. Dopadem fotonů se z katody uvolní elektrony, které jsou urychleny elektrickým polem a dopadají kaskádovitě na pomocné elektrody, tzv. dynody, z nichž každý rychlý elektron vyrazí několik sekundárních elektronů (max. 4), které jsou přitahovány k další dynodě. Fotokatoda a všechny ostatní elektrody jsou umístěny v evakuované baňce, opatřené paticí s děličem napětí, neboť mezi jednotlivými stupni násobiče musí být zaručen konstantní potenciální rozdíl 50 – 150 V. Protože se měří zářivé toky v oblasti 10 – 6 až 10 – 11 lm, jsou výstupní proudy při citlivosti fotonásobičů 10 – 100 A/lm řádově desítky mA a proud se musí pro další zpracování ještě zesilovat. Linearita odezvy fotonásobičů je přitom vysoká (5 – 6 řádů pro standardní fotonásobiče a až 10 řádů pro fotonásobiče s aktivní dynodovou sítí). Časová konstanta je velmi nízká (10^{-8} – 10^{-9} s), takže je možné provádět rychlá měření v širokém rozsahu intenzit [2, 5].

Použitelnost fotonásobiče pro příslušnou spektrální oblast omezuje materiál fotokatody. Dopadající foton musí mít totiž dostatečnou energii pro vyražení elektronu, což vylučuje použití některých fotonásobičů v dlouhovlnné oblasti spektra. V AAS se většinou používá pouze jeden fotonásobič pro celou spektrální oblast, dosahovaná citlivost je pak určitým kompromisem. I fotonásobiče prodělaly v posledních letech výrazný vývoj a v současné době jsou k dispozici typy s velmi nízkým šumem, výrazně překračující možnosti polovodičových detektorů, jejich cena je však prozatím vyšší [2].

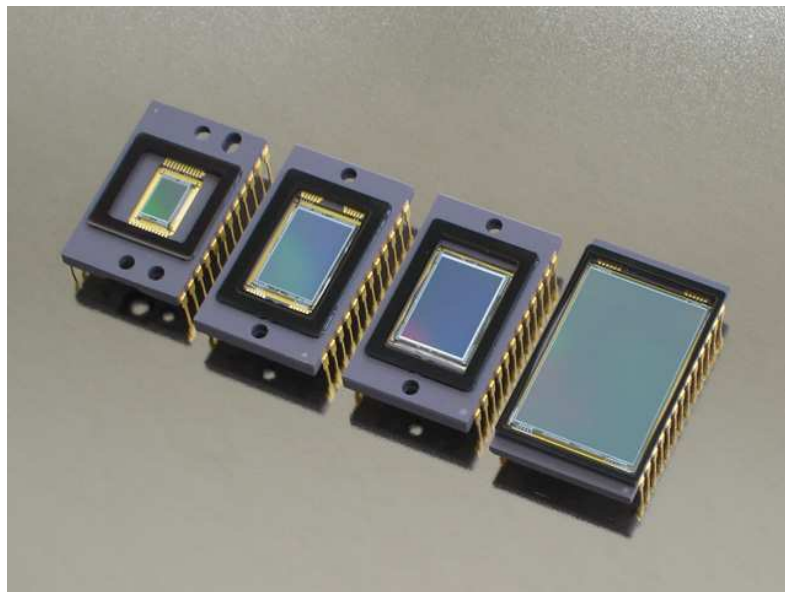


Obr. 29 Schéma fotonásobiče s bočním vstupem: 1 – křemenné okénko, 2 – fotokatoda, 3 – primární elektrody, 4 – pomnožné sekundární elektrody, 5 – systém dynod

2.5.2 Plošné detektory

CCD detektor byl popsán s Echelle monochromátorem poprvé v roce 1990. Jejich použití se rozšířilo zejména v posledních letech. Poprvé byl komerčně tento typ detektoru použit u multielementárních AAS, v současné době je již používán i u standardních spektrometrů. Hlavní výhodou těchto detektorů je nižší šum oproti cenově srovnatelným fotonásobičům, nevýhodou pak horší časová konstanta a linearita. V některých případech je i horší citlivost v UV oblasti ve srovnání s fotonásobiči [2, 18].

Nová detekční technika, kterou na trh přinesla společnost Analytik Jena a která byla poprvé využita v AAS, je založena na CCD čipu. Jedná se o lineární CCD detektor s typickými 512 pixely, z nichž 200 používá pouze pro analytickou funkci. Pixely jsou osvětlené a současně načítané z paměti. Při tom každý pixel pracuje nezávisle, takže přístroj pracuje s 200 nezávislými detektory [10, 11].



Obr. 30 CCD čipy od firmy Kodak

2.6 Korekce pozadí

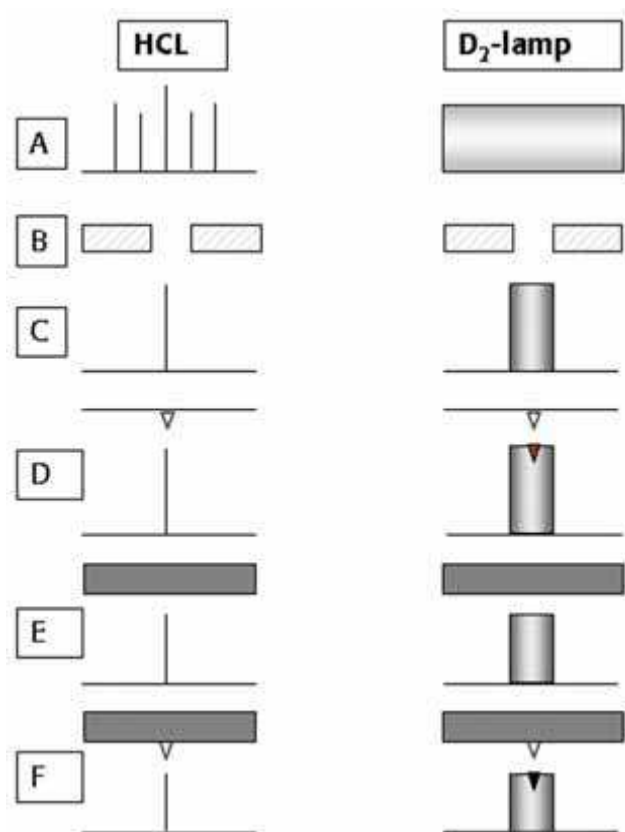
V reálné praxi dochází nejen k specifické absorpci, která je způsobená pouze volnými atomy analyzovaného prvku, ale také tzv. absorpce pozadí (nespecifická absorpce). Absorpce pozadí je způsobena rozptylem záření na nevypařených částicích nebo molekulární absorpcí. Rozptyl na částicích se zvětšuje směrem ke kratším vlnovým délkám a hraje významnou úlohu v krátkovlnné oblasti UV spektra. Molekulární absorpce se může projevat širokými molekulárními pásy v celé oblasti spektra, pásy mohou vykazovat rotačně-vibrační strukturu, hovoříme pak o tzv. strukturovaném pozadí. Absorpce pozadí způsobuje kladnou chybu, která bývá významná zejména u vzorků s komplikovanou maticí, u vzorků s vysokým obsahem solí a při měření malých absorbancí. Pro získání správných výsledků (specifické absorpce) se musí od celkové absorpce odečíst absorpce pozadí. K tomu nám slouží tzv. korekce pozadí [2].

Způsoby korekce je možné rozdělit na sekvenční a simultánní. Do sekvenčního způsobu patří korekce pomocí blízké čáry, do simultánního způsobu korekce pomocí zdroje kontinuálního záření, Zeemanova jevu a metody Smith-Hieftje [4].

Ani jeden z doposud používaných způsobů nespĺňuje požadavky na ideální systém. V podstatě jediný skutečně simultánní způsob měření v současné době umožňuje revoluční technika HR-CSAAS. Spojení kontinuálního zdroje záření, Echelle monochromátoru a CCD detektoru umožňuje přesně sledovat okolí analytické čáry, a to v libovolném intervalu vlnových délek. Komerčně je tento systém dostupný u ETA systémů od roku 2006 (Analytik Jena) [21].

2.6.1 Korekce pomocí zdroje kontinuálního záření

Jde o nejrozšířenější metodu korekce pozadí. Používá se u jednopaprskových i dvoupaprskových přístrojů. Vlastní uspořádání se může u různých typů přístrojů v detailech lišit. Základním principem je ale střídání čárového zdroje a kontinuálního zdroje záření v optické cestě spektrometru, což je u většiny moderních spektrometrů zajištěno elektrickou modulací obou zdrojů záření, jejichž fáze je vzájemně posunuta [2]. Jako zdroje kontinuálního záření se využívá zejména deuteriových lamp.



Obr. 31 Schéma korekce pozadí pomocí D₂ lampy

Princip korekce pomocí kontinuálního zdroje záření [2, 11]:

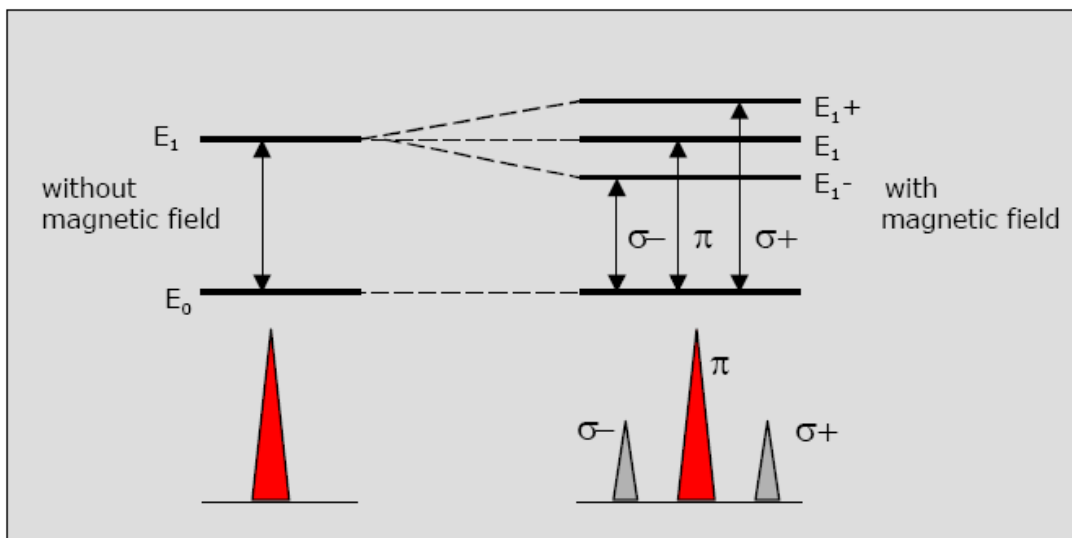
1. HCL výbojka produkuje čárové spektrum, deuteriová lampa produkuje kontinuum záření
2. spektrální štěrbinu izoluje analytickou čáru spektra vydávaného lineárním zdrojem a příslušnou část kontinuálního záření
3. dochází ke srovnání intenzit obou záření
4. při specifické absorpci se sníží odpovídajícím způsobem intenzita čárového zdroje I_{HCL} , zatímco intenzita kontinuálního zdroje I_{D_2} se sníží minimálně
5. při absorpci pozadí bude snížení intenzity u obou zdrojů přibližně stejné
6. v reálném případě, kdy se vyskytuje jak specifická absorpce tak absorpce pozadí, bude úbytek intenzity absorpce čárového zdroje odpovídat absorpci celkové, zatímco snížení absorpce změřené zdrojem kontinuálního záření bude odpovídat pouze absorpci pozadí. Odečtením obou hodnot získáme specifickou absorpci, která odpovídá koncentraci analytu v absorpčním prostředí.

Korekce pomocí deuteriových lamp je jednoduchá a levná a nedochází k žádné ztrátě citlivosti. Nevýhodou této korekce je, že ji lze použít pouze v omezeném rozsahu vlnových délek (cca 180–360 nm), nemůže být použita pro strukturovaná pozadí a jsou nutné dva zářivé zdroje, které vyžadují přesné seřízení. Z hlediska dosažení dostatečné korekce musí být rozdíl intenzit D_2 a HCL lampy maximálně 20 % [11].

2.6.2 Korekce pozadí s využitím Zeemanova jevu

Zeemanův jev je založen na štěpení energetických hladin atomu v magnetickém poli, při čemž vznikají π a σ komponenty (obr. 32). Vzniknout může triplet (normální Zeemanův jev) anebo multiplet (anomální Zeemanův jev). Při normální Zeemanově korekci jsou čáry absorpčního spektra analyzovaných atomů rozděleny na tři složky. Dvě z těchto složek (σ -složky) jsou posunuty do nižších a vyšších vlnových délek, zatímco třetí složka (π -složka) zůstane nezměněna (obr. 32) [11, 21]. V praxi je běžnější anomální Zeemanův jev, kdy vlivem spin orbitální interakce dochází ke složitějšímu štěpení a vzniku nejméně dvou π a dvou σ komponent [21].

Z hlediska experimentálního uspořádání může být magnetické pole aplikováno na zdroj záření (přímý Zeemanův jev) a týká se emisních čar, nebo na atomizátor (inversní Zeemanův jev) a týká se čar absorpčních. Je-li magnetické pole kolmé k optické ose, hovoříme o příčném (transversálním) Zeemanově jevu, je-li magnetické pole rovnoběžné s optickou osou, jde o podélný (longitudální) Zeemanův jev [21].



Obr. 32 Schéma Zeemanova efektu štěpení energetických hladin atomu

Komerčně se nejčastěji využívá příčný Zeemanův jev aplikovaný na atomizátor. Při této konfiguraci se specifická absorpce analytu měří pomocí složky π , zatímco pozadí se týká současně komponent π a σ . V přímém Zeemanově jevu se využívá spontánní polarizace, specifická absorpce se měří na čáře analytu (π) a nespecifická na složkách σ . Při nepřímém Zeemanově jevu se totální absorpce (analyt + pozadí) měří na čáře analytu zviditelněné pomocí polarizátoru a nespecifická absorpce se měří na stejné vlnové délce po odstranění složky π tímtež polarizátorem [20].

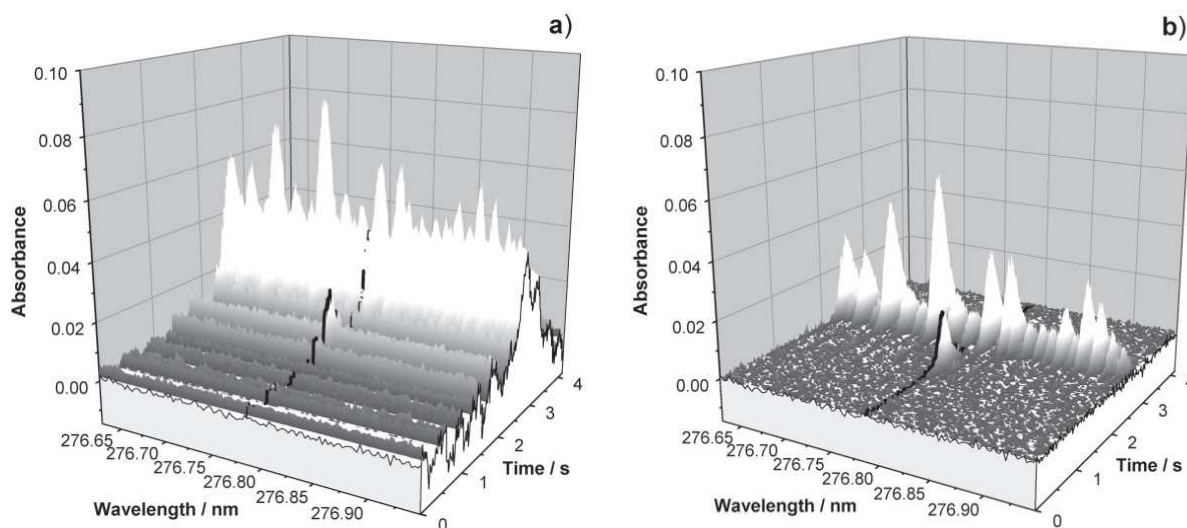
Na současném trhu je několik instrumentálních konfigurací. Magnetické pole se aplikuje buď na primární zdroj záření (výbojku s dutou katodou), nebo na atomizátor, což je přístup realizovaný většinou výrobci AA spektrometrů. V druhém případě může být magnetické pole permanentní a polarizátor pevný následovaný voličem paprsků (Hitachi). Pro atomizátor s podélným ohřevem a modulovaným magnetickým polem se také používá pevného polarizátoru. Magnetické pole se aplikuje příčně k optické ose, což je konfigurace např. firem Varian, ATI-Unicam. V příčně ohřívaném atomizátoru je magnetické pole souběžné s optickou osou a zařazení polarizátoru není nutné. To zlepšuje poměr signál/šum (např. GBC, Perkin Elmer) [20].

Mezi výhody Zeemanova korekce patří to, že měření se provádí při stejné vlnové délce, korekce je velmi rychlá a uspořádaná, nejsou potřeba žádné speciální lampy [10]. Nevýhodou této metody je, že ve srovnání s instrumentací vybavenou D_2 korekcí má instrumentace využívající pro kompenzaci nespecifické absorpce výrazně vyšší pořizovací cenu, nižší rychlost modulace signálu a vykazují nižší linearitu kalibrací. Jelikož je v případě inverzních systémů limitována velikost atomizátorů, projevuje se zkrácení kyvet o 1/3 ztrátou citlivosti [21].

2.6.3 Korekce pozadí v HR-CS AAS

V systému HR-CS AAS není potřeba na korekci pozadí dalších systémů. Přístroj je vybaven skupinou 200 pixelů, které představují 200 nezávisle na sobě pracujících detektorů. Při korekci software automaticky vybere několik z těchto pixelů po obou stranách analytické čáry. Jakékoliv změny v intenzitě ionizujícího záření jsou automaticky opraveny. Mezi tyto změny patří například kolísání intenzity záření lampy, ale také nespecifická absorpce. Nespecifická absorpce, překryvy čár nebo složitá rotačně vibrační spektra, mohou být matematicky odstraněna pomocí matematického algoritmu (obr. 35) [11].

Úspěšné použití uvedeného typu korekce pozadí bylo potvrzeno např. při stanovení As a Se v moči, kdy byla identifikována a odstraněna strukturovaná pozadí reprezentovaná protačně vibračními spektry molekul NO a PO [23]. Podobně byl při atomizaci vzorků mořských sedimentů v okolí analytické čáry Tl identifikován a eliminován vliv přítomnosti molekulových spekter SO₂, pravděpodobně odpovědných za interference pozorované při daném typu stanovení na instrumentaci s deuteriovou korekcí pozadí [24].



Obr. 35 Princip korekce blikavého šumu zdroje záření a kontinuální absorpce pozadí na stanovení obsahu thalia ve vzorku mořského sedimentu; vlnová délka rezonanční linie Tl je 276,787 nm, atomizační teplota 1650°C **a)** absorbance v závislosti na čase a vlnové délce v okolí čáry Tl bez jakékoli korekce a **b)** po korekci nežádoucích spekter matrice a nestability zdroje

3. Komerčně dostupné AA spektrometry

3.1 Spektrometry společnosti Analytik Jena

Analytik Jena je německá společnost, která se zabývá konstrukcí atomových absorpčních spektrometrů. Tato společnost přichází na trh s novými technologiemi v konstrukcích AAS. Tyto technologie spojuje inteligentní design s vynikající funkčností a vynikajícími pracovními podmínkami jako jsou [11]:

- jediný světelný zdroj pro všechny elementy
- snadná obslužnost
- nové množství informací
- zlepšený analytický výkon

3.1.1 Spektrometry NovAA[®] 300 a 400

NovAA[®] 300 a NovAA[®] 400 jsou určeny pro multiprvkovou analýzu v absorpčním i emisním modu. Rychlá korekce pozadí pomocí deuteriových lamp v kombinaci s HCL. Dodávají se v provedení s vestavěnou dotykovou obrazovkou – lokální ovládání, nebo řízené externím počítačem. Jednotlivé typy se liší optickým uspořádáním. Software WinAAS[®] dovoluje snadné hledání metod, parametrů nebo měřících výsledků. Software zajišťuje nejvyšší stupeň automatizace pro všechny techniky. Všechny parametry a funkce jsou automaticky sledovány a řízeny. Integrované funkce ve WinAAS[®] zajišťují ochranu dat, spolehlivost a přehlednost po celou dobu měření. Spektrometr NovAA[®] 300 nabízí plamenovou atomizaci v kombinaci s hydridovou technikou, spektrometr NovAA[®] 400 pak elektrotermickou a hydridovou atomizaci [22, 25].



Obr. 36 Atomový absorpční spektrometr NovAA[®] 300 s autosamplérem od společnosti Analytik Jena



Obr. 37 Atomový absorpční spektrometr NovAA[®] 400 od společnosti Analytik Jena

3.1.2 Spektrometry ContrAA[®]

Spektrometry ContrAA[®] jsou atomové absorpční spektrometry s kontinuálním zdrojem záření. Využívají patentovanou Xe-výbojku místo tradičních lamp HCL v celém spektrálním rozsahu. To umožňuje použít pro stanovení prvků libovolnou atomovou absorpční čáru, či molekulový pás. Spektrofotometr má pouze jeden zdroj záření a řeší korekci pozadí a stabilitu simultánně. Optický systém je založen na Echelle monochromátoru s vysokým rozlišením a na citlivém CCD detektoru. HR-CS AAS se vyznačuje vynikajícími detekčními limity a nízkým šumem díky vyšší intenzitě záření xenonové lampy a kontinuálnímu signálu bez nutnosti modulace. Model ContrAA[®] 300 je plamenný systém bez vlivu spektrálních interferencí jako u klasické AAS. Model ContrAA[®] 700 je duální AAS s plamenným i elektrotermickým atomizérem [11, 14].



Obr. 38 Atomový absorpční spektrometr ContrAA[®] od společnosti Analytik Jena

3.1.3 Spektrometr ZEEnit 600

Typ ZEEnit 600 je moderní AA spektrometr s příčně vyhřívanou grafitovou kvyetou a s variabilním magnetickým polem o vysoké intenzitě. Model ZEEnit 650 má navíc také možnost korekce pozadí s deuteriovou lampou. Unikátní technika "3-field" využívá proměnné magnetické pole ke zvětšení dynamického pracovního rozsahu o více než dva řády. To je umožněno schopností konstrukce dvou kalibračních křivek současně. Další výhodou je pohodlná výměna grafitových kvyet bez nutnosti seřízení, automatická optimalizace přizpůsobuje metodu neznámé matici a možnost spojení hydridové techniky přímo s grafitovou kvyetou [26].



Obr. 39 Atomový absorpční spektrometr ZEEnit 600 od společnosti Analytik Jena

3.2 Spektrometry společnosti GBC Scientific Equipment

Australská společnost zahájila výrobu v roce 1978. GBC navrhuje, vyrábí a přináší na trh řadu vědeckých a analytických přístrojů. Společnost GBC je rozšířená po celé zemi, má své pobočky ve více než 100 zemí a je držitelem mnoha mezinárodních ocenění. GBC garantuje [13]:

- vynikající úroveň zákaznického servisu a podporu zákazníka
- nepřetržité zlepšování a otevřená mysl k novým technologiím
- velmi kvalitní výrobky

3.2.1 Spektrometr Avanta Ultra Z

Spektrometr Avanta Ultra Z je kompaktní systém (vše v jednom), který nabízí zcela unikátní vlastnosti. Je to jediný AA spektrometr s longitudinální Zeemanovou korekcí (maximální optický přístup, nepotřebuje polarizátor), který v jednom systému spojuje všechny dostupné „pokročilé“ technologie. Obsahuje kvalitní optický systém s Fastie-Ebert monochromátorem, osmilampový karusel s optimalizací lamp do optické osy a PC řízeným zdrojem SuperLamp a elektrotermický atomizátor s nejvyšší rychlostí ohřevu na trhu. Spektrometr díky svým vlastnostem umožňuje řešit analýzu i velmi komplikovaných vzorků. Vysoká izotermičnost atomizačního děje a výkonná a rychlá korekce pozadí umožňují dosažení velmi nízkých mezí detekce i v extrémních maticích (zasolené vzorky, ocele, čisté chemikálie, přímá analýza biologických materiálů apod.) [27].



Obr. 40 Atomový absorpční spektrometr Avanta Ultra Z (GBC Scientific Equipment)

3.2.2 Spektrometr Avanta Suma

Atomový absorpční spektrometr Avanta Σ je špičkovým systémem co do výkonnosti, citlivosti a stupně automatizace na současném trhu. Jde o dvoupaprskový AAS s ultrarychlou korekcí pozadí pomocí kontinuálního zdroje záření (korekční rozsah 185-425 nm, interval mezi čtením signálů je pouze 0.8 ms). Velký optický systém s Fastie-Ebertovým monochromátorem. Optika je umístěna v trojdimenzionálním kovovém odlitku a používá pouze tříděné fotonásobiče. Spektrometr má osmilampový motorizovaný karusel s automatickou justací lamp do optické osy a zabudovaný PC řízený zdroj SuperLamp (snižují detekční limity, zvyšuje se linearita kalibračních závislostí). Titanové hořáky se sníženou spotřebou plynu a s originální konstrukcí pro oxid dusný pro minimalizaci tvorby blokad. Vysoká garantovaná citlivost plamenového systému [28].



Obr. 41 Atomový absorpční spektrometr Avanta Suma (GBC Scientific Equipment)

3.3 Spektrometry společnosti PerkinElmer, Inc.

Americká firma PerkinElmer, Inc. je výhradním dovozcem přístrojů a reagensů firmy PerkinElmer, divize „Life and Analytical Sciences“. Toto portfolio zahrnuje širokou škálu laboratorních produktů pro vědecké, servisní a průmyslové laboratoře od farmacie, životního prostředí, potravinářství a chemický průmysl. Přístroje firmy PerkinElmer mají za sebou dlouholetou tradici a patří ke světové špičce v oboru [29].

3.3.1 Spektrometr AAnalyst™

Vysoce účinný spektrometr AAnalyst™ od firmy PerkinElmer je používán i pro nejobtížnější vzorky. Tento systém poskytuje velmi rychlé a přesné analýzy. Modely AAnalyst 600 a 800 nabízejí špičkovou technologii a výjimečné výkony. AAnalyst™ 600 má příčně ohřívaný grafitový atomizátor, model AAnalyst™ 800 poskytuje jak plamenovou atomizaci, tak atomizaci elektrotermickou. Optická soustava v kombinaci polovodičového detektoru podává vysoce kvalitní výkony. Oba typy spektrometrů používají uznávaný WinLab30™ software. Spektrometry obsahují osm lamp se zabudovaným napájením jak pro duté katodové výbojky, tak i pro bezelektrodové výbojky [30].



Obr. 42 Atomový absorpční spektrometr AAnalyst™ firmy PerkinElmer

3.4 Spektrometry společnosti Varian, Inc.

Australská firma Varian, Inc. je jedna z největších společností, která se pohybuje na trhu více jak 50 let. Poskytuje nástroje pro různé aplikace ve vědě a v průmyslu. Firma garantuje velmi výkonné produkty, kombinované vlastními technologiemi pro potřebu zákazníka [31].

3.4.1 Spektrometr VariannAA 280

VariannAA 280 je plamenový spektrometr se Zeemanovou korekcí. Jedná se o osmi lampový spektrometr osazený novou kyvetovou hlavou GTA-120 s vylepšenou distribucí inertního plynu vně i uvnitř kyvety. Nový design spoří jak kyvety, tak i inertní plyn. To ve spojení s rychlou Zeemanovou korekcí pozadí a polynomickou interpolací vede k perfektní eliminaci interferencí a maximální přesnosti a správnosti měření [32].



Obr. 43 Atomový absorpční spektrometr VarianAA 280 firmy Varian, Inc.

3.4.2 Spektrometr VarianAA 280FS

AA280FS je osmilampový vysoce produktivní AAS nejvyšší třídy s 330mm monochromátorem. Spektrometr je určen pro aplikace plamenové, hydridové a pro připojení nového systému elektrotermické atomizace GTA-120 s deuteriovou korekcí pozadí. Rychlá sekvenční analýza umožňuje v plameni stanovit z jednoho nasátí vzorku najednou všechny prvky přítomné v připojených výbojkách. Rychlost měření je od 6 prvků za minutu [33].



Obr. 44 Atomový absorpční spektrometr AA280FS společnosti Varian, Inc.

3.5 Spektrometry společnosti Thermo Scientific, Inc.

Thermo Scientific, Inc. spadá pod americkou společnost Thermo Fischer Scientific, která nabízí kromě laboratorního zařízení také dodávky a služby využívané v oblasti zdravotní péče. Zabývá se také vědeckým výzkumem, bezpečností a vzděláváním. Thermo Scientific nabízí zákazníkům kompletní řadu analytických nástrojů, jakož i laboratorní vybavení, software, spotřební materiál, služby a podporu zákazníků [34].

3.5.1 Spektrometr iCE 3400

Jednoatomizační AA spektrometr iCE 3400 s vestavěnou grafitovou pecí s deuteriovou a Zeemanovou korekcí pozadí je kombinací jednoduchosti a výkonu. Obsahuje šestilampový samonastavovací karusel, Echelle optiku s mřížkovým monochromátorem a TV kameru pro sledování procesů v grafitové peci již ve standardním vybavení. Tento systém může rovněž spolupracovat s generátorem hydridů, který umožňuje nízké detekční limity elementů arzenové skupiny [35].



Obr. 45 Atomový absorpční spektrometr iCE 3400 společnosti Thermo Scientific, Inc.

3.6 Spektrometry společnosti Aurora Biomed

Aurora Biomed je kanadská společnost s pobočkami po celém světě, která se zabývá výzkumem a technologiemi v oblasti vědy, farmacie a chemické analýzy. Aurora Biomed přináší na trh spektrometry, s dobrými výkony, všestranností a snadnou použitelností. Firma zaručuje kvalitu, přesnost a preciznost [36].

3.6.1 Spektrometr AI1200

Spektrometr AI1200 poskytuje atomizaci jak v plameni, tak i v elektrotermickém grafitovém atomizátoru. Jedinečný, kompaktní design dovoluje prakticky izotermní atomizační podmínky pro citlivé a spolehlivé stanovení. Vysoký tepelný výkon zajišťuje minimální čas pro ideální atomizační podmínky. Inertní teflonová rozprašovací komora poskytuje ochranu proti korozivním činidlům a organickým rozpouštědlům. Spektrometr disponuje přepínatelnou jedno nebo dvou paprskovou optikou. Obsahuje 5 HCL lamp se dvěma možnostmi korekce: Zeemanovou a pomocí deuteriové výbojky. Výhodou Zeemanovy korekce je použitelnost pro široký rozsah vlnových délek, samotný zdroj záření a nízká cena. U deuteriových výbojek je to pak velká výkonnost, vyšší limity detekce a vysoká citlivost [37].



Obr. 46 Atomový absorpční spektrometr AI1200 společnosti Aurora Biomed

4. Závěr

Práce byla věnována trendům v konstrukci jednotlivých stavebních prvků moderních atomových absorpčních spektrometrů. Diskutována byla konstrukce nejpoužívanějších typů zdrojů primárního záření a to výbojek s dutou katodou, Superlamp, kontinuálních zdrojů záření či laserových diod, jejichž využití však zatím omezuje nedostupnost diod vyzařujících v UV oblasti. Z uvedených typů zdrojů záření se značně rozšířilo použití Superlamp, které pomalu vytlačují EDL. Jejich výhodou jsou nižší pořizovací náklady, velmi dlouhá životnost, vyšší linearita kalibrací pro některé prvky a jsou vhodné pro více elementů než bezelektrodové výbojky. Na základě technických novinek, jako Echelle polychromátory, se postupně začíná zavádět použití Xe-výbojek. Výhodou tohoto zdroje záření je, že poskytuje veškerý rozsah vlnových délek významných v AAS, což představuje značné úspory v čase a v cenách materiálu.

Pozornost byla dále věnována uspořádání moderních optických systémů a jejich členům. Diskutována byla konstrukce jednotlivých disperzních prvků nacházejících uplatnění v současných spektrometrech, zvláštní pozornost pak byla věnována optickému uspořádání v HR-CS AAS s Echelle monochromátorem a plošným CCD detektorem patentovaným společností Analytik Jena a využívaným ve spektrometru ContrAA[®]. Použití Echelle monochromátorů přináší výhody nejen v použití nových zdrojů záření, ale má také vliv zejména na zmenšení rozměrů monochromátorů (a tím i celých spektrometrů) a snížení ceny spektrometrů. Zjednodušení optického systému má za následek zvýšení propustnosti, které vede k nízkým ztrátám záření a dostatečnému odstupu signálu od šumu, což se projeví zlepšením detekčních limitů. U detektorů signálu se v posledních letech rozšířilo použití plošných polovodičových detektorů. Hlavní výhodou těchto detektorů je nižší šum oproti cenově srovnatelným fotonásobičům.

Diskutovány byly dále základní principy a uspořádání systémů korekce pozadí. V moderních spektrometrech uplatnění nachází jak Zeemanova korekce umožňující korigovat i strukturovaná pozadí, tak i deuteriová korekce pozadí. Dosažení vysokých modulačních frekvencí v moderní instrumentaci garantuje např. úspěšné použití deuteriové korekce pozadí a to až do hodnot absorbancí 2 A. Spektrometry s longitudální Zeemanovou korekcí pak na rozdíl od ostatních uspořádání dosahují citlivostí srovnatelných se systémy vybavenými D₂ korekcí pozadí. Vysoké rychlosti ohřevu elektrotermických atomizátorů dosažitelné u moderních spektrometrů zaručují dokonalou izotermičnost atomizačního procesu a tím i výrazně omezený vliv matrice na stanovení. V takovém případě pak i systémy

vybavené D₂ korekcí pozadí umožňují stanovení z dřívějšího pohledu nedosažitelná. Naprosto revolučním způsobem umožňuje korekci nespecifické absorpce provést systém HR-CS AAS od společnosti Analytik Jena. Třídímní pohled okolí analytické čáry umožňuje analytikovi získat informaci o vlivu případné spektrální interference a tuto následně za využití matematických algoritmů eliminovat.

V této práci byly dále zachyceny byly některé konstrukční typy plamenových či elektrotermických atomizátorů. Zmapována byla současná nabídka komerčně dostupných spektrometrů největších a nejvýznamnějších světových výrobců. Byly popsány výhody jednotlivých uspořádání.

Na základě uvedených informací je zřejmé, že v současné době se společnosti snaží vyvinout a přinést na trh co nejvýkonnější spektrometry. Nové AAS jsou již plně automatizované se špičkovým vybavením od nejvýkonnějších softwarů až po dotykové, barevné LCD displeje, což šetří práci a čas uživateli těchto přístrojů. Rozvoj přístrojových technik umožňuje studovat velmi nízké koncentrace a tak se metoda AAS stává dobře využitelná v oblasti stopové až ultrastopové prvkové analýzy. V některých případech je citlivostí srovnatelná s technikou ICP-MS.

5. Seznam použité literatury

1. Jandera P.: Atomová a molekulová spektroskopie, Univerzita Pardubice 1984.
2. Černohorský T., Jandera P.: Atomová spektroskopie, Univerzita Pardubice 1997.
3. Černohorský T., Červenka R., Dědina J., Dempírová L., Dočekal B., Fara M., Fischerová Z., Knotková J., Koliňová D., Komárek J., Kubáň V., Pavelka J., Spěváčková V., Sysalová J. Száková J.: Atomová absorpční spektrometrie II, kurz pro pokročilé, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2006.
4. Komárek J.: Atomová absorpční spektrometrie, Masarykova univerzita Brno, 2000.
5. Dědina J., Fara M., Koliňová D., Korečková J., Musil J., Plško E., Sychra V.: Vybrané metody analytické atomové spektrometrie, Československá spektroskopická společnost, Praha 1987.
6. Photron (20.6.2009):
<http://www.photronlamp.com/>.
7. Bernhard Welz, Helmut Becker-Ross, Stefan Florek, Uwe Heitmann, Maria Goreti R. Vale: J. Braz. Chem. Soc., 2, 220-229, 2003.
8. Welz B.: Atomic Spectroscopy, 14, 2081-2094(14), 1999.
9. Galbács G.: Applied Spectroscopy Reviews, 41, 259–303, 2006.
10. PerkinElmer, Analyst™ 200 (6.6.2009):
http://las.perkinelmer.com/Content/RelatedMaterials/Brochures/BRO_AAAnalyst200AtomicAbsorptn.pdf.
11. Analytik Jena (20.6.2009):
http://www.ajusa-inc.com/fundamentals/AF_AA/images/fundamentals_en.pdf.
12. Bernhard Welz, Helmut Becker-Ross, Stefan Florek, Uwe Heitmann, Maria Goreti R. Vale: J. Braz. Chem. Soc., 2, 220-229, 2003.
13. GBC Scientific Equipment, SavantAA (6.6.2009):
http://www.gbcsoci.com/products/aas/savanta_aas.asp.
14. Analytik Jena, ContrAA® (6.6.2009):
http://products.analytik-jena.de/frontend/files.php?dl_mg_id=3607&file=dl_mg_1200304466.pdf.
15. Dočekal B., Tschópel P., Broekaert J.A.C., et. al: Fresenius J.Anal.Chem. 342, 113 (1992).
16. Dočekal B., Krivan V.: J.Anal.AtomSpectrom. 8, 637 (1993).
17. Dočekal B., Krivan V.: Spectrochim. Acta 50B, 517 (1995).

18. E. Hywel Evans, Jason A. Day, Christopher Palmer, W. John Price, Clare M. M. Smith and Julian F. Tyson: *J.Anal.At.Spectrom.*, 23, 889 – 918, 2008.
19. Bradley T. Jones, Michael A. Mignardi, Benjamin W. Smith and James D. Winefordner: *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, 647 – 651, 1989.
20. Bradley T. Jones, Michael A. Mignardi, Benjamin W. Smith and James D. Winefordner: *J. Anal. At. Spectrom.* 4, 647 (1989).
21. Husáková L., *Disertační práce*, Pardubice, 2007.
22. Analytik Jena, Nova[®] (6.6.2009):
http://products.analytik-jena.de/frontend/files.php?dl_mg_id=1220&file=dl_mg_1126616815.pdf.
23. Becker-Ross, Florek S., Heitmann U.: *J.Anal.At.Spectrom.*, 15, 137, 2000.
24. Welz B., Vale M.G.R., Silva M.M., Becker-Ross, Huang M., Florek S., Heitmann U.: *Spectrochim., Acta 57B*, 1043, 2002.
25. Internetová stránka (3.6.2009):
<http://www.chromspec.cz/produkty/detail.php?name=novaa300>.
26. Internetová stránka (20.6.2009):
<http://www.chromspec.cz/produkty/detail.php?name=zeenit>.
27. Internetová stránka (20.6.2009):
http://www.rmi.cz/?ref=7&child_id=138.
28. Internetová stránka (20.6.2009):
http://www.rmi.cz/?ref=7&child_id=120.
29. PerkinElmer (20.6.2009):
<http://www.perkinelmer.com/>.
30. PerkinElmer, Analyst[™] 600/800 (6.6.2009):
http://las.perkinelmer.com/Content/RelatedMaterials/Brochures/BRO_AAAnalyst600800.pdf.
31. Varian (20.6.2009):
<http://www.varianinc.com/cgi-bin/nav?/>.
32. Varian, VarianAA 280 (6.6.2009):
<http://www.varianinc.com/cgi-bin/nav?products/spectr/aa/s240280z/index&cid=KOHQQHLJFN>.
33. Varian, VarianAA 280FS (20.6.2009):
<http://www.amedis.cz/labtechnika/spektralnitechiky/AAS/AA280FS.php>.
34. Thermo Scientific, Inc. (20.6.2009):

<http://www.thermo.com/com/cda/landingpage/1,,2,00.html>.

35. Thermo Scientific, iCE 3400 (20.6.2009)

<http://www.thermo.com/com/cda/product/detail/1,1055,10139811,00.html?flag=cm>
a.

36. Aurora Biomed (20.6.2009):

<http://www.aurorabiomed.com/profile.htm>.

37. Aurora Biomed, AI1200 (20.6.2009):

<http://www.aurorabiomed.com/aas.htm>.

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Nové trendy v konstrukci atomových absorpčních spektrometrů
Autor práce	Eliška Oravcová
Obor	Chemie a technická chemie
Rok obhajoby	2009
Vedoucí práce	Ing. Lenka Husáková, Ph.D.
Anotace	Bakalářská práce byla zaměřena na trendy v konstrukci atomových absorpčních spektrometrů. Pozornost byla věnována konstrukci moderních optických systémů, detektorů, systémů pro korekci pozadí, zdrojům primárního záření apod. Zmapována byla současná nabídka komerčně dostupných atomových absorpčních spektrometrů, uvedeny byly jejich výhody a nevýhody z hlediska využití v rutinní analytické praxi.
Klíčová slova	atomová absorpční spektrometrie nové trendy v konstrukci atomových absorpčních spektrometrů