

Atomová absorpční spektroskopie (AAS)



Sir ALAN WALSH 1916 - 1998

- ❑ r. 1802 Wolaston pozoroval absorpční čáry ve slunečním spektru
- ❑ r. 1953 Walsh sestrojil první analytický atomový absorpční spektrometr
- ❑ díky vysoké selektivitě se tato metoda stala v praxi jednou ze základních metod stanovení prvků v roztocích jejich sloučenin
- ❑ slouží ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku
- ❑ lze analyzovat přes 60 prvků periodické tabulky s citlivostí od setin do stovek ppm
- ❑ Největší rozmach zaznamenala technika v 60. – 80. letech 20. století, kdy patřila k nejcitlivějším a nejvíce užívaným instrumentálním analytickým technikám
- ❑ Ve forenzní chemii se používá zejména k detekci těžkých kovů a zbytků střeliva

Atomová absorpční spektroskopie (AAS)

- ❑ optická metoda založená na měření absorpce elektromagnetického záření v rozmezí vlnových délek 190-850 nm **volnými atomy** → **čárová spektra**
- ❑ vychází ze zákona **Kirchhofa a Bunsena** (1860) → volné atomy v plynném stavu schopny absorbovat záření takové vlnové délky, kterou samy emitují
- ❑ vhodná pro **kvantitativní** elementární analýzu asi 60-70 prvků převážně kovových
- ❑ nutnost převedení analyzované látky z vodného či nevodného roztoku na **volné atomy** v plynné fázi
- ❑ **atomizace** vyžaduje vysokou teplotu (2 000 - 3 000 K) a je jednou z klíčových operací a problémů u této metody

Atomová absorpční spektroskopie (AAS) - princip

- ❑ roztok analytického vzorku je zmlžěn
- ❑ vzniklý aerosol je zaveden do plamene nebo grafitového atomizátoru
- ❑ roztok se okamžitě odpaří a rozruší se chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin
- ❑ podmínky atomizace jsou voleny tak, aby co největší populace měřených atomů zůstala v neutrálním stavu Me^0 a nedocházelo k ionizaci za vzniku nabitých částic typu Me^+ .

Atomová absorpční spektroskopie (AAS)



- Podle způsobu atomizace můžeme rozlišit:
 - **F-AAS** (Flame-atomic absorption spectrometry)
 - **ETA-AAS** (Electrothermal atomisation-AAS)
 - **HG-AAS** (Hydride generation-AAS)

Atomová absorpční spektroskopie (AAS)

- energetická kvanta fotonů pohlcovaných při absorpci záření odpovídají přechodu vnějších (valenčních) elektronů atomů ze základních atomových orbitalů (energie E_0) na excitované (energie E_1) $\rightarrow \Delta E = 1,5 - 6,2 \text{ eV}$
- **přechody** začínající (u absorpce) resp. končící (u emise) v základním stavu jsou označovány jako **rezonanční**
- přechody ve volných atomech odpovídají velmi úzkým frekvenčním pásům ve spektru \rightarrow **spektrální čáry**, jejichž vlnová délka je pro daný prvek charakteristická

H																	He	
670.8 Li 670.8	234.9 Be 234.9											219.7 B 518.0*	C	N	O	F	Ne	
589.0 Na 589.0	285.2 Mg 285.2											396.2 Al 396.2	251.6 Si 251.6	NA P 526.0*	NA S 392.0	Cl	Ar	
766.5 K 766.5	422.7 Ca 422.7	391.2 Sc 402.4	364.5 Ti 399.8	318.4 V 437.9	357.9 Cr 425.4	279.5 Mn 403.1	248.3 Fe 372.0	240.7 Co 345.4	232.0 Ni 352.5	324.7 Cu 324.7	213.9 Zn 481.1	287.4 Ga 417.2	265.2 Ge 265.2	193.7 As 193.7	196.0 Se NA	Br	Kr	
780.0 Rb 780.0	460.7 Sr 460.7	410.2 Y 597.2*	360.1 Zr 360.1	405.9 Nb 405.9	313.3 Mo 390.3	Tc	349.9 Ru 372.8	343.5 Rh 343.5	274.6 Pd 363.5	328.1 Ag 328.1	228.8 Cd 326.1	303.9 In 451.1	224.6 Sn 284.0	217.6 Sb 252.8	214.3 Te 238.3	I	Xe	
852.1 Cs 455.5	553.5 Ba 553.5	550.1 La 441.8*	307.3 Hf 531.2	271.5 Ta 474.0	400.9 W 400.9	346.0 Re 346.0	305.9 Os 442.0	284.9 Ir 550.0*	265.9 Pt 265.9	242.8 Au 267.6	253.7 Hg 253.7	276.8 Tl 535.1	217.0 Pb 405.8	223.1 Bi 223.1	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			NA Ce 491.0	495.1 Pr 495.1	463.4 Nd 492.5	Pm	429.7 Sm 476.0	459.4 Eu 466.2	368.4 Gd 622.0	432.7 Tb 534.0*	421.2 Dy 404.6	410.4 Ho 410.4	400.8 Er 400.8	371.8 Tm 371.8	398.8 Yb 398.8*	331.2 Lu 451.9		
			NA Th 492.0	Pa	358.5 U 544.8	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

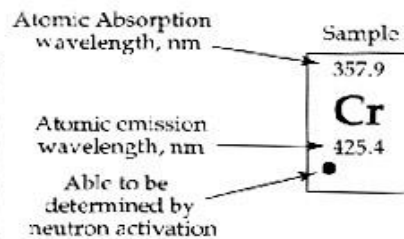


FIGURE 9.16 ▲

A periodic table of wavelengths for absorption and emission atomic spectrometry.

The presence of a dot indicates the elements suitable for neutron activation analysis. Elements unsuitable for analysis by either absorption, emission, or neutron activation appear in shaded boxes.

Detection limits for the assay methods are listed in Appendix III.

Atomová absorpční spektroskopie (AAS)

- absorpcí vzniklý **excitovaný stav atomu** je **nestabilní** (doba života 10^{-8} – 10^{-9} s), velmi rychle se deaktivuje (srážkami, fluorescencí) a přechází zpět do základního stavu
- při pracovních teplotách AAS je počet atomů v excitovaném stavu N_1 zanedbatelně malý oproti počtu atomů v základním stavu N_0 z toho plyne, že:
- **koncentraci atomů v základním stavu lze ztotožnit s celkovou analytickou koncentrací prvku**

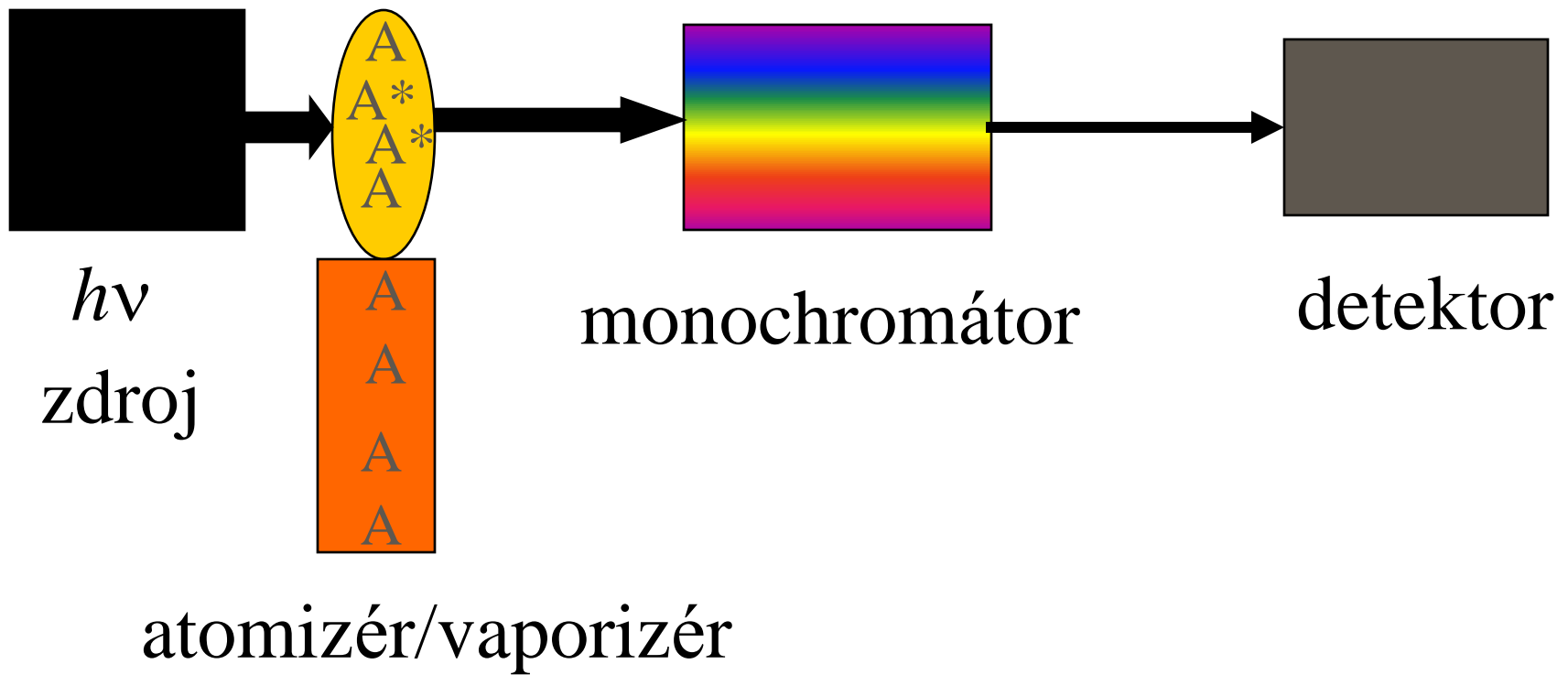
AAS-experimentální uspořádání

□ AAS přístroj tvoří 4 základní části:

- zdroj primárního záření
- absorpční prostředí s volnými atomy prvku
- monochromátor pro izolaci absorbovaného záření
- detekční systém

Kromě toho je každý přístroj vybaven **zařízením**, které provádí *transport* kapalného vzorku *do absorpčního prostředí* a **výpočetním systémem**, který *řídí běh celé analýzy a vyhodnocuje* naměřené *signály*, které převádí přímo do požadovaných jednotek (např. koncentrace měřeného prvku ve vzorku).

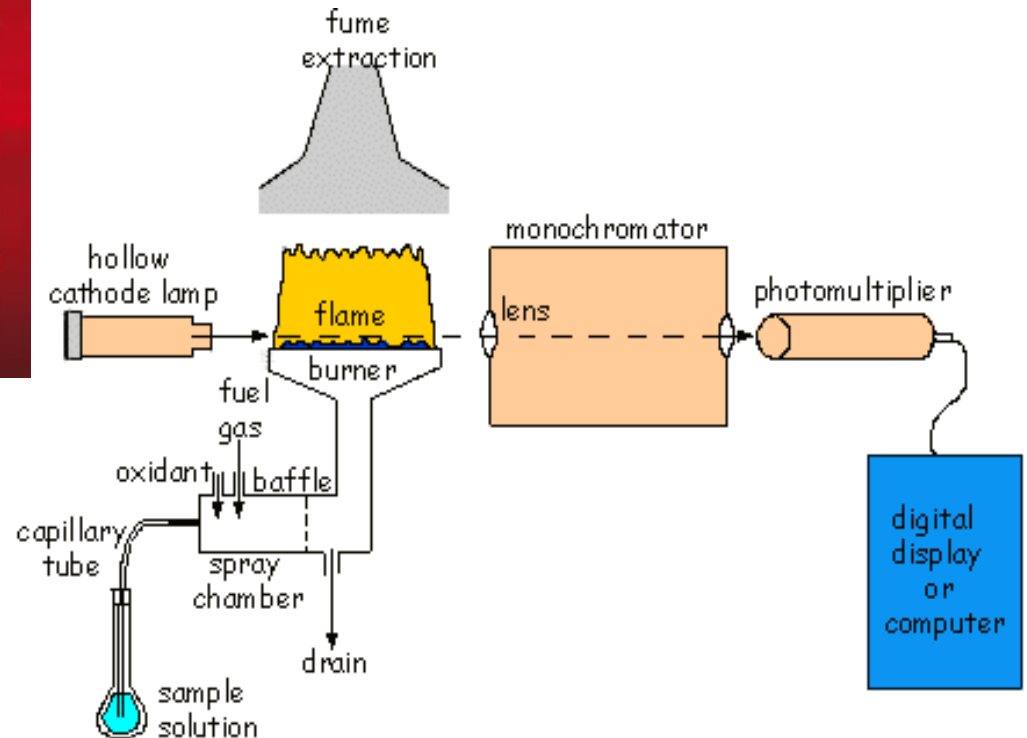
Atomová absorpční spektroskopie (AAS)



AAS-princip funkce přístroje

- ❑ ze **zdroje primárního záření** (nejč. výbojka s dutou katodou, zhotovená ze sledovaného prvku) vystupuje záření jednotlivých emisních čar prvku, které prochází **absorpčním prostředím**, kde volné atomy prvku absorbují určité vlnové délky dopadajícího záření
- ❑ **monochromátor** izoluje vybranou čáru (zpravidla rezonanční)
- ❑ v detekčním systému je detekováno zeslabení toku původního záření (Lambert – Beerův zákon)

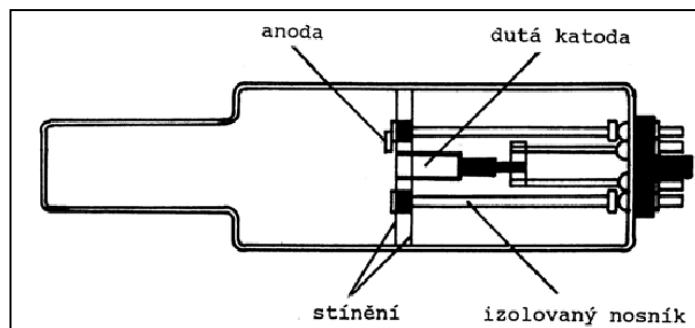
Reálný AAS spektrofotometr



AAS-zdroje primárního záření

□ Výbojka s dutou katodou

- nejpoužívanější a nejvhodnější pro všechny kovy stanovitelné v AAS
- dutá katoda vyrobena přímo z vysoce čistého sledovaného kovu
- katodou - obvykle dutý válec z kovu, který má být stanovován
- anodou - drátek z wolframu (niklu)
- Výboj nastává po vložení jednosměrného napětí 300 – 400 V
- Křemenným okénkem proti katodě vystupuje z výbojky emisní atomové spektrum daného kovu s intenzivními rezonančními čarami.



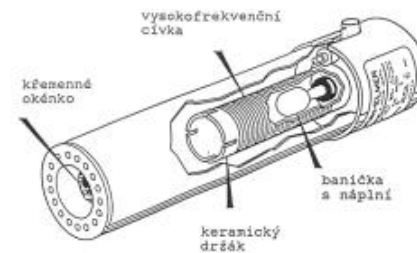
dutá katoda

– materiál ze stanov. kovu

anoda

– těžko tavitelný mater. (Zr, W..)

AAS-zdroje primárního záření



EDL výbojka f. Perkin Elmer (USA)

☐ Bezelektrodová vysokofrekvenční výbojka

- vhodnější pro některé těkavé kovy
- skleněná baňka s křemenným okénkem plněná vhodným množstvím prvku ve směsi jako kov a těkavá sloučenina (např. halogenid kovu) s inertním plynem
- jsou umístěné v cívce radiofrekvenčního generátoru nebo v rezonanční dutině mikrovlnného generátoru
- emitují velmi úzké čáry s intenzitou až o řád vyšší než výbojky s dutou katodou
- vyžadují zvláštní napájecí zdroj
- potřebují delší dobu na ustálení emitovaného záření
- Výhodou - vysoká intenzita a dlouhá životnost.

AAS-zdroje primárního záření

❑ **Laditelný barviový laser**

- Ideální zdroj primárního záření pro vlnové délky nad 300 nm
- Jeho záření je vysoce monochromatické, dokonale koherentní, dosahuje vysoké hustoty zářivého toku
- Nevýhoda – vysoké pořizovací náklady

• **Kontinuální zdroje záření**

- Velmi moderní, umožňují i analýzu některých nekovových prvků (např. S, P, Cl)

AAS – absorpční prostředí

- ❑ realizováno atomizátorem
- ❑ atomizátor převede stanovované prvky z roztoku vzorku do plynného atomárního stavu
- ❑ atomizace
 - v plameni
 - elektrotermicky
 - v křemenných atomizátorech

AAS - atomizace plamenem



- ❑ využívá se plamenů realizovaných směsí paliva a okysličovadla
- ❑ palivo – nejčastěji acetylen, propan
- ❑ oxidant – vzduch (2 500 K), oxid dusný (2 900 K)
- ❑ roztok vzorku se převede na aerosol vzduchem nebo oxidem dusným v tzv. zmlžovači čili rozstřikovači, po smísení s plynným palivem (acetylen, propan aj.) proudí do hořáku se štěrbinovým ústím (5-10 cm), plamen nad štěrbinou tvoří absorpční prostředí, kterým prochází podélně paprsek vstupujícího záření
- ❑ nedostatek plamenových atomizátorů - pouze nepatrný podíl analyzovaného vzorku se skutečně využije pro analýzu, používá se při analýzách větších obsahů analytu ve vzorku

AAS - atomizace plamenem



- ❑ **Transport do plamene** - obvykle pomocí pneumatického kapilárního zmlžovače, který pomocí průtoku spalovacího plynu a oxidačního činidla způsobí nasávání roztoku měřeného vzorku nebo pomocí ultrazvukového rozprašování roztoku vzorku
- ❑ Často takto vzniklý aerosol dále upravován tak, aby vstupující částice (kapičky) měly pokud možno jednotnou velikost
- ❑ Proud nasávaného vzorku je naváděn proti pevné překážce (skleněná kulička), o kterou se dále rozbíjí na jemnější částice nebo je homogenizován průchodem přes jiný homogenizátor (například rychle rotující plastovou vrtulku)
- ❑ Podle druhu a poměru paliva a oxidovaadla lze dosáhnout různých teplot.

AAS - atomizace plamenem



Plamen acetylen – oxid dusný



Teploty, dosahované při hoření plamene o různém složení:

Palivo	Oxidovadlo	Teplota/(°C)
<u>Propan</u>	<u>Vzduch</u>	1 900
Acetylen	Vzduch	2 300
Acetylen	Kyslík	3 100
Acetylen	Oxid dusný	3 000
<u>Vodík</u>	<u>Kyslík</u>	2 600

AAS – elektrotermická atomizace (ETA)

- ❑ Dávkuje se velmi malé množství vzorku do speciální miniaturní odporově vyhřívané kyvety (grafitová, wolframová, tantalová aj.)
- ❑ Vzorek se vnáší pomocí mikropipety automatického dávkovače přímo na vnitřní stěnu trubice nebo na speciální grafitovou destičku – platformu
- ❑ Dávkové množství vzorku obvykle 5 - 50 μl , pro dosažení extrémních citlivostí opakované dávkování vzorku - nadávkový vzorek opatrně odpaří při teplotách kolem 100 $^{\circ}\text{C}$ a po ochlazení kyvety se dávkování opakuje, možno i několikanásobně.
- ❑ Moderní dávkovače –
 - celý proces dávkování plně řízen počítačem
 - analýza několika desítek vzorků bez zásahu obsluhy, vč. nakalibrování přísl. metody
 - příp. opakování analýzy s nižším dávkovaným objemem vzorku v příp. neočekávaně vys. signálu

AAS – elektrotermická atomizace (ETA)

- ❑ Dávkuje se velmi malé množství vzorku (10-40 μl) do speciální miniaturní odporově vyhřívané kyvety (grafitová, wolframová, tantalová aj.)
- ❑ K atomizaci nadávkovaného vzorku dochází postupným ohřevem kyvety průchodem elektrického proudu v atmosféře velmi čistého argonu
- ❑ Teplota kyvety zvyšována v několika krocích:
 1. Ohřev nad teplotu **varu rozpouštědla** – vysušení vzorku, do 120°C
 2. Ohřev na teplotu **pyrolýzy** – odstranění co největší části matrice vzorku, 500 °C
 3. Ohřev na teplotu **atomizace** – vytvoření oblaku plyných atomů, 2 000-3 000°C
 4. Krátkodobé zahřátí kyvety nad teplotu atomizace – vyčištění kyvety
 5. Ochlazení kyvety na počáteční teplotu

AAS – elektrotermická atomizace (ETA)

- ❑ Teplotní program pro stanovení daného prvku v dané matici vzorku je individuální a musí být vždy pro daný přístroj optimalizován
- ❑ Výhoda – zvýšení citlivosti měření (až o 2 řády) a snížení detekčního limitu (až o 3 řády) než u plamenové atomizace
- ❑ nevýhoda – nutnost kompenzovat pozadí

AAS –

atomizace v křemenném atomizátoru

- ❑ Technika generování a atomizace těkavých sloučenin – nejdříve se chemickou reakcí převede stanovovaný analyt na těkavou sloučeninu
- ❑ Těkavá sloučenina, nejčastěji hydrid, se oddělí od matrice vzorku a je atomizována ve speciálním křemenném atomizátoru
- ❑ Generace těkavých hydridů je omezena pouze na hydridotvorné prvky: As, Se, Bi, Sn, Sb a dále i P, Pb, Zn
- ❑ Pro převedení analytu na hydrid nejčastěji používán NaBH_4 v prostředí různé koncentrace kyseliny (nejčastěji HCl)
- ❑ Výhoda – oddělení analytu od matrice
- ❑ Citlivost měření a dosažené meze detekce srovnatelné s ETA

AAS - monochromátor

- ❑ **Monochromátor** slouží k izolaci spektrálního intervalu, ve kterém se nachází příslušná rezonanční čára sledovaného prvku
- ❑ Většinou interferometricky zhotovené (holografické) mřížky pro rozsah vlnových délek **190 - 900 nm**
- ❑ **Spektrální šířku** štěrbin lze volit stupňovitě od **0,1 do 2 nm**

AAS - detektor

- Pro detekci záření se využívá **fotonásobič**
- Výhodou fotonásobiče – vysoká citlivost a velmi nízká časová konstanta (10^{-8} - 10^{-9} s), tzn. pracuje bez setrvačnosti

AAS – vyhodnocování signálu

- Metody AAS jsou metody porovnávací, relativní
- Při vyhodnocování koncentrace vzorku vycházíme z naměřené absorbance, kterou porovnáváme s absorbancemi pro standardy (musí se složením blížit analyzovanému vzorku) metodou **kalibrační křivky** nebo **metodou standardního přídávku**

AAS – analytické aplikace

- ❑ Pomocí AAS lze analyzovat velice různorodé vzorky
- ❑ Výhodou – veliká specifická stanovení a to jak kovů, tak některých nekovů (celkem asi 70 prvků)
- ❑ Lze stanovovat prvky bez předcházející separace
- ❑ Řada prvků, které se snadno atomizují, se stanovují v plameni o koncentracích přibližně do $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
- ❑ **Citlivost stanovení** – směrnice závislosti absorpce proti analytické koncentraci v roztoku, se pro jednotlivé kovy značně liší
- ❑ **Charakteristická koncentrace prvku** – koncentrace v $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, která vyvolá signál rovný 1% absorpce ($99\%T$, $A=0,0044$) při měření na čistých roztocích

AAS – analytické aplikace

- Metody AAS – sériová stanovení kovů přítomných v malé koncentraci (mikroelementy)
 - Analýza pitných a užitkových vod
 - Biochemie – určování kovů v tkáních a tělních tekutinách
 - Potravinářství
 - Kovové mikroelementy v půdách, hnojivech, polovodičích, plastech, ropě, mazacích olejích, benzínu atd.
 - Geologický průzkum, metalurgie železných a neželezných kovů
 - Toxikologie, kontrola znečištění ŽP kovy (Pb, Hg, As, Cd, Se, Cr, V, Ni, aj.)

AAS - shrnutí

- ❑ předmětem studia jsou atomy v základním stavu
- ❑ vzorek ve formě roztoku (aerosolu) se rozprašuje do plamene, který převede vzorek na atomy v plynném stavu, tzn. rozložit přítomné molekuly a komplexy
- ❑ na soubor těchto plynných atomů se působí monochromatickým zářením o vlnové délce odpovídající elektronovému přechodu v atomu, který ve vzorku hledáme (kvalitativní analýza) nebo jehož obsah stanovujeme (kvantitativní analýza)

Příbuzné metody

- **AES** – atomová emisní spektrometrie
 - Studuje emisi fotonů excitovanými atomy
 - Excitace v oblouku, v plameni ... (EFS – emisní plamenová analýza či plamenová fotometrie)

- **AFS** – atomová fluorescenční spektrometrie
 - Měří se v kolmém směru atomová fluorescence