

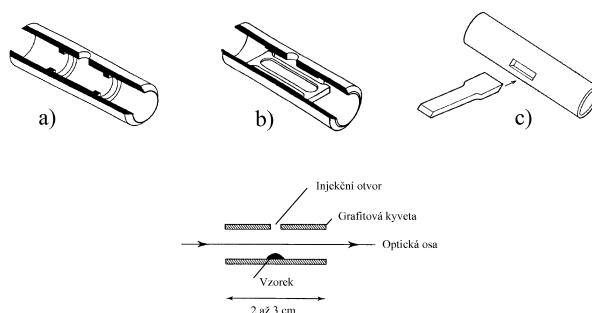
# Elektrotermická atomizace v AAS

## Teorie:

Atomová absorpční spektrometrie (**AAS**) je optická metoda využívající měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků.

Funkce přístroje pro atomovou absorpční spektrometrii je následující: ze zdroje primárního záření (nejčastěji výbojka s dutou katodou) vystupuje záření jednotlivých emisních čar prvku. Prochází absorpčním prostředím, kde volné atomy prvku absorbují určité vlnové délky dopadajícího záření. Monochromátor pak izoluje vybranou čáru a v detekčním systému je detegováno zeslabení toku původního záření. Citlivost stanovení může být zvýšena a detekční limit může být snížen použitím buď bezelektrodových výbojek nebo výbojek s vysokou zář.

K absorpci primárního záření vzorkem dochází v tzv. atomizátoru. Je to systém, který je schopen dostatečně účinně převést stanovované prvky z roztoku vzorku do plynného atomárního stavu. Atomizaci je možné provádět v plameni, elektrotermicky nebo v křemenných atomizátorech. Při elektrotermické atomizaci (**ETA**) se dávkuje velmi malé množství vzorku (10-40  $\mu$ l) do speciální miniaturní odporově vyhřívané kyvety. Hlavní výhodou bezplamenových atomizátorů je fakt, že se celé nadávkované množství vzorku podílí na absorpci primárního záření; dosáhneme tedy mnohem vyšší okamžitou koncentraci volných atomů v plynné fázi ve velmi malém objemu atomizátoru. Vzorek můžeme dávkovat a) na stěnu kyvety, b) na platformu, c) na sondu. Na obr. 1 je vyobrazen řez grafitovou kyvetou, kyvetou s platformou a kyvetou se sondou.

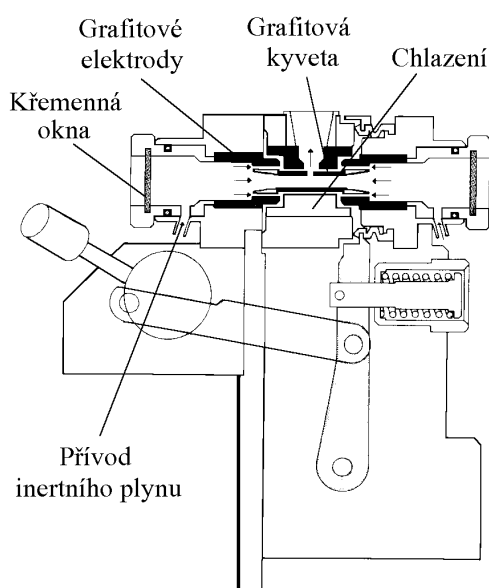


**Obr. 1** Grafitová kyveta

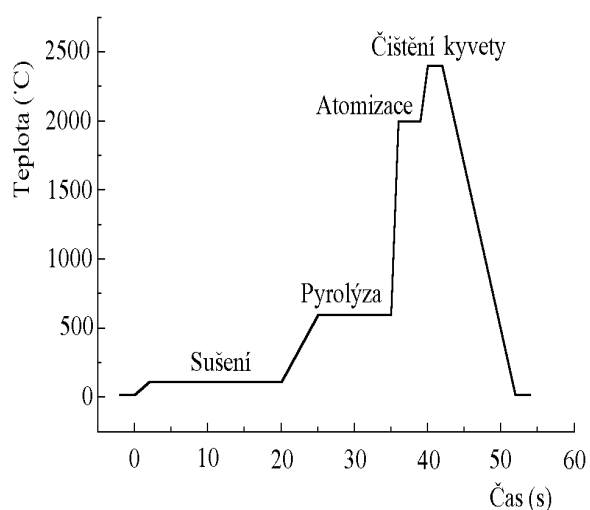
**a)** standardní, **b)** s vloženou platformou, **c)** se sondou

K atomizaci nadávkovaného vzorku dochází postupným ohřevem kyvety průchodem elektrického proudu (kyveta se chová jako elektrický odpor). Grafitová kyveta je umístěna ve speciální hlavici elektrotermického atomizátoru, která ji udržuje v optické dráze atomového absorpčního spektrometru.

Elektrotermický ohřev kyvety probíhá v atmosféře velmi čistého argonu, aby se zabránilo přístupu kyslíku ze vzduchu k rozžhavenému grafitu a volným atomům analytu. Na obr. 2 je zobrazeno uložení kyvety v hlavici elektrotermického atomizátoru a jeho důležité části.



**Obr. 2** Hlavice elektrotermického atomizátoru



**Obr. 3** Teplotní program

Vzorek je do kyvety dávkován buď pomocí mikrodávkače, nebo dnes již standardně programovatelným dávkovačem, který je příslušenstvím elektrotermického atomizátoru. Po nadávkování vzorku je teplota kyvety zvyšována v několika krocích, podle teplotního programu (obr. 3). Teplotní program pro stanovení daného prvku v dané matrici vzorku je individuální a musí být vždy pro daný přístroj optimalizován.

### Úkol:

Zjistěte optimální teplotní program pro stanovení mědi metodou ETA-AAS. Ověřte vliv paladia jako modifikátoru matrice.

### Přístroje a pomůcky:

Atomový absorpční spektrometr Varian AA-300A s grafitovou kyvetou GTA-96,

napájecí zdroj pro výbojky s vysokou září firmy Photron Austrálie, výbojka s vysokou září téže firmy.

**Chemikálie:** Zásobní roztok  $\text{Cu}^{2+}$  o koncentraci 1000 ppm, 5% roztok NaCl, roztok  $\text{Pd}^{2+}$  o koncentraci 1000 ppm

- Postup:**
1. Nalezení optimalní teploty atomizace
  2. Nalezení optimální teploty pyrolýzy
  3. Vliv rychlosti nárůstu teploty na atomizační teplotu
  4. Vliv průtoku argonu při atomizaci
  5. Kalibrační křivka z plochy píku a z výšky píku
  6. Vliv modifikátoru matrice

Pro měření použijte grafitové kyvety označené jako (Partitioned Graphite Tubes). Instalaci grafitové kyvety provede pedagogický dozor pokročilého praktika. Vedení praktika vás také seznámí s ovládáním AAS spektrometru. Pro vlastní práci můžete použít předem nastavené základní parametry měření (uložené v adresáři pod číslem 32 (**Cu praktika**)). Při optimalizaci teplotního programu budete pracovat v modu přerušného automatického běhu (**Automatic run paused**). Pro provedení bodů č. 1 - 4 postupu dávkujete do kyvety vždy objem 25  $\mu\text{l}$  standardu č. 5 (25 ppb).

**1.** Připravte si ze zásobního roztoku mědi o koncentraci 1000 ppm pracovní roztok o koncentraci 25 ppb (100 ml) v prostředí 1%  $\text{HNO}_3$ ; zároveň si připravte 1% roztok  $\text{HNO}_3$  ( 100 ml ) jako srovnávací roztok (blank). Při proměřování křivky atomizace nastavte teplotu pyrolýzy na 800  $^{\circ}\text{C}$  a teplotu atomizace měřte v rozsahu 1000 – 2500  $^{\circ}\text{C}$  s krokem 100  $^{\circ}\text{C}$ . Během měření si zapisujte hodnoty výšek atomizačního píku mědi a sledujte jeho tvar a polohu.

**2.** Při proměřování křivky pyrolýzy nastavte teplotu atomizace na 2300  $^{\circ}\text{C}$  a teplotu pyrolýzy měřte v rozsahu 200 – 1500  $^{\circ}\text{C}$  s krokem 100  $^{\circ}\text{C}$ . Během měření si zapisujte hodnoty výšek atomizačního píku mědi a sledujte jeho tvar a polohu.

**3.** Při proměřování vlivu rychlosti nárůstu teploty na atomizační teplotu měřte rychlost nárůstu v rozmezí 150  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  – 1875  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ . Těmto hodnotám nárůstu odpovídá nastavení času v 7. kroku teplotního programu: 10 s - 0,8 s. V tomto intervalu proměřte asi 8 hodnot. Během měření si zapisujte hodnoty výšek atomizačního píku mědi a sledujte jeho tvar.

Polohu píku vzhledem k počátku atomizační izotermy odečtete vždy pomocí grafického kursoru (**graphics cursor**).

**4.** Při sledování vlivu průtoku argonu během atomizace měřte jeho průtok v rozmezí 0,0 - 3,0 l/min. V tomto intervalu proměřte asi 9 hodnot. Během měření opět sledujte výšku a tvar atomizačního píku.

**5.** Po nalezení optimálního teplotního programu pro stanovení mědi proměřte kalibrační křivku v intervalu 0 - 25 ppb jednak z odečetů výšek atomizačních píků a jednak z odečetů ploch atomizačních píků. Porovnejte směrnice obou získaných kalibračních přímek.

**6.** Pro simulaci vlivu matrice si připravte standardní roztok  $\text{Cu}^{2+}$  o koncentraci 25 ppb v prostředí 1%  $\text{HNO}_3$  a v 1% roztoku NaCl. Nejdříve proměřte takto připravený standard za těchto podmínek: teplota atomizace 2300 °C, teplota pyrolýzy 800 °C, doba nárůstu na atomizační teplotu 1,1 s a porovnejte hodnotu výšky píku takto připraveného standardu s výškou píku standardu připraveného bez NaCl. Zároveň také sledujte velikost píku odpovídajícího absorpci pozadí (kontinua). Poté proměřte standard za těchto podmínek: teplota atomizace 2300 °C, teplota pyrolýzy 1300 °C, doba nárůstu na atomizační teplotu 1,1 s. Opět sledujte výšku píku standardu i pozadí. Nakonec proměřte standard za předchozích podmínek, ale s přidavkem 5 : 1 modifikátoru (roztok paladia). Opět srovnajte výšku tohoto atomizačního píku se standardem bez NaCl.

### Úkoly:

**1 + 2.** Vyneste graficky závislost výšky píku na teplotě atomizace a teplotě pyrolýzy - křivku atomizace a pyrolýzy.

**3.** Vyneste graficky závislost výšky píku na rychlosti nárůstu na atomizační teplotu. Vyneste graficky závislost polohy atomizačního píku vůči počátku atomizační izotermy na rychlosti nárůstu na atomizační teplotu.

**4.** Vyneste graficky závislost výšky atomizačního píku na průtoku argonu grafitovou kyvetou.

**5.** Vyneste graficky obě kalibrační křivky. Všechny získané závislosti komentujte.

**6.** Zhodnoťte a vysvětlete vliv modifikátoru matrice.

### Poděkování:

Děkujeme agentuře FRVŠ (projekt 275/2006) za poskytnutí finančních prostředků na zakoupení kompletu zdroje s výbojkami s vysokou září firmy Photron.