

Technika elektrotermické atomizace

(Ing. Tomáš Černohorský, CSc.)

Protože plamenová AAS nedosahuje citlivostí, které by byly dostačující pro řešení řady analytických problémů (analýza životního prostředí, analýza čistých chemikálií, atp.), byly hledány nové způsoby atomizace. Jednou z možností je atomizace vzorku v "elektrotermickém atomizátoru" (ETA).

1. Konstrukce a používané materiály elektrotermických atomizátorů (ETA)

Elektrotermické atomizátory jsou zařízení vyhřívaná na potřebnou teplotu pomocí elektrického proudu. Jako materiál atomizátoru se používají převážně různé modifikace grafitu (atomizační teploty až 3000°C), eventuálně může být použit některý z těžkotoavitelných kovů - Ta, Mo, Pt, W (pro W je atomizační teplota až 3200°C). Aby byl atomizátor chráněn před oxidací za vyšších teplot, musí se pracovat v ochranné atmosféře. Jako ochranná atmosféra se používá argon o čistotě 99,995 % (obsah kyslíku by měl být nižší než 1 ppm). Z ekonomických důvodů může být v některých případech nahrazen také dusíkem. Pro speciální případy je u moderních zařízení možné do ochranné atmosféry přidávat tzv. alternativní plyn, který může v určité fázi analytického procesu hrát významnou roli (např. kyslík při spalování organické matrice vzorku v průběhu termické úpravy). Pro kovové atomizátory se používá směs argonu a vodíku s obsahem 10 až 40 objemových % vodíku.

Podle tvaru se elektrotermické atomizátory rozdělují na tzv. otevřené a uzavřené typy. S otevřenými atomizátory ve tvaru tyček, spirálek nebo kelímků se můžeme setkat pouze u velmi starých zařízení nebo u některých speciálních modifikací. Hlavními nevýhodami otevřených atomizátorů jsou jednak volné šíření par vzorku a volných atomů v prostoru (dochází tím k jejich rychlému průchodu pozorovaným objemem) a jednak velké teplotní gradienty v plynné fázi, které způsobují chyby v přítomnosti matrice vzorku (viz dále).

V běžné analytické praxi se setkáváme s tzv. uzavřenými atomizátory, které mají převážně tvar trubek. Volné šíření par je omezováno stěnami atomizátoru a doba zdržení par analytu v pozorovaném objemu je tak podstatně vyšší. Průřez typickým uzavřeným atomizátorem Massanova typu ukazuje *obr. 42*. Vlastní atomizátor je podélně uchycená grafitová trubka s dávkovacím otvorem uprostřed. Část atomizátoru, kam je dávkován vzorek, se nazývá podložka vzorku. Ta může být nedílnou součástí atomizátoru nebo může být výměnná (platforma, sonda, lodička, ...). Základními parametry, které charakterizují podmínky atomizace, je teplota atomizačního povrchu T_s (teplota podložky), teplota stěny atomizátoru T_w , teplota plynné fáze uvnitř atomizátoru T_g a rychlost ohřevu atomizátoru $a = dT/dt$ ($K \cdot ms^{-1}$). Jestliže se teplota plynné fáze již nemění v době kdy začíná atomizovat analyt, hovoříme o tzv. izotermické atomizaci (atomizaci za konstantní teploty).

Uzavřený atomizátor představuje poměrně masívní zařízení, které bývá chlazeno vodou. U nejmodernějších typů je pak vnější kovový plášť důkladně chráněn proti korozi a vnitřní prostor bývá kompletně vyložen grafitem, nebo chráněn vrstvou z korozi odolného materiálu (keramika, Re, Rh, Ti). Tok ochranného plynu u klasických podélně vyhřívaných atomizátorů (viz. dále) bývá striktně rozdělen na

vnější, který chrání atomizátor před oxidací kyslíkem z okolní atmosféry, a vnitřní, který proudí od krajů atomizátoru směrem doprostřed a vychází dávkovacím otvorem. Jeho hlavní úlohou je odnos zplodin vznikajících v průběhu atomizačního procesu mimo atomizátor. Vhodnou volbou rychlosti proudění plynu, nebo jeho úplným zastavením v průběhu atomizace (tzv. "stop flow mode") je možné významně ovlivnit citlivost stanovení (viz *obr. 43*). U moderních příčně vyhřívaných atomizátorů již nemusí docházet ke striktnímu oddělení vnějšího a vnitřního inertu. Navíc nejmodernější konstrukce používá laminárního jednosměrného proudění atomizátorem, kdy páry vzorku během fáze sušení i pyrolyzní produkty odcházejí snáze z atomizátoru. Dosahuje se tak významného prodloužení životnosti atomizátoru i v přítomnosti velmi agresivních matric vzorku a minimalizuje se depozit při přímé analýze organických materiálů (např. plná krev).

Dříve byly elektrotermické atomizátory vyráběny pouze z polykrystalického elektrografitu, který je chemicky odolný, mechanicky pevný a snadno dostupný v potřebné čistotě. Jeho nedostatkem je značná porozita povrchu, která umožňuje vsakování vzorku a difúzi par vzorku do struktury atomizátoru. Hlavní nevýhodou je však značná reaktivita s prvky snadno tvořícími karbidy (případně karbonitridy, jestliže je používána dusíková atmosféra). Vzniklé karbidy jsou termicky velmi stabilní, takže příslušný prvek není možné stanovit (Ti, Zr, Hf, Ta, W, ...), nebo je stanovení komplikováno tzv. paměťovými efekty a nízkou citlivostí (V, Mo, Ba, Si, P, U, prvky vzácných zemin). Paměťové efekty jsou způsobeny nedokonalým odpařováním prvku nebo jeho sloučeniny (např. karbidu) během jednoho atomizačního cyklu, což se projeví zkreslením signálu v následujících atomizačních cyklech. Povrch elektrografitických atomizátorů navíc snadno podléhá korozi, která je způsobena sublimací krystalků grafitu a oxidací kyslíkem přítomným v analyzovaných vzorcích. To vyvolává změny vlastností atomizátoru během jeho života, zejména změny citlivosti stanovení, které výrazně komplikují provádění analýz.

Pro zlepšení vlastností elektrografitu se jeho povrch potahuje vrstvou pyrolytického uhlíku. Vrstva je prakticky neporézní a díky tomu, že acenové vrstvy pyrolytického uhlíku jsou orientovány rovnoběžně s povrchem atomizátoru, je významně snížena reaktivita povrchu, protože reaktivnější uhlík v prizmatických rovinách se prakticky nedostává do styku s roztokem. Díky tomu se zvyšují signály pro prvky tvořící karbidy a zároveň se snižují paměťové efekty. Pyrolytická vrstva se tvoří buď rozkladem uhlovodíků "*in situ*" uvnitř atomizátoru, nebo lépe tzv. "CVD" (*chemical vapour deposition*) technologií, která umožňuje vytvoření silnější a homogennější vrstvy. Přesto atomizátory s takto upraveným povrchem zpravidla nevykazují podstatné prodloužení životnosti, zvláště v přítomnosti některých látek, jako je NH_4NO_3 , NaNO_3 , HClO_4 , AlCl_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 . Prokoroduje-li totiž relativně tenká pyrolytická vrstva, rapidně se tím změní vlastnosti atomizátoru.

Pro odstranění těchto problémů se vyráběly tzv. TPC (*Total Pyrolytical Cuvete*) atomizátory, které byly kompletně vyrobeny z pyrolytického uhlíku. Jejich životnost však byla ovlivněna vznikem mechanických poruch v atomizátoru. Zatím nejúspěšnějším řešením jsou tzv. Extended Lifetime Cuvete, které používají masívní vrstvy pyrolytického uhlíku. Ty vykazují velmi dlouhou životnost při přijatelné ceně (např. 4000 odpalů při stanovení Mn v mořské vodě). V některých speciálních případech ovšem ani pyrolytická vrstva nepřináší adekvátní výsledky, tehdy je možné použít elek-

trografitické atomizátory, jejichž povrch je upraven karbidováním. Nasycením atomizátoru příslušnou solí vhodného prvku (Ti, Mo, V, Zr, Nb, Hf, Th, Ta, W) a postupným zahříváním na vysoké teploty se na povrchu vytvoří karbid příslušného prvku, který může zásadně snížit reaktivitu povrchu nebo ovlivnit atomizační mechanismus. Jako příklad lze uvést stanovení Be z povrchu upraveného karbidem molybdenu, nebo stanovení Tl z povrchu pokrytého karbidem wolframu.

Další nevýhodou klasických grafitových atomizátorů je omezení maximální rychlosti ohřevu atomizátoru. Ta je dána poměrně značným měrným elektrickým odporem (elektrografit 1,2 - 3,2 W.cm.10⁻³). Proto by byly pro vysoké rychlosti ohřevu potřebné příliš velké příkony. Dalším omezujícím faktorem je poréznost grafitu. Tepelná expanze plynů v pórech materiálu při vysokých rychlostech ohřevu způsobuje mechanickou destrukci atomizátoru. U běžných komerčních grafitových atomizátorů je maximální dosažitelná rychlost 2000 K.s⁻¹, nejmodernější konstrukce příčně vyhřívaných atomizátorů pak umožňují použití rychlosti až 4000 K.s⁻¹.

Většinu negativních vlastností grafitových atomizátorů je možné odstranit, jestliže je jako materiál použit těžkovytavitelný kov. V praxi se jako nejvhodnější prosadil wolfram (b.t. činí 3410°C), který je dostupný ve vysoké čistotě za přijatelnou cenu.

Hlavními přednostmi kovových atomizátorů jsou: zabránění tvorby karbidů (je možná bezproblémová analýza i prvků vzácných zemin), odstranění paměťového efektu, nenasákavost a neprostupnost pro plyny, lepší stabilita povrchu pro některá prostředí než u grafitových atomizátorů (HClO₄), podstatně vyšší rychlost ohřevu, možnost kovem ovlivnit v kladném smyslu atomizační mechanismus, a vyšší maximální atomizační a čistící teplota (až 3200°C).

Zejména vysoká rychlost ohřevu (měrný elektrický odpor wolframu je 0.0049 W.cm.10⁻³) umožňuje dosahovat pro některé prvky izotermické atomizace, čímž může být potlačena řada rušivých vlivů matrice vzorku. Bohužel i kovové atomizátory mají určité negativní vlastnosti, takže pro analytického chemika je ideální, má-li k dispozici oba typy elektrotermických atomizátorů. Hlavním nedostatkem kovových atomizátorů je jejich reaktivita s uhlíkem. Reakcí vzniká mechanicky málo pevný karbid, takže je-li ve vzorku přítomna organická matrice ve vyšších koncentracích, dochází k předčasné destrukci atomizátoru. Horší je také mechanická pevnost atomizátoru, protože ten postupně rekrystalizuje a rekrystalizovaný materiál má tendenci praskat a tvořit trhliny. Přesto wolframové atomizátory umožňují provedení 300 až 1000 atomizačních cyklů v závislosti na matrici vzorku a použitém teplotním režimu. Cena atomizátoru je přitom 5- až 10-násobně nižší než u atomizátorů grafitových.

Jedinými komerčně vyráběnými kovovými atomizátory byly české výrobky WETA 80, 82 a 90, jejichž autorský kolektiv pocházel z pražské VŠCHT. Šlo o velmi progresivní zařízení, která v řadě parametrů předběhla světový vývoj v této technice. Pracovní hlavice atomizátoru WETA 82 a 90 a tvary atomizátorů jsou uvedeny na *obr. 44*. Jde o uzavřené, příčně uchycené atomizátory, pracující s argon-vodíkovou atmosférou, s maximální rychlostí ohřevu 30 K.ms⁻¹. V případě zařízení WETA 90 je použit i vnitřní tok inertního plynu a kompletní řízení všech funkcí počítačem. Hlavní příčinou nižšího rozšíření kovových atomizátorů v praxi je to, že běžné komerční spektrometry nepracují s dostatečně vysokou frekvencí snímání signálu, takže velmi

rychlé přechodové absorbanční signály, produkované kovovými atomizátory, nemusí být zcela správně zaznamenány.

2. Teplotní program ETA

Vlastní analytický proces při analýze s ETA má několik fází, které musí být důsledně optimalizovány. Každá fáze (teplotní krok) je charakterizována rychlostí nárůstu teploty, konečnou teplotou, dobou po kterou je tato teplota udržována a případně dalšími parametry, jako je např. typ inertního plynu a jeho průtok ve vnitřním a vnějším toku. Spojením jednotlivých fází pak vzniká tzv. teplotní program, který je charakteristický pro celý analytický postup (viz *obr. 45*). Před vlastním spuštěním teplotního programu je běžně nadávkován vzorek do elektrotermického atomizátoru. Všechny moderní systémy jsou vybaveny plně automatickými dávkovacími systémy - autosamplery, které umožňují zpravidla reprodukovatelné nadávkování vzorku, případně modifikátoru matrice od 2 do 50 ul vzorku. Seřízení dávkovací kapiláry autosampleru do správné pozice je ale kritickým parametrem a velmi častým zdrojem špatné reprodukovatelnosti analýzy, výrazné usnadnění poskytují systémy vybavené videokamerou, zejména pak ve spojení s řízením pozice kapiláry pomocí krokových motorů. V takovém případě je přesné a reprodukovatelné najustování kapiláry relativně snadnou operací. V případě analýzy vzorků s obsahem povrchově aktivních látek, nebo při přímé analýze biologických vzorků může problémovou úlohu sehrávat také vlastní dávkovací kapilára. U běžně používaných teflonových kapilár dochází k paměťovým a „vzlínacím“ efektům, v těchto případech je vhodnější použít křemenné kapiláry potažené z vnější strany speciálním polymerem. Vzorek může být ve speciálních případech dávkován také do již vyhrátého atomizátoru. Pokud je teplota atomizátoru vyšší než bod varu rozpouštědla hovoříme o tzv. „Hot Injection“, při zvolení vhodné rychlosti vypouštění rozpouštědla z kapiláry autosampleru dochází k okamžitému odpařování vzorku a je tak možné potlačit některé negativní jevy spojené s povrchovým napětím, případně je možné do atomizátoru nadávkovat objem až 100 ul vzorku.

1. Fáze sušení

Nadávkování kapalný vzorek je nutné v první fázi definovaně vysušit. Většinou se volí teploty 5 až 10°C nad bodem varu rozpouštědla, u kombinovaných rozpouštědel je nutné volit více teplotních kroků. Rychlost ohřevu musí být taková, aby nedocházelo k rozstříku vzorku po atomizátoru. Vhodné podmínky se hledají pomocí vizuálního sledování kapky vzorku v atomizátoru během fáze sušení. Vizuální monitorování děje opět výrazně usnadňují AA spektrometry, které jsou vybaveny videokamerou. Nejmodernější systémy poskytují kvalitní obraz přímo v software spektrometru s možností zvětšení sledované oblasti.

2. Fáze termické úpravy

Hlavním cílem fáze termické úpravy je přeměna matrice vzorku nebo její odstranění termickým procesem, ovšem bez ztráty analyzovaného prvku. Maximální teplota, kterou lze použít, se určuje z tzv. rozkladné křivky (křivky pyrolýzy) (viz *obr. 46a*).

Opakovaně se analyzuje stejný vzorek, všechny parametry teplotního programu zůstávají konstantní a postupně se zvyšuje teplota termické úpravy. Od určité hodnoty je zaznamenán pokles velikosti absorpce, který je způsoben ztrátami analytu již ve fázi termické úpravy. Jako optimální se volí taková teplota, která je o 50 až 100°C nižší než je zlom na rozkladné křivce. Doba, po kterou je tato teplota udržována, se může určit tak, že se sleduje hodnota nespecifické absorpce v kroku atomizace, případně vliv interferencí v závislosti na prodlužování času termické úpravy. Dostačující je taková doba, jejíž další prodlužování nemá vliv na snížení sledovaných faktorů. Zajímavým způsobem kontroly průběhu termické úpravy je sledování nespecifické absorpce v průběhu termické úpravy, což je ale možné pouze u některých spektrometrů. Fáze termické úpravy bývá často rozdělena do několika teplotních kroků v závislosti na matici analyzovaného vzorku. Správné členění do teplotních kroků vyžaduje značné zkušenosti operátora a částečnou znalost matrice vzorku. Obecně je nutné upozornit na to, že zejména pro těkavé prvky, nebo prvky tvořící těkavé sloučeniny je nutné teplotu termické úpravy optimalizovat pro konkrétní matici vzorku.

3. Krok atomizace

Tato fáze se skládá vždy pouze z jednoho teplotního kroku. Optimální teplota atomizace se určuje z tzv. atomizační křivky (viz *obr. 46b*), která se získá obdobným způsobem jako rozkladná křivka, proměnným faktorem je ale teplota atomizace. Doba atomizace se volí taková, aby s jejím prodlužováním, pokud to je možné, již nedocházelo ke změnám plošného obsahu signálu (píku). U kovových atomizátorů je nutné ještě optimalizovat rychlost atomizace. Získá se tzv. rychlostní křivka, kde proměnným faktorem je rychlost nárůstu atomizační teploty (často je označovaná jako RAMP). V některých případech hraje výraznou roli i vliv průtoku vnitřního, inertního plynu, jak již bylo ukázáno dříve, eventuálně obsah alternativních plynů přimíchávaných do inertního plynu (např. zvýšení signálu Be v argonové atmosféře přidávkou vodíku).

4. Krok čištění

Tento krok by měl zaručit odpaření zbytků ze vzorku, které zde mohou zůstat po kroku atomizace. Nedoporučuje se ale zbytečná aplikace příliš vysokých teplot, které zkracují životnost atomizátoru. Oproti tomu je vhodné volit maximální průtoky obou plynů atomizátorem tak, aby bylo zaručeno dokonalé a rychlé vyčištění atomizátoru a zároveň jeho dokonalá ochrana při vysokých teplotách.

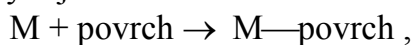
V poslední době se u některých atomizačních zařízení začínají používat i tzv. zkrácené, nebo univerzální teplotní programy. Jejich princip je založen na důsledném používání tzv. STPF konceptu (viz dále) a kvalitního kompenzátoru neselektivní absorpce (pozadí). Program se pak skládá pouze z kroku sušení, jednoho rychlého kroku termické úpravy (ten někdy není použit vůbec) a kroku atomizace. Cílem je maximální zkrácení doby analýzy a unifikace procesu. Tyto postupy zpravidla dávají přijatelné výsledky pouze pro některé typy matic vzorku.

3. Popis atomizačních procesů v ETA

Děje probíhající v atomizátoru během atomizační fáze jsou velmi komplikované a jejich exaktní popis zatím nebyl uspokojivě vyřešen. Je možné je rozdělit do dvou základních skupin: na děje vedoucí ke vzniku volných atomů analytu a na děje vedoucí k jejich zániku nebo odstranění z optické osy spektrometru, tedy z pozorovaného objemu.

Z hlediska časové posloupnosti je možné děje rozdělit na:

- vypařování analytu v molekulární a atomární formě,
- disociaci molekulárních forem analytu v plynné fázi (pokud nebyl analyt vypařen v atomární formě) a následné reakce volných atomů v plynné fázi se složkami atmosféry atomizátoru,
- heterogenní, obecně zvrtné reakce mezi povrchem atomizátoru a složkami plynné atmosféry. (Z hlediska analytu jde o reakce



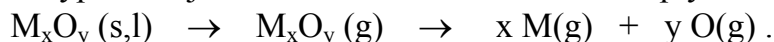
kde M je volný atom analytu. Stejně jako reakce v plynné fázi mohou tyto reakce vést ke vzniku i zániku volných atomů.),

- fyzikální transportní děje v atomizátoru.

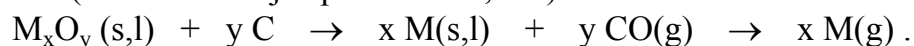
Vypařování analytu a reakce v plynné fázi

Po ukončení fáze termické úpravy vzorku je při určitém zjednodušení možné předpokládat, že analyt je v monoatomární vrstvě ve formě oxidu nebo halidu. Volné atomy analytu pak mohou vznikat různými reakcemi.

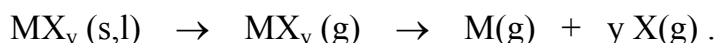
Analyt se může vypařovat jako oxid a následně disociovat v plynné fázi:



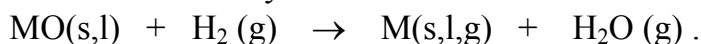
Tímto způsobem velmi často atomizují např. Mg, Ca, Mn. V grafitovém atomizátoru může někdy dojít k redukci analytu na kov ještě v kondenzované fázi a k následnému vypařování kovu (takto atomizuje zpravidla Cu, Pb):



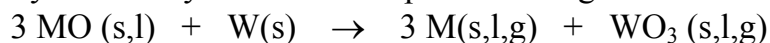
Jestliže konečným produktem termické úpravy je halid, bývá často atomizační mechanismus následující:



V případě kovových atomizátorů přicházejí v úvahu navíc následující mechanismy. Za přítomnosti vodíku v ochranné atmosféře je pro řadu elementů pravděpodobná atomizace spojená s redukcí oxidu analytu vodíkem:

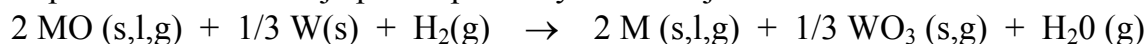


Redukce oxidu analytu samotným wolframem pro čistou argonovou atmosféru

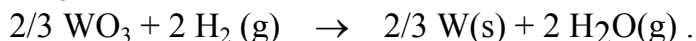


přichází v úvahu pouze pro monoatomární vrstvu analytu, protože oxidy tvoří na povrchu wolframu stabilní souvislý film a $WO_3(l)$ se rozkládá až při 2100 K. Obnovování kovového povrchu (schopného redukčně působit) je tak možné pouze difúzí kovu skrz povrchový film oxidu. Tento děj je velmi pomalý, takže redukce analytu wolframem se nemůže uplatnit pro víceatomární vrstvu a je pak preferována termická disociace oxidu analytu.

Za přítomnosti vodíku je pravděpodobný i následující mechanismus:



s následnou redukcí WO_3 vodíkem



Po vypaření a eventuální disociaci může následovat celá řada konkurenčních reakcí se složkami přítomnými v atmosféře atomizátoru. Jde obecně o velmi složité děje, jejichž řešení je dále komplikováno tím, že systém zpravidla není v termodynamické rovnováze. Zásadní ovšem je, že všechny výše uvedené děje jsou závislé na teplotě atomizátoru.

Interakce analytu s materiálem atomizátoru

Podstatně komplikovanější je situace u grafitových atomizátorů. Povrch grafitu je za vysokých teplot vysoce reaktivní, takže je pravděpodobná celá řada reakcí s analytem i složkami matrice vzorku. Jde hlavně o sorbci, chemisorbci a o tvorbu termicky stabilních sloučenin. Je třeba počítat s tím, že nereaguje jen primární povrch, na který byl vzorek nadáván, ale dochází i k heterogenním reakcím s plynnou fází v celém objemu atomizátoru a ke kondenzaci v chladnějších částech atomizátoru, odkud může být analyt následně odpařen při dalším růstu teploty. Interakce analytu s povrchem atomizátoru je až na výjimky nežádoucí, protože vede k "roztažení" (prodloužení a deformaci píku) analytického signálu, případně k nedokonalému odpaření analytu, jestliže se tvoří termicky stabilní karbidy. Pouze u těkavých prvků může být interakce žádoucí, protože zabraňuje vypaření analytu během fáze termické úpravy (As, Te, Se).

Jedním z významných faktorů ovlivňujících proces atomizace je sorbce kyslíku, ke které dochází již za nízkých teplot. Tvoří se různé typy oxidů, které jsou stabilní do teploty 950°C . Za této teploty dochází k desorbci kyslíku, převážně za tvorby CO. Dojde tak k uvolnění krajových atomů s nepárovými s elektrony, takže redukční schopnosti grafitu prudce vzrostou. Bylo prokázáno, že sorbovaný kyslík ztěžuje redukcí kovů, které atomizují při teplotách pod 950°C (Pb, Cd, Zn).

Dalším možným mechanismem interakce grafitu s analytem je tvorba lamelárních sloučenin. Reagující složka vstupuje mezi jednotlivé acénové vrstvy grafitu, který funguje jako donor nebo akceptor elektronů. Grafit se tak chová jako makroion. Jako příklad je možné uvést např. sloučeniny alkalických kovů $(\text{C}_8)\text{-K}^+$ a minerálních kyselin např. $(\text{C}^{24})^+ \text{HSO}_4^- \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$. Podobné sloučeniny tvoří i další kyseliny. Markantní je ale tento jev zejména pro H_2SO_4 a HClO_4 . Je příčinou vysoké termické stability těchto kyselin v atomizátoru, které se zde udrží až do teplot 800 až 1000°C .

V případě kovových atomizátorů je situace podstatně jednodušší. Hlavní reakcí je tvorba intermetalických sloučenin. Jejich tvorba může mít negativní důsledek, protože prakticky znemožňuje provedení analýzy (Mo), nebo ji značně komplikuje (Fe). V celé řadě případů ale působí pozitivně, protože dochází k žádoucí teplotní stabilizaci analytu během fáze termické úpravy (Tl, Sb, Be). Redukční působení povrchu kovu se může v některých případech projevit, ovšem pouze za přítomnosti vodíku, který sám také působí redukčně.

Podstatné je to, že stejně jako u vypařování analytu a u reakcí v plynné fázi jsou všechny interakce s povrchem atomizátoru opět teplotně závislé děje.

Výstup volných atomů analytu z atomizátoru

Kromě zániku volných atomů ve vnitřním prostoru atomizátoru některým z výše popsanych mechanismů je dominantním procesem výstup volných atomů z atomizátoru na jeho koncích, případně dávkovacím otvorem, a to některým z fyzikálních procesů: konvekcí, expanzí a difúzí. Transport konvekcí hraje významnou úlohu pouze tehdy, proudí-li ve fázi atomizace atomizátorem vnitřní inertní plyn. Transport expanzí je dán tepelnou expanzí plynů v atomizátoru při ohřevu, případně vývinem plynů vznikajících při rozkladu matrice vzorku. Jestliže byla dobře provedena termická úprava vzorku, je možné se vyhnout vývinu plynů z matrice během atomizační fáze a termická expanze plynu pak hraje roli pouze u kovových atomizátorů s vysokou rychlostí ohřevu. Za běžných podmínek, kdy jsou nejčastěji používány programy s "gas stop" režimem (průtok vnitřního plynu je ve fázi atomizace nulový), je u grafitových atomizátorů rozhodující difúzní transport, který vzniká díky koncentračním gradientům v atomizátoru a jeho okolí. Je nutné si uvědomit, že difúzní koeficient je silně závislý na teplotě a během atomizačního procesu se mění.

4. Teplota atomizátoru

Z výše uvedených skutečností je jasné, že rozhodujícím faktorem ovlivňujícím atomizační mechanismus je teplota atomizátoru, respektive její časový průběh a rozložení teploty v prostoru atomizátoru. Teplota atomizátoru na počátku atomizační fáze stoupá po určitou nezanedbatelnou dobu. Po dosažení konečné teploty je sice teplota konstantní v čase, ovšem nikoliv v prostoru. V běžném atomizátoru Massmanova typu existuje výrazný teplotní gradient podél osy atomizátoru. Průběhy teploty atomizátoru v čase i v podélné ose typického atomizátoru Massmanova typu ukazuje *obr. 47*. Jak je vidět, zvláště pro vysoké atomizační teploty je jak časová, tak prostorová neizotermičnost atomizátoru značná.

Nehomogenní rozložení teploty v atomizátoru a časová *neizotermičnost atomizačního děje* je příčinou celé řady negativních jevů (kondenzace v chladnějších částech atomizátoru, vznik konkurenčních reakcí se složkami matrice), které způsobují chyby při analýzách. Případně mohou analýzu v extrémních případech znemožnit. *Prostorovou neizotermičnost* atomizátoru se podařilo z velké části odstranit použitím tzv. příčně vyhřívaných atomizátorů, které mají minimální teplotní gradient podél osy atomizátoru (viz *obr. 48*). V současné době je tímto typem atomizátoru již vybavena celá řada AA spektrometrů a jednoznačně se prosazují v případě analýzy velmi komplikovaných matic (přímá analýza biologických vzorků, analýza zasolených matic).

Časovou neizotermičnost je možné odstranit použitím tzv. L'vovovy platformy (viz *obr. 49*), což je grafitová destička, která se dotýká stěn atomizátoru pouze ve čtyřech bodech, takže přenos tepla na platformu se děje převážně radiací. Dochází pak k tomu, že se nejprve ohřívá stěna atomizátoru, následně plynná fáze a až v poslední fázi platforma. Analyt tak atomizuje do prostředí o vyšší teplotě, která je již relativně stabilní. U podélně vyhřívaných atomizátorů je použití platformy omezeno pouze na středně a lehce atomizovatelné prvky, u příčně vyhřívaných atomizátorů se z platformy daří úspěšně atomizovat i vanad a molybden, ovšem na úkor životnosti atomizátoru. Podobným řešením je vytvoření tzv. "pseudoplatformového efektu", kdy speciálním profilováním tvaru atomizátoru je docíleno jeho ohřevu směrem od krajů ke středu.

Z posledních zkušeností vyplývá, že toto řešení je úspěšné zejména tehdy, je-li kombinováno s dostatečně vysokou rychlostí ohřevu atomizátoru.

Dalším řešením je použití atomizace z tzv. sondy. Při tomto způsobu je do atomizátoru z boku zasouvána grafitová destička (sonda), na kterou je vzorek nadávkován. Přitom teplotní program proběhne až do fáze termické úpravy. Pak je sonda z atomizátoru vyjmuta, atomizátor je vyhřát na atomizační teplotu a sonda je opětovně zasunuta do prostředí, kde se již teplota nemění s časem.

Jako nejlepší řešení se jeví použití atomizátoru s dostatečně vysokou rychlostí ohřevu. Pro uzavřený wolframový atomizátor bylo prokázáno, že středně a těžko atomizovatelné prvky atomizují již za prakticky konstantní teploty. Při použití pseudoplatformového efektu jsou pak tyto podmínky zaručeny i pro lehce atomizovatelné prvky. Vidíme, že u atomizačního zařízení WETA je tak dosaženo téměř ideálního stavu, kdy atomizátor je prostorově (je příčně vyhříván) i časově izotermický. Nejmodernější generace příčně uchycených grafitových atomizátorů s pseudoplatformovým efektem a rychlým ohřevem se tomuto ideálu již také přibližuje.

5. *Interference matrice a jejich eliminace*

Matricí vzorku rozumíme doprovodné složky ve vzorku obsažené. Matrice vzorku může být velmi jednoduchá, jako například vzorek pitné vody stabilizovaný kyselinou dusičnou, nebo velmi složitá - např. výluhy odpadů nebo moč, v nichž je matrice vzorku tvořena komplikovanou směsí iontů, komplexů a organických látek o značné koncentraci. Čím větší je variabilita matrice, tím obtížnější je odstranění případných rušivých vlivů - tzv. interferencí matrice. Důležitým faktorem je poměr mezi koncentrací analytu a koncentrací matrice. Např. při stanovení Be v koncentračních úrovních 10^{-7} g.l⁻¹ je významná i matrice pitné vody.

Interferencí matrice se rozumí efekt rozdílné velikosti signálu, která se získá pro stejnou koncentraci analytu v čistém standardu a za přítomnosti doprovodných složek. Interference mohou způsobovat jak zvýšení, tak snížení signálu (tzv. depresivní interference), které jsou častějším případem. Pro popis interferencí je výhodné provést jejich základní členění podle mechanismu vzniku interference. Jestliže je interferent znám, můžeme sestavit tzv. interferenční křivku, což je závislost hodnoty absorbance (pro konstantní obsah analytu) na koncentraci interferentu. Obecně je možné říci, že interference se výrazněji uplatňují v AAS s ETA než u atomizace v plameni.

Základní dělení interferencí je na spektrální a nespektrální, přičemž spektrální interference jsou závislé na vlnové délce.

Spektrální interference

Mezi spektrální interference patří zejména neselektivní absorpce molekulami. Tato problematika byla již diskutována výše.

Nespektrální interference

Mezi nespektrální interference zahrnujeme všechny ostatní vlivy matrice. Aby se nespektrální interference mohla projevit, musí být analyzovaný prvek ve vzorku přítomen. Nespektrální interference v ETA je možné rozdělit na interference v kondenzované a v plynné fázi. Z hlediska studia interferencí hraje roli ještě rozdělení na fy-

zikální a chemické interference. Při sestrojení interferenční křivky vykazují fyzikální interference monotónní, zpravidla lineární závislosti, zatímco interference chemické vykazují náhlé zlomy.

Interference v kondenzované fázi je možné přiřadit jednotlivým fázím teplotního programu, tedy dávkování vzorku, fázi sušení a fázi termické úpravy. Jde zejména o:

- změnu rozložení analytu na atomizační podložce, která je závislá na viskozitě a povrchovém napětí vzorku. Tyto interference je možné odstranit pouze modelovou kalibrací. V případě změny povrchového napětí je možné ke vzorku i standardům přidat nadbytek vhodné povrchově aktivní látky (např. Triton X-100 fy Eastman Kodak).
- změnu nasákavosti atomizační podložky. Ta souvisí zejména s korozí atomizační podložky způsobenou matricí vzorku (např. vlivem HClO_4).
- vznik snadno těkavé sloučeniny a následné ztráty analytu během termické úpravy. Tuto interferenci je možné zjistit z rozkladné křivky a je ji možné eliminovat modifikací povrchu atomizátoru nebo použitím vhodného stabilizátoru (viz dále).
- vznik termostabilních sloučenin reakcí buď s povrchem atomizátoru (eliminuje se použitím jiného atomizačního povrchu), nebo s interferentem z matrice vzorku, který je možné eliminovat použitím vhodného modifikátoru (viz dále).
- změnu aktivační energie pro převod do plynné fáze. Aktivační energie charakterizuje příslušný atomizační mechanismus, který se může měnit v přítomnosti interferentu nebo při změně stavu atomizační podložky.

Interference v plynné fázi spočívají zejména v ovlivnění disociační rovnováhy, případně v konkurenčních reakcích nebo ve změně rychlosti výstupu analytu z atomizátoru. Změny disociační rovnováhy a konkurenční reakce jsou výrazně závislé na prostorovém rozložení teploty v atomizátoru a je možné je ovlivnit použitím vhodného modifikátoru (viz dále) a zvýšením izotermičnosti atomizačního děje použitím platformy, sondy nebo izotermického atomizátoru. Eliminování změny v rychlosti výstupu je závislé na příčině této změny a většinou je možné ji odstranit vhodně provedenou termickou úpravou vzorku, případně opět použitím modifikátoru.

K identifikaci nespektrálních interferencí se obvykle používá postup porovnávající směrnice lineární části kalibrační křivky a přímky standardních přídávků přidaných ke vzorku s reálnou matricí. Při realizaci standardních přídávků je nutné pracovat pouze do hodnot absorbancí, které odpovídají lineární části kalibrační křivky. Objem standardního přídávku přitom musí být zanedbatelný ve srovnání s objemem vzorku. Jestliže se směrnice liší více jak o 10 % je nutné hledat způsob eliminace interference, nebo použít pro vyhodnocení metody standardních přídávků.

Protože výše uvedený způsob identifikace interferencí je časově náročný, jsou v praxi používány i jiné způsoby, které jsou ovšem málo přesné nebo méně spolehlivé. Jednou z možností je použití jednoho standardního přídávku a vyhodnocení návratnosti, nebo naředění vzorku a vyhodnocení předpokládané koncentrace. Naředěním vzorku se zpravidla změní míra vlivu interferentu. V případě elektrotermické atomizace může být jedním z prvních příznaků projevující se interference posun začátku píku absorpance po časové ose oproti standardu, případně změny ve tvaru píku.

Modifikátory matrice

Jako modifikátory matrice označujeme látky, které jsou schopny ovlivnit průběh termické úpravy nebo vlastní atomizační mechanismus (**19**). Pro tyto látky musí platit, že nesmí obsahovat stanovovaný prvek, což se může někdy ukázat jako problém. Mechanismy působení jsou následující:

- modifikátor stabilizuje analyt v atomizátoru do vyšších teplot (tvorbou termicky stabilnější sloučeniny nebo slitiny). Tím je možné použít vyšší teplotu termické úpravy a odstranit tak těkavější složky rušivé matrice. Tento typ modifikátoru je často nazýván stabilizátorem. Přehled vhodných stabilizátorů přináší *tabulka 2*.
- modifikátor reaguje s analytem za vzniku těkavější sloučeniny. Výsledkem je buď zvýšení citlivosti stanovení, nebo přednostní reakce s analytem zabrání vzniku termicky stabilní sloučeniny (vliv fluoridů na stanovení Al).
- modifikátor reaguje s interferentem za vzniku těkavější sloučeniny. Důsledkem je odstranění interferentu během termické úpravy. Jako příklad je možné uvést použití NH_4OH (NH_4NO_3) na odstranění NaCl, který je převeden na NH_4Cl , který odtéká již při 355°C (*obr. 50*).
- modifikátor reaguje přednostně s interferentem za vzniku termicky stabilní sloučeniny. Výsledkem může být reakce v kondenzované fázi a přednostní atomizace analytu, případně přednostní reakce v plynné fázi (reakce Li s chloridy při stanovení Tl).
- modifikátory působící řadou specifických mechanismů (např. ovlivnění atomizačního mechanismu) - např. kys. askorbová zvyšuje redukční podmínky v atomizačním prostředí.

Při studiu vlivu jednotlivých interferentů je u ETA rozdíl oproti atomizaci v plameni v tom, že nezáleží pouze na kationtu nebo aniontu, ale na jejich vzájemné kombinaci, protože typ soli ovlivňuje mechanismus přechodu analytu nebo interferentu do plynné fáze. Např. u chloridů se zásadně liší vliv NaCl a ZnCl_2 , protože ZnCl_2 přechází do plynné fáze sublimací za relativně nízké teploty.

V současné době jsou moderní spektrometry běžně vybaveny dávkovači umožňujícími automatické vnášení modifikátorů do atomizátoru, běžné je také používání platformy nebo sondy. Pro odstranění vlivu matrice při analýze reálných vzorků byl navržen Slavinem tzv. STPF koncept (*stabilized temperature platform furnace*), který předepisuje důsledné používání modifikátorů, platformy a optimalizovaných teplotních programů.