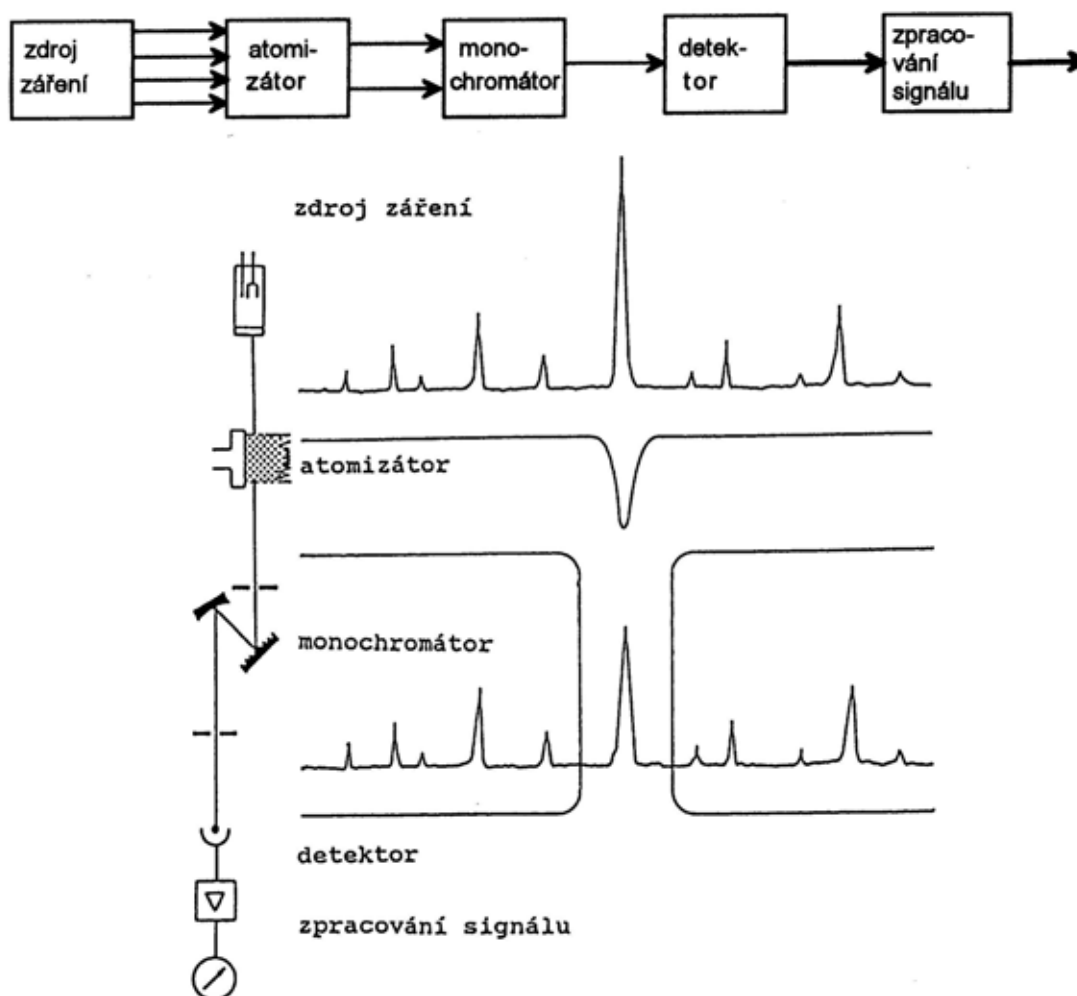


Teoretické základy instrumentace v AAS

Základní schéma metody ukazuje obrázek 2.1 Běžný atomový absorpční spektrometr se skládá z následujících základních částí:

- Zdroj záření
- Atomizátor - produkuje volné atomy, je zároveň absorpčním prostředím
- Monochromátor
- Detektor
- Zpracování signálu, případně výpočetní systém



Obr. 2.1 Blokové schéma atomové absorpční spektrometrie a schéma produkovaných spektrálních dat v jednopaprskovém atomovém absorpčním spektrometru

2.1 Zdroje primárního záření

V AAS se u komerčních přístrojů zatím uplatňují výhradně čárové zdroje záření, to znamená takové, které emitují intenzivní zářivou energii soustředěnou do úzkých spektrálních intervalů, využitelných pro charakteristickou absorpci záření. Zdroje musí být navíc stabilní, cenově přijatelné a musí mít dobrou životnost. V experimentální oblasti se již delší dobu

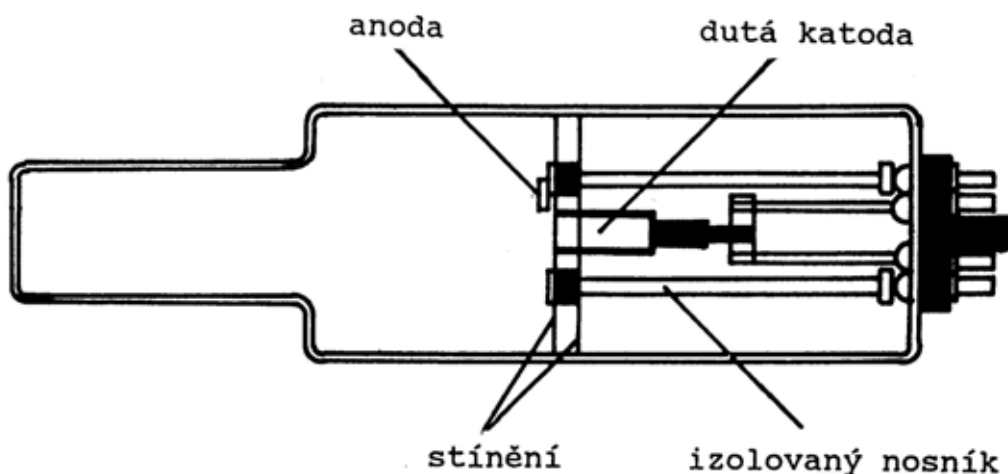
používají také kontinuální zdroje záření o vysokém výkonu (vysokotlaké xenonové výbojky) nebo monochromatické zdroje s velmi vysokou vyzářenou energií (synchrotronové záření urychlovačů). Kontinuální zdroje se používají ve spojení s optickými systémy s vysokým rozlišením (dvojitě Echelle monochromátory, interferometry s fourierovou transformací) a umožňují konstrukci simultánních AA spektrometrů schopných měřit současně velký počet prvků v širokém koncentračním rozmezí, včetně provedení korekce pozadí.

Velikost vyzářené energie ovlivňuje odstup signálu od šumu a tím i mez detekce (velikost minimální měřitelné absorpce), ale neovlivňuje velikost absorpce.

V běžné praxi se zatím prosadily tři typy čárových zdrojů, a to výbojky s dutou katodou (*HCL* - Hollow Cathode Lamp), bezelektrodové výbojky (*EDL* - Electrodeless Discharge Lamp) a tzv. *Superlampy*. Jako velmi perspektivní zdroj se ukazují laserové diody, které produkují přísně monochromatické, intenzivní a stabilní záření. Zvláště tzv. laditelné laserové diody, které umožňují přesné ladění vlnové délky v určitém intervalu vlnových délek, nabízejí možnost výroby zcela nových typů atomových absorpčních spektrometrů.

2.1.1 Výbojky s dutou katodou.

Výbojky s dutou katodou (Hollow Cathode Lamp - HCL) jsou nejpoužívanějším zdrojem primárního čárového záření. Emitují úzké čáry (pološířka okolo 0,002 nm), které nejsou ovlivněny samoabsorpcí a ve spektru převažují rezonanční čáry. Výbojka s dutou katodou je evakuovaná skleněná baňka, která je naplněna plnicím plynem, zpravidla neonem nebo argonem na nízký tlak (okolo 100 - 1000 Pa). Výstupní okénko je vyrobeno z materiálu propouštějícího příslušné emisní čáry. Pro oblast do 240 nm to je optický křemen, nad 240 nm to může být některý ze speciálních optických druhů skla a pro oblast nad 300 nm stačí již běžné optické sklo. Někteří výrobci však v rámci sjednocení technologie striktně používají pouze křemenná výstupní okénka. Uvnitř výbojky je instalována dutá katoda (obr. 2.2), nad katodou je umístěna anoda z těžkotavitelného materiálu (Zr, W, Ta, Ti, ...), případně další pomocná elektroda. Na výbojku je zpravidla vkládán potenciálový spád 200 až 600 V a žhavicí proudy od 3 do 25 mA.



Obr. 2.2 Výbojka s dutou katodou

Dutá katoda je vyrobena buď přímo z velmi čistého materiálu prvku, který má být lampou stanovován (Cu, Zn, Ni, ...), nebo je použit tzv. nosič, což je dutý váleček z materiálu s chudým emisním spektrem (Al, Cu). Do vnitřní dutiny nosiče je vložena fólie kovu nebo je na nosič příslušný prvek nanesen metodou práškové sintrace. Tyto technologie se používají pro

vzácné a drahé kovy nebo pro těžko obrobitelné prvky. Technika práškové sintrace se často využívá také pro výrobu tzv. víceprvkových lamp (není-li možná příprava homogenní slitiny požadovaných prvků), které emitují spektrum několika prvků (max. 6 prvků). Použitelné kombinace prvků jsou však omezeny překryvy emisních čar a tím, že budicí podmínky prvků si musí být podobné. Obecně je možné říci, že víceprvkové lampy (tři a více prvkové) 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 (automatická multielementární analýza u spektrometrů s malým počtem držáků lamp) nebo tehdy nejsou-li kladeny vysoké nároky na dosahované detekční limity a víceprvkové lampy přinášejí usnadnění manipulace se spektrometrem. Dalším možným řešením je nová technologie – tzv. multikatodové lampy (obr. 2.3). U multikatodové lampy je v baňce lampy umístěno šest 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 a v kombinaci prvků nedostupných u klasických víceprvkových lamp, případně lampy až pro 15 prvků (při použití víceprvkových katod) pokrývající kompletně prvkové požadavky určité aplikace.

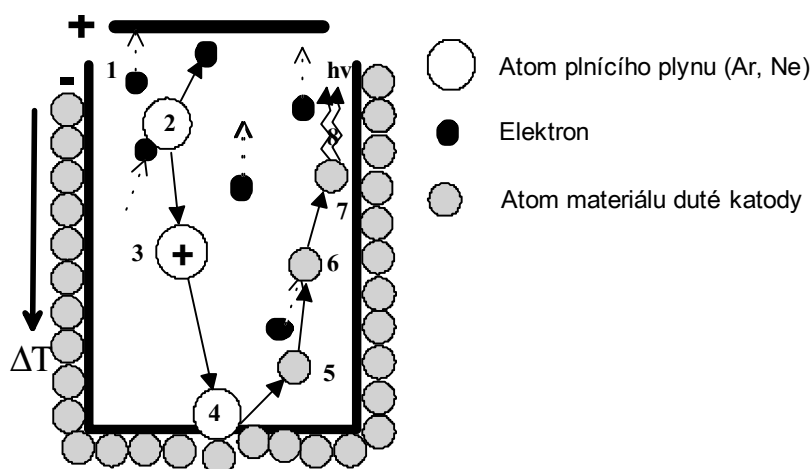


Obr. 2.3 Multikatodová lampa f. Photron (patent f. GBC)

Princip funkce výbojky s dutou katodou je založen na tvorbě doutnavého výboje v dutině katody (obr. 2.4). Vložením potenciálu dochází k srážkám elektronů s atomy plnicího plynu, ty jsou ionizovány a jako kladně nabití ionty jsou přitahovány ke katodě. Zároveň jsou urychlovány v elektrickém poli a při dopadu na dno katody jsou vyraženy volné atomy materiálu do prostoru, tzv. katodické rozprašování. U snadno těkavých prvků dochází i k termickému vypařování. Volné atomy jsou dále excitovány srážkami s ionty a elektrony a při následné rekombinaci a deexcitaci jsou emitovány fotony charakteristické pro materiál katody. Zvyšováním žhavicího proudu je možné zvýšit počet volných excitovaných atomů uvnitř duté katody a tím zvýšit i celkovou vyzářenou energii, zároveň se také zvyšuje teplotní gradient ΔT (obr. 2.4). Tyto jevy způsobí jednak rozšíření spektrální čáry a zároveň se začne uplatňovat samoabsorpce. Ta je způsobena tím, že vzrůstá koncentrace volných atomů v základním energetickém stavu v horní a střední části duté katody, takže emitované záření může být znovu absorbováno, ovšem v užším intervalu vlnových délek (je zde nižší teplota). Dostáváme tak charakteristický tvar spektrální čáry ovlivněný samoabsorpcí (obr. 2.23).

Tento jev je za normálních okolností nežádoucí, využívá se ale při korekci pozadí, jak bude vysvětleno dále.

Obr. 2.4

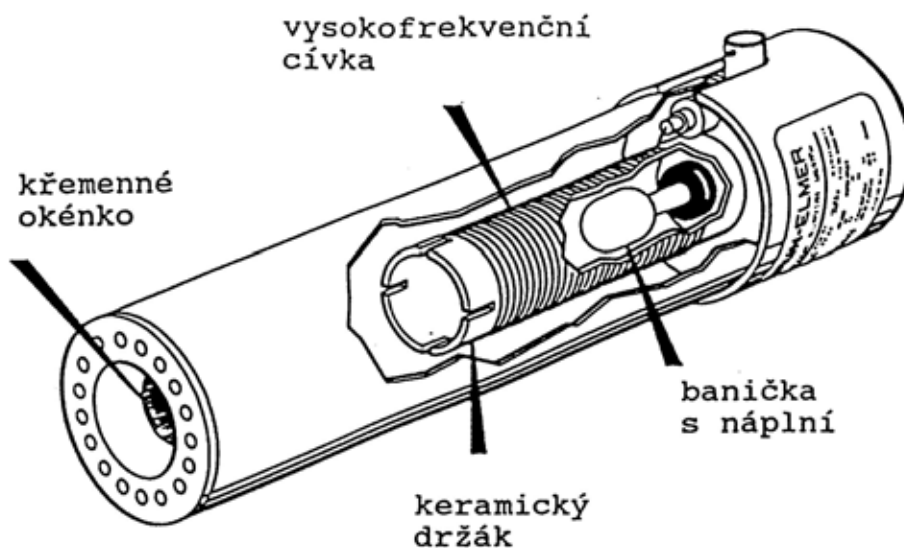


Obr. 2.4 Schéma vzniku doutnavého výboje uvnitř duté katody

1 – elektrony jsou přitahovány k anodě 2- srážkou elektronu s atomem plnicího plynu vzniká kladně nabitý iont (3) 4 – ten je přitahován ke dnu katody 4 – srážkou vyráží atom materiálu katody (5), který je excitován nebo ionizován (6) a následně emituje charakteristické záření (7).

2.1.2 Bezelektrodové výbojky

Tyto výbojky jsou již delší dobu standardně využívány v praxi a jejich hlavní výhodou je až o řád vyšší intenzita emitovaného záření při zachování velmi úzké pološířky čar. Pro řadu prvků je tak možné dosáhnout výrazného zlepšení detekčních limitů a linearitu kalibrací. Vyšší intenzita záření je nutná hlavně v oblasti spektra pod 220 nm, kde se výrazně projevuje absorpce záření vzduchem, atomizačním prostředím a komponenty přístroje. V této oblasti mají hlavní rezonanční čáry zejména As, Se, Pb a P.



Obr. 2.5 EDL výbojka f. Perkin Elmer (USA)

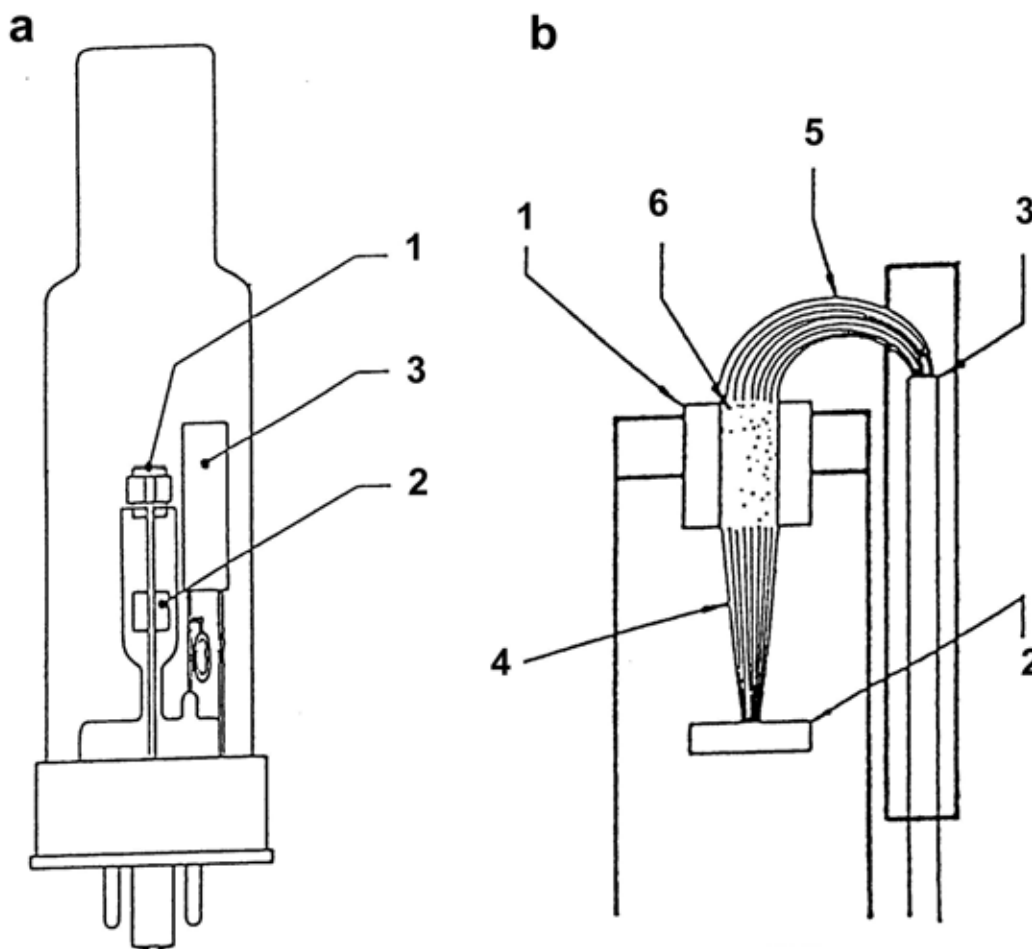
Vlastní výbojka je křemenná banička válcovitého tvaru s vnitřním průměrem od 5 do 15 mm. Uvnitř baničky je určité množství směsi čistého prvku a jeho těkavé sloučeniny (nejčastěji jodidu). Banička je naplněna plnicím plynem (Ar, Ne, He) na tlak 30 - 300 Pa a je umístěna do pole cívky napájené vysokofrekvenčním proudem (27.12 MHz). Uvnitř výbojky dochází k vytvoření nízkotlakého indukčně vázaného prstencového výboje při stěnách výbojky, takže záření prochází zanedbatelnou vrstvou atomové páry uvnitř výbojky a samoabsorpce rezonančních čar je minimální (obr. 2.5).

Životnost komerčně vyráběných EDL je okolo 3000 Wh a průměrný napájecí příkon je 5 W. Hlavní nevýhodou tohoto typu výbojek je poměrně vysoká cena speciálních napájecích zdrojů i vlastních výbojek, delší stabilizační časy a v některých případech i nevhodné rozložení intenzity záření v průřezu emitovaného paprsku.

2.1.3 Superlampy

Tento typ výbojek se prosadil až v posledních letech, přestože snahy o výrobu podobných, tzv. "boosted" výbojek jsou zaznamenávány již více jak 30 let. Výbojky produkují čárová spektra o stejné nebo menší pološířce než výbojky s dutou katodou (HCL), intenzita čar je ale 5 až 75x vyšší než u HCL, v závislosti na prvku. Dostupné jsou i víceprvkové Superlampy, avšak intenzita záření je pouze 5x vyšší pro všechny použité prvky. Hlavní předností Superlamp jsou nižší pořizovací náklady než u EDL, velmi dlouhá životnost lamp (vyšší než u HCL) a zejména vyšší linearita kalibrací pro některé prvky.

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 (obr. 2.6). 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.



Obr. 2.6 SuperLampa f. Photron (Australia) - (a) a schématické znázornění funkce SuperLampy (b). 1 - cylindrická katoda, 2 - anoda, 3 - emitor elektronů, 4 - primární výboj, 5 - pomocný výboj, 6 - excitační prostor (většina atomů excitována)

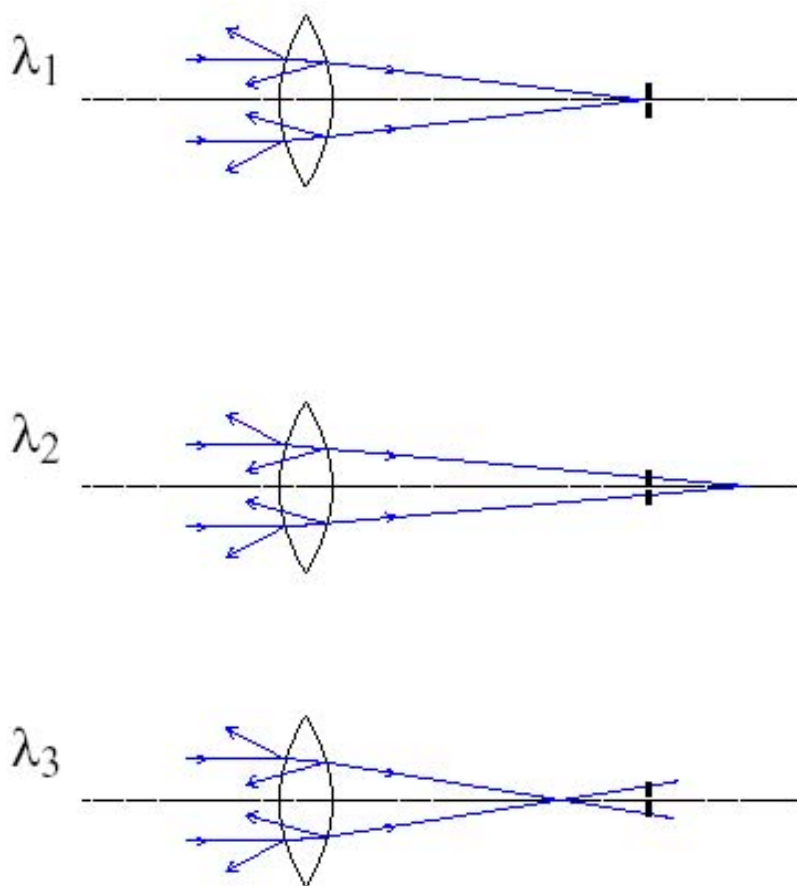
2.1.4 Laserové diody

Laserové diody jsou polovodičové prvky schopné emitovat přísně monochromatické záření o vysoké intenzitě soustředěné v úzkém spektrálním intervalu. Běžně dostupné laserové diody mohou být změnou proudu a teploty laděny v úzkém spektrálním okně na určitou vlnovou délku, je tak možné současné měření absorpce pozadí (mimo spektrální čáru) a výrazné rozšíření měřitelného rozsahu koncentrací (měření mimo vrchol absorpční čáry). K rozšíření pracovního rozsahu přispívá i schopnost měření velmi malých absorbancí (10^{-6}) způsobená výrazným zlepšením poměru intenzity signálu k šumu (způsobeno velkou zářivou energií laserových diod). Otevírá se tak cesta k zcela nové generaci atomových absorpčních spektrometrů, které se obejdou bez disperzních prvků (monochromátorů), poskytují lepší detekční limity a širší pracovní rozsah měřitelných koncentrací. Při použití optických slučovačů a rychlé elektronické modulace je možné konstruovat také bezdisperzní multiprvkové spektrometry. Hlavním omezením pro širší rozšíření této techniky je zatím omezený rozsah vlnových délek. Komerčně vyráběné laserové diody pracují v infračervené a viditelné oblasti a tak i při použití optických násobičů frekvence na bázi nelineárních krystalů není zatím dostupná oblast vlnových délek pod 300 nm. V současné době se již vyrábí první komerční systémy (firma LaserSpec Analytik), které nachází uplatnění zejména v ultrastopové analýze některých prvků v materiálech o vysoké čistotě. Například dosahovaný detekční limit pro Na je 0.5 ng.l^{-1} .

2.2 Optický systém spektrometrů

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.

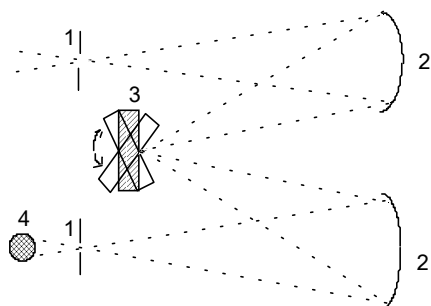
Optické systémy obsahují čočky, zrcadla, rotační zrcadlové sektory a polopropustná zrcadla. Čím více optických prvků je v systému, tím větší jsou ztráty záření, které způsobují snížení detekčních limitů. Z tohoto důvodu je u moderních spektrometrů snaha o minimalizování počtu optických prvků a čočky jsou nahrazovány odraznými konkávními zrcadly, které mají o polovinu nižší ztráty záření než čočky. Použití čoček přináší i další problém, který je způsoben závislostí indexu lomu na vlnové délce. Jak ukazuje obrázek 2.7 pouze pro kompromisní vlnovou délku λ_1 dochází k správné fokusaci záření na štěrbinu. Z hlediska životnosti je pak 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.



Obr. 2.7 Fokusace záření s pomocí čoček. Pouze pro λ_1 je záření správně fokusováno.

V oblasti AAS se jako disperzní prvky používají výhradně monochromátory. Nejčastěji se používá uspořádání Ebbertovo nebo Czerny-Turner (obr. 2.8). Záření prochází vstupní štěrbinou a dopadá na konkávní zrcadlo, které ho 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.



Obr. 2.8 Monochromátor typu Czerny-Turner
1 - vstupní a výstupní štěrbina 2 – fokusující zrcadla, 3 - otočná difrakční mřížka, 4 - detektor (fotonásobič)

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 teplotně kompenzovány. U jednodušších spektrometrů se můžeme setkat s uspořádáním podle Litrowa (obr. 2.9), které ale neposkytuje astigmatické zobrazení.



Obr. 2.9 Monochromátor typu Litrow
1 - vstupní štěrbina, 2 - konkávní zrcadlo, 3 – difrakční mřížka, 4 – výstupní štěrbina, 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.

Hlavním úkolem monochromátoru je separovat určitý interval vlnových délek $\Delta\lambda$ ze spektra. Velikost intervalu $\Delta\lambda$ se volí velikostí výstupní štěrby monochromátoru. V AAS se běžně pracuje s intervaly od 0.2 do 2.0 nm. Správná volba šířky spektrálního intervalu může být důležitým faktorem analýzy. Příliš úzký spektrální interval vede ke zvýšení šumu a tím

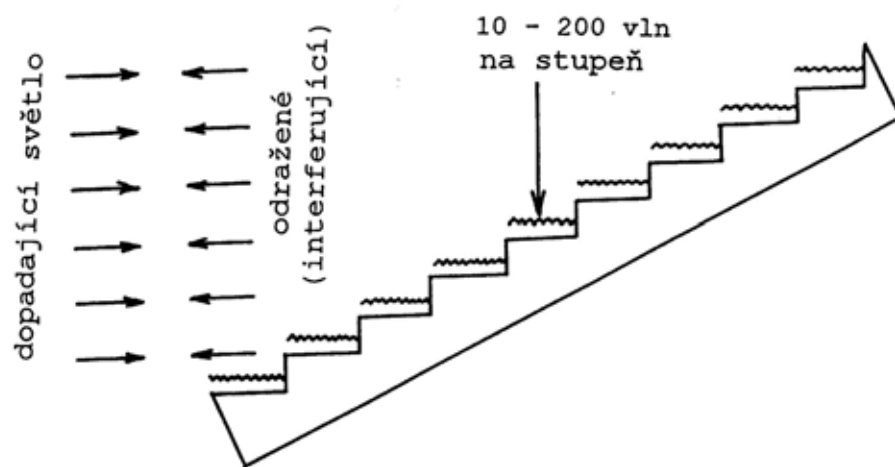
zhoršení detekčních limitů, široký spektrální interval pak zase může být příčinou zhoršení linearity kalibrační závislosti způsobenou špatnou eliminací rušivé neabsorbující čáry ze spektra výbojky.

Optický systém by měl také eliminovat balastní záření produkované stěnami elektrotermických atomizátorů. Proto se v některých případech zařazuje ještě tzv. redukovaná výška štěrbin, což je další štěrbina kolmá na štěrbinu vymezující spektrální interval. U kvalitních spektrometrů umožňuje optický systém použití redukované výšky pro všechny dostupné šířky spektrálního intervalu.

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. Vysoká disperze vyplývá z rovnice popisující difrakci záření na odrazné mřížce.

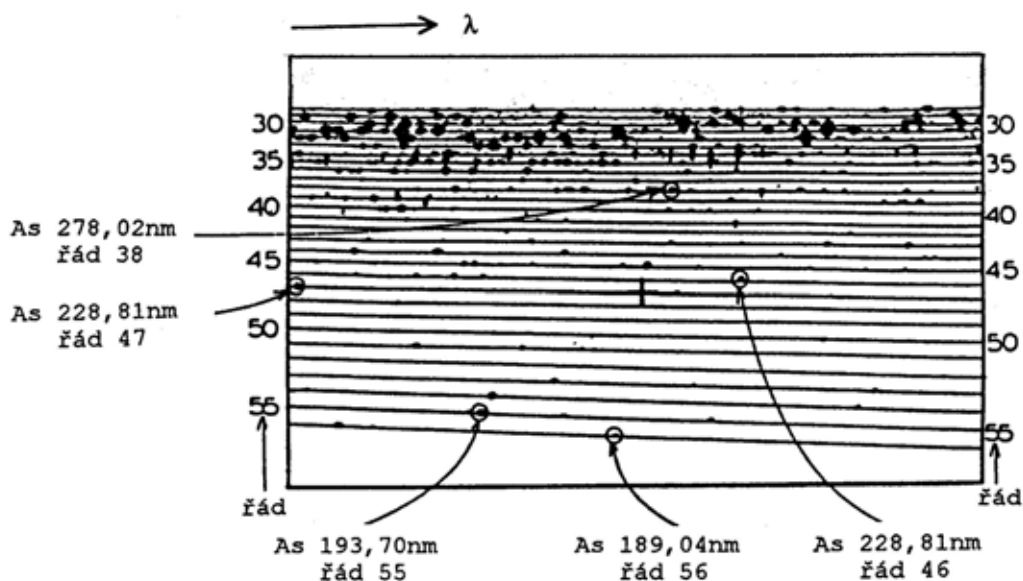
$$m\lambda = d(\sin \alpha - \sin \beta)$$

kde m je celé číslo, tzv. řád spektra, λ je vlnová délka a d je vzdálenost mezi vrypů (tzv. mřížková konstanta), α a β je úhel dopadu, resp. odrazu. Čím je vyšší řád spektra, tím se dosahuje také vyšší disperze. Echelle mřížka využívá oproti klasické mřížce odrazu od úzkých ploch jednotlivých vrypů stupňovitě uspořádaných (obr. 2.10).



Obr. 2.10 Odraz záření na Echelle mřížce

Používá se 8 až 80 vysoce přesně rytých vrypů na mm. Mřížky pracují obvykle v 40 až 120 řádu spektra. Protože každý stupeň je mnohonásobně širší než vlnová délka dopadajícího záření, dochází k překryvu jednotlivých řádů spektra, proto je k dalšímu 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 (obr. 2.11).



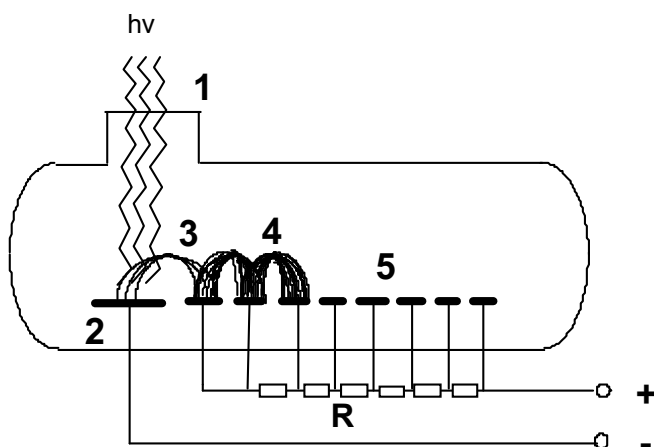
Obr. 2.11 Spektrum As výbojky s dutou katodou zaznamenané pomocí Echelle monochromátoru se sekundárním disperzním prvkem z fluoridu vápenatého. Rozsah vlnových délek v 60 řádu spektra je 173.46 - 179.17 nm a v 21 řádu 495.60 - 511.91 nm.

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. Typické uspořádání simultánního spektrometru s Echelle polychromátorem je na obr. 2.16. Dvourozměrné spektrum je promítáno na plošný „solid state“ detektor s fotocitlivými subplochami umístěnými v místech odpovídajících nepoužívanějším vlnovým délkám prvků analyzovatelných technikou AAS.

2.3 Detektory záření

V AAS se jako detektory nejčastěji používají fotonásobiče, pouze u spektrometrů využívajících laserových diod stačí jako detektor fotocitlivá dioda. V posledních letech se rozšířilo také použití „solid state“ plošných polovodičových detektorů. Poprvé byl komerčně tento typ detektoru použit u multielementárních AAS (viz. kap. 2.5), 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. Fotonásobič je evakuovaná skleněná baňka se vstupním okénkem z vhodného materiálu, zpravidla z křemene. Uvnitř je fotocitlivá katoda, anoda a systém dynod, kterých bývá 9 až 13 (obr. 2.12). Celý fotonásobič musí být uzavřen ve světlotěsném pouzdru a bývá umístěn hned za výstupní štěrbinou monochromátoru. Princip činnosti spočívá v tom, že dopadem fotonu na světlocitlivou vrstvu dojde k vyražení elektronu, který je urychlen v elektrickém poli a přitažen na první z dynod. Dopad elektronu na dynodu způsobí vyražení několika sekundárních elektronů (max. 4), které jsou přitahovány k další dynodě, protože mezi jednotlivými dynodami je udržován potenciálový spád 50 - 150 V. Tím je zaručen lavinovitý vzrůst počtu elektronů a měřitelné výstupní proudy i při nízkých intenzitách dopadajícího záření. 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.



Obr. 2.12 Fotonásobič s bočním vstupem

1 – křemenné okénko, 2 – fotokatoda, 3 – primární elektrony, č – pomnožené sekundární elektrony, 5 – systém dynod

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.

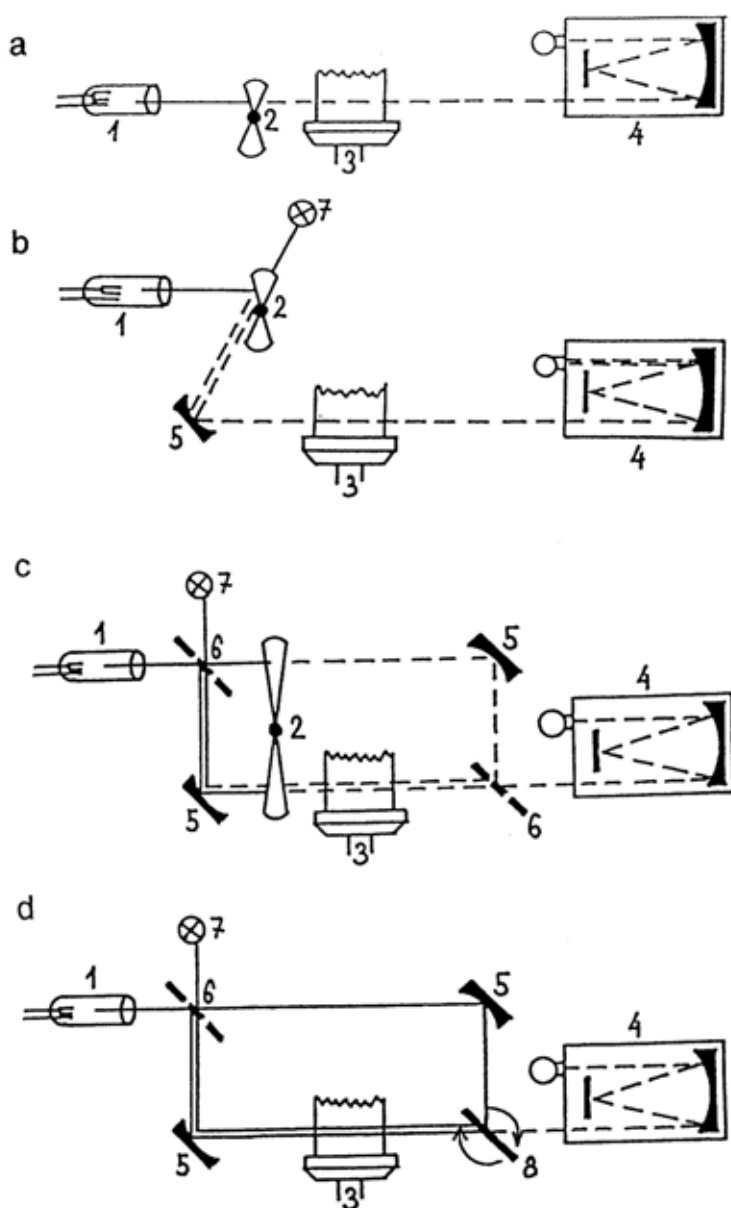
2.4 Optické uspořádání spektrometrů

Atomové absorpční spektrometry bývají konstruovány buď jako jednopaprskové, nebo dvoupaprskové. Protože ani jedna varianta není optimální, existují i kompromisní řešení kombinující výhody obou uspořádání. Běžně jsou atomové absorpční spektrometry konstruovány jako jednokanálové, to znamená pro analýzu jednoho prvku v jednom analytickém pochodu. Přesto se v posledních několika letech objevují nové konstrukce, umožňující i víceprvkovou analýzu (kap. 2.5).

Jednopaprskové přístroje (obr. 2.13a) 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.

U dvoupaprskového přístroje dopadá paprsek z primárního zdroje nejprve na polopropustné zrcadlo, kde dochází k rozdělení na měrný a srovnávací paprsek, z nichž pouze měrný paprsek prochází atomizátorem. Potom jsou oba fázově posunuté paprsky opět sjednoceny dalším polopropustným zrcadlem (obr. 2.13c) nebo rotujícím zrcadlovým sektorem (obr. 2.13d) a

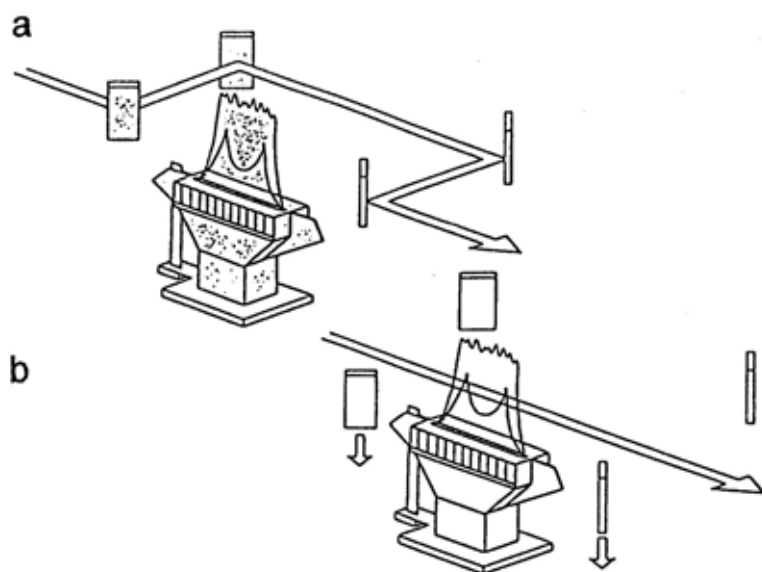
dopadají do vstupní štěrby monochromátoru. Existuje i energeticky výhodné řešení, kdy se měrný paprsek přivádí přímo na část vstupní štěrby monochromátoru bez rekombinace s měrným paprskem. Toto uspořádání ale vyžaduje použití plošného detektoru, protože měrný a srovnávací paprsek jsou v optickém systému prostorově posunuty a nejsou fokusovány do stejného místa výstupní štěrby. To, že v daný časový okamžik dopadá na detektor pouze záření měrného nebo srovnávacího paprsku, je zajištěno rotujícím modulátorem (obr. 2.13c) nebo přímo rotujícím zrcadlovým sektorem (obr. 2.13d). 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 systémů eliminovat používáním primárního zdroje s vyšší intenzitou záření (EDL, SuperLampy), protože jinak dochází ke zhoršování detekčních limitů spektrometru.



Obr. 2.13 Schématické znázornění základních typů optického uspořádání atomových absorpčních spektrometrů. a - jednopaprskový systém, b - jednopaprskový systém s korekcí pozadí, c, d - dvoupaprskové systémy s korekcí pozadí. 1 - čárový zdroj, 2 - rotační modulátor, 3 - atomizátor, 4 - monochromátor, 5 - fokusující zrcadla, 6 - polopropustná zrcadla, 7 – zdroj kontinuálního záření pro korekci pozadí, 8 - rotující zrcadlový sektor

Snaha o nalezení optimálního řešení vedla k některým kompromisním řešením, která se běžně v praxi používají. Nejrozšířenější je tzv. Stockdalova optika (obr. 2.14), 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 (obr. 2.14a) a následně během celé měřicí periody se systém chová jako jednopaprskový (obr. 2.14b) a je měřeno Φ . Tento optický systém eliminuje dlouhodobou fluktuaci signálu, nedokáže ale potlačit krátkodobé fluktuační.

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 absorbance při vysunutém hořáku z optické osy spektrometru.



Obr. 2.14 Schéma funkce Stockdalovy optiky (f. Thermo Unicam)
a - měření Φ_0 , b - měření Φ

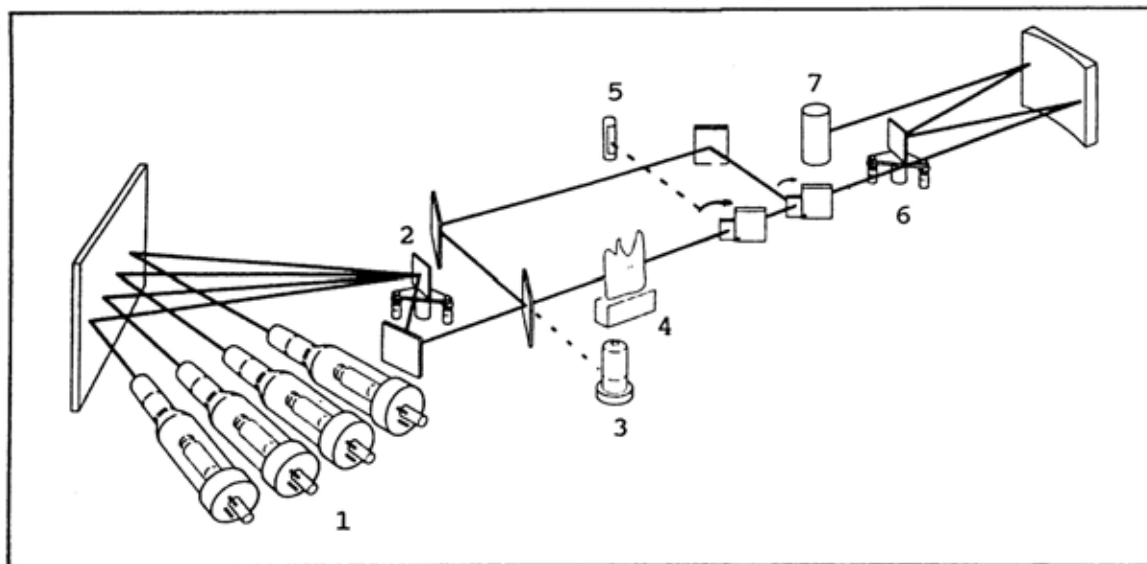
2. 5 Multielementární AAS

Běžné atomové absorpční spektrometry jsou schopny provádět pouze analýzu jednoho prvku. To je v současné době hlavní nevýhodou metody, protože většina analytických požadavků má multielementární charakter. Multielementární analýza je u atomové absorpce řešena třemi způsoby.

- *sekvenční multielementární analýza* - je nejběžnějším postupem. U moderních spektrometrů, kde jsou všechny parametry přístroje řízeny počítačem, je možné provést automatickou multielementární analýzu naprogramováním sekvence, která obsahuje posloupnost analyzovaných prvků, optimální parametry analýzy pro každý prvek a program řídicí automatický dávkovač. Přístroj provede analýzu jednoho elementu v zadaných vzorcích, následně automaticky změní výbojku pro následující analyzovaný prvek, nastaví optimální parametry a pokračuje v sekvenci.

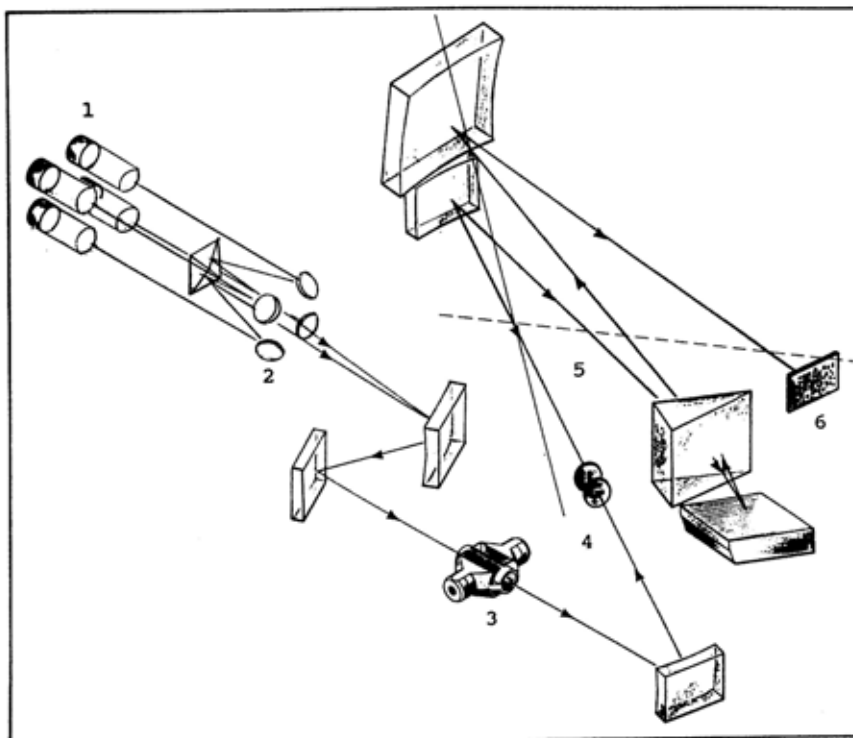
- *pseudosimultánní multielementární analýza* - princip této techniky využívá velmi rychlého přestavování parametrů pro příslušné prvky, takže u každého vzorku je sekvenčně, ale velmi rychle změřeno několik elementů. Typické uspořádání takového spektrometru ukazuje obr. 2.15. V prostoru pro výbojky je umístěno až 8 výbojek s dutou katodou a jejich záření dopadá na rychle přestavitelné zrcadlo, které zajišťuje volbu vhodné výbojky. Za absorpčním prostorem je umístěn monochromátor, který vymezuje spektrální interval, ve kterém se analýza uskutečňuje a je schopen s vysokou rychlostí (kompletní přechod od 190 do 800 nm za 20 ms) volit příslušnou emisní čáru výbojky, na které je měřena absorpce atomů příslušného prvku. Tento typ analýzy je vhodný pouze ve spojení s atomizací v plameni nebo kontinuální hydridovou technikou. Pro elektrotermickou atomizaci není vhodný, protože i při vysoké rychlosti změny vlnové délky není rychlost snímání dostatečná pro velmi rychlé přechodové funkce absorpce při atomizaci v elektrotermických atomizátorech.

- *skutečná simultánní analýza* - ta je možná u přístrojů využívajících tzv. echelle polychromátorů a plošných detektorů. Takovýto typ přístroje je používán ve spojení s elektrotermickou atomizací, kde je možné simultánně sledovat absorpci až při šesti vlnových délkách (obr. 2.16). Plošný detektor tohoto přístroje není homogenní, citlivé plochy jsou umístěny pouze v místech, kde se vyskytují čáry vhodné pro měření atomové absorpce.



Obr. 2.15 AA spektrometr Thermo Jarrell Ash 8000 (USA)

1 - lampy s dutou katodou, 2 - galvanometrické zrcadlo pro selekci lamp, 3 - D₂E výbojka pro korekci pozadí, 4 - atomizátor, 5 - rtuťová výbojka pro kalibraci vlnových délek, 6 - galvanometrická mřížka pro selekci analyzované čáry, 7 - fotonásobič



Obr. 2.16 AA spektrometr SIMAA 6000 f. Perkin Elmer (USA)

1 - HCL nebo EDL výbojky, 2 - slučovač paprsků, 3 - atomizátor - příčně uchycená grafitová kyveta, 4 - štěrby, 5 - echelle polychromátor, 6 - plošný detektor.

2.6 Specifická a nespecifická absorpce záření.

V reálné praxi nemusí být absorpce monochromatického záření způsobena pouze volnými atomy analyzovaného prvku (*specifická absorpce*), ale také tzv. *absorpcí 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 projevovat 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 matricí, u vzorků s vysokým obsahem solí a při měření malých absorbancí. Pro získání správných výsledků (specifické absorbance) se musí od celkové absorbance odečíst absorbance pozadí. K tomu nám slouží tzv. korekce pozadí.

2.6.1 Korekce pozadí

Problematika korekce pozadí je detailně popsána v publikaci 1 a 2. V zásadě je možné způsoby korekce rozdělit na sekvenční a simultánní. *Sekvenční* způsob korekce se provádí následovně. Nejprve se změří celková absorbance při vlnové délce odpovídající stanovovanému prvku. Potom se změří absorpce pozadí na čáře blízké čáře analytu, kde však vlastní analyt neabsorbuje (tzv. "neabsorbující čáry"). Předpokládá se přitom, že velikost pozadí zde je přibližně stejná jako v místě čáry analytu (využívá se toho, že pozadí se v určitém spektrálním intervalu mění minimálně). K měření pozadí je možné využít buď

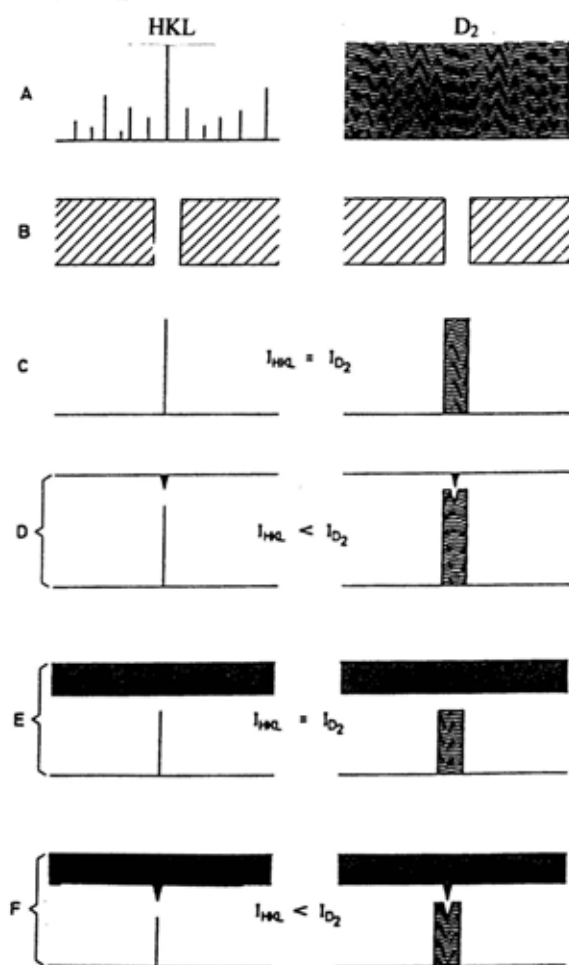
neabsorbující čáry z emisního spektra analyzovaného prvku, nebo je možné použít čáru jiného prvku, což je praktické pouze u multielementárních lamp, protože jinak je nutné měnit lampu v optické ose spektrometru. Sekvenční způsob korekce není použitelný pro korekci pozadí, kde se průběh pozadí výrazněji mění s vlnovou délkou a pro sledování dějů, které se mění s časem. Je tedy proveditelný prakticky pouze u plamenové atomizace a měl by být používán jenom jako nouzové řešení.

Všechny moderní spektrometry jsou vybaveny některým simultánním typem korekce pozadí, která poskytuje správnější výsledky a je použitelná u všech používaných technik atomizace. K simultánní korekci se využívá tří následujících principů:

- pomocí zdroje kontinuálního záření
- s využitím Zeemanova jevu
- metoda Smith-Hieftje využívající samozvratu čáry zdroje primárního záření

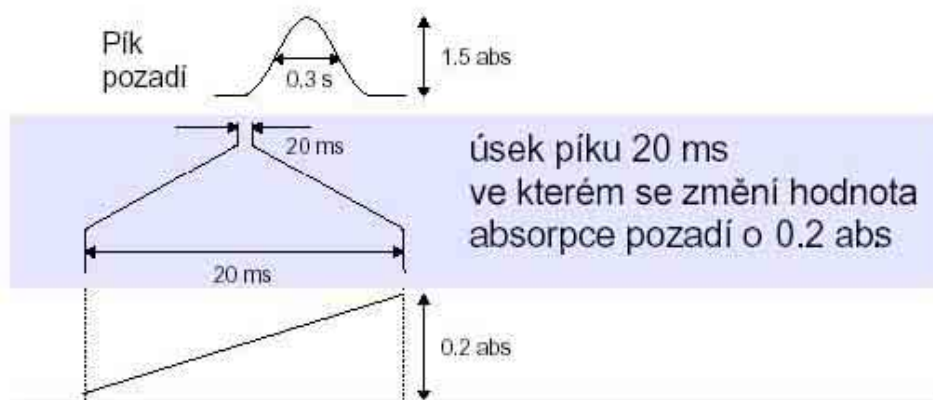
2.6.2 Korekce pozadí pomocí zdroje kontinuálního záření

Nejrozšířenější je metoda se zdrojem kontinuálního záření. Používá se u jednopaprskových (obr. 2.13b) i dvoupraskových přístrojů (obr. 2.13c,d). 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. Princip korekce vyplývá z obr. (2.17).



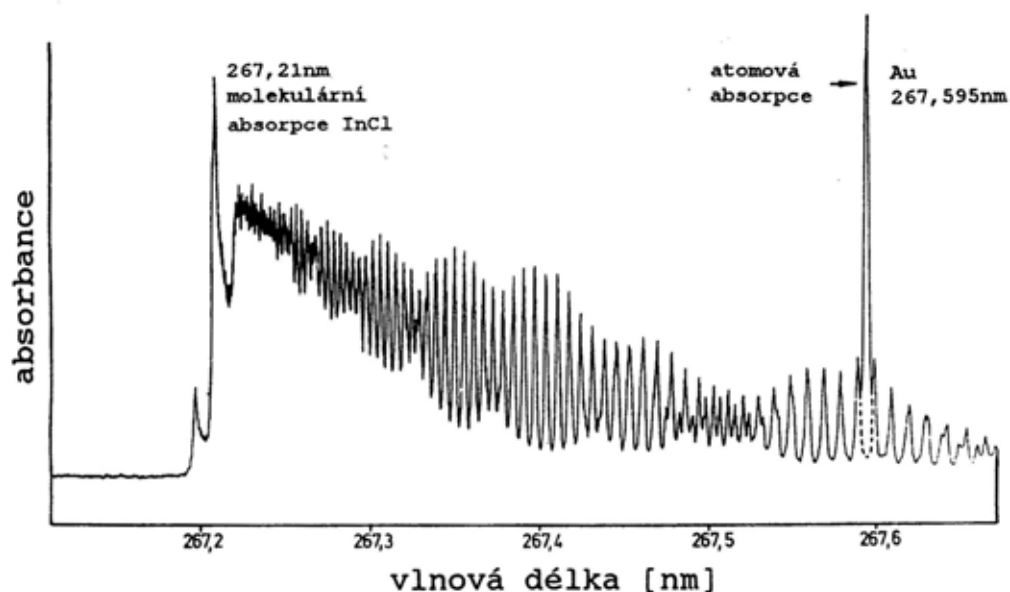
Obr. 2.17 Princip kompenzace absorpce pozadí s pomocí kontinuálního zdroje záření (D_2 - deuteriová výbojka)

Výstupní štěrbinu monochromátoru (obr. 2.17B) vymezuje spektrální interval $\Delta\lambda$, který vybírá ze spektra primárního zdroje příslušnou emisní čáru a ze spektra kontinuálního zářiče příslušný pás (obr. 2.17C). Na začátku analýzy přístroj provede srovnání intenzity čárového (I_{HKL}) a kontinuálního (I_{D_2}) zdroje na stejnou hodnotu (obr. 2.17C). Jestliže bude docházet pouze k specifické absorpci, sníží se odpovídajícím způsobem intenzita čárového zdroje I_{HKL} , zatímco intenzita kontinuálního zdroje se sníží minimálně (obr. 2.17D). Pro max. pološířku absorpční čáry 0.003 nm, šířku spektrálního intervalu $\Delta\lambda = 0.2\text{nm}$ a 100% absorpci čárového zdroje to představuje pokles intenzity kontinuálního zdroje pouze o 1.5%. V absolutní většině případů je ale snížení I_{D_2} menší jak 1%. Snížení intenzity I_{D_2} způsobené specifickou absorpcí je tak možné zanedbat. Oproti tomu, jestliže bude docházet pouze k absorpci pozadí, bude snížení intenzity u obou zdrojů přibližně stejné (obr. 2.17E). *V reálném případě, kdy se vyskytuje jak specifická absorpce tak absorpce pozadí bude tedy absorpce čárového zdroje odpovídat absorpci celkové, zatímco absorpce změřená kontinuálním zdrojem odpovídá pouze absorpci pozadí (obr. 2.17F).* Odečtením obou hodnot získáme specifickou absorpci, která odpovídá koncentraci analytu v absorpčním prostředí. Pro správnou funkci korektoru je nutné, aby spektrometr používal co nejužší svazek záření a aby se dokonale překrýval paprsek kontinuálního a čárového zdroje v absorpčním prostředí. Pokud se oba paprsky nepřekrývají je celková a specifická absorpce měřena v různých bodech, což může vést k značným chybám měření, zejména v případě elektrotermických atomizátorů. Dalším důležitým faktorem je frekvence střídání obou zdrojů a prodleva mezi jednotlivými měřeními (zajišťují správné měření rychlých dějů v elektrotermických atomizátorech). Je nutné si uvědomit, že signál celkové absorbance a signál absorbance pozadí nejsou měřeny současně. Na obrázku 2.18 je ukázka změny absorbance pozadí u typického píku produkovaného elektrotermickým atomizátorem. Během 20 ms dojde ke změně o velikosti 0.2 absorbance (abs). Je tedy zřejmé, že u systémů s prodlevou 0.8 ms bude maximální chyba způsobená časovým posunem 0.008 abs, zatímco například pro 4.5 ms již 0.045 abs. V reálné praxi se tak u některých spektrometrů můžeme setkat s takzvaným překorigováním, kdy v případě rychlého nárůstu absorbance pozadí dojde k negativní chybě a spektrometr může zobrazit i negativní hodnotu absorbance.



Obr. 2.18 Typický pík absorbance pozadí s pološířkou 0.3 s a výškou 1.5 abs produkovaný elektrotermickými atomizátory.

Starší spektrometry korigovaly správně absorbance pozadí přibližně do hodnot 1.0 A, nejmodernější spektrometry korigují správně až do hodnot 2.5 A. Jako kontinuální zdroje záření se v UV oblasti (do 350 nm) používají deuteriové výbojky (označované D₂), pro viditelnou oblast jsou některé spektrometry vybaveny ještě wolframovou halogenkou. Výhodou korekce s kontinuálním zdrojem je nízká cena a vysoké frekvence odečítání signálu (až 500 Hz) s malou prodlevou (až 0.8 ms). Nevýhodou je špatné korigování strukturovaného pozadí, kdy může docházet ke značným chybám. Strukturované pozadí je způsobeno rotačně-vibrační strukturou spektrálního pásu pozadí (obr. 2.19), v takovémto případě je zcela evidentní, že metoda s kontinuálním zdrojem poskytne pouze průměrnou hodnotu pozadí v použitém spektrálním intervalu a ta se významně liší od hodnoty v místě absorpční čáry.

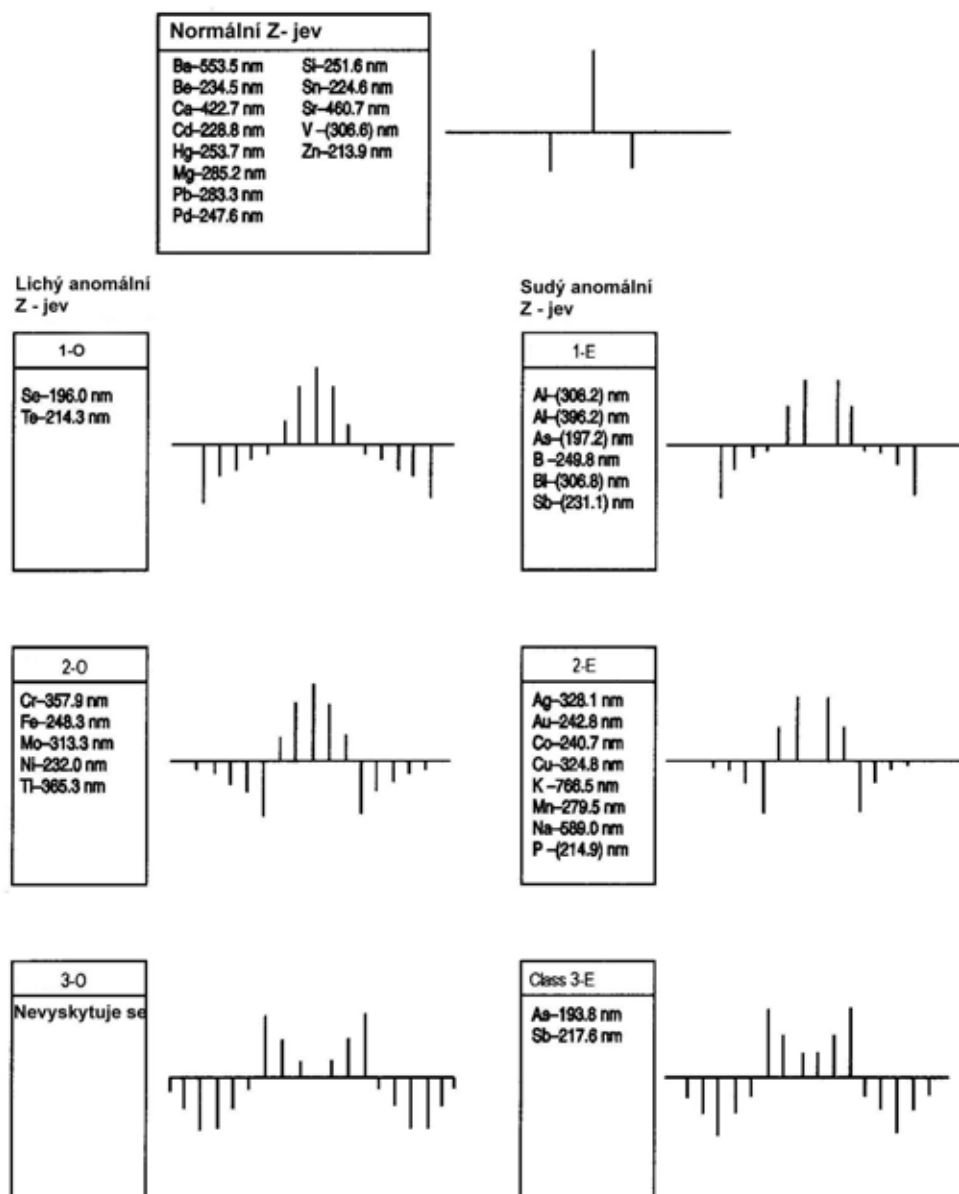


Obr. 2.19 Vysoce rozlišené absorpční spektrum InCl₃ s rezonanční čarou Au při 267,6 nm.

2.6.3 Korekce pozadí využívající Zeemanova jevu

Druhým typem korekce je tzv. Zeemanovská korekce, která využívá Zeemanova jevu, tedy štěpení spektrálních čar v přítomnosti magnetického pole. Energetické hladiny, které se liší svým magnetickým kvantovým číslem jsou v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole energeticky degenerovány a poskytují jednu spektrální čáru. V přítomnosti vnějšího magnetického pole pak dochází k interakci mezi celkovým orbitálním momentem hybnosti a vnějším magnetickým polem, jejímž výsledkem je energetické rozštěpení hladin vedoucí k rozštěpení spektrálních čar. V nejjednodušším případě na tři komponenty, kdy jedna je neposunutá (π) a dvě jsou symetricky posunuty (σ). Takovéto štěpení je méně běžné, nazývá se „normální Zeemanův jev“ a uplatňuje se pouze u prvků kde nehraje významnou roli spin-orbitální interakce. Běžnější je tzv. „anomální Zeemanův jev“ při kterém dochází ke složitějšímu štěpení (viz. obr. 2.20), π komponenty jsou posunuty málo a velikost posunu σ komponent je závislá na velikosti vloženého magnetického pole. Vždy ale platí, že π a σ komponenty se liší svojí polarizací, π komponenty jsou lineárně polarizovány v souhlasném

směru se směrem magnetického pole, σ komponenty jsou polarizovány cirkulárně v kolmém směru na směr magnetického pole. Podrobně je vznik Zeemanova jevu popsán v práci 3. Používá se štěpení jak emisních čar zdroje (přímá Zeemanovská korekce) tak absorpčních čar, jestliže je magnet umístěn na atomizátoru (inversní Zeemanovská korekce).



Obr. 2.20 Typy štěpení spektrálních čar vybraných prvků při normální a anomálním Zeemanově jevu

Přímá Zeemanovská korekce

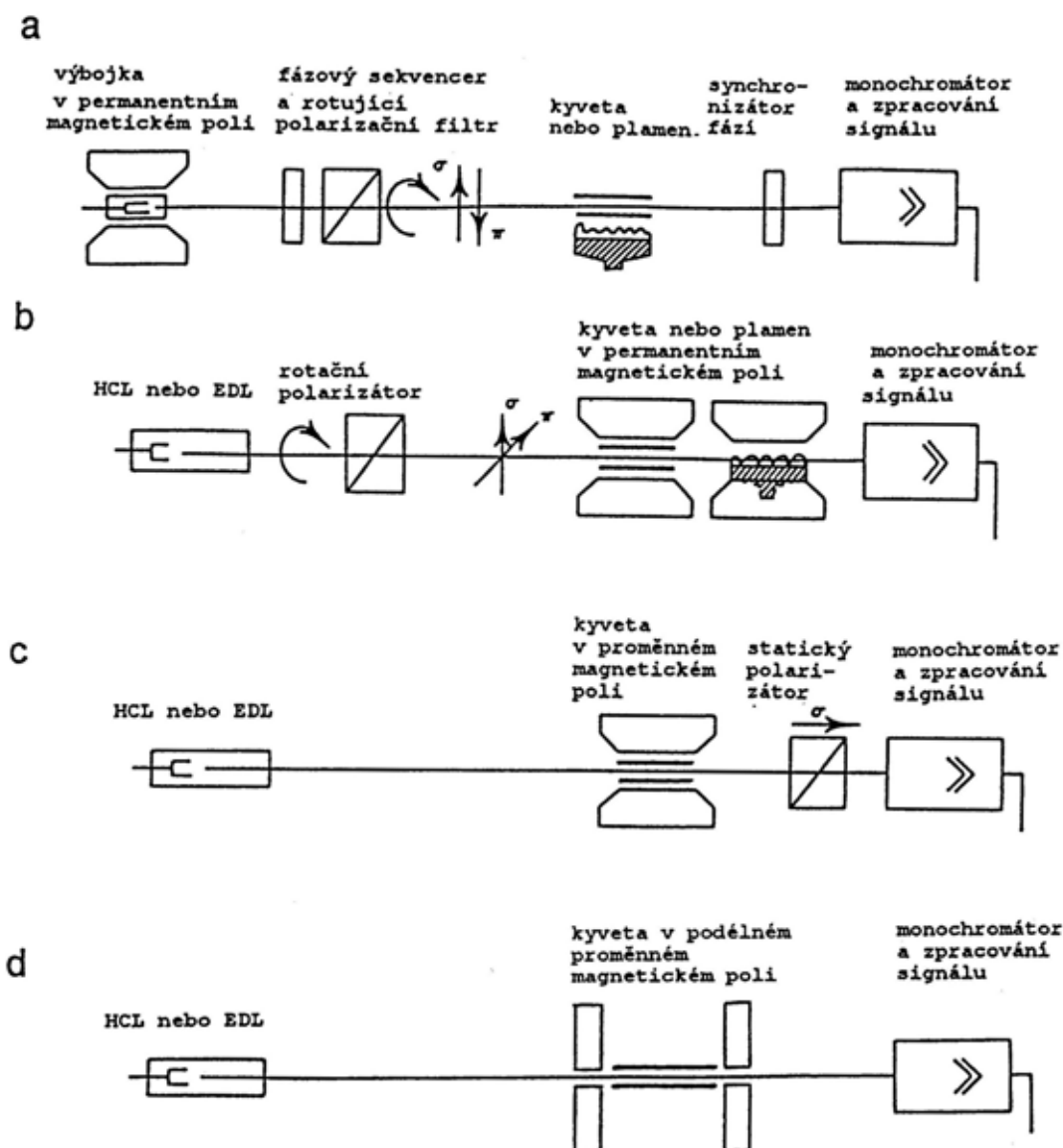
Používá magnet umístěný na zdroji záření (obr. 2.21a). Za zdrojem záření je rotující polarizační filtr, který střídavě propouští π a σ složky. π složky slouží k měření celkové absorpce a σ k měření hodnoty absorpce pozadí. Nejmodernější uspořádání používá statický polarizátor na bázi tekutých krystalů, který mění svojí polarizaci pouze změnou směru průchodu proudu. Tyto polarizátory mohou být modulovány na vysoké frekvence až 1 kHz.

Výhodou tohoto uspořádání je to, že není limitována velikost atomizátoru, jako je tomu u inverzní Zeemanovy korekce, a proto se používá ve např. ve spojení se speciálním typem elektrotermického atomizátoru, který je určen pro měření pevných vzorků nebo u speciálních spektrometrů používajících velkou plynovou kyvetu s mnohonásobným průchodem světla, který slouží k měření koncentrace Hg v ovzduší. Tento typ korekce vyžaduje používání speciálního typu výbojek.

Inverzní Zeemanova korekce

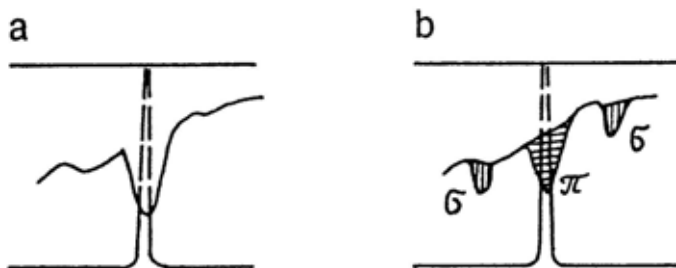
V tomto případě je umístěn do magnetického pole atomizátor a dochází ke štěpení absorpčních čar analytu. V případě této techniky je používáno ještě několik uspořádání, která se liší principem korekce a technickým řešením.

První skupina používá magnetické pole kolmé k optické ose (transversální Zeeman) a k separaci π a σ složek je opět nutný polarizační filtr. U systému s permanentním magnetem na atomizátoru je za spektrální zdroj umístěn rotující polarizační filtr, který dělí paprsek na dvě polarizované komponenty se shodnou vlnovou délkou, které se střídají v závislosti na poloze polarizačního filtru (obr. 2.21b). Jestliže do atomizátoru vstupuje komponenta polarizovaná paralelně s magnetickým polem, je absorbována π komponentou analytu a nepolarizovanou složkou pozadí, což odpovídá absorpci celkové. Vstupuje-li do atomizátoru složka polarizovaná kolmo k magnetickému poli, nemůže být π komponentou absorbována a absorpce odpovídá pouze absorpci pozadí. Výhodou tohoto systému je možnost použití vysokých modulačních rychlostí signálu (více jak 1 kHz) daných vysokou rychlostí rotace polarizátoru a použitelnost u všech typů atomizace vzorku. Nevýhodou je větší ztráta citlivosti stanovení a vyšší pořizovací náklady zařízení.



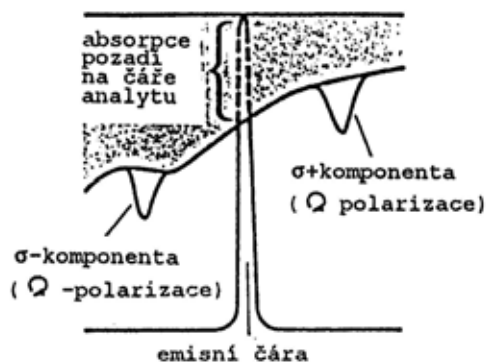
Obr. 2.21 Schématické znázornění komerčně využívaných způsobů Zeemanovské korekce pozadí

Druhá skupina používá magnetické pole s proměnnou intenzitou (střídavé magnetické pole). Tento systém je použitelný pouze pro elektrotermické atomizátory a používá se ve dvou variantách. Starší (příčná Zeemanovská korekce) používá příčného magnetického pole. Statický polarizační filtr je umístěn mezi atomizátor a monochromátor a je nastaven tak, že propouští pouze složku záření polarizovanou kolmo k magnetickému poli (obr. 2.21c). V případě, že magnetické pole je vypnuto, absorpční čára není štěpena a absorpce odpovídá celkové absorpci (obr. 2.22a). Jestliže je magnetické pole na maximu, dochází v ideálním případě pouze k absorpci pozadí, protože π komponenta nemůže absorbovat složku primárního zdroje, která je polarizována kolmo k magnetickému poli a jako jediná může projít statickým polarizačním filtrem a σ komponenty jsou posunuty mimo profil emisní čáry zdroje (obr. 2.22b).



Obr. 2.22 Princip Zeemanovské korekce pozadí s proměnným příčným magnetickým polem na atomizátoru. a - magnetické pole vypnuto, b - magnetické pole v maximu

Jestliže je magnetické pole orientováno paralelně s optickou osou (Longitudální – podélná Zeemanovská korekce) jsou π komponenty neviditelné v ose zdroj-detektor, neboť jsou souhlasně orientovány se směrem magnetického pole, a není tak ve spojení s proměnným magnetickým polem nutné používat polarizační filtr (obr. 2.21d). Při vypnutém magnetickém poli je měřena celková absorpce a při zapnutém poli pouze absorpce pozadí (obr. 2.23). Výhodou je výrazné snížení ztrát záření (není zde polarizační filtr), nevýhodou pak zkrácení elektrotermického atomizátoru, neboť vzdálenost mezi magnety je limitována.



Obr. 2.23 Princip longitudální Zeemanovské korekce f. Perkin Elmer (USA) - stav při zapnutém magnetu. π komponenty jsou neviditelné v ose zdroj-detektor.

Základní výhodou všech metod používajících inverzní Zeemanovu korekci je to, že korekce se provádí přesně v místě absorpční čáry, takže je dobře korigováno i složité strukturní pozadí. Jelikož se používá pouze jeden zdroj záření, odpadají problémy s přesnou justací dvou zdrojů do optické osy spektrometru, tak jak tomu je u korekce s kontinuálním zdrojem záření.

Zeemanovská korekce však vykazuje také některé nevýhody. Se zvyšováním koncentrace analytu se zároveň rozšiřují také σ složky, které mohou částečně také absorbovat v místě analytické čáry. To způsobuje značnou nelinearitu, případně až samozvrat kalibračních závislostí a snížení citlivosti stanovení, jehož velikost je závislá na typu analyzovaného prvku. Tyto efekty jsou silně závislé na velikosti aplikovaného magnetického pole, čím větší je magnetické pole uvnitř atomizátoru, tím větší je posun σ komponent a tím lepší bude výsledná linearita kalibrace a snížení citlivosti. Například pro čáru Cu 324.8 je faktor poklesu

citlivosti při síle magnetického pole 0.9T roven 0.53 a při 1.1T pouze 0.9 (platí pro podélnou Zeemanovskou korekci). Oproti tomu u některých (prvků třída 2E na obr. 2.20) vede zvyšování síly magnetického pole nad určitou hodnotu ke snížení citlivosti v důsledku posunu π komponent. Tento efekt je výrazný třeba u Ag. Optimální síla magnetického pole závisí u některých prvků také na typu použitého modifikátoru a atomizační teplotě. U nejmodernějších spektrometrů se tedy používá nastavitelná síla magnetického pole. Z velké části se tak podařilo eliminovat snížení citlivosti a zhoršení linearitu ve srovnání se spektrometry používajícími pro korekci pozadí kontinuální zdroje záření. Dalším omezením Zeemanovské korekce s proměnným magnetickým polem bývá nízká modulační frekvence (max. 100 Hz) se sinusovým průběhem. Prodleva mezi jednotlivými měřeními je tak příliš velká a může docházet ke stejnému efektu jaký byl diskutován v kapitole 2.6.2 – překorigování. Řešením je použití vyšší frekvence a obdélníkové modulace průběhu síly magnetického pole, které zajišťuje prodlevu mezi měřeními na úrovni 1 ms.

V některých případech látky způsobující absorpci pozadí (např. oxidy dusíku, fosforu) také vykazují Zeemanův jev, což vede k chybám při korekci. Další nevýhodou Zeemanovské korekce je podstatné zvýšení ceny přístroje. Ve většině případů je nutné mít samostatný přístroj pro plamenné uspořádání a pro elektrotermickou atomizaci.

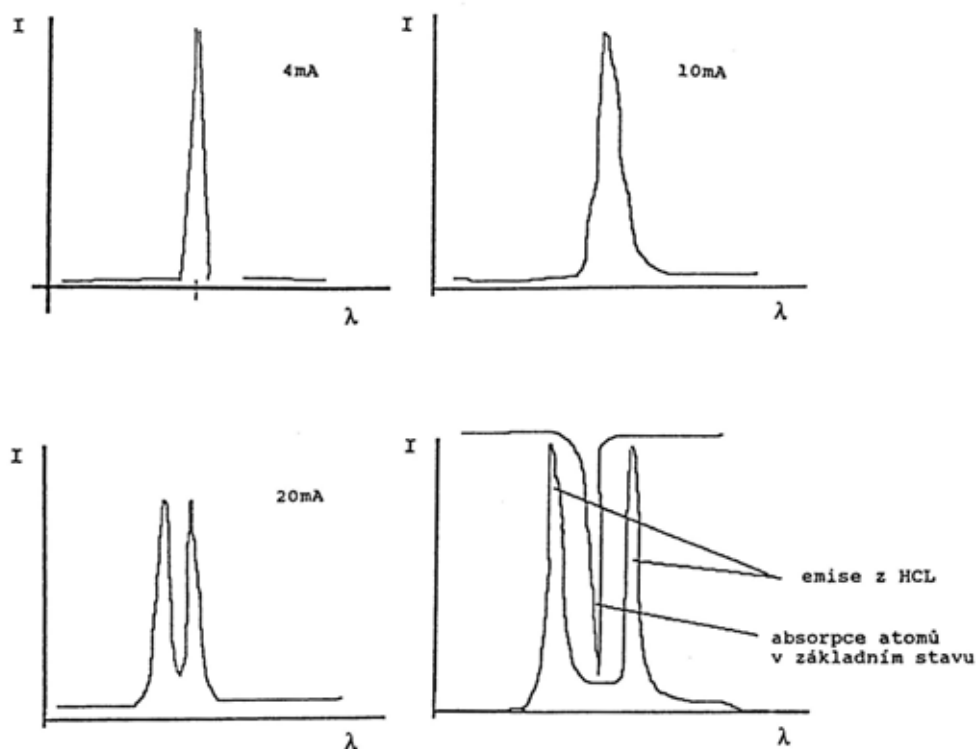
2.6.4 Korekce pozadí využívající samozvratu čáry (Smith - Hieftje)

Třetím typem je korekce Smith - Hieftje, která využívá rozšíření a samozvratu čáry primárního zdroje, ke kterému dochází vlivem samoabsorpce při přezhazování výbojky s dutou katodou. Technicky se uskutečňuje tak, že se periodicky střídají fáze normálního žhavení, vysokoproudový puls a fáze uklidňovací. Jak je patrné z obr. 2.24, je při normálním žhavení výbojky měřena absorpce celková, protože emisní čára výbojky má maximum intenzity v místě absorpční čáry. Se zvyšováním žhavicího proudu se začíná uplatňovat samoabsorpce a dochází k samozvratu čáry. Při přezhazování výbojky je tedy měřena převážně absorpce pozadí těsně vlevo a vpravo od čáry analytu, kde má emisní čára výbojky maximální intenzitu. Tento typ korekce dává zpravidla správné výsledky, není ale vhodný pro extrémní případy strukturovaného pozadí (obr. 2.19). Korekci je možné provést v celém spektrálním rozsahu přístroje. Hlavní nevýhodou je snížení citlivosti (10 - 70 % podle typu prvku) a omezená rychlost měření, která je dána minimální dobou uklidňovací fáze (40 ms).

V některých případech dochází i k samozvratu kalibračních závislostí. Korekce není použitelná pro některé prvky (Al, Mo, W, V), protože u lamp těchto prvků není možné docílit samozvratu čáry. Tento typ korekce je levnou alternativou umožňující korekci strukturovaného pozadí, ale pro své negativní vlastnosti je často kombinován s korekcí pomocí kontinuálního zdroje.

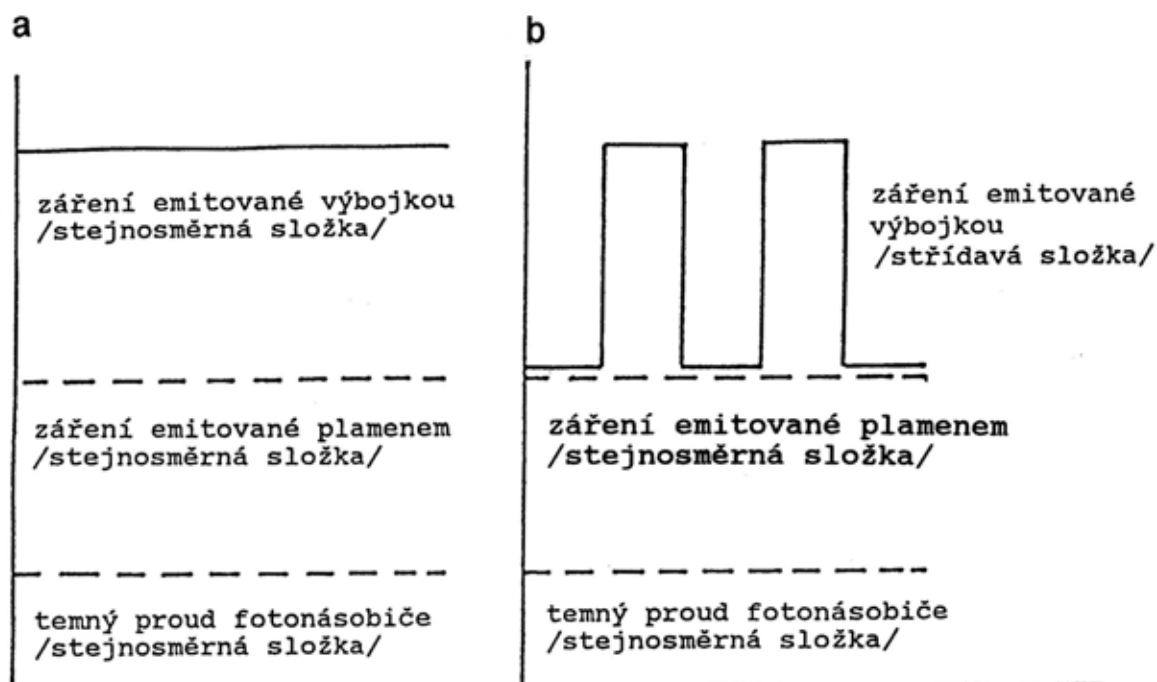
2.7. Zpracování signálu - modulace záření.

Dopadem záření na fotonásobič vzniká fotoproud. Výstupní proud fotonásobiče ovšem neodpovídá pouze záření emitovanému primárním zdrojem, ale má ještě dvě parazitní složky, které nenesou informaci o koncentraci analytu v atomizátoru. První je tzv. temný proud fotonásobiče, což je proud, který zaznamenáme i tehdy, když na fotonásobič nedopadá žádné záření a je způsoben termoemisí elektronů v systému dynod fotonásobiče. Druhou složkou je fotoproud odpovídající záření emitovanému atomizátorem. K odečtení parazitních složek výstupního proudu se používá modulace záření primárního zdroje (obr. 2.25). Modulovaná složka (střídavá složka) je oddělena od stejnosměrné a zesílena v synchronním zesilovači, který zesílí pouze ty střídavé proudy, které mají frekvenci shodnou s frekvencí modulační.



Obr. 2.24 Princip funkce korekce Smith - Hieftje

Prakticky se modulace provádí buď mechanickým rotačním přerušovačem, kombinací mechanického přerušovače a elektronické modulace nebo plně elektronickou modulací, kdy je zdroj primárního záření (eventuálně kontinuální zdroj pro korekci pozadí) napájen pulsním proudem. Jednotlivé pulsy pak nesou rozdílné informace v závislosti na uspořádání přístroje. Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.6.2 pro sledování rychlých dějů je nutná vysoká modulační frekvence, se kterou se ovšem často nesetkáváme ani u nově vyráběných spektrometrů.



Obr. 2.25 Časový průběh složek výstupního proudu fotonásobiče
a - nemodulovaný systém, b - modulovaný systém

Citovaná literatura:

1. Skripta AAS pro pokročilé, SS JMM (neznám přesnou citaci, mám pouze elektronickou podobu kapitoly od Dany).
2. B. Welz, M. Sperling: Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim 1999, ISBN 3-527-28571-7
3. Černohorský T., Jandera P.: skripta "Atomová spektroskopie", Univerzita Pardubice 1997, ISBN 80-7194-114-X