

Nové atomizátory těkavých specií založené na dielektrickém bariérovém výboji pro AAS and AFS

M. SVOBODA^a, J. KRATZER^a, V. ŠINDELÁŘOVÁ^{a,b}, J. HRANÍČEK^b, A. MICHEL^c, J. FRANZKE^c, J. DĚDINA^a

^a Ústav analytické chemie AV ČR, v. v. i., Veveří 97, 602 00 Brno;
email: svoboda750@biomed.cas.cz

^b Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Hlavova 2030, 128 43 Praha;
^c ISAS – Institute for Analytical Sciences, Otto-Hahn-Str. 6b, 44 227 Dortmund, Germany;

Úvod

DBD (dielektrický bariérový výboj) atomizátory těkavých sloučenin s AAS či AFS detekcí využívají atomizace v nízkoteplotním miniaturním plazmatu za atmosférického tlaku. Ve spojení s AAS se používá DBD s planární konstrukcí elektrod, zatímco v AFS je uspořádání elektrod cylindrické [1]. V AAS leží zdroj záření, atomizátor a detektor v jedné přímce, oblast atomizace a detekce je totožná. Oproti tomu v AFS je fluorescenční záření z principu metody detegováno kolmo na směr budícího záření. Aby elektrody nestínily v AFS záření ze zdroje, deteguje se signál v místě mimo plazmový výboj, kde však dochází k významnému odumírání volných atomů analytu.

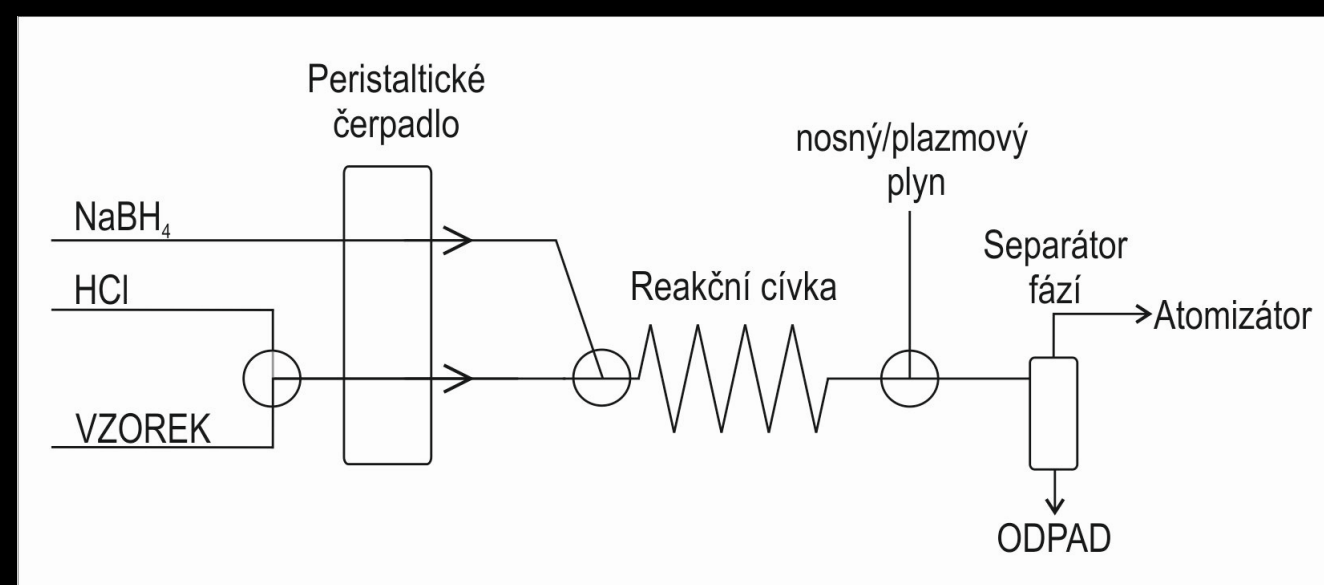
Prvním cílem této práce bylo nalézt optimální podmínky atomizace hydridů As, Se, Sb, Bi a Pb v planárním DBD s AAS detekcí a následně porovnat analytické charakteristiky planárního DBD s konvenčním křemenným atomizátorem hydridů pro AAS. Druhým cílem bylo navrhnout vhodnější konstrukci DBD atomizátoru pro AFS a ověřit její funkčnost s použitím arzénu jako modelového analytu a AAS jako detektoru.

[1] BRANDT S., SCHÜTZ A., KLUTE F. D., KRATZER J., FRANZKE J.: Spectrochim. Acta Part B 123 (2016), 6-32.

Planární DBD (pDBD)

Optimalizace podmínek atomizace

- hydridy As, Sb, Bi, Se a Pb jako analyty
- typ plazmového plynu a jeho průtok
- výkon DBD zdroje
- stejná aparatura (generátor, spektrometr)
- výsledky navzájem srovnatelné



prvek	DBD výkon, W	Ar, ml min ⁻¹
As	19	60
Sb	30	50
Bi	17	125
Se	14	75
Pb	22	175



- Argon - optimální plazmový plyn pro všechny analyty
- hodnoty průtoku a výkonu DBD se liší
- Bi a Pb - modifikace (pasivace) vnitřního povrchu DBD (DMDCS) vede ke zvýšení citlivosti

Analytické charakteristiky

srovnání konvenčního externě vyhřívaného atomizátoru (QTA), resp. multiatomizátoru (MMQTA) a DBD atomizátoru za optimálních experimentálních podmínek

prvek	Citlivost (s ng ⁻¹)		prvek	CRM	Koncentrace (ng ml ⁻¹)		
	DBD	(MM)QTA			DBD	(MM)QTA	certifikováno
As	0,48 ± 0,02	0,48 ± 0,003	As	TM-RAIN-04	1,08 ± 0,01	1,09 ± 0,03	1,14 ± 0,18
Sb	0,46 ± 0,01	0,36 ± 0,01	Sb	1643 e	59,2 ± 1,7	59,2 ± 1,7	58,3 ± 0,6
Bi	0,14 ± 0,02	0,52 ± 0,01	Bi	1643 e	14,2 ± 0,2	14,0 ± 0,1	14,1 ± 0,2
Se	0,32 ± 0,01	0,53 ± 0,04	Se	GRUMO-K	0,98 ± 0,04	0,91 ± 0,07	0,77 ± 0,4
Pb	0,10 ± 0,02	0,22 ± 0,02					

- uvedené srovnání doposud nebylo v literatuře publikováno
- DBD perspektivní alternativa k (MM)QTA, zejména pro As, Sb a Se
- odolnost vůči interferencím – DBD dosahuje lepších nebo srovnatelných výsledků s QTA

Mechanismus atomizace

modelová studie – Bi jako analyt

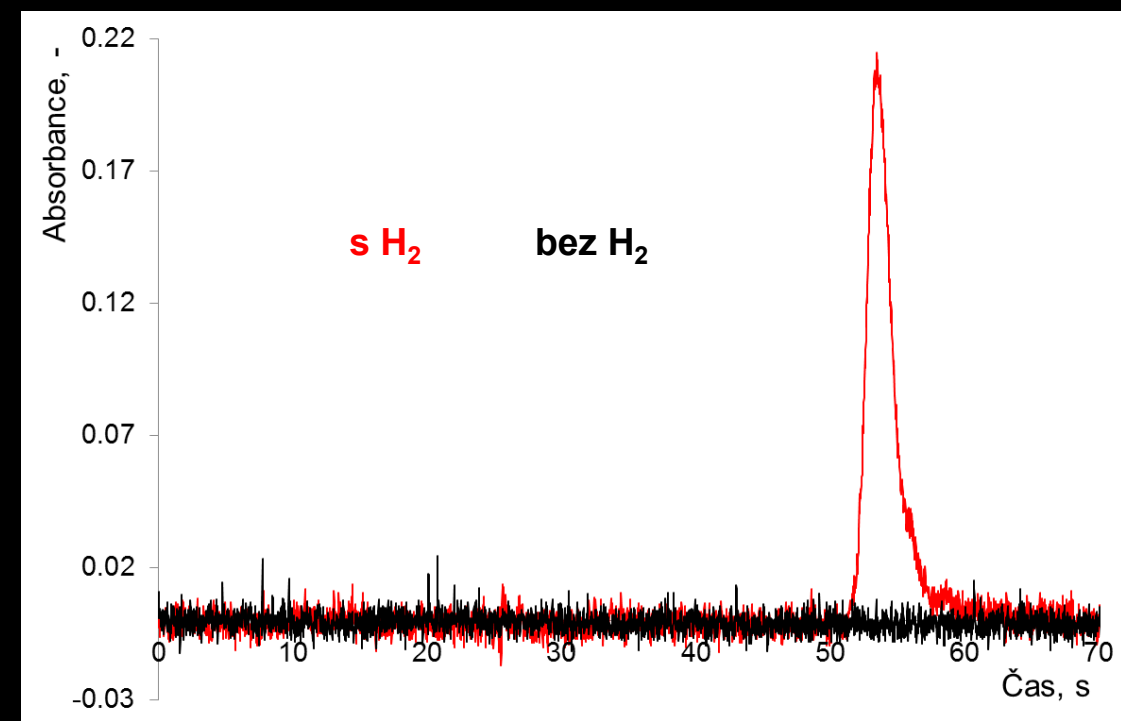
metoda kryogenního zachytu (CT) umožňuje

studovat vliv vodíku na atomizaci BiH₃

frakce Bi usazená po atomizaci v atomizátoru (výluh HNO₃)

a frakce Bi opouštějící atomizátor stanoveny pomocí ICP-MS

Bi frakce, %	průnikový signál, %	nalezeno v atomizátoru, %
QTA	6 ± 2	92 ± 3
DBD	7 ± 2	94 ± 1

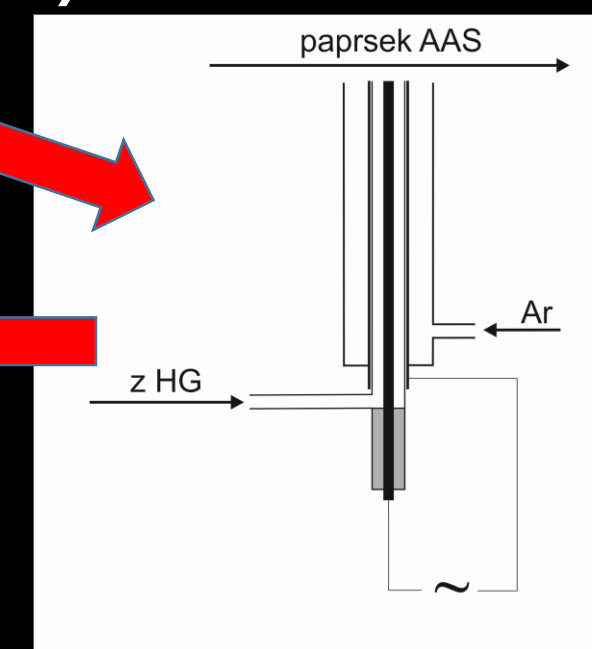
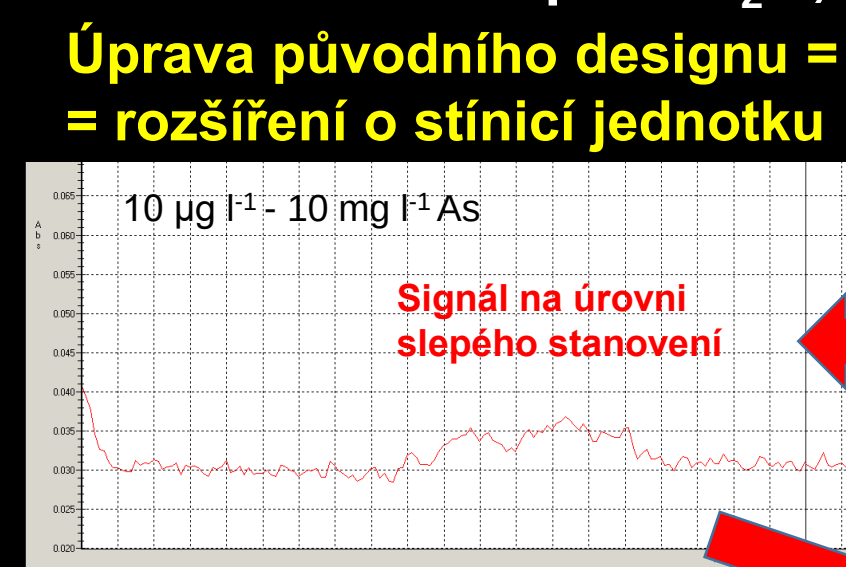
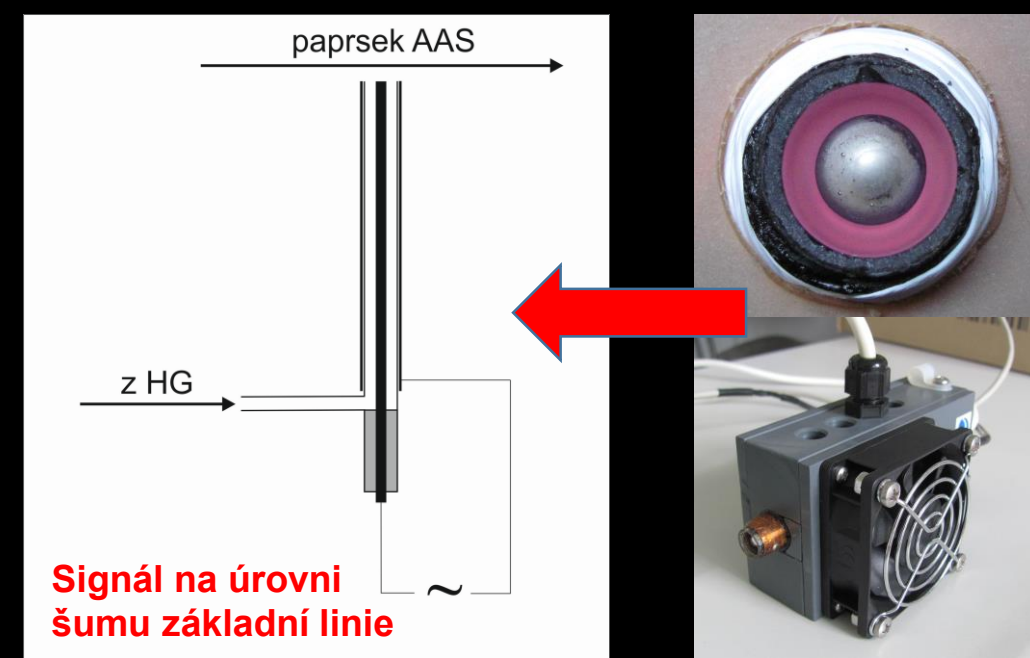
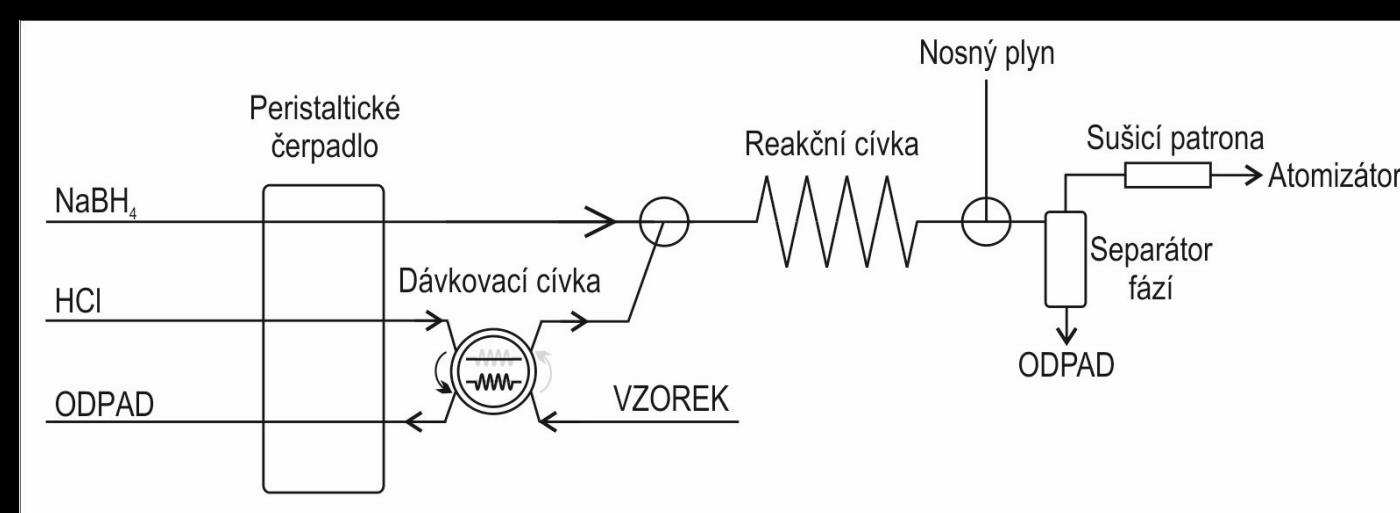


- prokázána atomizace za účasti vodíkových radikálů v obou atomizátorech (DBD i QTA)
- rychlý zánik volných atomů na stěnách atomizátoru (>90 %), koreluje s potřebou pasivace (DMDCS)
- nyní prováděna studie pro As, Se – předběžné výsledky diametrálně odlišné od chování Bi

Cylindrický DBD (cDBD)

Optimalizace podmínek atomizace AAS - současné cDBD atomizátory

- hydrid arzénu AsH₃ = modelový analyt
- výkon DBD zdroje
- průtok plazmového plynu (Ar plazma)
- průtok stínícího plynu (Ar stínící) (ochranná atmosféra proti H₂O, O₂, atd.)
- totožná aparatura (generátor)



Design na základě publikace:
Zhenli Zhu et al. Evaluation of a hydride generation-atomic fluorescence system for the determination of arsenic using a dielectric barrier discharge atomizer. Anal. Chim. Acta 607 (2008) 136-141

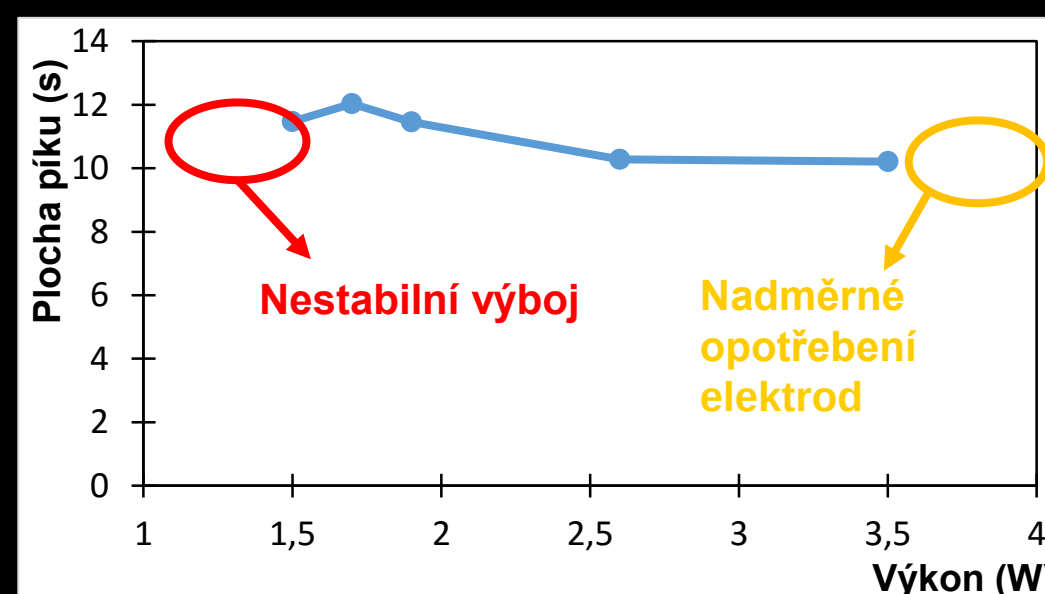
Nebylo dosaženo citlivosti významně vyšší než u nestíněného cDBD!

Zásadní nevýhoda současných designů = detekce signálu AAS/AFS mimo plazma!

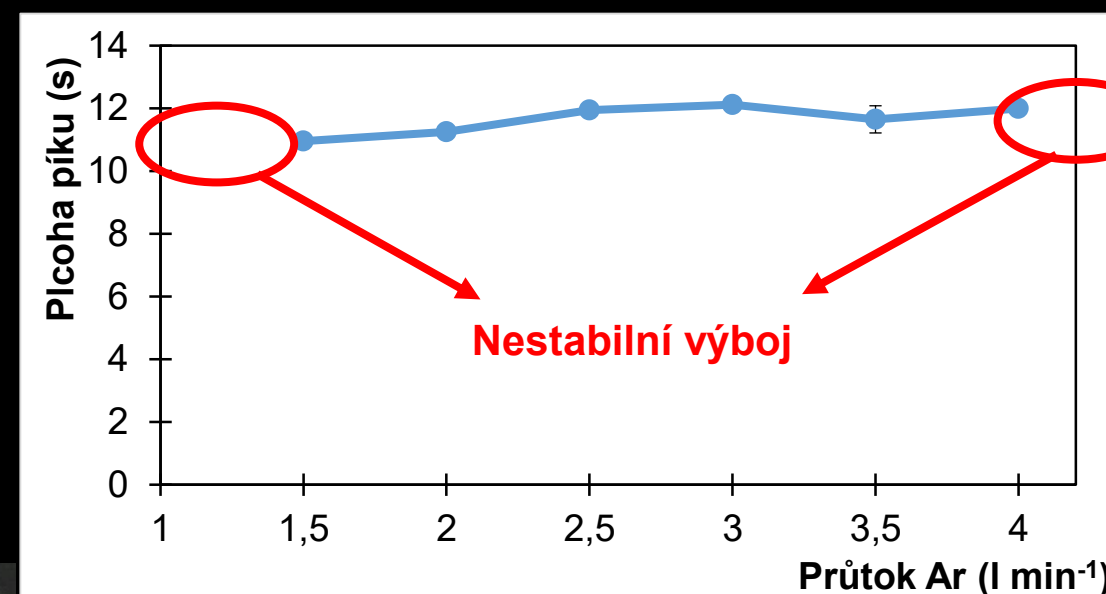
Vývoj nového typu cDBD s „vnějším“ výbojem – optimalizace podmínek atomizace AAS

- snaha o detekci signálu přímo v plazmatu – očekávan podstatně vyšší signál
- „vnější“ výboj = plazma neohrazené stěnami atomizátoru pro paprsek/absorpci AAS i emisí AFS (90°) = žádné ztráty volných atomů na stěnách, žádný odraz, rozptyl, zeslabení záření

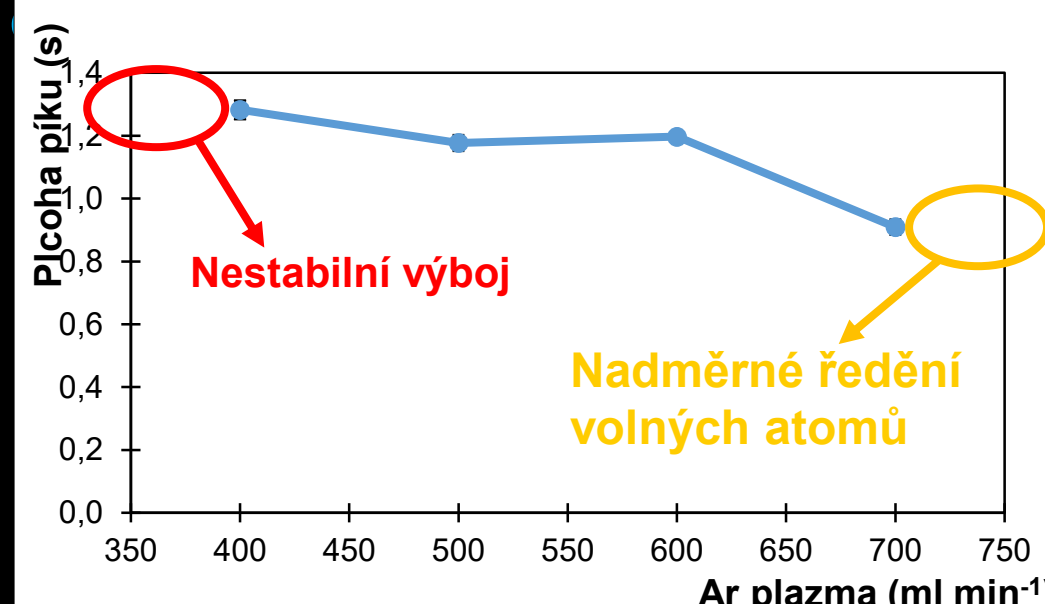
Vliv výkonu cDBD



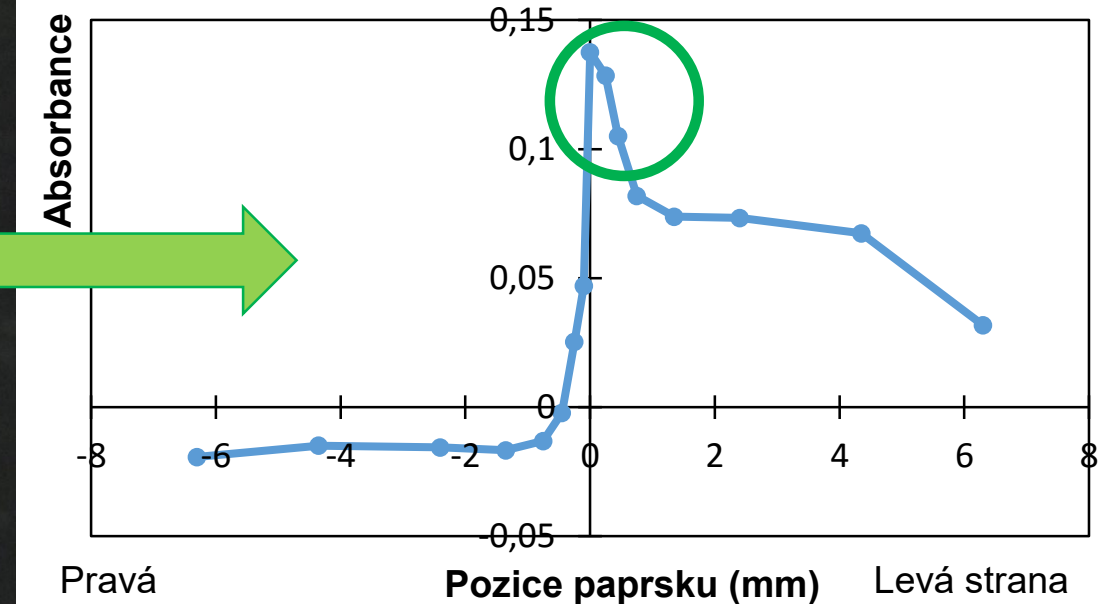
Vliv průtoku stínícího Ar



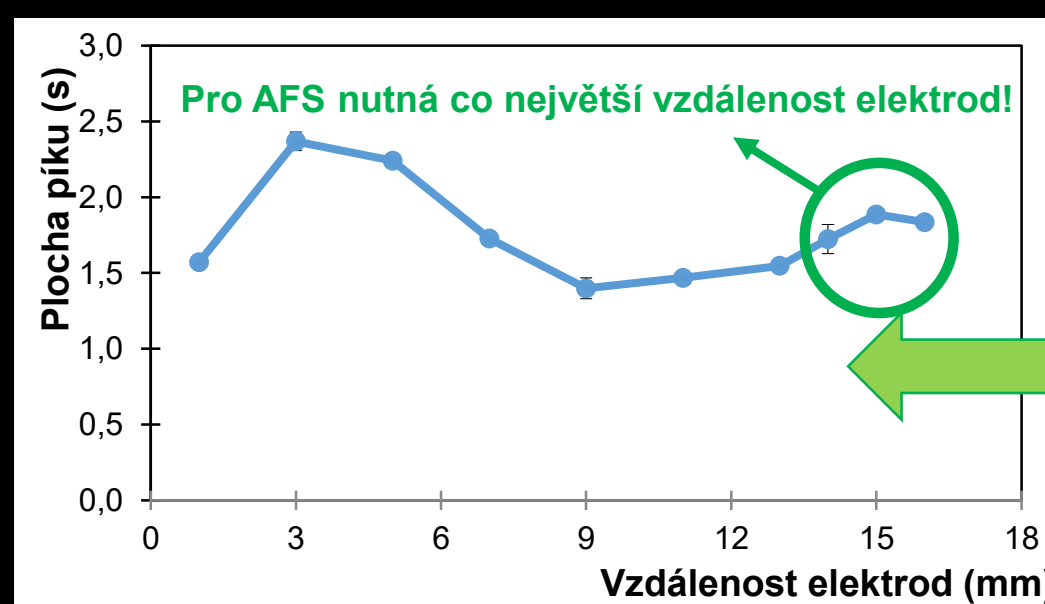
Vliv plasma Ar



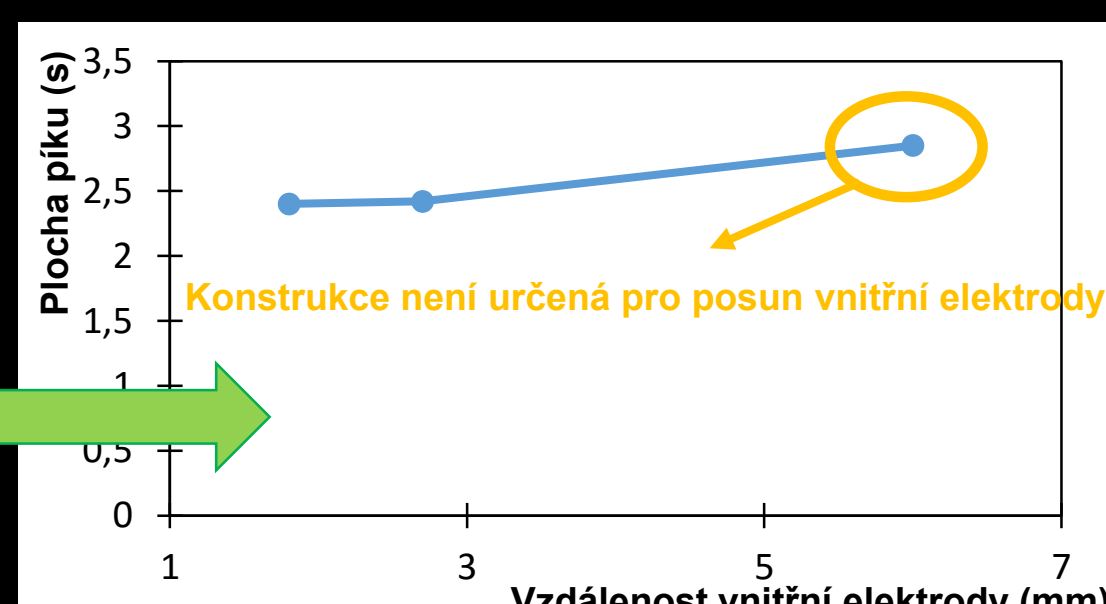
Vzdálenost paprsku od vnitřní



Vzdálenost elektrod od sebe



Vzdálenost vnitřní elektrody od ústí



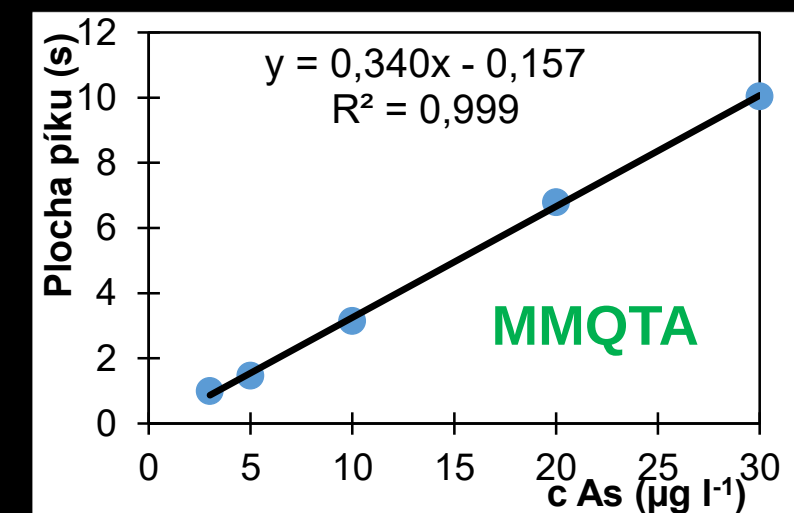
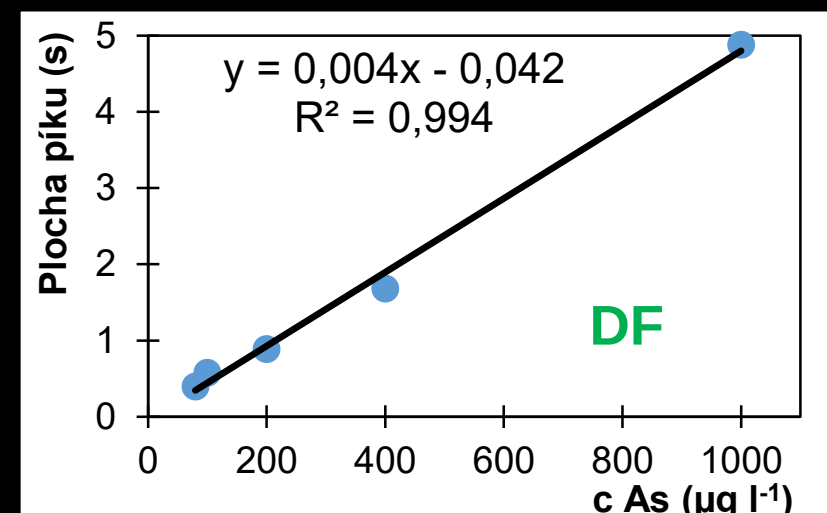
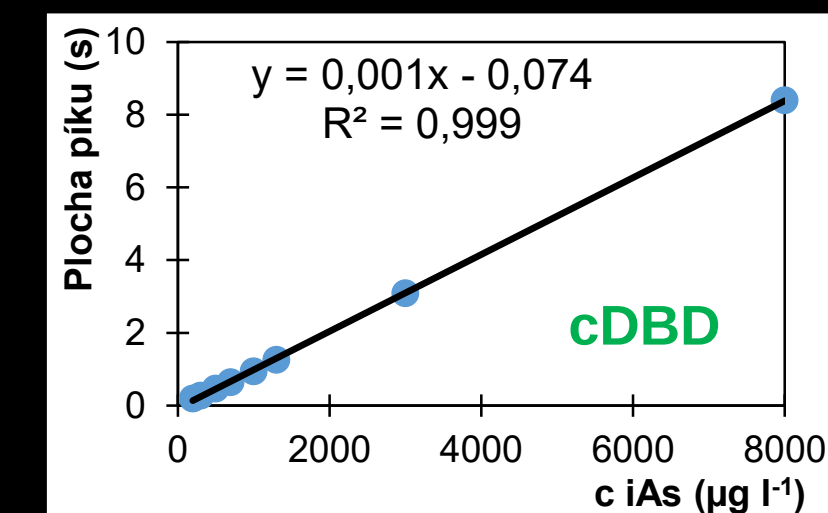
Záchyt analytu na stěnách atomizátoru?

Výluh v HNO₃: po 30 replikátech 8 mg l⁻¹ As ➡ 5,0 µg As (4 %)

400x zvýšení signálu (AAS) versus konvenční c-DBD!!!
Nízký záchyt As na stěnách = vysoká účinnost atomizace!!!

Optimální podmínky:
600 ml min⁻¹ Ar plazma
2,5 l min⁻¹ Ar stínící
Výkon 1,5 – 1,9 W
Vzdálenost elektrod: 15 mm
Vzdálenost vnitř. elektrody: 6 mm

Srovnání s difúzním plamenem (DF) a křemenným multiatomizátorem (MMQTA)



4x nižší citlivost než DF a 340/20x nižší citlivost než MMQTA (délka optického prostředí)!!!

Závěr

pDBD

- pDBD vhodnou alternativou ke QTA (citlivost, robustnost, přesnost, správnost)
- dobrá odolnost vůči interferencím ostatních hydridotvorných prvků
- atomizace v DBD probíhá radikálovým mechanismem za účasti vodíkových atomů
- Bi a Pb – obtížnější atomizace v DBD, rychlejší zánik volných atomů proti As, Sb a Se
- účinnost atomizace v DBD porovnávána s (MM)QTA a odhadnuta jako:
100 % (As); 60 % (Se); 16 % (Bi)
- planární DBD atomizátory hydridů pro AAS jsou rutinně využitelné v analytické praxi

cDBD

- dosavadní konstrukce neumožňují detekci přímo v plazmatu = „ztráta“ citlivosti
- nově vyvinutý c-DBD design dovoluje detekci přímo v oblasti plazmatu
- záchyt analytu na stěnách je minimální = vysoká účinnost atomizace a minimální zánik atomů na stěnách atomizátoru
- nově vyvinutý c-DBD = 400x zlepšení signálu v porovnání s konvenčními typy
- nově vyvinutý c-DBD 4x nižší citlivost než DF a 340/20x nižší citlivost než MMQTA
- nově vyvinutý c-DBD připraven pro AFS

Poděkování:

Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR (P206/14-23532S) a Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i. (RVO: 68081715).