

Deuterowa korekcja tła w praktyce

mgr Jacek Sowiński
jaceksow@sge.com.pl

Korekcja deuterowa

1. **Czemu służy?**
2. **Jak to działa?**
3. **Kiedy włączyć?**
4. **Jak/czy i co regulować?**
5. **Jaki jest zysk?**
6. **Jakie są ograniczenia?**

Czemu służy?

Eliminacja wpływu absorpcji niespecyficycznej na wynik pomiaru

Przyrząd mierzy absorpcję atomów pierwiastka, który oznaczamy i eliminuje (odejmuje) absorpcję wszystkich innych czynników obecnych w atomizerze (płomieniu/kuwecie)

Jak to działa?

Naprzemienny, różnicowy pomiar w wiązce lampy pierwiastkowej i w wiązce lampy o widmie ciągłym

Pomiary „na linii” lampy katodowej przeplatane pomiarami w widmie ciągłym lampy deuterowej; wyniki poszczególnych pomiarów są odejmowane

Kiedy włączyć?

Wtedy, gdy absorpcja niespecyficzna ma (może mieć) wpływ na wynik pomiaru i nie występują ograniczenia spektralne (w widmie lampy deuterowej)

Praktycznie wszystkie pomiary w kuwecie grafitowej i większość pomiarów w płomieniu w obecności matrycy

+

Linia oznaczanego pierwiastka ma długość fali mniejszą niż 380-360 nm

Absorpcja specyficzna i niespecyficzna

Absorpcja mierzona = absorpcja specyficzna + absorpcja niespecyficzna

ła''



Oznaczamy Cu
w płomieniu
acetylen-powietrze

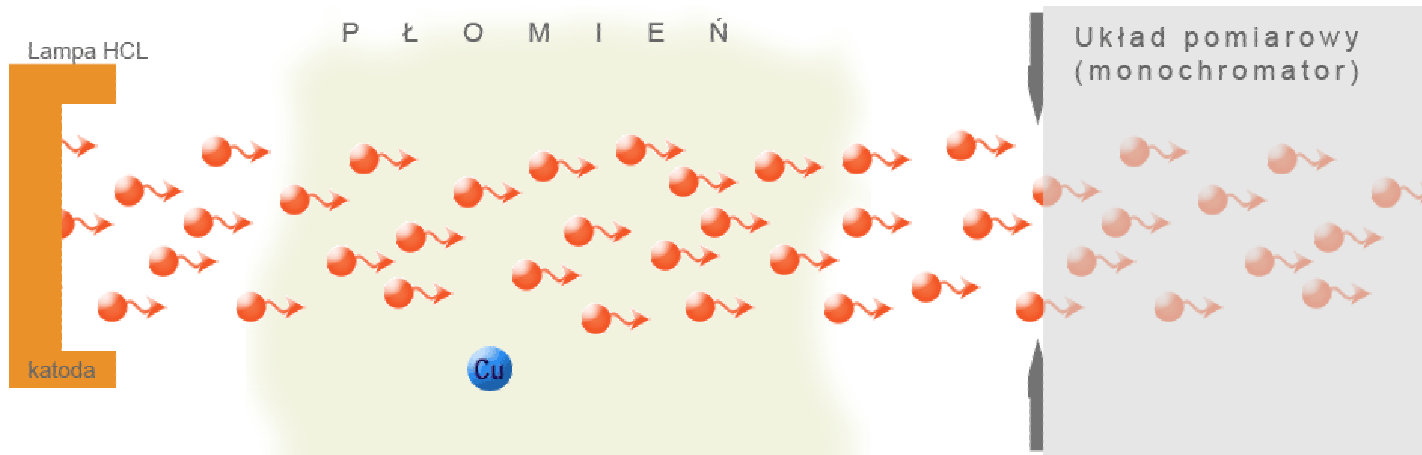
Absorbują:
• atomy Cu

+

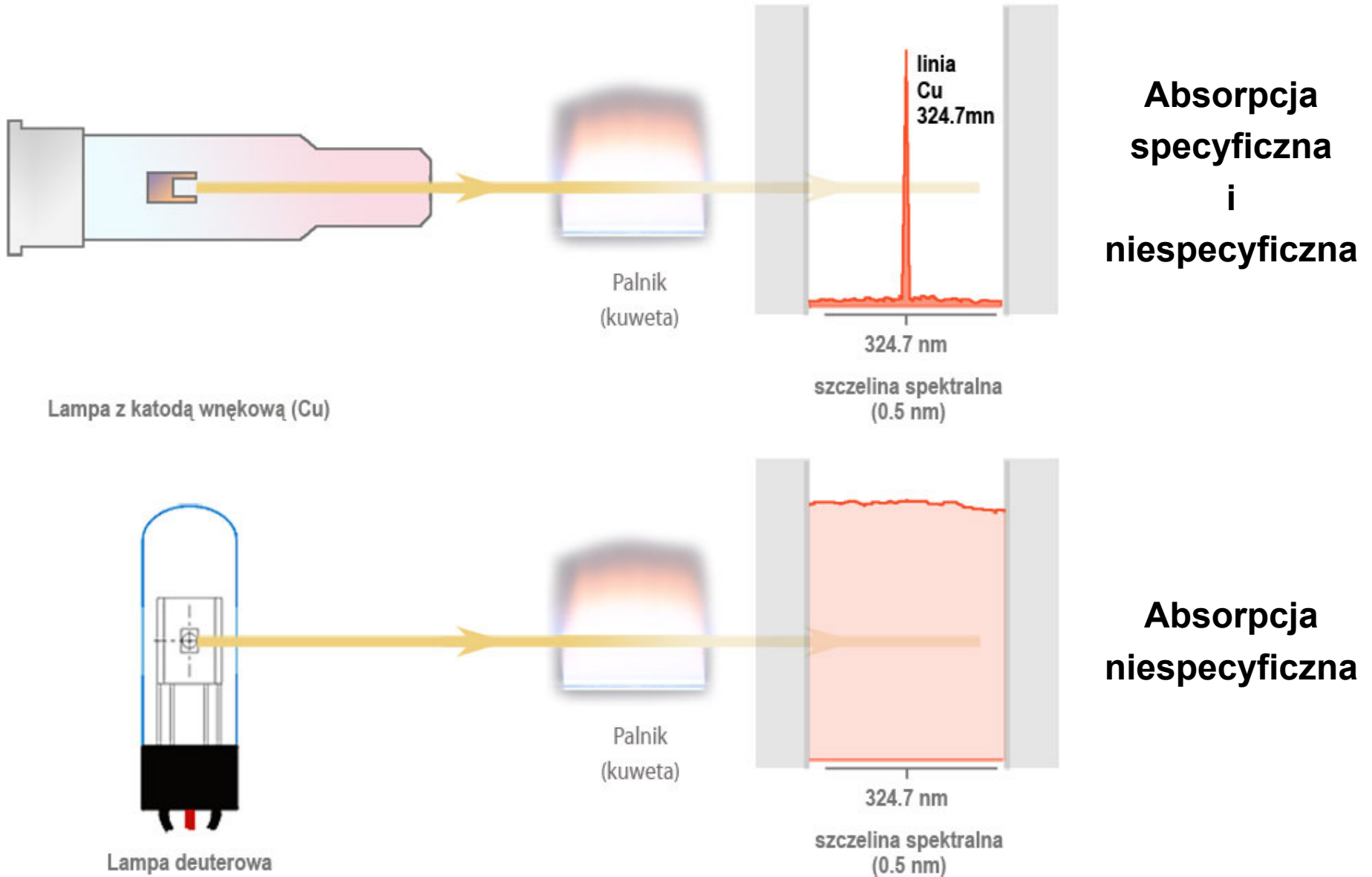
Absorbują:

- prod. spalania acetylenu
- cz. wody
- prod. rozkładu kwasów
- ...

Absorpcja specyficzna

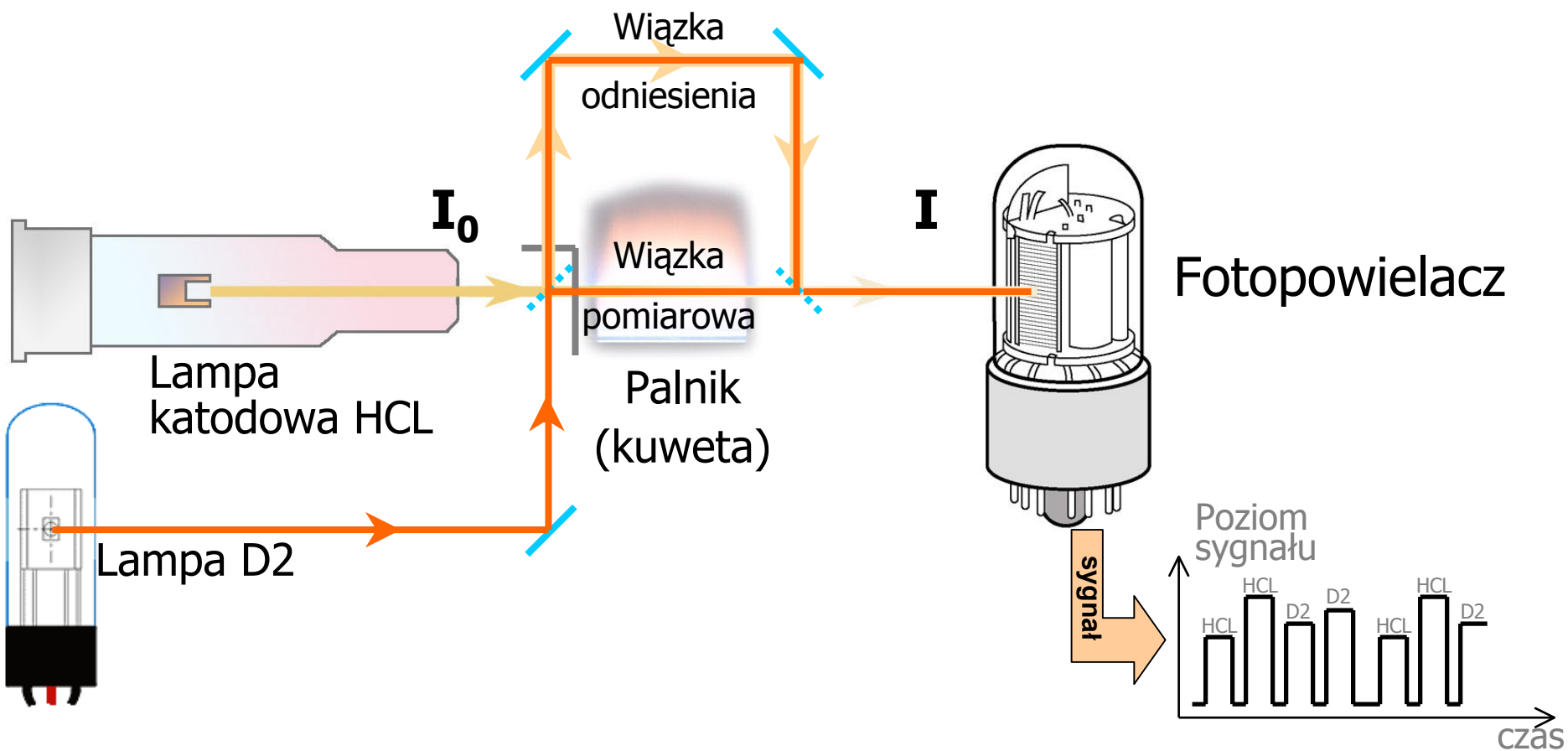


Pomiar lampą katodową i lampą deuterową



Różnica pomiarów -> absorpcja specyficzna

Układ pomiarowy 2-wiązkowy z korekcją tła



Ślepa próba

Absorbancja podawana przez przyrząd jako wynik pomiaru

$$= \text{absorbancja mierzonej próbki} - \text{absorbancja ślepej próby}$$



Oznaczamy Cu
w płomieniu
acetylen-
powietrze

Absorbancja:

- atomów Cu
- prod. spalania acetylenu
- cz. wody
- prod. rozkładu kwasów
- ...



-

Absorbancja:

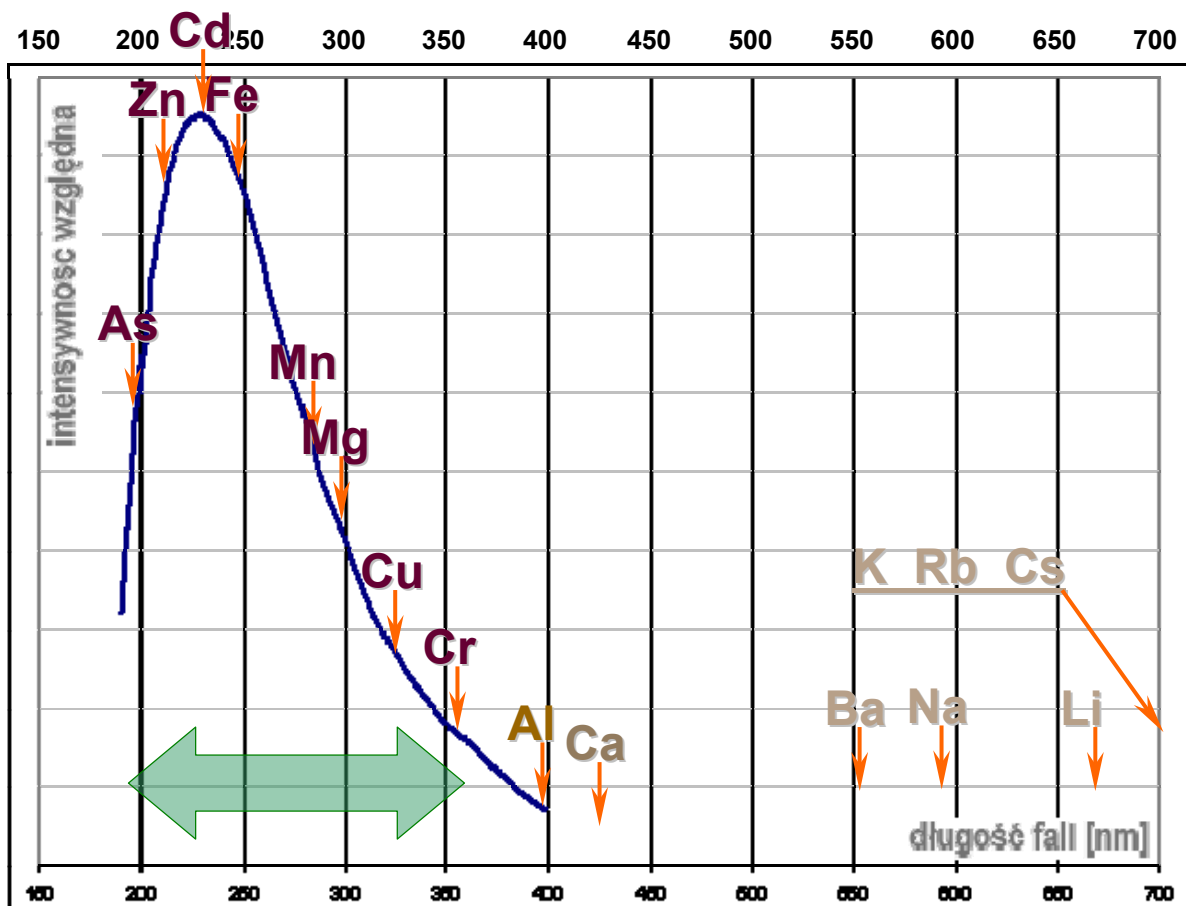
- [atomów Cu (!)]
- prod. spalania acetylenu
- cz. wody
- prod. rozkładu kwasów
- ...

**W płomieniu większość składowych absorpcji niespecyficzej
zeruje się
w momencie odejmowania absorbancji ślepej próby**

Matryca

- Absorpcja samej matrycy ...Korekcja D2 
- Absorpcja produktów rozkładu matrycy ...Korekcja D2 
- Wpływ matrycy na atomizację oznaczanego pierwiastka ...Korekcja D2 

Widmo lampy deuterowej



Możliwości oznaczania z korekcją D2

H																	He	
Li 670.8 323.3	Be 2943 -											B 248.8 208.9	C -	N -	O -	F -	Ne -	
Na 589 589.6	Mg 2852 202.6											Al 396.2 309.3	Si 251.8 290.7	P 219.8 -	S -	Cl -	Ar -	
K 766.6 769.9	Ca 422.7 289.9	Sc 391.2 390.9	Ti 364.3 363.4	V 318.4 306.6	Cr 367.9 358.3	Mn 279.5 279.8	Fe 248.3 372	Co 240.7 304.4	Ni 232 241.5	Cu 324.7 327.4	Zn 213.9 307.6	Ga 267.4 294.4	Ge 266.2 271	As 193.7 197.2	Se 196 204	Br -	Kr -	
Rb 780 794.8	Sr 460.7 -	Y 410.2 407.7	Zr 390.1 398.1	Nb 394.9 356	Mo 313.9 317	Tc -	Ru 348.9 372.6	Rh 348.5 369.2	Pd 244.8 247.6	Ag 328.1 388.3	Cd 228.8 326.1	In 303.9 325.6	Sn 295.5 296.3	Sb 217.6 206.8	Te 214.9 225.9	I -	Xe -	
Cs 852.1 894.5	Ba 538.6 350.1	La 530.1 357.4	Hf 387.3 388.2	Ta 271.5 273.8	W 255.1 268.1	Re 346.1 346.5	Os 290.9 426.1	Ir 208.9 263.9	Pt 266 306.5	Au 242.8 267.6	Hg 258.7 -	Tl 276.8 377.6	Pb 217 293.3	Bi 228.1 222.8	Po -	At -	Rn -	
Fr	Ra	Ae																
			Ce 520 -	Pr 495.1 518.3	Nd 463.4 482.5	Pm -	Sm 429.7 476	Eu 458.4 393.4	Gd 407.9 368.4	Tb 482.7 481.9	Dy 421.2 419.5	Ho 410.4 405.4	Er 400.8 369.3	Tm 371.8 410.6	Yb 398.8 246.3	Lu 386 356.8		
			Th -	Pa -	U 358.5 356.7	Np -	Pu -	Am -	Cm -	Bk -	Cf -	Es -	Fm -	Md -	No -	Lr -		

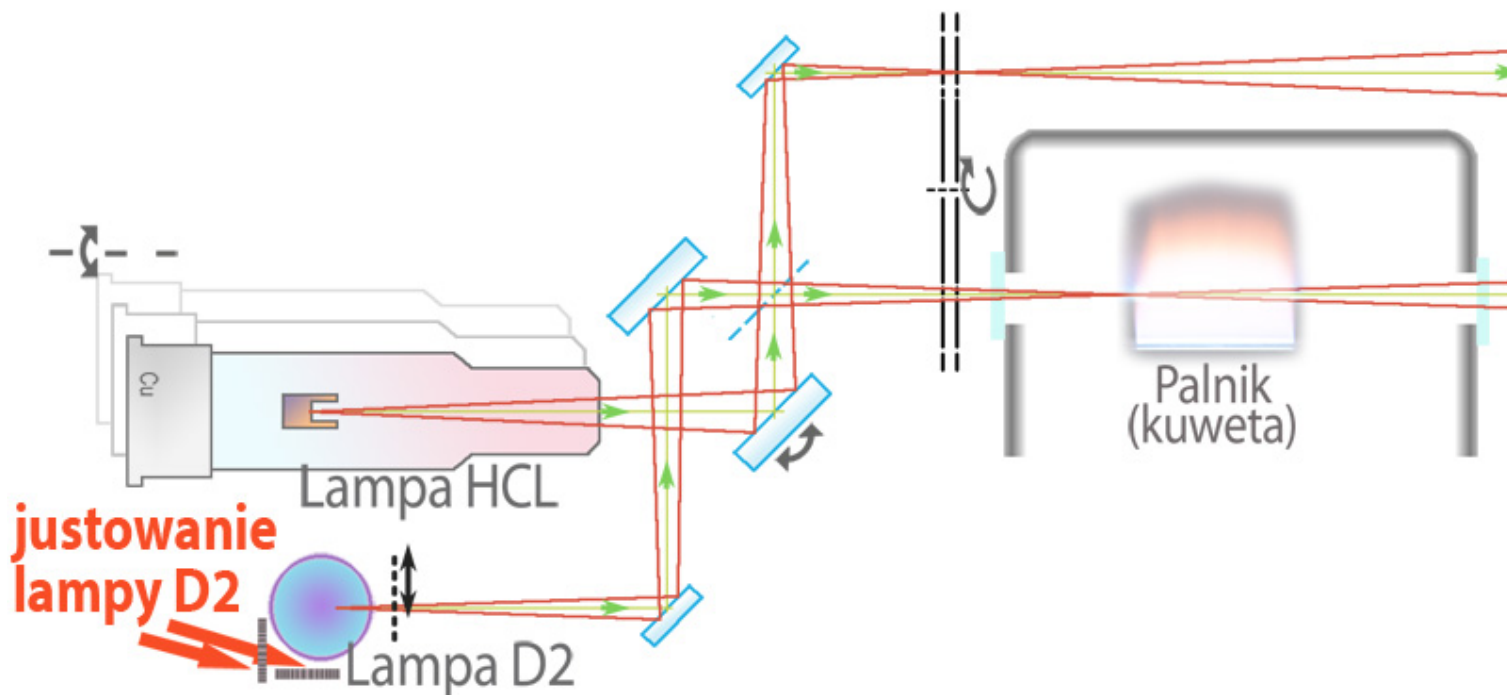
O czym pamiętać

Do prawidłowego działania korekcji deuterowej:

- Lampa D2 musi być sprawna
- Linia oznaczanego pierwiastka musi być w obszarze UV
- Lampa deuterowa musi być poprawnie zjustowana optycznie

[justowanie optyczne lampy HCL przebiega automatycznie – bez ingerencji użytkownika (mikrokroki karuzeli + ustawianie zwierciadła)]

Justowanie lampy D2 trzeba wykonać „ręcznie”!



Jak serwis/producent sprawdza działanie korekcji?

W wiązce pomiarowej umieszcza się siatkę symulującą absorpcję niespecyficzną (o efektywnej absorbancji ok. 0.44)

Pomiary absorbancji z siatką i bez siatki powinny dać wynik 0

Szczegóły pomiarowe:

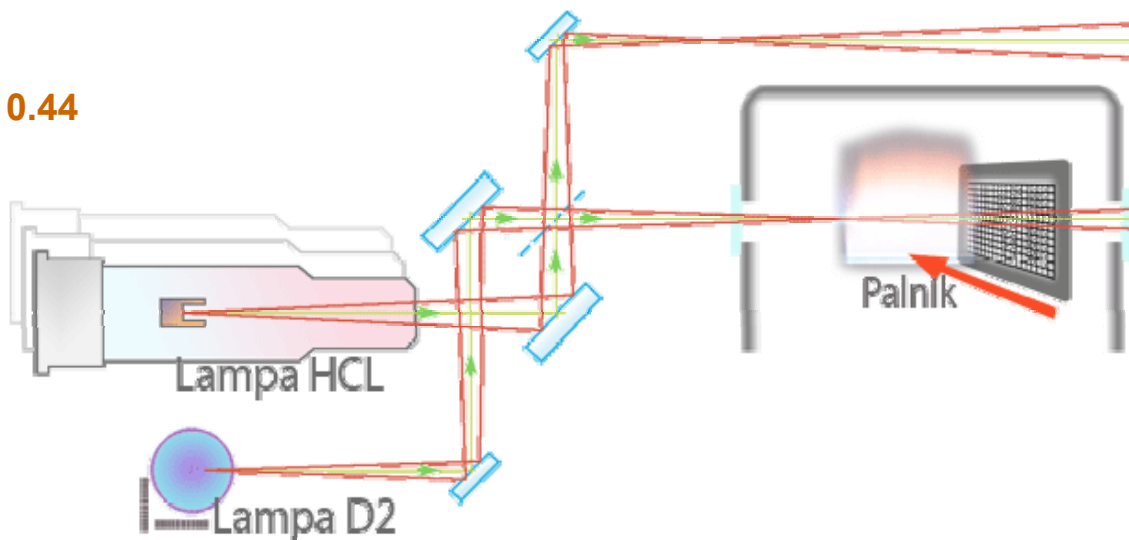
Potrzebne:

- Siatka wzorcowa o absorbancji 0.44
- Lampa As

Wykonanie pomiarów:

Zainicjalizować lampę As przy parametrach:

Długość fali	193.7 nm
Prąd lampy	8 mA
Szczelina	0.5 nm
Korekcja tła	włączona



Pomiar:

Siatka powinna być umieszczona nieruchomo nad środkiem palnika, prostopadle do wiązki optycznej

- Cztery 10-sekundowe pomiary absorbancji z siatką i bez siatki
- Porównuje się dwa najbardziej różniące się od siebie odczyty z siatką i bez siatki
- Różnica powinna być mniejsza niż 1% nominalnej absorbancji siatki

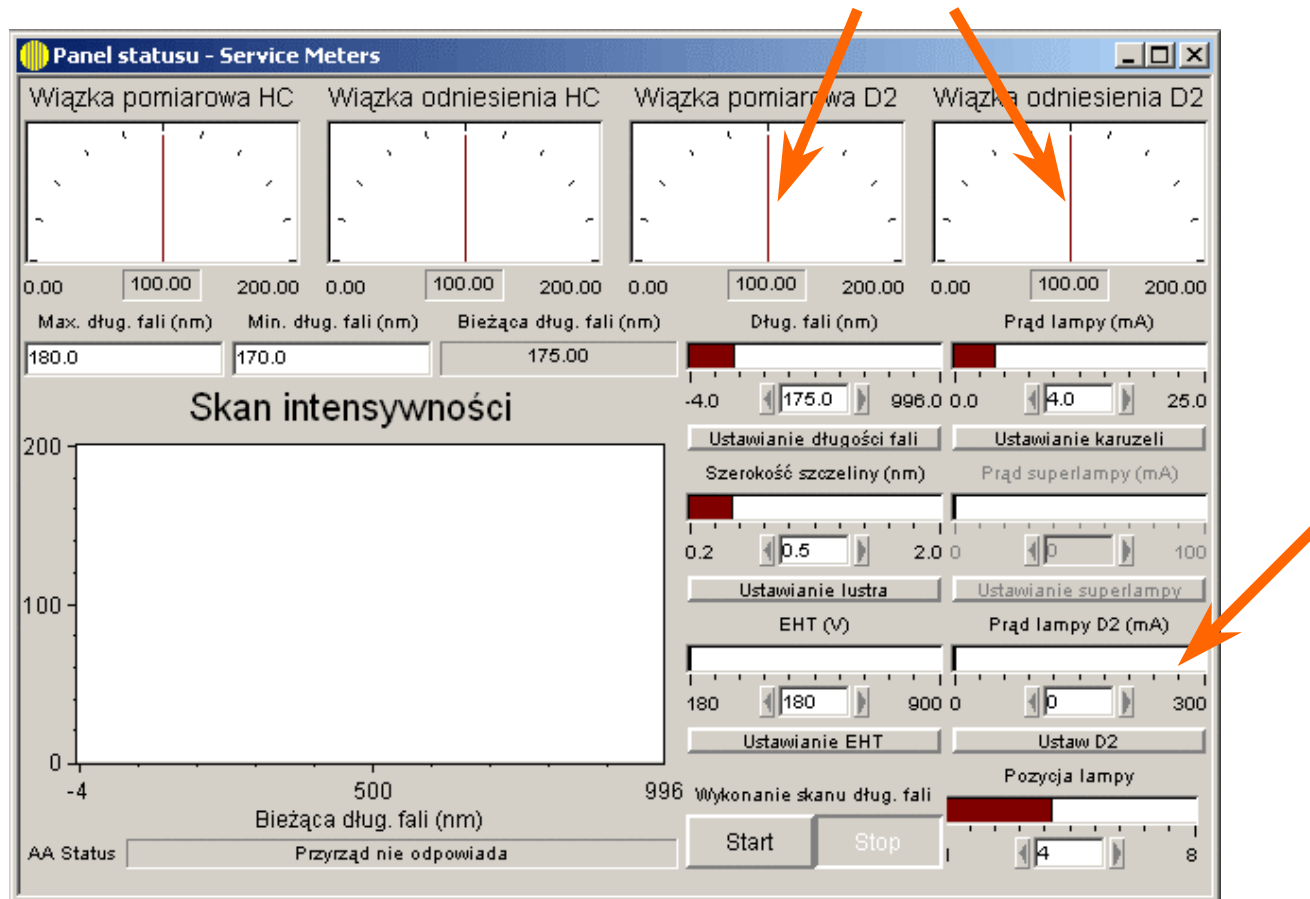
Jak upewnić się, że korekcja działa?

włączyć...

Panel statusu – mierniki serwisowe

Intensywności wszystkich wiązek powinny być zbliżone

Mała intensywność wiązek D2 w połączeniu z ustawieniem przez przyrząd maksymalnego prądu lampy D2 (300mA) sygnalizuje problem!



„trudny przypadek” – chrom w płomieniu

1. **Trzy najczulsze linie (357.9, 359.3 oraz 360.5 nm) na granicy działania korekcji D2**
2. **Pozostałe linie – powyżej 420 nm**
3. **Wymagany skład płomienia, silnie redukujący – potencjane źródło silnej absorpcji niespecyficzej**

Co można zrobić jeżeli intensywność lampy D2 będzie za mała:

- a) **Dobrze zjustować optycznie lampę deuterową**
- b) **Oczyścić optykę (okienka)**
- c) **Wymienić lampę D2 na nową**
- d) **Zmniejszyć prąd lampy Cr (!)**
- e) **Jeżeli stosujemy superlampę Cr – zamienić ją na zwykłą (!)**
- f) **(Zwiększyć szczelinę [np. do 0.3nm] – nie zalecane i nie musi być skuteczne!)**

Problemy jakie możemy napotkać

1. Mamy opracowaną metodę, zmieniamy linię na mniej czułą
(a linia o mniejszej czułości ma długość powyżej 370nm)

Przykłady:

Fe z 248.3 nm na dowolną inną (372, 386, 392 nm) → korekcja D₂ przestaje działać!

V z 318.4 nm na 439 nm → korekcja D₂ przestaje działać!

2. Mamy opracowaną metodę, zmieniamy linię na bardziej czułą
(a linia o większej czułości ma długość powyżej 370nm)

Przykłady:

Al z 237.3 lub 309.3 nm na podstawową (396.2 nm) → korekcja D₂ przestaje działać!

Na z 330.2 nm na podstawową (589 nm) → korekcja D₂ przestaje działać!

Jak „ominać” problem?

1. Zmienić linię na inną (mniej czułą) w zakresie UV

Przykłady:

Na z podstawowej 589 nm na 330.2 nm (500x spadek czułości)

Ca z podstawowej 422.7 nm na 239.9 nm (200x spadek czułości)



Niektóre lampy HCL są standardowo produkowane z oknem dla linii podstawowej!

Przykład:

**Lampa Ca ma standardowo okno „nie-UV”
= linia 239.9 nm jest praktycznie niewidoczna!**

2. Pracować w trybie emisji

Przykłady:

Litowce i wapniowce względnie łatwo można oznaczać emisyjnie

ć Zeemana?

Jak „ominąć” problem? (cd)

4. Sprawdzić, czy dana analiza wymaga korekcji... !! ...

...jak?....

Wykonać pomiary dla analizowanej próbki (nie wzorca!!)

- a) z włączoną korekcją
- b) z wyłączoną korekcją

Bilans

Zyski:

Jeżeli korekcja działa (ma szansę działać) – uniknięcie szeregu potencjalnych źródeł błędów

Straty:

Rośnie poziom szumów

Nieznaczne pogorszenie granicy wykrywalności

Koszt okresowej wymiany lampy deuterowej

Dziękuję za uwagę