

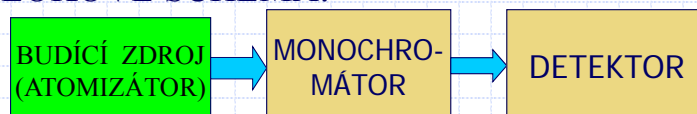
OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

Optical Emission Spectrometry (OES)

ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE (AES)

(c) David MILDE, 2005-2017

- ◆ OES je založena na registrování fotonů vzniklých přechody valenčních e^- z vyšších energetických stavů na nižší. Měří se záření emitované atomy nebo ionty v excitovaném stavu.
- ◆ Emisní spektrum má čárový charakter:
 - Poloha čáry (λ) charakterizuje kvalitativní složení vzorku.
 - Intenzita čáry charakterizuje kvantitativní složení vzorku.
- ◆ Počet čar ve spektru roste s počtem e^- na valenčních hladinách.
- ◆ Rozsah vlnových délek: přechody valenčních e^- v rozsahu 10-1500 nm, analyticky se využívá pouze oblast 110-900 nm.
- ◆ BLOKOVÉ SCHÉMA:



David MILDE, 2005

Budící zdroje

◆ Abychom mohli zaznamenat atomové čárové spektrum, musí být prvky ve vzorku v atomární formě a musí být excitovány do vyšších energetických stavů. To se nejčastěji dosahuje termickým buzením – vzorek je v budícím zdroji zahříván na vysokou teplotu.

◆ **Typy budících zdrojů:**

- **PLAMEN** ⇒ plamenová fotometrie.
- **ELEKTRICKÉ ZDROJE** – elektrický oblouk a jiskra.
- **PLAZMOVÉ ZDROJE** ⇒ *plazmová spektrometrie*.
- Ostatní: buzení laserem, doutnavý výboj, ...

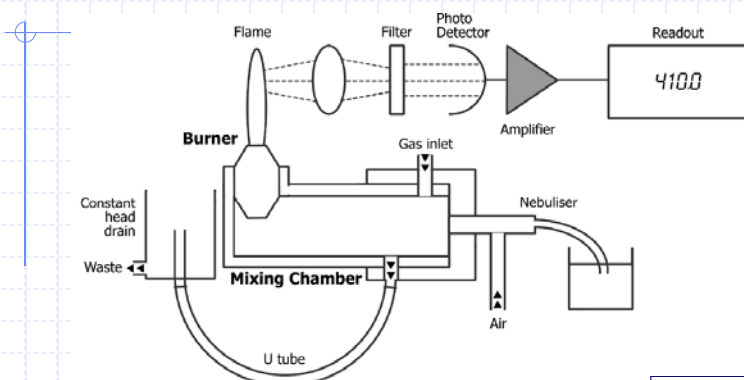
◆ Díky vysoké teplotě (až 30000K) se více uplatňuje ionizace a excitace vzniklých iontů, ve spektrech jsou i čáry odpovídající zakázaným přechodům.

David MILDE, 2005

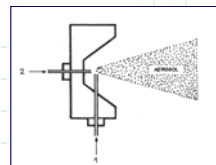
Plamenová fotometrie

David MILDE, 2005

Schéma plamenového fotometru



- ◆ Zmlžovače: pneumatické, obvykle úhlový („cross-flow“).
- ◆ Hořáky: převažují kruhové.



David MILDE, 2017

- ◆ Experimentální uspořádání obdobné FA-AAS, většina AA spektrometrů umožňuje měření v emisním módu a tedy na principu plamenové fotometrie.
- ◆ K buzení se využívá různých typů plamenů, jejich teplota je nízká, takže se metoda v praxi používá zejména pro kvantitativní analýzu snadno excitovatelných prvků (alkalické kovy a kovy alkalických zemin – Na, K, Li, Ca, Mg).
- ◆ **Plameny:**
 - C_2H_2 -vzduch nebo propan+butan+vzduch \Rightarrow jednoduchá spektra, nízké pozadí, interferenční filtry.
 - $C_2H_2-N_2O$ – budí se spektra více prvků \Rightarrow vysoké emitované pozadí, mřížkový monochromátor.
- ◆ Moderní spektrometry umožňují simultánní analýzu až 4 prvků – 4 kanály.

David MILDE, 2005

- ◆ Pro matrice s nízkým spojitým pozadím poskytuje plamenová fotometrie pro některé prvky lepší LOD než FA-AAS.

◆ INTERFERENCE:

- **NESPEKTRÁLNÍ** – stejné jako u FA-AAS; vhodné je zabezpečit stejné matriční složení vzorků a standardů.
- **SPEKTRÁLNÍ:** spojitě pozadí vzniklé emisí nevypařených částic, pásová molekulární emise, překryv spektrálních čar.

David MILDE, 2005

FP Cole Parmer® Flame Photometers

Provide accurate sodium, potassium, calcium, and lithium determinations

- ◆ Four-element model features additional calcium channel and lithium internal standard
- ◆ Autosampler works with the dual channel and four-element models—ideal for your long sample runs

Single-Channel Flame Photometer
This digital unit is designed with user ease and comfort in mind. The sample introduction port is located in the front. Filter replacement is made easy—there's no need to dismantle large sections of the unit. Special features ensure workplace safety, including an automatic gas shutoff if the flame becomes accidentally extinguished, as well as a thermally insulated chimney. Unit offers a wide reagent tag range of 0 to 1999. Order optional linearizer module and optional filters for Na and Li, separately on following page.

What's included: a built-in secondary regulator, one each of Na, Ca, K filters, one each of 1000 ppm Na, Ca, K standards in 100 mL bottles, two meters each of gas and air tubing, plus all necessary connectors.

Dual-Channel Flame Photometer
This digital unit offers improved analytical performance over single-channel flame photometers in the measurement of sodium, potassium, and lithium ions. Features include automatic ignition sequence, lithium internal standard, monitoring and control software, and dual channel display. Built-in linearizing software allows sodium measurements up to 40 ppm.

Obtain Na and K results simultaneously. The lithium internal standard signal reduces fluctuation in flame conditions, drift, and dilution errors...ensures reproducible results and precise measurements. The fully automatic ignition and flame optimization sequences reduce set up and calibration time. An automatic gas shutoff mechanism activates if the flame is accidentally extinguished or if air pressure drops. Monitoring and control software allow measurements only after blanking and calibration.

What's included: one each of Na, K, Ca filters, one each of 1000 ppm Na, Ca, K standards in a 100 mL bottle, two meters each of gas and air tubing with connectors, RS-232 output cable, and a 7-ft power cable.

Four-Element Flame Photometer
This enhanced four-element flame photometer offers the same great features found on our dual channel flame photometer, plus a calcium channel and direct measurement of calcium with potassium, which are two vital elements for soil analysis. Unit allows you to measure calcium in combination with sodium, and also with lithium without an internal standard.

Use this flame photometer as a detector in combination with multichannel analyzers from Bran & Luebbe, Skalar, and Lachat. This system includes its own protocols for calibration, and features a special mode allowing you to set up the flame photometer within these protocols. User selectable signal averaging is designed into the system allowing you to use these protocols along with analog output. Features include automatic ignition sequence, lithium internal standard, monitoring and control software, dual-channel display, and independent calibration of each channel. An automatic gas shutoff mechanism activates if the flame is accidentally extinguished or if air pressure drops.

What's included: one each of Na, K, Ca filters, one each of 1000 ppm Na, Ca, K standards in a 100 mL bottle, two meters each of gas and air tubing with connectors, RS-232 output cable, and a 7-ft power cable.

Required System Components

◆ Pump	536
◆ Gas supply	536
◆ Regulator	536
◆ Cleaning solutions	536

Add these options

◆ Linearization module for single channel models	537
◆ Automatic dilute for all models	537
◆ Autosampler for dual channel and four element models	537

Single-channel photometer 6000Lab




David MILDE, 2017

Elektrické zdroje SPEKTROGRAFIE

David MILDE, 2010

- ◆ Jako budící zdroj slouží plazma elektrického výboje, kdy se výkon generátoru mění v plazmatu na teplo, ionizační a budící práci a zářivou E.
- ◆ V praxi se spektrografie používá v „hutní analytice“ – analýza železa, ocelí, slitin apod. (Fe, Ni, Cu, Zn, ...).
- ◆ Budící zdroje:
 - elektrický oblouk: střídavý nebo stejnosměrný,
 - elektrická jiskra: nízko či vysokonapěťová,
 - řízený oblouk.

David MILDE, 2005

Obloukový výboj AD Arc Discharge

- ◆ Stabilní elektrický výboj s vysokou proudovou hustotou (2-30 A); $T \approx 3-8000$ K.
- ◆ Teplotu je možno regulovat přidavkem spektrálního pufru, který současně zlepšuje rovnoměrnost těkání vzorku.
- ◆ **Stejnoseměrný oblouk** probíhá 1 výboj o napětí 50-100 V.
- ◆ **Střídavý oblouk** – přerušován asi 100x za s, napětí 2-5000 V, aby při změnách polarizace elektrod docházelo znovu k zažehnutí oblouku.
- ◆ Dochází ke značnému transportu vzorku do výboje \Rightarrow vyšší \underline{c} prvků v plazmatu \Rightarrow vyšší citlivost.
- ◆ Stabilita výboje je nízká \Rightarrow horší opakovatelnost \Rightarrow vhodný pro kvalitativní a semikvantitativní analýzu.
- ◆ Elektrody grafitové (výborná vodivost, bez kontaminací).
- ◆ Vzorek rozemletý na prášek smíchan s C.
- ◆ Rostoky se budí nasáklé v porézních hmotách.

David MILDE, 2005

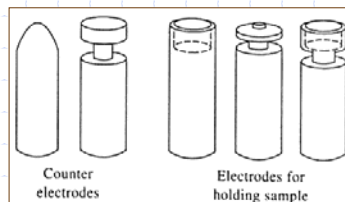
Jiskrový výboj SD Spark Discharge

- ◆ Přerušovaný střídavý výboj s vysokým napětím a relativně nízkou průměrnou proudovou hustotou. V iniciační fázi proudy 100-1000 A a $T \approx 30000$ K (elektrody však zůstávají studené).
- ◆ Z pracovní elektrody se při výboji odpaří nepatrné množství vzorku, který se ve výboji atomizuje a excituje.
- ◆ Vykazuje velmi dobrou stabilitu a opakovatelnost. Citlivost je nižší vzhledem k nižší \underline{c} prvků ve výboji. Jiskrový výboj je vhodnější pro kvantitativní analýzu.
- ◆ SD je standardní metoda pro analýzu kovových vzorků, vzorek je 1 elektrodou, protielektroda z W nebo C.
- ◆ Napětí: NN jiskra 300-500 V, VN jiskra 10-20 kV.
- ◆ V Ar atmosféře možná analýza ve vzdálené UV oblasti a stanovení P, S, C, B.

David MILDE, 2005

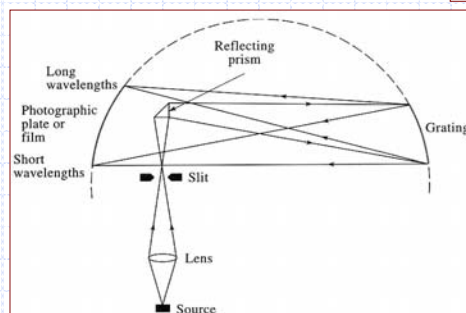
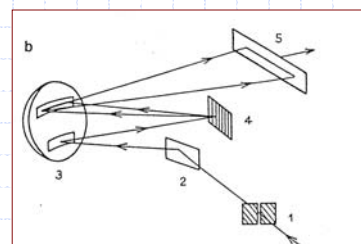
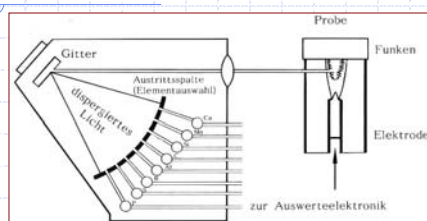
◆ **ŘÍZENÝ OBLOUK** (řadí se k SD): elektronický stabilizovaný oblouk s řízenou opakovací frekvencí 10^2 Hz. Nejrozšířenější buzení spojující výhody obloukového a jiskrového výboje.

◆ Grafitové elektrody: C sublimuje až při vysoké teplotě \Rightarrow ve zdroji nezpůsobuje interference kromě výskytu CN pásů při analýze na vzduchu. Při analýze v Ar atmosféře je bez interferencí.



David MILDE, 2005

Uspořádání emisních spektrografů



Disperzní prvek:

- hranol
- mřížka

Detektory: CTD nebo fotografická deska

SPEKTROMETRY

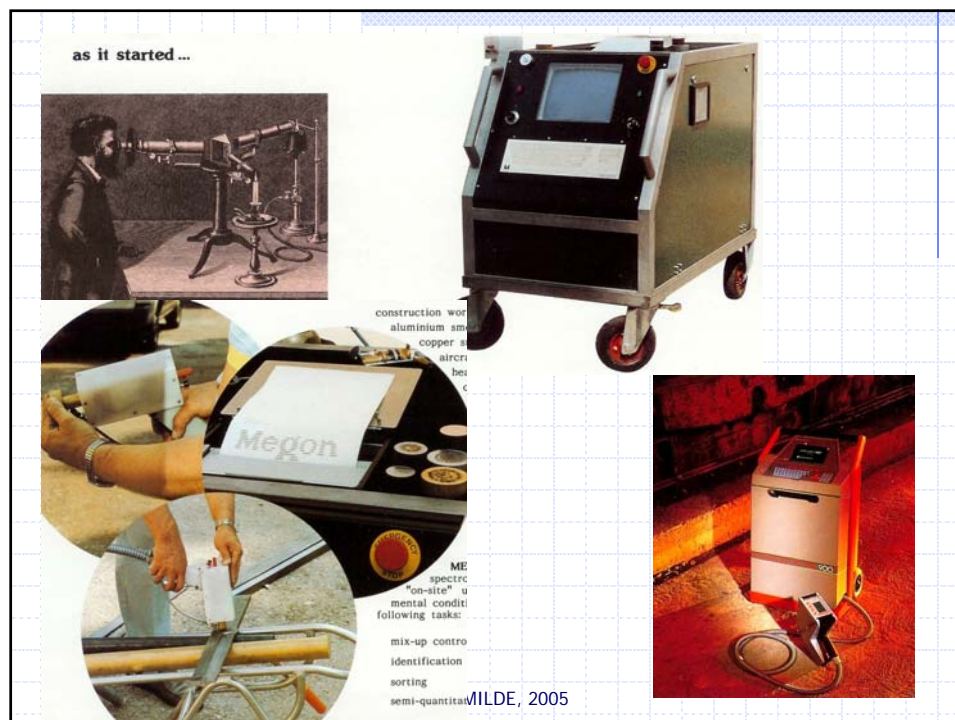
◆ TYPY SPEKTROMETRŮ:

- Mobilní – přenosné spektrometry s jedním vzduchovým polychromátorem.
- Laboratorní (KVANTOMETRY) – stacionární přístroje umožňující pracovat od vzdálené UV po Vis oblast; mohou mít více polychromátorů; určeny pro přesné analýzy.
- Automatické spektrometrické stanice – robotizovaná pracoviště umístěná ve výrobních linkách.

◆ Spektrometr se skládá z: budícího zdroje + jiskřiště, optického systému, detektoru a vyhodnocovací jednotky.

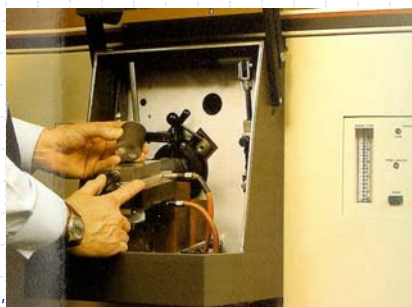
- Jiskřiště – místo, kde probíhá výboj.
- Různá atmosféra u výboje: vzduch, Ar, vakuum.

David MILDE, 2005





- Uspořádání Paschen Runge poloměr Rowlandovy kružnice 750mm
- Rozsah vlnových délek 120 - 800 nm
- Patentovaný plynem plněný SPECTRO UV-PLUS™ systém pro vlnové délky pod 230 nm s automatickým čistícím systémem
- Optické rozlišení v 1.řádu: 6pm
- Až několik set analytických kanálů s individuálně optimalizovanými výstupními šterbinami



David MILDE,

Kvalitativní a kvantitativní analýza

◆ Kvalitativní analýza:

- k identifikaci prvku alespoň 3 jeho čáry,
- srovnávání s tabulkami či knihovnami spektrálních čar,
- pro správné určení λ se přidává spektrum etalonu (př. Fe),
- *zbytková čára*.

◆ Semikvantitativní analýza – řádové určení koncentrace s RSD 10-20 %.

◆ Kvantitativní analýza – závislost intenzity spektrální čáry na koncentraci popisuje Lomakinův vztah:

$$I = a \cdot c^b$$

a ... souvislost mezi c prvku ve vzorku a výboji

b ... popisuje samoabsorpci

◆ Dále se v kvantitativní analýze používají polynomičné závislosti:

$$c = b_0 + b_1 I + b_2 I^2 + \dots$$

David MILDE, 2005

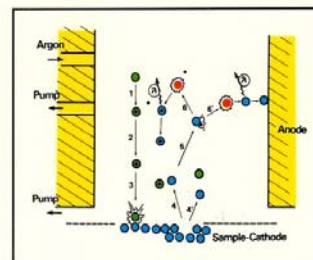
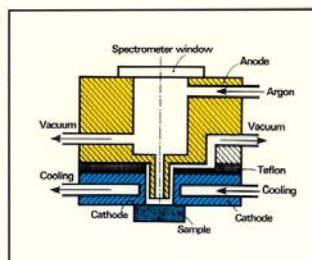
Ostatní budící zdroje

David MILDE, 2005

OES s buzením v doutnavém výboji

- ◆ GD-OES: Glow Discharge OES
- ◆ Využívá doutnavého výboje jako u HCL – *Grimmův výboj* (výboj za nízkého tlaku a laboratorní teploty).
- ◆ Vzorek je katoda; aparatura je evakuována a naplněna na nízký tlak Ar.
- ◆ Princip:

Schematic of the GRIMM glow discharge lamp




Sputtering process excitation

OES s buzením v doutnavém výboji

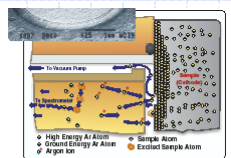
- ◆ Výboj s napětím v kV a nízkým proudem do 0,1 A.
- ◆ K atomizaci dochází katodickým rozprašováním. Atomy se pak srážají s elektrony či částicemi Ar (zejména metastabilní Ar).
- ◆ Dva základní mechanismy ionizace (excitace):
 - Srážka s e^- : $M + e^- \rightarrow M^+ + 2 e^-$
 - Penningova reakce: $M + Ar^m \rightarrow M^+ + Ar + e^-$
- ◆ **VÝHODY:**
 - Opakovatelnější buzení než u jiskry a nízká samoabsorpce \Rightarrow lepší linearita kalibrací.
 - Netermické buzení \Rightarrow úzké spektrální čáry.
- ◆ **NEVÝHODY:**
 - Nutnost kvalitní úpravy povrchu vzorku.
 - Doba analýzy – jedno jiskření asi 100 s.
- ◆ **APLIKACE:**
 - Analýza povrchů.
 - Studium hloubkových profilů (do 500 μm).

David MILDE, 2010

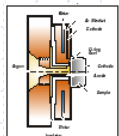


LECO GD-OES Advantage


- Linear calibrations with wide dynamic range
- Uniform sample excitation offers improved precision
- Freedom from metallurgical history
- Low Ar gas consumption reduces cost per test
- Separation of sample sputtering from excitation
- Quick matrix change with minimal memory effects
- Auto cleaning between analyses




The schematic shows the excitation process: High Energy Ar Atoms, Ground Energy Ar Atoms, and Argon ions are used to excite the sample. The resulting emission lines are detected by a Photomultiplier Tube (PMT) and a CCD array.



Controlled Excitation
GD-OES provides a non-thermal source to uniformly remove sample material from the surface. Excitation of the sample occurs away from the surface, reducing chemical and metallurgical effects.



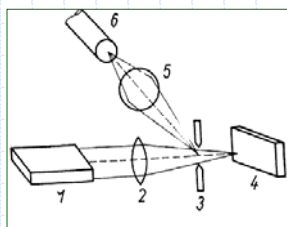
Solid-State Technology
LECO's exclusive CCD-based design ensures stability, flexibility, and performance for forensic and industrial applications. Full wavelength coverage from 165 nm to 460 nm.



Simple, Linear Calibrations
GD-OES provides narrow emission lines, less interference, and less complex spectra when compared to other sources.

David MILDE, 2005

Laserová spektrometrie: dvoustupňové laserové buzení



Buzení laserem a pomocnými elektrodami (metoda dvoustupňového buzení)

1 – laser, 2 – zaostřovací čočka,
3 – pomocné elektrody, 4 – vzorek,
5 – kondenzor, 6 – spektrograf

- ◆ Pomocí mikroskopu se zaměří analyzované místo vzorku.
- ◆ Elektrický výboj – pomocný, pro excitaci ablatovaného vzorku.
- ◆ Laserova mikrosonda.
- ◆ Nedestruktivní analýza, i biologické vzorky.

David MILDE, 2005

Laserová spektrometrie: LIBS/LIFS

- ◆ LIBS a LIFS: spektrometrie laserem indukovaného (mikro) plazmatu:
 - LIBS: Laser Induced Breakdown Spectrometry
 - LIFS: Laser Induced Fluorescence Spectrometry
- ◆ Puls z laseru dopadá na vzorek a vytváří se plazma, ve kterém dochází k excitaci a ionizaci. Následné emisní záření je vedeno do spektrometru.
- ◆ Časově rozlišitelná spektrometrie emise/fluorescence mikroplazmatu vznikajícího při interakci laserového pulsu s povrchem vzorku.
- ◆ Relativně snadná kvalitativní i kvantitativní analýza všech typů pevných vzorků – analýza povrchů i hloubkové profily.
 - LOD pro jednoduchý puls 10^2 - 10^3 ppm.

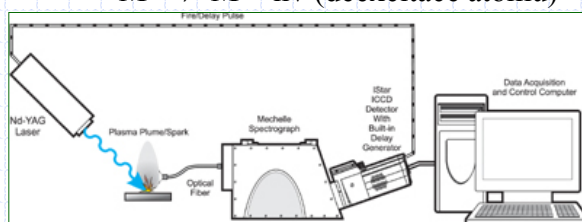
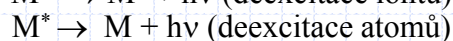
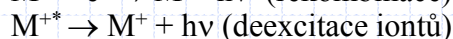
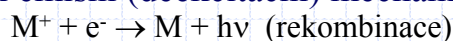
David MILDE, 2010

Laserová spektrometrie: LIBS/LIFS

◆ Instrumentace:

- laser, nejčastěji Nd:YAG, pulsy 10^2 ms,
- cela se vzorkem proplachovaná Ar,
- polychromátor s CTD detektor.

◆ Nejčastější emisní (deexcitační) mechanismy:

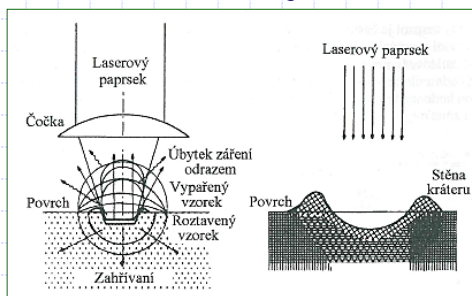


David MILDE, 2017

Laserová spektrometrie: LIBS/LIFS

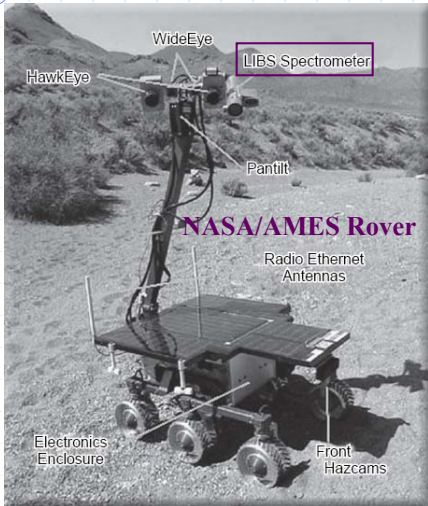
◆ Pochody při interakci laserového paprsku se vzorkem:

- Přenos zářivé E laseru na vzorek s následkem odpaření materiálu, odštěpení atomů, iontů, molekul a fragmentů molekul z povrchu vzorku.
- Dva základní mechanismy při interakci: termické (odpařování) a netermické (ablace). Závisí na hustotě zářivého toku.
- Expanze a vznik laserového mikroplazmatu.



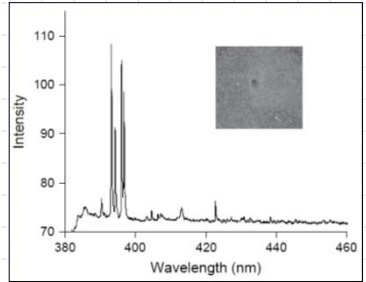
David MILDE, 2017

LIBS

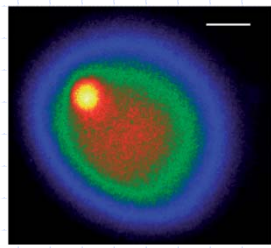


NASA/AMES Rover

Labels in image: HawkEye, WideEye, LIBS Spectrometer, Pantilt, Radio Ethernet Antennas, Electronics Enclosure, Front Hazcams.



LIBS spektrum horniny po 100 pulsech laseru



Laserem indukované plazma borosilikátového skla

David MILDE, 2010