




Univerzita Palackého
v Olomouci

Optická emisní spektrometrie

Atomová spektrometrie ACH/ASX, ACH/AS

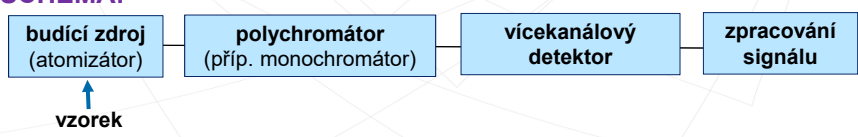
(c) David MILDE, 2022



Univerzita Palackého
v Olomouci

Optická emisní spektrometrie (OES)

- Metoda kvalitativní i kvantitativní prvkové analýzy, zejména pro kovy a některé polokovy (As, Se, Sb) – cca 70 prvků.
- V tzv. budícím zdroji jsou podmínky, za kterých emitují záření atomy i ionty. Název **atomová emisní spektrometrie (AES)** je tedy nepřesný.
- Sleduje se charakteristické záření emitované atomy a ionty v plynném stavu ve spektrální oblasti 110–800 nm, při měření pod 200 nm jsou spektrometry evakuovány nebo proplachovány Ar.
- **BLOKOVÉ SCHÉMA:**



```

graph LR
    vzorek --> BZ[budící zdroj  
(atomizátor)]
    BZ --> P[polychromátor  
(příp. monochromátor)]
    P --> VD[vícekanálový  
detektor]
    VD --> ZS[zpracování  
signálu]
  
```

- Excitace probíhá v budícím zdroji dodáním chemické či elektrické energie. Zářivá **E** se používá jen okrajově (např. LIBS).

2



Univerzita Palackého
v Olomouci

Optická emisní spektrometrie (OES)

- OES umožňuje (na rozdíl od AAS a AFS):
 - kvalitativní analýzu podle λ emitovaného záření, která je charakteristická pro každý prvek.
 - kvantitativní analýzu – měří se intenzita emitovaného záření, ta je závislá na I budícího zdroje.
- Počet čar ve spektru roste s počtem e^- na valenčních hladinách. Šířka čar 10^0 pm \Rightarrow použití monochromátorů s vysokým rozlišením je nutností.
- Techniky OES se liší provedením atomizace a excitace:

Transformovaná E	Realizace atomizace	Název/zkratka metody	Dosahovaná teplota
chemická	plamen	plamenová emisní spektrometrie	1500-2800 K
elektrická	elektrický oblouk, jiskra	„spektrografie“	až 15000 K
elektrická	doutnavý výboj	GD-OES	nízká
tepelná	vysokonapěťový laser	LIBS	lokálně 10000 K
elektrická	plazma	ICP-OES, DCP-OES, MIP-OES	10000 K

3



Univerzita Palackého
v Olomouci

PLAMENOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

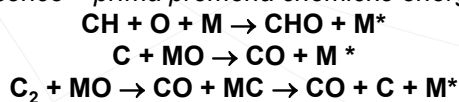


Univerzita Palackého
v Olomouci

OES: plamenová emisní spektrometrie

- Nejstarší technika v OES, historicky nepřesně nazývaná plamenová fotometrie
- Složení plamenů:
 - Jako v AAS (C_2H_2 + vzduch, C_2H_2 + N_2O): $t = 2200-2700\text{ }^\circ\text{C}$, možná analýza i přechodných kovů. Dnes víceméně nahrazena metodou ICP-OES.
 - „Jednodušší“: propan + butan + vzduch ($t \sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$), zemní plyn + vzduch ($t \sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$), možná analýza pouze prvků I. A a II. A skupiny.
- Atomizace: termický rozklad oxidů prvku a reakce s radikály v plamenu.
- Excitace: srážky s budící částicí (elektron, molekula, atom).

Př. excitačních rovnic v plamenu s C_2H_2
(chemiluminiscence – přímá přeměna chemické energie na zářivou):



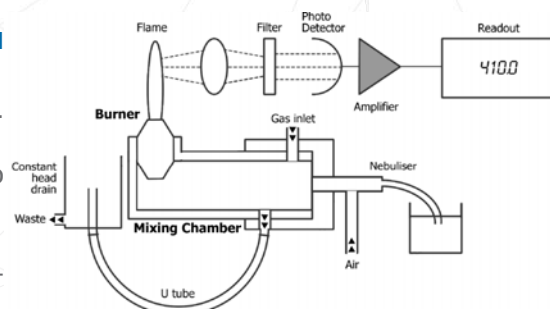
5



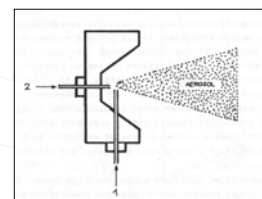
Univerzita Palackého
v Olomouci

Instrumentace plamenové emisní spektrometrie

- Přístroj má obdobné stavbu jako u plamenové atomizace v AAS:
 - zmlžovač: pneumatický typ, obvykle tzv. úhlový („cross-flow“).
 - hořák: kruhový pro větší prostor, ze kterého emituje záření.
 - optická část:
 - plameny s C_2H_2 : mřížkový monochromátor + fotonásobič,
 - plameny s CH_4 nebo $C_3H_8+C_4H_{10}$: optické filtry + fotonka nebo fotonásobič.
- Optimalizace měření: zejména výška hořáku a poměr paliva a oxidovadla.
- Možnost analýzy více prvků současně.



Úhlový zmlžovač
1 – přívod vzorku
2 – přívod plynu

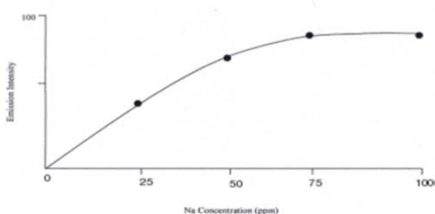




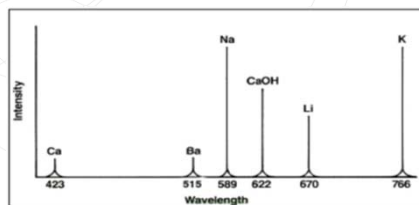
Univerzita Palackého
v Olomouci

Interference v plamenové emisní spektrometrie

- **Spektrální:**
 - interference molekulových pásů (nedostatečná teplota v plamenu),
 - překryvy spektrálních čar s čarami jiných prvků z matrice,
 - rozptyl záření v optické části spektrometru.
- **Nespektrální:**
 - vlivy na zmlžování – odlišná viskozita či hustota vzorku,
 - tvorba termicky stabilních sloučenin v plamenu,
 - excitační interference – snížení nebo zvýšení excitace složkami matrice.



Příklad kalibrační závislosti, která bývá pro vyšší koncentrace nelineární



Ukázka emisního spektra



Univerzita Palackého
v Olomouci

PerkinElmer 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 measuring range of 0 to 1999. Order optional linearizer module and optional filters for Ba 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.

Required Components	
■ Pump	...535
■ Gas supply	...535
■ Regulator	...535
■ Cleaning solutions	...535

Add these options	
■ Linearization module for single-channel models	...537
■ Automatic diluter for all models	...537
■ Autosampler for dual-channel and four-element models	...537



Single-channel photometer (265-500)

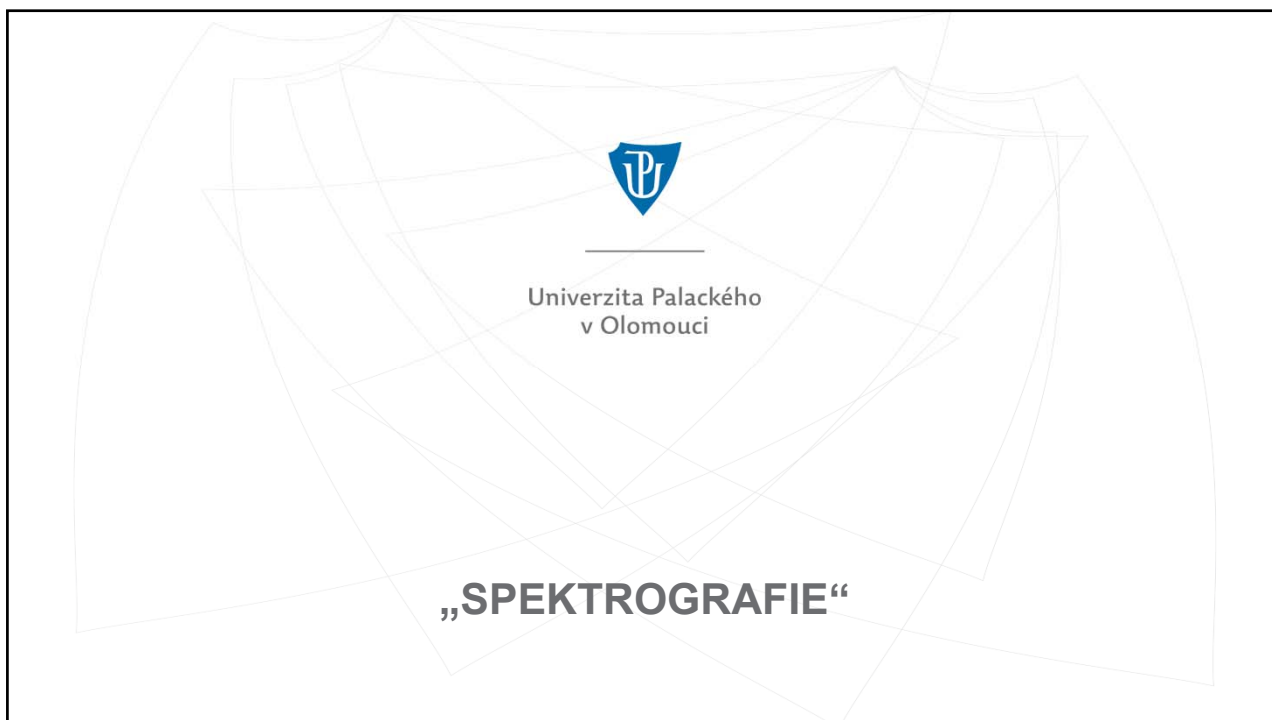
Four-Element Flame Photometer


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.

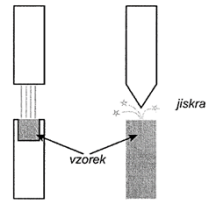





 Univerzita Palackého
 v Olomouci

OES: spektrografie

- Spektrografie: excitace pomocí jiskrového výboje nebo elektrického oblouku mezi dvěma elektrodami.
- Název techniky atomizace a excitace souvisí s dobou vzniku (1. pol. 20. stol.) → disperzní prvek hranol a detekce emisní záření na fotografickou desku.
- Fotografická detekce umožňovala kvalitativní a semikvantitativní analýzu.
- Současná instrumentace s difrakční mřížkou a detektory typu CTD umožňuje i kvantitativní analýzu.
- Nevýhoda: nestabilita signálu ⇒ dlouhý integrační čas, od 20 s po jednotky minut.
- **Současné využití:**
 - tzv. hutní analýza ⇒ vzorek zapojen jako jedna elektroda,
 - rozsah: 10^{-4} (tj. 1 ppm) až 10^1 %,
 - analýza všech kovů a spektrometry pracující v UV oblasti i S, P, C, N a O,
 - nejrozšířenější je technika SDAR (spark discharge in argon).



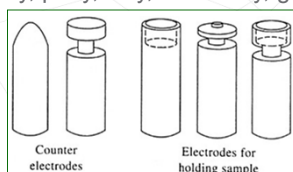


Univerzita Palackého
v Olomouci

OES: spektrografie

- ELEKTRICKÝ OBLOUK (arc discharge):

- Stejnosemřný oblouk: 1 výboj mezi dvěma grafitovými elektrodami o $U = 70-100$ V, méně se využívá i střídavý oblouk – přerušovaný výboj 100× za s, $U \sim 1000$ V.
- Kanál plazmatu mezi 2 elektrodami, na které je vloženo stejnosměrné napětí, $t \approx 6000-10000$ K.
- Dojde k odpaření všech prvků, vzorek se značně zahřívá, což brání analýze lehkotavitelných slitin.
- Dochází ke značnému transportu vzorku do výboje \Rightarrow vyšší c prvků ve výboji. Stabilita výboje je ve srovnání s jiskrou nižší \Rightarrow horší opakovatelnost. Oblouk je vhodnější pro kvalitativní a semikvantitativní analýzu.
- Materiál elektrod: grafit – C sublimuje při vysoké t , v budícím zdroji nezpůsobuje interference kromě výskytu CN pásů při analýze na vzduchu (v Ar ochranné atmosféře bez interferencí).
- 20-500 mg vzorku se po rozemletí smíchá s grafitem a vloží do elektrody.
- Aplikace: keramika, sklo, karbidy, půdy, kaly, čisté kovy, geologické materiály, ...



Univerzita Palackého
v Olomouci

OES: spektrografie

- JISKROVÝ VÝBOJ (spark discharge):

- „Oblouk“ s krátkým trváním 10^{-4} s buzený vysokonapěťovým pulzem 10-20 kV t až 15000 K,
- Vzorek se málo zahřívá, vhodný zdroj i pro lehkotavitelné materiály.
- Vykazuje velmi dobrou stabilitu a opakovatelnost a je tedy vhodnější pro kvantitativní analýzu. Citlivost je nižší vzhledem k nižší c prvků ve výboji \Rightarrow dosahuje horších LOD než oblouk.
- Vzorek je zapojen jako jedna elektroda, protielektróda z W.

- Kvantitativní analýza (oblouk i jiskra):

- Lomakinův vztah – intenzita spektrální čáry (I) je funkcí koncentrace analytu (c), závislost je lineární jen v úzkém rozsahu:

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

a ... konstanta charakterizující proces zplynění (převod analytu z pevné do plynné fáze)

b ... konstanta závislá na absorpci

- Modely vícerozměrné regrese – obvykle polynomy 1. nebo 2. stupně:

$$c = b_0 + b_1 \cdot I$$

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



Univerzita Palackého
v Olomouci

OES: spektrografie

– Rotrode spektrometrie:

- excitace pomocí střídavého oblouku mezi pevnou C elektrodou a rotující C diskovou elektrodou pokrytou vrstvou kapaliny,
- slouží ke kontrole opotřebování viskózních kapalin (mazací oleje, hydraulické kapaliny).

– Excitace ve spektrografii (oblouk i jiskra):

- probíhá srážkami atomů s elektrony v plazmatu:



e_1^- a e_2^- ... elektrony s odlišnou energií

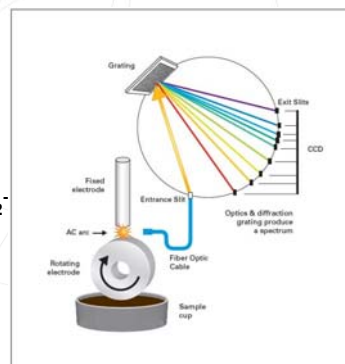


Schéma rotrode spektrometru



Univerzita Palackého
v Olomouci

OES: spektrografie

– Typy spektrometrů:

- mobilní či přenosné spektrometry,
- laboratorní, tzv. kvantometry – přesnější analýza,
- automatické spektrometrické stanice.



Vzorky po analýze





Univerzita Palackého
v Olomouci

OES: spektrografie

– Interference – mezivzprvkové ovlivnění:

- projevuje se změnou intenzity spektrální nebo referenční čáry způsobenou přítomností některého nebo některých prvků v matici,
- ve spektru je způsobeno:
 - překryvem blízkých spektrálních čar,
 - vlivem při excitaci vzorku – snížení signálu odebráním E prvkům s vyšším energetickým stavem a tím dojde k potlačení jejich vybuzení.

– Eliminace interferencí – korekční modely:

- Aditivní pro eliminaci překryvu spektrálních čar o blízké vlnové délce
- Multiplikativní pro eliminaci vlivů při excitaci

$$c_{kor} = c_{měř} + \Sigma(K_n \cdot c_n)$$

$$c_{kor} = c_{měř} \times [1 + \Sigma(K_n \cdot c_n)]$$

K_n ... korekční factor

c_n ... koncentrace ovlivňujícího prvku

c_{kor} ... korigovaná koncentrace

$c_{měř}$... nekorigovaná (měřená) koncentrace



Univerzita Palackého
v Olomouci

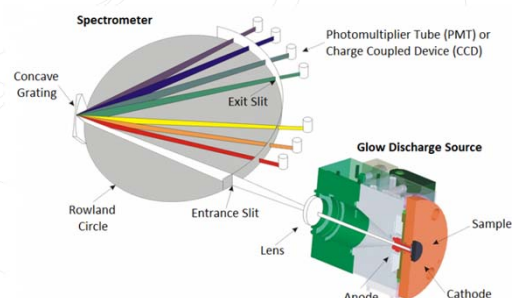
OES s doutnavým výbojem



Univerzita Palackého
v Olomouci

OES s doutnavým výbojem

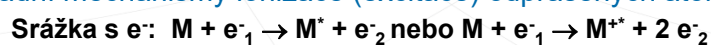
- V angl. GD-OES – Glow Discharge Optical Emission Spectrometry.
- Budící zdroj v OES určený ke kvalitativní a kvantitativní analýze kovových a nekovových prvků v rovinných vzorcích analýzou objemového složení materiálu (tzv. BULK analýza) a hloubkového koncentračního profilování.
- Měřicí rozsah: 0,1 ppm – 100 %; vrstvy od 10 nm do 100 μm.
- **Konstrukce GD-OES:**
 - Budící zdroj: Grimmova výbojka – viz další slide
 - Optický systém:
 - nutný disperzní systém s vysokou rozlišovací schopností,
 - mřížkový polychromátor (obvykle Paschen Runge konstrukce),
 - detektory: fotonásobiče nebo CCD
 - Elektronika a výpočetní systém



Univerzita Palackého
v Olomouci

OES s doutnavým výbojem

- Doutnavý výboj = elektrický výboj v plynu o nízkém tlaku (v praxi ~ 100 Pa). Zaručuje homogenní odstraňování materiálu z povrchu vzorku pomocí Ar iontů tzv. katodickým rozprašováním tj. atomizací vzorku.
- **Grimmova výbojka:**
 - katoda, na kterou se přikládá vodivý vzorek a dutá anoda s průměrem v 10⁰ nm, elektrodový systém je chlazen vodou,
 - prostor výbojky se evakuuje (< 1 Pa) a následně naplní Ar na ~ 100 Pa,
 - vložením vysokého stejnosměrného napětí (600-1200 V) mezi elektrody se zažehne výboj, který je prostorově omezen na kruhovou plošku na povrchu vzorku,
 - podmínky výboje se liší od výboje v HCL a dochází k většímu rozprašování vzorku.
- **2 základní mechanismy ionizace (excitace) odprášených atomů:**





Univerzita Palackého
v Olomouci

OES s doutnavým výbojem

- VÝHODY:

- díky nízké teplotě máme úzké spektrální čáry a jejich méně,
- nízká samoabsorpce a větší linearita kalibračních závislostí,
- stabilní výboj s malou spotřebou Ar,
- možnost multimaticové kalibrace.

- NEVÝHODY:

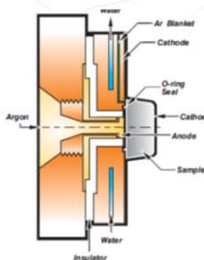
- nutnost kvalitní úpravy povrchu vzorku,
- doba analýzy – jedno měření asi 100 s,
- usazování zbytkových nečist v duté katodě,
- zpětná depozice odprášeného materiálu,
- nezbytnost správné kalibrace pomocí maticových CRM,
- spektrální interference (meziprvkové ovlivnění).



Univerzita Palackého
v Olomouci

Glow Discharge Source Advantages

- Simple, Linear Calibrations: GD-AES provides narrow emission lines, less interference, increased dynamic range, and less complex spectra when compared to other sources.
- Controlled Excitation: GD-AES 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. Very little sample-to-sample carryover allows quick matrix changes. Uniform sample excitation offers improved precision.
- Interchangeable Anodes: Choice of 4 mm and 2 mm anodes to optimize spot size to sample size and type.
- Reduced reference material consumption allows more acquisition between required resurfacing and shallower burn spots requiring less material removal during resurfacing.



Detection System Advantages

- The inherent sensitivity, dynamic range, and linearity of CCD detectors coupled with the GD source ensures stability, flexibility, and performance for all bulk elemental applications.
- The all CCD detection system provides full wavelength coverage from 160 nm to 460 nm.
- 50 pm (0.050 nm) resolution to differentiate even the most complex features of bulk elemental spectra.
- Recirculated argon-purged spectrometer increases the life of optical components, and eliminates the need for multiple gas sources, and associated accessories, reducing operating costs.



For thin & thick films – from nanometre to hundreds of microns with nanometer depth resolution.

Typical domains of applications: metallurgy, LED manufacturing, corrosion studies, organic and micro-electronics, deposition processes, plasma coatings, automotive, Li batteries, ...

Measurement of all elements of interest including H, D, O, Li, Na, C, N.



Univerzita Palackého
v Olomouci

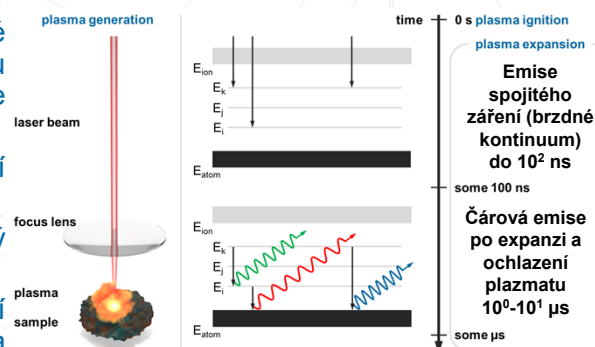
Spektrometrie laserem buzeného plazmatu



Univerzita Palackého
v Olomouci

Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)

- LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy
- Technika OES založená na spektroskopické analýze emise záření z mikroplazmatu (zejména povrchu pevných materiálů), jež je vybuzeno fokusovaným laserovým pulzem.
- Prudký ohřev vzorku → odpaření a uvolnění materiálu vzorku ve formě aerosolu a par.
- Při dostatečné E laseru vzniká plazmatický útvar, který po dobu „života“ emituje záření.
- Díky vysoké hustotě výkonu záření fokusovaného na malou plochu je destruována jakákoliv pevná látka, vazby mezi atomy jsou přerušeny a v plynu dochází k tzv. optickému průrazu (*breakdown*).



Časový vývoje emise u LIBS



Univerzita Palackého
v Olomouci

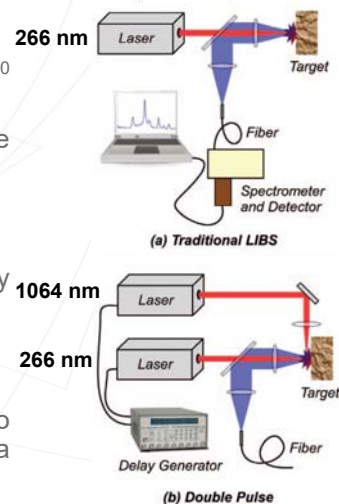
Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)

– INSTRUMENTACE LIBS:

- pulsní laser – nejčastěji Nd:YAG, 1064 nebo 266 nm, délka pulsu 10^0 ns
- vzorek, v případě potřeby umístěn v ablační cele, která umožňuje posun vzorku a mapování povrchu,
- optické vlákno,
- monochromátor Czerny-Turner nebo echelle polychromátor,
- intenzifikovaný CCD detektor umožňující synchronizaci s pulsy laseru.

– Základní způsoby měření:

- Tradiční = 1 pulz laseru dopadá na vzorek,
- Dvoupulzní – 2 časově posunuté pulzy ze dvou laserů (stejně nebo jiné λ , tzn. stejné či jiné E) dopadají na vzorek \Rightarrow vyšší intenzita emisního záření.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)

– APLIKACE:

- kvalitativní a kvantitativní analýza pevných vzorků; LOD u laboratorních přístrojů 10^{-1} – 10^0 ppm,
- použitelnost pro širokou škálu materiálů: kovy, keramika, geologické a biologické vzorky, ...
- studium hloubkových profilů např. u vrstevnatých materiálů,
- mapování povrchů – možnost 2D i 3D mapování (ve spojení s hloubkovým profilováním),
- dálková analýza – dosah nízké desítky metrů: dálková detekce výbušnin, analýza nepřístupných objektů (např. jaderné reaktory), mapování velkých ploch (malby, budovy); LOD $\sim 10^2$ ppm.



Přenosné a
laboratorní
spektrometry
LIBS

