

ZÁKLADNÍ ČÁSTI SPEKTROMETRŮ

pro atomovou spektrometrii
valenčních elektronů

(c) David MILDE, 2004-2010

Dělení metod atomové spektrometrie (z hlediska instrumentace)

- ◆ **Atomová spektrometrie valenčních elektronů** – UV a Vis (+ blízká IR) oblast elektromagnetického záření
⇒ stejný princip některých částí spektrometrů:
 - monochromátor/polychromátor,
 - detektor.
- ◆ **Atomová spektrometrie subvalenčních elektronů** – roentgenovo záření odlišné detektory a disperzní prvky.
- ◆ **Metody analýzy povrchů** – specifická (a velmi nákladná) instrumentace.

David MILDE, 2010

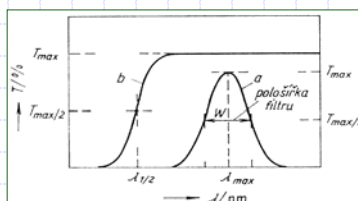
- ◆ Monochromátor = zařízení izolující z polychromatického záření úzký pás vlnových délek.
- ◆ Monochromátor se skládá z:
 - vstupní štěrbiny,
 - disperzního prvku (mřížka, hranol),
 - výstupní štěrbiny,
 - zaostřovací pomocné optiky (čočky, zrcadla).
- ◆ **Disperzní prvek** – nejdůležitější část monochromátoru, v současných přístrojích se nejčastěji používají reflexní mřížky, ojediněle hranoly.
- ◆ V levných přístrojích bývá monochromátor nahrazen optickými filtry.

David MILDE, 2004

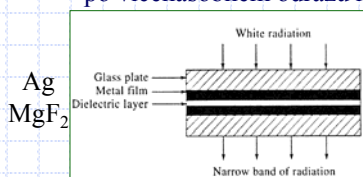
Optické filtry

- ◆ Filtry slouží k izolaci určitého intervalu vlnových délek v případech, kdy není nutná „velká monochromaticnost“.

- ◆ **Pásový filtr (a)**
- ◆ **Hranový filtr (b)**

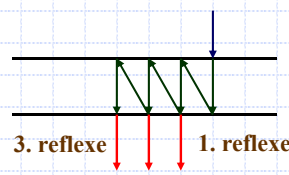


- ◆ **Interferenční filtr** (Fabryho-Perotův interferometr) – velká rozlišovací schopnost, izoluje pás asi 10 nm, pracuje ve vysokých řádech interference po vícenásobném odrazu na Ag vrstvách.



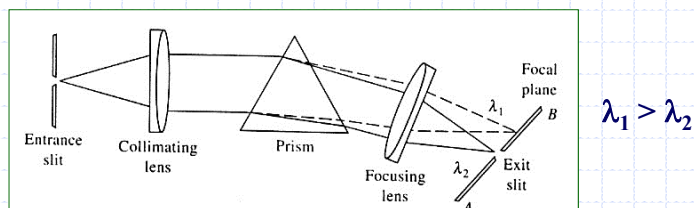
$$m\lambda = 2dn$$

David MILDE, 2004



Hranol

- ◆ V moderních spektrometrech výjimečně, má vyšší pořizovací cenu a nelineární stupnici vlnových délek.
- ◆ **HRANOL**: rozklad záření v důsledku různého indexu lomu záření o různých λ .

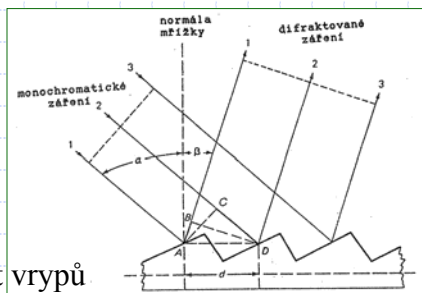


$$R = \frac{dn}{d\lambda} b$$

David MILDE, 2004

Mřížka

- ◆ **MŘÍŽKA**: disperze (= rozklad) je důsledkem odrazu nebo difrakce (= ohyb) záření a interference odražených či ohnutých paprsků.
 - Výroba: rytím, holograficky.
 - Tvar mřížek: rovinné, konkávní.
- ◆ Mechanismus difrakce na mřížce typu echelle:



Počet vrypů

$$m\lambda = (CD-AB)$$

$$CD = d \cdot \sin \alpha$$

$$AB = d \cdot \sin \beta$$

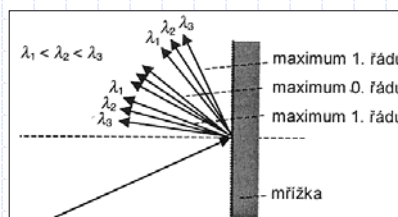
$$m\lambda = d(\sin \alpha - \sin \beta)$$

$$R = m \cdot N$$

David MILDE, 2008

Dispreze záření na mřížce

- ◆ Dopadá-li na mřížku rovnoběžný svazek paprsků, dochází difrakcí k odrazu pod různými úhly v závislosti na λ . Je-li dráhový rozdíl paprsků celistvým násobkem λ , dojde k interferenci záření a v určitých směrech vznikají maxima intenzity záření.
- ◆ Spektrum získané mřížkou se skládá z několika se překrývajících řádů. Pro úhel β (tj. 0. řád) se objeví interference pro $\lambda, \lambda/2, \lambda/3, \dots$, což odpovídá 1., 2., 3., ... řádu spektra.
- ◆ V praxi se u echellete mřížek používá 1. a 2. řád spektra.



David MILDE, 2004

Hodnocení kvality disperzního prvku

- ◆ **Úhlová disperze** – velikost úhlu, který svírají 2 paprsky lišící se o $d\lambda$ (obvykle 1 nm).
- ◆ **Reciproká lineární disperze $d\lambda/dx$** – určuje spektrální interval $d\lambda$, který dopadá do roviny výstupní štěrbiny dx .
- ◆ **Rozlišovací schopnost monochromátoru R** – minimální vzdálenost dvou ještě rozlišených čar při dané vlnové délce

$$R = \lambda / d\lambda$$

David MILDE, 2004

USPOŘÁDÁNÍ MONOCHROMÁTORŮ

1. Sekvenční.
2. Simultánní.
3. Simultánně-sekvenční.

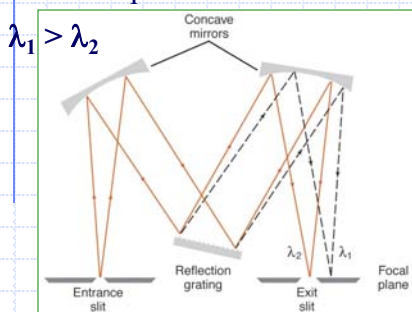
SEKVENČNÍ SPEKTROMETRY

- ◆ Spektrum je snímáno postupně tím, že se měří intenzita záření dopadajícího do výstupní štěrbině se změnou λ - provádí se scan.
- ◆ Uspořádání:
 - rovinná otočná mřížka,
 - Paschen-Runge,
 - echelle monochromátor.

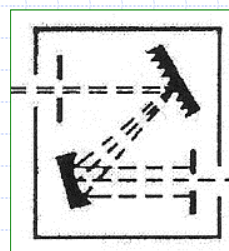
David MILDE, 2009

Uspořádání s rovinnou otočnou mřížkou

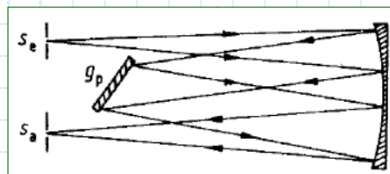
- ◆ Nejčastěji mřížkové s montáží Czerny-Turner, Ebertovou nebo podle Littrowa.



Uspořádání Czerny-Turner



Litrowovo
uspořádání



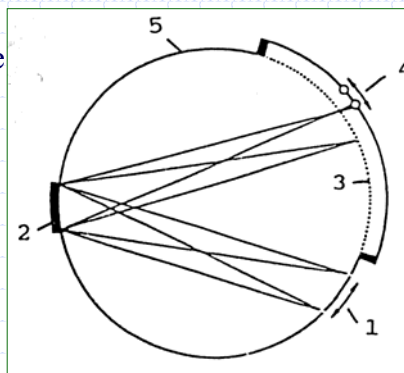
Ebertovo uspořádání – má jen 1
sférické konkávní zrcadlo.

MILDE, 2010

Uspořádání Paschen-Runge

(používá se u sekvenčních i simultánních spektrometrů)

- (5) – Rowlandova kružnice
- (1) – pohyblivá vstupní štěrbin
- (2) – konkávní mřížka
- (4) – pohybující se fotonásobič
- (3) – výstupní štěrbin



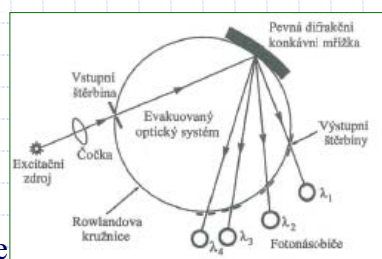
Minimum optických prvků – vyšší průchodnost záření.

- ◆ Výhoda sekvenčního uspořádání – lze snímat libovolnou část spektra.
- ◆ Nevýhoda sekvenčního uspořádání – nižší rychlost.

David MILDE, 2010

SIMULTANNÍ SPEKTROMETRY

- ◆ Intenzita záření se snímá ve více výstupních štěrbinách současně.
- ◆ Uspořádání (polychromátorů):
 - Paschen-Runge
 - Echelle polychromátor
- ◆ KANÁL: štěrbin + fotonásobič
- ◆ Výhoda – rychlost analýzy.
- ◆ Nevýhoda – lze analyzovat pouze prvky, pro které máme kanály.



David MILDE, 2017

Paschen-Runge polychromátor

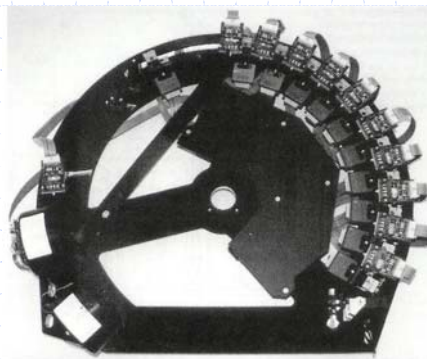
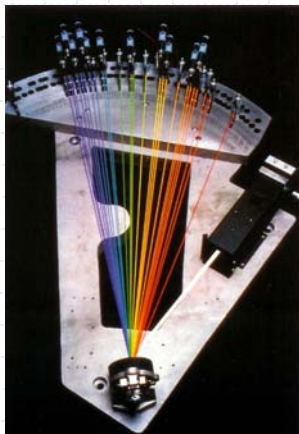


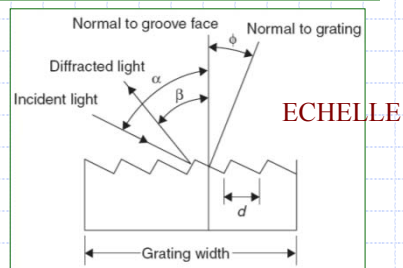
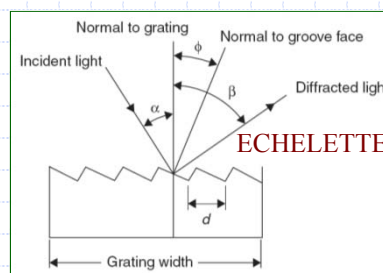
Fig. 93. ICP-OES spectrometer CIROS-Paschen-Runge circle with detector alignment. (Courtesy of Spectro Analytical)

David MILDE, 2010

Echelle monochromátor/polychromátor

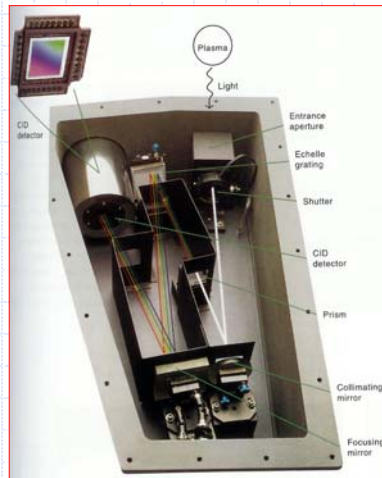
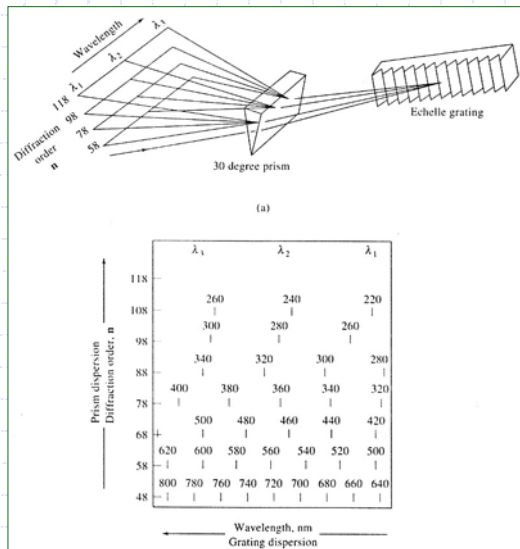
- ◆ **ECHELLE mřížka:** má 8-80 schodovitě uspořádaných vrypů na 1 mm, pracuje ve 40.-120. řádu spektra, a protože se spektra vysokých řádů překrývají, je mřížka doplněna hranolem, který rozkládá záření v rovině kolmé na rovinu, ve které rozkládá mřížka.

- ◆ K odrazu (a difrakci) záření dochází od úzkých ploch vrypů a pod výrazně vyššími úhly než u běžných mřížek.



David MILDE, 2010

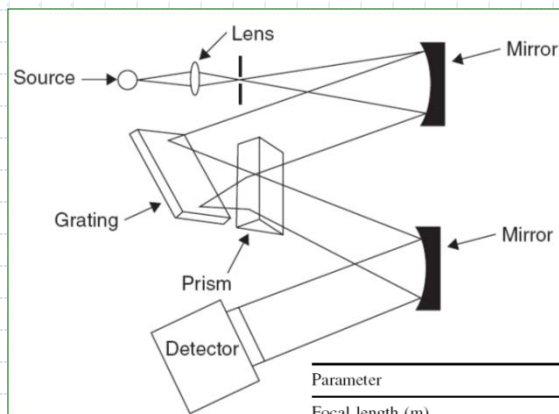
Echelle monochromátor



Echelle monochromátor poskytuje o řád lepší rozlišení (než klasické tzv. *echelette* mřížky) s relativně malou fokální délkou (asi 0,5 m).

David MILDE, 2004

Echelle monochromátor/polychromátor

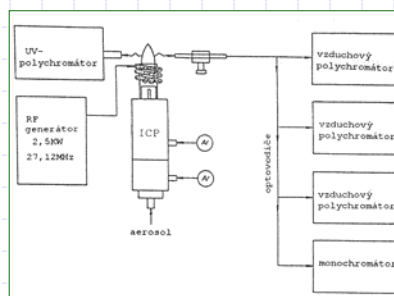


Parameter	Conventional grating	Echelle grating
Focal length (m)	0.5	0.5
Groove or line density (lines mm ⁻¹)	1200	79
Diffraction angle	10° 22'	63° 26'
Width (mm)	52	128
Spectral order ^a	1	75
Resolution	62 400	758 400
Resolving power (nm) ^a	0.004 81	0.000 396

David MILDE, 2010

SIMULTANĚ-SEKVENČNÍ SPEKTROMETRY

- ◆ Kombinují výhody obou předchozích typů.
- ◆ Obsahují 1 monochromátor a nejméně 1 polychromátor.
- ◆ Měření v UV-oblasti (pod 200 nm): UV mono(poly)chromátor:
 - evakuace,
 - proplach N_2 nebo Ar,
 - naplněné spektrometry.



David MILDE, 2004

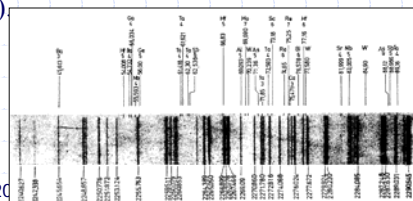
DETEKTORY

- ◆ Detekce záření – záznam vlnových délek a počtu fotonů ve vhodné formě, dnes převažuje elektrický signál.
- ◆ DĚLENÍ:
 - **Fotografická detekce** – dnes jen okrajově, ve starých spektrometrech. Inovace ve formě Polaroidu se neuplatnila.
 - **Fotoelektrická detekce:**
 - ◆ FOTONÁSOBIČE, FOTONKY,
 - ◆ PLOŠNÉ DETEKTORY – Charge Transfer Devices (CTD): umožňují přeměnu optických signálů na elektrické. Nepotřebují ke své činnosti vakuum a vysoké napětí.

David MILDE, 2010

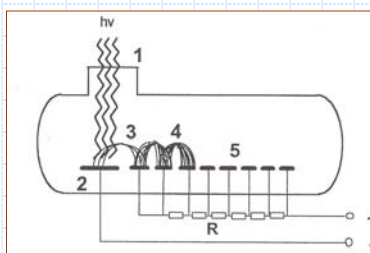
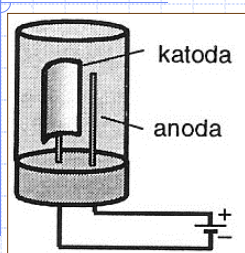
Fotografická detekce

- ◆ Celé spektrum je snímáno na fotografickou desku nebo film, které bylo nutno chemickou cestou vyvolat a pak vyhodnocovat.
- ◆ Záření dopadající na citlivou foto vrstvu vyvolává fotochemickou reakci AgBr přítomného ve vrstvě.
- ◆ **Výhody:** nízká cena, simultánní záznam (současně probíhá i integrace signálu), trvale k dispozici, možnost dlouhé expozice ⇒ je možné měřit i nízké intenzity záření.
- ◆ **Nevýhody:** časová náročnost – vyvolávání, použitelnost pouze pro kvalitativní a semikvantitativní analýzu, rozdílná citlivost pro různé λ ($\lambda < 200$ nm přídavek luminiscenčních činidel, $\lambda > 500$ nm přídavek barviv do fotografické emulze)



David MILDE, 20

Fotoelektrické detektory, fotonásobič Photomultiplier Tube (PMT)



- (1) - vstupní okénko
- (2) - fotocitlivá katoda
- (3) - 1. dynoda
- (4-5) - dynody a anoda

- ◆ Princip: fotoelektrický jev.
- ◆ Fotocitlivá katoda: slitiny alkalických kovů (Cs, Cs-O-Sb, Cs-K).
- ◆ Dopadající foton vyráží z katody elektron a ten přes dynody (v počtu až 14) směřuje k anodě.
- ◆ Napětí mezi dynodami fotonásobiče asi 300-1000 V, čím větší, tím více e^- je vyraženo. Z 1 fotonu „vznikne“ ve fotonásobiči 10^6 elektronů.

David MILDE, 2010

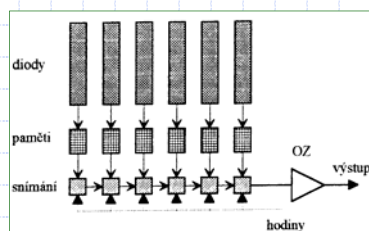
Plošné detektory (CTD)

- ◆ Zásadní omezení PMT – v jeden okamžik pouze jedna vlnová délka.
- ◆ Zejména dvourozměrný záznam z echelle polychromátorů vedl ke konstrukci plošných detektorů do spektrometrů \Rightarrow detekce většího množství signálu v jeden okamžik.
- ◆ Jedno či dvourozměrné uspořádání fotoelektricky citlivých prvků (dopovaný Si) na polovodičovém čipu.
- ◆ V současnosti se používají 3 základní typy:
 - **Photodiode Array** (PDA) – diodové „pole“ – řada fotocitlivých diod.
 - **Charge-coupled Device** (CCD) – dvourozměrné pole, měří se fotony generovaný náboj za krátké časové období.
 - **Charge-injection Device** (CID) – dvourozměrné pole, měří se fotony generovaný náboj za krátké časové období.
- ◆ CCD a CID se často označují jako CTD.

David MILDE, 2010

Diodové pole / diodová řada

- ◆ Řada fotocitlivých Si diod s pn přechody.
- ◆ Na čipu může být 64-4096 diod, nejčastěji se používá 1024.
- ◆ **Nevýhody:** relativně vysoký temný proud (500 cs na každý pixel), vysoký šum, horší citlivost než PMT.

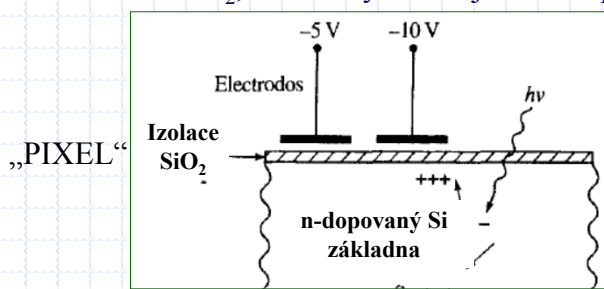


Diodová řada

David MILDE, 2010

Charge Transfer Devices

- ◆ Výkonnostní charakteristiky srovnatelné s PMT a umožňují vícekanálovou detekci, př.: 244 řad a v každé je 388 detektorů = 19672 pixelů na jednom čipu.
- ◆ Princip obdobný fotografickému filmu: integrace/akumulace signálu (v tomto případě náboje) z dopadajícího záření.
- ◆ Pixel (ze kterých se skládá CTD): 2 vodivé eldy nad izolační vrstvou SiO_2 , která eldy odděluje od n dopovaného Si.



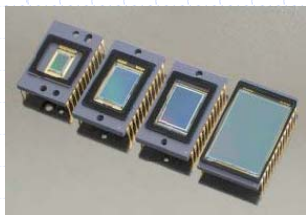
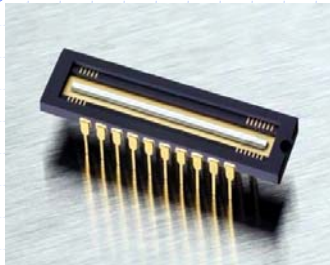
Kladný náboj produkovaný dopadajícími fotony je sbírán pod záporně nabitou eldou.

Charge Transfer Devices

- ◆ CID a CCD se liší způsobem měření sebraného náboje.
 - CID: detekuje se napětí vzniklé přesunem náboje z místa pod jednou elektrodou na místo pod druhou. Tento způsob umožňuje individuální „čtení“ každého pixelu kdykoliv během expozice zářením.
 - CCD: náboj je přenášen na citlivý zesilovač a převáděn na napětí. Čtení signálu probíhá „řada po řadě“ a v řadách „pixel po pixelu“. Po dopadu záření potřebuje CCD určitý „čtecí“ čas na zpracování signálu, kdy není schopen detekovat další záření.
- ◆ Pokrývají jak UV tak i Vis oblast spektra.
- ◆ Hlavní aplikace: detektory u echelle spektrometrů, někdy i u Paschen-Runge konstrukce.
- ◆ **Výhody:**
 - flexibilita při výběru vlnové délky,
 - Použití více vlnových délek pro 1 prvek: rozšíření lineárního dynamického rozsahu a eliminace spektrálních interferencí.

David MILDE, 2010

DETEKTORY



typical side on PMT



- side window
- circular focused tube (eg. RCA 1P28)
- 1000 volts max
- typical operating 600 V
- 9 dynodes
- gain 10^6
- rise time 2ns
- cathode size 8 x 24 mm

PMT brochure - EMI 1979 - p34

David MILDE, 2008