



Spektrografie

Klasická spektrální analýza

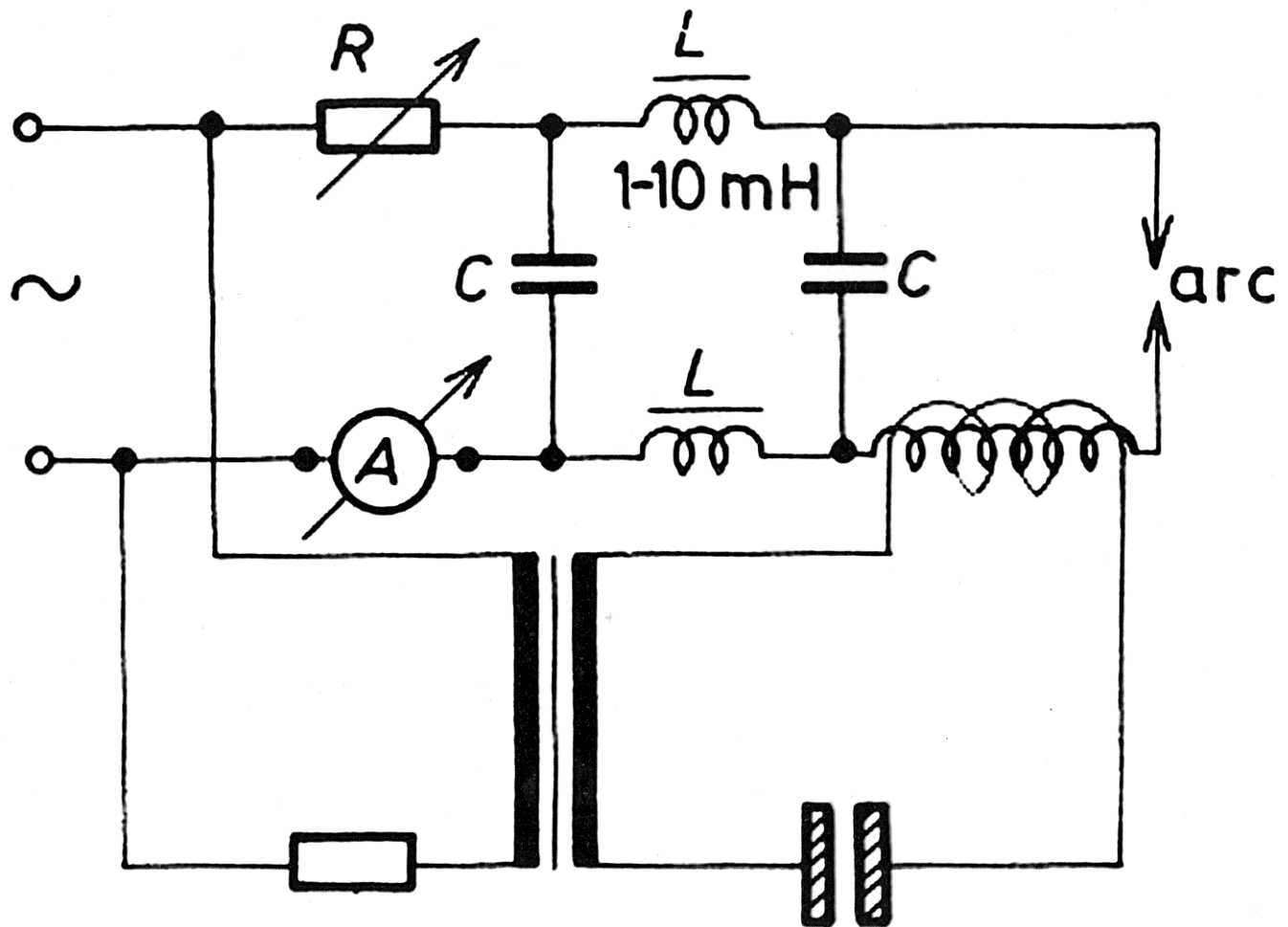
Budící zdroje spekter

- 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.
- Budící zdroje:
 - Elektrický oblouk: střídavý nebo stejnosměrný.
 - Elektrická jiskra: nízko či vysokonapět'ová.
 - Laserové buzení.
 - Výboje za sníženého tlaku (např. doutnavý výboj).

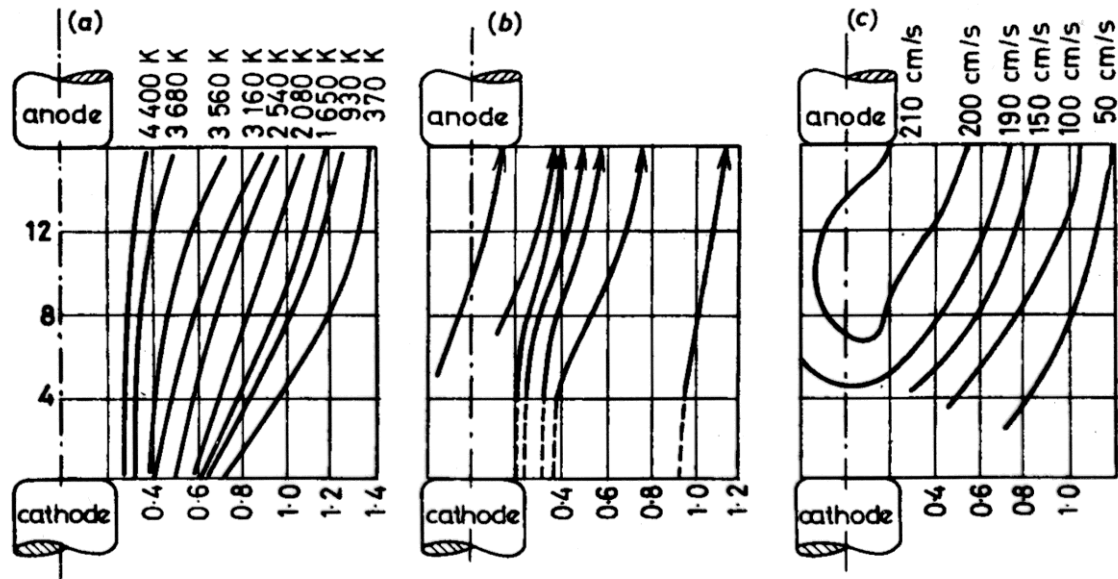
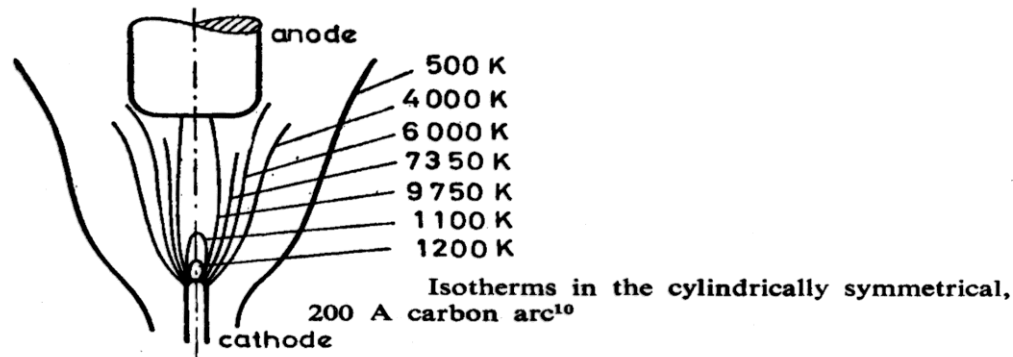
Obloukový výboj (AD - Arc Discharge)

- Stabilní elektrický výboj s vysokou proudovou hustotou (2-30A); $T \approx 3-8$ kK.
- Teplotu je možno regulovat přidavkem spektrálního pufru, který současně zlepšuje rovnoměrnost těkání vzorku.
- Stejnosměrný oblouk výboj o napětí 50-100V.
- Střídavý oblouk – přerušován asi 100x za s, aby při změnách polarizace elektrod docházelo znovu k zažehnutí oblouku je použit pomocný vf výboj.
- Dochází ke značnému transportu vzorku do výboje \Rightarrow vyšší koncentrace 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 grafitem.
- Roztoky se budí nasáklé v porézních hmotách nebo ve formě odparků v grafitovém prášku.

Obloukový generátor



Stejnoseměrný oblouk - grafit

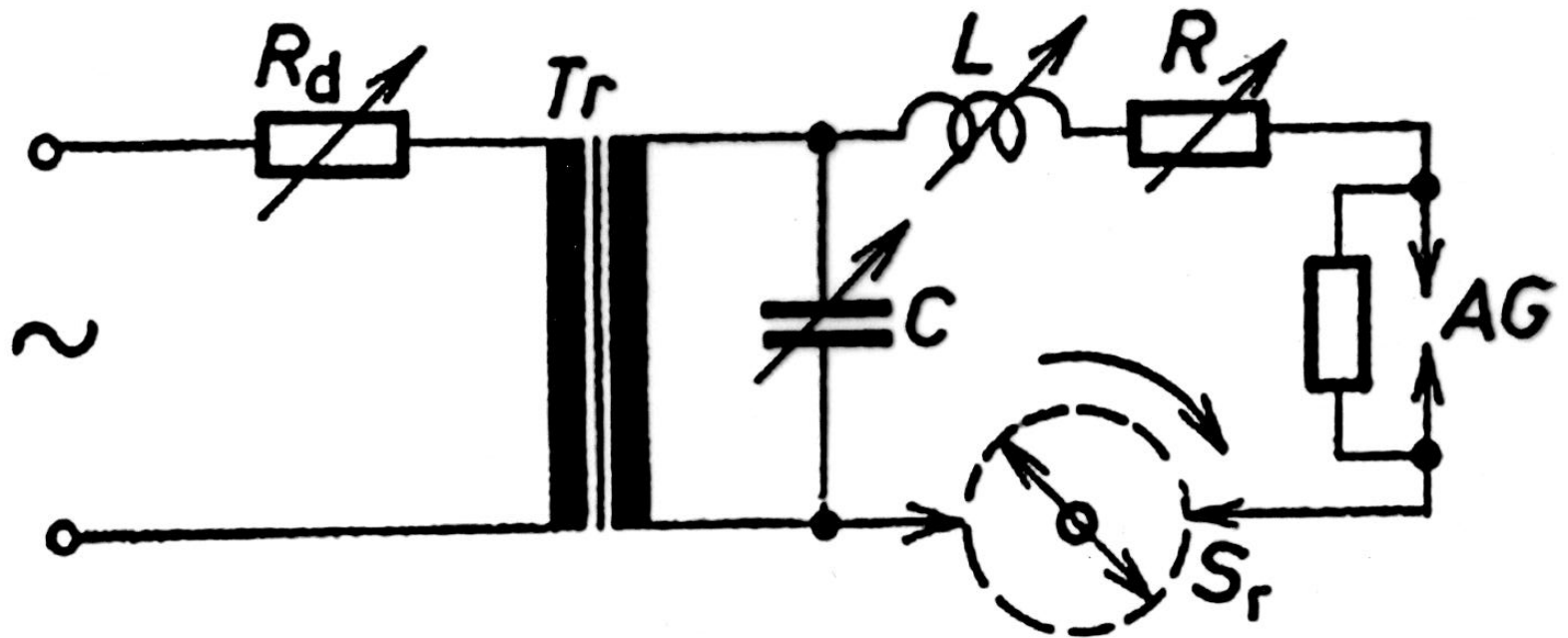


(a) Isotherms in the 10 A direct current carbon arc, (b) direction of arc convection currents, and (c) velocity of the convection currents⁴⁻⁵

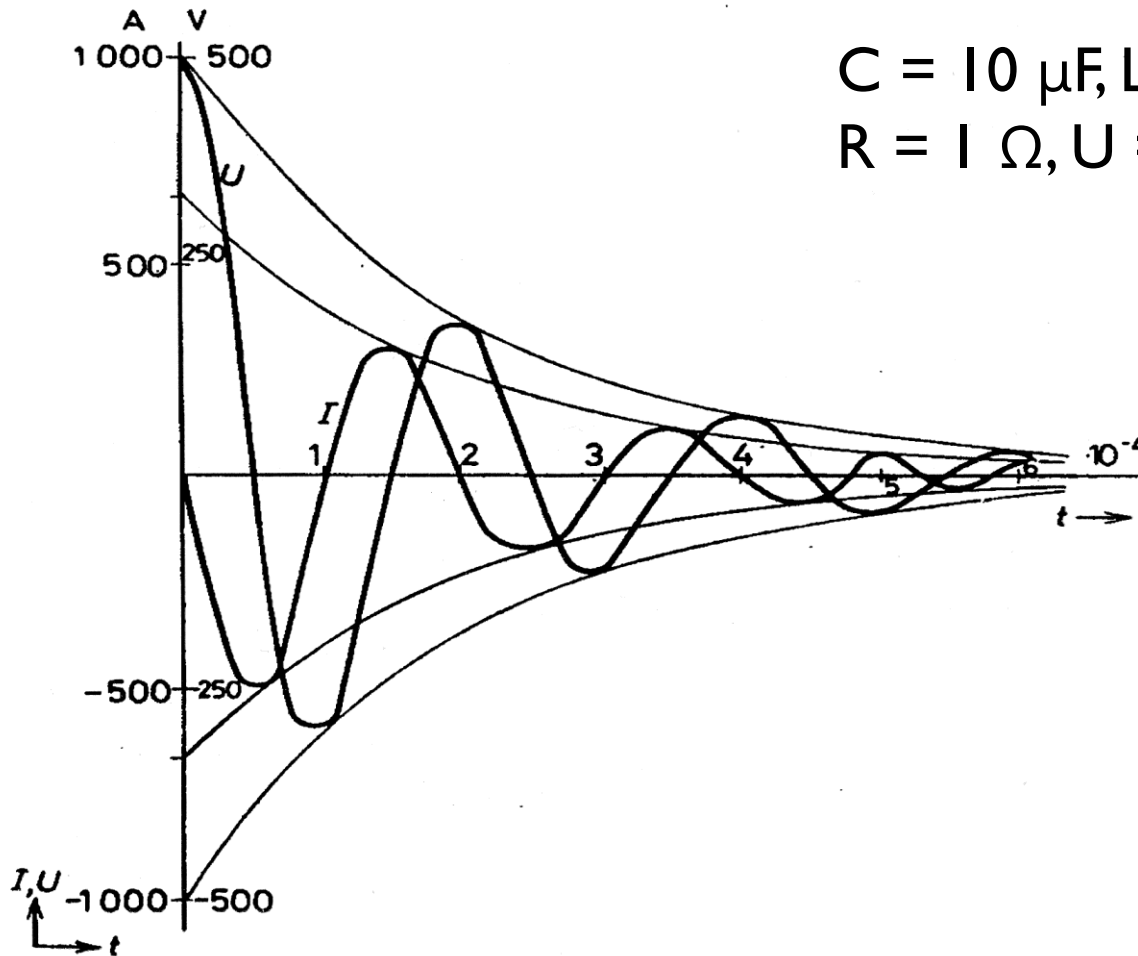
Jiskrový výboj (SD – Spark Discharge)

- 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 koncentraci prvků ve výboji. Jiskrový výboj je vhodnější pro kvantitativní analýzu.
- SD je standardní metoda pro analýzu kovových vzorků, vzorek je 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, H, O, N.

Feussnerův jiskrový generátor



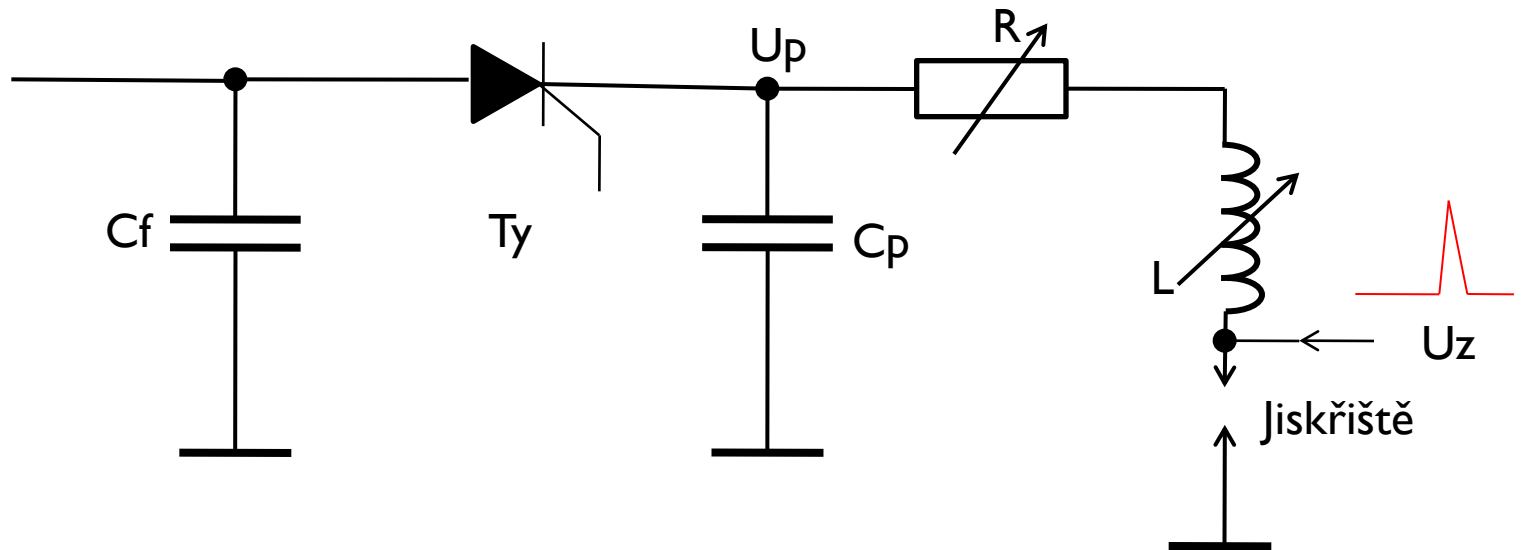
Časový průběh I, U v jiskře



$$C = 10 \mu\text{F}, L = 10 \mu\text{H}, \\ R = 1 \Omega, U = 1 \text{ kV}$$

Řízený oblouk

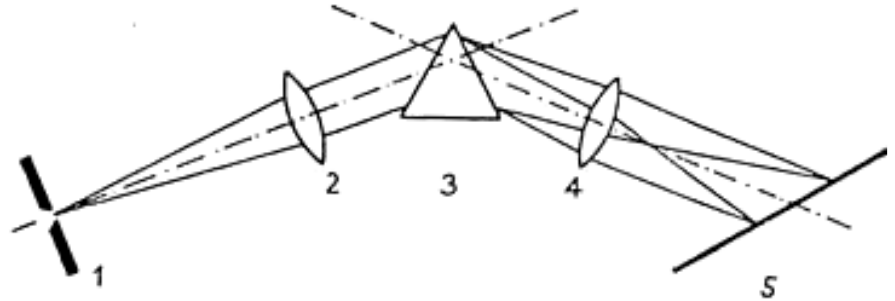
- Řízený oblouk se řadí k SD): elektronicky stabilizovaný oblouk s řízenou opakovací frekvencí 10 - 1000 Hz. Nejrozšířenější buzení spojující výhody obloukového a jiskrového výboje.



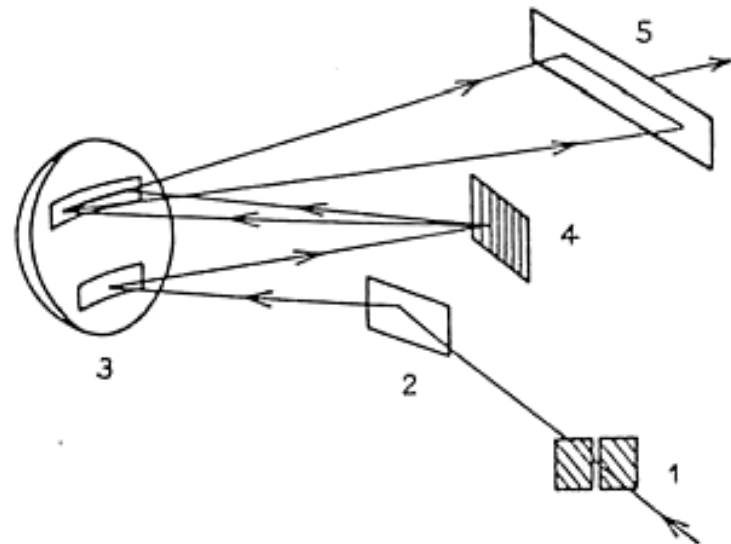
$$U_p = 100 - 1000\text{V}, R = 0 - 20\Omega, C_p = 10 - 100 \mu\text{F},$$
$$U_z = 5 - 15 \text{ kV}, t = 1 - 10 \mu\text{s}, f = 50 - 1000 \text{ Hz}$$

Uspořádání emisních spektrografů

Hranolový spektrograf Q-24 Zeiss
1 – vstupní štěrba, 2 – kolimátor,
3 – hranol, 4 – objektiv,
5 – spektrální deska



Mřížkový spektrograf PGS-2 Zeiss
1 – vstupní štěrba, 2 – pomocné
zrcátko, 3 – kolimační a fokuzační
zrcadlo, 4 – mřížka, 5 – fotografická
deska

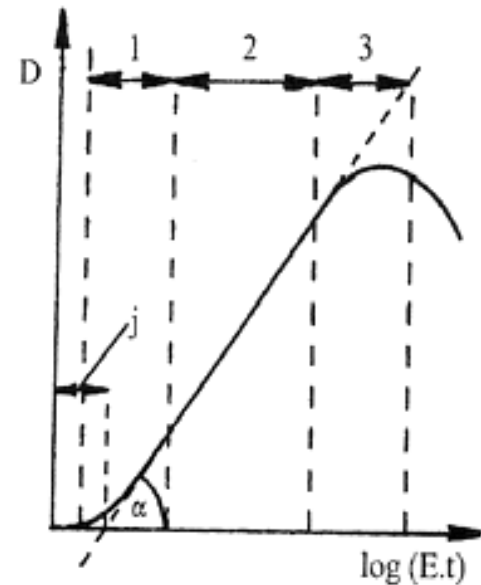


Fotografická detekce

- Celé spektrum je snímáno na fotografickou desku nebo film, které je 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), data trvale k dispozici, extrémní záznamová kapacita (až 80 GB na jedné desce), možnost dlouhé expozice \Rightarrow je možné měřit i nízké intenzity záření.
- Nevýhody: časová náročnost – vyvolávání, použitelnost pouze pro kvalitativní a semikvantitativní analýzu, rozdílná citlivost pro různé vlnové délky:
 - Pro $\lambda < 240$ nm přidavek luminiscenčních činidel.
 - Pro $\lambda > 500$ nm přidavek barviv do fotografické emulze.

Fotografická deska

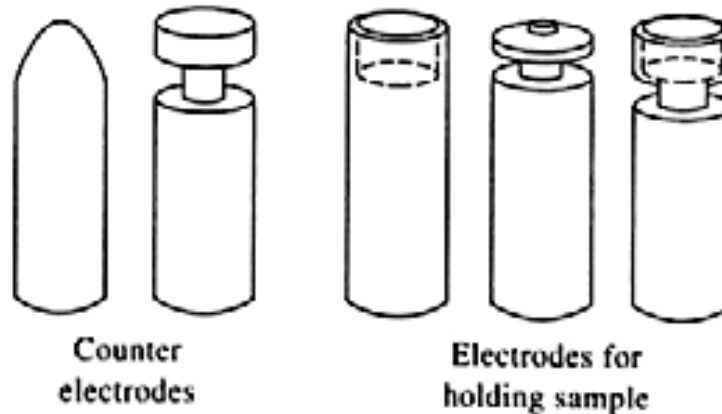
- Zčernání spektrální čáry $D = \log \Phi_0 / \Phi$, kde Φ_0 – zářivý tok procházející neexponovanou částí emulze, Φ – zářivý tok procházející emulzí v místě čáry
- Hodnota D závisí na osvětlení desky E a na době působení záření t .



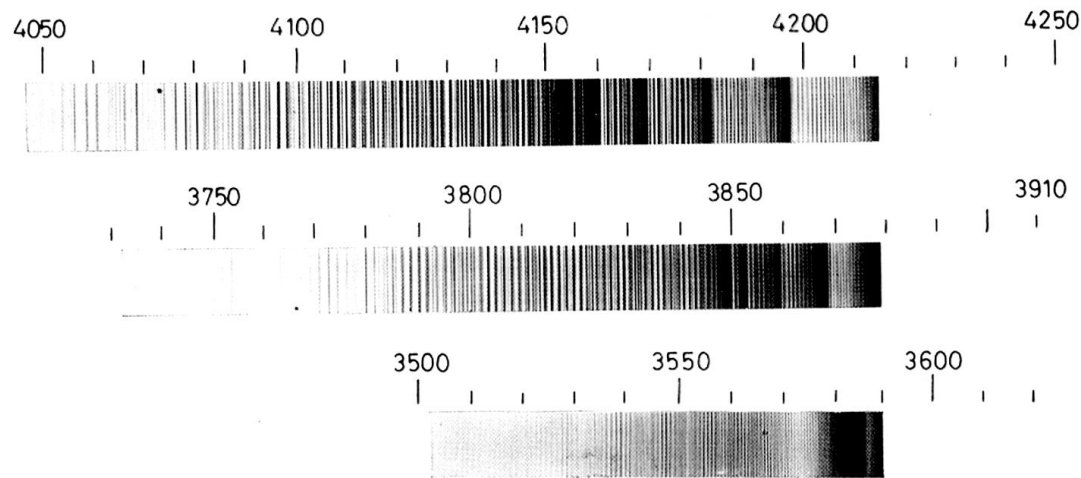
- 1 – oblast podexpoze
- 2 – normální osvit
- 3 – oblast přexpoze

Pracovní elektrody - oblouk

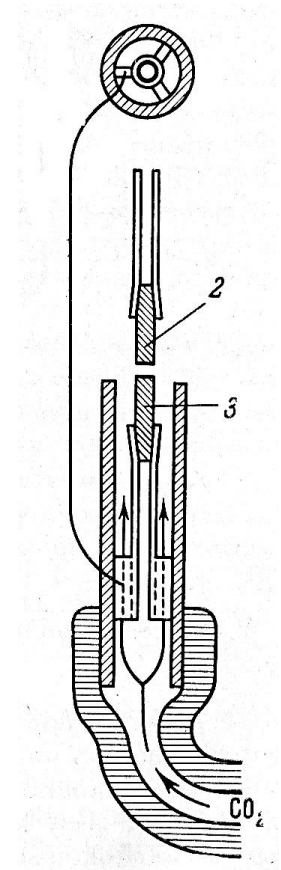
- Grafitové elektrody: C sublimuje až při vysoké teplotě \Rightarrow ve zdroji nezpůsobuje interference kromě výskytu CN pásů při analýze na vzduchu. Při analýze v Ar nebo CO_2 atmosféře je bez interferencí.



Kyanové pásy



Při práci ve vzduchu s grafitovými elektrodami je v oblasti 350 – 425 nm obtížná, nebo i nemožná analýza. Je možné použít ochrannou atmosféru nebo elektrody z jiného materiálu s pokud možno jednoduchým spektrem (Cu, Ag, Al...)



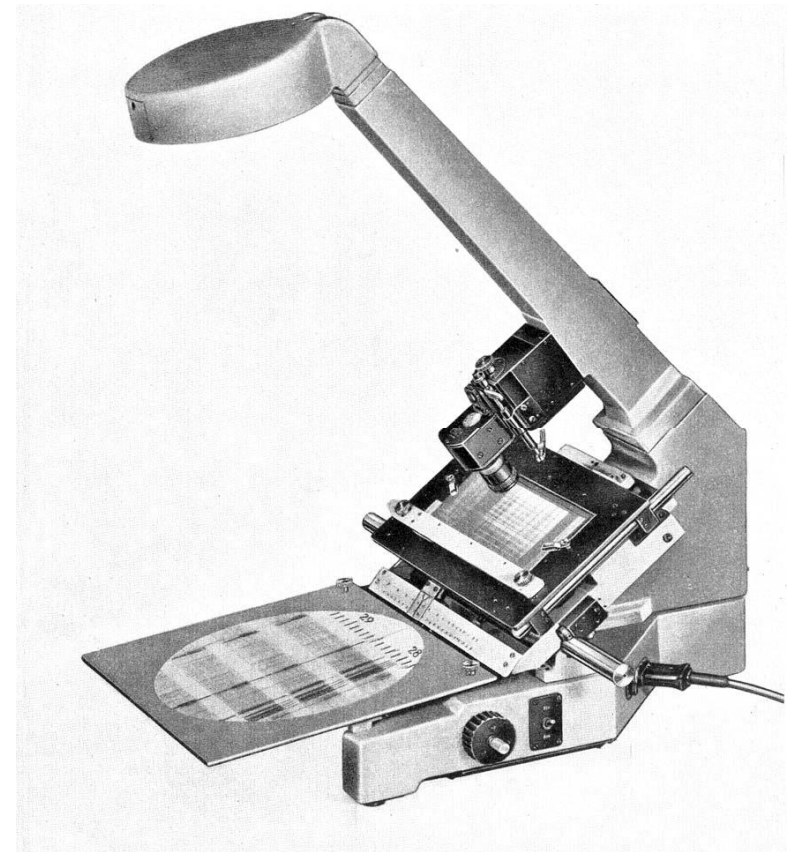
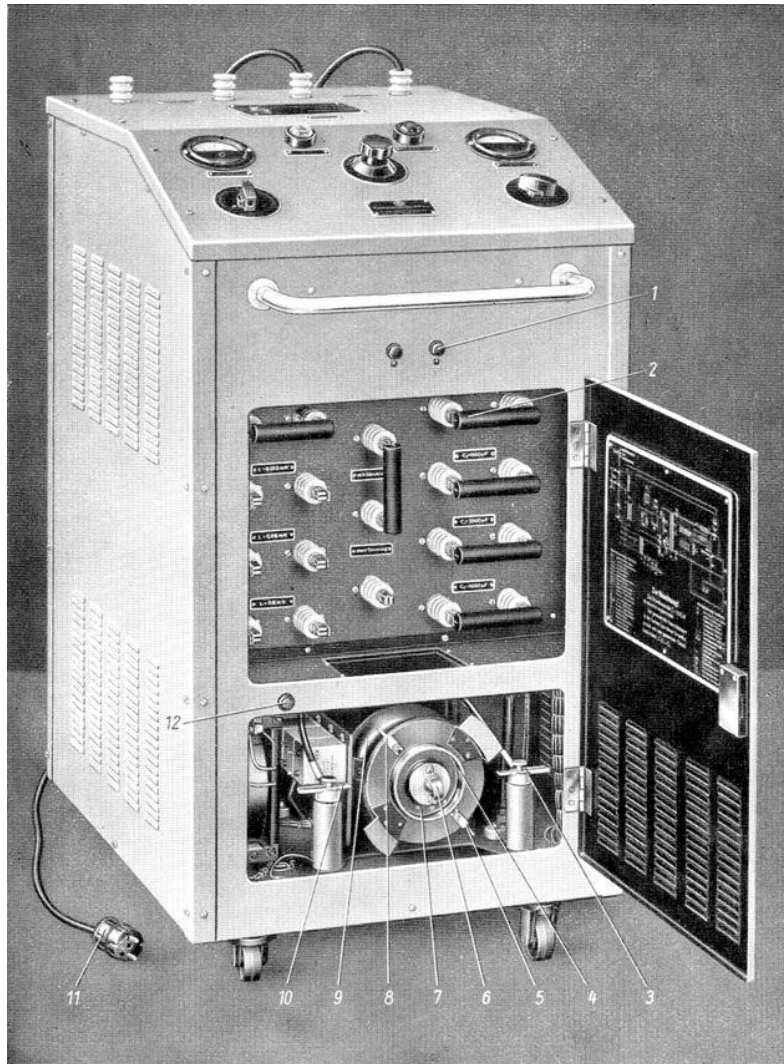
uspořádání pro ofukování elektrod proudem oxidu uhličitého

Kvalitativní spektrální analýza

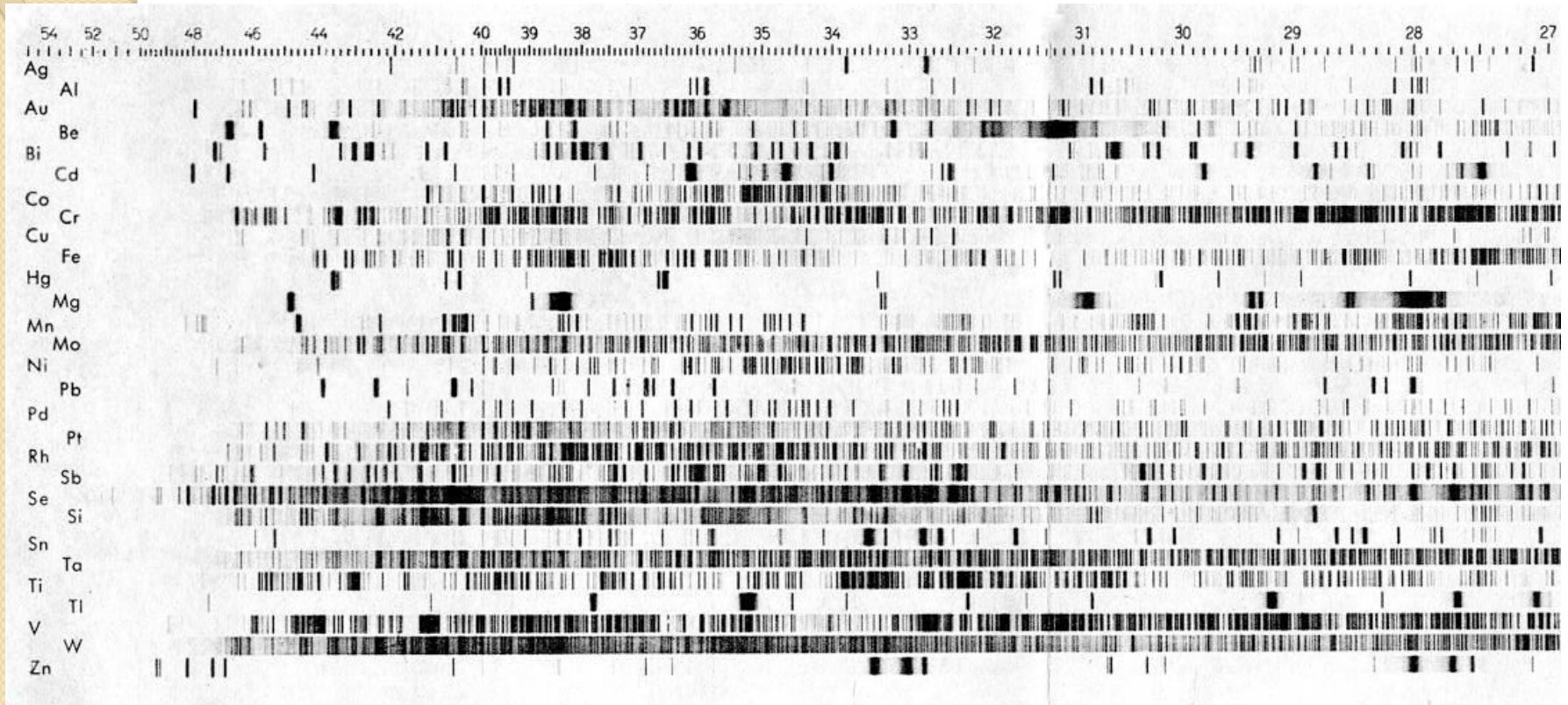
- Identifikace spektrálních čar
 - změření vlnové délky z polohy čáry na fotografické desce komparátorem a porovnání s atlasem spekter (až 100 000 tabelovaných čar – Harrison). Kalibrace vlnových délek spektrem etalonu (obvykle Fe).
 - Vyhodnocovací šablony s nasnímaným spektrem etalonu a zakreslenými polohami nejintenzivnějších čar prvků pro obloukové a jiskrové spektrum.
 - Spolehlivý důkaz prvku při nalezení alespoň tří čar dokazovaného prvku.
- Meze detekce 1 ng – 1 mg prvku v elektrodě.
- Současný důkaz cca 60 prvků.

Generátor FF20

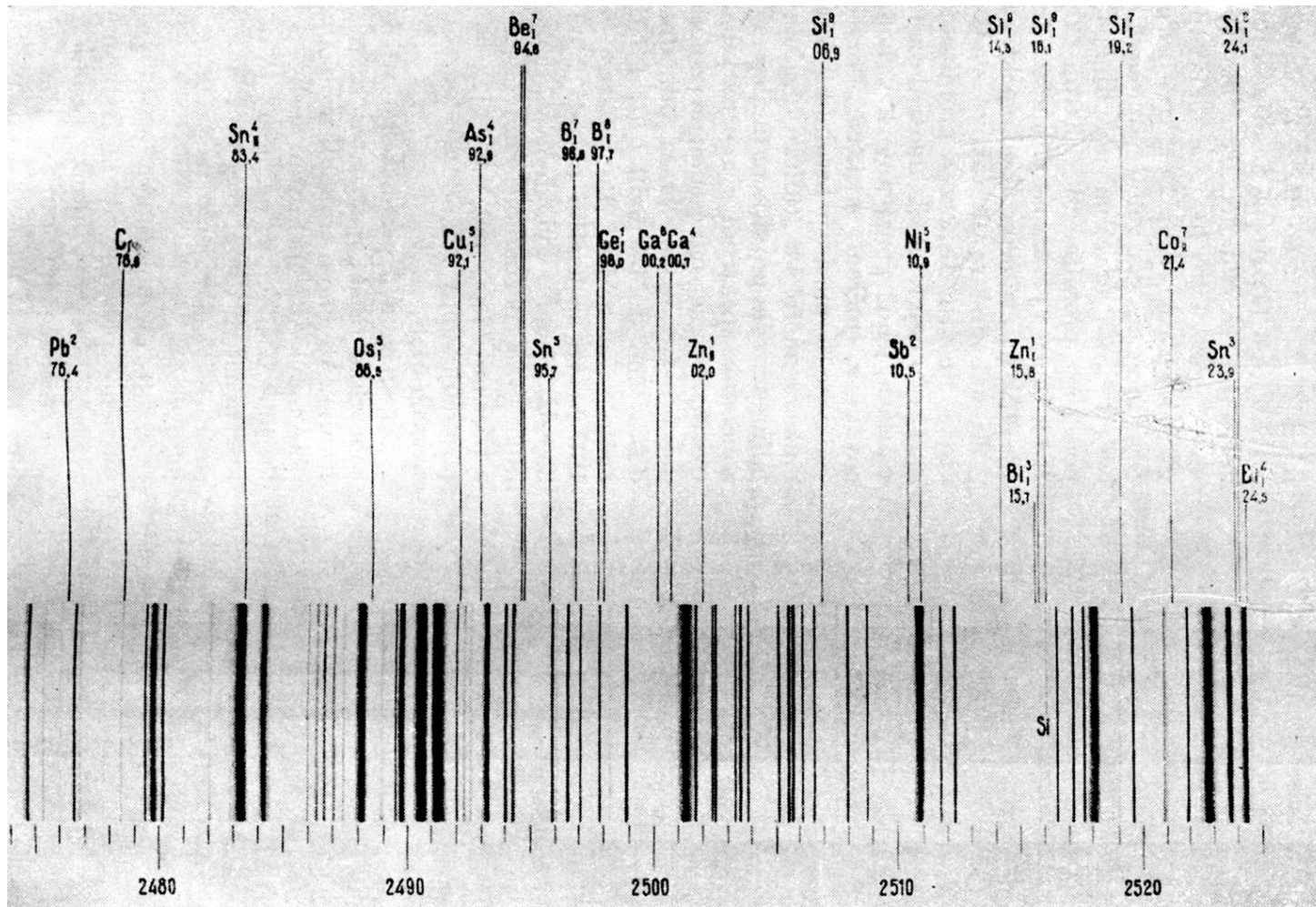
Projektor spekter SP2



Funkenspektren von 29 Elementen



Spektrální atlas



Semikvantitativní spektrální analýza (RSD 20-50%)

- Metoda posledních čar
 - pro řádové odhady obsahu prvků podle identifikace posledních čar pro různé koncentrace prvku ve vzorku (% , ppm...)
- Metoda přímého porovnání spektra
 - porovnání se spektry standardů se známými obsahy stanovovaných prvků v podobné matici jako má vzorek
 - používá se řada standardů s obsahy analytu odstupňovanými v poměru 1:2 až 1:10

Semikvantitativní spektrální analýza (RSD 10-20%)

- Metoda homologických párů
 - převážně pro analýzu kovových slitin, kdy se spektrum stanovovaného prvku vztahuje ke spektru vnitřního standardu (obvykle matriční prvek).
 - dvojice čar matričního a stanovovaného prvku se stejnou intenzitou pro danou koncentraci se nazývá homologický pár.
 - homologické páry pro různé slitiny jsou tabelovány.
 - ze spektra je možné přímo určit koncentraci analytu bez standardů.

Homologické páry Cu-Al v Cu slitině

- Podmínky:
 - budící podmínky předepsané pro danou tabulku
 - vlnové délky homologických párů nesmí být příliš vzdáleny
 - mezi homologickým párem nesmí být další čára s vysokou intenzitou
 - profil čar (závislost zčernání desky na vlnové délce) by měl být podobný

homologický pár (nm)		% Al
Cu 224,7	Al 231,5	0,05
Cu 327,4	Al 305,5	0,07
Cu 327,4	Al 305,5	0,10
Cu 224,3	Al 305,0	0,10
Cu 224,3	Al 231,7	0,15
Cu 224,7	Al 231,9	0,20
Cu 224,3	Al 231,7	0,30
Cu 224,3	Al 231,9	0,40
Cu 224,7	Al 232,2	0,50
Cu 224,3	Al 232,2	1,20
Cu 229,4	Al 231,7	1,20
Cu 229,4	Al 231,9	1,50
Cu 220,0	Al 220,4	2,80
Cu 229,4	Al 222,2	4,50
Cu 240,0	Al 231,7	7,00
Cu 240,0	Al 231,9	9,00

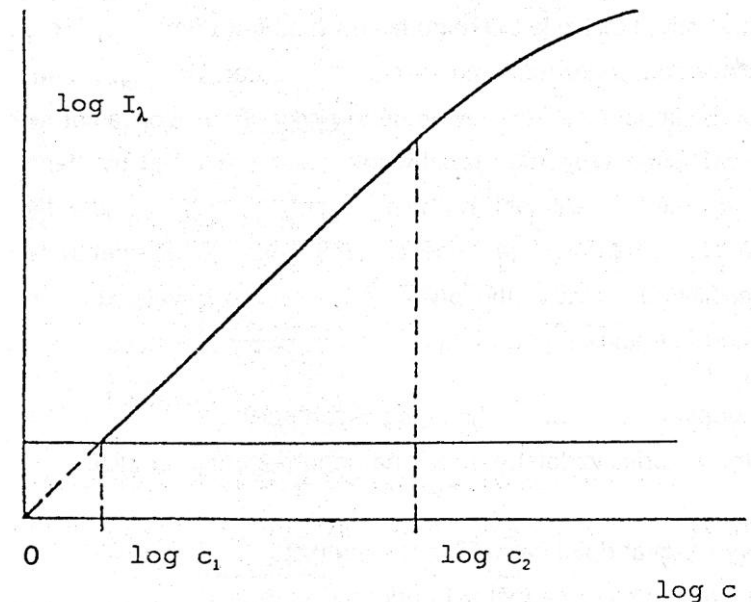
Kvantitativní spektrální analýza

Závislost intenzity spektrální čáry na koncentraci popisuje Lomakinův vztah:

$$I = a \cdot c^b; \log I = \log a + b \cdot \log c$$

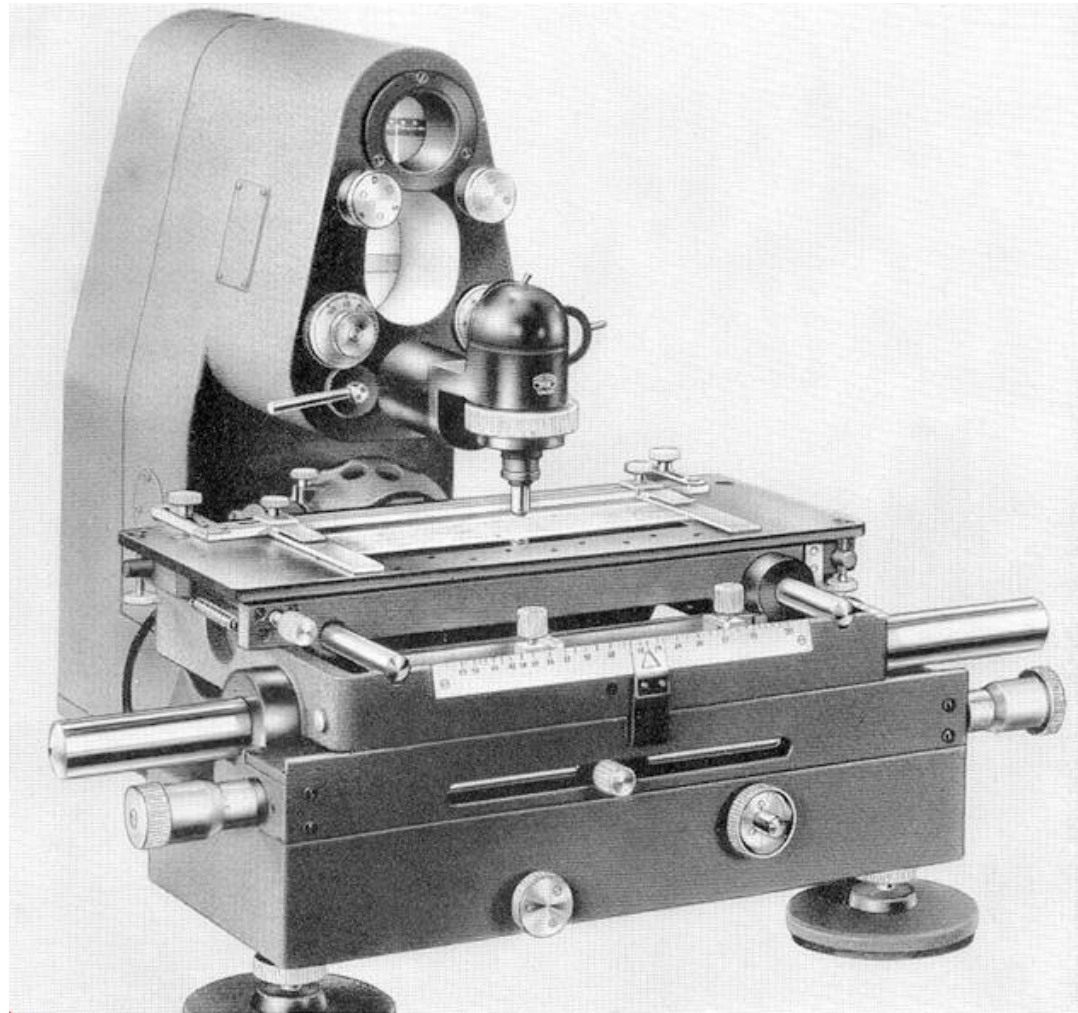
a ... souvislost mezi **c** prvku ve vzorku a výboji, **b** ... popisuje samoabsorpci.

Lomakinův vztah v logaritmické formě poskytuje závislost, která je v určitém rozsahu koncentrací lineární (tzn. že faktory **a** a **b** jsou v tomto rozsahu koncentrací konstantní).



Závislost intenzity spektrální čáry I_λ o vlnové délce λ na koncentraci c stanovovaného prvku

Schnellphotometer



Kvantitativní analýza

- Pro eliminaci fluktuace signálu se používá častěji poměrových intenzit ΔY , kdy se intenzita příslušné čáry vztahuje k intenzitě matričního prvku nebo vnitřního standardu. Obdoba Lomakinova vztahu v logaritmické formě má pak tvar:

$$\Delta Y = \log \frac{I_x}{I_R} = k_1 + k_2 \log \frac{c_X}{c_R} = k_1 + k_2 \log c'$$

kde I_x , c_x je intenzita čáry, resp. koncentrace analytu, I_R , c_R je intenzita čáry, resp. koncentrace standardu, k_1 a k_2 jsou konstanty a c' je relativní koncentrace analytu

Faktory ovlivňující emisi (I_λ, Y)

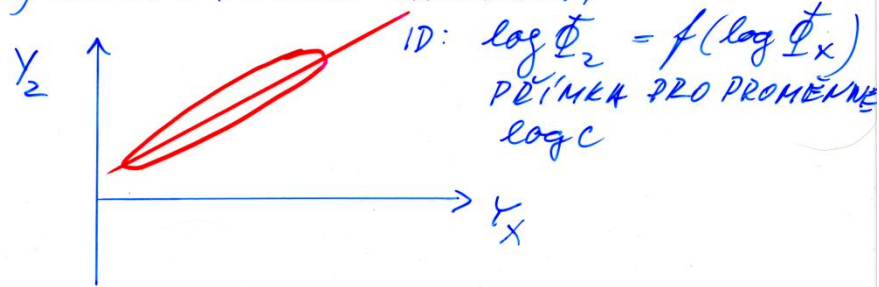
- Přejchod pevná – plynná fáze
 - vazba prvků v matrici vzorku, struktura vzorku, těkavost matrice
 - různá těkavost prvků (Cd...Ta)
 - spektrochemické přísady, např. halogenidy (tvorba těkavých sloučenin), dusičnany (tvorba netěkavých oxidů)....
 - destilační metody (Hg, Se)
 - teplota výboje a elektrod
- Excitace a ionizace
 - složení matrice
 - spektrální tlumiče (snížení teploty, ionizace, excitace) – alkalické kovy
 - parametry budících zdrojů (oblouk, jiskra...)
- Snížení ovlivnění
 - metoda spektrálních energií: $\int_0^t I_\lambda dt = f(c)$
 - metoda vnitřního standardu

Výběr vnitřního standardu (srovnávacího prvku) \underline{z} k analytu \underline{x}

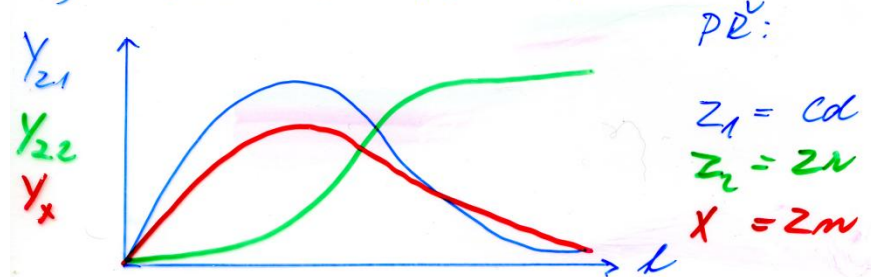
- Stejná těkavost \underline{z} a \underline{x} v dané matrici
- Malý rozdíl atom. hmotnosti y a x
- Čáry stejného typu (atomové, iontové)
- Podobné budící a ionizační potenciály
- Vlnové délky čar \underline{z} a \underline{x} blízko sebe
- Podobný vliv budících podmínek na \underline{z} a \underline{x}
- Metody výběru srovnávacího prvku:
 - rozptylové diagramy
 - vypařovací křivky
 - integrální vztahové křivky
 - vliv vnějších podmínek

Metody výběru srovnávacího prvku

1) ROZPTYLOVÉ DIAGRAMY



2) VYPAŘŮVACÍ KŘIVKY

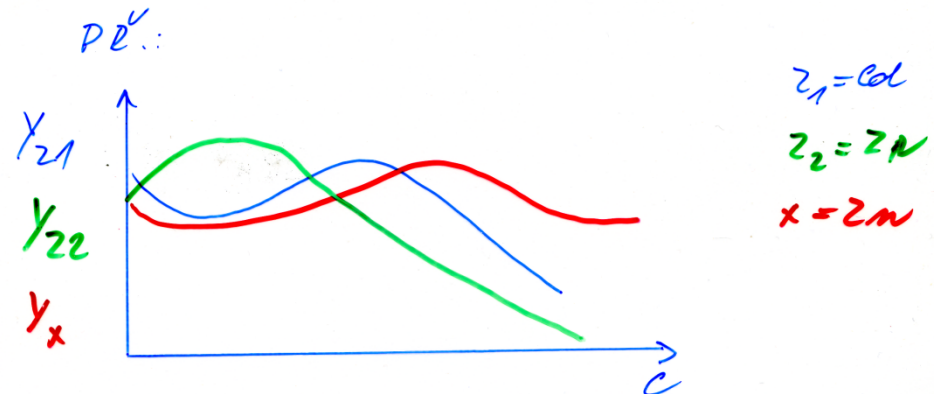


3) INTEGROVNÍ VZTAHOVÉ KŘIVKY

$$\Sigma Y_x = f \Sigma Y_2$$



4) VLIV VNĚJŠÍCH PODMÍNEK (i, t, L, C, P, \dots)



Spektrální interference

- interference čar (matrice, dalších prvků)
 - výběr vhodné instrumentace
 - výběr spektrálních čar
- interference s molekulovými pásy
 - ochranná atmosféra nosné elektrody (grafit)
 - změna materiálu elektrod (Cu, Ag, Al...)
 - zvýšení disperze
- vliv pozadí
 - snížení teploty,
 - zvýšení disperze (intenzita čáry klesá lineárně se zvyšováním disperze, spojitě pozadí s druhou mocninou disperze)
- kolísání podmínek buzení
 - elektronicky řízené generátory