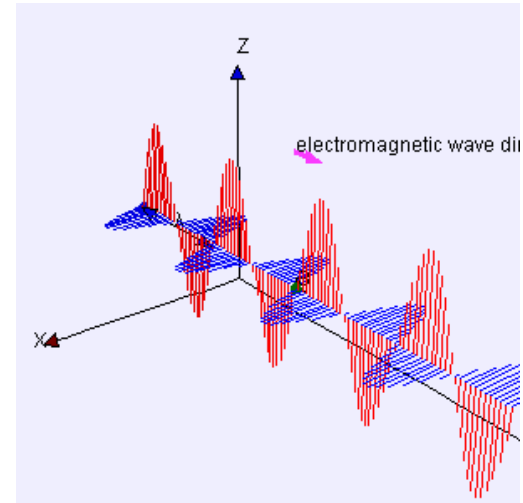


Spektrální analytické metody

Elektromagnetické vlnění

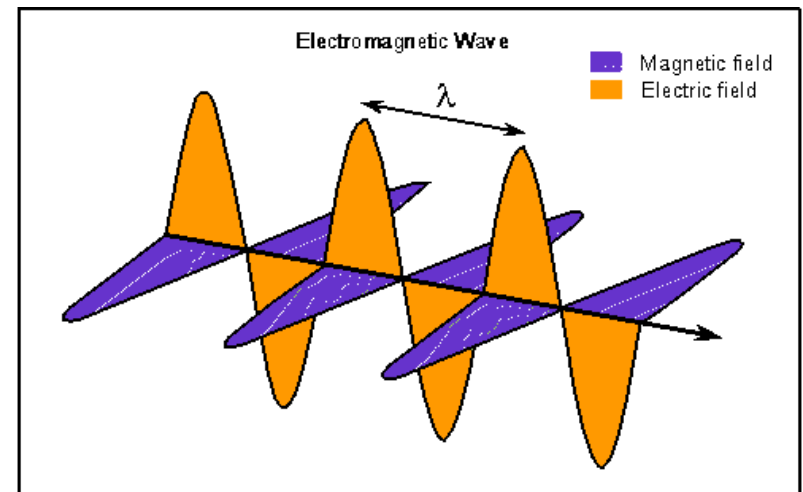
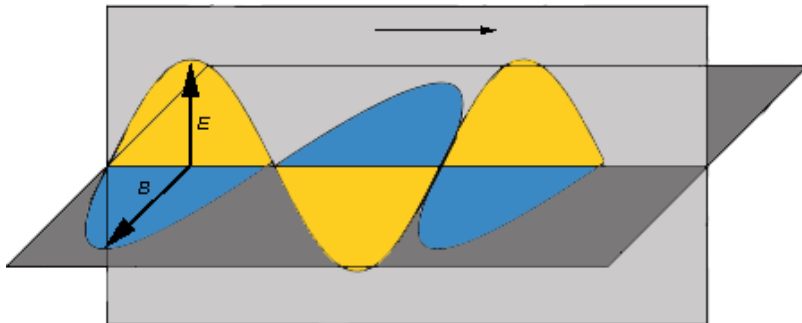
Elektromagnetické vlnění (též elektromagnetické záření) je děj, při němž se prostorem šíří příčné vlnění elektrického a magnetického pole. Popsáno je pomocí tzv. Maxwellových rovnic.

	Integrální tvar	Diferenciální tvar
1	$\oint_C H dl = I + \frac{d\psi}{dt}$	$\text{rot} H = J + \frac{\partial D}{\partial t}$
2	$\oint_C E dl = -\frac{d\phi}{dt}$	$\text{rot} E = -\frac{\partial B}{\partial t}$
3	$\oint_S D dS = Q$	$\text{div} D = \rho$
4	$\oint_S B dS = 0$	$\text{div} B = 0$



Zahrnuje dvě složky, které jsou na sebe kolmé:

- Intenzita elektrického pole **E**
- Magnetická indukce **B**



Vztah mezi vlnovou délkou a frekvencí

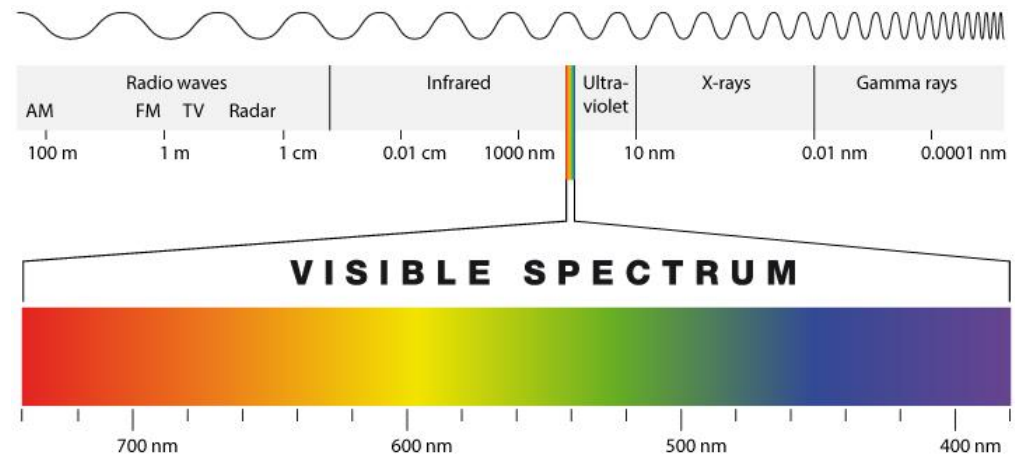
f – nezávisí na prostředí

λ – se mění podle rychlosti

c (v) – rychlost světla ve vakuu (v daném prostředí)

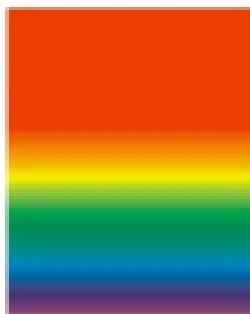
$$f = \frac{c}{\lambda_0} = \frac{v}{\lambda}$$

Vlnová délka



Elektromagnetické vlny se **odráží** i **lámou**. Jednotlivé druhy elektromagnetického záření se liší vlnovou délkou a tvoří **spektrum** elektromagnetického záření.

Elektromagnetické záření	Vlnová délka ve vzduchu	Frekvence (Hz)
rádiové záření	30 km – 1 m	$10^4 - 3 \cdot 10^8$
mikrovlny	1 m – 0,03 mm	$3 \cdot 10^8 - 10^{13}$
infračervené záření	0,3 mm – 790 nm	$10^{12} - 3,8 \cdot 10^{14}$
světlo	790 nm – 390 nm	$3,8 \cdot 10^{14} - 7,7 \cdot 10^{14}$
ultrafialové záření	400 nm – 10 nm	$7,7 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$
rentgenové záření	10 nm – 1 pm	$3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{20}$
záření gama	< 300 pm	$> 10^{18}$

Elektromagnetické záření, vlnění	Vlnová délka λ	Použití, výskyt	Pozn.
Radiové vlny Dlouhé (DV) Střední (SV) Krátké (KV) Velmi krátké (VKV) Ultra krátké (UKV)	2 000 m – 1 000 m 600 m – 150 m 50 m – 15 m 15 m – 1 m 1 m – 0,1 m	Rozhlas, televize	Neionizující záření
Mikrovlny	0,1 m – 0,3 mm	mobilní telefony , GPS, WiMax, Wifi, mikrovlnné trouby, radar	
Infračervené záření	0,3mm – 750 nm	dálkové ovladače, noční vidění, tepelné záření	
Světlo červené oranžové žluté zelené modré fialové 	760 nm – 390 nm	Viditelné světlo	
Ultrafialové záření	390 nm – 10 nm	Opalování, solária, sterilizace	
Rentgenové záření	10 nm – 1 pm	lékařská diagnostika, průmyslová diagnostika	Ionizující záření
Záření gama	< 300 pm	ozařování nádorů, kosmické záření, jaderné reaktory	

Kvantová teorie

M. Planck: Kvantová teorie

$$E = h \cdot \nu$$

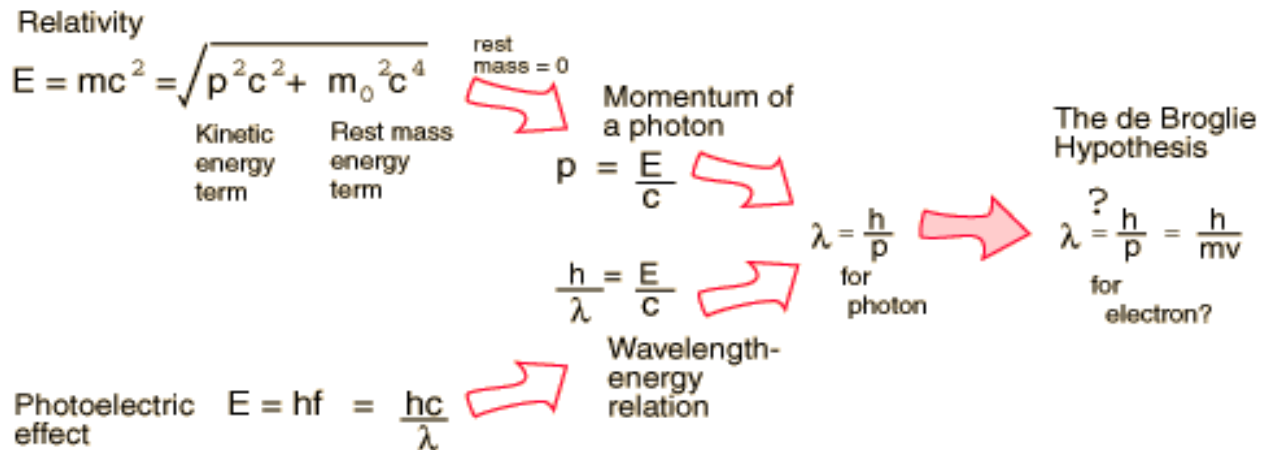
A. Einstein: Fotoelektrický jev

N. Bohr: Kvantový model atomu

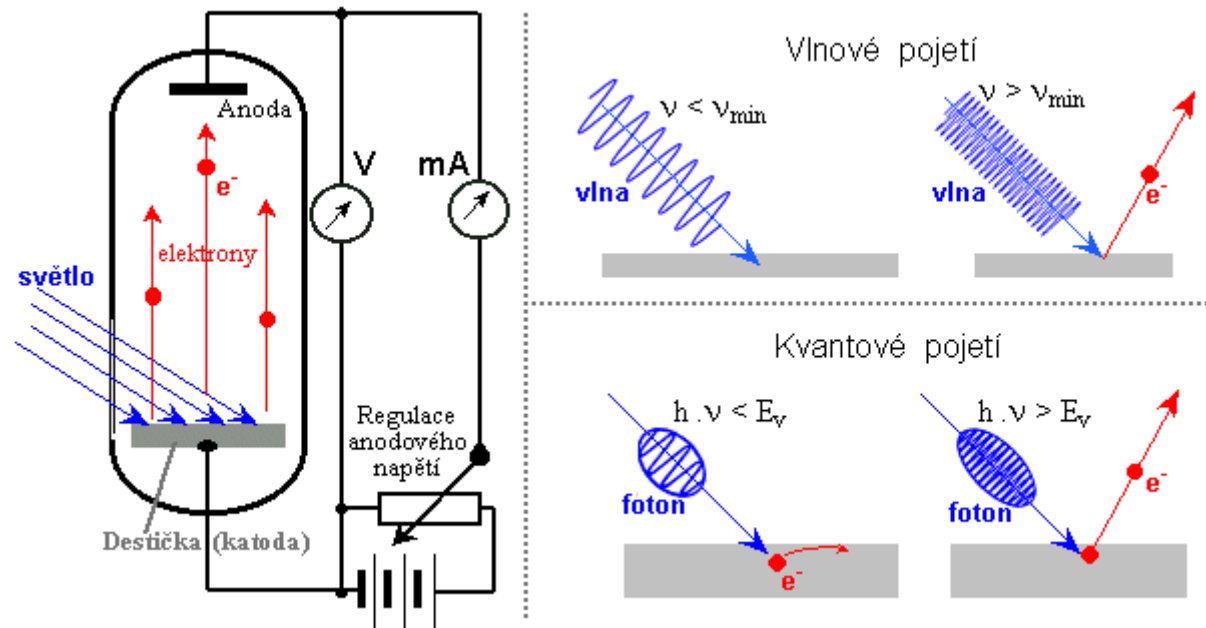
L. De Broglie: Dualita hmota-záření

A. Einstein: Speciální teorie relativity

$$E = m \cdot c^2$$



Vlnění
Částice

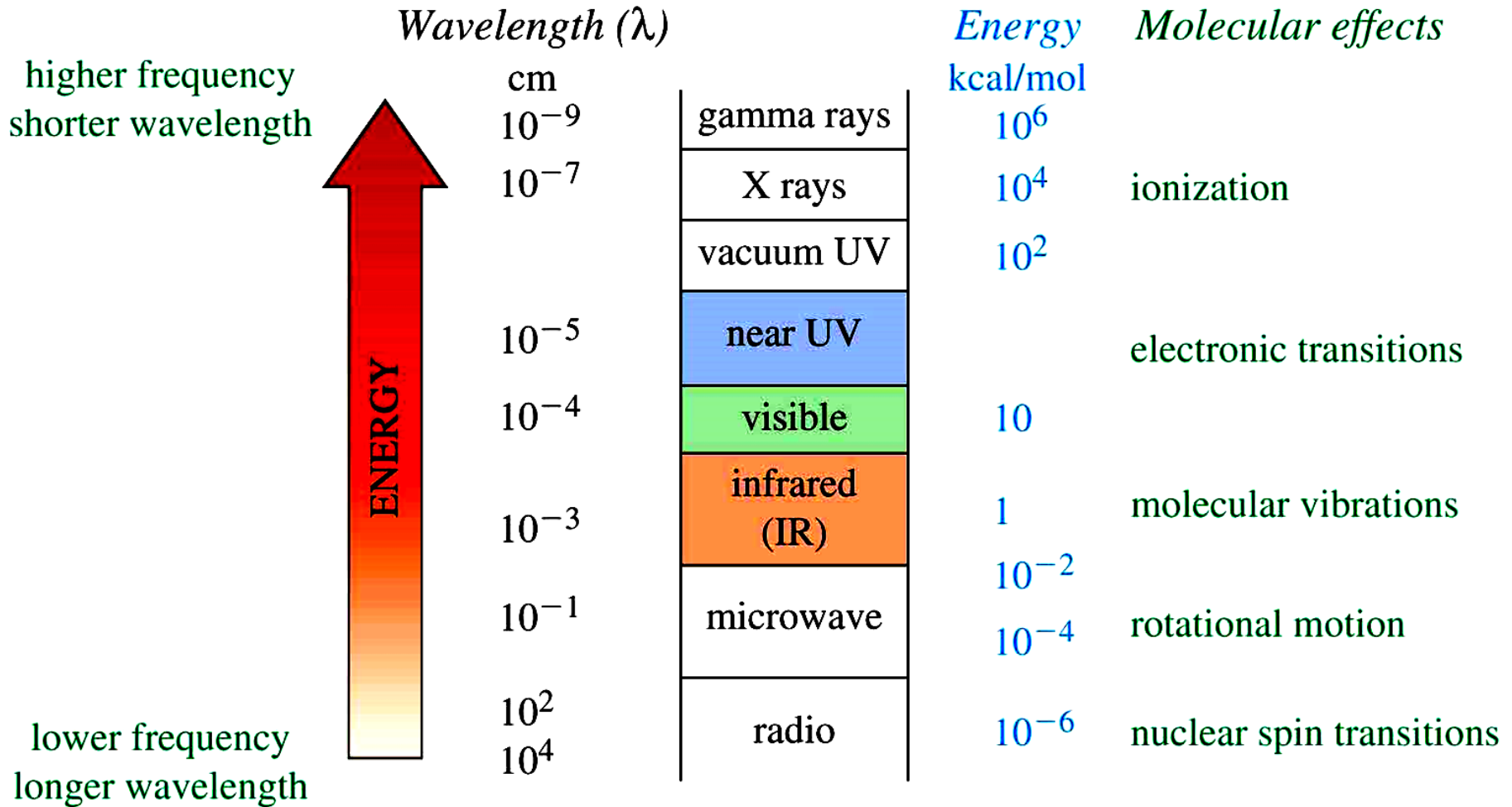


Každá mikročástice o hmotnosti m pohybující se rychlostí v , se může chovat jako vlna o vlnové délce

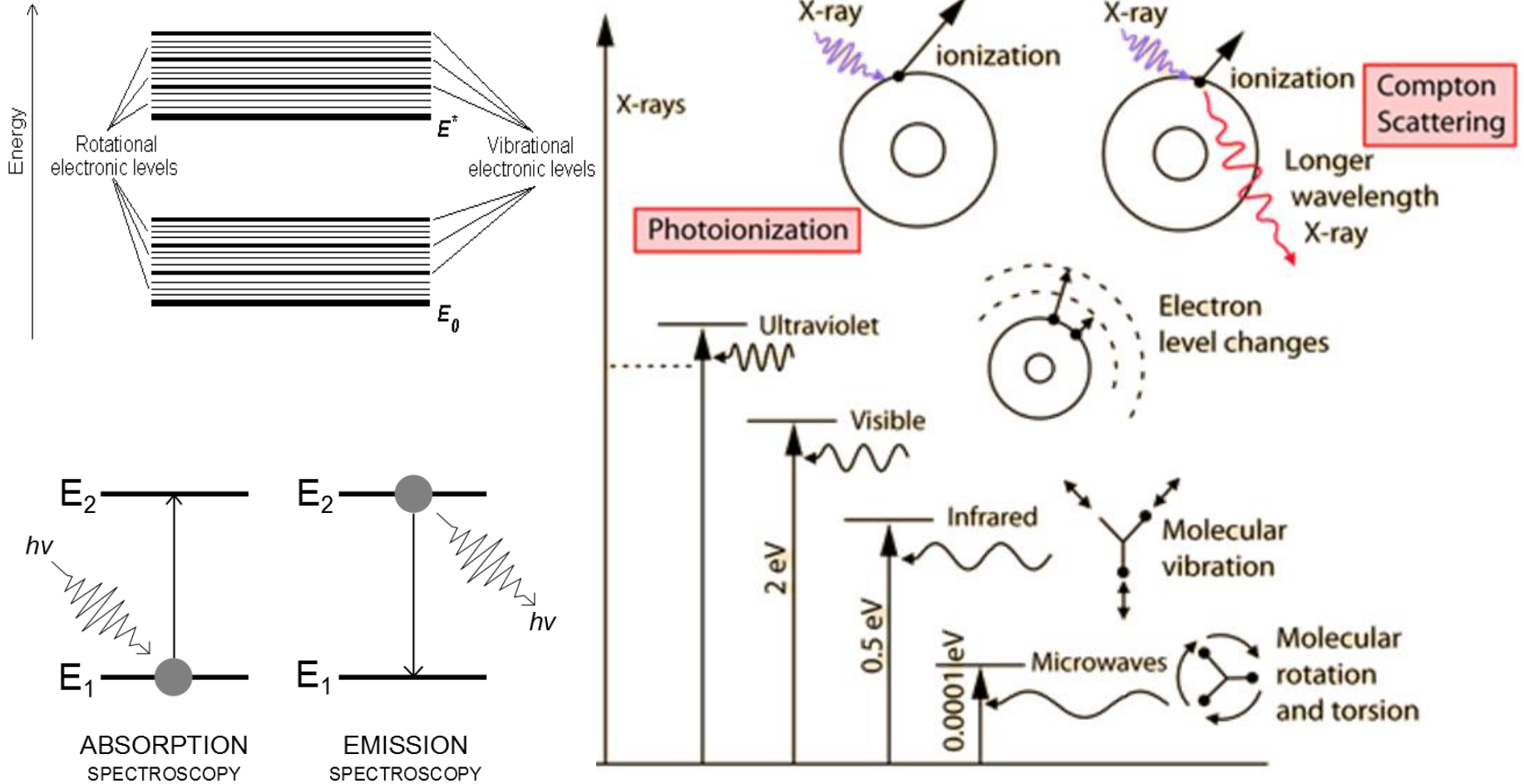
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\gamma m v} = \frac{h}{m v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

De Broglieova-Comptonova vlnová délka

Vliv elektromagnetického záření na molekuly



Vliv elektromagnetického záření na molekuly



Elektromagnetické záření látek

Všechny předměty kolem nás vydávají elektromagnetické záření. To se v případě studených těles nachází v infračervené části spektra, která není pro lidské oko viditelná. S rostoucí teplotou tělesa se vyzařování tepelného záření přesouvá ke kratším vlnovým délkám (k vyšším frekvencím).

Nejnižší teplota, při které je záření daného tělesa pozorovatelné pouhým okem, se označuje jako **Draperův bod** – ten odpovídá zhruba **525 °C**. Při této teplotě vyzařují všechny objekty, bez ohledu na materiál, z něhož jsou vyrobeny, **červené světlo**.

Když předmět **dále zahříváme**, mění se postupně jeho barva z červené přes oranžovou a žlutou k bílé. Při ještě vyšších teplotách se záření posouvá směrem do ultrafialové oblasti. Naše oči ho pak vnímají jako namodralé.



Teplota (°C)

550
630
680
740
770
800
850
900
950
1000
1100
1200
1300

Záření černého tělesa

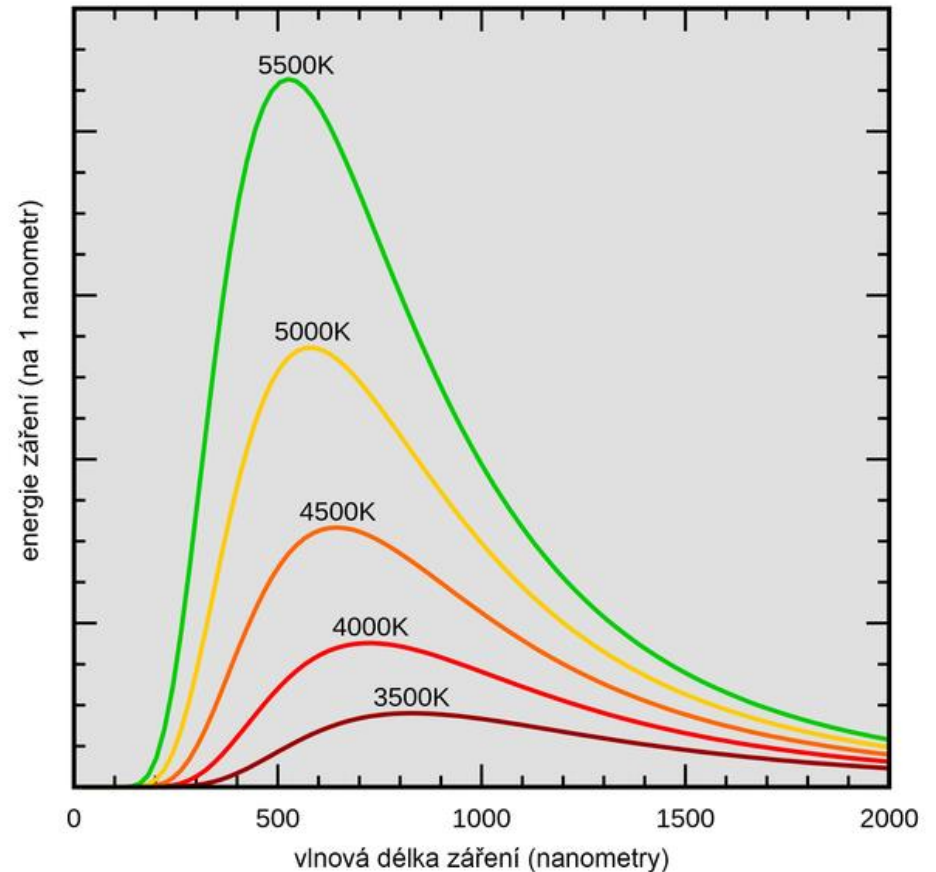
Černé těleso je fyzikální abstrakce tělesa, které dokonale pohlcuje veškerou energii dopadajícího záření. V absolutně černém tělese je v rovnováze vyzařování a pohlcování záření.

Wienův posunovací zákon

S rostoucí teplotou zářiče se posouvá maximální hodnota spektrální hustoty zářivého toku ke kratším vlnovým délkám.

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T}$$

$$b = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m.K}$$



Stefanův-Boltzmannův zákon

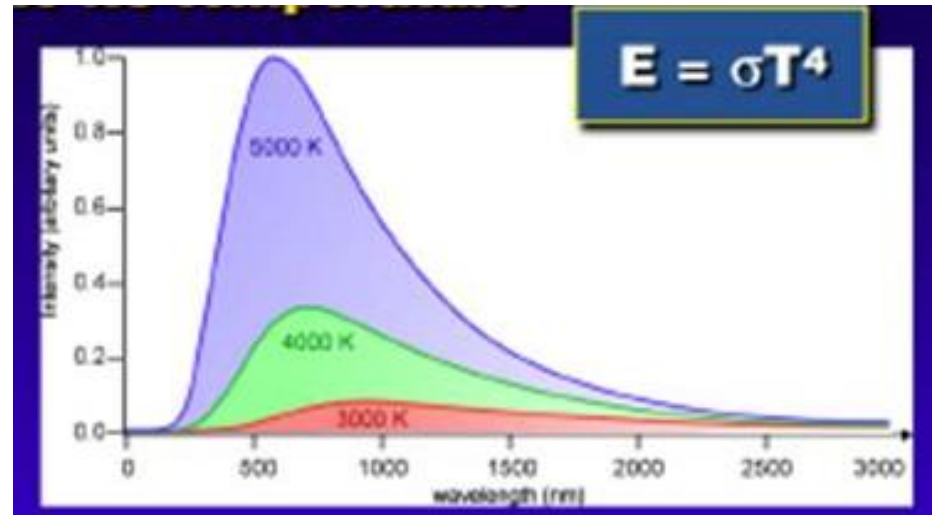
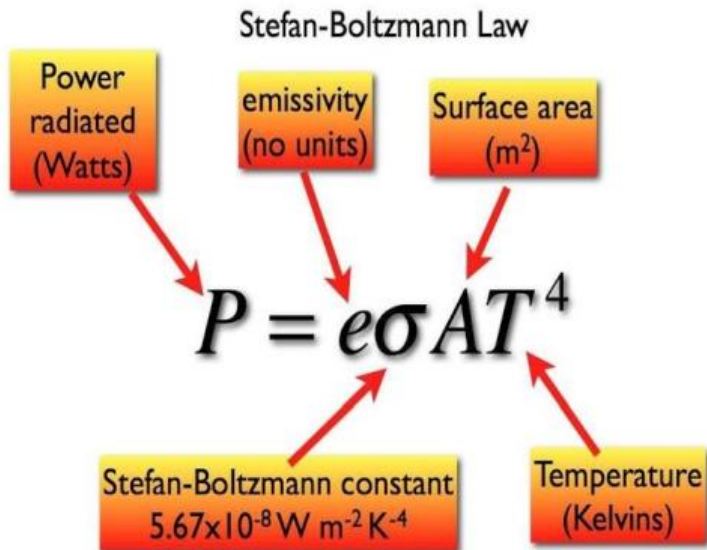
Intenzita záření vyzařovaná absolutně černým tělesem roste úměrně čtvrté mocnině termodynamické teploty.

$$I = \sigma T^4$$

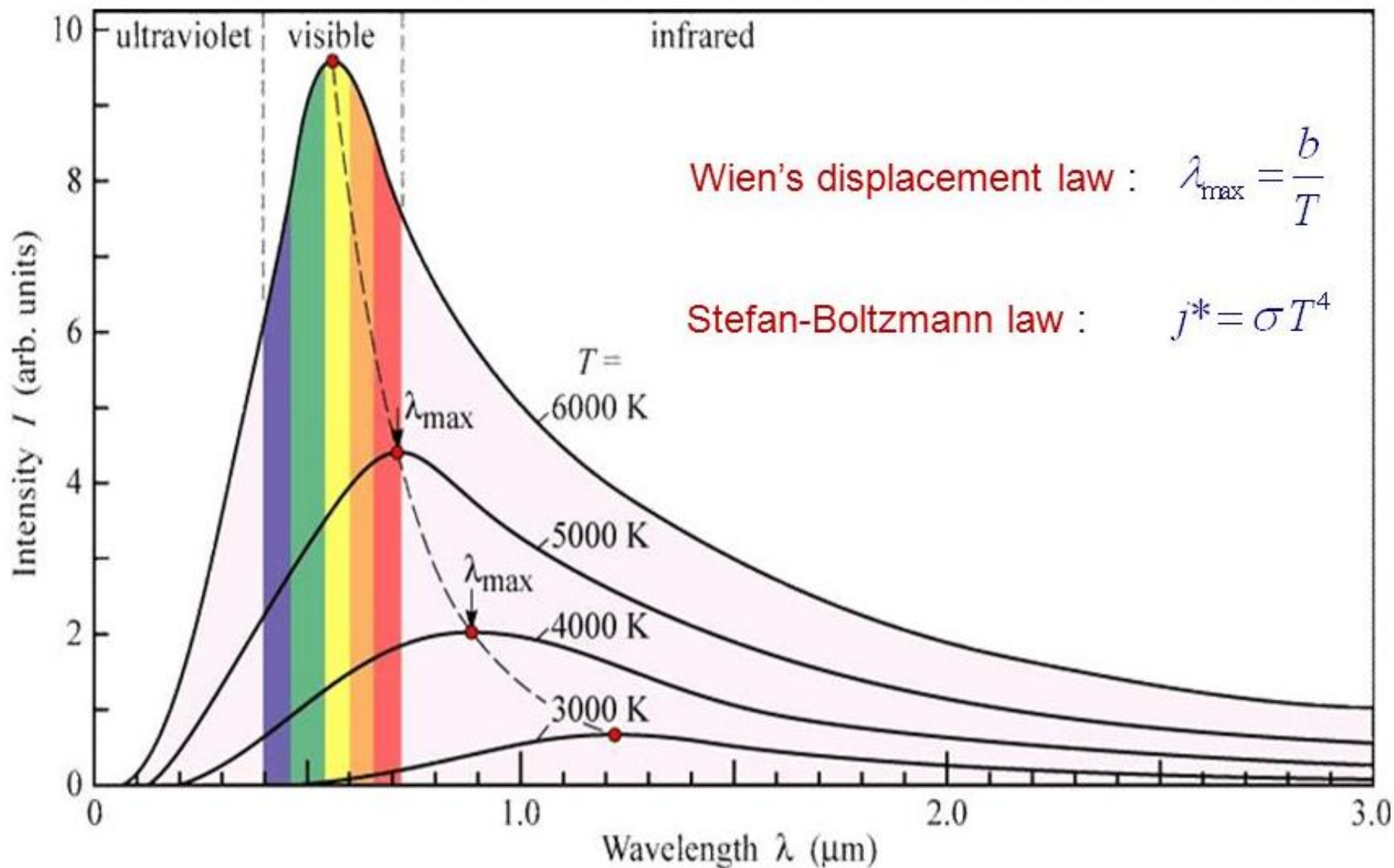
I – celková intenzita záření (podíl výkonu a plochy) [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$]

σ - Stefan-Boltzmannova konstanta $\sigma = 5,67\cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$

T - termodynamická teplota



Blackbody Radiation



Spektrální metody se zabývají interakcemi mezi hmotou a energií.

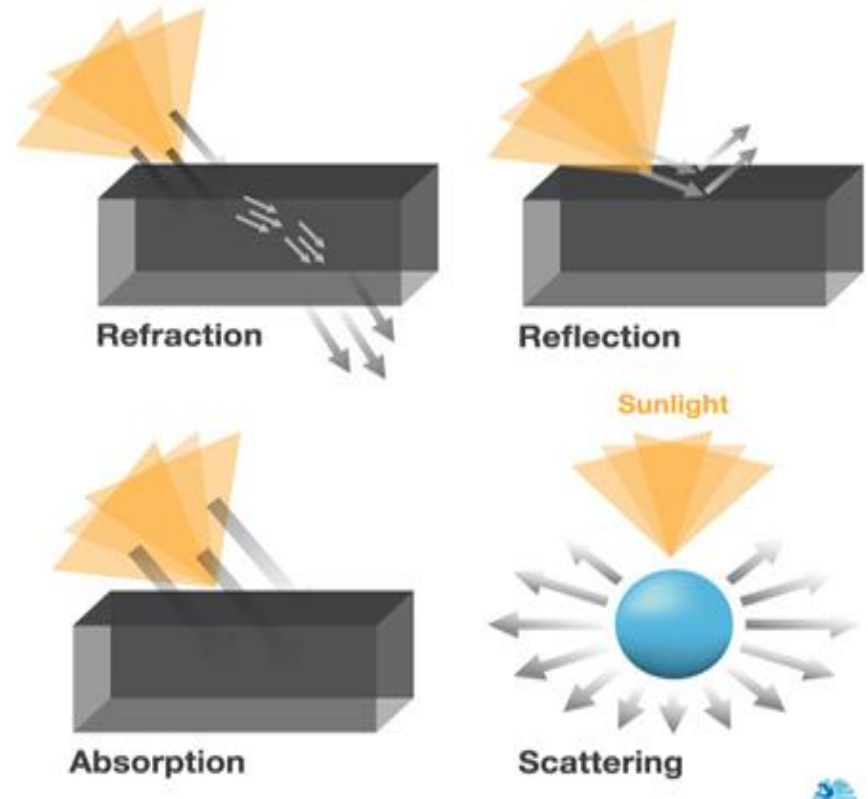
Absorpce

Emise

Rozptyl

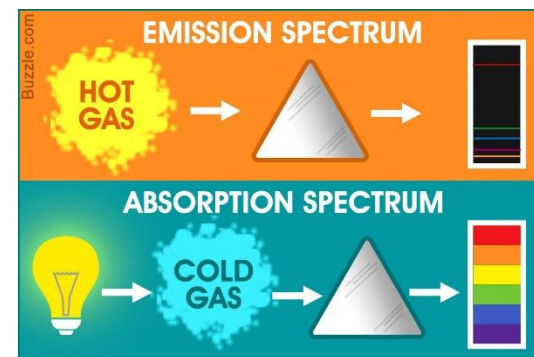
Odraz

Lom



Spektroskopie

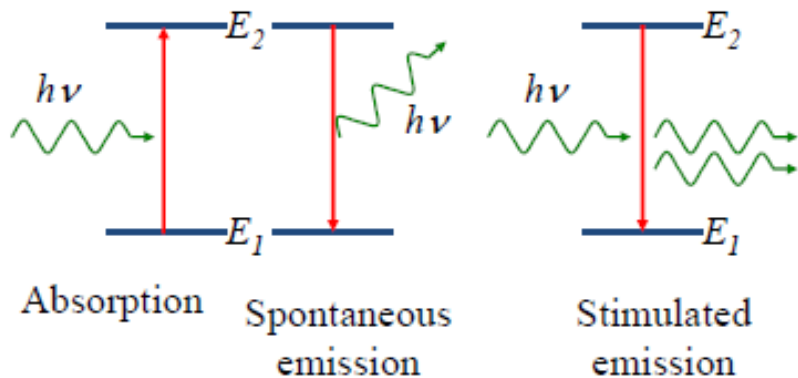
Spektrometrie



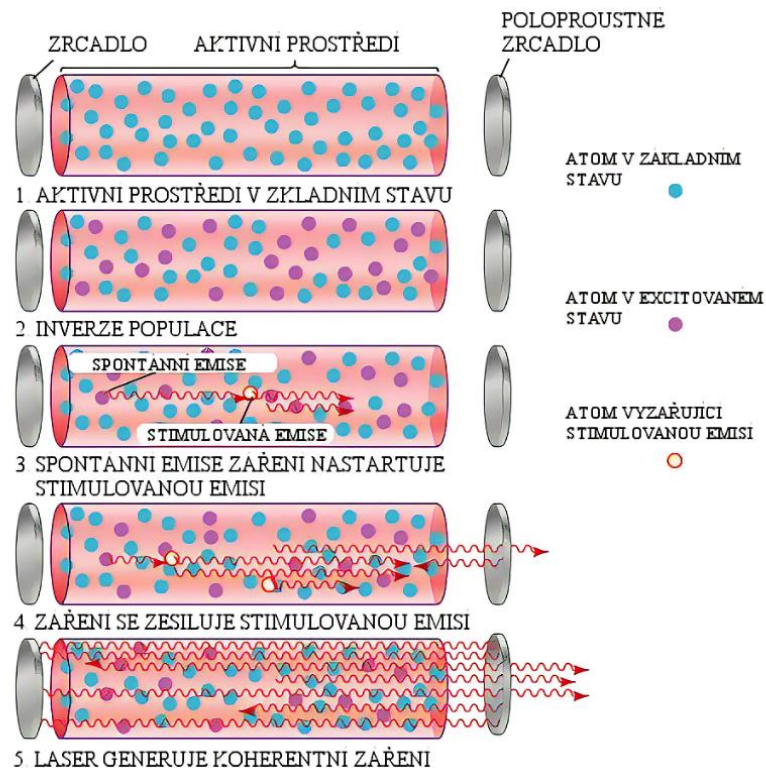
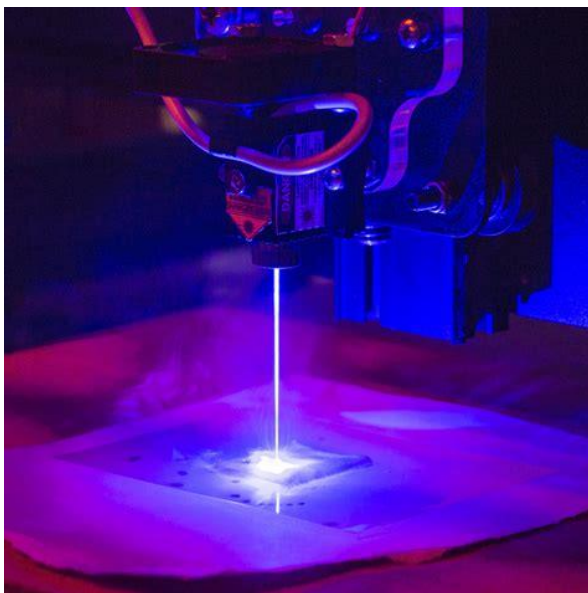
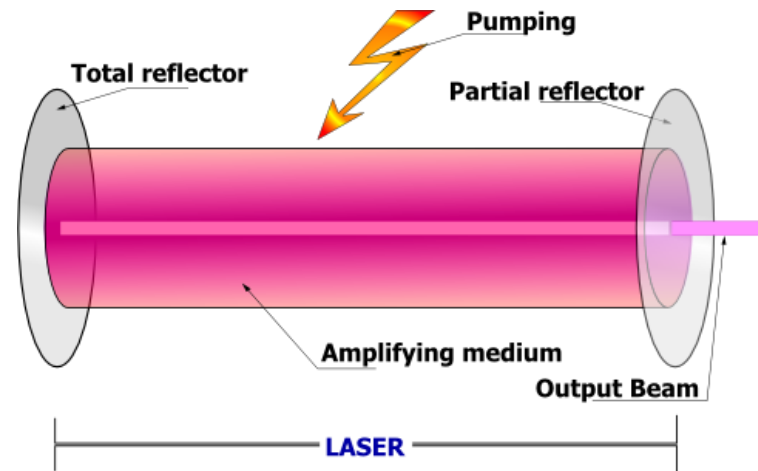
Spectroscopic Techniques and Common Uses

UV-VIS	UV-vis region	bonding electrons Quantitative analysis/Beer's Law
Atomic Absorption	UV-vis region	atomic transitions (val. e-) Quantitative analysis Beer's Law
FT-IR	IR/Microwave	vibrations, rotations Functional group analysis
Raman	IR/UV	vibrations Functional group analysis
FT-NMR	Radio waves	nuclear spin states Structure determination
X-Ray Spectroscopy	X-rays	inner electrons Elemental analysis
X-ray Crystallography	X-rays	Diffraction on crystal lattice 3-D structure analysis

Stimulovaná emise a lasery

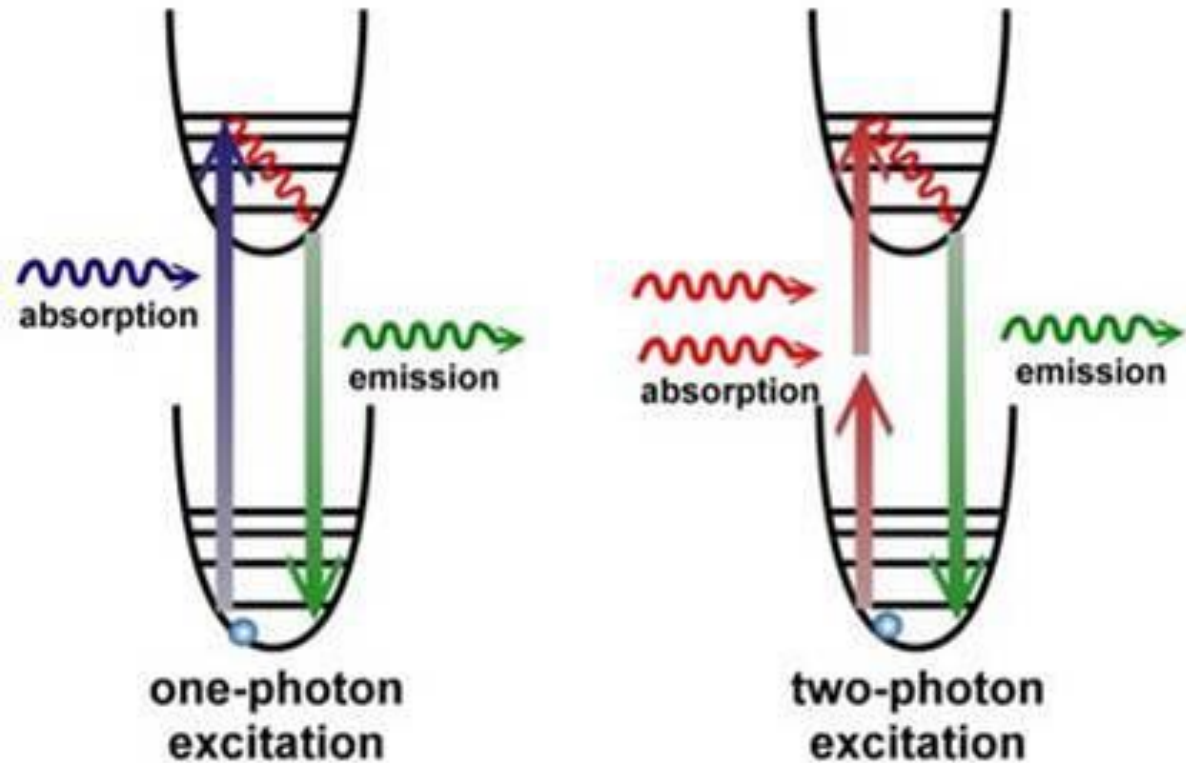


$$h\nu = E_2 - E_1$$



Multifotonová excitace

Je možná pouze u laserů, který má dostatečně silný tok záření, mizí vliv červeného prahu fotoefektu.



Analytické metody

„bulk“ (průměrná složení) vs lokální analýza

Destruktivní

Semidestruktivní

Nedestruktivní

Atomová spektrometrie

Molekulová spektrometrie

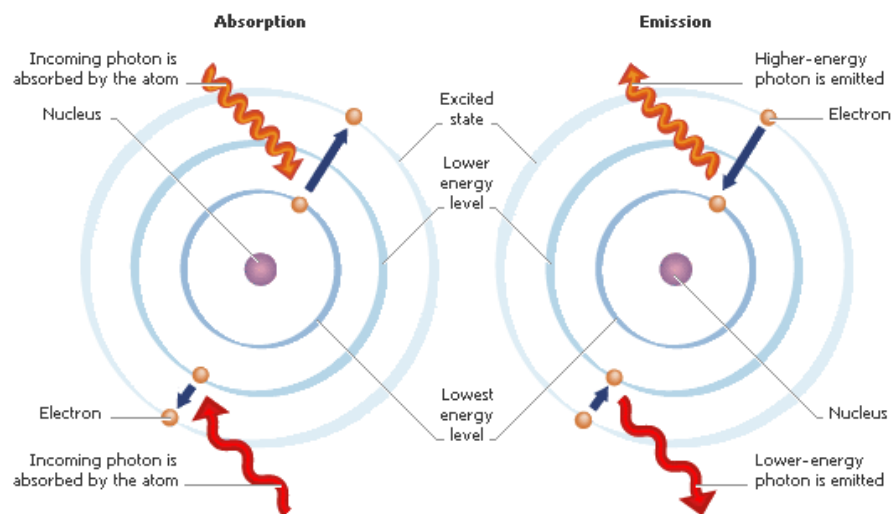
Kvalitativní

Semikvantitativní

Kvantitativní

Spektrální metody ve viditelné a ultrafialové oblasti

Atomová

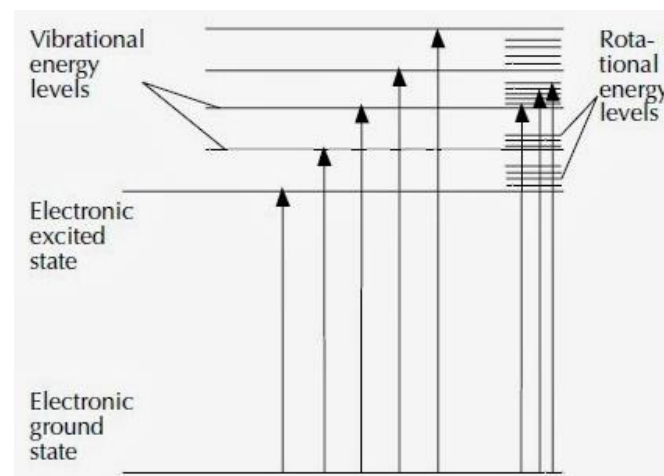


Emisní

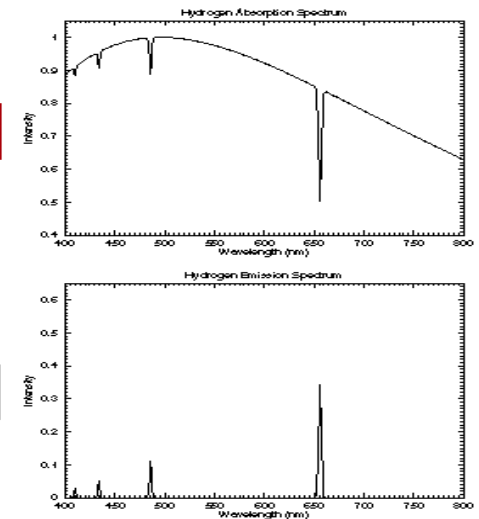
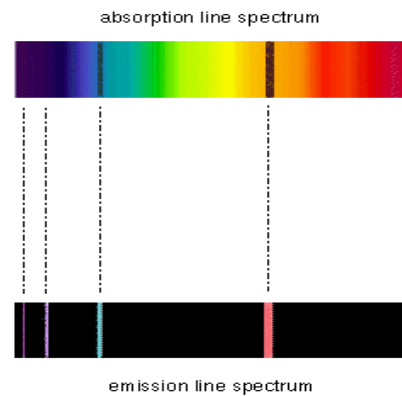
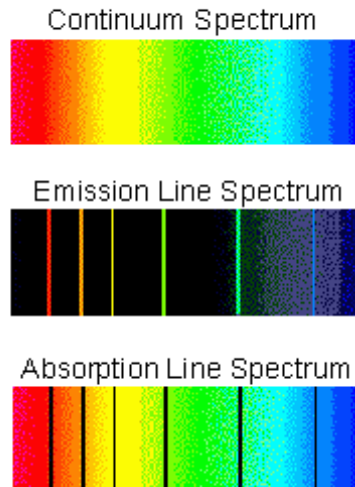
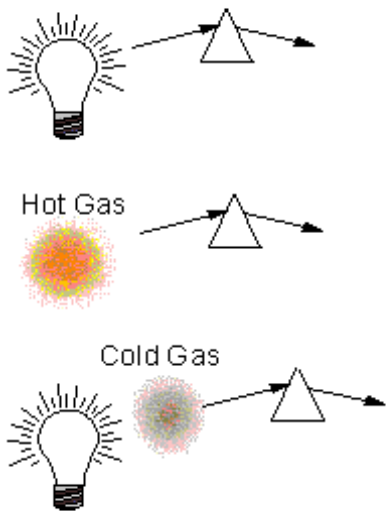
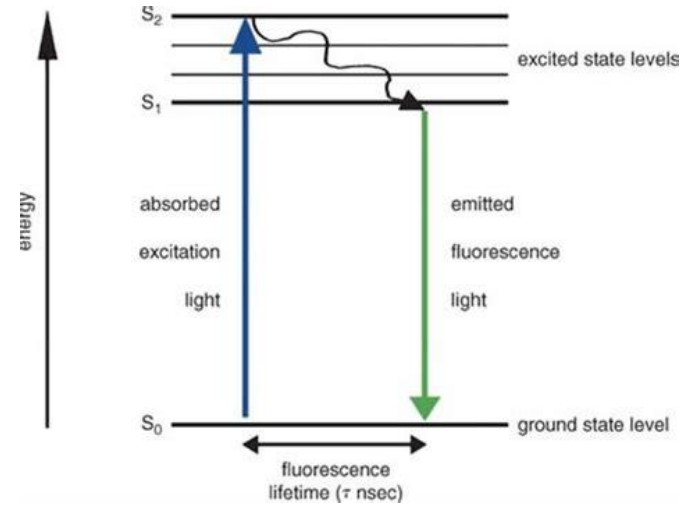
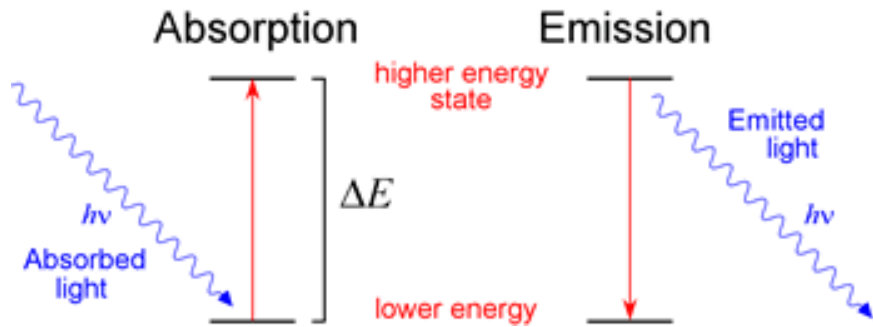
Absorpční

Luminiscenční

Molekulová



Emisní a absorpční spektra



Two ways of showing the same spectra: on the **left** are pictures of the dispersed light and on the **right** are plots of the intensity vs. wavelength. Notice that the pattern of spectral lines in the absorption and emission line spectra are the **same** since the gas is the same.

Emisní spektra

Emisní spektrum

Soubor frekvencí elektromagnetického záření vyzařovaného látkou.

- a) Spojité spektrum
- b) Čárové spektrum
- c) Pásové spektrum



Spojité spektrum

obsahuje elektromagnetické vlny všech vlnových délek v určitém intervalu, zdroj: rozžhavené pevné a kapalné látky(např. vlákno žárovky, roztavené kovy, ...)



Čárové spektrum

tvořené úzkými, navzájem oddělenými spektrálními čarami o různé intenzitě, zdroj: výboj v plynu za sníženého tlaku jiskrový výboj.

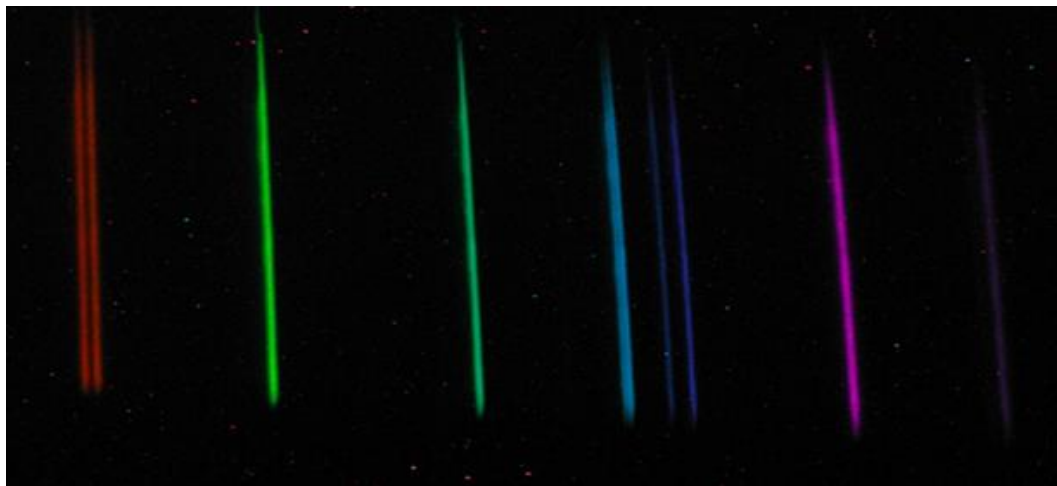
emisní spektrum sodíku

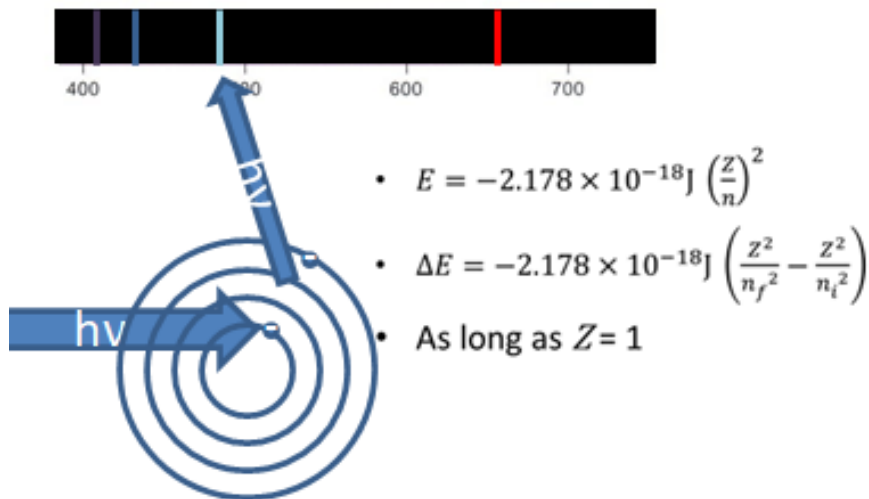


Pásové spektrum

tvořené pásy s množstvím spektrálních čar těsné blízkosti, mezi nimiž jsou temné úseky, zdroj: zářící molekuly látek.

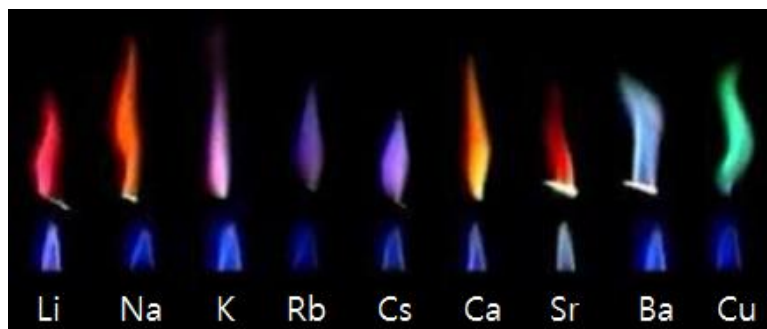
emisní spektrum směsi par
kadmia, rtuti a zinku





Plamenové testy

- emisní čáry prvků ve viditelné oblasti.



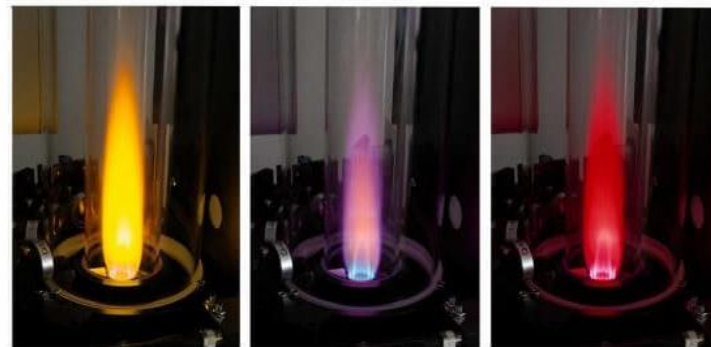
Element	Emitted wavelength	Flame colour
Potassium (K)	766 nm	Violet 
Lithium (Li)	670 nm	Red 
Calcium (Ca)	622 nm	Orange 
Sodium (Na)	589 nm	Yellow 
Barium (Ba)	554 nm	Lime green 

Emitted wavelength and flame colors of various alkali and alkaline earth metals

Plamenová fotometrie

Roztoková analýza

destruktivní

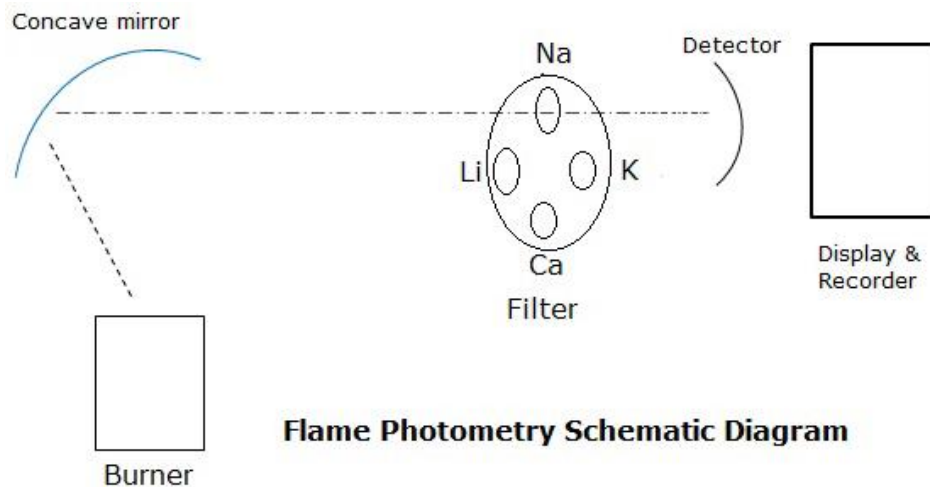
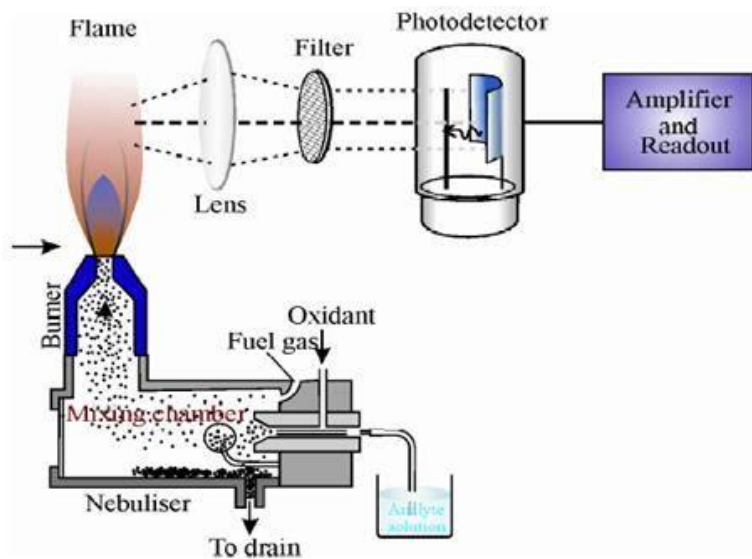


Sodium

Potassium

Lithium

Stanovení snadno ionizovatelných prvků: Na, Li, K, Mg a Ca



Spektrografie

Semikvantitativní

Semidestruktivní

Jiskra

El. oblouk

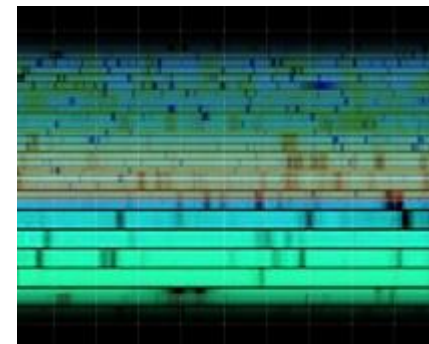
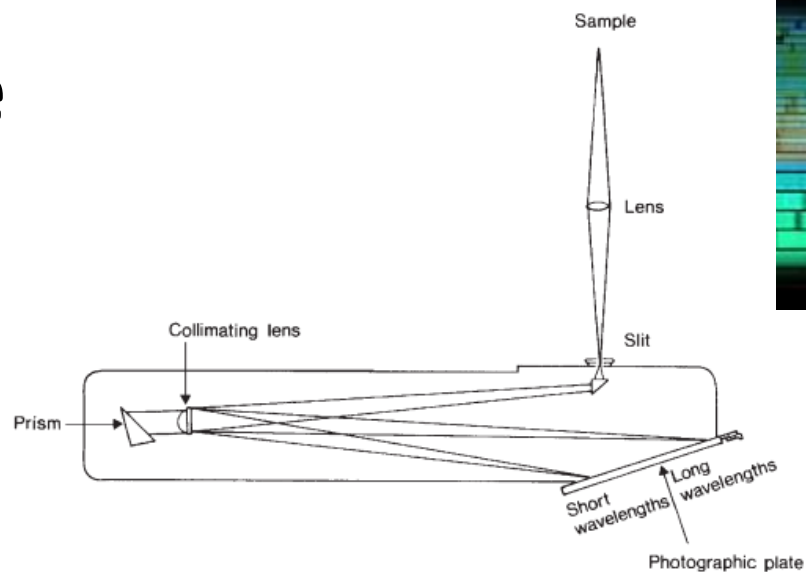
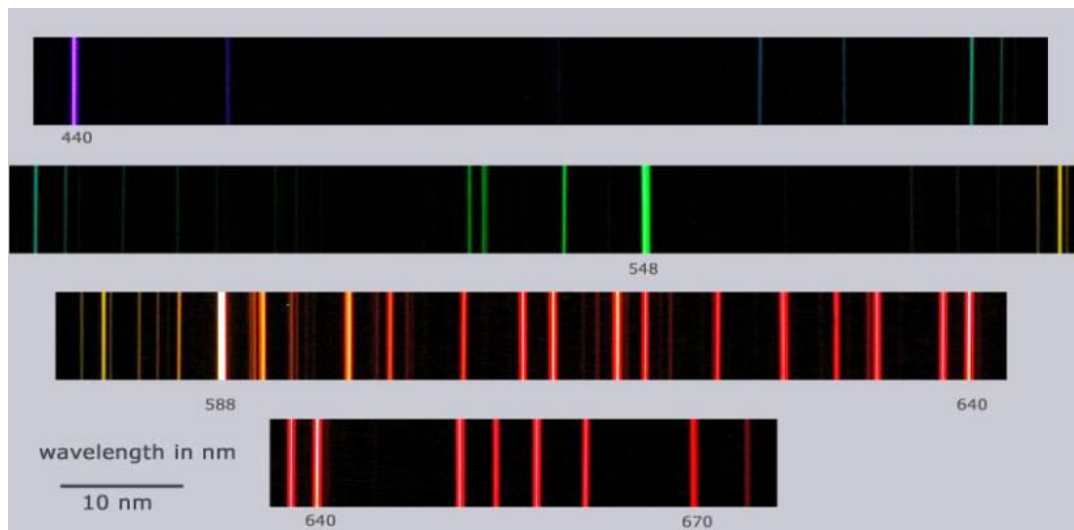
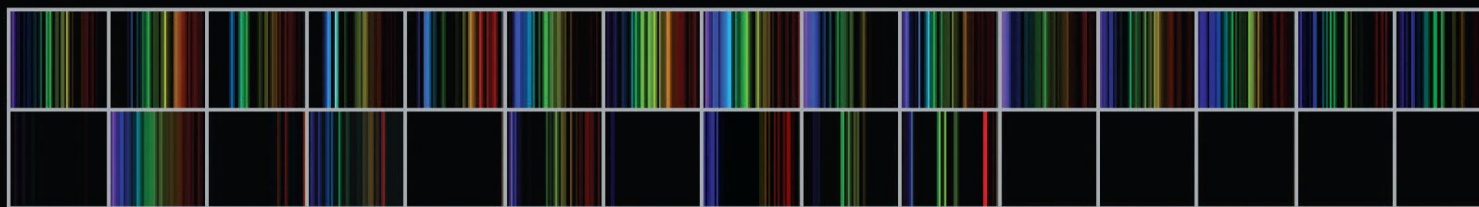
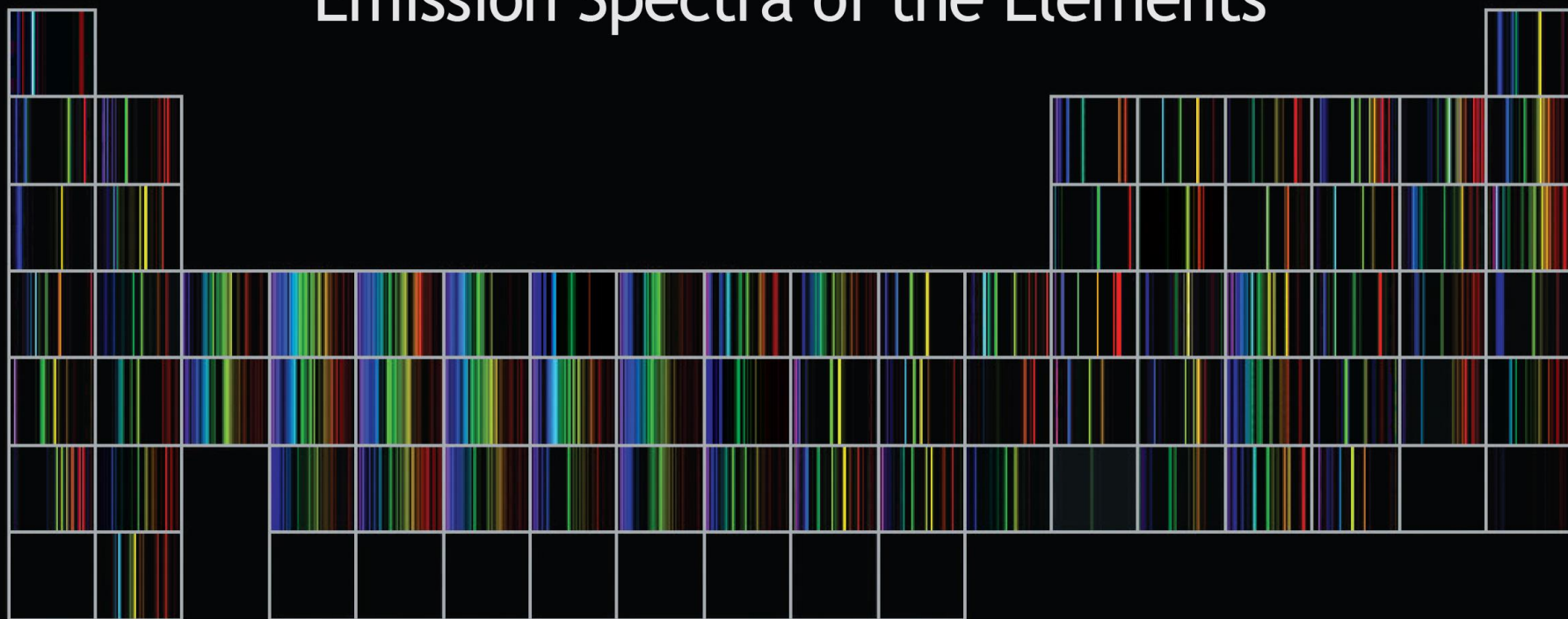


Figure 2.2 Schematic drawing of an optical emission spectrograph. Light from the sample is focused onto the input slit of the spectrograph and is then dispersed via a prism (or diffraction grating) and recorded on a photographic plate. (Adapted from Britton and Richards, 1969; Fig. 108, by permission of Thames and Hudson Ltd.)



Emisní spektra se zachycují na fotografickou desku

Emission Spectra of the Elements

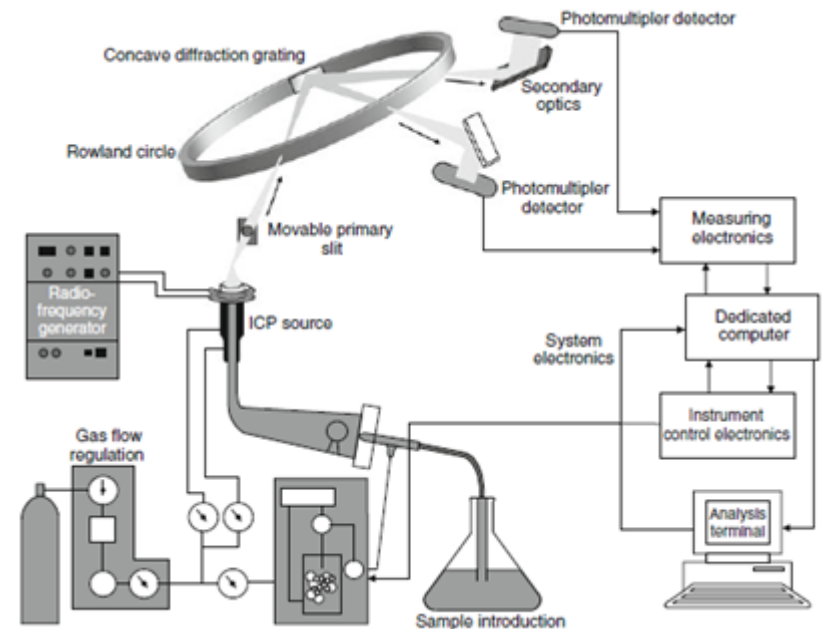
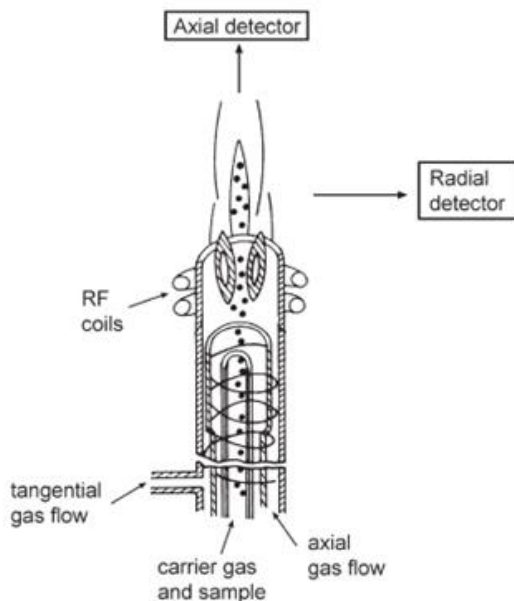


Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

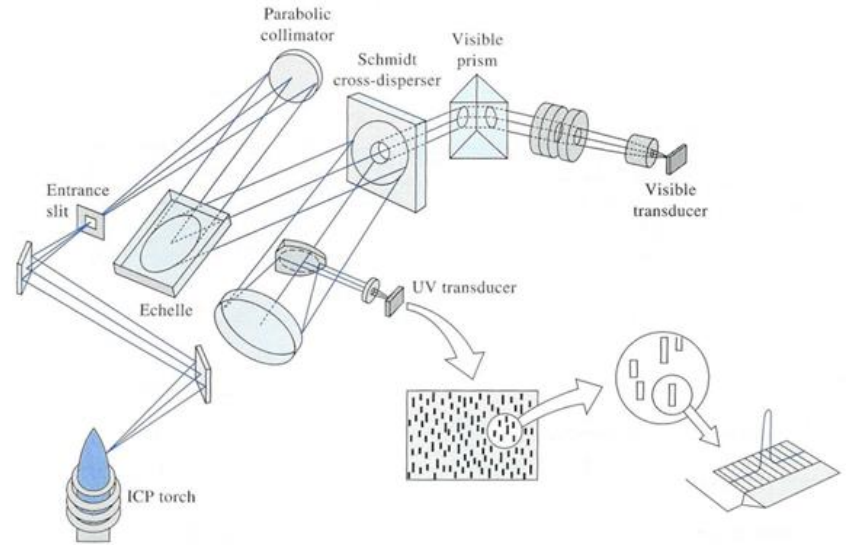
K excitaci dochází v indukčně vázaném plazmatu.

Roztoková analýza

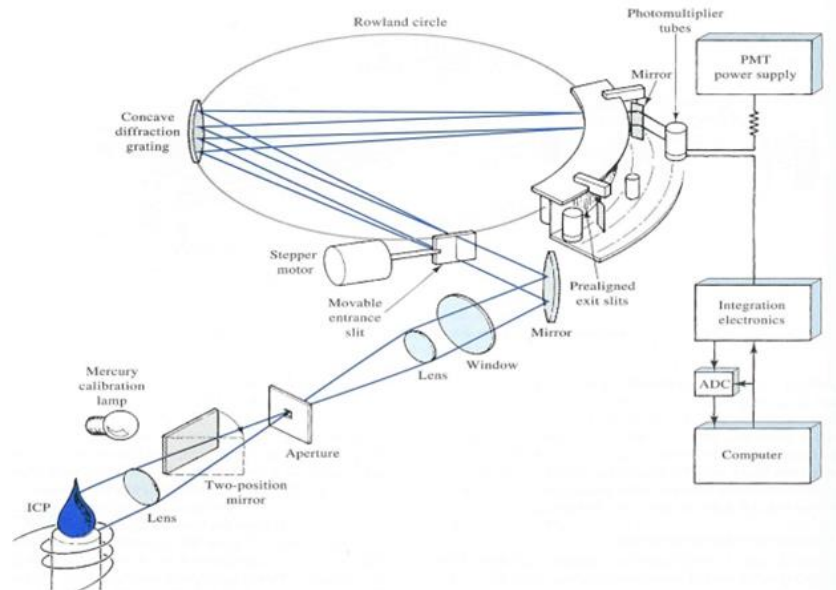
Destruktivní



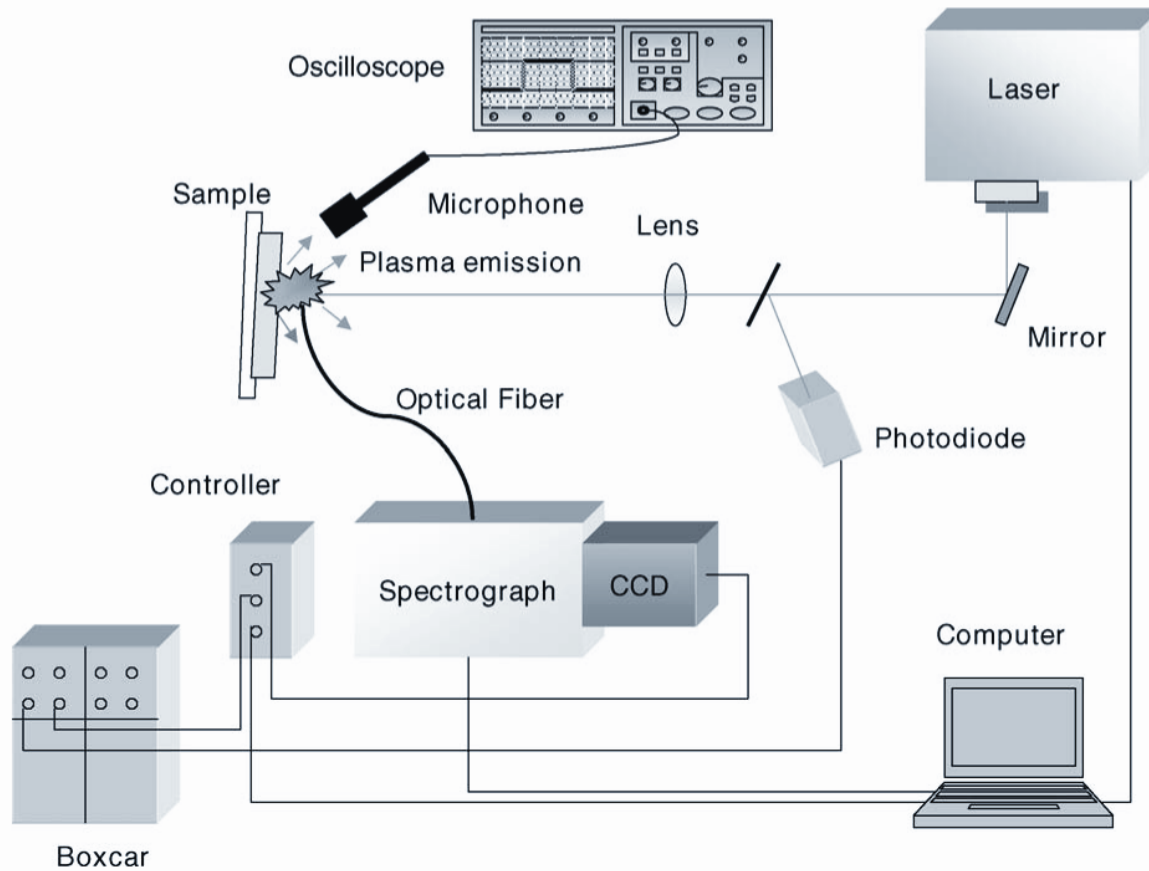
CCD detektor



polychromátor

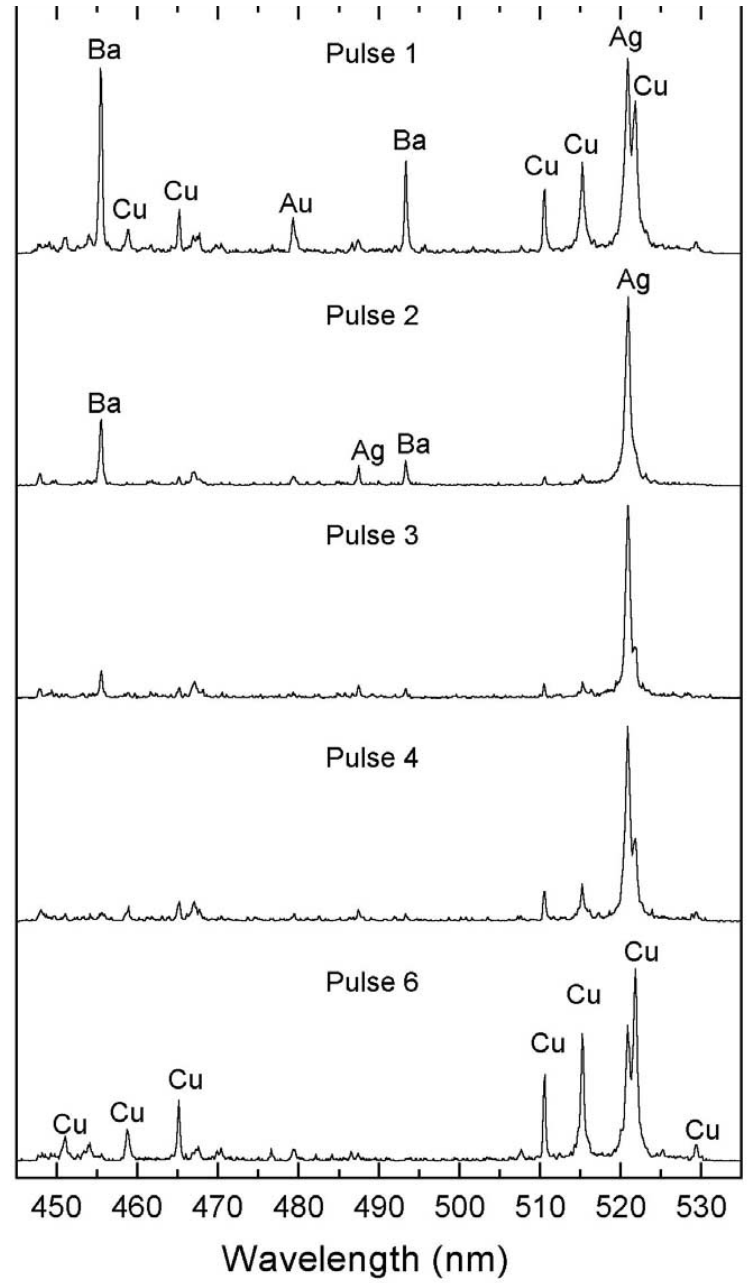
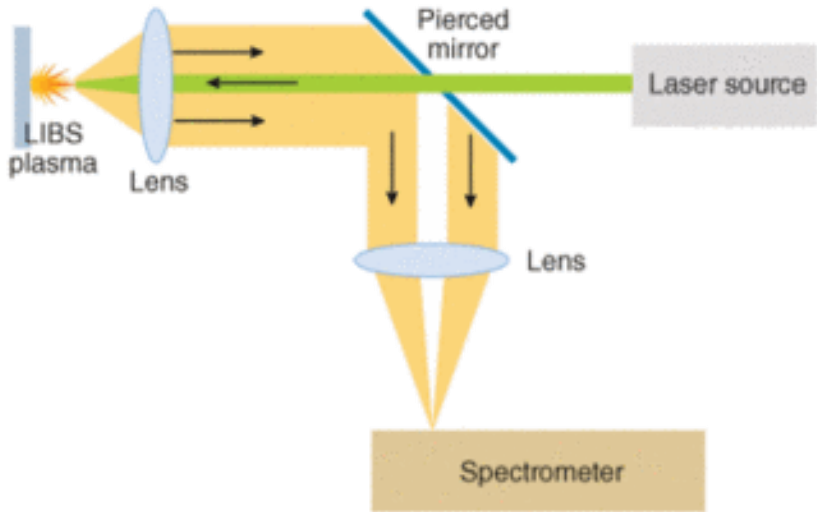
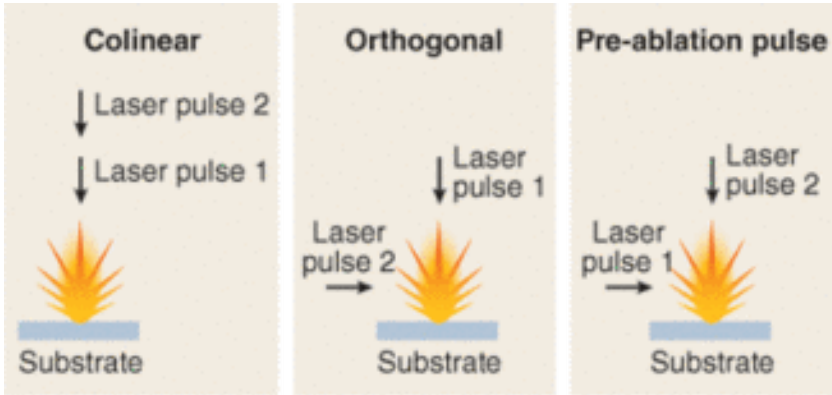


Laser Induced Breakdown Spectroscopy



Schematic diagram of the experimental set-up used for the LIBS experiments and for the photoacoustic measurements.

LIBS

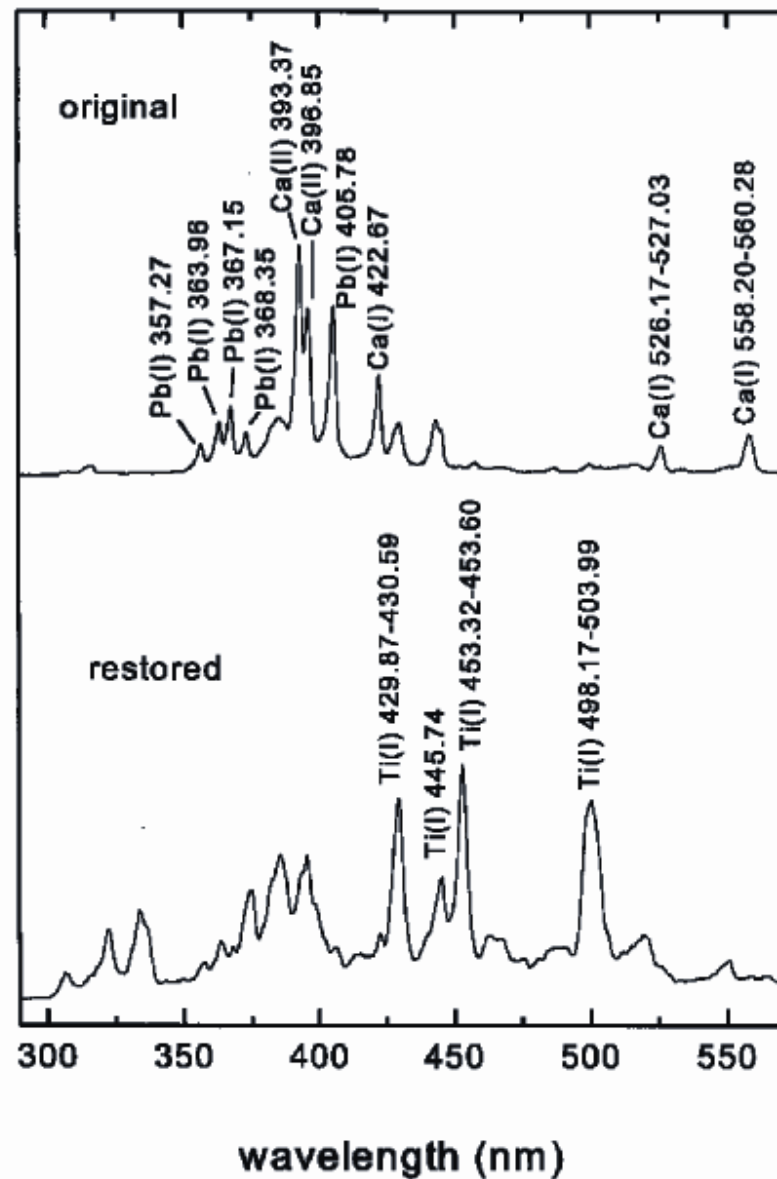


Daguerrotypie, 19. stol.



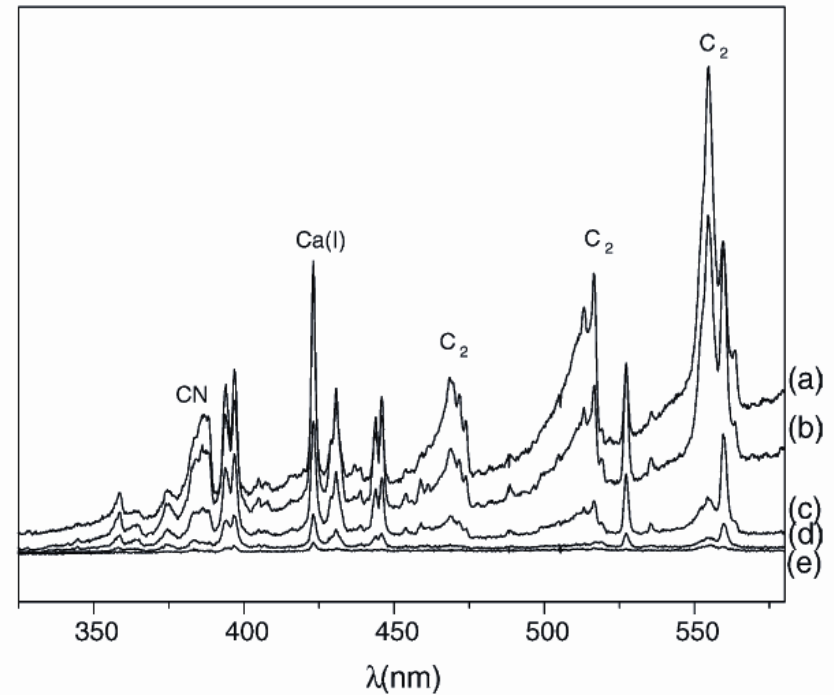
Sledování restaurátorských zásahů

LIBS spektra originální malby a restaurovaných částí olejomalby.



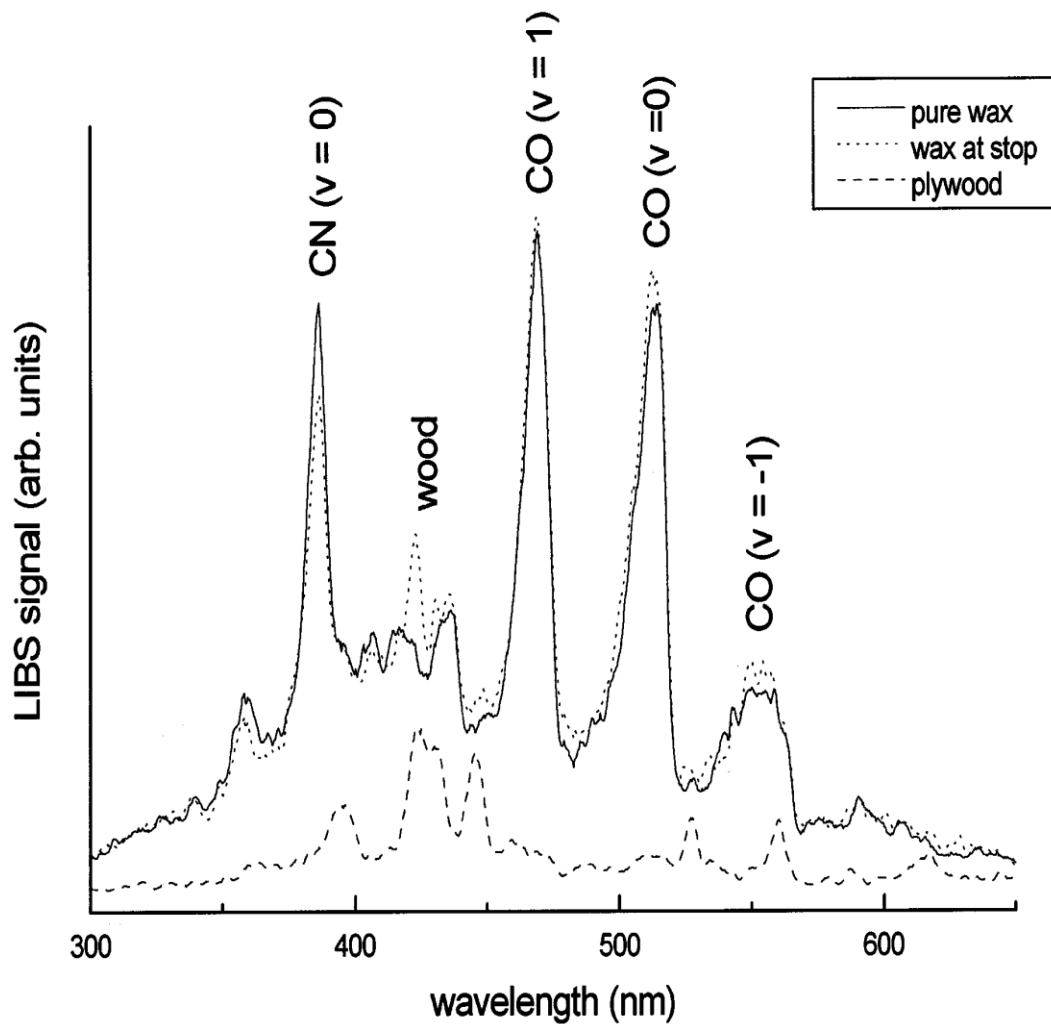
LIBS

Molekulové pásy



Spojení s Ramanovou spektrometrií

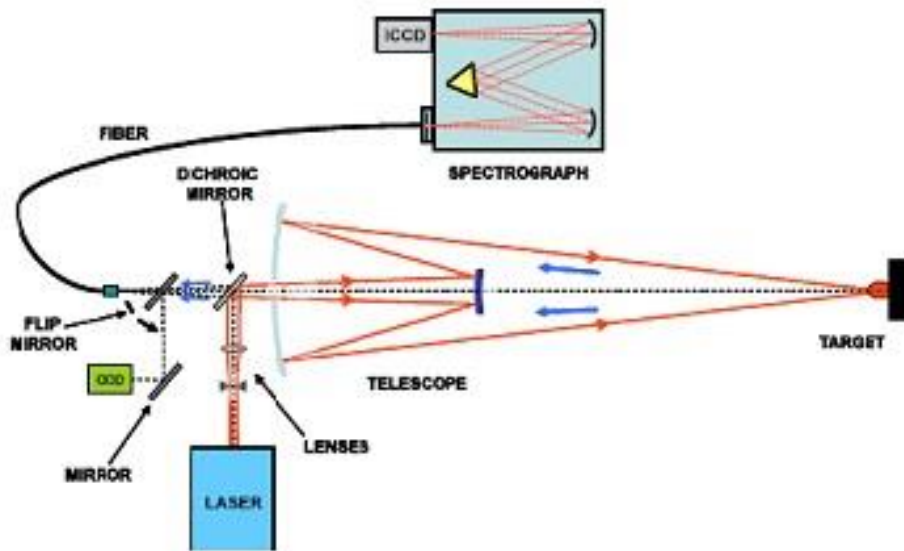
Fig. 6. Evolution of LIBS spectrum with the number of pulses during the removal of black paint on wood: (a) pulse 1, (b) pulse 2, (c) pulse 4, (d) pulse 7 and (e) pulse 9. Irradiation wavelength: 308 nm.



Odstraňování vosku z pláten nebo dřeva (překližka) je časově náročné. Proces lze snadno automatizovat použitím laseru a detekce LIBS.

LIBS spektra vosku vykazují zřetelné pásy CO a CN. Po dosažení spodní vrstvy se objevuje pík 423 nm a čištění je ukončeno.

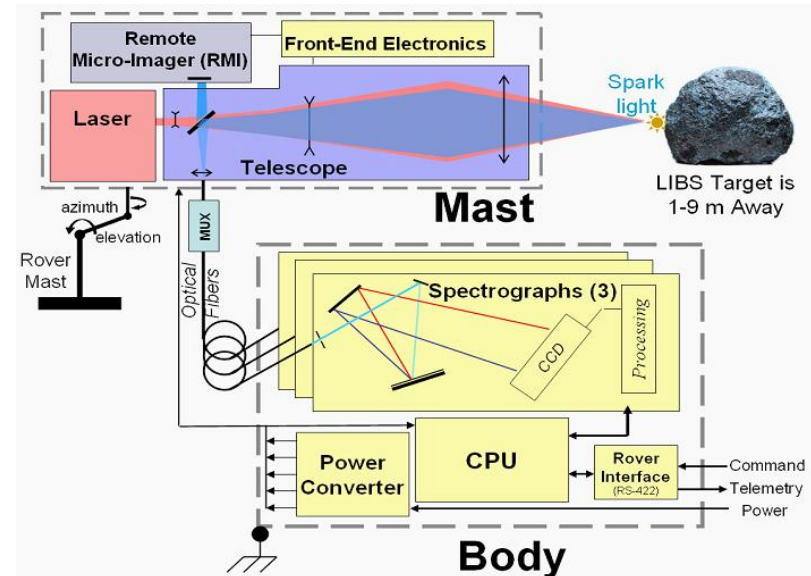
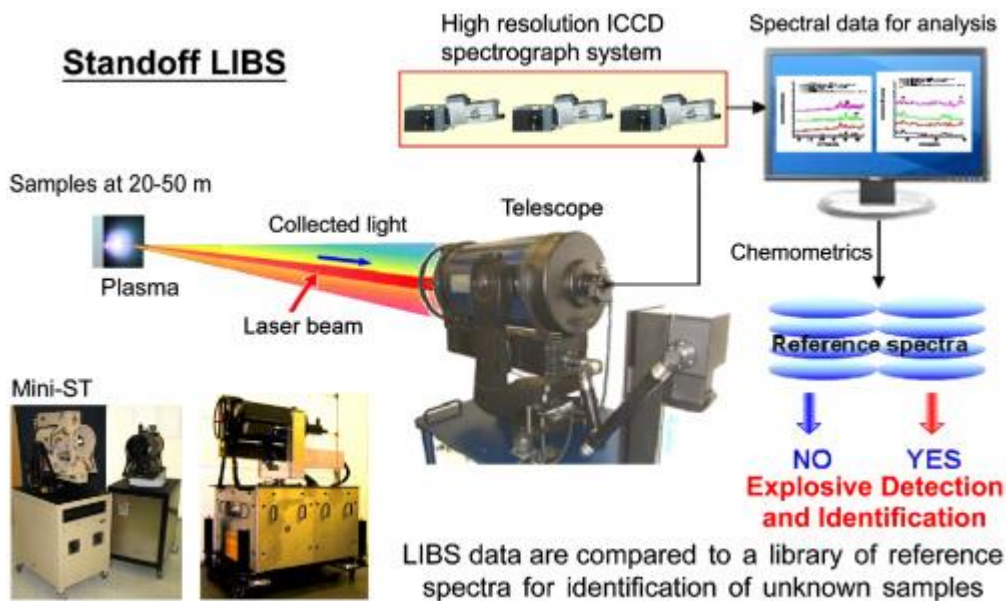
Stand-off LIBS



ChemCam



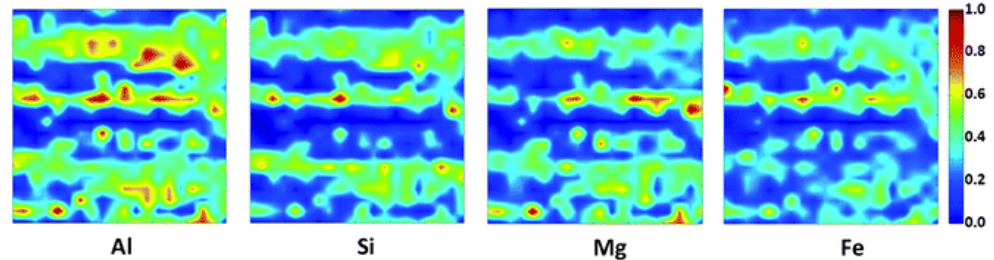
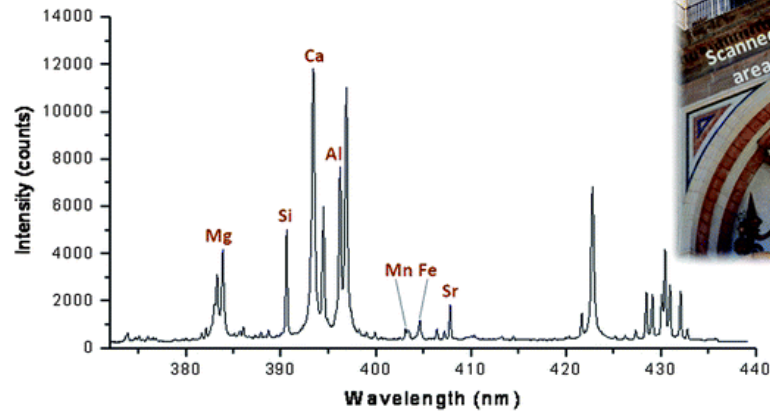
Standoff LIBS



Stand-off LIBS

Malaga

Analýza portálu katedrály.



Spektrometrie laserem indukovaného plazmatu (LIBS)

Terénní a mobilní zařízení



remote LIBS

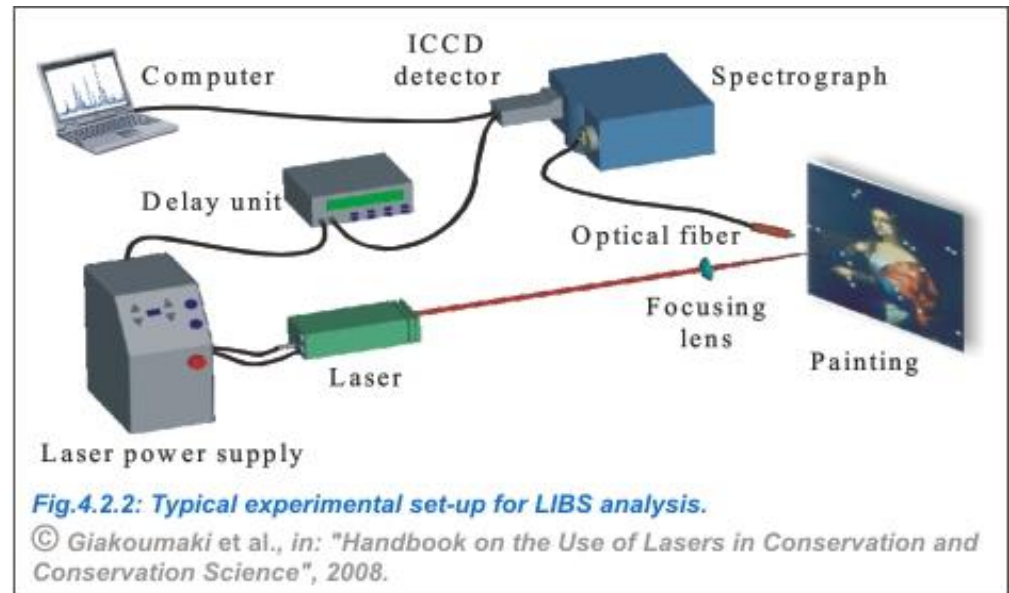
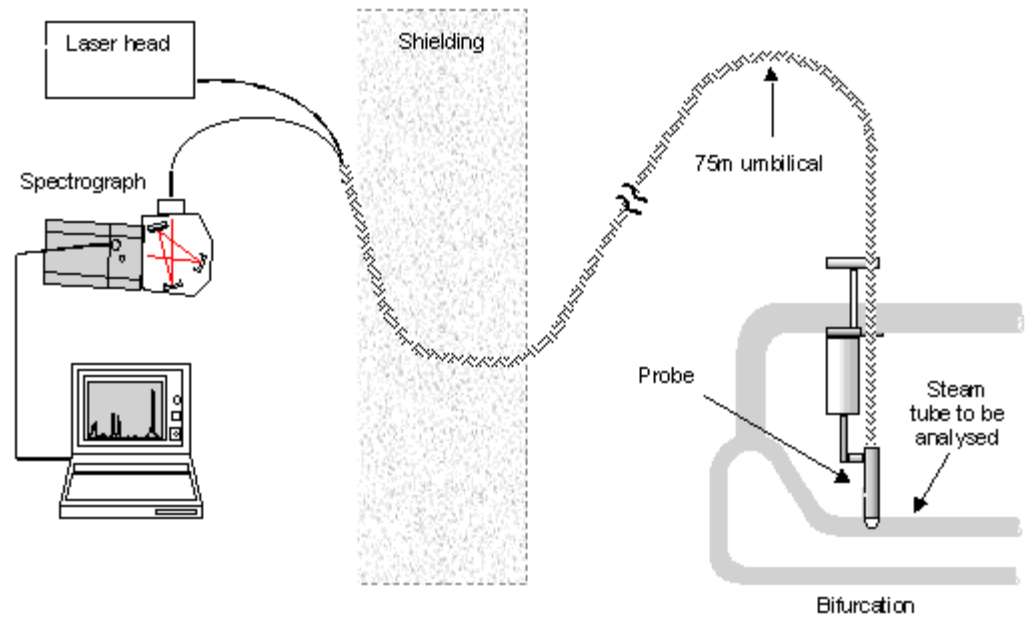


Fig.4.2.2: Typical experimental set-up for LIBS analysis.

© Giakoumaki et al., in: "Handbook on the Use of Lasers in Conservation and Conservation Science", 2008.

Absorpční spektra

Soubor temných čar (pásů ve spojitém spektru světla), které vznikají při pohlcování záření látkou.

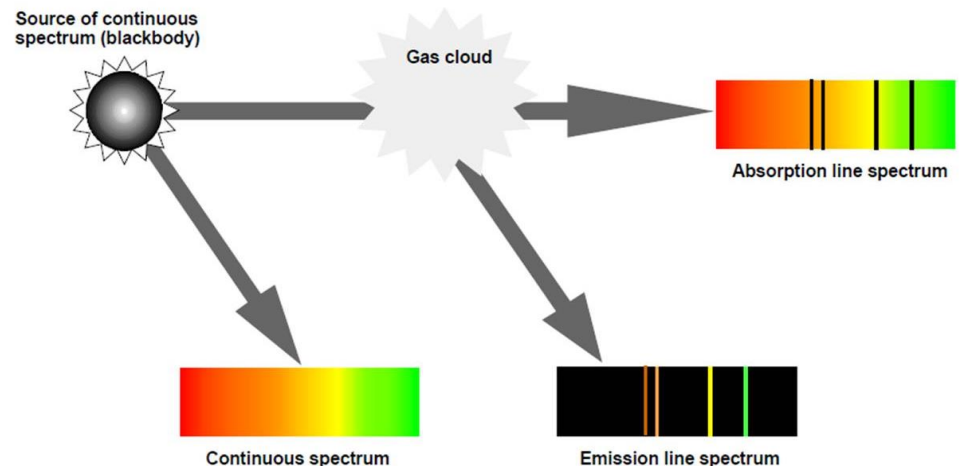
a) Čárové spektrum

b) Pásové spektrum

Na rozdíl od emisních spekter nemusíme vzorek látky rozžhavit na velmi vysokou teplotu.

Kirchhoffův zákon

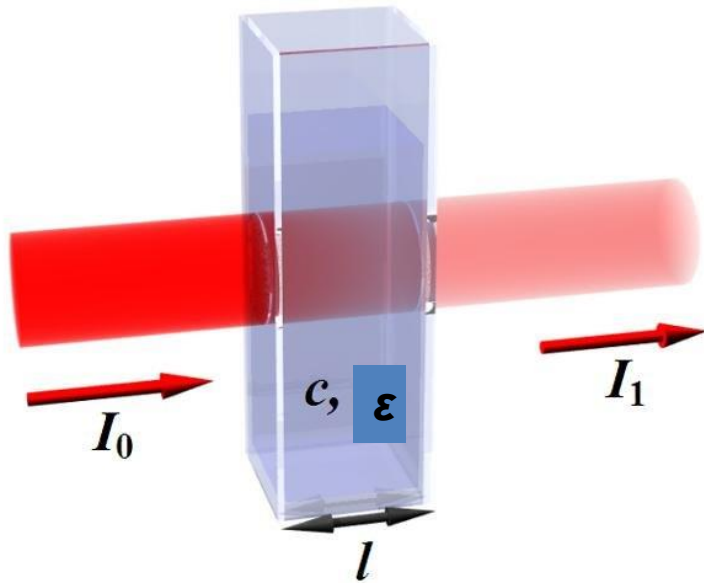
Sloučíme-li emisní a absorpční spektrum stejné látky, získáme spektrum spojitě.



Lambert – Beerův zákon

Zákon platí pro monochromatické světlo

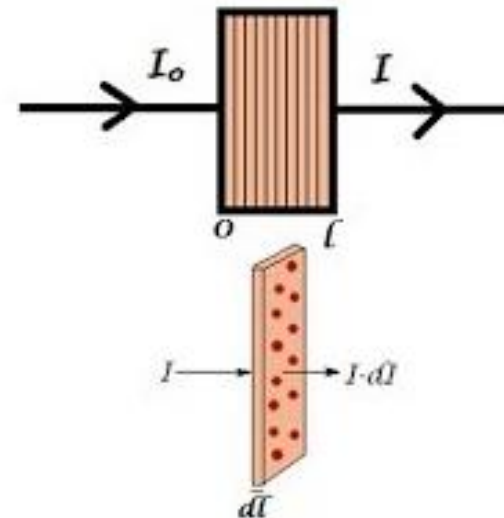
$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$



l = tloušťka kyvety

c = koncentrace roztoku

ϵ = absorpční koeficient, $\epsilon = f(\lambda)$



$$-\frac{dI}{I} \propto c l$$
$$-\frac{dI}{I} = k c d\bar{l}$$

$$A = \epsilon c l$$

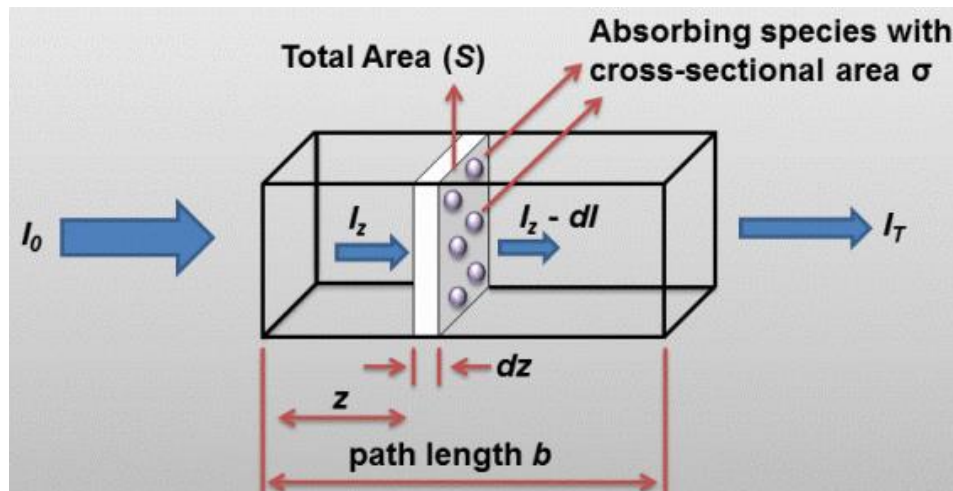
$$T(\%) = 100 \frac{I}{I_0}$$

T = transmittance

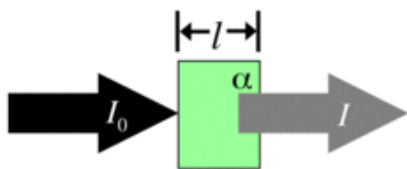
$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

A = absorbance

$$A = -\log_{10} T$$

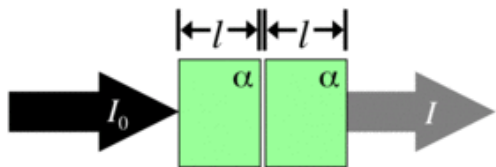


If *one slab* of absorbing material of thickness l reduces the intensity of a beam of light to *half*.



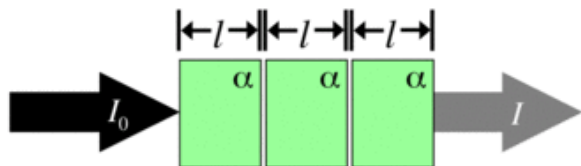
$$\frac{I}{I_0} = 10^{-kl} = \frac{1}{2}$$

Then *two slabs* of the same absorbing material will then reduce the intensity of a beam of light to *one quarter*.

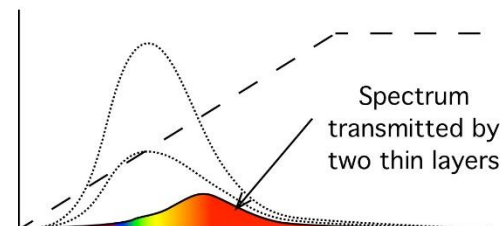
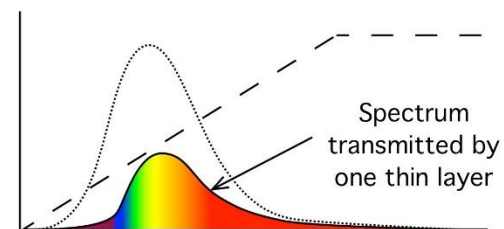
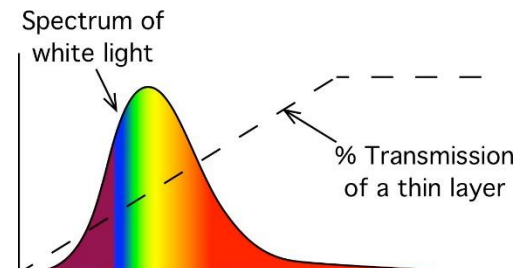


$$\frac{I}{I_0} = 10^{-k2l} = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$$

And *three slabs* will reduce the intensity of a beam of light to *one eighth*.

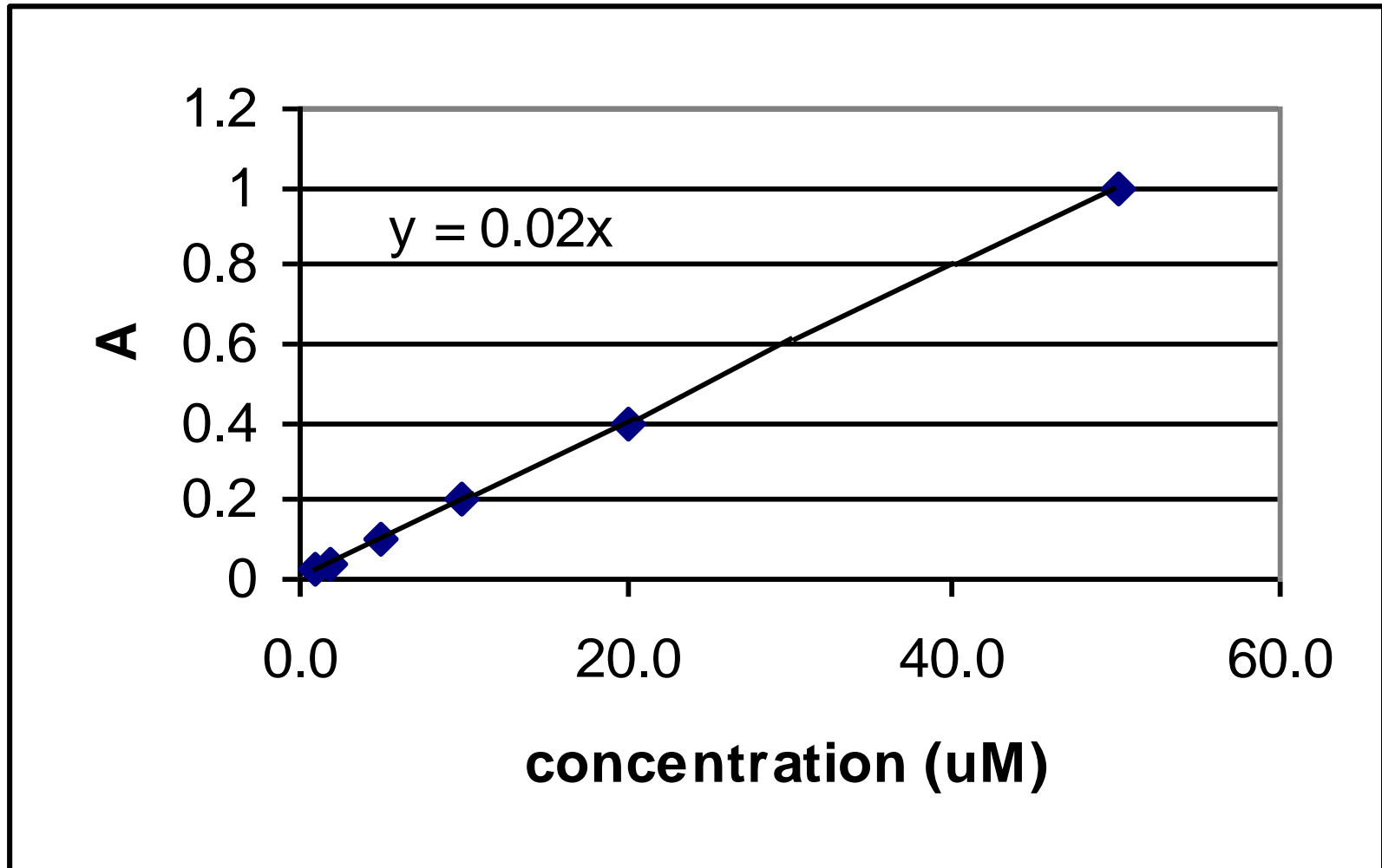


$$\frac{I}{I_0} = 10^{-k3l} = \left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}$$



Grafické vyjádření Lambert-Beerova zákona

= lineární funkce



Příklad

Jak hluboko pod mořskou hladinu je vidět? Molární absorpční koeficient mořské vody pro žluté světlo je $2 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Člověk je schopen rozlišit objekt, pokud je poměr I/I_0 větší než 0,02.

$$I/I_0 = 0,02$$

$$\varepsilon = 2 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$d = ?$$

$$c = n/V = m/(M \cdot V) = \rho \cdot V/(M \cdot V) = \rho/M = \\ = 1000/18 = 55,6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\log(I/I_0) = - \varepsilon \cdot d \cdot c$$

$$\log(0,02) = - 2 \cdot 10^{-5} \cdot d \cdot 55,6$$

$$d = \underline{15 \text{ m}}$$

Příklad

Jaká je viditelnost v čisté atmosféře při 27 °C? Molární absorpční koeficient čistého suchého vzduchu je asi $2 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Člověk je schopen rozlišit objekt, pokud je poměr I/I_0 větší než 0,02.

$$I/I_0 = 0,02$$

$$\varepsilon = 2 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$d = ?$$

$$p = 101\,325 \text{ Pa}$$

$$T = 27 \text{ °C} = 300 \text{ K}$$

$$c = n/V = p/(R \cdot T) = 101325/(8,314 \cdot 300) = 0,0406 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

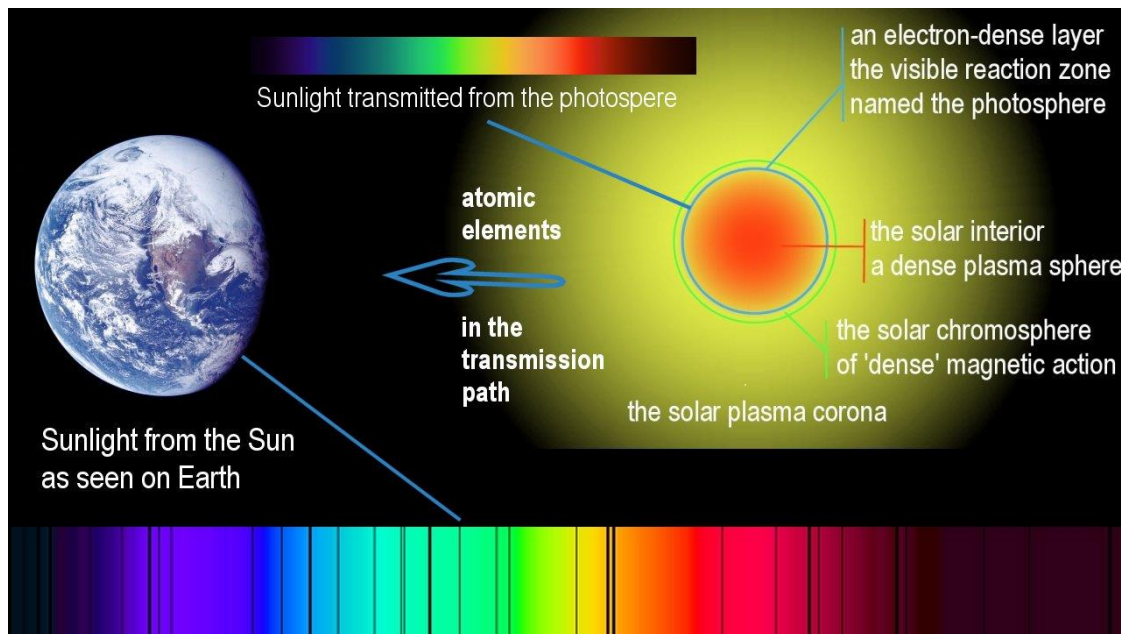
$$\log(I/I_0) = - \varepsilon \cdot d \cdot c$$

$$\log(0,02) = - 2 \cdot 10^{-6} \cdot d \cdot 0,040$$

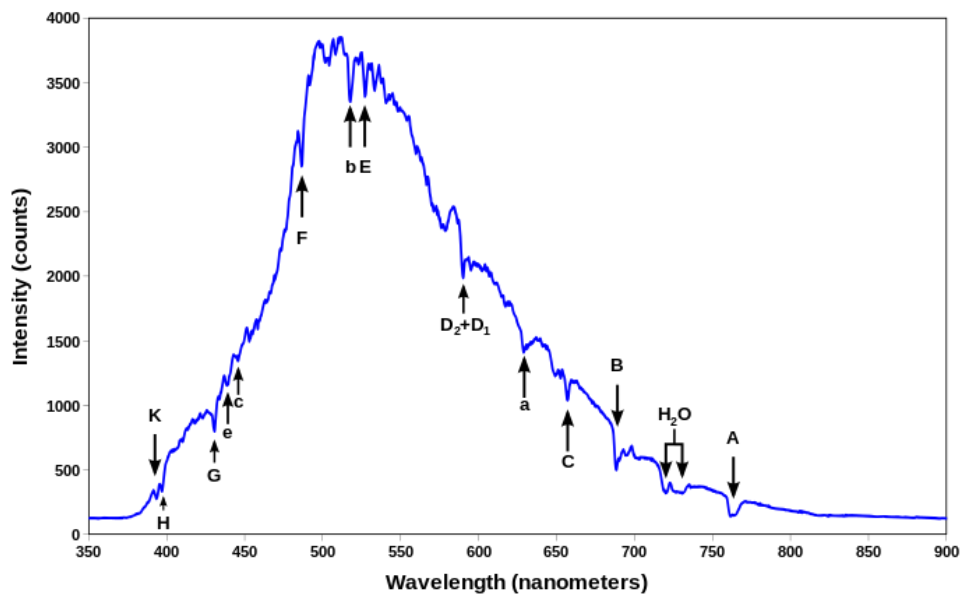
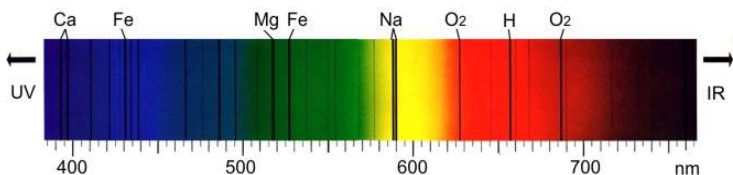
$$d = \underline{209 \text{ km}}$$

Fraunhoferovy čáry

Fraunhoferovy čáry ve slunečním spektru jsou důsledkem absorpce světla atomy různých prvků ve sluneční atmosféře.



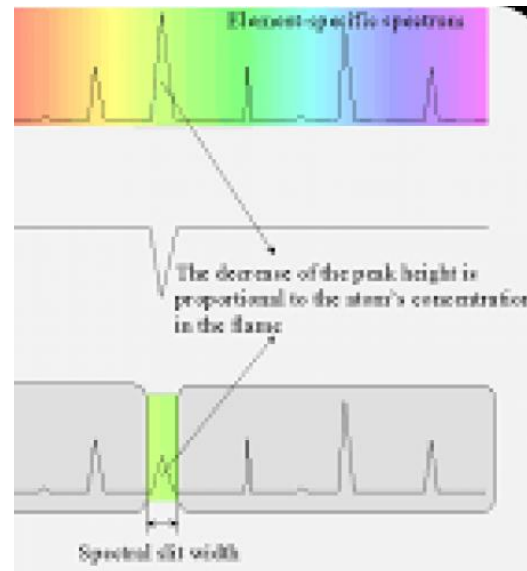
Line Name	Wavelength (nm)	Elements	From
G	431.7	Fe & Ca	Sun
F	487.6	H β	Sun
b1	518.5	Mg	Sun
E1	527.3	Fe	Sun
D1	589.5	Na	Sun
C	655.5	H α	Sun
B	686.5	O ₂	telluric
A	758.9	O ₂	telluric



Atomová absorpční spektrometrie

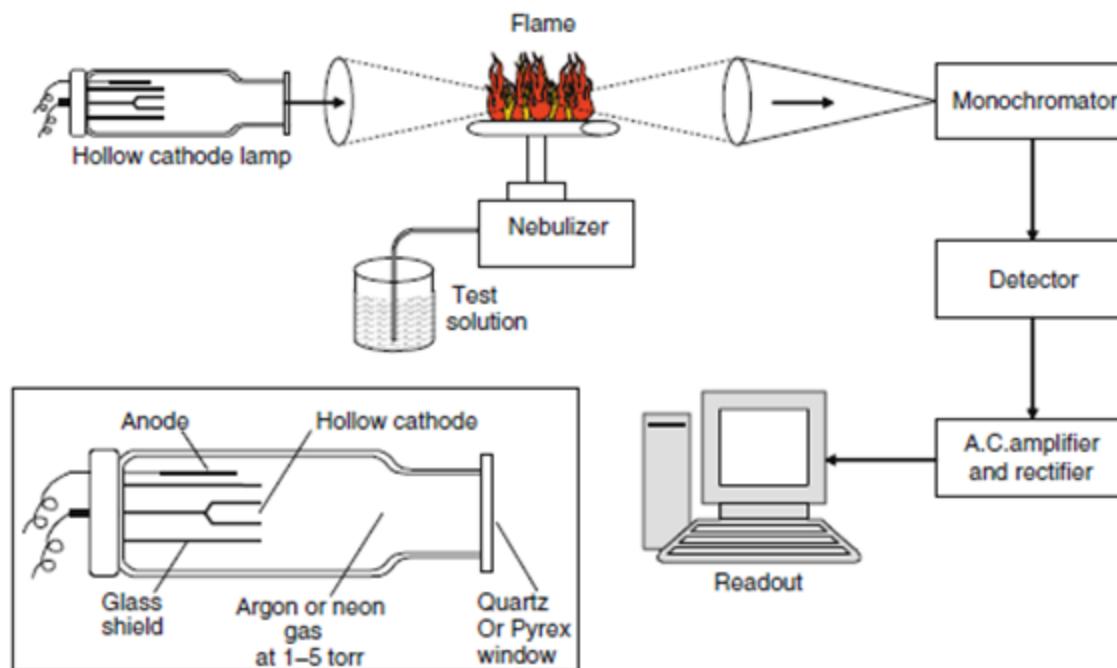
Roztoková analýza

destruktivní



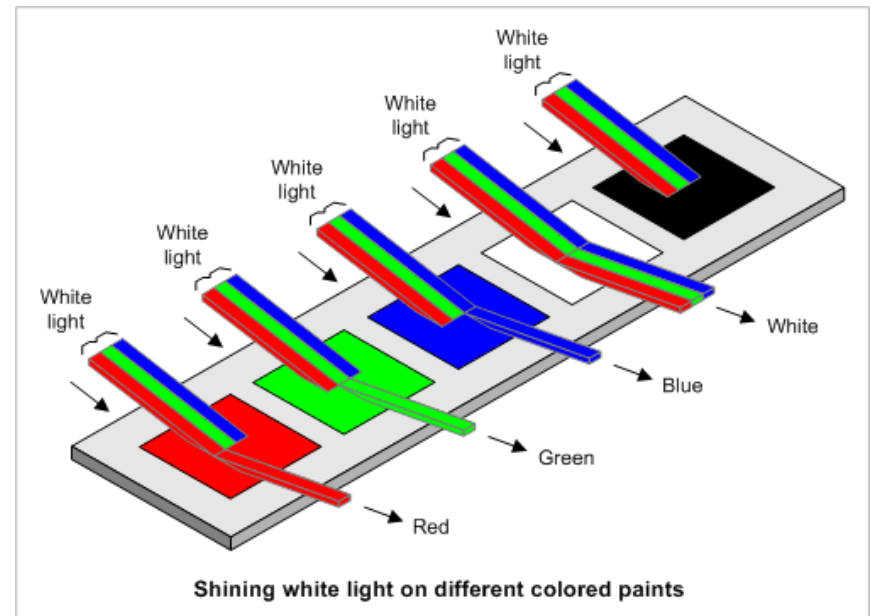
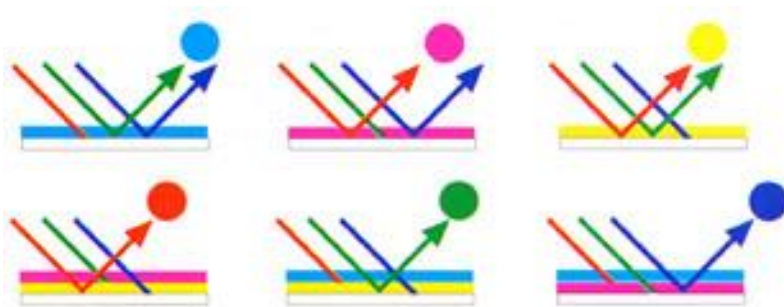
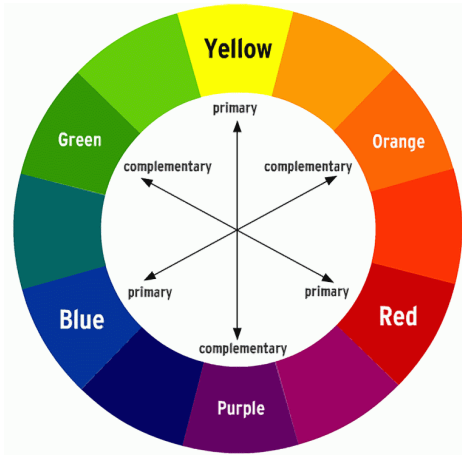
V plameni

V kyvetě

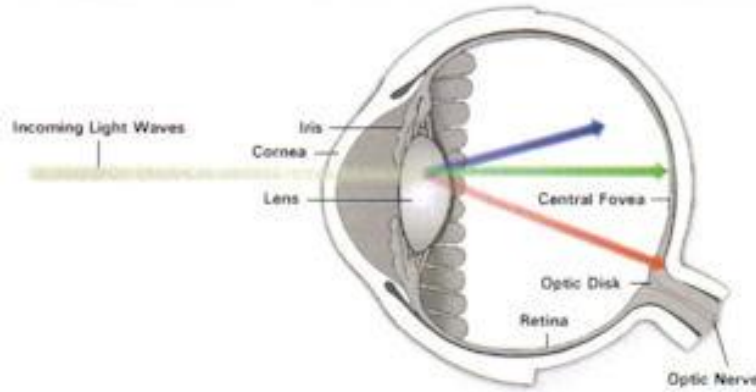


UV-VIS spektrofotometrie a kolorimetrie

- odražené světlo = barva předmětu
- černé těleso vše pohlcuje, bílé vše odráží

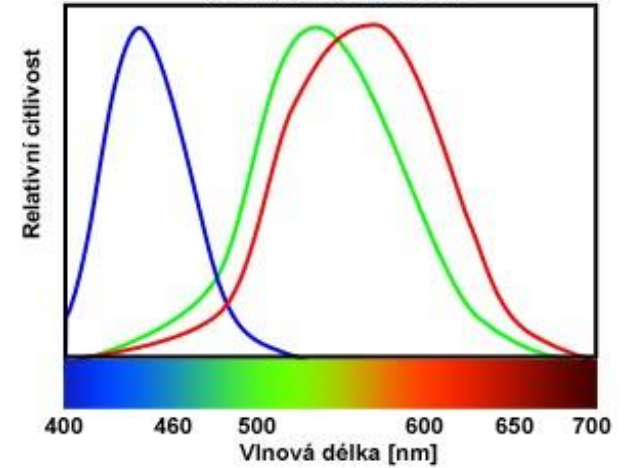


Lidské oko

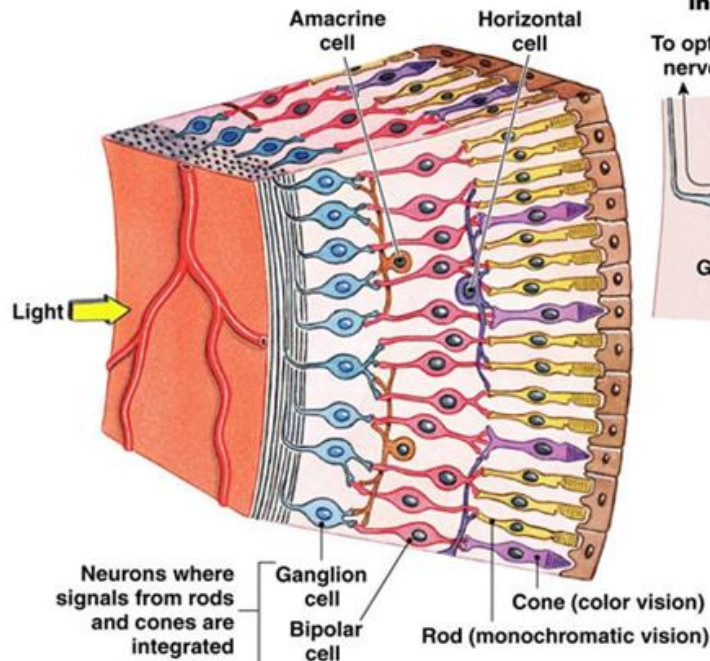


Citlivost lidského oka na barvy

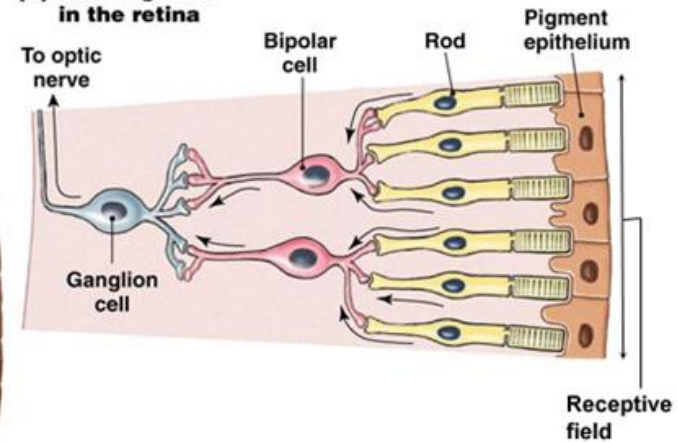
3 druhy buněk oka hrubě odpovídají modré, zelené a červené

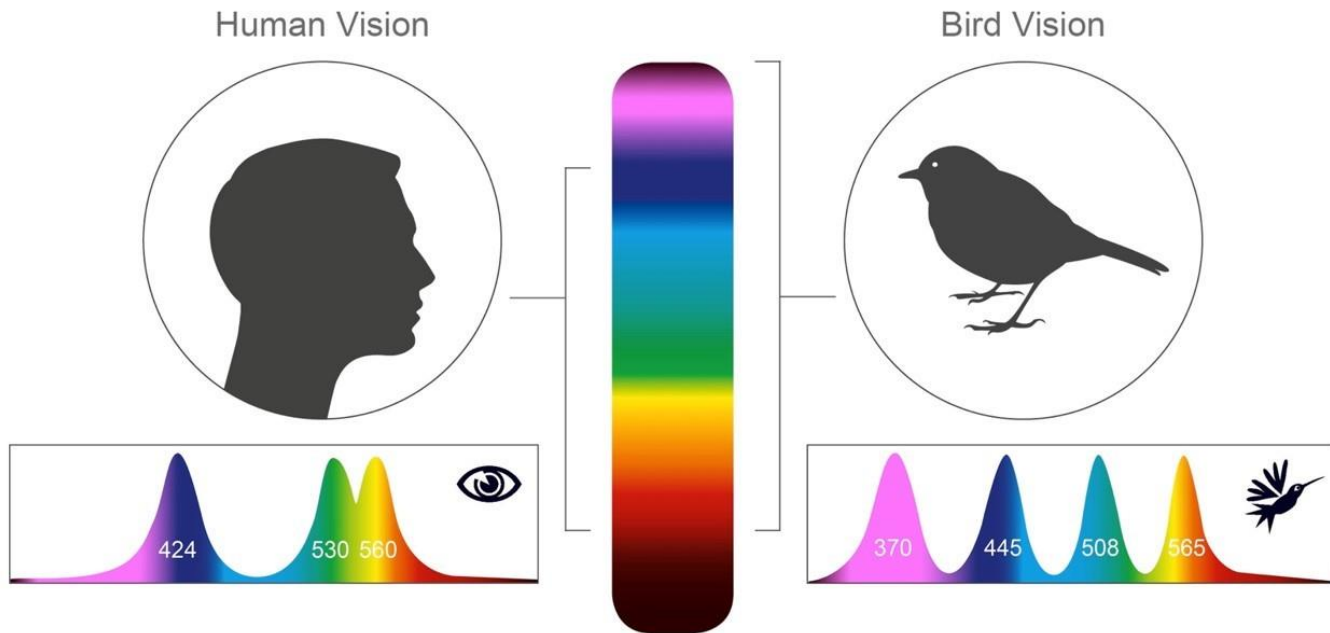


(d) Organization of the retina



(e) Convergence in the retina

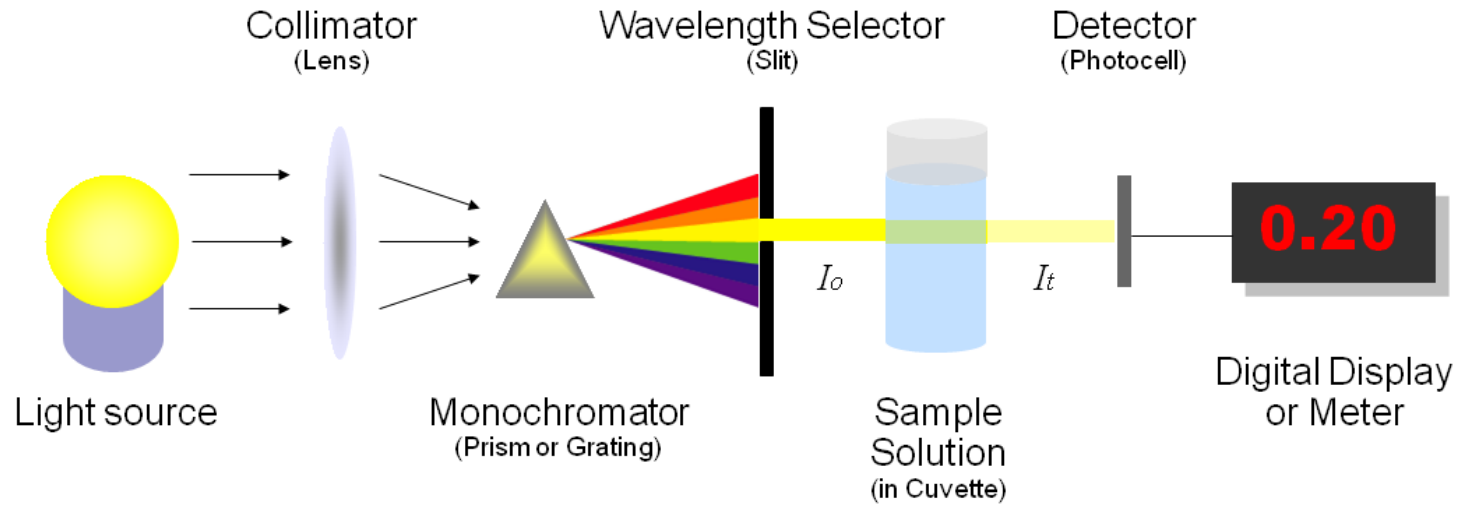




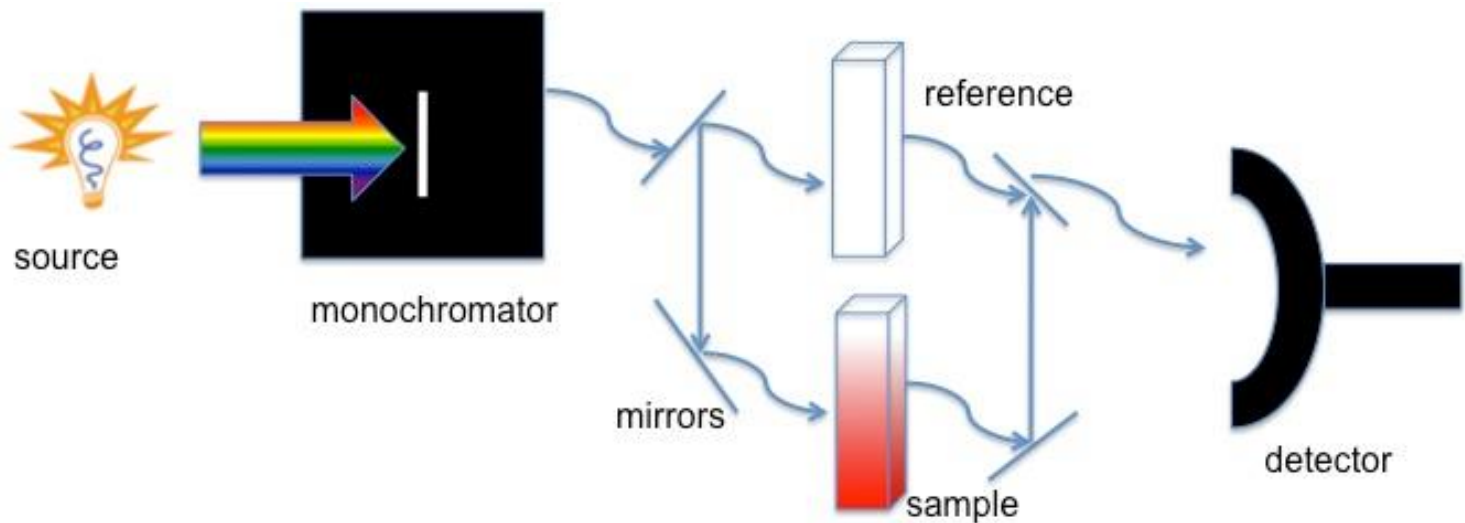
UV-Vis Spectroscopy

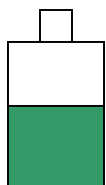
- UV- organic molecules
 - Outer electron bonding transitions
 - conjugation
- Visible – metal/ligands in solution
 - d-orbital transitions
- Instrumentation

Jednopaprskový UV-Vis spektrofotometr

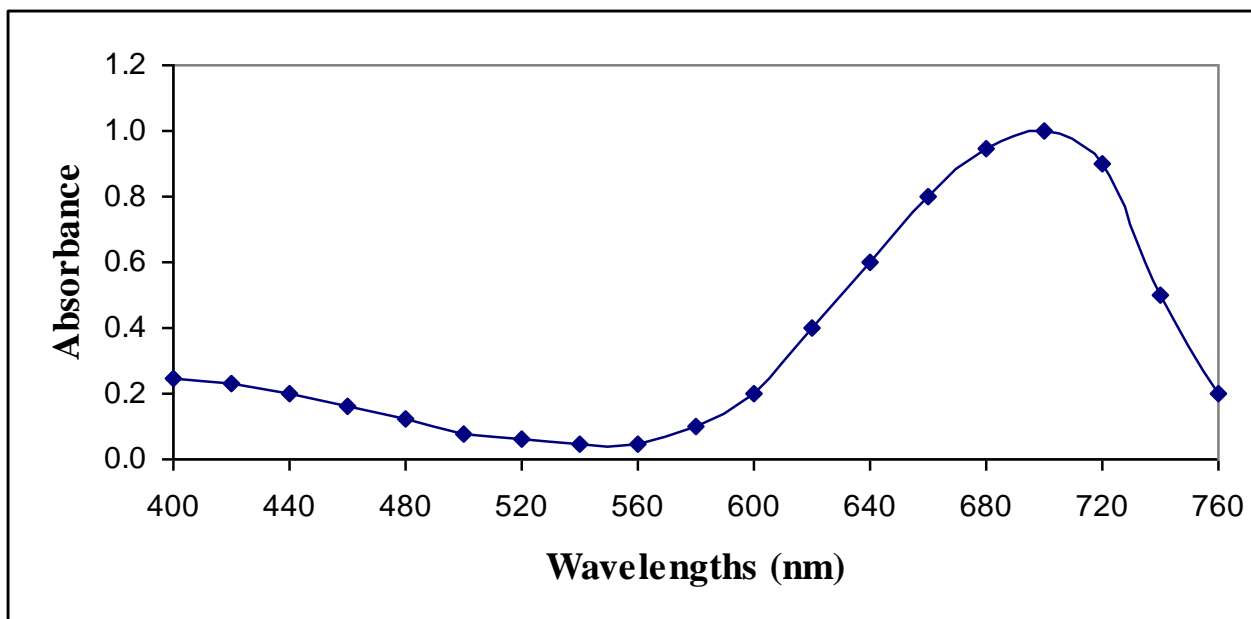
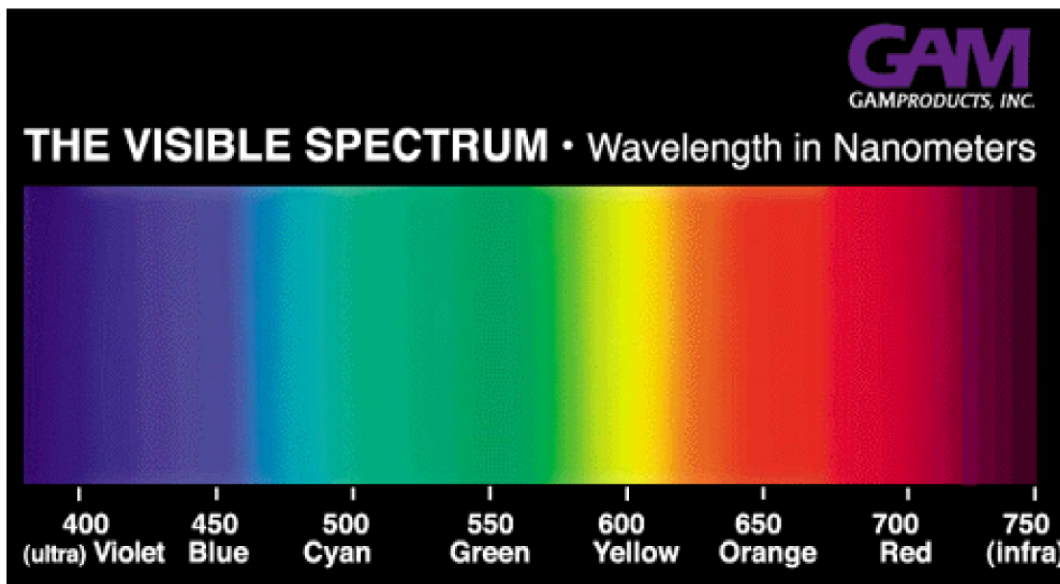


Dvoupaprskový UV-Vis spektrofotometr



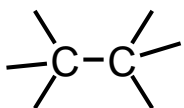


Sample
Solution

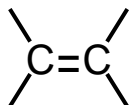


Kvantitativní měření se provádí v maximu absorpční křivky.

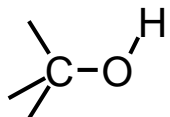
UV-VIS spektra a struktura molekul



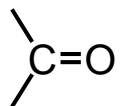
$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 135 nm



$\pi \rightarrow \pi^*$ 165 nm



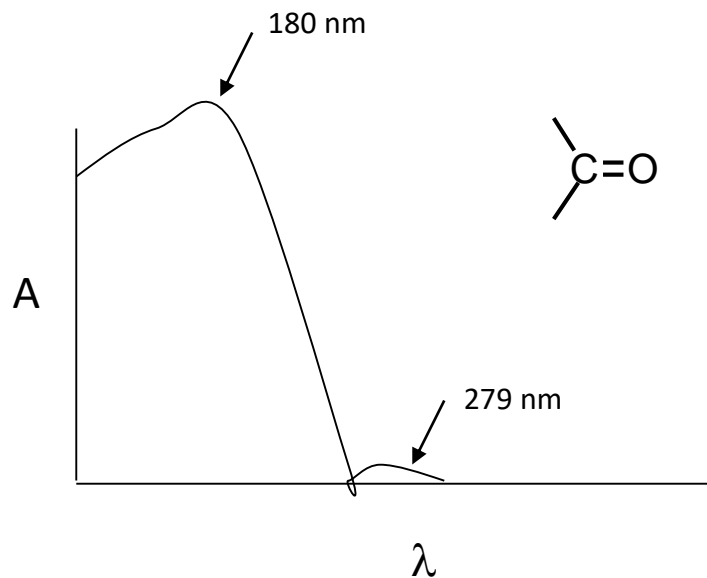
$n \rightarrow \sigma^*$ 183 nm weak



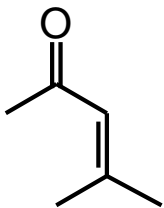
$\pi \rightarrow \pi^*$ 150 nm

$n \rightarrow \sigma^*$ 188 nm

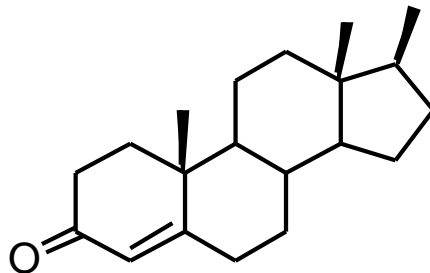
$n \rightarrow \pi^*$ 279 nm weak



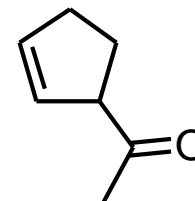
Podobné struktury mají podobná UV spektra:



$\lambda_{\max} = 238, 305 \text{ nm}$



$\lambda_{\max} = 240, 311 \text{ nm}$

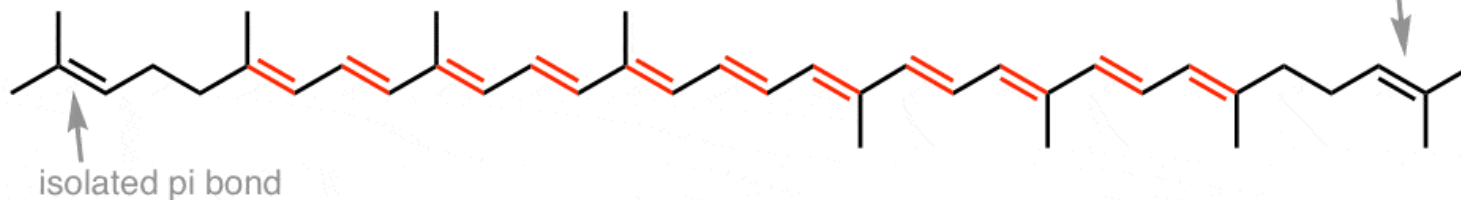


$\lambda_{\max} = 173, 192 \text{ nm}$

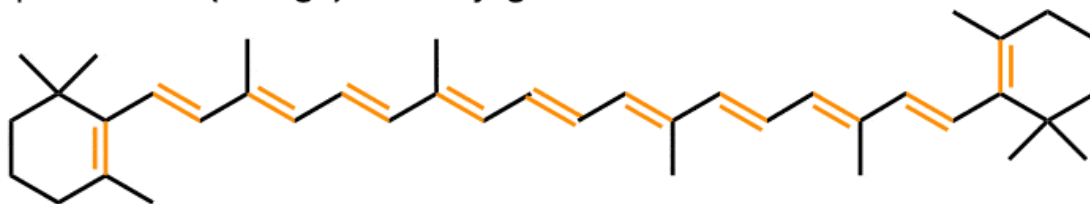
Barva souvisí s rozsahem konjugovaného systému



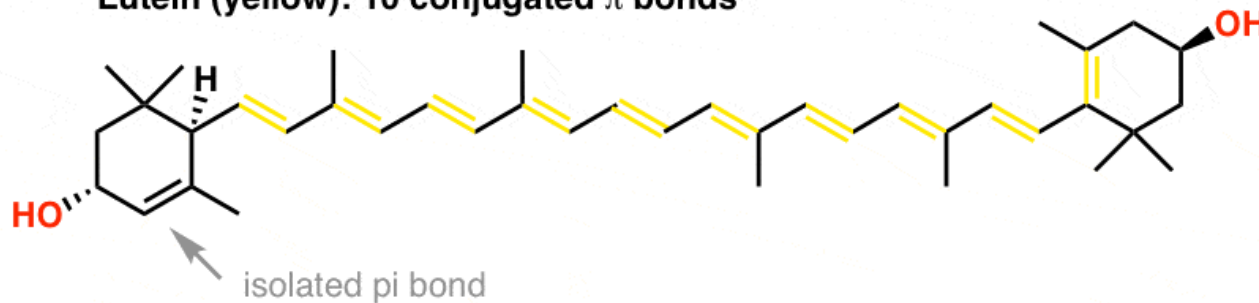
Lycopene (red): 11 conjugated π bonds



β -Carotene (orange): 11 conjugated π bonds



Lutein (yellow): 10 conjugated π bonds

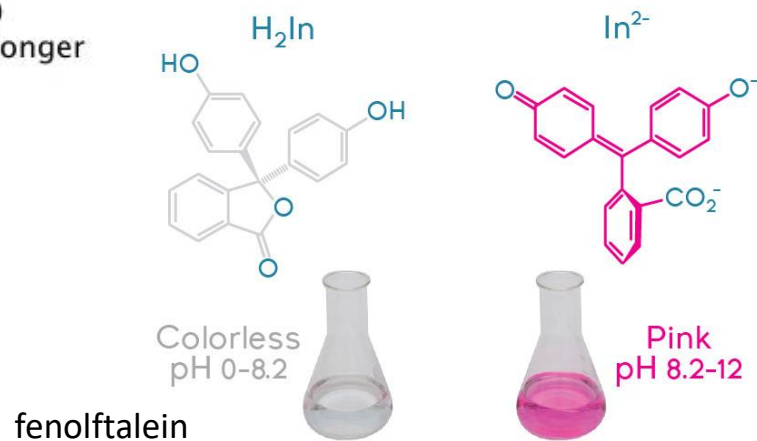
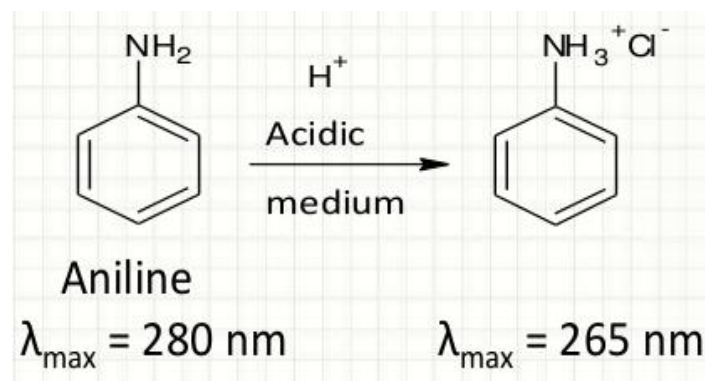
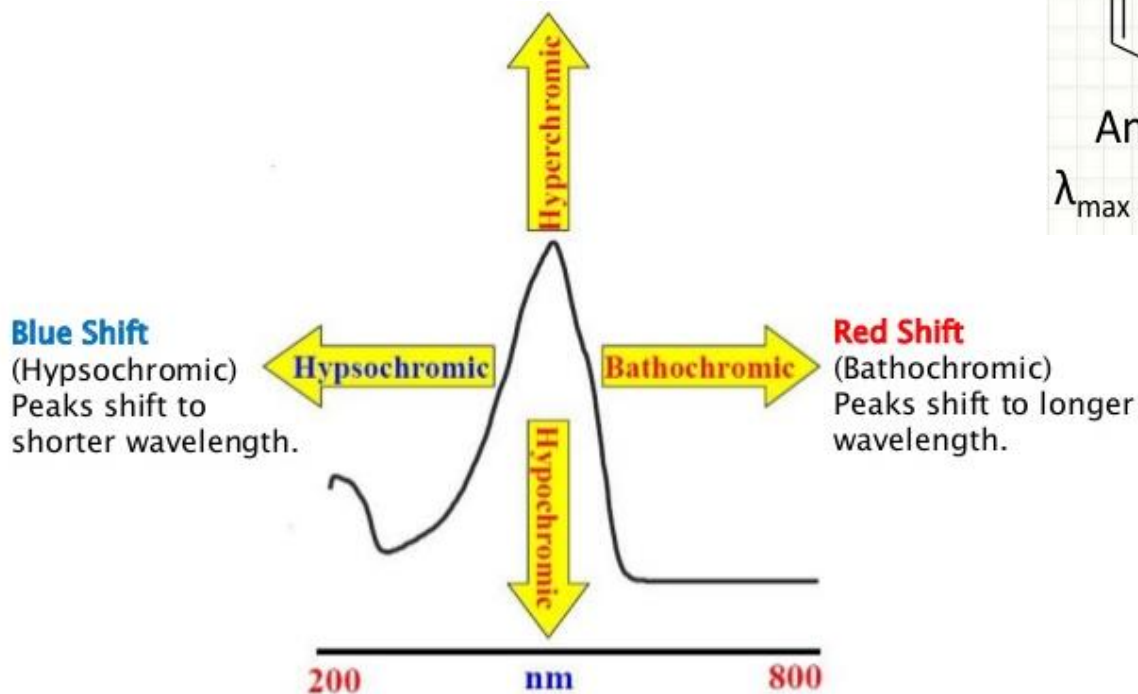


Bathochromní posun (červený posun) = posun λ_{\max} k delším vlnovým délkám vyvolaný chemickou modifikací molekuly nebo vlivem rozpouštědla.

Hypsochromní posun (modrý posun) = posun λ_{\max} ke kratším vlnovým délkám.

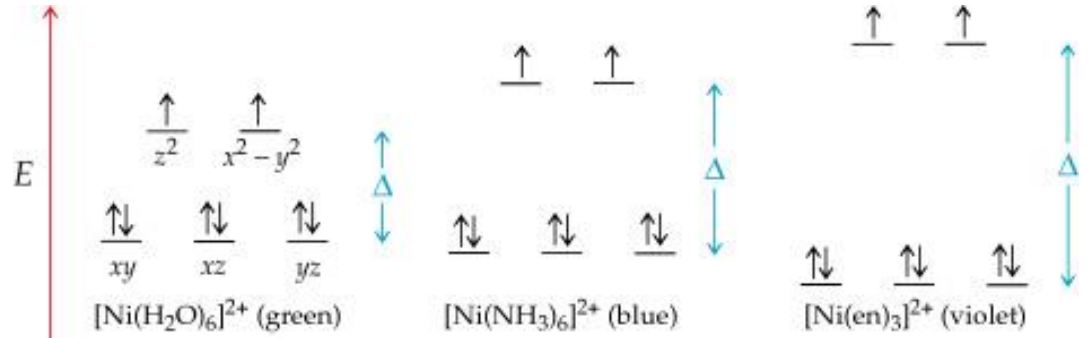
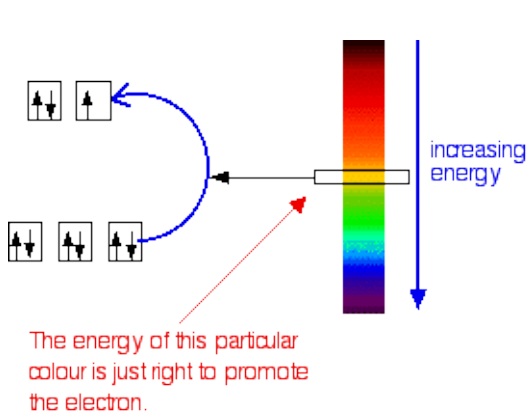
Hypochromní efekt = snížení ϵ_{\max}

Hyperchromní efekt = zvýšení ϵ_{\max}

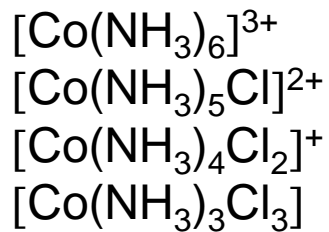


Zbarvení komplexů a UV-VIS spektra

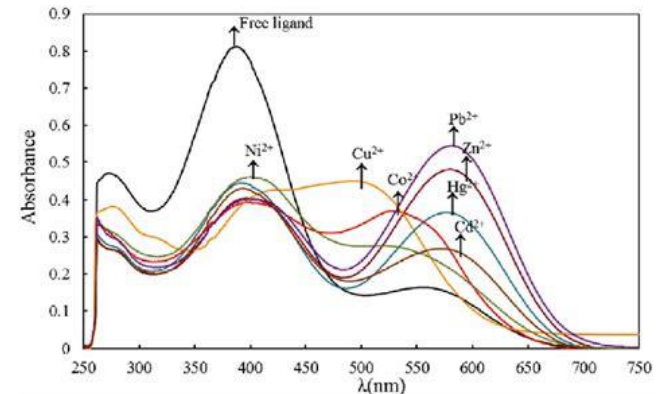
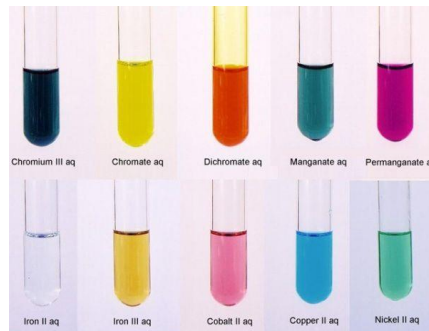
- síla ligandového pole často odpovídá energii viditelného záření 13000 - 25000 cm⁻¹ což vede k barevnosti většiny sloučenin přechodných kovů (v absorpčních spektrech absorpční pásy tzv. d-d přechodů)



Např. zbarvení derivátů kationtu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, ve kterých je molekula NH_3 substituována ligandem, který stojí ve spektrochemické řadě vlevo od NH_3 . S klesající silou průměrného ligandového pole se mění zbarvení:

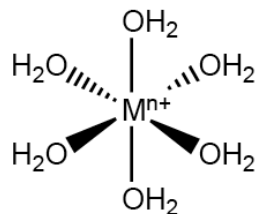


žlutý
 červený
 fialový
 modrý



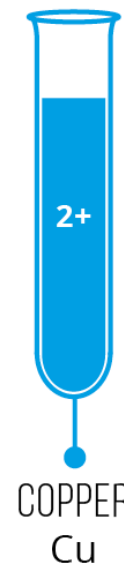
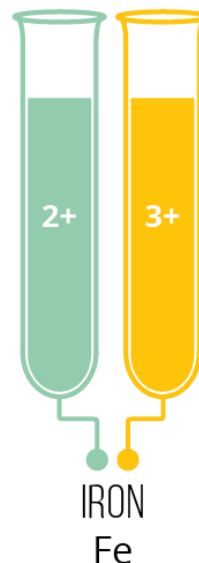
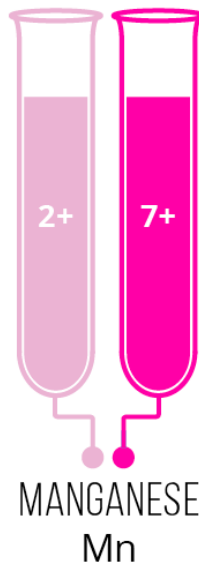
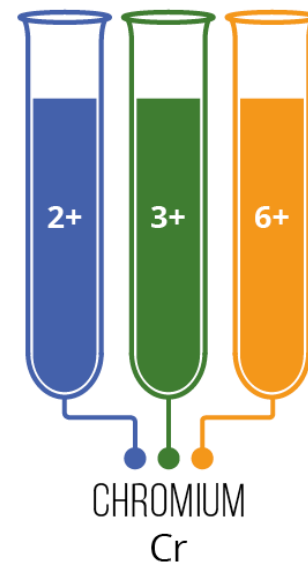
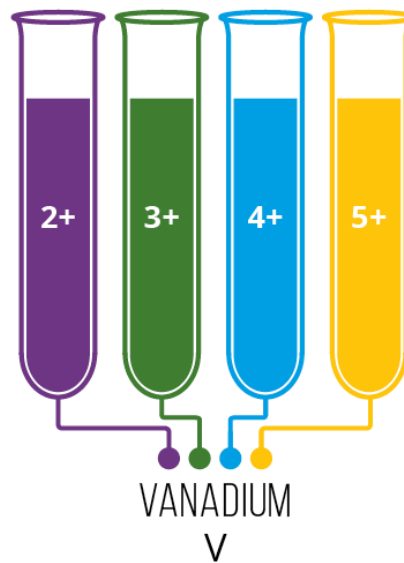
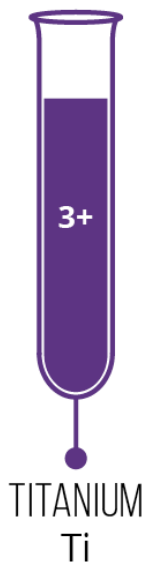
TRANSITION METAL ION COLOURS

Transition metals form coloured compounds and complexes. These colours can vary depending on the charge on the metal ion, and the number and type of groups of atoms (called ligands) attached to the metal ion. In aqueous solutions, the ions form complexes with the colours shown to the right.



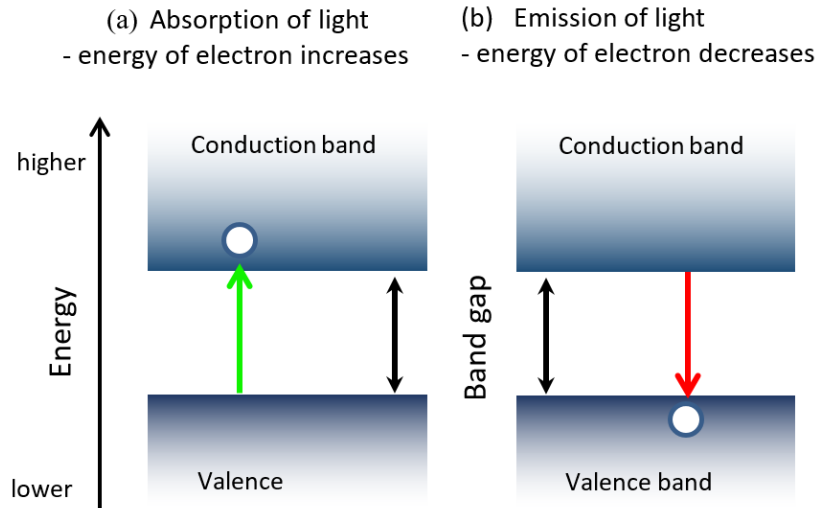
HYDRATED TRANSITION METAL ION

Electrons are arranged around the nucleus of the metal atom in orbitals. Transition metals, unlike other metals, have partially filled d orbitals, which can hold up to 10 electrons. When ligands are present, some d orbitals become higher in energy than before, and some become lower. Electrons can then move between these higher and lower d orbitals by absorbing a photon of light. This absorption of light affects the perceived colour of the compound or complex. The wavelength of the light absorbed is affected by the size of the energy gap between the d orbitals, which is in turn affected by the type of ligand and the charge on the metal ion.



Zbarvení pevných látek

Nerozpustné, měření v pevné fázi.



Semiconductor Material	Band Gap Energy, eV
Si	1.11
AlP	2.43
GaP	2.26
Ge	0.67
GaAs	1.43
ZnSe	2.58
CuBr	3.05
Sn (grey)	0.08
InSb	0.18
CdTe	1.5

Příklad:

Sulfid kademnatý (CdS) má šířku zakázaného pásu 2.4 eV. Odhadněte jeho barvu.

$$E_g = 2.4 \text{ eV} = 2.4 \times 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3.84 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (h = \text{Planckova konstanta})$$

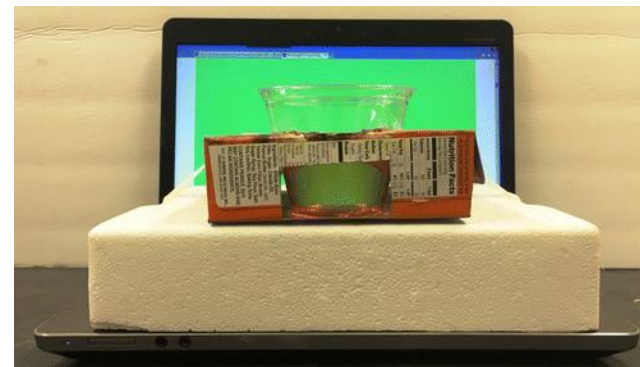
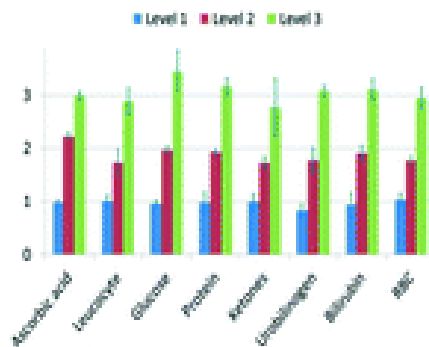
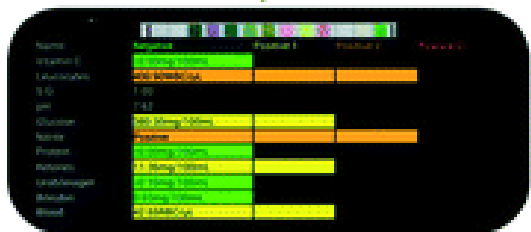
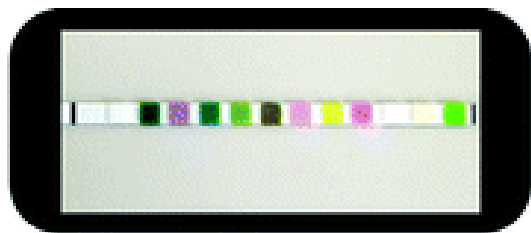
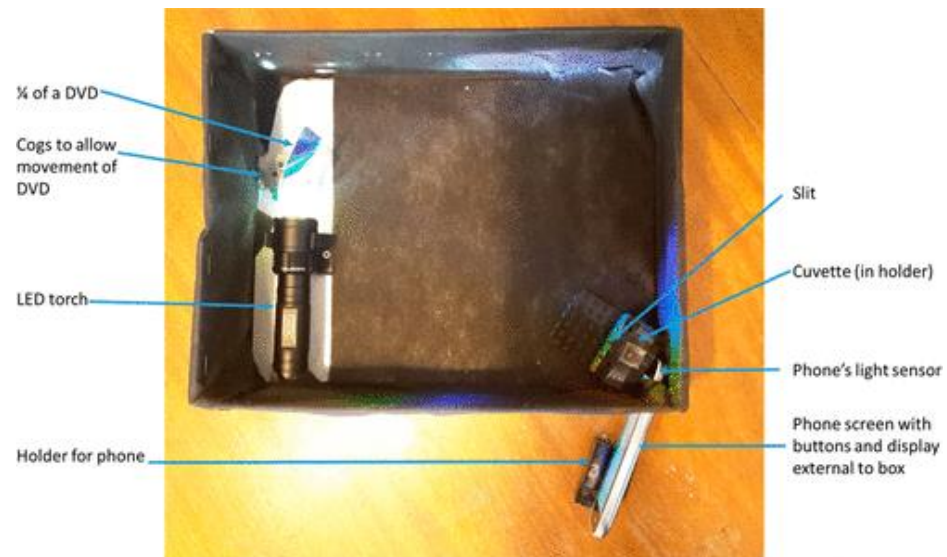
$$\nu_{\min} = E_g/h = 3.84 \cdot 10^{-19} \text{ J} / 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 5.8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = c/\nu_{\min} = 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 5.8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 517 \text{ nm} \Rightarrow \text{zelená barva}$$

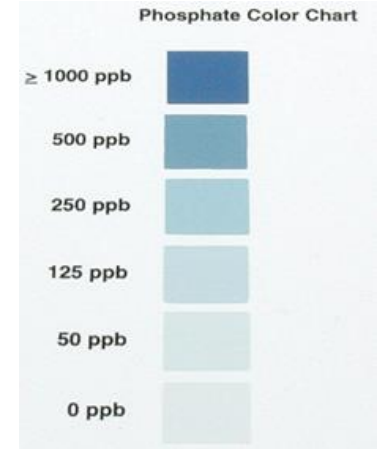
Maximální absorbovaná vlnová délka odpovídá zelené barvě, vyšší vlnové délky odpovídající žluté, oranžové a červené barvě absorbovány nejsou. Proto je CdS žlutý až žlutooranžový.



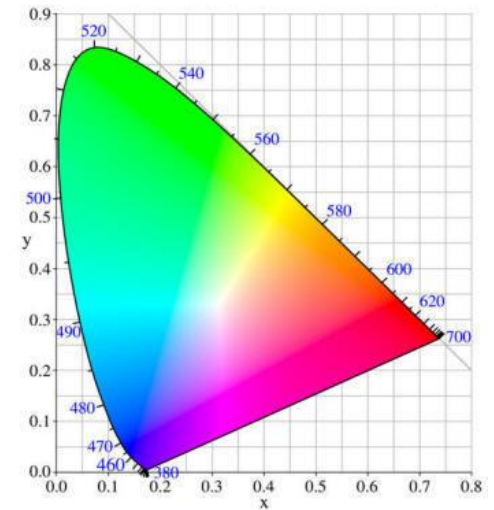
Kolorimetrie - aplikace mobilního telefonu



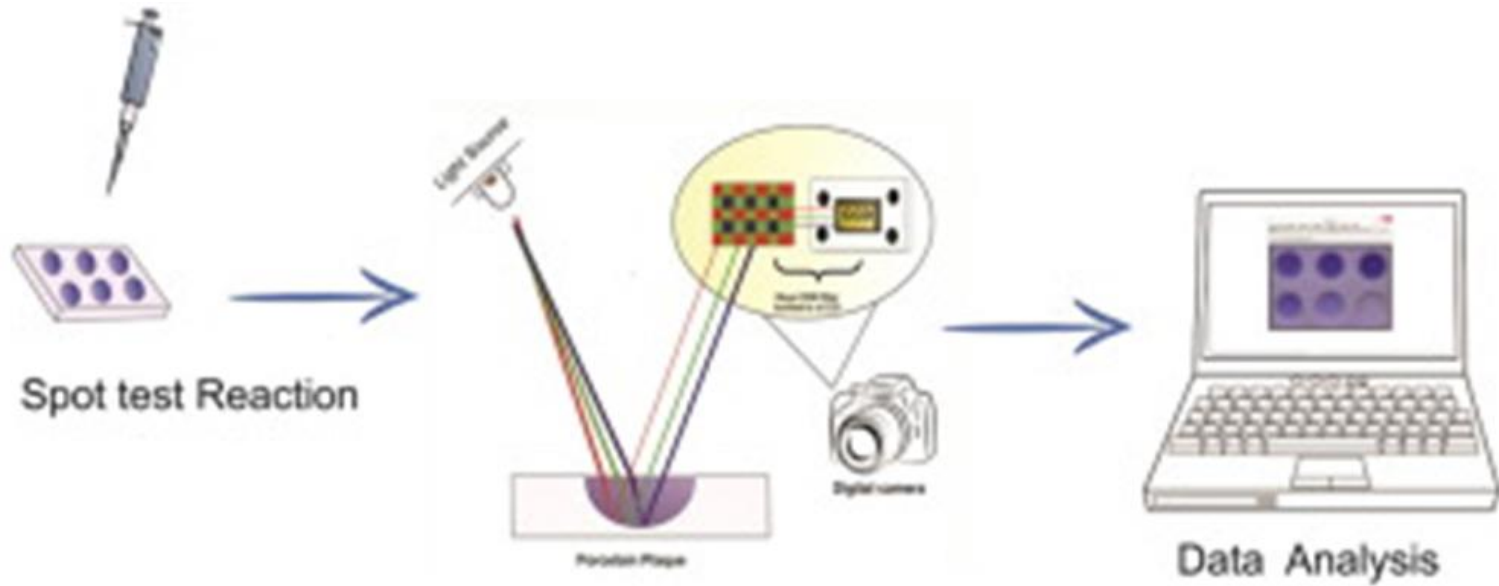
Kolorimetrie



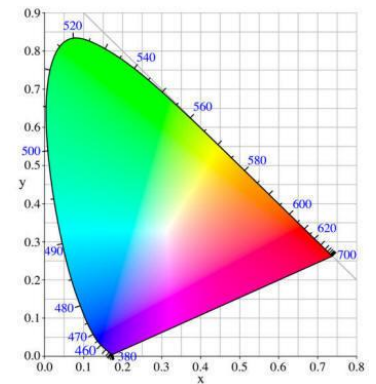
Signal processing



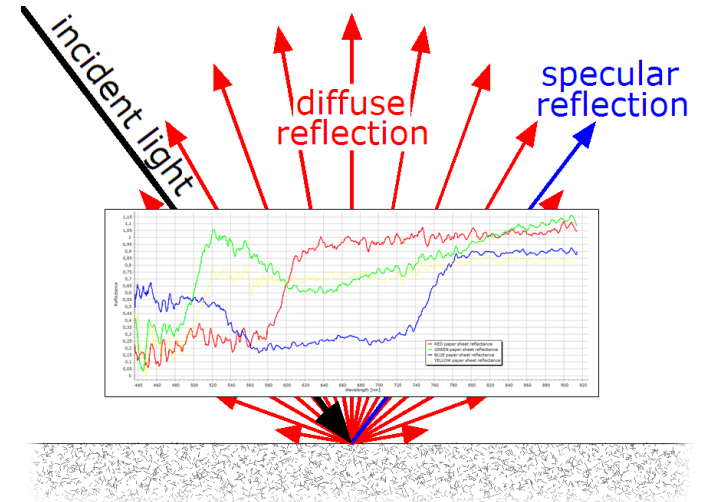
Kolorimetrie



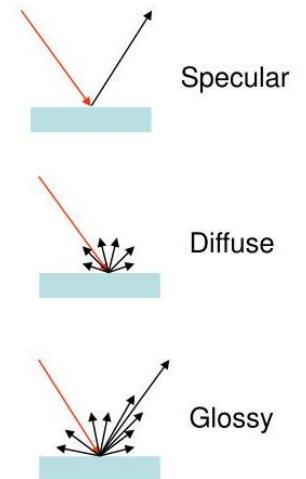
Signal processing



Reflektanční kolorimetrie

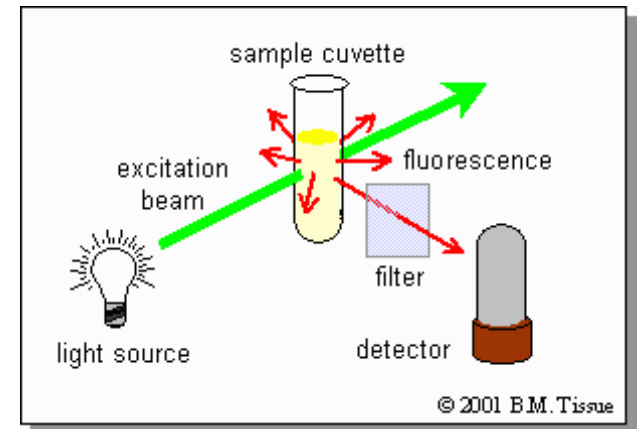
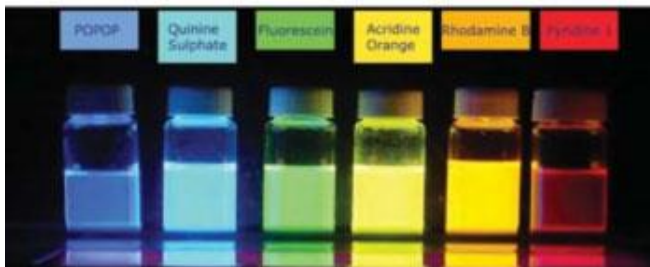
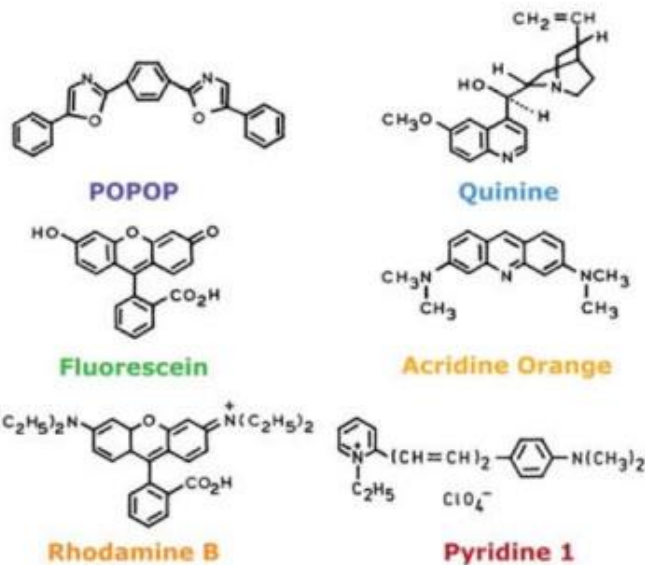


- *Specular (regular) reflectance* = mirror like reflectance
- *Diffuse reflectance* = reflectance in all directions
- *Gloss* = combination of specular and diffuse reflectance

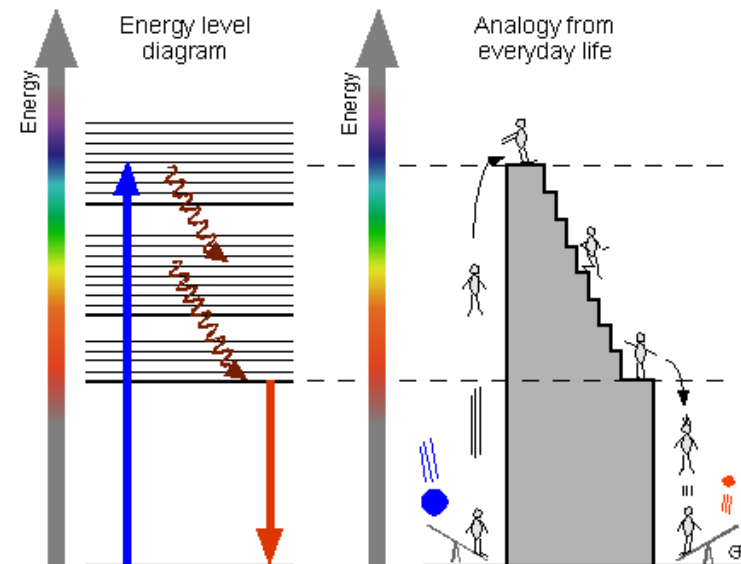


Luminiscence a luminiscenční spektrometrie

Záření o kratší vlnové délce λ (zpravidla UV) vyvolává v látce určitého složení vznik záření o delší vlnové délce λ' (např. viditelné).



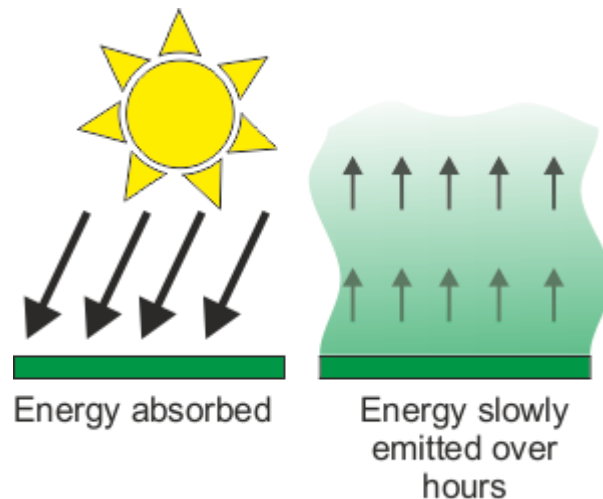
Absorption, Nonradiative Relaxation and Luminescence Making heat and 1x red out of 1x blue



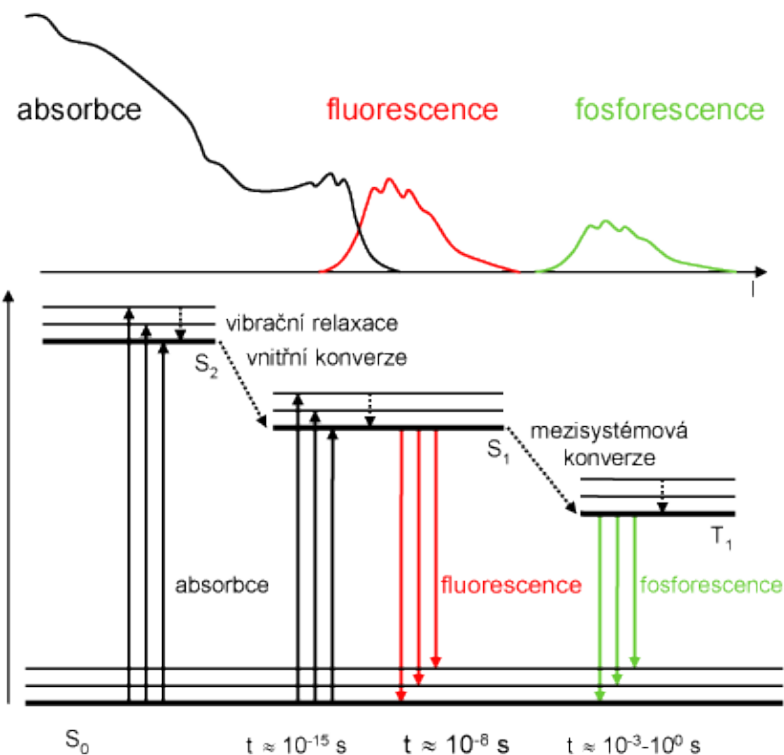
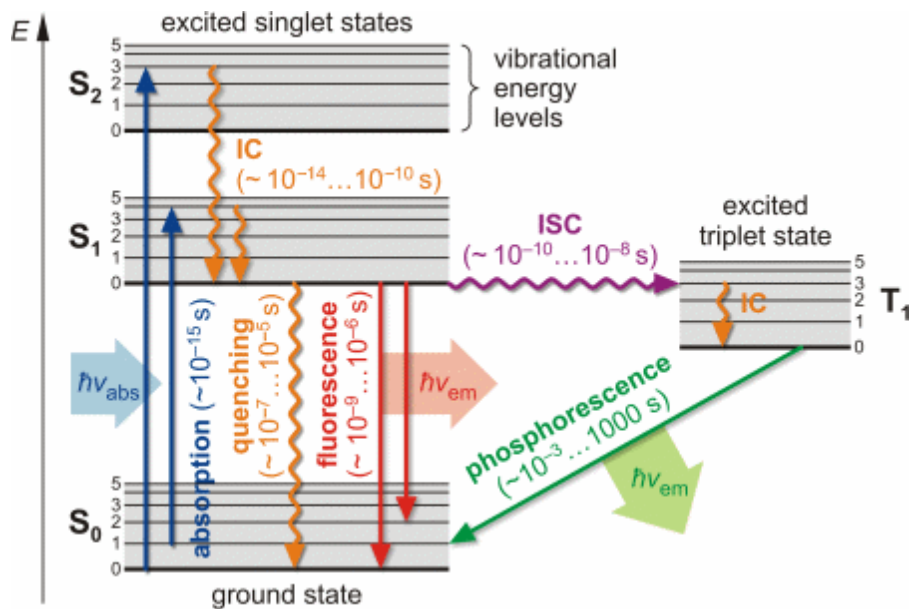
Druhy luminiscence

Fluorescence: vymizí během několika málo nanosekund.

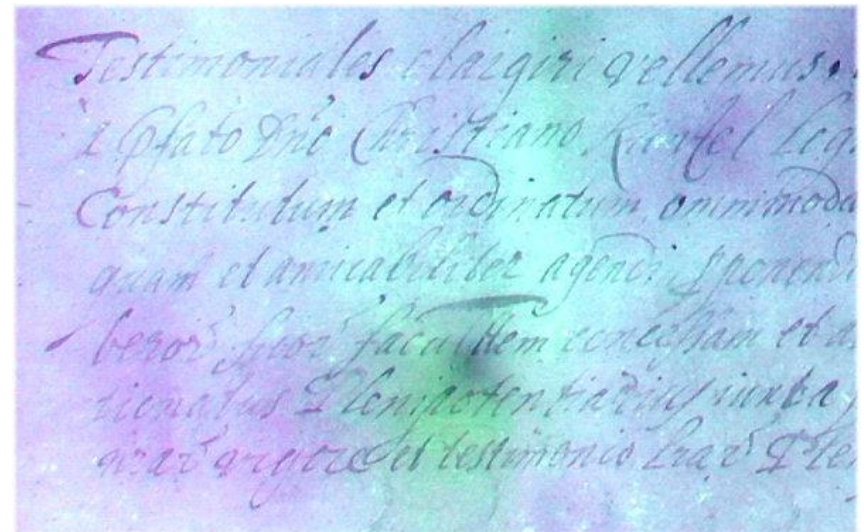
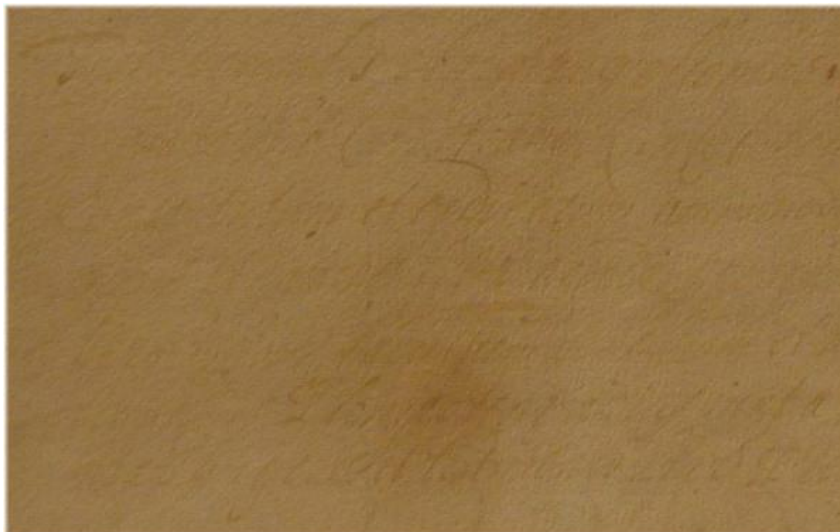
Fosforescence: vyzařování pobíhá pomalu, po dobu i několika minut či déle.



Zářivé a nezářivé přechody mezi vibračními stavy elektronů



Fluorescence

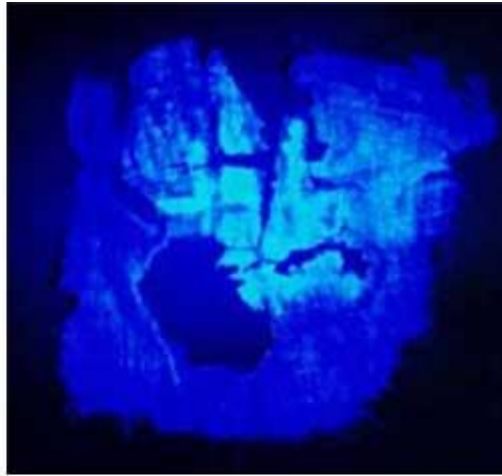


Fotografie



Textilie kultury Hopewell
(pohřebiště Ohio Seip, J Ohio).

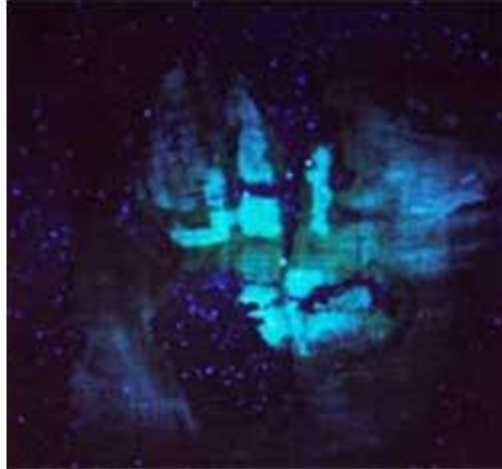
fotografie v simulovaném
denním světle (vlevo nahoře)



fotografie v odraženém
ultrafialovém světle (vpravo
nahore)



ultrafialová fluorescence (vpravo
dole)



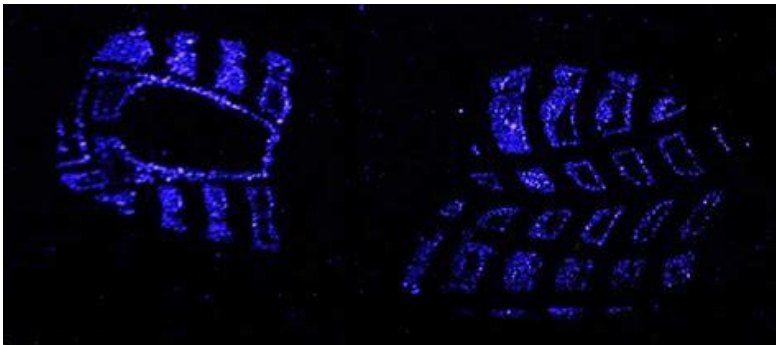
fotografie v infračerveném světle
(vlevo dole)

Fosforescence



Chemiluminiscence

Forezní vědci používají reakce luminolu k detekci krve na místě činu. Směs luminolu ve zředěném roztoku peroxidu vodíku nanесou na místo, kde mají podezření, že se nachází krev. Železo obsažené v hemoglobinu krve reakci urychluje, a pokud je v místnosti tma a je přítomna krev, je pozorována modrá záře, která trvá 30 sekund. Forezní vyšetřovatelé mohou tuto záři zaznamenat pomocí fotografického filmu, který lze použít jako důkaz u soudu o přítomnosti krve na místě činu.



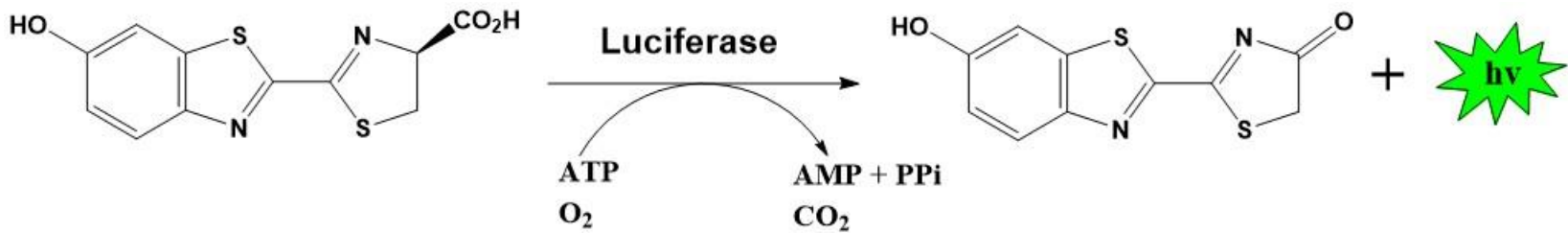
Bioluminescence

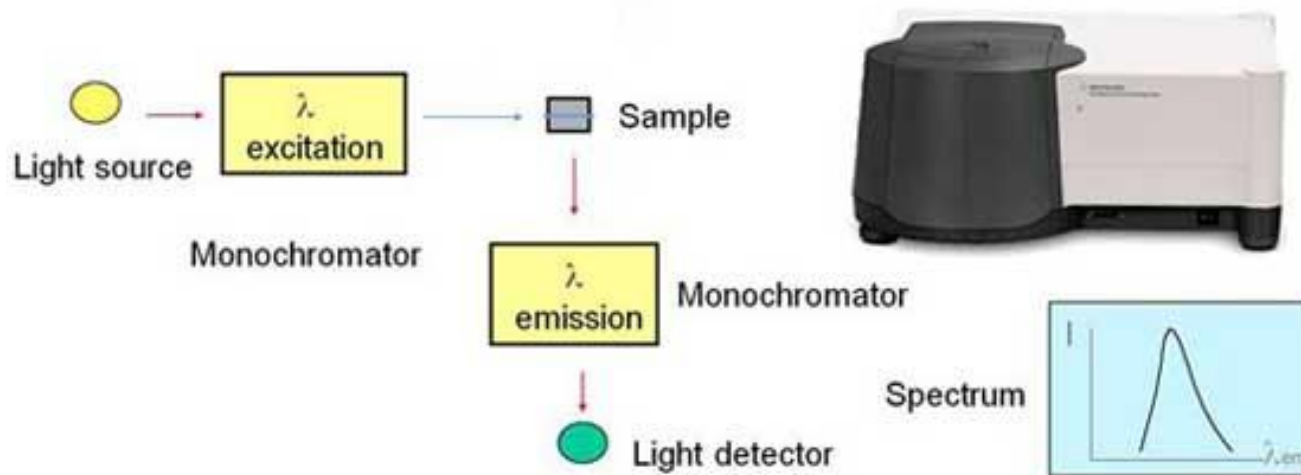


Kovařík Cucujo
(*Pyrophorus noctilucus*)

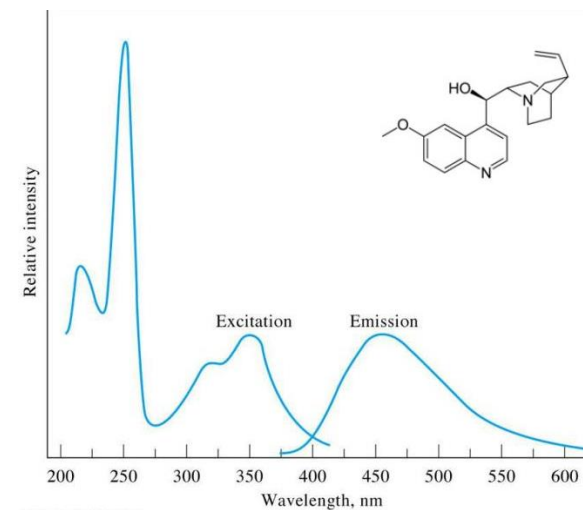
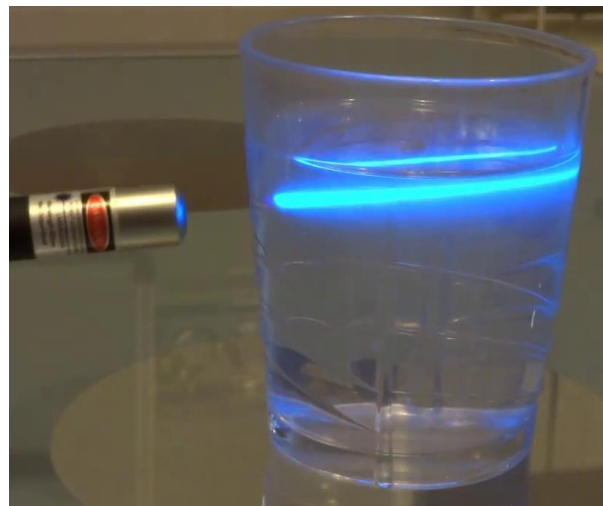


Světluška větší (*Lampyris noctiluca*)



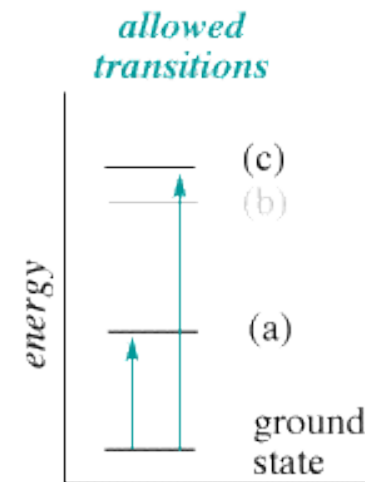
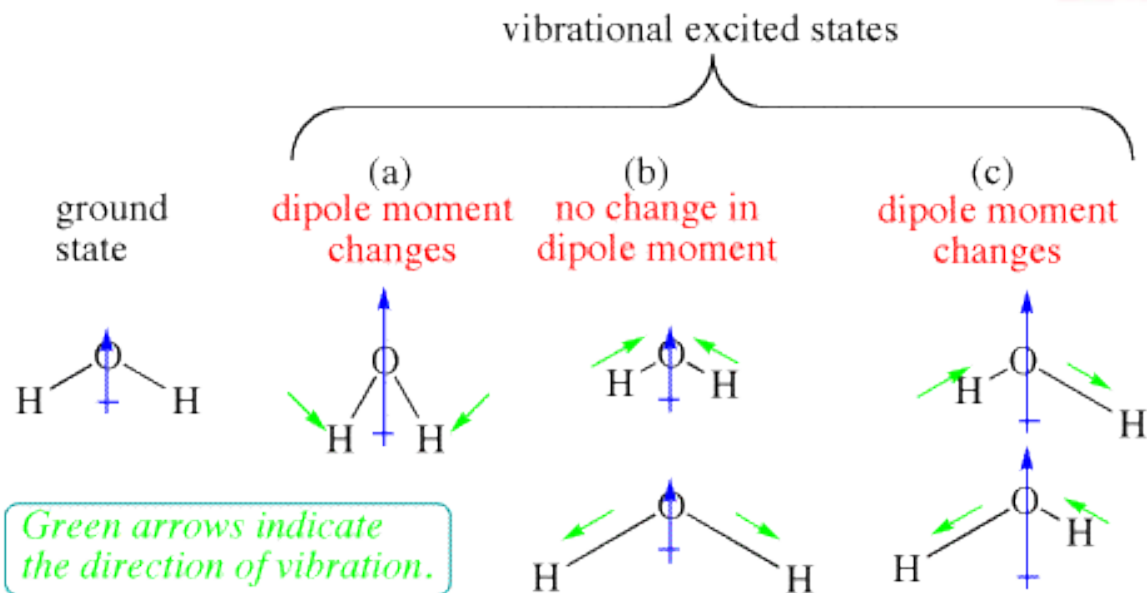
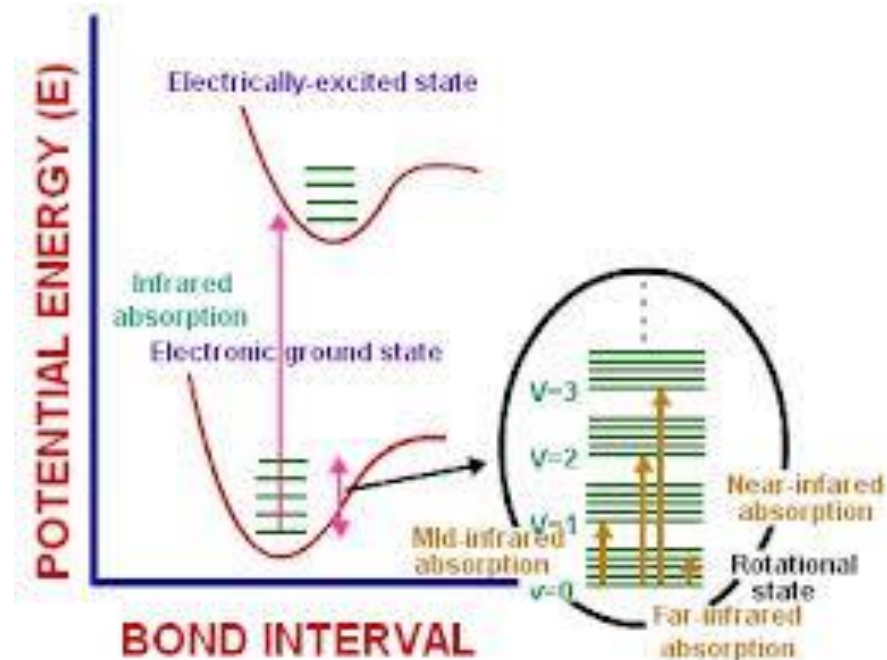


Chinin v toniku



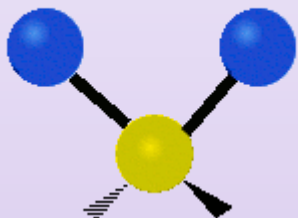
Infračervená spektrometrie (FTIR)

= tepelné záření, jeho zdrojem je každé těleso které má teplotu vyšší než je absolutní nula. Při pohlcování se IR záření mění na vnitřní energii pohlcujícího tělesa (těleso se ohřívá).

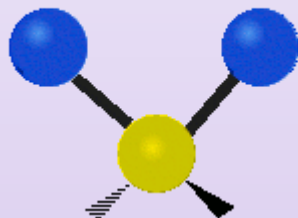


Vibrations of Molecules

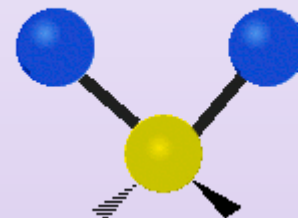
Symmetrical
stretching



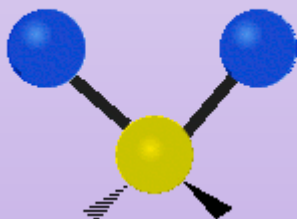
Antisymmetrical
stretching



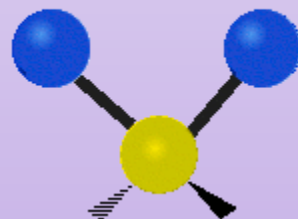
Scissoring



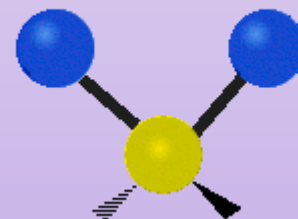
Rocking



Wagging



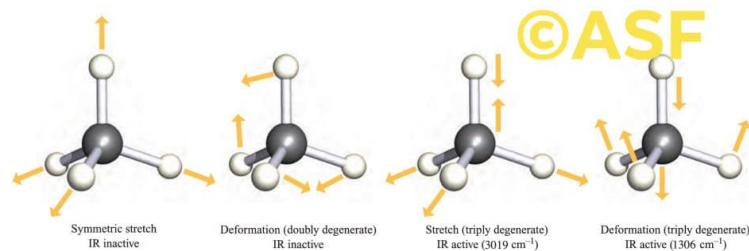
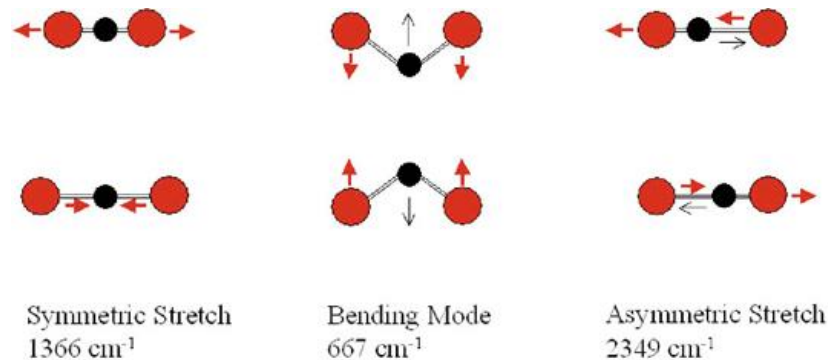
Twisting



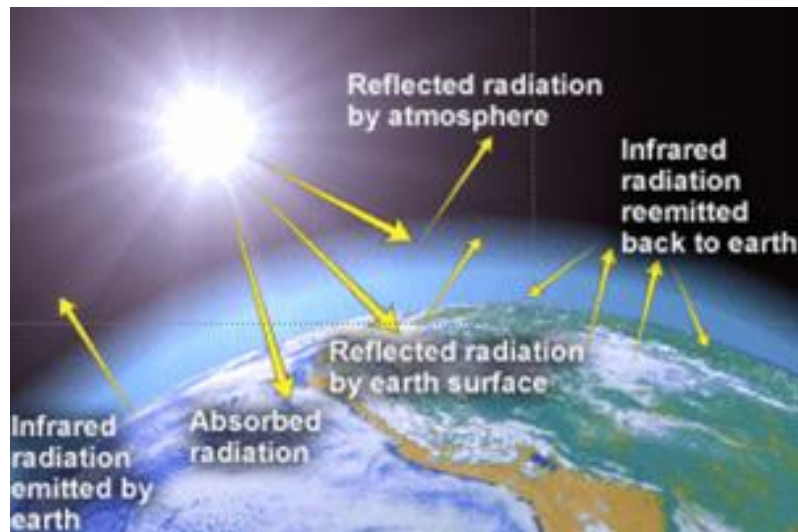
Příklad

Oxid uhličitý nemá v základním stavu molekulový dipól. Některé vibrace molekul CO_2 vytvářejí struktury s molekulovým dipólem. Z tohoto důvodu CO_2 silně absorbuje infračervené záření. Podobně se chová i *methan, vodní pára* a další **skleníkové plyny**. Tyto plyny absorbují infračervené záření ze zemského povrchu a emitovat je zpět ve všech směrech.

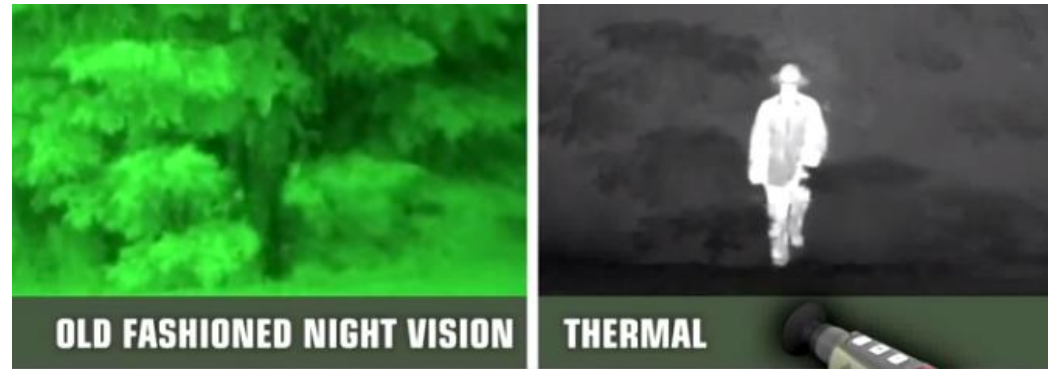
U hlavních plynů atmosféry, N_2 a O_2 , k absorpci nedochází a záření prochází atmosférou do vesmíru.



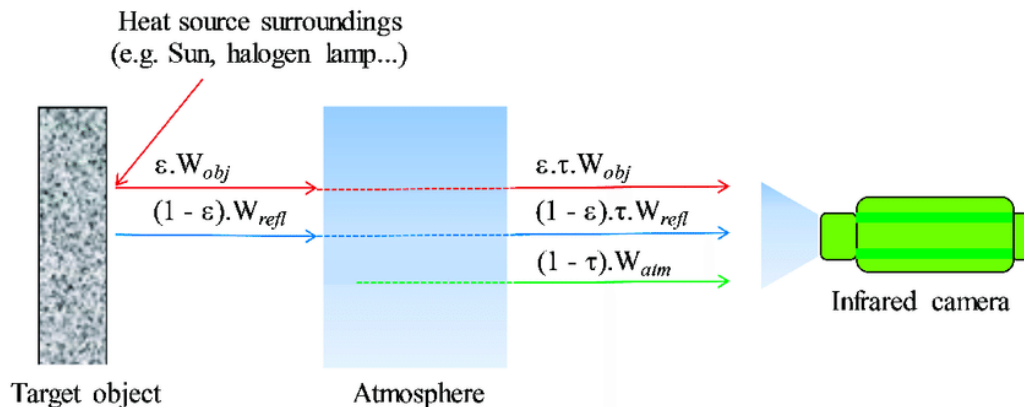
Gas	Current concentration	Residence time, in years	Relative global warming efficiency, 100-year horizon
CO_2	373 ppm	50–200	1
CH_4	1.77 ppm	12	23
N_2O	316 ppb	120	296
CFC-11	0.26 ppb	45	4600
HCFC-22	0.15 ppb	12	1700
HFC-134a	0.01 ppb	14	1300
Halon-1301	0.003 ppb	65	6900



Noční vidění a termokamery

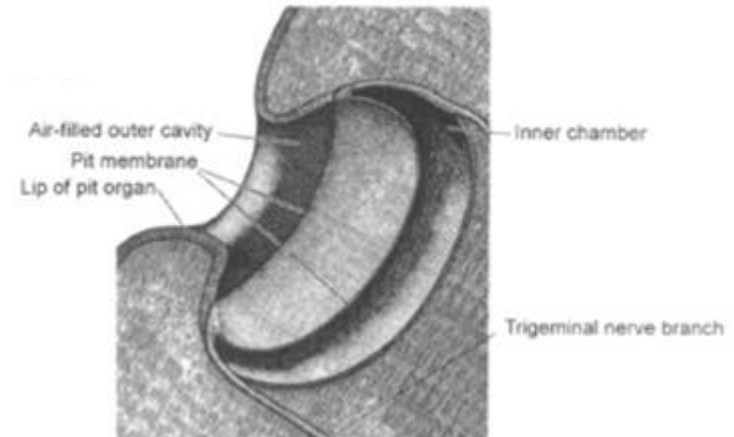
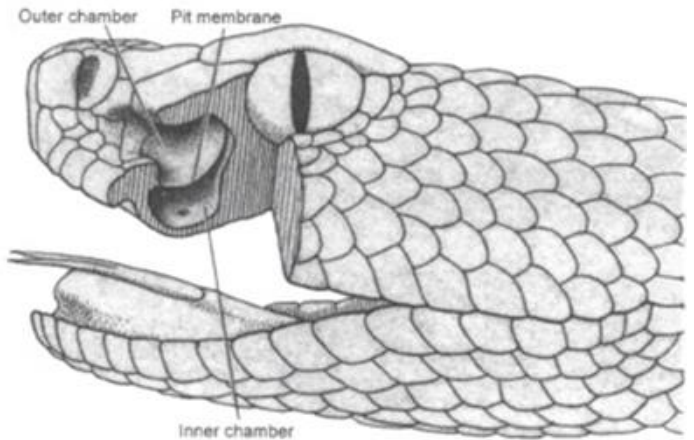


Termografie = analýza infračervené energie vyzařované tělesem. Termografickým měřicím systémem lze zobrazit teplotní pole na povrchu sledovaného objektu. Infračervené záření je pro lidské oko neviditelné, proto se termovizní snímky vizualizují za použití okem viditelných palet, které přiřazují barvu různým teplotám (různému množství tepelného toku).



Detekce infračerveného záření u hadů

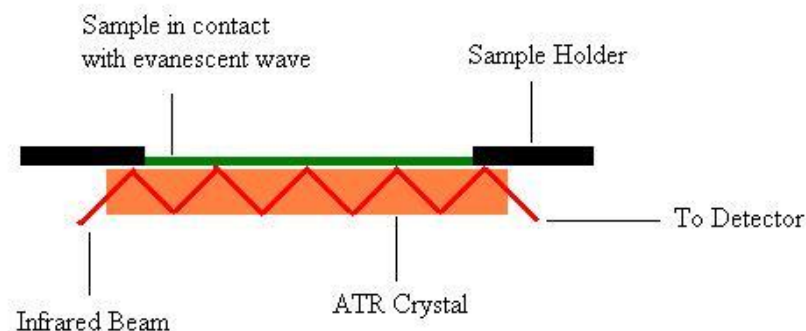
Zmije, krajty a hroznýši mají na tváři otvory, tzv. jamkové orgány, které obsahují membránu schopnou detekovat infračervené záření až do vzdálenosti jednoho metru. V noci umožňují hadům "vidět" obraz predátora nebo kořisti (podobně jako infračervená kamera).



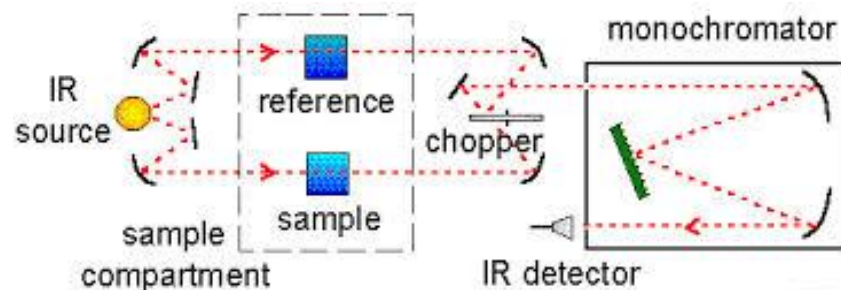
Infračervená spektrometrie

IR spektra jsou nejužitečnější při poskytování informací o přítomnosti nebo nepřítomnosti specifických funkčních skupin.

IR může poskytnout molekulární otisk, který lze použít při porovnávání vzorků. Pokud dva čisté vzorky vykazují stejné IR spektrum, lze tvrdit, že se jedná o stejnou sloučeninu.



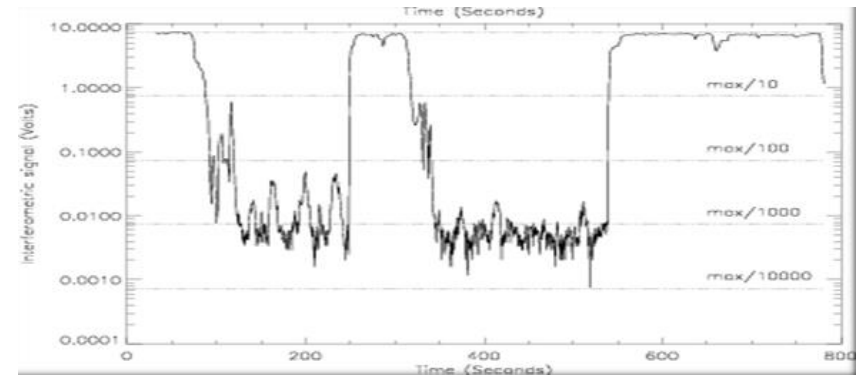
Schematic of a multiple reflection ATR system



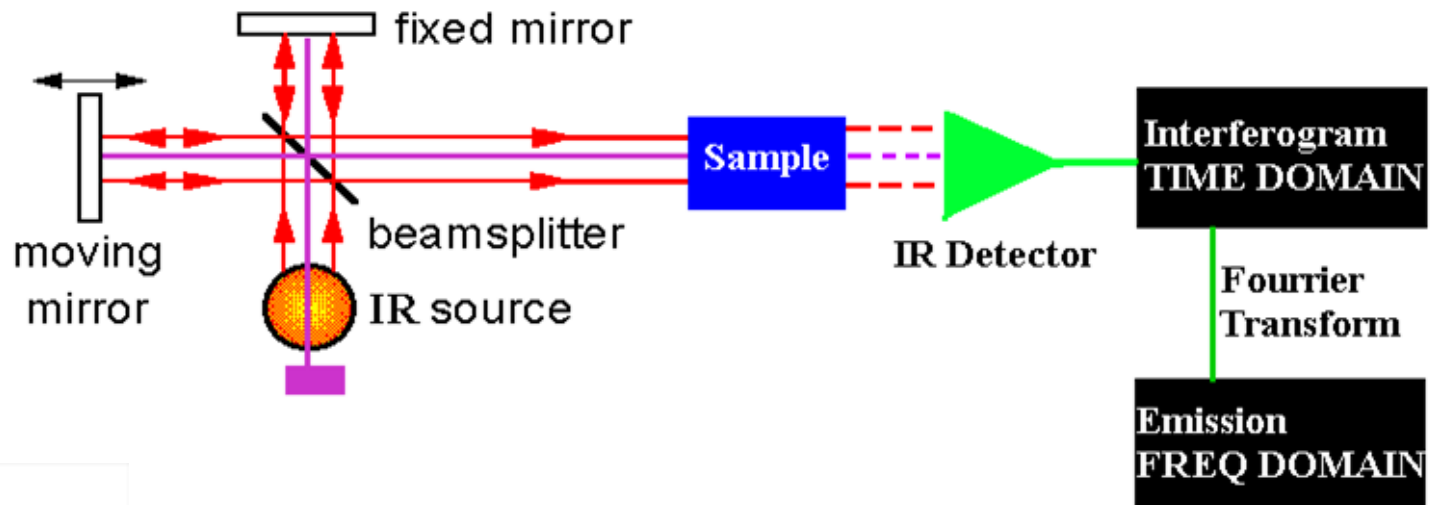
ATR
KBr technika

NaCl kyveta

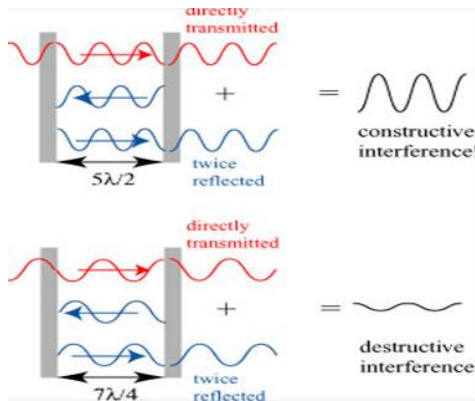
Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

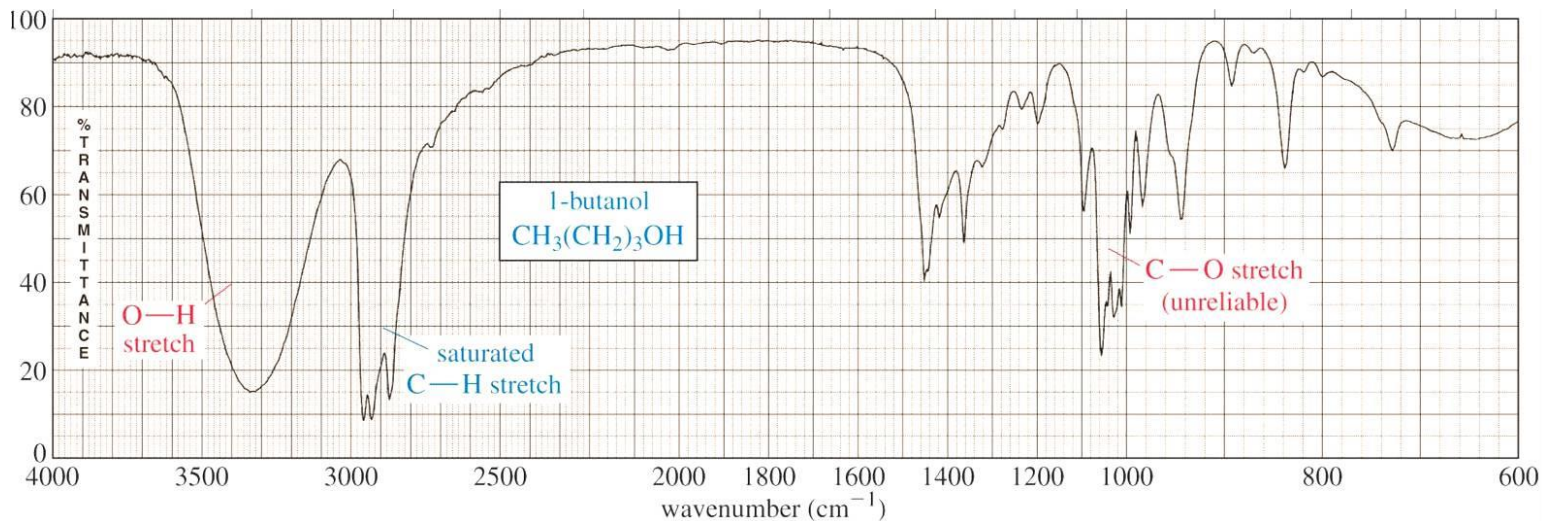


Interferogram

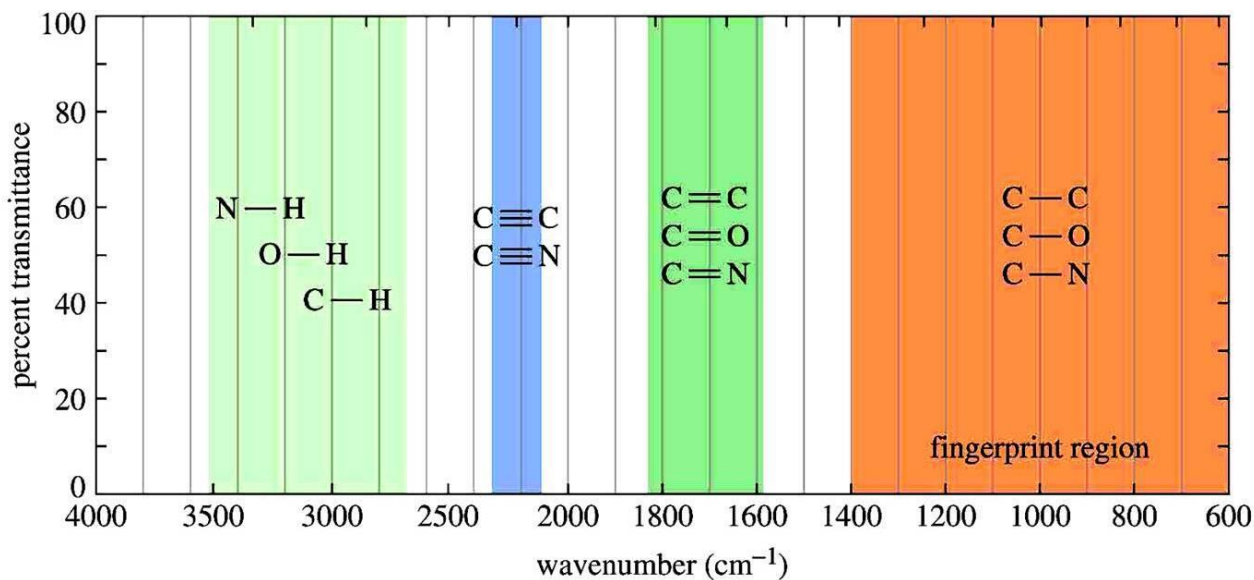


Percent Transmission { Sample Emission
Absorbance { Background Emission





Graf ukazuje oblasti spektra, kde obvykle absorbují následující typy vazeb. Například ostrý pás kolem 2200-2400 cm^{-1} by naznačoval možnou přítomnost trojné vazby C-N nebo C-C.



Infračervená spektrometrie

Terénní a mobilní zařízení



Reflektografie

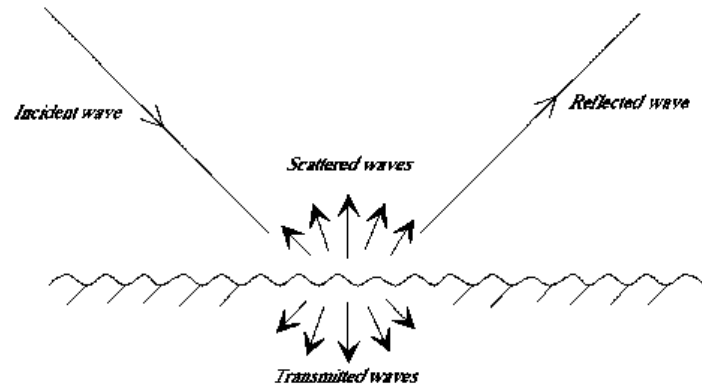


Figure 15. Case of natural environments: sum of specular reflection and diffuse reflection (volume reflection is ignored here).

Aplikace infračervené reflektografie - zviditelnění podkresby



Infračervená (IR) mikroskopie

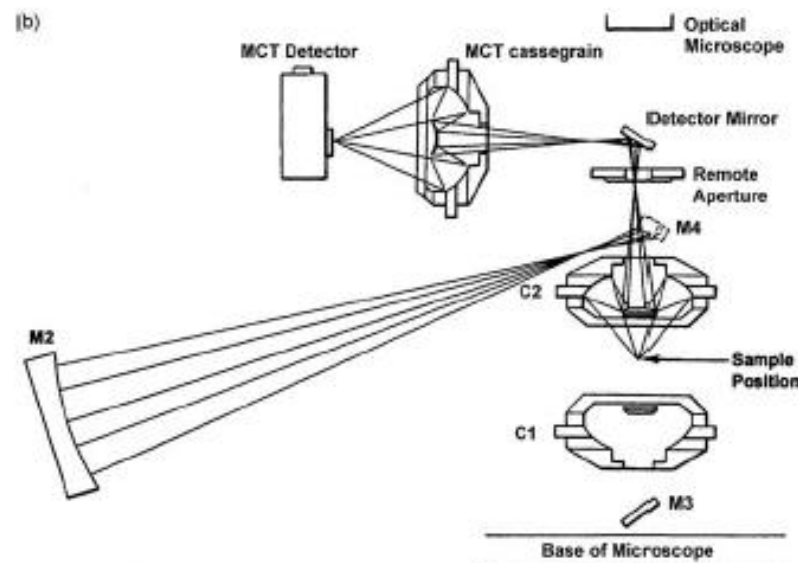
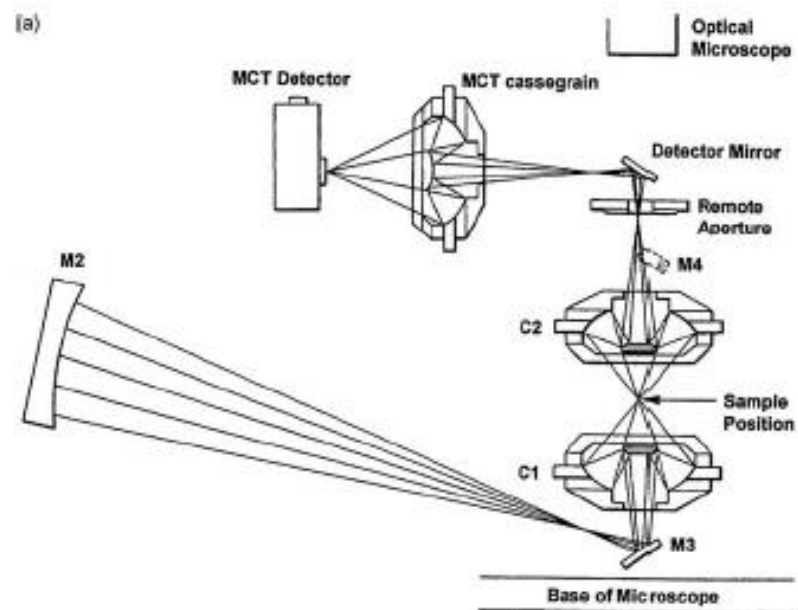
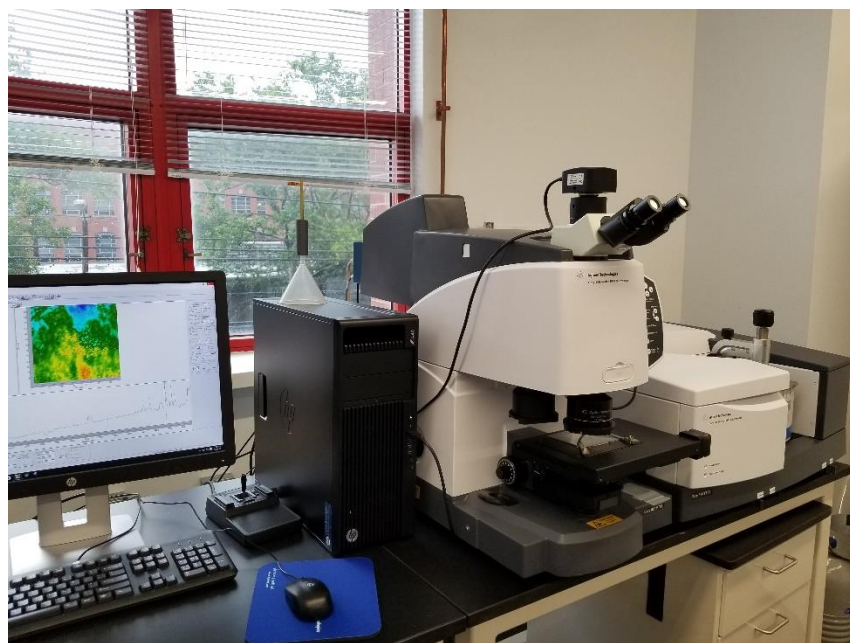


Figure 9.25 Optical paths of FTIR microscope with IR radiation: (a) transmittance; and (b) reflectance. M, mirror; C, Cassegrain lens. (Reproduced by permission of PerkinElmer Inc.)

Infračervená (IR) mikroskopie

IR obrázek vlákna z Monvelle (Monsanto)

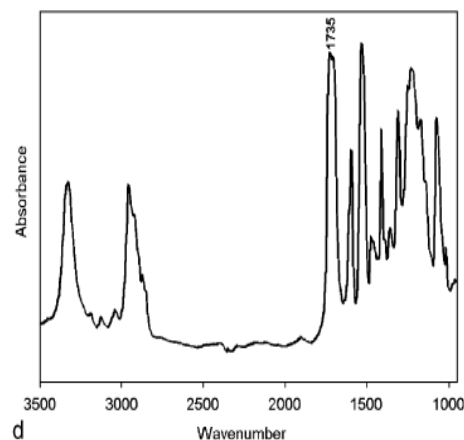
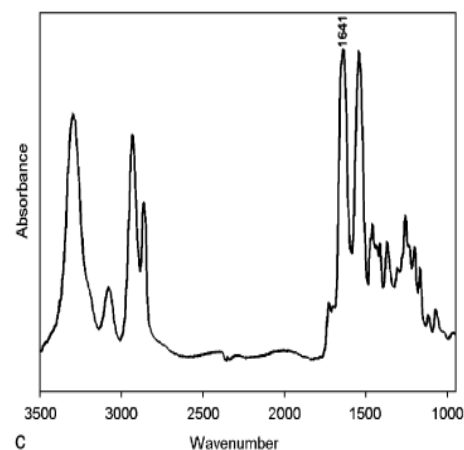
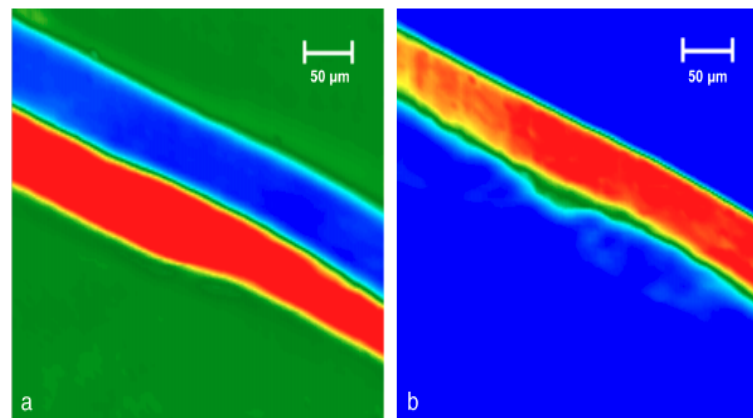
(a) zobrazení při 1641 cm^{-1}

(b) zobrazení při 1735 cm^{-1} .

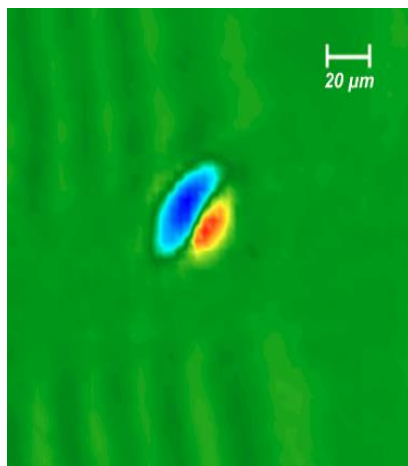
Infračervené spektrum

(c) nylon (dolní vlákno a, b)

(d) polyurethan (horní vlákno a, b)

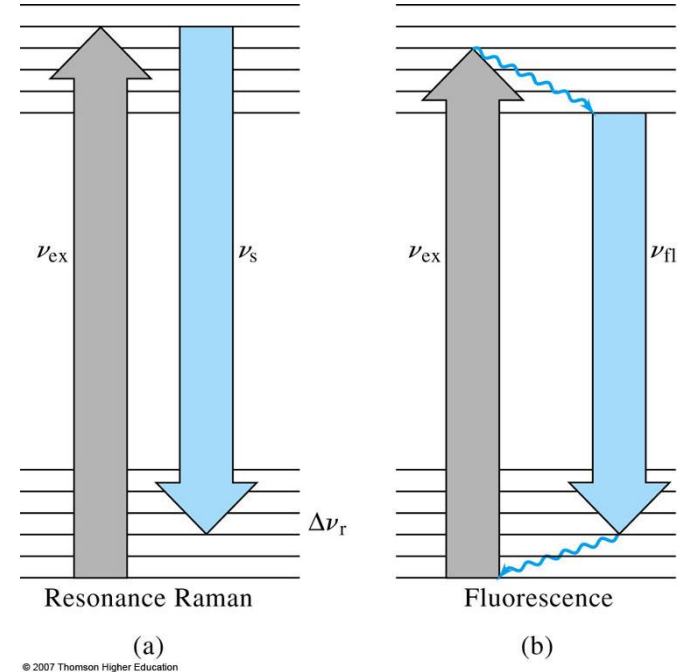
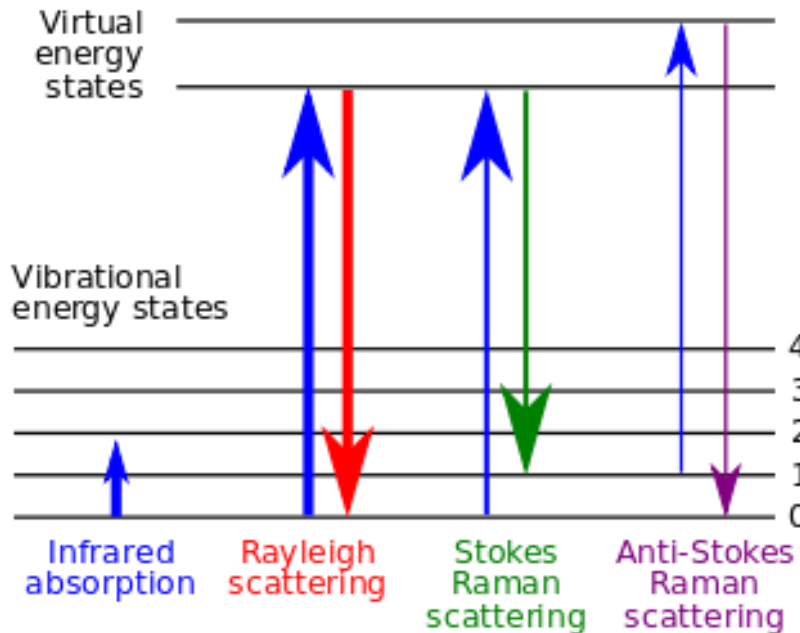


IR obrázek (1648 cm^{-1})
řezu vlákna z Monvelle
(Monsanto)



Princip Ramanovy spektrometrie

záření o určité frekvenci je molekulou rozptýleno s posuny vlnové délky dopadajícího paprsku. Pozorované frekvenční posuny souvisejí s vibračními změnami v molekule spojenými s IR absorpcí.

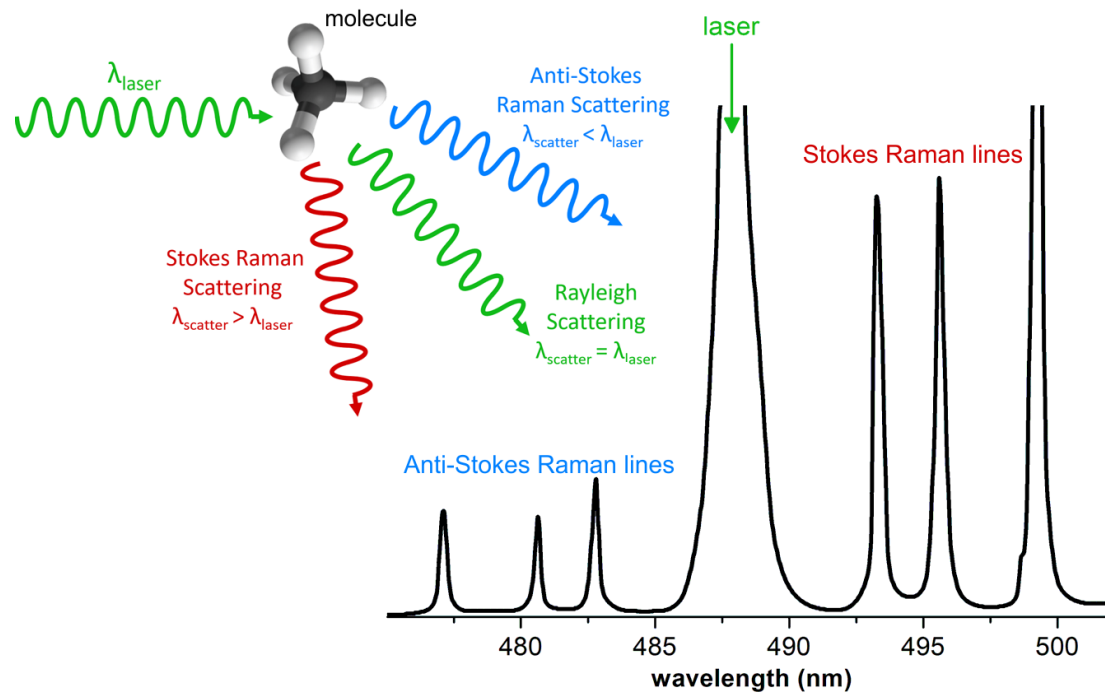
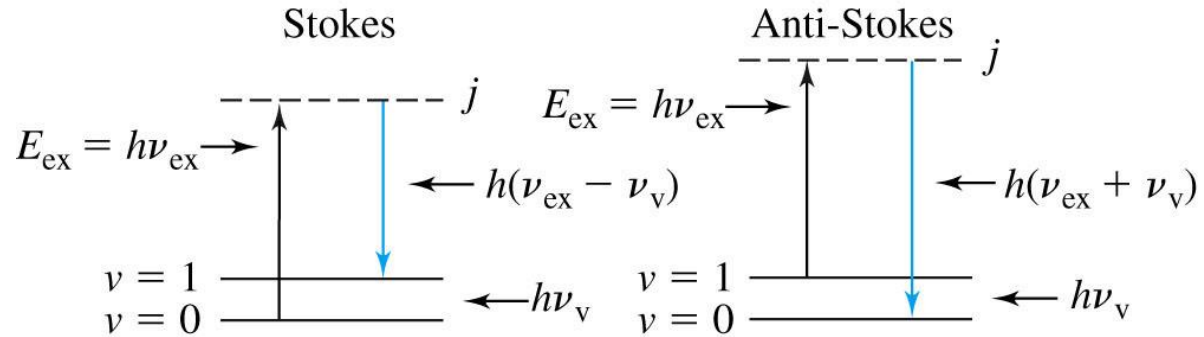


© 2007 Thomson Higher Education

Intenzita Ramanových čar je 0,001 % intenzity zdroje.

Fluorescence může překrýt Ramanovské záření

Princip Ramanovy spektrometrie



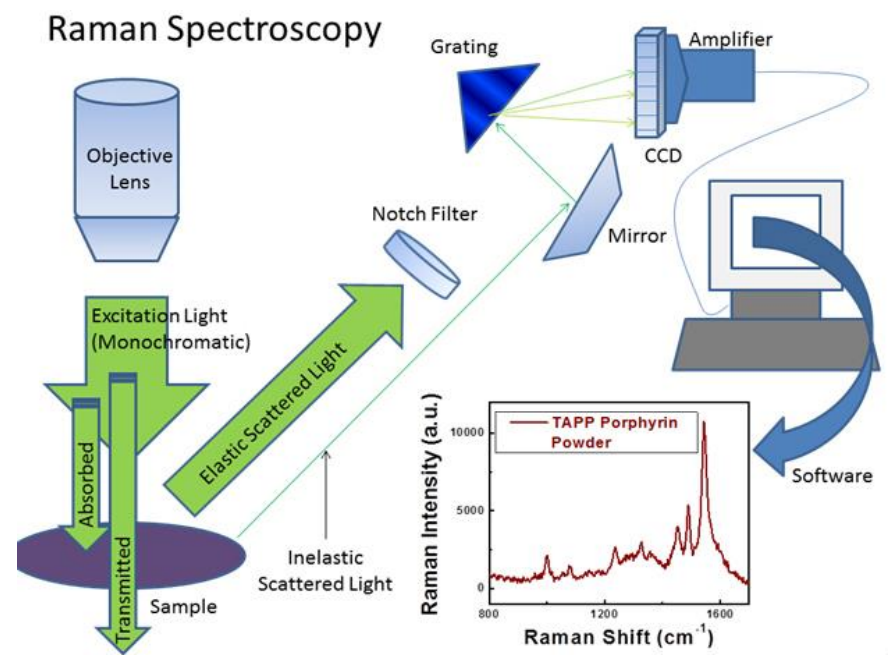
Ramanova spektrometrie

Raman Spectroscopy	IR Spectroscopy
Analysis of scattered light of the vibrating molecules	Analysis of absorption of the vibrating molecules
Vibration is Raman active if it causes a change in the polarizability	Vibration is IR active if a change in the dipole moment during the vibration occurs
Molecules may not have a dipole moment	Chemical bond must have the characteristics of an electric dipole
Water can be used as a solvent	Water cannot be used as a solvent due to intense absorption
No need for specific sample preparation	Requires specific sample preparation
Provides information of the covalent characteristics of a molecule	Provides information of the ion characteristics of a molecule
Expensive instrumentation costs are relatively high	Relatively inexpensive instrumentation

TABLE 18-1 Some Common Laser Sources for Raman Spectroscopy

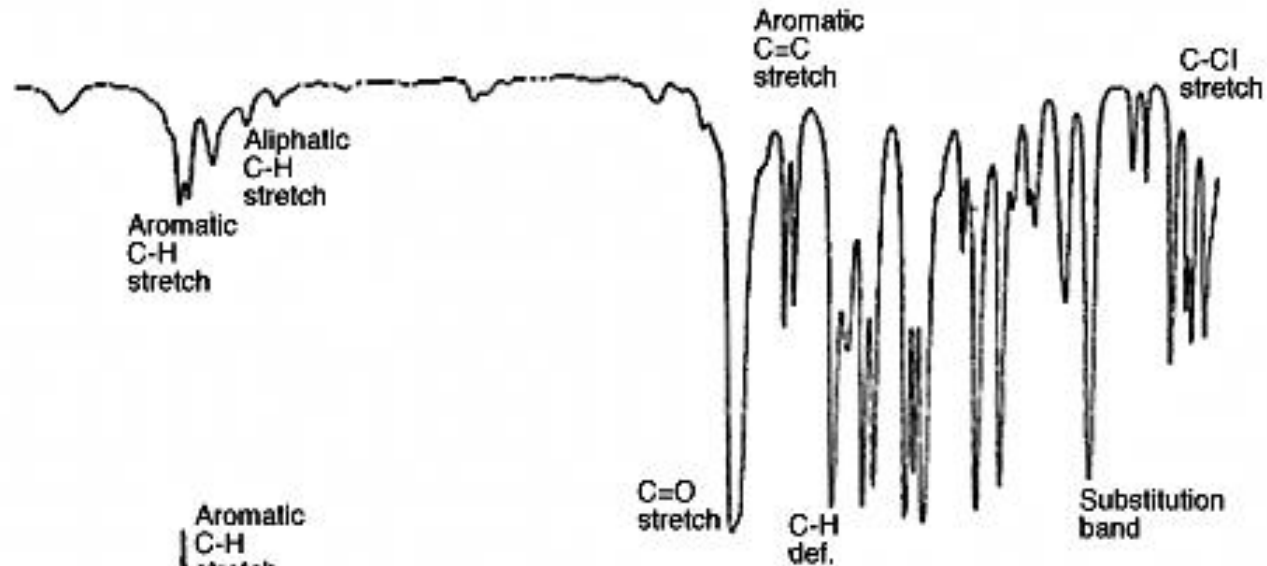
Laser Type	Wavelength, nm
Argon ion	488.0 or 514.5
Krypton ion	530.9 or 647.1
Helium-neon	632.8
Diode	785 or 830
Nd-YAG	1064

© 2007 Thomson Higher Education

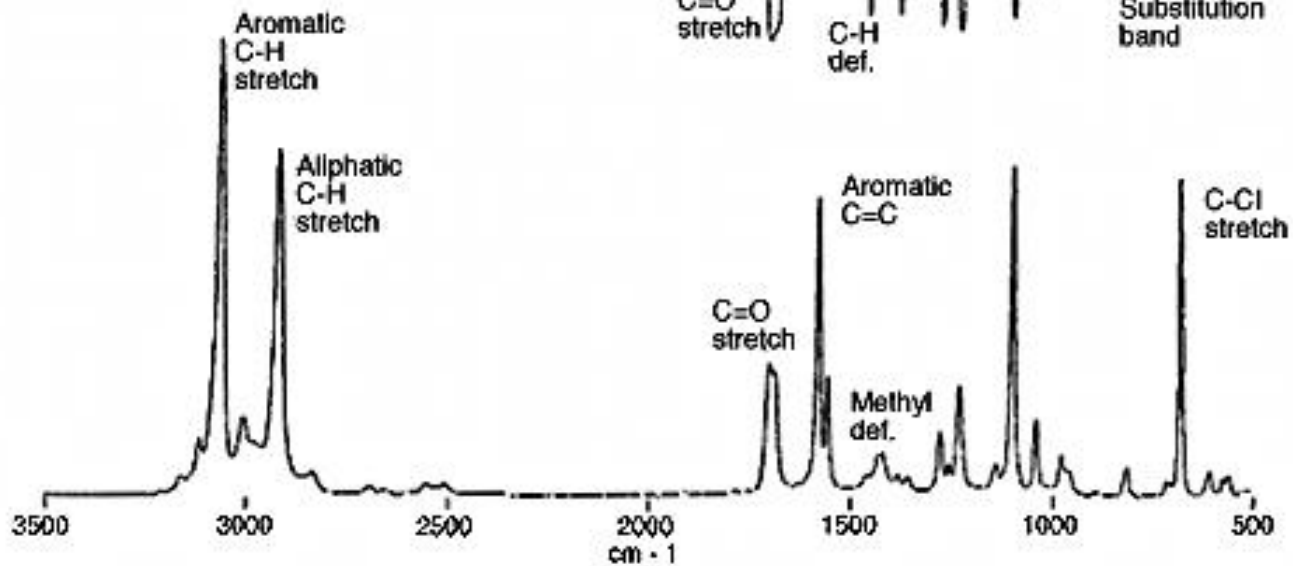


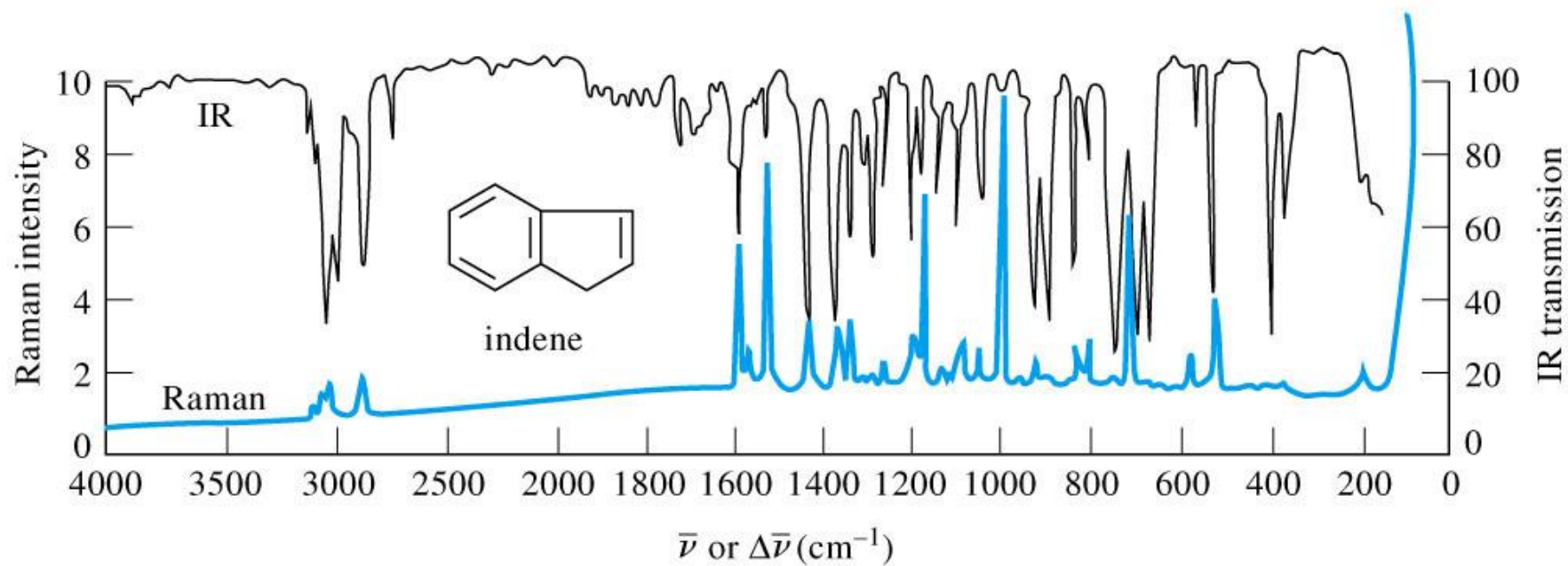
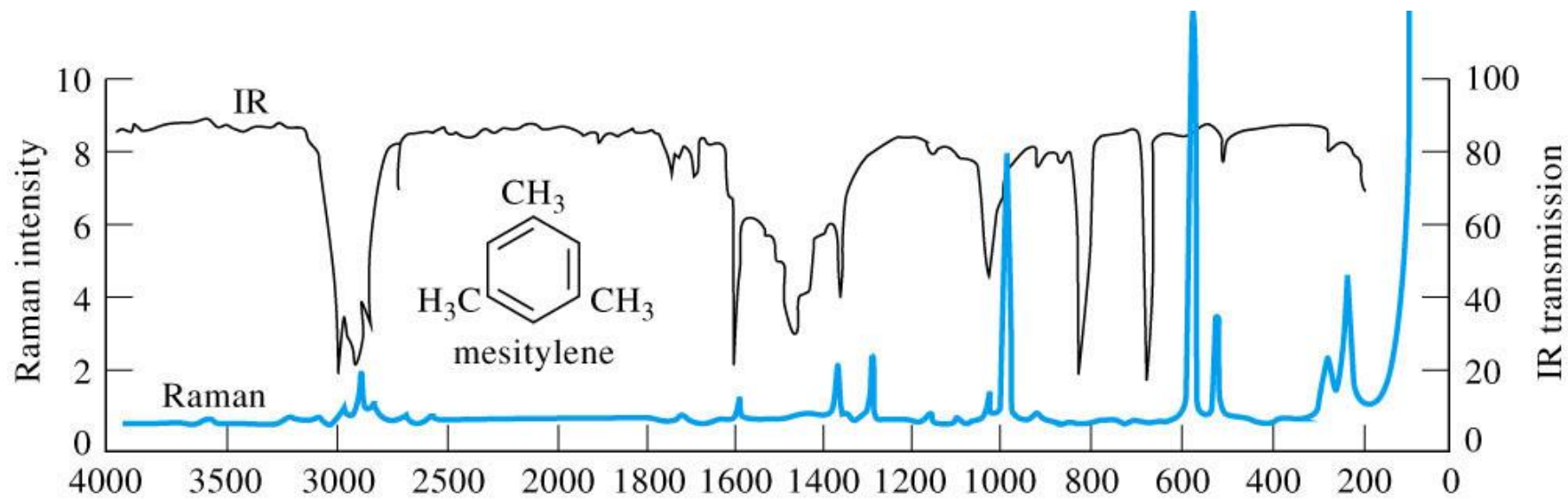
Raman vs. FTIR

FT IR

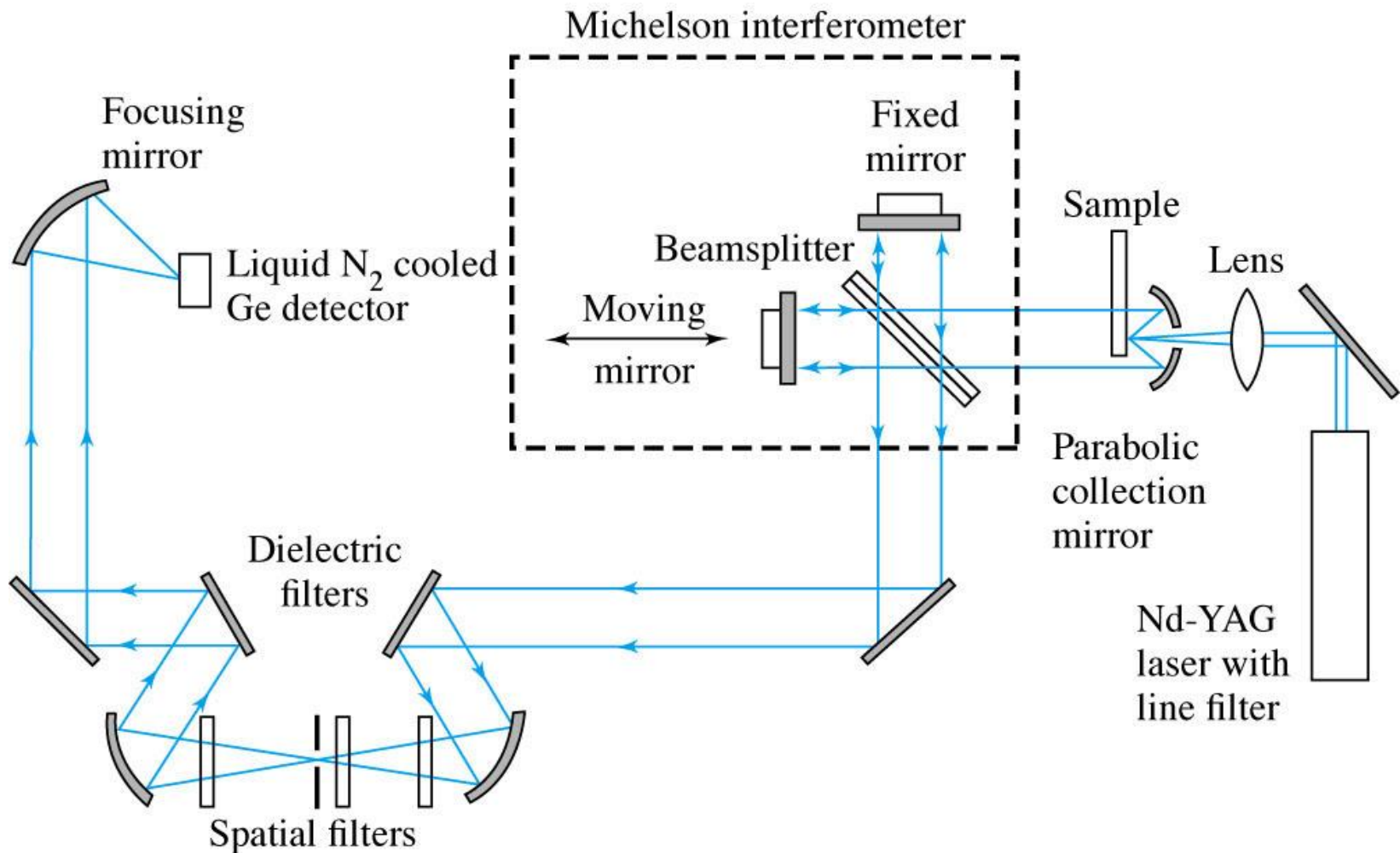


(FT) Raman





Ramanova spektrometrie s Fourierovou transformací (FT Raman spectrometry)

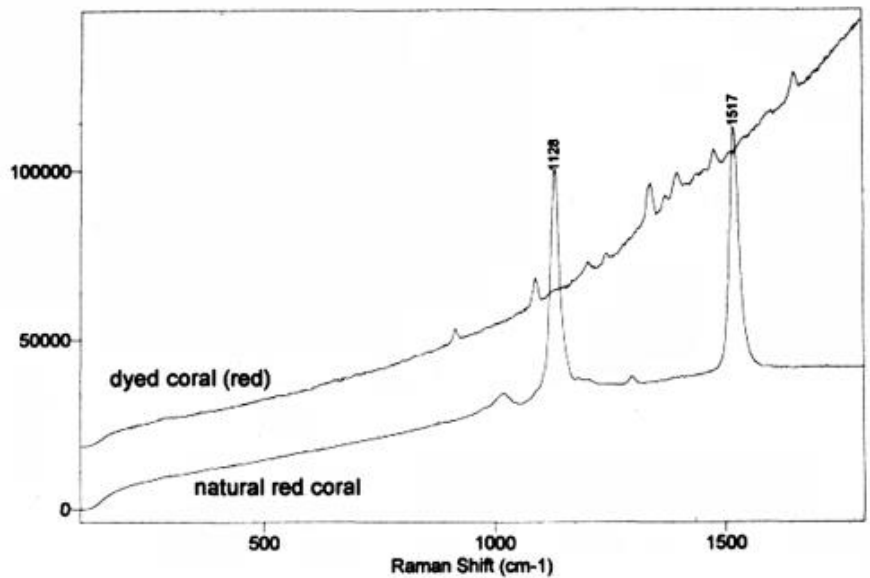
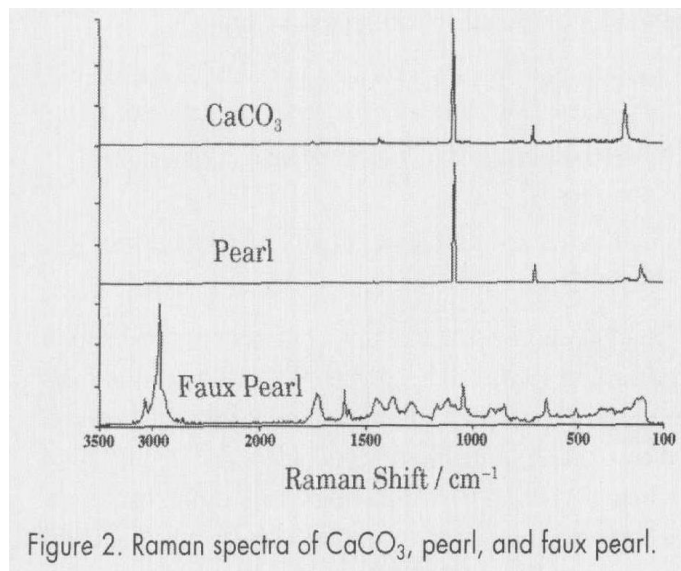


Rozpoznání imitací

Přírodní barevné korály (karoten)

Barvené korály

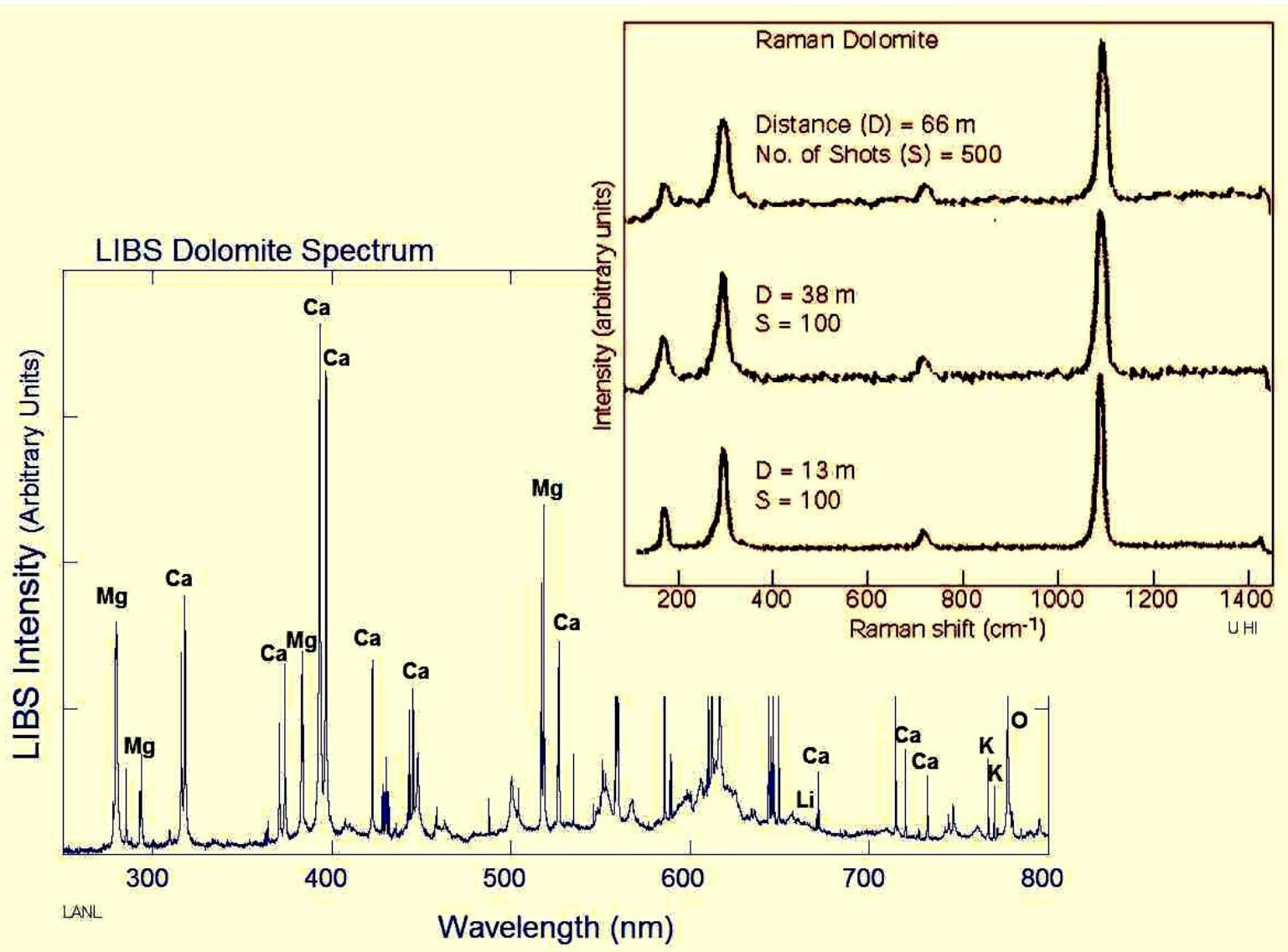
Imitace korálů



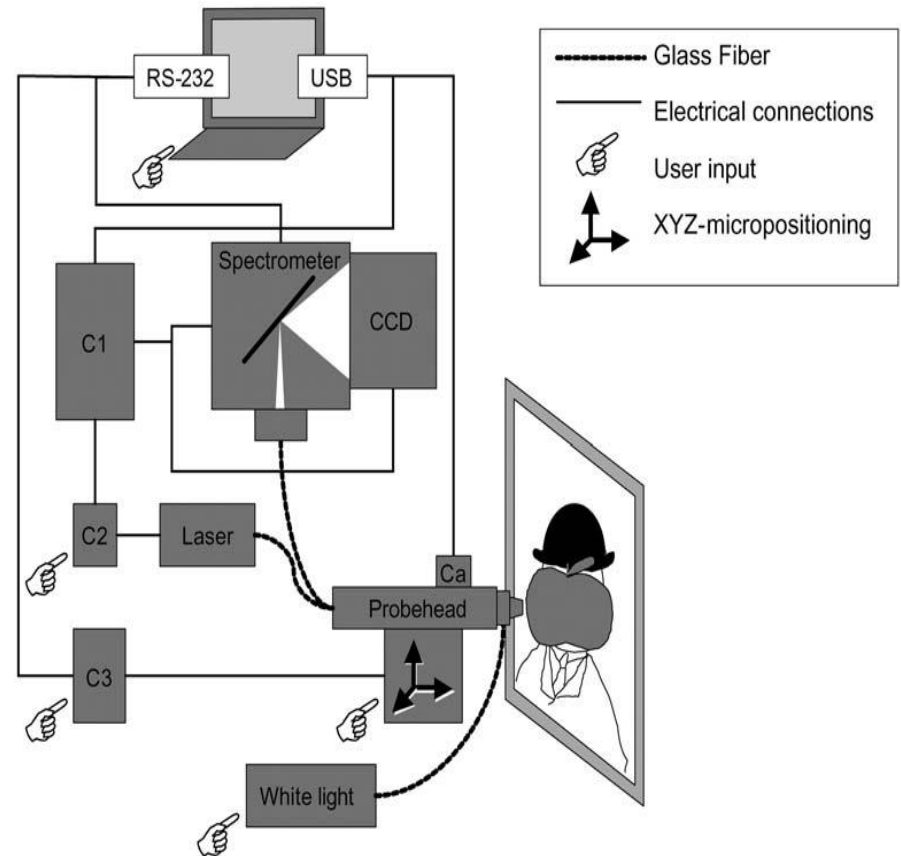
Raman + FTIR mikroskopie



Kombinace Raman + LIBS



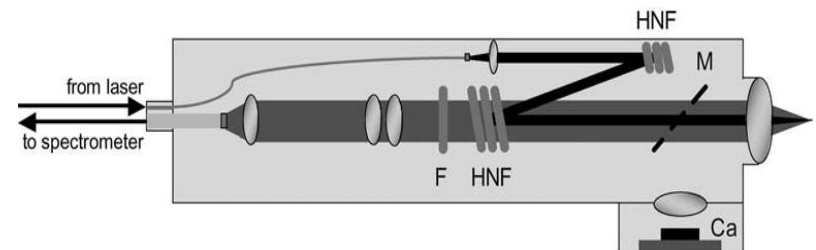
Mobilní zařízení pro Ramanovu spektrometrii



M : 95% propustné zrcadlo pro vizualizaci plochy kamerou (*Ca*).

HNF : holografické filtry odrážející laserový paprsek a propouští ramanovsky posunuté záření (Stokes)

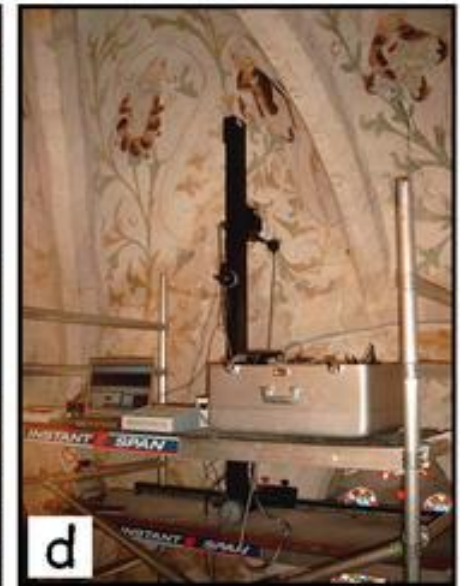
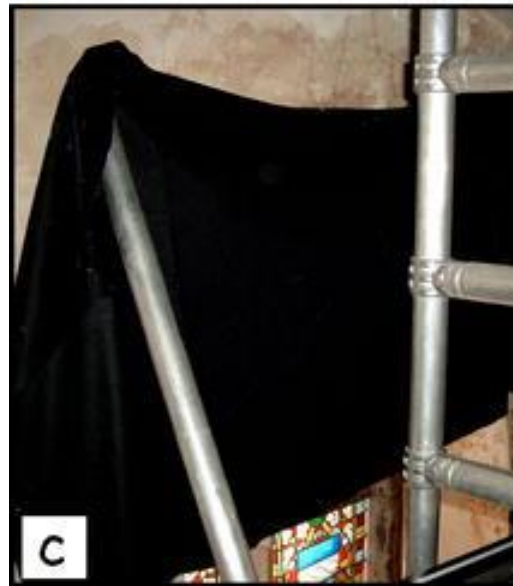
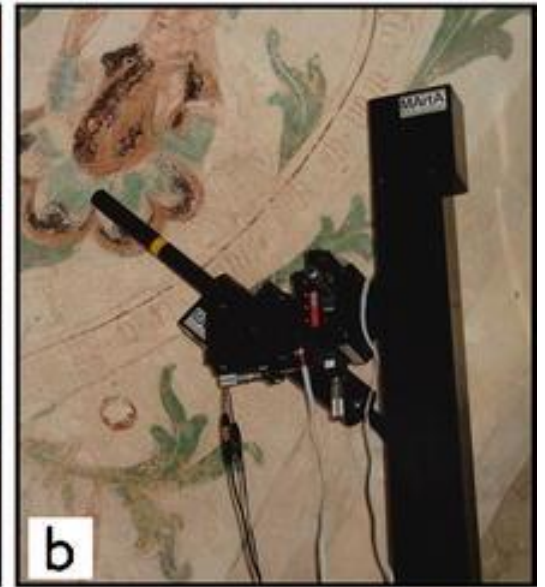
F filtry pro anti-Stokesovskou část spektra



Ramanova spektrometrie

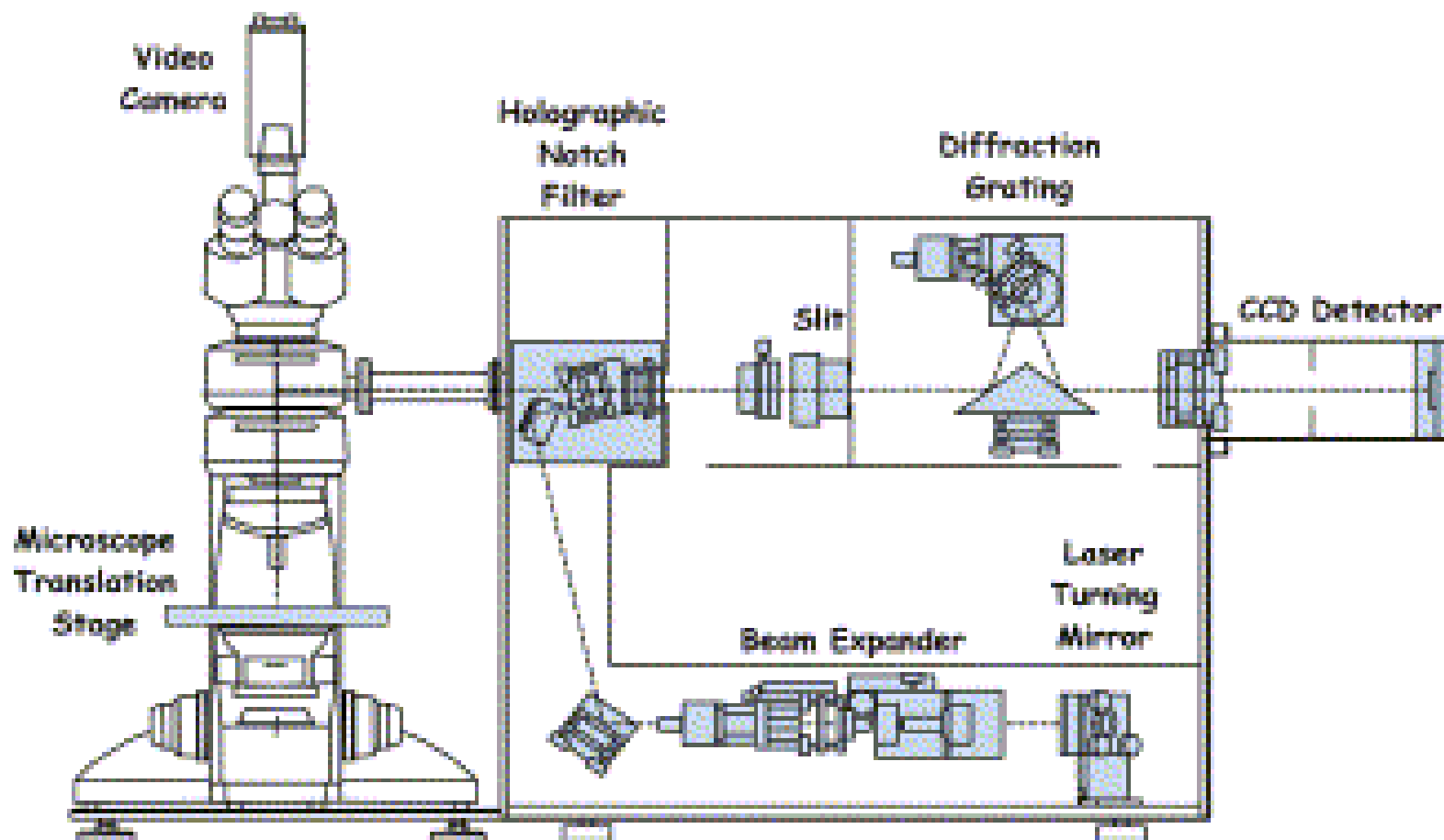
Terénní a mobilní zařízení





Analýza nástěnných maleb (kaple Ponthoz.)

Ramanova mikroskopie



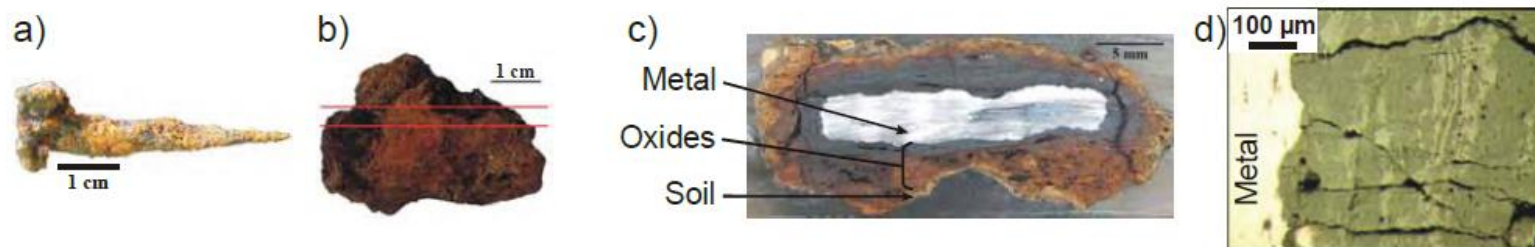


Fig. 1. Examples of studied excavated objects. a) nail, b) plate, c) cross-section of the whole corrosion system, d) micrograph of the corrosion layers (sample Cab21h, Cabaret site).

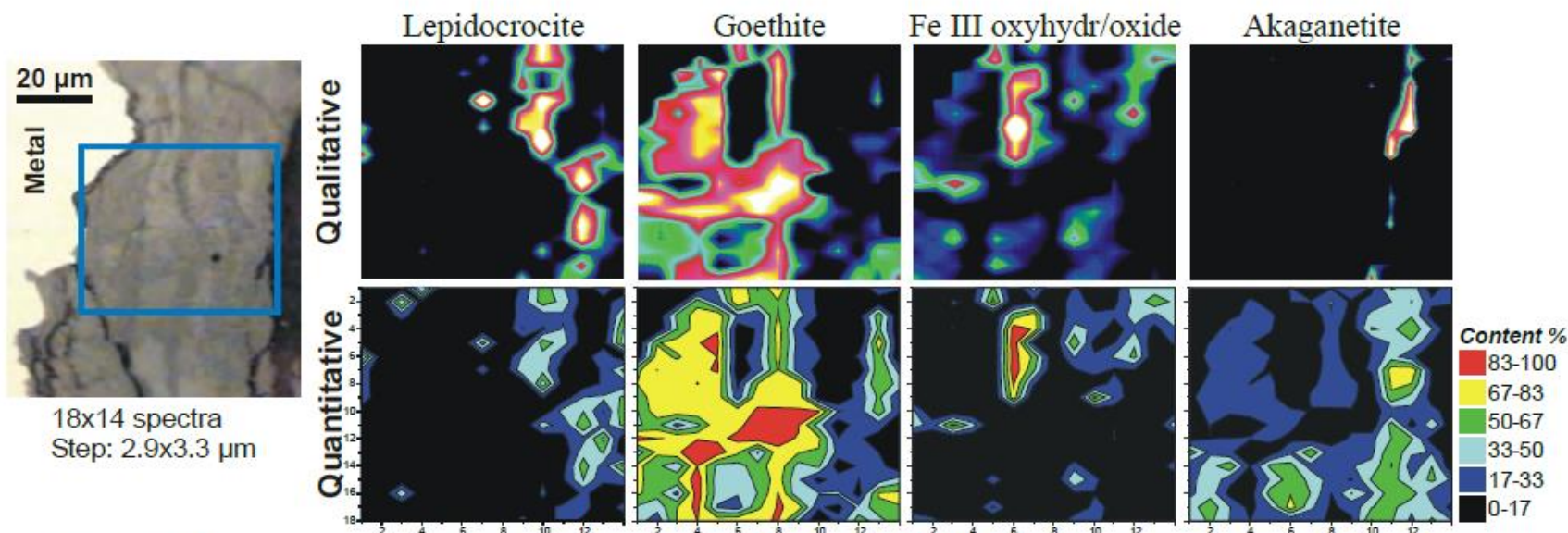
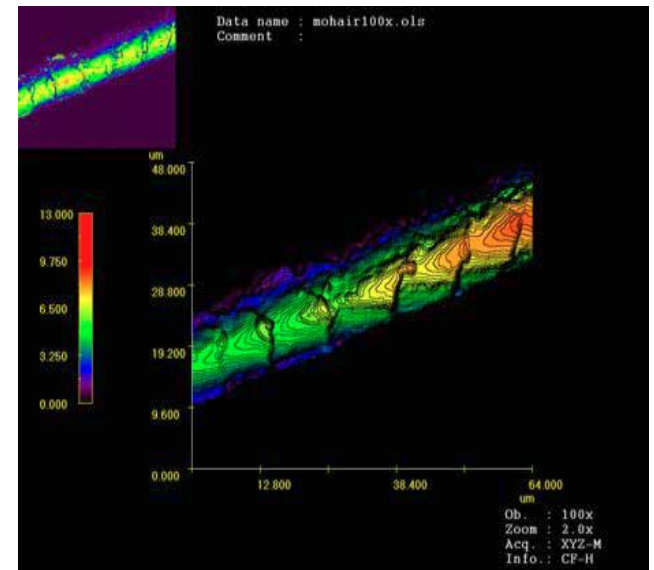
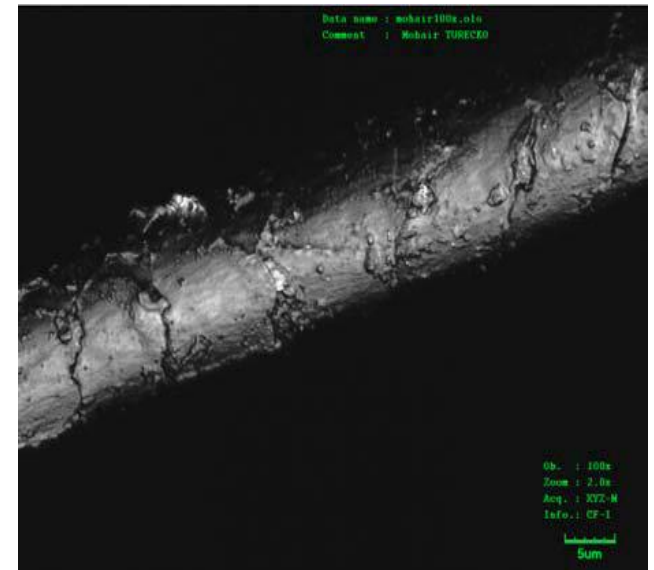
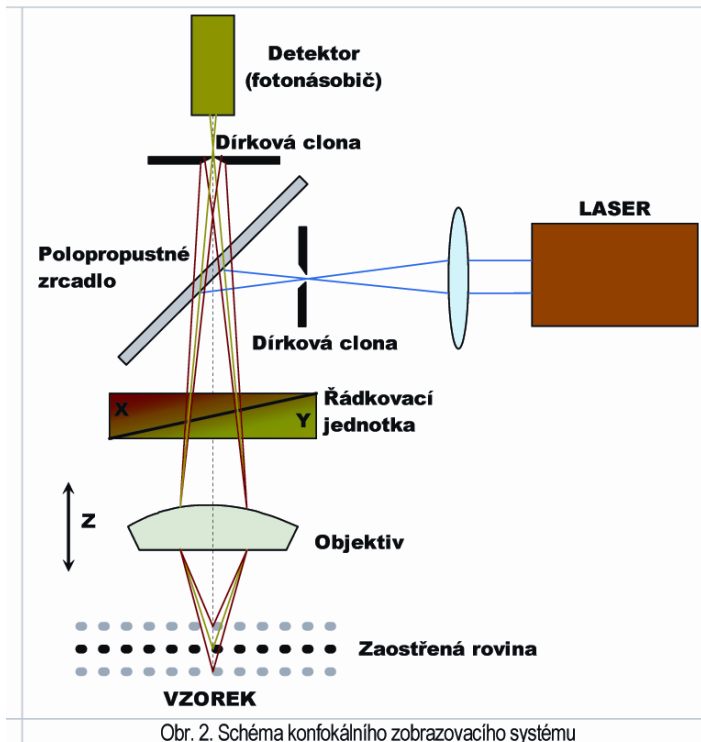


Fig. 9. Raman structural imaging (sample Am IVE110, Amiens, obj. x50) with the comparison of phase mapping between qualitative treatment (from spectrum region of interest) and semi-quantitative results from spectral decomposition.

Konfokální mikroskopie

Světelným zdrojem je laserové záření. Konfokální mikroskop poskytuje mimořádně ostrý, kontrastní, vysoce informativní obraz s vysokým rozlišením. Struktury nacházející se nad a pod rovinou fokusace nemají téměř žádný vliv na kvalitu obrazu. Hloubka ostrosti je vždy minimální.



CM 3D Mikroskopický snímek vlákna mohérové vlny (Turecko) – objektiv 100x a 2násobný zoom

Konfokální Ramanova mikroskopie

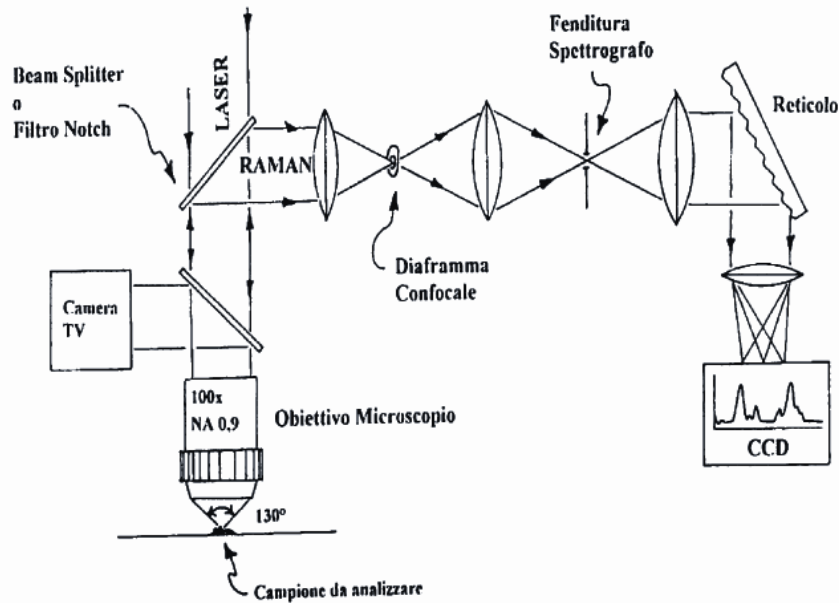
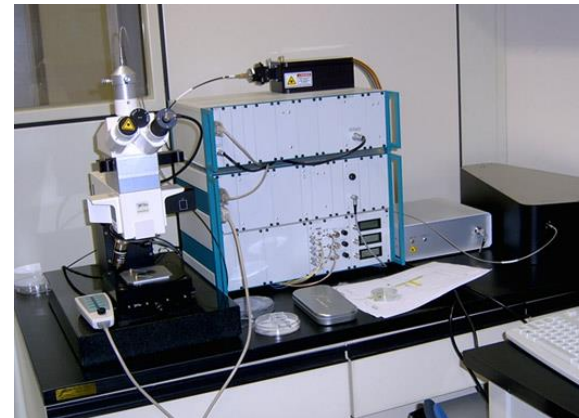


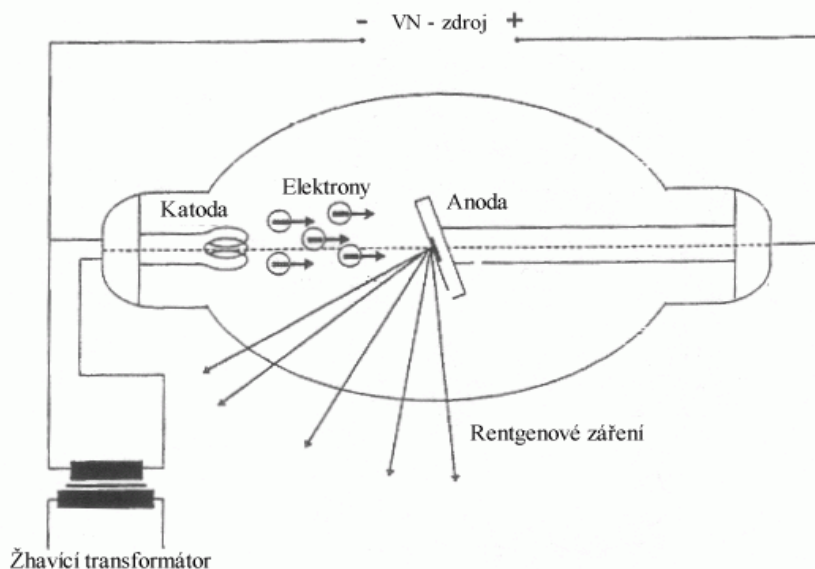
Figure 3. Scheme of confocal Raman apparatus.



Rentgenové záření

Rentgenové záření je elektromagnetické vlnění, jehož vlnové délky leží v intervalu 10^{-8} m až 10^{-12} m. Vzniká v rentgenové lampě (rentgence) při přeměně energie rychle se pohybujících elektronů na energii elektromagnetického záření

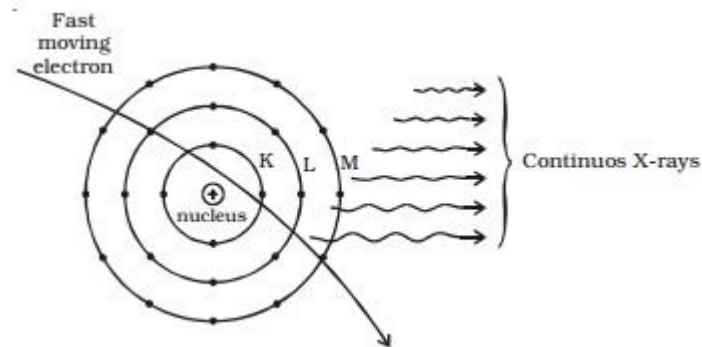
Rentgenové záření vzniká změnami elektromagnetického pole v atomovém obalu (rozměry atomu $10^{-8} - 10^{-10}$ m)



Druhy rentgenového záření:

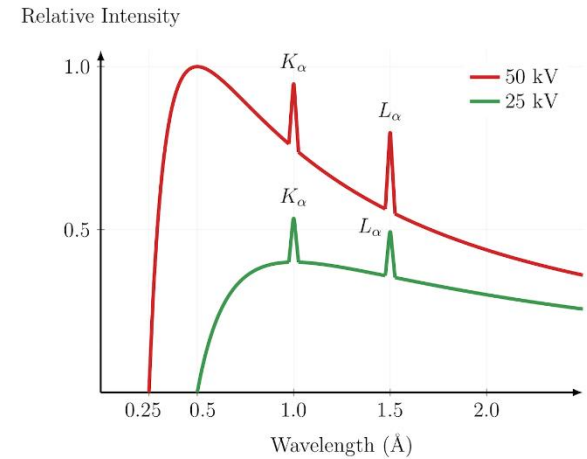
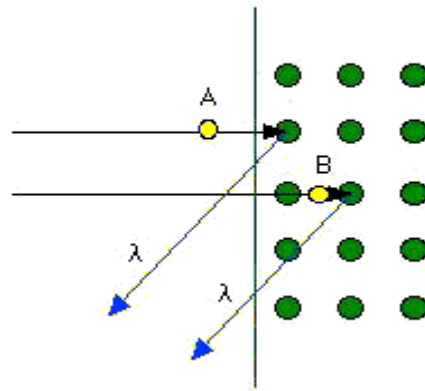
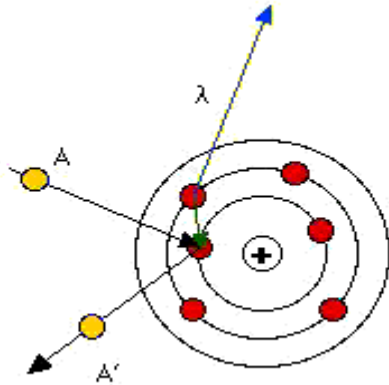
charakteristické (čárové)

brzdné (spojité)



Charakteristické rentgenové záření

vzniká v důsledku přeměny energie ve vnitřních slupkách elektronového obalu atomu. Spektrum má čárové a poloha spektrálních čar je pro daný prvek charakteristická



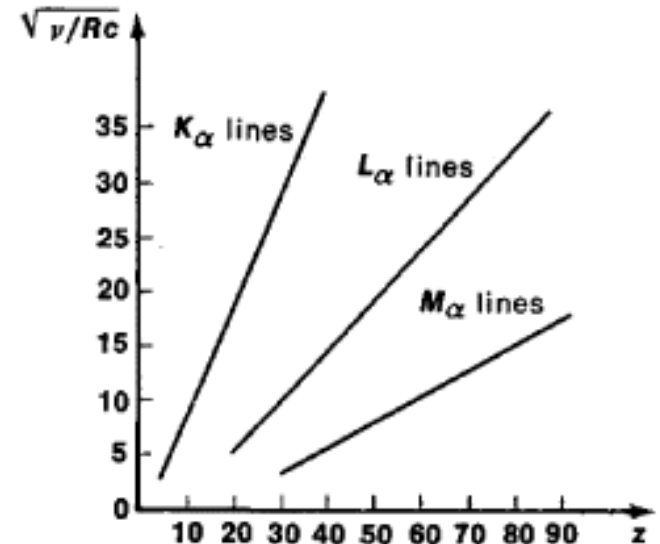
Moseleyho zákon

Vztah mezi vlnovou délkou (frekvencí) rentgenového záření produkovaného chemickými prvky a jejich atomovým číslem.

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b)$$

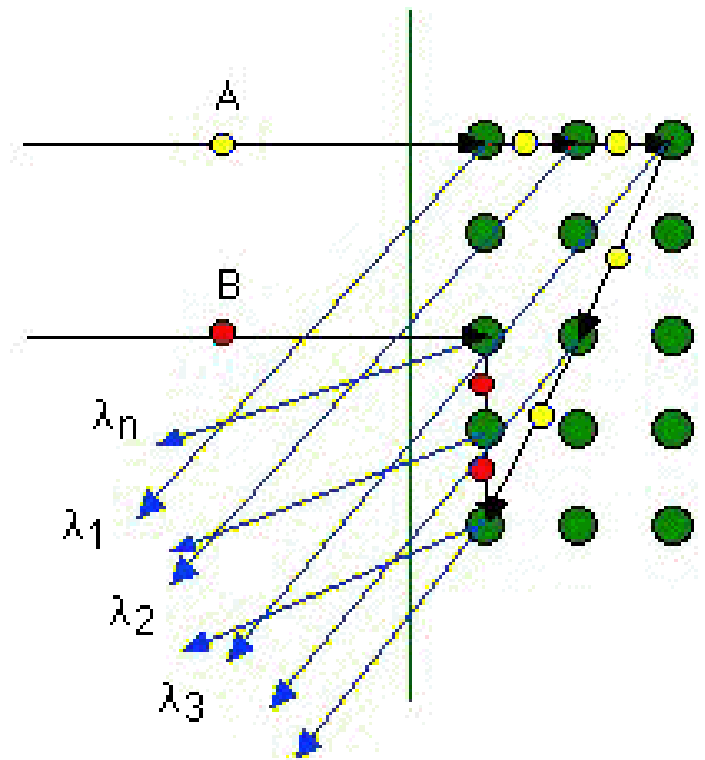
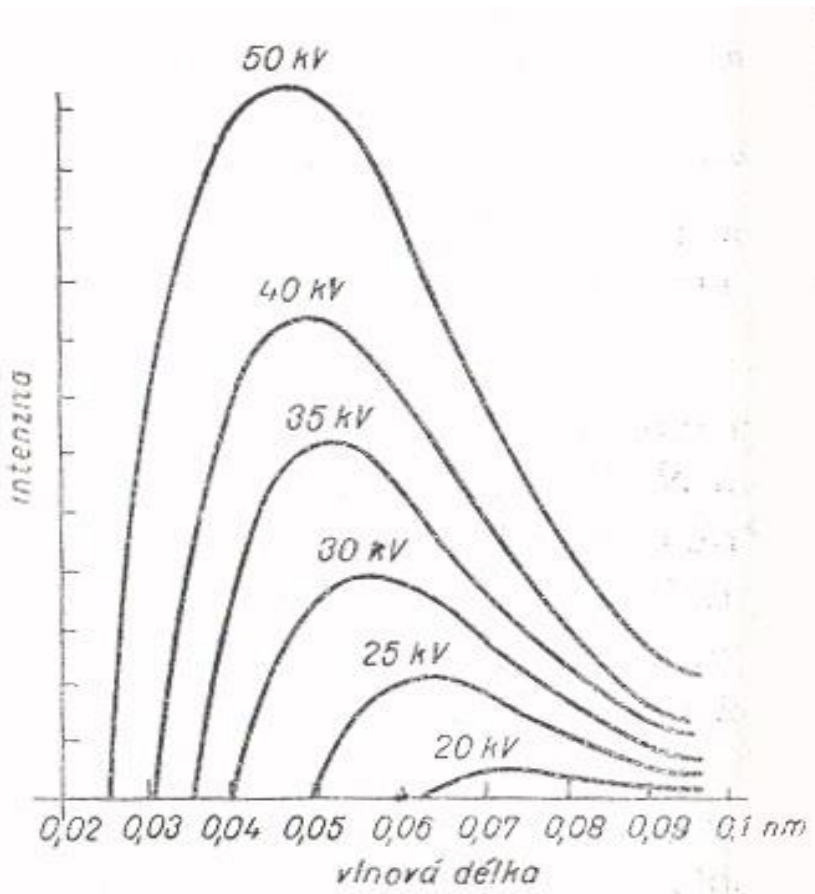
a, b jsou charakteristické (materiálové) konstanty

Z je atomové číslo prvku



Brzdné rentgenové záření (Bremmstrahlung)

vzniká jako důsledek náhlé změny rychlosti elektronů dopadajících na povrch kovu (anodu rentgenky). Spektrum je spojité.



Rentgenová fluorescenční analýza (XRF)

Rentgenová

Radionuklidová

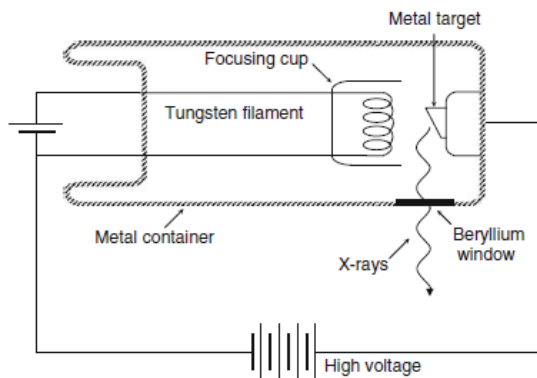
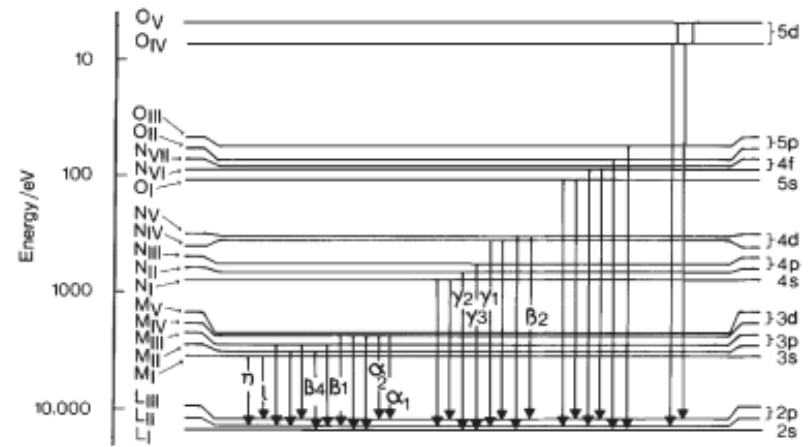
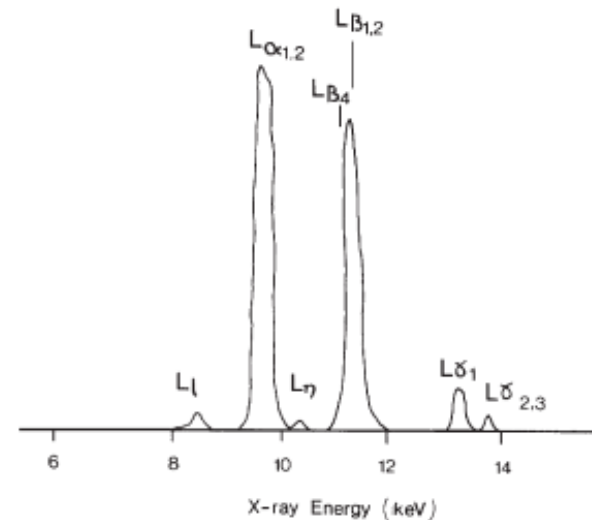


Fig. 37.1 X-ray tube ("Fundamentals of Physics", Second Edition Extended, David Halliday and Robert Resnick, copyright 1981, Reproduced with permission of John Wiley & Sons, Inc.)



a



b

Figure 2.8 Electronic transitions giving rise to the L spectrum of gold. The L spectrum is considerably more complicated with three main lines normally resolved as shown in the accompanying spectrum – L_{α} (arising from two transitions), L_{β} (with up to 17 contributing transitions) and L_{γ} (up to 8 transitions), plus a number of 'forbidden' transitions. (After Jenkins, 1974; Fig. 2-11. © John Wiley & Sons Limited. Reproduced with permission.)

Vlnově disperzní

Energiově disperzní

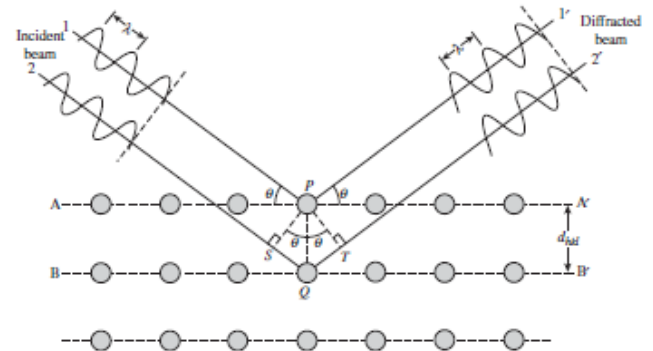
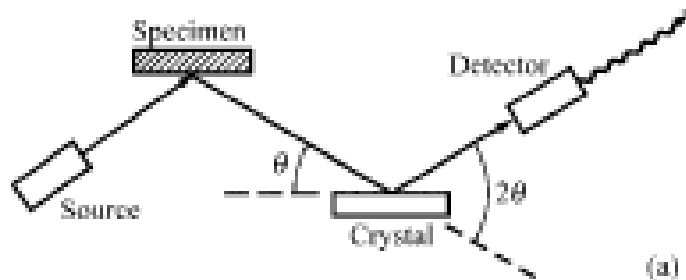
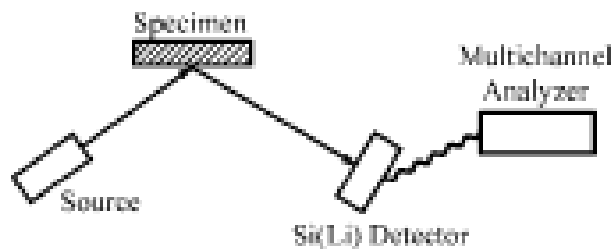
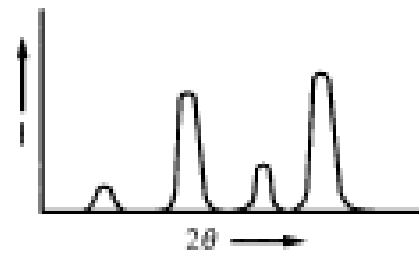


Figure 2.6 Bragg diffraction by crystal planes. The path difference between beams 1 and 2 is $SQ + QT = 2PQ \sin\theta$. (Reproduced with permission from W.J. Callister Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th ed., John Wiley & Sons Inc., New York. © 2006 John Wiley & Sons Inc.)



(a)



(b)

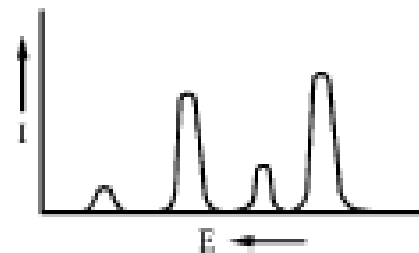
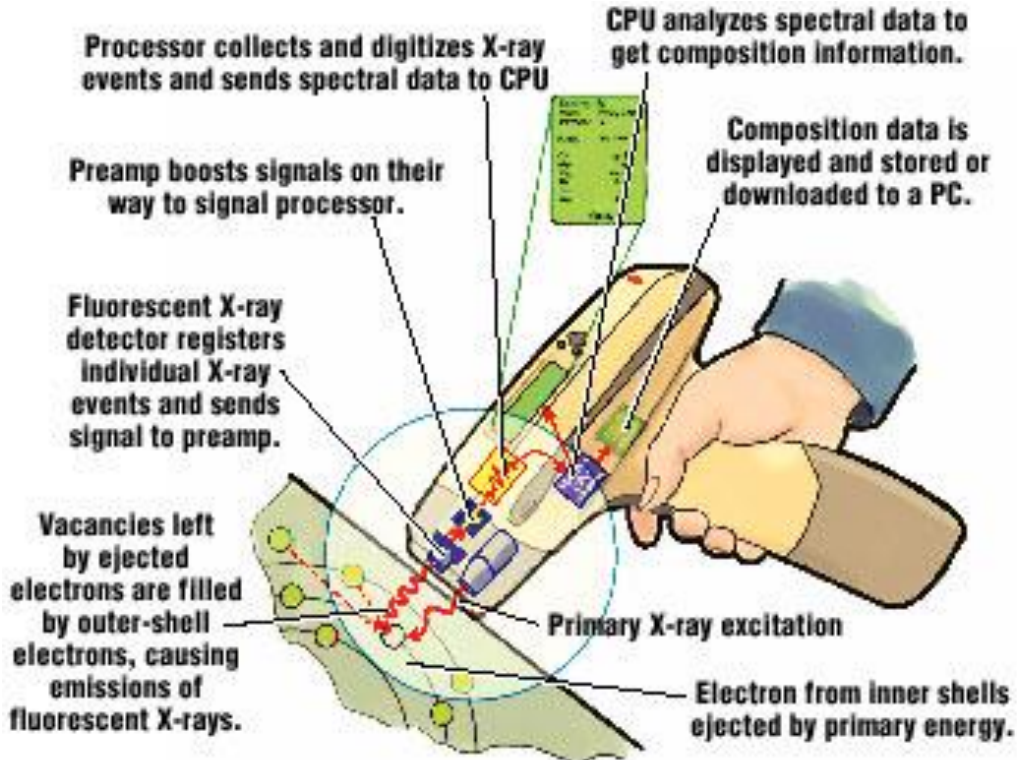


Figure 6.6 Main components and dispersive spectra of: (a) WDS; and (b) EDS.

Portable X-Ray Fluorescence (PXRF)



Rentgenová difrakční analýza (XRD)

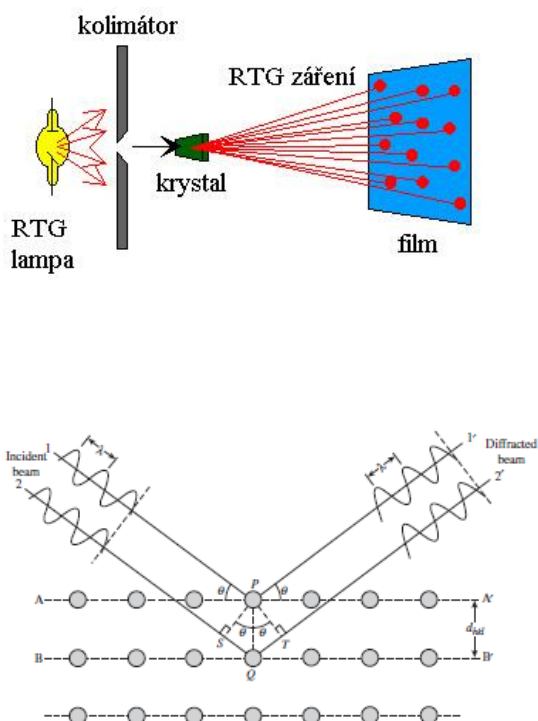


Figure 2.6 Bragg diffraction by crystal planes. The path difference between beams 1 and 2 is $SQ + QT = 2PQ \sin \theta$. (Reproduced with permission from W.J. Callister Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, © 2006 John Wiley & Sons Inc.)

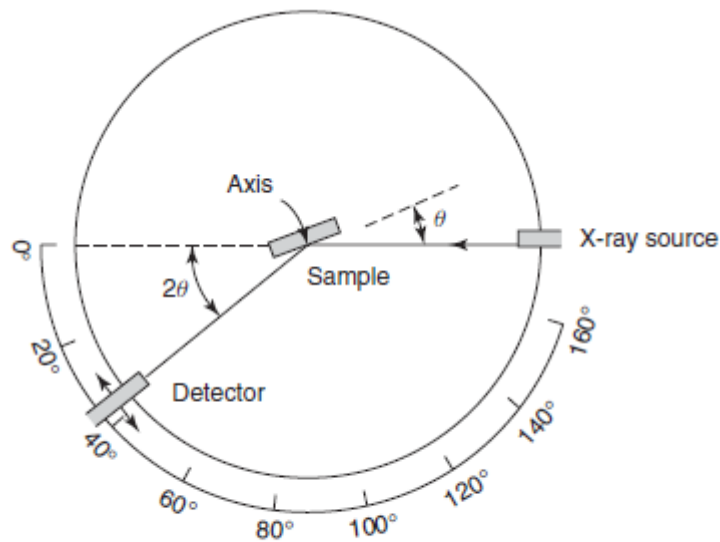
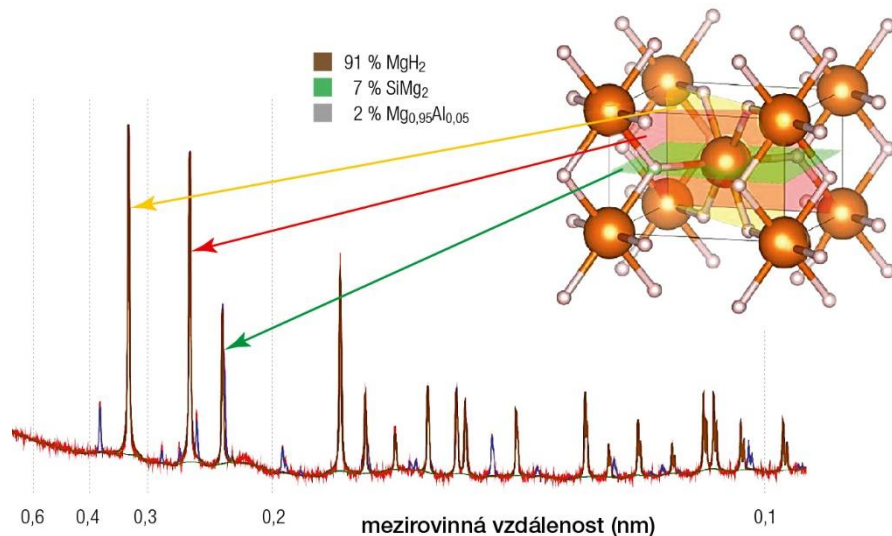


Figure 6.2 Schematic diagram of a XRD diffractometer

Elektronová mikrosonda

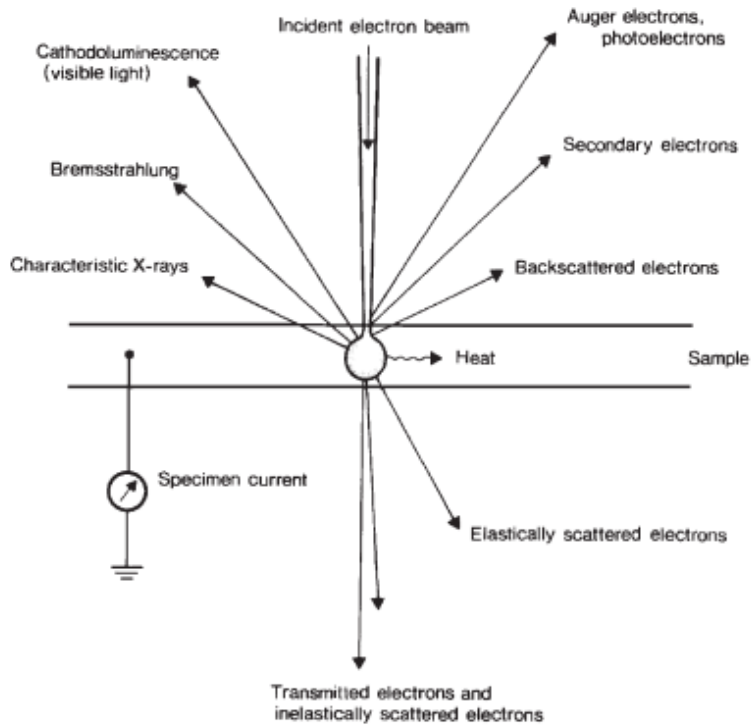


Figure 2.12 Interaction of primary electrons with a thin solid sample, showing the various processes which can take place. (After Woldseth, 1973; Fig. 4-1.)

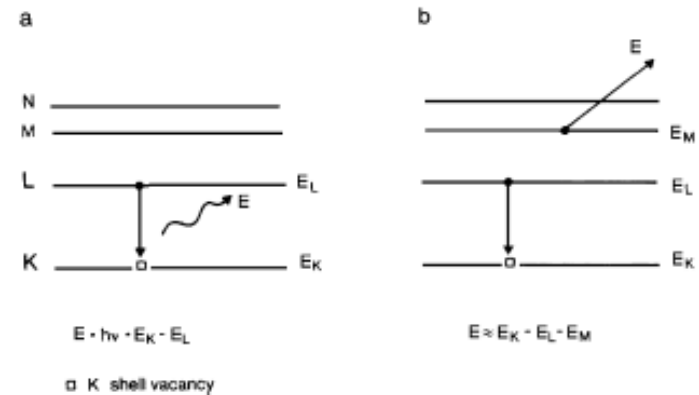
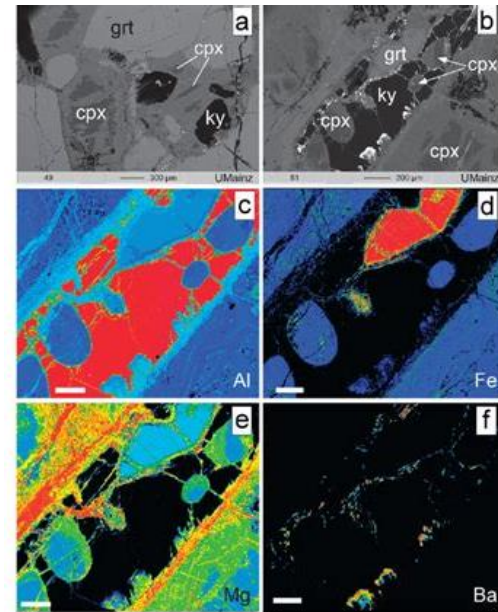


Figure 2.6 The X-ray emission and Auger processes. An inner vacancy in the K shell de-excites via one of two competing processes – (a) X-ray emission, in which an L electron drops down and the excess energy is carried away by an X-ray photon, or (b) the Auger process, in which an L electron drops down, but the excess energy is carried away by a third electron – in this case from the M shell.

Elektronová mikroskopie

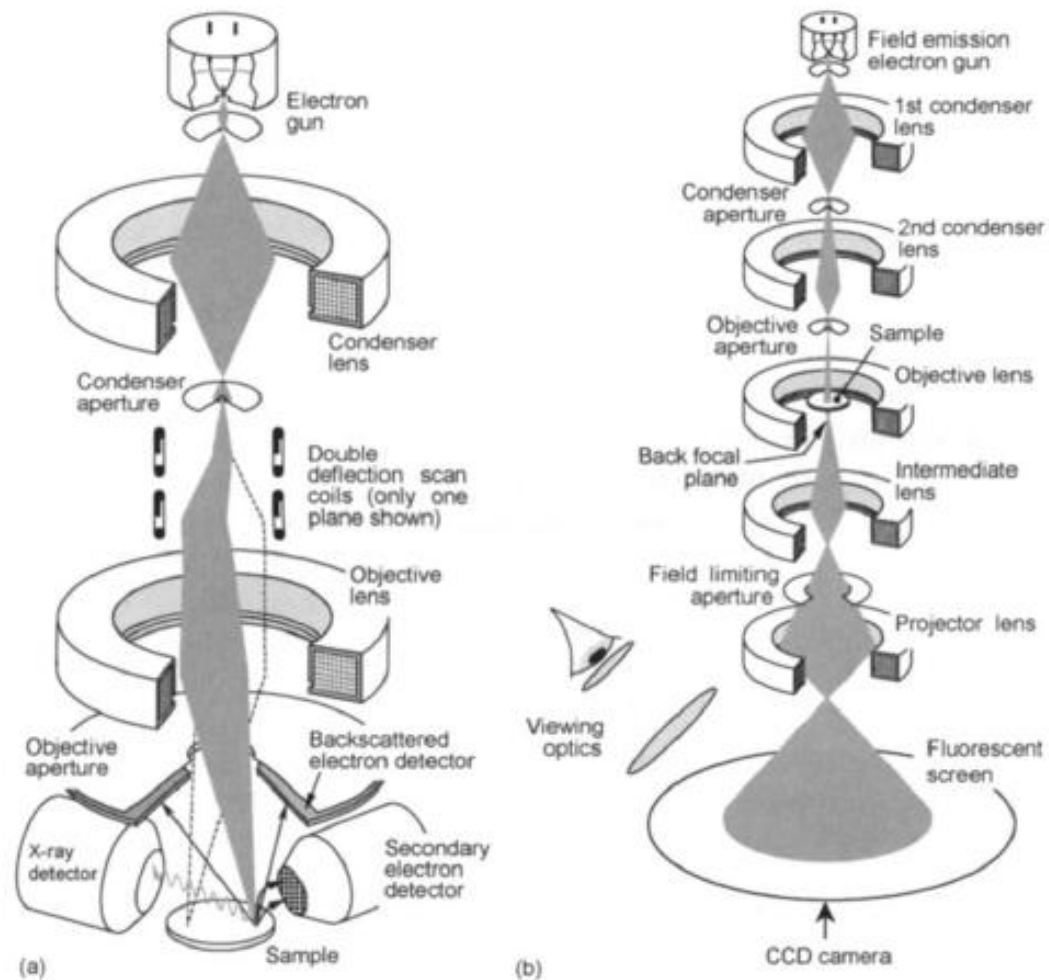


Fig. 3.1. General types of electron microscope. (a) Scanning electron microscope (SEM); (b) transmission electron microscope (TEM).

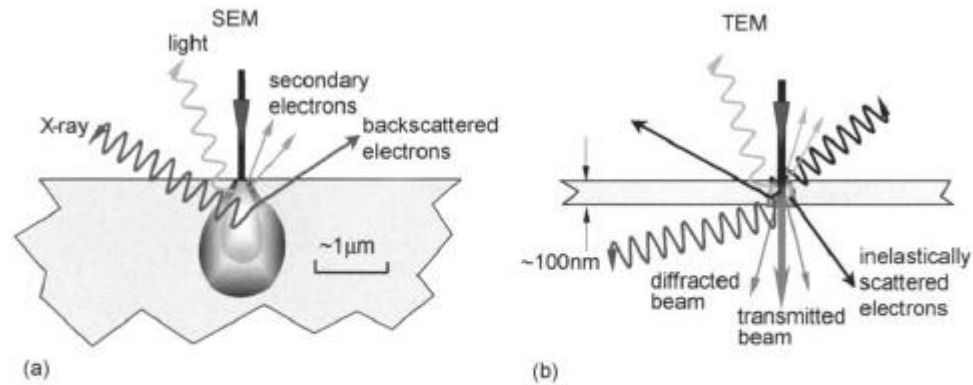


Fig. 3.2. Interaction of electrons with a solid showing effects of interaction volume.
 (a) SEM sample; (b) sample thinned for TEM.

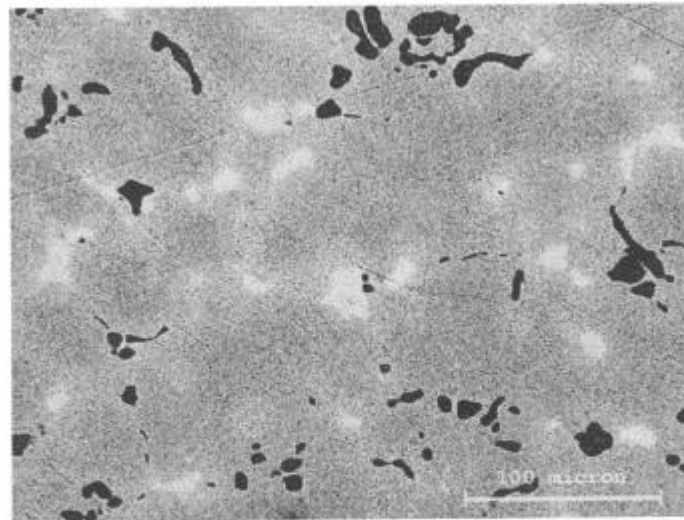
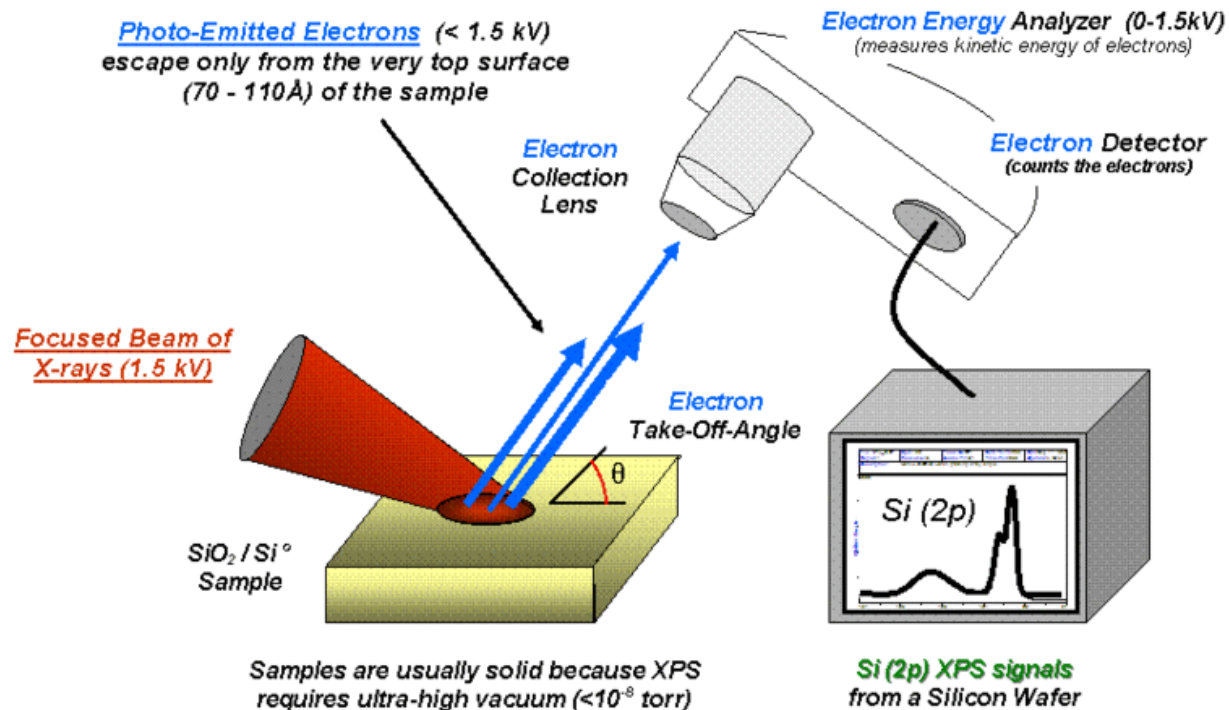


Fig. 3.25. BSE image of a copper-arsenic alloy. The alpha phase is composed of regular grains, containing 3% As. Along the grain boundaries Cu_3As intermetallics, with an As concentration up to 28% (bright phase), are present next to copper sulphide inclusions (dark phase). Magnification 400 [67]. Reproduced with permission from TMS Publications.

Fotoelektronová spektroskopie (ESCA)



Ultrafialová (UPS) Rentgenová (XPS)

Sledování kinetické energie fotoelektronů,
Ta závisí na energii molekulového orbitalu.

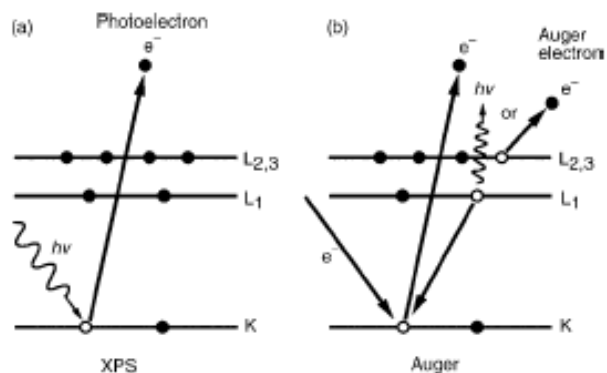


Figure 7.1 Emission processes of characteristic electrons: (a) a 1s photoelectron; and (b) a $KL_1L_{2,3}$ Auger electron

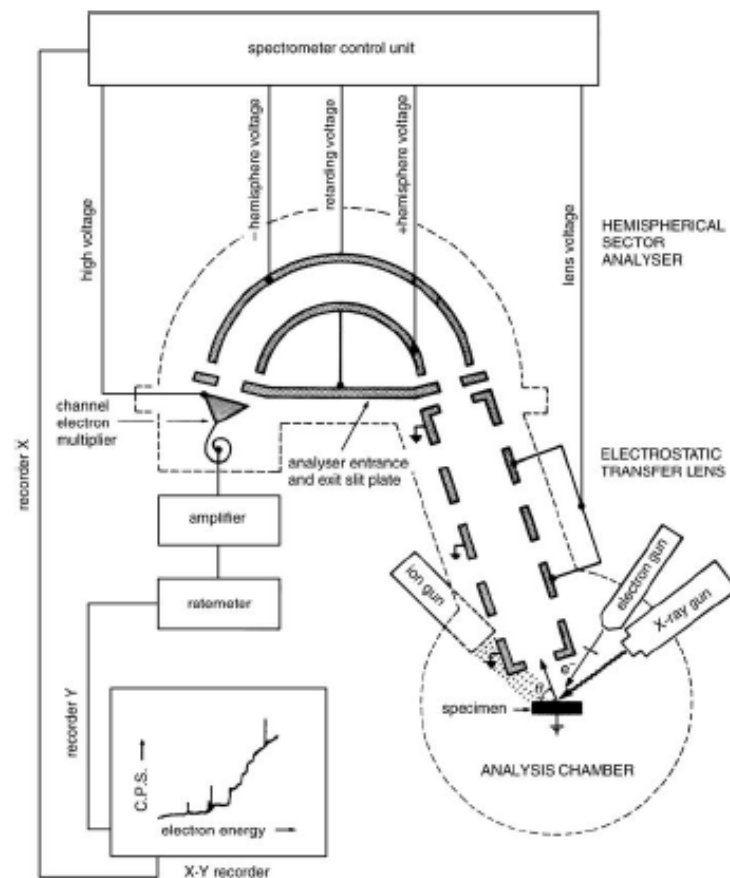


Figure 7.5 Structure of an electron spectrometer. (Reproduced with permission from J.F. Watts, *An Introduction to Surface Analysis by Electron Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford. © 1990 Royal Microscopy Society.)

Particle-Induced X-ray Emission (PIXE) a Particle-Induced Gamma Emission (PIGE)

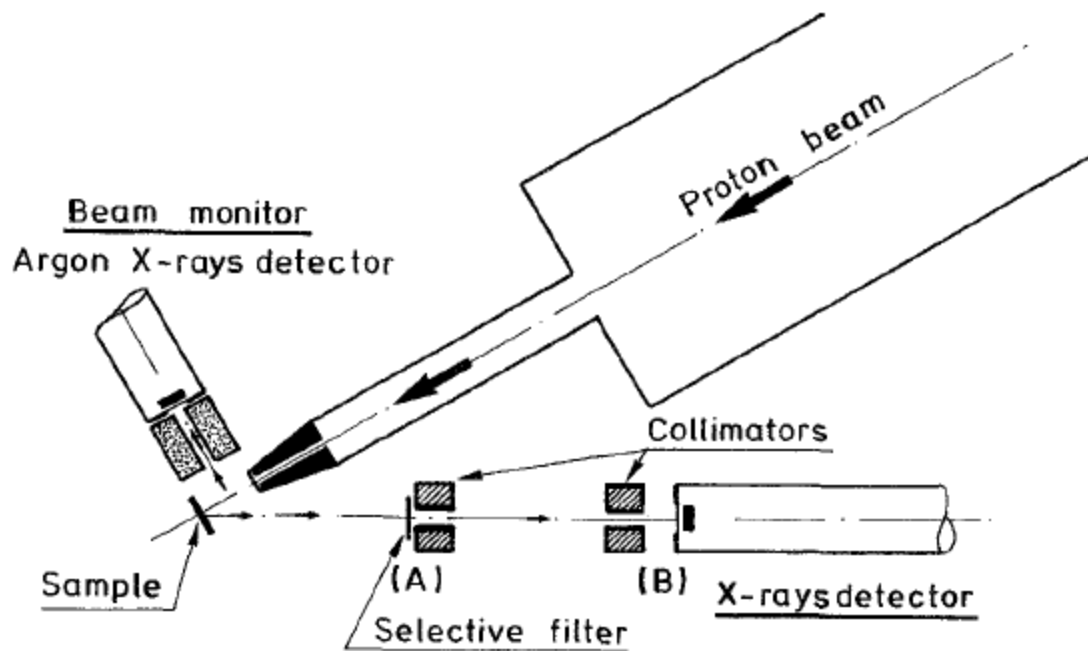


Fig. 11.1. The non-vacuum PIXE set-up used at LARN.

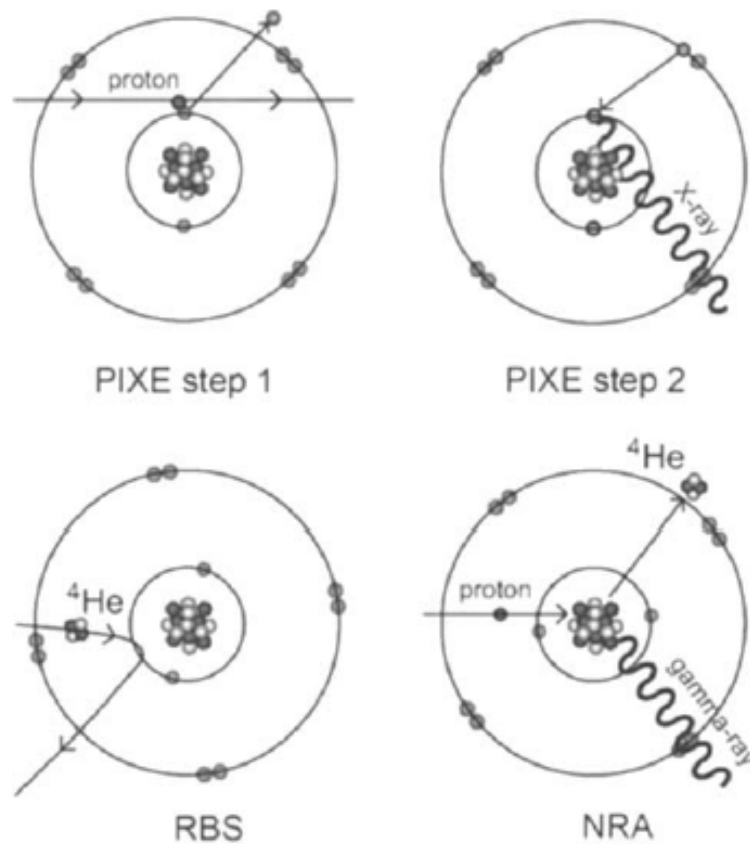
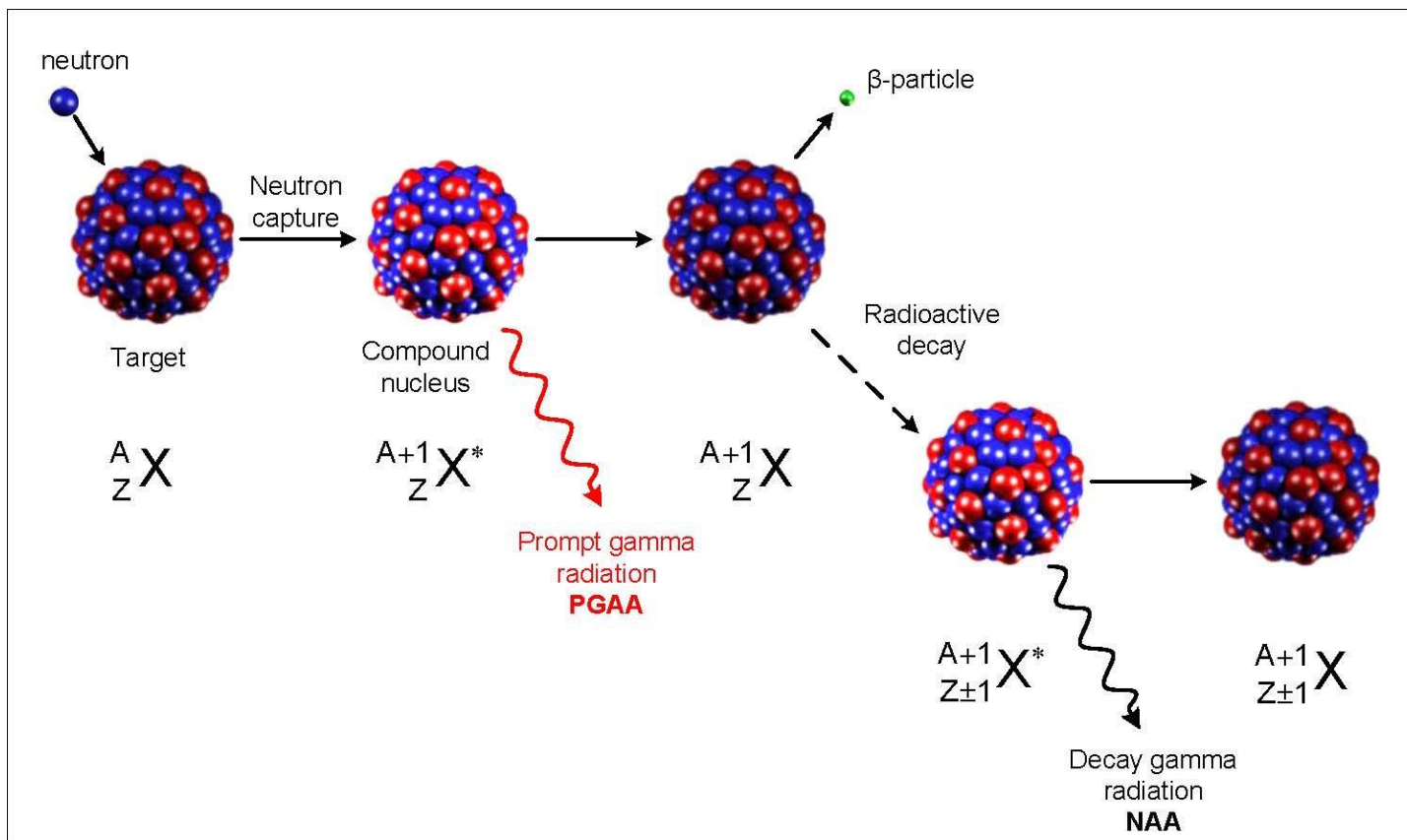


Fig. 5.1. Physical principles of IBA techniques. Particle-induced X-ray emission (PIXE) is a two-step process: an inner-shell electron of the target atom is expelled by the impinging ion, then follows an electronic rearrangement accompanied by X-ray emission. Rutherford backscattering spectrometry (RBS) relies on a purely elastic process based upon the electrostatic repulsion between positively charged projectile and target nuclei. NRA occurs when the projectile and the target nuclei come close enough to undergo a nuclear reaction with emission of characteristic photons or charged particles.

Neutronová aktivační analýza



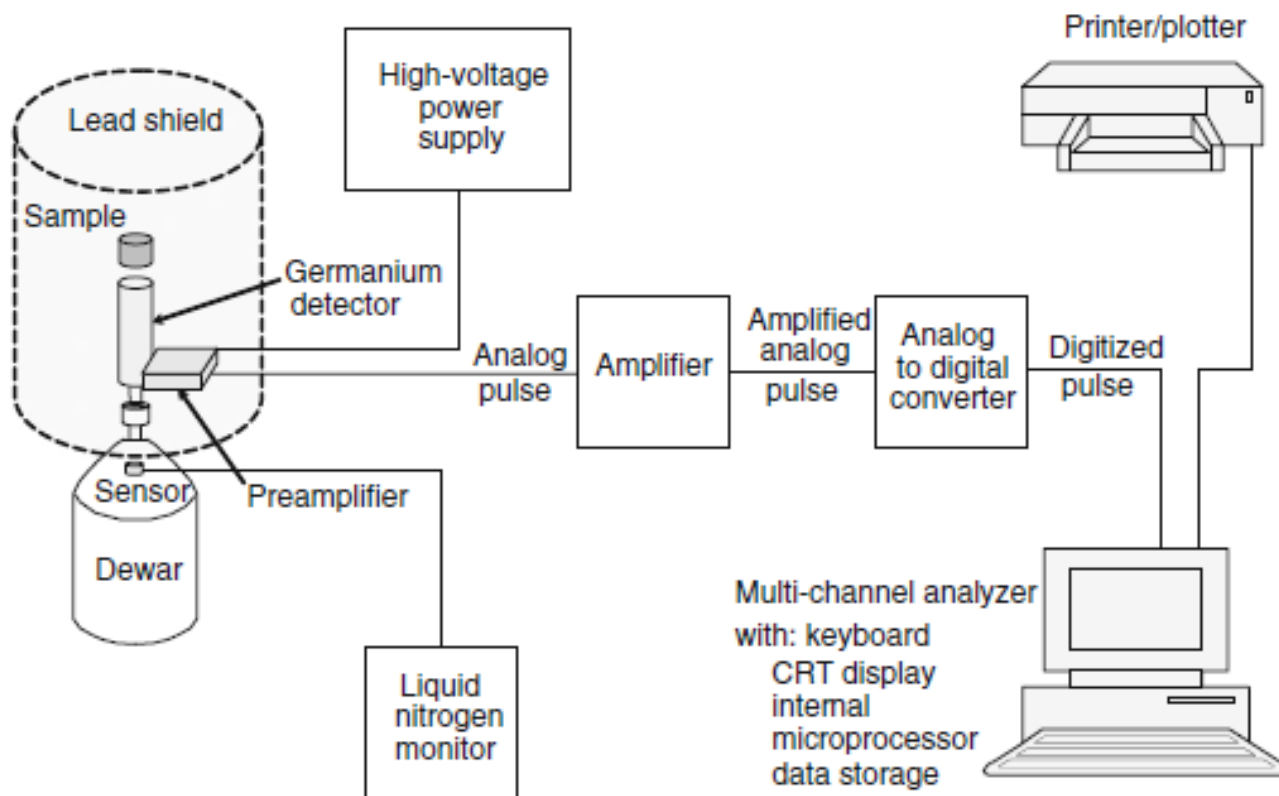
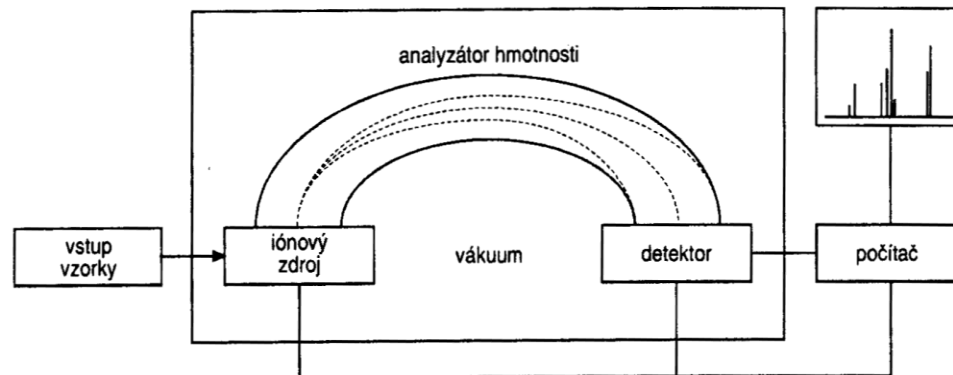


Fig. 32.1 Germanium–lithium detector (From SKOOG. Principles of Instrumental Analysis, 5E. © 1998 Brooks/Cole, a part of Cengage Learning, Inc. Reproduced by permission. www.cengage.com/permissions)

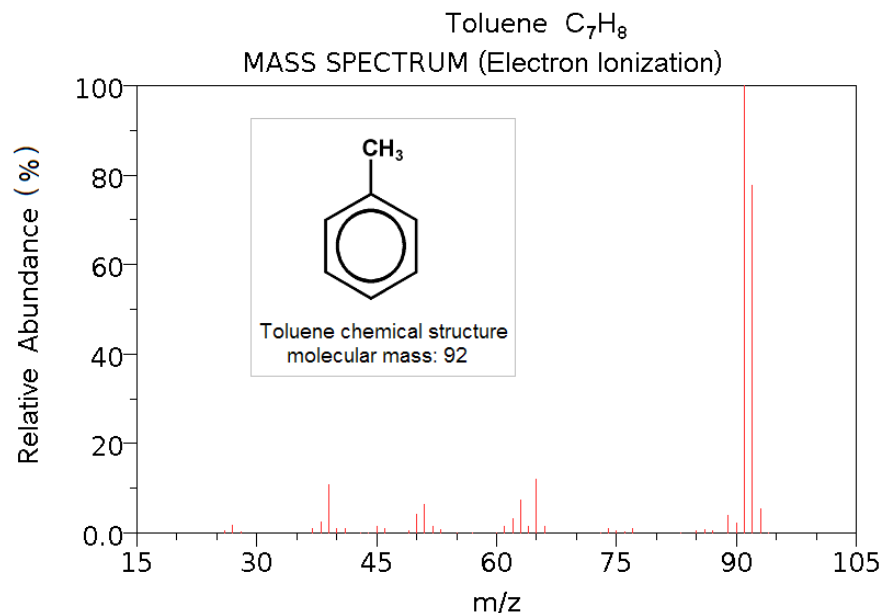
Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je založena na ionizaci prvků/sloučenin a rozdělení iontů na základě jejich poměru hmotnosti k náboji (m/z).

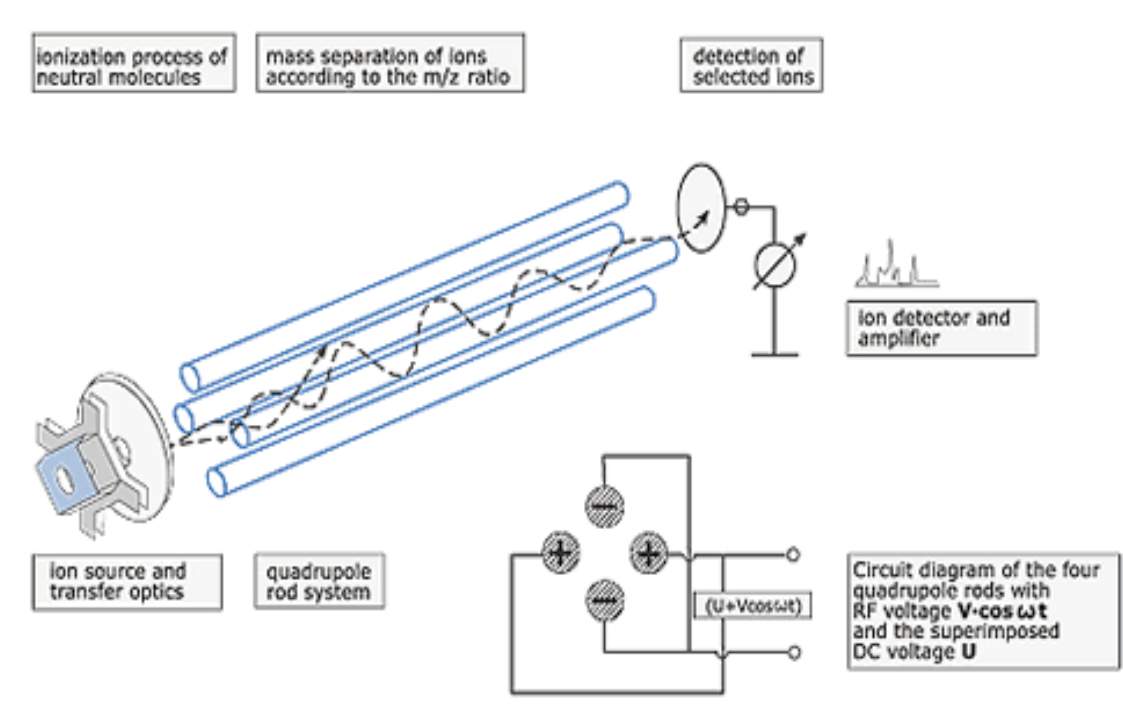
Hmotnostní spektra molekul se využívají při analýze struktury organických látek.



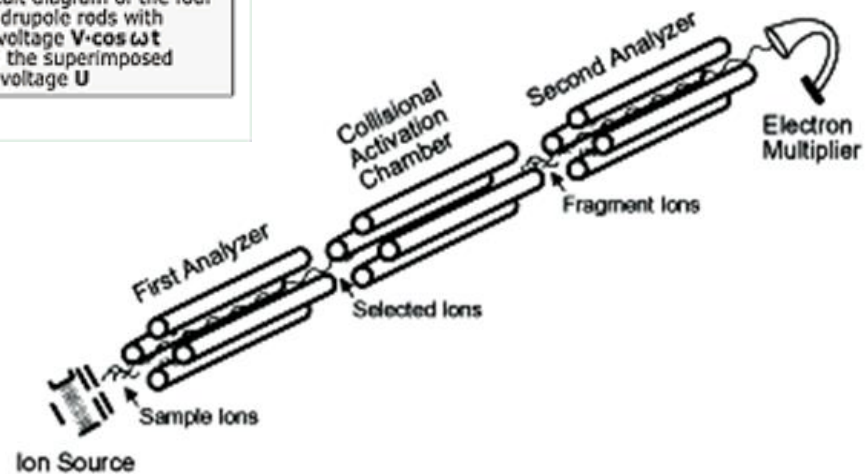
Obr.12.1 Schéma hmotnostného spektrometra



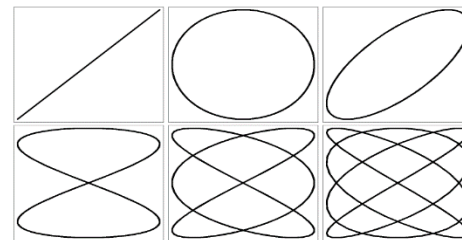
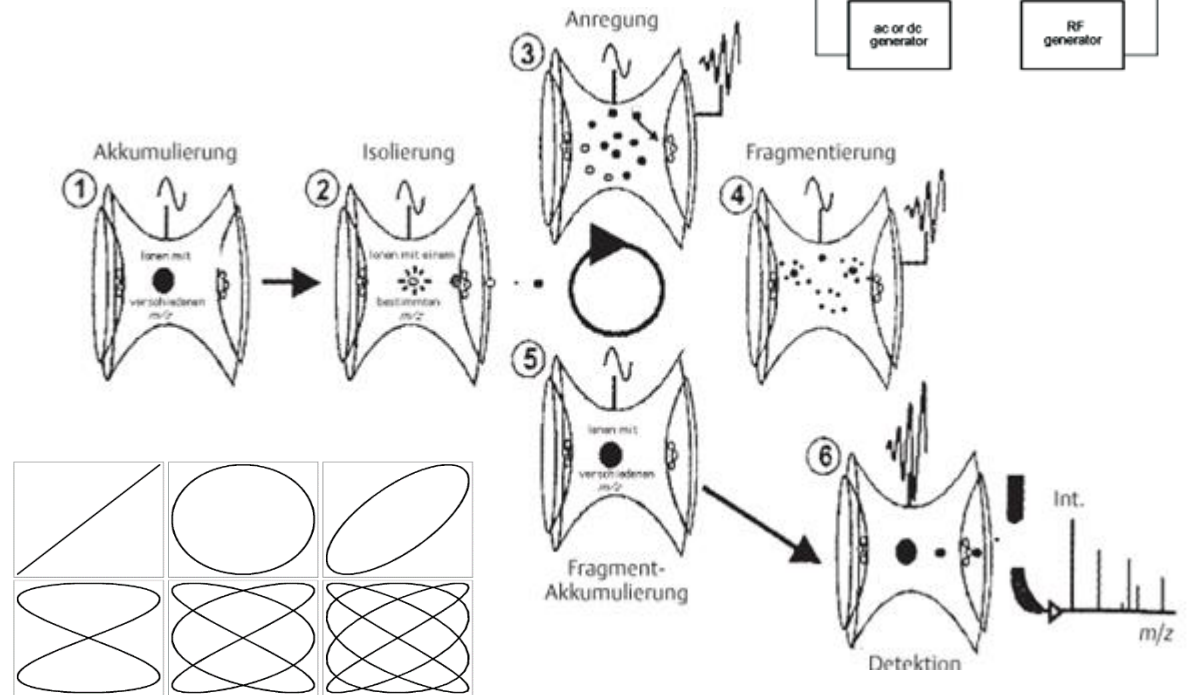
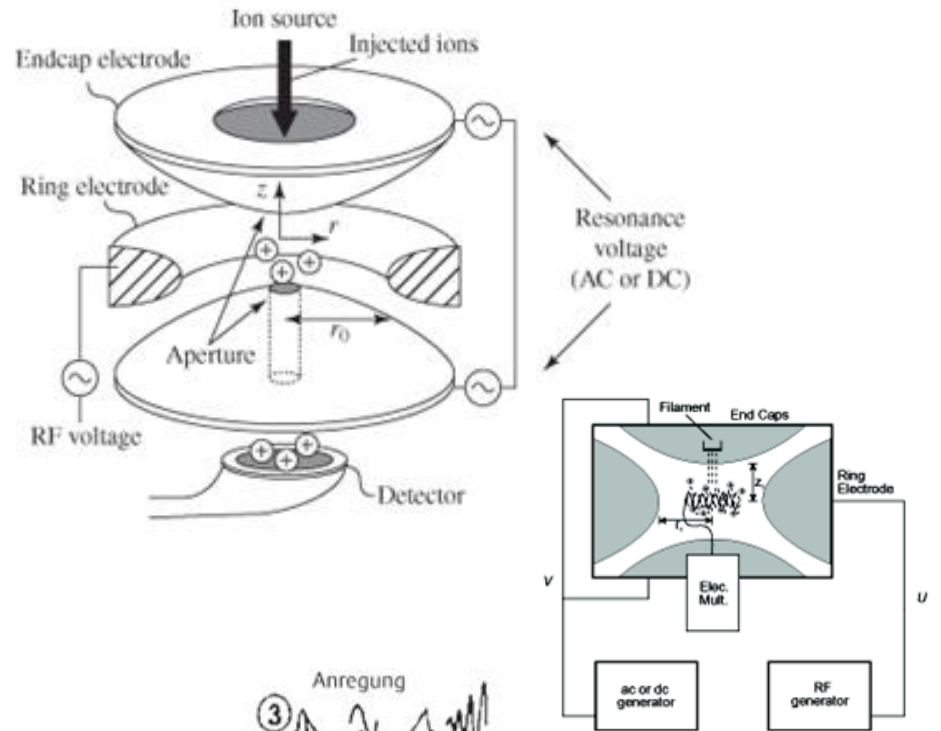
Kvadrupólový analyzátor



Triplequad



Iontová past (Ion trap)



Sektorový hmotnostní spektrometr

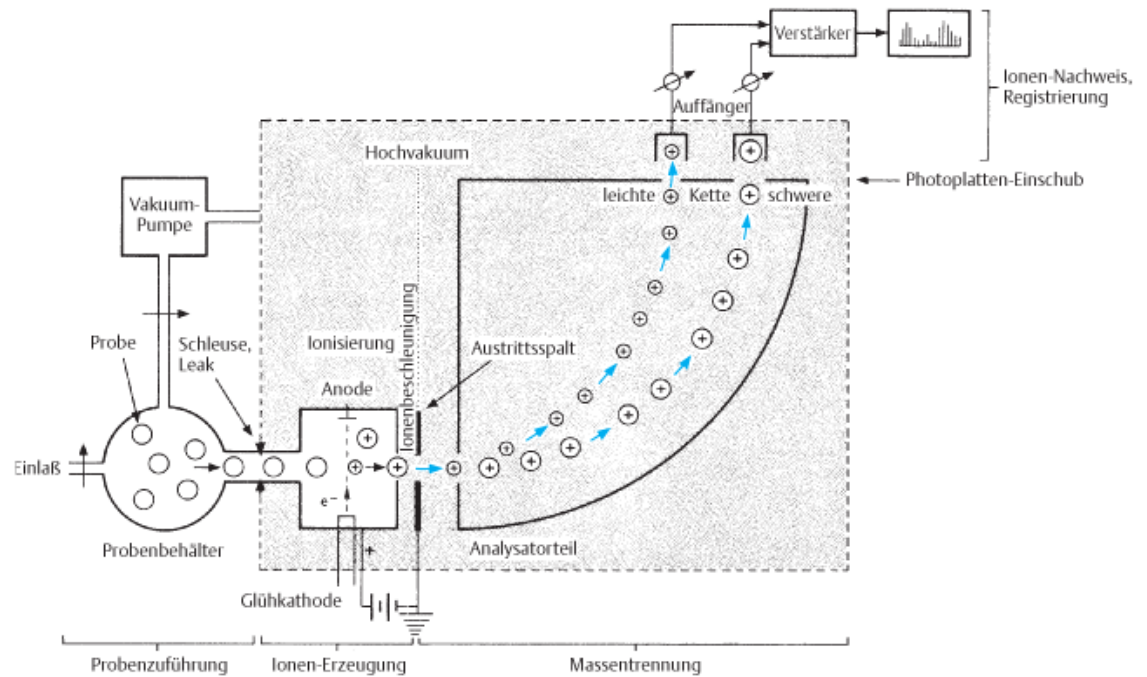


Abb. 4.1 Schematische Darstellung eines Massenspektrometers

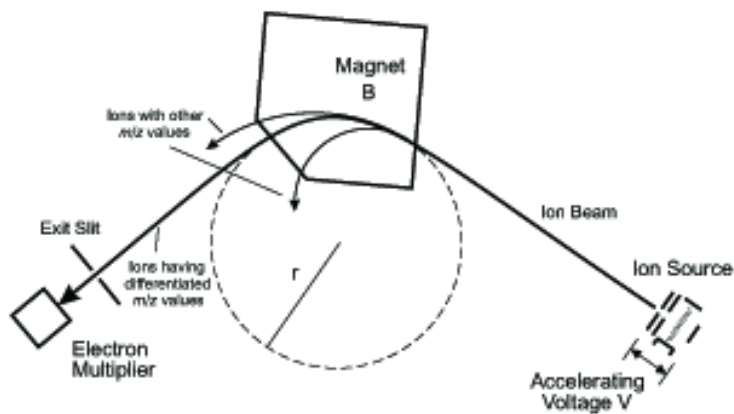


Figure 1.7. Magnetic sector mass spectrometer.

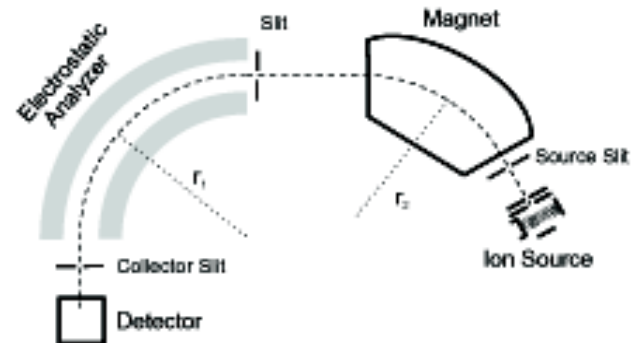


Figure 1.8. Double-focusing, high resolution mass spectrometer of the reverse Nier-Johnson geometry. The electrostatic analyzer focuses the kinetic energy of the ion beam as it emerges from the magnetic sector analyzer. This allows separation of m/z values that differ by less than 0.001. The m/z separation capability of the instrument is determined by the size of the slit openings.

Průletový analyzátor (Time of Flight, TOF)

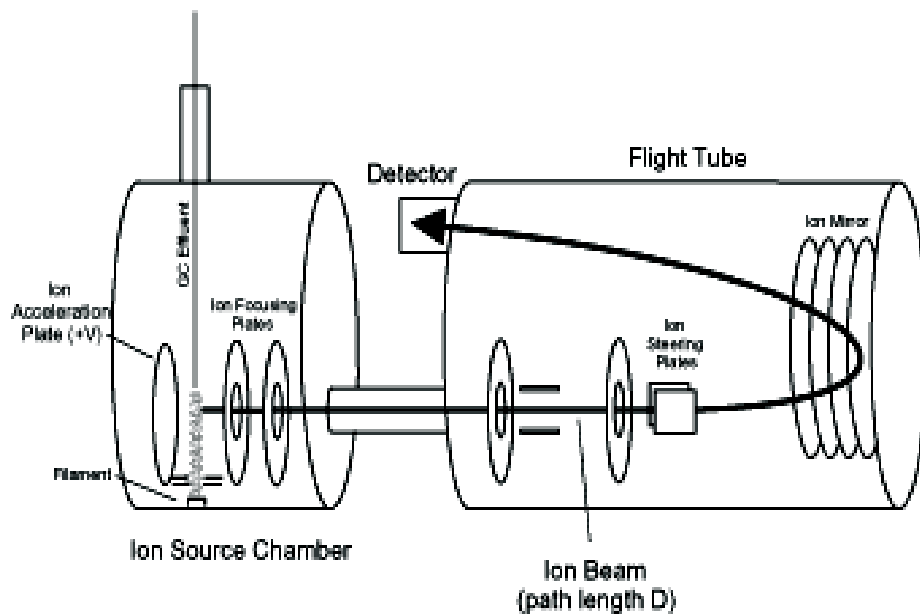
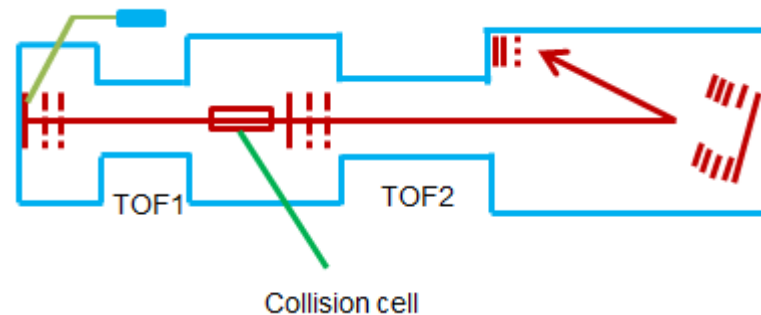


Figure 1.6. Reflectron time-of-flight (TOF) mass spectrometer. (Adapted with permission. Copyright LECD Corporation, St. Joseph, MI)

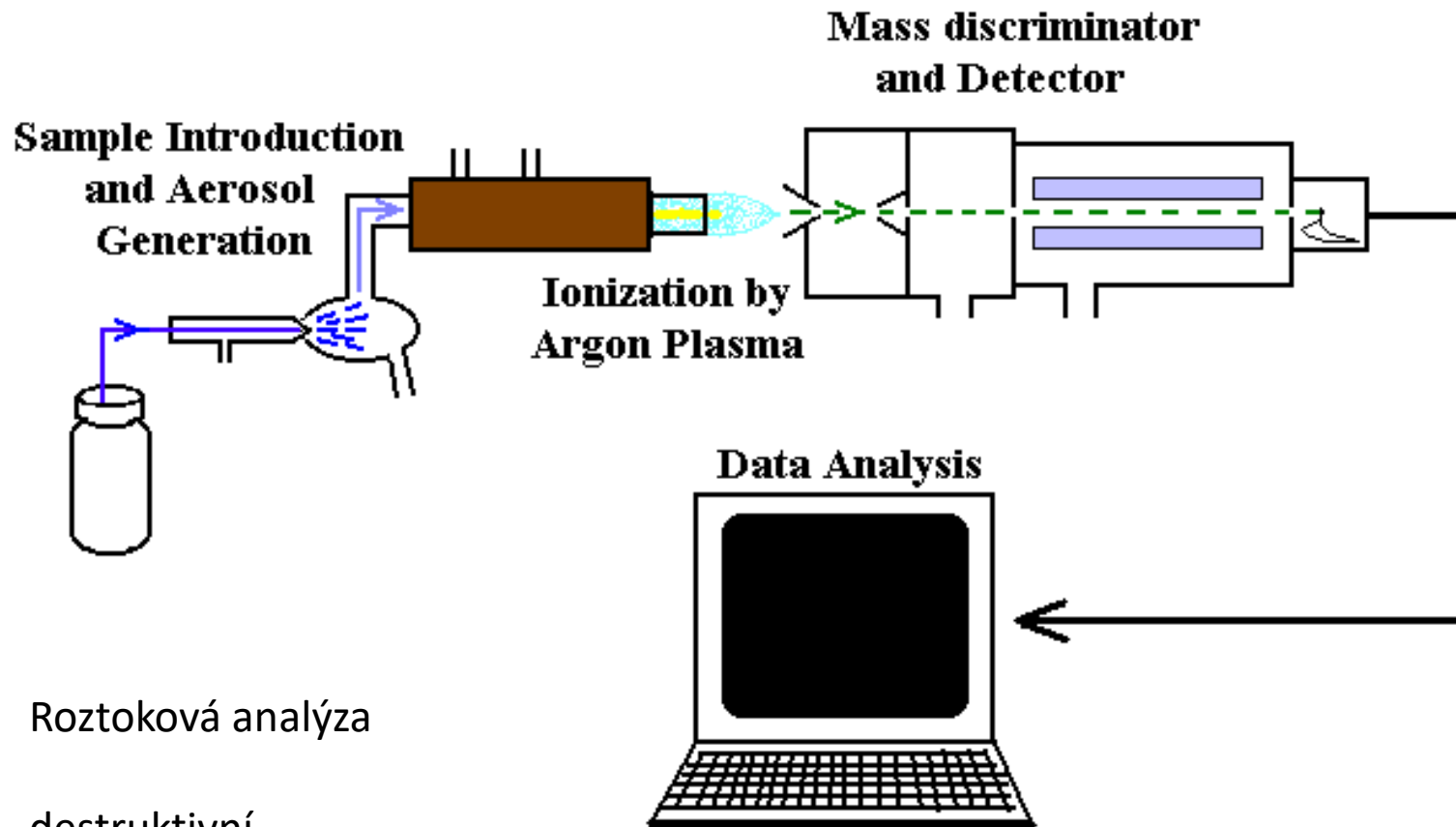
Tandem TOF MS



Tabulka VII. Srovnání vlastností analyzátorů používaných při hmotnostní spektrometrii

analyzátor	sektorový	kvadrupólový	iontová past	průletový	cyklotronová rezonance
rozišovací schopnost	> 100 000	$\Delta m/z \leq 1$ do $m/z = 4000$	<10 000	1000 - 15 000	$10^5 - 10^6$
horní mez m/z	2000 - 15 000	1000 - 4000	2000 - 10 000	> 500 000	~ 60 000
citlivost	střední	střední	vysoká	vysoká	vysoká
celkové využití iontů	nízké (5 - 10%)	nízké	vysoké	vysoké (90 - 100%)	vysoké
rychlost skenování	nižší	střední	vysoká	velmi vysoká	vysoká
přesnost m/z	vysoká	nižší	nižší	střední	vysoká
přesnost kvantit. analýzy	vysoká	vysoká	střední	nižší	nižší
pulzní mód	ne	ne	ne	ano	ano
možnost MS/MS v jednom analyzátoru	ne	ne	ano	ne	ano
kompatibilita s GC a HPLC	lze použít	velmi dobrá	velmi dobrá	off line	lze použít
vakuum	$10^{-5} - 10^{-6}$ Pa	$10^{-2} - 10^{-3}$ Pa	0,1 - 10 Pa	$\sim 10^{-3}$ Pa	$10^{-7} - 10^{-11}$ Pa
přibližná cena přístroje (v USD)	≥250 000	≥120 000	≥120 000	≥80 000	≥500 000

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem



Roztoková analýza

destruktivní

Laser Ablation ICP-MS

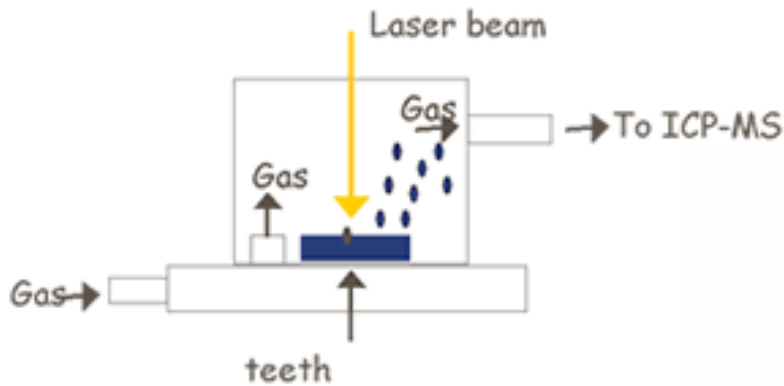
Pevné látky vzorkovány laserovou ablací

LA-ICP-MS method

Laser beam → surface of teeth

Small amount of mass → vaporized

Vaporized particles → ICP-MS



Semidestruktivní metoda

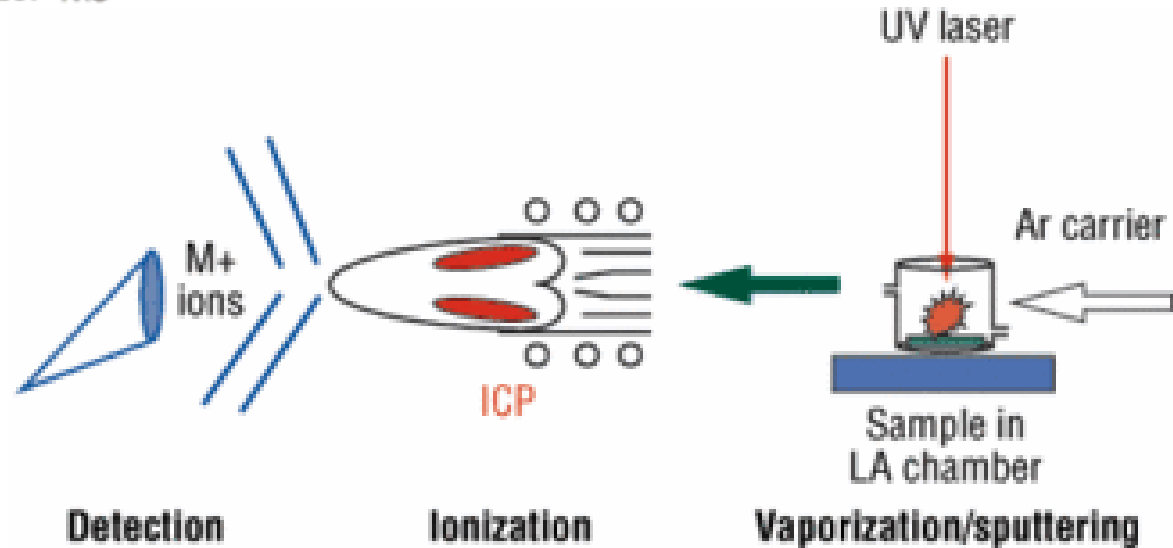
Nd:YAG

Excimer

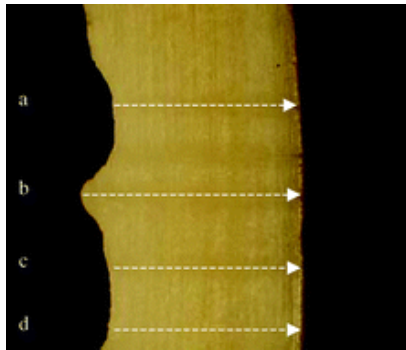
Kvadrupólový

TOF

Sektorový (MC)

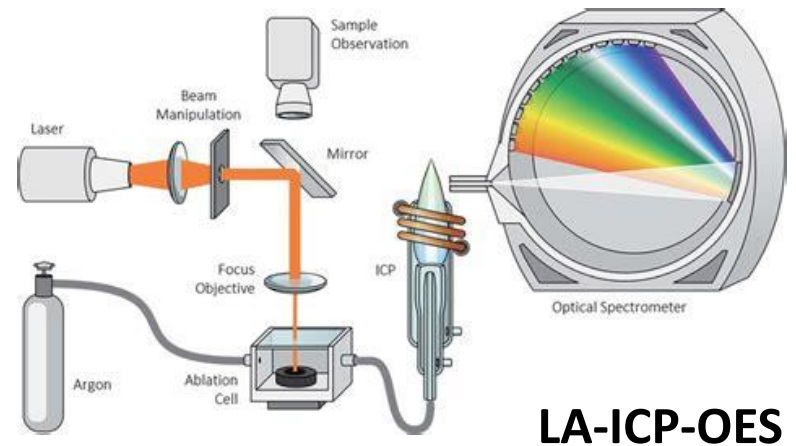
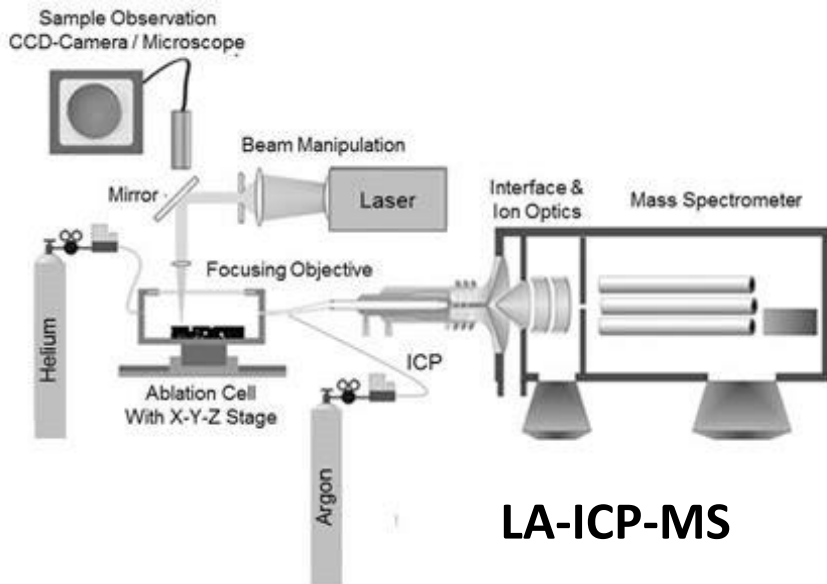
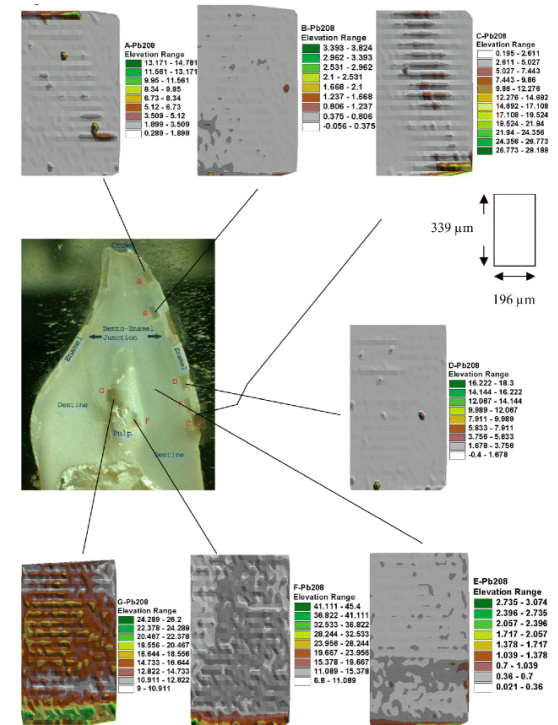


Vzorkování laserovou ablací.



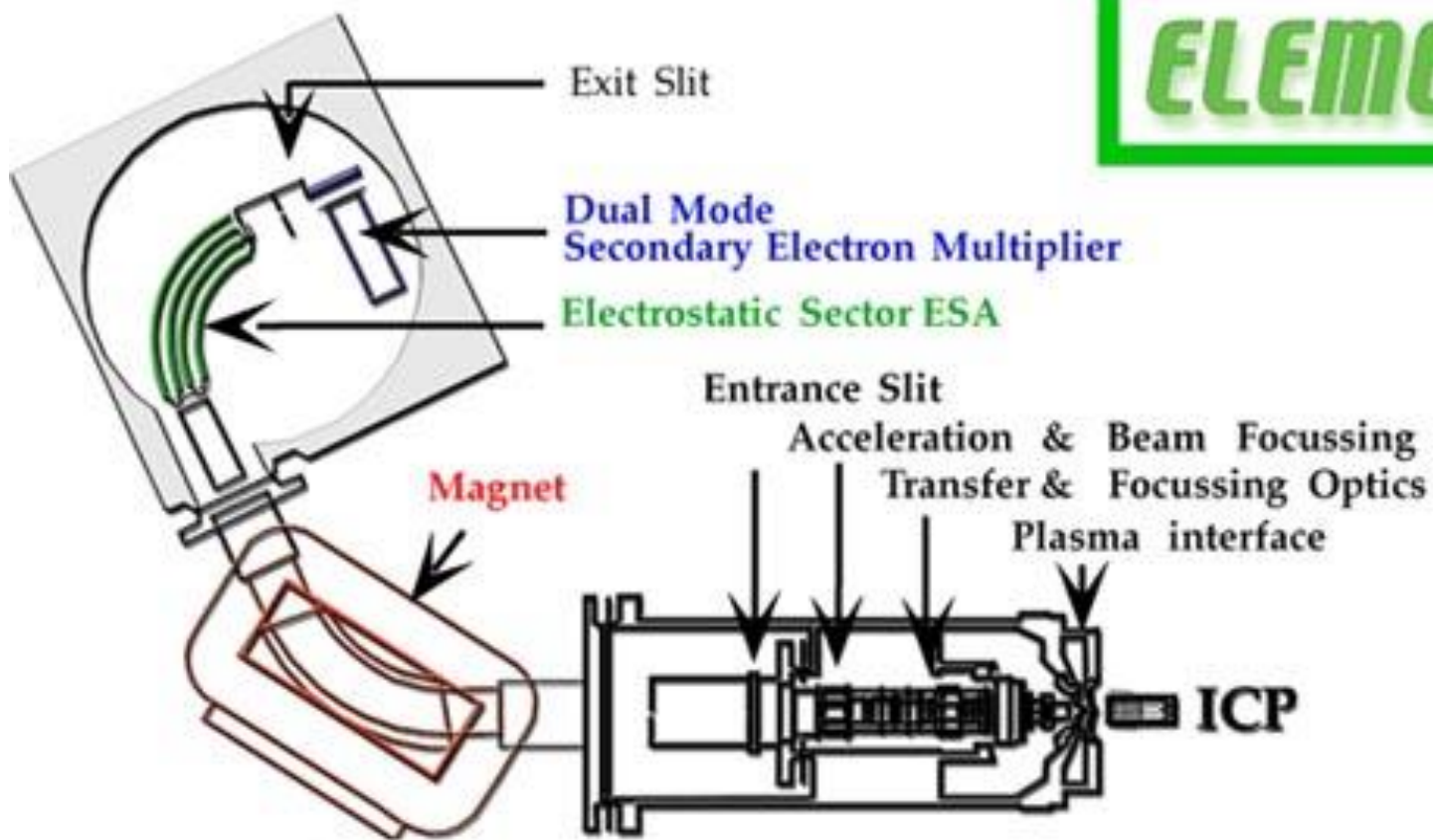
Liniové skeny

Plošné skeny



MC LA-ICP-MS

Analýza izotopových poměrů



Izotopy

^a The detection limits are based on a 98% confidence level (3 standard deviations).

^b Identifying a single part per trillion of an element in a solution is analogous to locating a single white raisin in a house (2,700 sq. ft) full of regular raisins.

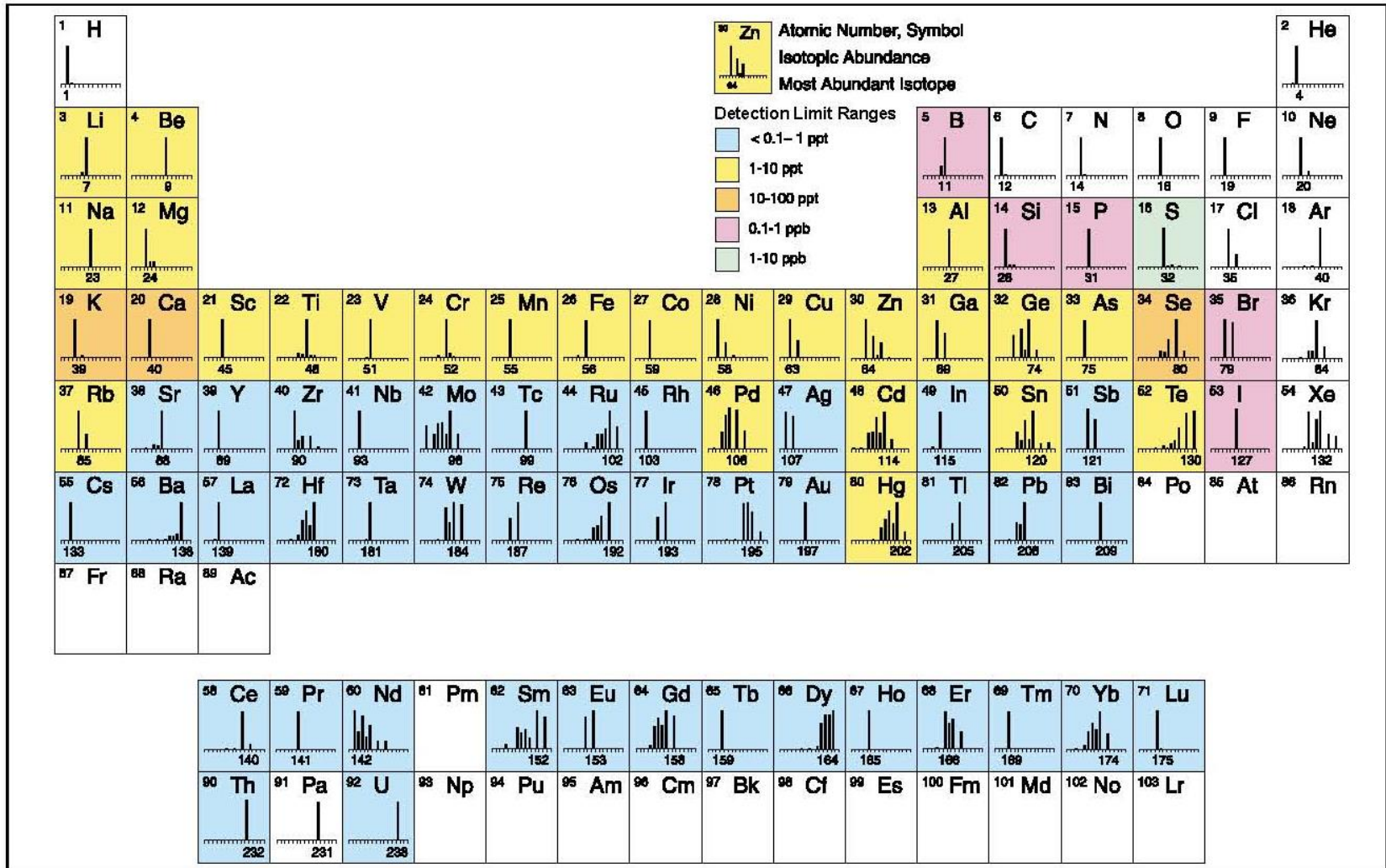


Figure 1. Elements determined by ICP-MS and approximate detection capability.



Analýza izotopových poměrů

Sklo „Art nouveau“

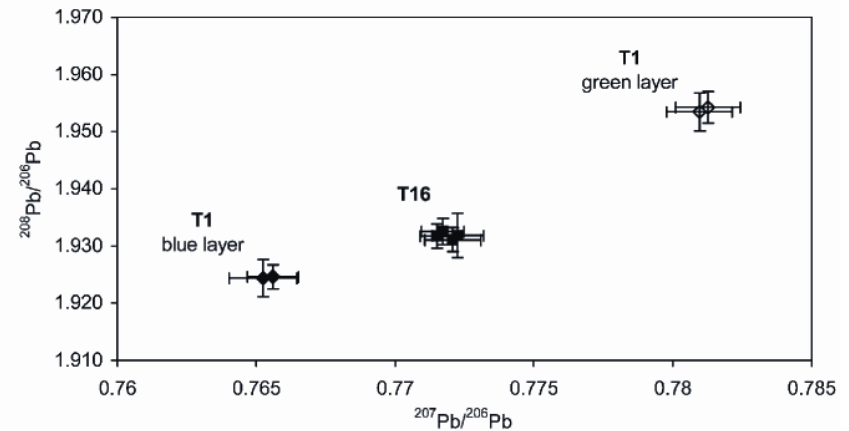


Fig. 2 Lead isotope ratio distribution of the two iridescent Art Nouveau glasses. Glass T1 consists of two layers of approximately equal thickness (coloured green and blue, respectively). Error bars represent total combined uncertainties ($k = 1$).

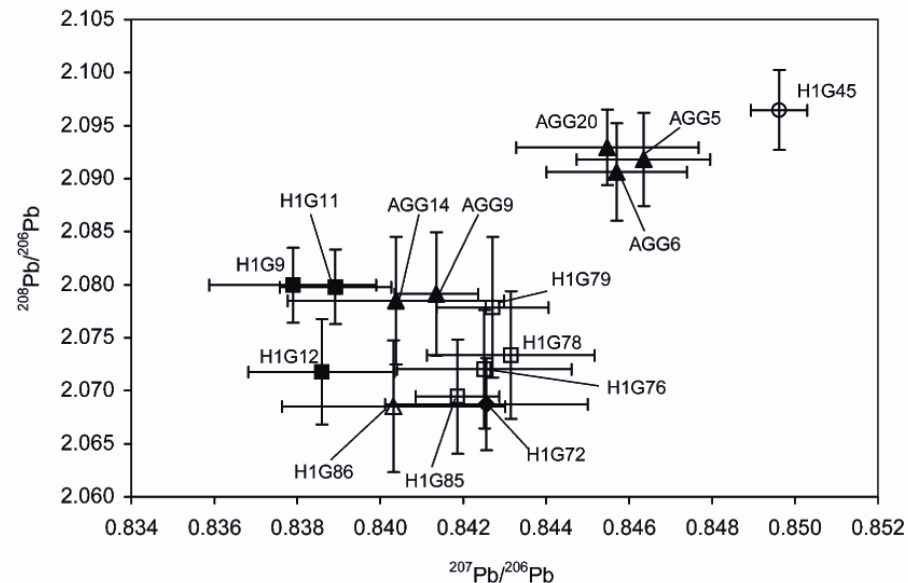
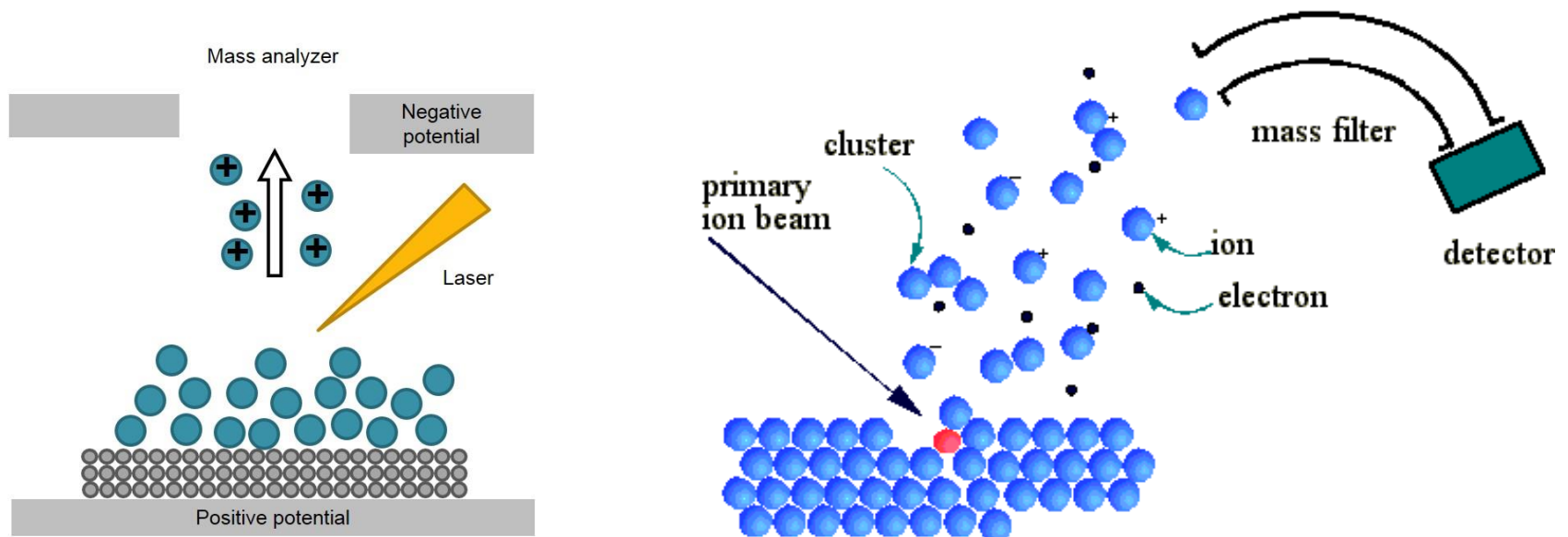


Fig. 3 Lead isotope ratios of Ephesos glass samples after external mass bias correction *via* the NIST SRM 610 glass reference material. Error bars represent total combined uncertainties ($k = 1$). For sample description see Table 1.

Laser Desorption Ionization – Time of Flight Mass Spectrometry (LDI - TOF MS)

Desorpce a ionizace atomů/molekul dusíkovým laserem (337.1 nm)



Pigmenty v iluminovaných rukopisech

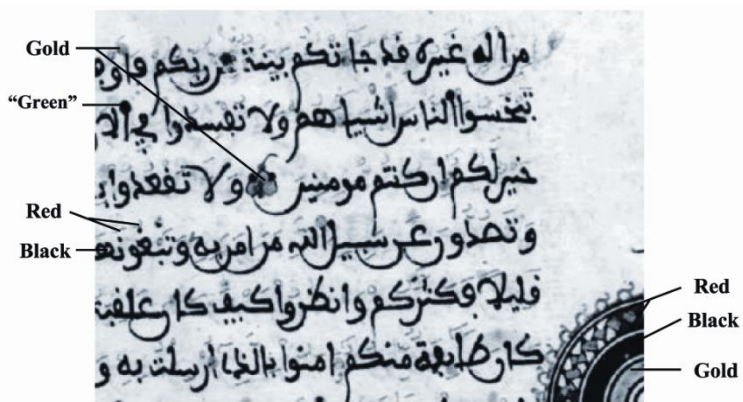


Figure 4 A portion of the page of the Qur'an used in this study.

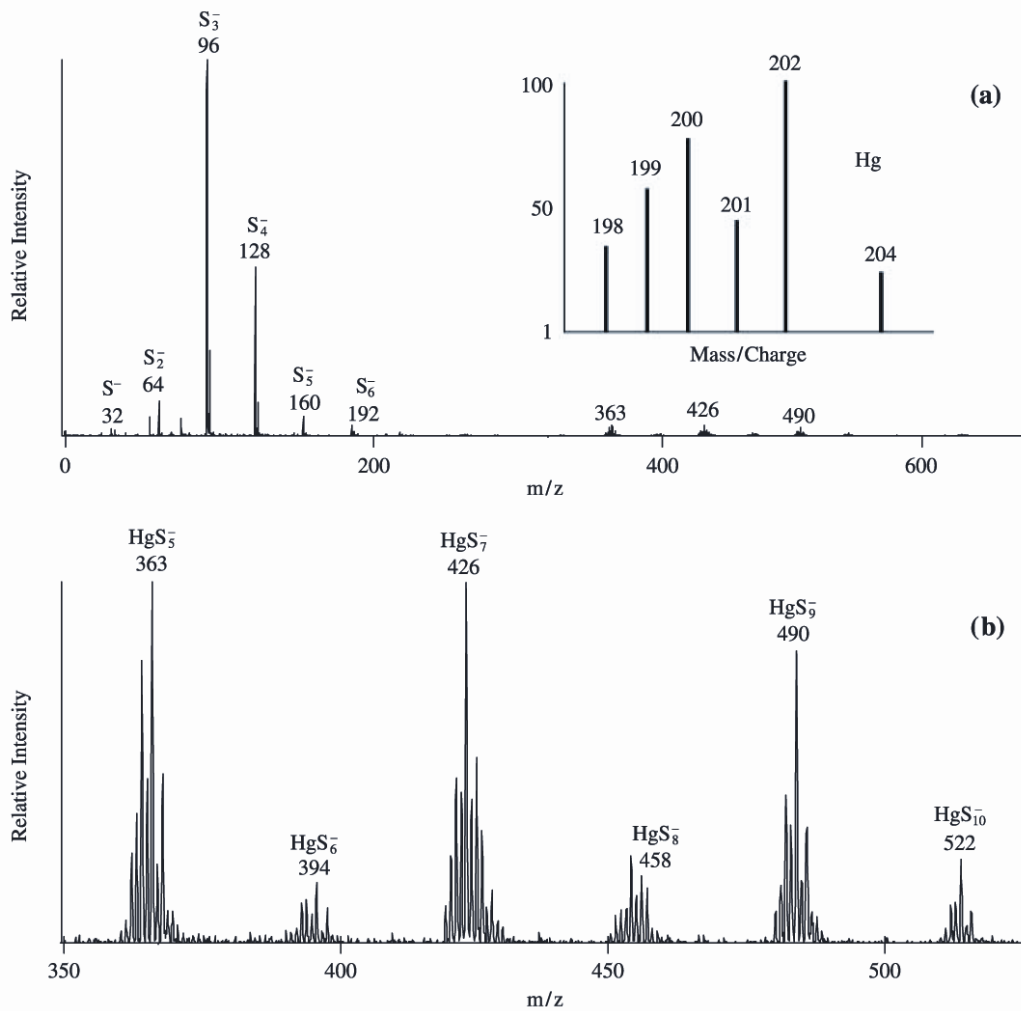


Figure 5 (a) A negative ion LDMS spectrum of the red ink/dye region of the Qur'an sample. (b) An expanded view of the higher m/z portion of the spectrum.

Akrylátové barvy

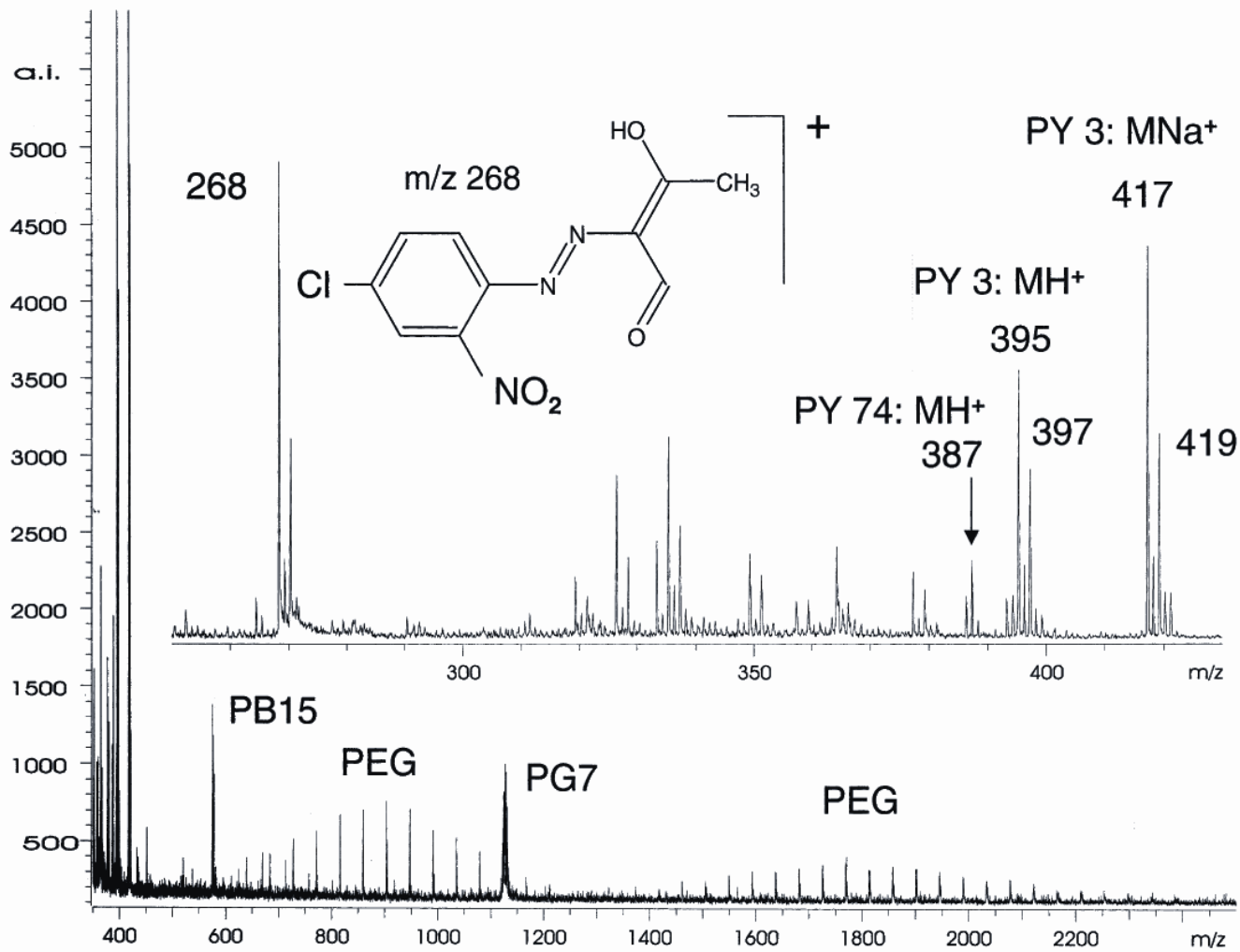
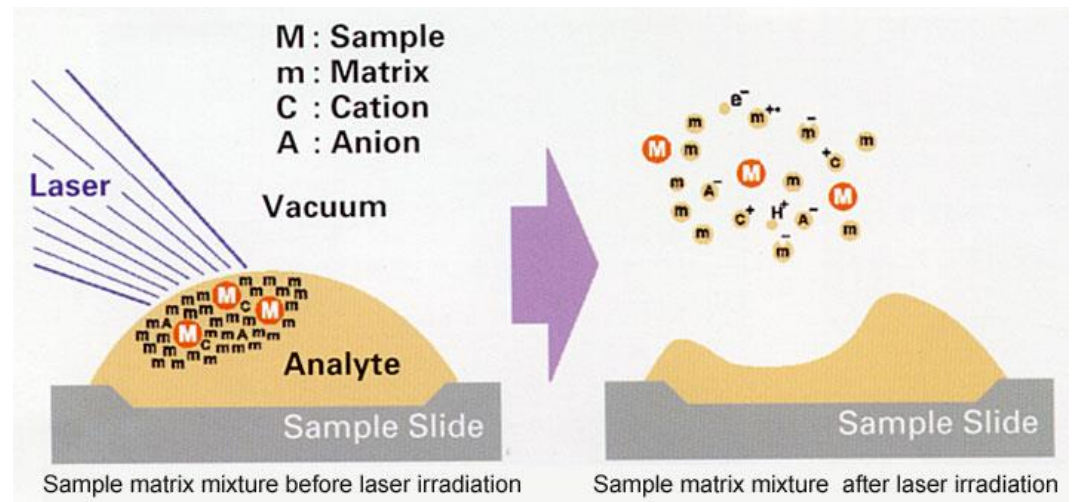
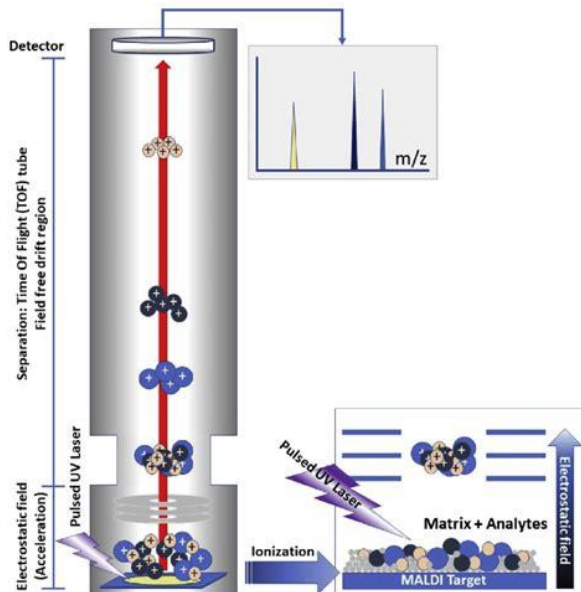
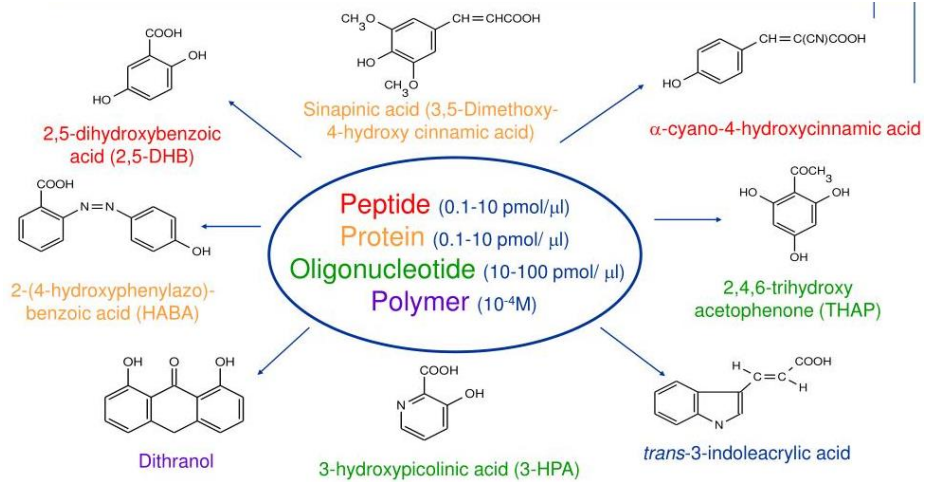


Fig. 11. Laser desorption ionisation mass spectrum of Winsor and Newton Finity 'Permanent Green Light' acrylic paint. The paint was painted on cellulose TLC plate surface and after drying analysed directly by LDI-TOFMS using a nitrogen laser at 337 nm.

Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time of Flight Mass Spectrometry (MALDI - TOF MS)

Desorpce a ionizace atomů/molekul dusíkovým laserem (337.1 nm) za přítomnosti matrice

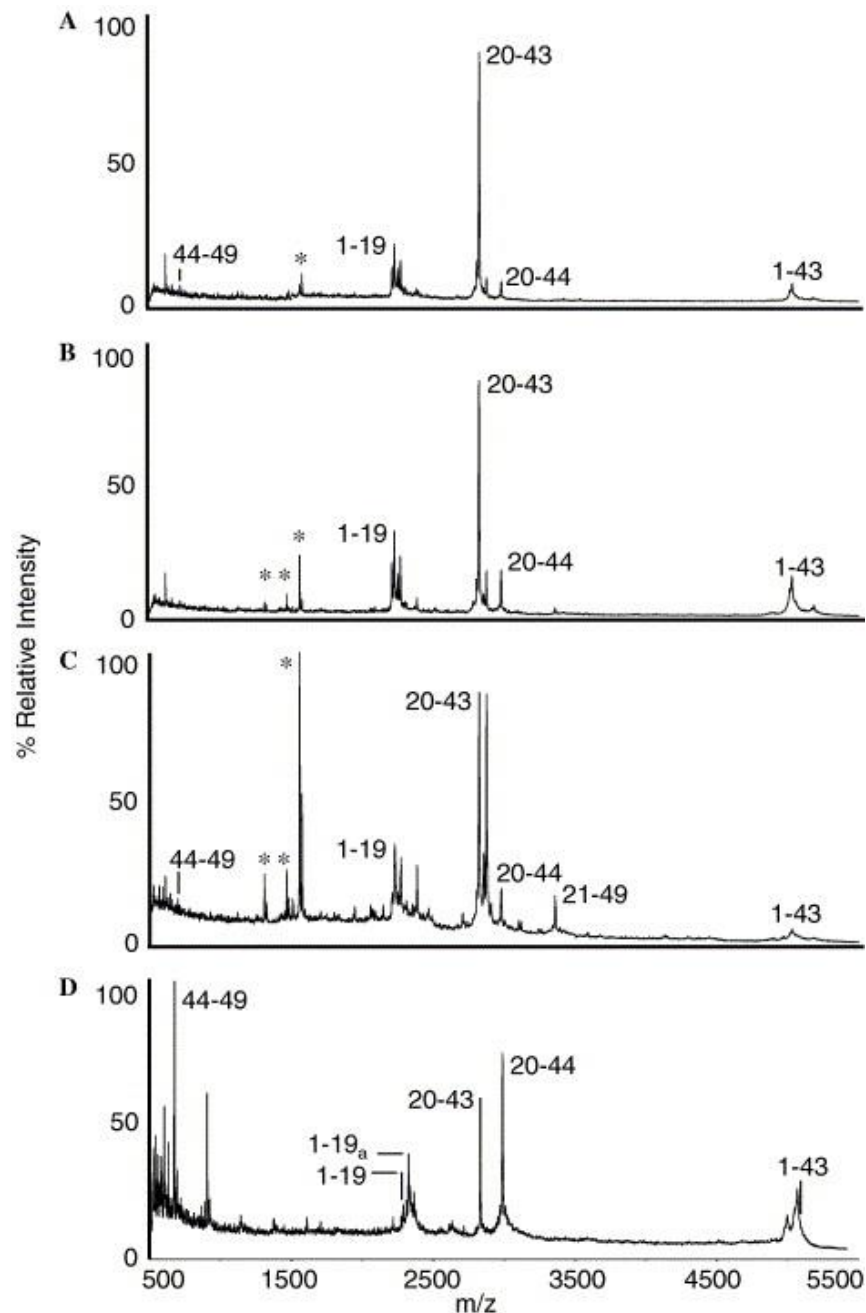


Analýza fosilních proteinů



„Peptide mass fingerprint“ osteokalcinu rozloženého trypsinem:

- (A) extant horse
- (B) zebra
- (C) osel
- (D) částečně čištěný osteokalcin z 42 000 let starých pozůstatků koně.

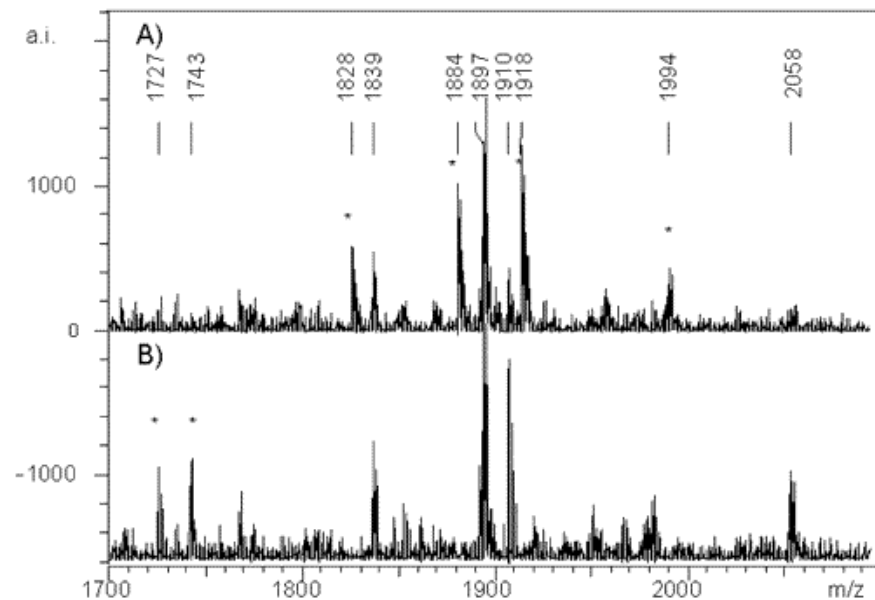
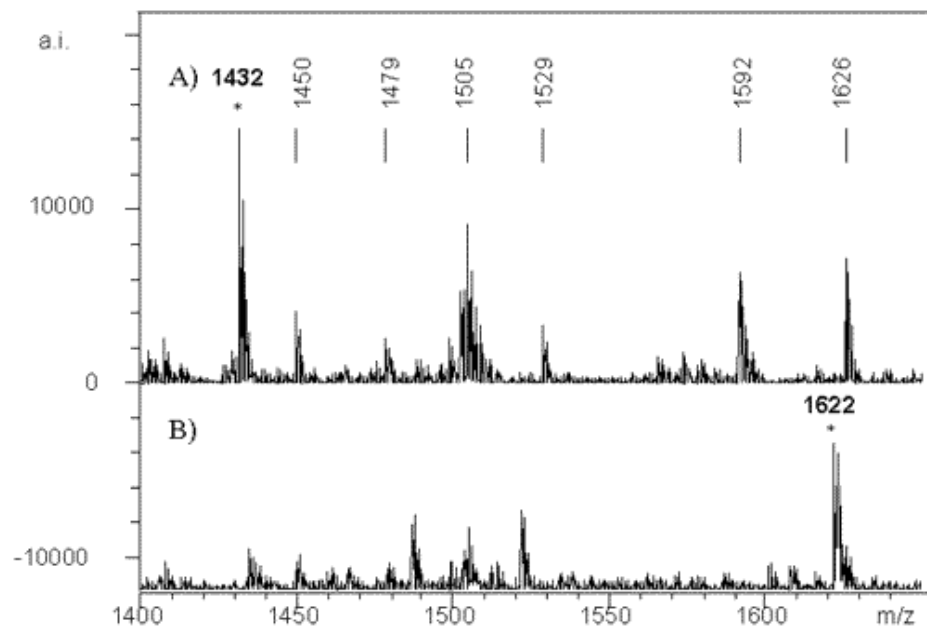


Identifikace keratinů

Hmotnostní spektra 1400 to 1700 Da vlny jaka (A) a kašmírské kozy (B) (rozklad trypsinem).

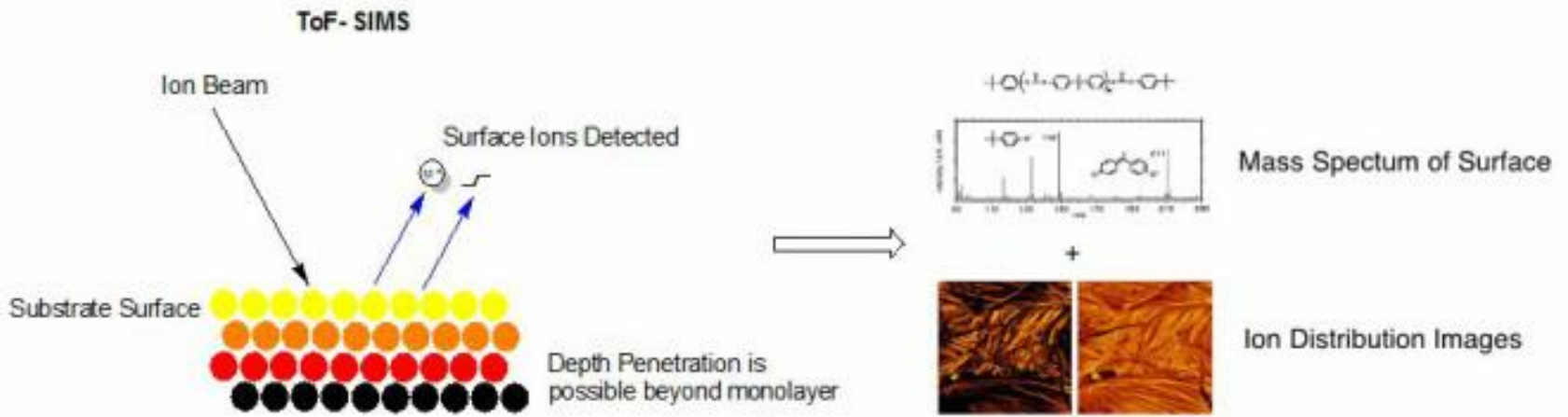
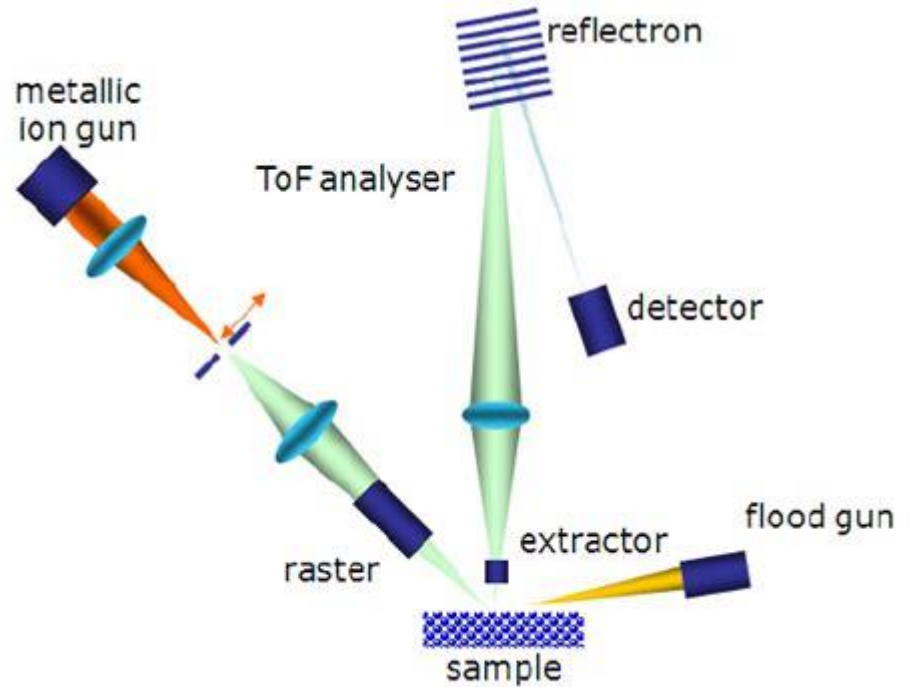


Hmotnostní spektra 1700 to 2100 Da peří husy (A) a kachny (B).



TOF-SIMS

Secondary-ion mass spectrometry



TOF-SIMS

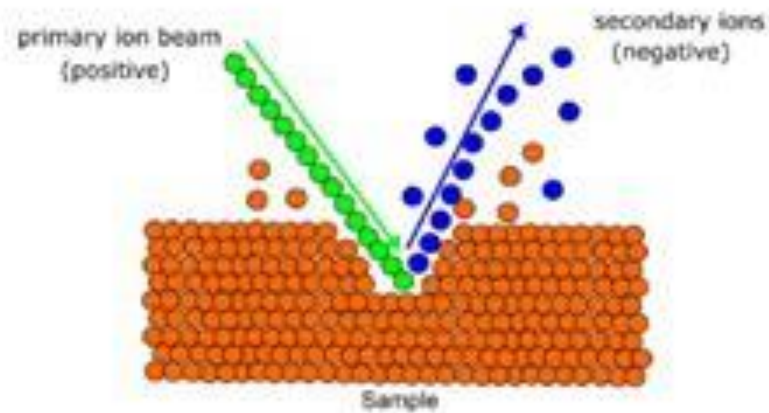
1. Primary Ion Beam

Positive ions
 Cs^+ , Bi^+ , O_2^+ ...etc.

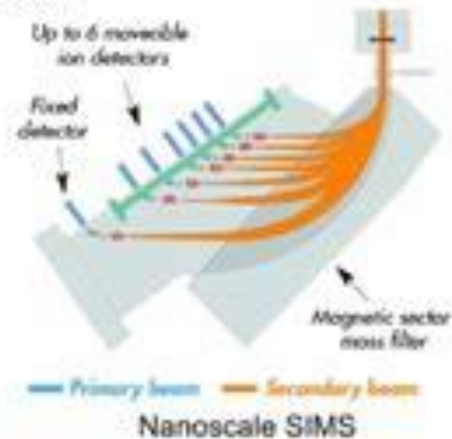
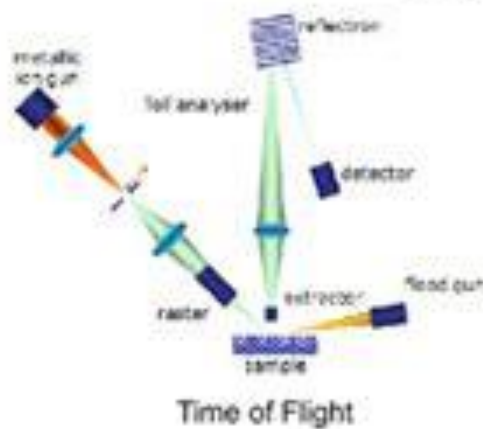
OR

Negative ions
 O^- ...etc.

2. Generation of Secondary Ions

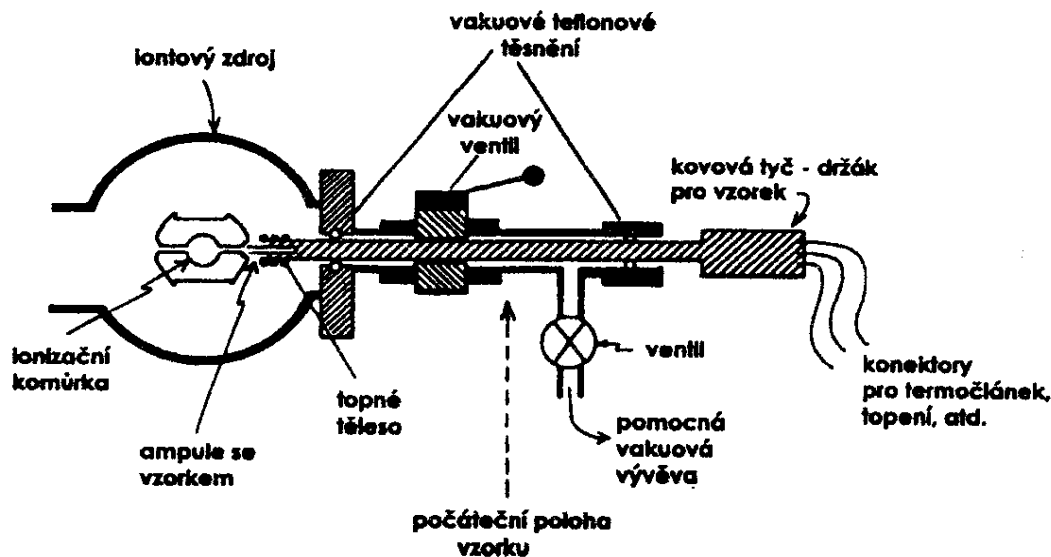


3. Separation

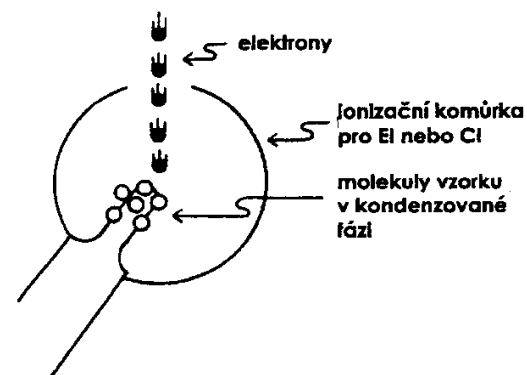


Hmotnostní spektrometrie organických molekul

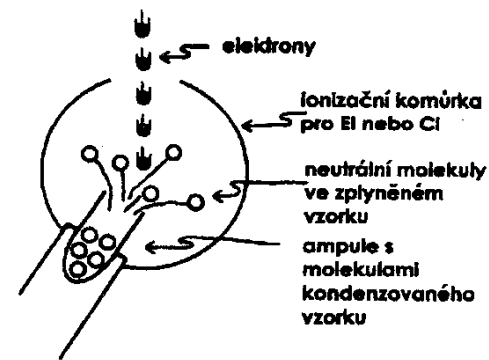
Direct inlet (přímý vstup) s ionizací nárazem elektronů (electron impact, EI)



Schematický diagram DIP pro pevné a kapalné látky s nízkým tlakem par.



Schematické znázornění ionizace u techniky DCI.



Schematické znázornění ionizace u techniky Solids Probe.

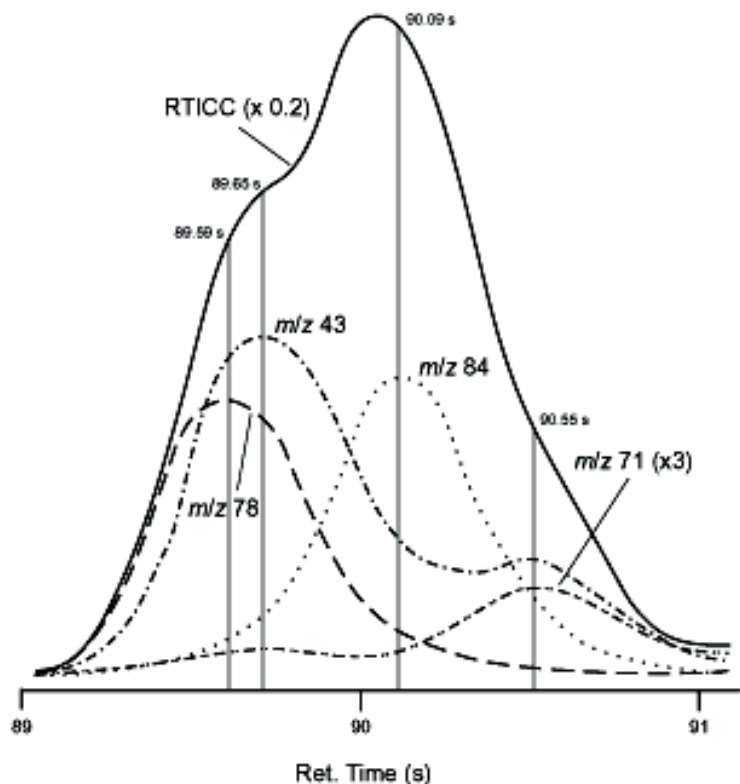


Figure 1.16. Complex chromatographic peak obtained from a 4-min fast GC analysis of naphtha. Individual ion chromatograms (mass chromatograms) indicate where four major components elute. Data were generated using Automated Unique Peak Find and Deconvolution software from a LECO Pegasus® II TOF mass spectrometer. (Data courtesy of LECO Corporation, St. Joseph, MI; adapted with permission)

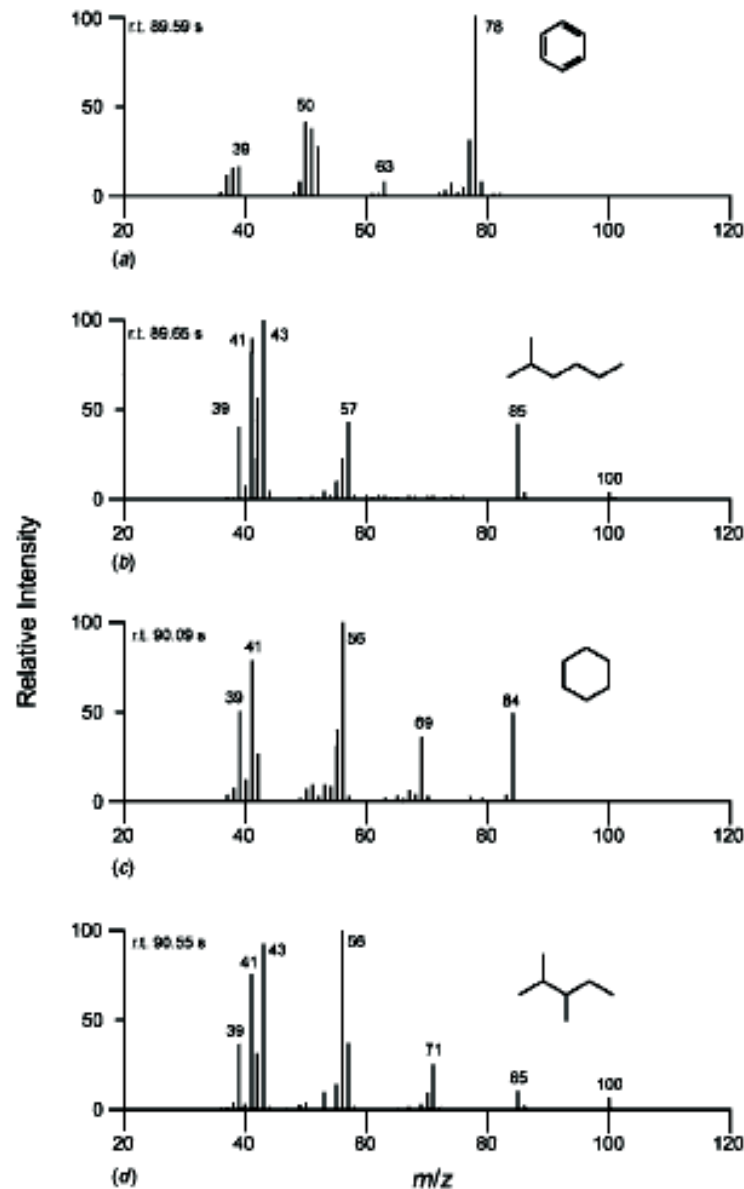
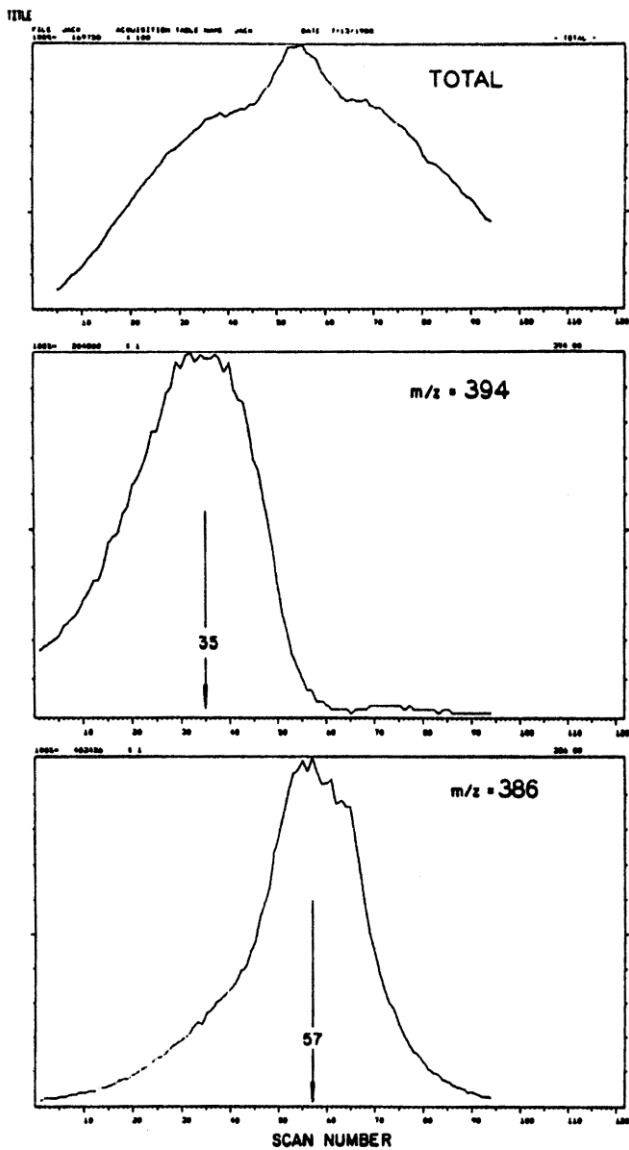
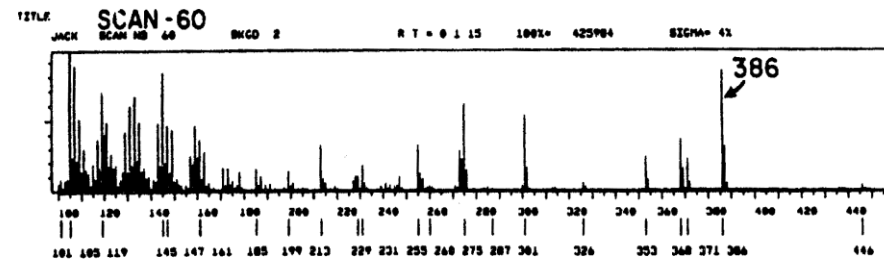
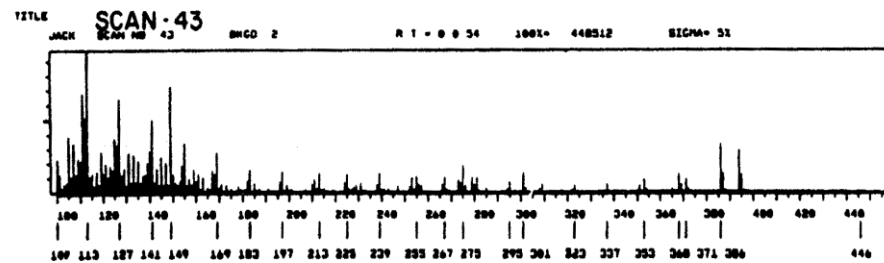
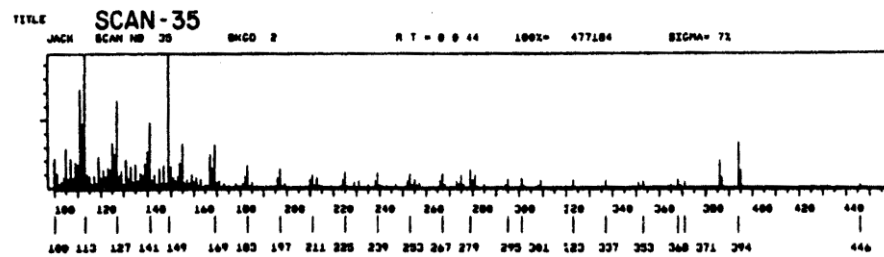
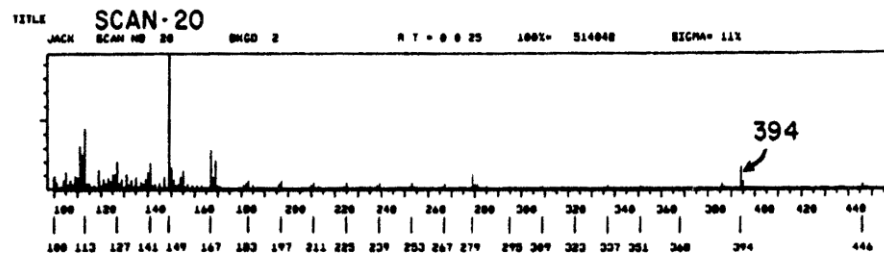


Figure 1.17. Mass spectra of four compounds eluting under the chromatographic peak shown in Figure 1.16. (a) Benzene, (b) 2-methylhexane, (c) cyclohexane, and (d) 2,3-dimethylpentane. (Data courtesy of LECO Corporation, St. Joseph, MI)

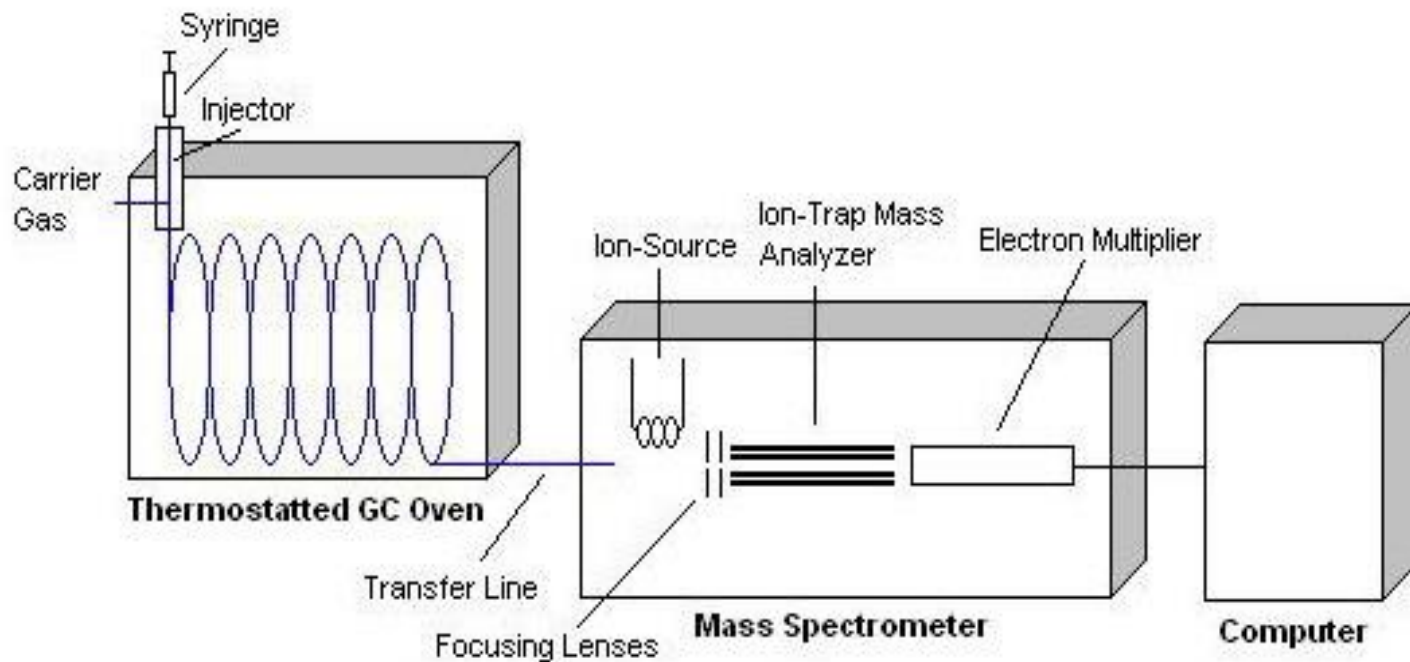


Rekonstruovaný TIC profil (horní část) a hmotnostní chromatogramy na hodnotě $m/z = 394$ a 386 , reprezentující hmotnostně spektrometrická data, získaná v procesu analýzy vzorku zavedeného přes DIP.

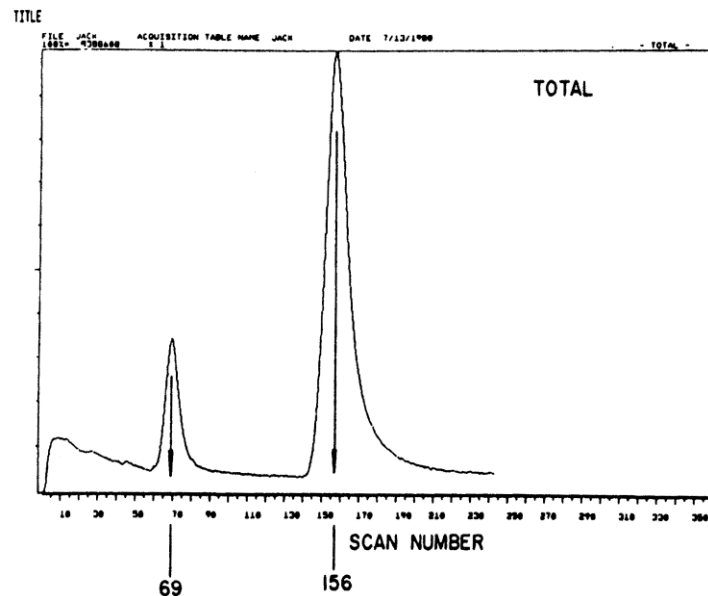


Hmotnostní spektra naměřená během procesu analýzy vzorku zavedeného přes DIP. Čísла scanů odpovídají označeným místům na obrázku 5a.

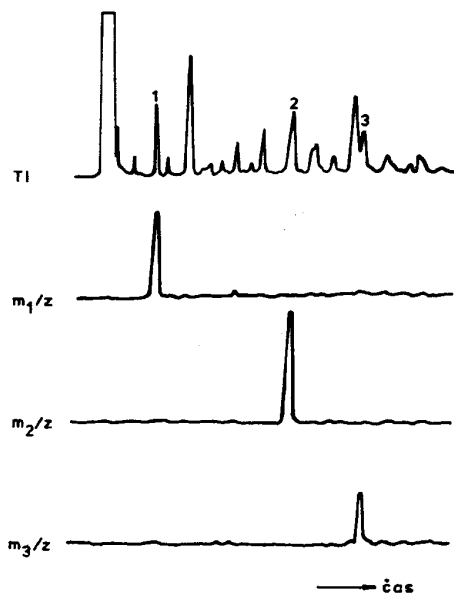
Plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC-MS)



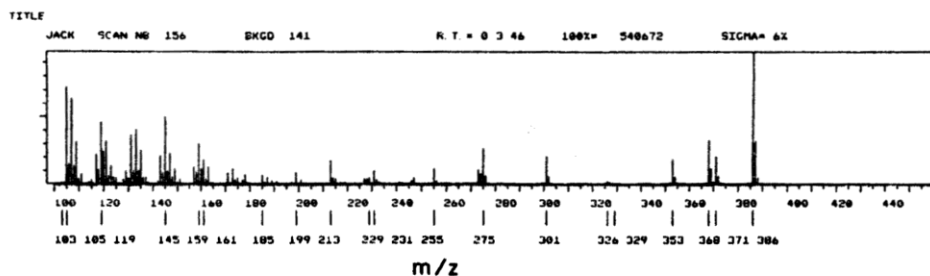
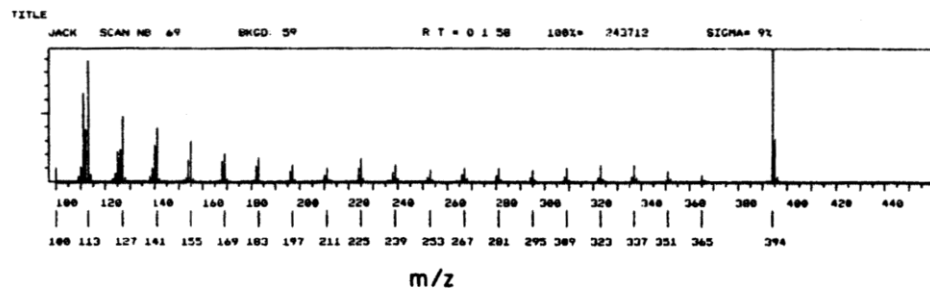
Chromatogram v GC-MS



Rekonstruovaný TIC chromatogram reprezentujúci hmotnostní spektra získaná během výstupu vzorku z plynového chromatografu.



Obr. 6.42. Monitorovanie vybraných selektívnych iónov (SIM) TI — chromatogram (záznam celkového iónového prúdu), m_1 , m_2 , m_3 — hmotnosti vybraných selektívnych iónov na monitorovanie



Hmotnostní spektra naměřená během analýzy (viz. odpovídající čísla scanů v obrázku 5a) v retenčních časech odpovídajících maximálním odezvám na chromatogramu. Horní spektrum odpovídá scanu č. 69, spodní scanu č. 156.

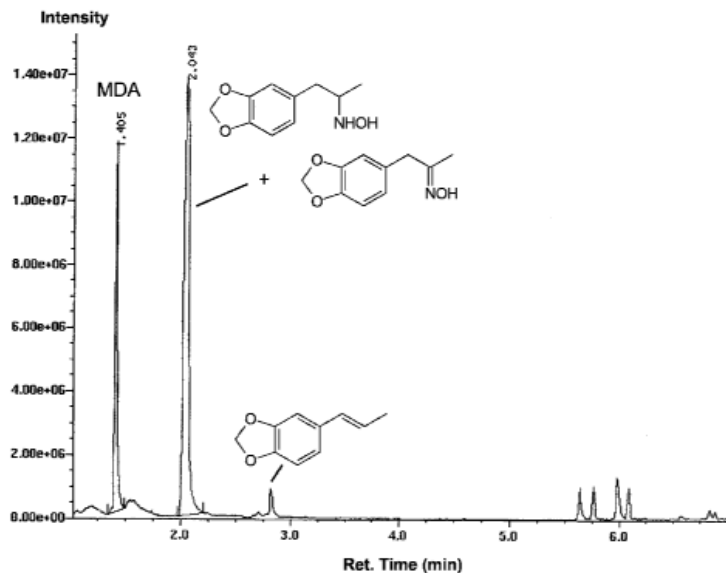


Figure 1.26. Reconstructed total ion current chromatogram (RTICC) generated from mass spectral data collected during analysis of an illicit drug sample.

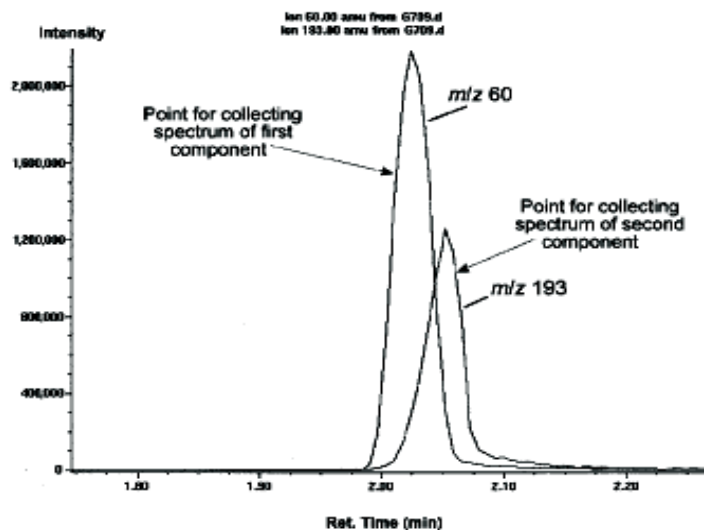


Figure 1.28. Mass chromatograms for m/z 60 and 193 generated from the data collected during the run shown in Figure 1.26. These chromatograms were used to generate acceptable spectra for each of the coeluting components (shown in Figures 1.27b and c).

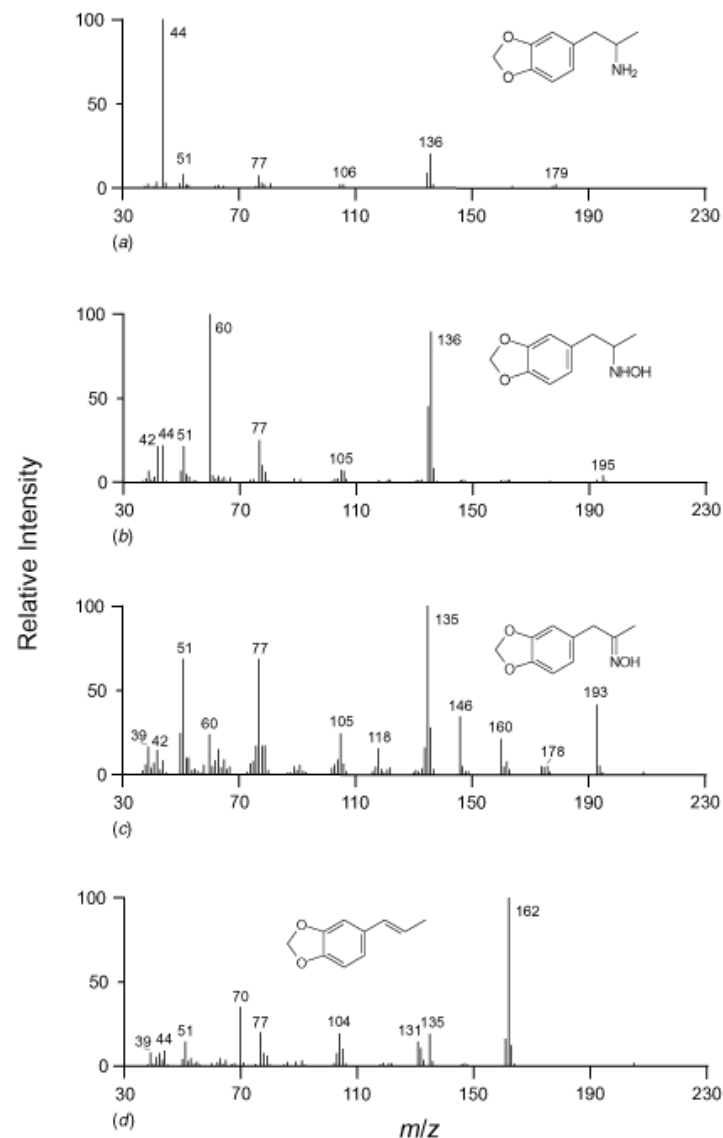


Figure 1.27. Mass spectra of four components found in the illicit drug sample whose RTICC is shown in Figure 1.26. (a) 3,4-Methylenedioxyamphetamine (MDA; r.t. 1.40 min), (b) *N*-hydroxy-MDA (r.t. 2.02 min), (c) 1-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-propanone oxime (r.t. 2.05 min), and (d) 1-(3,4-methylenedioxyphenyl)propene (r.t. 2.81 min).

Děkuji za pozornost!

