

## 10 Izolace a detekce záření

### 10.1 Spektrální přístroj a jeho součásti

Základy optiky a podrobné informace o konstrukci spektrálních přístrojů lze nalézt například v monografii. Přehled optických parametrů soudobých spektrometrů a jejich komponent je uveden publikací. V této kapitole budou shrnuty vztahy a údaje užitečné pro praxi.

Spektrometr slouží k separaci záření podle vlnových délek a k měření emise spektrálních čar. Jako disperzní členy se používají mřížky na odraz. V současné době jsou komerčně vyráběny 3 typy spektrometrů: *i)* spektrometry s rovinnou mřížkou montáže Czerny-Turner nebo řidčeji Ebert-Fastie; *ii)* spektrometry s konkávní mřížkou, nejčastěji montáže Paschen-Runge; *iii)* spektrometry s mřížkou typu echelle a děličem spektrálních řádů (hranol).

Spektrometr s rovinnou mřížkou tvoří tyto součásti:

- a) osvětlovací soustava,
- b) vstupní (primární) štěrbina,
- c) zrcadlový objektiv kolimátoru
- d) rovinná mřížka, (u spektrometru s konkávní mřížkou místo rovinné zastává mřížka současně funkci kolimátorového a kamerového zrcadla),
- e) zrcadlový objektiv kamery,
- f) výstupní štěrbina,
- g) detektor.

Osvětlovací soustava je tvořena čočkami a slouží k osvětlení vstupní štěrbiny žádanou součástí zdroje a k maximálnímu využití světelnosti spektrometru.

Mřížku si lze představit jako soubor štěrbin, na nichž dochází při dopadu monochromatického záření ke vzniku difrakčního obrazu. Tyto štěrbin jsou reprezentovány u mřížek na odraz vrypů. Při dopadu monochromatického záření na mřížku pod úhlem  $\alpha$  se zesiluje interferencí záření odražené pod takovým úhlem  $\beta$ , kdy je dráhový rozdíl paprsků odražených ze sousedních vrypů roven celistvému násobku vlnové délky. Nahradíme-li vzdálenost vrypů  $d$  (mřížková konstanta) hustotou vrypů  $n$  [ $\text{mm}^{-1}$ ], má tzv. Braggova podmínka tvar

$$\sin \alpha \pm \sin \beta = k \cdot n \cdot \lambda \quad (59)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka a  $k$  je řád spektra. Znaménko „plus“ se týká úhlů  $\alpha$ ,  $\beta$  na téže straně normály mřížky, znaménko „minus“ pak úhlů po obou stranách normály (obr.26).

Základní charakteristikou mřížky je její rozlišení (angl. resolution), což je vzdálenost  $\Delta\lambda_0$  (nm) dvou čar ve spektru, které považujeme podle zvoleného kritéria za rozlišené. Podle tzv. Rayleighova kritéria lze považovat dvě čáry o stejné intenzitě (výšce) za rozlišené, když hlavní maximum jedné čáry leží při vlnové délce 1. difrakčního minima druhé čáry (obr.27). Mezi oběma maximy čar je zářez, jehož hloubka činí 19% z výšky čáry v maximu. Kromě rozlišení se u mřížky udává charakteristika zvaná teoretická rozlišovací schopnost  $R$  (angl. theoretical resolution power). Ta je definována jako poměr vlnové délky  $\lambda$  ku rozlišení při této vlnové délce  $\Delta\lambda_0$  a lze odvodit, že závisí na celkovém počtu vrypů dle vztahu

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda_0} = k \cdot n \cdot W = k \cdot N \quad (60)$$

kde  $W$  je šířka mřížky a  $N$  je celkový počet vrypů. Výraz „vryp“ pochází historicky z původního způsobu výroby mřížek rytím. V současné době se mřížky zhotovují převážně interferometricky laserovým paprskem a termín „vryp“ (angl. groove) je nahrazován termínem „čára“ (line).

Ze vztahu (60) je zřejmé, že teoretická rozlišovací schopnost mřížky je pro danou mřížku a daný řád spektra konstantou. Mřížka s vysokou teoretickou rozlišovací schopností  $R$  má tedy nízké rozlišení  $\Delta\lambda_0$ . Například při šířce mřížky 140 mm a počtu vrypů  $2400 \text{ mm}^{-1}$  je teoretická rozlišovací schopnost 672000, což odpovídá při 230 nm ve 2. řádu rozlišení 0,3 pm.

Spektra různých řádů se překrývají. Nejedná-li se o mřížky typu echelle, energie (intenzita) s rostoucím řádem spektra klesá a prakticky se využívá zpravidla nejvýše 3.-4. řádu. Z Braggovy podmínky (59) vyplývá, že pod úhlem  $\beta$  bude odražen například paprsek s  $\lambda=600 \text{ nm}$  v prvním řádu spektra ( $k=1$ ) a současně  $\lambda=300 \text{ nm}$  ve druhém řádu spektra ( $k=2$ ),  $\lambda=200 \text{ nm}$  ve 3. řádu atd. Měříme-li v určitém řádu v dané spektrální oblasti, kde se současně promítá spektrum nižšího případně vyššího řádu, vzniká nebezpečí spektrálních interferencí. Případné rušení spektrem 1. řádu v odpovídající oblasti spektra 2. řádu, v níž měříme analytické čáry (a naopak), se odstraňuje vhodným filtrem, který absorbuje v příslušné dlouhovlnné (krátkovlnné) oblasti. Při měření v UV oblasti ve vyšších řádech lze eliminovat viditelné záření z nižších řádů použitím fotonásobiče citlivého jen na UV záření (tzv. solar blind). energii difraktovaného záření lze soustředit do určité oblasti spektra s použitím mřížek s vrypy skloněnými pod určitým úhlem  $\theta$ , obr. 28. Dopadá-li na mřížku záření v tzv. Littrowově konfiguraci,  $\alpha=\beta=\theta$ , je maximální účinnost odrazu záření při odleskové vlnové délce  $\lambda_B$ ,  $\theta$  je odpovídající odleskový úhel.

$$\sin \alpha + \sin \beta = k \cdot n \cdot \lambda_B \cdot 10^{-6} \quad (61)$$

$$2 \sin \theta = k \cdot n \cdot \lambda_B \cdot 10^{-6} \quad (62)$$

kde  $n$  je v  $\text{mm}^{-1}$ ,  $\lambda_B$  je v nm. Podle vztahu (62) má mřížka se 2400 čarami /mm a odleskovým úhlem  $27,5^\circ$  maximální zisk energie při  $\lambda_B = 385$  nm v 1. řádu spektra, resp. při  $\lambda_B = 192$  nm ve 2. řádu.

Mezní vlnová délka, při které ještě dochází k difrakci je určena počtem čar na mm a odpovídá maximální hodnotě úhlů dopadu a difrakce  $90^\circ$ , potom  $\sin \alpha = \sin \beta = 1$ :

$$1 + 1 = \sin \alpha + \sin \beta = k \cdot n \cdot \lambda_{\max} \cdot 10^{-6} \quad (63)$$

$$\lambda_{\max} = 10^6 \frac{2}{k \cdot n} \quad (64)$$

S mřížkou  $2400 \text{ mm}^{-1}$  lze dosáhnout teoreticky spektrálního rozsahu do 830 nm, s mřížkou  $3600 \text{ mm}^{-1}$  550 nm, s mřížkou  $2400 \text{ mm}^{-1}$  ve 2. řádu nebo s mřížkou  $4800 \text{ mm}^{-1}$  v 1. řádu 415 nm a s mřížkou  $3600 \text{ mm}^{-1}$  ve 2. řádu 275 nm. Ve skutečnosti je úhel dopadu vždy menší než  $90^\circ$  a maximální dosažitelná vlnová délka je kratší než teoretická hodnota.

Mřížka je dále charakterizována úhlovou disperzí  $d\beta/d\lambda$ , což je úhel mezi dvěma paprsky, jejichž vlnová délka se liší o jeden nanometr. Úhlová disperze je vyjádřena v jednotkách [rad/nm].

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{k \cdot n \cdot 10^{-6}}{\cos \beta} \quad (65)$$

Lineární disperze  $dx/d\lambda$  je délka spektra v ohniskové rovině připadající na jednotku vlnové délky a je vyjádřena v [mm/nm]. Častěji se používá reciproké lineární disperze  $d\lambda/dx$  v [nm/mm]

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{10^6 \cos \beta}{k \cdot n \cdot f} = \frac{\lambda \cdot \cos \beta}{(\sin \alpha + \sin \beta) \cdot f} \quad (66)$$

kde  $f$  je ohnisková délka kamery spektrometru a  $\beta$  je difrakční úhel. Nejlepší, tedy nejnižší reciproké lineární disperze je dosaženo pro velké úhly  $\alpha$ ,  $\beta$  a velkou ohniskovou vzdálenost kamerového objektivu. Pro výpočet reciproké lineární disperze monochromátoru s rovinnou mřížkou vyjádříme nejdříve úhel  $\beta$ . Platí, že rozdíl  $\alpha - \beta = 2i$  je konstantní (obr. 29), pak

$$\beta = \arcsin\left(\frac{k \cdot n \cdot \lambda}{2 \cos i}\right) \pm i \quad (67)$$

kde  $i$  je úhel sevřený spojnicí středu zrcadla se štěrbinou a spojnicí středu zrcadla se středem mřížky. Znaménko je (+) pokud je mřížka orientována směrem ke vstupní štěrbině (což je případ na obr. 29), znaménko (-) platí, je-li mřížka otočena k výstupní štěrbině. Jako příklad lze uvést, jak se mění reciproká lineární disperze v závislosti na vlnové délce při použití

monochromátoru Czerny-Turner s ohniskovou vzdáleností 1 m, mřížkou  $3600 \text{ mm}^{-1}$  v 1. řádu spektra: od 170 nm do 300 nm klesá z 0,253 na 0,215 nm/mm, při 400 nm je 0,168 nm/mm a při 500 nm 0,090 nm/mm. Srovnáme-li používané moderní monochromátory, pak při použití mřížek  $1800 \text{ mm}^{-1}$  až  $4200 \text{ mm}^{-1}$ , ohniskových vzdálenostech 0,4 až 1 m a měření v 1. nebo 2. řádu spektra se pohybuje reciproká lineární disperze při vlnové délce 230 nm od 0,1 do 0,7 nm/mm. Vlnová délka 230 nm bývá uváděna jako referenční.

U spektrometru s konkávní mřížkou a montáží Paschen-Runge (obr. 30) je úhel dopadu  $\alpha$  konstantní a difrakční úhel  $\beta$  lze tedy snadno vypočítat z Braggovy podmínky. Reciproká lineární disperze při 230 nm v 1. řádu spektra je u těchto spektrometrů obvykle v rozsahu 0,4 – 0,9 nm/mm v závislosti na  $n$  a  $f$ . Mřížka je nepohyblivá.

Mřížka echelle (obr 31) se vyznačuje malou hustotou vrypů, obvykle  $79 - 316 \text{ mm}^{-1}$ . Vrypy mají schodovitý tvar, přičemž kratší plocha vrypu svírá s rovinou mřížky úhel  $\theta$ . Obě plochy vrypu jsou na sebe kolmé. Poměr délky  $t$  a výšky  $s$  vrypu je obvykle roven dvěma, takže pro úhel  $\theta$  vyplývá

$$\tan \theta = \frac{t}{s} = 2 \Rightarrow \theta = 63^{\circ}26' \quad (68)$$

Echelle mřížka je používána v Littrowově konfiguraci. Záření dopadá kolmo na kratší plochu vrypu pod úhlem  $\alpha = \theta$  vzhledem k normále mřížky a odleskový úhel  $\beta = \theta$ . V malém rozsahu difrakčních úhlů blízkých úhlu odleskovému se překrývá větší počet řádů spektra. Výhodou echelle mřížky je skutečnost, že odleskový efekt se uplatňuje i ve vysokých řádech spektra (20. – 170. řád), kde je možno dosáhnout vysoké rozlišovací schopnosti. Braggova podmínka má pro mřížku echelle tvar

$$k \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \beta = 2t \quad (69)$$

odtud úhlová disperze je rovna

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{2 \tan \beta}{\lambda} \quad (70)$$

a s rostoucí vlnovou délkou klesá. Reciproká lineární disperze

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{\lambda}{2f \cdot \tan \beta} \quad (71)$$

se s rostoucí vlnovou délkou zvětšuje (tedy zhoršuje) - na rozdíl od monochromátoru s rovinnou mřížkou. Teoretická rozlišovací schopnost echelle spektrometru s rostoucí vlnovou délkou klesá, jak vyplývá ze vztahu získaného dosazením za  $k \cdot n$  z Braggovy podmínky do vztahu pro teoretickou rozlišovací schopnost s využitím konkrétní hodnoty difrakčního (odleskového) úhlu

$$R = \frac{W(\sin \alpha + \sin \beta)}{\lambda} = \frac{2 \sin \beta \cdot W}{\lambda} = \frac{2 \sin(63^\circ 26')}{\lambda} = \frac{1.79W}{\lambda} \quad (72)$$

a rozlišení  $\Delta\lambda_0$  se zvyšuje s druhou mocninou vlnové délky

$$\Delta\lambda_0 = \frac{\lambda^2}{1.79W} \quad (73)$$

Typická hodnota teoretické rozlišovací schopnosti echelle mřížky je blízká 500 000. Mřížka echelle vyžaduje separaci překrývajících se spektrálních řádů. Ze tří existujících možností se v současné době nejčastěji uplatňuje tzv. zkřížená optika (obr 32). Difraktované záření vystupující z echelle mřížky je podrobena disperzi hranolem ve směru kolmém na disperzi mřížky. V takto získaném dvourozměrném spektru nalezneme v jednom rozměru jediný řád spektra s určitým volným spektrálním rozsahem (pouze několik nanometrů), ve směru na něj kolmém pak jednotlivé spektrální řády. U soudobých spektrometrů převažuje varianta s pevnou mřížkou a hranolem. U sekvenčních přístrojů se pohybuje výstupní štěrbina pomocí počítačem řízeného XY-souřadnicového translátoru a snímá postupně analytické čáry v různých řádech. U simultánních přístrojů je 2D-spektrum zobrazeno na plošný detektor.

Doposud bylo uvažováno pouze teoretické rozlišení mřížky bez ohledu na další části spektrometru. Nízké teoretické rozlišení (vysoká teoretická rozlišovací schopnost) v současnosti používaných mřížek však není rozhodující, protože praktické rozlišení spektrometru je limitováno jeho konstrukcí a vadami optických členů. Tzv. instrumentální šířku spektrální čáry  $\lambda_{INS}$  lze vyjádřit jako součet 3 příspěvků

$$\Delta\lambda_{INS} = \left[ (\Delta\lambda_0)^2 + (\Delta\lambda_{SBW})^2 + (\Delta\lambda_{AB})^2 \right]^{0.5} \quad (74)$$

kde  $\Delta\lambda_0$  je teoretické rozlišení mřížky,  $\Delta\lambda_{SBW}$  je šířka propouštěného spektrálního pásma a  $\Delta\lambda_{AB}$  je příspěvek optických aberací (vad) při použití kulových zrcadel.

Šířka propouštěného spektrálního intervalu (pásma), (angl. spectral bandwidth)  $\Delta\lambda_{SBW}$ , je dána součinem šířky štěrby a reciproké lineární disperze  $d\lambda/dx$ . Šířky vstupní a výstupní štěrby nebývají stejné a v případě některých spektrometrů jsou nastavitelné. Kromě toho i v případě, že obě štěrby jsou nastaveny na stejnou šířku, nejsou stejné jejich obrazy. Pro výpočet propouštěného spektrálního pásma  $\Delta\lambda_{SBW}$

$$\Delta\lambda_{SBW} = s_{res} \cdot \frac{d\lambda}{dx} \quad (75)$$

je proto rozhodující výsledná šířka štěrby  $s_{res}$ , která představuje větší z obou hodnot

$$s_{res} = \max[s_{en}; s_{ex}] \quad (76)$$

kde  $s_{en}$  je šířka vstupní štěrbině a  $s_{ex}$  je šířka výstupní štěrbině. Šířka obrazu vstupní štěrbině na štěrbině výstupní je dána součinem skutečné šířky vstupní štěrbině a faktoru zvětšení  $G$ , kde

$$G = \cos \alpha / \cos \beta \quad (77)$$

Je-li mřížka natočena směrem ke vstupní štěrbině, je  $\beta > \alpha$  a  $G > 1$ . Jsou-li obě štěrbině stejně široké, pak obraz vstupní štěrbině bude širší a výsledná šířka štěrbině  $s_{res}$  bude záviset na šířce vstupní štěrbině. Je-li naopak mřížka obrácena k výstupní štěrbině, pak  $\beta < \alpha$ ,  $G < 1$  a vstupní štěrbině se zobrazuje se zmenšením. Jsou-li přitom obě štěrbině stejně široké, bude výsledná štěrbině dána štěrbinou výstupní.

Teoretické rozlišení mřížky ve srovnání s propouštěným spektrálním intervalem obvykle představuje významně nižší hodnotu a při výpočtu instrumentální šířky čáry se prakticky neuplatní. Jako příklad lze uvést rovinnou mřížku  $2400 \text{ mm}^{-1}$  o šířce 140 mm, která ve druhém řádu poskytuje při vlnové délce 230 nm teoretické rozlišení  $\Delta\lambda_0 = 0,3 \text{ pm}$ . Při použití této mřížky v monochromátoru s ohniskovou vzdáleností 1 m, je hodnota reciproké lineární disperze při 230 nm rovna 0,157 nm/mm a při šířce výstupní štěrbině 0,015 mm poskytne monochromátor šířku propouštěného spektrálního pásma  $\Delta\lambda_{SBW} = 2,355 \text{ pm}$ . Instrumentální šířka čáry  $\lambda_{INS}$  vypočtená jako odmocnina ze součtu čtverců teoretického rozlišení a propouštěného spektrálního pásma je potom 2,374 pm, což je nevýznamný rozdíl proti  $\Delta\lambda_{SBW}$ . Obvyklé šířky  $\Delta\lambda_{SBW}$  jsou spíše větší, typicky 5-10 pm.

Významný příspěvek k instrumentální šířce čáry představují optické vady (aberrace), které jsou způsobeny použitím kulových zrcadel místo parabolických (z ekonomických důvodů). Kulová vada konkávního zrcadla neboli sférická aberrace způsobuje, že svazek paprsků rovnoběžných s optickou osou zrcadla se po odrazu neprotíná v jednom bodě, ale na tzv. kaustické ploše. Při zobrazení bodu vzdáleného od optické osy vzniká složitý obrazec v prostoru – tato vada se nazývá koma a projevuje se asymetrickým profilem čáry. Astigmatismus vzniká při šikmém dopadu paprsků na duté zrcadlo, kdy se odražené paprsky protínají ve dvou úsečkách na sebe kolmých, zvaných fokály, které leží ve dvou rovinách. Zklenutí obrazu (soudkovité, polštářovité) vzniká tehdy, jsou-li vnější části předmětu zvětšeny více nebo méně než části vnitřní. Uvedenou vadu eliminuje použití eliptických a toroidních zrcadel.

U rovinných mřížek je velikost optických vad závislá na šířce průmětu mřížky do zrcadla  $L = W \cdot \cos \beta$  a na úhlu  $\delta = i/2$ . Kulová vada, koma, astigmatismus a zklenutí jsou

úměrné  $L^3$ ,  $L^2\delta$ ,  $L\delta^2$  a  $\delta^3$  v uvedeném pořadí. Velké šířky mřížek proto mají za následek zobrazení bodu jako neostré plochy, která se nachází před ohniskovou rovinou zrcadla. Minimální průměr této plochy vyvolané kulovou vadou je roven

$$d_{\min} = \frac{L^3}{128f^2} \quad (78)$$

Velikost této plochy roste rychle s šířkou mřížky; při  $L = 60$  mm a ohniskové vzdálenosti 1000 mm je  $d_{\min}$  pouze 1,7  $\mu\text{m}$ , s šířkou 140 mm je však  $d_{\min}$  již 21,4  $\mu\text{m}$ . Vynásobením  $d_{\min}$  reciprokovou lineární disperzí dostáváme  $\Delta\lambda_{AB}$ . V případě 140-mm mřížky s 2400 vrypy/mm a reciprokovou lineární disperzí 0,157 nm/mm ve 2. řádu spektra dostáváme  $\Delta\lambda_{AB} = 3,30$  pm, což představuje významně více než  $\Delta\lambda_{SBW} = 2,36$  pm. Výsledná instrumentální šířka  $\lambda_{INS}$  je 5,6 pm. Z tohoto hlediska se jeví teoretické rozlišení 0,3 pm jako zbytečně nízké a je naopak vhodnější použít mřížku menší šířky za účelem zmenšení aberací. Jako kompromisní hodnota vychází šířka 90 mm.

Výsledný profil spektrální čáry je kombinací několika příspěvků. Tyto příspěvky mají svůj původ ve fyzikální podstatě spektrálního přechodu, v procesech v plazmatu, které tento přechod ovlivňují, a dále ve vlastnostech spektrálního přístroje. Profil čáry je popsán funkcí (Gaussův, Lorentzův, Voightův profil) a šířkou čáry v polovině její výšky (FWHM = full width at half maximum). Podle uvedených příspěvků rozeznáváme fyzikální šířku čáry  $\Delta\lambda_{PHYS}$  a instrumentální šířku čáry  $\Delta\lambda_{INS}$ . Výsledná, tzv. experimentální šířka čáry  $\Delta\lambda_{EXP}$  je rovna

$$\Delta\lambda_{EXP} = [(\Delta\lambda_{PHYS})^2 + (\Delta\lambda_{INS})^2]^{0,5} \quad (79)$$

Fyzikální šířka čáry  $\Delta\lambda_{PHYS}$  je tvořena příspěvkem přirozené šířky čáry  $\Delta\lambda_N$  a jejím rozšířením  $\Delta\lambda_B$  (line broadening), které je důsledkem procesů probíhajících v plazmatu.

$$\Delta\lambda_{PHYS} = [(\Delta\lambda_N)^2 + (\Delta\lambda_B)^2]^{0,5} \quad (79a)$$

Přirozená šířka čáry je dána Heisenbergovým principem neurčitosti

$$\Delta E \Delta t \approx h/2\pi \quad (79b)$$

kde  $\Delta E$  je energie termu,  $\Delta t$  je střední doba života excitovaného stavu,  $h$  Planckova konstanta.

Odtud plyne, že

$$\Delta E = h\Delta\nu = \frac{h}{2\pi\Delta t} \quad (79c)$$

Při dobách života  $\tau_m$  a  $\tau_n$  na energetických hladinách  $E_m$  a  $E_n$  zářivého přechodu  $E_m \rightarrow E_n$  je neurčitost, tedy šířka frekvenčního pásma rovna

$$\Delta \nu_N = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_n} \right) \quad (79d)$$

Pro jednoduchost vyjádření budeme uvažovat dolní hladinu přechodu  $E_n$  jako základní; potom  $\tau_n \rightarrow \infty$  a spektrální šířka přechodu, tzv. přirozená šířka čáry, vyjádřená jako interval vlnové délky, je rovna

$$\Delta \lambda_N = \frac{A}{2\pi c} \lambda^2 \quad (79e)$$

kde  $A=1/\tau_m$  je Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánního přechodu. Hodnota průměrné doby života excitovaného stavu bývá  $\approx 10^{-8}$  s a z ní vyplývající přirozená šířka čáry  $\Delta \lambda_N$  řádu  $10^{-5}$  nm je vzhledem k ostatním příspěvkům zanedbatelná.

Hlavními příčinami rozšíření čar jsou Dopplerův jev a srážkové (tlakové) rozšíření. Dopplerův jev je dán pohybem emitujících částic. Je známo, že pohybuje-li se zářič vůči detektoru rychlostí  $v$ , bude vyzařovaná spektrální čára posunuta vzhledem k maximu  $\lambda_{max}$  odpovídajícímu spektrálnímu přechodu o rozdíl  $\delta \lambda_D$

$$\delta \lambda_D = \frac{v}{c} \lambda_{max} \quad (79f)$$

kde  $c$  je rychlost světla. Ve zdroji, který je v termodynamické rovnováze, se uplatňuje Maxwellovo rozdělení rychlostí s nejpravděpodobnější rychlostí  $u$

$$u = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (79g)$$

kde  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je teplota (K) a  $M$  je relativní atomová hmotnost. Použijeme-li vztahy (79 f, g) pro výpočet závislosti emise na vlnové délce, dostaneme

$$I_\lambda = I_{\lambda_{max}} \exp \left[ -\frac{mc^2}{kT} \left( 1 - \frac{\lambda_{max}}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (79h)$$

kde  $I_\lambda$  je intenzita při vlnové délce  $\lambda$ ,  $I_{\lambda_{max}}$  je intenzita v maximu,  $m$  je hmotnost emitující částice,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $c$  rychlost světla. Definujeme-li Dopplerovu šířku čáry



$\Delta\lambda_D$  jako vzdálenost dvou vlnových délek, pro něž funkce vyjádřená rovnicí (79h) nabývá hodnot  $I_\lambda = 0,5 I_{\lambda_{max}}$ , pak

$$\Delta\lambda_D = \frac{\lambda}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 7,25 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (79i)$$

Profil spektrální čáry rozšířené Dopplerovým efektem má s použitím vztahů (79h, i) tvar

$$I_D(\lambda) = I_{\max} \exp \left[ -2\sqrt{\ln 2} \left( \frac{\lambda_{\max} - \lambda}{\Delta\lambda_D} \right)^2 \right] \quad (79j)$$

a je tedy popsán Gaussovou funkcí.

Dopplerovo rozšíření je nejmenší pro těžké částice emitující v UV oblasti spektra. Jako příklad lze uvést čáry Au II 200.08 nm, Cd I 228.80 nm a Ba II 233.53 nm, jejichž fyzikální šířky vypočítané z Dopplerova rozšíření jsou v ICP 0,8 pm, 1,2 pm a 1.2 pm v uvedeném pořadí. U lehkých částic je dopplerovská šířka podstatně větší, např. Be II 313.11 nm má šířku 5.9 pm. Lze obecně konstatovat, že Dopplerovo rozšíření v se v ICP pohybuje od 0,8 do 6 pm.

Ze srážkových rozšíření se uplatňuje zejména van der Waalsovo v důsledku srážek atomů a iontů analytu s neutrálními atomy argonu. Ve srovnání s fyzikálními šířkami pro Dopplerovo rozšíření jsou celkové fyzikální šířky vypočtené z příspěvků Dopplerova a van der Waalsova rozšíření jen nevýznamně větší, jak vyplývá z následujících hodnot pro Au II 200.08 nm (0,9 pm), Cd I 228.80 nm (1,5 pm) a Ba II 233.53 nm (1,5 pm), a tedy hlavním příspěvkem k fyzikální šířce čáry v ICP je Dopplerovo rozšíření.

## 10.2 Typy spektrometrů a jejich vlastnosti

Izolace selektivního analytického signálu z bohatého čárového spektra emitovaného v ICP vyžaduje použití spektrálního přístroje s vysokou rozlišovací schopností. S klesající šířkou propouštěného spektrálního intervalu klesá počet a velikost spektrálních interferencí na analytických čarách a současně se zvyšuje poměr signálu k pozadí. Komerčně dostupné spektrometry je možno rozdělit na sekvenční a simultánní.

Sekvenční přístroje jsou monochromátory umožňující postupné nastavení zvolených vlnových délek spektrálních čar a vlnových délek pro měření a korekci pozadí. Nejčastěji se používá optická montáž Czerny-Turner (obr. 29). Zářením z budicího zdroje zobrazeného na vstupní štěrbinu umístěnou v ohnisku dutého kolimátorového zrcadla dopadá po odrazu jako rovnoběžný svazek paprsků na rovinnou difrakční mřížku, na níž dochází k jeho spektrální disperzi. Z mřížky vystupují monochromatické svazky paprsků pod odpovídajícími difrakčními úhly. Duté zrcadlo kamery fokusuje monochromatické svazky a ze spektra zobrazeného do roviny výstupní štěrbiny je na detektor propouštěno záření v úzkém spektrálním intervalu, tj. „monochromatické“ záření. Vlnová délka záření dopadajícího na detektor se mění natočením mřížky. Skenující monochromátor umožňuje: a) záznam spektra v širokém rozsahu vlnových délek s krokem o velikosti několika pikometrů (pm); b) měření v maximu spektrální čáry (on-peak) na něž se přímo (bez skenování) nastaví po vyhledání referenční čáry, s následným měřením pozadí v blízkosti čáry za účelem korekce pozadí; c) sekvenční proměření profilu čáry s krokem např. 1 pm s proložením experimentálních bodů Gaussovou křivkou a vypočtením velikosti maxima a s následným měřením pozadí. Kalibrace vlnových délek se provádí zabudovanou rtuťovou výbojkou nebo měřením čáry prvku trvale přítomného, např. uhlíku (CO<sub>2</sub>).

Sekvenční spektrometry umožňují flexibilní volbu spektrálních čar, mají obvykle vysokou rozlišovací schopnost a menší pořizovací náklady ve srovnání se simultánními spektrometry. Jejich společným nedostatkem je však relativně dlouhá doba trvání víceprvkové analýzy (několik minut/vzorek) a v důsledku toho vyšší spotřeba argonu. Použití porovnávacího prvku sice umožňuje kompenzaci nespektrálních interferencí, nikoli však zlepšení přesnosti měření, což vyžaduje simultánní měření signálů analytů a porovnávacího prvku. Uvedený nedostatek je řešen u komerčních přístrojů například dvěma monochromátory v jednom spektrometru. Sekvenční spektrometry jsou vhodné pro výzkumné účely a dále pro laboratoře zabývající se analýzou širokého sortimentu vzorků co se týče osnovy i škály analytů. Jejich vysoká rozlišovací schopnost je bezkonkurenční výhodou pro analýzu vzorků

s obsahem prvků vzácných zemin, wolframu a dalších prvků emitujících bohatá spektra potenciálně rušící většinu citlivých analytických čar ostatních prvků.

Simultánní spektrometry umožňují současné měření více spektrálních čar. Podle optické montáže lze rozdělit v současné době používané přístroje na polychromátory s konkávní difrakční mřížkou a na spektrometry s mřížkou echelle. Společným rysem obou typů spektrometrů je skutečnost, že se mřížka nepohybuje. Ostatní optické montáže se používají méně často.

Dutá mřížka plní současně funkci monochromátoru a zrcadel kolimátoru i kamery. Místo tří odrazných ploch potřebných při použití monochromátoru s rovinnou mřížkou, na kterých dochází kromě difrakce a odrazu také k nežádoucímu rozptylu záření zhoršujícímu poměry S/B, se v tomto typu spektrometru uplatňuje jen jedna plocha. Umístíme-li vstupní štěrbinu na obvodu tzv. Rowlandovy kružnice, jejíž průměr je roven poloměru křivosti duté mřížky nacházející se rovněž na obvodu této kružnice, spektrum se bude vytvářet rovněž na obvodu Rowlandovy kružnice. Ze všech optických uspořádání spektrometrů s dutou mřížkou se v současné době používá téměř bezvýhradně montáž podle Paschena a Rungeho s pevnou polohou vstupní štěrbinu, mřížky a sady výstupních štěrbin umístěných v místech difrakce sledovaných vlnových délek spektrálních čar. Optické schéma je na **obr. 30**. Za každou výstupní štěrbinou je umístěn fotonásobič. V tomto uspořádání bývá polychromátor osazen 30 až 70 kanály. Nevýhodou je nemožnost měřit spektrum současně při vlnové délce v blízkosti každé z osazených analytických čar za účelem korekce pozadí, což je dáno zejména omezenými prostorovými možnostmi vzhledem k rozměrům fotonásobičů. Tento problém se řeší umístěním planoparalelní křemenné refrakční destičky za vstupní štěrbinu. Natáčením této destičky okolo osy rovnoběžné se štěrbinou se spektrální čáry posouvají podél Rowlandovy kružnice mimo výstupní štěrbinu, čímž je možno skenovat spektrum v jejich okolí. Podobného efektu je možno dosáhnout také posunem vstupní štěrbinu podél Rowlandovy kružnice. Společným nedostatkem obou přístupů je sekvenční měření čar a pozadí, což prodlužuje analýzu a snižuje korelaci nezbytnou pro účinnou korekci pozadí. Pozice pro měření pozadí kromě toho nelze optimalizovat pro jednotlivé analytické čáry. Značného zlepšení bylo dosaženo využitím světlovodů, které umožňují lepší prostorové využití blízko sebe umístěných štěrbin, případně použití dvou polychromátorů, z nichž jeden je určen pro měření spektrálních čar a druhý pro simultánní měření na optimalizovaných vlnových délkách pro korekci pozadí.

Významným přínosem pro spektrometry s montáží Paschen-Runge je náhrada fotonásobičů řadovými multikanalovými detektory na principu nábojově vázaných obvodů

(Charge Coupled Devices, CCD), které nepotřebují ke své činnosti vakuum a vysoké napětí [267-270]. Představují složité integrované struktury tvořené fotocitlivými prvky (fotodiodami), obvody pro zpracování signálu a pomocnými obvody (Obr. 33). Záření dopadající na fotodiodu generuje páry elektron-díra v polovodičovém substrátu. Každá z integrovaných fotodiod s rozměry obvykle 0,01 x 2 mm generuje při osvětlení fotoproud úměrný ozáření, který se integruje v kapacitách spojených s diodami, fungujících jako analogové paměti. Náboje akumulované v kapacitách u příslušných diod se postupně čtecími obvody převádějí na vstup zesilovače. Na výstupu operačního zesilovače vznikají napěťové impulsy, odpovídající velikosti nábojů akumulovaných u jednotlivých diod. Celý cyklus je řízen hodinovými obvody a opakuje se 20x až 100 000x za sekundu. Integrační dobou (1-50 ms) je možné přizpůsobit velikost akumulovaného náboje v potenciálové jámě a tím i intenzitě záření dopadajícího na detektor. Chlazením detektoru až na -80°C (v současné době realizovaným převážně pomocí Peltierových článků) se významně snižuje proud za temna, což umožňuje zvýšení dynamického rozsahu měření. Fotodiodové řadové detektory tvořené vždy několika tisíci fotodiod jsou uspořádány po obvodu Rowlandovy kružnice a nahrazují současně výstupní štěrbinu i fotonásobiče. Částečné pokrytí obvodu Rowlandovy kružnice několika CCD detektory umožňuje současně měřit řádově vyšší počet spektrálních čar a příslušných pozic pozadí, než je tomu v případě použití fotonásobičů. Při šířce diody 12,5 až 25  $\mu\text{m}$  je přitom dosaženo srovnatelného spektrálního rozlišení. Fotodioda představuje obrazový element (pixel) a působí jako výstupní štěrbina. Na rozdíl od skenujícího monochromátoru, kdy každý krok při pořizování profilu čáry přináší v důsledku překrývání obrazu štěrbin jen částečně novou informaci (např. 20%), obsahuje každý pixel samostatnou, novou spektrální informaci.

Polovodičových detektorů na bázi Charge Transfer Devices (CTD), jejichž variantou je i detektor CCD, využívají zejména simultánní spektrometry s difrakční mřížkou typu echelle (obr. 32). Tato mřížka o malé hustotě čar, relativně velké šířce a s odleskovým úhlem soustředujícím energii difraktovaného záření například do 30. až 130. řádu spektra poskytuje v kombinaci s děličem spektrálních řádů v uspořádání tzv. zkřížené disperze dvourozměrné spektrum, které je tvarově i velikostí kompatibilní s dvourozměrným (plošným) multikanálovým polovodičovým detektorem typu CCD velikosti například 13x19 mm. Spektrální interval 160 až 800 nm je rozdělen po úsecích do vysokých řádů spektra, například do 30. až 130. řádu. Tyto řády jsou uspořádány kolmo k disperzi podle vlnových délek. Jako dělič řádů se používá hranol nebo speciální mřížka.

Detektor nemusí být kompletně pokryt fotosensitivními prvky, protože významné analytické spektrální čáry nepokrývají rovnoměrně celý spektrální rozsah 160-800 nm. Nejvýznamnější spektrální čáry se nacházejí v oblasti pod 400 nm. Ve viditelné oblasti mohou být významné jen určité úseky (prvky vzácných zemin, Ca, Sr, Ba, Al, Na, K). Této skutečnosti mohou být CCD detektory přizpůsobeny. Příkladem je tzv. Segmented-array Charge-coupled-device Detector (SCD), který se skládá z 224 vhodně rozmístěných CCD segmentů obsahujících 6400 fotodiod. Segmenty pokrývají přibližně 6% ze spektrálního rozsahu 160-800 nm a jsou potenciálně osvětleny asi pěti tisíci spektrálních čar. Jeden segment se skládá ze 20 až 80 fotodiod (pixelů) a pokrývá spektrální rozsah 0,1 až 0,4 nm. Pro každý ze 72 prvků stanovovaných s ICP-AES tak poskytují segmenty 3-4 nejcitlivější „přednastavené“ analytické čáry, což však nevylučuje měření i dalších čar. Některé detektory jsou naopak záměrně konstruovány tak, aby spektrum pokryly úplně. Příkladem je plošný detektor plně pokrytý fotosensitivními prvky v počtu násobků  $10^6$ , který ve výše uvedené spektrální oblasti registruje přibližně  $9 \times 10^4$  spektrálních čar.

Echelle spektrometry s plošnými polovodičovými detektory a Paschen-Runge spektrometr s řadovými detektory jsou velmi efektivní analytické přístroje. Kombinují flexibilitu monochromátoru s rychlostí měření polychromátoru. Počtem měřených čar a simultánním měřením píku i pozadí předčí polychromátory osazené fotonásobiči. Rozlišení echelle spektrometrů v oblasti vlnových délek do cca 250 nm je srovnatelné s rozlišením kvalitních monochromátorů. Nevýhodou je naproti tomu nízká rozlišovací schopnost v dlouhovlnné oblasti spektra (alkálie), která však postihuje pouze velmi omezený počet analytických čar. Paschen-Runge spektrometr s CCD detekcí se vyznačuje středním rozlišením, konstantním v celém rozsahu spektra, avšak umožňuje prakticky spojitý záznam spektra v jediném řádu. Simultánní spektrometry s polovodičovými detektory jsou optimální pro měření časově závislých signálů při spojení s chromatografickými technikami, laserové nebo jiskrové ablaci a dalších příbuzných technikách.

Významné rozšíření analytických možností ICP-AES představuje využití vakuové UV oblasti spektra (VUV). Měření v oblasti vlnových délek kratších než 190 nm lze provádět s vakuovými spektrometry nebo spektrometry proplachovanými dusíkem či argonem. Dolní hranice spektrálního rozsahu 160 nm umožňuje měření citlivých spektrálních čar síry, fosforu, jodu, bromu, olova, hliníku a některých dalších prvků. Nižší pozadí a méně spektrálních interferencí ve srovnání s analytickými čarami v oblasti nad 190 nm činí tyto čáry atraktivními z hlediska mezí detekce a selektivity (Al, P, Pb). Pro stanovení bromu, jodu a síry jsou spektrální čáry ve VUV oblasti jediným řešením, neboť citlivost analytických čar ve

viditelné (síra) a blízké infračervené (Br, I) oblasti je analyticky nevyužitelná. Měření emise při vlnových délkách pod 160 nm vyžaduje náhradu křemenných optických členů materiálem propustným v této oblasti spektra ( $\text{MgF}_2$ ). V této oblasti spektra je však prakticky zajímavá pouze citlivá spektrální čára chlóru.