

Analýza - prvková

METODY - spektrometrické

- **atomová emisní/absorpční spektrometrie**
- **rentgenová fluorescenční analýza**
- **emise elektronů - povrchová analýza**
 - ↳ **ESCA (elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu)**
 - ↳ **Augerova elektronová spektroskopie**

Kvalitativní analýza - prvková

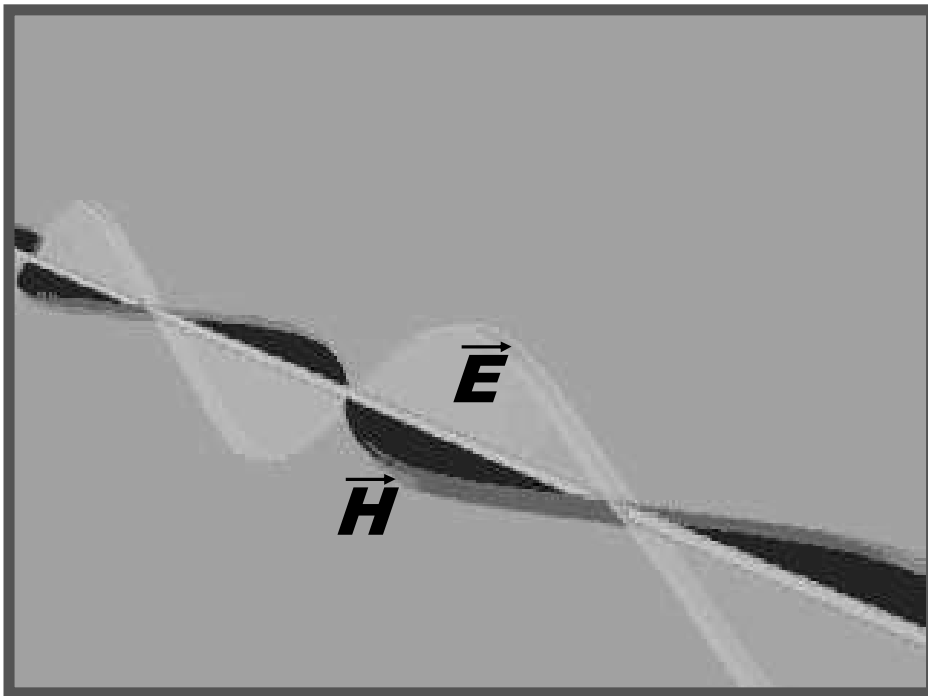
CHARAKTERISTICKÁ EMISE ZÁŘENÍ

- **elektromagnetické záření**
 - ↳ **vlnový model x částicový model**
 - ↳ **elektrická a magnetická složka**
 - ↳ **vlnová délka, frekvence, vlnočet**
 - ↳ **rychlost šíření** - ve vakuu, v homogenním prostředí
 - ↳ **intenzita** (zářivý tok, intenzita ozařování detektoru)
 - ↳ **foton** - částice s nulovou **KLIDOVOU** hmotností
 - ↳ **energie fotonu**

Kvalitativní analýza - prvková

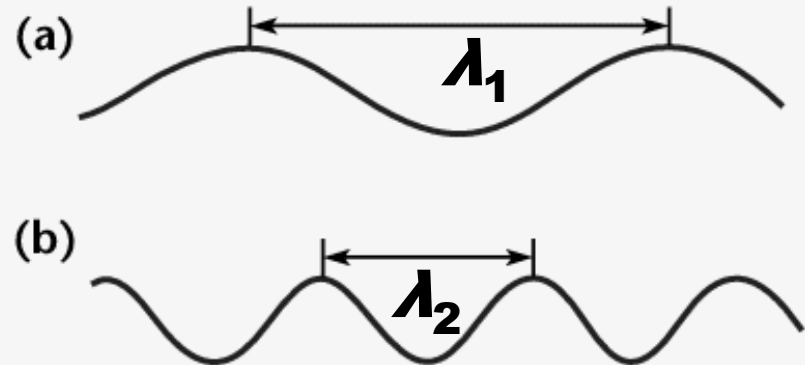
EMISE ZÁŘENÍ

- elektromagnetické vlnění - základní pojmy



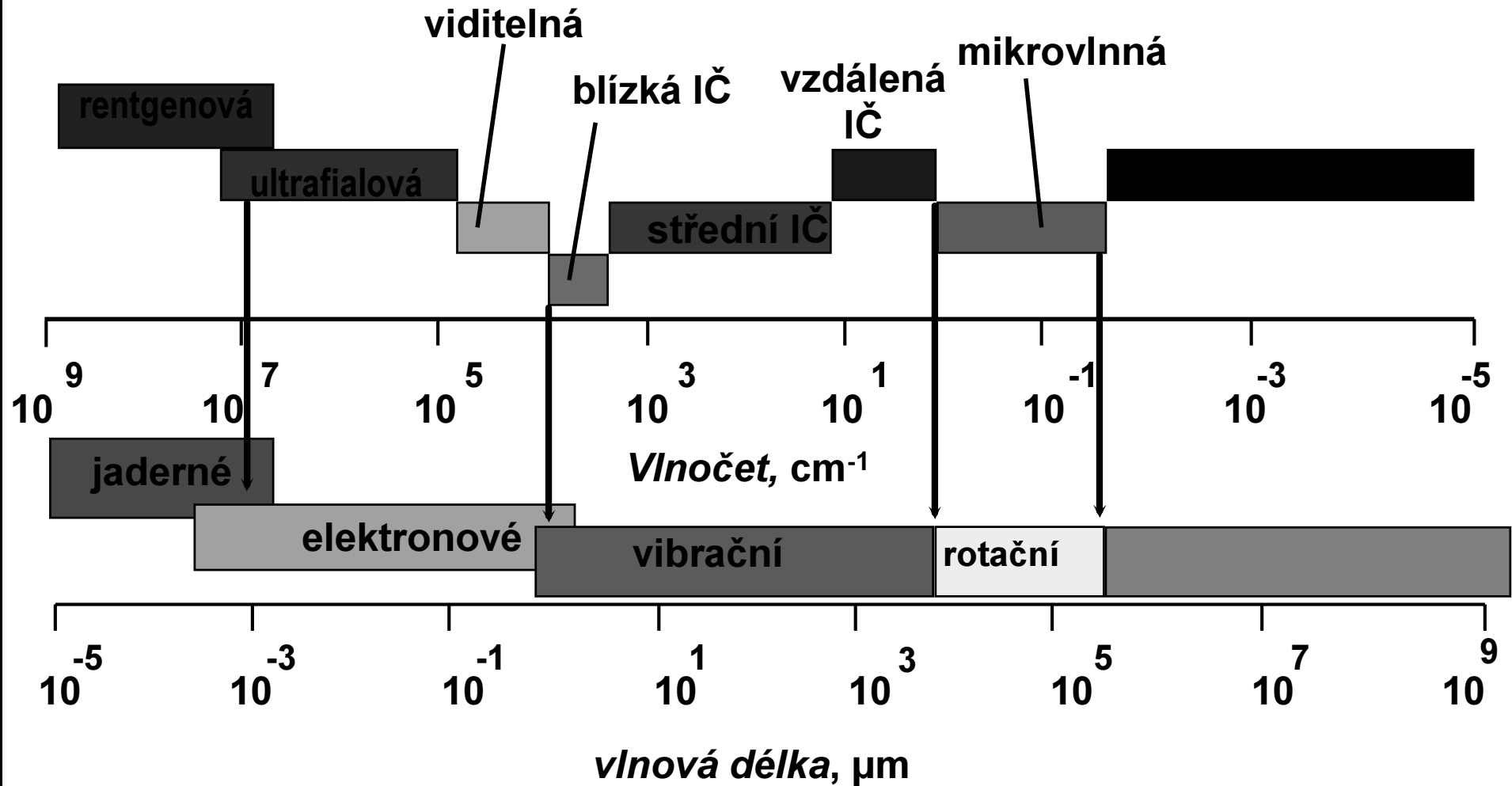
elektrická a magnetická složka

vlnová délka, vlnočet



Kvalitativní analýza - prvková

Elektromagnetické spektrum



Kvalitativní analýza - prvková

EMISE ZÁŘENÍ

- **elektromagnetické záření**
- **EMISE, ABSORPCE, ROZPTYL a další**
 - ↳ **ODRAZ (reflexe)** - na fázovém rozhraní
 - ↳ **LOM (refrakce)** - na fázovém rozhraní
 - ↳ efekt různé vlnové délky (rychlosti šíření)
 - ↳ indexy lomu - „míra zpomalení“
 - ↳ **OHYB (difrakce)** - na úzkém otvoru, hraně
 - ↳ NA SOUSTAVĚ ŠTĚRBIN -
transparentní mřížce
 - ↳ **INTERFERENCE** - fázově posunuté vlny

Kvalitativní analýza - prvková

EMISE ZÁŘENÍ

- **přechod excitované částice do nižšího energetického stavu**
 - ↳ **NUTNÁ PODMÍNKA - excitovaný stav**

- **GENEROVÁNÍ EXCITOVANÝCH STAVŮ**
 - ↳ **ZPŮSOBY EXCITACE**

Kvalitativní analýza - prvková

EMISE ZÁŘENÍ - UV a viditelná oblast

- **POČTY ČAR a VÝBĚROVÁ PRAVIDLA**
- **Li 30 čar, Mg 173, Cr 2277, Fe 4757, Cs 5755**
 - roste s počtem valenčních elektronů
 - násobná struktura spekter - multiplicita - spin + orbital
 - hyperjemná struktura - působení jádra
- **dovolené a zakázané přechody – intenzita čar**

Kvalitativní analýza - prvková

EMISE ZÁŘENÍ

- **SPECIFICITA ČAR** pro DANÝ PRVEK
 - POSLEDNÍ ČÁRY
 - Ag 328,1 nm, 520,9 nm; Cu 324,8 nm, 327,4 nm;
 - Zn 334,5 nm; Cd 340,3 nm
 - K 344,7 nm; Hg 253,7 nm
 - ČÁRA CHYBÍ - vyloučení prvku
 - JEDNA ČÁRA NESTAČÍ PRO DŮKAZ

Kvalitativní analýza - prvková

EMISE ZÁŘENÍ

- **INTENZITA ČAR a VÝBĚROVÁ PRAVIDLA**
 - **rezonanční čáry - nejintenzivnější**
(dovolené, do základního stavu)
 - **čáry dovolených přechodů**
 - **čáry zakázaných přechodů - slabé**

Kvalitativní analýza - prvková

EMISE ZÁŘENÍ

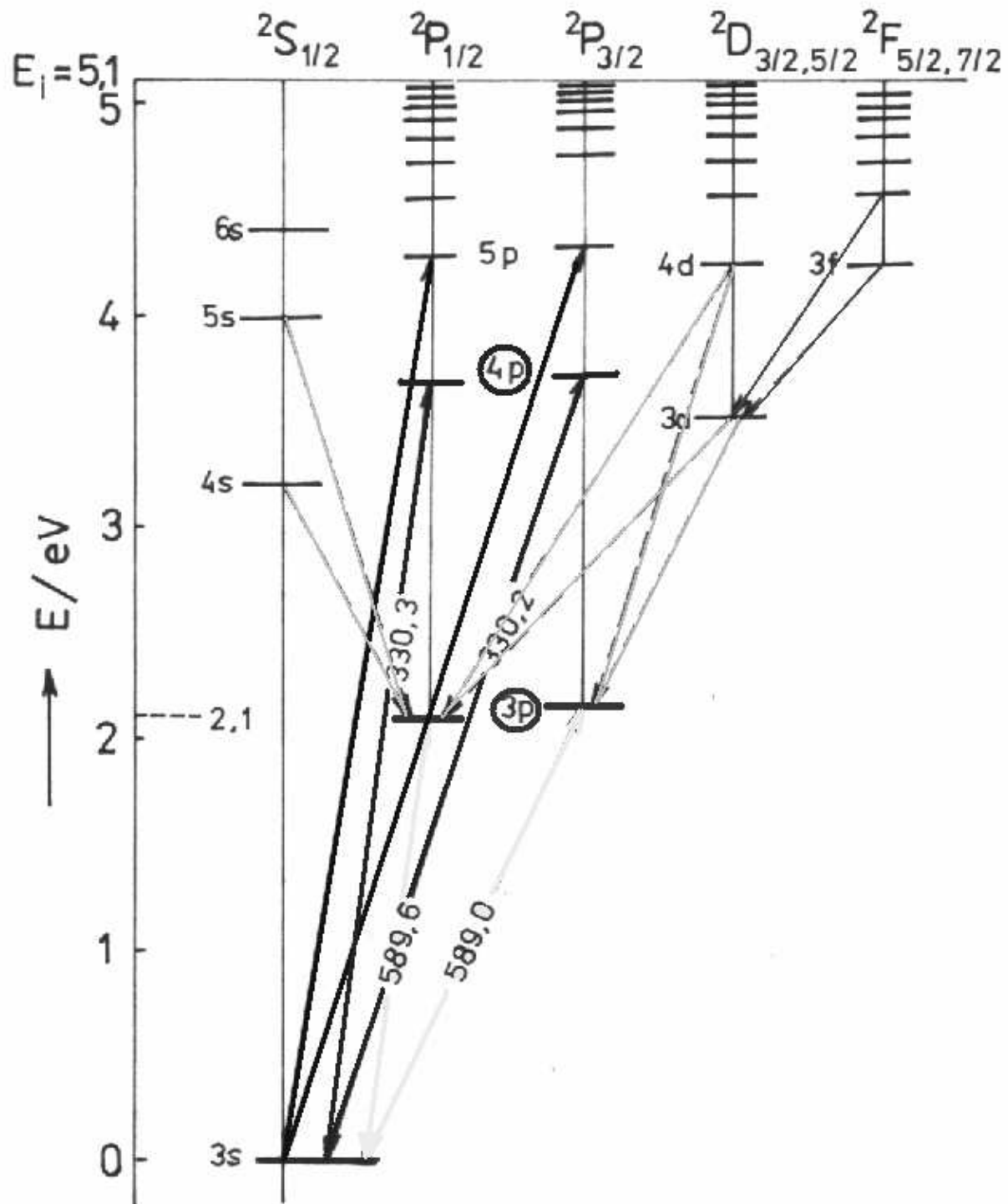
- INTENZITA ČAR a POPULACE STAVŮ
 - teplota v excitačním zdroji
 - počty excitovaných atomů do jednotlivých stavů
 - ↳ Boltzmannovo rozdělení

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \exp \left[-\frac{\Delta E_i}{kT} \right]$$

EMISE ZÁŘENÍ

• příklad sodík

Emise
prvků



Atomová emisní spektrometrie

Excitační zdroj

- **PLAMEN**
 - propan + vzduch 2200 K
 - acetylen + vzduch 2500 K
 - acetylen + oxid dusný 3000 K
- **ELEKTRICKÝ OBLOUK** -
4000 - 8000 K
- **VYSOKONAPĚŤOVÁ JISKRA** -
40000 K

Atomová emisní spektrometrie

Excitační zdroj

- **INDUKČNĚ VÁZANÉ PLAZMA** -

plasmová pochodeň 6000 - 10000 K

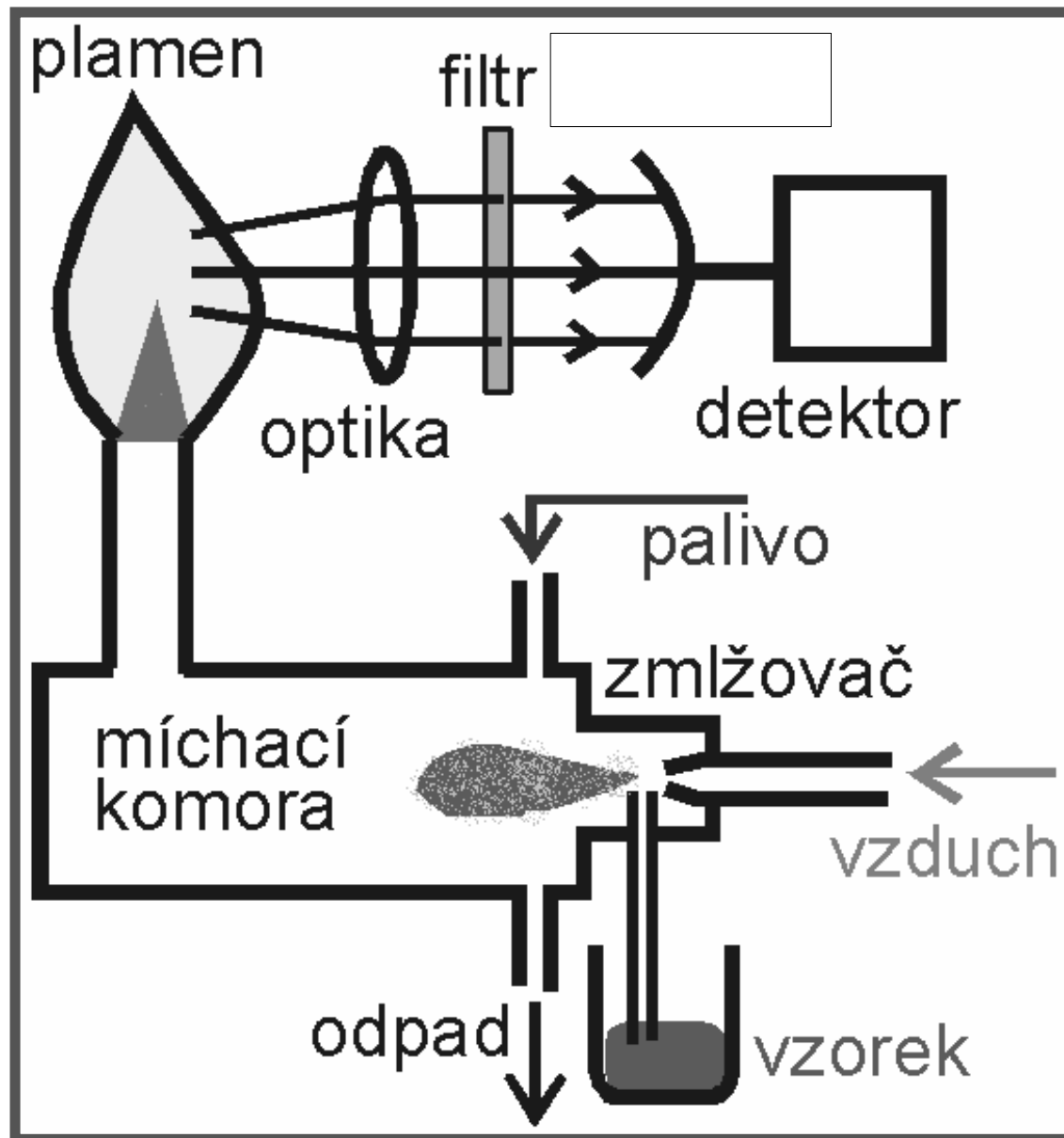
- **LASEROVÁ EXCITACE**

- laserem indukované plazma

- **EXCITACE V MIKROVLNNÉ KAVITĚ**

- mikrovlnně indukované plazma

Atomová emisní spektrometrie



Excitační zdroj

- **PLAMEN**

- *nízká teplota*

- laminární hořák

- turbulentní hořák

- pro alkalické kovy

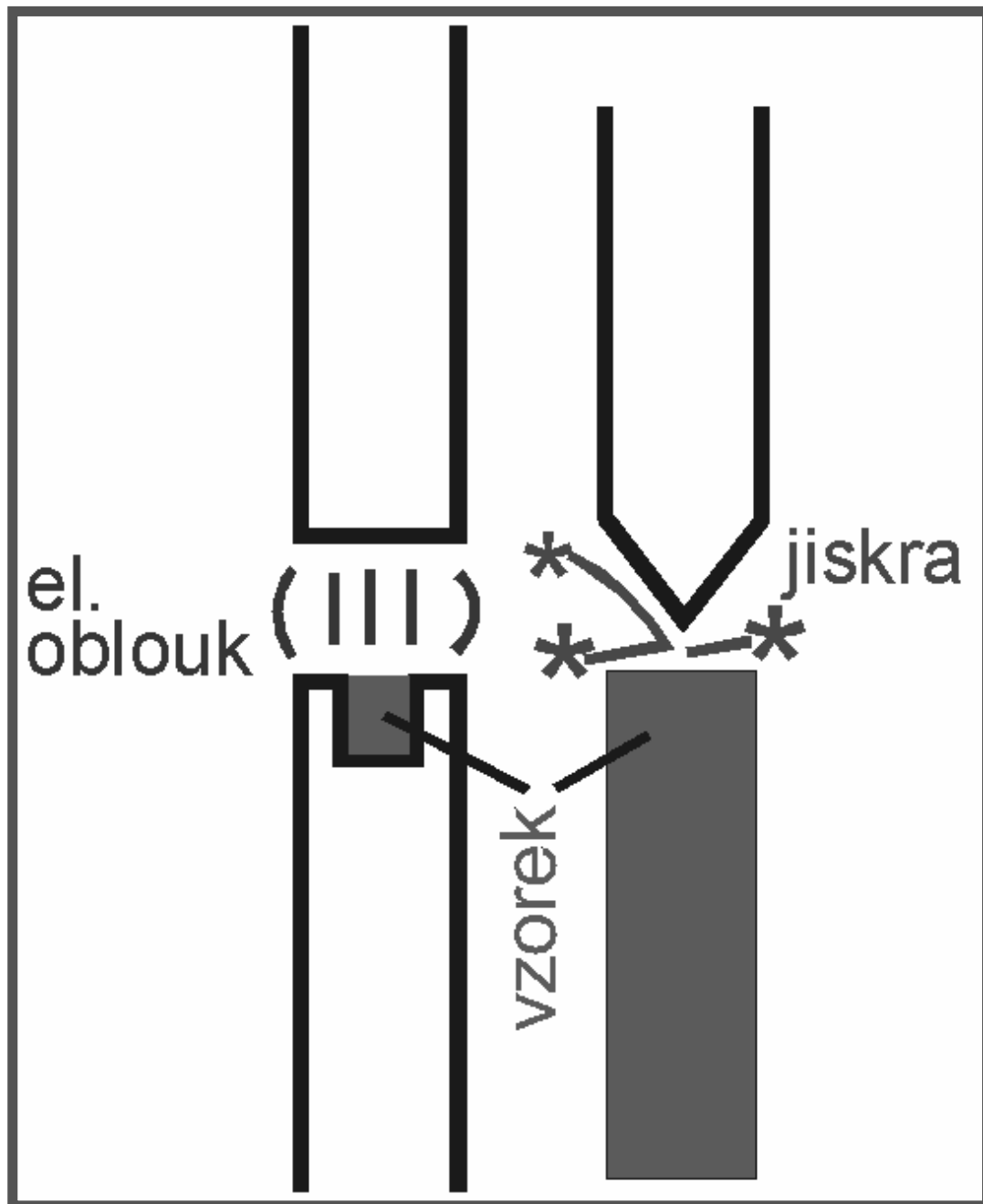
- pro kovy alkalických zemin

Atomová emisní spektrometrie

Excitační zdroj - PLAMEN



Atomová emisní spektrometrie



Excitační zdroj

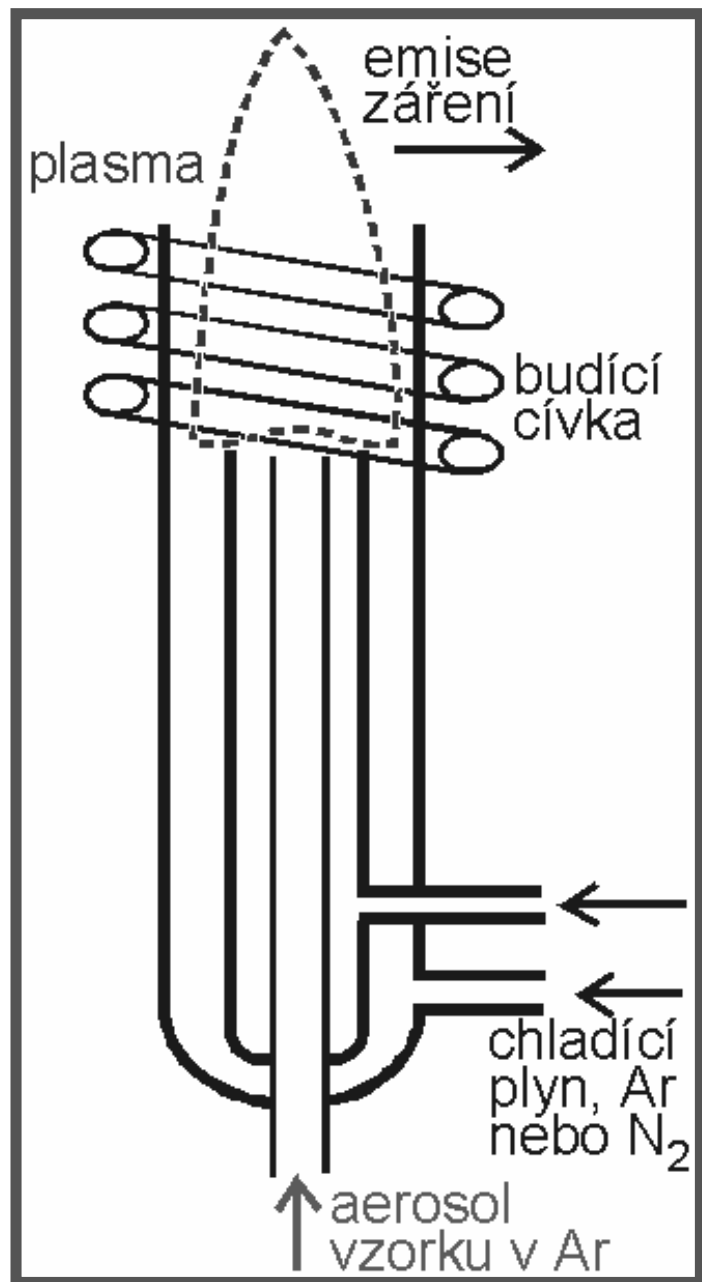
- ELEKTRICKÝ OBLOUK

- grafitové či kovové elektrody
- stejnoseměrný a střídavý

- JISKRA

- kovové elektrody
- z pracovní se odpaří malé množství vzorku

Atomová emisní spektrometrie



Excitační zdroj - ICP

- PLAZMOVÁ HLAVICE

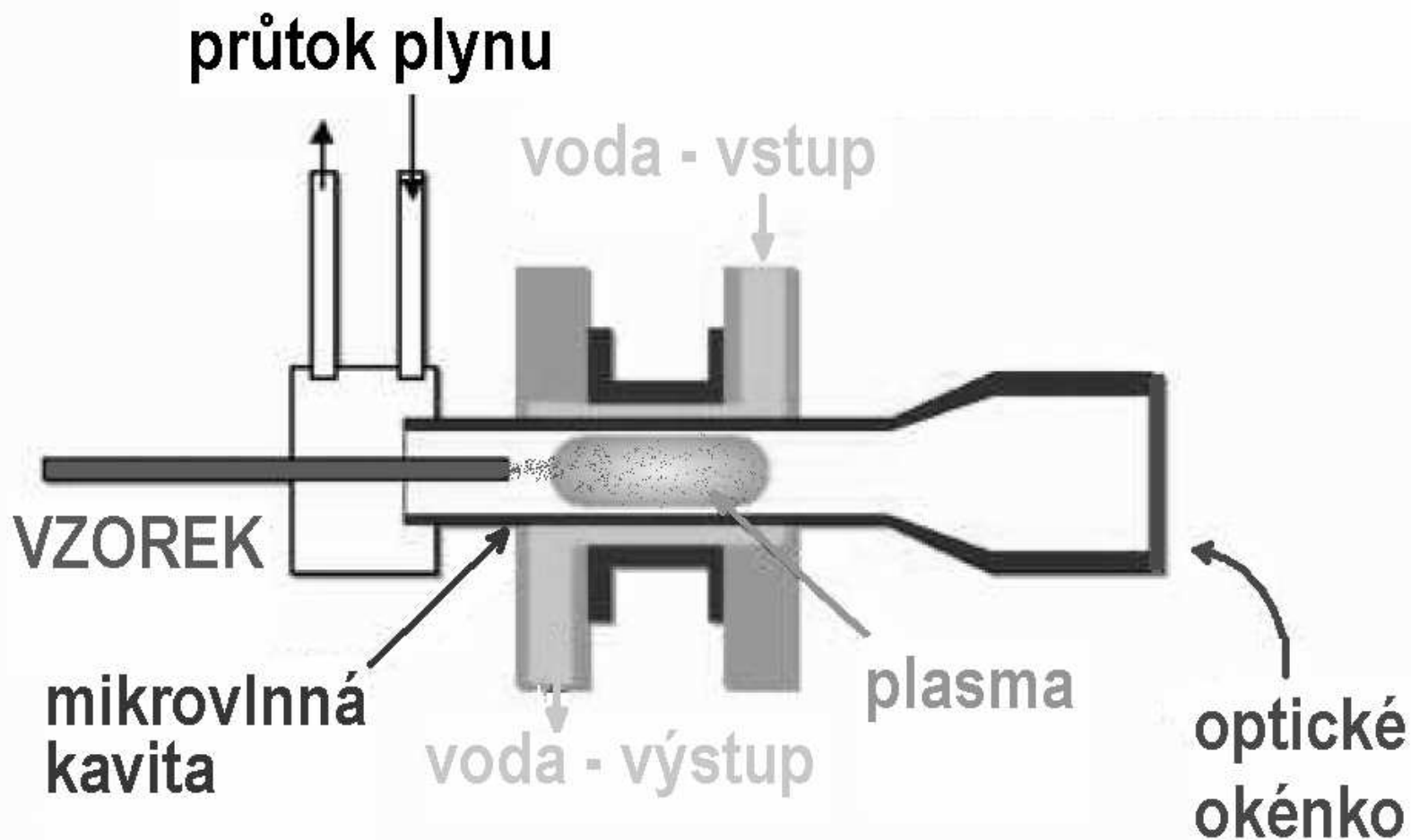


indukčně vázané plazma

- argonové kationty a elektrony tvoří jeho podstatu

Atomová emisní spektrometrie

MIKROVLNNÝ PLASMOVÝ ZDROJ



Atomová emisní spektrometrie

ZPRACOVÁNÍ EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ

- **SPEKTROMETRY a SPEKTROGRAFY**
- **spektrograf - plošný záznam spektra**
 - ↳ **mnohokanálová detekce záření**
 - ↳ **fotografická deska, (diodové pole)**
- **spektrometr - fotoelektrický detektor**
 - ↳ **jednokanálová detekce**

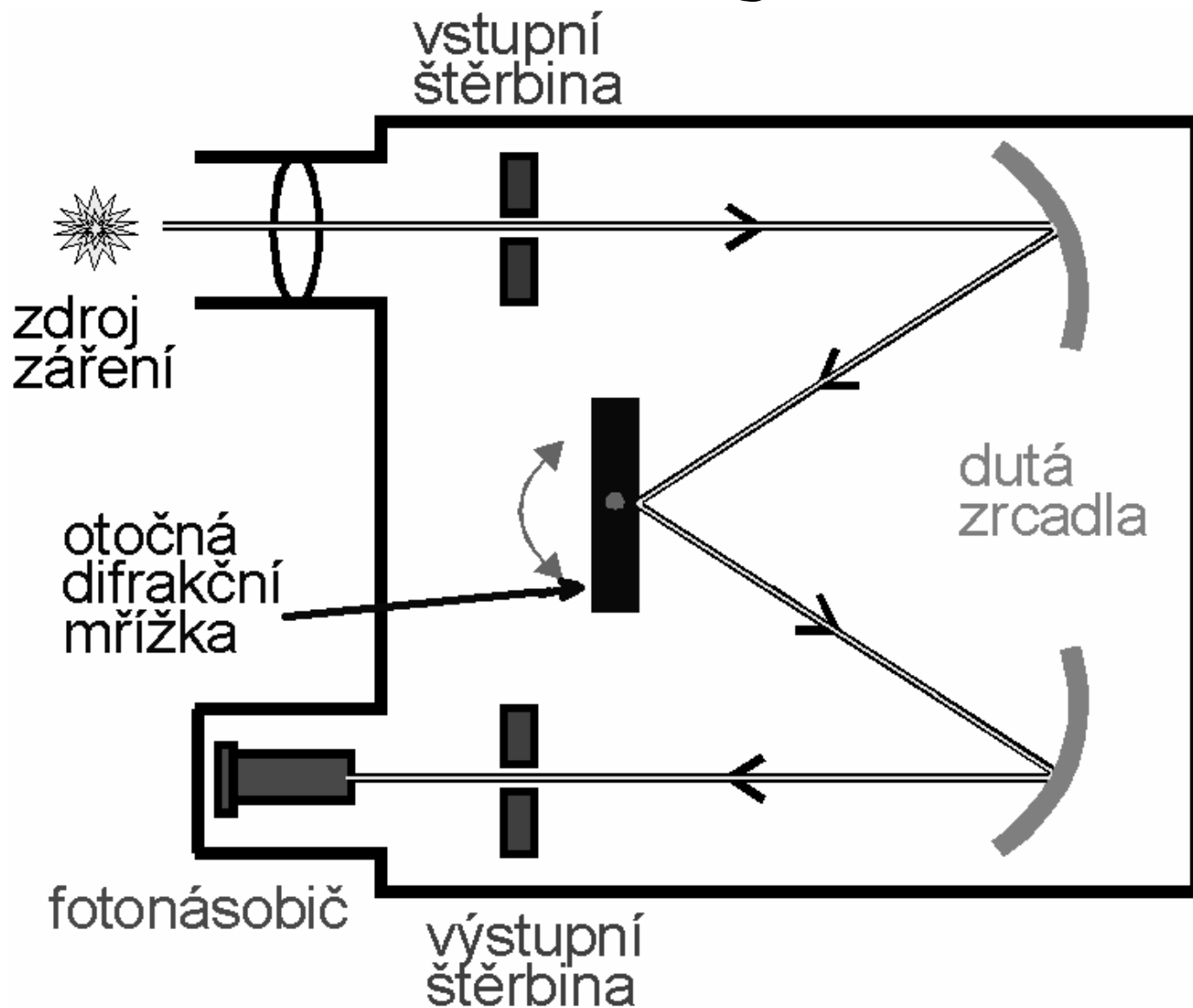
Atomová emisní spektrometrie

ZPRACOVÁNÍ EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ

- **ROZKLAD EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ**
- **monochromátor - izolace úzkého spektrálního intervalu z polychromatického záření**
 - ↳ **vstupní štěrbina**
 - ↳ **DISPERZNÍ PRVEK (mřížka, hranol)**
 - ↳ **výstupní štěrbina**
 - ↳ **zaostřovací optika**

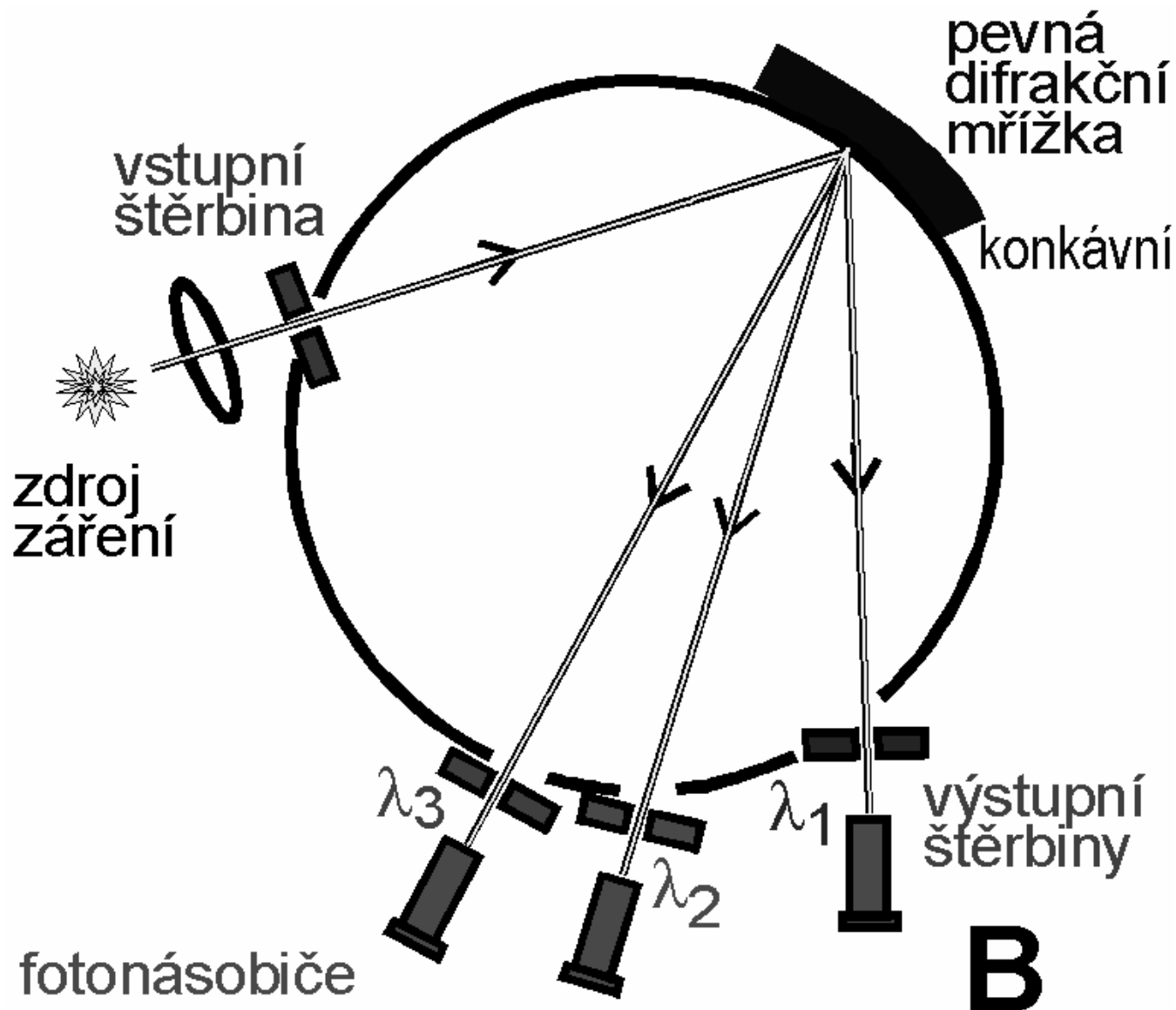
Atomová emisní spektrometrie

monochromátor - jednoduchý



Atomová emisní spektrometrie

Paschenova-Rungeova montáž s více detektory



Atomová emisní spektrometrie

ZPRACOVÁNÍ EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ

- **DETEKCE ZÁŘENÍ**
 - **FOTOGRAFICKÁ**
 - ↳ fotografická deska
 - ↳ film
 - **FOTOELEKTRICKÁ**
 - ↳ převod optického signálu na elektrický

Atomová emisní spektrometrie

ZPRACOVÁNÍ EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ

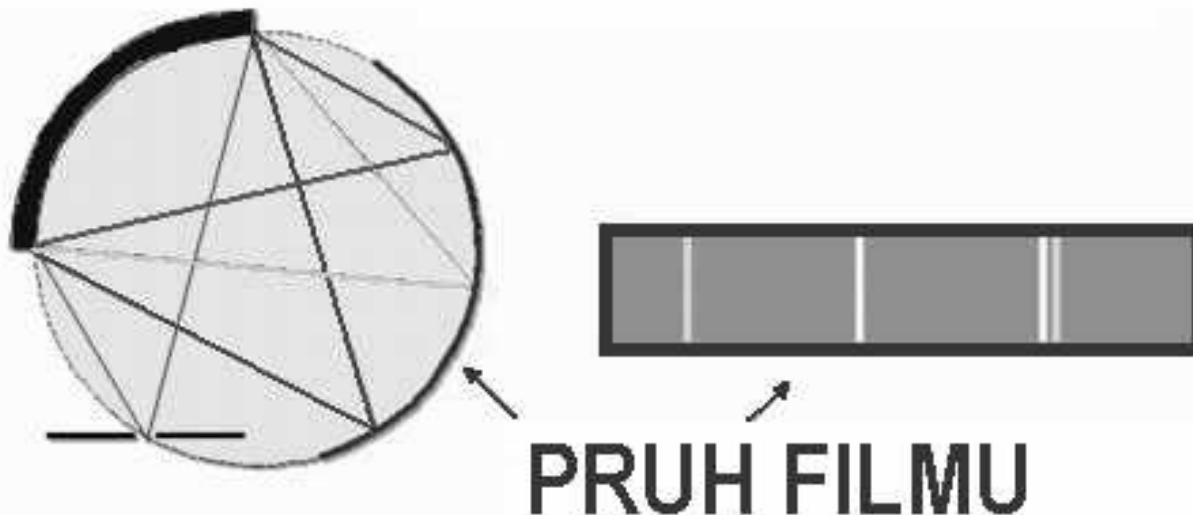
- **FOTOGRAFICKÁ DETEKCE ZÁŘENÍ**
 - **doba expozice**
 - **citlivost v UV i viditelné oblasti**
 - **stabilní záznam**
 - **denzitometrické vyhodnocení míry zčernání**

Atomová emisní spektrometrie

ZPRACOVÁNÍ EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ

- FOTOGRAFICKÁ DETEKCE ZÁŘENÍ

FOTOGRAFICKÁ DETEKCE



Atomová emisní spektrometrie

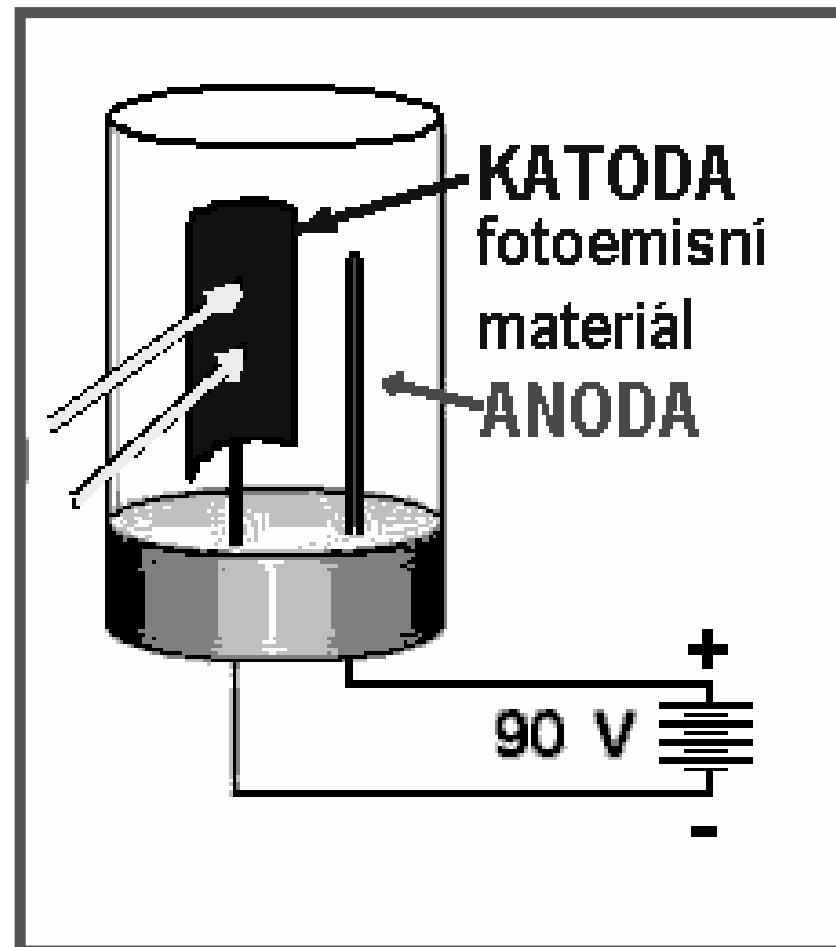
ZPRACOVÁNÍ EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ

- **FOTOELEKTRICKÁ DETEKCE ZÁŘENÍ**
 - **fotonka**
 - **fotoelektrický násobič (fotonásobič)**
 - **integrátor, A/D převodník**
 - **vícekanálové - až 60 PM**
 - **hradlový (selenový) článek**
 - **fotodiody - CCD detektory - tisíce kanálů**

Atomová emisní spektrometrie

FOTOELEKTRICKÁ DETEKCE ZÁŘENÍ

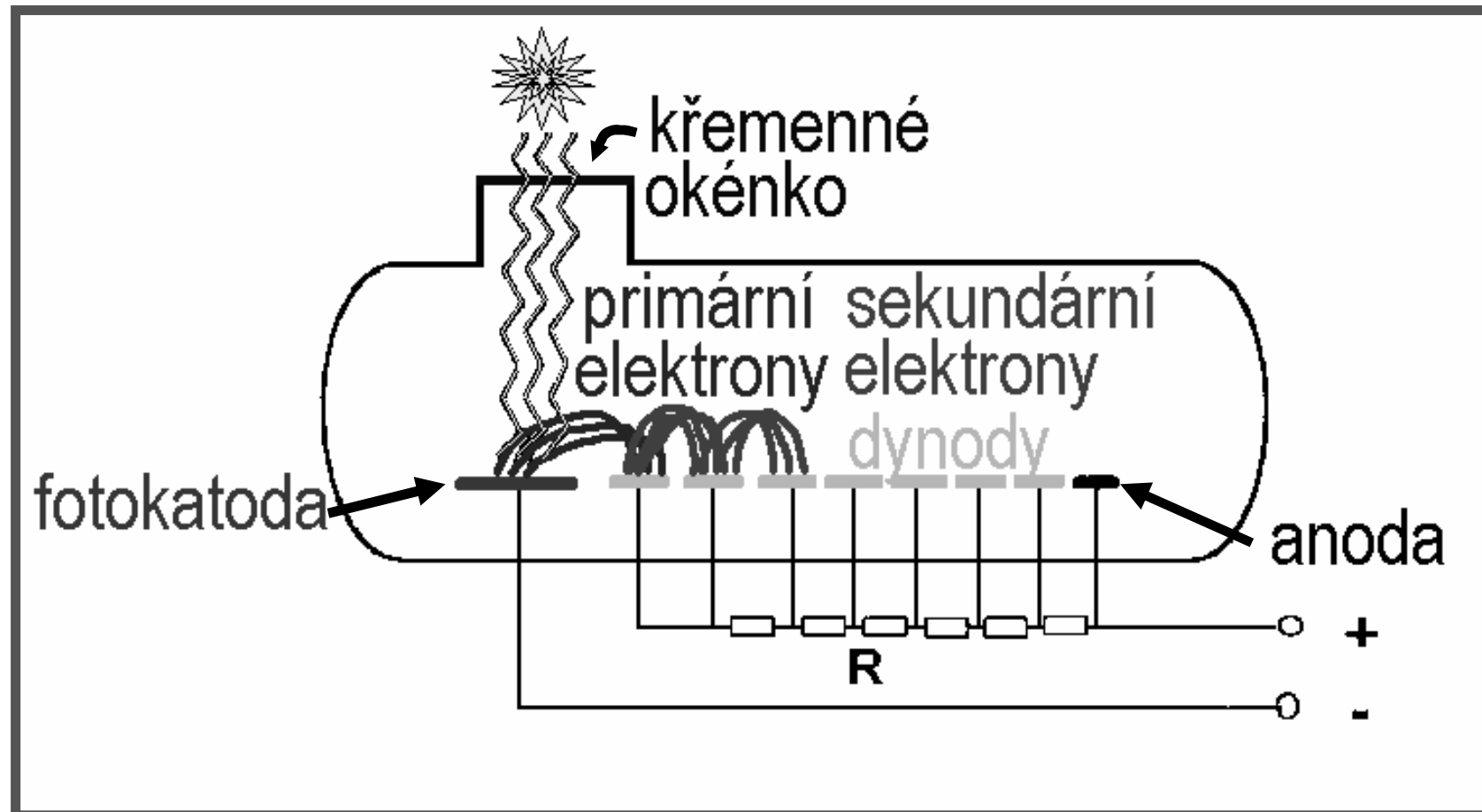
- fotonka



Atomová emisní spektrometrie

FOTOELEKTRICKÁ DETEKCE ZÁŘENÍ

- fotoelektrický násobič (fotonásobič)



Atomová emisní spektrometrie

PŘÍSTROJE

- **PLAMENOVÉ FOTOMETRY** - alkalické kovy, kovy alkalických zemin
 - ↳ málo čar - jednoduchá konstrukce
 - ↳ použití interferenčních filtrů, hradlového článku či fotonky
- **SPEKTROGRAFY**
 - ↳ excitace - oblouk či jiskra
 - ↳ fotografická deska v zobrazovací rovině disperzní optiky, CCD-detektorové pole

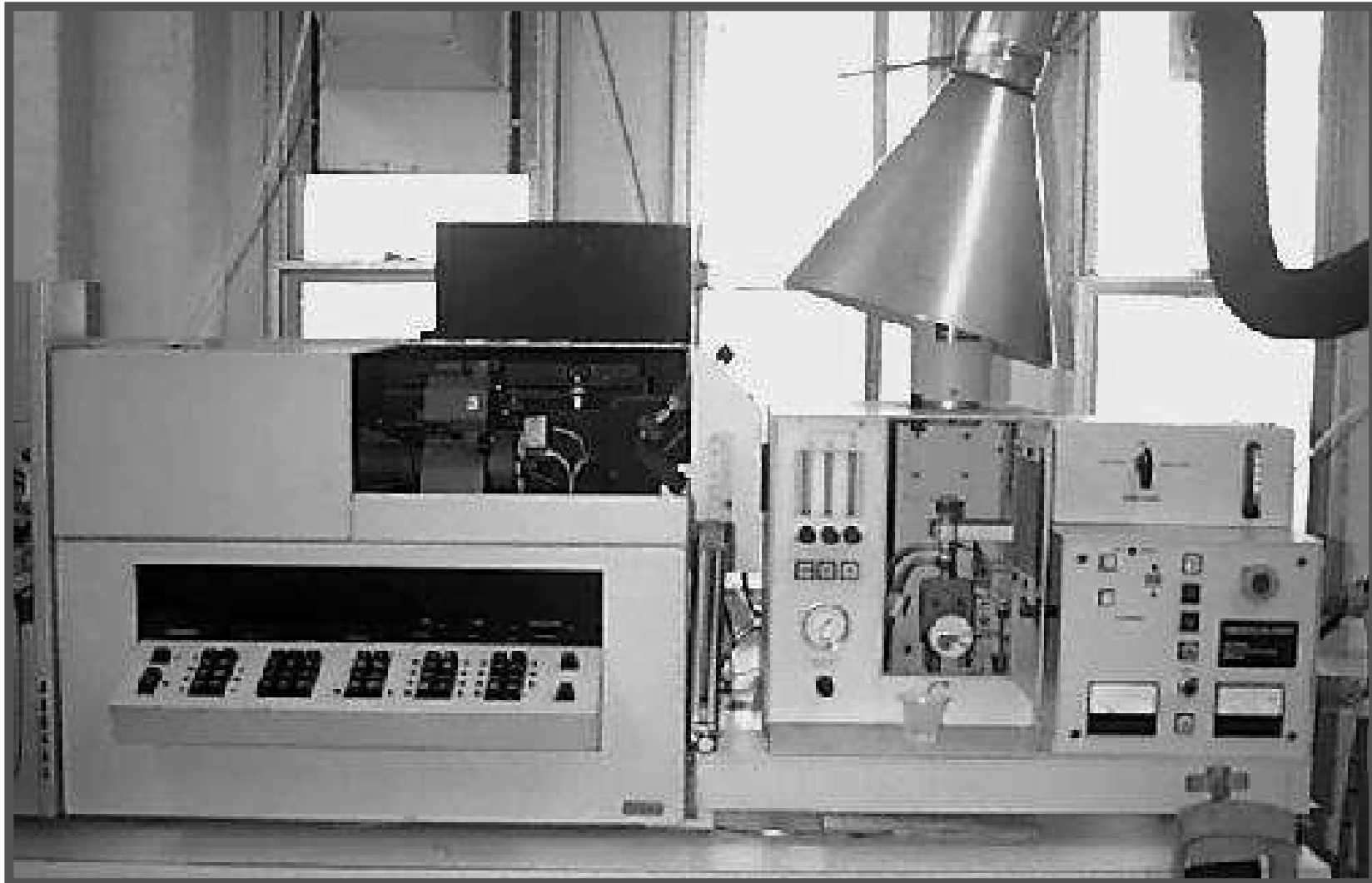
Atomová emisní spektrometrie

PŘÍSTROJE

- **SIMULTÁNNÍ PŘÍSTROJE - KVANTOMETRY**
 - ↳ sledování čar omezeného počtu prvků
 - ↳ Rowlandův kruh - řada vyhodnocovacích kanálů (pro jednotlivé vlnové délky) s fotonásobiči
- **SEKVENČNÍ PŘÍSTROJE**
 - ↳ plasmový zdroj
 - ↳ dvojitý monochromátor
 - ↳ fotoelektrická detekce

Atomová emisní spektrometrie

ICP- AES spektrometr



Atomová emisní spektrometrie

- Paschen-Runge polychromátor

- 60 kanálů

- jiskrový

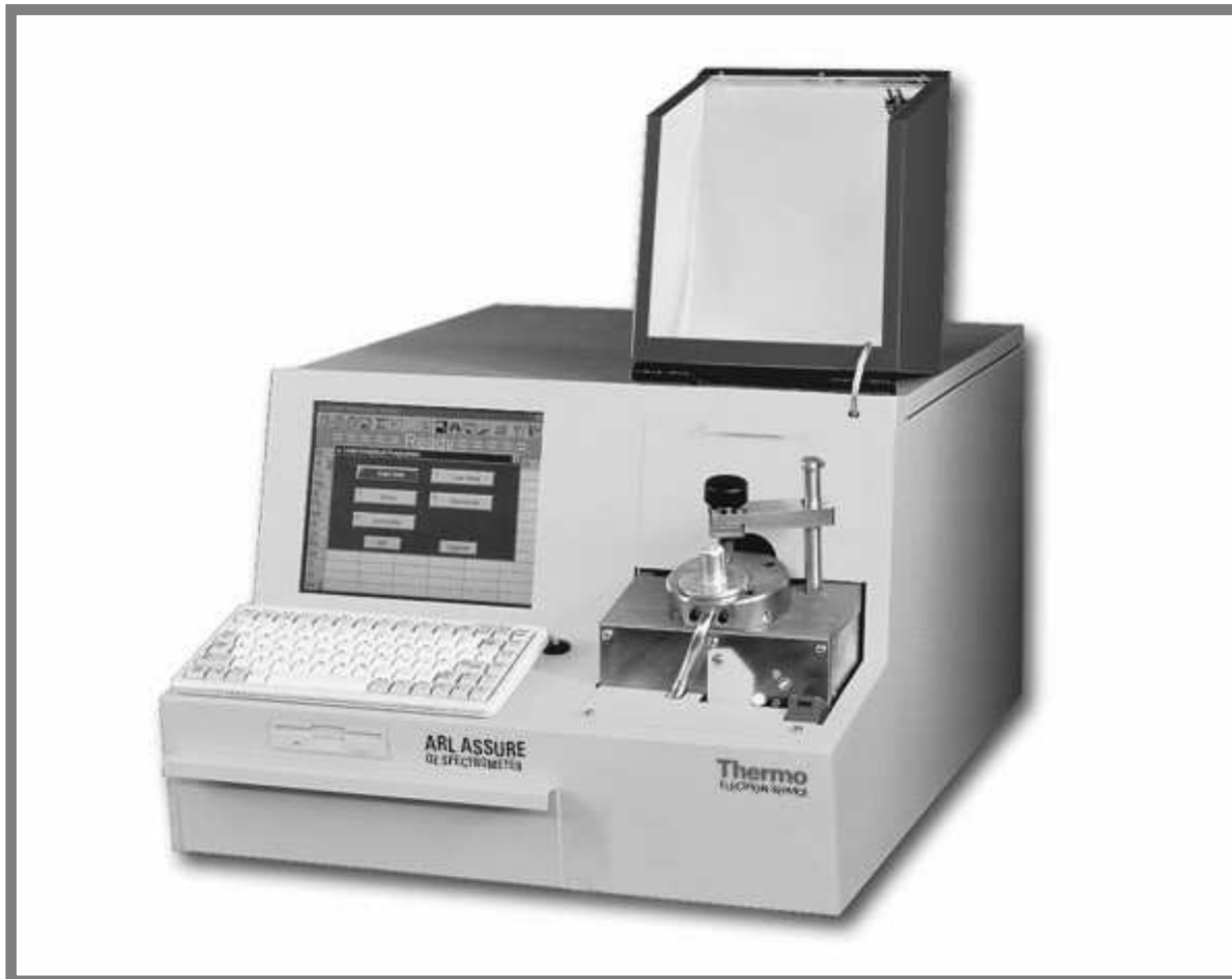


Atomová emisní spektrometrie

- CCD detekce
- 8000 detektorů
- 170 - 410 nm

- jiskrový

**ANALÝZA
SLITIN**



Kvantitativní spektrometrie

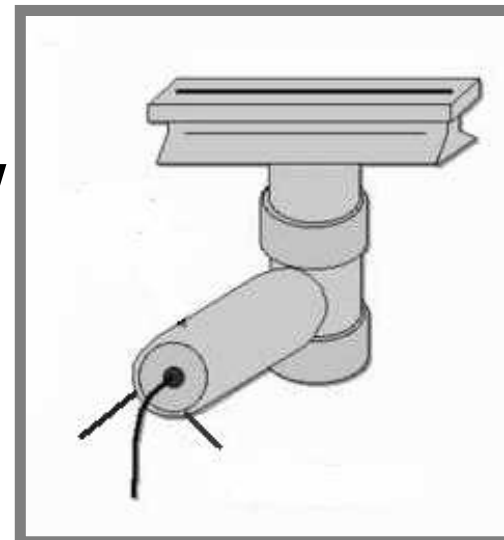
ATOMOVÁ EMISNÍ spektrometrie

- problém referenčního signálu
 - signál standardu
 - standard vnitřní
 - standard vnější
- analýza referenčních materiálů
 - ověřené referenční materiály (CRM)
- přenositelnost dat

Kvantitativní spektrometrie

- ATOMOVÁ ABSORPČNÍ spektrometrie

- absorpce v UV a viditelné oblasti
- absorpce neutrálními izolovanými atomy
 - čárové spektrum – excitace elektronů
 - v základním elektronovém stavu
- nutná atomizace - **ATOMIZÁTOR**



- plamenová (podobnost k plamenové emisní spektrometrii)

ŠTĚRBINOVÝ HOŘÁK - optická délka - 5 - 10 cm

HYDRIDOVÁ TECHNIKA - předchozí redukce prvků

pomocí NaBH_4 v kyselém prostředí (As, Bi, Ge, Pb, Sn)

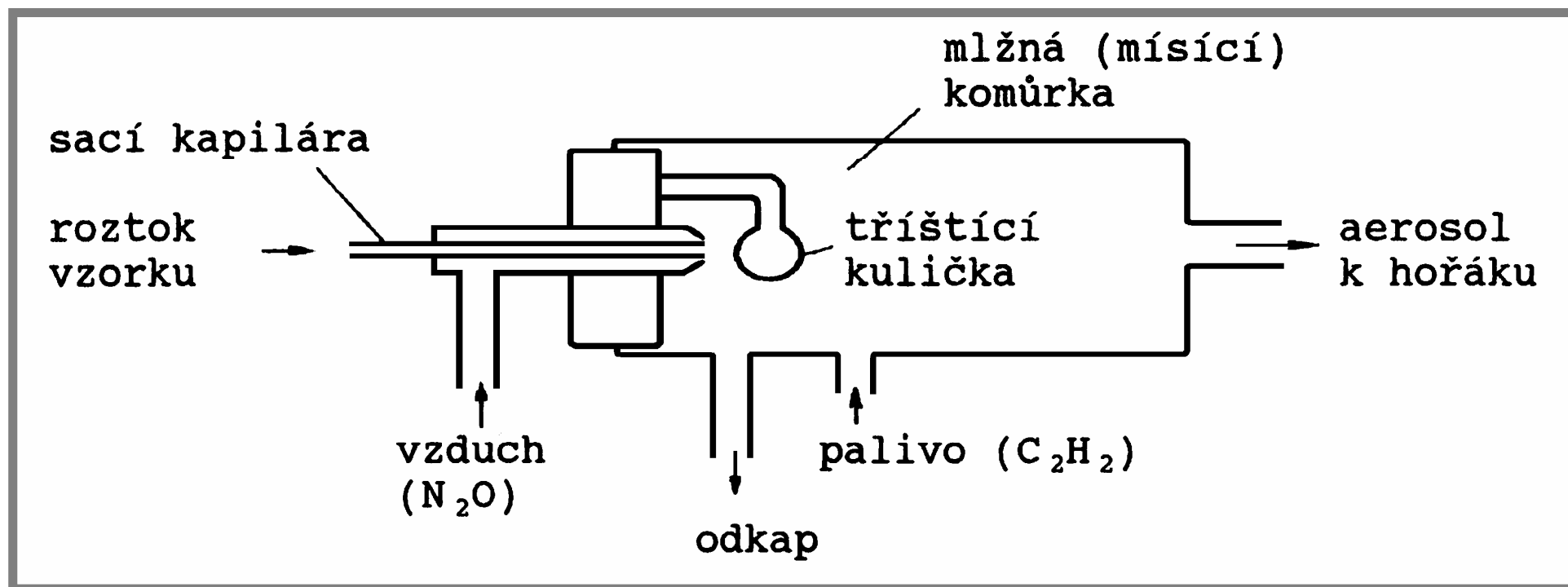
- bezplamenová - elektrotermická („ETA“)

Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

nutná atomizace - **ATOMIZÁTOR**

- plamenová - **ZMLŽENÍ VZORKU**

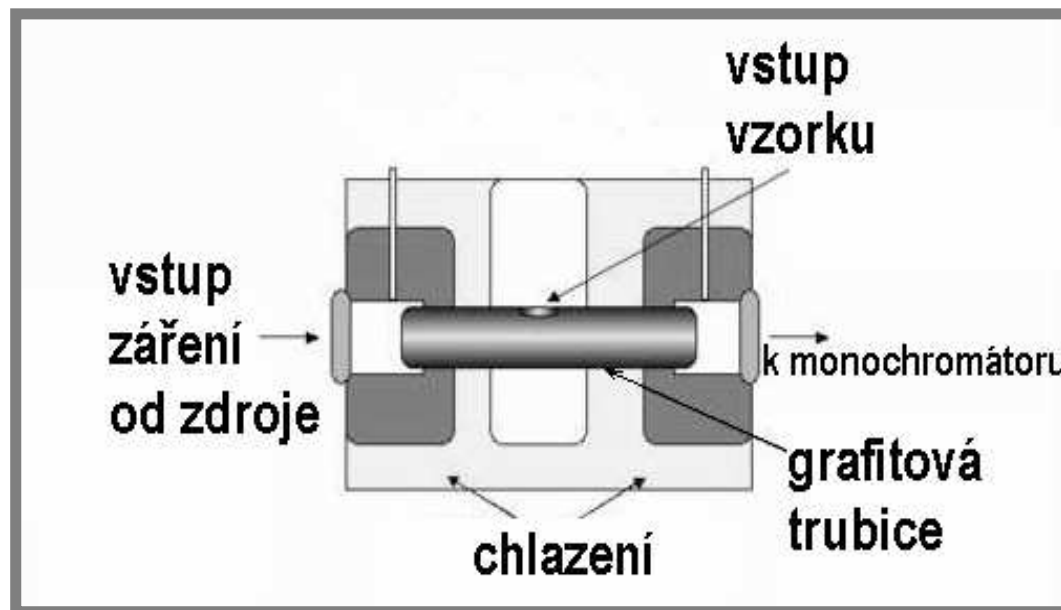


Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ spektrometrie

- bezplamenová - elektrotermická („ETA“) atomizace
- ohřev vzorku v pícce - grafitové (wolframové, tantalové)
- inertní atmosféra



- tři fáze

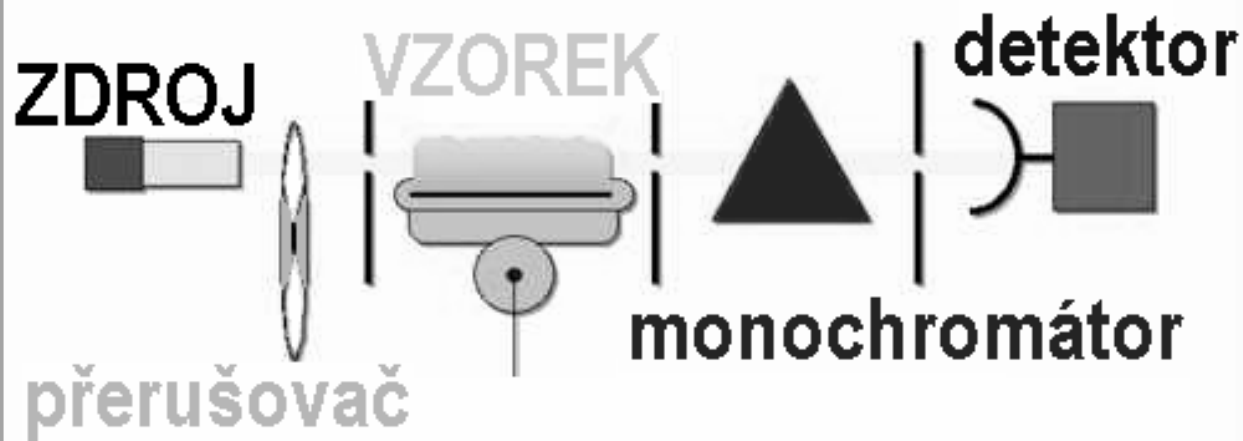
- odstranění rozpouštědla (120°C)
- zpopelnění (500°C)
- atomizace (2000 - 3300°C)

Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ spektrometrie

JEDNOPAPRSKOVÝ ATOMOVÝ ABSORPČNÍ SPEKTROMETR



propan/vzduch
acetylen/vzduch
acetylen/N₂O

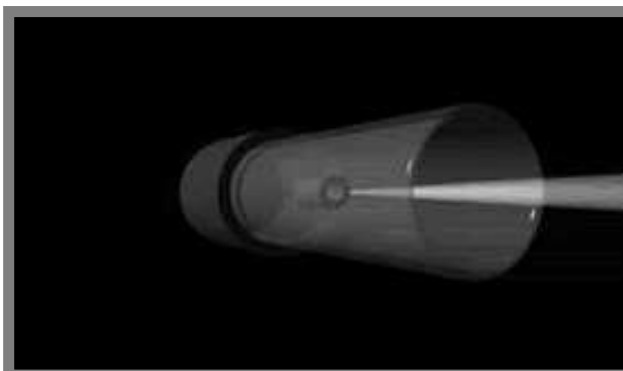
frekvenčně
modulovaný
signál ze zdroje

Kvantitativní spektrometrie

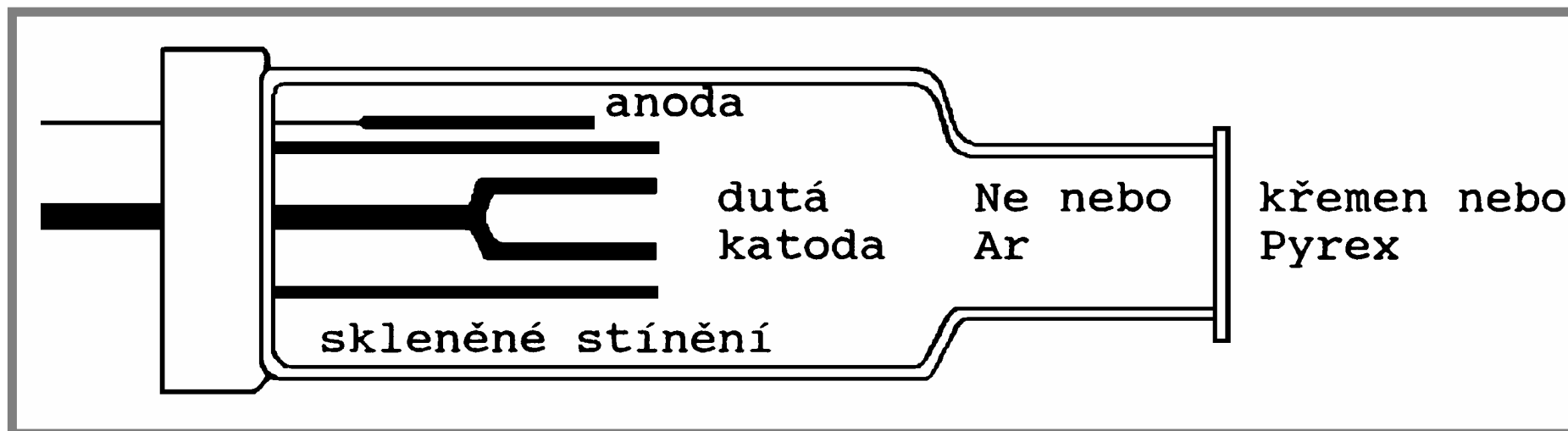
- specifické aspekty jednotlivých metod

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ spektrometrie

- ZDROJ ZÁŘENÍ - výbojka s dutou katodou



(hollow cathode - HC)
pro více než 60 prvků



Kvantitativní spektrometrie

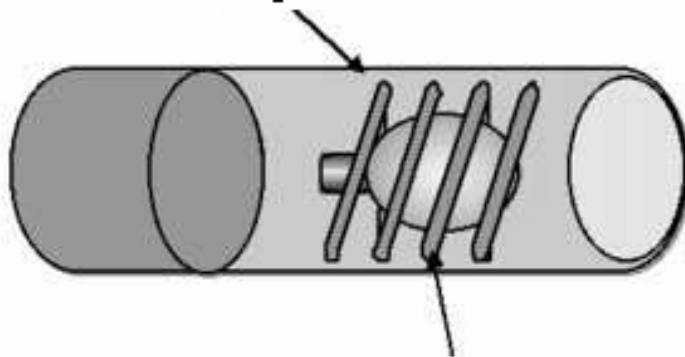
- specifické aspekty jednotlivých metod

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ spektrometrie

- ZDROJ ZÁŘENÍ - bezelektrodová výbojka - EDL

BEZELEKTRODOVÁ VÝBOJKA

**generátor radiofrekvenčního či
mikrovlnného pole**



zatavená sůl kovu

**- miligramová množství
těkavých solí
- vhodné pro těkavé
prvky As, Se, Te**

Kvantitativní spektrometrie

- **specifické aspekty jednotlivých metod**

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ spektrometrie

- záznam absorbance během rozprašování do plamene
- záznam absorbance během celého „ETA“ cyklu

INTERFERENCE

- spektrální - překryv absorpce analytu signály interferentů
- chemické - chemické procesy během atomizace

Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ spektrometrie

STANOVENÍ PRVKŮ V ANORG. I ORG. MATRICÍCH



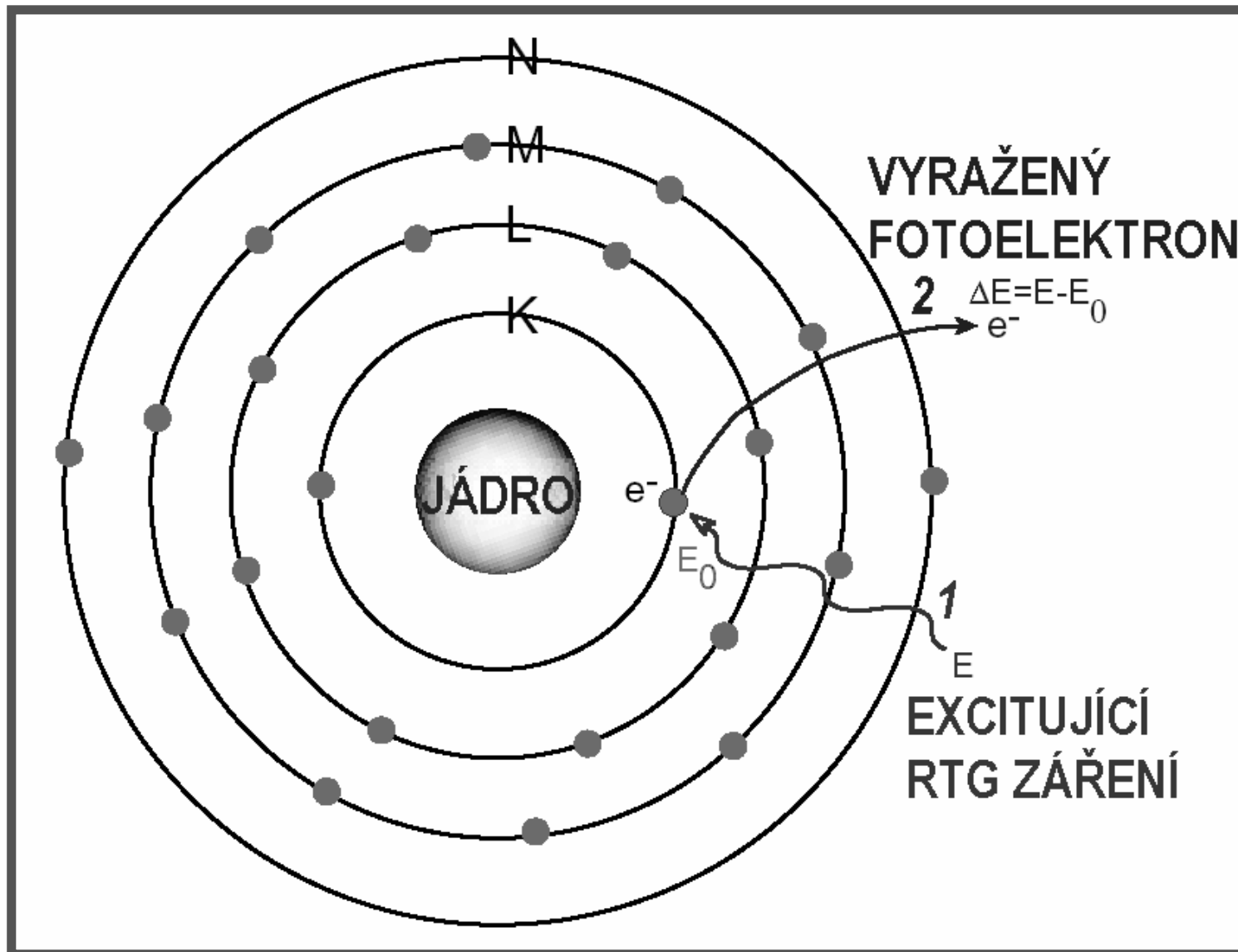
Rentgenová fluorescenční analýza

RTG záření - 0,01 až 10 nm

- **absorpce** - sama o sobě analyticky nevýznamná
 - **difrakce** - strukturní analýza
 - **sekundární emise - fluorescence** - prvková
analýza
- ↳ X-ray fluorescence - **XRF**

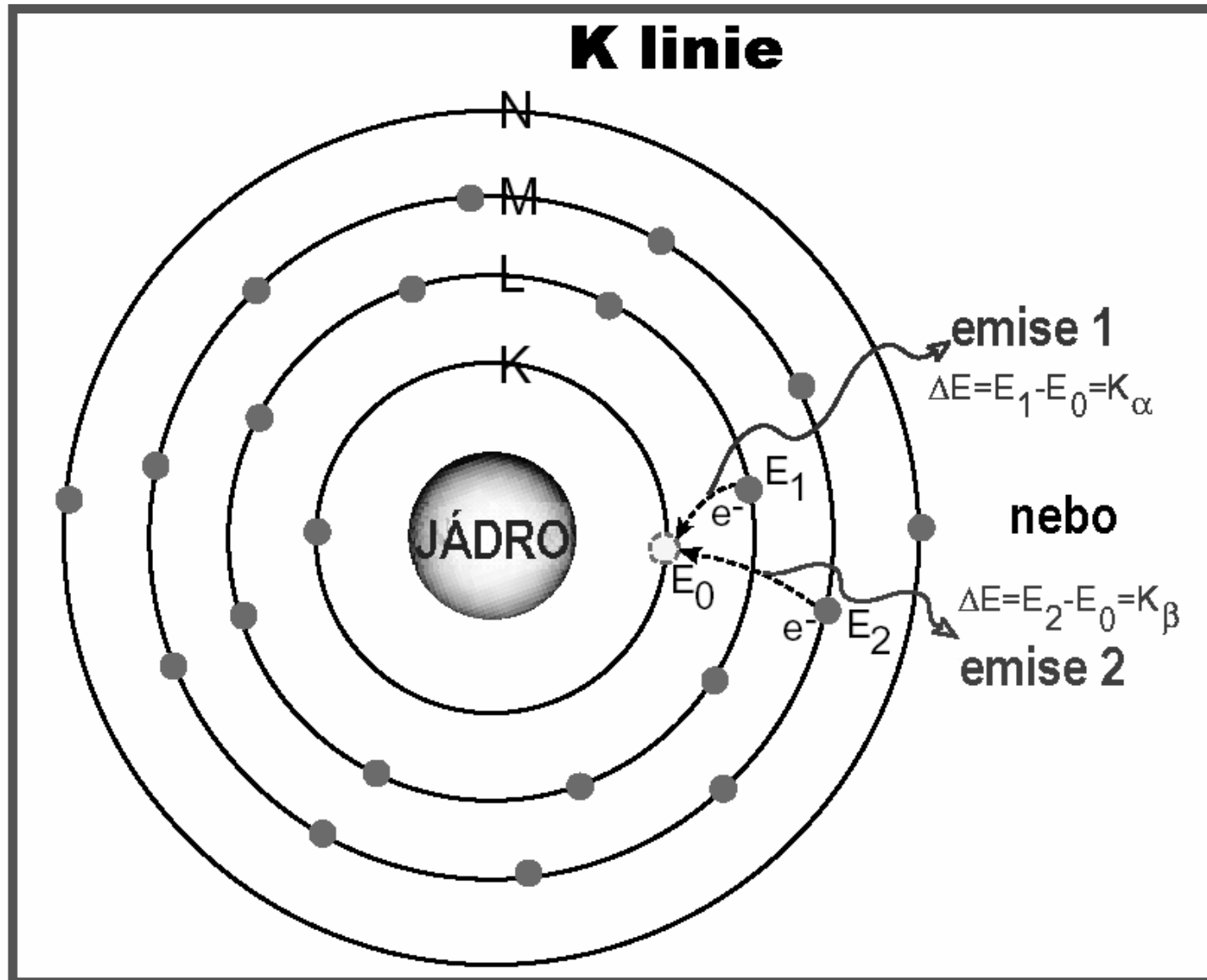
XRF

PODSTATA JEVU - 1) VZNIK VAKANCE



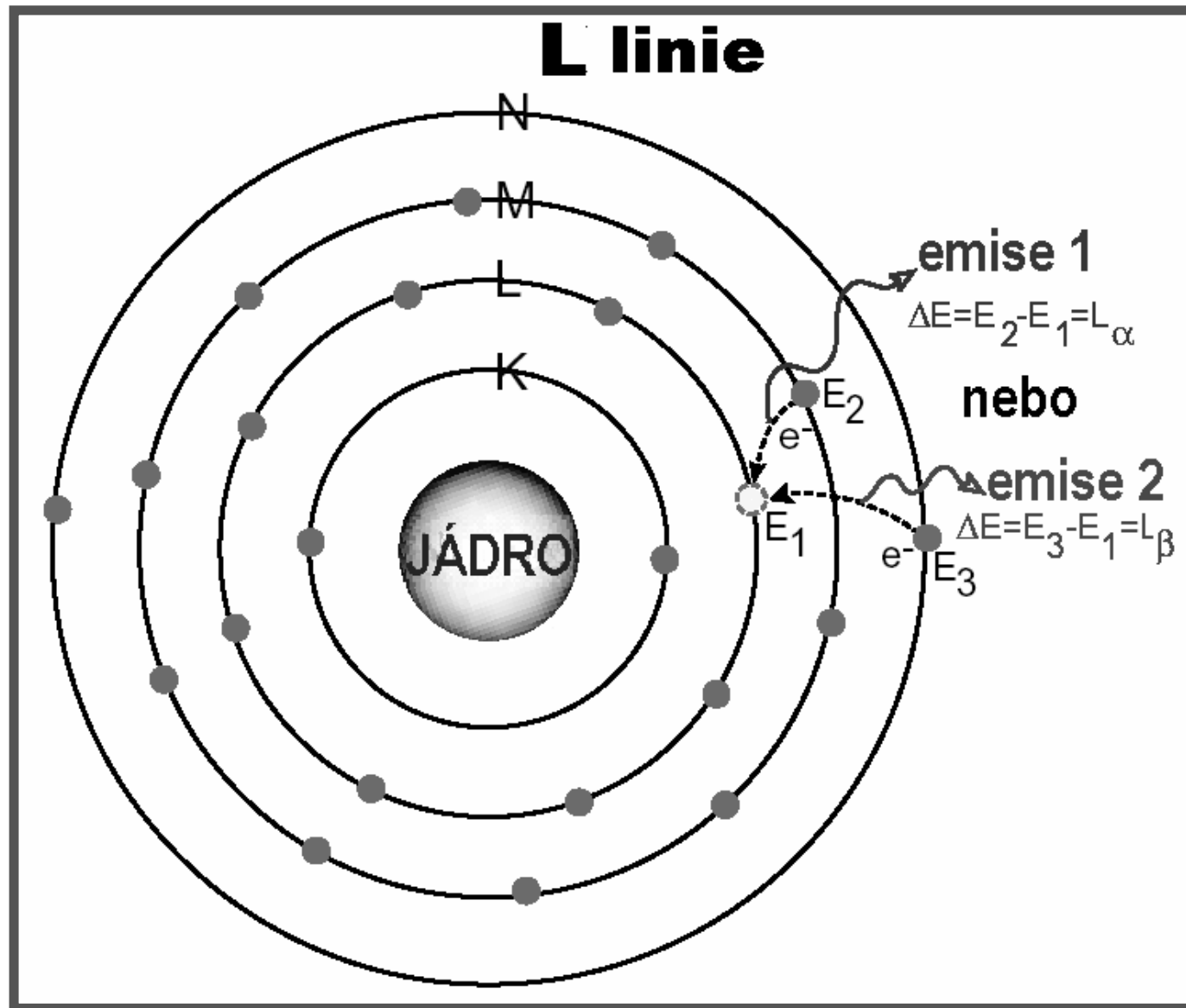
XRF

PODSTATATA JEVU - 2) ZAPLNĚNÍ VAKANCE



XRF

PODSTATATA JEVU - 2') ZAPLNĚNÍ VAKANCE



XRF

Instrumentace

Zpracování emitovaného záření

- DISPERZNÍ PŘÍSTROJE

↳ **VZOREK - KOLIMÁTOR - MONOCHROMÁTOR -
- KOLIMÁTOR - DETEKTOR**

↳ *místo interferencí na mřížce interference na
krystalových plochách*

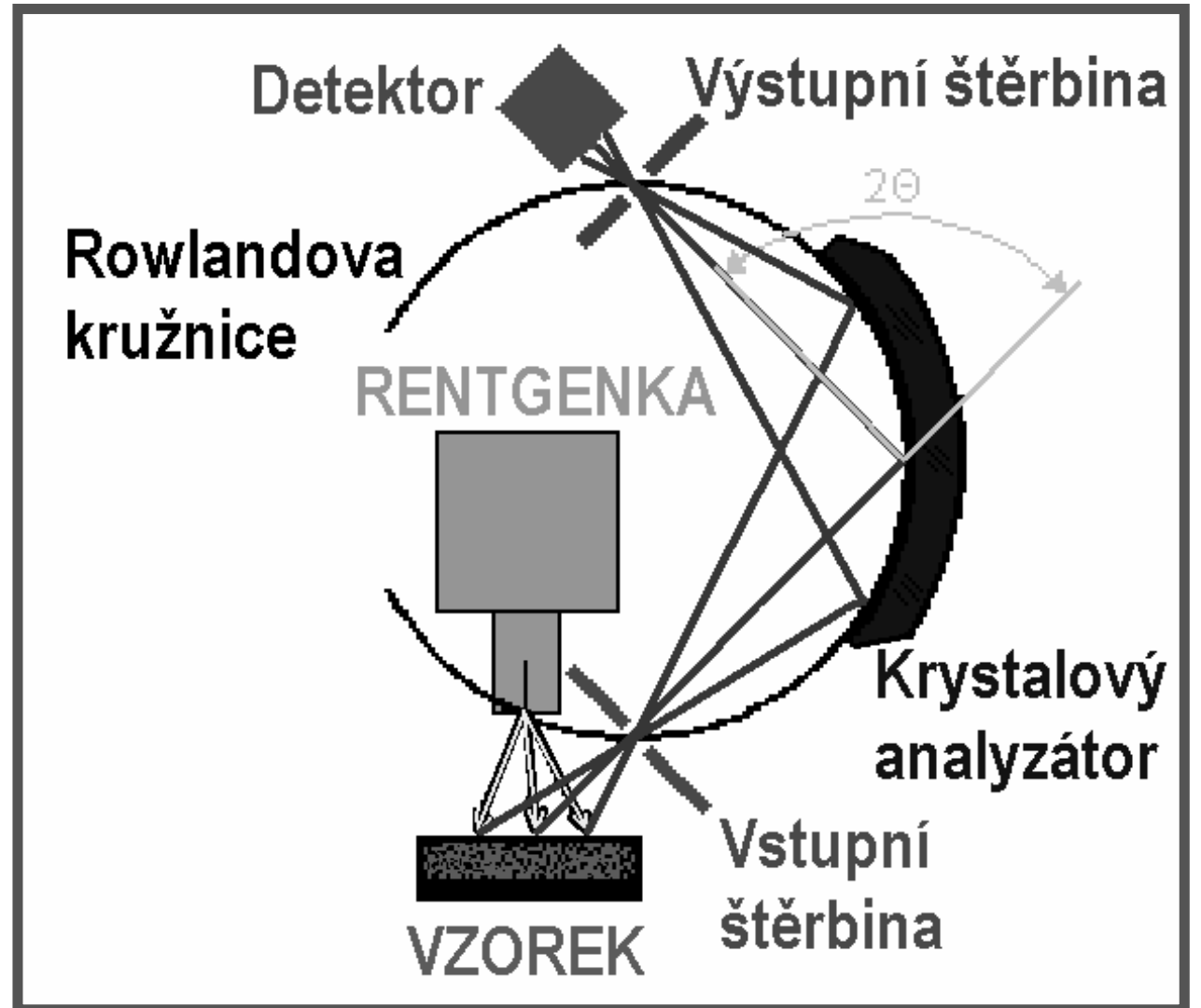
- NEDISPERZNÍ PŘÍSTROJE

↳ **chybí MONOCHROMÁTOR**

↳ **zpracování signálu - mnohakanálový
analyzátor**

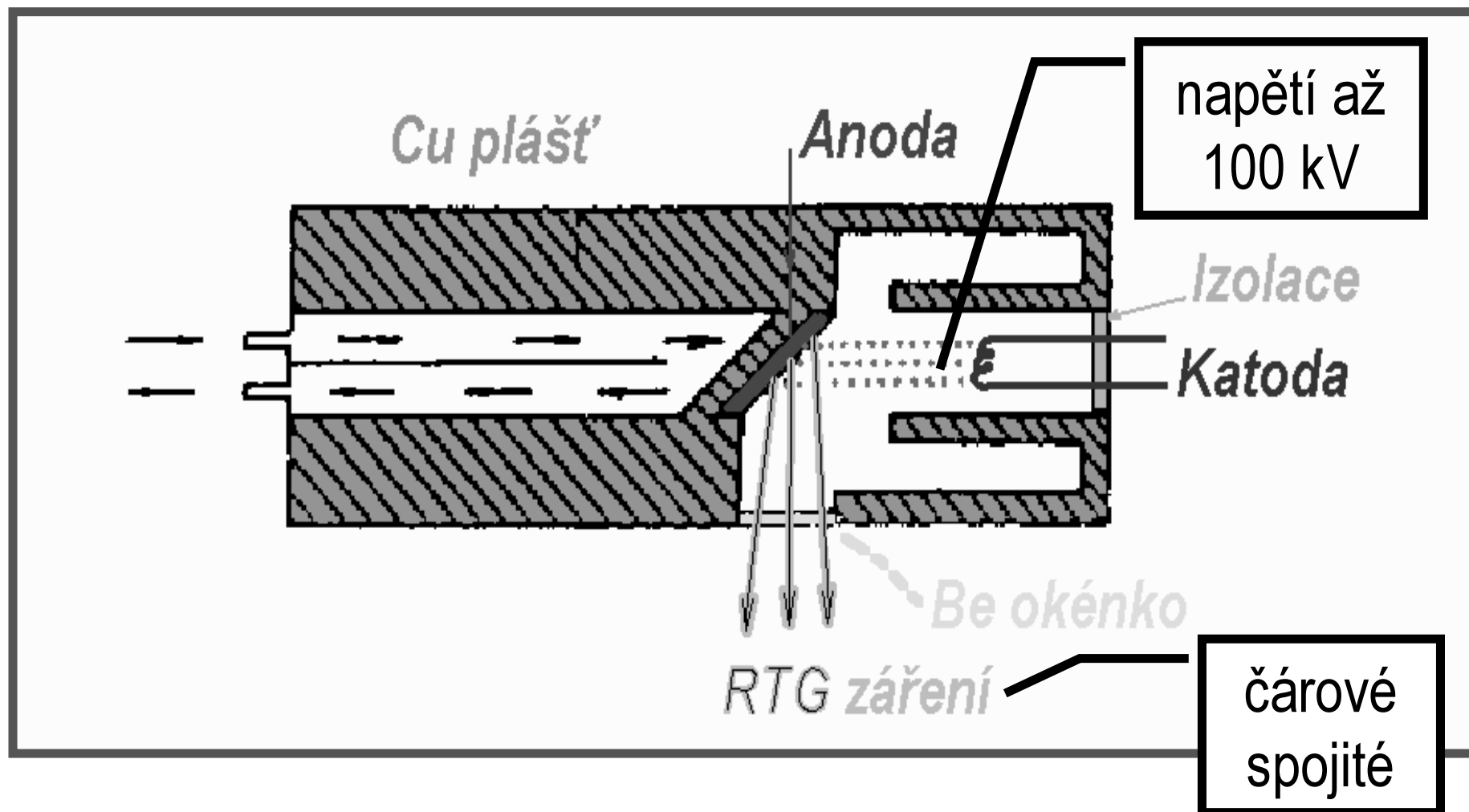
XRF

Instrumentace



XRF

Instrumentace



**Zdroj budícího záření - RENTGENKA
- radionuklidy**

XRF

Instrumentace

Vzorkový prostor

- držák transparentní pro RTG záření
 - materiály z lehkých prvků
 - hliník, polyethylen
- úprava vzorků
 - roztoky
 - tablety s boraxem
 - (lisovaný) prášek
 - ploché válečky slitin

XRF

Instrumentace

Krystalový analyzátor

- difrakce RTG záření na krystalu
- dráhové rozdíly při odrazech na jednotlivých krystalových rovinách
- interference fázově posunutých paprsků
- materiály

vzdálenost krystalových ploch

| | |
|---|-----------|
| - topaz ($\lambda \approx 0,267 - 0,024$ nm) | 0,1356 nm |
| - LiF ($\lambda \approx 0,397 - 0,035$ nm) | 0,2014 nm |
| - NaCl ($\lambda \approx 0,555 - 0,049$ nm) | 0,2820 nm |
| - EDDT ($\lambda \approx 0,867 - 0,077$ nm) | 0,4404 nm |

XRF

Instrumentace

Detektory

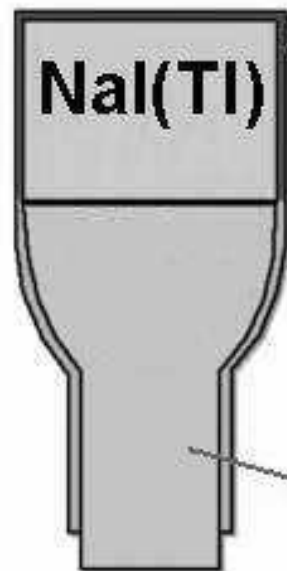
- trubice plněné inertním plynem (Ar)
 - ionizace plynu RTG zářením
 - proporcionální detektor
 - Geigerova trubice
- polovodičové detektory
 - tvorba páru „elektron-díra“
v polovodičích - Si(Li), Ge(Li)
 - chlazené kapalným dusíkem

XRF Instrumentace

Detektory

- scintilační detektor Na(Tl)I, stilben, terphenyl

SCINTILAČNÍ DETEKTOR



HLINÍKOVÝ KRYT

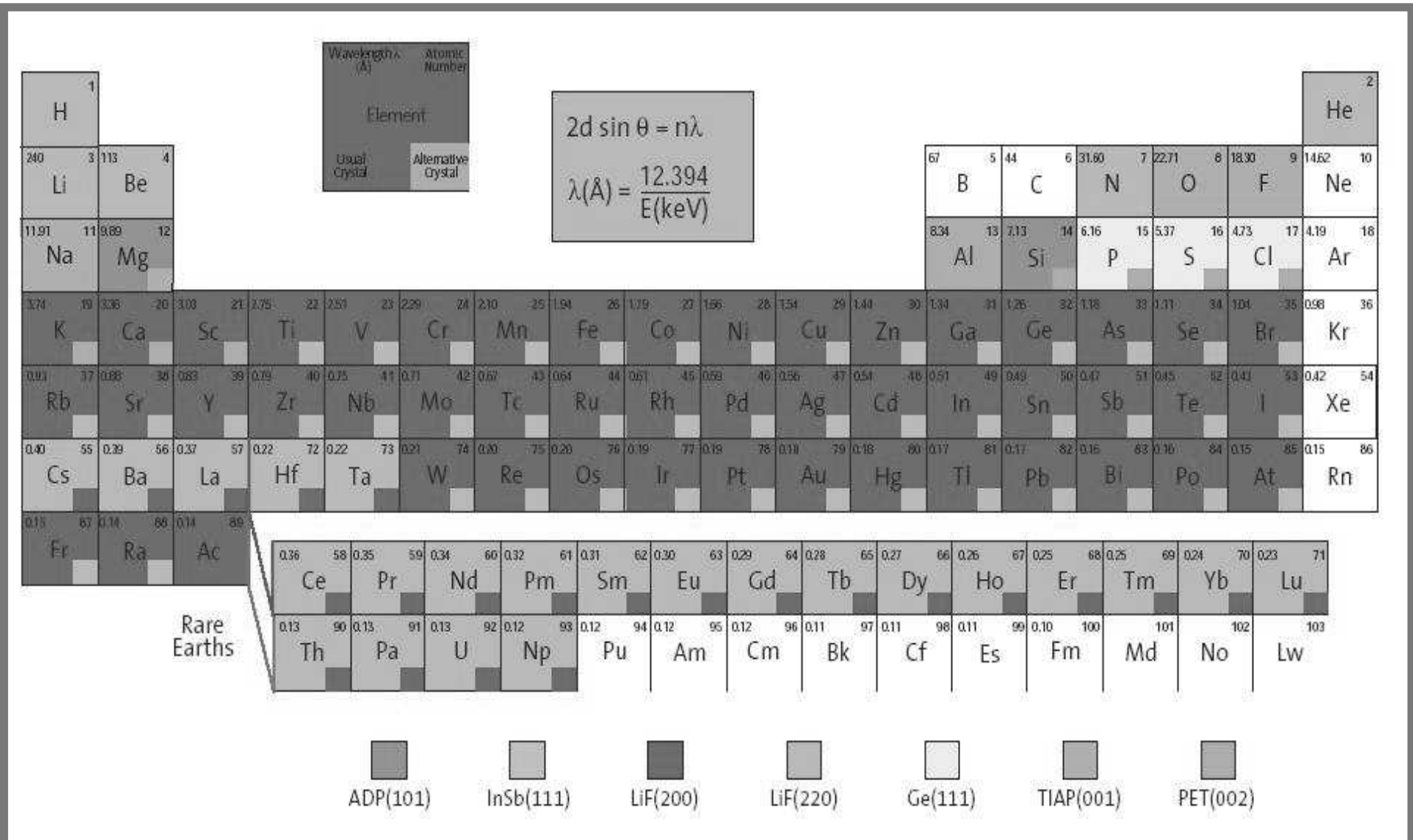
ochrana krystalu před
vlhkostí a kontaminací

vnitřní povrch reflexní
- omezení ztrát
scintilačního záření

FOTONÁSOCIČ

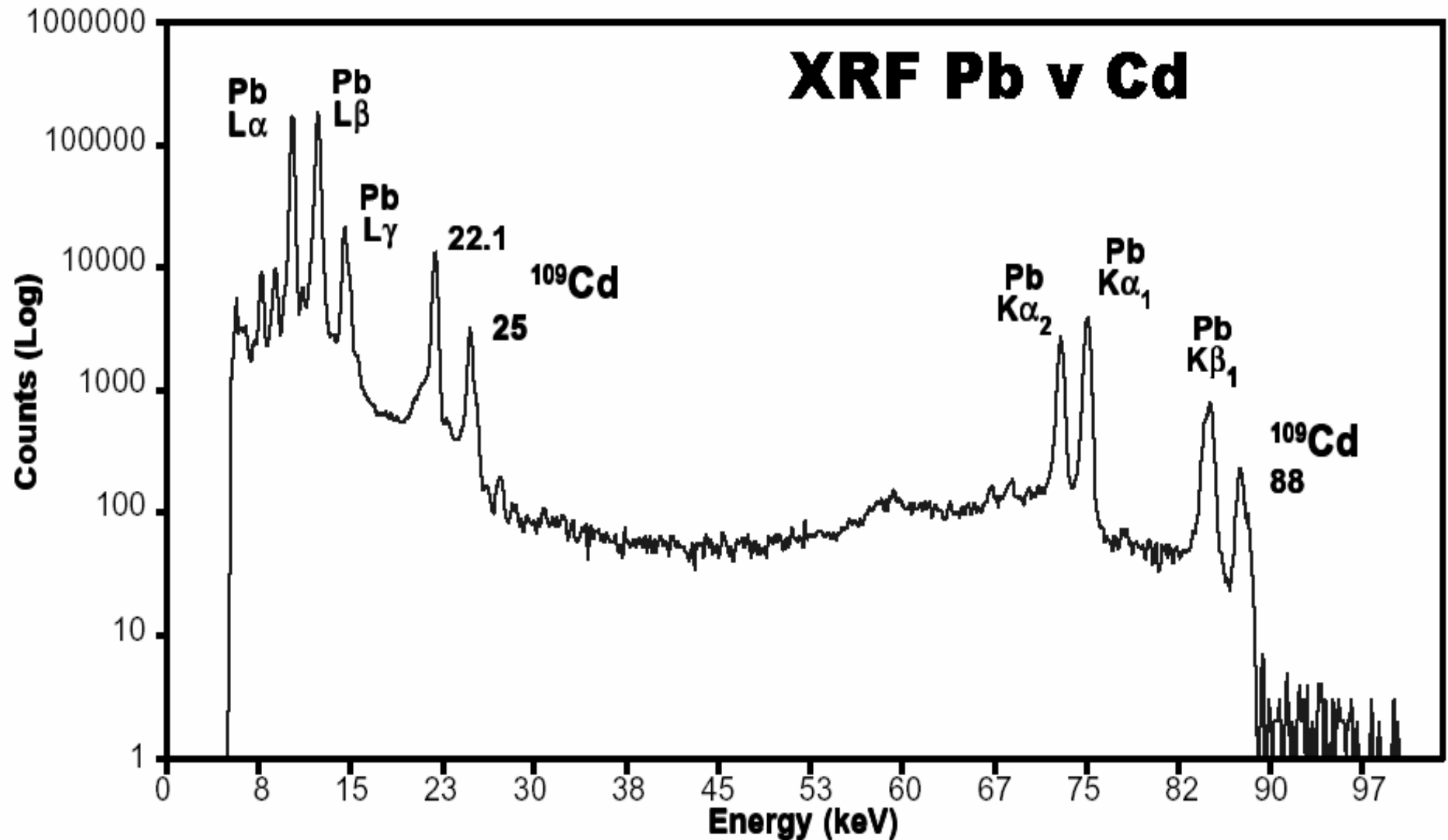
XRF - spektra a jejich interpretace

WD-XRF, ED-EXRF - 90% prvků periodické tabulky

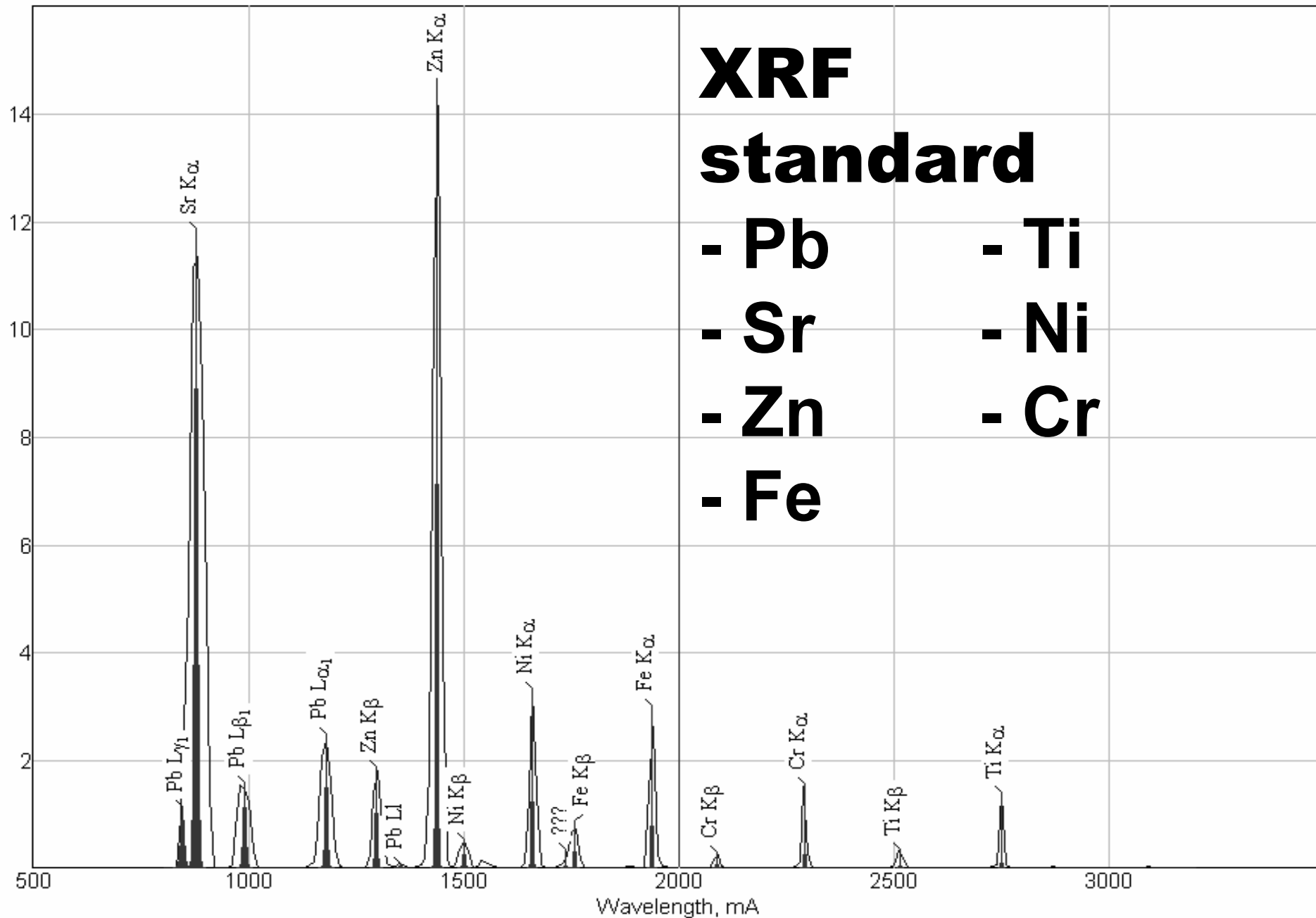


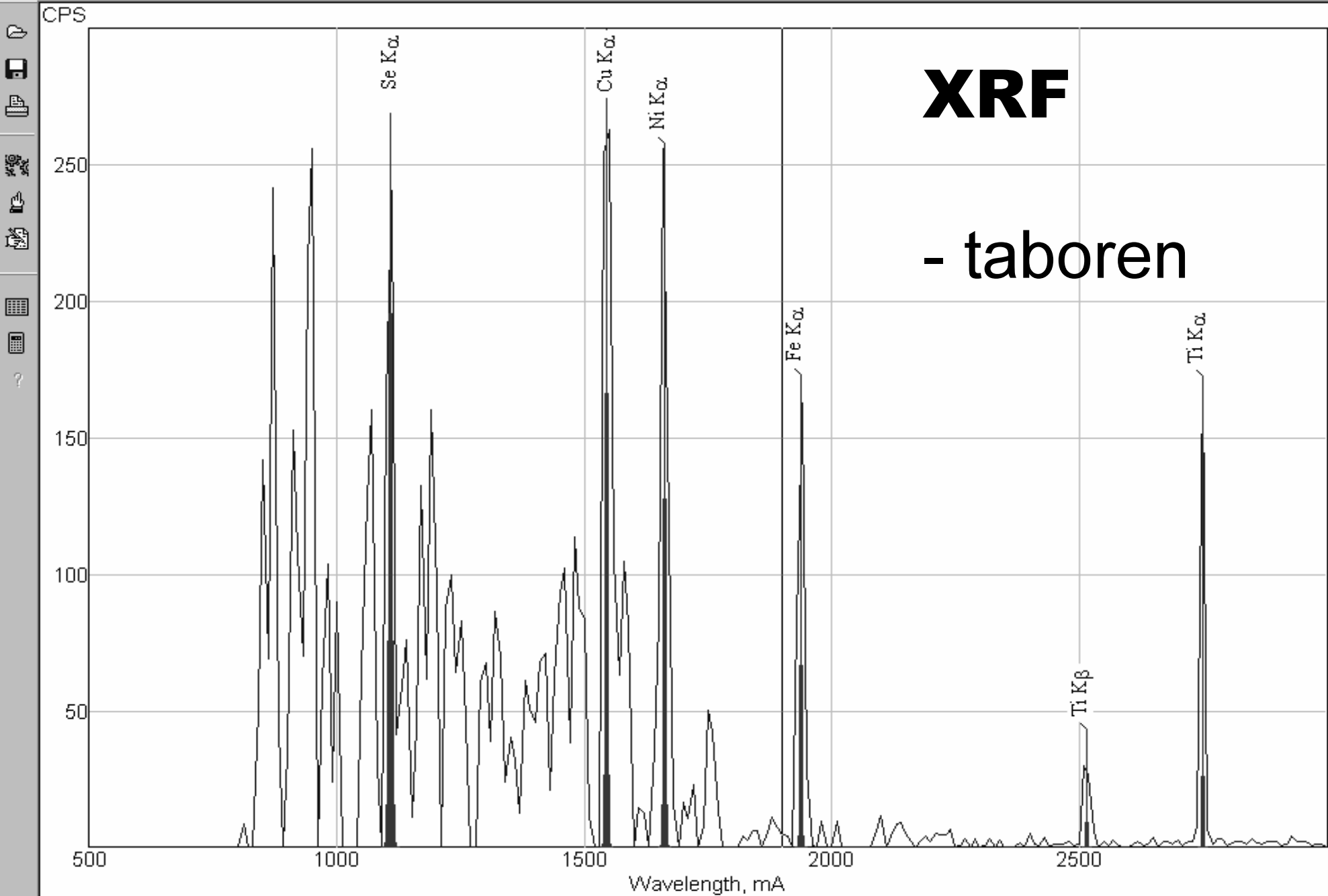
XRF - spektra a jejich interpretace

WD-XRF, ED-EXRF - 90% prvků periodické tabulky



CPS*1000





Kvantitativní spektrometrie

RENTGENOVÁ FLUORESCENCE

- nutnost kalibračních standardů
 - problém vlivu matrice
 - problém hloubky průniku excitujícího záření
 - problém absorpčních a rozptylových efektů
- metoda vnitřního standardu - přidavek stejného množství jiného prvku jak při kalibraci, tak při měření neznámých vzorků
- metoda zředování vzorku a standardů látkou slabě absorbující RTG záření (voda, org. látky, kys. boritá)

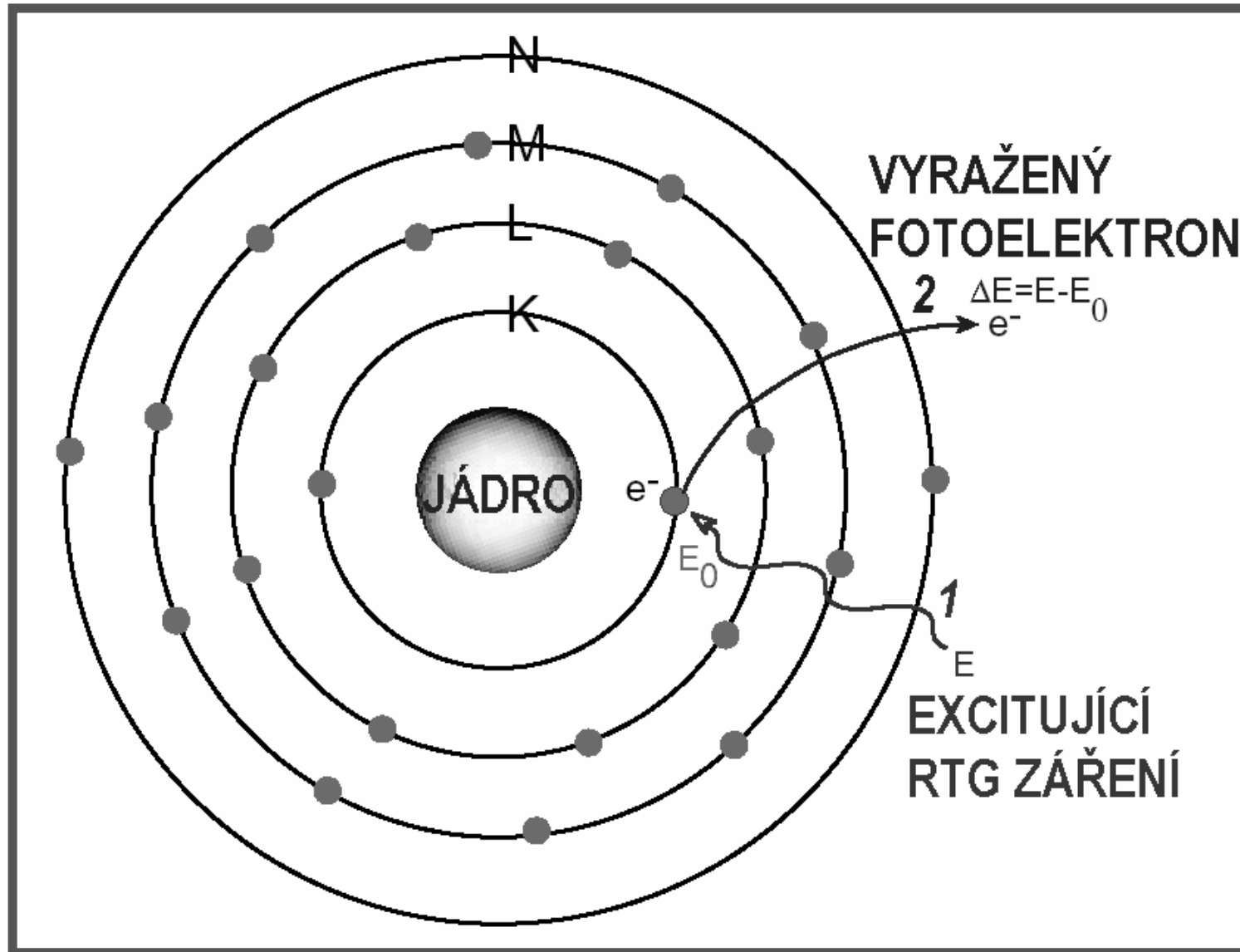
Kvantitativní spektrometrie

RENTGENOVÁ FLUORESCENCE

- ANALÝZA SLITIN**
- ANALÝZA POPÍLKŮ**
- ANALÝZA MINERÁLŮ**
- ANALÝZA RUD**

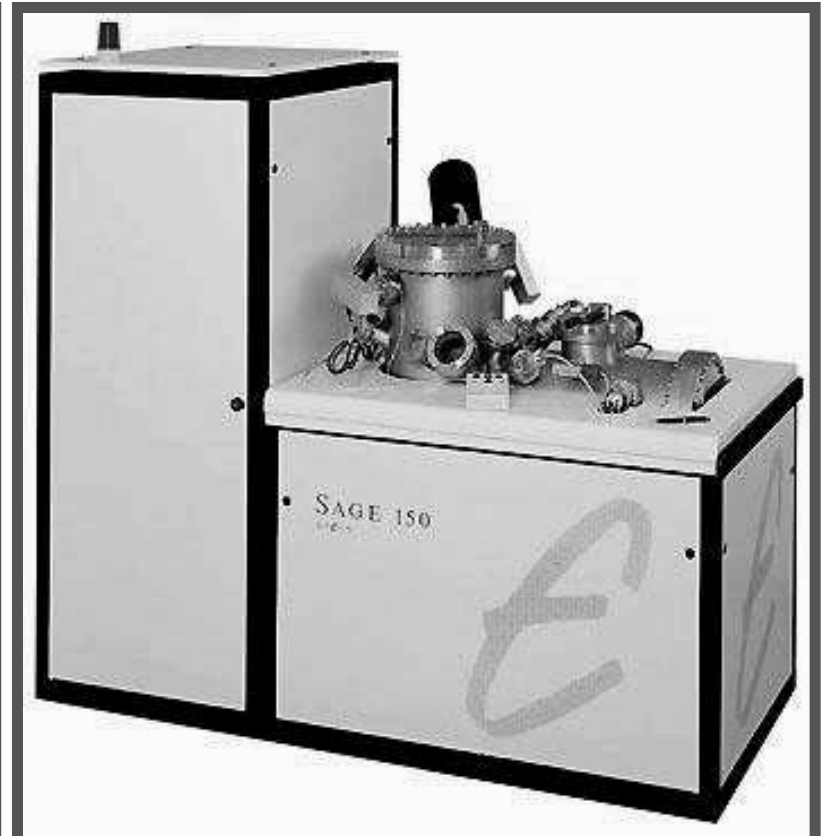
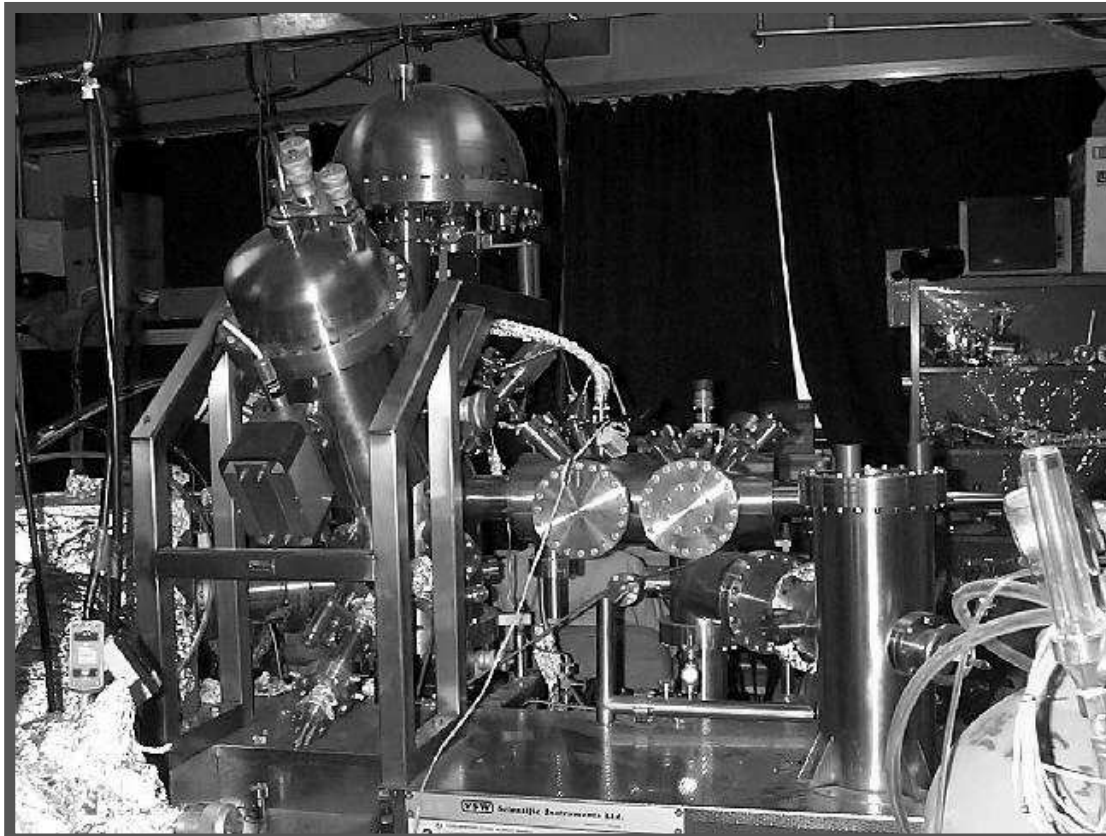
ESCA/XPS - elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu

- rentgenová fotoelektronová spektroskopie



ESCA/XPS

- měření četnosti a energie fotoelektronů
- zjištění vazebné energie elektronů
- *monochromatické excitující RTG záření*



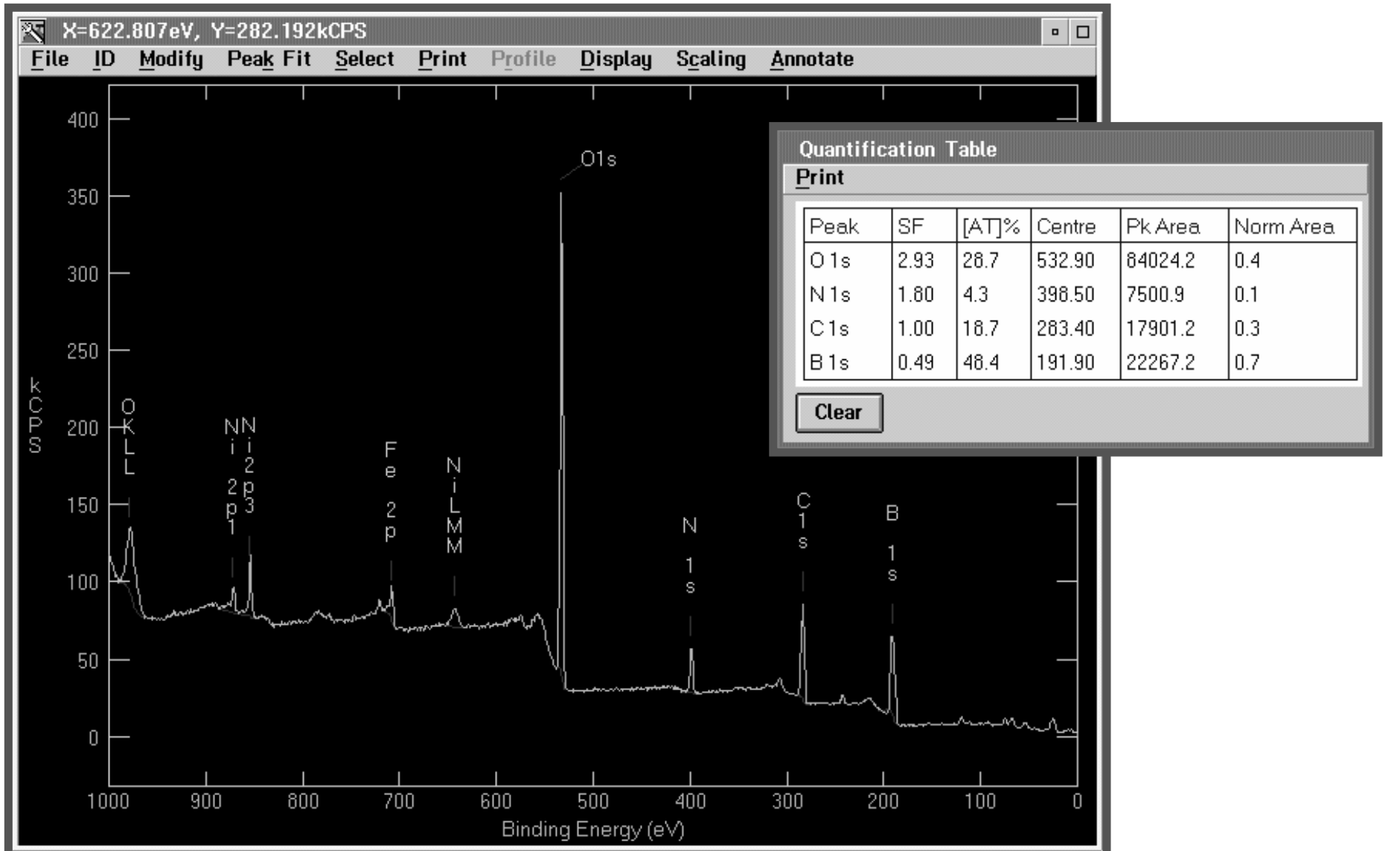
ESCA/XPS - INSTRUMENTACE

- **ZDROJ RTG ZÁŘENÍ - RTG lampa (Mg, Al)**
- **KRYSTALOVÝ MONOCHROMÁTOR**
- **FIXACE VZORKU**
- **ANALYZÁTOR ENERGIE ELEKTRONŮ**
 - **válcový kondenzátor** - proměnný potenciál mezi deskami
- **DETEKTOR - elektronový násobič**

vakuový systém (10^{-6} Pa) - vyloučení kolizí uvolněných fotoelektronů

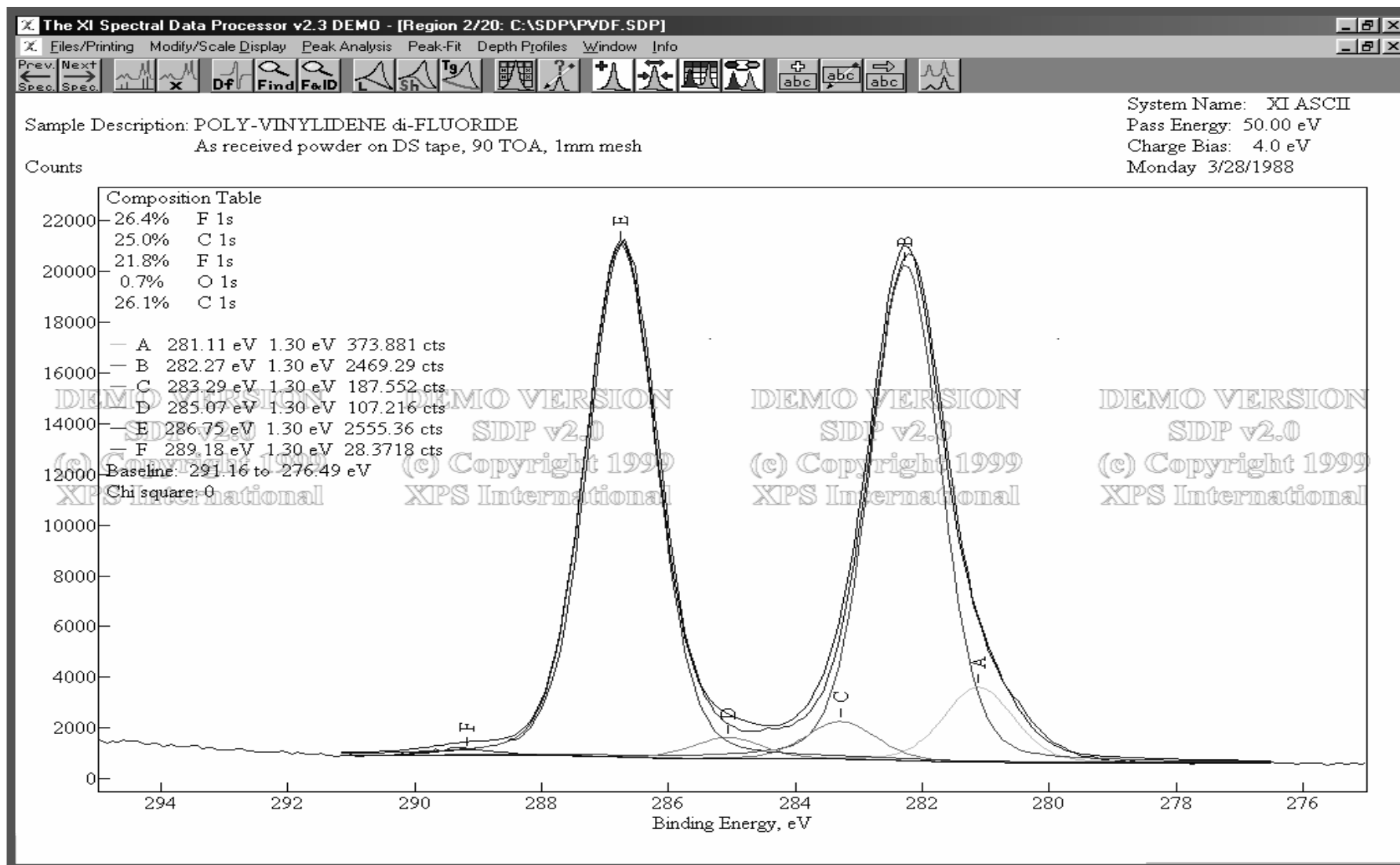
ESCA/XPS

- všechny prvky kromě H a He
- kinetické energie 250 až 1500 eV



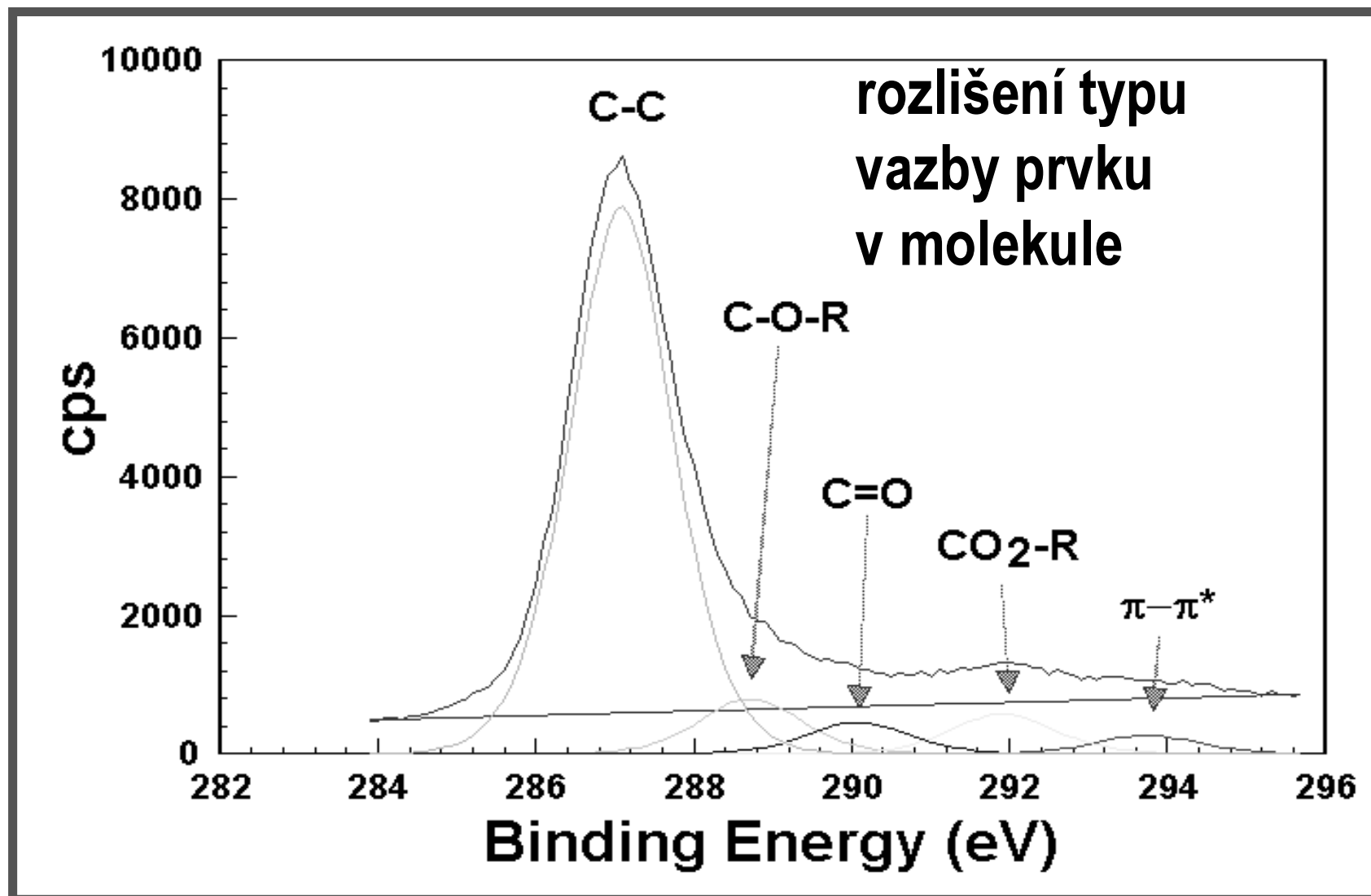
ESCA/XPS

- elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu
- rentgenová fotoelektronová spektroskopie

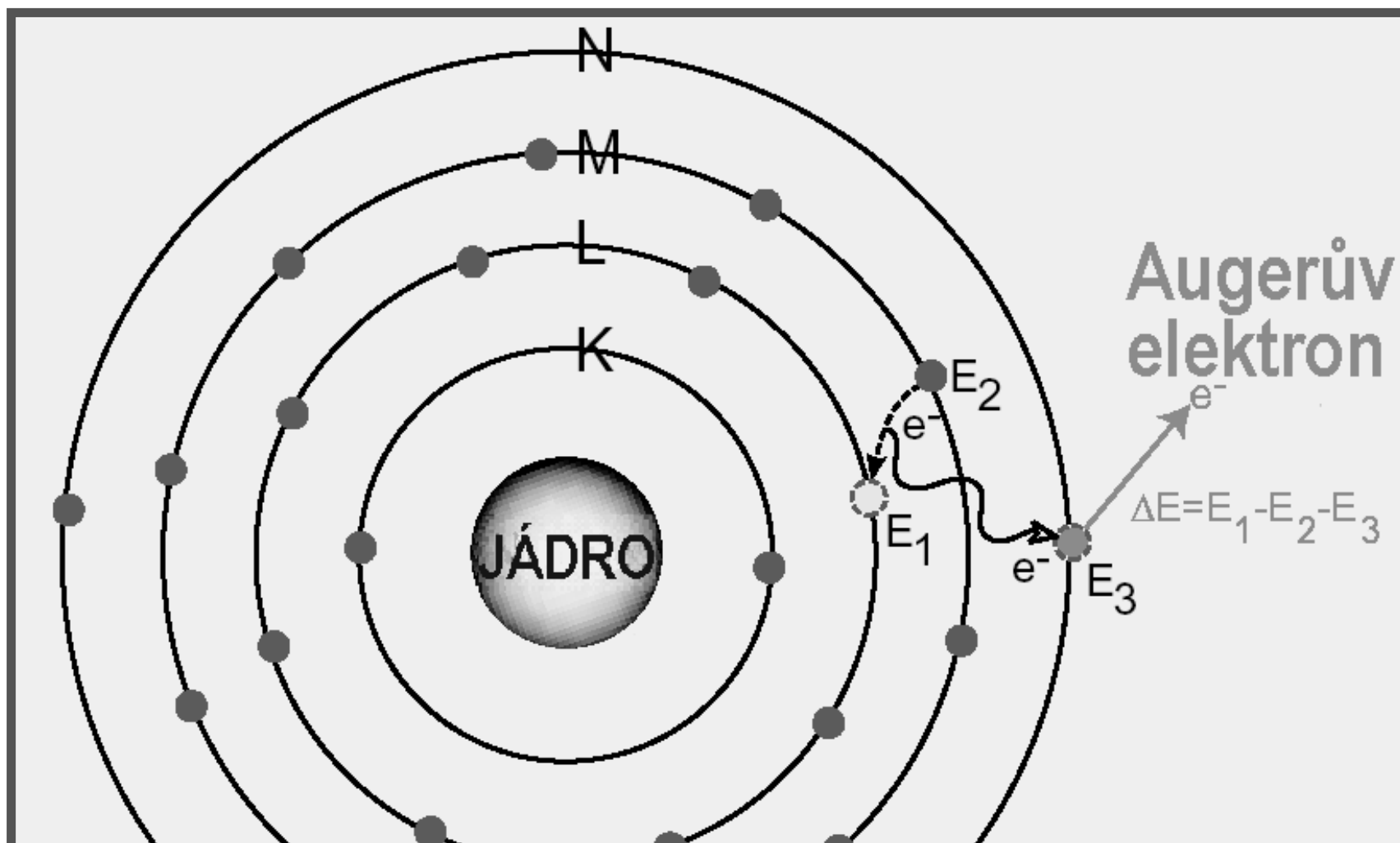


ESCA/XPS

- elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu
- rentgenová fotoelektronová spektroskopie



Augerova elektronová spektroskopie



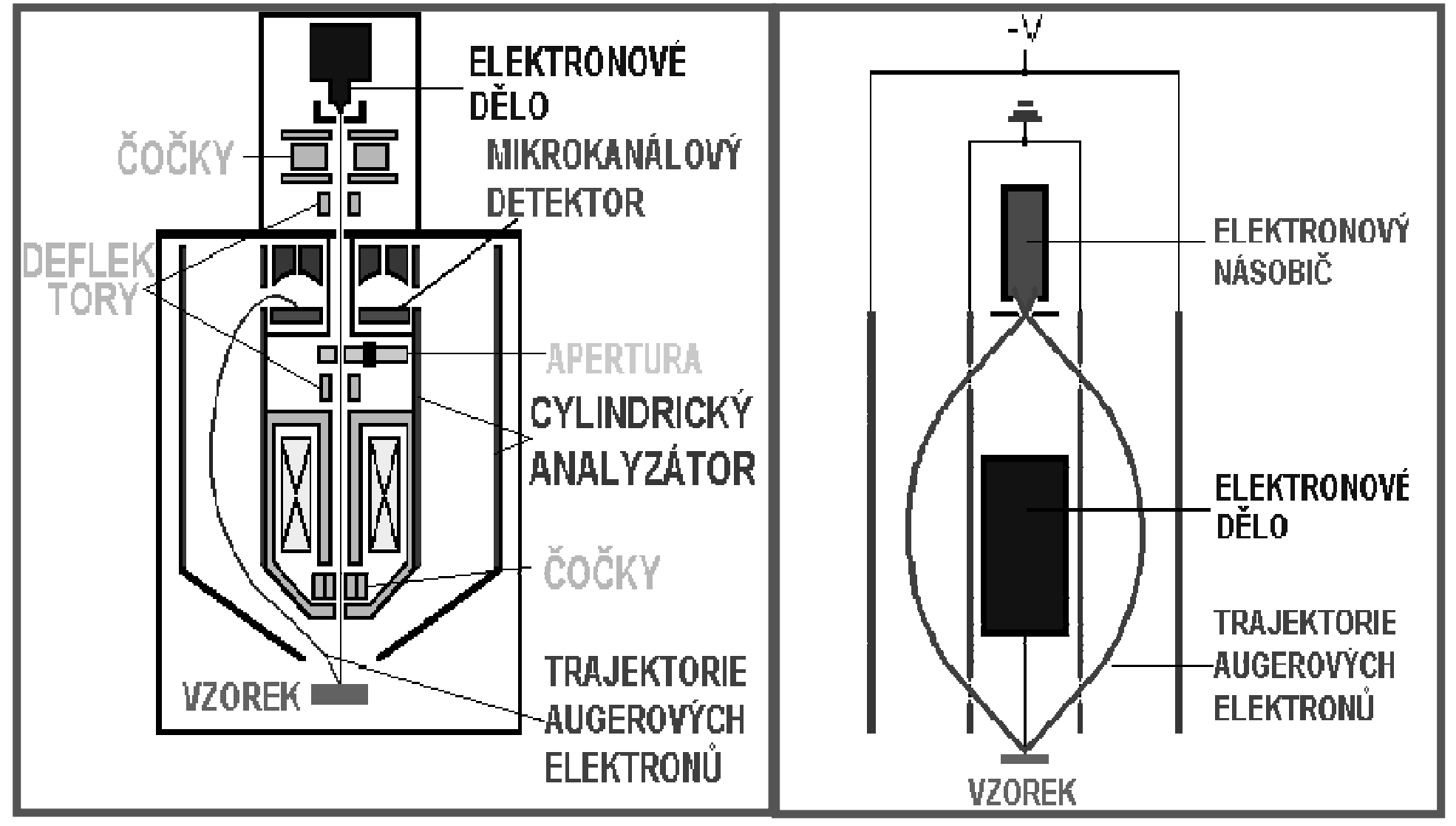
KINETICKÁ ENERGIE AUGEROVÝCH e^-

NEZÁVISÍ NA ENERGII PRIMÁRNÍHO ZDROJE

Augerova elektronová spektroskopie

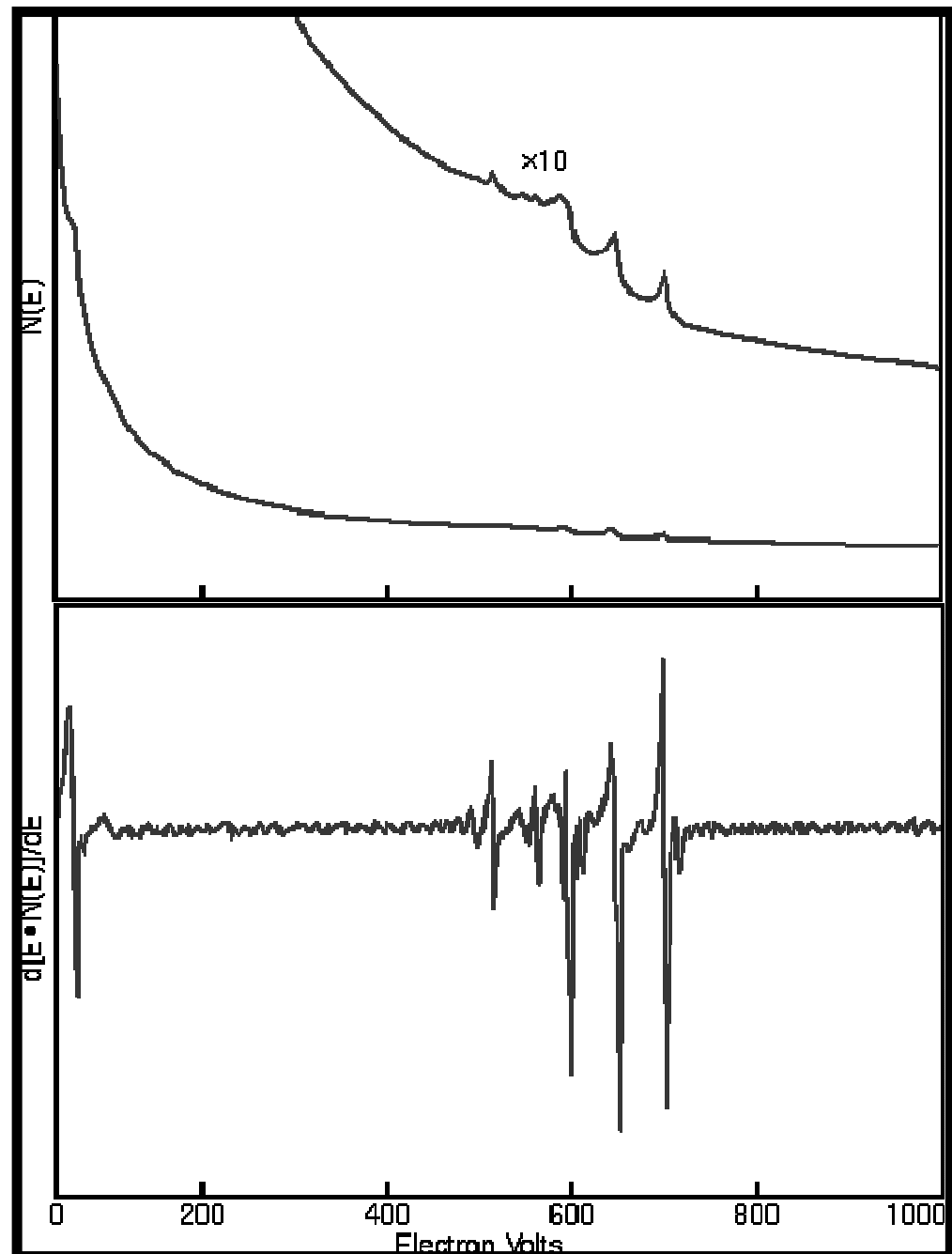
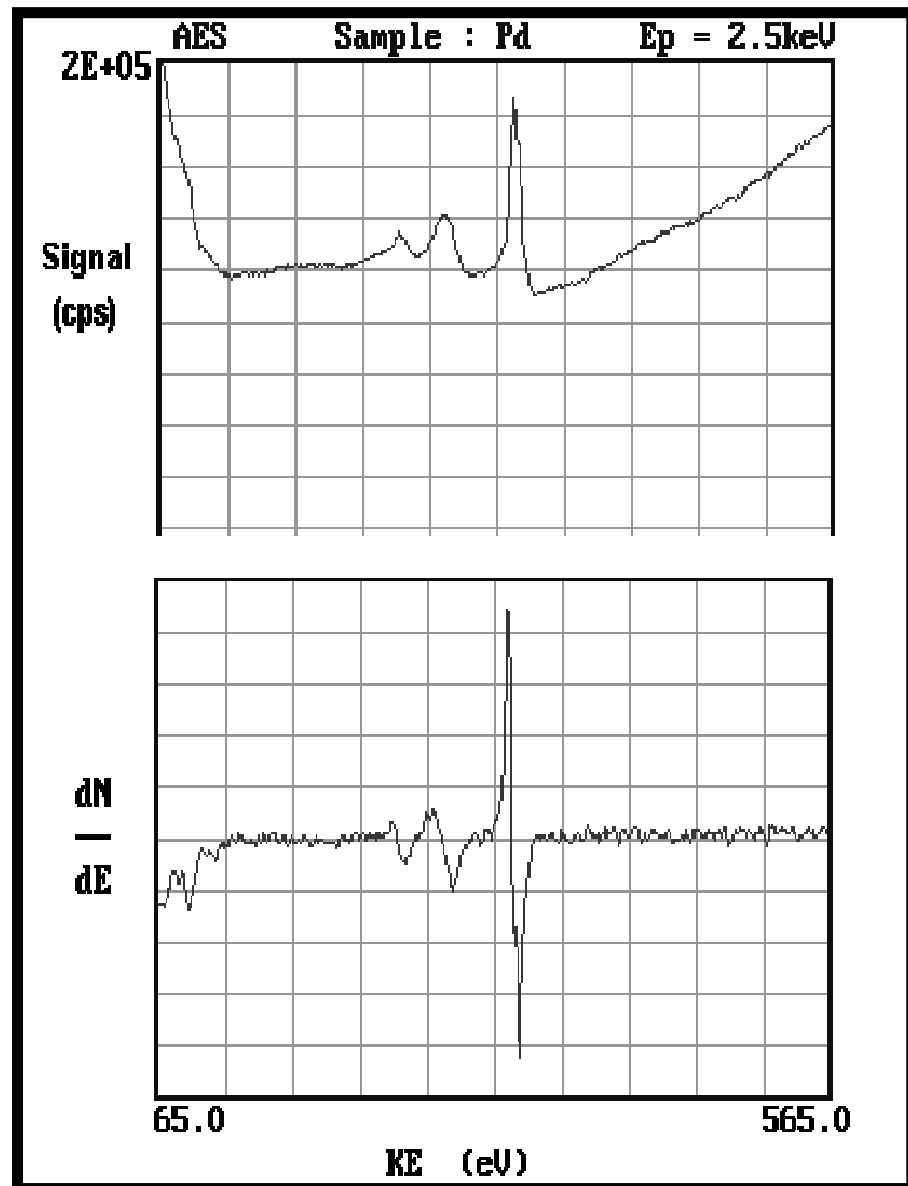
Instrumentace - Augerova mikrosonda

- analogická jako pro ESCA



Augerova elektronová spektroskopie

Spektra



Augerova elektronová spektroskopie

Spektra

- interpretace
- vztah energie

Augerových
elektronů a
atomového
čísla

