

# Analýza pevných vzorků



Mgr. Karel Novotný Ph.D.

Ústav chemie PřF MU Brno

Laboratoř atomové spektrochemie PřF MU Brno

# Výhody analýzy pevných vzorků

Eliminace rozkladů pevných vzorků při roztokové analýze:

časově náročné rozklady rezistentních materiálů

vysoká spotřeba chemikálií zatěžujících životní prostředí (kyseliny, tavidla)

finanční náročnost

možnost kontaminace

destrukce vzorku

# Výhody analýzy pevných vzorků

Umožňují:

lokální analýzu, mikroanalýzu, analýzu nehomogenit

strukturní analýzu (RTG)

mapování povrchu vzorku a stanovení hloubkového profilu

rychlé metody, nedestruktivní a nebo s minimálním narušením povrchu vzorku

# Atomová emisní spektrometrie v analýze pevných vzorků

Atomová spektrometrie: Emise /absorpce elektromagnetického záření atomy, ionty

Kvantované přechody valenčních elektronů  $E_2 - E_1 = hc/\lambda$  (spektra VUV, UV, VIS)

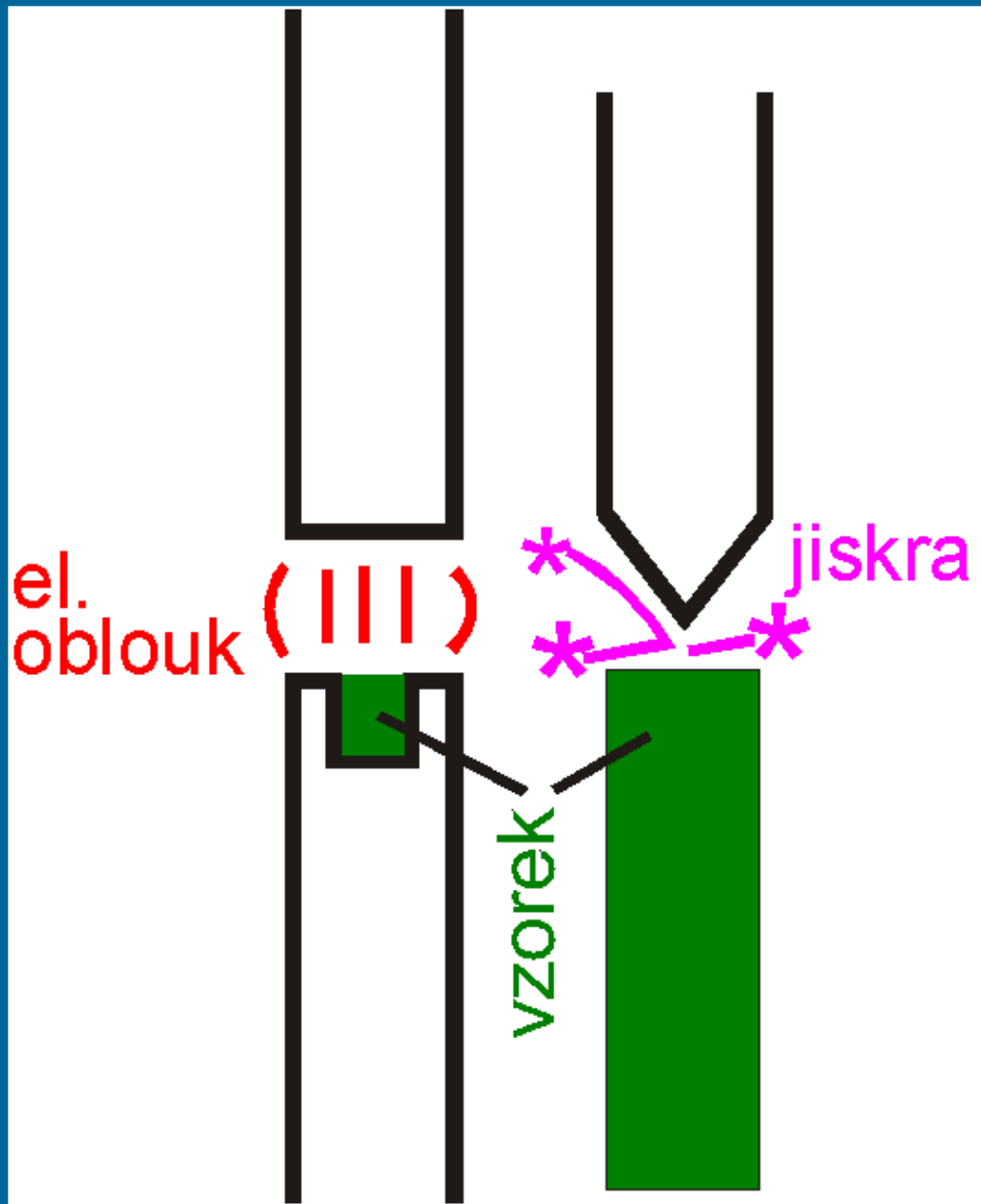
Přechody subvalenčních elektronů (RTG)

Emisní metody: signál = emise fotonů

Atomová emisní spektrometrie (AES) je metoda prvkové analýzy založená na generování a detekci čárových spekter při zářivé deexcitaci valenčních elektronů ze vzbuzených do nižších stavů

# Jiskrová spektrometrie

# Elektrické zdroje buzení



Excitační zdroj

- ELEKTRICKÝ OBLOUK

- **grafitové či kovové elektrody**

**stejnoseměrný a střídavý**

- JISKRA

- **kovové elektrody**

- **z pracovní se odpaří malé množství vzorku**

## Jiskrový výboj

jedná se o krátké proudové impulzy se značnou intenzitou

teplota výboje dosahuje až 20000 K

charakter výboje je ovlivněn velikostí indukčnosti L, odporu R a kapacity C

frekvence výboje –  $f = 1 / (2\pi\sqrt{LC})$ ,  $10^5 - 10^7$  Hz,

zvýšení indukčnosti vede k zvětšení poměru S/N

# 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

## ZPRACOVÁNÍ EMITOVANÉHO ZÁŘENÍ

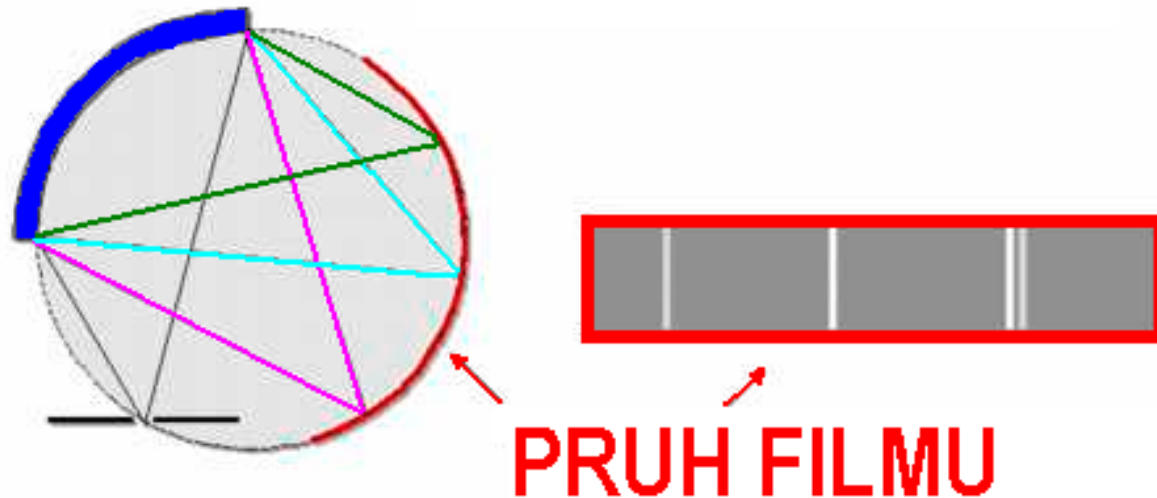
- **DETEKCE ZÁŘENÍ**
  - **FOTOGRAFICKÁ**
    - ↳ fotografická deska
    - ↳ film
  - **FOTOELEKTRICKÁ**
    - ↳ převod optického signálu na elektrický

# 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

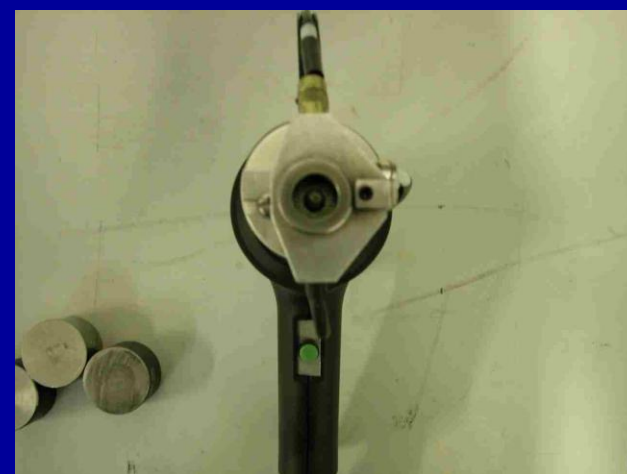
- fotodiody - CCD detektory - tisíce kanálů

# Atomová emisní spektrometrie

## 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

# Mobilní jiskrový spektrometr fy. Hilger Analytical ATTEST 2

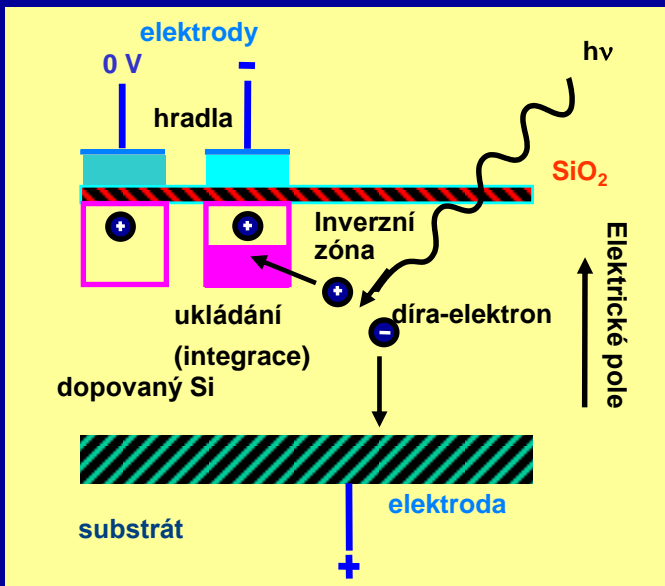


# Jiskrový spektrometr

**analytické jiskřiště** – zde vzniká výboj a dochází k buzení spektrálních čar prvků, které jsou přítomny ve vzorku  
– je tvořeno uhlíkovou elektrodou a protielektrodou (vzorek)

**difrakční mřížka** – rozklad polychromatického záření vycházejícího z jiskrového výboje

**detektor** – soustava 3 CCD detektorů pokrývající spektrální oblast 270-560 nm



Dopadající elektrony jsou sbírány pomocí MOS kondenzátorů a náboje jednotlivých pixelů se systematicky posouvají pomocí těchto MOS kondenzátorů přes elektrické pole až k čtecímu zesilovači.

# Metody využívající laserové ablace

1. Laserová ablace spojená s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-OES)
2. Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)

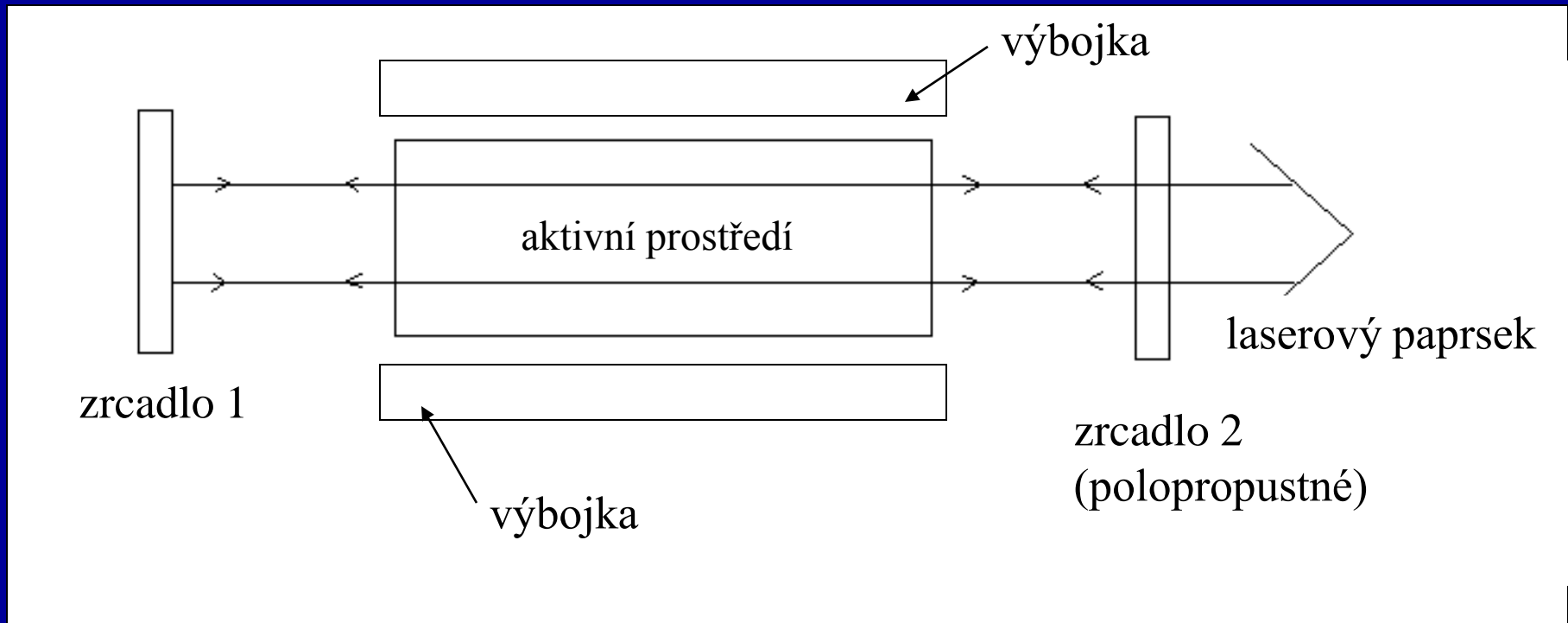


# Základní princip laseru

## Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

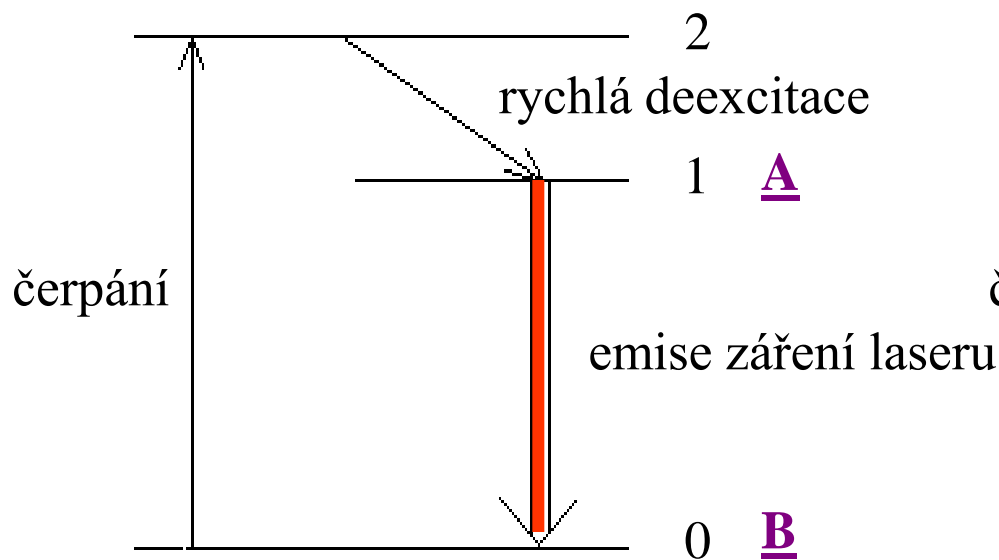
(vlnové délky od IR do UV oblasti)

- **aktivní prostředí** (pevná fáze, plyny, barviva, polovodiče)
- **inverzní populace** (počet elektronů v horní hladině je vyšší než v hladině dolní)
- **stimulovaná emise** ( časově a prostorově koherentní záření)

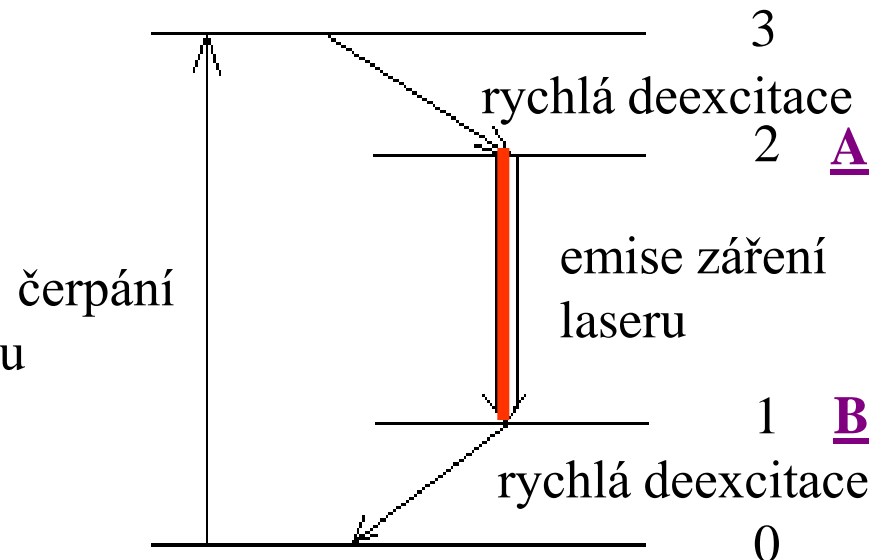


# Tří a čtyřhladinový systém

## Tříhladinový systém



## Čtyřhladinový systém

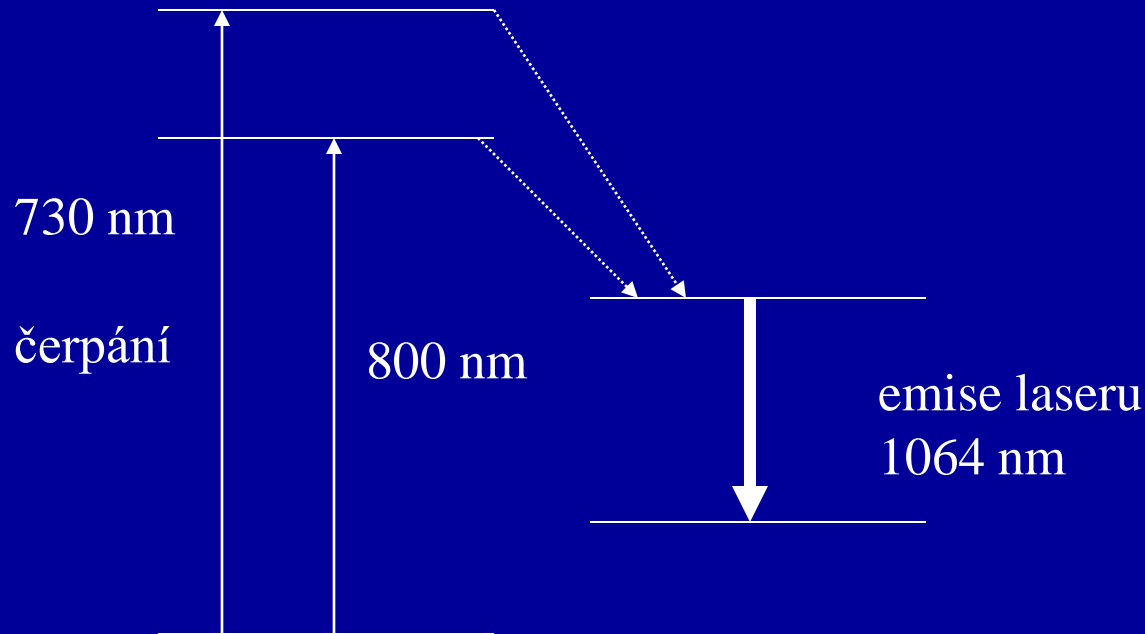


Jestliže na hladině **A** je doba setrvání elektronu delší ve srovnání s vyšší hladinou, tak může být dosaženo vyššího počtu elektronů na hladině **A** ve srovnání s hladinou **B**, čímž je dosaženo inverzní populace

Dosažení inverzní populace lze dosáhnout snadněji u čtyřhladinových systémů

# Energetické hladiny Nd:YAG laseru

Yttrium – Aluminium – Garnet (YAG) dopovaný ionty  $\text{Nd}^{3+}$



čerpání laseru ..... viditelná oblast  
emise laseru ..... blízká IR oblast

Pracovní módy:  
kontinuální (CW) laser  
pulsní (Q-switched laser)

# Využití laserů v analytické chemii

**excitace** – laserem indukovaná fluorescence (LIF)

Ramananova spektrometrie

absorpční spektrometrie (atomová, molekulová)

laserem indukovaná optoakustická spektrometrie (LIOAS)

**ionizace** – hmotnostní spektrometrie – laser ionization mass analysis (LIMA)

laser desorption ionization (LDI MS)

matrix assisted -,- (MALDI - TOF – MS)

laser microprobe (LMMS)

**laserová ablace**



# Základní pojmy

Ablace - (lat. ablatio – leptání): souhrn procesů vedoucí k narušení povrchu materiálu, tavení, sublimace, eroze, exploze apod.

Laserová ablace — zahrnuje procesy probíhající při interakci laserového paprsku se vzorkem – prudký ohřev, odpaření, exploze, uvolnění materiálu ve formě aerosolu a par

## Techniky založené na laserové ablaci:

- spektrometrie laserem buzeného plazmatu  
LIBS (laser-induced breakdown spectrometry)
- techniky využívající LA jako generátor aerosolu:  
LA – ICP - OES, LA - ICP - MS

# Interakce laserového záření se vzorkem

ICP-OES  
ICP-MS

Aerosol

Atomy, ionty,  
shluky, aerosol

Vypařování  
Atomizace  
Excitace  
Ionizace

Laserový paprsek

Mikroplasma

Absorpce záření  
v plazmatu

Emise hv

LIBS

Deponovaný  
materiál

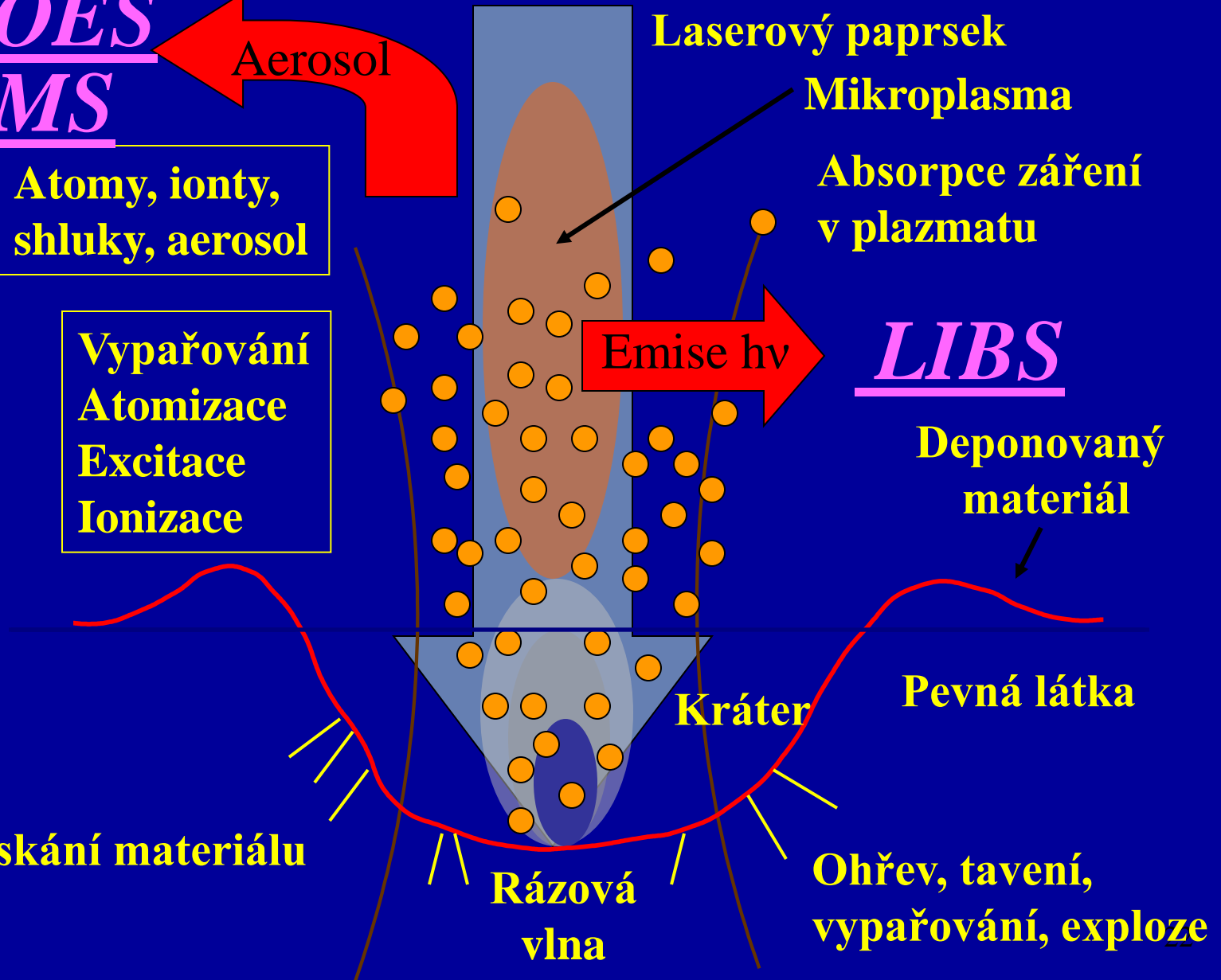
Pevná látka

Kráter

Praskání materiálu

Rázová  
vlna

Ohřev, tavení,  
vypařování, exploze

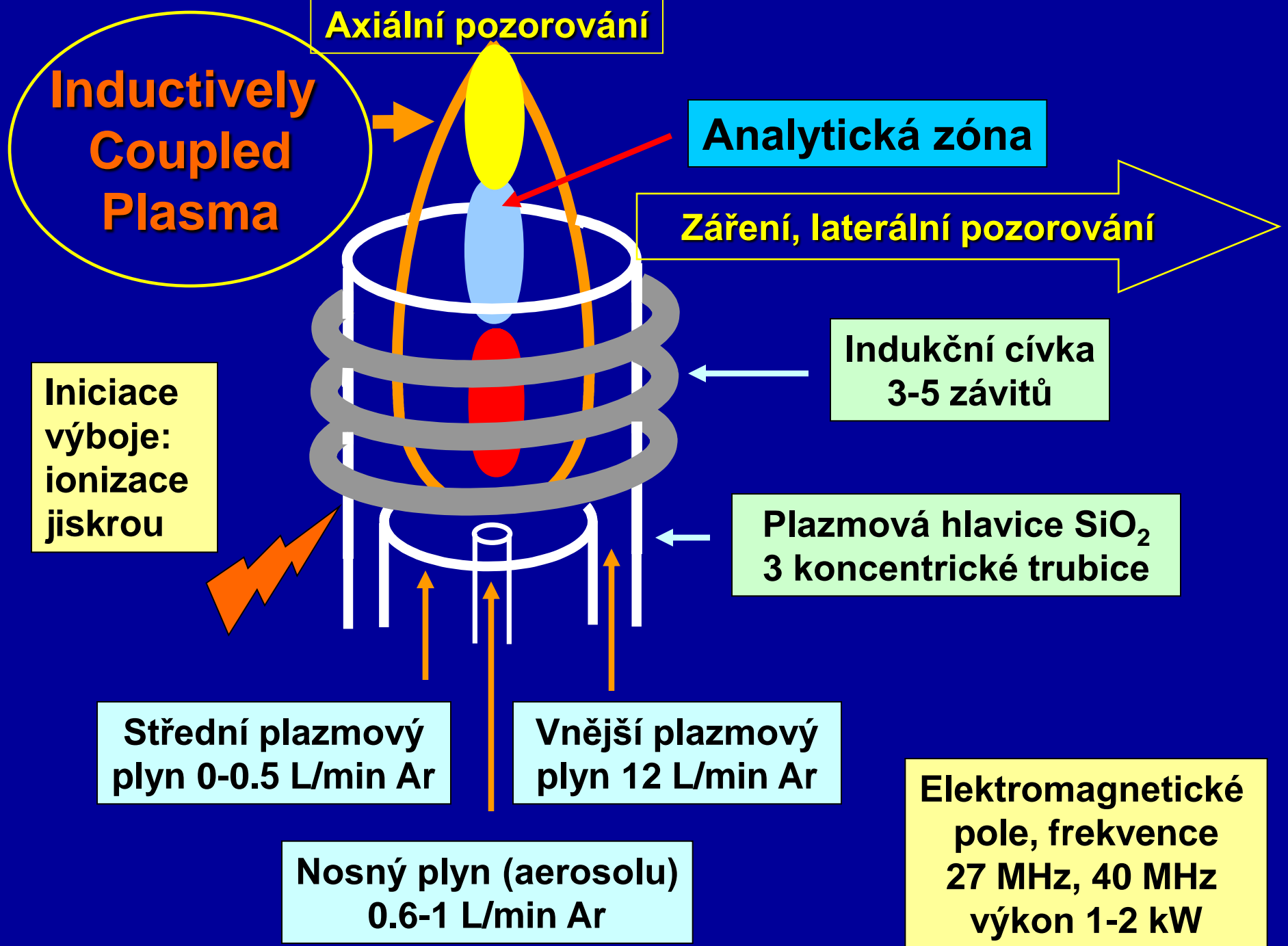


**Laserová ablace spojená s indukčně  
vázaným plazmatem (LA-ICP-OES)**

# Indukčně vázané plazma ICP

- Excitační zdroj pro atomovou emisní spektrometrii (ICP-AES), excitace M a M<sup>+</sup>
- Ionizační zdroj pro anorganickou hmotnostní spektrometrii (ICP-MS), 90%-ní ionizace: M<sup>+</sup>
- Atomizační prostředí pro atomovou fluorescenční spektrometrii (ICP-AFS), dokonalá atomizace





Axiální pozorování

Inductively Coupled Plasma

Analytická zóna

Záření, laterální pozorování

Iniciace výboje: ionizace jiskrou

Indukční cívka 3-5 závitů

Plazmová hlavice SiO<sub>2</sub> 3 koncentrické trubice

Střední plazmový plyn 0-0.5 L/min Ar

Vnější plazmový plyn 12 L/min Ar

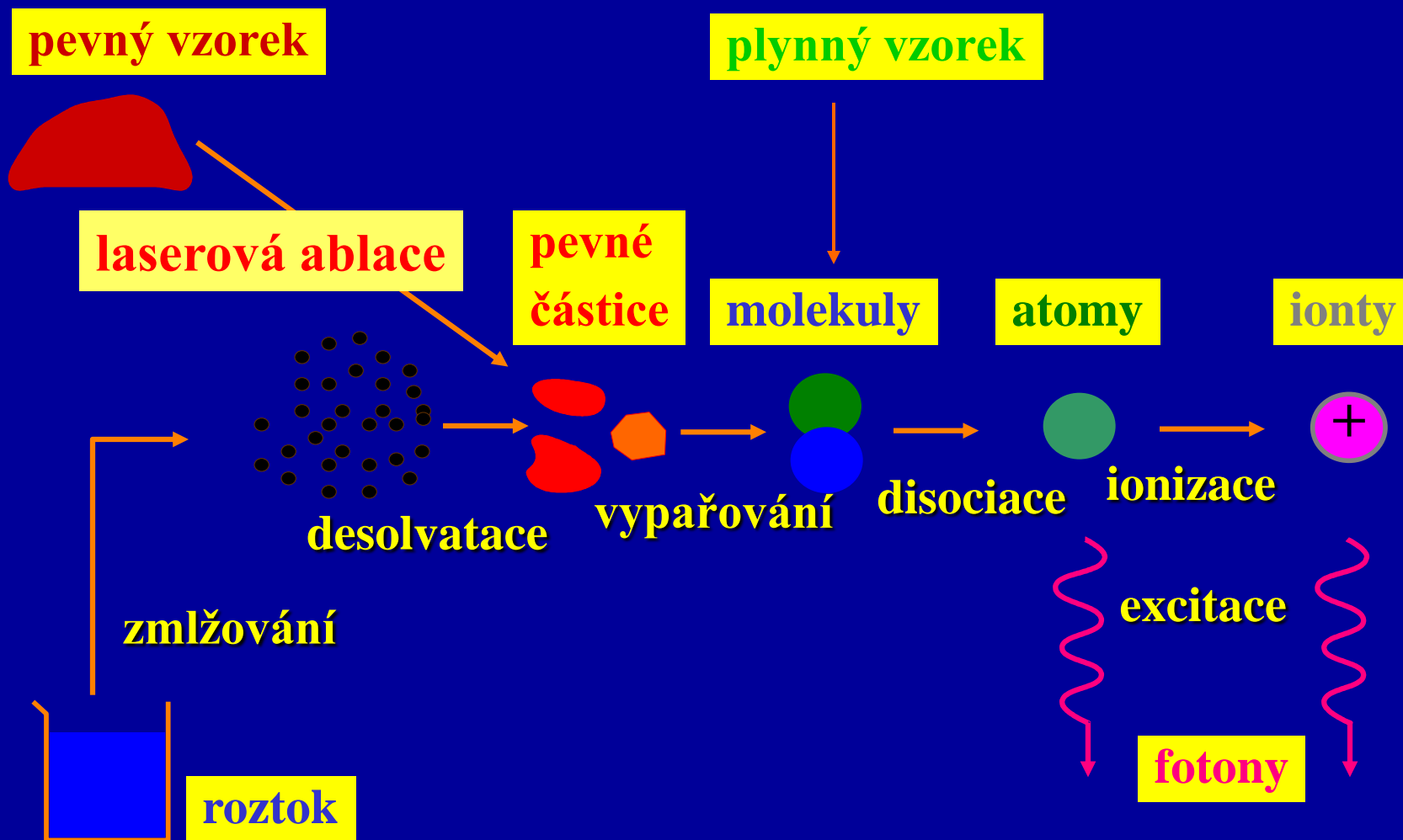
Nosný plyn (aerosolu) 0.6-1 L/min Ar

Elektromagnetické pole, frekvence 27 MHz, 40 MHz výkon 1-2 kW

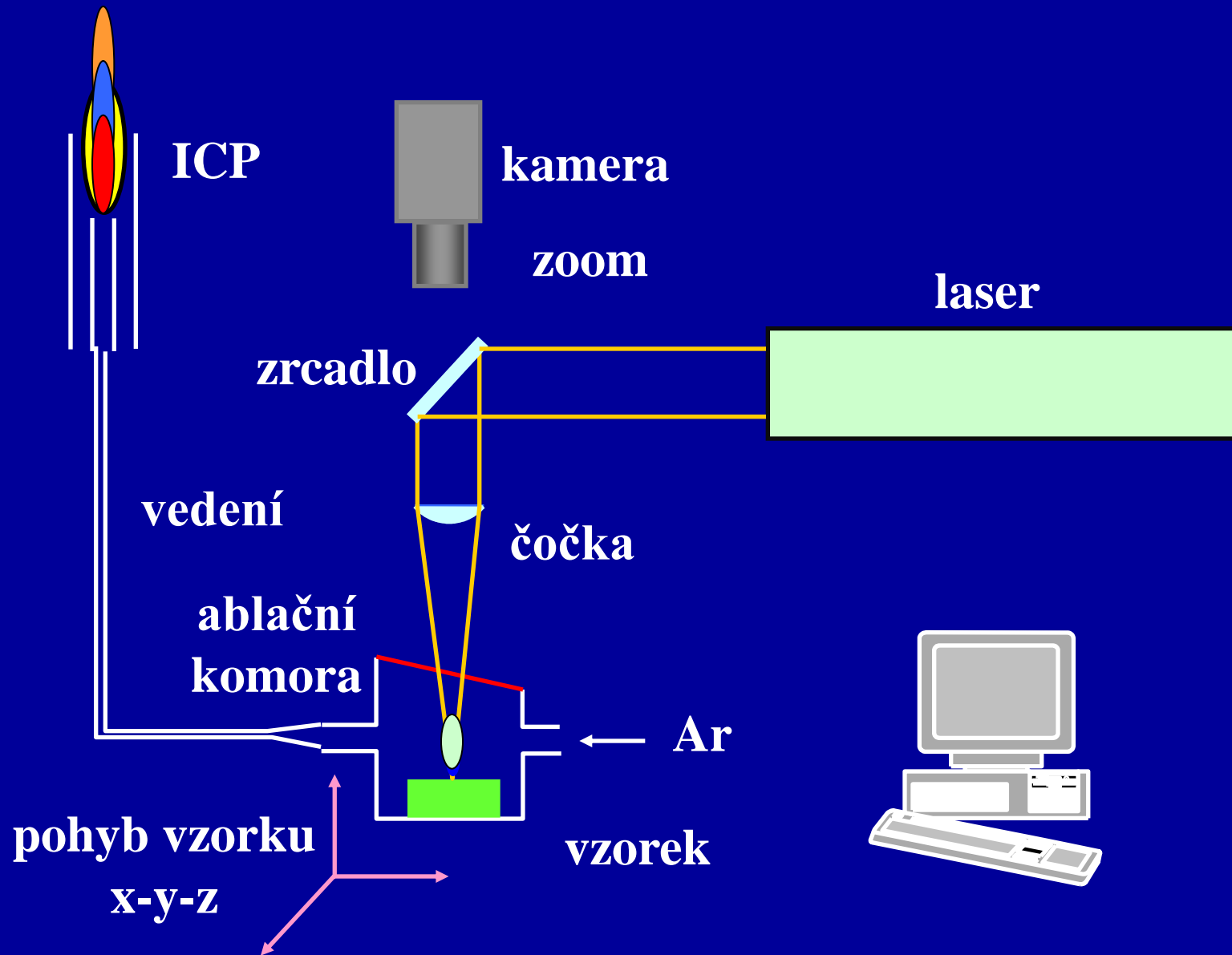
# Analytické vlastnosti ICP-AES

- Stanovení 73 prvků včetně P, S, Cl, Br, I
- Simultánní a rychlé sekvenční stanovení
- Vysoká selektivita (rozlišení spektrometru)
- Nízké meze detekce (0.1-10 ng/ml)
- Lineární dynamický rozsah 5-6 řádů
- Minimální interference osnovy ( $< \pm 10 \% \text{ rel.}$ )
- Přesnost (0.5 - 2 % rel.)
- Správnost ( $\sim 1 \% \text{ rel.}$ )
- Kapalné, plynné i pevné vzorky
- Průtoky mL/min až  $\mu\text{L}/\text{min}$

# Tvorba analytického signálu



# Instrumentace LA-ICP spektrometrie



# Použití laseru pro analýzu pevných vzorků

- Důvody

- ☞ Eliminace rozkladu pevných vzorků pro ICP

- ☞ Eliminace vody a kyselin (zdroj spektrálních interferencí v ICP-MS)

- ☞ Lokální analýza, mikroanalýza

- Parametry používaných laserů

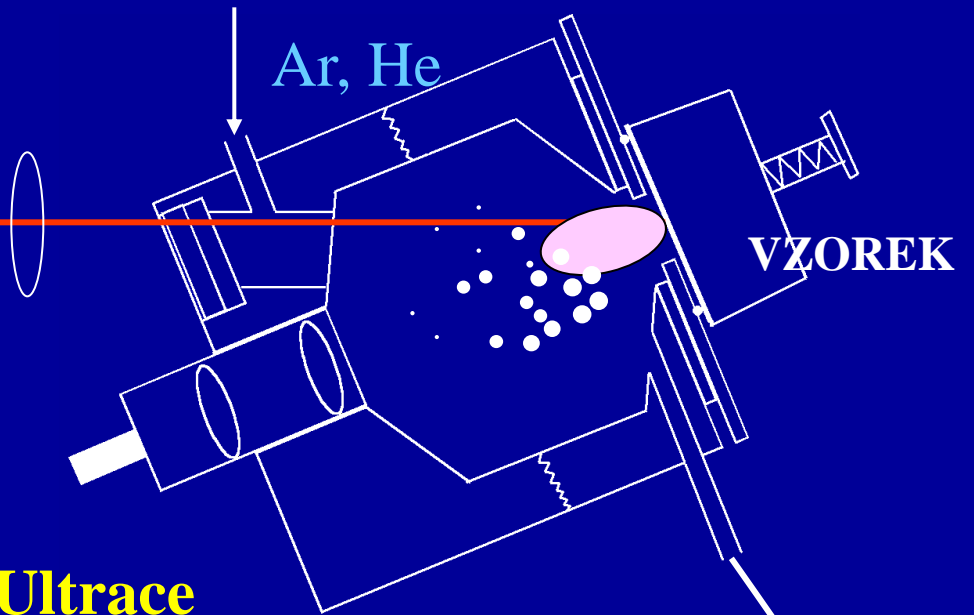
- ☞ Pulsní (4-7 ns), 10 mJ-1 J, 10-100Hz,  $d = 5\mu\text{m}$  až 1 mm,  $10^9\text{W}/\text{cm}^2$

- ☞ Pevnolátkové (Nd:YAG, 1064 nm, 266 nm, 213 nm; exciplexové XeF\* 351 nm, KrF\* 248 nm, ArF\*193 nm)

# EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘÁDÁNÍ

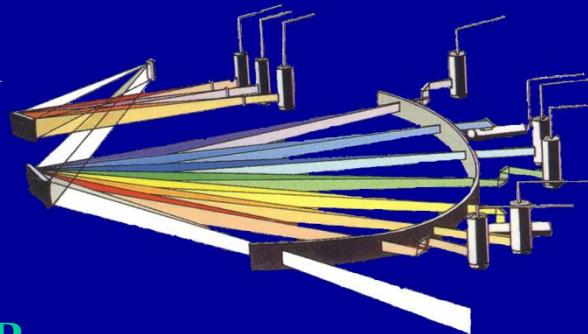
Nd:YAG Brilliant

10 Hz 5 ns

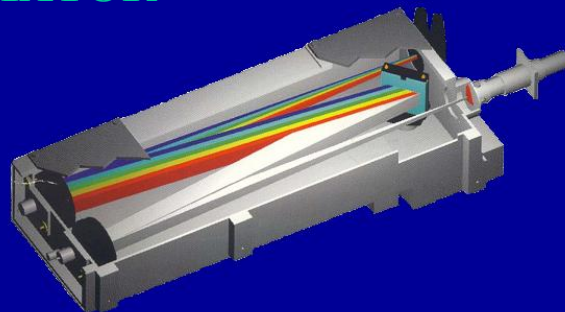


## ICP-OES Jobin Yvon – 170 Ultrace

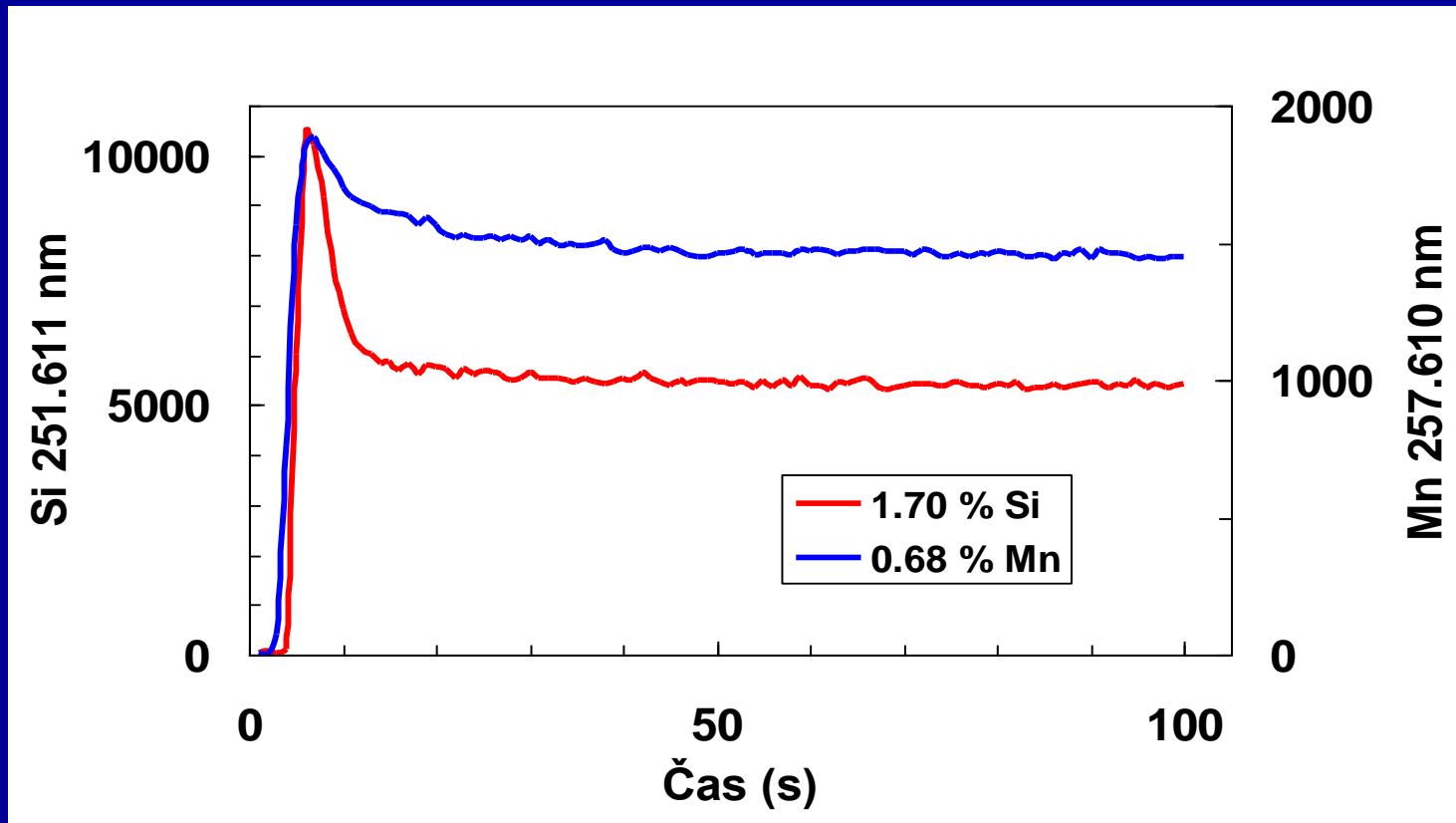
POLYCHROMÁTOR



MONOCHROMÁTOR



# Příklad časového průběhu signálu Si a Mn během ablace vzorku oceli



Laser Brilliant Quantel, IR - 1064 nm, ICP JY-170

## Příklad - vzorky ocelí

1. kompaktní: oceli – referenční standardy
2. práškové:

vzorky strusek a pūd, referenční materiály

z těchto se připraví lisované tablety se stříbrem

### Postup měření

1. Zjištění parametrů čar Cr, Mn, Si, Mo, Ni, změření profilů a nastavení korekce pozadí
2. Změření kalibračních závislostí
3. Měření vzorku

### Vyhodnocení:

- a) výpočet limity detekce z kalibračních křivek
- b) určení pásů spolehlivosti kalibračních křivek
- c) odečtení obsahu neznámého vzorku z kalibračních křivek s určením intervalu spolehlivosti



# Spektrometrie laserem buzeného plazmatu

(Laser Induced Breakdown spectrometry)

LIBS

# Základní princip:

- interakce vzorku s laserovým paprskem o vysoké hustotě záření ( $\sim \text{GWcm}^{-2}$  - ablace), pulzní lasery
- prudký ohřev povrchu vzorku, odpaření uvolnění materiálu ve formě aerosolu a par
- vznik mikroplazmatu, emise elektromagnetického záření
- detekce záření (spektrometrie s časovým rozlišením)

# V současné době aktuální a rozvíjející se technika:

pokrok ve vývoji laserů (spolehlivost, cena, velikost)

relativně jednoduchá instrumentace (kompaktní přenosná zařízení)

in-situ a on-line monitoring (sondy s optickými vlákny)

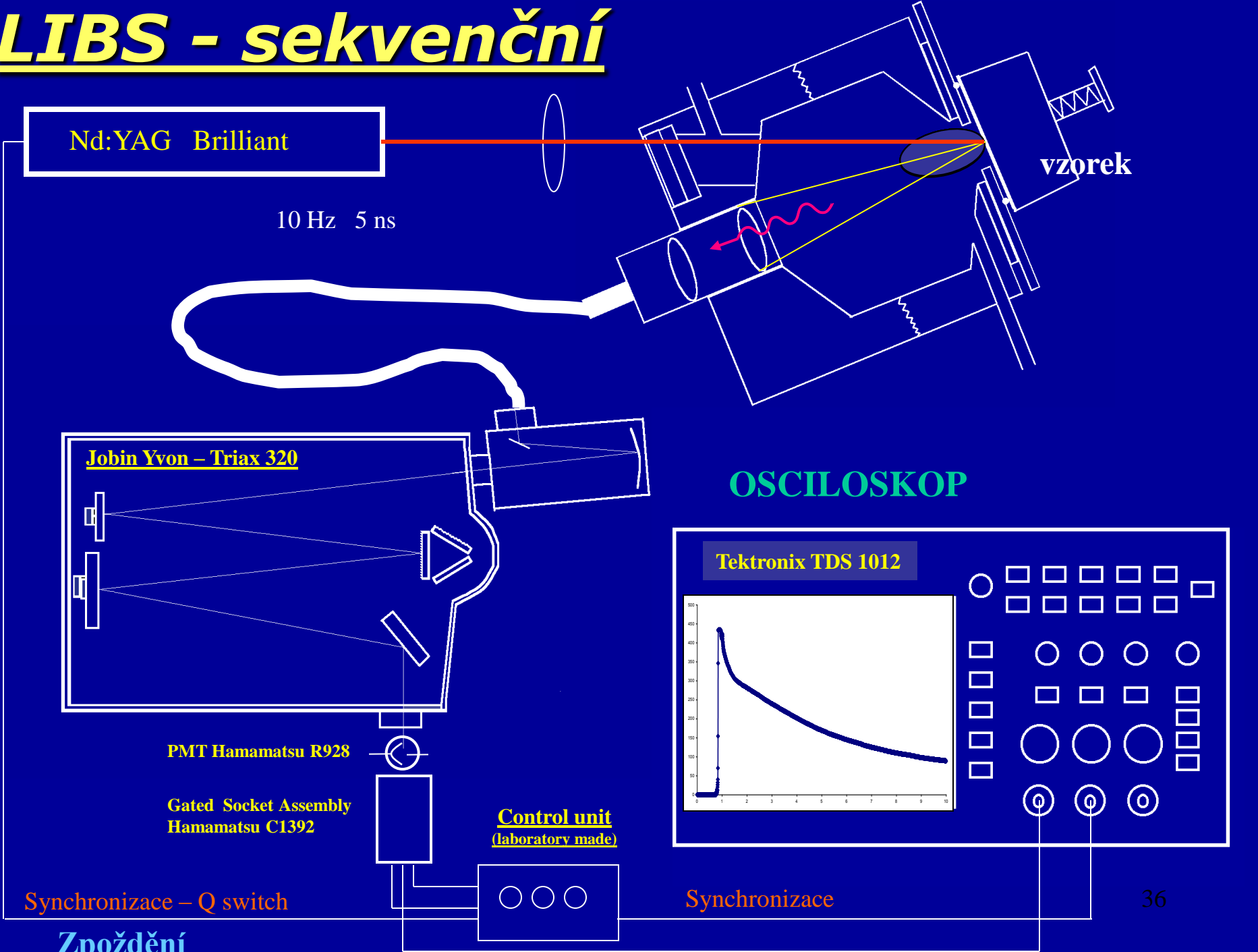
měření „na dálku“ (remote monitoring)

aplikace na širokou škálu materiálů – průmysl, životní prostředí, medicína ...

vývoj komerčních přístrojů

výzkum a vývoj nových metod stanovení

# LIBS - sekvenční



Nd:YAG Brilliant

10 Hz 5 ns

vzorek

Jobin Yvon - Triax 320

OSCILOSKOP

Tektronix TDS 1012

PMT Hamamatsu R928

Gated Socket Assembly  
Hamamatsu C1392

Control unit  
(laboratory made)

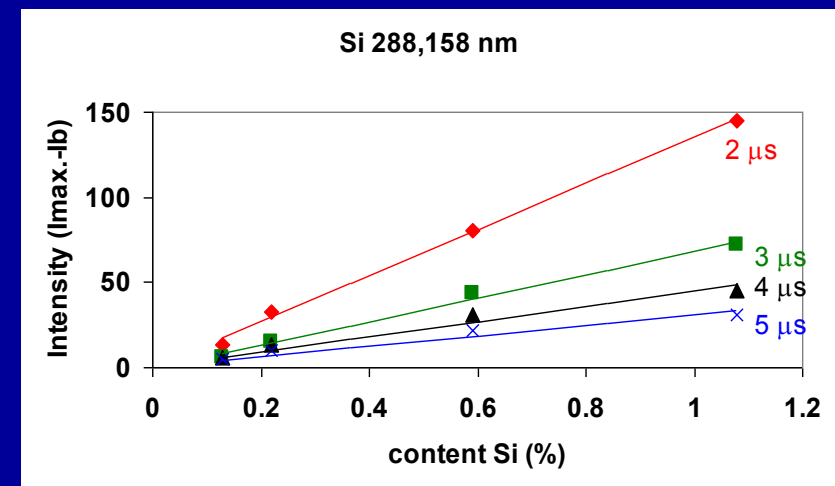
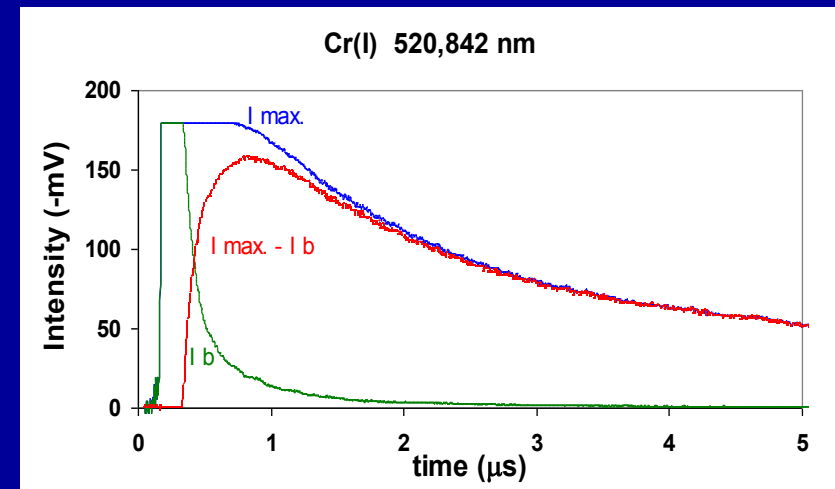
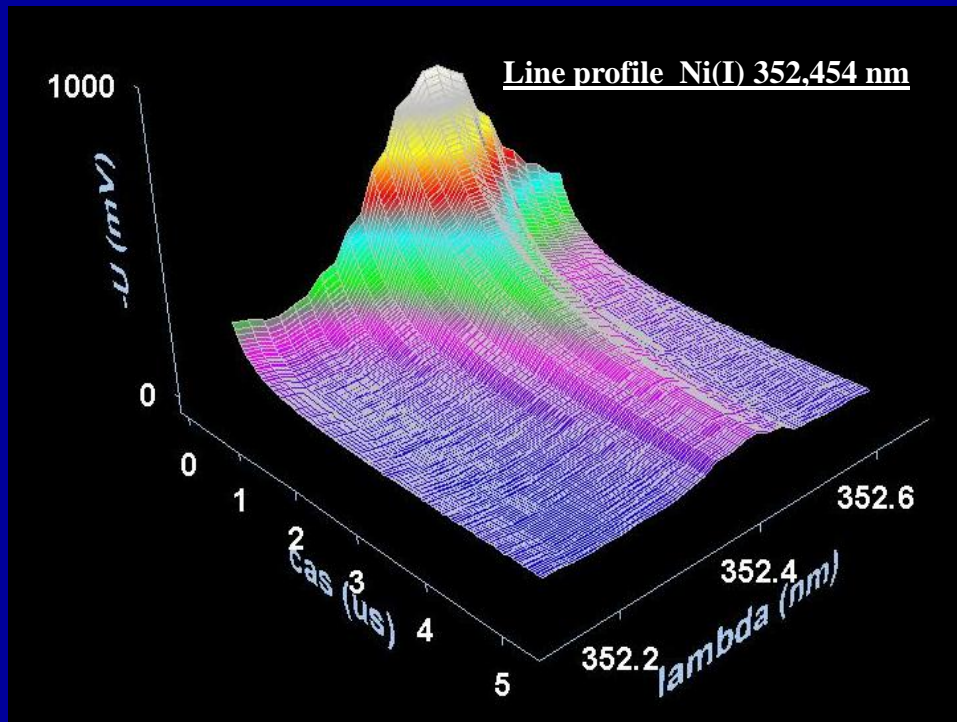
Synchronizace - Q switch

Synchronizace

Zpoždění

# Sekvenční měření

„jednokanálové“ - časový průběh  
pro jednu vlnovou délku, jeden pulz



# LIBS - simultánní

Nd:YAG Brilliant

10 Hz 5 ns

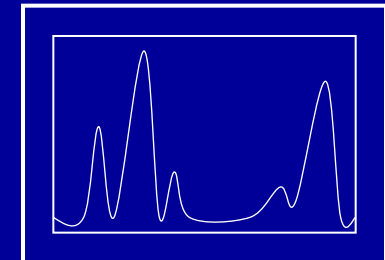
vzorek

Jobin Yvon – Triax 320

ICCD Jobin Yvon Horiba

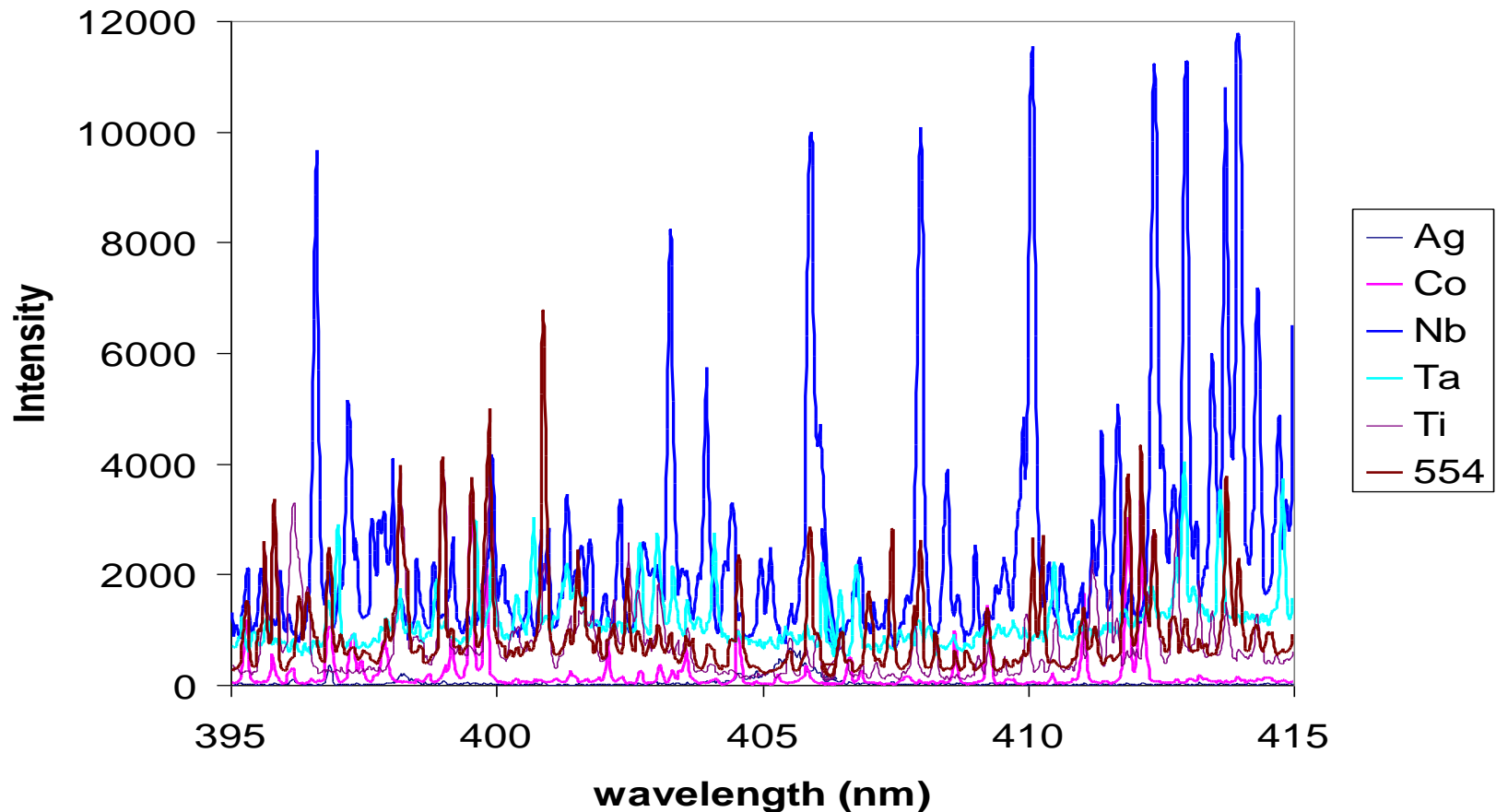
Řízení Xe výbojky

Řízení Q – switch

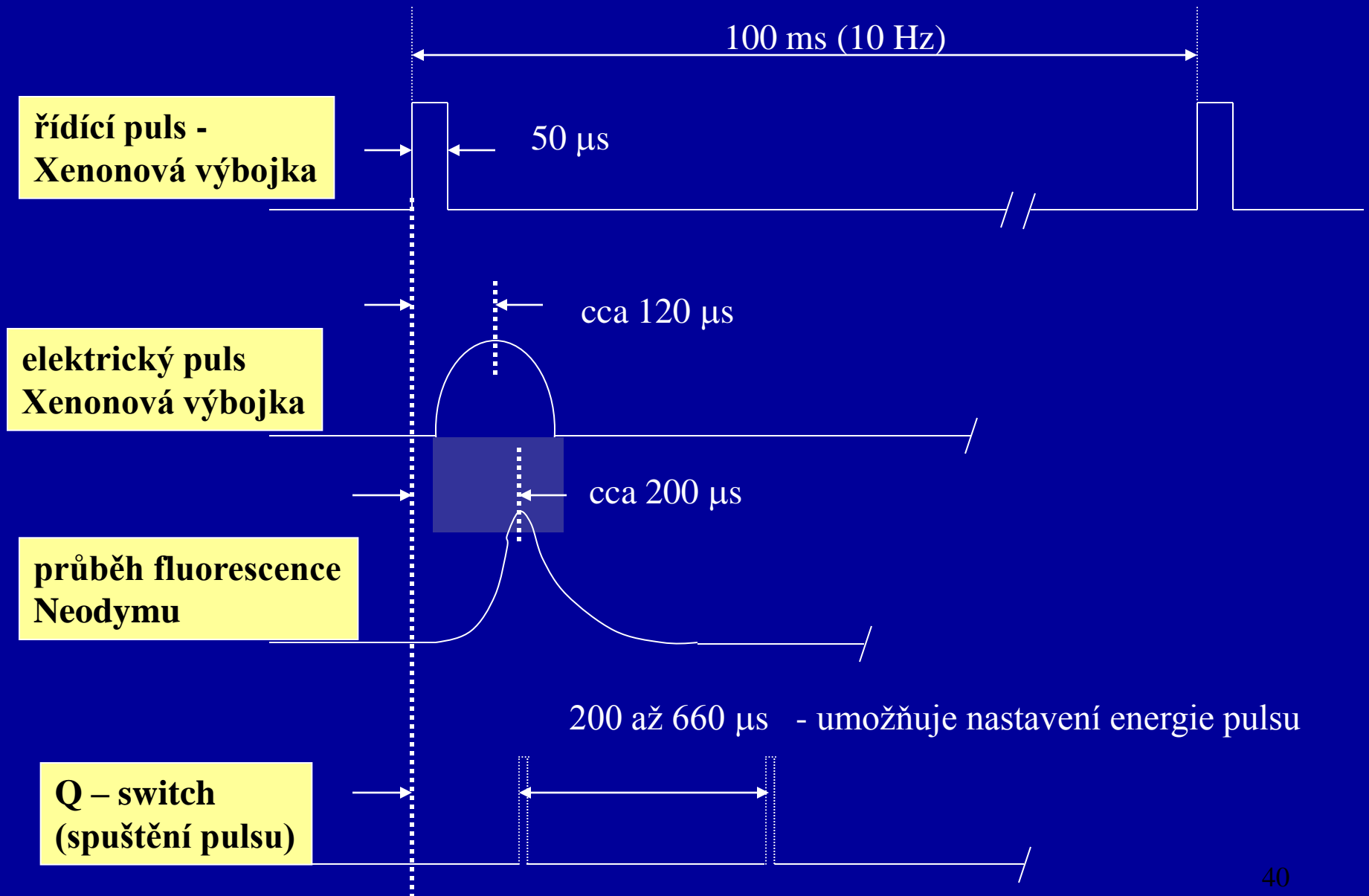


# Simultánní měření

„vícekanálové“ – spektrum pro dané časové okno, jeden pulz

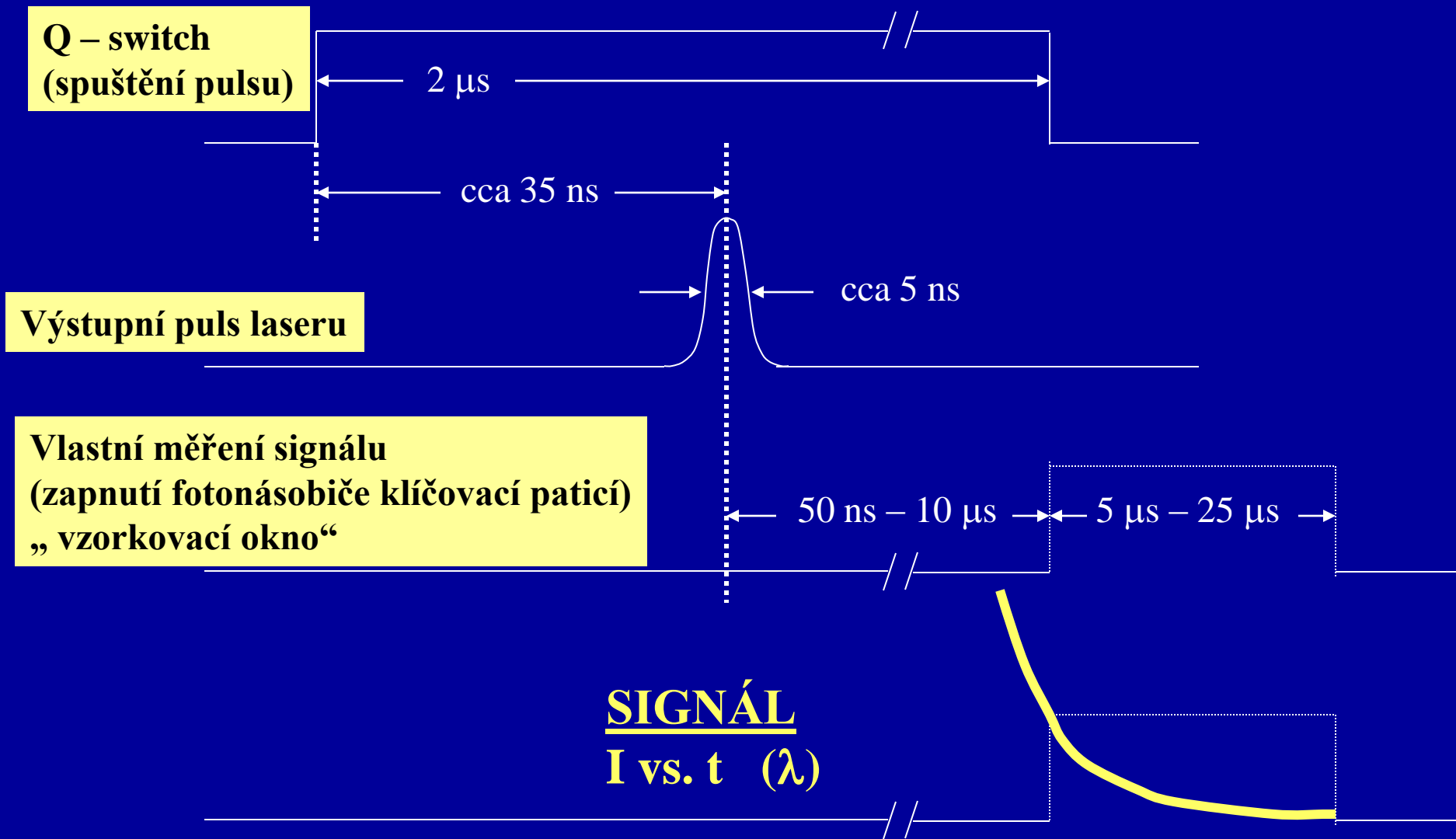


# Časový režim laseru





# Časový režim měření



## Výběr emisních čar Cr, Mn, Si, Mo, Ni

-využití zkušeností z jiskrové kvantometrie

-proměřeno okolí čar a vybrány vhodné vlnové délky pro korekci pozadí

prvek/čára	maximum (nm)	korekce pozadí (nm)
Cr I	520,842	520,492
Mn I	404,135	404,215
Si I	288,158	288,358
Mo I	553,303	552,903
Ni I	352,454	352,854

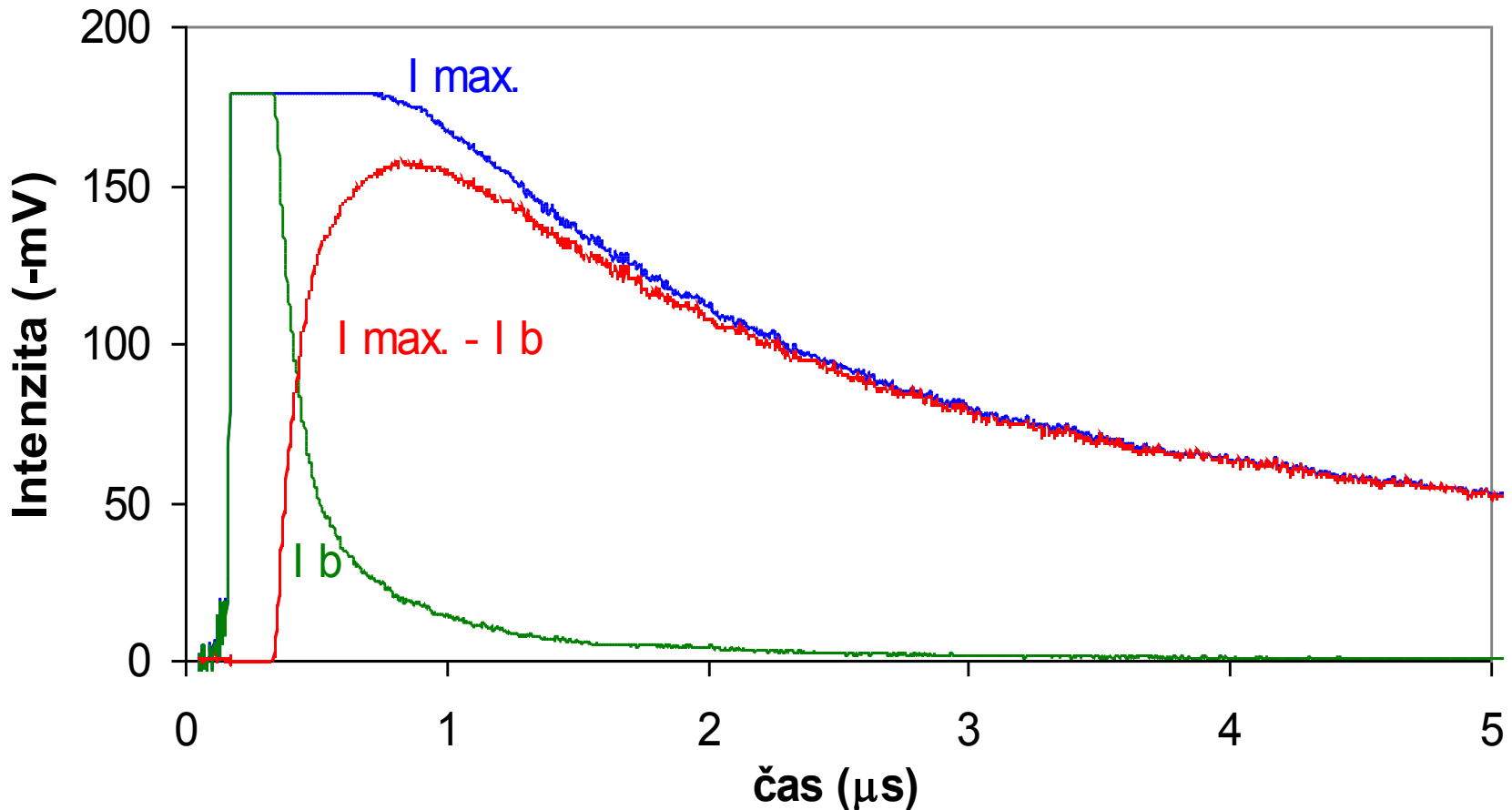
vzorky ocelí – referenční standardy

vzorky strusek a půd, referenční materiály,  
lisované tablety s práškovým stříbrem

## Příklad časového průběhu signálu

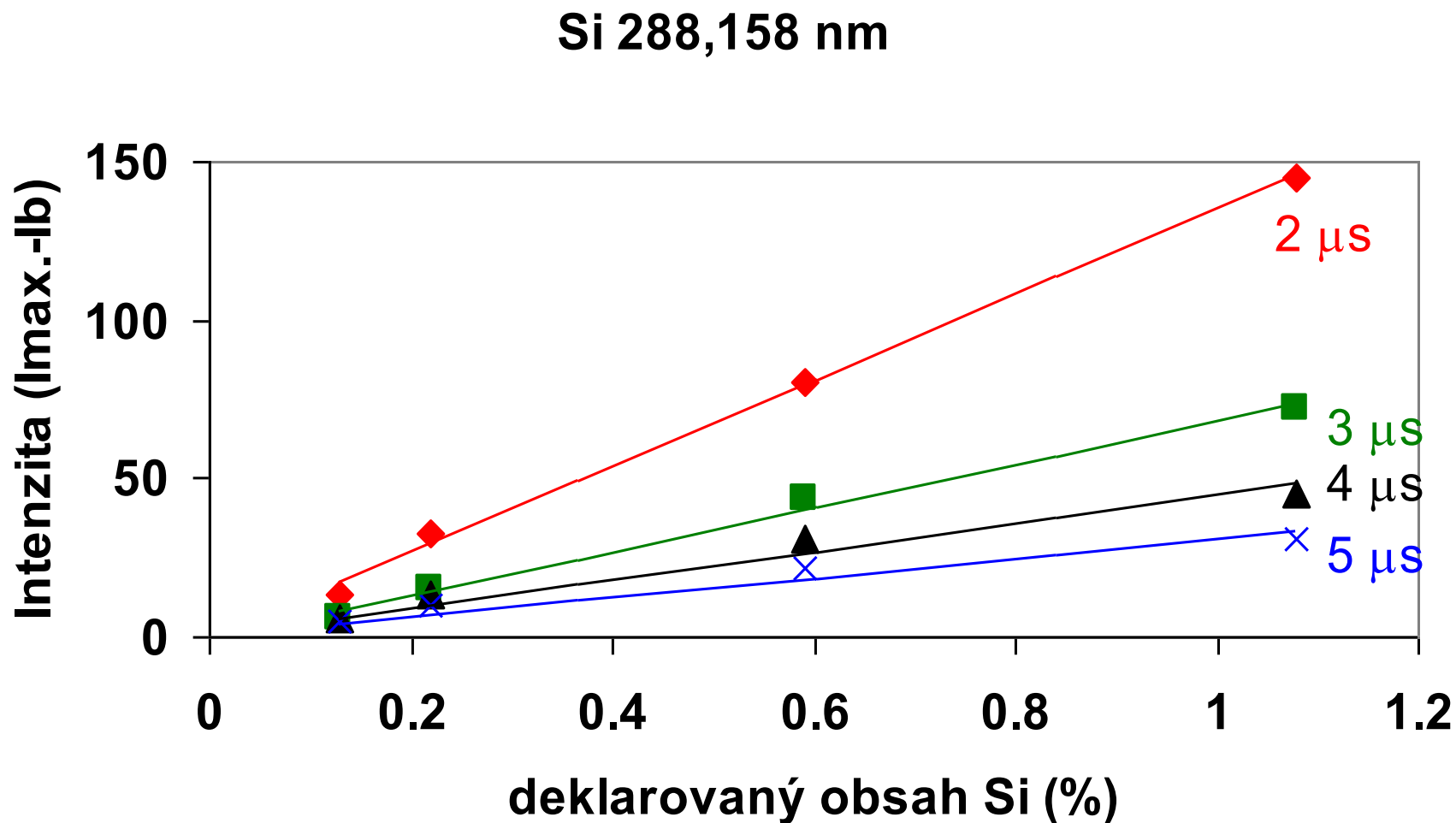
Průběh signálu 50 ns až 5  $\mu$ s po pulsu laseru v maximu čáry Cr I - 520,84 nm ( $I_{\max}$ ), na pozadí při 520,50 nm ( $I_b$ ) a rozdíl signálů v maximu a na pozadí ( $I_{\max} - I_b$ ).  
Měření vzorku oceli (27,98 % Cr), průměrný signál po 128 pulsech laseru.

### Cr(I) 520,842 nm



## Příklad kalibrační křivky pro Si

Si(I) 288,158 nm odečet pozadí 288,358nm ( $I_{\max} - I_b$ ).  
průměrování 128 pulsů laseru  
3 měření v různých místech vzorku



# Příprava tablet

tablety se pro LIBS, LA-ICP-OES a XRF se připravují s použitím různých poživ

navážka vzorku (struska, půdy)

navážka celulóza, práškové kovy a pod.

mletí - 10 min  
kulový mlýn



lisování – průměr tablet 12 mm  
lis SP2 Mobiko



# Perspektivní výzkumné směry

- LIBS

  - dálková detekce

  - analýza IN-SITU - přenosná zařízení

  - analýza pod vodní hladinou

- ICP-MS s laserová ablací

  - lokální analýza a mikroanalýza geolog. materiálů:

    - izotopová analýza, datování, stopová analýza zrn

  - hloubkové koncentrační profily povlaků: pokovení, resistantní keramika, vrstevnaté materiály

  - stopová analýza práškových materiálů: ŽP (půdy)