

# ATOMOVÁ FLUORESCENCE

---

Vítězslav Otruba

# Atomic fluorescence spectrometry

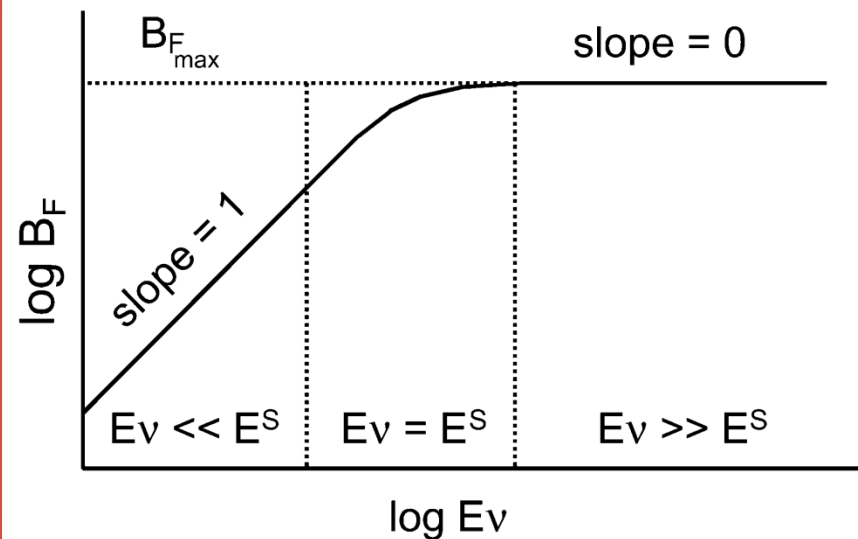
Základní vztahy

$$\Psi_{fl} = \frac{1}{2\pi} h\nu A_{10} n_1$$

$$n_1 = B_{01} \rho(\nu) n_0$$

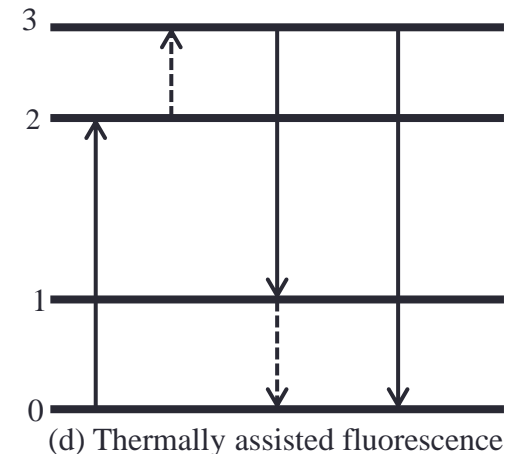
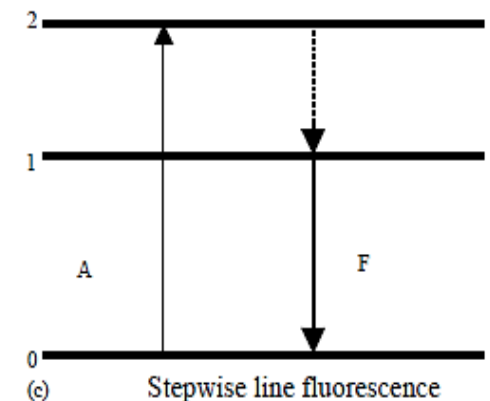
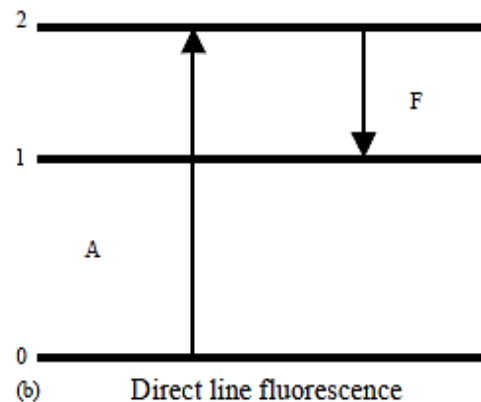
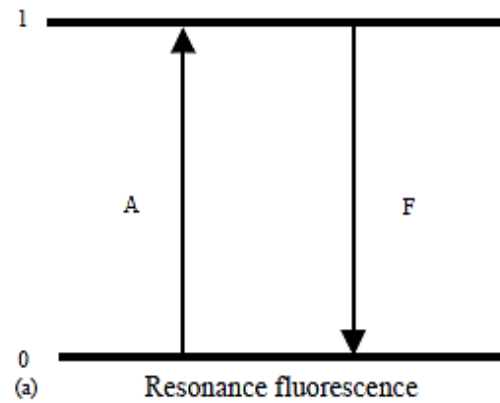
$$\Psi_{fl} = \frac{1}{2\pi} h\nu A_{10} B_{01} \rho(\nu) n_0$$

Vliv saturace



# Typy fluorescence

- **rezonanční fluorescence**, kde fluorescenční záření má stejnou vlnovou délku jako záření budící (a)
- **přímá čárová fluorescence**, kdy se excitovaný elektron vrací na některý z vyšších energetických stavů (b)
- **postupná fluorescence**, kdy elektron nejprve přechází bezradičním přechodem na nižší hladinu a teprve pak následuje radiční přechod (c)
- **Termicky asistovaná fluorescence**, kdy excitovaný atom je vlivem termické energie vybuzen do vyššího energetického stavu a vyzářená fluorescence má kratší vlnovou délku než záření budící (anti-Stokesovská fluorescence), (d)



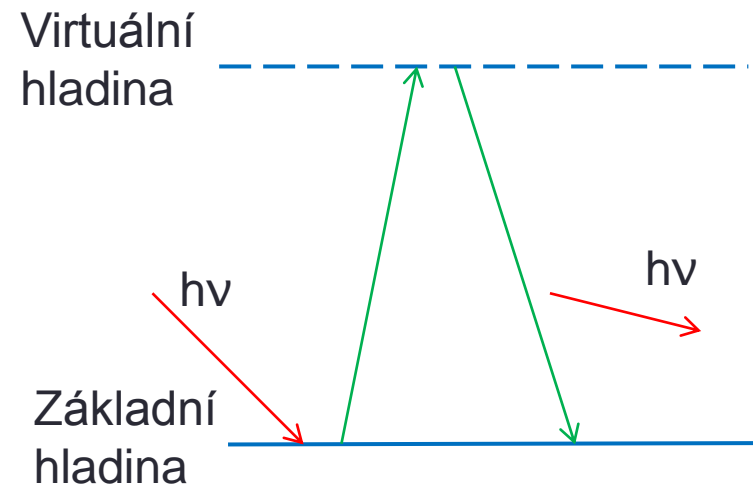
# Rozptyl záření

- Rozptyl budícího záření ve fluorescenční spektrometrii je obvykle základní faktor limitující mez detekce, a to:
  - Rayleighův rozptyl je pružný rozptyl na částicích menších než vlnová délka primárního záření
  - Mieho rozptyl je pružný rozptyl na částicích větších než vlnová délka primárního záření
  - Rozptyl nekoherentní (nepružný) – rozptýlené záření má jinou vlnovou délku než záření primární
    - Fluorescence molekul
    - Ramanův rozptyl
    - Rezonanční fluorescence
  - Rozptyl záření na měřící instrumentaci

# Rayleighův rozptyl

- Tento rozptyl nastává na částicích
- podstatně menších než je vlnová délka dopadajícího záření.
- Lord Rayleigh objasnil, že rozptylující částice nejsou nezbytné, protože i nejčistší látky mají drobné fluktuace indexu lomu, což může rozptylovat světlo. Také ukázal, že poměr intenzity rozptýleného světla  $I_S$  a dopadajícího světla  $I_0$  je nepřímo úměrný čtvrté mocnině vlnové délky  $\lambda$ :

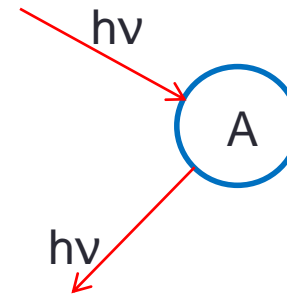
$$\frac{I_S}{I_0} = \frac{\textit{konst}}{\lambda^4}$$



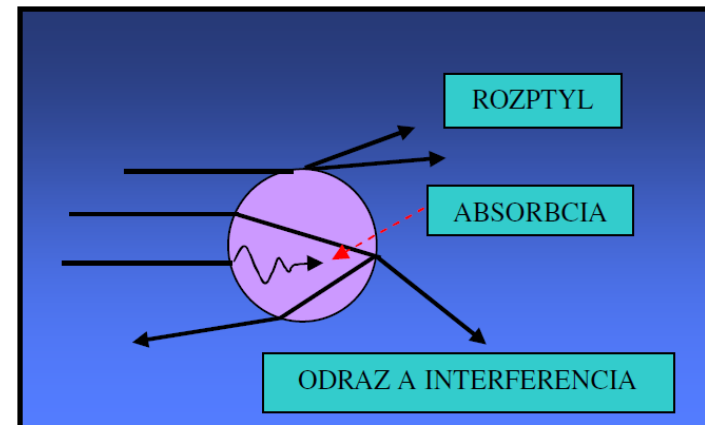
$$e_R \approx 10^{-10} e_A$$

# Mieho rozptyl

- Když se velikost částic přiblíží a nakonec přesáhne vlnovou délku světla  $\lambda$ , Rayleighův přístup se již nedá použít. Pro kulaté částice se dá použít teorie odvozená v roce 1908 německým fyzikem G. Miem.
- Mieova teorie předpokládá, že každá částice, na kterou dopadne světlo se chová jako rezonanční oscilátor, při čemž bere do úvahy, že při interakci paprskem dochází k rozptylu, odrazu, absorpci, lomu a interferenci světla.



$$\varnothing A \geq \lambda_{hv}$$



# Fluorescence molekul

- Fluorescence molekul může být velmi rušivý jev, poněvadž fluorescenční spektrum může pokrývat velký rozsah vlnových délek – až stovky nm.

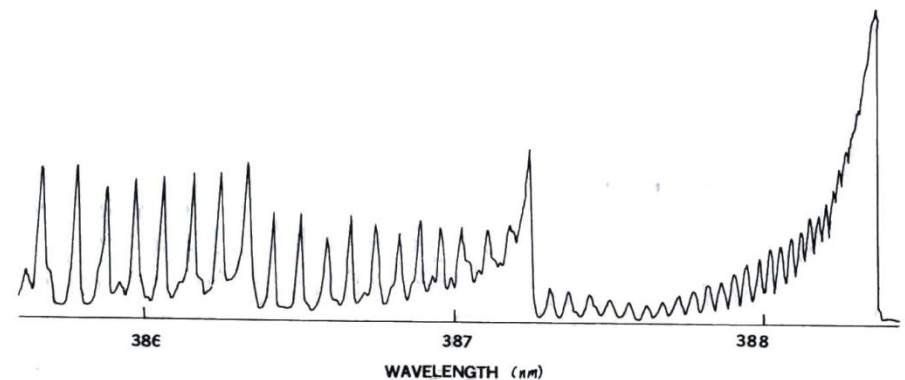
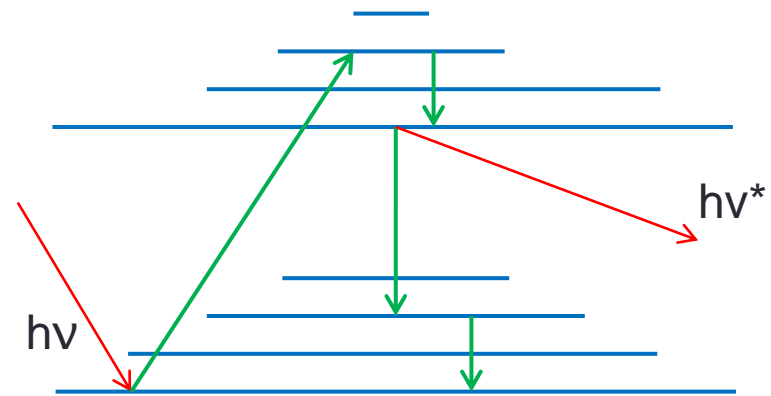
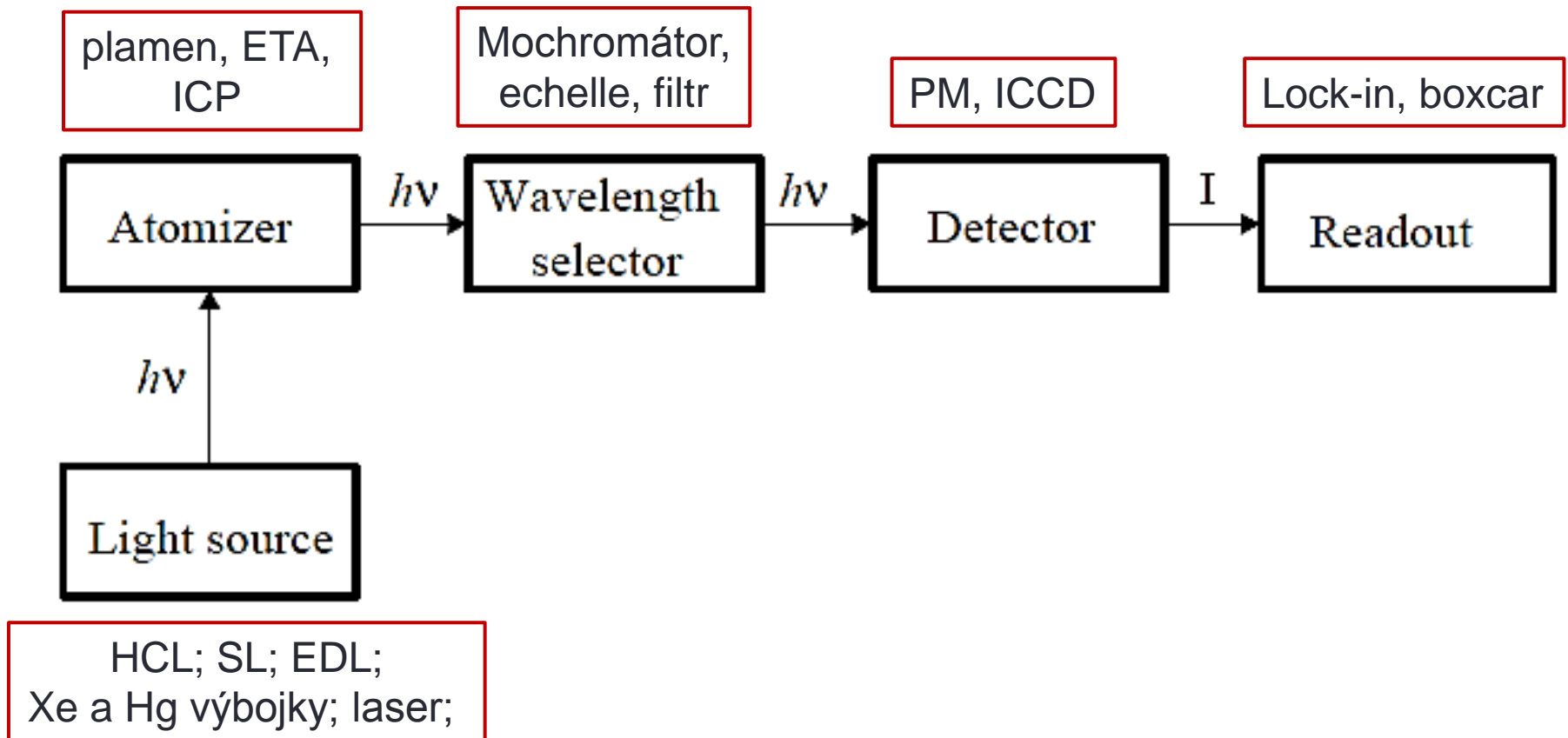


FIG. 5. Excitation spectrum of CN in a nitrous oxide-acetylene flame:  $\lambda_n = 385.5$  nm,  $400 \mu\text{m}$  slit width, 385–389 nm wavelength range, BBQ dye.

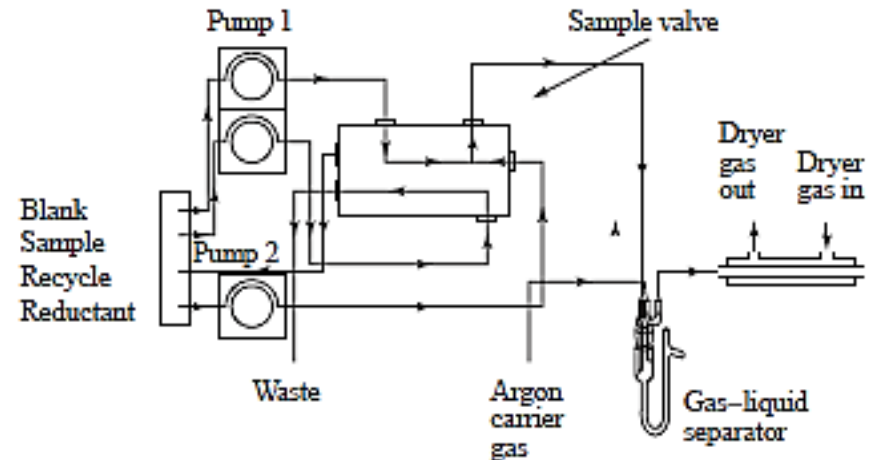
# Základní schéma AFS



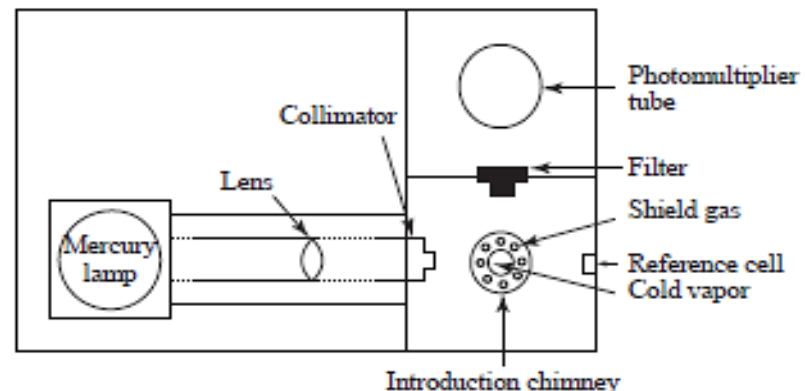


# AFS pro stanovení rtuti

- Rtuť má při 20°C tlak par 0,16 Pa, což odpovídá koncentraci přibližně 14  $\text{mgm}^{-3}$  ve vzduchu. Tato unikátní vlastnost dovoluje přímé měření koncentrace rtuti bez nutnosti atomizace v plameni či ETA.
- Metoda CVAFS (cold-vapor atomic fluorescence spectrometry) je obdobou CVAAS (cold-vapor atomic absorption spectrometry).
- Měří se na rezonanční čáře 253.7 nm ( $^3\text{P}_1 - ^1\text{S}_0$  přechod)
- Meze detekce dosahují hodnot ppq ( $1:10^{15}$ )



Schematic diagram of the continuous-flow vapor/hydride generator.



Schematic diagram illustrating the optical configuration of an AFS system for mercury analysis

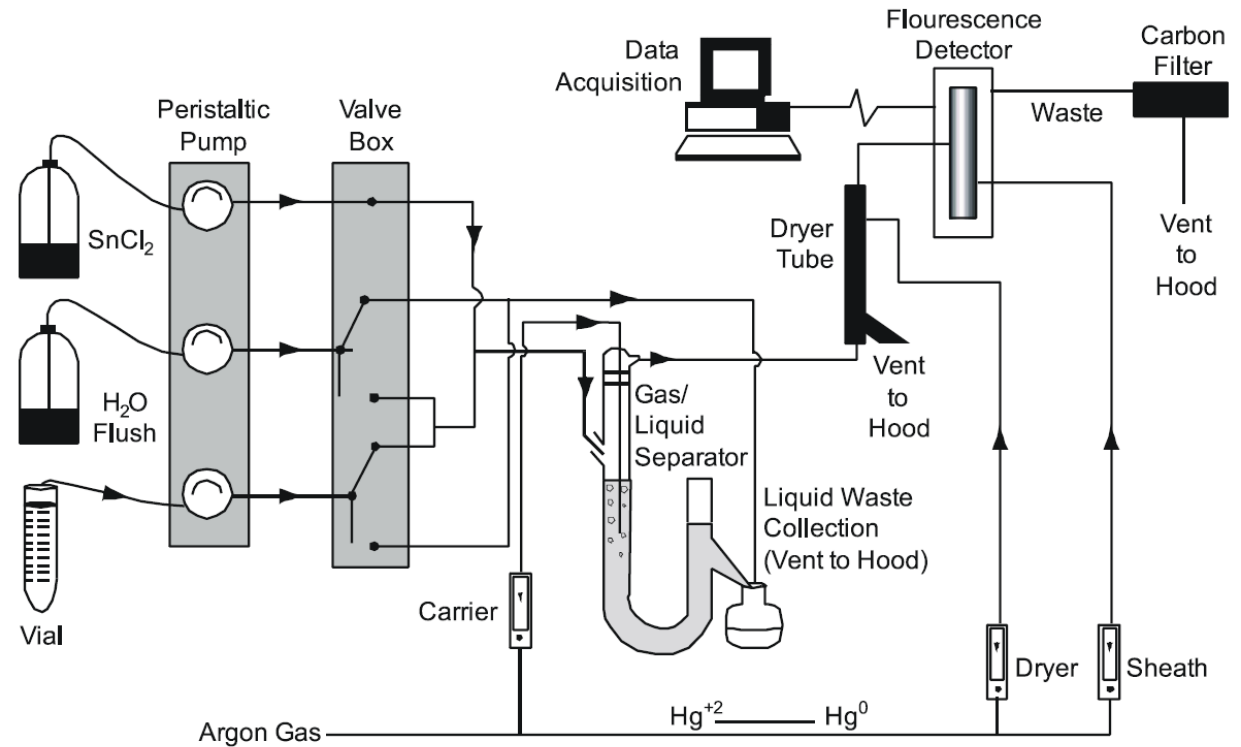
# Fluorescenční analyzátor rtuti Merlin firmy P.S. Analytical



# Automated Mercury Fluorescence System

EPA-821-R-05-001  
February 2005

EPA Method 245.7:  
Mercury in Water by  
Cold Vapor Atomic  
Fluorescence  
Spectrometry



# Hydridová technika

- Hydridy se tvoří redukcí analytu tetrahydridoboritanem sodným ( $\text{NaBH}_4$ ) v kyselém prostředí s účinností téměř 100%.  
Generování hydridů lze využít u As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te, In a Tl
- Meze detekce u komerčního zařízení PSA:
  - As - 10 ppt
  - Se - 2 ppt
  - Sb - 10 ppt
  - Te & Bi - 10 ppt  
(with use of an optimised multi-reflectance filter)
- Linearity over 5 orders of magnitude

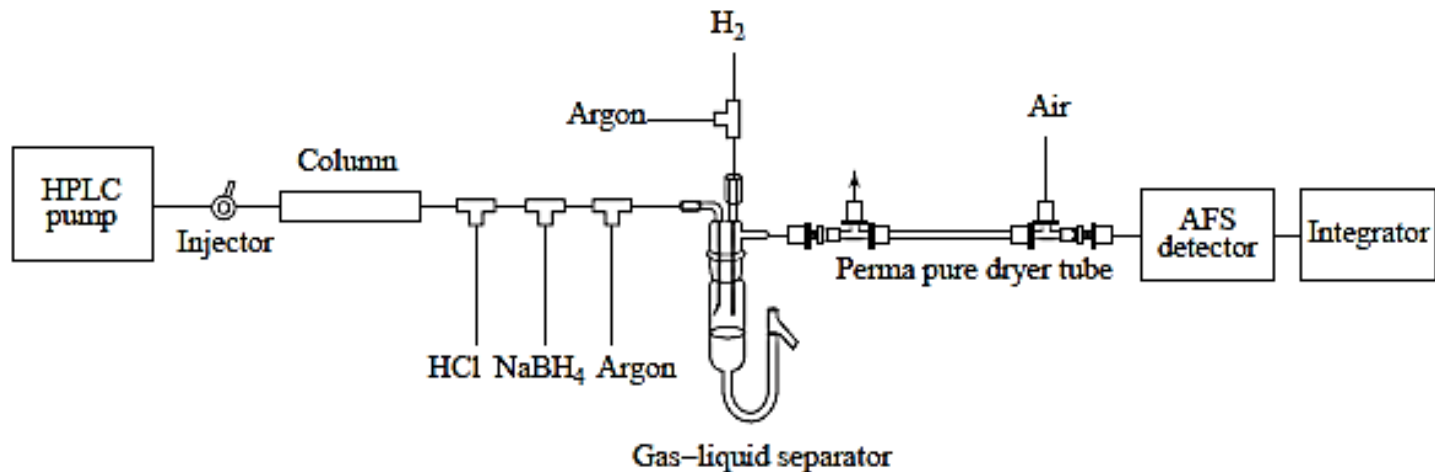


# Speciace LC-HG-AFS

- The PSA 10.055 Millennium Excalibur system can easily be utilised for Selenium speciation by the simple addition of a liquid chromatography system and a PSA 10.570 UV oxidation unit. Using a reverse phase column with a modifier of DDAB, five selenium species (selenocystine, selenomethionine, selenoethionine, selenite and selenate) can be generated in under 10 minutes.



Isocratic LC system for the speciation of Selenium

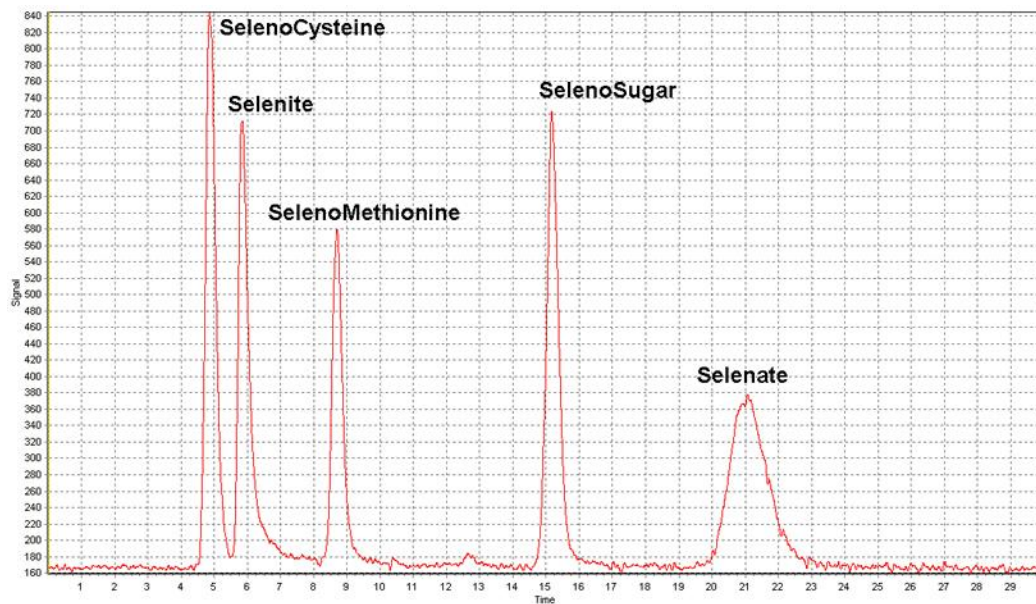




# Speciace sloučenin selenu

Five Selenium species; (SelenoCysteine, Selenite, SelenoMethionine, SelenoSugar<sup>-1</sup> and Selenate) were separated using 40mM ammonium formate, 0.01 mmol l<sup>-1</sup> Didecyldimethylammonium bromide, 0.5% (v/v) methanol, pH 4 as mobile phase at 0.8 ml min<sup>-1</sup> on a C18 column (PSA C2 or equivalent) and then digested by online UV irradiation at elevated temperature.

Hydride generation was used as sample introduction technique, and this was maximized for all species by the optimization of variable analytical parameter. The final optimized conditions for UV-HG-AFS were 50% (v/v) HCl + 5% (m/v) KBr as reducing reagent, 0.8% (m/v) NaBH<sub>4</sub> in 1% (m/v) NaOH as reductant, 250ml min<sup>-1</sup> argon flow rate and 150°C temperature

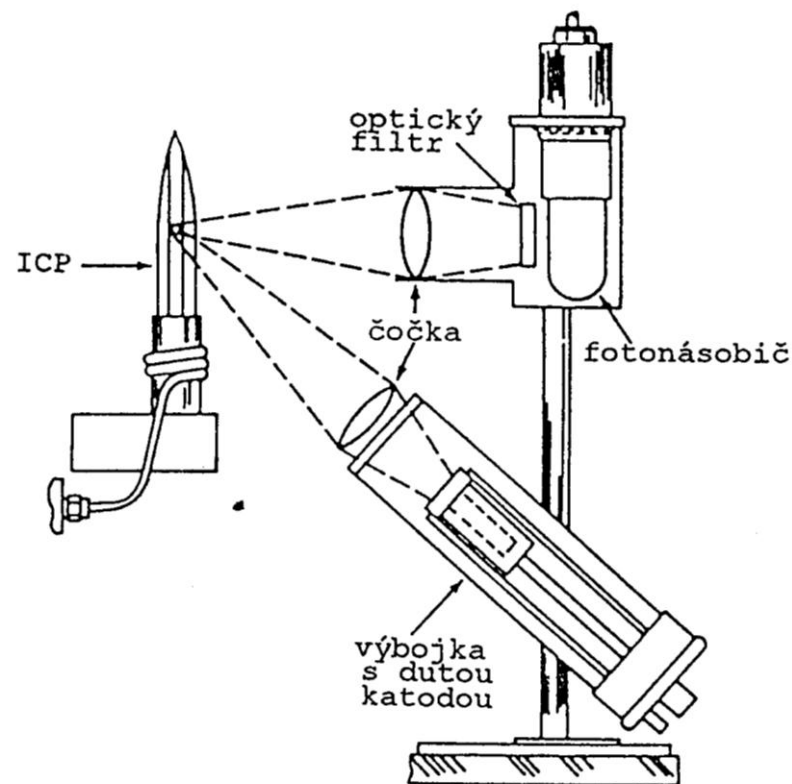


# AF spektrometr s ICP atomizací

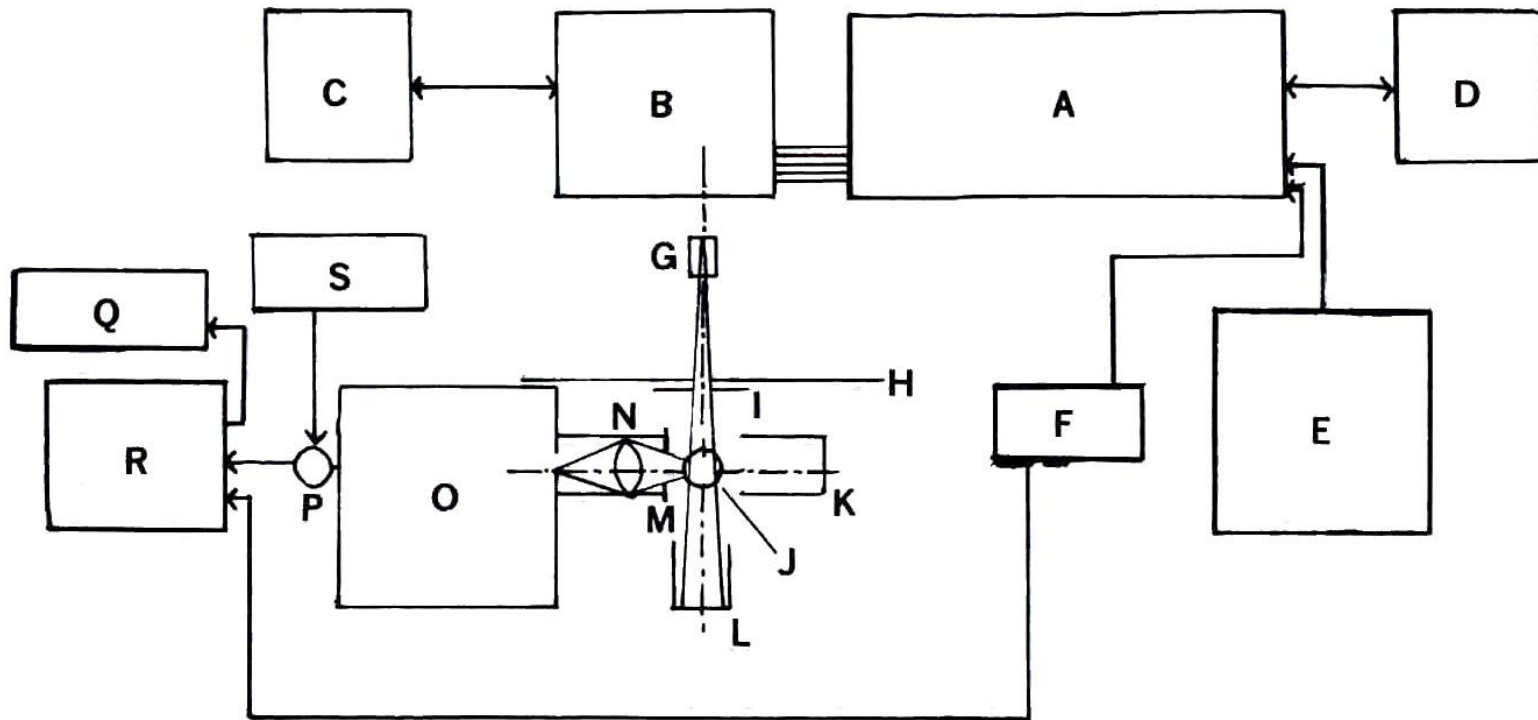
## Popis přístroje

- Atomizace v ICP plazmatu, do kterého je vnášen aerosol vzorku
- Budící zdroj fluorescence jsou výbojky typu „booster“
- Selektce záření interferenčními filtry, detekce fotonásobiči
- Moduly zdroj-detektor jsou výměnné, současně až 10 modulů rozmístěných kolem ICP hlavičky – multielementární měření

## ICP AFS Baird Europe



# Schematický diagram LIF spektrometru

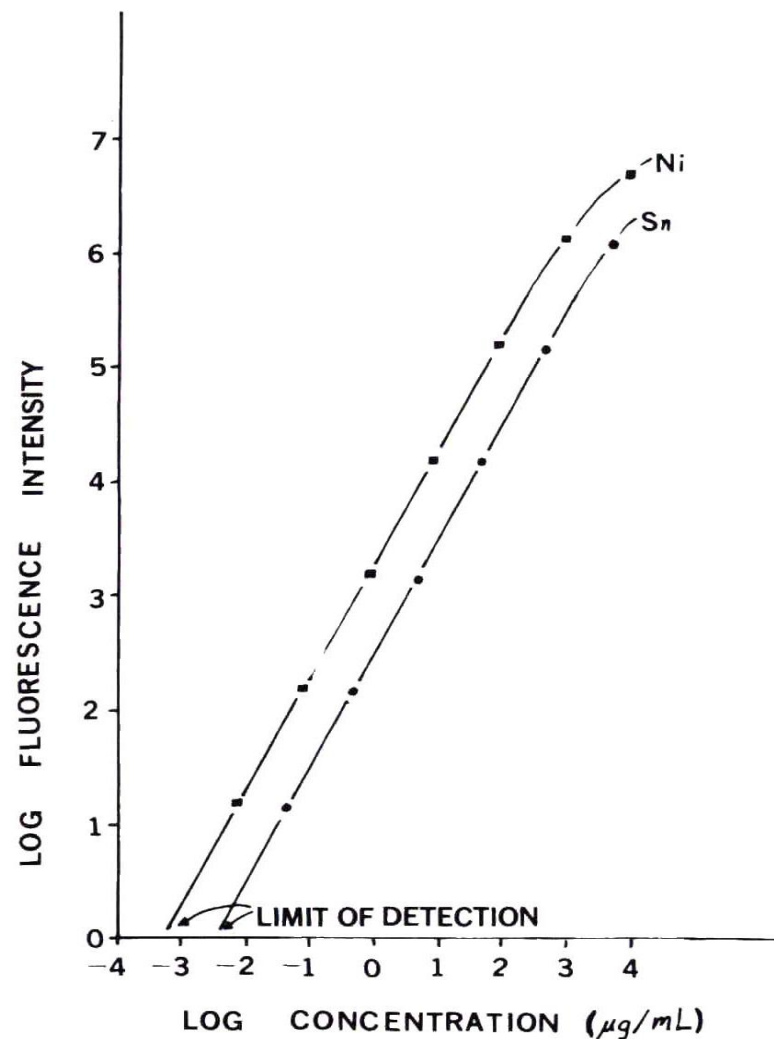


Schematic diagram of laser-excited atomic fluorescence flame spectrometry system:  
 A, N<sub>2</sub> laser; B, dye laser; C, dye laser control unit; D, vacuum pump; E, N<sub>2</sub> laser power supply; F, trigger source; G, beam expander; H, panel; I, diaphragm; J, burner/nebulizer; K, light trap; L, light trap; M, diaphragm; N, light baffle and lens; O, monochromator; P, photomultiplier detector; Q, recorder; R, boxcar integrator; S, photo multiplier power supply.

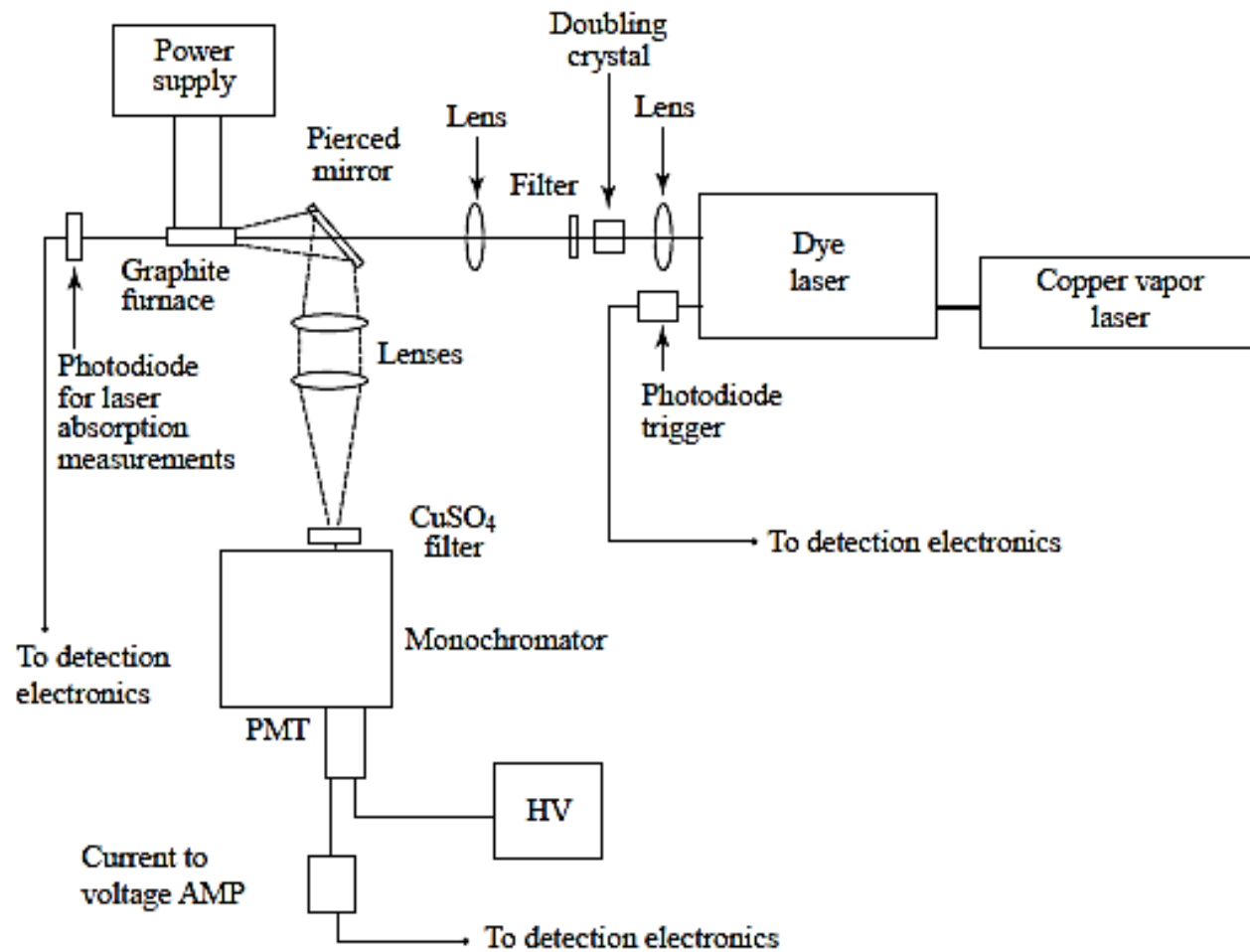


# Koncentrační závislost F-AFS

- Analytical growth curves
- nickel fluorescence excited at 300.249 nm and measured at approximately 342 nm
- tin fluorescence excited at 300.914 nm and measured at 317.5 nm.
- flame acetylene - air



# Experimentální aparatura LIF/ETA

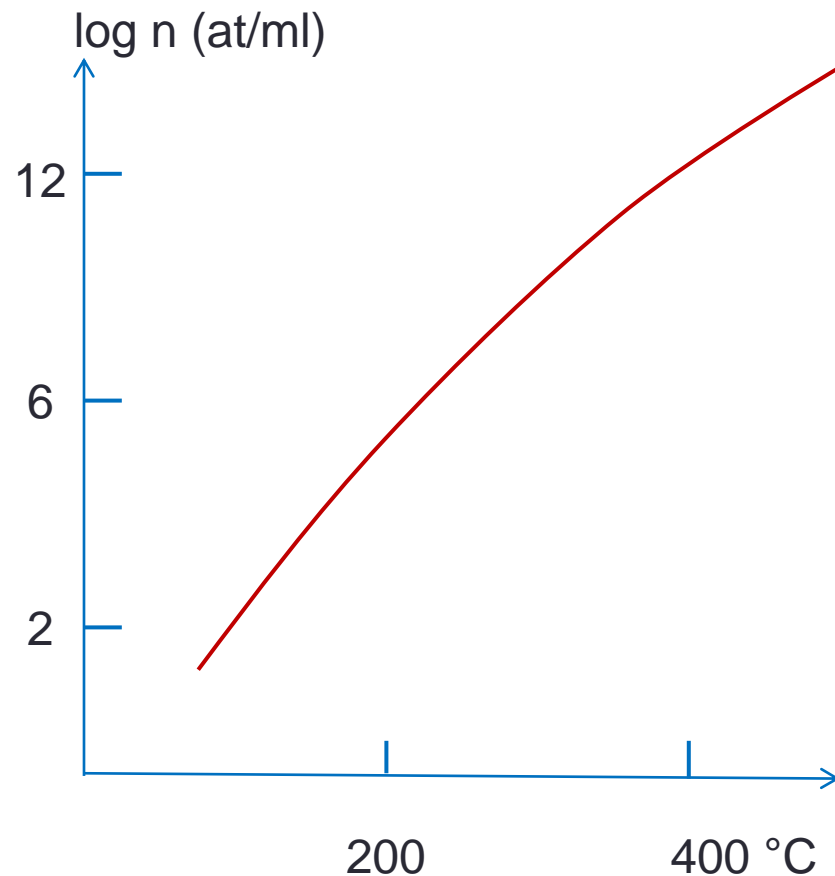


# LIF - ETA

Element	DL abs (pg)	DL conc. (pg/ml)
Ag	0,03	1
Co	0,02	1
Cs	0,5	10
Cu	0,01	0,1
Ir	1	50
Fe	0,002	0,1
Na	0,1	5
Pb	0,0002	0,01
Tl	0,005	0,03
Zn	0,03	0,1

# Detekce olova v plynné fázi

- $P_{LAS} \approx 2 \text{ kWcm}^{-2}$
- $\Delta\lambda = 0,02 \text{ nm}$
- $\tau = 5 \text{ ns}$
- $\Omega = 0,16 \text{ sr}$
- $f/D = 1 : 2,5$
- $F = 50 \text{ Hz}$
- $t_{int} = 15 \text{ s}$
- MD = 30 atomů Pb



# Fotonásobiče - rušivé vlivy

- **Teplota** – termoemise z fotokatody – chlazení na  $-20^{\circ}\text{C}$  až  $-40^{\circ}\text{C}$  u multialkalických katod, na  $-160^{\circ}\text{C}$  u typů AgO-Cs
- **Magnetické pole** – deformace dráhy elektronů v PM – stínění slitiny typu pemalloy
- **Elektrické pole** – deformace dráhy elektronů v PM – Faradayovo stínění
- **Radioaktivita** – záření konstrukčních materiálů, především skla (např. draslík), výběr neaktivních materiálů pro výrobu
- **Kosmické záření** – spršky částic z atmosféry. Stínění, vyloučení chybových signálů korelací s referenčním PM.
- **Helium** – difuze přes sklo. Vyloučení He z atmosféry (GC), výměna PM.

# Šum

- Je udáván obvykle jako střední kvadratická hodnota fluktuace signálu (I, U, R, Q,...):

$$\bar{I}_R = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T [I_S(t) - \bar{I}_S]^2 dt}$$

a je závislý na šířce pásma měřených frekvencí  $\Delta f$ :

$$\bar{I}_R \approx \sqrt{\Delta f}$$

# NEP (noise equivalent power)

- Je definován jako šumový výkon detektoru pro frekvenční pásmo  $\Delta f = 1$  Hz:

$$NEP = \frac{\overline{P_R}}{\sqrt{\Delta f}} \quad [WHz^{-2}]$$

- NEP\* (specifický NEP) je definován jako ekvivalentní šumový výkon vztažený na jednotkovou plochu A fotodetektoru:

$$NEP^* = \frac{NEP}{\sqrt{A}}$$

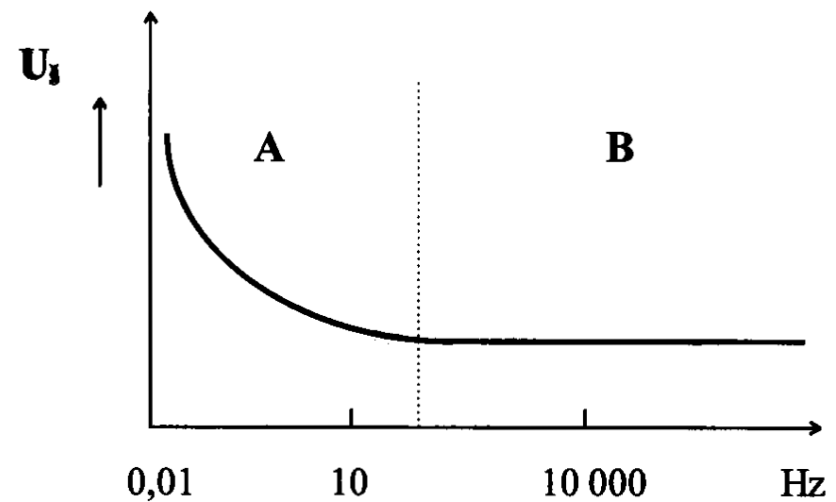
# Frekvenční spektrum šumu

- Oblast A: Růžový (pink noise) šum  $1/f$

$$\int_0^{\infty} U_R(t) dt \geq 0$$

- Oblast B: Bílý šum (white noise):

$$\int_0^{\infty} U_R(t) dt = 0$$





# Čítač fotonů

- Signál se nejprve zesílí, komparátorem se oddělí pulsy s dostatečnou amplitudou od šumu. Impulsy je pak možno počítat běžným čítačem nebo zaznamenávat počítačem. Tato metoda je složitější než analogové měření, ale dosahuje většího odstupu šumu a stability.
- Fotokatoda a dynody vlivem tepelných kmitů mřížky emitují elektrony i když zrovna nedopadá žádné záření. Vzniká tak výstřelový šum. Odpovídající střední hodnota anodového proudu se pak nazývá temný proud nebo proud za tmy. Pokud je nežádoucí elektron emitován na některé z dalších dynod, nedojde k plnému zesílení a výsledný impuls má zdatelně menší amplitudu než impuls vyvolaný fotonem. Pokud využíváme režim čítání fotonů, nastavíme komparátor tak, aby na tyto menší impulsy nereagoval.

