

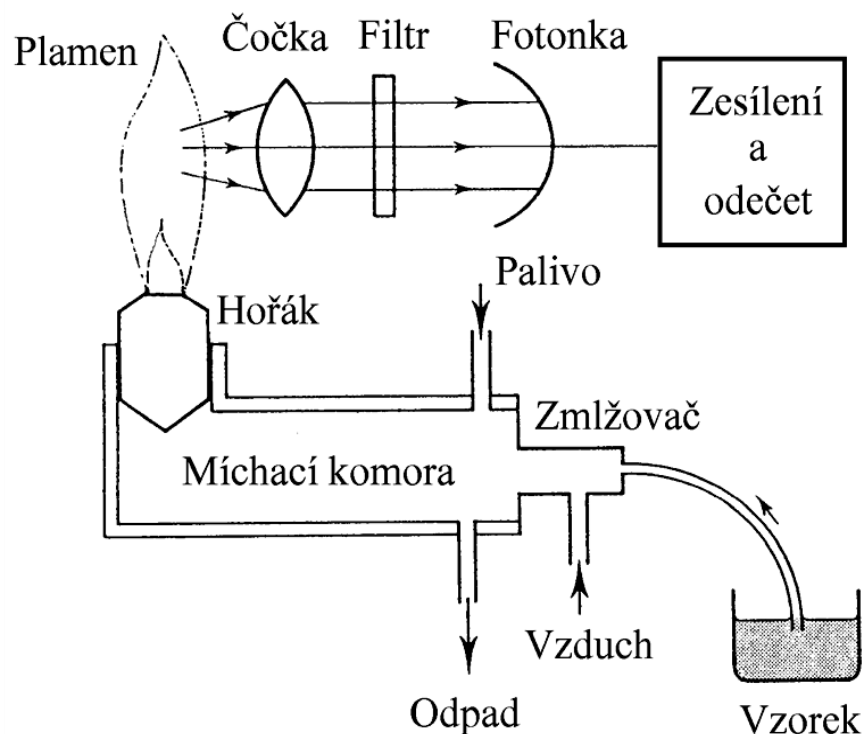
# Plamenová emisní spektrometrie

---



# Fotometr s filtry

- Jednoduchý fotometr s izolací spektrální čáry interferenčním filtrem ( $\Delta\lambda \cong 10 \text{ nm}$ ) nebo filtrem barvivovým ( $\Delta\lambda \cong 30 \text{ nm}$ ) a jednoduchou detekcí fotočlánkem (Si, Se) nebo fotonkou. Plamen obvykle předmíchaný acetylen-vzduch.
- Malá citlivost, vysoké meze detekce, obvykle nelineární koncentrační závislost.



# Klasický plamenový fotometr s interferenčními filtry

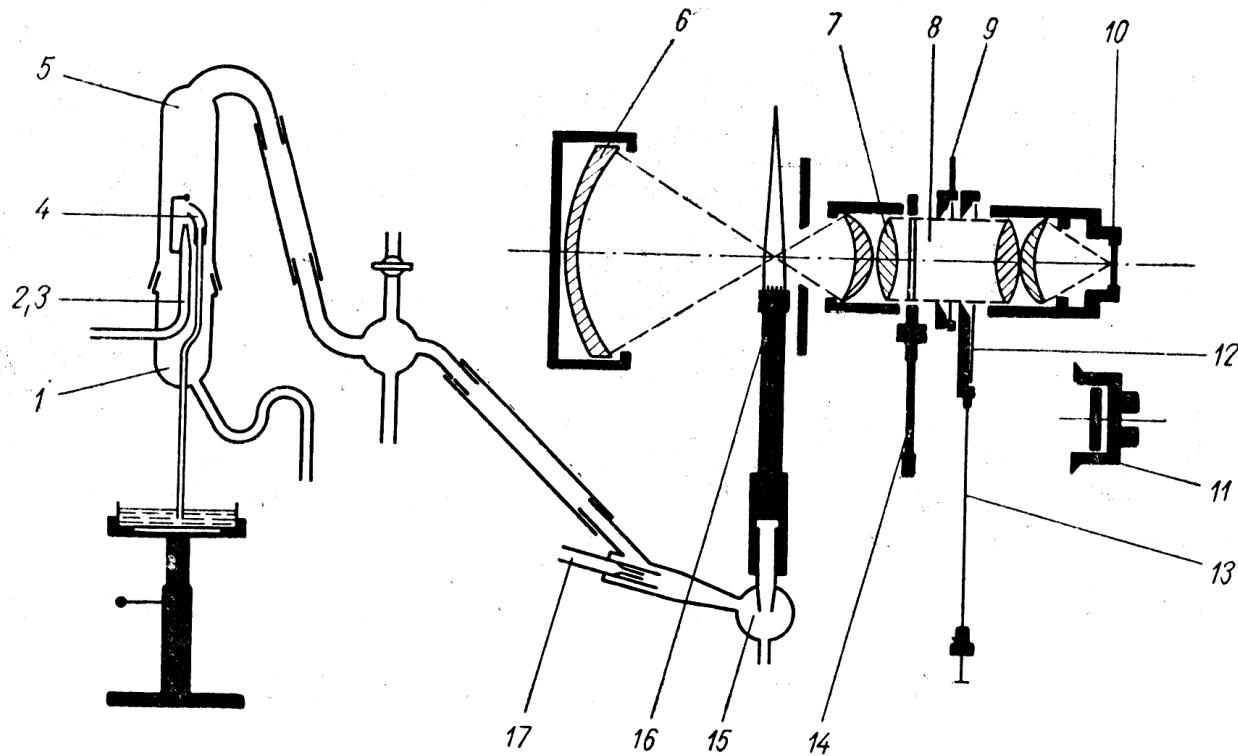


Schéma Zeissova plamenového fotometru, model III

1 - spodní část mlžné komory, 2 - přívod vzduchu, 3 - tlaková tryska, 4 - nasávací kapilára, 5 - horní část mlžné komory, 6 - duté zrcadlo, 7 - víceočkový kondenzor, 8 - irisová clonka, 9 - uzávěr clonky, 10 - matná deska k justaci hořáku, 11 - selénový hradlový článek, 12 - uzávěr, 13 - ovládací spoušť, 14 - kotoně s filtry, 15 - směšovač, 16 - hořák, 17 - přívod acetylénu resp. svítiplynu

# Plamenový fotometr Model 410

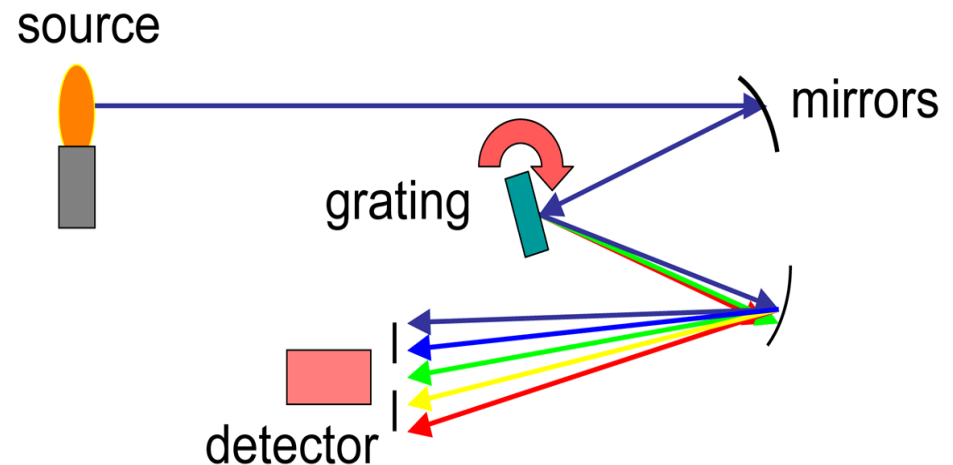
- Jednokanálový digitální přístroj pro snadné použití, údržbu a bezpečnost s automatickým vypnutím přívodu plynu. Manuální nastavení a optimalizace plamene. Standardně analogový výstup. Detekční limit je 20 ppb pro Na a K a 0,2 ppm pro Ca.





# Spektrofotometry s monochromátorem

- V současnosti většinou spektrofotometr pro AAS v režimu plamenové emise ( $\Delta\lambda \cong 0,1 - 1 \text{ nm}$ ). Hořák buď Mékerova typu nebo štěrbinový, používaný i pro AA. Plamen předmíchaný acetylen-vzduch nebo acetylen-oxid dusný.
- Střední citlivost a meze detekce, obvykle lineární koncentrační závislost.
- RSD stanovení 0,5 – 5%.
- Možnost stanovení alkalických kovů s vyšší citlivostí než v režimu AAS.
- V plameni s oxidem dusným je možné stanovit cca 30 prvků s dobrou citlivostí.
- Stanovení prvků, pro které nejsou v laboratoři výbojky s dutou katodou.

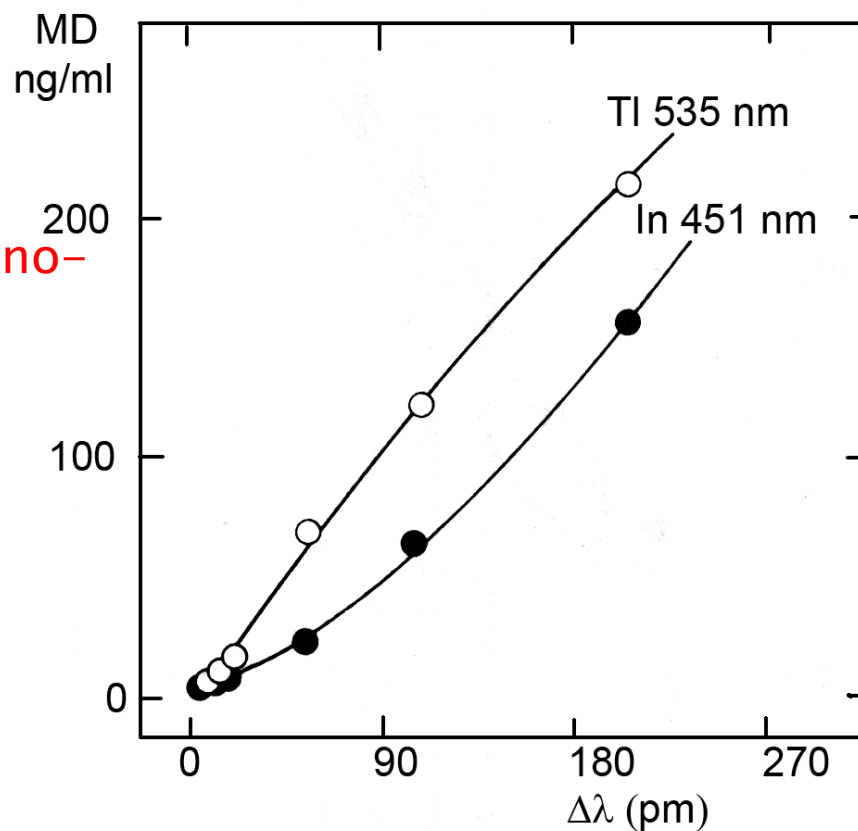
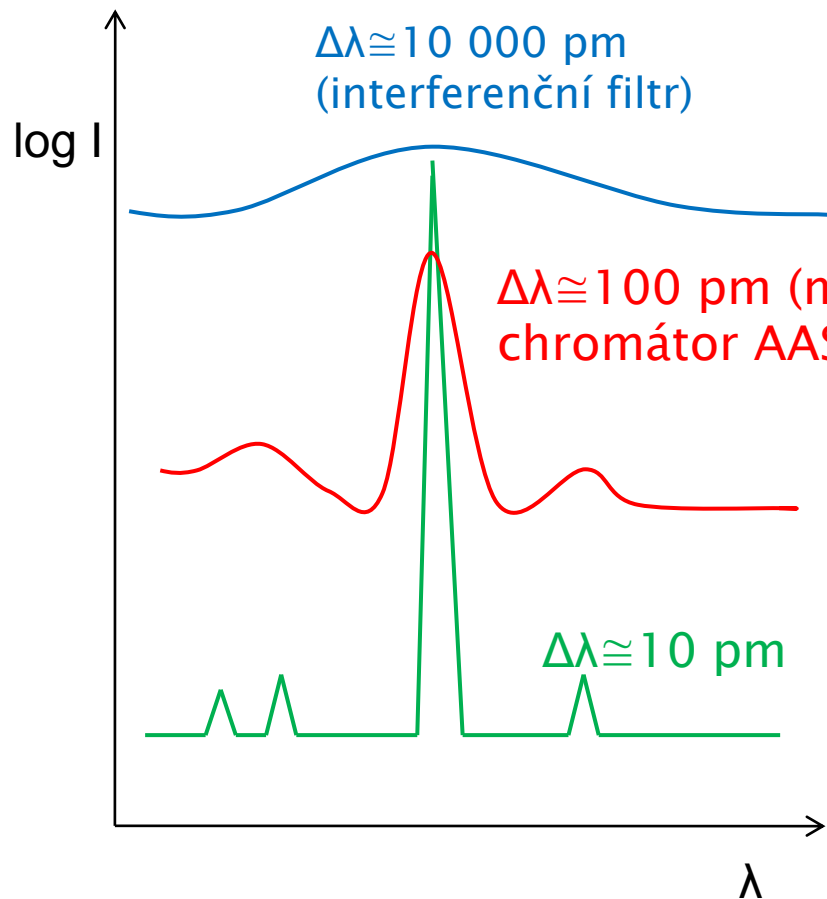


# Plamenová emisní spektrometrie s vysokým rozlišením

---

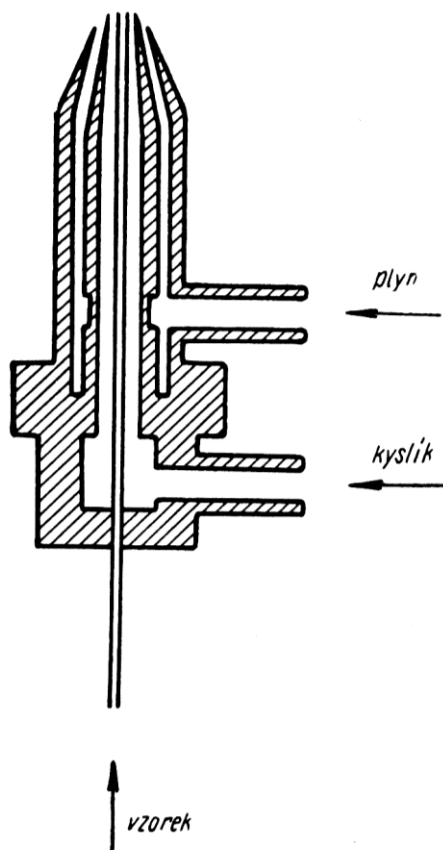
- Použitím kvalitních spektrometrů s výborným spektrálním rozlišením a malým rozptýleným zářením se dosahuje zlepšení meze detekce, rozšíření lineárního koncentračního rozsahu stanovení a snížení spektrálních rušení.
- Další zlepšení analytických vlastností přibližně o jeden řád může přinést použití multikanálové detekce (např. diodovým polem)

# Vliv spektrálního rozlišení na MD



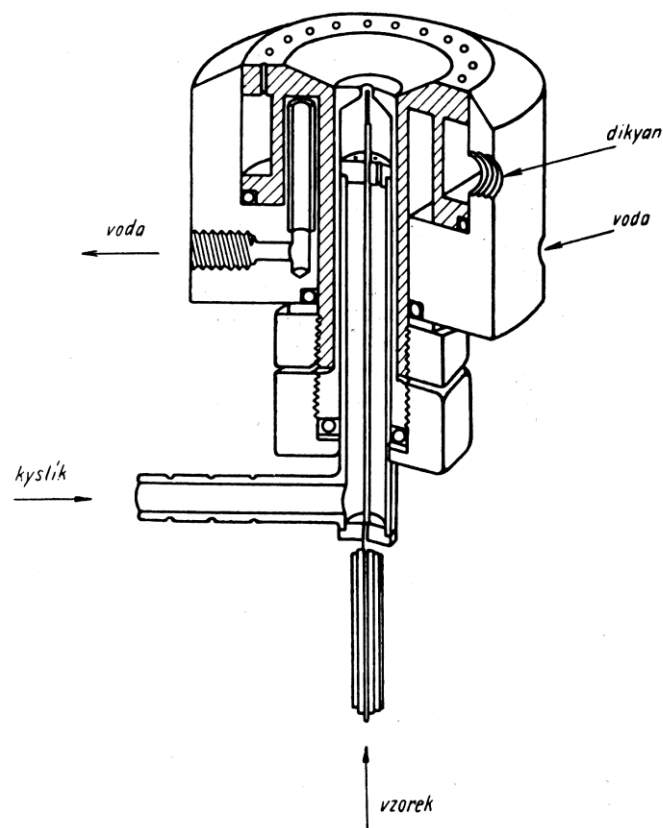
# Speciální hořáky

## Beckmanův hořák



## Hořák pro dikyan-kyslík

(teplota 4460°C, rychlost hoření 140 cm/sec)





# Ovlivňování záření

- Transportní rušivé vlivy
  - Viskozita
  - Povrchové napětí
- Rušivé vlivy tuhé fáze
- Posuv rovnováhy v plameni
  - Disociace molekul
  - Tvorba nových sloučenin se složkami spalných plynů
  - Ionizace
- Zářivé rušivé vlivy
  - Pozadí plamene
  - Spektrální interference
  - Rozptýlené záření

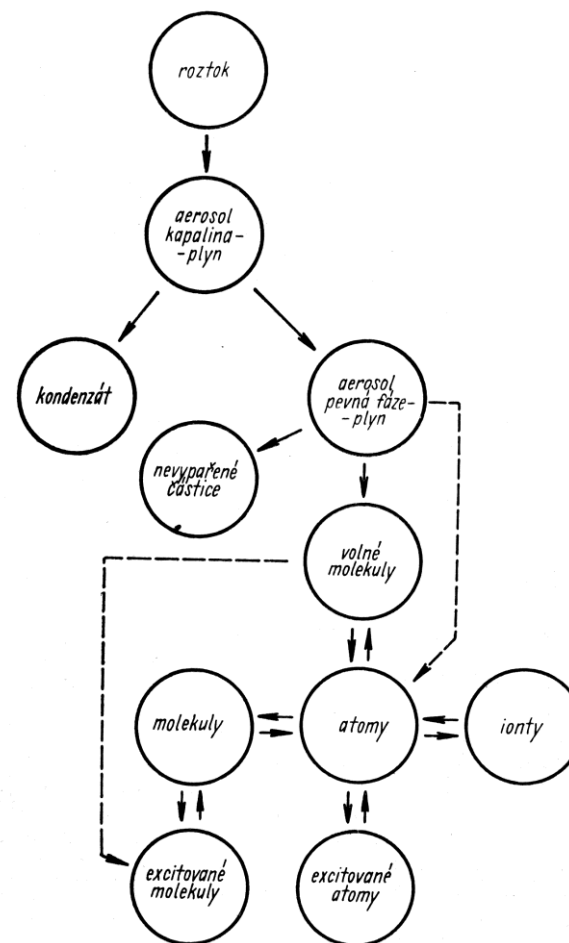
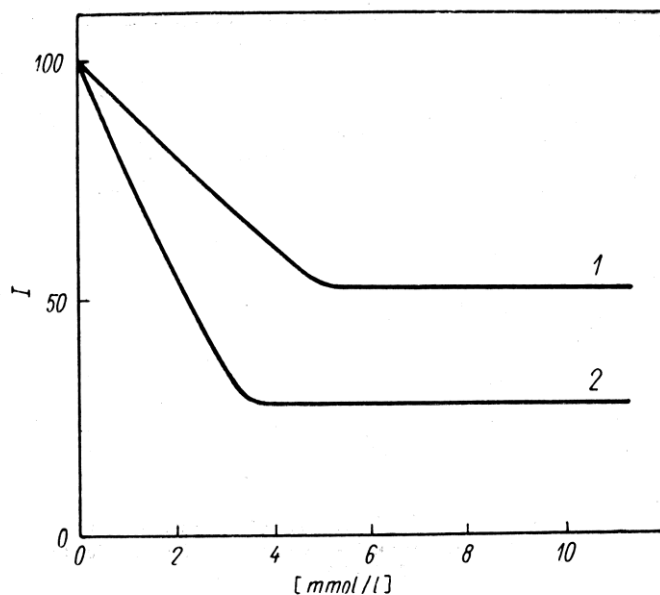


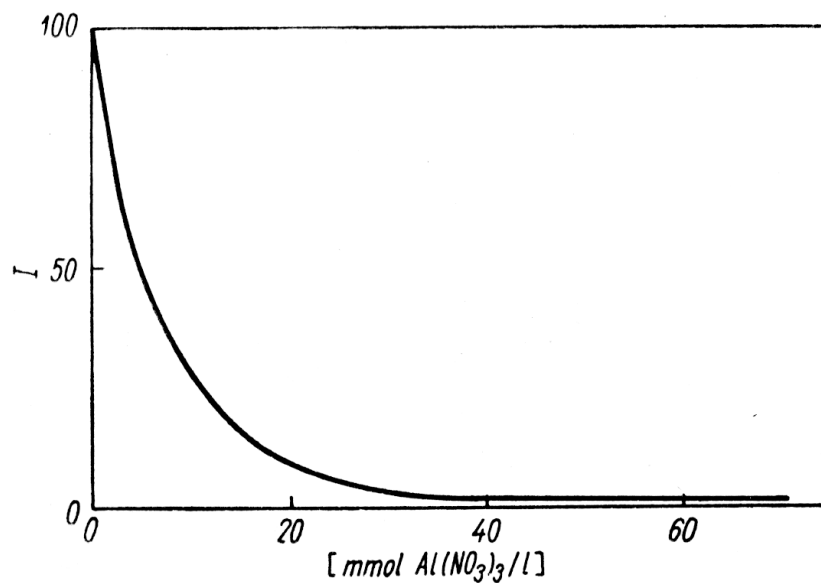
Schéma pochodů při plamenové fotometrii

# Rušivé vlivy tuhé fáze



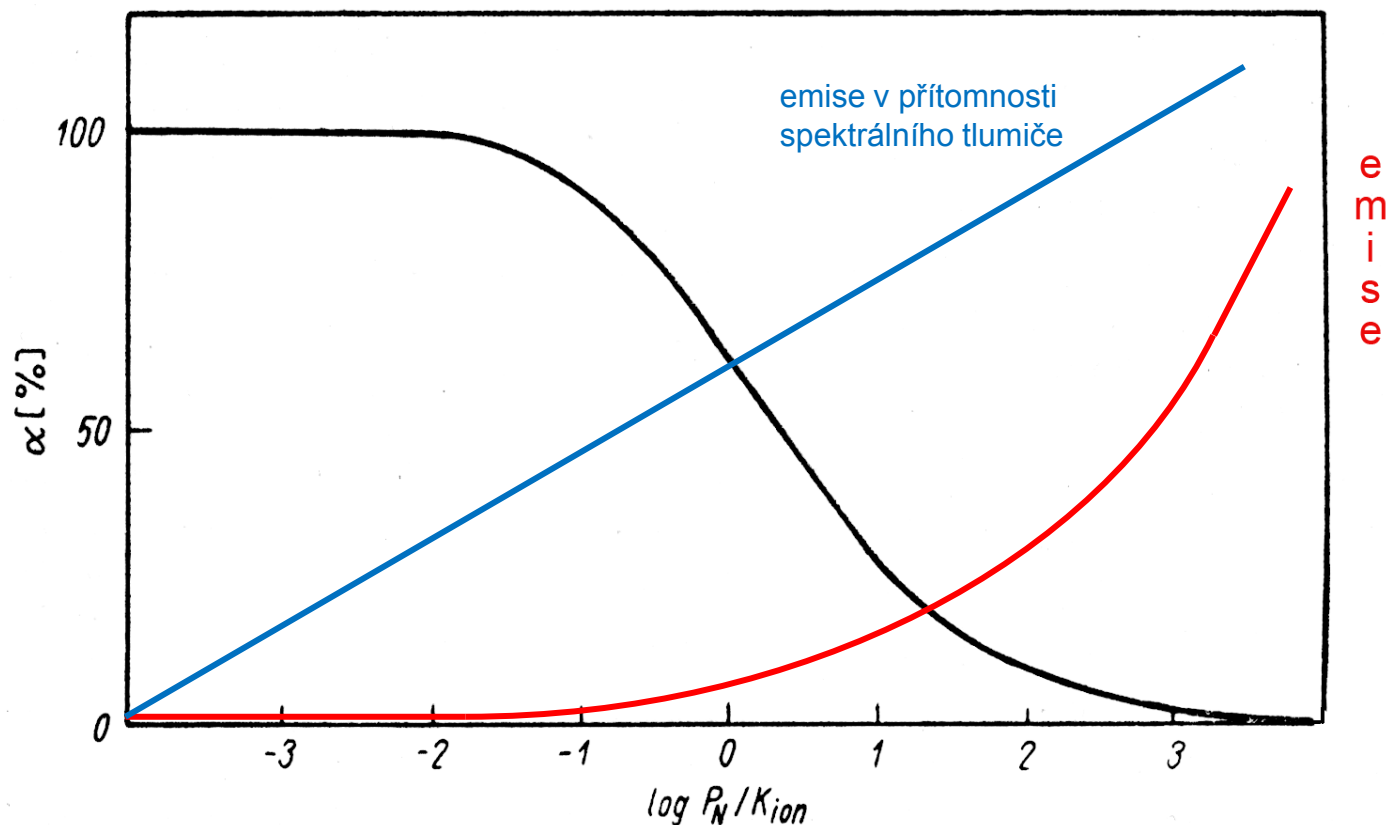
Vliv síranového a fosforečnanového iontu na intenzitu emise vápníku

1 - síran, 2 - fosforečnan  
Obsah Ca — 5 mmol/l, I - intenzita



Vliv hliníku na emisi vápníku

# Vliv ionizace



Závislost stupně ionizace na koncentraci prvku v plameni  
 $P_N$  - parciální tlak volných atomů,  $K_{ion}$  - ionizační konstanta .

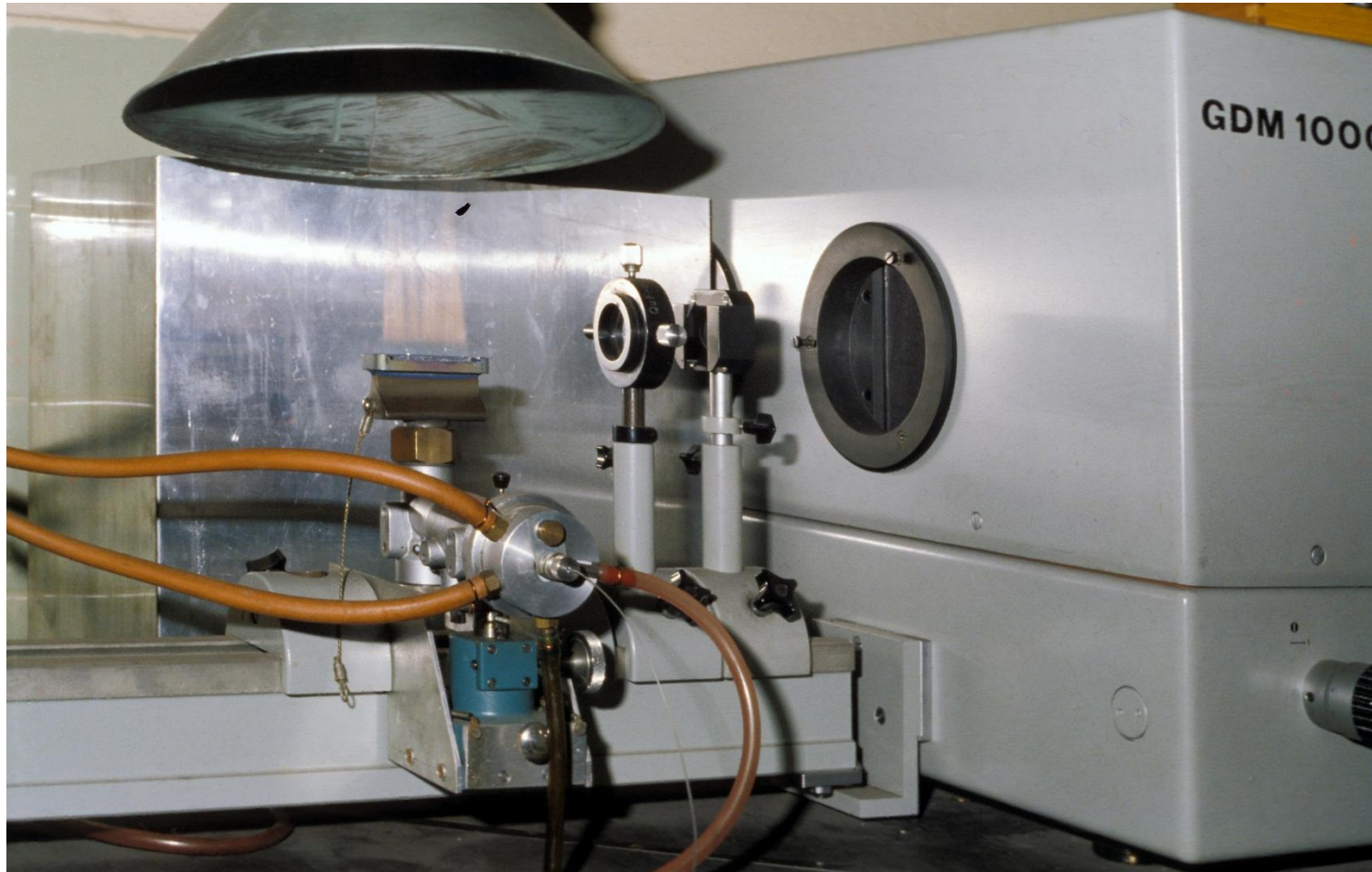
# Spektrometr s dvojitým monochromátorem

---



# Spektrometr s dvojitým monochromátorem

---





# Stanovení ve vodných roztocích

## Stanovení prvků I, II a III hlavní skupiny

prvek	MD ng/ml	Linearita, řádů
Li	0,005	>6
Rb	0,07	>5,4
Cs	2	>4,5
Sr	0,02	>>4
Ba	0,08	>>4
Al	3	>5
Ga	4	>4,5
In	2	>4,6
Tl	5	>5

## Stanovení vzácných zemin + Sc, Y

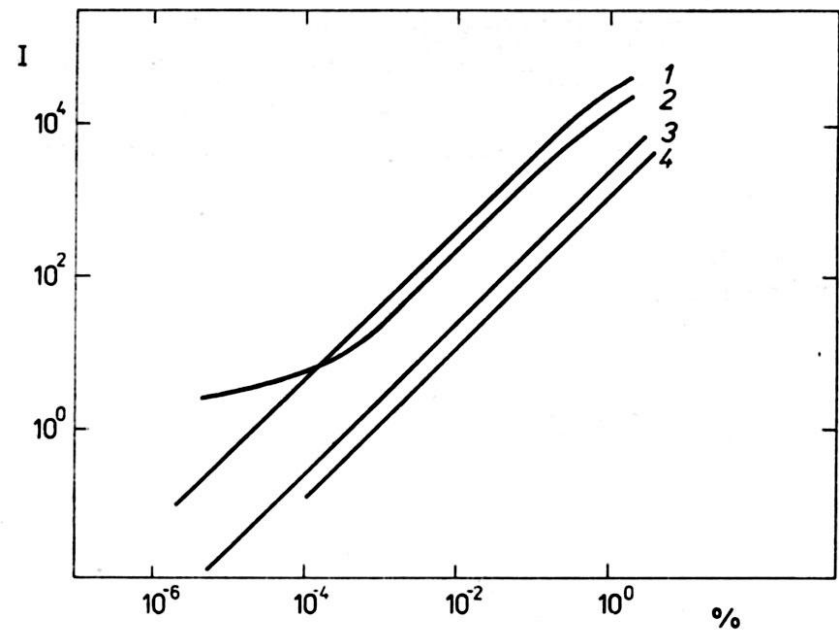
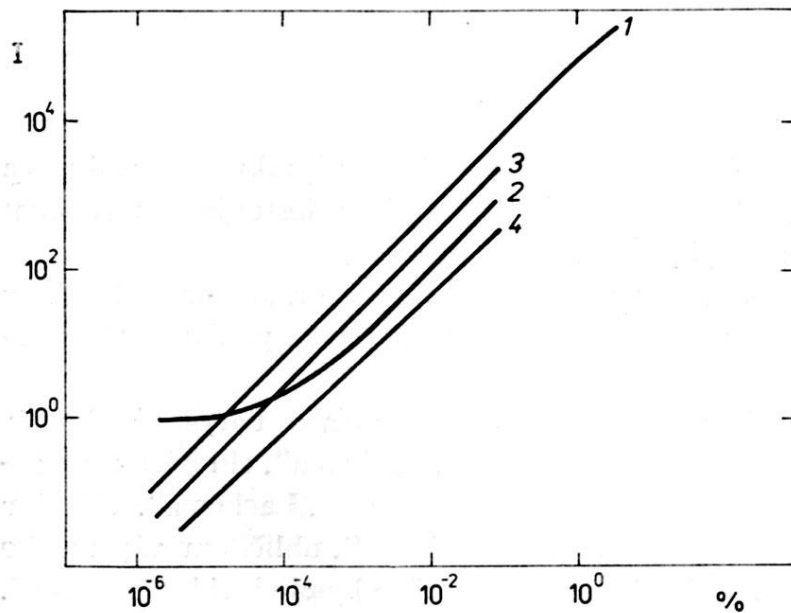
prvek	MD ng/ml	prvek	MD ng/ml
Sc	10	Tb	500
Y	8	Dy	40
La	60	Ho	30
Ce	10000	Er	30
Pr	300	Tm	40
Nd	150	Yb	0,8
Sm	30	Lu	500
Eu	0,1		
Gd	200		



# Stanovení v kovovém sodíku pro jaderné reaktory

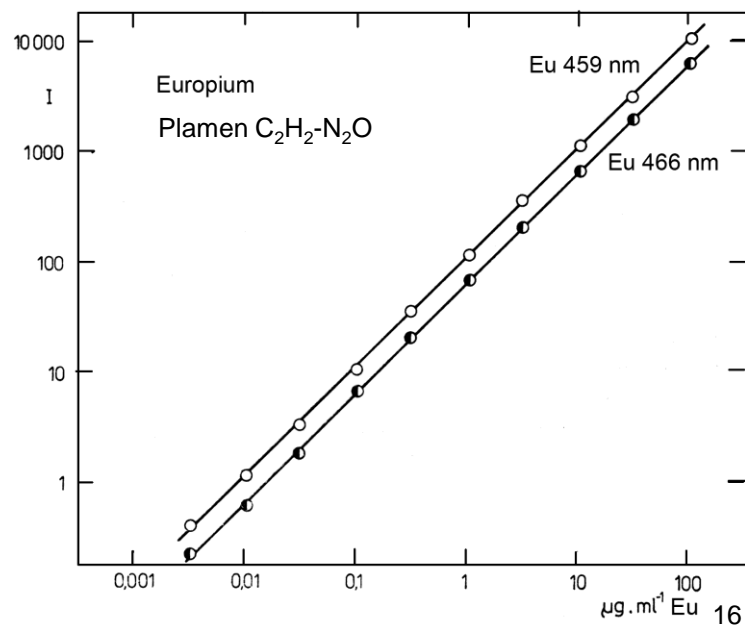
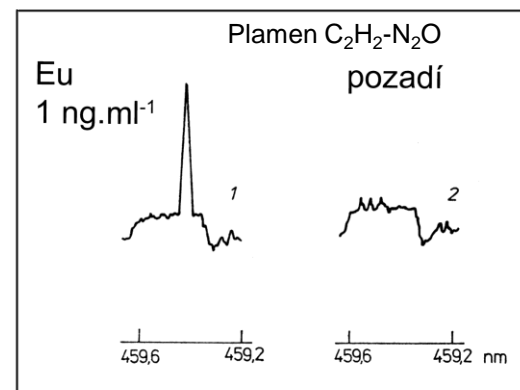
**Plamen acetylen – vzduch: 1-Li, 2-K, 3-Rb, 4-Cs**

**Plamen acetylen – oxid dusný: 1-Li, 2-Ca, 3-Sr, 4-Ba**

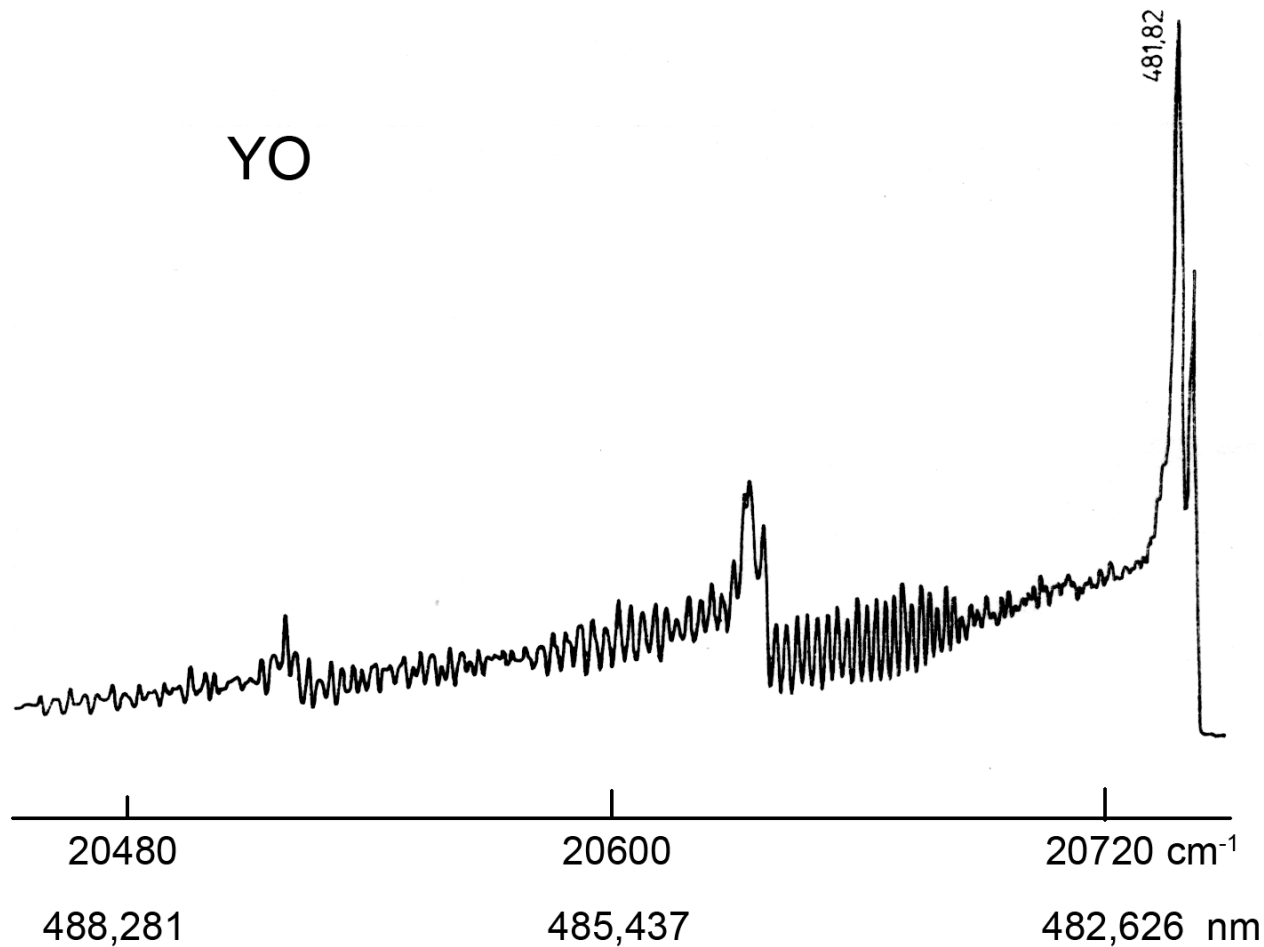


# Aplikace: Stanovení Eu ve fluoritu

- Atestované makrokomponenty: F 36,09%, SiO<sub>2</sub> 22,59%, Ca 35,91%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,276%, neatestované makrokomponenty: BaSO<sub>4</sub> 5,98%. Atestovaný obsah Eu 1,23 g.t<sup>-1</sup>.
- Koncentrace Eu v roztoku vzorku byla zjištěna pomocí dvou kalibračních roztoků 10 a 30 ng.ml<sup>-1</sup> Eu s přídavkem 5 mg.ml<sup>-1</sup> Ca a 1 mg.ml<sup>-1</sup> Na. Zjištěný obsah Eu byl 1,26 g.t<sup>-1</sup>, pomocí standardního přídávku 1,27 g.t<sup>-1</sup>.
- Příprava vzorku: Do Pt misky bylo naváženo 3 g vzorku přesně, přidáno 20 ml směsi HClO<sub>4</sub>+HF (1:1) a směs byla zahřívána do rozkladu vzorku. Po rozpuštění byl roztok zahříván do dýmů HClO<sub>4</sub>, pak bylo přidáno 5 ml HClO<sub>4</sub> a 10 ml HF a vzorek se opět odpařil do dýmů HClO<sub>4</sub>. Po ochlazení byl vzorek zředěn vodou a druhý den přefiltrován přes papírový filtr do odměrky 100 ml a doplněn vodou po značku.

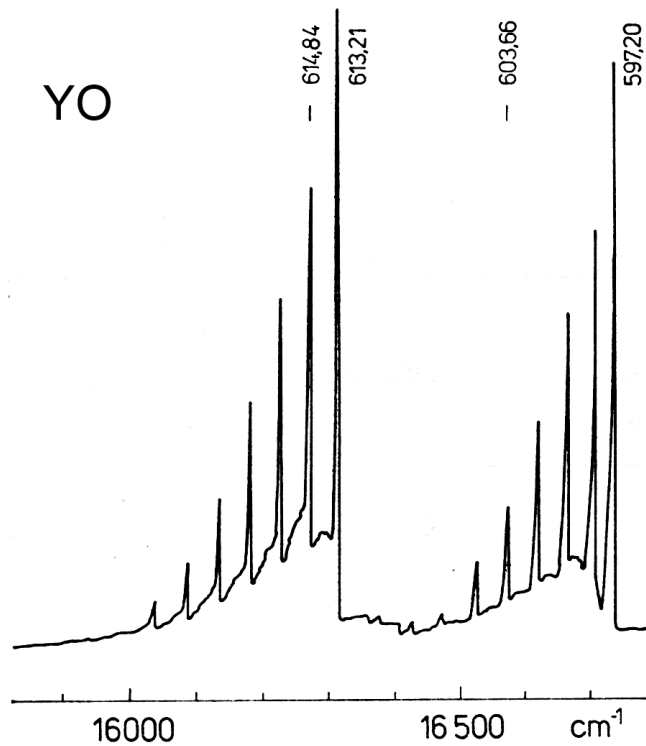


# Molekulová emise

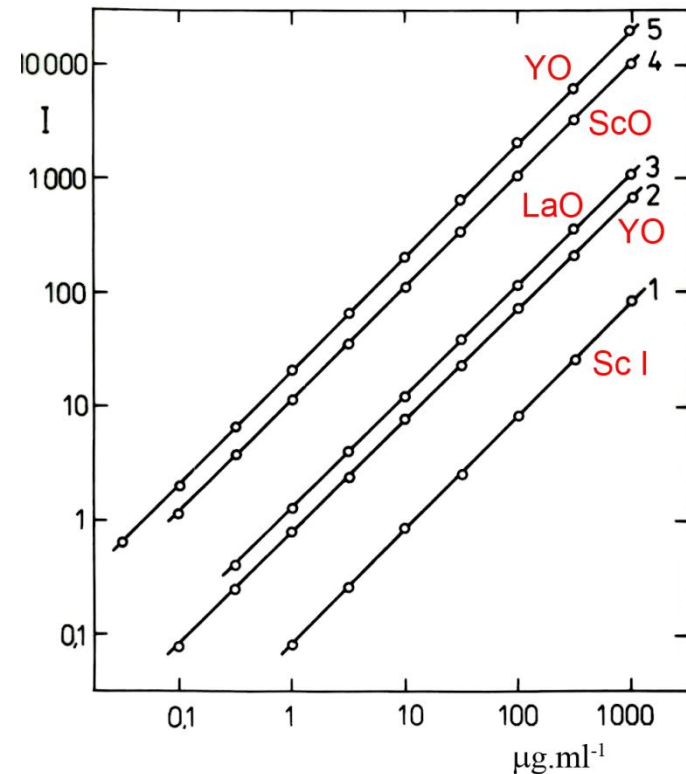


# Stanovení pomocí molekulové emise

## Příklad molekulového spektra



## Koncentrační závislosti



# Aplikace: Stanovení lanthanu ve sklářském písku

---

- Roztok referenčního materiálu „Písek SpS“ ÚNS Kutná Hora: Do teflonové kádinky 200 ml bylo naváženo 20 g vzorku přesně, přidáno 20 ml směsi  $\text{HClO}_4 + \text{HF}$  (1+1) a směs byla zahřívána pod infralampou. Odpařená  $\text{HF}$  byla doplňována až do rozpuštění vzorku, pak byl vzorek zahříván do dýmů  $\text{HClO}_4$ , přidáno 5 ml  $\text{HClO}_4$  a 10 ml  $\text{HF}$  a roztok se odpařil do dýmů  $\text{HClO}_4$ . Po vychladnutí byl odparek zředěn vodou a přefiltrován přes papírový filtr (bílá páska) do odměrné baňky 50 ml a doplněn po značku. Pro stanovení byl vzorek dvakrát zředěn a přidán roztok  $\text{NaCl}$  na koncentraci  $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$   $\text{Na}$ .
- Stanovení bylo prováděno na hraně pásu  $\text{LaO}$  441,82 nm v plameni acetylen – oxid dusný. Propouštěný spektrální interval monochromátoru byl 20 pm, výška štěrbiny 50 mm.
- Atestovaný obsah lanthanu, získaný neutronovou aktivační analýzou, byl  $2,42 \pm 0,27 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ . Stanovený obsah z kalibrační křivky byl  $2,46 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$  a  $2,44 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$  pomocí dvou standardních přídavek. RSD stanovení byla 2%.

# MEZE DETEKCE PLAMENOVÉ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

	ng . ml <sup>-1</sup>
<u>Alkalické kovy</u>	0,001 - 0,1
<u>Alkalické zeminy</u>	0,01 - 0,1
<u>Al, Ga, In, Tl</u>	0,1 - 10
<u>Sc, Y, REE</u>	0,1 - 1000
<u>Ce</u>	10 000
<u>Cr, Mn, Cu, Ag</u>	1 - 10
<u>Ti, Fe, Ni, Co</u>	10 - 100
V, Mo, W, Pd	100
<u>Nb, Ta, Rh</u>	100 - 1000