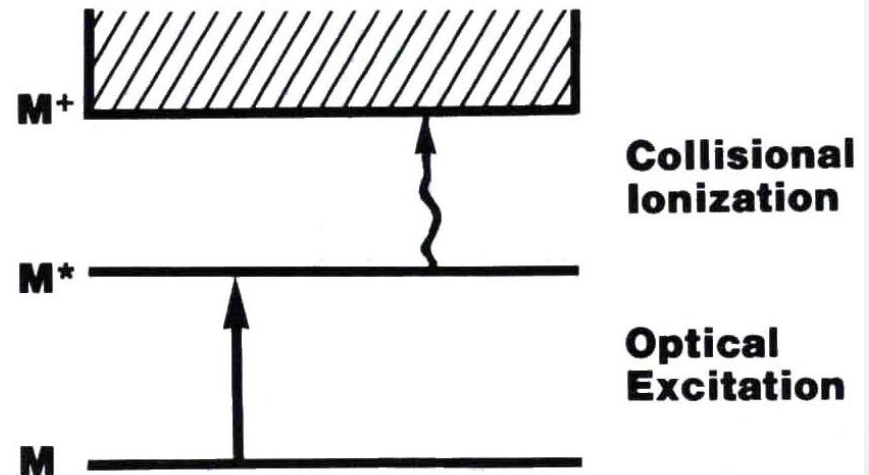


Optogalvanická spektrometrie

Vítězslav Otruba

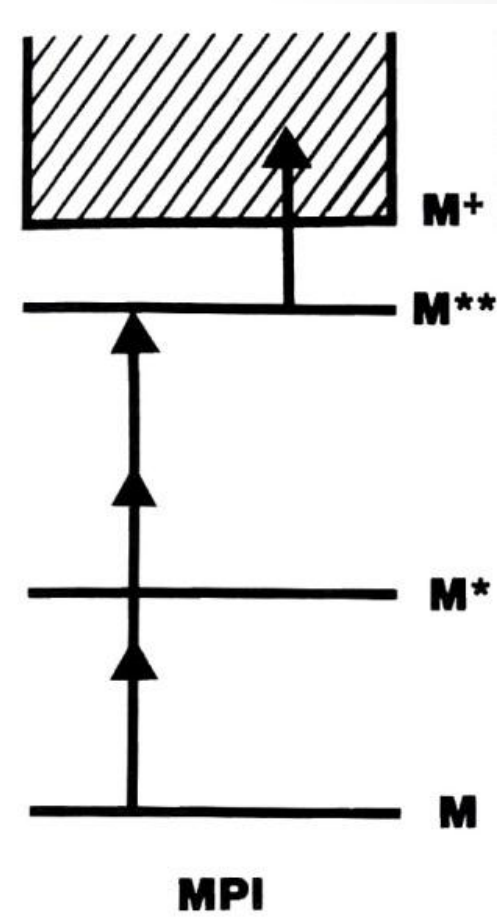
Princip metody

- Optogalvanický efekt využívá kombinace excitace atomů resonančním zářením a srážkové ionizace částicemi plazmatu (plamene) k selektivní ionizaci stanovovaných prvků. Ionizace se měří pomocí vzniklých iontů a tím nepřímo absorpce záření.
- První experimentální pozorování provedl Penning (r.1928) při ozařování výboje v neonu další neonovou výbojkou.



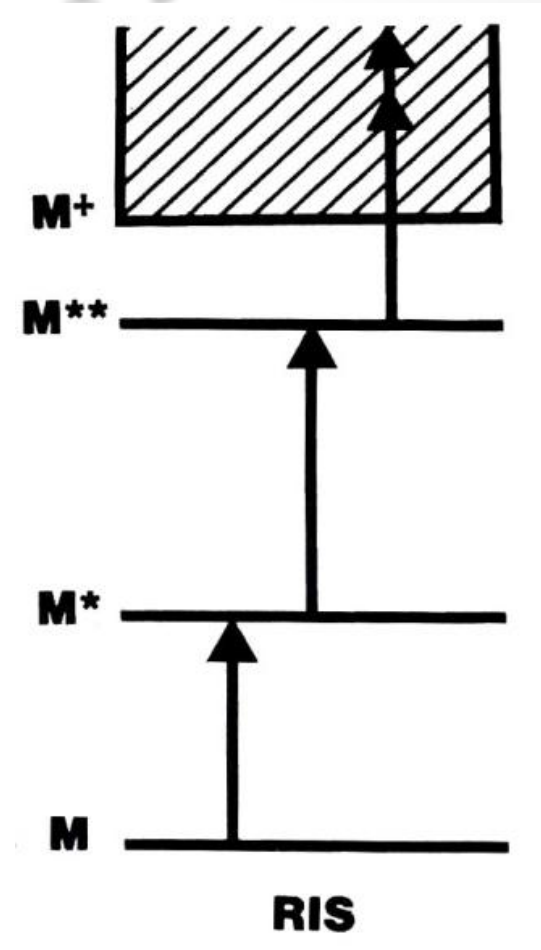
Multiphoton Ionization

- Ionizace u MPI se dosahuje intenzívním neselektivním zářením velmi vysoké intenzity. Absorpcí řady fotonů, které excitují atom (molekulu) do virtuálních energetických stavů dojde k ionizaci.



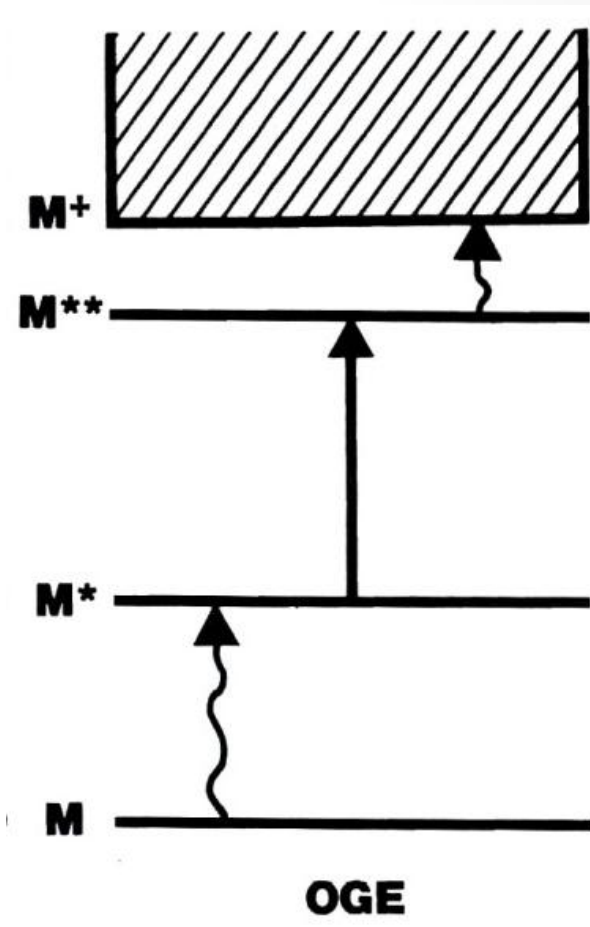
Resonance Ionization Spectroscopy

- RIS využívá stupňovité excitace rezonančním zářením s následnou ionizací. Vyžaduje většinou dva až tři laditelné lasery.
- Metoda je vysoce selektivní (výsledná selektivita je součinem selektivity buzení do jednotlivých stupňů).
- Dosaženo selektivity 10^{22} (Cs v Ar), izotopové poměry až 10^{13} – 10^{18} (1 pg v 1t, 1 ag ^{14}C)



Optogalvanic Effect

- Využívá kombinace rezonančního laserového záření s excitací srážkou s částicemi s vysokou kinetickou energií:
 - Kinetická energie částic s vysokou teplotou (tepelný pohyb v plameni, plazmatu)
 - Kinetická energie nabitých částic urychlených elektrickým polem (výboje, především za sníženého tlaku)
- Je jistou variantou atomové fluorescence, u které je vysoká pravděpodobnost srážkové deexcitace
- Nevyžaduje optické zařízení pro detekci
- Detekuje všechny ionty na rozdíl od nepatrného počtu fotonů detekovaných při fluorescenci.

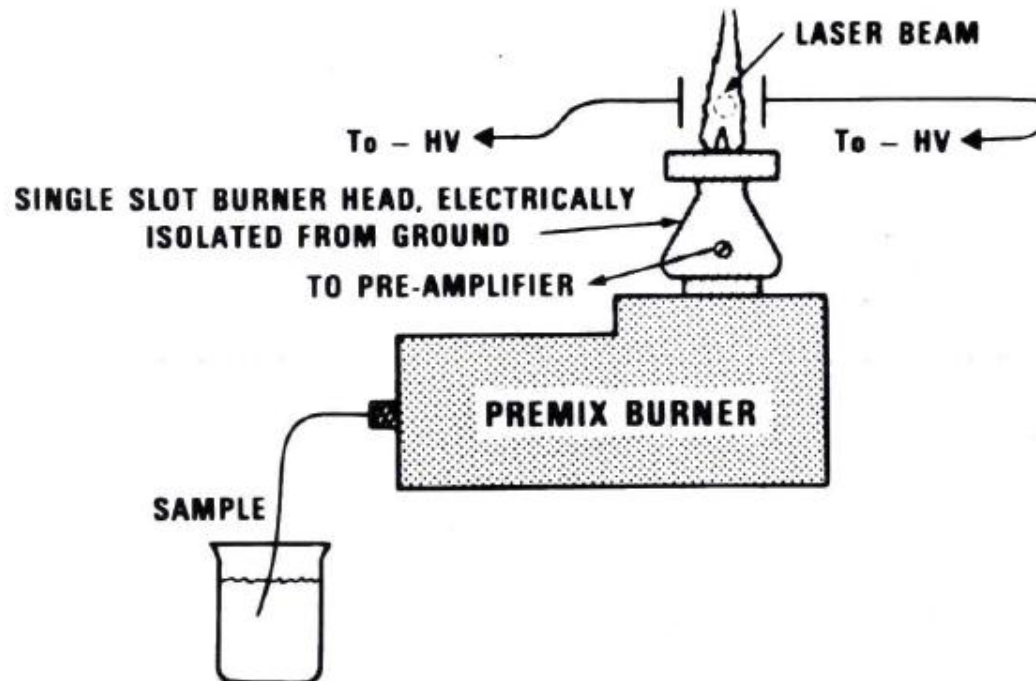


Aplikace

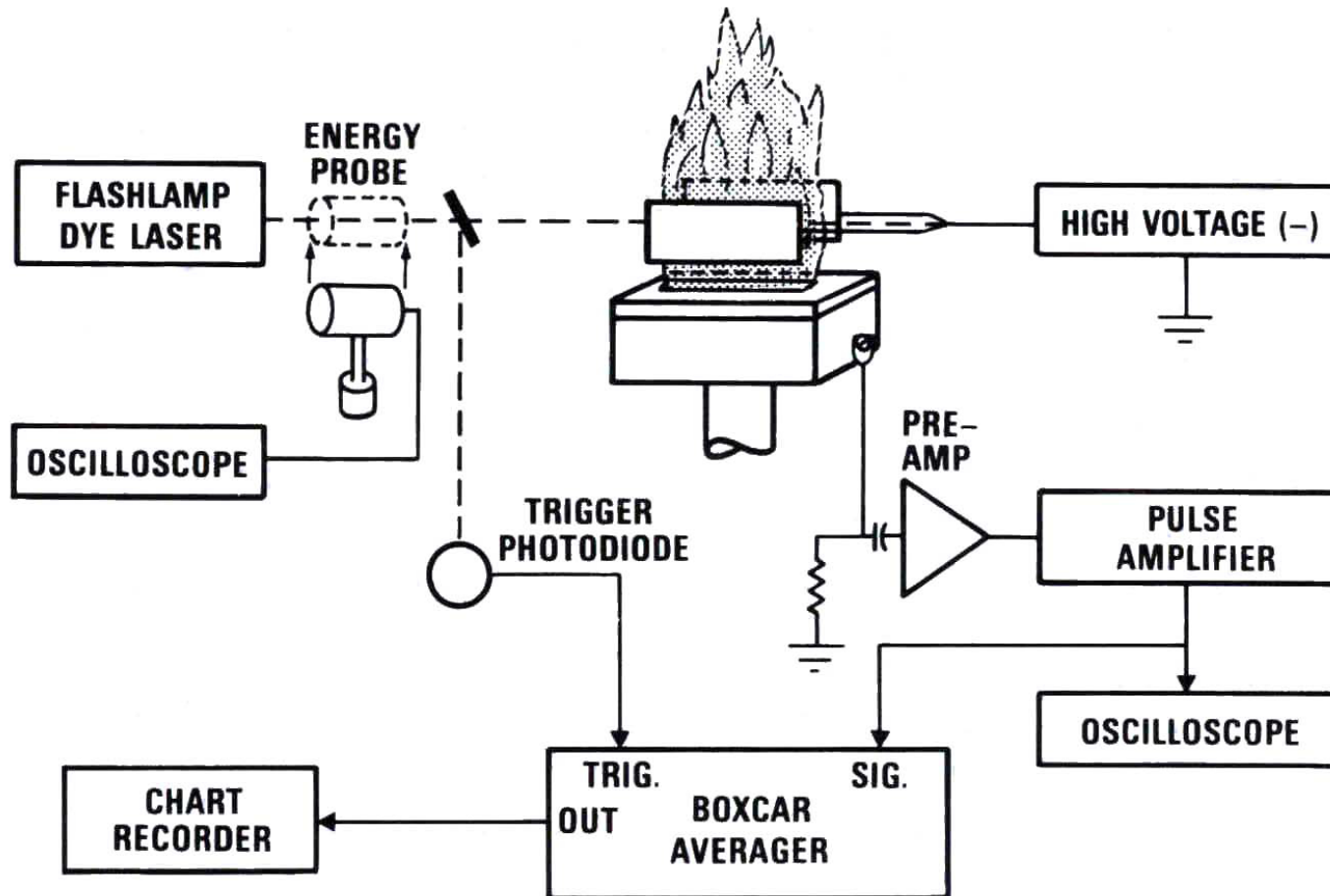
- Měření klíčování laserů
- Kalibrace vlnových délek (např. laditelných laserů)
- Spektroskopie stavů s dlouhou dobou života
- Bez Dopplerovská spektroskopie
- Spektroskopie radikálů
- Stopová analýza
 - V plameni
 - V kyvetách
 - V duté katodě

Laser-Enhanced Ionization Spectrometry In Flames

Vysoké napětí na elektrodách – 1000 V, hořák izolovaný od aparatury, připojený na vstup předzesilovače. Z hořáku (anoda) se odebírá analytický signál.



LEI measurement system

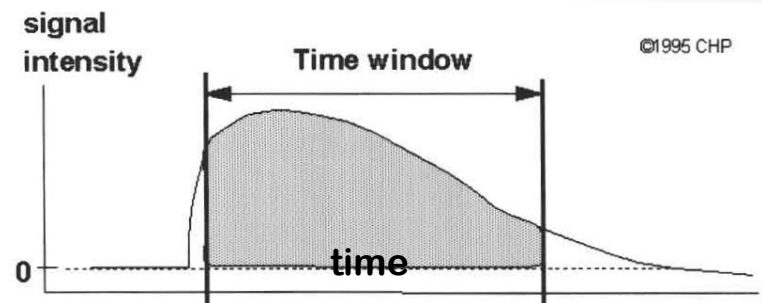
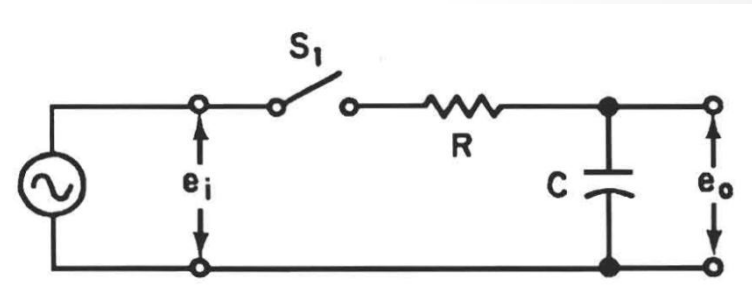


Boxcar integrátor

- Také nazývaný boxcar averager nebo gated integrator je používán především při měření pulzních signálů, především pro zlepšení poměru signál/šum:

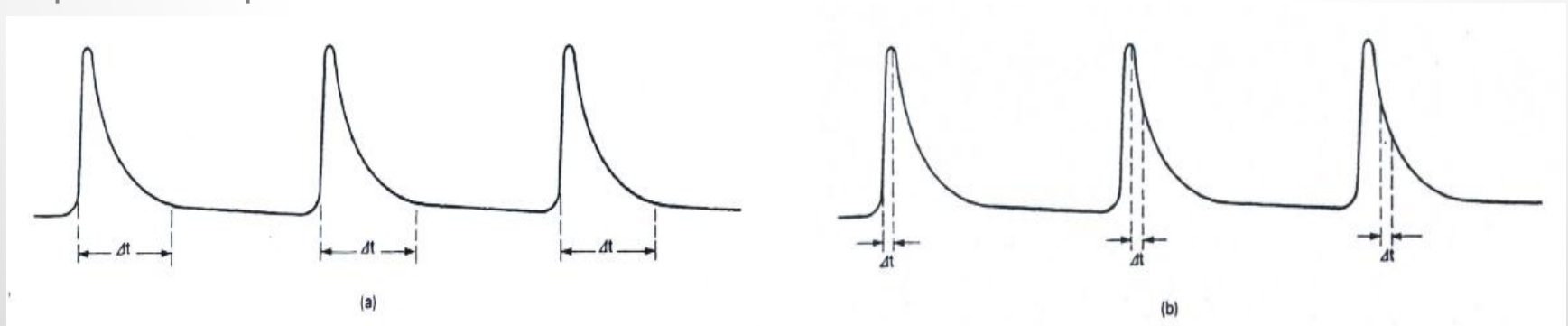
$$SNIR = \sqrt{\frac{t_{gate}}{t_{cycle}}}$$

- SNIR = signal-to-noise improvement ratio
- Poměr t_{gate}/t_{cycle} dosahuje v praxi až 10^{-12} , typicky 10^{-6}



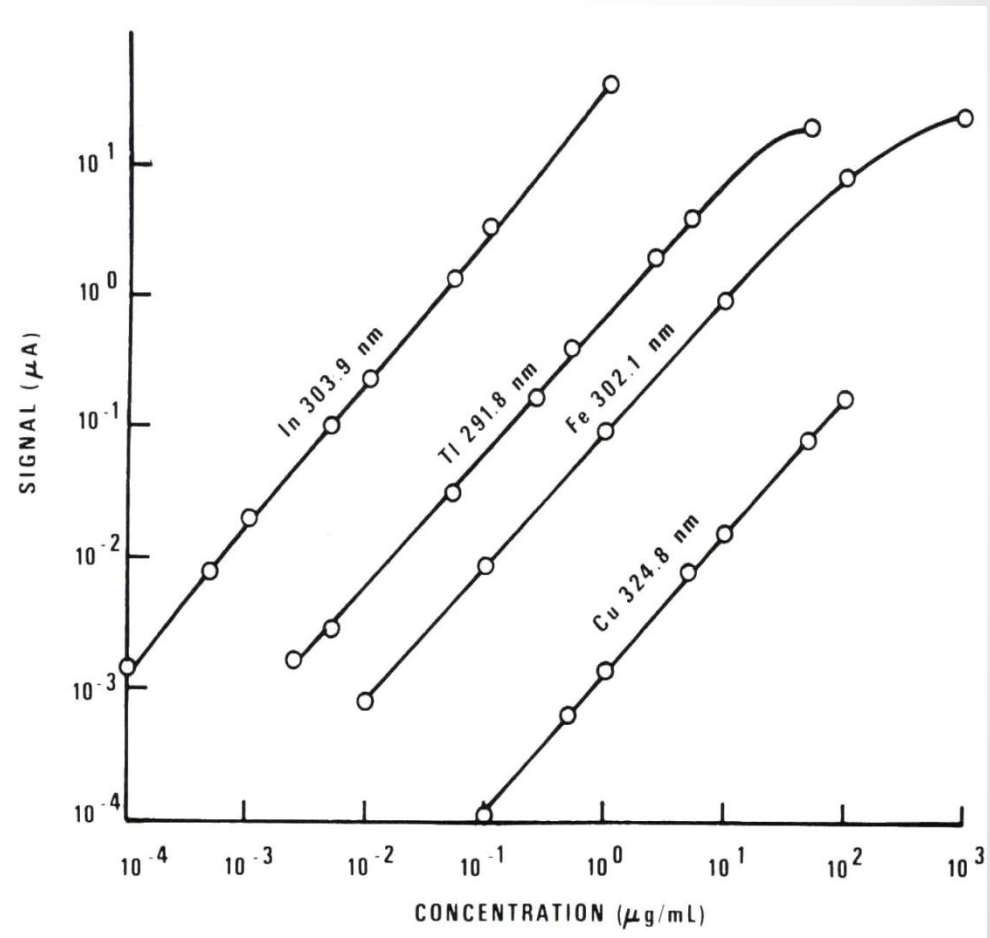
Základní režimy integrátoru

- Integrátor lze použít jako bránu, která propouští periodické signály srovnatelné s délkou Δt doby trvání pulzu. Délku otevření brány je možné libovolně nastavovat včetně stanovení posuvu vzorkovacího impulsu proti impulsu měřenému.
- V druhém případě probíhá vlastně skenování v čase průběhu impulsů. Je také možné nastavit libovolně široké časové okno pro zvolené časové rozlišení průběhu pulzu.



LEI - plamen

- Dynamický rozsah koncentrací
- Lineární koncentrační rozsah je 4 – 5 řádů
- Aplikace v praxi na cca 20 prvků



LEI – plamen - LOD

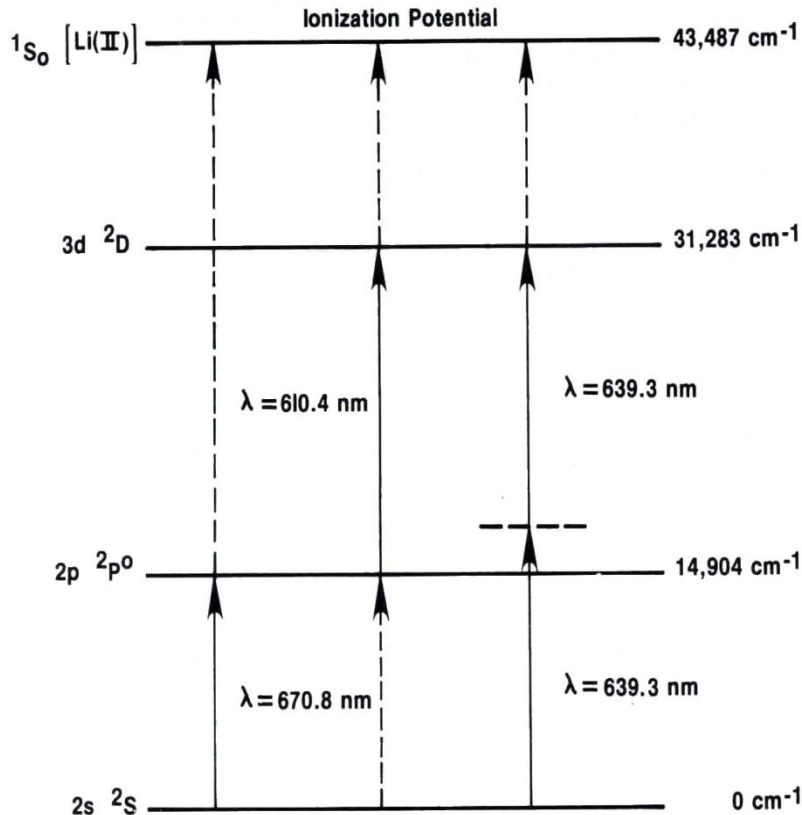


FIG. 9. Partial energy level diagram for Li and detection limits for resonance (670.8 nm), nonresonance (610.4 nm), and two-photon transitions (639.3 nm). LODs are 0.001, 0.012, and 0.4 ng/mL, respectively.

Comparison of Detection Limits (ng/mL)^a

Element	LEI	FAA ^b	F AE ^b	F AF ^b	LIF ^b
Ag	1	1	2	0.1	4
Ba	0.2	20	1	—	8
Bi	2	50	20000	5	3
Ca	0.1	1	0.1	20	0.08
Cr	2	2	2	5	1
Cu	100	1	0.1	0.5	1
Fe	2	4	5	8	30
Ga	0.07	50	10	10	0.9
In	0.008	30	0.4	100	0.2
K	1	3	0.05	—	—
Li	0.001	1	0.02	—	0.5
Mg	0.1	0.1	5	0.1	0.2
Mn	0.3	0.8	1	1	0.4
Na	0.05	0.8	0.1	—	0.1
Ni	8	5	20	3	2
Pb	0.6	10	100	10	13
Sn	6,2 ^c	20	100	50	—
Tl	0.09	20	20	8	4

^aValues taken from references 51 and 6.

^bFlame atomic absorption (FAA), emission (FAE), fluorescence (FAF) and laser induced fluorescence (LIF) in flames.

^cAir/H₂.

LEI – plamen - selektivita

- Spektrální rozlišení je dáno absorpčním profilem spektrální čáry a vlastnostmi měřicího záření.
- Použitím barvivového laseru pro sodíkovou čáru 589,0 nm byla $R \cong 60\ 000$
- Při použití komerčního širokopásmového laseru byla $R \cong 8700$ – viz sousední obr.

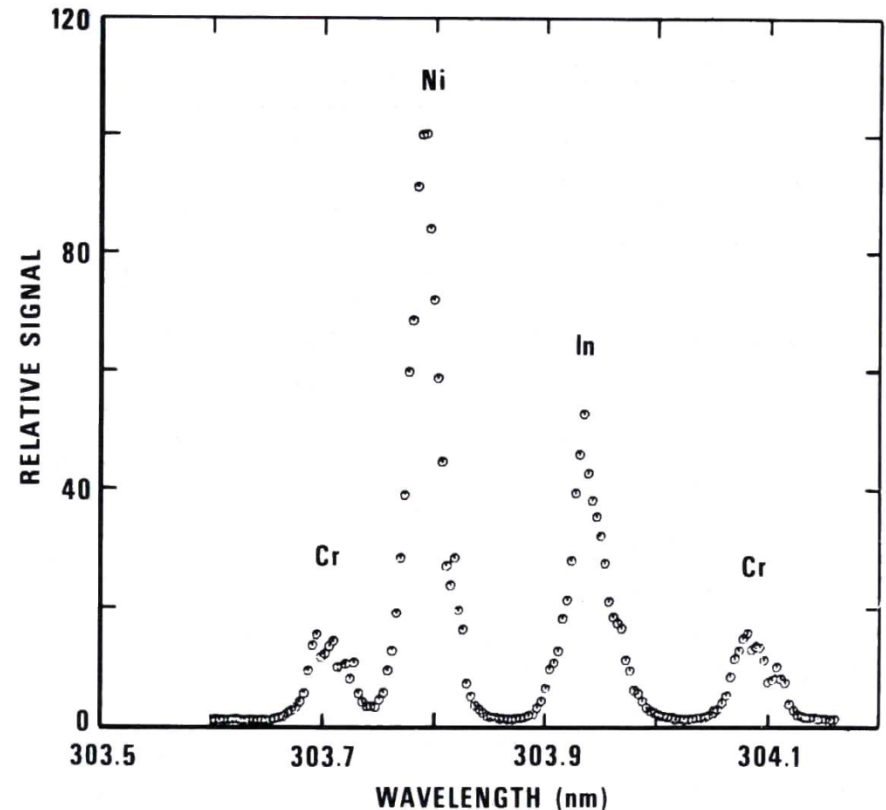


FIG. 7. LEI spectrum of Ni-based alloy near the In analysis line (50, 51). Solution contains 310 $\mu\text{g/mL}$ Ni, 40 $\mu\text{g/mL}$ Cr, and 0.018 $\mu\text{g/mL}$ In.

LEI – absorpce nerezonančních přechodů

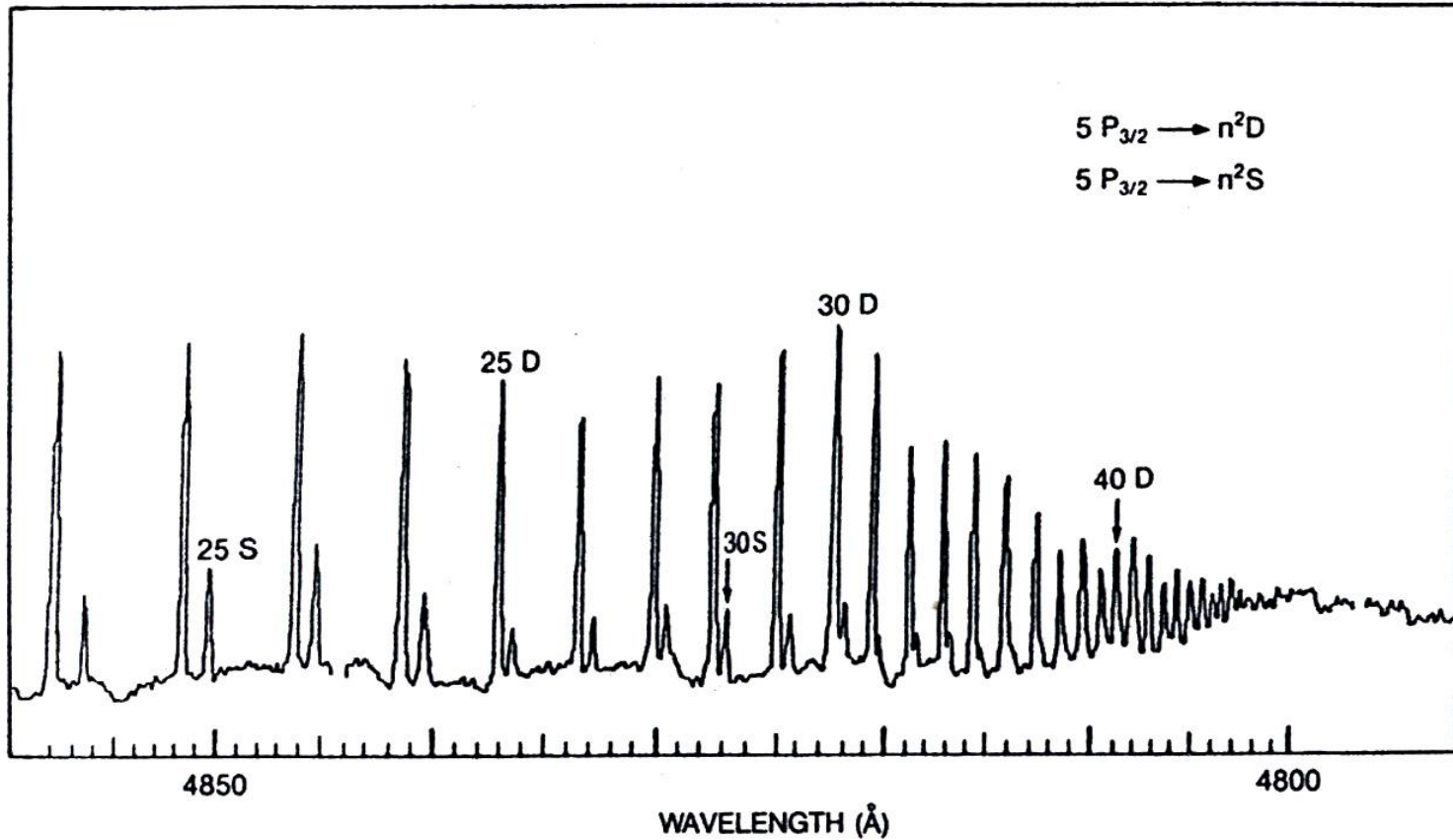


Fig. 4.10 Optogalvanic spectrum of rubidium. Reprinted with permission from [5]

LEI-plamen-molekulová spektra

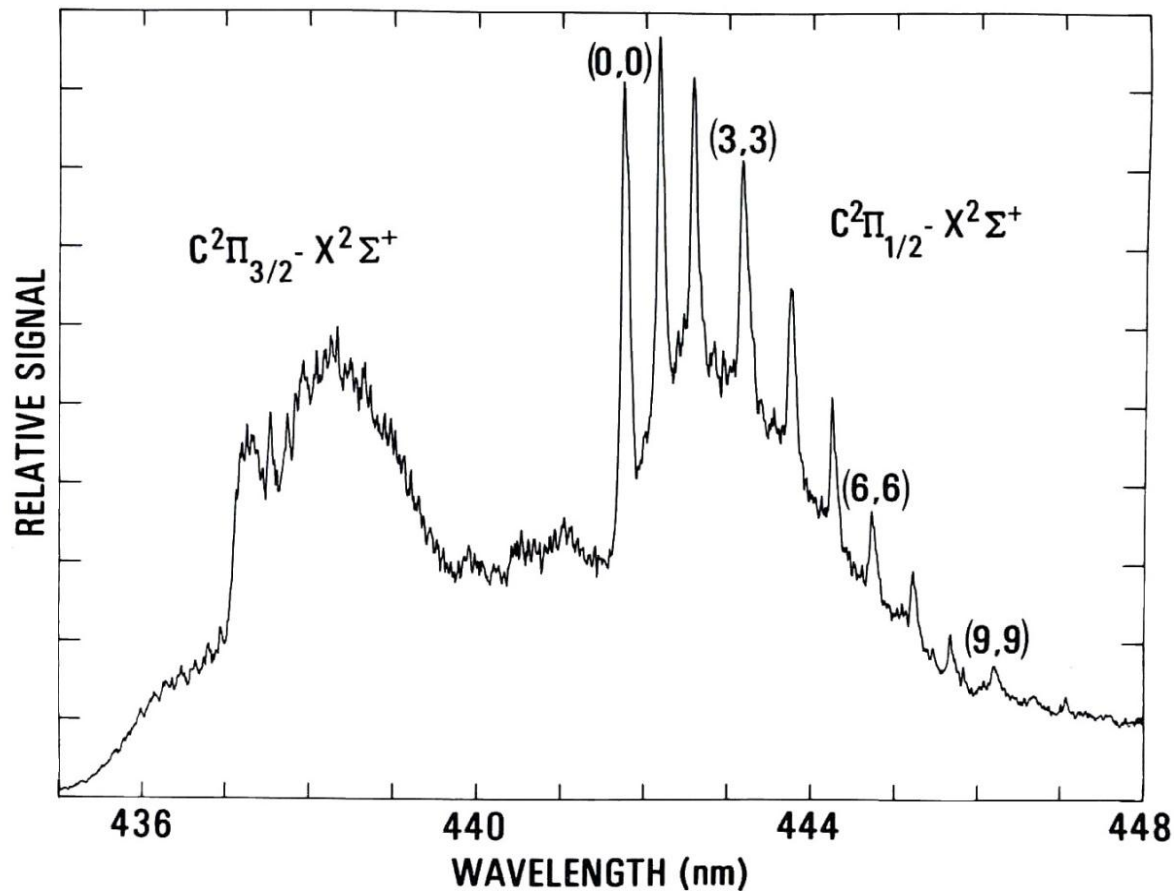


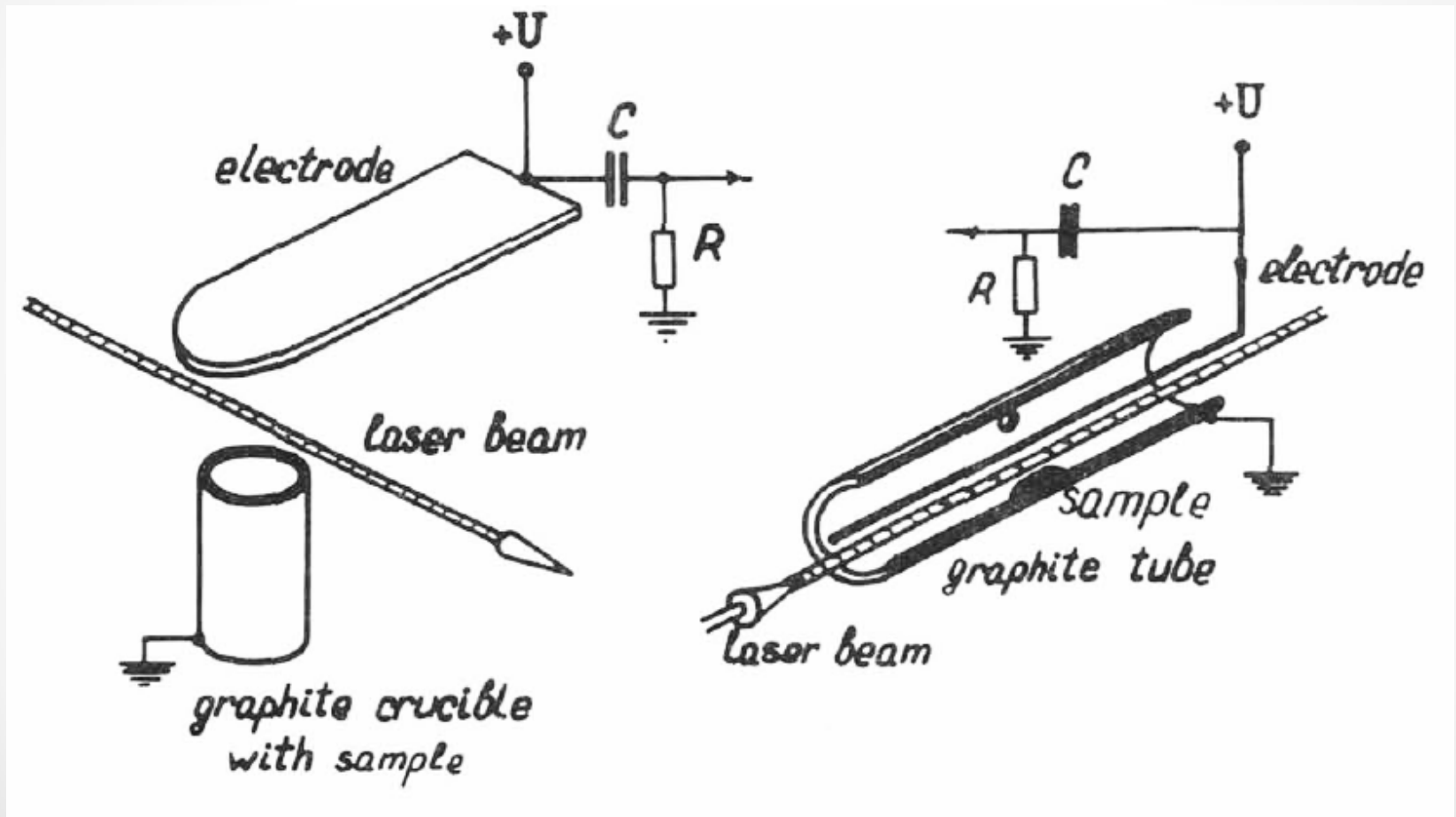
FIG. 8. LEI spectrum of LaO in a flame (54).

LEI - plamen

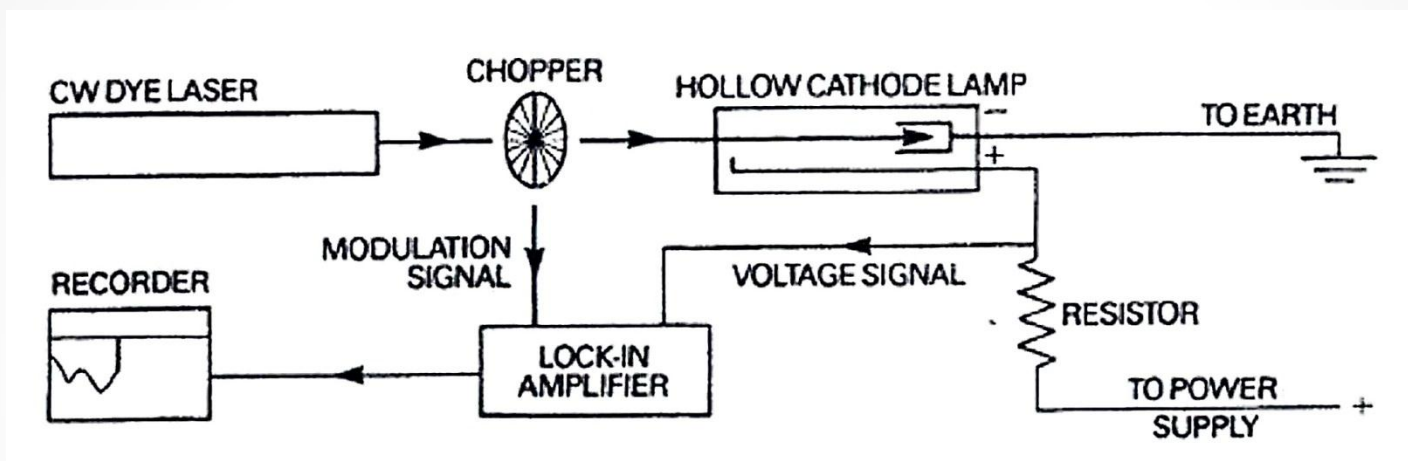
Rozdíly LEI od jiných plamenových metodik:

- Je možné používat nerezonanční čáry, a to s dobrou citlivostí. Např. u Li má hladina 2p v plameni obsazení (Boltzmann) pouze $2 \cdot 10^{-4}$ základní hladiny, ale LOD je pouze 12x horší.
- Možnost používat dvoufotonových přechodů s dobrou citlivostí
- Malá citlivost pro prvky s vysokým ionizačním potenciálem. Pro prvky s $IP > 9 - 10$ eV by bylo nutné pracovat ve vakuové UV oblasti spektra.
- Rušení stanovení (snížení citlivosti) lehce ionizovatelnými prvky matrice

OGE elektrotermická atomizace



OGE ve výbojích v plynech



Aplikace:

Kalibrace vlnových délek laserů s použitím výbojek s dutou katodou bez nutnosti použít složité optické aparatury (čáry materiálu katody i plynné náplně)

Ve výbojích se excitují i vysoce energetické hladiny, které je možné měřit OGE.

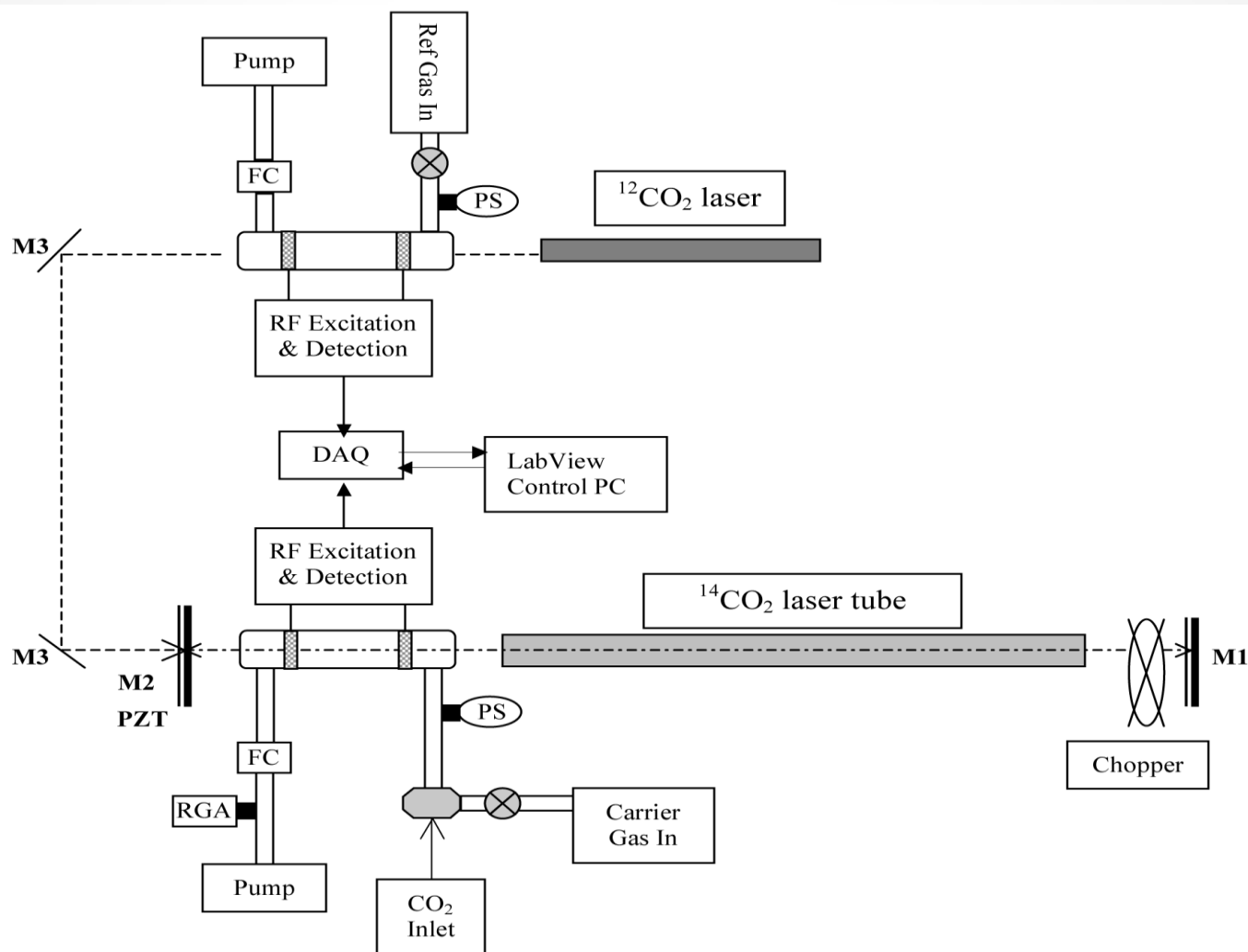
Dostatečná koncentrace atomů i těžce těkavých materiálů.

Možnosti bezdopplerovké spektrometrie atomů i molekul s rozlišením až 100 MHz.

Izotopová analýza.

Intracavity Optogalvanic Spectroscopy, Ultra-sensitive Analytical Technique for

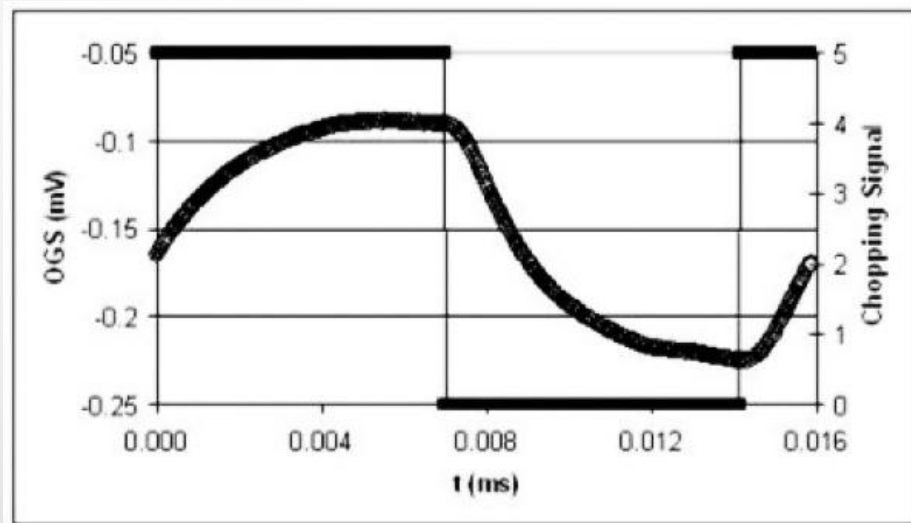
¹⁴C Analysis *Murnick et al. Anal Chem.* 2008 July 1; 80(13): 4820–4824



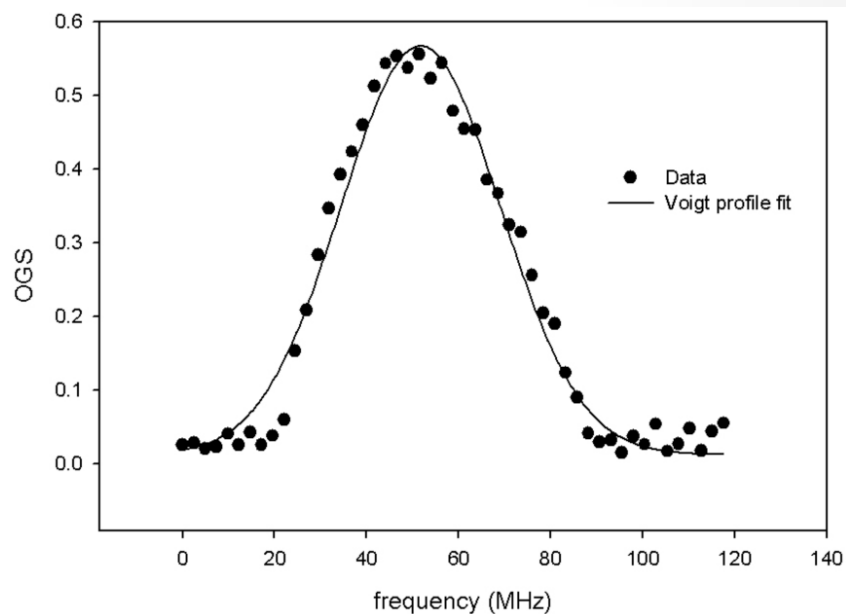
Experimental configuration: The OGE cell inside the cavity has Brewster windows to reduce losses. The C12 laser incident on the OGE cell provides a “C12 signal” that is used for normalization of the C14 signal. The shutter inside the laser cavity is for modulating the 14CO2 laser. M1: High reflective mirror & grating, M2: 85% reflective output coupler, M3: Gold plate mirror, PS: Pressure Sensor, FC: Flow Controller, RGA: Residual Gas Analyzer, DAQ: Data Acquisition Board

Experimentální výsledky

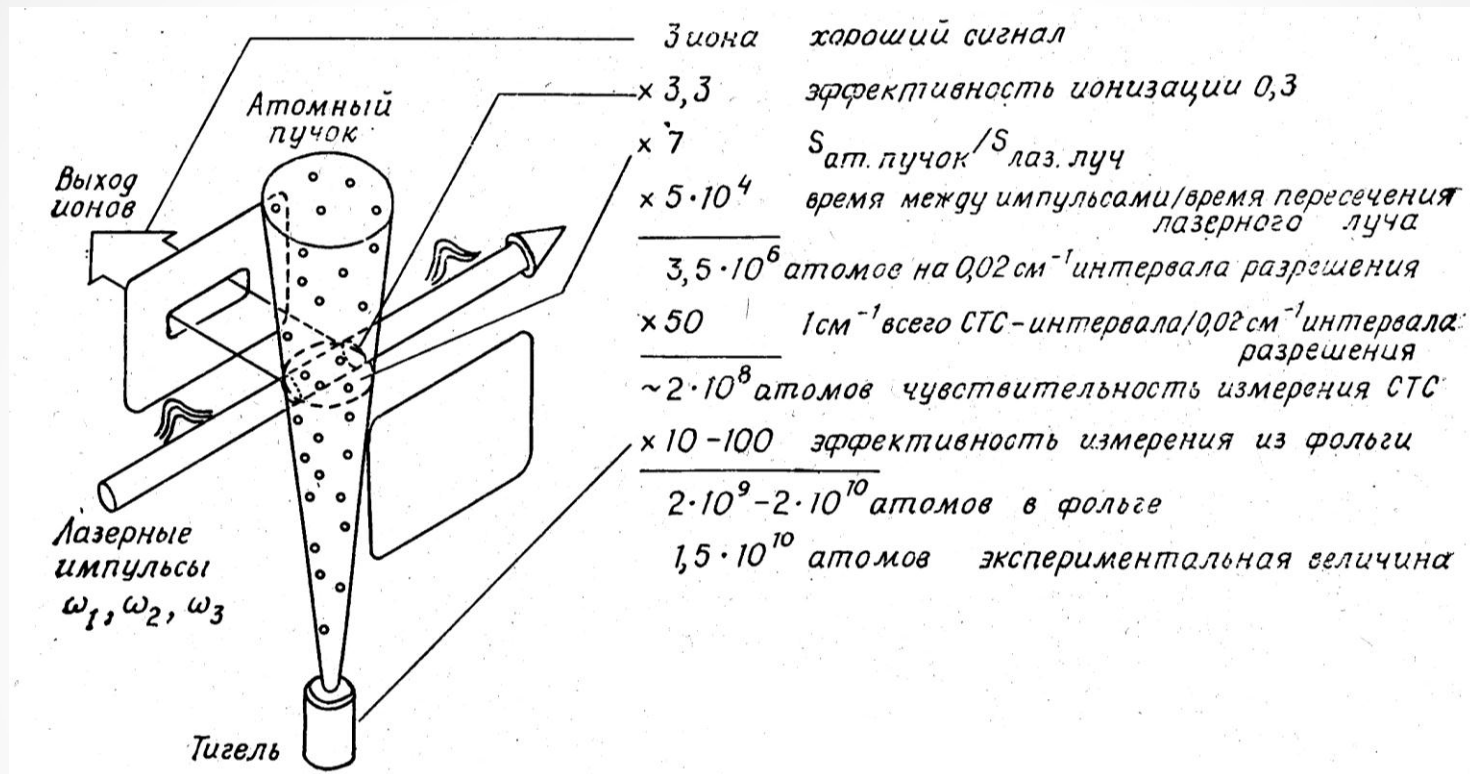
The OGE signal in response to a laser modulated at 63 Hz. The sample is 5% CO₂ in N₂ at 10⁻¹¹ ¹⁴C enrichment



Resonance curve for intracavity optogalvanic effect. The solid line is a best fit Voigt Profile, The width, 48 MHz is expected for ¹⁴CO₂ in the 5 mbar discharge at 385°C



Fotoionizace – detekce atomů



Aplikace ionizace vybuzených atomů elektrickým polem:

$$E = \frac{5 \cdot 10^9}{16 \cdot n^4} \text{ [Vcm}^{-1}] \quad n = \text{hlavní kvantové číslo}$$

$P_{\text{las}} = \langle 10^{-6} \div 10^{-4} \rangle \text{ [Jcm}^2]$, elektrické pole až po skončení laserového impulzu (vyloučení rozšíření hladin Starkovým jevem)