

ATOMOVÁ FLUORESCENCE

Vítězslav Otruba

Atomic fluorescence spectrometry

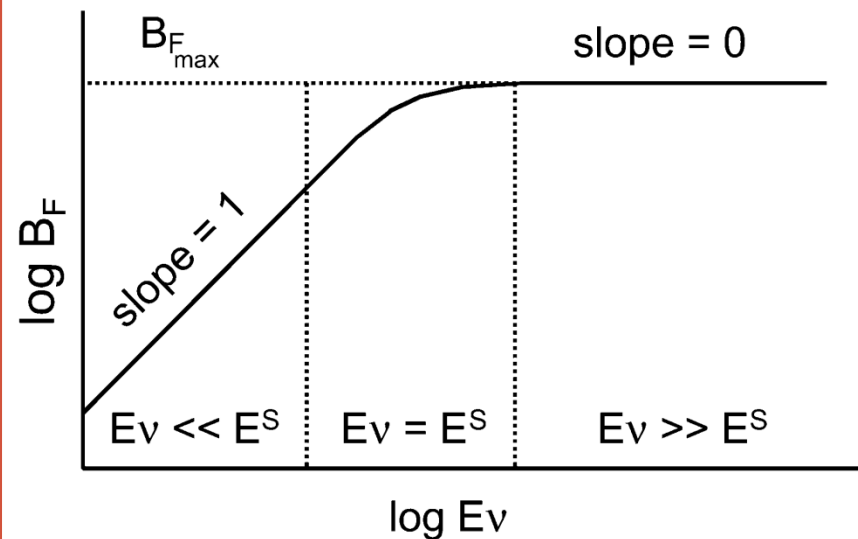
Základní vztahy

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

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

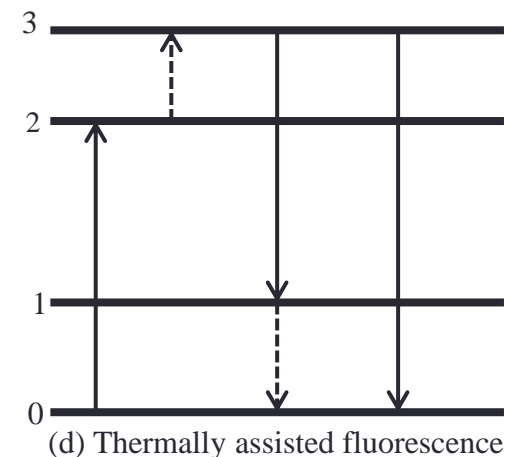
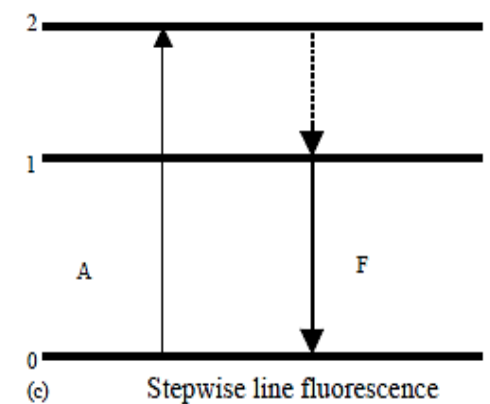
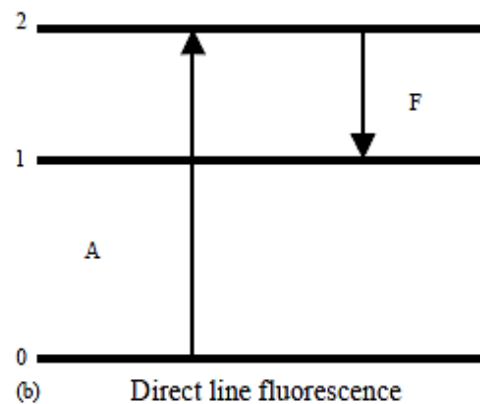
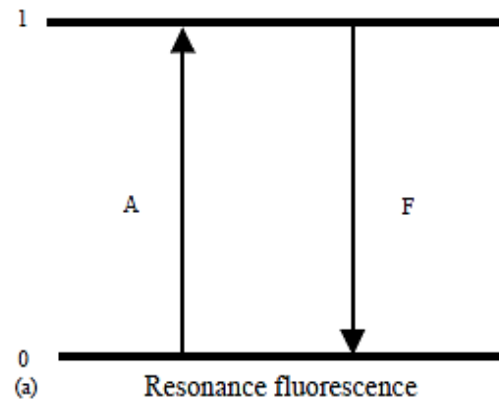
$$\Psi_{fl} = \frac{1}{2\pi} h\nu A_{10} B_{01} \rho(\nu) n_0$$

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)



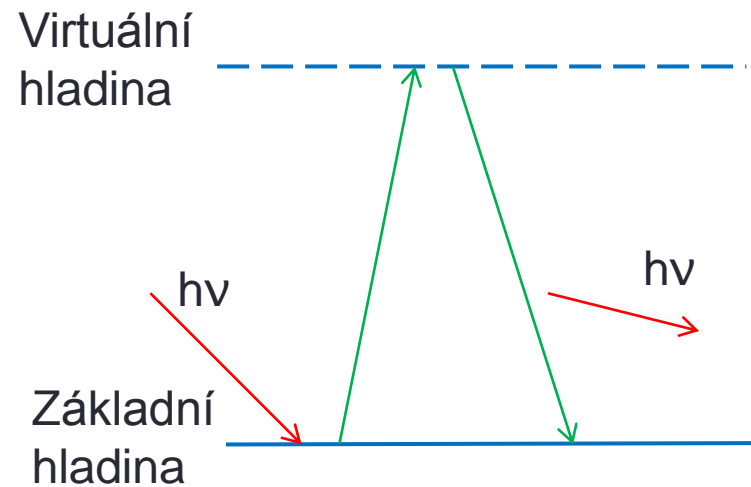
Rozptyl záření

- 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 λ :

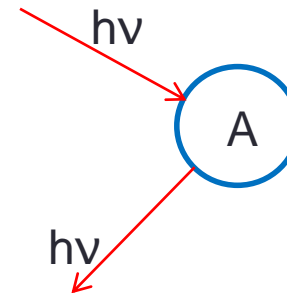
$$\frac{I_S}{I_0} = \frac{\textit{konst}}{\lambda^4}$$



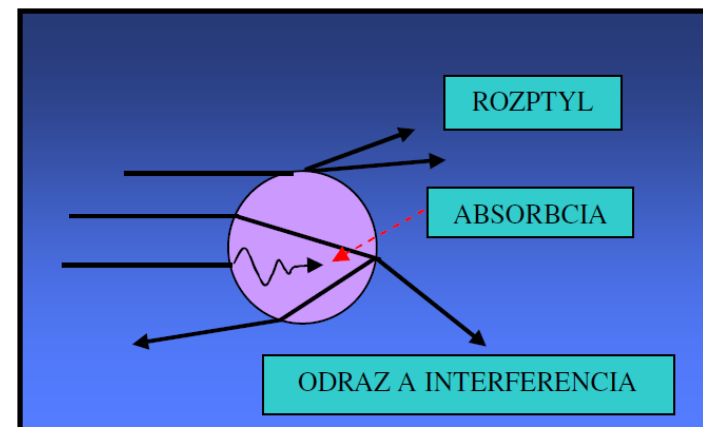
$$e_R \approx 10^{-10} e_A$$

Mieho rozptyl

- Když se velikost částic přiblíží a nakonec přesáhne vlnovou délku světla λ , 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.



$$\varnothing A \geq \lambda_{h\nu}$$



Fluorescence molekul

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

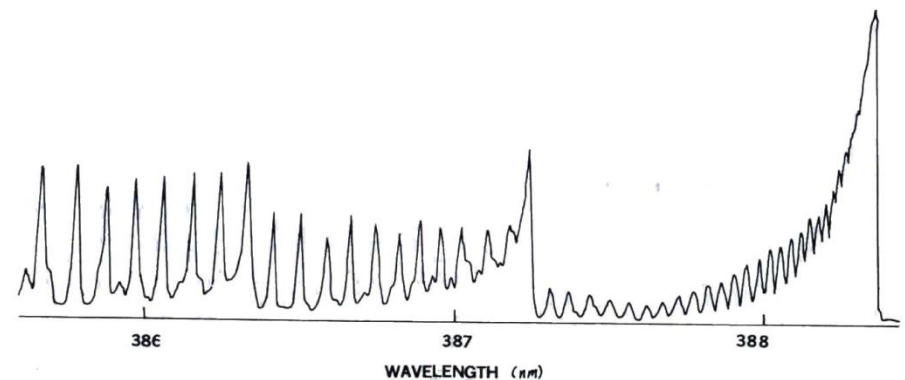
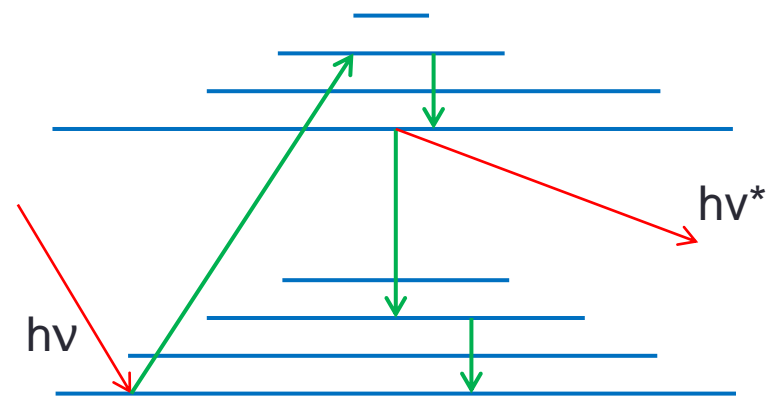
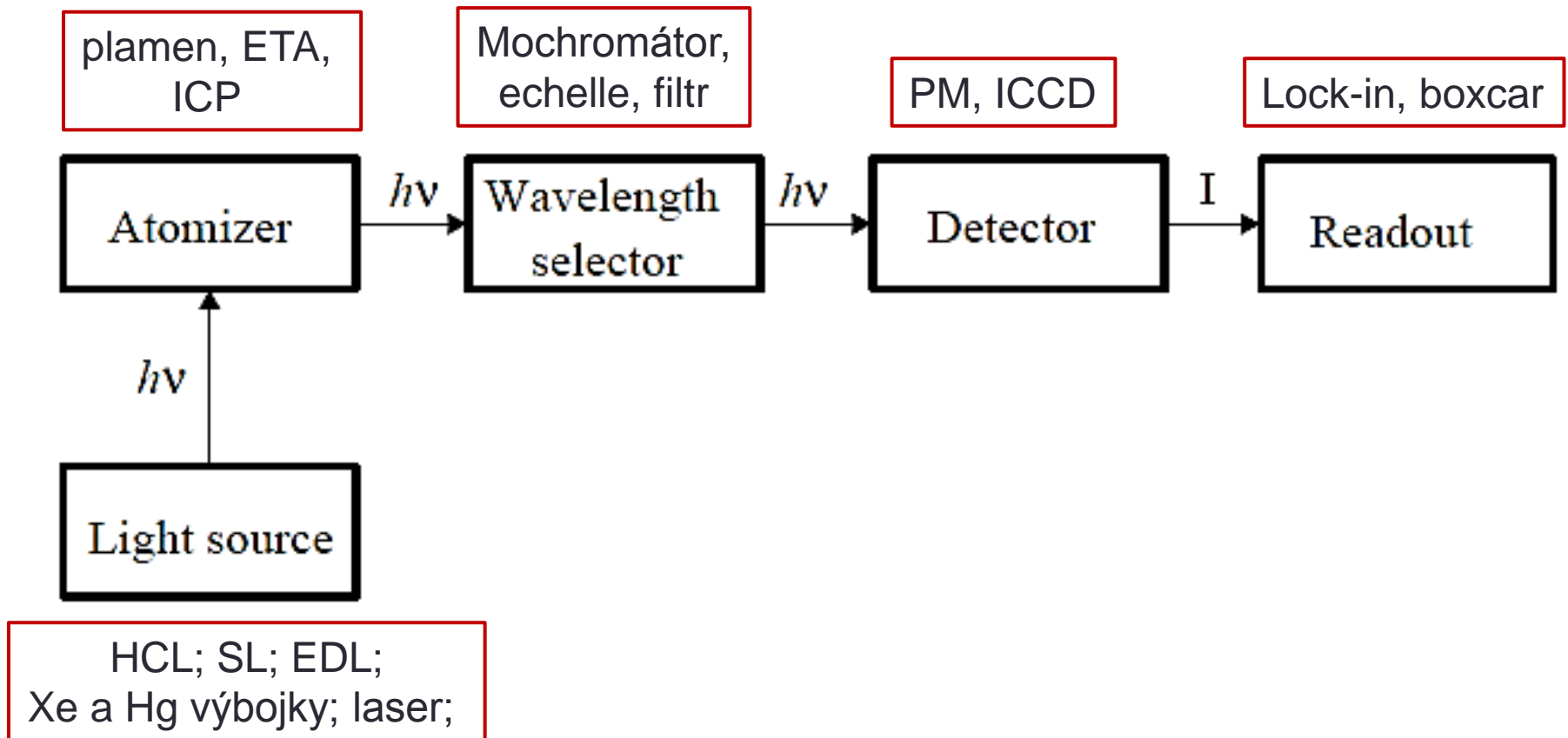


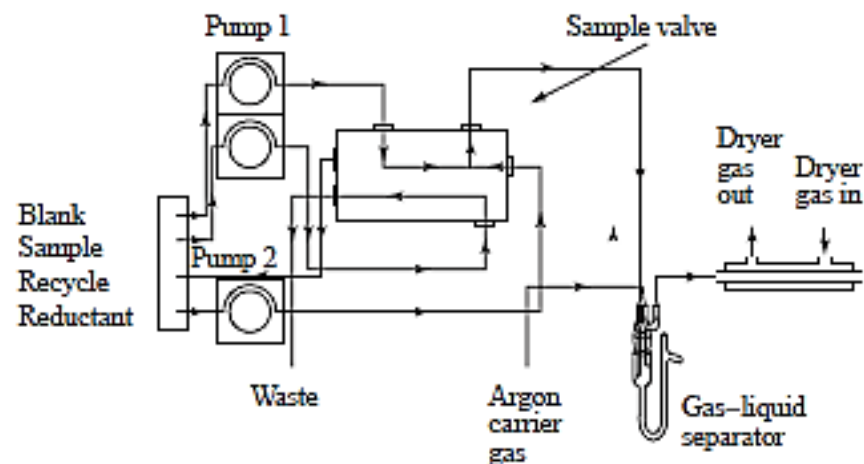
FIG. 5. Excitation spectrum of CN in a nitrous oxide-acetylene flame: $\lambda_n = 385.5$ nm, $400 \mu\text{m}$ slit width, 385–389 nm wavelength range, BBQ dye.

Základní schéma AFS

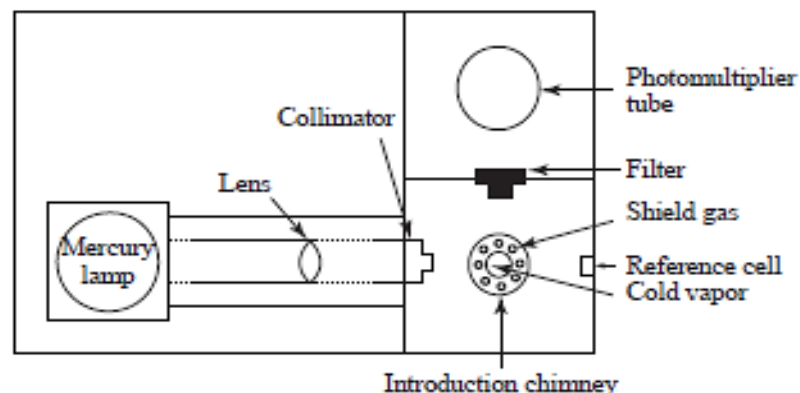


AFS pro stanovení rtuti

- Rtuť má při 20°C tlak par 0,16 Pa, což odpovídá koncentraci přibližně 14 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

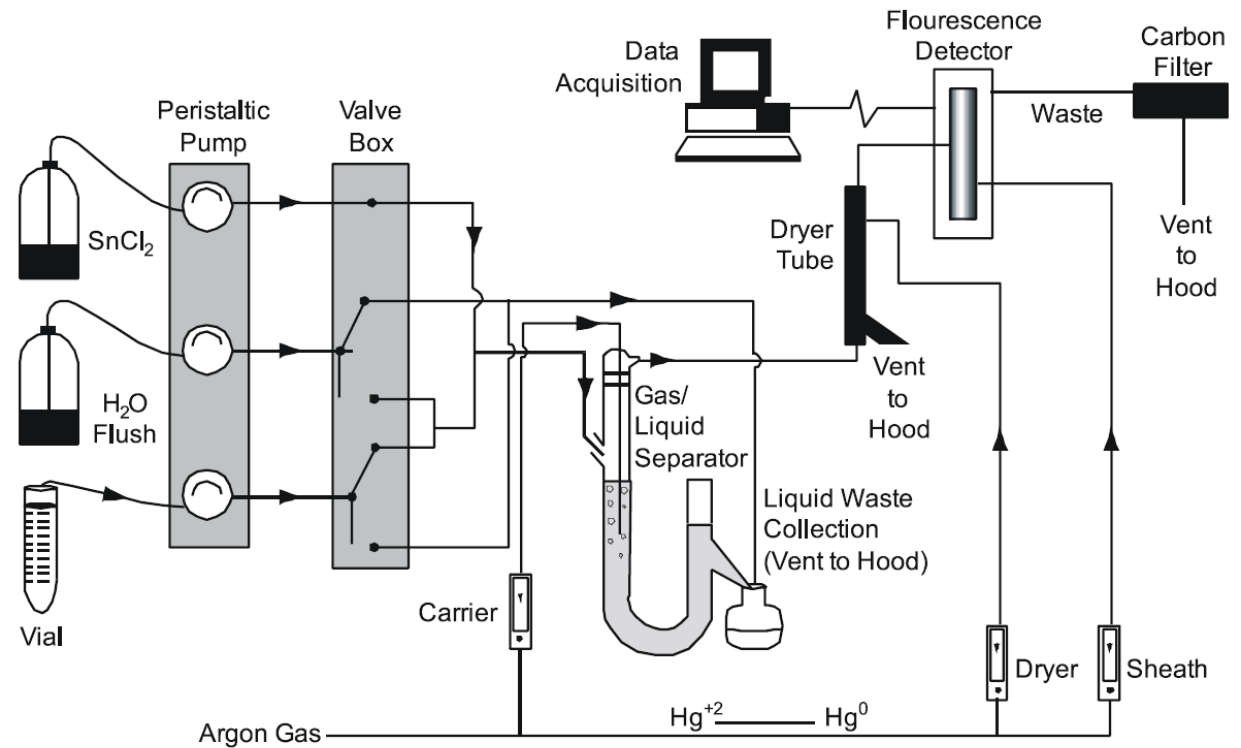
Fluorescenční analyzátor rtuti Merlin firmy P.S. Analytical



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 (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

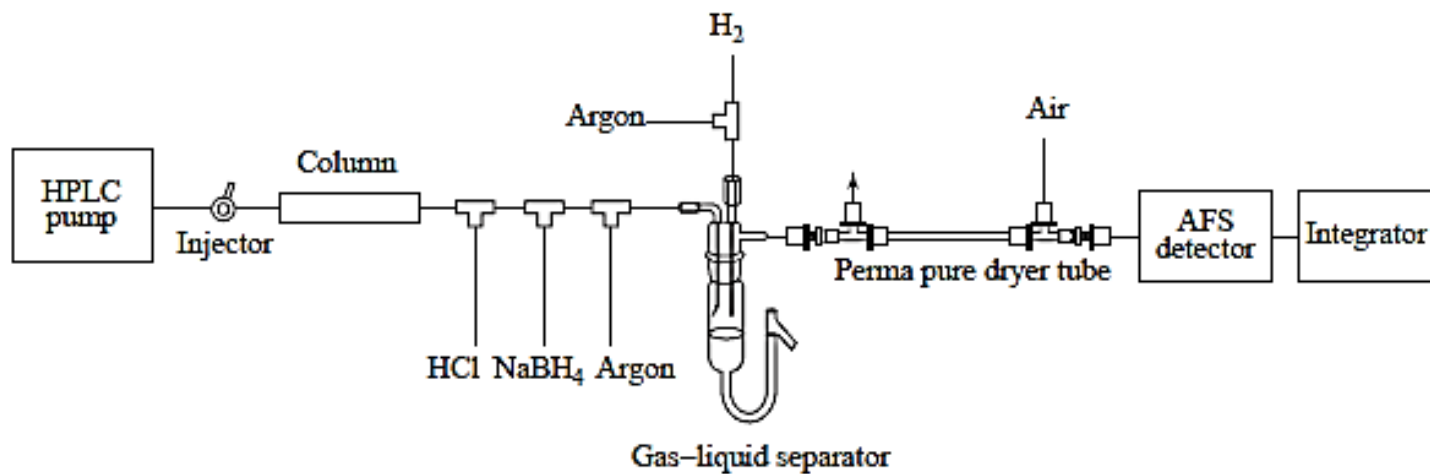


Speciace LC-HG-AFS

- 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.

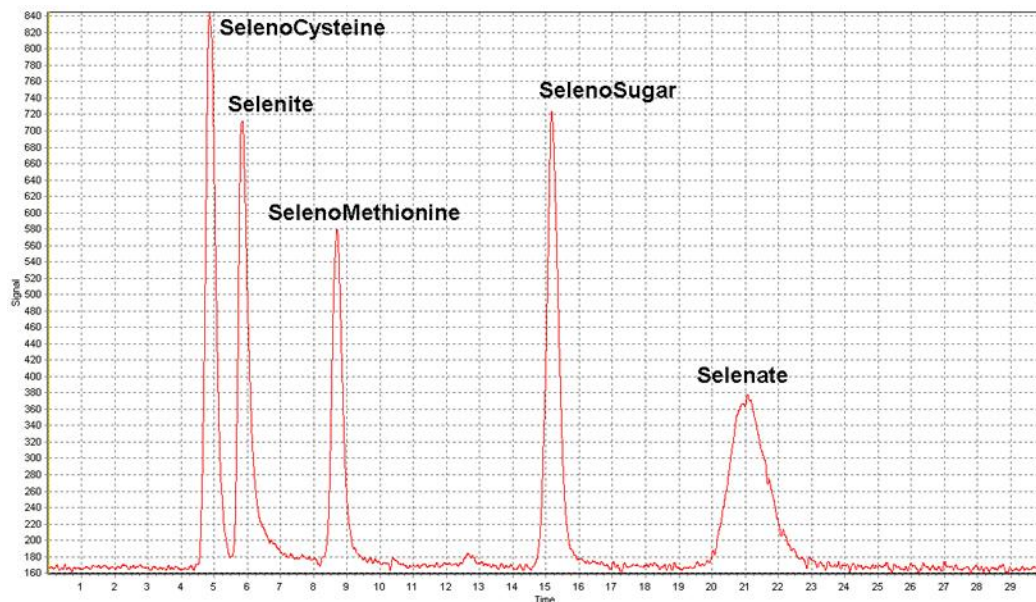


Isocratic LC system for the speciation of Selenium



Speciace sloučenin selenu

- Five Selenium species; (SelenoCysteine, Selenite, SelenoMethionine, SelenoSugar⁻¹ and Selenate) were separated using 40mM ammonium formate, 0.01 mmol l⁻¹ Didecyldimethylammonium bromide, 0.5% (v/v) methanol, pH 4 as mobile phase at 0.8 ml min⁻¹ 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) NaBH₄ in 1% (m/v) NaOH as reductant, 250ml min⁻¹ argon flow rate and 150°C temperature

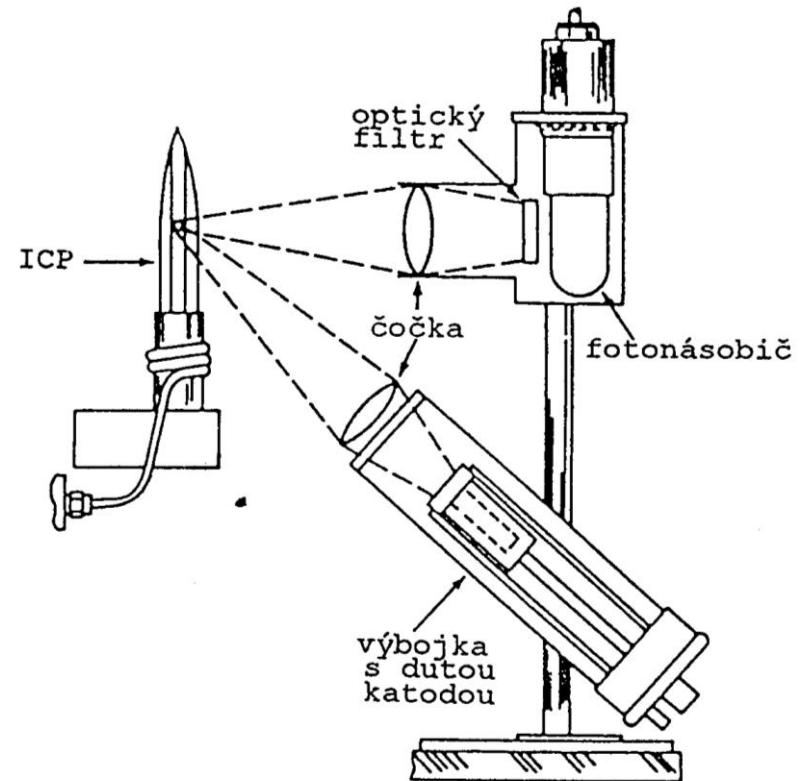


AF spektrometr s ICP atomizací

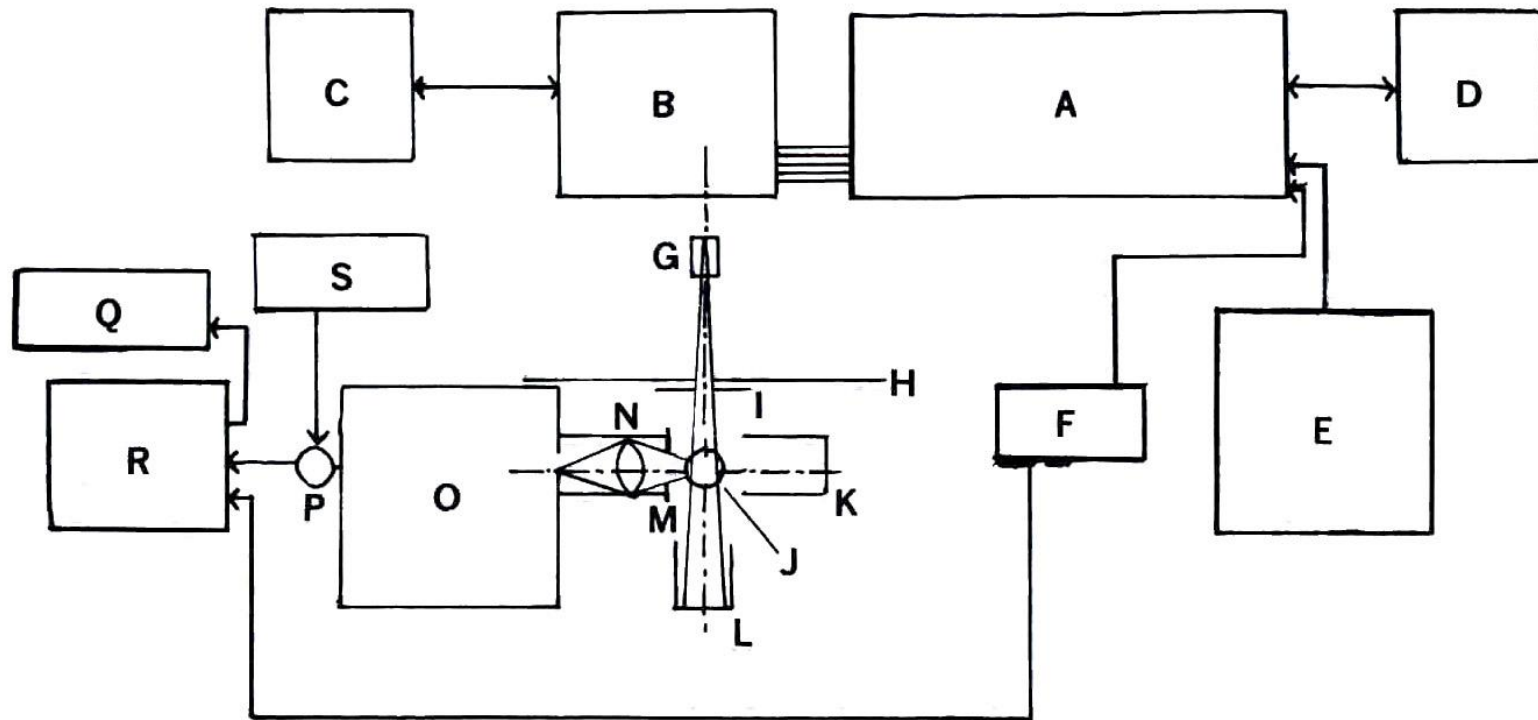
Popis přístroje

- 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 hlavice – multielementární měření

ICP AFS Baird Europe



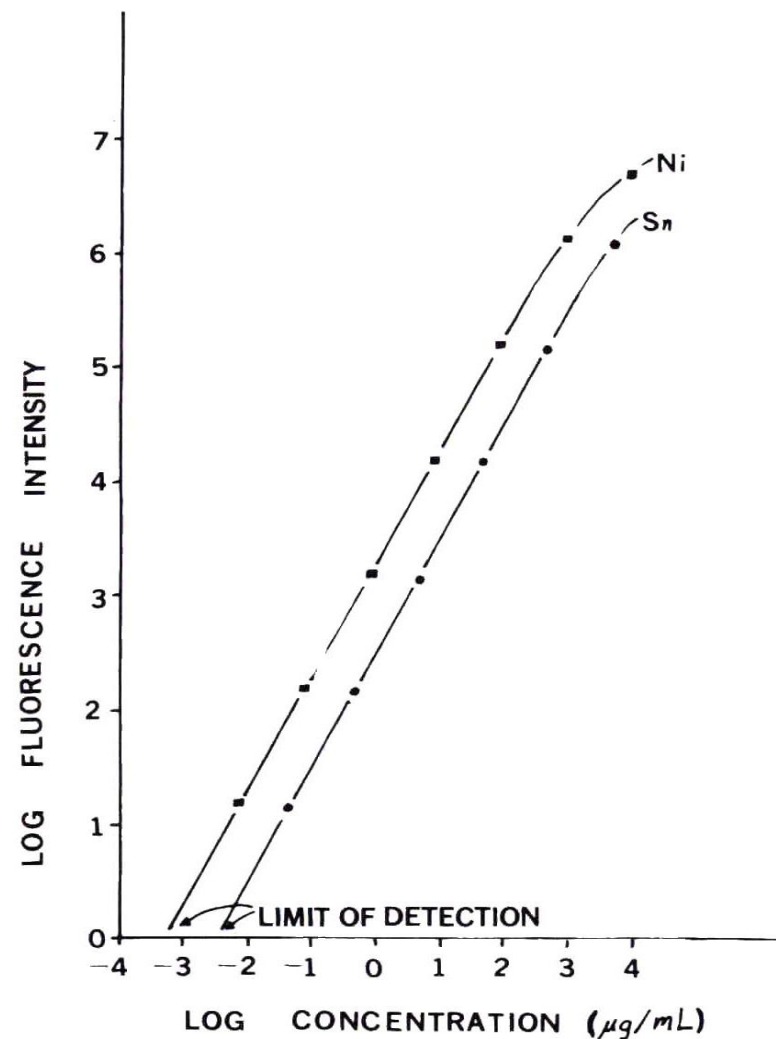
Schematický diagram LIF spektrometru



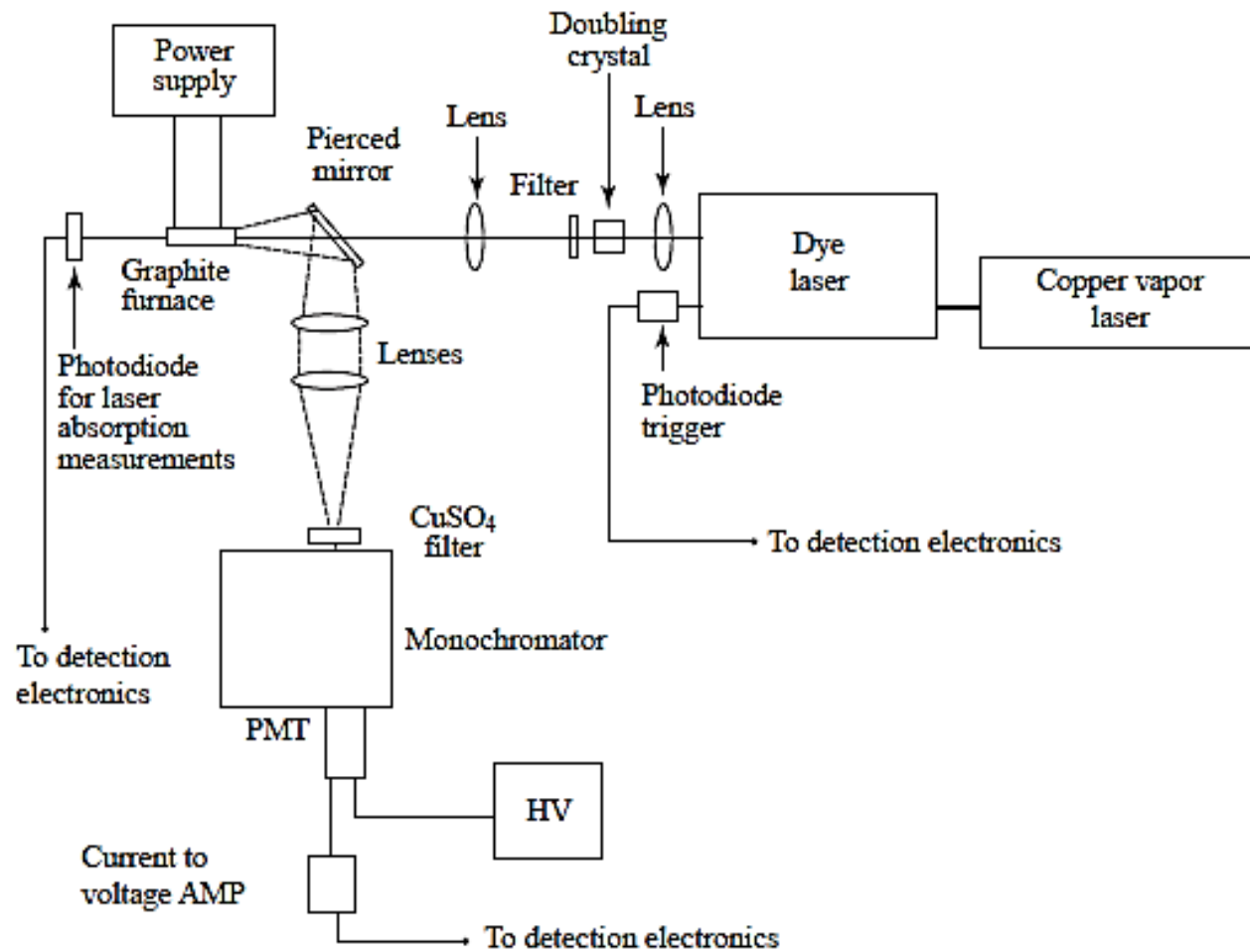
Schematic diagram of laser-excited atomic fluorescence flame spectrometry system:
 A, N₂ laser; B, dye laser; C, dye laser control unit; D, vacuum pump; E, N₂ laser power supply; F, trigger source; G, beam expander; H, panel; I, diaphragm; J, burner/nebulizer; K, light trap; L, light trap; M, diaphragm; 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

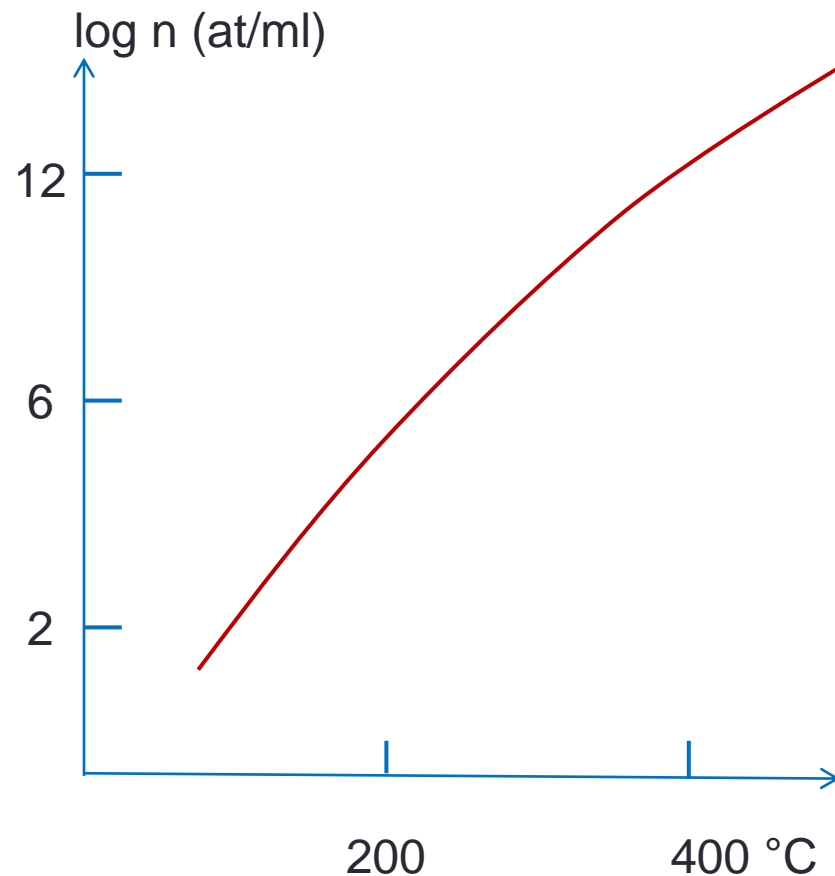


LIF - ETA

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

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



Fotonásobiče - rušivé vlivy

- **Teplota** – termoemise z fotokatody – chlazení na -20°C až -40°C u multialkalických katod, na -160°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 Δf :

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

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:

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

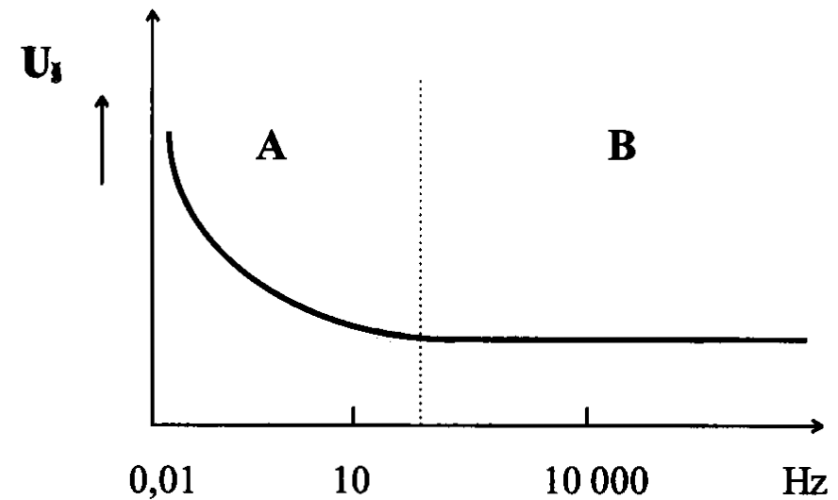
Frekvenční spektrum šumu

- 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 znatelně menší amplitudu než impuls vyvolaný fotonem. Pokud využíváme režim čítání fotonů, nastavíme komparátor tak, aby na tyto menší impulsy nereagoval.

