



# Spektrografie

## Klasická spektrální analýza

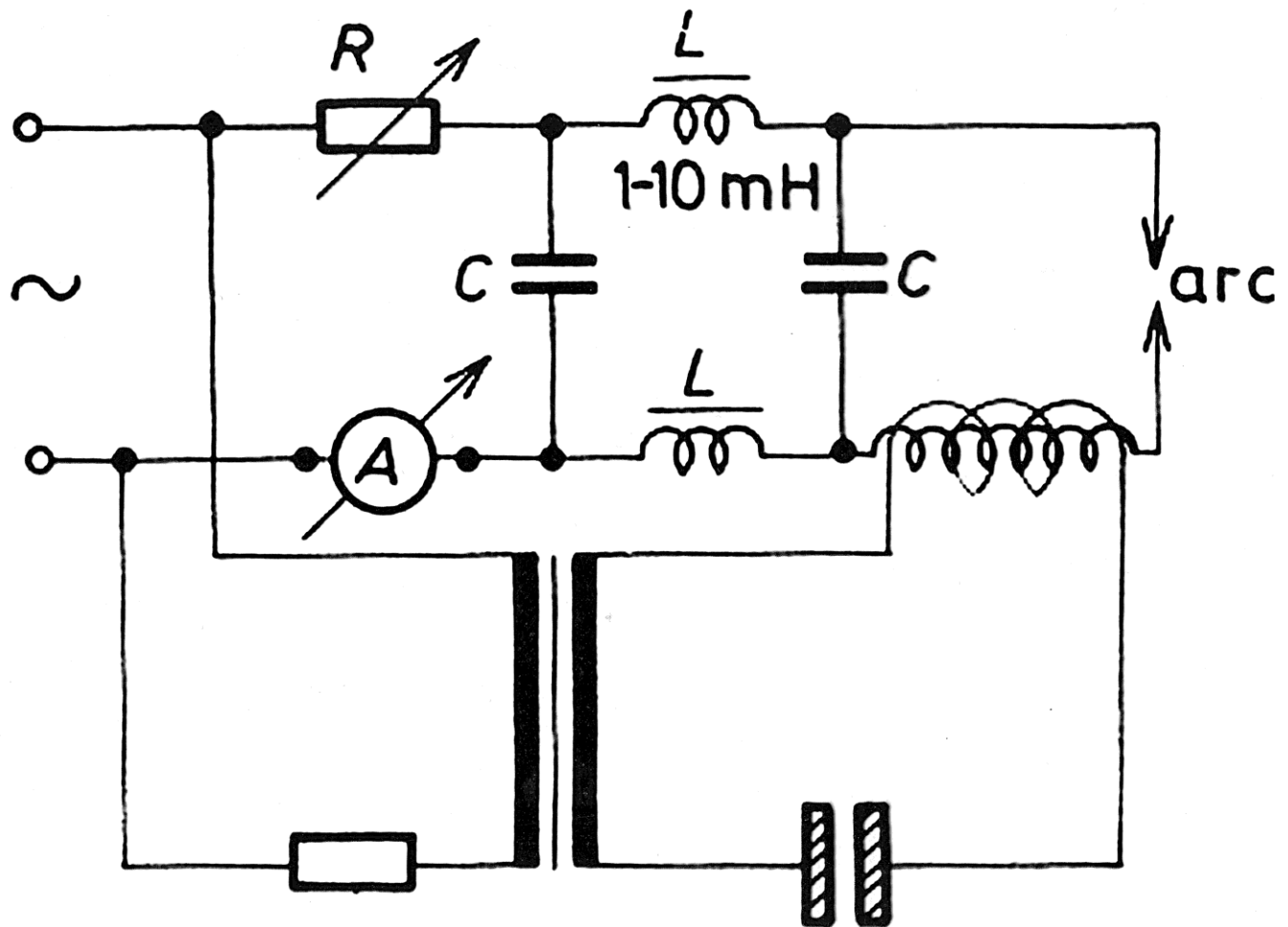
# Budící zdroje spekter

- Jako budící zdroj slouží plazma elektrického výboje, kdy se výkon generátoru mění v plazmatu na teplo, ionizační a budící práci a zářivou E.
- V praxi se spektrografie používá v „hutní analytice“ – analýza železa, ocelí, slitin apod.
- Budící zdroje:
  - Elektrický oblouk: střídavý nebo stejnosměrný.
  - Elektrická jiskra: nízko či vysokonapět'ová.
  - Laserové buzení.
  - Výboje za sníženého tlaku (např. doutnavý výboj).

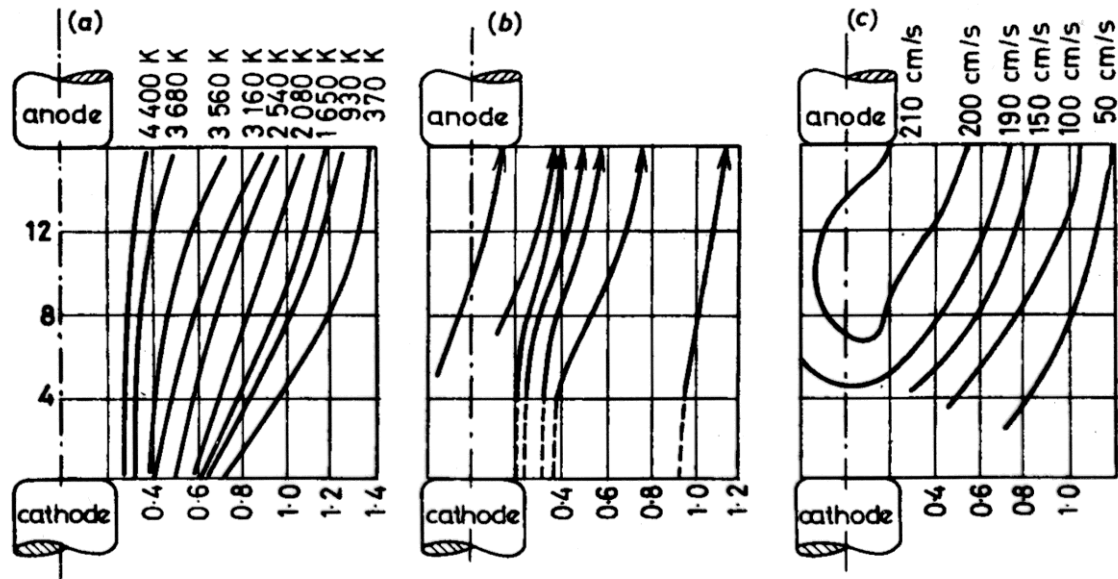
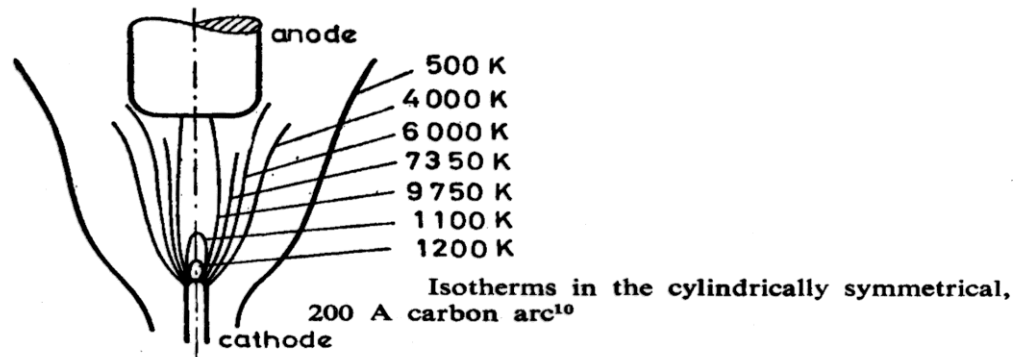
# Obloukový výboj (AD - Arc Discharge)

- Stabilní elektrický výboj s vysokou proudovou hustotou (2-30A);  $T \approx 3-8$  kK.
- Teplotu je možno regulovat přidavkem spektrálního pufru, který současně zlepšuje rovnoměrnost těkání vzorku.
- Stejnoseměrný oblouk probíhá I výboj o napětí 50-100V.
- Strídavý oblouk – přerušován asi 100x za s, napětí 2-5000V, aby při změnách polarizace elektrod docházelo znovu k zažehnutí oblouku.
- Dochází ke značnému transportu vzorku do výboje  $\Rightarrow$  vyšší koncentrace prvků v plazmatu  $\Rightarrow$  vyšší citlivost.
- Stabilita výboje je nízká  $\Rightarrow$  horší opakovatelnost  $\Rightarrow$  vhodný pro kvalitativní a semikvantitativní analýzu.
- Elektrody grafitové (výborná vodivost, bez kontaminací).
- Vzorek rozemletý na prášek smíchan s C.
- Roztoky se budí nasáklé v porézních hmotách nebo ve formě odparků v grafitovém prášku.

# Obloukový generátor



# Stejnoseměrný oblouk - grafit

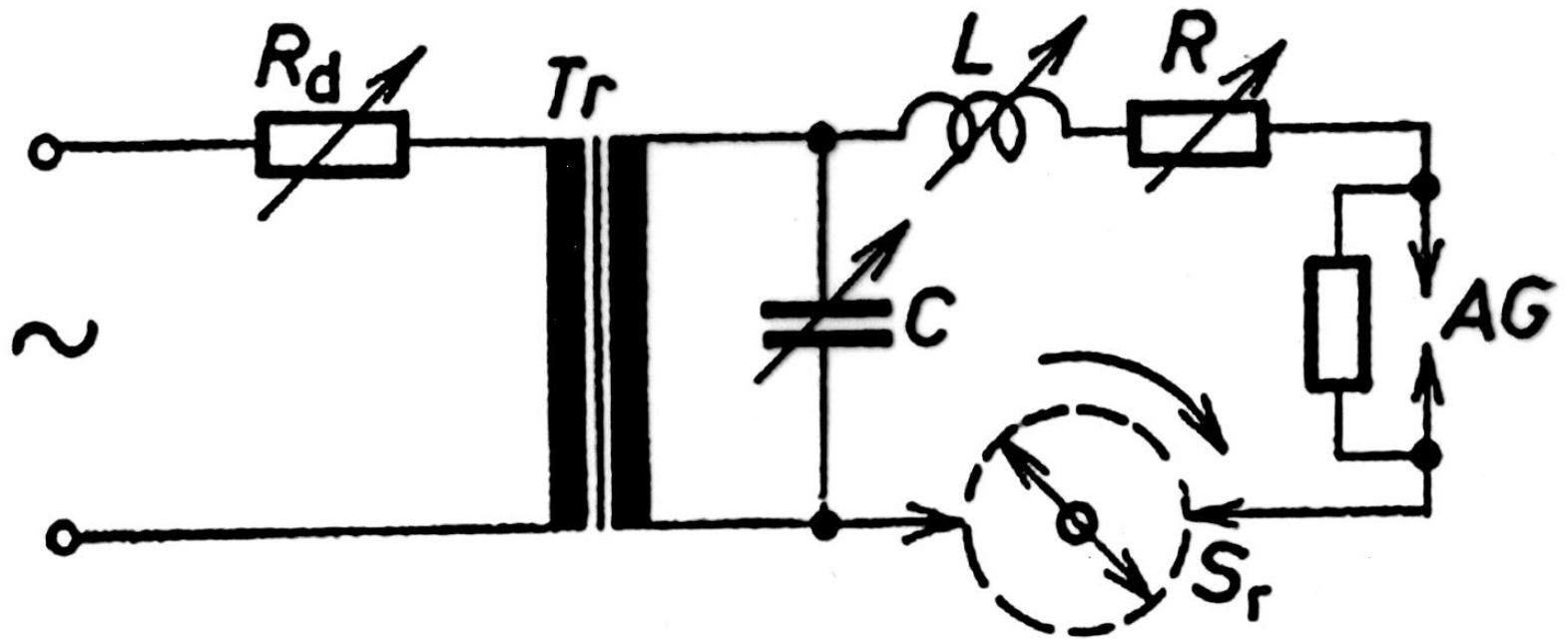


(a) Isotherms in the 10 A direct current carbon arc, (b) direction of arc convection currents, and (c) velocity of the convection currents<sup>4-5</sup>

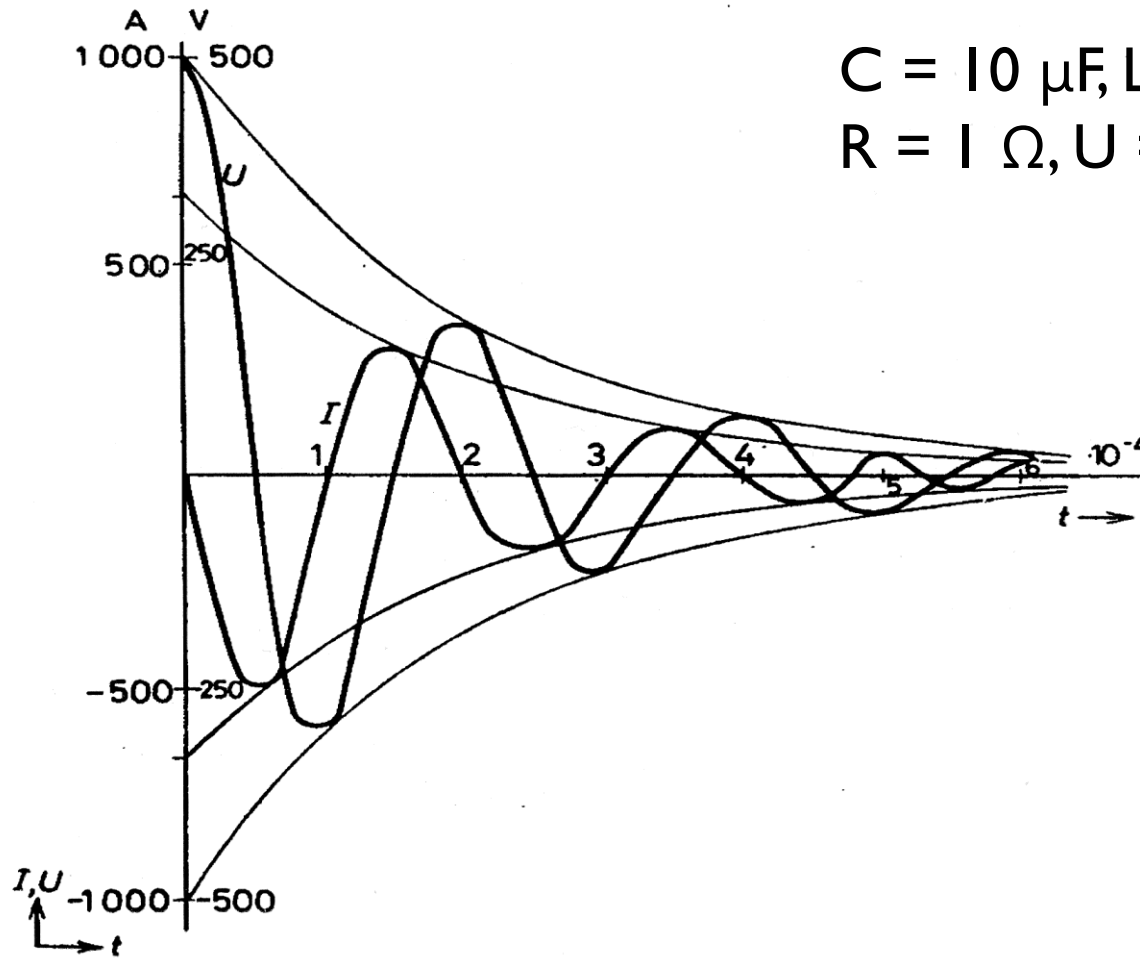
# Jiskrový výboj (SD – Spark Discharge)

- Přerušovaný střídavý výboj s vysokým napětím a relativně nízkou průměrnou proudovou hustotou. V iniciační fázi proudy 100-1000 A a  $T \approx 30000$  K (elektrody však zůstávají studené).
- Z pracovní elektrody se při výboji odpaří nepatrné množství vzorku, který se ve výboji atomizuje a excituje.
- Vykazuje velmi dobrou stabilitu a opakovatelnost. Citlivost je nižší vzhledem k nižší koncentraci prvků ve výboji. Jiskrový výboj je vhodnější pro kvantitativní analýzu.
- SD je standardní metoda pro analýzu kovových vzorků, vzorek je elektrodou, protielektroda z W nebo C.
- Napětí: NN jiskra 300-500 V, VN jiskra 10-20 kV.
- V Ar atmosféře možná analýza ve vzdálené UV oblasti a stanovení P, S, C, B, H, O, N.

# Feussnerův jiskrový generátor



# Časový průběh $I$ , $U$ v jiskře

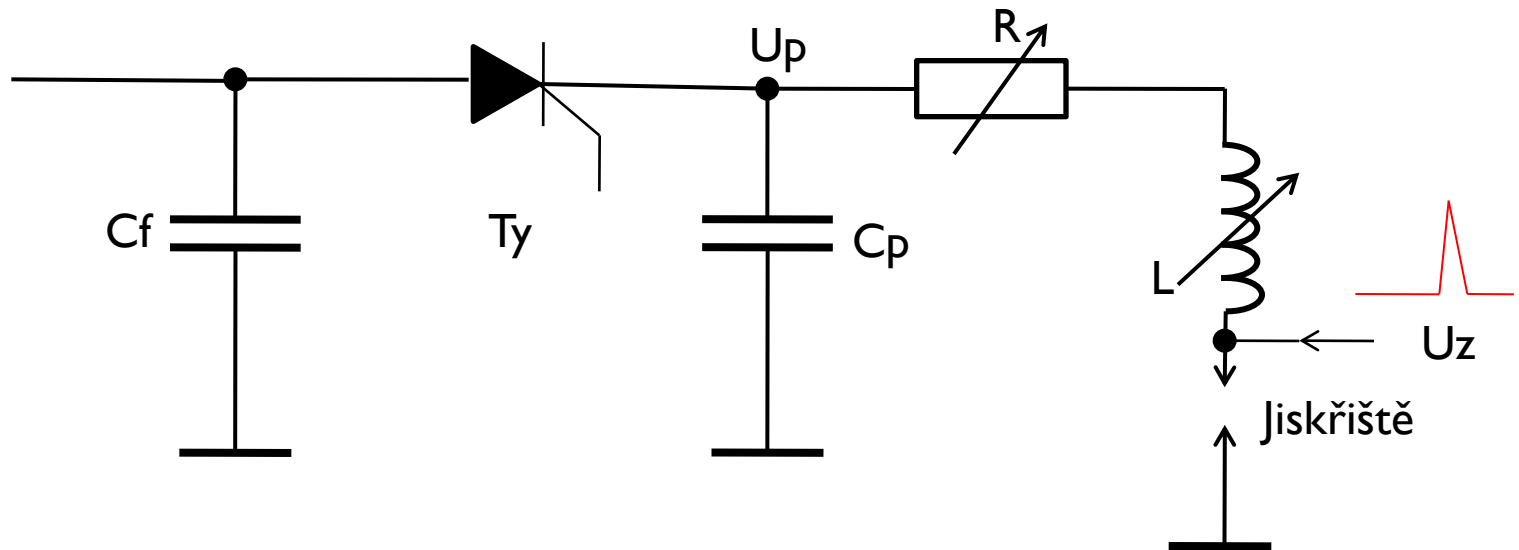


$$C = 10 \mu\text{F}, L = 10 \mu\text{H}, \\ R = 1 \Omega, U = 1 \text{ kV}$$



# Řízený oblouk

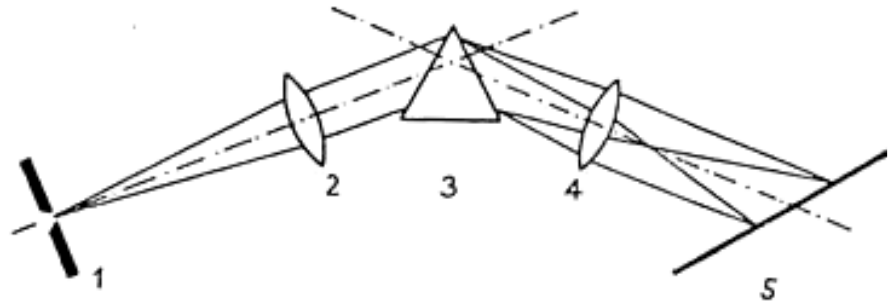
- Řízený oblouk se řadí k SD): elektronicky stabilizovaný oblouk s řízenou opakovací frekvencí 10 - 1000 Hz. Nejrozšířenější buzení spojující výhody obloukového a jiskrového výboje.



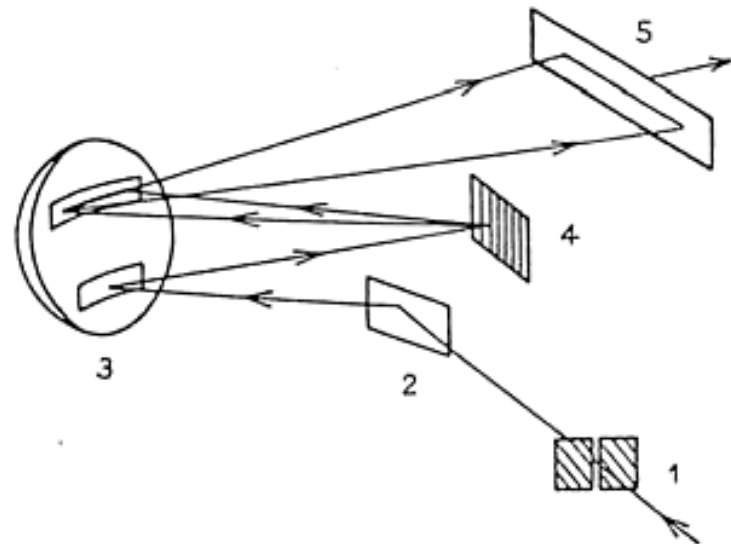
$$U_p = 100 - 1000\text{V}, R = 0 - 20\Omega, C_p = 10 - 100 \mu\text{F}, \\ U_z = 5 - 15 \text{ kV}, t = 1 - 10 \mu\text{s}, f = 50 - 1000 \text{ Hz}$$

# Uspořádání emisních spektrografů

Hranolový spektrograf Q-24 Zeiss  
1 – vstupní štěrba, 2 – kolimátor,  
3 – hranol, 4 – objektiv,  
5 – spektrální deska



Mřížkový spektrograf PGS-2 Zeiss  
1 – vstupní štěrba, 2 – pomocné  
zrcátko, 3 – kolimační a fokuzační  
zrcadlo, 4 – mřížka, 5 – fotografická  
deska

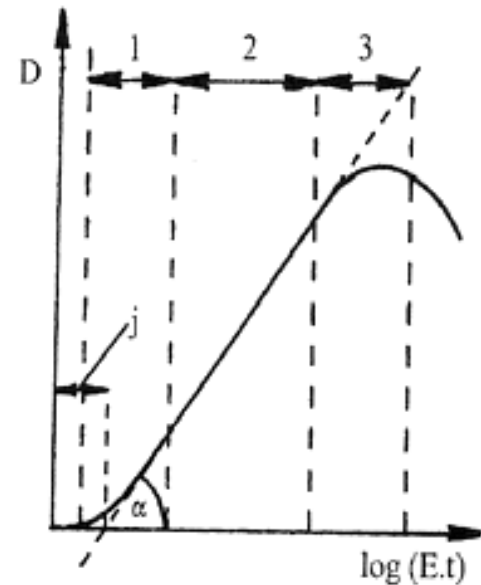


# Fotografická detekce

- Celé spektrum je snímáno na fotografickou desku nebo film, které je nutno chemickou cestou vyvolat a pak vyhodnocovat.
- Záření dopadající na citlivou foto vrstvu vyvolává fotochemickou reakci AgBr přítomného ve vrstvě.
- Výhody: nízká cena, simultánní záznam (současně probíhá i integrace signálu), data trvale k dispozici, extrémní záznamová kapacita (až 80 GB na jedné desce), možnost dlouhé expozice  $\Rightarrow$  je možné měřit i nízké intenzity záření.
- Nevýhody: časová náročnost – vyvolávání, použitelnost pouze pro kvalitativní a semikvantitativní analýzu, rozdílná citlivost
- pro různé vlnové délky:
  - Pro  $\lambda < 240$  nm přídavek luminiscenčních činidel.
  - Pro  $\lambda > 500$  nm přídavek barviv do fotografické emulze.

# Fotografická deska

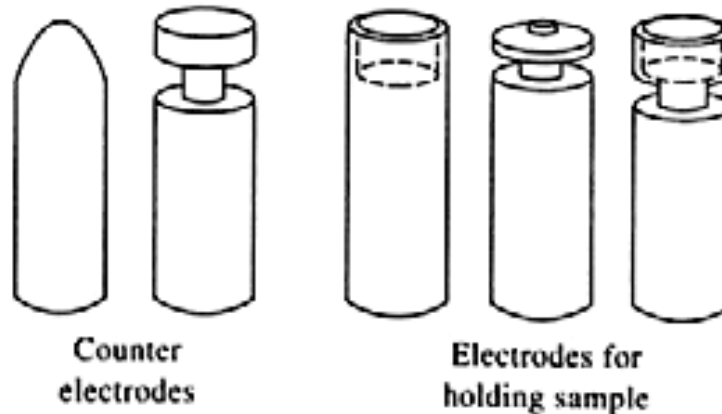
- Zčernání spektrální čáry  $D = \Phi_0 / \Phi$ , kde  $\Phi_0$  – zářivý tok procházející neexponovanou částí emulze,  $\Phi$  – zářivý tok procházející emulzí v místě čáry
- Hodnota  $D$  závisí na osvětlení desky  $E$  a na době působení záření  $t$ .



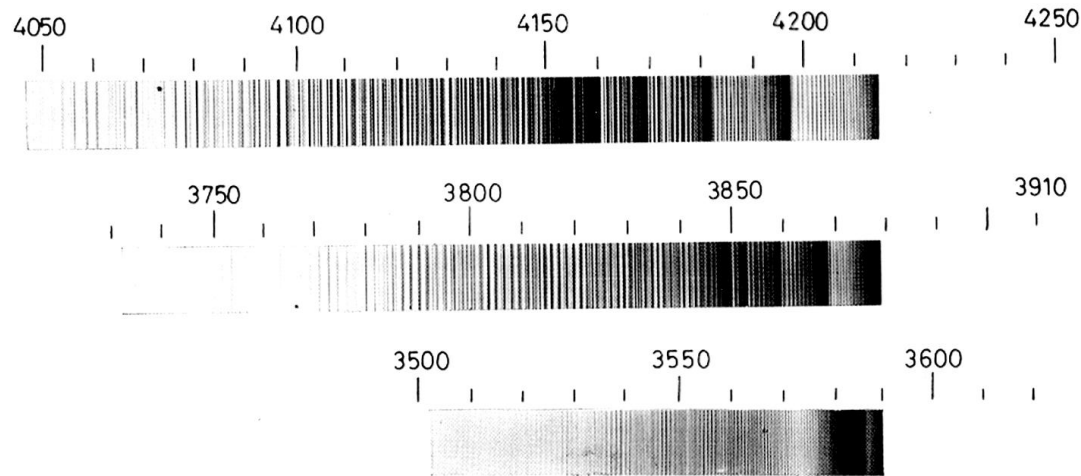
- 1 – oblast podexpoze
- 2 – normální osvit
- 3 – oblast přexpoze

# Pracovní elektrody - oblouk

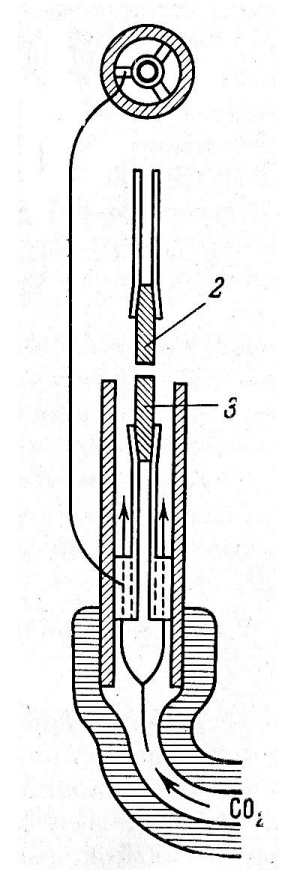
- Grafitové elektrody: C sublimuje až při vysoké teplotě  $\Rightarrow$  ve zdroji nezpůsobuje interference kromě výskytu CN pásů při analýze na vzduchu. Při analýze v Ar nebo  $\text{CO}_2$  atmosféře je bez interferencí.



# Kyanové pásy



Při práci ve vzduchu s grafitovými elektrodami je v oblasti 350 – 425 nm obtížná, nebo i nemožná analýza. Je možné použít ochrannou atmosféru nebo elektrody z jiného materiálu s pokud možno jednoduchým spektrem (Cu, Ag, Al...)



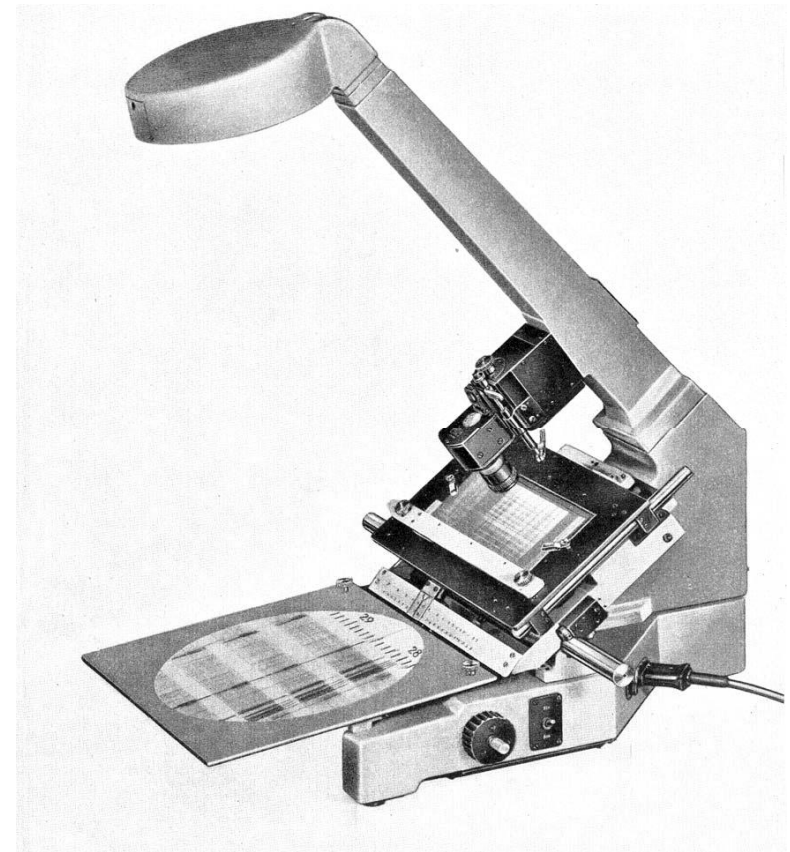
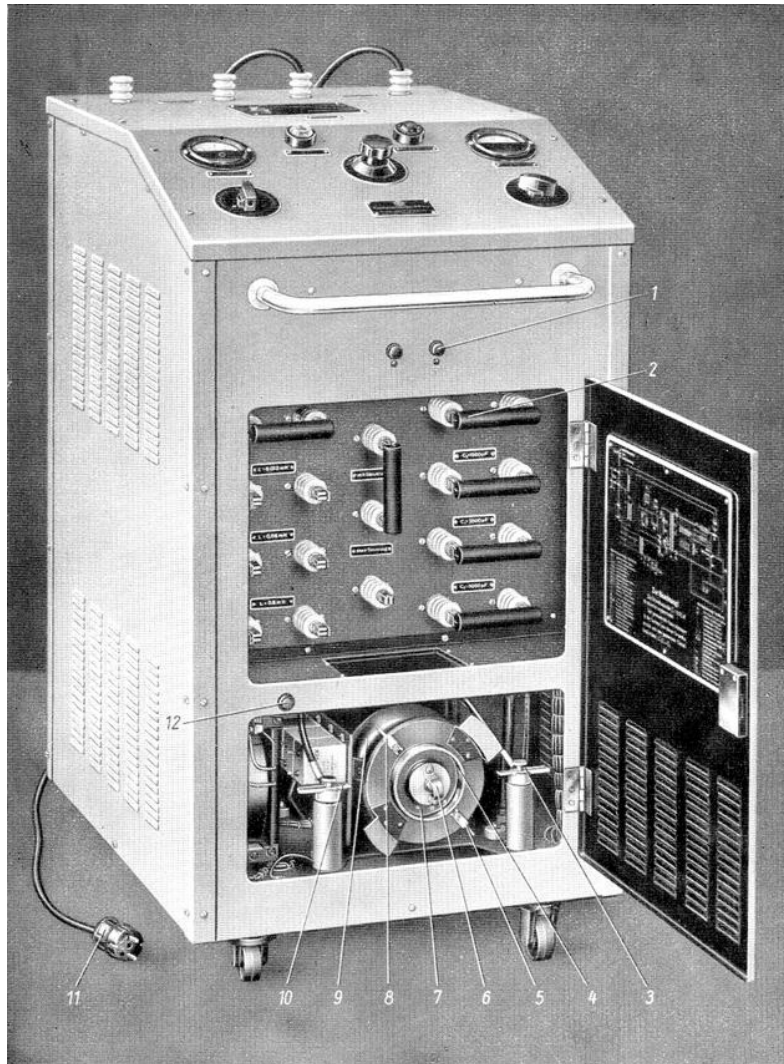
uspořádání pro ofukování elektrod proudem oxidu uhličitého

# Kvalitativní spektrální analýza

- Identifikace spektrálních čar
  - změření vlnové délky z polohy čáry na fotografické desce komparátorem a porovnání s atlasem spekter (až 100 000 tabelovaných čar – Harrison). Kalibrace vlnových délek spektrem etalonu (obvykle Fe).
  - Vyhodnocovací šablony s nasnímaným spektrem etalonu a zakreslenými polohami nejintenzivnějších čar prvků pro obloukové a jiskrové spektrum.
  - Spolehlivý důkaz prvku při nalezení alespoň tří čar dokazovaného prvku.
- Meze detekce 1 ng – 1 mg prvku v elektrodě.
- Současný důkaz cca 60 prvků.

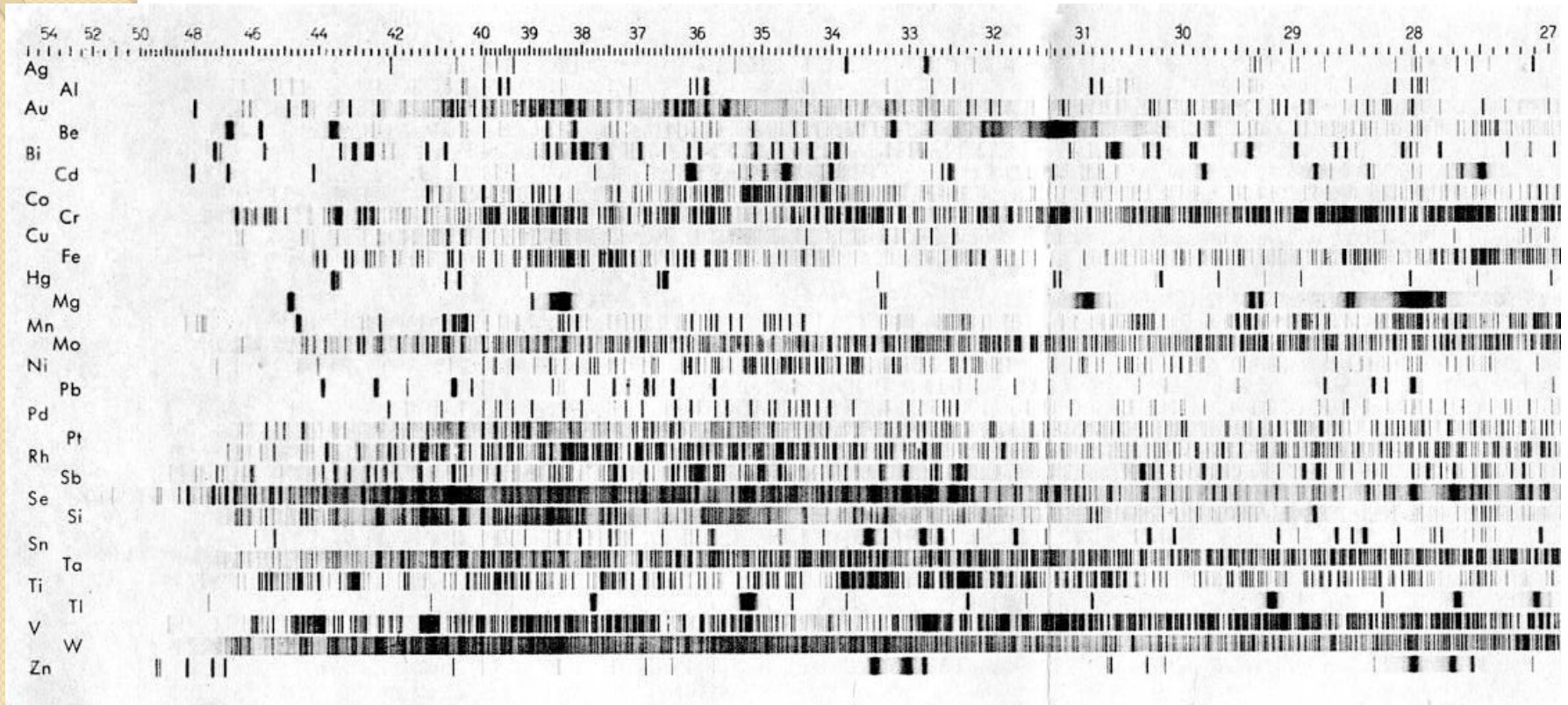
# Generátor FF20

## Projektor spekter SP2

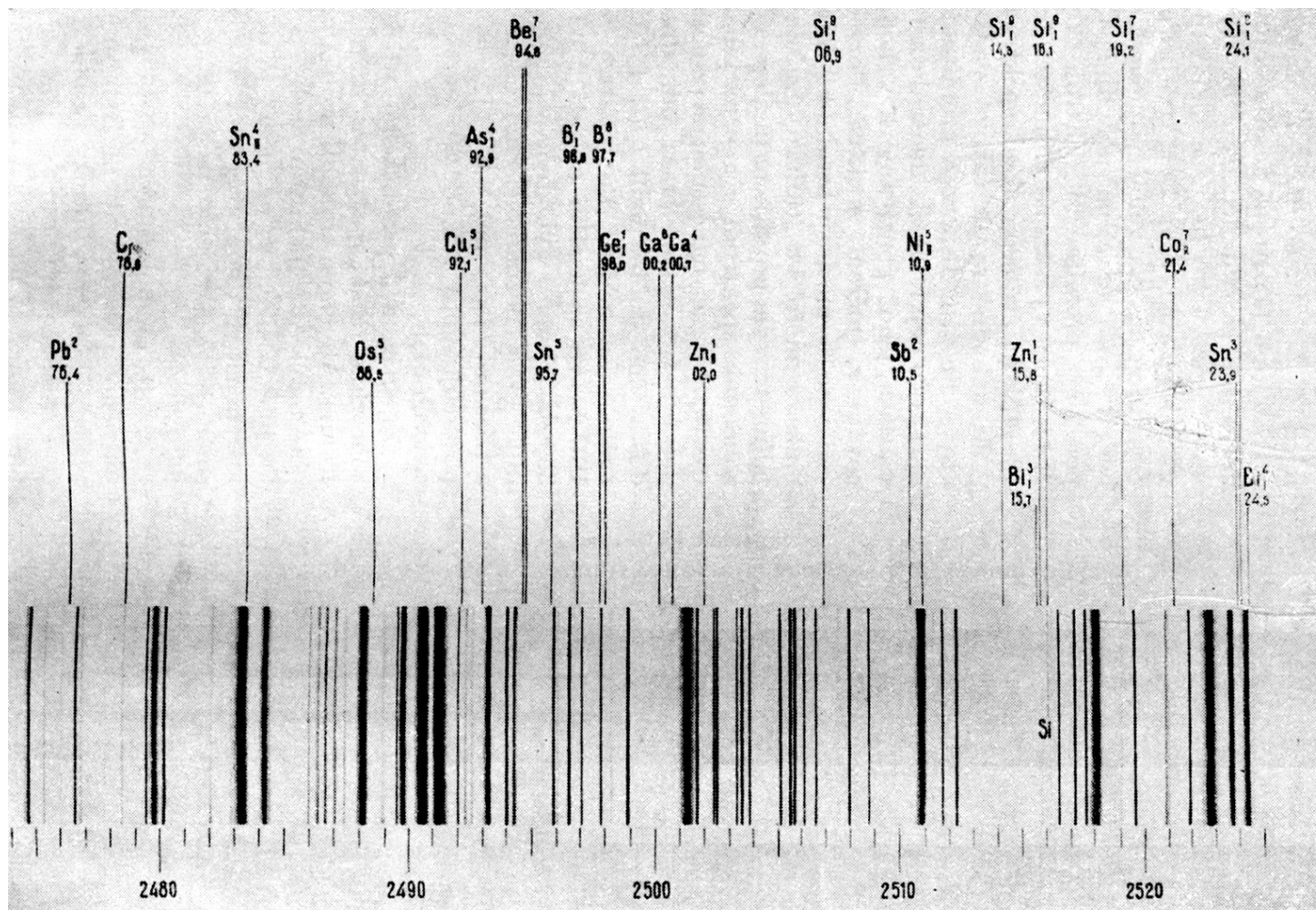




# Funkenspektren von 29 Elementen



# Spektrální atlas



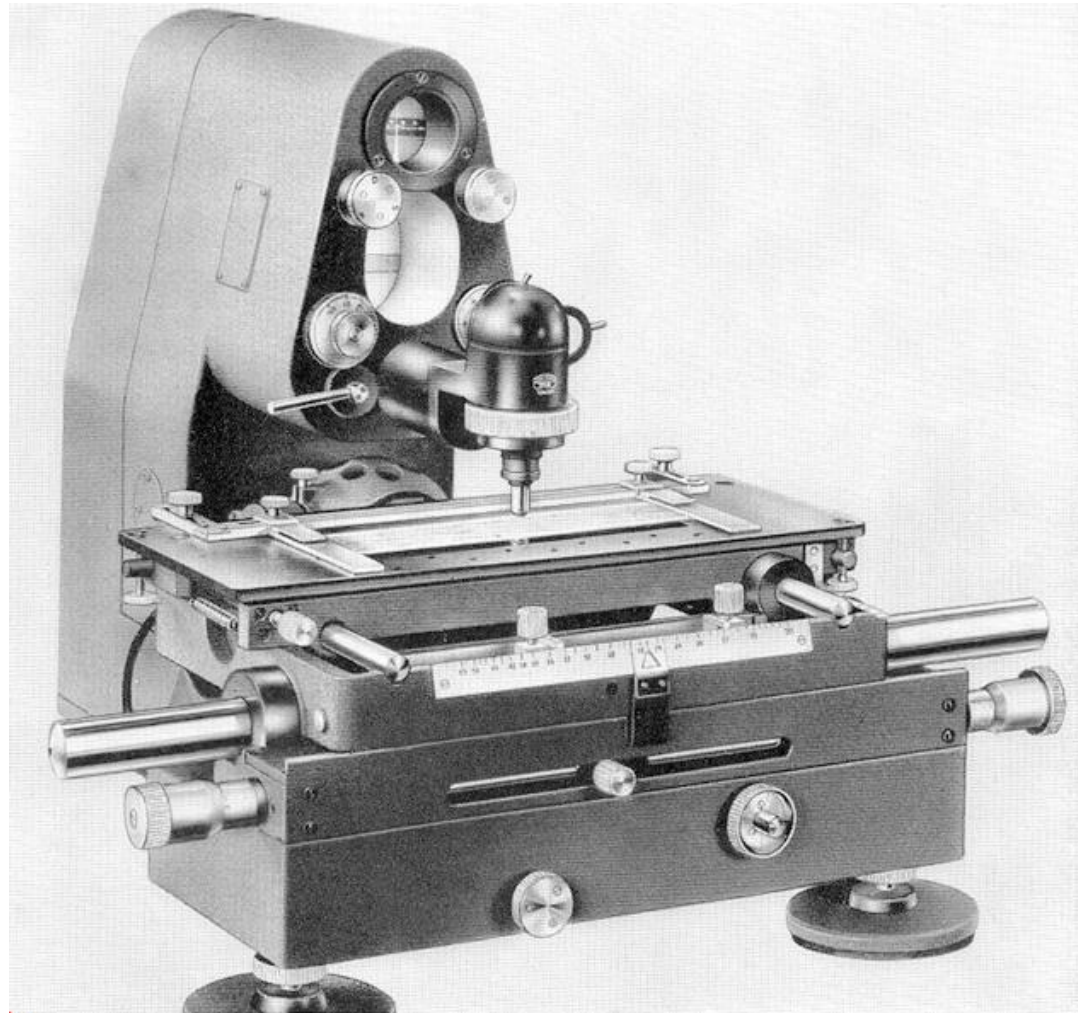
# Semikvantitativní spektrální analýza (RSD 20-50%)

- Metoda posledních čar
  - pro řádové odhady obsahu prvků podle identifikace posledních čar pro různé koncentrace prvku ve vzorku (% , ppm...)
- Metoda přímého porovnání spektra
  - porovnání se spektry standardů se známými obsahy stanovovaných prvků v podobné matici jako má vzorek
  - používá se řada standardů s obsahy analytu odstupňovanými v poměru 1:2 až 1:10

# Semikvantitativní spektrální analýza (RSD 10-20%)

- Metoda homologických párů
  - převážně pro analýzu kovových slitin, kdy se spektrum stanovovaného prvku vztahuje ke spektru vnitřního standardu (obvykle matriční prvek).
  - dvojice čar matričního a stanovovaného prvku se stejnou intenzitou pro danou koncentraci se nazývá homologický pár.
  - homologické páry pro různé slitiny jsou tabelovány.
  - ze spektra je možné přímo určit koncentraci analytu bez standardů.

# Schnellphotometer



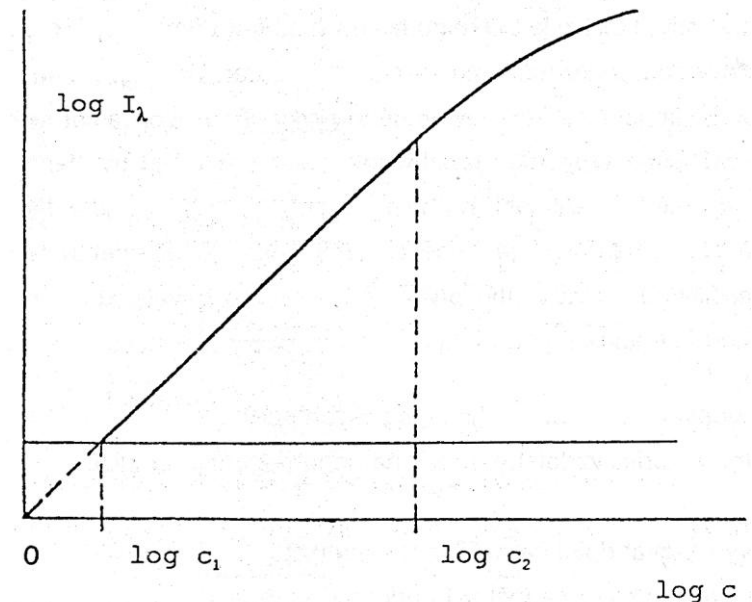
# Kvantitativní spektrální analýza

Závislost intenzity spektrální čáry na koncentraci popisuje Lomakinův vztah:

$$I = a \cdot c^b; \log I = \log a + b \cdot \log c$$

**a** ... souvislost mezi **c** prvku ve vzorku a výboji, **b** ... popisuje samoabsorpci.

Lomakinův vztah v logaritmické formě poskytuje závislost, která je v určitém rozsahu koncentrací lineární (tzn. že faktory **a** a **b** jsou v tomto rozsahu koncentrací konstantní).



Závislost intenzity spektrální čáry  $I_\lambda$  o vlnové délce  $\lambda$  na koncentraci  $c$  stanovovaného prvku

# Kvantitativní analýza

- Pro eliminaci fluktuace signálu se používá častěji poměrových intenzit  $\Delta Y$ , kdy se intenzita příslušné čáry vztahuje k intenzitě matričního prvku nebo vnitřního standardu. Obdoba Lomakinova vztahu v logaritmické formě má pak tvar:

$$\Delta Y = \log \frac{I_x}{I_R} = k_1 + k_2 \log \frac{c_X}{c_R} = k_1 + k_2 \log c'$$

kde  $I_x$ ,  $c_x$  je intenzita čáry, resp. koncentrace analytu,  $I_R$ ,  $c_R$  je intenzita čáry, resp. koncentrace standardu,  $k_1$  a  $k_2$  jsou konstanty a  $c'$  je relativní koncentrace analytu

# Faktory ovlivňující emisi ( $I_\lambda, Y$ )

- Přejechod pevná – plynná fáze
  - vazba prvků v matrici vzorku, struktura vzorku, těkavost matrice
  - různá těkavost prvků (Cd...Ta)
  - spektrochemické přísady, např. halogenidy (tvorba těkavých sloučenin), dusičnany (tvorba netěkavých oxidů)....
  - destilační metody (Hg, Se)
  - teplota výboje a elektrod
- Excitace a ionizace
  - složení matrice
  - spektrální tlumiče (snížení teploty, ionizace, excitace) – alkalické kovy
  - parametry budících zdrojů (oblouk, jiskra...)
- Snížení ovlivnění
  - metoda spektrálních energií:  $\int_0^t I_\lambda dt = f(c)$
  - metoda vnitřního standardu



# Výběr vnitřního standardu (srovnávacího prvku) $\underline{z}$ k analytu $\underline{x}$

- Stejná těkavost  $\underline{z}$  a  $\underline{x}$  v dané matrici
- Malý rozdíl atom. hmotnosti  $y$  a  $x$
- Čáry stejného typu (atomové, iontové)
- Podobné budící a ionizační potenciály
- Vlnové délky čar  $\underline{z}$  a  $\underline{x}$  blízko sebe
- Podobný vliv budících podmínek na  $\underline{z}$  a  $\underline{x}$
- Metody výběru srovnávacího prvku:
  - rozptylové diagramy
  - vypařovací křivky
  - integrální vztahové křivky
  - vliv vnějších podmínek

# Spektrální interference

- interference čar (matrice, dalších prvků)
  - výběr vhodné instrumentace
  - výběr spektrálních čar
- interference s molekulovými pásy
  - ochranná atmosféra nosné elektrody (grafit)
  - změna materiálu elektrod (Cu, Ag, Al...)
  - zvýšení disperze
- vliv pozadí
  - snížení teploty,
  - zvýšení disperze (intenzita čáry klesá lineárně se zvyšováním disperze, spojitě pozadí s druhou mocninou disperze)
- kolísání podmínek buzení
  - elektronicky řízené generátory