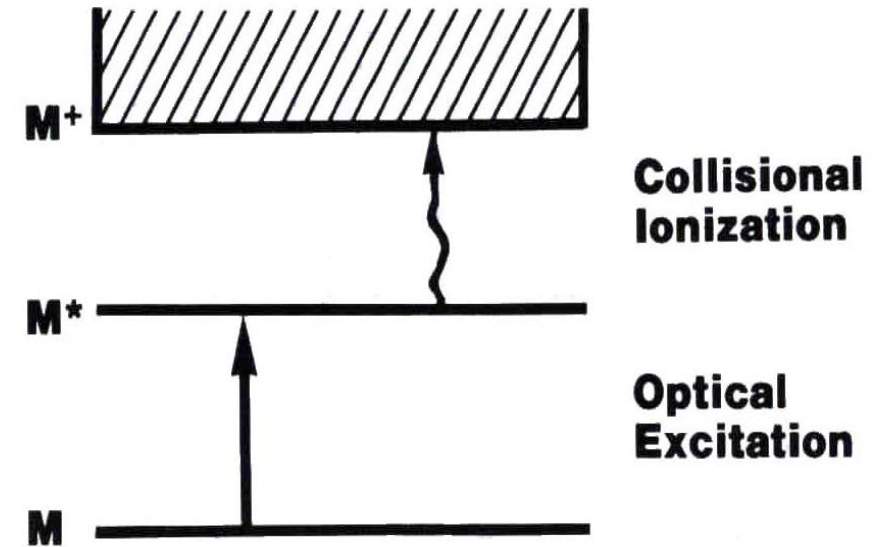


Optogalvanická spektrometrie

Princip metody

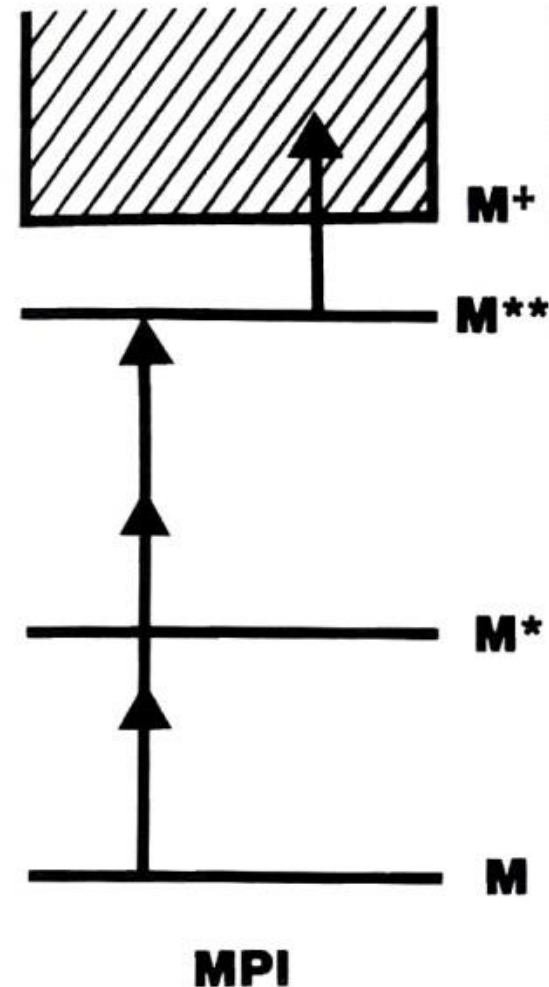
- 1. Optogalvanický efekt** - využívá kombinace excitace atomů **rezonančním zářením** a **srážkové ionizace** částicemi plazmatu (plamene) k selektivní ionizaci stanovovaných prvků.
- 2. Ionizace se měří pomocí vzniklých iontů** a tím nepřímo absorpce záření.
- 3. První experimentální pozorování** provedl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



Multiphoton Ionization

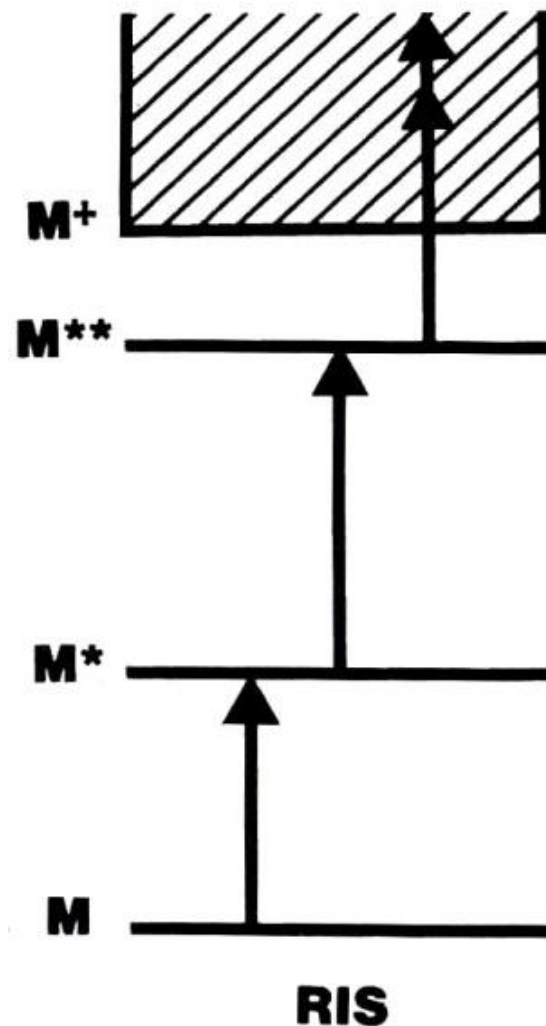
- Ionizace u MPI se dosahuje intenzívním **neselektivním zářením** velmi vysoké intenzity.
- Absorpcí řady fotonů, které excitují atom (molekulu) do **virtuálních energetických stavů** dojde k ionizaci.

NEREZONANČNÍ



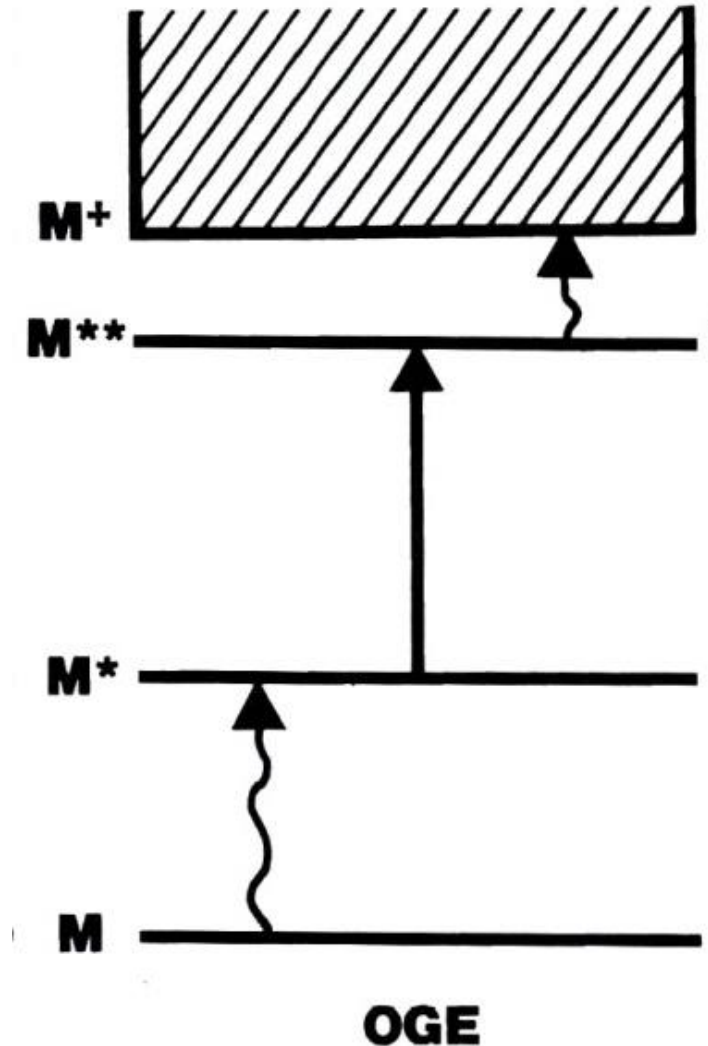
Resonance Ionization Spectroscopy

- 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

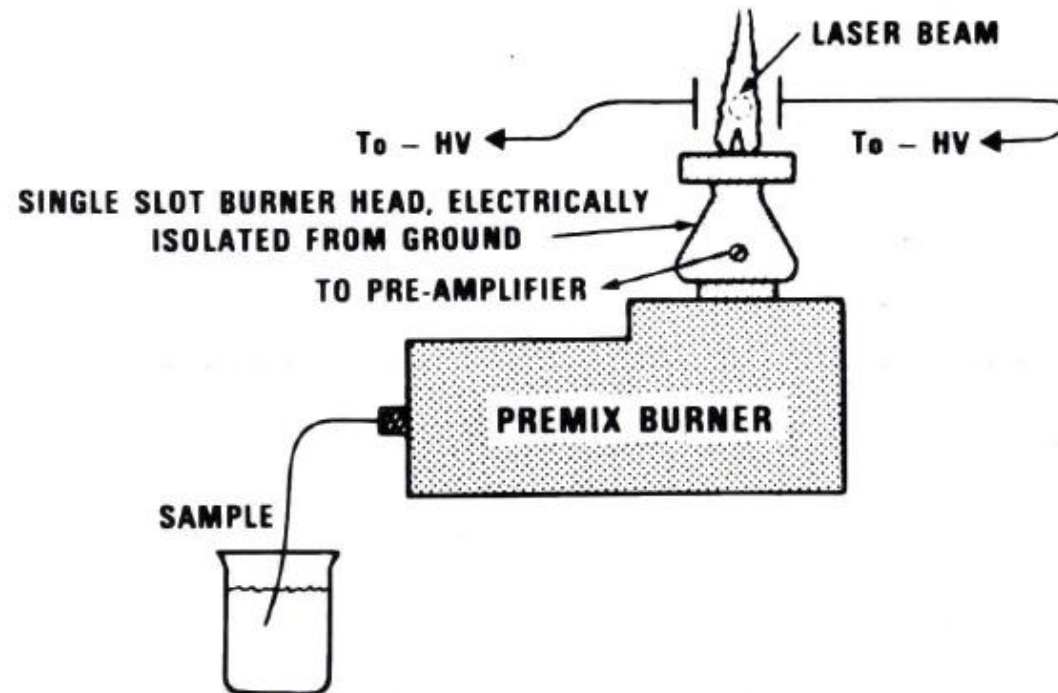
V kyvetách

V duté katodě

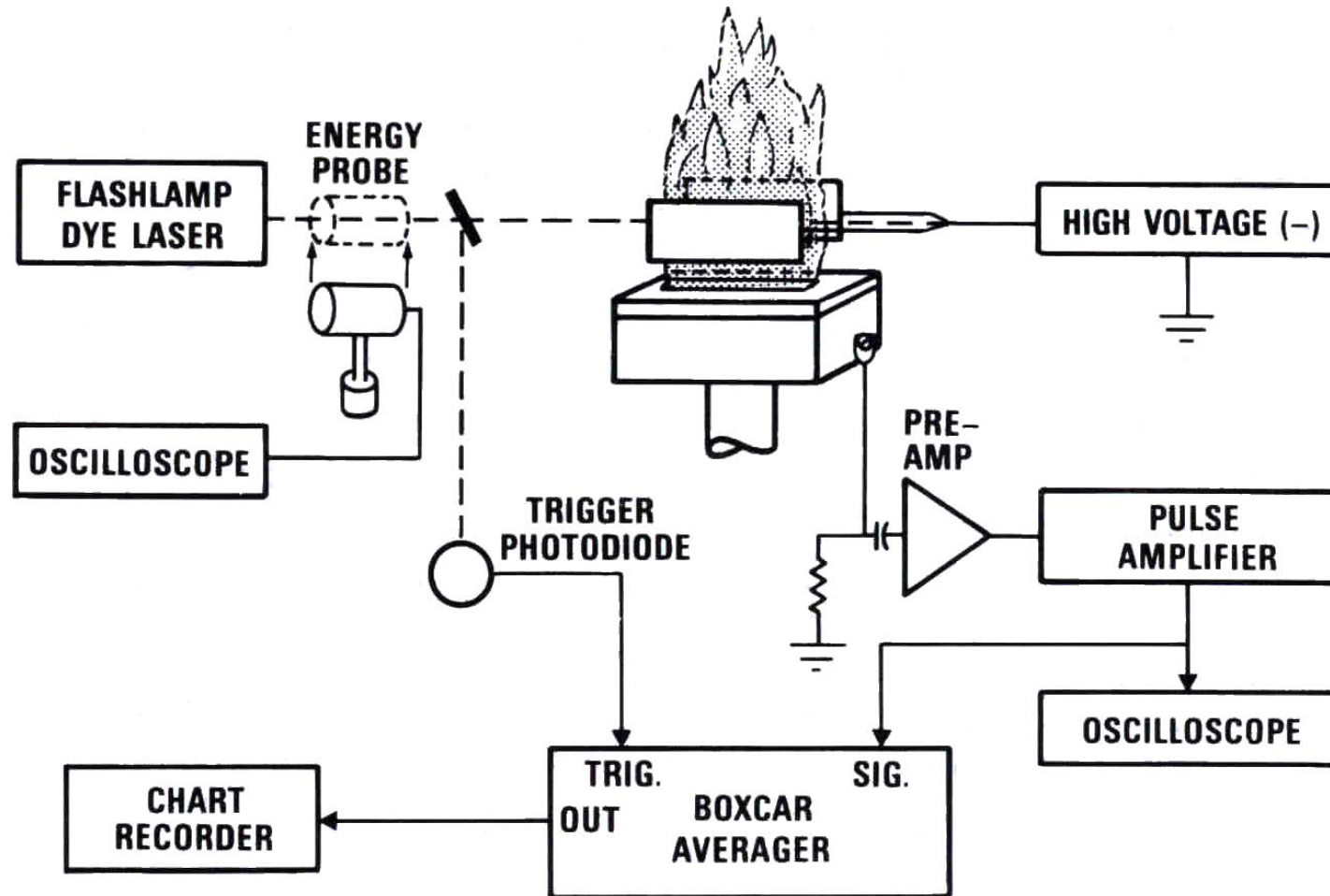
Laser-Enhanced Ionization Spectrometry In Flames

Vysoké napětí na elektrodách – 1000 V, hořák izolovaný od aparatury, připojený na vstup předzesilovače.

Z hořáku (anoda) se odebírá analytický signál.



LEI measurement system

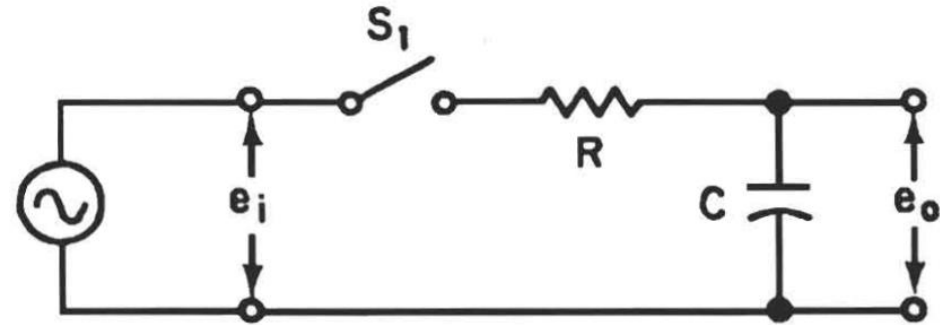


Boxcar integrátor

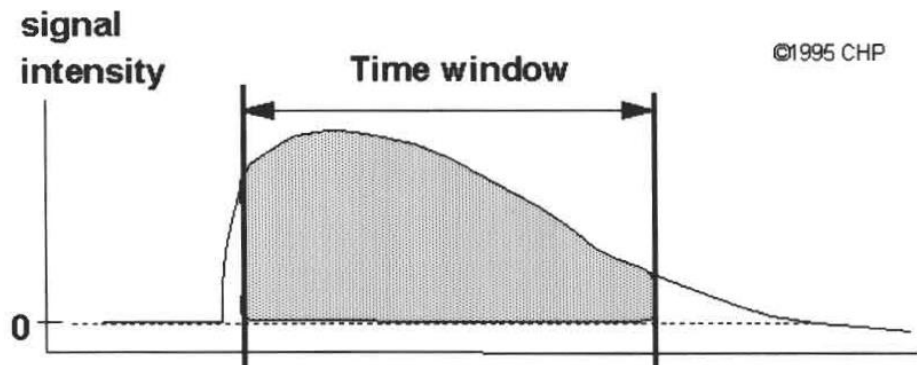
- Také nazývaný **boxcar averager** nebo **gated integrator** je používán především při měření pulzních signálů, především pro zlepšení poměru signál/šum:

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

- SNIR = signal-to-noise improvement ratio
- Poměr t_{gate}/t_{cycle} dosahuje v praxi až 10^{-12} , typicky 10^{-6}
- Dnes **funkce** většiny digitálních osciloskopů !!!

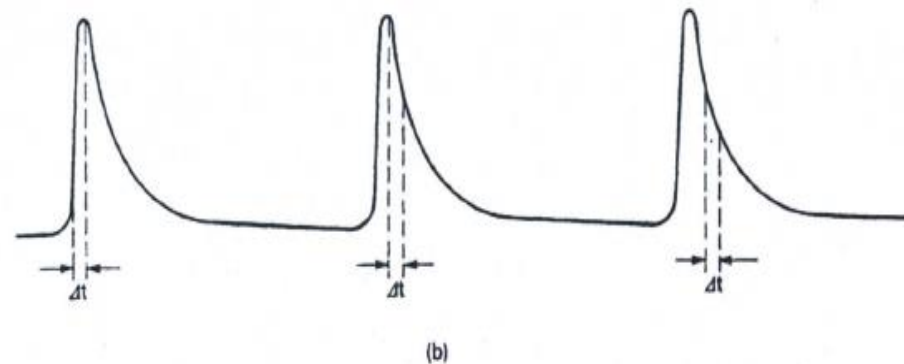
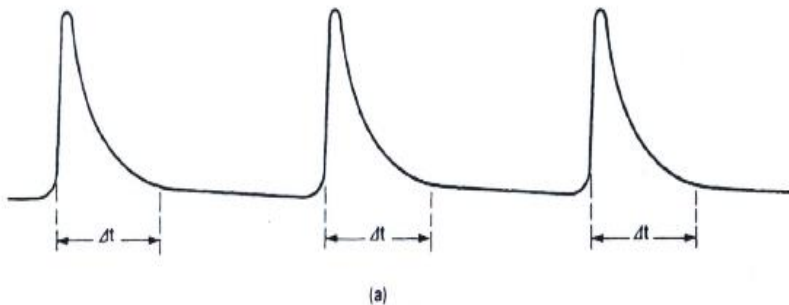


funkce jednoduchého obvodu
(možno využít simulátor elektrických obvodů)



Základní režimy integrátoru

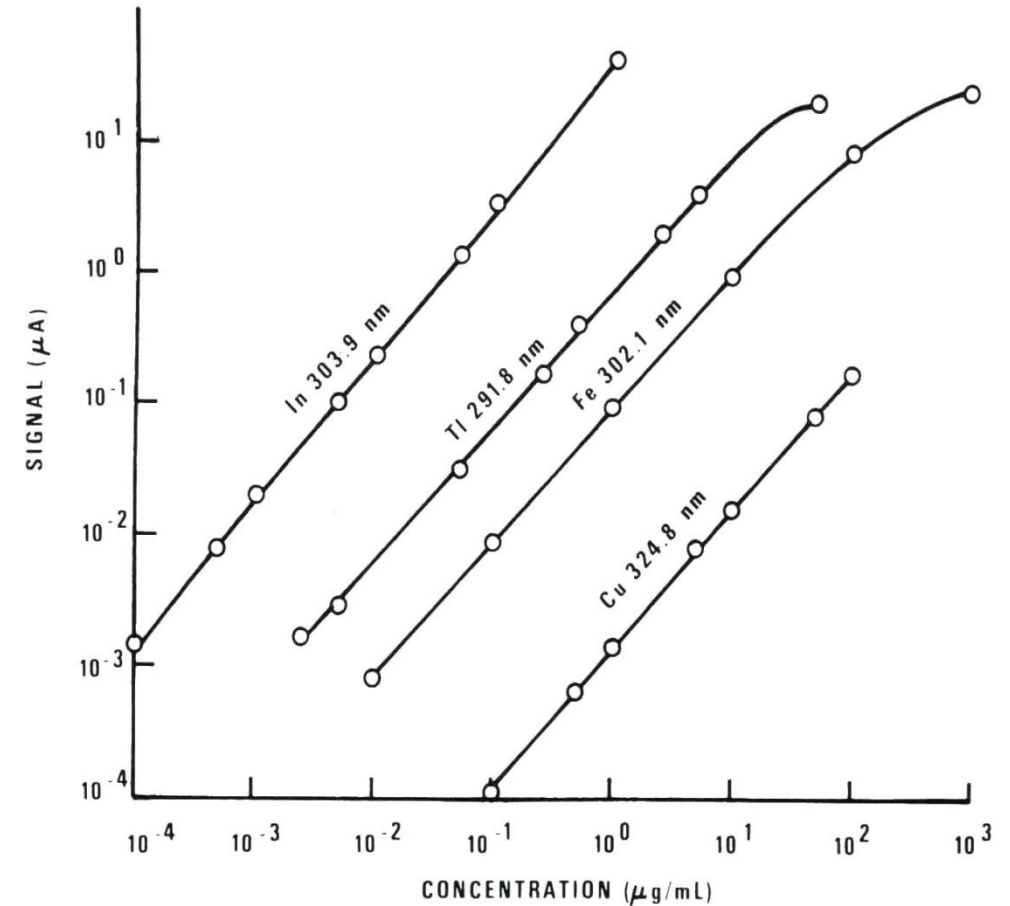
- Integrátor lze použít jako bránu, která propouští periodické signály srovnatelné s **délkou Δt doby trvání pulzu**.
- Synchronizace **vzorkovacího okna** s pulzy řídicími (nebo měřenými)
- Délku otevření brány je možné libovolně nastavovat včetně určení časového posunu vzorkovacího impulsu proti impulsu měřenému.



- V druhém případě probíhá vlastně **skenování v čase průběhu impulsů**.
- Je možné nastavit libovolně široké časové okno pro zvolené **časové rozlišení** průběhu pulzu.

LEI - plamen

- Dynamický rozsah koncentrací
- Lineární koncentrační rozsah je 4 – 5 řádů (neuplatňuje se samoabsorbce)
- Aplikace v praxi na cca 20 prvků



LEI – plamen - LOD

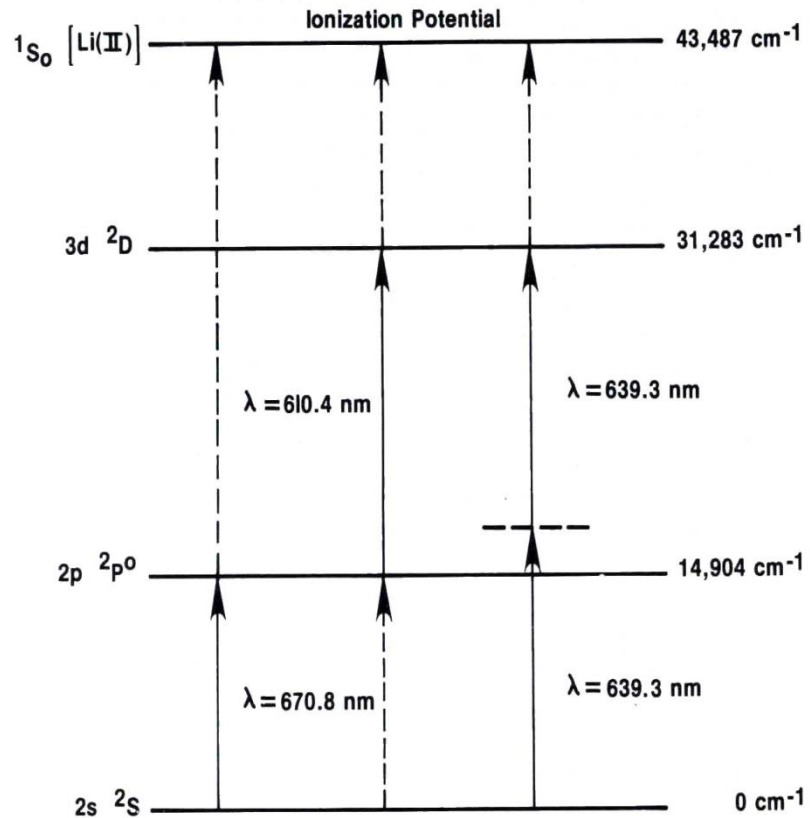


FIG. 9. Partial energy level diagram for Li and detection limits for resonance (670.8 nm), nonresonance (610.4 nm), and two-photon transitions (639.3 nm). LODs are 0.001, 0.012, and 0.4 ng/mL, respectively.

Comparison of Detection Limits (ng/mL)^a

Element	LEI	FAA ^b	FAE ^b	FAF ^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 měřícího záření.
- Použitím **barvivového laseru** pro sodíkovou čáru 589,0 nm bylo $R \cong 60\,000$ ($\Delta\lambda = 0,01\text{ nm}$)
- Při použití komerčního **širokopásmového laseru** byla $R \cong 8700$ – viz obr. ($\Delta\lambda = 0,07\text{ nm}$)

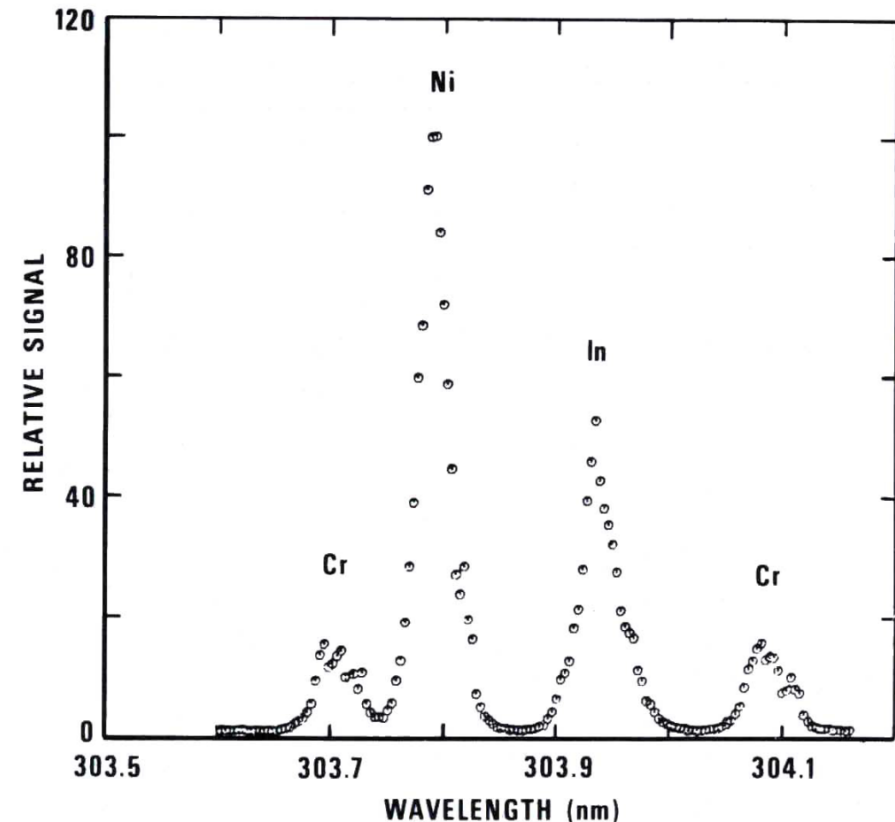


FIG. 7. LEI spectrum of Ni-based alloy near the In analysis line (50, 51). Solution contains 310 $\mu\text{g/mL}$ Ni, 40 $\mu\text{g/mL}$ Cr, and 0.018 $\mu\text{g/mL}$ In.

LEI – absorpce nerezonančních přechodů

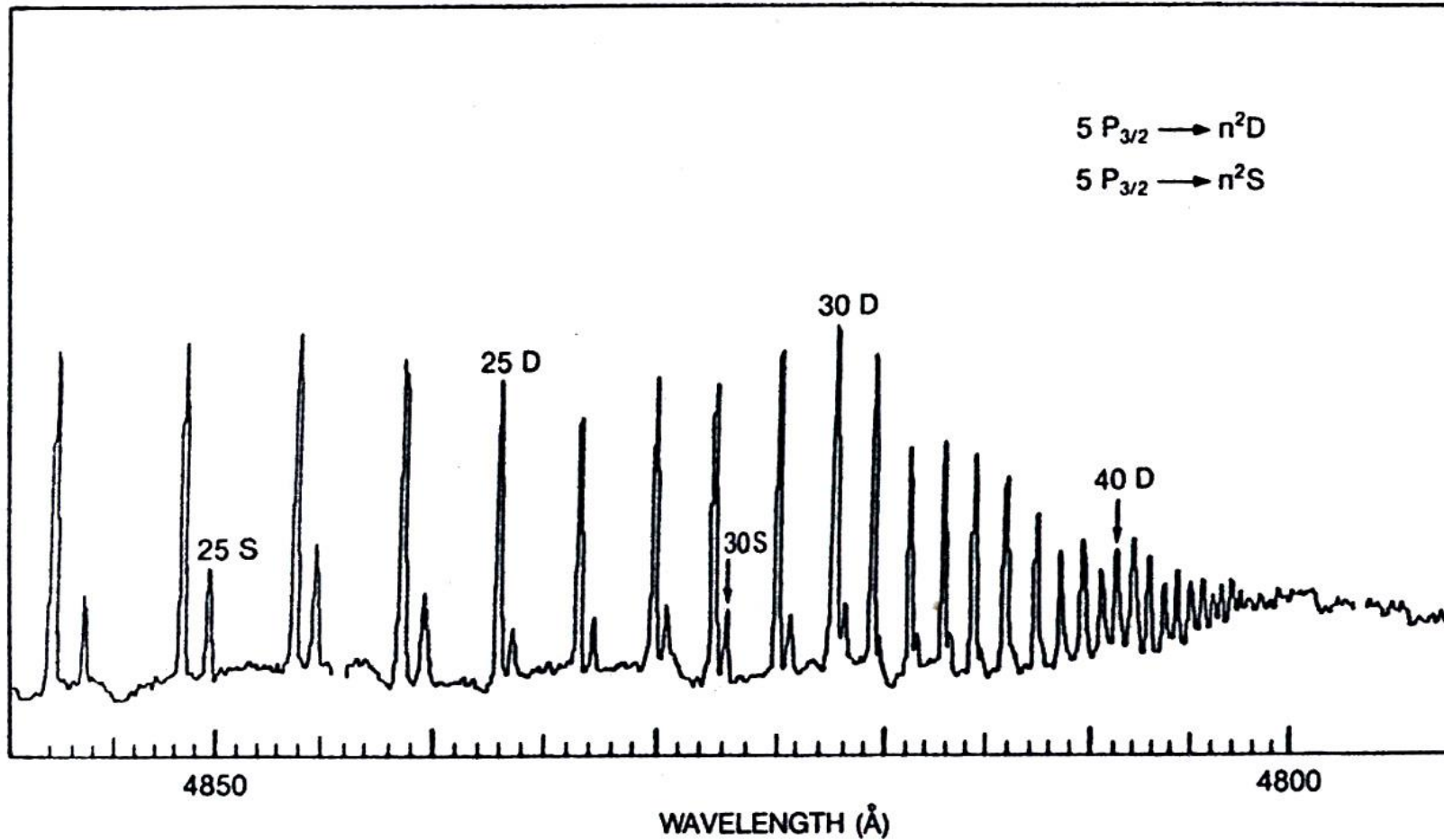


Fig. 4.10 Optogalvanic spectrum of rubidium. Reprinted with permission from [5]

LEI-plamen-molekulová spektra

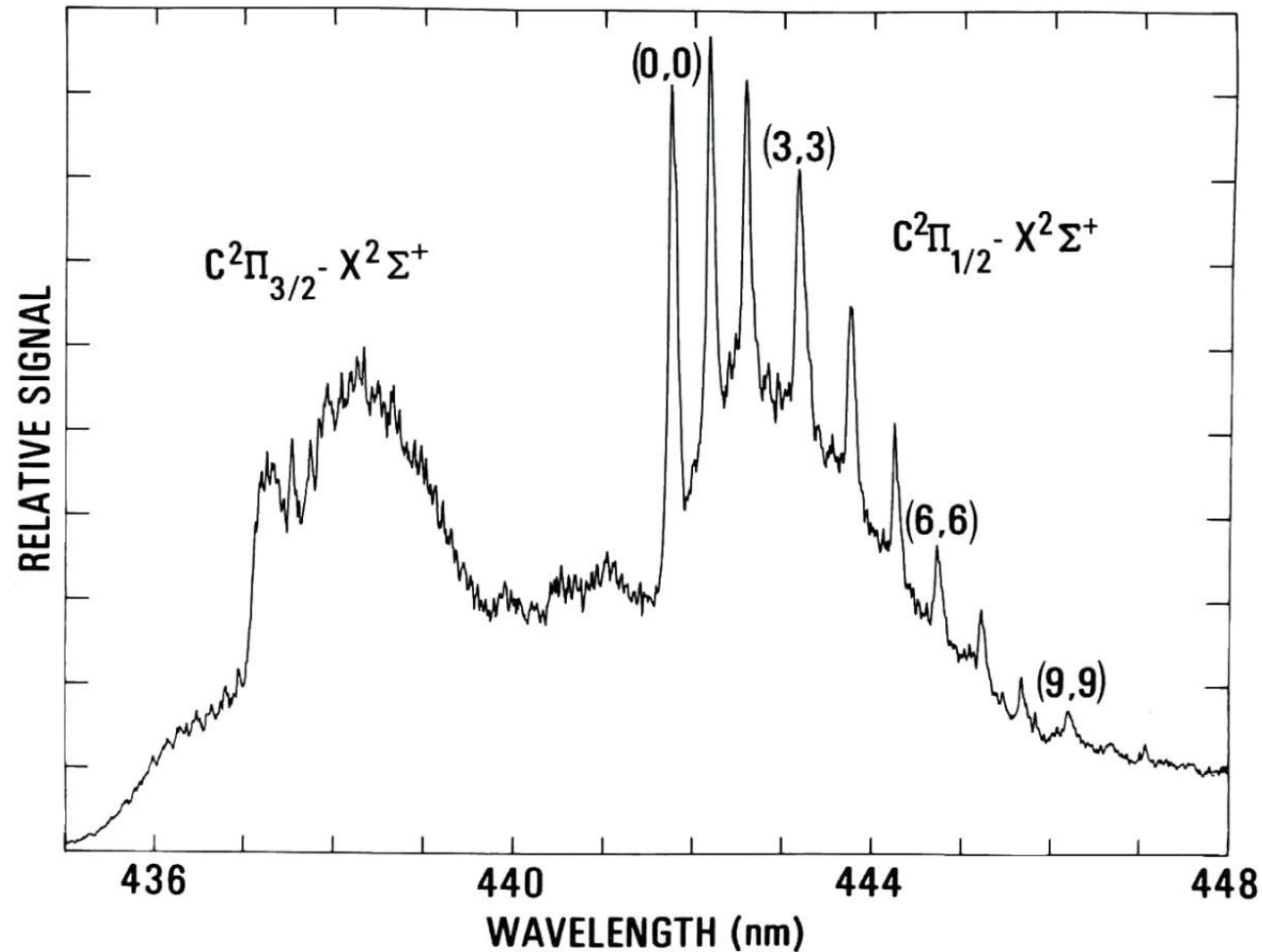


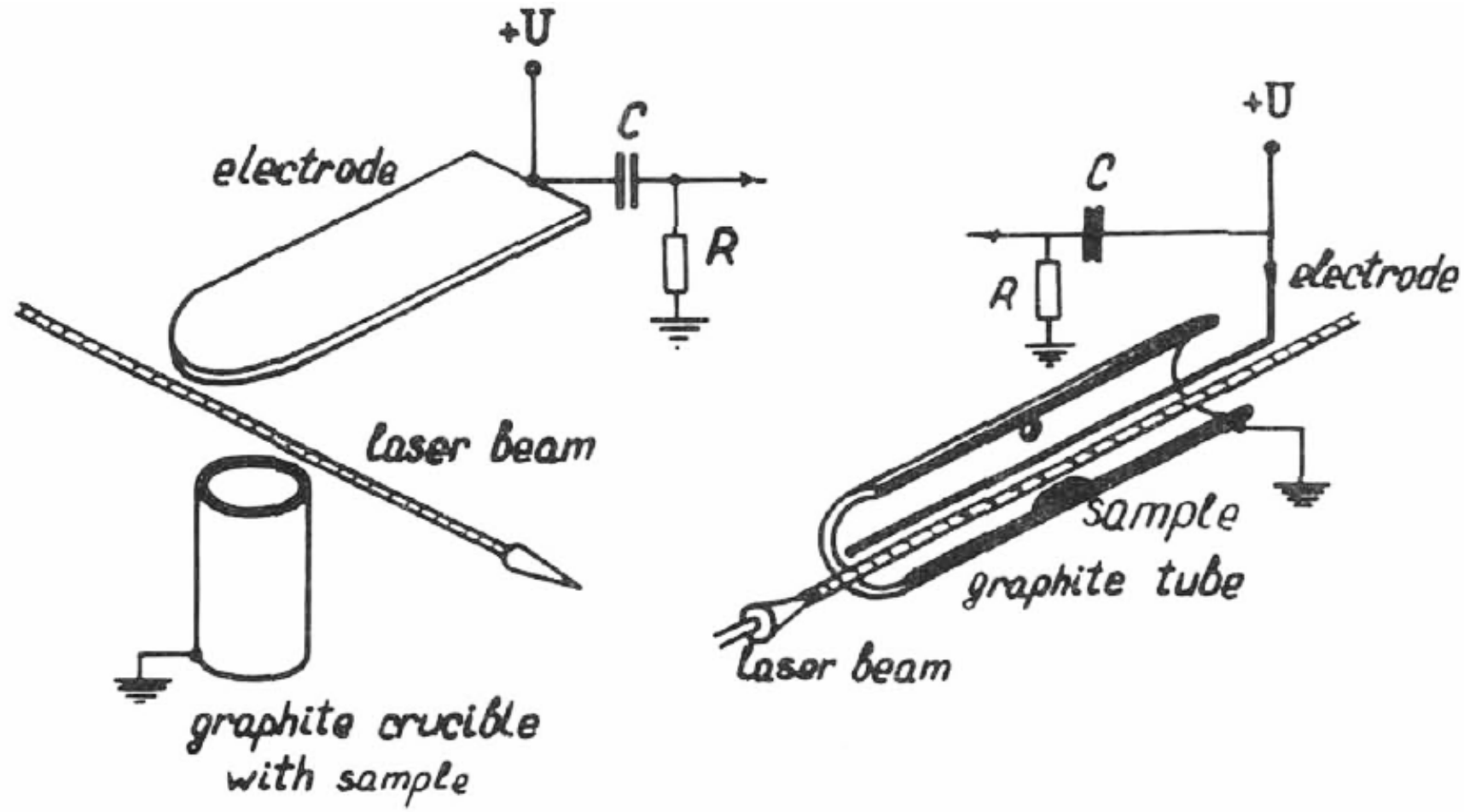
FIG. 8. LEI spectrum of LaO in a flame (54).

LEI - plamen

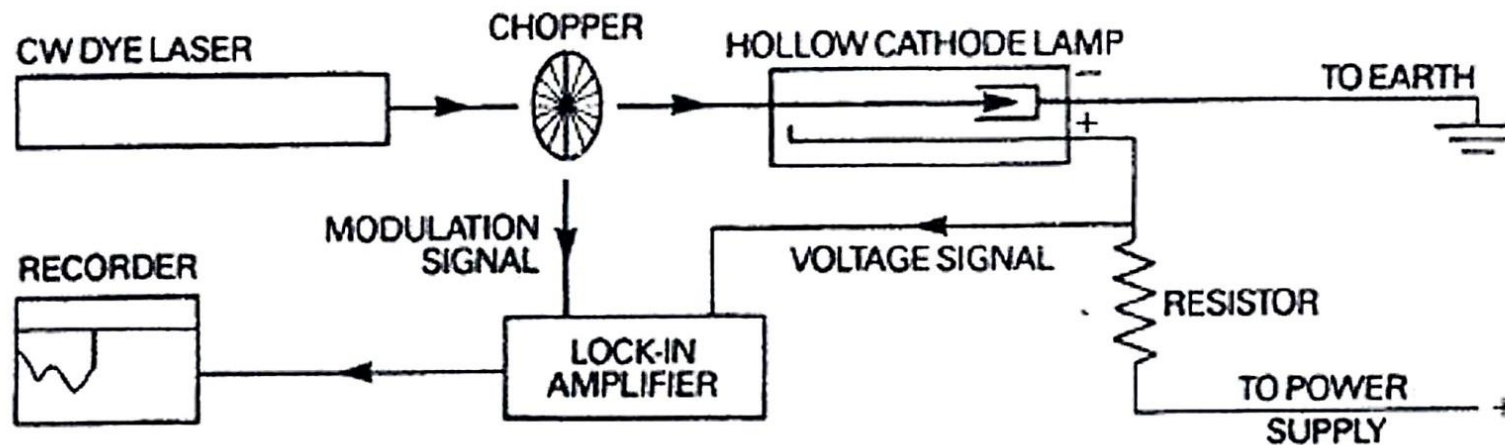
Rozdíly LEI od jiných plamenových metodik:

- 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 (čárý materiálu katody i plynné náplně)

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

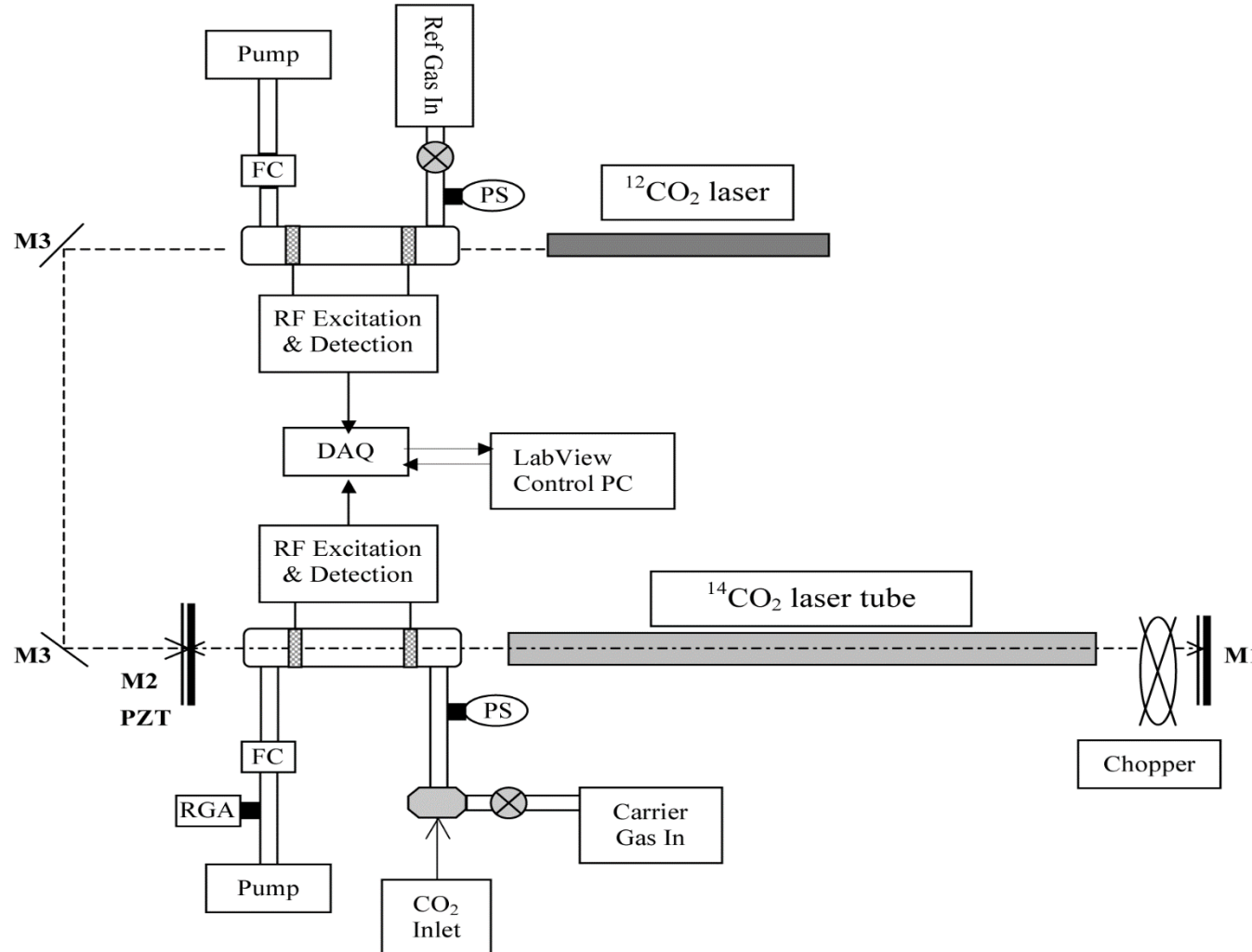
Dostatečná koncentrace atomů i těžce těkavých materiálů.

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

Izotopová analýza.

Intracavity Optogalvanic Spectroscopy, Ultra-sensitive Analytical Technique for ^{14}C 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**,

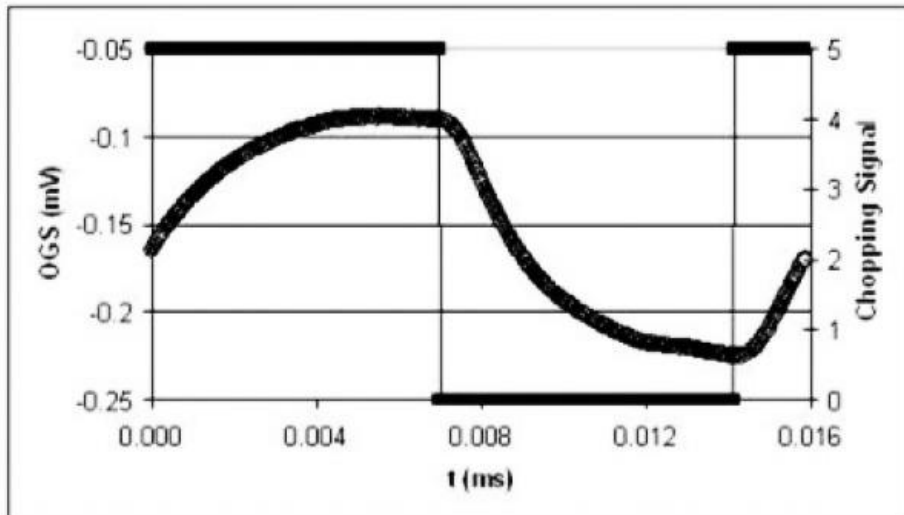
M2: 85% reflective output coupler,

M3: Gold plate mirror,

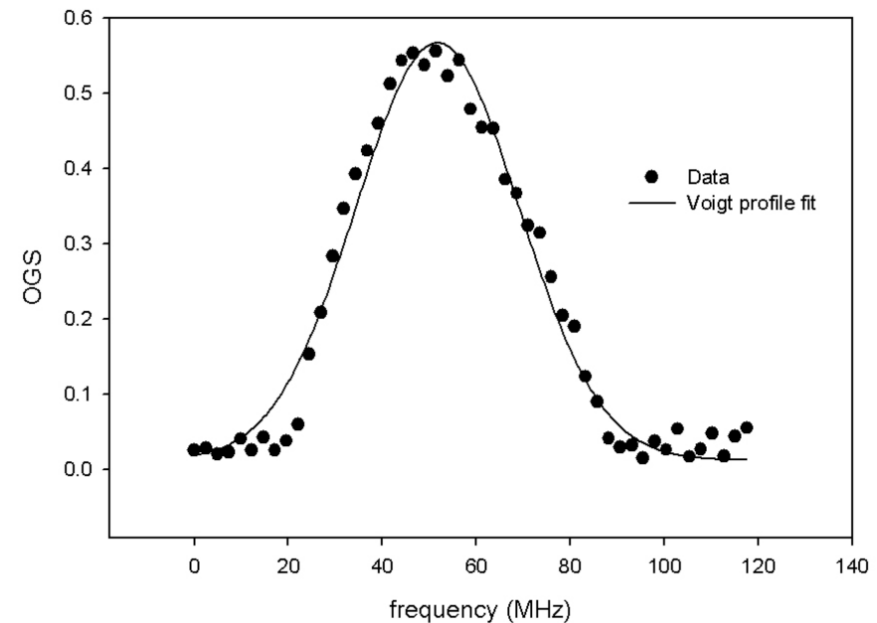
PS: Pressure Sensor, FC: Flow Controller, RGA: Residual Gas Analyzer, DAQ: Data Acquisition Board

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



Klinická aplikace-gastroenterologie

V současné době jsou využívány **dechové testy na bázi izotopu uhlíku ^{13}C** nebo testy vodíkové.

Uhlík ^{13}C je neradioaktivní izotop, v lidském zastoupen zhruba 1,1 % z celkového množství uhlíku.

Nejrozšířenějším dechovým testem je detekce *Helicobacter pylori* pomocí **^{13}C -močoviny**.

Vyšetřované osobě je perorálně podána značená močovina. Tato substance je v žaludku štěpena ureázou (produkovanou bakterií *Helicobacter pylori*).

Rozštěpením značené močoviny je uvolněn atom uhlíku ^{13}C , který je vylučován **ve formě $^{13}\text{CO}_2$** vydechovaným vzduchem, ve kterém je.

Laserový systém pro měření oxidu uhličitého je založen na působení laseru na vzorek plynu v optogalvanické komůrce při **vlnové délce 11,17 μm a 10,615 μm** .

Klinická aplikace-gastroenterologie

Laserový poměrový analyzátor sestává ze dvou laserů, **jeden působí pouze na $^{12}\text{CO}_2$, druhý na $^{13}\text{CO}_2$** a stanovuje **poměr mezi oběma izotopy**. Laserový systém nevyžaduje žádnou zvláštní přípravu vzorku dechu, ani oddělení oxidu uhličitého od ostatních plynů.

Analýza probíhá rychlostí jednoho vzorku za minutu, vzorky mohou být před analýzou skladovány až 90 dní. Na stejném principu (štěpení značeného substrátu a stanovení $^{13}\text{CO}_2$ ve vydechovaném vzduchu) je založeno několik dalších technik:

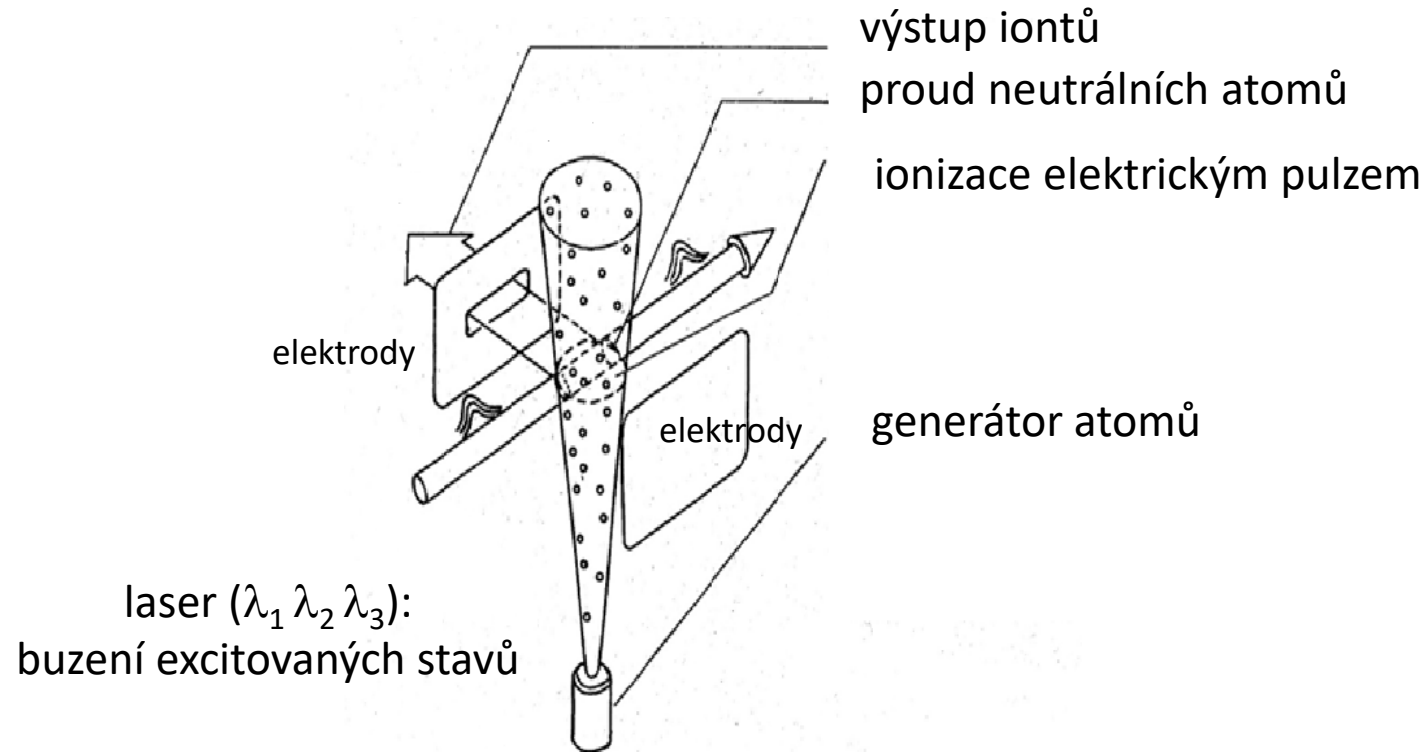
Substrát:

^{13}C Škrob, ^{13}C Triglyceridy - detekce poruch zevní sekrece pankreatu

^{13}C Methacetin - monitorování demetylační a oxidační funkce jaterního parenchymu, monitorování jaterních onemocnění a stavu před a po transplantaci jater.

^{13}C Kyselina octová - stanovení žaludeční motility pro tekutou a polotekutou stravu.

Fotoionizace – detekce atomů



Ionizace vybuzených atomů elektrickým polem:

$$E = \frac{5 \cdot 10^9}{16 \cdot n^4} [Vcm^{-1}] \quad P_{las} = \langle 10^{-6} \div 10^{-4} \rangle [Jcm^2], \text{ elektrické pole až po skončení laserového impulzu}$$

(vyloučení rozšíření hladin Starkovým jevem)