

OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky

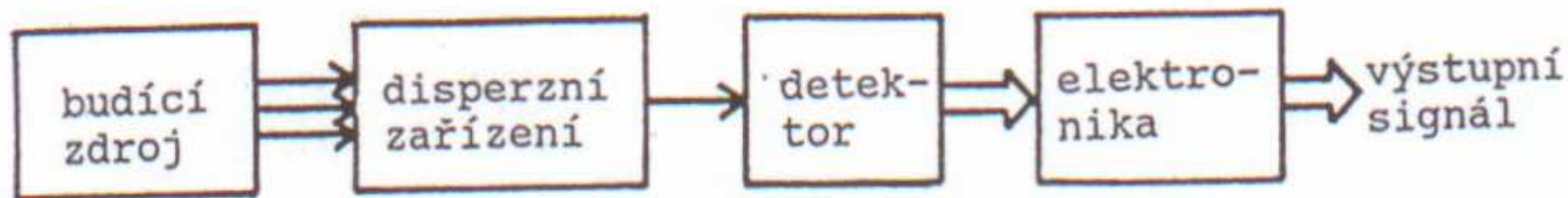
OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

Je založena na registrování fotonů vzniklých přechody valenčních elektronů z vyšších energetických stavů na stavy nižší. Při OES se měří záření emitované atomy nebo ionty v excitovaném stavu, které vzniká jejich zářivou deexcitací. Emisní spektrum má čárový charakter, tzn., že při příslušných vlnových délkách zaznamenáváme spektrální čáry odpovídající jednotlivým přechodům. Počet čar ve spektru roste s počtem e na neúplně obsazených hladinách.

U alkalických kovů jednotky až desítky (al. zem.) u Fe, W, Mo mají několik tisíc čar. Nejintenzivnější čáry ve spektru jsou rezonanční, které odpovídají přechodům do základního stavu.

Poloha čar ve spektru (vlnová délka) charakterizuje prvky přítomné ve vzorku (kvalita).

Intenzita jednotlivých čar charakterizuje koncentraci prvku ve vzorku (kvantita).



Základní schéma optické emisní spektrometrie

1. Budící zdroj- plamen - **plamenová fotometrie**
elektrický oblouk
řízený el. oblouk - **spektrografie**
elektrická jiskra
rotační grafitová elektroda
plazmové buzení - **ICP optická emisní spektrometrie**
s indukčně vázaným plazmatem
netermické buzení
2. Disperzní prvek - podle typu buzení, **většinou složité (ICP)- Paschen-Runge**
nebo **Echelle** mřížka, u složitějších přístrojů i několik disperzních prvků.

I. PLAMENOVÁ FOTOMETRIE

Nejjednodušší metoda OES. K buzení se využívá různých plamenů, jejichž teplota je nízká, takže tato metoda se užívá v praxi hlavně pro kvantitativní analýzu snadno excitovatelných prvků - **alkalické kovy a kovy alkalických zemin**.

Plamen: acetylen-vzduch, spektra u těchto kovů velmi jednoduchá, takže jako disperzní prvek stačí interferenční filtr. Velmi slušné detekční limity.

Použití: hlavně ve zdravotnictví (Na, K, Li), v zemědělství (Ca, Mg, K), při výrobě hnojiv. Moderní analyzátory umožňují simultánní analýzu až 4 prvků.

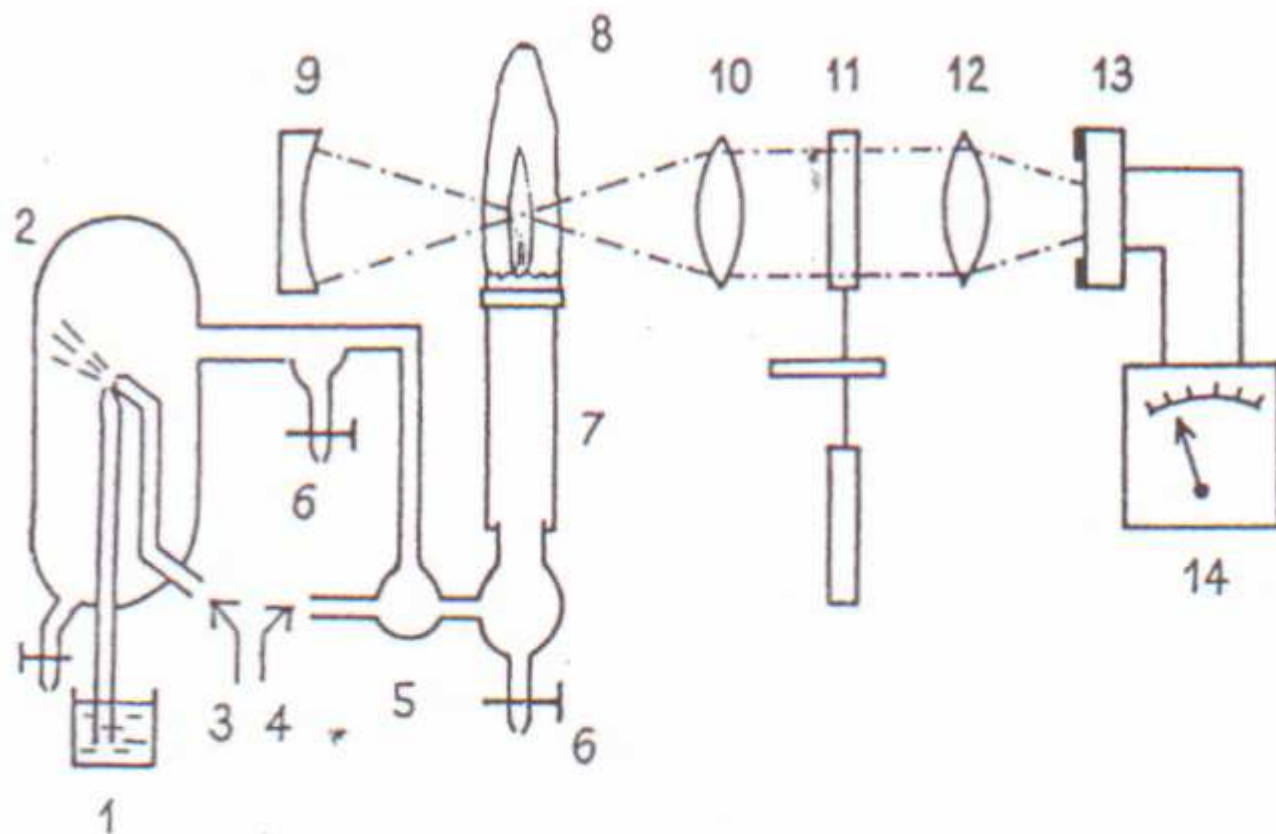


Schéma plamenového fotometru

1 - nádobka se vzorkem, 2 - křížový zmlžovač, 3 - přívod oxidovadla, 4 - přívod paliva, 5 - směšovací komora, 6 - odlučovač kapek, 7 - hořák, 8 - laminární plamen, 9 - konkávní zrcadlo pro fokusaci emitovaného záření, 10, 12 - kondenzory, 11 - kotouč s měnitelnými interferenčními filtry, 13 - fotoelektrické čidlo, 14 - měřící čidlo

II. SPEKTROGRAFIE

Dnes už většinou historie, budící zdroj většinou elektrický oblouk teploty 4000 až 8000 K (někdy i 30 000 K), výboj se odehrává mezi dvěma elektrodami, záleží na vodivosti materiálu, pro práškové materiály se používají grafitové elektrody. K detekci se používá fotografická deska.

1. **Kvalitativní analýza** podle šablon spekter, pro důkaz je nutné identifikovat minimálně tři čáry příslušného prvku, hledáme nejintenzivnější, tzv. **rezonanční čáry**.
2. **Semikvantitativní analýza** – několik metod, které byly používány hlavně pro analýzy kovových slitin, zde chyba 10-20% a.) metoda posledních čar - určí zkušený pracovník řádový odhad
 - b) metoda homologických párů - vztahuje se k vnitřnímu standardu- pro oceli, mosaze
 - c) metoda přímého porovnávání
3. **Kvantitativní analýza**- intenzita zčernání, používala se pro rychlou analýzu, s řádovým odhadem.

Dnes moderní emisní metody- **s buzením v plazmatu- ideální zdroj.**

Plazma se definuje jako ionizovaný plyn, obsahující dostatečnou koncentraci elektricky nabitých částic, přičemž počet kladných a záporných iontů je stejný. Celá soustava je elektricky vodivá, ale nevykazuje elektrický náboj - je **quasi neutrální**. Přechod plynu na plazma se uskutečňuje dodáním dostatečného množství energie, která převyšuje ionizační energii přítomných atomů.

Vlastnosti plazmatu jsou charakterizovány jeho teplotou a stupněm ionizace.

V praxi plazmové hořáky napájené stejnosměrným proudem, mikrovlnnou energií, ale dnes většina aplikací představuje **vysokofrekvenční indukčně vázané plazma ICP (Inductively Coupled Plasma)**

Každý **ICP** přístroj se skládá z :

- generátoru vysokofrekvenčního proudu, ICP hořáku a plynové jednotky
- systému vnášení vzorku
- spektrálního přístroje (zahrnuje zobrazovací optiku, disperzní prvky a detektor)
- řídicí jednotky a zpracování signálu

Indukčně vázaná plazma vzniká v plazmové hlavici. Plazma vzniká přenosem vysokofrekvenčního proudu do proudu plynu. Jako plazmový plyn se používá snadno ionizovatelný argon. Velmi důležitý je tvar plazmatu, který určuje vynikající vlastnosti ICP- **tvar toroidální - prstencový.**

Prostředkem prochází analytický kanál

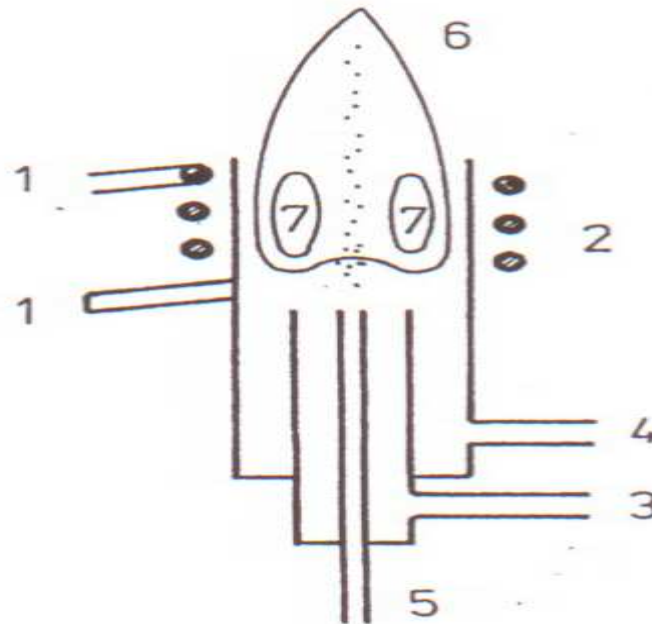
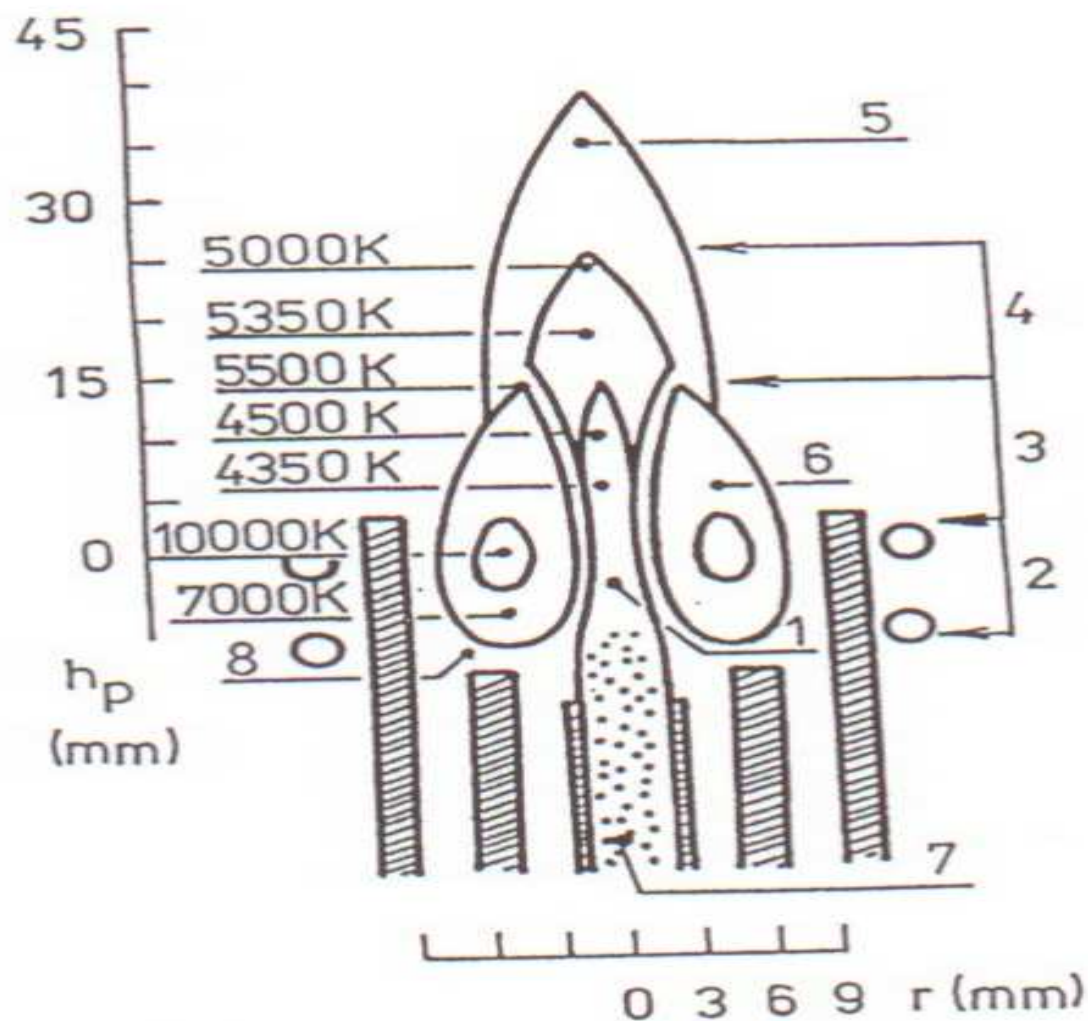


Schéma plazmové hlavice

- 1 - přívod VF proudu z generátoru, 2 - plazmová cívka, 3 - přívod plazmového plynu,
4 - tangenciálně proudící chladící plyn (vnější plazmový plyn), 5 - injektorová trubice, 6 - plazma
7 - toroidální jádro plazmatu



Topografie výboje ICP

1 - analytický kanál, 2 - předehřívací zóna, 3 - počáteční zářivá zóna, 4 - analytická zóna, 5 - chvost výboje, 6 - indukční zóna, 7 - aerosol, 8 - základna výboje, h_p - výška pozorování, r - vzdálenost od osy výboje

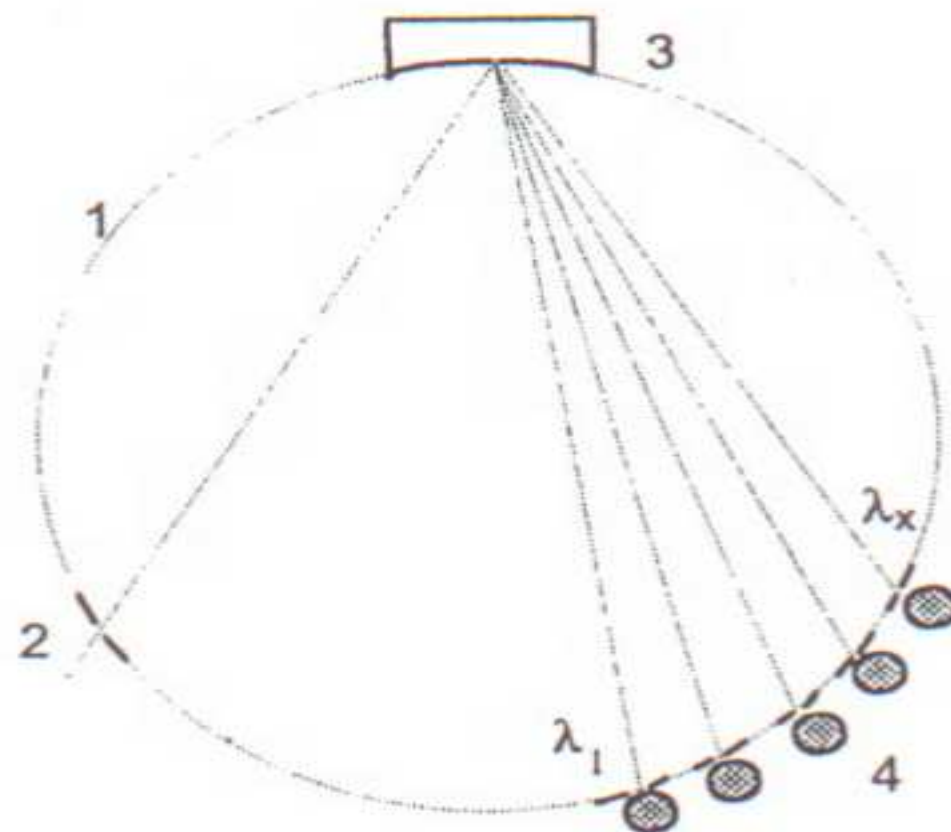


Schéma Paschen-Runge polychromátoru

1 - Rowlandova kružnice, 2 - vstupní štěrbin,
3 - konkávní difrakční mřížka, 4 - systém výstupních
štěrbin s fotonásobiči

ICP OES se stala jednou z nejuniverzálnějších metod prvkové analýzy

Výhody:

1. Citlivostí je mezi F-AAS a ET-AAS
2. Metoda je kalibrační jako AAS, ale je lineární přes několik řádů- snižuje počet nutných standardů
3. **Multielementární analýza ++++++**
4. Dobrá reprodukovatelnost

Nevýhody:

1. Vysoká pořizovací cena -----
2. Velká spotřeba argonu - 12 litru/min.

Metoda vhodná pro analýzu vzorků, ve kterých je požadavek na stanovení více jak 5 prvků, dále pro analýzy odpadů, půd a vzorků s velkou variabilitou matrice.