

Metódy diagnostiky materiálov




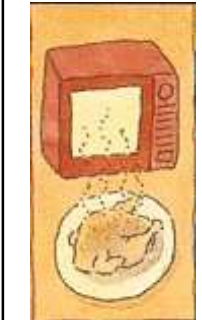

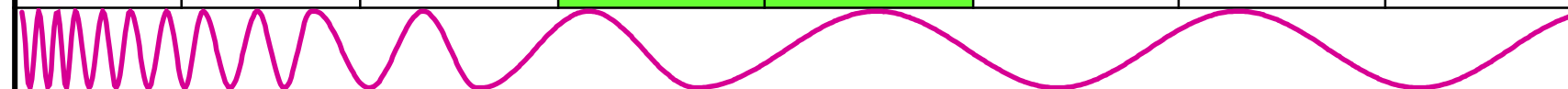
Marcel MiGLiERiNi

5. Atómové spektroskopie

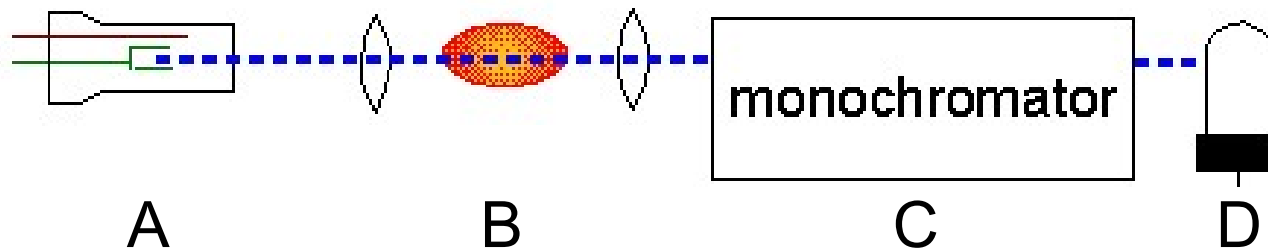
- atómová absorpčná spektroskopia – AAS
- atómová emisná spektroskopia – AES
- fluorescenčná spektroskopia – atomárna
– molekulárna

Oblasti žiarenia

- atómové spektroskopie

	kozmicke	gama	röntgenové	ultrafialové	viditeľné	infračervené	mikrovlnné	rádiové
	← ionizujúce žiarenie →							
λ	0.1 pm	0.1 pm	1 nm	100 nm	400 - 700 nm	1 mm	1 cm	1 m 1 km
E	10 MeV	10 MeV	1 keV	10 eV	1 eV	1 meV	100 μ eV	1 μ eV 1 peV
								

Atómová absorpčná spektroskopia - AAS



A. zdroj žiarenia

- výbojka s dutou katódou
- bezelektrodová výbojka
- iné zdroje (laser, plameň)

B. atomizátor

- plameňový
- bezplameňový

C. monochromátor

- štrbinový

D. detektor

- fotonásobič

Zdroj žiarenia

- základné požiadavky
 - vysoká energia sústredená do úzkeho spektrálneho intervalu
 - úzke čiary, minimálne pozadie
 - dostatočne intenzívne čiary bez samoabsorpcie
 - stabilný žiarivý tok
 - ľahko ovládateľné a cenovo prijateľné
 - čiarový zdroj
 - nie spojité spektrum a monochromátor
- zdroje
 - výboja s dutou katódou
 - bezelektrodová výbojka
 - iné zdroje

Výbojka s dutou katódou

A. sklenený valec

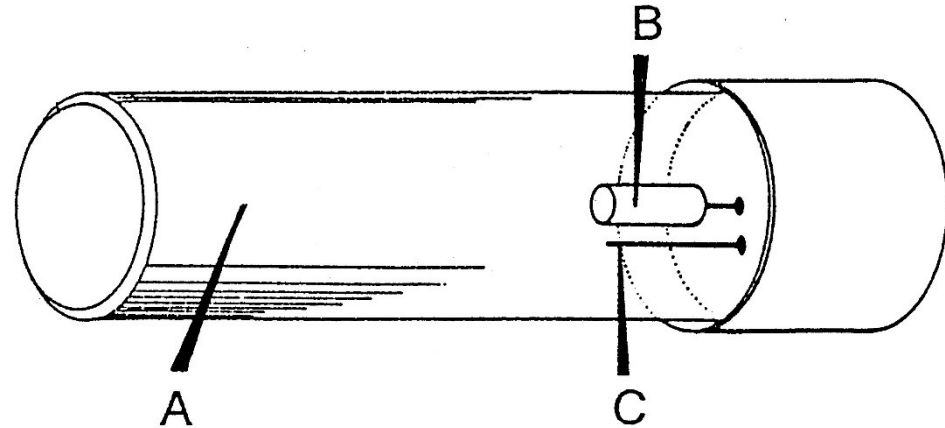
- inertný plyn (Ne, Ar)

B. katóda

- dutý valček naplnený analyzovaným kovom

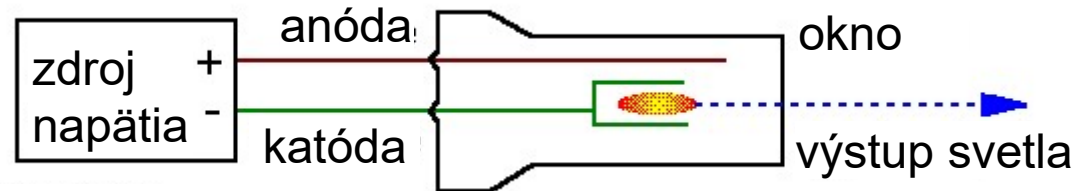
C. anóda

- W, Ni drôtik



■ princíp činnosti

- 100 – 400 V
- výboj
- ionizácia plniaceho plynu
- vyrazenie a excitácia atómov kovu



■ pre každý analyzovaný prvok

- viacprvkové katódy

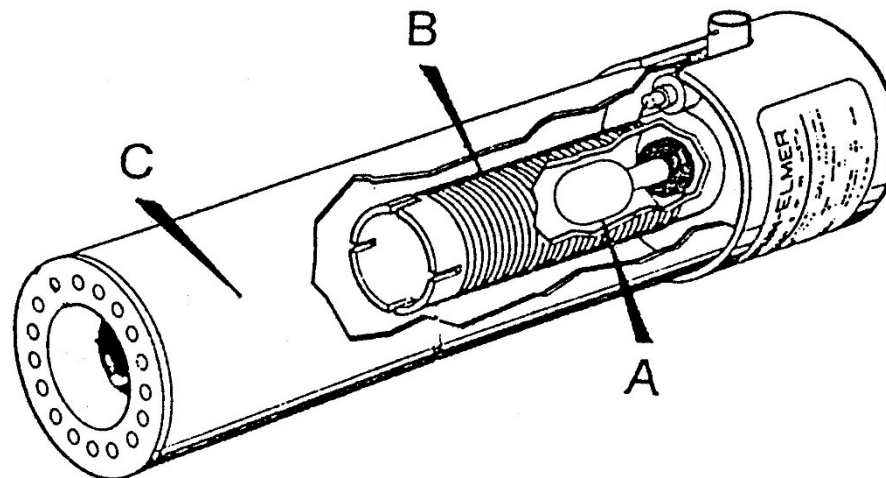
Bezelektrodová výbojka

A. kremíková banka

- obsahuje prvok vo forme zmesi kovu a jeho prchavej zlúčeniny
- pracovný plyn: Ar, He, Ne

B. rádiovfrekvenčná cievka

C. trubica



Iné zdroje žiarenia

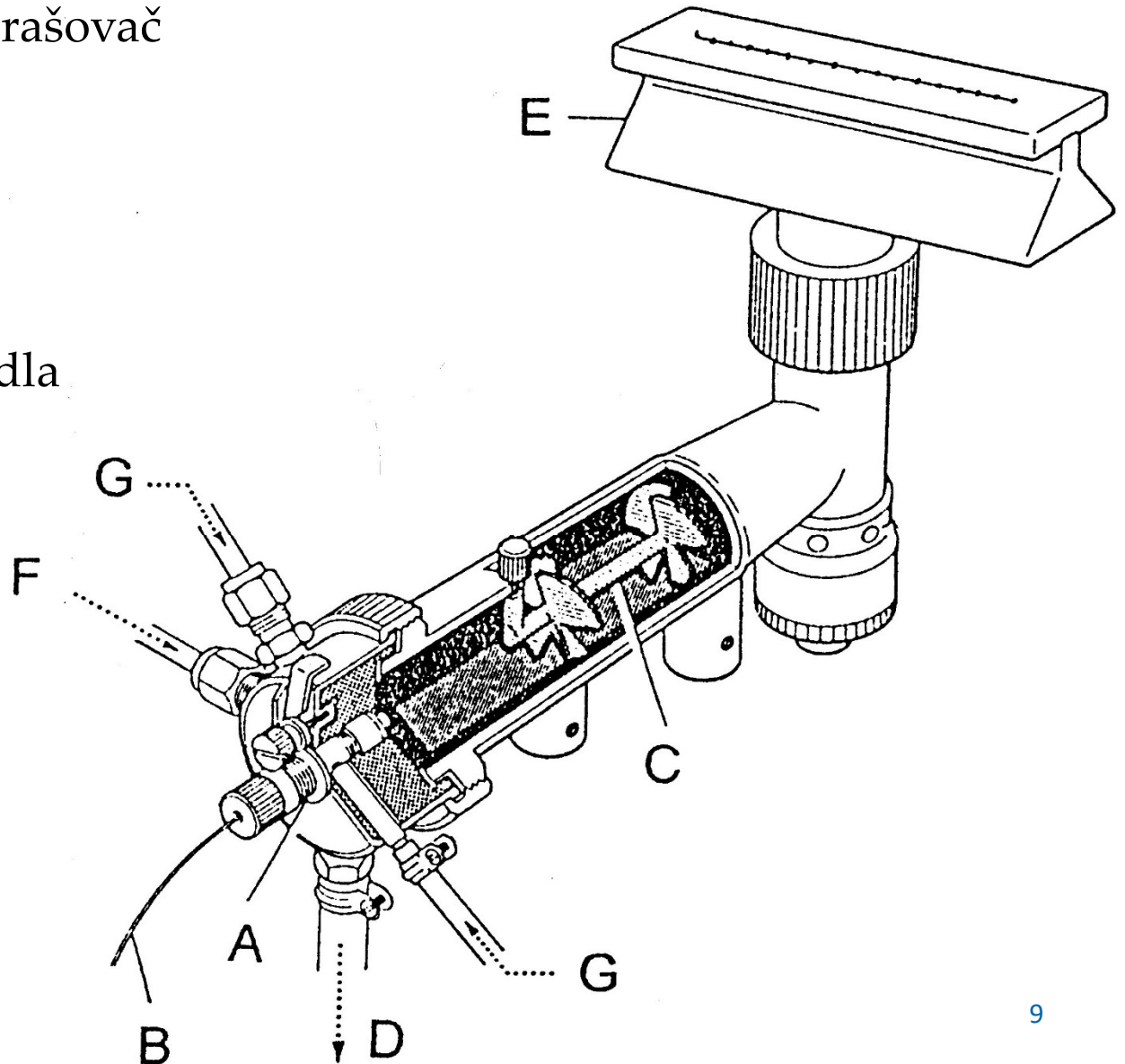
- zdroje kontinuálneho žiarenia
 - nie až tak výhodné (treba kvalitný monochromátor)
 - W vlákno (VIS)
 - H, D výbojka (UV)
 - Xe oblúk (200 – 800 nm)
 - malá intenzita vo vymedzenom intervale, vysoké šumy
- plameň
 - slabá citlivosť a stabilita pre čiarové spektrum
- laser
 - výhody
 - koherentnosť, jednosmernosť
 - značná energia v úzkom spektrálnom intervale
 - žiarivý tok koncentrovaný na malú plochu
 - nevýhody
 - preladiteľnosť (organické farbivá 340 – 900 nm)
 - vysoká cena

Atomizátor

- generátor aj rezervoár voľných atómov
- plameňový
 - vzduch-acetylén, kyslíčnik dusný-acetylén
 - deje v plameni
 - vysušenie aerosolu, tvorba tuhých častí aerosolu
 - topenie tuhých častí v aerosoli
 - transformácia tuhých častí na molekuly
 - štiepenie molekúl a tvorba voľných atómov v základnom stave
 - sekundárne procesy
 - excitácia atómov pôsobením teploty (následná emisia žiarenia)
 - vytváranie iónov
 - excitácia molekúl
- bezplameňový (elektrotermický - grafitová piecka)

Plameňový atomizátor

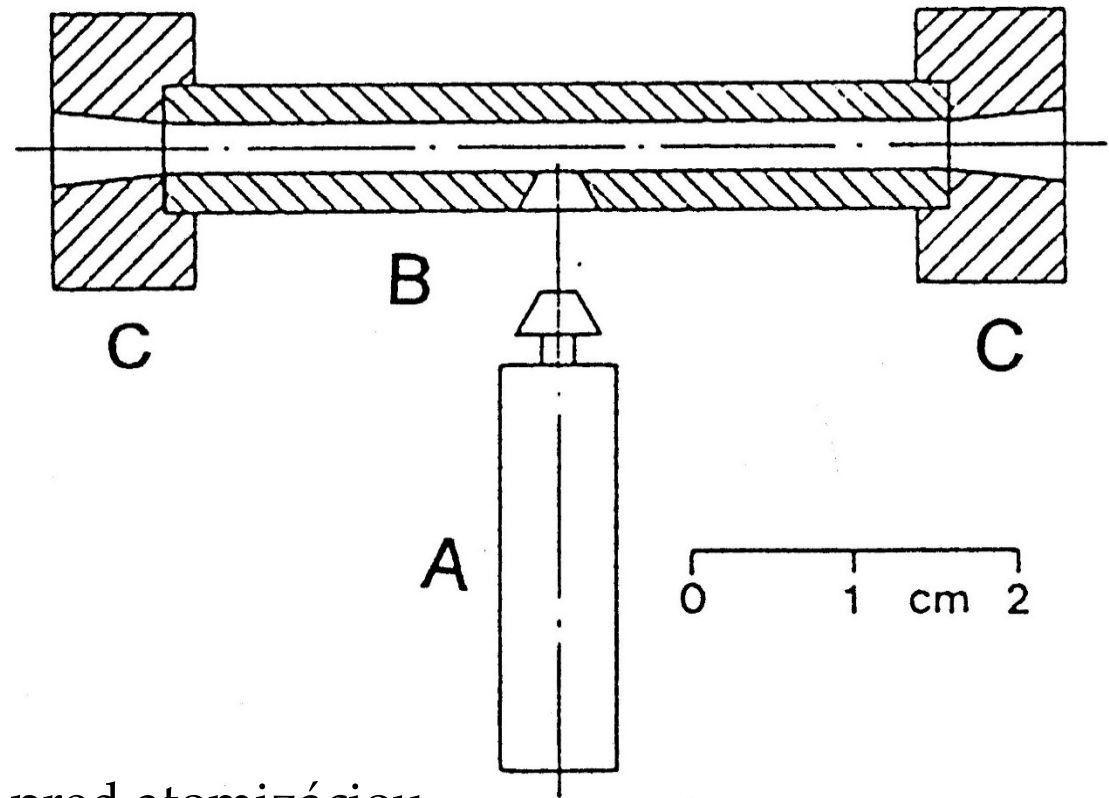
- základné časti
 - A. pneumatický rozprašovač
 - B. kapilára
 - C. nárazové telieska
 - D. odpadová rúrka
 - E. horák
 - F. prívod paliva
 - G. prívod okysličovadla



Bezplameňový atomizátor

- základé časti

- A. tuhá vzorka
- B. teleso piecky
- C. držiak

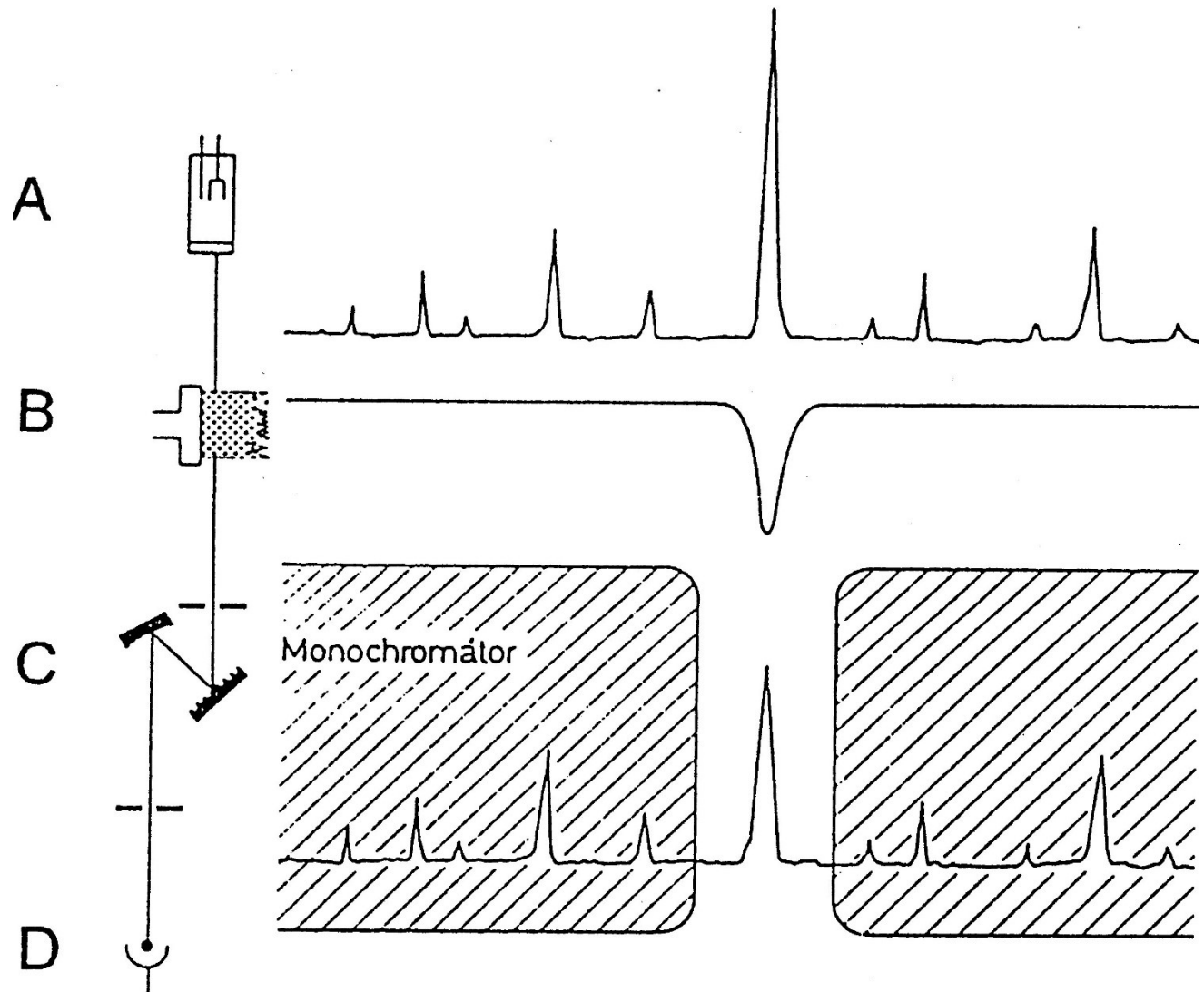


- grafitová piecka

- časť vzorky separovaná pred atomizáciou
- atomizácia v inertnej atmosfére
- priame zavádzanie vzorky
 - viskozita, povrchové napätie, hustota – nehrajú rolu

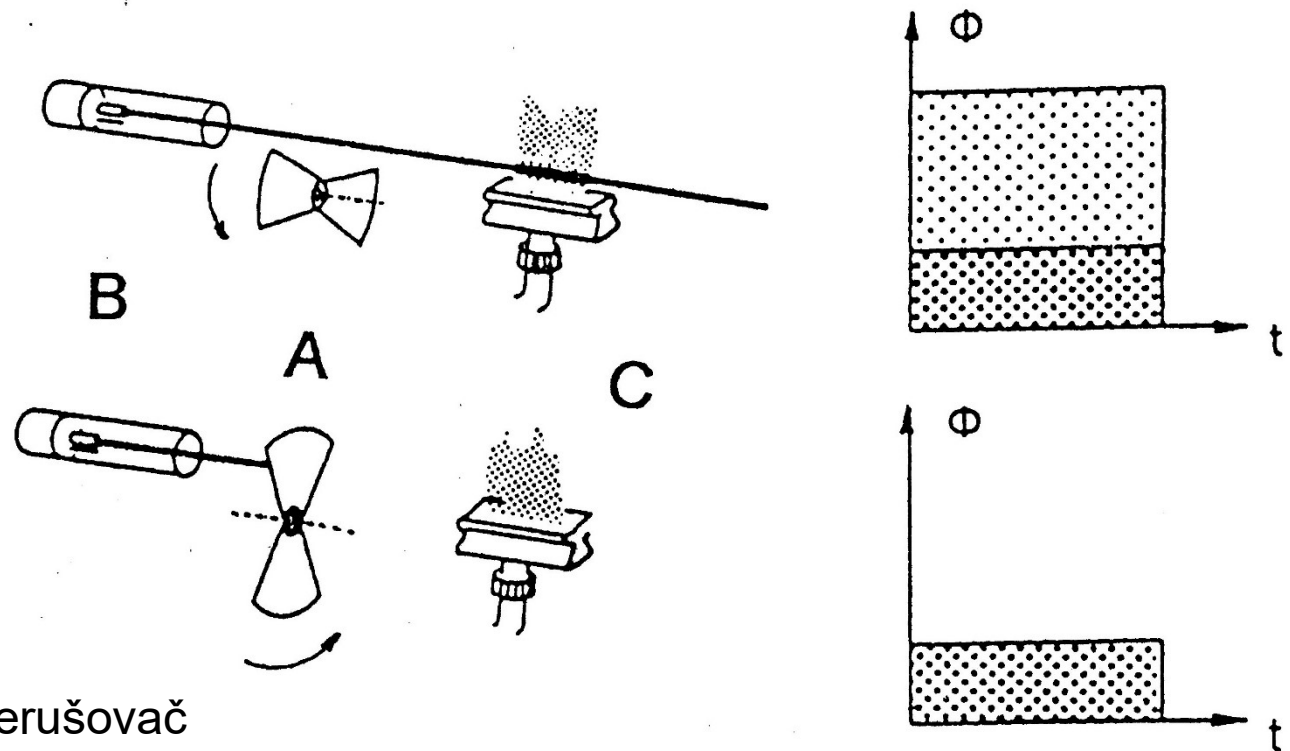
Monochromátor

- A. zdroj
- B. atomizátor
- C. monochromátor
- D. detektor



Korekcia na pozadie 1

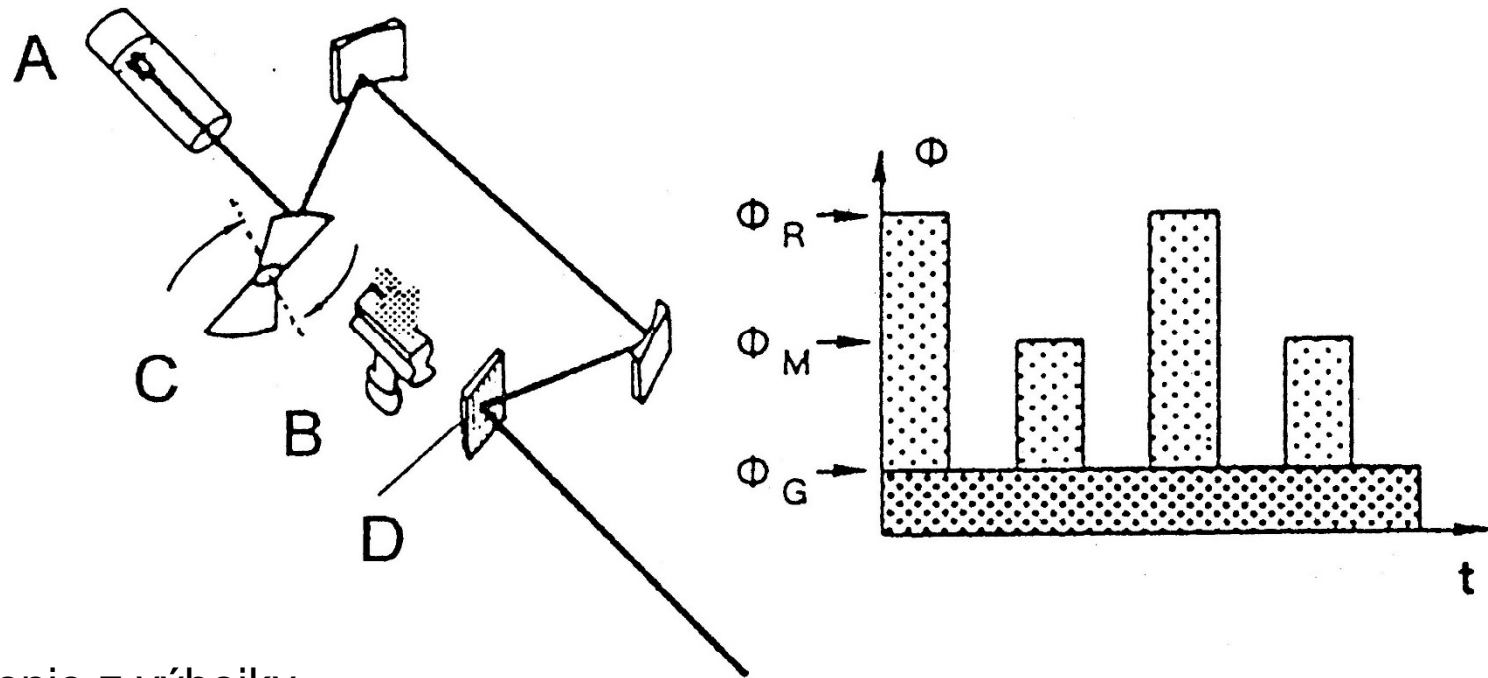
- interferencia medzi žiarením zdroja a plameňom



- A. zrkadlový prerušovač
- B. výbojka
- C. plameň

Korekcia na pozadie 2

- interferencia medzi žiarením zdroja a plameňom



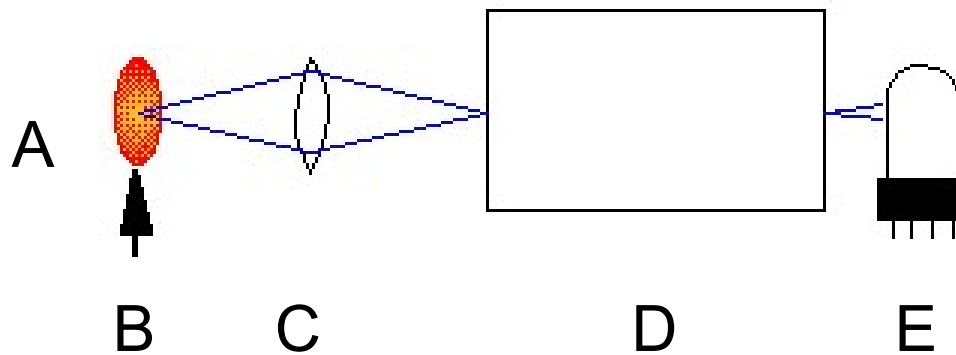
- A. žiarenie z výbojky
- B. plameň
- C. zrkadlový prerušovač
- D. polopriepustné zrkadlo

Atómová emisná spektroskopia - AES

Bunsen, Robert Wilhelm
1811-1899

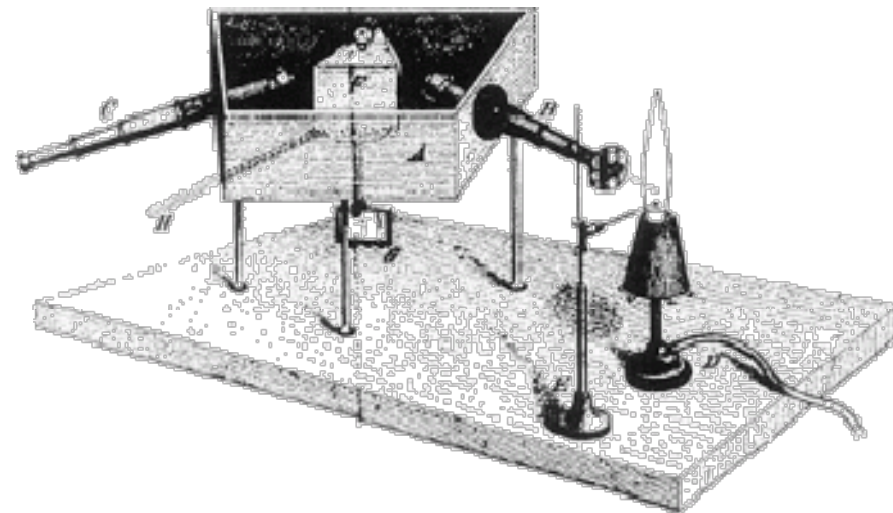


Kirchhoff, Gustav Robert
1824-1887



spektroskopia – 1859

- A. excitované atómy
- B. zdroj budenia
- C. optika
- D. selektor vlnovej dĺžky
- E. detektor



Zdroj budenia

■ plameň

- H_2/vzduch 2000-2100 K
- $\text{C}_2\text{H}_2/\text{vzduch}$ 2100-2400 K
- H_2/O_2 2600-2700 K
- $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ 2600-2800 K

■ elektrický výboj

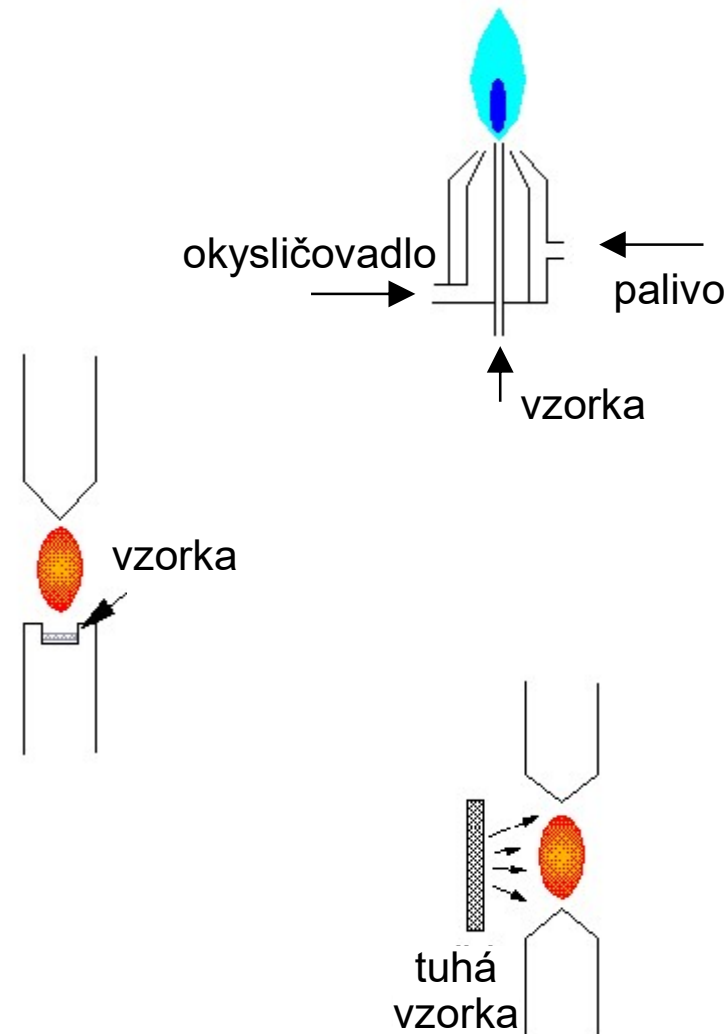
- 6 000 – 10 000 K

■ elektrická iskra

- 8 000 – 15 000 K

■ plazma

- jednosmerná plazma
- indukčne viazaná plazma



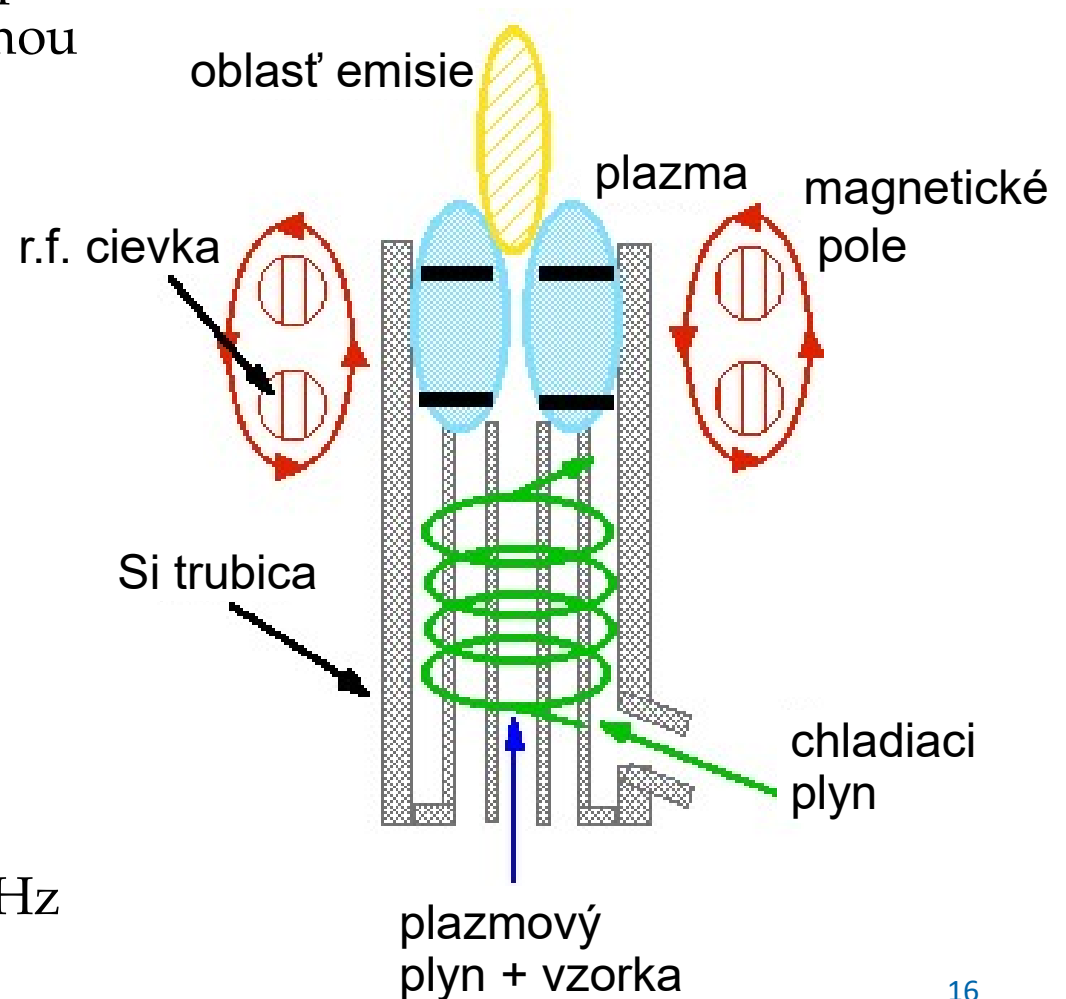
Indukčne viazaná plazma

■ OES - ICP

- optická emisná spektroskopia s indukčne viazanou plazmou

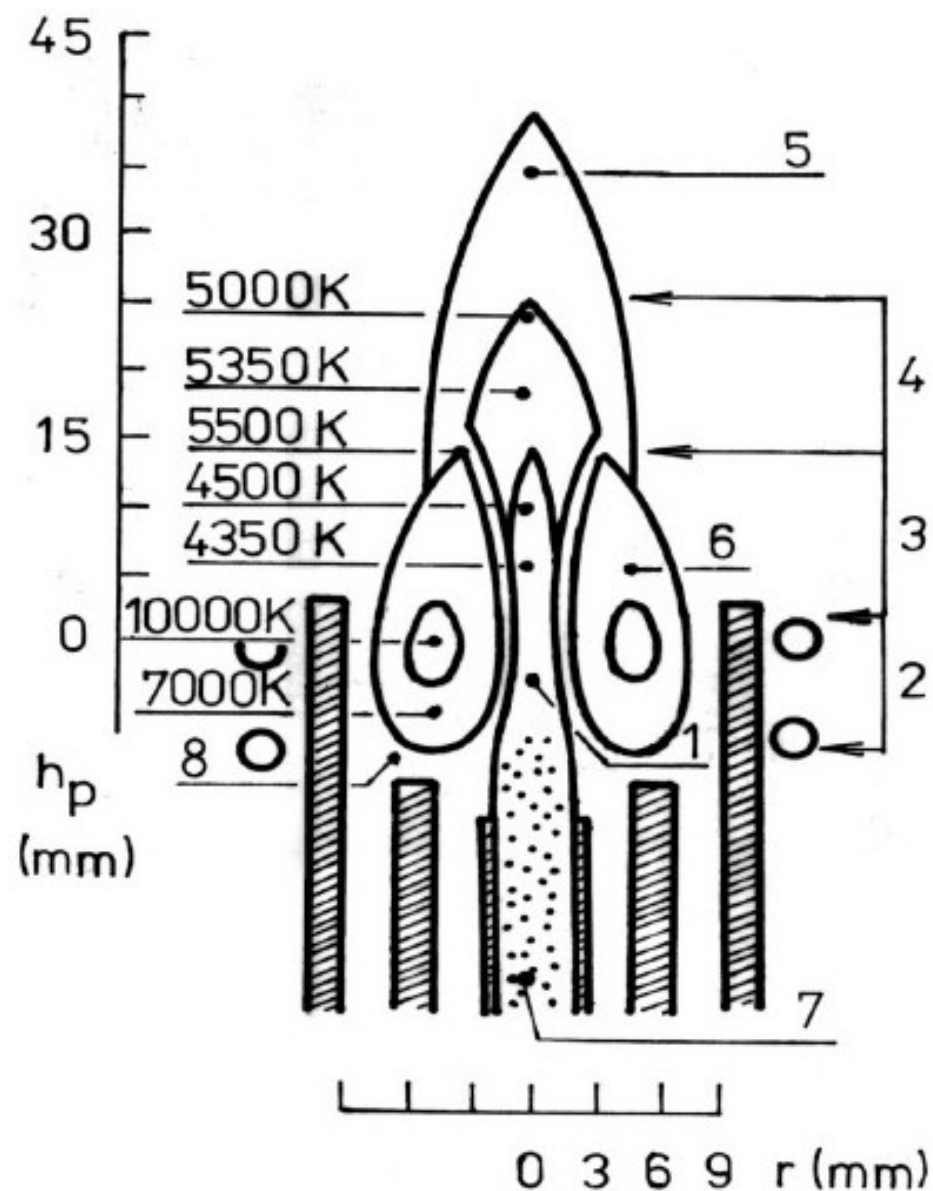
■ ICP

- plazmový plyn: Ar
- chladiaci plyn: Ar, N₂
- r.f. generátor 1-5 kW, 27 MHz



Topografia výboja

1. analytický kanál
2. predhrievacia zóna
3. počiatková žiarivá zóna
4. analytická zóna
5. chvost výboja
6. indukčná zóna
7. aerosol
8. základňa výboja

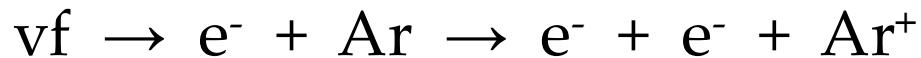


h_p - výška pozorovania

r - vzdialenosť od osi výboja

Fyzikálne procesy v plazme

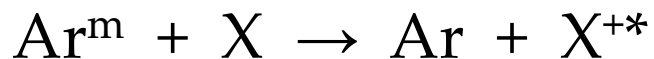
- excitačný zdroj – energia pre vyparenie, disociáciu, excitáciu a ionizáciu:
 - energia chemickej reakcie – horenie plameňa
 - kinetická energia elektrónov a iónov Ar urýchlených vf poľom



- elektróny ionizujú Ar, $E_{\text{kin}} > 15.8 \text{ eV}$
- excitačné a ionizačné procesy v plazme:



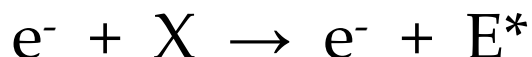
prenos náboja



Penningov efekt



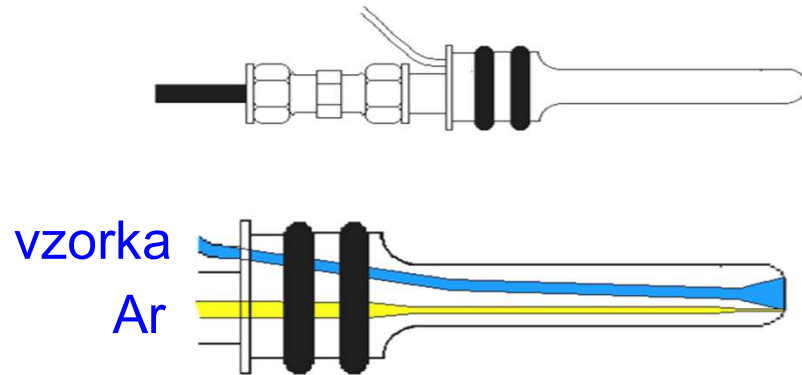
zrážková ionizácia



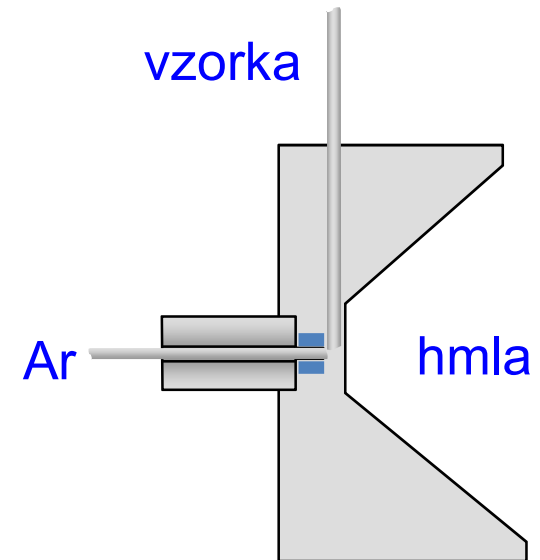
zrážková excitácia

Zhml'ovač (nebulizátor)

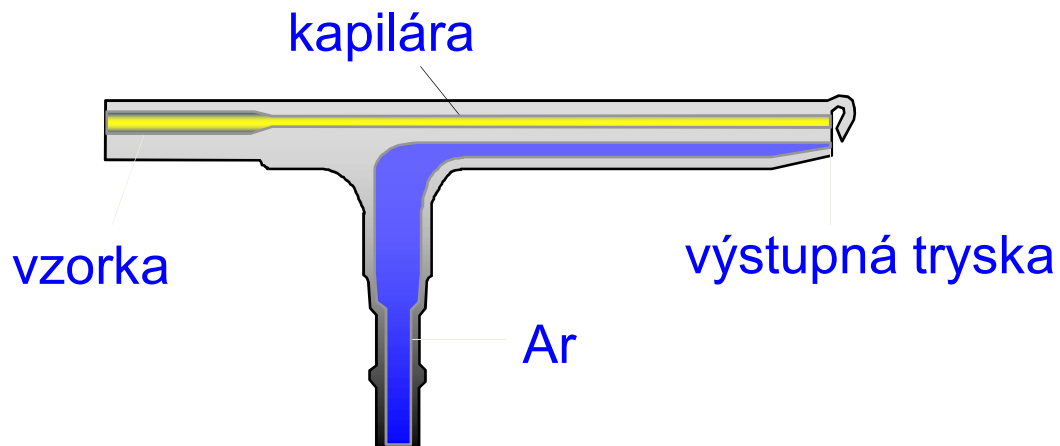
Burgenerov



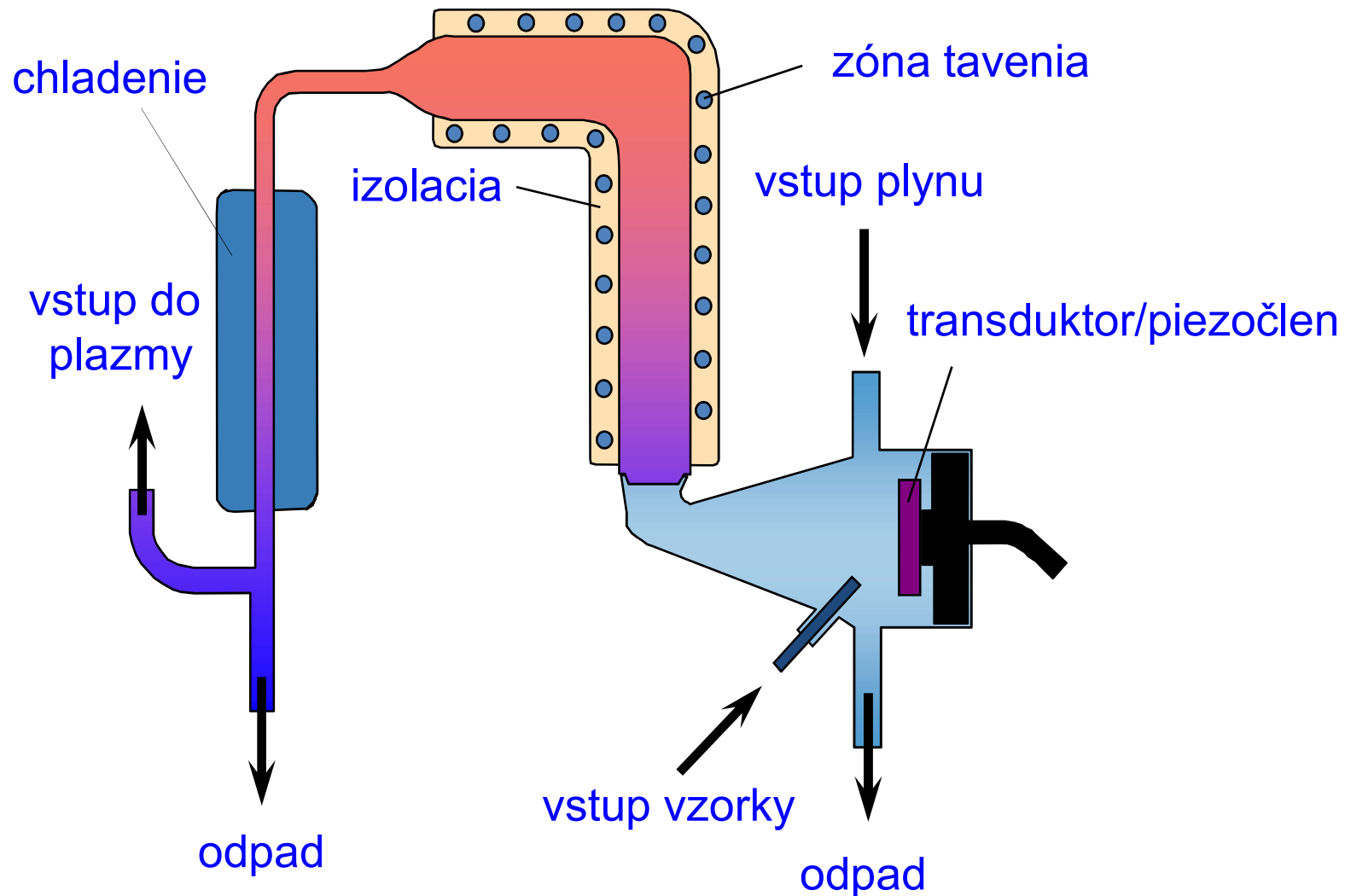
krížový



modifikovanej svetlosti

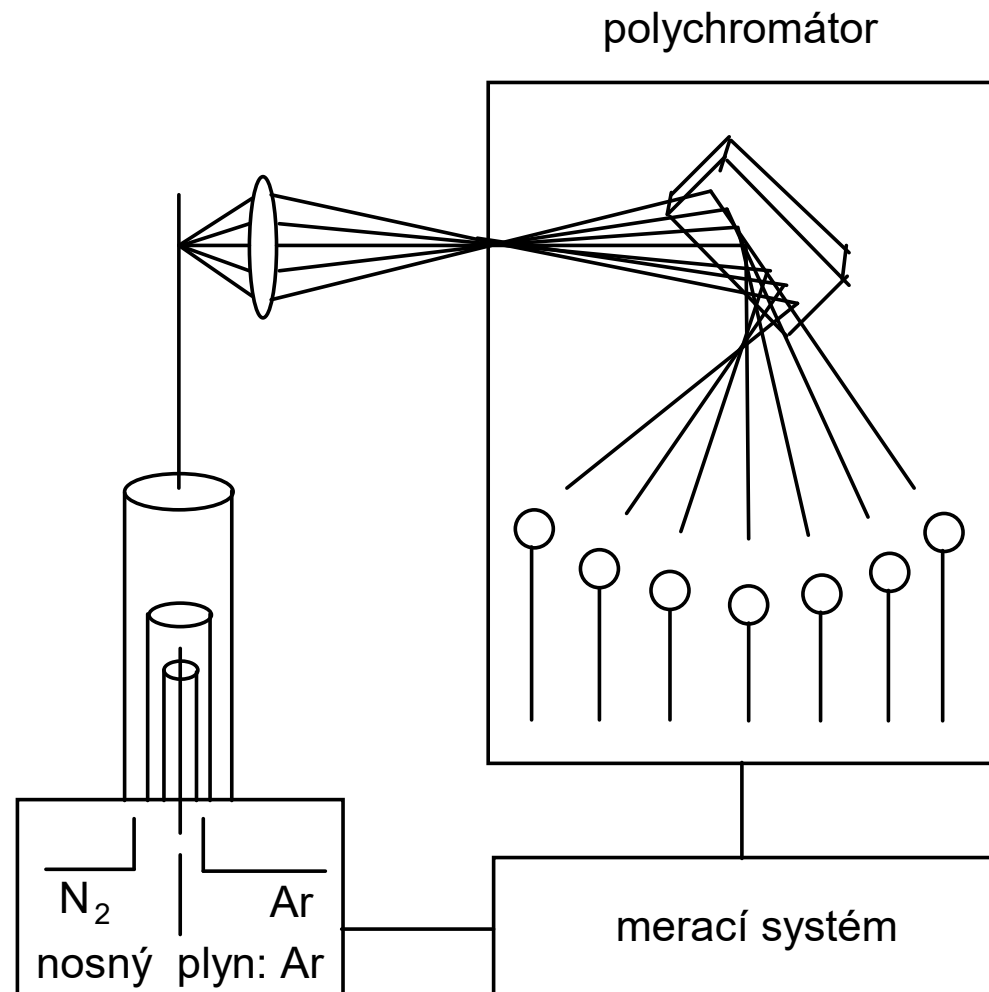


Ultrazvukový rozprašovač

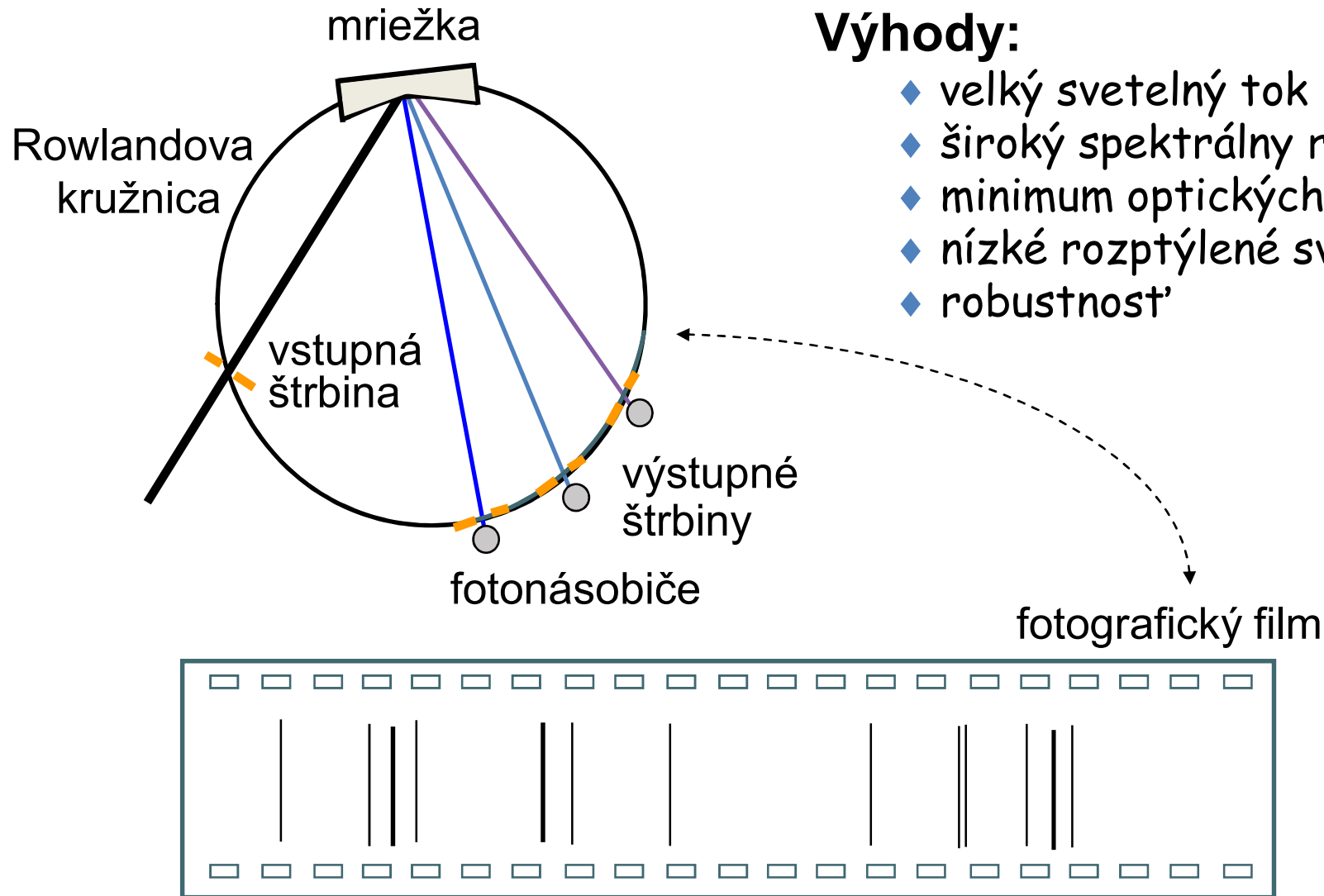


Selektor vlnových dĺžok

- monochromátor
 - sekvenčná detekcia
- polychromátor
 - simultánna detekcia



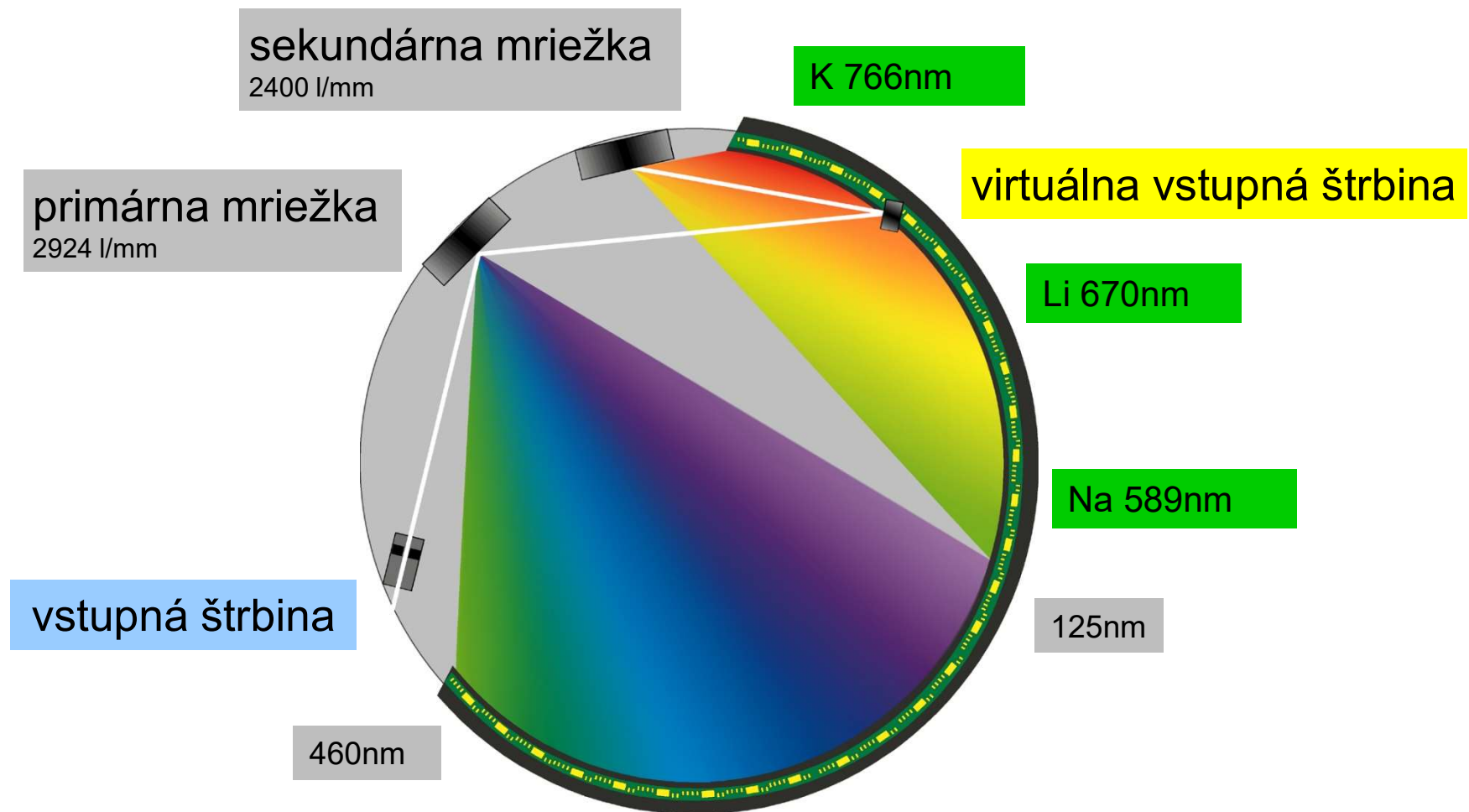
Viacnásobná detekcia



Výhody:

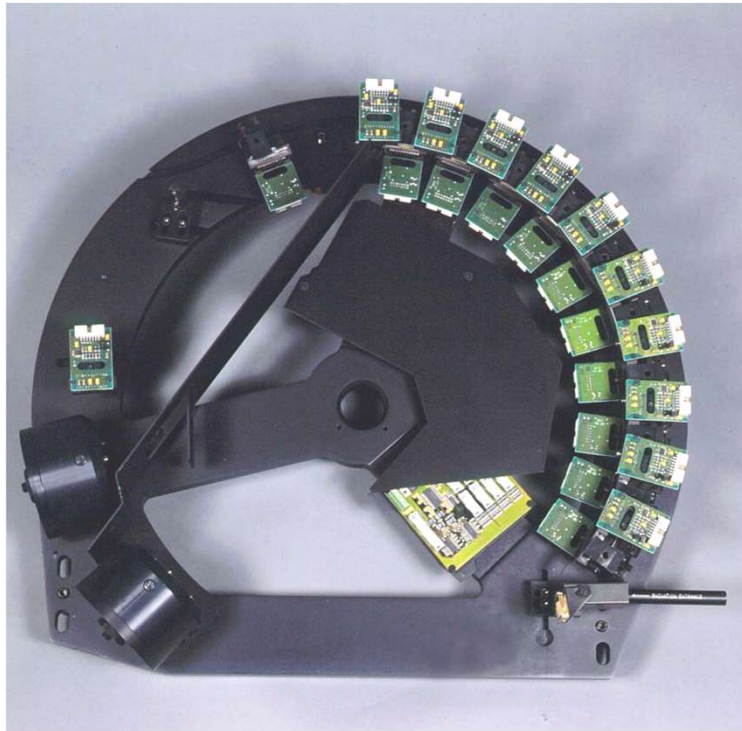
- ◆ veľký svetelný tok
- ◆ široký spektrálny rozsah
- ◆ minimum optických častí
- ◆ nízke rozptýlené svetlo
- ◆ robustnosť

Dvojitá mriežka

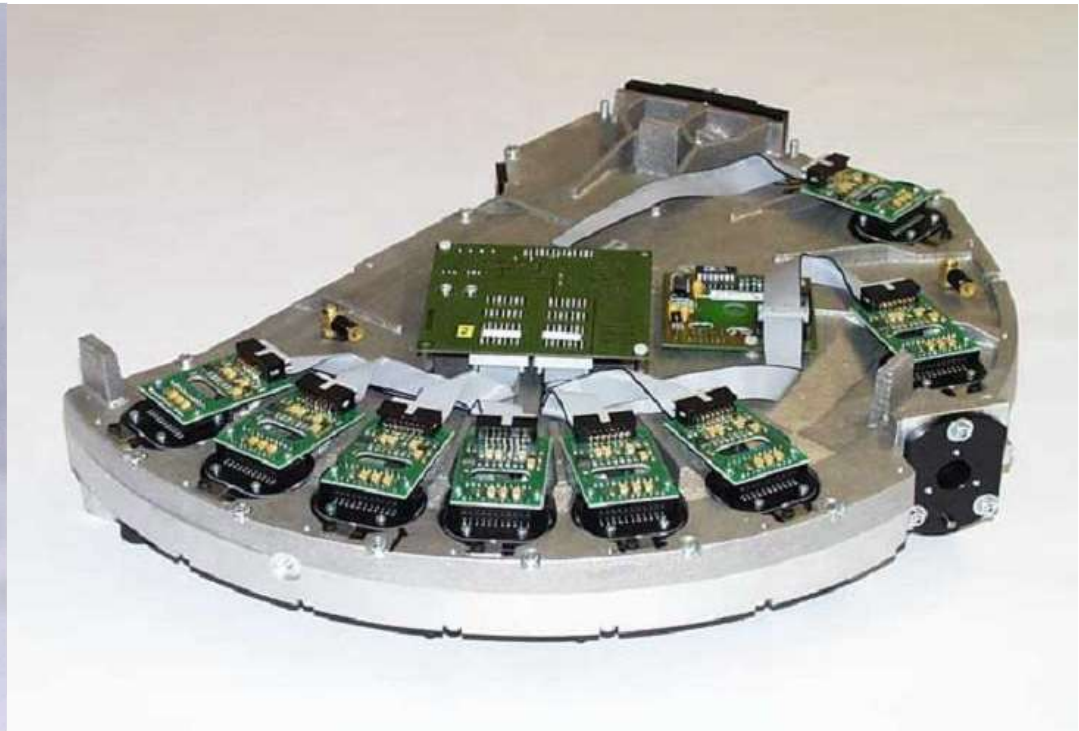


Konštrukcia optiky

s dvojitou mriežkou



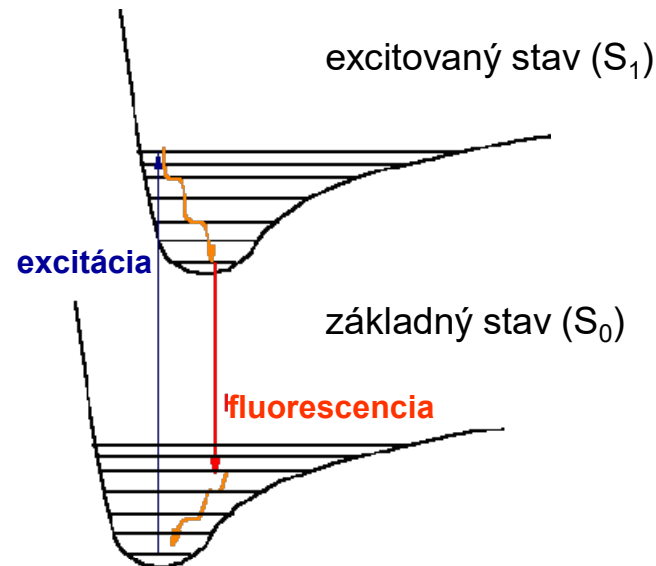
s jednou mriežkou



Fluorescenčná spektroskopia

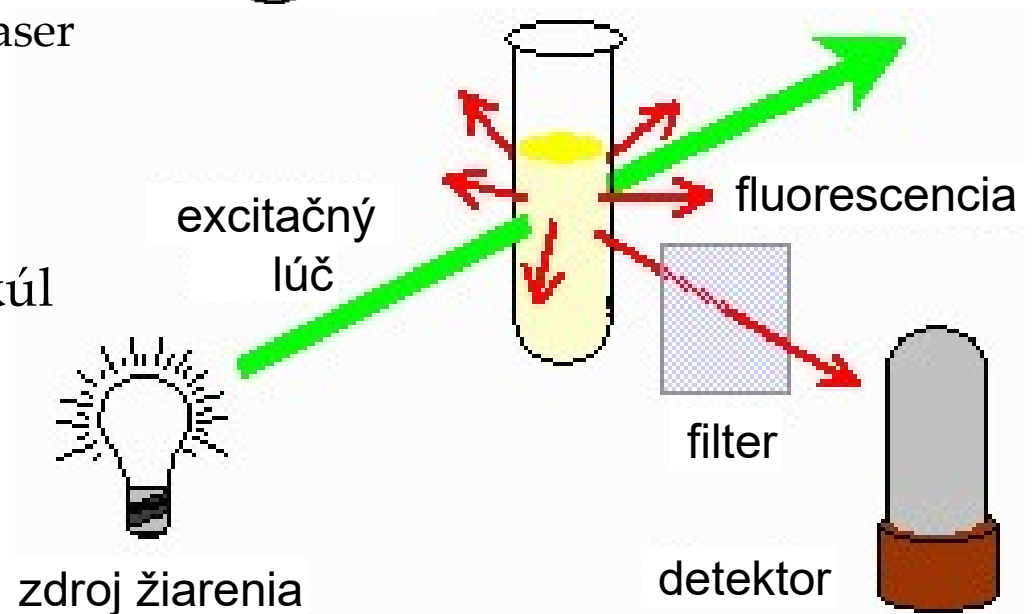
■ atómová – AFS

- lepšia senzitivita ako AAS
- elektrónová štruktúra atómov
- kvantitatívna analýza
- zdroj žiarenia
 - výbojka s dutou katódou, laser



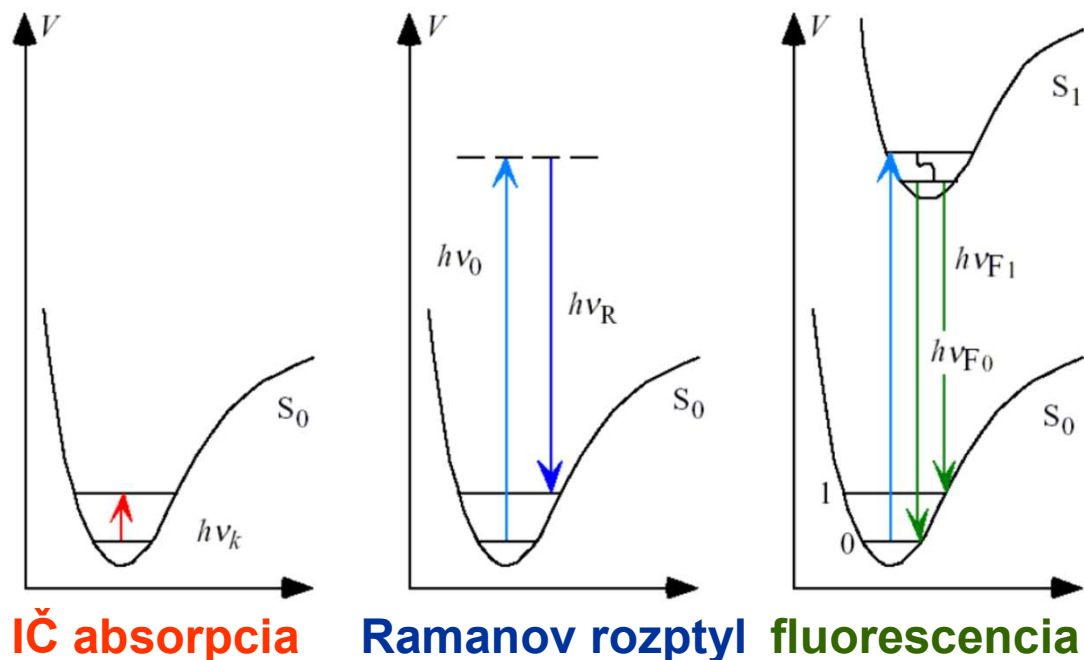
■ molekulová – MFS

- kvantitatívna analýza molekúl
- detekcia v LC
- zdroj žiarenia
 - D, Xe lampa

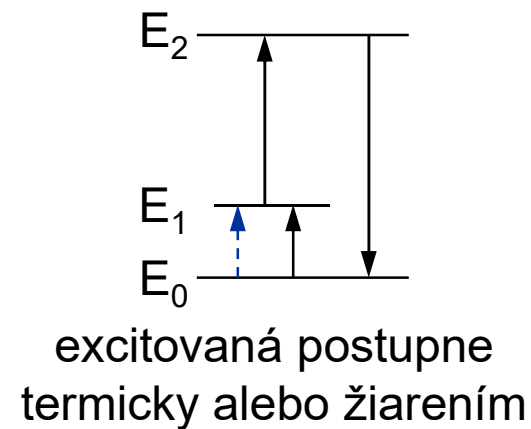
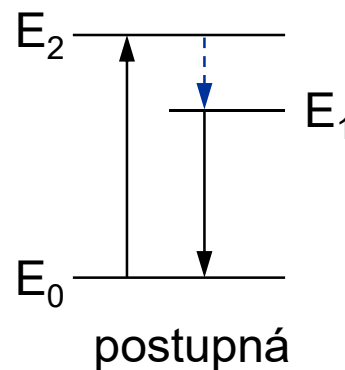
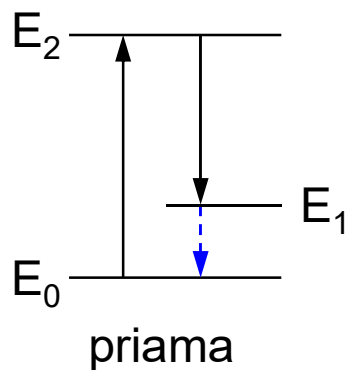
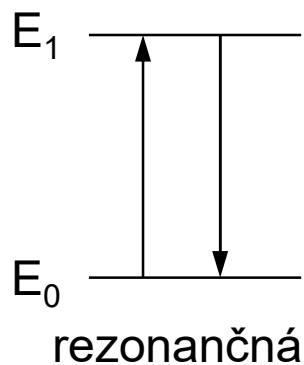


Fluorescenčné prechody

- kvantové prechody:

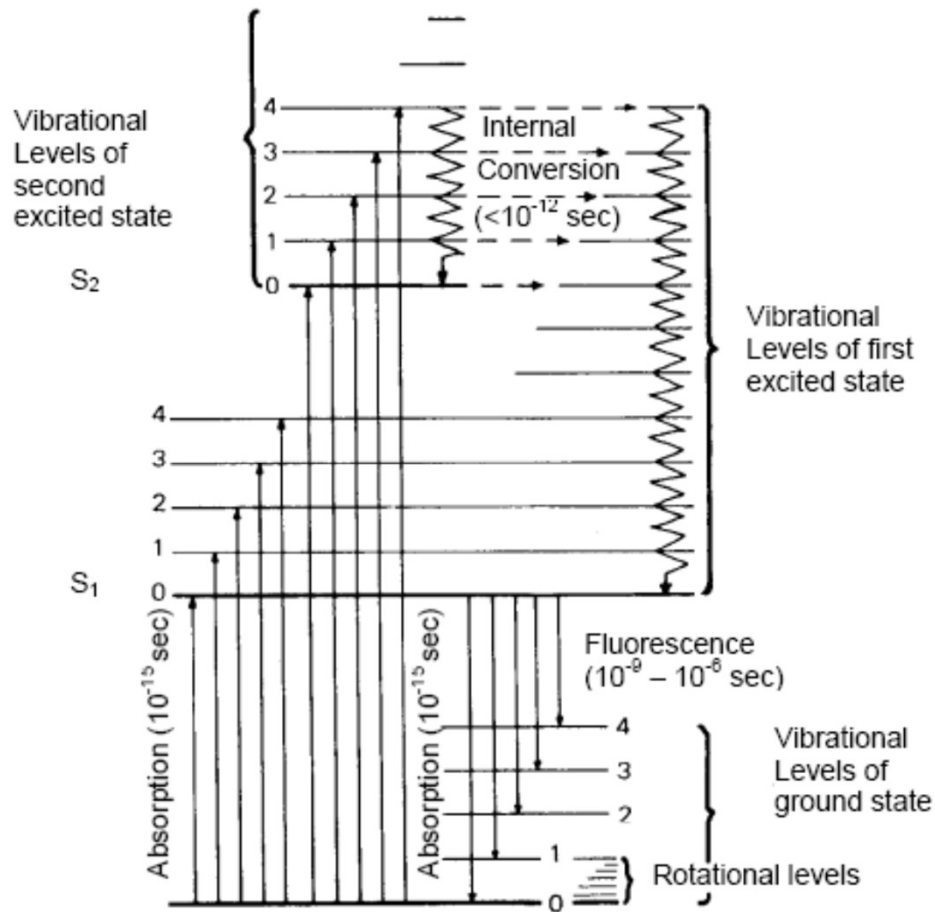


- fluorescencia

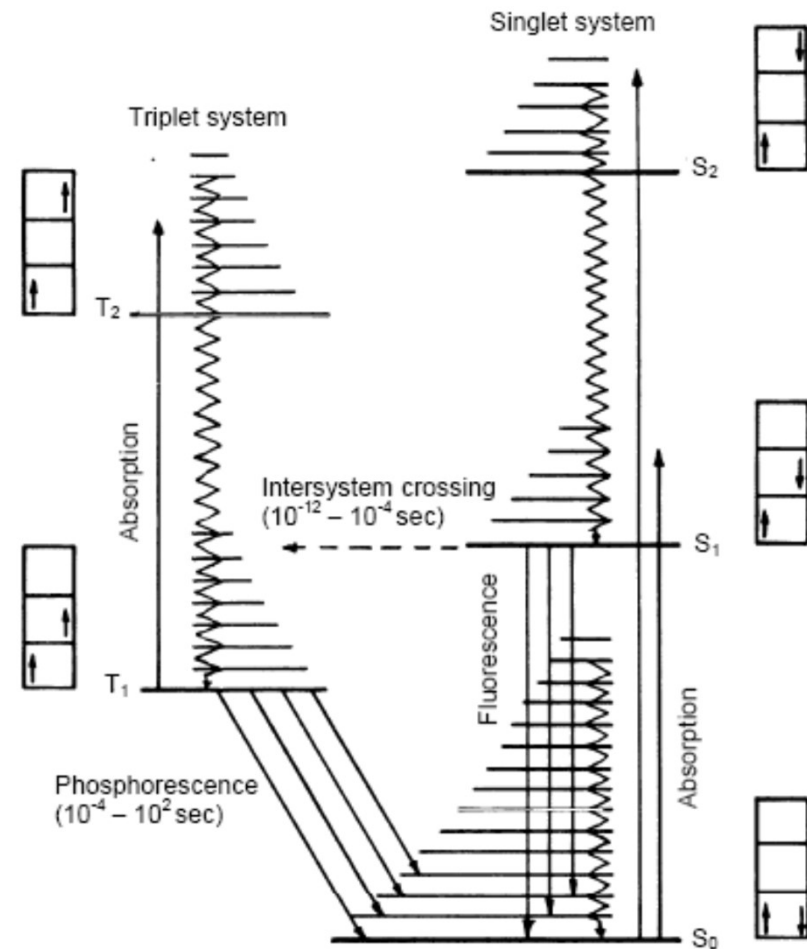


Zopakovanie

- luminiscenčné javy
fluorescencia



- fosforescencia



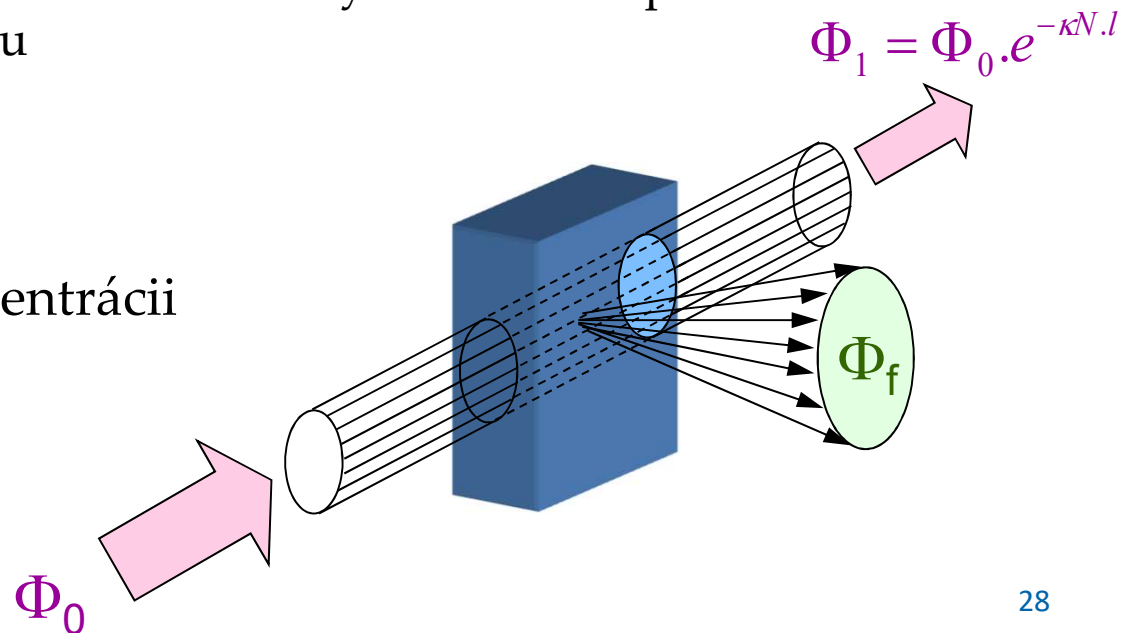
Atómová fluorescenčná spektrometria

■ AFS *versus* AAS

- zložitejšia voľba čiar
 - intenzita čiary závisí na podmienkach merania a použitom zdroji
 - vyšší počet čiar (nerezonančné čiary)
 - rezonančné žiarenie **nemusí** zodpovedať absorpčnej rezonancii
- nerezonančná emisia
 - dôsledok nežiarivých aktivácií (termicky)
 - dezaktivácia atómov zrážkami s okolitými časticami pred fluorescenčnou emisiou

■ snímanie fluorescencie

- žiarenie je úmerné koncentrácii voľných atómov
- šírenie radiálne všetkými smermi



Kvantifikácia fluorescencie

- kvantová účinnosť fluorescencie: $\varphi = \frac{\text{reemitované fotóny}}{\text{absorbované fotóny}}$
 - atm. tlak + molekulový plyn $\rightarrow \varphi = 10^{-3} - 10^{-4}$

- fluorescenčný tok: $\Phi_f = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varphi \cdot \Phi_a$

$$\Phi_f = \frac{\Omega \cdot \varphi}{4\pi} \cdot \Phi_0 [1 - \exp(-\kappa_\lambda \cdot N \cdot l)]$$

$$\Phi_a = \Phi_0 - \Phi_1$$

Ω – pozorovaný priestorový uhol

Φ_a – žiarivý tok zdroja primárneho žiarenia

l – dĺžka primárneho lúča v časti prostredia, z ktorého pochádza fluorescenčné žiarenie

κ_λ – monochromatický absorpčný koeficient pre vlnovú dĺžku primárneho žiarenia

žiarenia absorbovaného vzorkou

N – koncentrácia atómov v prostredí

Citlivosť fluorescencie

- citlivosť
 - UV/VIS → **absorbancia** je absolútnou jednotkou citlivosti
 - AFS – neexistuje štandard alebo nejaká definovaná jednotka
 - nutnosť porovnávať výkonnosť jednotlivých prístrojov
- prístrojová citlivosť
 - (a) pomer signál/šum pre definované podmienky merania
 - (b) minimálny detekčný limit určitej látky pre definované podmienky merania
- citlivosť metodiky (tiež detekčný limit)
 - koncentrácia, ktorá spôsobí odozvu systému 2σ nad hodnotu pozadia
- absolútna citlivosť
 - vyjadrená materiálovým parametrom (extinčný koeficient, kvantový výťažok, a pod.)
- test citlivosti
 - Ramanov signál zo zvoleného roztoku (voda, alkohol, hydrokarbón)

Fluorecenčné spektrum

- tvar emisného spektra vždy ten istý – nezávisí od vybudenia
 - prechod z najnižšieho vibračného stavu 1. vzbuđeného stavu
 - takmer žiadna zmena tvaru molekuly → zrkadlový obraz emisného spektra
- očakávaný prekryv pre prechod 0 – 0
 - odchýlky kvôli interakcii absorbujúcej molekuly s roztokom

■ emisné spektrum:

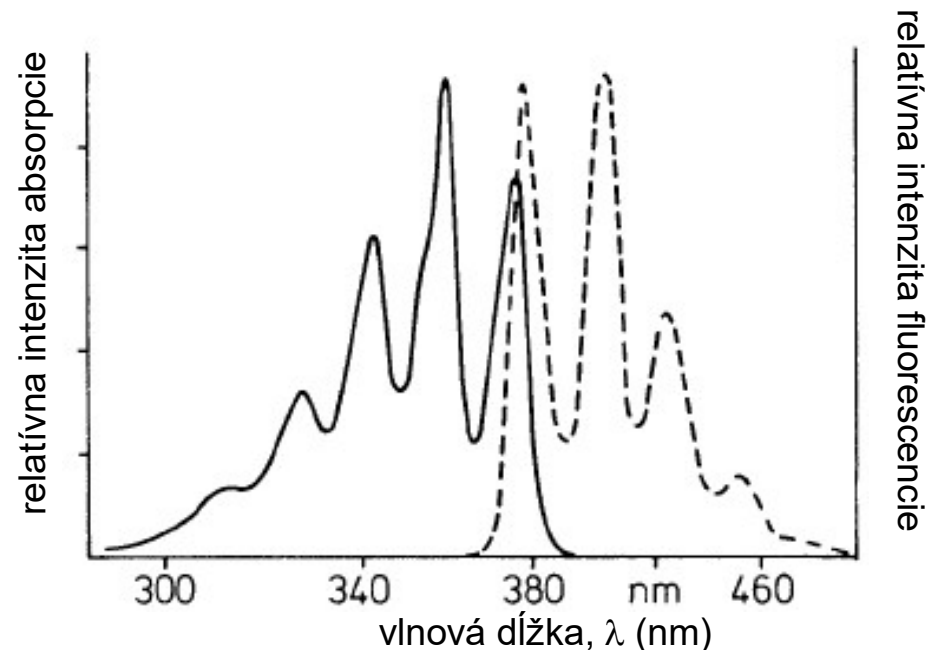
- $I_{em} = f(\lambda_{em})$ pre $\lambda_{ext} = \text{konšt.}$

■ excitačné spektrum:

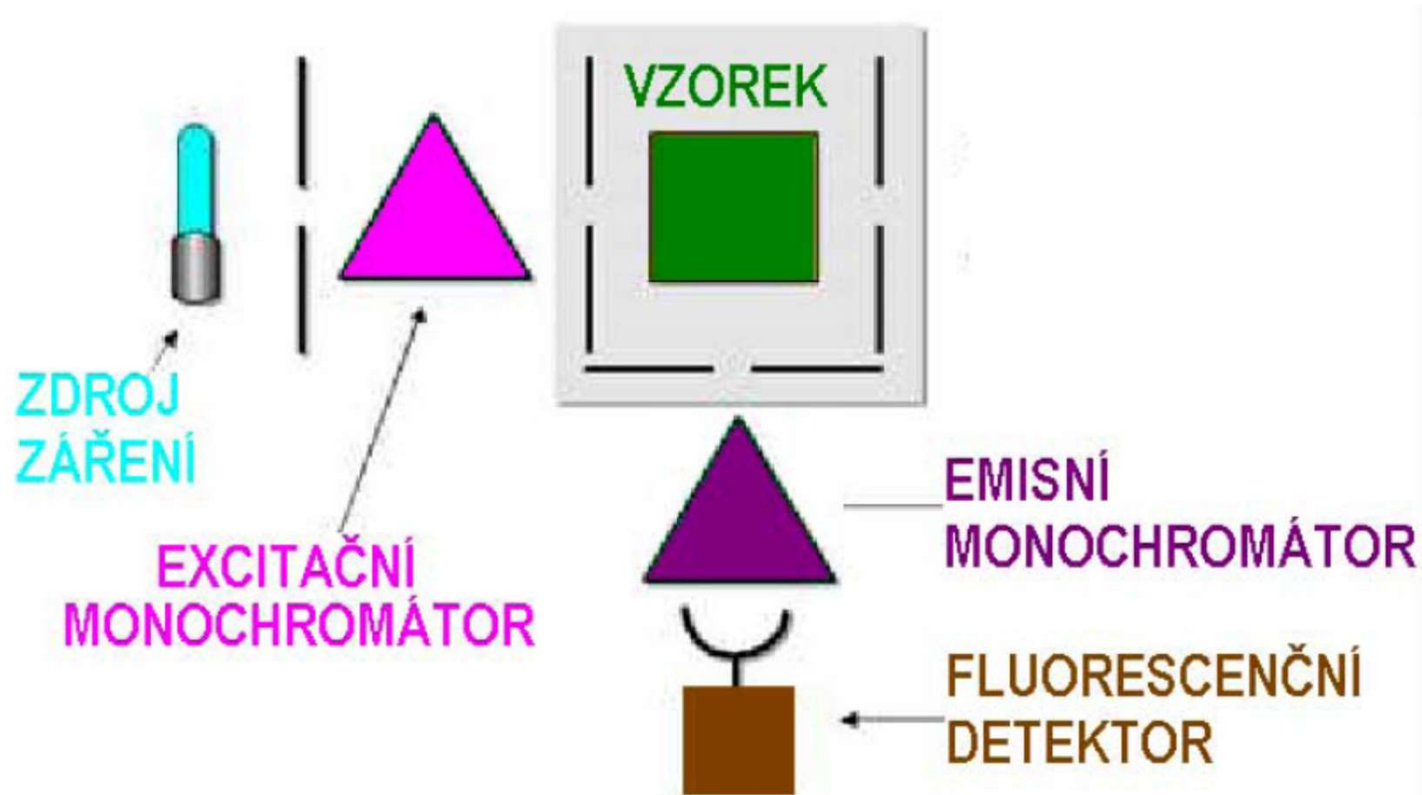
- $I_{em} = f(\lambda_{ext})$ pre $\lambda_{em} = \text{konšt.}$

■ korigované excitačné spektrum:

- $I_{em} = f(\lambda_{ext})$ pre $I_{em} = \text{konšt.}$



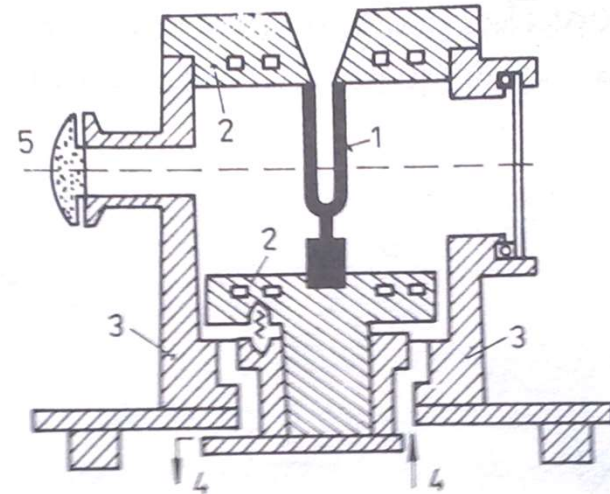
Usporiadanie experimentu



- podobné ako u AAS (len iné usporiadanie)
- umiestnenie primárneho zdroja mimo optickej osi
 - zvyčajne kolmo na absorpčné prostredie (vzorku)

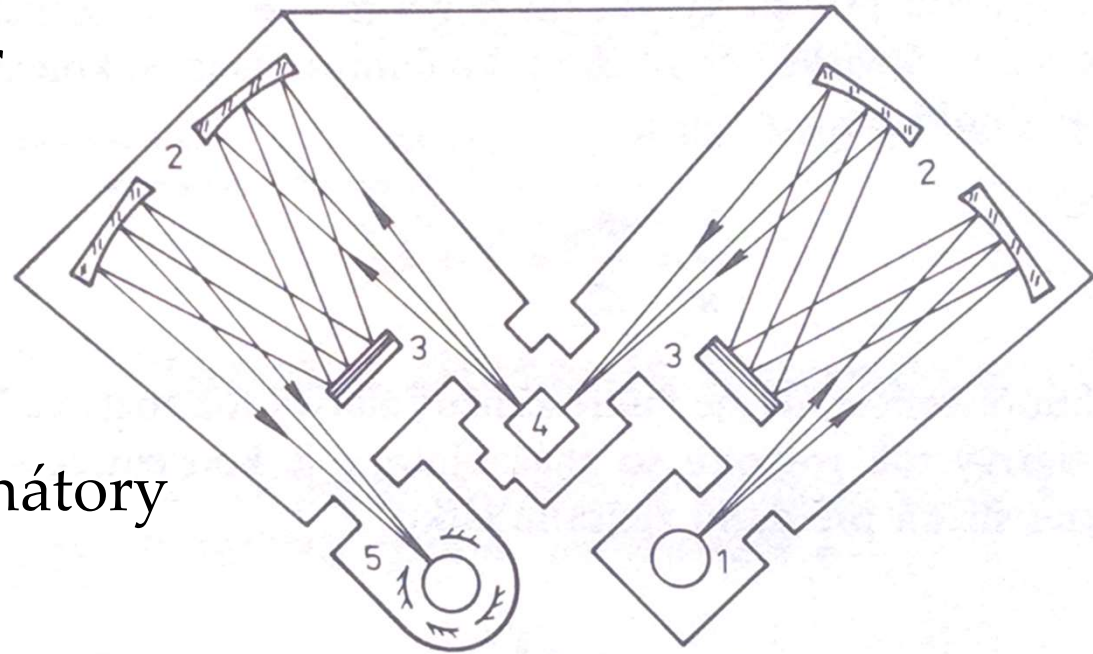
Komponenty meracej trasy

- zdroj excitačného žiarenia
 - treba čo najvyšší žiarivý tok
 - bezelektródové rf. výbojky – pre 2 a viac kovov (Zn+Cd a Co+Ni)
 - oblúkové lampy (Cd, Zn, Hg)
 - laditeľný laser
- atomizátor
 - plameň
 - grafitová piecka
- monochromátor
 - nie vhodný z AAS – potreba veľkej svetelnosti
 - filter → bezdisperzný AF spektrometer
- detektor
 - citlivý fotonásobič s malým šumom



Molekulová fluorescenčná spektrometria

- spektrofotofluorimeter
 - UV/VIS
- zdroj žiarenia
 - Xe, Hg výbojka
- Si kyvety
- mriežkové monochromátory
- detektor
 - fotonásobič



Obr. 7.4. Schéma spektrofotofluorimetra

1 — xenónová výbojka, 2 — zrkadlá, 3 — mriežky, 4 — kyveta, 5 — fotonásobič

- pásové spektrá
- samoabsorpcia
- zhášanie luminiscencie
- určenie nízkych obsahov organických látok

Výťažok a zhášanie luminiscencie

- **energetický výťažok** luminiscencie:

- výťažok luminiscencie = počet emitovaných fotónov na 1 zregenerovanú molekulu

$$\kappa = \frac{E_{em}}{E_{abs}} \leq 1$$

- **kvantový výťažok** luminiscencie:

$$\kappa = \frac{E_{em}}{E_{abs}} = \frac{h\nu_{em}N_{em}}{h\nu_{abs}N_{abs}} = \frac{\nu_{em}}{\nu_{abs}} \cdot \varphi = \frac{\lambda_{abs}}{\lambda_{em}} \cdot \varphi$$

$$\varphi = \frac{N_{em}}{N_{abs}}$$

- $\varphi \neq f(\lambda)$ až po medznú λ , kedy nastáva absorpcia

- zhášanie luminiscencie (ak výťažok luminiscencie < 1)

- *vnútromolekulové*:

- vnútorná konverzia ($S_1 \rightarrow S_0$), nežiarivý prechod ($E_{elek} \rightarrow E_{vib}$)
- vznik excimérov a zlúčenín
- fotodisociácia

- *medzimolekulové*:

- neelastické zrážky medzi excitovanou a neexcitovanou molekulou prostredia (O_2)

Prístroje pre MFS

- subjektívna alebo objektívna detekcia
- analytická Hg lampa
 - najjednoduchšie zariadenie na pozorovanie fluorescencie
 - odfiltrovanie viditeľnej zložky → UV (366 nm)
 - vizuálne pozorovanie v zatemnenej miestnosti (kriminalistika, reštaurátorstvo, defektológia, papierová chromatografia)
- fluorimeter
 - objektívna detekcia
 - pomocou štandardov sa určí koncentrácia fluoreskujúcej látky
- spektrofotofluorimeter
 - detekcia fotonásobičmi
 - plynulá zmena vlnovej dĺžky (200 – 800 nm)