

Využití metod atomové spektrometrie v analýzách *in situ*

Oto Mestek

Úvod

Termínem *in situ* označujeme výzkum prováděný na místě původního výskytu analyzovaného vzorku nebo jevu (opakem je analýza *ex situ*, tedy mimo původní místo). Důvodů, proč provádět chemické analýzy mimo pohodlí a zázemí laboratoře, existuje řada. Hlavními asi budou požadavek na rychlost a množství analýz i za cenu někdy snížené přesnosti, obtížný či nemožný odběr vzorků a nutnost analyzovat přímo zkoumaný objekt, obtížný transport vzorků do laboratoře (nízká stabilita vzorků, vzdálenost laboratoře). V praxi se tyto okolnosti mohou vyskytnout např. při kontrole některých technologických procesů, výkupu druhotných surovin, geologickém, hydrologickém, stavebním, ekologickém, archeologickém nebo jiném polním průzkumu, průzkumu skládek nebezpečných materiálů, ekologických haváriích, při živelných pohromách, v analýze uměleckých předmětů či vyšetřování kriminálních činů.

Atomová spektrální analýza představuje širokou skupinu metod založených na interakci zkoumaného vzorku s elektromagnetickým zářením a využívá se pro zjištění prvkového složení vzorku. Tyto metody se liší oblastí používaného záření (rentgenová nebo ultrafialová a viditelná oblast) a druhem interakce záření se vzorkem (emise, absorpce, fluorescence). Některé z nich mohou být využívány i konstrukci analyzátorů vhodných pro *in situ* měření které umožňují podat velice rychle řadu informací o analyzovaných materiálech s minimálními či dokonce žádnými požadavky na jejich úpravu před analýzou a často i bez nutnosti odběru vzorků. Jedná se zejména o některé typy emisní spektrální analýzy a rentgenovou fluorescenční analýzu. V některých případech se jedná o málo mobilní zařízení vhodná pouze pro specifické účely (např. kvantometry v hutní analýze), často se však jedná o přenosné či dokonce ruční analyzátory schopné provozu v prakticky libovolných podmínkách.

Atomová emisní spektrometrie s buzením spekter elektrickým obloukem nebo jiskrou

Atomová emisní spektrometrie je založena na registraci a vyhodnocení záření emitovaného volnými atomy, jejichž elektronové stavy byly vhodným způsobem excitovány a po návratu

do základního stavu získanou energii přeměnily na záření, jehož vlnová délka je pro každý prvek charakteristická a jehož intenzita je úměrná koncentraci prvku. V praxi se využívají vlnové délky v rozsahu cca 180–900 nm, ležící tedy v oblasti ultrafialového, viditelného a částečně i infračerveného záření. Elektrický oblouk nebo jiskra patří mezi nejdéle používané excitační zdroje. Přístroje starší konstrukce používají k rozkladu emitovaného záření polychromátory a k detekci záření fotonásobiče, modernější přístroje jsou vybavené rovinnou difrakční mřížkou v kombinaci s plošnými polovodičovými detektory.

Mobilní spektrometry vhodné pro *in situ* analýzy nalézají uplatnění v analýze kovových materiálů během jejich výroby, zpracování i recyklace. Vhodné jsou jak ke kontrole kvality výrobků, tak i identifikaci nejrozličnějších kovových materiálů a jejich slitin na šrotištích. Pomocí těchto analyzátorů lze stanovovat desítky kovových prvků a při excitaci vzorku v argonové atmosféře i některé nekovy (uhlík, fosfor, síra, dusík). Detekční limity leží na úrovni jednotek $\mu\text{g/g}$.

Jiskrový spektrometr Belec Compact Port (Belec)

Optický systém: polychromátor Paschen-Runge (ohnisková vzdálenost 300 mm) osazený až 36 kanály (fotonásobiče)

Jiskřiště: argon nebo vzduch

Spektrální rozsah: 190–410 nm

Napájení: 220 V nebo baterie

Hmotnost: 17 kg spektrometr,

0,8-1,3 kg odjiskřovací pistole



Mobilní spektrometr Spectrotest (Spectro)

Optický systém: holografická mřížka a CCD detektor

Excitace: jiskra nebo oblouk v argonové nebo vzduchové atmosféře

Spektrální rozsah: 190–500 nm

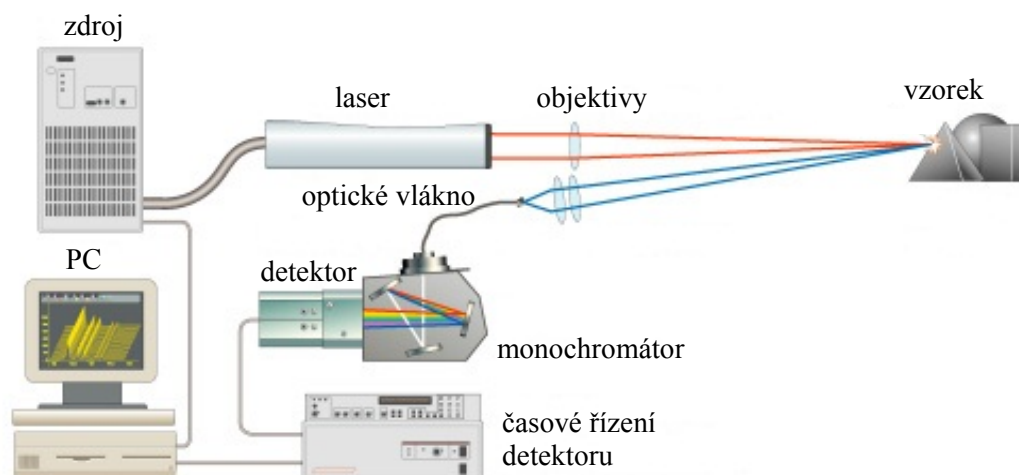
Napájení: 220 V nebo baterie (umožní až několik set odjiskření)



Atomová emisní spektrometrie s buzením laserem

LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)

V tomto typu atomové emisní spektroskopie se využívá vysoko energetický laserový pulz, který atomizuje a excituje vzorek. Laser je zaostřen na malou plošku povrchu vzorku, na kterém vytvoří kráter o velikosti 5–200 μm a odpaří malé množství vzorku (pikogramy až nanogramy). Odpařený vzorek vytvoří plazmový obláček o počáteční teplotě 5 000–20 000 K. Plazma emituje zpočátku kontinuální záření, které nenese žádnou informaci o vzorku; teprve po expanzi a ochlazení, během které dojde ke zpětné rekombinaci iontů a elektronů za vzniku excitovaných atomů, se stane čárovým zdrojem emitujícím vlnové délky charakteristické pro prvky obsažené ve vzorku. K záznamu spekter je tedy nutné použít spektrometr s časovým rozlišením.



LIBS je bezkontaktní a prakticky nedestruktivní analytická technika, kterou lze analyzovat nejrůznější druhy materiálů. Velkou výhodou je možnost dálkové detekce až na vzdálenost 2 km. Analýza je velice rychlá (méně než 1 min) a nevyžaduje žádnou přípravu vzorku. Detekční limity leží na úrovni 0,1-1,0 $\mu\text{g/g}$, počet analyzovatelných prvků odpovídá předešlé technice. Oproti technice rentgenové fluorescenční spektroskopie (viz níže) umožňuje citlivou analýzu i lehkých prvků a nepoužívá ionizující záření. Praktické použití nalézá LIBS např. v mineralogii a geologii, kontrole životního prostředí (analýza prachových částic v ovzduší), analýze biologických vzorků (tkáně, detekce bakterií), forenzní analýze a vojenství (výbušniny, zbytky po výbuchu nebo střelbě, biologické a toxické zbraně), archeologii (šperky, keramika, kosterní pozůstatky) a řadě dalších odvětví.



Systém LIBS firmy Anglia Instruments Ltd.

Laser: Nd YAG 1064 nm, 50 mJ/pulz,
frekvence do 20 Hz

Optický systém: rozsah 200–900 nm,
detekce CCD



Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Za rentgenovou oblast v elektromagnetickém spektru se považuje ta část, která leží mezi vlnovými délkami 0,01 a 10 nm. Rentgenové záření vzniká např. při reakcích elementárních částic, při rozpadu radioaktivních prvků a dalších pochodech. Sekundární rentgenové záření vzniká rovněž při ozařování látky vhodným (primárním) rentgenovým zářením. Tento jev se nazývá rentgenová fluorescence a je základem kvalitativní a kvantitativní analytické techniky rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF – X-ray fluorescence). Po absorpci primárního fotonu elektronem ve vnitřní slupce atomu nastane uvolnění tohoto elektronu (fotoefekt) a vznik elektronové vakance. Ta se zaplňuje přeskoky elektronů z vyšší energetických hladin. Při tom se uvolňuje sekundární (fluorescenční) rentgenové záření, jehož spektrum má čárový charakter a je charakteristické pro analyzovaný prvek.

Rentgenové fluorescenční spektrometry se pro *in situ* analýzy, zejména v geologii a zpracování kovů, používaly již v druhé polovině minulého století. V dnešní době patří mezi nejrozšířenější přenosné prvkové analyzátoři. Jejich nespornou výhodou je velká míra miniaturizace, která je předurčuje pro práci v terénu, a skutečná nedestruktivní analýza. Určitou nevýhodou je malá citlivost při analýze lehkých prvků a nutnost práce s ionizujícím zářením. První přístroje se objevily v 70. letech minulého století. Elektronická jednotka na zpracování dat měla hmotnost cca 10 kg, byla napájena bateriemi a snadno přenosná v terénní brašně. Osazená byla jednou až dvěma volitelnými sondami obsahující radioaktivní izotop jakožto zdroj primárního rentgenového záření (^{55}Fe , ^{109}Cd nebo ^{241}Am). V sondě byl zabudován i detektor, zpočátku to byly proporcionální plynové detektory, později polovodičové detektory chlazené kapalným dusíkem v miniaturní Dewardově nádobě a ještě později Si PIN detektory. Další miniaturizace spektrometrů je spojena se zavedením miniaturních rentgenových lamp umožňujících konstrukci kompaktních ručních přístrojů o velmi malé hmotnosti. Moderní citlivé polovodičové detektory typu SDD (Silicon Drift Detector) s velmi nízkým šumem pak umožňují analýzu i poměrně lehkých prvků, analyzovat lze prvky s atomovým číslem 12 (Mg) a vyšším. Detekční limity leží na jednotkách až desítek $\mu\text{g/g}$ pro lehké desetin $\mu\text{g/g}$ pro ostatní prvky. Nejčastější použití přístrojů je při analýze kovových slitin, kontaminovaných zemin nebo plastů, těžbě nerostných surovin a geologickém průzkumu, v elektronickém průmyslu a zpracování kovového odpadu.

Analýzátor X-Met 840 (Outokumpu)

zdroj primárního záření: radioaktivní izotop

detekce fluorescenčního záření: plynový detektor



Analýzátor X-Met 5000 (Oxford Instrument)

zdroj primárního záření: Rh rentgenka pracující při napětí 45 kV s výkonem cca 2 W

detekce fluorescenčního záření: SDD detektor

chlazený Peltierovým článkem

obvyklá doba měření: 2–60 s

napájení: Li-ion akumulátor, doba měření 3–4 hod s jedním akumulátorem.

ovládání: minipočítač PDA nebo komunikace s PC pomocí Bluetooth .

hmotnost: 1,7 kg



[alloy_fp]					
alloy_fp Vzorek 2					
Datum: 11/11/09 3:00:03 PM					
Prvek	%	STD	Prvek	%	STD
Cu	60.2	0.07	Zn	37.3	0.05
Pb	1.3	0.02	Ni	0.7	0.01
Sn	0.1	0.01	Nb	0.1	0.00
Zr	0.1	0.00	Cr	0.1	0.01
Co	0.0	0.00			
Značka:					

