



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

**SPEKTROMETRICKÉ ANALYTICKÉ METODY PRO
ANALÝZY KOVOVÝCH MATERIÁLŮ A
PROBLEMATIKA MĚŘENÍ OBSAHU UHLÍKU V
GRAFITICKÝCH LITINÁCH**

SPECTROMETRIC ANALYTICAL METHODS FOR THE ANALYSIS OF METALLIC MATERIALS
AND THE ISSUE OF MEASURING THE CARBON CONTENT IN GRAPHITIC CAST IRONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ondřej Osička

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Václav Kaňa, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav strojírenské technologie
Student: **Bc. Ondřej Osička**
Studijní program: Strojní inženýrství
Studijní obor: Slévárenská technologie
Vedoucí práce: **Ing. Václav Kaňa, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Spektrometrické analytické metody pro analýzy kovových materiálů a problematika měření obsahu uhlíku v grafitických litinách

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Spektrometr je ve slévárenské praxi nejrozšířenější přístroj pro měření chemického složení odlévaných kovů. Jako každý přístroj má své přednosti i jistá omezení. Jedním z nich je např. vliv stavu měřeného vzorku na přesnost a správnost měření u grafitických litin.

Cíle diplomové práce:

Na základě studia literatury sestavit literární rešerši shrnující spektrometrické analytické metody pro analýzy kovů. Následně provést a vyhodnotit experiment zkoumající vliv struktury vzorku na přesnost měření obsahu uhlíku v grafitické litině.

Seznam doporučené literatury:

NĚMCOVÁ, I., P. RYCHLOVSKÝ, L. ČERMÁKOVÁ. Spektrometrické analytické metody. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004, 166 s. ISBN 80-246-0776-2.

DOLEŽAL, P. Instrumentální analytické metody [online]. [cit. 2015-10-16]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/im/index.htm>

MERTA, K. Některé aspekty analýzy chemického složení litiny. In 50. slévárenské dny, Sborník přednášek – Blok E – Sekce metalurgie oceli na odlitky a ingoty. Brno: Česká slévárenská společnost. 12.–13. 2013. Brno, s. 45–53. ISBN 978-80-02-02495-8.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Konkurenceschopná metalurgická výroba je téměř nemožná bez znalostí chemického složení jak již vyráběné, tak i dohotovené tavby, případně z ní vyhotoveného výrobku. S čím dál více rostoucími požadavky zákazníků na kvalitu a vlastnosti výrobků, rostoucí rychlost technologie a zvyšující se čistotu produktů rostou i nároky na provádění analýz chemického složení. Tyto nároky stojí velmi často proti sobě, zejména pak zvyšující se požadavky na rychlost a přesnost analýz. Nároky na provádění analýz nelze vztahovat pouze na zkušební techniku, ale také na kvalitu vzorku, která k ní neoddělitelně patří. To, co se je ještě nedávno jevílo jako největší nedostatek, se nové technologie snaží využít jako svoji hlavní přednost. Takové tvrzení bezpochyby platí o atomové emisní spektrometrii.

Klíčová slova

Litina, uhlík v litině, spektrometrická analýza, atomová spektrometrie, rentgenová spektrometrie, chemická analýza kovových materiálů

ABSTRACT

Competitive metallurgical production is almost impossible without the knowledge of the chemical composition of manufactured and finished melt, or the produced product. With growing customer demands for product quality and product characteristics, increasing technology speed and increasing product purity, there is growing demand for analyzes of chemical composition. These demands are very often against each other, especially the increasing demands on the speed and accuracy of analyzes. Analytical requirements may not only apply to the test technique, but also to the quality of the sample, which is inseparable from it. What is recently seen as the biggest drawback, the new technology is trying to use as its main priority. This is undoubtedly true of atomic emission spectrometry.

Key words

Cast iron, carbon in cast iron, spectrometric analysis, atomic spectrometry, X-ray spectrometry, chemical analysis of metallic materials

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

OSIČKA, O. *Spektrometrické analytické metody pro analýzy kovových materiálů a problematika měření obsahu uhlíku v grafitických litinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 74 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Václav Kaňa, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Spektrometrické analytické metody pro analýzy kovových materiálů a problematika měření obsahu uhlíku v grafitických litinách** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Bc. Osička Ondřej

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto Ing. Václavu Kaňovi, Ph.D. z Vysokého učení technického v Brně za cenné připomínky a rady při vypracování diplomové práce. Také mu velmi děkuji za pomoc při plánování a realizaci experimentu. Poděkování také patří mé rodině za podporu během mého celého studia na Vysokém učení technickém v Brně.

OBSAH

ABSTRAKT	4
PROHLÁŠENÍ	5
PODĚKOVÁNÍ.....	6
OBSAH	7
ÚVOD	9
TEORETICKÁ ČÁST.....	10
1. PRINCIP A ROZDĚLENÍ SPEKTROMETRICKÝCH METOD.....	10
1.1 Elektromagnetické záření	10
1.2 Zákonitosti energetických hladin	11
1.3 Rozdělení spektrometrických metod	12
1.3.1 Interakce, při kterých dochází k výměně energie mezi zářením a hmotou	12
1.3.2 Interakce, při kterých nedochází k výměně energie mezi zářením a hmotou	16
2. ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE.....	17
2.1 Hmotnostní spektrometrie	17
2.2 Atomová emisní spektrometrie	18
2.2.1 Experimentální uspořádání.....	18
2.2.2 Zdroje budící energie	18
2.2.3 Rozklad emisního spektra	24
2.2.4 Detekce záření	26
2.2.5 IPC–MS.....	28
2.2.6 Konstrukce emisních spektrometrů	29
2.2.7 Analytické aplikace	30
2.3 Atomová absorpční spektrometrie	30
2.3.1 Experimentální uspořádání.....	31
2.3.2 Zdroje primárního záření.....	31
2.3.3 Způsoby atomizace.....	33
2.3.4 Disperzní systém, detekce signálu	34
2.3.5 Korekce pozadí.....	35
2.3.6 Konstrukce absorpčních spektrometrů	35
2.3.7 Analytické aplikace	36
2.4. Srovnání nejpoužívanějších atomových spektrometrických metod	36
3. RENTGENOVÁ SPEKTROMETRIE.....	38
3.1 Rentgenová fluorescenční spektrometrie	38
3.1.1 Zdroje budící energie	38
3.1.2 Rozklad rentgenového záření	39
3.1.3 Detekce záření	40

3.1.4 Konstrukce rentgenových fluorescenčních spektrometrů	41
3.1.5 Analytické aplikace	42
3.2 Rentgenová difrakce	43
3.2.1 Využití rentgenové difrakce	43
3.2.2 Experimentální uspořádání	44
3.3 Rentgenová absorpční spektrometrie	44
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	45
4. PROBLEMATIKA ANALÝZY UHLÍKU V LITINĚ	45
4.1 Vzorkování taveniny	45
4.1.1 Podmínky vzorkování	46
4.1.2 Teplotní křivky	48
4.2 Chemická analýza	53
4.2.1 Spektrometrická analýza	53
4.2.2 Spalovací analýza	55
4.2.3 Porovnání spalovacího analyzátoru a spektrometru	56
4.3 Metalografický rozbor	57
4.3.1 Příprava vzorku	57
4.3.2 Analýza mikrostruktury vzorku	58
ZÁVĚR.....	64
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	65
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	70
SEZNAM OBRÁZKŮ	72
SEZNAM TABULEK.....	74
SEZNAM PŘÍLOH.....	74

ÚVOD

Vývoj hutnictví železa je pevně spjat s pokrokem lidské civilizace. Nejdůležitějším prvkem, používaným v hutnictví železa, je uhlík. Dalo by se tedy říct, že bez uhlíku by neexistovalo železo ani litina. Ten již při rozdílu několik desetín procenta obsahu může mít zásadní vliv na mechanické vlastnosti oceli a litiny. Z tohoto důvodu je zřejmé, že přesné stanovení obsahu uhlíku je pro metalurgii železa velmi důležité.

Pro zjištění obsahu uhlíku a dalších prvků bylo v metalurgii železných i neželezných kovů vyvinuto několik způsobů jeho analýzy. Jako základní metoda slouží atomová emisní spektrometrie využívající elektrického jiskrového výboje. Tato metoda pro svoji rychlost, rozsah stanovitelných prvků a dostupnost analytické techniky jen velmi obtížně hledá konkurenci. Za tu by se daly považovat další metody jako je atomová absorpční spektrometrie, rentgenová spektrometrie, případně atomová emisní spektrometrie s doutnavým výbojem. Tyto metody by mohly atomovou emisní spektrometrii nahradit, ale moderní přístroje nepřinášejí žádnou zásadní konkurenční výhodu. Hlavním nedostatkem těchto alternativních metod je ovšem poměrně malý počet komerčních přístrojů.

Nejpoužívanější metodou analýzy chemického složení železných slitin je tedy atomová emisní spektrometrie s jiskrovým výbojem. Její rozvoj je v poslední době podpořen rostoucím rozvojem výpočetní elektroniky, umožňující růst přesnosti při klesající ceně přístrojové techniky (obr. 0.1). Při měření uhlíku v litině je ale tato metoda velmi náchylná na chyby v závislosti na povaze materiálu a na homogenitě vzorků. Tím se převážně myslí mikrohomogenita struktury, segregace, vměstky apod. Speciálním případem takové nehomogenity je i grafit ve vzorcích litiny, která nekrytalizuje dle metastabilního systému.

Chyby analýzy vznikající vlivem přítomnosti „volného“ uhlíku ve formě grafitu lze eliminovat důslednou přípravou vzorku, ale pro dosažení dostatečné reprodukovatelnosti a věrohodnosti výsledků je nezbytné disponovat velkou mírou zkušeností. Proto se v dnešní metalurgii železných kovů využívá kromě atomové emisní spektrometrie ještě spalovacích metod (obr. 0.2). Výhodou těchto metod je jejich nenáchylnost na přítomnost „volného“ uhlíku ve struktuře, tudíž patří k nejpřesnějším způsobům analýzy uhlíku.



Obr. 0.1 Atomový emisní spektrometr Q4 Tasman [1]



Obr. 0.2 Spalovací analyzátor G4 ICARUS [1]

TEORETICKÁ ČÁST

1. PRINCIP A ROZDĚLENÍ SPEKTROMETRICKÝCH METOD

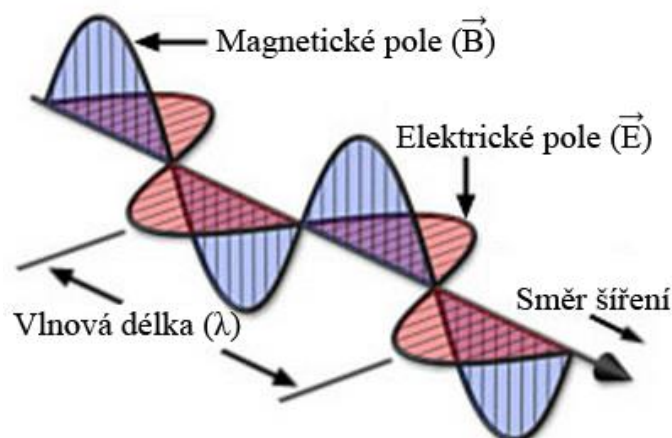
Spektrometrie je obecně popisována jako obor zabývající se měřením a vyhodnocováním elektromagnetického záření emitovaného hmotou nebo interagujícího s hmotou. Princip těchto metod spočívá ve vzájemné interakci mezi elektromagnetickým zářičem a částicemi hmoty. Viditelné světlo stejně jako řada dalších, lidským okem nevnímatelných záření, patří mezi elektromagnetická záření [2,3].

1.1 Elektromagnetické záření

Souhrn všech vlastností záření je možné vystihnout za předpokladu, že záření je duální neboli má vlnově – korpuskulární charakter. Dle tohoto předpokladu platí, že záření má vlnové vlastnosti (ohýbá se, odráží, láme apod.), zároveň však platí, že se chová také jako proud elementárních kvant energie fotonů, které se pohybují jako částice. Pohybující se částici je přidělena určitá vlnová délka dle de Broglieova vztahu:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (1.1)$$

kde h je Planckova konstanta a platí $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js, m je hmotnost částice a v je její rychlost. Pohyb elektromagnetické vlny záření je možné popsat pomocí periodicky se měnícího elektrického a magnetického pole. Jeho vektory (\vec{B} , \vec{E}) jsou kolmé a jsou kolmě orientovány na směr šíření vlny [2,4].



Obr. 1.1 Elektromagnetická vlna [4]

Každé elektromagnetické vlnění lze charakterizovat řadou základních veličin, mezi které patří [2,5]:

Frekvence neboli *kmitočet* ν , který udává počet kmitů za sekundu. Jednotkou kmitočtu je hertz (Hz), udává počet kmitů za sekundu (zpravidla se používají násobky jednotek – MHz, kHz).

Vlnová délka λ je dráha, o kterou postoupí vlna za dobu jednoho kmitu, nejčastější jednotkou jsou μm (10^{-6} m) a nm (10^{-9} m).

Vlnočet $\tilde{\nu}$ udává počet vln připadajících na 1 cm. Jeho velikost je nepřímě závislá na vlnové délce λ a platí

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.2)$$

Rychlost záření v je vzdálenost, o kterou postoupí vlna za sekundu. Obecně lze rychlost záření vyjádřit vztahem:

$$v = \nu \cdot \lambda \quad (1.3)$$

Ve vakuu má elektromagnetické záření rychlost c ($c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), v ostatních prostředích je rychlost menší. Pro zjednodušení uvažujeme že rychlost záření ve vzduchu je přímo rovna rychlosti záření ve vakuu ($v = c$). Z toho vyplývá, že kmitočet, vlnová délka a rychlost záření spolu souvisí vztahem:

$$v = \frac{c}{\lambda} = c \cdot \tilde{\nu} \quad (1.4)$$

Pro energii fotonů byl Planckem odvozen vztah:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad (1.5)$$

který popisuje závislost mezi vlnovými vlastnostmi záření (jeho frekvencí) a energií. Z toho tedy vyplývá, že záření je formou energie [2].

S použitím vztahů 1.4 a 1.5 získáváme tedy výrazy:

$$\Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (1.6)$$

Výsledná energie je poté ovlivněna i vedlejšími pochody v molekule:

$$\Delta E = E_2 - \left(E_1 - \sum E_T \right) = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1.7)$$

Z toho vyplývá, že frekvence a vlnočet jsou přímo úměrné energii záření, vlnová délka je energii úměrná nepřímo. Částice hmoty mohou tato záření absorbovat, pak se jedná o absorpční metody, nebo emitovat v případě metod emisních [2,5].

1.2 Zákonitosti energetických hladin

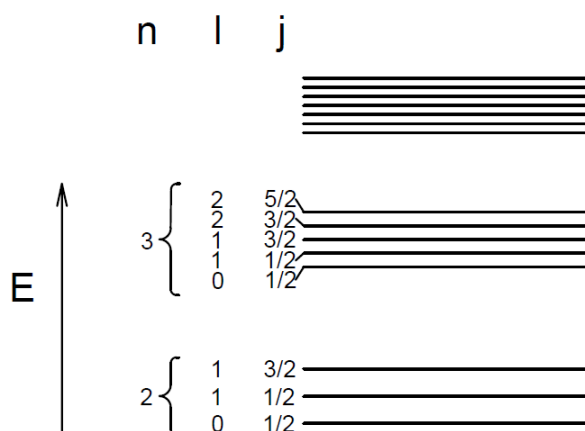
Ve spektrometrických metodách, jejichž podstatou je absorpce nebo emise energie ve formě elektromagnetického záření, je stěžejní poznatek, že každému stavu částice (nebo systému částic), který je popsán vlnovou funkcí, charakterizující jeho vlastnosti, odpovídá určitá hodnota energie [2].

V jednoelektronovém atomu mají všechna záření elektronové stavy se stejnou hodnotou kvantových čísel n a různými hodnotami vedlejšího kvantového čísla l , magnetického kvantového čísla m_l a spinového čísla m_s (s), stejnou hodnotu energie. U atomů s větším počtem elektronů mají tyto elektrony různou energii. Rozdíly mezi energetickými hodnotami elektronů s různými hodnotami l se snižují při vyšších kvantových číslech n (ve vnějších slupkách atomů). V atomové spektrometrii se využívá vnitřní kvantové číslo j , které udává celkový moment hybnosti elektronu a je dáno výrazem:

$$j = l + s = l \pm \frac{1}{2} \quad (1.8)$$

Jednotlivým hodnotám momentů hybnosti j odpovídají přesné hodnoty kvantových čísel l . Pro moment hybnosti $j = 0$ odpovídá kvantové číslo $l = 1/2$, $j = 1$ $l = 1/2$ a $3/2$, $j = 2$ $l = 3/2$ a $5/2$. Obecně tedy platí, že každá energetická hladina elektronů s kvantovým číslem $l > 0$ se rozštěpí na dvě podhladiny. Energie celého systému se poté charakterizuje atomovými kvantovými čísly

L, S a J, která jsou odvozena z kvantových čísel pro jednotlivé elektrony. Lze tedy předpokládat, že elektrony mohou nabývat pouze diskrétních hodnot (tzv. obsahují určitou energetickou hladinu). Energetické stavy jsou znázorněny na obr. 1.2 [2].



Obr. 1.2 Schéma energetických stavů elektronů v atomu [2]

Poměr mezi částicemi v jednotlivých energetických hladinách v rovnovážném systému je dán dle Boltzmannova vztahu:

$$\frac{N_j}{N_0} \approx e^{-\frac{E_j - E_0}{kT_T}} \approx e^{-\frac{\Delta E}{kT_T}} \quad (1.9)$$

kde **k** je Boltzmanova konstanta ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) a **T** je termodynamická teplota při vysokých hodnotách ΔE . Pro $\Delta E \gg kT$, kdy jsou částice v základním stavu, platí, že $N_j \ll N_0$. Je-li ovšem $\Delta E \leq kT$, jedná se o vysokou termodynamickou teplotu, nastává obsazení vyšších energetických hladin. To znamená že velký vliv na obsazení hladin má i teplota **T** [2,6].

1.3 Rozdělení spektrometrických metod

Hlavní podstatou spektrometrických metod je pozorování interakce mezi elektromagnetickým zářením a zkoumanou látkou s cílem studovat její strukturu nebo stanování její koncentrace. Tyto interakce lze poté rozdělit do dvou základních skupin. První skupinu tvoří ty interakce, při nichž dochází k výměně energie mezi zkoumanou látkou a zářením, v druhém případě jsou látkou ovlivněny pouze vlastnosti procházejícího záření, aniž by došlo nějakým způsobem k výměně energií [2].

1.3.1 Interakce, při kterých dochází k výměně energie mezi zářením a hmotou

Tyto procesy jsou založeny na poznatku, že atomy a molekuly mohou měnit svůj energetický stav přijetím nebo vyzářením energie (přechází na jiné energetické hladiny). Tato výměna energie se mění v závislosti na rozdílu ΔE , tedy rozdílu mezi počátečním E_1 a konečným E_2 stavem energie dle rovnice 1.5 [2,5].

a) Základním hlediskem pro rozdělení spektrometrických metod je předpoklad, že dochází k absorpci nebo emisi záření.

Při sledování absorpce, kterou lze definovat jako excitaci částice **X** do vyšších hladin energie odpovídající hodnotám $h\nu$ a následně její návrat na nižší hladinu energie:



Látka absorbuje záření určité vlnové délky. Energie může být absorbována různými druhy elektronů [2,5,7]:

- valenční elektrony atomů (v atomové absorpční spektrometrii, viz kap. 2.3),
- vnitřní elektrony (rentgenová absorpční spektrometrie, viz kapitola 3.3).

Dle frekvence ν , případně dle vlnové délky λ absorbovaného záření lze absorbuující látku identifikovat, určit její strukturu, případně lze určit množství absorbuující látky dle velikosti měřené absorpce. Pro hodnocení absorpce se využívá měření propustnosti a jejich odvozených veličin (nejčastěji absorbance). Tato záření, která vstupují do hmotného prostředí, mohou být tímto prostředím absorbována, nějaká jeho část je propuštěna a část je odražena nebo rozptýlena [2].

Základním parametrem měření absorpce je propustnost T (transmittance), je definována jako poměr toku záření propouštěného látkou po absorpci Φ ke vstupujícímu záření Φ_0 ($0 \leq T \leq 1$; $0 \leq \%T \leq 100$):

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{I}{I_0} \quad (1.11)$$

propustnost látky po absorpci (*tok záření*) Φ je dána vztahem:

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} \quad (1.12)$$

z toku záření lze dále odvodit *intenzitu záření* I , která vyjadřuje záření do jednotkového prostorového úhlu, resp. na jednotkovou plochu:

$$I = \frac{d\Phi}{d\theta} \quad (1.13)$$

absorptance α je vyjádření podílu toku absorbovaného toku záření k toku záření vstupujícího ($0 \leq \alpha \leq 100$):

$$\alpha = \frac{\Phi_0 - \Phi}{\Phi_0} = 1 - T \quad (1.14)$$

absorbance A je definována jako ($0 < A < \infty$):

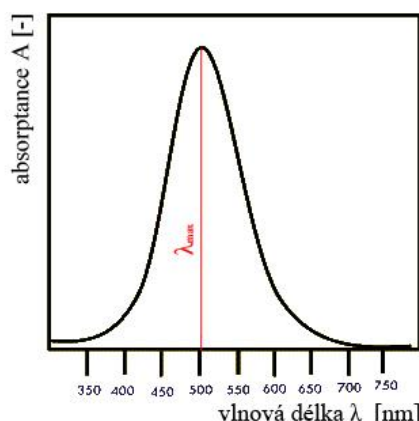
$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (1.15)$$

$$A = 2 - \log T [\%] \quad (1.16)$$

běžně dostupná oblast hodnot je $A = 0,01 - 1,1$ u nejlepších přístrojů, kde je již minimální rozptyl záření, stabilní funkce zdroje a detektoru je dosažitelná hodnota i $A = 3$ [2,5,6].

Pro posouzení hodnot absorpce záření vzorku je měřena závislost některých veličin (absorbance A , transmittance T) na vlnových délkách použitého spojitého absorpčního spektra. To je tvořeno souborem pásů, které odpovídají jednotlivým energetickým přechodům, leží tedy v takové oblasti vlnových délek, které jsou pro danou látku typické a jejich poloha se využívá pro kvalitativní analýzu¹ [2,8].

¹ Kvantitativní analýza je způsob, kdy srovnáváme zkoumaný vzorek se standardem. Nejprve dojde ke změření stanovené látky ve vzorku, který je určen k analýze. Ve druhém kroku přidáme standardní přídavek vlastní stanovené látky o známém množství a opět provedeme měření. Nejčastěji se provádí měření analytické odezvy. Ze získaných dat ze standardního a analyzovaného vzorku lze poté vypočítat koncentraci látky v původním vzorku [9].



Obr. 1.3 Grafické znázornění spojitého absorpčního spektra [8]

Pro kvantitativní hodnocení se využívá vztahu mezi měřenou veličinou (zpravidla A), počtem částic N (absorbujících záření) v jednotce objemu a tloušťky absorbujícího prostředí

$$A = a_{\lambda} \cdot I \cdot N \quad (1.17)$$

tento vztah je nazýván Bougner–Lambert-Beerův zákon (B. L. B. zákon). Jedná se o zákon mezi intenzitou dopadajícího a propuštěného záření, délkou absorbující vrstvy a koncentrací analytu:

$$-dI = k \cdot I dl \quad (1.19)$$

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = k \int_0^{l_A} dl \quad (1.20)$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = k \cdot l_A \quad (1.21)$$

$$k = \alpha_{\lambda} \cdot c_A \quad (1.22)$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = A_{nat} = -\ln T = \alpha_{\lambda} \cdot l_A \cdot c_A \quad (1.23)$$

$$A_{nat} = 2,303 \cdot \log \frac{I_0}{I} = 2,303 \cdot A \quad (1.24)$$

$$I = I_0 \cdot c_A \quad (1.25)$$

použitím dekadických vztahů lze dosáhnout variant vztahů:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \alpha_{\lambda} \cdot l_A \cdot c_A \quad (1.26)$$

$$I = I_0 \cdot 10^{-\alpha_{\lambda} \cdot l_A \cdot c_A} \quad (1.27)$$

vztah lze dále upravit za použití výše uvedených vztahů do podoby

$$\Phi_{\lambda} = \Phi_{0\lambda} \cdot 10^{-\alpha_{\lambda} \cdot l_A \cdot N} \quad (1.28)$$

platnost uvedeného zákona se liší dle použitých metod z důvodu jejich omezení [2,5].

Emise je děj opačný než absorpce. Látka X^* , které byla dodána energie (tzv. excitována) je převedena do vyššího energetického stavu, přechází zpět na některý z nižších stavů, přitom vysílá záření $h\nu$, které je pro ni charakteristické:

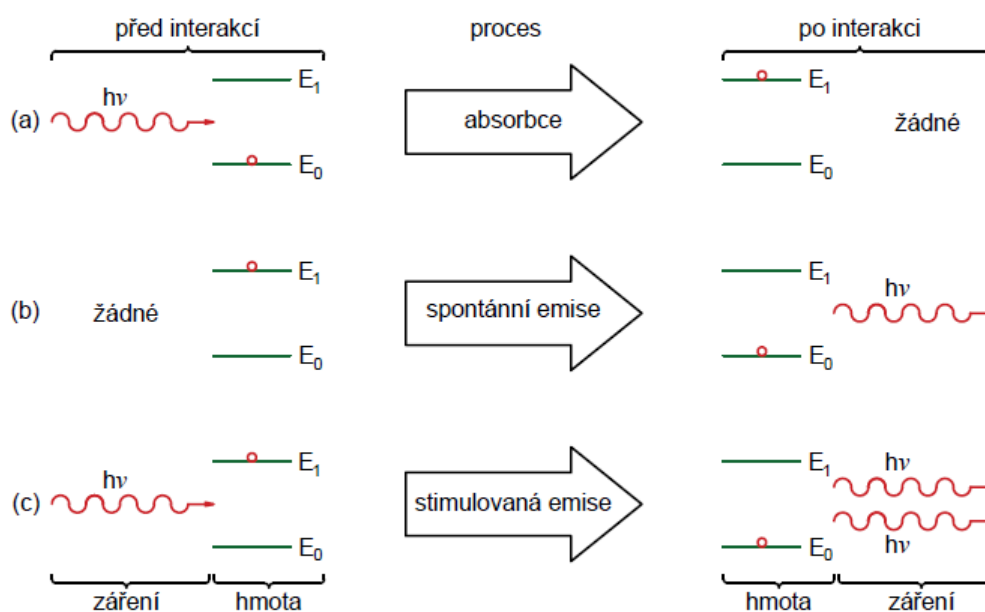


Principů, jak přivést látku do excitovaného stavu je několik [2]:

- dodáním tepla,
- dodáním elektrické energie,
- bombardováním látek urychlenými částicemi s vysokou energií,
- působením elektromagnetického záření.

Pokud látka přechází z vyššího energetického stavu do nižšího, vytváří při tomto přestupu záření o přesné frekvenci, které přijala. Některé látky ovšem přechází do nižších stavů pomocí složitějších mechanismů. Při tomto procesu látka přejde absorpcí záření do takového energetického stavu, kdy částice mohou podléhat částečné kolizi s ostatními druhy částic, a teprve poté se vracejí zpět do základních energetických stavů emisního záření. Tento jev se nazývá fluorescence, vlnová délka tohoto záření je poté zpravidla větší, než byla vlnová délka absorbovaného záření [2].

Interakce záření s hmotou v procesu je znázorněna na obr. 1.4, kde atom je znázorněn jako červená tečka. Nachází se buď ve svém nižším kvantovém stavu s energií E_0 , nebo ve vyšším stavu s energií E_1 . V případě (a) atom absorbuje foton o energii $h\nu$ od okolní světelné vlny. V případě (b) emituje světelnou vlnu o energii $h\nu$. V případě (c) způsobí procházející vlna, jejíž foton má energii $h\nu$, že atom emituje foton o téže energii, a tím zvýší energii světelné vlny [7].



Obr. 1.4 Interakce záření s hmotou – (a) absorpce, (b) spontánní emise² a (c) stimulovaná emise³ [7]

b) Druhým hlediskem pro rozdělení spektrometrických metod je podmínka, zda dochází při absorpci nebo emisi záření ke změnám energie atomů.

V metodách atomové spektrometrie převádíme studovanou sloučeninu do plynného atomárního stavu a registrujeme emitované nebo absorbované záření, odpovídající změně energetického stavu vnějších elektronů v atomech látky. Tyto procesy se převážně užívají u metod emisní spektrální analýzy, plamenové fotometrie a atomové absorpční a fluorescenční spektrometrii.

² Spontánní emise – atom je v excitovaném stavu a vnější pole je nulové, po nějaké době atom samovolně přejde do svého základního stavu za současné emise fotonu o energii $h\nu$ [9].

³ Stimulovaná emise – atom je v excitovaném stavu ozářen světlem s danou frekvencí (dle rov. 1.5), foton o energii $h\nu$ stimuluje atom, aby přešel do svého základního stavu, během toho atom emituje další foton, jehož emise je rovněž $h\nu$ [9].

V rentgenové spektrální analýze je analyzovaný vzorek v molekulové formě, ale probíhající energetické změny se týkají vnitřních elektronů atomů, které nejsou ovlivněny spojením atomů a molekul. Ve všech těchto případech vzniká čárové spektrum skládající se z jednotlivých úzkých linií, které jsou vyvolány přechody mezi elektronovými stavy atomů [2,3].

c) Dalším způsobem klasifikace spektrometrických metod je na základě oblasti vlnových délek (případně frekvencí, vlnočtů nebo obecně energie) dle studovaného emitovaného nebo absorbovaného záření. Tento způsob se nejčastěji využívá v rentgenové spektrometrii. Rozsah vlnových délek u těchto metod je poměrně rozsáhlý (od 10^{-12} m až po desítky metrů, to odpovídá energiím od 10^6 do 10^{-8} eV) [2].

1.3.2 Interakce, při kterých nedochází k výměně energie mezi zářením a hmotou

Do této skupiny patří ty metody, u kterých během průchodu záření vzorkem je ovlivňováno několik faktorů, např. difrakce záření (rentgenová difraktometrie, viz kapitola 3.2). Jedná se zpravidla o velmi jednoduché metody, z kterých lze získat základní informace pro praktickou analýzu [2].

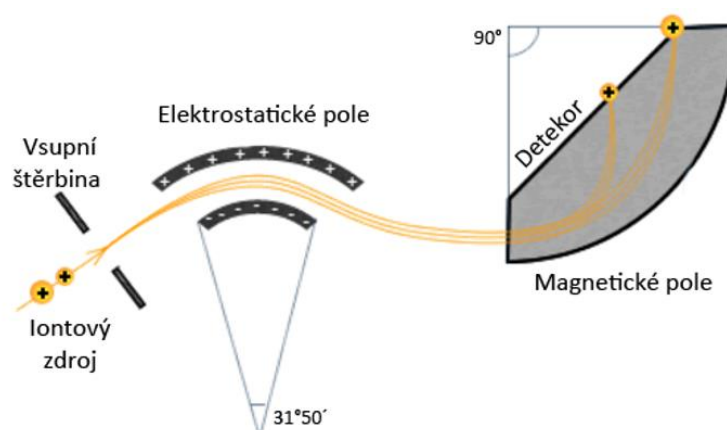
2. ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE

2.1 Hmotnostní spektrometrie

Princip hmotnostní spektrometrie je založen na ionizaci⁴ (rozštěpení) molekul na ionty, které se pomocí magnetického nebo střídavého elektrického pole mohou vzájemně oddělit v hmotnostním separátoru. Celý proces probíhá ve vakuu. V dnešní době existuje spousta konstrukčních uspořádání hmotnostních spektrometrů, všechny se však skládají ze tří základních částí [10,11]:

- iontový zdroj,
- analyzátor,
- detektor.

V iontovém zdroji dochází k ionizaci vzorku, který je dále přiveden do analyzátoru neboli optického zřízení, kde se oddělují vzniklé ionty v plynném skupenství. Tyto ionty poté pokračují do detektoru, kde dochází k jejich detekci a registraci [12].



Obr. 2.1 Schématické znázornění hmotnostního spektrometru [12]

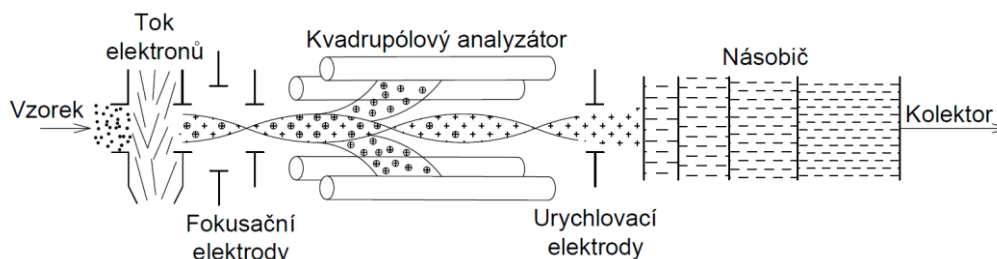
Mimo tento základní princip se ještě využívá další řada metod pro separaci iontů. V praxi ne-rozšířenější je tzv. kvadrupólový analyzátor (obr. 2.2). Tento typ analyzátoru se využívá jako detektor v atomové emisní spektrometrii s indukčně vázanou plazmou (viz kapitola 2.2.5). Na čtyři tyče (20–30 cm) se vkládá elektrické napětí. Tyto tyče, nejčastěji molybdenové, jsou spojeny tak, aby vždy protilehlé páry měly stejný potenciál ϕ . Potenciál je tvořen ze dvou složek: statické a střídavé cca 10 MHz a je dán vztahem:

$$\phi = U_I + V_F \cos 2\pi f t \quad (2.1)$$

kde U_I je stejnosměrné napětí, V_F je amplituda vysokofrekvenční složky, f je frekvence a t je čas [11,12].

Tyče díky oscilaci svého elektromagnetického pole umožňují pohyb iontu směrem k detektoru. Frekvence oscilace je konstantní, mění se jen amplituda napětí na tyčích. Ionty, které nejsou schopny projít kvadrupólem (mají malou kinetickou energii), se na některé z tyčí vybijí, a jsou odstraněny vakuovými pumpami. Ionty, které projdou kvadrupólem, dopadají na detektor, kde dochází k zesílení jejich signálu. Dopadem iontů na hranol dochází ke vzniku záření, které je detekováno fotonásobiči. Poté dochází k jejich analýze pomocí výpočetního programu, změří se intenzity signálu, které se převedou na koncentrační data [10,11].

⁴ Ionizace je proces, při kterém se z elektricky neutrálního atomu nebo molekuly stává iont.



Obr. 2.2 Kvadrupólový analyzátor [11]

Hmotnostní spektrometrie je jednou z nejrychleji se rozvíjejících technik analytické chemie. Nejčastěji se využívá k analýze elementárních složek vzorků, kvalitativního a kvantitativního složení vzorku, struktury povrchu. U analýzy kovových materiálů je nejdůležitější její využití v kombinaci s indukčně vázanou plazmou IPC–MS (viz kapitola 2.2.5) [10].

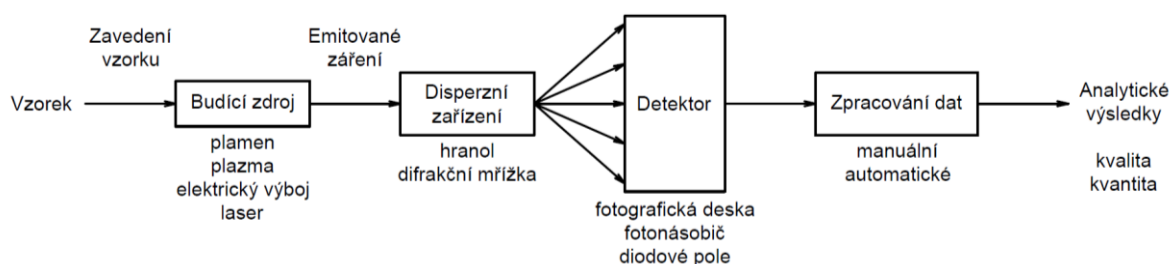
2.2 Atomová emisní spektrometrie

Atomová emisní spektrometrie je založena na převedení látky do excitovaného stavu za pomoci působení vysokých teplot. Setrvání atomů v tomto metastabilním stavu je krátkodobé a zpětným přechodem do energeticky chudších stavů vysílá vzorek záření. Toto záření se skládá z určitých vlnových délek, charakteristických pro prvky přítomné v látce. Rozkladem tohoto záření optickými zařízeními získáme čárové spektrum. Poloha čar ve spektru (jejich vlnová délka) určuje kvalitativní složení vzorku, intenzita čar charakterizuje kvantitativní složení vzorku [2,13].

2.2.1 Experimentální uspořádání

Přístroje používané v atomové emisní spektrometrii zahrnují celou škálu zařízení od nejjednoduššího klasického spektrometru (kdy bylo spektrum pozorováno okem) přes tzv. steelskopy (spektrum bylo pozorováno okem se zvětšením). Tyto přístroje sloužily spíše pro rychlé orientační vizuální hodnocení. Dalším zařízením jsou pak spektrografy (kdy bylo spektrum hodnoceno po jeho zachycení na fotografické desce). V dnešní době se využívají automatické spektrometry. Jedná se o přístroje pro rychlou analýzu velkého počtu prvků ve vzorku současně s vyhodnocením jejich obsahu [2,11].

Spektrometrické přístroje se skládají z budícího zdroje, spektrálního přístroje a detektoru s konečným vyhodnocením signálu. Základní blokové schéma spektrometrů pro optickou spektrometrii je znázorněno na obr. 2.3 [2,13].



Obr. 2.3 Blokové schéma atomového emisního spektrometru [2]

2.2.2 Zdroje budící energie

Aby bylo možné zaznamenat atomové čárové spektrum, musí být prvky ve vzorku v atomární formě a musí být excitovány do vyšších energetických stavů. Toho se v praxi nejčastěji dosahuje termickým buzením, kdy je vzorek v budícím zdroji zahříván při konstantní teplotě. Nutným požadavkem je také dobrá tepelná stabilita zdroje a současně musí být eliminováno pozadí [2,13].

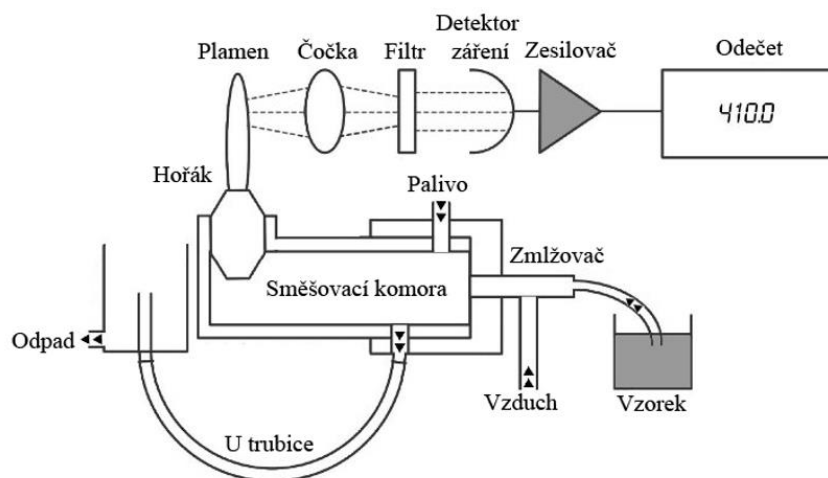
Jako budící energie se proto využívají [2,13]:

- chemický plamen,
- plazmové zdroje – DCP, MIP, ICP
- elektrické zdroje – obloukový výboj, jiskrový výboj, řízený oblouk, doutnavý výboj,
- laser.

a) Chemický plamen

Plamen je nejjednodušší způsob excitace prvků na vyšší energetické hladiny, excituje ovšem jen některé prvky periodického systému (alkalické kovy a kovy alkalických zemin). Výsledné spektrum je jednodušší z toho důvodu, že obsahuje méně spektrálních čar než spektrum buzení v elektrickém zdroji. Pro excitaci vzorků se využívá různých typů hořáků, kdy požadovaná teplota plamene je vyvolána směsí plyných paliv (acetylen, propan) a oxidovadel (vzduch, oxid dusný). Nejpoužívanější je směs acetylen–vzduch, případně acetylen–oxid dusný. Těmito druhy plamenů lze dosáhnout teplot v rozmezí 2000–3000 °C (maximálně pak až 4500 °C – směs dikyan-kyslík) [2,11,13].

Z důvodu omezených možností použití se chemický plamen upotřebuje výhradně k excitaci alkalických kovů a kovů vzácných zemin (Na, K, Li, Ca, Mg). Do plamene se zavádí kapalný vzorek ve formě aerosolu⁵. Vlivem tepla dojde k odpaření vzorku a jeho disociaci na volné atomy, které díky dodávanému teplu excitují a vyzařují elektromagnetické záření, jež je poté možno detekovat. Použití plamene v emisní spektrometrii vedlo ke vzniku samostatné metody plamenové fotometrie [2,13,14].



Obr. 2.4 Schéma plamenového fotometru [14]

b) Elektrické zdroje

Jako budící zdroj u elektrických metod slouží plazma elektrického výboje, kdy se výkon generátoru mění na plazmové teplo. Analyzované vzorky, které jsou vodivé mají podobu elektrod. Nevodivé vzorky se mísí s přísadami (uhlíkový prášek, tavidla, regulátory teploty, ...) a vkládají se do dutiny uhlíkové elektrody, která slouží jako katoda. Anoda je tvořena kovy s malým počtem spektrálních čar (Cu, Ag, Al, Cd). Na rozdíl od excitace plamenem vzniká v tomto případě spektrum, které je velmi bohaté na spektrální čáry. Zařízení na jejich realizaci jsou velmi různorodá a mohou pracovat za atmosférického nebo sníženého tlaku. Nejčastěji využívanými zdroji jsou jiskra (nízko nebo vysokonapěťová) případně oblouk (stejnoseměrný, střídavý). Jiskra nebo oblouk vzniká mezi dvěma elektrodami [2,11,13].

⁵ Aerosol je heterogenní směs malých pevných nebo kapalných částic v plynu.

Tab. 2.1 Základní parametry obloukového a jiskrového výboje [2]

	oblouk	jiskra
Doba trvání výboje [s]	neomezená	μm
Proudová hustota [A]	10 ⁰ –10 ¹	10 ² –10 ³
Teplota [°C]	3500–7000	12000–30000
Charakter spektra	méně čar, převažují atomové čáry	hodně čar, převažují iontové čáry
Spotřeba vzorku	velká (porušení vzorku)	malá
Využití v analytice	kvalita, stopová analýza	kvantita

Obloukový výboj

Obloukové výboje jsou tvořeny obloukem stejnosměrného nebo střídavého proudu. *U stejnosměrného oblouku* dosahuje plazma teploty 5500–6500 °C, má neomezené trvání a pro její vznik je použit proud o velikosti 1–10 A (= 10² V). Z důvodu přítomnosti velkého počtu buzených atomů jsou stejnosměrné oblouky velmi citlivé a vhodné především na stopovou analýzu prvků. Hlavní nevýhodou je znehodnocení (odpařování) vzorku, tudíž není možná reprodukovatelnost, ke které dojde vlivem zahřívání. Kromě toho dochází také vlivem zahřívání elektrody ke vzniku oxidické vrstvy na povrchu vzorku a přerušení výboje [11,15].

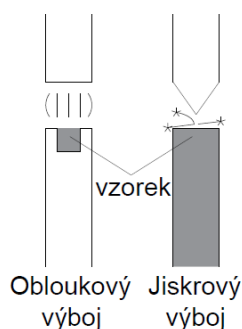
Nevýhody stejnosměrného oblouku odstraňuje *střídavý oblouk*, který se vyznačuje pravidelným přerušováním (100krát za sekundu) o napětí 2000–5000 V. Díky tomu je odstraněno nerovnoměrné zahřátí vzorků. K buzení dojde díky srážkám atomů. Teplota výboje dosahuje hodnoty 5000–7800°C. Odpařování vzorku je zabráněno díky přerušování oblouku. V periodách, kdy oblouk nehoří, dochází k ochlazení elektrod i prostoru mezi nimi, což má za následek omezení vypařování. [11,15].

Zařízení pracujících s obloukovým výbojem se využívá převážně u mobilních spektrometrů, pro stanovení stopových prvků vzorku. V dnešní době se příliš nepoužívá a využívají se jiné elektrické zdroje [15,16].

Jiskrový výboj

Další možností elektrického buzení je jiskrový výboj, který může být vysokonapěťový (až 60 kV) nebo středněnapěťový (5–10 kV). Jednotlivá jiskření vznikají jako přerušované mikrosekundové (10⁵–10⁷ Hz) silnoproudé (100–1000 A) výboje. Teplota v nich dosahuje až 30000 °C. Jiskrové výboje mají dvě fáze. V první fázi dojde během 10⁻⁸ sekund ke srážkám elektronů a molekul kyslíku a dusíku, vytvoří se ionizovaný kanál v prostoru mezi elektrodami. V druhé fázi se tento kanál rozšiřuje a současně se odpařuje materiál elektrody, čímž dochází k buzení [11,15,16].

Jiskrové optické emisní spektrometry jsou nejčastěji používanou technologií při řízení výroby, kontrole kvality a přesného stanovení prvkového chemického složení vodivých pevných materiálů. Vzorek slouží jako první elektroda, zatímco jako protielektroda slouží elektroda z W nebo C, zároveň se na vzorek přivádí Ar za účelem vzniku plazmy. Díky krátkým časům analýzy, jednoduché obsluze a vysoké přesnosti je tato metoda široce používána v průmyslu a zpracování kovových materiálů, včetně primárních výrobců, sléváren, hutí, oceláren a dalších výrobců [17,18].



Obr. 2.5 Schéma obloukového a jiskrového výboje [16]

Řízený oblouk

Vedle obloukového a jiskrového výboje se v dnešní době používá také řízený oblouk. Kombinuje v sobě vysokou reprodukovatelnost jiskrového výboje a dobrou citlivost obloukového výboje. Jedná se o elektronicky stabilizovaný oblouk s přesně řízenou dobou trvání o měnitelné frekvenci 100–600 Hz. Stejně jako u buzení elektrickým obloukem i zde dochází k předjiskření, během kterého je vzorek homogenizován pomocí přetavení v místě jiskření. V době přetavení nastává také intenzivnější buzení. Metoda řízeného oblouku se využívá převážně u vzorků z litin [11,16].

c) Buzení v plazmě

Moderní metodou poslední doby je vysokoteplotní budící plazma. Za plazmu je obecně označován vysoce ionizovaný plyn, nejčastěji argon. Plazma je tedy definována jako plyn, který je více než z 1 % ionizován. Plazma je elektricky vodivá, navenek však nevykazuje žádný náboj. Lze ji získat pomocí elektrického výboje v plazmovém plynu. Plazma vzniká i při buzení oblouku nebo jiskře, kdy se využívá argonu. Elektrický výboj může být proveden několika způsoby [2,11].

Stejnoseměrně vázaná plazma – DCP

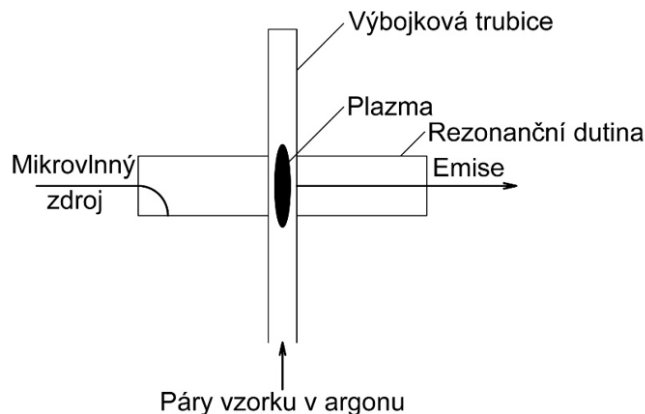
Stejnoseměrná plazma vzniká průchodem konstantního proudu vysoké hodnoty plazmovým plynem mezi dvěma nebo třemi elektrodami (obr. 2.6). Roztok vzorku je pomocí rozprašovače rozprašován nosným plynem do výboje plazmatu. Třetí elektroda je využívána ke zvýšení stability plazmového výboje. Teplota plazmy je velmi vysoká (do 10000 °C), pro oblast použití při měření se využívá do teploty 5000 °C [2,19].



Obr. 2.6 Tříelektrodová stejnosměrná plazma [19]

Mikrovlně indukovaná plazma – MIP

Mikrovlně indukovaná plazma (obr. 2.7) vzniká v rezonanční dutině výbojové trubice, kterou protká hélium, dodáním energie z mikrovlnného zdroje. Teplotu plazmy nelze přesně definovat, protože se nenachází v teplotní rovnováze. Mikrovlně indukovanou plazmu lze použít i pro stanovování nekovových prvků [2].

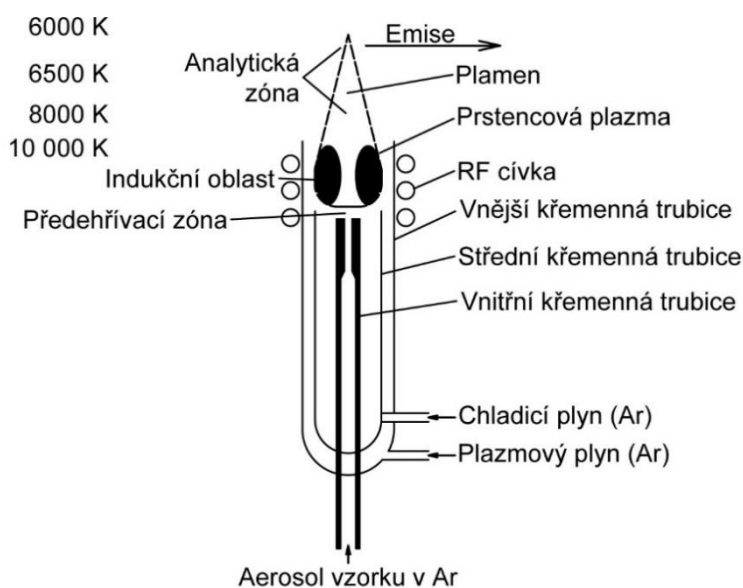


Obr. 2.7 Mikrovlnně indukovaná plazma [2]

Indukčně vázaná plazma – ICP

V dnešní době je indukčně vázaná plazma v praxi nejrozšířenější metoda. Pro vytvoření plazmy se používá nejčastěji argon, případně směs argonu a dusíku. Díky tomu lze získat teplotu až 10000 °C. Proud plynu je ionizován vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem (4–100 Hz) v soustavě žáruvzdorných křemíkových trubic, které jsou umístěny v indukční cívce tvořené dvěma až pěti vodou chlazenými závití [2,11,20].

Vysoko frekvenční generátory pracují obvykle na frekvenci v rozmezí 15 až 100 MHz a podávají výkon 0,5–3 kW. Hlavní součástí celého přístroje je plazmová hlavice (obr. 2.8), ve které má plazma tvar toroidu. Středem kanálku proudí aerosol vzorku. Hlavice je tvořena třemi křemennými trubicemi. Vnitřní trubicí se spolu s nosným plynem (Ar) přivádí aerosol vzorku. Střední trubicí je přiváděn vlastní plyn (Ar) a vnější trubicí se přivádí chladicí plyn (Ar, nebo N₂). Ke vzniku aerosolu se používají zmlžovače (Babingtonův, ultrazvukový zmlžovač) [2,21].



Obr. 2.8 Plazmová hlavice indukčně vázané plazmy [20]

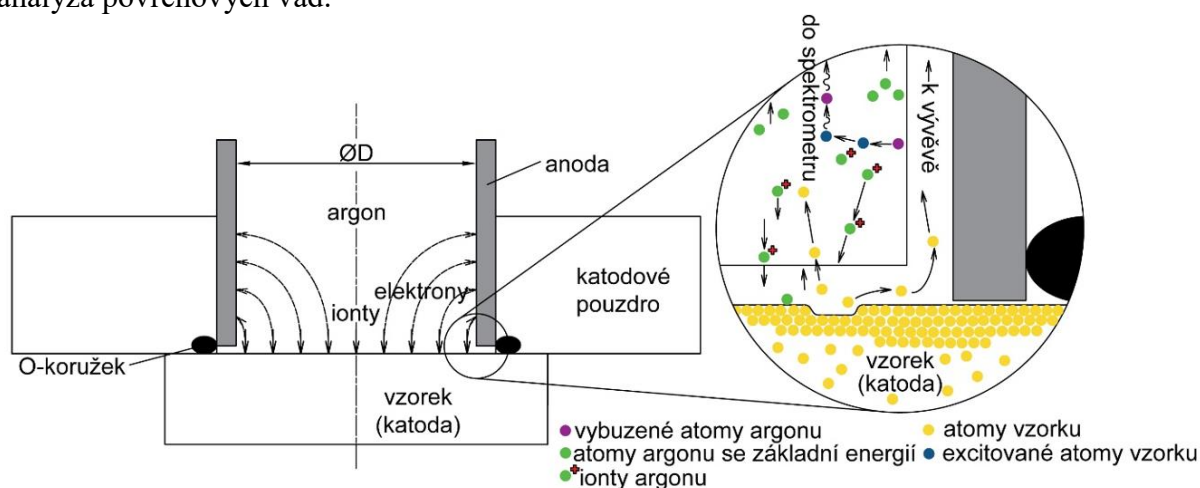
d) Další metody buzení

Doutnavý výboj

Moderním způsobem buzení je doutnavý výboj, který má vyšší stabilitu než jiskrový výboj, a lze tak dosáhnout přesnější analýzy. Jako anoda slouží dutý váleček umístěný v jiskřišti. Jako katoda se využít analyzovaný vzorek. Nejdříve dojde k evakuaci jiskřiště, následně se přivede argon tak, aby došlo ke zvýšení tlaku na hodnotu 10^3 Pa. Po přivedení napětí na elektrody dojde k ionizaci atomů argonu, které jsou urychlovány v elektrickém poli a dopadají na povrch katody (vzorku), kde vyráží atomy analyzovaného vzorku, které jsou tak excitovány převážně srážkami s dopadajícími ionty argonu a elektrony. Za těchto podmínek dojde ke vzniku doutnavého (Grimmosova) výboje. Z jiskřiště poté vychází charakteristické záření složek vzorku [11,13].

Metoda buzení pomocí doutnavého výboje má všestranné použití pro analýzu chemického složení širokého sortimentu materiálů (Fe, Cu, Al, Ni, Ti, Mg, ...). Další možností použití (která není zatím dostatečně doceněna) je tzv. profilová analýza, při které dochází k analýze povrchových vrstev (do tloušťky 500 μm). Toho lze využít např. při [11,16]:

- analýze povlaků,
- stanovení stupně znečištění povrchu,
- stanovení stupně nauhličení a oduhličení povrchu,
- analýza korozního napadení,
- analýza povrchových vad.

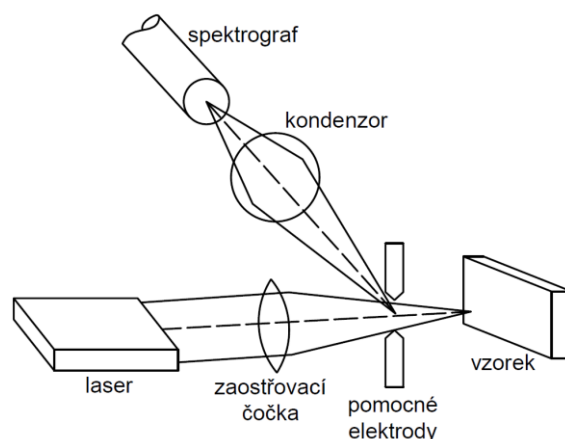


Obr. 2.9 Schéma buzení pomocí doutnavého výboje s detailem jiskřiště [16]

Doutnavý výboj se také využívá v atomové absorpční spektrometrii, kde se uplatňují výbojky s dutou katodou (viz kapitola 2.3).

Laserový budicí zdroj

Laserový paprsek velké intenzity je mikroskopem fokusován na vzorek umístěný mezi párem elektrod z vysoce čistého grafitu. Laserový puls je spuštěn pomocí výboje, který vzniká mezi elektrodami odpařením části vzorku. Získané záření má stejný charakter jako záření získané jiskrovým výbojem. Velkou výhodou buzení pomocí laseru je možnost využití velmi malých vzorků (plocha od 50 μm v průřezu) [2,13].



Obr. 2.10 Buzení laserem s pomocnými elektrodami [13]

Přehled typického buzení základních materiálů

Každý materiál má své charakteristické vlnění definované fyzikálními veličinami. Pro jejich zjištění se využívají přesné hodnoty frekvencí, které se pro jednotlivé materiály liší. Velikosti frekvencí a vhodné metody jsou uvedeny v Tab. 2.2 [16].

Tab. 2.2 Typy buzení pro jednotlivé slitiny [16]

Druh materiálu	Typické buzení
Fe-báze (ocel, litina)	Elektrický oblouk až 600 Hz
Al slitiny	Elektrická jiskra až 200 Hz
Ni slitiny	Elektrický oblouk až 600 Hz, Elektrická jiskra až 200 Hz
Cu slitiny	Doutnavý výboj, elektrický oblouk nebo jiskra
Mg slitiny	Elektrická jiskra až 200 Hz
Zn slitiny	Elektrický oblouk až 200 Hz
Pb slitiny	Elektrický oblouk až 200 Hz

2.2.3 Rozklad emisního spektra

Záření vysílané excitovanými atomy se rozkládá na jednotlivé spektrální čáry pro následující kvalitativní a kvantitativní využití. Rozklad záření se provádí v monochromátoru, kde dojde k separaci pouze malého intervalu vlnových délek λ . Záření vstupuje do monochromátoru přes malou štěrbinu, která je tvořena dvěma pohyblivými přesně obroušenými břity. Poté se rozkládá záření na disperzním prvku (hranol nebo mřížka) a vystupuje z monochromátoru výstupní štěrbinou, odkud směřuje dále do detektoru. Disperzním prvkem jsou hranoly nebo mřížky spolu se systémem rovinných a dutých zrcadel [11,21].

Optické vlastnosti spektrometrů jsou charakterizovány 4 základními veličinami [2,11]:

- *lineární disperze* ($d\lambda/d\lambda$) – geometrická vzdálenost dvou spektrálních čar lišících se vlnovou délkou o 1 nm,
- *rozlišovací schopnost* R – schopnost rozlišit dvě blízké vlnové délky,

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} \approx \lambda/\Delta\lambda \quad (2.2)$$

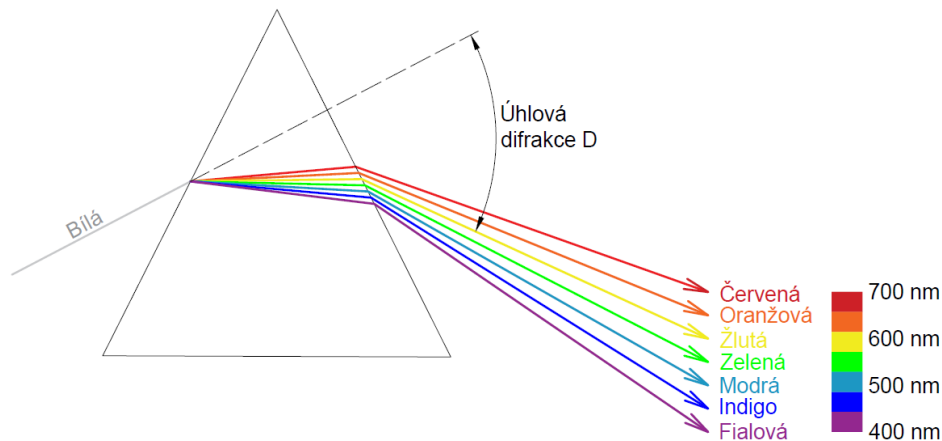
- *úhlová disperze* – úhel mezi dvěma paprsky, jejichž délka se liší o 1 nm,

$$D = d\delta/d\lambda \quad (2.3)$$

- *světelnost* – využití světelné energie vycházející ze zdroje.

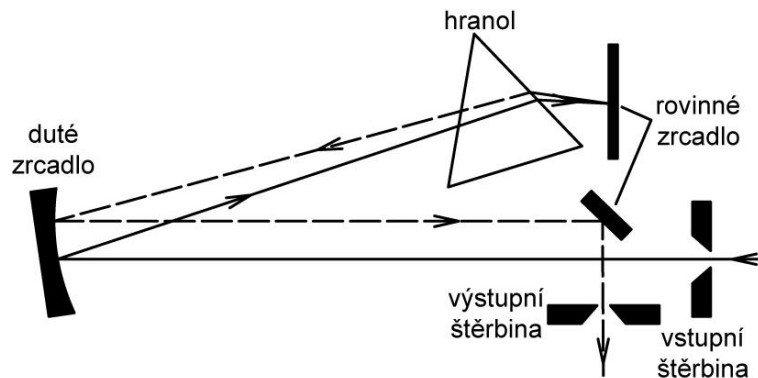
a) Rozklad na hranolu

Rozklad na hranolu je založen na odlišnosti indexu lomu pro různé vlnové délky. Přibližně platí, že čím je menší vlnová délka, tím je index lomu vyšší. Na rozhraní dvou optických prostředí (materiál hranolu – okolní atmosféra) dochází k lomu paprsku. Při přechodu paprsků z atmosféry do hranolu má nejmenší odchýlení červené světlo a největší odchýlení má světlo fialové (obr. 2.11). Hranoly se využívají převážně u starších přístrojů. V dnešní době se používají pouze k předseparaci svazku vlnových délek před difrakční mřížkou [11,16].



Obr. 2.11 Rozklad bílého světla na hranolu [17]

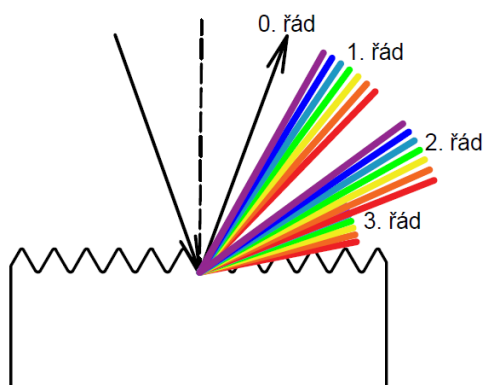
Uspořádání disperzního hranolu v monochromátoru je nejčastěji provedeno dle Littrowa.



Obr. 2.12 Hranolový monochromátor dle Littrowa [22]

b) Rozklad na difrakční mřížce

Základní součástí monochromátoru je reflexní mřížka, která je opatřena velkým počtem rovnoběžných čar (vrypů) na ploché destičce. Vzdálenost dvou vrypů je definována jako tzv. mřížková konstanta d . Na mřížce dochází k odrazu paprsků a následné interferenci, která vede k rozpadu záření (obr. 2.13). Mřížkové přístroje mají větší disperzi než přístroje hranolové, a proto se také v dnešní době využívají mnohem častěji. Jejich nevýhodou je ovšem částečné překrývání rozloženého spektra spektry vyšších řádů, tj. spektra tvořenými paprsky, které se odrážejí pod většími úhly než paprsky stejných vlnových délek ve spektru prvního řádu [11].



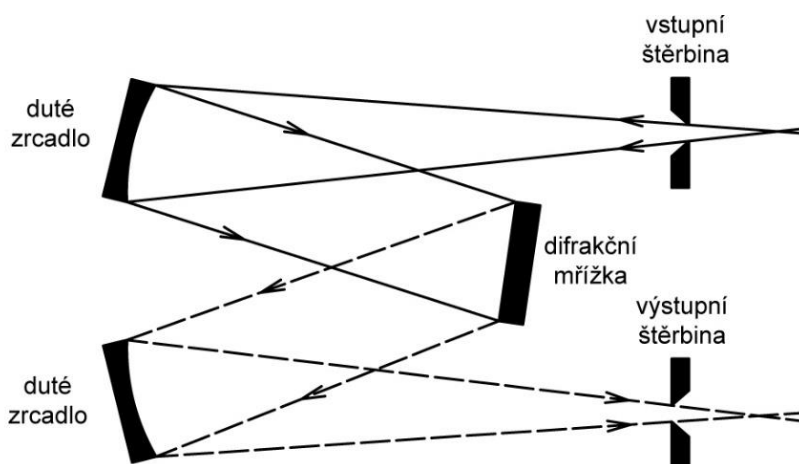
Obr. 2.13 Rozklad světla na difrakční mřížce [11]

Rozlišovací schopnost mřížky R je na rozdíl od hranolu nezávislá na vlnové délce, ale závisí na počtu vrypů N_v a řádu spektra i

$$R = i \cdot N_v \quad (2.3)$$

Pro optickou spektrometrii obsahují difrakční mřížky kolem 2700 vrypů na 1 mm [11].

Mřížky se vyrábí pomocí monochromatického záření na fotocitlivou vrstvu na jejich povrchu. Tím dojde ke vzniku osvětlených a neosvětlených proužků. Po vyvolání vznikne soustava vrypů. Na takto upravený povrch se dále nanáší vrstva hliníku a křemene. Na výrobu moderních mřížek se využívá keramický materiál ZERODUR, který má téměř nulový koeficient teplotní roztažnosti (tzn. snižuje vliv teploty na optický spektrometr). Mřížky se vyrábí rovinné nebo duté. Duté mřížky mají vrypy na vnitřních kulových plochách a umožňují kromě disperze současně zaostření záření. Jsou umístěny společně s detektory na Rowlandově kružnici (obr. 2.18). Jejich uspořádání v monochromátoru je nejčastěji realizováno dle Czerny–Tunera (obr. 2.14). Takto konstruované spektrometry umožňují stanovit několik prvků současně [11,21,22].



Obr. 2.14 Mřížkový monochromátor dle Czerny–Tunera [22]

2.2.4 Detekce záření

Záření, které vychází z výstupní štěrbiny monochromátoru, je dále vedeno do detektoru. Detektory lze dle principu detekce rozdělit na dvě základní skupiny [23]:

- fotografická detekce,
- fotoelektrická detekce.

a) Fotografická detekce

Detekce záření pomocí fotografických desek nebo filmů s citlivou vrstvou fotografické emulze položilo základ k spektrometrickým metodám. Princip tohoto způsobu detekce spočívá v redukci bromidu stříbrného v želatinové emulzi na stříbro, která je způsobena dopadajícím zářením. Po vyvolání snímku dojde k zčernání emulze, která se měří pomocí denzitometru (zařízení pro měření optické hustoty fotografických materiálů citlivých na světlo). Tímto způsobem lze určit množství energie, která dopadne na fotografickou emulzi po dobu excitace. Výhodou této metody je nízká cena, nezávislost na kolísání zářivé energie. Nevýhodou je převážně zdlouhavý čas a také špatná reprodukovatelnost. Proto se z mnoha důvodů již v dnešní době fotografické detekce nevyužívá [2,11,23].

b) Fotoelektrická detekce

V dnešní době se převážně využívá fotoelektrických detektorů v podobě fotonásobičů (vakuové fotonky) nebo polovodičových článků. Fotonásobiče se umísťují za výstupní štěrbinu z monochromátoru. Při použití polovodičových detektorů je zapotřebí dodržet dostatečné chlazení. Obecně platí, že šum detektoru klesá s klesající teplotou. Z tohoto důvodu se polovodičové detektory chladí na teploty pod 0 °C. Pokud není dosaženo dostatečného chlazení, je šum tak velký, že dojde k zakrytí signálu. [2,23].

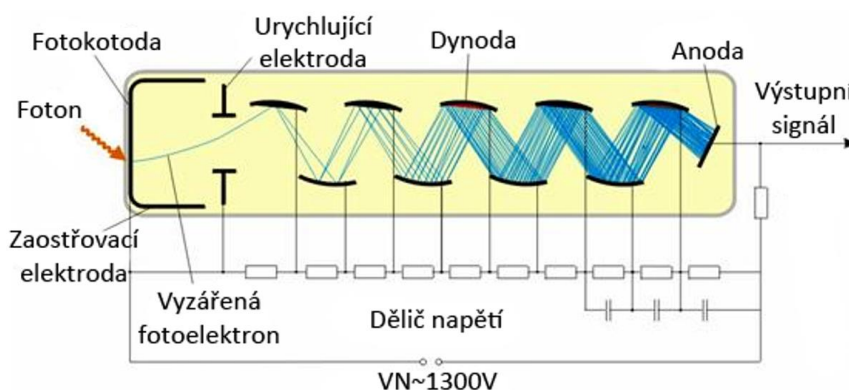
Fotonásobič

Princip fotonásobiče spočívá v dopadu fotonů na kovovou katodu. Nejdříve dojde při vstupu do zařízení k přeměně fotonů na elektrony. Elektrony jsou urychleny a dopadají na elektrodu zvanou dynoda (8–10 dynod ve fotonásobiči). Nárazem dojde k emitování sekundárních elektronů. Jejím výsledkem je zvýšení počtu elektronů, které jsou opět urychleny a dopadají na druhou dynodu, proces se stále opakuje. Výsledný zesílený proud se odebírá z anody [11,23].

Výsledný zesílený proud I_a odebraný na anodě se určí

$$I_a = \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_3 \dots \gamma_{x-1} \cdot \gamma_x \cdot I_k \quad (2.4)$$

kde γ je proud sekundární emise, I_k je proud katody a x je počet dynod [11].

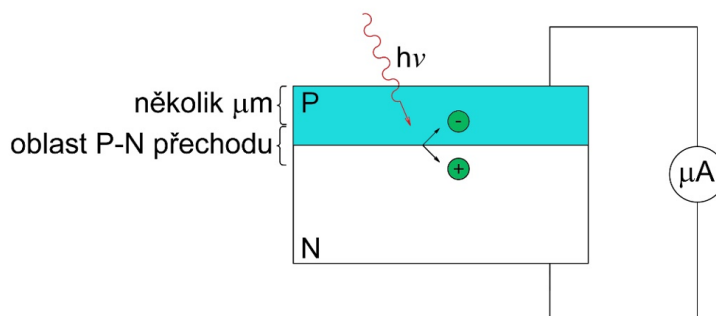


Obr. 2.15 Schéma fotonásobiče [11]

Polovodičové detektory

Polovodičové diody se nejčastěji konstruují jako PIN diody z křemíku nebo jiných polovodičů. U diod vyrobených z křemíku se na podložce s velkou vodivostí typu N vypěstuje intrinzičná vrstva, která se pokryje tenkou vodivou vrstvou P. Okraje této vrstvy se spojí s kovovým kontaktem (např. Au) a její povrch se pokryje antireflexní vrstvou SiO₂. Tím dojde v polovodiči ke

vzniku dvojice elektron – díra, které difundují k příslušným elektrodám. Každý foton vytváří jeden takový pár [11,23].



Obr. 2.16 Polovodičová dioda [11]

Dopadá-li na fotodiodu tok záření Φ , který je tvořen fotony o energii $h\nu$, vzniká v polovodiči proud I_d :

$$I_d = \frac{e\eta\Phi}{h\nu} \quad (2.5)$$

kde e je náboj elektronu a η je kvantová účinnost [11].

Diody jsou uspořádány v řadách nebo ve dvourozměrných mřížkách (diodové pole). Diody pracují na dynamickém principu, což znamená, že od příjmu signálu přes přeměnu na elektrický náboj, jeho zpracování a převedení na napětí uplyne určitý časový interval. [11,23].

2.2.5 IPC–MS

Hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázané plazmě (IPC–MS) je analytická metoda kombinující IPC (induktivně vázaná plazma) jako zdroj kladně nabitých částic a MS (hmotnostní spektrometrie), která tyto částice detekuje dle jejich hmotnosti [11].

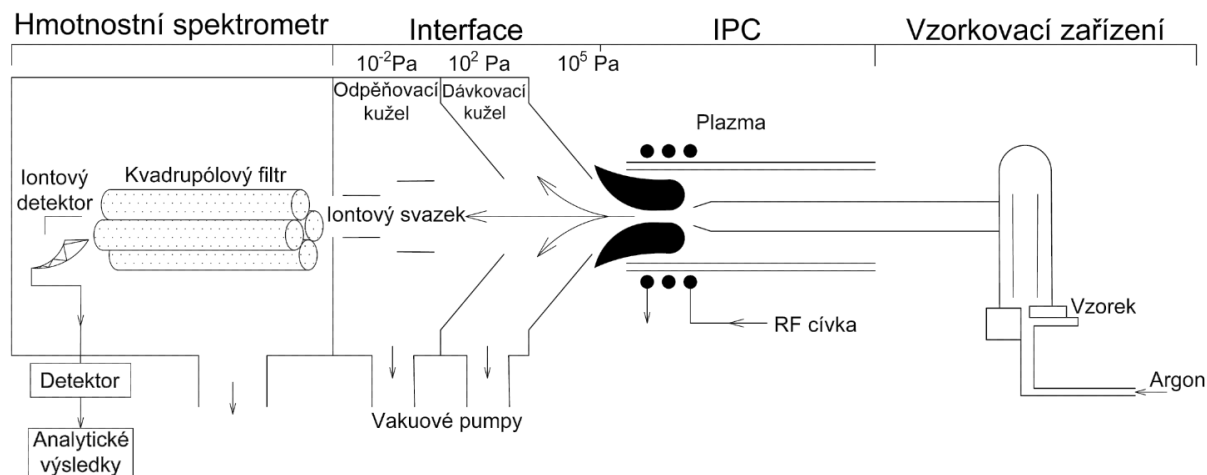
Při IPC–MS se tepelná energie předává analyzovanému vzorku pomocí indukčně vázaného plazmatu za vysokých teplot tak, aby došlo přednostně k tvorbě elektricky nabitých částic, které je možné analyzovat na hmotnostním spektrometru. Tyto ionty jsou oddělovány dle svého náboje a hmotnosti tak, že je možné provádět analýzu pro každý izotop daného prvku. Z tohoto důvodu je metoda IPC–MS přesnější než prosté prvkově specifické metody a umožňuje analyzovat téměř všechny prvky (od Li po U) a to s citlivostí od jednotek ppt⁶ po stovky ppm⁷ [11].

Základním spojením obou metod je metoda interface (obr. 2.17), která umožňuje vstup iontů vzorku z plazmatu za atmosférického tlaku do hmotnostního analyzátoru. Po průchodu interface jsou vzorky vedeny do kvadrupólového hmotnostního analyzátoru systémem iontových čoček, které propouští ionty s kinetickou energií v určitém intervalu [2,24].

Přístroje se skládají ze vzorkovacího systému, plazmového zdroje (interface), přechodové části, kterou je nejčastěji expanzní komora a hmotnostního spektrometru. Analytické výsledky poté zaznamenává počítač [11].

⁶ ppt – Parts per trillion; 1 ppt = 10⁻¹⁰ %

⁷ ppm – Parts per million; 1 ppm = 10⁻⁴ %



Obr. 2.17 Schéma přístroje IPC–MS [2,24]

Hlavní nevýhodou metody ICP–MS je vyšší instrumentální náročnost a s tím spojené velmi vysoké náklady na její pořízení [2].

2.2.6 Konstrukce emisních spektrometrů

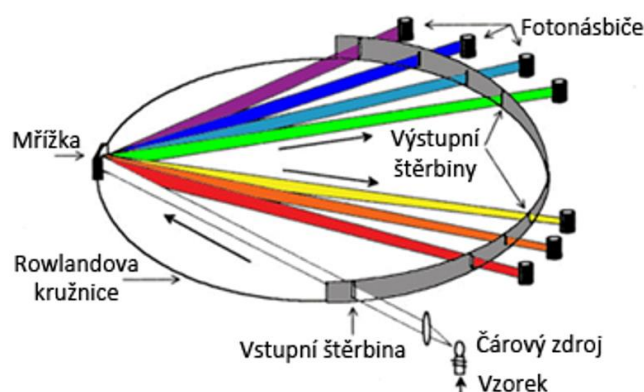
Z hlediska uspořádání monochromatických systémů a detektorů rozlišujeme tři základní typy spektrometrů: sekvenční, simultánní a simultánně–sekvenční.

Sekvenční spektrometry

Sekvenční přístroje snímají spektrum krokově postupnou změnou vlnové délky (provádí se sken). Přístroje jsou flexibilní, ale mají nižší rychlost analýzy. Používají se převážně pro analýzu menšího počtu prvků. Při měření je mřížka pomocí krokového motoru otočena velkou rychlostí do polohy, která přibližně odpovídá požadované vlnové délce. Poté je poloha mřížky měněna velmi pomalu. Uspořádání v monochromátoru je nejčastěji realizováno dle Czerny–Tunera (obr. 2.17) [2,11,21].

Simultánní spektrometry

U simultánního uspořádání optických spektrometrů je využíváno pevných mřížkových monochromátorů v montáži Paschenově–Rungeově, kdy jsou na obvodu Rowlandovy kružnice pevně umístěny výstupní štěrbinové jednotlivých spektrálních čar a fotonásobiče. Přístroj je tvořen řadou kanálků, kde každý náleží jednomu prvku. U těchto přístrojů probíhá měření současně na více fotonásobičích, které jsou nastaveny na přesnou délku vln. Z důvodu rychlého vyhodnocení více prvků se tyto přístroje využívají k laboratornímu rozboru materiálů ve slévárnách [2,11].



Obr. 2.18 Schéma simultánního spektrometru (konstrukce Paschen–Runge) [16]

Simultánně–sekvenční spektrometry

Simultánně–sekvenční přístroje kombinují výhody přístrojů sekvenčních a simultánních [11].

2.2.7 Analytické aplikace

Kvalitativní analýza

Kvalitativní analýza vzorků je založena na identifikaci přítomných prvků podle polohy jejich čar ve spektru. Pro přesné určení vlnové délky λ je nutné porovnat polohu čar ve zkoumaném spektru s polohou čar známých prvků. To se provádí nejčastěji tak, že se vedle zkoumaného spektra nakopíruje známé spektrum kovu, např. spektrum železa jako kvalitativního standartu (spektrum železa je snadno dostupné, má mnoho intenzivních čar v celém spektrálním rozsahu). Identifikace se poté provádí pomocí srovnávacích tabulek, kde jsou uvedeny skupiny vlnových délek, dále spektrum železa, a jsou zde vyznačeny důležité čáry prvků. U každého prvku se hledají čáry, které jsou označeny jako poslední. U metod ICP–MS je kvalitativní analýza prováděna spolu s analýzou kvantitativní [2,11].

Kvantitativní analýza

Kvantitativní postupy v emisních metodách využívají závislosti mezi koncentrací a intenzitou čar prvku. Intenzita čar závisí na mnoha faktorech a není vždy stejná, nejen pro stejné koncentrace různých prvků, ale i pro stejné koncentrace téhož prvku. Proto je nutné kvantitativní analýzu provádět vždy jako analýzu srovnávací (pomocí standartních vzorků). Při vlastní analýze lze použít dvou různých pracovních metod: metody kalibrační křivky a metody standartního přídatku [2].

Automatická spektrometrie

Automatická spektrometrie (tzv. kvantometrie) souhrnně označuje metody, které umožňují současně stanovení několika prvků (až 50) ve vzorku. Přístroje, které se k tomuto způsobu analýzy používají, se nazývají *automatické spektrometry (optické kvantometry)*. Tyto přístroje pracují na stejných principech jako standartní emisní spektrometry [2].

Složení vzorku je určeno z jeho emisního spektra, získaného po excitaci vzorku dodáním energie zpravidla v elektrických zdrojích (oblouku, jiskře, IPC, doutnavém výboji). Optický systém těchto přístrojů je vybaven mřížkovým disperzním prvkem a monochromátorem v Paschenově–Rungeově uspořádání. Systém pevně zabudovaných sekundárních štěrbin a fotonásobičů ve spojení s elektrickým obvodem je u těchto přístrojů nastaven na předem zvolené spektrální čáry jednotlivých prvků, jejichž intenzity se pak měří. [2,21].

Tento typ přístrojů je konstruován pro analýzu vzorků s předem známým prvkovým složením v podobném typu materiálů a není tudíž univerzální [2].

2.3 Atomová absorpční spektrometrie

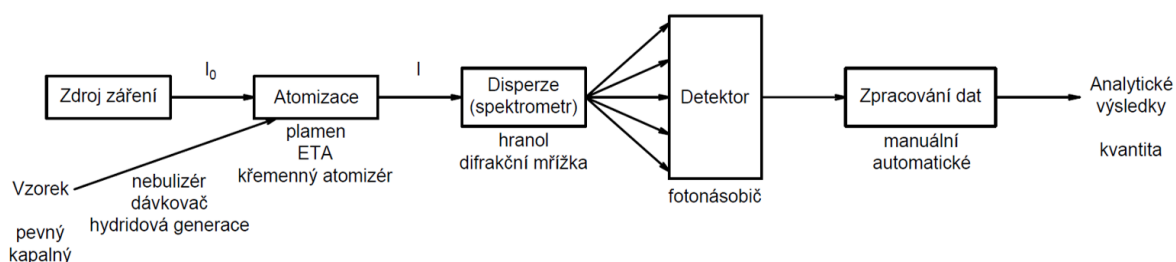
Atomová absorpční spektrometrie je založena na absorpci monochromatického záření volnými atomy v základním energetickém stavu. Princip spočívá ve schopnosti atomů absorbovat záření těch vlnových délek, které samy vyzařují. Absorpci záření přechází atomy do vybuzeného energetického stavu. Během krátkého úseku (10^{-8} – 10^{-9} s) se vrací zpět na svou původní energetickou hladinu. Velmi malou část získané energie opět vyzáří, převážnou část energie ztrácí vzájemnými srážkami. Měří se tedy úbytek intenzity elektromagnetického záření (absorbance) způsobený absorpcí volnými atomy v plynném stavu [11,25].

Analytické metody založené na atomové absorpční spektrometrii se řadí svojí historií mezi nejmladší metody. Dnes jsou v praxi jednou ze základních metod používaných převážně pro určování kovových prvků (asi 65 prvků s nízkou koncentrací – stopová analýza) a pro stanovení roztoků a jejich sloučenin [2,25].

2.3.1 Experimentální uspořádání

Přístroje pro atomovou absorpční spektrometrii se skládají ze čtyř základních částí [2]:

- zdroj primárního záření – zdroj čar prvku, který je stanovován,
- atomizér – absorpční prostředí s volnými atomy stanovovaného prvku vzorku v plynném stavu,
- monochromátor – izolace absorbovaného záření,
- detekční systém.



Obr. 2.19 Blokové schéma atomového emisního spektrometru [2]

Princip přístrojů je takový, že nejdříve ze zdroje primárního záření (nejčastěji výbojka s dutou katodou, zhotovená ze sledovaného prvku) vystupuje záření jednotlivých emisních čar prvku. Prochází absorpčním prostředím, kde volné atomy prvku absorbují určité vlnové délky dopadajícího záření. Monochromátor pak izoluje vybranou čáru, ostatní čáry neprocházejí štěrbinou a v detektoru je detekováno zeslabení toku původního záření [2].

2.3.2 Zdroje primárního záření

Primární záření, které má být atomy sledovaného prvku absorbováno, musí mít vysokou zářivou energii soustředěnou do úzkého spektrálního intervalu i dlouhodobě stabilní tok vstupního záření Φ_0 . Čáry nesmí být deformované samoabsorpcí a pozadí musí být minimální. Tyto podmínky nejlépe splňují čárové zdroje realizované spektrálními výbojkami s parami kovů, zejména pak s dutou katodou nebo vysokofrekvenční bezelektrodovou výbojkou [2,25].

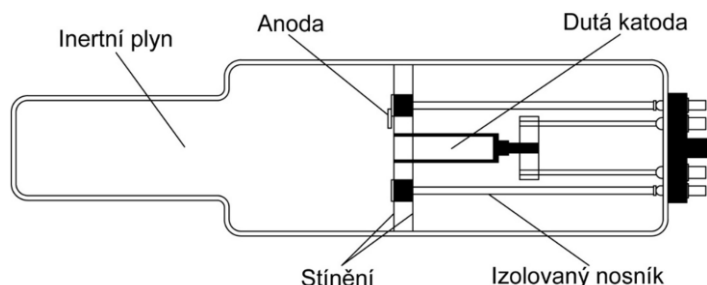
a) Výbojky s dutou katodou – HCL

Výbojky s dutou elektrodou představují zdroj převážně rezonančních atomových čar prvku, provozně jsou stálé (dosahují životnosti v řádu stovek hodin) a patří k nejpoužívanějším zdrojům primárního záření emitující čárové spektrum s pološířkou čar $\leq 0,002$ nm [25].

Výbojky jsou zhotoveny jako skleněné baňky z optického skla s čelním okénkem propustným pro vznikající záření a zatavenými elektrodami, naplněnými při nízkém tlaku inertním plynem (Ne nebo Ar). Dutá katoda je vyrobena přímo z vysoce čistého sledovaného kovu, nebo je na nosné katodě, vyrobené z kovu s relativně chudým emisním spektrem (Al, Cu), upevněna folie ze stanovovaného kovu (vzácné kovy). Druhou možností výroby katody pro kovy s vysokým bodem tání je spékání práškového materiálu obsahujícího stanovovaný prvek. Anoda je vyrobena z kovu s vysokou teplotou tání (Zr, Ti, Ta). Tímto způsobem mohou být konstruovány výbojky s dutou katodou pro více než 60 prvků [2,11].

Mezi anodu a katodu je vložen potenciálový rozdíl stovek voltů (200–600 V), výbojka je napájena proudem jednotek miliampérů. Vložením napětí na elektrody dojde k ionizaci vzácného

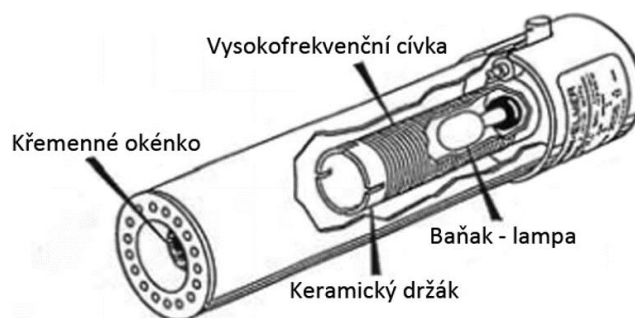
plynu srážkami s urychlenými elektrony. Kladně nabitě ionty vzácného plynu dopadají na povrch katody a vyrážejí z ní atomy kovu. Tím dochází ke katodickému rozprašování materiálu katody a u snadno těkavých kovů i k termickému vypařování. Atomy kovu jsou excitovány srážkami s ionty a elektrony. Při přechodu do základního stavu pak atomy kovu emitují záření, které odpovídá přechodům mezi jeho elektronovými hladinami, a je tedy pro tento prvek charakteristické [2,3,11].



Obr. 2.20 Výbojka s dutou katodou [3]

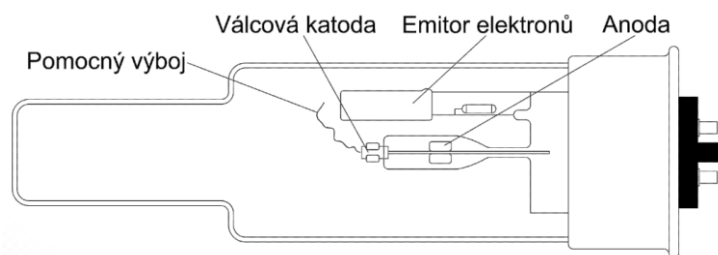
b) Bezelektrodové výbojky – EDL

Bezelektrodové výbojky jsou opět skleněné baňky s křemenným výstupním okénkem plněné vhodným množstvím prvku ve směsi jako kov (nejčastěji ve formě halogenidu) a těkavá sloučenina s inertním plynem. Výbojky jsou umístěny v cívce radiofrekvenčního generátoru nebo v rezonanční dutině mikrovlnného generátoru. Oba tyto generátory dodávají energii potřebnou k vytvoření stabilní výbojky. Bezelektrodové výbojky emitují velmi úzké čáry s intenzitou o řád vyšší než výbojky s dutou katodou. Toto zvýšení intenzity záření je důležité především u prvků, které nemají rezonanční linie pod 220 nm (As, Se, Te, Pb, ...). Oproti výbojkám s dutou elektrodou jsou bezelektrodové výbojky dražší, protože vyžadují samostatný napájecí zdroj, který není integrován do přístroje. Na kvalitě zdroje závisí výsledná stabilita záření. Životnost výbojek je ovšem výrazně delší [2,11,25].



Obr. 2.21 Bezelektrodová výbojka [25]

V moderní praxi se bezelektrodové výbojky nahrazují superlampami, které jsou schopny produkovat čárová spektra o stejné nebo menší šířce než výbojky s dutou katodou, jsou ale schopny dosáhnout výrazně vyšší intenzity (5 až 75krát). Základní princip konstrukce vychází z principu HCL. Ve výbojce je navíc umístěn emitor elektronů (obr. 2.22), který pomáhá budít atomy duté katody v celém jejím objemu. Tím dochází ke snížení pravděpodobnosti výskytu atomů katody v základním energetickém stavu a k potlačení samoabsorpce, což má za následek vyšší intenzitu záření [11,25].



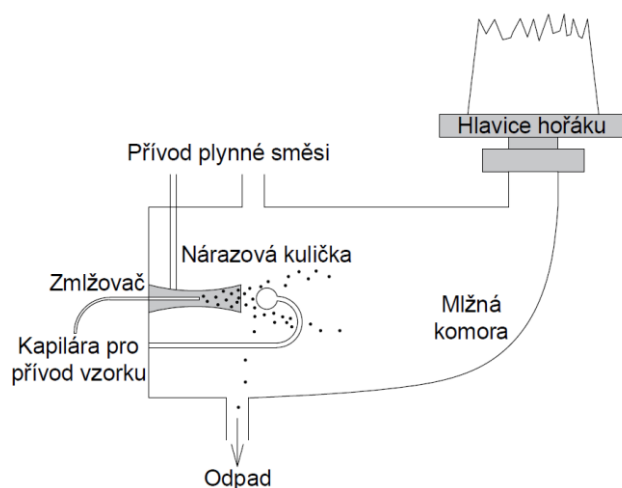
Obr. 2.22 Superlampa [11]

2.3.3 Způsoby atomizace

Atomizace se provádí za pomoci atomizátorů, které slouží k převedení vzorku do stavu volných atomů (na atomovou páru). Teplota atomů by měla být dostatečná k atomizaci, ale nižší, než je potřeba k výraznější excitaci atomů, ty by měly zůstat v základním energetickém stavu. Teplota je zpravidla 2000 až 3000 °C. Využívají se plamenové nebo elektrotermické atomizátory [3,21].

a) Plamenová atomizace

Při plamenové technice se pro atomizaci využívá plamenů vzniklých směsí paliva a oksyličovadla. Palivem je nejčastěji acetylen a oxidantem vzduch nebo oxid dusný. Převážně je do hořáku přivedena již namíchaná směs paliva a oksyličovadla. Zavádění kapalného vzorku do plamene se provádí nejčastěji pomocí pneumatických zmlžovačů, kde dojde k vytvoření aerosolu drobných kapek zkoumaného roztoku. Aerosol se smísí s plynným palivem a proudí do hořáku, kde se směs zapálí. Teplota plamene se volí v závislosti na zkoumaném prvku, běžně se pohybuje kolem 2700 °C. Při atomizaci těžko disocizujících oxidů, křemičitanů či hlinitanů se používá plamen s teplotou kolem 3200 °C. Teplota plamene není v celém jeho profilu stejná. Po vypaření aerosolu vznikají v plamenu nejčastěji oxidy prvků, které při vysokých teplotách tají nebo se redukují na volné atomy [2,11,21].

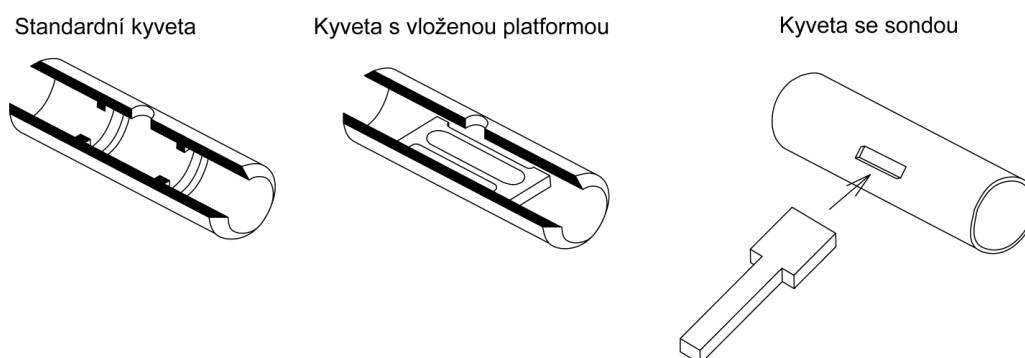


Obr. 2.23 Schéma absorpčního spektrometru s plamenovým hořákem [11]

b) Elektronická atomizace

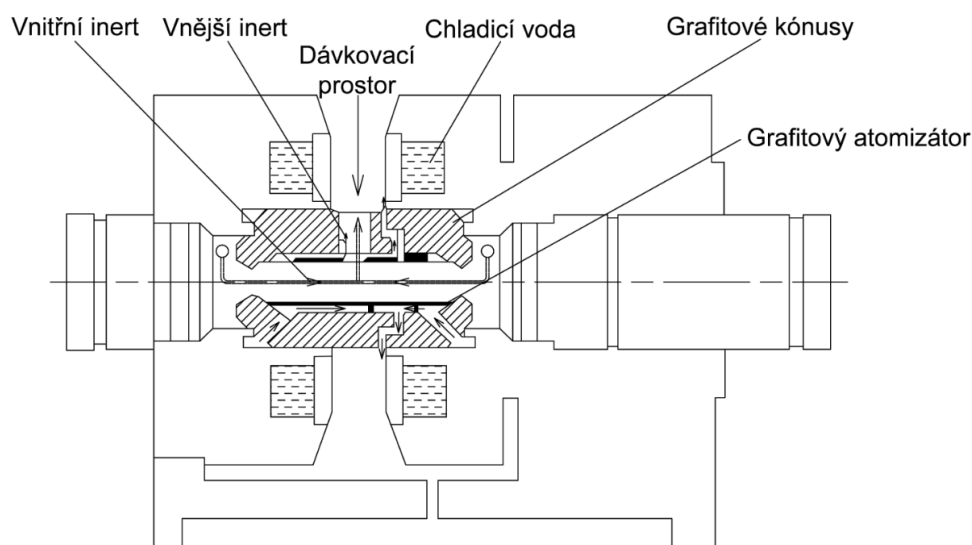
Elektronická atomizace se uskutečňuje v elektricky vyhřívaných atomizérech, které mohou být v provedení s vyhřívanými podložkami, kelímky nebo v současné době nejrozšířenějšími grafitovými komůrkami nazývanými kyvety. Kyveta je váleček o délce 25 mm a průměru 7 mm vyrobený z elektricky vodivého materiálu a musí být mechanicky a chemicky stálá při vysokých teplotách. Nejčastěji je tedy kyveta z wolframu, pyrolytického grafitu, skelného uhlíku,

molybdenu nebo tantalu. Dávkování může být provedeno několika způsoby. Prvním je dávkování horního otvoru, další možností je umístění vzorku na platformu a poslední je dávkování na sondu. Při dávkování se na kyvetu přivádí 5–20 μl vzorku [2,3,11].



Obr. 2.24 Grafitové kyvety [2]

K atomizaci nadávkovaného vzorku dochází postupnému ohřevem kyvety způsobeným průchodem elektrického proudu (kyveta se chová jako elektrický odpor). Kyvety se umísťují do speciální hlavice elektrického atomizéru, která ji udržuje v optické dráze atomového absorpčního spektrometru, přičemž jí samotnou proudí inertní plyn (N, Ar) z důvodu zamezení přístupu kyslíku k rozžhavenému grafitu a volným atomům. Blok, v kterém je kyveta umístěna, je chlazen vodou [2,25].



Obr. 2.25 Atomizační hlavice [11]

Po nadávkování vzorku se zvyšuje teplota kyvety v několika krocích [1,10]:

- 1) *ohřev nad teplotu varu rozpouštědla* – dosažení vysušení vzorku (do 120 °C, 60 s),
- 2) *ohřev nad teplotu pyrolýzy* – odstranění nežádoucích částí vzorku (anorganické soli, nerozpuštěné organické zbytky, ...) při teplotě 400–600 °C po dobu 40–60 s,
- 3) *ohřev na teplotu atomizace* – vytvoření oblaku plynných atomů při teplotě 1200–3000 °C,
- 4) *krátkodobé zahřátí kyvety nad teplotu atomizace* – vyčištění kyvety,
- 5) *ochlazení na počáteční teplotu*.

2.3.4 Disperzní systém, detekce signálu

K disperzi a detekci záření se využívá stejných způsobů a konstrukcí jako v případě atomové emisní spektrometrie [2].

Jako monochromátoru, sloužícího k izolaci spektrálního intervalu, ve kterém se nachází příslušná absorpční rezonanční čára sledovaného prvku, se většinou užívají mřížky pro rozsah vlnových délek 190 až 900 nm. Mřížkové monochromátory se provádí výhradně v konstrukci dle Czerny–Turnera (obr. 2.14) [2].

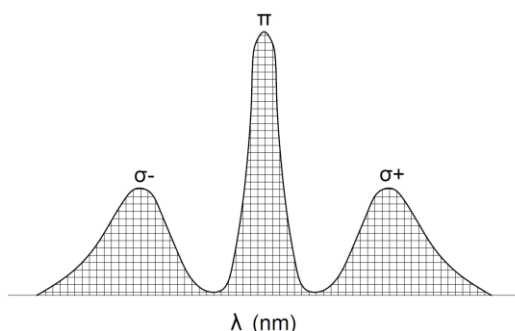
Pro detekci záření se využívá převážně fotonásobič (obr. 2.15), jehož výhodou je vysoká citlivost a nízká časová konstanta. Výsledný signál je pak registrován analogovým zařízením nebo se převádí na digitální formu umožňující jeho další zpracování [2].

2.3.5 Korekce pozadí

U reálných vzorků může kromě absorpce záření atomy prvků dojít i k neselektivní absorpci způsobené rozptylem monochromatického záření na nedokonale atomizovaných částicích solí a na pevných částicích těžko rozložitelných sloučenin (převážně oxidy). Tento rušivý jev se eliminuje pomocí kompenzátorů neselektivní absorpce, který umožňuje od celkové naměřené absorpce záření odečíst neselektivní absorpci. Neselektivní absorpce odpovídá absorpci spojitého záření, jehož zdrojem bývá nejčastěji výbojka [2,11].

Nejčastěji se využívá Zeemanův jev, tj. štěpení spektrálních čar v přítomnosti magnetického pole. Při tomto štěpení vznikají tři komponenty. Prostřední komponenta π není posunutá, zatímco obě σ komponenty jsou posunuty. Existují dva způsoby Zeemanovy korekce [11,25]:

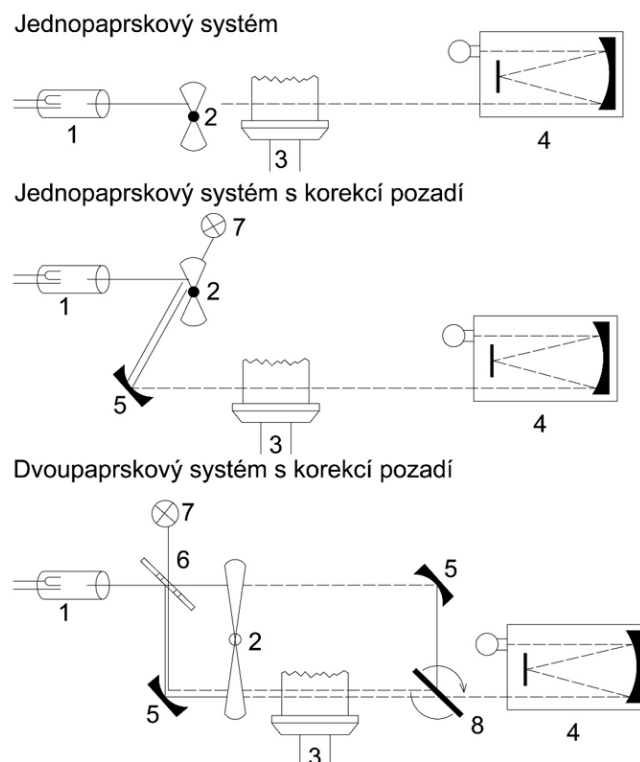
- *přímá korekce* – štěpí se emisní čáry zdroje, magnet se umístí přímo ke zdroji záření, komponenta π slouží k měření celkové absorpce a komponenta σ slouží k měření absorpce pozadí,
- *invertní korekce* – štěpení absorpčních čar, atomizér (plamen nebo kyveta) se umísťuje do proměnného magnetického pole.



Obr. 2.26 Štěpení spektrální čáry vlivem magnetického pole [25]

2.3.6 Konstrukce absorpčních spektrometrů

Základní uspořádání přístrojů pro měření atomových absorpčních spekter je provedeno v jednopaprskovém nebo dvoupaprskovém uspořádání. Jednopaprskové systémy mají větší propustnost záření, nižší šum a lepší stabilitu, nelze u nich ale eliminovat kolísání intenzit zdroje. Dvoupaprskové uspořádání má vysokou stabilitu, ale větší ztráty záření. Toto uspořádání srovnává emitované monochromatické záření před průchodem absorpčním prostředím i po něm [11,25].



Obr. 2.27 Schéma uspořádání absorpčních spektrometrů: 1 – čárový zdroj, 2 – rotační modulátor, 3 – atomizátor, 4 – monochromátor, 5 – fokusující zrcadla, 6 – polopropustná zrcadla, 7 – zdroj záření pro korekci pozadí, 8 – rotující zrcadlový selektor [11]

Záření ze zdroje (1) dopadá na rotující zrcátkový selektor (2), který jej rozdělí na měřený a srovnávací paprsek. Oba tyto paprsky jsou vedeny soustavou zrcadel (5) přes polopropustné zrcadlo (6) do monochromátoru (4) [11].

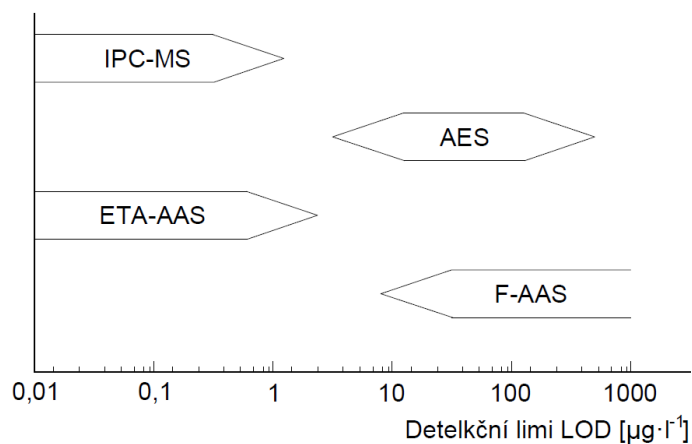
2.3.7 Analytické aplikace

Pomocí techniky atomové absorpční spektrometrie lze analyzovat velice různorodé vzorky. Její výhodou je velká specifická stanovení, a to jak u kovů, tak i u některých nekovů. Atomová absorpční spektrometrie je metoda relativní, srovnávací tzn. že výsledky získáme porovnáním signálu roztoku vzorku se signálem roztoku standardů, které se musí blížit analyzovanému vzorku (zejména pro eliminaci rušivých vlivů). Při analýze se příprava vzorků neomezuje pouze na vodné roztoky, ale lze použít i nevodná rozpouštědla. Podobně je možné při elektrotermické atomizaci dávkovat do kyvety (s velkým omezením) suspenze pevných látek nebo přímo pevný vzorek. I přes vysoké citlivosti nejsou metody atomové absorpční spektrometrie příliš rozšířené. Hlavním důvodem je nedostatek komerčních přístrojů, které byly nahrazeny jinými vysoce citlivými emisními metodami (ICP–MS) [2].

2.4. Srovnání nejpoužívanějších atomových spektrometrických metod

V současné době mezi nejpoužívanější atomové spektrometrické metody pro analýzu vzorků patří metody emisní: atomová emisní spektrometrie (AES), hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (IPC–MS) a absorpční: atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací (F–AAS), atomová absorpční spektrometrie s elektrickou atomizací (ETA–AAS). Základní rozdíl mezi těmito metodami spočívá v tom, že pomocí absorpčních metod lze během jedné analýzy určit jenom jeden prvek ze vzorku. Dnes existují i řešení, která jsou schopna určit větší množství prvků, ale nebylo zde dosaženo velkého komerčního rozmachu. Významnou předností atomových emisních metod je současné stanovení více prvků [2].

Důležitým parametrem pro srovnání analytických metod používaných k podobným analýzám je dosažení citlivosti nebo lépe detekčního limitu a meze stanovitelnosti pro daný prvek. Detekční limit vyjadřuje nejmenší hodnotu signálu, kterou lze ještě danou metodou zaznamenat. Na obr. 2.28 je zobrazeno srovnání mezi detekce všech čtyř zmíněných metod [2].



Obr. 2.28 Srovnání mezi detekce nejdůležitějších metod atomové spektrometrie [2]

3. RENTGENOVÁ SPEKTROMETRIE

Rentgenová spektrometrie je založena na interakci rentgenového (RTG) záření o vlnových délkách 0,01–100 nm s atomy. Atomy můžou toto záření pohlcovat (rentgenová absorpční spektrometrie) nebo jej můžou vysílat (rentgenová fluorescenční spektrometrie) [11,26].

Při interakci s fotonem, urychlenými částicemi (elektrony, protony) nebo se zářením gama (složka radioaktivního záření) o dostatečné energii dojde k vyražení elektronů z vnitřních atomových slupek. Na uvolněné místo přeskočí elektron z vyšší hladiny a energetický rozdíl mezi oběma hladinami se vyzáří ve formě RTG záření, což se ve spektru projeví charakteristickou čarou, tohoto lze dosáhnout dvěma způsoby excitace [2,11]:

- primární excitací,
- sekundární excitací.

Primární excitace

Primární rentgenové záření vzniká dopadem urychlených částic (elektronů) na vzorek. Při srážkách dochází k několika dějům [27]:

- *pružná srážka* – elektron narazí na jádro, změní svůj směr ale ne svou energii,
- *nepružná srážka* – elektron změní svůj směr a ztrácí část nebo celou energii.

Při primární excitaci pronikají elektrony pouze do malé hloubky vzorku, což má za následek vysoké nároky na jeho úpravu. Spektrum vzniklé primární excitací má nejčastěji spojité záření [26,27].

Sekundární excitace

Sekundární rentgenové záření vzniká při excitaci atomů fotony s vysokou energií. Vzniklé rentgenové záření neobsahuje záření spojité, ale pouze charakteristické čárové spektrum. Tato metoda se v technické praxi využívá častěji než metody primární excitace [2,26].

3.1 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

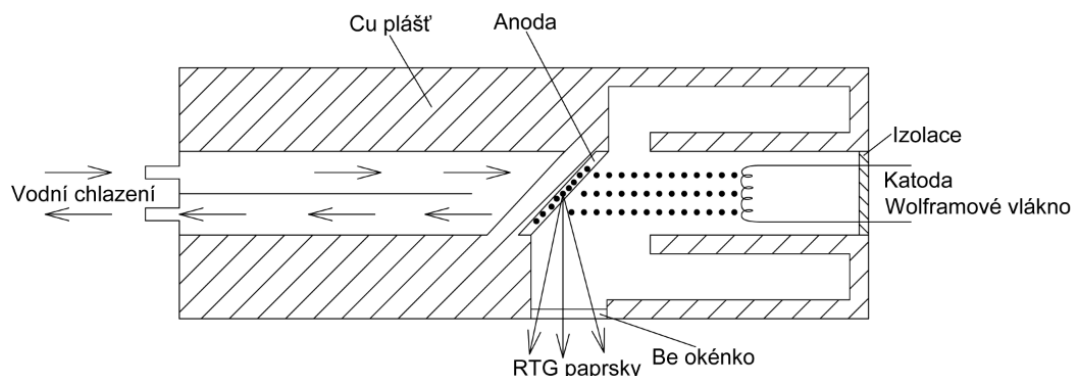
V rentgenové sekundární spektrometrii neboli rentgenové fluorescenční spektrometrii je měřeno a vyhodnocováno sekundární rentgenové záření emitované vzorkem. Druh přítomných prvků ve vzorku se určuje pomocí vlnových délek charakteristických čar ve spektru, jejich procentuální zastoupení je dáno intenzitou čar [2].

3.1.1 Zdroje budící energie

Vybuzení fluorescenčního spektra se dosahuje několika způsoby. Nejrozšířenější je využití rentgenových lamp tzv. rentgenek, případně radioizotopů nebo polarizačních záření [26].

Rentgenová lampa (rentgenka)

Rentgenová lampa je nejběžnější zdroj RTG záření. Jedná se o rentgenovou trubici vyrobenou z mědi. Uvnitř trubice jsou umístěna wolframová vlákna. Při rozžhaveních těchto vláken z nich vylétávají elektrony, které se pohybují směrem k anodě, která je tvořena kovovým terčíkem (Cr, W). V důsledku prudkého zbrzdění elektronu v materiálu anody dochází, při dopadu elektronů, k tvorbě RTG spektra. Energie RTG je závislá na urychlovacím napětí mezi katodou a anodou, které určuje kinetickou energii elektronu dopadající na katodu. Vzniklé RTG záření poté vychází z rentgenky výstupními otvory z beryllia, umístěnými na jeho plášti. Během celého procesu musí být rentgenka dostatečně chlazená z důvodu velkého uvolnění tepla při dopadu elektronů na anodu [11,26].



Obr. 3.1 Schéma rentgenové lampy [27]

Radioizotopy

Radioizotopy produkují stabilní záření, které je vhodné pro buzení středně těžkých a těžkých prvků. Využívá se přímého ozařování vzorku pomocí vysokoenergetického záření (případně elektronů), které je produkováno při radioaktivním rozpadu příslušného radionuklidu (^{241}Am , ^{170}Tm , ^{155}Eu , ^{57}Co , ...). Velkou výhodou tohoto způsobu buzení jsou malé rozměry a nízká cena zdroje, který je bez nutnosti napájení a chlazení. Hlavní nevýhodou je výrazně nižší účinnost než u rentgenových lamp [11,26,27].

Polarizované záření

Polarizační zařízení se používají převážně pro snížení rentgenových fluorescenčních spekter. Jako základ slouží záření z rentgenky, které dopadá pod ostrým úhlem na odrazový polarizační filtr. Z tohoto filtru se poté odráží jako polarizované záření [26].

3.1.2 Rozklad rentgenového záření

Rozklad neboli disperze rentgenového záření se provádí na základě vlnových délek (vlnová disperze) nebo na základě energií (energetická disperze) RTG záření [11].

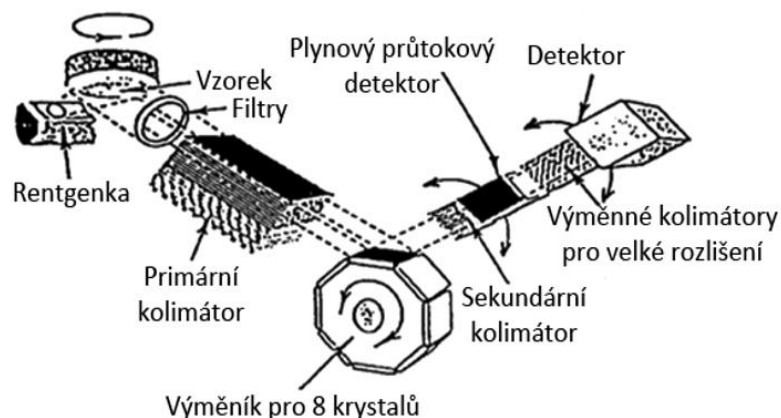
a) Vlnová disperze

Při vlnové disperzi se využívá difrakce rentgenového záření na krystalických rovinách dle rovnice:

$$2a \sin\theta = n_r \lambda \quad (3.1)$$

kde a je mezivětrinná vzdálenost v krystalu, θ je úhel difrakce, λ je vlnová délka dopadajícího záření a n_r je řád spektra. Nejčastěji se využívají krystaly křemene ($2a = 0,6686$ nm), fluoridu lithia ($2a = 0,4027$ nm), dihydrogenfosforečnanu amonného ($2a = 1,0642$ nm), pentaerythritu ($2a = 0,8742$ nm), ftalátu rubidia ($2a = 2,6121$ nm) a další [11].

Primární záření vychází z RTG trubice a dopadá na vzorek, ve kterém vzniká sekundární RTG fluorescenční záření. Fluorescenční záření dále prochází kolimátorem, který propouští jen svazek rovnoběžných paprsků, dopadá na difrakční krystal, odráží se pod určitým úhlem a znovu prochází přes další kolimátor až k detektoru. Z důvodu zaznamenání celého spektra prvků se musí krystal během analýzy otáčet, současně se otáčí dvojnásobnou rychlostí i detektor [11,26,27].



Obr. 3.2 Vlnově disperzní RTG spektrometr [11]

Nevýhodou spektrometrů s rovinnými krystaly je značná ztráta záření na kolimátorech. Tuto nevýhodu odstraňují ohnuté fokusující krystaly, které fokusují záření na vstupu do detektoru. Používá se uspořádání, při němž jsou vstupní štěrbiny i detektor umístěny na Rowlandově kružnici. Krystal je ohnut na dvojnásobek poloměru této kružnice. Nevýhodou je špatná fokusace na okrajích krystalů, proto se nejčastěji krystaly ohýbají do tvaru logaritmické spirály, tím dojde k odstranění špatné fokusace [11,26].

b) Energetická disperze

Na rozdíl od vlnové disperze u energetické disperze vstupuje sekundární RTG záření přímo do detektoru. Nejčastěji používané detektory jsou křemíkový a germaniový detektor dopovaný sumpami lithia. Tyto detektory vytváří po dopadu RTG záření páry elektron–díra a tím proudové impulsy, jejichž amplituda je úměrná energii dopadajících fotonů. Tyto impulsy jsou zařazovány do příslušných kanálů dle výšky své amplitudy. V jednotlivých kanálech se akumulují pulzy o stejné amplitudě. Tím dochází k oddělení RTG fotonů podle velikosti energie a zároveň se měří jejich četnost pro stanovení kvantitativního hodnocení. Výhodou energetické disperze je nižší pořizovací cena a vyšší rychlosti měření, nevýhodou nižší rozlišení [11,26].

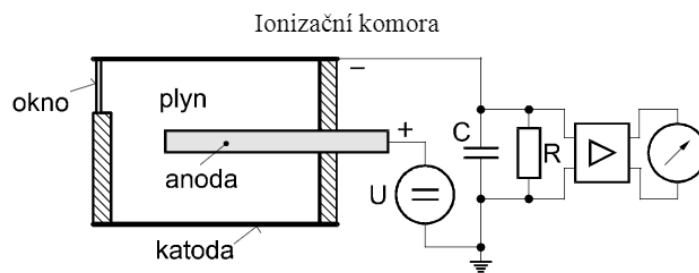
3.1.3 Detekce záření

Pro detekci fluorescenčního záření se využívají tři typy detektorů [26]:

- plynově proporciální,
- polovodičový,
- scintilační.

a) Plynově proporciální detektory

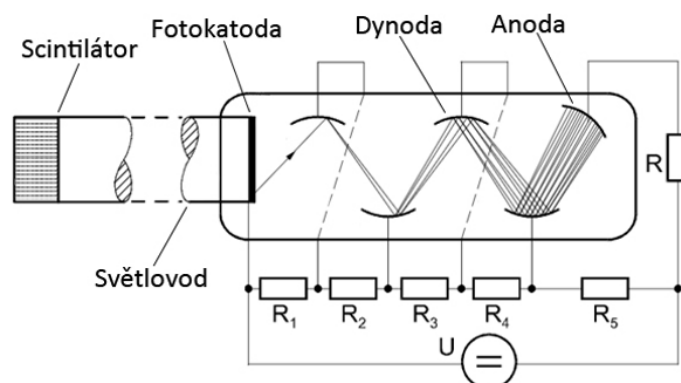
Plynově proporciální detektor je tvořen válcem sloužícím jako katoda, jehož středem prochází kovové vlákno, které plní funkci katody. Válec je naplněn směsí 90 % inertního plynu (N_2 , Ar) a 10 % zhasacího plynu (methan, oxid uhličitý). Foton RTG záření ionizuje inertní plyn a vytvoří pár fotoelektron–kation. Fotoelektron se pohybuje směrem k anodě a cestou ionizuje atomy inertního plynu. Vytváří se tak řetězová reakce, při které vznikají další nábojové páry. Zhasací plyn má zabraňovat lavinové ionizaci tím, že jeho molekuly ionizují a pohlcují část elektronů při absorpci fotonů. Detektory se vyrábí jako zatavené nebo průtočné [11,27].



Obr. 3.3 Schéma plynově proporciálního detektoru [28]

b) Scintilační detektory

Scintilační detektory se skládají ze scintilačního krystalu, nejčastěji NaI, a fotonásobiče. Na scintilační krystal dopadají RTG fotony a vyvolávají záblesky světelných fotonů. Tyto fotony jsou přes světlovod přivedeny na fotokatodu, kde vznikají fotoelektrony. Fotoelektrony pokračují na dynody fotonásobiče, kde dochází k jejich sběru. Následně se násobí a dále se zpracovávají na základě proudového impulsu. Funkce fotonásobičů byla popsána v kapitole 2.2.4. Scintilační detektory patří k neúčinnějším způsobům detekce RTG záření. Využívají se především pro vlnově disperzní spektrometry, jejich nevýhodou je vysoká pořizovací cena [11,27,28].



Obr. 3.4 Schéma scintilačního detektoru [28]

c) Polovodičové detektory

Nejčastějším typem polovodičových detektorů je lithiem driftovaná Si dioda se vstupním Be okénkem. Po dopadu RTG fotonů do detektoru dojde ke vzniku páru elektron–díra a proudového impulsu, který se dále zpracovává. Způsob zpracování proudového impulsu je totožný se způsobem jako je tomu u energetické disperze (viz kapitola 3.1.2). Aby došlo k potlačení vlastních impulsů detektoru (temného proudu), které vznikají bez dopadu jakéhokoliv záření na detektor, musí být detektor chlazen kapalným dusíkem. Výhodou těchto detektorů jsou vynikající spektrometrické vlastnosti. Polovodičové detektory se využívají především pro energiově disperzní spektrometry [11,28].

3.1.4 Konstrukce rentgenových fluorescenčních spektrometrů

Dle způsobu detekce RTG záření existují dvě konstrukční uspořádání fluorescenčních spektrometrů [27]:

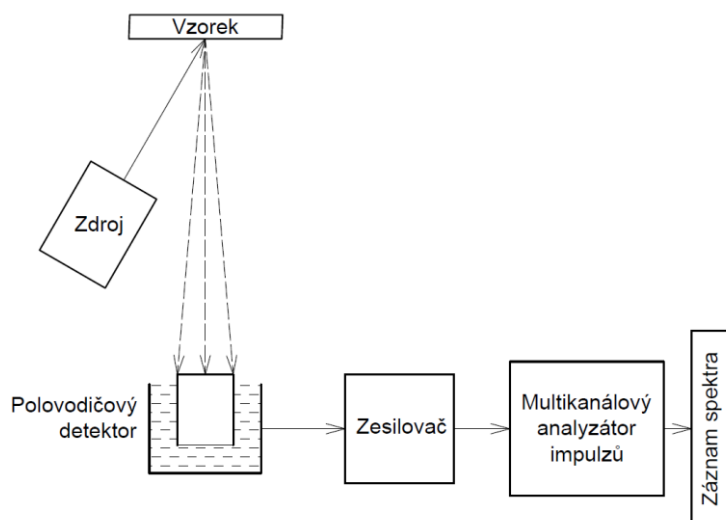
- vlnově disperzní spektrometry,
- energiově disperzní spektrometry.

a) Vlnově disperzní spektrometry – WDS

Vlnově disperzní spektrometry (obr. 3.2) se dělí na sekvenční a simultánní. Sekvenční spektrometry jsou vybaveny jedním detektorem a jedním monochromátorem. Jednotlivé prvky se tedy měří postupně. Simultánní spektrometry (kvantometry) mohou, díky soustavám kanálů, stanovit několik prvků současně. Každý kanál se skládá z jednoho monochromátoru a jednoho detektoru a slouží ke stanovení jednoho prvku. U simultánních spektrometrů se využívají fokusující krystaly. Díky své konstrukci poskytují nepřetržité technologické kontroly se simultánní spektrometry využívají v technické praxi pro analýzy prvků, které mají atomové číslo $Z > 5$ (od dusíku) [11,26].

b) Energiově disperzní spektrometry – EDS

U energiově disperzních spektrometrů přebírá funkci monochromátoru detektor. Analýzu lze provádět jako bodovou nebo plošnou. Bodová analýza se provádí pro určitou oblast zájmu daného vzorku. Plošná analýza slouží k zmapování energie ve zvolené oblasti. Výhodou těchto přístrojů je rychlá a dostupná variabilita zobrazení a rychlá analýza všech prvků současně. Nevýhodou je nižší přesnost než u vlnově disperzních spektrometrů, vysoká cena a nepřesné měření uhlíku (přístroje měří od atomového čísla $Z = 10$, uhlík má atomové číslo $Z = 6$) [26].



Obr. 3.5 Blokové schéma energiově disperzního spektrometru [27]

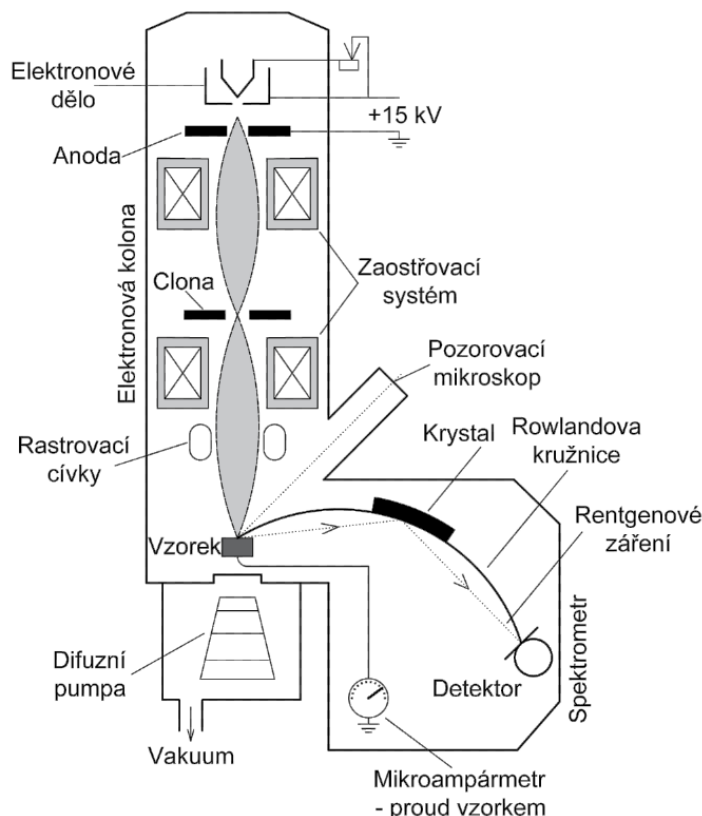
3.1.5 Analytické aplikace

Kvalitativní analýza je založena na identifikaci jednotlivých čar RTG na základě jejich charakteristických vlnových délek λ . V dnešní době se jedná o softwarovou záležitost, kde se případně překrytí řeší matematickými korekcemi [26].

Kvantitativní analýza je založena na vyhodnocení závislosti intenzity analytické čáry na koncentraci pomocí standardů nebo absolutní metody. Při využití standardů se obvykle provede změření sady standardů o známém složení a vzniklé analytické křivky se uloží v paměti pro další měření. Absolutní metody řeší přepočtení intenzity na koncentraci pouze matematicky (bez nutnosti kalibračních standardů), toho se využívá převážně u energiově disperzních spektrometrů, kdy není k dispozici celé spektrum vzorku. V ideálním případě je závislost intenzity čar na koncentraci lineární. Případná nelinearita je způsobena prvky ve vzorku, které rovněž emitují sekundární RTG záření [11,26].

Metody rentgenové fluorescenční spektrometrie (vlnová disperze, energetická disperze) se v poslední době dostávají stále více do průmyslové praxe díky jejich využití u rastrovacích

elektronových mikroskopů, případně u mobilních spektrometrů. V elektronových mikroskopech se využívá tzv. elektronová mikrosonda. Jedná se o zařízení pro nedestruktivní analýzu malých povrchů pevných látek. Mikrosonda vychází z principu rastrovacího elektronového mikroskopu, který zahrnuje přídatný hardware speciálně navržený pro přesnou kvantitativní chemickou analýzu pevných materiálů založenou na rentgenové fluorescenční analýze [11,21,29].



Obr. 3.6 Schéma elektronové mikrosondy [29]

Při RTG fluorescenční analýze se proměřují jak roztoky, tak i pevné vzorky. Používají se různé kovové výbrusy, lisované prášky či tenké práškové vrstvy. Postup je nedestruktivním, poměrně rychlým a v poslední době velmi atraktivním způsobem analýzy vzorků [11].

3.2 Rentgenová difrakce

Rentgenové záření může reagovat s hmotou také bez vzájemné výměny energie, a to při difrakci záření na krystalové struktuře. Dopadá-li na krystal svazek monochromatického záření, jehož vlnová délka je srovnatelná se vzdáleností mezi ionty, mohou být paprsky zesíleny v určitém směru. V ostatních směrech dojde k jejich vyrušení. Difrakce se řídí dle rovnice 3.1 a lze jí dosáhnout jen pro přesné hodnoty λ a Θ . [11].

3.2.1 Využití rentgenové difrakce

Rentgenovou difrakci je možné kromě standartní kvalitativní a kvantitativní analýzy vzorků využívat také k určování struktury látek a k rozkladu polychromatického záření [2].

a) Určování krystalové struktury látek

Na monokrystal o velikosti 0,3–0,4 mm necháme dopadat monochromatické rentgenové záření. Krystal rotuje kolem jedné ze svých os, takže se postupně mění úhel dopadu Θ . Pro různé úhly se na filmu vytvoří difrakční obrazec (difraktogram), ve kterém poloha stop určuje geometrii zkoumané krystalové mřížky a je pro ni charakteristická. Z polohy stop lze experimentálně určit hodnotu Θ . Z ní se dle rovnice 3.1 určí hodnota mezivířinné vzdálenosti a . Dále lze z polohy

stop určit prostorové souřadnice atomů v základní buňce krystalu a jejich velikost. Tyto výpočty jsou časově velmi náročné a bez výpočetní techniky by nebyly možné [2].

b) Rozklad polychromatického rentgenového záření

K rozkladu polychromatického rentgenového záření se využívají krystaly LiF, grafitu, křemene a různých organických látek. Rozkladu se využívá v případě, že rentgenové záření dopadá na pevný monokrystal (nemění se prostorový úhel Θ). V tomto případě získáme pouze jednu hodnotu vlnové délky λ . Mění-li se postupně úhel Θ otáčením krystalu, získáváme více záření rozložené na jednotlivé vlnové délky [2].

c) Kvalitativní analýza

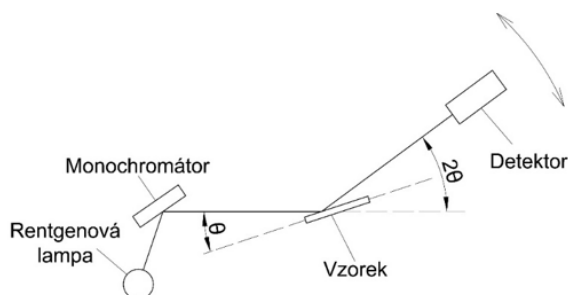
Každá krystalická látka poskytuje charakteristický difrakční obraz (neexistují dvě různé látky, které by měly zcela stejnou strukturu). Proto je možné využít tuto skutečnost k identifikaci látek. Vyhodnocení se provádí srovnáním získaného rentgenogramu s rentgenogramy dosud studovaných látek [2].

d) Kvantitativní analýza

Vzhledem k tomu, že intenzita difrakčních stop určované látky závisí na jejím množství ve studované směsi, a protože byly vyvinuty metody pro přesné a rychlé určování těchto intenzit, je možno využít rentgenovou difrakci také pro kvantitativní analýzu. Určené intenzity se srovnávají s intenzitami vnitřních nebo vnějších standardů [2].

3.2.2 Experimentální uspořádání

Zdrojem záření je rentgenová lampa, monochromatické záření se nejčastěji získává difrakcí na monokrystalu vhodné látky. Zařízení pro měření difrakce se nazývá difraktograf (obr. 3.7). Z něj vystupují energetické pulzy získané difraktografem, jež se dále zpracovávají v počítačích pulsů pro analýzu vzorků [2].



Obr. 3.7 Schéma difraktometru [2]

3.3 Rentgenová absorpční spektrometrie

Působíme-li na vzorek spojitým rentgenovým zářením, dochází v určitém rozsahu vlnových délek k jeho absorpci. Při absorpci krátkovlnného záření s vysokou energií vyvolá absorbovaná energie vytrhování elektronů ze slupky v místě, kde mají elektrony nejvyšší hodnotu energie. Dojde-li k poklesu energie dodávaného záření pod potřebnou hodnotu, poklesne absorpce záření a v absorpčním spektru vzniká tzv. absorpční hrana. Poloha absorpční hrany je charakteristická pro každý prvek. Pro danou absorpční hranu klesá její vlnová délka s rostoucím atomovým číslem [2].

Princip metody spočívá v měření RTG záření, které prošlo vzorkem. Vzorek se prozařuje polychromatickým RTG zářením a prošlé záření dopadá na krystal a dále na detektor. Při průchodu záření hmotou dochází k zeslabení jeho intenzity. Výhodou této metody je, že nedochází k porušení vzorku. Přesto nepatří k běžným spektrometrickým metodám [26].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4. PROBLEMATIKA ANALÝZY UHLÍKU V LITINĚ

Uhlík patří k nejdůležitějším prvkům ve slitinách železa. Jeho přítomnost ovlivňuje vlastnosti kovu více než jakýkoliv jiný prvek (s výjimkou velkého množství legujících prvků). Stanovení uhlíku v kovových vzorcích, obzvláště pak v litinách, je velmi obtížné. Základním problémem je poměrně nízké atomové číslo ($Z = 6$), díky čemuž není možné pro přesnou analýzu uhlíku ve vzorcích využít některých spektrometrických metod. Důležitým požadavkem pro analýzu uhlíku je, aby byl ve vzorku přítomen ve formě karbidu Fe_3C bez volného grafitu. Takto ztuhlý vzorek se nazývá bílá litina a tuhne dle metastabilního systému. U takto ztuhlých vzorků lze celkem přesně stanovit množství celkového uhlíku v kovu pomocí dvou základních metod [30,31,32]:

- spalovací metody,
- spektrometrické metody.

Cílem experimentální části je posoudit schopnost vzorků litiny určených pro spektrometrickou analýzu tuhnout dle metastabilního (netvořit grafit ve struktuře) systému za předpokladu, že nebyly odlity do formy, která měla teplotu okolí, ale byly odlity do formy, v které byl před několika minutami odebrán předchozí vzorek, tzn. do ohřáté formy. Pro účely experimentu byla použita litina s lupínkovým grafitem EN-GJL-200, která nebyla očkována. Chemické složení je uvedeno v tab. 4.1.

Tab. 4.1 Chemické složení analyzované litiny

% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cr	% Mo	% Ni	% Cu	% Al
3,11	2,01	0,36	0,02	0,01	0,07	0,002	0,05	0,09	<0,001
% As	% B	% Bi	% Ce	% Co	% Mg	% Nb	% Pb	% Sb	% Sn
0,002	<0,001	<0,007	0,005	<0,003	0,005	<0,002	<0,003	0,005	0,004
% La	% Ti	% V	% W	% Zn	% Zr	% Se	% Fe	C_E	S_E
<0,001	0,01	0,003	<0,005	<0,001	<0,001	<0,003	94,18	3,781	0,854

4.1 Vzorkování taveniny

Vzorkování neboli odběr vzorku z daného materiálu lze rozdělit do dvou základních skupin:

- vzorkování tekutého kovu,
- vzorkování tuhého kovu (odlitků).

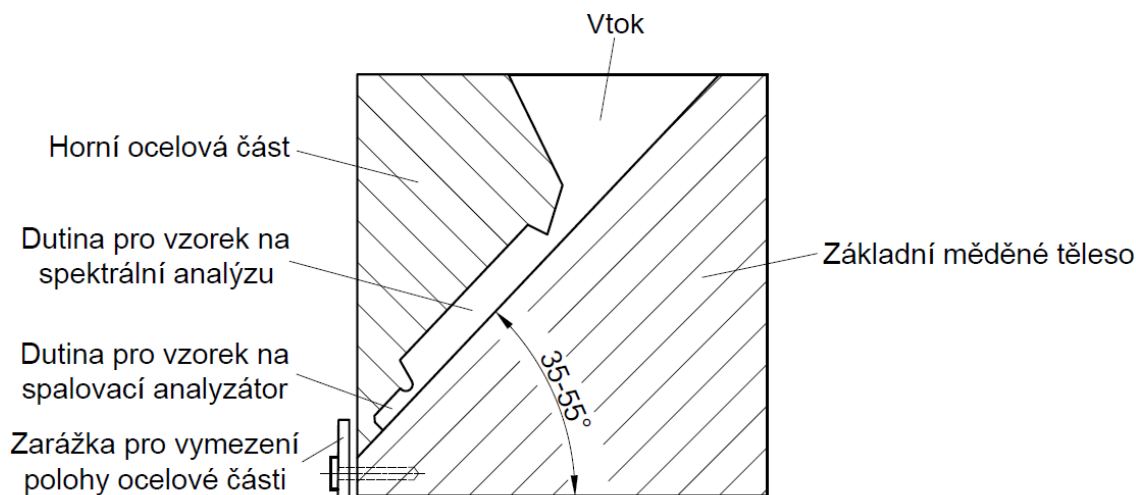
Pro naše účely bylo použito vzorkování tekutého kovu. Je-li tento způsob vzorkování vhodně použit, lze díky němu zamezit vzniku volného grafitu ve vzorku. Odebrání vzorku pro analýzu není jednoznačné, testovací vzorek je jen malá část celkové taveniny a musí být tedy dostatečně reprezentativní, měl by dosahovat vysoké homogenity a jemné stejnorodé struktury bez ředin, prasklin, mikrotrhlin a dalších slévárenských vad. Jeho odběr musí být pečlivý, aby se zabránilo kontaktu se struskou, a musí být minimalizovány chemické reakce, které mohou po odběru nastat a znehodnotit tak vzorek. Způsob, jakým lze zamezit problémům při stanovení uhlíku, je přizpůsobení podmínek tuhnutí vzorku tak, aby nedošlo k vyloučení grafitu, tedy aby vzorek ztuhl dle metastabilního systému. V podstatě jde o to, aby se vytvořila dodatečně velká rychlost tuhnutí. Odběr vzorku (vzorkování) se tedy provádí dvěma základními způsoby [30,32,33]:

- jednostupňové vzorkování – odběr do ponorných vzorkovačů,
- dvoustupňové vzorkování – odběr do kokily.

U jednostupňového vzorkování se provádí odběr vzorku do ponorných vzorkovačů. Výhodou tohoto způsobu je jistota, že vzorek bude odebírán do studené kokily, lze tak zabezpečit bílou strukturu do poměrně velké tloušťky. Nevýhodou je vysoká cena [33].

Druhým způsobem je odběr do kokily. Tento typ odběru je prakticky zadarmo. Materiálem těchto kokil je měď nebo železo. Měď má vyšší tepelnou vodivost, je měkká a snadná na poškození. Obecně ale platí, že pokud měděná kokila nestojí na železném podstavci, tak při rychlé se opakujících odběrech se zahřeje rychleji a odběr dalšího vzorku nemůže zabezpečit bílé tuhnutí. [31,32].

Tento způsob odběru byl použit i v našem případě. K odběru byla použita kokila v kombinaci materiálu ocel-měď. V současné době se jedná o nejrozšířenější způsob vzorkování litiny pro chemickou analýzu. Nejčastěji se používají kokily se svislou nebo vodorovnou dělicí rovinou vyrobenou z kombinací materiálů ocel a měď. Pokud by na konstrukci byla použita měď jako jediný konstrukční materiál, došlo by k chladnutí vzorkované taveniny ještě předtím, než dosáhne plochy kokily určené pro funkční plochu vlastního vzorku. Tím dochází zejména při malém rozdílu teplot vzorkování a teploty likvidu ke snížení zabíhavosti a u litin s vyšším stupněm eutektičnosti k počátku nežádoucí grafitizace. Dále může dojít na funkčních stranách vzorku z důvodu prudkého ochlazování k vyvolání pnutí, které se projeví praskáním vzorku. Tyto nedostatky jsou odstraněny použitím kombinace materiálu ocel-měď, kdy základním tělesem je elektrovedná měď, a horní část je zhotovena z oceli. Horní plocha měděné části tvoří dělicí rovinu kokily, která svírá s vodorovnou rovinou úhel 35 až 55°, na ní je uchycena horní část, v níž je vytvořena dutina pro odlévání vzorku a vzorky pro analýzu uhlíku a síry a část vtoku. Použití šikmé dělicí plochy zaručuje plynulou zabíhavost a odmísení nečistot šikmo vzhůru od chladicí plochy. Při výrobě kokily se příznivě projeví lepší obrobiteľnosť a vyšší odolnosť oceli proti opotrebení, nebot' všechny obráběné části jsou umístěny v ocelové horní části kokily, měděná část má pouze rovný snadno obrobiteľný povrch [34].



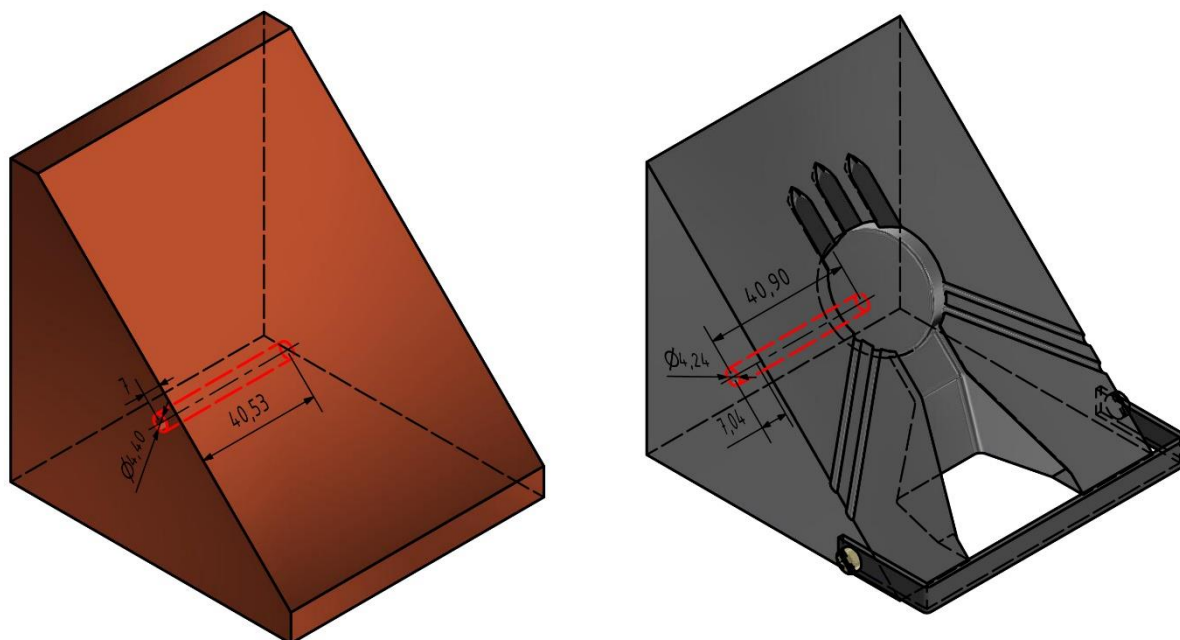
Obr. 4.1 Schéma kokily

4.1.1 Podmínky vzorkování

Pro naše účely snímání tepelné zátěže kokily v průběhu vzorkování byly do kokily vyvrtány dva otvory. Jeden otvor byl umístěn do spodní měděné části kokily, druhý do ocelové části. Do těchto otvorů byly následně umístěny termočlánky typu K. Osa těchto termočlánků byla umístěna vždy do vzdálenosti přibližně 7 mm pod plochu, na které probíhal kontakt s taveninou, a to do hloubky, která odpovídala poloze středu penízku. Přesné rozměry otvorů jsou uvedeny v tab. 4.2 a obr. 4.2.

Tab. 4.2 Umístění otvorů na termočlánky

Materiál kokily	Průměr otvoru [mm]	Hloubka otvoru [mm]	Vzdálenost od kontaktní plochy [mm]
Měď	4,40	40,53	7,00
Ocel	4,42	40,90	7,04



Obr. 4.2 Schéma umístění otvorů na termočlánky v kokile

Takto připravená kokila (obr. 4.3) byla umístěna na ocelový blok z důvodu lepšího odvodu tepla a následně došlo k odebrání vzorků. První vzorek byl odebrán v čase 0 do kokily, jejíž teplota obou částí dosahovala teploty okolí. Po odebrání tekutého kovu z pece pomocí naběračky

a naplnění kokily kovem se nechal vzorek vždy 30 sekund ztuhnout ve formě. Poté byl vyjmut, forma rozložena (obr. 4.4) a probíhalo její postupné ochlazování po dobu 10 minut. Po uplynutí této doby byla forma znovu složena a odběr vzorku byl zopakován stejným způsobem s tím rozdílem, že teplota obou částí kokily již nebyla stejná jako teplota okolí, ale byla ovlivněna ohřátím při odběru předchozího vzorku. Celkem bylo odebráno 7 vzorků, mezi nimiž byl vždy časový rozestup přibližně 10 minut.



Obr. 4.3 Složená kokila



Obr. 4.4 Rozložená kokila během ochlazování

V tab. 4.3 jsou uvedeny parametry odběrů jednotlivých vzorků. Je zde uveden čas odběru, teplota vzorkované taveniny T_{TAV} pro jednotlivé vzorky. Dále je zde teplota měděné části T_{Cu} a ocelové části T_{oc} kokily v okamžiku, kdy došlo k vyjmutí ztuhlého odlitku ven z kokily. Také je zde pro úplnost uvedena doba, po kterou byl odlitek ve formě, tedy doba, kdy chladnoucí odlitek předával kovové formě teplo.

Tab. 4.3 Parametry odběru vzorků

Číslo vzorku	Čas odběru	T_{TAV} [°C]	T_{Cu} [°C]	T_{oc} [°C]	Doba tuhnutí ve formě [s]
0	0 min	1341	46,36	66,94	30
1	9 min 43 s	1340	70,09	95,18	32
2	20 min 6 s	1325	87,65	119,92	35
3	30 min 22 s	1361	97,34	150,25	40
4	40 min 58 s	1341	105,40	156,99	43
5	50 min 48 s	1328	113,85	164,98	42
6	1 hod 00 min 22 s	1342	115,80	176,37	39

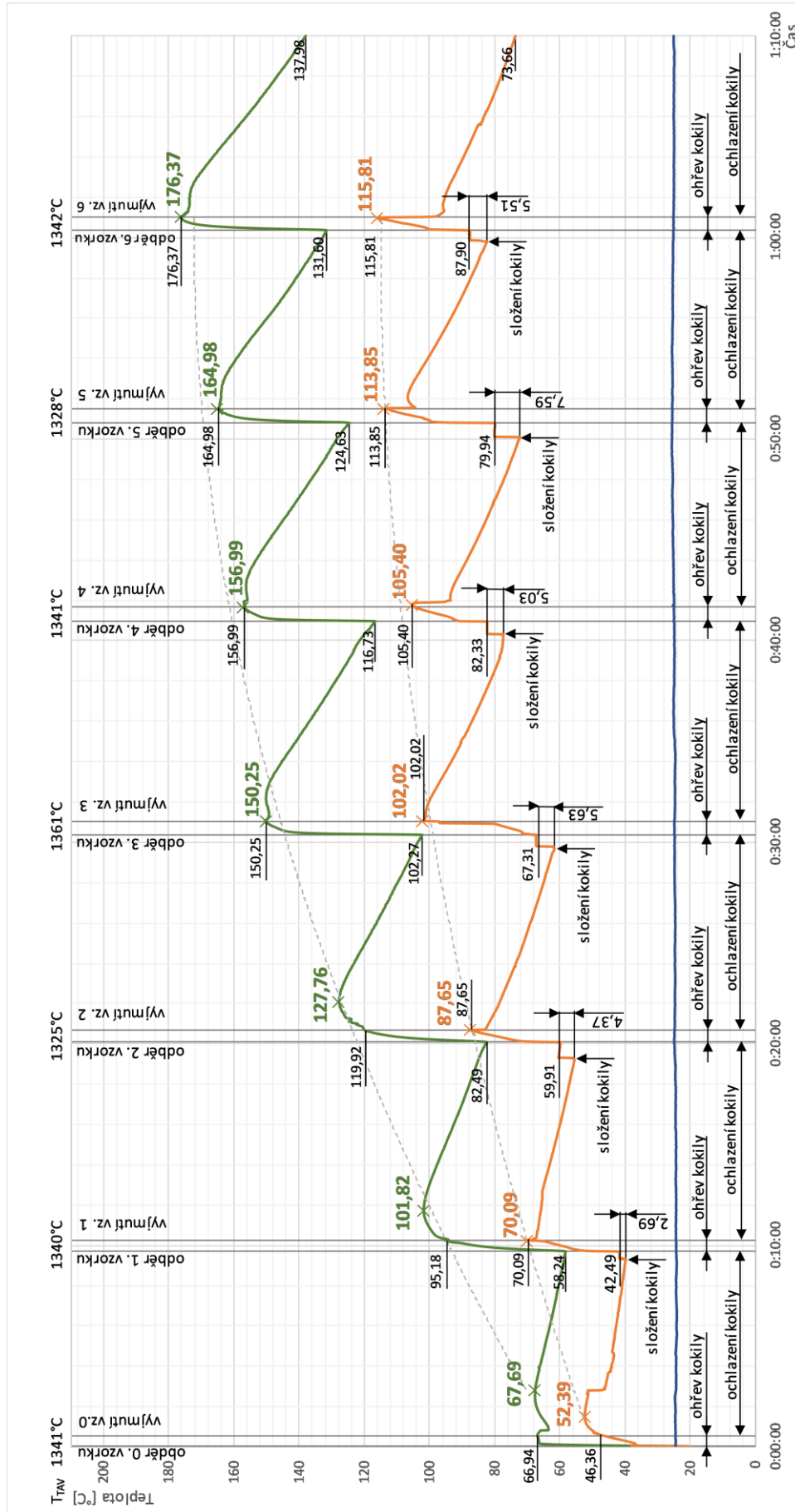
Průměrná teplota okolí dosahovala hodnoty 24,89 °C. Její hodnota se nijak výrazně během procesu vzorkování neměnila, lze tedy říct že tavenina byla odebrána za konstantní teploty okolí a její vliv na získané výsledky je zanedbatelný (viz graf. 4.1).



Obr. 4.5 Odebraný vzorek

4.1.2 Teplotní křivky

Pomocí termočlánků byly v celém průběhu zkoušky snímány teploty. Tyto teploty vzhledem k vysoké přesnosti byly zaznamenávány vždy v časovém intervalu jedné sekundy po celou dobu vzorkování taveniny (1 hodina 10 minut). Z naměřených hodnot byla následně vyhodnocena závislost teploty dané části kokily a okolí na čase. Tato závislost je zobrazena v grafu 4.1.



Obr. 4.6 Závislost teploty kokily na čase v průběhu vzorkování

Maximální prohřátí kokily

Z naměřených hodnot lze dále určit maximální teploty jednotlivých částí kokil (měděná, ocelová), na které se prohřály při odebírání jednotlivých vzorků viz graf 4.1 a tab 4.4.

Tab. 4.4 Maximální teploty kokily v jednotlivých intervalech

	Maximální teplota kokily [°C]						
	vzorek 0	vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5	vzorek 6
Měď	52,39	70,09	87,65	101,02	105,40	113,85	115,81
Ocel	67,69	101,82	127,76	150,25	156,99	164,98	176,37

Při pohledu do grafu 1 si lze povšimnout, že tato maxima nenastávají vždy při vyjmutí odlitku z formy. U měděné části kokily by se dalo prohlásit, že tomu tak je, tedy že maximální teploty dosahuje kokila v okamžiku vyjmutí vzorku (s výjimkou vzorku litého do neohřáté formy). U ocelové části kokily dochází k maximálnímu prohřátí kokily i u již prázdné formy. Převážně se to tak děje u prvních měření. Při vyšších teplotách se forma již stabilizuje v určitém intervalu teplot a její maximální prohřátí nastává v okamžiku vyjmutí odlitku z formy. Tento jev lze vysvětlit velkým rozdílem tepelných vodivostí jednotlivých materiálů kokily

Tepelná vodivost je definována jako schopnost daného kusu materiálu vést teplo. Představuje tedy rychlost, jakou se teplo šíří ze zahřáté části do části chladnější. Tepelná vodivost látek je definována pomocí součinitele tepelné vodivosti λ_i . Tento součinitel udává výkon, který projde každým čtverečním metrem desky tlusté jeden metr, jejíž strana má teplotu o 1 kelvin vyšší než strana druhá. U oceli s 0,6 %C dosahuje $\lambda_{OC} = 50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, zatímco u mědi je několikanásobně vyšší hodnota $\lambda_{Cu} = 393 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Z tohoto důvodu lze tedy říct, že se teplo, které je dodáno měděné části kokily, dostatečně rychle šíří do části ocelové a zde dochází k maximálnímu prohřátí až po vyjmutí z formy. Tento jev se projevuje převážně u prvních vzorků, kdy nebyla kokila dostatečně prohřátá. U vzorků odebraných za vyšších teplot poté došlo již ke stabilizaci a maximálních teplot se dosahovalo v okamžiku vyjmutí vzorku z formy.

Rozdílná tepelná vodivost materiálů formy má za následek i to, že se ocelové poloviny formy prohřály na vyšší teploty, než je tomu v případě formy měděné. Prohřátí ocelové formy kokily bylo v průměru 1,6x vyšší než prohřátí měděné části.

Ohřátí měděné části kokily

Z rozdílných součinitelů tepelných vodivostí je zcela zřejmé, že se každá materiálová část kokily bude prohřívát na jiné teploty. U měděné části, která má vyšší součinitel tepelné vodivosti ($\lambda_{Cu} = 393 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), dochází k ohřátí na nižší teploty z důvodu vyšších rychlostí odvodu tepla do chladnějších materiálů. Celkově lze tedy říct, že měděná část kokily není tak teplotně zatížena jako část ocelová.

V tab. 4.5 jsou uvedeny teploty formy těsně před nalitím kovu do formy T_{LCU} a teploty kokily v okamžiku vyjmutí vzorku T_{Cu} . Následně je zde uveden teplotní rozdíl, o kolik stupňů se kokila během tohoto procesu ohřála. Obecně lze říct, že se kokila ohřála v průměru o 27,16 °C. Lze tedy předpokládat, že průměrné ohřátí měděné části kokily v okamžiku, kdy v ní chladne nalitý kov a ona se vlivem vedení tepla ohřívá, naroste její teplota přibližně o 27,5 °C. Tyto hodnoty ohřevu jsou také znárodněny na obr. 4.6.

Tab. 4.5 Prohřátí měděné části kokily v průběhu tuhnutí odlitku

	Teplota měděné části kokily [°C]						
	vzorek 0	vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5	vzorek 6
T_{LCu}	26,45	42,49	59,91	67,31	82,33	79,94	87,90
T_{Cu}	46,36	70,09	87,65	97,34	105,40	113,85	115,80
Rozdíl	19,91	27,60	27,73	30,03	23,07	33,91	27,90

V dalším okamžiku, kdy došlo k vyjmutí odlitku z kokily dochází u ní k odvodu tepla a k jejímu postupnému ochlazení. V tab. 4.6 jsou uvedeny maximální teploty kokily T_{max} a teploty T_{LCu} , při nichž byla kokila opět naplněna kovem, a dále je uveden teplotní rozdíl neboli ochlazení kokily, které v tomto intervalu proběhlo. Z těchto rozdílů ochlazení lze vidět že teplota není konstantní, ale je závislá na teplotě kokily. S rostoucí teplotou kokily roste i velikost ochlazení. Vysoká hodnota ochlazení u vzorku 6 (42,15 °C) je dána tím, že u rozložené formy již nedošlo k lití a forma nebyla tudíž složena do pracovní polohy, nebyla tedy ovlivněna teplotou ocelové části kokily. Hodnoty ochlazení jsou znázorněny také na obr. 4.6.

Tab. 4.6 Pokles teploty měděné části kokily v průběhu ochlazení

	Teplota ochlazení měděné části kokily [°C]						
	vzorek 0	vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5	vzorek 6
T_{max}	52,39	70,09	87,65	101,02	105,40	113,85	115,81
T_{LCu}	42,49	59,91	67,31	82,33	79,94	87,90	73,66
Ochlazení	9,90	10,18	20,34	19,69	25,46	25,95	42,15

Z na obr. 4.6 lze vidět že před samotným nalitím kovu do formy dochází k ohřevu měděné části kokily. Tento ohřev je způsoben tím, že před odlitím dojde ke složení formy (cca 30 sekund před odlitím vzorku) a vlivem vyšší teploty ocelové části kokily dojde k ohřátí měděné části. Lze tedy říct, že teplota kokily, při níž dojde k odlití vzorku, je závislá i na teplotě ocelové části kokily v okamžiku složení formy.

V tab. 4.7 jsou uvedeny teploty měděné formy v okamžiku těsně před složením (minimální teploty formy v jednotlivých intervalech) a následně teploty formy na které se forma ohřeje při jejím složení T_{LCu} . Z rozdílů těchto hodnot lze předpokládat, že během složení formy dojde k průměrnému ohřevu měděné části kokily o 5,5°C. Tento ohřev není nijak výrazně závislý na teplotě ocelové části. Ocelová část není během tohoto procesu nijak zatížena a dochází u ní ke stálému poklesu teploty.

Tab. 4.7 Nárůst teploty měděné části kokily při složení formy

	Teplota ohřátí měděné části kokily při složení formy [°C]						
	vzorek 0	vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5	vzorek 6
Rozložená	39,80	55,54	61,68	77,30	72,35	82,39	-
Složená = T_{LCu}	42,49	59,91	67,31	82,33	79,94	87,90	-
Ohřev	2,69	4,37	5,63	5,03	7,59	5,51	-

Ohřátí ocelové části kokily

Průběh ohřevu ocelové části kokily je podobný jako tomu bylo u měděné části s tím rozdílem, že maximální teploty formy nastávají u prvních několika vzorků až po vyjmutí kovu z formy. Obecně lze říct, že ocelová polovina formy dosahuje v průměru 1,6x vyšších teplot než část měděná.

V tab. 4.8 jsou uvedeny teploty ocelové části formy těsně před nalitím T_{LOC} a teploty v okamžiku vyjmutí ztuhlého odlitky T_{OC} . Je zde uveden rozdíl těchto teplot neboli teplota, o kterou se kokila ohřála v okamžiku, kdy v ní tuhnul kovový vzorek. Z naměřených rozdílů lze předpokládat, že se ocelová část kokily s nalitým kovem ohřeje v průměru o 41,5 °C. To je asi 1,6x více, než je tomu u měděné části kokily. Tyto hodnoty jsou znázorněny na obr. 4.6.

Tab. 4.8 Prohřátí ocelové části kokily v průběhu tuhnutí odlitku

	Teplota ocelové části kokily [°C]						
	vzorek 0	vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5	vzorek 6
T_{LOC}	26,90	58,24	82,49	102,27	116,73	124,63	131,60
T_{OC}	66,94	95,18	119,92	150,25	156,99	164,98	176,37
Rozdíl	40,04	36,94	37,43	47,98	40,26	40,35	44,77

V následujícím okamžiku, po vyjmutí došlo k ochlazení kokily. V okamžiku vyjmutí se předpokládalo dosažení maximálních teplot stejně, jako tomu bylo u měděné části kokily. Nebylo to ale tak u prvních třech vzorků, kdy maximum nastávalo až se zpožděním v důsledku rozdílného součinitele tepelné vodivosti ocelové a měděné části formy. U vzorků, které byly odebrány z více nahřáté kokily, již tomu tak nebylo a maximální teploty dosahovala kokila v okamžiku vyjmutí vzorku.

V tab. 4.9 jsou uvedeny maximální teploty T_{max} , kterých dosahovala ocelová část kokily, a teploty ocelové části kokily T_{LOC} v okamžiku odlití vzorku. Dále je zde uveden rozdíl těchto teplot, který vyjadřuje ochlazení, k němuž došlo v okamžiku, kdy byla forma rozložena. Z hodnot rozdílů teplot lze vidět, že ochlazení není konstantní, ale závisí na počáteční teplotě kokily. Obecně lze říct, že s rostoucí teplotou kokily roste i velikost ochlazení.

Na rozdíl od měděné části formy se na ocelové části nijak teplotně neprojevovalo složení kokily, to znamená, že nejnižších hodnot ohřátá forma dosáhla v okamžiku těsně před odlitím následujícího vzorku.

Tab. 4.9 Pokles teploty ocelové části kokily v průběhu ochlazování

	Teplota ochlazení ocelové části kokily [°C]						
	vzorek 0	vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5	vzorek 6
T_{max}	67,69	101,82	127,76	150,25	156,99	164,98	176,37
T_{LOC}	58,24	82,49	102,27	116,73	124,63	131,60	137,98
Ochlazení	9,45	19,33	25,49	33,52	32,36	33,38	38,39

4.2 Chemická analýza

Poté, co byly odebrané vzorky dostatečně ochlazeny na okolní teplotu, došlo u nich k odstranění vtoku a celkovému zabroušení povrchu. Takto upravené vzorky se následně na straně, která měla kontakt s ocelovou částí kokily, zbrousily pro potřeby spektrometrické analýzy. Chemická analýza se prováděla dvěma na sobě nezávislými způsoby:

- emisní spektrometrií,
- spalovací analýzou.

4.2.1 Spektrometrická analýza

Chemické složení vzorků bylo nejdříve vyhodnoceno na atomovém emisním spektrometru Q4 Tasman (obr. 0.1). Pro vyhodnocení byla použita vždy obroušená plocha vzorku, na které bylo provedeno měření tak, aby se jednotlivé oblasti dopadu jisker co nejméně překrývaly (obr. 4.8). Tímto způsobem bylo provedeno celkem pět měření na každém vzorku. Jednotlivé naměřené hodnoty byly zprůměrovány a bylo získáno průměrné množství prvku ve vzorku. Tyto obsahy prvků pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tabulce 4.10.

Tab. 4.10 Obsah hlavních chemických prvků jednotlivých vzorků

	% C	% Si	% Mn	% P	% S
Vzorek 0	3,11	2,01	0,37	0,02	0,02
Vzorek 1	3,03	2,01	0,36	0,02	0,02
Vzorek 2	3,04	2,02	0,35	0,02	0,02
Vzorek 3	3,05	1,99	0,34	0,02	0,02
Vzorek 4	3,01	2,01	0,34	0,02	0,02
Vzorek 5	3,04	1,97	0,33	0,02	0,02
Vzorek 6	3,05	1,99	0,33	0,02	0,02

Z jednotlivých měření lze vidět, že se obsah uhlíku liší jen u prvního vzorku. U dalších vzorků již není naměřený rozptyl nijak významný. Před samotnou analýzou byla provedena kalibrace zařízení za pomoci doporučených standardů, naměřené hodnoty lze tedy považovat za přesné.



Obr. 4.7 Povrch vzorku před analýzou

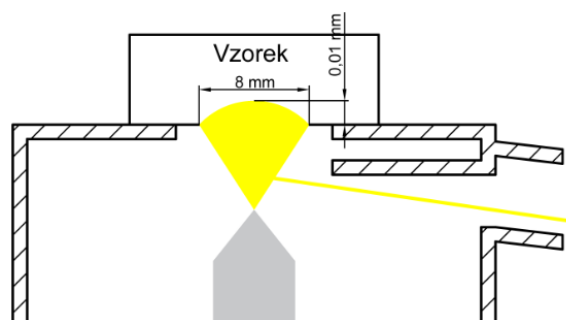


Obr. 4.8 Povrch vzorku po analýze

Obr. 4.7 ukazuje plochu odlitku před chemickou analýzou, obr 4.8 zobrazuje tu stejnou plochu po pěti analýzách. Ve střední stříbrné části stopy přestává být patrný původní povrch po broušení. Jedná se o plochu, na kterou dopadaly jednotlivé výboje. Na této ploše došlo vlivem vysokých teplot k lokálnímu přetavení vzorku. Tmavý prstenec po obvodu této plochy je tvořen usazeninami (převážně uhlíkem a částicemi železa), které během výboje nestačí odvést plyny

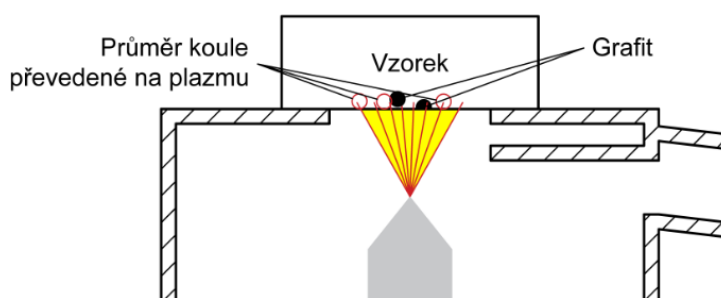
promývající jiskřiště. Tyto usazeniny grafitu a železa sublimují na chladnějších částech vzorku [33].

Situaci po analýze lze sledovat na obr. 4.9, kde je zřejmé, že dopadající jiskry vyhloubí ve vzorku prohlubeň o hloubce asi 0,01 mm a průměru asi 8 mm, což odpovídá objemu $0,25 \text{ mm}^3$ a úbytku hmotnosti 2 mg. Toto množství materiálu se podílí na analýze. Situace je složitější v tom, že stav po jedné stopě není způsoben jedním souvislým výbojem, ale během jedné stopy proběhne řádově 2000 dílčích jisker. Podělí-li se objem úbytku vzorku počtem jisker, získáme objem úbytku připadající na jednu jiskru. Tento úbytek se dá vyjádřit jako kolo o průměru $6,3 \text{ }\mu\text{m}$ [33].



Obr. 4.9 Schéma stavu po analýze [33]

Při analýze litiny není jedno, zda se na plazmu převede koule základního materiálu, koule grafitu nebo část od obou. Z tohoto důvodu je litina pro emisní spektrometrii velmi nehomogenním materiálem. Přitom je zcela náhodné, do kterého místa vzorku jiskra dopadne, respektive jiskry nedopadají na celou plochu vzorku rovnoměrně, přednostněji dopadají na hranice zrna a na segregace (grafit). Z tohoto důvodu to vypadá, že je uhlíku v litině mnohem více, než je jeho skutečný obsah. Přednostně to platí hlavně pro první jiskry. Pokud se první jiskry vyloučí z vyhodnocení, vypadá to naopak, že je uhlíku ve vzorku méně. Postup vyloučení prvních jisker se používá běžně a nazývá se předjiskření. Toto předjiskření se skládá z několika set jisker s vysokou energií, které zajistí, že povrch měřeného vzorku je roztaven, a tím homogenizován před vlastním měřením [31,32,33].



Obr. 4.10 Schéma dopadu jisker [33]

Je tedy zřejmé, že problémy optické emisní spektrometrie se vzorky s vyloučeným grafitem jsou dány samotným principem metody a nelze se jich prakticky zbavit. Běžné spektrometry fungují tak, že se první jiskry z předjiskření ne zcela vyloučí, ale sleduje se jejich úroveň oproti ustálenému stavu. Pokud zde není přítomen volný grafit, pokračuje se v analýze běžným způsobem. Pokud je navýšení malé, pokračuje se v analýze podle upravené kalibrace, aby nedošlo k poklesu obsahu uhlíku. Když navýšení překročí určitou mez, analýza na daném vzorku nepokračuje a ten je označen jako nevhodný. Pokud by v povrchové vrstvě vzorku bylo přítomno velké množství volného grafitu, došlo by během předjiskření k sublimaci části nebo celého grafitu před tím, než dojde k vlastnímu měření. Takto vyloučený grafit by poté nebyl začleněn

v přetavené oblasti a nebyl by tedy zahrnut do analýzy. To by byla příčina propadu naměřených hodnot uhlíku [31,32,33].

Pokud dojde k takovému ztuhnutí, že je v povrchové vrstvě velké množství uhlíku a nezískáme zcela bílou strukturu, je následná analýza problémová. Na analýzu lze použít jak vzorky ztuhlé zcela bíle, tak i vzorky, které ztuhly částečně dle stabilního systému. Důležité je, aby nebyla stabilní struktura na povrchu vzorku, případně aby na povrchu nebyla kombinace stabilní a metastabilní struktury, pak nelze tyto vzorky z důvodu nevypovídajících hodnot použít při analýze [32,33].

Kromě buzení jiskrovým výbojem lze využít i doutnavý výboj. Jeho výhodou je, že materiál vzorku je spotřebováván po celém průměru otvoru rovnoměrně. Hloubka průniku je závislá na času analýzy, který bývá pravidelně několikanásobně větší než u analýzy s jiskrovým výbojem (až 10 minut). S rostoucím časem analýzy roste hloubka průniku, obecně platí, že na každou minutu analýzy lze spotřebovat vrstvu o tloušťce jednotek mikrometrů. Metoda je také náročnější na kvalitu vzorku, zejména na přítomnost bublin. Při porovnání výsledků obou spektrometrických metod zjistíme, že ve vzorcích s obsahem volného grafitu nedochází ke zhoršení reprodukovatelnosti vzorků. Je-li obsah volného grafitu vysoký, stanovení uhlíku je již ovlivněno [33].

4.2.2 Spalovací analýza

Spalovací metoda představuje nejcitlivější a nejpřesnější metodu analýzy uhlíku pro pevné vzorky. Metoda stanoví celkový obsah uhlíku ve vzorku. Spalování se provádí v indukční peci, kde je v keramickém kelímku umístěn vzorek a wolfram, který slouží jako akcelerátor hoření. Kelímek se vystaví vysokofrekvenční indukci, tím dojde ke generování tepla, současně pecí proudí kyslík. Během tohoto procesu dojde ke spálení vzorku a uhlík se převede na oxid uhličitý CO_2 . Uhlík se poté stanoví opticky, na bázi absorpce infračerveného záření v detektorech. Spolu s uhlíkem je možné analyzovat i síru. Hlavní výhodou metody je malá hmotnost vzorku, se kterou lze pracovat. Tím dochází k odstranění vlivu nehomogenity vzorku. [11,30].

Spalovací analýza byla provedena na předem kalibrovaném přístroji G4 ICARUS (obr. 0.2). Každý vzorek byl analyzován třikrát a naměřené hodnoty uhlíku byly zprůměrovány. Získané obsahy uhlíku jsou uvedeny v tab. 4.11. Pro každou analýzu bylo použito množství vzorku o přibližné váze 0,5 g navážené na laboratorních vahách Kern ABS. Toto množství vzorku bylo následně vloženo do keramického kelímku spolu s 1,5 g wolframu a umístěno do spalovacího analyzátoru, kde bylo spáleno v proudu čistého kyslíku. Spolu s uhlíkem byl vyhodnocen i obsah síry, která pro potřeby experimentu není podstatná, proto dále není uváděna.



Obr. 4.11 Vzorek na spalovací analýzu



Obr. 4.12 Kelímek se vzorkem a wolframem připravený na spalovací analýzu

Tab. 4.11 Obsah uhlíku ze spalovacího analyzátoru

	% C			Průměrný % C
	1. měření	2. měření	3. měření	
Vzorek 0	3,189	3,208	3,199	3,199
Vzorek 1	3,185	3,138	3,147	3,157
Vzorek 2	3,191	3,163	3,178	3,177
Vzorek 3	3,174	3,175	3,186	3,178
Vzorek 4	3,179	3,18	3,163	3,175
Vzorek 5	3,174	3,187	3,175	3,179
Vzorek 6	3,172	3,184	3,184	3,180

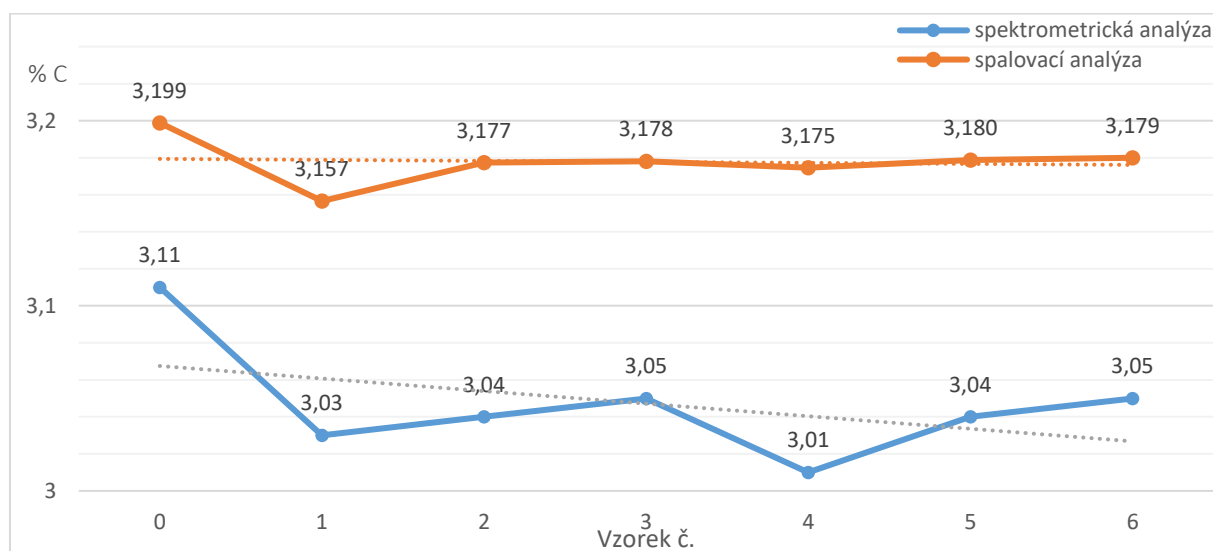
Z jednotlivých měření lze vidět, že se obsah uhlíku liší jen u prvního případně druhého vzorku. U dalších vzorků již není naměřený rozptyl nijak významný. Před samotnou analýzou byla provedena kalibrace zařízení za pomoci doporučených standardů, naměřené hodnoty lze tedy považovat za přesné.

4.2.3 Porovnání spalovacího analyzátoru a spektrometru

Při porovnání hodnot získaných spektrometrickou a spalovací analýzou lze zjistit mírnou odchylku těchto hodnot. U spektrometrické analýzy bylo naměřeno ve vzorcích nižší množství uhlíku než u spalovací analýzy. Naměřené hodnoty a rozdíly těchto hodnot jsou uvedeny v tab. 4.12 a následně znázorněny v grafu 4.2.

Tab. 4.12 Rozdíl chemického složení u emisního spektrometru a spalovacího analyzátoru

	% C						
	vzorek 0	vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5	vzorek 6
Emisní spektrometr	3,11	3,03	3,04	3,05	3,01	3,04	3,05
Spalovací analyzátor	3,199	3,157	3,177	3,178	3,175	3,180	3,179
Rozdíl	0,089	0,127	0,137	0,128	0,165	0,139	0,130



Obr. 4.13 Obsahy uhlíku jednotlivých vzorků získané oběma metodami chemické analýzy

Z důvodu malých nepřesností u spalovací analýzy lze obsahy uhlíku naměřené tímto způsobem považovat za zcela přesné na rozdíl od obsahů získaných pomocí emisní spektrometrie, která je více závislá na kvalitě vzorku.

Odchylku obsahu uhlíku u spektrometrické a spalovací analýzy vzorku lze vysvětlit jednoduchým jevem. U spektrometrické analýzy lze u vzorku, který obsahuje vyloučený grafit, v okamžiku předjiskření (asi 100 prvních jisker) zaznamenat nejvyšší koncentrace uhlíku a nízké koncentrace železa. Tento jev je vyvolán tím, že grafit je strukturální nehomogenita, na kterou jiskry dopadají přednostně. V okamžiku, kdy získáme homogenní strukturu vhodnou pro analýzu, poklesne koncentrace uhlíku, zatímco vzroste koncentrace železa. Z tohoto důvodu se u vzorků, které obsahují v povrchové vrstvě vyloučený grafit, nezapočítávají koncentrace uhlíku naměřené během předjiskření. Tento fakt má hlavní vliv na naměřené obsahy uhlíku u vzorků, které mají ve struktuře zcela nebo částečně vyloučený grafit.

Na analýzu chemického složení pomocí emisního spektrometru má také značný vliv vnitřní kvalita vzorku. Pokud je u vzorku značné množství vnitřních dutin jako jsou staženiny, řediny případně plynové dutiny, nejsou naměřené obsahy správné. Naměřené množství prvku je vždy nižší, než je tomu ve skutečnosti. Takové vzorky nelze považovat za dostatečně reprezentativní.

4.3 Metalografický rozbor

Účelem metalografického rozboru je posoudit vzorkovanou litinu s ohledem na teplotu kokily z hlediska tvorby volného uhlíku ve struktuře (grafitu).

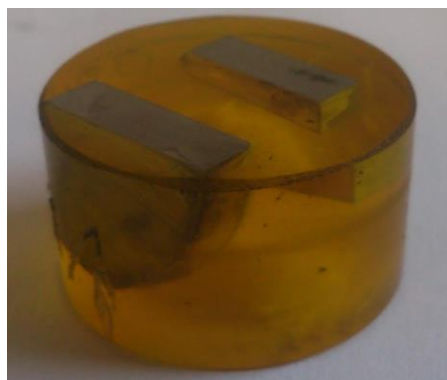
4.3.1 Příprava vzorku

Z vhodné části vzorku byly odebrány výřezy pro metalografický rozbor na kotoučové pile Struers Labotom 3. Vzorek byl vždy odebrán ze středu odlitku (obr. 4.14) a následně byl zalisován do plastické hmoty na metalografickém lisu Metcon ecopress 100 (obr. 4.15) tak, aby zkoumaná plocha byla rovnoběžná s osou odvodu tepla z odlitku (rovnoměrně s osou vzorku). Po zalisování vzorků do výlisků o průměru 30 mm proběhlo jejich broušení a následně leštění na poloautomatickém leštícím přístroji Struers LaboPol 5 za použití následujících kotoučů:

- 1) Brusný kotouč firmy Struers: Ø200 mm, drsnost 220 + voda, $t = 5$ min,
- 2) Brusný kotouč firmy Struers: Ø200 mm, drsnost 800 + voda, $t = 5$ min,
- 3) Brusný kotouč firmy Struers: Ø200 mm, drsnost 1200 + voda, $t = 5$ min,
- 4) Leštící kotouč firmy Struers: Ø200 mm + monokrystalická diamantová leštící suspenze Di-aDuo-2 firmy Struers o drsnosti $9 \mu\text{m}$, $t = 5$ min,
- 5) Leštící kotouč firmy Struers: Ø200 mm, + monokrystalická diamantová leštící suspenze Di-aDuo-2 firmy Struers o drsnosti $3 \mu\text{m}$, $t = 5$ min,
- 6) Leštící kotouč firmy Struers: Ø200 mm, + monokrystalická diamantová leštící suspenze Di-aDuo-2 firmy Struers o drsnosti $1 \mu\text{m}$, $t = 5$ min.



Obr. 4.14 Místo odběru vzorku



Obr. 4.15 Vzorek zalisovaný v plastické hmotě

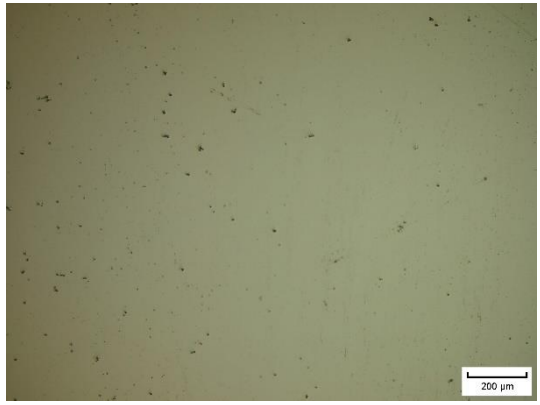


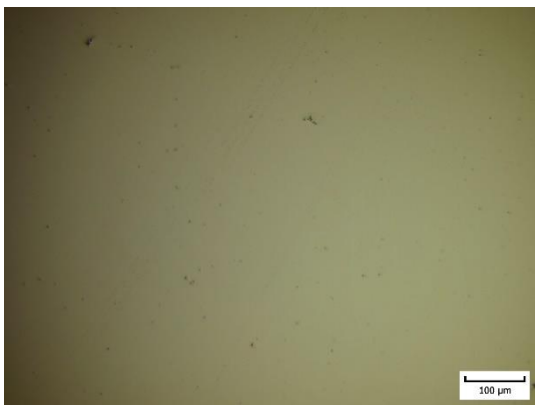


4.3.2 Analýza mikrostruktury vzorku









U takto připravených vzorků došlo následně k analýze mikrostruktury. Účelem tohoto pozorování je posouzení, zda se v daném vzorku nachází volný uhlík ve formě grafitu, který by měl za následek ovlivnění měření chemického složení u emisního spektrometru.

Metalografický mikroskop

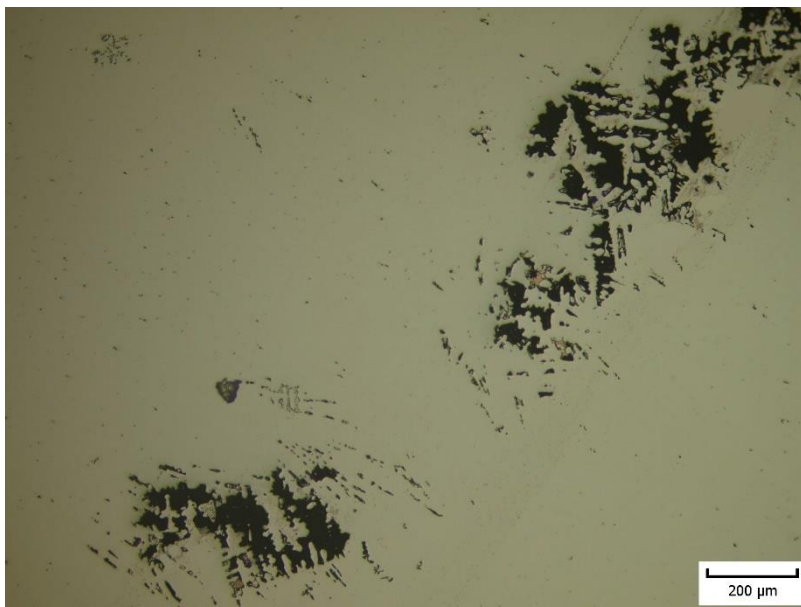
Pozorování mikrostruktury všech vzorků bylo provedeno na metalografickém mikroskopu, nezávisle na sobě, vždy při zvětšení 100x a 200x. Z analýzy nelze jednoznačně určit, zda daný vzorek obsahoval ve struktuře takové množství grafitu, které by již mělo vliv na chemickou analýzu.

Tab. 4.13 Mikrostruktura vzorků

Číslo vzorku	Zvětšení	
	100x	200x
0		
1		
2		

Číslo vzorku	Zvětšení	
	100x	200x
3		
4		
5		
6		

Ze struktury je dále zřetelné velké množství vměstků, ředin a dalších vnitřních dutin. Řediny jsou umístěny v tepelné ose odlitku, která leží blíže ke straně s nižším odvodem tepla, tedy blíže k ocelové části kokily. S rostoucí teplotou kokily rostla i přítomnost těchto ředin ve struktuře, které mohou mít také zásadní vliv na analýzu pomocí emisní spektrometrie. Ukázka takové řediny je zobrazena na obr. 4.16.



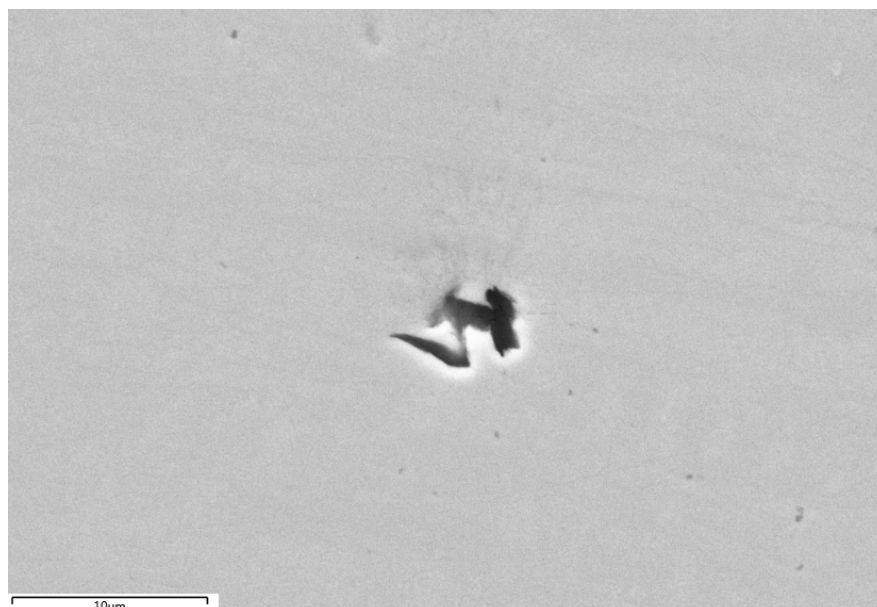
Obr. 4.16 Mezidendritická staženina u vzorku číslo 5

Veškerá fotodokumentace nelepťané mikrostruktury pořízené na analyzované ploše vzorku je uvedena v příloze 1.

Elektronový mikroskop

U analyzovaných vzorků nebylo ze struktury možné jednoznačně zjistit, zda dané vzorky obsahují ve struktuře přítomný grafit. Z tohoto důvodu byl odebrán vzorek číslo 4 (vzorek odlitý po 40 minutách, $T_{LCu} = 82\text{ °C}$, $T_{LOC} = 116\text{ °C}$), který byl následně analyzován na elektronovém mikroskopu s energiově disperzním spektrometrem (princip činnosti EDS spektrometrie je popsán v kapitole 3) pomocí bodové analýzy vybraných útvarů ve struktuře. Vzorek číslo 4 byl vybrán z toho důvodu, že pokud se v jeho struktuře vyskytne grafit, lze předpokládat jeho výskyt i u vzorků následujících (vzorky č. 5, 6), případně i u vzorků odebraných dříve.

Z výsledků EDS analýzy lze konstatovat, že struktura vzorku číslo 4 neobsahuje významně velké množství grafitu, které by mělo za následek zkreslení analýzy chemického složení na emisním spektrometru. Uhlík, který byl tímto způsobem nalezen, je zobrazen na obr. 4.17. Ve struktuře bylo ale nalezeno poměrně značné množství sulfidů (MnS, CaS) a také oxidů (MgO, SiO₂, CaO). Kompletní výsledky analýzy z EDS spektrometru jsou uvedeny v příloze 2.

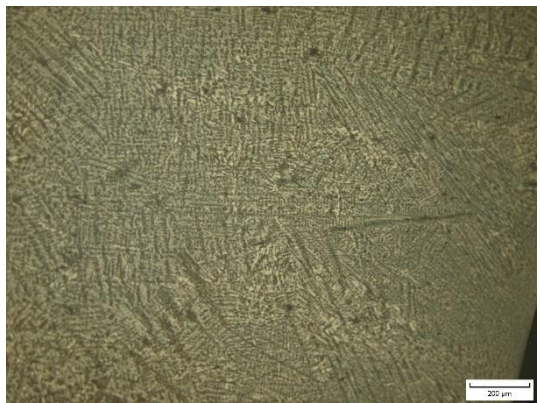
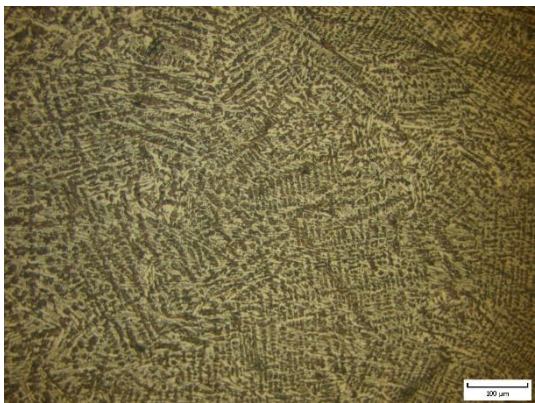


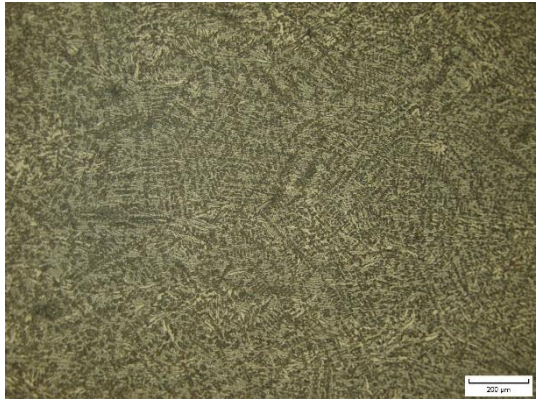
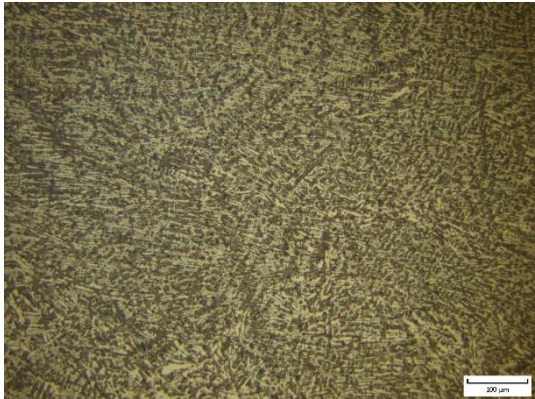
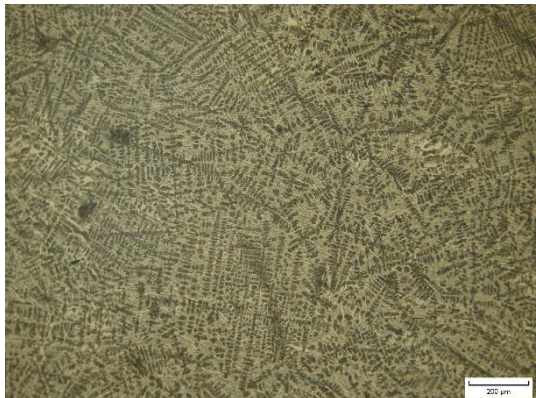
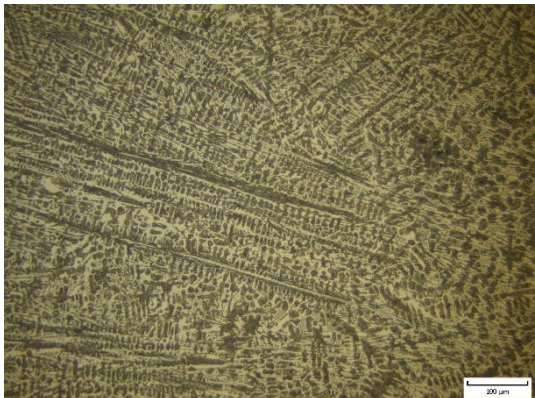

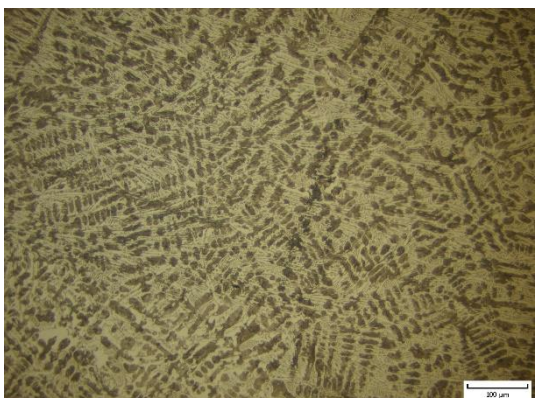


Obr. 4.17 Grafit v mikrostruktuře

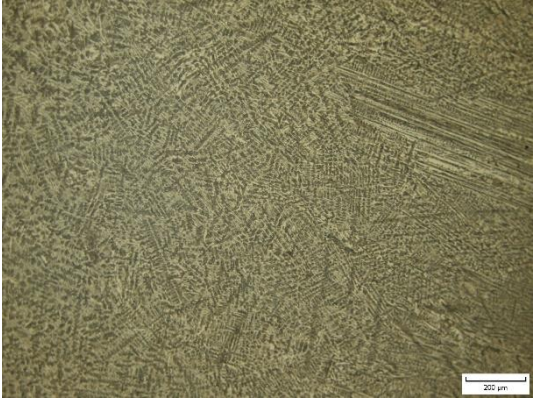
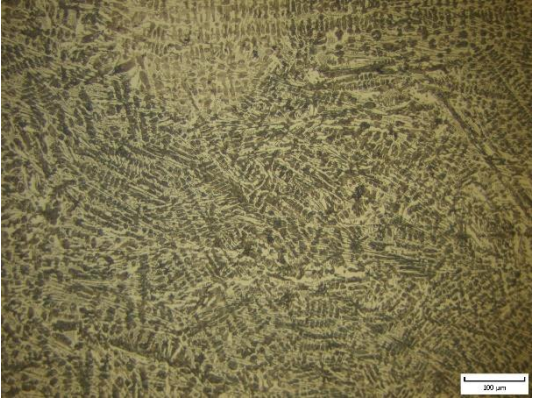
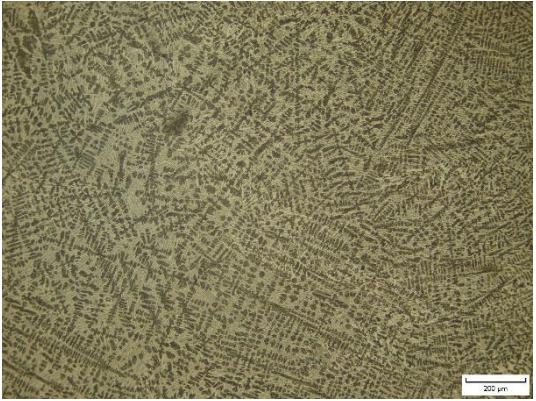
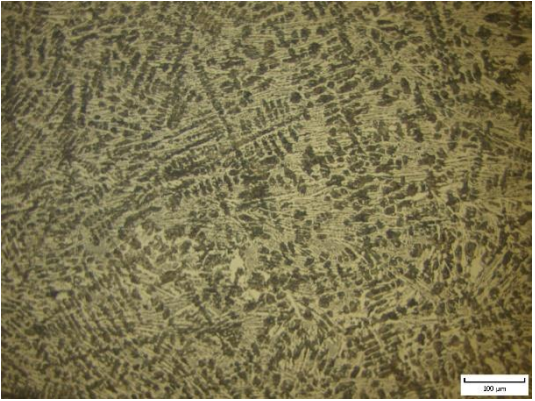
Na základě pozorování struktury na metalografickém mikroskopu a výsledků analýzy pomocí elektronového mikroskopu lze předpokládat, že dostatečné množství grafitu, které by mělo za následek ovlivnění výsledků spektrometrické analýzy, není přítomno jak ve vzorcích odlitých do kokily chladnější, než je tomu u vzorku 4 (vzorky 0, 1, 2, 3), tak i u vzorků, které byly odlity do kokily více zahřáté (vzorky 5 a 6). U vzorků 5 a 6 lze předpokládat nepřítomnost grafitu z několika důvodů. Tím prvním je, že na metalografickém mikroskopu nebyly nalezeny žádné patrné útvary grafitu ve struktuře. Dalším důvodem je to, že lící teplota kokily mezi vzorky 4 a 6 nedosáhla již tak výrazného ohřátí. U ocelové části činil ohřev přibližně 16 °C a u části měděné 5 °C. Lze tedy říct, že ve struktuře není dostatečné množství grafitu, které by nějakým způsobem mohlo ovlivnit chemickou analýzu pomocí emisního spektrometru.

Po analýze neleptané struktury byly jednotlivé vzorky naleptány pomocí 3 % nitalu (3 % HNO₃ + 97 % C₂H₆OH), zde došlo ke kontrole struktury při stejném zvětšení jako tomu bylo u struktury neleptané tzn. při zvětšení 100x a 200x. U takto naleptané struktury je zřejmá perlitická matrice se zcela zřetelnými částicemi karbidu železa Fe₃C.

Tab. 4.14 Mikrostruktura vzorků po leptání

Číslo vzorku	Zvětšení	
	100x	200x
0		

Číslo vzorku	Zvětšení	
	100x	200x
1		
2		
3		
4		

Číslo vzorku	Zvětšení	
	100x	200x
5		
6		

Kompletní fotodokumentace neleptané a naleptané mikrostruktury je uvedena v příloze 1.

ZÁVĚR

Z uvedených měření je zřejmé, že analýza litiny je analyticky mnohem obtížnějším a složitějším úkolem, než je tomu u analýzy oceli. Zcela specifickým problémem je stanovení obsahu uhlíku v litině. Na rozdíl od oceli je zapotřebí u odběru litiny na vzorkování brát větší důraz na samotný odběr vzorků a jejich následnou úpravu. Z hlediska získaných výsledků je výhodnější provádět vzorkování tekutého kovu, u něhož lze získat přesnější výsledky analýz. U vzorkování litinových odlitků je velmi složité stanovit obsah přesný uhlíku. Takto odebrané vzorky obsahují ve velké míře volný grafit, který s sebou nese problémy při analýze. Tyto problémy se týkají všech analytických metod, včetně spalovací analýzy, kde také dochází k ovlivnění výsledků, ta ale nemá při měření příliš zásadní význam.

Z důvodu kvalitní analýzy je zapotřebí, pro dlouhodobě stále a uspokojivé výsledky, zabezpečit stabilní podmínky při odběru, úpravě a následné analýze litiny. Mezi tyto podmínky patří opatrný odběr kovu, během kterého nesmí dojít ke kontaktu se struskou. Kov by měl být odebírán do předem očištěné naběračky bez zřetelně viditelných zbytků z předchozích odběrů. Nedodržení těchto stabilních podmínek při kterékoliv části analýzy může mít zásadní vliv na získané výsledky. Může nastat ale i případ, kdy jsou výše uvedené podmínky vzorkování taveniny dodrženy dle příslušné normy, a přesto nelze jednoznačně zabezpečit kvalitní a stabilní výsledky.

Použití atomové emisní spektrometrie k analýze vzorků litiny je možné, je ale zapotřebí počítat s tím, že uspokojivých výsledků bude dosaženo jenom za předpokladu, kdy analyzovaný vzorek nebude ve struktuře obsahovat volný grafit, případně se zde nebude vyskytovat velké množství vnitřních dutin (bubliny, řediny, trhliny apod.). Z tohoto důvodu se doporučuje, aby vzorkování kovu proběhlo do studené kokily. Jak experiment prokázal, teplota kokily neovlivňuje strukturu litiny tak, jak se předpokládalo. Předpoklad byl takový, že při lití do zahřáté kokily nedojde k dostatečně rychlému ochlazení vzorku, což bude mít za následek, že se při tuhnutí ve struktuře vyloučí uhlík ve formě grafitu. Během analýzy mikrostruktury byl ale tento předpoklad u všech vzorků zamítnut, jelikož struktura neobsahovala dostatečné množství grafitu. Lze tedy říct, že teploty kokily v okamžiku odlití do 132 °C u ocelové části a teploty do 88 °C u části měděné neovlivní strukturu litiny tak zásadně, aby při tuhnutí došlo k vyloučení většího množství uhlíku ve formě grafitu, který by měl za následek nepřesnosti během spektrometrické analýzy.

Jak lze ale vidět z obr. 4.13, tak i přesto, že struktura analyzovaných vzorků neobsahovala viditelný grafit, došlo k nepřesnostem mezi měřeními pomocí emisního spektrometru a spalovací metodou. Tato nepřesnost tedy pravděpodobně nebude způsobena přítomností grafitu ve struktuře. Částečně za ni může fakt, že vzorky obsahovaly značné množství vnitřních vad, jako jsou trhliny, řediny, bubliny apod.

Důvodem nepřítomnosti uhlíku může být i fakt, že experiment byl prováděn s litinou, která nebyla očkovaná. V běžné praxi se ale velmi často provádí analýzy litin, které jsou již očkované. Takto upravená litina má mnohem vyšší předpoklad ke grafitickému tuhnutí, tudíž má větší pravděpodobnost, že během jejího tuhnutí dojde ve vzorku k vyloučení grafitu, který by měl za následek vznik nepřesností při analýze pomocí emisních spektrometrů.

Ze získaných výsledků experimentu lze jednoznačně stanovit, že pro přesnou chemickou analýzu litiny není možné použít jen standardní postup pomocí spektrometrické emisní analýzy. Proto je nezbytné u metalurgických provozů, které vyžadují přesnou znalost chemického složení litiny, využívat měření pomocí emisních spektrometrů v kombinaci s měřeními pomocí spalovacích analyzátorů. Touto kombinací lze dosáhnout věrohodnějších výsledků analýz, minimalizovat nepřesnosti výsledků a získat přesnější obsahy uhlíku v tavenině. Přičemž jako přesnější měření pro stanovení obsahu uhlíku ve vzorkované tavenině by se měly brát v úvahu ty hodnoty, které byly zjištěny pomocí spalovací analýzy.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol/Zkratka	Jednotka	Popis
A	[-]	Absorbance
AES	[-]	Atomová emisní spektrometrie
Ag	[-]	Stříbro
Al	[-]	Hliník
Am	[-]	Americium
Ar	[-]	Argon
As	[-]	Arsen
Au	[-]	Zlato
A_{nat}	[-]	Absorbance natočení
B	[-]	Bor
Be	[-]	Beryllium
Bi	[-]	Bismut
C	[-]	Uhlík
C₂H₆OH	[-]	Ethanol (líh)
CO₂	[-]	Oxid uhličitý
Ca	[-]	Vápník
CaO	[-]	Oxid vápenatý
CaS	[-]	Sulfid vápenatý
Ce	[-]	Cer
Co	[-]	Kobalt
Cr	[-]	Chrom
Cu	[-]	Měď
Cd	[-]	Kadmium
C_E	[%]	Uhlíkový ekvivalent
D	[rad/Å] ⁸	Úhlová disperze
DCP	[-]	Stejnoseměrně vázaná plazma
E	[J; eV] ⁹	Hladiny energie hlavního zářivého pochodu
Eu	[-]	Europium

⁸ Å – Ångström = 1 nm = 1·10⁻¹⁰ m

⁹ 1 eV = 1,602·10⁻¹⁹ J

EDL	[-]	Bezelektrodové výbojky
EDS	[-]	Energiově disperzní spektrometr
EN	[-]	Evropská norma
ETA–AAS	[-]	Atomová absorpční spektrometrie s elektrickou atomizací
E_T	[J; eV]	Energie molekuly z kvantových vibračních a rotačních změn
E₀	[J; eV]	Hladina energie v základní poloze
E₁	[J; eV]	Hladina energie na konci
F–AAS	[-]	Atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací
Fe	[-]	Železo
Fe₃C	[-]	Karbid železa
GJL	[-]	Litina s lupínkovým grafitem
HCL	[-]	Výbojky s dutou katodou
HNO₃	[-]	Kyselina dusičná
I	[W·m ⁻²]	Intenzita záření
ICP	[-]	Induktivně vázaná plazma
IPC–MS	[-]	Hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
I_a	[A]	Proud zesilovače
I_d	[A]	Proud na diodě
I_k	[A]	Proud fotokatody
I₀	[W·m ⁻²]	Intenzita záření na vstupu
K	[-]	Draslík
LOD	[μg·l ⁻¹]	Detekční limit
La	[-]	Lanthan
Li	[-]	Lithium
LiF	[-]	Fluorid lithný
MIP	[-]	Mikrovlně indukovaná plazma
MS	[-]	Hmotnostní spektrometrie
Mg	[-]	Hořčík
MgO	[-]	Oxid hořečnatý
Mn	[-]	Mangan

MnS	[-]	Sulfid manganatý
Mo	[-]	Molybden
N	[-]	Počet atomů, molekul, jader v energetické hladině
Na	[-]	Sodík
Nb	[-]	Niob
NaI	[-]	Jodid sodný
Ne	[-]	Neon
Ni	[-]	Nikl
N_j	[-]	Počet atomů, molekul, jader v konečné energetické hladině
N_v	[-]	Počet vrypů
N₀	[-]	Počet atomů, molekul, jader v základní energetické hladině
N₂	[-]	Dusík
O	[-]	Kyslík
P	[-]	Fosfor
Pb	[-]	Olovo
Q	[J]	Zářivá energie
R	[-]	Rozlišovací schopnost
RTG	[-]	Rentgenové záření
S	[-]	Síra
Sb	[-]	Antimon
Si	[-]	Křemík
Se	[-]	Selen
SiO₂	[-]	Oxid křemičitý
Sn	[-]	Cín
S_E	[-]	Stupeň eutektičnosti
T	[-]	Propustnost (Transmittance)
Ta	[-]	Tantal
Te	[-]	Tellur
Ti	[-]	Titan
Tm	[-]	Thulium
T_{Cu}	[°C]	Teplota měděné kokily

T_{LCu}	[°C]	Teplota měděné kokily v okamžiku lití
T_{LOC}	[°C]	Teplota ocelové kokily v okamžiku lití
T_{OC}	[°C]	Teplota ocelové kokily
T_T	[K]	Termodynamická teplota
T_{TAV}	[°C]	Teplota taveniny
U	[-]	Uran
U_I	[V]	Stejnoseměrné napětí
V_F	[m]	Amplituda vysokofrekvenční složky
W	[-]	Wolfram
WDS	[-]	Vlnově disperzní spektrometr
X	[-]	Označení částice v základním energetickém stavu
X*	[-]	Označení částice ve vyšším energetickém stavu
Z	[-]	Atomové číslo
Zn	[-]	Zinek
Zr	[-]	Zirkon
a	[nm]	Mezirovinná vzdálenost
a_λ	[l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Molární absorpční koeficient
c []	[m·s ⁻¹]	Rychlost elektromagnetického záření ve vakuu
c_A	[mol·l ⁻¹]	Koncentrace analytu (absorpční složky)
d	[nm]	Mřížková konstanta
e	[C]	Náboj elektronu
f	[Hz]	Frekvence
h	[Js]	Planckova konstanta
i	[-]	Řád spektra
j	[-]	Vnitřní kvantové číslo
k	[J·K ⁻¹]	Boltzmanova konstanta
l	[-]	Vedlejší kvantové číslo
l_A	[cm]	Délka absorbující vrstvy
m	[kg]	Hmotnost
m_m	[-]	magnetické kvantové číslo
m_s (s)	[-]	Spinové číslo

n	[-]	Kvantové číslo
n_r	[-]	Řád reflexe
t	[s]	Čas
v	[Hz]	Frekvence/kmitočet
x	[-]	Počet dynod
Θ	[rad]	Prostorový úhel
Φ	[W]	Tok záření
Φ₀	[W]	Tok vstupujícího záření
Φ_λ	[W]	Tok monochromatického záření
Φ_{λ0}	[W]	Tok vstupního monochromatického záření
α	[%]	Absorptance
γ	[-]	Koeficient sekundární emise
δ	[rad]	Úhel mezi dvěma paprsky
η	[-]	Kvantová účinnost
φ	[V]	Potenciál
λ	[nm]	Vlnová délka
λ_i	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Součinitel tepelné vodivosti
λ_{cu}	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Součinitel tepelné vodivosti mědi
λ_{oc}	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Součinitel tepelné vodivosti ocele
$\tilde{\nu}$	[cm ⁻¹]	Vlnočet
υ	[rad]	Úhel difrakce

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BRUKER [online]. [cit. 2017-02-03]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/>.
- [2] NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Spektrometrické analytické metody*. Praha: Karolinum, 1998. ISBN 80-7184-365-2.
- [3] KŘÍŽENECKÁ, Sylvie a Václav SYNEK. *Základy analytické chemie*. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, 2014. ISBN 978-80-7414-804-0.
- [4] Basic Electromagnetic Wave Properties. PARRY-HILL, Matthew J., Robert T. SUTTER a Michael W. DAVIDSON. *Molecular Expressions: Physics of Light and Colour* [online]. The Florida State University, 2002 [cit. 2017-03-07]. Dostupné z: <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/wavebasics/>.
- [5] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie II*. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1742-0.
- [6] JANEČEK, Ivan, René KALUS a Daniel HRIVŇÁK. *Kvantová, atomová a jaderná fyzika* [online]. 2006 [cit. 2016-11-28]. Dostupné z: <http://artemis.osu.cz/mmphys/>.
- [7] WALKER, Jearl, David HALLIDAY a Robert RESNICK. *Fundamentals of physics*. 8th ed. / . Hoboken, NJ: Wiley, 2008. ISBN 0470044764.
- [8] *Color Perception* [online]. 2003 [cit. 2016-11-30]. Dostupné z: <http://minerva.union.edu/malekis/CVision2003/MainPage/Course%20Content/Color%20Perception/ColorPerception.htm>.
- [9] ROUBAL, Jiří. *Základy analytické chemie* [online]. Duchov, 2006 [cit. 2016-11-30]. Dostupné z: http://www.chesapeake.cz/chemie/download/skripta/analyticka_chemie.pdf.
- [10] FRIEDECKÝ, D a K LEMR. Úvod do hmotnostní spektrometrie. *Klinická biochemie a metabolismus*. 2012, **20**(3), 152-157. ISSN 1210-7921. Dostupné také z: <http://www.cskb.cz/res/file/KBM-pdf/2012/2012-3/KBM12-3-Friedecky-152.pdf>
- [11] PRAUS, Petr a Jiřina VONTOROVÁ. *Analytická chemie II*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2015. ISBN 978-80-248-3734-5.
- [12] SALZER, Reiner. *Massspectrometer* [online]. 2013 [cit. 2017-02-10]. Dostupné z: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/masse/ms_massenanalysator_doppelfok.vlu.html.
- [13] MILDE, David. *Optická emisní spektrometrie* [online]. 2010 [cit. 2017-02-02]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/intranet/05-asx-oes-1321623178.pdf>.
- [14] PINKNEY, Hozan. *Intro to Flame Photometry*. LinkedIn [online]. 2015 [cit. 2017-02-02]. Dostupné z: <https://www.linkedin.com/pulse/intro-flame-photometry-hozan-amin>.
- [15] Spectrometers for Elemental Spectrochemical Analysis, Part III: Arc/Spark Optical Emission Spectrometers. THOMSEN, Volker. *Spectroscopy* [online]. 2010 [cit. 2017-02-03]. Dostupné z: <http://www.spectroscopyonline.com/spectrometers-elemental-spectrochemical-analysis-part-iii-arcsark-optical-emission-spectrometers>.
- [16] DOLEŽAL, Pavel. *Instrumentální analytické metody* [online]. [cit. 2017-02-03]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/im/index.htm>.
- [17] BAS [online]. [cit. 2017-02-03]. Dostupné z: <https://www.bas.cz/>.
- [18] Spectro [online]. [cit. 2017-02-03]. Dostupné z: <http://www.spectro.com/>.

- [19] NIKHILBINOY, Chirakkadavath. *Analytical Instrumentation: Atomic absorption spectroscopy* [online]. [cit. 2017-02-04]. Dostupné z: <http://www.slideshare.net/nikhilbino/atomic-absorption-spectroscopy-55427222>.
- [20] HARVEY, David. *Inductively Coupled Plasma Torch* [online]. 2013 [cit. 2017-02-04]. Dostupné z: <http://community.asdlib.org/imageandvideoexchangeforum/2013/07/30/inductively-coupled-plasma-torch/>.
- [21] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Třetí, upravené vydání. Ostrava: Pavel Klouda – nakladatelství Pavko, 2003. ISBN 978-80-86369-22-8.
- [22] *Monochromators*. SHIMADZU: Excellence in Science [online]. 2013 [cit. 2017-02-06]. Dostupné z: <http://www.shimadzu.com/an/uv/support/fundamentals/monochromators.html>.
- [23] MILDE, David. *Základní části spektrometrů pro atomovou spektrometrii valenčních elektronů* [online]. 2010 [cit. 2017-02-08]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/intranet/02-asx-instrument-1321623142.pdf>.
- [24] *Inductively coupled plasma mass spectrometer*. Thematic unit od excellance [online]. 2014 [cit. 2017-02-09]. Dostupné z: https://tue.iitm.ac.in/Infrastructure/Mass_Spectrometer/icp-ms.php.
- [25] VAN LOON, J. C. *Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods*. New York: Academic Press, 1980. ISBN 0-12-714050-6.
- [26] Overview of X-ray Fluorescence. GUTHRIE, James M. *The Archaeometry Laboratory* [online]. University of Missouri, 2012 [cit. 2017-02-17]. Dostupné z: http://archaeometry.missouri.edu/xrf_overview.html.
- [27] OTRUBA, Vítězslav. *Analytická RTG spektrometrie (XRF spektrometrie)* [online]. 2011 [cit. 2017-02-17]. Dostupné z: http://is.muni.cz/el/1431/podzim2013/C7031/um/14_AS_RTG.pdf.
- [28] RIPKA, P. *Senzory ionizujícího záření, chemické senzory, senzory vlhkosti* [online]. 2010 [cit. 2017-02-18]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/13392511-Senzory-ionizujiciho-zareni-chemicke-senzory-senzory-vlhkosti-evropsky-socialni-fond-praha-eu-investujeme-do-vasi-budoucnosti.html>.
- [29] MCSWIGGEN, Peter. *Tech Notes: WDS vs EDS* [online]. 2005 [cit. 2017-02-17]. Dostupné z: http://www.mcswiggen.com/pdf%20files/TechNote_WDSvsEDS.pdf.
- [30] SCHULTZ, J. I. *Methods for the chemical analysis of white cast iron standards*. Washington: For sale by the Superintendent of Documents, U.S. Govt. Print. Off., 1965.
- [31] TOEDTER, Kay. *Improved Determination of Carbon in Cast Iron* [online]. 2015 [cit. 2017-02-23]. Dostupné z: <https://ankirosfoundrycongresstr.files.wordpress.com/2014/09/manuscript20.pdf>.
- [32] *Carbon in cast iron with advanced EOS technology*. Spectro [online]. 2016 [cit. 2017-02-23]. Dostupné z: http://www.spectro.com/-/media/ametekspectro/documents/brochure/cast_iron_brochure_en.pdf.
- [33] MERTA, K. *Některé aspekty analýzy chemického složení litiny*. In 50. slévárenské dny, Sborník přednášek – Blok E – Sekce metalurgie oceli na odlitky a ingoty. Brno: Česká slévárenská společnost. 12.–13. 2013. Brno, s. 45–53. ISBN 978-80-02-02495-8.
- [34] *Kokila pro výrobu vzorku litiny, určeného pro spektrometrickou analýzu*. Československá republika. 265180. Uděleno 13.10.1989.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 0.1 Atomový emisní spektrometr Q4 Tasman	9
Obr. 0.2 Spalovací analyzátor G4 ICARUS	9
Obr. 1.1 Elektromagnetická vlna.....	10
Obr. 1.2 Schéma energetických stavů elektronů v atomu	12
Obr. 1.3 Grafické znázornění spojitého absorpčního spektra	14
Obr. 1.4 Interakce záření s hmotou	15
Obr. 2.1 Schématické znázornění hmotnostního spektrometru.....	17
Obr. 2.2 Kvadrupólový analyzátor	18
Obr. 2.3 Blokové schéma atomového emisního spektrometru.....	18
Obr. 2.4 Schéma plamenového fotometru.....	19
Obr. 2.5 Schéma obloukového a jiskrového výboje.....	21
Obr. 2.6 Tříelektrodová stejnosměrná plazma	21
Obr. 2.7 Mikrovlnně indukovaná plazma.....	22
Obr. 2.8 Plazmová hlavice indukčně vázané plazmy	22
Obr. 2.9 Schéma buzení pomocí doutnavého výboje s detailem jiskřiště.....	23
Obr. 2.10 Buzení laserem s pomocnými elektrodami	24
Obr. 2.11 Rozklad bílého světla na hranolu	25
Obr. 2.12 Hranolový monochromátor dle Littrowa.....	25
Obr. 2.13 Rozklad světla na difrakční mřížce	26
Obr. 2.14 Mřížkový monochromátor dle Czerny–Tunera.....	26
Obr. 2.15 Schéma fotonásobiče.....	27
Obr. 2.16 Polovodičová dioda	28
Obr. 2.17 Schéma přístroje IPC–MS.....	29
Obr. 2.18 Schéma simultánního spektrometru (konstrukce Paschen–Runge)	29
Obr. 2.19 Blokové schéma atomového emisního spektrometru.....	31
Obr. 2.20 Výbojka s dutou katodou	32
Obr. 2.21 Bezelektrodová výbojka.....	32
Obr. 2.22 Superlampa.....	33
Obr. 2.23 Schéma absorpčního spektrometru s plamenovým hořákem	33
Obr. 2.24 Grafitové kyvety.....	34
Obr. 2.25 Atomizační hlavice.....	34
Obr. 2.26 Štěpení spektrální čáry vlivem magnetického pole.....	35

Obr. 2.27 Schéma uspořádání absorpčních spektrometrů	36
Obr. 2.28 Srovnání mezi detekce nejdůležitějších metod atomové spektrometrie	37
Obr. 3.1 Schéma rentgenové lampy	39
Obr. 3.2 Vlnově disperzní RTG spektrometr	40
Obr. 3.3 Schéma plynově proporciálního detektoru.....	41
Obr. 3.4 Schéma scintilačního detektoru.....	41
Obr. 3.5 Blokové schéma energiově disperzního spektrometru.....	42
Obr. 3.6 Schéma elektronové mikrosondy	43
Obr. 3.7 Schéma difraktometru	44
Obr. 4.1 Schéma kokily	46
Obr. 4.2 Schéma umístění otvorů na termočlánky v kokile	47
Obr. 4.3 Složená kokila	47
Obr. 4.4 Rozložená kokila během ochlazování	47
Obr. 4.5 Odebraný vzorek	48
Obr. 4.6 Závislost teploty kokily na čase v průběhu vzorkování	49
Obr. 4.7 Povrch vzorku před analýzou.....	53
Obr. 4.8 Povrch vzorku po analýze	53
Obr. 4.9 Schéma stavu po analýze.....	54
Obr. 4.10 Schéma dopadu jisker	54
Obr. 4.11 Vzorek na spalovací analýzu.....	55
Obr. 4.12 Kelímeček se vzorkem a wolframem připravený na spalovací analýzu.....	55
Obr. 4.13 Obsahy uhlíku jednotlivých vzorků získané oběma metodami chemické analýzy.	56
Obr. 4.14 Místo odběru vzorku	57
Obr. 4.15 Vzorek zalisovaný v plastické hmotě.....	57
Obr. 4.16 Mezidendritická staženina u vzorku číslo 5	60
Obr. 4.17 Grafit v mikrostruktuře.....	61

SEZNAM TABULEK

Tab. 2.1 Základní parametry obloukového a jikrového výboje.....	20
Tab. 2.2 Typy buzení pro jednotlivé slitiny	24
Tab. 4.1 Chemické složení analyzované litiny	45
Tab. 4.2 Umístění otvorů na termočlánky	47
Tab. 4.3 Parametry odběru vzorků	48
Tab. 4.4 Maximální teploty kokily v jednotlivých intervalech	50
Tab. 4.5 Prohřátí měděná část kokily v průběhu tuhnutí odlitku	50
Tab. 4.6 Pokles teploty měděné části kokily v průběhu ochlazování.....	51
Tab. 4.7 Nárůst teploty měděné části kokily při složení formy.....	51
Tab. 4.8 Prohřátí ocelové části kokily v průběhu tuhnutí odlitku	52
Tab. 4.9 Pokles teploty ocelové části kokily v průběhu ochlazování.....	52
Tab. 4.10 Obsah hlavních chemických prvků jednotlivých vzorků	53
Tab. 4.11 Obsah uhlíku ze spalovacího analyzátoru	56
Tab. 4.12 Rozdíl chemického složení emisního spektrometru a spalovacího analyzátoru	56

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1	Mikrostruktura vzorků
Příloha 2	EDS analýza mikrostruktur