

Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem – ICP Principy a analytické vlastnosti

Viktor Kanický

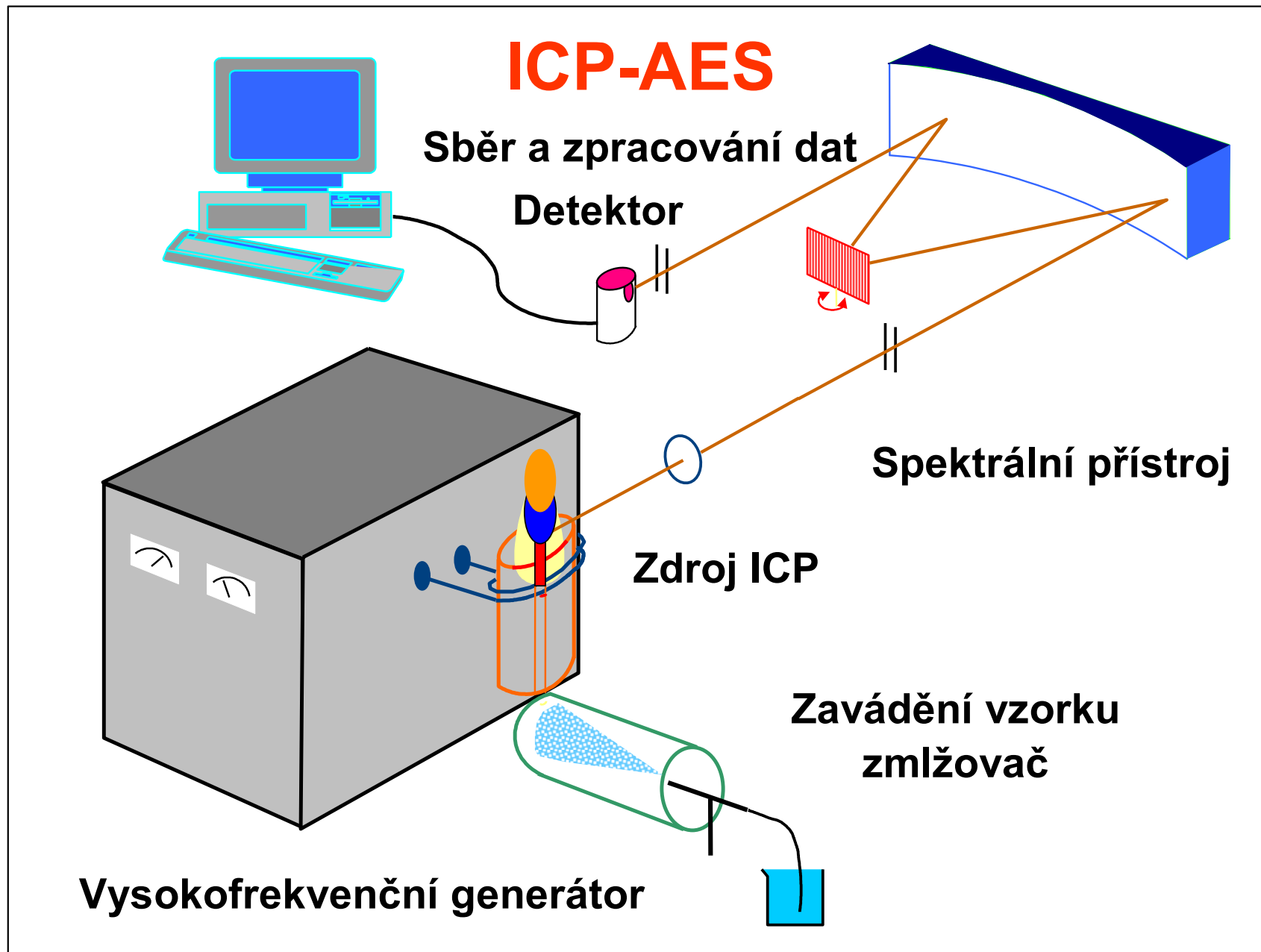
Laboratoř atomové spektrochemie

Ústav chemie Přírodovědecké
fakulty Masarykovy univerzity

Atomová emisní spektroskopie v chemické analýze

1. Plamen
2. Elektrické výboje
 - a) Elektrodové výboje
 - i. Elektrický oblouk (střídavý, stejnosměrný)
 - ii. Elektrická jiskra (100-500 Hz, nn, vn)
 - b) Stejnosměrný plazmový výboj (DCP)
 - c) Výboje za sníženého tlaku
 - i. Stejnosměrný doutnavý výboj GDL (Grimm)
 - ii. Radiofrekvenční (RF-GDL) doutnavý výboj
 - d) Radiofrekvenční plazmata
 - i. Indukčně vázané plazma ICP (za atmosférického tlaku)
 - ii. RF kapacitně vázané plazma (plasma jet)
 - e) Mikrovlnná plazmata
 - i. Mikrovlnné indukčně vázané plazma (MIP)
 - ii. Kapacitně vázané mikrovlnné plazma (CMP)
3. Laserem indukované plazma (LIBS, LIPS)

ICP-AES



Sběr a zpracování dat

Detektor

Spektrální přístroj

Zdroj ICP

Zavádění vzorku
zmlžovač

Vysokofrekvenční generátor

ICP-OES Jobin Yvon 170 Ultrace



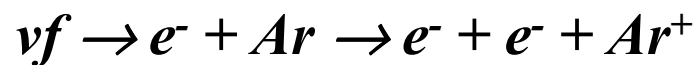
ICP-OES Jobin Yvon 170 Ultrace



**Inductively
Coupled
Plasma**

Analytická zóna

Záření do spektrometru



**Indukční cívka
3-5 závitů**

**Plazmová hlavice křemen
3 koncentrické trubice**

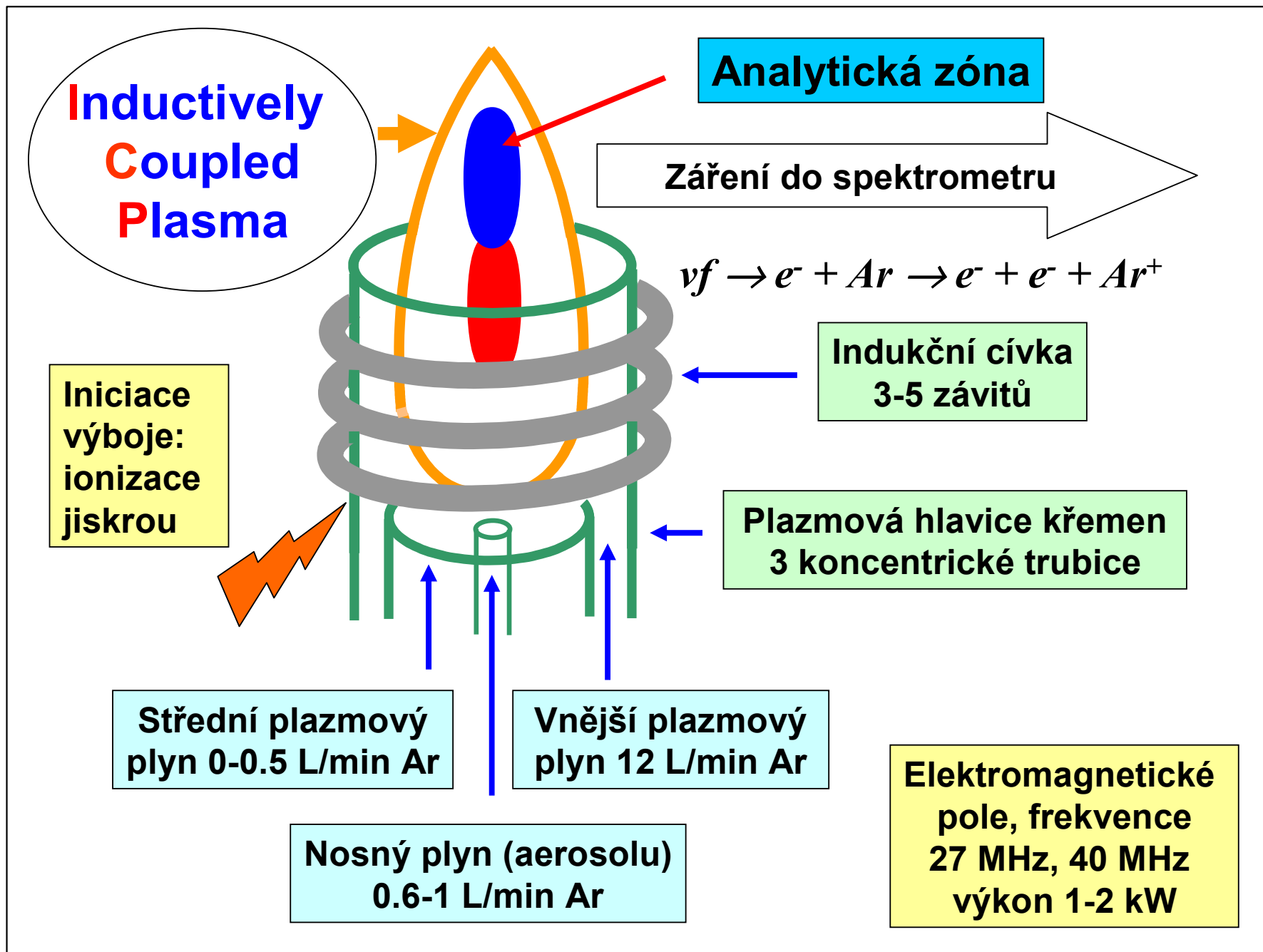
**Iniciace
výboje:
ionizace
jiskrou**

**Střední plazmový
plyn 0-0.5 L/min Ar**

**Vnější plazmový
plyn 12 L/min Ar**

**Nosný plyn (aerosolu)
0.6-1 L/min Ar**

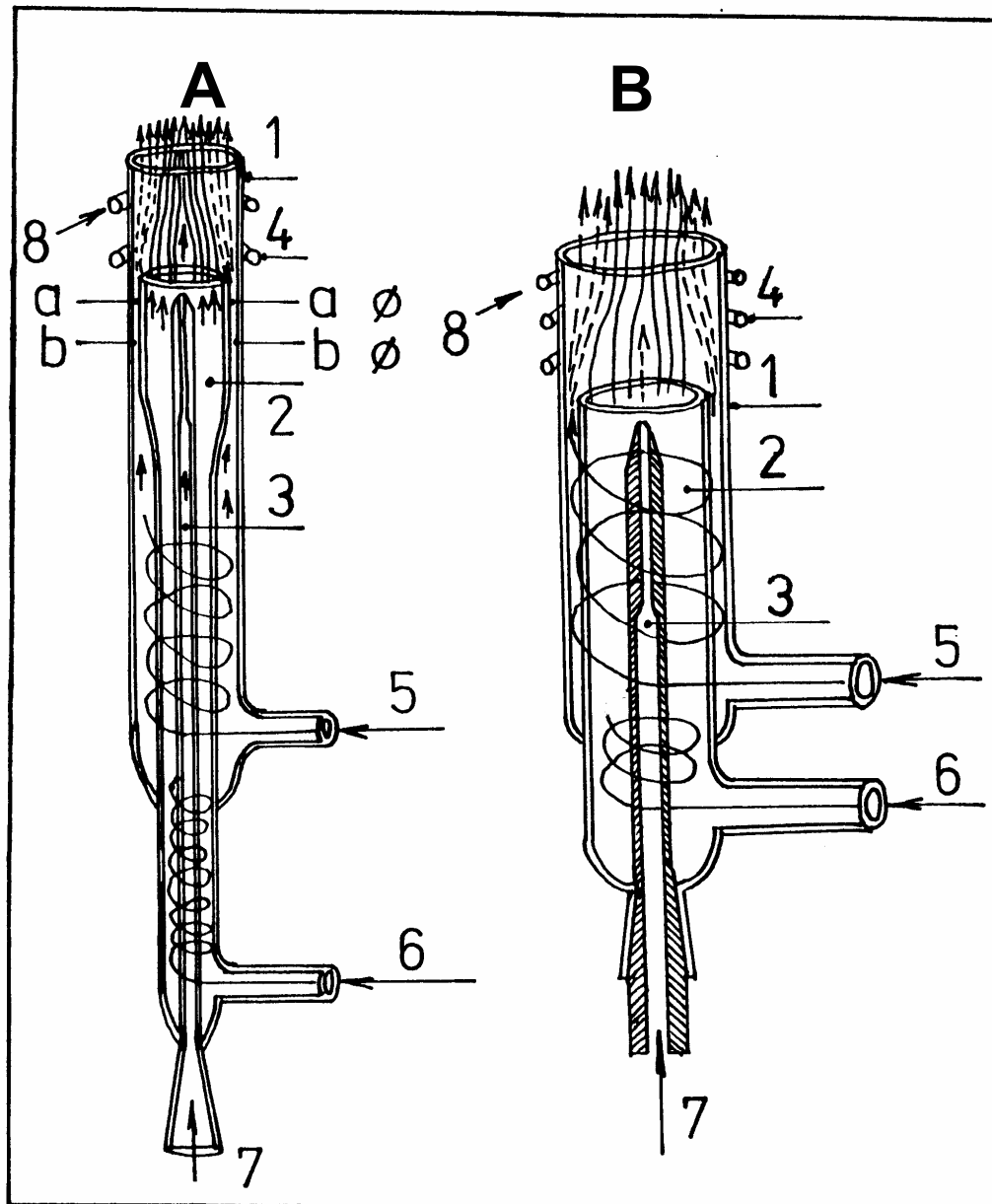
**Elektromagnetické
pole, frekvence
27 MHz, 40 MHz
výkon 1-2 kW**



ICP výboj – plazmová hlavice



Plazmová hlavice ICP



A- argon/argonové plazma, B – argon/dusíkové plazma. Trubice: 1 – vnější (plazmová), 2 – prostřední, 3 – injektor.

Konfigurační faktor plazmové hlavice = a/b , kde a je vnější průměr prostřední trubice, b je vnitřní průměr vnější (plazmové) trubice.

Toky plynů: **A: 5 – vnější plazmový (8-15 l/min Ar), 6 – střední plazmový (0-1 l/min Ar), nosný (0,5-1,0 l/min Ar); B: 5 – chladicí (15-20 l/min N₂), 6 – plazmový (5-10 l/min Ar), 7 – nosný (1-3 l/min Ar); 4 – indukční cívka, 5 – chladicí voda.**

Plazmová hlavice ICP

Plazmová hlavice je uložena koaxiálně v indukční cívce a má tyto funkce:

1. izoluje plazma od indukční cívky
2. usměrňuje tok *vnějšího plazmového plynu* \Rightarrow podmínky pro iniciaci a udržení stabilního výboje
3. umožňuje ovlivnění polohy výboje v axiálním směru pomocí *středního plazmového plynu*
4. umožňuje zavádění vzorku do plazmatu pomocí *nosného plynu* vytékajícího z trysky injektoru.

Plazmová hlavice ICP

Toky plynu a jejich funkce

Prostor	mezi plazmovou a prostřední trubicí	mezi prostřední trubicí a injektorem	injektor
Označení plynu	vnější plazmový	střední plazmový	nosný
Funkce plynu	vytváří výboj	stabilizuje výboj	vytváří analytický kanál a vnáší aerosol

Plazmová hlavice ICP

- Plazmové hlavice jsou konstruovány jako:
 - kompaktní, kdy všechny tři trubice tvoří pevný celek,
 - rozebíratelné, kdy jednotlivé trubice jsou samostatně fixovány v plastovém nebo keramickém bloku opatřeném přívody argonu,
 - kombinované, kdy prostřední a vnější trubice tvoří celek a injektor je samostatný.

Plazmová hlavice ICP

- Kompaktní:
 - fixní symetrie 😊,
 - při poškození nutná výměna jako celek ☹️,
- Rozebiratelná:
 - symetrie závislá na výměně ☹️,
 - při poškození vyměnitelné jednotlivé trubice 😊
- Kombinovaná:
 - fixní symetrie vnější a prostřední trubice 😊
 - možnost výměny injektoru (korund, křemen, různé průměry trysky 😊).

Plazmová hlavice ICP

- Prodloužená plazmová trubice – extended sleeve ⇒
 - zvýšení stability výboje 😊
 - snížení pronikání atm. plynů do výboje 😊
 - zvýšené opotřebení ☹️
 - pro laterální pozorování nutný výřez – analytická zóna uvnitř trubice
- Horizontální hlavice pro axiální pozorování:
 - významné lokální poškození – gravitační usazování nevypařeného vzorku v hlavici na „spodní straně“ ☹️

Plazmová hlavice ICP

- Horizontální hlavice pro axiální pozorování:
 - proud horkého Ar směřuje proti vstupní optice spektrometru: nutnost izolovat optiku od ICP:
 - ✓ „odstřihnutí“ chvostu výboje a horkého Ar proudem vzduchu kolmo na výboj (shear gas)
 - ✓ rozfukováním chvostu protiproudem plynu
 - ✓ vnořením kovového kuželu s aperturou ve vrcholu do plazmatu (jako ICP-MS)

Vysokofrekvenční generátor ICP

Vysokofrekvenční (*vf*) generátor dodává výboji ICP energii potřebnou k vykonání ionizační práce.

Generátor se skládá ze tří základních částí:

- i. zdroje stejnosměrného napětí,
- ii. vysokofrekvenčního (*vf*) oscilátoru a
- iii. obvodu impedančního přizpůsobení s indukční cívkou pro generování ICP.

Vysokofrekvenční generátor

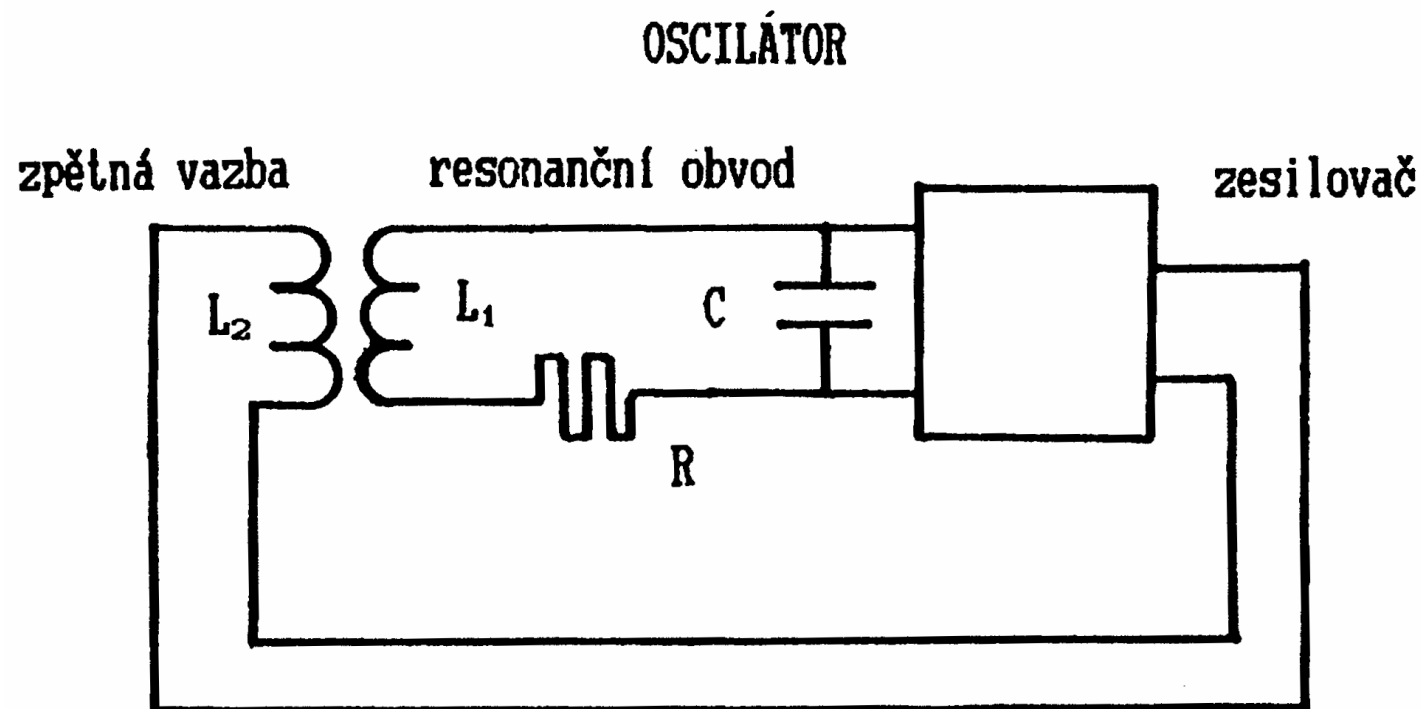
Generátory ICP (1-2 kW) pracují na kmitočtech vyhrazených pro průmyslové použití v pásmech 27, 36, 40, 50 a 64 MHz.

Byla také studována plazmata s frekvencí oscilátoru 80 a 100 MHz.

- Vyšší frekvence poskytují:
 - vyšší poměry signálu k pozadí,
 - nižší meze detekce,
 - menší nespektrální interference,
 - snadnější zavádění vzorku
 - snížení spotřeby argonu i energie.

Vysokofrekvenční generátor ICP

Oscilátor je zdroj elektrických kmitů s ustálenou amplitudou a určitou frekvencí a je tvořen rezonančním (laděným) obvodem a zesilovačem.



- Výkonové *vf* zesilovače generátorů ICP:
 - elektronkové,
 - polovodičové (cca od 1995).

Vysokofrekvenční generátor ICP

- Při zavedení vzorku do ICP se změní impedance výboje, což vyžaduje impedanční přizpůsobení *vf* generátoru.
- Podle způsobu, jak se generátor vyrovnává se změnou zátěže plazmatu, rozeznáváme 2 typy oscilátorů:
 - volně kmitající (s plovoucí frekvencí, free-running),
 - krystalově řízené (s pevnou frekvencí, fixed frequency).

Vysokofrekvenční generátor ICP

- Generátor s volně kmitajícím oscilátorem přizpůsobí svou rezonanční frekvenci komplexnímu odporu zátěže;
- je stabilizován výkonově \Rightarrow při změně zátěže (aerosoly koncentrovaných roztoků solí, organická rozpouštědla) se:
- změní frekvence oscilátoru (velmi málo),
- zůstane stabilní výkon předávaný do ICP.

Vysokofrekvenční generátor ICP

- Generátor s oscilátorem řízeným krystalem:
- se doladuje rychlou změnou impedance přizpůsobovacího členu (změnou kapacity proměnného kondenzátoru řízeného servomotorem) tak, aby zůstaly zachovány podmínky pro resonanci vazebního obvodu při frekvenci krystalu.
- Generátor - měření odraženého výkonu:
- rozdíl mezi výstupním výkonem oscilátoru a výkonem absorbovaným plazmatem.
- Doladěním se odražený výkon minimalizuje a dosahuje se opět maximální účinnosti vazby.

Generátor, spotřeba a využití energie

- Do plazmové hlavice je dodáno asi 70-80 % *vf* výkonu generátoru.
- Zbývající výkon je rozptýlen v obvodech oscilátoru a v indukční cívce v podobě tepla.
- Výkon dodaný do plazmové hlavice je jen částečně využit pro udržení výboje, atomizaci, ionizaci a excitaci.
- V závislosti na konstrukci plazmové hlavice je část výkonu odváděna:
 - konvekcí proudem argonu a
 - kondukcí stěnou vnější plazmové trubice.

Generátor, spotřeba a využití energie

- Výkonová bilance je vyjádřena vztahem
- $0,75 P_g = P_t = P_p + P_s + P_c + P_w$
 - P_g je výkon generátoru,
 - P_t je příkon do plazmové hlavice,
 - P_p je příkon potřebný na udržení kinetické teploty plynu 3500 K (65 W) a na spojitě záření plazmatu (25 W),
 - P_s je příkon potřebný na odpaření, disociaci, atomizaci, ionizaci a excitaci vzorku (25 W pro vodné roztoky, 200 W pro org. rozpouštědla).

Generátor, spotřeba a využití energie

- Při výkonu generátoru 1000 W připadá celkem 450 W až 600 W na ztráty :
 - P_c - konvekcí proudem Ar a
 - P_w - přestupem tepla stěnou hlavice,
- Teoreticky na udržení výboje stačí pouze
 - 100 až 300 W příkonu do plazmové hlavice, tj. asi 150-400 W výkonu generátoru.
- Skutečnost: 1300 W při průtoku nosného plynu 0,6 L Ar/min

Plazmová hlavice a spotřeba argonu

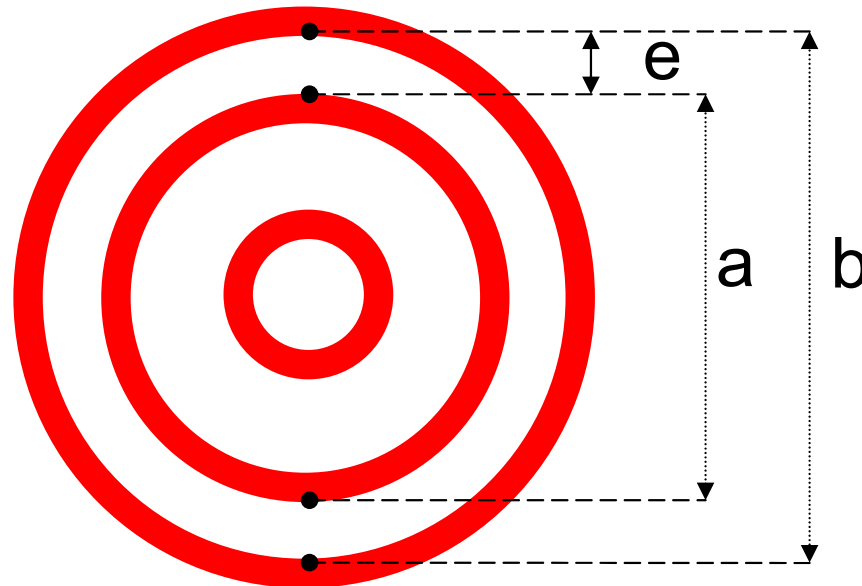
- Pro udržení stabilního výboje je třeba, aby vnější plazmový plyn dosahoval při daném příkonu do plazmatu alespoň určité
 - minimální lineární rychlosti proudění v_c (kritická rychlost). Průtok F_p plazmového plynu je potom určen vztahem

$$F_p = v_c S_p$$

kde S_p je průřez, kterým proudí vnější plazmový plyn (plocha mezikruží vymezená vnějším průměrem prostřední plazmové trubice a vnitřním průměrem vnější plazmové trubice).

Plazmová hlavice a spotřeba argonu

- Snížit spotřebu lze tedy zmenšením šířky anulární štěrbiny e mezi prostřední a vnější plazmovou trubicí.
- **Konfigurační faktor**: $= a/b$, kde a je vnější průměr prostřední trubice, b je vnitřní průměr vnější (plazmové) trubice.



Plazmová hlavice a spotřeba argonu

- Minimální rychlost pro 27,12 MHz a 40,68 MHz generátory:

$$v_c = 3.3 \text{ m s}^{-1}$$

a s rostoucí frekvencí klesá.

Trendy ve snižování spotřeby argonu:

1. Vysoká symetrie hlavice umožňující dosažení konfiguračního faktoru blízkého **jedné**.

Historické snahy, v současné době neprosazované:

2. Miniaturizace hlavic (ARL 3410 \varnothing 13 mm vs 18 mm, spotřeba 5-7 l/min Ar)
3. Externí chlazení hlavic: voda, vzduch
4. Použití vzduchu místo Ar
5. Odolnější konstrukční materiály než křemen –
radiační chlazení hlavic

Fyzikální vlastnosti ICP

- Excitační zdroj - energie pro vypaření, disociaci, atomizaci a excitaci (ionizaci) se získá jako:
 - energie chemické reakce – **hoření plamene**
 - energie procesů v plazmatu udržovaného vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem, nejedná se o hoření = oxidační procesy (proto nelze nazývat plazmovou hlavici ICP hořákem), primárně se jedná o **kinetickou energii elektronů a iontů Ar urychlených vf polem**
 - $vf \rightarrow e^- + Ar \rightarrow e^- + e^- + Ar^+$

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Vzácné plyny vs molekulární plyny**

- Přednosti vzácných plynů

- jednoduchá spektra
 - netvoří stabilní sloučeniny
 - v plazmatu se nespotřebovává energie na disociaci „plazmového plynu“
 - vysoká ionizační energie \Rightarrow excitace a ionizace většiny prvků

- Nevýhoda vzácných plynů

- vysoká cena

Fyzikální vlastnosti ICP

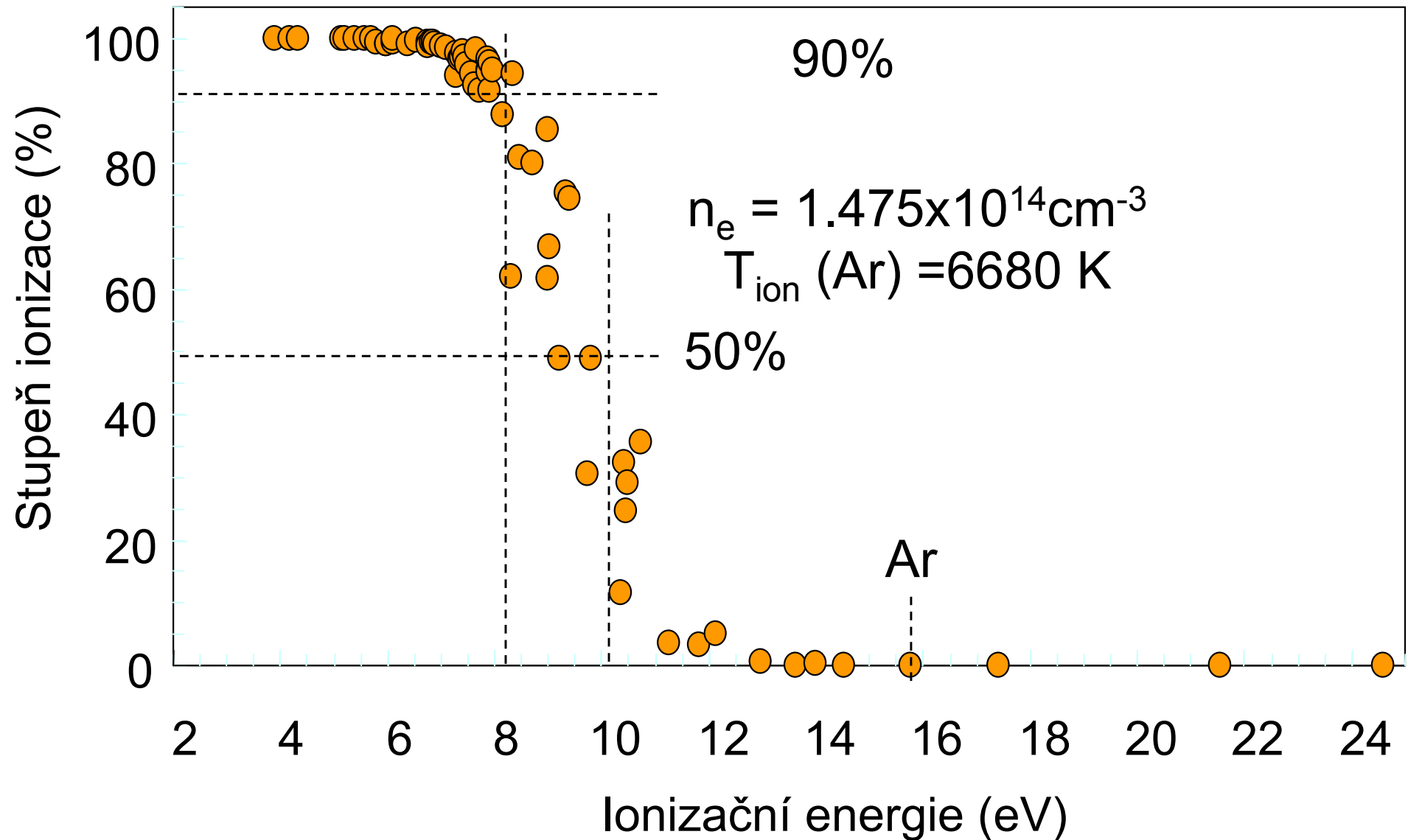
- Helium je zajímavé díky
 - nejvyšší 1. ionizační energii (24,6 eV) 😊
 - vysoké tepelné vodivosti (140,5 mW. m⁻¹K⁻¹ při 293 K) 😊.
- Helium přináší vysoké provozní náklady 😞
- Argon představuje kompromis z hlediska
 - fyzikálních vlastností
 - ceny

Fyzikální vlastnosti ICP

- Argon: 1. ionizační energie 15,8 eV \Rightarrow
 - ionizace všech prvků kromě He, Ne a F \Rightarrow ICP-MS ☺
 - nevýhoda Ar: nízká tepelná vodivost (16,2 mW.m⁻¹K⁻¹ při 293 K), 9 x nižší než He \Rightarrow omezená účinnost atomizačních procesů. Lze zlepšit přidavkem:
 - vodíku - nejvyšší tepelná vodivost ze všech plynů (169,9 mW.m⁻¹K⁻¹ při 293 K)

Přídavek kyslíku umožňuje dokonalé spálení uhlíku při rozkladu organických látek (např. rozpouštědel), čímž se zabrání usazování uhlíku v plazmové hlavici

Závislost stupně ionizace na ionizační energii



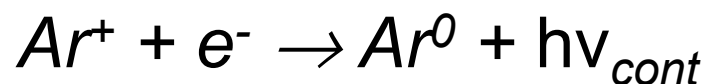
Fyzikální vlastnosti ICP

Argonové plazma

- **Viskozita plazmatu:**
- Viskozita vzácných plynů roste významně s teplotou. Při zvýšení teploty z 293 K na 6000 K vzroste viskozita Ar o jeden řád, což klade značné nároky na zavádění aerosolu do výboje.

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Koncentrace elektronů v ICP:**
- 10^{20} - 10^{21} m⁻³ v tzv. analytické zóně
- × plamen (10^{14} - 10^{17} m⁻³)
- stupeň ionizace ICP je přibližně 0,1 %.
- Důsledkem vysoké elektronové hustoty je
 - malý vliv i vysoké koncentrace snadno ionizovatelných prvků na ionizační rovnováhy,
 - významné pozadí v UV a Vis oblasti spektra, vyvolané zářivou rekombinací argonu



Fyzikální vlastnosti ICP

- $Ar^+ + e^- \rightarrow Ar^0 + hv_{cont}$
- Toto spojité pozadí prochází maximem při 450 nm, což vysvětluje modrou barvu argonového plazmatu
- **Teplota plazmatu:**
 - závisí na pozorované oblasti výboje.
 - plazmatu nelze přiřadit jedinou termodynamickou teplotu.

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Teplota plazmatu**
- Mezi střední kinetickou energií E_{st} částic s maxwellovským rozdělením rychlostí a kinetickou teplotou T_{kin} platí pro jednorozměrný pohyb

$$E_{st} = \frac{1}{2} kT_{kin}$$

- Hmotnost iontů a elektronů je značně rozdílná
⇒ rozdílná je i jejich kinetická energie.

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Základní teploty definované v plazmatu jsou:**
 - Kinetická teplota těžkých částic T_g
 - Kinetická teplota elektronů T_e
 - Excitační teplota T_{exc}
 - Ionizační teplota T_{ion}
 - Teplota záření T
- Jsou-li si tyto teploty rovny, pak je systém v termodynamické rovnováze (TE) – není to případ laboratorních plazmat

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Maxwellovo trojrozměrné rozdělení $F(v)$**
rychlostí v všech druhů částic je dáno vztahem

$$F(v) = \frac{dn}{n_0 dv} = 4\pi \frac{m^{\frac{3}{2}}}{(2kT_{kin})^{\frac{3}{2}}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT_{kin}}\right)$$

kde T_{kin} je kinetická teplota T_g nebo T_e , n_0 je počet částic v jednotkovém objemu a m je hmotnost těžké částice nebo elektronu.

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Excitační teplota** T_{exc} vystupuje v *Boltzmannově rozdělení*, které vyjadřuje distribuci populace excitovaných hladin atomů a iontů:

$$\frac{n_p}{n_q} = \frac{g_p}{g_q} \exp\left(-\frac{E_p - E_q}{kT_{exc}}\right)$$

kde n_p a n_q jsou počty atomů nebo iontů v horním (p) a dolním (q) energetickém stavu, g_p a g_q jsou statistické váhy stavů dané multiplicitou $g = 2J + 1$, kde $J = S + L$, přičemž J , S a L jsou v uvedeném pořadí celkové, spinové a orbitální kvantové číslo a E_p a E_q jsou energie horní a dolní hladiny přechodu.

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Ionizační teplota T_{ion}** je parametrem *Sahovy rovnice*, která popisuje ionizační rovnováhu:

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \left(\frac{2\pi m_e k T_{ion}}{h^3} \right)^{\frac{3}{2}} 2 \frac{Z_i}{Z_a} \exp\left(-\frac{E_i}{k T_{ion}} \right)$$

kde n_i , n_e , n_a jsou koncentrace iontů, elektronů a neutrálních atomů, m_e je hmotnost elektronu a Z_i a Z_a jsou partiční funkce iontového a atomového stavu daného prvku, E_i je ionizační energie atomu.

Fyzikální vlastnosti ICP

- Jsou-li výše uvedené procesy včetně disociace molekul popsány jedinou teplotou a je-li rozdělení zářivé energie ve spektru exaktně popsáno

Planckovým vyzařovacím zákonem

$$u = \frac{8hv^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{hv}{kT}\right) - 1}$$

kde u je hustota zářivé energie, je daný systém v **termodynamické rovnováze TE.**

Fyzikální vlastnosti ICP

- Laboratorní plazmové zdroje s omezenými rozměry Planckův zákon obecně nesplňují a mohou být proto v nejlepším případě v tzv. částečné termodynamické rovnováze:
- **pTE-partial Thermodynamic Equilibrium.**
- Částečná termodynamická rovnováha je tedy stav, kdy existuje
 - chemická rovnováha mezi všemi druhy částic včetně iontů a elektronů,
 - rovnovážné rozdělení mezi kinetickou a vnitřní energií částic.

Fyzikální vlastnosti ICP

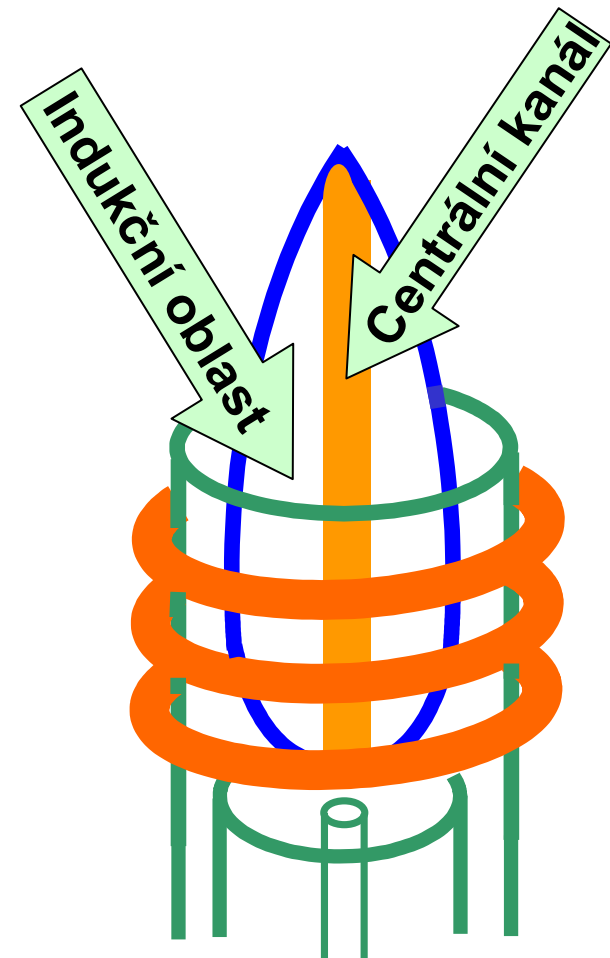
- Je-li změna teploty v plazmatu podél *střední volné dráhy* částice zanedbatelná ve srovnání se střední teplotou v odpovídajícím objemovém elementu plazmatu, je vliv teplotního gradientu na rovnovážné podmínky nevýznamný a plazma se nachází ve stavu
- **Částečné lokální termodynamické rovnováhy**
partial Local Thermodynamic Equilibrium
= pLTE

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Topografie výboje ICP** rozlišuje dvě zásadně odlišné oblasti:
 - **indukční zónu (plazmový prsteneč, annulus)**, v níž dochází k přenosu energie elektromagnetického pole cívky do plazmatu,
 - **analytický kanál**, v němž je soustředěn vzorek transportovaný nosným plynem.
- odchylky od **pLTE** jsou především na rozhraní
 - **plazmového prstence** s teplotou 10000 K a
 - **analytického kanálu** s tokem chladného argonu, v němž je kinetická teplota T_g atomů a iontů přibližně 3500 K .

Fyzikální vlastnosti ICP

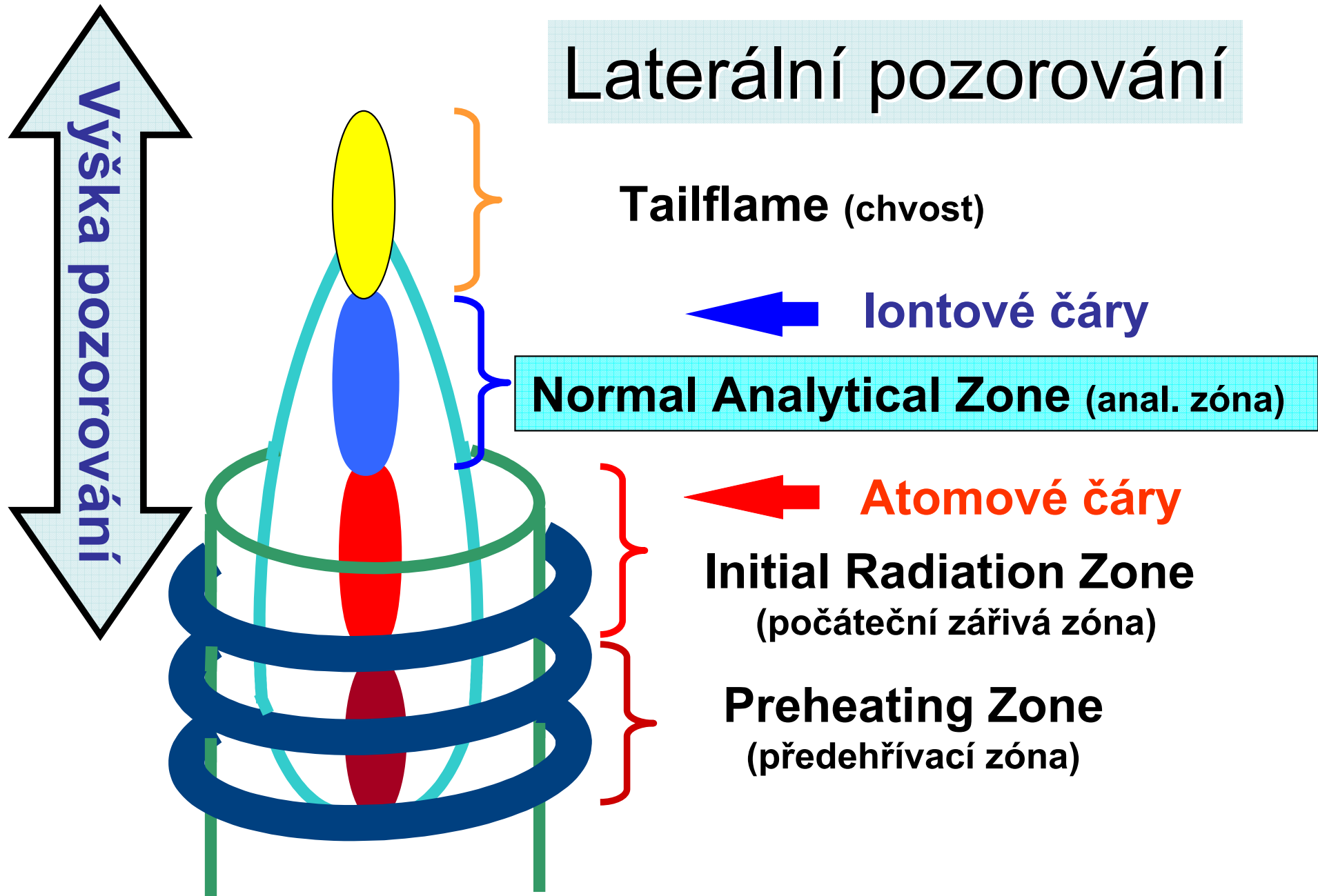
- chladnější centrální kanál se vzorkem je obklopen horkým anulárním plazmatem a vzorek neproniká do indukční oblasti
- ↓
- excitované atomy v kanálu nejsou obklopeny atomy v nižších energetických stavech
- ↓
- v indukční oblasti je minimální samoabsorpce (nebo s. nenastává)
- ↓
- linearita kalibračních závislostí je 5-6 řádů



Fyzikální vlastnosti ICP

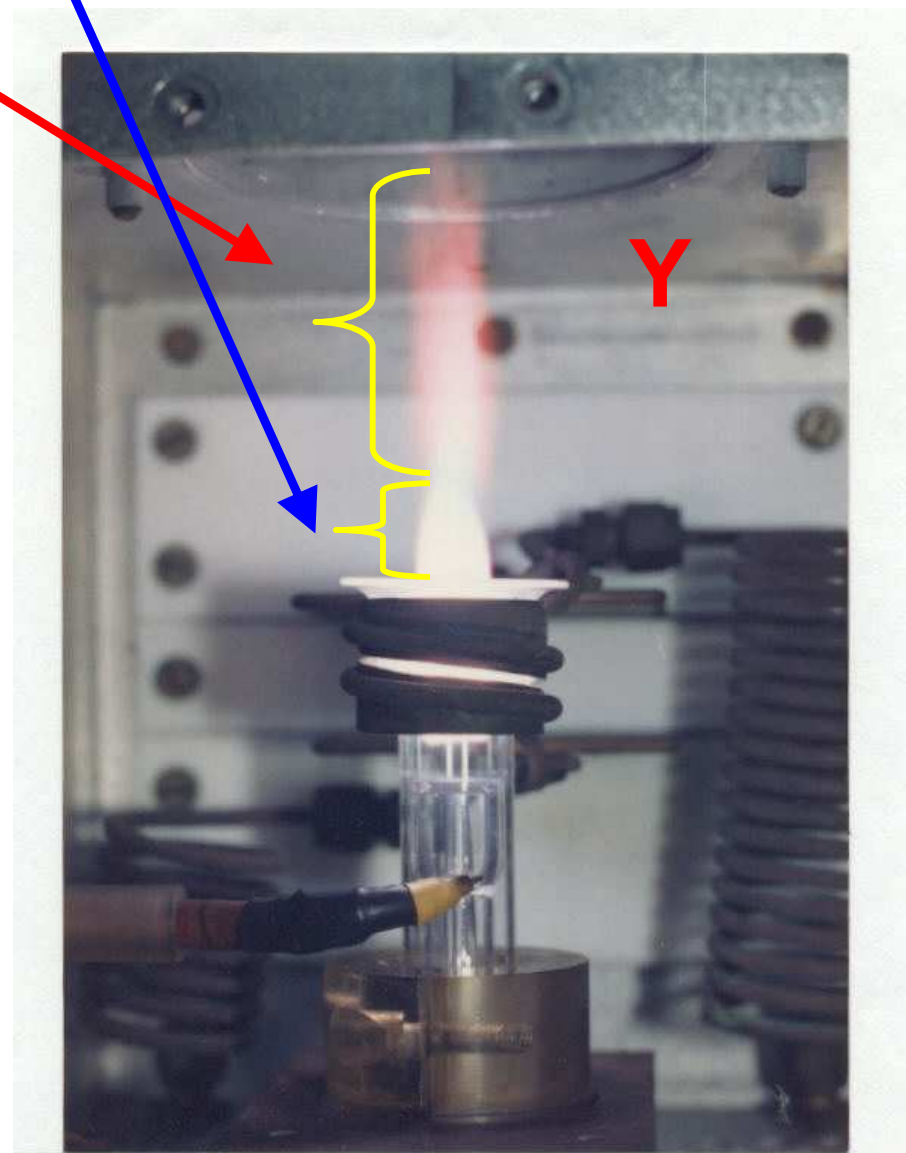
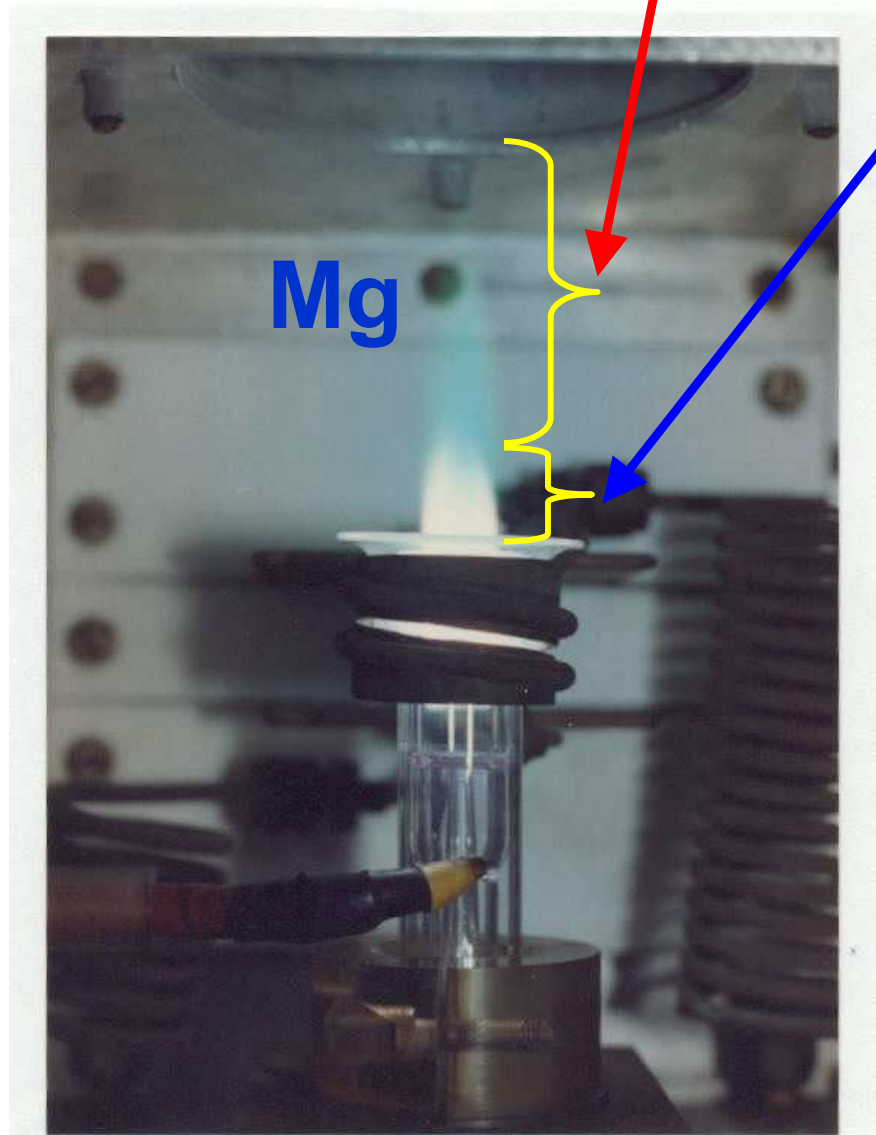
- Podle procesů probíhajících v analytickém kanálu a podle prostorového rozdělení emise čar se člení na
 - předeheřivací zónu (**PreHeating Zone - PHZ**),
 - počáteční zářivou zónu (**Initial Radiation Zone - IRZ**),
 - analytickou zónu (**Normal Analytical Zone - NAZ**)
 - chvost výboje (**Tailflame - T**)

Laterální pozorování

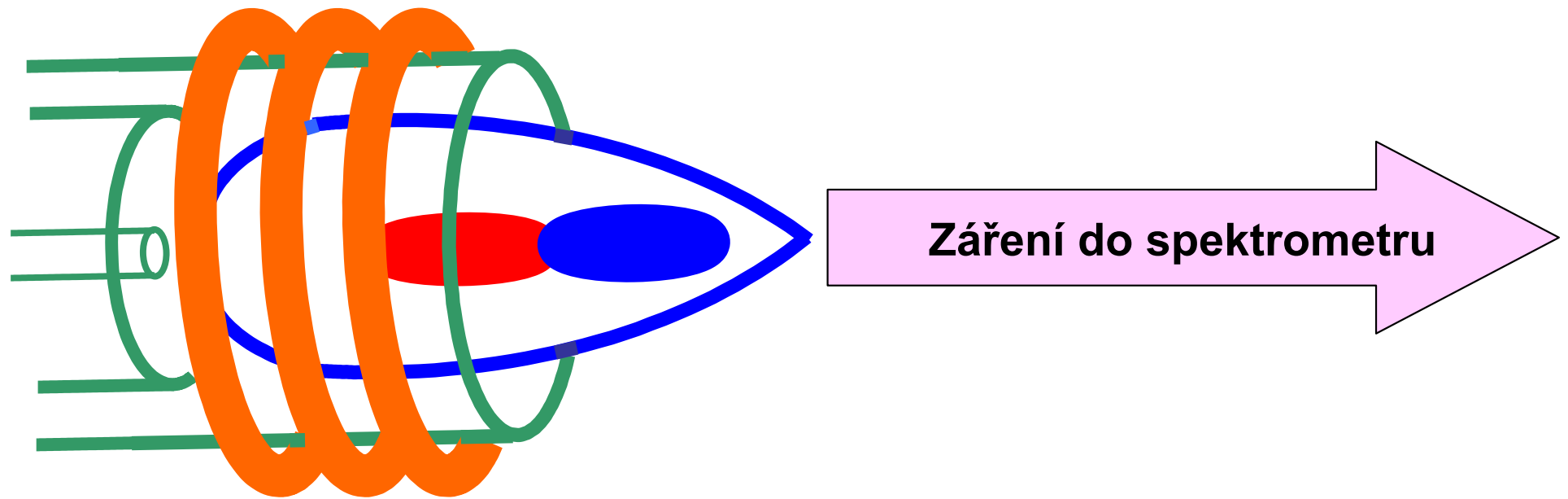


ICP hlavice, výboj

Chvost výboje Analytická zóna



Laterální pozorování

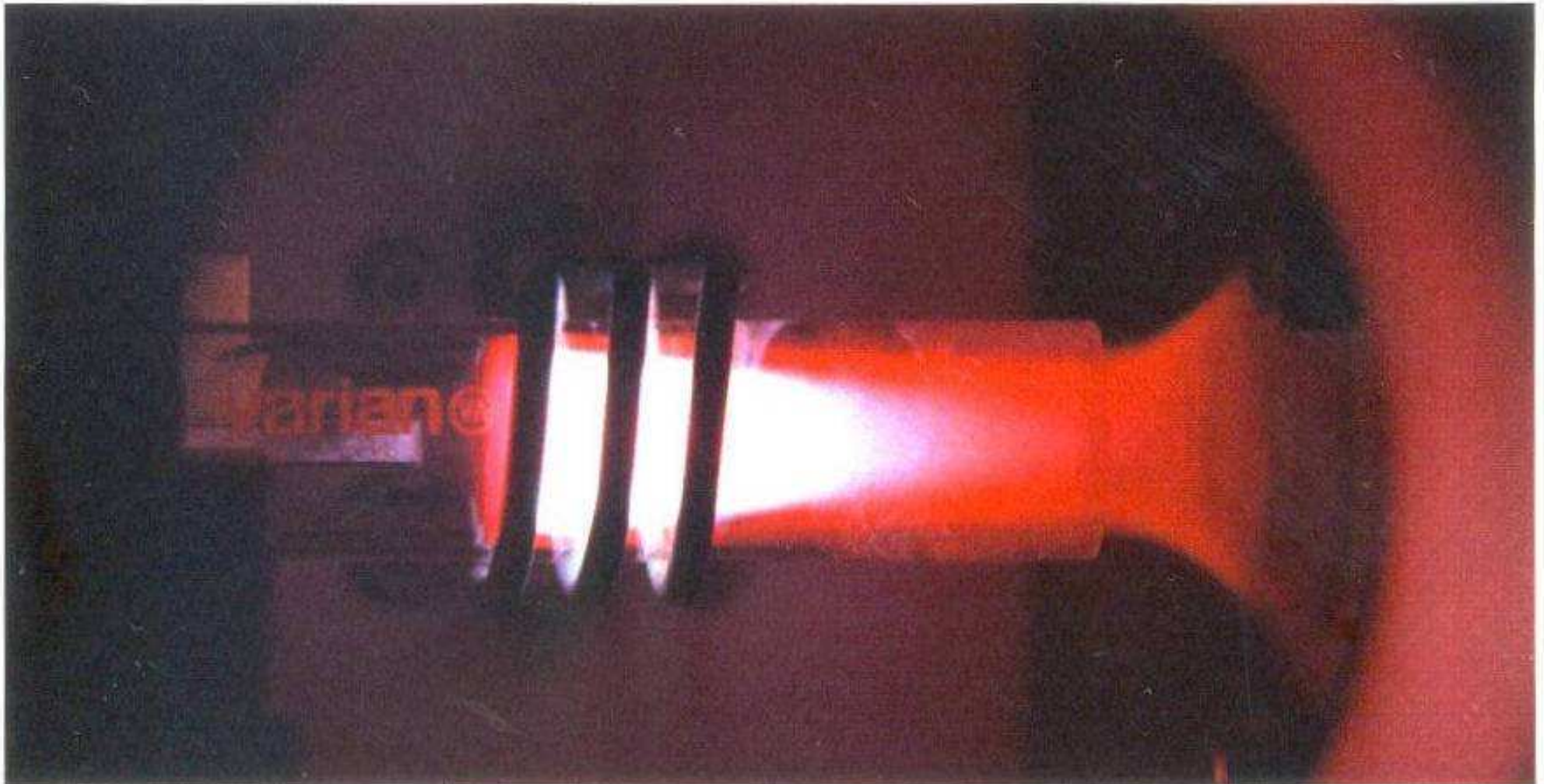


Delší optická dráha



3-10x lepší meze detekce

ICP-MS, axiální plazma



Fyzikální vlastnosti ICP

- NAZ je oblastí *preferenční excitace iontů*:
 - **supratermická** koncentrace iontů a tedy i
 - výrazná emise iontových čar,
 - poměry intenzity iontové čáry k intenzitě atomové čáry téhož prvku převyšují rovnovážné hodnoty až o 3 řády,
 - teploty jednotlivých procesů klesají v pořadí
- $T_e > T_{ion} > T_{exc} > T_g$

Prostorové rozdělení emise v ICP

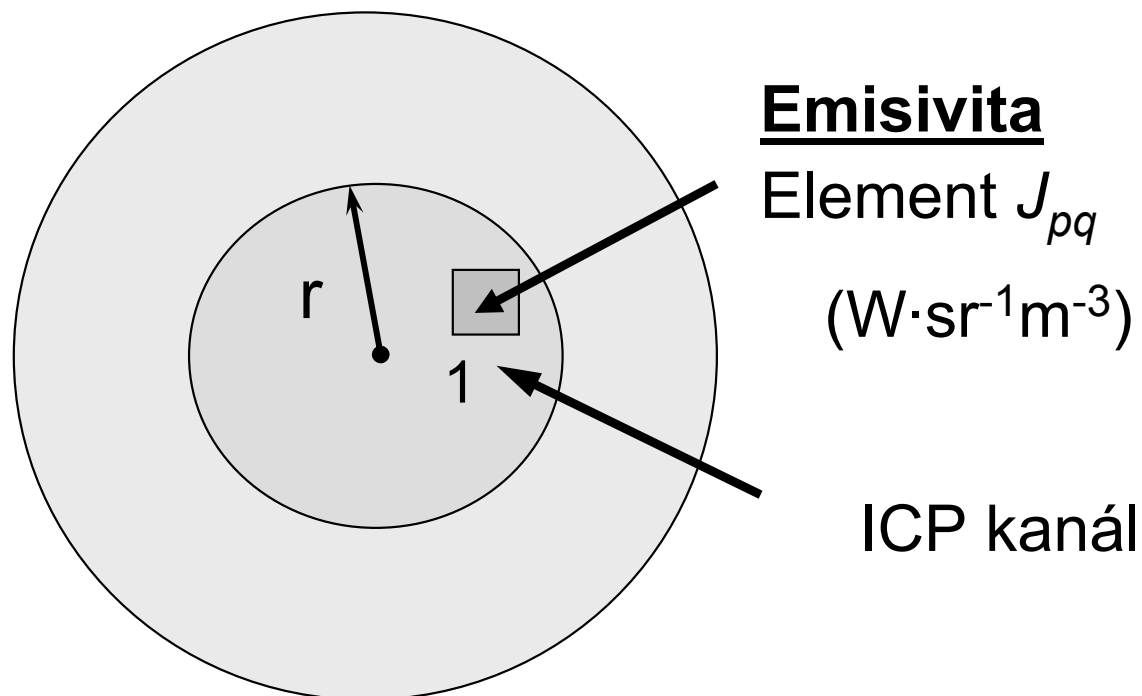
Energie [J] emitovaná excitovanými atomy nebo ionty při přechodu z horního stavu p na dolní hladinu q za jednotku času [s] z jednotkového objemu [m^3] do jednotkového prostorového úhlu [sr] je **emisivita** [$\text{W sr}^{-1}\text{m}^{-3}$]

$$J_{pq} = \frac{h\nu_{pq}}{4\pi} A_{pq} n_p = \frac{hc}{4\pi\lambda_{pq}} A_{pq} n_p$$

kde ν_{pq} a λ_{pq} jsou frekvence a vlnová délka, 4π je plný prostorový úhel, A_{pq} je pravděpodobnost spontánní emise $p \rightarrow q$ (za sekundu), n_p je koncentrace atomů a iontů na hladině p [m^{-3}], h je Planckova konstanta a c je rychlost světla.

Prostorové rozdělení emise v ICP

- **Emisivita J_{pq}** rozměrově vystihuje pojem
- „**radiální rozdělení intenzity**“;
- Je to energie vyzářená excitovanými atomy nebo ionty z jednotkového objemu [m^3] za jednotku času [s] do jednotkového prostorového úhlu [sr] při přechodu z horní hladiny přechodu p na dolní hladinu q .

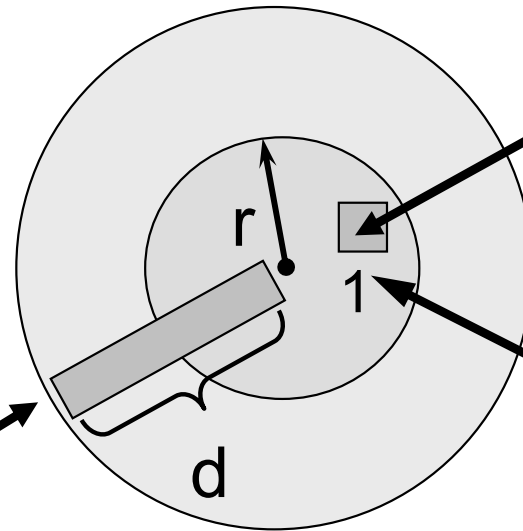


Prostorové rozdělení emise v ICP

$$I_{pq} = J_{pq} \cdot d$$

d – vrstva plazmatu (m)

Intenzita vyzařování I_{pq}
($\text{W} \cdot \text{sr}^{-1} \text{m}^{-2}$)



Emisivita=
Element J_{pq}
($\text{W} \cdot \text{sr}^{-1} \text{m}^{-3}$)

ICP kanál

- Energie vyzářená za jednotku času do jednotkového prostorového úhlu vrstvou plazmatu s jednotkovým průřezem a s tloušťkou d představuje:
- výkon vyzářený do do jednotkového prostorového úhlu jednotkovou plochou povrchu plazmatu a označuje se jako **intenzita vyzařování I_{pq}** a představuje „**laterální**“ a „**axiální rozdělení intenzity emise**“

Prostorové rozdělení emise v ICP

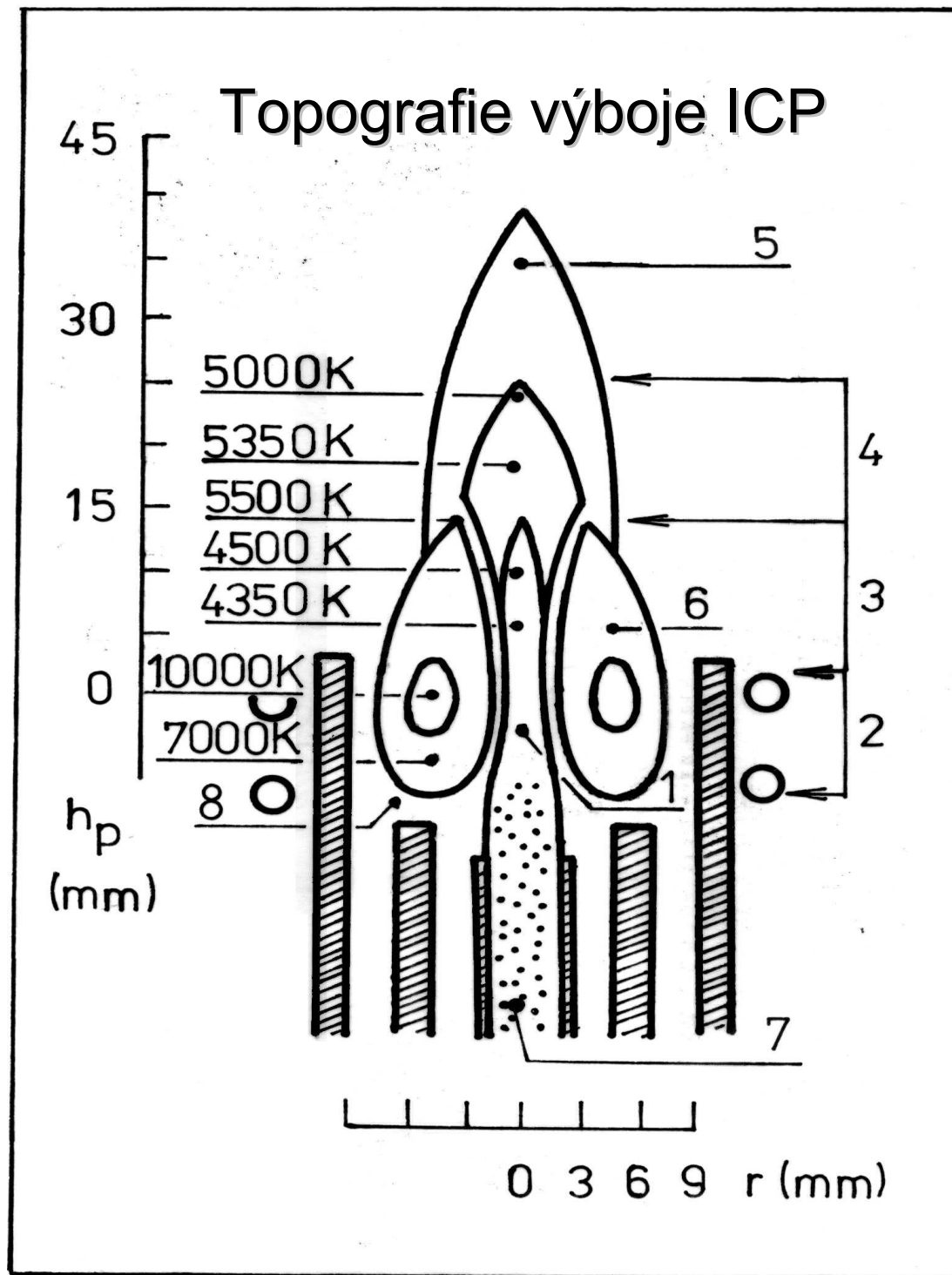
- Výkon vyzářený určitým povrchem plazmatu se měří v čase (integrace signálu)
- **intenzita signálu** je odpovídající elektrická veličina (fotoelektrický proud, napětí, náboj).
- Výboj ICP je prostorově nehomogenní útvar
- Koncentrace částic v daném energetickém stavu je v různých místech výboje různá.
- Prostorové rozdělení částic vychází:
 - z prostorového rozdělení hustoty energie
 - ze zavádění vzorku do výboje.

Prostorové rozdělení emise v ICP

- Frekvence oscilátoru ovlivňuje
 - rozdělení i hodnoty koncentrace elektronů
 - excitační teploty
- Pro danou frekvenci generátoru má na emisi vliv:
 - Geometrie plazmové hlavice
 - Příkon do plazmatu, P
 - Průtoky plynů (vnější F_p , střední F_a , nosný F_c)
 - Režim pozorování ICP (axiální, laterální/radiální – výška pozorování)
 - ionizační E_j , E_{j+1} a excitační energie E_{exc} prvků a přechodů
 - Množství a složení vzorku vnášeného do ICP

Prostorové rozdělení emise v ICP

- Měřený analytický signál závisí na pozorované oblasti výboje.
- Dva směry pozorování vzhledem k rotační ose symetrie ICP
 - kolmo k ose výboje, neboli *side-on view*, „radiální“ nebo „laterální plazma“
 - podél osy výboje, neboli *end-on view*, „axiální plazma“

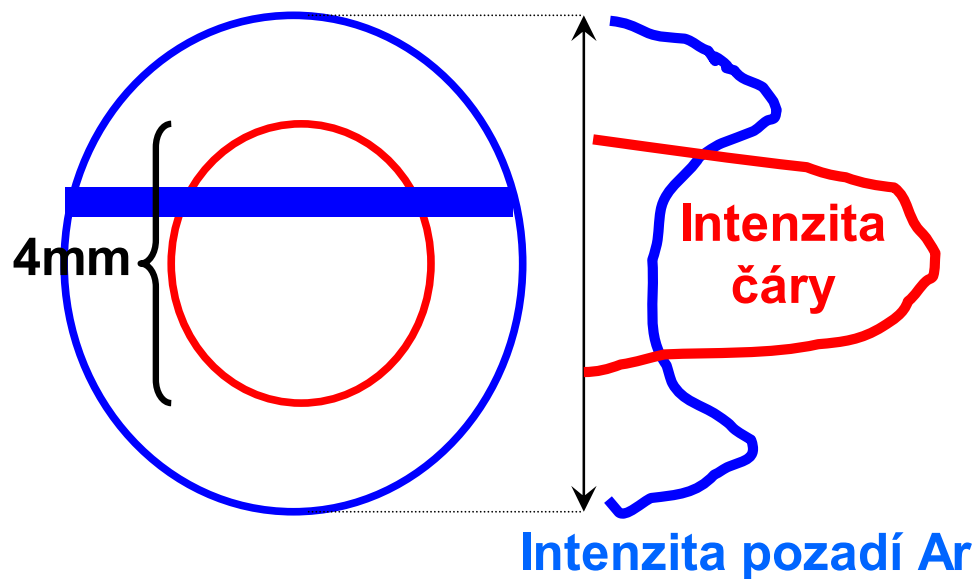


- 1 analytický kanál
 - 2 předehřívací zóna
 - 3 počáteční zářivá zóna
 - 4 analytická zóna
 - 5 chvost výboje
 - 6 indukční zóna – annulus
 - 7 aerosol
 - 8 základna výboje
- h_p výška pozorování
 r vzdálenost od osy výboje

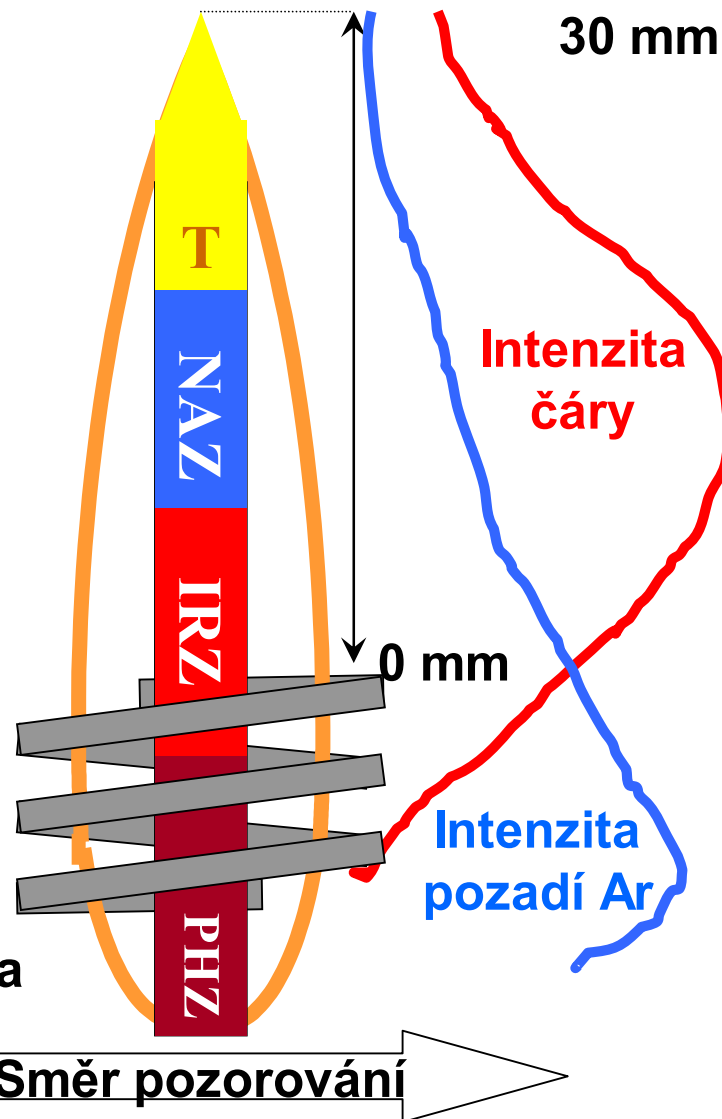
Prostorové rozdělení emise v ICP

LATERÁLNÍ POZOROVÁNÍ

Laterální rozdělení intenzity

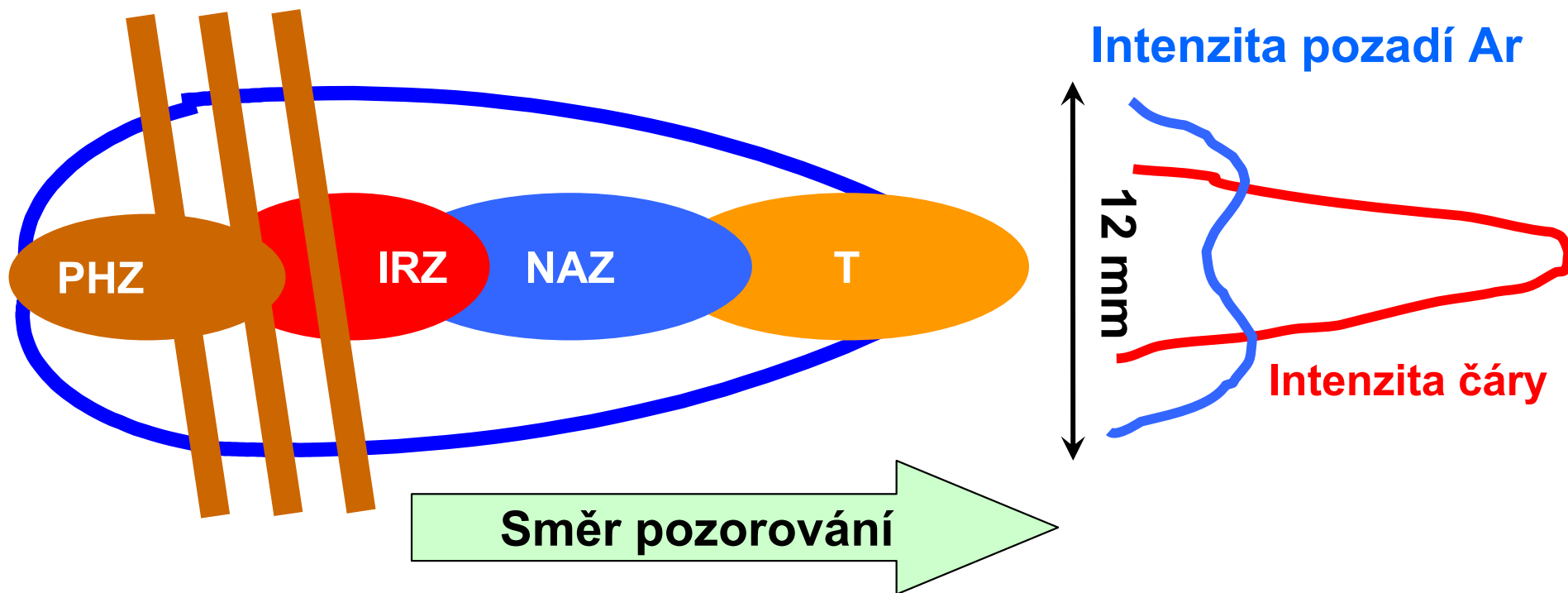


Axiální rozdělení intenzity



Prostorové rozdělení emise v ICP

AXIÁLNÍ POZOROVÁNÍ



Prostorové rozdělení emise v ICP

➤ PHZ:

- desolvatace aerosolu
- vypařování pevných částic
- atomizace molekul a radikálů

➤ IRZ:

- Excitace atomových čar s nízkou až střední 1. excitační energií, tyto zde vykazují maxima emise axiálního rozdělení
- Méně intenzivní iontové čáry (II), nízké hodnoty S/B
- Nespektrální (matriční) interference – zesílení emise atomových i iontových čar v přítomnosti nadbytku snadno ionizovatelných prvků – excitační interference

Prostorové rozdělení emise v ICP

➤ NAZ:

- Vyšší koncentrace elektronů a teplota než v \times IRZ
- Maxima axiálního rozdělení emise iontových čar a také maxima jejich S/B
- Dostatečná emise atomových čar s nízkými až středními ionizačními energiemi, vyšší poměry S/B proti IRZ
- Jen minimální matriční interference – kombinace efektů zmlžování a transportu aerosolu s interferencemi v plazmatu, obvykle snížení emise o $< 5\%$ prvkově nespecifické

➤ T:

- Nižší teplota a koncentrace elektronů než v NAZ
- Rekombinační reakce, ionizační interference, intenzivní emise alkalických kovů

Axiální rozdělení emise v ICP

- Populace částic n_{ap} na hladině p se řídí Boltzmannovým vztahem, kde n_a je koncentrace atomů, g_p statistická váha stavu p , Z_a partiční funkce, E_k , E_p jsou excitační energie stavů p , k

$$n_{ap} = n_a \left(\frac{g_p^a}{Z_a} \right) \exp \left(- \frac{E_p^a}{kT} \right)$$

Kde partiční funkce (součet po k stavech) je

$$Z_a = \sum_k g_k^a \exp \left(- \frac{E_k^a}{kT} \right)$$

Axiální rozdělení emise v ICP

$$I_{pq} = \underbrace{\left(\frac{hc}{\lambda_{pq}} \right)}_{\text{Energie fotonu}} \underbrace{\frac{d}{4\pi} A_{pq} n_a \left(\frac{g_p^a}{Z_a} \right) \exp\left(-\frac{E_p^a}{kT} \right)}_{\text{Počet fotonů za 1 s do 1 sr jednotkovou plochou povrchu plazmatu z objemu 1×d}}$$

Energie fotonu Počet fotonů za 1 s do 1 sr
jednotkovou plochou povrchu
plazmatu z objemu 1×d

- Intenzita emise (intenzita vyzařování) atomové čáry závisí na
 - koncentraci atomů (bez náboje) n_a ,
 - vlnové délce λ_{pq} ,
 - přechodové pravděpodobnosti A_{pq} ,
 - statistické váze stavu a partiční funkci g_p^a , Z_a
 - excitační energii E_p^a
 - Teplotě T

Axiální rozdělení emise v ICP

- Saha rovnice popisuje úbytek neutrálních atomů s rostoucí teplotou ve prospěch iontů

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \left(\frac{2\pi m_e k T_{ion}}{h^3} \right)^{3/2} 2 \frac{Z_i}{Z_a} \exp\left(-\frac{E_i}{k T_{ion}} \right)$$

Stupeň ionizace je vyjádřen zlomkem

$$\alpha = \frac{n_i}{n_a + n_i}$$

Axiální rozdělení emise v ICP

- Intenzita emise atomové čáry je pak ovlivněna nejen populací atomů excitovaných na horní hladinu přechodu, ale také stupněm ionizace

$$I_{pq} = \left(\frac{hc}{\lambda_{pq}} \right) \frac{d}{4\pi} A_{pq} n_0 (1 - \alpha) \left(\frac{g_p^a}{Z_a} \right) \exp \left(- \frac{E_p^a}{kT} \right)$$

kde $n_0 = n_a + n_i$ je celková koncentrace částic (atomů i iontů) pro daný prvek.

- Atomová emise:

- roste s teplotou podle Boltzmannova členu,
- ale současně klesá podle Sahovy rovnice.
- Závislost emise na teplotě prochází maximem – **normová teplota** .

Axiální rozdělení emise v ICP

- Axiální rozdělení intenzity emise atomové čáry vykazuje maximum při určité výšce pozorování h v závislosti na koncentraci elektronů a specií Ar^+ , Ar^* and Ar^m , a dále E_i , E_{i+1} and E_{exc} kdy je dosaženo “**normové teploty**” pro danou čáru.
- U stabilních sloučenin hraje důležitou úlohu i disociační energie.

Axiální rozdělení emise v ICP

- Intenzita emise iontové čáry je popsána Boltzmannovým vztahem, v němž vystupuje součet ionizační a excitační energie; koncentrace iontů je dána Sahovou rovnicí

$$I_{pq} = \frac{hc}{\lambda_{pq}} \left(\frac{d g_p^i A_{pq} n_i}{4\pi Z_i} \right) \cdot \exp\left(-\frac{E_i + E_{exc}}{kT} \right) =$$
$$= \frac{hc}{\lambda_{pq}} \left(\frac{d g_p^i A_{pq} n_0 \alpha}{4\pi Z_i} \right) \cdot \exp\left(-\frac{E_i + E_{exc}}{kT} \right)$$

Axiální rozdělení emise v ICP

➤ Emise pozadí v důsledku rekombinace (Ar)

Intenzita emise rekombinačního kontinua je

$$I_{\nu < \nu_L} = K \frac{n_e n_i}{\sqrt{kT_e}}$$

K zahrnuje energii fotonu, prostorový úhel, objem

- úměrná součinu koncentrací elektronů a iontů Ar^+ ,
- nezávisí na frekvenci tohoto záření pro frekvence nižší než je určitá limitní hodnota ν_L

$$I_{\nu > \nu_L} = K \frac{n_e n_i}{\sqrt{kT_e}} \exp\left(\frac{h(\nu_L - \nu)}{kT_e}\right)$$

a exponenciálně klesá pro frekvence vyšší než ν_L směrem ke kratším vlnovým délkám

Axiální rozdělení emise v ICP

➤ Platí přibližně $n_i = n_{Ar^+} = n_e$

$$I_{\nu < \nu_L} = K \frac{n_e^2}{\sqrt{kT_e}} \quad I_{\nu > \nu_L} = K \frac{n_e^2}{\sqrt{kT_e}} \exp\left(\frac{h(\nu_L - \nu)}{kT_e}\right)$$

- intenzita rekombinačního kontinua roste proto se druhou mocninou koncentrace elektronů a ta roste s teplotou, t.j. s příkonem.
- Intenzita emise pozadí Ar se zvyšuje s rostoucím příkonem rychleji než intenzita emise čáry.

Pozadí v ICP

- **Rekombinační kontinuum**

$\text{Ar}^+ + e^- = \text{Ar}^* + h\nu_{\text{cont}} \lambda_{\text{max}} 450 \text{ nm}$

Ca^+/Ca^* : > 302 nm, 202 nm;

Mg^+/Mg^* : 257-274 nm, <255nm, <162 nm; Al^+/Al^* : 210 nm

- **Molekulová pásová emise**

Stabilní oxidy nad/pod NAZ;

OH (281-355nm); NH 336 nm;

NO (200-280 nm); C₂, CN, CO, PO, SO

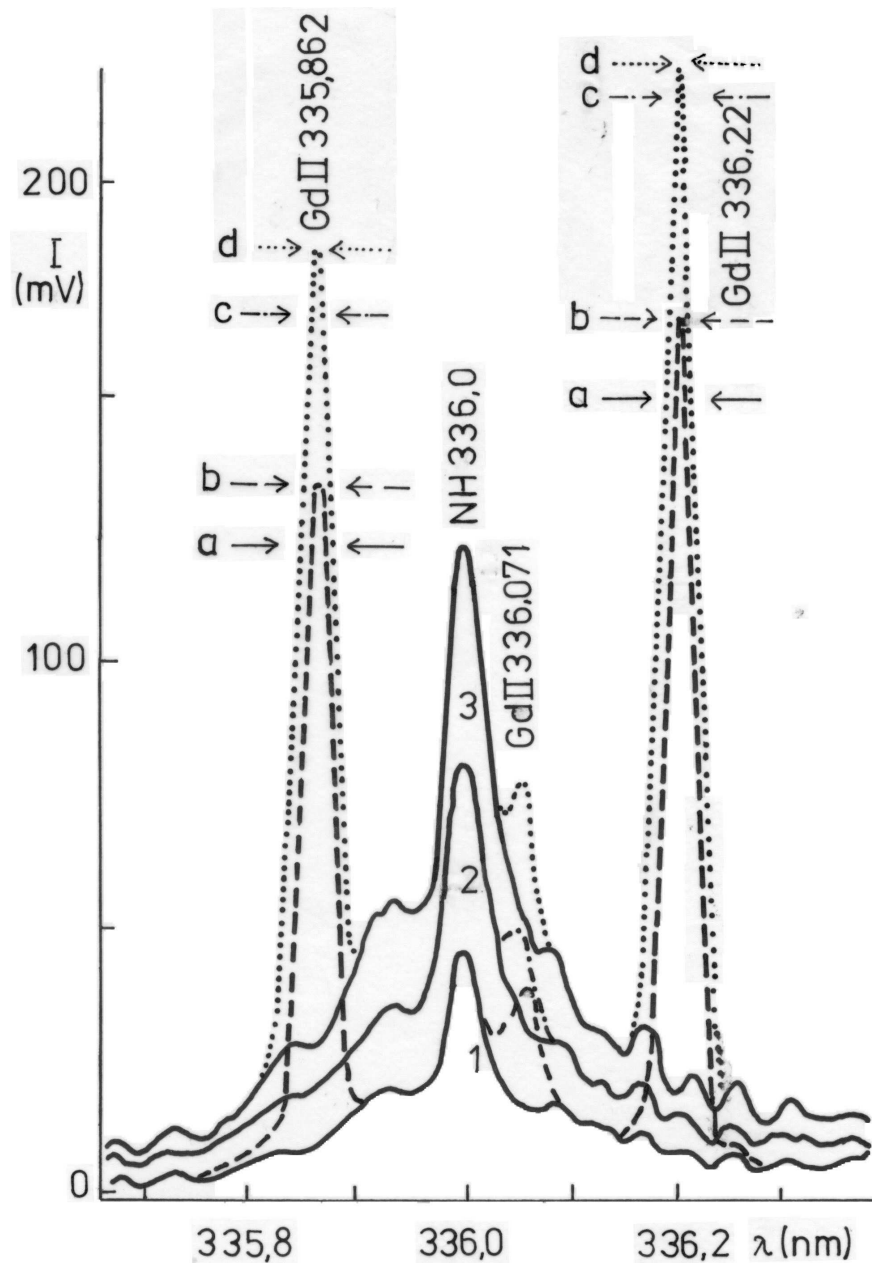
- **Čarová (I, II) emise**

205 Ar čar mezi 207-600 nm, většinou u 430 nm, žádné v oblasti 200-300 nm

- **Bremsstrahlung**

$\text{Ar}^+ + e^- = \text{Ar}^+ + e^- h\nu_{\text{brems}} \lambda > 500 \text{ nm}$

Pás NH 336 nm



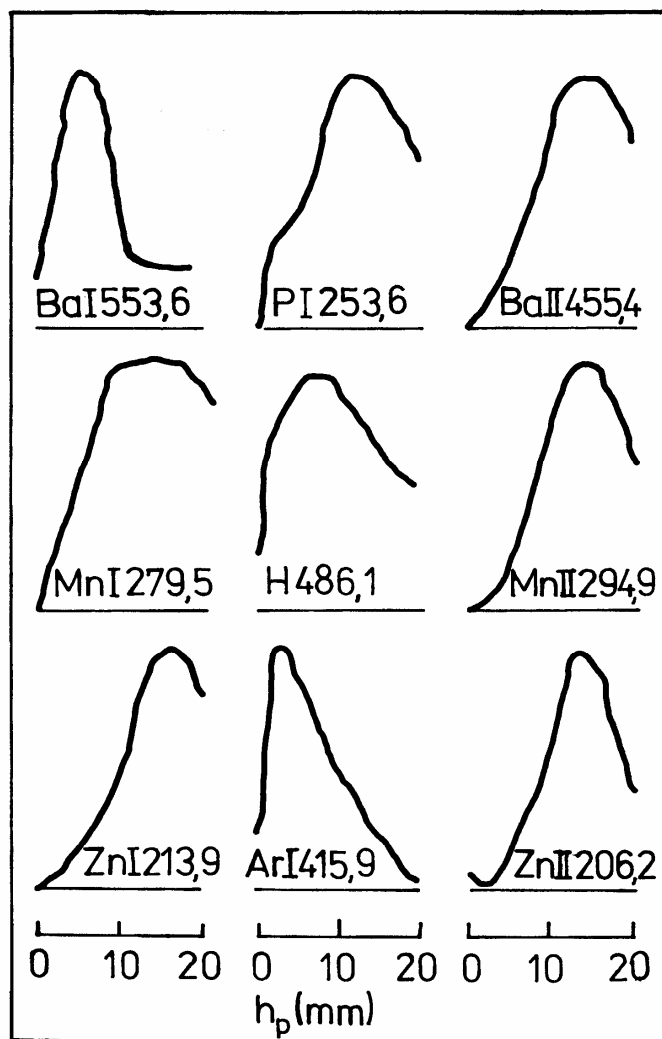
Vliv odsínění zobrazení periferní oblasti výboje na mřížku na pozorovanou emisi molekulového pásu z atmosféry.

- 1 - clona o šířce 2 mm vymezuje část 4 mm širokého kanálu výboje, emise molekulového pásu snížena, snížena také emise čar (a) z kanálu
- 2 - clona 3 mm, emise pásu i čar (b) vyšší
- 3 - zobrazena celá šířka výboje (clona 40 mm), emise čar (d)
- Při cloně 4 mm je emise čar mírně snížena (c)

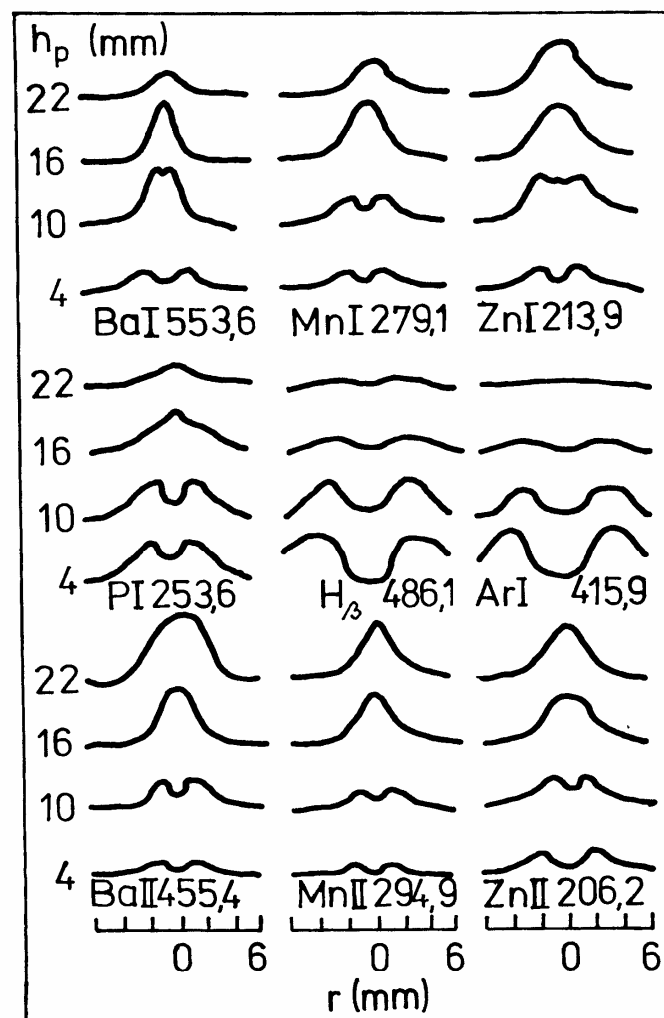
Chování spektrálních čar

- Rozdíly v prostorovém rozdělení intenzity různých spektrálních čar a jejich odlišnosti v chování při změně pracovních podmínek ICP
- Měkké čáry (soft lines) - atomové čáry prvků s nízkými a středními prvními ionizačními energiemi
- Tvrdé čáry (hard lines) - atomové čáry prvků s vysokými prvními ionizačními energiemi a převážná většina iontových čar

Axiální a radiální rozdělení emise v ICP



Axiální rozdělení emise čar



Radiální rozdělení emise čar

Excitační procesy v ICP

- V excitačních mechanismech se uplatňují zejména částice e^- , Ar^+ , Ar^*
- Elektrony mají význam pro vytváření plazmatu.
- Jsou urychlovány *vf* polem a ionizují atomy Ar .
- $vf \rightarrow e^- + Ar \rightarrow e^- + e^- + Ar^+$
- Elektrony musí mít kinetickou energii rovnou minimálně ionizační energii Ar (15,8 eV).

Excitační procesy v ICP

- Změna rychlosti elektronů v elektrickém poli iontů Ar^+ je spojena s nekvantovaným energetickým přechodem, který je označován jako **přechod volně-volný** (*free-free*) a projevuje se **emisí při vlnových délkách nad 500 nm**.
- **Zářivá rekombinace** je přechod elektronu z nekvantovaného stavu na některou energetickou hladinu (**přechod volně-vázaný**, *free-bound*) při němž se uvolňuje **spojité rekombinační záření**

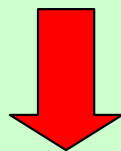
Excitační procesy v ICP

- $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^* + h\nu_{\text{cont}}$
- Maximální intenzita Ar kontinua je při 450 nm.
- Excitované atomy argonu podléhají zářivé deexcitaci
- $\text{Ar}^*_{(2)} \rightarrow \text{Ar}^*_{(1)} + h\nu_{\text{line2}}$
- $\text{Ar}^*_{(1)} \rightarrow \text{Ar}_{(0)} + h\nu_{\text{line1}}$
- kde ν_{cont} a ν_{line} jsou frekvence spojitého záření a čárové emise a dolní indexy (2), (1) různé excitované stavy, případně základní stav (0).
- Intenzivní atomové čáry argonu se nacházejí v oblasti vlnových délek 400 až 450 nm, ve vzdálené UV oblasti ~ 100 nm se nacházejí další rezonanční čáry argonu

Excitační procesy v ICP

- $\text{Ar}^+ + \text{X} \rightarrow \text{Ar} + \text{X}^{+*} \pm \Delta E$ přenos náboje
- $\text{Ar}^m + \text{X} \rightarrow \text{Ar} + \text{X}^{+*}$ Penningův efekt
- $\text{e}^- + \text{X} \rightarrow \text{e}^- + \text{e}^- + \text{X}^+$ srážková ionizace
- $\text{e}^- + \text{X} \rightarrow \text{e}^- + \text{X}^*$ srážková excitace
(X - atom analytu)

supratermická koncentrace X^{+*} a X^+



preferenční excitace iontových čar

Fyzikální vlastnosti ICP

- Anulární (toroidální) plazma
- Indukční oblast (10 000 K), skin-efekt
- Centrální analytický kanál (5000-6000 K)
- Vysoká teplota a dostatečná doba pobytu vzorku v plazmatu (3 ms) \Rightarrow účinná atomizace
- Vysoká koncentrace Ar^+ , Ar^* , Ar^m \Rightarrow účinná ionizace / excitace ($E_{i(\text{Ar})} = 15.8 \text{ eV}$)
- Vysoká koncentrace elektronů 10^{20} - 10^{21} m^{-3} (0.1% ionizace Ar) \gg v plameni (10^{14} - 10^{17} m^{-3}) \Rightarrow malý vliv ionizace osnovy vzorku na posun ionizačních rovnováh \Rightarrow absence ionizačních interferencí typických pro plamen nebo oblouk

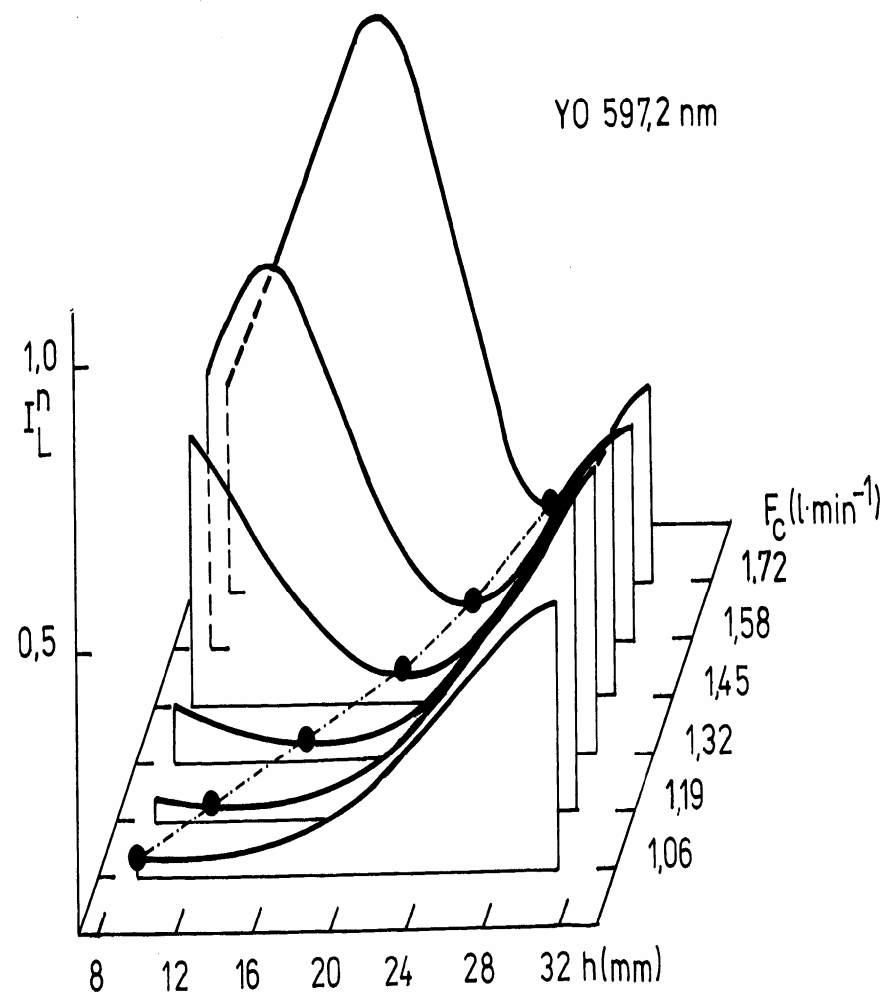
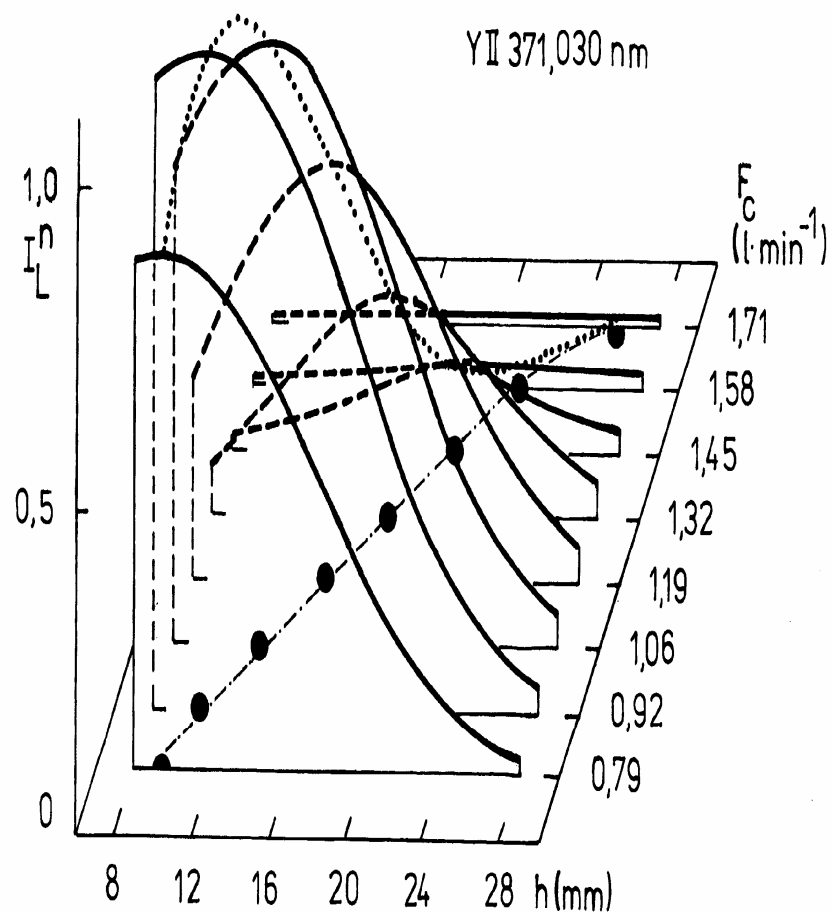
Analytické vlastnosti ICP-AES

- Stanovení 73 prvků včetně P, S, Cl, Br, I
- Simultánní a rychlé sekvenční stanovení
- Vysoká selektivita (rozlišení spektrometru)
- Nízké meze detekce (0.1-10 ng/ml)
- Lineární dynamický rozsah 5-6 řádů
- Minimální interference osnovy ($< \pm 10$ % rel.)
- Přesnost (0.5 - 2 % rel.)
- Správnost (~ 1 % rel.)
- Vnášení kapalných, plynných a pevných vzorků
- Běžné průtoky (ml/min) i mikrovzorky ($\mu\text{l}/\text{min}$)
- Rychlost stanovení $10^2 - 10^3$ /hod.
- Automatizace provozu

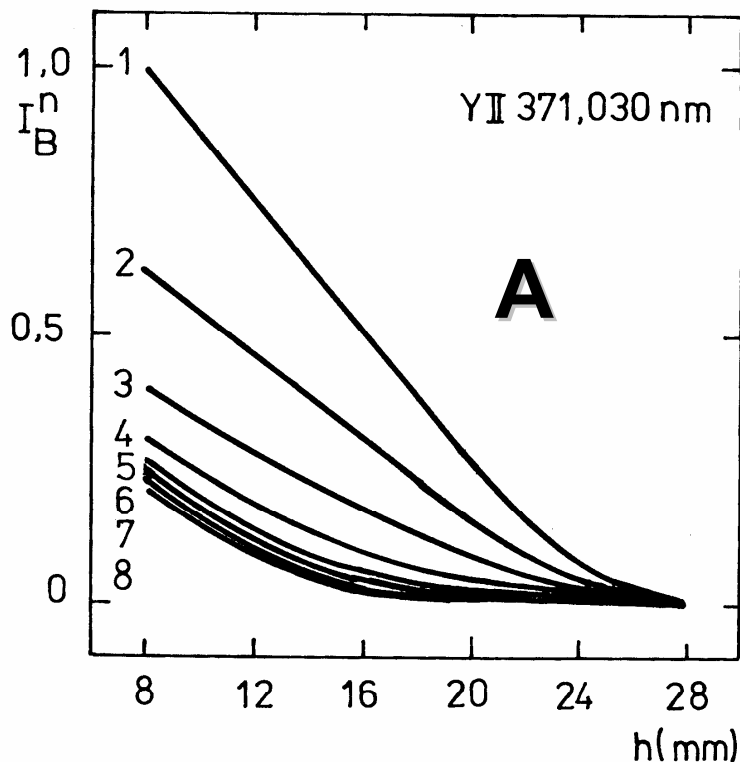
Pracovní parametry zdroje ICP

- Frekvence generátoru f
- Příkon do plazmatu P
- Průtoky plynů F :
 - vnější plazmový F_p
 - střední plazmový F_a
 - nosný aerosolu F_c
- Průtok roztoku vzorku v
- Výška pozorování h
- Integrační doba t_i

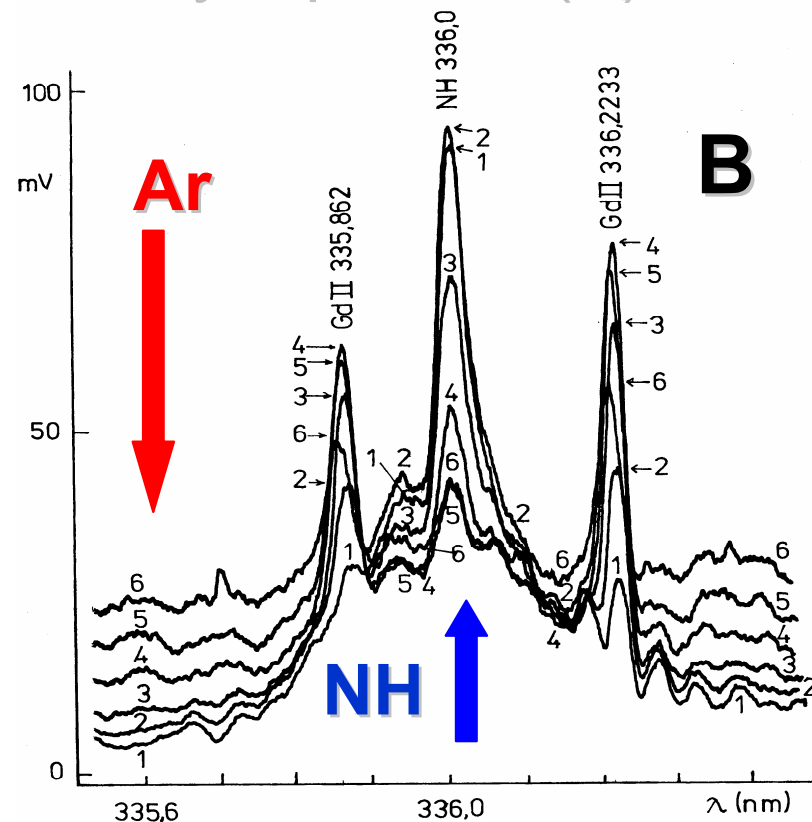
Vliv výšky pozorování a průtoku nosného plynu na emisi „tvrdé“ čáry a molekulového pásu



Vliv podmínek na pozadí tvořené rekombinací Ar (A) a kombinované pozadí s molekulovým pásem (B)



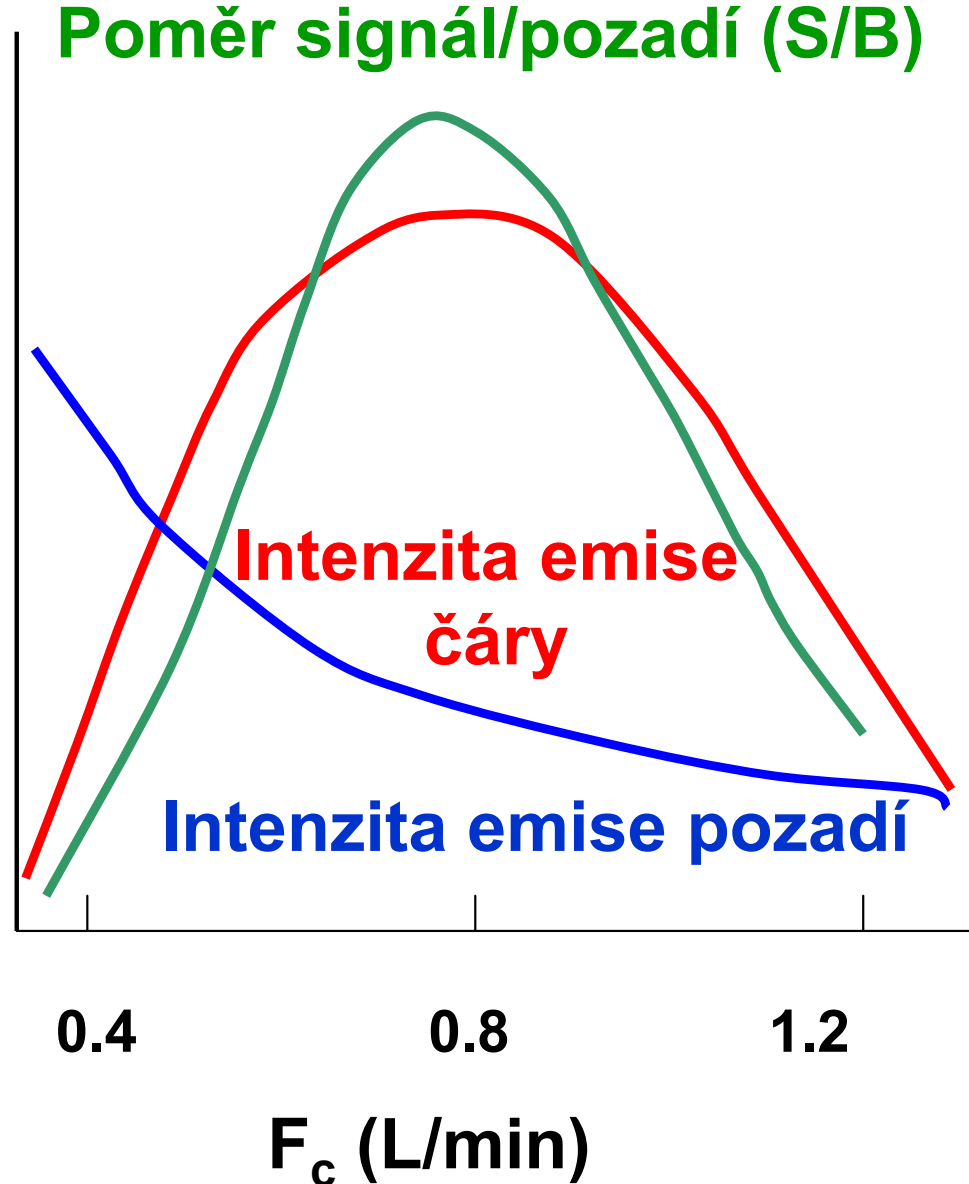
Axiální rozdělení intenzity emise pozadí čáry Y II 371,030 nm v závislosti na průtoku nosného plynu F_c (l/min Ar); 1 - 0,79; 2 - 0,92; 3 - 1,06; 4 - 1,19; 5 - 1,32; 6 - 1,45; 7 - 1,58; 8 - 1,72;



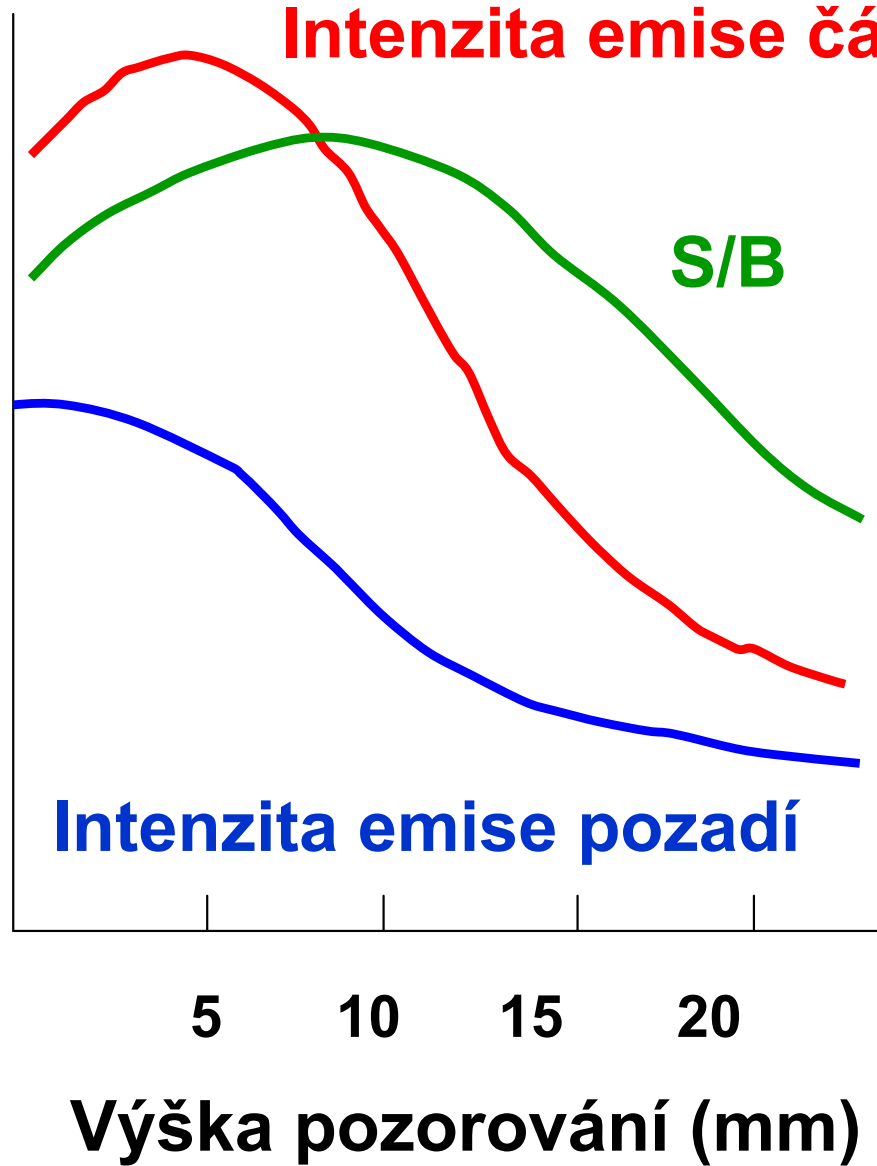
Pozadí čar Gd II 335,862 nm a Gd II 336,2233 nm tvořené emisí pásu NH 336,0 nm a spojitým rekombinačním zářením argonu, naměřené při různých výškách pozorování h ; křivka č. - h (mm): 1 - 28; 2 - 24; 3 - 20; 4 - 16; 5 - 12; 6 - 8; $P = 1,1$ kW, průtoky plynů (l/min Ar) $F_c = 1,06$; $F_a = 0,43$; $F_p = 18,3$; 2 mg/l Gd v 1,4 mol/l HNO_3

Vliv průtoku nosného plynu a výšky pozorování na emisi čáry a pozadí a jejich poměr

Poměr signál/pozadí (S/B)

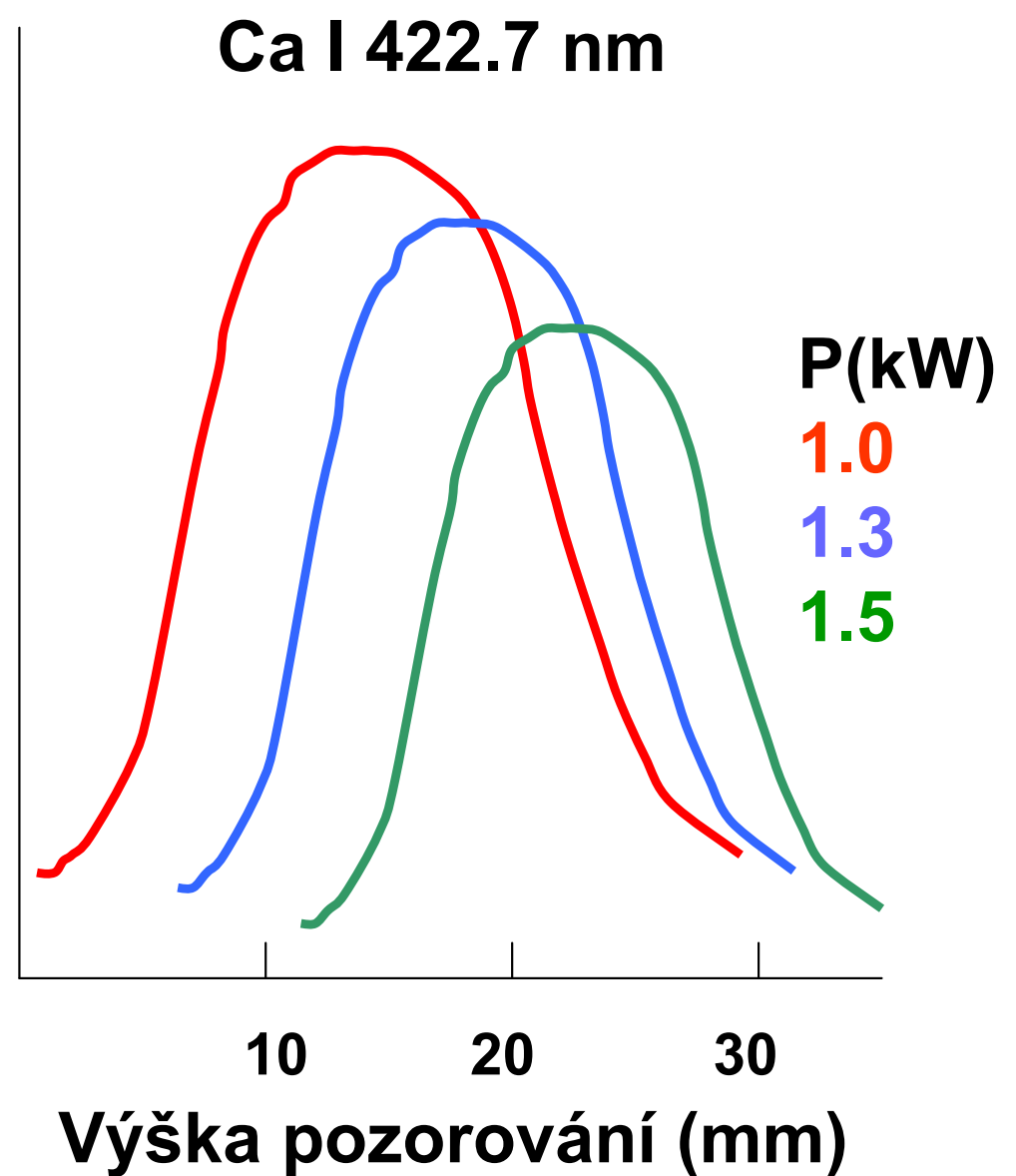
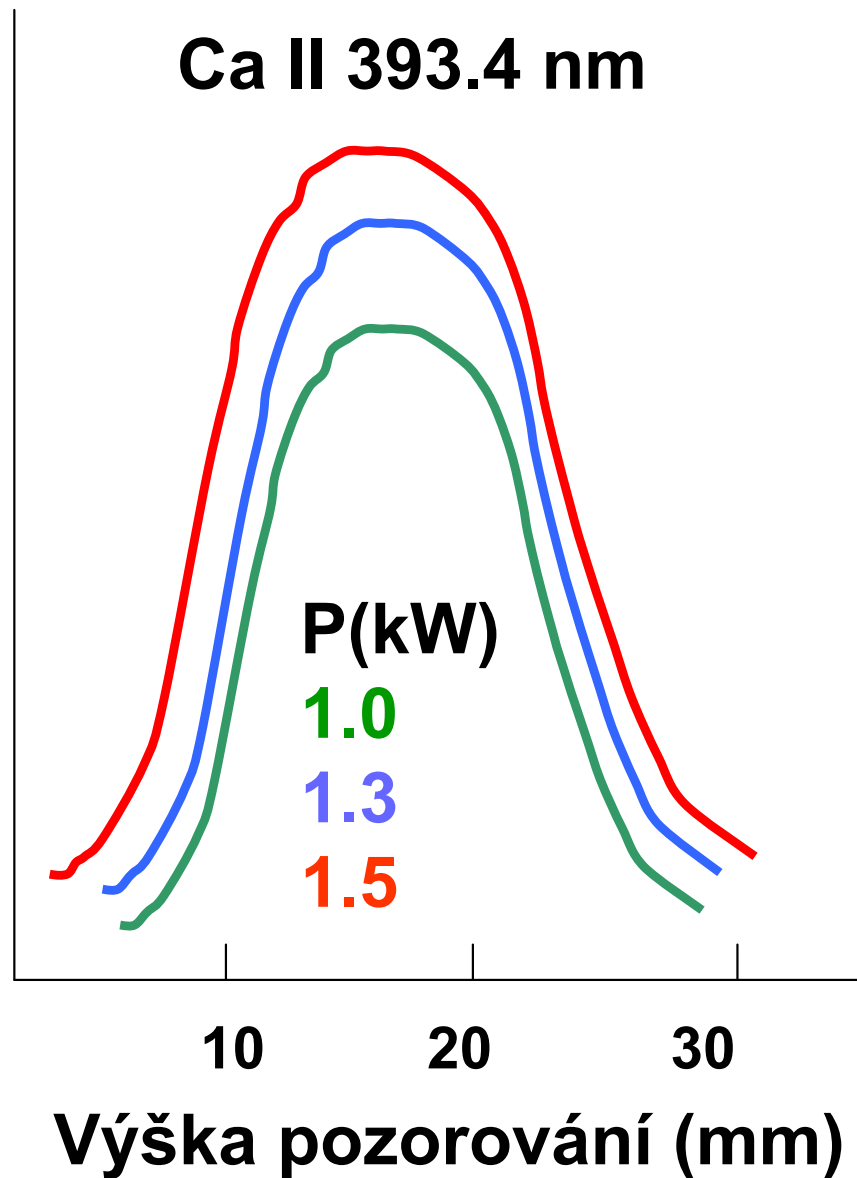


Intenzita emise čáry

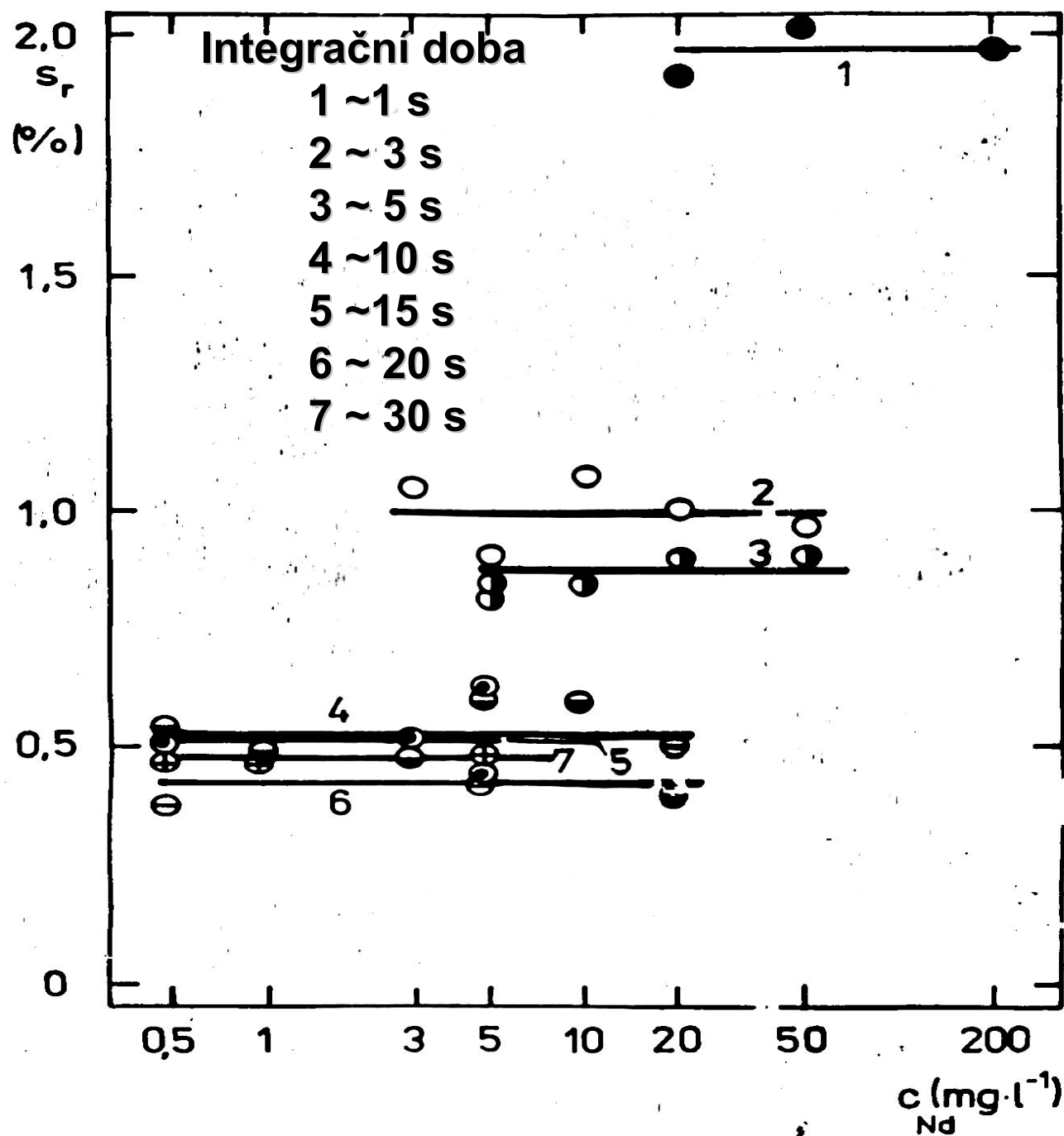


Výška pozorování (mm)

Vliv příkonu a výšky pozorování na emisi atomové a iontové čáry

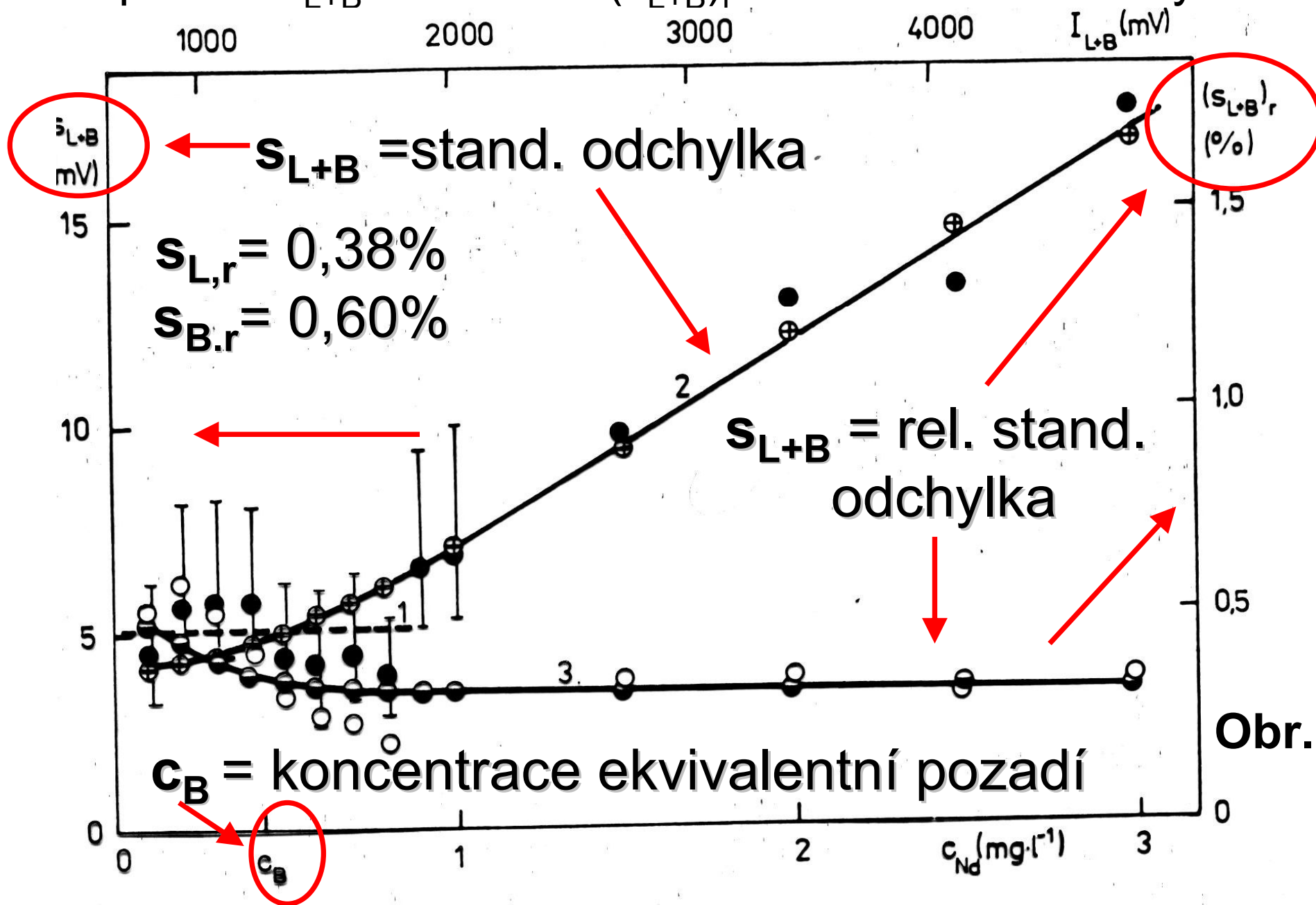


Vliv integrační doby na RSD emise



Závislost relativní
směrodatné
odchyly s_r celkové
intenzity emise I_{L+B}
čáry Nd II 430,358
nm na koncentraci
Nd pro různé délky
integračních časů

Závislost standardní odchylky celkové intenzity čáry a pozadí s_{L+B} a relativní $(s_{L+B})_r$ na koncentraci analytu.



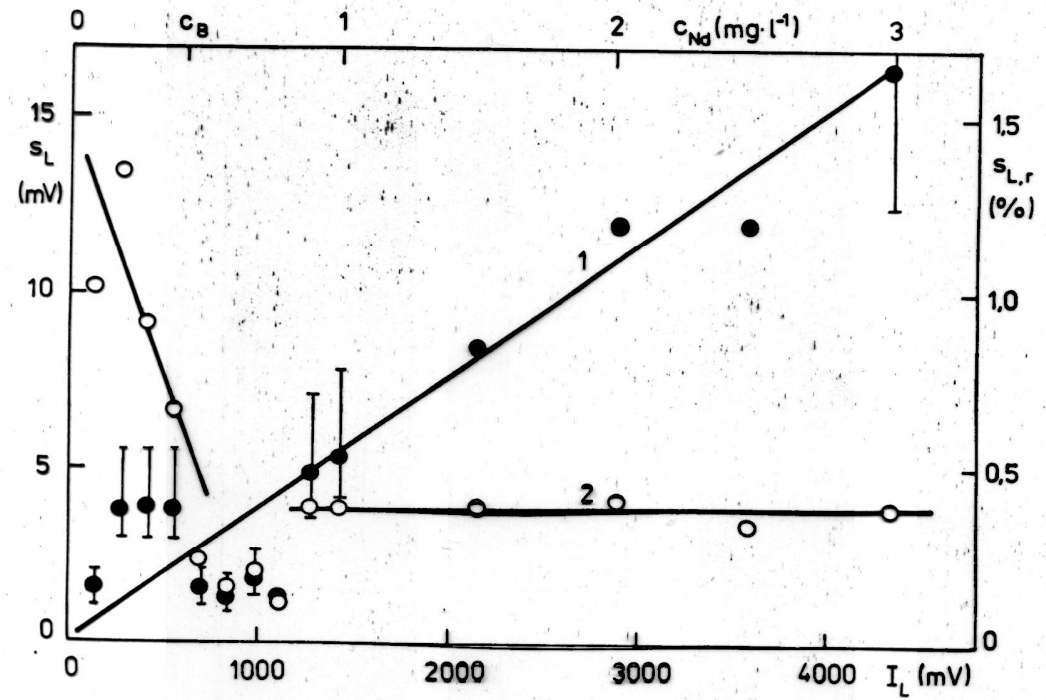
Obr.39

Závislost směrodatné s_{L+B} a relativní směrodatné odchyly ($s_{(L+B)r}$) intenzity celkové emise čáry a pozadí I_{L+B} na koncentraci

Obr.39

Závislost směrodatné odchyly s_{L+B} intenzity emise I_{L+B} pozadí a čáry Nd II 430 nm (křivka č. 2) , relativní směrodatné odchyly $s_{(L+B)r}$ (křivka č. 3) na celkové intenzitě I_{L+B} . Přímka č.1 (čárkovaně): střední hodnota směrodatné odchyly s_{L+B} v intervalu 0 až 1 mg.l^{-1} Nd ; křivka č.2 : ● - experimentální hodnoty s_{L+B} , svislé úsečky vyznačují intervaly spolehlivosti směrodatných odchylek na jednotlivých koncentračních úrovních, ⊕ - vypočtené hodnoty s_{L+B} ; křivka č. 3 : ○ - experimentální hodnoty $s_{(L+B)r}$, ⊖ - vypočtené hodnoty $s_{(L+B)r}$; c_B - koncentrace ekvivalentní pozadí; $s_{B,r} = 0,0060(0,6\%)$; $s_{L,r} = 0,0038 (0,38\%)$. Pro orientaci je uvedena i osa koncentrací;

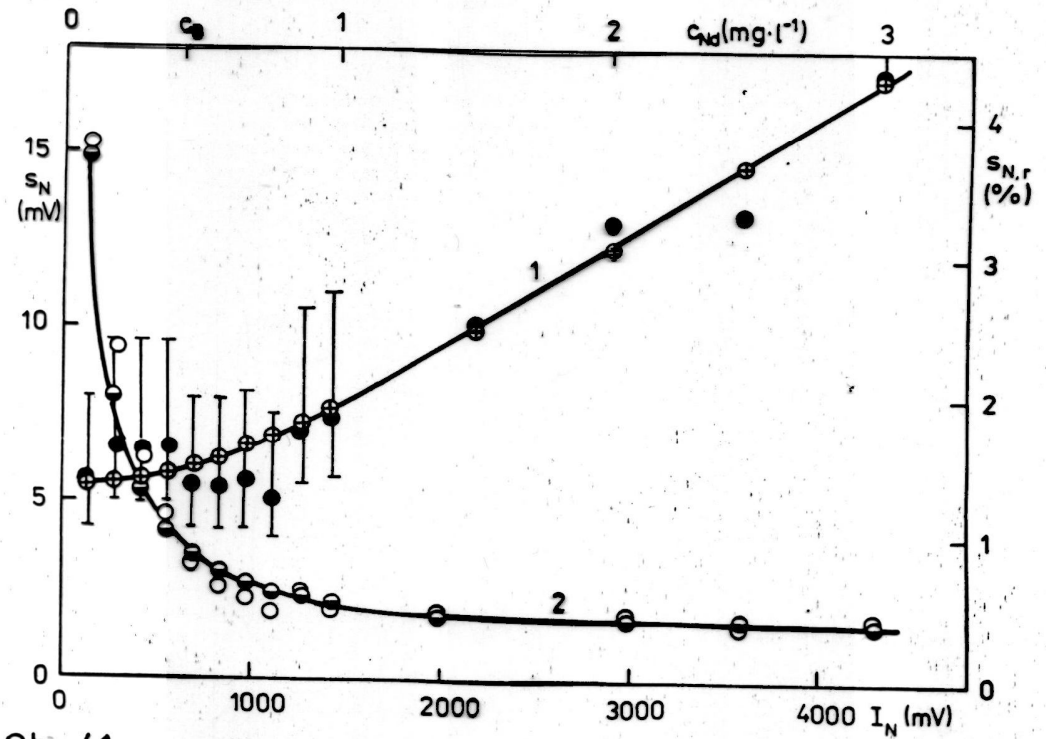
Obr.40



$$I_{L+B} = I_L + I_B$$

$$S_{L+B}^2 = S_L^2 + S_B^2$$

Závislost standardní a relativní standardní odchylky čisté intenzity emise čáry I_L a korigovaní intenzity emise čáry I_N na koncentraci



$$I_N = I_{L+B} - I_B$$

$$S_N^2 = S_{L+B}^2 + S_B^2 = S_L^2 + 2S_B^2$$

Závislost standardní a relativní standardní odchylky čisté intenzity emise čáry IL a korigovaní intenzity emise čáry IN na koncentraci

Obr. 40

následující strana

Závislost směrodatné odchylky s_L intenzity emise I_L čáry Nd II 430,3 nm (křivka č. 1) a relativní směrodatné odchylky $s_{L,r}$ (křivka č. 2) na intenzitě emise čáry I_L . Křivka č. 1 : ● experimentální hodnoty s_L , svislé úsečky vyznačují intervaly spolehlivosti směrodatných odchylek na jednotlivých koncentračních úrovních; křivka č. 2 ○ - experimentální hodnoty $s_{L,r}$; $s_{L,r} = 0,0038$; pro orientaci je uvedena i osa koncentrací.

UDr. 41

Závislost směrodatné odchylky s_N intenzity emise I_N čáry Nd II 430,3 nm (křivka č. 1) a relativní směrodatné odchylky $s_{N,r}$ (křivka 2) na intenzitě emise I_N při korekci na pozadí. Pro orientaci je uvedena osa koncentrace. Křivka č. 1 : ● - experimentální hodnoty s_N , svislé úsečky vyznačují intervaly spolehlivosti směrodatných odchylek na jednotlivých koncentračních úrovních, ⊕ - vypočtené hodnoty s_N ; křivka č. 3 : ○ - experimentální hodnoty $s_{N,r}$, ⊖ - vypočtené hodnoty $s_{N,r}$; c_B - koncentrace ekvivalentní pozadí.

Analytické parametry

Mez detekce

- Mez detekce je důležitý parametr, který umožňuje charakterizaci metody a srovnání různých analytických technik.
- Mez detekce je definována jako nejmenší možná koncentrace c_L , kterou lze s předem stanovenou pravděpodobností odlišit od náhodných fluktuací pozadí.
- Ve spektroskopii neměříme přímo koncentraci, ale signál. Vztah mezi signálem a koncentrací je určen kalibrací.
- Za předpokladu, že fluktuace pozadí mají Gaussovské rozdělení, je šum vyjádřen jako standardní odchylka rozdělení σ .

Analytické parametry

Mez detekce

Mezi detekce odpovídá nejmenší hrubý signál X_L , který lze statisticky odlišit od spektrálního pozadí

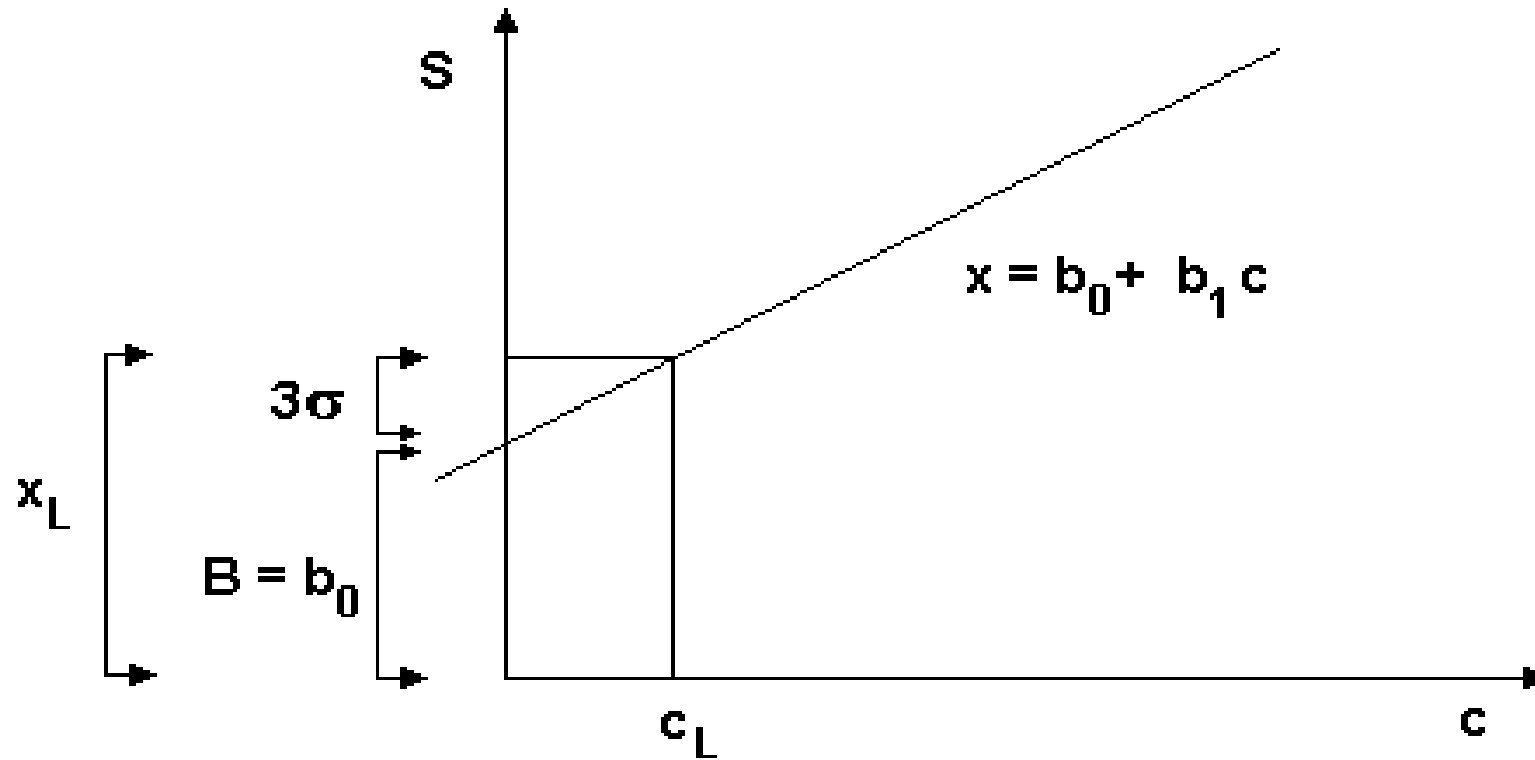
$$X_L = B + ks_B$$

kde B je průměrná hodnota měření pozadí, s_B je odhad standardní odchylky měření pozadí B a k je konstanta závislá na hladině spolehlivosti. IUPAC doporučuje $k = 3$
Čistý signál S_L odpovídající mezi detekce c_L je vyjádřen jako:

$$S_L = X_L - B = ks_B$$

Hrubý signál je lineárně vázán na koncentraci c

Analytické parametry



$$X = b_0 + b_1 \cdot c$$

$$X_L = B + k s_B = b_0 + b_1 \cdot c_L$$

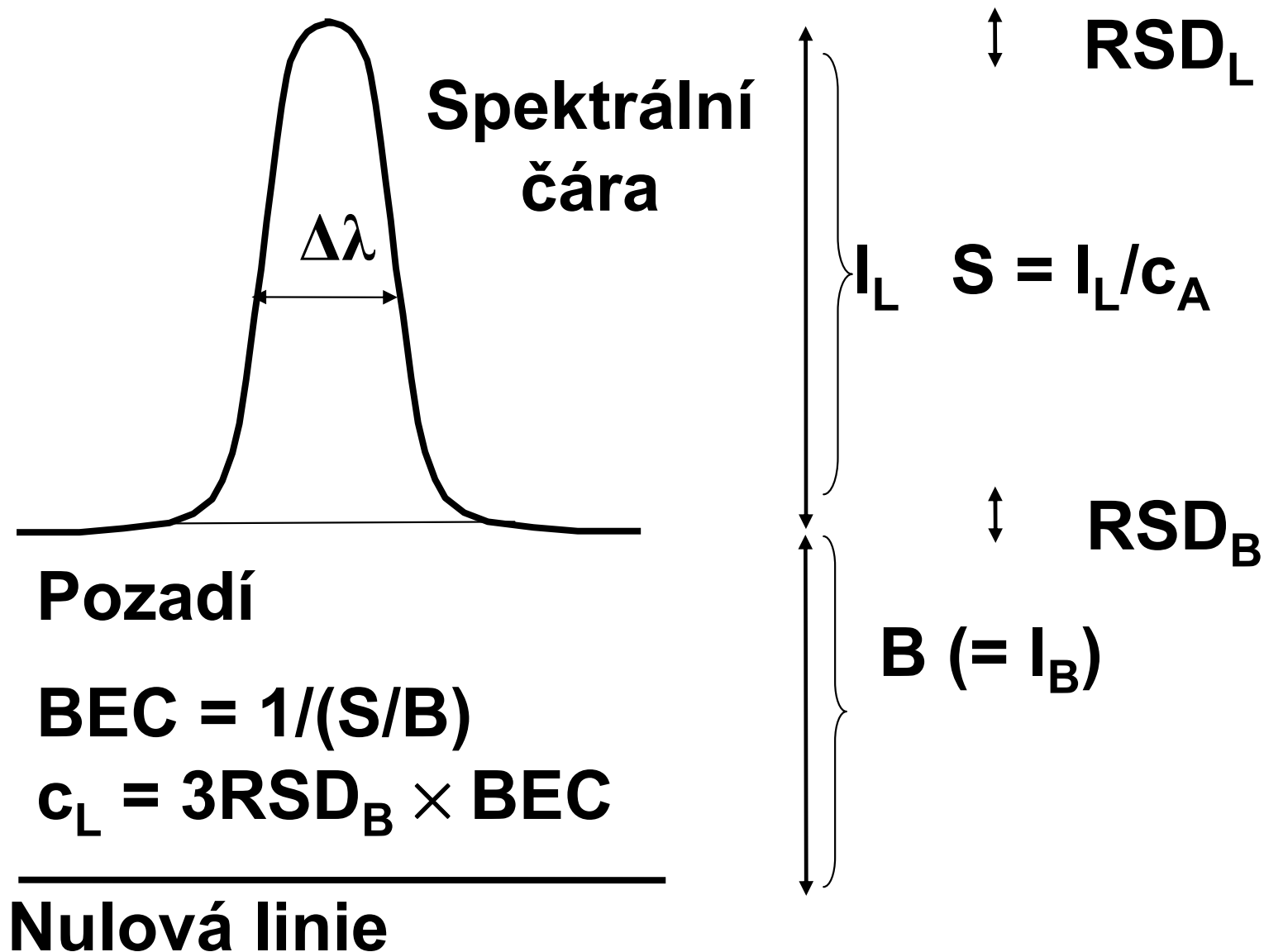
$$c_L = k \cdot s_B / b_1$$

$$b_1 = (X - B) / c = S / c$$

$$c_L = k s_B \cdot c / S$$

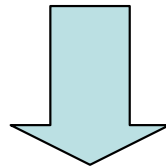
$$c_L = k \cdot c \cdot \text{RSD}_b / \text{SBR}$$

Koncentrace ekvivalentní pozadí a mez detekce



Optimalizační kritéria

- Signál **S** při jednotkové koncentraci = citlivost
- Poměr signálu k pozadí **S/B**, **SBR**
- Poměr signálu k šumu **S/N**, **SNR**
- Relativní standardní odchylka pozadí **RSD_B**



- Přesnost (opakovatelnost) **RSD_S = (S/N)⁻¹**
- Mez detekce **c_L**

$$c_L = \frac{3s_B}{S} \times \frac{B}{B} = 3 \frac{s_B}{B} \times \frac{B}{S} = 3 \times RSD_B \times \frac{1}{SBR}$$
$$RSD_B = \frac{s_B}{B} \qquad \frac{B}{S} = \frac{1}{SBR}$$

The diagram shows the derivation of the detection limit c_L . The first equation is $c_L = \frac{3s_B}{S} \times \frac{B}{B} = 3 \frac{s_B}{B} \times \frac{B}{S} = 3 \times RSD_B \times \frac{1}{SBR}$. A red arrow points from the definition $RSD_B = \frac{s_B}{B}$ to the $\frac{s_B}{B}$ term in the equation. A green arrow points from the definition $\frac{B}{S} = \frac{1}{SBR}$ to the $\frac{B}{S}$ term in the equation. The terms $\frac{s_B}{B}$ and $\frac{B}{S}$ in the equation are enclosed in red and green boxes, respectively.

Analytické parametry

Vliv rozlišení na mez detekce

Efektivní šířka spektrální čáry ovlivňuje:



▪ Poměr signál/pozadí je nepřímo úměrný efektivní šířce spektrální čáry $\Delta\lambda_{\text{eff}}$, poněvadž intenzita emise čáry roste lineárně s šířkou štěrbiny, kdežto intenzita emise pozadí vzrůstá s druhou mocninou šířky štěrbiny.

▪ Efektivní šířka čáry $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ zahrnuje příspěvek fyzikální šířky, $\Delta\lambda_{\text{L}}$ a instrumentální šířky čáry $\Delta\lambda_{\text{ins}}$

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = (\Delta\lambda_{\text{L}}^2 + \Delta\lambda_{\text{ins}}^2)^{1/2}$$

Nespektrální interference

- Přes veškeré pozitivní vlastnosti, kterými se budící zdroj ICP odlišuje od řady dalších, v něm existují *nespektrální interference* (interference osnovy vzorku) Nespektrální interference se často vyjadřuje jako poměr

$$X = \frac{I_L^M}{I_L}$$

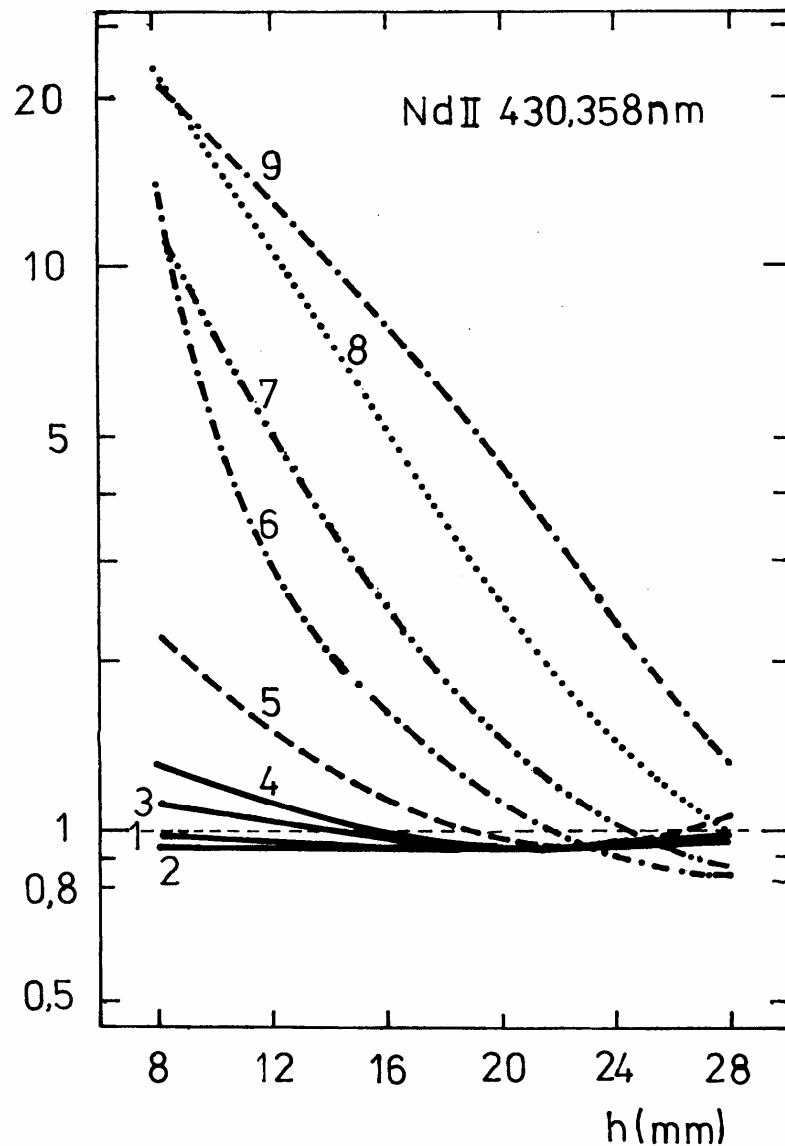
- kde I_L je čistá, tj. na pozadí korigovaná intenzita čáry analytu naměřená s čistým roztokem a I_L^M je čistá intenzita naměřená za přítomnosti interferentu o určité koncentraci. Běžné je také vyjádření rozdílu (zvýšení, snížení) v %:

$$X = \left(\frac{I_L^M}{I_L} - 1 \right) \times 100$$

Nespektrální interference

- Podle místa vzniku:
 - Zmlžovací systém,
 - Plazmová hlavice.
- Podle interferentu:
 - Snadno ionizovatelné prvky
 - Kyseliny, rozpouštědla
- Podle mechanismu:
 - Excitační
 - Ionizační
 - Zmlžovací a transportní (povrch. napětí, viskozita, hustota, elektrostatický náboj, změna rozdělení obsahu látek v závislosti na velikosti částic, frakcionace)

Nespektrální interference



Axiální rozdělení nespektrální interference – vliv průtoku nosného plynu

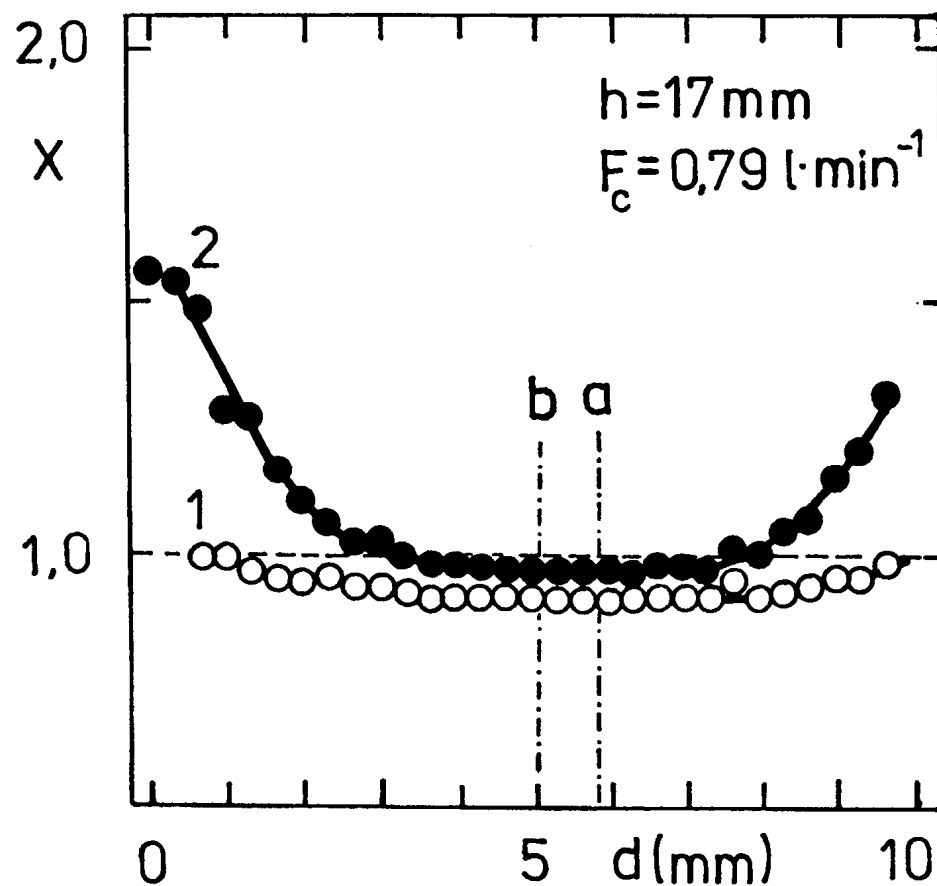
Axiální rozdělení nespektrální interference (matrix efektu) X na čáře Nd II 430,358 nm

v přítomnosti 0,1 mol/l NaNO₃ v závislosti na průtoku nosného plynu F_c ; křivka č. – F_c (l/min):

1 – 0,79; 2 – 0,92; 3 – 1,06; 4 – 1,19; 5 – 1,32; 6 – 1,45; 7 – 1,58; 8 – 1,72;

9 – 1,85; $P = 1,1$ kW, průtoky plynů (l/min Ar) $F_c = 1,06$; $F_a = 0,43$; $F_p = 18,3$; 16 mg/l Nd v 1,4 mol/l HNO₃

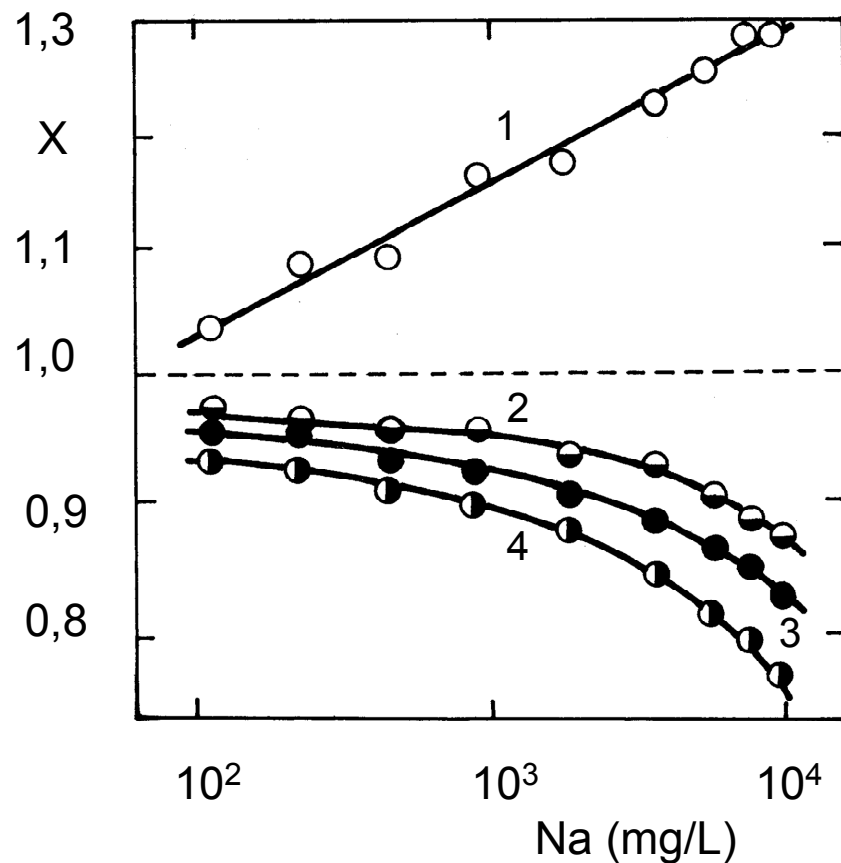
Nespektrální interference



Radiální rozdělení nespektrální interference

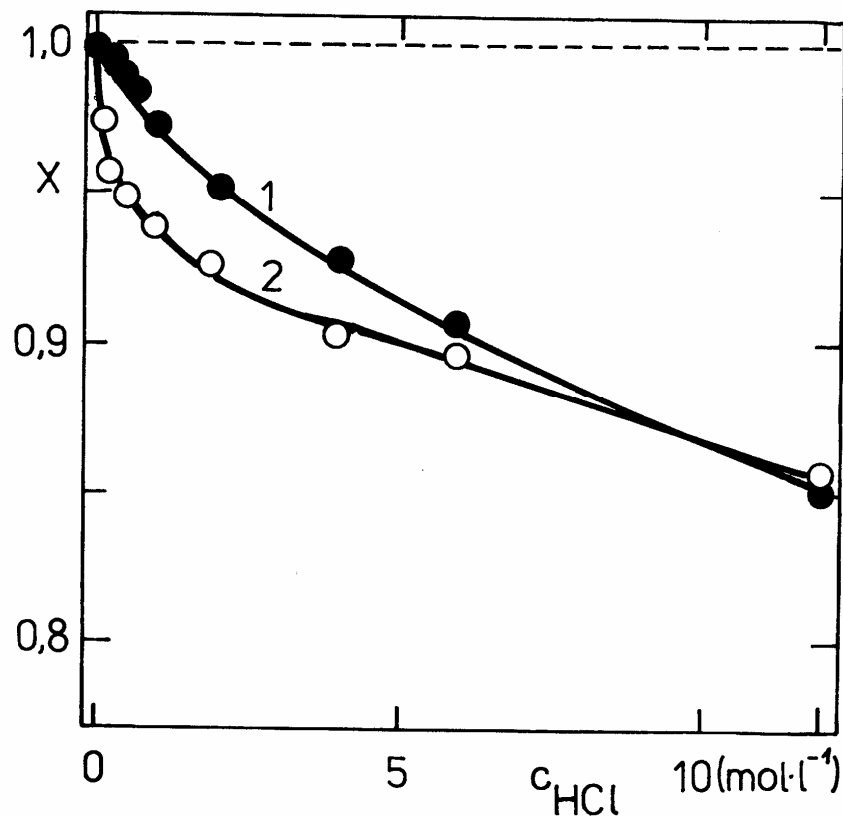
Laterální rozdělení nespektrální interference (matrix efektu) X na čarách Y II 371,030 nm (1) a Y I 410,238 nm (2); Polohy maxim laterálních rozdělení emise čar Y II – a, Y I – b (rozdělení zde nejsou uvedena); $P = 1,1 \text{ kW}$; $F_c = 1,06$; $F_a = 0,43$; $F_p = 18,3$; 0,1 mol/l NaNO_3 v 1,4 mol/l HNO_3

Nespektrální interference



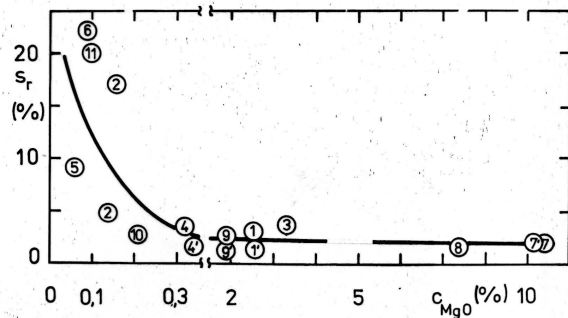
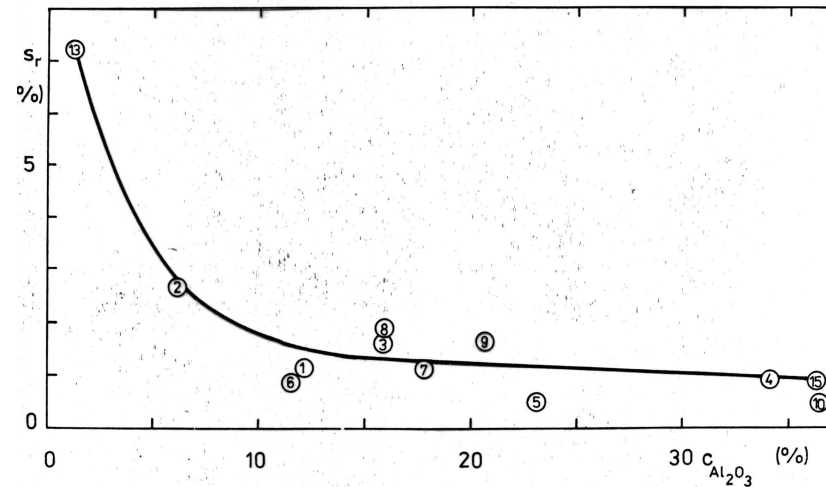
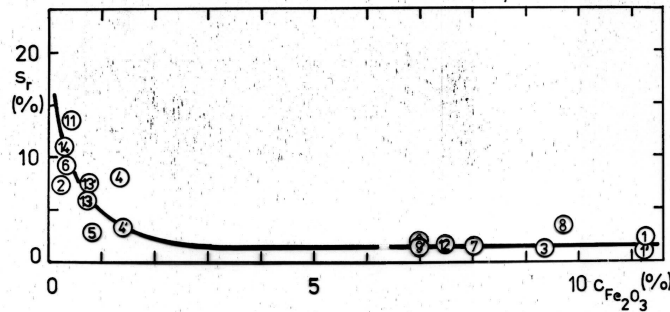
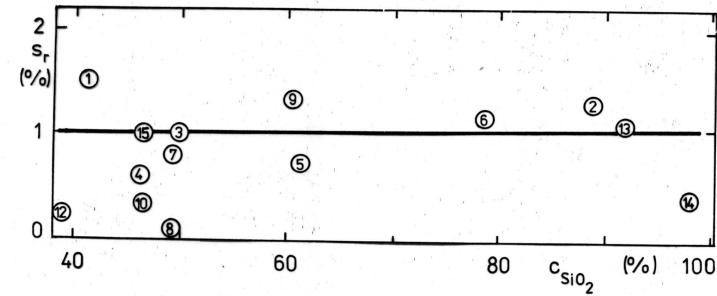
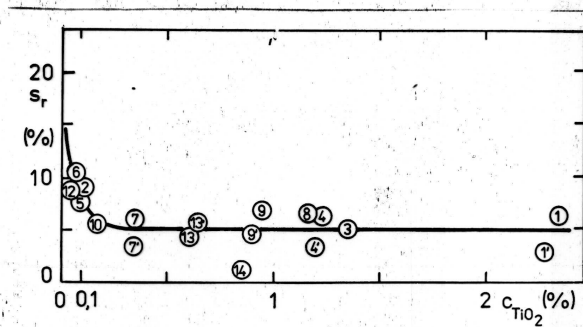
Axiální rozdělení nespektrální interference (matrix efektu) X na čáře Nd II 430,358 nm v 16 mg/l Nd v 1,4 mol/l HNO₃ závislosti na koncentraci Na (100 – 10000 mg/l Na) pro různé výšky pozorování; křivka č. – h (mm): 1 – 8; 2 – 16; 3 – 20; 4 – 24; $P = 1,1$ kW; $F_c = 1,06$; $F_a = 0,43$; $F_p = 18,3$; ; měřítko na obou osách je logaritmické

Nespektrální interference

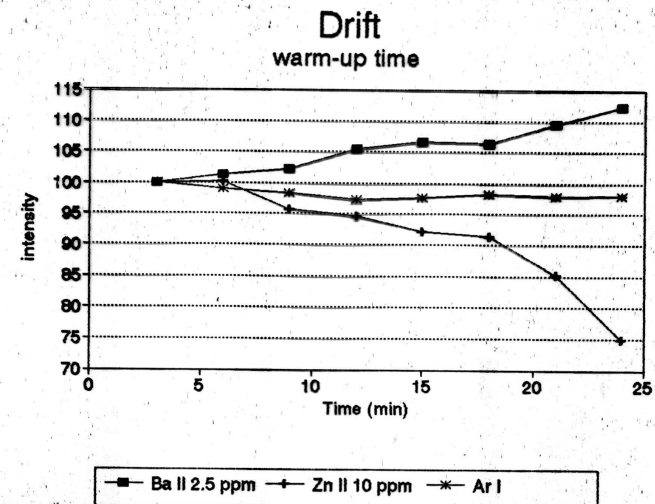
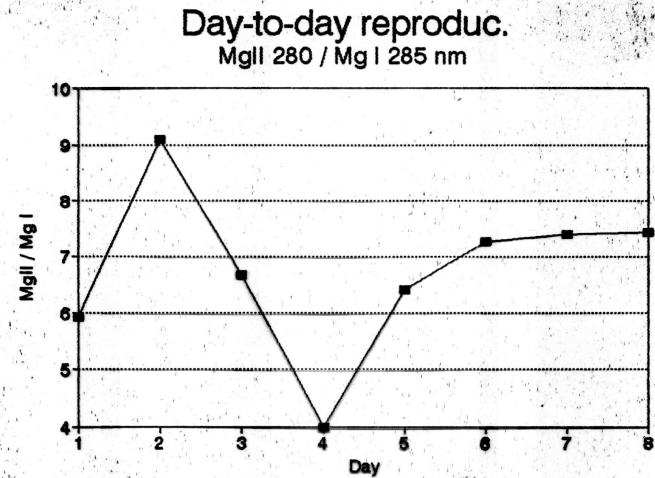
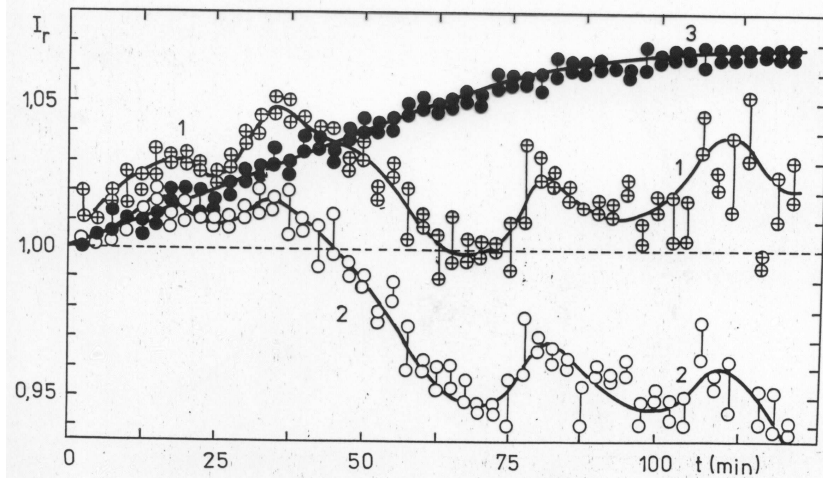
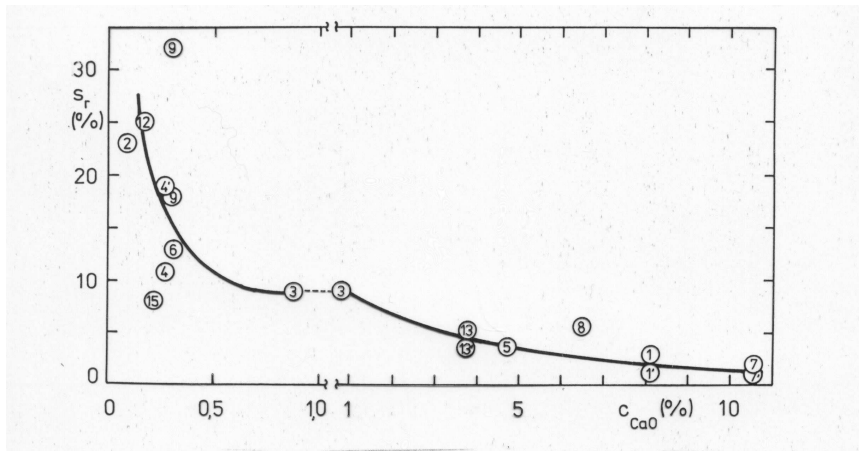


- Závislost nespektrální interference (matrix efektu) X na koncentraci kyseliny chlorovodíkové pro Nd II 430,358 nm; 16 mg/l Nd; podmínky: křivka č. 1: $h = 16$ mm, $F_c = 1,06$ l/min, křivka č. 2: $h = 20$ mm, $F_c = 1,45$ l/min; $P = 1,1$ kW; $F_a = 0,43$ a $F_p = 18,3$ l/min Ar

RSD: dlouhodobá opakovatelnost, reálné vzorky silikátů



RSD: dlouhodobá opakovatelnost, reálné vzorky silikátů, drift přístroje, diagnostika



Zavádění vzorku do výboje požadavky na systém

- nezávislost účinnosti generování aerosolu na vlastnostech vzorku,
- stejné chemické složení aerosolu a vzorku,
- dominantní podíl malých částic aerosolu ($< 1 \mu\text{m}$),
- stabilitu generování a transportu aerosolu do výboje,
- dobrou účinnost transportu aerosolu,
- minimální interference osnovy vzorku.

Zavádění vzorku do výboje

- A) Vnášení kapalných vzorků do ICP
 - Zmlžování roztoků
 - Pneumatické zmlžovače – zmlžování závislé na průtoku nosného plynu (Pro plamenovou spektrometrii zkonstruoval první zmlžovač tohoto typu Gouy v roce 1879)
 - Kapilární zmlžovače - se sacím účinkem / bez sacího účinku:
 - » koncentrický zmlžovač (Concentric nebulizer) se sacím účinkem (Meinhard 1977),
 - » pravoúhlý zmlžovač (Cross-flow nebulizer) s/bez sacího účinku (Kniseley 1974).
 - Zmlžovače na Babingtonově principu - bez sacího účinku (Babington 1973):
 - » žlábkový (Vee-groove nebulizer; Wolcott a Sobel 1978),
 - » síťkový (Grid nebulizer; Hildebrand),
 - » fritový (Fritted disc nebulizer; Apel a Bieniewski 1977).

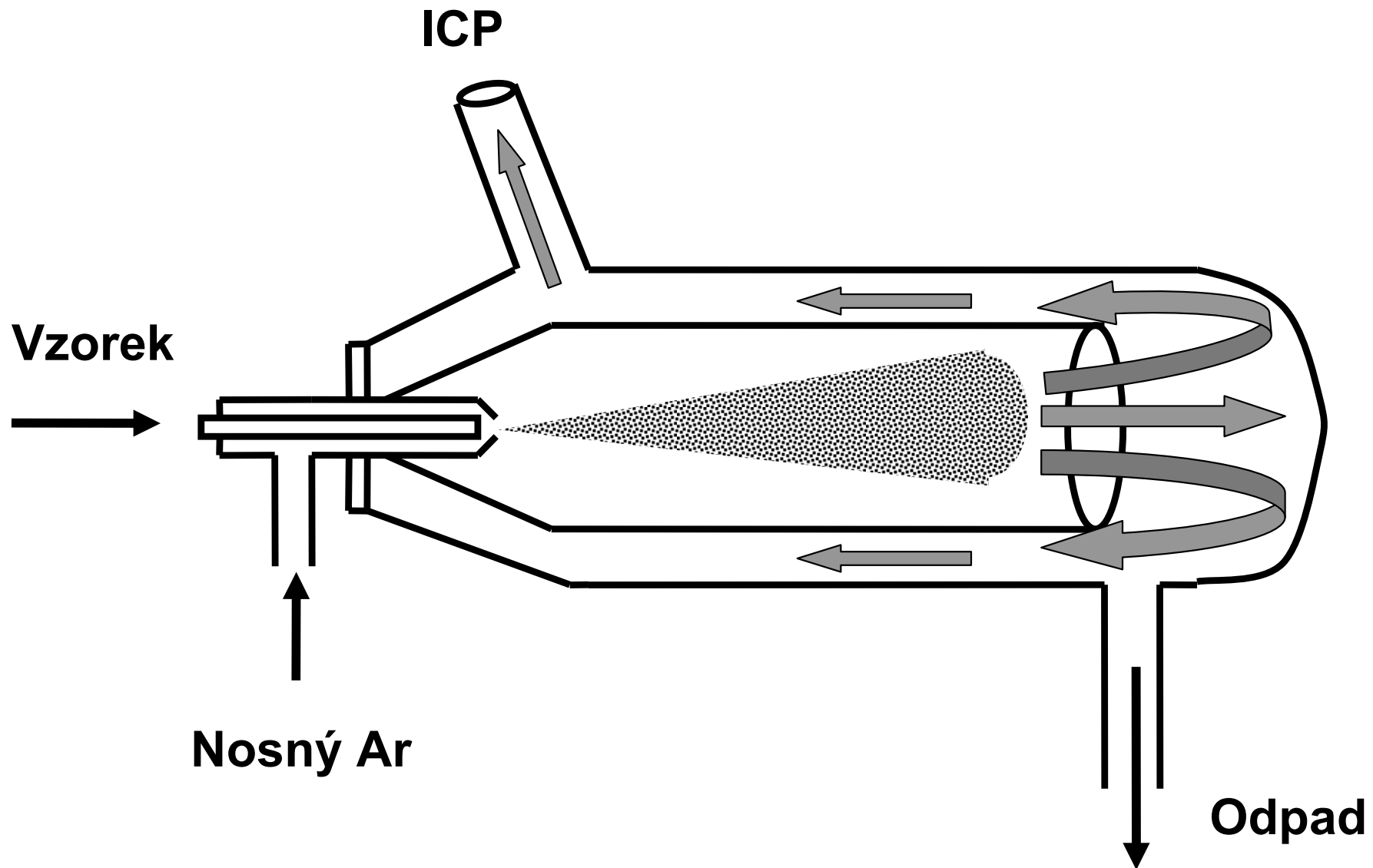
Zavádění vzorku do výboje

- Zmlžování nezávislé na průtoku nosného plynu:
 - vysokotlaká tryska (Jet-impact nebulizer, Doherty a Hieftje 1984),
 - hydraulický vysokotlaký zmlžovač (Hydraulic high-pressure nebulizer; Berndt a Schaldach, 1989, Knauer),
 - tepelný zmlžovač - termosprej (Koropchak 1988),
 - ultrazvukový zmlžovač (Ultrasonic nebulizer; Dunken a Pforr 1963).
- Elektrotermické vypařování
 - Kovové vaporizátory:
 - » odporově vyhřívané tantalové vlákno (Tantalum filament vaporizer; Nixon, Fassel a Kniseley 1974),
 - » wolframová páska – jako katoda mikro-oblouku (Tungsten loop – cathode of microarc; Keilson, Deutsch a Hieftje 1983).
 - Grafitové vaporizátory:
 - » grafitová tyčka (Graphite rod; Gunn, Millar a Kirkbright 1978),
 - » grafitový kelímek (Graphite cup; Ng a Caruso 1982),
 - » grafitová trubice (Graphite furnace; Aziz, Broekaert a Leis 1982).

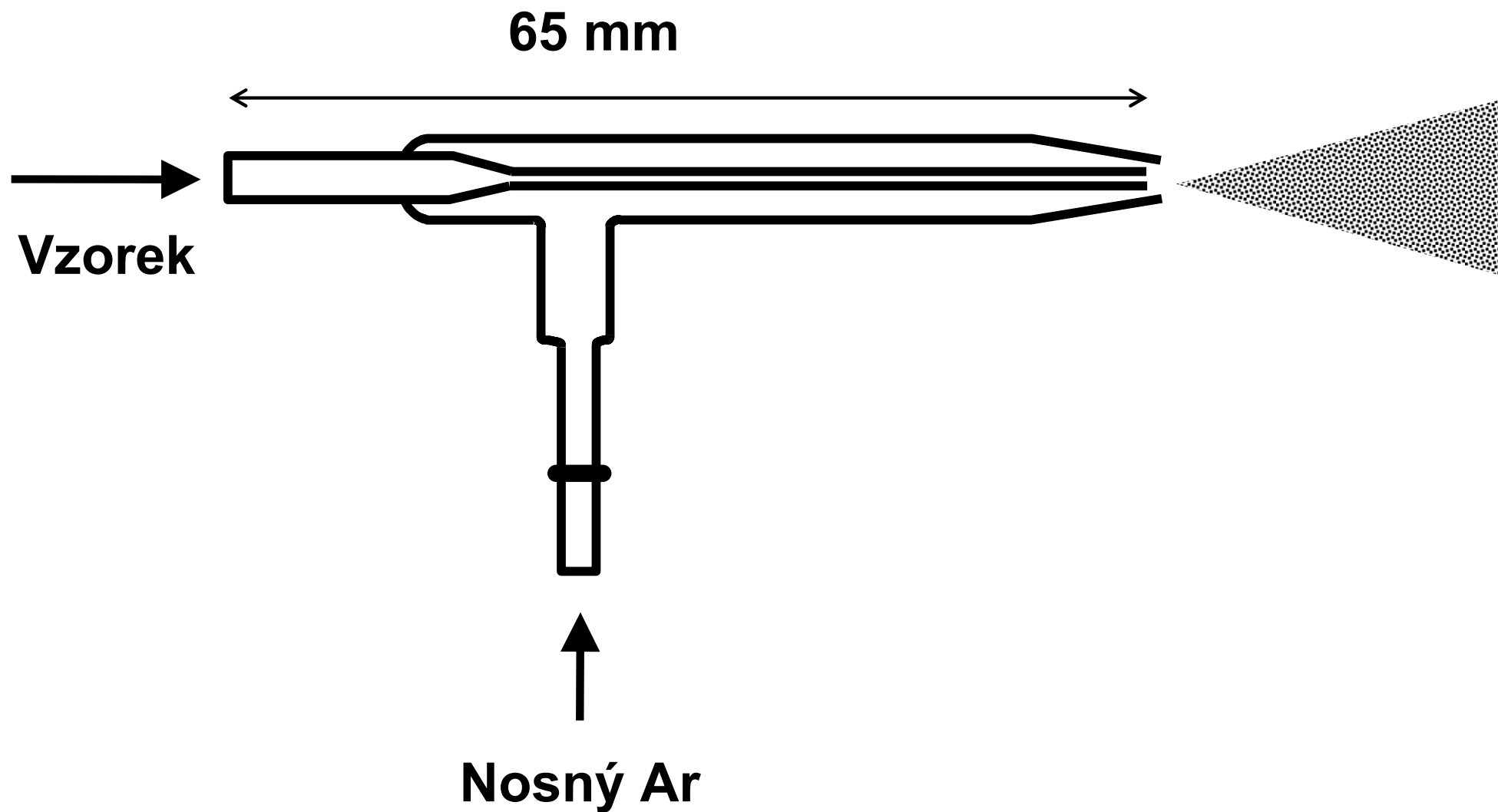
Zavádění vzorku do výboje

- Přímé vsouvání vzorku do ICP spojené s indukčním nebo kontaktním ohřevem (Direct sample insertion device):
 - grafitová elektroda (graphite electrode; Salin a Horlick 1979),
 - grafitový kelímek (graphite crucible; Sommer a Ohls 1980).
- B) Vnášení pevných vzorků do ICP
- Práškové vzorky:
 - zmlžování suspenzí (nebulization of slurries; Mohamed, Brown a Fry 1981),
 - fluidní lože (Fluidized bed; Nimalasiri, de Silva a Guevermont 1986),
 - elektrotermické vypařování (jako v případě roztoků),
 - přímé vsouvání vzorku do ICP (Direct sample insertion device, jako v případě roztoků)
 - laserová ablace (laser ablation; Abercrombie, Silvester a Stoute 1977).
- Kompaktní vzorky:
 - eroze/abraze (ablace) elektrickým obloukem (Dahlquist 1975),
 - eroze/abraze (ablace) elektrickou jiskrou (Electric spark erosion/ablation; Human, Oakes, Scott a West 1976),
 - laserová ablace.

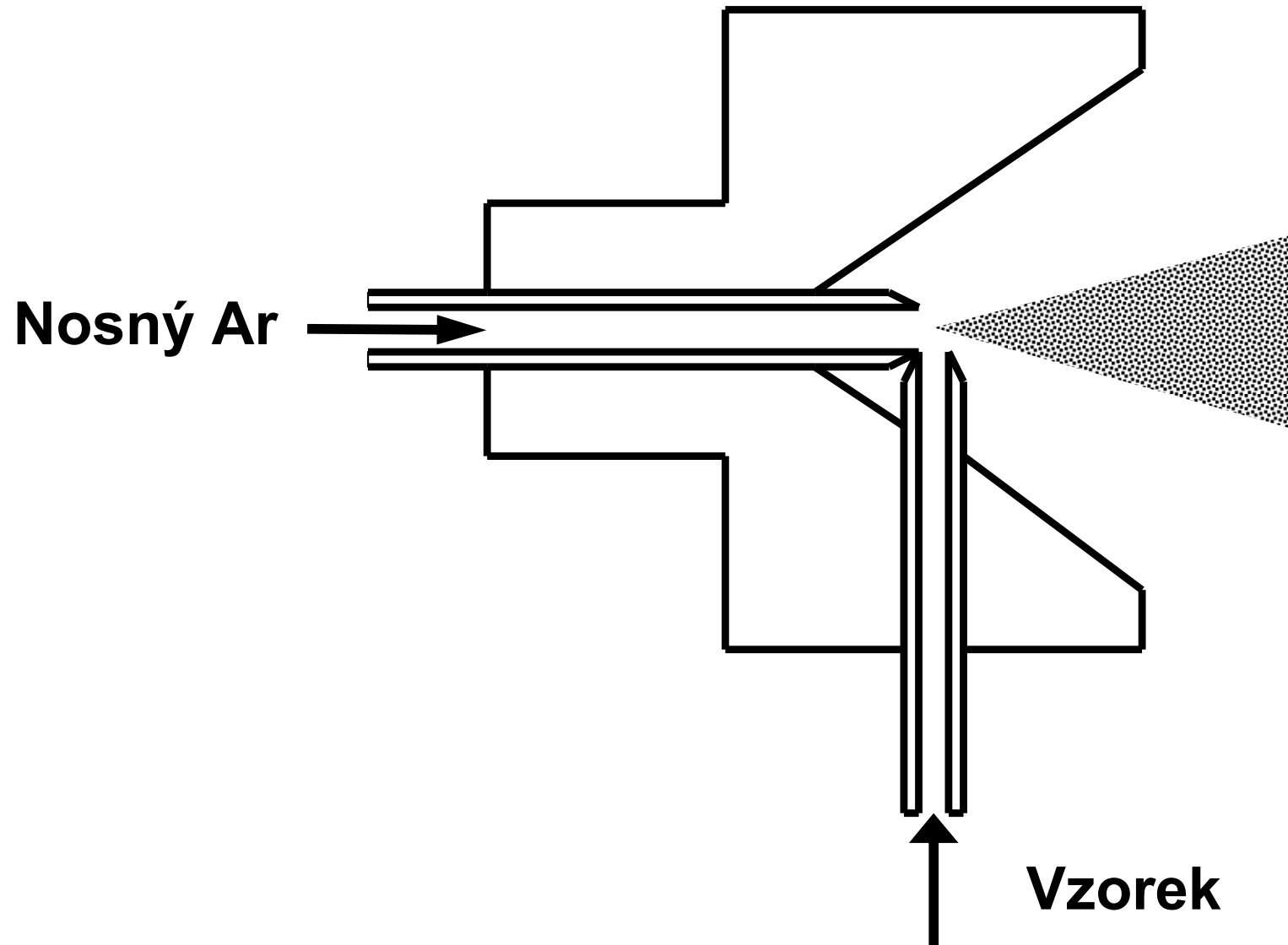
Mlžná komora dle Scotta



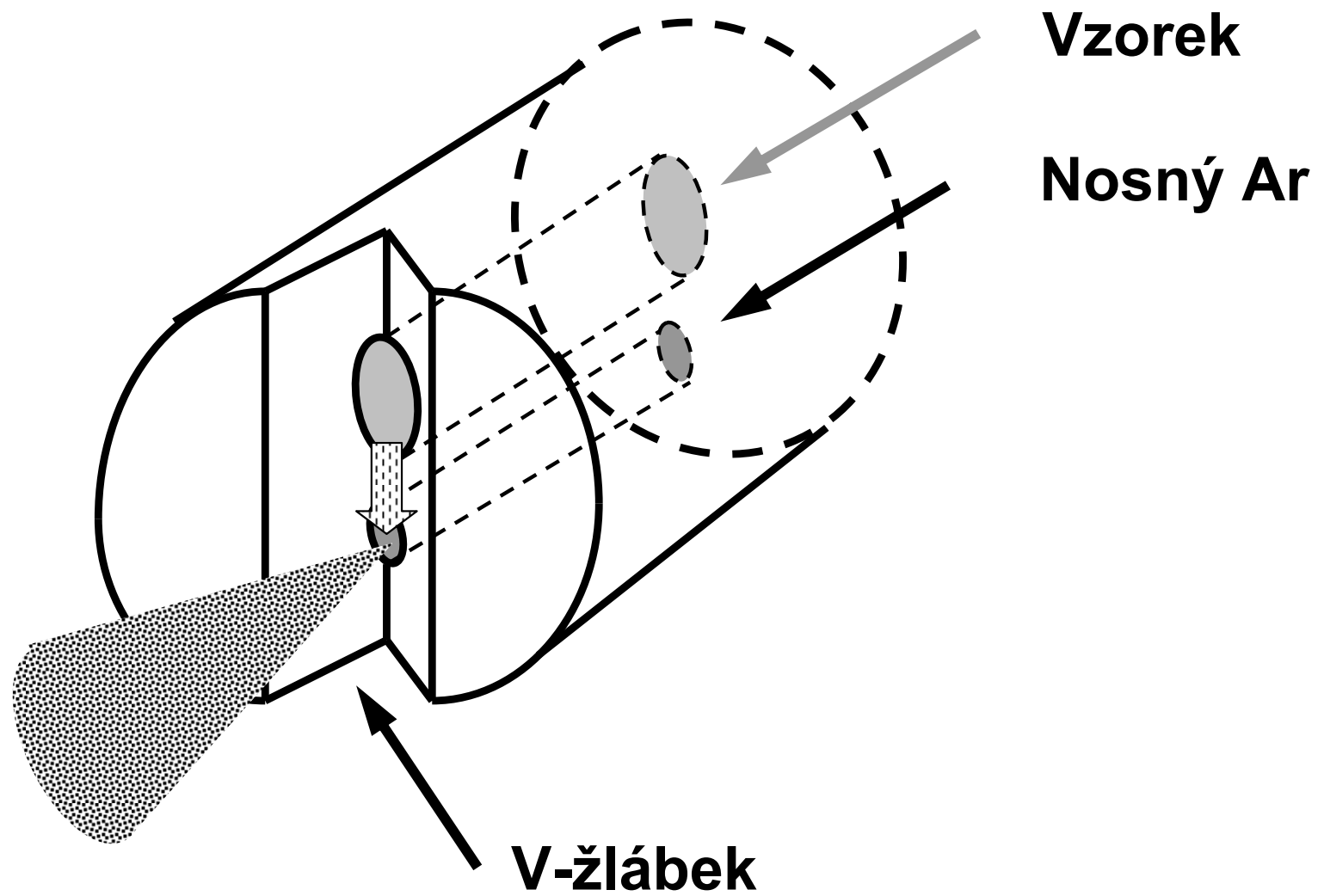
Meinhardův koncentrický skleněný zmlžovač (CGN)



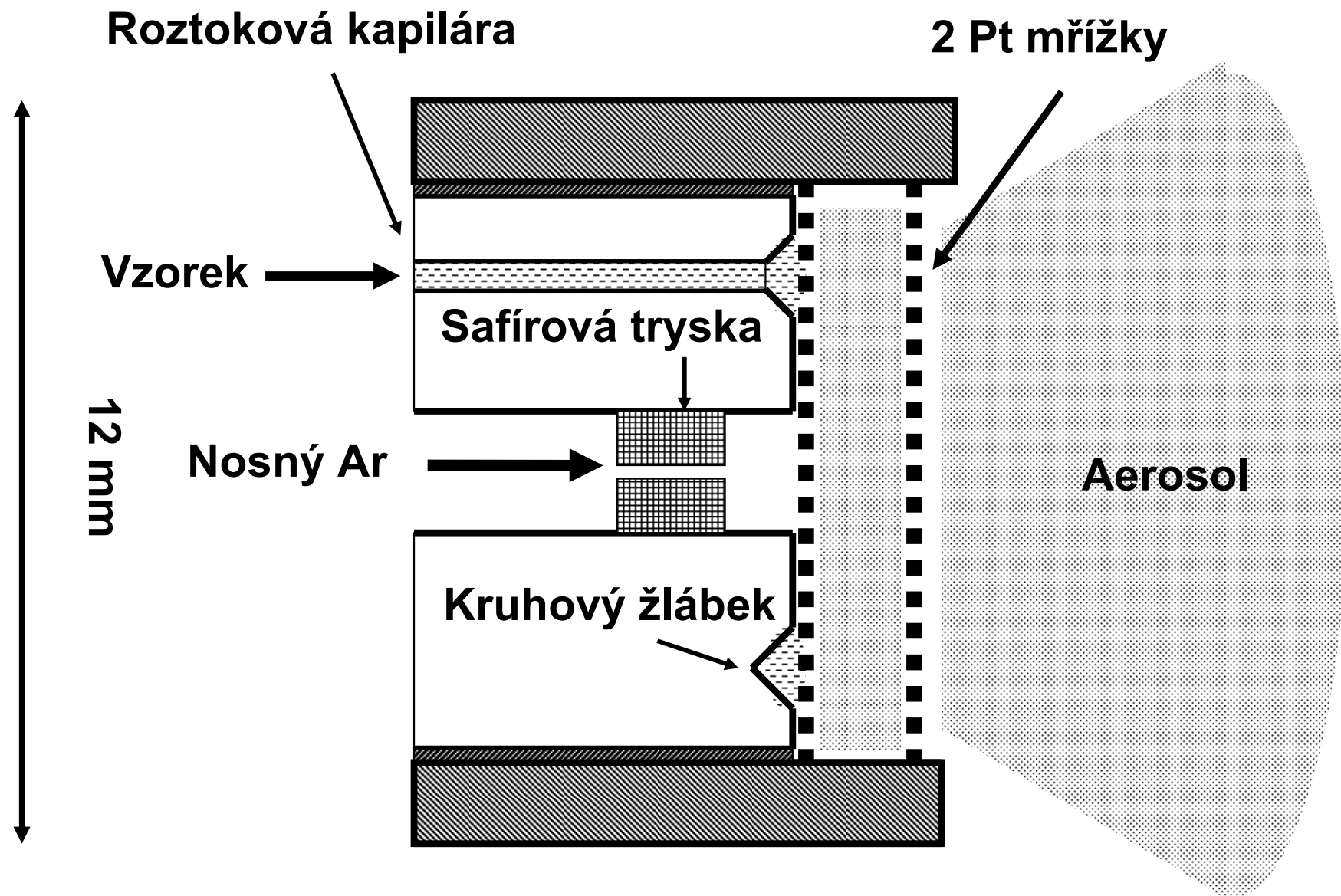
Pravoúhlý zmlžovač (CFN)



Žlábkový zmlžovač



Sít'kový zmlžovač (dle Hildebranda)



Ultrazvukový zmlžovač (USN)

