

# Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem – ICP Principy a analytické vlastnosti

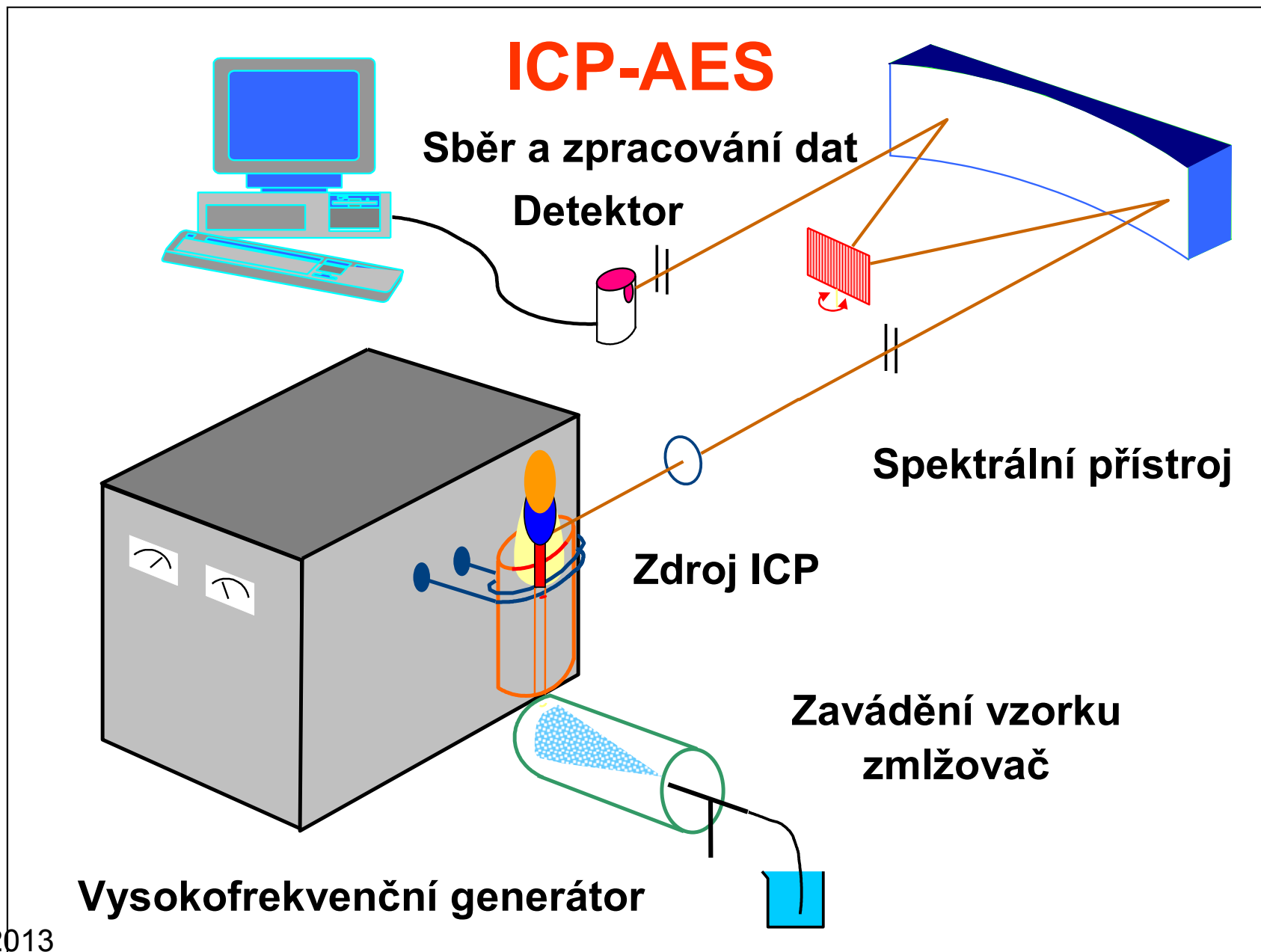
Viktor Kanický

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



# ICP-OES Jobin Yvon 170 Ultrace



12.3.2013

# ICP-OES Jobin Yvon 170 Ultrace



12.3.2013

# ICP-OES

**Varian - Vista MPX™**



**Thermo - iCAP 6300**



**Spectro - Cirosvision**



**Perkin Elmer - OPTIMA 7000**



12.3.2013

# ICP-OES

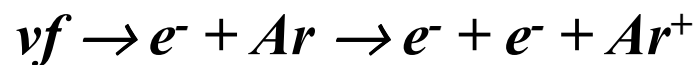
## Leeman Labs Teledyne - Profile



**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**

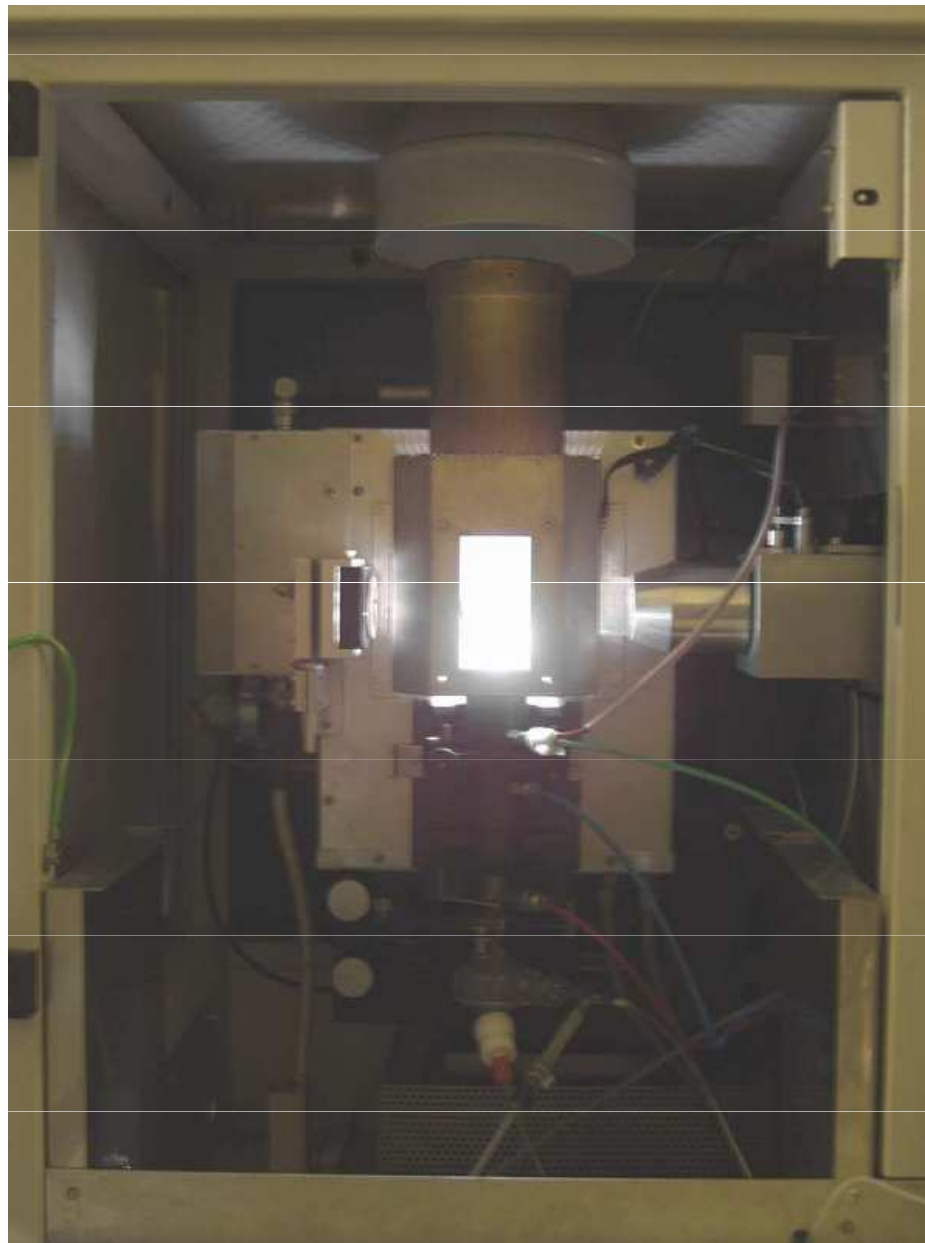
**Vnější plazmový  
plyn 12 L/min Ar**

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

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

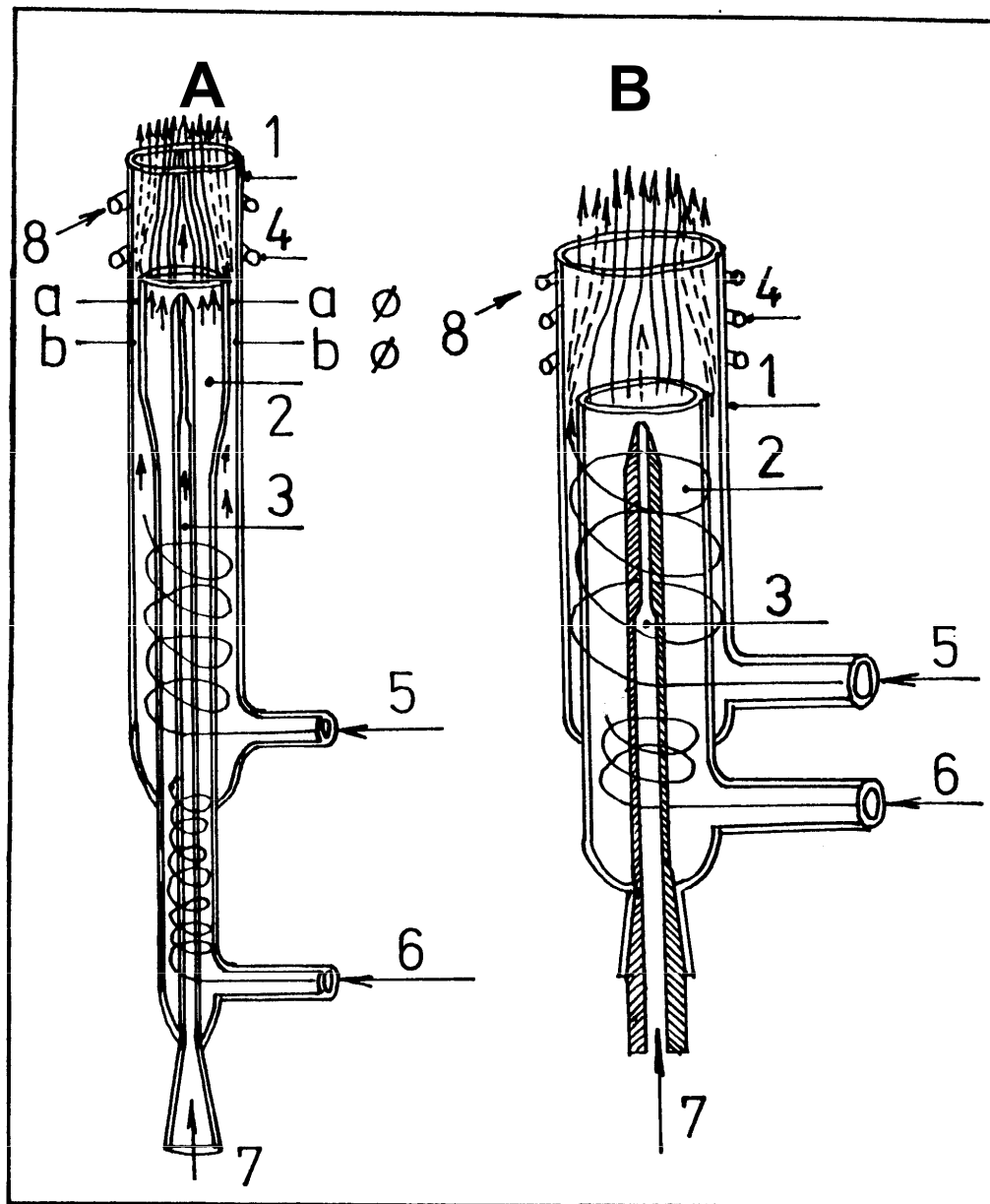


# ICP výboj – plazmová hlavice



12.3.2013

# Plazmová hlavice ICP



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

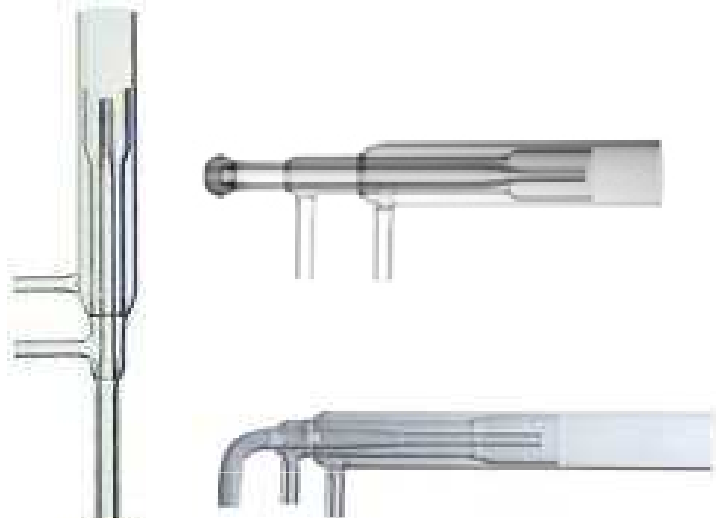
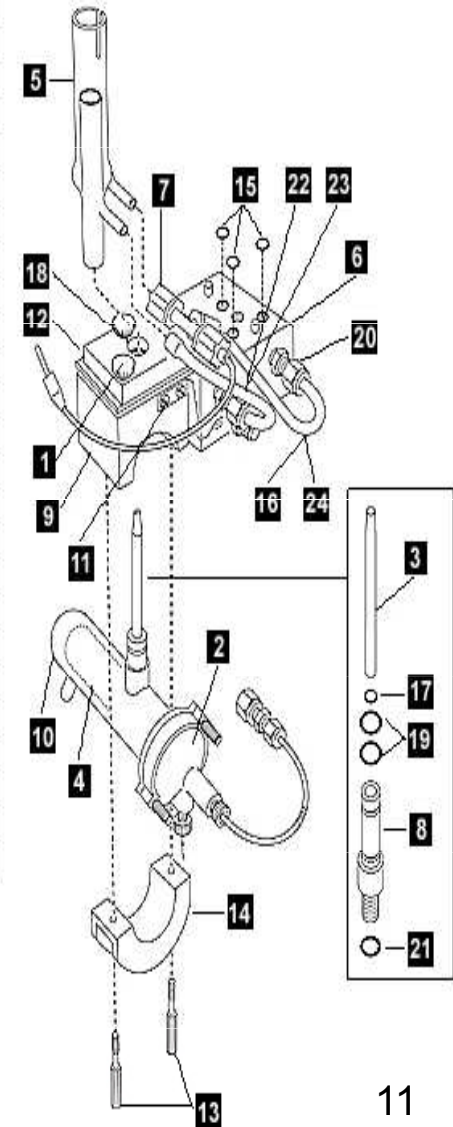
**Konfigurační faktor plazmové hlavice =  $a/b$** , kde  $a$  je vnější průměr prostřední trubice,  $b$  je vnitřní průměr vnější (plazmové) trubice.

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 N<sub>2</sub>), 6 – plazmový (5-10 l/min Ar), 7 – nosný (1-3 l/min Ar); 4 – indukční cívka, 5 – chladicí voda.**

# Plazmová hlavice ICP



Radial Torch and Mount Assembly		
1	N0580534	Thumbscrew #10
2	N0680503	Crossflow End Cap Assembly
3	N0582184	Torch Injector - Alumina
4	N0582258	Inner Spray Chamber
5	N0690568	Quartz Torch
6	N0690593	Adjustable Mount Assembly
7	N0690607	RF Ignitor Cable Assembly
8	N0695214	Fitting - Injector to Chamber
9	N0695220	Support Torch
10	N0695222	Outer Spray Chamber
11	N0695225	Adjustable Mount Pointer
12	N0695238	Clamp Plate
13	N0581558	Screw, Knurled
14	N0581793	Clamp Bracket
15	00473194	O-Ring
16	02506516	Clear Tygon Tubing
17	09902207	O-Ring
18	09902155	O-Ring
19	09902247	O-Ring
20	09903094	Insert
21	09902015	O-Ring
22	02506517	Polyethylene Tube
23	09920118	Insert 1/4in. o.d. 3/16in. i.d.
24	09940438	Marker - Plasma



12.3.2013

11

# 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.

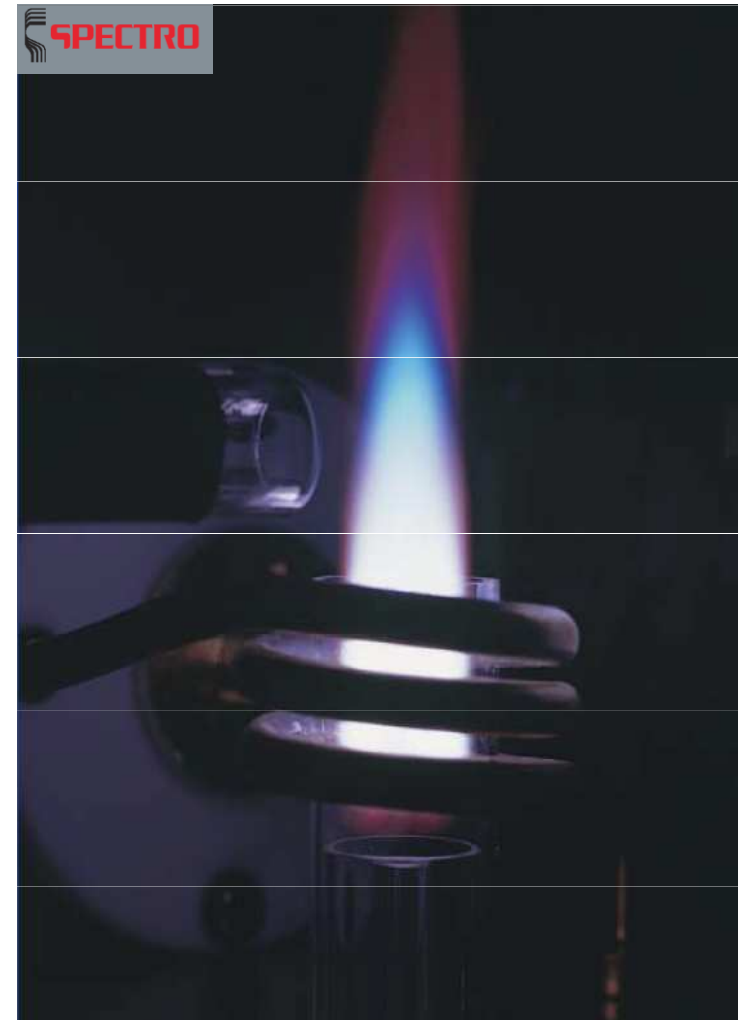
# Plazmová hlavice s indukční cívkou



Cívka **Perkin-Elmer**, OPTIMA, zlacená



Cívka **Perkin-Elmer**, OPTIMA



# 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

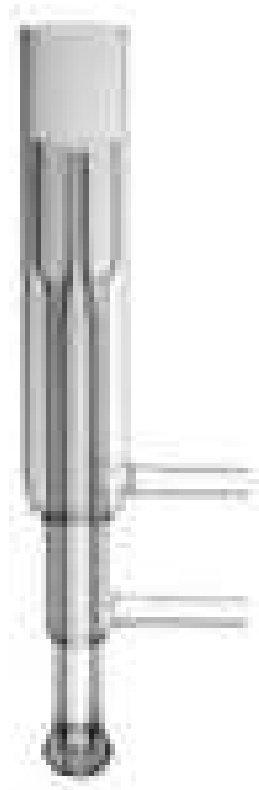
- Plazmové hlavice jsou konstruovány jako:
  - kompaktní, kdy všechny tři trubice tvoří pevný celek,
  - rozebíratelné, kdy jednotlivé trubice jsou samostatně fixovány v plastovém nebo keramickém bloku opatřeném přívody argonu,
  - kombinované, kdy prostřední a vnější trubice tvoří celek a injektor je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

# Plazmová hlavice ICP

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



# Kompaktní plazmové hlavice



**Perkin Elmer PE 5500**

**Spectro EOP; 2,5 mm injektor**

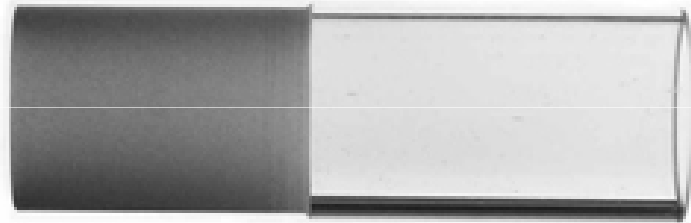


**Varian Vista AX, pro vysoký obsah TDS, injektor 2,3 mm**



# Rozebíratelné plazmové hlavice (Jobin-Yvon)

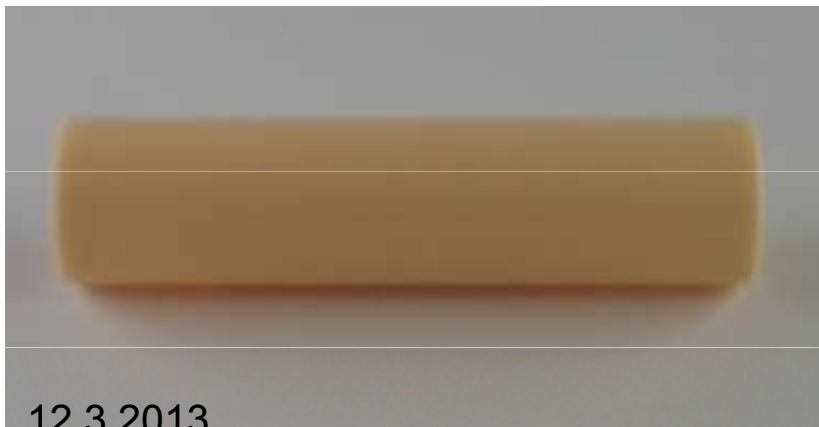
Vnější plazmová trubice, křemen



Prostřední plazmová trubice, křemen



Prostřední plazmová trubice, korund



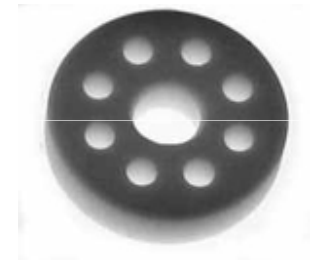
12.3.2013



„límeč“  
na vnější tr.



Fixace  
polohy  
trubic



Centrování  
injektoru

Injektor křemenný, 2,5 mm



Injektor korundový, 2,5 mm

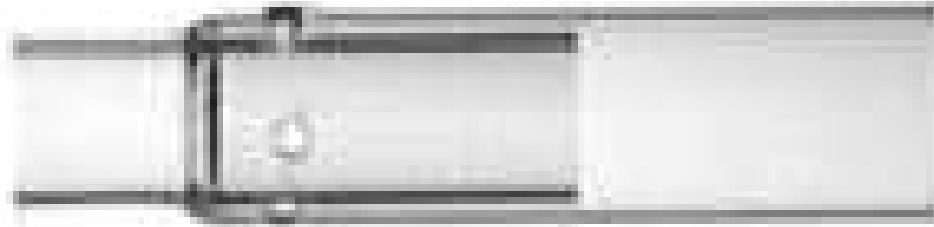


„Sheath gas“  
stínící Ar  
18

# Kombinované plazmové hlavice



**Varian Vista AX**



**Spectro EOP**



**Perkin-Elmer**

Plasma 40

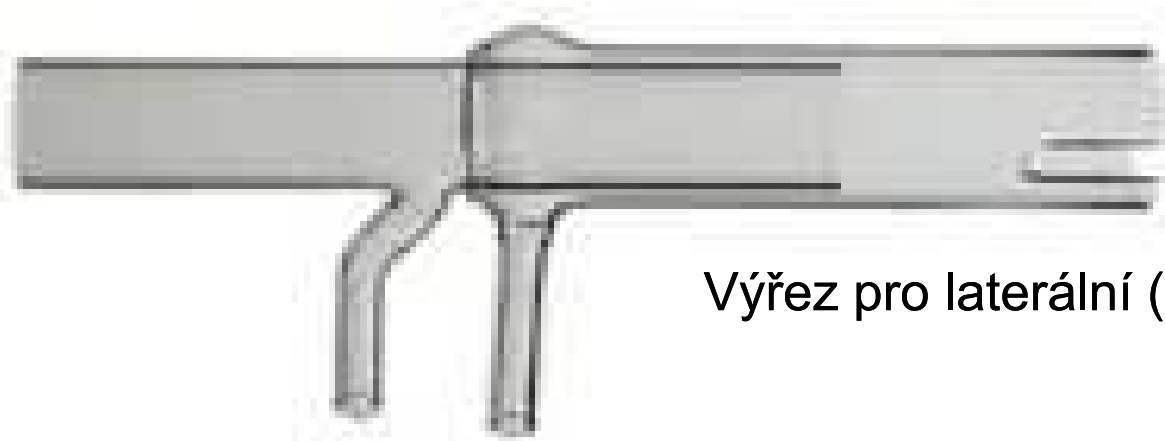
12.3.2013



**Perkin-Elmer Optima 3000<sup>19</sup>**

# Kombinované plazmové hlavice

**Perkin-Elmer Optima 3000 DV**



Výřez pro laterální (radiální) pozorování



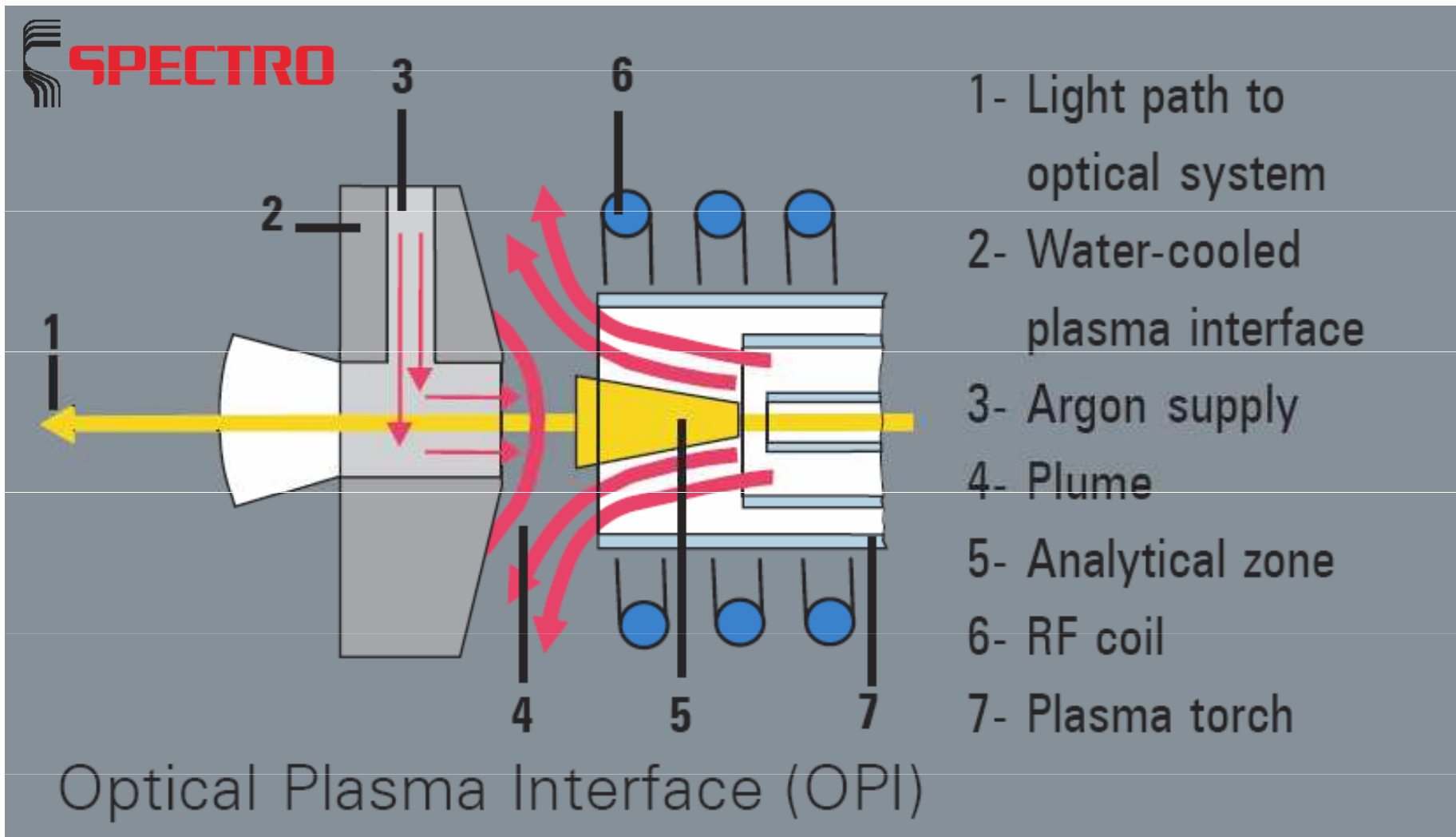
# Plazmová hlavice ICP

- 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)

# Axiální pozorování



# Plazmová hlavice

- Čištění plazmové hlavice - provádí se nejlépe každodenně:
  - minimalizuje se kontaminace,
  - prodlužuje se životnost hlavice.
- Čisticí lázně
  - $\text{HNO}_3$  zředěná 1:1,
  - směs  $\text{HNO}_3$  +  $\text{HCl}$  v poměru 1:1,
  - $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  pro odstranění zbytků organiky (tuky).
  - Pro čištění plazmové hlavice je možno použít ultrazvukovou lázeň



# 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

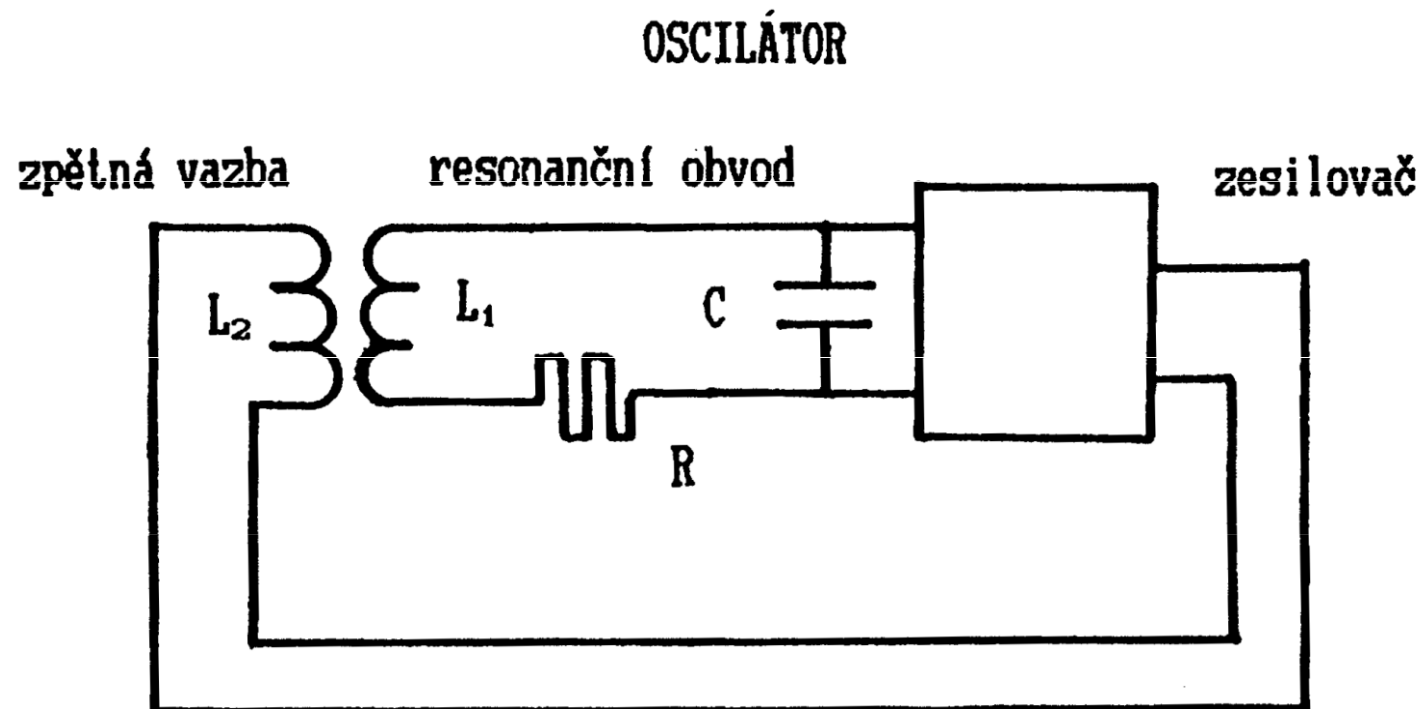
Generátory ICP (1-2 kW) pracují na kmitočtech vyhrazených pro průmyslové použití v pásmech 27, 36, 40, 50 a 64 MHz.

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

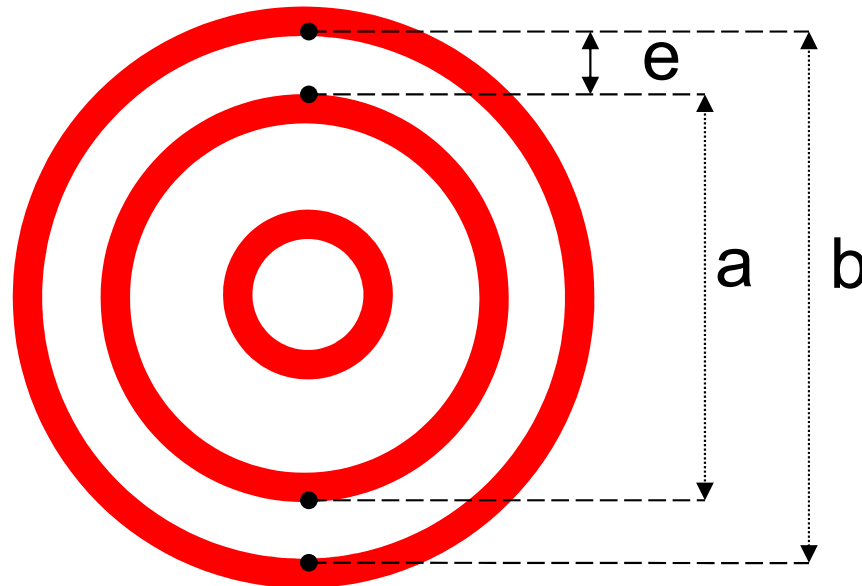
- Pro udržení stabilního výboje je třeba, aby vnější plazmový plyn dosahoval při daném příkonu do plazmatu alespoň určité
  - minimální lineární rychlosti proudění  $v_c$  (kritická rychlost). Průtok  $F_p$  plazmového plynu je potom určen vztahem

$$F_p = v_c S_p$$

kde  $S_p$  je průřez, kterým proudí vnější plazmový plyn (plocha mezikružjí 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.



# 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

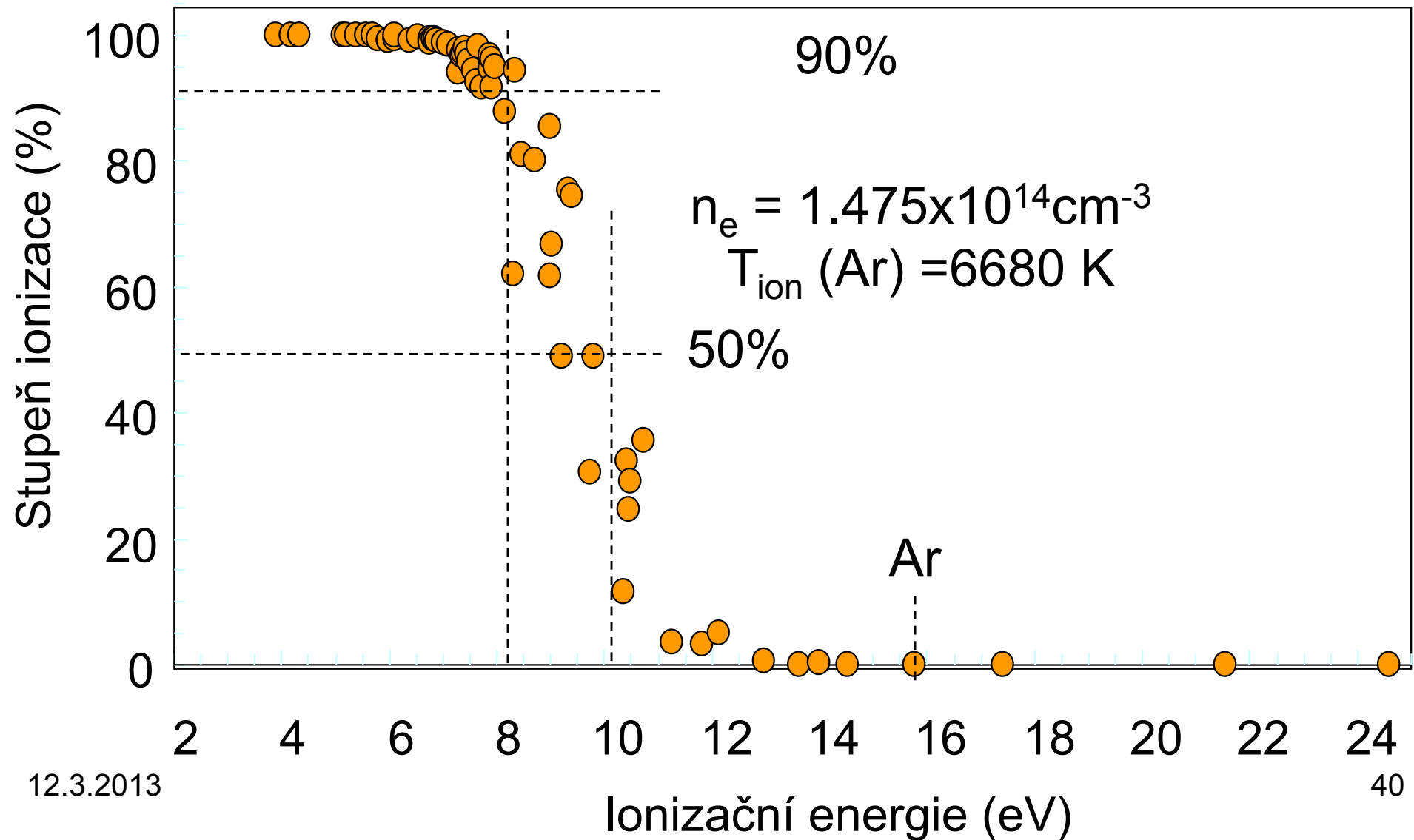
- Helium je zajímavé díky
  - nejvyšší 1. ionizační energii (24,6 eV) ☺
  - vysoké tepelné vodivosti (140,5 mW. m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> při 293 K) ☺.
- Helium přináší vysoké provozní náklady ☹
- Argon představuje kompromis z hlediska
  - fyzikálních vlastností
  - ceny

# 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<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> 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<sup>-3</sup> v tzv. analytické zóně
- × plamen ( $10^{14}$ - $10^{17}$ m<sup>-3</sup>)
- 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
$$Ar^+ + e^- \rightarrow Ar^0 + h\nu_{cont}$$

# 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  $v$  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.<sup>47</sup>

# 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*

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

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 prstenec, 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



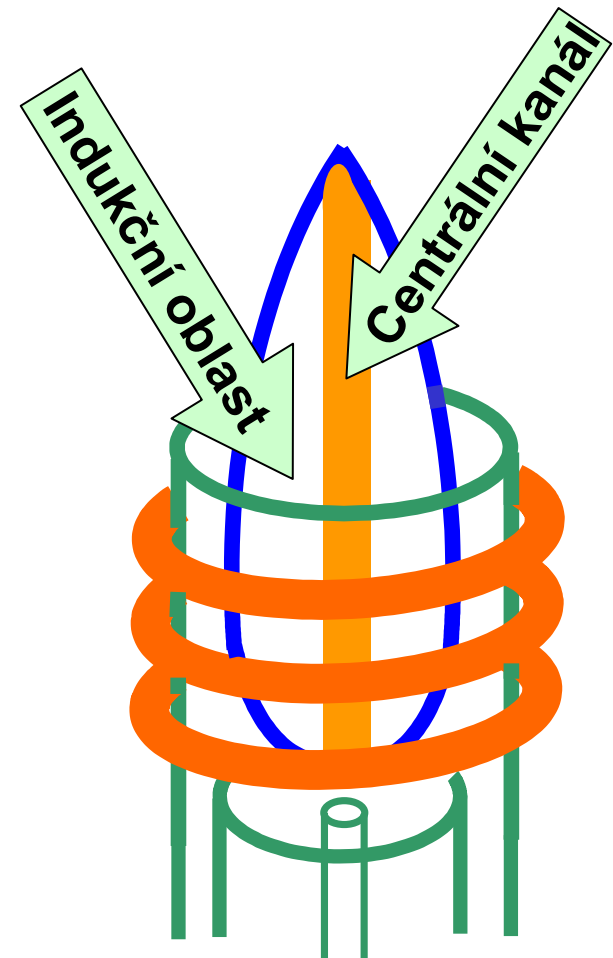
- excitované atomy v kanálu nejsou obklopeny atomy v nižších energetických stavech



- v indukční oblasti je minimální samoabsorpce (nebo s. nenastává)



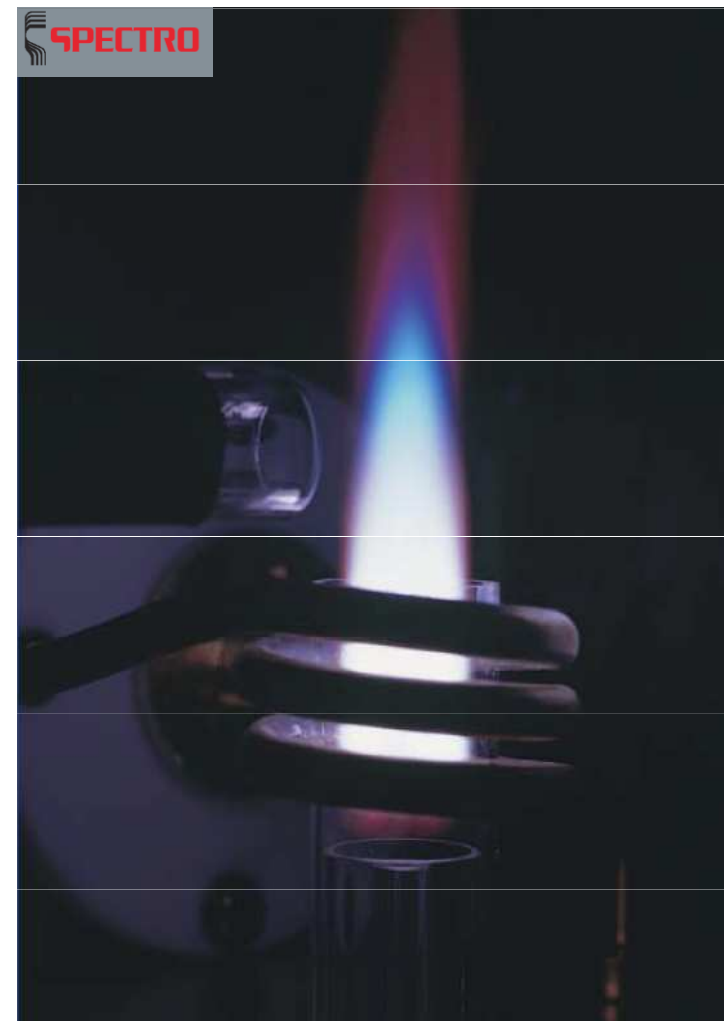
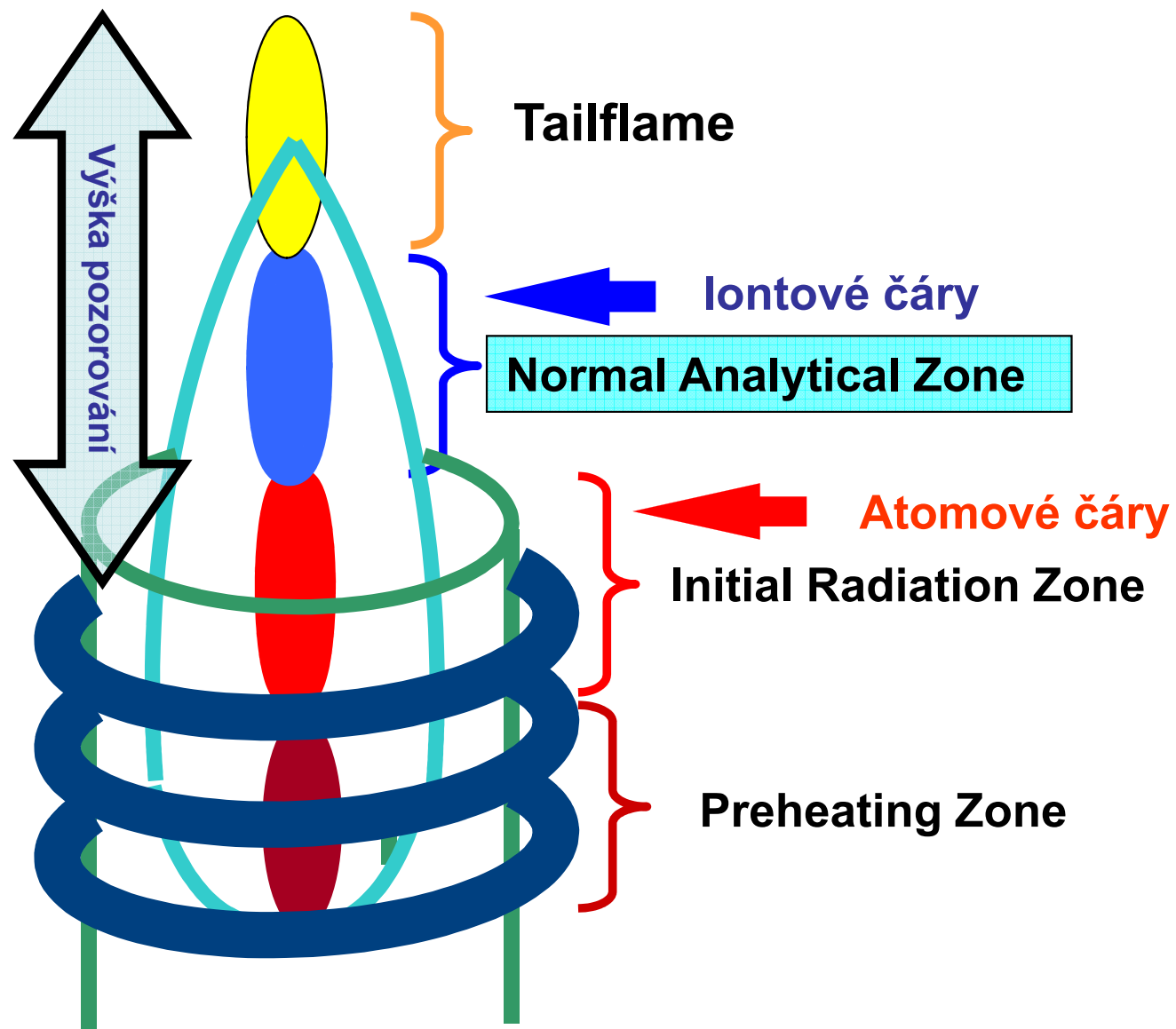
- linearita kalibračních závislostí je 5-6 řádů



# Fyzikální vlastnosti ICP

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

# Laterální pozorování

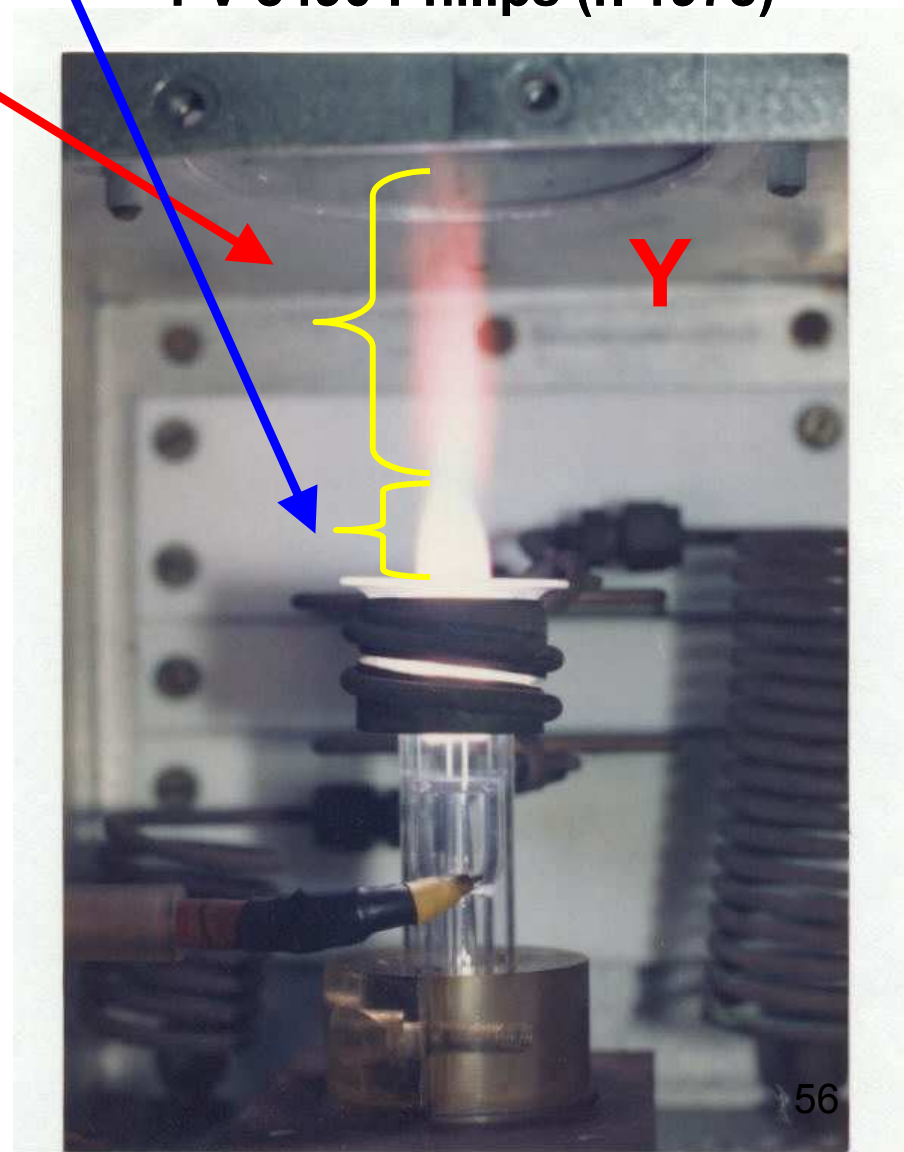
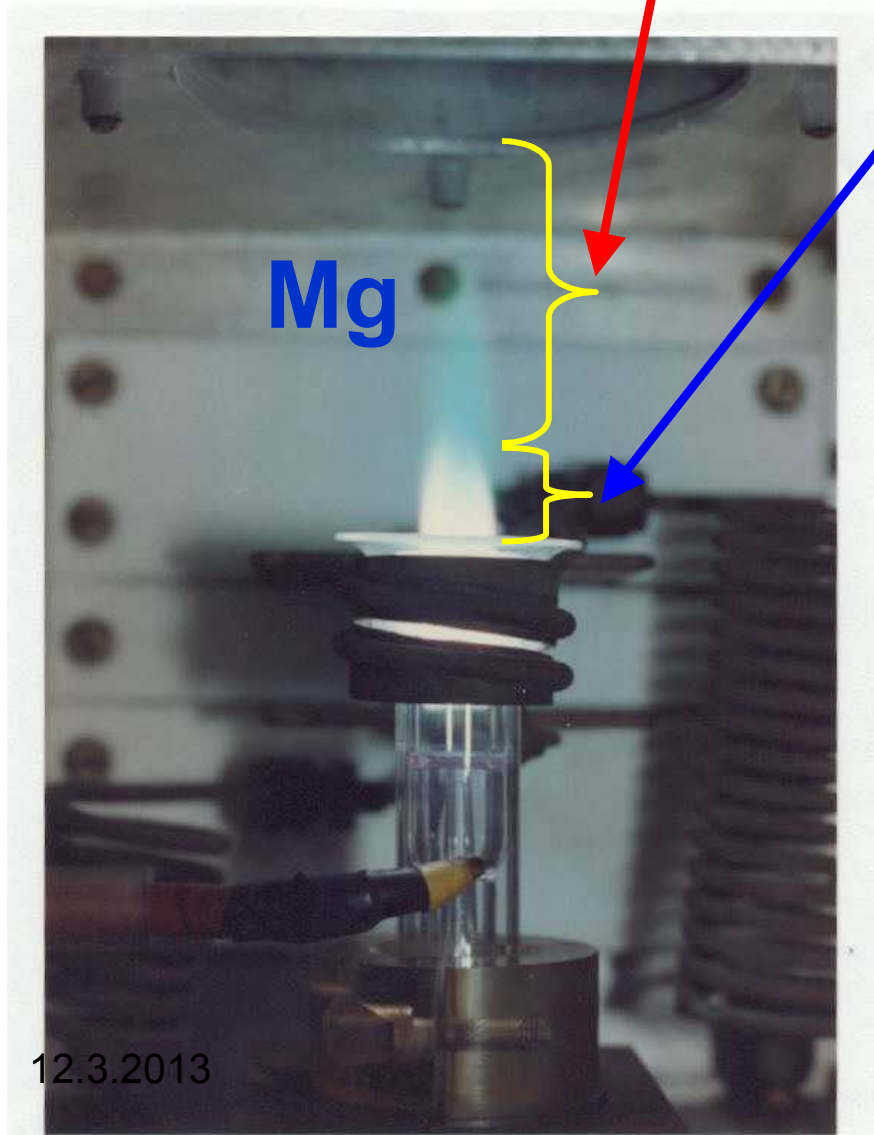


# ICP hlavice, výboj

Chvost výboje

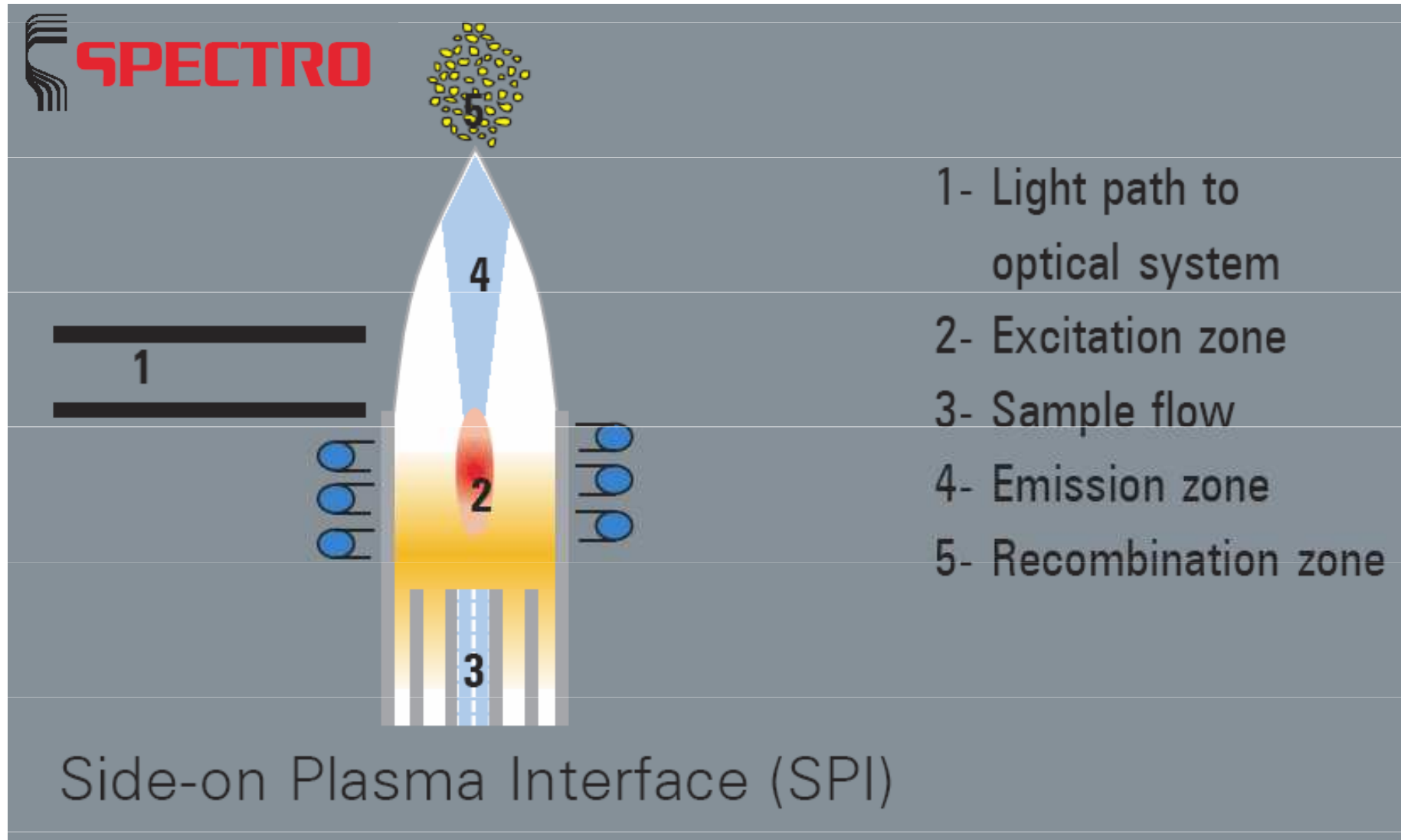
Analytická zóna

PV 8490 Philips (r. 1978)





# Laterální (radiální) pozorování

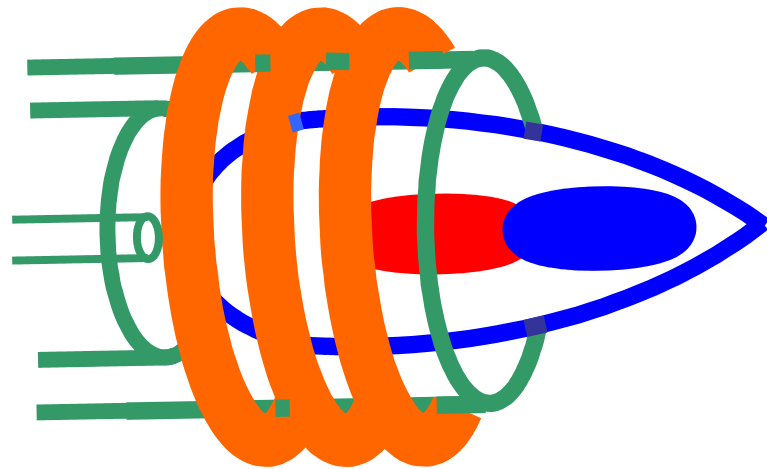


# Axiální pozorování

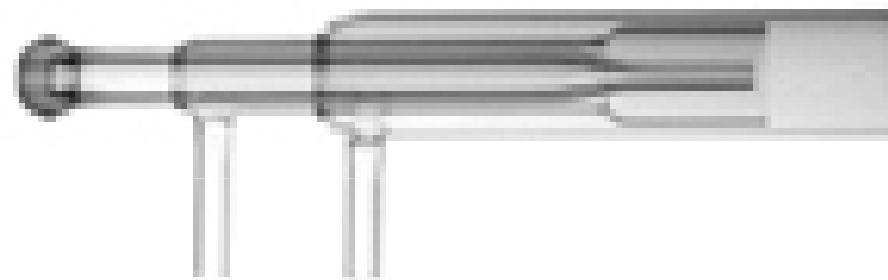
Delší optická dráha



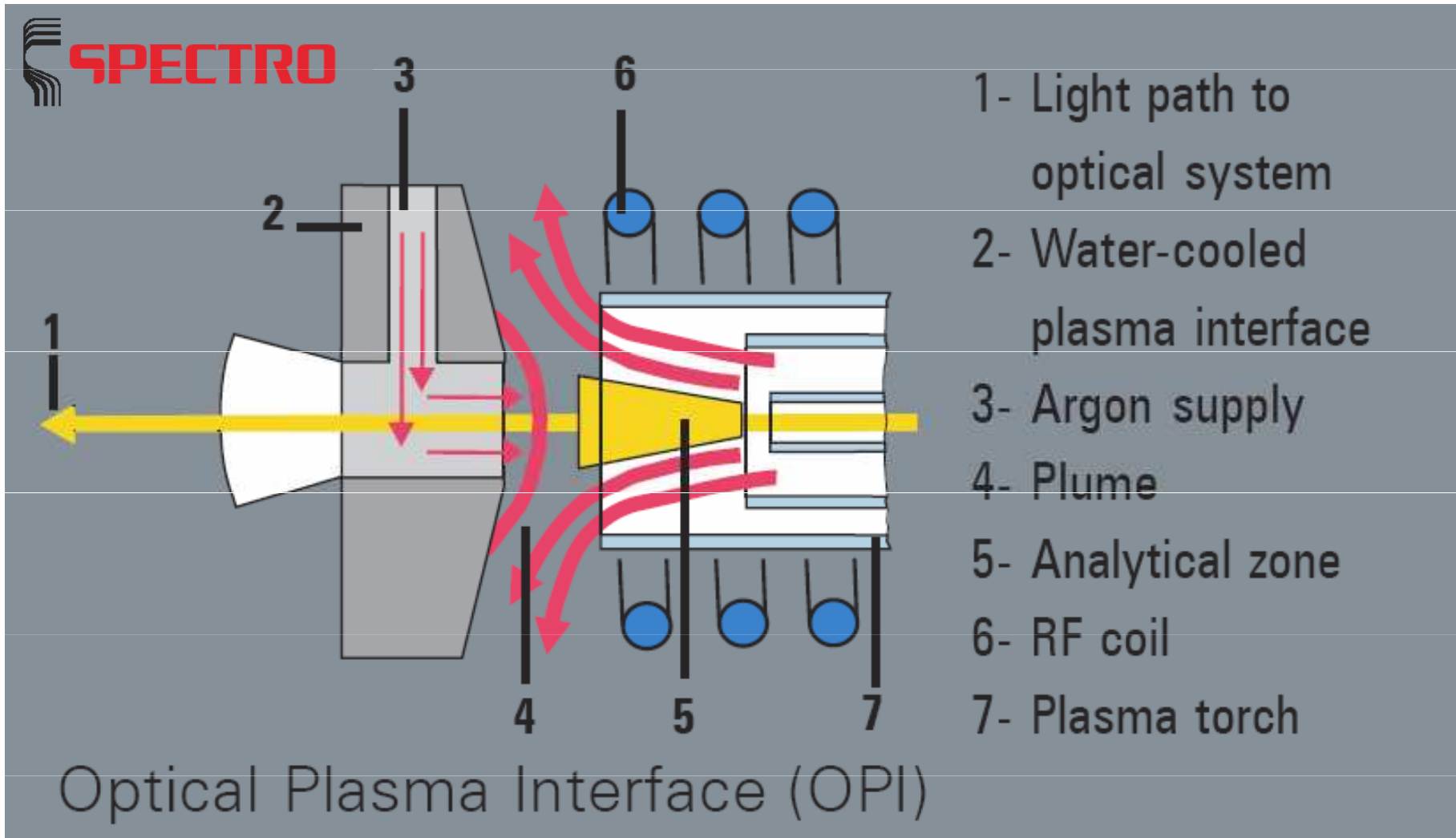
3-10x lepší meze detekce



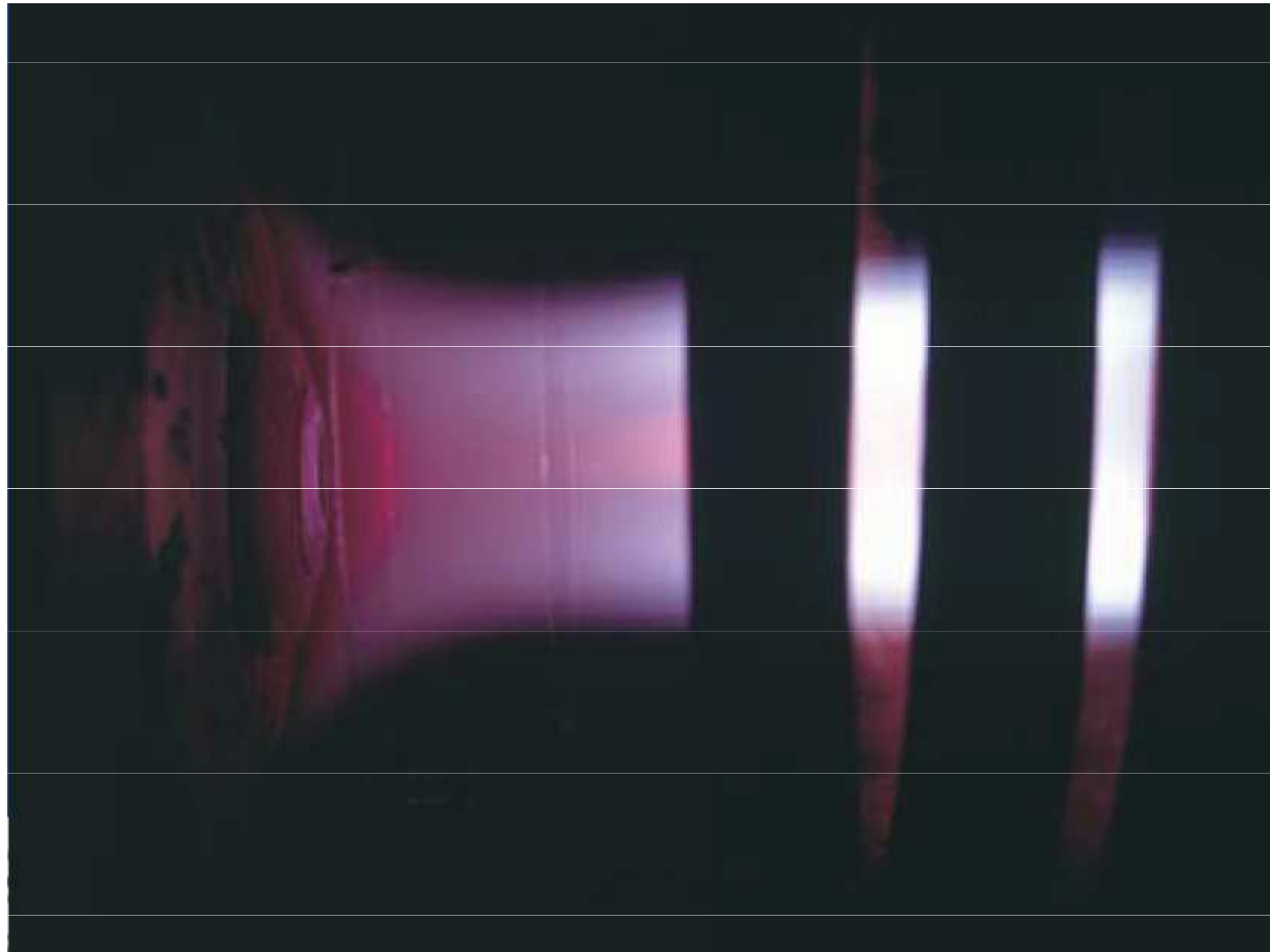
Záření do spektrometru



# Axiální pozorování



# Axiální pozorování



# 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

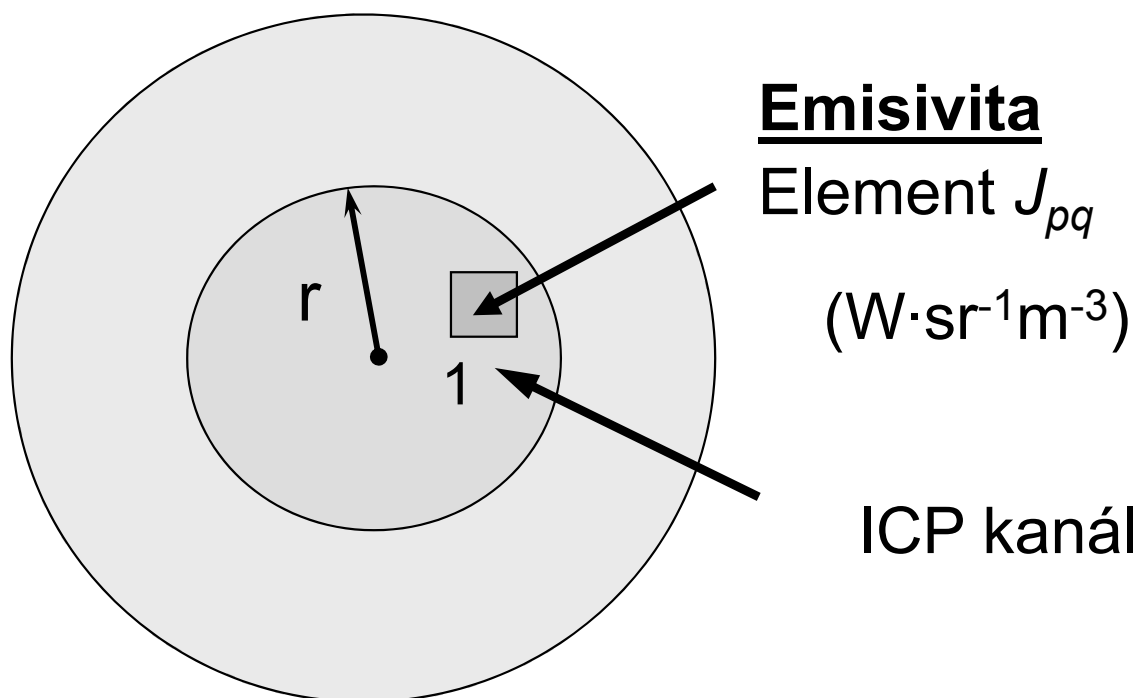
Energie [J] emitovaná excitovanými atomy nebo ionty při přechodu z horního stavu  $p$  na dolní hladinu  $q$  za jednotku času [s] z jednotkového objemu [m<sup>3</sup>] do jednotkového prostorového úhlu [sr] je emisivita [W sr<sup>-1</sup>m<sup>-3</sup>]

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

kde  $\nu_{pq}$  a  $\lambda_{pq}$  jsou frekvence a vlnová délka,  $4\pi$  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<sup>-3</sup>],  $h$  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 [ $\text{m}^3$ ] za jednotku času [s] do jednotkového prostorového úhlu [sr] při přechodu z horní hladiny přechodu  $p$  na dolní hladinu  $q$ .

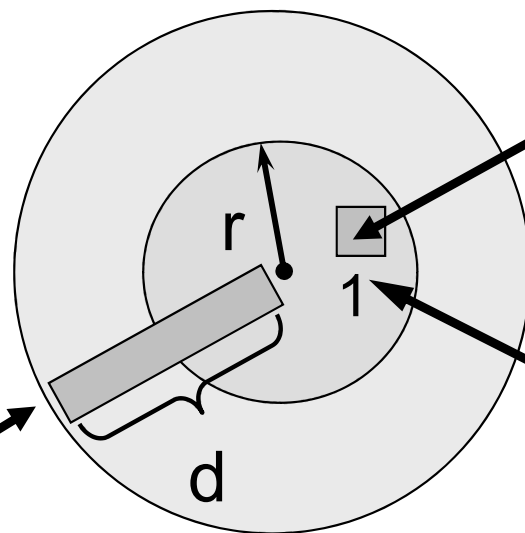


# Prostorové rozdělení emise v ICP

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

$d$  – 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.

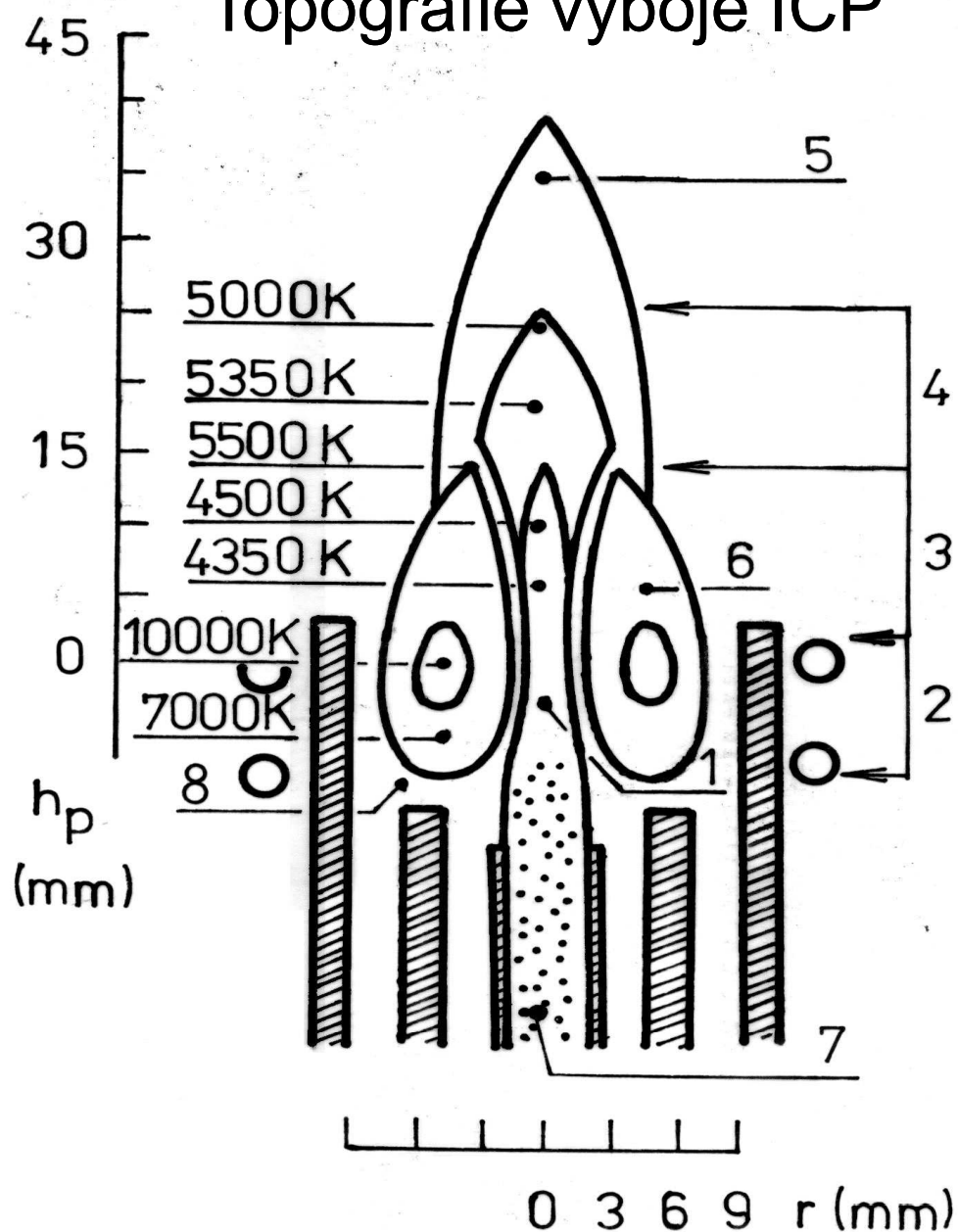
# Prostorové rozdělení emise v ICP

- 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  $E_i$ ,  $E_{i+1}$  a excitační energie  $E_{exc}$  prvků a přechodů

# 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“

## Topografie výboje ICP

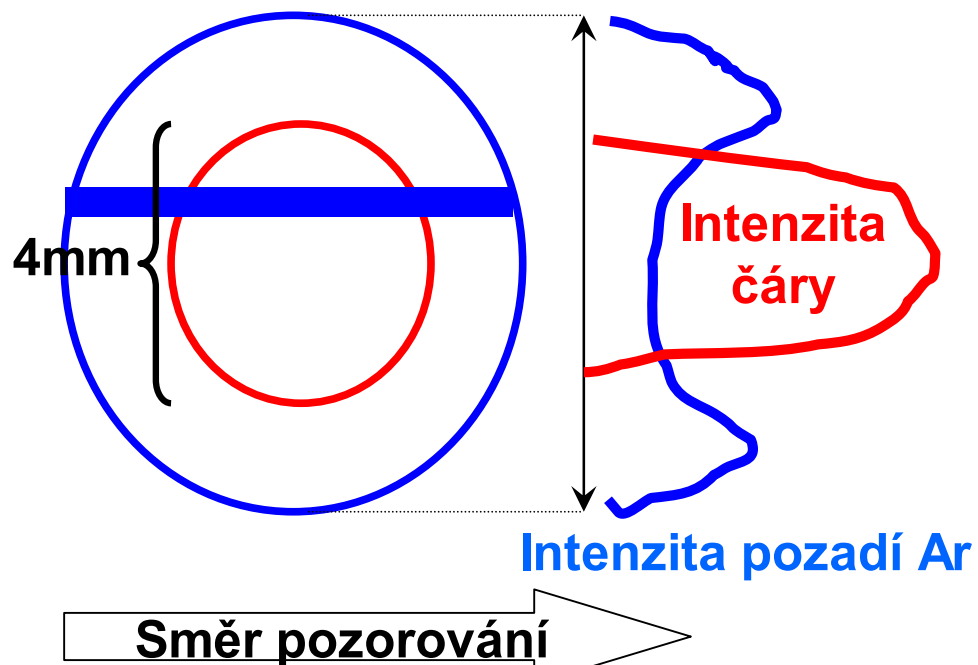


- 1 analytický kanál
  - 2 přehřívací zóna
  - 3 počáteční zářivá zóna
  - 4 analytická zóna
  - 5 chvost výboje
  - 6 indukční zóna – annulus
  - 7 aerosol
  - 8 základna výboje
- $h_p$  výška pozorování  
 $r$  vzdálenost od osy výboje

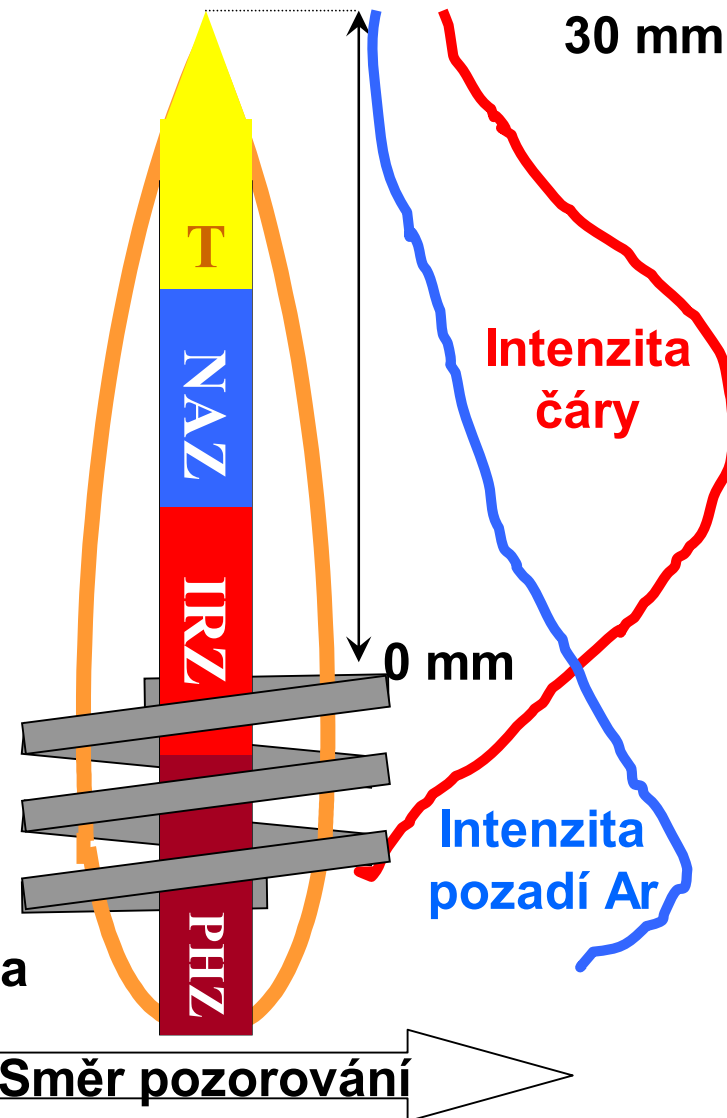
# Prostorové rozdělení emise v ICP

## LATERÁLNÍ POZOROVÁNÍ

Laterální rozdělení intenzity

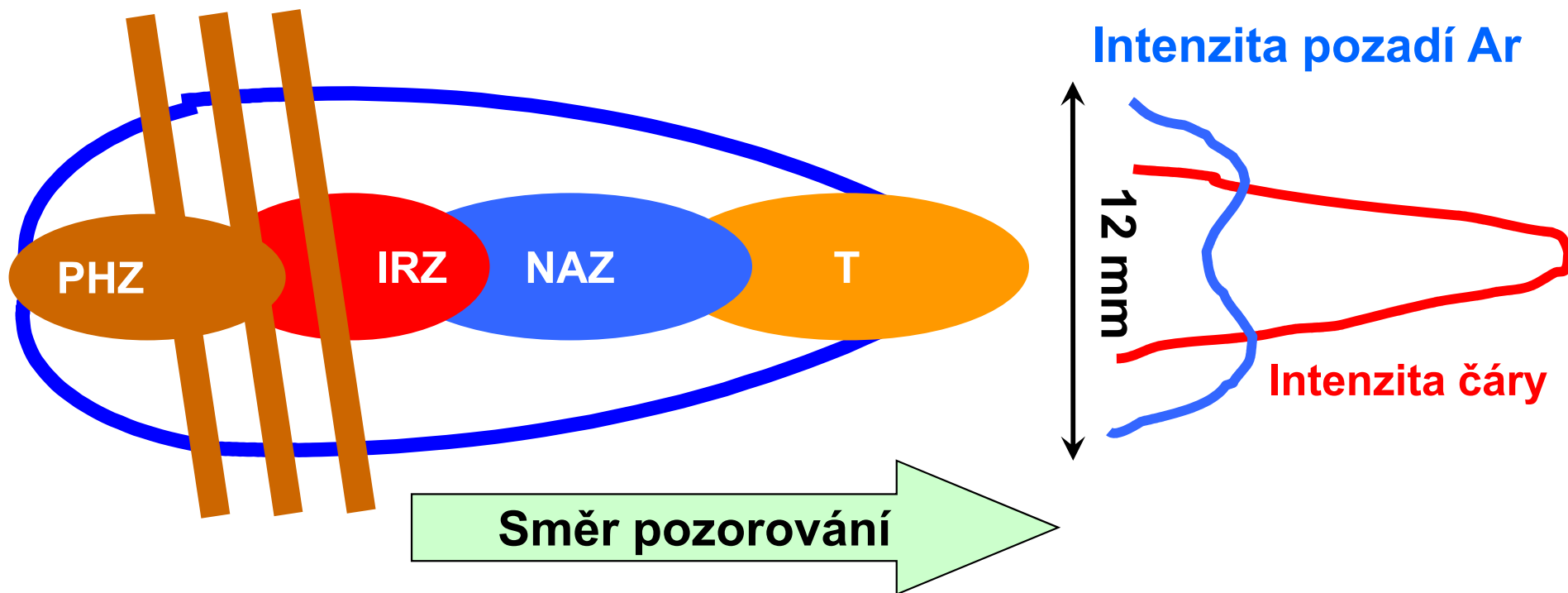


Axiální rozdělení intenzity



# 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  $\lambda_{pq}$ ,
  - 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

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

# 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  $\nu_L$

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

a exponenciálně klesá pro frekvence vyšší než  $\nu_L$  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**

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

$\text{Ca}^+/\text{Ca}^*$ : > 302 nm, 202 nm;

$\text{Mg}^+/\text{Mg}^*$ : 257-274 nm, <255nm, <162 nm;  $\text{Al}^+/\text{Al}^*$ : 210 nm

- **Molekulová pásová emise**

Stabilní oxidy nad/pod NAZ;

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

NO (200-280 nm); C<sub>2</sub>, 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**


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

# Vzdálená UV oblast spektra ICP

**Red:** Best SBR for lines < 180 nm  
**Blue:** Best SBR for lines from 180 -200 nm  
**Black:** Best SBR for lines > 200 nm

**Green:** Non ICP element

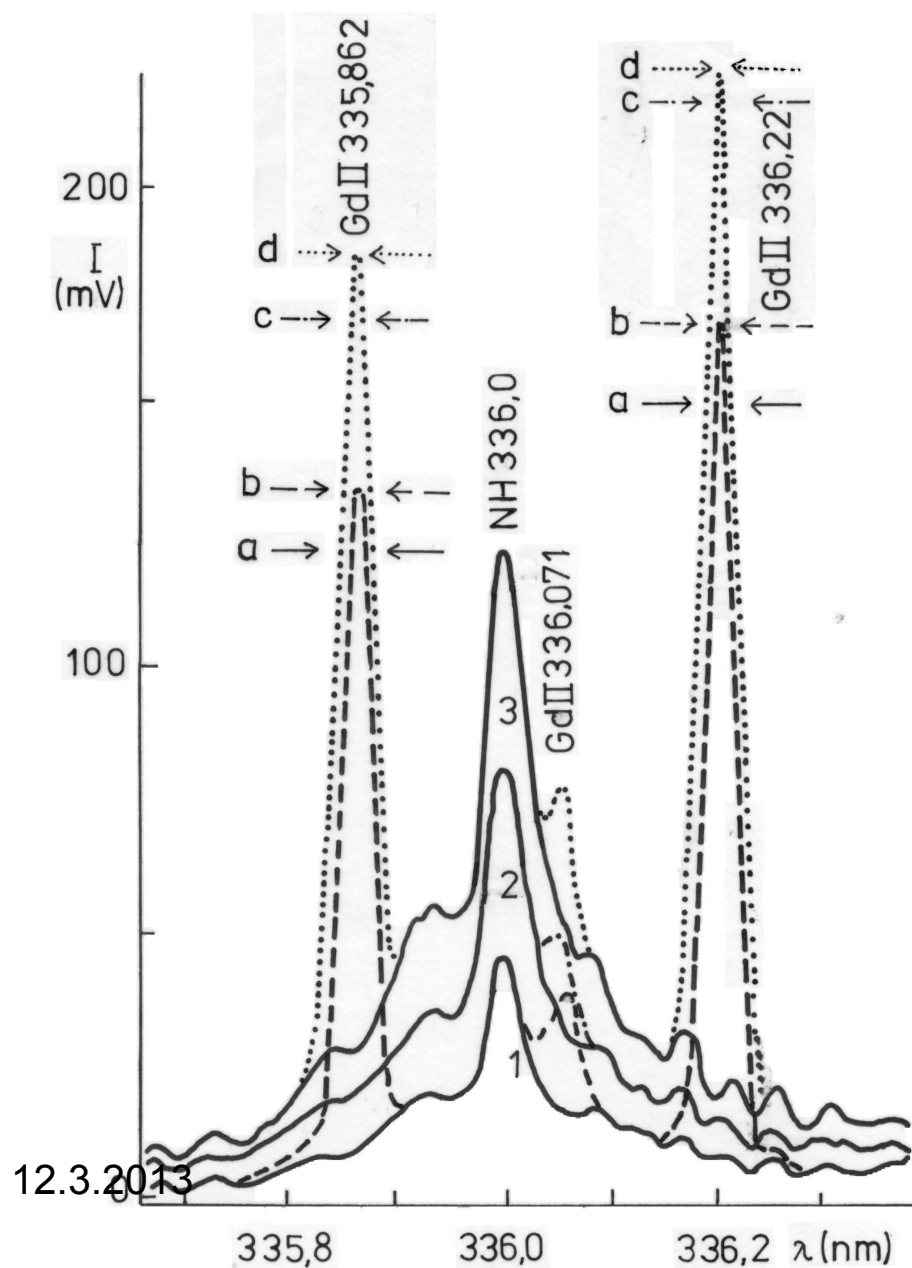
SBR: Signal to Background Ratio



						He
	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	Ne
	136.246	193.091	149.262	130.485		
<b>X</b> — Element	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	Ar
123.456 — Wavelength (nm)	167.078	152.672	177.495	180.731	134.724	
	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	Kr
	141.444	164.917	189.042	196.069	154.065	
	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	Xe
	158.583	147.415	156.548	170.000	142.549	
<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	
177.709	174.047	184.95	190.864	168.215	153.317	

Periodic table of the elements with sensitive emission lines in the VUV range below 180 nm.

# Pás NH 336 nm



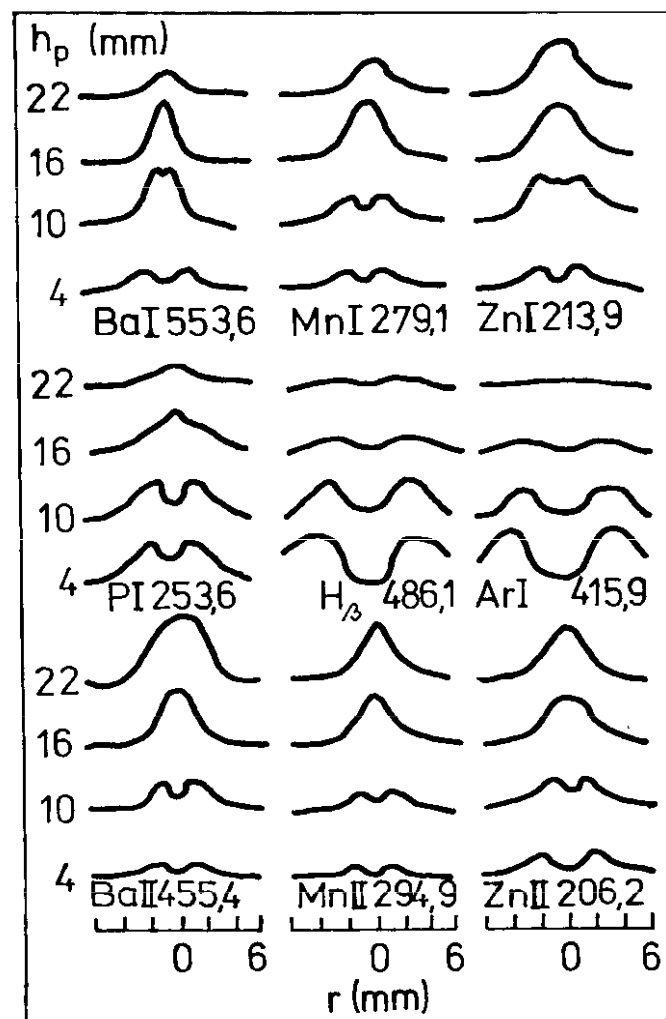
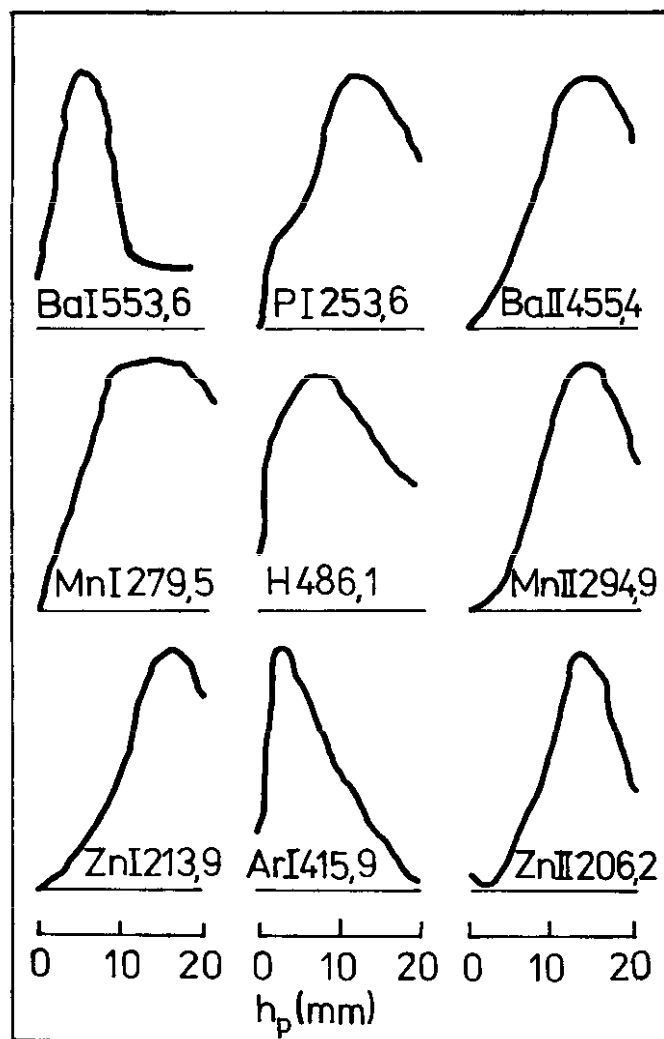
Vliv odsínění zobrazení periferní oblasti výboje na mřížku na pozorovanou emisi molekulového pásu z atmosféry.

- 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



# 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

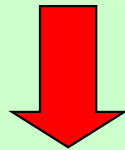
- $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^* + h\nu_{\text{cont}}$
- Maximální intenzita Ar kontinua je při 450 nm.
- Excitované atomy argonu podléhají zářivé deexcitaci
- $\text{Ar}^*_{(2)} \rightarrow \text{Ar}^*_{(1)} + h\nu_{\text{line2}}$
- $\text{Ar}^*_{(1)} \rightarrow \text{Ar}_{(0)} + h\nu_{\text{line1}}$
- kde  $\nu_{\text{cont}}$  a  $\nu_{\text{line}}$  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  $\text{X}^{+*}$  a  $\text{X}^+$



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  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}^*$ ,  $\text{Ar}^m \Rightarrow$  účinná ionizace / excitace ( $E_{i(\text{Ar})} = 15.8 \text{ eV}$ )
- Vysoká koncentrace elektronů  $10^{20}$ - $10^{21} \text{ m}^{-3}$  (0.1% ionizace Ar)  $\gg$  v plameni ( $10^{14}$ - $10^{17} \text{ m}^{-3}$ )  $\Rightarrow$  malý vliv ionizace osnovy vzorku na posun ionizačních rovnováh  $\Rightarrow$  absence ionizačních interferencí typických pro plamen nebo oblouk

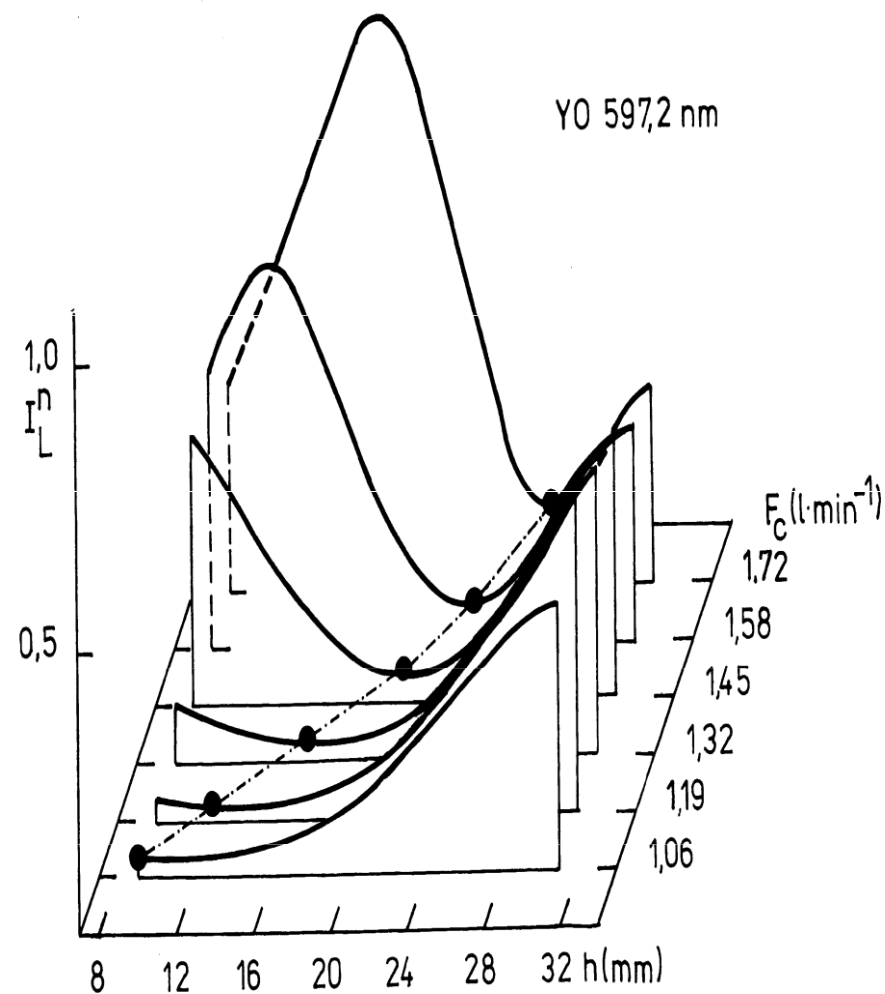
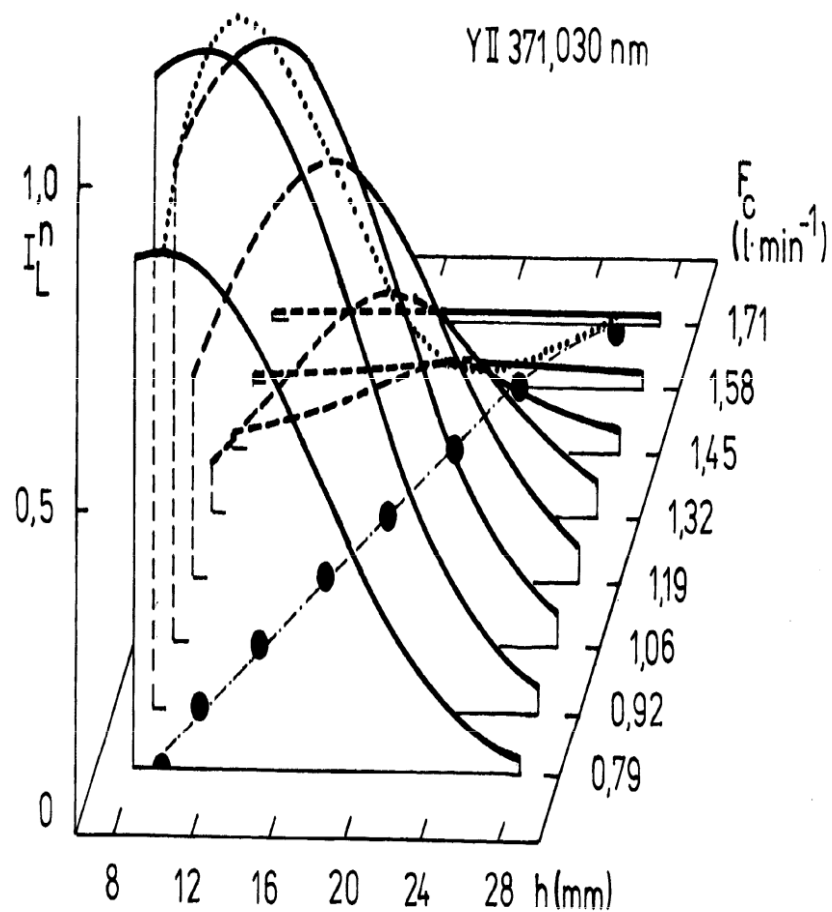
# Analytické vlastnosti ICP-AES

- 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 ( $\sim 1$  % 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

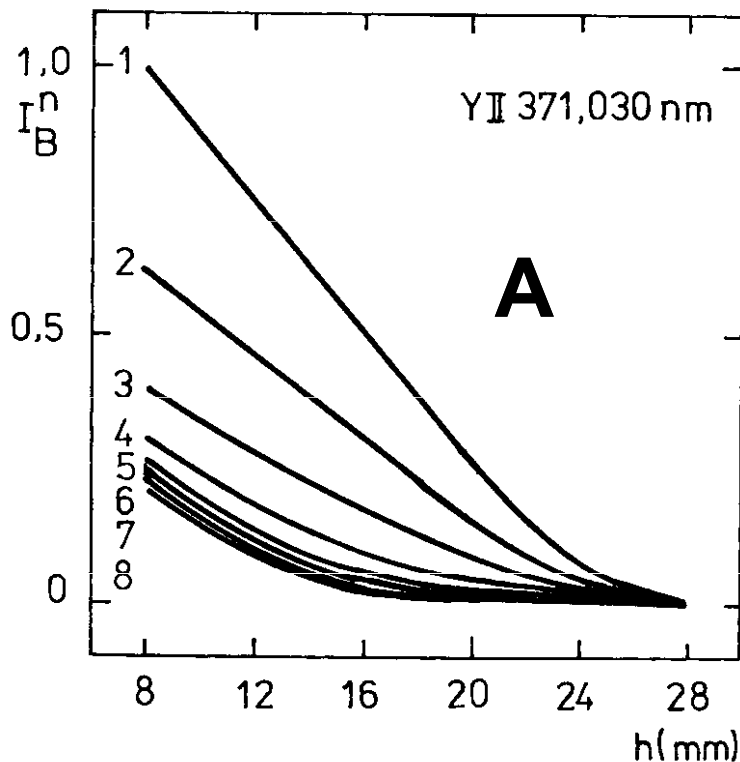
# Pracovní parametry zdroje ICP

- 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  $t_i$

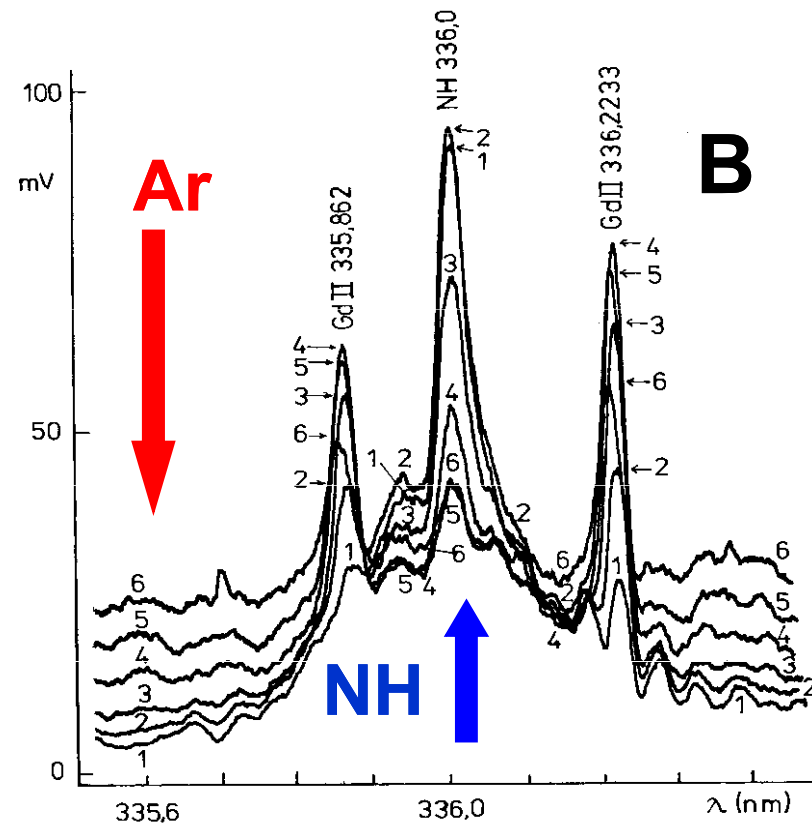
# Vliv výšky pozorování a průtoku nosného plynu na emisi „tvrdé“ čáry a molekulového pásu



# 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;

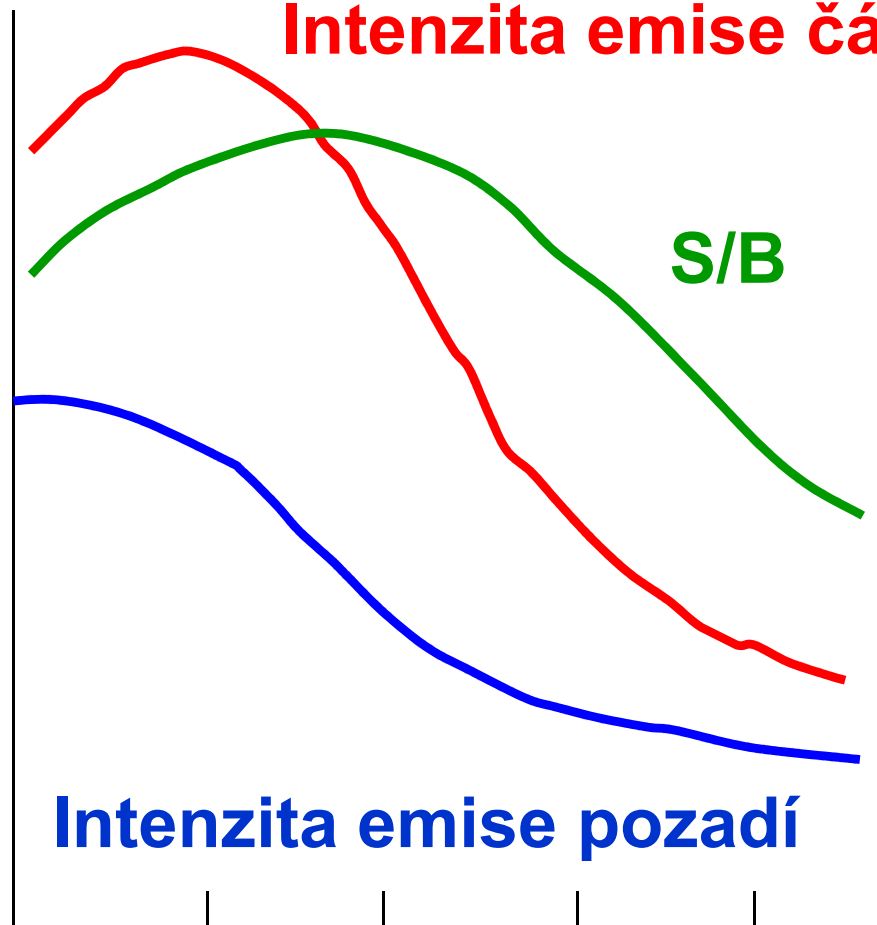
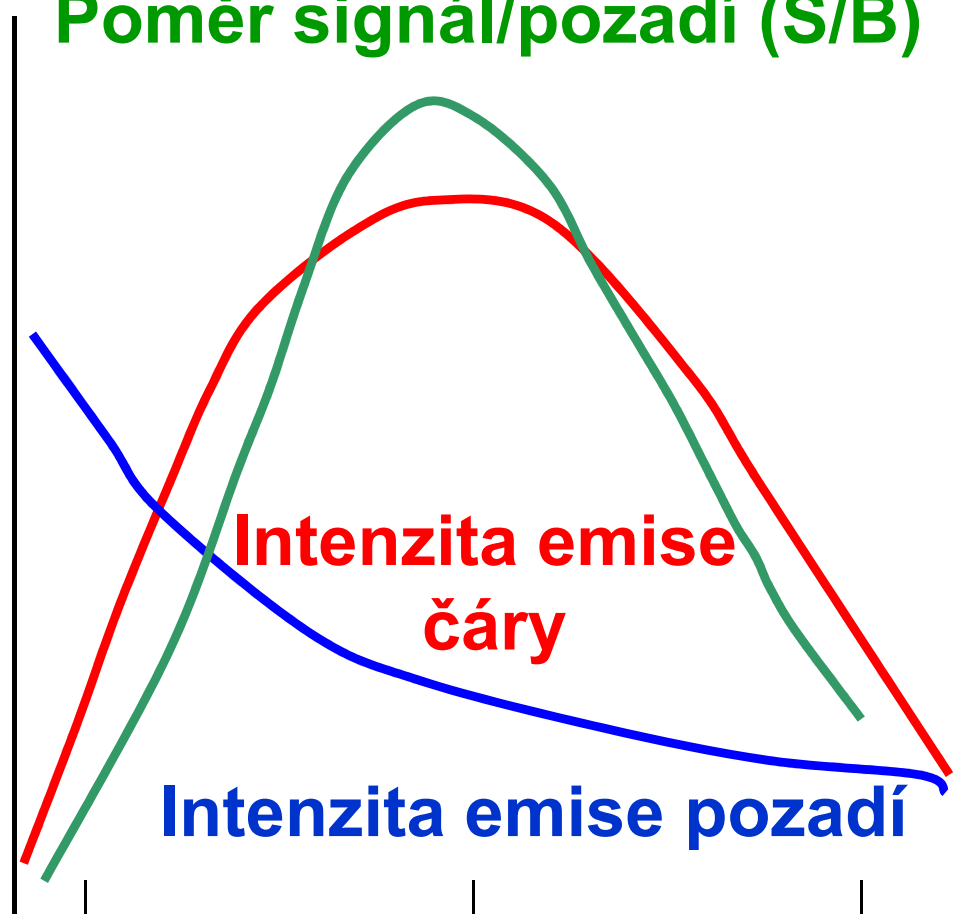


Pozadí čar Gd II 335,862 nm a Gd II 336,2233 nm tvořené emisí pásu NH 336,0 nm a spojitým rekombinačním zářením argonu, naměřené při různých výškách pozorování  $h$ ; křivka č. -  $h$  (mm): 1 - 28; 2 - 24; 3 - 20; 4 - 16; 5 - 12; 6 - 8;  $P = 1,1$  kW, průtoky plynů (l/min Ar)  $F_c = 1,06$ ;  $F_a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



0.4

0.8

1.2

5

10

15

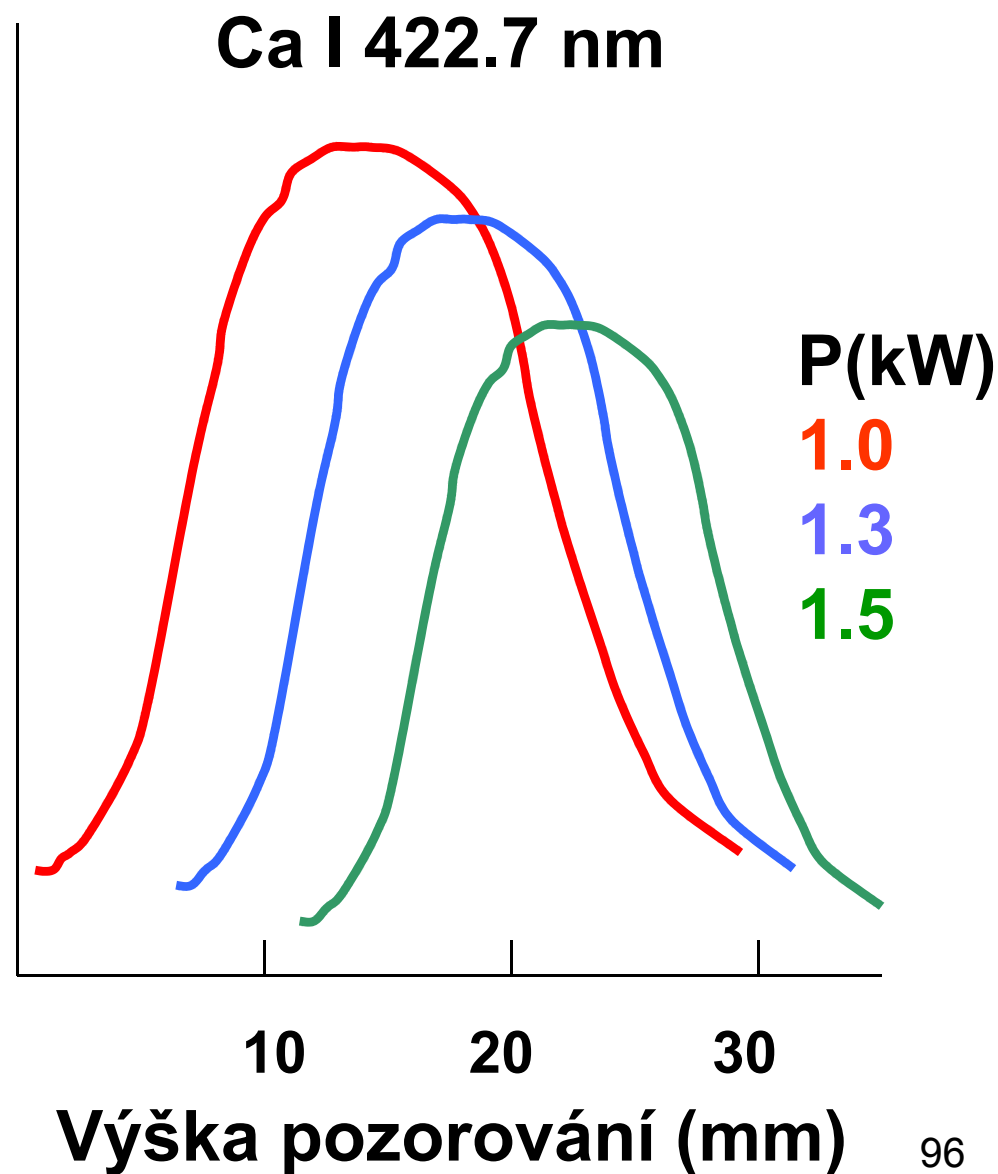
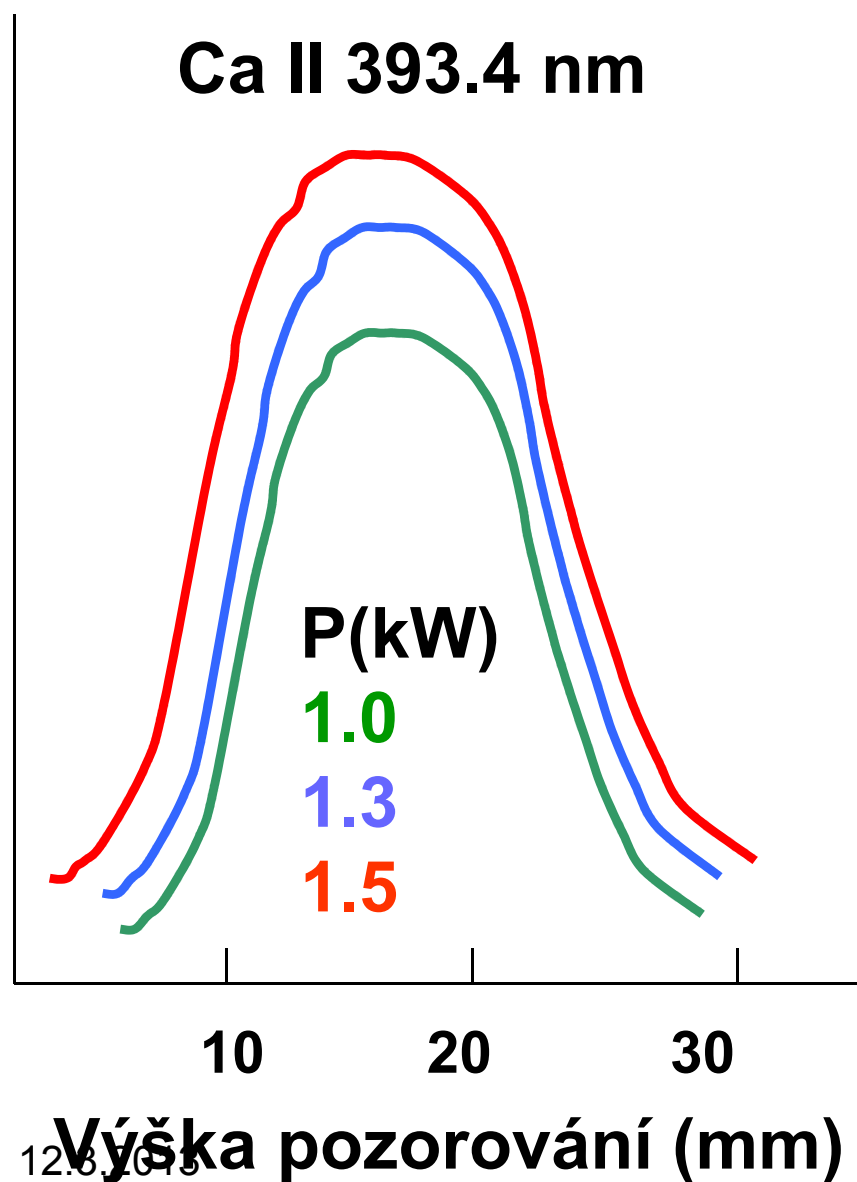
20

12.3.2013

$F_c$  (L/min)

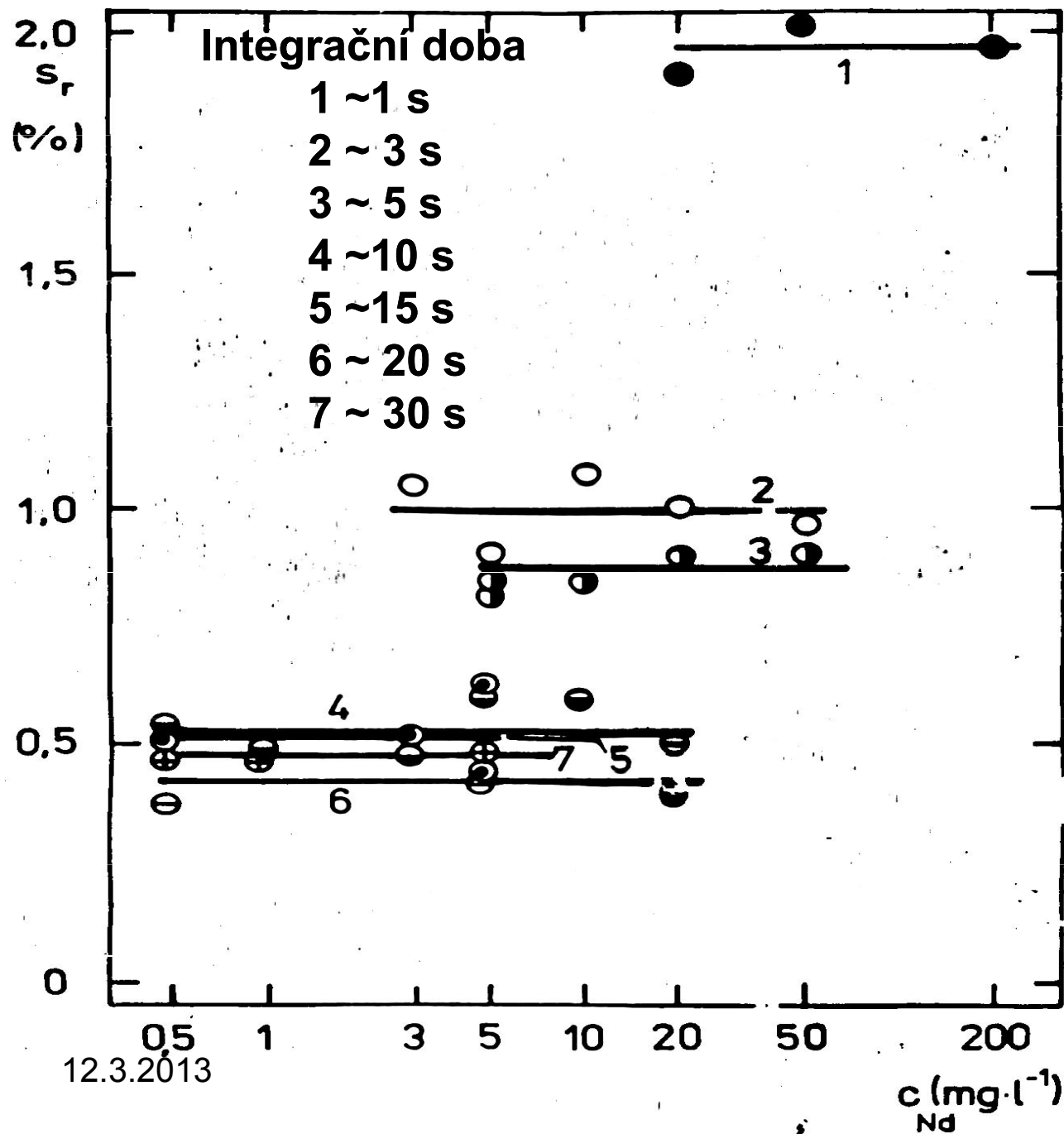
Výška pozorování (mm)<sub>95</sub>

# Vliv příkonu a výšky pozorování na emisi atomové a iontové čáry



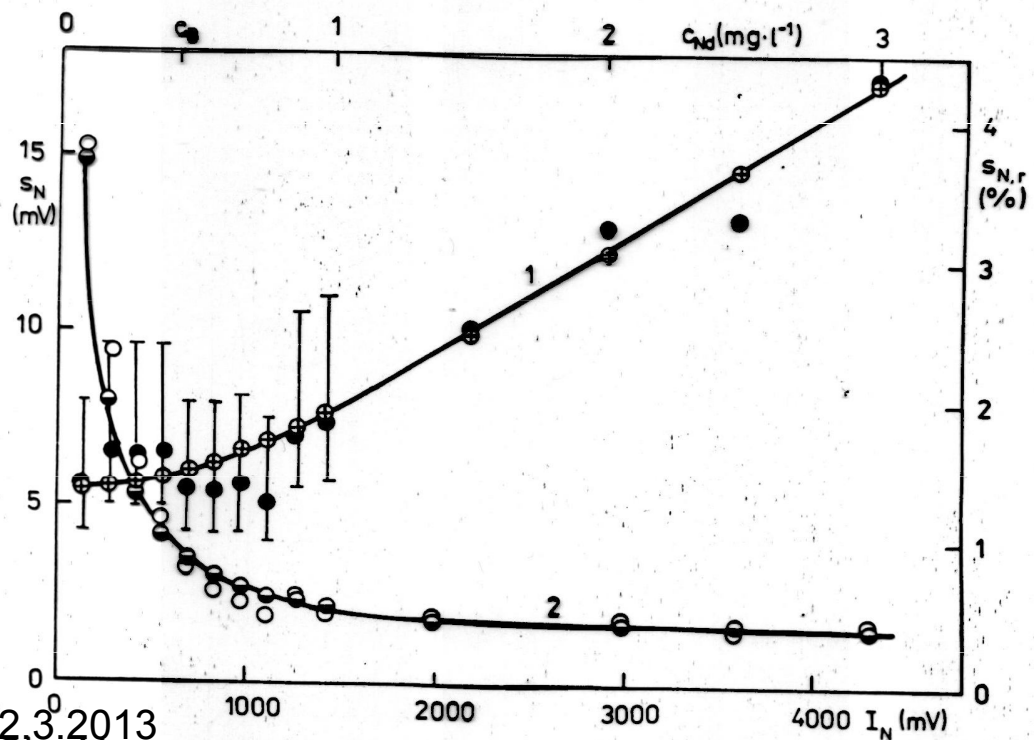
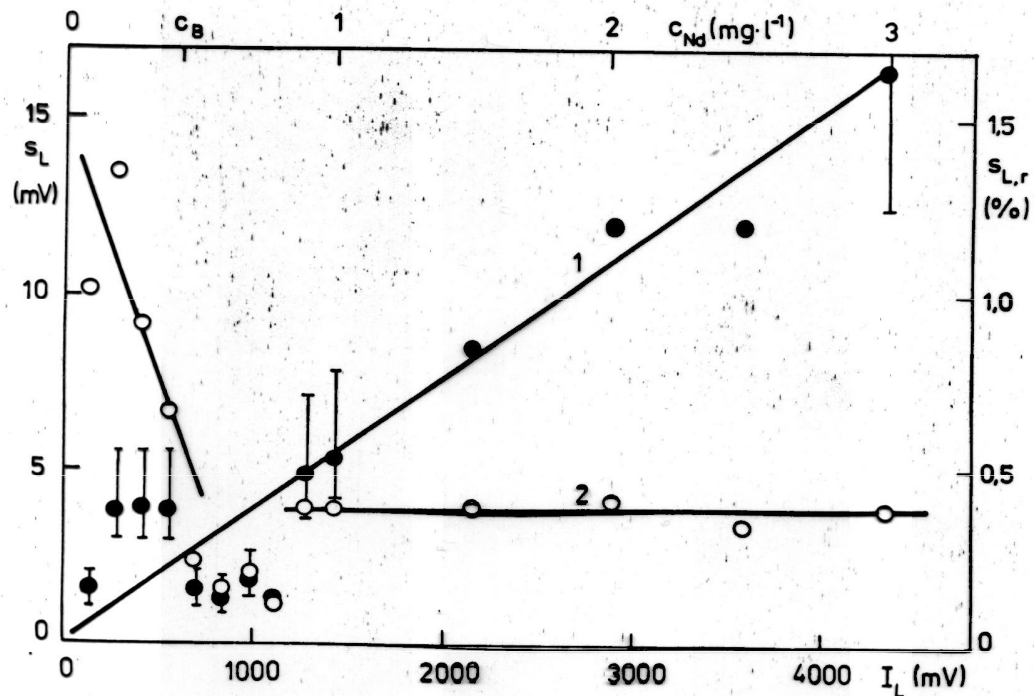


# Vliv integrační doby na RSD emise



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

Obr.40



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

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

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

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

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

$$S_L^2 + 2S_B^2$$

# 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  $\sigma$ .

# Analytické parametry

## Mez detekce

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

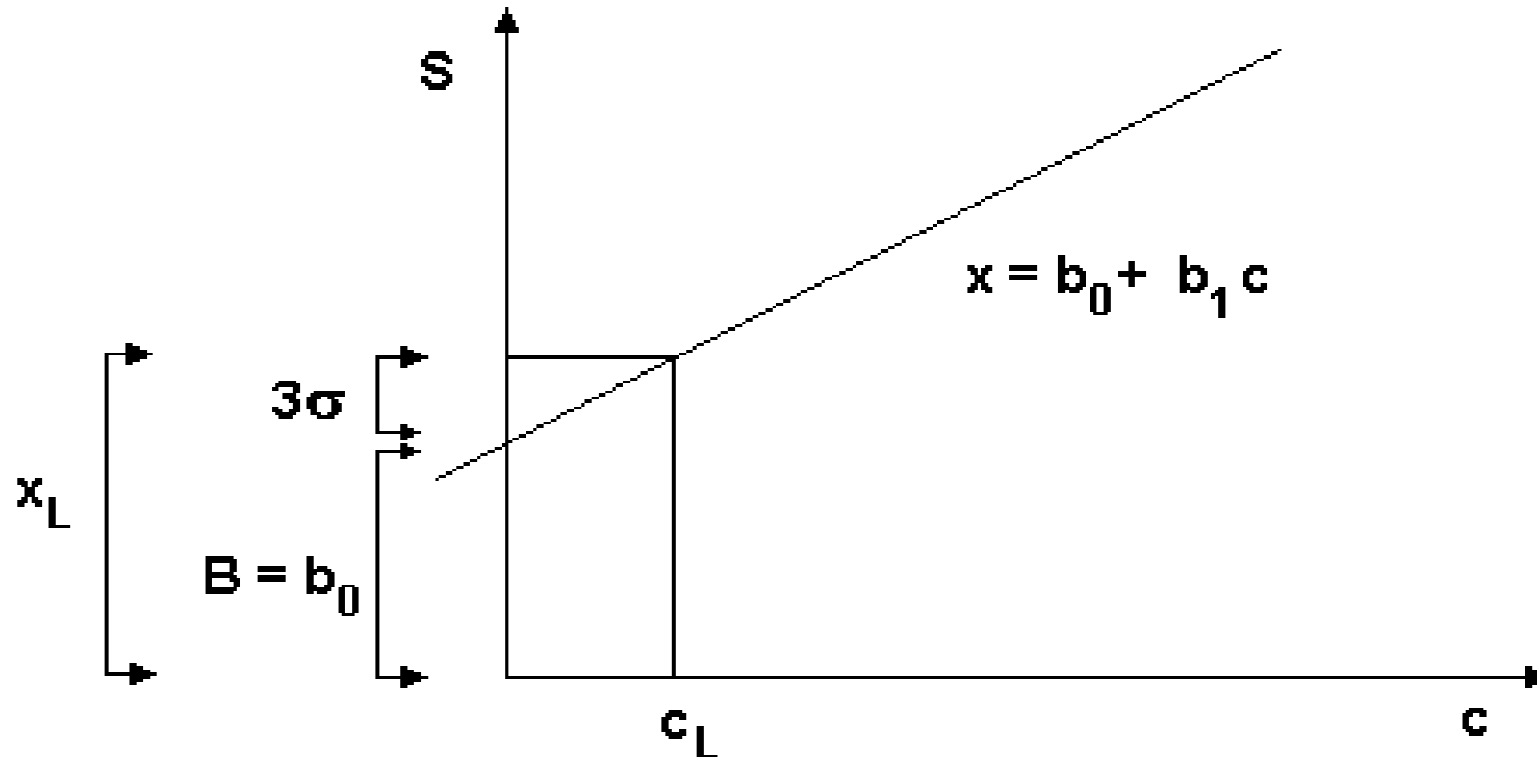
$$X_L = B + ks_B$$

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



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

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

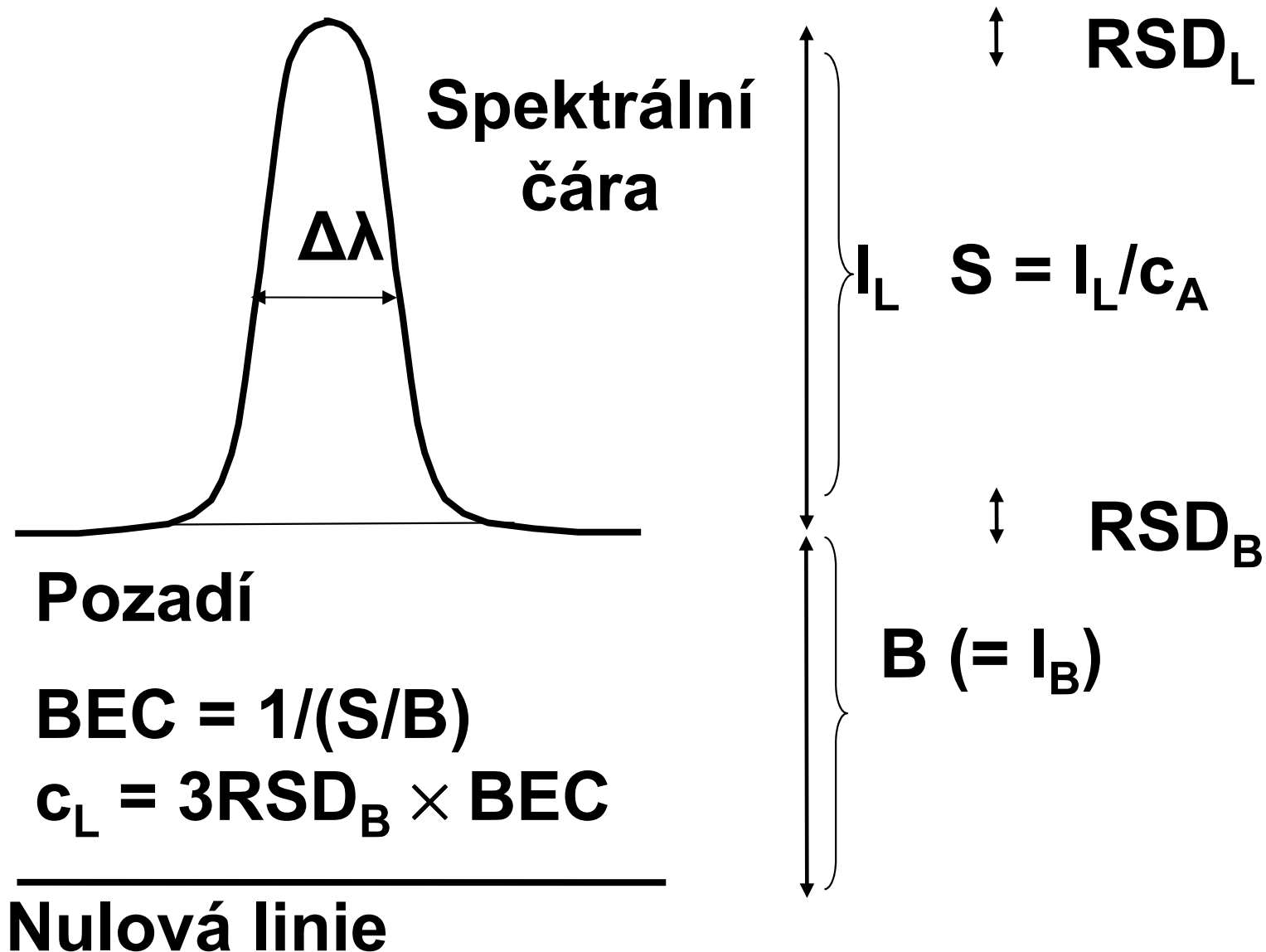
$$c_L = k \cdot s_B / b_1$$

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

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

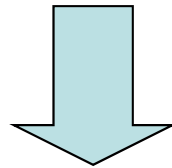
$$c_L = k \cdot c \cdot \text{RSD}_b / \text{SBR}$$

# 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<sub>B</sub>**



- Přesnost (opakovatelnost) **RSD<sub>S</sub> = (S/N)<sup>-1</sup>**
- Mez detekce **c<sub>L</sub>**

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

$$RSD_B = \frac{s_B}{B}$$

$$\frac{B}{S} = \frac{1}{SBR}$$

# Analytické parametry

Vliv rozlišení na mez detekce

**Efektivní šířka spektrální čáry ovlivňuje:**



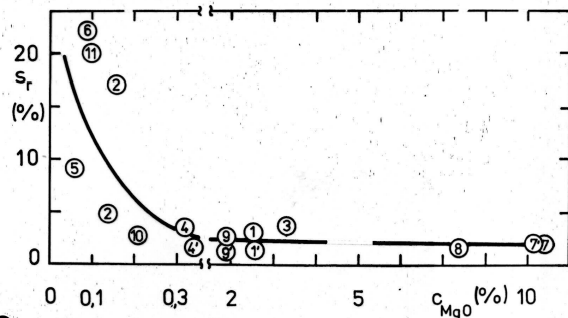
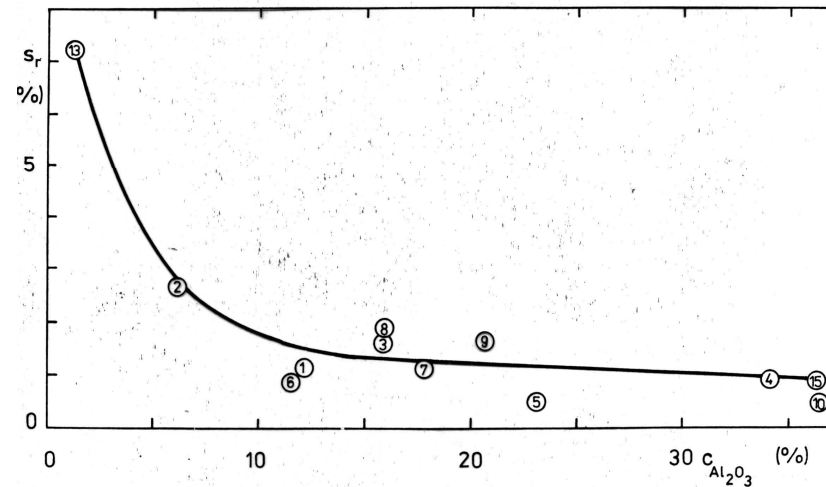
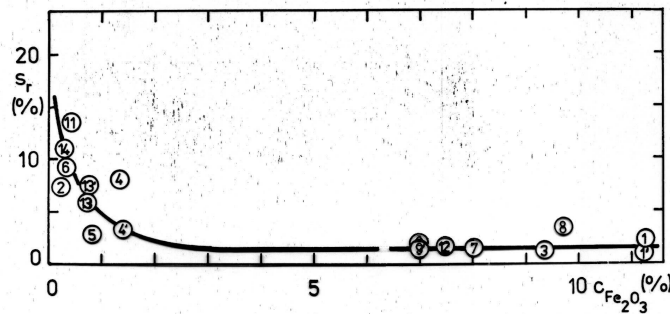
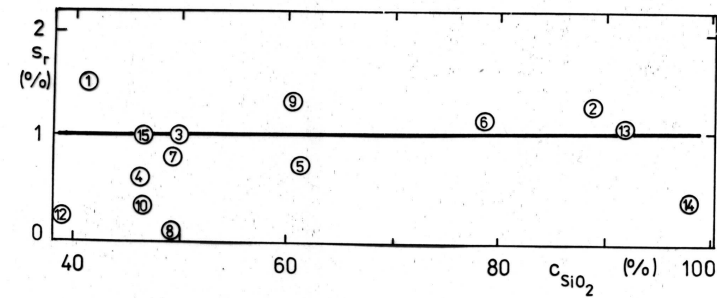
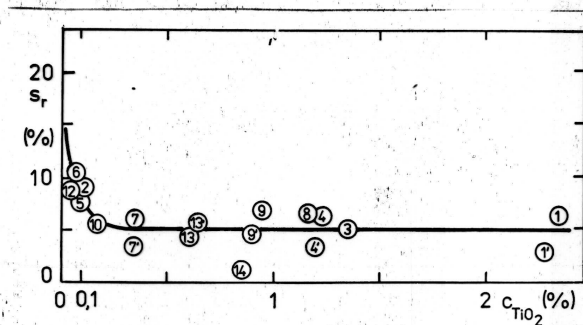
▪ Poměr signál/pozadí je nepřímo úměrný efektivní šířce spektrální čáry  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ , poněvadž intenzita emise čáry roste lineárně s šířkou štěrbiny, kdežto intenzita emise pozadí vzrůstá s druhou mocninou šířky štěrbiny.

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

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



# RSD: dlouhodobá opakovatelnost, reálné vzorky silikátů



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

