

Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem – ICP Analytické vlastnosti

Viktor Kanický

Laboratoř atomové spektrochemie

Ústav chemie Přírodovědecké
fakulty Masarykovy univerzity

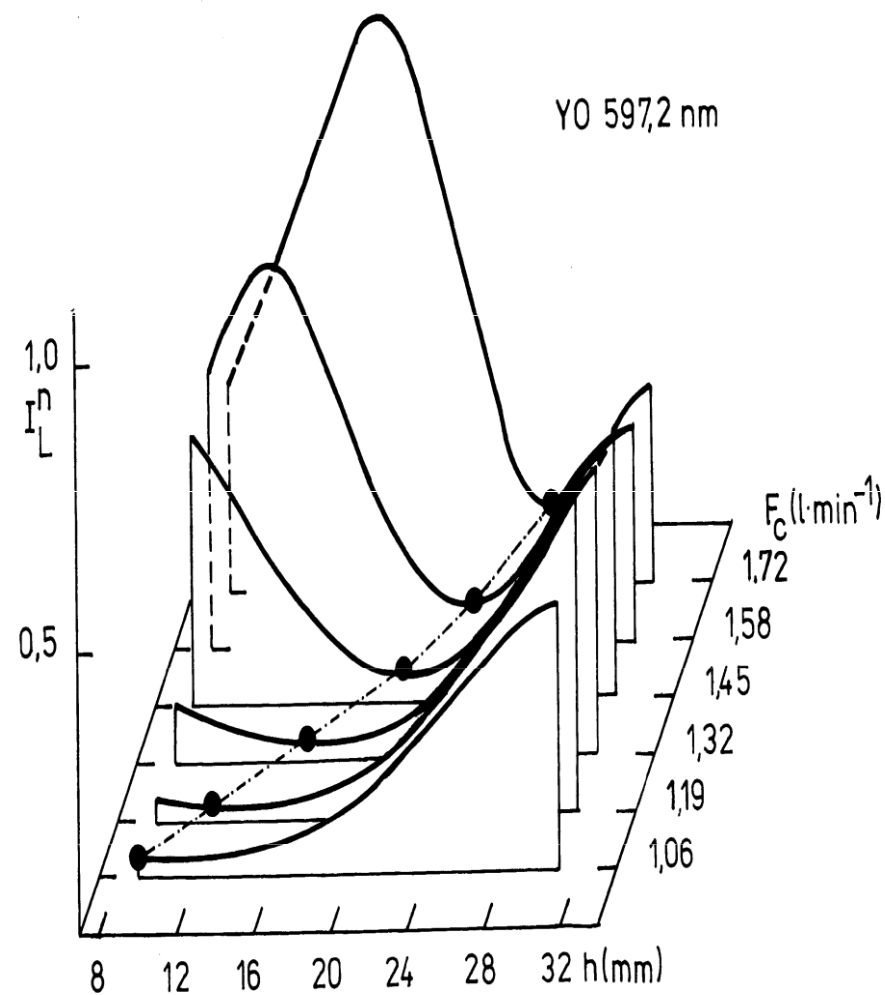
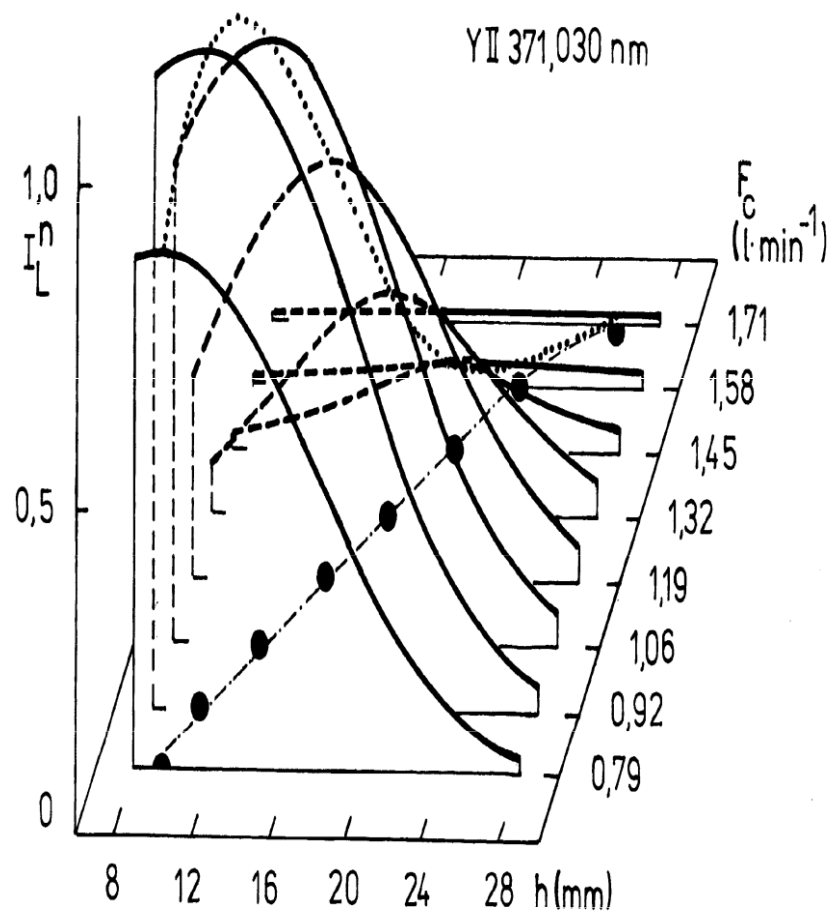
Analytické vlastnosti ICP-AES

- 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

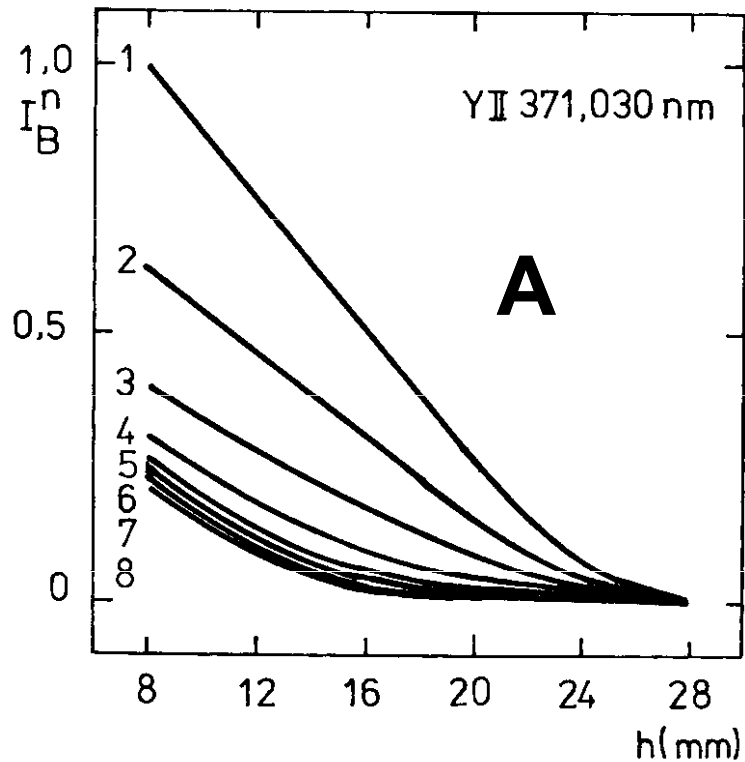
Pracovní parametry zdroje ICP

- 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

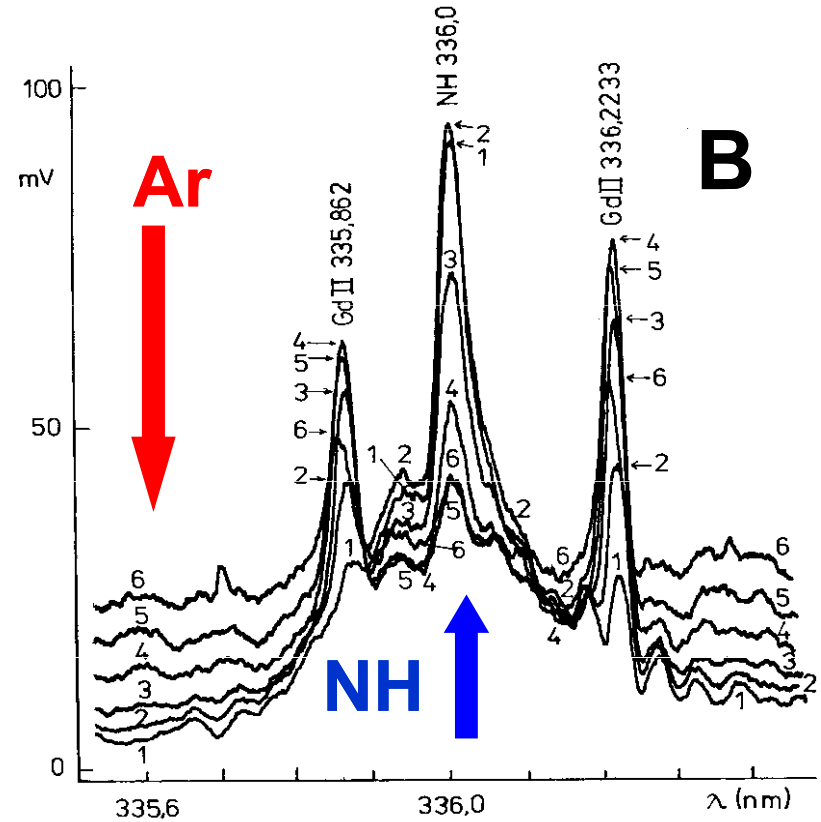
Vliv výšky pozorování a průtoku nosného plynu na emisi „tvrdé“ čáry a molekulového pásu



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

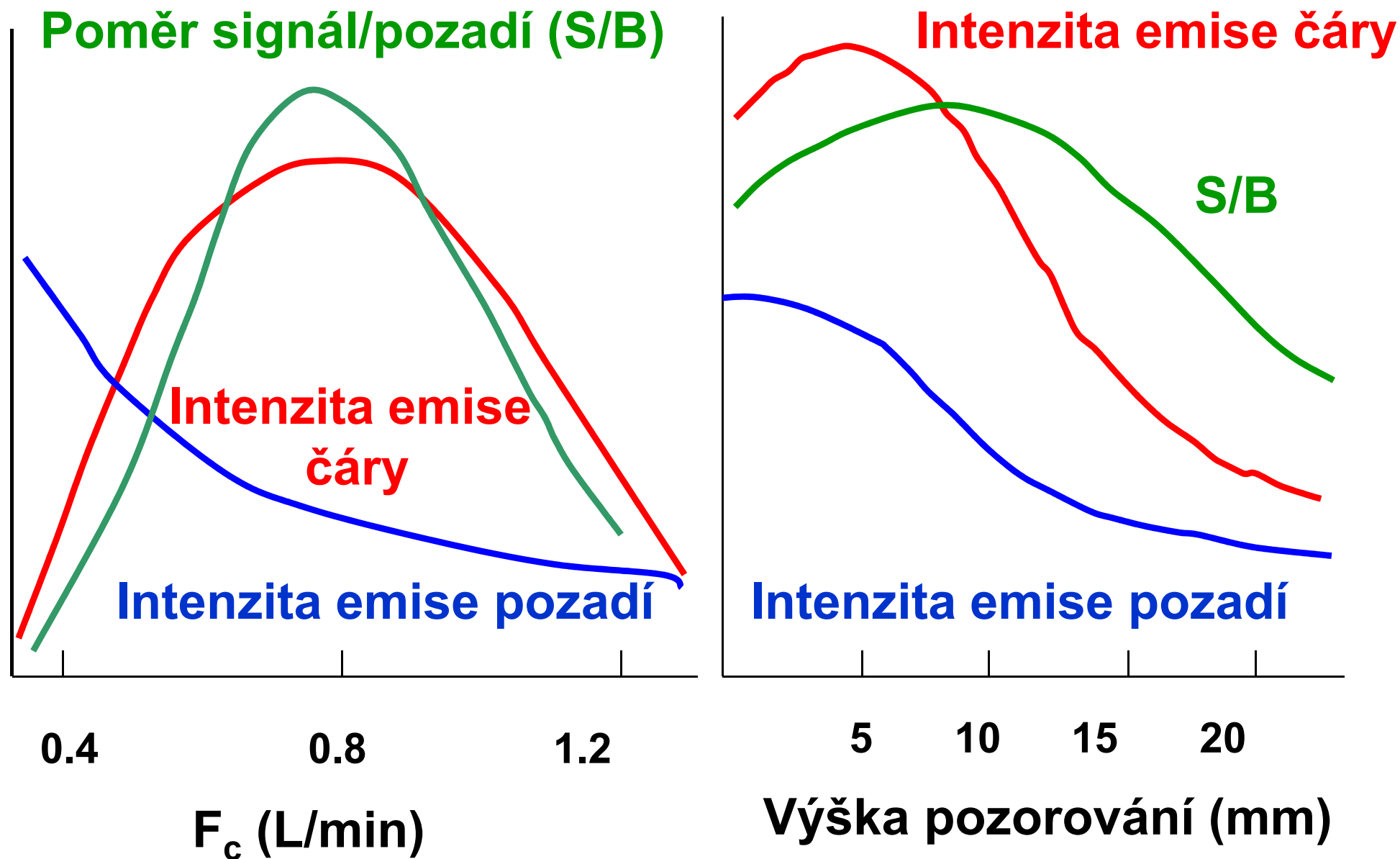


a) Axiální rozdělení emise pozadí Y II 371,030 nm v závislosti na průtoku F_c (l/min Ar); 1 - 0,8; 2 - 0,9; 3 - 1,1; 4 - 1,2; 5 - 1,3; 6 - 1,4; 7 - 1,6; 8 - 1,7;

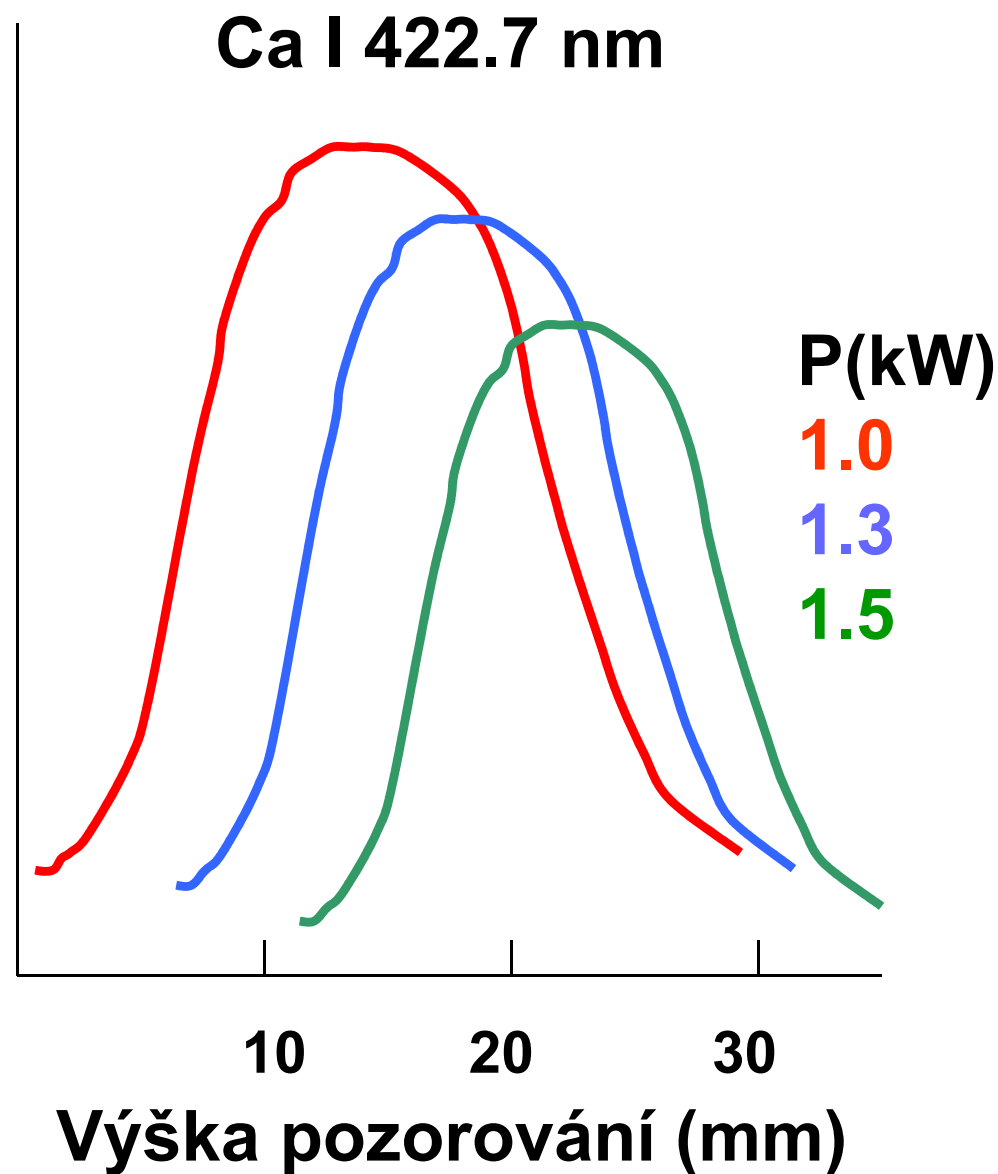
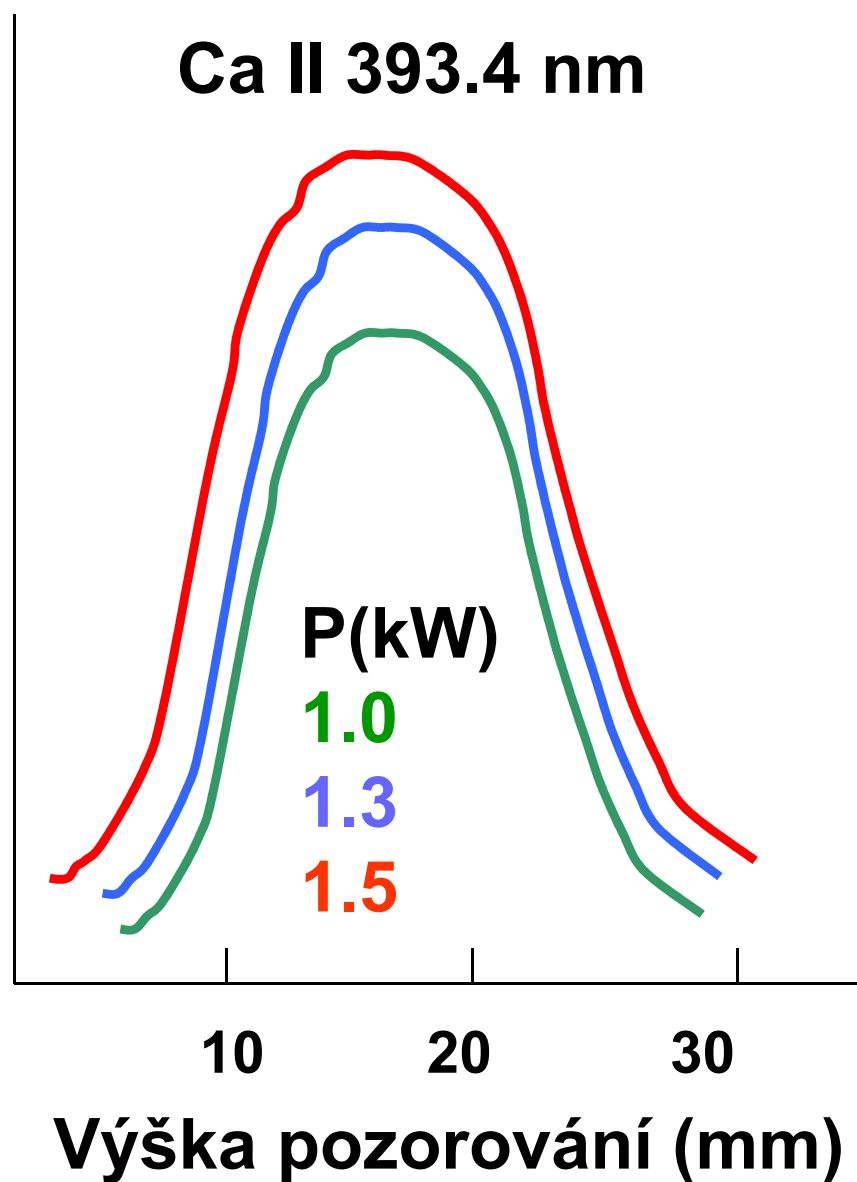


b) Pozadí Gd II 335,862 nm a Gd II 336,223 nm s pásem NH 336,0 nm a a kontinuem Ar při výškách h ; křivka č. - h (mm): 1 - 28; 2 - 24; 3 - 20; 4 - 16; 5 - 12; 6 - 8; $P = 1,1$ kW; Ar (l/min) $F_c = 1,1$; $F_a = 0,4$; $F_p = 15$; 2 mg/l Gd, 1,4 M HNO_3

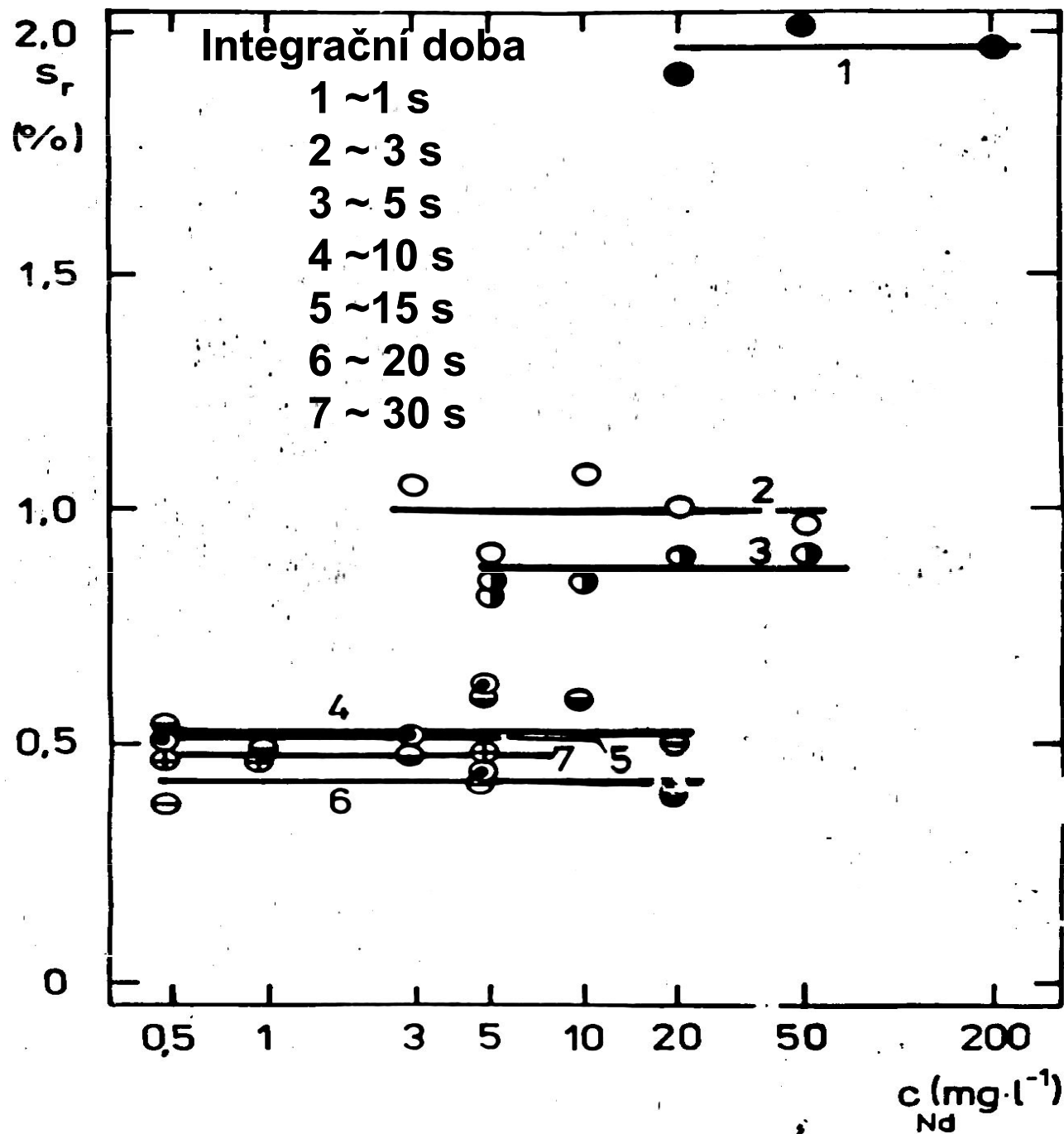
Vliv průtoku nosného plynu a výšky pozorování na emisi čáry a pozadí a jejich poměr



Vliv příkonu a výšky pozorování na emisi atomové a iontové čáry

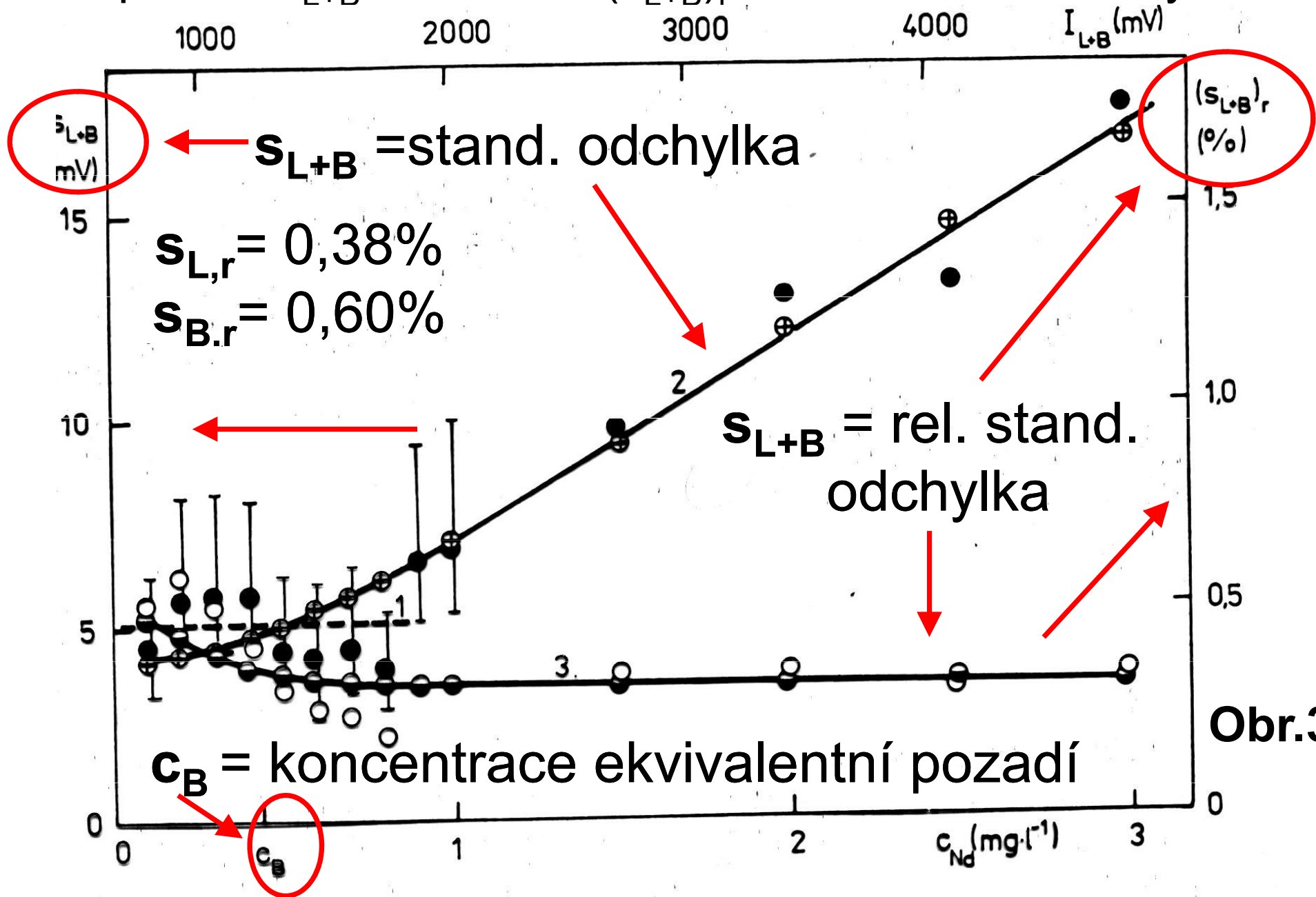


Vliv integrační doby na RSD emise



Závislost relativní směrodatné odchylky 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.



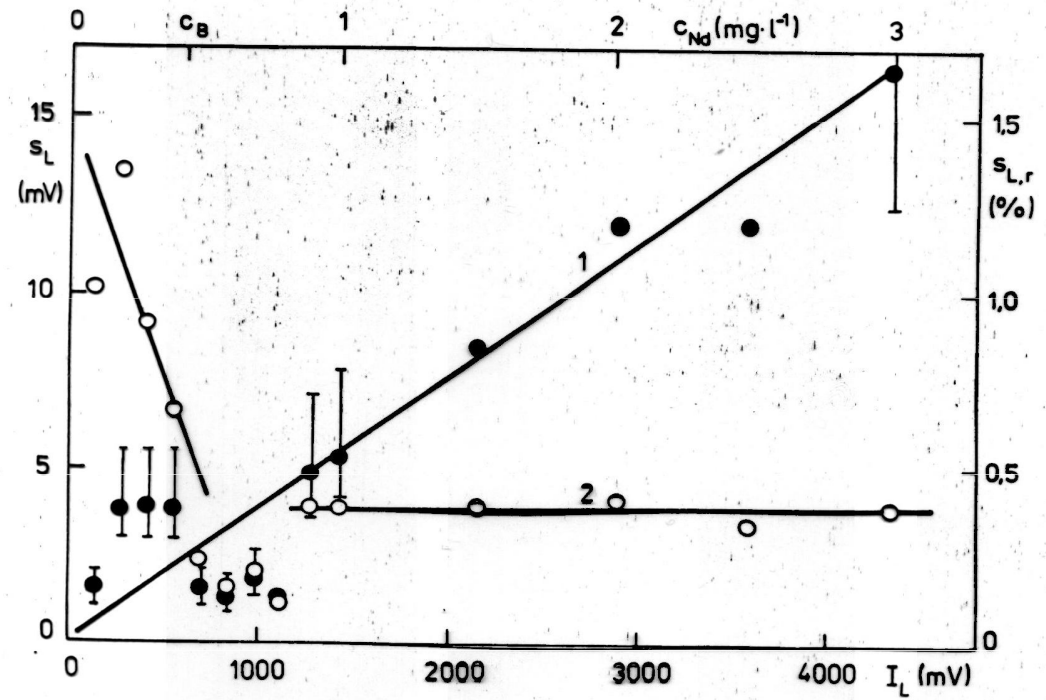
Obr.39

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

Obr.39

Závislost směrodatné odchylky s_{L+B} intenzity emise I_{L+B} pozadí a čáry Nd II 430 nm (křivka č. 2) , relativní směrodatné odchylky $s_{(L+B)r}$ (křivka č. 3) na celkové intenzitě I_{L+B} . Přímka č.1 (čárkovaně): střední hodnota směrodatné odchylky 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;

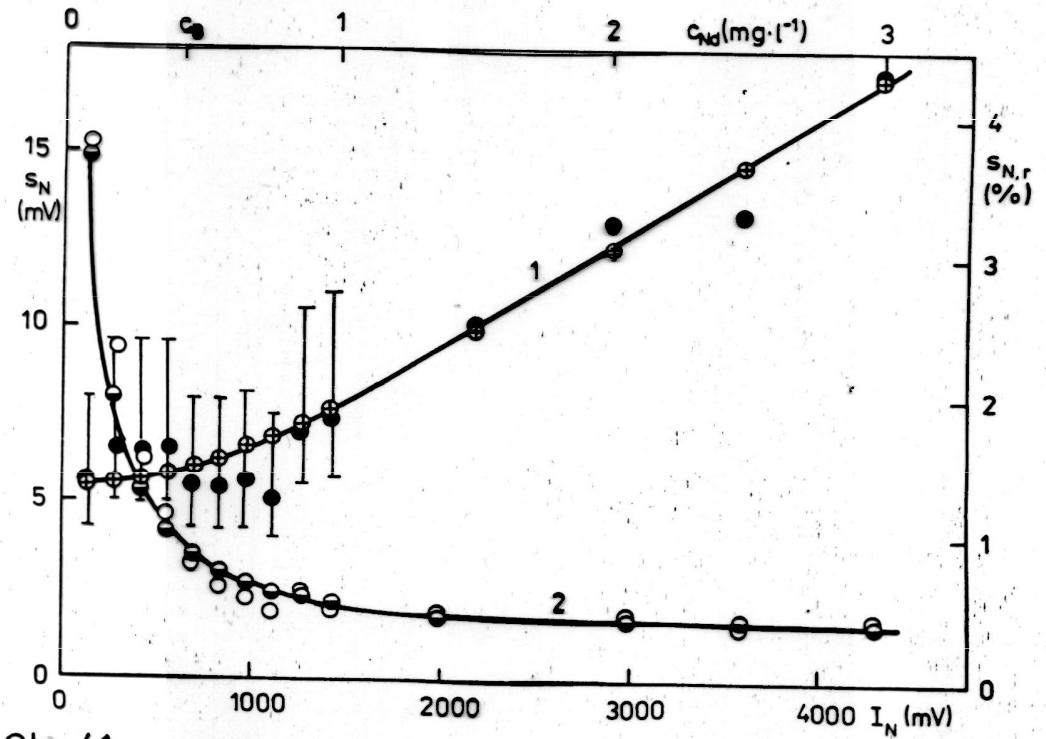
Obr.40



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

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

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.

Obr. 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

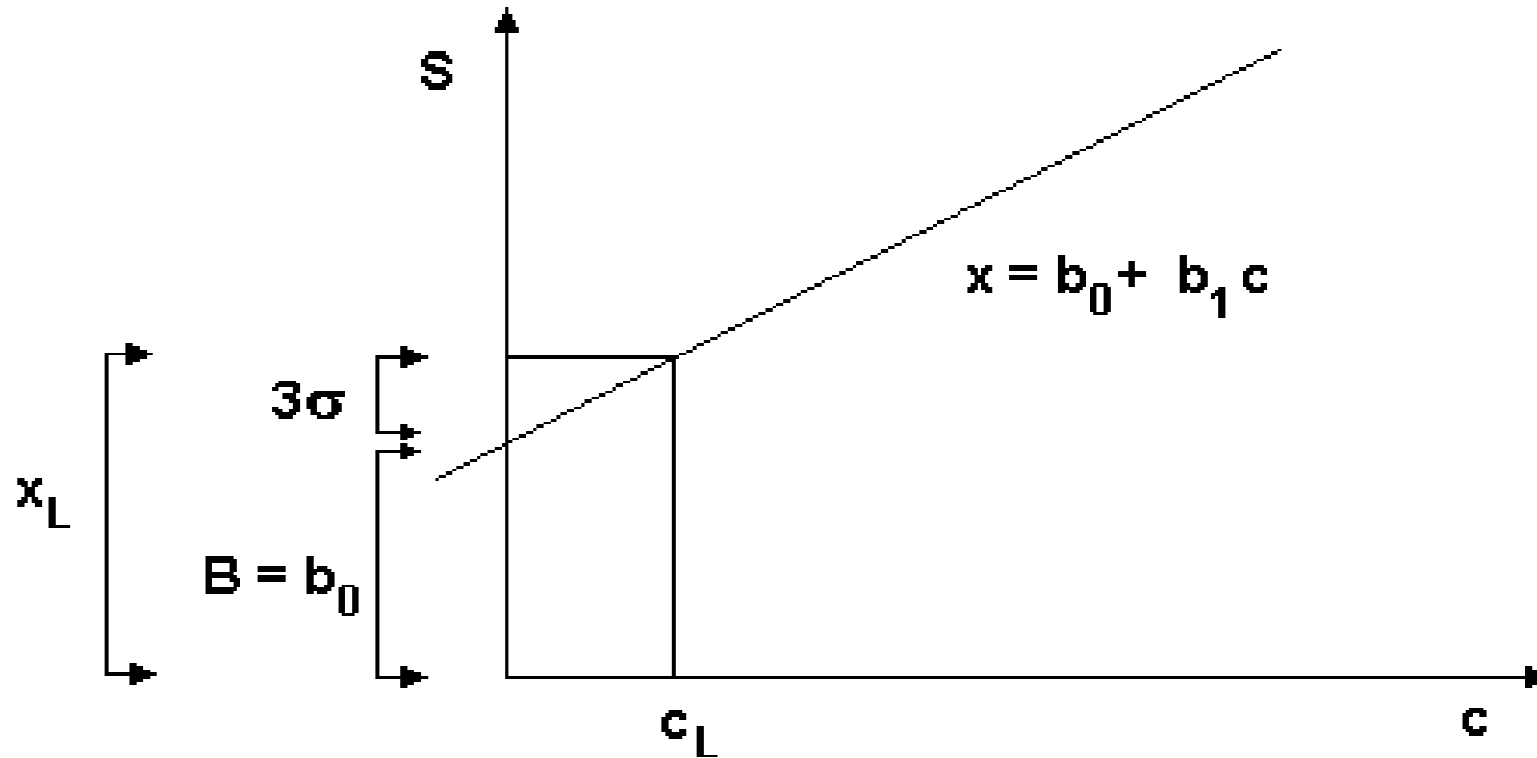
$$X_L = B + k s_B$$

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:

$$S_L = X_L - B = k s_B$$

Hrubý signál je lineárně vázán na koncentraci c

Analytické parametry



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

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

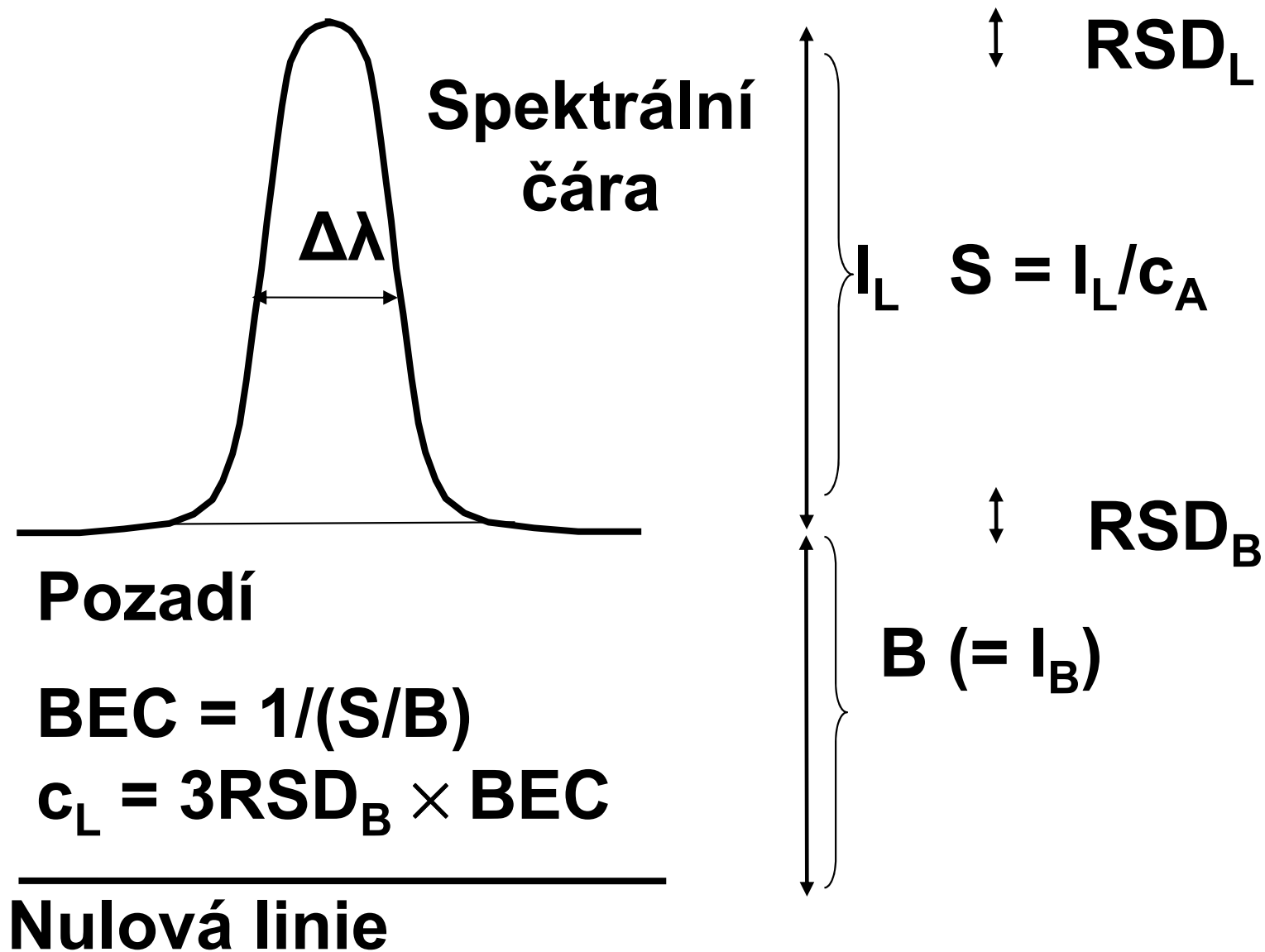
$$c_L = k \cdot s_B / b_1$$

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

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

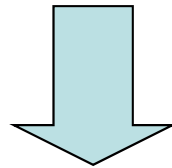
$$c_L = k \cdot c \cdot \text{RSD}_b / \text{SBR}$$

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 main 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

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

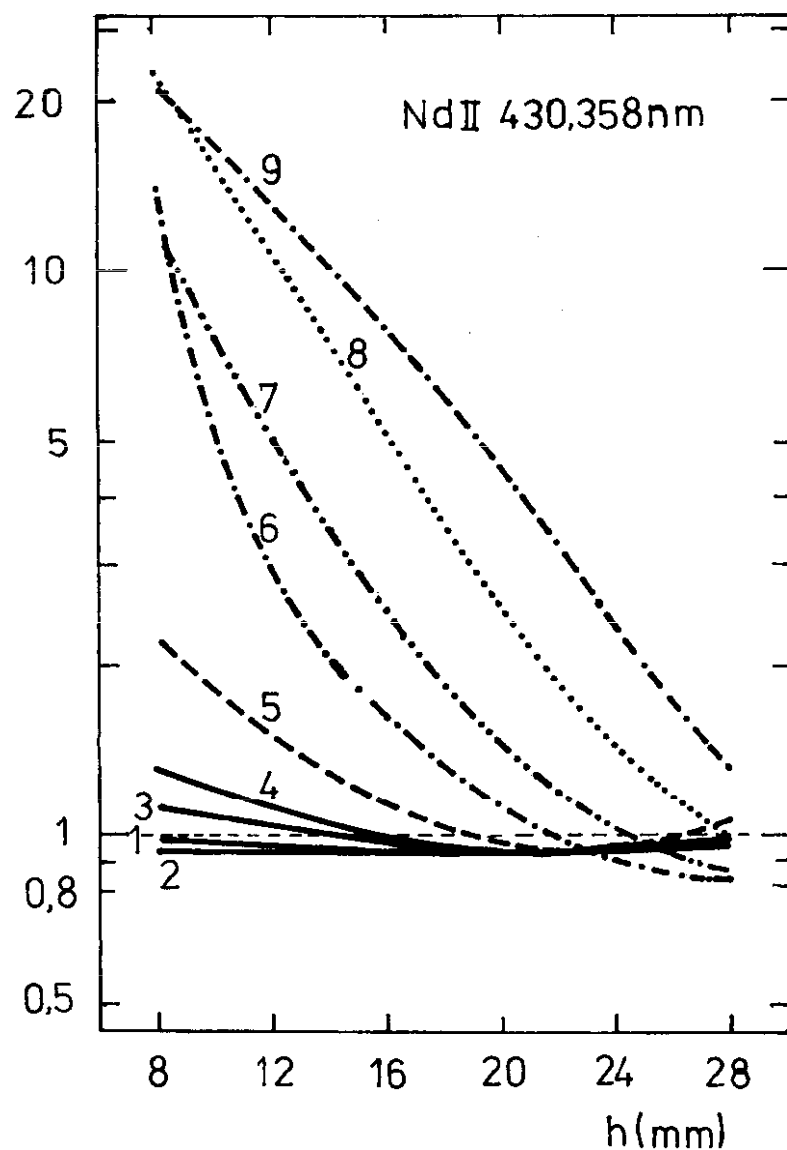
- kde I_L je čistá, tj. na pozadí korigovaná intenzita čáry analytu naměřená s čistým roztokem a I_L^M je čistá intenzita naměřená za přítomnosti interferentu o určité koncentraci. Běžné je také vyjádření rozdílu (zvýšení, snížení) v %:

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

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

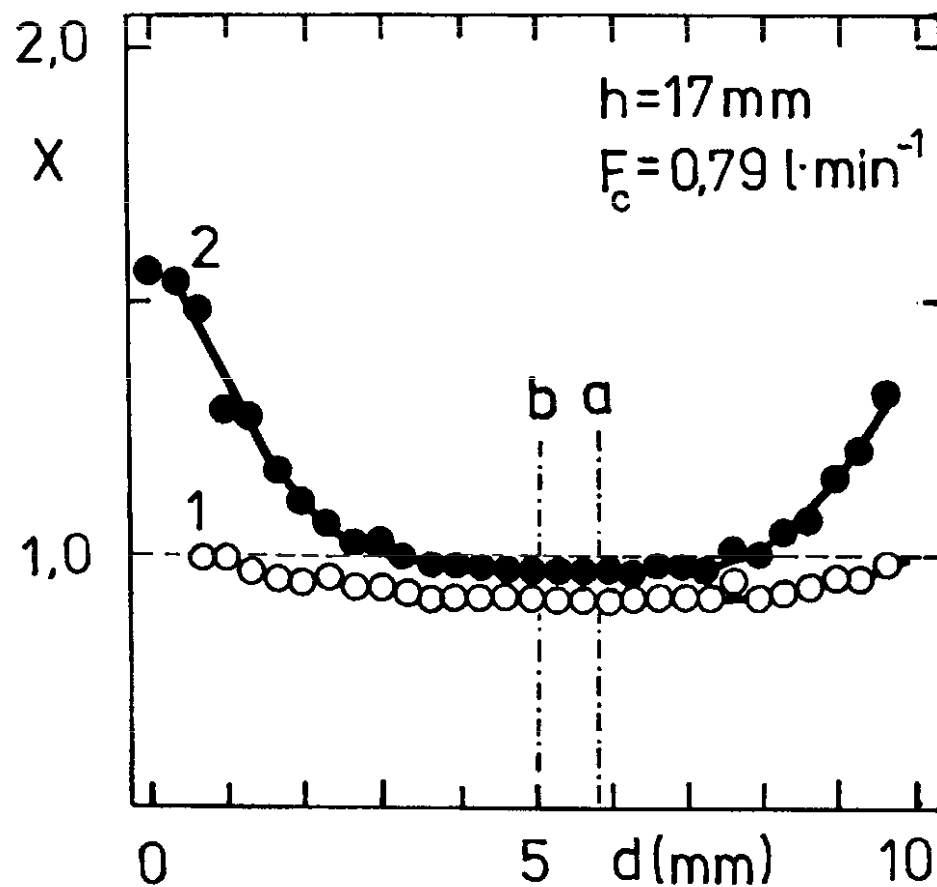
v přítomnosti 0,1 mol/l NaNO₃ v závislosti na průtoku nosného plynu F_c ; křivka č. – F_c (l/min): 1 -

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

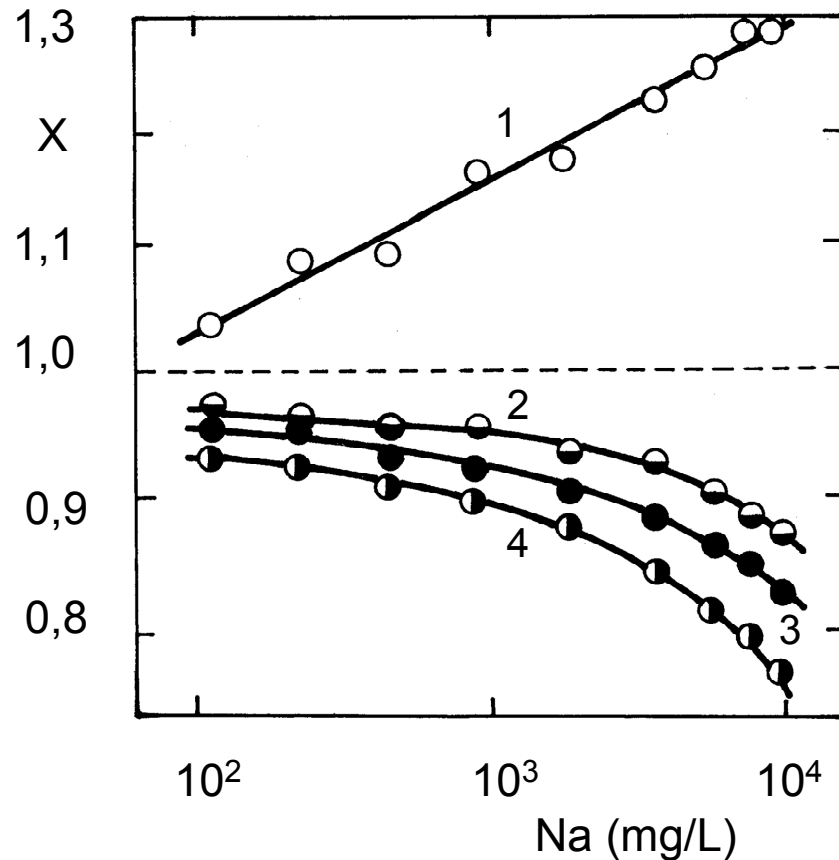
Nespektrální interference

Radiální rozdělení nespektrální interference



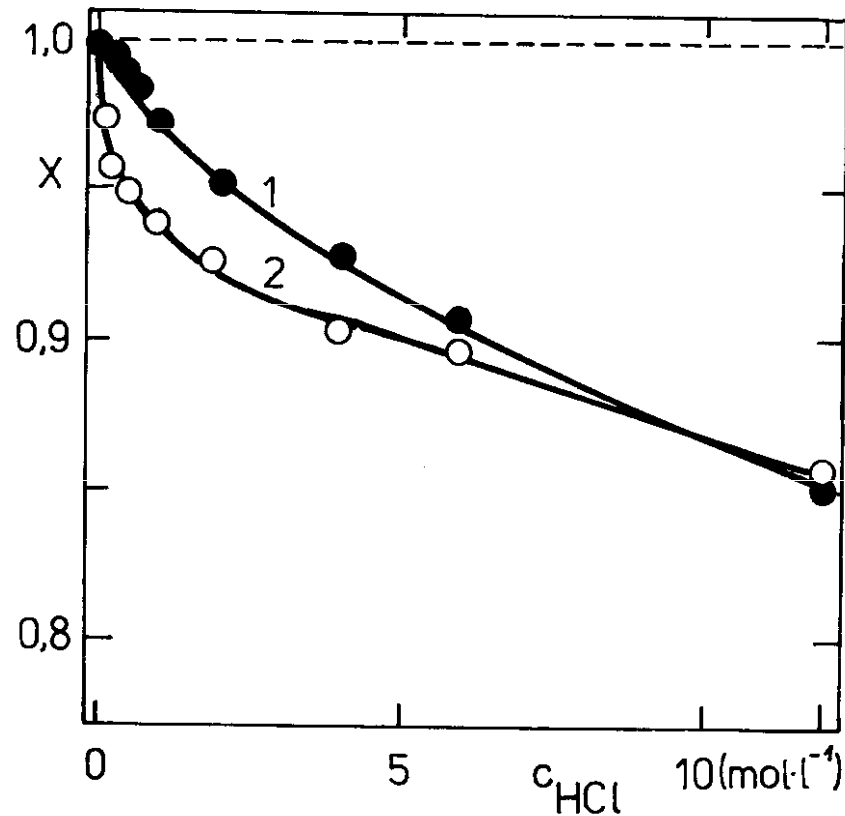
Laterální rozdělení nespektrální interference (matrix efektu) X na čarách Y II 371,030 nm (1) a Y I 410,238 nm (2); Polohy maxim laterálních rozdělení emise čar Y II – a, Y I – b (rozdělení zde nejsou uvedena); $P = 1,1 \text{ kW}$; $F_c = 1,06$; $F_a = 0,43$; $F_p = 18,3$; 0,1 mol/l NaNO_3 v 1,4 mol/l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

Nespektrální interference



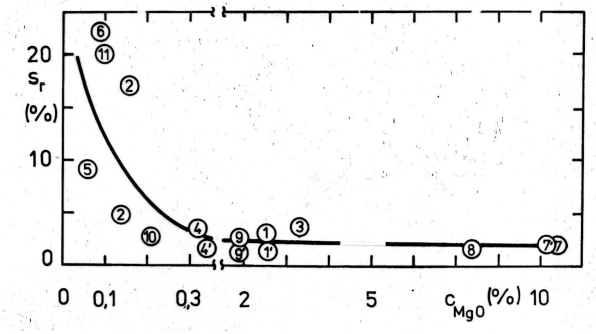
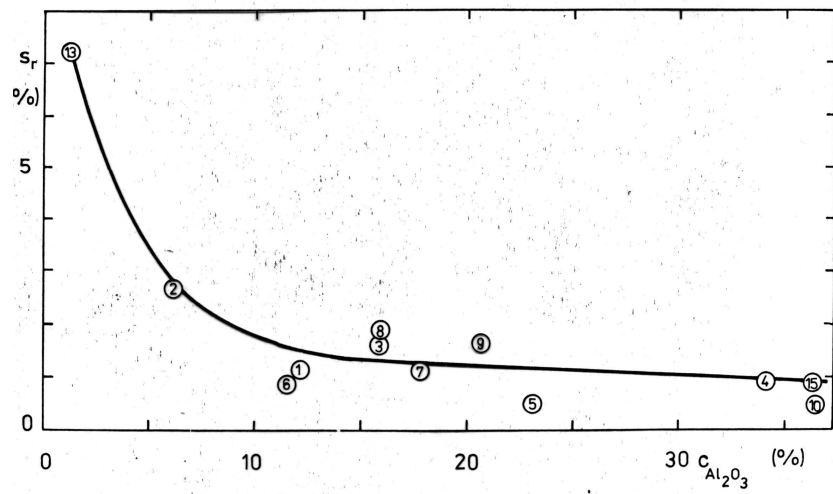
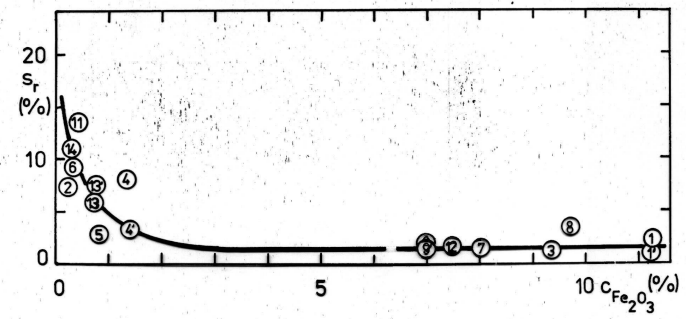
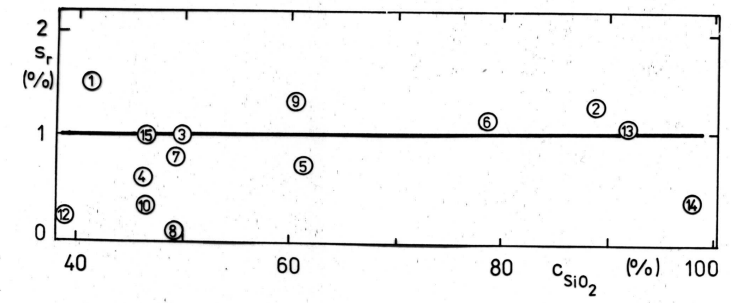
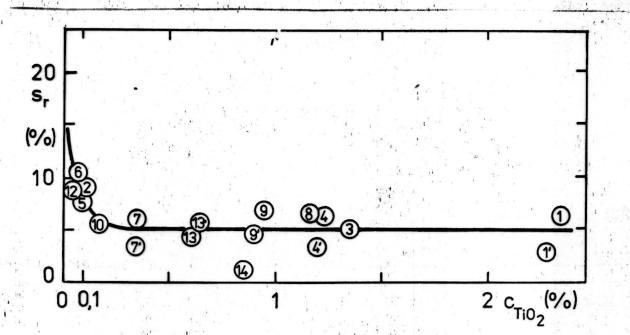
Axiální rozdělení nespektrální interference (matrix efektu) X na čáře Nd II 430,358 nm v 16 mg/l Nd v 1,4 mol/l HNO₃ závislosti na koncentraci Na (100 – 10000 mg/l Na) pro různé výšky pozorování; křivka č. – h (mm): 1 – 8; 2 – 16; 3 – 20; 4 – 24; $P = 1,1$ kW; $F_c = 1,06$; $F_a = 0,43$; $F_p = 18,3$;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

