

# Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Vítězslav Otruba

# Princip atomové emisní spektrometrie

---

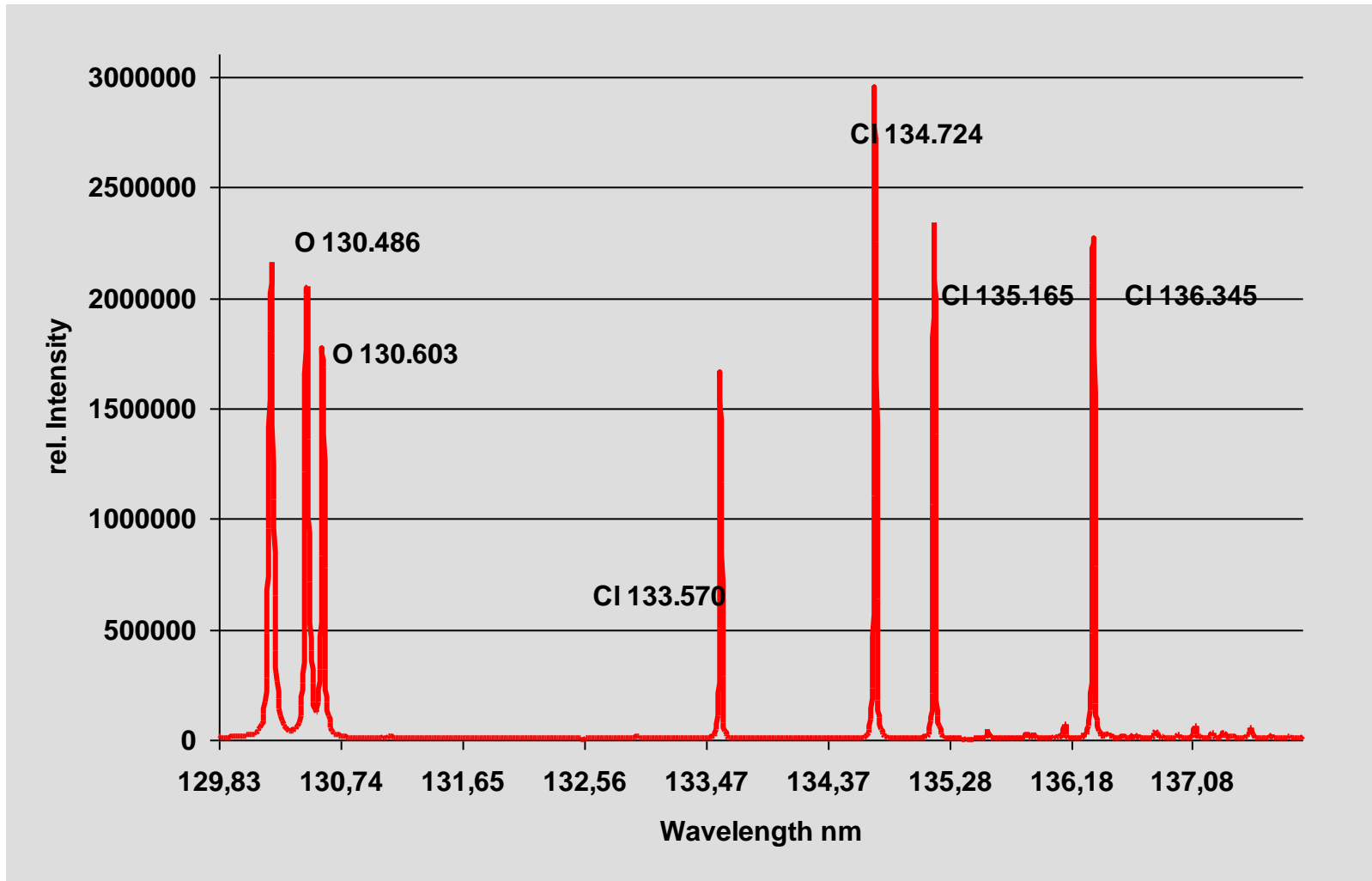
- ▶ **AES** je založena na produkci a detekci čárových **spekter** emitovaných při zářivém přechodu elektronů z energeticky vyššího excitovaného stavu do nižšího základního stavu
- ▶ Tyto elektrony jsou ve vnějších vrstvách atomů a nazývají se **optické elektrony**
- ▶ AES je **multielementární** metoda
- ▶ **Disperzní systém** přístroje rozkládá spektrum do prostoru a umožňuje výběr vhodných analytických čar

# Rozsah vlnových délek ICP-OES

---

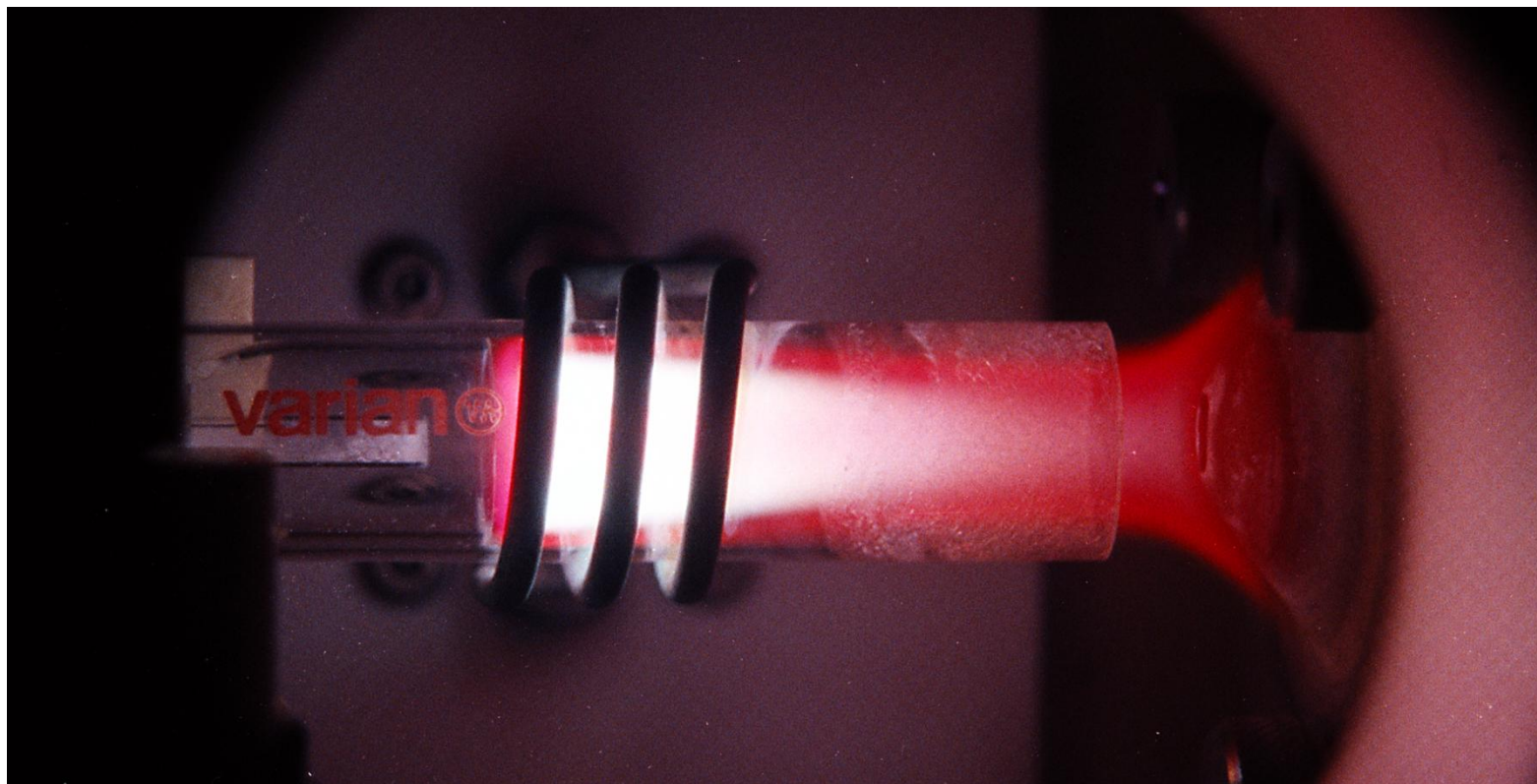
- ▶ Jednotka vlnové délky je nanometr ( $10^{-9}$  m)
- ▶ Viditelná oblast spektra (VIS) 380 - 780 nm
- ▶ Ultrafialová oblast spektra (UV) 185 - 380 nm
- ▶ Vakuová ultrafialová oblast spektra (VUV) 120 – 185 nm
- ▶ Obvyklý rozsah vlnových délek spektrometru: 160–770 nm
- ▶ Současný trend: 120 – 770 nm

# Příklad aplikace VUV - chlor



# ICP

---

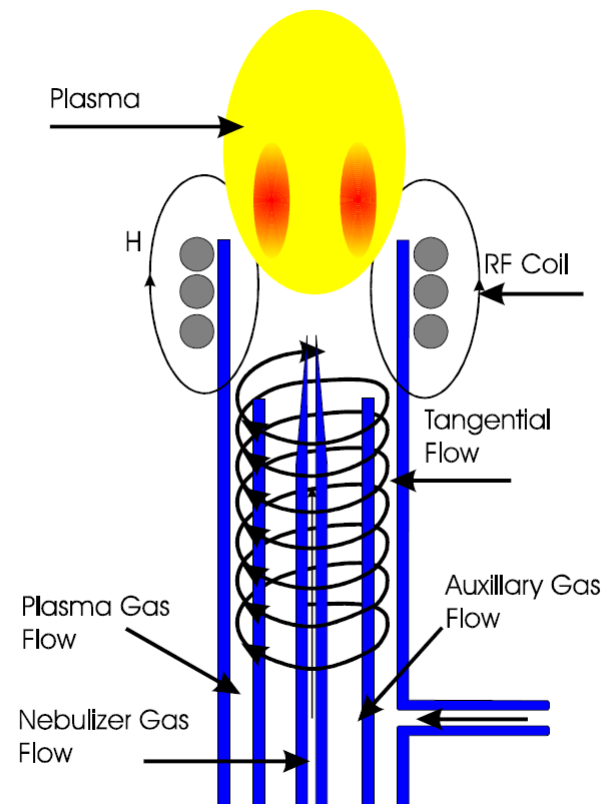


# Indukčně vázané plazma

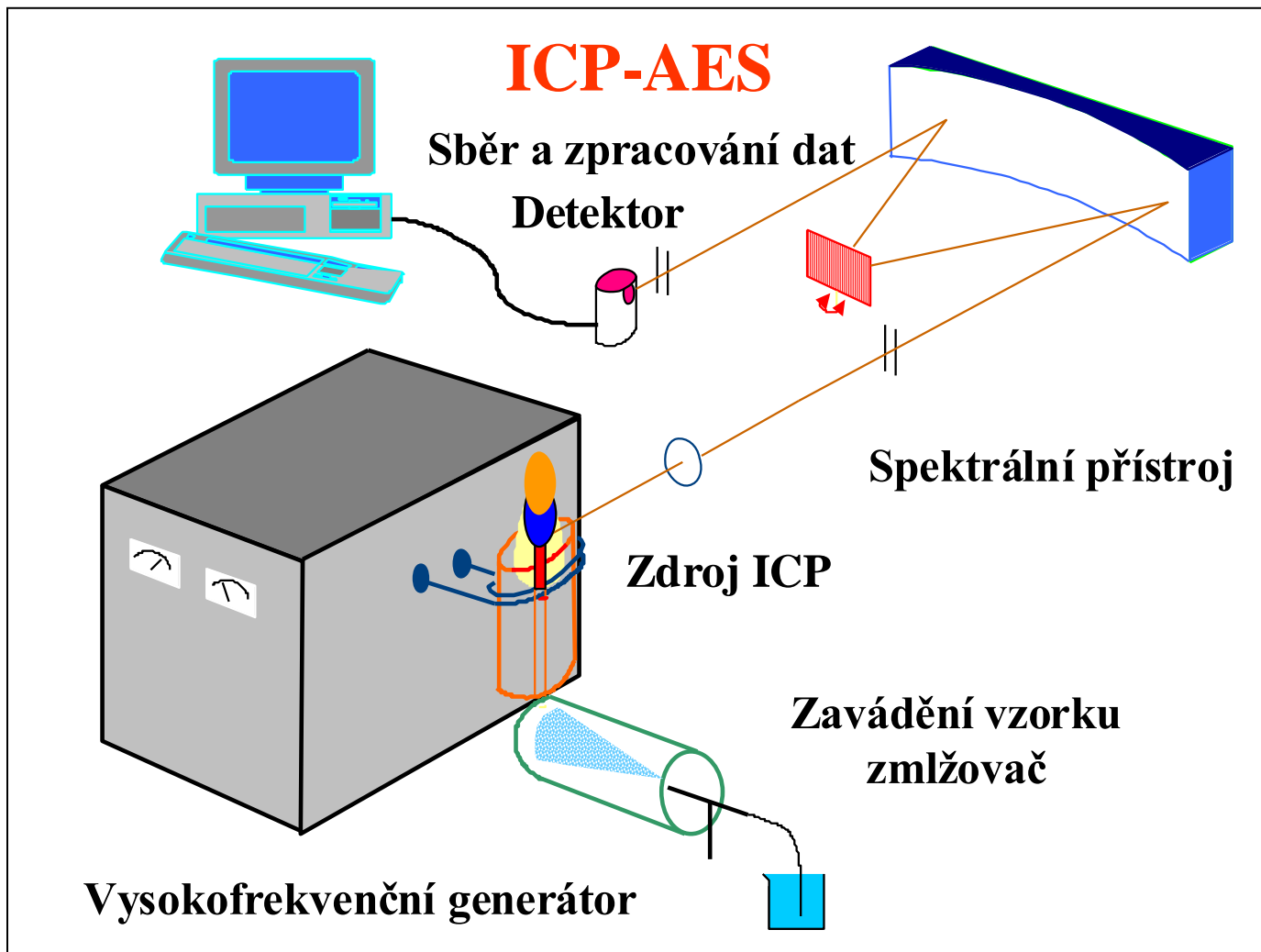
## Základní aplikace ICP

- ▶ Excitační zdroj pro atomovou emisní spektrometrii (ICP-AES), excitace  $M$  a  $M^+$
- ▶ Ionizační zdroj pro anorganickou hmotnostní spektrometrii (ICP-MS), 90%-ní ionizace:  $M^+$
- ▶ Atomizační prostředí pro atomovou fluorescenční spektrometrii (ICP-AFS), dokonalá atomizace

## Schéma plazmové hlavice



# Schéma ICP-OES spektrometru



# RF generátory

---

## ▶ Frekvence

- ▶ 40,68 MHz, obvykle volně běžící oscilátor
- ▶ 27,12 MHz, volně běžící i krystalem řízený oscilátor

## ▶ Konstrukce

- ▶ Elektronkové, chlazení vodou
- ▶ Elektronkové, chlazení vzduchem
- ▶ Polovodičové

## ▶ Výkon

- ▶ 1 – 3 kW pro plazmové hlavice Ar-Ar
- ▶ Až 6 kW pro plazmové hlavice Ar-vzduch nebo Ar-N<sub>2</sub>



# Optika

---

- ▶ Monochromátory obvykle s rovinnou mřížkou Czerny-Turner s možností skenování celého spektra a výměnnými mřížkami pro UV a viditelnou oblast spektra.
- ▶ Polychromátory s dutou mřížkou (obvykle montáž Paschen-Runge)
- ▶ Polychromátory s echelle mřížkou a rozkladem řádů obvykle hranolem, případně mřížkou (na průchod, výjimečně na odraz)

# Detekce záření

---

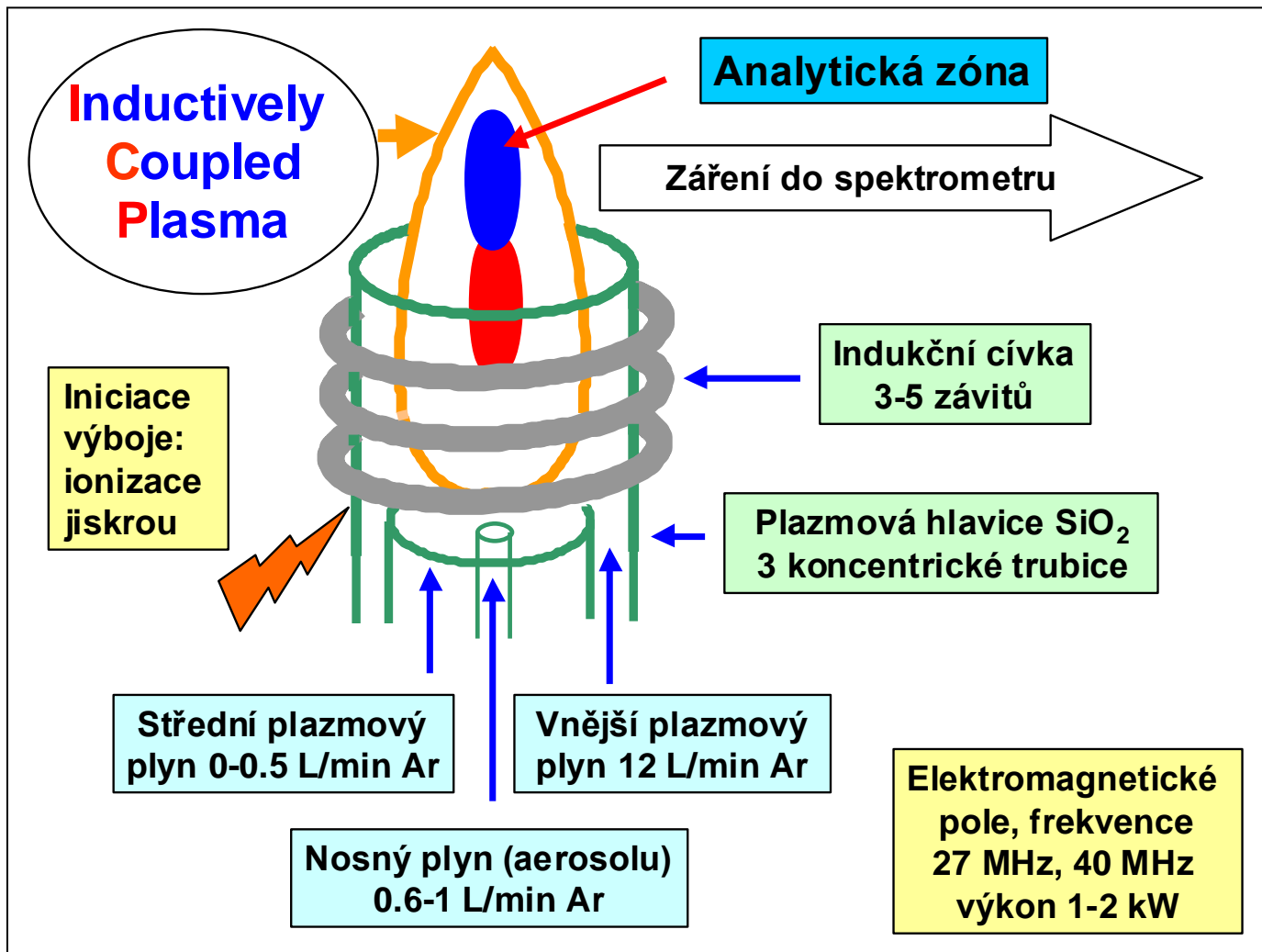
## ▶ Klasické fotonásobiče

- ▶ za výstupní štěrbinou, často výměnné pro UV (menší temný proud) a VIS (spektrální rozsah do blízké IR)
- ▶ za výstupními štěrbinami polychromátoru (až několik desítek), typy optimalizované pro danou vlnovou délku VUV – UV – VIS)

## ▶ Polovodičové detektory

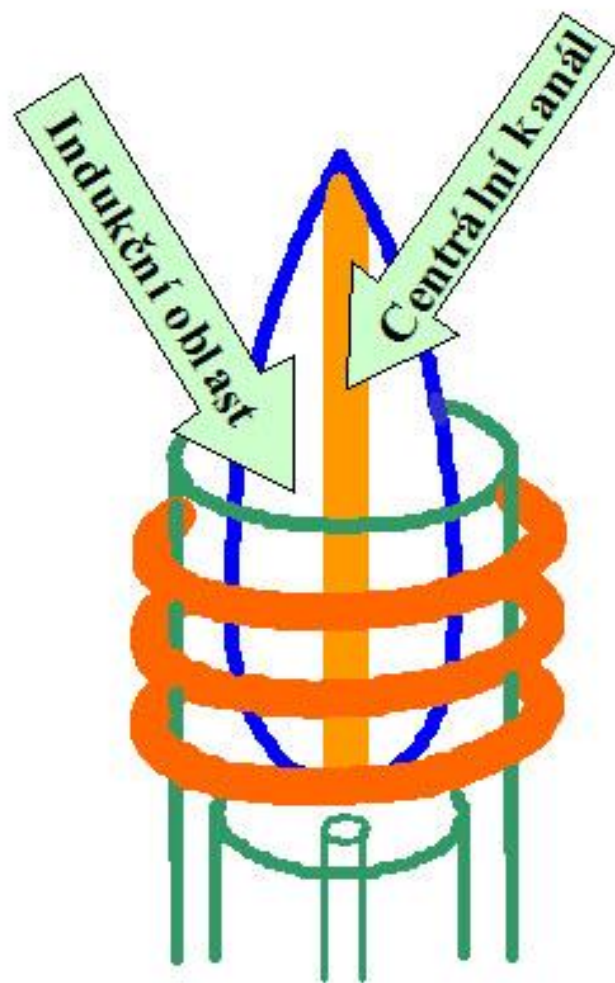
- ▶ Diodová řada s paralelními zesilovači (JY)
- ▶ Diodové řady CCD (diode array) např. Spectro Cirros,
- ▶ Segmentované detektory s použitím CCD diode array pro echelle spektrometry (např. Perkin-Elmer)
- ▶ CCD plošné detektory (pro echelle sp., levnější)
- ▶ CID plošné detektory (odstraněn blooming, adresování, nedestruktivní čtení dat)
- ▶ MOS plošné detektory ve vývoji

# Plazmová hlavice



# Fyzikální vlastnosti ICP výboje

- ▶ Chladnější centrální kanál se vzorkem je obklopen horkým anulárním plazmatem
- ▶ Excitované atomy v kanálu nejsou obklopeny atomy v nižších energetických stavech
- ▶ V indukční oblasti je minimální absorpce záření analytu  $\Rightarrow$  linearita kalibračních závislostí je 5 – 6 řádů



# Vnášení vzorku do plazmatu

---

## Vzorky

- ▶ Kapalné (mokrý nebo suchý aerosol)
- ▶ Pevné (suchý aerosol, přímé vypařování vzorku)

## Požadavky na vlastnosti aerosolu

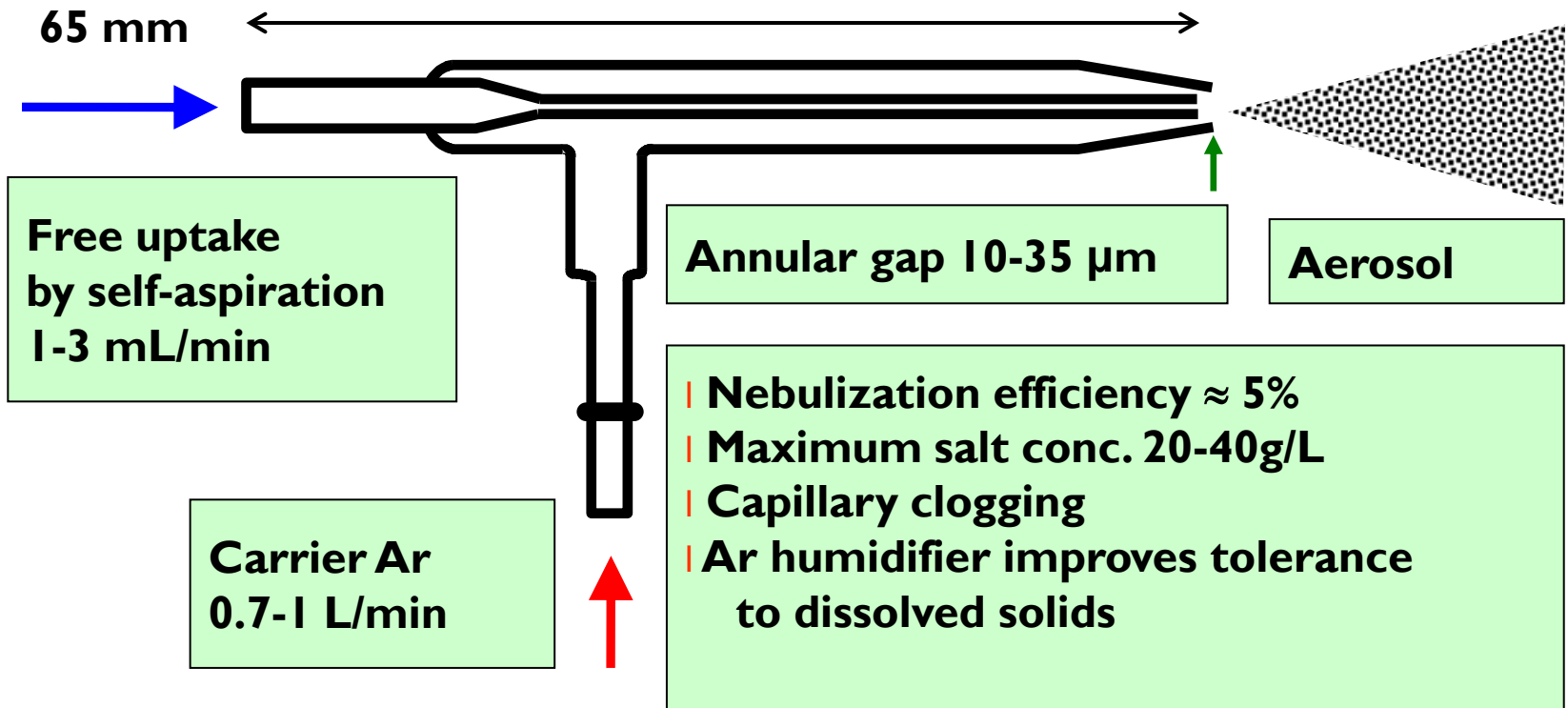
- ▶ Účinná tvorba aerosolu nezávislá na vlastnostech vzorku
- ▶ Dobrá účinnost transportu aerosolu
- ▶ Minimální paměťový efekt
- ▶ Stabilita tvorby a transportu aerosolu
- ▶ Identické složení vzorku a aerosolu
- ▶ Dominantní zastoupení jemných částic aerosolu

# Typy zmlžovačů kapalin

---

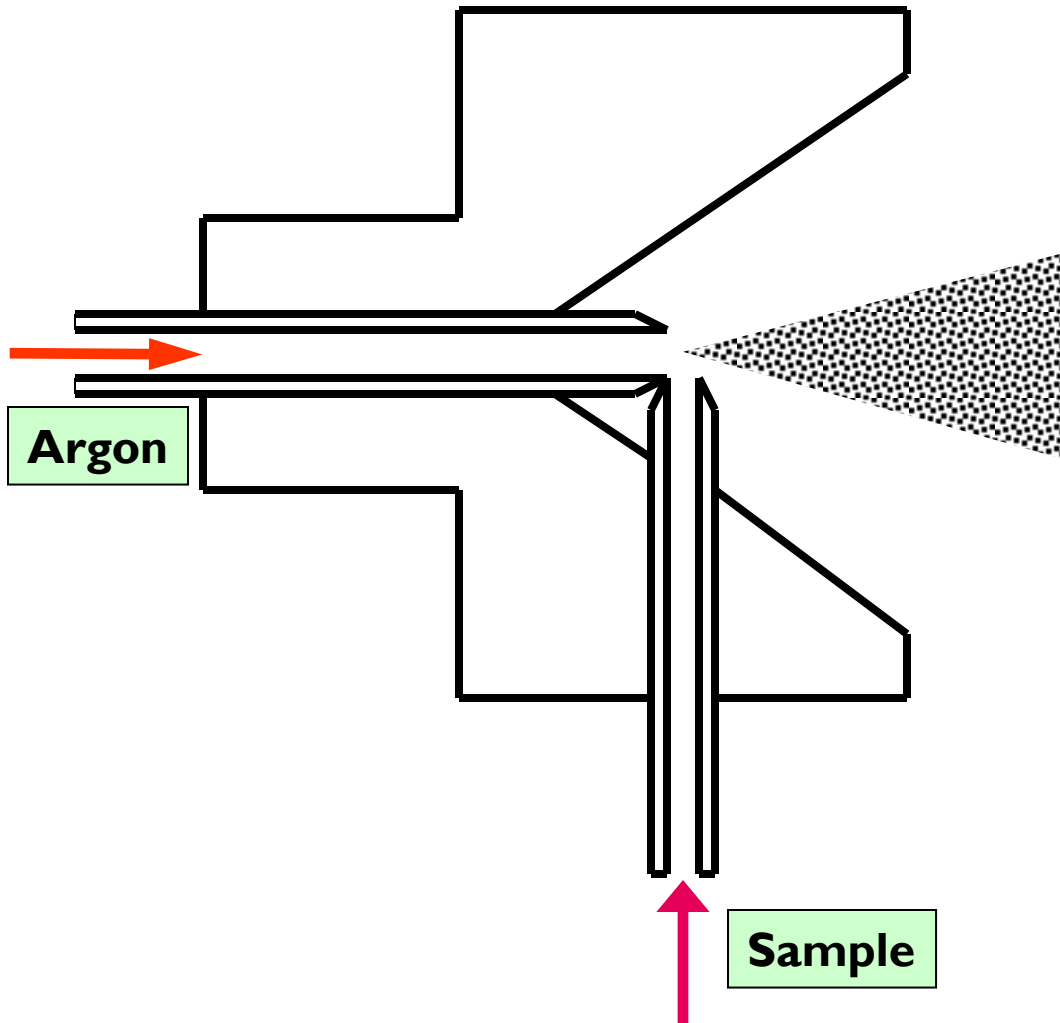
- ▶ Koncentrický zmlžovač se sacím efektem (Meinhard)
- ▶ Úhlový zmlžovač (Kniseley)
- ▶ V-drážkový zmlžovač (Volcott+Sobel)
- ▶ Mřížkový zmlžovač (Hildebrand)
- ▶ Fritový zmlžovač (Apel+Bienewski)
- ▶ Jet-impact zmlžovač (Doherty+Hieftje)
- ▶ Hydraulický vysokotlaký zmlžovač (Knauer)
- ▶ Thermospray
- ▶ Ultrazvukový zmlžovač (Dunken+Pforr)

# MEINHARD CONCENTRIC GLASS NEBULIZER (CGN) SELF-ASPIRATING (VENTURI EFFECT)



Pumping eliminates influence of solution properties and level height. "Starving" nebulizer - pump delivers less than suction uptake ⇒ good signal stability

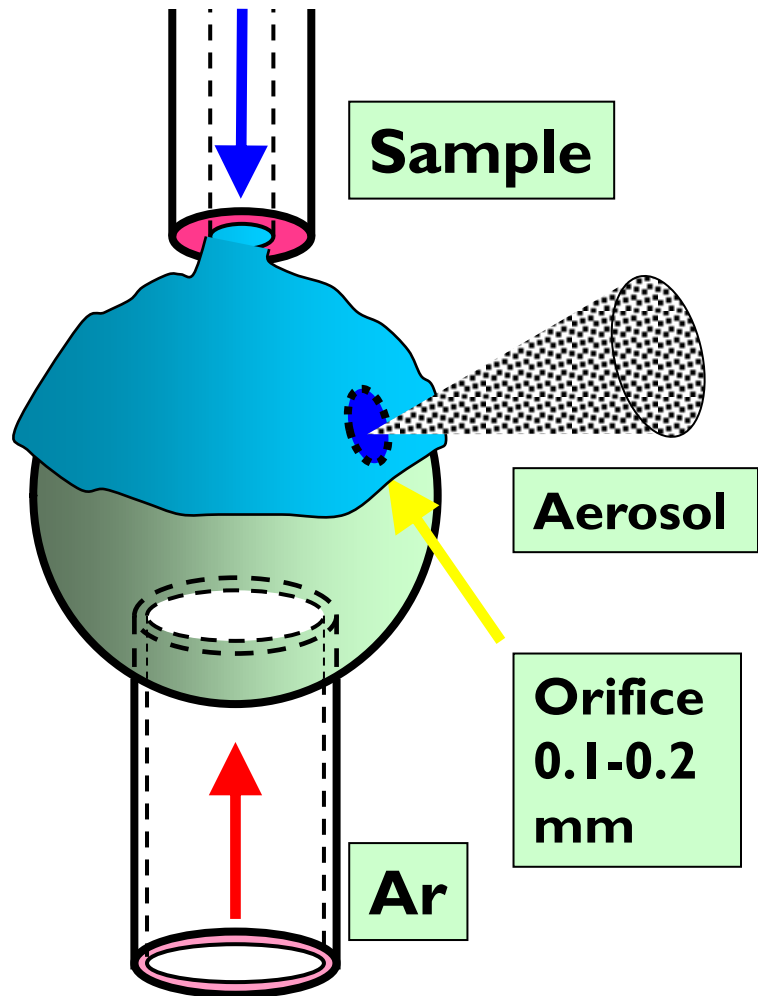
# Cross-flow nebulizer (CFN) with or without Venturi effect



- Less efficient than CGN
- Less sensitivity
- Larger capillaries
- Less clogging problems
- More rugged
- Corrosion resistant tips of nebulizer (Pt, sapphire)
- Ar flow 0.6-1 L/min
- Solution pumping 1-2 mL/min



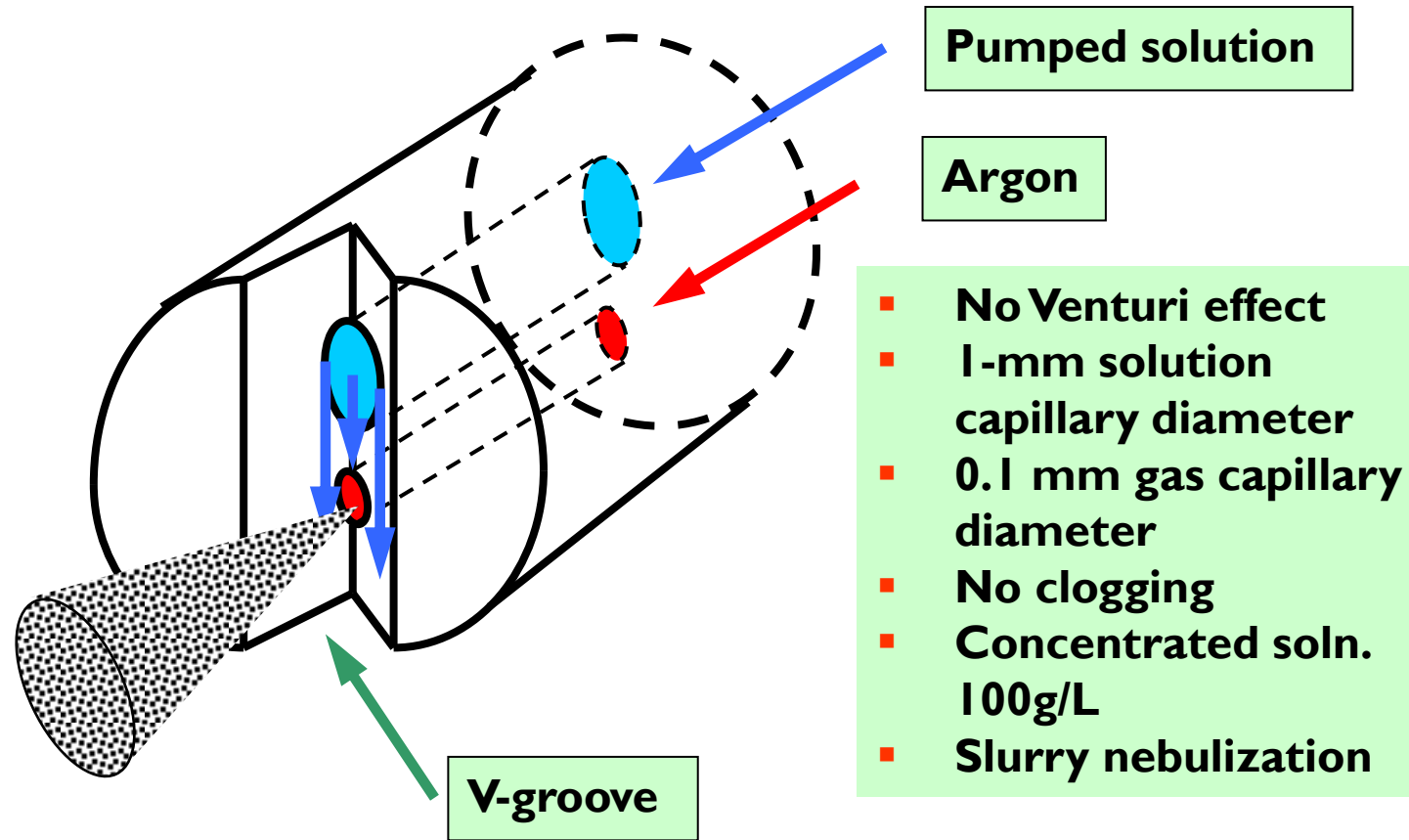
# Babington nebulizer (1973)



- The liquid flows over a smooth surface with small hole in it. High speed Ar gas emanating from the hole shears the sheet of the liquid into small droplets.
- No Venturi effect
  - Resistant to clogging
  - Nebulize viscose liquids
  - Various modifications

Garbarino & Taylor 1980

# V-groove nebulizer = high solids nebulizer = maximum dissolved solids nebulizer

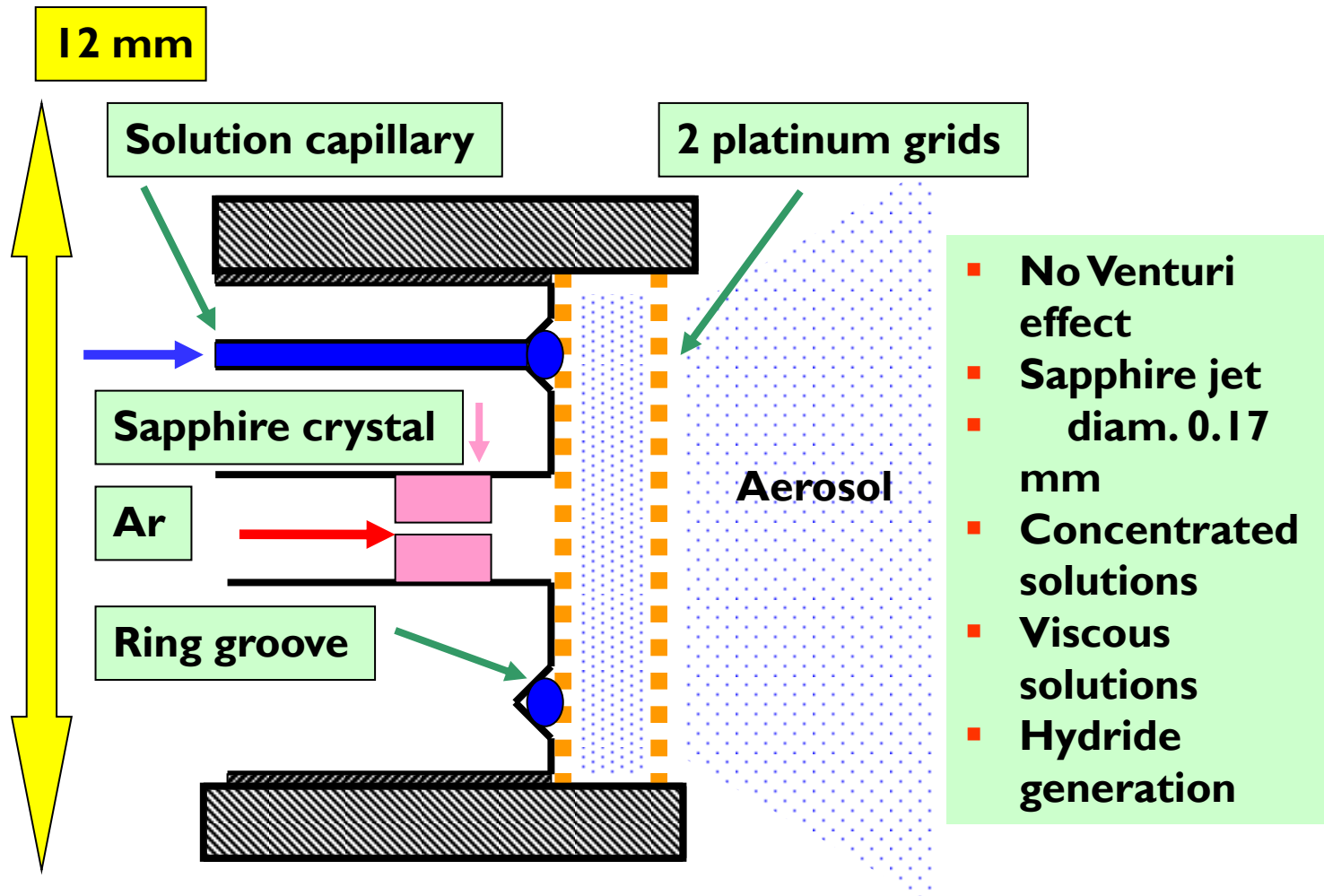


Wolcott & Sobel 1978

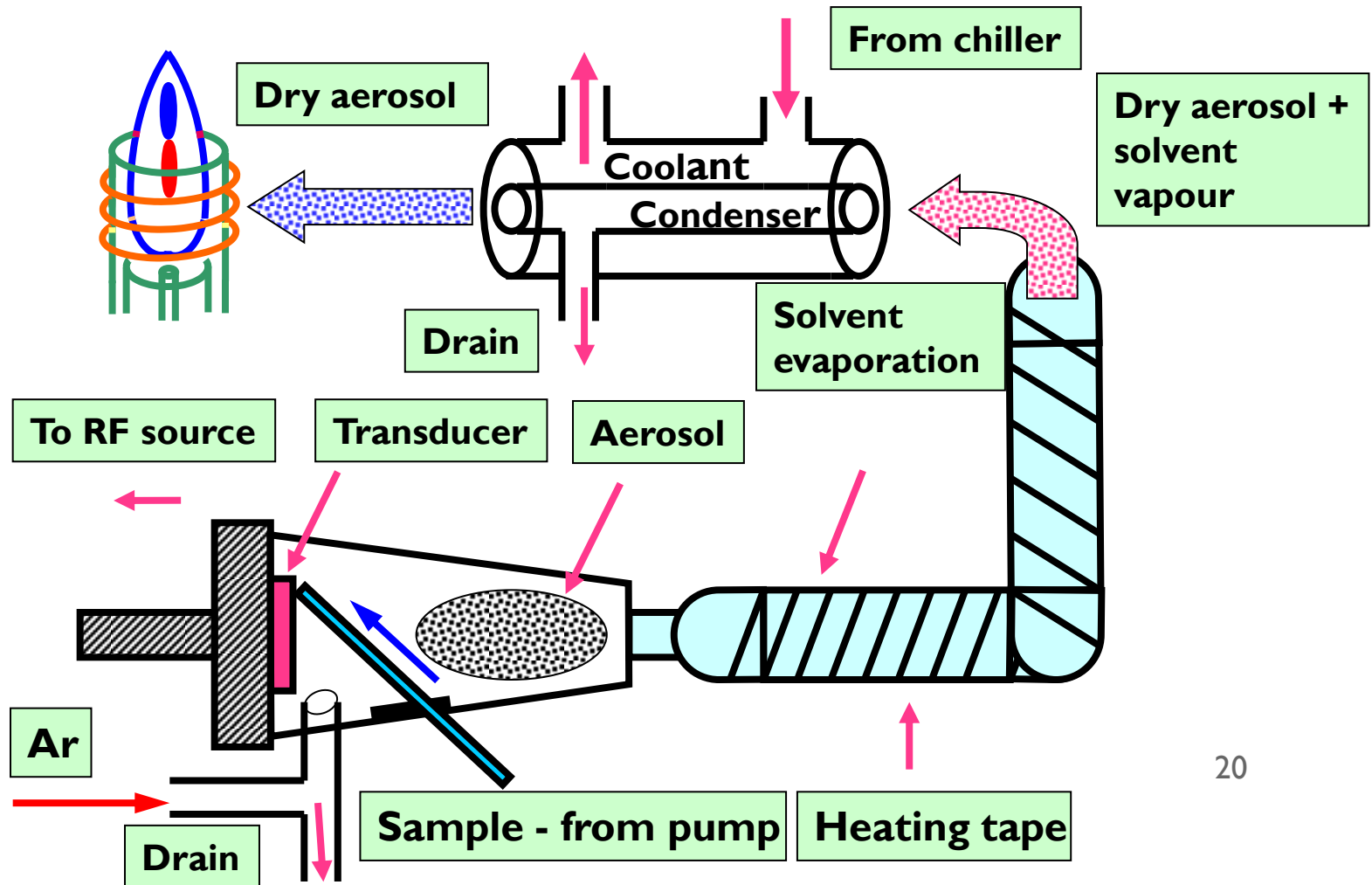
Suddendorf & Boyer 1980



# Grid nebulizer (Hildebrand)

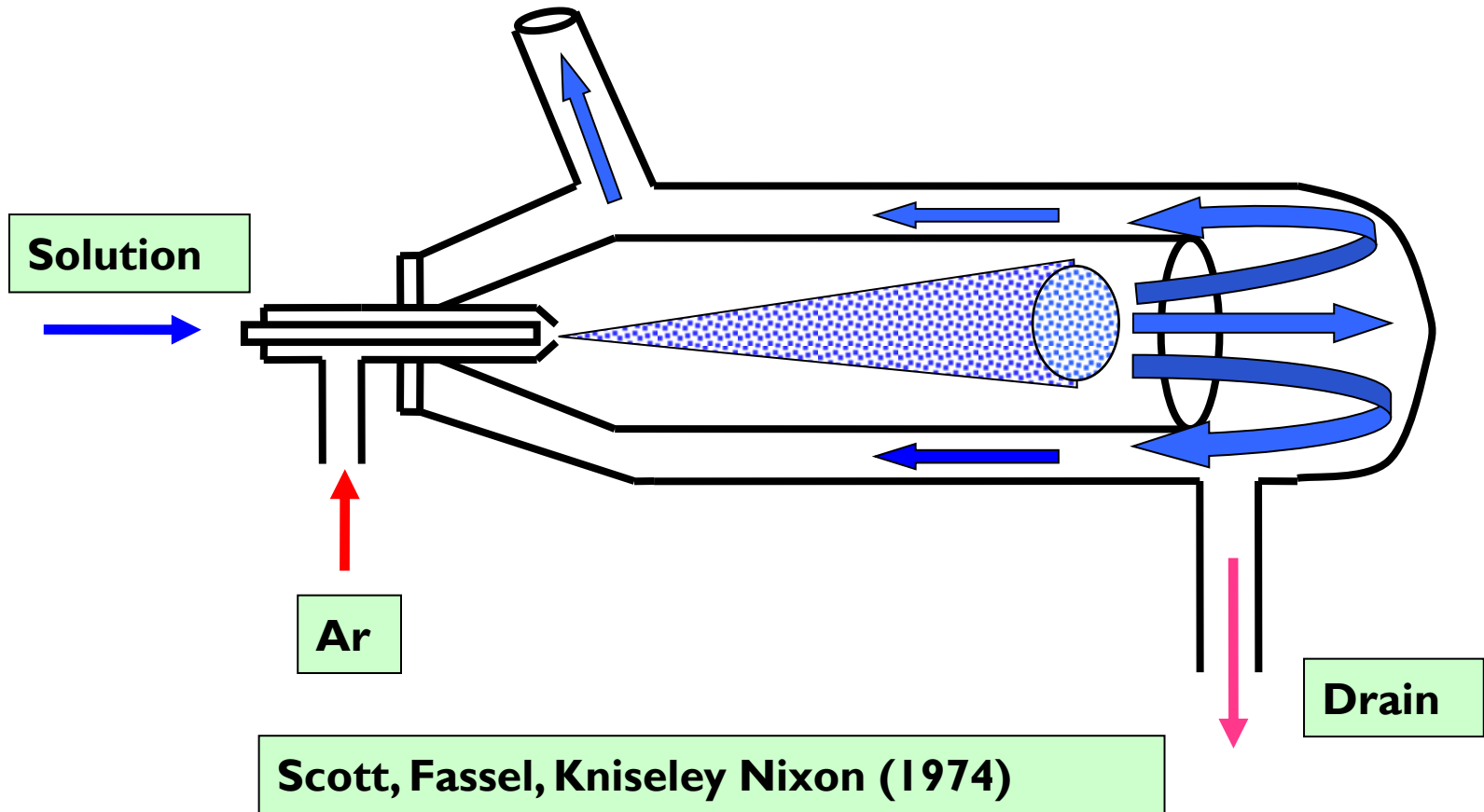


# Ultrasonic nebulizer (USN) with desolvation unit



20

# Scott double-pass spray chamber



# Vnášení plynných vzorků

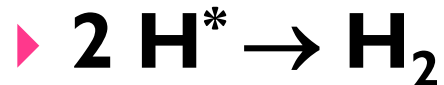
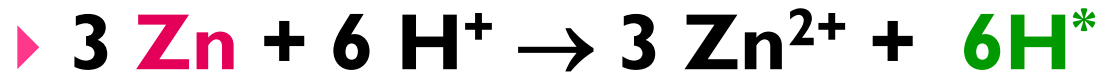
---

- ▶ Generování těkavých hydridů (As, Sb, Bi, Se, Te, Ge, Sn)
- ▶ Generování dalších těkavých prvků a sloučenin: Cl, Br, I, SO<sub>2</sub>, karbonylů V, Ni, Fe..
- ▶ Těkavých dithiokarbamátů, fluoroacetonátů, diketonů (Cr, Co, Fe, Mn, Zn)
- ▶ Plynová chromatografie organických látek s ICP detekcí: Cl, Br, I, B, C, S, P, O, N
- ▶ Zavádění vzduchu pro stanovení nečistot v ovzduší

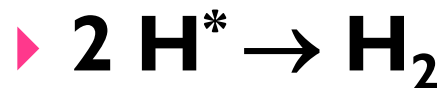
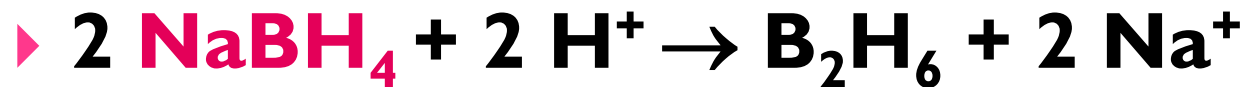
# Hydride generation (HG-ICP)

---

▶ **Historically - Marsh reaction in Gutzeit test for As**



▶ **Since 1972:**



# Vnášení pevných vzorků

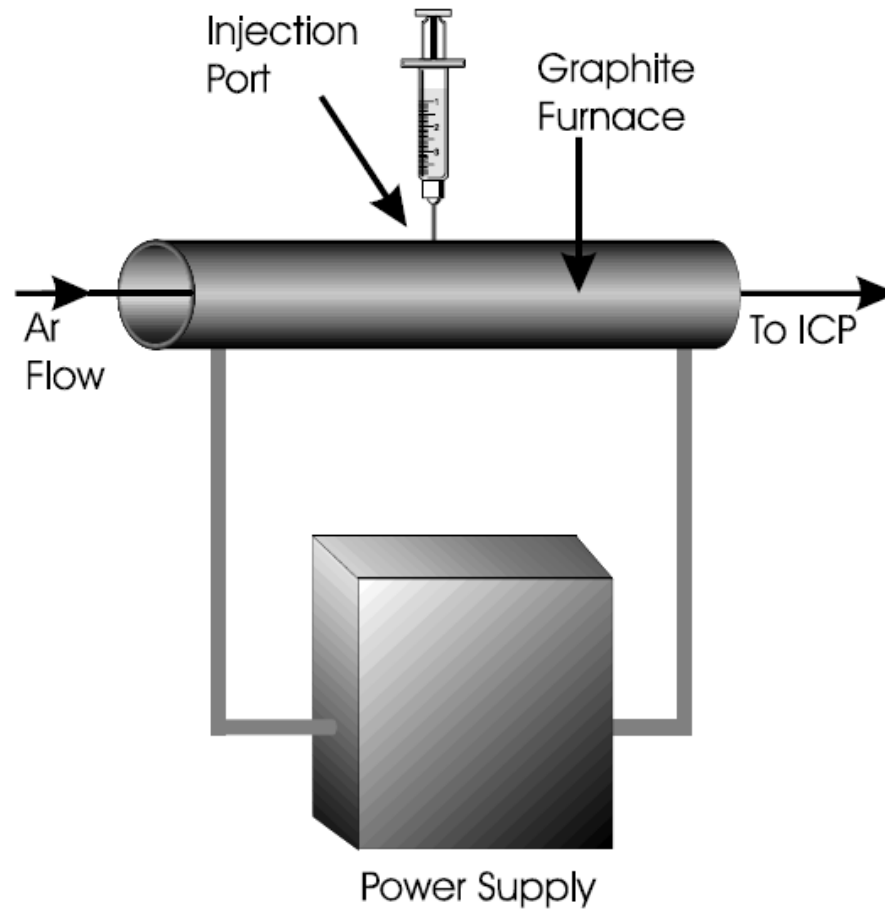
---

- ▶ Zmlžování suspenzí
- ▶ Elektrotermická vaporizace
- ▶ Fluidní lože
- ▶ Zařízení pro vsunutí pevného vzorku do plazmatu
- ▶ Laserová ablace
- ▶ Eroze elektrickým obloukem (ablace obloukem)
- ▶ Eroze elektrickou jiskrou (jiskrová ablace)

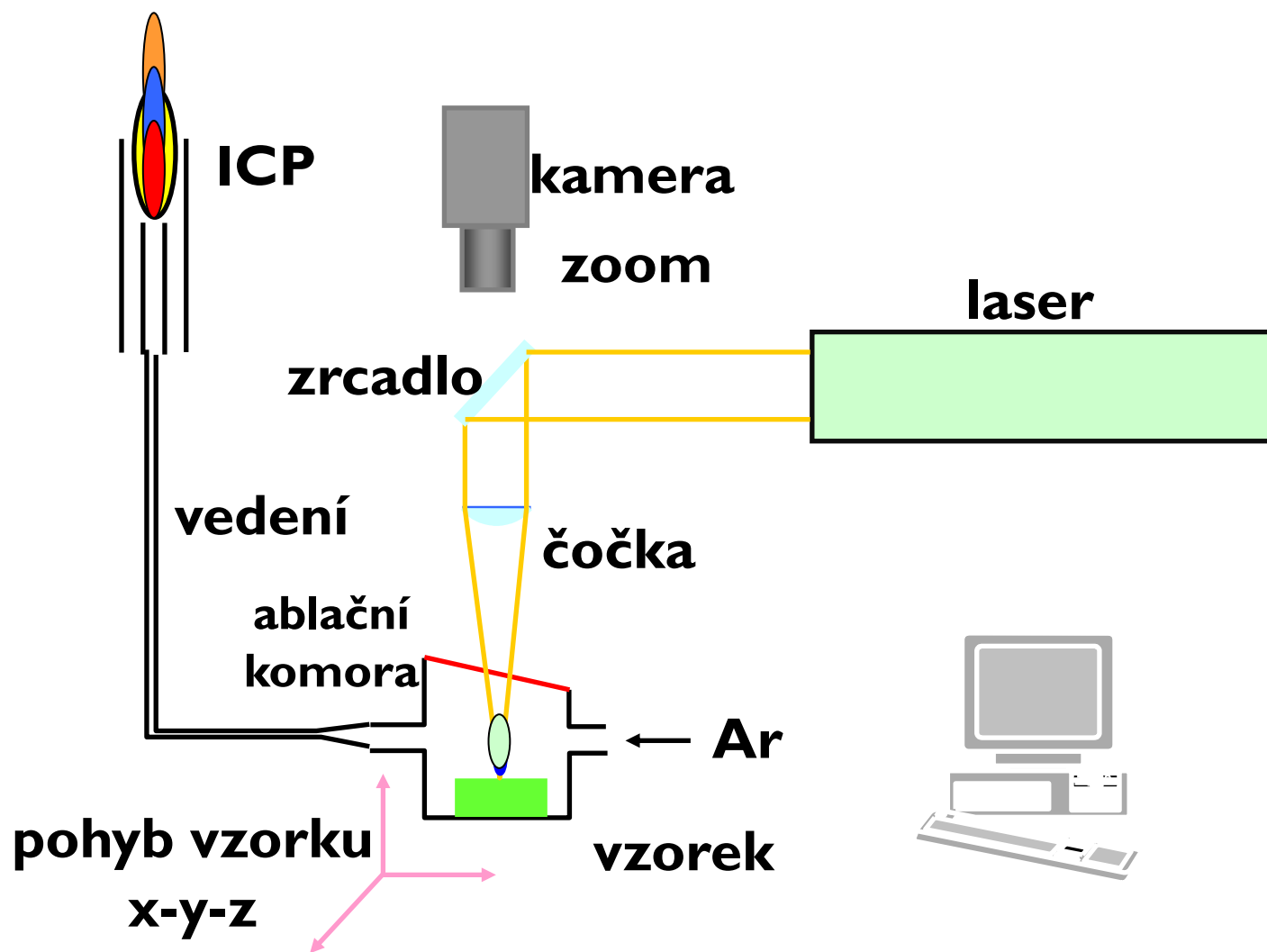


# Elektrotermická vaporizace

---

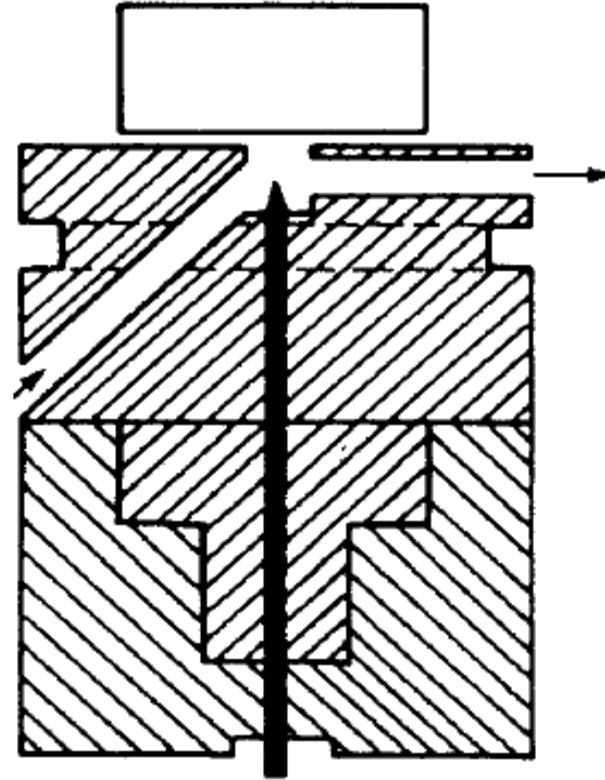


# Laserová ablace (LA-ICP-OES)

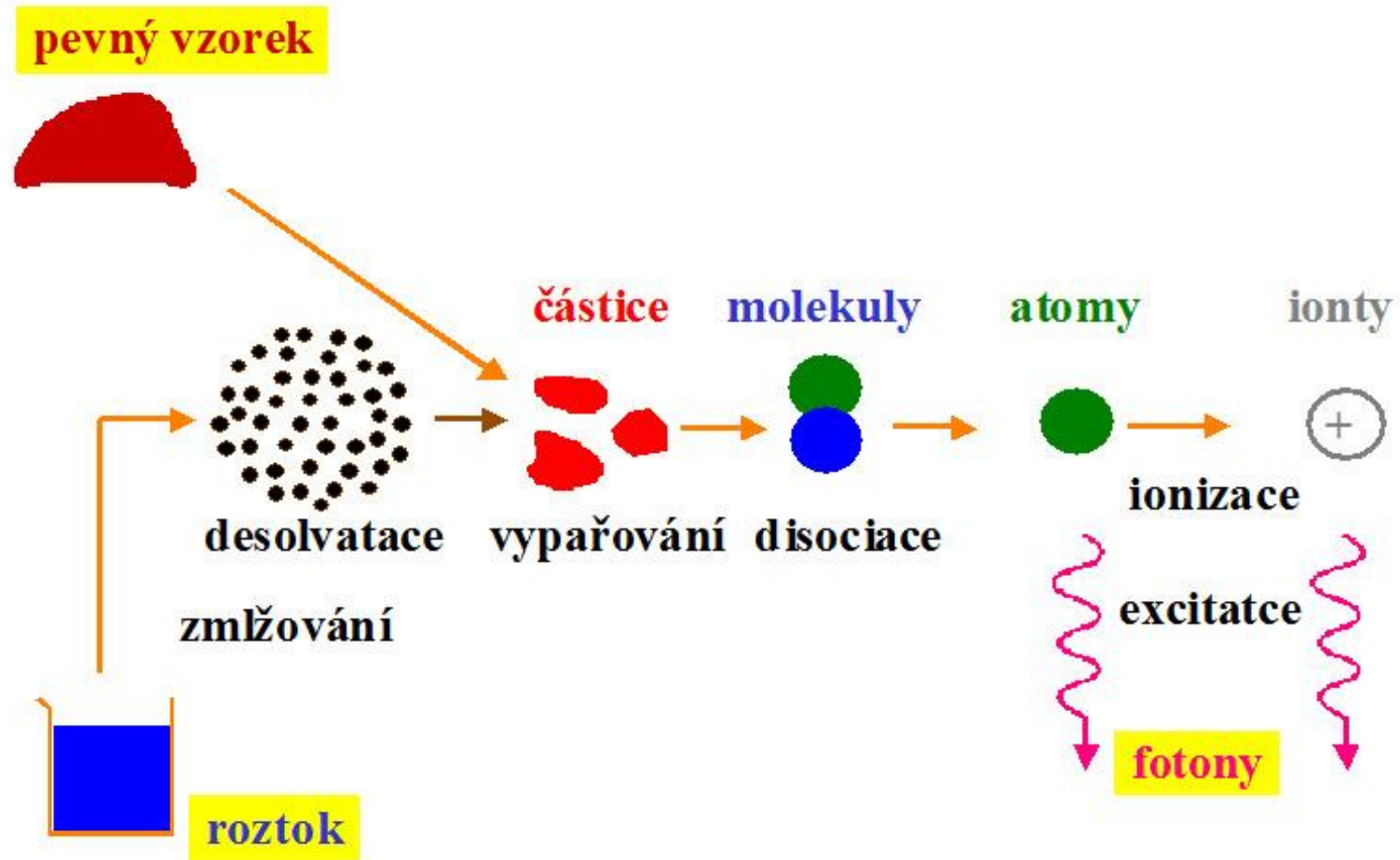


# Jiskrová ablace

- ▶ Jiskrová ablace vodivých materiálů (nevodivé jsou lisovány např. s měděným prachem) produkuje při použití jiskry s vysokým napětím aerosol velmi jemných částic. Při generaci větších částic (použití vyšších výkonů jiskry) mohou nastávat rozdíly ve složení jednotlivých frakcí aerosolu vzorku, zejména u supereutektických slitin. Současně se pak zvyšuje výstřelový (flicker) šum.



# Generování analytického signálu v OES



# Collisional Processes

---

## Electron impact

*Excitation*



*Deexcitation*



*Ionization*



*3-body recombination*



*Radiative recombination*



*Dielectronic capture*



## Ion impact

*Excitation*



*Ionization*



*Charge exchange (transfer)*



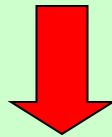
Normally ion-impact processes are less important



# Excitační procesy v ICP

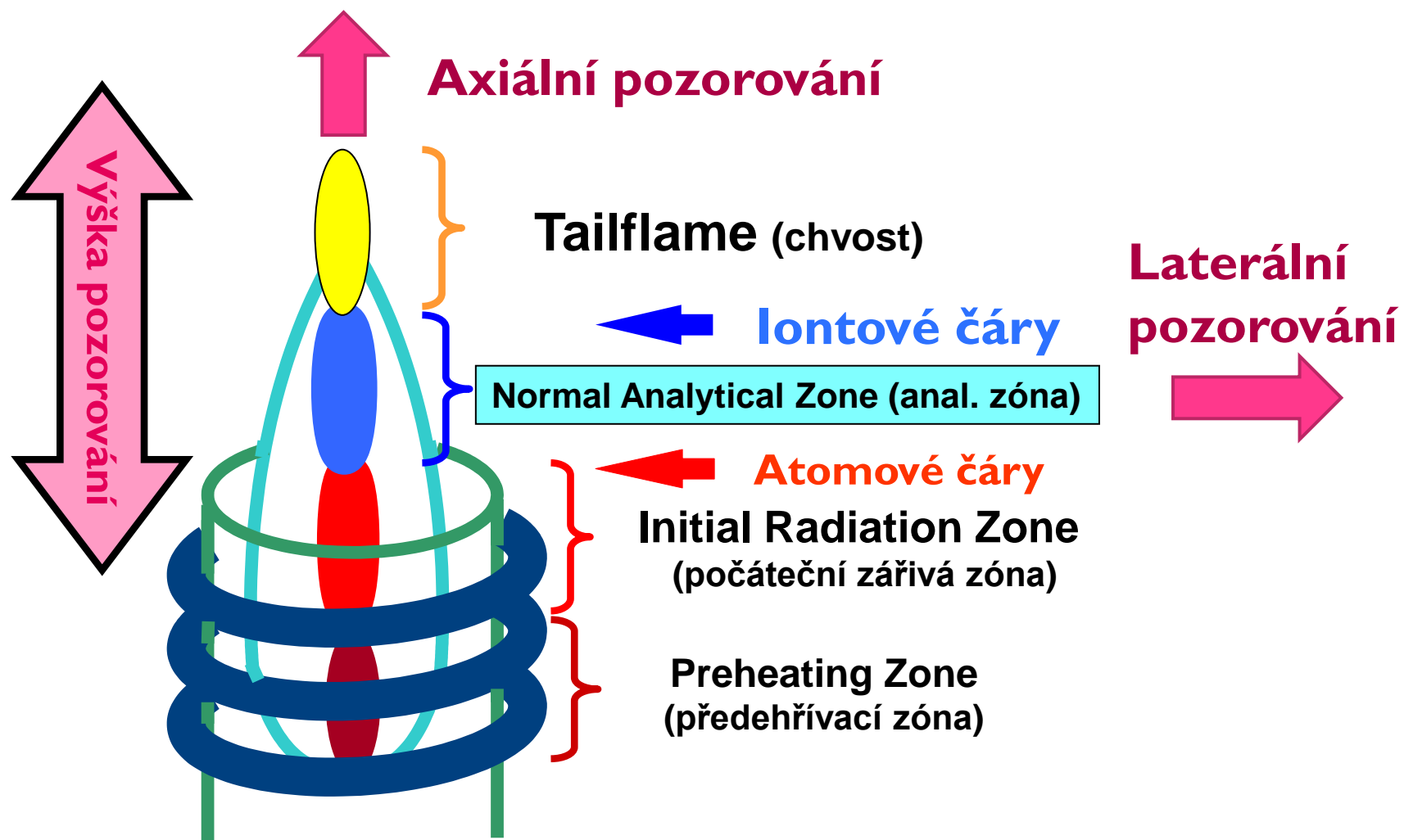
- $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^*, \text{Ar}^m$  (metastabilní,  $E \sim 11,7 \text{ eV}$ )
- $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+$  ( $E_i = 15,7 \text{ eV}$ )
- $\text{Ar} + h\nu \rightarrow \text{Ar}^+$  (radiační ionizace)
- $\text{Ar}^+ + \text{X} \rightarrow \text{Ar} + \text{X}^{+*} \pm \Delta E$  přenos náboje
- $\text{Ar}^m + \text{X} \rightarrow \text{Ar} + \text{X}^{+*}$  Penningův efekt
- $e^- + \text{X} \rightarrow e^- + e^- + \text{X}^+$  srážková ionizace
- $e^- + \text{X} \rightarrow e^- + \text{X}^*$  srážková excitace  
(**X** - atom analytu)

supratermická koncentrace  $\text{X}^{+*}$  a  $\text{X}^+$



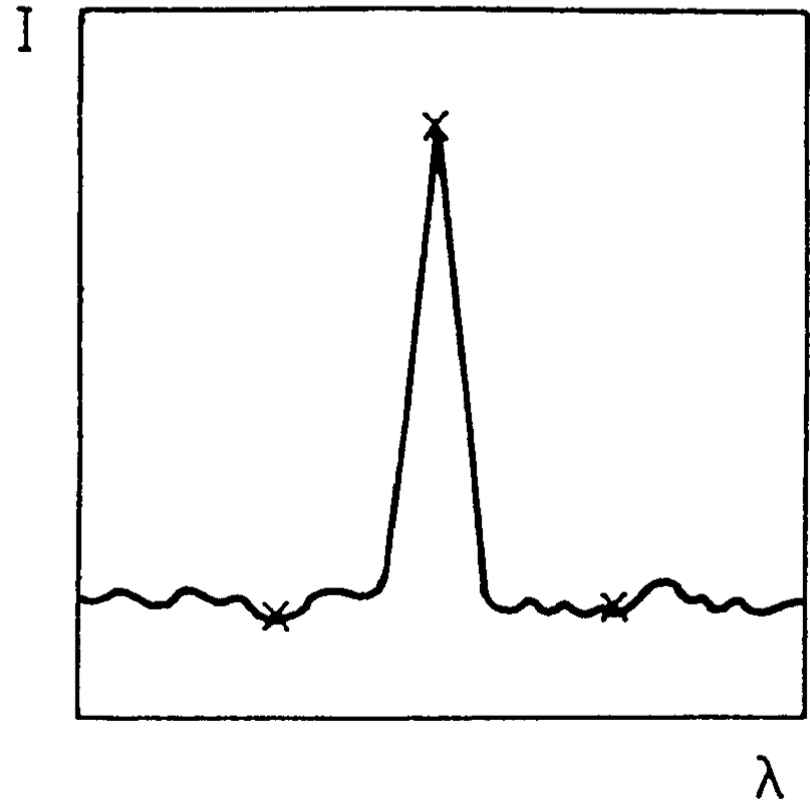
preferenční excitace iontových čar

# Laterální a axiální pozorování



# Měření intenzity emise

- ▶ Sekvenční spektrometry – odečte se intenzita v maximu čáry ze skenu – vysoký šum (krátká integrace) nebo se proměří okolí vrcholu čáry a několika body se proloží vhodná funkce (parabola, Gaussova..) a z ní se odečte maximum emise.
- ▶ Simultánní spektrometry – jednotlivými kanály se proloží vhodná funkce a z ní se odečte hodnota emise a pozadí. Integrační doba je u všech kanálů detektoru stejná a dostatečně dlouhá

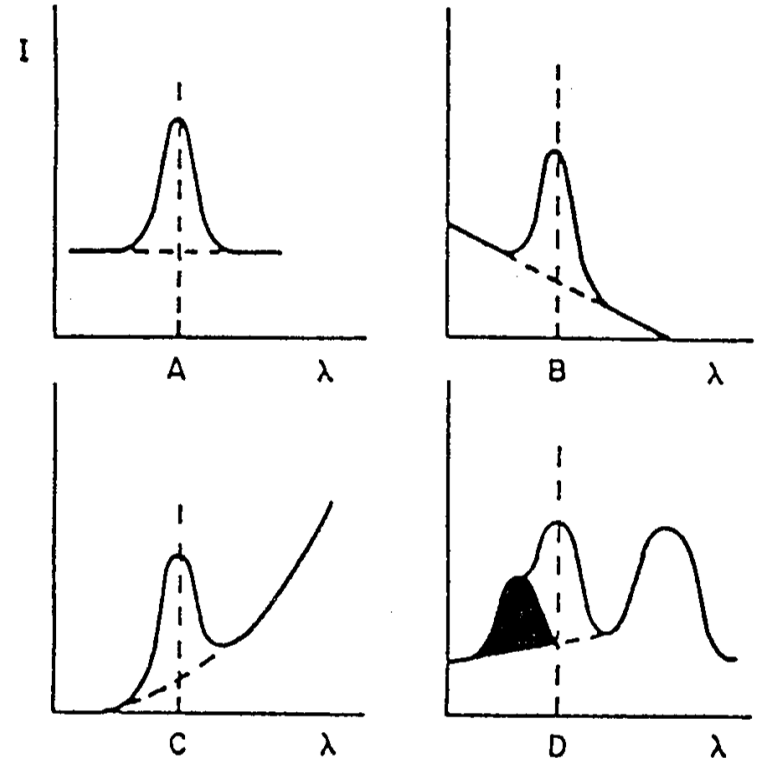


Průběh intenzity ve zvoleném spektrálním okně s maximem čáry a body pro korekci pozadí



# Metody korekce pozadí

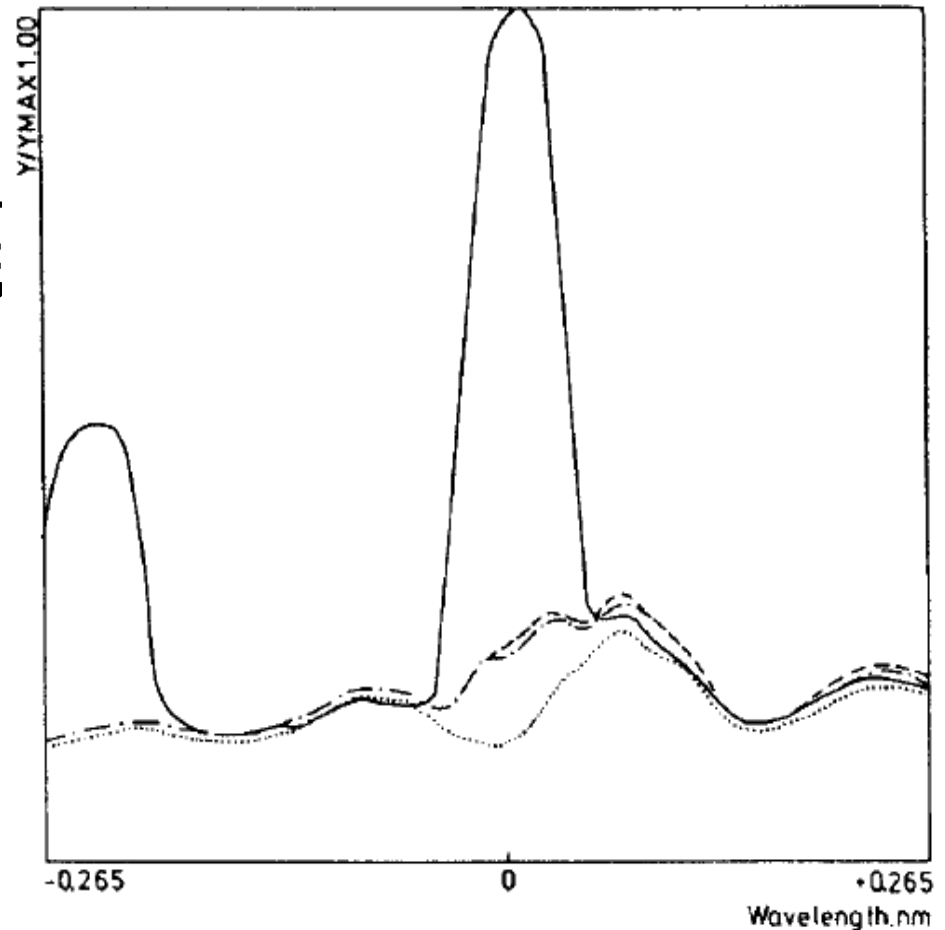
- ▶ **Měření v místě čáry** – on peak: změří se emise vzorku, obsahujícího všechny složky jako analyzovaný vzorek, ale bez analytu, a hodnota pozadí se odečte od analytického signálu nebo se změří emise všech kontaminantů samostatně a jednotlivé příspěvky se odečtou od analytického signálu.
- ▶ **Měření v blízkém okolí čáry** – off peak: Je možná v případech A, B, C, není možná v případě D. Výjimečně je možné použít měření pozadí pouze na jedné straně čáry.



- A – konstantní průběh pozadí
- B – lineární průběh pozadí
- C – nelineární průběh pozadí
- D- strukturované pozadí

# Spektrum reálného vzorku

- ▶ sample: 0.5534 mg of airborne dust sample HBW 2 per mL, 19 mg/mL of  $\text{HBO}_3$ , 19 mg/mL of HF, 4.9 M  $\text{HNO}_3$ (----);
- ▶ the same after the decomposition (-.-.-.-.-);
- ▶ water (.....)
- ▶ line: Cu I 324.754 nm.



# Spektrální interference

---

- ▶ Velké množství čar vybuzených v ICP znamená vysokou pravděpodobnost překryvu atomových a iontových čar. V oblasti 200 – 400 nm je to asi 200 000 čar.
- ▶ Eliminace:
  - ▶ Velká rozlišovací schopnost spektrometru (100 000 – 500 000)
  - ▶ Výběr vhodné čáry podle atlasu čar (např. NIST) nebo podle seznamu čar a jejich relativních intenzit v programu ICP spektrometru, zde bývají uvedeny i pravděpodobné interference
  - ▶ Matematické korekce podle modelových vzorků interferentů – není optimálním řešením, ale u vzorků s maticí s vysokým počtem čar (Fe, W, Mo, U, Th, REE....) nutné. Mnohdy je nutné přejít na jinou metodiku (např. ICP-MS)
- ▶ Interference s molekulovými pásy, jejichž složky, i když slabé, mnohdy pokrývají celé spektrum
  - ▶ Molekulové pásy ICP plazmatu: Ar, OH, NH, ...
  - ▶ Molekulové pásy z matrice vzorku: CO, CN, NH, .....

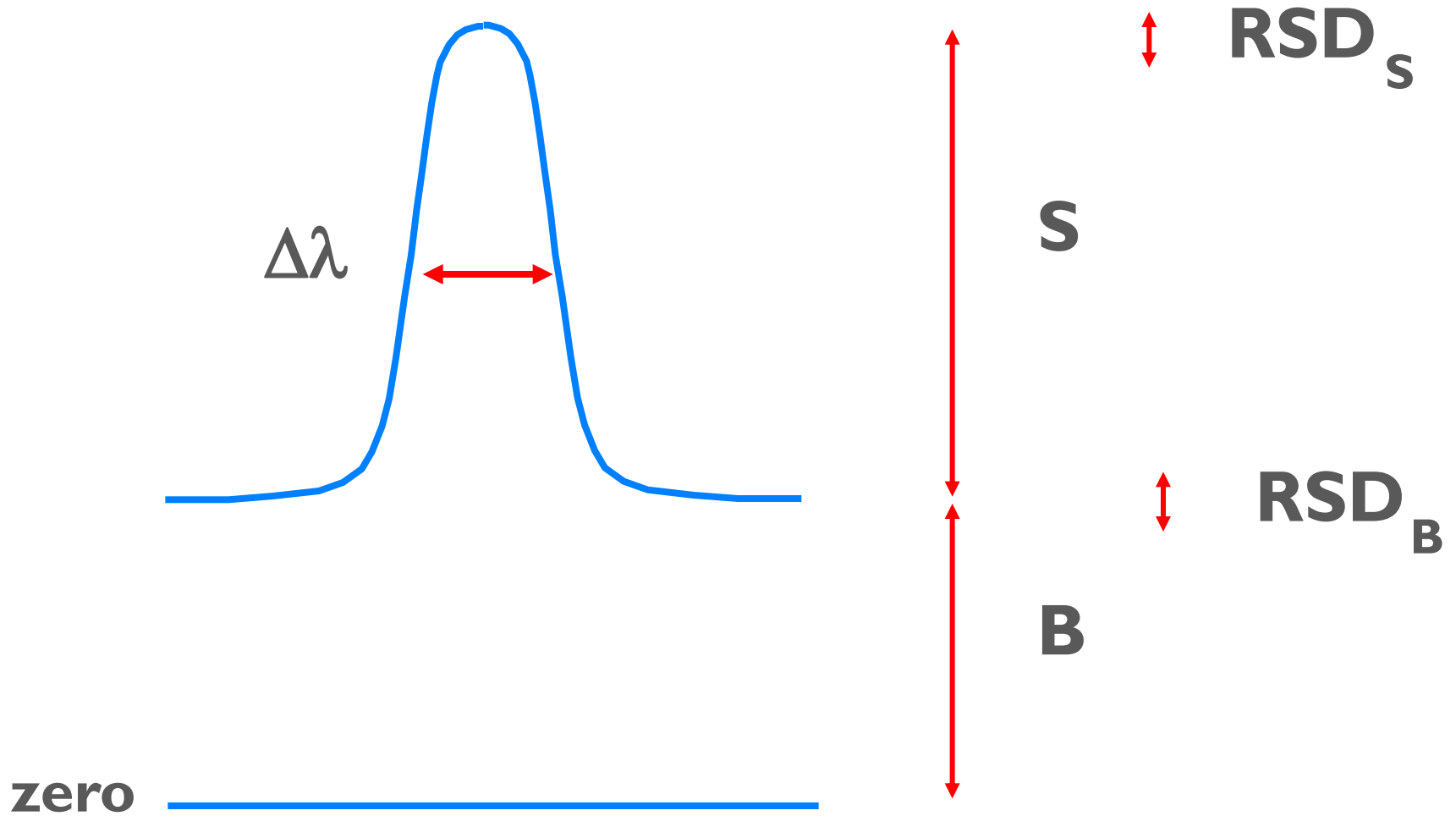
# Nespektrální interference

---

- ▶ Interference zmlžování - složení a distribuci velikosti částic aerosolu ovlivňuje:
  - ▶ Povrchové napětí roztoku vzorku
  - ▶ Hustota roztoku vzorku
  - ▶ Typ zmlžovače
- ▶ Interference snadno ionizovatelných prvků ve vysokých koncentracích (větší než 1 – 10 g/l)
  - ▶ Snižují excitační teplotu
  - ▶ Ovlivňují stupeň ionizace analytu
  - ▶ Snižují koncentraci atomů v metastabilním stavu ( $\text{Ar}^*$ )

# Spektrální čára

---



# Pracovní parametry zdroje ICP

---

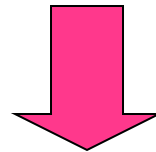
- ▶ Frekvence generátoru  $f$
- ▶ Příkon do plazmatu  $P$
- ▶ Průtoky plynů  $F$ :
  - ▶ vnější plazmový  $F_p$
  - ▶ střední plazmový  $F_a$
  - ▶ nosný aerosolu  $F_c$
- ▶ Průtok roztoku vzorku  $v$
- ▶ Výška pozorování  $h$  nebo axiální pozorování
- ▶ Integrační doba  $t_i$

# Optimalizační kritéria

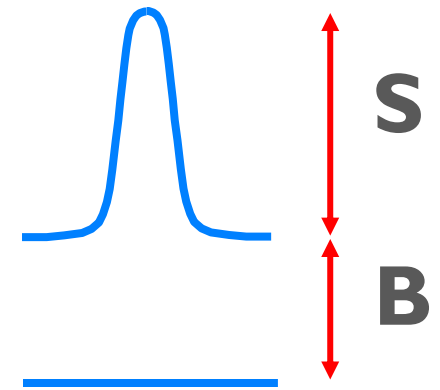
- ▶ **Koncentrace ekvivalentní pozadí**

**Background Equivalent Concentration, BEC**

$$\text{BEC} = \frac{B}{(S/c)} = \frac{c}{\text{SBR}}$$



$$c_D = 3 \times \text{RSD}_B \times \frac{c}{\text{SBR}} = 3 \times \text{RSD}_B \times \text{BEC}$$



- ▶ **Nespektrální interference „matrix efekt“**

$$X = S_0/S_M$$

# Analytické parametry přístroje pro prvkovou analýzu

---

## ▶ **Kvalita výsledků:**

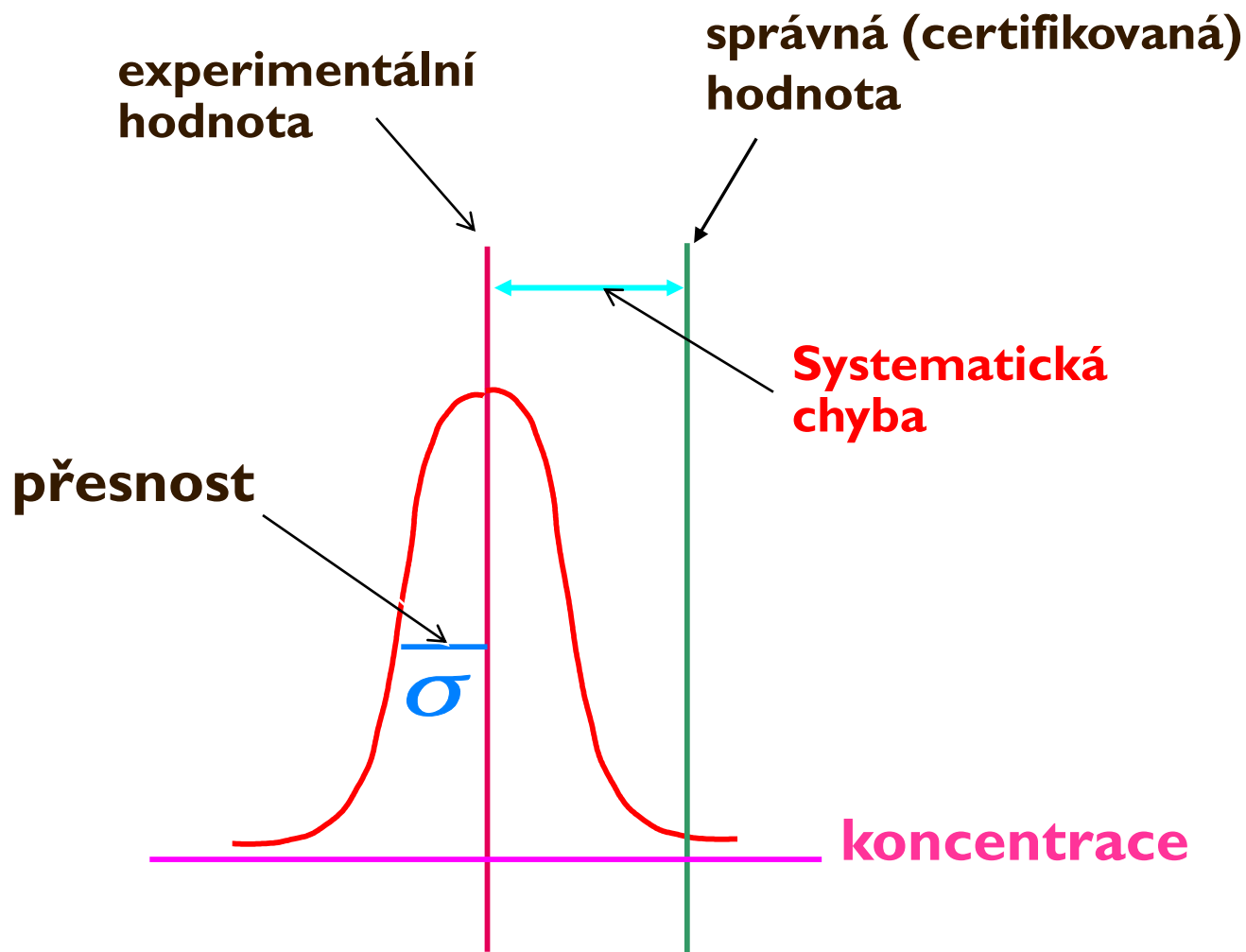
- ▶ přesnost (opakovatelnost a reprodukovatelnost; *repeatability and reproducibility*)
- ▶ správnost (*accuracy; trueness*)

## ▶ **Kvalita systému:**

- ▶ počet prvků, které mohou být stanoveny
- ▶ časová stabilita
- ▶ selektivita
- ▶ robustnost (tj. malé interference)
- ▶ citlivost stanovení a nízká mez detekce
- ▶ linearita a dynamický rozsah



# Výsledky měření



# Parametry současných ICP-OES spektrometrů

<b>vlastnost</b>	<b>dobrá hodnota</b>
<b>přesnost</b>	<b>&lt; 0.2% RSD</b>
<b>časová stabilita</b>	<b>&lt; 1% RSD/4h</b>
<b>spektrální rozlišení</b>	<b>&lt; 5 pm v UV oblasti</b>
<b>citlivost (SBR)</b>	<b>&gt; 70 (Ni 231 nm)</b>
<b>stabilita pozadí</b>	<b>&lt; 0.3% RSD</b>

## Meze detekce (3s) ICP-OES JY 138 Ultrace (axiální pozorování) s pneumatickým zmlžovačem

---

<b>prvek</b>	<b>mez detekce(ng/l)</b>
<b>Cd 226 nm</b>	<b>80</b>
<b>Co 238 nm</b>	<b>210</b>
<b>Cr 205 nm</b>	<b>100</b>
<b>Ni 231 nm</b>	<b>260</b>
<b>Pb 220 nm</b>	<b>1000</b>
<b>Zn 213 nm</b>	<b>40</b>

# Meze detekce (3s) ICP-OES Spectro EOP s ultrazvukovým zmlžovačem

---

<b>Prvek</b>	<b>LOD (ng/l)</b>
<b>Ag 328 nm</b>	<b>37</b>
<b>Be 313 nm</b>	<b>2</b>
<b>Cr 267 nm</b>	<b>28</b>
<b>Fe 259 nm</b>	<b>22</b>
<b>Mn 257 nm</b>	<b>5</b>
<b>P 178 nm</b>	<b>240</b>
<b>Pb 220 nm</b>	<b>180</b>
<b>Sn 189 nm</b>	<b>70</b>
<b>Zn 206 nm</b>	<b>46</b>



# Analytické vlastnosti ICP-OES

---

- ▶ **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 ( $\mu$ l/min)**
- ▶ **Rychlost stanovení  $10^2 - 10^3$  /hod.**
- ▶ **Automatizace provozu**

# MP-AES - atomové emisní spektrometry s mikrovlnným plazmatem

---

- ▶ Tyto spektrometry pro generování plazmatu využívají technologie, která je ověřena v milionech domácností - tj. magnetronu využívaného v mikrovlnných troubách. Pro maximální stabilitu a robustnost plazmatu je plazma obklopeno elektro-magnetickým polem, které zaručuje funkčnost této techniky.
- ▶ Mikrovlnné plazma vzniká z dvoumolekulového plynu - dusíku. Dusík může být vyráběn pomocí dusíkového generátoru což zaručuje naprostou nezávislost na dodávce drahých plynů. Vyšší pořizovací náklady stroje (ve srovnání s plamenovou AAS) mají při častějším využívání velmi rychlou návratnost v úspoře za provozní plyny. Jinou možností je přímé napojení stroje na zásobník dusíku.

- 
- ▶ [http://www.youtube.com/watch?feature=player\\_detailpage&v=dWqTv7kefBI](http://www.youtube.com/watch?feature=player_detailpage&v=dWqTv7kefBI)
  - ▶ <http://youtu.be/dWqTv7kefBI?hd=1>