

# **ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM**

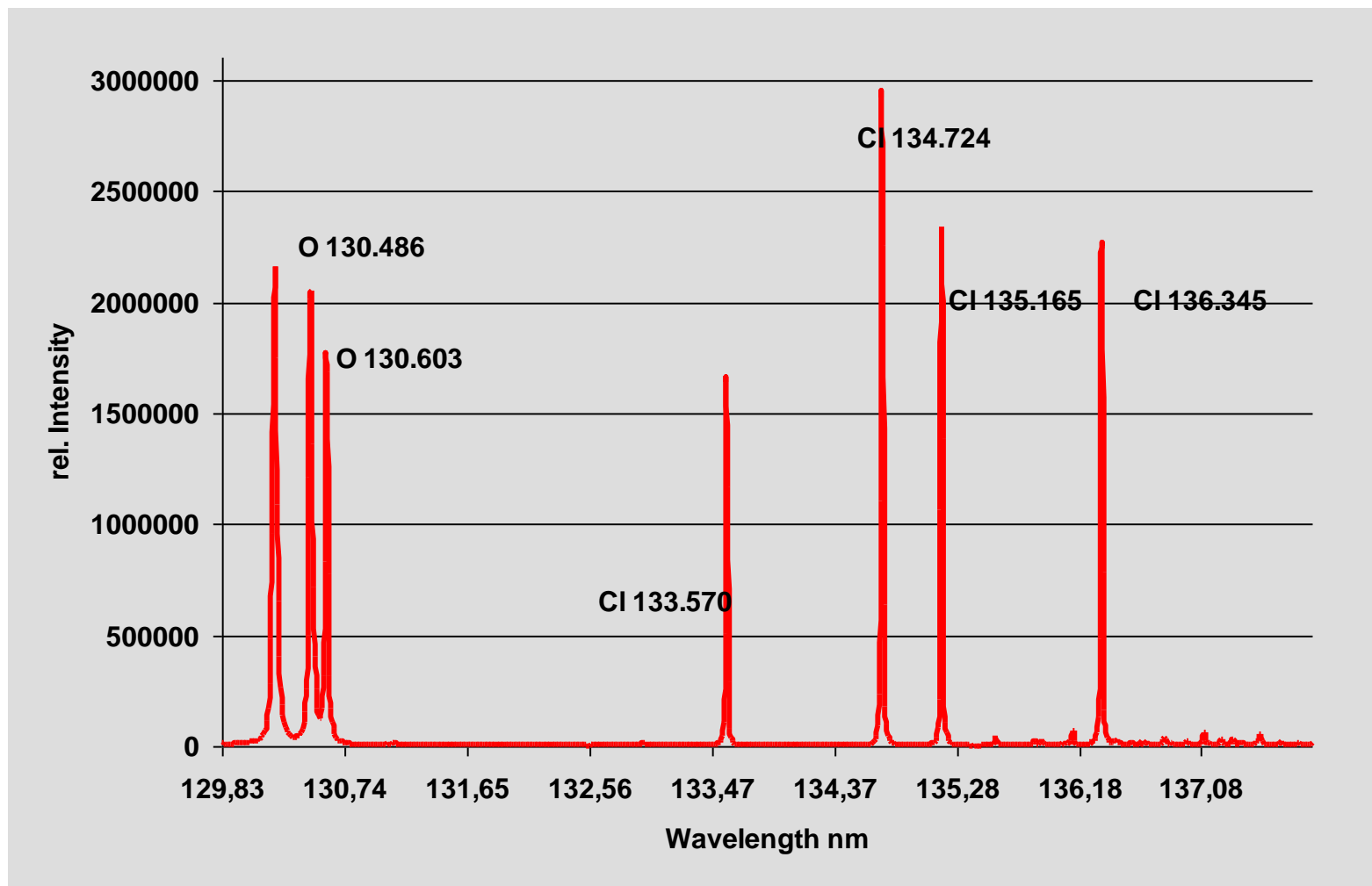
Vítězslav Otruba

1

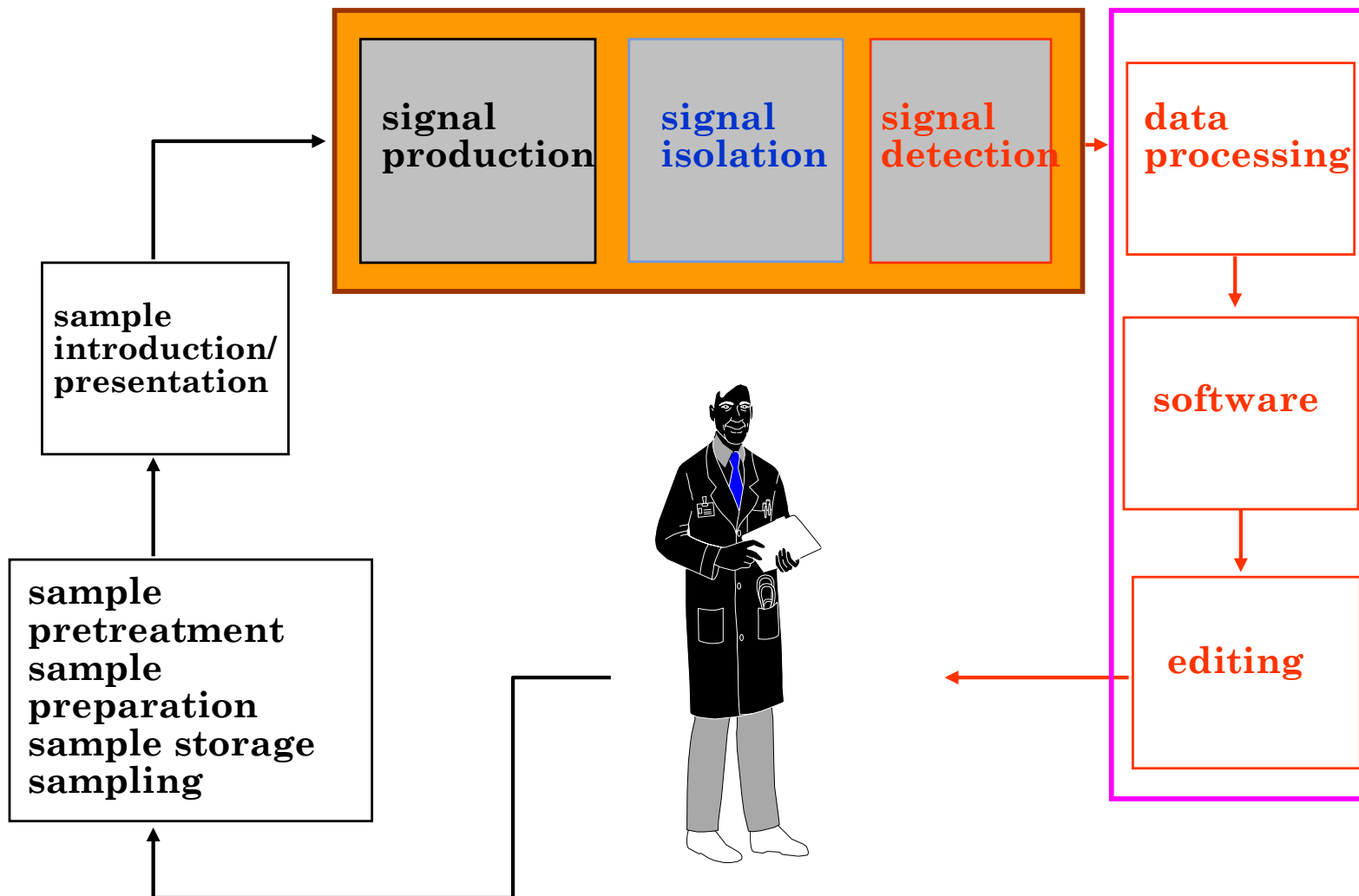
# PRINCIP ATOMOVÉ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

- **AES** je založena na produkci a detekci čarových **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

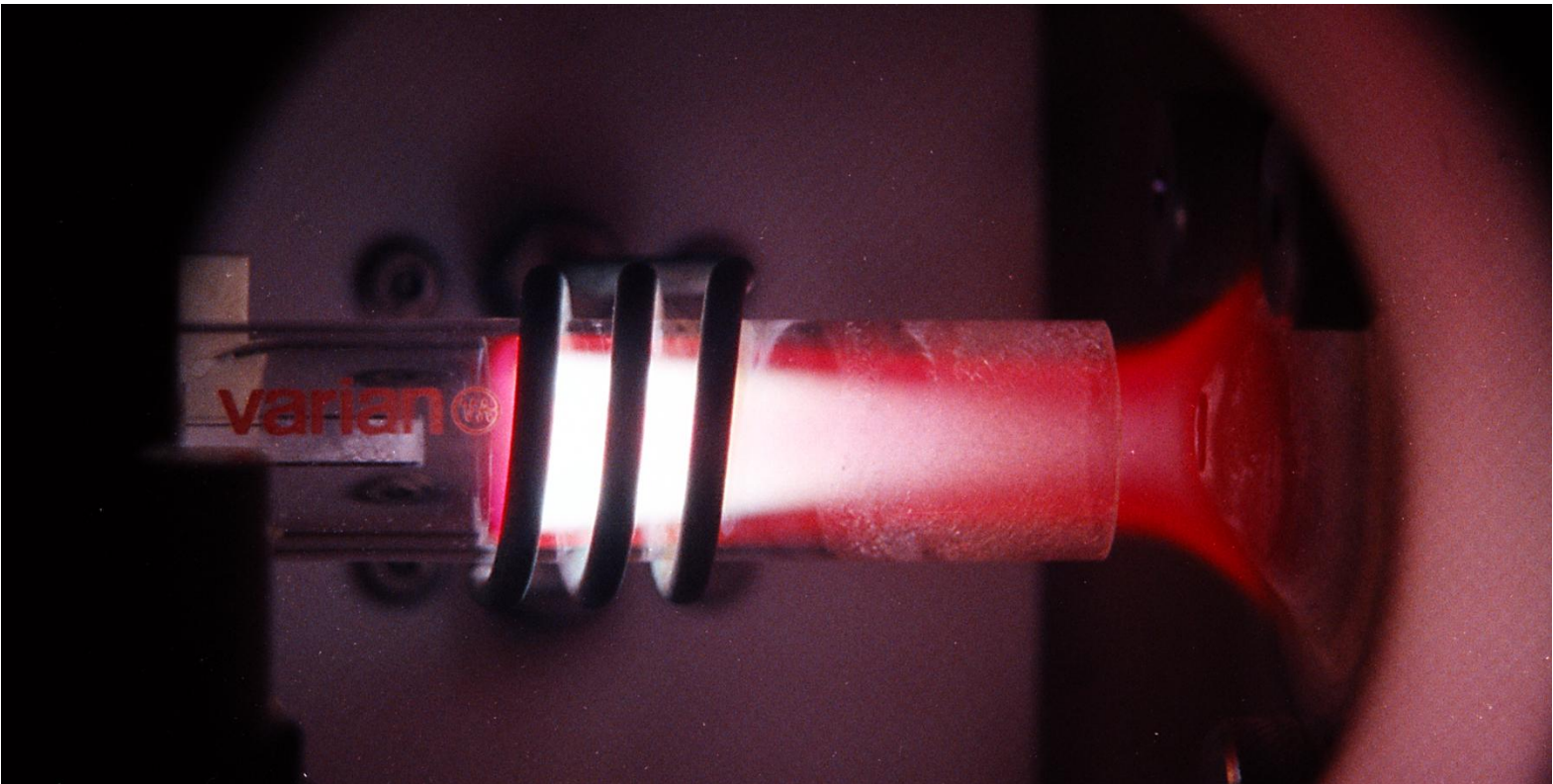
# CHLOR – UV ČÁRY



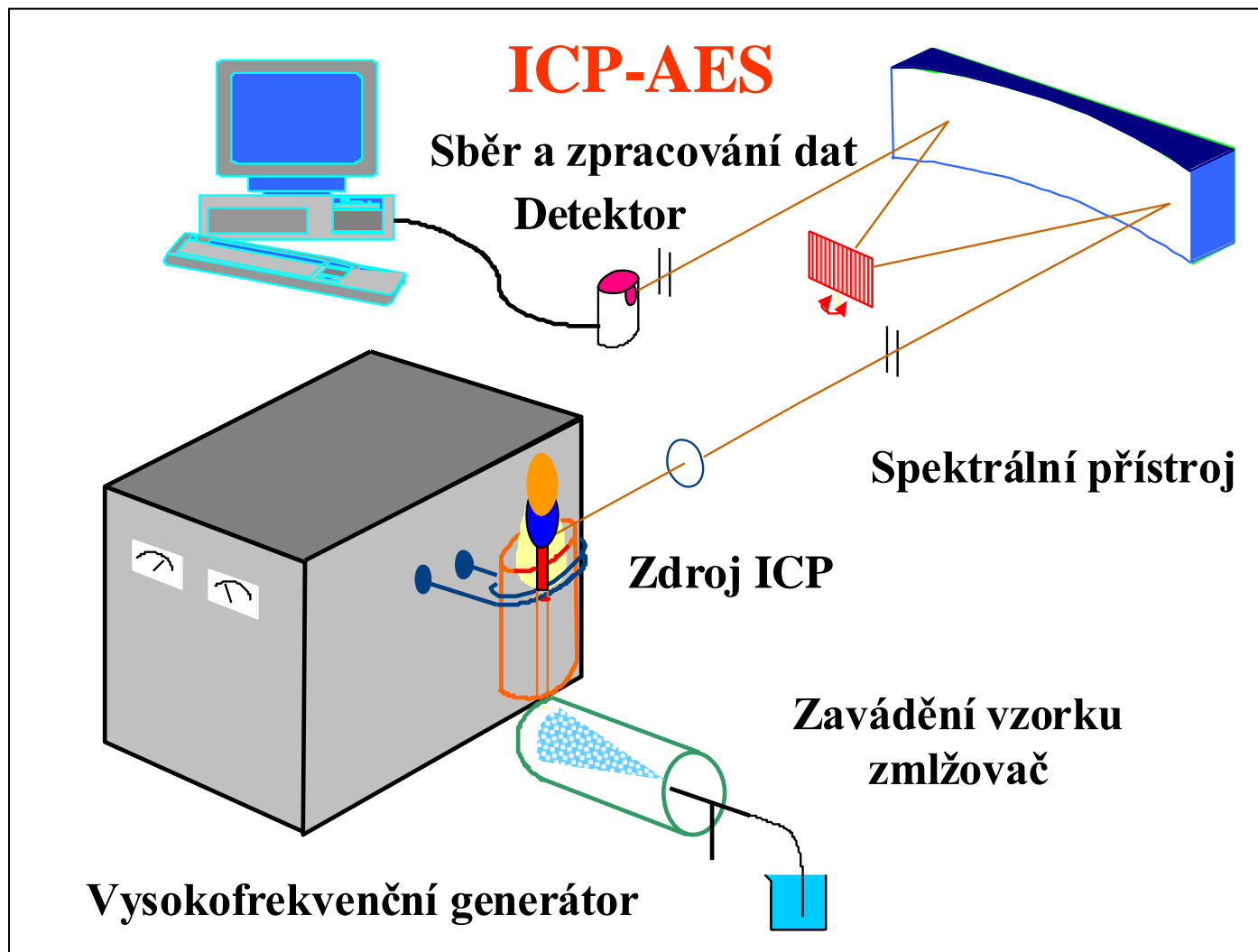
# ANALYTICKÝ PŘÍSTROJ



# ICP



# PRINCIPIÁLNÍ SCHÉMA

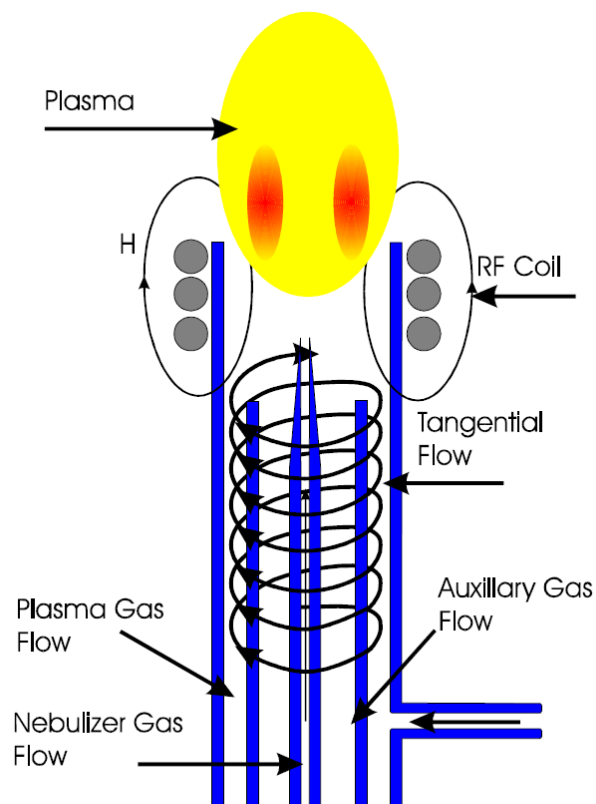


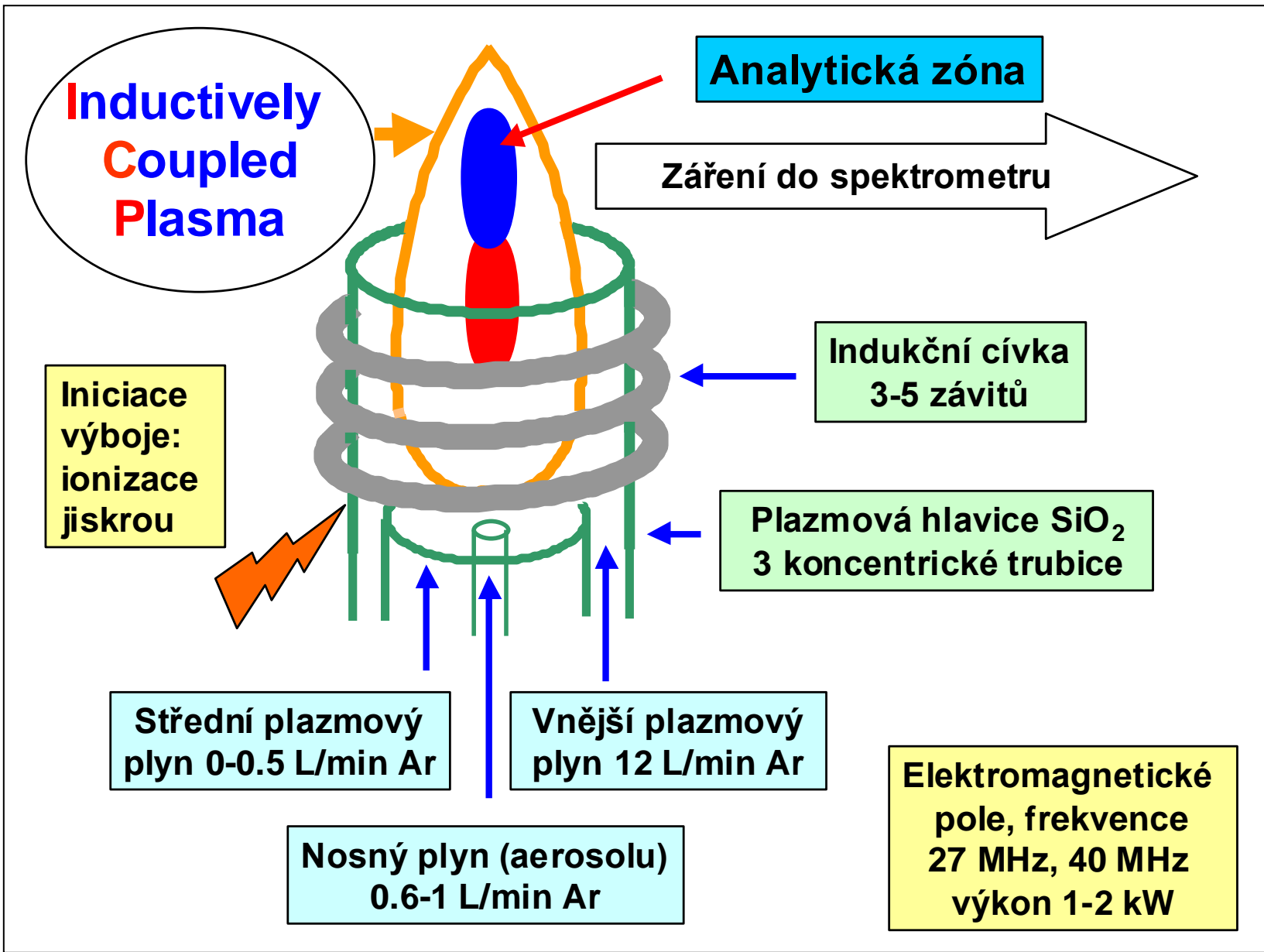
# INDUKČNĚ VÁZANÉ PLAZMA

## 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

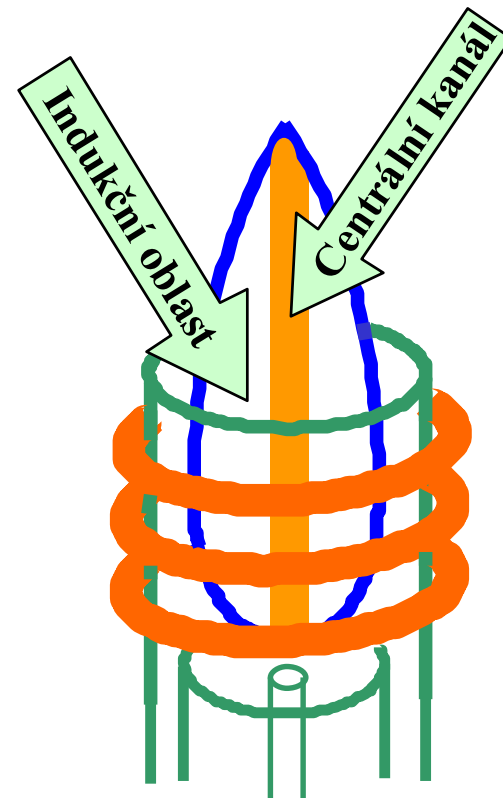




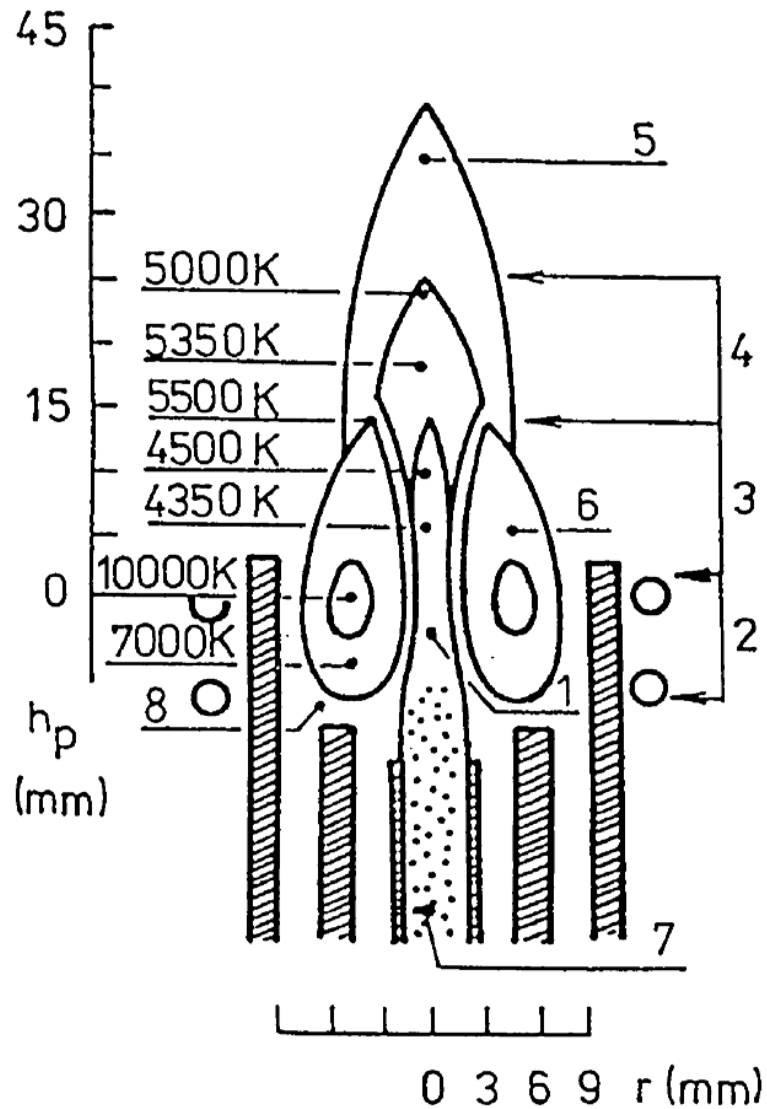


# Fyzikální vlastnosti ICP výboje

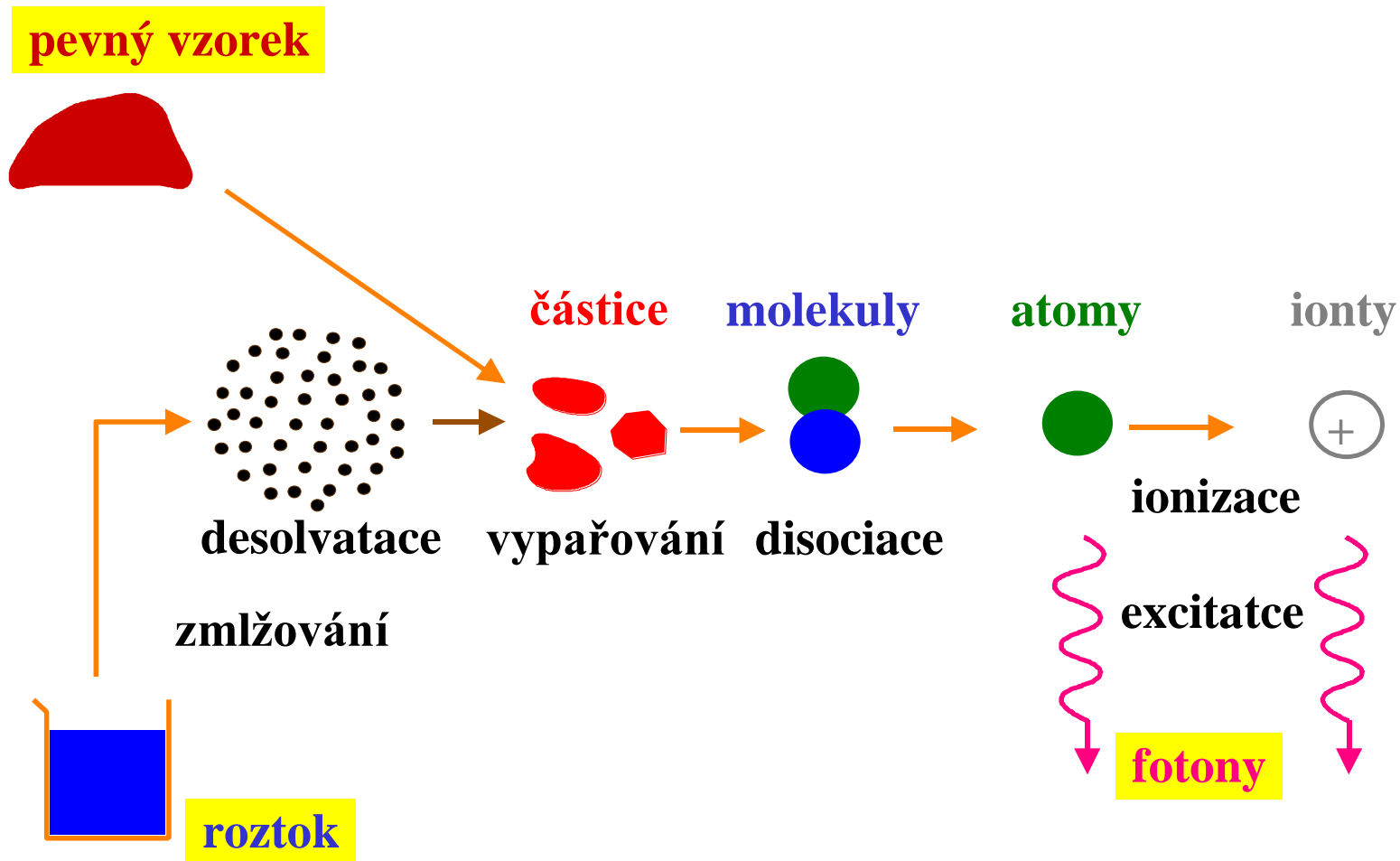
- ❏ chladnější centrální kanál se vzorkem je obklopen horkým anulárním plazmatem a vzorek neproniká do indukční oblasti
- ❏ excitované atomy v kanálu nejsou obklopeny atomy v nižších energetických stavech
- ❏ v indukční oblasti je minimální samoabsorpce (nebo s. nenastává)
- ❏ linearita kalibračních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



# SCHEMA ICP VÝBOJE



# Generování analytického signálu v AES



# VNÁŠENÍ VZORKU DO PLAZMATU

## Vzorky

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

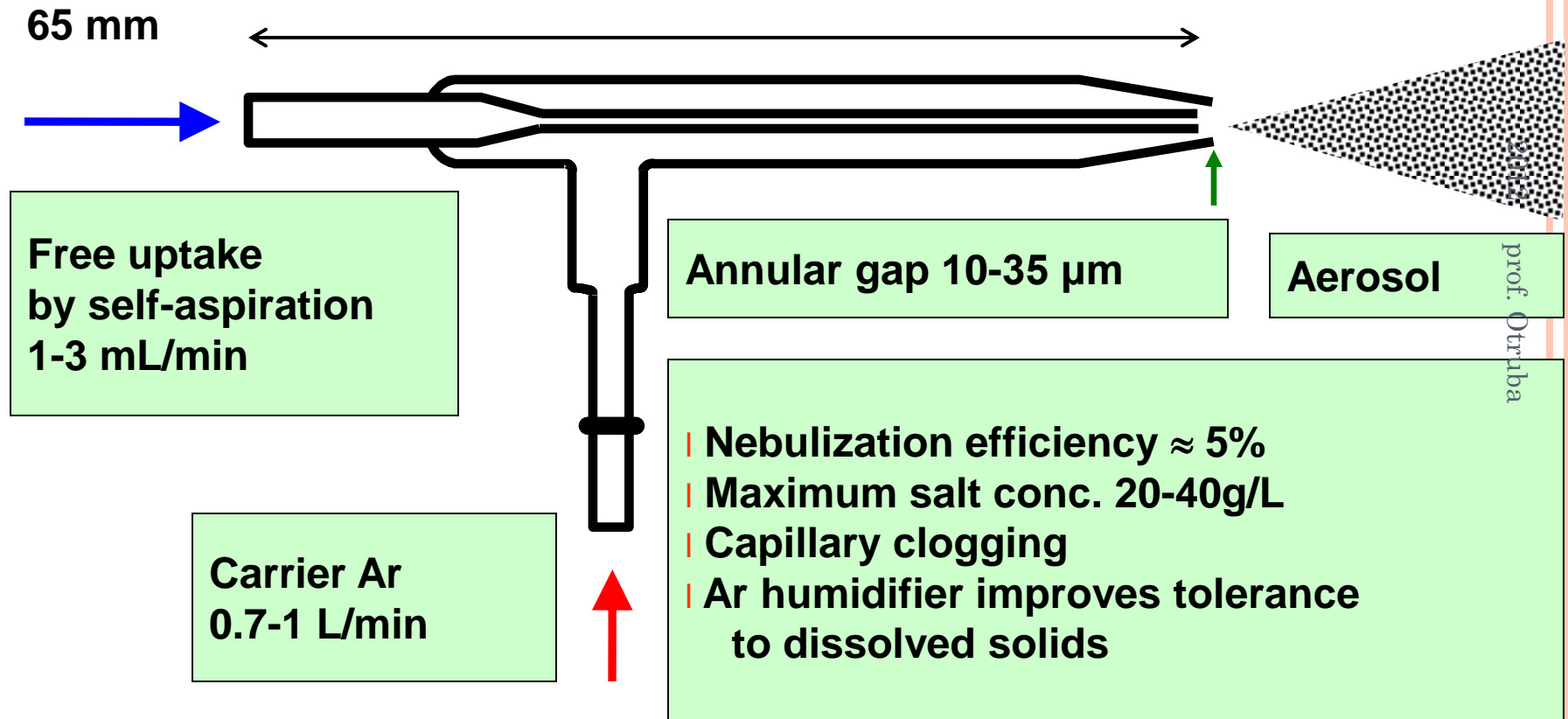
## Požadavky na vlastnosti aerosolu

- 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

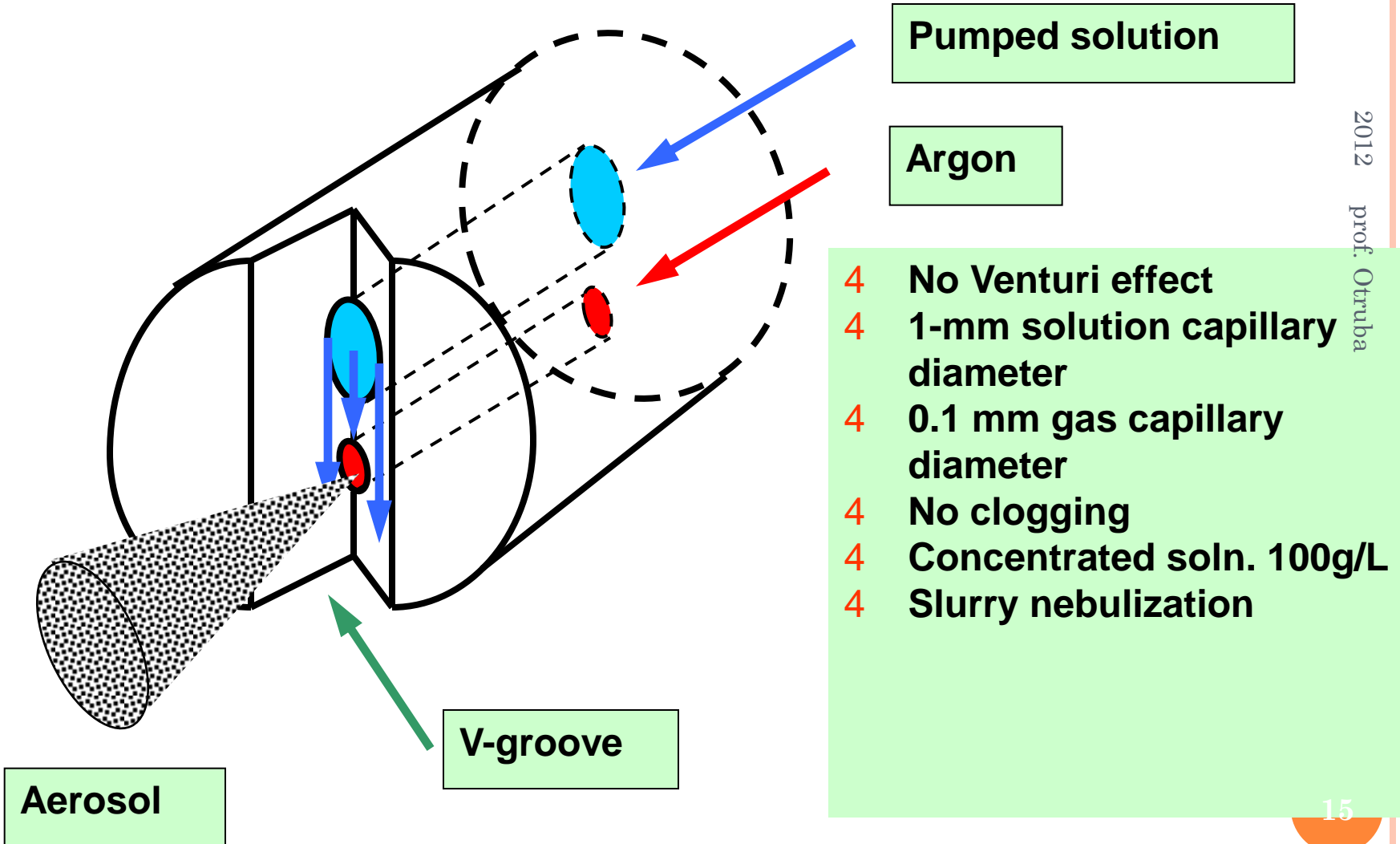
- Koncentrický zmlžovač se sacím efektem (Meinhard)
- Úhlový zmlžovač (Kniseley)
- V-drážkový zmlžovač (Volcott+Sobel)
- Mřížkový zmlžovač (Hildebrand)
- Fritový zmlžovač (Apel+Bienewski)
- Jet-impact zmlžovač (Doherty+Hieftje)
- Hydraulický vysokotlaký zmlžovač (Knauer)
- Thermostray
- Ultrazvukový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

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



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

# V-GROOVE NEBULIZER = HIGH SOLIDS NEBULIZER = MAXIMUM DISSOLVED SOLIDS NEBULIZER



Pumped solution

Argon

- 4 No Venturi effect
- 4 1-mm solution capillary diameter
- 4 0.1 mm gas capillary diameter
- 4 No clogging
- 4 Concentrated soln. 100g/L
- 4 Slurry nebulization

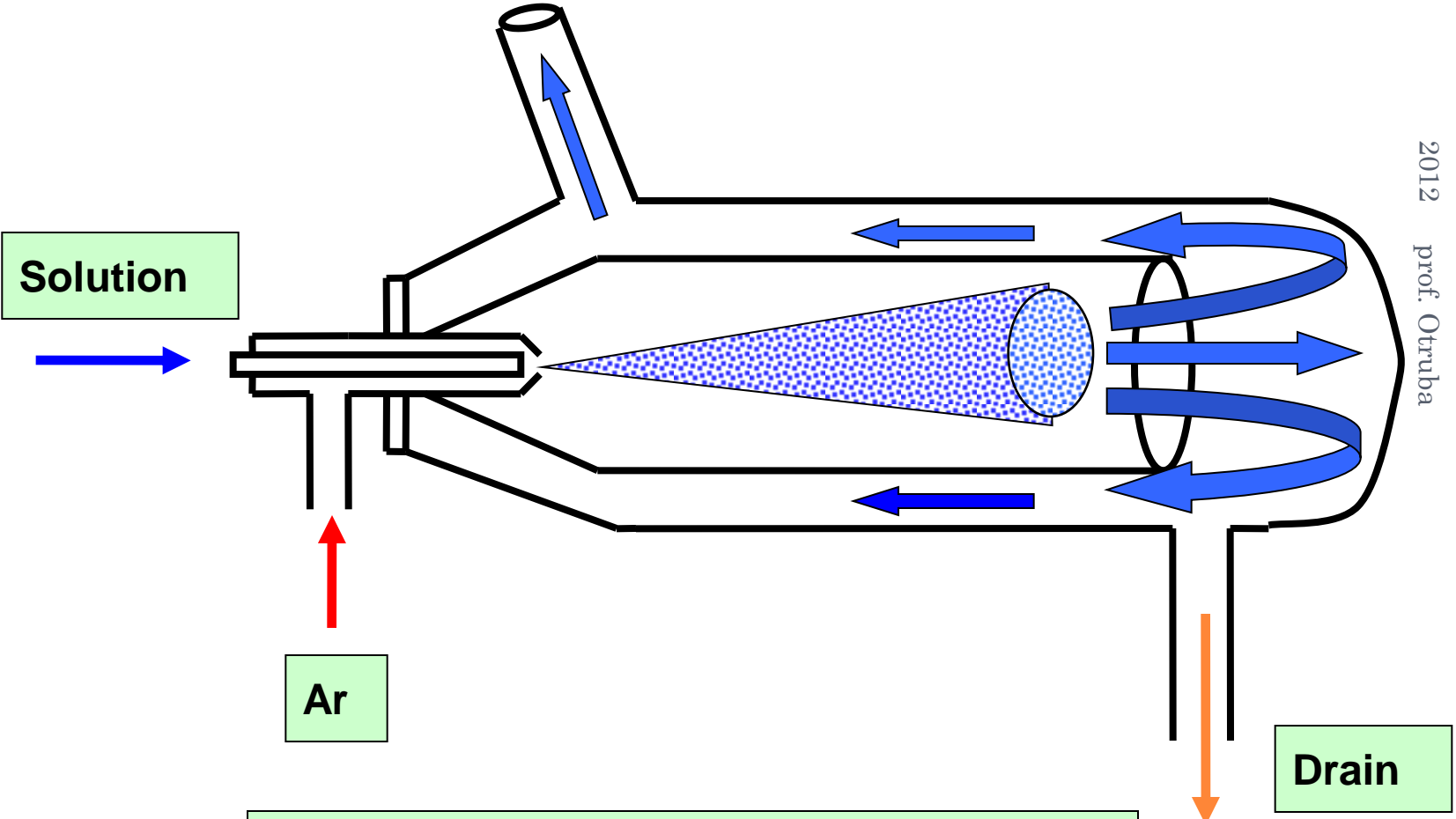
Aerosol

V-groove

Wolcott & Sobel 1978

Suddendorf & Boyer 1980

# Scott double-pass spray chamber



2012 prof. Otruba

Scott, Fassel, Kniseley Nixon (1974)

Drain

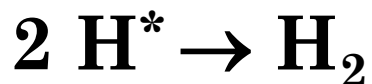
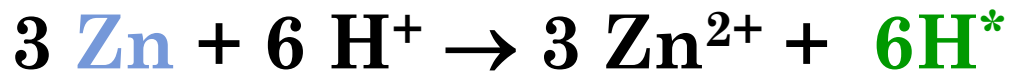


# VNÁŠENÍ PLYNNÝCH VZORKŮ

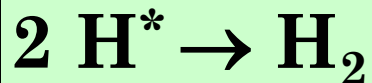
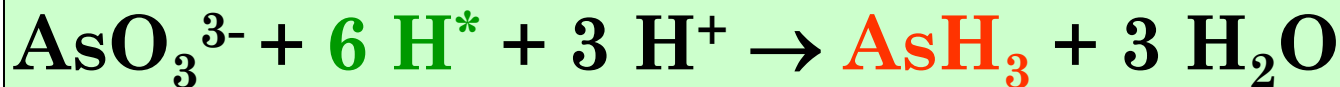
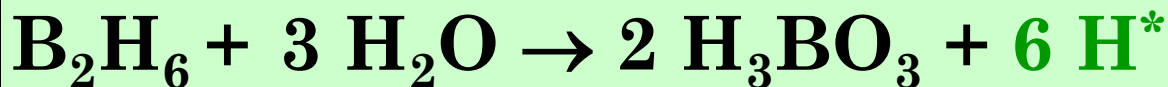
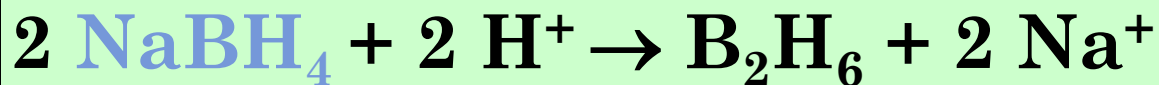
- Generování těkavých hydridů (As, Sb, Bi, Se, Te, Ge, Sn)
- Generování dalších těkavých prvků a sloučenin: Cl, Br, I, SO<sub>2</sub>, karboxylů V, Ni, Fe..
- Těkavých dithiokarbamátů, fluoroacetonátů, diketonů (Cr, Co, Fe, Mn, Zn)
- Plynová chromatografie organických látek s ICP detekcí: Cl, Br, I, 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



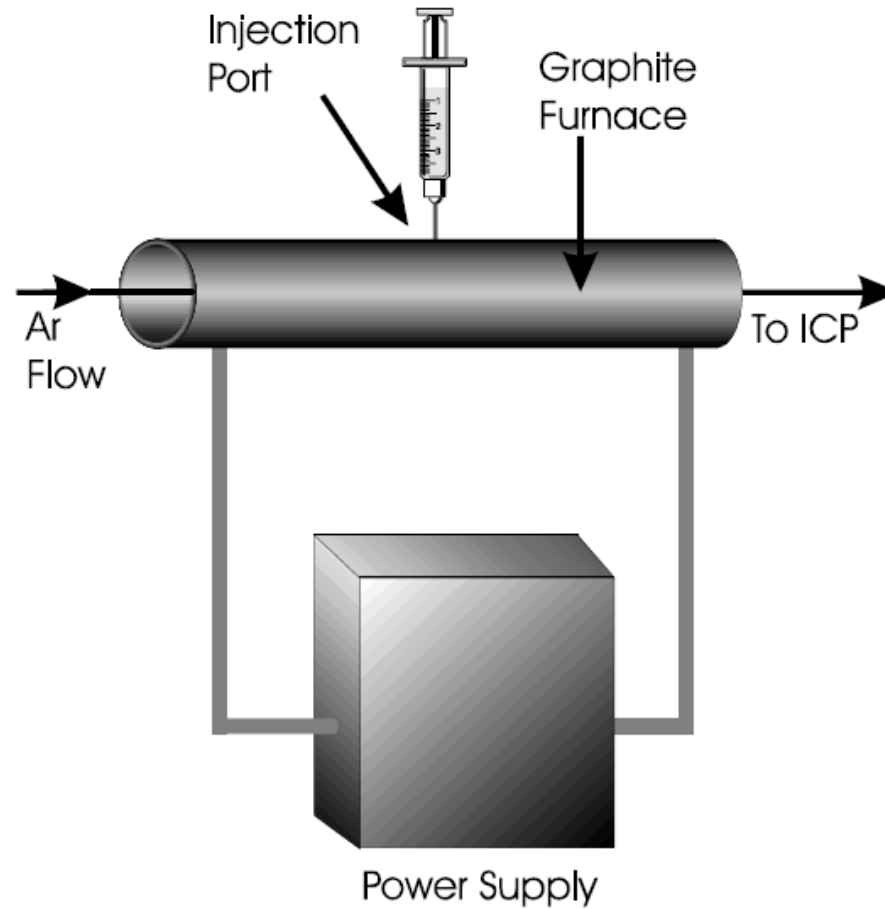
Since 1972:



# VNÁŠENÍ PEVNÝCH VZORKŮ

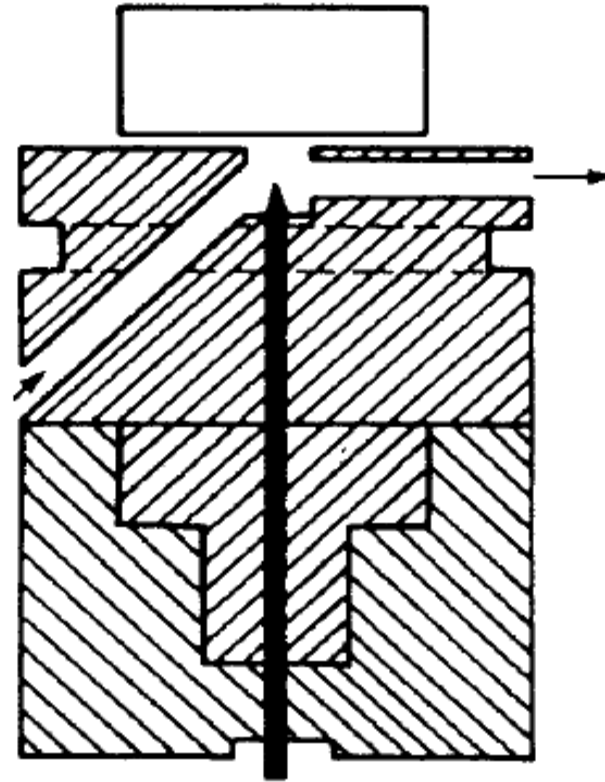
- Zmlžování suspenzí
- Elektrotermická vaporizace
- Fluidní lože
- Zařízení pro vsunutí pevného vzorku do plazmatu
- Laserová ablace
- Eroze elektrickým obloukem (ablace obloukem)
- Eroze elektrickou jiskrou (jiskrová ablace)

# ELEKTROTERMICKÁ VAPORIZACE

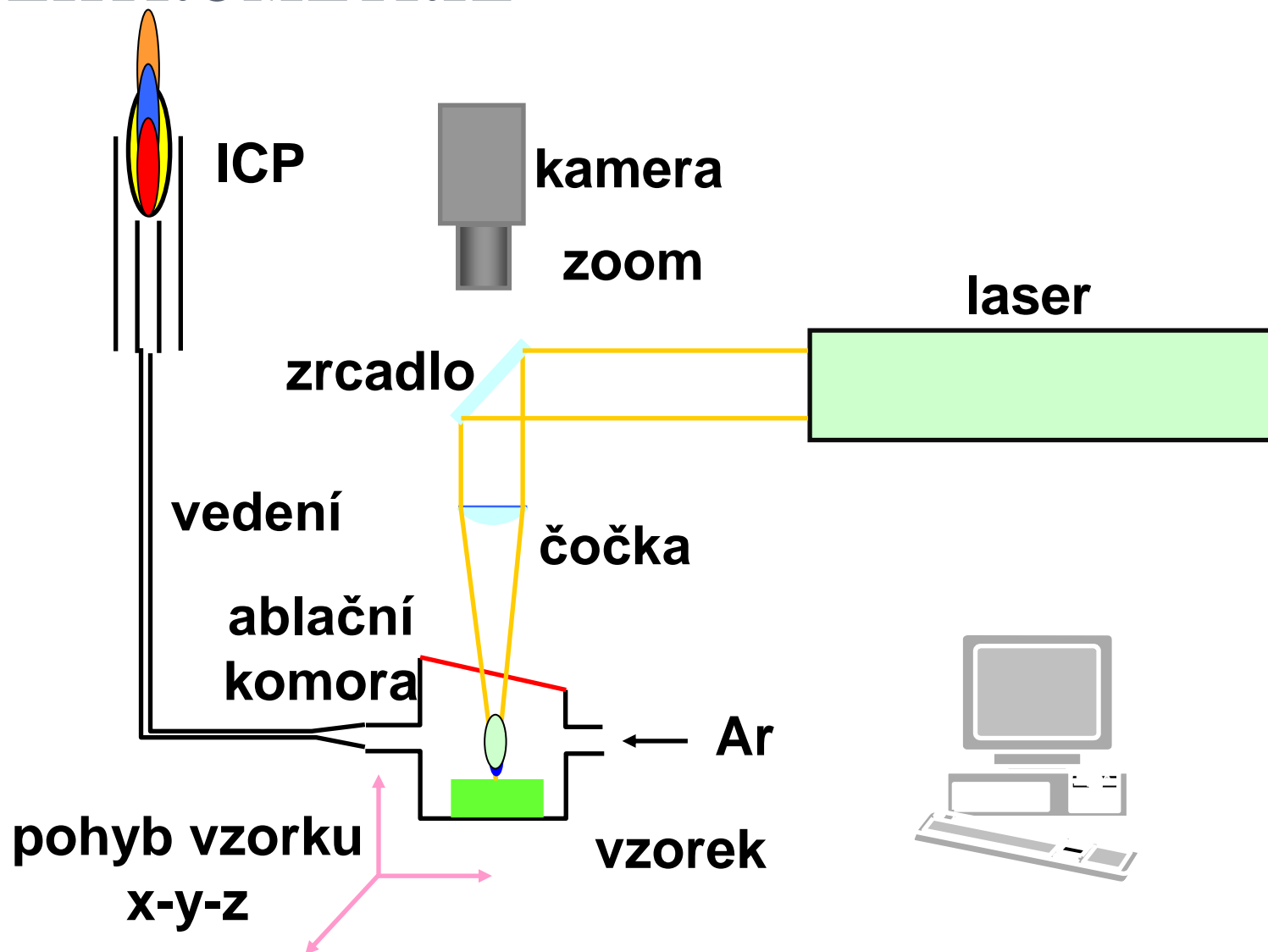


# JISKROVÁ ABLACE

- 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.



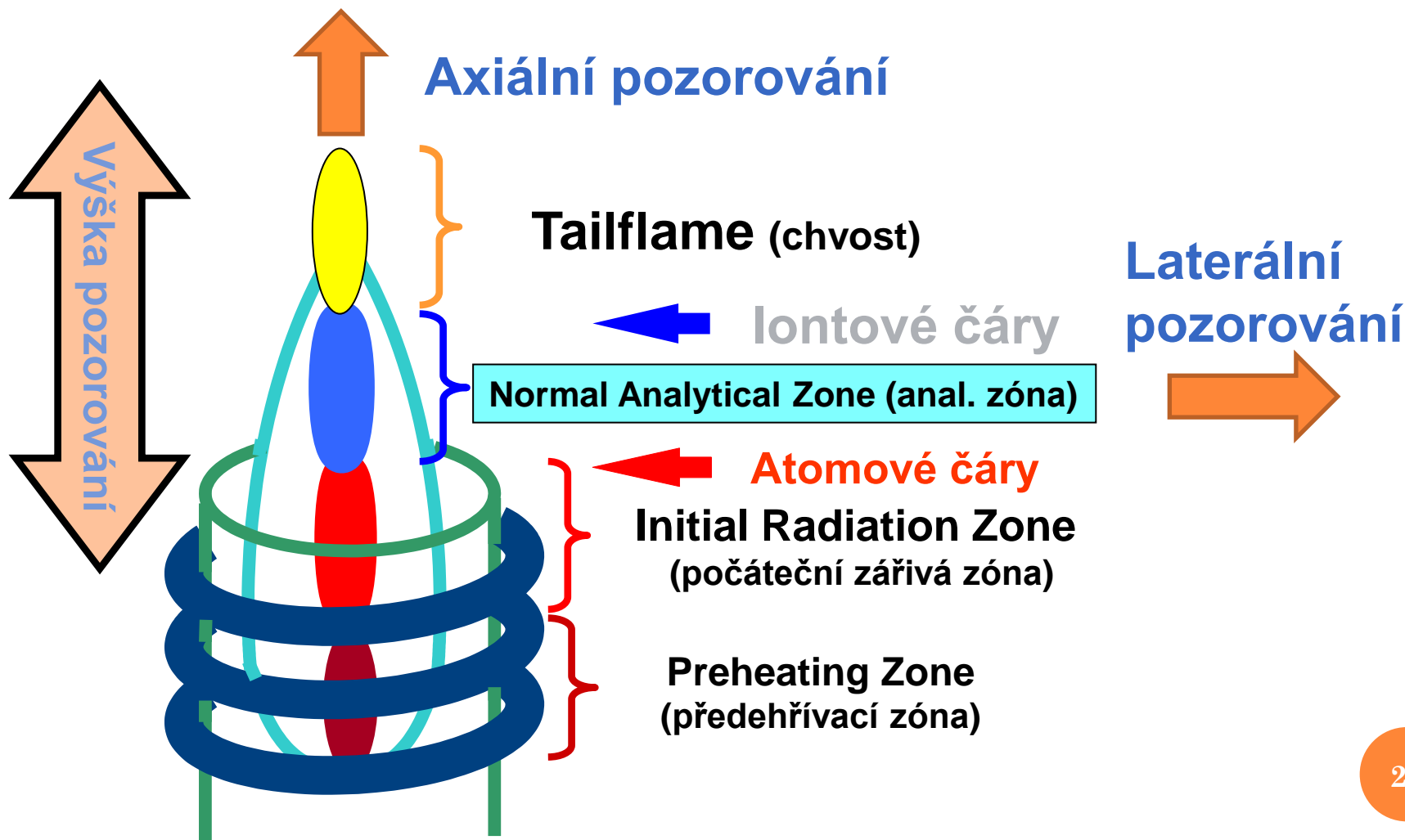
# INSTRUMENTACE LA-ICP SPEKTROMETRIE



# 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, plyných a pevných vzorků
- Běžné průtoky (ml/min) i mikrovzorky ( $\mu\text{l}/\text{min}$ )
- Rychlost stanovení  $10^2 - 10^3$  /hod.
- Automatizace provozu

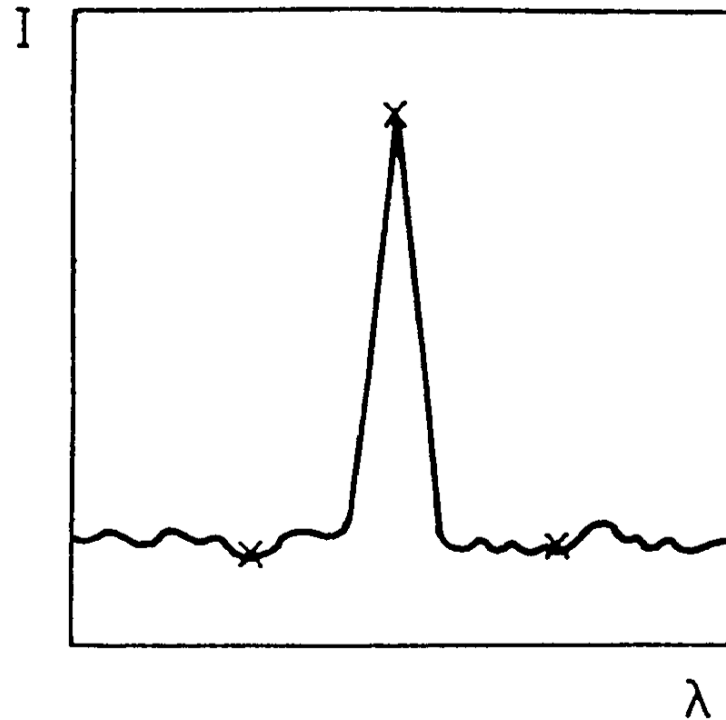
# LATERÁLNÍ A AXIÁLNÍ POZOROVÁNÍ





# 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

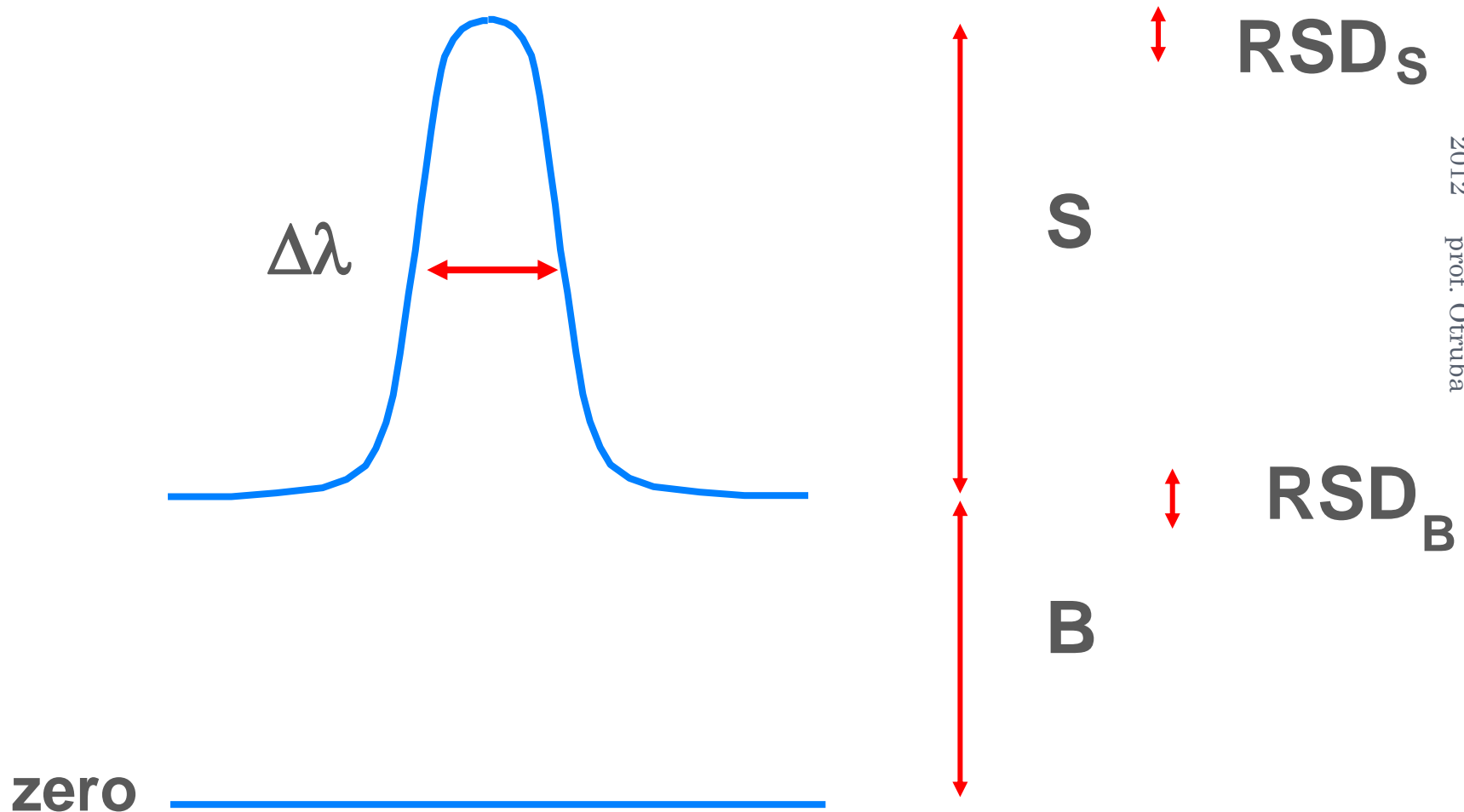
# SPEKTRÁLNÍ INTERFERENCE

- 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

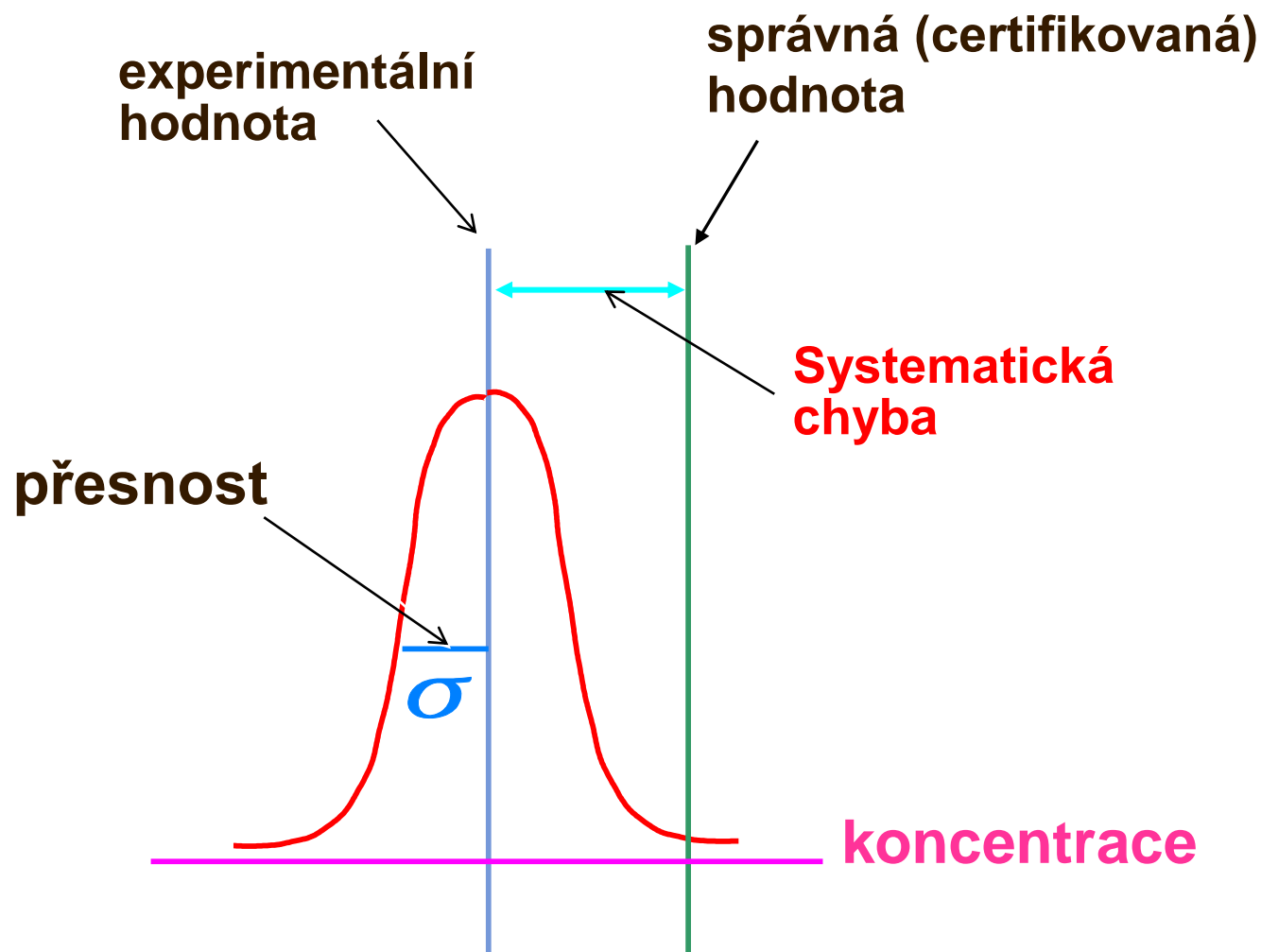
- Interference zmlžování - složení a distribuci velikosti částic aerosolu ovlivňuje:
  - Povrchové napětí roztoku vzorku
  - Hustota roztoku vzorku
  - Typ zmlžovače
- Interference snadno ionizovatelných prvků ve vysokých koncentracích (větší než 1 – 10 g/l)
  - Snižují excitační teplotu
  - Ovlivňují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

# SPEKTRÁLNÍ ČÁRA



- Koncentrace ekvivalentní pozadí je koncentrace, pro kterou platí  $S=B$  (**B**ackground **E**quivalent **C**oncentration, **BEC**)

# VÝSLEDKY MĚŘENÍ



# 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  $t_i$

# SROVNÁNÍ ZÁKLADNÍCH METOD ATOMOVÉ SPEKTROMETRIE

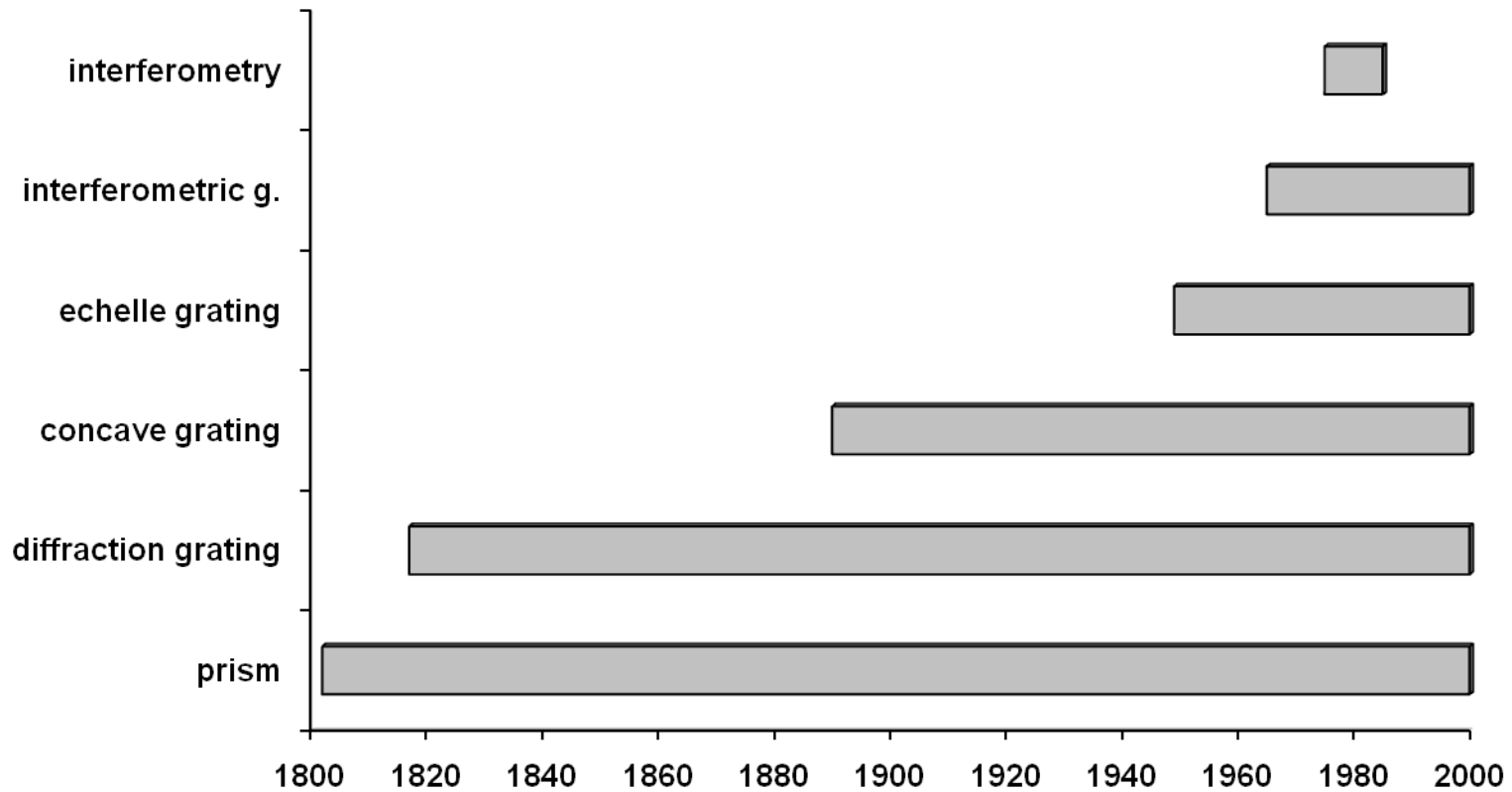
	<b>Flame absorption</b>	<b>Furnace absorption</b>	<b>Plasma emission</b>	<b>Plasma–mass spectrometry</b>
Detection limits (ng/g)	10–1 000	0.01–1	0.1–10	0.000 01–0.000 1
Linear range	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>8</sup>
Precision				
short term (5–10 min)	0.1–1%	0.5–5%	0.1–2%	0.5–2%
long term (hours)	1–10%	1–10%	1–5%	<5%
Interferences				
spectral	very few	very few	many	few
chemical	many	very many	very few	some
mass	—	—	—	many
Sample throughput	10–15	3–4	6–60	all elements
	s/element	min/element	elements/min	in 2–5 min
Dissolved solid	0.5–5%	>20%	1–20%	0.1–0.4%
		slurries & solids		
Sample volume	large	very small	medium	medium
Purchase cost	1	2	4–9	10–15

# DISPERZNÍ MODULY

- Prvním disperzním prvkem byl **hranol**. V současnosti se používá ve specifických konstrukcích (např. zkřížená disperze)
- **Difrakční mřížka** z periodických paralelních vrypů či linií na rovném nebo konkávním podkladu způsobující periodické změny amplitudy a fáze dopadají světelné vlny je základním difrakčním prvkem dnešních spektrometrů.



# DISPERZNÍ PRVKY



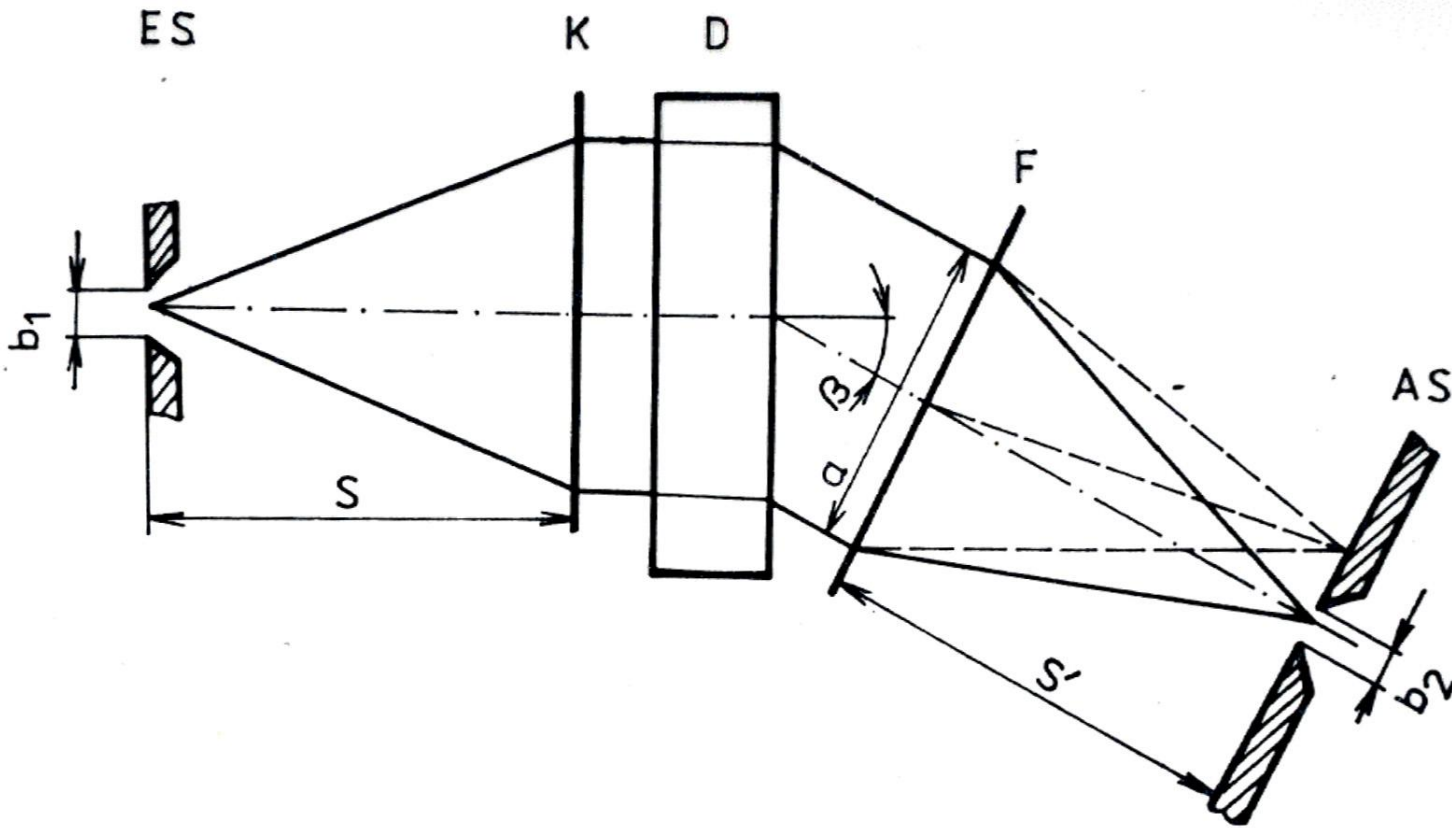
# SPEKTRÁLNÍ PŘÍSTROJ

Spektrometr slouží k separaci záření podle vlnových délek a k měření emise spektrálních čar. Jako disperzní členy se používají mřížky na odraz. V současné době jsou komerčně vyráběny 3 typy spektrometrů:

- spektrometry s rovinnou mřížkou montáže Czerny-Turner nebo řidčeji Ebert-Fastie;
- spektrometry s konkávní mřížkou, nejčastěji montáže Paschen-Runge;
- spektrometry s mřížkou typu echelle a děličem spektrálních řádů (hranol).

# SOUČÁSTI SPEKTROMETRU S ROVINNOU MŘÍŽKOU

- osvětlovací soustava,
- vstupní (primární) štěrbinu,
- zrcadlový objektiv kolimátoru
- rovinná mřížka, (u spektrometru s konkávní mřížkou místo rovinné zastává mřížka současně funkci kolimátorového a kamerového zrcadla),
- zrcadlový objektiv kamery,
- výstupní štěrbinu,
- detektor



Monochromatorprinzip (Schnitt senkrecht zu den Spalten).  
*ES* – Eintrittspalt der Breite  $b_1$ ; *K* – Kollimatoroptik; *D* – Dispersor; *F* – Fokussierungs- oder Kameraoptik; *AS* – Austrittspalt der Breite  $b_2$ ;  $a$  – Aperturbreite

# MŘÍŽKY

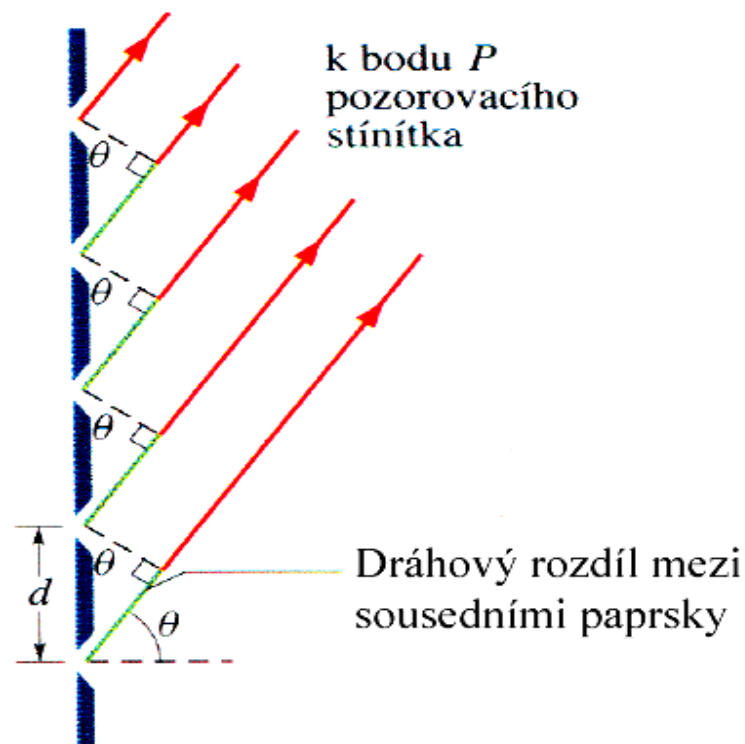
V současnosti se používá několik typů mřížek:

- *Rovinné mřížky s vysokým počtem vrypů:*  
**monochromátory** s otáčivou mřížkou a pevnými vstupními a výstupními štěrbinami
- *Duté mřížky s vysokým počtem vrypů:*  
**monochromátory** s pohyblivou výstupní štěrbinou a detektorem a **polychromátory** s pevnými výstupními štěrbinami nebo s plošným detektorem
- *Echelle mřížky s nízkým počtem vrypů:*  
**monochromátory** nebo **polychromátory**

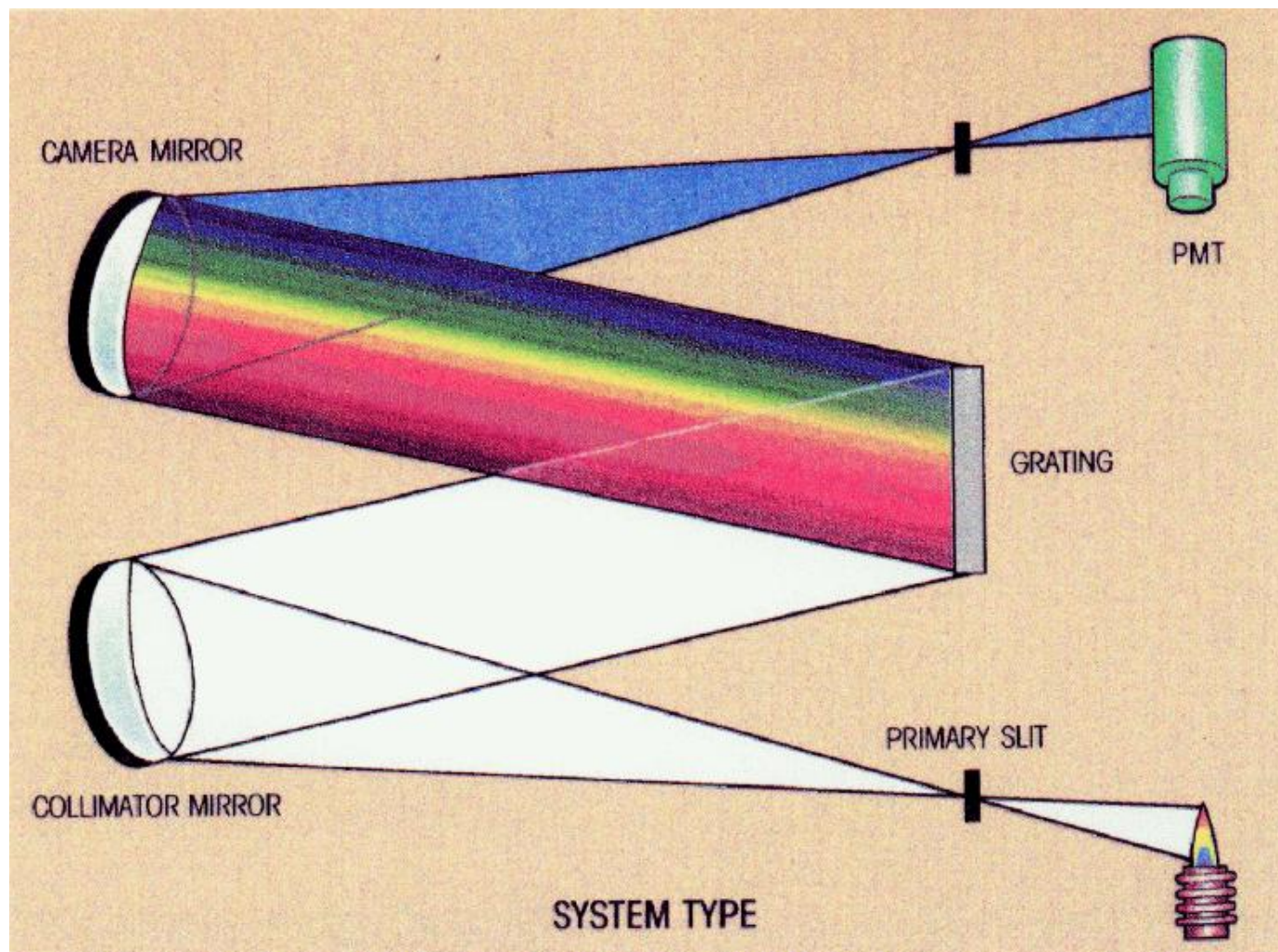
# OPTICKÁ MŘÍŽKA

- Paprsky jdoucí ze štěrbin difrakční mřížky ke vzdálenému bodu P jsou přibližně rovnoběžné. Dráhový rozdíl mezi každými dvěma sousedními paprsky je  $d \sin \Theta$ , kde  $\Theta$  je úhel, vyznačený na obrázku. Pro maxima (čáry) platí:  **$d \sin \Theta = m \lambda$ ,  $m = 0, 1, 2, \dots$**
- Rozlišovací schopnost

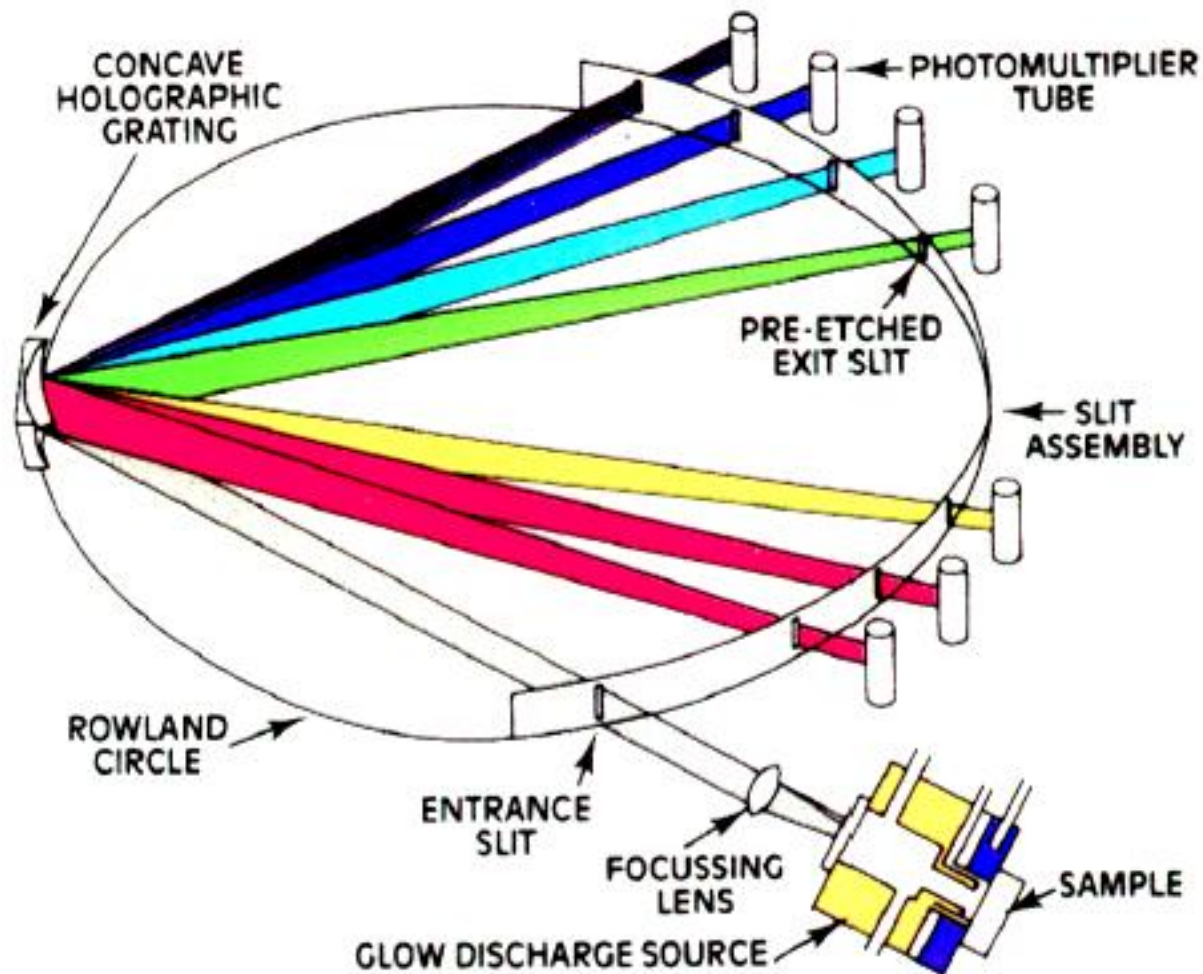
$$R = mN$$



# ICP SPEKTROMETR S MONOCHROMÁTOREM CZERNY TURNER (ROVINNÁ MŘÍŽKA)

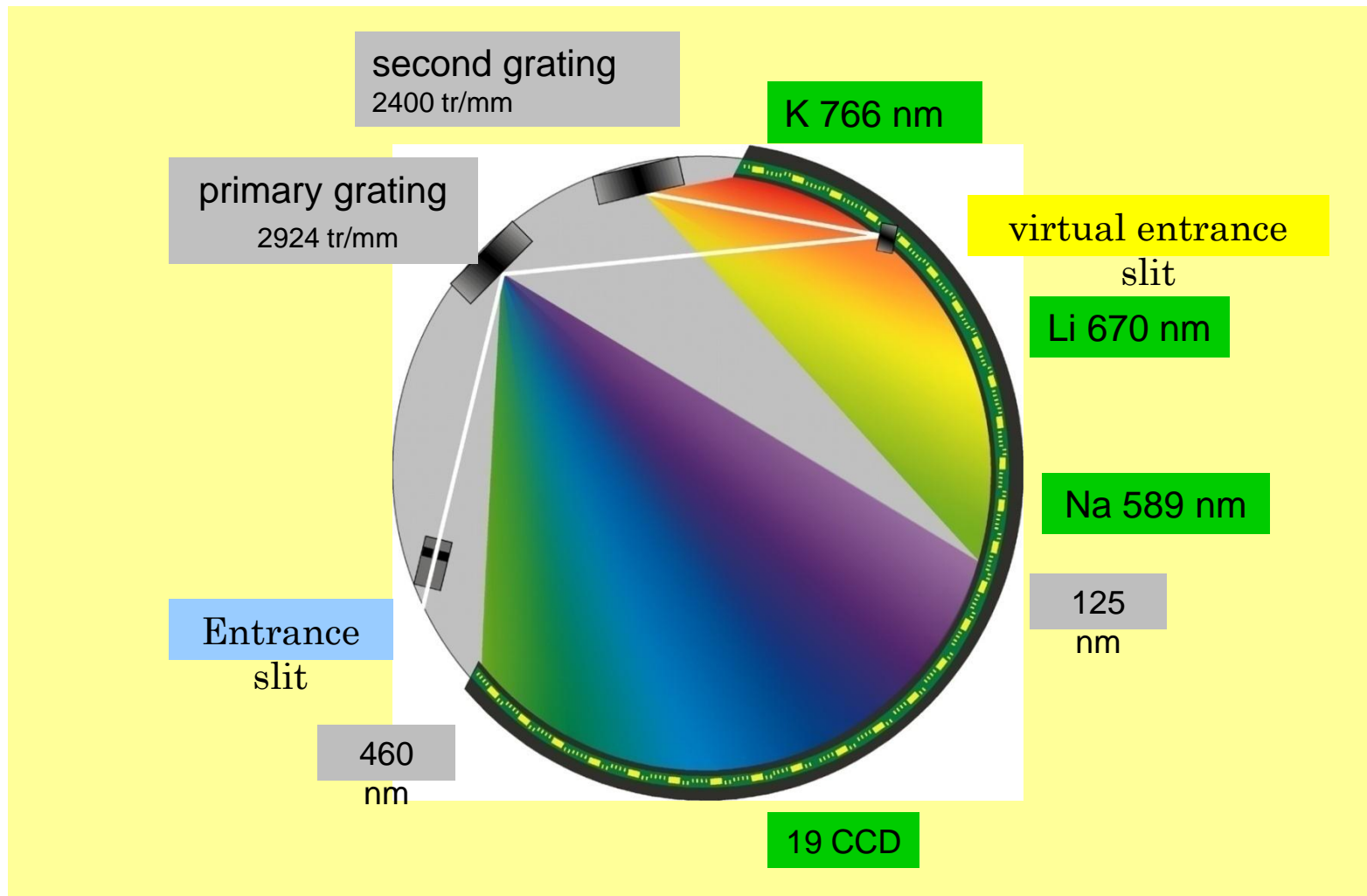


# GD (ICP) SPEKTROMETR S PM DETEKČÍ A DUTOU MŘÍŽKOU

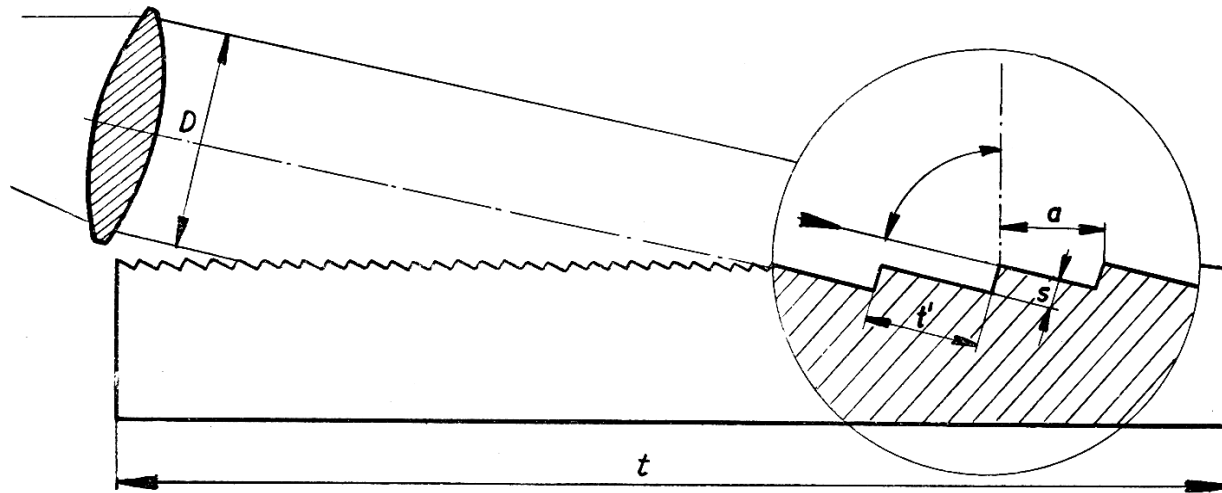




# ICP OES SPECTRO CIRROS



# MŘÍŽKA ECHELLE

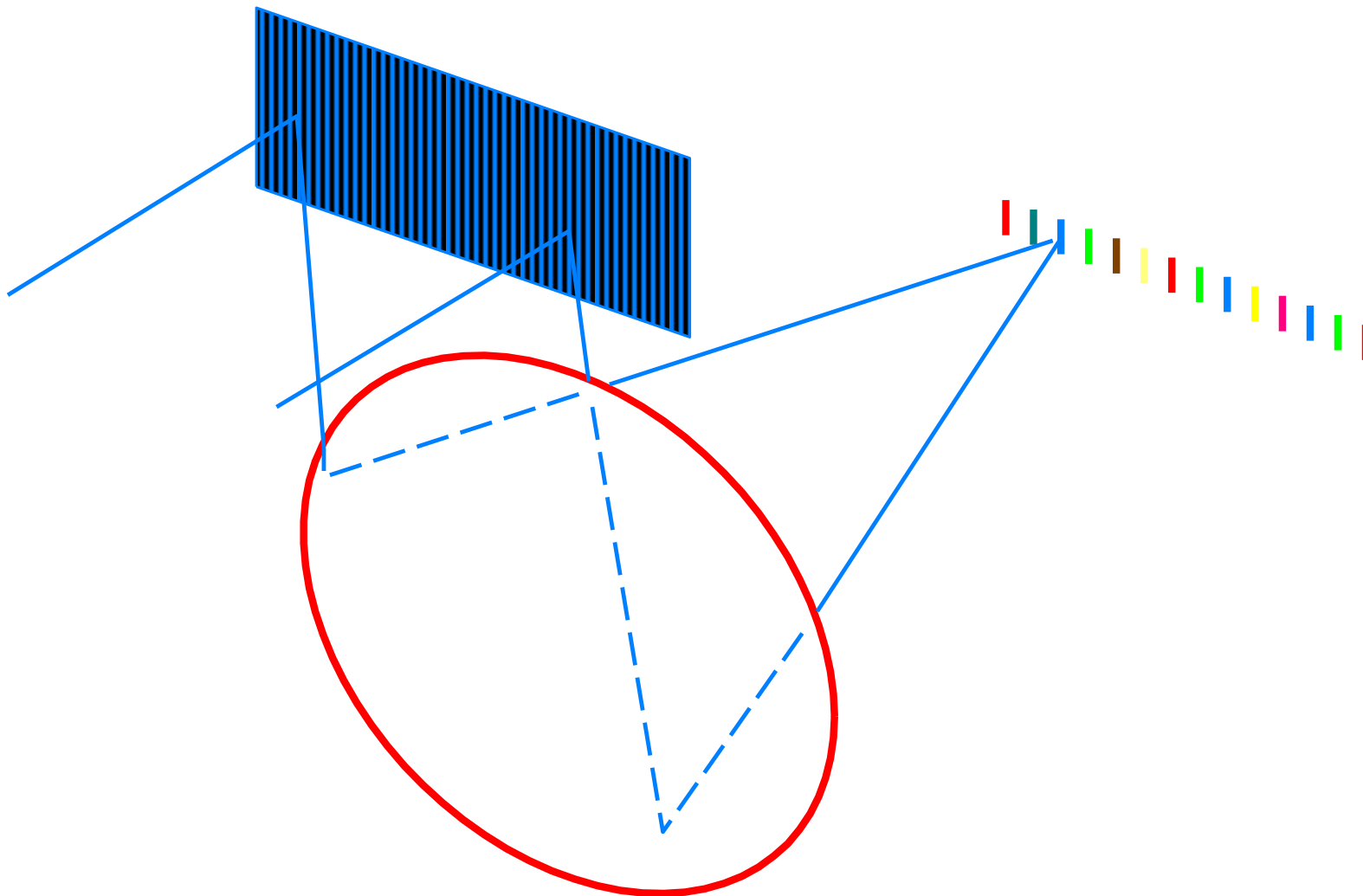


Tato mřížka tvoří přechod mezi Michelsonovou stupňovou mřížkou („echelon“) a mřížkou „echelette“, která soustřeďuje světlo do úhlu, ve kterém leží jen spektrum určitého řádu.

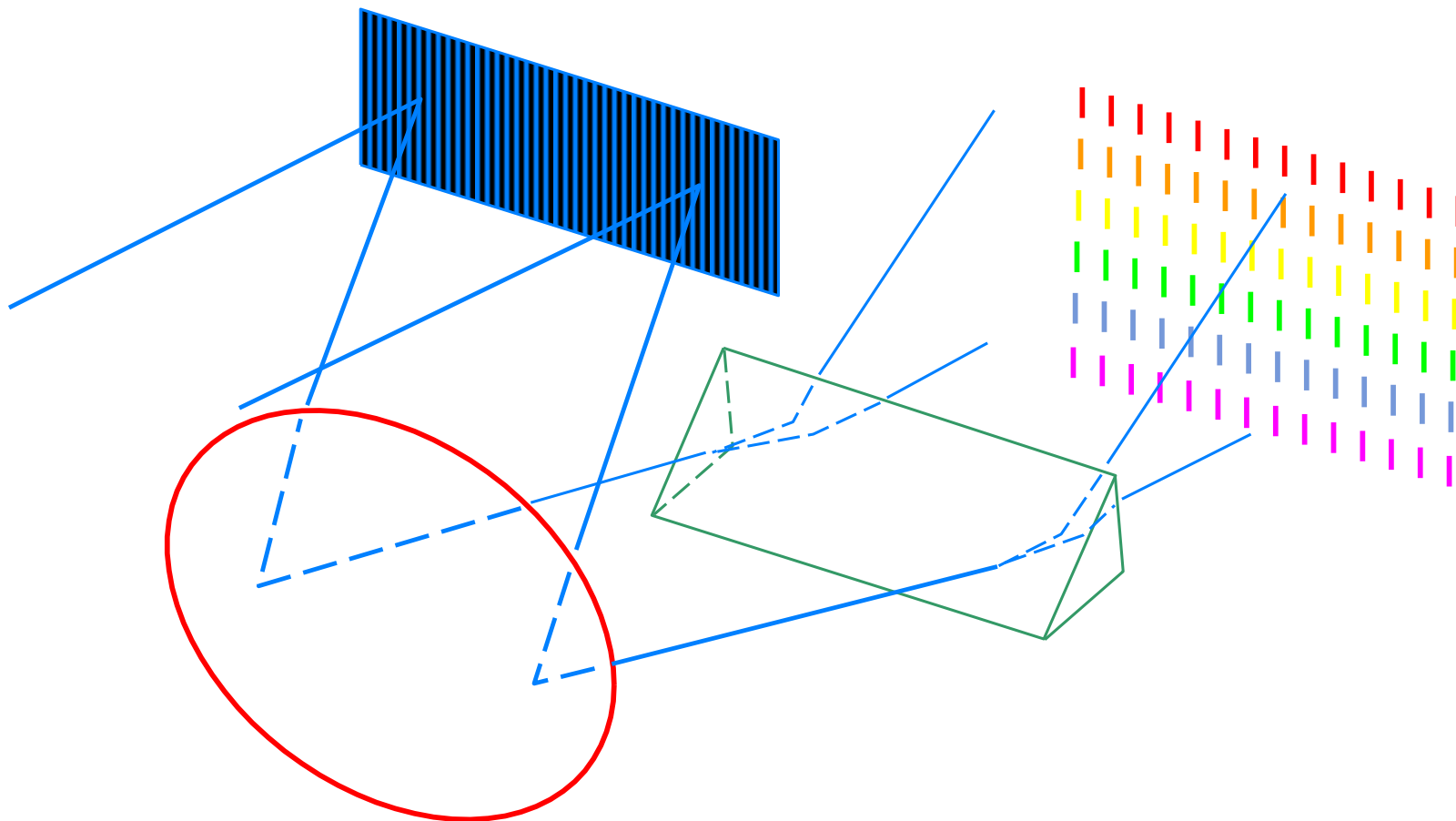
Rozlišovací schopnost:  $R=mN$ ,  $m=2t'/\lambda$

Př.:  $\lambda=500$  nm,  $N=500$ ,  $t'=0,05$  mm  $\rightarrow R=100\ 000$

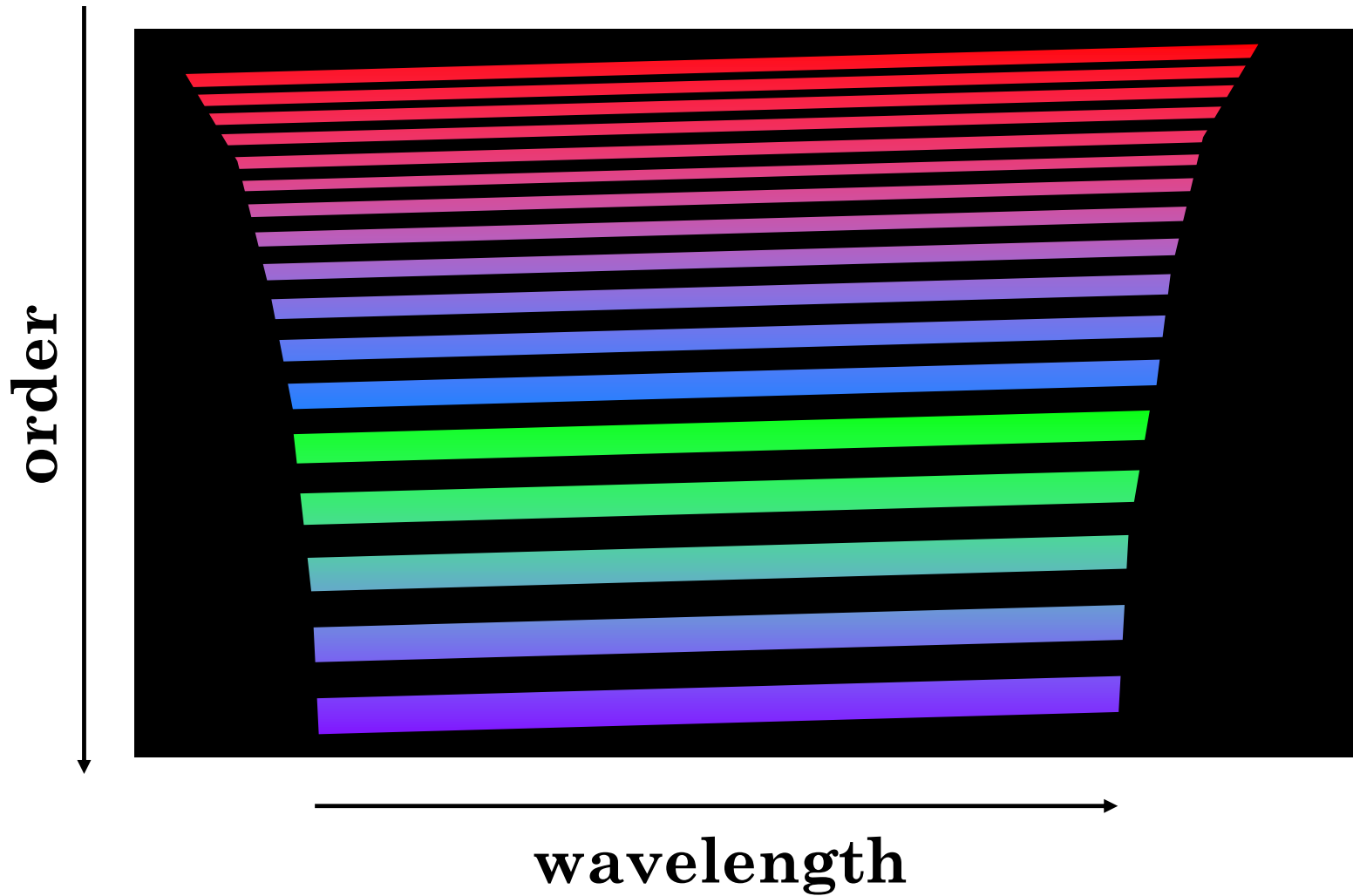
# PŘEKRÝVAJÍCÍ SE ŘÁDY VE SPEKTRU MŘÍŽKY ECHELLE



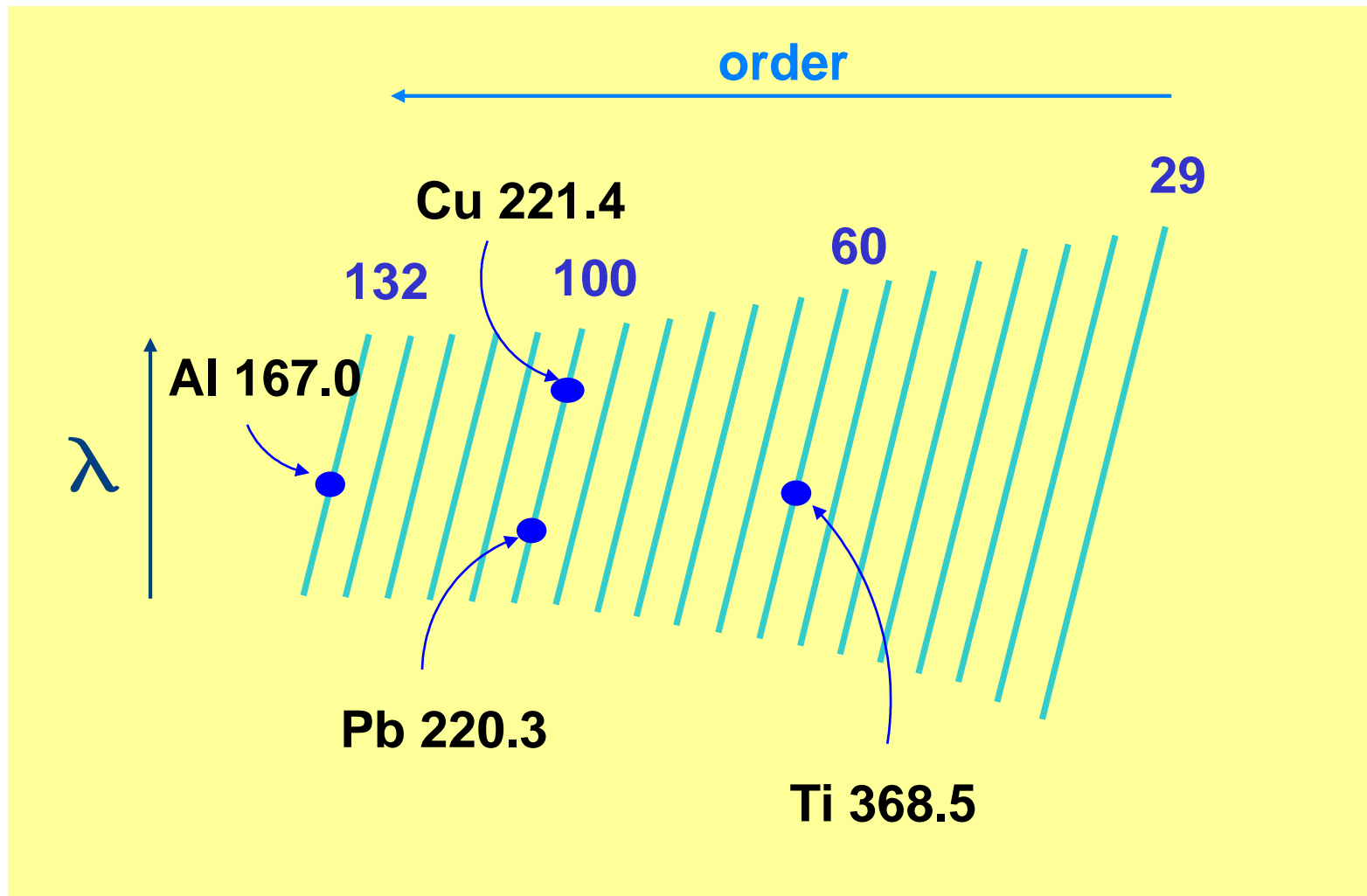
# ZKŘÍŽENÁ DISPENZE A ECHELLE MŘÍŽKA



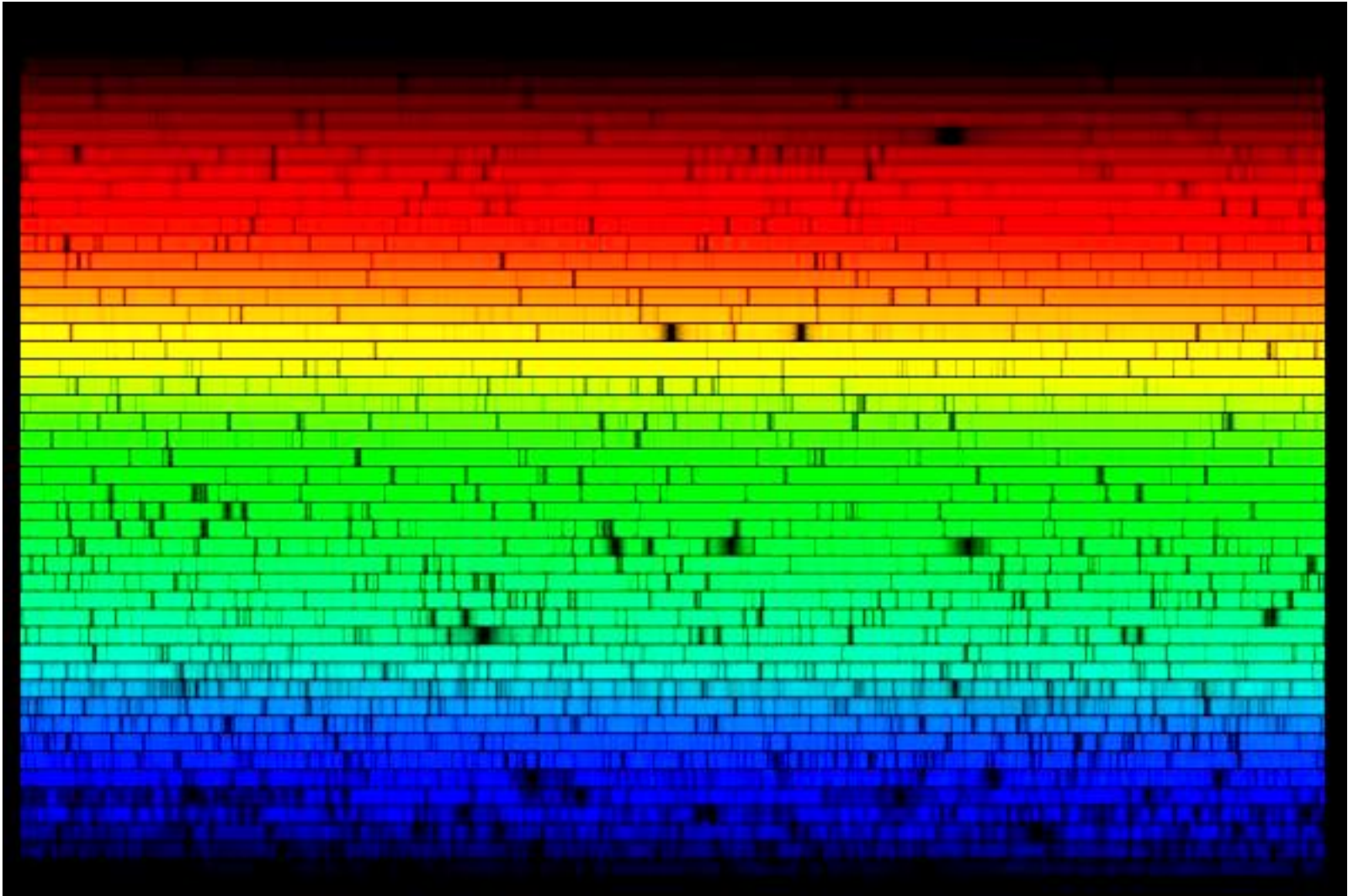
# ECHELLOGRAM



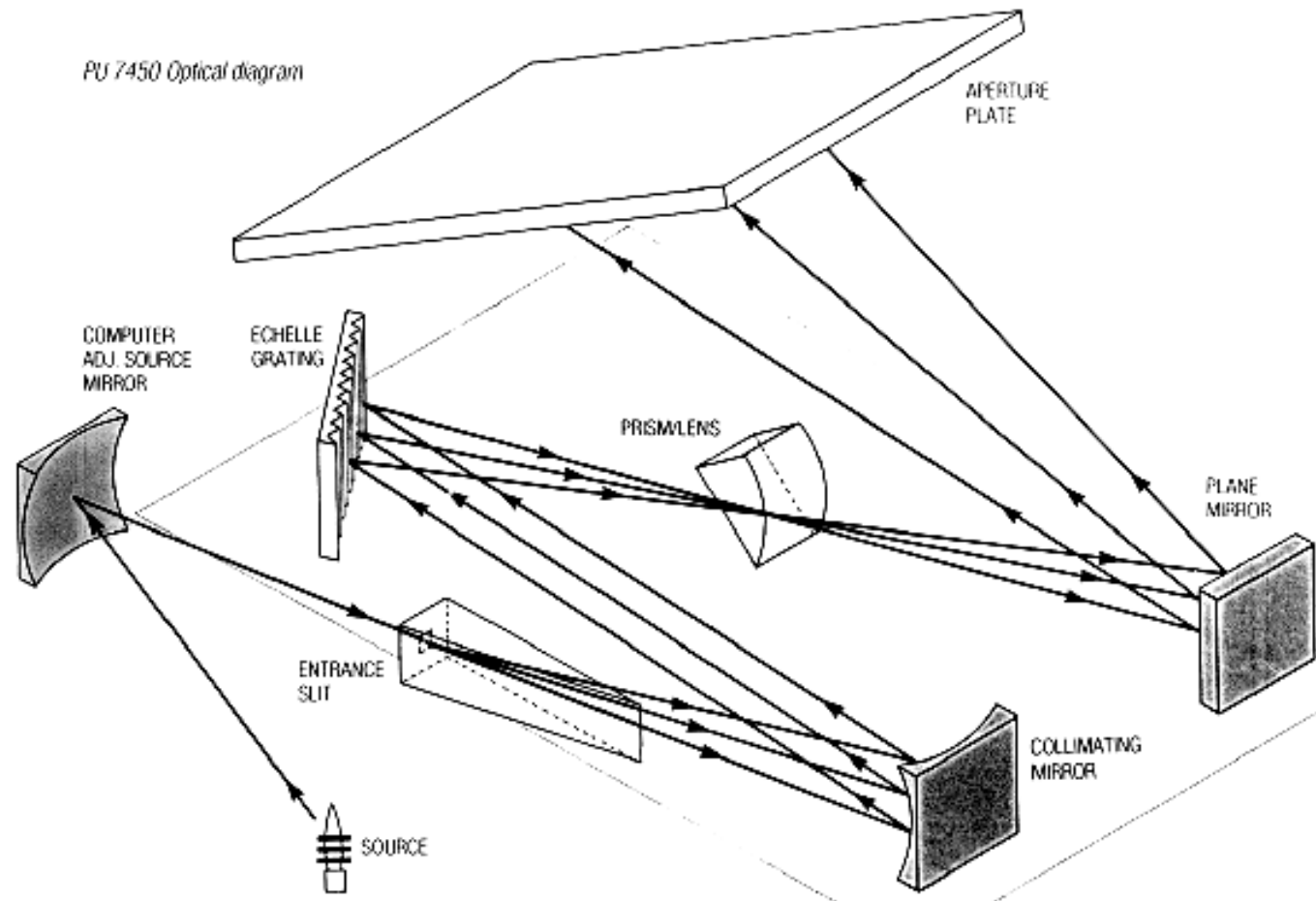
# EHELLOGRAM



# SLUNEČNÍ SPEKTRUM (MŘÍŽKA ECHELLE SE ZKŘÍŽENOU DISPERZÍ)



# EHELLE SPEKTROMETR PU 7450

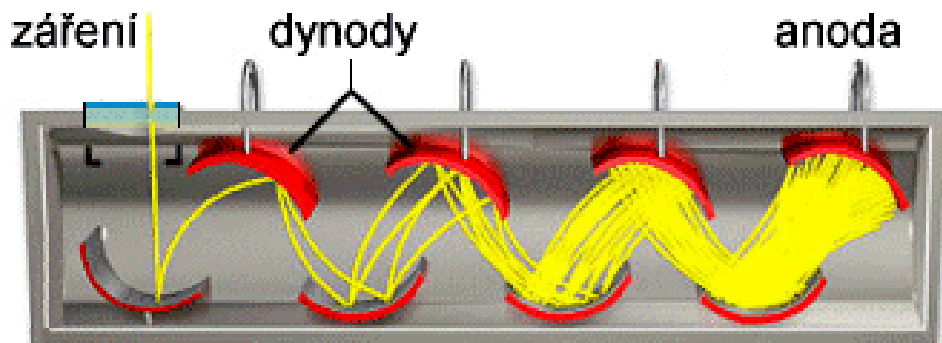
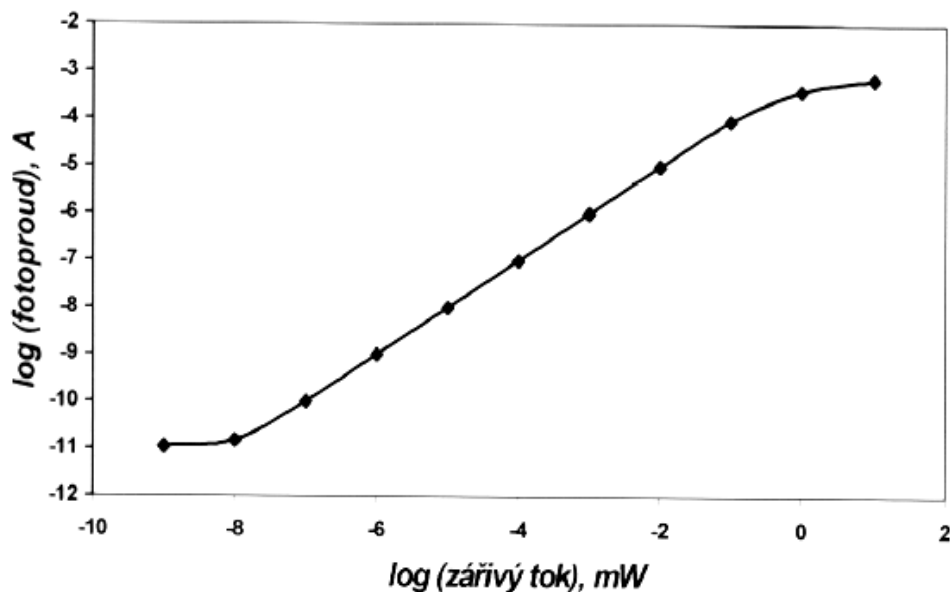




# FOTONÁSOCIČ (PM)

Je vakuová fotonka kombinovaná se zesilovacím prvkem založeném na sekundární emisi elektronů z dynod. Proti fotonce se dosahuje lepšího poměru signál/šum a nezávislost na kmitočtu do stovek MHz.

PM je schopen detekovat jednotlivé fotony (viz čítače fotonů) a pracovat v širokém rozsahu intenzity vstupního záření.



# FOTODIODY

Fotodiody se realizují nečastěji jako PIN diody z křemíku, příp. dalších polovodičů. V polovodiči vzniká při absorpci fotonu dvojice nosičů nábojů (elektron-díra), které difundují k příslušným elektrodám. Důležitou roli hraje závislost absorpce na vlnové délce záření.

Přednosti fotodiody:

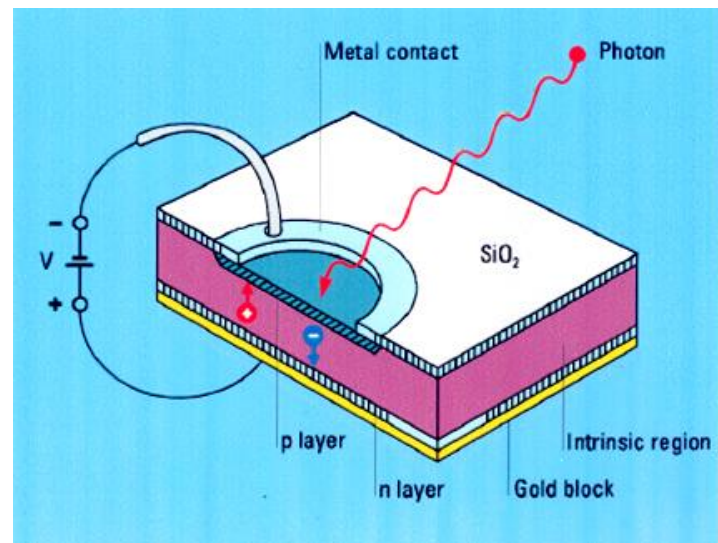
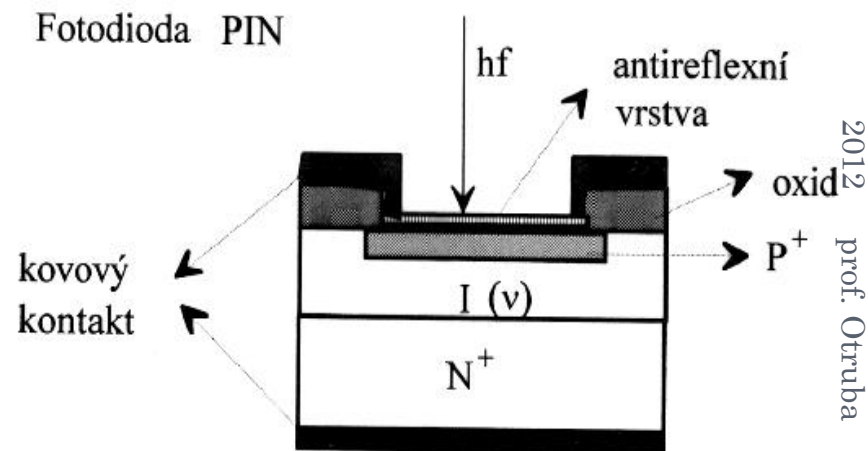
Velký dynamický rozsah, až 11 řádů

Vynikající poměr signál/šum pro vysoké signály

Technologie výroby integrovaných

obvodů v pevné fázi

Možnost integrace až milionů diod do jednoho elektronického celku



# NÁBOJOVĚ VÁZANÉ OBVODY (CHARGE COUPLES DEVICES, CCD)

Každá z integrovaných diod generuje fotoproud, úměrný ozáření diody. Tento se integruje v kapacitách, spojených s diodami. Kapacity fungují jako analogové paměti. Akumulované náboje se postupně čtecími obvody převádí na vstup operačního zesilovače, na jehož výstupu dostáváme postupně napěťové impulzy odpovídající velikosti náboje u jednotlivých diod. Celý cyklus se opakuje 10 – 100 000 x za vteřinu.

