

OES S BUZENÍM V PLAZMATU

(c) David MILDE, 2004-2017

PLAZMA

- ◆ **PLAZMA** = ionizovaný plyn obsahující dostatečný počet kladně nabitých (iontů) a záporně nabitých částic (e^-), který je navenek elektroneutrální. Celá soustava je elektricky vodivá a pro monoatomický plyn X lze popsat rovnováhou:

$$X = \sum_{n=1}^q X^{n+} + \sum_{n=1}^q n \cdot e^-$$

- ◆ Plazma se vyznačuje kolektivním chováním: změny v jednom místě vyvolávají změny i na vzdálených místech. U plynů je ovlivňováno jen blízké okolí. (Proto se plazma označuje jako 4. skupenství hmoty).
- ◆ Od plynu se kvůli přítomnosti nabitých částic významně liší svou viskozitou a tepelnou vodivostí.
- ◆ Přechod plynu na plazma se uskutečňuje dodáním E, která převyšuje E_{ion} přítomných atomů plazmového plynu.

David MILDE, 2010

PLAZMA

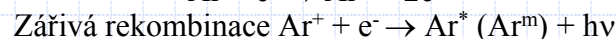
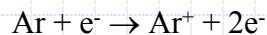
- ◆ Na rozdíl od plamene je nezbytné dodávat vnější energii ve formě elektrického pole, aby docházelo k ionizaci plynu a udržení plazmatu. Následně je část energie z plazmatu přenášena na vzorek a dochází k excitaci a ionizaci.
- ◆ Dělení plazmat podle typu elektrického pole:
 - ◆ stejnosměrně vázané plazma,
 - ◆ mikrovlnně indukované plazma,
 - ◆ indukčně vázané plazma.
- ◆ Plazma lze vytvořit z libovolného plynu, používají se monoatomické:

He	$E_{\text{ion}} = 24,6 \text{ eV}$	Obtížná iniciace, vysoká cena He
Ar	$E_{\text{ion}} = 15,8 \text{ eV}$ (neionizuje He, Ne a F)	Nižší tepelná vodivost než u He

David MILDE, 2010

PLAZMA

- ◆ Vlastnosti Ar (monoatomických vzácných plynů obecně):
 - ◆ jednoduché spektrum ve srovnání s plameny, kde vznikají molekulární spektra,
 - ◆ schopnost excitovat většinu prvků periodické tabulky,
 - ◆ nedochází ke vzniku stabilních sloučenin mezi Ar a analytem. (Byla prokázána tvorba nestabilních „molekul“, např. ArH).
- ◆ **NEVÝHODA:** monoatomické plyny (včetně Ar) mají horší tepelnou vodivost ve srovnání s N_2 či H_2 .
- ◆ Elektrické pole urychluje e^- v plazmatu, které následně ionizují plazmový plyn:



- ◆ V OES plazma slouží jako atomizátor a současně zde dochází k excitaci a ionizaci (+ excitace iontů). Plazma v podstatě funguje jako rezervoár energie, která je předávána vzorku.

David MILDE, 2010

Rovnováha v plazmatu

- ◆ Teplota v plazmatu: různé částice mají různou teplotu, protože vznikají různými mechanismy \Rightarrow není dosažena termická rovnováha:

$$T_{kin}(e) > T_{ion} > T_{exc} > T_{kin}(g)$$

- ◆ Termickou rovnováhu v plazmatu popisují 2 zákony:
 - **BOLTZMANŮV zákon:** rovnováha mezi excitovanými a neexcitovanými částicemi ve stejném ionizačním stavu.
 - **SAHOVA rovnice:** rovnováha mezi počtem částic ve dvou ionizačních stavech (atom-ion; ion⁺-ion⁺⁺, ...).

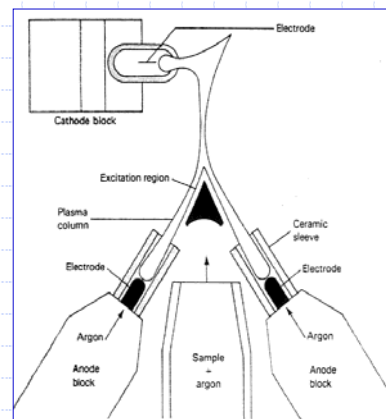
$$\frac{N_i N_e}{N_a} = \frac{2Z_i}{Z_a} \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

N – počet: (i) iontů, (a) atomů, (e) e⁻
 k – Boltzmanova konstanta
 h – Planckova konstanta
 m_e – hmotnost e⁻
 Z – stavové součty částic

David MILDE, 2010

STEJNOSMĚRNĚ VÁZANÉ PLAZMA Direct Current Plasma (DCP)

- ◆ Tvar: obrácené „Y“ – 3 eldy.
- ◆ Anoda: C; katoda: W.
- ◆ Pozorovací zóna 5000 K.
 - Velikost zóny 0,5x0,5 mm².
- ◆ Spotřeba Ar – asi 6 l/min.
- ◆ Nízká c_{e^-} v plazmatu \Rightarrow ionizační interference.
- ◆ Vysoká $c_{alkalických\ kovů}$ působí interference.
- ◆ Vzorek je zaváděn do chladnější zóny plazmatu \Rightarrow interference.
- ◆ Častá výměna C elektrod.
- ◆ „Zažehnutí“ plazmatu.

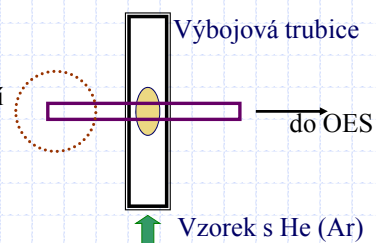


David MILDE, 2004

MIKROVLNNĚ INDUKOVANÉ PLAZMA Microwave Induced Plasma (MIP)

- ◆ Mikrovlnná plazmata jsou generována v magnetronech s pracovní frekvencí 1-5 GHz, obvykle 2,45 GHz; příkon do 200 W.
- ◆ MIP pracuje za atmosférického tlaku s Ar nebo He o průtoku asi 1 l/min.
- ◆ He MIP se používá jako detektor pro GC (emisní spektra i nekovových prvků – O, S, P, Cl, ...).
- ◆ Průměr výbojové trubice: 1-2 mm.

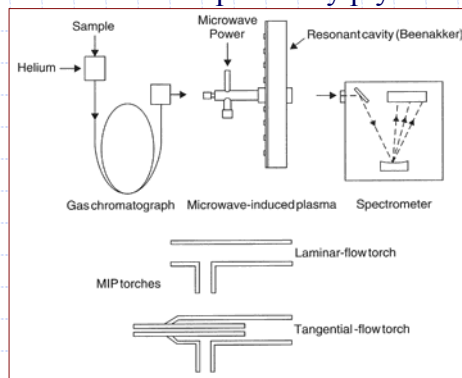
Z magnetronu je MW záření vedeno rezonanční dutinou do výbojové trubice a udržuje plazma.



David MILDE, 2004

MIKROVLNNĚ INDUKOVANÉ PLAZMA Microwave Induced Plasma (MIP)

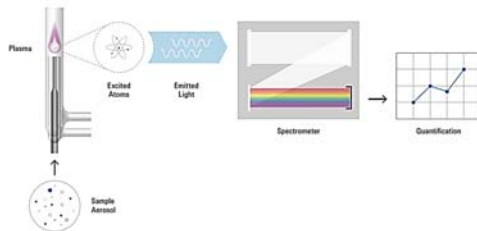
- ◆ Dosahuje vysokých excitačních teplot 7000-9000 K při nízké teplotě plazmového plynu (1000 K).
- ◆ MIP nedosahuje lokální termické rovnováhy a na excitaci se podílí zejména metastabilní plazmový plyn.



David MILDE, 2004

MIKROVLNNĚ INDUKOVANÉ PLAZMA „MP-AES“

- ◆ Používá N_2 jako plazmový plyn – mikrovlnně magnetická excitace plynu na plazma.
- ◆ Vzniká robustní toroidální plazma v konvenční ICP hlavici (~ 5000 K) s chladnějším analytickým kanálem.
- ◆ Vytváří emisní linie o vysoké intenzitě.
- ◆ Srovnatelné detekční charakteristiky s plamenovou AAS s širším lineárním dynamickým rozsahem.
- ◆ Při použití generátoru N_2 nižší provozní náklady (nejsou třeba stlačené plyny).

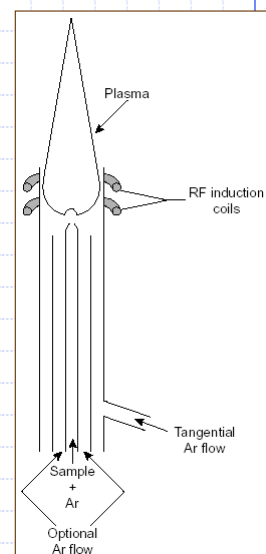


- Složitější zavádění vzorků než u FA-AAS.
- Rychle skenující monochromátor Czerny-Turner.
- Plošný CCD detektor.

2017

INDUKČNĚ VÁZANÉ PLAZMA Inductively Coupled Plasma (ICP)

- ◆ **Plazmová hlavice (torch):**
 - Křemenné trubice (*HF*: injektor z Al_2O_3)
 - Indukční cívka: 2-6 závitů, chlazení H_2O
- ◆ 3 „toky“ argonu třemi trubicemi.
- ◆ Oproti plamenu se musí dodávat externí E.
- ◆ Plyn v prostoru cívky – sekundární vinutí transformátoru; sekundární VF proud zahřívá plyn na teplotu, kdy přechází v plazma.
- ◆ **Plazmová (ICP) hlavice slouží:**
 - izoluje plazma od cívky,
 - usměrňuje tok plynů,
 - umožňuje zavádění vzorku do výboje.



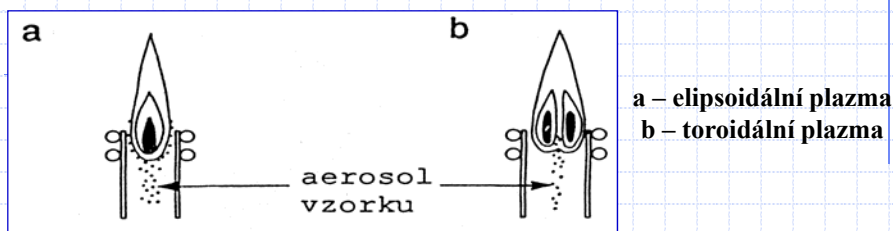
David MILDE, 2004

INDUKČNĚ VÁZANÉ PLAZMA Inductively Coupled Plasma (ICP)

- ◆ Ionizační impuls (zažehnutí plazmatu) dodáním elektronů z Teslova generátoru.
- ◆ Po zažehnutí je plazma udržováno tzv. indukční vazbou (inductive coupling):
 - RF proud procházející cívkou vytváří magnetické pole s vektorem intenzity rovnoběžným s hlavicí.
 - Elektronů uvnitř jsou urychleny magnetickým polem a svou E předávají atomům plynu, který se zahřívá a ionizuje a vznikají další e^- .
 - Tímto kaskádovým efektem je udržováno plazma.
 - Po prvotní ionizaci se takto plazma udržuje po dobu, co je dodáván RF proud.
 - Střední dráha letu e^- než dojde ke srážce je $1 \mu\text{m}$.



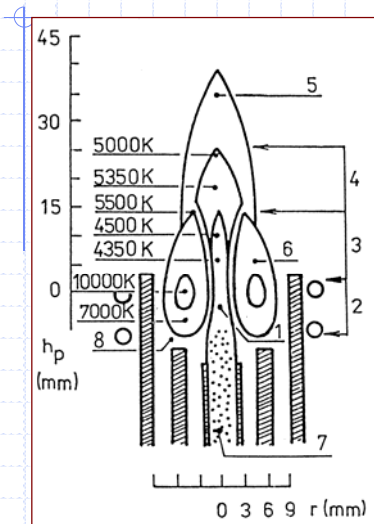
ICP výboj



- ◆ Toroidální (prstencový) tvar: v prstenci nejvyšší teplota 10000 K a středem prstence prochází chladnější analytická kanál, kam se zavádí vzorek (kanál vzniká profouknutím Ar vnitřní trubici).
- ◆ Vzorek se odpařuje do teplejší oblasti \Rightarrow nízké spojitě pozadí a nízká samoabsorpce \Rightarrow ICP je „ideální zdroj buzení“.
- ◆ **VÝHODY:** velký lineární rozsah kalibrací 5-6 řádů, dobré LOD, minimální nespektrální interference, použitelnost pro 68 prvků, multielementární analýza.
- ◆ **NEVÝHODY:** horší LOD než u ETA-AAS, vysoké provozní náklady.

David MILDE, 2004

Topografie ICP výboje RADIÁLNÍ POZOROVÁNÍ PLAZMATU

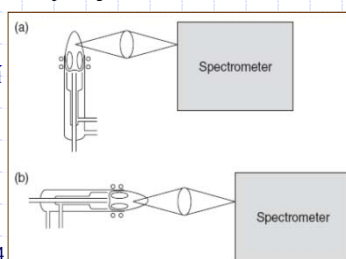


2 ODLIŠNÉ ZÓNY:

- 1 – analytický kanál
- 6 – indukční zóna
- 2 – předehřívací zóna
- 3 – počáteční zářivá zóna
- 4 – analytická zóna
- 5 – chvost výboje

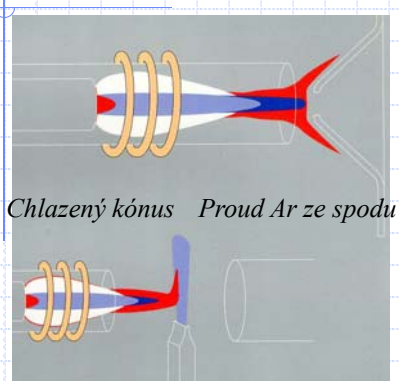
radiální

axiální



David MILDE, 2004

ICP výboj AXIÁLNÍ POZOROVÁNÍ PLAZMATU



- ◆ Pro jednoduché matrice dosahuje lepší poměr (S/B) – je odfiltrováno záření indukční zóny ⇒ až o řád lepší LOD.
- ◆ Intenzita záření se měří přes chladnější chvost výboje ⇒ snižuje linearitu kalibrace v důsledku samoabsorpce.
- ◆ *Radiální pozorování: minimální interference.*
- ◆ *Axiální pozorování: lepší LOD.*

Duální spektrometry – současné axiální i radiální měření; to umožňuje simultánní stanovení hlavních složek i stopových prvků bez ředění či zakoncentrování vzorků.

David MILDE, 2008

Optimalizace parametrů ICP

◆ Optimalizační kritérium: Signal/Background

◆ **PARAMETRY:**

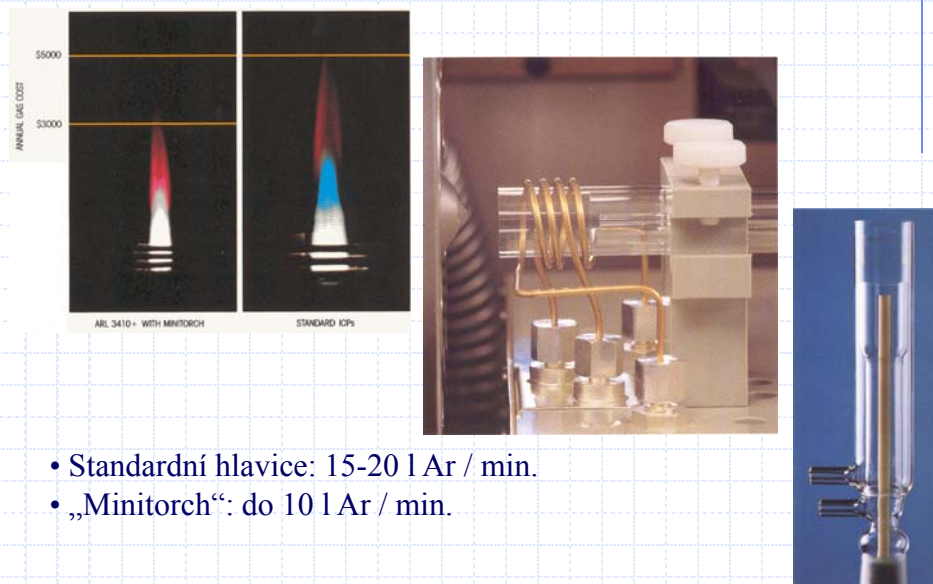
- příkon do plazmatu/cívky (0,6 – 2 kW),
- průtoky jednotlivých plynů,
- průtok (množství) vzorku,
- výška pozorování (15-30 mm) – radiální pozorování.

◆ Diagnostika stavu plazmatu:

'Figure of merit'	Parameter ^{a,b}
UV spectral resolution	Profile of Ba(II) 230 nm line
Visible spectral resolution	Profile of Ba(II) 455 nm line
Robustness	Mg(II) 280/Mg(I) 285 nm ratio
Short-term stability	RSD for Mg(I) 285 nm emission signal ($n = 15$)
Long-term stability	RSD for Mg(I) 285 nm emission signal ($n = 8; t = 2$ h)
Sensitivity	LOD for Ni(II) 231 nm line
'Warm-up' time	RSDs for Ar, Ba and Mg emission lines

^aRSD, relative standard deviation.
^bLOD, limit of detection.

ICP-OES



The image block contains several visual elements related to ICP-OES:

- On the left, two side-by-side photographs of plasma torches. The left one is labeled 'ARL 3410 - WITH MINITORCH' and the right one 'STANDARD ICPs'. A vertical scale on the far left indicates 'ANNUAL GAS COST' with markers at 3000 and 5000.
- In the center, a photograph of the ICP-OES torch assembly, showing the spray chamber, torch, and various gas inlets.
- On the right, a vertical photograph of a glass component, likely a nebulizer or a part of the sample introduction system.

- Standardní hlavice: 15-20 l Ar / min.
- „Minitorch“: do 10 l Ar / min.

David MILDE, 2004

Ionizační a excitační mechanismy u Ar ICP

- ◆ Popsána řada ionizačních a excitačních mechanismů, v plazmatu se se uplatňují zejména Ar^+ ($E_i = 15,8 \text{ eV}$), elektrony, excitovaný Ar a Ar^m ($E \approx 11,7 \text{ eV}$).

IONIZAČNÍ MECHANISMY:

1. Přenos náboje: $\text{Ar}^+ + \text{M} \rightarrow \text{M}^{+*} + \text{Ar}$
2. Penningova reakce: $\text{Ar}^m + \text{M} \rightarrow \text{M}^{+*} + \text{Ar} + \text{e}^-$
3. Srážka s elektronem: $\text{M} + \text{e}^-$ (**fast**) $\rightarrow \text{M}^+ + 2\text{e}^-$ (**slow**)

EXCITAČNÍ MECHANISMY:

1. Zářivá rekombinace: $\text{M}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^* + \text{h}\nu$
2. Excitace trojnou srážkou: $2\text{e}^- + \text{M}^+ \rightarrow \text{M}^* + \text{e}^-$
3. Srážka s elektronem: $\text{M} + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^* + \text{e}^-$

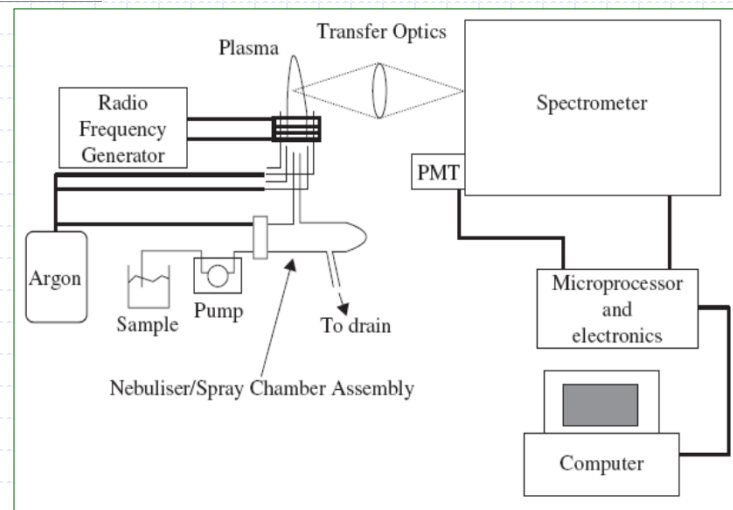
David MILDE, 2010

Instrumentace u ICP-OES

- ◆ RF generátor – 3 části: zdroj stejnosměrného napětí, VF oscilátor, indukční cívka.
 - Frekvence: 27,12 nebo 40,68 MHz (násobky 13,56 MHz).
 - Vyšší frekvence generátoru poskytuje vyšší poměry S/B.
- ◆ Plazmová hlavice a plynová jednotka.
- ◆ Systém vnášení vzorku.
- ◆ Optická část – monochromátor/polychromátor, detektor:
 - polychromátory: Paschen-Runge, echelle,
 - monochromátory: „klasické“ mřížkové,
 - spektrometry s Fourierovou transformací: disperzním prvkem je Michelsonův interferometr; VYHODY: lepší rozlišení, simultánní analýza, větší propustnost záření.
- ◆ Elektronika a PC: zpracování signálu.

David MILDE, 2010

Instrumentace u ICP-OES



David MILDE, 2010

Možnosti zavádění vzorků do plazmatu

◆ Kapalné vzorky:

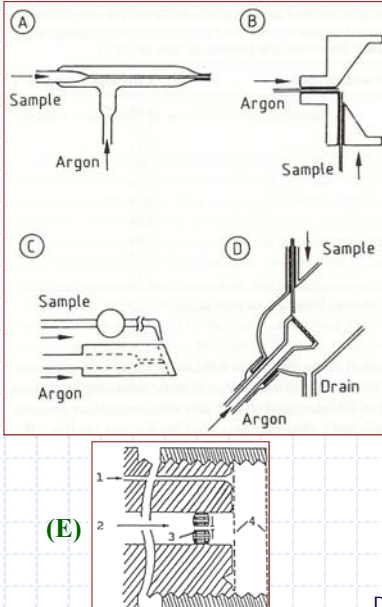
- *zmlžovače* (pneumatické, ultrazvukový),
- *generování hydridů*,
- *generování studených par Hg*,
- *spojení s HPLC* – vysokotlaký zmlžovač, speciální analýza.

◆ Pevné vzorky:

- *přímé vnášení vzorku*: na grafitové tyčince nebo v kelímku,
- *elektrotermické vypařování*,
- *výbojová abraze*,
- *laserová ablace*.

David MILDE, 2010

Kapalné vzorky



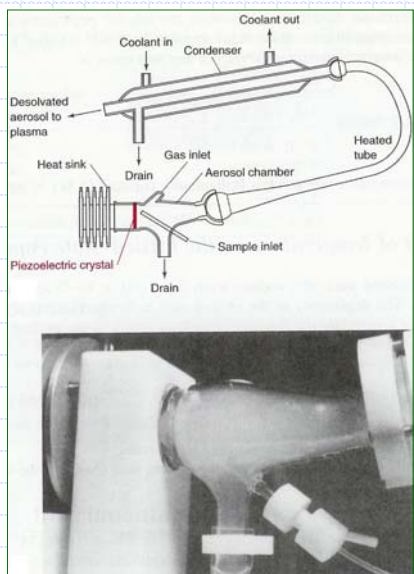
◆ **Pneumatické zmlžovače:**

- Bez sacího účinku
 - ◆ (C) Babingtonův
 - ◆ (D) fritový
 - ◆ (E) síťkový, vzorek stéká po Pt síťce
- Se sacím účinkem
 - ◆ (A) koncentrický (Meinhardův)
 - ◆ (B) úhlový (*cross-flow*)

◆ Mají nízkou účinnost (5-15 %), zmlžovače se sacím účinkem mají nízkou toleranci k obsahu solí, pro viskózní vzorky jsou vhodnější zmlžovače bez sacího účinku. Průtoky u ICP-OES okolo 2 ml/min.

David MILDE, 2004

Kapalné vzorky



◆ **Ultrazvukový zmlžovač:**

- Složitější konstrukce, vyšší cena.
- Účinnost 70-80 %.
- Umožňuje snížení LOD asi o 1 řád.

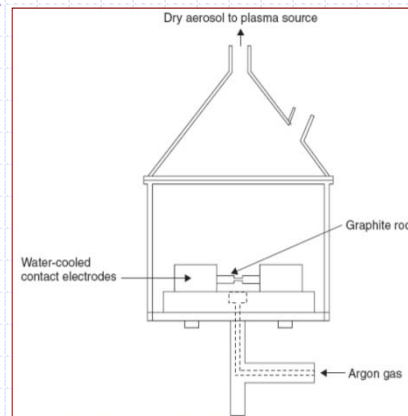
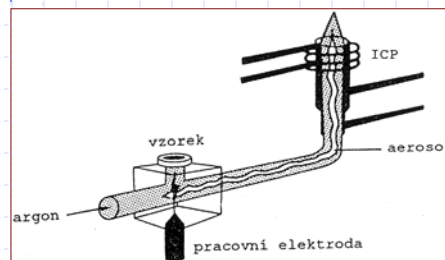
◆ **Mlžná komora:** umístěna za zmlžovačem, slouží k desolvaci aerosolu a tím dojde ke zmenšení velikosti částic aerosolu a také se zmenší množství aerosolu vneseného do plazmatu.

David MILDE, 2004

Pevné vzorky

◆ **Elektrotermické vypařování:** ETA se spojuje s plazmovým výbojem; komplikací jsou přechodové signály a neúplné vypaření (modifikátor: freony).

◆ **Výbojová abraze:**



David MILDE, 2004

Pevné vzorky – laserová ablace

- ◆ Pro generování suchého aerosolu se používá laser; je možná lokální povrchová analýza (mikroskop) i hloubkové profily.
- ◆ Po ablaci (= leptání) se proudem Ar odvádí materiál do ICP.
- ◆ **Použití:** v podstatě jakýkoliv pevný vzorek; geologie, paleontologie, biologické (kosti, buňky) i kovové vzorky. Problémy s reprodukovatelností.
- ◆ **Problematická kalibrace:** obtížně dostupné matricové kalibrační standardy.
 - analýza vhodných certifikovaných referenčních materiálů,
 - současně s ablací se pomocí zmlžovače přivádí kapalných standardů,
 - přímá ablace kapalných standardů.

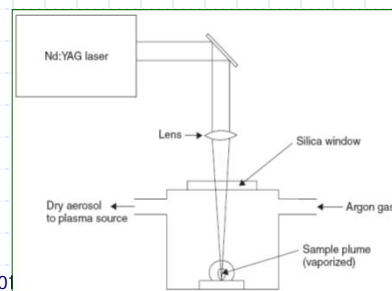
David MILDE, 2010

Pevné vzorky – laserová ablace

◆ Používané lasery:

- neodymový – Nd:YAG. (pevnolátkový: syntetický monokrystal yttrium-aluminiového granátu, kde jsou některé yttriové ionty nahrazeny neodymovými), se základní $\lambda = 1064 \text{ nm}$ umožňuje pracovat při vyšších harmonických frekvencích (532, 355, 266 a 213 nm) a tím pokrýt IR, Vis a UV oblast.
- excimerové (plynové) lasery: vlnová délka závisí na použitém plynu (ArF, XeCl, KrF, ...). Často se používá 193 nm.

Vzorek umístěn na podložce umožňující posun x, y, z.
Paprsek lze fokusovat pomocí mikroskopu a kamery s CCD snímačem.



David MILDE, 201

Interference u ICP-OES

SPEKTRÁLNÍ

◆ Oproti AAS jsou zde zásadním problémem; podstatné je, že se dají exaktně detekovat ze záznamu spektra:


- skutečný překryv 2 nebo více spektrálních čar,
- částečný překryv křídlem rozšířené interferující čáry,
- nedostatečné rozlišení v důsledku malé rozlišovací schopnosti OES,
- záření pozadí: pásová molekulární emise a Ar, který však produkuje jednoduché spektrum ve srovnání s bohatou molekulární emisí u plamenů.
- řeší se pomocí matematických korekcí – zabudovány v softwaru.

NESPEKTRÁLNÍ

◆ Vzhledem k vysoké T a vysokému tlaku e^- se uplatňují méně:


- změna rychlosti a účinnosti nasávání \Rightarrow ovlivnění atomizačních a excitačních podmínek (např. vysoká c kyselin); **ELIMINACE**: vnitřním standardem.
- snadno ionizovatelné prvky (Na, K, ...) ovlivňují intenzitu emise různě v různých zónách plazmatu, protože část E se spotřebovuje na ionizaci; **ELIMINACE**: částečně se dá přiklonem do plazmatu.

David MILDE, 2004

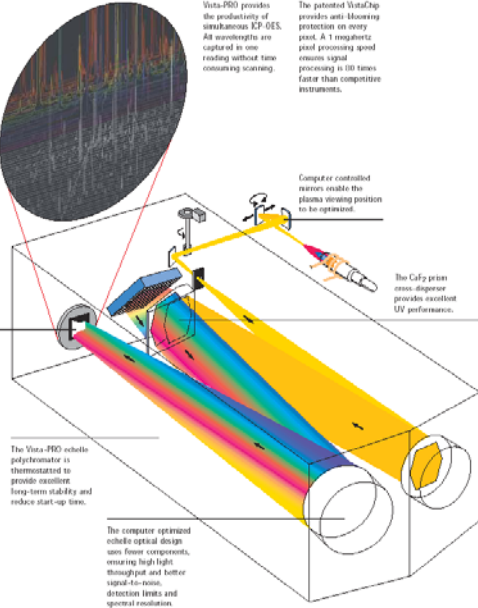


ICP-OES

Varian Vista-PRO
CCD Simultaneous
ICP-OES



David MILDE, 2004



Vista-PRO provides the productivity of simultaneous ICP-OES. All wavelengths are captured in one reading without time consuming scanning.

The patented VistaChip provides anti-blownout protection on every pixel. A 1 megapixel pixel processing speed ensures signal processing is 100 times faster than competitive instruments.

Computer controlled mirrors inside the plasma viewing position to be optimized.

The CaF₂ prism non-disperse provides excellent UV performance.

The fast operational speed of the VistaChip reduces running expenses, by saving on maintenance and argon costs, as well as providing more accurate sample analysis each day.

The Vista-PRO exhaust polychromator is thermostated to provide excellent long-term stability and reduce start-up time.

The computer optimized robotic optical design uses fewer components, ensuring high light throughput and better signal-to-noise, detection limits and spectral resolution.

David MILDE, 2004