


Univerzita Palackého
v Olomouci

OES s buzením v plazmatu

Atomová spektrometrie ACH/ASX, ACH/AS

(c) David MILDE, 2022

1



Univerzita Palackého
v Olomouci

Plazma

- **PLAZMA:** kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic vykazující kolektivní chování (F.F. Chen).
 - Kolektivní chování = pohyby částic, které závisí nejen na lokálních podmínkách, ale i na stavu plazmatu ve vzdálenějších místech.
 - Plazma se skládá z e^- , iontů a neutrálních částic v základním stavu, excitovaných částic a fotonů.
- Plazma splňuje podmínku kvazineutrálnosti, tj. je vyrovnaný počet kladných a záporných nábojů částic. Např. pro monoatomický plyn X lze popsat kvazineutralitu:

$$X = \sum_{n=1}^q X^{n+} + \sum_{n=1}^q n \cdot e^{-}$$
- Plazma se označuje jako 4. skupenství hmoty – velmi odlišné vlastnosti od plynů a kapalin:
 - přítomnost volných nosičů náboje umožňuje reagovat na elektrické a magnetické pole,
 - vzájemná interakce nábojů vede ke vzniku kolektivních polí,
 - odlišná viskozita a tepelná vodivost od plynů.
- Přechod plynu na plazma se uskutečňuje dodáním E , která převyšuje E_{ion} přítomných atomů plazmového plynu.

2



Univerzita Palackého
v Olomouci

Plazma

- Na rozdíl od plamene je nezbytné dodávat vnější E ve formě elektrického pole, aby došlo k ionizaci plynu a udržení plazmatu. Část E je přenášena na vzorek \Rightarrow excitace a ionizace.
- Dělení plazmat podle typu elektrického pole:
 - stejnosměrné plazma (DCP – direct current plasma),
 - mikrovlnně indukované plazma (MIP – microwave induced plasma),
 - indukčně vázané plazma (ICP – inductively coupled plasma).
- Plazma lze vytvořit z libovolného plynu, používají se monoatomické. Tyto plyny (včetně Ar) mají horší tepelnou vodivost ve srovnání s N_2 či H_2 .
- Vlastnosti Ar:
 - 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.

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

3



Univerzita Palackého
v Olomouci

Teplotní rovnováha v plazmatu

- Teplota (T) v plazmatu závisí na pozorované oblasti výboje, různé částice v plazmatu mají různou T , protože vznikají různými mechanismy \Rightarrow není dosažena termická rovnováha:

$$T_{kin(e)} > T_{ionizační} > T_{excitační} > T_{kin(těžkých\ částic)}$$

- Laboratorní plazmové zdroje s malými rozměry dosahují jen částečnou termickou rovnováhu.
- Termickou rovnováhu v plazmatu popisují 4 zákony/rovnice:

- **MAXWELLOVO rozdělení rychlosti:** určuje střední kinetickou energii (a teplotu) částic T_{kin} .
- **PLANCKŮV vyzařovací zákon (zářivá teplota):** rozdělení zářivé energie ve spektru.
- **BOLTZMANNŮV zákon (excitační teplota):** rovnováha mezi excitovanými a neexcitovanými částicemi ve stejném ionizačním stavu – vzorec viz přednáška „ASX-01-uvod“.
- **SAHOVA rovnice (ionizační teplota):** rovnováha mezi počtem částic ve dvou ionizačních stavech (atom–ion; ion⁺–ion⁺⁺, ...).

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

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

4



Univerzita Palackého
v Olomouci

Stejnoseměrné a mikrovlnně indukované plazma

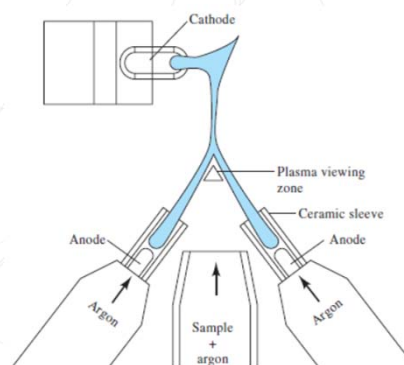
5



Univerzita Palackého
v Olomouci

Stejnoseměrné plazma

- Vzorek je zaváděn do výboje stejnosměrného oblouku, kde je excitován a emituje záření.
- V elektrickém oblouku přechází Ar do skupenství plazmatu a z něj se snímá emisní záření.
- Teplota v DCP 8000 K, v pozorovací zóně ~ 5000 K.
- U DCP je nižší počet spektrálních čar ve srovnání s ICP, převažují atomové čáry nad iontovými.
- LOD o řád horší než u ICP.
- DCP trpí řadou interferencí:
 - vzorek je zaváděn do chladnější zóny plazmatu s nízkou c elektronů \Rightarrow ionizační interference,
 - výskyt molekulárních pásů \Rightarrow spektrální interference.
- Nevýhodou je častá výměna grafitových elektrod.



Stejnoseměrné plazma v tří elektrodovém uspořádání (obrácené „Y“), katoda z W, anody z grafitu.

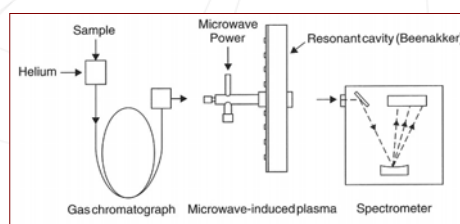
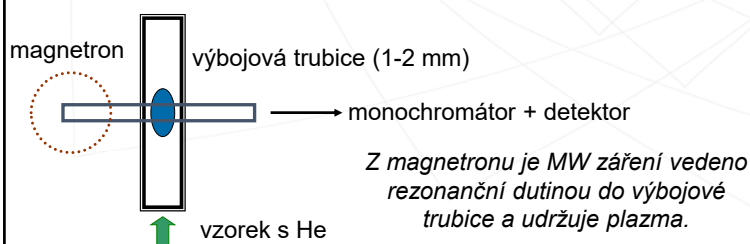
6



Univerzita Palackého
v Olomouci

Mikrovlnně indukované plazma

- MIP se generuje buď z He nebo z N₂.
- **He MIP** umožňuje dosáhnout vysokých excitačních T (7000-9000 K při T plazmového plynu ~ 1000 K) \Rightarrow dochází k excitaci i nekovů. Z důvodu silných matričních interferencí pro kapalné vzorky se používá zejména pro analýzu plynů. Lze je použít jako detektor pro GC (spektra i nekovů – O, S, P, Cl, ...).
- Výzkumné využití He MIP-OES také pro analýzu hydridů a elektrotermické vypařování.



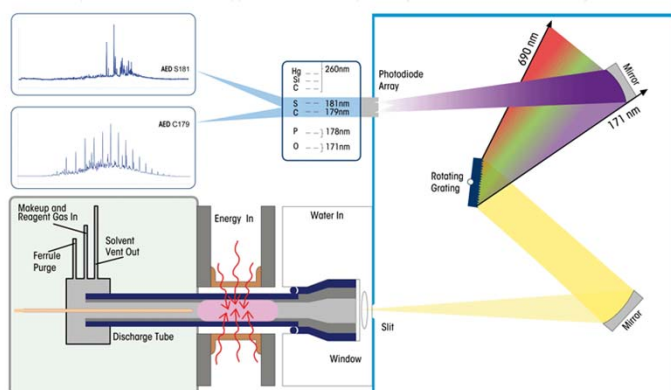
MIP-OES jako detektor pro GC

7



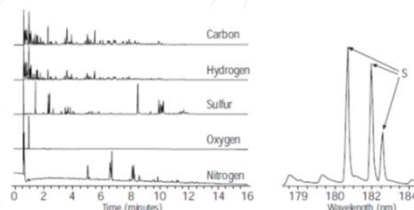
Univerzita Palackého
v Olomouci

GC-MIP-OES



| Common Elements | Stable Isotopes |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Carbon • Hydrogen • Nitrogen • Oxygen | <ul style="list-style-type: none"> • Carbon-13 • Nitrogen-15 • Deuterium |
| Halogens | Metals |
| <ul style="list-style-type: none"> • Bromine • Chlorine • Fluorine • Iodine | <ul style="list-style-type: none"> • Arsenic • Iron • Lead • Manganese • Mercury • Nickel • Selenium • Tin • Vanadium |
| Other Heteroatoms | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Boron • Germanium • Phosphorus • Silicon • Sulfur | |

A pre-set menu of elements simplifies the detection process.



Firemní materiály výrobce Joint analytical systems

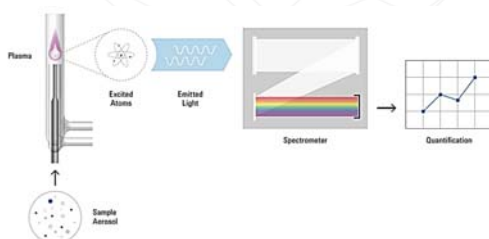
8



Univerzita Palackého
v Olomouci

Mikrovlnně indukované plazma

- **N₂ MIP**: mikrovlnně magnetická excitace plynu na plazma, které je generováno v konvenční ICP hlavici (~ 5000 K) s chladnějším analytickým kanálem ve srovnání s ICP.
- Vytváří emisní linie o vysoké intenzitě.
- Srovnatelné LOD s FA-AAS a širší lineární dynamický rozsah.
- **Přístroj s komerčním názvem MP-AES**:
 - obsahuje rychle skenující monochromátor konstrukce Czerny-Turner a plošný CCD detektor,
 - při použití generátoru N₂ nižší provozní náklady (nejsou třeba stlačené plyny).



9



Univerzita Palackého
v Olomouci

MP-AES spektrometr a porovnání s FA-AAS



4100 MP-AES



↑ Zmlžovač s cyklonickou mlžnou komorou



← Plazmová hlavice

Feature

| |
|--------------------------|
| Detection Limits |
| Linear Dynamic Range |
| Flammable Gas |
| Oxidizing Gas |
| Fuel gas CO ₂ |
| Light sources |
| Drift correction |
| Overnight unattended |
| Running costs |
| High solids |

MP-AES

| |
|--------------|
| Better |
| Better |
| Not Required |
| Not Required |
| Not Required |
| Not required |
| Not required |
| Yes |
| Lowest |
| Good |

Flame AA

| |
|--------------------|
| Good |
| Good |
| Acetylene |
| Nitrous oxide |
| 1 – 6 tonnes p. a. |
| HC and D2 lamps |
| Double beam |
| No |
| High |
| Good |

Firemní materiály výrobce Agilent

10



11

Univerzita Palackého v Olomouci

Indukčně vázané plazma

- ICP se v chemické analýze užívá od 60. let. 20. stol., nejdříve jako budící zdroj pro OES (ICP-OES), později ojediněle jako atomizátor pro AFS (ICP-AFS) a od 80. let jako zdroj iontů pro anorganickou MS (ICP-MS).
- Plazma je udržováno v plazmové hlavici (*plasma torch*) nejčastěji z křemenného skla, která je buď kompaktní nebo rozebíratelné konstrukce.
- V horní části hlavice je indukční cívka se 3–6 závitů, příkon 0,7–2 kW.
- Hlavice se skládá ze 3 trubic, každou z nich proudí plyn, slouží k:
 - izolaci plazmatu od cívky,
 - usměrnění toků plynů,
 - zavádění vzorku do plazmatu.
- **TOKY PLYNŮ:**

| Č. na obrázku | Označení plynu | Funkce plynu |
|--------------------------------|------------------|---|
| 3 (10–20 l min ⁻¹) | vnější plazmový | vytváří výboj (plazma) |
| 4 (~ 1 l min ⁻¹) | střední plazmový | stabilizuje výboj (plazma) |
| 5 (~ 1 l min ⁻¹) | nosný | vytváří analytický kanál a vnáší aerosol vzorku |

Plazmová hlavice ICP
1 – plazma
2 – indukční cívka

12



Univerzita Palackého
v Olomouci

ICP výboj

- Výboj ICP je iniciován jiskrou z Teslova generátoru. Uvolněné e^- jsou urychlovány VF elektromagnetickým polem a způsobují další lavinovitou ionizaci plynu (Ar):

$$VF \rightarrow e^- + Ar \rightarrow e^- + e^- + Ar^+$$
- Ionizovaný plyn začne v prostoru cívky fungovat jako sekundární zkratované vinutí transformátoru. Vzniklý sekundární VF proud zahřeje proudící plyn na t , kdy přejde na vodivé plazma.
- Po zažehnutí je plazma udržováno tzv. indukční vazbou (inductive coupling):
 - VF proud procházející cívkou vytváří magnetické pole.
 - Elektrony 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 VF proud.
- Koncentrace e^- v ICP výboji $\approx 10^{20} - 10^{21} \text{ m}^{-3}$ (což je o 6 řádů víc než v plamenu) způsobuje ionizaci přibližně 0,1 % plazmového plynu.

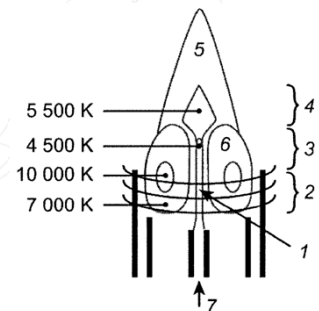
13



Univerzita Palackého
v Olomouci

ICP výboj

- Topografie a rozložení teplot v ICP výboji:
 - (1) analytický kanál
 - (2) přehřívací zóna
 - (3) počáteční zářivá zóna
 - (4) analytická zóna
 - (5) chvost výboje
 - (6) indukční zóna – nejvyšší teplota
 - (7) aerosol vzorku
- Rozdílná T analytického kanálu a indukční zóny má značný vliv na vlastností ICP. Prstenec indukční zóny má vyšší viskozitu a omezuje mísení z vnějším plazmovým plynem. Atomy a ionty zůstávají v analytickém kanálu, nedostávají se do chladnějších oblastí plazmatu \Rightarrow nedochází k samoabsorpci a kalibrační závislosti mají velký lineární dynamický rozsah.



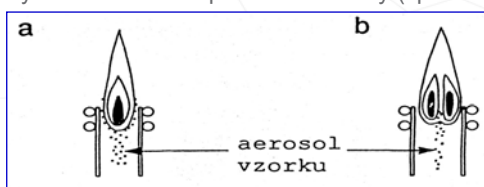
14



Univerzita Palackého
v Olomouci

Analytické vlastnosti ICP

- Prstencový tvar plazmového výboje: v prstenci nejvyšší teplota 10000 K a středem prstence prochází chladnější analytická kanál, kam se zavádí vzorek.
- ICP-OES: nejrozšířenější technika OES s nejlepšími LOD $\sim 10^0$ ppb a lineárním dynamickým rozsahem 5–7 řádů (tj. do $10^2 - 10^3$ ppm). LOD je o 1–2 řády horší než u ETA-AAS.
- **Vlastnosti ICP:**
 - simultánní stanovení až 70 prvků, zejména kovy a polokovy ale i B, Si, P, S, Cl, Br či I,
 - analýza vzorků všech skupenství,
 - minimální nespektrální interference,
 - vysoká průchodnost vzorků,
 - vysoké investiční i provozní náklady (spotřeba Ar).



a – elipsoidální plazma – nepoužívá se
b – toroidální (prstencové) plazma – vznikne profouknutím nosného plynu, vzorek se zavádí do tzv. analytického kanálu

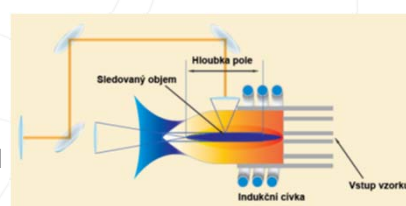
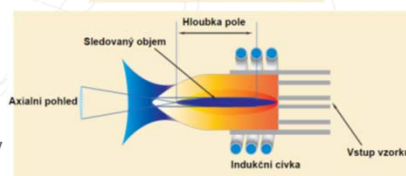
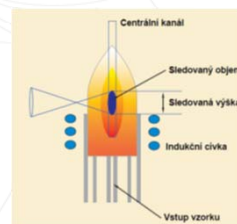
15



Univerzita Palackého
v Olomouci

Způsoby pozorování plazmatu

- **Radiální pozorování:**
 - nejstarší způsob, nutná optimalizace výšky pozorování,
 - vhodné pro složité matrice (vysoký obsah solí, organická rozpouštědla),
 - záření snímáno z menšího objemu – horší LOD.
- **Axiální pozorování:**
 - o řád lepší LOD – na detektor nedopadá záření z cívky,
 - nižší lineární rozsah měření – záření prochází přes chladný chvost výboje,
 - vhodné pro jednoduché matrice (vody, environmentální vzorky),
 - složitější konstrukce, náročnější údržba.
- **Duální pozorování:**
 - kombinace výhod obou pohledů,
 - ve spektrometrech z technických důvodů vždy jeden pohled upřednostněn.



16



Univerzita Palackého
v Olomouci

Ionizační a excitační mechanismy u Ar ICP

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

IONIZAČNÍ MECHANISMY:

Přenos náboje: $\text{Ar}^+ + \text{M} \rightarrow \text{M}^+ + \text{Ar}$

Penningova reakce: $\text{Ar}^m + \text{M} \rightarrow \text{M}^+ + \text{Ar} + \text{e}^-$

Srážka s elektronem: $\text{M} + \text{e}^-_{(\text{fast})} \rightarrow \text{M}^+ + 2\text{e}^-_{(\text{slow})}$

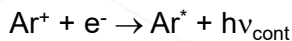
EXCITAČNÍ MECHANISMY:

Zářivá rekombinace: $\text{M}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^* + h\nu$

Excitace trojnou srážkou: $2\text{e}^- + \text{M}^+ \rightarrow \text{M}^* + \text{e}^-$

Srážka s elektronem: $\text{M} + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^* + \text{e}^-$

- Ar^+ a Ar^* mohou ztrácet energii zářivou deexcitací – intenzivní emise záření z Ar plazmatu v intervalu 400–500 nm:

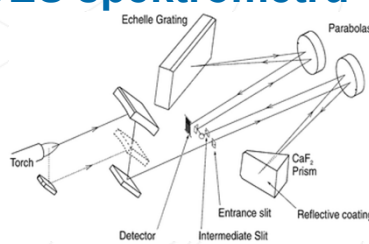
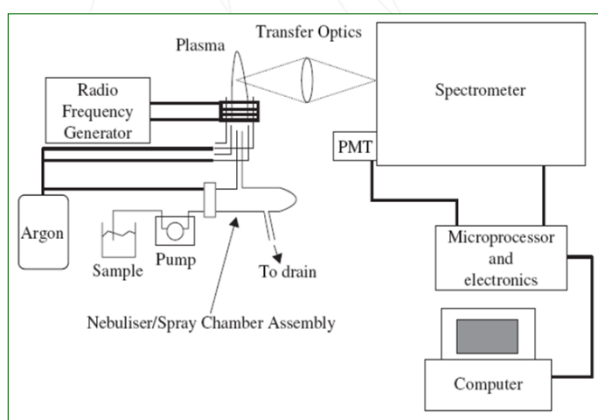


17

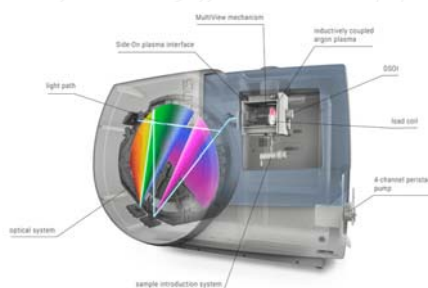


Univerzita Palackého
v Olomouci

Uspořádání ICP-OES spektrometru



Optické uspořádání
s echelle
polychromátorem
čárkovně radiální
pozorování plazmatu



Optické uspořádání
s Rowlandovou
kružnicí

18



Univerzita Palackého
v Olomouci

Instrumentace u ICP-OES

- VF generátor – 3 části: zdroj stejnosměrného napětí, VF oscilátor, indukční cívka.
- Frekvence: 27,12 nebo 40,68 MHz (násobky 13,56 MHz).
- Plazmová hlavice a plynová jednotka.
- Systém vnášení vzorku:
 - kapalné vzorky: **zmlžovače** – pneumatické a ultrazvukový,
 - generování hydridů,
 - spojení s HPLC – speciální analýza,
 - pevné vzorky: laserová ablace a elektrotermické vypařování.
- Optická část – mono/polychromátor, detektor:
 - nezbytné vysoké rozlišení mono/polychromátorů,
 - polychromátory: Paschen-Runge, echelle,
 - okrajově (spíše pro fyzikální měření) mřížkový monochromátor,
- Elektronika a PC: zpracování signálu.

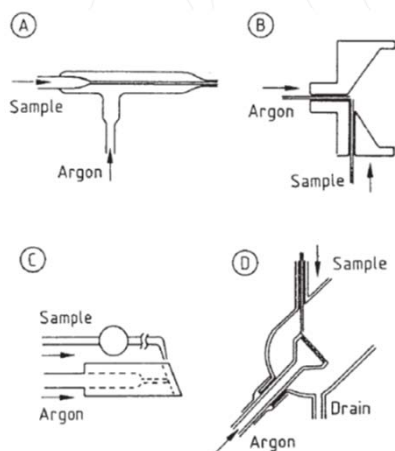


19



Univerzita Palackého
v Olomouci

ICP-OES: pneumatické zmlžovače



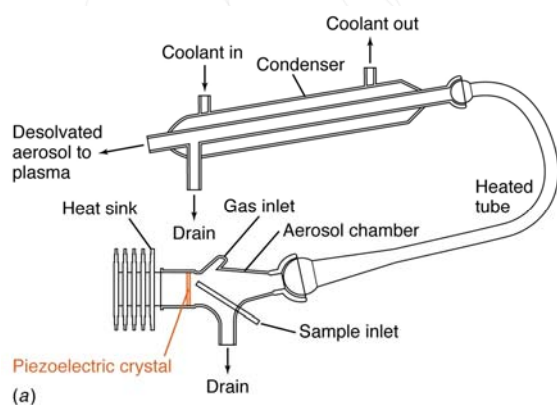
- Nízká účinnost: 5–15 %.
 - Dva základní typy: se sacím účinkem (A, B) a bez sacího účinku (C, D).
- (A) Koncentrický zmlžovač** Meinhardova typu: materiál sklo nebo křemenné sklo, průtok 0,2–1 ml min⁻¹, principem je Venturiho efekt.
- (B) Úhlový zmlžovač** (cross-flow): průměr kapilár < 0,2 mm, vzdálenost konců kapilár 0,05–0,5 mm.
- (C) Babingtonův zmlžovač**: určený pro roztoky s vysokým obsahem solí a suspenze, vzorek přiváděn pomocí čerpadla.
- (D) Fritový zmlžovač**: vyšší účinnost, nízká spotřeba vzorku (0,1–0,5 ml min⁻¹, používá se pro organická rozpouštědla či spojení s HPLC, dlouhý proplach mezi vzorky (20 s).

20



Univerzita Palackého
v Olomouci

ICP-OES: ultrazvukový zmlžovač



- Účinnost ~ 80 %, menší částice aerosolu.
- Aerosol vzniká působením akustické E vzniklé vibracemi piezoelektrického krystalu, $\nu \approx 1$ MHz.
- Materiál piezoelektrického krystalu: např. BaTiO_3 .
- Vzniklý aerosol má vysoký obsah H_2O , což by zatěžovalo plazma, modifikuje se prudkým ohřátím, kdy dojde k odpaření H_2O . Následuje ochlazení, kdy H_2O zkondenzuje a do plazmatu vstupuje suchý (desolvatovaný) aerosol.
- Srovnání s pneumatikým zmlžovačem:
 - je nutný delší čas k proplachu,
 - je výrazně dražší,
 - dosahované LOD o 1–2 řády lepší.

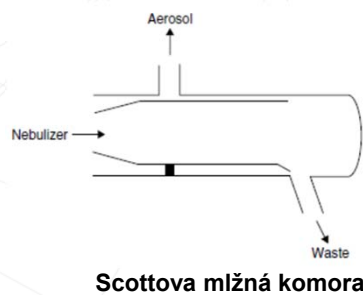
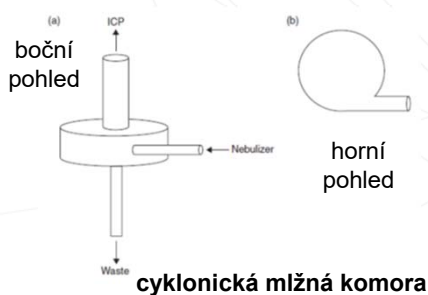
21



Univerzita Palackého
v Olomouci

Mlžné komory: ICP-OES a ICP-MS

- Slouží k tříštění aerosolu nárazem kapek na stěny komor a snížení turbulencí z procesu zmlžování, výsledná velikost kapek ~ 10 μm .
- Dva základní konstrukční typy:
 - cyklonická mlžná komora,
 - dvouplášťová mlžná komora podle Scotta.



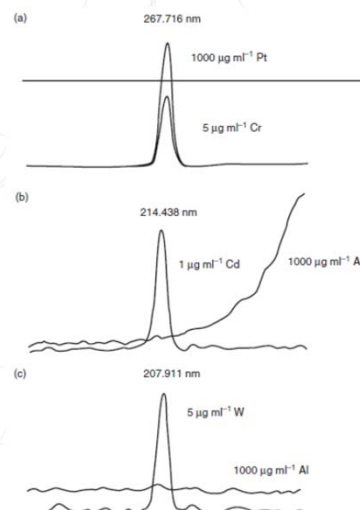
22



Univerzita Palackého
v Olomouci

Interference u ICP-OES

- Vzhledem k vysoké t v ICP, převažují spektrální interference nad nespektrálními (= vliv matrice vzorku).
- **Spektrální interference:**
 - přímá koincidence spektrálních čar (a),
 - překryv blízkou čarou či křídlem rozšířené čáry (b),
 - pozadí: snižené, zvýšené, strukturované (c),
 - rozptyl záření.
- Řešení spektrálních interferencí: volba alternativní čáry, korekce pozadí, matematické korekce.
- **Nespektrální interference:**
 - interference zmlžování – rozdílná viskozita a hustota vzorku,
 - interference snadno ionizovatelných prvků (alkalických kovů), které ovlivňují procesy a mění podmínky v plazmatu.

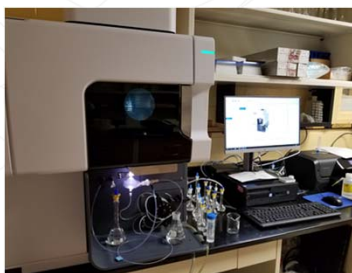
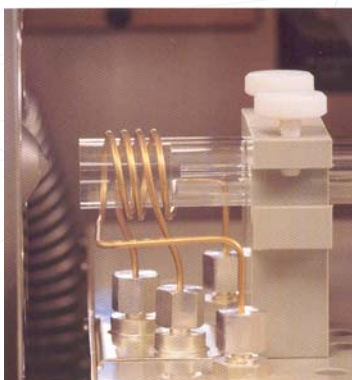


23



Univerzita Palackého
v Olomouci

Firemní materiály výrobců ICP-OES spektrometrů



24