

II. Fyzikální základy ICP

II.1 Úvod

Indukčně vázané plazma (ICP) je využíváno v chemické analýze již čtyřicet pět let; nejdříve jako budící zdroj pro optickou emisní spektrometrii (ICP-OES), později ojedinele jako atomizátor pro fluorescenční spektrometrii (ICP-AFS) a počátkem 80. let jako zdroj iontů pro anorganickou hmotnostní spektrometrii (ICP-MS). Setkáme se také s termínem atomová emisní spektrometrie (ICP-AES).

Schéma analyzátoru je na **(obr. 1)**. Technika je používána převážně pro analýzu roztoků. Do ICP výboje v proudícím argonu je vnášen další proudem Ar aerosol generovaný zmlžovačem. Účinné zavádění vzorku je umožněno prstencovitým tvarem výboje **(obr. 2)**, který je důsledkem vytvoření centrálního kanálu ve výboji proudem nosného plynu. V kanálu výboje se aerosol vysuší a odpaří, páry se atomizují a volné atomy jsou excitovány a ionizovány. Záření je tvořeno čarovou emisí excitovaných atomů a iontů a pásovou či spojitou emisí dalších částic. Analytický signál představuje čarová emise atomů a jedenkrát nabitých iontů (X^+) analytu, pozadí je tvořeno spojitým rekombinačním zářením iontů argonu, pásovou emisí molekulárních částic z obklopující atmosféry a vzorku a dále spojitou emisí volných elektronů. Záření z ultrafialové (UV) a viditelné (Vis) oblasti spektra je po disperzi v mřížkovém spektrálním přístroji detekováno různými typy fotodetektorů.

ICP poskytuje pro OES tyto analytické vlastnosti: **a)** stanovení cca 70 prvků; **b)** simultánní analýza **c)** vysoká selektivita; **d)** vysoká citlivost; **e)** meze detekce 1-10 ng/ml; **f)** lineární dynamický rozsah 5-7 řádů, **g)** nespektrální interference $\ll \pm 5$ % rel.; **h)** analýza vzorků všech skupenství; **i)** analýza mikrovzorků; **j)** přesnost od 0,2 % RSD a správnost lepší než 1% rel.; **k)** kapacita měření 10^2 - 10^3 stanovení/h; **l)** automatizace.

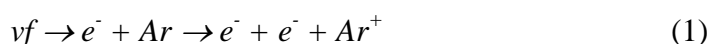
ICP použil poprvé pro chemickou aplikaci v roce 1960 T. B. Reed. První analytické práce s ICP publikovali V. A. Fassel a R. H. Wendt a nezávisle S. Greenfield, I. Jones a C. T. Berry. V Československu se jako první zabývali ICP v letech 1969-71 I. Kleinmann, V. Svoboda a J. Čajko.

V 80. letech 20. století se rozvíjí komerční instrumentace; především se přizpůsobují optické systémy plošným polovodičovým detektorům. Uvedení mikroprocesorů a osobních počítačů znamená zdokonalené řízení i vyhodnocování. Nové možnosti přináší spojení ICP a MS, spojení ICP-MS a separačních technik a dále rozšíření dalších technik zavádění vzorku do výboje, které byly vyzkoušeny již koncem 70. a začátkem 80. let.

II.2 Generování indukčně vázaného plazmatu

II.2.1 Princip výboje

Na rozdíl od plamene, kde je kinetická energie částic potřebná pro srážkové procesy (disociaci, atomizaci, excitaci) získávána ze spalného tepla paliva, v ICP výboji získávají volné elektrony energii z vnějšího zdroje, tj. z νf elektromagnetického pole indukční cívky. Výboj ICP je iniciován ionizací jiskrovým výbojem z Teslova transformátoru (obr. 2). Uvolněné elektrony jsou urychlovány νf elektromagnetickým polem a způsobují další, lavinovitou ionizaci pracovního plynu, obvykle argonu:



Ionizovaný plyn postupuje dále tzv. *plazmovou hlavici* a v prostoru indukční cívky se třemi až šesti závity obr. 3 začne fungovat jako sekundární zkratované vinutí transformátoru. Vzniklý sekundární νf proud zahřeje proudící plyn na teplotu, kdy přejde na dobře vodivé plazma, které se dále samo udržuje indukovaným νf proudem. Plazma vytvořené v jediném toku plynu má kapkovitý tvar, přičemž širší část kapky (uvnitř plazmové hlavice) je orientována proti toku argonu (upstream).

Při vhodné kombinaci rozměrů plazmové hlavice, frekvence νf pole a dostatečné rychlosti proudění centralního toku (tzv. *nosného plynu*) lze prorazit do výboje kanál o průměru 3 až 4 mm, do nějž lze zavést aerosol bez ovlivnění přenosu energie a účinnosti indukční vazby. Výboj tak získá prstencovitý tvar (annulus, toroid). Plazma jako vodič střídavého proudu vykazuje *skin-efekt*, v jehož důsledku klesá intenzita indukovaných proudů směrem k ose výboje. V prstenci je nejvyšší teplota a jeho středem prochází relativně chladnější analytický kanál vytvořený proudem nosného plynu se vzorkem. Popsaná geometrie výboje má za následek nízké meze detekce a linearitu závislosti intenzity emise spektrální čáry na koncentraci prvku v rozsahu až 6 řádů.

Plazmová hlavice je tvořena soustavou 3 koncentricky uspořádaných křemenných trubic, kterou proudí tři toky pracovního plynu. Na obr. 4 jsou znázorněny původní plazmové hlavice (V. A. Fassel, S. Greenfield) pro argonové a argon-dusíkové plazma. V současné době se používá jako pracovní plyn pouze argon, proto bude nadále používáno názvosloví plynů pro Ar-ICP. Při výkonu generátoru ICP v typickém rozsahu 1-1,7 kW je plazmový výboj stabilní při celkovém průtoku 10-15 l/min Ar. Tento výboj má typický průměr přibližně 14-16 mm a délku 30-40 mm. Plazmová hlavice je umístěna koaxiálně v indukční cívkce a má tyto funkce: *i*) izoluje plazma od indukční cívky; *ii*) usměrňuje tok *vnějšího plazmového plynu* tak, aby byly vytvořeny podmínky pro iniciaci a udržení stabilního výboje; *iii*) umožňuje ovlivnění

polohy výboje v axiálním směru prostřednictvím *středního plazmového plynu*; iv) umožňuje zavádění vzorku do plazmatu pomocí *nosného plynu* vytékajícího z trysky injektoru.

Vnější plazmový plyn je nositelem výboje. *Střední plazmový plyn* izoluje plazma od prostřední trubice. *Nosný plyn* transportuje vzorek (aerosol nebo plynný vzorek). Názvy a funkce toků plynů v Ar-ICP jsou uvedeny v Tab. 1. Parametry ICP jsou uvedeny v Tab. 2.

Tabulka 1 Označení jednotlivých toků plynů v Ar-ICP

Prostor	mezi plazmovou a prostřední trubicí	mezi prostřední trubicí a injektorem	injektor
Označení plynu	vnější plazmový	střední plazmový	nosný
Funkce plynu	vytváří výboj	stabilizuje výboj	vytváří analytický kanál a vnáší aerosol

Tabulka 2 Parametry výbojů ICP

Frekvence (MHz)	27-64
Příkon (kW)	0,7-2
Průtoky (l/min)	vnější 7-20
	střední do 1
	nosný 0,5-1,5

II.2.2 Generátory ICP

Vysokofrekvenční (*vf*) generátor dodává výboji ICP energii potřebnou k vykonání ionizační práce. Generátor se skládá ze tří základních částí: i) zdroje stejnosměrného napětí, ii) *vf* oscilátoru a iii) obvodu impedančního přizpůsobení s indukční cívkou pro generování ICP. Oscilátor je zdroj elektrických kmitů s ustálenou amplitudou a určitou frekvencí a je tvořen rezonančním (laděným) obvodem a zesilovačem. (obr. 5). Výkonové *vf* zesilovače generátorů ICP jsou převážně elektronkové. Ve druhé polovině devadesátých let se však začaly uplatňovat generátory polovodičové.

Frekvence ICP generátoru určuje do značné míry vlastnosti výboje: teplotu, intenzitu rekombinačního kontinua, poměry intenzit atomových a iontových čar, poměry signálu k pozadí a tedy i hodnoty mezí detekce, a dále nespektrální i spektrální interference.

Při zavedení vzorku do ICP výboje se změní jeho impedance, což vyžaduje impedanční přizpůsobení *vf* generátoru. Podle způsobu, jak se generátor vyrovnává se změnou zátěže plazmatu, rozeznáváme 2 typy oscilátorů: *volně kmitající (s plovoucí frekvencí, free-running)* a *krystalově řízené (s pevnou frekvencí-fixed frequency)*.

Generátor s volně kmitajícím oscilátorem přizpůsobí svou rezonanční frekvenci komplexnímu odporu zátěže, je *stabilizován výkonově*. To znamená, že při změně zátěže (aerosoly koncentrovaných roztoků solí, organická rozpouštědla, molekulární plyny) se frekvence tohoto oscilátoru nepatrně změní a výkon předávaný do plazmatu zůstane stabilní. U generátorů s oscilátorem *řízeným krystalem* se vyžaduje v takovém případě rychlé impedanční přizpůsobení změnou parametrů přizpůsobovacího členu, například změnou kapacity proměnného kondenzátoru řízeného servomotorem, jinak plazma z důvodu nedostatečného výkonu zhasne. V praxi se generátor doladuje rychlou změnou impedance přizpůsobovacího členu tak, aby zůstaly zachovány podmínky pro rezonanci vazebního obvodu při frekvenci krystalu. Generátor je vybaven měřením odraženého výkonu, což je rozdíl mezi výstupním výkonem oscilátoru a výkonem absorbovaným plazmatem. Doladěním se odražený výkon minimalizuje a dosahuje se opět maximální účinnosti vazby. V posledním desetiletí však převládají polovodičové generátory nad elektronkovými.

II.2.3 Plazmové hlavice

Původní plazmová hlavice podle Fassela (Ar/Ar) se v průběhu vývoje techniky ICP principiálně nezměnila, výrobci pouze modifikují základní konstrukci s ohledem na specifické rysy konkrétní instrumentace. Přitom zůstávají v platnosti požadavky na vlastnosti konstrukčního materiálu a provedení výrobku: vysoká teplota měknutí materiálu, dobrá tepelná vodivost, odolnost proti tepelnému šoku, nízká elektrická vodivost, chemická odolnost a vysoká symetrie tvaru a uspořádání trubic.

Plazmové hlavice mohou být buď *kompaktní* (obr. 6a), kdy všechny tři trubice tvoří pevný celek, *rozebíratelné* (obr. 6b), kdy jednotlivé trubice jsou samostatně fixovány v plastovém nebo keramickém bloku opatřeném přírady argonu, nebo *kombinované* (obr. 6c, d), kdy prostřední a vnější trubice tvoří celek a injektor je samostatný. Každá z konstrukcí má své výhody a nedostatky.

Emise ICP je snímána buď kolmo na osu symetrie výboje v určité výšce nad indukční cívkou (radiálně, laterálně) nebo v ose výboje (axiálně), Obr. 6d. Spektrometry s axiálním pozorováním výboje mají podobně jako hmotnostní spektrometry plazmovou hlavici umístěnu v horizontální poloze (Obr. 7), což může případně mít za následek gravitační usazování nevypařeného materiálu vzorku a výraznější lokální opotřebení trubice. Tato skutečnost je významná zejména při analýze roztoků s vysokým obsahem solí a ve spojení s laserovou ablací pevných vzorků. Laterální snímání signálu se provádí pomocí periskopu, který přenáší záření prošlé výřezem ve vnější plazmové trubici.

Při axiálním pozorování ICP leží v optické ose také chvost výboje, v němž nejsou ustaveny optimální podmínky pro měření analytického signálu. Proud horkého argonu navíc směřuje proti vstupní optice spektrometru. Výrobci řeší problém buď „odstříhnutím“ chvostu výboje a horkého argonu proudem vzduchu (shear gas) směřovaným kolmo na výboj, rozfukováním chvostu protiproudem plynu při vnoření kovového kuželu s aperturou ve vrcholu do plazmatu podobně jako je tomu u uspořádání v ICP-MS (Obr. 8).

Energetická bilance ukazuje, že pouze velmi malá část z výkonu generátoru je využita pro soubor procesů v plazmatu od vypaření vzorku až po excitaci. Do plazmové hlavice je dodáno asi 70-80 % *vf* výkonu generátoru. Zbývající výkon je rozptýlen v obvodech oscilátoru a v indukční cívce v podobě tepla. Část výkonu dodaná do plazmové hlavice je odváděna konvekcí proudem argonu a kondukcí stěnou vnější plazmové trubice. Při výkonu generátoru 1000 W připadá na ztráty konvekcí a přestupem tepla stěnou hlavice přibližně 450 až 600 W; na udržení kinetické teploty plynu 3500 K činí potřebný příkon 65 W, na spojitě záření plazmatu připadá 25 W a na odpaření, disociaci, atomizaci, ionizaci a excitaci vzorku asi 25 W pro vodné roztoky a 200 W pro organická rozpouštědla. Pro vytvoření tzv. robustního ICP výboje (tj. plazmatu s minimálními nespektrálními interferencemi) je třeba výkonu generátoru asi 1300 W při průtoku nosného plynu 0.6 l min^{-1} .

Vysoká spotřeba argonu se významně podílí na provozních nákladech a cenách analýz. Pro udržení stabilního výboje je třeba, aby vnější plazmový plyn dosahoval při daném příkonu do plazmatu alespoň určité minimální lineární rychlosti proudění. Tato minimální rychlost je pro 27,12 MHz a 40,68 MHz generátory rovna 3.3 m s^{-1} a s rostoucí frekvencí klesá. Snížit spotřebu lze tedy zmenšením šířky anulární štěrby (e) mezi prostřední a vnější plazmovou trubicí. Dříve byla geometrie plazmové hlavice charakterizována pomocí tzv. *konfiguračního faktoru*, který je definován jako poměr vnějšího průměru prostřední plazmové trubice (a) k vnitřnímu průměru vnější plazmové trubice (a), Obr. 9.

II.3 Fyzikální vlastnosti ICP

Přestože lze plazma vytvořit z libovolného plynu, v praxi se dává přednost vzácným plynům, které mají jednoduchá spektra, netvoří stabilní sloučeniny a nemusí disociovat na atomy. Jejich vysoké hodnoty *ionizační energie* navíc umožňují účinnou ionizaci většiny prvků. Argon je schopen díky své 1. ionizační energii 15,8 eV ionizovat všechny prvky s výjimkou He, Ne a F, což je velmi výhodné i pro ICP ve spojení s hmotnostní spektrometrií. Závislost stupně ionizace na ionizační energii prvků při ionizační teplotě argonu je uvedena na Obr. 10. Největší nevýhodou Ar je jeho nízká tepelná vodivost omezující účinnost atomizačních

procesů. Tento nepříznivý stav lze zlepšit přidavkem tepleně výborně vodivého vodíku. Přídavek kyslíku umožňuje dokonalé spálení uhlíku při rozkladu organických látek (např. rozpouštědel), čímž se zabrání usazování uhlíku v plazmové hlavici.

Viskozita plazmatu vzácných plynů roste významně s teplotou. Při zvýšení teploty z 293 K na 6000 K vzroste viskozita Ar o jeden řád, což klade značné nároky na zavádění aerosolu do výboje.

Koncentrace elektronů v ICP dosahuje v oblasti výboje v níž je měřen analytický signál hodnot 10^{20} - 10^{21}m^{-3} , což je významně více než v plameni (10^{14} - 10^{17}m^{-3}), tj. stupeň ionizace analytického ICP je přibližně 0,1 %. Důsledkem vysoké elektronové hustoty je jednak malý vliv i vysoké koncentrace snadno ionizovatelných prvků na ionizační rovnováhy, jednak významné pozadí v UV a Vis oblasti spektra, vyvolané zářivou rekombinací argonu



Toto spojitě pozadí prochází maximem při 450 nm, což vysvětluje modrou barvu argonového plazmatu.

Teplota plazmatu závisí podobně jako koncentrace elektronů na pozorované oblasti výboje. Kromě toho je obtížné přiřadit plazmatu jedinou termodynamickou teplotu. Základní teploty definované v plazmatu jsou:

1. *Kinetická teplota těžkých částic* T_g
2. *Kinetická teplota elektronů* T_e
3. *Excitační teplota* T_{exc}
4. *Ionizační teplota* T_{ion}
5. *Zářivá teplota*

Systém je v termodynamické rovnováze, jestliže jsou všechny uvedené procesy popsány *jedinou termodynamickou teplotou*. *Kinetická teplota* T_{kin} (T_g , T_e) vystupuje ve vztahu pro *Maxwellovo trojrozměrné rozdělení rychlostí* a určuje střední kinetickou energii částic. Hmotnost iontů a elektronů je značně rozdílná a rozdílná je i jejich kinetická energie. *Excitační teplota* T_{exc} vystupuje v *Boltzmannově rozdělení*, které vyjadřuje distribuci populace excitovaných hladin atomů a iontů. *Ionizační teplota* T_{ion} je parametrem *Sahovy rovnice*, která popisuje ionizační rovnováhu. Rozdělení zářivé energie ve spektru je popsáno *Planckovým vyzařovacím zákonem*, v němž vystupuje *zářivá teplota*. Hustota záření laboratorních plazmových zdrojů s omezenými rozměry tento zákon obecně nesplňuje a proto mohou být při rovnosti ostatních teplot tato plazmata nanejvýš v tzv. částečné termodynamické rovnováze (*pTE-partial Thermodynamic Equilibrium*). Částečná termodynamická rovnováha je tedy stav,

kdy existuje chemická rovnováha mezi všemi druhy částic včetně iontů a elektronů, stejně jako rovnovážné rozdělení mezi kinetickou a vnitřní energií částic. Je-li změna teploty v plazmatu podél *střední volné dráhy* částice zanedbatelná ve srovnání se střední teplotou v odpovídajícím objemovém elementu plazmatu, je vliv teplotního gradientu na rovnovážné podmínky nevýznamný a plazma se nachází ve stavu *částečné lokální termodynamické rovnováhy* (*pLTE-partial Local Thermodynamic Equilibrium*).

Topografie výboje ICP rozlišuje dvě zásadně odlišné oblasti, a to *indukční zónu*, v níž dochází k přenosu energie elektromagnetického pole cívky do plazmatu, a *analytický kanál*, v němž je soustředěn vzorek transportovaný nosným plynem. Významné odchylky od *pLTE* jsou pozorovány především na rozhraní *plazmového prstence* s teplotou 10000 K a analytického kanálu s tokem chladného argonu, v němž je kinetická teplota T_g atomů a iontů přibližně 3500 K. Podle procesů probíhajících v analytickém kanálu a podle prostorového rozdělení intenzity emise čar se tento člení na *předehřívací zónu* (*PreHeating Zone-PHZ*), *počáteční zářivou zónu* (*Initial Radiation Zone-IRZ*), *analytickou zónu* (*Normal Analytical Zone-NAZ*) a *chvost výboje* (*Tailflame-T*), (obr. 11).

Největší pozornost je věnována analytické zóně - *NAZ*, která je oblastí *preferenční excitace iontů*. V *NAZ* jsou pozorovány odchylky od *pLTE*, přičemž teploty jednotlivých procesů klesají v pořadí

$$T_e > T_{ion} > T_{exc} > T_g \quad (10)$$

Excitační teplota měřená v ose kanálu přitom nabývá maximální hodnoty právě v *NAZ*. Koncentrace elektronů roste v analytické zóně se vzdáleností od horního okraje indukční cívky, ve vzdálenosti 16 až 20 mm dosahuje maximální hodnoty $5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ a pak opět klesá, přičemž ještě ve vzdálenosti 30 mm nad cívkou dosahuje hodnoty $1 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Energetické podmínky v analytické zóně jsou dostatečné pro disociaci stabilních sloučenin, čímž se potlačují chemické interference.

V počáteční zářivé zóně *IRZ* jsou rovněž pozorovány odchylky od *pLTE*. teplota i koncentrace elektronů je však nižší než v *NAZ*.

Rozdílná kinetická teplota analytického kanálu a indukční oblasti (plazmového prstence) má značný význam pro analytické vlastnosti ICP. Plazmový prstenec má vyšší viskozitu než chladnější nosný plyn a omezuje tím jeho expanzi a mísení s vnějším plazmovým plynem. Atomy a ionty vzorku proto zůstávají soustředěny v analytickém kanálu a nedostávají se do chladných periferních oblastí výboje, jak je tomu naopak v případě

obloukového výboje nebo plamene. Z tohoto důvodu není pozorován v ICP samozvrat a kalibrační závislosti mají velký lineární dynamický rozsah.

II.4 Excitační mechanismy

Doposud bylo pro argonové plazma navrženo několik excitačních mechanismů, které vycházejí ze zjištěných odchylek od lokální termodynamické rovnováhy.

V laboratorních plazmatech jsou zářivé procesy mimo rovnováhu, protože úplná absorpce fotonů vyžaduje vysoké optické hustoty pro všechny zářivé přechody, což je podmínka, kterou tato plazmata nespĺňují. Kritériem *pLTE* je tedy proto požadavek, aby *srážkové excitační a srážkové ionizační procesy* převažovaly nad *procesy zářivými*. Ze spektroskopických měření vyplývá, že $T_{exc} > T_{ion}$, tj. intenzita iontových čar je vyšší než odpovídá rovnováze a T_{exc} roste se zvyšující se hodnotou energie horní hladiny spektrálního přechodu, tj. populace vyšších energetických hladin jsou četnější než odpovídá Boltzmannovu zákonu. Na základě těchto a dalších zjištění byly navrženy excitační mechanismy, v nichž se uplatňují částice e^- , Ar^+ , Ar^* , Ar^0 , Ar_2^+ , Ar_2^* . Praktický význam mají reakce e^- , Ar^+ , Ar^* .

II.4.1 Reakce elektronů

Elektrony mají význam především pro vytváření plazmatu. Jsou urychlovány *vf* polem a ionizují atomy *Ar*. Elektrony musí mít kinetickou energii rovnou minimálně ionizační energii *Ar* (15,8 eV). Změna rychlosti elektronů v elektrickém poli iontů Ar^+ je spojena s nekvantovaným energetickým přechodem, který je označován jako přechod volně-volný (*free-free*) a projevuje se emisí při vlnových délkách nad 500 nm. Další reakcí je zářivá rekombinace, což je přechod elektronu z nekvantovaného stavu na některou energetickou hladinu (přechod volně-vázaný, *free-bound*) při němž se uvolňuje spojitě rekombinační záření



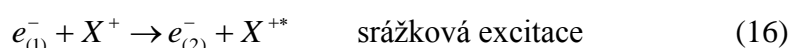
Maximální intenzita *Ar* kontinua je při 450 nm. Excitované atomy argonu podléhají zářivé deexcitaci



kde ν_{cont} a ν_{line} jsou frekvence spojitého záření a čárové emise a dolní indexy (2), (1) různé excitované stavy, případně základní stav (0). Intenzivní atomové čáry argonu se nacházejí v

oblasti vlnových délek 400 až 450 nm, ve vzdálené UV oblasti ~ 100 nm se nacházejí další rezonanční čáry argonu.

Existuje celá řada ionizačních a excitačních reakcí elektronů s atomy a ionty vzorku X, např. :



V reakcích (14–20) se uplatňují elektrony s kinetickou energií nižší než 30 eV. Nad tuto hodnotu klesá pro uvedené reakce účinný srážkový průřez.

II.4.2 Reakce iontů argonu

Základní stav iontu Ar^+ má energii 15,76 eV nad základním stavem neutrálního atomu Ar při celkovém kvantovém čísle $J = 3/2$ a 15,94 eV při $J = 1/2$. Základní reakcí je přenos náboje (charge transfer), který je příčinou vzniku excitovaných iontů analytu



Tato reakce probíhá účinně v případě, že $\Delta E < 2 \text{ eV}$, a proto se uplatňuje u těch čar, jejichž součet ionizační energie atomu a excitační energie spektrálního přechodu $E_{sum} = E_i + E_{exc}$ je větší nebo roven 14 eV a menší než cca 16 eV. Na nižší energetické hladiny přechází ion analytu postupnou zářivou deexcitací těchto stavů. Reakce přenosu náboje je jednou z příčin, že poměr koncentrací částic $n(X^+)/n(Ar^+)$ je vyšší než odpovídá *pLTE* a proto také poměry intenzit iontových a atomových čar téhož prvku jsou vyšší než odpovídá rovnováze.

II.4.3 Reakce excitovaných atomů Ar^*

V analytickém kanálu, a to především v analytické zóně, je pozorována *supratermická koncentrace* excitovaných atomů Ar^* . Příčinou tohoto nadbytku je pravděpodobně absorpce záření rezonančních čar argonu (106,7 a 104,8 nm) emitovaných především z indukční oblasti, atomy argonu v analytickém kanálu. Excitované atomy argonu zvyšují prostřednictvím reakce



koncentraci elektronů nad rovnovážnou hodnotu vyplývající z ionizace atomů argonu v základním stavu. Zářivou deexcitací Ar^* v oblasti spektra 390-470 nm vznikají metastabilní

energetické stavy Ar^m , které nemohou podle výběrového pravidla (změna kvantového čísla J) deexcitovat optickým přechodem.



Metastabilní atomy Ar^m jsou přítomny v koncentracích 10^{18} m^{-3} , což je o 3 řády méně než bylo zjištěno pro elektrony a ionty Ar^+ . Koncentrace Ar^m je v NAZ vyšší než odpovídá termodynamické rovnováze. Příčinou je jednak supratermická koncentrace Ar^* , která se uplatňuje v reakci (26), jednak pravděpodobně difuze Ar^m z indukční oblasti do kanálu. Ar^m předávají srážkami druhého řádu (srážkami prvního řádu se přenáší kinetická energie translačního pohybu) svou energii atomům analytu. Tato reakce se nazývá *Penningova* a probíhá jako ionizačně-excitační nebo ionizační.



Energie metastabilních hladin Ar mají hodnoty 11,55 eV a 11,72 eV, a proto postačují k ionizaci atomů s $E_i < 11,55 \text{ eV}$ nebo $E_i < 11,72 \text{ eV}$. Vzniklé ionty X^+ jsou potom excitovány obvykle srážkami s elektrony. Metastabilními atomy argonu mohou být excitovány iontové stavy také přímo, pokud je $E_i + E_{exc} < 11,55 \text{ (11,72 eV)}$. Penningova reakce patří k často uváděným excitačním mechanismům.

Uvedené excitační a ionizační mechanismy se uplatňují různou měrou v různých oblastech ICP výboje. Nejdůležitější oblasti pro analytická měření je (normální) analytická zóna NAZ. Analytická zóna je oblastí maximální intenzity emise iontových analytických čar a zóna počáteční radiace je oblastí významných nespektrálních interferencí, které se mohou uplatnit při neoptimálních podmínkách měření. Z výše uvedených ionizačních a excitačních reakcí se v NAZ významně uplatňuje pět mechanismů.

Jedenkrát nabitě ionty se v NAZ excitují:

- i) přenosem náboje a zářivou deexcitací na nižší hladiny (reakce 21 až 24),
- ii) Penningovou reakcí v kombinaci se srážkovou excitací elektrony (reakce 27, 28, 16),
- iii) srážkovou ionizací a excitací elektrony (reakce 14-20).

Atomy se v NAZ excitují:

- iv) zářivou rekombinací (reakce 19),
- v) trojnou srážkou (reakce 20).

V počáteční zářivé zóně IRZ se excitují především atomy s nízkými a středními prvními ionizačními energiemi. Odpovídající atomové čáry zde vykazují maximální intenzitu emise. Stupeň ionizace v IRZ s rostoucí výškou nad cívkou roste a proto intenzita emise těchto atomových čar klesá. Při excitaci atomových čar se uplatňují mechanismy *iv*) a *v*). V IRZ je nižší stupeň ionizace než v NAZ, a proto je zde iontová emise nižší a je dána mechanismy *i*) a *iii*).

Některé atomové čáry s vysokými excitačními energiemi (P I 253,6 nm, S I 469,4 nm, C I 247,9 nm, H β 486,1 nm a některé čáry Ar) jsou emitovány z indukční oblasti v blízkosti cívky. Excitované stavy vznikají srážkami s elektrony o energii 5 až 10 eV. Z uvedeného přehledu je zřejmé, že v ICP není žádný z uvažovaných mechanismů převažující. Z analytického hlediska jsou však podstatné ty mechanismy, které se týkají analytických čar. Podle E_{sum} lze rozdělit analytické čáry do tří skupin.

První skupina ($E_{sum} = 0-16$ eV) obsahuje všechny významné atomové čáry a dále iontové čáry (II), jejichž součet $E_i + E_{exc} < 16$ eV. Ionty se excitují přenosem náboje ($14 \text{ eV} < E_{sum} < 16$ eV) spojeným s generováním nižších excitovaných stavů zářivou deexcitací ($E_{sum} < 14$ eV) nebo Penningovou reakcí ($E_{sum} < 11,5$ resp. $11,7$ eV) spojenou v některých případech s excitací elektrony. Atomy se excitují převážně přes základní stavy iontů rekombinačními reakcemi. Druhá skupina ($E_{sum} = 16-30$ eV) zahrnuje iontové čáry jedenkrát nebo dvakrát nabitých iontů. Tyto ionty se budí srážkami s elektrony o $E_{kin} > 16$ eV, odpovídající čáry jsou však málo citlivé, a proto nemají pro analýzu význam. Při vysokých koncentracích prvků jsou však tyto čáry příčinou četných spektrálních interferencí. Jako příklad lze uvést spektra prvků vzácných zemin. Ve třetí skupině ($E_{sum} > 30$ eV) čáry nebyly pozorovány.

Toto schematické rozdělení umožňuje vysvětlit spektra různých skupin prvků. Alkalické kovy jsou snadno ionizovatelné, avšak energie excitujících částic není dostatečující pro excitaci jejich iontů, a proto lze pro analýzu využívat pouze čáry atomové. Vzhledem k vysokému stupni ionizace jsou však meze detekce alkalických kovů horší než v plameni. Iontové stavy vyzařující čáry např. B II a As II jsou excitovány při $E > 16$ eV, a proto jsou tyto čáry pozorovány jen při vysokých koncentracích. Také iontové čáry (II) C, Br, Cl, N a O leží v oblasti nad 16 eV. Nejcitlivější atomové čáry těchto prvků mají vysoké excitační energie a leží ve vakuové oblasti UV (< 175 nm). Častější jsou případy, kdy se v ICP excitují atomy a jedenkrát nabití ionty v oblasti pod 16 eV. Odpovídající atomové i iontové čáry jsou velmi citlivé, přičemž lepší meze detekce poskytují většinou čáry iontové. Iontové čáry prvků vzácných zemin poskytují meze detekce o 3 řády nižší než čáry atomové.

II.5 Prostorové rozdělení intenzity emise ve výboji ICP

Energie $[J]$ vyzářená excitovanými atomy nebo ionty při přechodu z horní hladiny spektrálního přechodu p na dolní hladinu q za jednotku času $[s]$, z jednotkového objemu $[m^3]$ a do jednotkového prostorového úhlu $[sr]$ se nazývá *emisivita* a je vyjádřena vztahem

$$J_{pq} = \frac{h\nu_{pq}}{4\pi} A_{pq} n_{pq} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{pq}} A_{pq} n_{pq} \quad (29)$$

kde ν_{pq}, λ_{pq} jsou frekvence, resp. vlnová délka záření, 4π je plný prostorový úhel, A_{pq} je *Einsteinův koeficient spontánní emise (přechodová pravděpodobnost spontánní emise $p \rightarrow q$)*, tj. počet přechodů za jednotku času (v jednotkách s^{-1}), a n_p je koncentrace atomů nebo iontů na hladině p , $[m^{-3}]$. Z hlediska popisu prostorového rozdělení intenzity emise ve výboji pak *emisivita* odpovídá tzv. *radiálnímu rozdělení intenzity emise* (rozdělení emisivity), viz dále.

Energie vyzářená za jednotku času do jednotkového prostorového úhlu vrstvou plazmatu tloušťky d je pak rovna

$$I_{pq} = J_{pq} d \quad [W sr^{-1} m^{-2}] \quad (30)$$

Z rozměru dále vyplývá, že se jedná o výkon vyzářený do jednotkového prostorového úhlu jednotkovou plochou povrchu plazmatu, tedy o *intenzitu vyzářování* (obr. 12). Tato veličina je pak ve vztahu k *laterálnímu a axiálnímu rozdělení intenzity emise*. Tato rozdělení budou dále definována a používána pro popis chování čar a pozadí ve výboji (obr. 13).

Výkon vyzářený určitým povrchem plazmatu měříme v čase (integrace) a jako *intenzitu signálu* pak označujeme odpovídající elektrickou veličinu (fotoelektrický proud, napětí, elektrický náboj).

Výboj ICP je prostorově nehomogenní útvar, tj. koncentrace částic v daném energetickém stavu je v různých místech výboje různá. Toto prostorové rozdělení vychází z prostorového rozdělení hustoty energie a ze zavádění vzorku do výboje. Frekvence oscilátoru ovlivňuje rozdělení i hodnoty koncentrace elektronů a excitační teploty. Intenzita emise pro daný ICP generátor závisí na geometrii plazmové hlavice, příkonu do plazmatu, průtocích plynů a jejich chemickém složení, množství a složení vzorku transportovaného do výboje a na ionizačních a excitačních energiích částic a přechodů. Měřený analytický signál závisí na pozorované oblasti výboje. V zásadě jsou možné dva směry pozorování vzhledem k rotační ose symetrie ICP:

- a) kolmo k ose výboje, neboli *side-on view*,

b) podél osy výboje, neboli *end-on view*.

Měření *a*) se provádí v určité výšce nad indukční cívkou (obr. 11, 13). Tato výška pozorování, h_p , je jedním s optimalizačních parametrů. V poslední době se ujal pro uspořádání *ad a*) komerční označení „*radial torch*“.

Laterální rozdělení intenzity emise je rozdělení emise napříč výbojem ve směru přímky kolmé na optickou osu a současně kolmé na rotační osu symetrie. Každý bod tohoto *laterálního rozdělení emise* představuje integrovanou emisivitu přes hloubku výboje (rozměr výboje podél optické osy), viz obr. 12, 13.

Radiální rozdělení intenzity emise je závislost emisivity podél přímky protínající osu symetrie a ležící v rovině kolmé na osu symetrie, obr. 12. Rozměry pozorovaného laterálního úseku výboje jsou závislé na způsobu zobrazení ICP do spektrálního přístroje, tj. na použité osvětlovací soustavě. Je žádoucí, aby do spektrometru vstupovalo záření především z kanálu výboje, kdežto záření z indukční oblasti tvořené prakticky pouze emisí pozadí (rekombinační kontinuum Ar, molekulová emise složek atmosféry z periferie výboje) by mělo být eliminováno. Na způsobu zobrazení ICP do spektrometru tedy závisí poměry signálu k pozadí (*S/B*).

Soubor laterálních intenzit pro různé výšky pozorování nad indukční cívkou vytváří *axiální rozdělení intenzity emise*, viz obr. 12, 13. Výška pozorování je obvykle definována jako vzdálenost středu pozorované oblasti výboje od horního okraje indukční cívky. Změnou výšky pozorování lze měřit emisi z *IRZ*, *NAZ* i z chvostu výboje, identifikovat tak tyto zóny při určitém nastavení příkonu a průtoků plynů a zajistit optimální podmínky měření analytického signálu. Výrobci spektrometrů dodávají aplikační programy s knihovnamí obsahujícími optimální (tzv. standardní) podmínky a optimalizační programy, které na základě specifikování analytické úlohy tyto účelové optimální podmínky určí.

Počátkem devadesátých let 20. století se objevily na trhu komerční přístroje několika firem, využívající pozorování *ad b*), tj. při ztotožnění optické osy s rotační osou symetrie výboje. Toto uspořádání, označované komerčně jako „*axial torch*“, umožňuje eliminaci příspěvku záření pozadí z indukční oblasti odcloněním plazmového prstence (obr. 14). Odcloněním záření z rozhraní indukční oblasti a analytického kanálu se minimalizují také nespektrální interference vyvolané přítomností nadbytku solí alkalických kovů a případně některých dalších hlavních složek osnovy vzorku. Tyto interference, spočívající ve zvýšení intenzity čáry analytu za přítomnosti interferentu, existují především v oblasti *IRZ*, která při měření *ad a*) není z principu snímána, na rozdíl od měření *ad b*). Vzhledem k

několikanásobně větší hloubce zdroje ve srovnání s pozorováním kolmo k ose výboje poskytuje "axial torch" vyšší hodnoty poměrů S/B a lepší meze detekce.

Při měření signálu kolmo k ose výboje bereme v úvahu 4 oblasti kanálu, viz **obr. 13**.

V *předehřívací zóně PHZ* dochází k desolvataci aerosolu, vypařování pevných částic a atomizaci většiny molekul a radikálů. V *počáteční zářivé zóně IRZ* a v *analytické zóně NAZ* probíhá ionizace a excitace atomů a iontů. V každé z obou naposledy jmenovaných oblastí převažují jiné excitační mechanismy, což vede k odlišným spektrálním přechodům. Obě oblasti se proto také odlišují v původu a velikosti *nespektrálních interferencí*. Znalost axiálního rozdělení intenzity atomových a iontových čar, molekulových pásů a spojitého rekombinačního záření je proto podstatná pro nalezení optimálních podmínek měření.

Axiální rozdělení intenzity čáry má maximum, jehož poloha nad cívkou je při daném prostorovém rozdělení koncentrace elektronů, atomů Ar^* , Ar^m a iontů Ar^+ určována ionizačními energiemi částice E_i a E_{i+1} a excitační energií spektrálního přechodu E_{exc} . E_i je 1. ionizační energie, která omezuje intenzitu atomové čáry při vzrůstu teploty nad určitou hodnotu-tzv. *normovou teplotu*, a současně v součtu $E_i + E_{exc}$ udává nárok iontové čáry (II) na celkovou energii E_{sum} potřebnou k její excitaci. E_{i+1} je 2. ionizační energie, která omezuje intenzitu emise iontové čáry (II) jedenkrát nabitého iontu. U stabilních sloučenin, například monooxidů prvků vzácných zemin, rozhoduje i disociační energie molekuly. Po dosažení Boltzmannova vztahu (31)

$$n_{ap} = n_a \left(\frac{g_p^a}{Z_a} \right) \exp \left(- \frac{E_p^a}{kT} \right) \quad (31)$$

kde n_{ap} je koncentrace atomů na excitované hladině p , n_a je celková koncentrace atomů, g_p^a je statistická váha stavu p , E_p^a je excitační energie uvažovaná od základního stavu atomu $E = 0$ a Z_a je partiční funkce atomů

$$Z_a = \sum_{j=1}^k g_j^a \exp \left(- \frac{E_j^a}{kT} \right) \quad (32)$$

neboli součet po $j = 1 \dots k$ stavech (symboly mají analogický význam jako ve vztahu (31), do výrazu pro *intenzitu emise (intenzitu vyzařování)* (30), dostáváme pro *intenzitu atomové spektrální čáry*

$$I_{pq} = \left(\frac{hc}{4\pi\lambda_{pq}} \right) A_{pq} n_a \left(\frac{g_p^a}{Z_a} \right) \exp \left(- \frac{E_p^a}{kT} \right) \quad (33)$$

kde n_a je celková koncentrace neutrálních atomů. Tato je ovlivněna ionizační rovnováhou, která je popsána Sahovou rovnicí (8). S použitím vztahu pro *stupeň ionizace*

$$\alpha = \frac{n_i}{n_a + n_i} \quad (34)$$

lze psát výraz pro intenzitu atomové čáry takto

$$I_{pq} = \left(\frac{hc}{4\pi\lambda_{pq}} \right) A_{pq} n_0 (1-\alpha) \left(\frac{g_p^a}{Z_a} \right) \exp\left(-\frac{E_p^a}{kT} \right) \quad (35)$$

kde $n_0 = n_a + n_i$ je celková koncentrace částic (atomů a iontů) daného prvku. Podle vztahu

(35) tedy roste intenzita atomové čáry s teplotou v exponenciálním členu $\exp\left(-\frac{E_p^a}{kT} \right)$,

současně však klesá koncentrace atomů, neboť s teplotou roste stupeň ionizace. Závislost $I_{pq} = f(T)$ prochází pro danou čáru maximem při její *normové teplotě*.

Pro intenzitu *iontové čáry (II)* byla experimentálně ověřena platnost vztahu

$$I_{pq} = K \left(\frac{g_p^i A_{pq} n_i}{\lambda_{pq} Z_i} \right) \exp\left(-\frac{E_i + E_{exc}}{kT} \right) \quad (36)$$

kde K je konstanta, E_i je ionizační energie, E_{exc} je excitační energie horní hladiny přechodu měřená od základního stavu iontu $E = 0$ eV, ostatní symboly s indexy i mají obdobný význam jako v případě atomové čáry.

Nejvýznamnější složkou pozadí argonového ICP je *spojité rekombinační záření argonu*. Intenzita rekombinačního kontinua je úměrná součinu koncentrací elektronů a iontů Ar^+ , nezávisí na frekvenci tohoto záření pro frekvence nižší než je určitá limitní hodnota ν_L

$$I_{\nu < \nu_L} = K \frac{n_e n_i}{\sqrt{kT_e}} \quad (37)$$

a exponenciálně klesá pro frekvence vyšší směrem ke kratším vlnovým délkám

$$I_{\nu > \nu_L} = K \frac{n_e n_i}{\sqrt{kT_e}} \exp\left(-\frac{h(\nu_L - \nu)}{kT_e} \right) \quad (38)$$

Protože koncentraci n_i iontů Ar^+ lze ztotožnit prakticky s koncentrací elektronů n_e , je intenzita rekombinačního kontinua Ar úměrná druhé mocnině koncentrace elektronů.

Je zřejmé, že optimální oblast výboje ICP pro měření analytického signálu závisí na charakteru emitujících částic analytu i osnovy vzorku (ionty, atomy, molekuly), na energiích procesů účastnících se tvorby analytického signálu a tvorby doprovodných rušivých signálů a

dále na pracovních podmínkách výboje (příkon, průtoky plynů, geometrie). Vliv parametrů zdroje ICP na chování signálu bude popsán v kapitole VI.

Конец фильма