

Spektrometrie se zdrojem ICP

Principy a fyzikální vlastnosti

Viktor Kanický

Laboratoř atomové spektrochemie

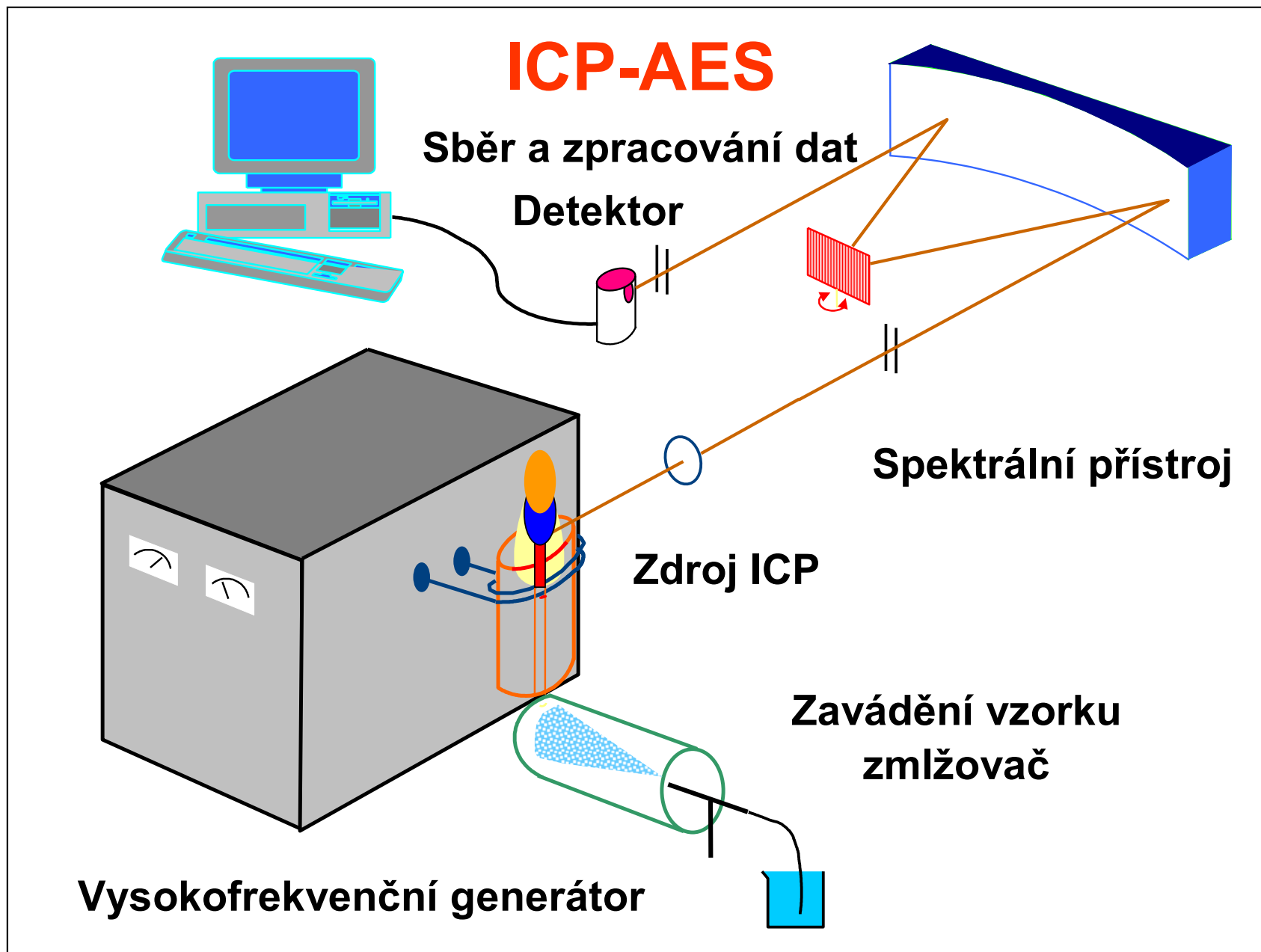
Ústav chemie Přírodovědecké
fakulty Masarykovy univerzity

2. kurz laserové ablace

3. – 6. května 2010

Komáří Louka – Nová Olešná

ICP-AES



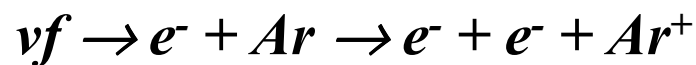
ICP-OES Jobin Yvon 170 Ultrace



**Inductively
Coupled
Plasma**

Analytická zóna

Záření do spektrometru



**Indukční cívka
3-5 závitů**

**Plazmová hlavice křemen
3 koncentrické trubice**

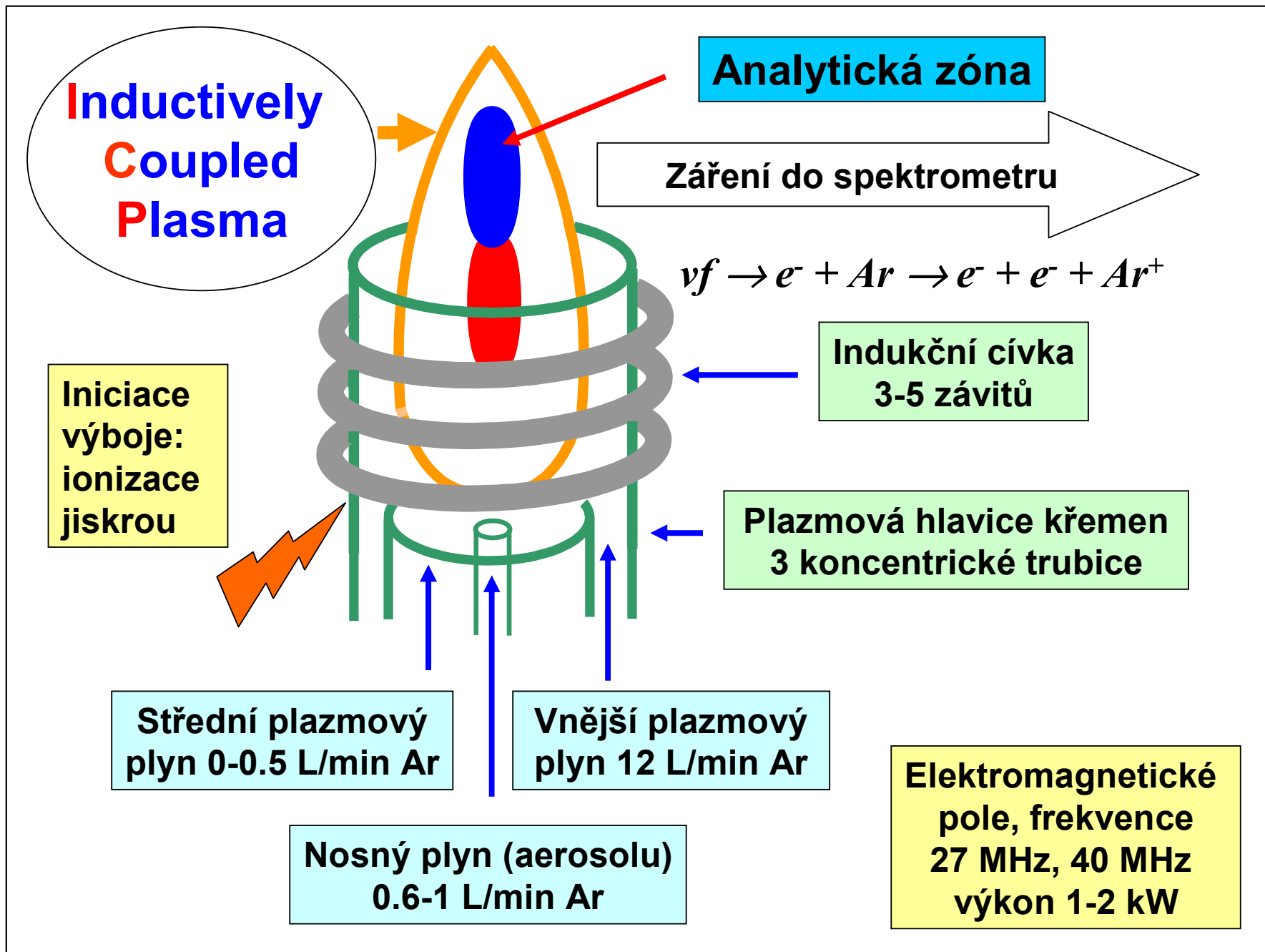
**Iniciace
výboje:
ionizace
jiskrou**

**Střední plazmový
plyn 0-0.5 L/min Ar**

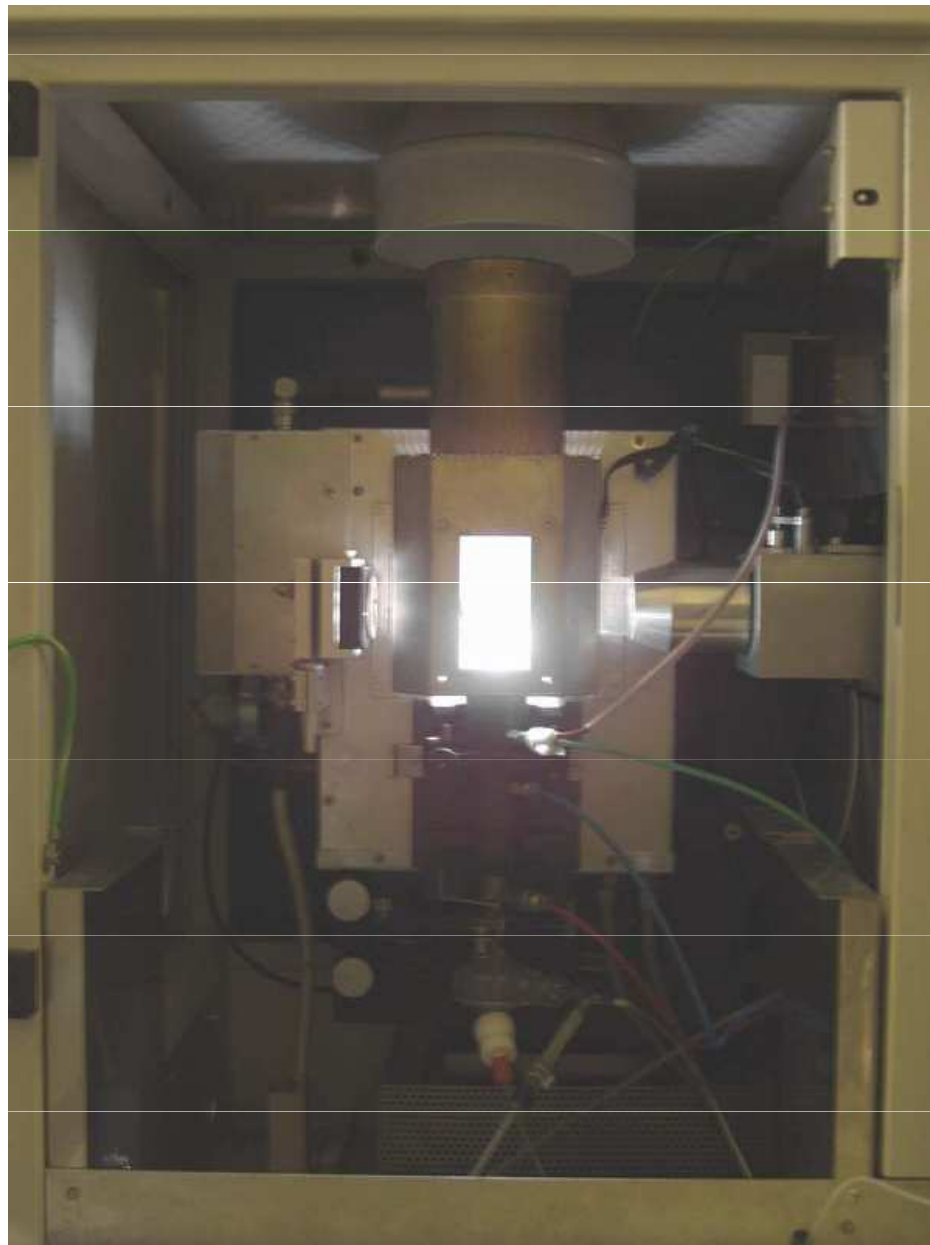
**Vnější plazmový
plyn 12 L/min Ar**

**Nosný plyn (aerosolu)
0.6-1 L/min Ar**

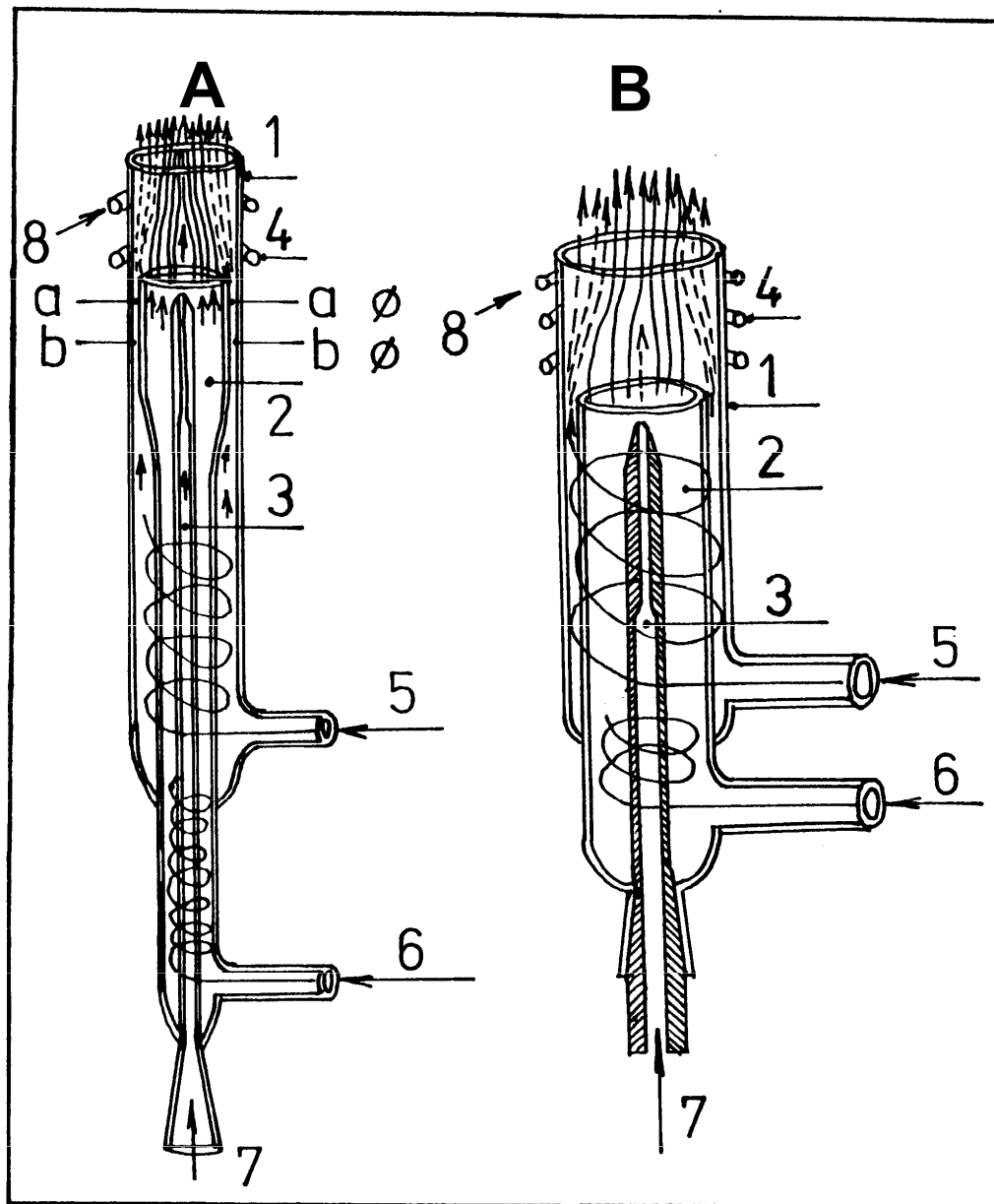
**Elektromagnetické
pole, frekvence
27 MHz, 40 MHz
výkon 1-2 kW**



ICP výboj – plazmová hlavice



Plazmová hlavice ICP

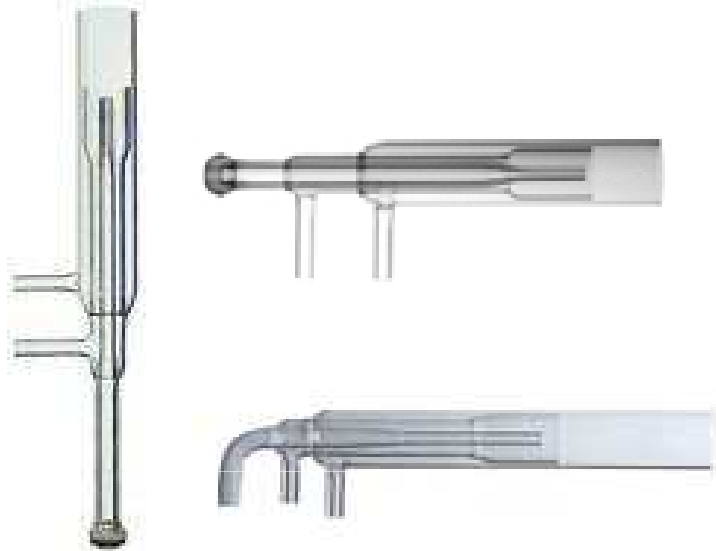


A- argon/argonové plazma, B – argon/dusíkové plazma. Trubice: 1 – vnější (plazmová), 2 – prostřední, 3 – injektor.

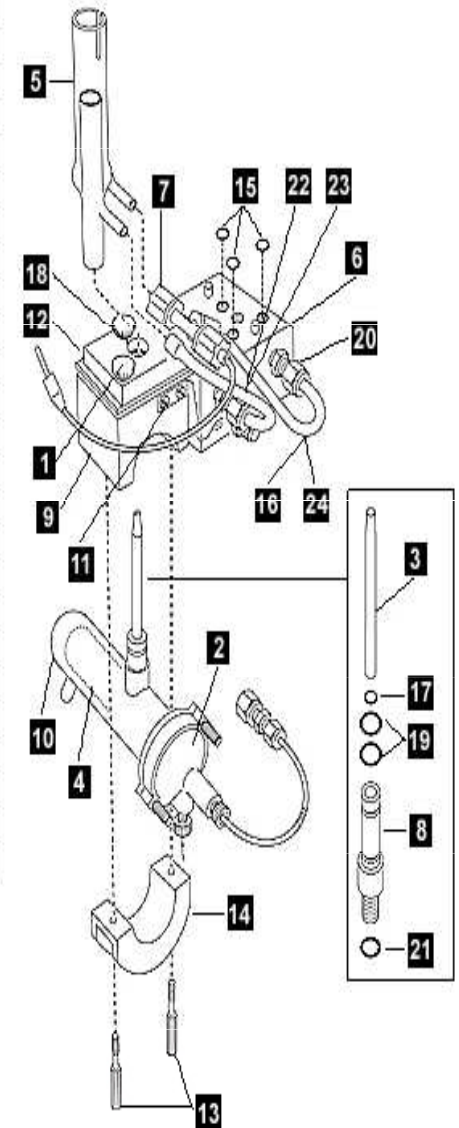
Konfigurační faktor plazmové hlavice = a/b , kde a je vnější průměr prostřední trubice, b je vnitřní průměr vnější (plazmové) trubice.

Toky plynů: **A: 5 – vnější plazmový (8-15 l/min Ar), 6 – střední plazmový (0-1 l/min Ar), nosný (0,5-1,0 l/min Ar); B: 5 – chladicí (15-20 l/min N₂), 6 – plazmový (5-10 l/min Ar), 7 – nosný (1-3 l/min Ar); 4 – indukční cívka, 5 – chladicí voda.**

Plazmová hlavice ICP



Radial Torch and Mount Assembly		
1	N0580534	Thumbscrew #10
2	N0680503	Crossflow End Cap Assembly
3	N0582184	Torch Injector - Alumina
4	N0582258	Inner Spray Chamber
5	N0690568	Quartz Torch
6	N0690593	Adjustable Mount Assembly
7	N0690607	RF Ignitor Cable Assembly
8	N0695214	Fitting - Injector to Chamber
9	N0695220	Support Torch
10	N0695222	Outer Spray Chamber
11	N0695225	Adjustable Mount Pointer
12	N0695238	Clamp Plate
13	N0581558	Screw, Knurled
14	N0581793	Clamp Bracket
15	00473194	O-Ring
16	02506516	Clear Tygon Tubing
17	09902207	O-Ring
18	09902155	O-Ring
19	09902247	O-Ring
20	09903094	Insert
21	09902015	O-Ring
22	02506517	Polyethylene Tube
23	09920118	Insert 1/4in. o.d. 3/16in. i.d.
24	09940438	Marker - Plasma



Plazmová hlavice ICP

Plazmová hlavice je uložena koaxiálně v indukční cívce a má tyto funkce:

1. izoluje plazma od indukční cívky
2. usměrňuje tok *vnějšího plazmového plynu* \Rightarrow podmínky pro iniciaci a udržení stabilního výboje
3. umožňuje ovlivnění polohy výboje v axiálním směru pomocí *středního plazmového plynu*
4. umožňuje zavádění vzorku do plazmatu pomocí *nosného plynu* vytékajícího z trysky injektoru.

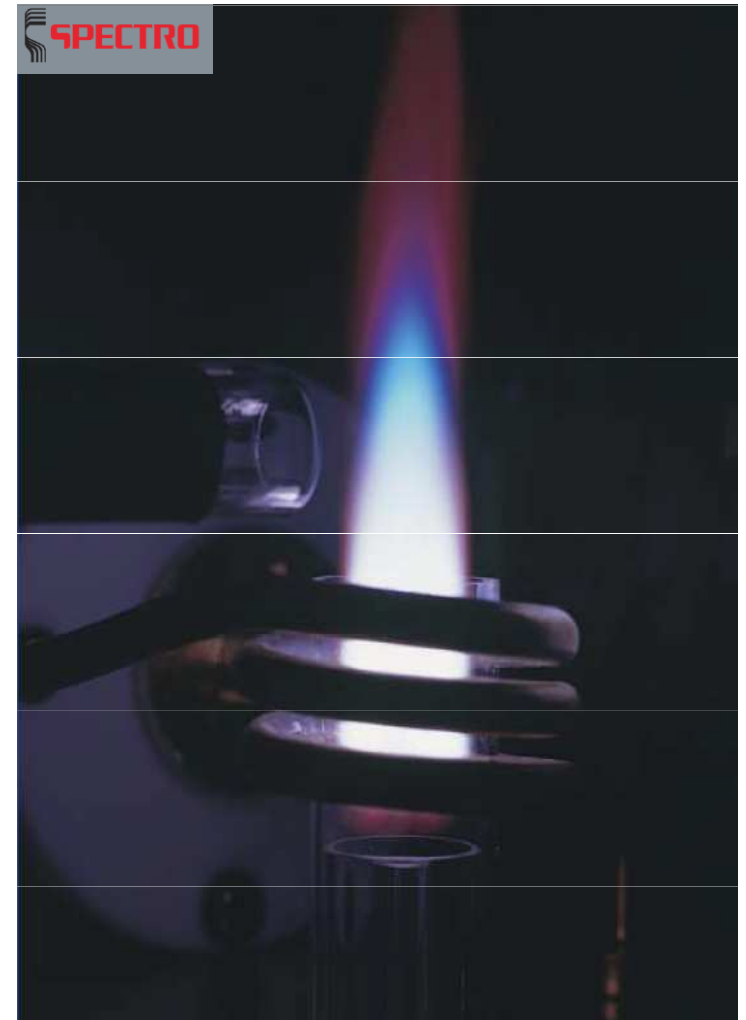
Plazmová hlavice s indukční cívkou



Cívka **Perkin-Elmer**, OPTIMA, zlacená



Cívka **Perkin-Elmer**, OPTIMA



Plazmová hlavice ICP

Toky plynu a jejich funkce

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

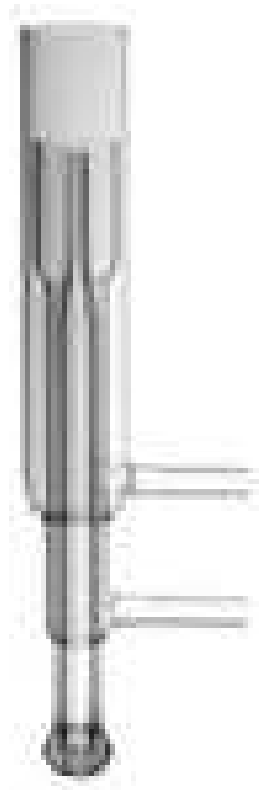
Plazmová hlavice ICP

- Plazmové hlavice jsou konstruovány jako:
 - kompaktní, kdy všechny tři trubice tvoří pevný celek,
 - rozebíratelné, kdy jednotlivé trubice jsou samostatně fixovány v plastovém nebo keramickém bloku opatřeném přívody argonu,
 - kombinované, kdy prostřední a vnější trubice tvoří celek a injektor je samostatný.

Plazmová hlavice ICP

- Kompaktní:
 - fixní symetrie 😊,
 - při poškození nutná výměna jako celek ☹️,
- Rozebiratelná:
 - symetrie závislá na výměně ☹️,
 - při poškození vyměnitelné jednotlivé trubice 😊
- Kombinovaná:
 - fixní symetrie vnější a prostřední trubice 😊
 - možnost výměny injektoru (korund, křemen, různé průměry trysky 😊).

Kompaktní plazmové hlavice



Perkin Elmer PE 5500

Spectro EOP; 2,5 mm injektor

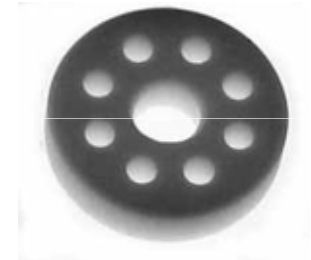
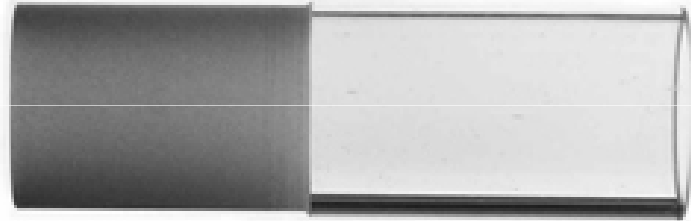


Varian Vista AX, pro vysoký obsah TDS, injektor 2,3 mm



Rozebíratelné plazmové hlavice (Jobin-Yvon)

Vnější plazmová trubice, křemen



Prostřední plazmová trubice, křemen



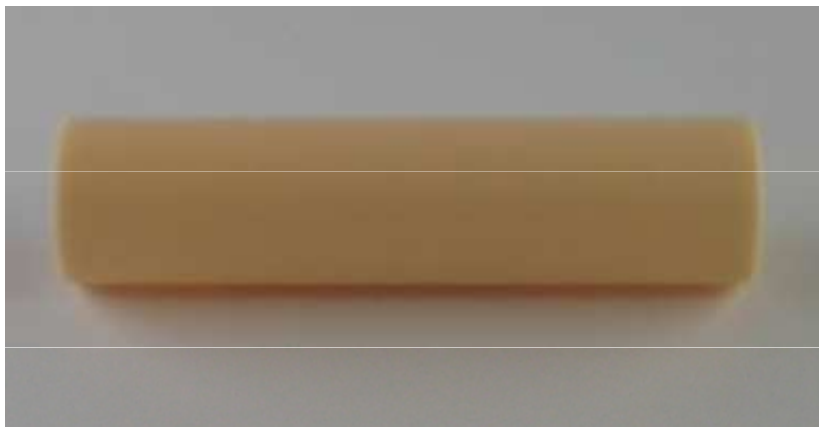
„límeč“
na vnější tr.

Fixace
polohy
trubic

Centrování
injektoru

Injektor křemenný, 2,5 mm

Prostřední plazmová trubice, korund



Injektor korundový, 2,5 mm

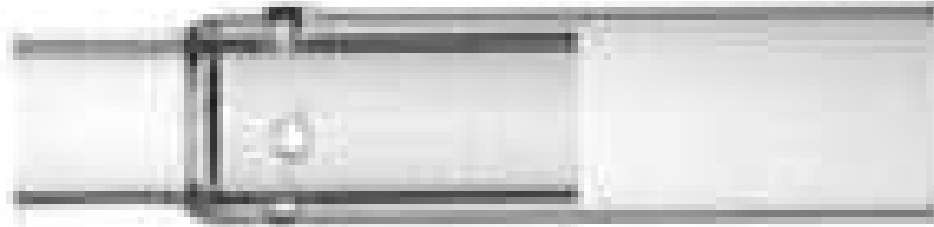


„Sheath gas“
stínící Ar

Kombinované plazmové hlavice



Varian Vista AX



Spectro EOP



**Perkin-Elmer
Plasma 40**

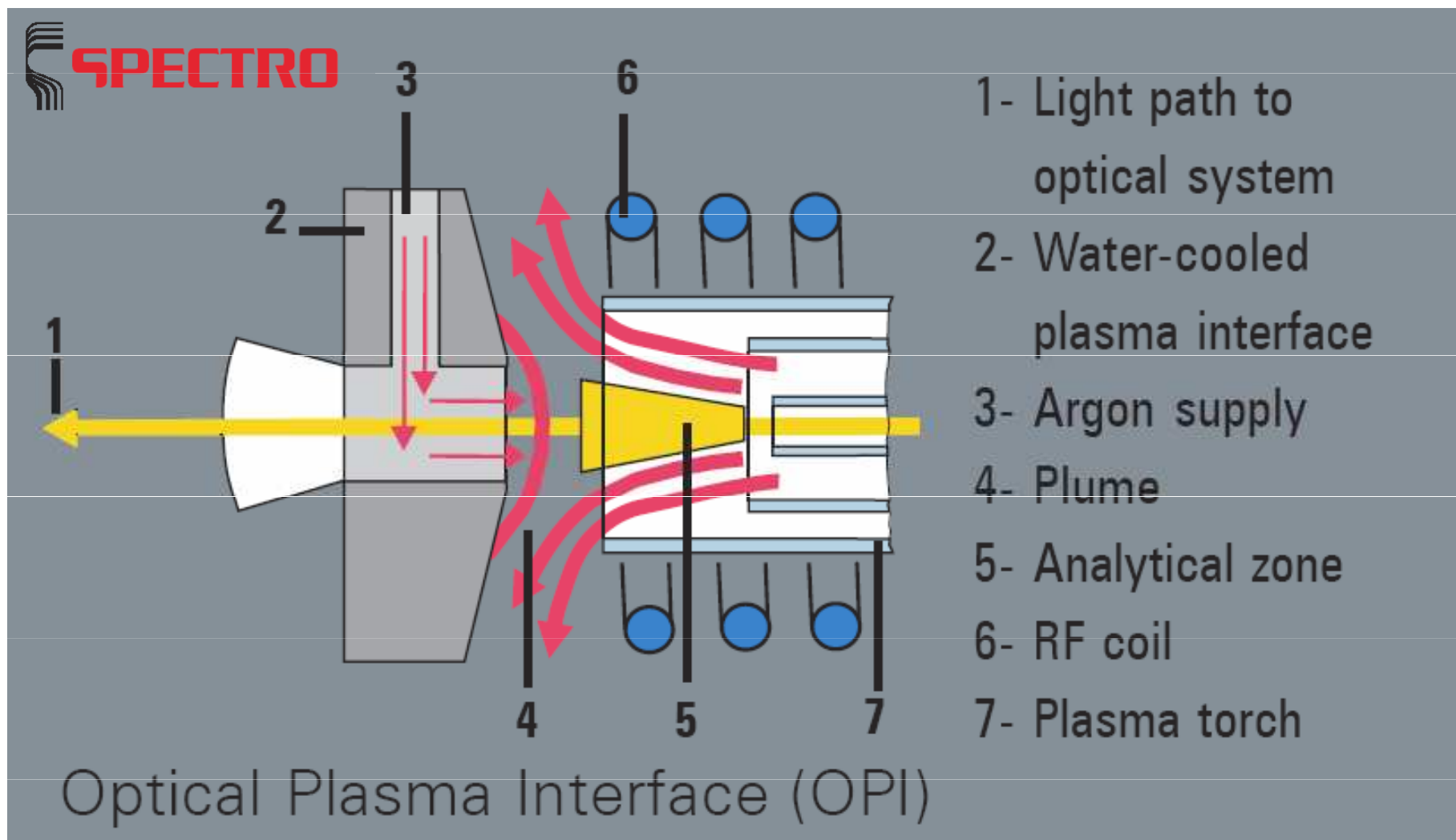


Perkin-Elmer Optima 3000

Plazmová hlavice ICP

- Horizontální hlavice pro axiální pozorování:
 - proud horkého Ar směřuje proti vstupní optice spektrometru: nutnost izolovat optiku od ICP:
 - ✓ „odstřihnutí“ chvostu výboje a horkého Ar proudem vzduchu kolmo na výboj (shear gas)
 - ✓ rozfukováním chvostu protiproudem plynu
 - ✓ vnořením kovového kuželu s aperturou ve vrcholu do plazmatu (jako ICP-MS)

Axiální pozorování



Plazmová hlavice

- Čištění plazmové hlavice - provádí se nejlépe každodenně:
 - minimalizuje se kontaminace,
 - prodlužuje se životnost hlavice.
- Čisticí lázně
 - HNO_3 zředěná 1:1,
 - směs HNO_3 + HCl v poměru 1:1,
 - H_2SO_4 + H_2O_2 pro odstranění zbytků organiky (tuky).
 - Pro čištění plazmové hlavice je možno použít ultrazvukovou lázeň

Vysokofrekvenční generátor 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. vysokofrekvenčního (*vf*) oscilátoru a
- iii. obvodu impedančního přizpůsobení s indukční cívkou pro generování ICP.

Vysokofrekvenční generátor

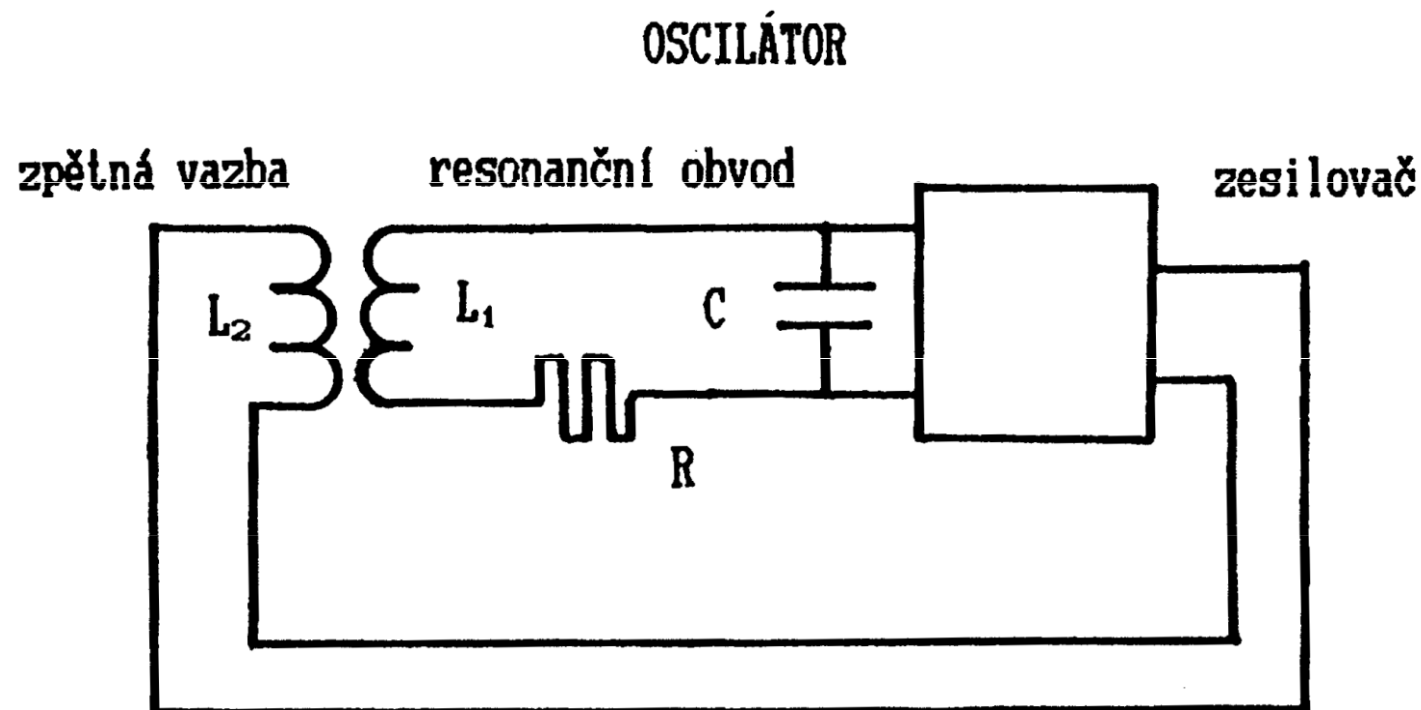
Generátory ICP (1-2 kW) pracují na kmitočtech vyhrazených pro průmyslové použití v pásmech 27, 36, 40, 50 a 64 MHz.

Byla také studována plazmata s frekvencí oscilátoru 80 a 100 MHz.

- Vyšší frekvence poskytují:
 - vyšší poměry signálu k pozadí,
 - nižší meze detekce,
 - menší nespektrální interference,
 - snadnější zavádění vzorku
 - snížení spotřeby argonu i energie.

Vysokofrekvenční generátor ICP

Oscilátor je zdroj elektrických kmitů s ustálenou amplitudou a určitou frekvencí a je tvořen rezonančním (laděným) obvodem a zesilovačem.



- Výkonové *vf* zesilovače generátorů ICP:
 - elektronkové,
 - polovodičové (cca od 1995).

Vysokofrekvenční generátor ICP

- Při zavedení vzorku do ICP se změní impedance výboje, 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),
 - krystalově řízené (s pevnou frekvencí, fixed frequency).

Vysokofrekvenční generátor ICP

- Generátor s volně kmitajícím oscilátorem přizpůsobí svou rezonanční frekvenci komplexnímu odporu zátěže;
- je stabilizován výkonově \Rightarrow při změně zátěže (aerosoly koncentrovaných roztoků solí, organická rozpouštědla) se:
- změní frekvence oscilátoru (velmi málo),
- zůstane stabilní výkon předávaný do ICP.

Vysokofrekvenční generátor ICP

- Generátor s oscilátorem řízeným krystalem:
- se doladuje rychlou změnou impedance přizpůsobovacího členu (změnou kapacity proměnného kondenzátoru řízeného servomotorem) tak, aby zůstaly zachovány podmínky pro resonanci vazebního obvodu při frekvenci krystalu.
- Generátor - měření odraženého výkonu:
- rozdíl mezi výstupním výkonem oscilátoru a výkonem absorbovaným plazmatem.
- Doladěním se odražený výkon minimalizuje a dosahuje se opět maximální účinnosti vazby.

Generátor, spotřeba a využití energie

- 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.
- Výkon dodaný do plazmové hlavice je jen částečně využit pro udržení výboje, atomizaci, ionizaci a excitaci.
- V závislosti na konstrukci plazmové hlavice je část výkonu odváděna:
 - konvekcí proudem argonu a
 - kondukcí stěnou vnější plazmové trubice.

Generátor, spotřeba a využití energie

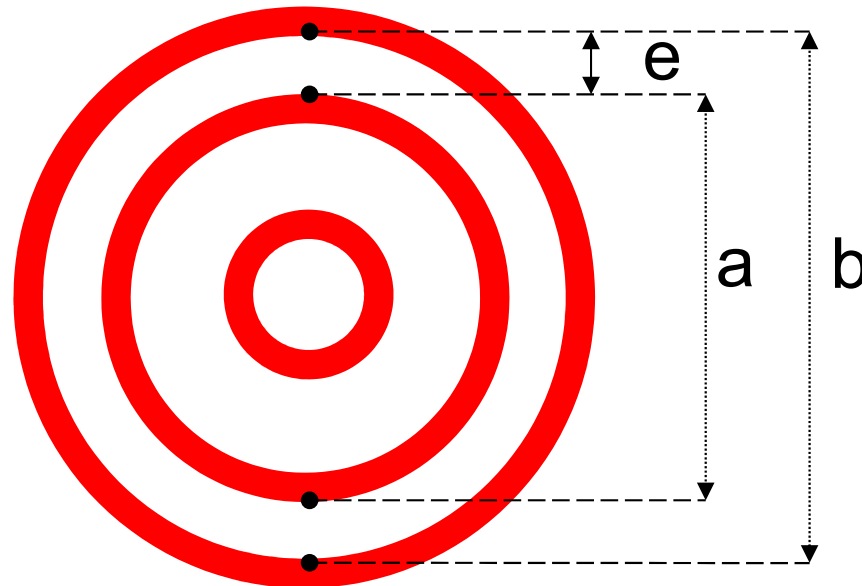
- Výkonová bilance je vyjádřena vztahem
- $0,75 P_g = P_t = P_p + P_s + P_c + P_w$
 - P_g je výkon generátoru,
 - P_t je příkon do plazmové hlavice,
 - P_p je příkon potřebný na udržení kinetické teploty plynu 3500 K (65 W) a na spojitě záření plazmatu (25 W),
 - P_s je příkon potřebný na odpaření, disociaci, atomizaci, ionizaci a excitaci vzorku (25 W pro vodné roztoky, 200 W pro org. rozpouštědla).

Generátor, spotřeba a využití energie

- Při výkonu generátoru 1000 W připadá celkem 450 W až 600 W na ztráty :
 - P_c - konvekcí proudem Ar a
 - P_w - přestupem tepla stěnou hlavice,
- Teoreticky na udržení výboje stačí pouze
 - 100 až 300 W příkonu do plazmové hlavice, tj. asi 150-400 W výkonu generátoru.
- Skutečnost: 1300 W při průtoku nosného plynu 0,6 L Ar/min

Plazmová hlavice a spotřeba argonu

- Snížit spotřebu lze tedy zmenšením šířky anulární štěrbiny e mezi prostřední a vnější plazmovou trubicí.
- **Konfigurační faktor:** $= a/b$, kde a je vnější průměr prostřední trubice, b je vnitřní průměr vnější (plazmové) trubice.



Plazmová hlavice a spotřeba argonu

- Minimální rychlost pro 27,12 MHz a 40,68 MHz generátory:

$$v_c = 3.3 \text{ m s}^{-1}$$

a s rostoucí frekvencí klesá.

Trendy ve snižování spotřeby argonu:

1. Vysoká symetrie hlavice umožňující dosažení konfiguračního faktoru blízkého **jedné**.

Historické snahy, v současné době neprosazované:

2. Miniaturizace hlavic (ARL 3410 \varnothing 13 mm vs 18 mm, spotřeba 5-7 l/min Ar)
3. Externí chlazení hlavic: voda, vzduch
4. Použití vzduchu místo Ar
5. Odolnější konstrukční materiály než křemen – radiační chlazení hlavic

Fyzikální vlastnosti ICP

- Excitační zdroj - energie pro vypaření, disociaci, atomizaci a excitaci (ionizaci) se získá jako:
 - energie chemické reakce – **hoření plamene**
 - energie procesů v plazmatu udržovaného vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem, nejedná se o hoření = oxidační procesy (proto nelze nazývat plazmovou hlavici ICP hořákem), primárně se jedná o **kinetickou energii elektronů a iontů Ar urychlených vf polem**
 - **$vf \rightarrow e^- + Ar \rightarrow e^- + e^- + Ar^+$**

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Vzácné plyny vs molekulární plyny**

- Přednosti vzácných plynů

- jednoduchá spektra
 - netvoří stabilní sloučeniny
 - v plazmatu se nespotřebovává energie na disociaci „plazmového plynu“
 - vysoká ionizační energie \Rightarrow excitace a ionizace většiny prvků

- Nevýhoda vzácných plynů

- vysoká cena

Fyzikální vlastnosti ICP

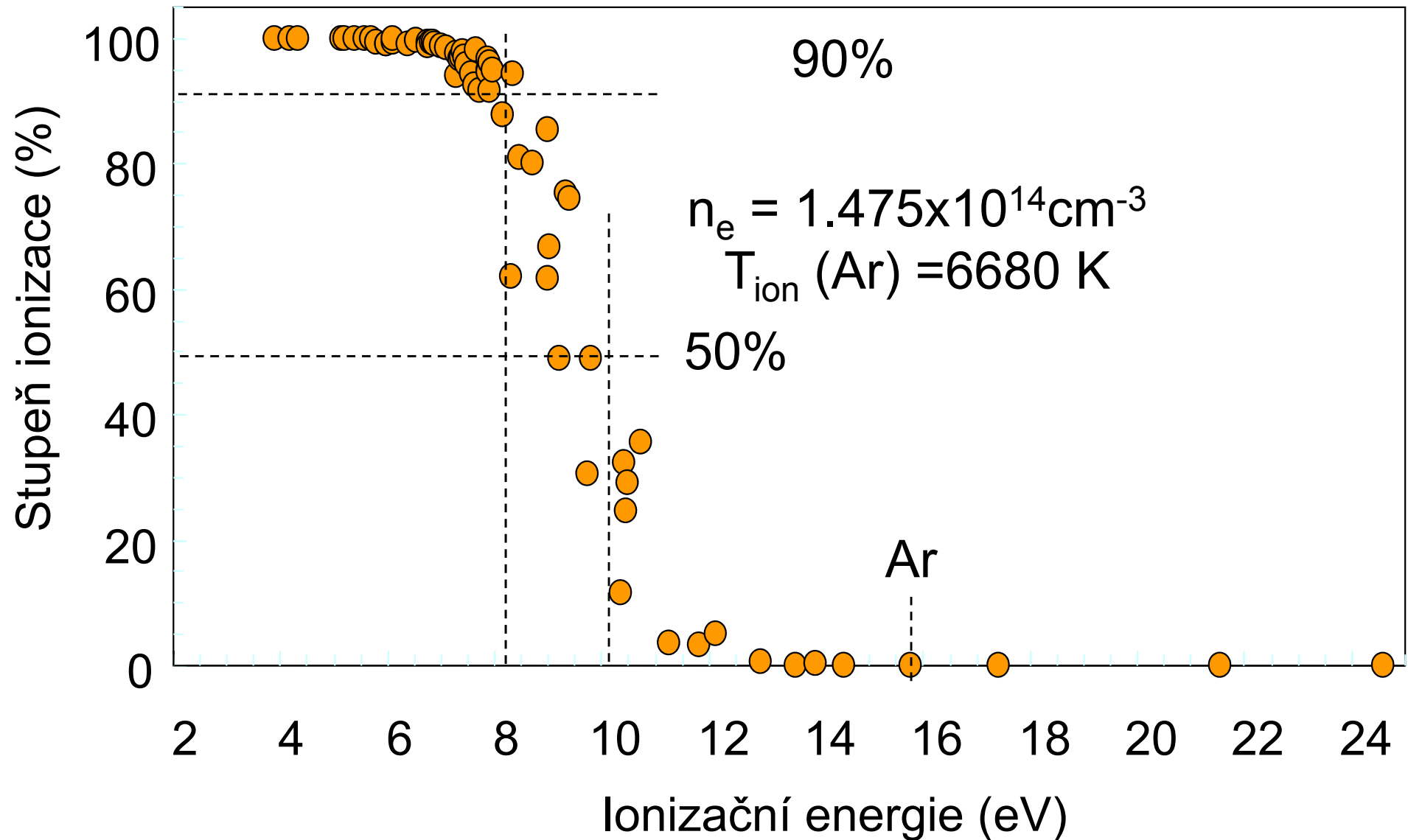
- Helium je zajímavé díky
 - nejvyšší 1. ionizační energii (24,6 eV) 😊
 - vysoké tepelné vodivosti (140,5 mW. m⁻¹K⁻¹ při 293 K) 😊.
- Helium přináší vysoké provozní náklady 😞
- Argon představuje kompromis z hlediska
 - fyzikálních vlastností
 - ceny

Fyzikální vlastnosti ICP

- Argon: 1. ionizační energie 15,8 eV \Rightarrow
 - ionizace všech prvků kromě He, Ne a F \Rightarrow ICP-MS ☺
 - nevýhoda Ar: nízká tepelná vodivost (16,2 mW.m⁻¹K⁻¹ při 293 K), 9 x nižší než He \Rightarrow omezená účinnost atomizačních procesů. Lze zlepšit přidavkem:
 - vodíku - nejvyšší tepelná vodivost ze všech plynů (169,9 mW.m⁻¹K⁻¹ při 293 K)

Přídavek kyslíku umožňuje dokonalé spálení uhlíku při rozkladu organických látek (např. rozpouštědel), čímž se zabrání usazování uhlíku v plazmové hlavici

Závislost stupně ionizace na ionizační energii



Fyzikální vlastnosti ICP

Argonové plazma

- **Viskozita plazmatu:**
- Viskozita 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.

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Koncentrace elektronů v ICP:**
- 10^{20} - 10^{21} m⁻³ v tzv. analytické zóně
- × plamen (10^{14} - 10^{17} m⁻³)
- stupeň ionizace ICP je přibližně 0,1 %.
- Důsledkem vysoké elektronové hustoty je
 - malý vliv i vysoké koncentrace snadno ionizovatelných prvků na ionizační rovnováhy,
 - významné pozadí v UV a Vis oblasti spektra, vyvolané zářivou rekombinací argonu
$$Ar^+ + e^- \rightarrow Ar^0 + h\nu_{cont}$$

Fyzikální vlastnosti ICP

- $Ar^+ + e^- \rightarrow Ar^0 + hv_{cont}$
- Toto spojité pozadí prochází maximem při 450 nm, což vysvětluje modrou barvu argonového plazmatu
- **Teplota plazmatu:**
 - závisí na pozorované oblasti výboje.
 - plazmatu nelze přiřadit jedinou termodynamickou teplotu.

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Základní teploty definované v plazmatu jsou:**
 - Kinetická teplota těžkých částic T_g
 - Kinetická teplota elektronů T_e
 - Excitační teplota T_{exc}
 - Ionizační teplota T_{ion}
 - Teplota záření T
- Jsou-li si tyto teploty rovny, pak je systém v termodynamické rovnováze (TE) – není to případ laboratorních plazmat

Fyzikální vlastnosti ICP

- Laboratorní plazmové zdroje s omezenými rozměry Planckův zákon obecně nesplňují a mohou být proto v nejlepším případě 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,
 - rovnovážné rozdělení mezi kinetickou a vnitřní energií částic.

Fyzikální vlastnosti ICP

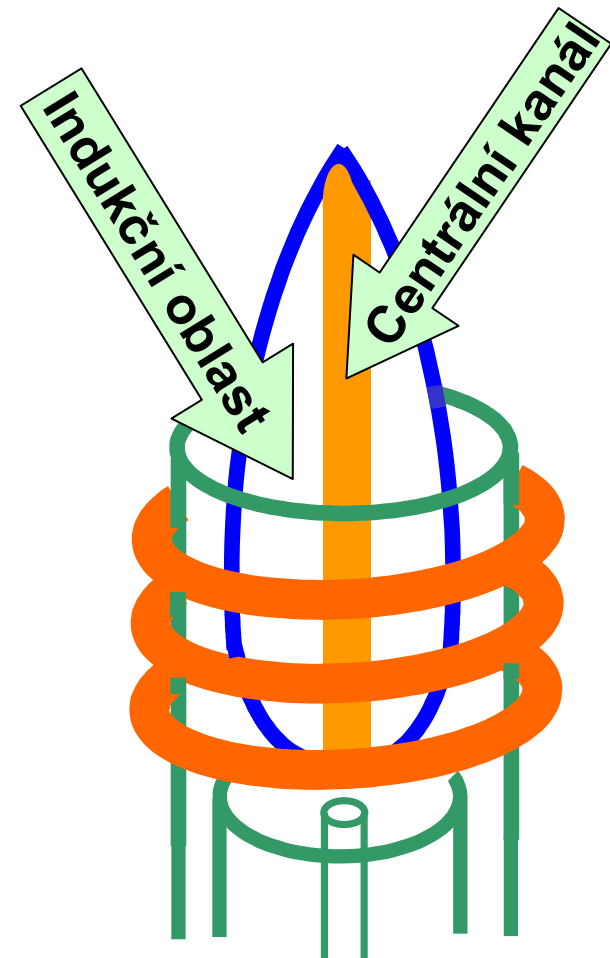
- Je-li změna teploty v plazmatu podél *střední volné dráhy* částice zanedbatelná ve srovnání se střední teplotou v odpovídajícím objemovém elementu plazmatu, je vliv teplotního gradientu na rovnovážné podmínky nevýznamný a plazma se nachází ve stavu
- **Částečné lokální termodynamické rovnováhy**
partial Local Thermodynamic Equilibrium
= pLTE

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Topografie výboje ICP** rozlišuje dvě zásadně odlišné oblasti:
 - **indukční zónu (plazmový prstenec, annulus)**, v níž dochází k přenosu energie elektromagnetického pole cívky do plazmatu,
 - **analytický kanál**, v němž je soustředěn vzorek transportovaný nosným plynem.
- odchylky od **pLTE** jsou 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 .

Fyzikální vlastnosti ICP

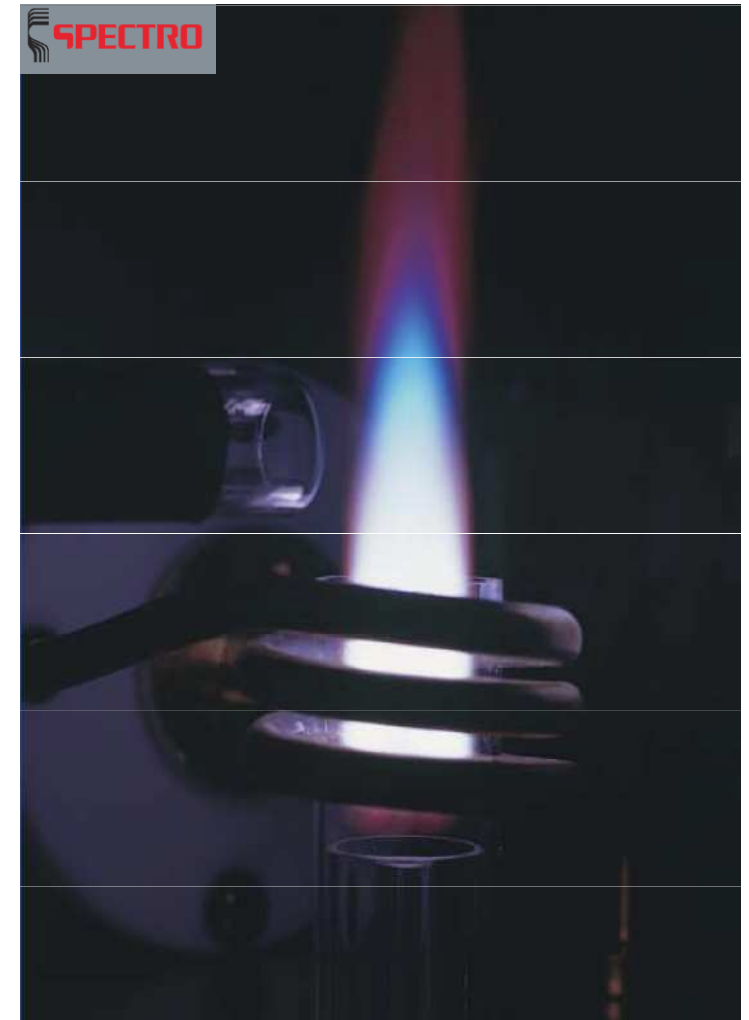
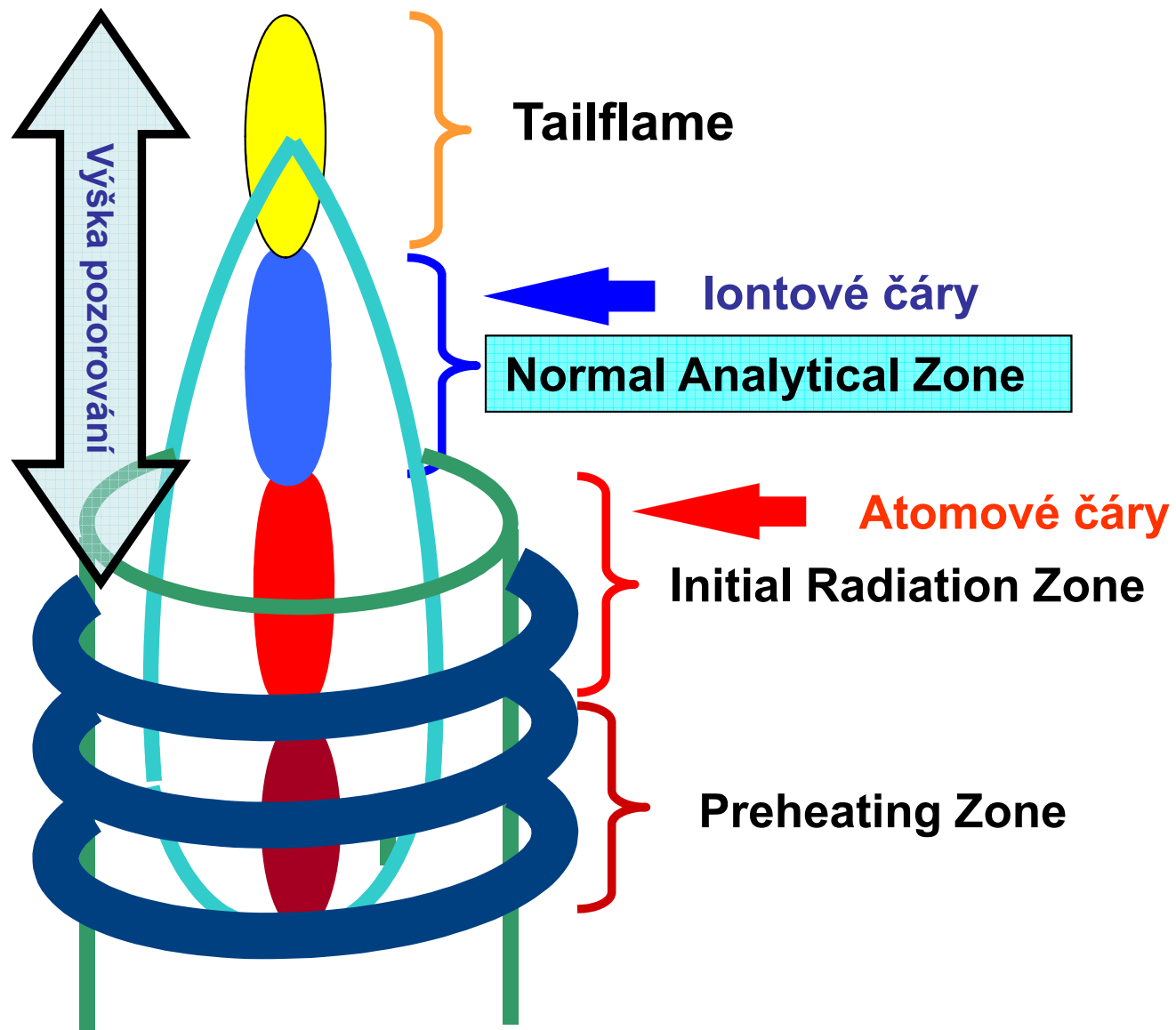
- chladnější centrální kanál se vzorkem je obklopen horkým anulárním plazmatem a vzorek neproniká do indukční oblasti
- ↓
- excitované atomy v kanálu nejsou obklopeny atomy v nižších energetických stavech
- ↓
- v indukční oblasti je minimální samoabsorpce (nebo s. nenastává)
- ↓
- linearita kalibračních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



Fyzikální vlastnosti ICP

- Podle procesů probíhajících v analytickém kanálu a podle prostorového rozdělení emise čar se člení na
 - předehřívací zónu (**PreHeating Zone - PHZ**),
 - počáteční zářivou zónu (**Initial Radiation Zone - IRZ**),
 - analytickou zónu (**Normal Analytical Zone - NAZ**)
 - chvost výboje (**Tailflame - T**)

Laterální pozorování

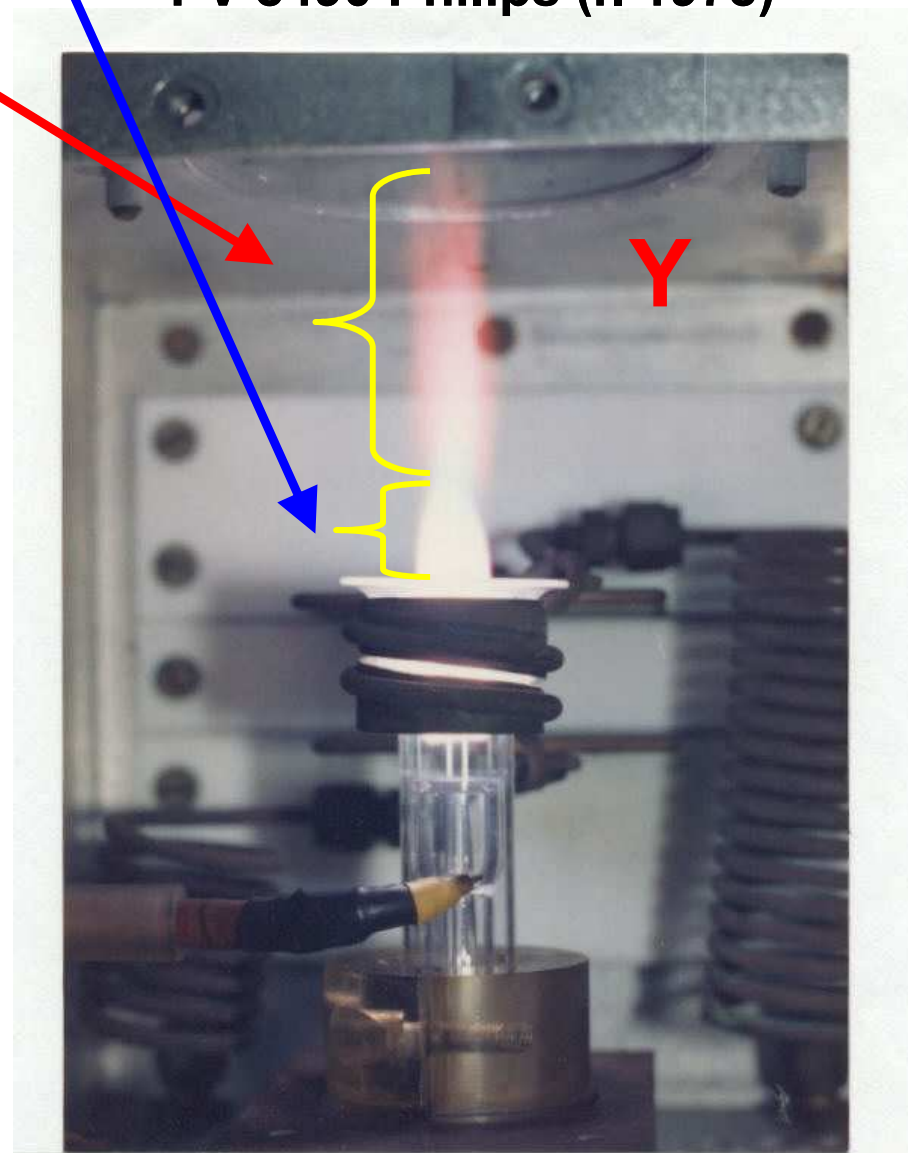
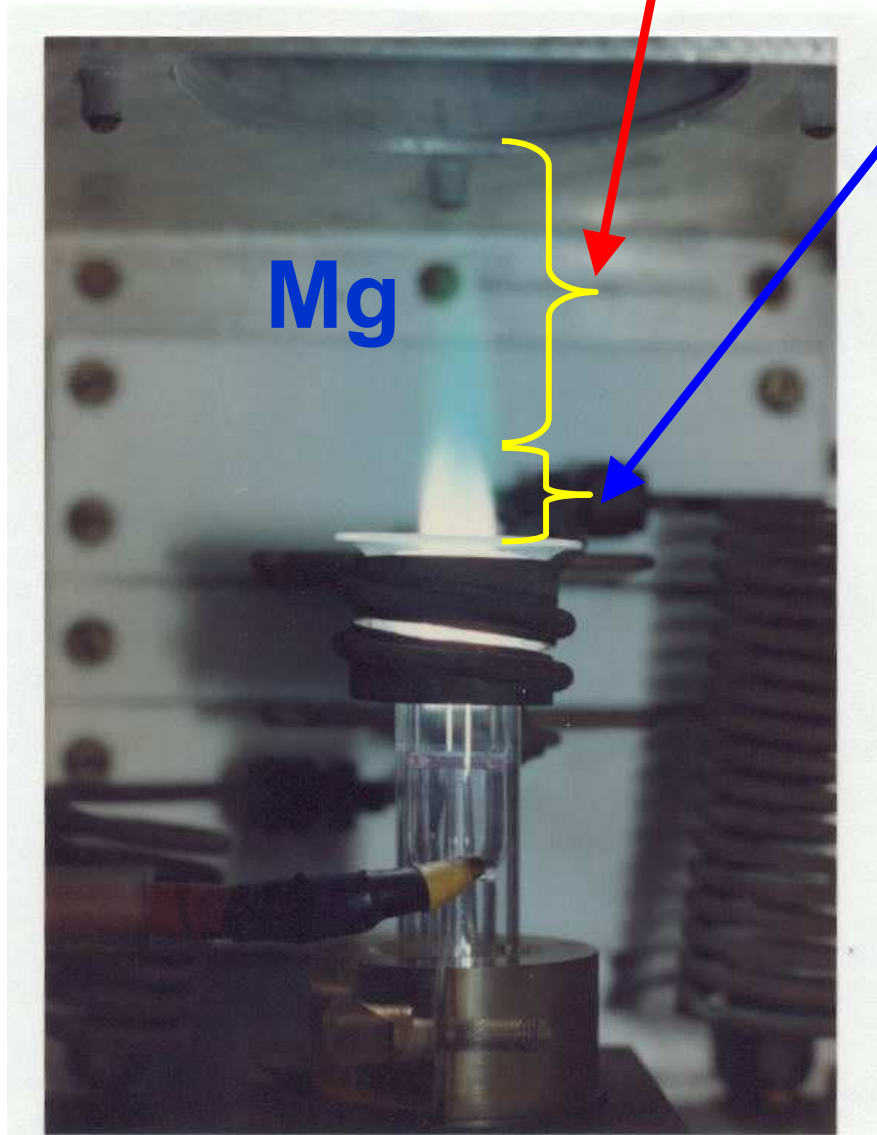


ICP hlavice, výboj

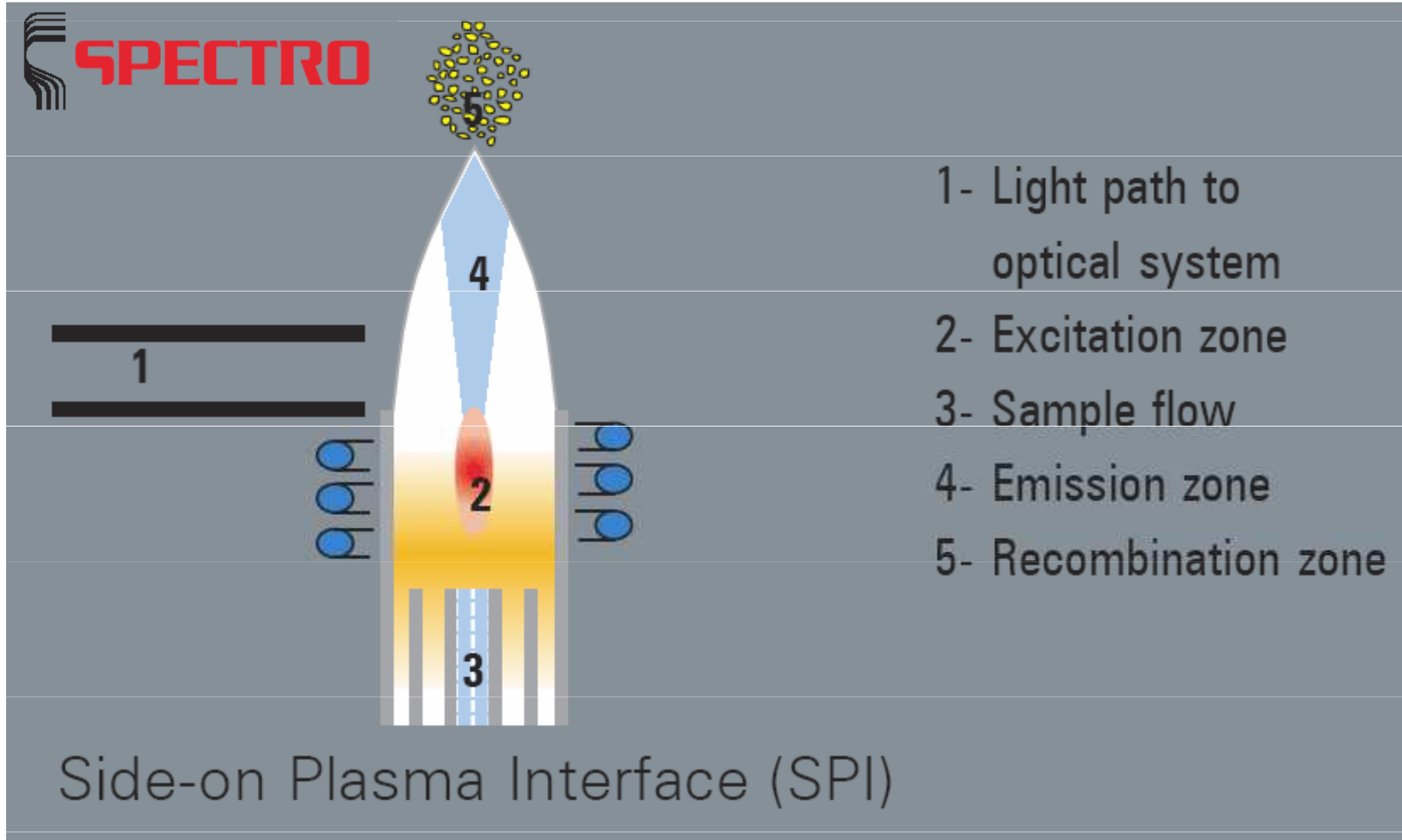
Chvost výboje

Analytická zóna

PV 8490 Philips (r. 1978)



Laterální (radiální) pozorování

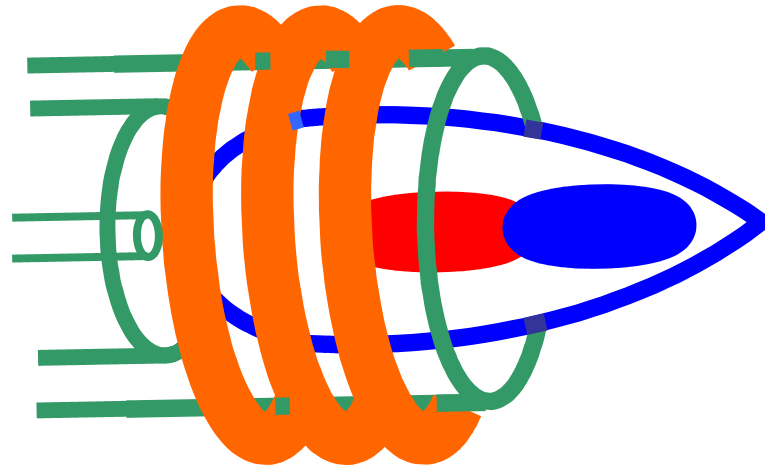


Axiální pozorování

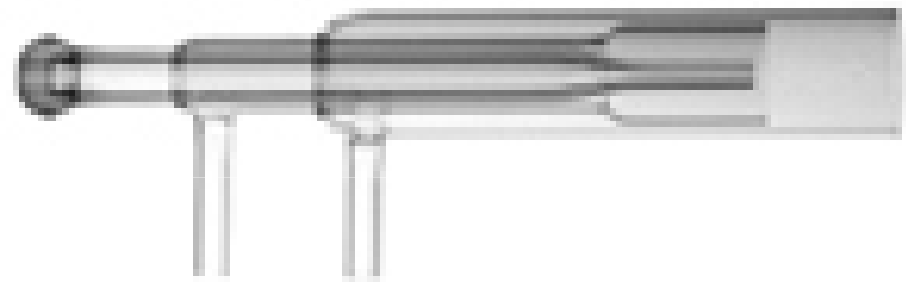
Delší optická dráha



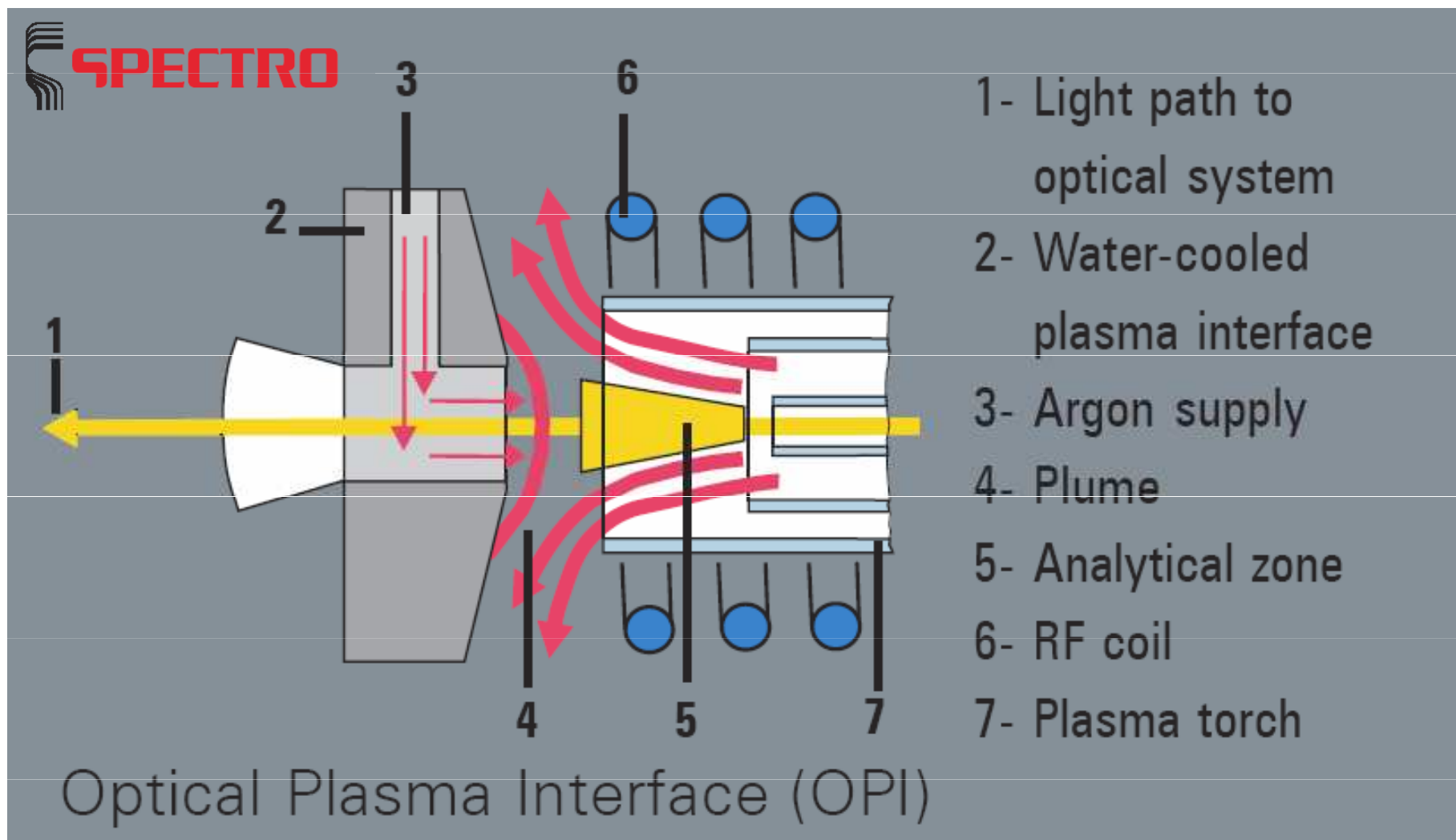
3-10x lepší meze detekce



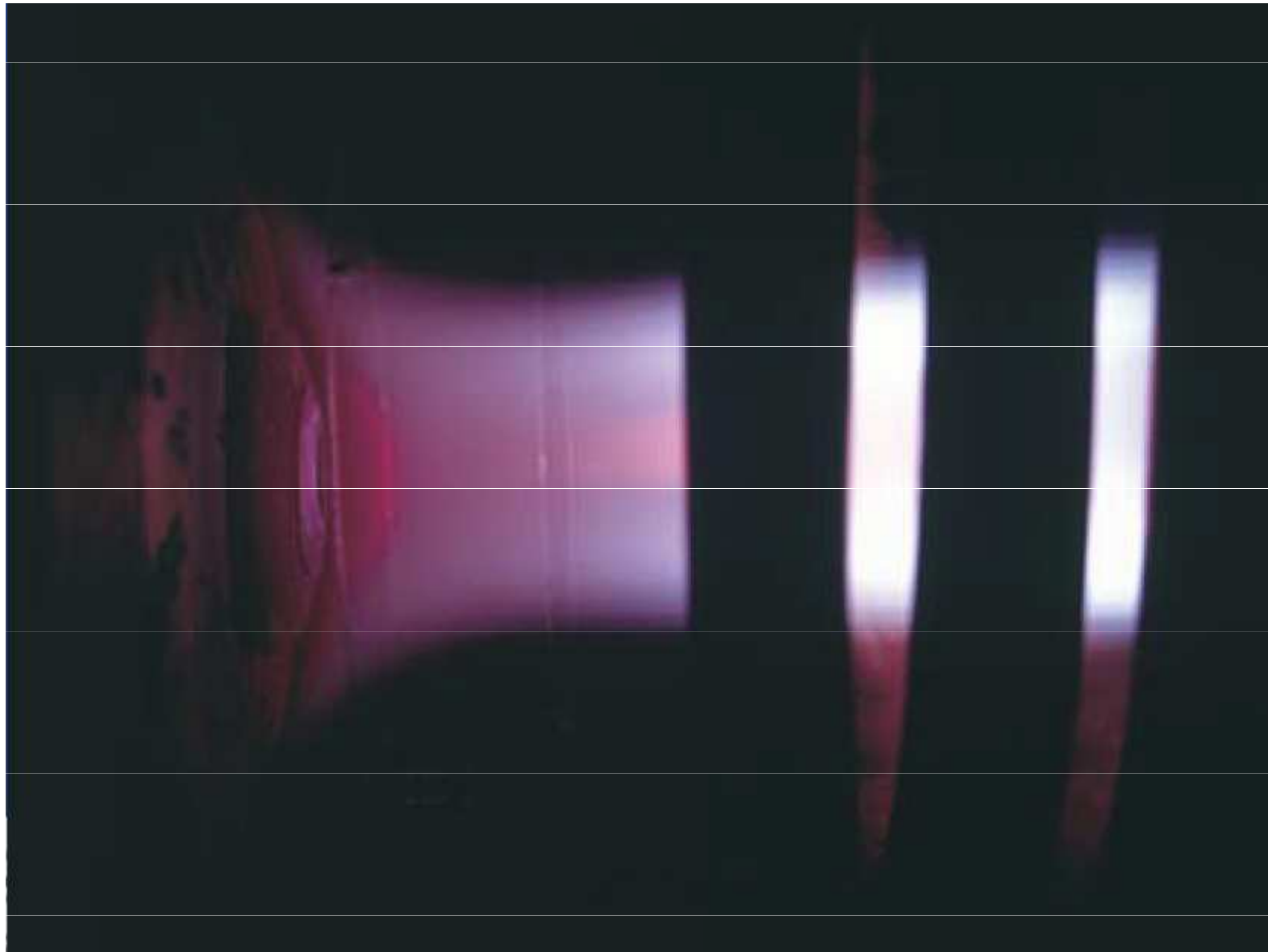
Záření do spektrometru



Axiální pozorování



Axiální pozorování



Fyzikální vlastnosti ICP

- NAZ je oblastí *preferenční excitace iontů*:
 - **supratermická** koncentrace iontů a tedy i
 - výrazná emise iontových čar,
 - poměry intenzity iontové čáry k intenzitě atomové čáry téhož prvku převyšují rovnovážné hodnoty až o 3 řády,
 - teploty jednotlivých procesů klesají v pořadí
- $T_e > T_{ion} > T_{exc} > T_g$

Prostorové rozdělení emise v ICP

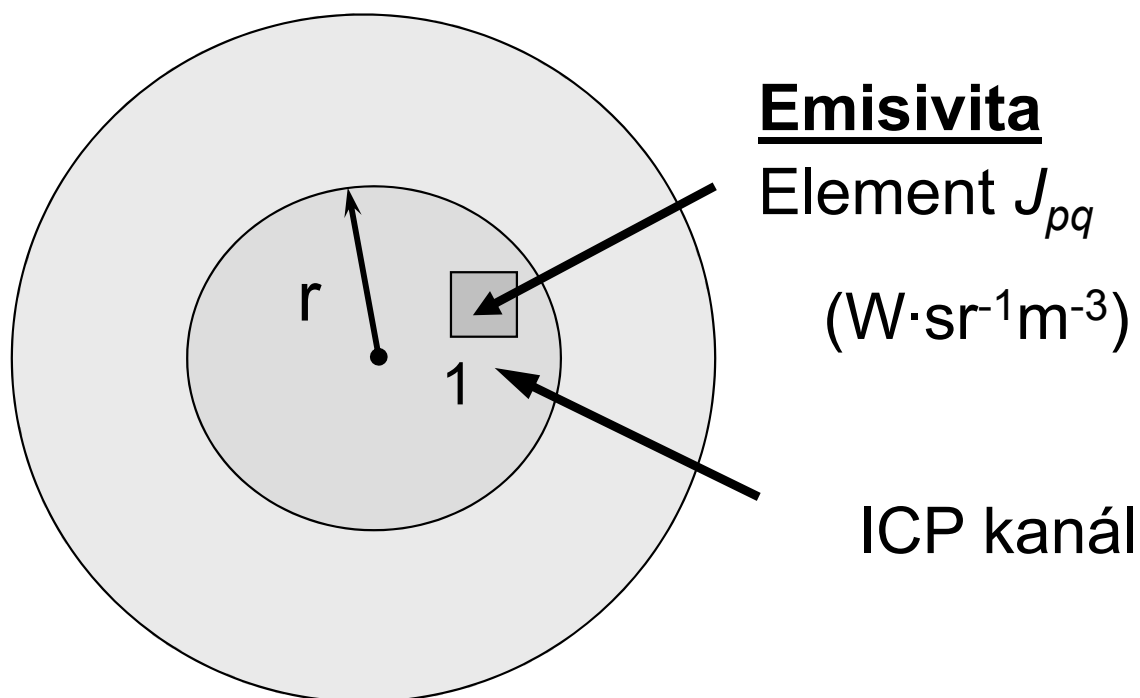
Energie [J] emitovaná excitovanými atomy nebo ionty při přechodu z horního stavu p na dolní hladinu q za jednotku času [s] z jednotkového objemu [m^3] do jednotkového prostorového úhlu [sr] je **emisivita** [$\text{W sr}^{-1}\text{m}^{-3}$]

$$J_{pq} = \frac{h\nu_{pq}}{4\pi} A_{pq} n_p = \frac{hc}{4\pi\lambda_{pq}} A_{pq} n_p$$

kde ν_{pq} a λ_{pq} jsou frekvence a vlnová délka, 4π je plný prostorový úhel, A_{pq} je pravděpodobnost spontánní emise $p \rightarrow q$ (za sekundu), n_p je koncentrace atomů a iontů na hladině p [m^{-3}], h je Planckova konstanta a c je rychlost světla.

Prostorové rozdělení emise v ICP

- **Emisivita J_{pq}** rozměrově vystihuje pojem
- „**radiální rozdělení intenzity**“;
- Je to energie vyzářená excitovanými atomy nebo ionty z jednotkového objemu [m^3] za jednotku času [s] do jednotkového prostorového úhlu [sr] při přechodu z horní hladiny přechodu p na dolní hladinu q .

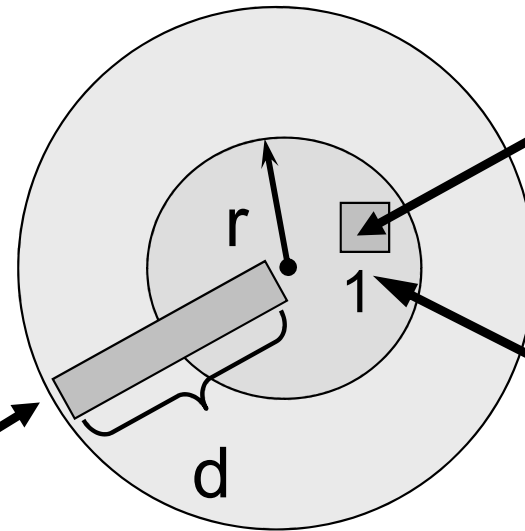


Prostorové rozdělení emise v ICP

$$I_{pq} = J_{pq} \cdot d$$

d – vrstva plazmatu (m)

Intenzita vyzařování I_{pq}
($\text{W} \cdot \text{sr}^{-1} \text{m}^{-2}$)



Emisivita=
Element J_{pq}
($\text{W} \cdot \text{sr}^{-1} \text{m}^{-3}$)

ICP kanál

- Energie vyzářená za jednotku času do jednotkového prostorového úhlu vrstvou plazmatu s jednotkovým průřezem a s tloušťkou d představuje:
- výkon vyzářený do do jednotkového prostorového úhlu jednotkovou plochou povrchu plazmatu a označuje se jako **intenzita vyzařování I_{pq}** a představuje „laterální“ a „axiální rozdělení intenzity emise“

Prostorové rozdělení emise v ICP

- Výkon vyzářený určitým povrchem plazmatu se měří v čase (integrace signálu)
- **intenzita signálu** je odpovídající elektrická veličina (fotoelektrický proud, napětí, náboj).
- Výboj ICP je prostorově nehomogenní útvar
- Koncentrace částic v daném energetickém stavu je v různých místech výboje různá.
- Prostorové rozdělení částic vychází:
 - z prostorového rozdělení hustoty energie
 - ze zavádění vzorku do výboje.

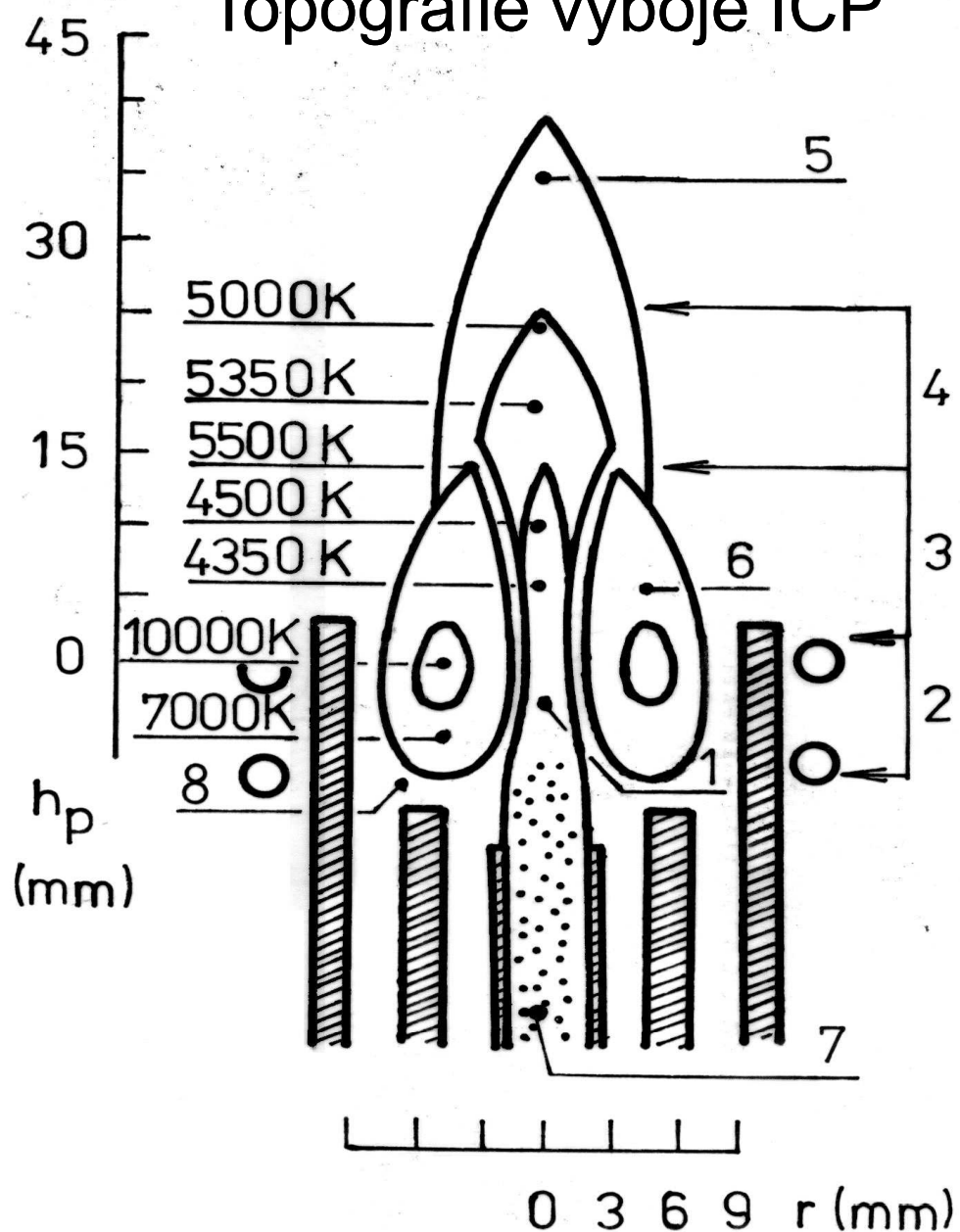
Prostorové rozdělení emise v ICP

- Frekvence oscilátoru ovlivňuje
 - rozdělení i hodnoty koncentrace elektronů
 - excitační teploty
- Pro danou frekvenci generátoru má na emisi vliv:
 - Geometrie plazmové hlavice
 - Příkon do plazmatu, P
 - Průtoky plynů (vnější F_p , střední F_a , nosný F_c)
 - Režim pozorování ICP (axiální, laterální/radiální – výška pozorování)
 - ionizační E_i , E_{i+1} a excitační energie E_{exc} prvků a přechodů
 - Množství a složení vzorku vnášeného do ICP

Prostorové rozdělení emise v ICP

- Měřený analytický signál závisí na pozorované oblasti výboje.
- Dva směry pozorování vzhledem k rotační ose symetrie ICP
 - kolmo k ose výboje, neboli *side-on view*, „radiální“ nebo „laterální plazma“
 - podél osy výboje, neboli *end-on view*, „axiální plazma“

Topografie výboje ICP

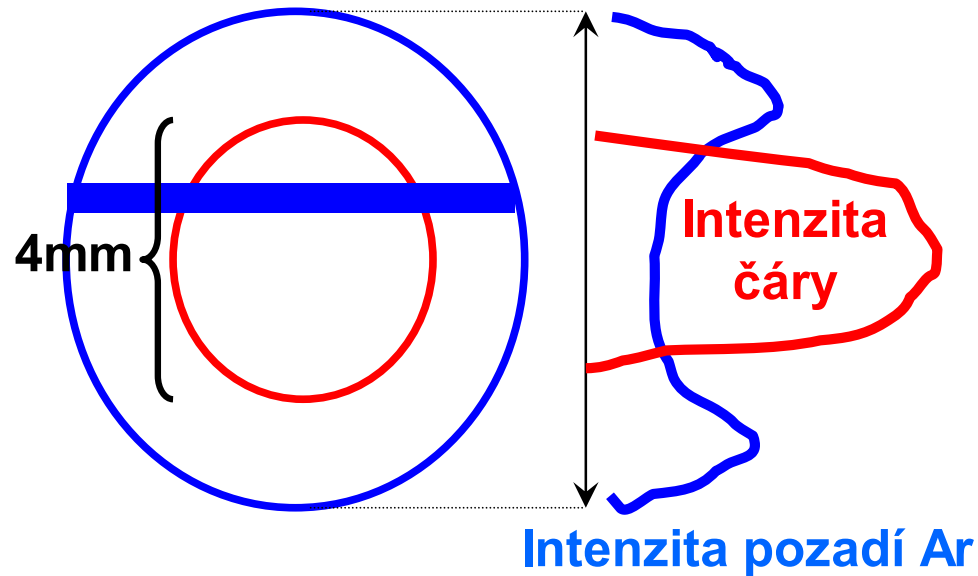


- 1 analytický kanál
- 2 předehřívací zóna
- 3 počáteční zářivá zóna
- 4 analytická zóna
- 5 chvost výboje
- 6 indukční zóna – annulus
- 7 aerosol
- 8 základna výboje
- h_p výška pozorování
- r vzdálenost od osy výboje

Prostorové rozdělení emise v ICP

LATERÁLNÍ POZOROVÁNÍ

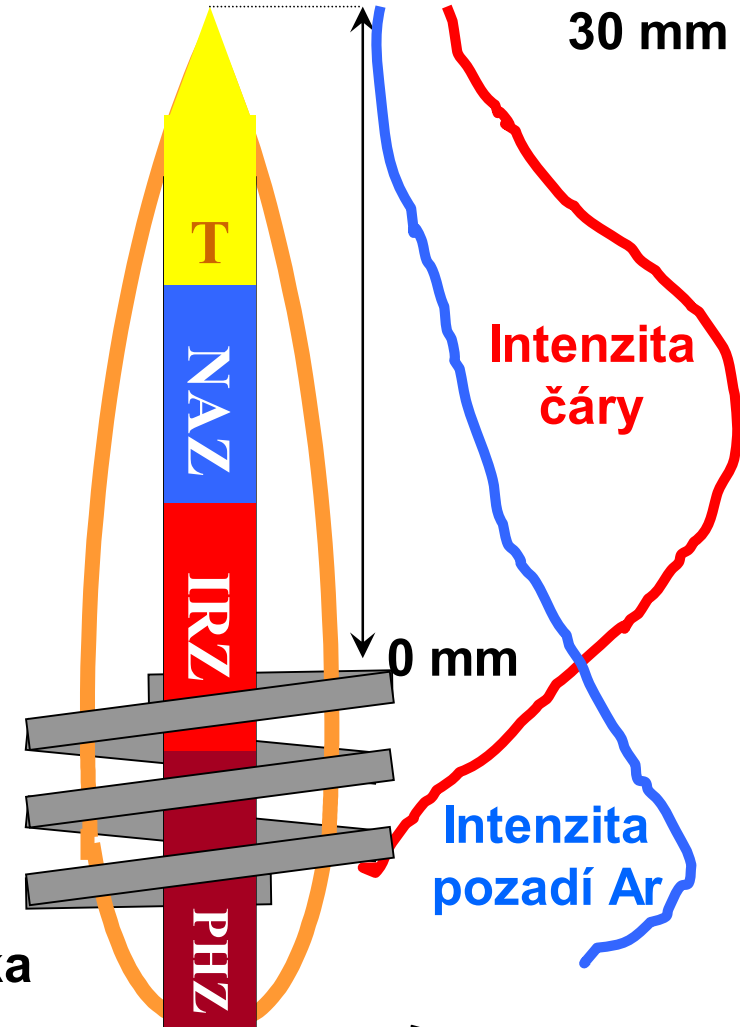
Laterální rozdělení intenzity



Směr pozorování

Indukční cívka

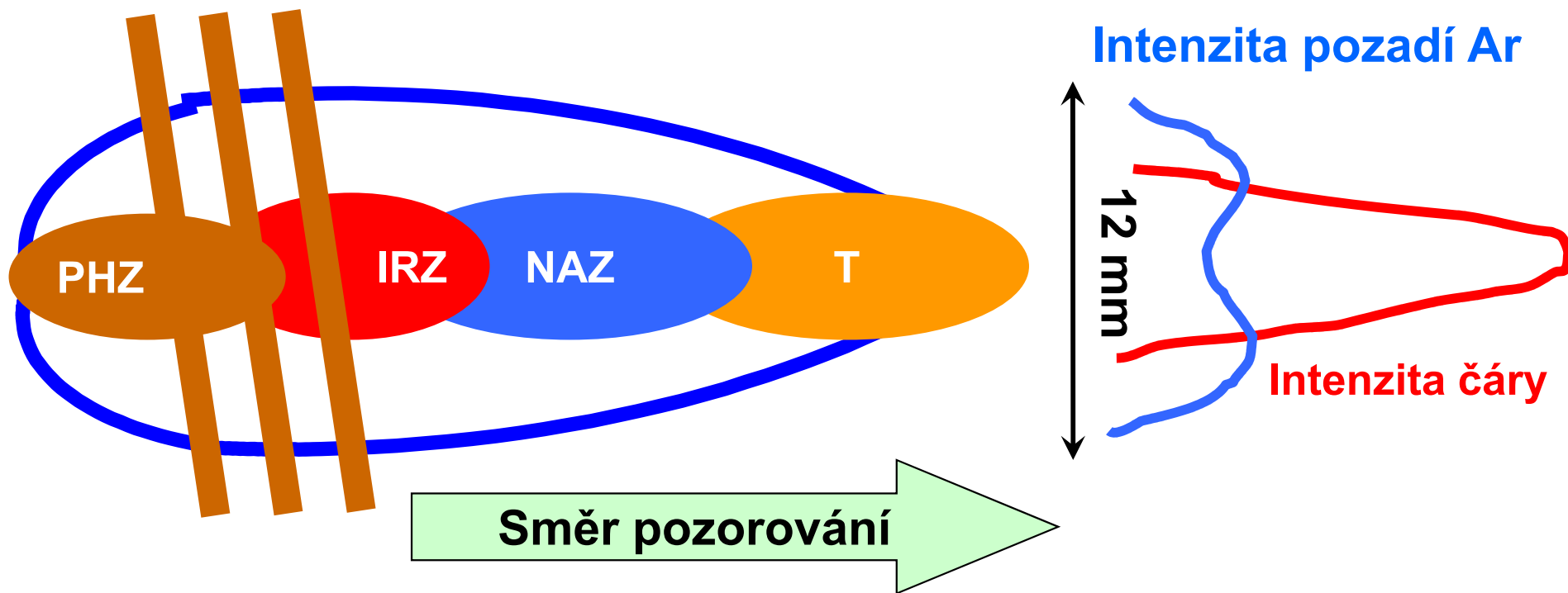
Axiální rozdělení intenzity



Směr pozorování

Prostorové rozdělení emise v ICP

AXIÁLNÍ POZOROVÁNÍ



Prostorové rozdělení emise v ICP

➤ PHZ:

- desolvatace aerosolu
- vypařování pevných částic
- atomizace molekul a radikálů

➤ IRZ:

- Excitace atomových čar s nízkou až střední 1. excitační energií, tyto zde vykazují maxima emise axiálního rozdělení
- Méně intenzivní iontové čáry (II), nízké hodnoty S/B
- Nespektrální (matriční) interference – zesílení emise atomových i iontových čar v přítomnosti nadbytku snadno ionizovatelných prvků – excitační interference

Prostorové rozdělení emise v ICP

➤ NAZ:

- Vyšší koncentrace elektronů a teplota než v \times IRZ
- Maxima axiálního rozdělení emise iontových čar a také maxima jejich S/B
- Dostatečná emise atomových čar s nízkými až středními ionizačními energiemi, vyšší poměry S/B proti IRZ
- Jen minimální matriční interference –kombinace efektů zmlžování a transportu aerosolu s interferencemi v plazmatu, obvykle snížení emise o $< 5\%$ prvkově nespecifické

➤ T:

- Nižší teplota a koncentrace elektronů než v NAZ
- Rekombinační reakce, ionizační interference, intenzivní emise alkalických kovů

Axiální rozdělení emise v ICP

- Axiální rozdělení intenzity emise atomové čáry vykazuje maximum při určité výšce pozorování h v závislosti na koncentraci elektronů a specií Ar^+ , Ar^* and Ar^m , a dále E_i , E_{i+1} and E_{exc} kdy je dosaženo “**normové teploty**” pro danou čáru.
- U stabilních sloučenin hraje důležitou úlohu i disociační energie.

Pozadí v ICP

- **Rekombinační kontinuum**

$\text{Ar}^+ + \text{e}^- = \text{Ar}^* + h\nu_{\text{cont}} \lambda_{\text{max}} 450 \text{ nm}$

Ca^+/Ca^* : > 302 nm, 202 nm;

Mg^+/Mg^* : 257-274 nm, <255nm, <162 nm; Al^+/Al^* : 210 nm

- **Molekulová pásová emise**

Stabilní oxidy nad/pod NAZ;

OH (281-355nm); NH 336 nm;

NO (200-280 nm); C₂, CN, CO, PO, SO

- **Čarová (I, II) emise**

205 Ar čar mezi 207-600 nm, většinou u 430 nm, žádné v oblasti 200-300 nm

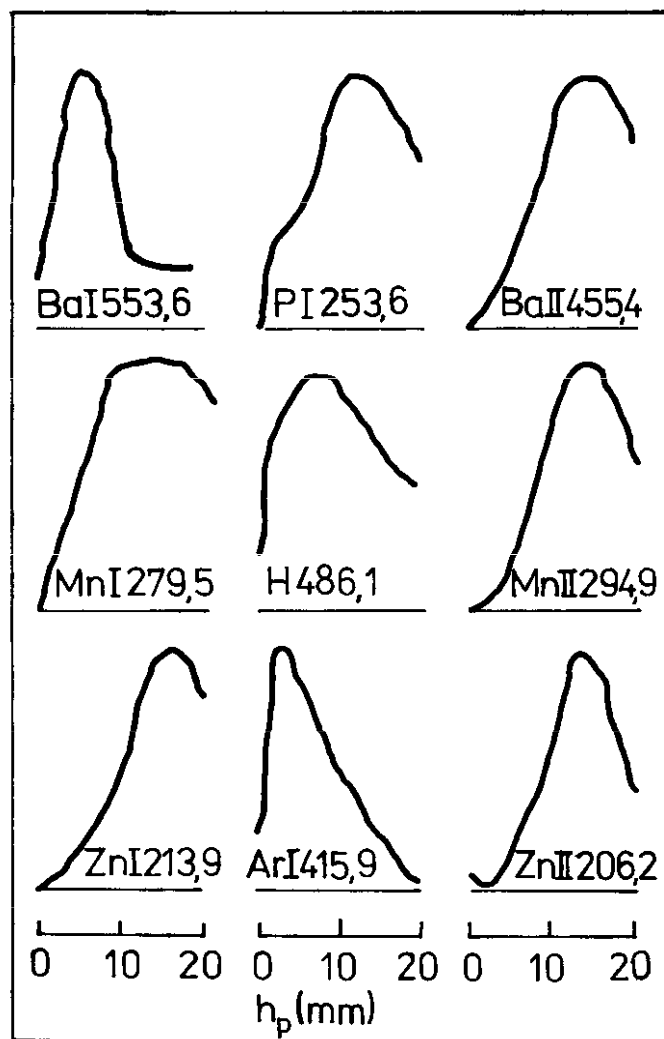
- **Bremsstrahlung**

$\text{Ar}^+ + \text{e}^- = \text{Ar}^+ + \text{e}^- h\nu_{\text{brems}} \lambda > 500 \text{ nm}$

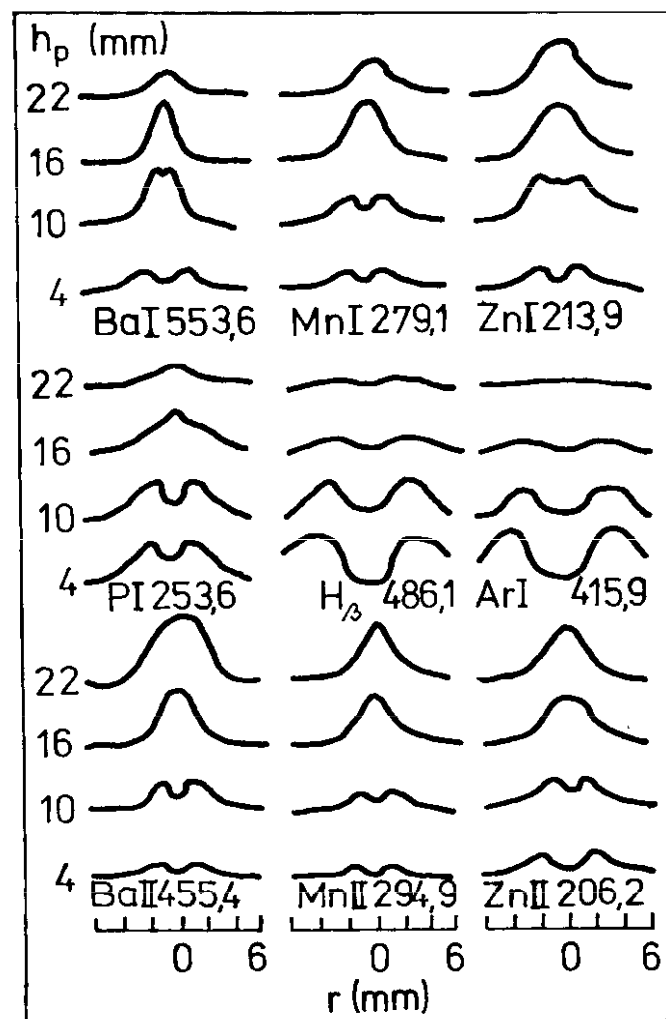
Chování spektrálních čar

- Rozdíly v prostorovém rozdělení intenzity různých spektrálních čar a jejich odlišnosti v chování při změně pracovních podmínek ICP
- Měkké čáry (soft lines) - atomové čáry prvků s nízkými a středními prvními ionizačními energiemi
- Tvrdé čáry (hard lines) - atomové čáry prvků s vysokými prvními ionizačními energiemi a převážná většina iontových čar

Axiální a radiální rozdělení emise v ICP



Axiální rozdělení emise čar



Radiální rozdělení emise čar

Excitační procesy v ICP

- V excitačních mechanismech se uplatňují zejména částice e^- , Ar^+ , Ar^*
- Elektrony mají význam pro vytváření plazmatu.
- Jsou urychlovány *vf* polem a ionizují atomy Ar .
- $vf \rightarrow e^- + Ar \rightarrow e^- + e^- + Ar^+$
- Elektrony musí mít kinetickou energii rovnou minimálně ionizační energii Ar (15,8 eV).

Excitační procesy v ICP

- 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**.
- **Zářivá rekombinace** je přechod elektronu z nekvantovaného stavu na některou energetickou hladinu (**přechod volně-vázaný**, *free-bound*) při němž se uvolňuje **spojité rekombinační záření**

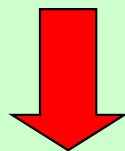
Excitační procesy v ICP

- $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^* + h\nu_{\text{cont}}$
- Maximální intenzita Ar kontinua je při 450 nm.
- Excitované atomy argonu podléhají zářivé deexcitaci
- $\text{Ar}^*_{(2)} \rightarrow \text{Ar}^*_{(1)} + h\nu_{\text{line2}}$
- $\text{Ar}^*_{(1)} \rightarrow \text{Ar}_{(0)} + h\nu_{\text{line1}}$
- 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

Excitační procesy v ICP

- $\text{Ar}^+ + \text{X} \rightarrow \text{Ar} + \text{X}^{+*} \pm \Delta E$ přenos náboje
- $\text{Ar}^m + \text{X} \rightarrow \text{Ar} + \text{X}^{+*}$ Penningův efekt
- $\text{e}^- + \text{X} \rightarrow \text{e}^- + \text{e}^- + \text{X}^+$ srážková ionizace
- $\text{e}^- + \text{X} \rightarrow \text{e}^- + \text{X}^*$ srážková excitace
(X - atom analytu)

supratermická koncentrace X^{+*} a X^+



preferenční excitace iontových čar

Fyzikální vlastnosti ICP

- Anulární (toroidální) plazma
- Indukční oblast (10 000 K), skin-efekt
- Centrální analytický kanál (5000-6000 K)
- Vysoká teplota a dostatečná doba pobytu vzorku v plazmatu (3 ms) \Rightarrow účinná atomizace
- Vysoká koncentrace Ar^+ , Ar^* , $\text{Ar}^m \Rightarrow$ účinná ionizace / excitace ($E_{i(\text{Ar})} = 15.8 \text{ eV}$)
- Vysoká koncentrace elektronů 10^{20} - 10^{21} m^{-3} (0.1% ionizace Ar) \gg v plameni (10^{14} - 10^{17} m^{-3}) \Rightarrow malý vliv ionizace osnovy vzorku na posun ionizačních rovnováh \Rightarrow absence ionizačních interferencí typických pro plamen nebo oblouk

Zavádění vzorku do výboje požadavky na systém

- nezávislost účinnosti generování aerosolu na vlastnostech vzorku,
- stejné chemické složení aerosolu a vzorku,
- dominantní podíl malých částic ($< 1 \mu\text{m}$),
- stabilitu generování & transportu aerosolu do ICP,
- dobrou účinnost transportu aerosolu,
- minimální interference osnovy vzorku.

Konec prezentace