



# Atomová optická a hmotnostní spektrometrie v environmentální analýze

Viktor Kanický



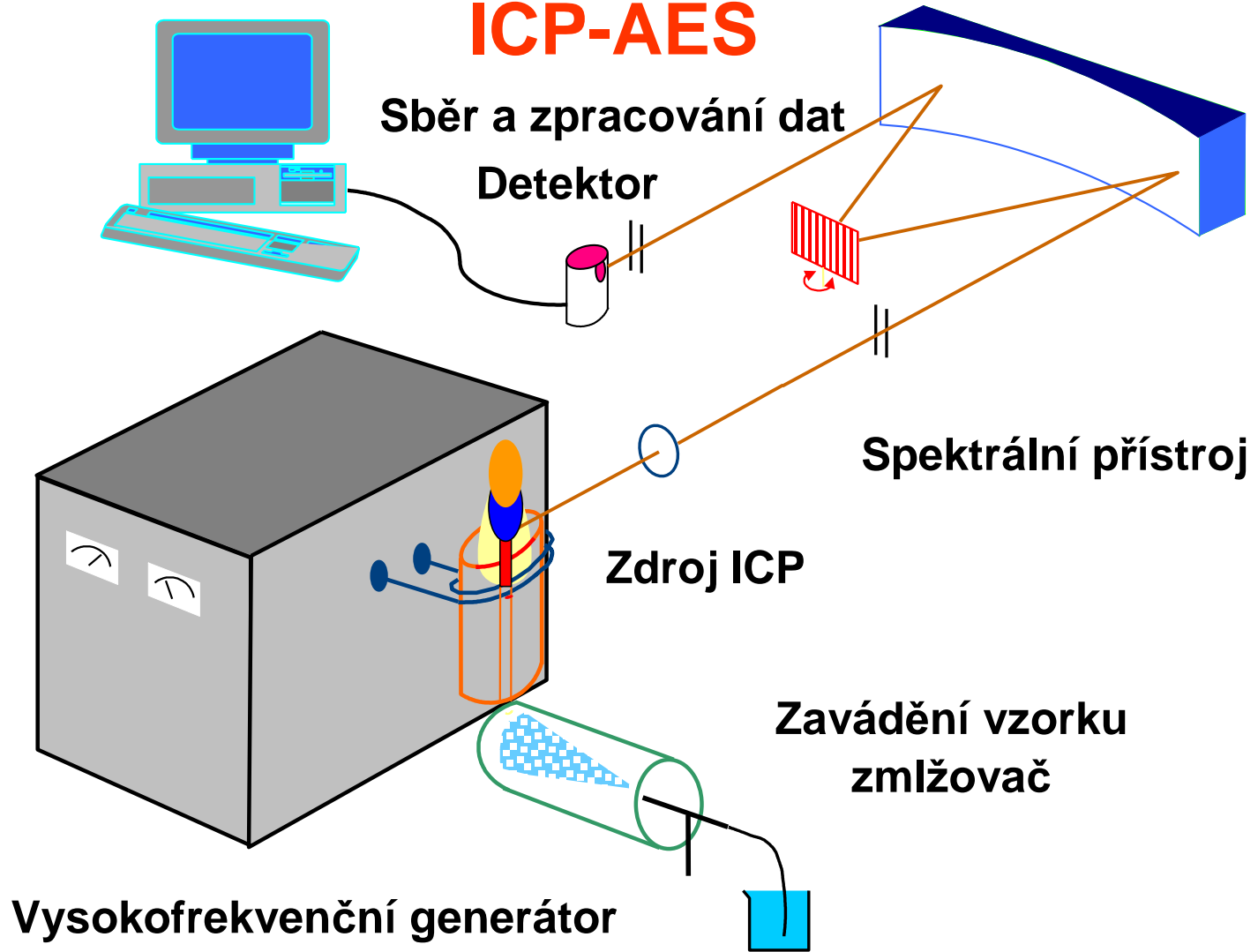
EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



**1) Spektrometrie se zdrojem ICP**

# Principy a fyzikální vlastnosti

# ICP-AES



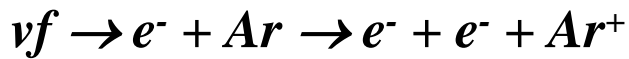
# ICP-OES Jobin Yvon 170 Ultrace



**Inductively  
Coupled  
Plasma**

**Analytická zóna**

Záření do spektrometru



Iniciace  
výboje:  
ionizace  
jiskrou

Indukční cívka  
3-5 závitů

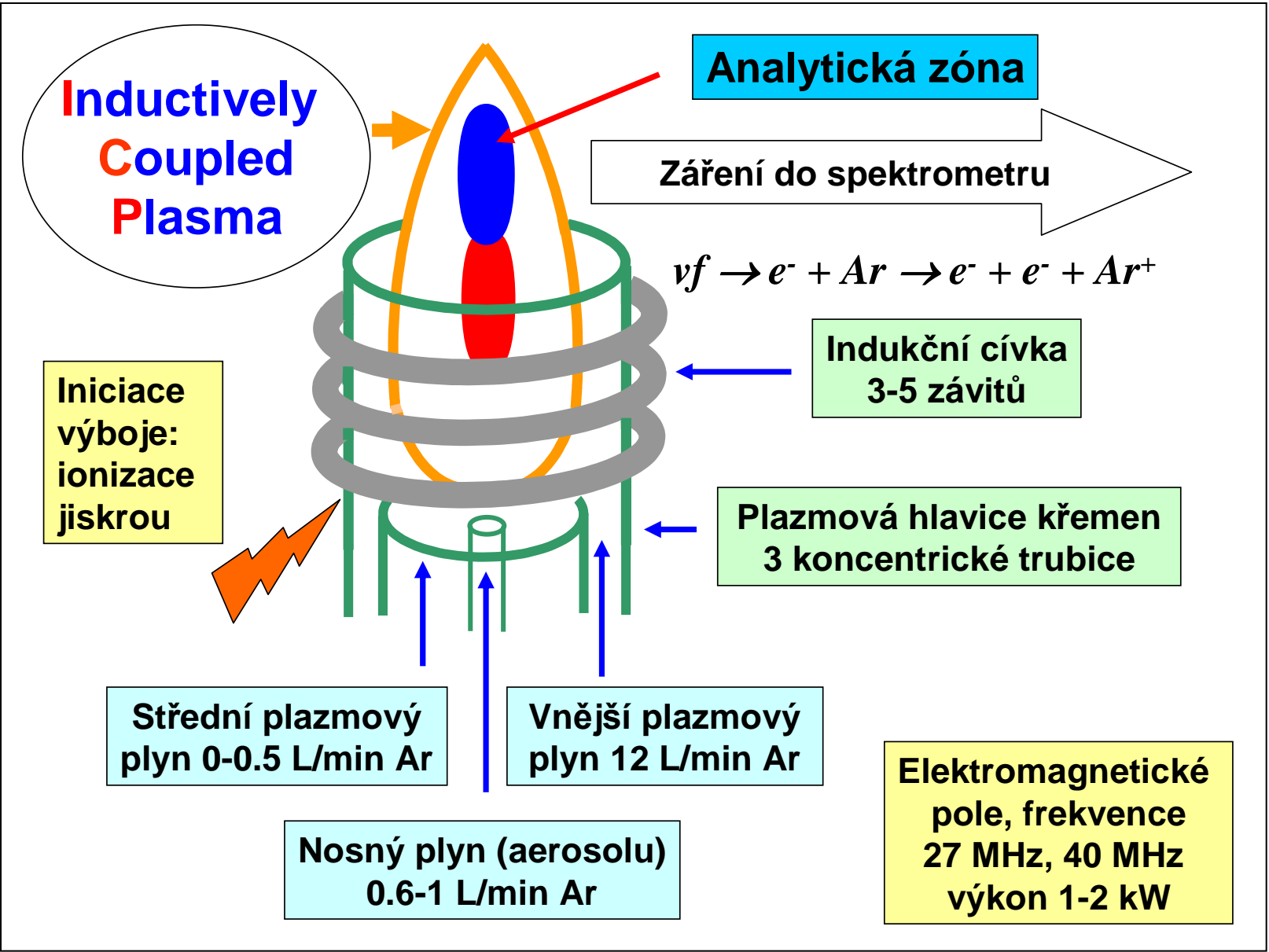
Plazmová hlavice křemen  
3 koncentrické trubice

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

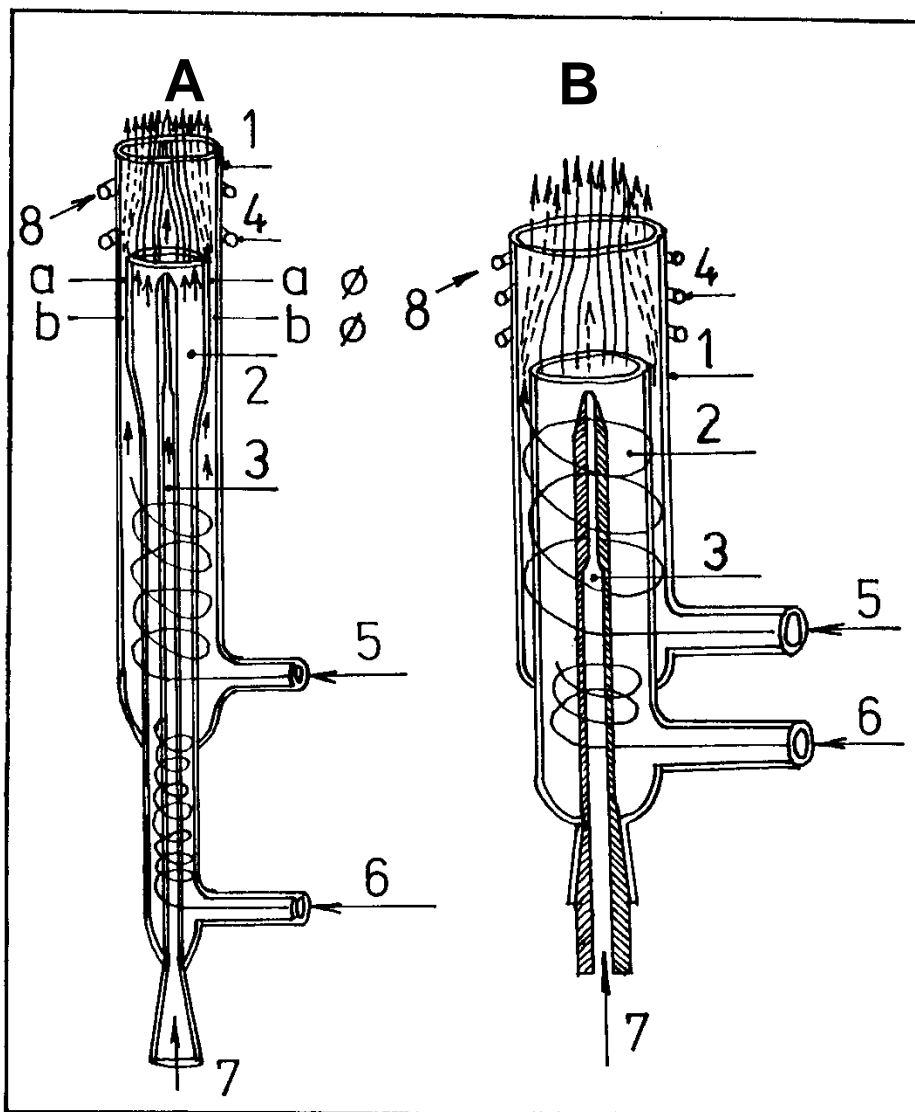
Elektromagnetické  
pole, frekvence  
27 MHz, 40 MHz  
výkon 1-2 kW



# ICP výboj – plazmová hlavice



# Plazmová hlavice ICP



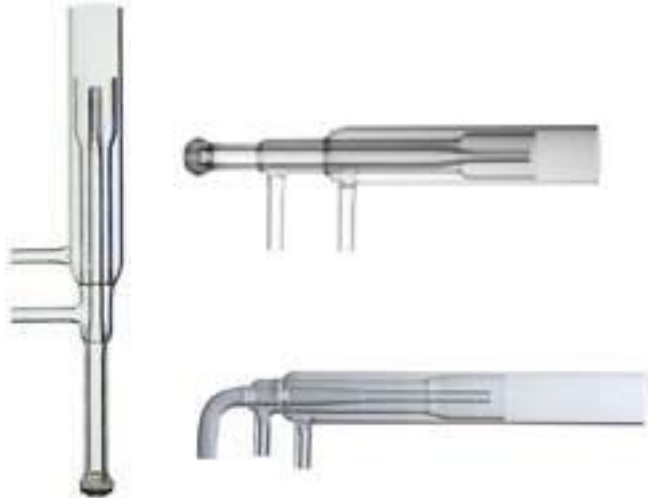
**A- argon/argonové plazma, B – argon/dusíkové plazma.** Trubice: 1 – vnější (plazmová), 2 – prostřední, 3 – injektor.

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

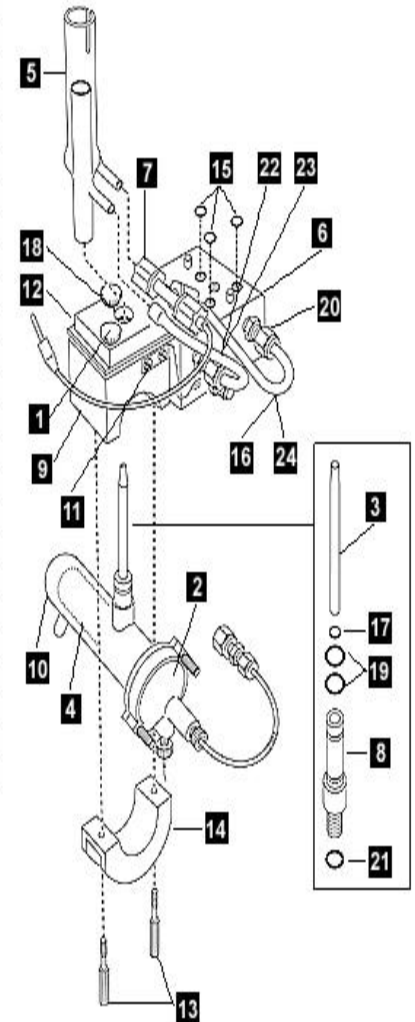
Toky plynů: **A: 5 – vnější plazmový (8-15 l/min Ar), 6 – střední plazmový (0-1 l/min Ar), nosný (0,5-1,0 l/min Ar); B: 5 – chladicí (15-20 l/min N<sub>2</sub>), 6 – plazmový (5-10 l/min Ar), 7 – nosný (1-3 l/min Ar); 4 – indukční cívka, 5 – chladicí voda.**



# 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.

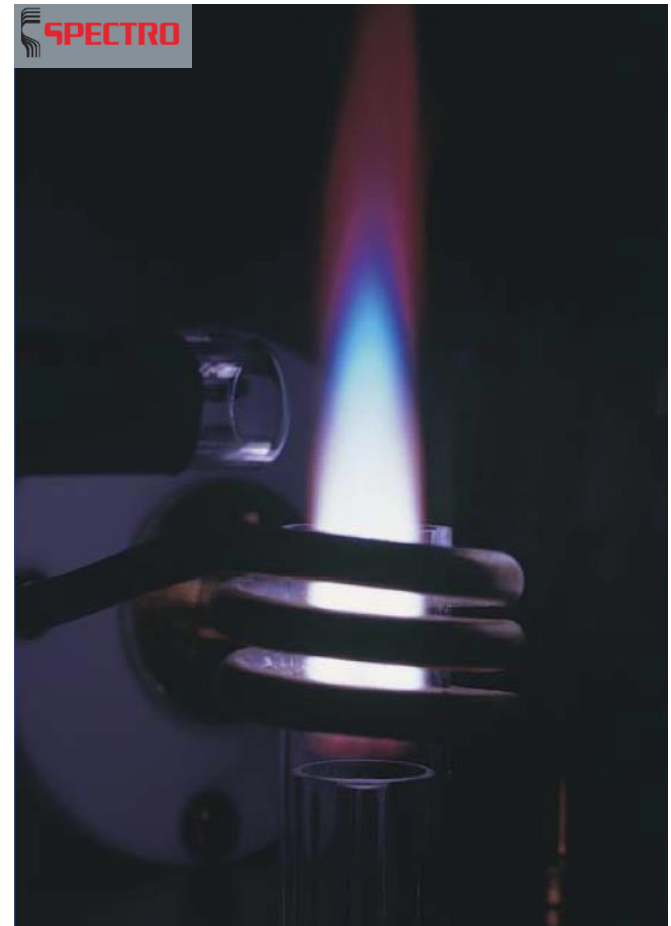
# Plazmová hlavice s indukční cívkou



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.

# Kompaktní plazmové hlavice

**Spectro EOP; 2,5 mm injektor**



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



**Perkin Elmer PE 5500**



# Kombinované plazmové hlavice



**Varian Vista AX**



**Spectro EOP**



**Perkin-Elmer  
Plasma 40**



**Perkin-Elmer Optima 3000**

# Plazmová hlavice ICP

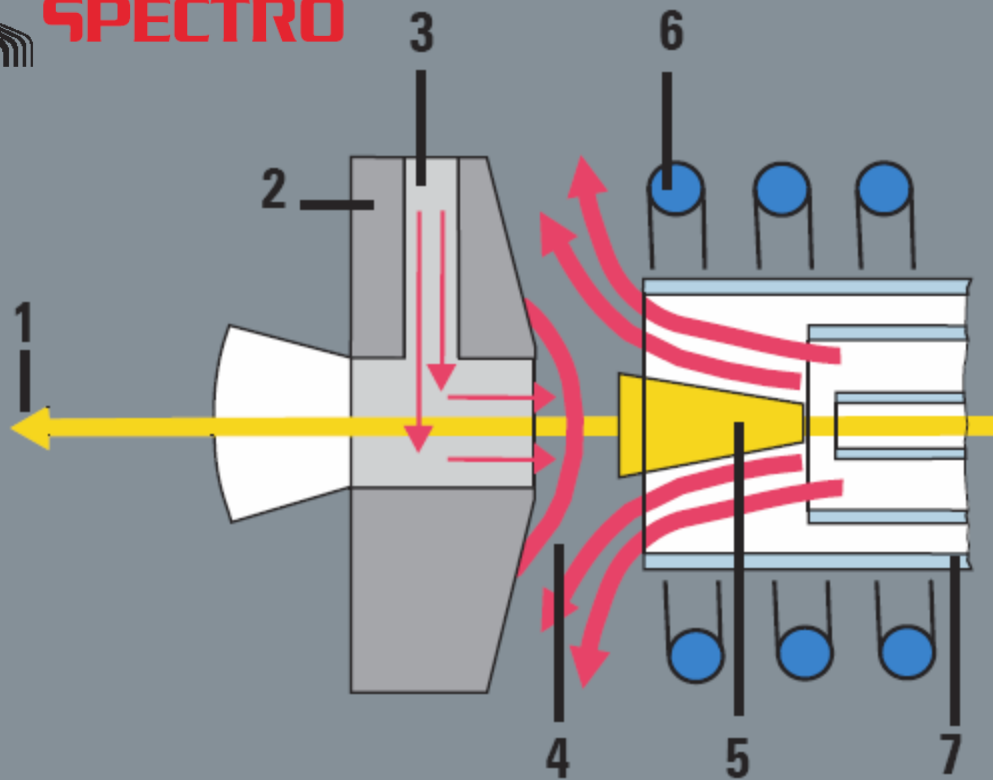
- Horizontální hlavice pro axiální pozorování:
  - proud horkého Ar směřuje proti vstupní optice spektrometru: nutnost izolovat optiku od ICP:
    - ✓ „odstřihnutí“ chvostu výboje a horkého Ar proudem vzduchu kolmo na výboj (shear gas)
    - ✓ rozfukováním chvostu protiproudem plynu
    - ✓ vnořením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



# Axiální pozorování



**SPECTRO**



- 1- Light path to optical system
- 2- Water-cooled plasma interface
- 3- Argon supply
- 4- Plume
- 5- Analytical zone
- 6- RF coil
- 7- Plasma torch

Optical Plasma Interface (OPI)

# Vysokofrekvenční generátor ICP

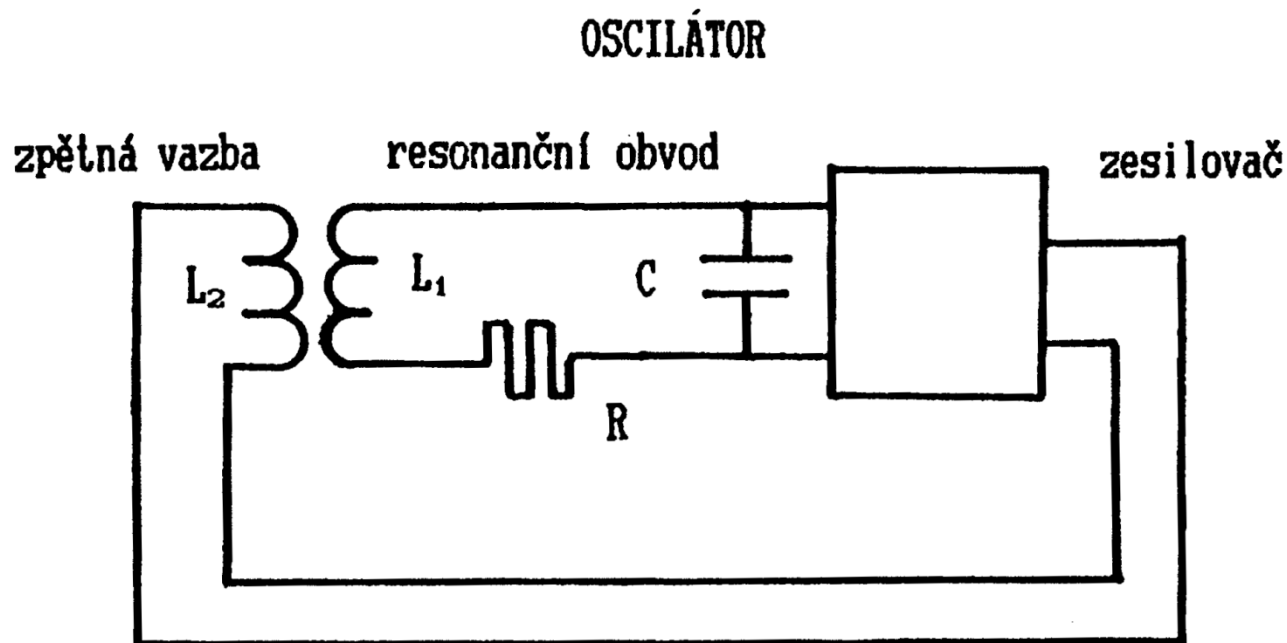
Vysokofrekvenční (*vf*) generátor dodává výboji ICP energii potřebnou k vykonání ionizační práce.

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 ICP

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



- Výkonové  $\omega f$  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).

# 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

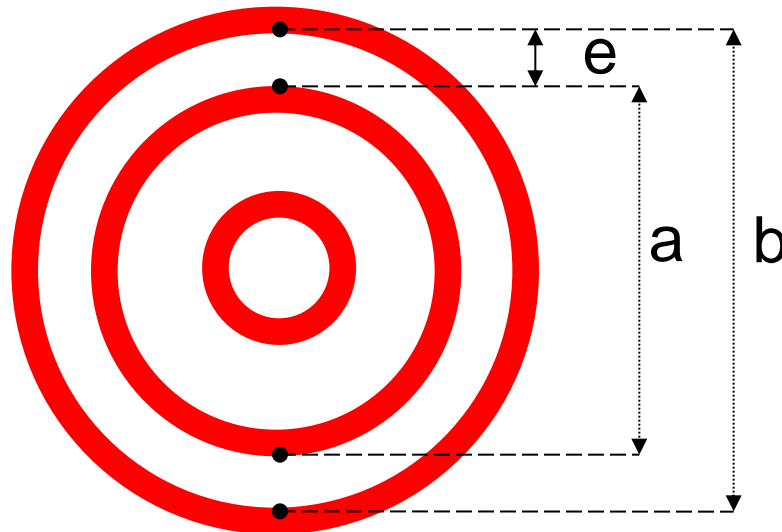
- Výkonová bilance je vyjádřena vztahem
- $0,75 P_g = P_t = P_p + P_s + P_c + P_w$ 
  - $P_g$  je výkon generátoru,
  - $P_t$  je příkon do plazmové hlavice,
  - $P_p$  je příkon potřebný na udržení kinetické teploty plynu 3500 K (65 W) a na spojitě záření plazmatu (25 W),
  - $P_s$  je příkon potřebný 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.





# 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 nespotřebává energie na disociaci „plazmového plynu“
    - vysoká ionizační energie  $\Rightarrow$  excitace a ionizace většiny prvků

- Nevýhoda vzácných plynů

- vysoká cena

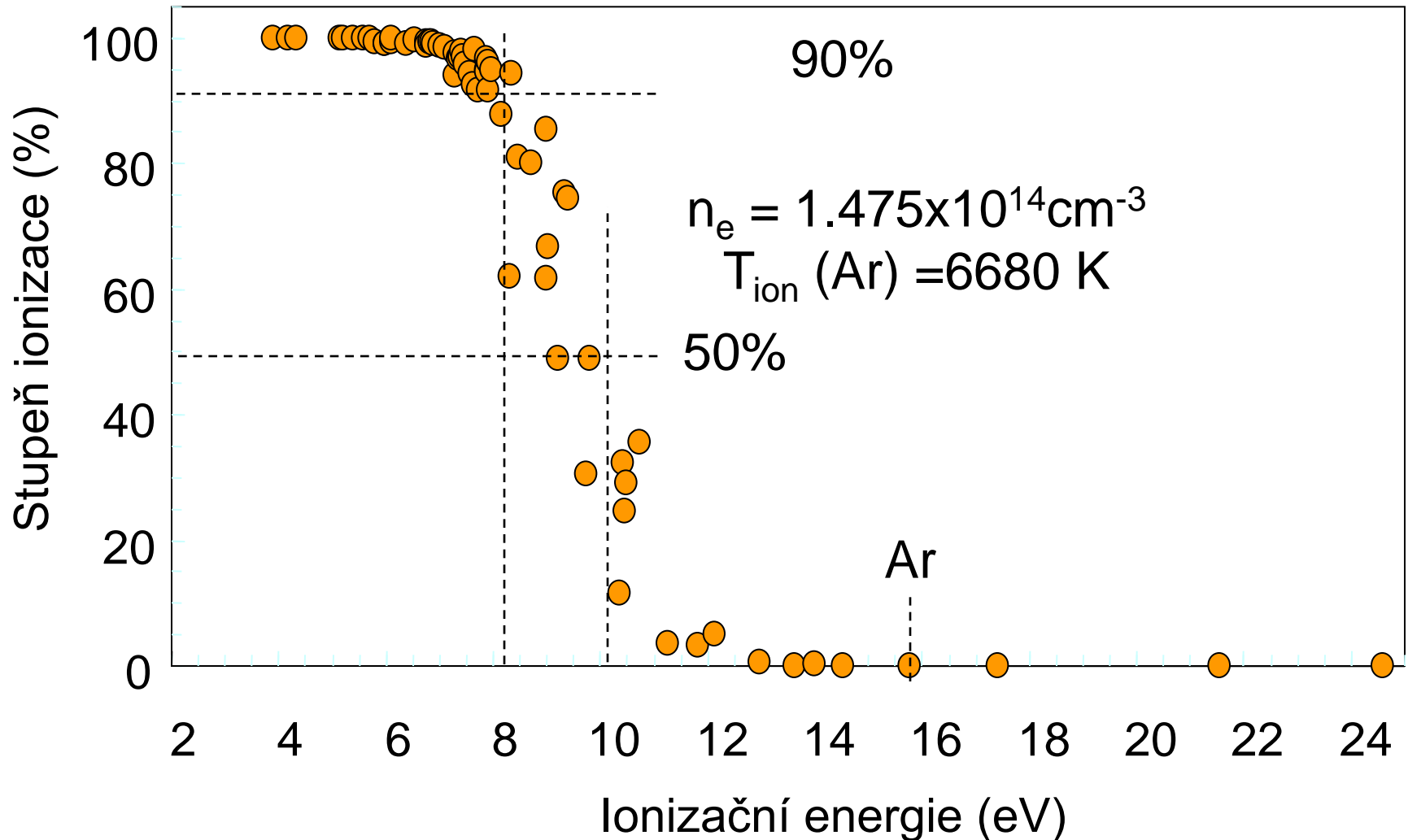
# Fyzikální vlastnosti ICP

- Helium je zajímavé díky
  - nejvyšší 1. ionizační energii (24,6 eV) 😊
  - vysoké tepelné vodivosti (140,5 mW. m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> 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



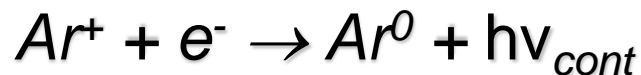
# Fyzikální vlastnosti ICP

## 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<sup>-3</sup> v tzv. analytické zóně
- × plamen ( $10^{14}$ - $10^{17}$ m<sup>-3</sup>)
- 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



# 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



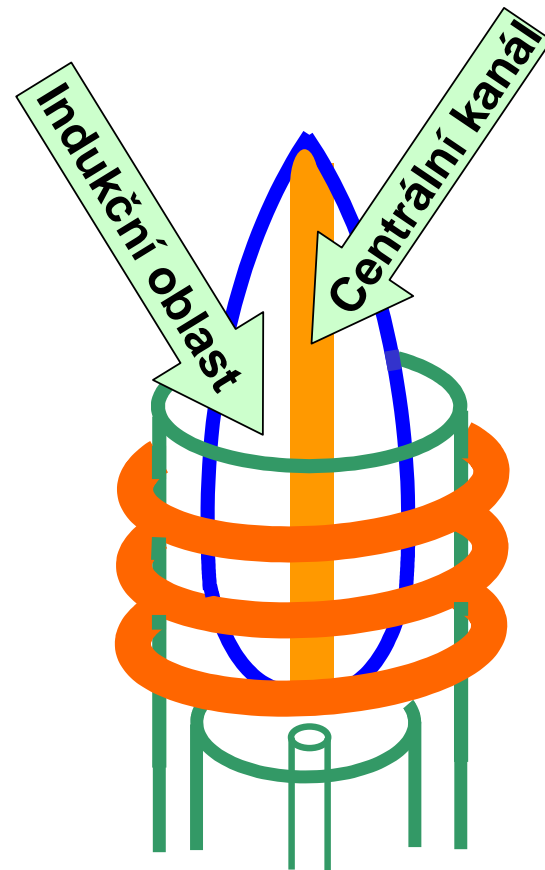
- excitované atomy v kanálu nejsou obklopeny atomy v nižších energetických stavech



- v indukční oblasti je minimální samoabsorpce (nebo s. nenastává)



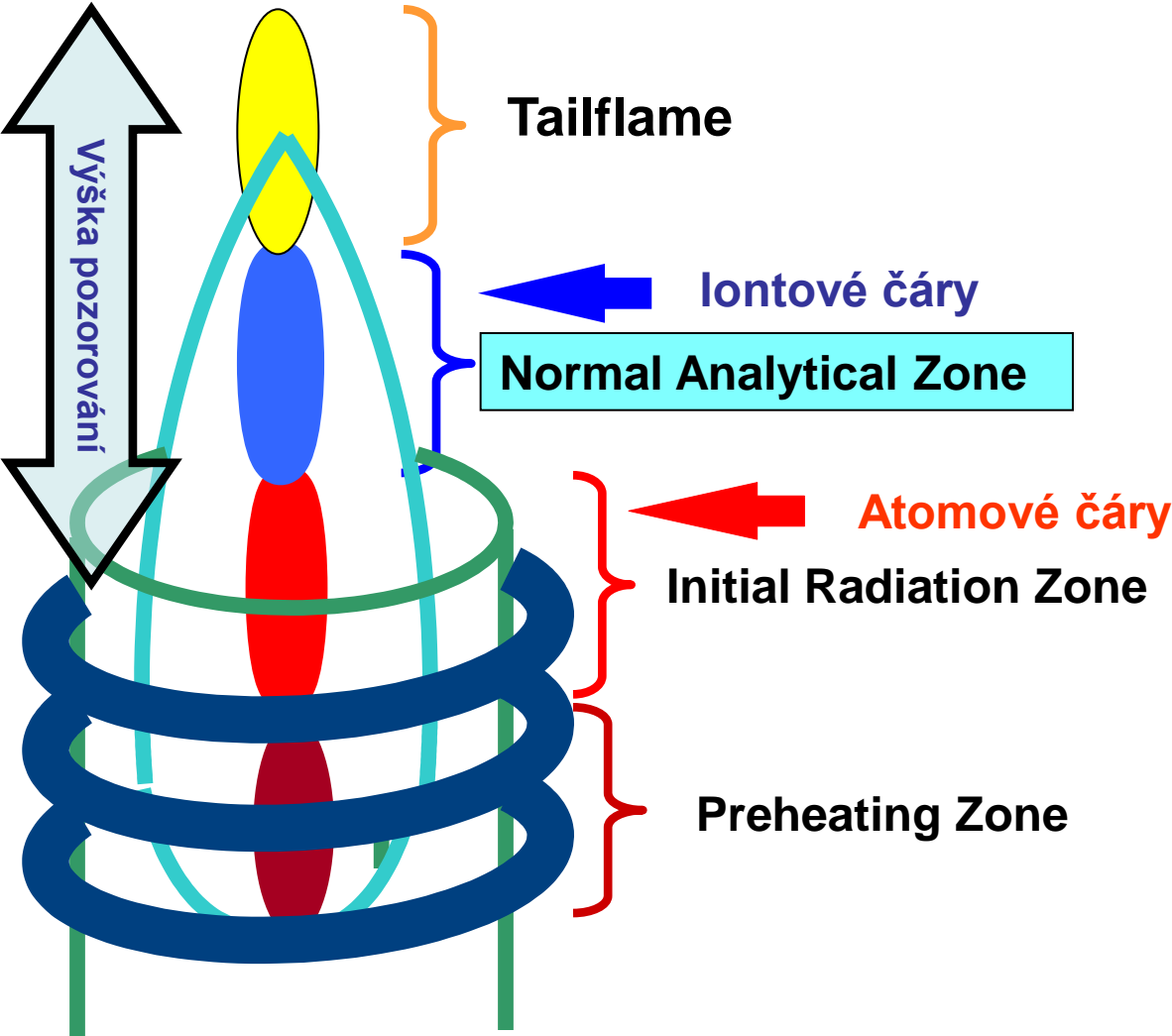
- linearita kalibračních závislostí je 5-6 řádů



# 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**)

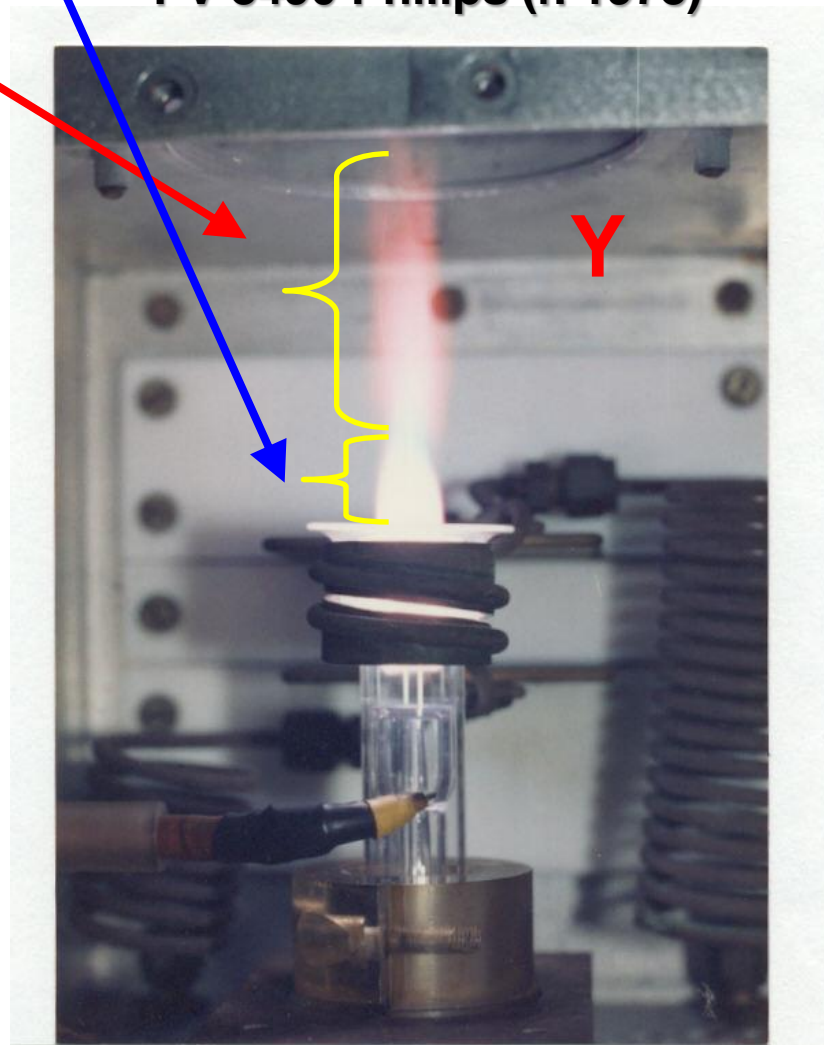
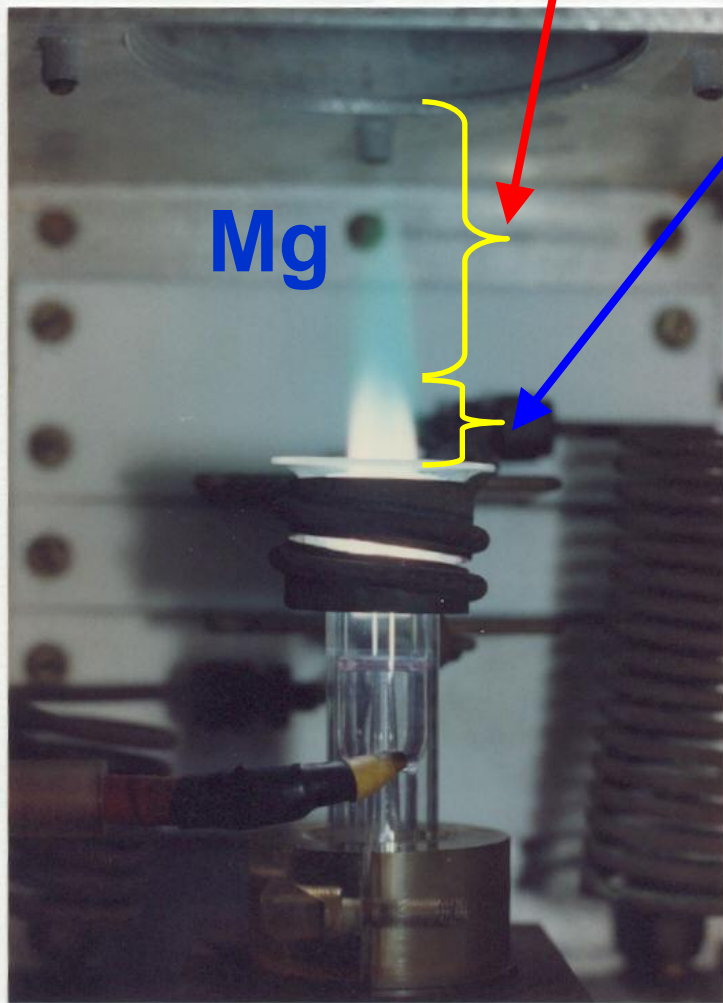
# Laterální pozorování



# ICP hlavice, výboj

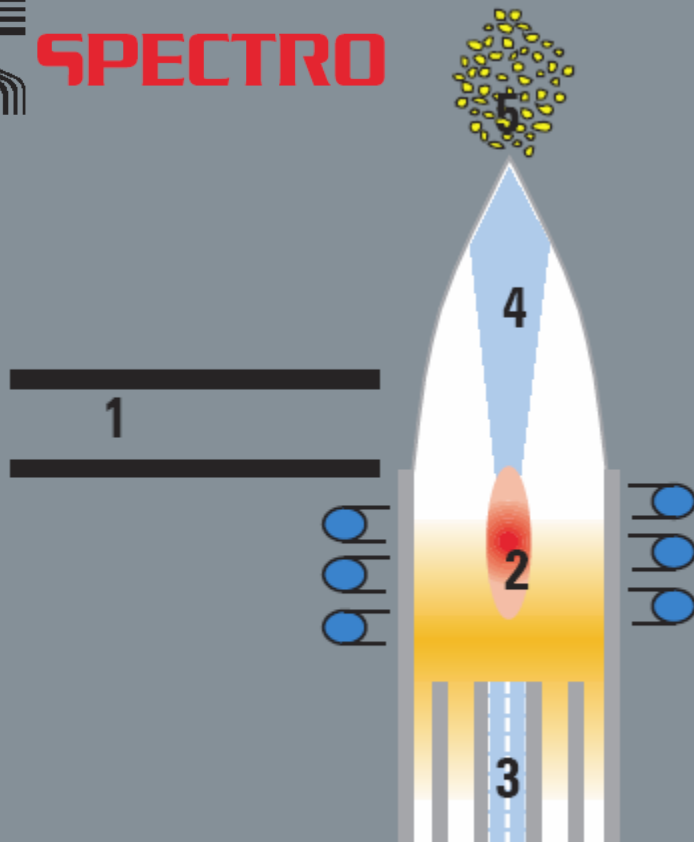
Chvost výboje      Analytická zóna

PV 8490 Philips (r. 1978)





# Laterální (radiální) pozorování



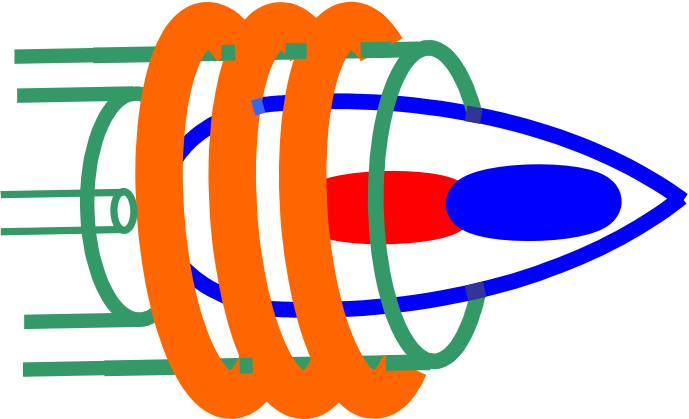
- 1- Light path to optical system
- 2- Excitation zone
- 3- Sample flow
- 4- Emission zone
- 5- Recombination zone

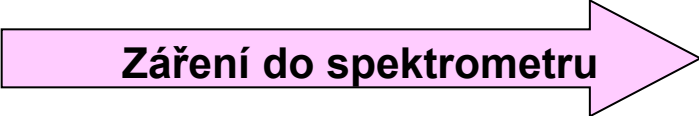
Side-on Plasma Interface (SPI)

# Axiální pozorování

Delší optická dráha 

3-10x lepší meze detekce



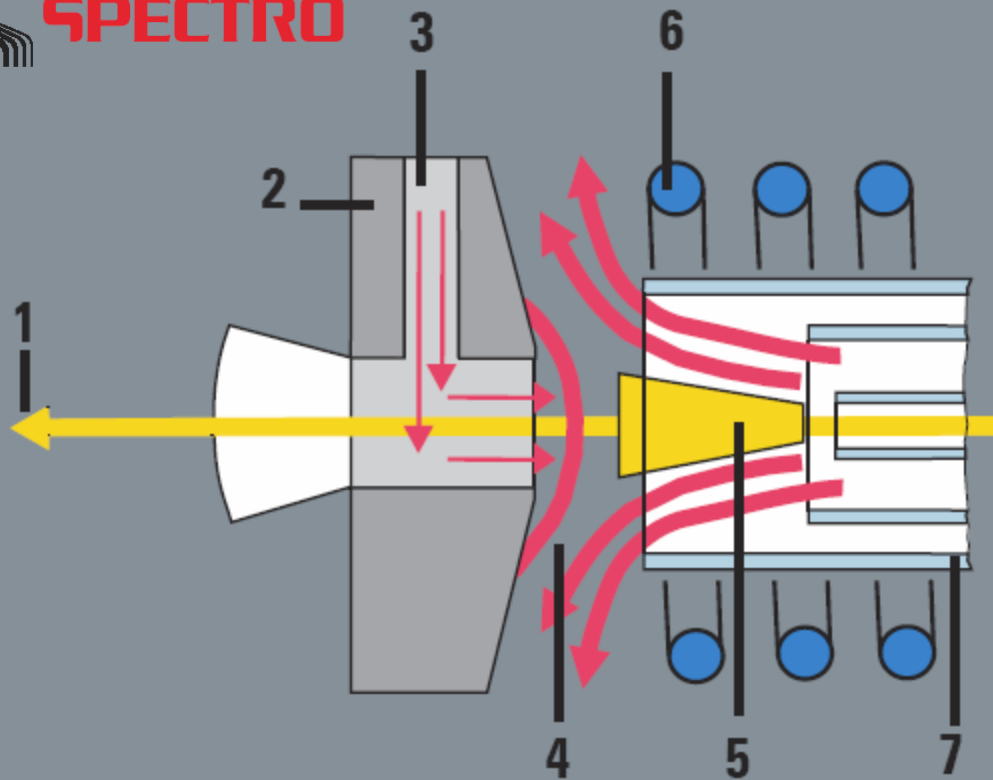
 Záření do spektrometru



# Axiální pozorování



**SPECTRO**



- 1- Light path to optical system
- 2- Water-cooled plasma interface
- 3- Argon supply
- 4- Plume
- 5- Analytical zone
- 6- RF coil
- 7- Plasma torch

Optical Plasma Interface (OPI)

# 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

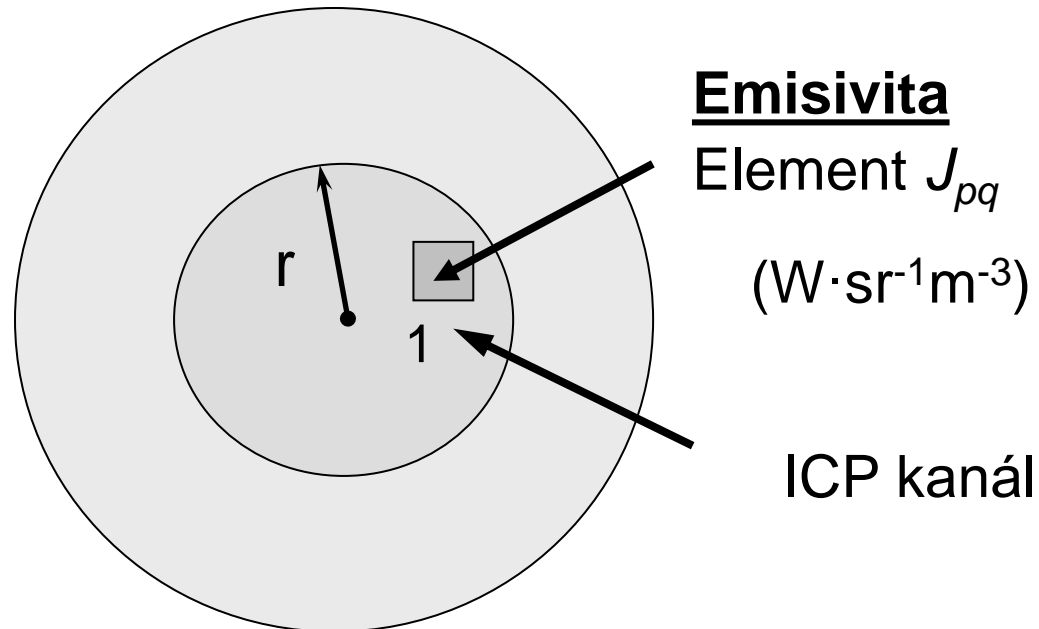
Energie [J] emitovaná excitovanými atomy nebo ionty při přechodu z horního stavu  $p$  na dolní hladinu  $q$  za jednotku času [s] z jednotkového objemu [ $m^3$ ] do jednotkového prostorového úhlu [sr] je emisivita [ $W sr^{-1}m^{-3}$ ]

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

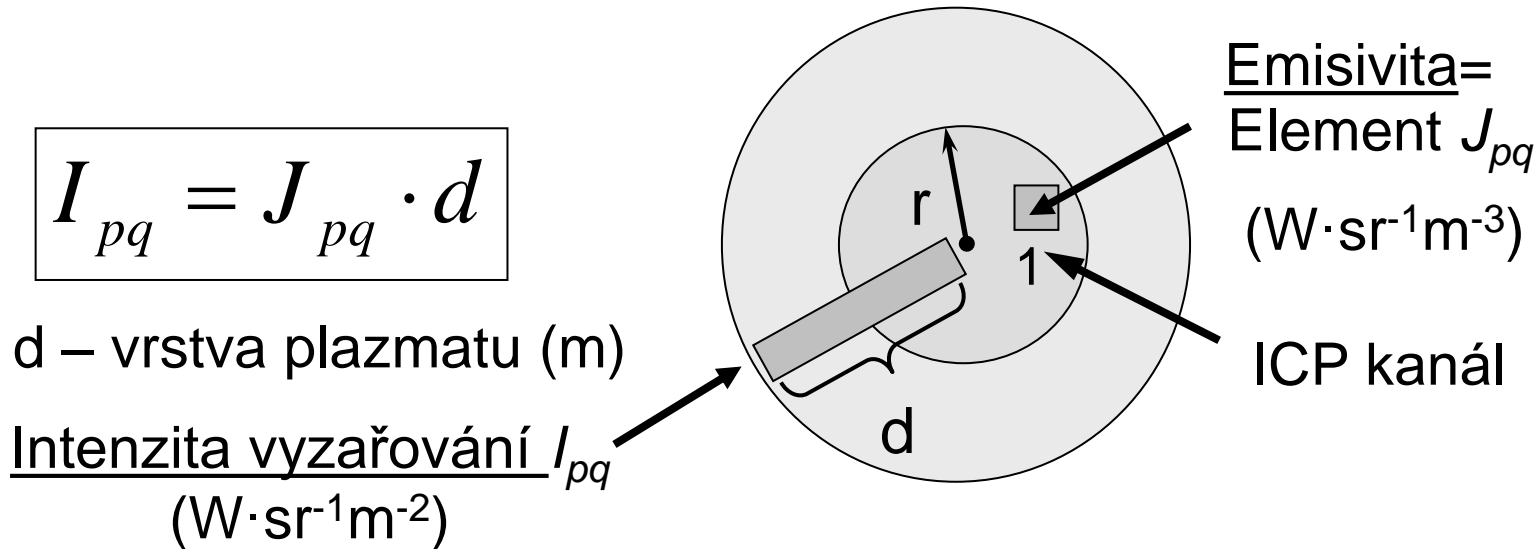
kde  $\nu_{pq}$  a  $\lambda_{pq}$  jsou frekvence a vlnová délka,  $4\pi$  je plný prostorový úhel,  $A_{pq}$  je pravděpodobnost spontánní emise  $p \rightarrow q$  (za sekundu),  $n_p$  je koncentrace atomů a iontů na hladině  $p$  [ $m^{-3}$ ],  $h$  je Planckova konstanta a  $c$  je rychlost světla.

# 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** [ $\text{m}^3$ ] za jednotku času [ $\text{s}$ ] do jednotkového prostorového úhlu [ $\text{sr}$ ] při přechodu z horní hladiny přechodu  $p$  na dolní hladinu  $q$ .



# Prostorové rozdělení emise v ICP



- Energie vyzářená za jednotku času do jednotkového prostorového úhlu **vrstvou plazmatu s jednotkovým průřezem a s tloušťkou  $d$**  představuje:
- výkon vyzářený 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.



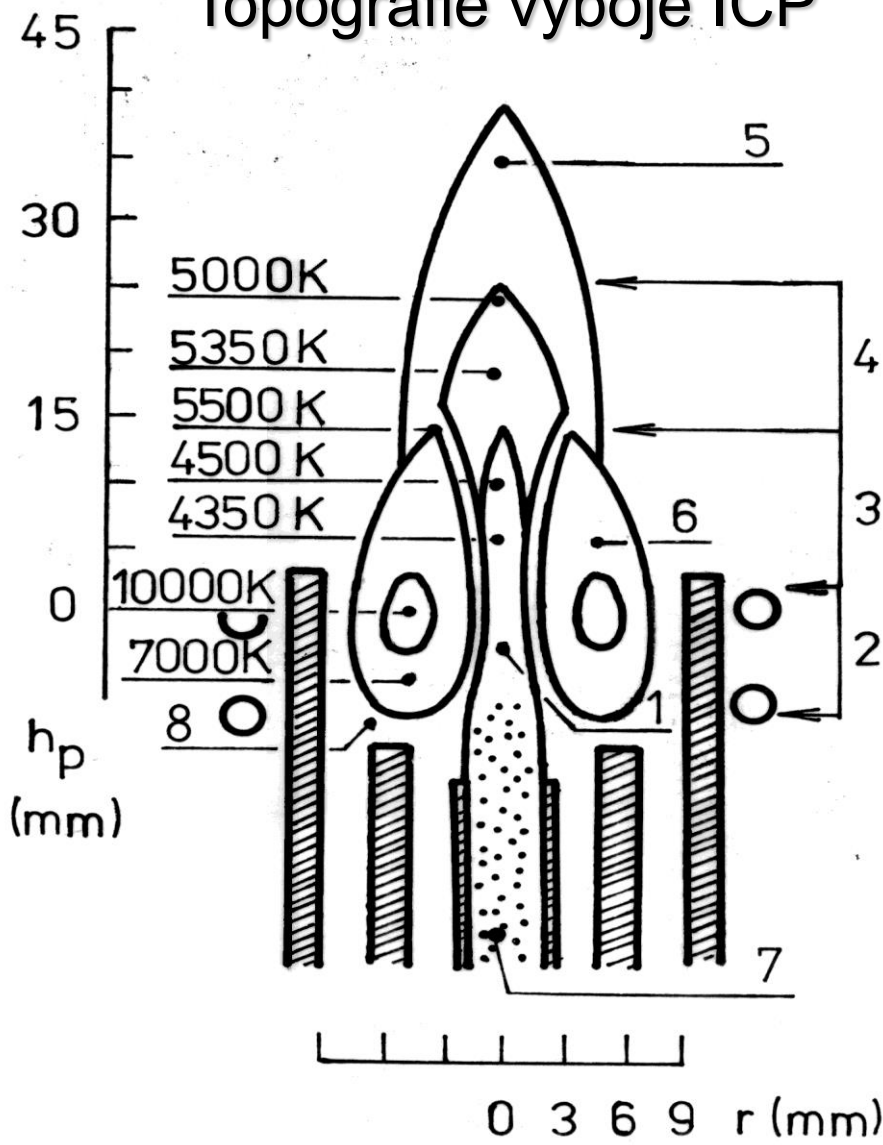
# Prostorové rozdělení emise v ICP

- 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

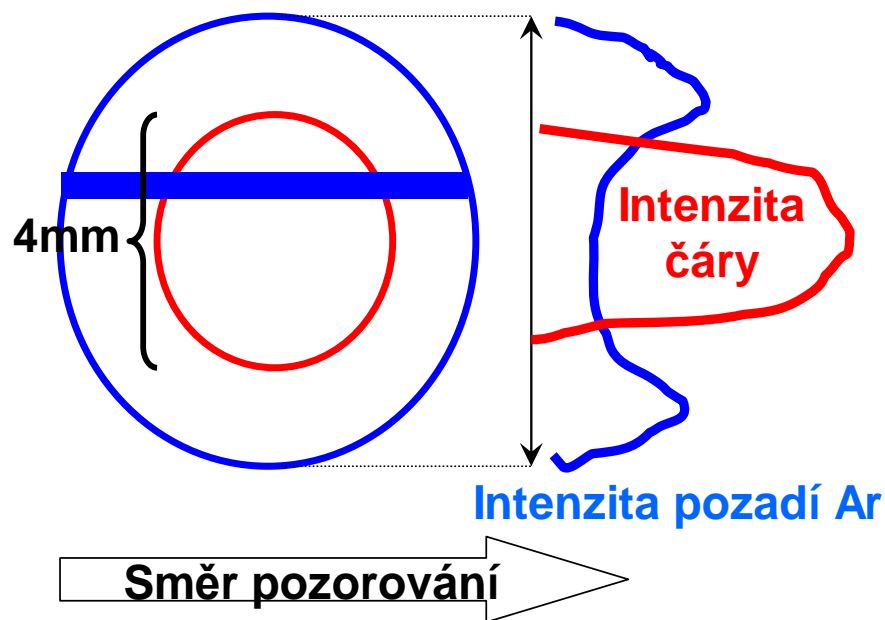


- 1 analytický kanál
  - 2 předeřivací zóna
  - 3 počáteční zářivá zóna
  - 4 analytická zóna
  - 5 chvost výboje
  - 6 indukční zóna – annulus
  - 7 aerosol
  - 8 základna výboje
- $h_p$  výška pozorování  
 $r$  vzdálenost od osy výboje

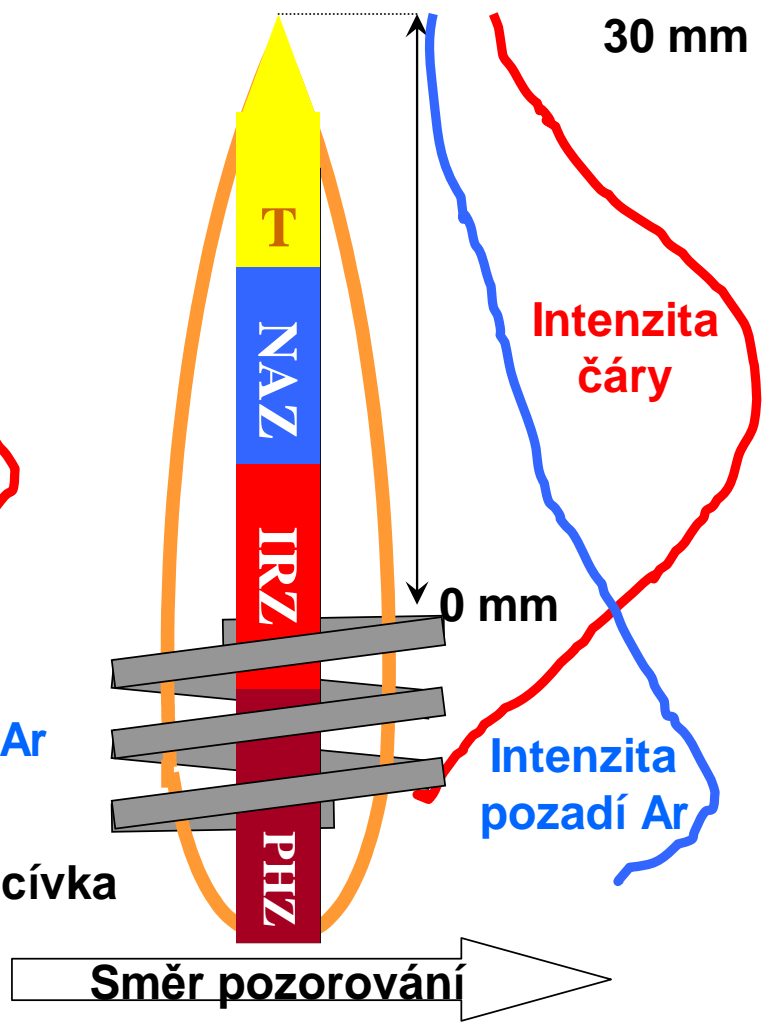
# Prostorové rozdělení emise v ICP

## LATERÁLNÍ POZOROVÁNÍ

Laterální rozdělení intenzity

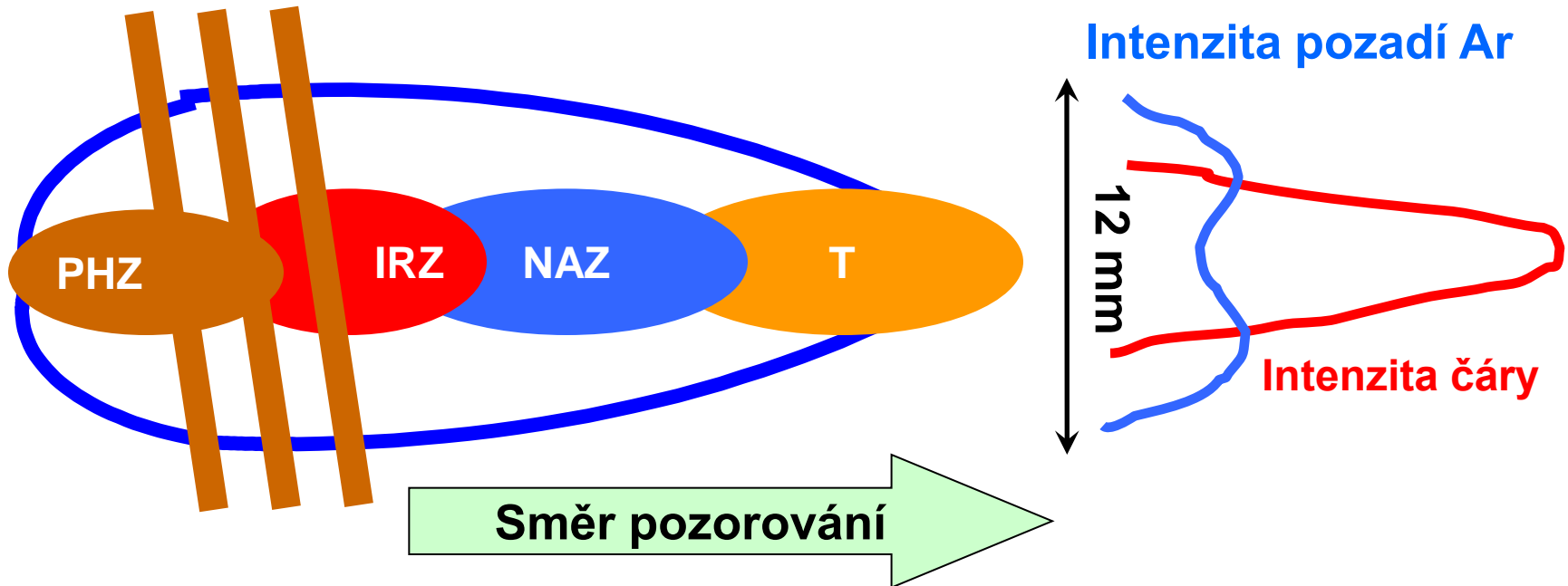


Axiální rozdělení intenzity



# 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:

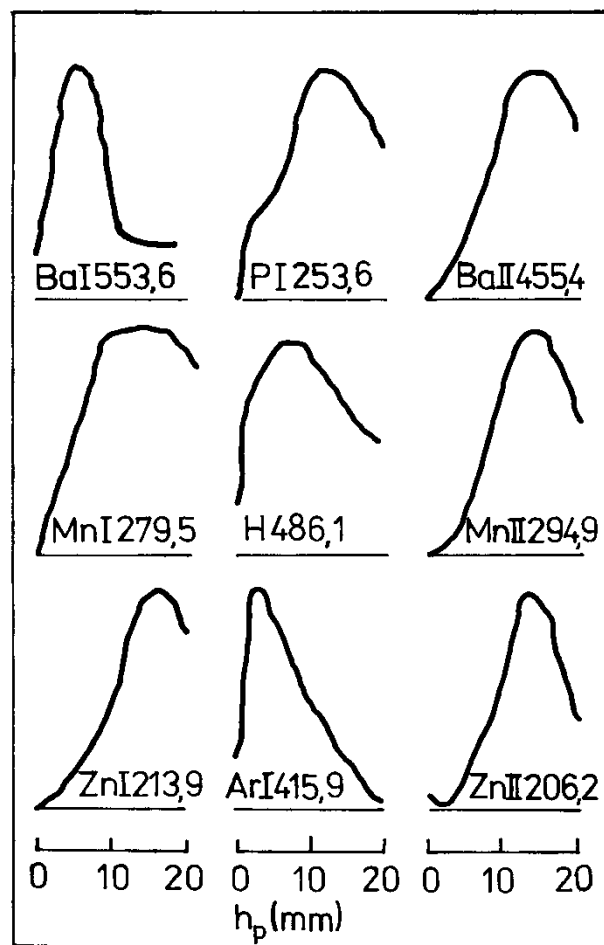
- Nižší teplota a koncentrace elektronů než v NAZ
- Rekombinační reakce, ionizační interference, intenzivní emise alkalických kovů

# Axiální rozdělení emise v ICP

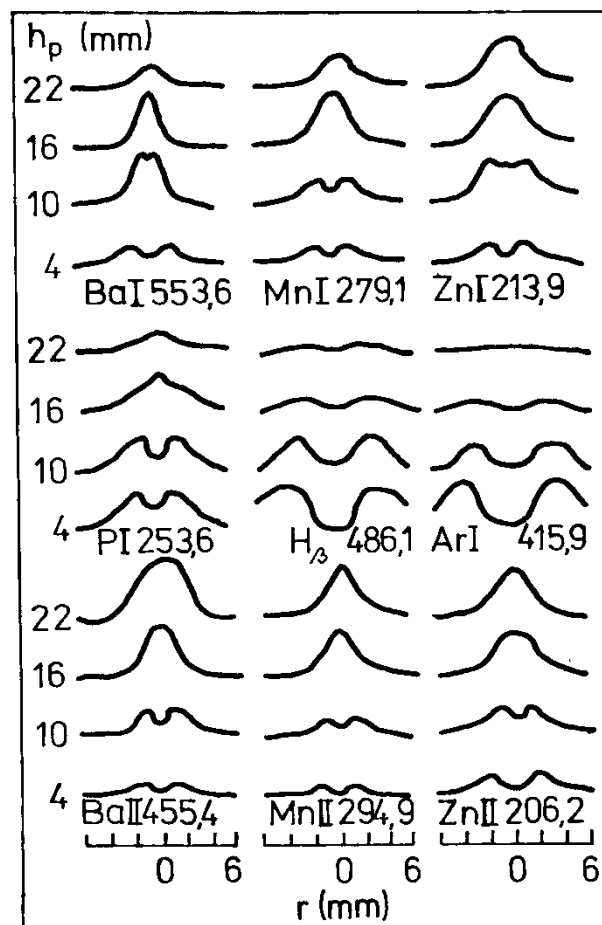
- Axiální rozdělení intenzity emise atomové čáry vykazuje maximum při určité výšce pozorování  $h$  v závislosti na koncentraci elektronů a specií  $Ar^+$ ,  $Ar^*$  and  $Ar^m$ , a dále  $E_i$ ,  $E_{i+1}$  and  $E_{exc}$  kdy je dosaženo “**normové teploty**” pro danou čáru.
- U stabilních sloučenin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



# Axiální a radiální rozdělení emise v ICP



Axiální rozdělení emise čar



Radiální rozdělení emise čar

# 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

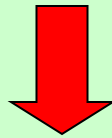
# Excitační procesy v ICP

- 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

- $\text{Ar}^+ + \text{X} \rightarrow \text{Ar} + \text{X}^{+*} \pm \Delta E$  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  $\text{X}^{+*}$  a  $\text{X}^+$



preferenční excitace iontových čar

# Excitační procesy v ICP

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

- 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**

# Pozadí v ICP

- **Rekombinační kontinuum**

$\text{Ar}^+ + \text{e}^- = \text{Ar}^* + h\nu_{\text{cont}} \lambda_{\text{max}} 450 \text{ nm}$   
 $\text{Ca}^+/\text{Ca}^*: > 302 \text{ nm}, 202 \text{ nm};$   
 $\text{Mg}^+/\text{Mg}^*: 257-274 \text{ nm}, <255\text{nm}, <162$   
 $\text{nm}; \text{Al}^+/\text{Al}^*: 210 \text{ nm}$

- **Molekulová pásová emise**

Stabilní oxidy nad/pod NAZ;  
OH (281-355nm); NH 336 nm;  
NO (200-280 nm); C<sub>2</sub>, 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**

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

# 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  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}^*$ ,  $\text{Ar}^m$   $\Rightarrow$  účinná ionizace / excitace ( $E_{i(\text{Ar})} = 15.8 \text{ eV}$ )
- Vysoká koncentrace elektronů  $10^{20}$ - $10^{21} \text{ m}^{-3}$  (0.1% ionizace Ar)  $\gg$  v plameni ( $10^{14}$ - $10^{17} \text{ m}^{-3}$ )  $\Rightarrow$  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.

# Princip ICP-MS

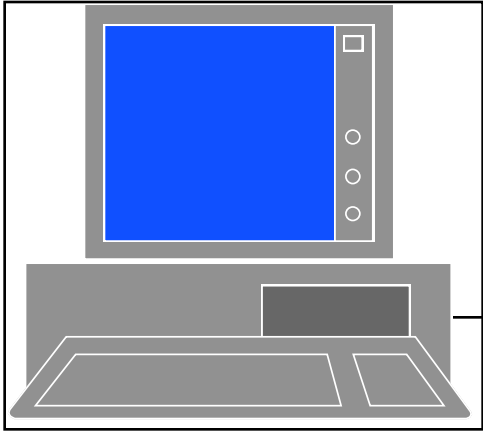
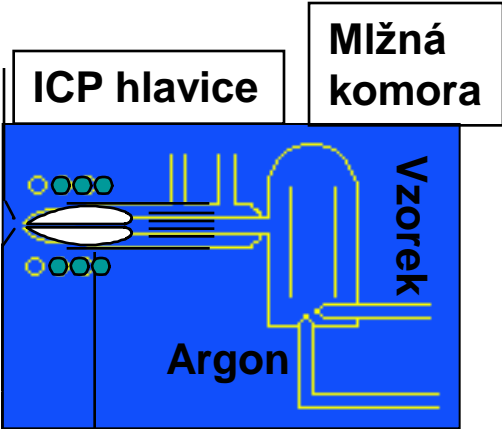
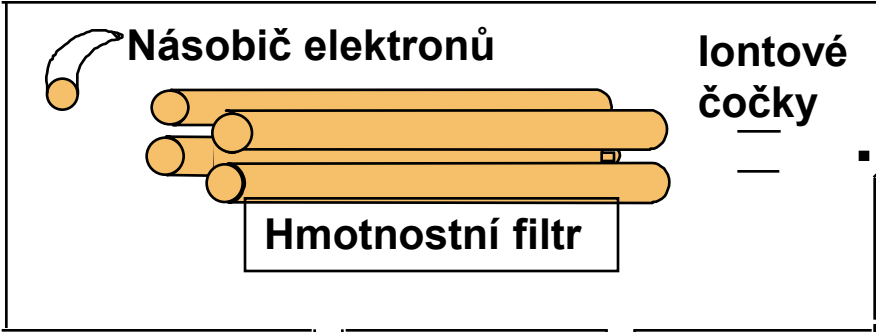
- Technika ICP-MS je založena na měření toku atomárních iontů z ionizačního zdroje ICP.
- Ionty jsou separovány v MS podle ( $m/z$ ) působením elektrického nebo magnetického pole, případně působením obou polí s vhodným vzájemným uspořádáním, obvykle  $z = +1$ .
- Hmotnostní spektrum – závislost počtu detekovaných iontů na poměru  $m/z$
- Simultánní a sekvenční spektrometry

# Specifikace ICP-MS

- Spojení (interface) zdroje ICP a hmotnostního spektrometru musí vykonávat následující funkce a splňovat tyto požadavky:
  - Vzorkovat ionty v místě jejich vzniku, tj. v ICP.
  - Převést ionty z oblasti atmosférického tlaku do vakua.
  - Snížit teplotu z 6000 K na laboratorní teplotu.
  - Zachovat stechiometrii analytů při transportu iontů.

# ICP-MS

Interface Plasma  
Spektrometr



Turbo  
pumpa

Turbo  
pumpa

Mechan.  
pumpa

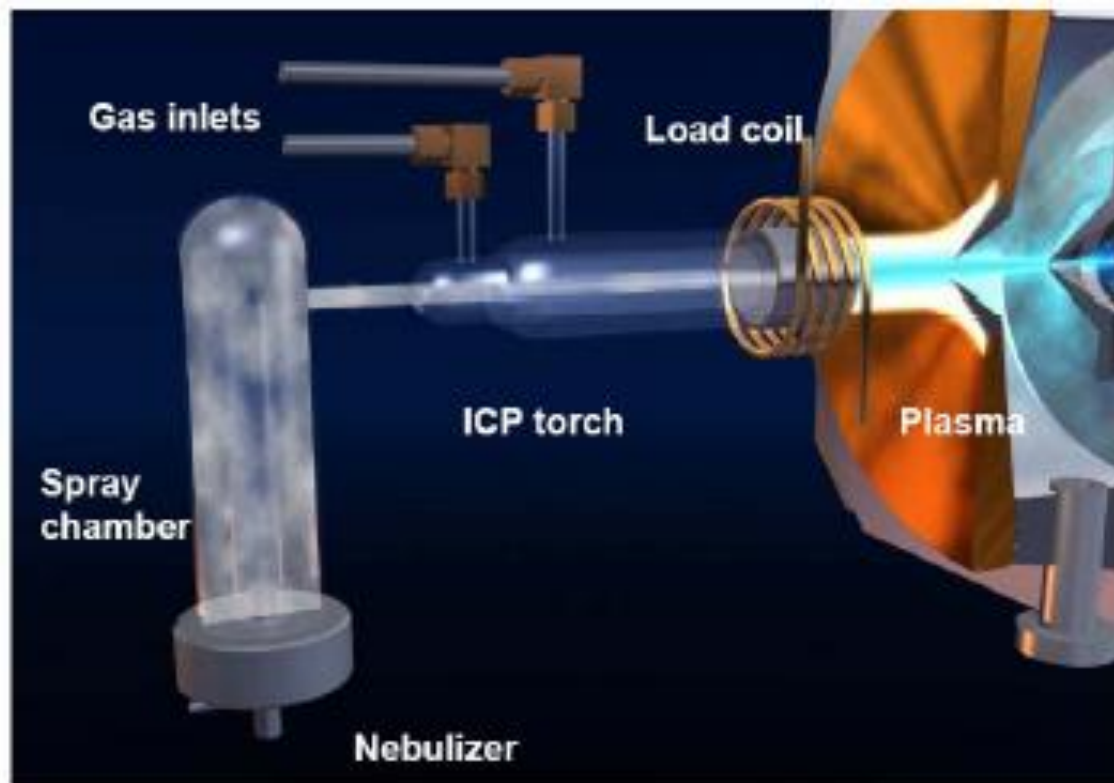
RF  
generátor

ICP-MS PC a řídicí elektronika

# Zdroj ICP

- Představuje účinné atomizační prostředí; v důsledku minimálního podílu molekulárních iontů jsou pozorovány jen malé a eliminovatelné spektrální / nespektrální interference.
- Ionizuje téměř všechny prvky pouze do 1. stupně a polovina prvků periodické soustavy je ionizována více než z 90%.
- Ionty jsou soustředěny v analytickém kanálu ICP, což usnadňuje jejich kolekci do MS.

# Zmlžování roztoku a plazmová hlavice



# LA-ICP-MS

## LAS, Masarykova univerzita



Ablací systém – UP213  
(New Wave, USA)



ICP-(Q)MS  
Agilent 7500 CE (Agilent, CA, USA)

# Proč ICP-MS ?

- ICP-OES má některé nedostatky:
  - Některé prvky ( např. Cd, Pb, U, As, Se) nemají dostatečně nízké meze detekce pro stanovení jejich (i celkových) obsahů.
  - Meze detekce většiny prvků jsou příliš vysoké pro použití ICP-OES jako prvkově specifického detektoru pro separační techniky (HPLC, GC, CZE) včetně speciace chemických forem
  - Technika ICP-OES je zatížena četnými spektrálními interferencemi, zejména v případě osnovy, jako je U, W, Fe, Co,...



# Srovnání ICP–MS a ICP-OES

- Stanovení prvků a izotopů:
  - ICP-MS: obojí
  - ICP-OES: pouze prvky, při vysoké rozlišovací schopnosti monochromátoru jen izotopy Li
- Pozadí – jeden z faktorů určujících mez detekce:
  - ICP-MS: jen šum detektoru (ideálně pozadí = 0)
  - ICP-OES: rekombinační kontinuum argonu

Technika	ICP - OES	ICP - MS
Zmlžovaný roztok	1 $\mu\text{g ml}^{-1}$	1 $\mu\text{g ml}^{-1}$
Signál $S$ ( pulsy $\text{s}^{-1}$ )	$6 \times 10^6$ fotonů /s	$10^6$ - $10^7$ iontů /s
Pozadí ( pulsy $\text{s}^{-1}$ )	$6 \times 10^4$ fotonů /s	10 iontů /s
Šum pozadí ( $\text{s}^{-1}$ ) $N_b$	$6 \times 10^2$ fotonů /s	1 ion/s
$S/N_b$	$10^4$	$10^6$ - $10^7$
Meze detekce	0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$	$\leq \text{ng l}^{-1}$