

Φασματομετρία Εκπομπής Επαγωγικά
Συζευγμένου Πλάσματος Αργού

ICP – OES

a

Θεωρητικές αρχές - Οργανολογία



Νικ. Σ. Θωμαΐδης
Εργ. Αναλυτικής Χημείας
Τμ. Χημείας, Παν. Αθηνών

1

Επισκόπηση ύλης

- Εισαγωγή στην Ατομική Φασματομετρία
- ICP-OES – Θεωρητικές Αρχές:
 - Αρχή λειτουργίας
 - Οργανολογία
- ICP-OES στην πράξη:
 - Έλεγχος καταλληλότητας συστήματος
 - Συντήρηση
 - Ποσοτική Ανάλυση – Ανάπτυξη Μεθόδων - Επικύρωση

2

Φασματομετρία Ατομικής / Οπτικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Αργού (Inductively Coupled Plasma AES ή OES)

AES: Atomic Emission Spectrometry

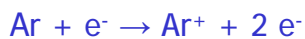
OES: Optical Emission Spectrometry

ES : Emission Spectrometry

Ποιο περιγράφει ακριβέστερα την τεχνική;

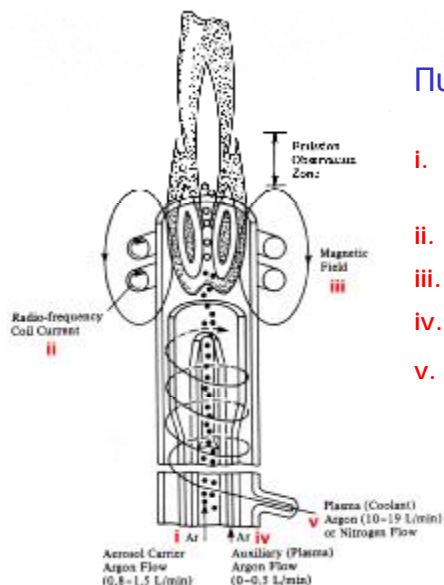
Ποια σωματίδια εκπέμπουν;

Πλάσμα: αερίωδες, ηλεκτρικά αγώγιμο μίγμα κατιόντων και e^-



3

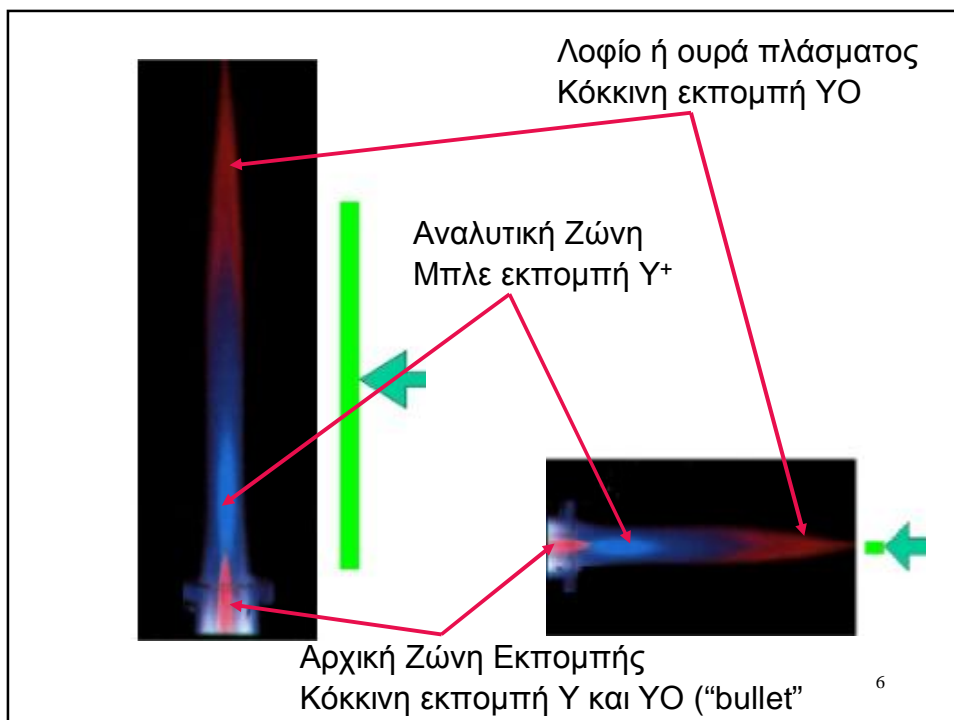
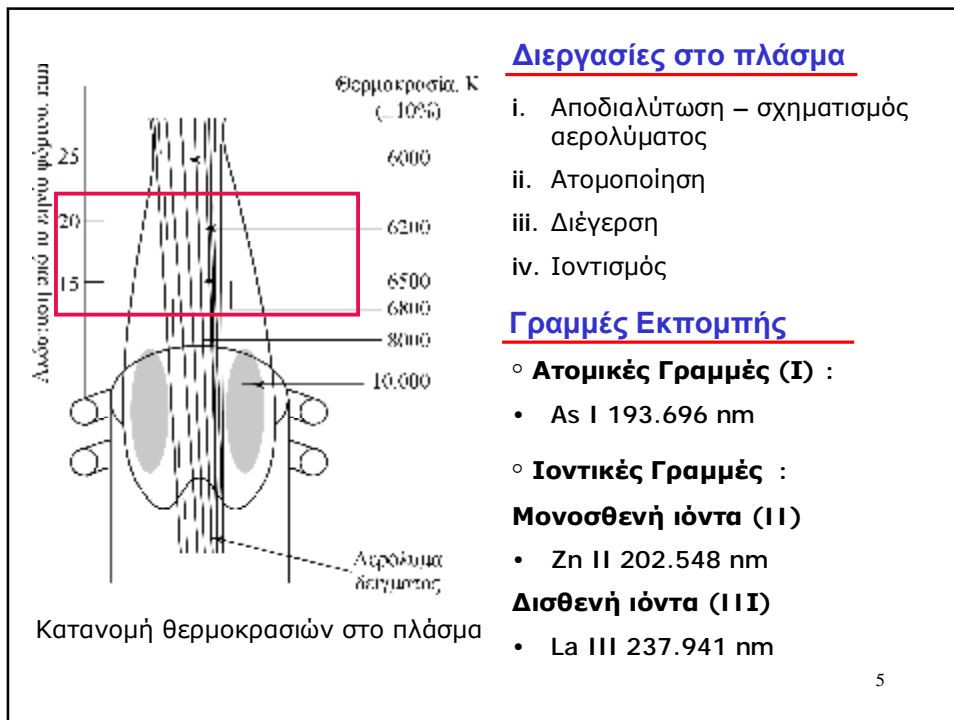
Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Αργού (ICP-AES)



Πυρσός πλάσματος (Plasma torch)

- i. Μεταφορά αερολύματος δείγματος με ρεύμα Ar (αέριο εκνέφωσης)
- ii. Επαγωγικό πηνίο RF (27 ή 40 MHz)
- iii. Μαγνητικό πεδίο
- iv. Βοηθητική ροή Ar (ενδιάμεσο αέριο)
- v. Εφαπτομενική βοηθητική ροή Ar (αέριο πλάσματος ή ψύξης ή εξωτερικό αέριο) – μεγάλης ροής

4

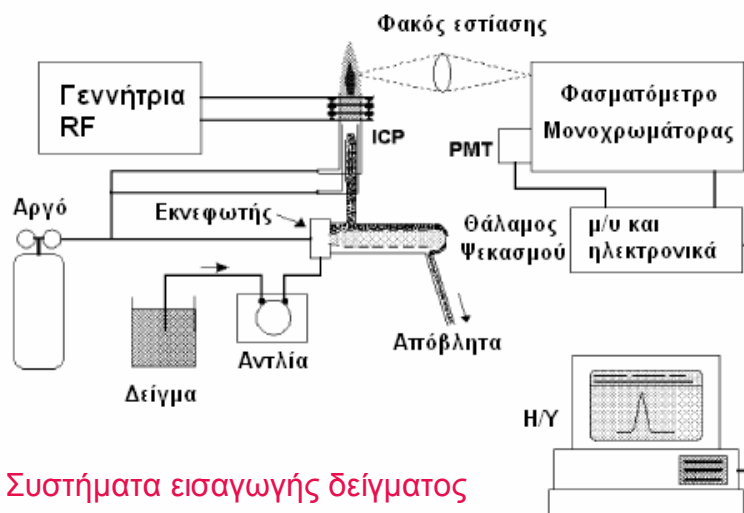


Πλεονεκτήματα Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Αργού

- Οι θερμοκρασίες είναι 2-3 φορές υψηλότερες από τις τεχνικές φλόγας
- Δεν υπάρχουν χημικές παρεμποδίσεις (χημικά αδρανές περιβάλλον)
- Δεν υπάρχουν παρεμποδίσεις ιοντισμού (περίσσεια e⁻ από τον ιοντισμό του Ar)
- Δεν υπάρχει αυτοαπορρόφηση
- Μεγάλες γραμμικές περιοχές

7

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ICP-OES



- Συστήματα εισαγωγής δείγματος
- Φασματόμετρα-Μονοχρωμάτορες

8

Μέθοδοι εισαγωγής δείγματος στην ατομική φασματομετρία

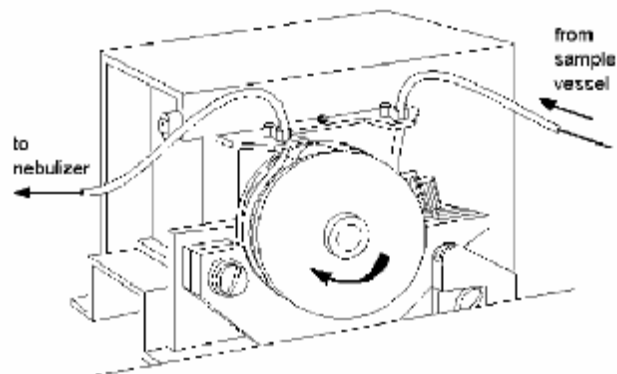
Μέθοδος	Τύπος δείγματος
Πνευματική εκνέφωση	Διάλυμα ή εναιώρημα
Υπερηχητική εκνέφωση	Διάλυμα
Ηλεκτροθερμική εξαέρωση	Στερεό, υγρό, διάλυμα
Παραγωγή υδριδίου	Διάλυμα (λίγα στοιχεία)
Απευθείας εισαγωγή	Στερεό, σκόνη
Θερμική αποσύνθεση με λέιζερ	Στερεό, κράματα
Θερμική αποσύνθεση με τόξο ή σπινθήρα	Αγώγιμο στερεό
Ψεκασμός με εκκένωση λάμπης	Αγώγιμο στερεό

9

Εισαγωγή δείγματος στην ICP-OES

ΠΕΡΙΣΤΑΛΤΙΚΗ ΑΝΤΛΙΑ

- Ροή
- Αριθμός rollers
- Κανάλια
- Σωληνώσεις

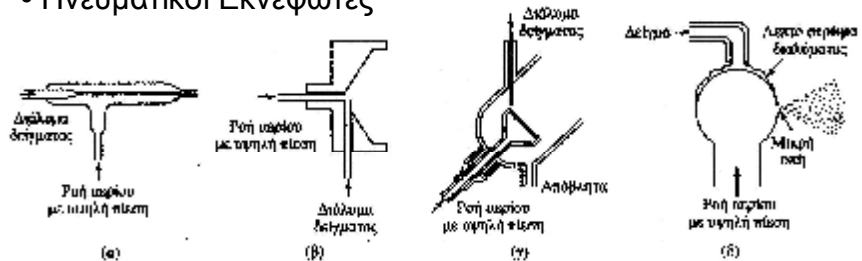


10

Εισαγωγή δείγματος στην ICP-OES

ΕΚΝΕΦΩΤΕΣ

- Πνευματικοί Εκνεφωτές



Διάφοροι τύποι εκνεφωτών: (α) συγκεντρικός σωλήνας, (β) διασταυρούμενη ροή, (γ) κορυφής φίλτρου, (δ) εκνεφωτής Babington.

- Εκνεφωτής υπερήχων
 - Παραγωγή υδριδίων (HG)
 - Ηλεκτροθερμικοί εξαερωτές (ETV)
 - Αποσύνθεση με λέιζερ (laser ablation, LA)
- } Στερεά δείγματα

11

Πνευματικοί Εκνεφωτές

- Concentric glass
- Concentric PFA
- Micro-concentric



- Fixed Cross-Flow
- Adjustable Cross-Flow
- High-Pressure Fixed Cross-Flow (MAK)



- Babington V-Groove (high solids/organics)
- GMK Babington (high solids)
- Lichte (modified)
- Hildebrand dual grid (high solids)
- Ebdon slurry (high solids)
- Cone Spray (high solids)



12

Συγκεντρικός (ομόκεντρος) εκνεφωτής

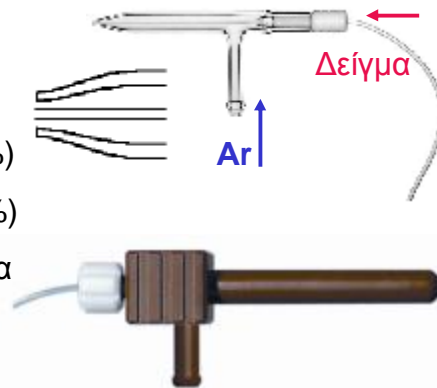
Το δείγμα διέρχεται μέσα από ένα τριχοειδή σωλήνα ο οποίος περιβάλλεται από κάποιον άλλο ευρύτερο σωλήνα ομόκεντρο με τον προηγούμενο (εκνεφωτής Meinhard)

Αργό: Πίεση 20-40 psi, Ροή 0.5-1.0 L/min

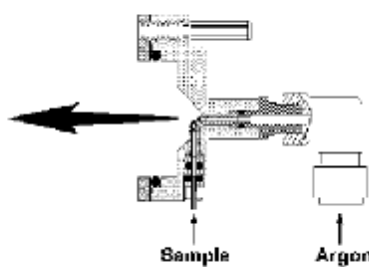
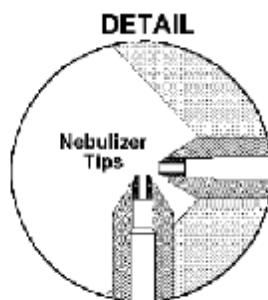
<0,1 (microflow) έως 5 mL/min

Δυνατότητες:

- Χαμηλή αντοχή σε TDS (<5%)
- Υψηλή αντοχή σε TDS (<20%)
- Υψηλή αντοχή σε αιωρούμενα
- Μικρο-ροή
- Αντίσταση σε HF



Διασταυρούμενης ροής - Cross-flow



- Μεγαλύτερη αντοχή σε διαλυτά ή αδιάλυτα στερεά
- Ανθεκτικός
- Μεγαλύτερα σωματίδια
- Χαμηλότερης ευαισθησίας
- Επιλογή για αντοχή σε HF



14

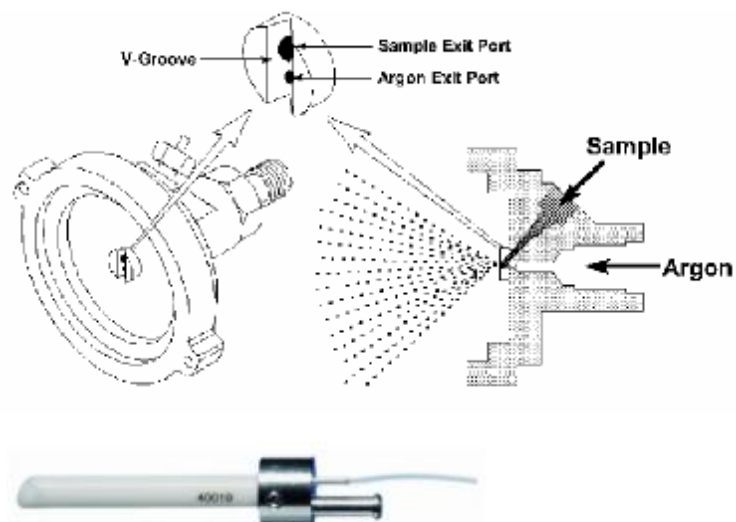
Εκνεφωτής Babington

- Ανήκει στους εκνεφωτές διασταυρούμενης ροής
- Το δείγμα αντλείται πάνω σε μια λεία επιφάνεια που περιέχει ένα διάφραγμα. Το Ar που διέρχεται από το διάφραγμα προκαλεί την εκνέφωση.
- Ιδανικός για μεγάλο ποσοστό διαλυτών ή αιωρούμενων στερεών
- Αντοχή σε HF



15

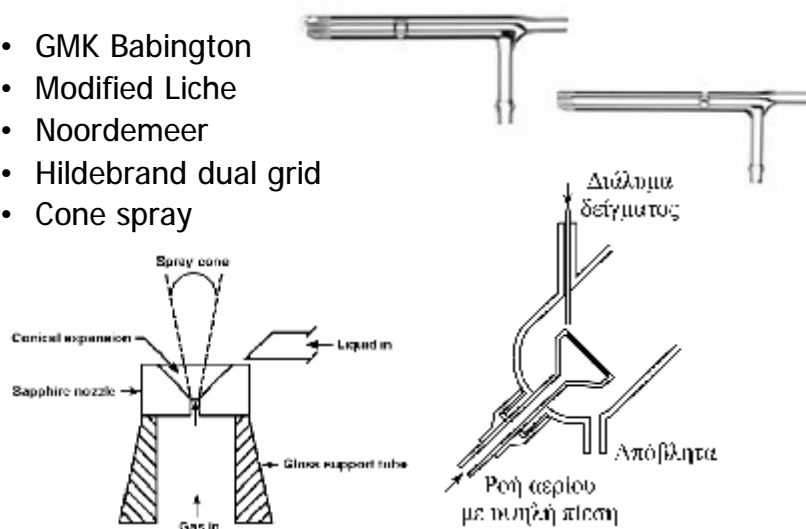
Εκνεφωτής με εγκοπή σε μορφή V V-groove



16

V-groove: παραλλαγές

- GMK Babington
- Modified Liche
- Noordemeer
- Hildebrand dual grid
- Cone spray



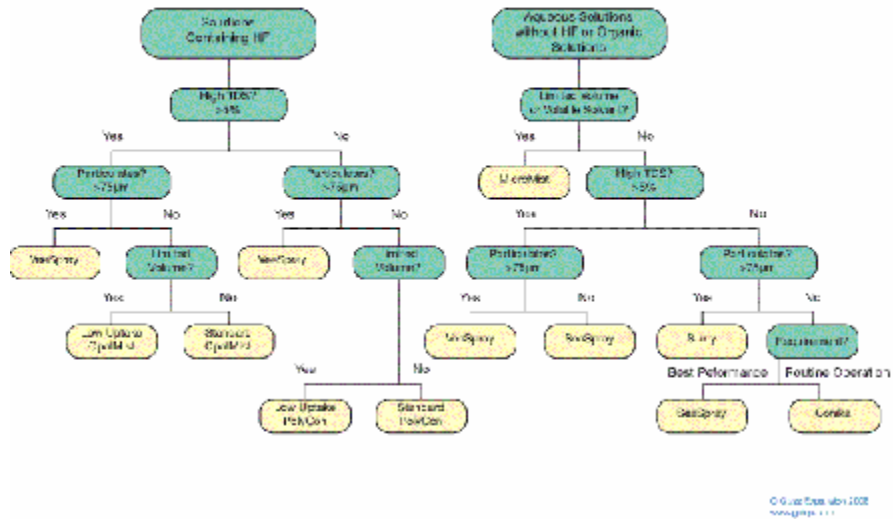
17

Τύπος Εκνεφωτή	Υλικό / Χημική Σταθερότητα	Εφαρμογή	Ευαισθησία
Cross Flow	PVDF fluorinated polymer. Good chemical resistance for most acids and organic solvents.	For use with Scott style spray chambers. High stability. Great high-solids capability.	Moderate sensitivity due to wide range of droplet size.
Babington V-Groove	PEEK. Good chemical resistance for most acids and organic solvents.	For use with Scott style and cyclonic spray chambers. Great high solids capability.	Moderate sensitivity. Original V-Groove design.
Noordemeer V-Groove	Quartz or borosilicate. Good for most acids and organic solvents. Not recommended for HF.	For use with Scott style and cyclonic spray chambers. Great high-solids capability. Same principle as Babington.	Moderate to high sensitivity for a high-solids nebulizer. Better efficiency than a Babington V-Groove.
Modified Lichte	Quartz or borosilicate. Good for most acids and organic solvents. Not recommended for HF.	For use with Modified Lichte spray chamber. Unique patented design. Great high solids capability.	Great sensitivity. Patented design with impingement bead to further atomize aerosol resulting in uniform droplet size.
Glass Concentric	Quartz or borosilicate. Good for most acids and organic solvents. Not recommended for HF.	For use with Scott style and cyclonic spray chambers. Not recommended for high-solids applications.	Great sensitivity due to uniform droplet size inherent in the concentric design.

18

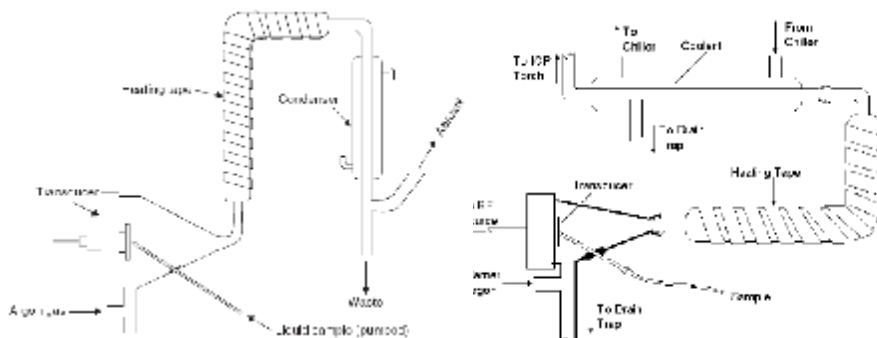


GLASS EXPANSION NEBULIZER SELECTION



Εκνεφωτής υπερήχων – Ultrasonic nebulizer

Το υγρό δείγμα περνάει πάνω από την επιφάνεια ενός πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου, ο οποίος πάλλεται σε υψηλή συχνότητα (~1 MHz), και εκνεφούται σε μικρά σταγονίδια. Ο εκνεφωτής αυτός περιλαμβάνει μια πηγή θερμότητας και ένα ψυκτήρα για την απομάκρυνση των ατμών του διαλύτη.



Θάλαμος Ψεκασμού (Spray chamber)

Ο ρόλος του:

- Η αποφυγή εισαγωγής μεγάλων σταγονιδίων στο πλάσμα που έχει ως αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του
- Να μειώσει σταδιακά το μέγεθος των σταγονιδίων ώστε να φτάσουν στο πλάσμα σταγονίδια με μέγεθος $<5\mu\text{m}$ (συνήθως $<10\mu\text{m}$)
- Η μείωση των παλμών από την περισταλτική αντλία

Υλικό : Γυαλί ή πολυμερές (αντοχή σε HF)

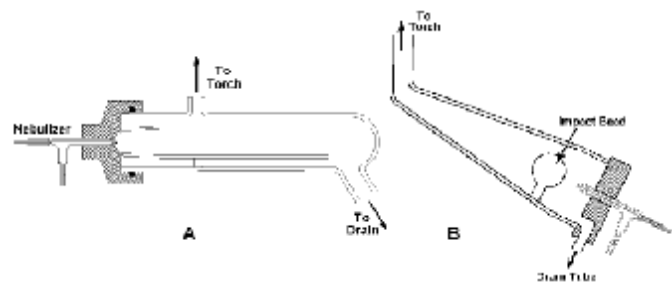
Ø Τύπου Scott: Μονής (single pass) και διπλής κατεύθυνσης (Double pass)

Ø Cyclonic

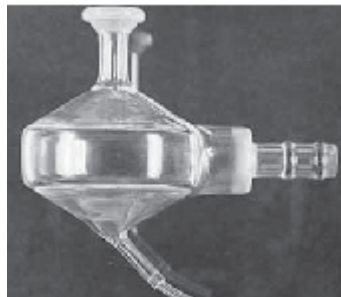
21

Θάλαμος Ψεκασμού (Spray chamber)

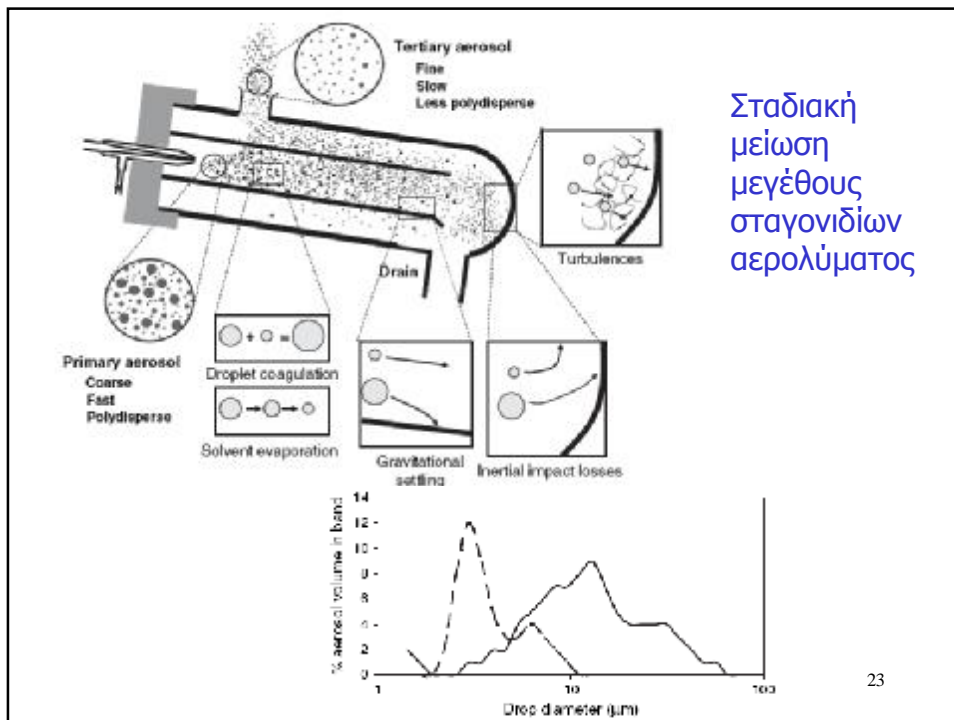
Τύπου Scott



Cyclonic



22



Πλεονεκτήματα και περιορισμοί των θαλάμων εκνέφωσης

Πλεονεκτήματα	Περιορισμοί
Double pass Scott type Αποτελεσματική απομάκρυνση μεγάλων σταγονιδίων	Ξεπερασμένος σχεδιασμός, με μεγάλο νεκρό όγκο Ο έλεγχος θερμοκρασίας δεν είναι αποτελεσματικός Το μεγαλύτερο μέρος του αερολύματος χάνεται Ισχυρά φαινόμενα μνήμης Μεγάλοι χρόνοι έκπλυσης Η επιτυχία λειτουργίας εξαρτάται από τη διάταξη του (κάθετος ή οριζόντιος)

24

Πλεονεκτήματα και περιορισμοί των θαλάμων εκνέφωσης - 2

Πλεονεκτήματα	Περιορισμοί
<p>Single pass Scott type Λιγότερα φαινόμενα μνήμης Υψηλή ευαισθησία Συνδυάζεται και με διάταξη impact bead</p>	<p>«Φτωχή» επιλογή σωματιδίων αερολύματος, «χονδρά» σωματίδια Χρειάζεται ένα ανθεκτικό πλάσμα (υψηλή rf ισχύ)</p>

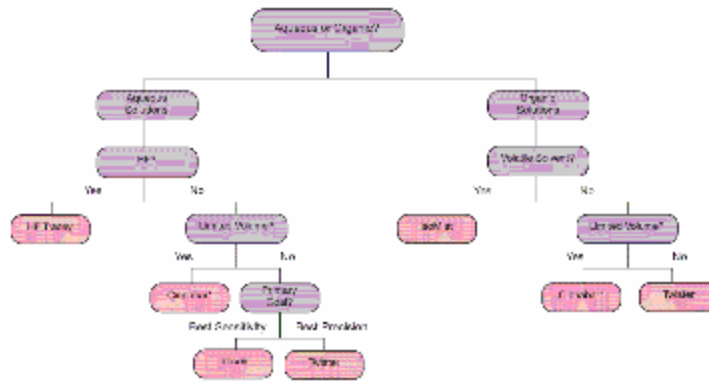
25

Πλεονεκτήματα και περιορισμοί των θαλάμων εκνέφωσης - 3

Πλεονεκτήματα	Περιορισμοί
<p>Cyclonic Χάνεται ένα μικρό μέρος του αερολύματος, υψηλότερη ευαισθησία, χαμηλότερα LODs Αποτελεσματική μείωση των μεγάλων σταγονιδίων (>20μm) Αποτελεσματικός έλεγχος θερμοκρασίας Ποικιλία σχεδιασμών και όγκων Μικρός νεκρός όγκος, μικροί χρόνοι έκπλυσης, ελάχιστα φαινόμενα μνήμης</p>	<p>Πολύ σημαντική επίδραση στα αποτελέσματα έχει η θέση του ρύγχους του εκνεφωτή Το σήμα μπορεί να έχει περισσότερο θόρυβο από τους άλλους θαλάμους εκνέφωσης</p>

26

 **GLASS EXPANSION SPRAY CHAMBER SELECTION**



*The Glasser Spray Chambers also provide a linear output

© 2011 Precision TSP
www.tsp.com

27

Glass Expansion:

<http://www.geicp.com/>

Elements:

<http://icpsupplies.com/index.php>

Precision Glassblowing:

<http://www.precisionglassblowing.com/>

Elemental Scientific:

<http://www.icpms.com/products/nebulizers.asp>

Meinhard Glass Products:

<http://www.meinhard.com/portals/0/docs/nebulizers.html>

Bergener Research:

<http://burgenerresearch.com/>

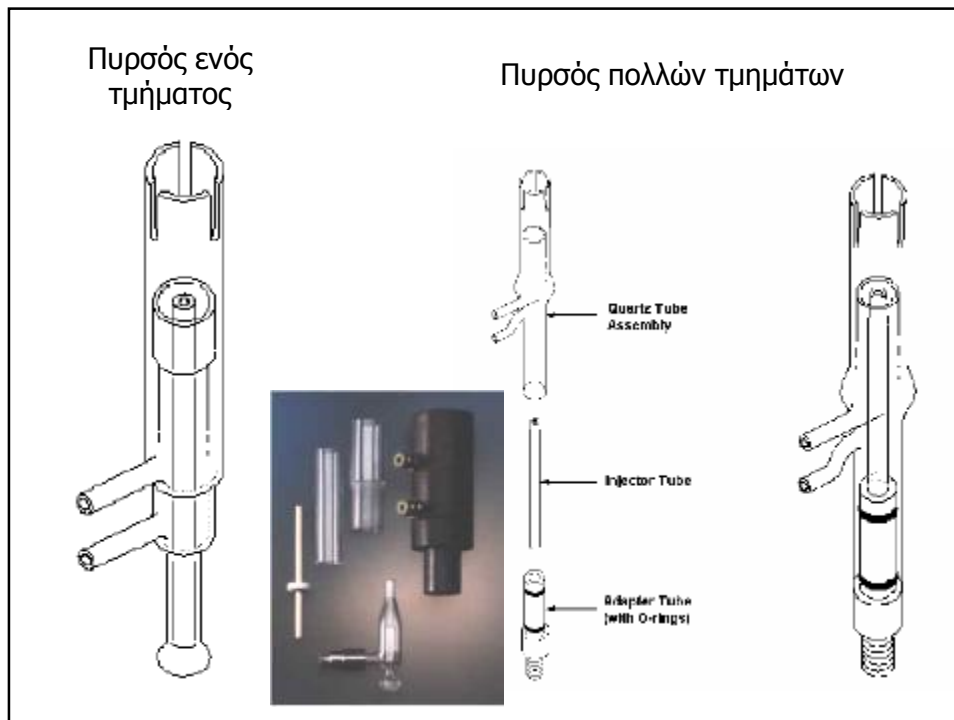
EPOND:

<http://www.spray-chamber.com/>

CPI:

<http://www.cpiinternational.com/default.aspx>

28



Γεννήτριες ραδιοσυχνότητας

- Διάταξη ταλαντωτών που δημιουργούν εναλλασσόμενο ρεύμα σε μια συγκεκριμένη συχνότητα
- Συχνότητες: 27,12 ή 40,68 MHz. Ισχύς: 0,5 – 2 KW
- Η συχνότητα 40,68 MHz δίνει πλάσμα με μεγαλύτερη σταθερότητα (ιδιαίτερα παρουσία οργανικών διαλυτών), μεγαλύτερη γραμμική περιοχή, λιγότερη παράσιτη ακτινοβολία και λιγότερες παρεμποδίσεις
- Γεννήτριες ελεύθερης διαδρομής: 40 ± 2 MHz
- Γεννήτριες ελεγχόμενες από κρυστάλλους: 13,56 → 27,12 → 40,68 MHz
- Χάλκινο σπείραμα: το μέγεθος του καθορίζει και το μέγεθος του πλάσματος - ψύχεται

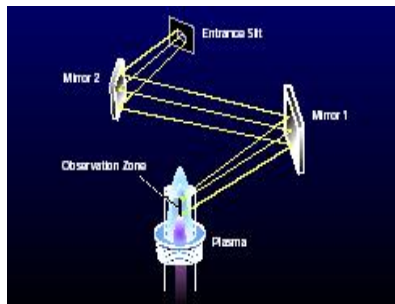
30

Διεύθυνση παρατήρησης πλάσματος

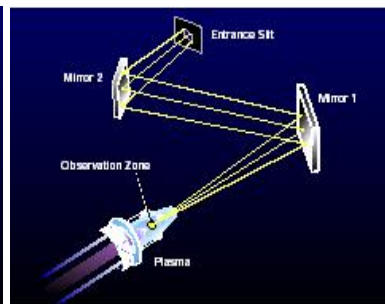
Δύο τύποι οργάνων:

- Ακτινικής παρατήρησης (radial view): Η ανίχνευση γίνεται σε διεύθυνση κάθετη με τον κεντρικό άξονα του πλάσματος
- Αξονικής παρατήρησης (axial view): Η ανίχνευση γίνεται σε διεύθυνση παράλληλη με τον κεντρικό άξονα του πλάσματος

Radial-View

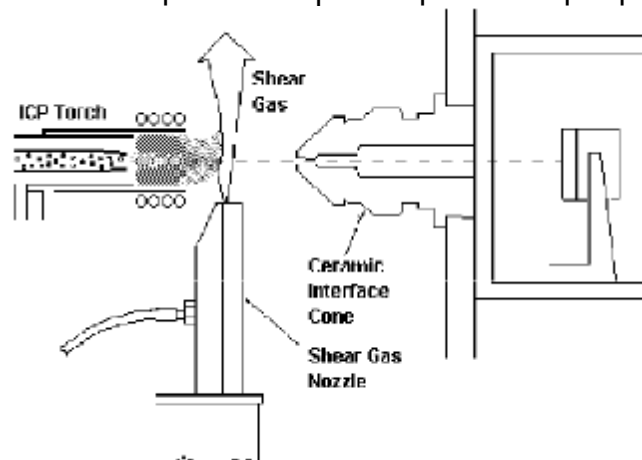


Axial-View



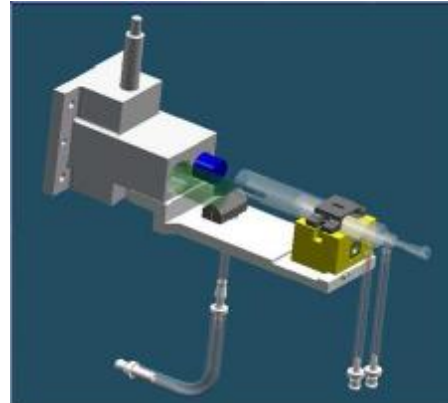
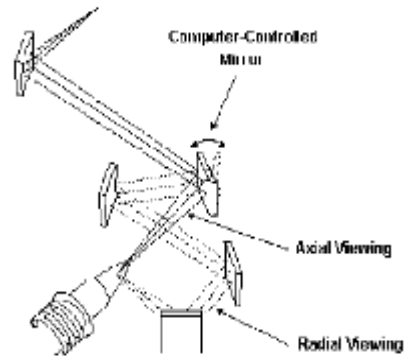
Διεύθυνση παρατήρησης πλάσματος

Στην αξονική παρατήρηση υπάρχει ροή αργού (shear gas, **αέριο διάτμησης**) ώστε να «κόβει» την ουρά του πλάσματος και να προστατεύεται το φασματόμετρο από τη θερμική ακτινοβολία και να μειώνεται η ακτινοβολία υποβάθρου.

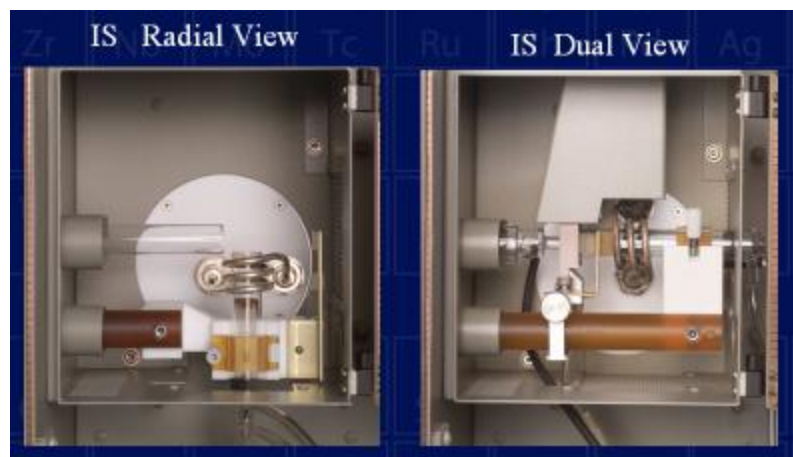


32

Όργανα διπλής παρατήρησης Dual View



33



34

Χαρακτηριστικά ακτινικής παρατήρησης (radial view)

- Δυνατότητα συλλογής δεδομένων από όλη την αναλυτική περιοχή
- Μεγαλύτερη δυναμική περιοχή
- Μεγαλύτερη ανοχή σε διαλυτά στερεά
- Αυξημένος χρόνος ζωής πυρσού – λιγότερη συντήρηση
- Λιγότερες παρεμποδίσεις – μικρότερη επίδραση μήτρας, ειδικά σε οργανικά δείγματα – Λιγότερη παράσιτη ακτινοβολία
- Μικρότερη κατανάλωση αργού
- Τυπικά LODs για ICP-OES

35

Χαρακτηριστικά αξονικής παρατήρησης (axial view)

- Χαμηλότερα LODs
- Μειωμένος χρόνος ζωής πυρσού
- Μειωμένη αντοχή σε υψηλότερα διαλυτά στερεά
- Ισχυρές παρεμποδίσεις σε δείγματα με πολύπλοκη μήτρα – ειδικά παρουσία στοιχείων που ιοντίζονται εύκολα (EIEs: Ca, Mg, Na, K)

36

Χαρακτηριστικά διπλής παρατήρησης (dual viewing)

- Τα χαμηλότερα LODs για ICP-OES
- Η μεγαλύτερη δυναμική περιοχή (αφού επεκτείνεται προς χαμηλότερες C)
- Ανοχή σε διαλυτά στερεά όπως η αξονική παρατήρηση
- Μειωμένος χρόνος ζωής πυρσού
- Σημαντικές επιδράσεις μήτρας - παρεμποδίσεις

37

LODs :
Axial –
Radial

#	Element	λ (nm)	Prodigy AP IDL (ppb)	Prodigy RP IDL (ppb)
1	Ag	329.068	0.34	1.0
	Al	309.215	0.2	1.2
	As	189.042	1.5	8.0
		193.696	1.5	
	Au	212.785	3	5
	B	248.677	0.13	0.5
	Ba	493.409	0.02	0.07
		455.403	0.03	0.1
	Be	313.042	0.0166	0.06
	Bi	223.061	1	2.5
	Br	151.065		10
10	C	193.090	150	300
	Ca	317.963	0.008	0.05
	Cd	228.502	0.02	0.1
	Ce	413.300	1	2.5
	Cl	134.724		20
	Co	228.616	0.15	5
	Cr	267.716	0.11	1
	Cs	894.347	2	200
	Cu	324.754	0.13	0.7
	Dy	340.700	1	2
20	Er	337.271	1	4
	Eu	381.967	0.5	2
	Fe	258.940	0.019	0.2

38

Φασματομέτρα ICP-OES

Επιθυμητές ιδιότητες φασματομέτρου εκπομπής με ICP:

1. Υψηλή **διακριτική ικανότητα** ($\Delta\lambda < 0,010\text{nm}$ ή $\lambda/\Delta\lambda > 100000$)
2. Ταχεία συλλογή και επεξεργασία δεδομένων
3. Χαμηλή παράσιτη ακτινοβολία
4. Μεγάλη δυναμική περιοχή
5. Ακριβής και επαναλήψιμη αναγνώριση και επιλογή λ
6. Επαναλήψιμες μετρήσεις ($< 1\%$ RSD σε $C=500 \times \text{LOD}$)
7. Υψηλή σταθερότητα
8. Εύκολη διόρθωση υποβάθρου
9. Έλεγχος με εύχρηστο λογισμικό

39

Φασματομέτρα ICP-OES με υψηλή διακριτική ικανότητα από 167 nm (Al) έως 825 nm (Cs)

1. Φράγματα με πολλές χαραγές ανά mm
2. Μικρές σχισμές εισόδου και εξόδου
3. Μεγάλη εστιακό μήκος
4. Υψηλή τάξη διασποράς

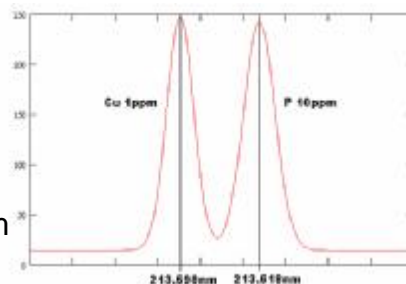
Δοκιμές κατά την αγορά:

Διαχωρισμός των γραμμών

Cu και P στα 213,6 nm: 20pm

Cd και As στα 228,8 nm: 10pm

TI Doublet 190,86 nm: 8pm



40

Φασματόμετρα ICP-OES

Τύποι οργάνων:

- Όργανα αλληλουχίας ή διαδοχικής σάρωσης (**sequential ICP**) με συνεχή ή αλματική σάρωση.
- Παράλληλα πολυδιαυλικά όργανα (**simultaneous ICP**)
- Όργανα μετασχηματισμού Fourier

Οπτικά συστήματα σε φασματόμετρα ICP-OES:

- Μονοχρωμάτορας
 - Συμβατικά φράγματα
 - κλιμακωτά φράγματα τύπου Echelle
- Πολυχρωμάτορας

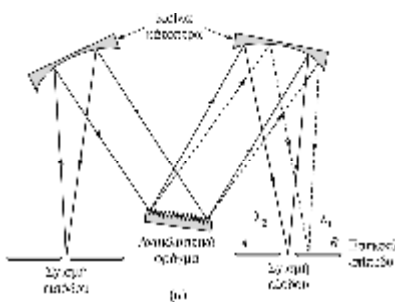
Ανιχνευτές:

- Φωτοπολλαπλασιαστές (PMTs)
- Ανιχνευτές στερεάς κατάστασης (SSDs: CTD)

41

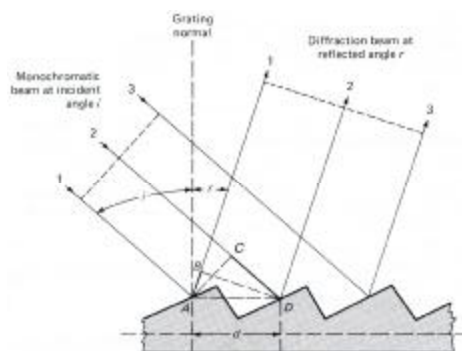
Διαδοχικά Φασματόμετρα

Μονοχρωμάτορας συμβατικού φράγματος περίθλασης



Διάταξη

Czerny – Turner
(σπανίως Ebert)



- ∅ Φασματική καθαρότητα
- ∅ Αντίστροφη γραμμική διασπορά, D^{-1} (nm/mm)
- ∅ Διακριτική ισχύς $R = (\lambda/\Delta\lambda) = nN$ (N:χαραγές/mm)

42

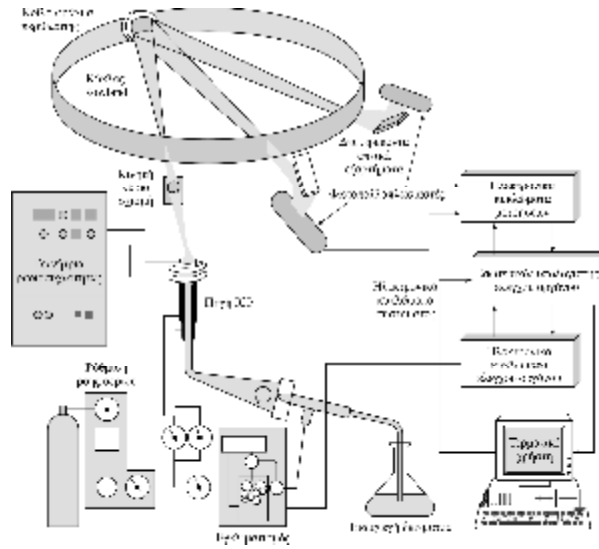
Πολυδιαυλικά φασματόμετρα ICP-OES

Πολυχρωμάτορας τύπου Paschen-Runge με τις σχισμές, το(α) φράγμα(τα) και τους ανιχνευτές να βρίσκονται στον κύκλο του Rowland:

125 – 460 nm

460 – 780 nm

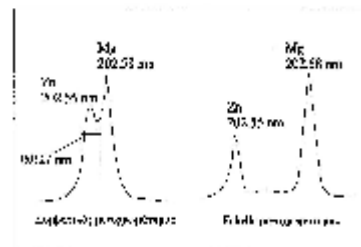
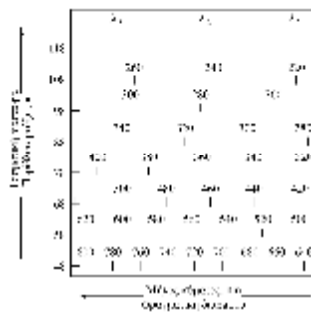
Περιορισμός στην επιλογή στοιχείων



43

Πολυδιαυλικά φασματόμετρα ICP-OES

Μονοχρωμάτορες echelle:

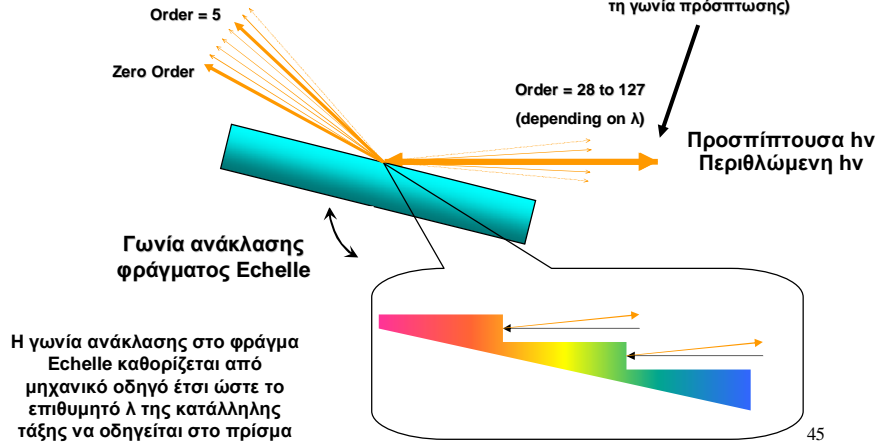


44

Περίθλαση από φράγμα Echelle

Επειδή το φράγμα echelle χρησιμοποιείται με πολύ μεγάλες τάξεις, τα μήκη κύματος σε μια τάξη διασπείρονται σημαντικά

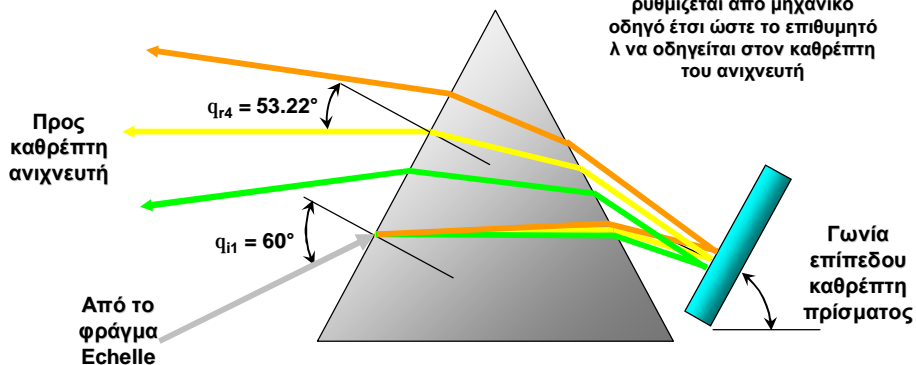
Η μέγιστη διασπορά επιτυγχάνεται σε μεγάλες τάξεις περιθλασης (εκεί όπου η γωνία ανάκλασης ταυτίζεται με τη γωνία πρόσπτωσης)

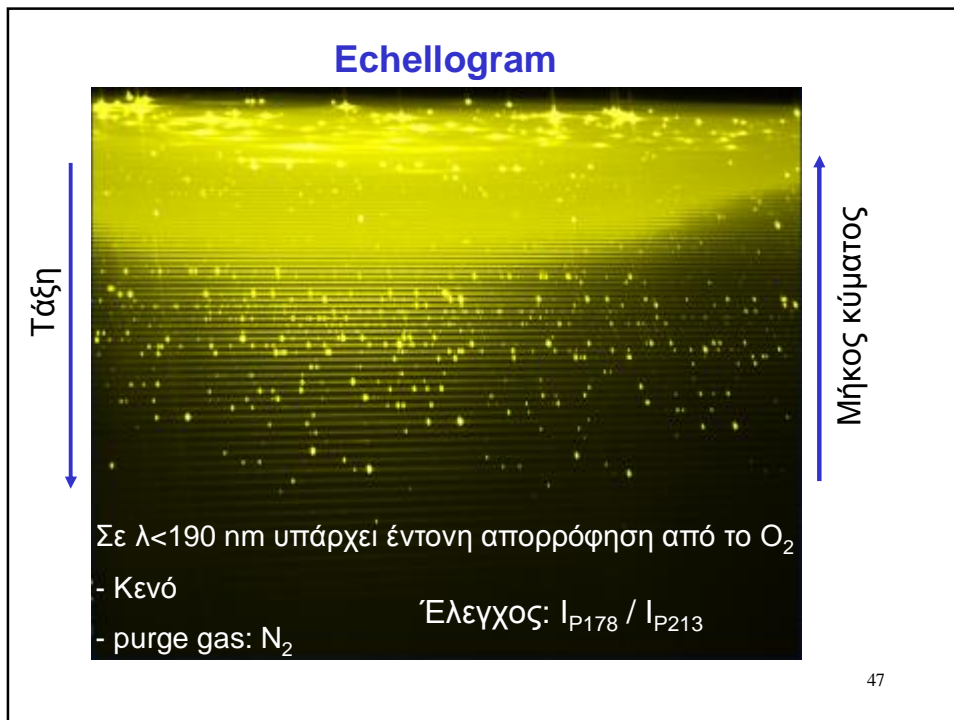


Διασπορά λ από το πρίσμα

Η διασπορά του λ στο πρίσμα είναι σημαντικά χαμηλότερη από ότι στο φράγμα Echelle
Χρησιμοποιείται μόνο για να αποφευχθούν επικαλύψεις

Η γωνία του επίπεδου καθρέπτη του πρίσματος ρυθμίζεται από μηχανικό οδηγό έτσι ώστε το επιθυμητό λ να οδηγείται στον καθρέπτη του ανιχνευτή





Ανιχνευτές

ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΣΤΕΡΕΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Ανιχνευτές μεταφοράς φορτίου (CTD):
 Ημιαγωγοί οι οποίοι αποτελούνται από σειρές (arrays) μεταλλακτών ή εικονοστοιχείων (pixels) σε δισδιάστατη ψηφίδα, οι οποίοι συσσωρεύουν φορτίο όταν εκτίθενται σε προσπίπτουσα ακτινοβολία.
 Κατά τη λειτουργία τους, πρώτα εκτίθενται σε ακτινοβολία και μετά «καταχωρούν» την εγγραφή ("read"). Κατά τη διάρκεια της εγγραφής συνήθως ο ανιχνευτής δεν εκτίθεται σε φως. Βρίσκονται πάντα υπό ψύξη ($< 0^\circ C$).
 Έχουν μεγαλύτερη κβαντική απόδοση από τους PMTs και εξαιρετικά χαμηλό θόρυβο

Δύο τύπους:

- Μεταλλάκτης έκχυσης φορτίου (CID)
- Μεταλλάκτης σύζευξης φορτίου (CCD)

48

Ανιχνευτές

ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΣΤΕΡΕΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Μεταλλάκτης έκχυσης φορτίου (CID) [*n*-Si]

Το φορτίο («οπές»: “+”) συλλέγεται σε κάθε ριxel, κάτω από αυτό, σε φρέαρ δυναμικού, σταδιακά, χωρίς να χαθεί το ήδη συσσωρευμένο φορτίο (υψηλή χωρητικότητα φορτίου). Αυτή η διαδικασία ονομάζεται *λειτουργία μη καταστροφικής ανάγνωσης*.

Μεγάλο πλεονέκτημα των CID έναντι των CCD είναι ότι μπορούν να γίνονται διαδοχικές μετρήσεις χωρίς να διακόπτεται η διαδικασία της ολοκλήρωσης.

Δεν υπάρχει κορεσμός και «υπερχειλίση» (blooming)

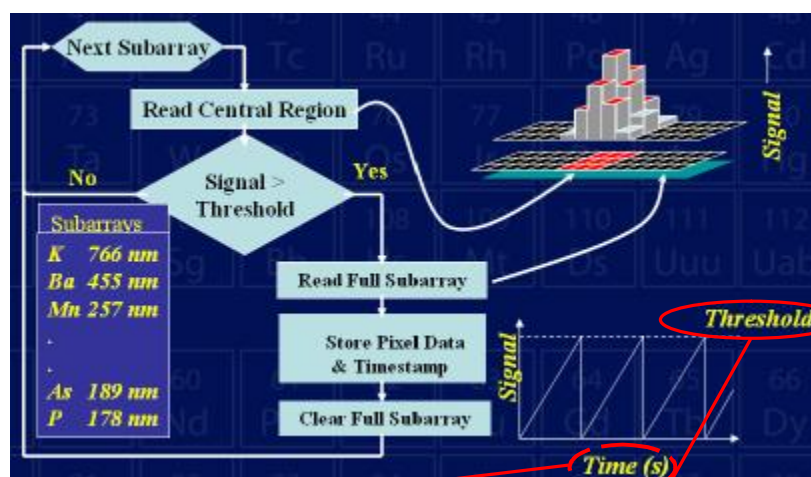
Γίνεται ταυτόχρονα μέτρηση γειτονικών γραμμών με υψηλή ένταση και με χαμηλή ένταση χωρίς διαστοιχειακή παρεμπόδιση

Μεγάλη γραμμική περιοχή (10^7) και καλύτερο S/N και LODs

Μείωση του readout θορύβου λόγω άθροισης των σημάτων

49

CID

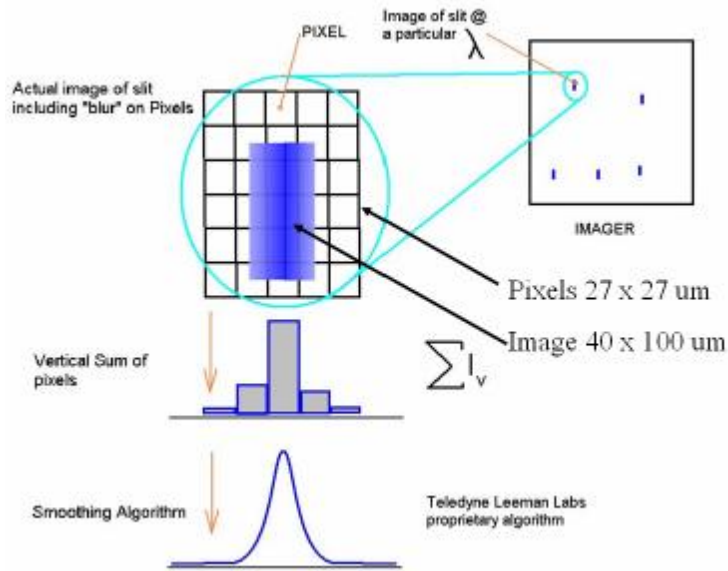


Κάθε λ μετρείται στον ίδιο t
Ιδανικό για IS και σωστή
αφαίρεση υποβάθρου

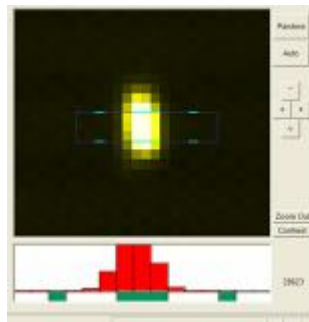
80% της χωρητικότητας φορτίου του pixel

50

CID



51

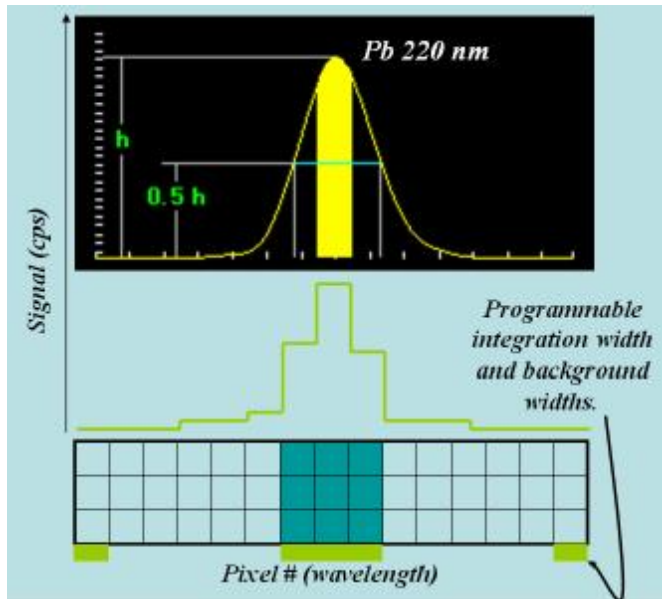


Ο χρήστης ορίζει ποια pixel θα καταχωρηθούν

Επίσης ορίζει τα pixel στα οποία θα μετρηθεί το υπόβαθρο



52



Ιδανικά το δραστικό εύρος του λ (σχισμή εισόδου) συμπίπτει με τα κεντρικά 9 pixel του subarray

Βαθμονόμηση του CID με λυχνία Hg (253,65 nm) ή πρότυπα διαλύματα

53

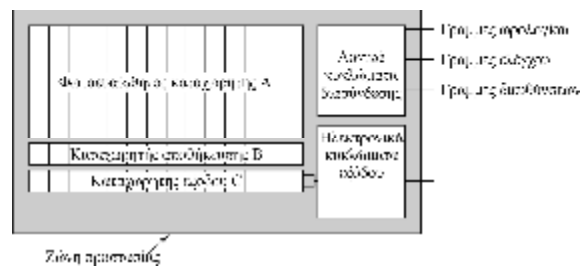
Ανιχνευτές

ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΣΤΕΡΕΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Μεταλλάκτης σύζευξης φορτίου (CCD) [p -Si]

Ο CCD είναι κατασκευασμένος σε σειρές από φωτοευαίσθητα pixel. Συλλέγει φορτίο (e^-) για κάποιο χρόνο (το οποίο ορίζεται από τον χρήστη) σε όλη τη σειρά και στη συνέχεια το φορτίο «ολισθαίνει» προς τον καταχωρητή αποθήκευσης, μεταφέρεται στον ενισχυτή και στη μονάδα ανάγνωσης. Έτσι πραγματοποιείται σάρωση από σειρά σε σειρά σε 3 στάδια.

Η διαδικασία ανάγνωσης εξουδετερώνει τα συσσωρευθέντα φορτία.



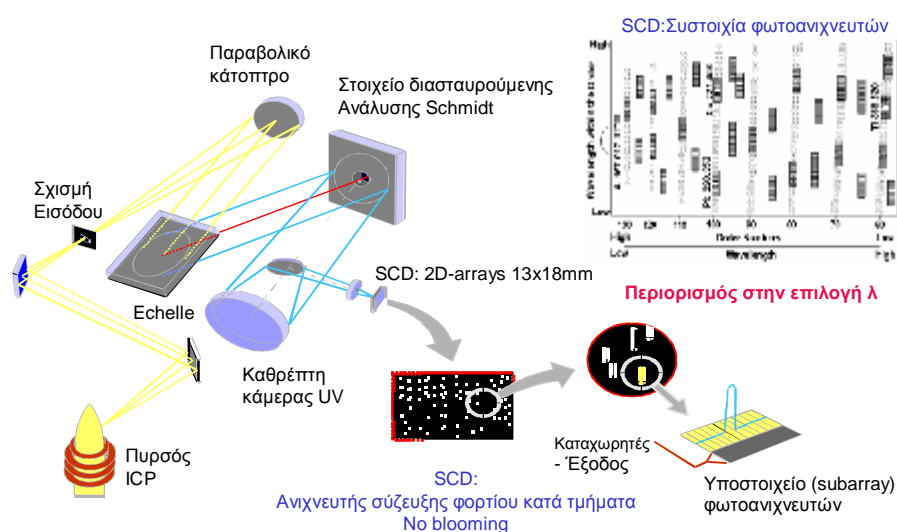
54

CCD

- ü Υψηλή ευαισθησία σε χαμηλής έντασης λ
- ü Καταστροφικός χαρακτήρας ανάγνωσης
- ü Υψηλές συγκεντρώσεις στοιχείων, που εκπέμπουν μεγάλη ποσότητα ακτινοβολίας σε συγκεκριμένο λ, προκαλούν κορεσμό και υπερχείλιση φορτίου (blooming) των pixels, μεταφορά φορτίου σε γειτονικά pixel → φασματικές παρεμποδίσεις
- ü Αργή μέτρηση, περιορισμός δυναμικής περιοχής και S/N
- ∅∅ Ανιχνευτής σύζευξης φορτίου κατά τμήματα (SCD)

55

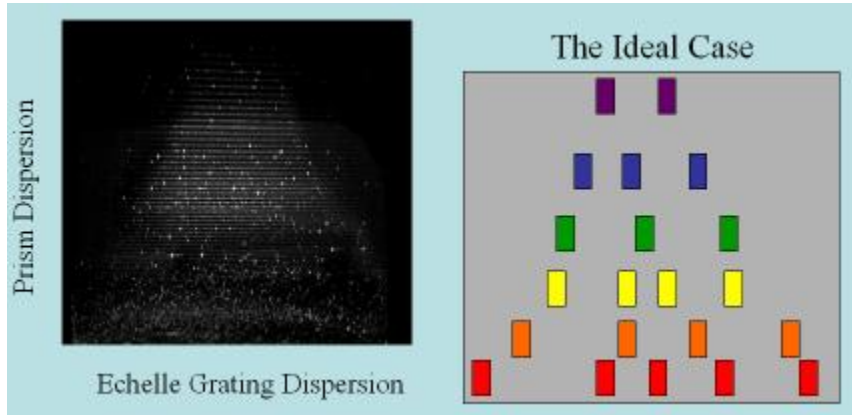
Πολυδιαυλικό φασματόμετρο echelle με ανιχνευτή CCD κατά τμήματα



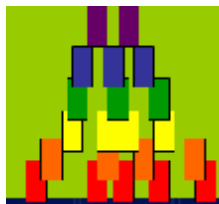
Ανιχνευτές

ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΣΤΕΡΕΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Οι ανιχνευτές μεταφοράς φορτίου καταγράφουν μεγάλη περιοχή του φάσματος παίρνοντας μια ηλεκτρονική «φωτογραφία». Σημαντικό είναι να «χωρέσουν» όλη τη διασπορά κυμάτων του Echelle στον ανιχνευτή:

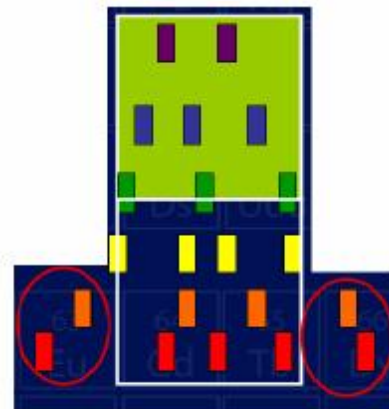


Σχεδιασμός CIDs



Μικρό CID, χαμηλή διασπορά

- Οριακή διακριτική ικανότητα
- Αλληλοεπικαλύψεις
- Φασματικές παρεμποδίσεις
- Ικανοποιητική κάλυψη λ

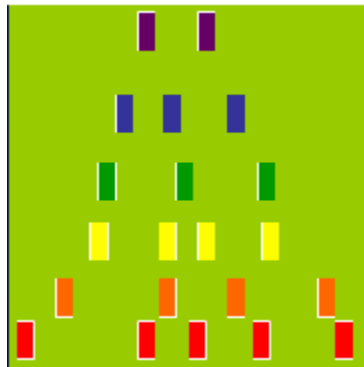


Μικρό CID, υψηλή διασπορά

- Καλύτερη διακριτική ικανότητα
- Περιορισμό στην κάλυψη λ
- Ανάγνωση UV – Vis σε 2 στάδια

Σχεδιασμός CIDs

Mega-Pixel
L-PAD



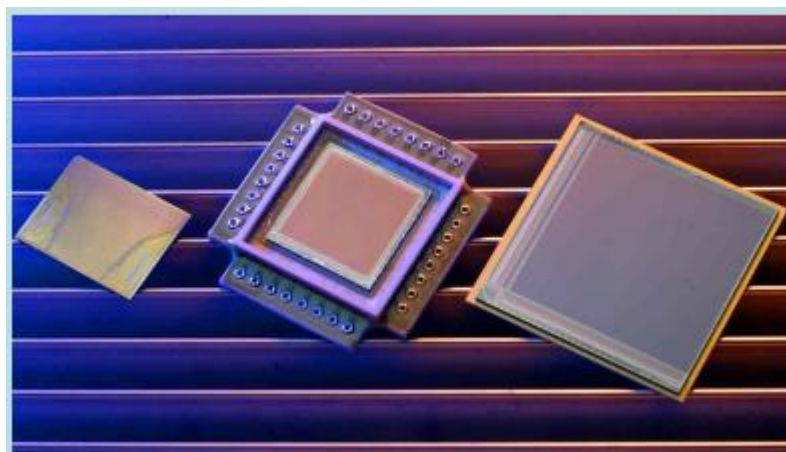
10^6 pixels

Μεγάλο CID, υψηλή διασπορά

- Καλή διασπορά μεταξύ τάξεων
- Εξαιρετική διακριτική ικανότητα
- Πλήρης κάλυψη λ (165 – 1100nm)

59

ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΣΤΕΡΕΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ



60

Αφαίρεση φάσματος

SRM 2410 Lead



Pure Lead



Απομάκρυνση της εκπομπής της μήτρας



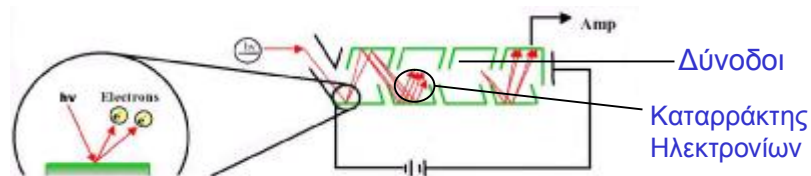
61

Ανιχνευτές

ΦΩΤΟΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΑΣΤΗΣ

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (Einstein, 1905):

Εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια μετάλλων, όταν ακτινοβοληθούν με υπεριώδη ακτινοβολία



- Υψηλή ευαισθησία
- Μεγάλη ταχύτητα απόκρισης
- Μέτρηση ην χαμηλής ισχύος (φωτοστεγανό διαμέρισμα)



Σύγκριση Ανιχνευτών CIDs – SCD - PMTs

Εξαρτάται από τις εφαρμογές του ICP-OES

Καταγραφή Απαιτήσεων:

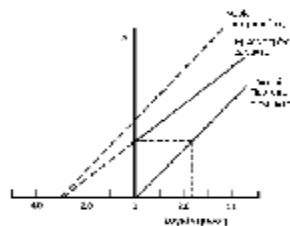
1. Ποικιλία διαθέσιμων λ
2. Δυναμική περιοχή
3. Χρόνος ανάλυσης
4. Κόστος αγοράς
5. Ευκολία χειρισμού

63

Φασματομετρία Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Αργού ICP – OES

a

...στην πράξη...



Νικ. Σ. Θωμαΐδης
Εργ. Αναλυτικής Χημείας
Τμ. Χημείας, Παν. Αθηνών

64

Επισκόπηση ύλης

- Εισαγωγή στην Ατομική Φασματομετρία
- ICP-OES – Θεωρητικές Αρχές:
 - Αρχή λειτουργίας
 - Οργανολογία
- ICP-OES στην πράξη:
 - Παρεμποδίσεις
 - Έλεγχος καταλληλότητας συστήματος
 - Συντήρηση
 - Ποσοτική Ανάλυση – Ανάπτυξη Μεθόδων - Επικύρωση

65

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ ICP-OES

- Θ Επιλογή μήκους κύματος (φασματικές επικαλύψεις – περιοχή συγκεντρώσεων αναλύτη στο δείγμα, ιοντική ή ατομική εκπομπή)
- Θ Έλεγχος/Βαθμονόμηση μήκους κύματος με πρότυπα διαλύματα (ή λυχνία Hg) και δείγματα (πχ Cd 228.802 nm)
- Θ Έλεγχος καταλληλότητας οργάνου
- Θ Βαθμονόμηση οργάνου (μεγάλη γραμμική περιοχή: 6 τάξεις). Αποκλίσεις μόνο αν δεν γίνεται σωστή διόρθωση υποβάθρου
 - Δυνατότητα χρήσης εσωτερικού προτύπου
- Περιοδική αναβαθμονόμηση για έλεγχο ολίσθησης, ρουτίνες εσωτερικού ελέγχου ποιότητας

Βελτιστοποίηση συνθηκών λειτουργίας: εκνεφωτής, ροή Ar στον εκνεφωτή και στον πυρσό, ισχύς RF, τύπος και ύψος παρατήρησης.

66

Επιλογή μήκους κύματος

Λαμβάνονται υπόψη οι παρακάτω παράγοντες:

- Δυνατότητες οπτικού συστήματος και ανιχνευτή. Τα περισσότερα όργανα: λ 160 - 900 nm
- Τα επίπεδα της συγκέντρωσης του στοιχείου στα δείγματα. Όταν η συγκέντρωση είναι υψηλή επιλέγουμε γραμμή χαμηλής ευαισθησίας. Αν μπορούμε αποφεύγουμε την αραιώση, όταν άλλα στοιχεία που θέλουμε να μετρήσουμε είναι σε χαμηλές συγκεντρώσεις.
- Τα πιο κοινά μέταλλα: 190 – 600 nm
- Τα Cs, K, Li, Rb σε $\lambda > 600$ nm
- Τα αμέταλλα Br, I, Cl, C, N, P, O, S σε λ 120-190 nm

<http://www.ivstandards.com/extras/pertable/>

67

Επιλογή μήκους κύματος - Παρεμπλοδισεις

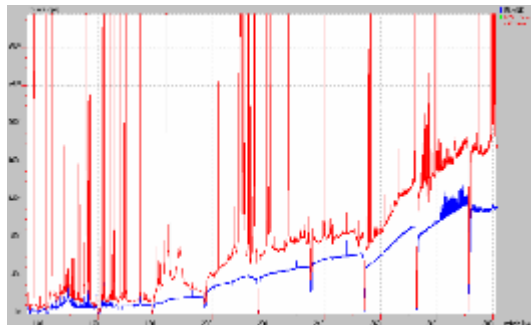
Λαμβάνεται υπόψη και:

- Η παρουσία άλλων στοιχείων στο δείγμα

∅ Φασματικές Παρεμπλοδισεις:

Προκύπτουν επειδή υπάρχουν πολλές γραμμές εκπομπής στο ICP

(Li:30, Ca:662, Cr:2277, Fe:4757, Ce:5755)



68

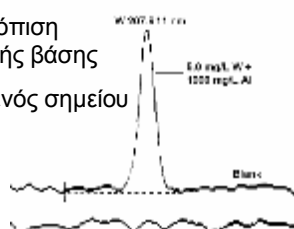
Φασματικές Παρεμποδίσεις

- ✓ Άμεση επικάλυψη φασματικών γραμμών. Διορθώνεται μόνο με λογισμικό διαστοιχειακών παρεμποδίσεων με χρήση χημειομετρίας (IECs)
- ✓ Επικάλυψη φασματικής γραμμής από διευρυμένη πλευρική κορυφή (wing). Διορθώνεται με καθορισμό δύο σημείων διόρθωσης υποβάθρου εκατέρωθεν της κορυφής.
- ✓ Συνεχές φάσμα εκπομπής. Αν παρουσιάζει συγκεκριμένη δομή (δομημένο υπόβαθρο, structured background) είναι δύσκολο να διορθωθεί και η διόρθωση γίνεται μόνο μέσω λογισμικού. Αν απλά μετατοπίζει τη γραμμή βάσης, τότε μπορεί να γίνει διόρθωση υποβάθρου με καθορισμό ενός σημείου μέτρησης του.
- ✓ Παράσιτη ακτινοβολία. Συνήθως αυξάνει απλά τη γραμμή βάσης και διορθώνεται εύκολα.

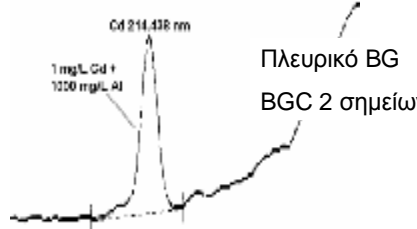
69

ΦΑΣΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

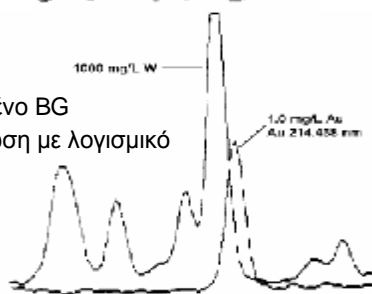
Μετατόπιση
γραμμής βάσης
BGC ενός σημείου



Πλευρικό BG
BGC 2 σημείων



Δομημένο BG
Διόρθωση με λογισμικό



1000 mg/L Pt
Pt 267.715 nm
5.0 mg/L Cr
Cr 267.716 nm

Άμεση επικάλυψη - Διόρθωση με λογισμικό
διαστοιχειακών παρεμποδίσεων 70

Μελέτες φασματικών παρεμποδίσεων στην ICP-OES

Χρονοβόρες μελέτες που ωστόσο πρέπει να εκτελούνται όταν αναπτύσσεται μια μέθοδος ή τα δείγματα μας ποικίλουν σημαντικά.

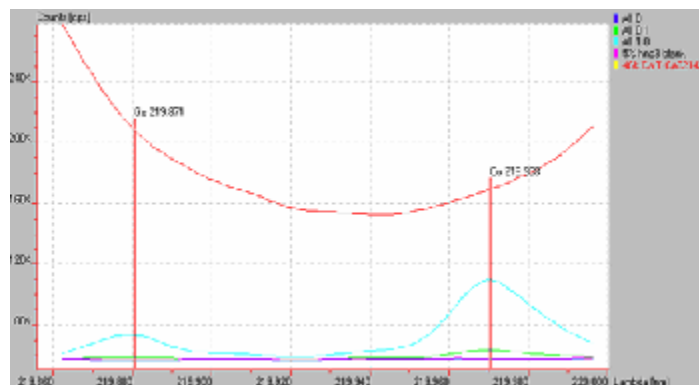
Εκτελούνται με ανάλυση διαλυμάτων 1000 µg/mL του πιθανού παρεμποδιστή και ελέγχονται οι φασματικές παρεμποδίσεις στα μήκη κύματος του αναλύτη. Εκτός από έλεγχο άμεσης επικάλυψης ή πλευρικού BG, ελέγχεται και η παρεμπόδιση σε γειτονικά μήκη κύματος για σφάλματα στη διόρθωση υποβάθρου.

Είναι προτιμότερο να βρούμε μια γραμμή όπου να μπορούμε να κάνουμε διόρθωση υποβάθρου, παρά να χρησιμοποιήσουμε χημειομετρία (IECs) για διόρθωση των αποτελεσμάτων από άμεση ή πλευρική επικάλυψη.

71

Μελέτες φασματικών παρεμποδίσεων στην ICP-OES

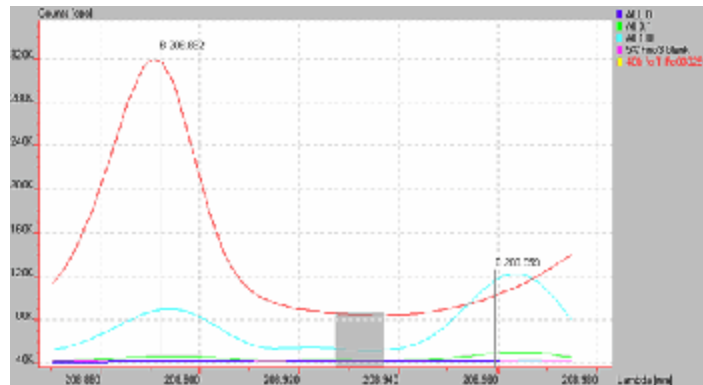
Επίδραση δείγματος με πολύ υψηλή συγκέντρωση Ca στην εκπομπή των Cu 219,959 ή Ge 219,871 nm. Δημιουργεί πλευρικό (μη γραμμικό) BG και η διόρθωση του είναι δύσκολη



72

Μελέτες φασματικών παρεμποδίσεων στην ICP-OES

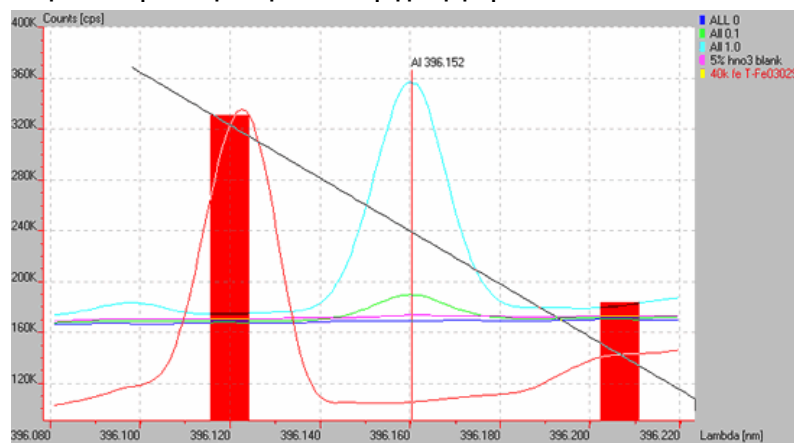
Επίδραση δείγματος με πολύ υψηλή συγκέντρωση Fe η οποία προκαλεί άμεση επικάλυψη στην εκπομπή του B 208.892 nm και πλευρικό BG στην εκπομπή του B 208.959 nm



73

Μελέτες φασματικών παρεμποδίσεων στην ICP-OES

Έχετε αναρωτηθεί ποτέ γιατί λαμβάνετε αρνητικές τιμές κρούσεων? Είναι πιθανό να συμβαίνει η εξής φασματική παρεμπόδιση: Μια γειτονική γραμμή Fe παρεμποδίζει τη διόρθωση υποβάθρου στη γραμμή του Al 396.152 nm.

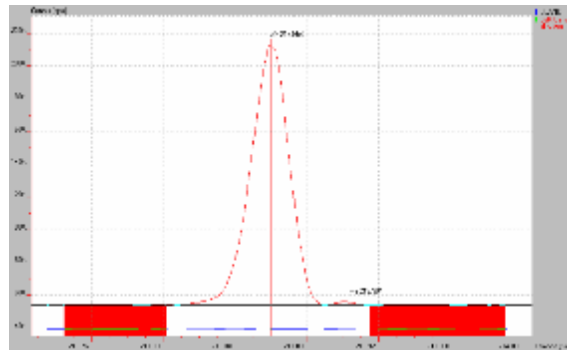


Διόρθωση φασματικών παρεμποδίσεων στην ICP-OES

Αν πρότυπα διαλύματα προσαρμοσμένα στη μήτρα του δείγματος και δείγματα εμφανίζουν την ίδια γραμμή βάσης, δεν χρειάζεται η διόρθωση υποβάθρου!

Οι συνήθεις περιπτώσεις που διορθώνονται είναι οι εξής:

- **Επίπεδο υπόβαθρο:** απλή μετατόπιση γραμμής βάσης. Δεν έχει σημασία η απόσταση από την αναλυτική γραμμή

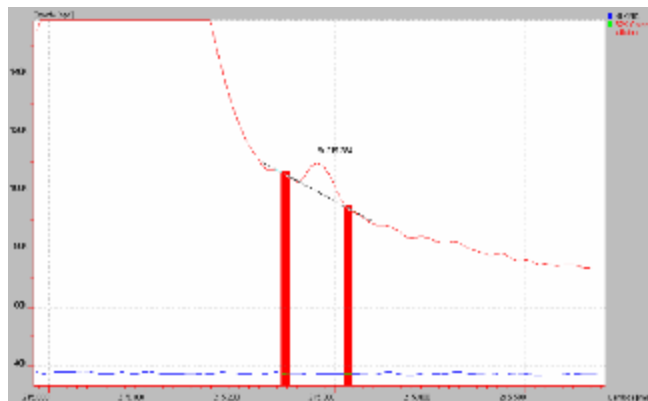


75

Διόρθωση φασματικών παρεμποδίσεων στην ICP-OES

Οι συνήθεις περιπτώσεις που διορθώνονται είναι οι εξής:

- **Πλευρικό αλλά γραμμικό υπόβαθρο:** Καταγράφονται οι εντάσεις σε καθορισμένα ισοαπέχοντα από το λ_0 σημεία του φάσματος για υψηλότερη ακρίβεια

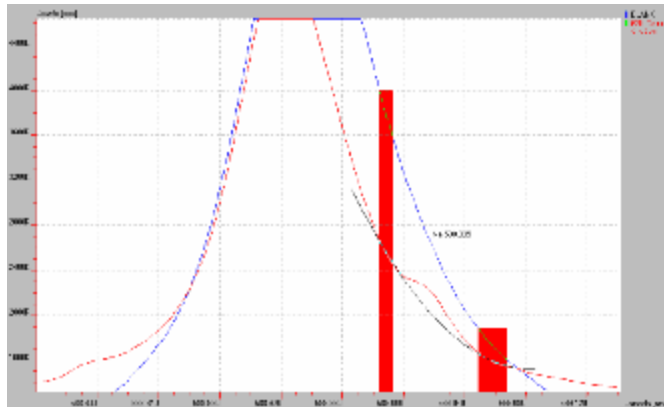


76

Διόρθωση φασματικών παρεμποδίσεων στην ICP-OES

Οι συνήθεις περιπτώσεις που διορθώνονται είναι οι εξής:

- Πλευρικό, μη γραμμικό υπόβαθρο: Συμβαίνει όταν η λ_0 βρίσκεται δίπλα σε ισχυρή γραμμή παρεμποδιστή. Χρησιμοποιείται μη γραμμικός αλγόριθμος διόρθωσης (παραβολή). Δύσκολη διόρθωση. **Επιλογή άλλου λ ?**

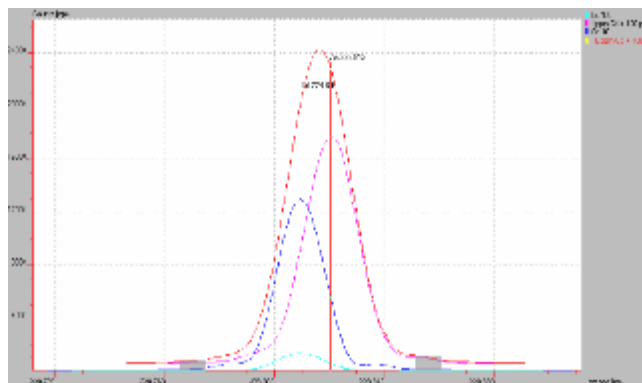


77

Διόρθωση φασματικών επικαλύψεων στην ICP-OES

Διορθώνεται μόνο με λογισμικό διαστοιχειακών παρεμποδίσεων με χρήση κατάλληλων συντελεστών (Inter-elements corrections: IECs). Παράδειγμα: Παρεμπόδιση As 228.812 nm στο Cd 228.802 nm. **Επιλογή άλλου λ ?**

$$I_{Anal,11,corr} = I_{11,total} - I_{int,erf,12} \times m_{IEC} \quad m_{IEC} = I_{int,erf,11} / I_{int,erf,12}$$



78

Case study – Παράδειγμα επιλογής λ

Αίτημα: Προσδιορισμός 0,1-1,0%κβ Cr σε κράμα σιδηρο-νικελίου (50% κβ για κάθε στοιχείο)

Μέθοδος: Διαλυτοποίηση 0,2 g δείγματος σε 5 mL δ.ΗΝΟ₃/ΗCl 1:1 και αραιώση στα 1000 mL υπερκαθ. ύδατος

Απαιτούμενη ευαισθησία: Για 0,1% Cr, η τελική συγκέντρωση του αγνώστου θα είναι 0,2 mg Cr/L και των συστατικών της μήτρας (Fe, Ni) 100 mg/L το καθένα

Μήκη κύματος: Η πιο ευαίσθητη γραμμή Cr είναι η 205.552 nm Cr με IDL 0,001μg/mL, 200 φορές πιο ευαίσθητη από ότι απαιτείται.

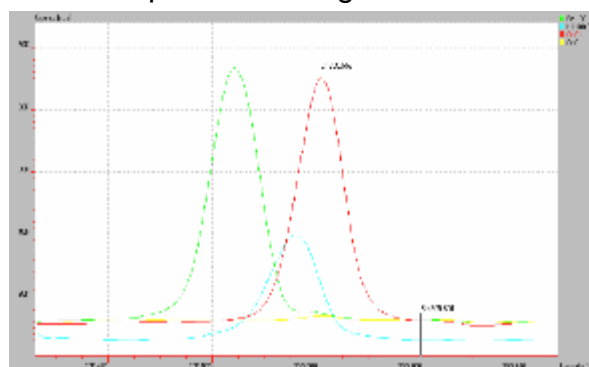
Υπολογιζόμενο MDL:

$[(0,001 \mu\text{g/mL Cr IDL}) \times 1000 \text{ mL}] / 0,2\text{g} = 5 \mu\text{g Cr/g δείγματος}$

79

Case study – Παράδειγμα επιλογής λ

Λήψη φασμάτων στο μήκος κύματος 205.552 nm: Διάλυμα 0,1 mg/L Cr και διαλυμάτων 100 mg/L Fe και Ni



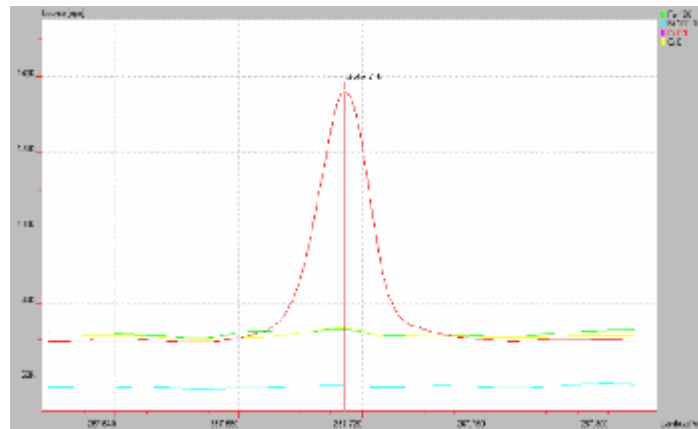
Διαπίστωση φασματικής επικάλυψης στο λ του Cr από γειτονικές γραμμές Fe και Ni

80

Case study – Παράδειγμα επιλογής λ

Επιλογή εναλλακτικής γραμμής: Έλεγχος φασματικής καθαρότητας της αμέσως πιο ευαίσθητης γραμμής 267.716 nm με IDL 0,002 µg/mL:

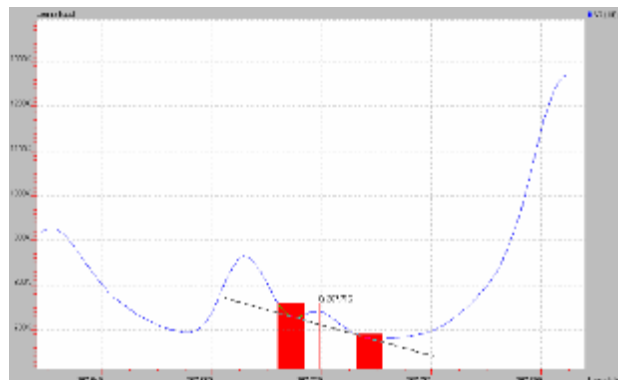
Διάλυμα 0,1 mg/L Cr και διαλυμάτων 100 mg/L Fe και Ni



81

Case study – Παράδειγμα επιλογής λ

Δυνατότητα τροποποίησης της μεθόδου: 2 g δείγματος να διαλυτοποιηθούν με 20 mL διαλ. 1:1 HCl/ HNO₃ και να αραιωθούν στα 100 mL με νερό. Τότε το άγνωστο διάλυμα μπορεί να περιέχει 20 mg/L Cr και 10000 mg/L Fe και Ni. Λήψη φάσματος δείγματος που περιέχει ~1 mg/L Cr και 10000 mg/L Fe και Ni :



82

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

Φυσικές (μη φασματικές) παρεμποδίσεις εκνέφωσης:

Οι φυσικές παρεμποδίσεις οφείλονται στις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες του πρότυπου διαλύματος και του δείγματος (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα, συγκέντρωση διαλυμένων στερεών) και επηρεάζουν την εκνέφωση του δείγματος:

- Ταχύτητα μεταφορά μάζας δείγματος,
- ιδιότητες εκνεφωτή,
- αεροδυναμική του θαλάμου εκνέφωσης και
- συνθήκες διέγερσης και εκπομπής στο πλάσμα (EIE)

Εξετάζονται αρχικά οι παράμετροι της εισαγωγής δείγματος και του πλάσματος (εκνεφωτής, θάλαμος εκνέφωσης, ισχύς, τύπος και ύψος παρατήρησης, κοκ) και βελτιστοποιούνται

83

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

Παρεμποδίσεις από στοιχεία που ιοντίζονται εύκολα

Easily Ionized Elements, EIE: Ομάδες I και II, κυρίως Ca, Mg, Na, K

Προσθέτουν πλεόνασμα ηλεκτρονίων ειδικά όταν είναι σε μεγάλες συγκεντρώσεις επηρεάζοντας την ισορροπία:



Σημαντική επίδραση όταν μετράμε σε ατομική γραμμή στην αξονική παρατήρηση

<div style="background-color: #000080; color: white; padding: 5px;"> <p>K = 766.490 nm</p> <p>Mg = 285.213 nm</p> <p>Al = 394.401 nm</p> <p>Na = 588.995 nm</p> </div>	Ca (mg/L)	0	Al	K	Na	Mg
		1000	100	100	100	100
		2000	104	103	112	103
		3000	107	110	130	105
		4000	108	126	126	106
		5000	110	130	134	108
		114	141	151	110	

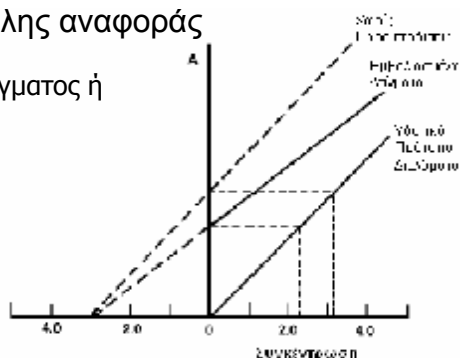
84

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

- ➔ Αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα)
- ➔ Άλατα ή οργανικοί διαλύτες
- ➔ Μεταβολή στην ταχύτητα εκνέφωσης και στη διάμετρο των σωματιδίων του αερολύματος.

Μεταβολή στην κλίση καμπύλης αναφοράς

- ✓ Προσαρμογή στη μήτρα του δείγματος ή αραιώση του δείγματος
- ✓ Μέθοδος σταθερών προσθηκών
- ✓ Μέθοδος Εσωτερικού Προτύπου
- ✓ Προσθήκη επιφανειοδραστικών



ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

Προσαρμογή στη μήτρα του δείγματος (matrix matching):

Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο αναλυτής παρασκευάζει τα πρότυπα διαλύματα και τα δείγματα ελέγχου στο ίδιο μέσο (πχ στην ίδια συγκέντρωση οξέος και αλάτων) με τα δείγματα.

Υπάρχει και η δυνατότητα της αραιώσης των δειγμάτων ώστε να προσομοιάσουν τα πρότυπα διαλύματα

Προσοχή πρέπει να δίνεται στην επιμόλυνση του δείγματος κατά την προσαρμογή

Πολλές εφαρμογές μπορούν να χρησιμοποιήσουν CRM κατάλληλη μήτρας για βαθμονόμηση (κοινή πρακτική στα εργαστήρια ανάλυσης κραμάτων)

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

Προσαρμογή στη μήτρα του δείγματος (matrix matching):

Το **είδος και η συγκέντρωση του οξέος** έχει μεγάλη επίδραση στην αποτελεσματικότητα της εκνέφωσης και στη θερμοκρασία του πλάσματος. Πρέπει η συγκέντρωση του να όμοια σε δείγματα και πρότυπα.

Μια μεταβολή στην περιεκτικότητα του οξέος από 5 σε 10 % v/v θα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αποτελεσματικότητας εκνέφωσης από 10 σε 35 %, εξαρτώμενη από το είδος του οξέος, το σχεδιασμό του εκνεφωτή και τις ροές των αερίων και των υγρών.

Προσαρμογή της μήτρας στο $\pm 1\%$ (ως σχετικό ποσοστό) είναι απαραίτητη για τις πιο απαιτητικές σε ακρίβεια εργασίες (πχ ένα διάλυμα 5% v/v HNO₃ πρέπει να παρασκευάζεται με ακρίβεια $5.00 \pm 0.05\%$).

Το ίδιο ισχύει και για όσα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν στην προετοιμασία του δείγματος

87

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

Μέθοδος εσωτερικού προτύπου (internal standard):

Αν τα πρότυπα διαλύματα και τα δείγματα έχουν εντελώς διαφορετική σύσταση και είναι δύσκολη ή πολύπλοκη η μήτρα και η προσαρμογή τότε η επόμενη λύση είναι η χρήση εσωτερικού προτύπου.

Προσθήκη ενός κατάλληλου στοιχείου (εσωτερικό πρότυπο, IS) στα πρότυπα διαλύματα, λευκά και άγνωστα δείγματα, **στην ίδια συγκέντρωση**, αν είναι δυνατό από την αρχή της αναλυτικής πορείας

Αναλυτικό σήμα: λόγος σήματος αναλύτη προς σήμα IS

Η μέθοδος αυτή δε διορθώνει παρεμποδίσεις στη διέγερση

Γενικά απαιτείται πολλές φορές συνδυασμός τεχνικών για την επιτυχή άρση των φυσικών παρεμποδίσεων

88

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

Μέθοδος εσωτερικού προτύπου (internal standard):

Η επιτυχής χρήση του IS προϋποθέτει ότι εργαζόμαστε στη γραμμική περιοχή. Η συγκέντρωση του IS στα δείγματα και στα πρότυπα πρέπει να δίνει ιδανικά σήμα όσο η συγκέντρωση του αναλύτη στο κεντροειδές της καμπύλης

Επίσης η επιτυχής χρήση του IS προϋποθέτει ότι ο αναλύτης και το IS **μετρούνται** πραγματικά **ταυτόχρονα** (όπως συμβαίνει στα πολυδιαυλικά όργανα με SSDs)

ΰ Αντιστάθμιση τυχαίων και συστηματικών σφαλμάτων:

- ∅ Οργανολογική αστάθεια
- ∅ Επίδραση μήτρας και της αναλυτικής πορείας

...αν γίνει σωστή επιλογή IS!

89

ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ

ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ IS:

- Απουσία από το δείγμα
- Διαλυτό τόσο στα δείγματα όσο και στα πρότυπα
- Υψηλής καθαρότητας
- Να μην εμφανίζει φασματικές παρεμβολές:
 - Το IS στις αναλυτικές γραμμές των στοιχείων
 - Οι αναλύτες στη γραμμή του IS
- Να προσομοιάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του αναλύτη, δηλαδή να έχει γραμμές εκπομπής με παρόμοιες ενέργειες διέγερσης με τις γραμμές των αναλυτών
 - ∞ Παρόμοια ευαισθησία και να ακολουθεί (ιδανικά αναλογικά) τη διέγερση του αναλύτη όταν η θερμοκρασία στο πλάσμα αυξομειώνεται

90

ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΚΑΙ ΙS

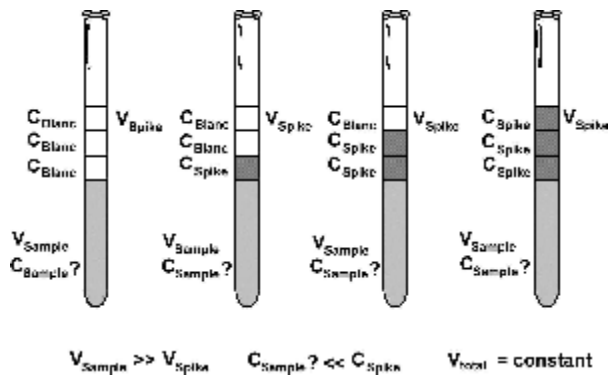
Αναλύτης: Cd 228,802 nm – IS: Y 224,306 nm

	Κρούσεις I_{Cd}	Λόγος $F = I_{Cd}/I_Y$
Εξίσωση καμπύλης εμβολιασμένων δειγμάτων	$I_{Cd} = 6,29 \times C_{Cd}$	$F = 0,73 \times C_{Cd}$
Εξίσωση καμπύλης αναφοράς πρότυπων διαλυμάτων	$I_{Cd} = 8,51 \times C_{Cd}$	$F = 0,70 \times C_{Cd}$
Λόγος κλίσεων ≈ 100	Ανάκτηση Cd $\% \bar{R}_{Cd} \text{ 74%}$	Σχετική ανάκτηση Cd $\% \bar{R}_{Cd} \text{ 104%}$

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας
(standard addition method):

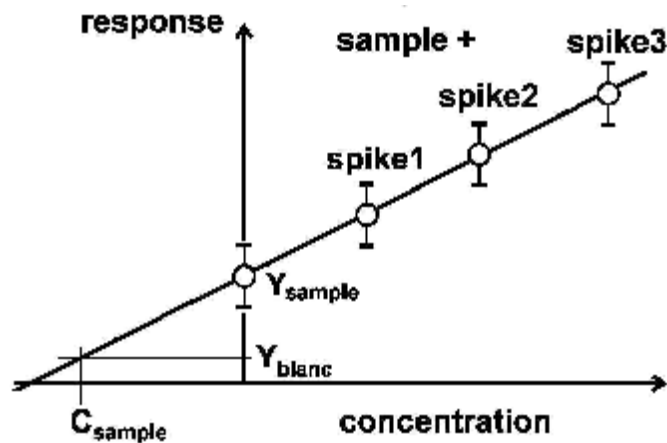
Προσθήκη αναλύτη κατ' αύξουσα ποσότητα σε σταθερό τελικό όγκο



92

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας
(standard addition method):



93

Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας

Η συγκέντρωση στο άγνωστο δείγμα προκύπτει από την προέκταση της καμπύλης σταθερών προσθηκών:

Αν $Y = A + BX$ και $Y=0$, τότε η άγνωστη $C_{\text{sample}} = |-A|/B$

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται όταν η μήτρα των δειγμάτων ποικίλει σημαντικά και/ή όταν το IS δε διορθώνει επιδράσεις που οφείλονται στο πλάσμα. Αυτή η τεχνική είναι επίσης χρήσιμη για την επιβεβαίωση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου εσωτερικού προτύπου να διορθώνει παρεμποδίσσεις τόσο στον εκνεφωτή όσο και στο πλάσμα. Είναι σχετικά χρονοβόρος τεχνική. Ωστόσο για εντελώς άγνωστης μήτρας δείγμα, μπορεί να είναι και η πιο γρήγορη μέθοδος.

94

Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας

Πρέπει να προσέχουμε τα εξής:

- Να εργαζόμαστε στη γραμμική περιοχή
- Αρχικά πρέπει να εκτελέσουμε μια ημιποσοτική μέτρηση ώστε να γνωρίζουμε περίπου τη συγκέντρωση του αναλύτη στο άγνωστο δείγμα (C_x)
- Συνήθως προσθέτουμε 0,5x, 1x, 2x, 3x,...της C_x
- Να προσθέτουμε μικρούς όγκους εμβολιασμού (πχ 100 μL)
- Η μέθοδος αυτή δε διορθώνει την πιθανή ολίσθηση του οργάνου. Απαιτεί ακριβή διόρθωση του υποβάθρου. Καλό είναι όταν εφαρμόζεται σε εντελώς άγνωστα δείγματα να εκτελείται σε δύο μήκη κύματος του αναλύτη και να συγκρίνονται τα αποτελέσματα.

95

Έλεγχος καλής λειτουργίας οργάνων ICP-OES

96

ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ICP-AES

Πριν τεθεί το οποιοδήποτε όργανο ICP-AES σε λειτουργία, ελέγχονται πάντοτε:

- η πίεση στην οβίδα αργού,
- τα σωληνάκια της περισταλτικής αντλίας (τύπος, φθορά)
- η κατάσταση του εκνεφωτή, του πυρσού και της αποχέτευσης.

Ο απαγωγός αερίων τίθεται πάντοτε σε λειτουργία πριν την έναρξη της λειτουργίας του πλάσματος (παραγωγή O₃ και NO_x).

Το αργό πρέπει να είναι καθαρότητας 99,999 % και η πίεση λειτουργίας του τουλάχιστον 75-85 psig.

97

ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ICP-AES

Προσοχή απαιτείται κατά την εφαρμογή των σωλήνων εισαγωγής δείγματος και αποχέτευσης γύρω από την περισταλτική αντλία. Συνήθως ανοίγουμε την περισταλτική αντλία (ροή 1 mL/min) και ρυθμίζουμε με κάποιο κοχλία σε τέτοια θέση, ώστε μία φυσαλίδα υγρού ή αέρα στο να είναι σχεδόν ακίνητη. Στη συνέχεια στρέφουμε τον κοχλία κατά την φορά των δεικτών του ρολογιού μισή ή μία στροφή και φροντίζουμε η ροή να είναι στρωτή χωρίς παλμούς. Ο έλεγχος της ροής είναι απαραίτητος ανά τακτά διαστήματα (ίσως και σε κάθε μέρα εργασίας), διότι μειωμένη ροή μεταβάλλει σημαντικά την απόκριση του οργάνου. Η ροή ελέγχεται απλά με ογκομέτρηση σε κύλινδρο καταγράφοντας ταυτόχρονα το χρόνο (1-2 min).

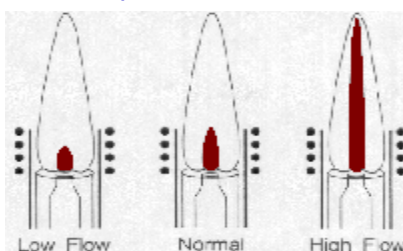
98

ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ICP-AES

- **Δοκιμή σφαίρας νατρίου (sodium bullet test)**

Ρυθμίζουμε την ροή του αργού εκνέφωσης που χρησιμεύει για την μεταφορά του δείγματος. Παρασκευάζεται **διάλυμα νατρίου 1000 mg/L**. Τροφοδοτούμε με αυτό το διάλυμα και παρατηρούμε το πλάσμα. Στο κέντρο του και κατά τον άξονα των X πρέπει να βλέπουμε μια κιτρινοκόκκινη σφαίρα, να εκτείνεται από την βάση του πλάσματος ως ένα σημείο 2-3 mm πάνω από το σπείρωμα του πηνίου. Αυτό επιτυγχάνεται **τροποποιώντας την ροή (ή πίεση) του αργού του εκνεφωτή**.

Εκτός από τη ροή του εκνεφωτή, ρυθμίζουμε και την ισχύ στο πλάσμα



99

ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ICP-AES

Συγκέντρωση ισοδύναμη με το υπόβαθρο

(Background Equivalent Concentration, BEC test):

Ορίζεται ως η συγκέντρωση ενός στοιχείου που δίνει σήμα ίσης έντασης με το σήμα υποβάθρου.

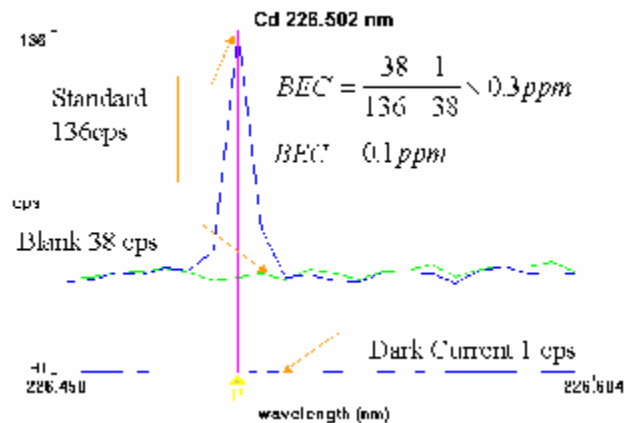
Η συγκέντρωση BEC είναι μια **ένδειξη της σχετικής ευαισθησίας** μια γραμμής εκπομπής. Όσο πιο μικρή τιμή BEC τόσο πιο ευαίσθητη η γραμμή εκπομπής.

Μια τιμή BEC μεγαλύτερη από τη συνηθισμένη τιμή υποδηλώνει **προβλήματα στο σύστημα εισαγωγής δείγματος** και στον πυρσό (ύψος παρατήρησης), αλλά και λάθος παρασκευή πρότυπου διαλύματος. Εκτελείται όταν γίνεται επισκευή στην περισταλτική αντλία, αλλάζουμε σωλήνες στο σύστημα εισαγωγής, αλλάζουμε εκνεφωτή ή θάλαμο ψεκασμού. Επίσης μπορεί να πραγματοποιείται στον εξαμηνιαίο ή και στον ετήσιο έλεγχο.

100

Προσδιορισμός του BEC

$$BEC = \frac{I(\text{blank}) - I(\text{dark current})}{I(\text{std}) - I(\text{blank})} \times \text{Std Conc}$$



Background Equivalent Concentration, BEC test

Υπολογισμός της συγκέντρωσης μαγγανίου ισοδύναμης με το υπόβαθρο (Manganese Background Equivalent Concentration, BEC test):

Διάλυμα Mn 1 mg/L (257.610 nm) – κρούσεις A
 Λευκό διάλυμα (257.610 nm) – κρούσεις B
 Λευκό διάλυμα (170.000 nm) – κρούσεις Γ

$$BEC = (B - \Gamma) \times C_{Mn} / (A - B) \text{ mg/L}$$

Ουσιαστικά είναι το αντίστροφο του S/N διορθωμένο από το υπόβαθρο
 Θέτουμε όρια αποδοχής του BEC για το κάθε στοιχείο

102

BEC και LOD

$$\text{LOD} = \frac{(3 \times \text{SD of blank intensities}) \times (\text{concentration of standard})}{(\text{intensity standard} - \text{average intensity blank})}$$

$$\text{BEC} = \frac{(\text{blank intensities}) \times (\text{concentration of standard})}{(\text{intensity standard} - \text{average intensity blank})}$$

Θα πρέπει να προσδιορίζονται χωριστά

103

ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ICP-AES

Δοκιμή επαναληψιμότητας (Coefficient of variation test, CV test)

Διάλυμα Mn 1 mg/L (257.610 nm) – 10 επαναλήψεις
Υπολογίζουμε το RSD ή CV(%)

Θα πρέπει να είναι <1,0%

Αν δεν είναι, ελέγχουμε:

- Τις σωληνώσεις και τα ρουλεμάν (rollers) της αντλίας
- Τον εκνεφωτή και ειδικά το ρύγχος του (τον τρόπο εκνέφωσης με απ. νερό)
- Το θάλαμο εκνέφωσης και τη ροή προς τα απόβλητα
- Παρατηρούμε το πλάσμα

104

ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ICP-AES

Λόγος ιοντικής προς ατομική εκπομπή (Ion/Atom ratio test):

Χρησιμοποιούνται δύο γραμμές εκπομπής του Mg:

Ατομική γραμμή στα 285,213 nm (**Mg I** με BEC 0,05 mg/L)

Ιοντική γραμμή στα 280,271 nm (**Mg II** με BEC 0,01 mg/L).

Αν ο λόγος βρεθεί 10 ή μεγαλύτερος διαπιστώνεται απουσία παρεμποδίσεων και ανθεκτικότητα πλάσματος

105

ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ICP-AES

Η καλύτερη στατιστική δοκιμή για τον έλεγχο καλής λειτουργίας του εκνεφωτή (ροή, αερόλυμα) αλλά και άλλων παραγόντων ενός οργάνου ICP-OES κυρίως με ανιχνευτές στερεάς κατάστασης είναι ο λόγος της έντασης μιας γραμμής (I_M) ενός στοιχείου διαιρεμένος με την τετραγωνική ρίζα της έντασης υποβάθρου (I_{BG}) στο ίδιο μήκος κύματος:

$$R = \frac{I_M}{\sqrt{I_{BG}}}$$

Κατά την ανάπτυξη της μεθόδου μεγιστοποιούμε το λόγο αυτό και βάζουμε όρια αποδοχής. Μέγιστος λόγος R σημαίνει ανθεκτικό και σταθερό πλάσμα, επαναλήψιμες μετρήσεις και βέλτιστος λόγος ιοντικής προς ατομικής γραμμής.

106

Συντήρηση οργάνου ICP-OES

Η περιοδική συντήρηση του οργάνου εξασφαλίζει:

- Πιο αξιόπιστα και ανθεκτικά αποτελέσματα
- Μικρότερο χρόνο εκτός λειτουργίας
- Αύξηση του χρόνου ζωής του οργάνου

Μπορεί να περιλαμβάνει:

- Αντικατάσταση σωλήνων της περισταλτικής αντλίας
- Καθαρισμός εκνεφωτή
- Καθαρισμός θαλάμου εκνέφωσης
- Καθαρισμός πυρσού και εισαγωγέα πλάσματος
- Έλεγχος διαρροών αέρα
- Καθαρισμός φίλτρων και έλεγχος ροών αερίων
- Έλεγχος οπτικών – Ετήσια

107

Συντήρηση οργάνου ICP-OES

Καθαρισμός πυρσού και εισαγωγέα πλάσματος

Πυρσός με αποθέσεις και φραγμένος εισαγωγέας θα δώσει άσχημα αποτελέσματα επαναληψιμότητας και BEC, καθώς και μη ικανοποιητική δοκιμή σφαίρας νατρίου

Καθαρισμός επιτυγχάνεται με βύθιση σε αραιό σαπυνοδιάλυμα για 60 min, ξέπλυμα με νερό, καθαρισμός (συχνά σε λουτρό υπερήχων) με 10% HNO_3 , (ή βασιλικό νερό), πολύ καλό ξέπλυμα με νερό και ξήρανση.



108

Συγγράμματα

- Joachim Nolte, "ICP Emission Spectrometry – A practical guide", Wiley, 2003.
- J.-L. Todoli, J.-M. Mermet "Liquid Sample Introduction in ICP spectrometry", Elsevier, 2008.
- J.R. Dean "Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy", Wiley, 2005.
- D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2002: Κεφ. 6-11.
- Ι.Α. Στράτη, Δ.Γ. Θεμελή, Γ.Α. Ζαχαριάδη, Α.Ν. Ανθεμίδη, Α.Σ. Οικονόμου, «Ενόργανη Χημική Ανάλυση ΙΙ», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2004, Κεφ. 3

111

Σχήματα

Τα σχήματα της παρουσίασης ήταν από τις παρακάτω πηγές:

- D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2002
- C.B. Boss, K.J. Fredeen, "Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry", Perkin Elmer, 1997
- J.-L. Todoli, J.-M. Mermet "Liquid Sample Introduction in ICP spectrometry", Elsevier, 2008
- Υλικό από τις εταιρείες Leeman Teledyne, Thermo, Perkin Elmer, Glass Expansion
- Από προσωπικά ερευνητικά αποτελέσματα

112