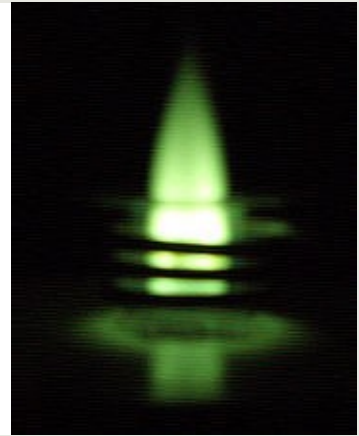


ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

ΔΡ. ΜΑΡΙΟΣ ΚΩΣΤΑΚΗΣ

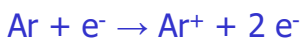


1

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

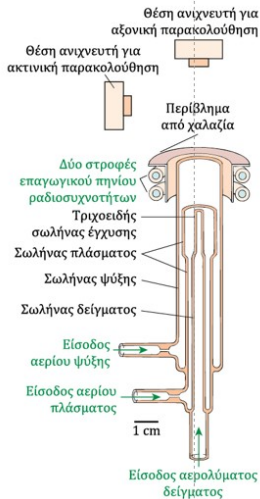
- AES: Atomic Emission Spectrometry
- **OES: Optical Emission Spectrometry**
- **ES : Emission Spectrometry**
- Ποιο περιγράφει ακριβέστερα την τεχνική;
- Ποια σωματίδια εκπέμπουν;

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

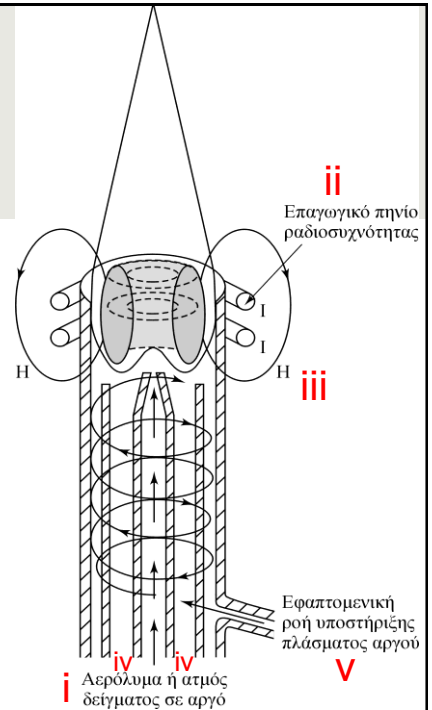


2

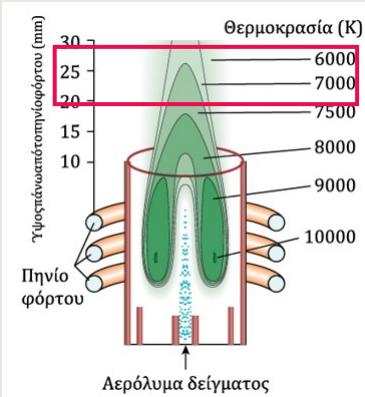
Πυρός πλάσματος (Plasma torch)



- 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



3



Διεργασίες στο πλάσμα

- i. Αποδιαλύτωση – σχηματισμός αερολύματος
- ii. Ατομοποίηση
- iii. Διέγερση
- iv. Ιοντισμός

Γραμμές Εκπομπής

Ατομικές Γραμμές (I) :

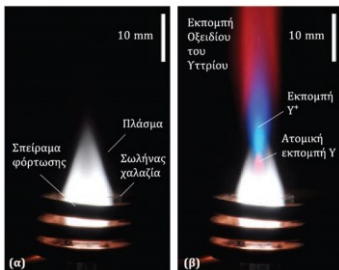
- As I 193.696 nm

Ιοντικές Γραμμές : Μονοθενή ιόντα (II)

- Zn II 202.548 nm

Δισθενή ιόντα (III)

- La III 237.941 nm



Αναλυτική Ζώνη Μπλε εκπομπή Y⁺

4

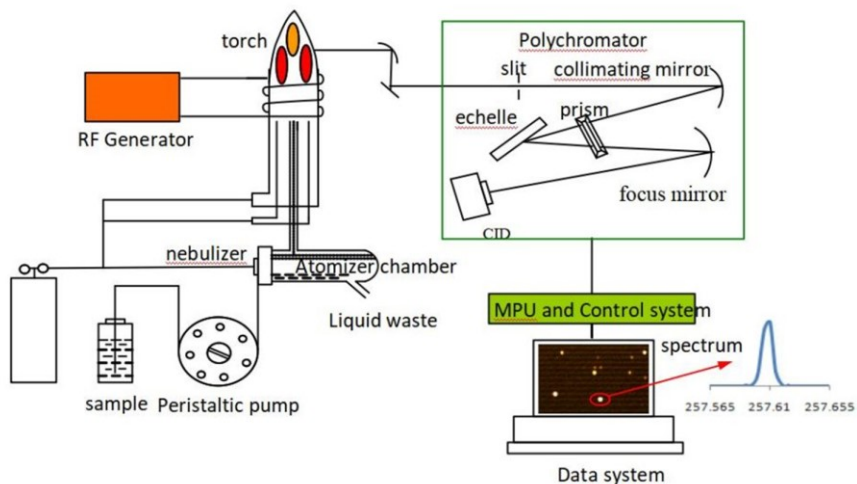
Πλεονεκτήματα Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Αργού

- 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

5

5

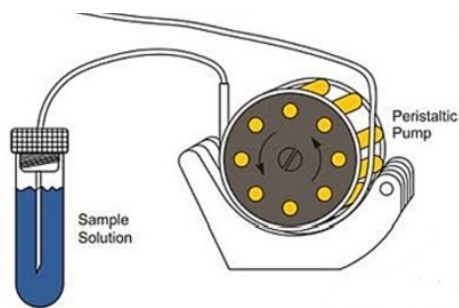
ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ICP-OES



6

Εισαγωγή δείγματος στην ICP-OES – Περισταλτική Αντλία

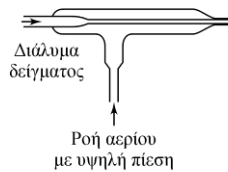
- Ροή
- Αριθμός rollers
- Κανάλια
- Σωληνώσεις



7

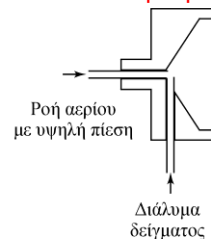
Εισαγωγή δείγματος στην ICP-OES – Εκνεφωτής

Συγκεντρωτικός

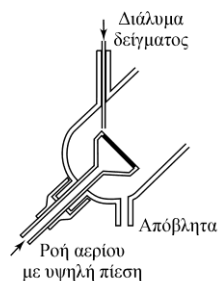


(α)

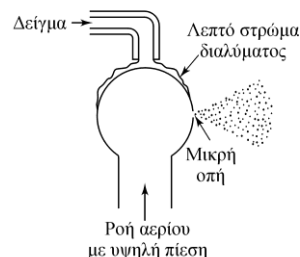
Διασταυρούμενης Ροής



(β)



(γ)



(δ)

Πορώδης Δίσκος

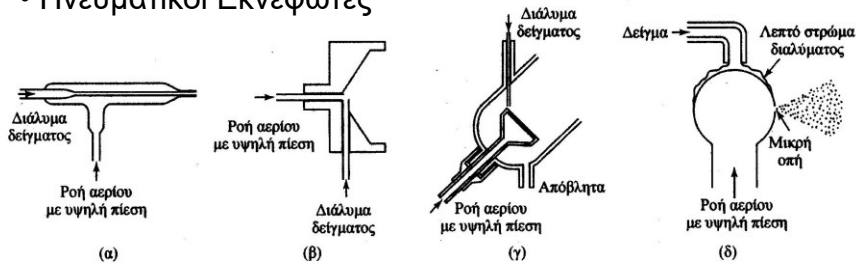
Εκνεφωτής Babington

8

Εισαγωγή δείγματος στην ICP-OES

ΕΚΝΕΦΩΤΕΣ

- Πνευματικοί Εκνεφωτές



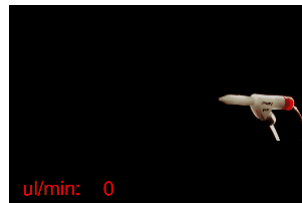
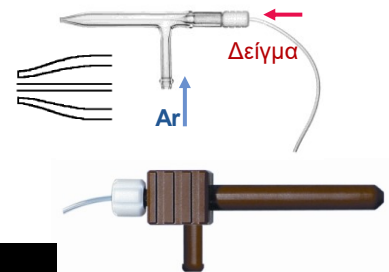
Διάφοροι τύποι εκνεφωτών: (α) συγκεντρικός σωλήνας, (β) διασταυρούμενη ροή, (γ) πορώδης δίσκος, (δ) εκνεφωτής Babington.

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

9

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



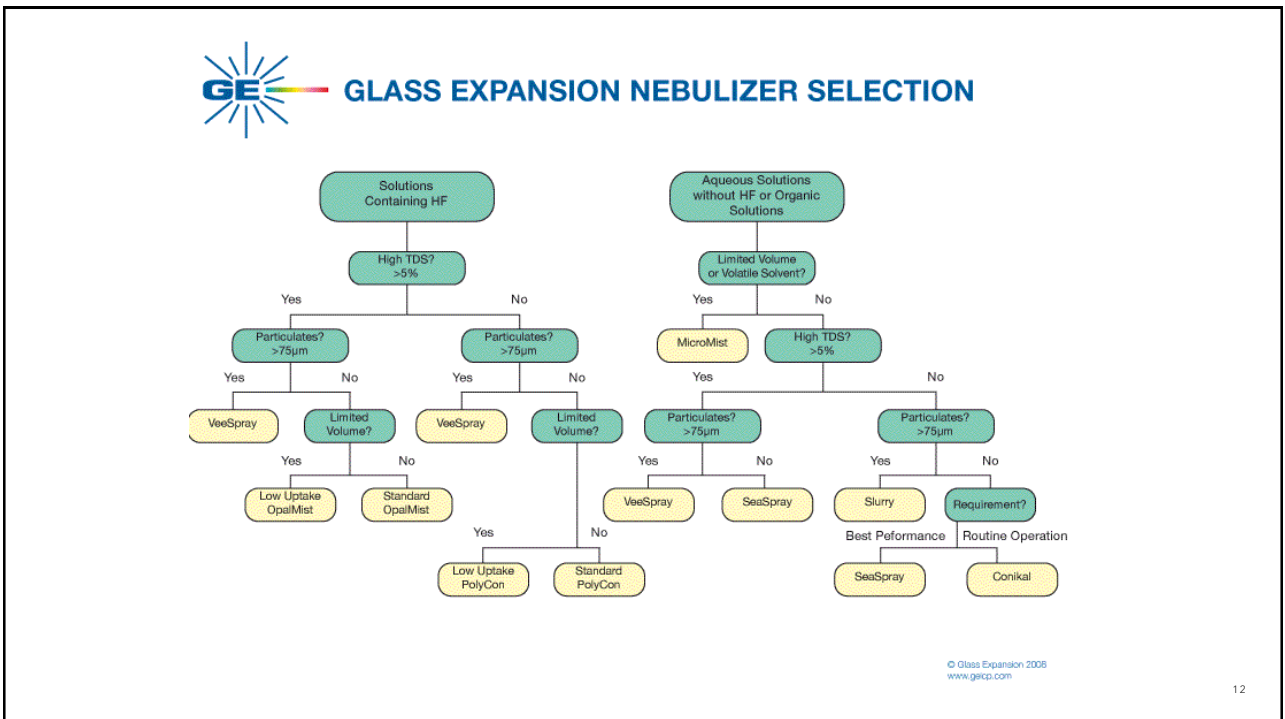
10

10

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.

11

11

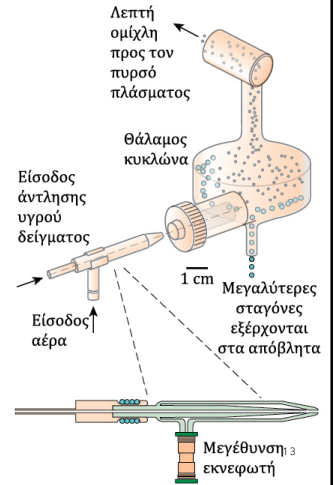


12

12

Θάλαμος Ψεκασμού (Spray chamber)

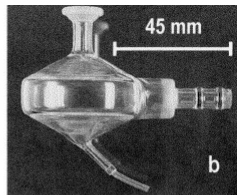
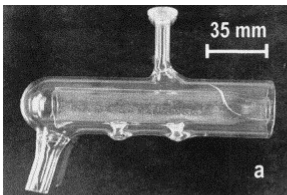
- Ο ρόλος του:
- Η αποφυγή εισαγωγής μεγάλων σταγονιδίων στο πλάσμα που έχει ως αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του
- Να μειώσει σταδιακά το μέγεθος των σταγονιδίων ώστε να φτάσουν στο πλάσμα σταγονίδια με μέγεθος $< 5\mu\text{m}$ (συνήθως $< 10\mu\text{m}$)
- Η μείωση των παλμών από την περισταλτική αντλία
- Υλικό : Γυαλί ή πολυμερές (αντοχή σε HF)
- Τύπου Scott: Μονής (single pass) και διπλής κατεύθυνσης (Double pass)
- Cyclonic



13

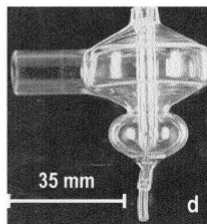
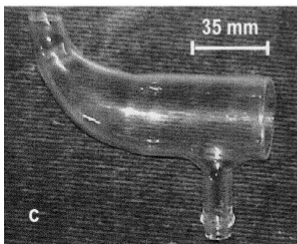
Θάλαμος Ψεκασμού (Spray chamber)

Τύπου Scott
Double Pass



Cyclonic
Single Pass

Τύπου Scott
Single Pass

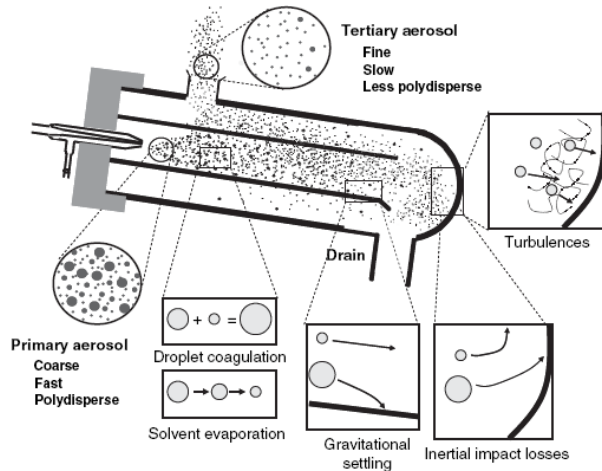


Cyclonic
Double Pass

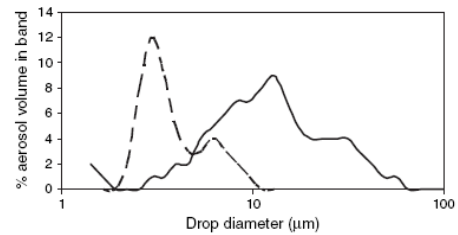


14


Θάλαμος Ψεκασμού (Spray chamber)



Σταδιακή
μείωση
μεγέθους
σταγονιδίων
αερολύματος



15

	Πλεονεκτήματα	Περιορισμοί
<p>Πλεονεκτήματα και περιορισμοί των θαλάμων εκνέφωσης - Τύπου Scott</p>	<p>Double pass Scott type Αποτελεσματική απομάκρυνση μεγάλων σταγονιδίων</p>	<p>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)</p>
	<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>

16

Πλεονεκτήματα και περιορισμοί των θαλάμων εκνέφωσης - Cyclonic

Πλεονεκτήματα

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

Περιορισμοί

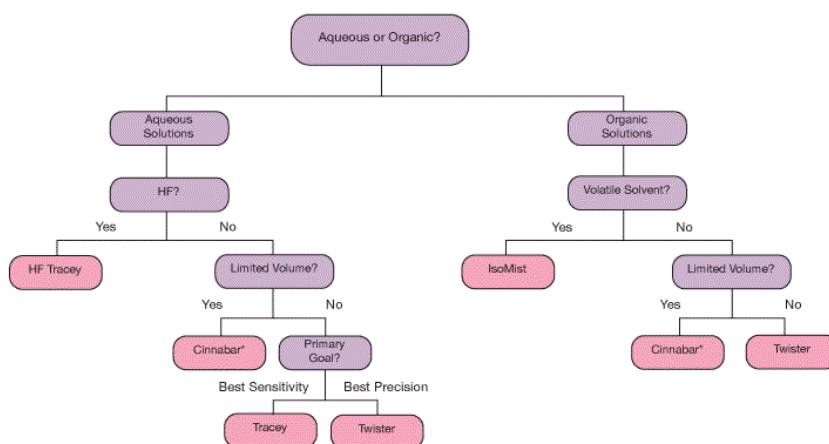
Πολύ σημαντική επίδραση στα αποτελέσματα έχει η θέση του ρύγχους του εκνεφωτή
Το σήμα μπορεί να έχει περισσότερο θόρυβο από τους άλλους θαλάμους εκνέφωσης



17



GLASS EXPANSION SPRAY CHAMBER SELECTION

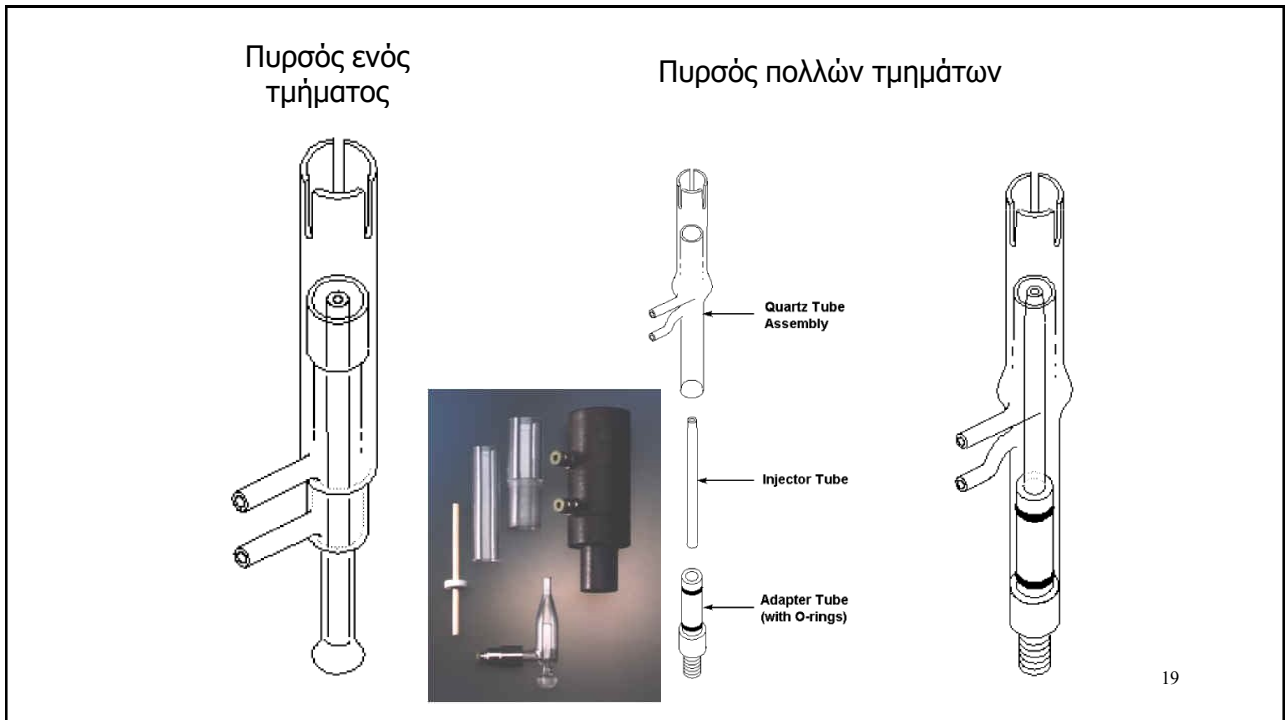


*The Cinnabar Spray Chambers also provide a faster washout

© Glass Expansion 2008
www.gecpc.com

18

18



19

Γεννήτρια 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

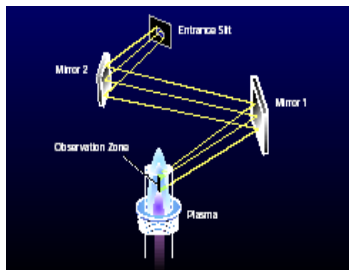
20

Διεύθυνση παρατήρησης πλάσματος

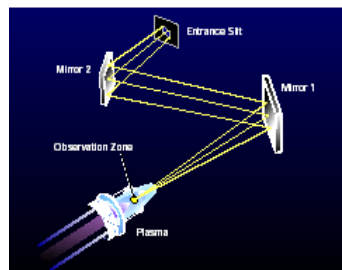
Δύο τύποι οργάνων:

- 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

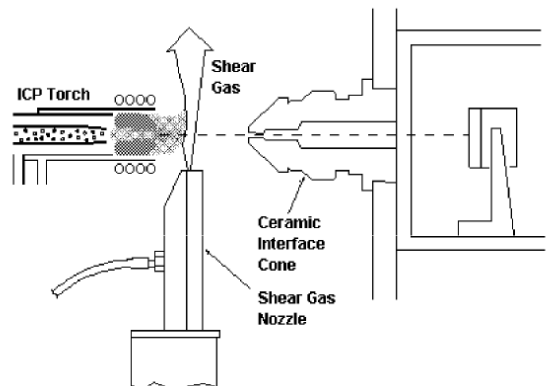


21

21

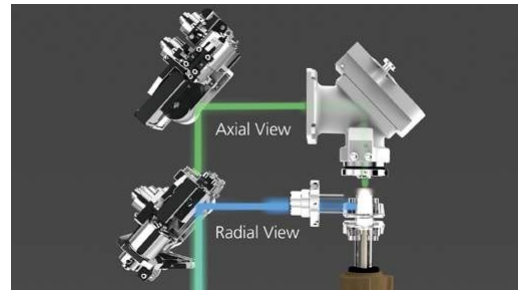
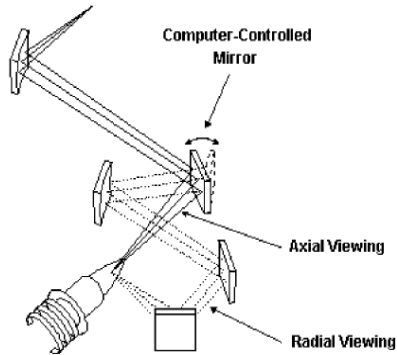
Διεύθυνση παρατήρησης πλάσματος

- 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.



22

Όργανα διπλής παρατήρησης Dual View



23

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 παρεμποδίσσεις – μικρότερη επίδραση μήτρας, ειδικά σε οργανικά δείγματα – Λιγότερη παράσιτη ακτινοβολία
- Μικρότερη κατανάλωση αργού
- Τυπικά LODs για ICP-OES

24

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)

25

LODs : Axial - Radial

#	Element	λ (nm)	Prodigy AP IDL (ppb)	Prodigy RP IDL (ppb)
1	Ag	328.068	0.34	1.0
	Al	308.215	0.2	1.2
	As	189.042	1.5	8.0
		193.696	1.5	
	Au	242.795	3	5
	B	249.677	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	154.065		10
10	C	193.090	150	300
	Ca	317.993	0.008	0.05
	Cd	226.502	0.02	0.1
	Ce	413.380	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	340.780	1	2
20	Er	337.271	1	4
	Eu	381.967	0.5	2
	Fe	259.940	0.049	0.2

26

Φασματοόμετρα 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

27

Φασματοόμετρα ICP-OES –Τύποι οργάνων

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 φασματοόμετρα ICP-OES:

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

Ανιχνευτές:

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

28

Φασματοόμετρα 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

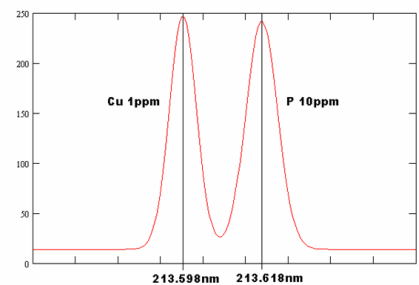
Δοκιμές κατά την αγορά:

Διαχωρισμός των γραμμών

Cu και P στα 213,6 nm: 20 μ m

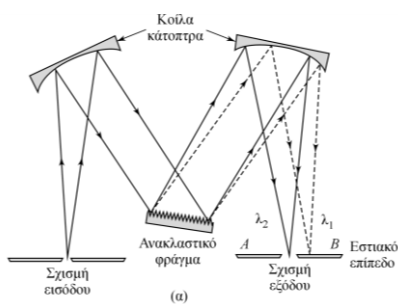
Cd και As στα 228,8 nm: 10 μ m

Tl Doublet 190,86 nm: 8 μ m



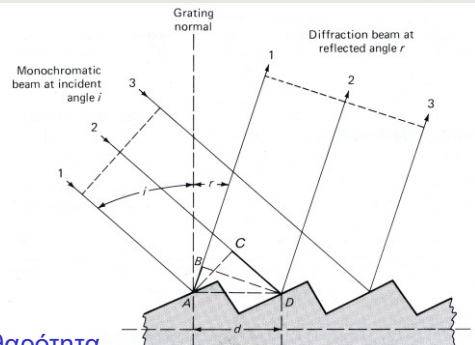
29

Διαδοχικά Φασματοόμετρα 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)

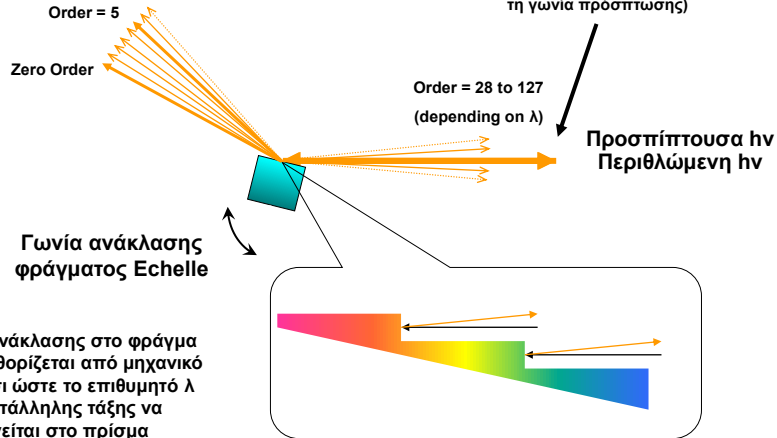


30

Περιθλαση 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)



31

31

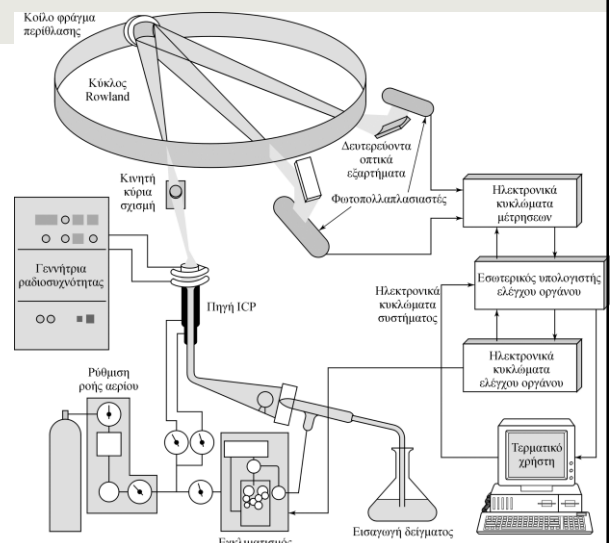
Πολυδιαυκτικά φασματόμετρα ICP-OES

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

125 – 460 nm

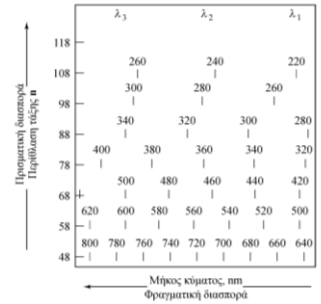
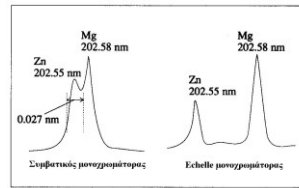
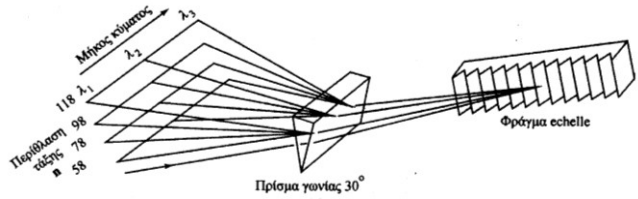
460 – 780 nm

Περιορισμός στην επιλογή στοιχείων



32

Πολυδιαυλικά φασματόμετρα ICP- OES

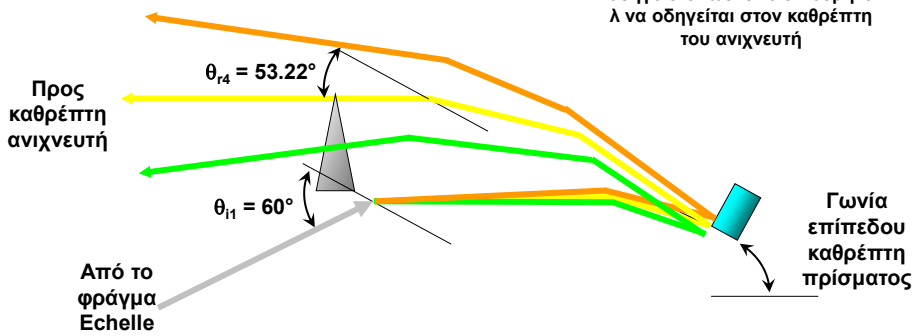


33

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

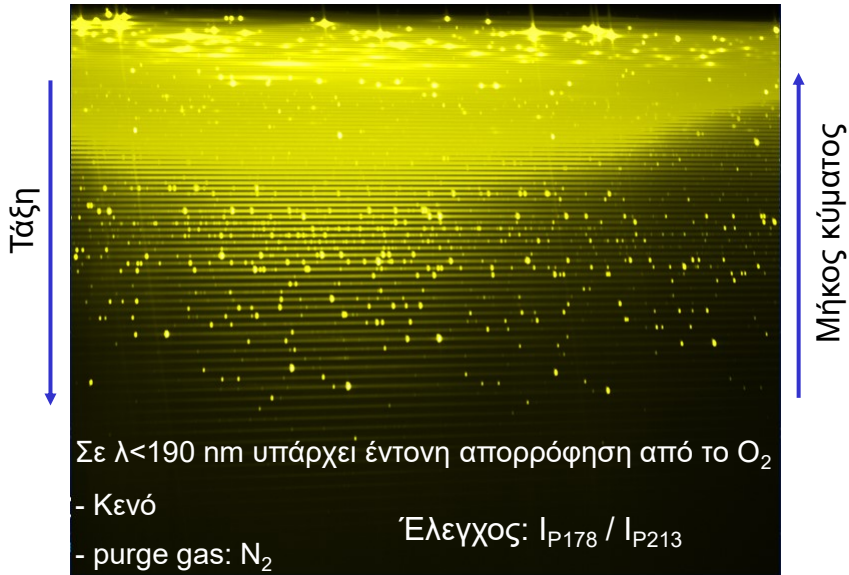
Η γωνία του επίπεδου καθρέπτη του πρίσματος ρυθμίζεται από μηχανικό οδηγό έτσι ώστε το επιθυμητό λ να οδηγείται στον καθρέπτη του ανιχνευτή



34

34

Echellogram



35

35

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)

36

36

Ανιχνευτές

ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΣΤΕΡΕΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

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

Το φορτίο («οπές»: “+”) συλλέγεται σε κάθε ριχέλ, 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 γίνουν 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

37

37

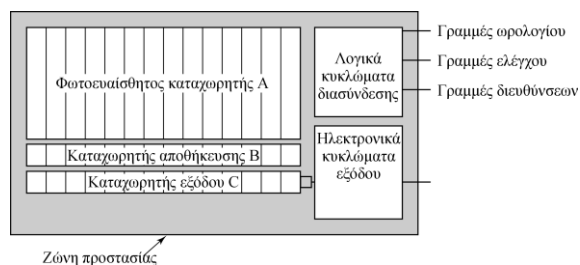
Ανιχνευτές

ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΣΤΕΡΕΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Μεταλλάκτης σύζευξης φορτίου (CCD) [*p*-Si]

Ο CCD είναι κατασκευασμένος σε σειρές από φωτοευαίσθητα ριχέλ. 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.



38

38

CCD

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

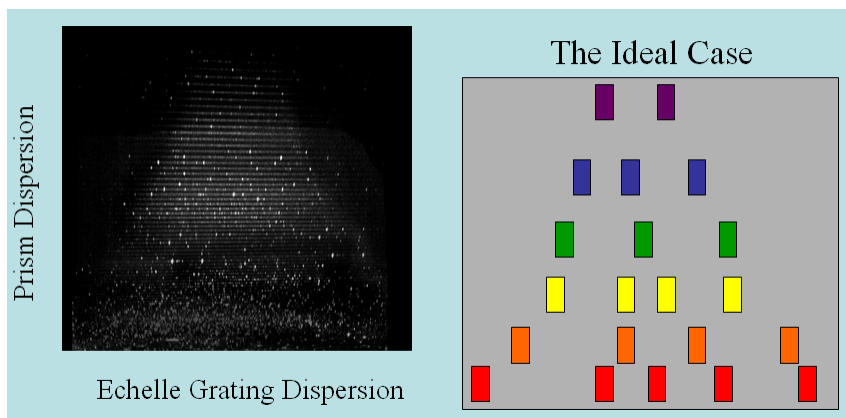
39

39

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:



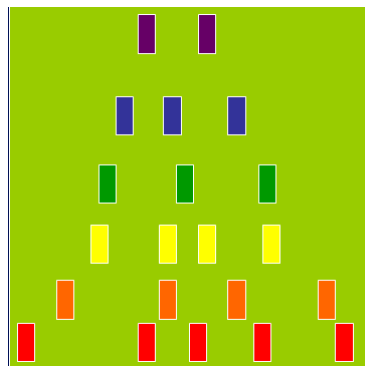
40

40

Σχεδιασμός CIDs

Mega-Pixel

L-PAD



10^6 pixels

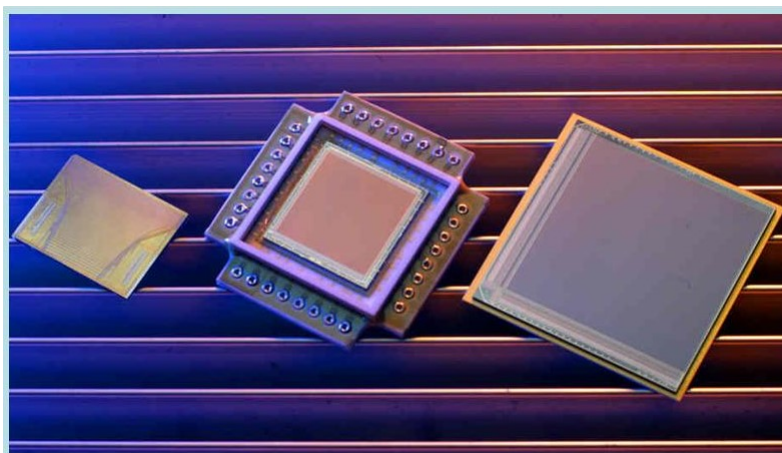
Μεγάλο CID, υψηλή διασπορά

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

41

41

ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΣΤΕΡΕΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ



42

42

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

43

43

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

44

44

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ ICP-OES

- ⇒ **Επιλογή μήκους κύματος** (φασματικές επικαλύψεις – περιοχή συγκεντρώσεων αναλύτη στο δείγμα, ιοντική ή ατομική εκπομπή)
- ⇒ **Έλεγχος/Βαθμονόμηση μήκους κύματος** με πρότυπα διαλύματα (ή λυχνία Hg) και δείγματα (πχ Cd 228.802 nm)
- ⇒ **Έλεγχος καταλληλότητας οργάνου**
- ⇒ **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.

45

45

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/>

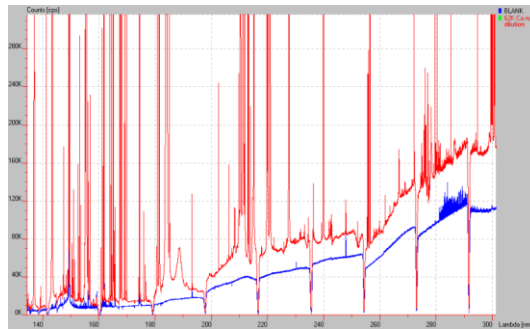
46

46

Επιλογή μήκους κύματος - Παρεμπодίσεις

Λαμβάνεται υπόψη και:

- Η παρουσία άλλων στοιχείων στο δείγμα
- Φασματικές Παρεμπодίσεις:
 - Προκύπτουν επειδή υπάρχουν πολλές γραμμές εκπομπής στο ICP
 - (Li:30, Ca:662, Cr:2277, Fe:4757, Ce:5755)



47

47

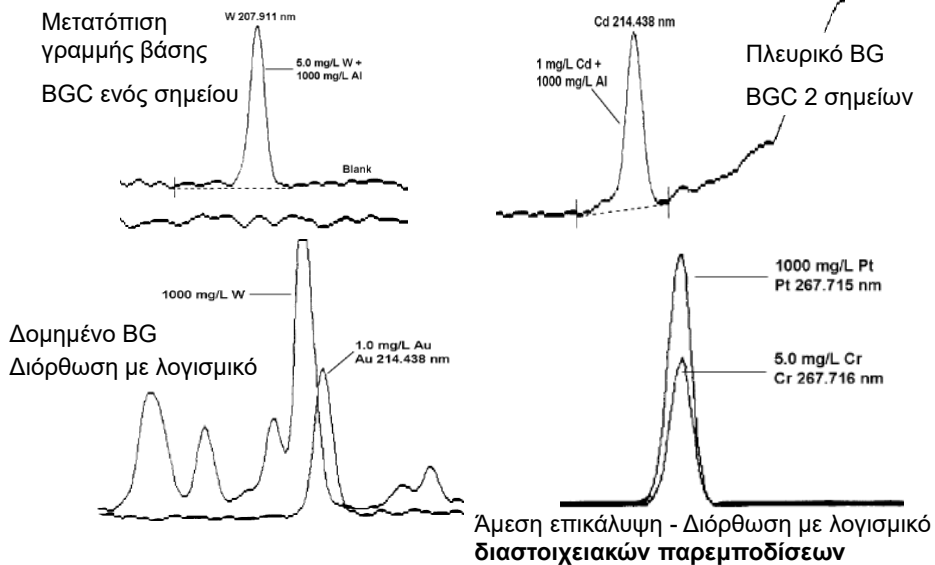
Φασματικές Παρεμπодίσεις

- ❖ Άμεση επικάλυψη φασματικών γραμμών. Διορθώνεται μόνο με λογισμικό διαστοιχειακών παρεμπодίσεων 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.

48

48

ΦΑΣΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES



49

49

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.

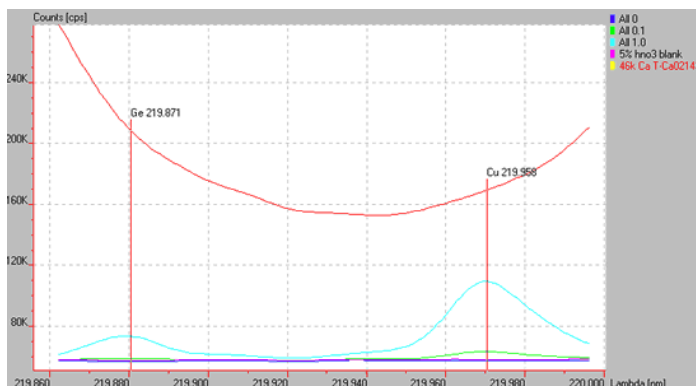
Είναι προτιμότερο να βρούμε μια γραμμή όπου να μπορούμε να κάνουμε διόρθωση υποβάθρου, παρά να χρησιμοποιήσουμε χημειομετρία (IECs) για διόρθωση των αποτελεσμάτων από άμεση ή πλευρική επικάλυψη.

50

50

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

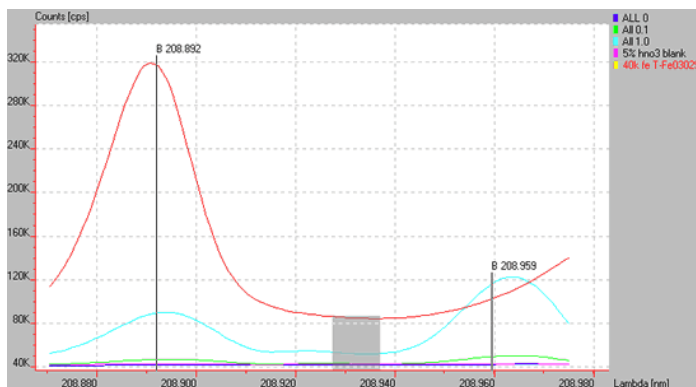


51

51

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

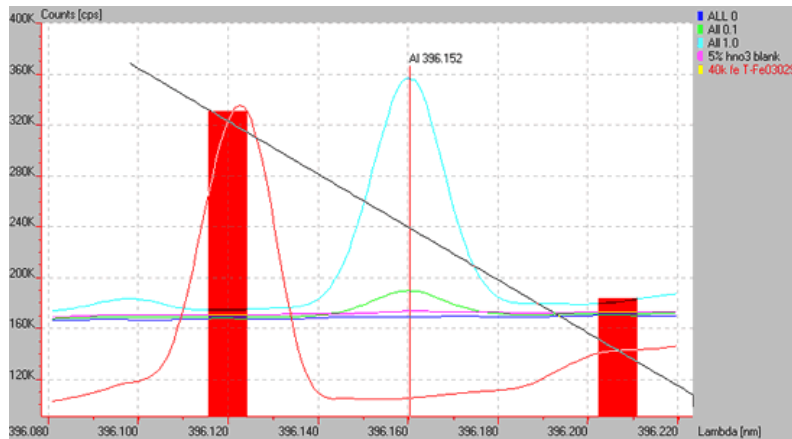


52

52

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.



53

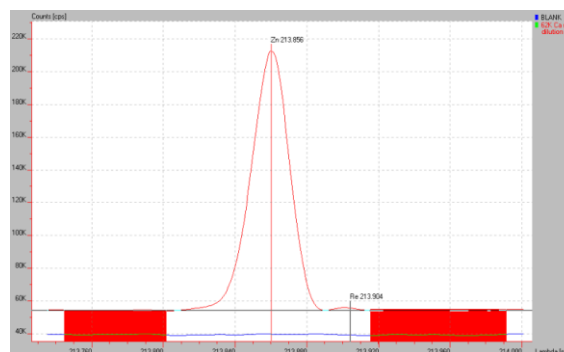
53

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



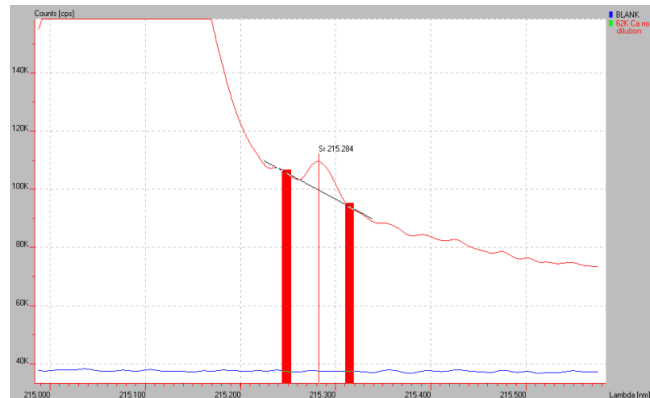
54

54

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



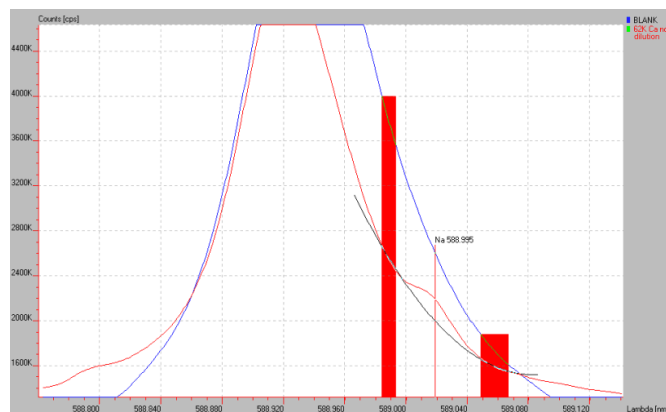
55

55

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 ?**



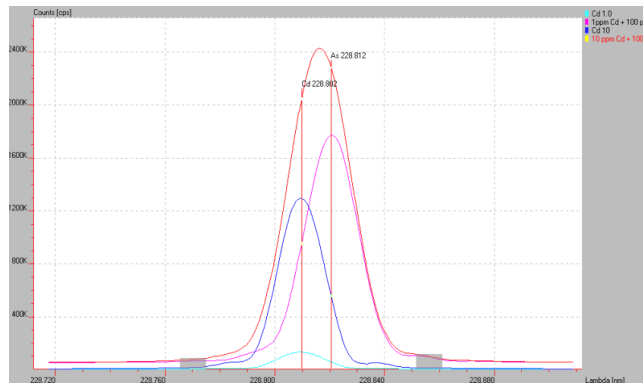
56

56

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?**

$$I_{Anal,\lambda 1,corr} = I_{\lambda 1,total} - I_{interf,\lambda 2} \times m_{IEC} \quad m_{IEC} = I_{interf,\lambda 1} / I_{interf,\lambda 2}$$



57

57

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/HCl 1:1 και αραίωση 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:

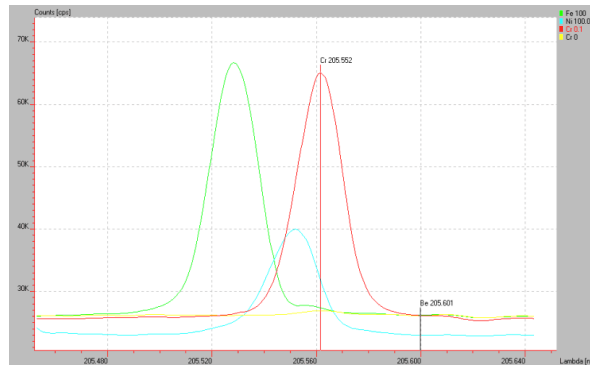
$$[(0,001 \mu\text{g/mL Cr IDL}) \times 1000 \text{ mL}] / 0,2\text{g} = 5 \mu\text{g Cr/g δείγματος}$$

58

58

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

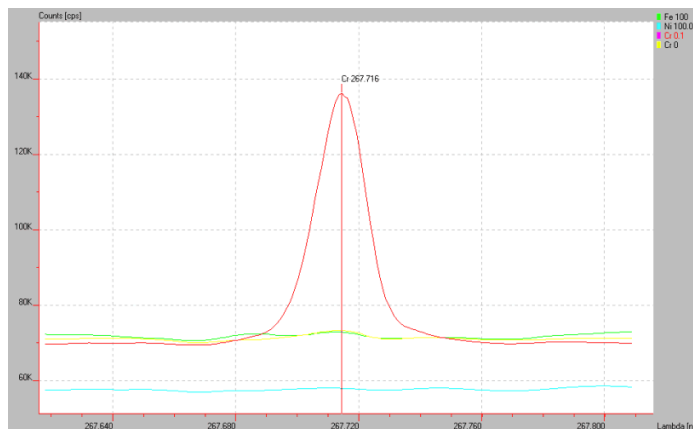
59

59

Case study – Παράδειγμα επιλογής λ

Επιλογή εναλλακτικής γραμμής: Έλεγχος φασματικής καθαρότητας της αμέσως πιο ευαίσθητης γραμμής 267.716 nm με IDL 0,002 $\mu\text{g/mL}$:

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

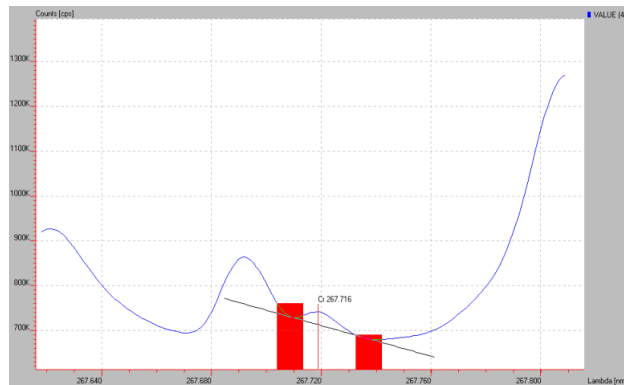


60

60

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 ~1mg/L Cr και 10000 mg/L Fe και Ni :



61

61

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

62

62

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**

K = 766.490 nm
Mg = 285.213 nm
Al = 394.401 nm
Na = 588.995 nm

	Al	K	Na	Mg
0	100	100	100	100
1000	104	103	112	103
2000	107	110	130	105
3000	108	126	126	106
4000	110	130	134	108
5000	114	141	151	110

63

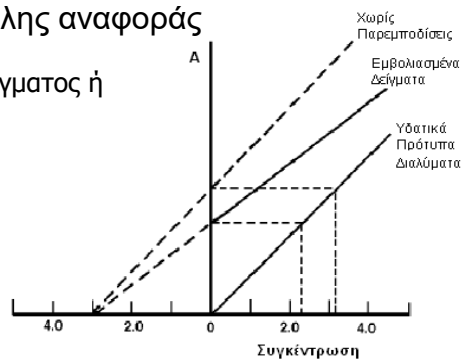
63

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



64

64

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 αραίωσης 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)

65

65

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 HNO_3 πρέπει να παρασκευάζεται με ακρίβεια $5.00 \pm 0.05 \%$).

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

66

66

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 παρεμποδίσσεων

67

67

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)

✓ Αντιστάθμιση τυχαίων και συστηματικών σφαλμάτων:

- Οργανολογική αστάθεια
- Επίδραση μήτρας και της αναλυτικής πορείας

...αν γίνει σωστή επιλογή IS!

68

68

ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ

ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ IS:

- Απουσία από το δείγμα
- Διαλυτό τόσο στα δείγματα όσο και στα πρότυπα
- Υψηλής καθαρότητας
- Να μην εμφανίζει φασματικές παρεμπλοδίσσεις:
 - 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

69

69

ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΚΑΙ IS

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

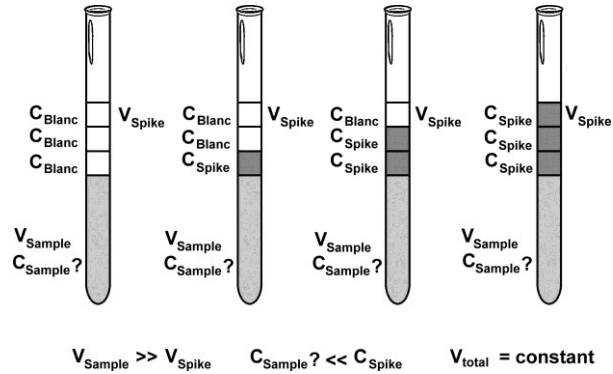
	Κρούσεις I_{Cd}	Λόγος $F = I_{Cd}/I_Y$
Εξίσωση καμπύλης εμβολιασμένων δειγμάτων	$I_{Cd} = 6,29 \times C_{Cd}$	$F = 0,73 \times C_{Cd}$
Εξίσωση καμπύλης αναφοράς πρότυπων διαλυμάτων	$I_{Cd} = 8,51 \times C_{Cd}$	$F = 0,70 \times C_{Cd}$
Λόγος κλίσεων $\times 100$	Ανάκτηση Cd $\% \bar{R}_{Cd}$ 74%	Σχετική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

70

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας
(standard addition method):

Προσθήκη αναλύτη κατ' αύξουσα ποσότητα σε σταθερό τελικό όγκο

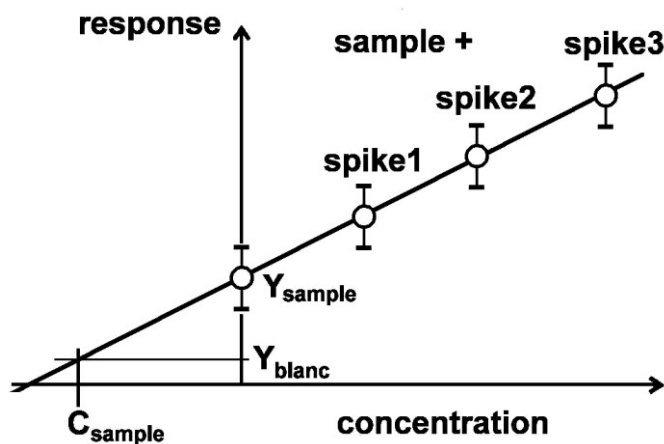


71

71

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας
(standard addition method):



72

72

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 παρεμποδίσεις 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.

73

73

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.

74

74