

Indukcyjna plazma mikrofalowa (MIP) jako źródło wzbudzenia w spektroskopii emisyjnej. Model spektrometru

Indukcyjnie wzbudzana argonowa i helowa plazma mikrofalowa /MIP - Microwave Induced Plasma/ od dawna jest stosowana jako jedno ze źródeł wzbudzenia atomów i cząsteczek [1-5]. Dobre wzbudzenie osiągnięte w tego rodzaju źródle, przy jego stosunkowo niskich kosztach, czyni je atrakcyjnym w sytuacjach, w których jest potrzebne intensywne źródło monochromatyczne, lub gdy chcemy otrzymać pierwiastkowe widmo emisyjne.

Historycznie pierwszą analityczną pracę z zastosowaniem MIP o częstotliwości 2,45 GHz, dotyczącą oznaczania izotopów azotu, opublikowali Broida i Chapman [3] w 1958 roku.

Od roku 1965 zaczęto stosować MIP jako detektory w chromatografii gazowej [6-21], wykorzystując linie wodorowe i pasma węglowe, jak również linie chlorowców, azotu, siarki i fosforu.

Dzięki wysokiej czułości i dobrej selektywności systemu GC-MIP wykorzystywano go w oznaczeniach związanych z ochroną środowiska i w oznaczeniach związków metaloorganicznych [22-27] oraz metali po ich uprzednim przeprowadzeniu w lotne chelaty [28-34].

Po raz pierwszy analizę znebulizowanego roztworu w niskociśnieniowej /150 mbar¹⁶/ MIP przedstawił Hingle i współautorzy [35] w roku 1969.

Kolejnymi znaczącymi osiągnięciami w rozwoju omawianej techniki było zastosowanie opracowanej przez Beenakera [36] w roku 1976 wnęki poz-

¹⁶/ 1 mbar = 0,1 kPa /przeliczenie dotyczy całego artykułu/

walającej na uzyskanie plazmy zarówno argonowej jak i helowej pod normalnym ciśnieniem [37, 38], w związku z czym została umożliwiona analiza znebulizowanych roztworów [39]. Po modyfikacjach wnętrza Beenakkera przez van Dalena i współautorów [40], w najnowszych pracach [41-62] stosuje się wyłącznie ten typ rezonatora.

1. WŁASNOŚCI MIP

Ramy niniejszego artykułu nie pozwalają na szersze przedstawienie teorii plazmy mikrofalowej. Można ją znaleźć w monografiach i artykułach [63-68]. Zajmiemy się tu tylko pewnymi fragmentami teorii, mającymi bezpośredni związek z analitycznymi zastosowaniami MIP.

Samo powstanie plazmy tłumaczy poniższy model.

Pod wpływem szybkozmiennego pola elektrycznego pewna część gazu zostaje zjonizowana i pojawiają się wolne elektrony. Przyspieszane cosinusoidalnie w stosunku do sinusoidalnie zmiennego pola elektrony uderzają w atomy gazu, powodując zmianę ich kierunku. Zjawisko to powtarza się - elektrony pobierają energię od pola i tracą ją w zderzeniach - osiąga się w końcu energię wystarczającą do wzbudzenia lub jonizacji atomu. W tych warunkach średnia moc absorbowana przez elektron z pola wynosi [68]:

$$P = \left(\frac{e^2 E_0^2}{2m\nu} \right) \left(\frac{\nu^2}{\nu^2 + \omega^2} \right) \quad /1/$$

gdzie: e jest ładunkiem elektronu,

E_0 jest natężeniem pola elektrycznego,

ν jest częstością zderzeń między elektronami i atomami gazu,

m jest masą elektronu i

ω jest częstotliwością pola elektrycznego.

Wynika z tego, że istnieje pewna optymalna wartość ciśnienia dla MIP. Przy ciśnieniach niższych od optymalnego zbyt mała moc będzie absorbowana z pola ze względu na małą częstość kolizji. Przy ciśnieniach wyższych ilość kolizji będzie tak duża, że elektron nie osiągnie pędu wystarczającego do jonizacji atomu przy zderzeniu. Przy zwykle używanej częstotliwości 2,45 GHz /dopuszczone na całym świecie pasmo grzejne/ oblicza się to optymalne ciśnienie na ok. 5 mbar [68a]. Ciśnienie takie stosuje się np. w bezelektrodowych lampach mikrofalowych /EDL/ - do absorpcji atomowej.

Z równania /1/ wynika też, że dla wyższych ciśnień /np. dla ciśnienia atmosferycznego/ trzeba albo zastosować silniejsze pole E_0 , albo zmniejszyć częstotliwość ω . Dla MIP zwiększa się pole stosując moce rzędu 100 W, choć przy niższych ciśnieniach do stabilnego utrzymania wystarczają już moce o rząd wielkości mniejsze. Stabilizacja wyładowa-

nia mikrofalowego wynika z podziału energii dostarczonej przez pole pomiędzy poruszające się elektrony, a generowane jony.

Utrzymywanie stabilnej plazmy mikrofalowej w rezonatorze o określonej geometrii było rozważane przez porównywanie mocy absorbowanej z rezonatora i traczonej przez plazmę [69-74]. Z rozważań tych wynika m.in., że jednym z istotnych problemów przy konstruowaniu wnętrza rezonatorsowej są trudności z wprowadzeniem dodatkowej mocy do plazmy i redukcja mocy odbitej od generatora.

Gęstość elektronową w MIP można wyznaczyć albo metodą podwójnej sondy elektrycznej [1, 75, 76], albo z pomiarów Starka dotyczących poszerzania linii spektralnych [77, 78]. W tym ostatnim przypadku najlepiej jest stosować linie wodorowe, dla których parametry efektu Starka są tabelaryzowane [78].

Jeżeli przyjąć, że elektrony w plazmie mikrofalowej można podzielić na wysoko i niskoenergetyczne [79], to pomiary gęstości elektronowej pozwolą określić praktycznie tylko elektrony niskoenergetyczne /które dominują/. Obecność elektronów wysokoenergetycznych ujawnia się poprzez pomiary temperatury elektronowej.

Ogólnie stężenie elektronów w plazmie argonowej jest większe niż w helowej w całym zakresie stosowanych ciśnień, mocy i przepływów [76, 79, 80, 81, 82]. Gęstość elektronowa dla obu gazów wzrasta znacznie ze wzrostem ciśnienia do ok. 12 mbar, powyżej tego ciśnienia wzrost jest już wolny. Gęstości elektronowe dla takich plazm wynoszą $10^{11} + 10^{12} \cdot \text{cm}^{-3}$ przy ciśnieniach ok. 1 mbar i $10^{14} + 10^{16} \cdot \text{cm}^{-3}$ przy ciśnieniu atmosferycznym.

Wzrost zastosowanej mocy wpływa na wzrost gęstości elektronowej, przy czym dla niższych ciśnień efekt ten jest silniejszy.

Wpływ przepływu gazu na gęstość elektronową jest nieznaczny, niezależnie od ciśnienia. Gęstość elektronowa słabo wzrasta do prędkości przepływu ok. 200 ml/min, po czym już się nie zmienia.

Jak już wspomniano, w pomiarach temperatur elektronowych dominuje grupa elektronów wysokoenergetycznych o niskiej gęstości [79]. Dlatego pomiary gęstości i temperatury elektronowej muszą być prowadzone oddzielnie. Również temperaturę elektronową MIP mierzy się najczęściej za pomocą podwójnej sondy elektrycznej [83]. Temperatury te zależą silnie od rodzaju i ciśnienia gazu roboczego.

Tabela 1 [90] podaje temperatury elektronowe dla MIP argonowej, helowej i azotowej, dla różnych mocy i ciśnień.

Warto zauważyć, że stosunek tych temperatur dla He i Ar dla dowolnej kombinacji stosowanych mocy i ciśnień wynosi ok. 1,6 i odpowiada stosunkowi potencjałów jonizacji dla tych gazów, wynoszącemu 1,57, co wskazuje że T_e w pierwszym rzędzie jest funkcją tych potencjałów.

| Gaz roboczy | Ciśnienie [Tr ^{mm}] | Moc [W] | Temperatura [$\times 10^{-3}$ K] | Odnosniki literaturowe |
|-------------|-------------------------------|---------|-----------------------------------|------------------------|
| Argon | 0,1 | 50 | 45 | 84 |
| | 0,2 | 50 | 37 | 80 |
| | 0,5 | 50 | 30 | 84 |
| | 1 | 50-120 | 26-53 | 76-83 |
| | 2 | 120 | 38,3 | 83 |
| | 3 | 25 | 35 | 79 |
| | 4 | 120 | 35 | 83 |
| | 6 | 25-120 | 34,2-35 | 79, 83 |
| | 8 | 120 | 33 | 83 |
| | 10 | 120 | 35 | 83 |
| | 12 | 25 | 35 | 79 |
| Hel | 760 | - | 23 | 41 |
| | 0,1 | 50 | 130 | 84 |
| | 0,2 | 50 | 101 | 80 |
| | 0,5 | 50 | 75 | 84 |
| | 1 | 50-120 | 63-90 | 76, 83 |
| | 2 | 50-120 | 63-75 | 76, 83 |
| | 3 | 25 | 50 | 79 |
| | 4 | 120 | 55 | 83 |
| | 6 | 120 | 50 | 83 |
| | 8 | 120 | 50 | 83 |
| 10 | 120 | 50 | 83 | |
| Azot | 760 | 1000 | 100 | 1 |

* / 1 Tr $\approx 1,33 \cdot 10^{-1}$ kPa

T_e obniża się ze wzrostem ciśnienia, przy czym powyżej 5 mbar już bardzo nieznacznie.

Moc nieznacznie wpływa na T_e poniżej ciśnienia 5 mbar. Powyżej tego ciśnienia wpływ mocy jest nieco większy (T_e rośnie ze wzrostem mocy).

Wzrost prędkości przepływu obniża T_e [62]. Efekt jest większy dla niższych prędkości. Jest on także znaczniejszy dla He.

Do wyznaczania temperatur gazów można wykorzystać poszerzenie szerokości linii spektralnych związane z efektem Dopplera [85], inwersję linii [81] oraz przede wszystkim położenie poziomów rotacyjnych OH [77, 86].

Temperatury gazu MIP są stosunkowo niskie i dla plazmy helowej wahają się w granicach 600-1800 K, dla plazmy argonowej 1000-2500 K [76, 77, 81, 84, 87, 88, 89]. Wpływ ciśnienia na temperatury gazu jest nieznaczny, natomiast dodanie pary wodnej znacznie te temperatury podwyższa [77].

Temperatury wzbudzenia /spektroskopowe/ wyznacza się zwykle z pomiarów względnej intensywności linii spektralnych gazu plazmy lub innych pierwiastków znajdujących się w plazmie. Nachylenie zależności $\log (B_\lambda / g_k A_{ki})$ od $\log E_k$ /gdzie B jest intensywnością promieniowania linii, g_k wagą statystyczną, A_{ki} prawdopodobieństwem przejścia, E_k energią wyższego poziomu przejścia/ jest odwrotnie proporcjonalne do temperatury [78].

Największe błędy w tej metodzie pomiaru związane są z niepewnością prawdopodobieństw przejścia /rzędu 20%/.

W tabeli 2 [90] przytoczono temperatury spektroskopowe dla argonu, helu i azotu w różnych warunkach. Zarówno dla argonu jak i dla helu temperatury spektroskopowe w obecności pary wodnej wzrastają do ok. 8500 K [79, 80, 91, 92].

Temperatury spektroskopowe dla MIP

Tabela 2

| Gaz roboczy | Ciśnienie [Tr*] | Moc [W] | Temperatura [K] | Odnosniki literaturowe |
|-------------|-----------------|------------|-----------------|------------------------|
| Argon | 0,2 | 50 | 3900 | 80 |
| | 3 | 25 | 4150 | 79 |
| | 12 | 25 | 4285 | 79 |
| | 25 | 25 | 4535 | 79 |
| | 630 | 100 | 4850 | 91 |
| | 760 | 100 | 4950 | 77 |
| | 760 | 100 | 5100 | 92 |
| | 760 | 70 | 3300-3900 | 93 |
| Hel | 0,2 | 50 | 4250 | 80 |
| | 1,07 | nie podano | 2300 | 28 |
| | 2 | 50 | 8550 | 76 |
| | 3,5 | 2000 | 30000 | 94 |
| | 5 | 80 | 3350 | 91 |
| | 760 | 100 | 7250 | 95 |
| Azot | 10-650 | 130-420 | 6000-10000 | 96 |

*/ 1 Tr = $1,33 \cdot 10^{-1}$ kPa

Jak wynika z powyższego krótkiego zestawienia temperatur MIP, w przeciwieństwie do płomieni spaleniowych lub plazmy uzyskiwanej w łuku prądu stałego, nie można tu mówić o równowadze termodynamicznej. Przeciwnie, zawsze dla MIP będzie obowiązywać nierówność:

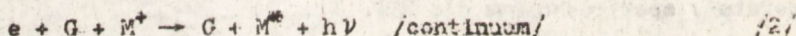
$$T_{\text{gazu}} < T_{\text{wzbudzenia}} < T_{\text{elektronowa}}.$$

2. MECHANIZMY WZBUDZANIA PRÓBKY

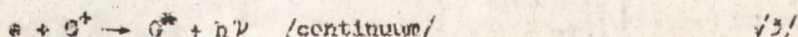
Wiedza o charakterze i energiach cząstek /atomów, jonów i molekuł/ próbki badanej, które mogą znajdować się w plazmie, o ich energiach wzbudzenia oraz o procesach wzbudzenia, w których mogą uczestniczyć, niezbędna jest do zrozumienia w jaki sposób uzyskuje się widmo próbki.

W widmie znajdują się zarówno linie atomowe jak i jonowe pierwiastków próbki, czasami pojawiają się również pasma molekularne.

W plazmach mikrofalowych w całym zakresie ciśnień od niskich do atmosferycznego są obecne cząsteczki, atomy, atomy metastabilne, jony, elektrony niskoenergetyczne i elektrony wysokoenergetyczne [37, 76, 79, 82, 84, 87, 98, 99]. Elektrony, zwłaszcza niskoenergetyczne, łatwo wchodzi w procesy wzbudzenia rekombinacyjnego:



lub



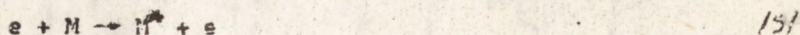
gdzie: e - elektron, G - atom gazu obojętnego,

M - atom pierwiastka oznaczanego.

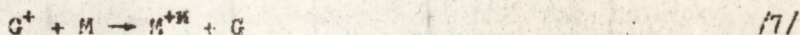
Wysokoenergetyczne elektrony podtrzymują plazmę dzięki jonizacji gazu obojętnego:



Mogą one również bezpośrednio uczestniczyć w procesie wzbudzenia reagując z atomem lub jodem pierwiastka oznaczanego:



Jony pierwiastka oznaczanego mogą także zostać wzbudzone przez jony gazu roboczego:

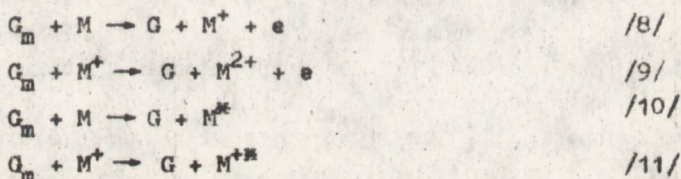


Ta ostatnia reakcja może przebiegać, gdy suma energii jonizacji i energii wzbudzenia pierwiastka oznaczanego jest przewle równa energii jonizacji atomu gazu roboczego [37] /energia jonizacji Ar = 15,76 eV, energia jonizacji He = 24,59 eV/. Oprócz tego wszystkie gazy obojętne mają

stany metastabilne /atomy w najniższym stanie trypletowym/, które również mogą uczestniczyć we wzbudzeniu /np. He ma dwa takie poziomy o energiach 19,73 eV i 20,53 eV/. Osiągnięcie stanu metastabilnego przez atom gazu obojętnego możliwe jest albo przez utratę części energii przez atom wzbudzony na skutek zderzenia z atomem obojętnym [97], albo przez kolejne zajście reakcji /4/ i /3/. Czas życia tych stanów jest stosunkowo długi, ponieważ ich deaktywacja może następować tylko przez zderzenia /nie przez promieniowanie/.

Liczebność stanów metastabilnych zmniejsza się ze wzrostem ciśnienia do ok. 26 mbar /prawdopodobnie ze względu na wzrost ilości zderzeń podwójnych i potrójnych/, po czym zaczyna wzrastać [79, 97, 99]. Wzrost mocy zwiększa liczebność tych stanów, ale dla wyższych mocy w mniejszym stopniu.

Atomy metastabilne G_m mogą wchodzić w następujące reakcje:



Reakcje /8/ i /9/ są znane jako jonizacja Penninga. Warunkiem zajścia tych reakcji jest przewaga energii cząstek przed zderzeniem od energii pierwszego lub drugiego stopnia jonizacji atomu pierwiastka M - różnica między tymi energiami uwalnia się jako energia kinetyczna elektronu.

Dwie następne reakcje /10/ i /11/ wzbudzenia bezpośrednio przez atom w stanie metastabilnym mogą zajść tylko w przypadku, gdy energia atomu G_m w przybliżeniu równa jest energii wzbudzenia atomu pierwiastka oznaczonego M [37].

Warunek ten jest spełniony dla linii jonowych szeregu niemetali /H, C, N, O, J, P, S/ w He - MIP. Trzeba tu również zwrócić uwagę na fakt, że w płazmie równolegle mogą istnieć cząsteczki i jony molekularne w stanach metastabilnych w całym praktycznie zakresie energii [37, 97].

Obecnie dominuje pogląd, że bezpośrednie wzbudzenie atomów pierwiastka oznaczonego przez zderzenia z elektronami jest dla MIP mechanizmem mało prawdopodobnym [37, 79, 80, 82, 97]. Potwierdza to mniejsza ilość obserwowanych linii niż wynikałoby z ciągłego widma energii elektronów oraz niezależność charakteru widma od ciśnienia, mimo zależności T_e od ciśnienia [37, 97].

Bardziej prawdopodobny proces wzbudzenia przebiega według schematu:

- atomy gazu roboczego w stanie metastabilnym → jonizacja Penninga atomów pierwiastka oznaczonego /reakcje /8/ i /9/ →

- rekombinacja z elektronami niskoenergetycznymi prowadząca do atomów wzbudzonych pierwiastka oznaczanego →
- deaktywacja atomów /jonów/ pierwiastka oznaczanego z emisją charakterystycznego promieniowania [37, 79, 82, 97].

Przedstawiony powyżej schemat tłumaczy obserwację wzrostu emisji wraz ze wzrostem ciśnienia powyżej 26 mbar ze względu na wzrost ilości atomów gazu roboczego w stanach metastabilnych oraz ze względu na obniżenie temperatury elektronowej, a tym samym preferowania rekombinacji elektron-jon.

Schemat ten tłumaczy także wzrost emisji przy niewielkim wzroście mocy /zarówno dla plazmy niskociśnieniowej, jak i plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym/. Związane to jest również ze wzrostem liczebności atomów gazu roboczego w stanach metastabilnych. Równocześnie jednak wzrasta liczebność elektronów powodujących deaktywację wskutek zderzeń, co powoduje spadek emisji przy większym wzroście mocy [100].

Przyjęcie przedstawionego modelu wzbudzania w MIP określanego w literaturze modelem RIR /radiacyjno-jonizacyjno-rekombinacyjny/ tłumaczy analityczne możliwości tej techniki wzbudzenia, bowiem z tablic energii wzbudzenia [101, 102] wynika, że większość pierwiastków, w tym także tzw. trudnowzbudzalnych, może ulec wzbudzeniu przez metastabilne atomy argonu lub helu.

3. MOŻLIWOSCI ANALITYCZNE MIP I INTERFERENCJE ANALITYCZNE

Ponieważ zastosowania analityczne MIP są związane przede wszystkim z wykorzystaniem jej jako źródła wzbudzenia w spektroskopii emisyjnej, to teoretycznie oznaczać można w ten sposób wszystkie pierwiastki. W praktyce na efektywność oznaczania poszczególnego pierwiastka w konkretnych warunkach ma wpływ wiele czynników i podanie ogólnych reguł jest trudne.

Do czynników tych należą:

- skład badanej próbki /niebezpieczeństwo efektów matrycowych/,
- rodzaj gazu roboczego,
- ciśnienie gazu roboczego,
- prędkość przepływu gazu roboczego,
- moc mikrofalowa,
- sposób wprowadzania próbki.

Zwłaszcza sposób wprowadzania próbki ma wpływ na osiągnięte granice wykrywalności. Próbkę można wprowadzić do plazmy albo w postaci gazu, albo w postaci aerozolu z gazem roboczym. Aerozol uzyskuje się w nebulizatorach. W zależności od typu nebulizera uzyskuje się różny skład aerozolu /stężenie i wielkość kropeł/.

Gaz uzyskuje się albo przez wstępne odparowanie roztworu zawartego

w aerozolu, albo przez atomizację elektrotermiczną, podobnie jak w technice absorpcji atomowej.

Omawianie zagadnień teoretycznych i technicznych związanych z systemem wprowadzania próbki do plazmy będzie przedmiotem oddzielnej publikacji. Krótki przegląd tych zagadnień można znaleźć m.in. w pracy [90]. Ogólnie uważa się, że systemy, w których do plazmy wprowadzany jest aerozol wykazują gorsze granice wykrywalności ze względu na stratę części energii plazmy na odparowanie krolei i atomizację cząstek. Niemniej jednak są one najprostsze i najwygodniejsze.

Tabela 3, cytowana za pracą [90], podaje zakresy granic wykrywalności w analizie roztworów za pomocą MIP.

Zakresy granic wykrywalności w analizie roztworowej za pomocą spektrometrii MIP

Tabela 3

| Pierwias- tek | Długość fali [nm] | Względna gręca wykrywal- ności [ng/cm ³] | Bezwzględna granica wy- krywalności pg | Odnosiniki literaturowe |
|------------------|-------------------------|--|---|--|
| Al | 309,2 | 60 | | 87 |
| | 396,2 | 400-1000 | | 32, 39 |
| Ag | 328,1 | 1-6 | 1,6-10 | 32, 39, 103, 104 |
| As | 193,7 | 30 | 50-200 | 87, 105, 106, 107, 108, 109, 110 |
| Ba | 553,5 | 100 | | 108, 111 |
| B | 249,8 | 10 | 1,6 | 87, 105, 110, 112 |
| Be | 234,9 | | 100 | 110 |
| Bi | 223,1 | 0,5 | 100-200 | 107, 109, 113, 114 |
| | 472,3 | 1000 | | 86 |
| Cd | 228,8 | 0,4-20 | 2,8-20 | 77, 87, 104, 105, 112, 113 |
| | 326,1 | 40 | 1 | 77 |
| Ca | 343,4 | 10 | 10-6 | 86, 95 |
| | 422,7 | 0,16 | 1,6-10 | 92, 95, 111, 112 |
| Co | 240,7 | 1-250 | 10-70 | 87, 105, 109, 115 |
| | 345,4 | 150-1000 | 40 | 39, 86, 104, 111 |
| Cr | 356,7 | 1 | 10 | 110, 115 |
| | 425,4 | 10-150 | | 39, 87, 111 |
| Cu | 213,6 | 100 | | 86 |
| | 324,7 | 0,04-1 | 0,42-50 | 87, 92, 95, 104, 107, 111, 112, 115 |
| | 327,4 | 9 | | 39 |

| Pierwias-tek | Długość fali [nm] | Względna granica wykrywalności [ng/cm ³] | Bezwzględna granica wykrywalności pg | Odnosiniki literaturowe |
|--------------|-------------------|--|--------------------------------------|---|
| Fe | 248,3 | 1 | 10 | 87, 115 |
| | 259,9 | 200 | | 39 |
| | 372,0 | 400-1000 | 10 | 39, 104, 111, 115 |
| Ga | 417,2 | 10-40 | | 39, 77 |
| Ge | 265,2 | 3 | 5000 | 116 |
| Hg | 253,7 | 1-20 | 0,01-60 | 87, 106, 110, 112, 117, 118, 119, 120 |
| Li | 610,4 | 100 | | 39 |
| | 670,8 | 1 | 1 | 39, 111, 112 |
| Mg | 279,6 | 6-500 | | 39, 86, 114 |
| | 285,2 | 0,05-1 | 0,3-0,45 | 39, 87, 95, 104, 114 |
| Mn | 257,6 | 30 | | 39 |
| | 279,5 | 0,05 | 0,46 | 95 |
| | 403,1 | 1-50 | 0,05-2 | 39, 87, 95, 104, 108 |
| Na | 589,0 | 0,001 | 0,01 | 95, 111, 112 |
| Ni | 232,0 | | 100 | 110 |
| | 341,4 | 80 | | 39 |
| | 352,4 | 200 | | 39 |
| Pb | 216,9 | 1 | 0,56-2000 | 95, 113 |
| | 283,3 | | 0,38-3,8 | 92, 95, 112 |
| | 405,8 | 1-100 | 0,5-300 | 39, 76, 86, 104, 105, 107, 109, 111, 113 |
| Pt | 265,9 | 110 | 1100 | 112 |
| Se | 196,0 | 40 | 100-600 | 23, 87, 105, 107, 109, 110 |
| Sb | 231,2 | 100 | 200-500 | 86, 109, 110 |
| | 259,8 | 400 | | 39 |
| Sn | 242,9 | 1000 | | 86 |
| | 286,3 | 2 | 300-1100 | 107, 110, 113 |
| Sr | 460,7 | 10 | | 39 |
| | 407,8 | 5 | | 39 |
| Ti | 334,9 | 6-100 | | 39, 86 |
| | 498,2 | 400 | | 39 |
| Tl | 276,8 | 0,05 | 100 | 113 |
| V | 437,9 | 80 | | 87, 121 |
| Zn | 213,8 | 0,04-20 | 0,35-00 | 77, 87, 95, 104, 105, 107, 109, 111, 112, 113 |

Z tabeli wynika, że dla wielu pierwiastków, w zależności od stosowanej aparatury, granice te bardzo się różnią - różnice są znaczniejsze niż dla innych technik instrumentalnych, w tym również innych technik spektroskopii emisyjnej.

Często autorzy prac nie potrafia ocenić, czy zakłócenia i obniżenie granic wykrywalności jest związane z samą plazmą, czy z innymi elementami aparatury, a rozpatrywanie tych interferencji analitycznych wymaga rozdzielania efektów pochodzących od poszczególnych elementów składowych całego układu pomiarowego.

W związku z tym należy rozróżnić następujące typy interferencji:

a/ fizyczne: plazma mikrofalowa pozostaje stabilna przy wprowadzeniu do niej najwyżej do ok. 1 mg/min próbki [106, 105, 112], co odpowiada najczęściej mikrogramowym ilościom w ciągu minuty składnika badanego. Wartość ta zależy od typu stosowanej wnęki, sposobu wprowadzenia próbki, ciśnienia gazu roboczego oraz od mocy mikrofalowej. Plazma "trawi" także ścianki palnika /najczęściej kwarcowego/, przenosząc jego składniki w obszar wyładowania [77, 95], a także zmniejszając stabilność wyładowania przez rozproszenie plazmoidu w kierunku powstałych wżerów. Oprócz tego, obecność trudnoparujących pierwiastków zmniejsza efektywność parowania próbki i sprzyja dezaktywacji stanów metastabilnych, co prowadzi do zmniejszenia sygnału emisyjnego [112, 86] i ogranicza zakres analitycznie korzystnych mocy mikrofalowych [122, 105]. Z kolei chlorki alkaliczne i ziem alkalicznych powodują wzrost wielkości sygnału analitycznego innych składników próbki poprzez zwiększenie stopnia atomizacji [111, 123], uzyskanie proporcjonalności krzywych analitycznych [81, 120] i korzystne przesunięcie równowagi reakcji wzbudzenia [111];

b/ jonizacyjne: efekty te są znaczne dzięki brakowi termodynamicznej równowagi plazmy. Charakter wpływów jest podobny jak w przypadku innych technik spektralnych [122, 124-126, 87, 127, 86]. Przymierzalnym tłumaczeniem obserwowanych zjawisk jest zwiększenie gęstości elektronów, które przesuwają równowagi procesów cząstkowych w kierunku atomów neutralnych [122, 87, 112].

Obserwuje się również dodatkowe efekty jonizacyjne, które powinny być pomocne przy analizie pierwiastków ziem alkalicznych [95, 128];

c/ dotatki gazów obcych /O₂, N₂, H₂/ - gazy te zwykle służą do rozkładu węglowodorów i eliminacji osadów węgla w źródłach MIP stosowanych jako detektory w chromatografii. Przy stężeniach do 2% obj. obserwowano zwiększenie sygnału emisyjnego, co tłumaczone zwiększeniem liczby składników biorących udział w etapach wzbudzenia [28, 60];

- d/ chemiczne: efekty te dotyczą przede wszystkim etapu atomizacji próbki. Możliwy jest wpływ jonów anionowych, pH, tworzenie się stabilnych tlenków i innych związków cząsteczkowych [87, 112, 86];
- e/ spektralne: dużą zaletą MIP jest stosowanie Ar lub He jako gazów roboczych. Ich widma emisyjne są znacznie uboższe w porównaniu z większością płomieni, plazm, łuków, iskier [95, 97, 105, 112]. Wraz ze wzrostem ciśnienia roboczego intensywność pasm emisyjnych tych gazów nieco wzrasta [129]. Należy liczyć się z interferencją spektralną składników wprowadzanych bezpośrednio do plazmy z gazem roboczym /CO₂, para wodna, N₂/ odparowanych składników atomizera i palnika [122, 95, 130] oraz pasm składników molekularnych wytworzonych w płazmie /OH, NO, NH, CN, CH itp./ [92, 42] z gazów i składników próbki analizowanej.

Zarówno charakter procesów wzbudzenia w MIP, występujące interferencje analityczne oraz sama technika pracy, zwłaszcza w przypadku bezpośredniego wprowadzania aerozolu badanego roztworu do plazmy, zbliżają tę technikę do spektrometrii absorpcji atomowej w płomieniu.

4. MODEL SPEKTROMETRU MIP

Przedstawione w części przeglądowej niniejszej publikacji własności spektrometrii MIP skłoniły zespół Zakładu Analiz Chemicznych ITME do podjęcia prac nad budową modelu spektrometru. Przyjęto przy tym dwa podstawowe założenia:

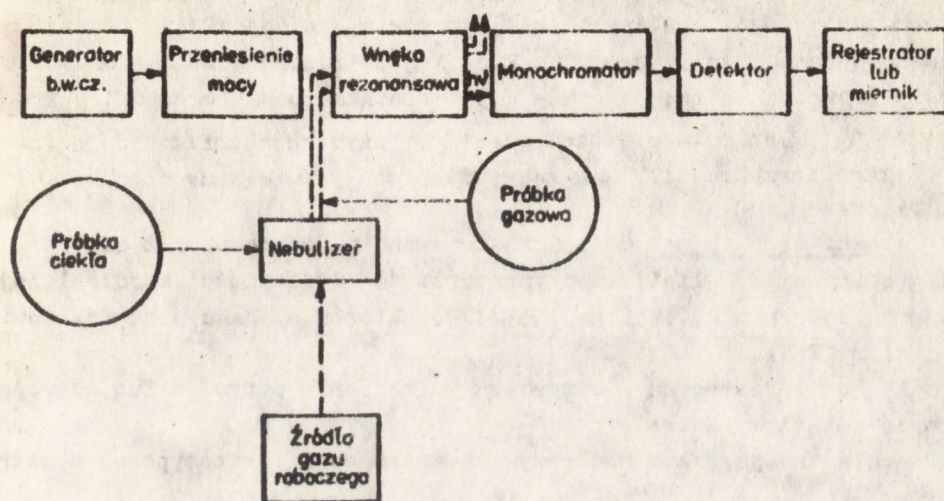
- a/ model powinien cechować się uniwersalnością zastosowań i prostotą obsługi,
- b/ model powinien stanowić konstrukcję umożliwiającą podjęcie seryjnej produkcji przyrządów.

Przyjęcie powyższych założeń ogólnych zdeterminowało założenia techniczne, m.in. generatora b.w.cz., systemu wprowadzania próbki do plazmy, monochromatora i systemu detekcji.

Jako metodę przyjęto również szukanie rozwiązań kompromisowych, uwzględniających dostępność i koszty poszczególnych podzespołów i węzłów konstrukcyjnych.

Rysunek przedstawia blokowy schemat modelu spektrometru MIP. Spektrometr składa się z trzech podstawowych części: części b.w.cz. /mikrofalowej/ obejmującej bloki generatora b.w.cz., przeniesienia mocy i wnęki rezonansowej, części wprowadzenia próbki obejmującej bloki źródła gazu roboczego, nebulizera w przypadku próbki ciekłej lub systemu przeponowego analogicznego jak w chromatografii gazowej i również wnęki rezonansowej oraz części spektrofotometrycznej obejmującej bloki wnęki, monochromatora, detektora i rejestracji sygnału. W schemacie tym przez centralny blok układu, tzn. blok wnęki rezonansowej jest rozumiany zarówno sam rezonator jak i umieszczony w nim palnik plazmowy.

SCHEMAT BLOKOWY SPEKTROMETRU MIP



Wykonano i uruchomiono badawczy model spektrometru. Model składa się z generatora mikrofalowego [131] zbudowanego z zastosowaniem magnetronu MC02 o mocy 200 W z wyjściem koncentrycznym [132]. Generator pozwala na płynną regulację mocy w zakresie 20÷200 W. Wahania generowanej mocy nie przekraczają $\pm 1,10^{-3}$.

W bloku wnęki rezonansowej wykorzystano wnękę typu TM_{010} ze sprzężeniem magnetycznym. Pierwowzorem tej wnęki jest wnęka Beenackers, Van Dalena [36-40]. Wnęka ta pozwala na pracę w układzie otwartym, bez pompy próżniowej, z wytworzeniem plazmy argonowej lub helowej pod normalnym ciśnieniem.

Plazma zapala się przy mocach ok. 20 W i pali się stabilnie w całym zakresie mocy w zależności od parametrów przepływu gazu roboczego.

"Palnik" mikrofalowy jest rurką kwarcową lub alundową o średnicy wewnętrznej w zakresie 2÷6 mm, umieszczoną centralnie we wnęcie rezonansowej.

Opracowano szereg wersji konstrukcyjnych palników [133], m.in. wykorzystano konstrukcję dwuprzepływowego "palnika" Bollo-Kamary i Goddinga [47].

W zależności od zastosowanej konstrukcji i przepływu gazu roboczego otrzymuje się stabilny plazmoid o kształcie igły, spirali lub toroidu.

Próbkę badaną wprowadza się do plazmy w postaci aerozolu, który jest otrzymywany w pneumatycznym nebulizerze. Konstrukcja nebulizera jest konstrukcją własną, opartą na schemacie ideowym zamieszczonym po raz pierwszy w pracy Lichtego z 1982 r. [130]. Podstawowym elementem nebulizera jest spiek szklany o średnicy porów poniżej $10\mu\text{m}$. Przepływ gazu roboczego przez spiek, na którym jest rozprowadzona cienka warstwa cieczy z badaną próbką, powoduje wytworzenie aerozolu o średnicy kropeł poniżej $1\mu\text{m}$ /co potwierdzono badaniami mikroskopowymi/. Wydajność nebulizacji przekracza 70% w zakresie przepływów cieczy do maks. 1 ml/min.

W części detekcyjnej modelu zastosowano monochromator z siatką holograficzną 1200 linii/mm o aperturze 1:3 i zdolności rozdzielczej 1,5 nm w zakresie 200-750 nm [134]. Detektorem sygnału jest fotopowielacz firmy EMI.

Sygnał jest rejestrowany na typowym woltomierzu cyfrowym lub na rejestratorze x-t firmy Zeiss.

Obecnie trwają prace nad przygotowaniem serii prototypowej spektrometrów MIP.

/Tekst dostarczono 31.07.1984 r./

LITERATURA

1. Cobine J.D., Wilbur D.A.: J. Appl. Phys., 22, 835 /1951/.
2. Broida H.P., Chapman M.W.: Anal. Chem., 30, 2049 /1958/.
3. Ham N.S., Walsh A.: Spectrochim. Acta, B, 12 /1958/.
4. Schmidt W.: Electron. Rundschau, 13, 404 /1959/.
5. Tschöpel P.: "Plasma Excitation in Spectrochemical Analysis" Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry" /Ed. G. Svehla/ Vol. IX. s. 173, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York.
6. Mc Cormack A.J., Tong S.C., Cooke W.D.: Anal. Chem. 37, 1470 /1965/.
7. Bache C.A., Lisk D.J.: Anal. Chem., 39, 786 /1967/.
8. Bache C.A., Lisk D.J.: Anal. Chem., 38, 1757 /1966/.
9. Bache C.A., Lisk D.J.: Anal. Chem., 37, 1477 /1965/.
10. Bache C.A., Lisk D.J.: Anal. Chem., 43, 950 /1971/.
11. Bache C.A., Lisk D.J.: Biomed. Appl. Gas Chromatogr., 2, 165 /1968/.
12. Bache C.A., Lisk D.J.: J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 50, 1246 /1967/.
13. Bache C.A., Lisk D.J.: Anal. Chem., 38, 783 /1966/.
14. Bache C.A., Lisk D.J.: Anal. Chem., 40, 2224 /1968/.
15. Boumans P.W.J.M., de Boer F.J.: 20-th CSI and 7-th Internat. Conference on Atomic Spectrosc., Prag, 1977.
16. Dagnall R.M., Pratt S.J., Wet T.S., Deans D.R.: Talanta, 16, 797 /1969/.
17. Dagnall R.M., Johnson D.J., West T.S.: Spectrosc. Lett., 6, 87 /1973/.
18. Dagnall R.M., Whitehead P.: Proc. Soc. Anal. Chem., 2, 201 /1972/.
19. Dagnall R.M., West T.S., Whitehead P.: Anal. Chem. Acta, 60, 25 /1972/.
20. Dagnall R.M., Pratt S.J., West T.S., Deans D.R.: Talanta, 17, 1009 /1970/.
21. Dagnall R.M., West T.S., Whitehead P.: Anal. Chem., 44, 2074 /1972/.
22. Moye H.A.: Anal. Chem., 39, 1441 /1967/.
23. Talmi Y., Audren A.W.: Anal. Chem., 46, 2122 /1974/.
24. Talmi Y.: Anal. Chim. Acta, 74, 107 /1975/.
25. Talmi Y., Bostik D.T.: Anal. Chem., 47, 2145 /1975/.
26. Talmi Y., Norvell V.E.: Anal. Chem., 47, 1510 /1975/.
27. Talmi Y., Norvell V.E.: Anal. Chem. Acta, 85, 203 /1976/.
28. Serravallo F.A., Risby T.H.: Anal. Chem., 47, 2141 /1975/.
29. Van Dalen J.P.I., de Lessenne Coulander P.A., de Galan L.: Anal. Chim. Acta, 94, 1 /1977/.
30. Van Dalen J.P.H., de Lessenne Coulander P.A., de Galan L.: 20-th CSI and 7-th Intern. Conference on Atomic Spectrosc., Prag, 1977.
31. Black M.S., Sievers R.E.: Anal. Chem., 48, 1872 /1976/.
32. Kawaguchi H., Sakamoto T., Mizuike A.: Talanta, 20, 321 /1973/.
33. Dagnall R.M., West T.S., Whitehead P.: Analyst, 98, 647 /1973/.
34. Serravallo F.A., Risby T.H., J. Chromatogr. Sci.: 12, 585 /1974/.
35. Hingle D.N., Kirkbright G.F., Bailey R.M.: Talanta, 16, 1223 /1969/.
36. Beenakker C.I.M.: Spectrochim. Acta, 31B, 483 /1976/.
37. Beenakker C.I.M.: Spectrochim. Acta, 32B, 173 /1977/.
38. Beenakker C.I.M., Boumans P.W.J.M.: Spectrochim. Acta, 33B, 53 /1978/.
39. Beenakker C.I.M., Bosman B., Boumans P.W.J.M.: Spectrochim. Acta, 33B, 375 /1978/.
40. Van Dalen J.P.J., de Lessenne Coulander P.A., de Galan L.: Spectrochim. Acta, 33B, 545 /1978/.
41. Goode S.R., Otto D.C.: Spectrochim. Acta, 35B, /1980/.

42. Tanabe K., Haraguchi H., Fuwa F.: Spectrochim. Acta, 36B, 119 /1981/.
43. Goode S.R., Pipes D.T.: Spectrochim. Acta 36B, 925 /1981/.
44. Tanabe K., Haraguchi H., Fuwa K.: ICP Inf. Newslett., 7, 275 /1981/.
45. Haraguchi H.: ICP Inf. Newslett., 7, 282 /1981/.
46. Godding E.G., Bollo-Kamara A.: ICP Inf. Newslett., 4, 413 /1979/.
47. Bollo-Kamara A., Godding E.G.: Spectrochim. Acta 36B, 973 /1981/.
48. Quimby B.D., Delaney M.F., Uden P.C., Barnes R.M.: Anal. Chem. 52, 259 /1980/.
49. Mulligan K.J., Caruso J.A., Fricke F.L.: Analyst, 195, 1060 /1980/.
50. Kollotzek D.: Praca doktorska, Universität Stuttgart-Max-Planck Inst. Schwäbisch Gmünd, 1982.
51. Dingjan H.A., de Jong H.J.: Spectrochim. Acta, 36B, 325 /1981/.
52. Tanabe K., Matsumoto K., Haraguchi H., Fuwa K.: Anal. Chem., 52, 2361 /1980/.
53. Tanabe K., Haraguchi H., Fuwa K.: Spectrochim. Acta 36B, 633 /1981/.
54. Estes S.A., Uden P.C., Barnes R.M.: Anal. Chem., 53, 1829 /1981/.
55. Douglas D.J., French J.B.: Anal. Chem., 53, 37 /1981/.
56. Volland G., Tschöpel P., Tölg G.: Spectrochim. Acta 36B, 901 /1981/.
57. Volland G.: Praca doktorska, Univ. Stuttgart-Max Planck Inst. Schwäbisch Gmünd, 1979.
58. Bauer C.F., Natusch D.F.S.: Anal. Chem., 53, 2020 /1981/.
59. Holman D.W., Vickers T.J.: Talanta, 29, 419 /1982/.
60. Schwarz F.P.: Anal. Chem., 51, 1508 /1979/.
61. Zander A.T., Hieftje G.H.: ICP Inf. Newslett., 6, 168 /1980/.
62. Aziz A., Broekaert J.A.C., Leis F.: Spectrochim. Acta 37B, 381 /1982/.
63. Sharp. B.L.: Sel. Ann. Rev. Anal. Sci., 4, 37 /1976/.
64. Mc Donald A.D., "Microwave Breakdown in Gases", J. Wiley, New York, 1966.
65. Brown S.C.: "Basic Data of Plasma Physics", MIT Press, Cambridge, MA, 1959, XV.
66. Kurowski S., Szymański A.: "Wybrane zagadnienia chemii plazmy", Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, 1975.
67. Venugopalan H.: "Reactions under Plasma Conditions", Wiley-Interscience, New York, 1971.
68. Francis G.: "Ionization Phenomena in Gases", Butterworth, London, 1960.
- 68a. McDonald A.D., Matthews J.M.: Can. J. Phys. B4, 395 /1956/.
69. Leprince P., Mathiessant G., Allis W.P.: J. Appl. Phys., 42, 412 /1971/.
70. Fredericks R.M., Asmussen J.: J. Appl. Phys., 42, 3647 /1971/.
71. idem, Appl. Phys. Lett., 19, 508 /1971/.
72. Asmussen J., Mallavarpu R., Hamann J.R., Park H.C.: Proc. IEEE 62, 109 /1974/.
73. Altman J.L.: "Microwave Circuits", Van Nostrand, Princeton, N.J., 1964.
74. Halverson S.L., Hatch A.J.: Appl. Phys. Lett., 14, 79 /1969/.
75. Swift J.D., Schwar M.J.R.: "Electrical Probes for Plasma Diagnostics", Elsevier Publ. Co., Amsterdam-London-New York, 1970.
76. Brassem P., Maessen F.J.M.J.: Spectrochim. Acta, 29B, 203 /1974/.
77. Fallgatter K.F., Svoboda V., Winefordner J.D.: Appl. Spectroscopy 25, 347 /1971/.
78. Griem H.R.: "Plasma Spectroscopy", Mc Graw-Hill, New York, 1964.
79. Busch K.W., Vickers T.J.: Spectrochim. Acta, 28B, 85 /1973/.
80. Brassem P., Maessen F.J.M.J., de Galan L.: Spectrochim. Acta, 33B, 753 /1978/.
81. Avni R., Winefordner J.D.: Spectrochim. Acta, 30B, 281 /1975/.
82. Brassem P., Maessen F.J.M.J.: ibidem, 30B, 547 /1975/.
83. Johnson E.O., Multer L.: Phys. Rev., 80, 58 /1950/.
84. Brassem P., Maessen F.J.M.J., de Galan L.: Spectrochim. Acta, 31B 537 /1976/.

85. Murayama S.: Spectrochim. Acta, 25B, 191 /1970/.
86. Kawaguchi H., Hasegawa M., Mizuike A.: Spectrochim. Acta, 27B, 205 /1972/.
87. Skogerboe R.K., Coleman G.N.: Anal. Chem., 48, 611A /1976/.
88. Dagnall R.M., Sharp B.L.: Proc. Soc. Anal. Chem., 10, 89 /1973/.
89. Moore J., West T.S., Dagnall R.M.: Proc. Soc. Anal. Chem., 10, 197 /1973/.
90. Zander A.T., Hieftje G.M.: Appl. Spectrosc., 35, 357 /1981/.
91. Taylor H.E., Gibson J.H., Skogerboe R.K.: Anal. Chem. 42, 1569 /1970/.
92. Zander A.T., Williams R.K., Hieftje G.M.: Anal. Chem., 49, 2372 /1977/.
93. Hubert J., Moisan M., Ricard A.: Spectrochim. Acta, 34B, 1 /1979/.
94. Gagne J.M., Bertrant L., Conturie Y., Mah S.Q., Monchalain J.P.: J. Opt. Soc. Am., 65, 876 /1975/.
95. Zander A.T., Hieftje G.M.: Anal. Chem., 50, 1257 /1978/.
96. Locqueneu-Lefebvre M., Ricard A.: Rev. Phys. Appl., 12, 1213 /1977/.
97. Houtp P.M.: Anal. Chim. Acta, 86, 129 /1976/.
98. Garber C.C., Taylor J.W.: Anal. Chem., 48, 2070 /1976/.
99. Lampe F.W., Risby T.H., Serravallo F.A.: Anal. Chem., 49, 560 /1977/.
100. Critescu G., Grigirivivi R.: Opt. Spectrosc., 6, 85 /1959/.
101. Striganow A.R., Sventitskij N.S.: "Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms",IFI/Plenum, New York, 1968.
102. Moore C.E.: "A Revised Multiplet Table of Astrophysical Interest" NSRDS-NBS40 /U.S.Government Printing Office, Washington, DC, 1972/.
103. Mc Carroll B.: Rev. Sci. Instrum., 41, 279 /1970/.
104. Kawaguchi H., Vallee B.: Anal. Chem., 47, 1029 /1975/.
105. Lichte F.E. Skogerboe R.K.: Anal. Chem., 45, 399 /1973/.
106. Lichte F.E., Skogerboe R.K.: Anal. Chem., 44, 1321 /1972/.
107. Fricke F.L., Rose O., Caruso J.A.: Talanta, 23, 317 /1976/.
108. Atsuya J., Alter G.M., Veillon C., Vallee B.L.: Anal. Biochem., 79, 202 /1977/.
109. Fricke F.L., Rose O., Caruso J.A.: Anal. Chem. 47, 218 /1975/.
110. Kaiser G., Götze D., Schoch P., Tölg G.: Talanta, 22, 889 /1975/.
111. Kawaguchi H., Atsuya J., Vallee B.L.: Anal. Chem., 49, 866 /1977/.
112. Layman L.R., Hieftje G.M.: Anal. Chem., 47, 194 /1975/.
113. Skogerboe R.K., Dick D.L., Pavlica D.A., Lichte F.E.: Anal. Chem. 47, 568 /1975/.
114. Rose O., Mineey D.W., Yacynych A.M., Heineman W.R., Caruso J.A.: Analyst, 101, 753 /1976/.
115. Runnels J.H., Gibson J.H.: Anal. Chem., 39, 1398 /1967/.
116. Van Montfort P.F.E., Agterdenbos J.: Talanta, 20, 495 /1973/.
117. Kalnicky D.J., Fassel V.A., Kniseley R.N.: Appl. Spectrosc., 31, 137 /1977/.
118. Lichte F.E., Skogerboe R.K.: Anal. Chem., 44, 1480 /1972/.
119. Watling R.J.: Anal. Chim. Acta, 75, 281 /1975/.
120. Atsuya J., Kawaguchi H., Vallee B.L.: Anal. Biochem. 77, 208, /1977/.
121. Vidal B., Dupret C.: J. Phys. E., 9, 998 /1976/.
122. Greenfield S., Mc Geachin H. McD., Smith P.B.: Talanta, 22, 1 /1975/.
123. Atsuya J., Kawaguchi H., Veillon C., Vallee B.L.: Anal. Chem. 49, 1489 /1977/.
124. Larson G.F., Fassel V.A.: Anal. Chem., 48, 1161 /1976/.
125. Govindaraju K., Meville C., Chouard C.: Anal. Chem., 48, 1325 /1976/.
126. Berman J.O., Kostrum K.: Anal. Chem., 51, 516 /1979/.
127. Phelps A.V., Molnar J.P.: Phys. Rev., 89, 1202 /1953/.
128. Kitagawa K., Takeuchi T.: Anal. Chim. Acta., 67, 453 /1973/.
129. Campbell J.P., Spisz E.W., Bowman R.L.: Appl. Opt., 10, 2555 /1971/.

130. Laynam L.R., Lichte F.E.: Anal. Chem., 45, 638 /1982/.
131. Grzybowski L., Żuk J., Kołodziej J., Reszka E., Parosa R.: "Projekt generatora do spektrometru MIP" - praca niepublikowana.
132. Wołski W., Fryszak R. i wsp.: "Opracowanie magnetronu MCO2 z wyjściem koncentrycznym do spektrometru MIP" - praca niepublikowana.
133. Librant Z., Ramsza A.P.: "Sposób wykonania palników do spektrometru MIP" - praca niepublikowana.
134. Kozłowski T. i wsp.: "Projekt monochromatora do spektrometru MIP" - praca niepublikowana.