

# Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой ICPE-9000 (Shimadzu)

ООО «Аналит Продактс»

СПб

2014

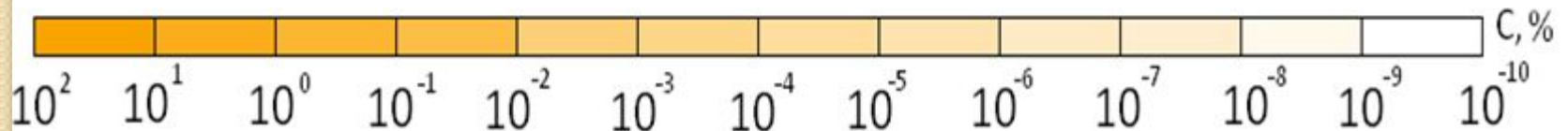
# Диапазоны концентраций, определяемых различными методами

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ,  
ВКЛЮЧАЯ ICP-OES

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (С ПЛАМЕННЫМ И  
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИМ АТОМИЗАТОРОМ)

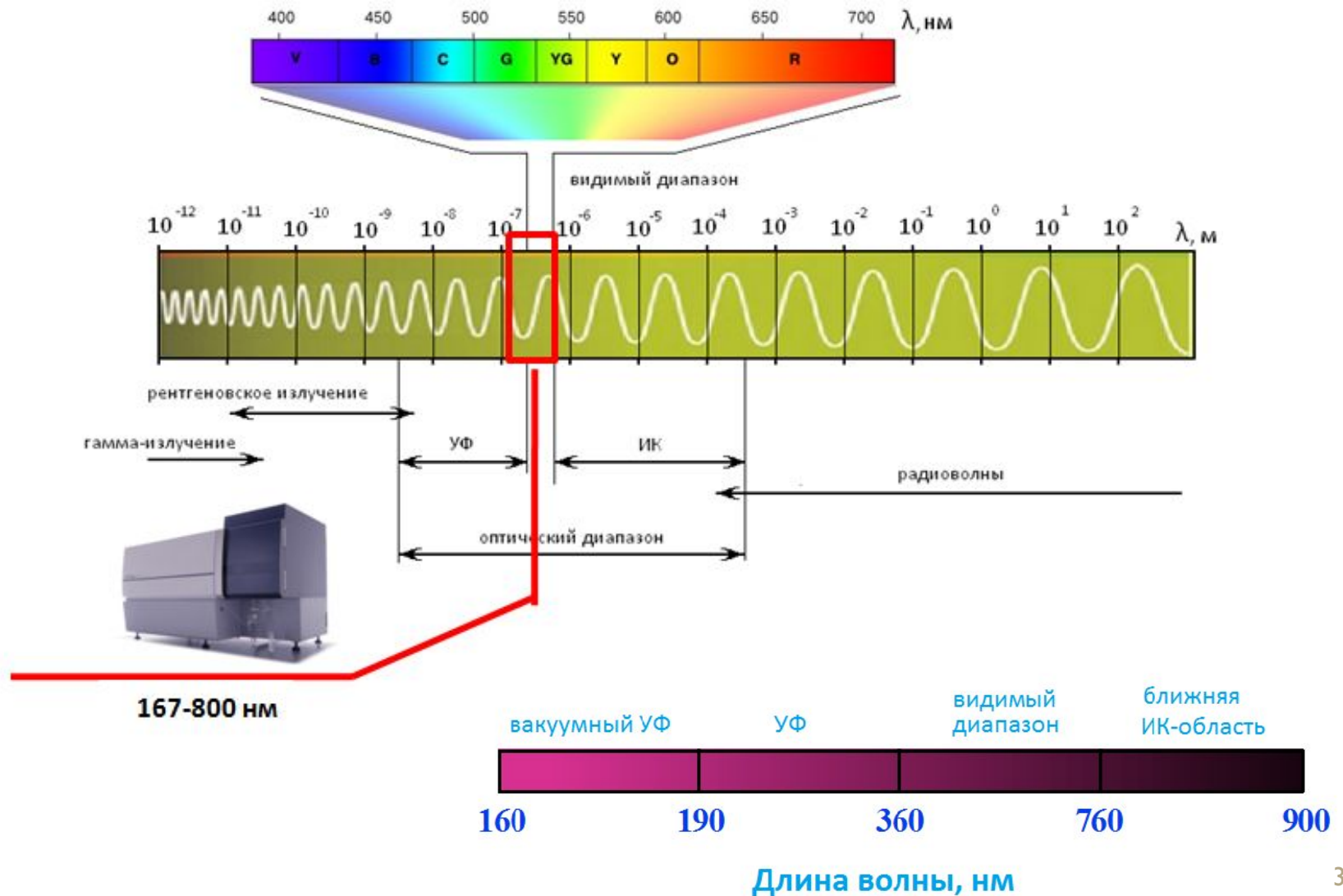
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ



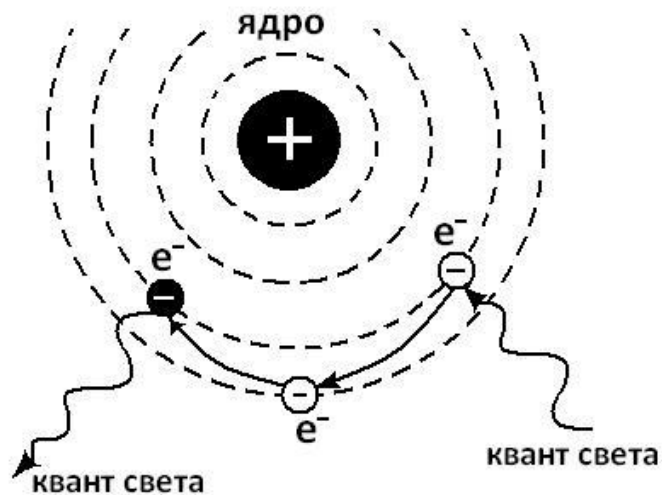
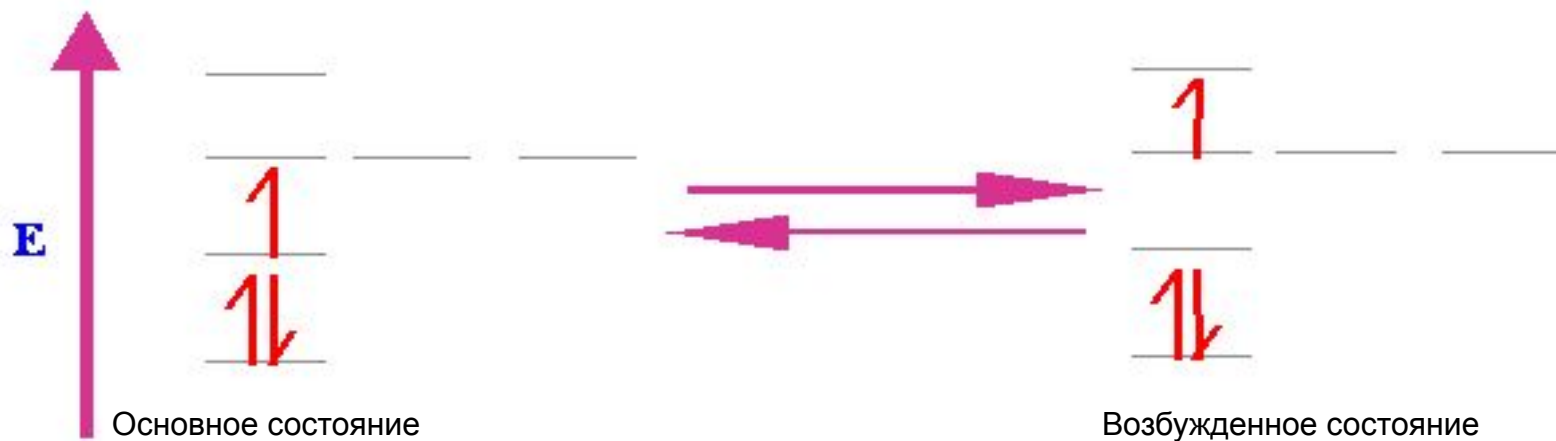
$10^{-7} \% = 1 \text{ ppb} = 1 \text{ мкг/кг}$

$10^{-4} \% = 1 \text{ ppm} = 1 \text{ мг/кг}$

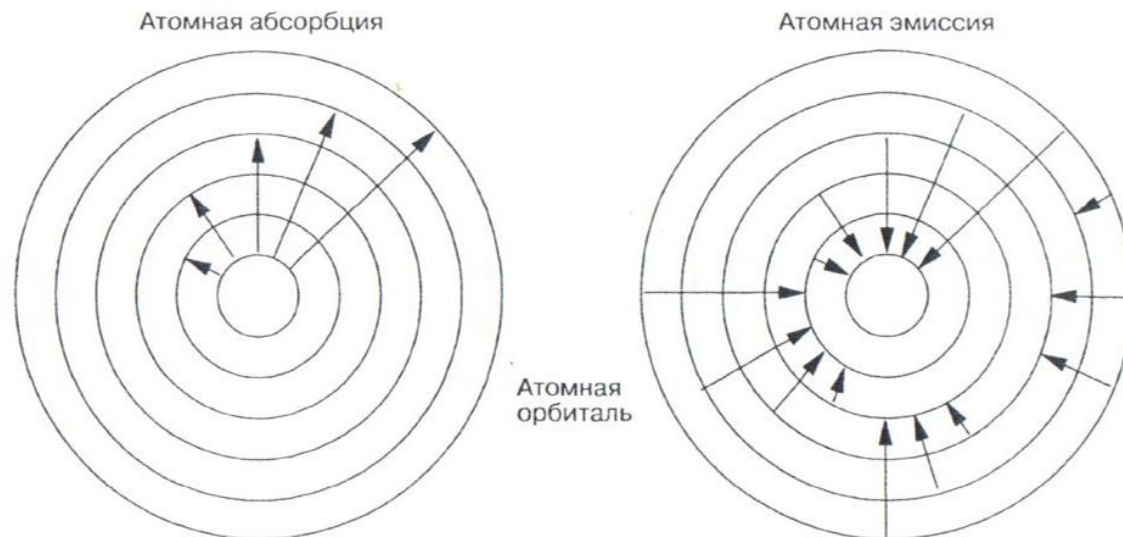
# Спектральный диапазон эмиссионного атомного анализа



# Эмиссионная спектроскопия



# Эмиссионная спектроскопия



- Возбужденный атом может принимать разные энергетические состояния
- Возврат электронов с испусканием света не всегда заканчивается в основном состоянии
- Возможность образования ионов (энергетически орбитали у атомов и ионов находятся на разных уровнях)

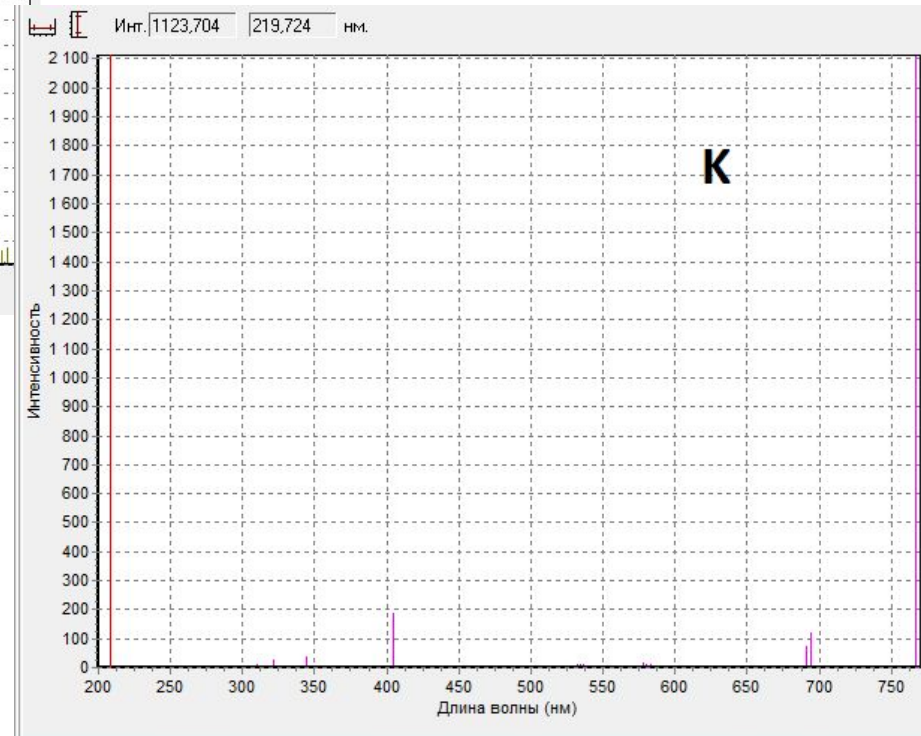
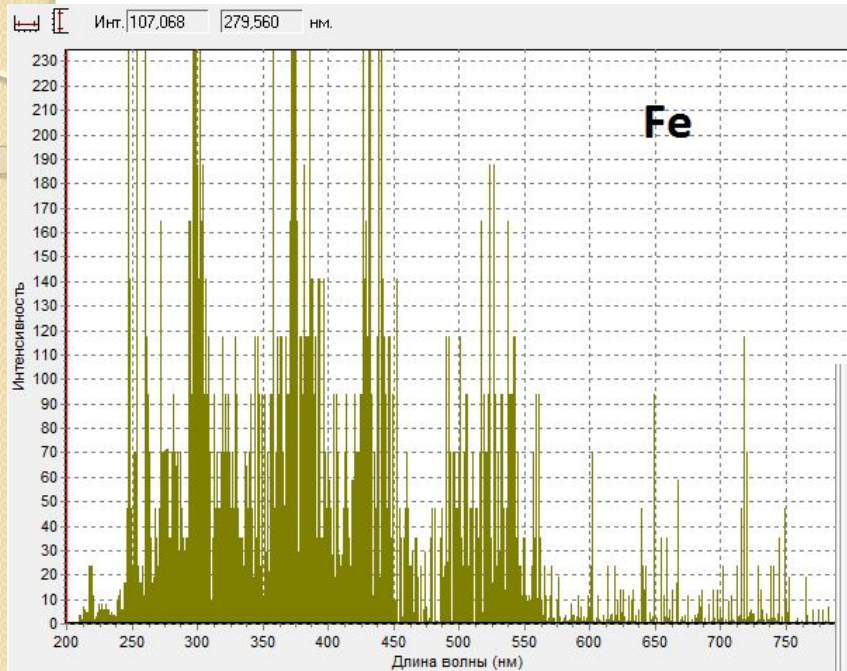


Спектры поглощения и излучения отличаются числом наблюдаемых линий



Сплошной спектр ионизации

# Эмиссионные спектры различных элементов



# Ионные и атомные линии

1. Ионные линии будут более чувствительны, чем атомные, для элементов у которых сумма энергии возбуждения атома и ионизации будет ниже энергии ионизации Ar ( т.е. 16 эВ).

Это случай таких элементов, как:

**Al, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Fe, Hf, Hg, B, Ir, La** ( и редкие земли ), **Mg, Mo, Nb, Ni, Os, Pb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, , Zn и Zr .**

**Пример:** наиболее чувствительная линия Al – ионная линия первого порядка 167 нм.

2. Атомные линии являются наиболее чувствительными для таких элементов, как:

**Ag, Au , B, Bi , Ga, Ge , K, Li, Na , Rb, S , Sb, Se, и Si.**

3. Только несколько элементов проявляют атомные и ионные линии аналогичных чувствительности:

**Cu , Pd, Pt, Rh, и Ni.**

# Интенсивность линий

## Распределение Больцмана:

$$I = \frac{h \cdot \nu}{4\pi} A \cdot N_1 = \frac{h \cdot \nu}{4\pi} A \cdot N_0 \frac{g}{Z} \cdot e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

A, g, Z, h·ν, E – для данной спектральной линии являются постоянными

k – константа

A – вероятность спонтанного перехода м/у уровнями

N<sub>1</sub> – Число частиц в возбужденном состоянии

N<sub>0</sub> – Число частиц в основном состоянии

g – 2J+1 – статистический вес верхнего уровня

J – суммарный момент количества движения

Z – сумма состояний

По мере повышения температуры возрастает интенсивность атомной

линии

С повышением температуры начинает преобладать ионизация

С дальнейшим повышением температуры возрастает интенсивность ионных линий, и падает атомных



# Профиль спектральных линий

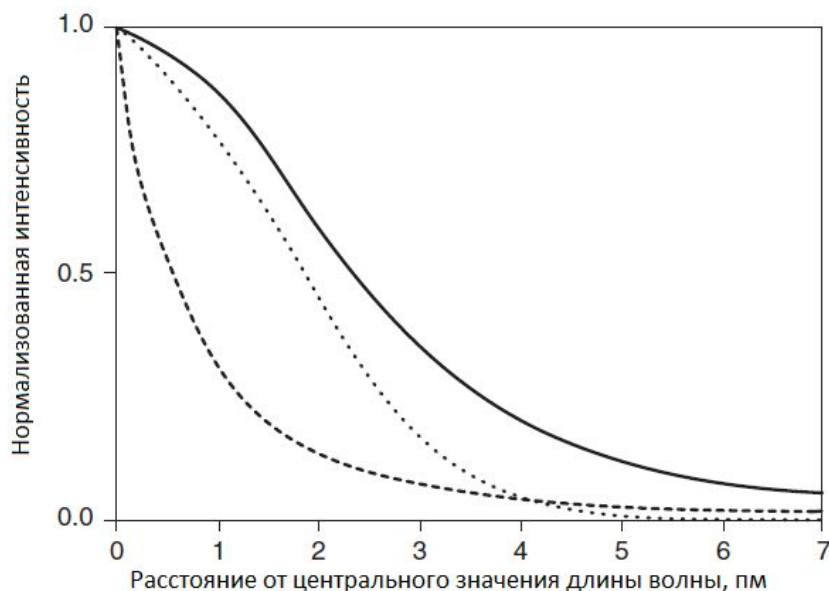
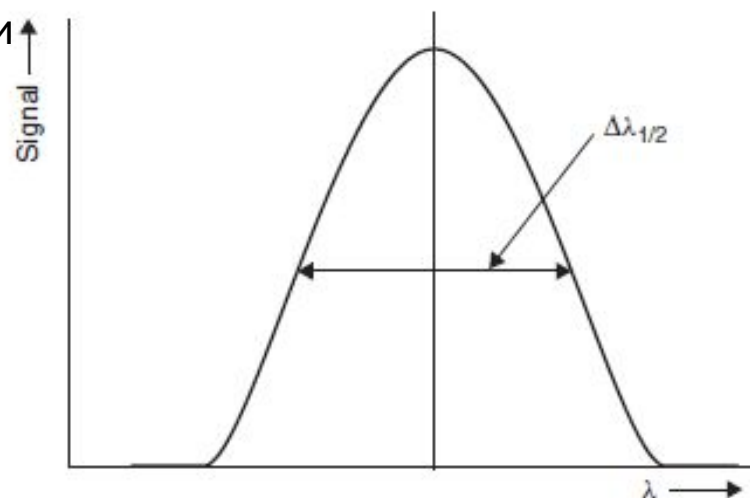
На физическое уширение профиля линии влияют два основных фактора:

## 1. Эффект Доплера:

связан с движением и кинетической энергией излучающих частиц

## 2. Ударное уширение :

связано со столкновением движущихся частиц



Влияние уширения давления (-----) и эффекта Доплера (.....) на профиль линии Ca II 393 нм (\_\_\_\_\_).

# Источники возбуждения

- Пламя 2000-3000 К  
(д/элементов с  $E \leq 5\text{эВ}$ : щелочные и щелочноземельные элементы)
- Дуга постоянного/переменного тока  
4000-7000 К (от материала катода)  
Порошки, растворы, твердые вещества  
Малая стабильность
- Искра 8000-10000 К
- Плазма

# Плазма

Излучающий, квазинейтральный и электропроводящий газ.

**Состав:** атомы, ионы, электроны.

Для моноатомного газа, плазма будет описываться уравнением:

$$X = \sum_{n=1}^q X^{n+} + \sum_{n=1}^q n e$$

**Типы плазмы по способу генерации:**

- индуктивно связанная высокочастотная;
- трехэлектродная дуговая плазма постоянного тока;
- СВЧ – индуцированная плазма.

# ICP (inductively coupled plasma)

Плазмообразующий газ:

- Простой спектр излучения;
- Инертность (не должен образовывать соединений с элементами пробы);
- Легко ионизируемый (He – 24,6 эВ, Ar – 15,8 эВ);
- Экономичность

Ar

Чистота для ICPE-9000 – 99,95%

# Образование плазмы:

1. Ионизация атомов аргона искрой высокой плотности энергии;



2. Электромагнитное поле ускоряет электроны, которые ионизируют атомы аргона.

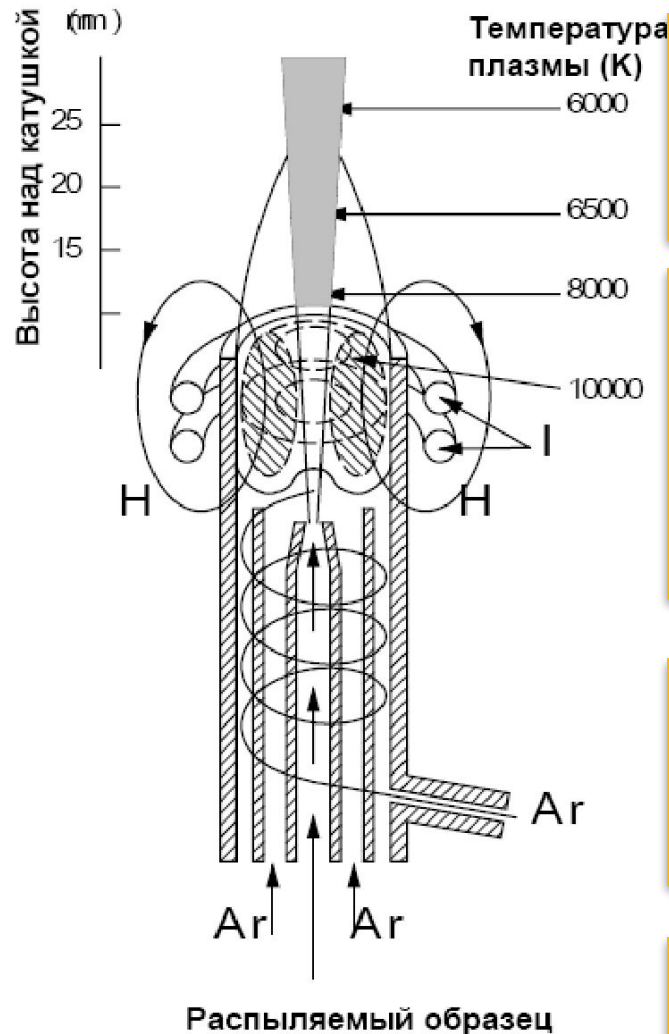
3. Количество электронов нарастает до тех пор, пока не наступит равновесие (скорости образования и исчезновения ионов и электронов уравниваются).

4. Часть электронов рекомбинирует с атомами аргона с испусканием фотонов, образующих фон (наибольшее влияние оказывает в УФ части спектра).



Параметр	ICP-OES	ICPE-9000
Мощность ВЧ генератора, кВт	0.5-2.5	0,8-1,2
Частота ВЧ генератора, МГц	27,12/40,68	27,12
Температура, К	10 000 – 6 000	

# Плазменный факел



Плазменный факел, находящийся непосредственно в верхней части кварцевой горелки, имеет тороидальную форму (скин-эффект – ток высокой частоты постоянно концентрируется с наружной стороны проводника).

Аэрозоль пробы диаметром 1-2 мм, направленный в середину плазмы, пробивает в ней «туннель» не нарушая стабильность плазмы (при отсутствии тороидальной формы поток пробы большей частью проходил бы снаружи, не оказывая достаточно возбуждающего действия).

Факел имеет температурный градиент по высоте от 10 000 до 6000 К. Именно в этом «туннеле» происходит атомизация, ионизация, возбуждение и, наконец, эмиссия. Излученный свет падает на входную щель спектрометра.

*Чем больше частота или проводимость плазмы, тем большее количество тепла концентрируется на периферии. С введением несущего газа, температура в центре трубки понижается еще больше и образуется тороидальное кольцо плазмы.*

# Пробоподготовка

ICP-OES

ГАЗ

Осаждение на фильтр с последующим озолением/растворением

ЖИДКОСТЬ

ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

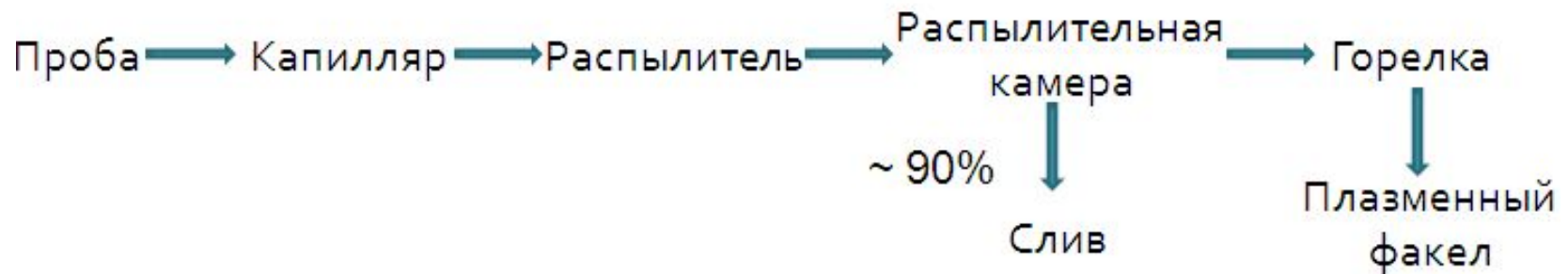
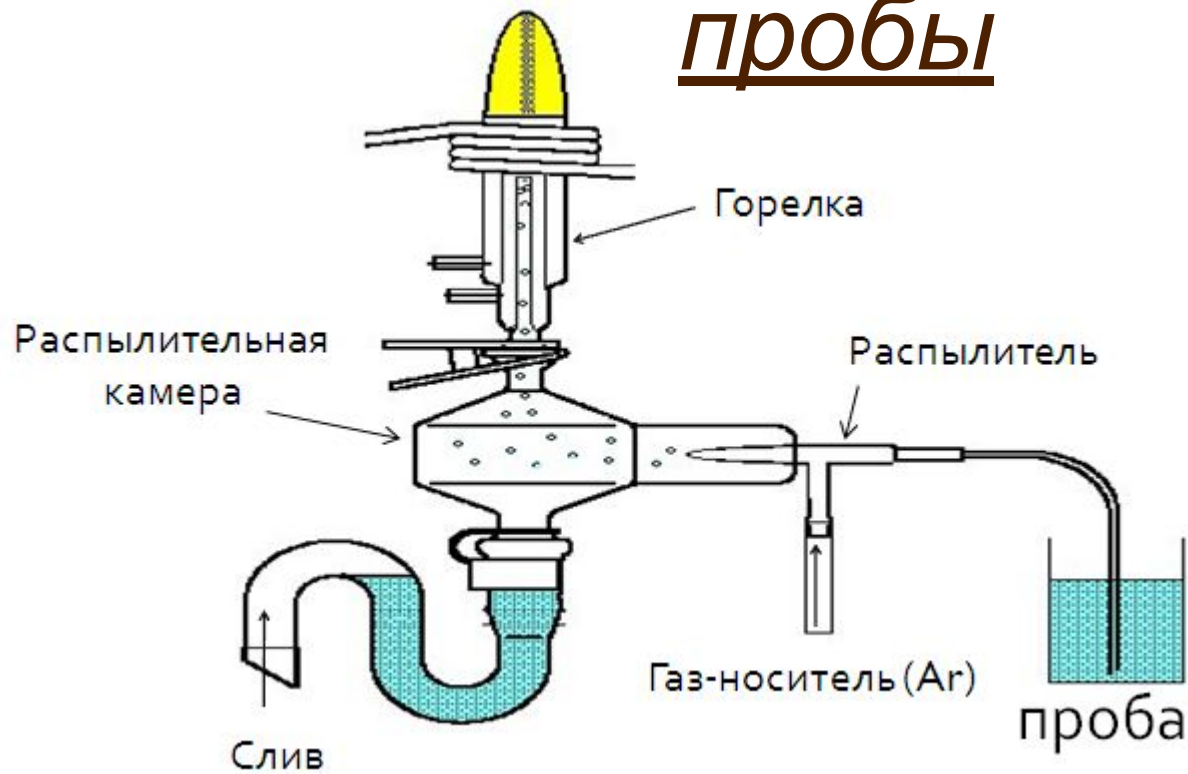
1. Перевод в раствор:
  - Растворение (орг/неорг р-ми);
  - Сплавление/спекание;
  - Озоление;
  - Специальные (МВЧ, УФ, УЗ и тд).

1. Разбавление (орг/неорг р-ми);
2. Разложение (кислотное, МВЧ, и т.д.)

## 2. Лазерная абляция

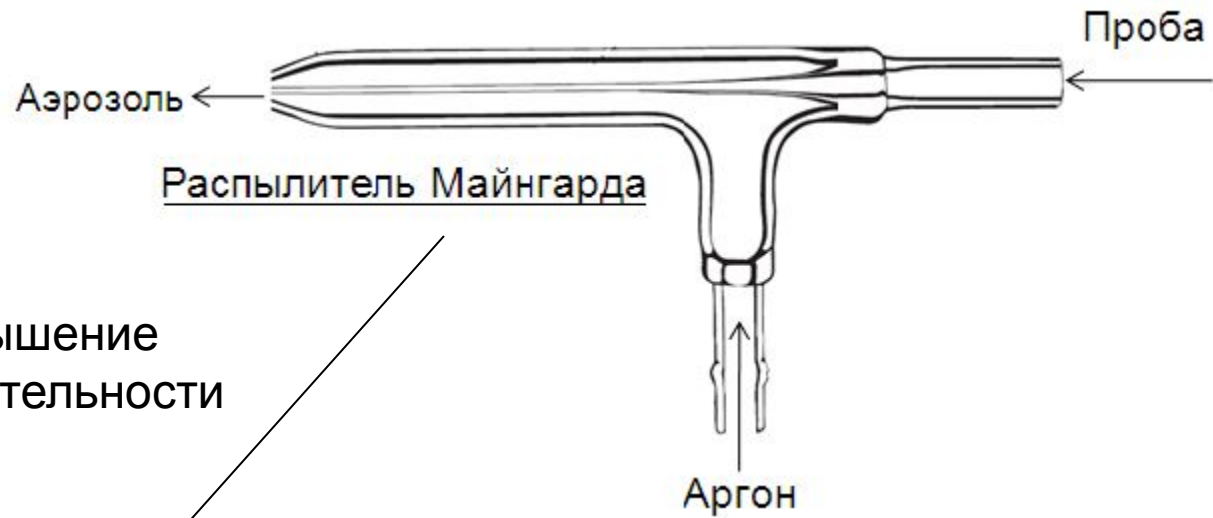


# Вертикальная система ввода пробы



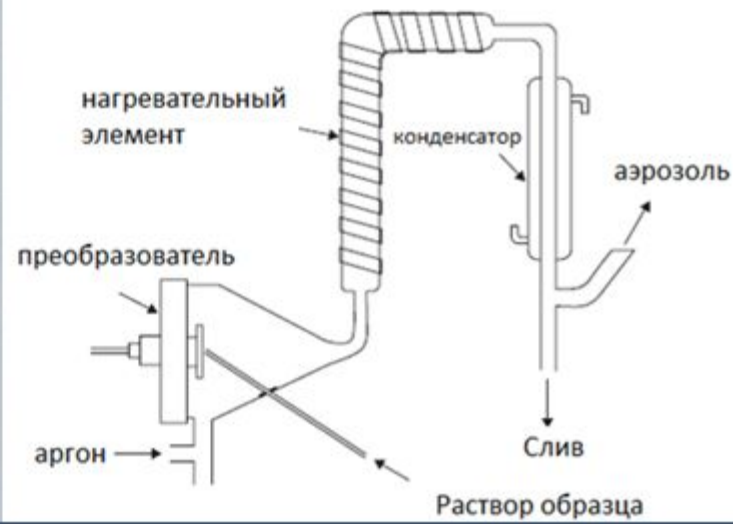


# Распылители



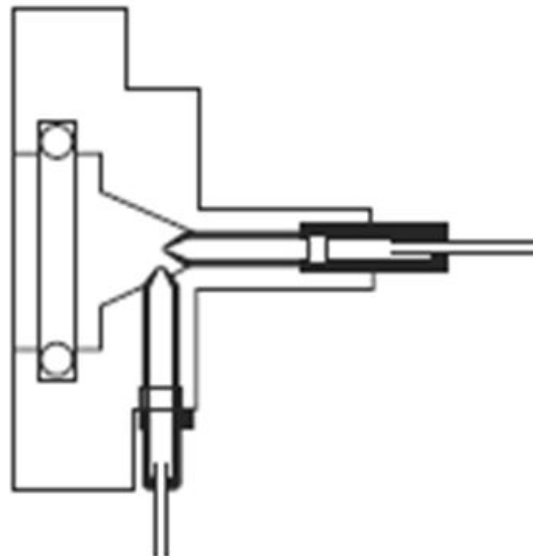
Повышение  
чувствительности

## Ультразвуковой распылитель

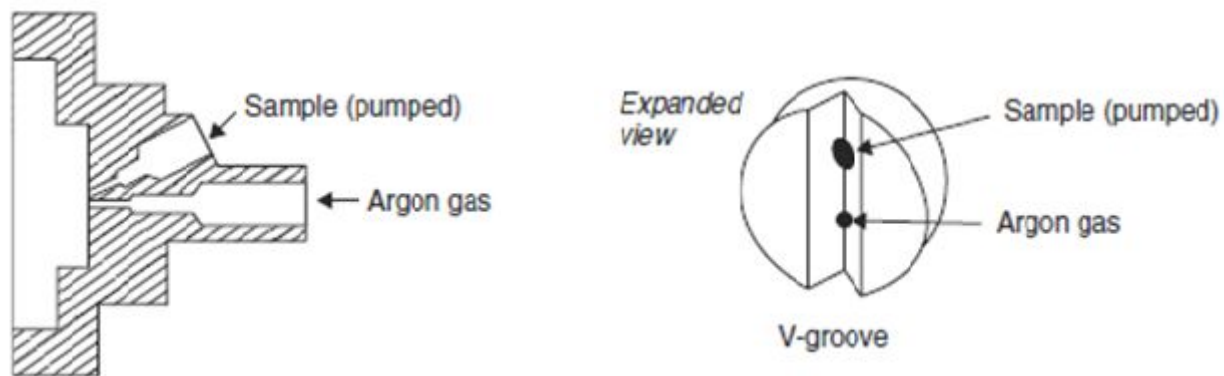


# Распылители

- С поперечным потоком



- Щелевого типа (V-образный распылитель)



# Распылители (glass expansion)

**Nebulizer with EzyFit connector**



**U-Series Glass Concentric Nebulizers**



- Простота промывки;
- Уменьшение «мертвого объема»;
- Лучше противостоит засорению;
- Герметичность соединения.

<b>AR</b>	Газ-носитель – аргон
<b>G</b>	
<b>yy</b>	поток аргона при номинальном давлении, в л/мин, например, 07 = 0,7 л/мин
<b>ZZ</b>	тип модели распылителя: <b>UC</b> = Распылитель Conikal Серии U <b>US</b> = Распылитель Slurry Серии U <b>USS</b> = Распылитель Seaspray Серии U <b>UM</b> = Распылитель MicroMist Серии U <b>CV</b> = керамический распылитель VeeSpray с клиновидной канавкой <b>DM</b> = HF-устойчивый распылитель DuraMist <b>CP</b> = HF-устойчивый распылитель PolyCon Polyimide <b>PFA</b> = HF-устойчивый распылитель OpalMist PFA
<b>nnn</b>	потребление всасывания при номинальном давлении, в мл/мин,

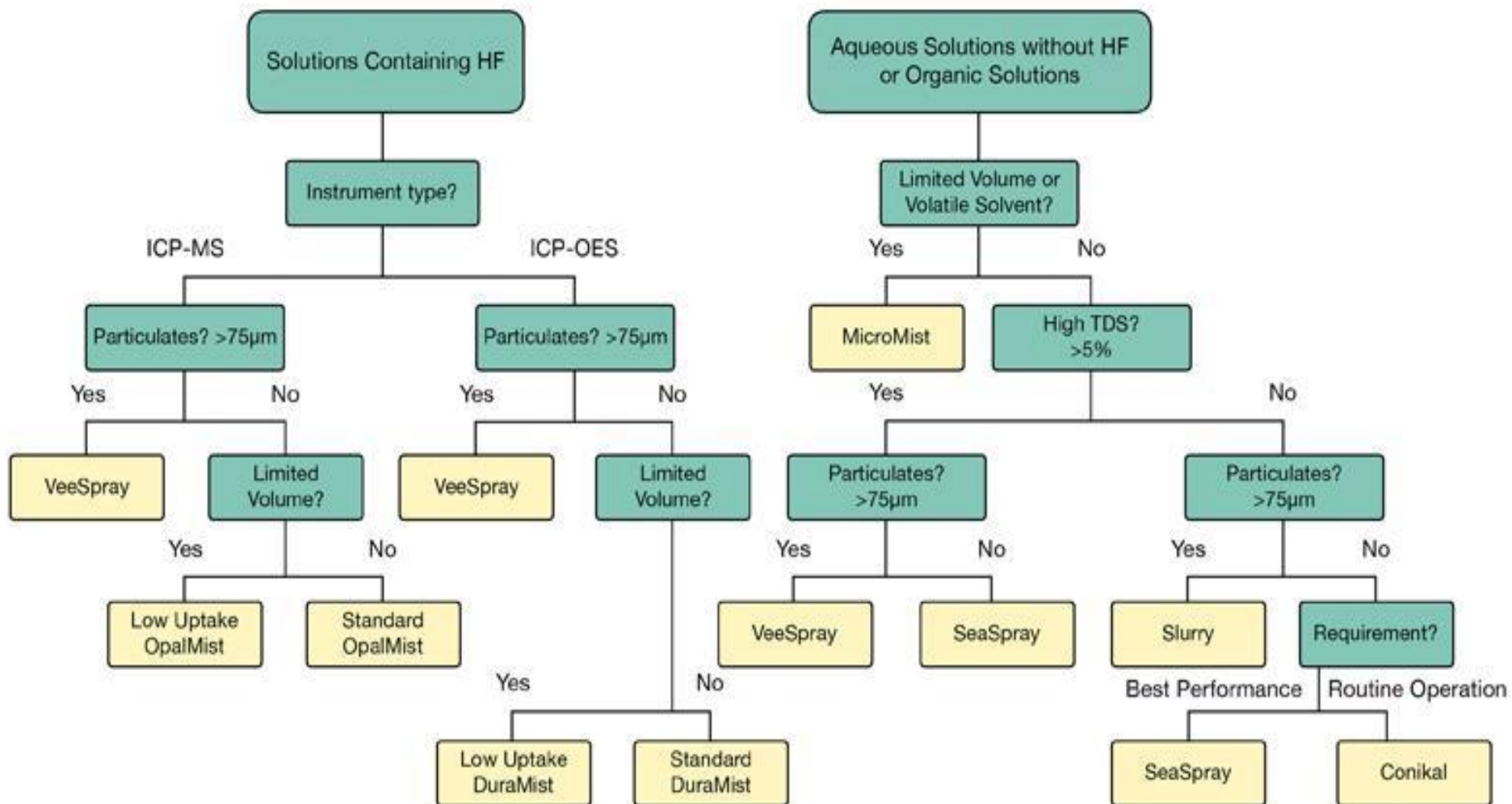
Оптимальное значение потока несущего газа определяется типом установленного распылителя. Тип распылителя указан на его упаковке. Слева приведена расшифровка названий распылителей, указанных производителем GlassExpansion.  
**ARG-yy-ZZnnn**

# Выбор распылителя

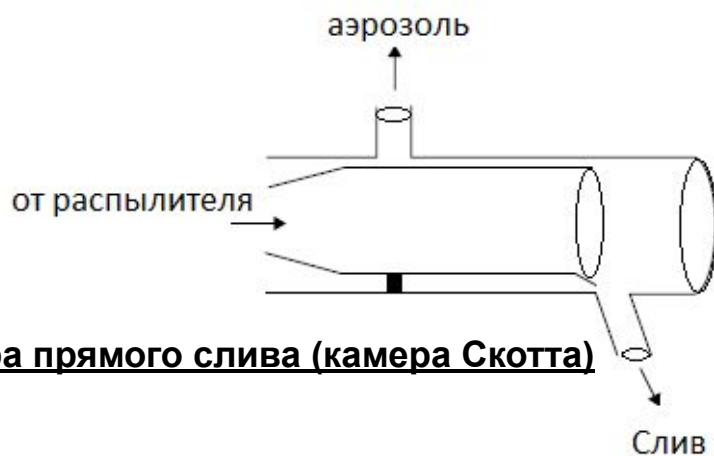
Nebulizer	TDS (%)	Particulates (µm)	HF	Precision	Purity	Robustness	Material
Conikal	5	75	No	High	Good	Good	Glass
SeaSpray	20	75	No	High	Good	Good	Glass
MicroMist	15	40*	No	High	Good	Good	Glass
Slurry	1	150	No	High	Good	Good	Glass
OpalMist	15	75*	Yes	High	Excellent	Good	PFA
PolyCon	5	75*	Yes	High	Good	Good	Polyimide
DuraMist	30	75*	Yes	High	Good	Good	PEEK
Ceramic VeeSpray	30	300	Yes	Moderate	Good	Excellent	Ceramic

\* Varies with nebulizer uptake

# Выбор распылителя



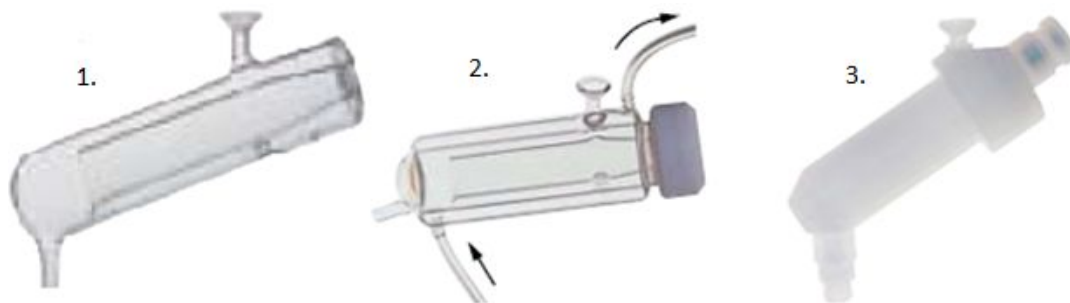
# Распылительная камера



**Камера прямого слива (камера Скотта)**



**Камера циклонного типа**

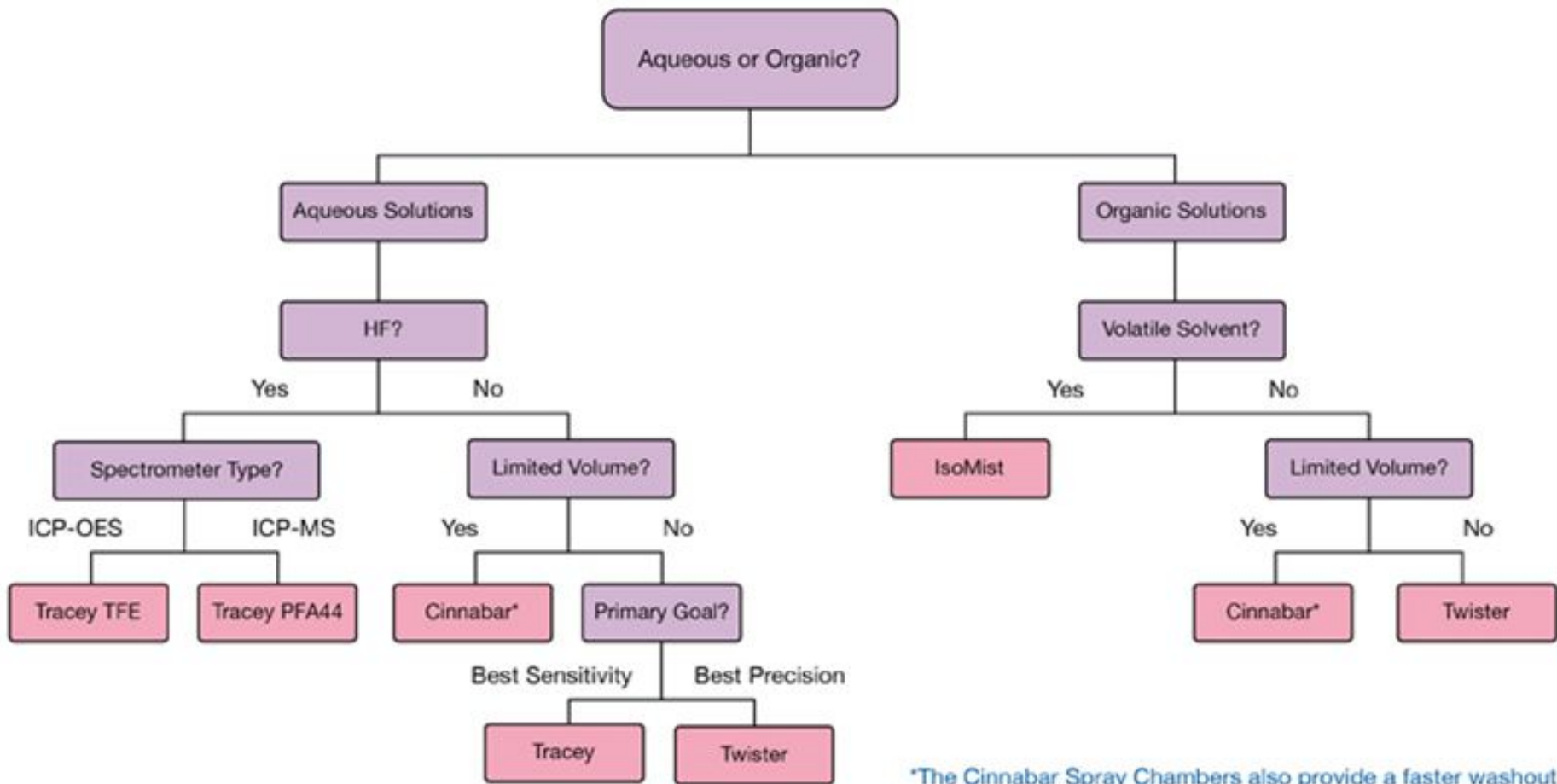


1. – д/органических растворителей;
2. – д/легколетучих органических растворителей (ацетон/нафта);
3. – д/работы с плавиковой кислотой.

## **Распылительная камера предназначена для:**

- (1) уменьшение количества аэрозоля, достигающего плазмы;
- (2) уменьшение турбулентность, связанной с процессом распыления;
- (3) уменьшение размера аэрозольных частиц.

# Выбор распылительной камеры



\*The Cinnabar Spray Chambers also provide a faster washout

# Дополнительные опции для системы ввода:

- Система ввода для растворов, содержащих HF;
- Система ввода для растворов на основе органических растворителей;
- Система ввода для высокосолевых растворов (от 5%).

**А также:**

**Автодозатор**

**Перистальтический насос**

Стабилизирует расход растворов проб с различающимися физическими свойствами



**Барбатер**

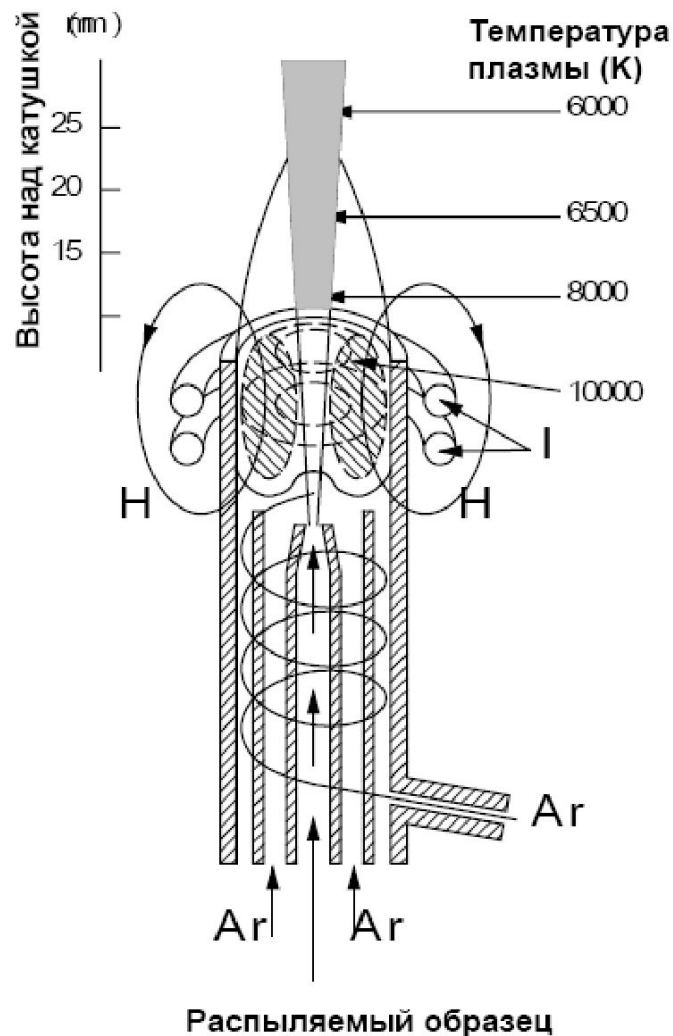
Используется для предотвращения закупоривания сопла распылителя при анализе образцов с высокой концентрацией натрия. Устанавливается в линию несущего газового потока.



Автодозатор производства Автодозатор ASC-6100F CETAC (на 240 образцов макс.).







# Горелка

Тороидальная форма плазмы – эффективность ввода

Температура плазмы на периферии ниже чем в центре – отсутствие самопоглощения

Холодный хвост (самопоглощение) - обдув

Материалы :

1. Кварцевое стекло
2. Корунд ( $Al_2O_3$ )
3. Сапфир

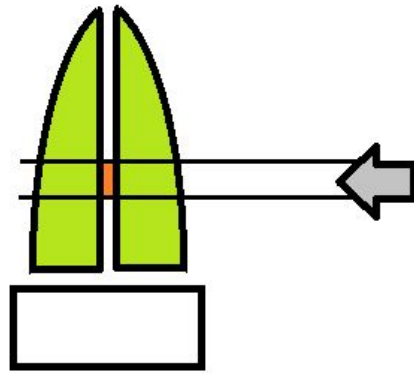
Повышается  
Устойчивость  
к температурным  
деформациям

# Горелка. По режиму работы:



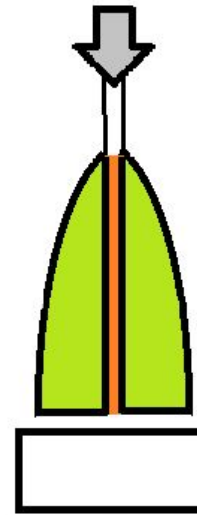
	ТИП ГОРЕЛКИ		
	АРГОН	АРГОН/АРГОН	АРГОН/АЗОТ
Мощность высокой частоты Плазменный газ	0,5 – 2,0 кВт 12 л/мин	0,5 – 2,0 кВт 12 л/мин	0,5 – 10 кВт 5-10 л/мин
Аргон как охлаждающий газ			-
Аргон как вспомогательный газ	-	1-3 л/мин	-
Азот как охлаждающий газ	-	-	15-20 л/мин

# Режимы обзора плазмы



## Радиальный обзор плазмы:

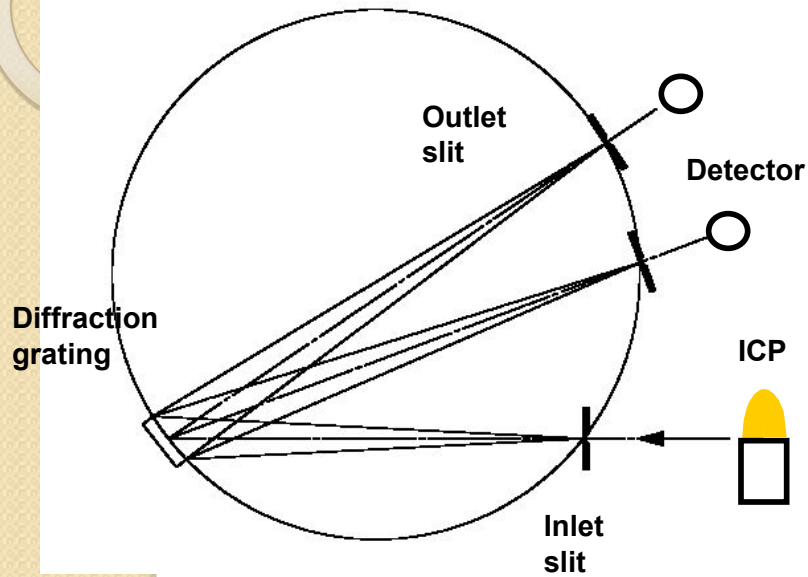
- возможность анализа высоких содержаний без разбавления пробы
- Широкий динамический диапазон определяемых концентраций
- Уменьшение ионизационных помех



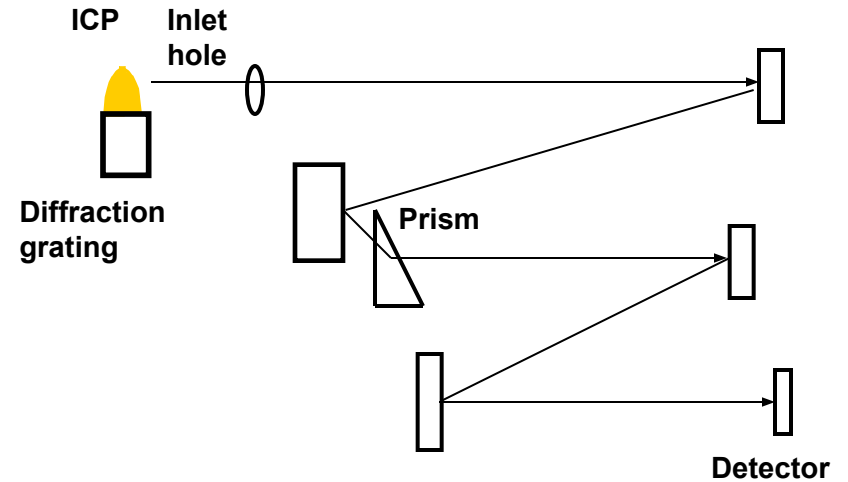
## Аксиальный обзор плазмы:

- Меньшее излучение фона -  $S/N$ ;
- Высокая чувствительность

# ICP-AES structure - spectroscope (2)

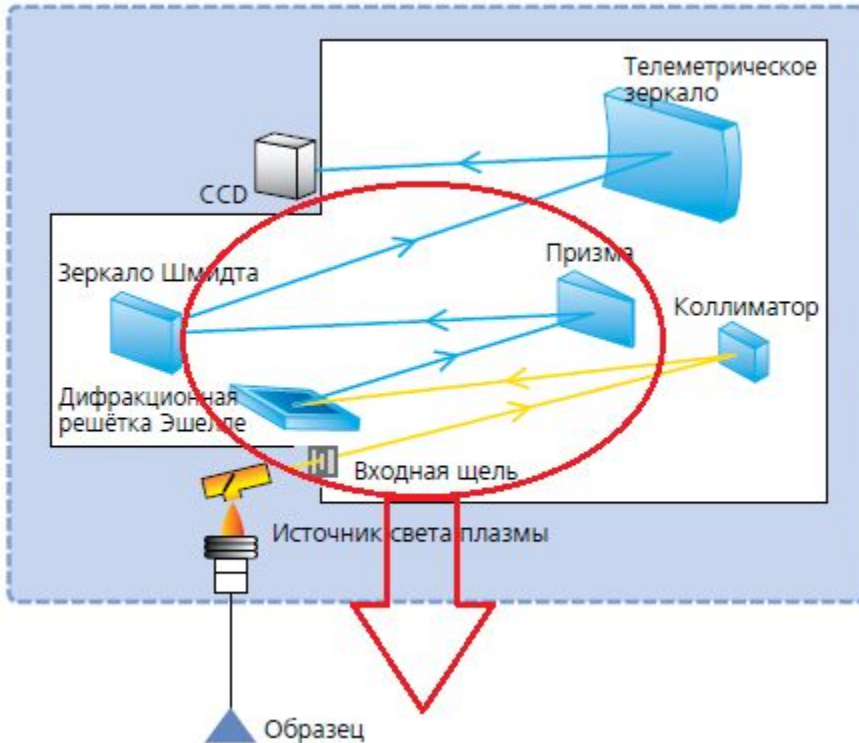


**Paschen-Runge spectroscope**



**Echelle spectroscope**

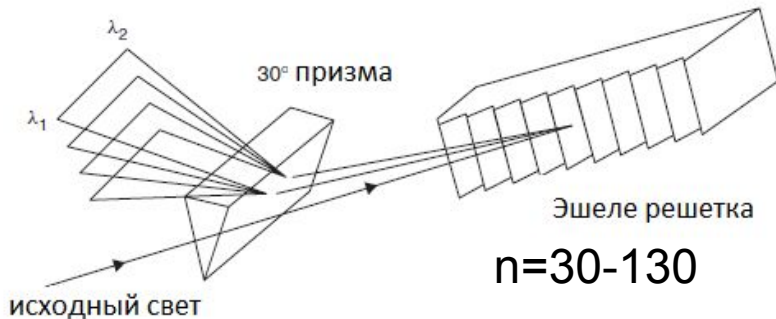
# Спектрометр



Свет, прошедший через входную щель, попадает на коллиматор, который превращает его в пучок параллельных лучей. Затем свет преломляется и делится с помощью дифракционной решетки и призмы, aberrации исправляются зеркалом Шмидта, и изображение подается на выходную щель с помощью телеметрического зеркала. Эшелле спектрометр имеет более высокое разрешение за счет повышения порядка отражения и лучшую угловую дисперсию из-за увеличения угла отражения. В общем случае, значения порядка отражения лежат в диапазоне от 30 до 130, а угла отражения от  $60^\circ$  до  $70^\circ$ .

При расщеплении света эшелле спектрометром, весь свет с одинаковыми порядками и длиной волны будет излучаться в одном и том же направлении, и, таким образом необходим дисперсионный элемент для выделения необходимой длины волны. Если  $\lambda$  и  $\lambda'$  длины волн двух последовательных порядков, которые появляются в одном и том же месте спектра, то разность длин волн,  $\Delta\lambda$ , называется "область дисперсии", и представляет диапазон длин волн, измеряемых для каждого порядка.

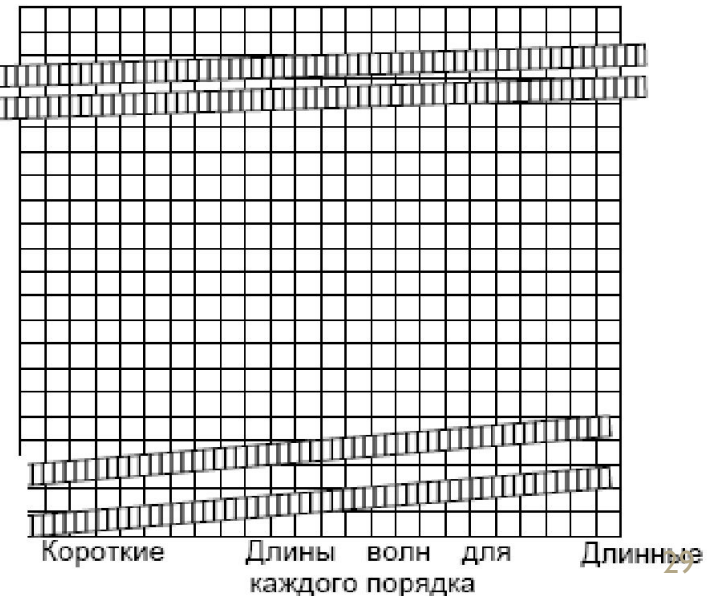
Призма, расщепляет свет таким образом, что он излучается в направлении перпендикулярном, тому в котором рассеивает свет дифракционная решетка. Свет разделяется согласно порядкам, и излучение всех длин волн рассеивается на двумерную плоскость.



Низкий порядок  
(длинные волны)

Порядок

Высокий порядок  
(короткие волны)



# Вакуумный УФ



Определение элементов линии испускания которых расположены в области вакуумного ультрафиолета (ниже 190 нм) требует удаления кислорода, поглощающего свет в данном диапазоне, из внутреннего объема спектрометра

## Решение:

Продувка

Требуется газ особой чистоты- ( $N_2$ , Ar)

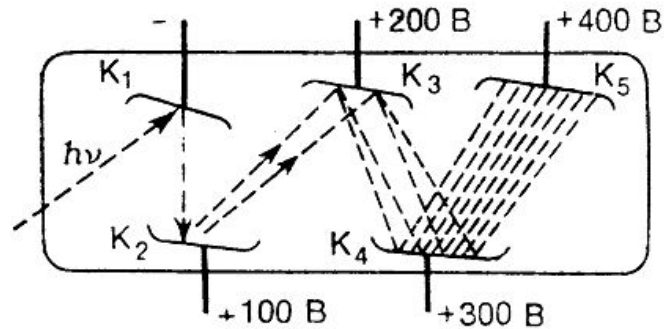
Вакуумирование

Вакуумный насос



167-800 нм

# Детектор

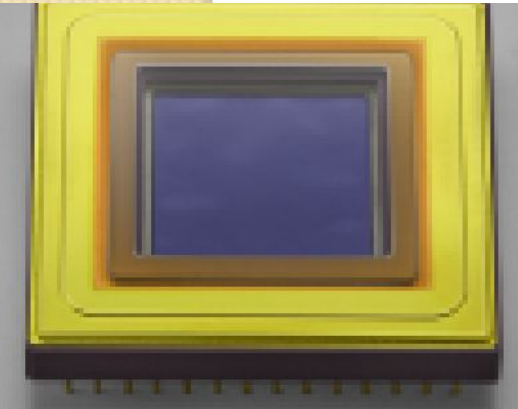


**ФЭУ**

**Для последовательного  
определения**

**Полупроводниковые детекторы  
Для одновременного определения**

- **CID** (Charge Injection Device устройство с инжекцией заряда)
- **CCD** (Charge Coupled Device устройство со связанным зарядом)



По истечении времени накопления, считывается количество электрического заряда для каждого пикселя. Спектральная интенсивность определяемого элемента получается как количество электрического заряда, которое накапливается в некотором количестве пикселей по длине и высоте детектора.

При использовании CID возможно повторное считывание, а при использовании CCD все пиксели считываются одновременно.

# Анализ методом аэс-исп

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8					1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0
<sup>1</sup> H																		<sup>2</sup> He	
<sup>3</sup> Li	<sup>4</sup> Be											<sup>5</sup> B	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F	<sup>10</sup> Ne		
<sup>11</sup> Na	<sup>12</sup> Mg											<sup>13</sup> Al	<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl	<sup>18</sup> Ar		
<sup>19</sup> K	<sup>20</sup> Ca	<sup>21</sup> Sc	<sup>22</sup> Ti	<sup>23</sup> V	<sup>24</sup> Cr	<sup>25</sup> Mn	<sup>26</sup> Fe	<sup>27</sup> Co	<sup>28</sup> Ni	<sup>29</sup> Cu	<sup>30</sup> Zn	<sup>31</sup> Ga	<sup>32</sup> Ge	<sup>33</sup> As	<sup>34</sup> Se	<sup>35</sup> Br	<sup>36</sup> Kr		
<sup>37</sup> Rb	<sup>38</sup> Sr	<sup>39</sup> Y	<sup>40</sup> Zr	<sup>41</sup> Nb	<sup>42</sup> Mo	<sup>43</sup> Tc	<sup>44</sup> Ru	<sup>45</sup> Rh	<sup>46</sup> Pd	<sup>47</sup> Ag	<sup>48</sup> Cd	<sup>49</sup> In	<sup>50</sup> Sn	<sup>51</sup> Sb	<sup>52</sup> Te	<sup>53</sup> I	<sup>54</sup> Xe		
<sup>55</sup> Cs	<sup>56</sup> Ba	<sup>*</sup> L	<sup>72</sup> Hf	<sup>73</sup> Ta	<sup>74</sup> W	<sup>75</sup> Re	<sup>76</sup> Os	<sup>77</sup> Ir	<sup>78</sup> Pt	<sup>79</sup> Au	<sup>80</sup> Hg	<sup>81</sup> Tl	<sup>82</sup> Pb	<sup>83</sup> Bi	<sup>84</sup> Po	<sup>85</sup> At	<sup>86</sup> Rn		
<sup>87</sup> Fr	<sup>88</sup> Ra	<sup>**</sup> A																	

<sup>*</sup> L	<sup>57</sup> La	<sup>58</sup> Ce	<sup>59</sup> Pr	<sup>60</sup> Nd	<sup>61</sup> Pm	<sup>62</sup> Sm	<sup>63</sup> Eu	<sup>64</sup> Gd	<sup>65</sup> Tb	<sup>66</sup> Dy	<sup>67</sup> Ho	<sup>68</sup> Er	<sup>69</sup> Tm	<sup>70</sup> Yb	<sup>71</sup> Lu
<sup>**</sup> A	<sup>89</sup> Ac	<sup>90</sup> Th	<sup>91</sup> Pa	<sup>92</sup> U	<sup>93</sup> Np	<sup>94</sup> Pu	<sup>95</sup> Am	<sup>96</sup> Cm	<sup>97</sup> Bk	<sup>98</sup> Cf	<sup>99</sup> Es	<sup>100</sup> Fm	<sup>101</sup> Md	<sup>102</sup> No	<sup>103</sup> Lr

ICPE-9000  
detection limits (ppb)

1 ppb and below
Between 1 and 10 ppb
Between 10 and 100 ppb
100 ppb and above



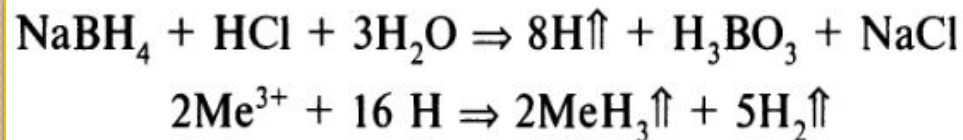
# Определение

## As, Bi, Ge, Pb, Se, Sb, Sn, Te

### с помощью образования летучих гидридов

Чувствительность >100 раз

Восстановитель: NaBH<sub>4</sub> в кислой среде



Гидрид	T пл, °C	T кип, °C	ΔH°, кДж/моль
As H <sub>3</sub>	-117	-62.5	66.4
BiH <sub>3</sub>	22	-	230.1
GeH <sub>4</sub>	-166	-88	90.8
PbH <sub>4</sub>	-	260	267.8
SbH <sub>3</sub>	-94.3	-18.4	144.8
SeH <sub>2</sub>	-66	-41	83.7
SnH <sub>4</sub>	-150	-51.8	162.7
TeH <sub>2</sub>	-51	-2	154.8

+

-

Быстрота и эффективность реакции

Влияние O<sub>2</sub> воздуха и солнечных лучей (дб свежеприготовленным)

Доступность

Возможно образование взрывоопасных продуктов реакций:

Экономичность

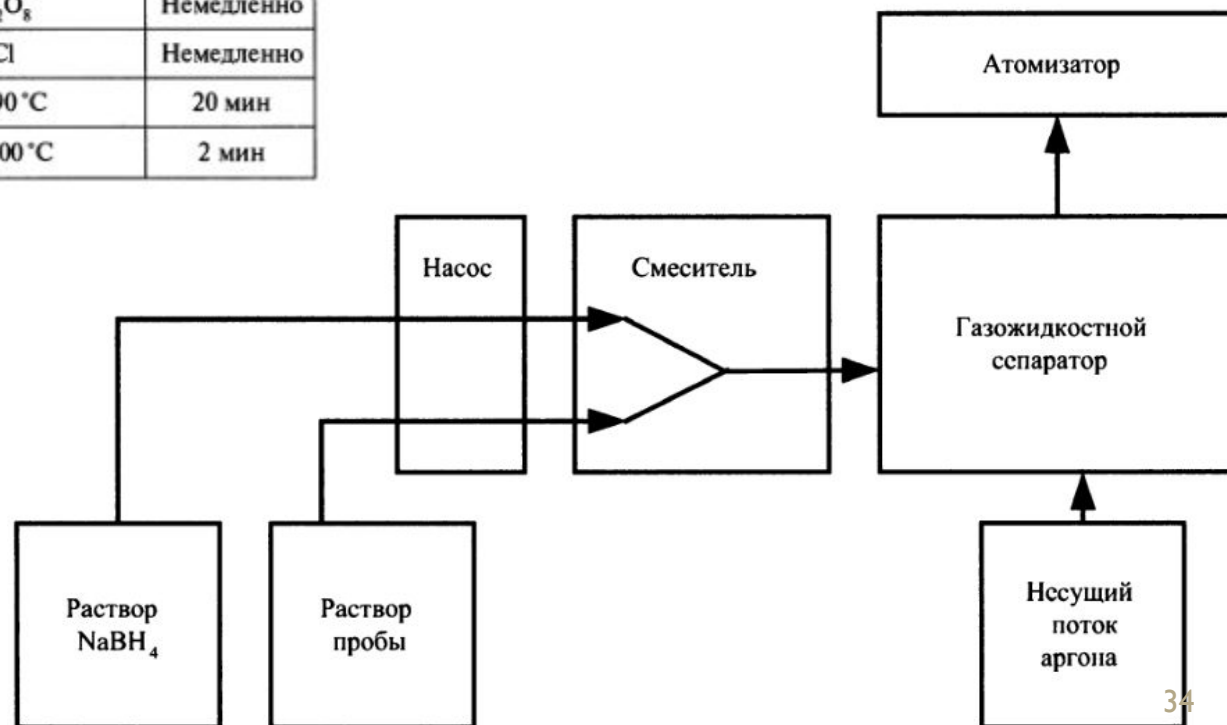
Может быть загрязнен



# Гидридная приставка

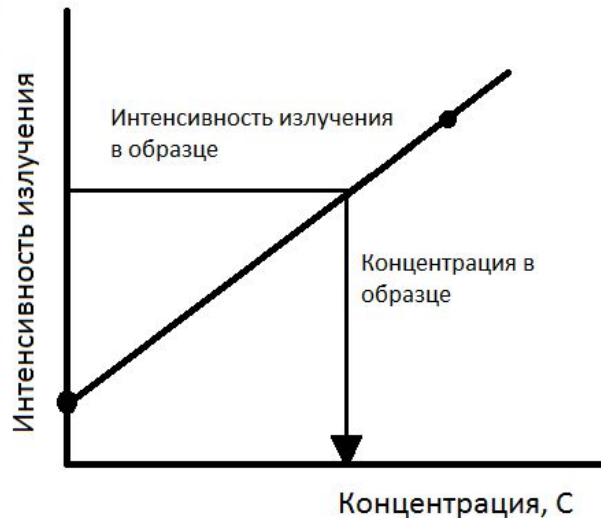
Определяемый элемент	Изменение степени окисления	Реактив	Примечание
As	V ⇒ III	1 мл раствора (5–10 % KJ + 5 % аскорбиновой кислоты) + 1 мл 12 М HCl к 1 мл образца, разведение до 10 мл	30–60 мин
		L-цистеин	Немедленно
Sb	V ⇒ III	1 мл раствора (10 % KJ + 5 % аскорбиновой кислоты) + 1 мл 12 М HCl на 10 мл нейтрального раствора пробы	Немедленно
Pb	II ⇒ IV	0,04 М K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Немедленно
		10 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Немедленно
		1 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Немедленно
Bi	V ⇒ III	6–12 М HCl	Немедленно
Se	VI ⇒ IV	6 М HCl при 90 °С	20 мин
Te	VI ⇒ IV	6 М HCl при 100 °С	2 мин

! Необходим перестальтический насос



# Методы количественного анализа

## 1. Метод калибровочной кривой



Основной метод – метод калибровочной кривой

- (1) Убедитесь, что нет дегенерация или загрязнение стандартных образцов.
- (2) Используйте стандартные образцы состава, аналогичного составу анализируемого образца (матрица соответствия).
- (3) Используйте аналитический линию, которая не подлежит спектральной интерференции.

Порядок уравнения градуировной зависимости:

$C = cI + d$  – маленькие концентрации, график линейный

$$C = bI^2 + cI + d$$

$$C = aI^3 + bI^2 + cI + d$$

} – большие концентрации график не линеен

Где:

C – концентрация;

I – интенсивность;

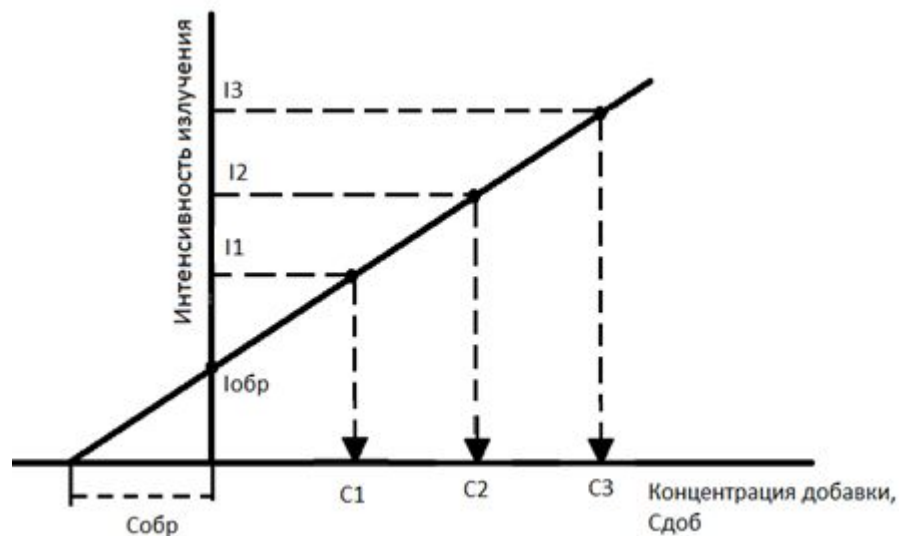
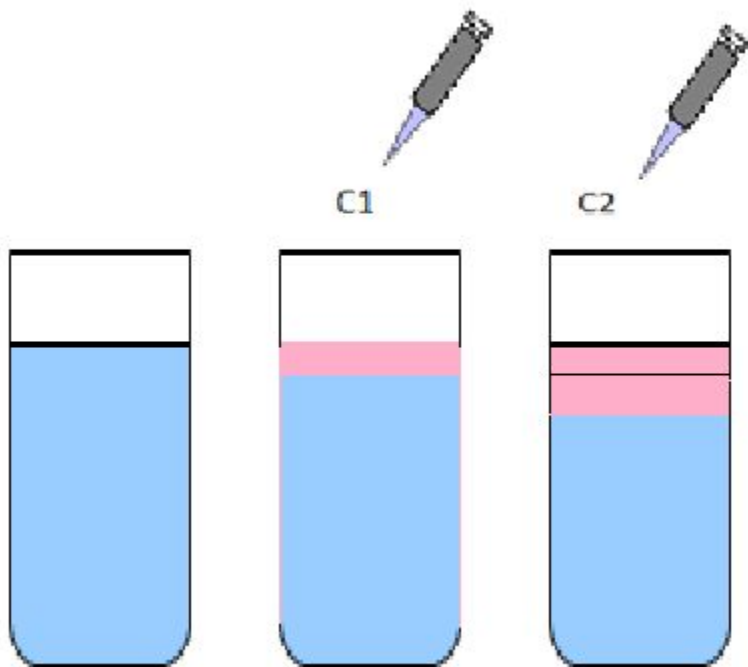
a-d – коэффициенты.

# Методы количественного анализа

## 2. Метод стандартных добавок

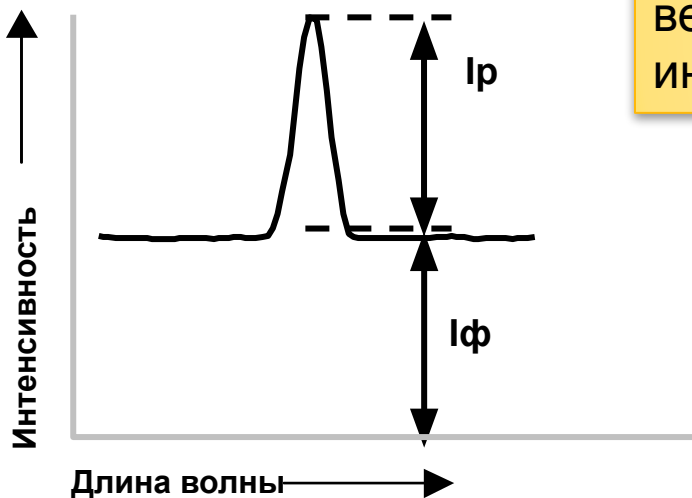
Используется, когда есть помехи из-за влияния матрицы

1. Градуировочная зависимость должна быть линейной;
2. Используется от 2 до 5 точек;
3. Разбавление во всех пробах должно быть одинаковым;
4. Необходима коррекция фона.



# Характеристики чувствительности метода

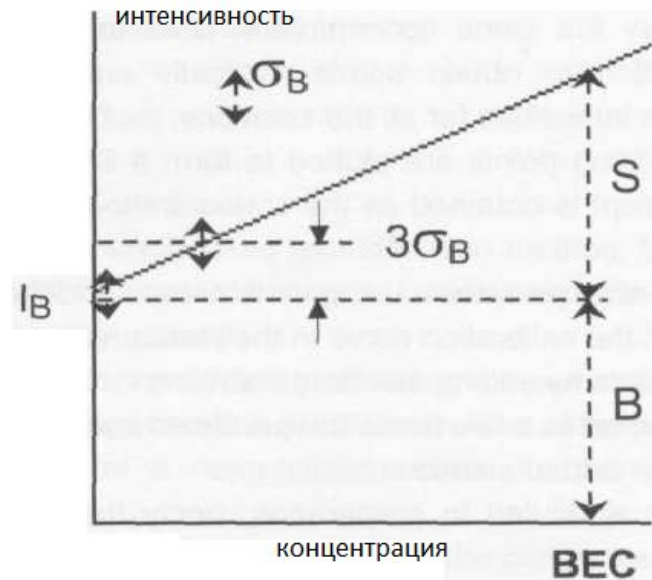
## 1. Концентрация эквивалентная фону



ВЕС – концентрация, соответствующая величине интенсивности фону, т.е. интенсивность нулевой концентрации.

Расчет:

$$BEC = I_\phi \cdot \frac{C_{эл-та}}{I_{эл-та} - I_\phi}$$

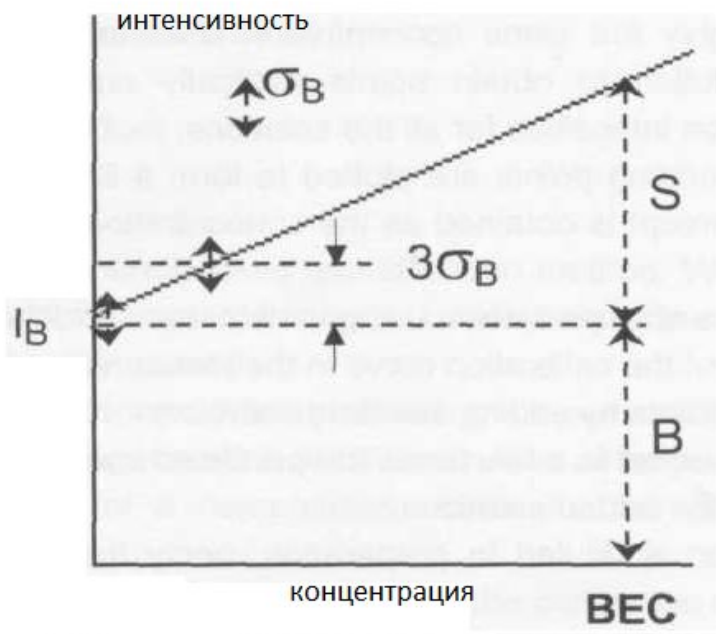


Cu  $C=2$  ppm       $I = 0.102$        $I_\phi = 0.002$

$BEC = 0.0020 \times \{2(\text{ppm}) / (0.102 - 0.002)\} = 0.04$  ppm

# ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТОДА

## 2. Предел обнаружения



1. Предел обнаружения:  
демонстрирует возможности  
оборудования

$$ПО = 3 \cdot SD$$

2. Предел количественного  
обнаружения

$$ПКО = 10 \cdot SD$$

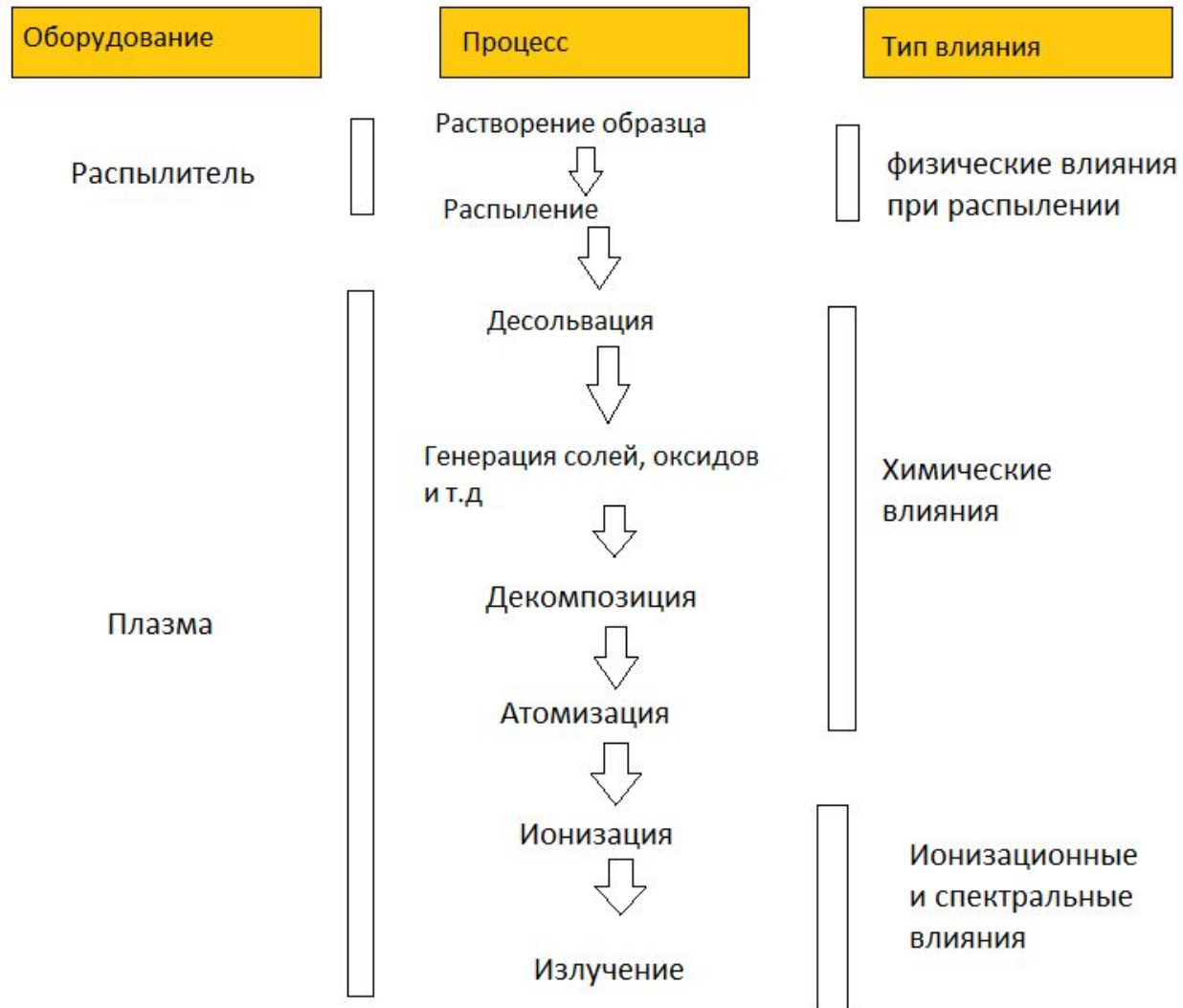
# Соотношение между **ВЕС / ПО / ПКО**

$$\text{ПО} = \frac{3 \cdot \text{RSD} \cdot \text{ВЕС}}{100}$$

$$\text{ПКО} = \frac{10 \cdot \text{RSD} \cdot \text{ВЕС}}{100}$$

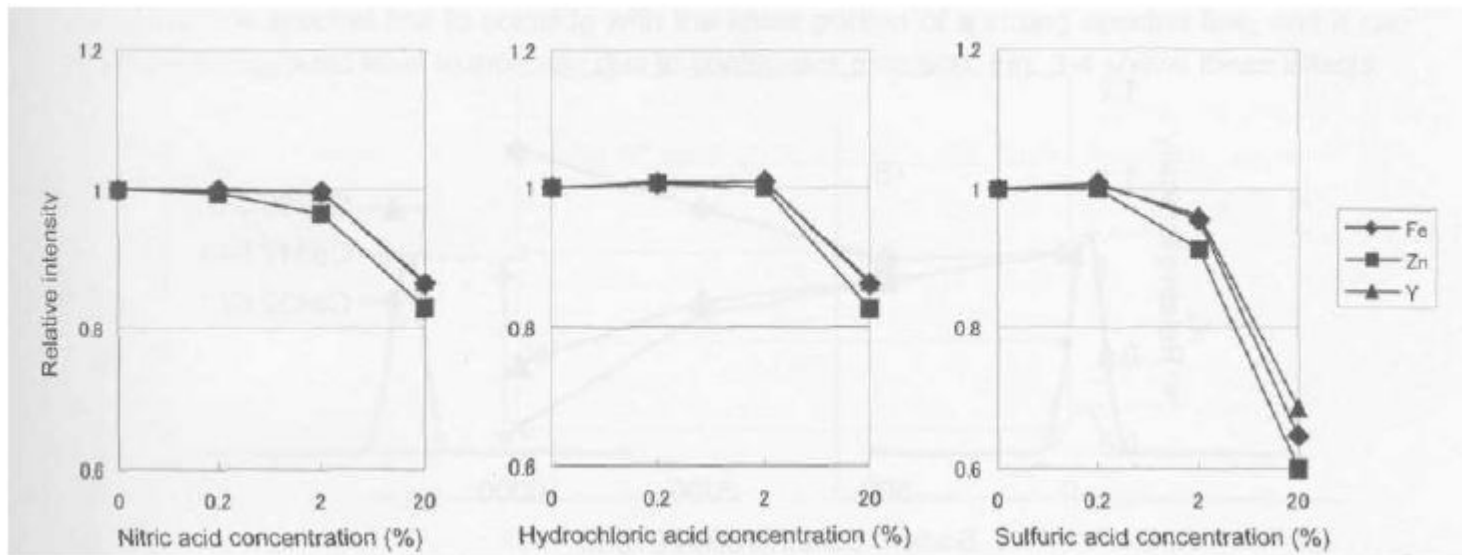
RSD, %	0,5	1	1.5	2	3
ПО	$\frac{\text{ВЕС}}{60}$	$\frac{\text{ВЕС}}{30}$	$\frac{\text{ВЕС}}{20}$	$\frac{\text{ВЕС}}{15}$	$\frac{\text{ВЕС}}{10}$
ПКО	$\frac{\text{ВЕС}}{20}$	$\frac{\text{ВЕС}}{10}$	$\frac{\text{ВЕС}}{6,6}$	$\frac{\text{ВЕС}}{5}$	$\frac{\text{ВЕС}}{3}$

# Типы помех при анализе





# Физические влияния: при распылении проб

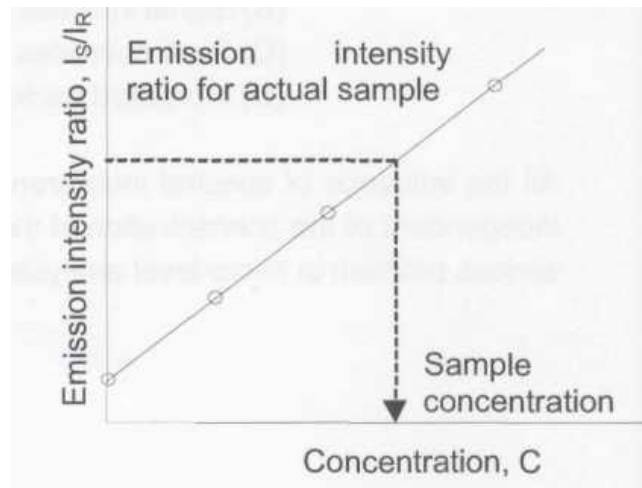


Изменение концентрации используемой кислоты или растворенного вещества (т.е. у стандартных растворов и раствора образца разная плотность) приводит к уменьшению эффективности распыления и, соответственно, понижается чувствительность анализа.

## **Методы борьбы:**

1. Уравнивание физических свойств стандартных растворов и реальных образцов;
2. Использование перистальтического насоса;
3. Метод внутреннего стандарта.

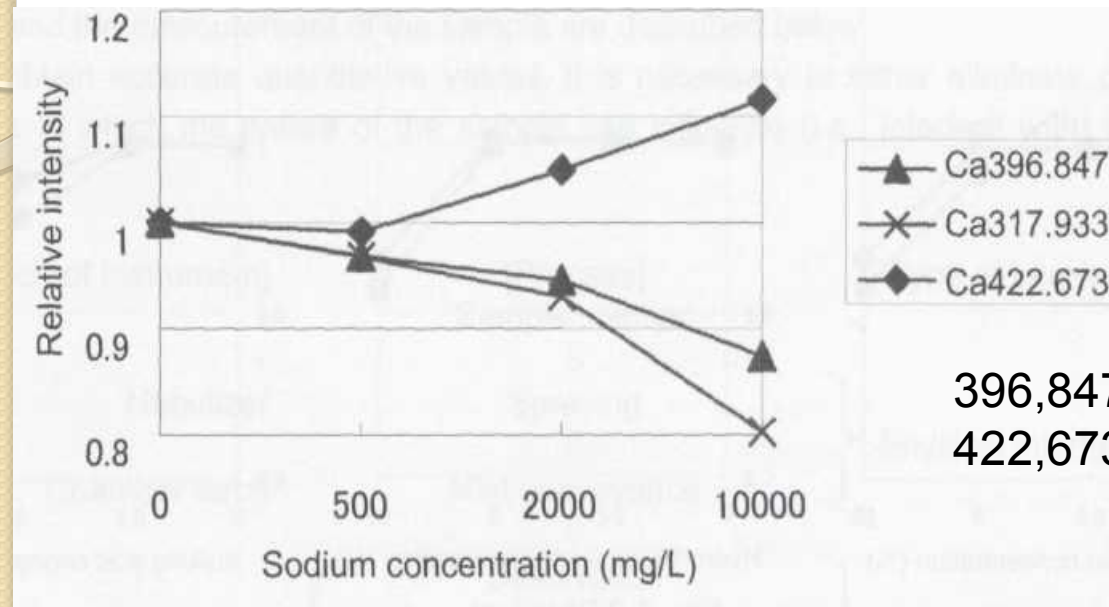
# Метод внутреннего стандарта



## Основные требования к внутреннему стандарту:

1. Элемент должен отсутствовать в измеряемых образцах.
2. Он должен быть похож по своим свойствам на определяемый элемент
3. На линию внутреннего стандарта, используемую для коррекции, не должны накладываться **никакие** спектральные помехи
4. Его нужно вносить в количестве достаточном для получения интенсивной линии.
5. Атомные линии должны корректироваться по атомным, ионные по ионным.

# Физические влияния: ионизационные влияния



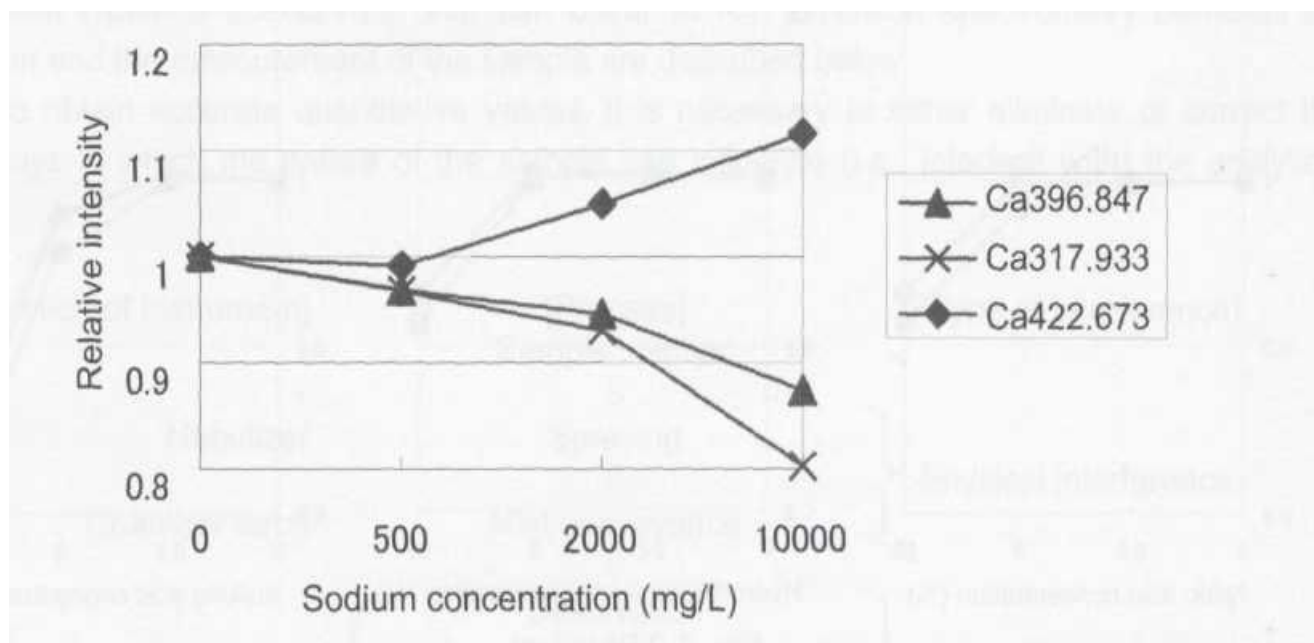
396,847/317,933 – ионные линии;  
422,673 – атомная линия

Величина помех растет в ряду  $K < Na < Mg < Ca$

## Методы борьбы:

1. Уравнивание физических свойств стандартных растворов и реальных образцов
2. Разбавление образцов
3. Переход в радиальный режим измерений

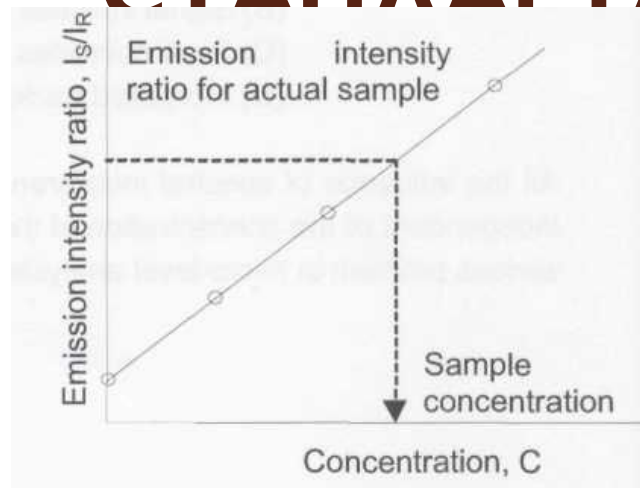
# ИОНИЗАЦИОННЫЕ ВЛИЯНИЯ



## Методы борьбы:

1. Уравнивание физических свойств стандартных растворов и реальных образцов
2. Разбавление образцов
3. Переход в радиальный режим измерений

# МЕТОД ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА



## Основные требования к внутреннему стандарту:

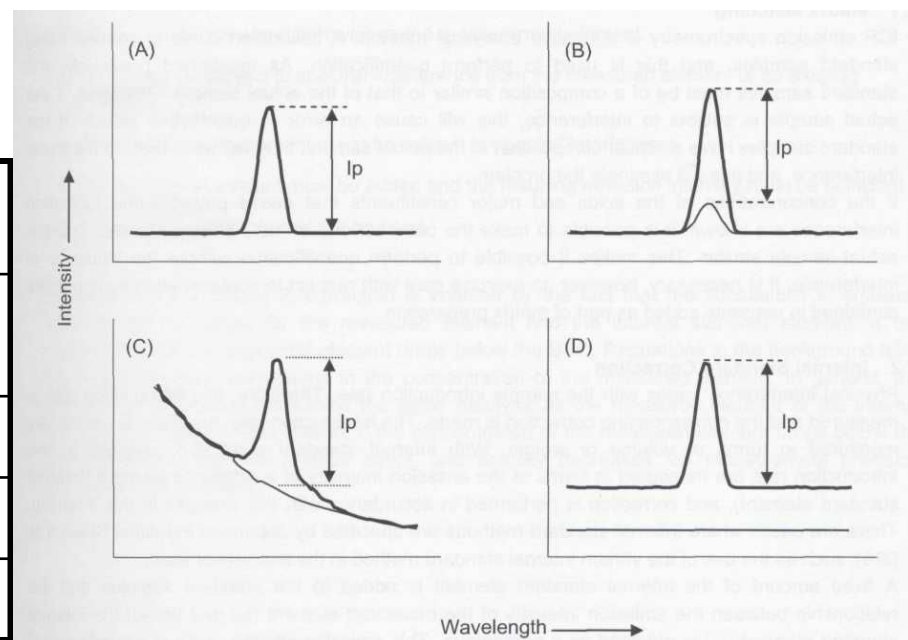
1. Элемент должен отсутствовать в измеряемых образцах.
2. Он должен быть похож по своим свойствам на определяемый элемент
3. На линию внутреннего стандарта, используемую для коррекции, не должны накладываться **никакие** спектральные помехи
4. Его нужно вносить в количестве достаточном для получения интенсивной линии.
5. Атомные линии должны корректироваться по атомным, ионные по ионным.

# СПЕКТРАЛЬНЫЕ ВЛИЯНИЯ

- Основной тип влияний в ИСП-АЭС
- Наложение фоновых линий и молекулярных полос
- Совпадение длин волн элементов (обусловлены большим количеством эмиссионных линий в спектре)
- Увеличение значения фона под пиком

Примеры наложения фоновых линий и молекулярных полос

Элемент	Длина волны, нм	Помеха
Al	309,271 309,284	ОН-полоса
Ba	389,178*	H 397,007
K	404,414	Ar 404,442
Na	588,995	Ar 588,859



# Пример совпадения длин волн

Pt

Длина волны – 306, 471 нм

Яркость линии - 3200

	Элемент	Относительная яркость
306,428	Mo	800
306,429	Al	90
306,438	Na*	500
306,453	Nb *	220
306,462	Ni	500
306,463	Zr *	100
306,467	Tc	300
306,468	Hf *	130
306,484	Ru	390
306,493	W	110
306,504	Mo *	250
306,504	Yb *	110
306,507	Cr	85
306,511	Sc *	130

# Методы коррекции спектральных влияний

Использование нескольких спектральных линий для анализа одного элемента

Использование корректирующих стандартов

Воспроизведение матрицы образца при приготовлении стандартов

Продувка спектрального блока аргоном или вакуумирование

Выполнение коррекции фона и съемка стандартов коррекции фона



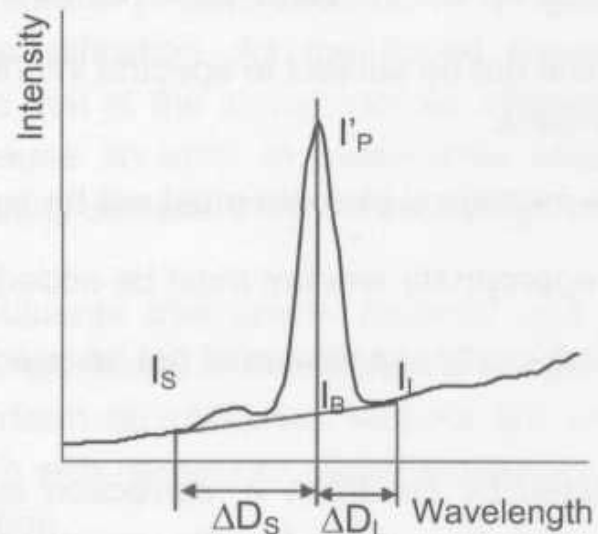
# Коррекция фона

## Correction Expression

$$I_p = I'_p - I_B$$

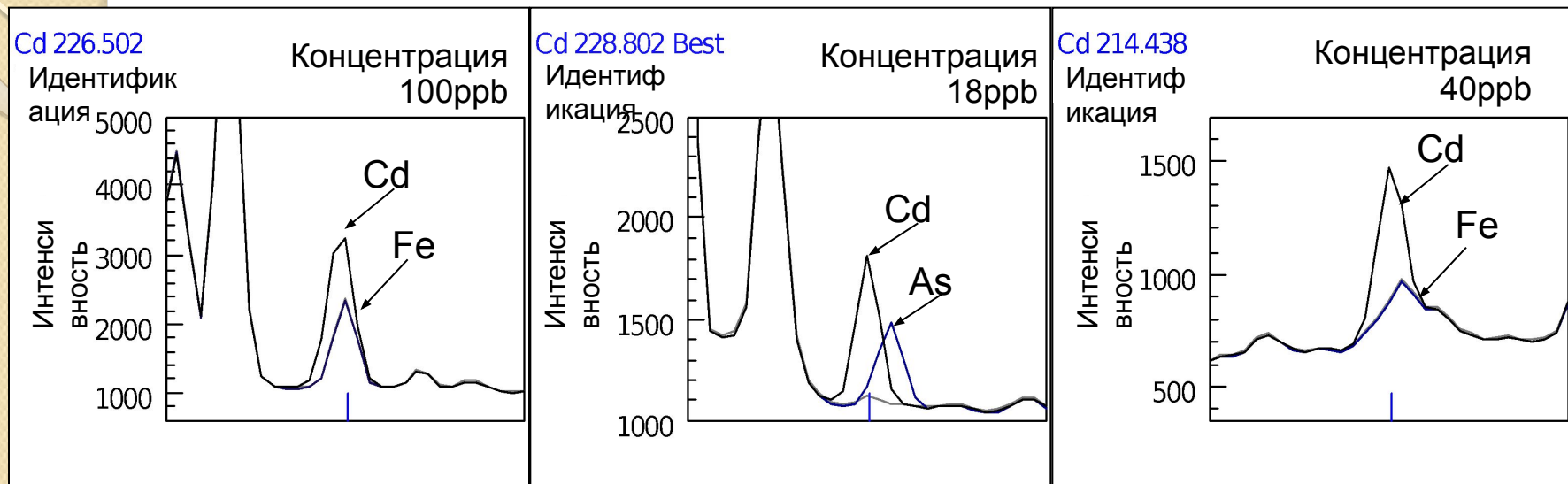
$$= I'_p - \left\{ I_s + \frac{\Delta D_s}{\Delta D_s + \Delta D_L} \times (I_L - I_s) \right\}$$

$$= I'_p - \frac{\Delta D_s \times I_L + \Delta D_L \times I_s}{\Delta D_s + \Delta D_L}$$



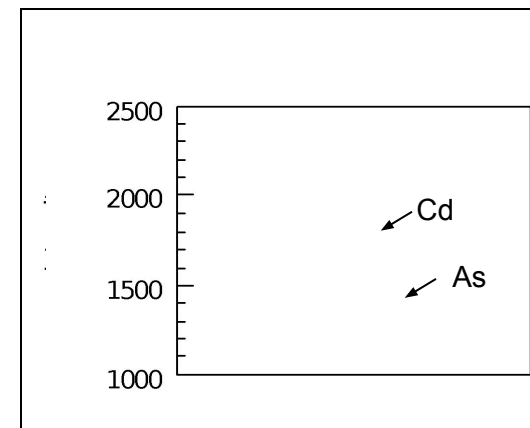
# Учет межэлементных влияний при помощи корректирующего стандарта

Пример определения Cd (сложная матрица)

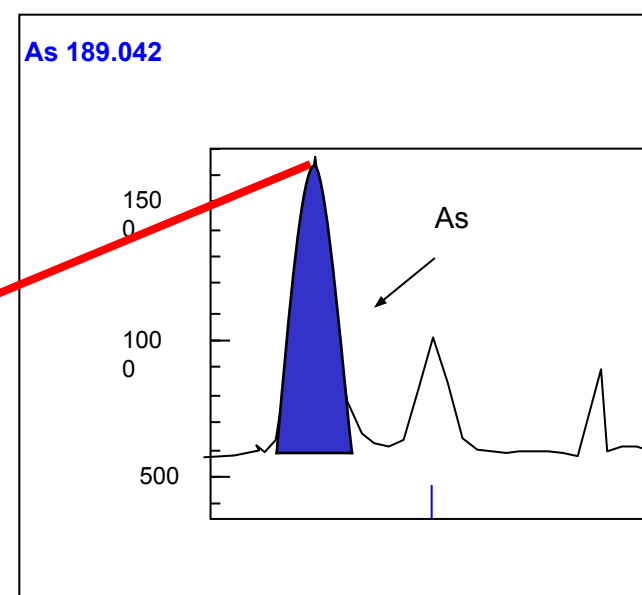
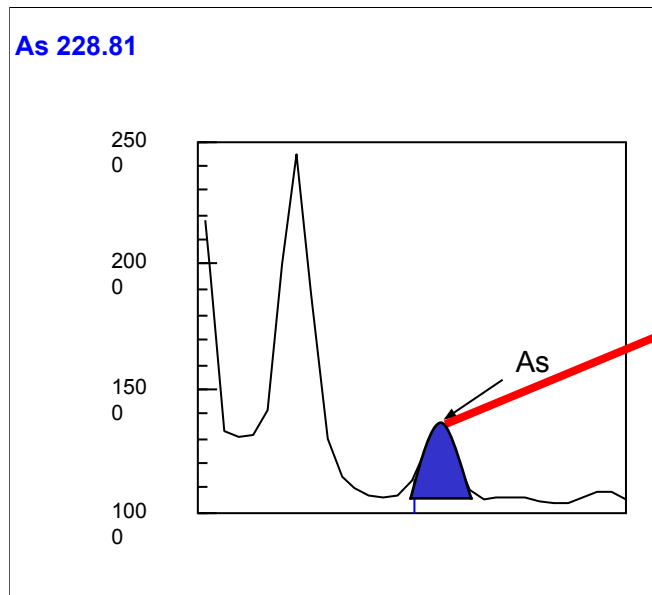
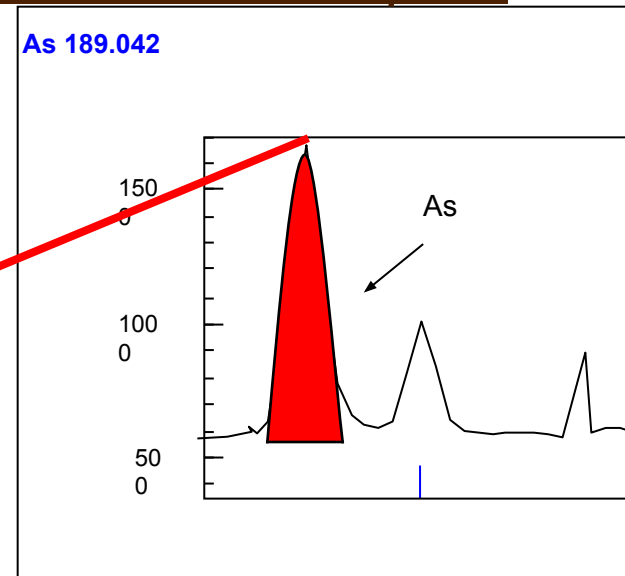
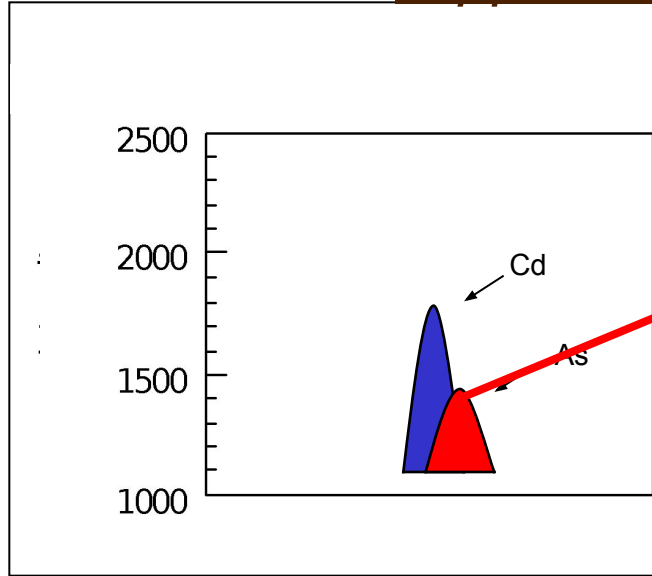


Какая концентрация правильна?

- Меньшая из трех (18ppb)
- Средняя (53ppb)



# Учет межэлементных влияний при помощи корректирующего стандарта



# Дополнительные слайды.1.

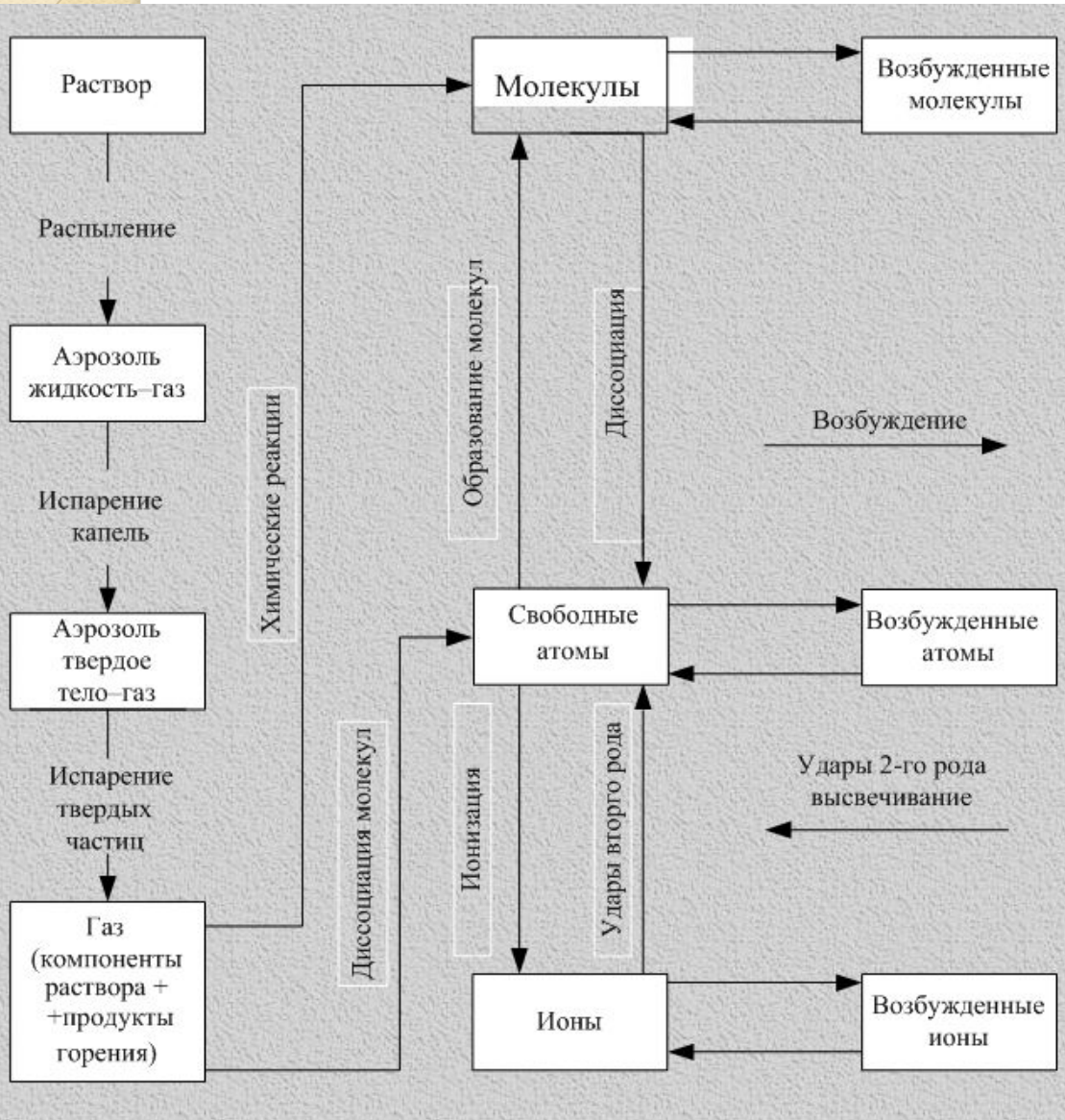


Схема процессов, протекающих в пламени при введении анализируемого раствора пробы

## Дополнительные слайды.2.

Схема горелки для высокочастотного индукционного разряда:

1 — аналитическая зона; 2 — зона первичного излучения;

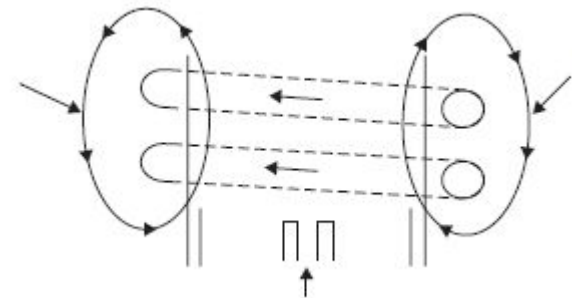
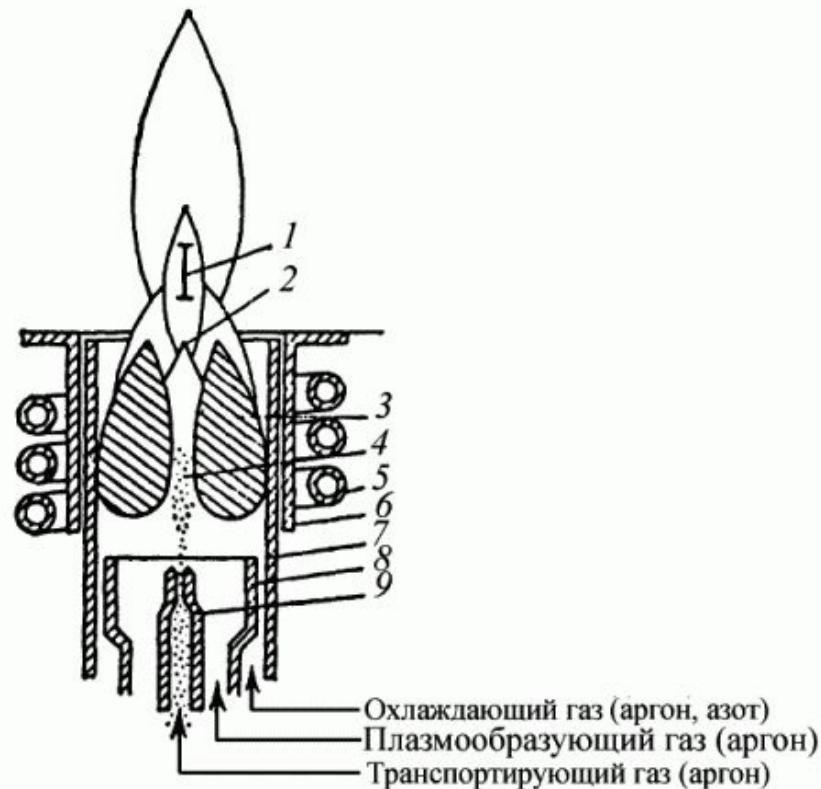
3 — зона разряда (скин-слой); 4 — центральный канал

(зона предварительного нагрева); 5 — индуктор;

6 — защитная трубка, предотвращающая

пробой на индуктор (устанавливается только на коротких горелках);

7, 8, 9 — внешняя, промежуточная, центральная трубки соответственно



## Дополнительные слайды.3.

**Table 3.1** General limits of detection for the elements using the most sensitive line in ICP-AES and most abundant isotope in quadrupole ICP-MS]

Analyte	Axial ICP-AES/ $\mu\text{g dm}^{-3}$	Radial ICP-AES/ $\mu\text{g dm}^{-3}$	ICP-MS/ng $\text{dm}^{-3}$	Analyte	Axial ICP-AES/ $\mu\text{g dm}^{-3}$	Radial ICP-AES/ $\mu\text{g dm}^{-3}$	ICP-MS/ng $\text{dm}^{-3}$
Al	0.9	5	50	K	0.3	4	500
Sb	3	20	5	P	4	20	1000
As	3	12	10	Se	4	16	50
Ba	0.03	0.15	1	Si	–	5	1000
Be	0.05	0.1	1	Ag	0.5	1	5
Bi	–	10	1	Na	0.2	2	50
B	–	3	70	Rb	1	5	
Cd	0.2	1	5	Sr	0.02	0.2	1
Ca	0.01	0.1	500	S	4	15	50 000
Ce	–	100	1	Te	–	20	50
Cr	0.5	2	5	Tl	2	15	1
Co	0.4	2	1	Sn	2	7	5
Cu	0.9	1.5	5	Ti	0.5	2	50
Ge	–	100	50	W	–	20	5
Au	–	25	5	U	–	400	1
In	–	100	1	V	0.7	2	5
Fe	0.3	1	100	Zn	0.2	1	5
La	–	6	5	Zr	–	5	5
Pb	1.5	7	1				
Li	0.06	1	5				
Mg	0.05	0.3	50				
Mn	0.1	0.3	5				
Hg	–	20	1				
Mo	0.5	1	5				
Ni	0.7	4	5				
Pd	–	70	5				
Pt	–	30	5				

## Дополнительные слайды.4.

