

PLAZMOVÁ TRYSKA PRO EMISNÍ SPEKTRÁLNÍ ANALÝZU***MARTIN SEMERÁD, MARTIN ŠTĚPÁN,
VÍTĚZSLAV OTRUBA a VIKTOR KANICKÝ***Laboratoř plazmových zdrojů pro chemickou analýzu, Přírodovědecká fakulta, Masarykova Univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, e-mail: semik@chemi.muni.cz*

Došlo dne 3.V.2000

Klíčová slova: plazmová tryska, radiofrekvenční plazma, optická emisní spektrometrie

Úvod

V dnešní době je jednou z nejpoužívanějších metod optické emisní spektrometrie (OES) metoda indukčně vázaného plazmatu (ICP). Spektrometry ICP-OES jsou provozně nákladné, což je dáno jednak náročným přístrojovým vybavením, jednak vysokou spotřebou pracovních plynů, obvykle argonu. Snížení provozních nákladů, tedy především snížení spotřeby argonu, lze dosáhnout konstrukčními úpravami plazmové hlavice pro minimalizaci průtoku plynů. V současných spektrometrech jsou plazmové hlavice optimalizovány natolik, že další výrazné snížení spotřeby argonu již není pravděpodobné. Zájem fyziků a analytických chemiků se nyní soustřeďuje na nové excitační zdroje, které by umožnily miniaturizaci celého zařízení a snížily provozní náklady.

Pracovníci katedry fyzikální elektroniky PřF MU sestrojili nový typ plazmové hlavice a nazvali ji plazmovou tužkou, kterou svým tvarem připomíná. Toto zařízení je vyvíjeno pro archeology – tryskající plazma (plazma-jet) vykazuje velmi dobré čistící schopnosti na různé archeologické artefakty^{1,2}. Tato plazma byla rovněž zkoušena i jako derivatizační prostředek³.

Naše práce se zabývá studiem excitačních vlastností tryskající plazmy a možnostmi použití radiofrekvenční plazmové trysky (RPJ) jako zdroje záření v optické emisní spektrometrii.

Experimentální část**Chemikálie**

Kalibrační roztoky Li a K byly připraveny z komerčních zásobních roztoků firmy Analytika, s. r. o., Praha, o koncentracích 1000 mg.l⁻¹. Zásobní roztok 1000 mg.l⁻¹ Rb byl připraven z pevného RbCl p.a., Fluka, Švýcarsko.

Plazmový plyn argon byl čistoty 4,6 (99,996 %) firmy Messer Technogas, Česká republika.

Přístroje

Během experimentů byly použity dva typy generátorů – nízkovýkonový a vysokovýkonový:

Nízkovýkonový (nv) generátor byl sestaven na katedře fyzikální elektroniky a má pracovní frekvenci 27,12 MHz a výkon max. 100 W, přičemž dodaný výkon výboje se pohyboval v rozmezí 90–100 W.

K tomuto generátoru byl použit ladicí člen Versa Tuner, model MFJ-969 firmy MFJ Enterprises, Inc. s maximálním trvalým zatížením (CW) 100 W; pro provoz s modulovaným generátorem je přípustný špičkový výkon 300 W. S tímto tunerem bylo prováděno přizpůsobení výboje pomocí dvou otočných kondenzátorů a jedné ladicí cívky tak, aby poměr dodaný/odražený výkon (přesněji SWR – poměr stojatých vln) byl co největší. Hodnota SWR by měla být pokud možno menší než 1,5. Měřené hodnoty výkonu byly většinou asi 90–100 W pro dodaný výkon a asi 1–4 W pro výkon odražený.

Vysokovýkonový (vv) generátor byl komerční výrobek firmy International Plasma Corporation, model PM 101. Generátor pracuje na frekvenci 13,56 MHz a má plynule nastavitelný výkon do 1500 W. Běžný dodávaný výkon při experimentech se pohyboval okolo 150–220 W. Výkon výboje (měřeno na ladicím členu) byl asi 200 W.

K tomuto generátoru musel být použit výkonnější ladicí člen, a to Digital Antenna Tuner model HFT 1500 firmy VCI VectronicsTM, Valor Enterprises, Inc. Tento ladicí člen snese zatížení až 3000 W, a hodnoty dodaného/odraženého výkonu se pohybovaly v rozmezí 150–220/10–30 W.

Záření plazmatu bylo fokusováno na vstupní šterbinu dvojitého mřížkového monochromátoru GDM 1000 firmy Carl Zeiss Jena spojkou $f = 80$ mm. Spektra byla zaznamenávána XY zapisovačem K 101.

Schéma kompletního zařízení znázorňuje obr. 1.

Tabulka I

Základní technické parametry obou typů výbojů

Frekvence generátoru [MHz]	27,12	13,56
Max. výkon generátoru [W]	100	1500
Max. zatížení ladicího členu [W]	300	3000
Max. dodaný výkon výboje [W]	100	250 ^a
Odražený výkon [W]	~1–4	~10–30
Průtok pracovního plynu – Ar [l.min ⁻¹]	0,3–1,2	
Vnitřní průměr trysky [mm]	0,5–1,5	
Materiál špičky elektrody	mosaz, uhlík	
Integrační doba [s]	0,1–1	
Pozorovací mód	laterální	

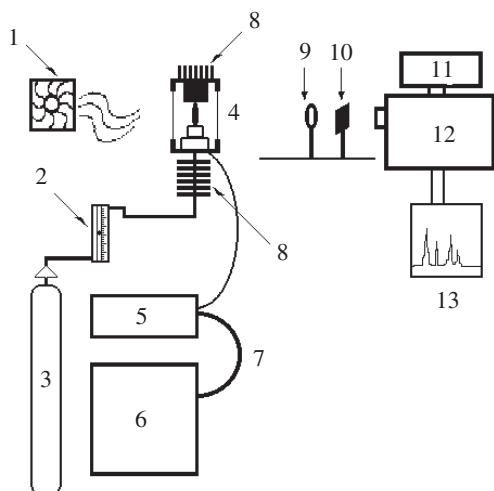
^a Nad 250 W se objevuje nestabilita výboje

Tryska

Podle původních návrhů byla zkonstruována poněkud odlišná verze trysky, která umožňovala zavádění aerosolu vzorku a napojení na detekční systém. Tělo trysky bylo upraveno tak, aby bylo možno měnit špičky s různým vnitřním průměrem a zavádět aerosol vzorku.

Dále byla vyrobena speciální teflonová komora s okénky (obr. 2), která brání přístupu vzduchu k výboji. Při pokusech

* Tato práce získala 3. místo v soutěži o cenu firmy Merck za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie 2.2.2000 v Brně



Obr. 1. Schéma zařízení radiofrekvenční plazmové trysky; 1 – ventilátor, 2 – průtokoměr, 3 – zásobník s argonem, 4 – cela s výbojem, 5 – ladicí člen, 6 – radiofrekvenční generátor, 7 – koaxiální kabel, 8 – žebrový chladič, 9 – čočka, 10 – filtr, 11 – zesilovač, 12 – monochromátor, 13 – XY-zapisovač

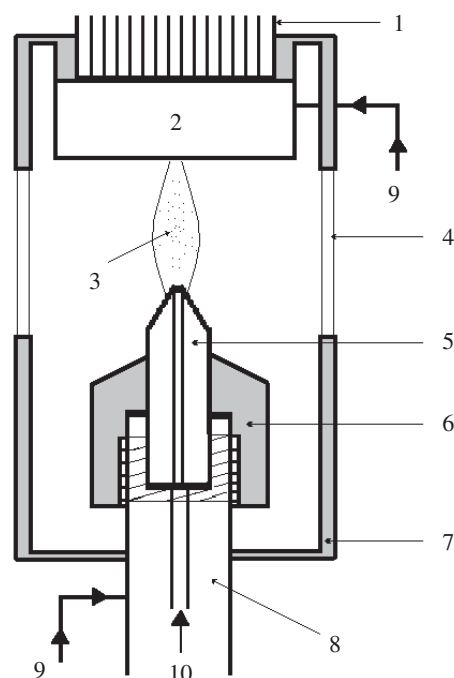
s výbojem v atmosféře se výboj z hlediska OES jeví jako značně nestabilní, ale hořet je schopen.

Výsledky a diskuse

Konstrukční úpravy a vlastnosti výboje

Hned na počátku se ukázalo, že frekvence 27,12 a 13,56 MHz vyzařované z obvodů plazmové trysky při nedokonalém impedančním přizpůsobení způsobují značné rušení dalších elektronických přístrojů, které byly umístěny v místnosti s RPJ. Proto bylo provedeno vř uzemnění všech kovových součástí aparatury do společného bodu a vstupy zesilovače signálu fotonásobiče byly odrušeny keramickými kondenzátory. I přes uvedená opatření není odstínění dokonalé a při špatném přizpůsobení výboje dochází k rušení měřicí aparatury. Při prvních experimentech se zjistilo, že při delším provozu dochází ke značnému zahřívání elektrod a proto bylo nutno elektrody opatřit žebrovými chladiči s nuceným chlazením ventilátorem. V tomto uspořádání již nedochází k přehřívání komory ani při několikahodinovém provozu.

Při použití vv generátoru by však výkon neměl překročit 300 W – nad tento výkon je už chlazení opět nedostatečné a může dojít k roztavení špičky elektrody a výboj je nestabilní. Pro experimenty s výkony nad 250 W by bylo nutné provést úpravy zlepšující chlazení elektrod. Pro měření byly k dispozici dvě sady vyměnitelných špiček z mosazi a grafitu o různém vnitřním průměru 0,5–1,5 mm. Při použití mosazné špičky byl výboj stabilnější zvláště při použití vv generátoru. U grafitové špičky při zvýšení výkonu generátoru nad 200 W došlo k jejímu značnému odprášení, zatím co mosazná špička zvládla tyto výkony bez jakéhokoliv pozorovatelného úbytku. Časem však i u mosazné elektrody dochází k postupnému opálení a vzniku černého povlaku oxidů, jehož větší vrstva způsobuje mírné zhoršení stability výboje.



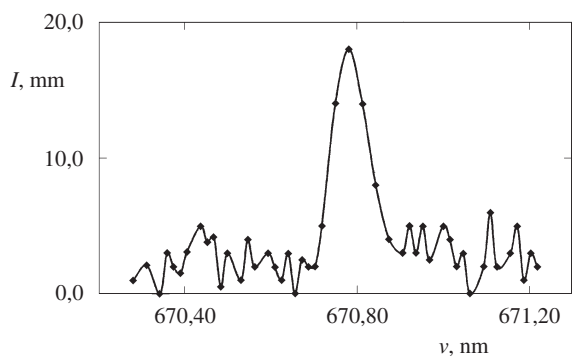
Obr. 2. Detail plazmové trysky; 1 – chladič, 2 – protielektroda, 3 – výboj, 4 – okénko, 5 – vyměnitelná špička, 6 – převlečná matice, 7 – teflonová komůrka, 8 – tělo trysky, 9 – přívod rf energie, 10 – přívod pracovního plynu s aerosolem vzorku

Dále byl studován vliv průměru trysky na tvar výboje. Bylo pozorováno, že tento parametr nemá zásadní vliv na průměr výboje. Průměr výbojového sloupce je stále stejný, ale při použití trysky s větším průměrem výboj nehoří z celého průměru trysky, ale na okraji, a to i při zvýšení průtoku argonu. Při použití trysek s malým vnitřním průměrem dojde při zvýšení průtoku argonu ke značnému syčení výboje a tento má tendenci se pohybovat po protielektrodě. Trysky s větším průměrem snášejí vyšší průtoky lépe. Při použití trysek s větším vnitřním průměrem bylo nutno kvůli stabilitě výkon snížit na hodnotu okolo 150 W. Během počátečních experimentů byla rovněž měněna vzdálenost mezi elektrodami a ukázalo se, že tento parametr nemá zásadní vliv na chování výboje.

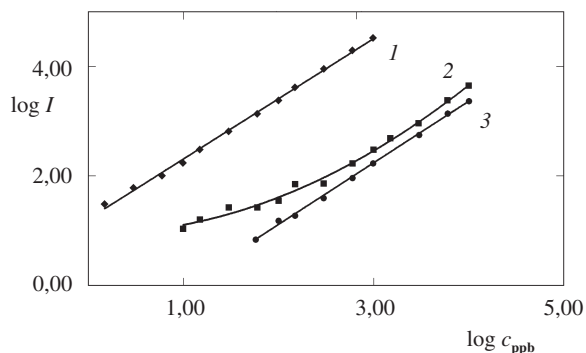
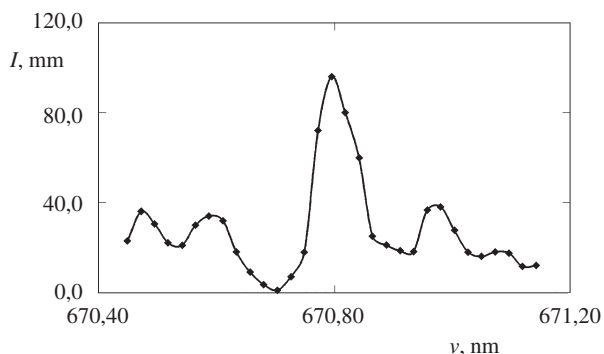
S vv generátorem (13,56 MHz) se rovněž sledoval vliv příkonu na chování výboje (s vv generátorem to nebylo možné, neboť ten neumožňoval příkon měnit). Mosazné trysky snášely vyšší výkony lépe (u grafitových výboj prskal). Při dalším zvyšování výkonu (nad 200 W) výboj častěji prská, dochází k jeho „běhání“ po horní protielektrodě, případně může dojít k odtavování elektrody. Pokud se zvyšuje výkon, tak je možné výboj částečně stabilizovat snížením průtoku argonu.

Bylo pozorováno, že při zvýšení množství aerosolu zaváděného do výboje, nebo při zvýšení koncentrace analytu se snižuje stabilita výboje, kterou lze do určité míry korigovat zvýšením výkonu (u generátoru 13,56 MHz) – což opět způsobuje problémy s chlazením a od určité hodnoty opět převládne nestabilita způsobená příliš velkým výkonem, o které bylo hovořeno výše.

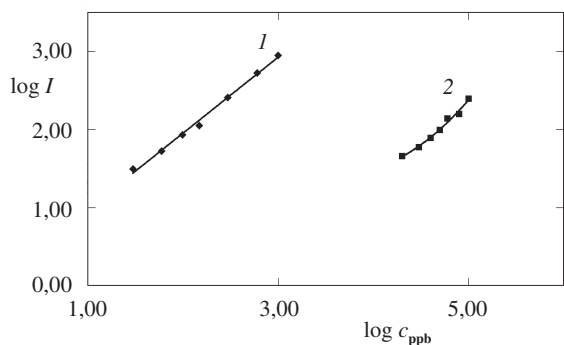
Zajímavý jev byl pozorován u výboje s generátorem 13,56 MHz – pokud do výboje není zaváděn vzorek, výboj hoří



Obr. 3. Signál roztoku obsahující 1 ppb Li, generátor 27,12 MHz

Obr. 4. Kalibrační závislost pro Li, K a Rb, generátor 27,12 MHz; 1 – Li (670,78 nm), $R^2 = 0,9980$; 2 – K (766,49 nm), $R^2 = 0,9934$; 3 – Rb (780,02 nm), $R^2 = 0,9982$ 

Obr. 5. Signál roztoku obsahující 100 ppb Li, generátor 13,56 MHz

Obr. 6. Kalibrační závislost pro Li a Rb, generátor 13,56 MHz. 1 – Li (670,78 nm), $R^2 = 0,9940$; 2 – Rb (780,02 nm), $R^2 = 0,9861$

přímo ze středu otvoru mosazné špičky a má světle modrou barvu. Jakmile se začne zavádět vzorek, výboj se zbarví do červena (což způsobuje přítomný vodík z vody) a dojde k vychýlení výbojového sloupce z osy trysky a ten pak hoří zcela na kraji otvoru ve špičce. Tímto jevem však nedochází ke zhoršení stability výboje.

Průtoky pracovního plynu (Ar) se pohybovaly u nv-RPJ okolo $0,9 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, u vv-RPJ bylo nutno kvůli stabilitě průtoků snížit na $0,3 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Při vyšších průtocích (nad $0,6 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$) se zmenšuje stabilita výboje, který prská a dochází k pohybu horního konce výboje po protielektrodě. Pokud se do nv výboje nezavádí aerosol, je možné průtok argonu rovněž snížit až na hodnotu kolem $0,3 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Tento fakt je zajímavý z hlediska využití výboje jako optický emisní detektor pro plynovou chromatografii.

Celkově lze říci, že stabilita výboje je lepší spíše při nižších průtocích. Tato skutečnost často činila problémy při použití koncentrického zmlžovače, kdy snížením průtoku se rovněž snížila jeho zmlžovací účinnost a jak bude uvedeno dále, tento jev se podepsal dosti výrazným způsobem na odezvě roztoků s nízkou koncentrací. Jako nejvýhodnější se proto ukazují zmlžovače, jejichž účinnost nezávisí na průtoku nosného plynu (např. ultrazvukový).

Nejprve se experimenty prováděly s nv generátorem (27,12 MHz) a jako zmlžovací zařízení byl použit koncentrický zmlžovač. Zde se ukázalo, že výkon výboje, který se pohyboval okolo 100 W, je nedostatečný, neboť výboj při styku s aerosolem zhasl. Byl proto zapůjčen ultrazvukový zmlžovač Cetac U-5000AT⁺ s desolvací aerosolu. Desolvací aerosolu byla odstraněna vysoká zátěž výboje a ten již nezhasínal. Rovněž tento zmlžovač poskytuje velké množství aerosolu, takže se podařilo detegovat i roztoky o velmi nízkých koncentracích (řádově 10 ppb).

S použitím vv generátoru (13,56 MHz) byl výkon výboje (asi 200 W) již dostatečný a nebylo nutné používat desolvaci – byl použit koncentrický zmlžovač. Jak je uvedeno dále, s tímto zmlžovačem však už nebylo možné stanovit ty koncentrace alkalických kovů, které se jinak s použitím USN stanovily velmi dobře.

Kalibrační křivky

Nejprve bylo zjištěno jakou odezvu poskytují vybrané roztoky alkalických kovů a proměřeny kalibrační závislosti těchto prvků. Z důvodu nízké excitační energie byl vybrán draslík, rubidium a lithium.

Tato měření se prováděla s nv výbojem (generátor 27,12 MHz, výkon výboje 90–100 W), průtok argonu byl $0,9 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$.

Všechny prvky poskytovaly velice dobré signály (viz např. Li na obr. 3) a kalibrační závislosti byly lineární v poměrně širokém koncentračním rozsahu (obr. 4). Detekční limity byly odhadnuty desetkrát (pro Li, K) a třicetkrát (pro Rb) vyšší než u AAS. Jejich nízká hodnota byla rovněž dána použitím ultrazvukového zmlžovače, který dává velké množství aerosolu.

S vysokovýkonovým výbojem (generátor 13,26 MHz, výkon výboje 150–220 W) se proměřovaly kalibrační závislosti lithia a rubidia (obr. 6). Zde již došlo k výraznému posunu kalibračních křivek k vyšším koncentracím, což je vysvětlováno použitím koncentrického zmlžovače. Zde se odhady meze detekce zvýšily o dva resp. o čtyři řády (pro Li resp. Rb).

Závěr

Cílem této práce bylo studium vlastností nového excitačního zdroje – radiofrekvenční plazmové trysky a jejího možného použití v OES. Byly prováděny konstrukční úpravy trysky za účelem zvýšení stability výboje. Dále pak bylo zkoumáno chování výboje s mosaznou a grafitovou elektrodou, při různých průtocích plazmového plynu a různých výkonech budicího generátoru. S použitím dvou generátorů o frekvencích 27,12 a 13,56 MHz byla studována spektra a kalibrační závislosti vybraných prvků.

Poděkování patří MŠMT, které projektem Laboratoře plazmových zdrojů pro chemickou analýzu č. VS97020 umožnilo vzniknout této práci. Projekt výzkumu radiofrekvenční plazmové trysky je rovněž podporován grantem Grantové agentury České republiky č. 202/98/0791 a 202/98/0666.

Použité zkratky a symboly

AAS	atomová absorpční spektrometrie
ICP	indukčně vázaná plazma
i.d.	vnitřní průměr
nv	nízkovýkonový
OES	optická emisní spektrometrie
rf	radiofrekvenční
RPJ	radiofrekvenční plazmová tryska

USN	ultrazvukový zmlžovač
vf	vysokofrekvenční
vv	vysokovýkonový

LITERATURA

1. Klíma M., Janča J., Slavíček P., Kuzmin S.: Sborník odborného semináře KKRK při AMG Kopřivnice, 6.–8. října 1998, 25.
2. Klíma M., Janča J., Slavíček P.: Sborník odborného semináře KKRK v Seči u Chrudimi, 28.–30. září 1999, 61.
3. Pazourek J., Revilla A., Zdráhal Z., Slavíček P., Janča J., Havel J.: Proceedings of ITP 98, Venezia.

M. Semerád, M. Štěpán, V. Otruba, and V. Kanický
(Laboratory of Plasma Sources for Chemical Analysis, Department of Analytical Chemistry, Masaryk University, Brno):
Plasma Jet for Emission Spectral Analysis

Basic spectrochemical properties of radiofrequency plasma jet, a new plasma source, were studied. The plasma jet construction provided for stability of discharge. The behaviour of discharge in dependence on the plasma gas flow and the generator energy output was studied. Spectra of selected elements and their calibration dependence were studied with two generators (27.12 and 13.56 MHz).

Česká společnost chemická, odborná skupina analytické chemie,
Sekce mladých chemiků při České společnosti chemické
a Katedra analytické chemie PřF Univerzity Palackého v Olomouci
ve spolupráci se Spektroskopickou společností Jana Marka Marci
a firmou Merck, s.r.o. Praha

pořádají ve dnech

1. a 2. února 2001

**4. ročník soutěže o nejlepší studentskou vědeckou práci
v oboru analytické chemie**

Cena firmy Merck 2001

Přihlášku zašlete na adresu: Doc. RNDr. Juraj Ševčík, Ph.D.,
Katedra analytické chemie, Univerzita Palackého,
Třída Svobody 8, 77146 Olomouc,
e-mail: sevcik@risc.upol.cz, tel: 068/563 44 16, fax: 068/523 03 56
www.upol.cz/ach/soutez

Obratem vám bude zaslán 2. cirkulář s programem soutěže a závazná přihláška.