



# **INDUCTIVELY COUPLED PLASMA (ICP)**

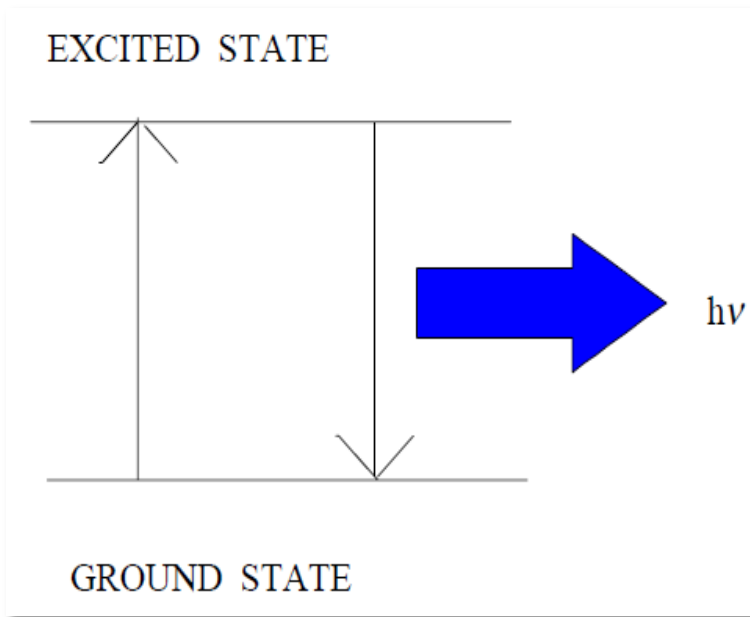
**Oleh :  
Suci Mulya Prima  
NPM. 1006734501**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM STUDI MAGISTER ILMU KIMIA  
DEPOK  
Desember 2011**

# Pendahuluan

- ▶ Kimia analitik merupakan ilmu untuk penentuan kualitatif dan kuantitatif yang akurat dan tepat dalam sistem kimia.
- ▶ Spektroskopi didefinisikan sebagai interaksi cahaya dengan materi dan memiliki aplikasi baik fisik maupun analitik.
- ▶ Spektroskopi fisik menggunakan emisi cahaya, absorpsi cahaya dan *scattered* cahaya yang mengarah kepada pemahaman mekanisme sistem kimia.
- ▶ Spektroskopi analitik menggunakan proses fisik yang sama untuk menentukan kandungan dan konsentrasi dengan keberadaan spesies atom dan molekular dalam sistem kimia.

# Lanjutan



- ▶ Gambar disamping yaitu atom memancarkan radiasi elektromagnetik ( $h\nu$ ) dari keadaan eksitasi ke keadaan dasar (relax).
- ▶ Radiasi yang diemisikan dapat dengan mudah dideteksi pada ultraviolet vakum (VUV, 120–185 nm), ultraviolet (UV, 185–400 nm), visibel (VIS, 400–700 nm), and daerah *near*-infrared (NIR, 700–850 nm).
- ▶ Meskipun atom memancarkan radiasi elektromagnetik pada daerah microwave, inframerah dan gelombang radio, sistem deteksinya kurang sensitif pada daerah ini, sehingga daerah VUV, UV, VIS, dan NIR lebih disukai.
- ▶ Dari jumlah tersebut hanya VUV membutuhkan lingkungan khusus tanpa udara.
- ▶ **Namun** demikian, sebagian dari spektrum VUV digunakan untuk **spektroskopi** analitik

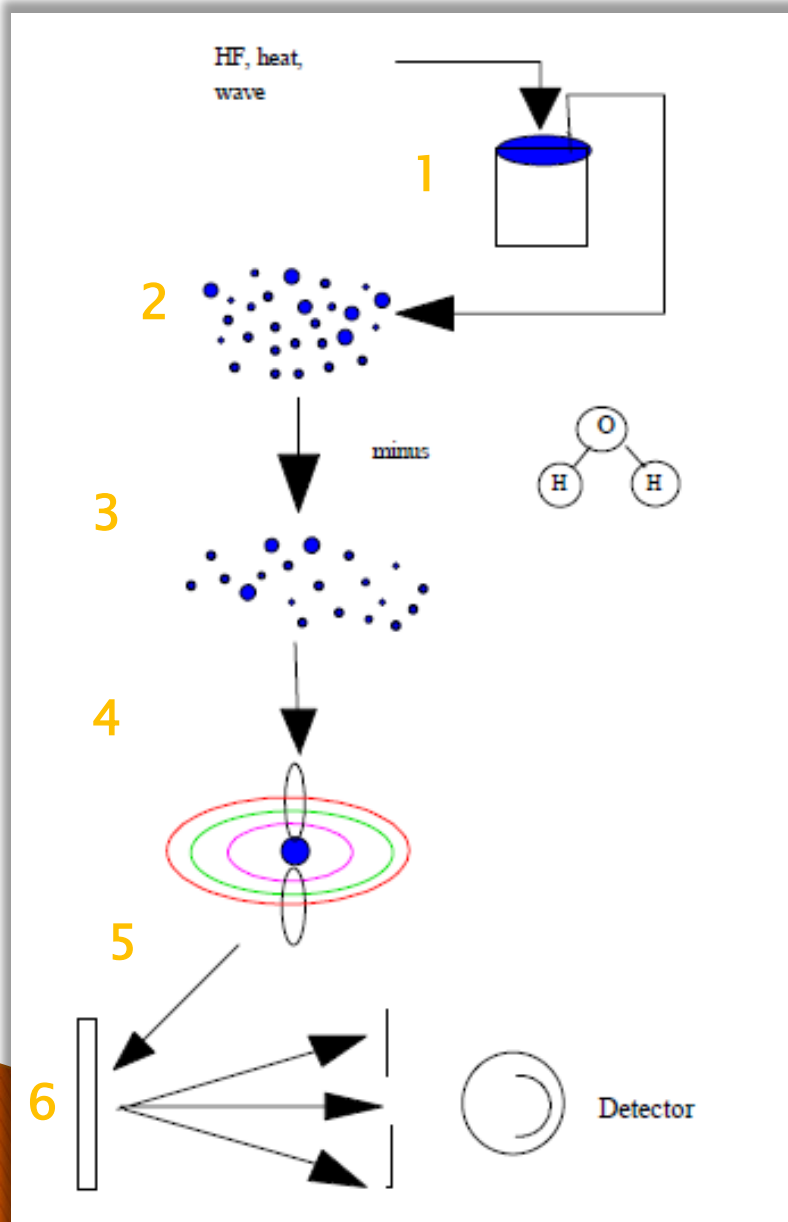
# Lanjutan

- ▶ Sumber emisi atom yang sempurna akan memiliki karakteristik sebagai berikut:
  1. Sampel terbebas dari matriks aslinya dalam rangka untuk meminimalkan interferensi.
  2. Atomisasi namun ionisasi minimum dari semua unsur yang akan dianalisis.
  3. Pengontrolan sumber energi untuk eksitasi, dimana mengatur energi yang diperlukan untuk mengeksitasi semua unsur tanpa ionisasi.
  4. Lingkungan kimia inert, dimana mencegah pembentukan spesies molekular yang tidak diinginkan (misalnya oksida, karbida, dll) yang mempengaruhi akurasi pengukuran.
  5. Tidak ada radiasi *background* dari sumber. Radiasi *background* didefinisikan sebagai emisi molekular atau atom yang tidak diinginkan yang dapat mengganggu panjang gelombang analitis.
  6. Sumber dapat digunakan untuk berbagai pelarut, baik organik maupun anorganik di alam.
  7. Sumber dapat digunakan untuk padatan, lumpur, cairan, atau gas.
  8. Murah dalam pembelian dan pemeliharaan.
  9. Mudah dioperasikan.

# Lanjutan

- ▶ Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectroscopy (ICP–AES) adalah salah satu teknik dalam spektroskopi atom.
- ▶ ICP–AES memanfaatkan plasma sebagai sumber atomisasi dan eksitasi.
- ▶ Plasma adalah electrically neutral, gas terionisasi tinggi yang terdiri dari ion, elektron, dan atom.
- ▶ Matahari, petir, dan aurora borealis adalah contoh plasma ditemukan di alam.
- ▶ Energi yang mempertahankan plasma berasal dari medan listrik atau magnet.
- ▶ Sebagian besar plasma beroperasi dengan argon atau helium murni, untuk terjadi pemabakaran.
- ▶ Karakterisasi plasma dilihat dari suhu, serta densitas elektron dan ion.
- ▶ Plasma memiliki suhu berkisar dari 600 sampai 8.000 K.
- ▶ Gambar berikut merangkum langkah–langkah menentukan kandungan unsur dari sampel pada fasa air dengan ICP–AES.

# Steps Involved in the Analysis of Aqueous Samples by ICP-AES



1. Persiapan sampel: Beberapa sampel memerlukan langkah-langkah persiapan khusus seperti penambahan asam, pemanasan.
2. Nebulization: Cair dikonversi ke aerosol.
3. Desolvasi/Volatisasi: Air didorong, dan bagian padat dan cair yang tersisa akan dikonversi ke gas.
4. Atomisasi: Fasa gas yang berikatan menjadi rusak, dan hanya atom yang ada. Suhu plasma dan lingkungan kimia inert penting pada tahap ini.
5. Eksitasi/Emisi: Atom memperoleh energi dari tumbukan dan memancarkan cahaya pada panjang gelombang spesifik.
6. Pemisahan/Deteksi: Pengukuran secara kuantitatif pada kisi penyebar cahaya

# Perbandingan Teknik

**TABLE 1.** Summary of common techniques used atomic spectroscopy.

	ICP <sup>1</sup>	FAA <sup>2</sup>	GFAA <sup>3</sup>	MIP <sup>4</sup>	Arc <sup>5</sup>
Temp (K)	4000–8000	1500–2500	2000	1000–2000	3000–8000
e-/cm <sup>3</sup>	5 × 10 <sup>14</sup>	3–9 × 10 <sup>13</sup>		7 × 10 <sup>13</sup>	10 <sup>14</sup> –10 <sup>15</sup>
gas	argon	air/acetylene	argon	helium	argon
LOD (conc) <sup>6</sup>	2 ppb	10ppb	0.1 ppb		8 ppb
LOD (mass) <sup>7</sup>	4 ng	20 ng	5 ng		16 ng
SME <sup>8</sup>	ME	SE	SE	ME	ME
Heating Method	Induction	combustion	voltage across graphite tube	magnetron	voltage across graphite tube
λ Range <sup>9</sup>	120–900	190–900	190–900	190–900	190–900
Range <sup>10</sup>	4–6	3–4	2–3	3–4	3–4
AA source		HCL	HCL		
Common Application	ppb of numerous metals in solution	ppm of 1 metal (high volume)	single element low volume (ppb, pg)	halogens (Cl, Br, etc.)	Replaced by ICP
Price <sup>11</sup>	\$100,000	\$35,000	\$55,000	\$65,000	
Sample size	Flow (mL)	Flow (mL)	Static (μL)	Flow (mL)	Flow (mL)
Interfer. Instrum. System <sup>12</sup>	argon emis <sup>13</sup> contin.	molecul. <sup>14</sup>	molecul., scatter <sup>15</sup>	He emis <sup>16</sup> contin.	elect <sup>17</sup> Ar emis., contin.
Frequency	27.12, 40 MHz			2450 MHz	DC
Power	1–2 kW			0.2–1 kW	<100 W

<sup>1</sup> Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer.

<sup>2</sup> Flame Atomic Absorption.

<sup>3</sup> Graphite Furnace Atomic Absorption.

<sup>4</sup> Microwave Induced Plasma.

<sup>5</sup> DC plasma arc.

<sup>6</sup> The limit of detection for iron by concentration (MIP-AES is used primarily for nonmetals).

<sup>7</sup> The limit of detection for iron by absolute mass (for ICP, FAA, DCP assumes 2 mL volume, GFAA assumes 50 μL).

<sup>8</sup> Single or multielement analysis possible on a single sample. For example, a commercial ICP can simultaneously detect 20 elements but a graphite furnace atomic absorption system is only capable of single element detection with a single "shot."

<sup>9</sup> The linear dynamic range (orders of magnitude).

<sup>10</sup> The wavelength range of the technique. These values can vary with sources, dispersing element, and detector chosen.

<sup>11</sup> Varies with vendor, model, accessories, etc..

<sup>12</sup> Interferences from instrumental system.

<sup>13</sup> Ar emission; continuum background.

<sup>14</sup> Molecular emission; absorbance from gas species (e.g., C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, etc.).

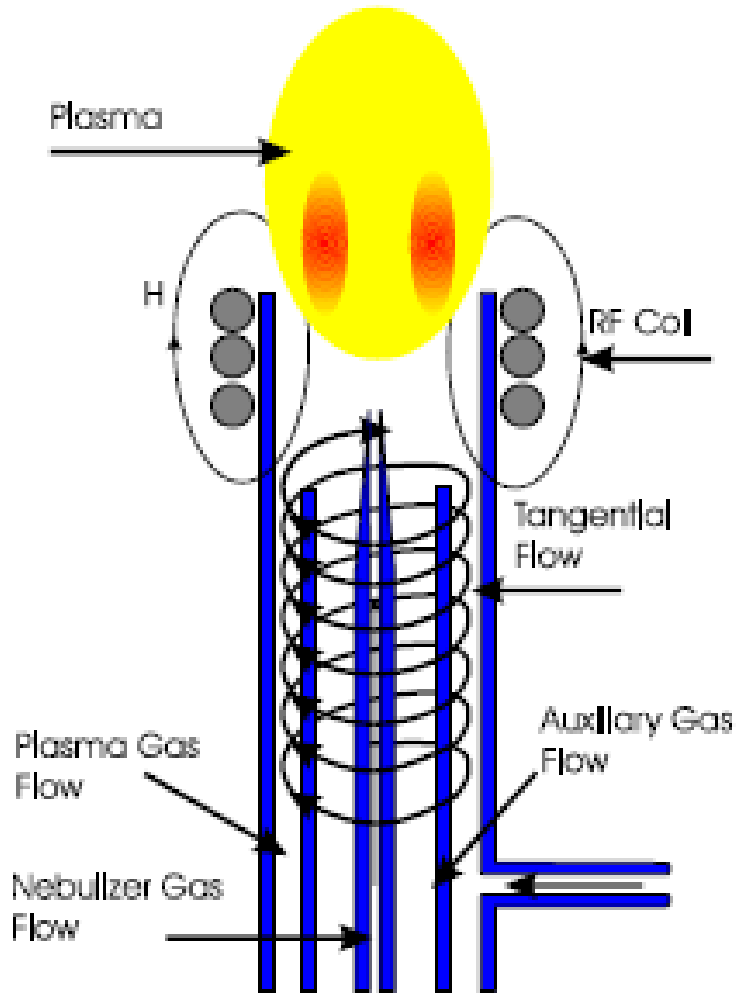
<sup>15</sup> Scattering from particulate matter.

<sup>16</sup> Helium emission.

<sup>17</sup> Electrode degradation (e.g., W, WC, emission etc.).

- ▶ Tabel berikut membandingkan beberapa teknik umum yang digunakan untuk spektroskopi atom.
- ▶ Teknik tersebut memiliki salah satu dari tiga kategori: api, furnace (Elektrotermal) dan plasma.
- ▶ Masing-masing teknik memiliki kelebihan dan kekurangan dalam kinerja, fleksibilitas, dan harga.
- ▶ Perlu dicatat bahwa sebagian besar parameter bervariasi terhadap model, tahun, operator, kondisi operasi, matriks, dll.
- ▶ Nilai yang diberikan untuk parameter tersebut dianggap sebagai khas.

# ICP Torch



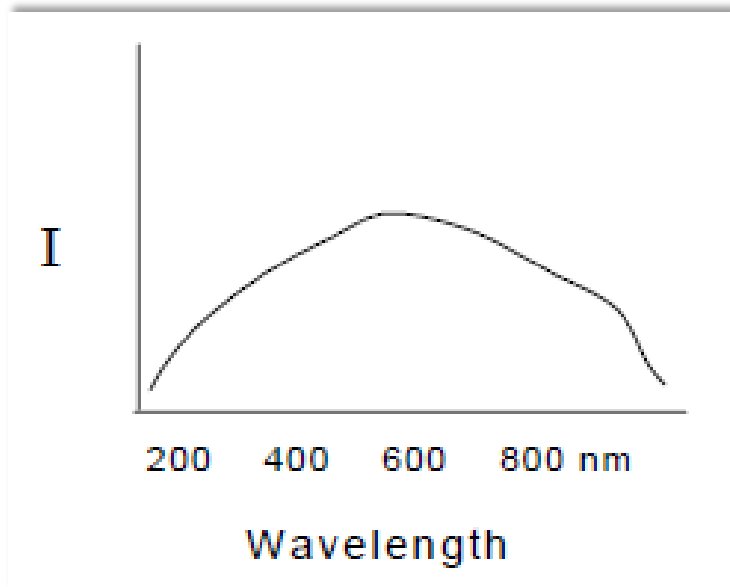
- ▶ ICP adalah plasma diinduksi pada frekuensi radio (RF, 27,2 MHz, 40 MHz) yang menggunakan induksi kumparan untuk menghasilkan medan magnet (H).
- ▶ ICP beroperasi antara 1 dan 5 kilowatt.
- ▶ Kumparan induksi dililitkan dua atau tiga kali di sekitar ICP torch dan terdapat air yang mengalir melalui ICP torch untuk pendinginan.
- ▶ Semua ICP memiliki bank kapasitor yang terus distel untuk mencocokkan induktansi plasma.
- ▶ RF merupakan kumparan berongga dengan resistensi minimum, baik emas atau perak berlapis.
- ▶ Baik bentuk emas ataupun perak oksida logam berinteraksi dengan udara.
- ▶ Meskipun powersupply RF mempertahankan plasma, kumparan tesla digunakan untuk menyalakan plasma, elektron dan ion dapat dipasangkan dengan medan magnet.



# Lanjutan

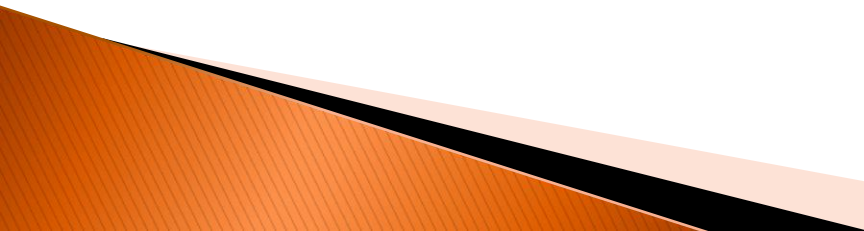
- ▶ Pada umumnya penggunaan ICP torch saat ini telah berkembang selama beberapa dekade.
- ▶ Tabung kuarsa melingkar (12–30 mm OD) memiliki tiga inlet gas terpisah.
- ▶ Gas yang sering digunakan adalah argon.
- ▶ Gas memasuki plasma melalui saluran luar dengan pola aliran tangensial pada tingkat 8–20 Lmin<sup>-1</sup>.
- ▶ Gas tambahan bergerak naik ke saluran pusat, juga memiliki pola aliran tangensial (0,5–3 L min<sup>-1</sup>).
- ▶ Gas nebulizer memiliki pola aliran laminar (0,1–1,0 Lmin<sup>-1</sup>) dan meinjeksikan sampel ke dalam plasma.
- ▶ Zona analitis adalah sekitar 1 cm di atas kumparan dan memberikan area tampilan optik terbaik untuk sensitivitas maksimum.
- ▶ Suhu plasma dalam range zona analisis dari 5000–8000 K (suhu bervariasi dengan kekuatan, kecepatan aliran, dll).
- ▶ Suhu yang tinggi menjamin bahwa sebagian besar sampel diatomisasi, meskipun terdapat beberapa spesies molekular (misalnya, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, OH, C<sub>2</sub>, dll) yang dapat diukur dalam plasma.

## The Intensity (I) of an Argon Plasma versus Wavelength of emission

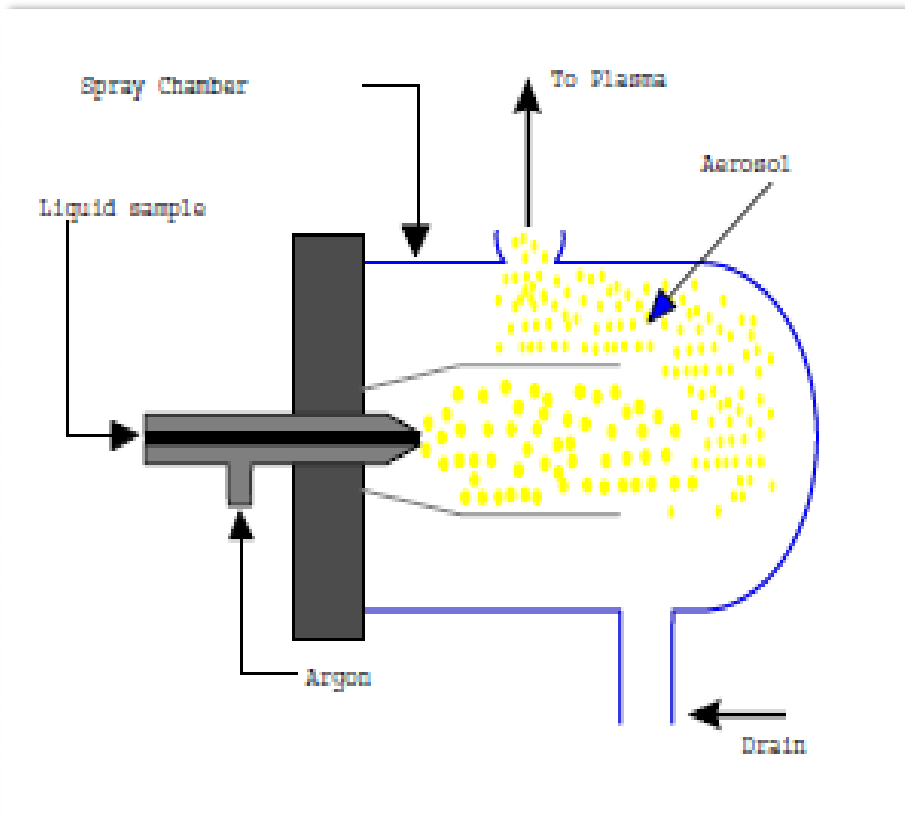


- ▶ Plasma memancarkan radiasi *background* yang memanjang dari daerah visibel ke ultraviolet.
- ▶ Radiasi berasal dari elektron, Ar dan Ar<sup>+</sup>, serta berbagai atom dan spesies molekular dalam matriks.
- ▶ Meskipun blanko dapat membantu mengimbangi fluks foton *background* yang tidak diinginkan, ada tingkat tertentu ketidakstabilan di *background* dan ketidakstabilan ini berperan dalam membatasi sensitivitas ICP-AES.

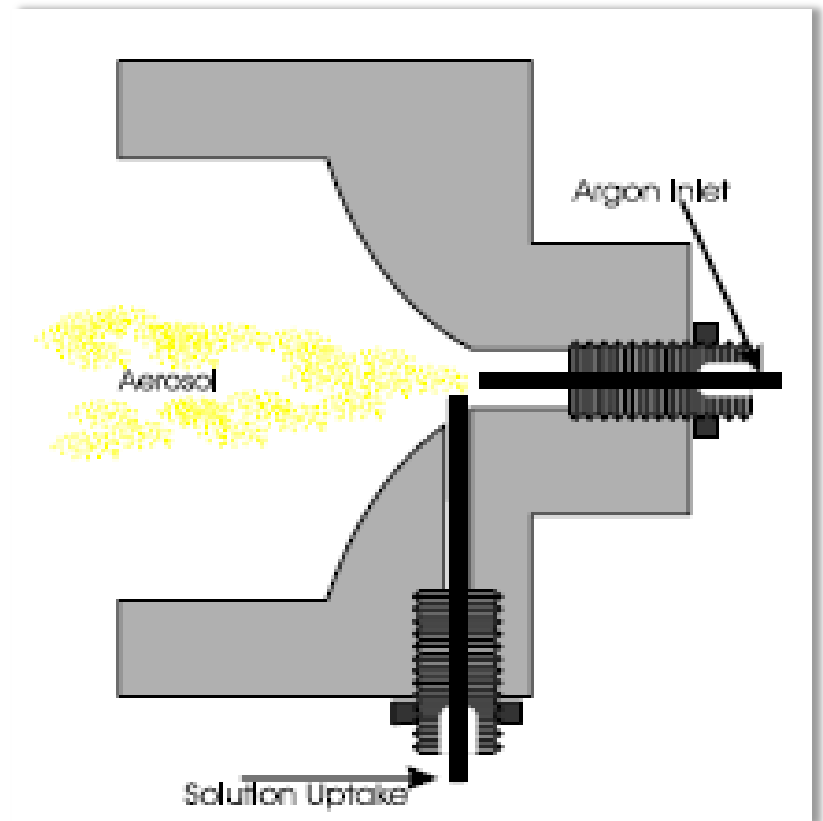
## Sample Introduction

- ▶ Tiga bentuk fasa (padat, cair, gas) telah berhasil diperkenalkan ke ICP.
  - ▶ Meskipun pelarut aqueous dan nonaqueous telah digunakan, umumnya sampel yang dianalisis adalah berupa kation dalam larutan.
  - ▶ Untuk larutan, nebulizer digunakan untuk mengkonversi aliran cairan ke dalam aerosol yang terdiri dari partikel yang berdiameter 1–10  $\mu\text{m}$ .
  - ▶ Injeksi langsung cairan ke plasma akan memadamkan plasma atau menyebabkan atom menjadi desolvated, membuat efisiensi eksitasi dan emisi berkurang.
  - ▶ Lima pengenalan umum untuk sampel larutan dibahas di bawah ini.
- 

# 1. Pneumatic Nebulizer



**A. A Pneumatic Nebulizer that Uses the Bernoulli Effect for Sample Uptake**

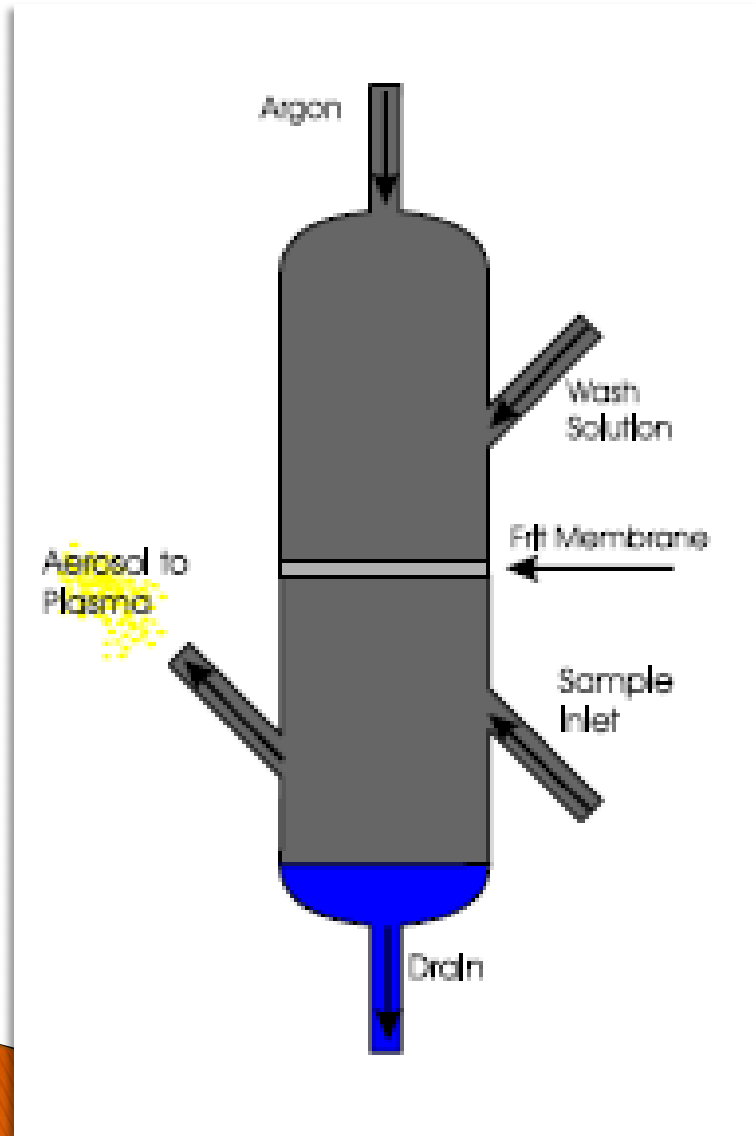


**B. A Pneumatic Nebulizer in which the Sample and Nebulizing Gas Combine at Right Angles to Form an Aerosol**

## 1. *Pneumatic Nebulizer*

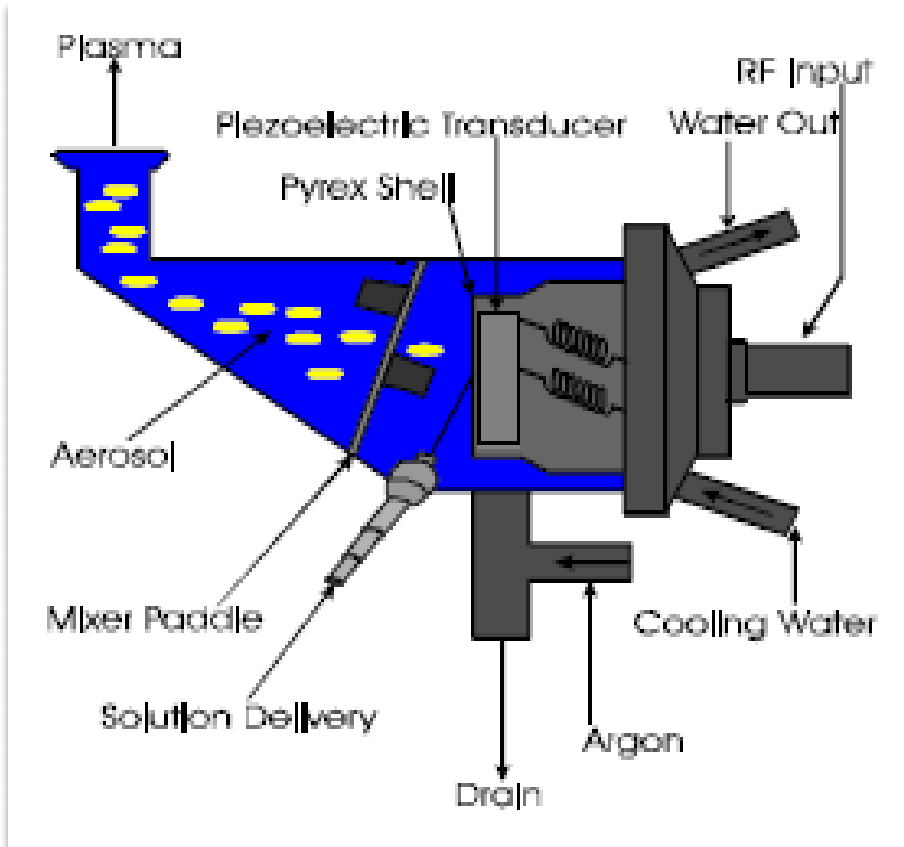
- ▶ Gambar tersebut, menggambarkan 2 nebulizer pneumatik, yang merupakan jenis nebulizer yang paling umum digunakan saat ini.
- ▶ Dalam Gambar a, larutan sampel diambil melalui kapiler dengan mengalir gas nebulizing (yang disebut efek Bernoulli).
- ▶ Aerosol yang dihasilkan dalam ruang spray dipisahkan berdasarkan ukuran dengan tetesan terkecil akan dibawa ke plasma; tetesan terbesar akan dikeringkan.
- ▶ Pada Gambar b, sampel dan gas nebulizing digabungkan di sudut kanan, menyebabkan sampel membentuk aerosol, kemudian strikes impact bead (tidak ditampilkan).
- ▶ Dampak manik menyebabkan tetesan pecah.

## 2. Frit Nebulizer



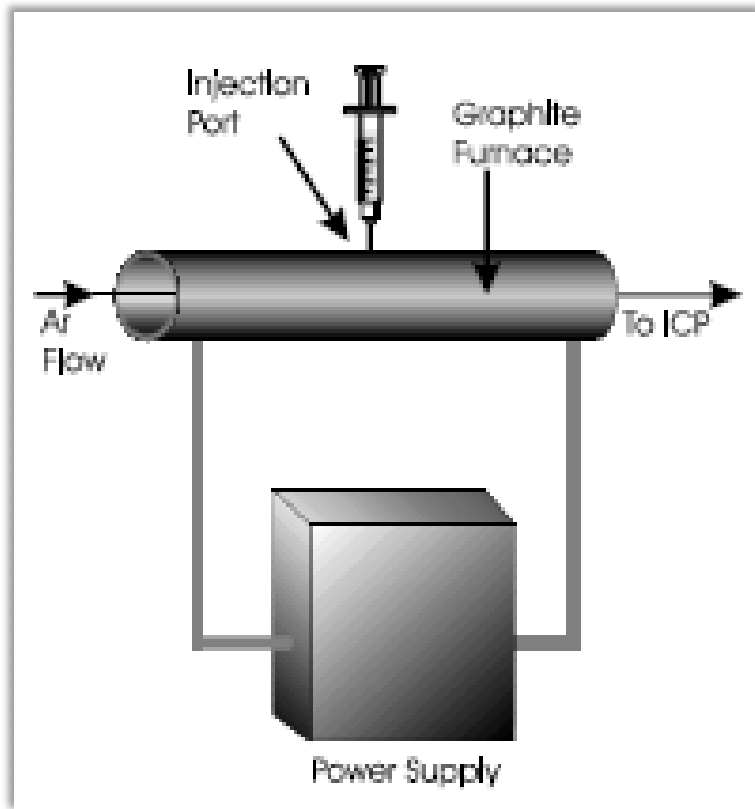
- ▶ Gambar ini menggambarkan nebulizer glass-frit.
- ▶ Larutan sampel dipompa ke membran frit, dimana dibuat menyerupai material berpori seperti manusia dan tekstur karang.
- ▶ Argon melewati membran dan menyebabkan sampel membentuk spray aerosol.
- ▶ Nebulizers frit memiliki efisiensi sebesar 90% dengan kelebihan sampel dikeringkan.
- ▶ Sistem ini dilengkapi dengan inlet larutan untuk membersihkan membran frit dan menghindari *memory effects*.

### 3. Ultrasonic Nebulizer



- ▶ Gambar ini, mengilustrasikan nebulizer ultrasonik.
- ▶ Dalam perangkat ini, kristal piezoelektrik bervibrasi pada frekuensi ultrasonik (50 kHz sampai 4 MHz), dan sampel dipompa ke kristal melalui tabung plastik kecil.
- ▶ Vibrasi kristal menyebabkan tetesan pecah menjadi partikel yang lebih kecil, yang ditransport ke plasma.
- ▶ Tetesan erosol yang lebih besar dikeringkan.

## 4. *Electrothermal Vaporizer*

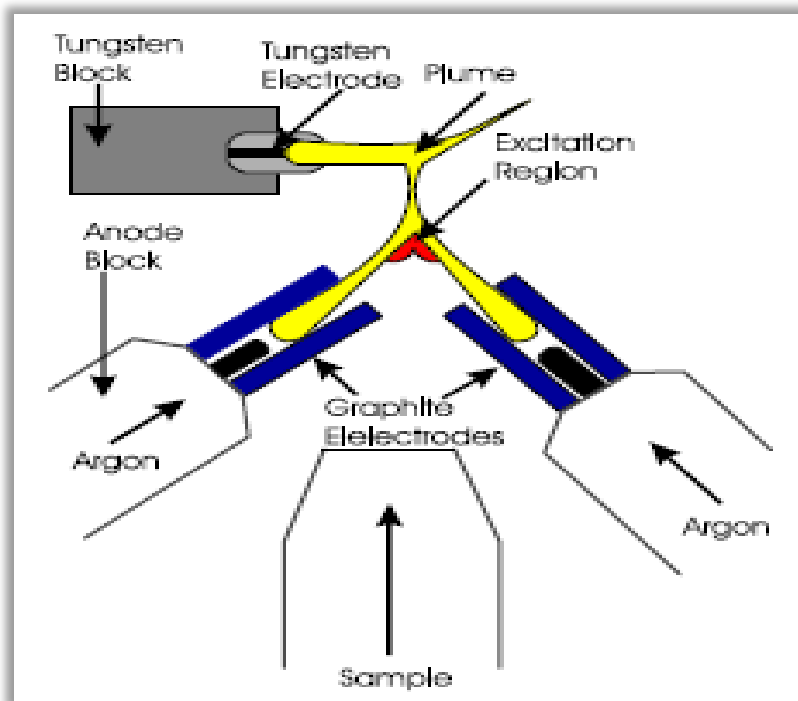


- ▶ Penguapan elektrotermal, yang diilustrasikan pada Gambar ini, telah digunakan untuk sampel padat dan cair.
- ▶ Untuk cairan dalam jumlah terbatas (50–50 mL) ditempatkan dalam furnace grafit, yang kemudian dipanaskan secara elektrik.
- ▶ Sampel menguap dan dikirim ke plasma untuk analisis.
- ▶ Suhu dalam sampel naik dari suhu relatif rendah ( $110^{\circ}\text{C}$ ), yang mendorong pelarut, menjadi suhu yang lebih tinggi ( $2000^{\circ}\text{C}$ ), yang menyebabkan sisa padatan menguap.

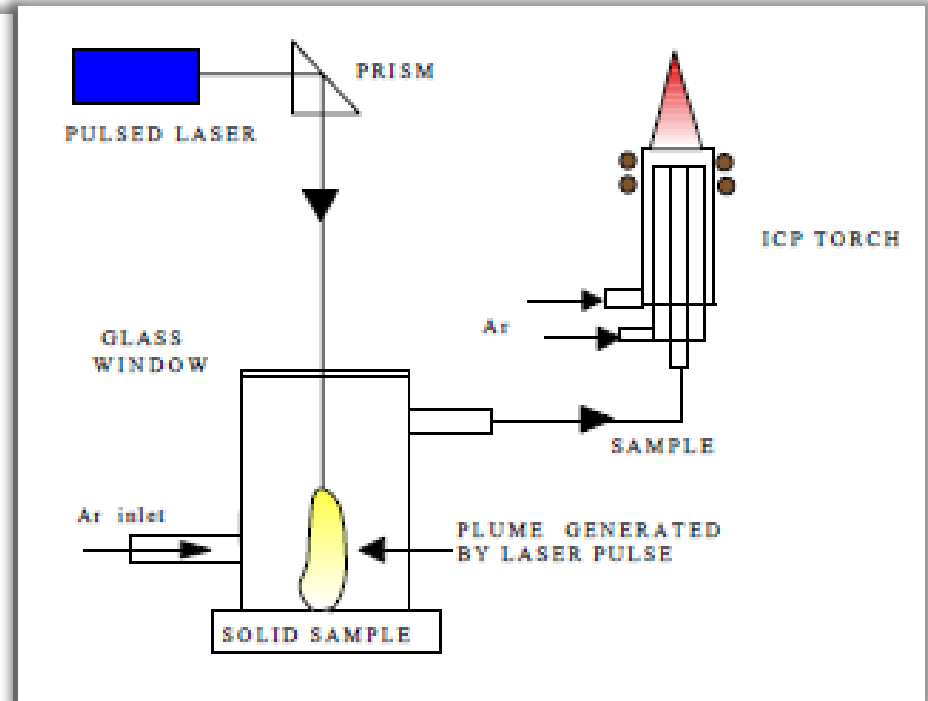


## 5. Hydride Generator

- ▶ Metaloid dan logam lunak (misalnya, As, Se, Sb, Sn) dapat dianalisa ICP dalam bentuk hidrida volatile, yang dibentuk dengan mereaksikan unsur dengan natrium borohidrida ( $\text{NaBH}_4$ ).
- ▶ Gas hidrida ini kemudian dibawa ke plasma untuk dianalisa.



A. DC Arc Sample Introduction Device



B. Sample Introduction by Laser Ablation

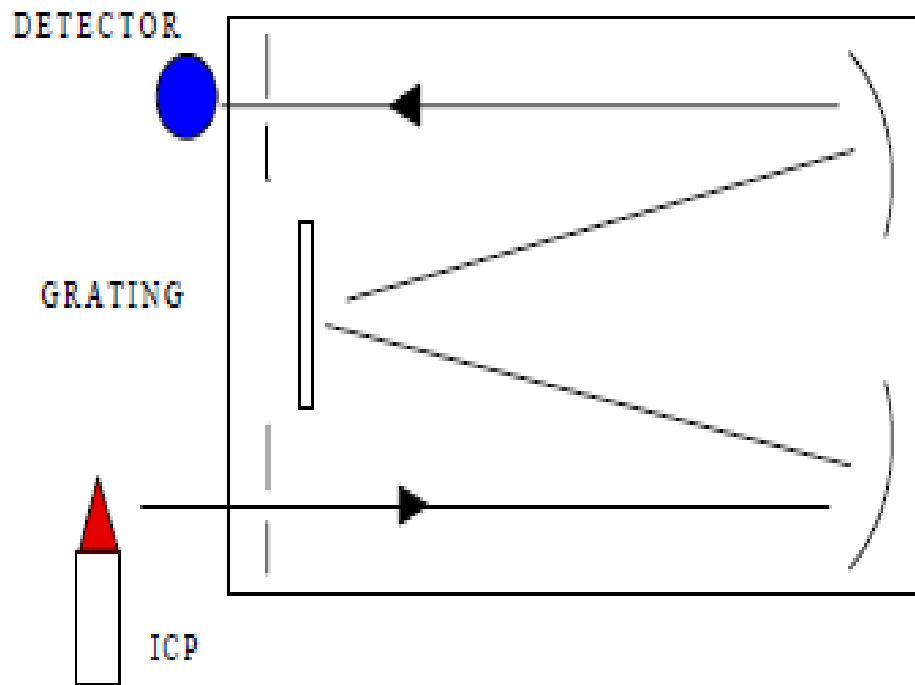
## 5. *Hydride Generator*

- ▶ Analisis padatan dengan ICP–AES merupakan bidang yang berkembang pesat.
- ▶ Sampel yang dapat dianalisis berkisar dari bubur kental sampai potongan alloy.
- ▶ Padatan dimasukkan ke dalam plasma baik secara langsung maupun setelah penguapan elektrotermal, penguapan lengkungan, atau ablasi laser.
- ▶ Untuk penyisipan langsung, probe dengan jumlah sampel terbatas pada ujung probe digunakan untuk memperkenalkan sampel ke dalam plasma.
- ▶ Dalam lengkungan DC, yang diilustrasikan pada Gambar a, sejumlah kecil sampel padat dipasang pada elektroda dan diuapkan oleh arus listrik sebelum diangkut ke ICP.
- ▶ Ablasi laser langsung, yang diilustrasikan dalam Gambar b, menggunakan pulsed laser untuk menguapkan sampel padat.
- ▶ Plume dibawa oleh gas argon untuk ICP torch untuk analisis oleh AES.
- ▶ Plume laser yang dihasilkan di lingkungan inert meminimalkan pembakaran atau pembentukan oksida logam.

## Dispersion and Detection Methods

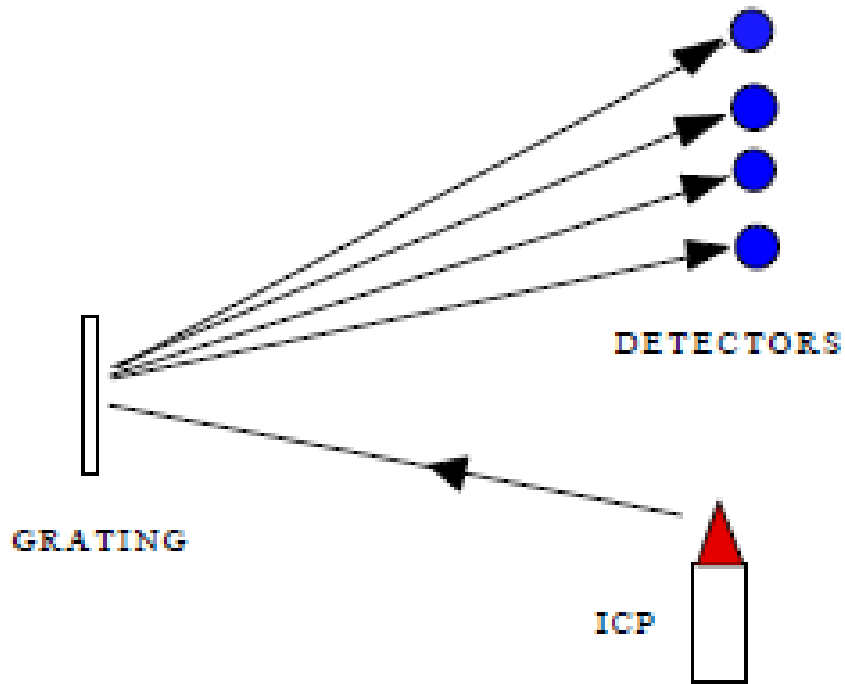
- ▶ Ada tiga perangkat yang umum digunakan untuk pemisahan atau dispersi cahaya: kisi-kisi, prisma, dan interferometer Michelson.
- ▶ Ada empat dasar jenis dari sistem detektor: tabung photomultiplier (PMTs), foto dioda array (PDA), dan perangkat pasangan muatan (CCD).
- ▶ Perangkat dispersi dan deteksi ini biasanya dikombinasikan dengan salah satu dari empat konfigurasi berikut: (1) Sequential; (2) simultan dengan deteksi single-point; (3) simultan dengan deteksi satu-dimensi; dan (4) simultan dengan deteksi dua-dimensi.

# A Monochromator for Sequential Analysis of Radiation



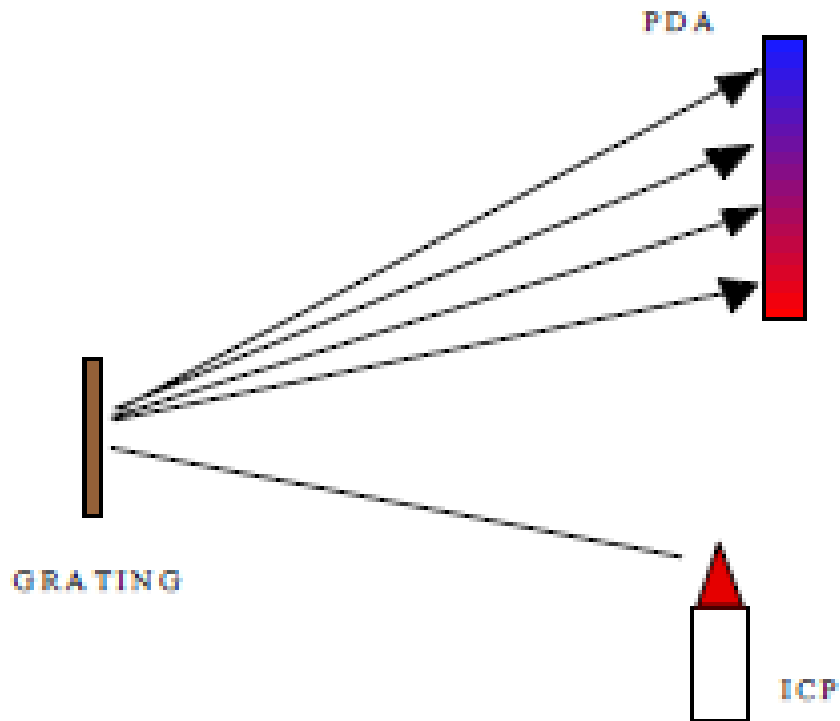
- ▶ Sistem sekuensial memanfaatkan prisma atau kisi-kisi dan PMT.
- ▶ Konfigurasi ini, yang diilustrasikan pada Gambar berikut, sering disebut sebagai suatu monokromator.
- ▶ Sistem sekuensial memungkinkan menganalisa satu unsur pada satu waktu, dimana sangat menyita waktu.
- ▶ Untuk scan seluruh wilayah spektrum elektromagnetik dengan sistem sekuensial, detektor berada pada posisi tetap dan kisi-kisi diaktifkan.

# A Polychromator for Simultaneous Analysis of Radiation



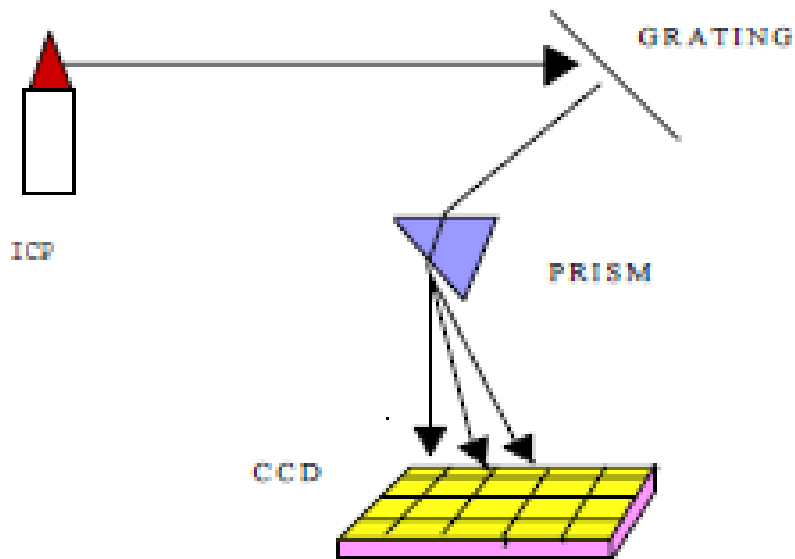
- ▶ Gambar berikut menjelaskan sistem yang lebih efisien mengukur panjang gelombang tertentu di beberapa posisi secara simultan.
- ▶ Kemampuan ini disebut polikromator untuk mengukur lebih dari satu unsur pada suatu waktu, memiliki kelebihan dari monokromator, tetapi memiliki kekurangan yaitu kurangnya fleksibilitas polikromator.
- ▶ Jadi, sekali sistem dispersi dan deteksi yang ditetapkan, hanya unsur tertentu yang dapat diukur.

## A Photodiode Array for Simultaneous Analysis of Radiation



- ▶ Generasi berikutnya melibatkan penggunaan detektor fasa padat satu-dimensi yang disebut fotodiode array.
- ▶ PDA, yang diilustrasikan pada Gambar berikut, ini mirip dengan PMT bahwa detektor berada dalam posisi tetap, detektor PDA lebih kecil dan lebih murah.
- ▶ Akibatnya, detektor lebih dapat digabungkan ke dalam instrumen tunggal.
- ▶ Jenis PDA memiliki detektor miniatur 1.024 yang mengukur energi secara bersamaan dalam ruang dua sampai tiga inci.

# Two-Dimensional Dispersion and Detection of Radiation Using a Charge-Coupled Device (CCD)



- ▶ CCD adalah perpanjangan dari teknologi detektor solid state menjadi dua dimensi.
- ▶ Menggabungkan prisma dan kisi-kisi dengan CCD, memungkinkan untuk analisis multiunsur menggunakan lebih dari 1 panjang gelombang tiap unsurnya.
- ▶ CCD biasanya menggunakan kisi-kisi yang dihubungkan ke prisma untuk mendispersikan radiasi spektral sebagai fungsi energi dan dalam dua dimensi.

# Interferences

- ▶ Setiap proses kimia atau fisika yang buruk mempengaruhi pengukuran radiasi dapat diklasifikasikan sebagai interferensi (gangguan).
- ▶ Gangguan pada ICP–AES dimulai dalam tahap persiapan sampel sampai ke kondisi operasi plasma.
- ▶ Jenis gangguan umum pertama, melibatkan dua atau lebih unsur dalam matriks yang memancarkan radiasi pada panjang gelombang yang sama (misalnya: Cu pada 515,323 nm dan Ar di 515,139 nm). Gangguan Spektral seperti ini dapat diminimalisasikan dengan menggunakan sistem resolusi tinggi dengan menggunakan beberapa baris analitis untuk mendeteksi unsur tunggal.
- ▶ Tipe kedua, gangguan melibatkan pembentukan spesies yang tidak diinginkan (misalnya: ion, oksida logam). Sebagai contoh, beberapa logam sangat sensitif terhadap fluktuasi plasma yang kecil dalam hal ini, atom relatif netral dan kepadatan ion. Penting untuk dicatat bahwa atom dari unsur tertentu (misalnya, Fe) memiliki spektrum emisi yang berbeda dari ion nya (misalnya, Fe, Fe<sup>+2</sup>, dll). Gangguan lain, seperti pembentukan oksida logam atau karbida logam, harus dievaluasi secara individual.



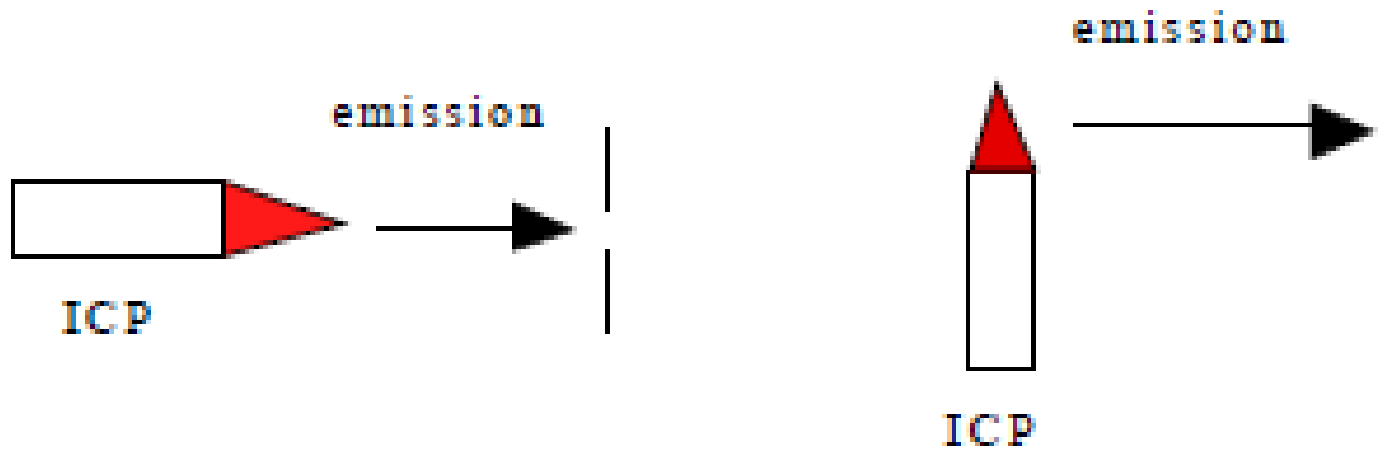
# Sensitivity

- ▶ Tabel berikut adalah daftar batas deteksi yang diperoleh dengan ICP–AES komersial terhadap 70 unsur.
- ▶ Unit–unit berada dalam bagian per miliar (misalnya, ng mL<sup>-1</sup> atau mg L<sup>-1</sup>).
- ▶ Gas inert dan beberapa nonlogam menonjol (C, N, O, H) tidak dianalisis dengan ICP–AES.

TABLE 2. Elements and their limit of detection by ICP-AES.

Element	LOD	Element	LOD	Element	LOD
Ag	0.9	Hg	1	Sb	10
Al	3	Ho	0.4	Sc	0.2
As	50	I		Se	50
Au	8	In	9	Si	3
B	0.8	Ir	5	Sm	2
Ba	0.09	K	20	Sn	60
Be	0.08	La	1	Sr	0.03
Bi	30	Li	0.3	Ta	10
Br		Lu	0.2	Tb	2
C	75	Mg	0.07	Te	10
Ca	0.02	Mn	0.4	Th	
Cd	1	Mo	3	Ti	0.4
Ce	5	Na	3	Tl	30
Cl		Nb	10	Tm	0.6
Co	1	Nd	2	U	15
Cr	2	Ni	5	V	0.5
Cs		Os	6	W	8
Cu	0.4	P	30	Y	0.3
Dy	2	Pb	10	Yb	0.3
Er	1	Pd	3	Zn	1
Eu	0.2	Pr	2	Zr	0.7
F		Pt	10		
Fe	2	Rb	30	He, Ne	
Ga	4	Re	5	Ar	
Gd	0.9	Rh	5	Kr, Xe	
Ge	20	Ru	6	H, O	
Hf	4	S	30	N, C	

## ICP Torch Positions Include a Horizontal Mount (Left) and the more Traditional Vertical Mount (Right)



- ▶ Ada dua posisi ICP torch yang dapat dibeli, ini diilustrasikan pada gambar diatas.
- ▶ Posisi horizontal relatif baru dan menawarkan LODs lebih baik daripada tradisional.

Terimakasih

