

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-MS

Viktor Kanický

Laboratoř atomové spektrochemie

Přírodovědecká fakulta

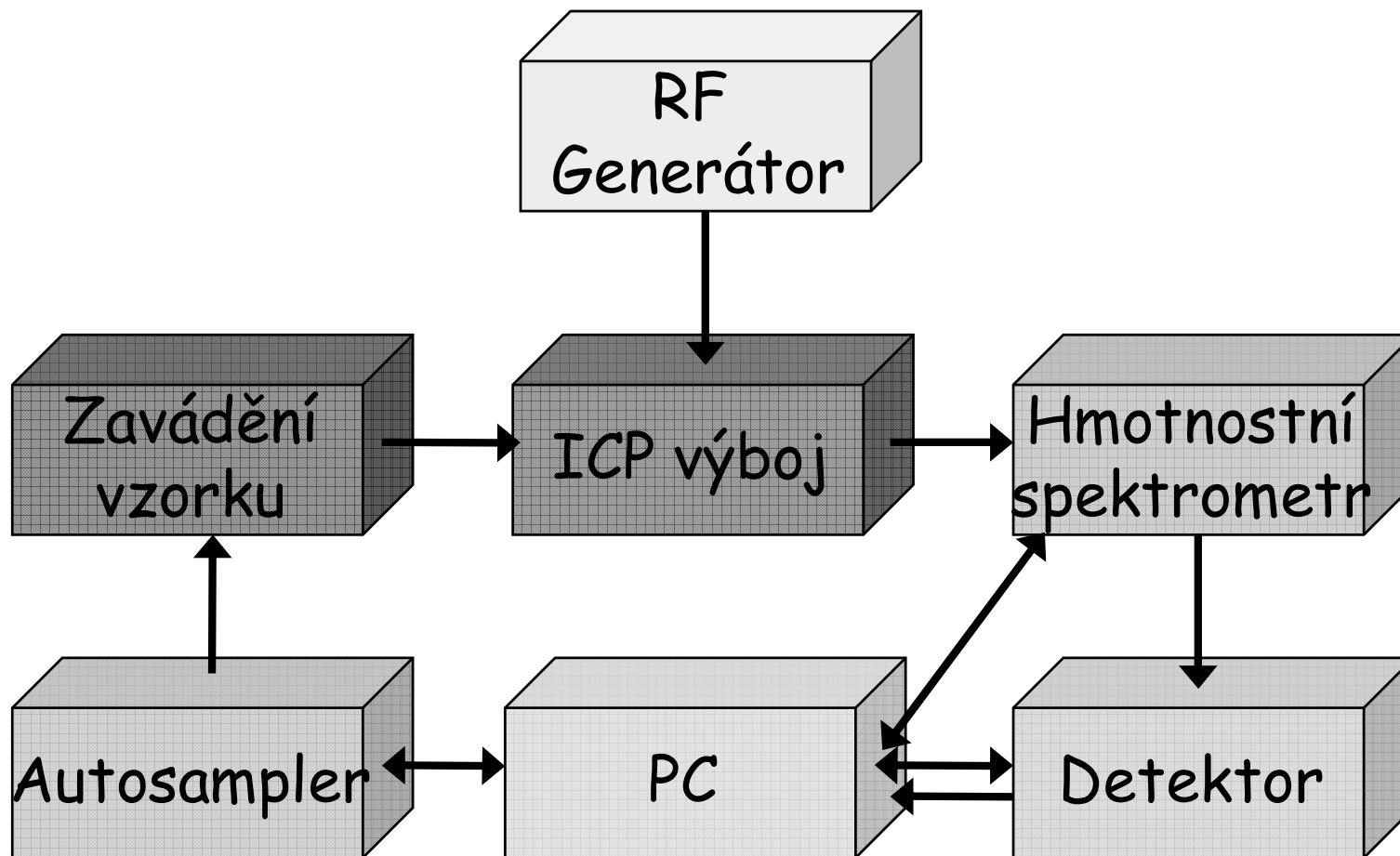
Masarykova univerzita v Brně

7. Škola hmotnostní spektrometrie

ICP-MS

- Princip ICP iontového zdroje
- Instrumentace
- Analytické vlastnosti
- Aplikace

Instrumentace



Analytická zóna

Inductively
Coupled
Plasma

Elektromagnetické
pole
27 MHz, 40 MHz

Indukční cívka
Výkon 1-2 kW

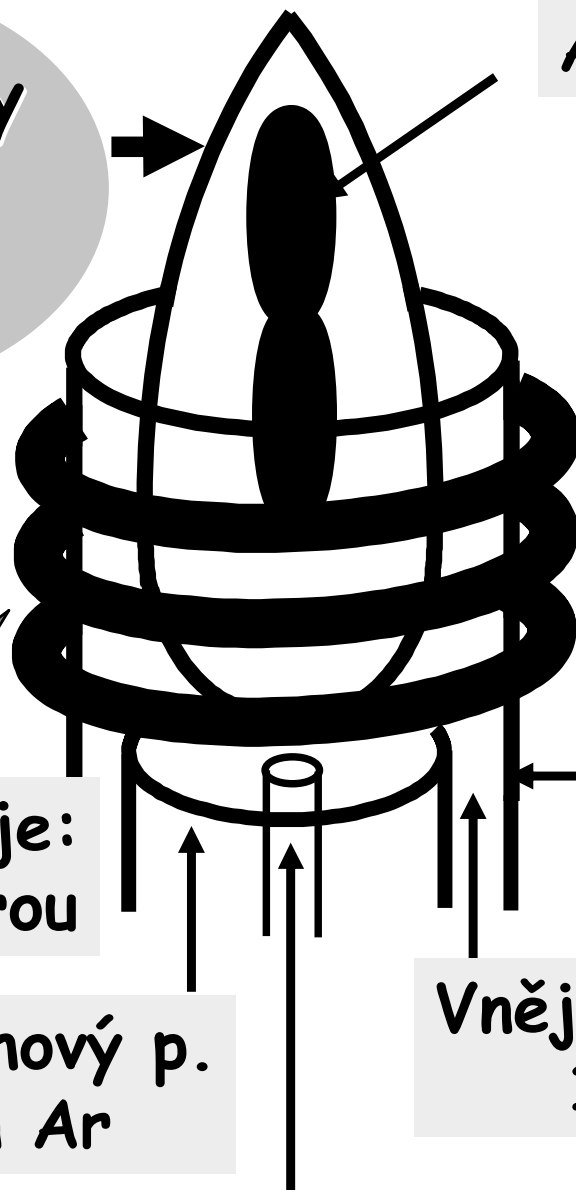
Plazmová hlavice - křemen
3 koncentrické trubice

Iniciace výboje:
Ionizace jiskrou

Střední plazmový p.
0-2 L/min Ar

Vnější plazmový p.
15 L/min Ar

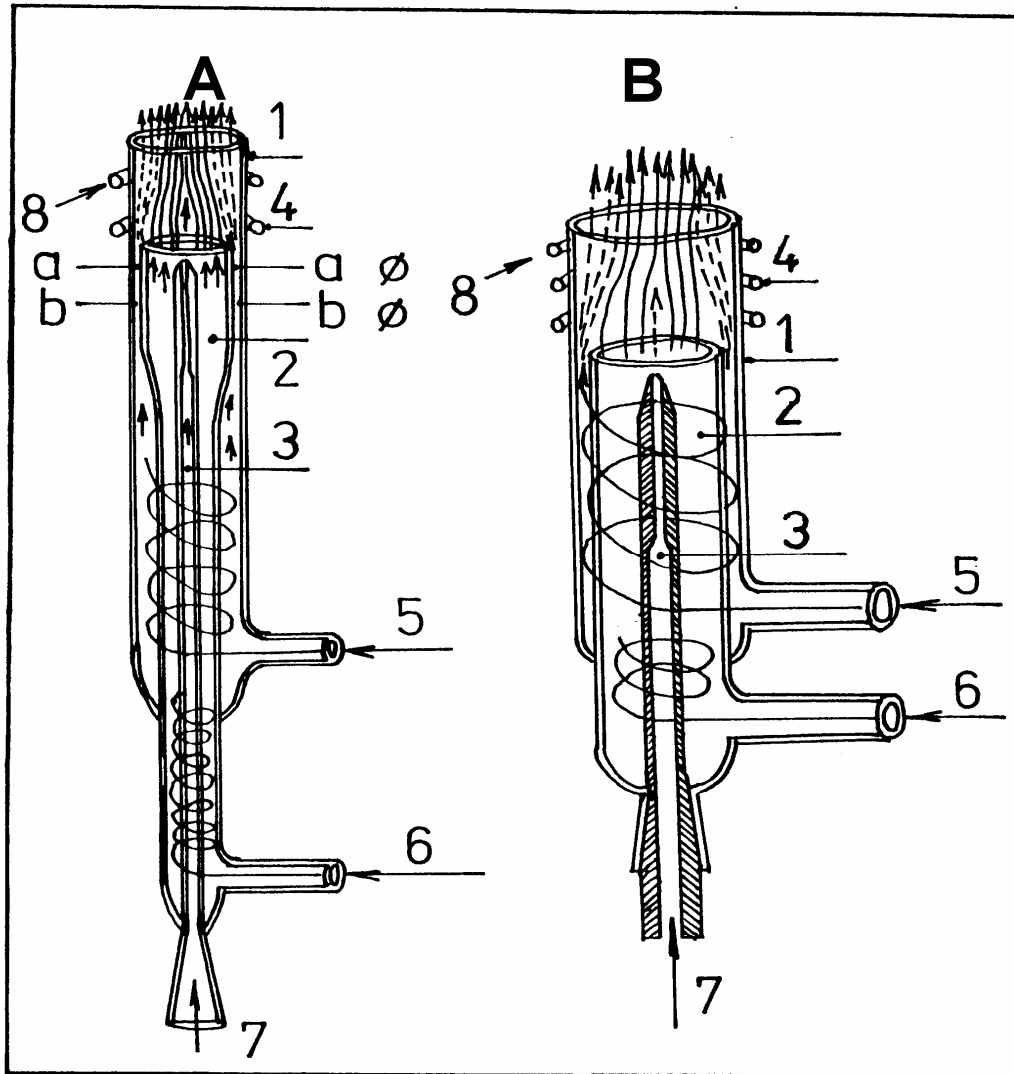
Nosný plyn s aerosolem
1 L/min Ar



Princip indukčně vázaného plazmatu ICP

- vysokofrekvenční generator 27 - 64 MHz
- iniciace výboje jiskrou: ionizace - elektrony urychlovány elektromagnetickým polem
- lavinovitá ionizace $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2 e^-$
- indukční cívka, 3-5 závitů - primární vinutí transformátoru
- elektrony v plazmatu - sekundární vinutí
- ICP - vnější plazmový plyn 12-15 L/min Ar
- centrálně zaváděný nosný plyn s aerosolem 0.6 - 1 L/min

Plazmové hlavice pro generování ICP



A - argon/argonové plazma,
B - argon/dusíkové plazma.

Trubice:

1 - vnější (plazmová),
2 - prostřední, 3 - injektor.

4 - indukční cívka, 5 - chladicí voda.

Konfigurační faktor plazmové hlavice
= a/b , kde a je vnější průměr
prostřední trubice, b je vnitřní průměr
vnější (plazmové) trubice.

Toky plynů:

A: 5 - vnější plazmový (8-15 l/min Ar),
6 - střední plazmový (0-1 l/min Ar),
7 - nosný (0,5-1,0 l/min Ar);

B: 5 - chladicí (15-20 l/min N₂),
6 - plazmový (5-10 l/min Ar),
7 - nosný (1-3 l/min Ar);

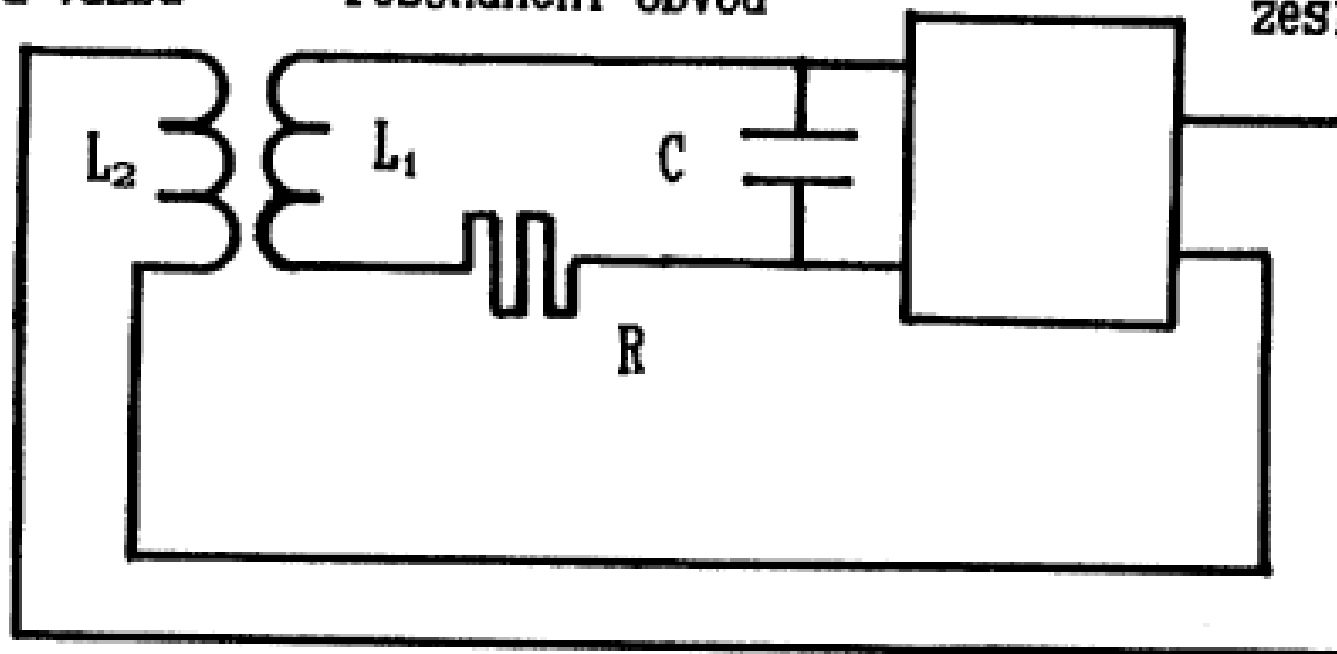
Vysokofrekvenční oscilátor ICP

OSCILÁTOR

zpětná vazba

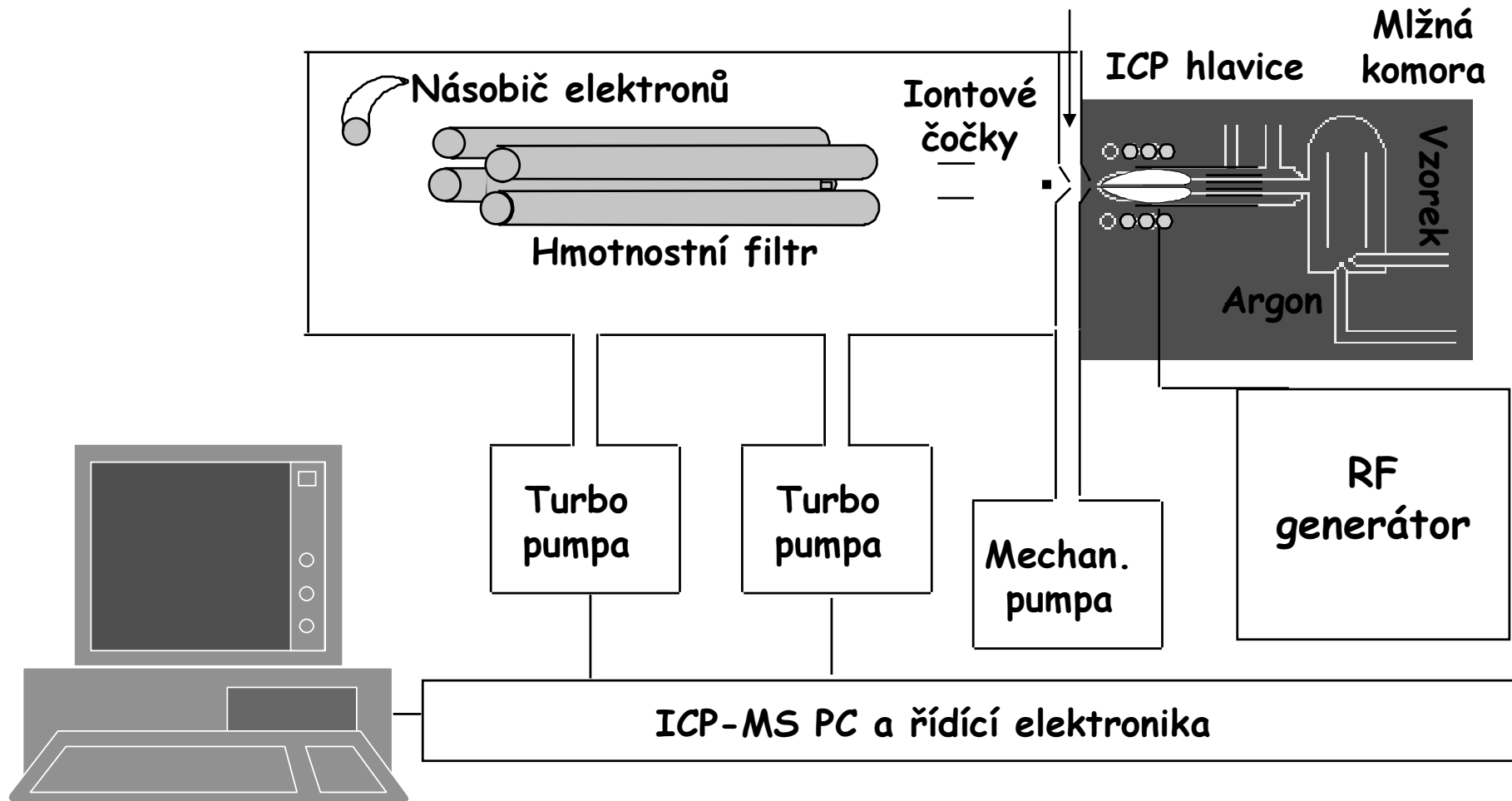
rezonanční obvod

zesilovač



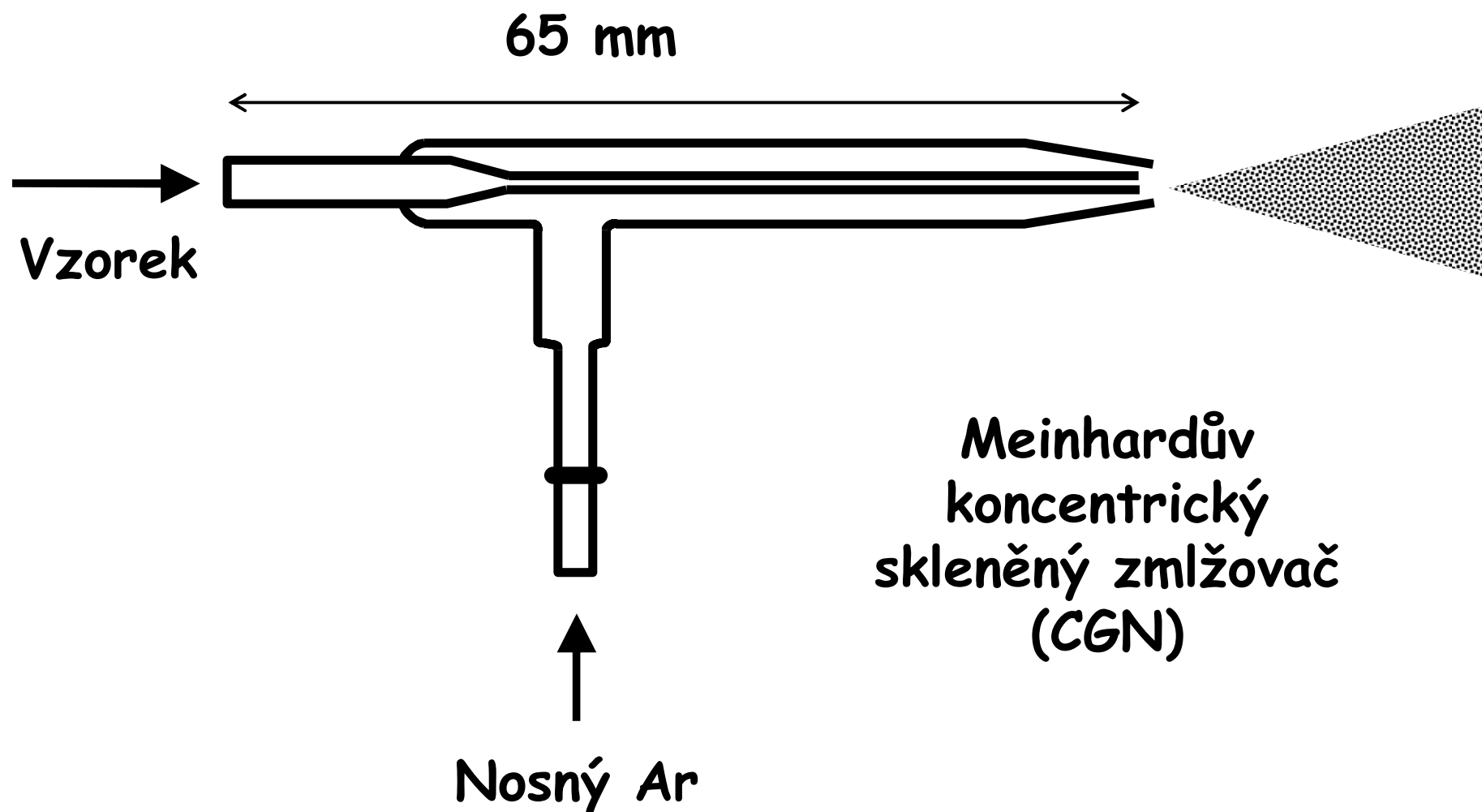
ICP-MS

Interface Plasma
Spektrometr

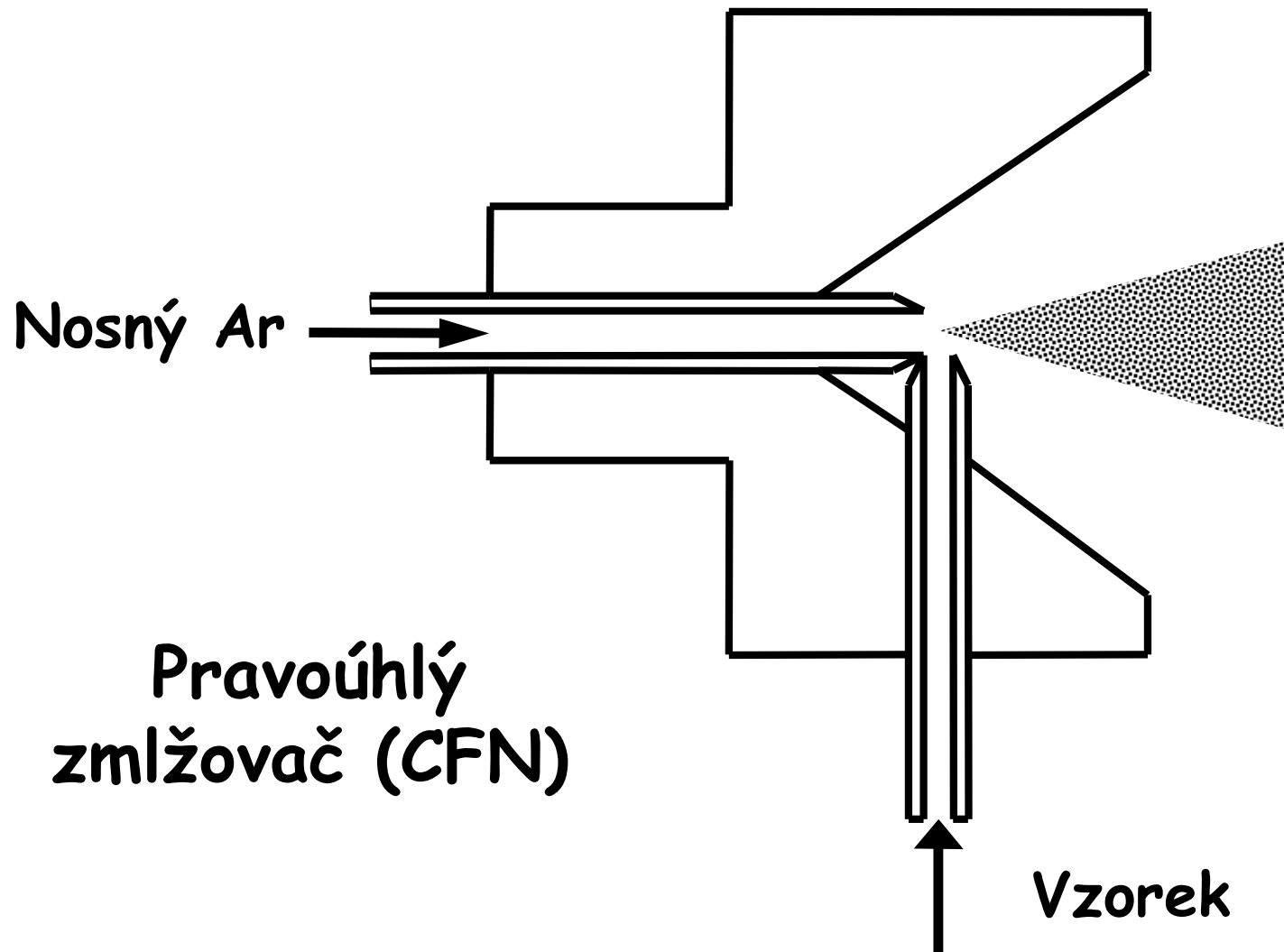


Zavádění vzorku do plazmatu

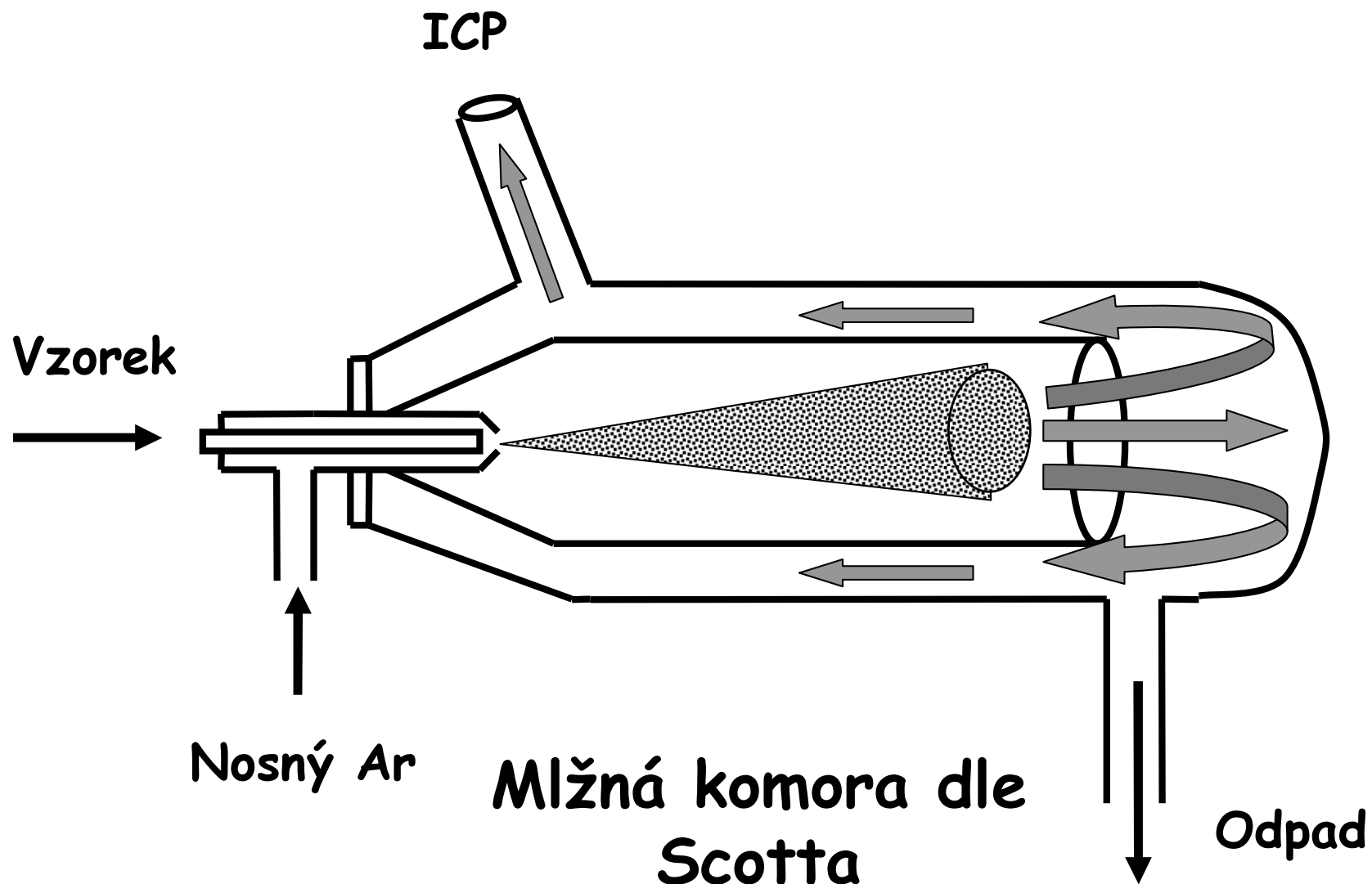
Nejrozšířenější způsob - zmlžování

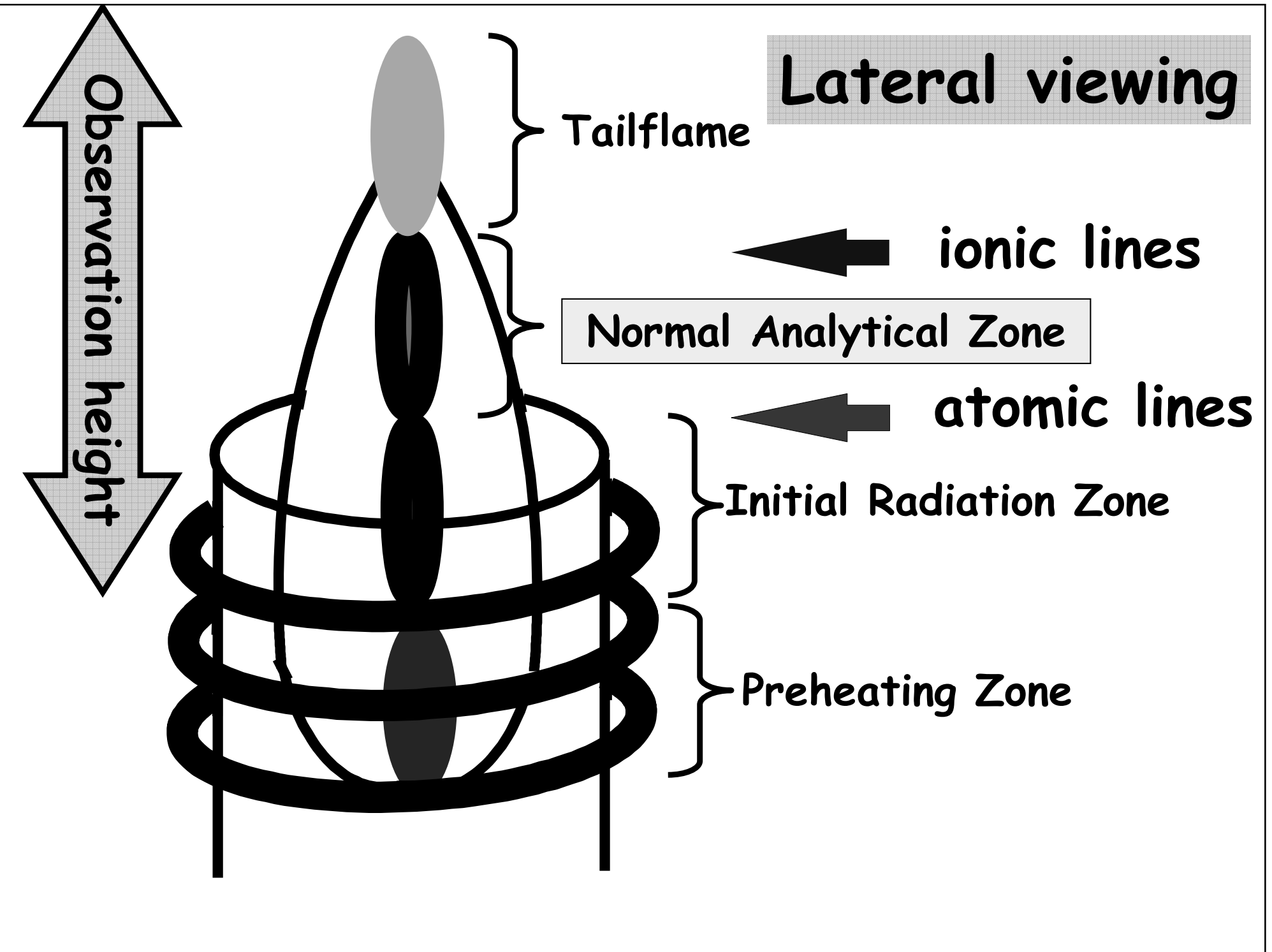


Zavádění vzorku do plazmatu

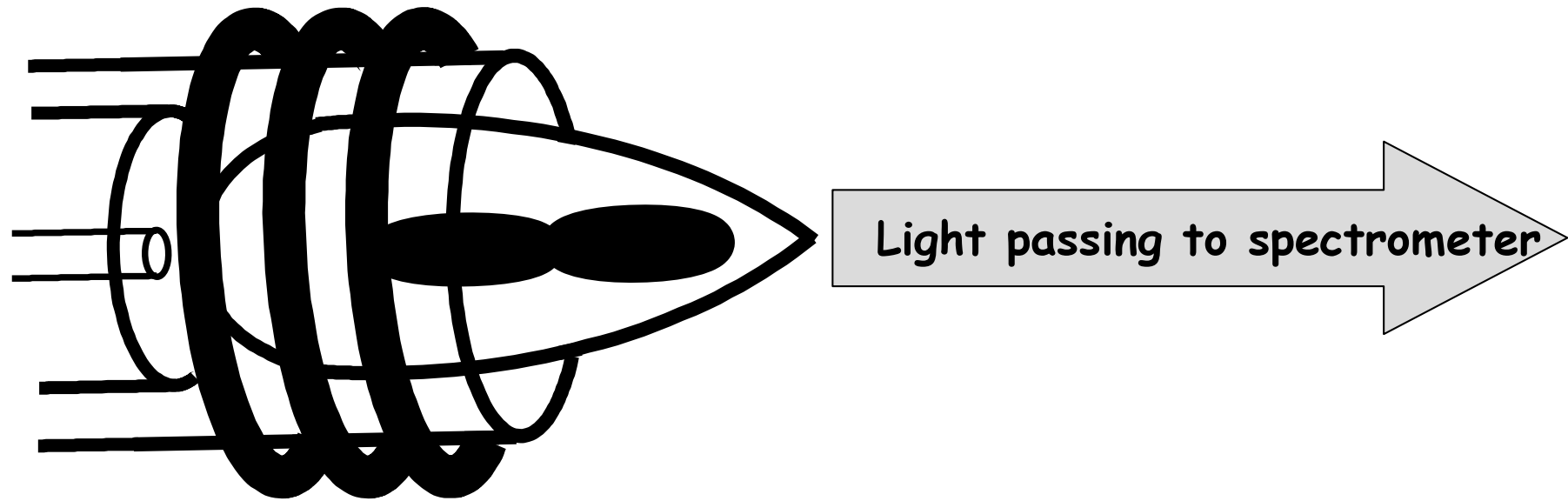


Zavádění vzorku do plazmatu





Axial viewing



Longer optical path



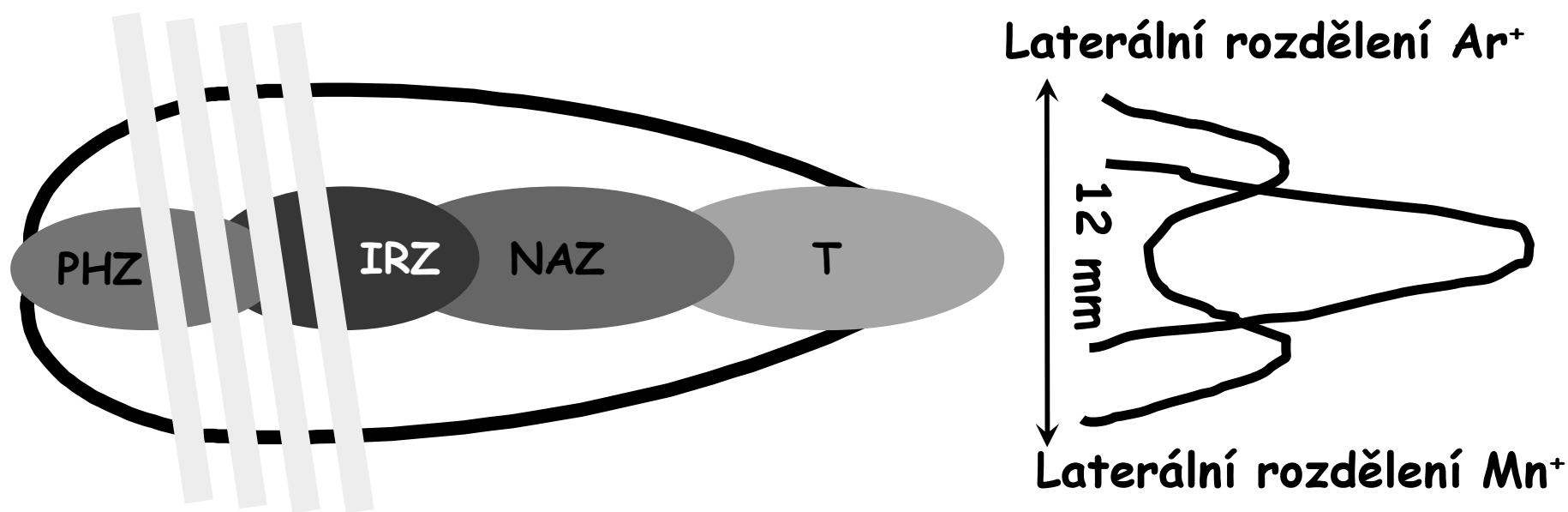
3-10x better limits of detection

Fyzikální vlastnosti ICP

- Anulární (toroidální) plazma
- Indukční oblast (10 000 K), skin-efekt
- Centrální analytický kanál (5000-6000 K)
- Vysoká teplota a dostatečná doba pobytu vzorku v plazmatu (3 ms) \Rightarrow účinná atomizace
- Vysoká koncentrace Ar^+ , Ar^* , Ar^m \Rightarrow účinná ionizace/excitace ($E_{i(Ar)} = 15.8$ eV)
- Vysoká koncentrace elektronů 10^{20} - 10^{21} m⁻³ (0.1% ionizace Ar) \gg v plameni (10^{14} - 10^{17} m⁻³) \Rightarrow malý vliv ionizace osnovy vzorku na posun ionizačních rovnováh

Zóny centrálního (analytického) kanálu ICP

AXIÁLNÍ POZOROVÁNÍ (OES) A ODBĚR IONTŮ (MS)



Preheating Zone - PHZ
Initial Radiation Zone - IRZ
Normal Analytical Zone - NAZ
Tailflame T

Směr pozorování

AXIÁLNÍ POZOROVÁNÍ

Excitační a ionizační procesy v ICP

- $\text{Ar}^+ + X \rightarrow \text{Ar} + X^{+*} \pm \Delta E$ přenos náboje
 - $\text{Ar}^m + X \rightarrow \text{Ar} + X^{+*}$ Penningův efekt
 - $e^- + X \rightarrow e^- + e^- + X^+$ srážková ionizace
 - $e^- + X \rightarrow e^- + X^*$ srážková excitace
- (X - atom analytu)

supratermická koncentrace X^{+*} a X^+



preferenční excitace iontových čar

Ionizace v ICP

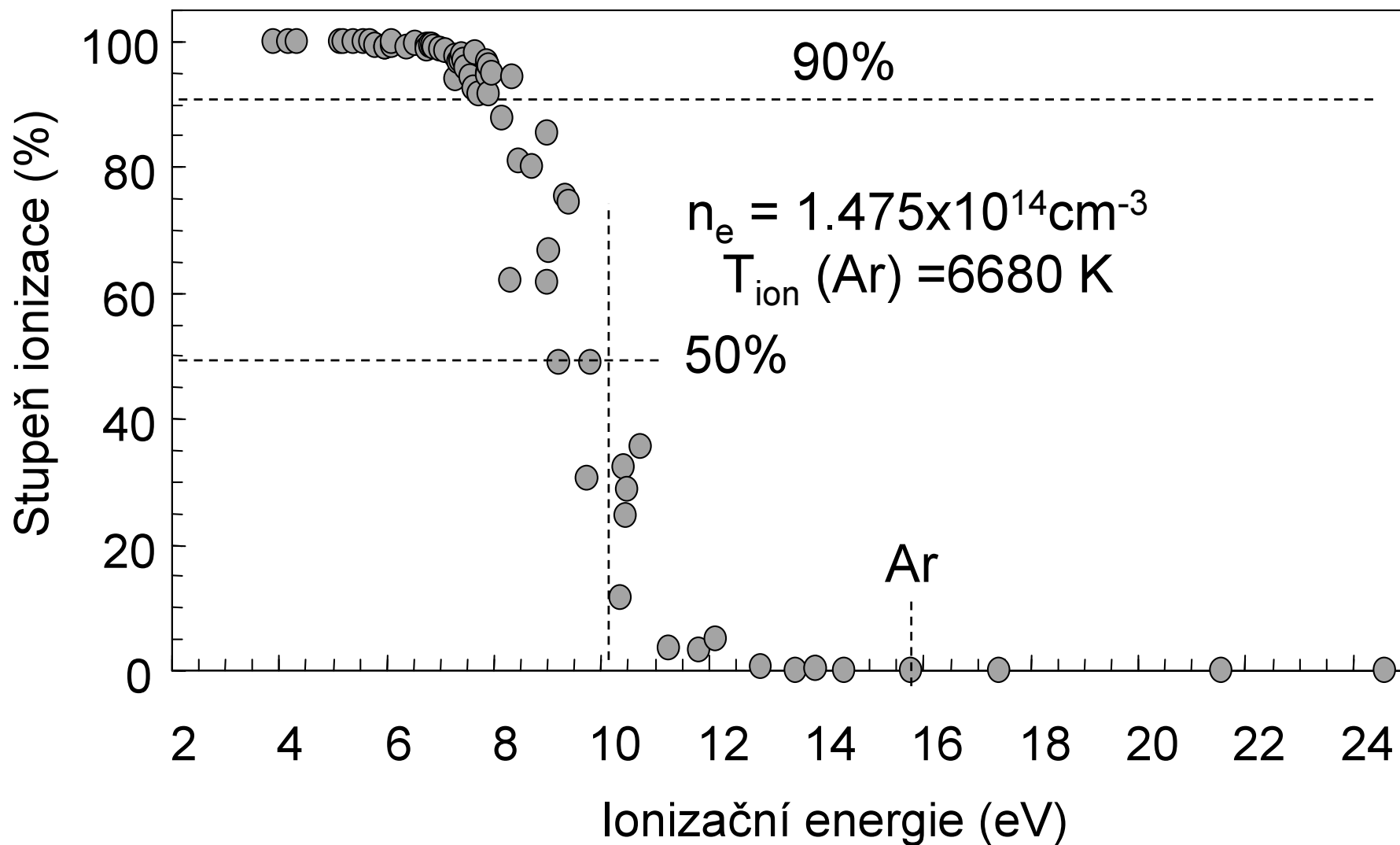
- Ionizační rovnováha je popsána Sahovou rovnicí

$$K_M = \frac{n_i n_e}{n_a} = \left(\frac{2\pi m_e k T_{ion}}{h^3} \right)^{3/2} 2 \frac{Z_i}{Z_a} \exp\left(-\frac{E_i}{k T_{ion}} \right)$$

kde Z_a a Z_i jsou partiční funkce atomových a iontových stavů, n_i , n_e a n_a jsou koncentrace iontů, elektronů a neutrálních atomů, m_e - hmotnost elektronu, T_{ion} - ionizační teplota a E_i ionizační energie. Stupeň ionizace je definován

$$\alpha = \frac{U^s + U^!}{U^!} = \frac{U^e + (U^! \cdot U^e) \setminus U^s}{(U^! \cdot U^e) \setminus U^s} = \frac{U^e + K^W}{K^W}$$

Závislost stupně ionizace na ionizační energii



Závislost stupně ionizace na ionizační energii

El.	Ei (eV)	alfa (%)	El.	Ei (eV)	alfa (%)	El.	Ei (eV)	alfa (%)
Cs	3.894	99.980	Bi	7.289	94.140	Te	9.009	66.740
Rb	4.177	99.980	Sn	7.344	96.720	Au	9.225	48.870
K	4.341	99.970	Ru	7.370	96.990	Be	9.332	75.360
Na	5.139	99.910	Pb	7.416	97.930	Zn	9.394	74.500
Ba	5.212	99.960	Mn	7.435	97.100	Se	9.752	30.530
Li	5.392	99.850	Rh	7.460	95.870	As	9.810	48.870
La	5.577	99.910	Ag	7.576	94.450	S	10.360	11.470
Sr	5.695	99.920	Ni	7.635	92.550	Hg	10.437	32.310
In	5.786	99.420	Mg	7.646	98.250	I	10.451	24.650
Al	5.986	98.920	Cu	7.726	91.590	P	10.486	28.790
Ga	5.990	99.000	Co	7.860	94.830	Rn	10.748	35.740
Tl	6.108	99.380	Fe	7.870	96.770	C	11.260	3.451
Ca	6.113	99.860	Re	7.880	94.540	Br	11.814	3.183
Y	6.380	98.990	Ta	7.890	96.040	Xe	12.130	5.039
Sc	6.540	99.710	Ge	7.899	91.640	Cl	12.967	0.456
V	6.740	99.230	W	7.980	94.860	O	13.618	0.042
Cr	6.766	98.890	Si	8.151	87.900	Kr	13.999	0.226
Ti	6.820	99.490	B	8.298	62.030	N	14.534	0.042
Zr	6.840	99.310	Pd	8.340	94.210	Ar	15.759	0.013
Nb	6.880	98.940	Sb	8.461	81.070	F	17.422	0.00019
Hf	7.000	98.890	Os	8.700	79.960	Ne	21.563	0.00001
Mo	7.099	98.540	Cd	8.993	85.430	He	24.587	1.01E-09

Ionizace v ICP výboji

- Ionizace v Ar ICP je určována $E_{i1}(\text{Ar})=15.76 \text{ eV}$
- Kromě F, Ne a He mají všechny prvky $E_{i1} < 16 \text{ eV} \Rightarrow$ ICP produkuje ionty X^+ pro všechny zájmové prvky
- 87 prvků ze 103 má $E_{i1} < 10 \text{ eV}$ a tedy $\alpha > 50\%$
- 69 prvků ze 103 má $E_{i1} < 8 \text{ eV}$ a tedy $\alpha > 95$ (90)%
- S výjimkou Ca, V, Sr, Y, Zr, Sn, Ba, Pb a lanthanoidů jsou ionizační energie do 2. stupně $E_{i2} > 16 \text{ eV}$; tvorba X^{2+} je významná pouze v případě Sr, Ba (Pb)

Výhody ICP jako ionizačního zdroje

- ICP ionizuje téměř všechny prvky pouze do 1. stupně a polovina prvků periodické soustavy je ionizována téměř na 100%
- ICP je současně účinným atomizačním zdrojem
- Ionty zůstávají vymezeny v centrálním kanálu výboje, což usnadňuje jejich vzorkování do MS

Proč ICP-MS ?

- **ICP-OES má některé nedostatky:**
 - ▣ Některé prvky (např. Cd, Pb, U, As, Se) nemají dostatečně nízké meze detekce pro stanovení jejich (i celkových) obsahů.
 - ▣ Meze detekce většiny prvků jsou příliš vysoké pro použití ICP-OES jako prvkově specifického detektoru pro separační techniky (HPLC, GC, CZE) včetně speciace chemických forem
 - ▣ Technika ICP-OES je zatížena četnými spektrálními interferencemi, zejména v případě osnovy, jako je U, W, Fe, Co, ...

Meze detekce v ICP-OES/MS

Technika	ICP - AES	ICP - MS
Zmlžovaný roztok	1 $\mu\text{g ml}^{-1}$	1 $\mu\text{g ml}^{-1}$
Signál (pulsy s^{-1})	6×10^6 fotonů /s	10^6 - 10^7 iontů /s
Pozadí (pulsy s^{-1})	6×10^4 fotonů /s	10 iontů /s
Šum pozadí (s^{-1}) N_b	6×10^2 fotonů /s	1 ion/s
S/N_b	10^4	10^6 - 10^7
Meze detekce	0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$	$\leq \text{ng l}^{-1}$

Historie

- ❑ 1964 - S. Greenfield, Ar/N₂ ICP-OES
- ❑ 1965 - Wendt a V. Fassel, Ar/Ar ICP-OES
- ❑ 1974 - A. Gray, ARL, DCP vzorkování do MS
- ❑ 1976 - SCIEX Inc., výzkum MIP
- ❑ 1978 - R.S.Houk & Fassel na Iowa State University, ionty z ICP poprvé zachyceny v MS
- ❑ 1979 - Gray z ARL přichází na Iowa State Univ.
- ❑ 1980 - Gray se vrací do U.K., Univ. of Surrey a společně s A. Date (Brit. Geol. Survey): první konstrukce ICP-MS
- ❑ 1981 - Douglas & French vyvinuli první prakticky použitelný interface pro přestup iontů z ICP za atmosférického tlaku do MS (vakuum)

Historie

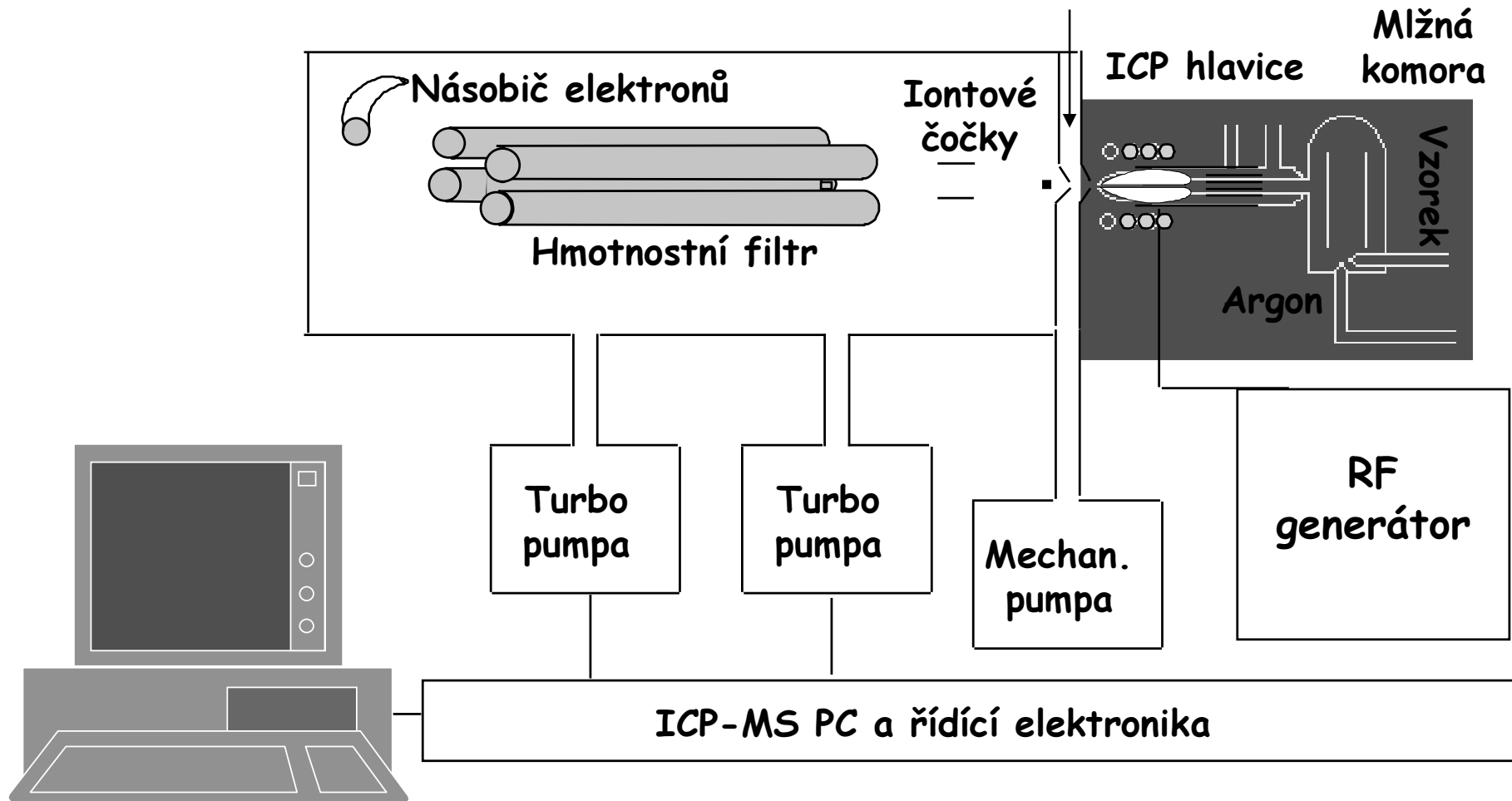
- 1983 - SCIEX na Pittsburgh Conference: první komerční ICP-MS: ELAN 250 (kvadrupól)
- 1989 - VG Elemental uvádí VG PlasmaTrace™, první ICP-MS s vysokým rozlišením
- 1994: VG Elemental uvádí VG Plasma 54, první ICP-MS s hmotnostním analyzátozem s magnetickým sektorem pro měření izotopových poměrů.
- Ročně se prodá celosvětově 450 - 500 ICP-MS

Výrobci ICP-MS

- **Kvadrupólový filtr**
 - ▣ **Agilent (HP)**
 - ▣ **Micromass**
 - ▣ **Perkin-Elmer-Sciex**
 - ▣ **Spectro Analytical**
 - ▣ **TJA Solutions (VG)**
 - ▣ **Varian**
 - ▣ **Japonsko (Seiko, Shimadzu, Hitachi)**
- **Sektorové analyzátory**
 - ▣ **Finnigan**
 - ▣ **JEOL**
 - ▣ **Micromass**
 - ▣ **Nu Instruments**
 - ▣ **TJA Solutions**
- **Průletové analyzátory**
 - ▣ **GBC**
 - ▣ **Leco**

ICP-MS

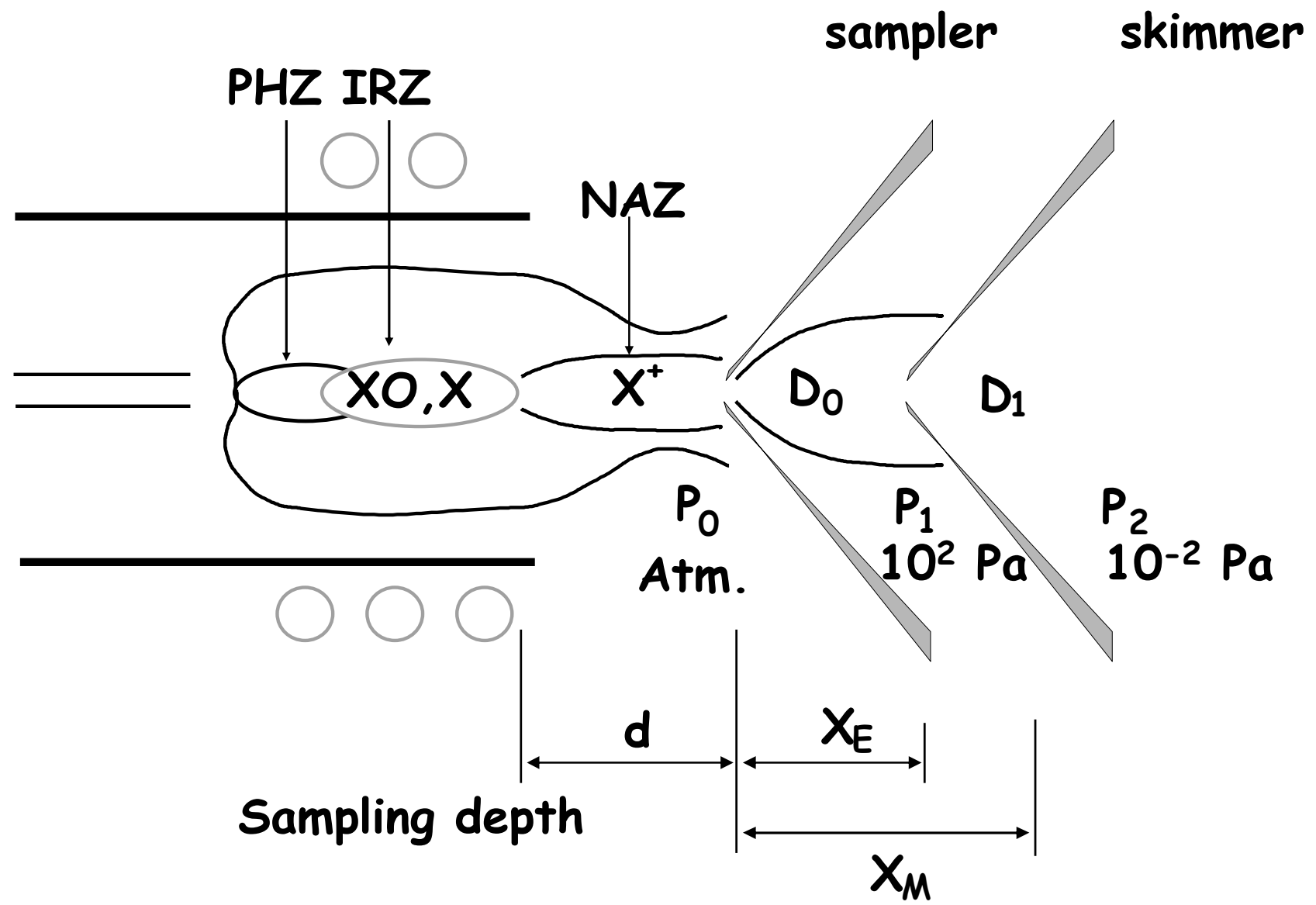
Interface Plasma
Spektrometr



Specifikace ICP-MS

- Spojení (interface) zdroje ICP a hmotnostního spektrometru musí vykonávat následující funkce a splňovat tyto požadavky:
 - ▣ Vzorkovat ionty v místě jejich vzniku, tj. v ICP.
 - ▣ Převést ionty z oblasti atmosférického tlaku do vakua.
 - ▣ Snížit teplotu z 6000 K na laboratorní teplotu.
 - ▣ Zachovat stechiometrii analytů při transportu iontů.

Interface ICP - MS



Dvoustupňový interface

- Zajišťuje přestup iontů vznikajících za atmosférického tlaku při vysoké teplotě do vakua při laboratorní teplotě.
- Interface zahrnuje prostor mezi ICP a MS vymezený dvěma kovovými kuželovými clonami, v němž je udržován mechanickou vakuovou pumpou tlak 1 až 2,5 torr, tj. 10^2 Pa (1. stupeň) a dále prostor za vnitřní kuželovou clonou před iontovou optikou (2. stupeň), kde klesá tlak na 10^{-4} torr (10^{-2} Pa) čerpáním olejovou difusní nebo turbomolekulární pumpou.
- Vnější kužel (sampling cone, sampler, extraction cone) je vnořen do ICP a odebírá z kanálu v oblasti NAZ ionty. Průměr otvoru je cca 1 mm. Vzdálenost mezi otvorem a indukční cívkou se nazývá hloubka vzorkování (sampling depth) a je obdobou výšky pozorování u ICP-OES. Zde vstupuje iontový paprsek, který dále expanduje nadzvukovou rychlostí. Materiál sampleru je Ni, Cu, Pt; chlazení vodou, životnost 2 měsíce.

Dvoustupňový interface

- Vnitřní kužel (skimmer) je umístěn 2-10 mm za vnějším kuželem. Průměr otvoru je 0.4-0.9 mm. Mezi clonami je udržován tlak 133 Pa (1 torr). Tento kužel vzorkuje nadzvukový proud plynu vznikající při expanzi za sampling cone. Skimmer propustí do spektrometru cca 1% vzorku. Může být zhotoven podobně jako sampler z Ni, Al, Cu, Pt nebo z nerez. oceli a má životnost nejméně rok.
- Skimmer je oddělen od vlastního spektrometru clonou většího průměru, která odděluje prostor za skimmerem (10^{-4} torr, 10^{-2} Pa) od prostoru s iontovou optikou (10^{-5} až 10^{-6} torr, 10^{-3} až 10^{-4} Pa). Za turbomolekulární pumpu je zařazována obvykle ještě rotační olejová pumpa.

Poloha skimmeru

□ Při expanzi plynu/plazmatu do vakua (10^2 Pa), se paprsek šíří nadzvukovou rychlostí (Mach 10) a plazma se ochlazuje.

□ Vznik Machova disku ve vzdálenosti X_M :

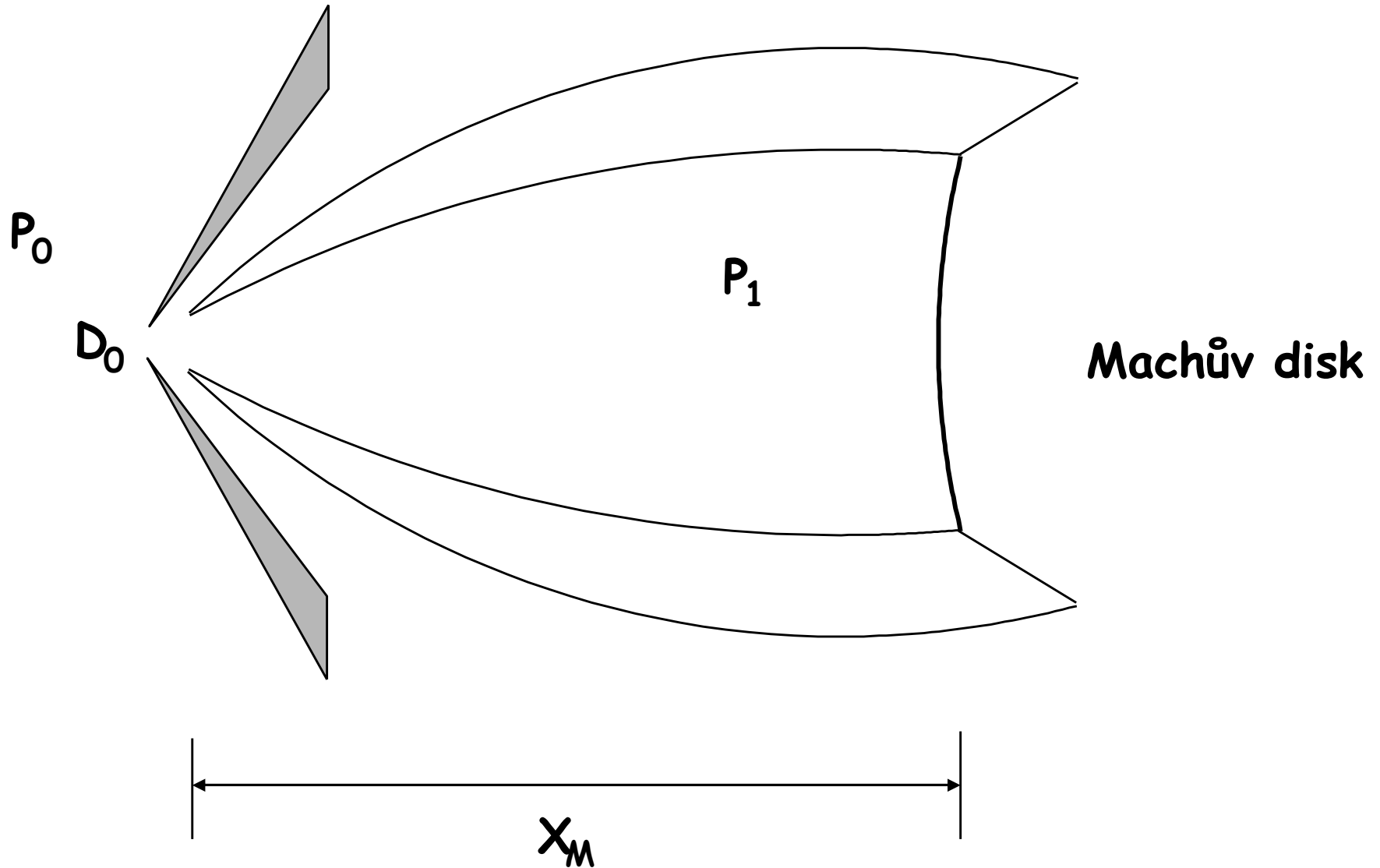
$$X_M = 0.67 D_0 (P_0/P_1)^{1/2}$$

□ Poloha skimmeru vzhledem k Machovu disku:

$$X_E = 2/3 X_M$$

což je 6 - 10 mm.

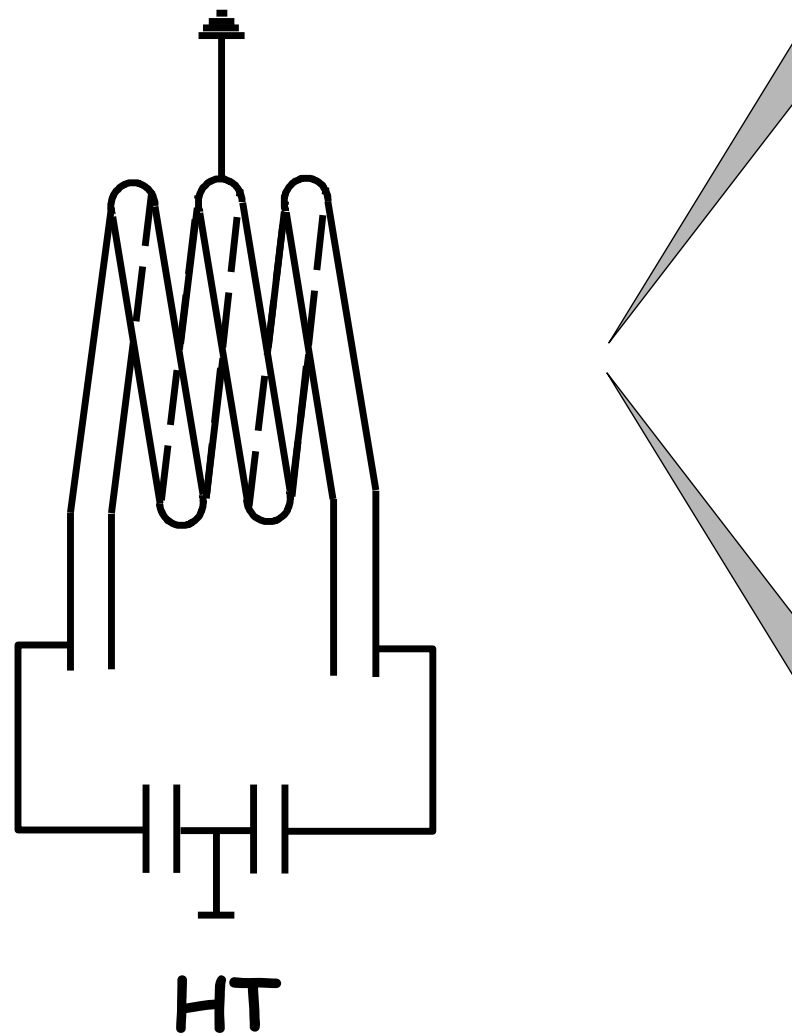
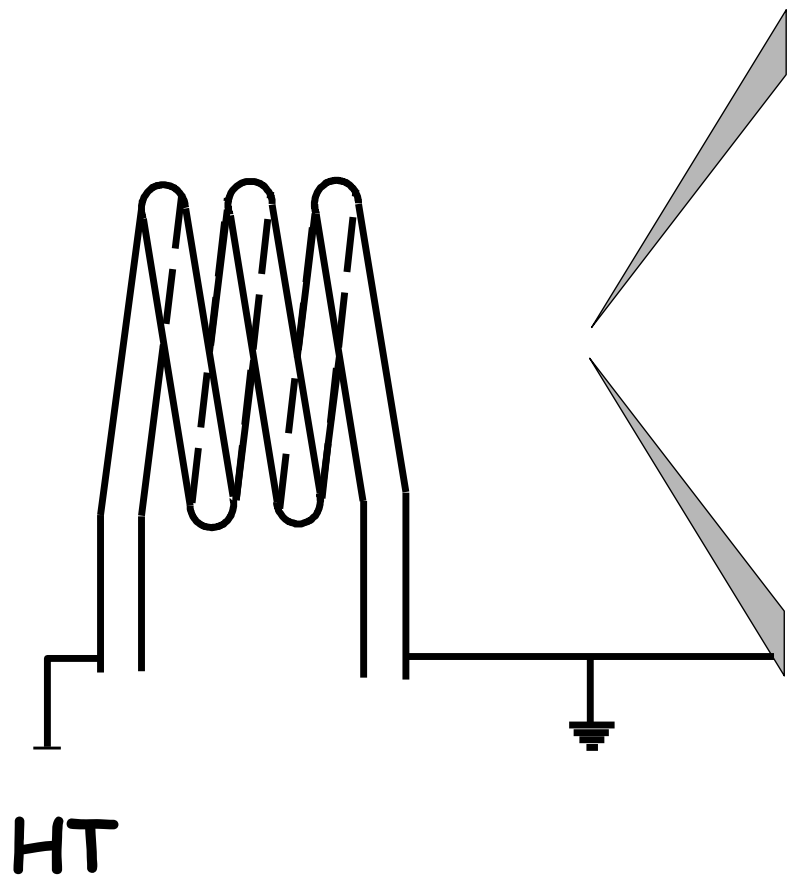
Vznik Machova disku



Problém parazitního obloukového výboje

- ICP vykazuje vůči zemi napětí 100-300 V (kapacitní pole), které může způsobit vznik obloukového výboje mezi ICP a samplerem s následkem eroze sampleru a produkce fotonů.
- Uzemnění cívky:
 - ▣ na sampler
 - ▣ cívka se středním vývodem

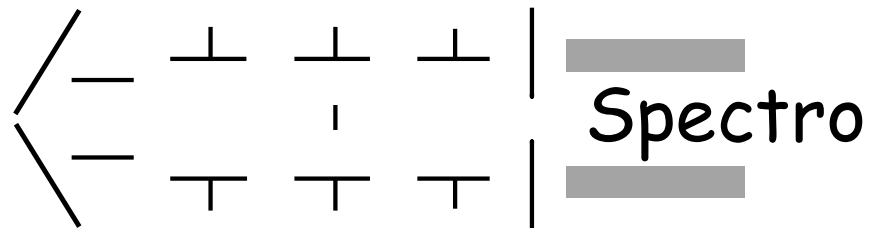
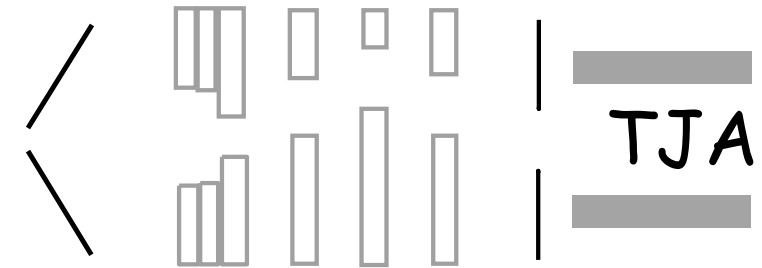
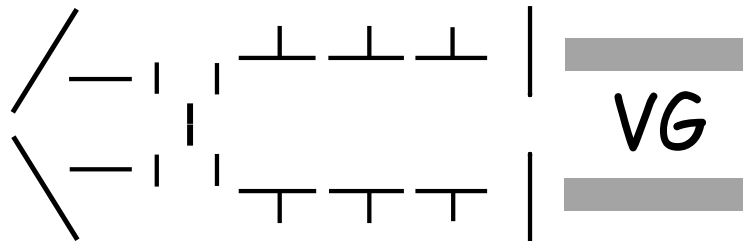
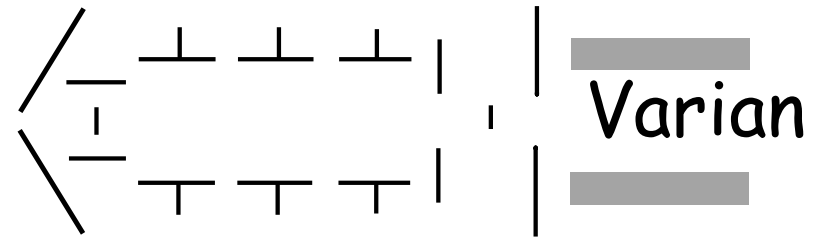
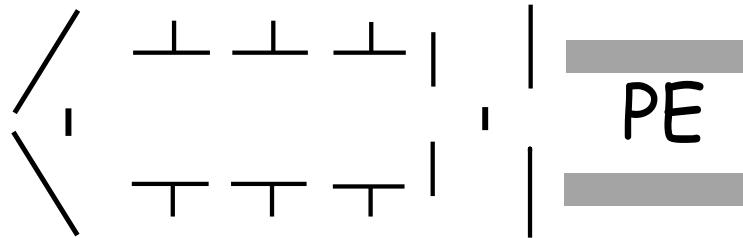
Uzemnění cívky



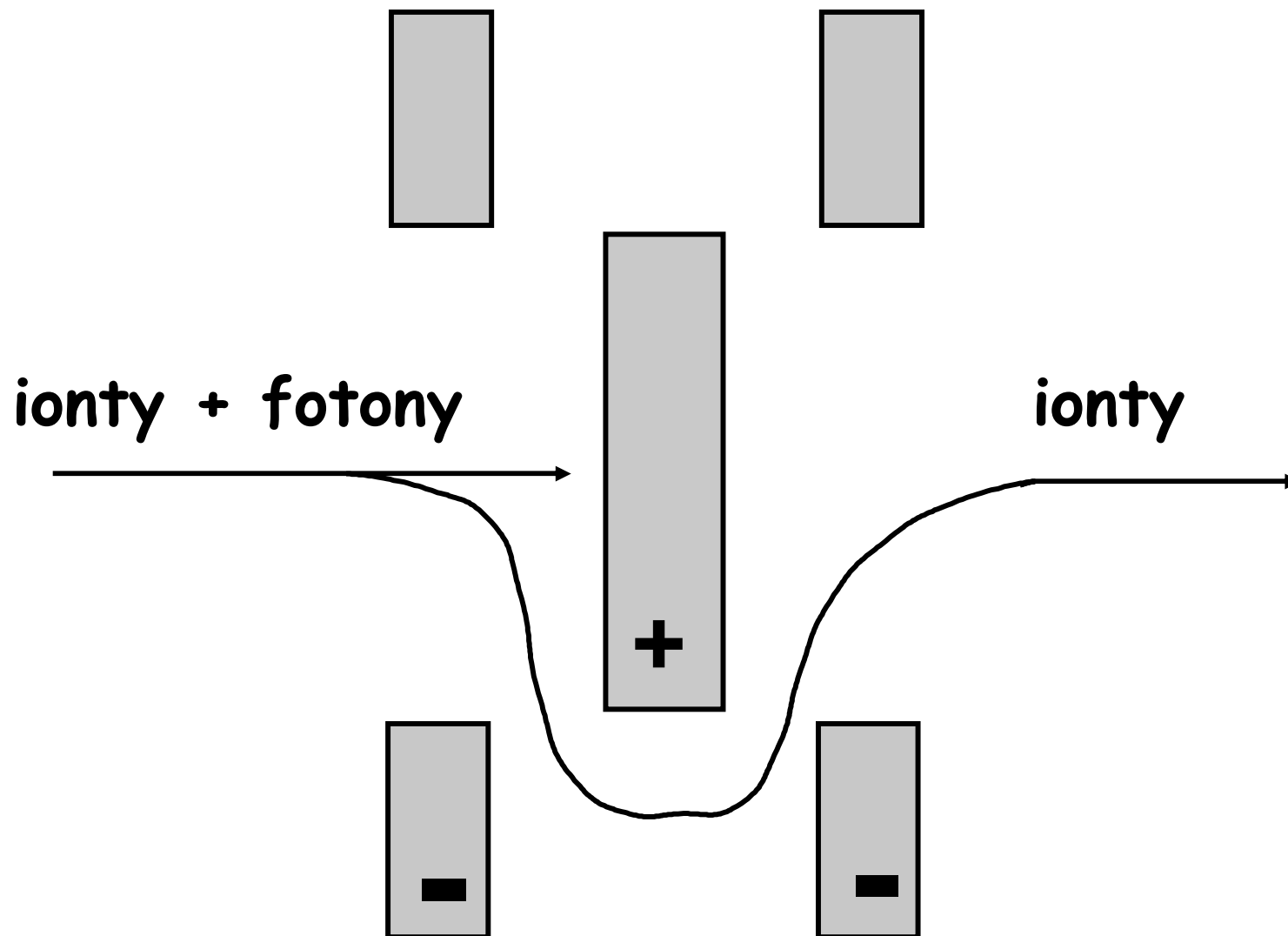
Iontová optika

- Paprsek vystupující ze skimmeru je divergentní (space charge effect). Před vstupem paprsku do vlastního spektrometru je třeba vytvořit kolineární paprsek, jehož ionty mají energii v úzkém pásmu.
- Je třeba odstranit fotony, aby nevyvolávaly parazitní signál na detektoru. Toto řeší iontová optika.

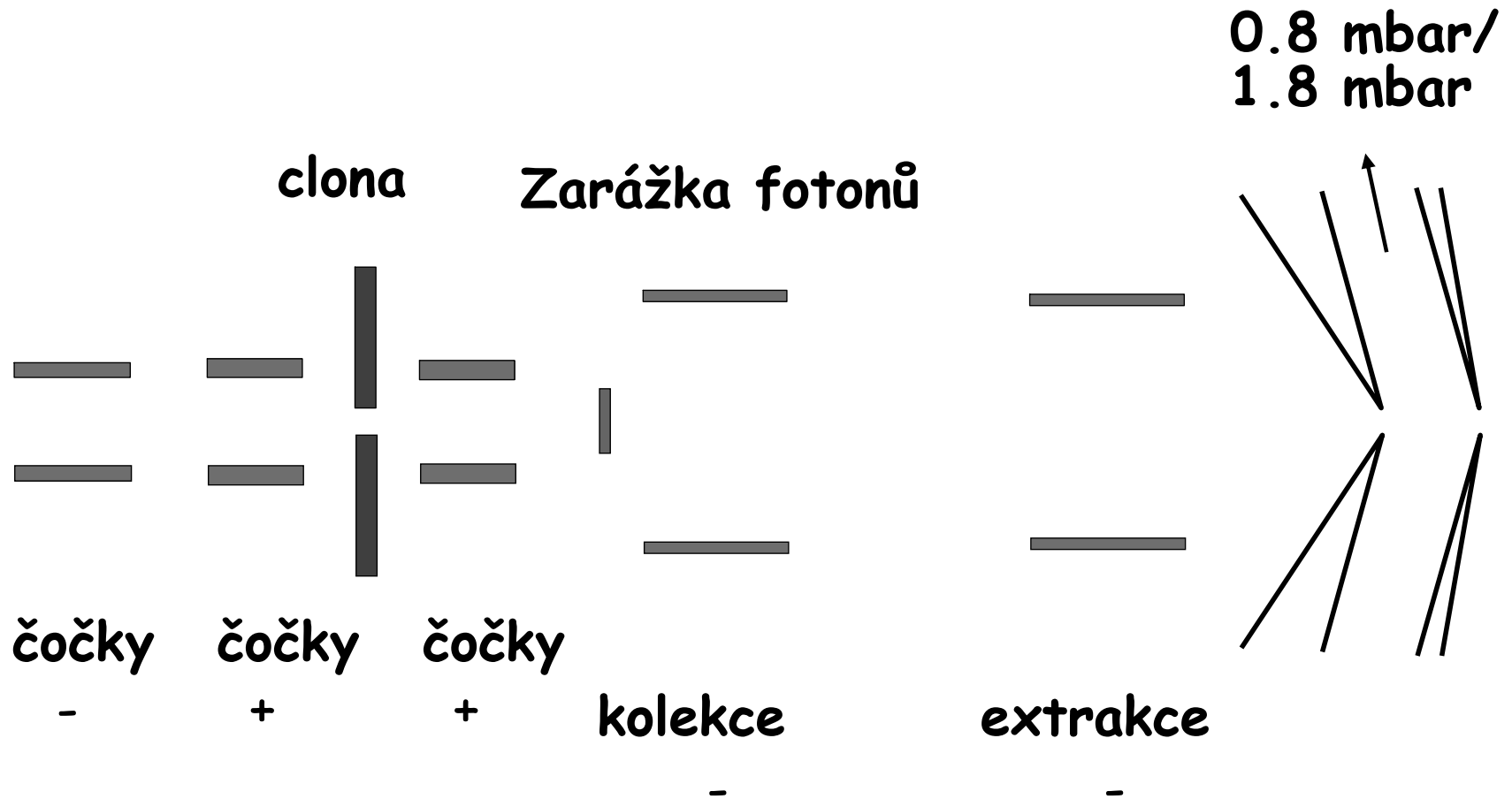
Různé typy iontové optiky



Photon stop: Bessel box



Příklad interface: VG PQ3



Analyzátory pro ICP-MS

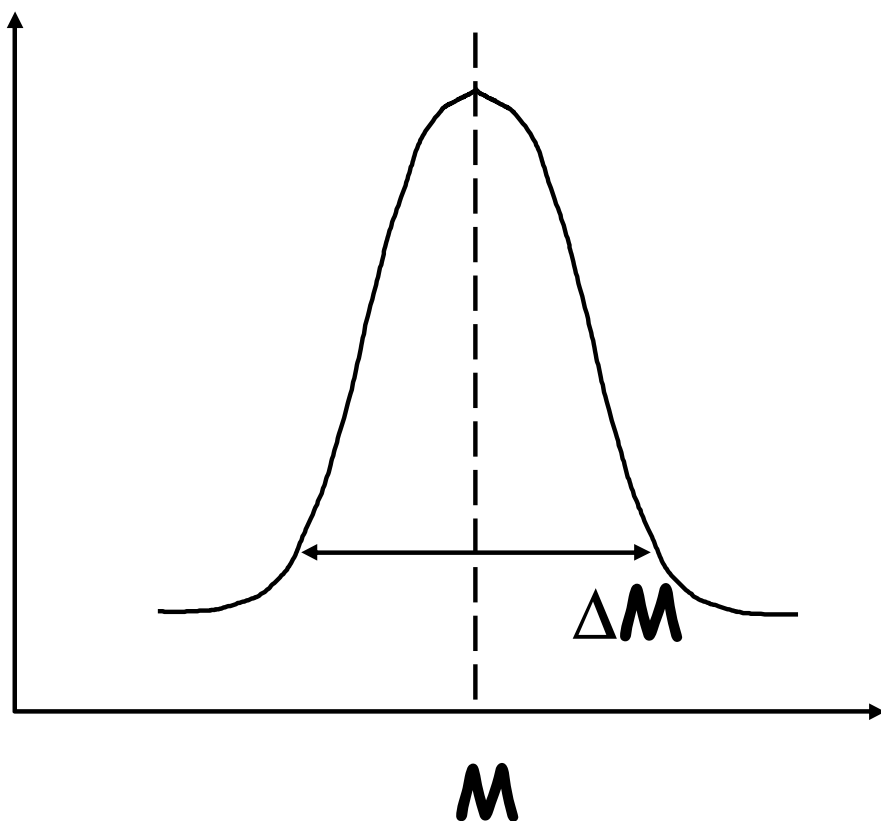
- **Statické analyzátory:** analyzátory sektorové = současně disperse a zaostření (hranol + čočka).
 - ▣ Ionty zvoleného poměru m/z jsou přivedeny na centrální dráhu kombinací statických polí - použití zejména pro
 - spektrometrii vysokého rozlišení (s dvojí fokusací)
 - měření izotopových poměrů
- **Dynamické analyzátory:**
 - ▣ stabilní dráhy iontu m/z mezi zdrojem a detektorem je dosaženo s využitím radiofrekvenčního pole (kvadrupólový filtr)
 - ▣ rozdělení iontů podle m/z se určí z doby letu mezi zdrojem a detektorem (analyzátor z doby letu)

MS používané s ICP zdrojem

Tytéž systémy jako pro org. analýzu, jen rozsah hmotností je < 300 amu.

- Kvadrupólový filtr (QMS)
- Sektorový analyzátor (SFMS), single a multicollector
- Průletový analyzátor (TOF-MS)
- Iontová past (IT-MS)

Rozlišovací schopnost (resolving power)



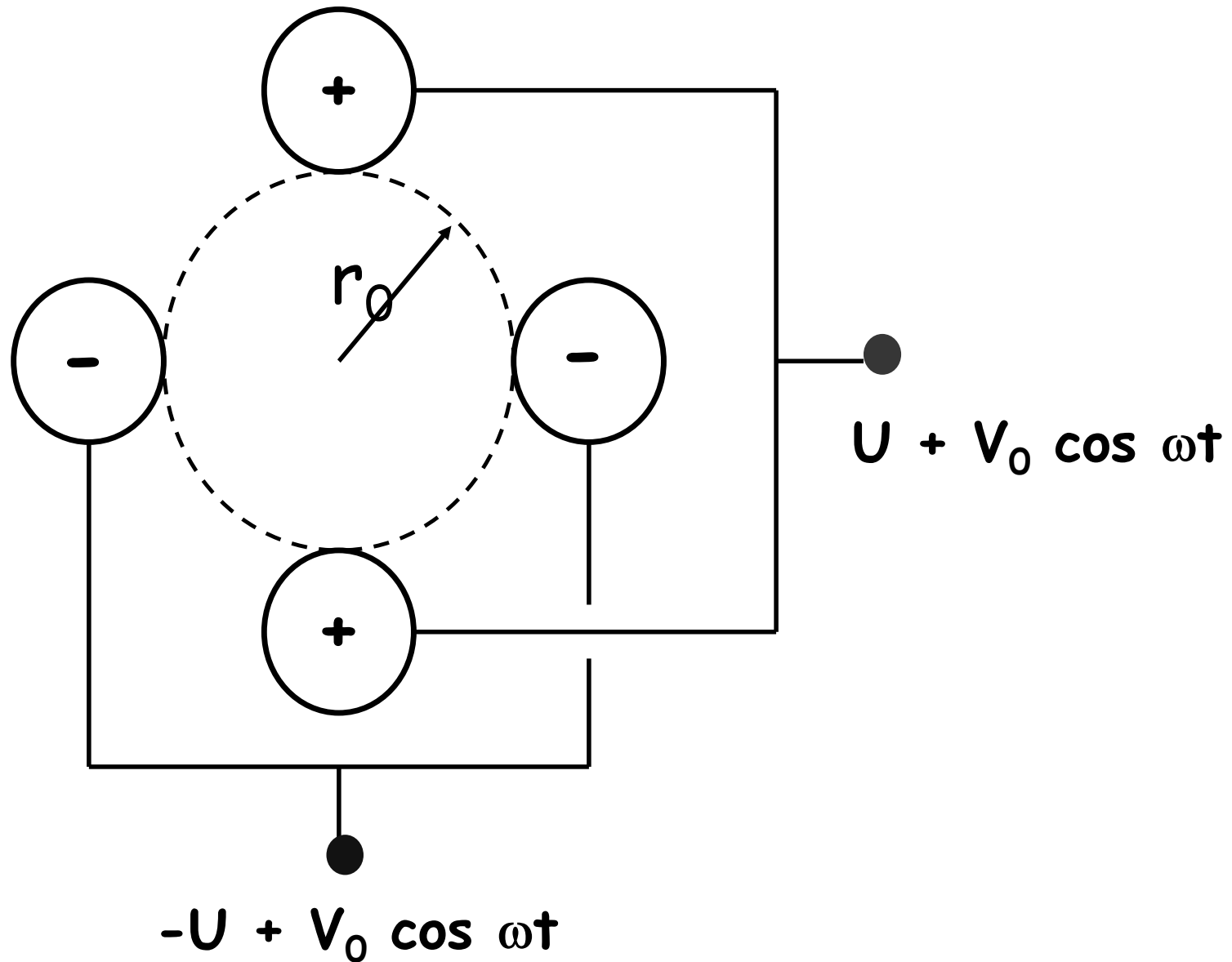
$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

ΔM se měří při
50% nebo 10%
maximální intenzity
píku

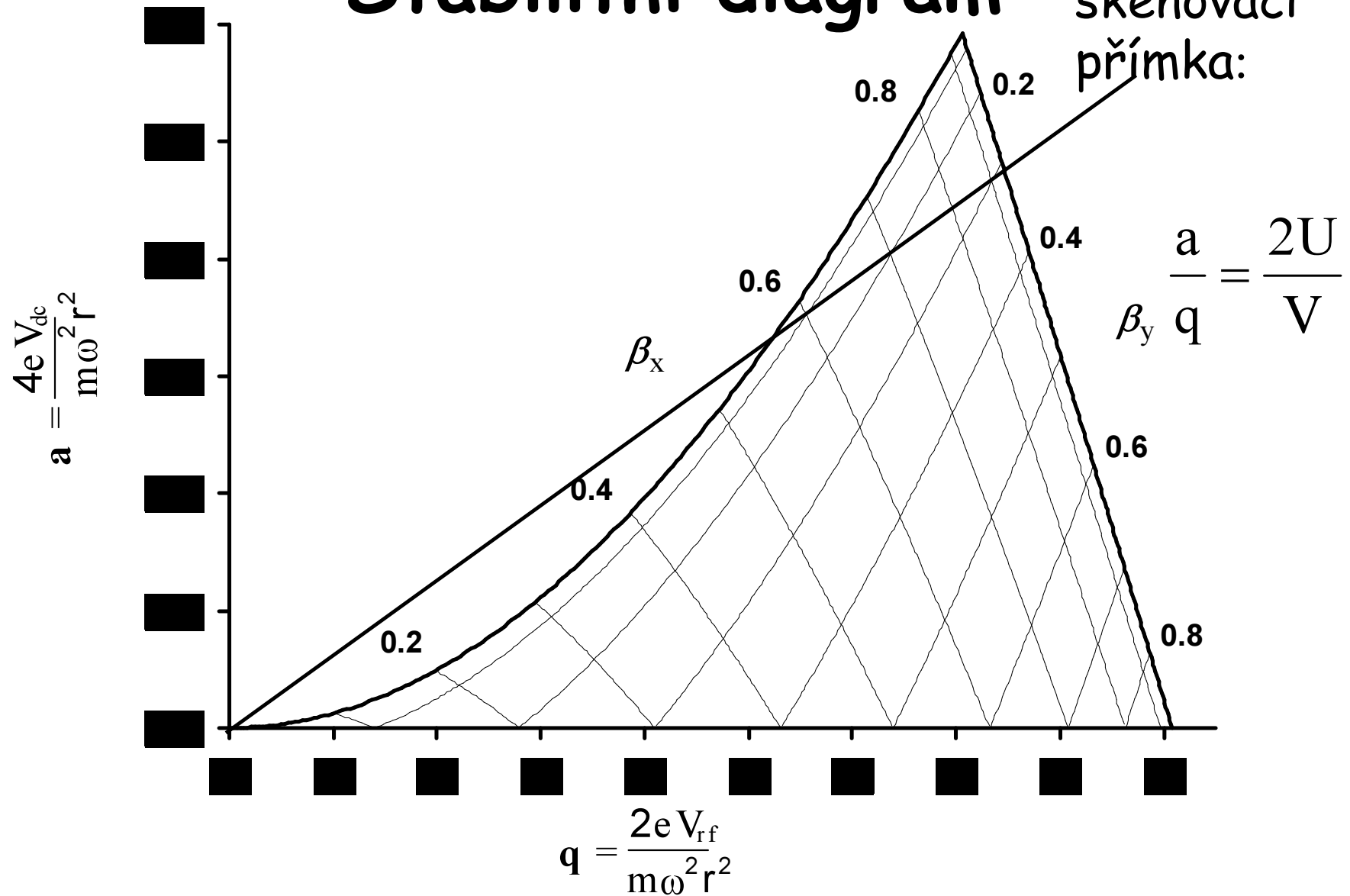
Praktická rozlišovací schopnost

MS	Rozlišovací schopnost
QMS	0.3 μm
SFMS	300 - 20000
IT-MS	1400
TOF-MS	1600
HR QMS	9000
FT-ICR	$> 10^6$

Kvadrupólový spektrometr



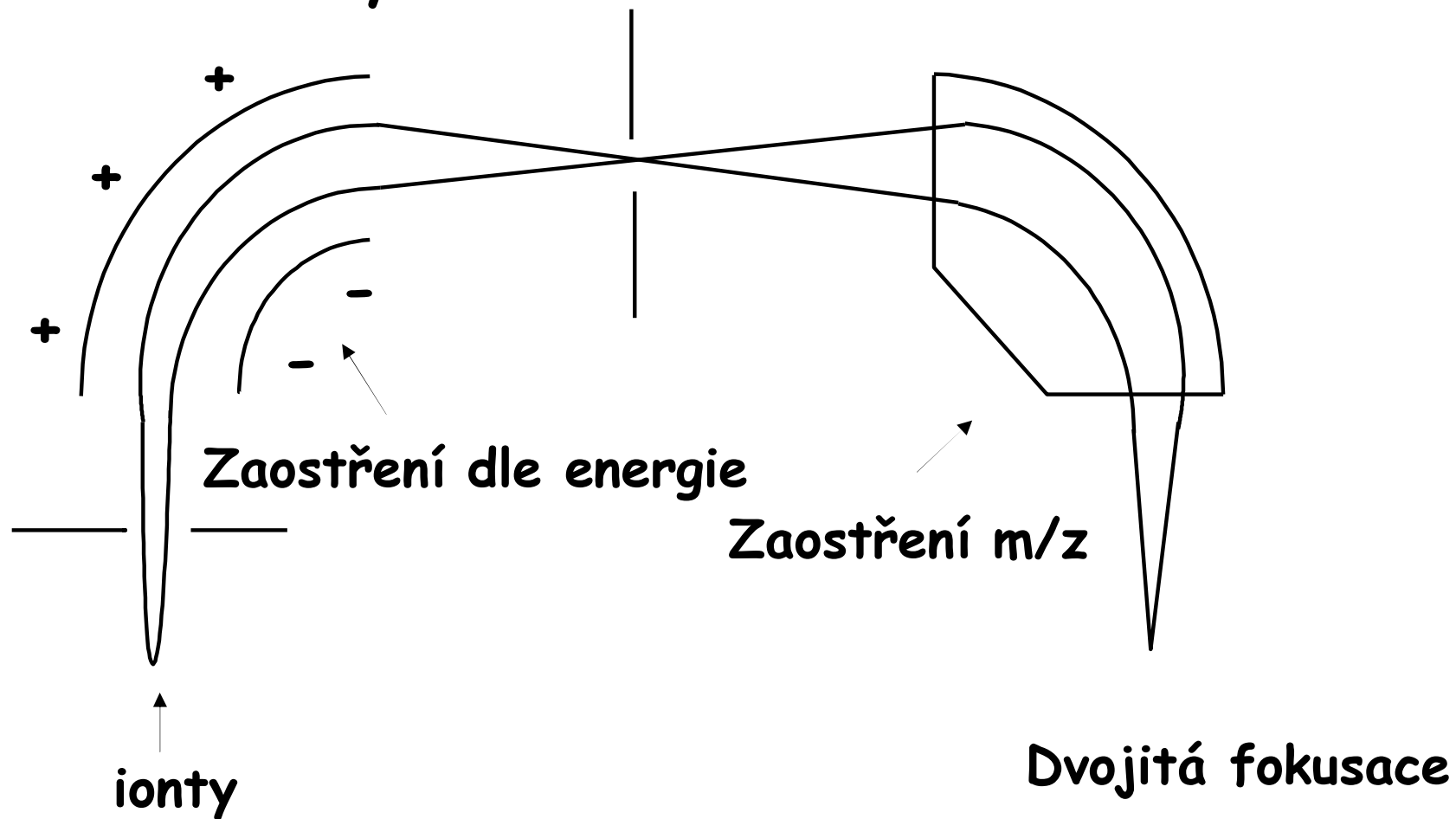
Stabilitní diagram



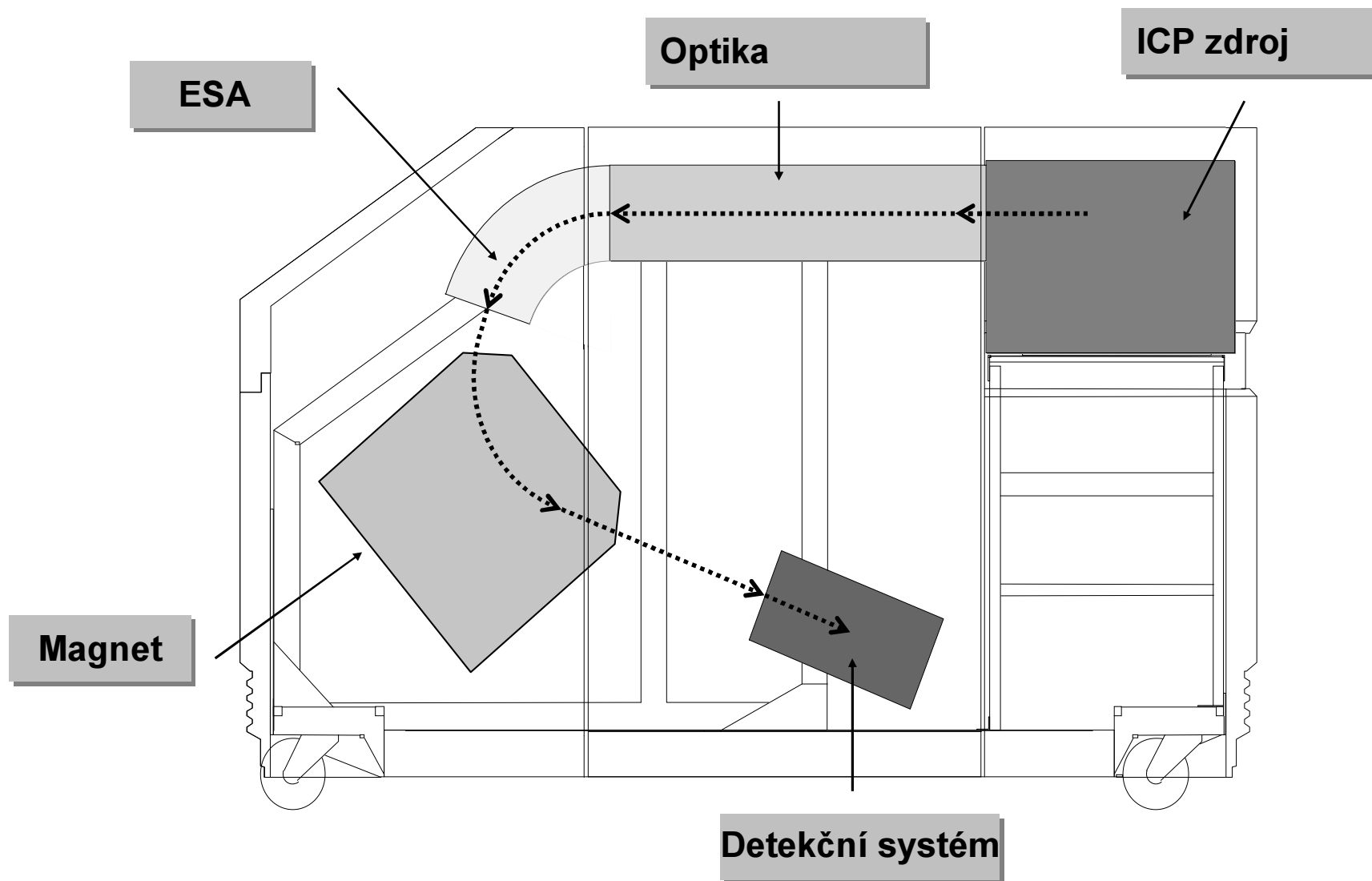
Nier-Johnson

electrostatický sektor

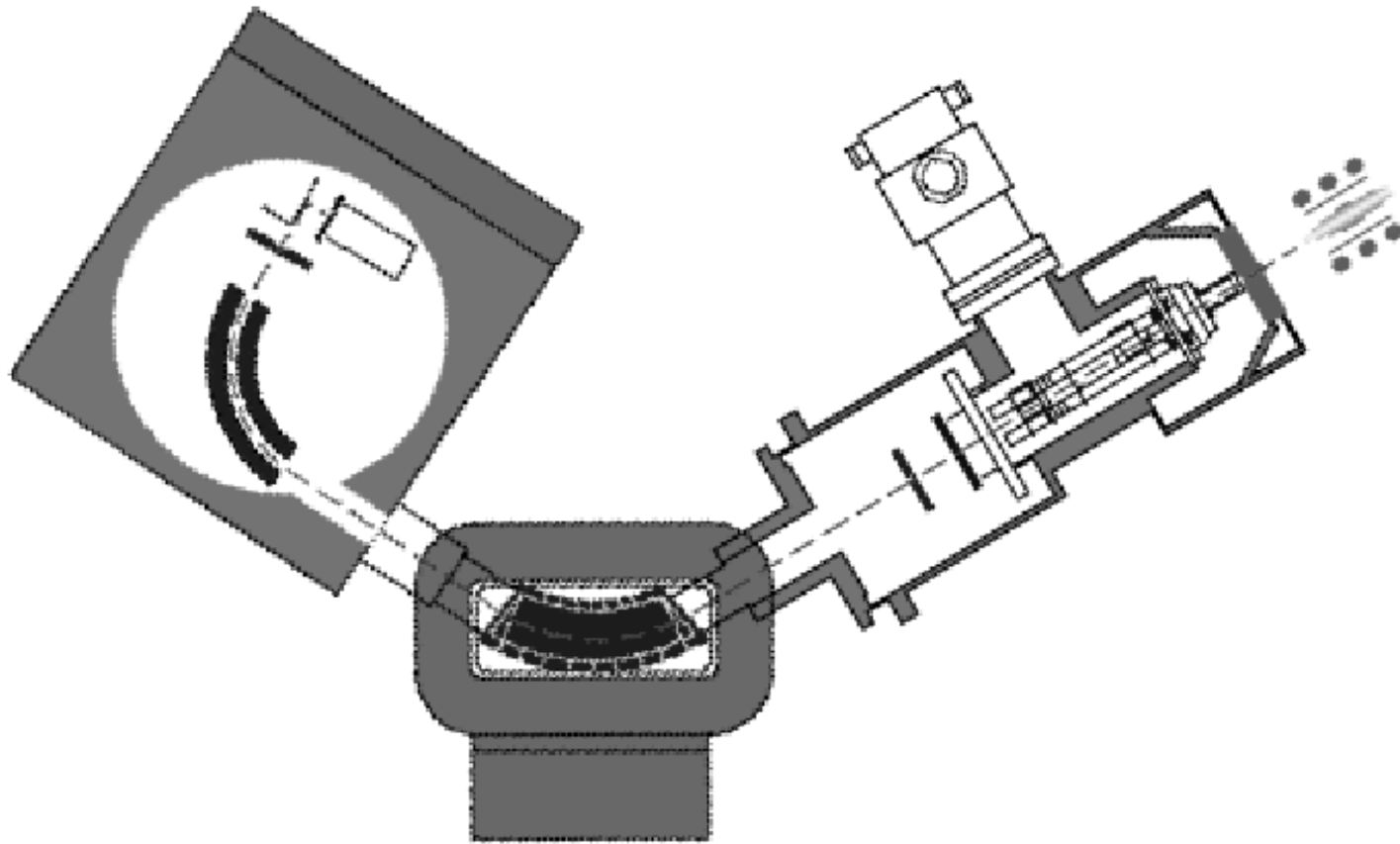
magnetický sektor



HR Axiom ICP-MS: E + B



Finnigan Element: B + E

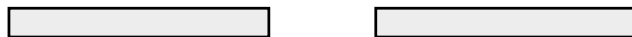


Rozlišovací schopnost

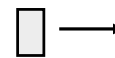
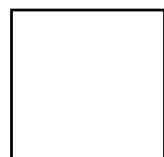
Nízká

Vysoká

Source Slit

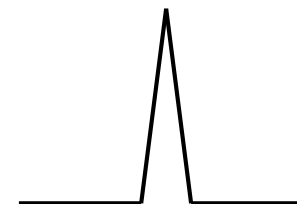
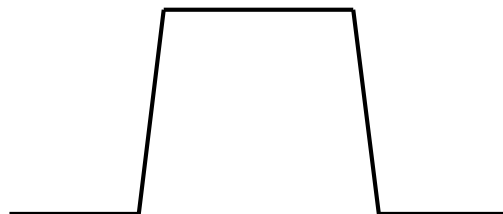


Ion beam image



Collector Slit

Peak Profile

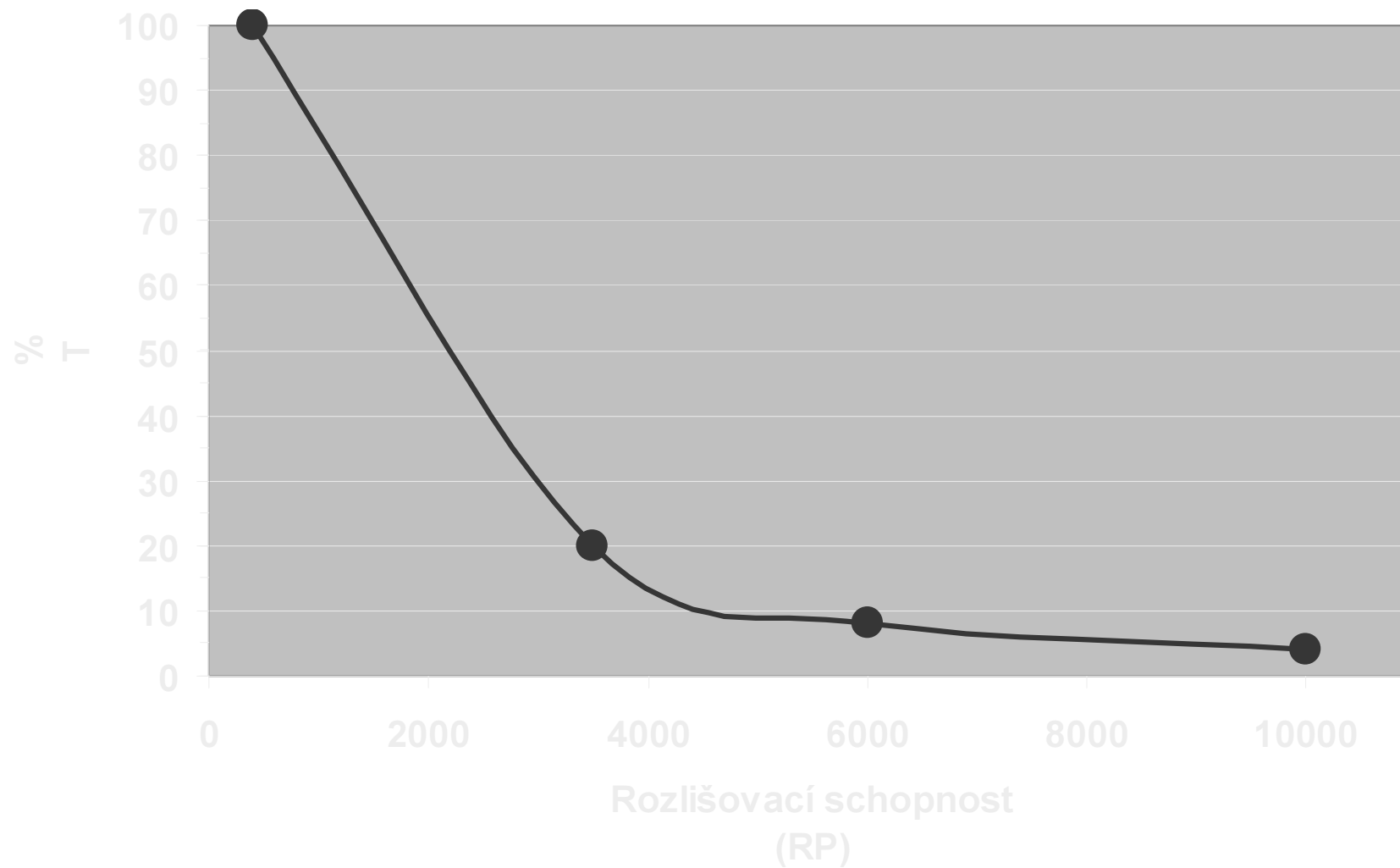


400

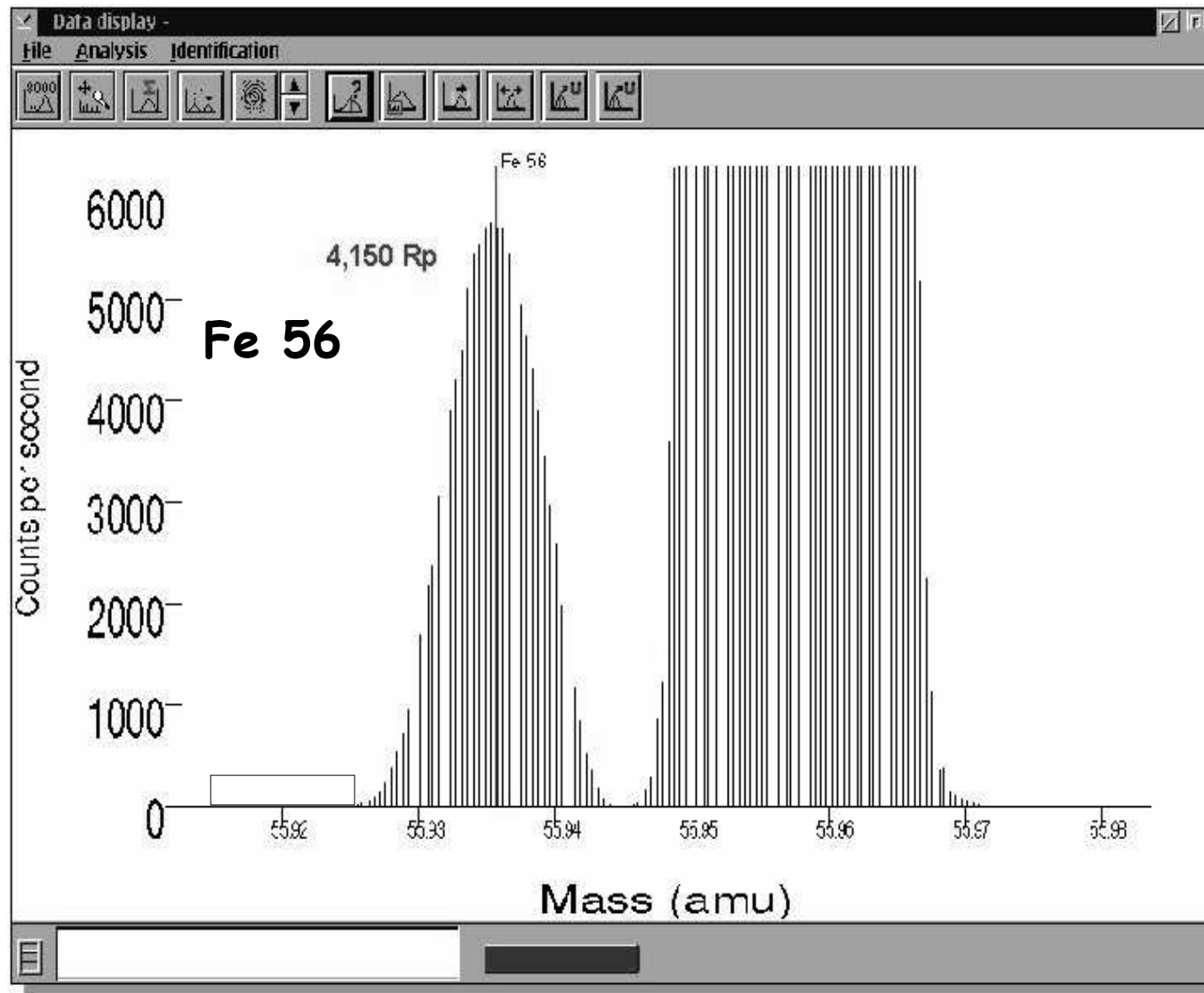
10 000

Rozlišovací schopnost

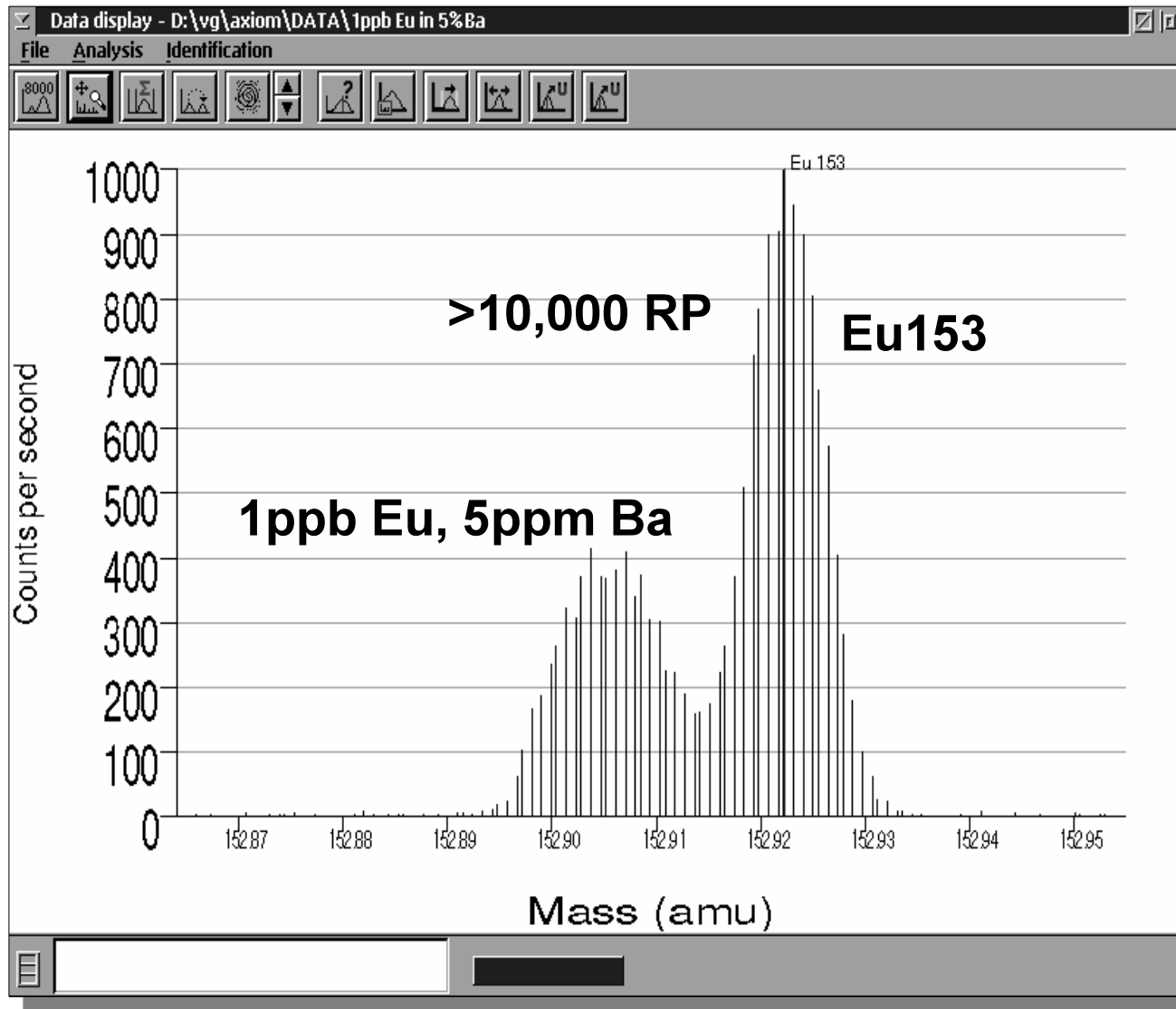
Propustnost vs rozlišovací schopnost (Axiom)



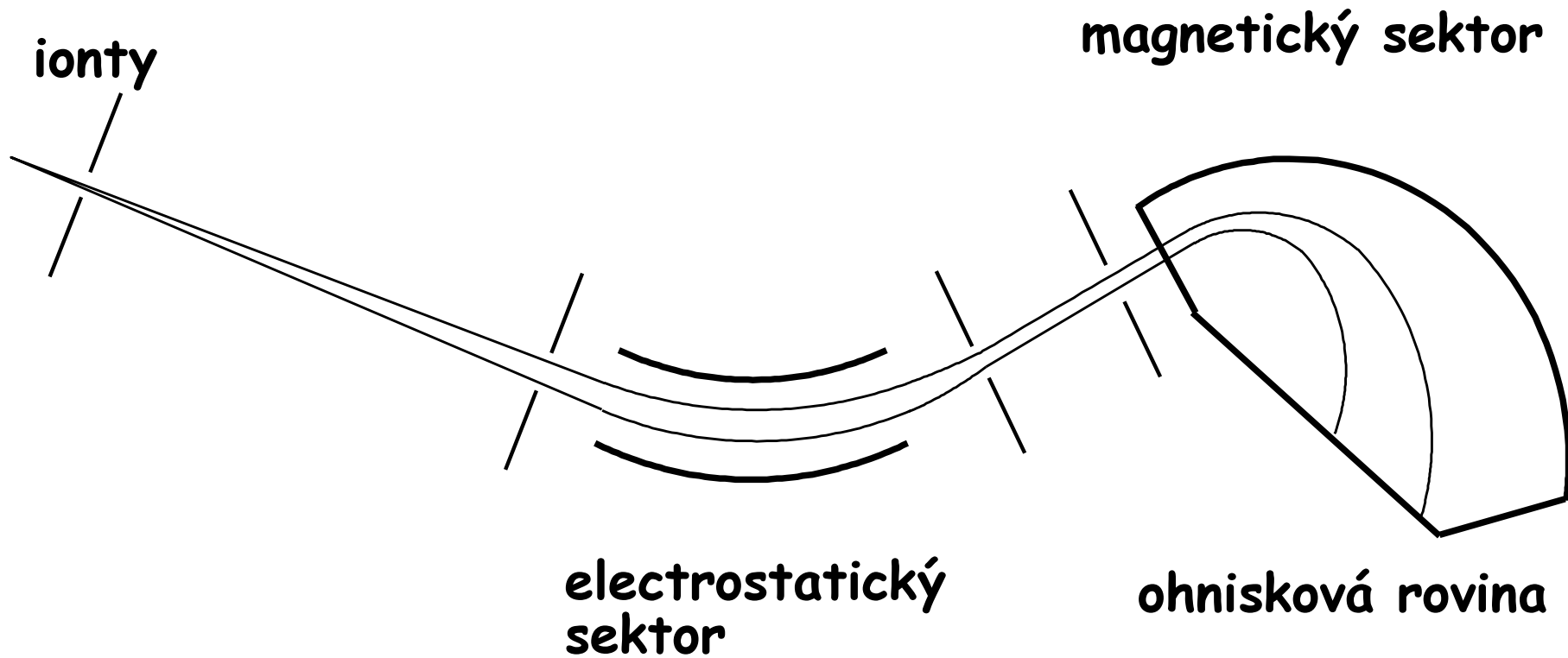
Separate Fe⁺/ArO⁺



Separate BaO⁺/Eu⁺

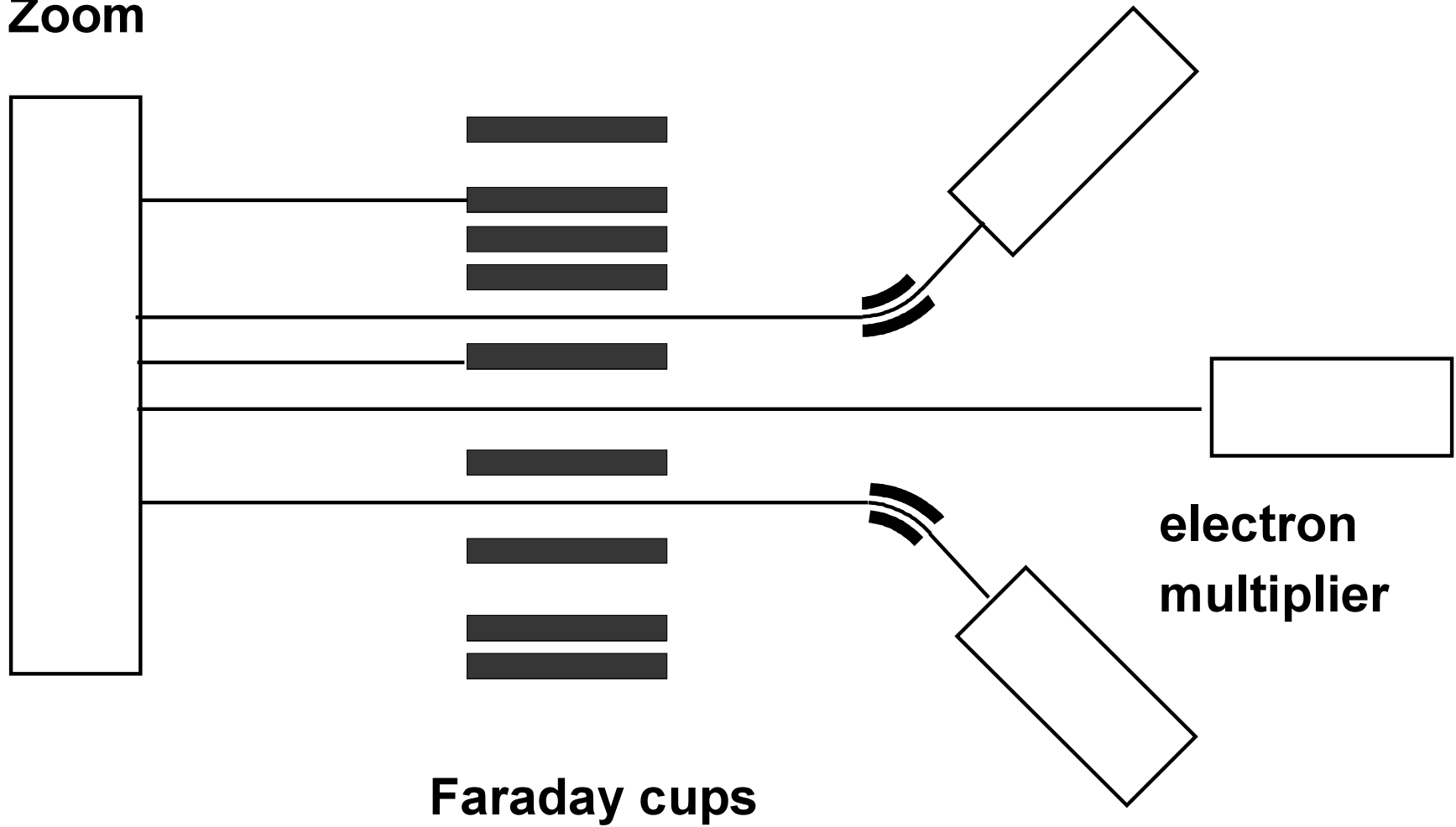


Mattauch-Herzog



Multikolektor

Zoom

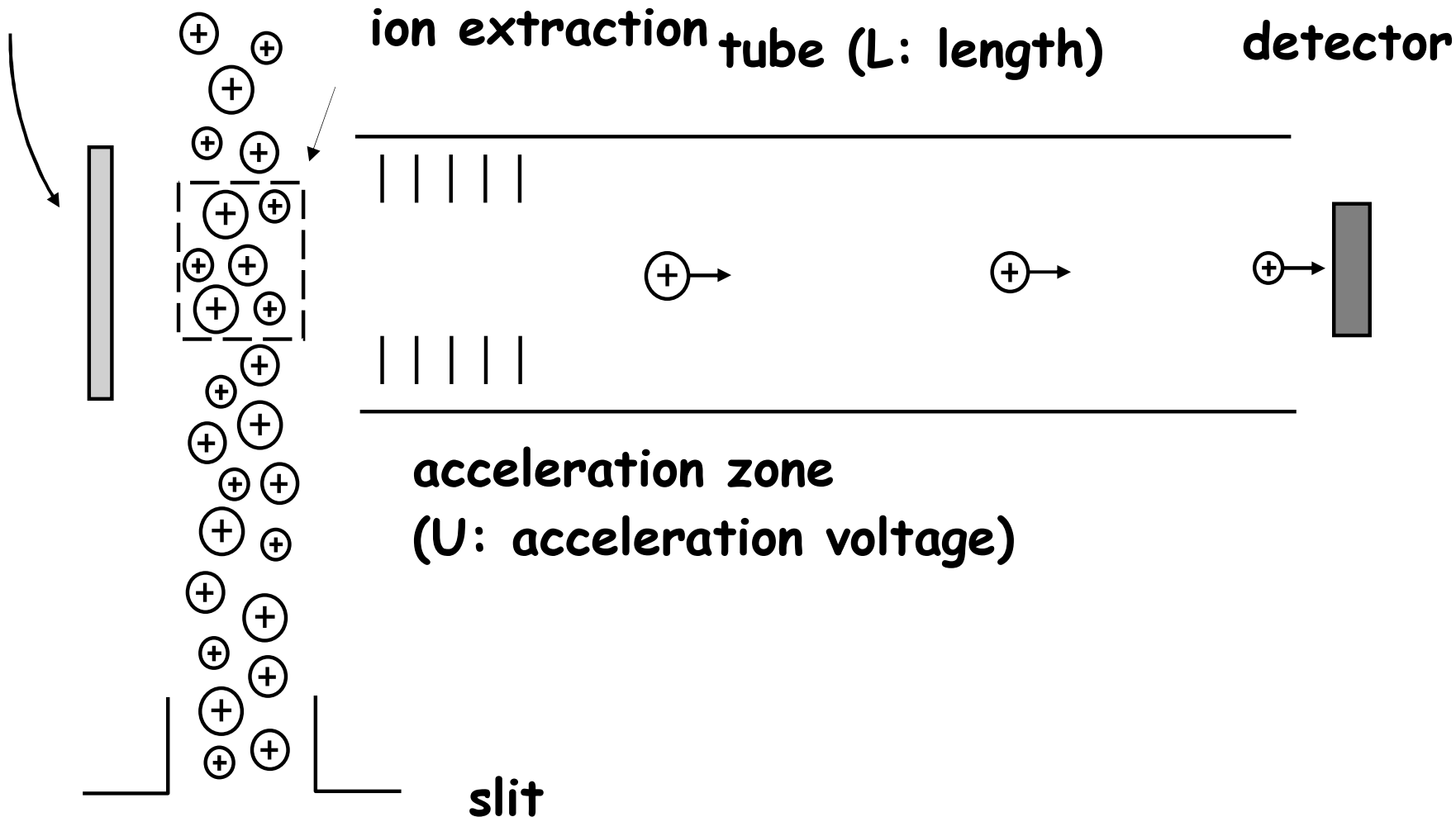


Faraday cups

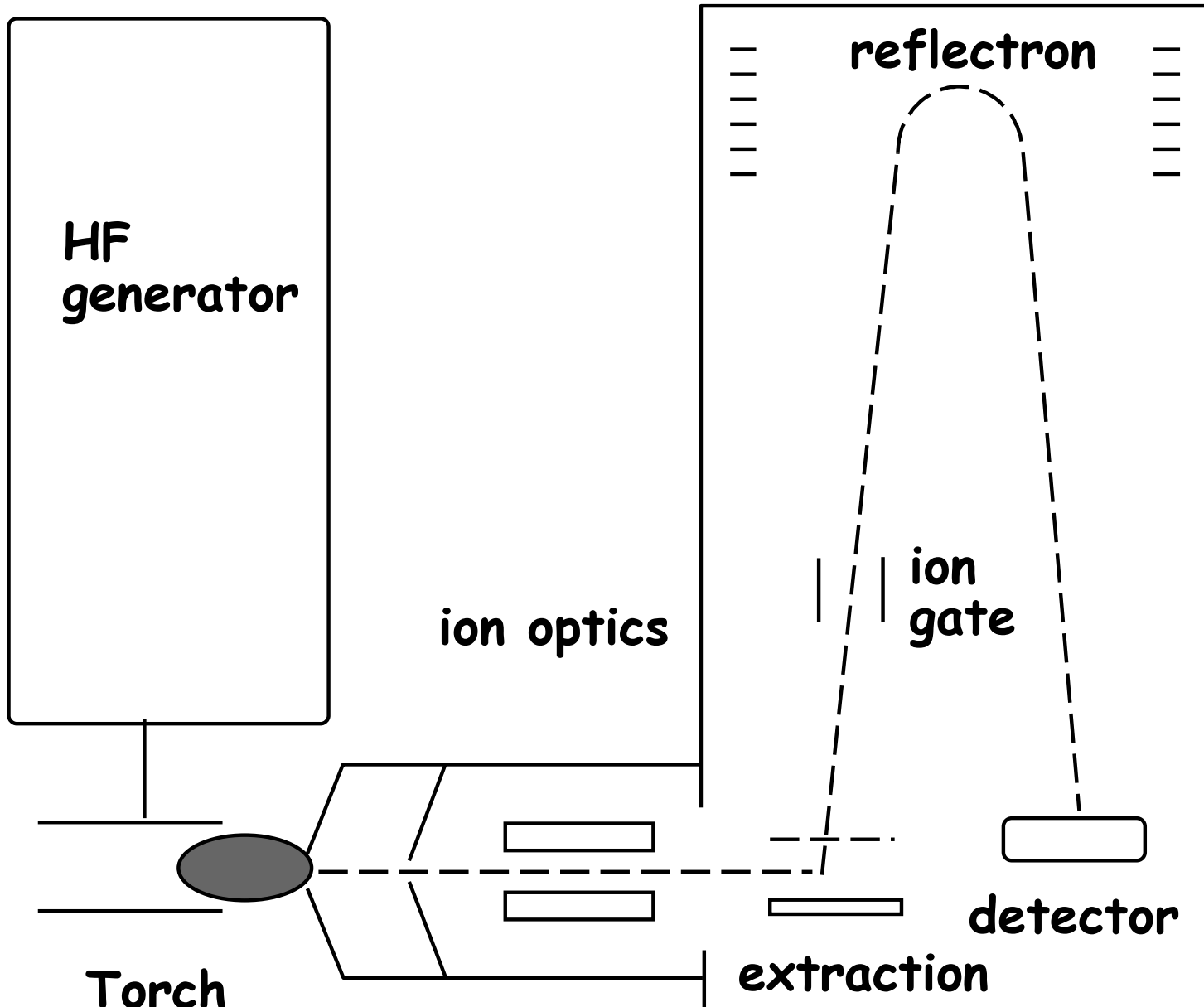
electron multiplier

TOF-MS s ortogonální extrakcí

repelling plate

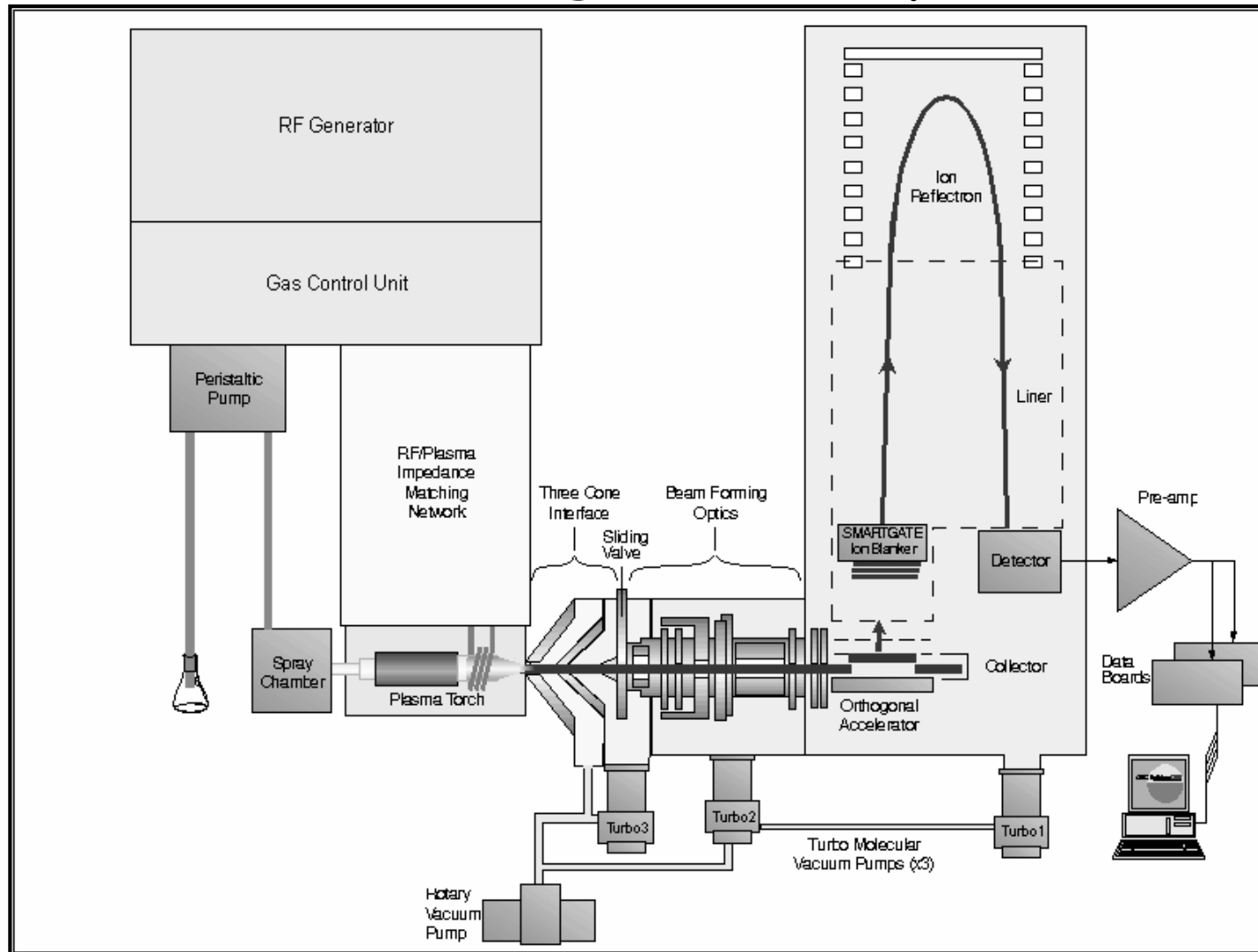


ICP-TOF-MS



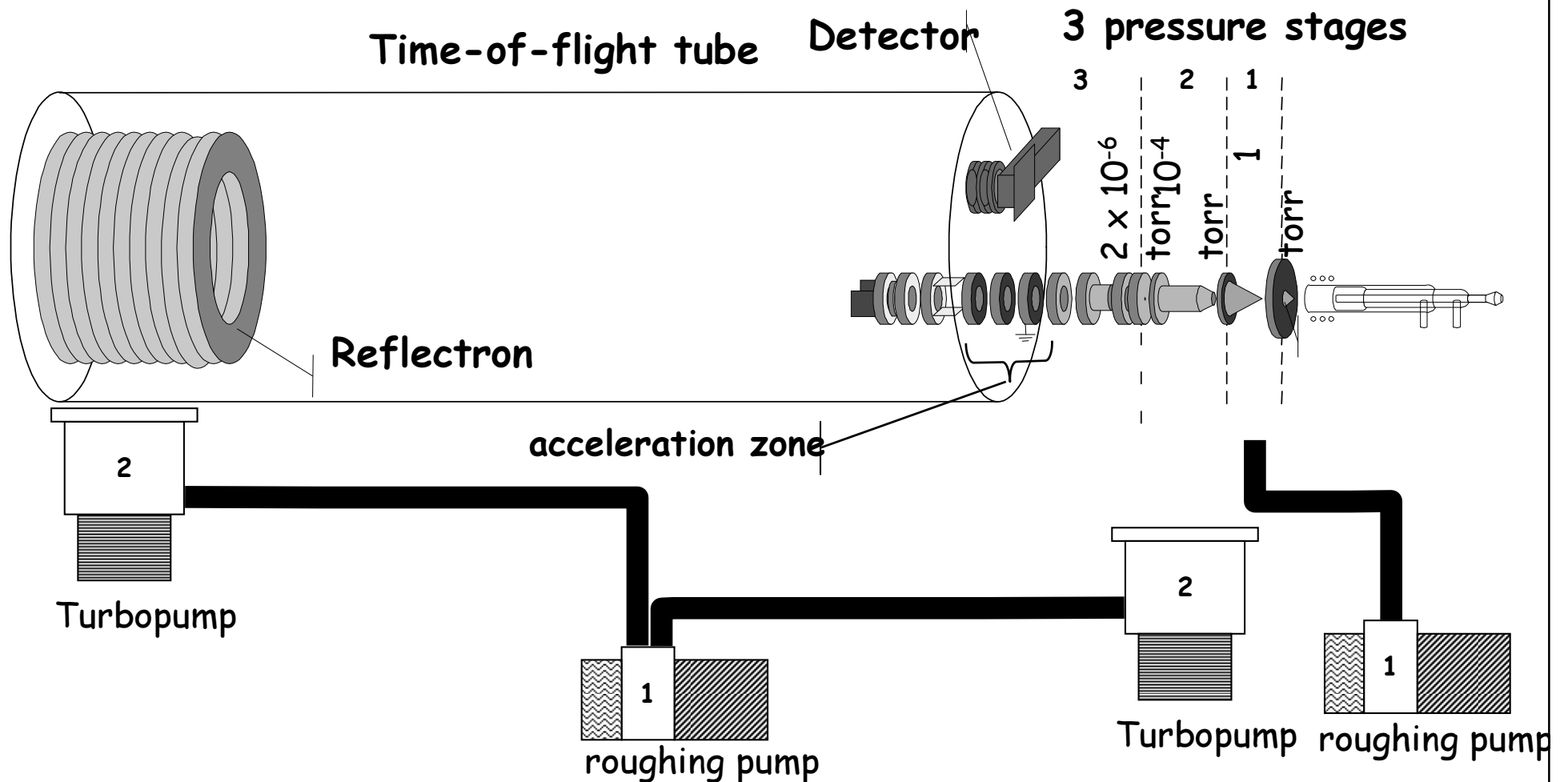
ICP time-of-flight MS (GBC)

Schema orthogonálního uspořádání



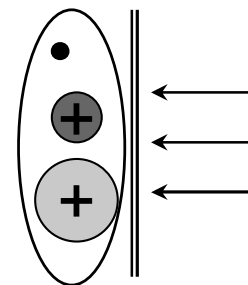
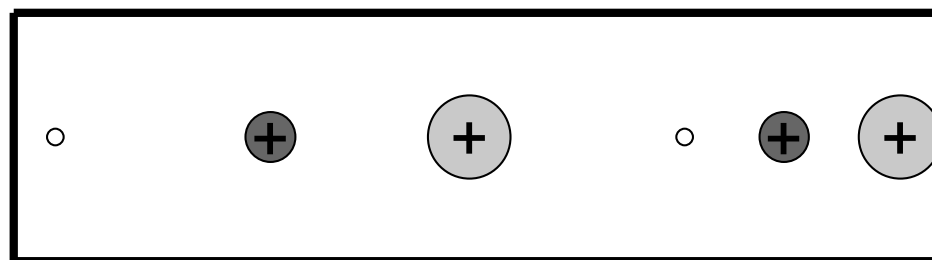
RENAISSANCE ICP-TOF-MS

axial extraction

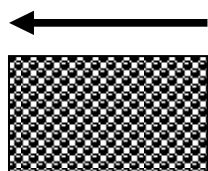


RENAISSANCE ICP-TOF-MS

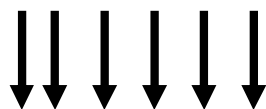
30000 spekter/s => modulace



odběr
12 μ s

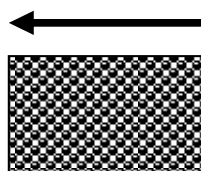


rejection

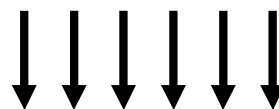


38 μ s

odběr
12 μ s

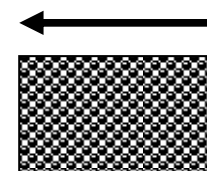


rejection

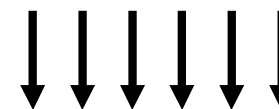


38 μ s

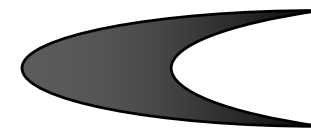
Simultánně vzorkované plazma
Segment 12 μ s urychlený pro
separaci TOF



rejection



38 μ s



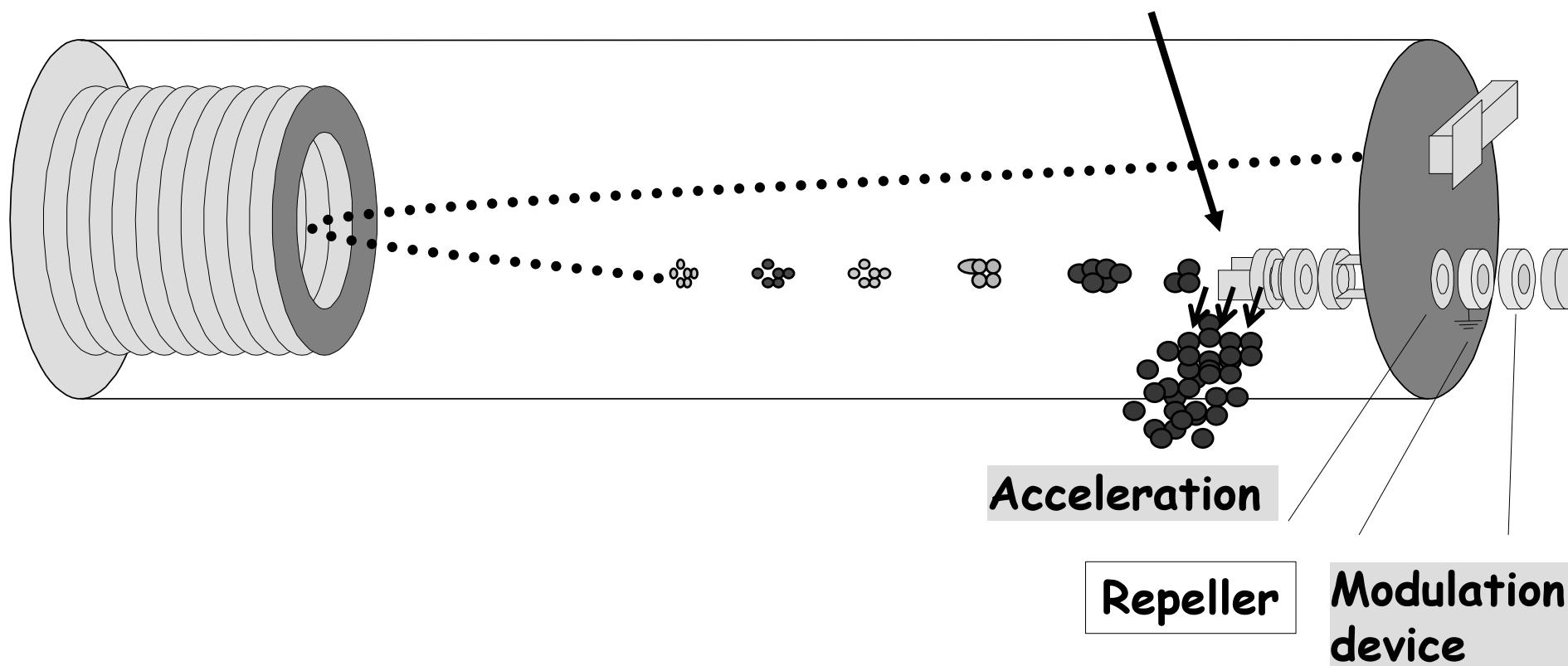
RENAISSANCE TOF ICP-MS



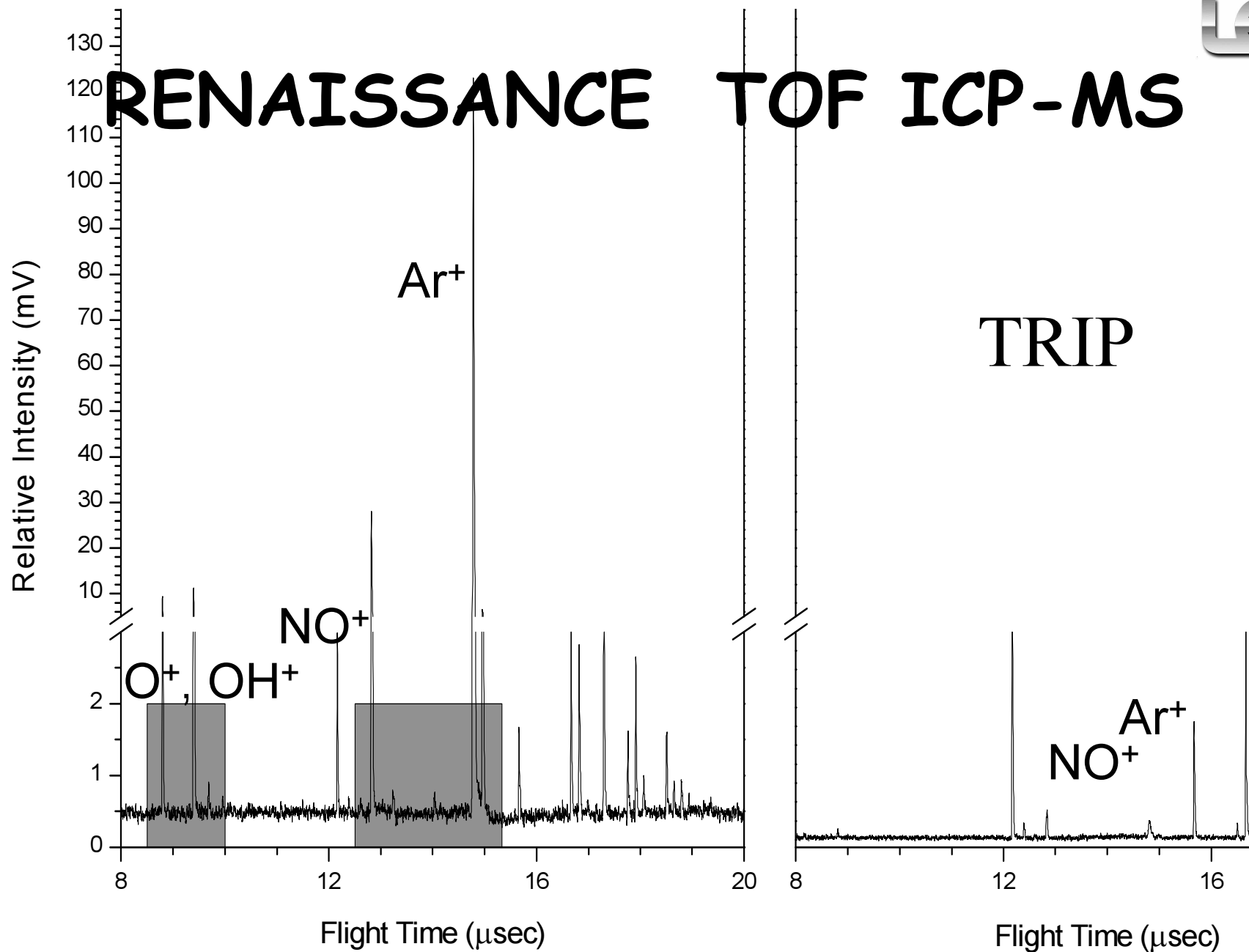
repelling gate for unwanted ions, e.g. Ar-based ions

time-of-flight tube

T.R.I.P. "Transverse Rejected Ion Pulse"



RENAISSANCE TOF ICP-MS

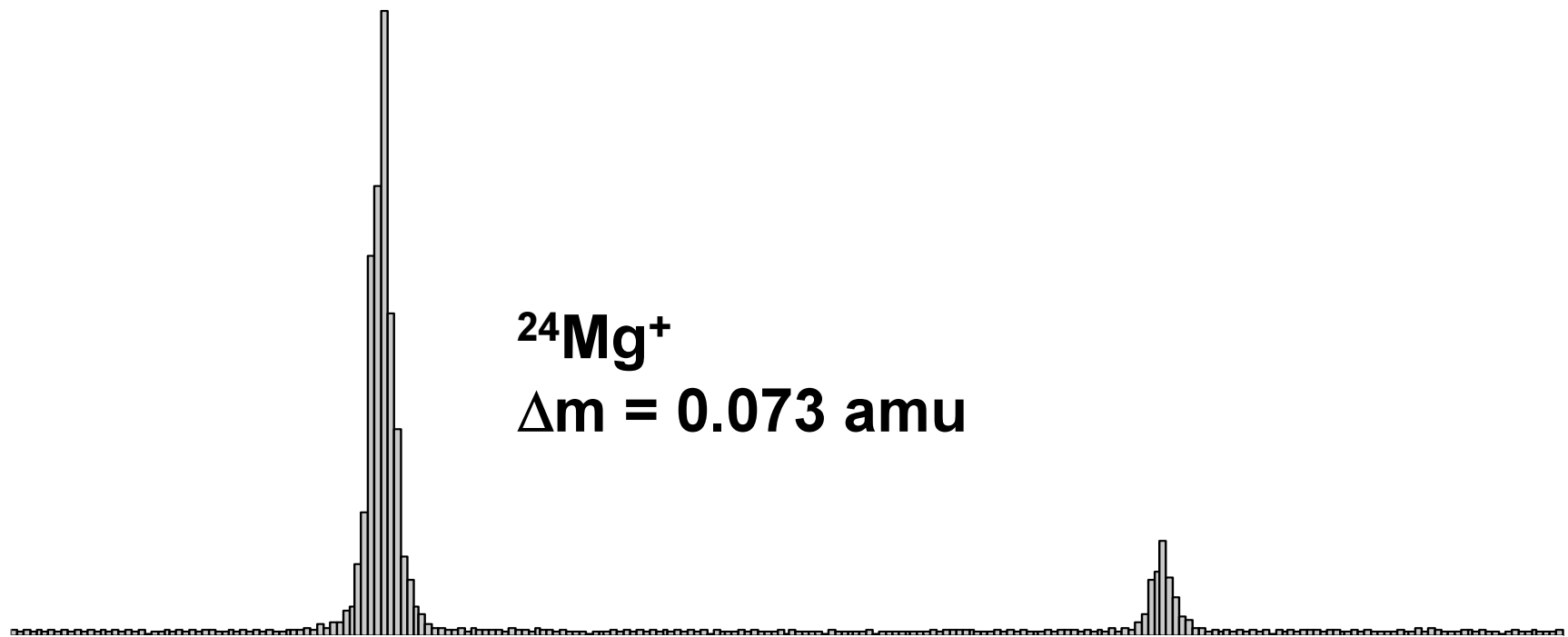


RENAISSANCE ICP-TOF-MS



resolution in the low mass range : $^{24}\text{Mg}^+$ and $^{25}\text{Mg}^+$

cps



$^{24}\text{Mg}^+$

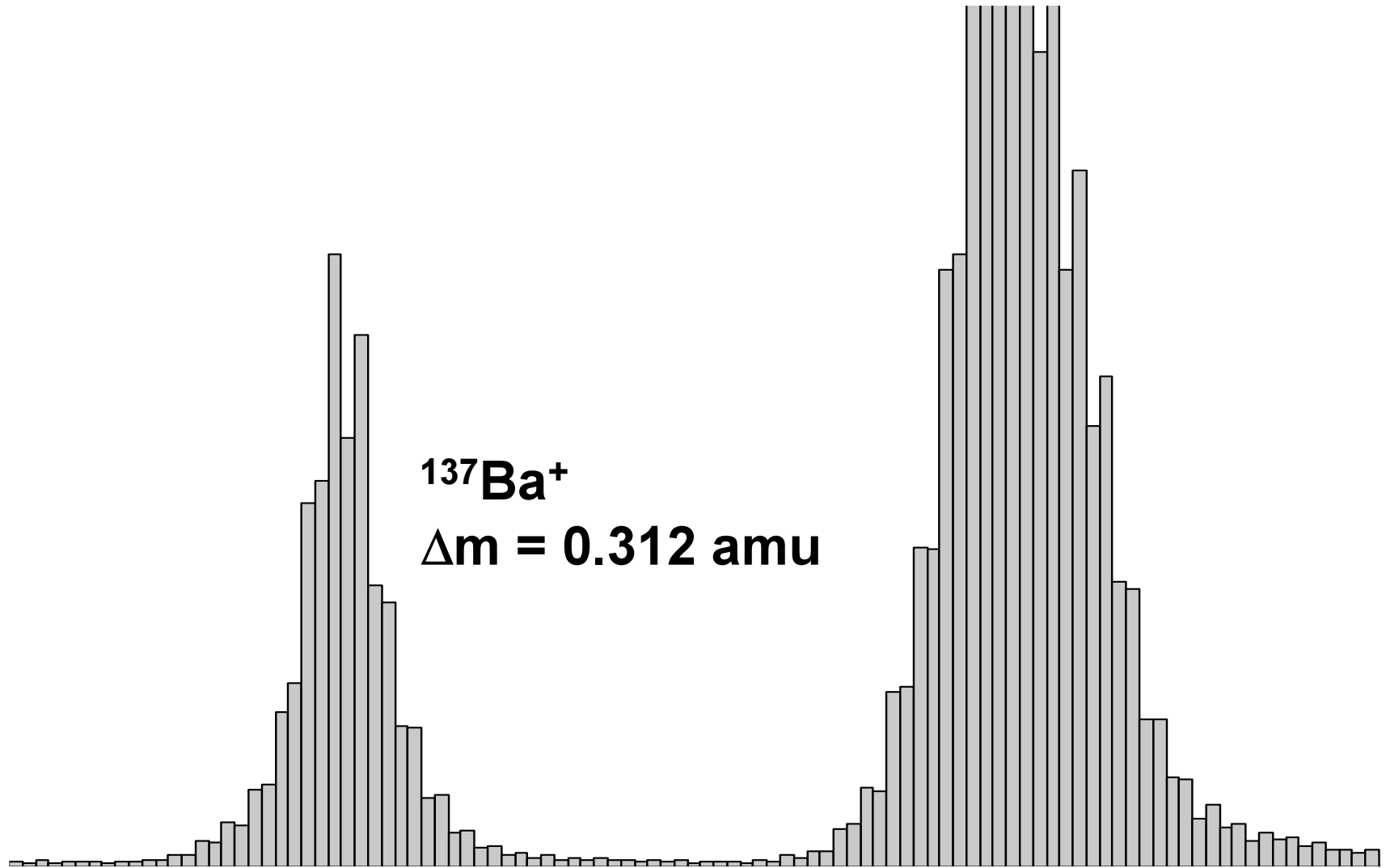
$\Delta m = 0.073$ amu

m/z

RENAISSANCE ICP-TOF-MS

resolution in the mid mass range : $^{137}\text{Ba}^+$ and $^{138}\text{Ba}^+$

cps



$^{137}\text{Ba}^+$

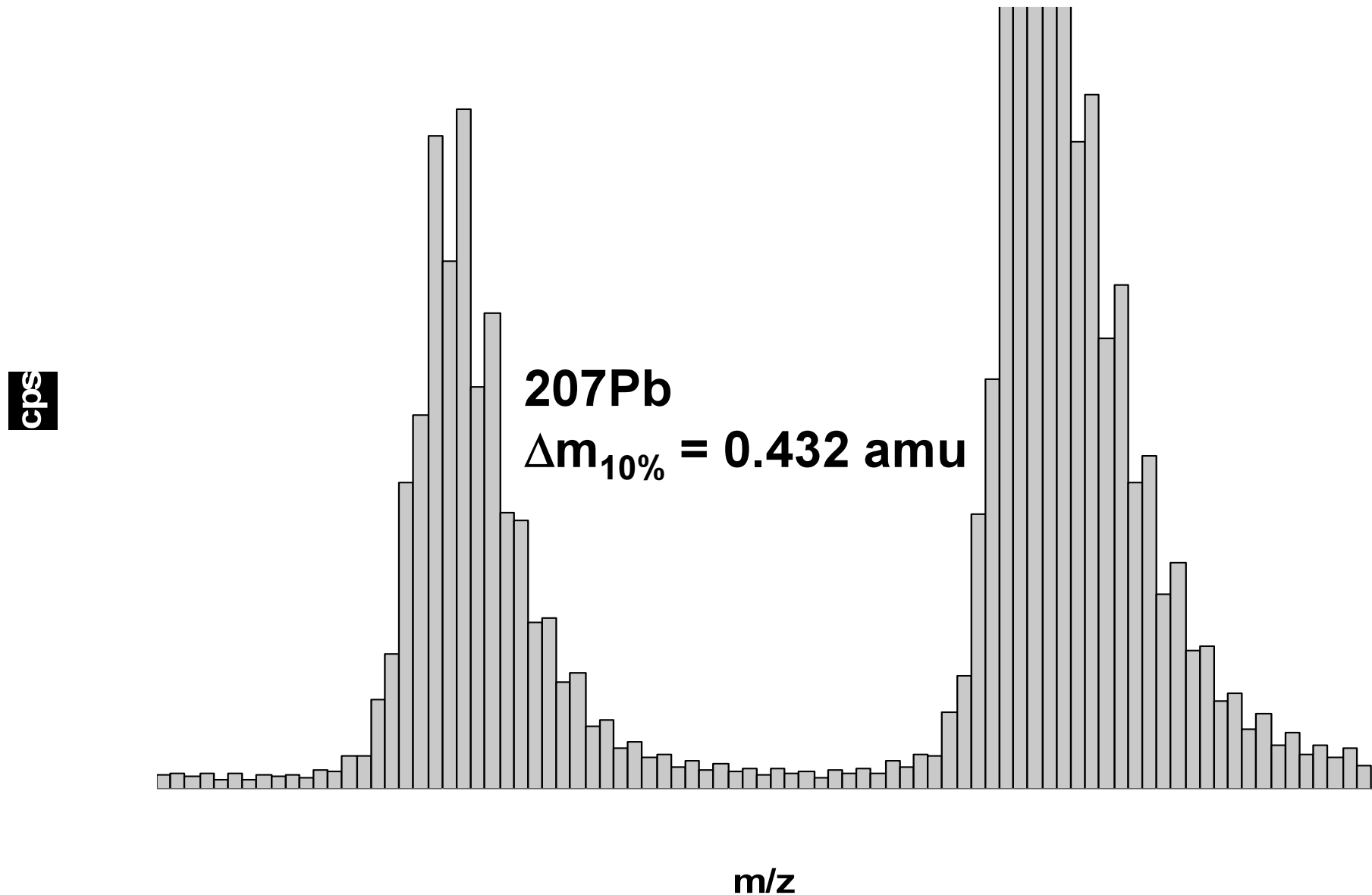
$\Delta m = 0.312 \text{ amu}$

m/z

RENAISSANCE ICP-TOF-MS

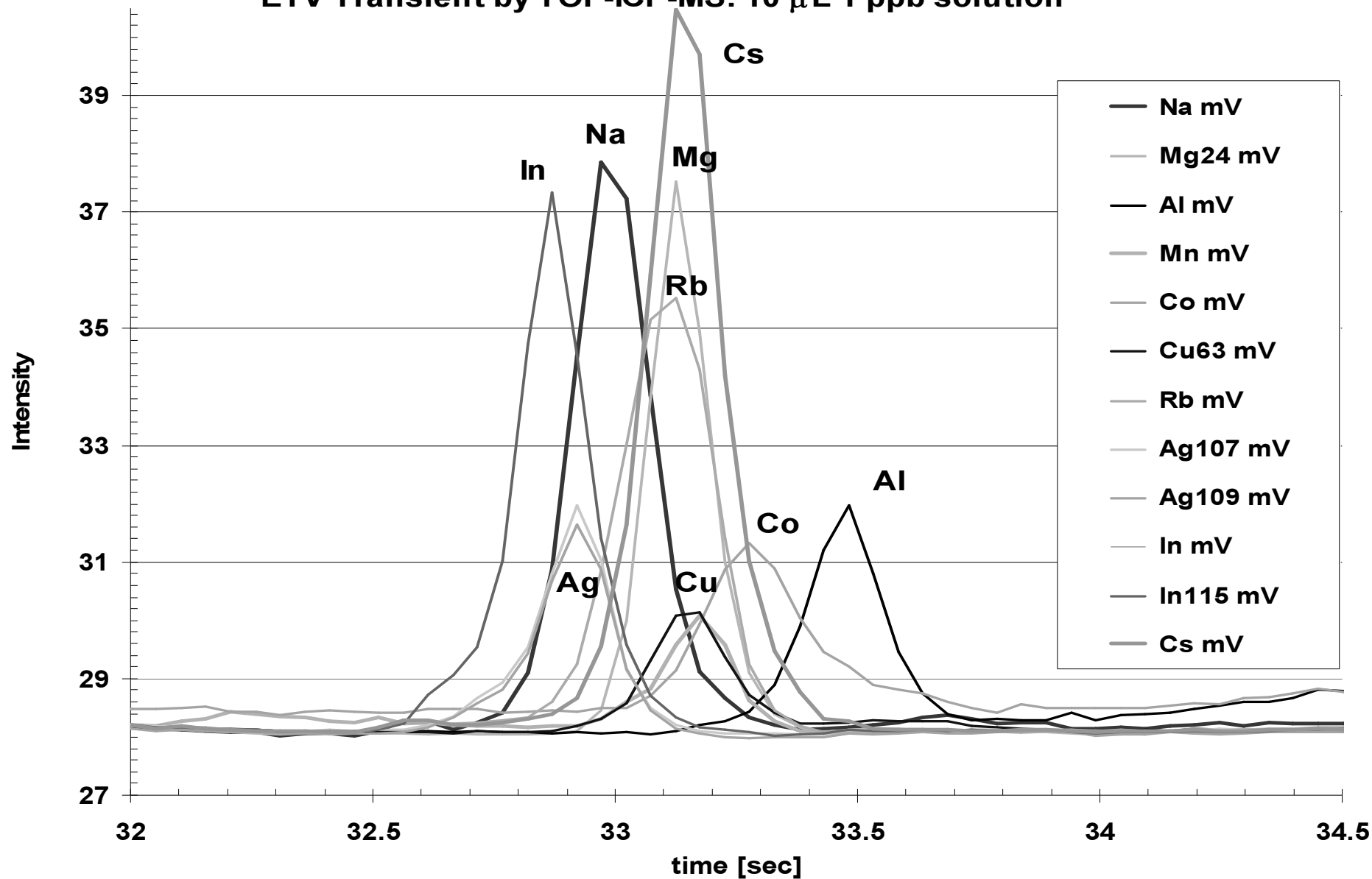


Resolution in the high mass range : $^{207}\text{Pb}^+$ and $^{208}\text{Pb}^+$



RENAISSANCE ICP-TOF-MS

ETV Transient by TOF-ICP-MS: 10 μ L 1 ppb solution



Analytické vlastnosti

- Spektra/molekulární ionty
- Dynamický rozsah
- Tolerování koncentrace solí
- Přesnost určení izotopových poměrů
- Správnost/izotopové ředění
- Meze detekce
- Aplikace

SPEKTRÁLNÍ INTERFERENCE

➤ Izobarické překryvy I

Interferent	analyt	korekce
$^{48}\text{Ca}^+$	$^{48}\text{Ti}^+$	$^{44}\text{Ca}^+$
$^{58}\text{Fe}^+$	$^{58}\text{Ni}^+$	$^{56}\text{Fe}^+$
$^{64}\text{Ni}^+$	$^{64}\text{Zn}^+$	$^{60}\text{Ni}^+$

➤ Isobarické překryvy II

- Prvky tvořící stabilní oxidy : Ca, Ti, Cr, Sr, Zr, Mo, Nb, Ba, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tb, Er, Ho, Yb, Tm, Hf, Lu, Ta, W, Th, U.
- Prvky tvořící 2x nabité ionty : Ca, Sc, Ti, Sr, Y, Zr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U.

➤ Překryvy iontů oxidů

Izotop (%)	Interferent	Analyt
^{46}Ti (7,99)	$^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	$^{62}\text{Ni}^+$
^{47}Ti (7,32)	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	$^{63}\text{Cu}^+$
^{48}Ti (73,98)	$^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	$^{64}\text{Zn}^+$
^{49}Ti (5,46)	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	$^{65}\text{Cu}^+$
^{50}Ti (5,25)	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	$^{66}\text{Zn}^+$

➤ Překryvy iontů oxidů, hydroxidů a iontů X^{2+}

Izotop		Interferent		Rušený izotop
m (Ba)	(%)	Ion	m/z	výskyt (%)
130	0,101	Ba ²⁺	65	Cu ⁺ (30,9)
138	71,66	Ba ²⁺	69	Ga ⁺ (60,2)
136	7,81	Ba ¹⁶ O ⁺	152	Sm ⁺ (26,6)
137	11,32	Ba ¹⁶ O ⁺	153	Eu ⁺ (52,2)
135	6,59	Ba ¹⁶ OH ⁺	152	Sm ⁺ (26,6)
136	7,81	Ba ¹⁶ OH ⁺	153	Eu ⁺ (52,2)

Další polyatomické interference

- Ar: monomer a dimer, kombinace mezi izotopy 36, 38 a 40.
- voda: O, OH, kombinace s Ar
- vzduch: N₂, N₂H, N
- kyseliny, Cl, S, kombinace s Ar, O, H
- Další specie.

➤ Překryvy polyatomických iontů

Interference pozadí: argon, voda, kyseliny

Ion	(%)	H ₂ O/5%HNO ₃	5% H ₂ SO ₄	5% HCl
²⁸ Si ⁺	92,21	¹⁴ N ¹⁴ N, ¹² C ¹⁶ O ⁺		
³¹ P ⁺	<u>100</u>	¹⁴ N ¹⁶ OH ⁺		
³² S ⁺	95,02	¹⁶ O ¹⁶ O ⁺		
³⁵ Cl ⁺	75,77	¹⁶ O ¹⁸ OH ⁺	³⁴ S ^H ⁺	
³⁹ K ⁺	93,08	³⁸ Ar ^H ⁺		
⁴⁰ Ca ⁺	96,97	⁴⁰ Ar ⁺		
⁴⁵ Sc ⁺	<u>100</u>	¹² C ¹⁶ O ¹⁶ OH ⁺		
⁴⁸ Ti ⁺	73,98		³⁴ S ¹⁴ N ⁺	
⁵¹ V ⁺	99,76			³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺
				³⁷ Cl ¹⁴ N ⁺
⁵² Cr ⁺	83,76	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺	³⁶ S ¹⁶ O ⁺	³⁵ Cl ¹⁶ OH ⁺
⁵⁵ Mn ⁺	<u>100</u>	⁴⁰ Ar ¹⁴ NH ⁺		
⁵⁶ Fe ⁺	91,66	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺		
⁶⁴ Zn ⁺	48,89		³² S ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	
⁶⁹ Ga ⁺	60,16			³⁷ Cl ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺
⁷⁵ As ⁺	<u>100</u>			⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺
⁷⁹ Br ⁺	50,54	³⁸ Ar ⁴⁰ Ar ^H ⁺		
⁸⁰ Se ⁺	49,82	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺	³² S ¹⁶ O ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	

Isobarické interference - Ar

m/z	molekulové ionty	analyt
40	Ar	Ca
42	ArH ₂	Ca
52	ArC	Cr
54	ArN	Fe,Cr
55	ArNH	Mn
56	ArO	Fe
57	ArOH	Fe
75	ArCl	As
77	ArCl	Se
80	ArAr	Se
91	ArOCl	Zr
93	ArOCl	Nb

Spektrální překryvy - Se

Potlačení spektrálních interferencí

- Použitím lepšího rozlišení
- Použitím « cold » podmínek v ICP pro snížení tvorby iontů s argonem.
- Použitím reakční/kolizní cely pro disociaci/odstranění rušících iontů

$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ vs $^{56}\text{Fe}^+$

- Cold plasma:
Snížení tvorby Ar^+ a tedy i ArO^+
- High resolution:
Separace píků ArO^+ and Fe^+
- Reakce v plynné fázi/kolize v cele:
 $\text{ArO}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{ArO} + \text{NH}_3^+$

➤ Rozlišení polyatomických interferencí

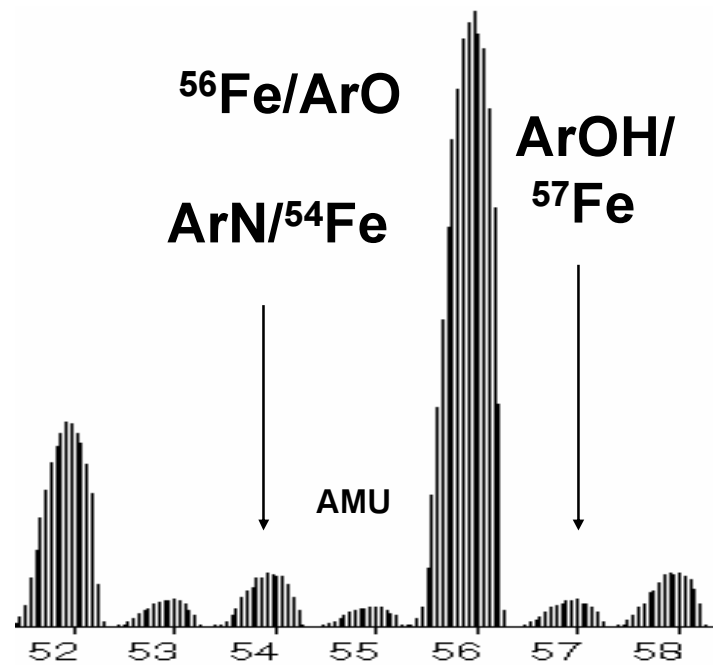
Analyt	Interferent	Požadované rozlišení
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2500
$^{28}\text{Si}^+$	$^{14}\text{N}_2^+$	960
$^{32}\text{S}^+$	$^{16}\text{O}_2^+$	1800
$^{51}\text{V}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	2570
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	2370
$^{80}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}_2^+$	9640
$^{39}\text{K}^+$	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$	5700
$^{40}\text{Ca}^+$	$^{40}\text{Ar}^+$	199000
$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	8000

Podmínky „studeného (cold, cool)“ ICP

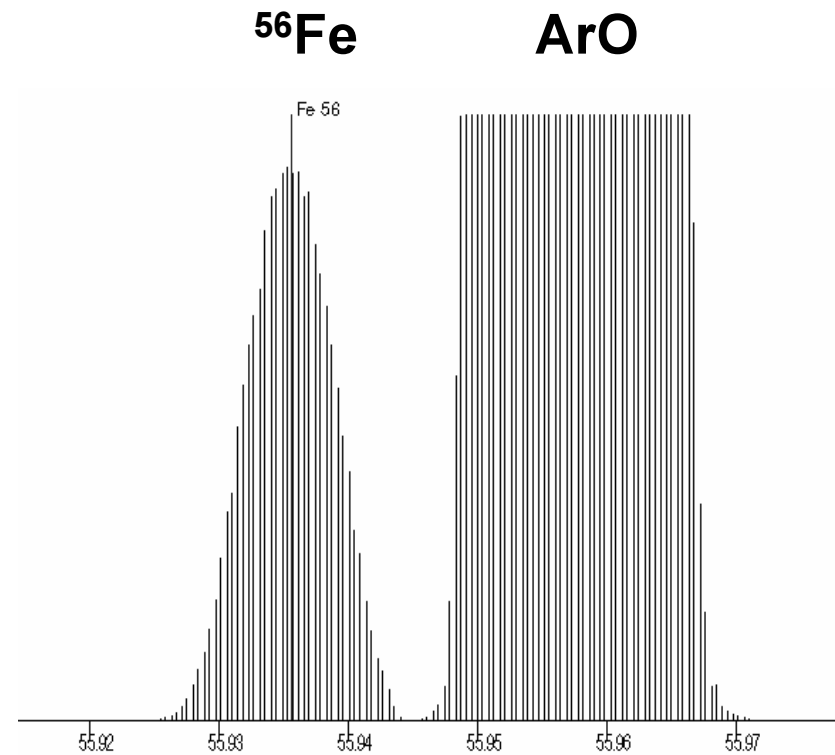
- Nízký příkon, vysoký průtok nosného plynu.
- Vhodné pro roztoky s malým obsahem rozpuštěných látek.
- Eliminuje interference Ar^+ , ArO^+ , ArH^+ , ArCl^+ , ArC^+ , C_2^+ .
- Zvyšuje úroveň MO^+ z <1% až na >20%.
- Významné matrix efekty (nerobustní podmínky v ICP).

Separace signálů analytu a interferentu

Quadrupole ICP-MS



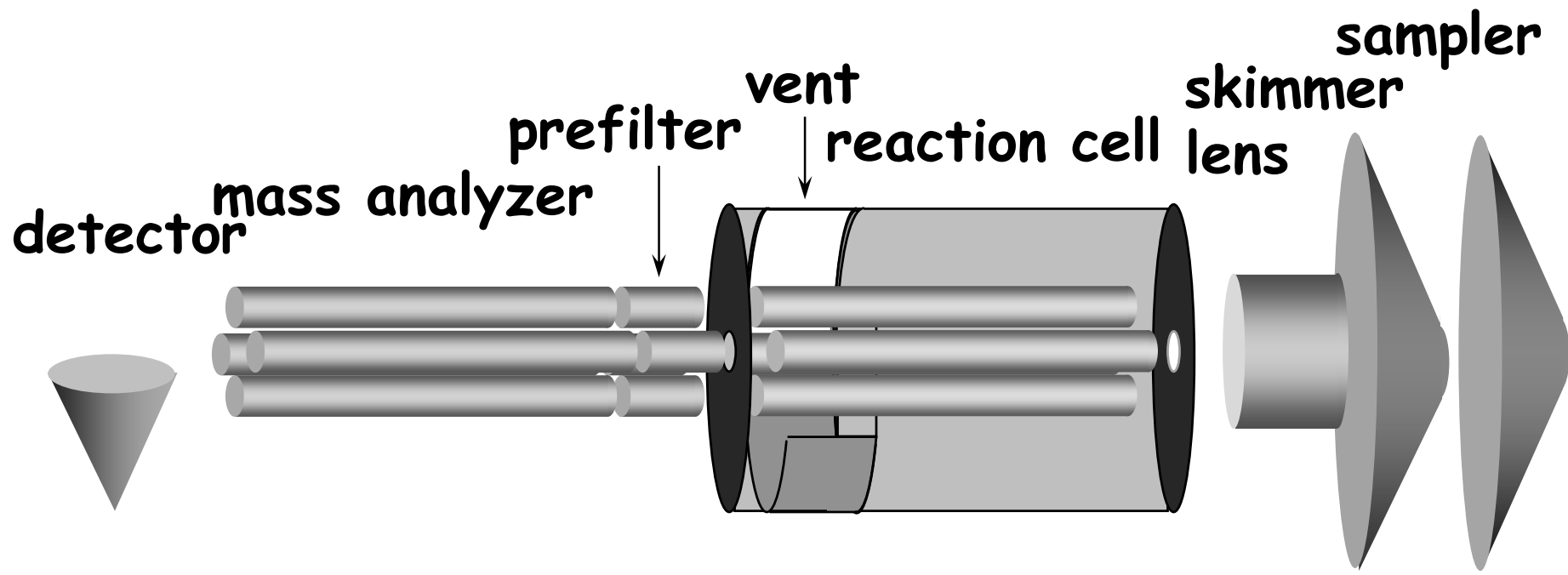
High Resolution ICP-MS



Reakční/kolizní cely

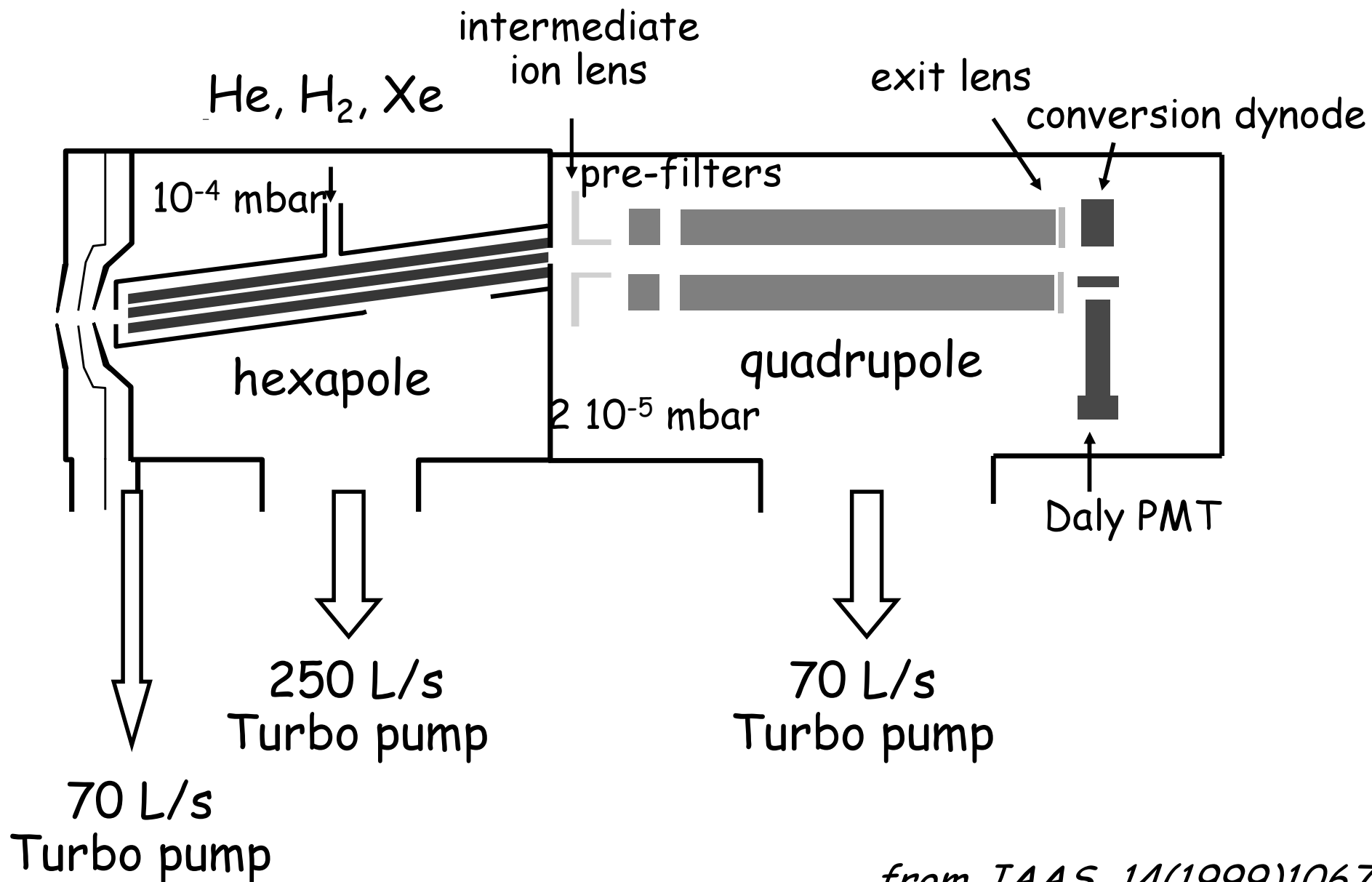
- Reakce v rf-kvadrupólové cele (DRC, dynamic reaction cell, PE 6100),
- Kolize v rf- rf-hexapólové cele (Micromass Platform, TJA ExCell).

ELAN 6100DRC



Courtesy of S. Tanner

Kolizní cela, Micromass Platform

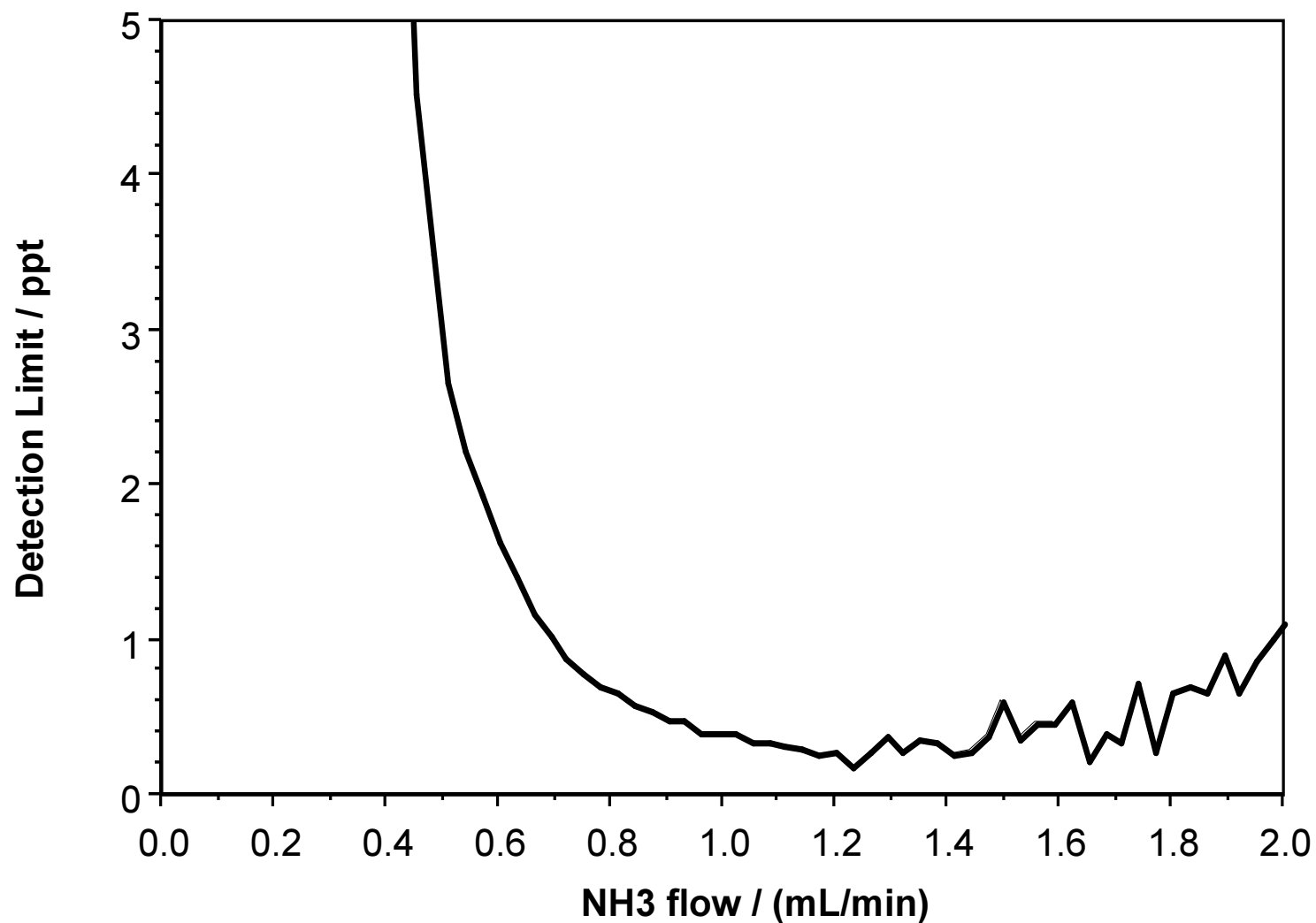


from JAAS, 14(1999)1067

Selektivita reakce: $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ and $^{56}\text{Fe}^+$

- $\text{ArO}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{ArO} + \text{NH}_3^+$
s rychlostní konstantou $1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- $\text{Fe}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Fe} + \text{NH}_3^+$
s rychlostní konstantou $0.91 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- Reakce je tedy selektivní.

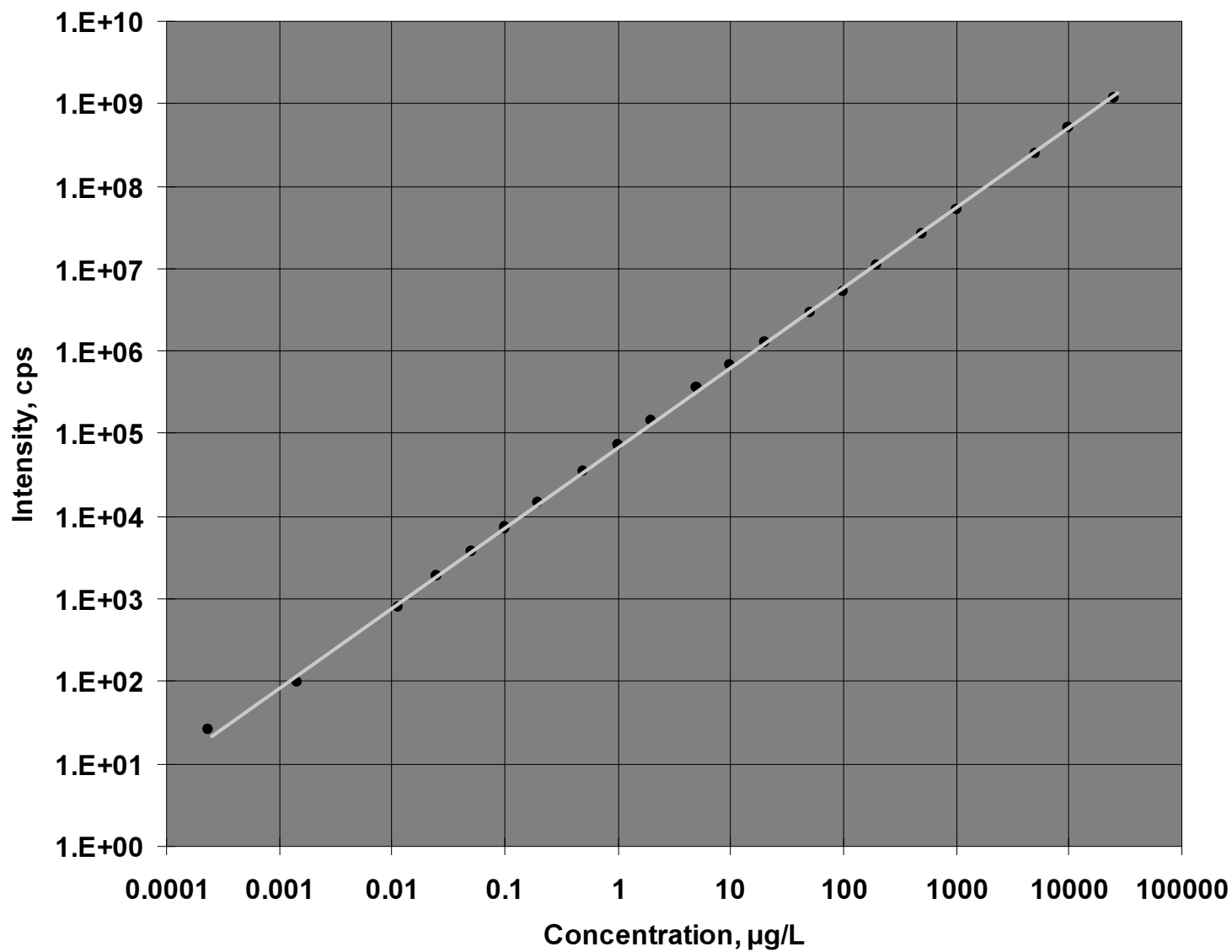
Meze detekce pro $^{56}\text{Fe}^+$ jako funkce průtoku NH_3 v reakční cele (S. Tanner)



Dynamický rozsah

- Zvýšení dynamického rozsahu kombinací čítání pulsů a analogového měření.
- Použití dvoustupňového elektronového násobiče.

Příklad dynamického rozsahu (Elan 6100)



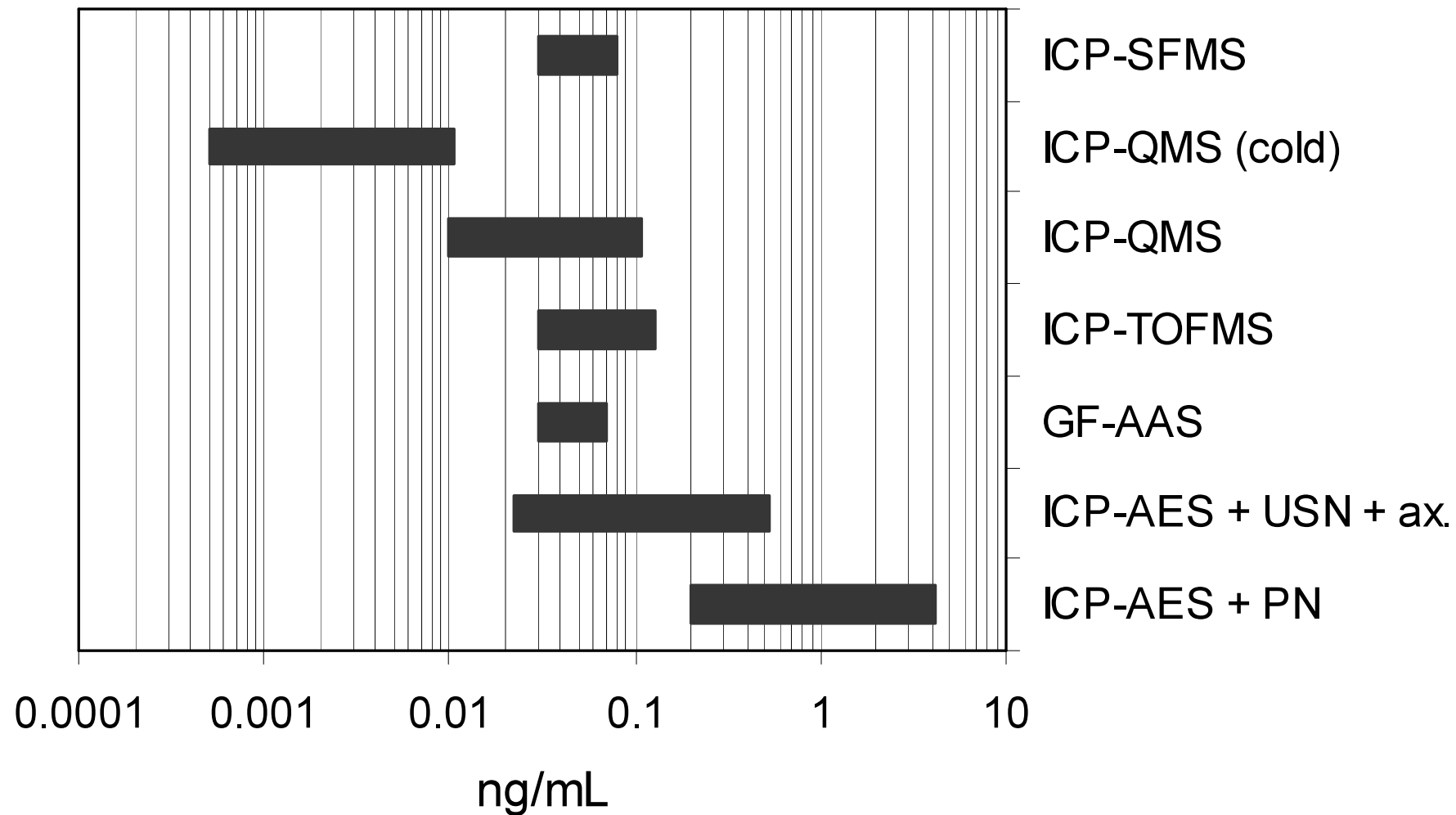
Použitelné koncentrace rozpuštěného vzorku

- Prakticky použitelné limitní koncentrace
 - ▣ 0.1% AlCl_3
 - ▣ 0.3% NaCl
 - ▣ 20% ve vodě rozpustné organiky
- Postupné blokování konusů způsobuje drift; lze jej ovlivnit:
 - ▣ Minimalizovat vhodnou délkou proplachu zmlžovače
 - ▣ Kompenzovat porovnávacím prvkem
 - ▣ Eliminovat použitím Flow injection

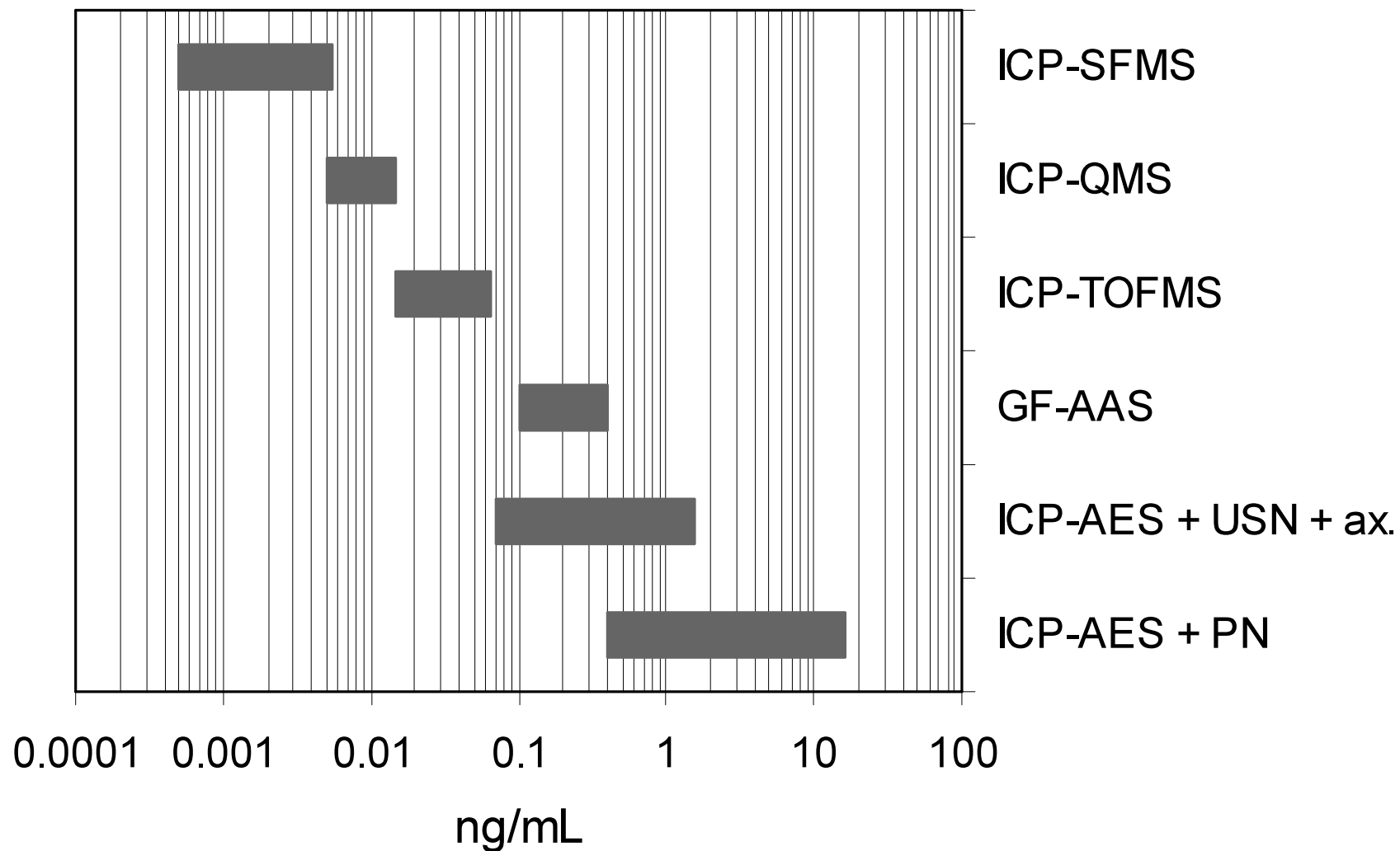
Isotopové poměry

- QMS je sekvenční, kdežto TOF-MS a multikolektor SFMS jsou simultánní.
- Nejlepší %RSD:
 - ▣ ICP-QMS: < 0.1%
 - ▣ ICP-TOFMS: < 0.1%
 - ▣ ICP-MC-SFMS: < 0.01%

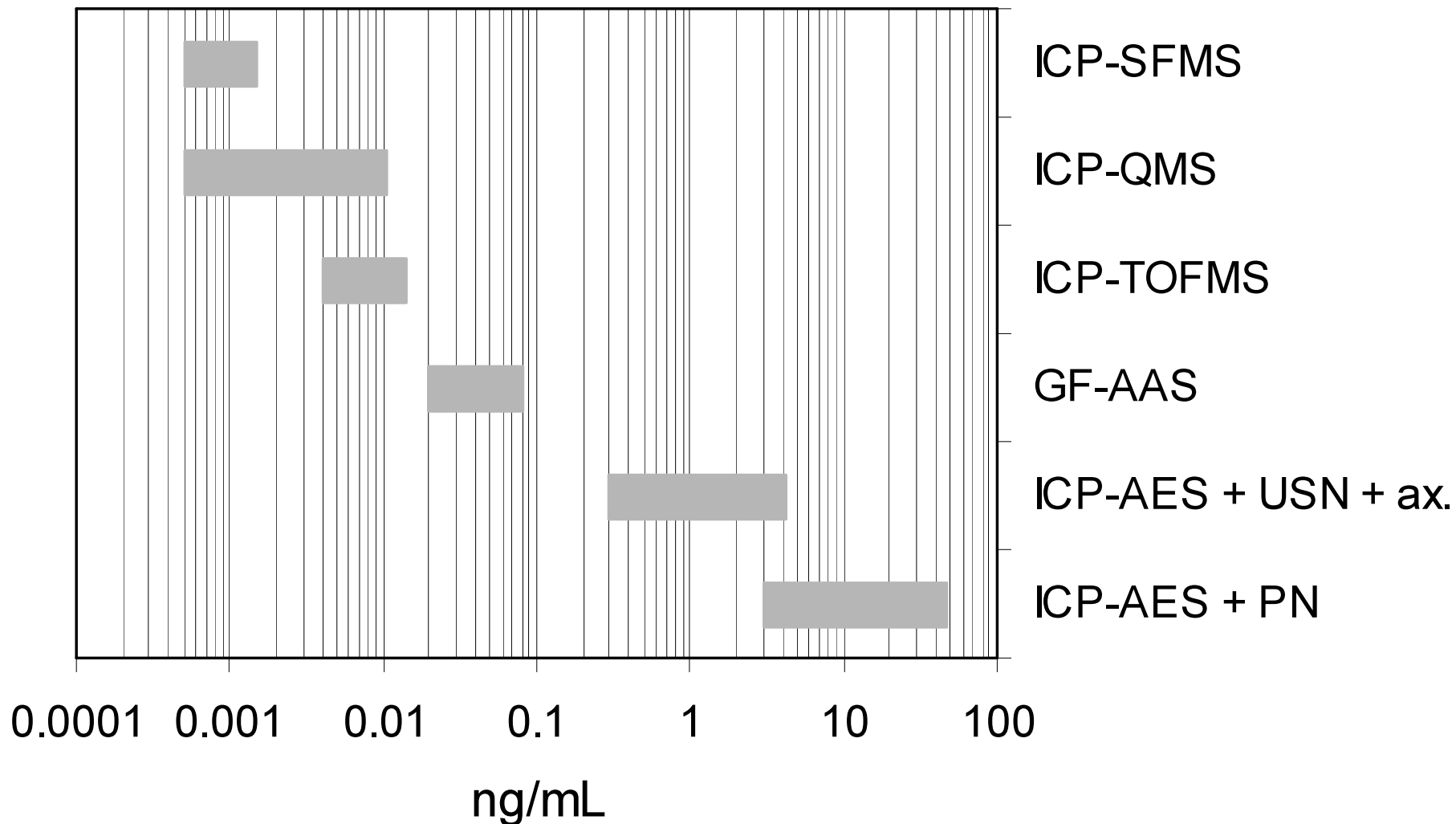
Meze detekce ($\mu\text{g/L}$) pro Fe



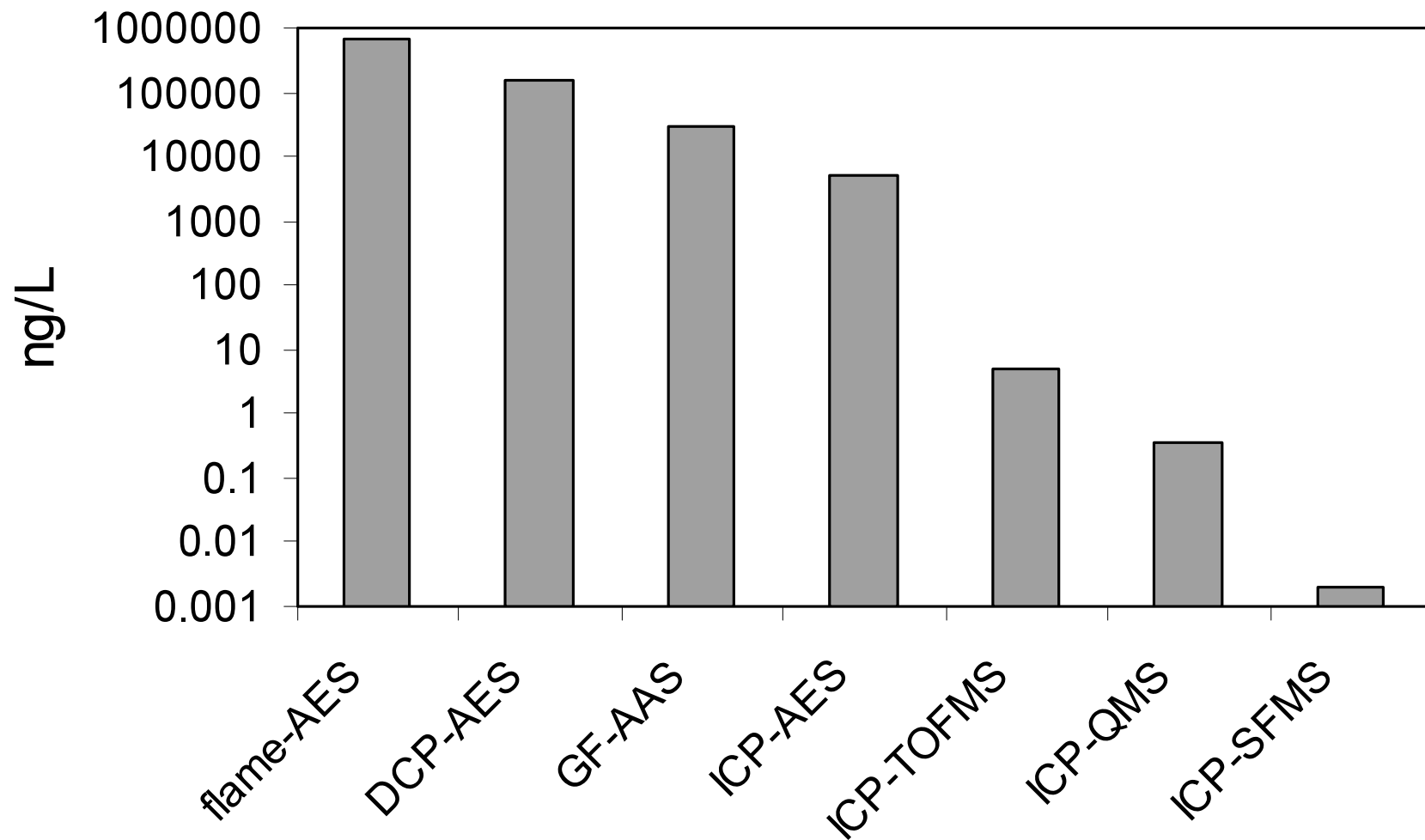
Meze detekce ($\mu\text{g/L}$) pro Ni



Meze detekce ($\mu\text{g/L}$) pro Pb



Trend meze detekce U (ng/L) s vývojem nových technik



Snižování mezí detekce v ICP -MS

Ztráty analytu v ICP - MS (účinnosti jednotlivých částí):

* zmlžování 10^{-2} * skimmer 10^{-2} * ion. opt.+quad. 10^{-4} \Rightarrow

faktor ztráty atomů analytu 10^7 až 10^8 , m.d. = 10^7 - 10^8 atomů

□ Zvýšení účinnosti využití vzorku:

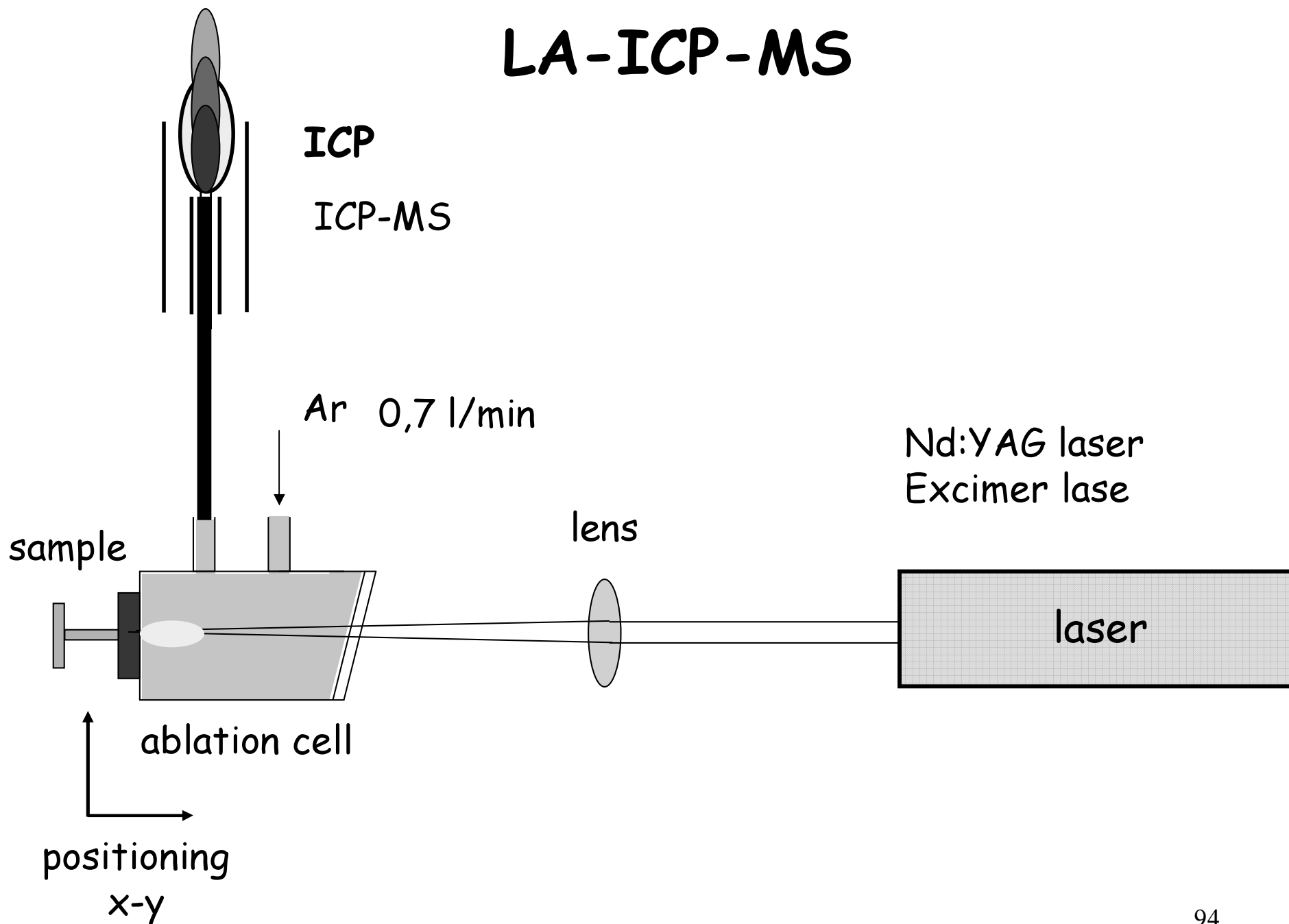
- ✓ laserová ablace *in situ*, $10^3\times$ zvýšení signálu, [3]
- ✓ elektrotermická vaporizace
- ✓ ultrazvukový zmlžovač
- ✓ pneumat. zmlžovač, průtoky $\mu\text{l min}^{-1}$ („starvation“)
- ✓ izolované kapky [4], suchý monodispersní aerosol [5]

[3] Liu, X. R., Horlick, G., *Spectrochim. Acta, Part B*, 1995, **50**, 537.

[4] Bastiaans, G. J., Hieftje, G. M., *Anal. Chem.*, 1994, **45**, 1973.

[5] Olesik, J. W., Hobbs, S. E., *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 3371.

LA-ICP-MS



Zhodnocení instrumentace

- ICP-QMS je „workhorse“: spolehlivý, relativně levný, víceúčelový, cold plasma, kolizní / reakční cela.
- ICP-SFMS:
 - ▣ Při nízkém RP: bezkonkurenční LOD
 - ▣ Při vysokém RP: řešení polyatomických interferencí
 - ▣ multikolektor: nejpřesnější izotopové poměry.
- ICP-TOFMS: ideální pro transienční signály.

ICP-MS: prvkově selektivní detektor

□ Ideální analyzátor: maximum informací o vzorku - speciace:

- ✓ oxidační číslo
- ✓ stupeň komplexace
- ✓ počet a typ asociovaných atomů
- ✓ typ chemické vazby
- ✓ prostorové rozložení atomů
- ✓ izotopové složení

nanotechnologie - charakterizace
individuálních atomů

- Hieftje, G. M., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 613
- Hieftje, G. M., Plenární přednáška, *1996 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Fort Lauderdale, FL, USA, 8.1.- 13.1., 1996.

Speciace prvků pomocí ICP-MS

Aplikace ICP-MS v analýze vzorků
životního prostředí a v biologických
materiálech

Prvková analýza

- Prvková analýza znamená
 - ↗ ověření přítomnosti prvku (analýza kvalitativní)
 - ↗ stanovení obsahu prvku (analýza kvantitativní)
 - ↗ identifikaci struktury (analýza strukturní)
 - ↗ identifikaci sloučeniny, v níž je prvek obsažen (speciace)
- tzv. „WHOWHO analysis“
 - ↗ what (qualitative)
 - ↗ how much (quantitative)
 - ↗ where (structure)
 - ↗ how bound (speciation)
- Cílem je nalezení vztahu mezi složením a vlastnostmi látek

Speciace prvků

- Stanovení celkového obsahu kovů (fg) - standardní možnosti anorganické prvkové analýzy:
 - ↗ úroveň pozadí Pt v krvi
 - ↗ Au v mořské vodě
 - ↗ Pb z doby před 2000 lety v arktickém ledu a sněhu
- Realita - nikoli volné ionty, ale součást specií, které vystupují v biochemických a geochemických procesech

- Celkové obsahy kovů - spektroskopické metody - specie způsobují nekvantitativní výsledky některých metod:
 - Roztokové metody - chování volných iontů jiné než vázaných
 - Elektrotermická atomizace pro AAS - nejednotné vypaření v atomizátoru
 - Excitace/ionizace v plameni závisí na specii
- Specie je nositelem informace o biodostupnosti \Rightarrow toxicita a esencialita (chemie ŽP, pracovní lékařství, eko- a klinická toxikologie, potraviny, farmacie, energetika)

- **Speciační analýza kovů a metaloidů - předřazení separace vlastní detekci (AS nebo MS). On-line spojení separační techniky s vysokým rozlišením s prvkově specifickou detekcí**

- ↗ Chromatografie

- ↗ Elektroforéza

- ↗ Frakcionace

- ↗ Atomová absorpční spektrometrie

- ↗ Atomová emisní spektrometrie

- ↗ Plazmová hmotnostní spektrometrie

● Kořeny speciální analýzy

- Biochemie-účinky esenciálních prvků (kovů) ve spojení s určitými ligandy
- Ekologické katastrofy:
 - ✓ Biomethylace rtuti: otrava rybami, 50 mrtvých, Japonsko, Minamata
 - ✓ Butylcín z nátěrů lodních trupů: vyhynutí ústřic, pobřeží jižní Francie
 - ✓ Tetraalkylolovo ve Středozemním moři: havárie M/S Cavtat
- Vývoj instrumentace: GC s prvkově selektivní detekcí v 60. letech: MIP-OES pro stanovení organicky vázané síry a halogenů

- ↗ Termín „speciace“ zavedli spektroskopisté: hledání „nových“ analytů jako východisko z neuspokojivě malého počtu prvků periodického systému ☺

Speciace prvků

↗ Proč?

↗ Co?

↗ Kde?

↗ Jak?

Proč speciace?

- ✓ Hodnocení rizik v životním prostředí
- ✓ Ekotoxikologie
- ✓ Potravinářský průmysl
- ✓ Hygiena a zdraví v pracovním prostředí
- ✓ Klinická chemie a medicína
- ✓ Průmyslová analýza

1. Hodnocení rizik v životním prostředí

- Monitorování složek životního prostředí (vzduch, voda, půdy, sedimenty, biota) z hlediska antropogenního znečištění toxickými speciemi:
 - ✓ Organolovem z dříve používaného benzínu
 - ✓ Organocínem z nátěrů lodních trupů
 - ✓ Toxickými redoxními stavy některých iontů: Cr(VI), Sb(III)
 - ✓ produkty biometylace kovů (Hg, As, Se)
- Studium biogeochemických procesů, mechanismů transportu a interakcí org. látek s ionty kovů pro účely řízení skládek odpadů a remediace půd

2. Ekotoxikologie

- ↗ Sledování esenciálních (Zn, Cu) a toxických (Cd, Hg, As) prvků a jejich specií, zejména metalothioneinů
- ↗ Metylace rtuti
- ↗ Tvorba arsenobetainu a arsenocukrů v mořské fauně

3. Potravinářský průmysl

➤ Kontaminace potravin Hg, Sn, Pb:

✓ Ústřice a škeble organicky vázaným cínem

✓ Ryby organicky vázanou rtutí

✓ Vína alkylolovem z provozu motorových vozidel

Legislativní opatření na základě speciace:
ryby, měkkýši a víno jsou významné komodity.

➤ Arsen - v potravinách obsažen převážně ve formě netoxického arsenobetainu

➤ Arsen v aditivech v krmivech pro zvířata

➤ Organicky vázaný cín se uvolňuje z obalového materiálu PVC

➤ Biologická dostupnost Cu, Fe, Se z výživových zdrojů závisí na jejich speciaci

4. Hygiena a zdraví v pracovním prostředí

- ↗ Toxicita prvku závisí na jeho chemické formě
- ↗ Identifikace těkavých forem a vdechnutelných částic
- ↗ Příklad sledovaného parametru v průmyslové hygieně: Cr(VI) v prachových částicích při svařování oceli
- ↗ Studium kinetiky vylučování stopových prvků

5. Klinická chemie a medicína

- Nejslibnější obor pro speciální analýzu
- Metaloproteiny (regulace, ukládání, katalýza, transport):
 - ✓ Ferritin (Fe, Cu, Zn), β -amyláza (Cu), anhydráza kys. uhličitě (Cu, Zn), alkoholdehydrogenáza (Cd, Zn)
 - ✓ Oxidační stavy těchto prvků
- Esenciální prvky v mateřském mléce a v syntetické výživě
- Terapeutické preparáty:
 - ✓ Tc-merkaptocetyl glycin pro zobrazování (ledviny, srdce, mozek, rakovina)
 - ✓ Cytostatika: na bázi Pt, Au: cis-platina, auranofin
 - ✓ Antiarthritika: Au: aurithiomalat, aurothioglukóza
- Doplnky stravy: kontrola Co, Cr, Fe, Se, Zn
- Dialýza: Al, Cr nečistoty, vázané na malé molekuly

6. Průmyslová analýza

➤ Prvořadý zájem o

✓ geometaloporfyriny obsahující Fe, V, Co a Ni, jejichž chování je při destilaci a rafinaci ropy podstatně odlišné od chování jednoduchých anorganických iontů těchto prvků, což zvyšuje riziko otravy katalyzátorů

➤ Analytická kontrola uvolňování organických sloučenin cínu, které se používají jako:

- ✓ katalyzátory při výrobě farmak
- ✓ stabilizátory při výrobě polymerů.

- Definice cílových specií je problematická, např. rtuť v biologických materiálech: Hg^{2+} a CH_3Hg^+ jsou různé kationty, ale oba se mohou vázat v kovalentních sloučeninách a tvořit koordinační sloučeniny s aminokyselinami prostřednictvím -SH skupin, vázat se na cystein v metalothioneinech
- Termodynamická stabilita
- Kinetika
- Výpočty s využitím rovnovážných konstant

Speciace - jak?

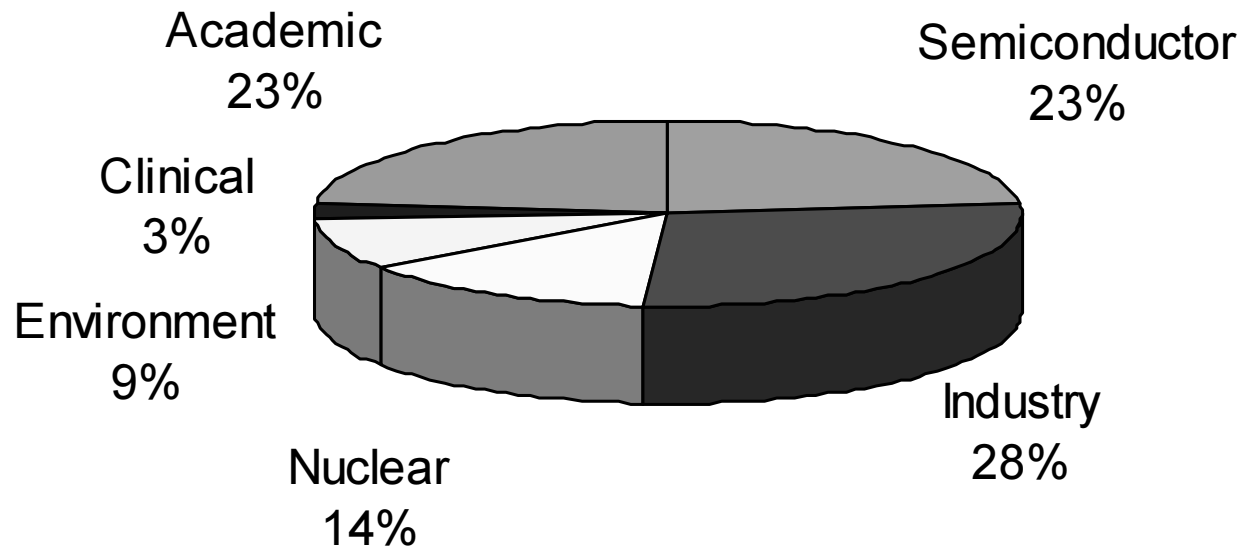
- ↗ Jistota, že je stanovována určitá specie a ne jiná (selektivita)
- ↗ Dostatečně nízká mez detekce
- ↗ Speciačně selektivní techniky (Moessbauer spekt., XPS, ESR, MS a MS/MS mají v přítomnosti matrice reálných vzorků nedostatečné meze detekce
- ↗ Nespecifické detektory separačních technik (UV, FID) mají malou citlivost a velký šum

Prvkově selektivní detektory ICP-OES/MS

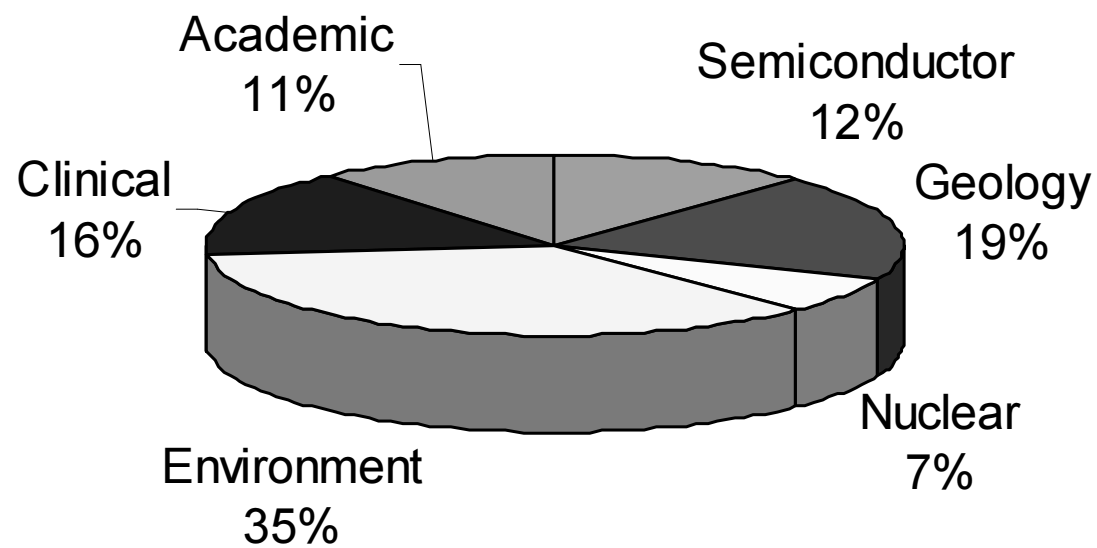
- ↗ Jistota, že je stanovována určitá specie a ne jiná (selektivita)
- ↗ Dostatečně nízká mez detekce
- ↗ Speciačně selektivní techniky (Moessbauer spekt., XPS, ESR, MS a MS/MS selhávají při stanovení ultrastop v reálné matrici)

Děkuji Vám za pozornost

Market: Element (Finnigan)

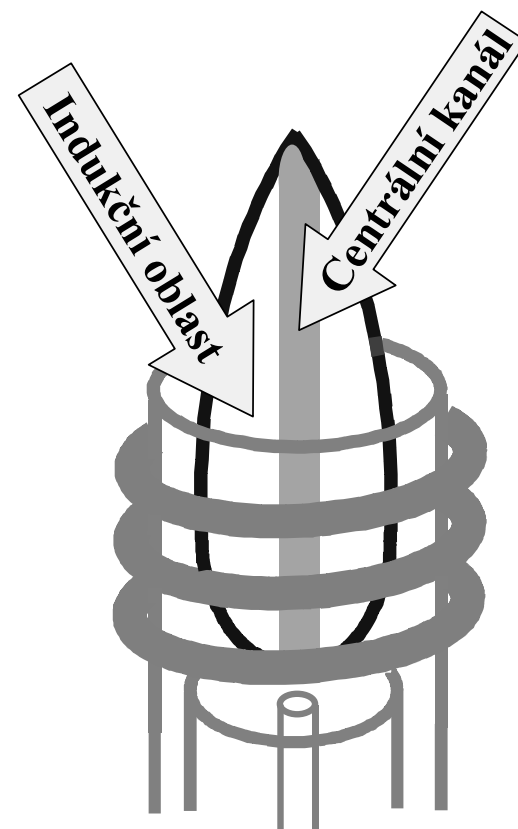


Market: Perkin-Elmer



Fyzikální vlastnosti ICP výboje

- chladnější centrální kanál se vzorkem je obklopen horkým anulárním plazmatem a vzorek neproniká do indukční oblasti
- excitované atomy v kanálu nejsou obklopeny atomy v nižších energetických stavech
- v indukční oblasti je minimální samoabsorpce (nebo nenastává)
- linearita kalibračních závislostí je 5-6 řádů

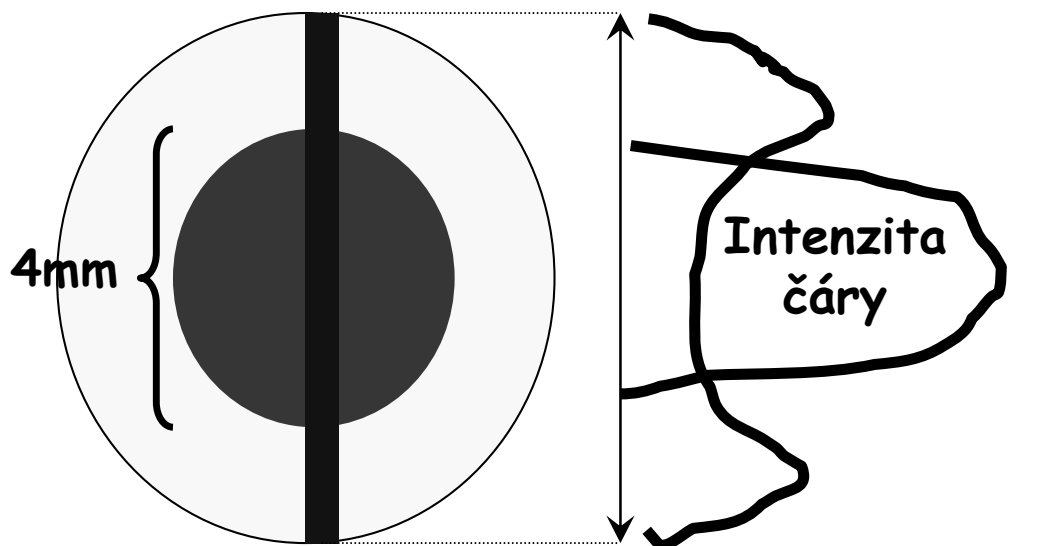


Prostorové rozdělení emise v ICP

LATERÁLNÍ POZOROVÁNÍ

Laterální rozdělení emise

Výška pozorování

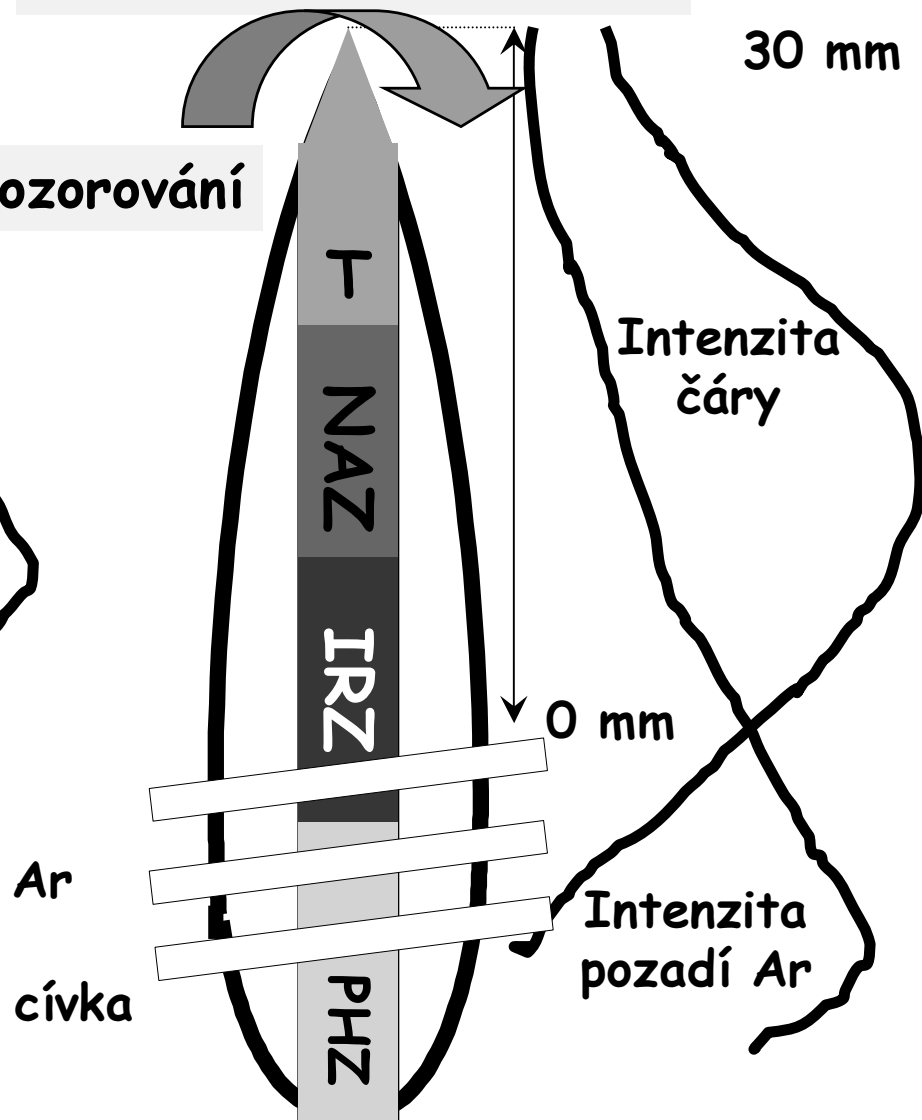


Intenzita pozadí Ar

Směr pozorování

LATERÁLNÍ POZOROVÁNÍ

Axiální rozdělení emise



cívka

Směr pozorování

Stanovitelné prvky

ICP-OES	ICP-MS	ETAAS	FAAS
73	75	cca 30	67
S, P, X	izotopy		

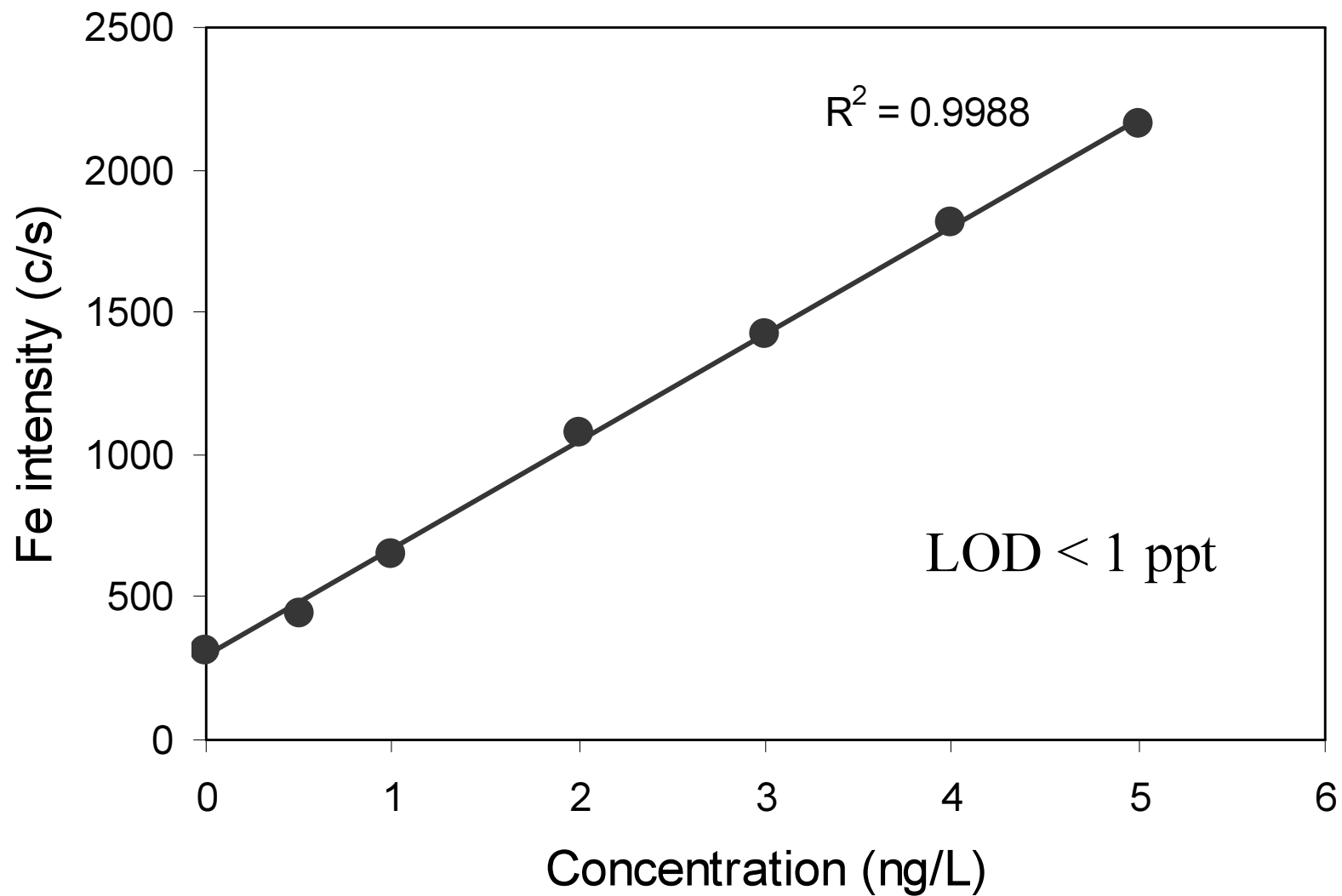
Meze detekce

ICP-OES	ICP-MS	ETAAS	FAAS
ng/ml	ng/ml	ng/ml	ng/ml
1-10	0,01-1	0,01-1	1-100

Common molecular overlaps (with Cl)

Molecular Ion	Abund. (%)	Interfered Isotope	Abund. (%)
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	75.3	^{51}V	99.76
$^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}$	0.03	^{52}Cr	83.76
$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}$	0.15	^{53}Cr	9.55
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$	75.3	^{52}Cr	
$^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^1\text{H}$	0.03	^{53}Cr	
$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^1\text{H}$	0.15	^{54}Fe	5.82
		^{54}Cr	2.38
$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$	24.4	^{53}Cr	
$^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}$	0.01	^{54}Fe	
		^{54}Cr	

Cold plasma sensitivity on $^{56}\text{Fe}^+$ (HP 4500)



Courtesy of Agilent

Energetická bilance ICP

- ✓ Do plazmové hlavice 75 % energie z generátoru.
- ✓ 25 % je rozptýleno v podobě tepla v obvodech oscilátoru a v indukční cívce.

- ✓ Bilance příkonu do plazmové hlavice je

$$0,75 P_g = P_t = P_p + P_s + P_c + P_w$$

- ✓ P_g - příkon generátoru 1000 W
- ✓ P_t - příkon do plazmové hlavice 750 W
- ✓ P_p - příkon na udržení kinetické teploty plynu 3500 K
(65 W) a na spojitě záření plazmatu (25 W)
- ✓ P_s - odpaření, disociace, atomizace, ionizace a
excitace: 25 W vodné roztoky, 200 W org. roz.
- ✓ P_c - konvekce proudem Ar, } 450-600 W
- ✓ P_w - kondukce stěnou hlavice } 450-600 W
- ✓ Teoreticky postačuje výkon generátoru 150-400 W