

# Analytické vlastnosti ICP-MS

Viktor Kanický

Laboratoř atomové spektrochemie  
Ústav chemie Přírodovědecké fakulty  
Masarykovy univerzity

2. kurz laserové ablace

3. – 6. května 2010

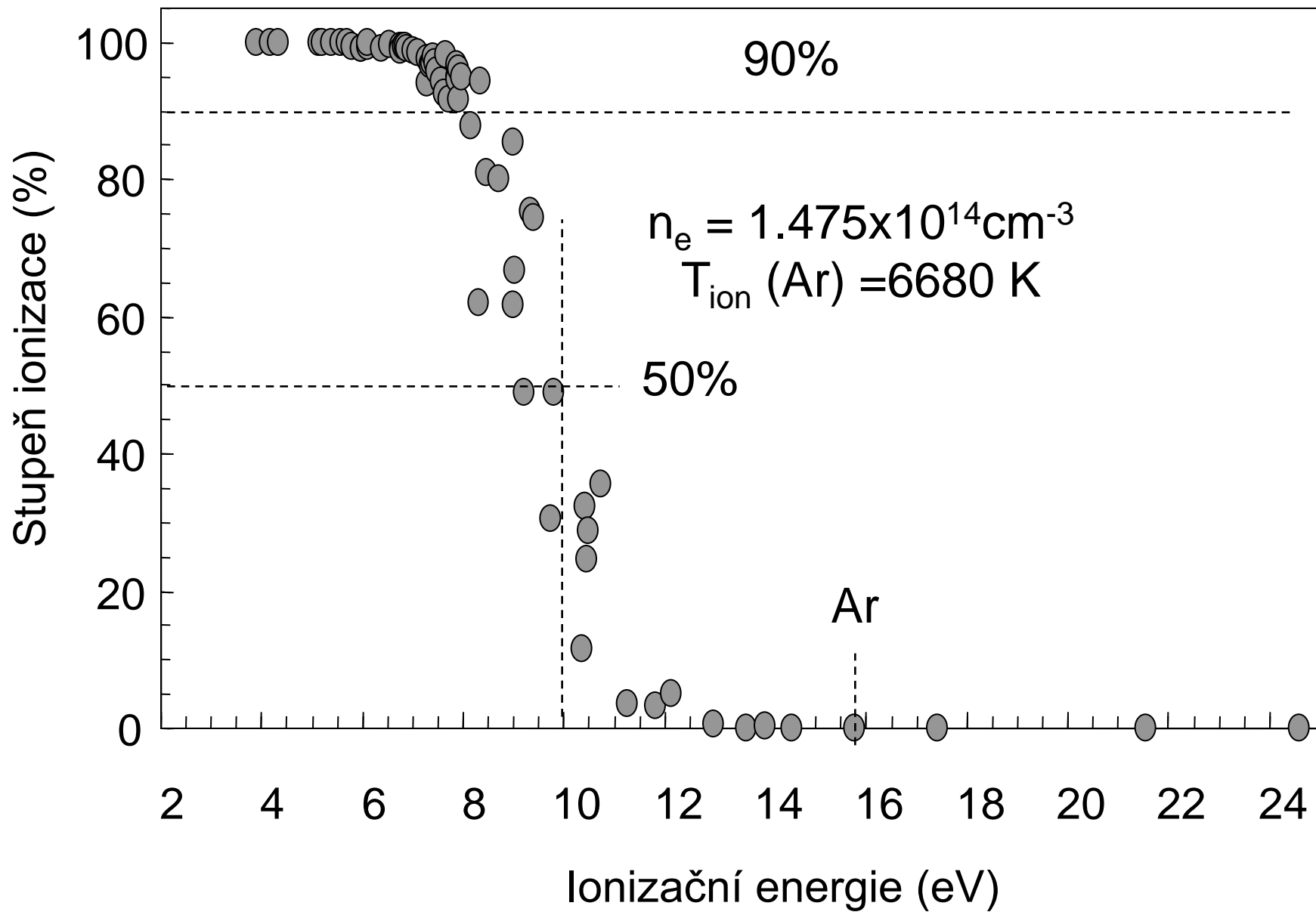
Komáří Louka – Nová Olešná

# Princip ICP-MS

- Technika ICP-MS je založena na měření toku atomárních iontů z ionizačního zdroje ICP.
- Ionty jsou separovány v MS podle ( $m/z$ ) působením elektrického nebo magnetického pole, případně působením obou polí s vhodným vzájemným uspořádáním, obvykle  $z = +1$ .
- Hmotnostní spektrum – závislost počtu detekovaných iontů na poměru  $m/z$
- Simultánní a sekvenční spektrometry

# Zdroj ICP

- Představuje účinné atomizační prostředí; v důsledku minimálního podílu molekulárních iontů jsou pozorovány jen malé a eliminovatelné spektrální / nespektrální interference.
- Ionizuje téměř všechny prvky pouze do 1. stupně a polovina prvků periodické soustavy je ionizována více než z 90%.
- Ionty jsou soustředěny v analytickém kanálu ICP, což usnadňuje jejich kolekci do MS.



Obr. 1 Závislost stupně ionizace na ionizační energii

# Srovnání ICP–MS a ICP-OES

- Stanovení prvků a izotopů:
  - ICP-MS: obojí
  - ICP-OES: pouze prvky, při vysoké rozlišovací schopnosti monochromátoru jen izotopy Li
- Pozadí – jeden z faktorů určujících mez detekce:
  - ICP-MS: jen šum detektoru (ideálně pozadí = 0)
  - ICP-OES: rekombinační kontinuum argonu

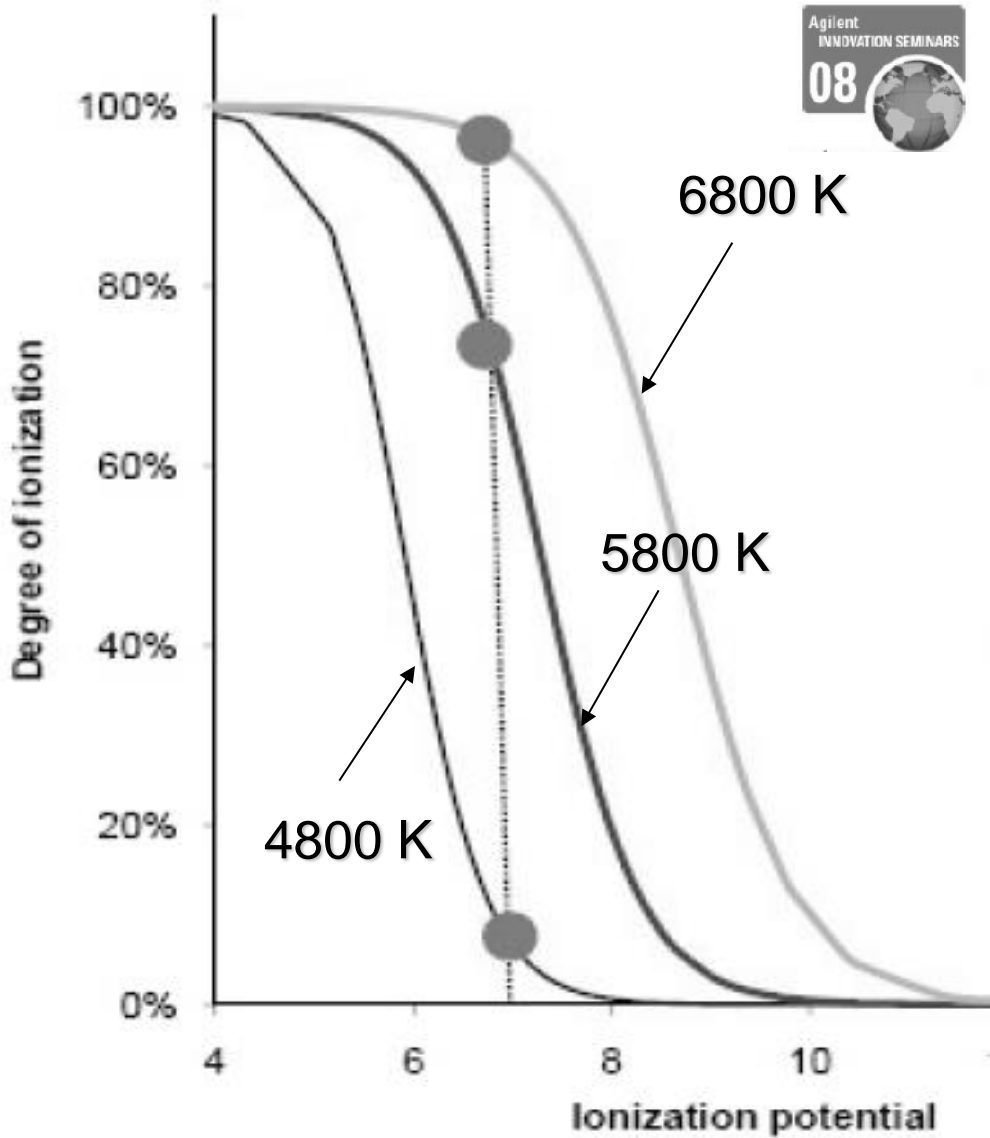
Technika	ICP - OES	ICP - MS
Zmlžovaný roztok	1 $\mu\text{g ml}^{-1}$	1 $\mu\text{g ml}^{-1}$
Signál $S$ ( pulsy $\text{s}^{-1}$ )	$6 \times 10^6$ fotonů /s	$10^6$ - $10^7$ iontů /s
Pozadí ( pulsy $\text{s}^{-1}$ )	$6 \times 10^4$ fotonů /s	10 iontů /s
Šum pozadí ( $\text{s}^{-1}$ ) $N_b$	$6 \times 10^2$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

# Srovnání ICP–MS a ICP-OES

- Spektrální interference – rušení signálem atomu / atomárního iontu:
  - ICP-OES: četné spektrální interference, zejména vlivem přechodných prvků (U, W, Fe, Co, Ni a REE),  $10^3$ - $10^4$  spektrálních čar
  - ICP-MS: hmotnostní spektra jsou jednoduchá – pouze signály izotopů prvků ( $10^0$ - $10^1$ )
- Spektrální interference – rušení signálem molekuly / molekulárního iontu
  - ICP-OES: eliminace molekulárních spekter má omezené možnosti: optimalizace podmínek v ICP
  - ICP-MS: dtto ICP-OES a dále kolizní/reakční cela

# Srovnání ICP–MS a ICP-OES

- Spektrální interference:
  - ICP-OES: relativně velký výběr analytických spektrálních čar
  - ICP-MS: omezené varianty jen několika izotopů, monoizotopické prvky
- Maximální množství vzorku, které lze vnést do analyzátoru:
  - ICP-MS: 0,1 až 0,3 % m/m do spektrometru vstupuje vzorek ⇒ koroze a kontaminace vstupní clony (sampling cone), kontaminace detektoru
  - ICP-OES: 20% m/m; do spektrometru vstupují pouze fotony



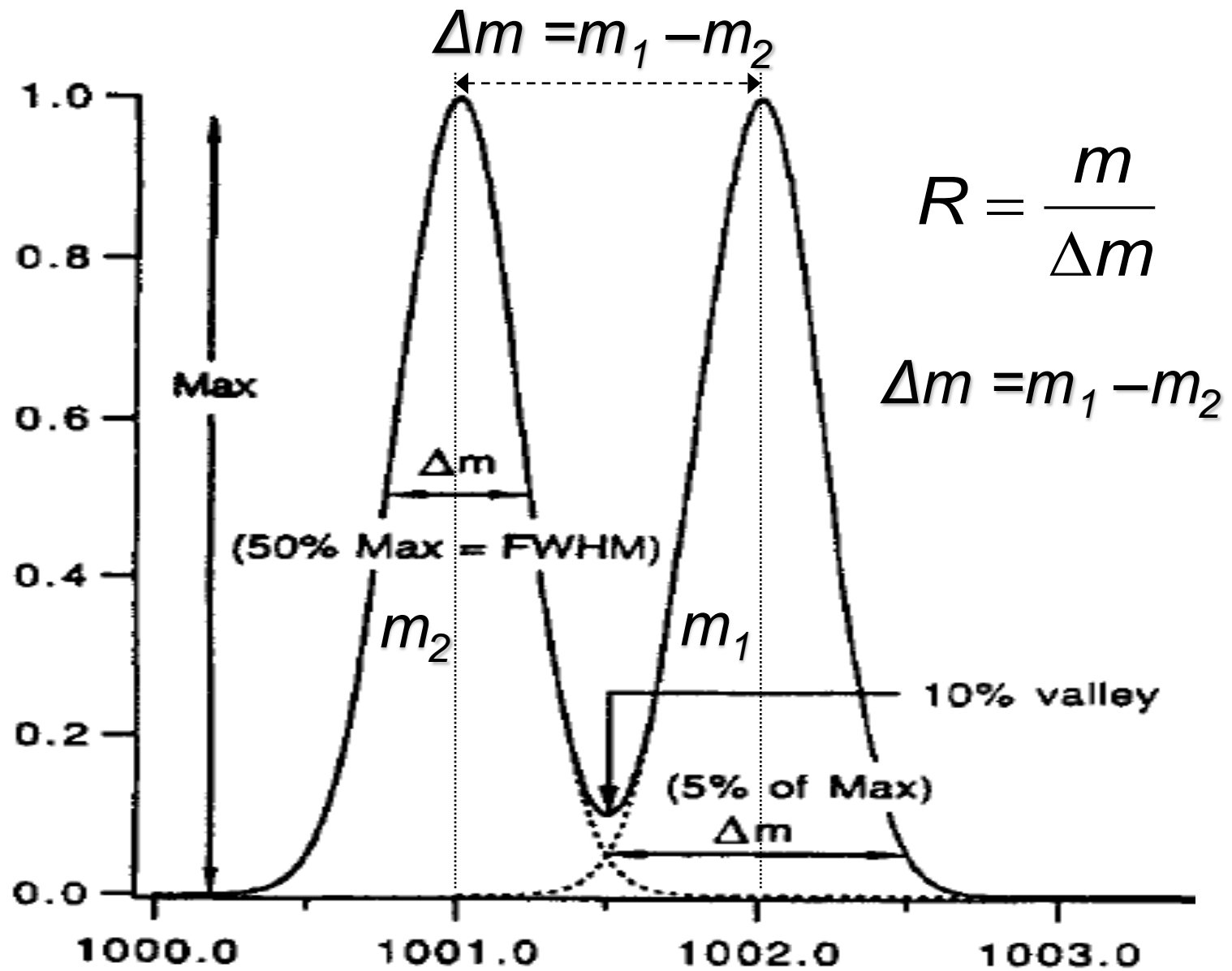
Prvek s 1. IE = 7 eV  
6800 K ~ 98 % ionizace  
5800 K ~ 72 % ionizace  
4800 K ~ 8 % ionizace

Zvýšení teploty plazmatu

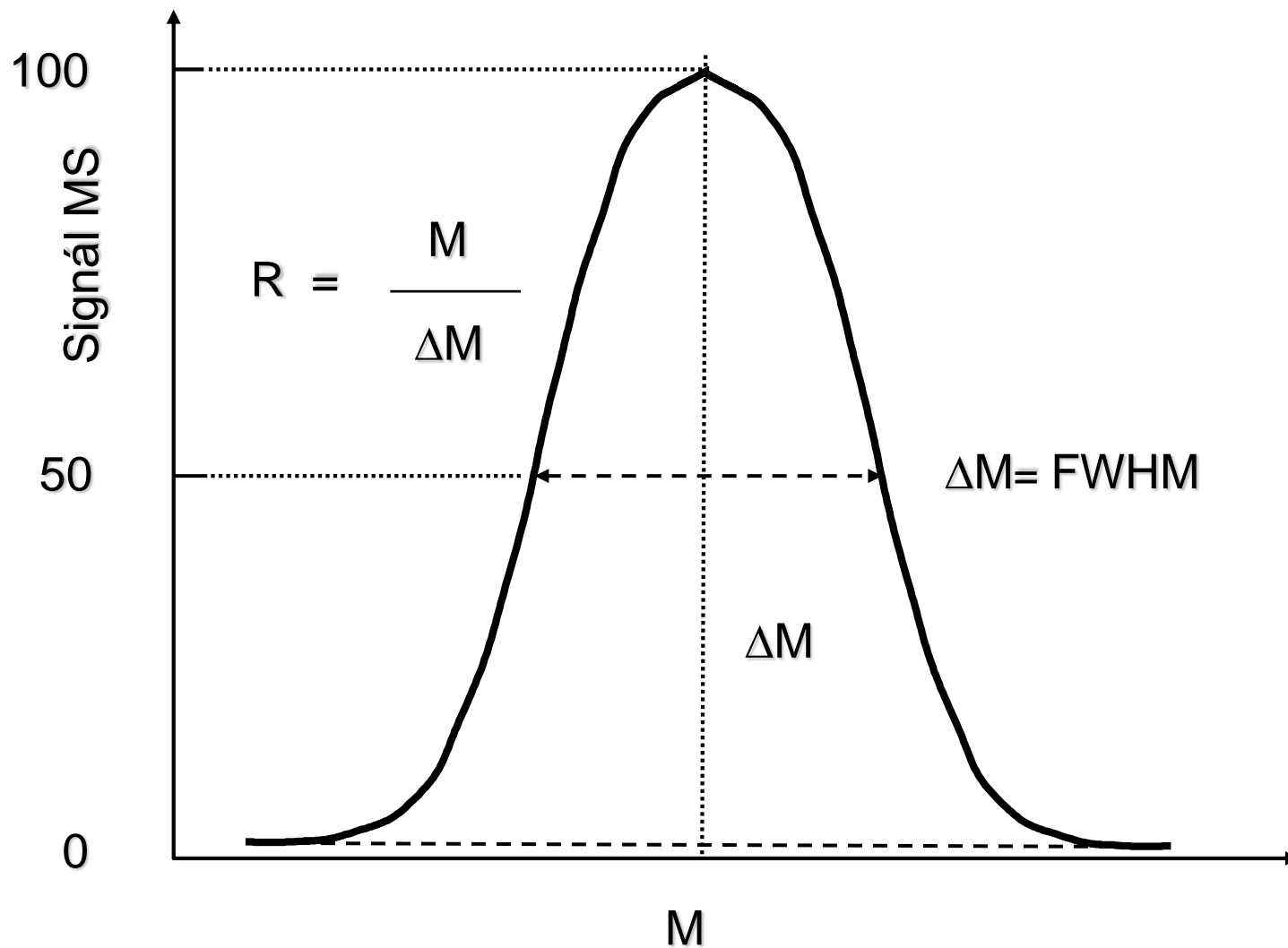
- zvýšením výkonu
- snížením průtoku nosného plynu
- snížením množství zaváděného vzorku

Obr. 2





Obr. 3



$\Delta M$  se měří při 50%, 10% nebo 5% z maximální výšky píku

Obr. 4

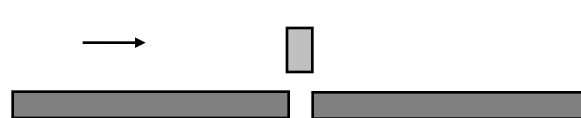
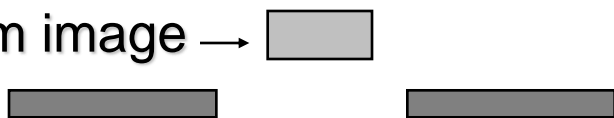
## Nízká rozlišovací schopnost

## Vysoká rozlišovací schopnost

Source Slit

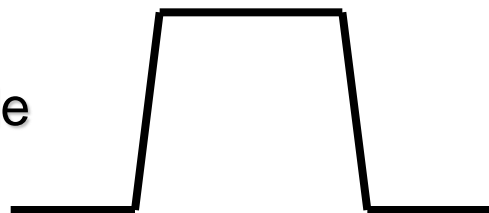


Ion beam image →

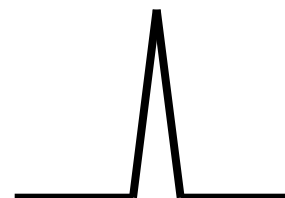


Collector Slit

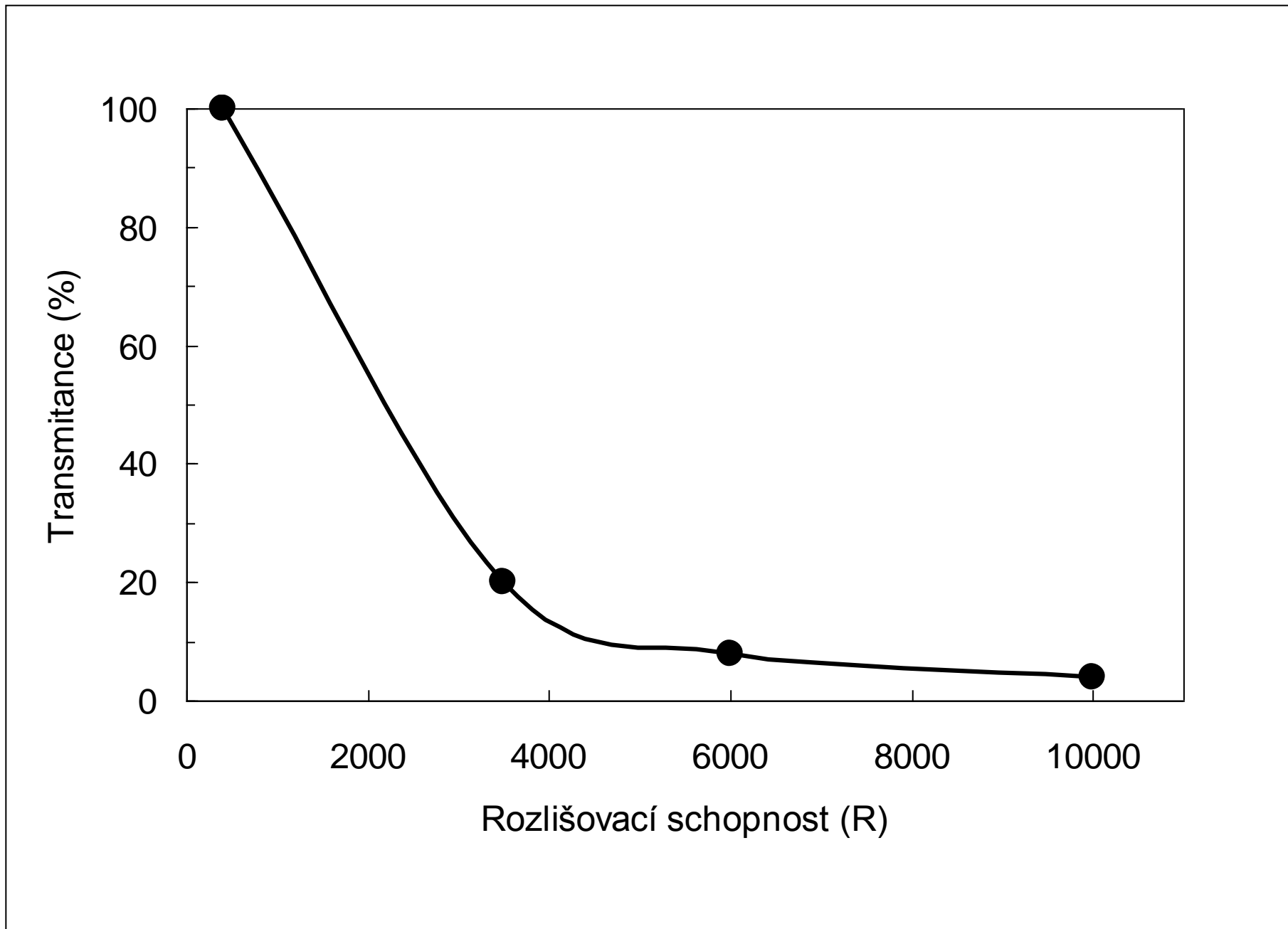
Peak Profile



$R = 400$

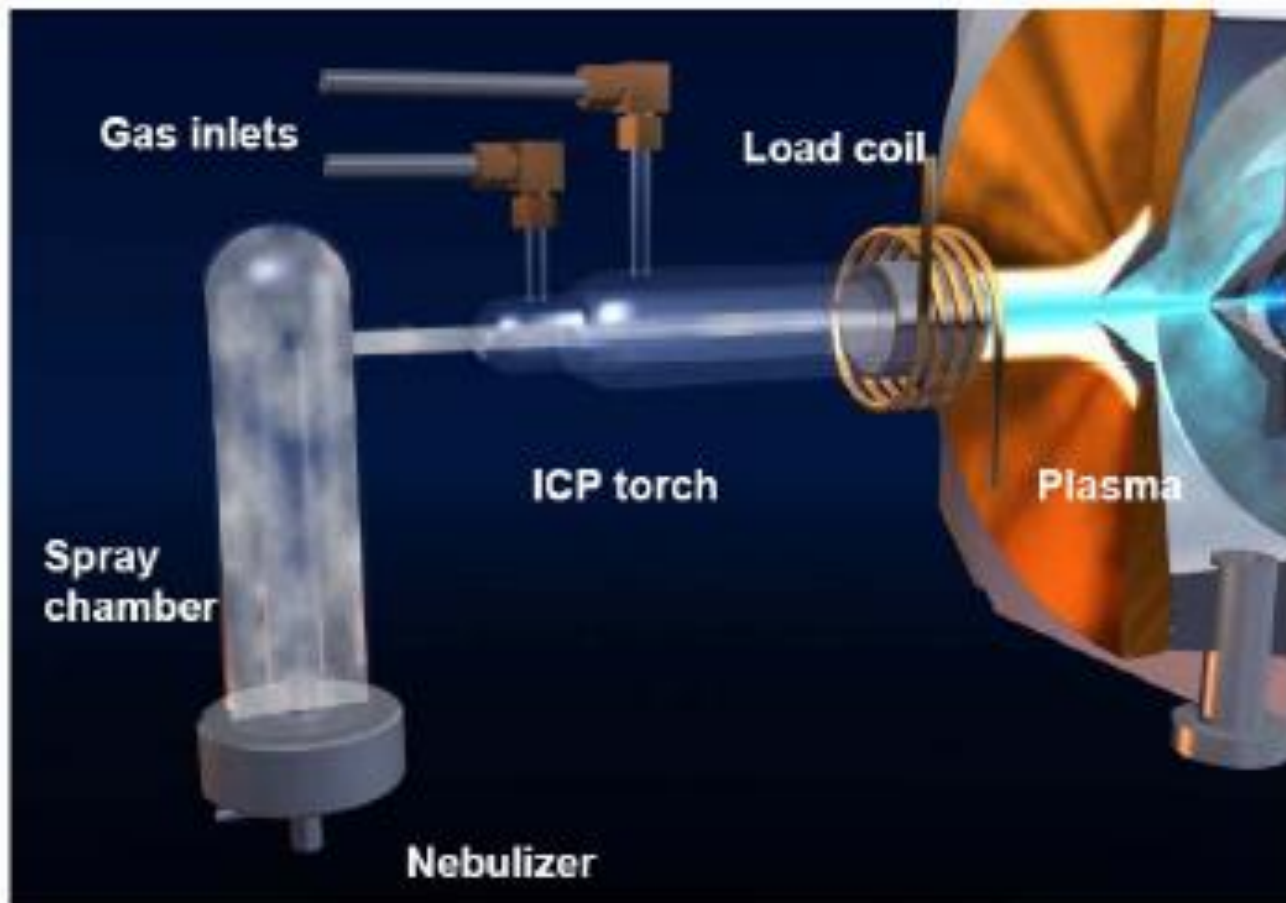


$R = 10\ 000$

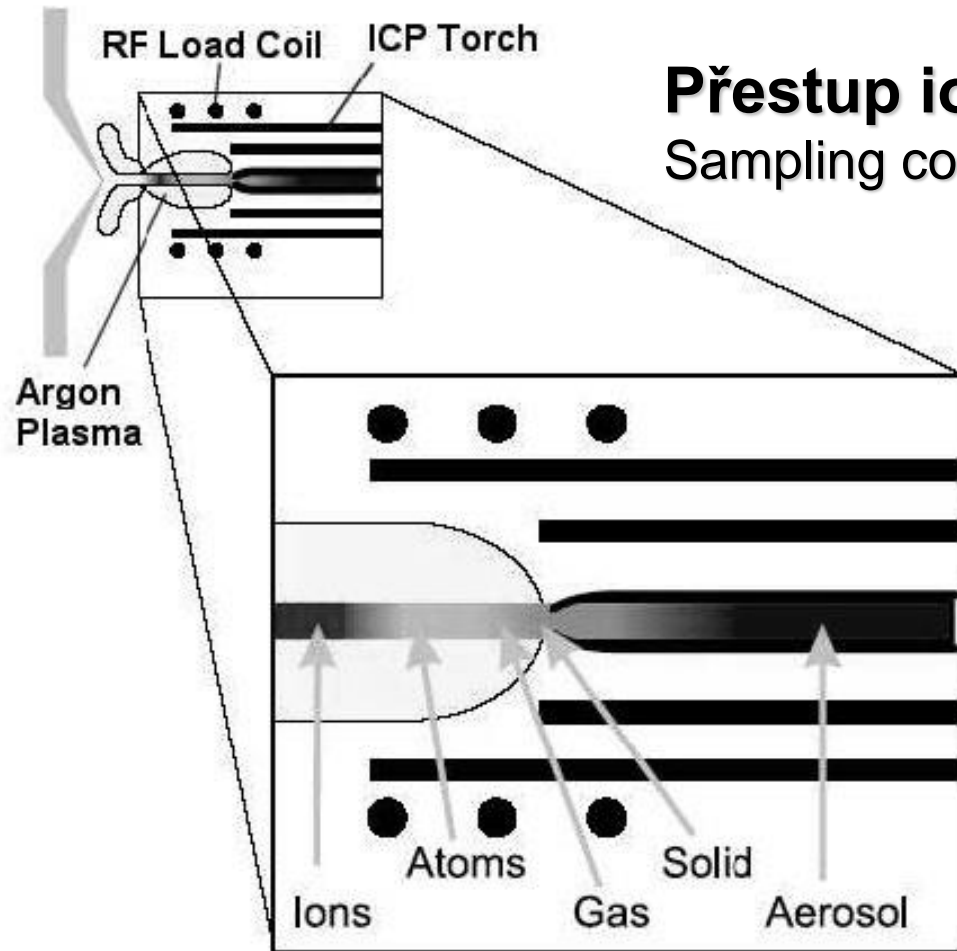


Obr. 6

# Zmlžování a transport aerosolu do ICP



# ICP- odpaření, atomizace a ionizace



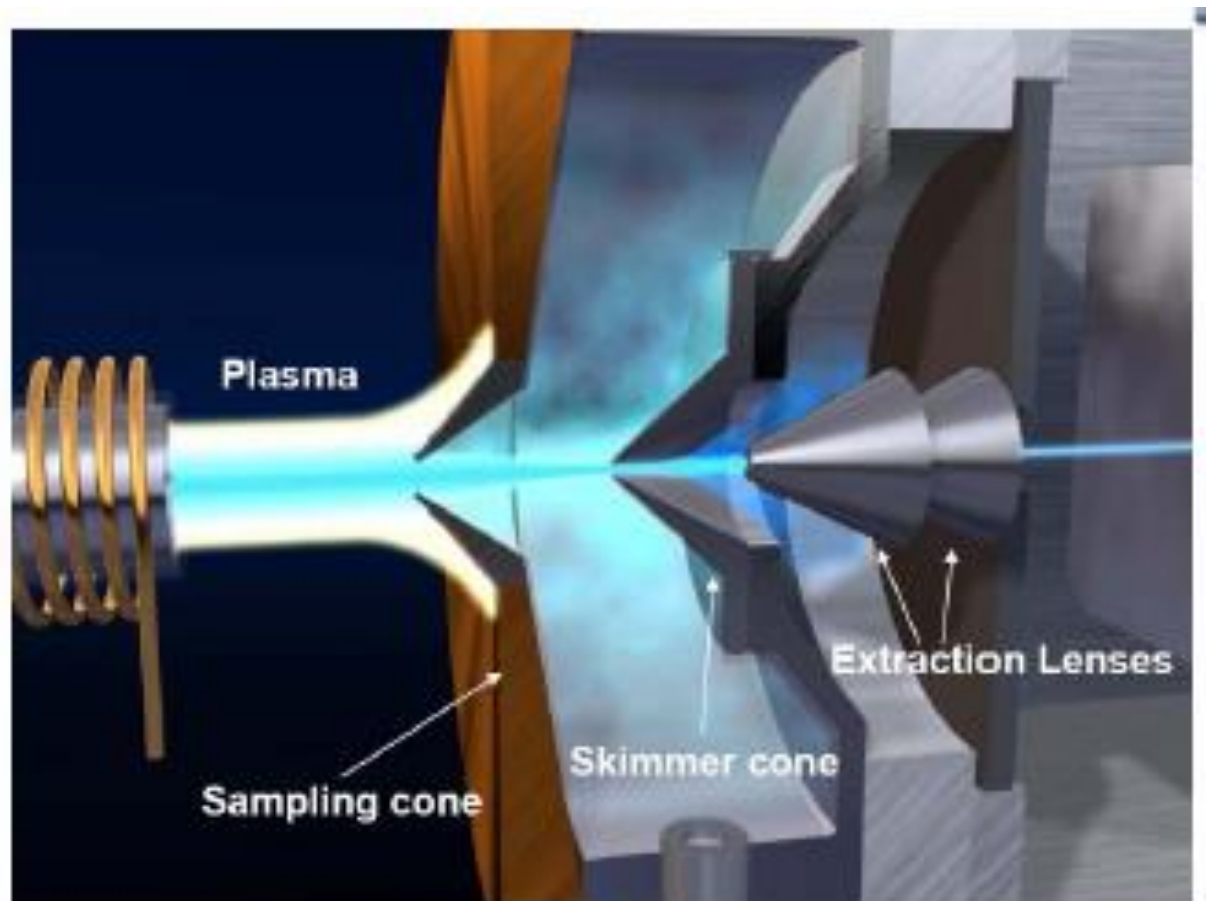
**Přestup iontů z ICP do MS:**  
Sampling cone (sampler)

**Vnášení vzorku – aerosol:**

- Vlhký: zmlžování roztoků
- Suchý:
  - Laserová ablace
  - Elektrotermická vaporizace

**Plazmová hlavice**

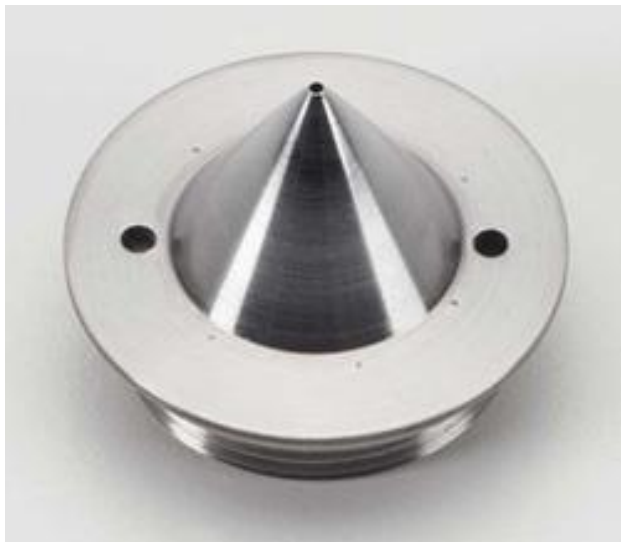
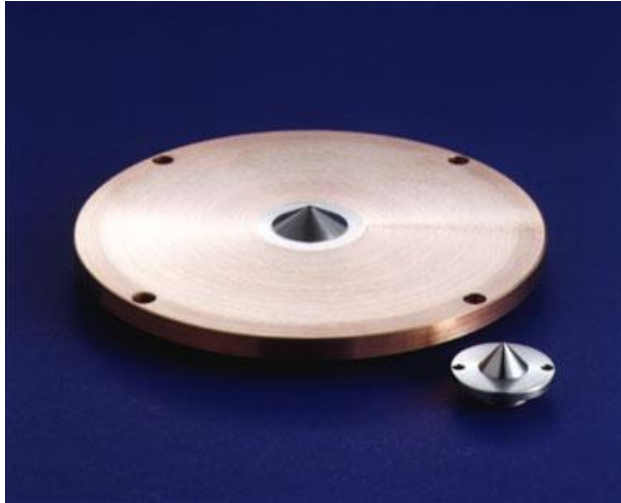
# Přestup iontů z ICP do rozhraní ICP/MS



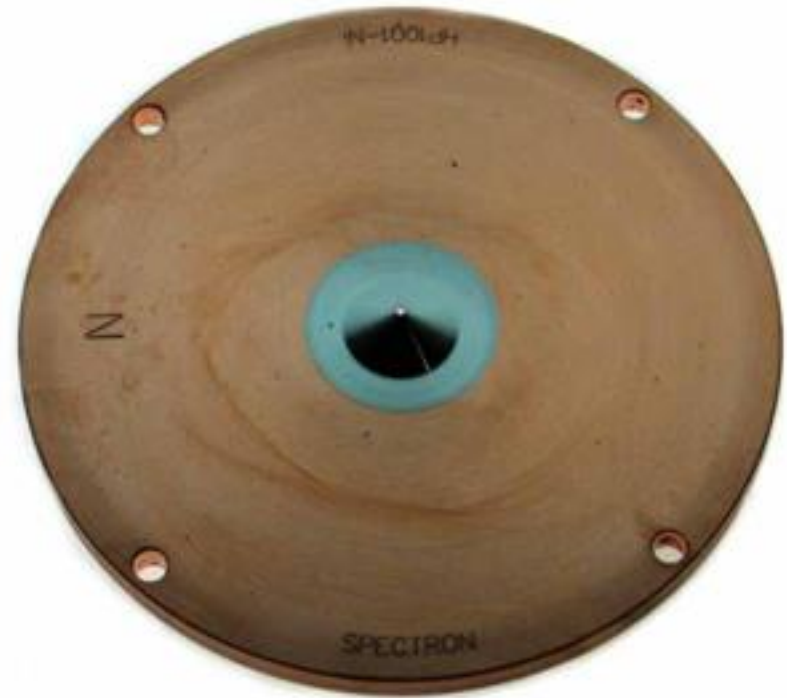
**HPST**  
High Performance  
Superior Technology

# Přestup iontů z ICP do rozhraní ICP/MS

Sampling cone



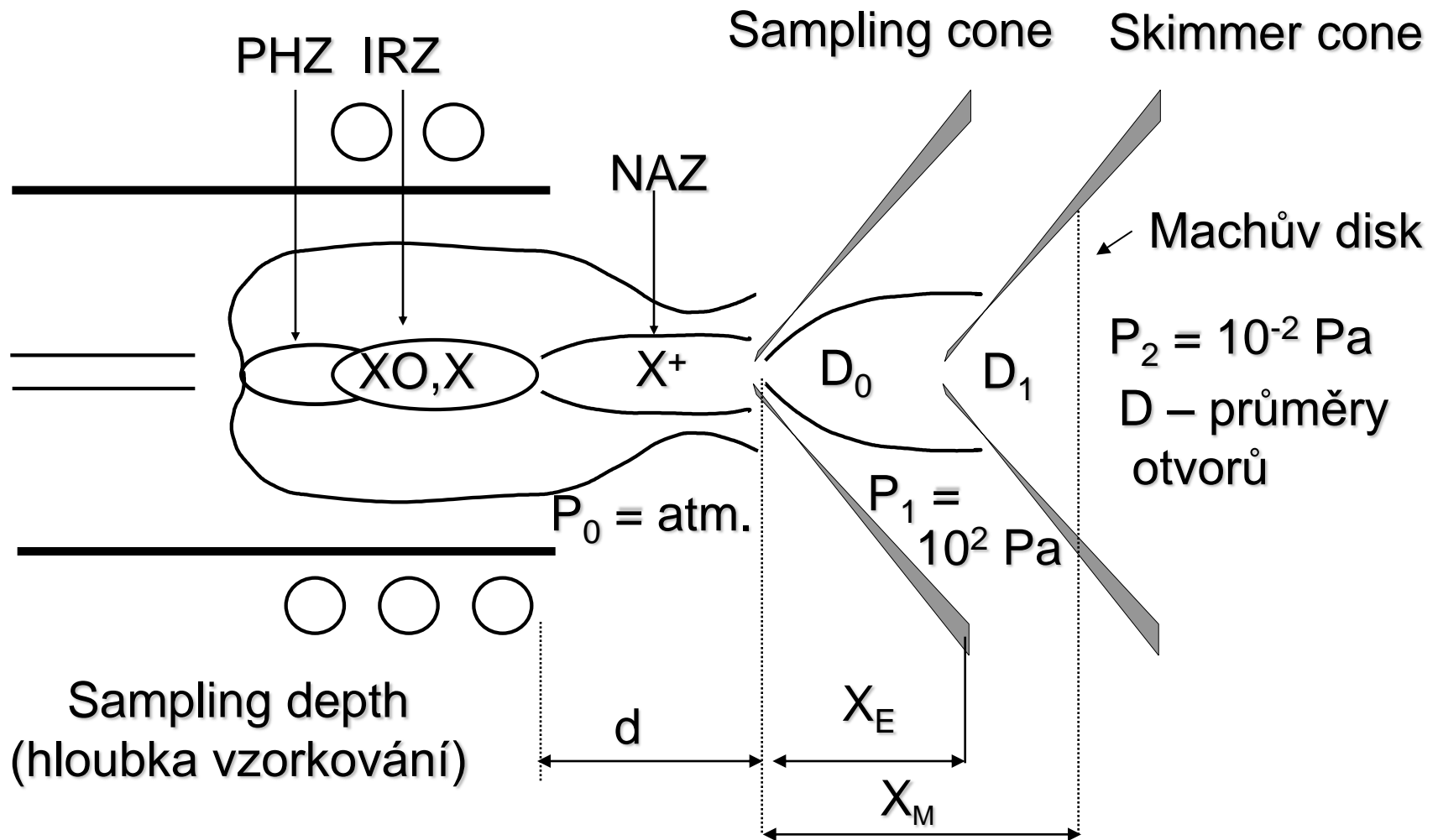
Skimmer cone



Sampling cone



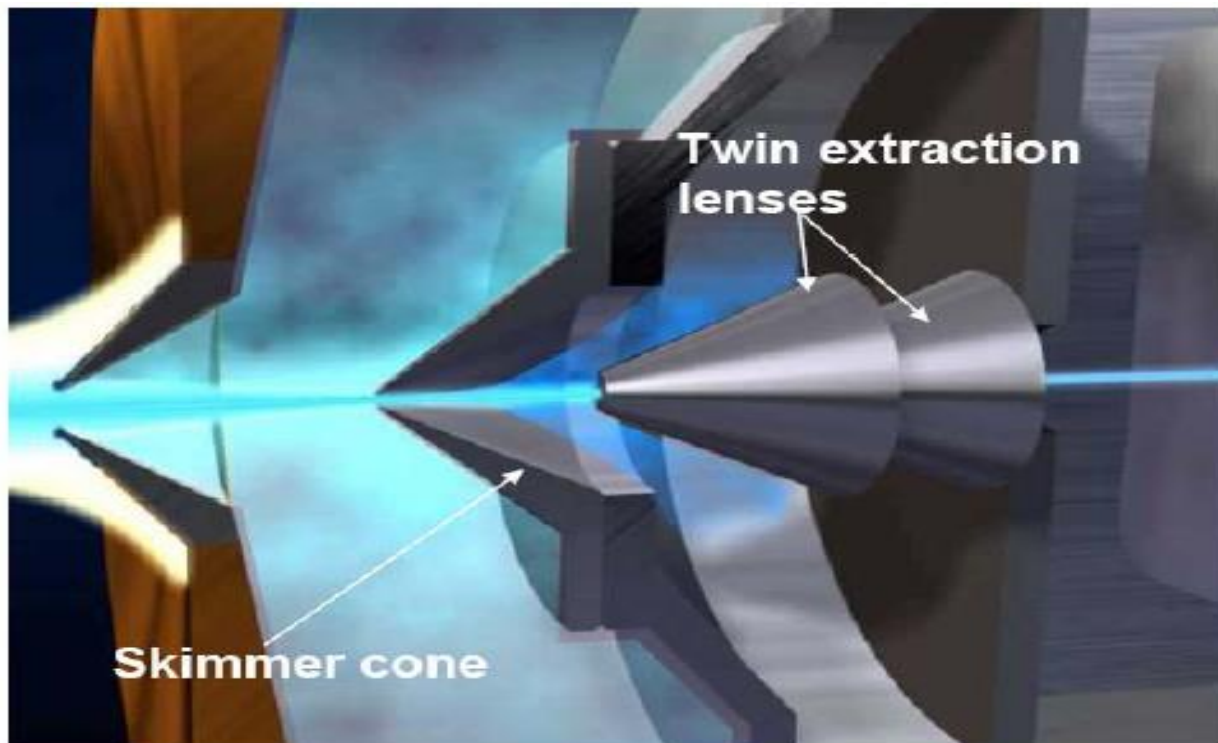
# Rozhraní ICP / MS



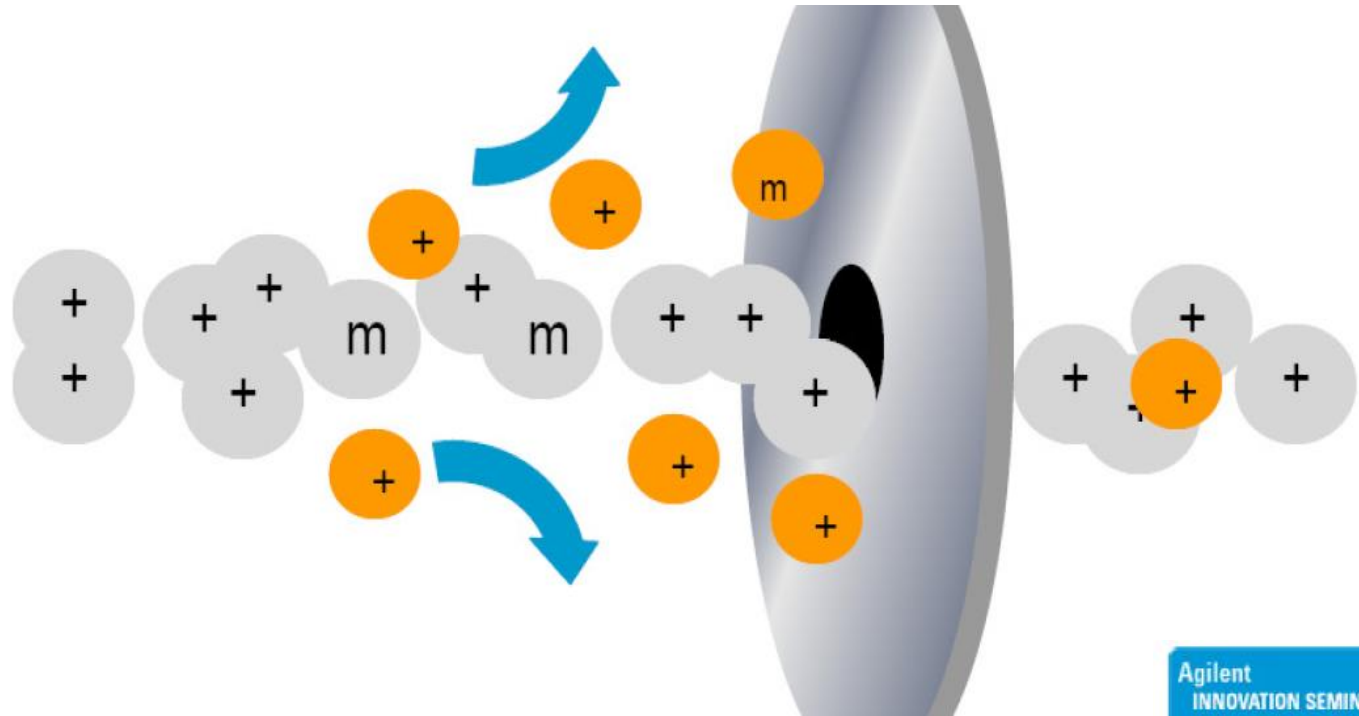
Vznik Machova disku (M.D.) ve vzdálenosti:  $X_M = 0.67 D_0 (P_0/P_1)^{1/2}$

Poloha skimmeru vůči M.D.:  $X_E = 2/3 X_M$  což je 6 - 10 mm.

# Intermediate chamber, iontová optika



# Space charge effect



# Eliminace fotonů

