

Analytické vlastnosti ICP-MS

Viktor Kanický

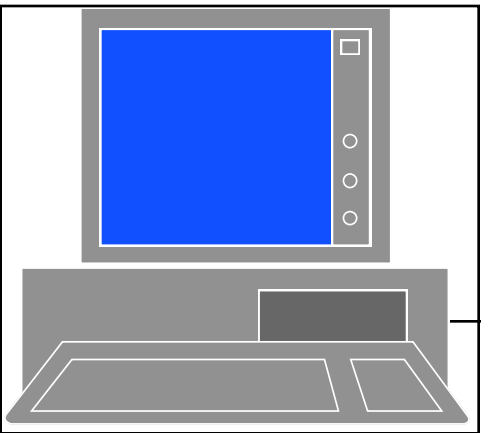
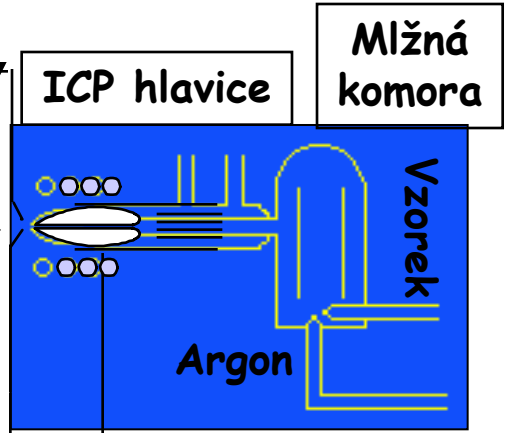
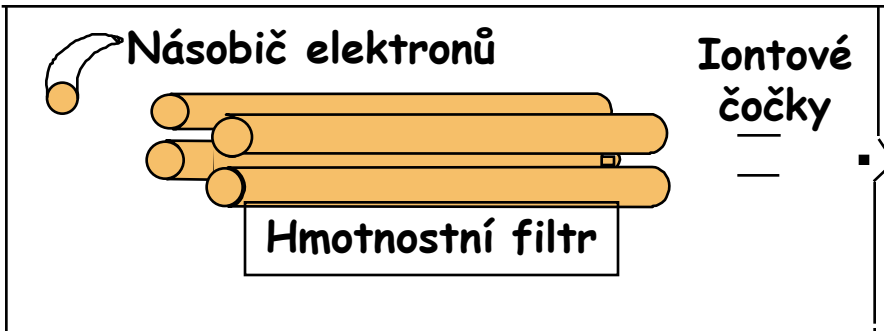
Laboratoř atomové
spektrochemie

Přírodovědecká fakulta

Masarykova univerzita v Brně

ICP-MS

Interface Plasma
Spektrometr



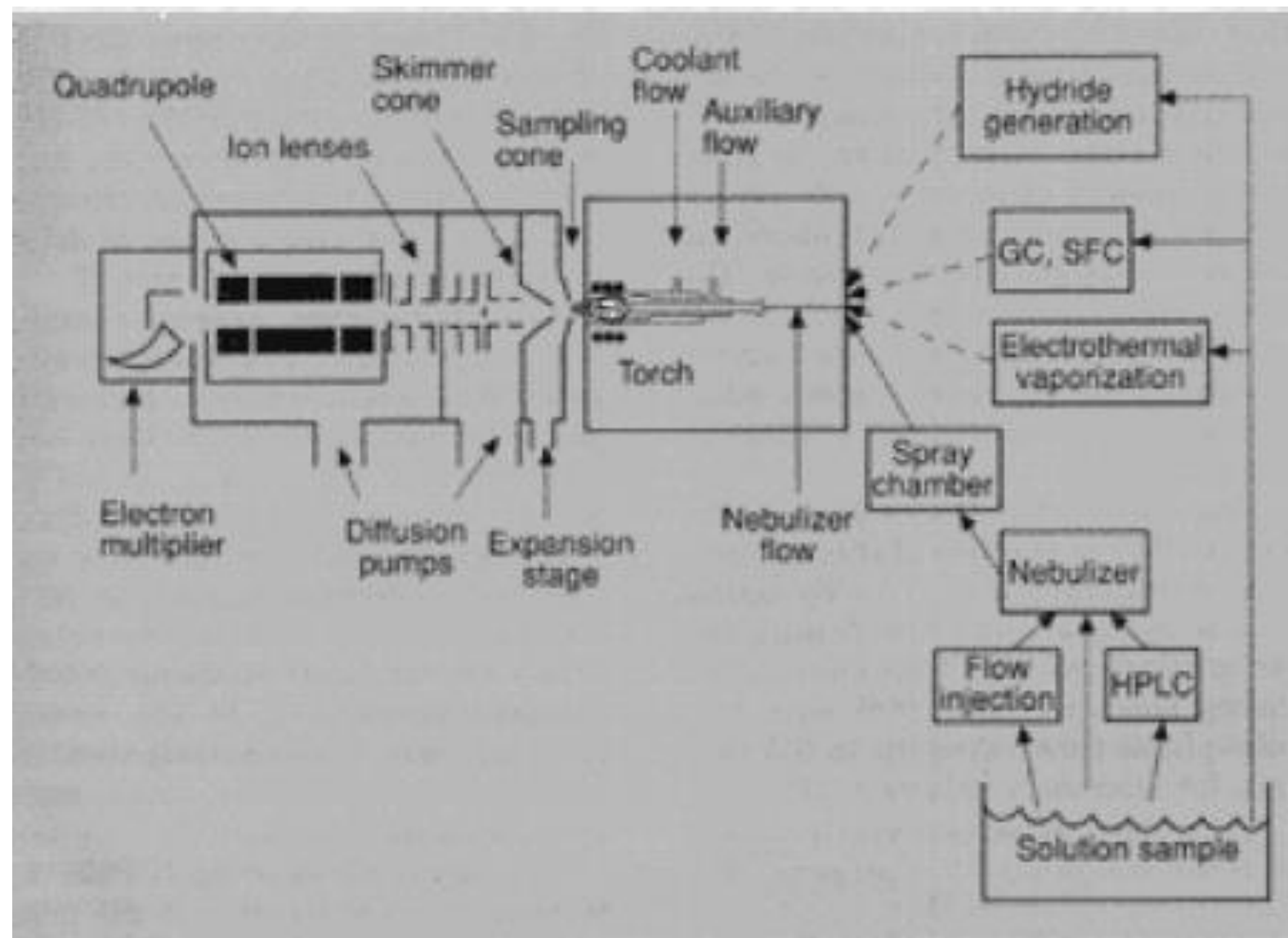
Turbo
pumpa

Turbo
pumpa

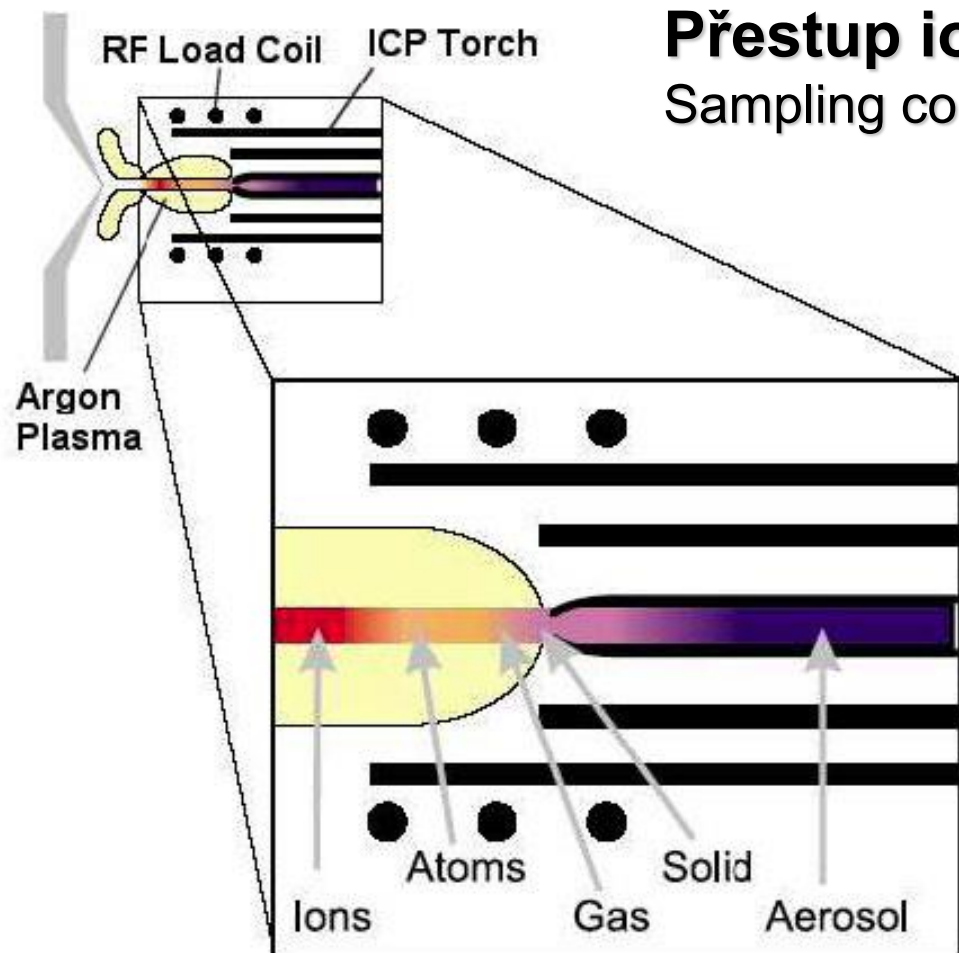
Mechan.
pumpa

RF
generátor

ICP-MS PC a řídicí elektronika



ICP- odpaření, atomizace a ionizace



Přestup iontů z ICP do MS:

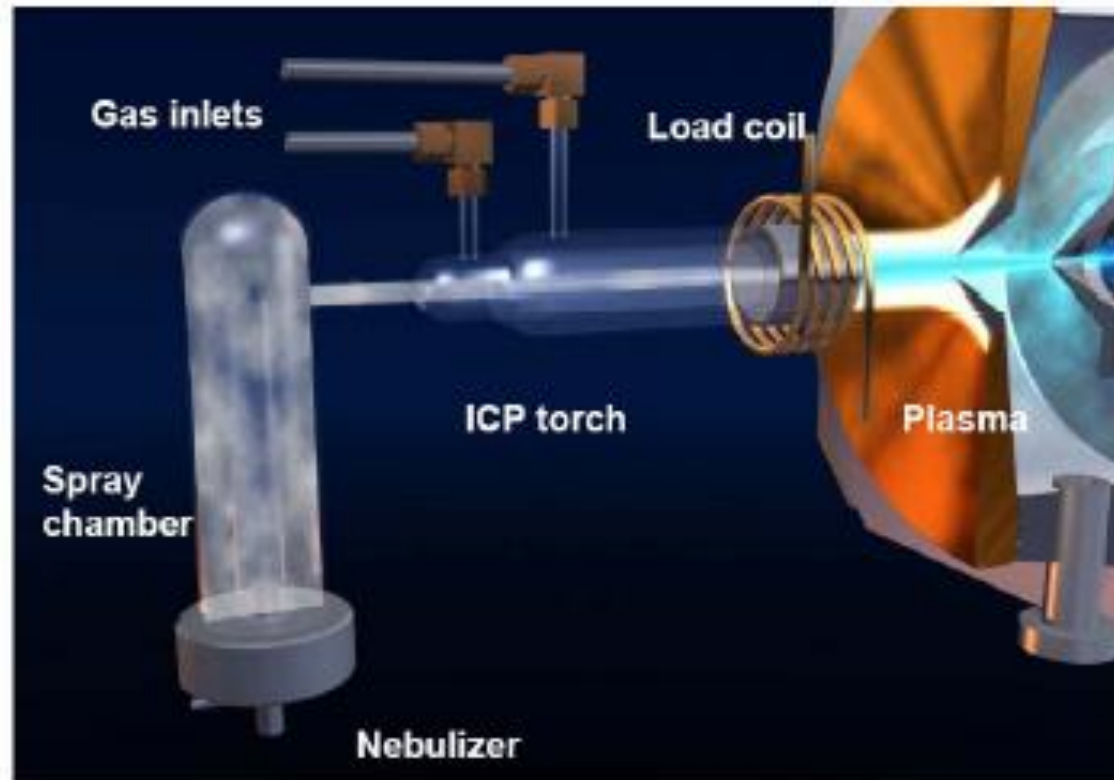
Sampling cone (sampler) vzorkovací kužel

Vnášení vzorku – aerosol:

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

Plazmová hlavice

Zmlžování roztoku a plazmová hlavice

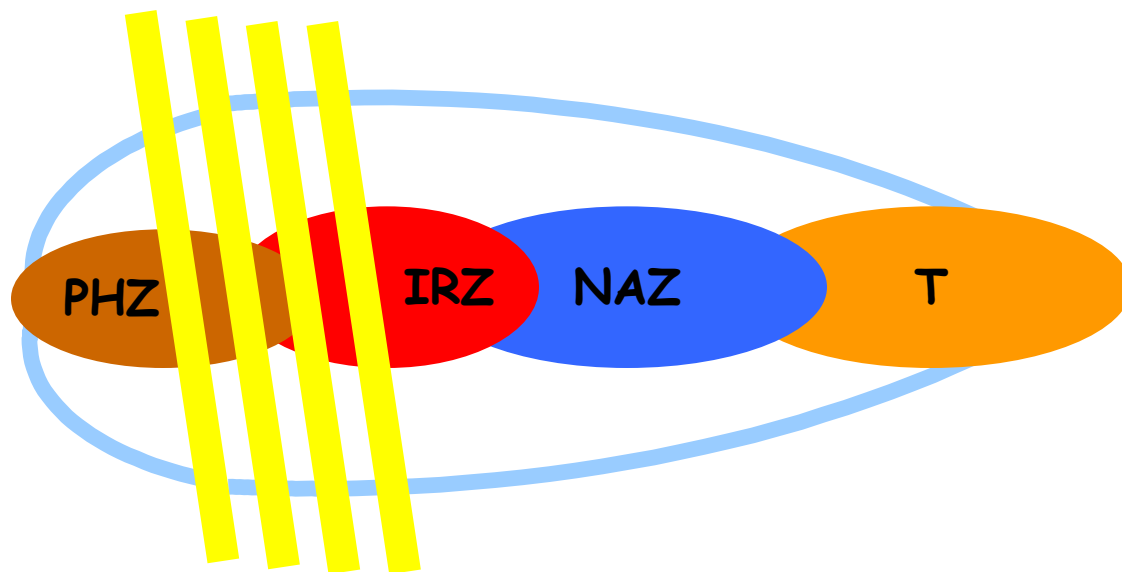


Fyzikální vlastnosti ICP

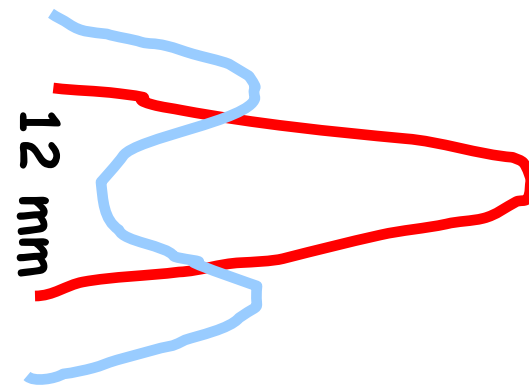
- Anulární (toroidální) plazma
- Indukční oblast (10 000 K), skin-efekt
- Centrální analytický kanál (5000-6000 K)
- Vysoká teplota a dostatečná doba pobytu vzorku v plazmatu (3 ms) \Rightarrow účinná atomizace
- Vysoká koncentrace Ar^+ , Ar^* , Ar^m \Rightarrow účinná ionizace/excitace ($E_{i(Ar)} = 15.8$ 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

ODBĚR IONTŮ (MS)



Laterální rozdělení Ar^+



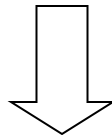
Laterální rozdělení Mn^+

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

Excitační a ionizační procesy v ICP

- $Ar^+ + X \rightarrow Ar + X^{+*} \pm \Delta E$ přenos náboje
- $Ar^m + X \rightarrow Ar + X^{+*}$ 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

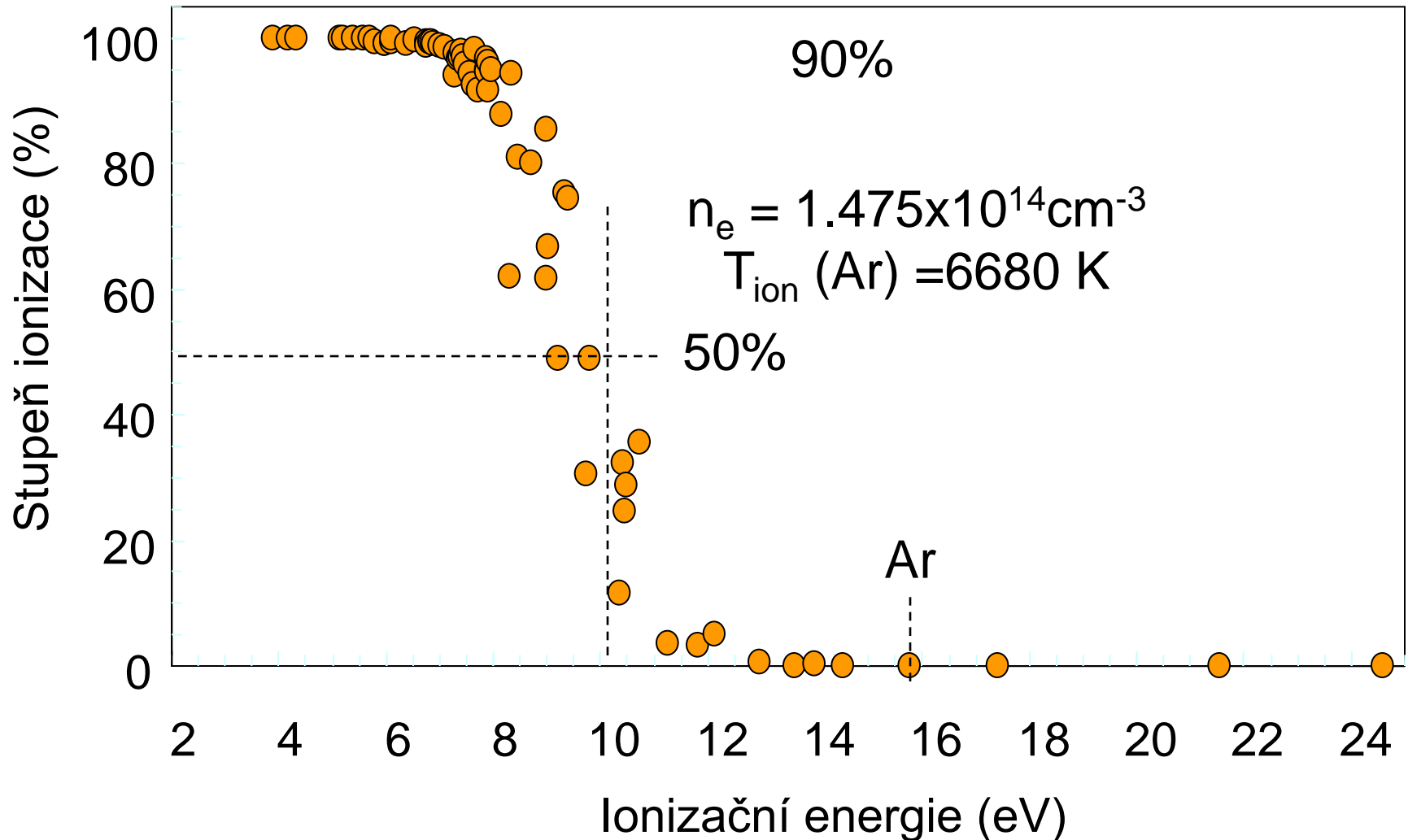
- Ionizační rovnováha je popsána Sahovou rovnicí

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

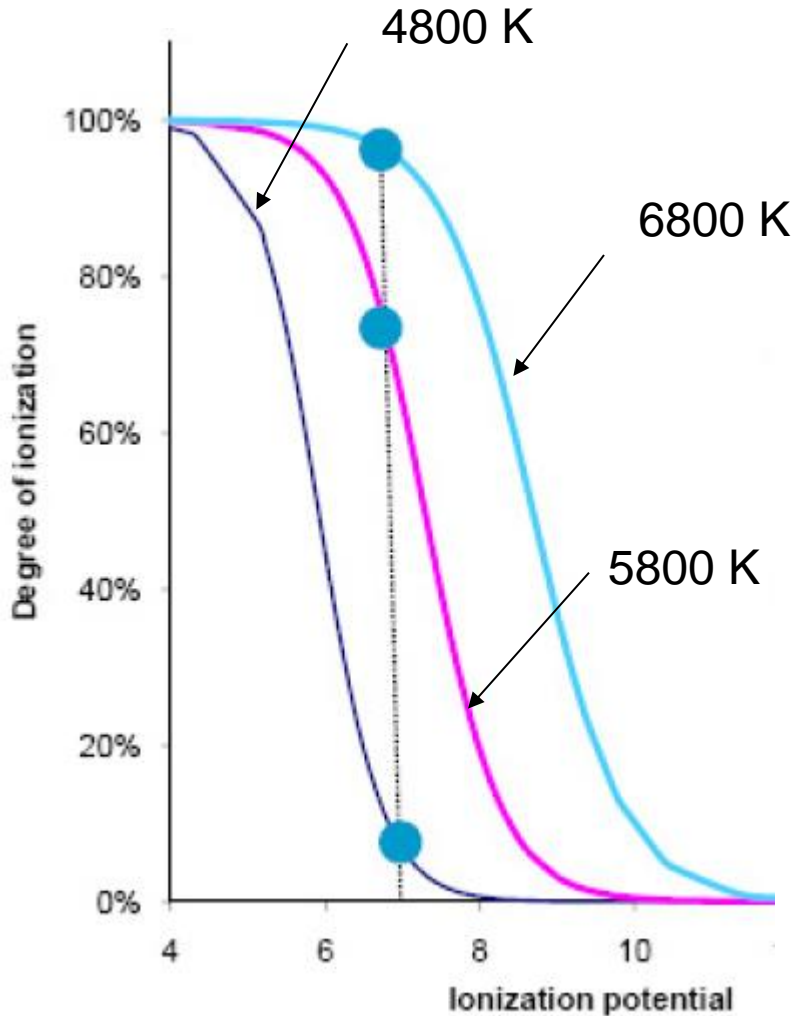
kde Z_a a Z_i jsou partiční funkce atomových a iontových stavů, n_i , n_e a n_a jsou koncentrace iontů, elektronů a neutrálních atomů, m_e - hmotnost elektronu, T_{ion} - ionizační teplota a E_i ionizační energie. Stupeň ionizace je definován

$$\alpha = \frac{n_i}{n_a + n_i} = \frac{(n_i \cdot n_e) / n_a}{n_e + (n_i \cdot n_e) / n_a} = \frac{K_M}{n_e + K_M}$$

Závislost stupně ionizace na ionizační energii



Vliv teploty na ionizaci



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

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 ?

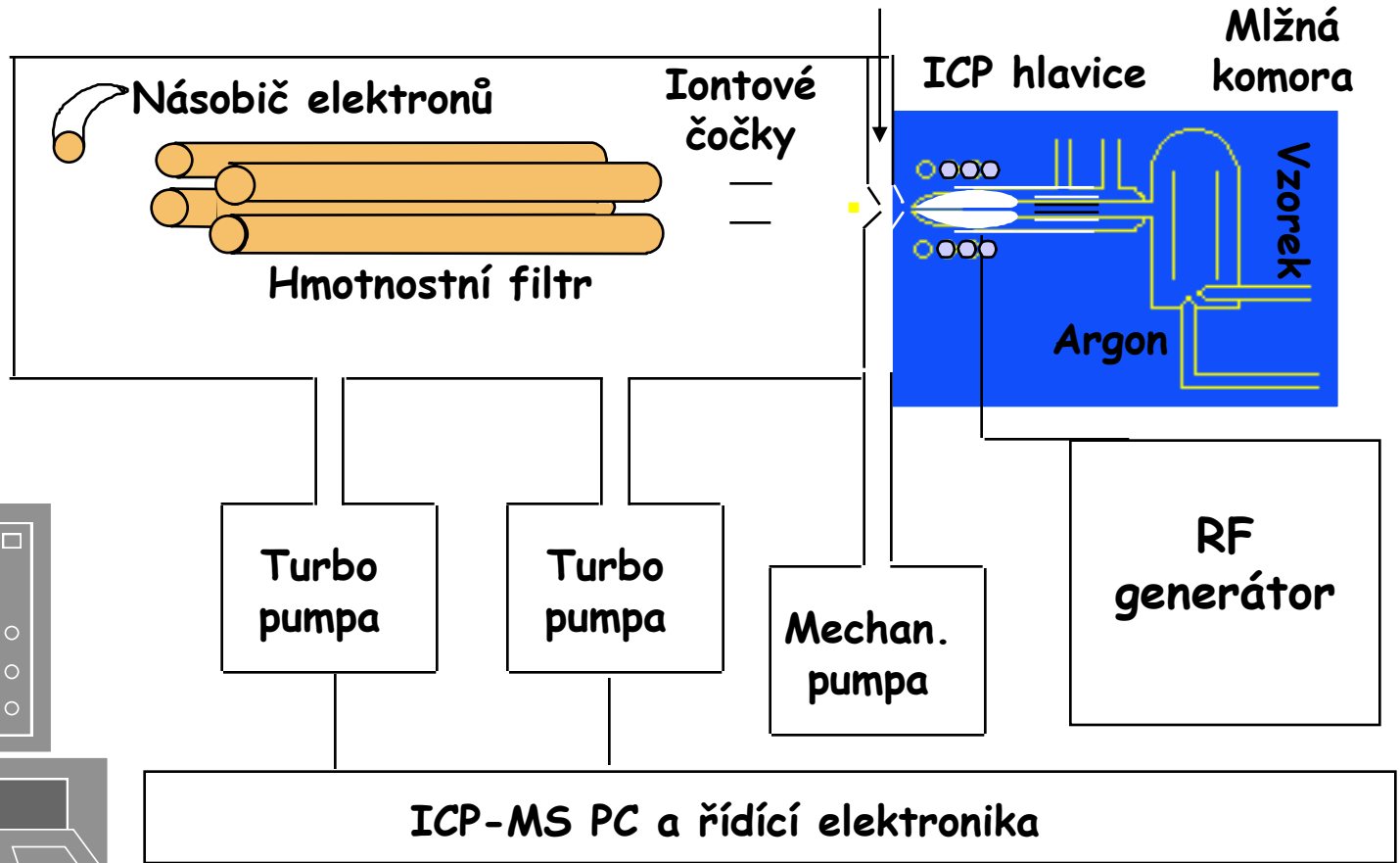
- ICP-OES má některé nedostatky:
 - Některé prvky (např. Cd, Pb, U, As, Se) nemají dostatečně nízké meze detekce pro stanovení jejich (i celkových) obsahů.
 - Meze detekce většiny prvků jsou příliš vysoké pro použití ICP-OES jako prvkově specifického detektoru pro separační techniky (HPLC, GC, CZE) včetně 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 $\mu\text{g l}^{-1}$	$\leq \text{ng l}^{-1}$

ICP-MS

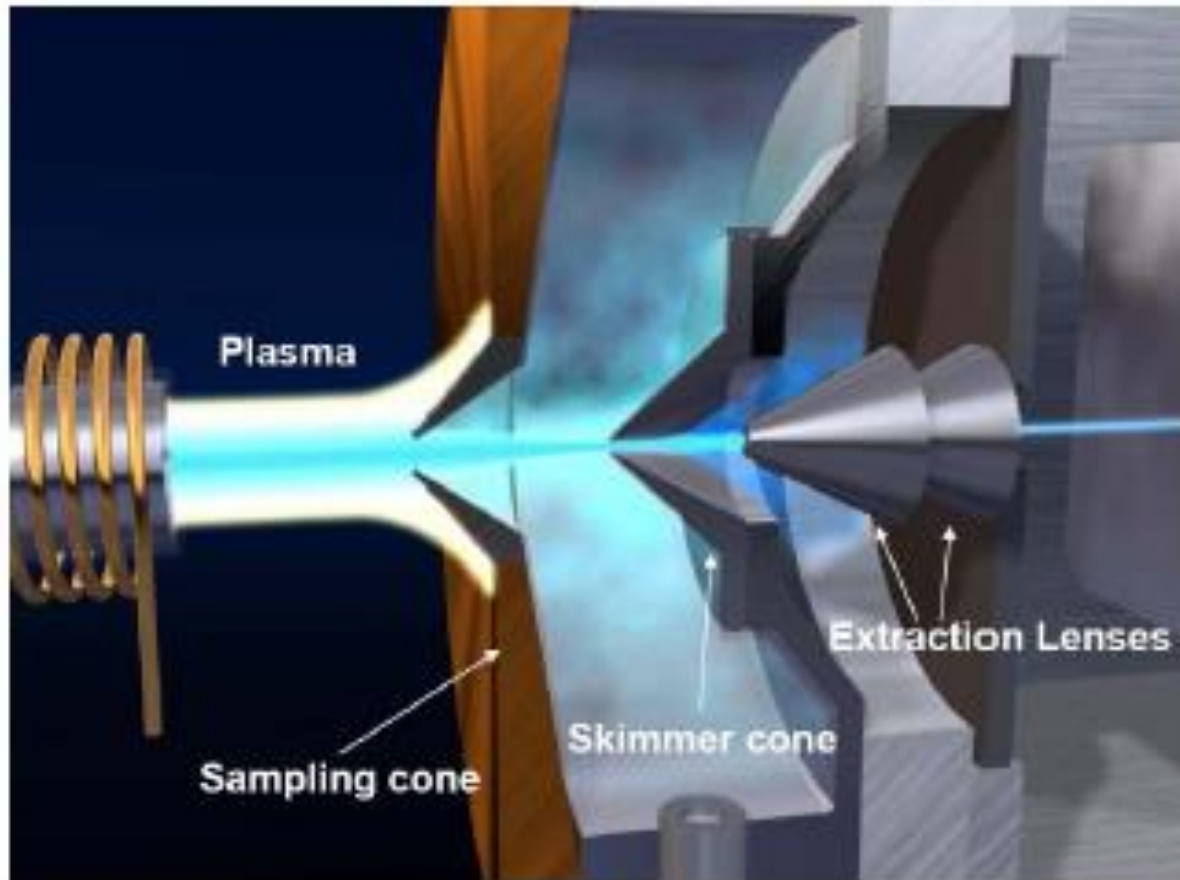
Interface Plasma
Spektrometr



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.

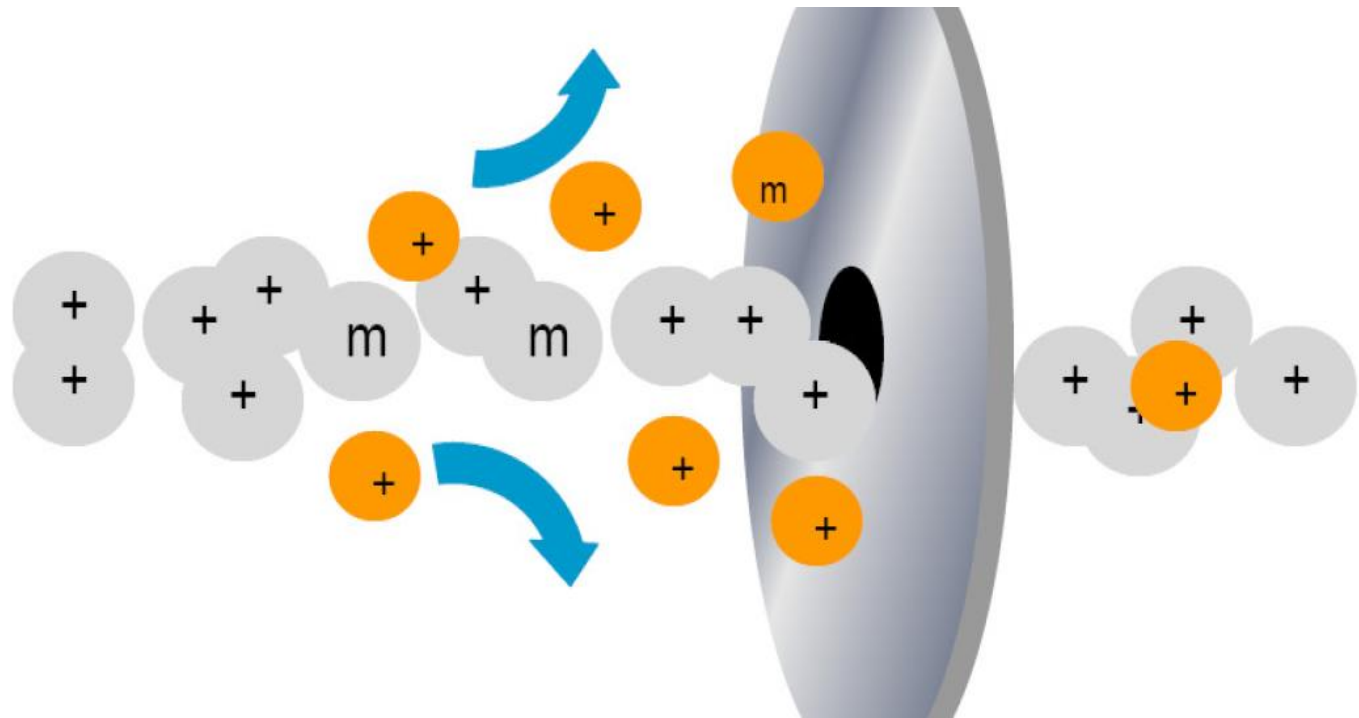
Přestup inotů z ICP do MS



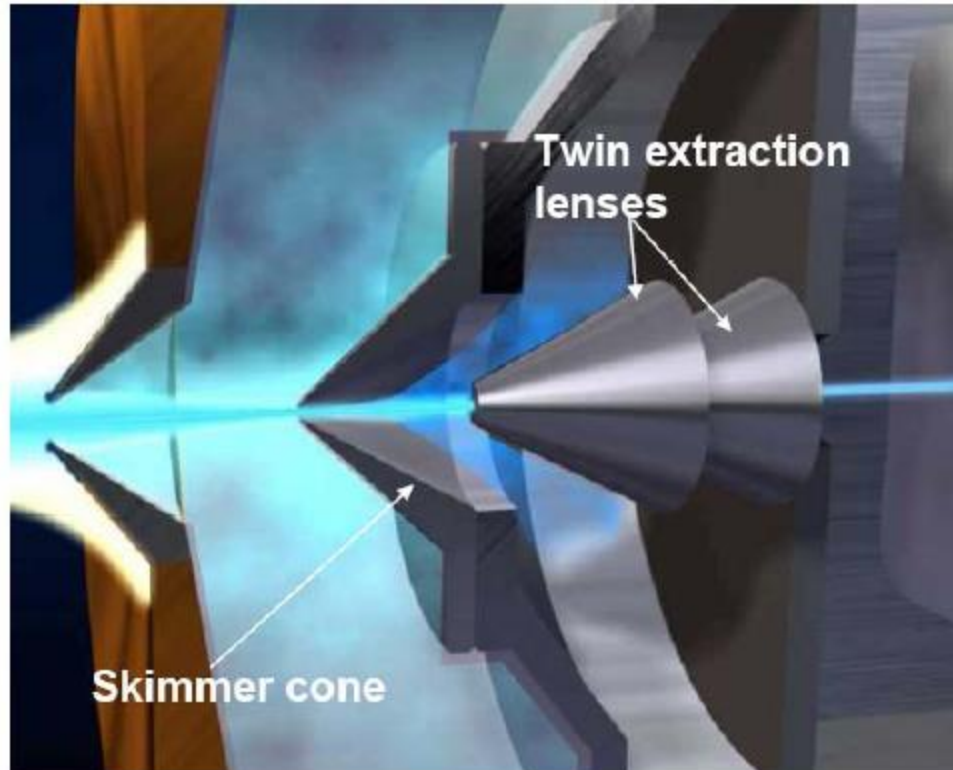
Iontová optika

- 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.

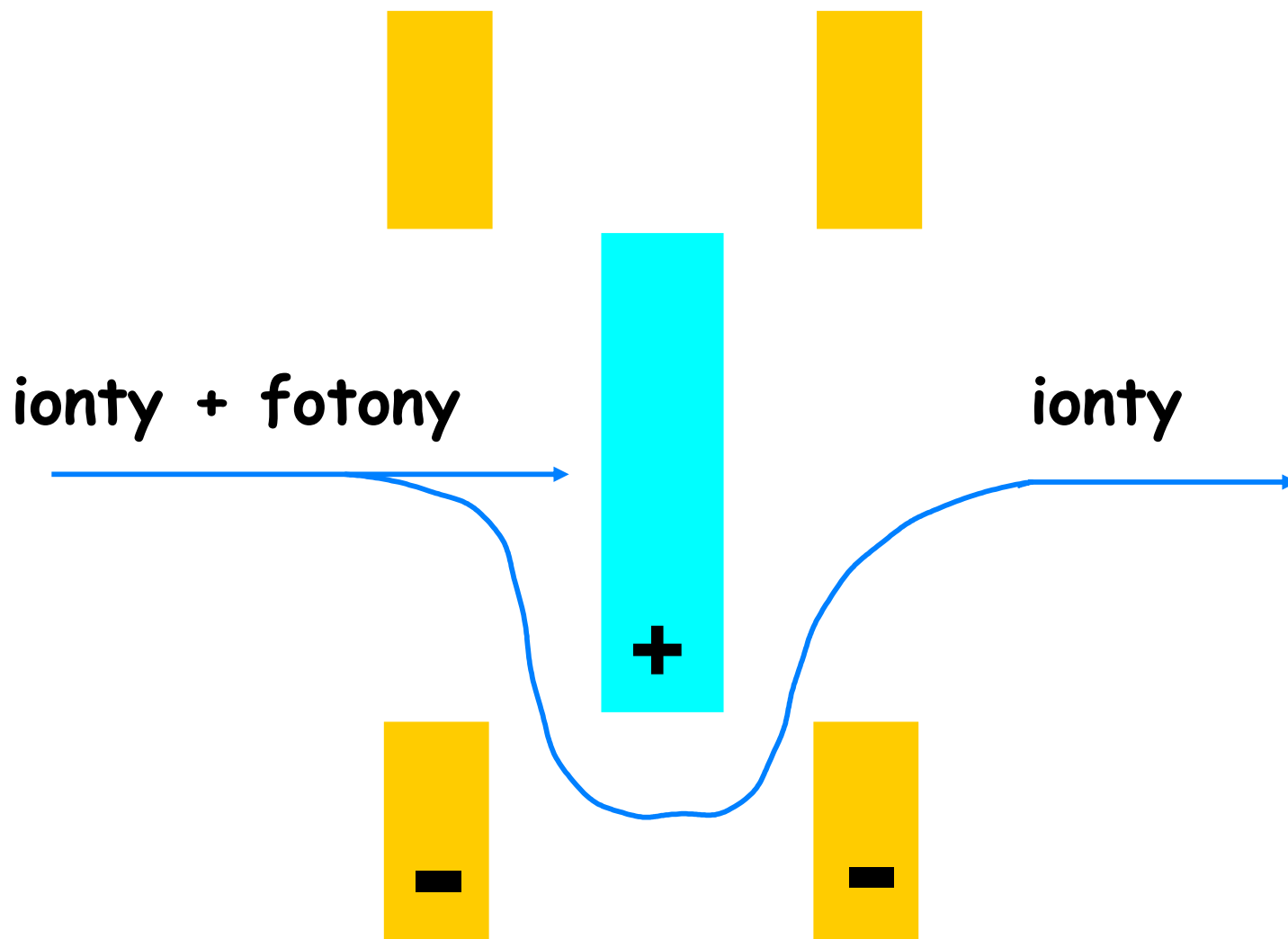
Space charge effect



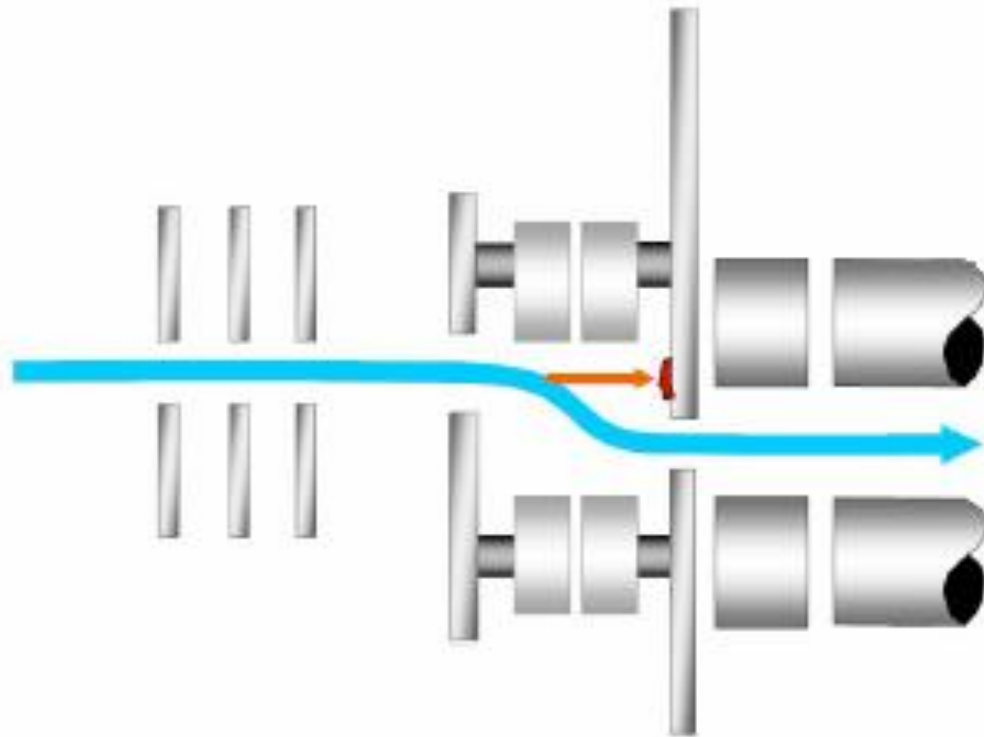
Iontová optika



Photon stop: Bessel box



Eliminace fotonů



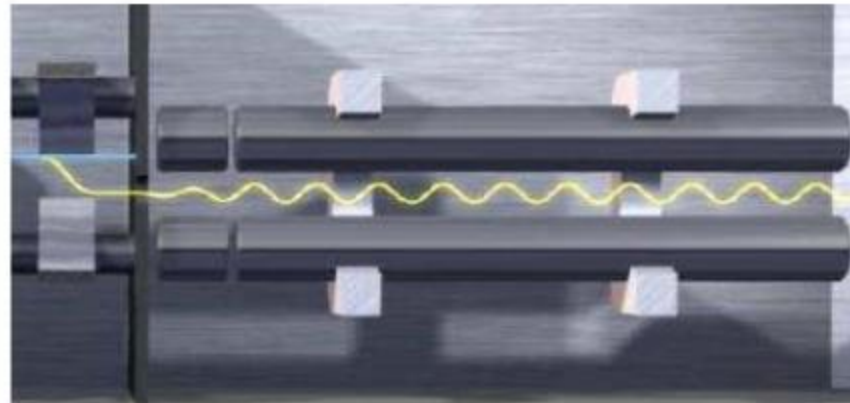
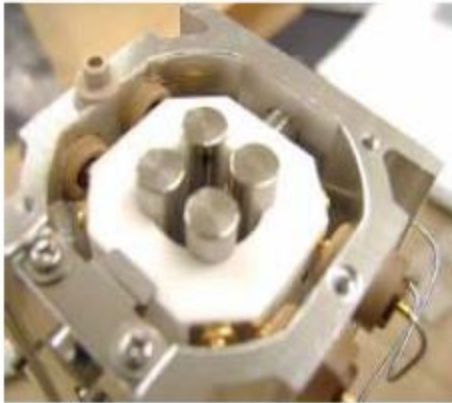
MS používané s ICP zdrojem

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)

Kvadrupólový spektrometr

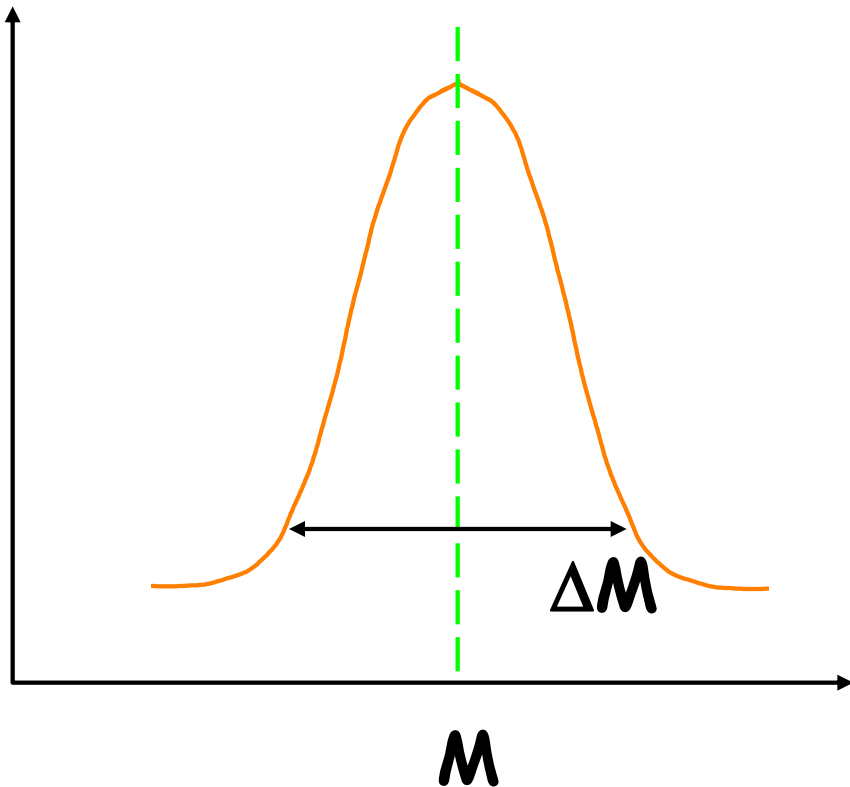
- Quadrupole is precisely aligned square array of 2 pairs of rods
- Ions travel down central space between the rods and are filtered by mass



REQUIREMENTS -

- good (low) vacuum -> low scattering -> less peak spreading
- ions should be subjected to a large number of RF cycles -> efficient filtering - function of rod length and quadrupole RF frequency (3MHz rf on the 7500)
- RF field should be hyperbolic for best peak shape, from hyperbolic profile rods
Round rods are cheaper to manufacture, but cannot achieve the same peak separation unless resolution is varied for specific masses

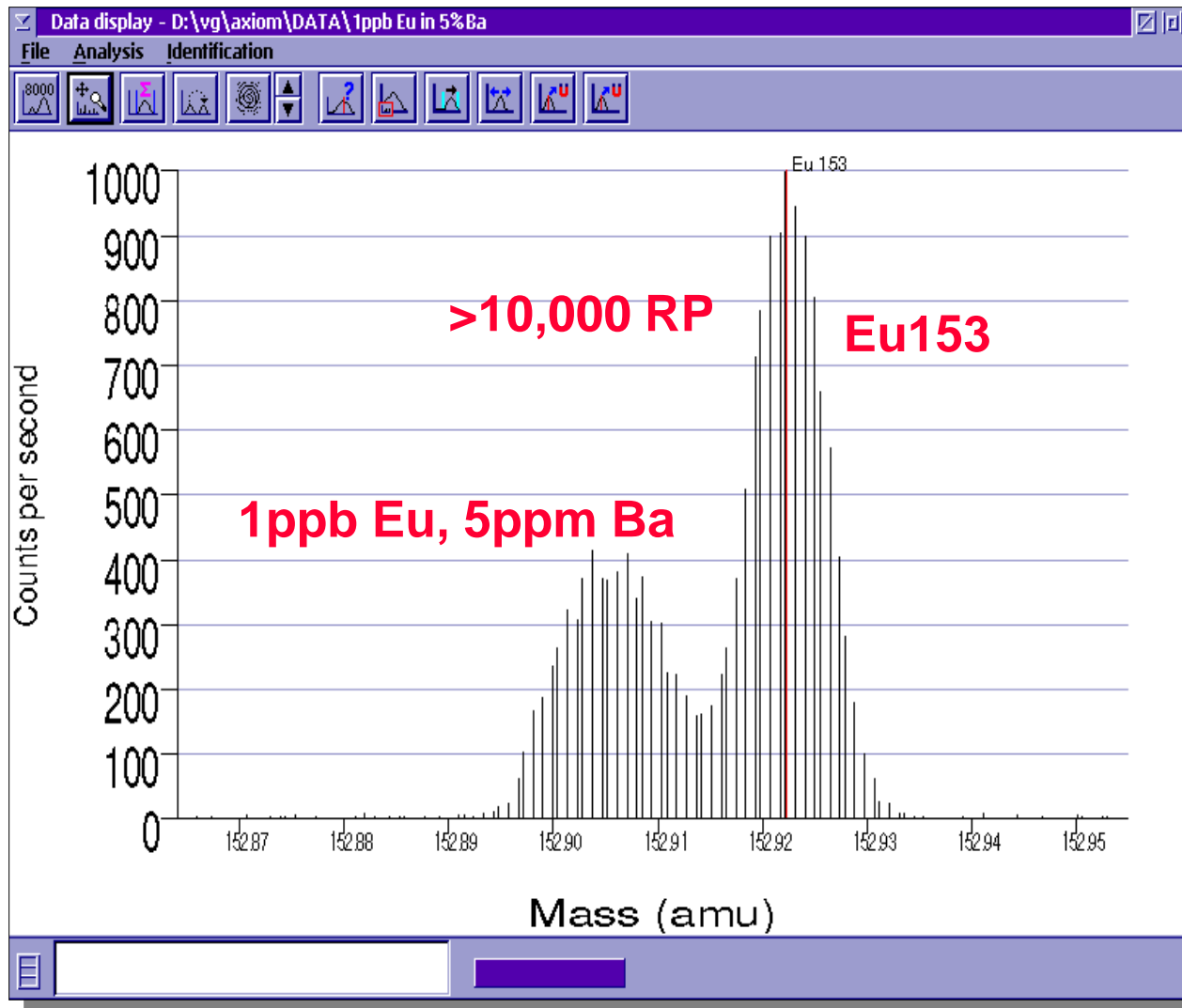
Rozlišovací schopnost (resolving power)



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

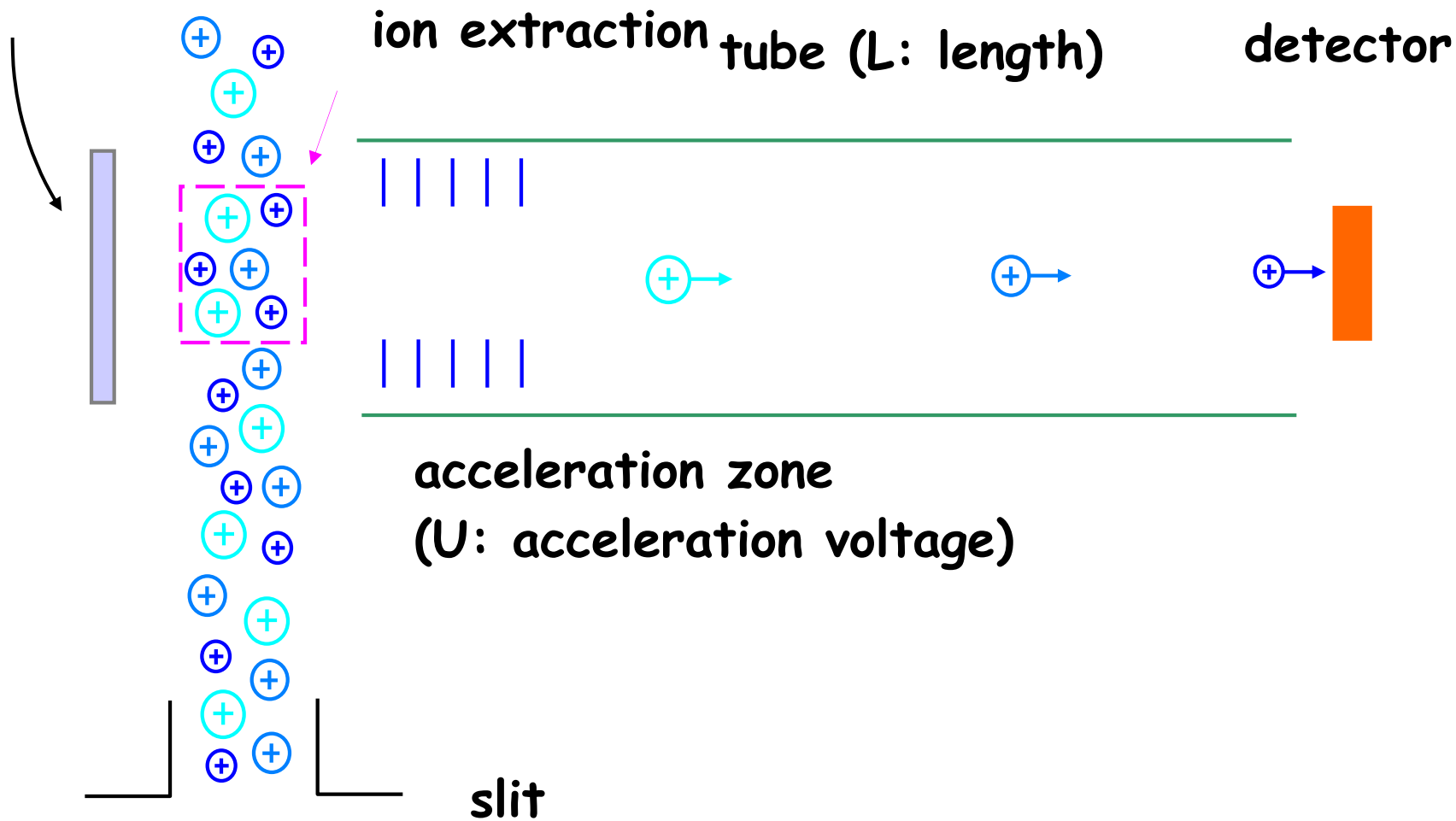
ΔM se měří při
50% nebo 10%
maximální intenzity
píku

Separate BaO⁺/Eu⁺



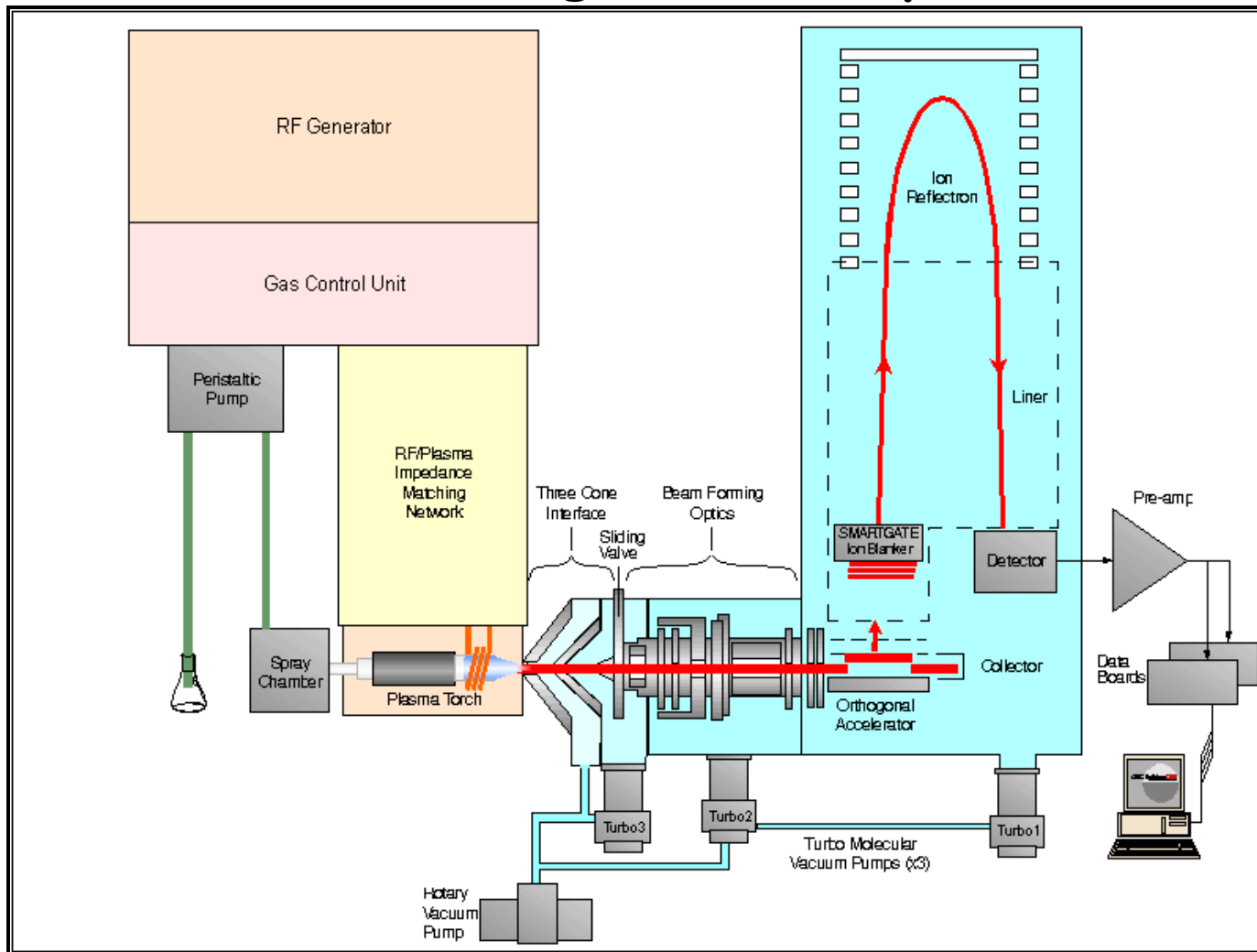
TOF-MS s ortogonální extrakcí

repelling plate



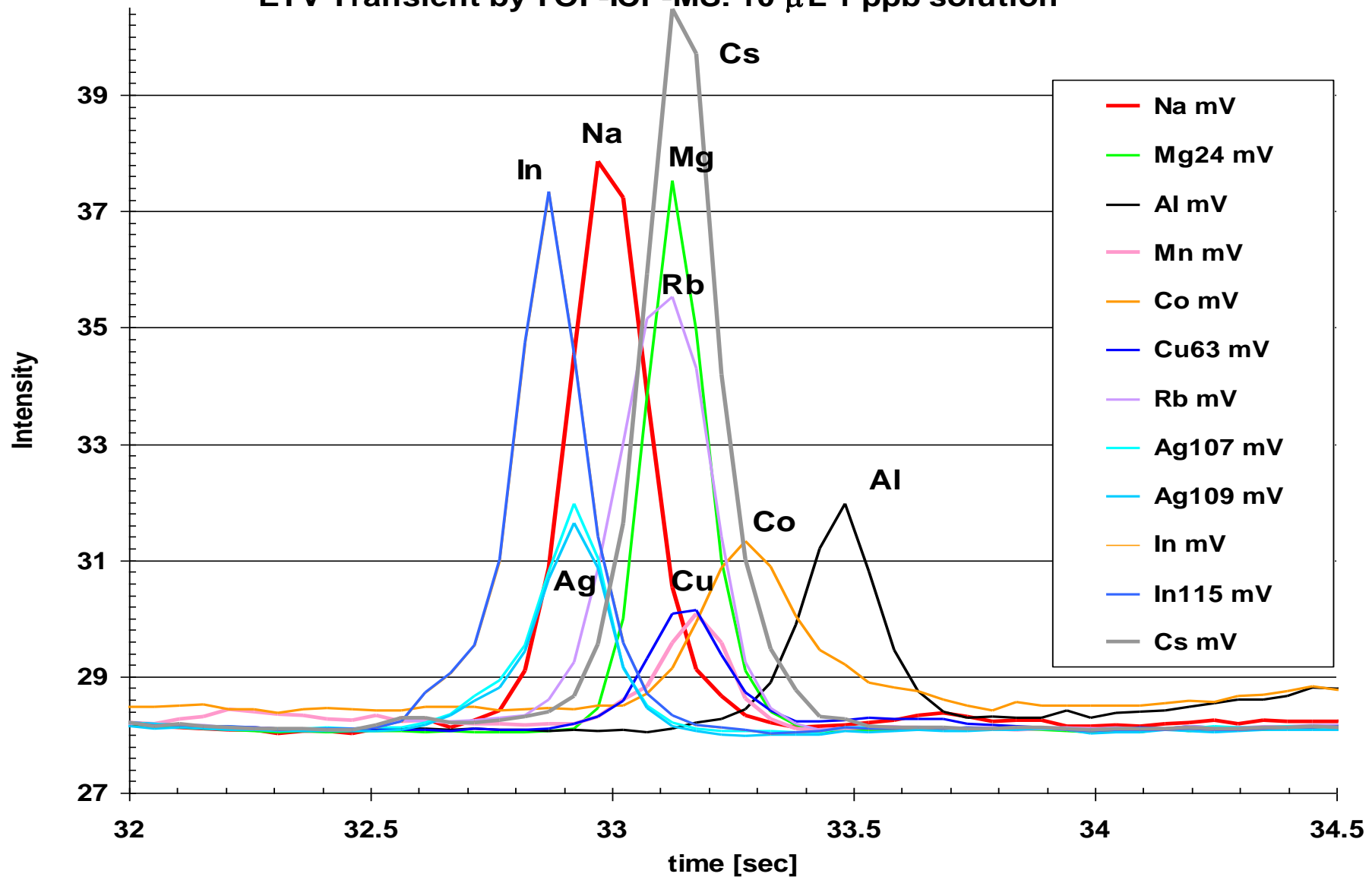
ICP time-of-flight MS (GBC)

Schema orthogonálního uspořádání



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)	$^{50}\text{Ti } ^{16}\text{O}^+$	$^{66}\text{Zn}^+$

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 ⁺		
<u>³¹P⁺</u>	<u>100</u>	<u>¹⁴N¹⁶OH⁺</u>		
³² S ⁺	95,02	¹⁶ O ¹⁶ O ⁺		
³⁵ Cl ⁺	75,77	¹⁶ O ¹⁸ OH ⁺	³⁴ SH ⁺	
³⁹ K ⁺	93,08	³⁸ ArH ⁺		
⁴⁰ Ca ⁺	96,97	⁴⁰ Ar ⁺		
<u>⁴⁵Sc⁺</u>	<u>100</u>	<u>¹²C¹⁶O¹⁶OH⁺</u>		
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 ⁺
<u>⁵⁵Mn⁺</u>	<u>100</u>	<u>⁴⁰Ar¹⁴NH⁺</u>		
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 ⁺
<u>⁷⁵As⁺</u>	<u>100</u>			<u>⁴⁰Ar³⁵Cl⁺</u>
⁷⁹ Br ⁺	50,54	³⁸ Ar ⁴⁰ ArH ⁺		
⁸⁰ Se ⁺	49,82	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺	³² S ¹⁶ O ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	

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

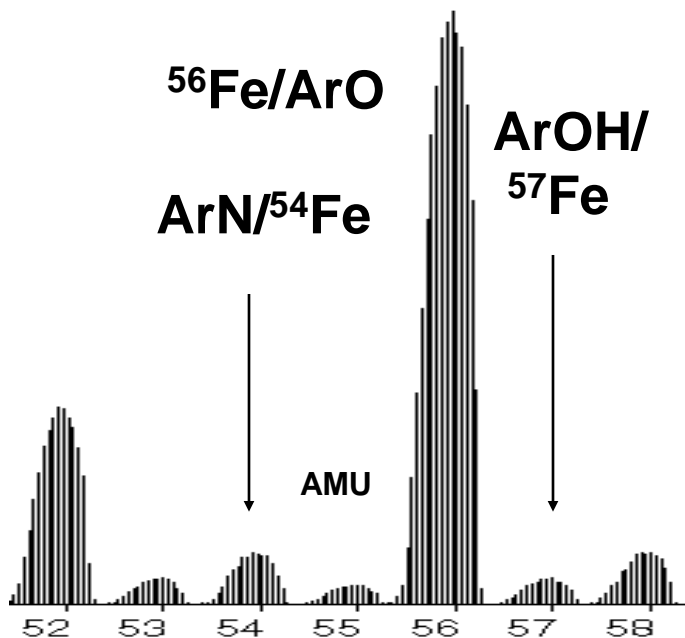
Analyt	Interferent	Požadovaná roz. schop.
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2500
$^{28}\text{Si}^+$	$^{14}\text{N}_2^+$	960
$^{32}\text{S}^+$	$^{16}\text{O}_2^+$	1800
$^{51}\text{V}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	2570
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	2370
$^{80}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}_2^+$	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

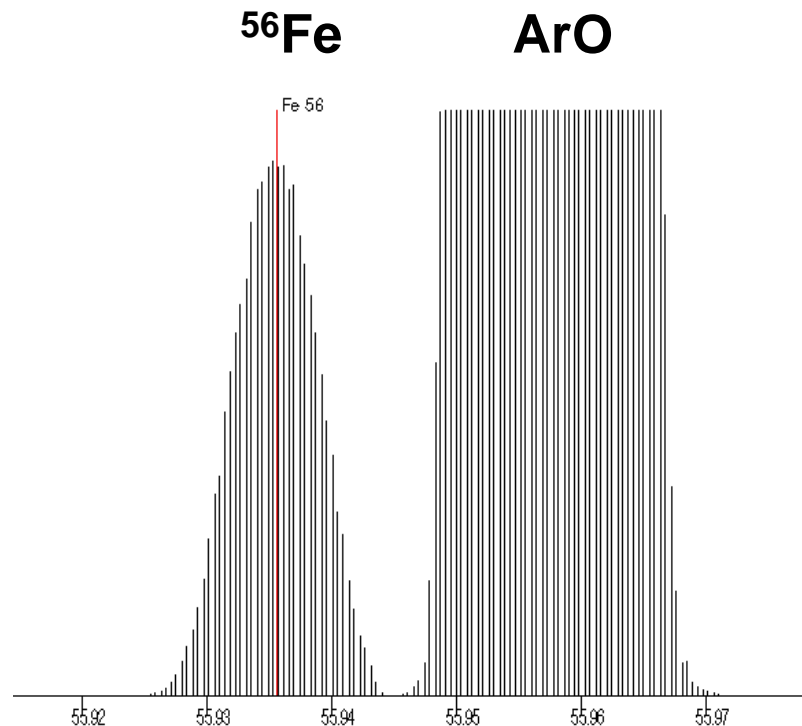
- Nízký příkon, vysoký průtok nosného plynu.
- Vhodné pro roztoky s malým obsahem rozpuštěných látek.
- Eliminuje interference Ar^+ , ArO^+ , ArH^+ , ArCl^+ , ArC^+ , C_2^+ .
- Zvyšuje úroveň MO^+ z <1% až na >20%.
- Významné matrix efekty (nerobustní podmínky v ICP).

Separace signálů analytu a interferentu

Quadrupole ICP-MS

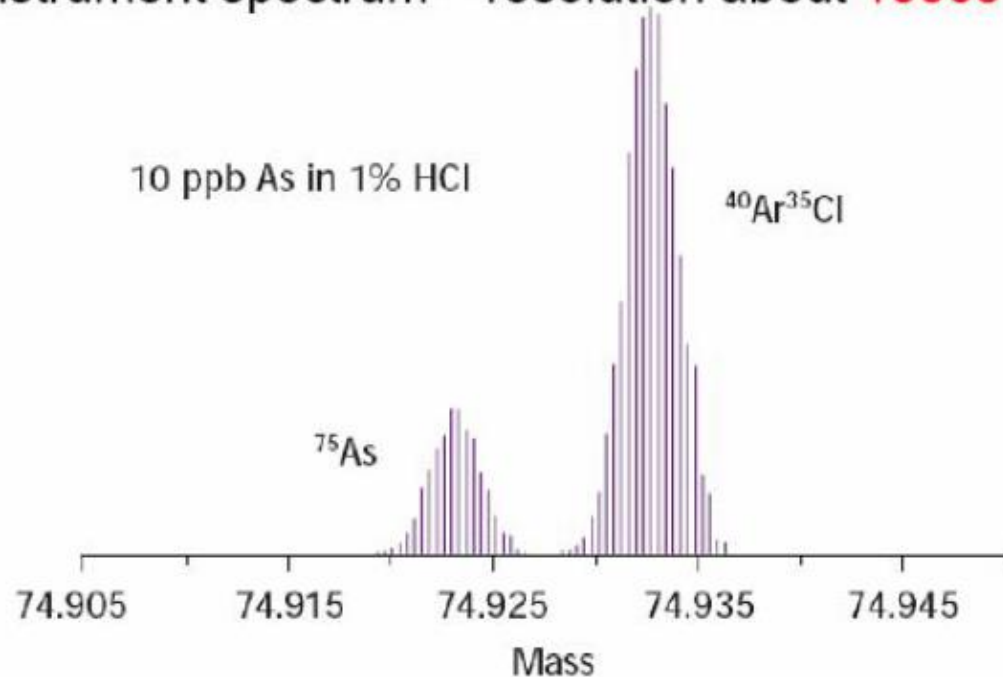


High Resolution ICP-MS



Separace signálů analytu a interferentu

Sector instrument spectrum – resolution about 10000

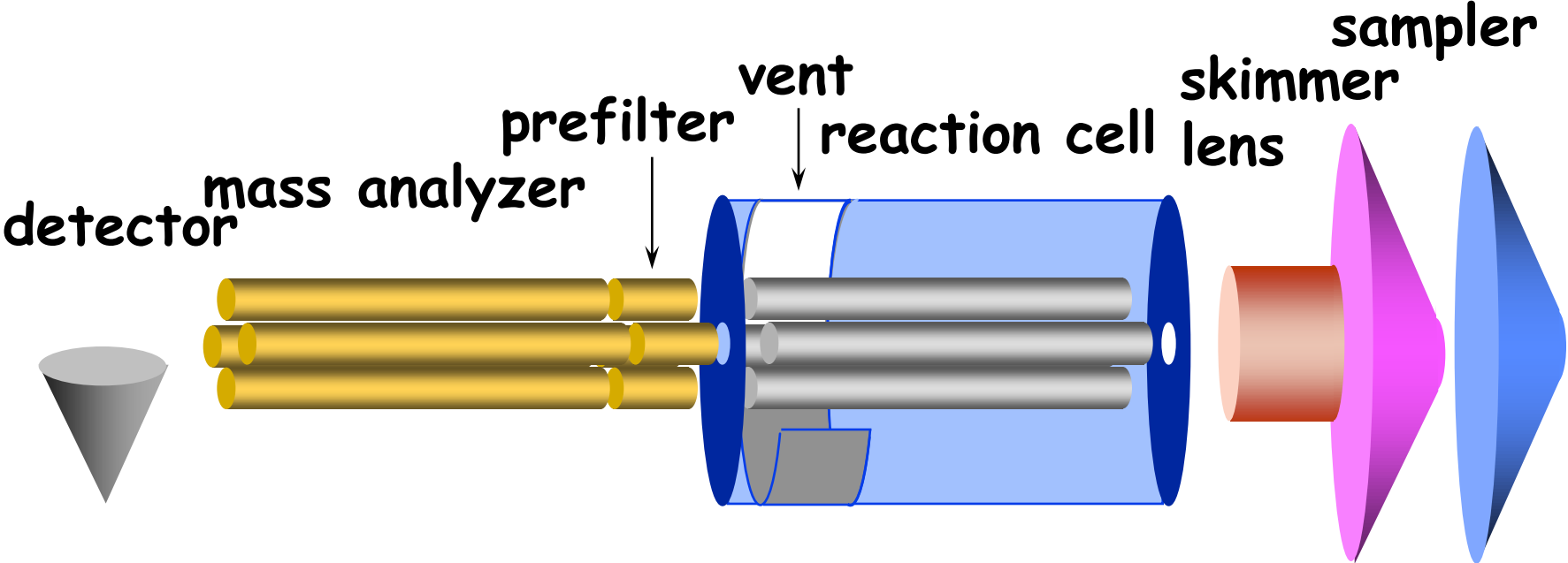


ICP/MS/TOF, resolution 2000 at mass 75 gives 0.04 amu difference - not enough for As in Cl matrix

Reakční/kolizní cely

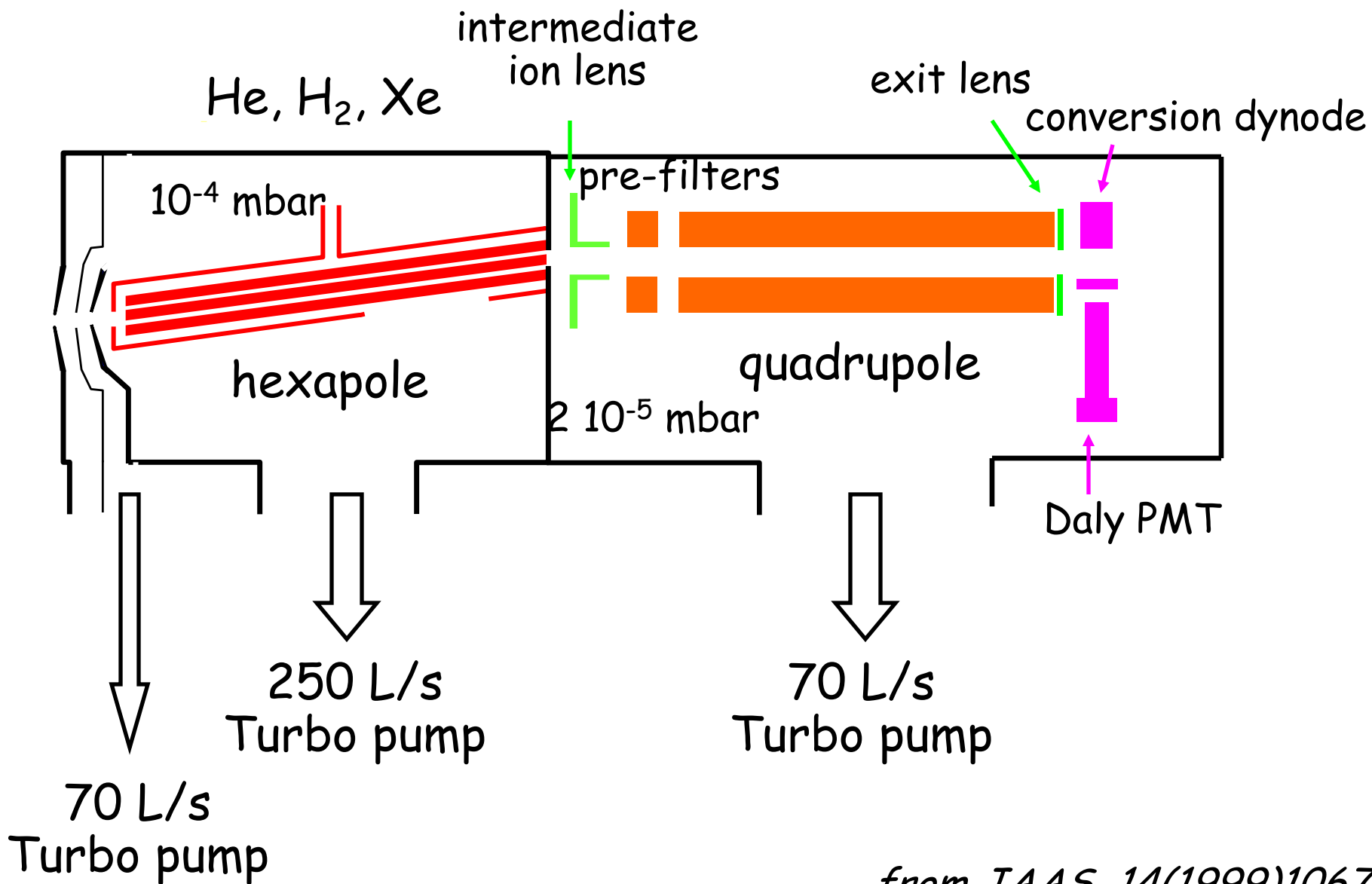
- Reakce v rf-kvadrupólové cele (DRC, dynamic reaction cell),
- Kolize v rf- rf-hexapólové cele

ELAN 6100DRC



Courtesy of S. Tanner

Kolizní cela, Micromass Platform

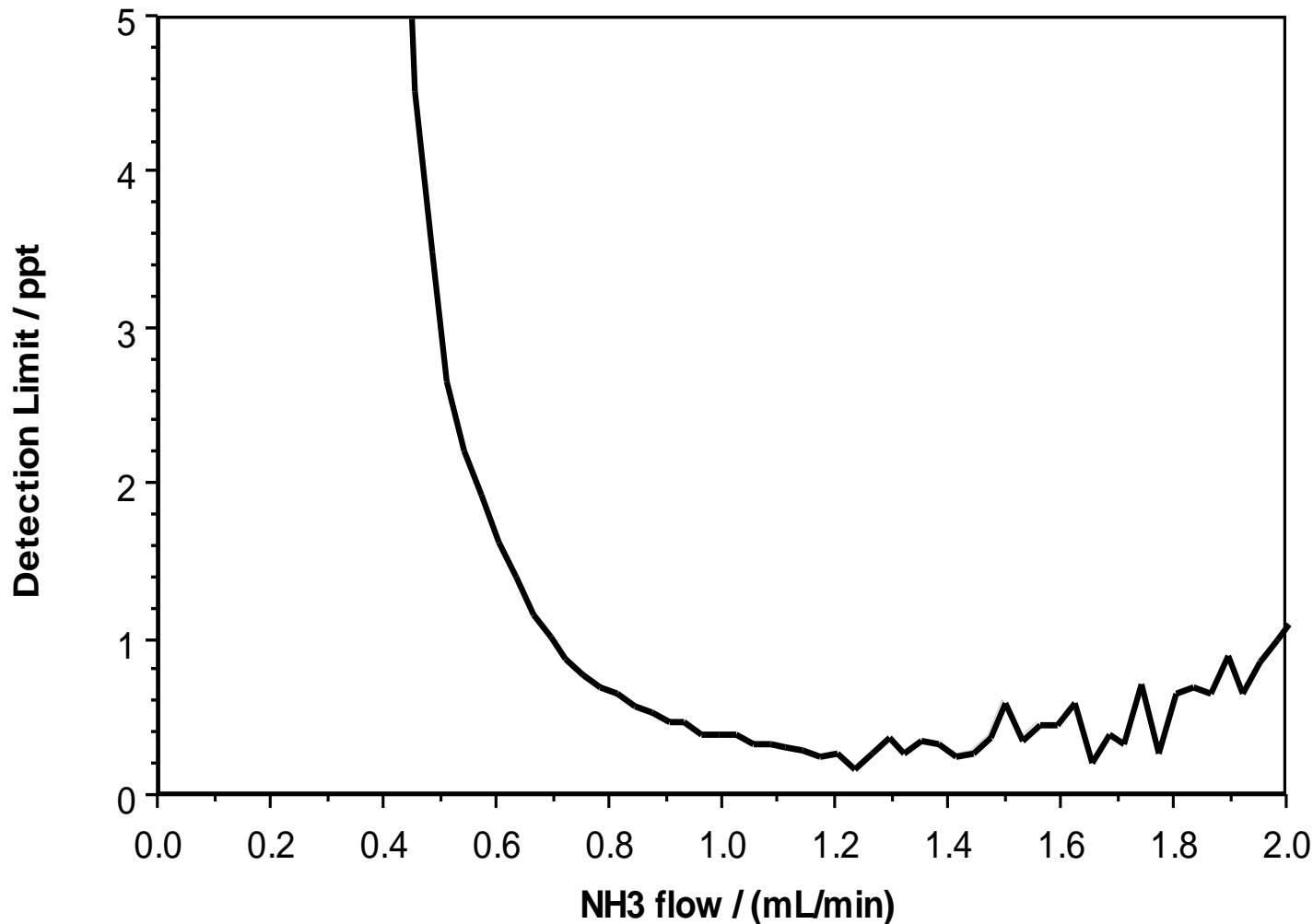


from JAAS, 14(1999)1067

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.

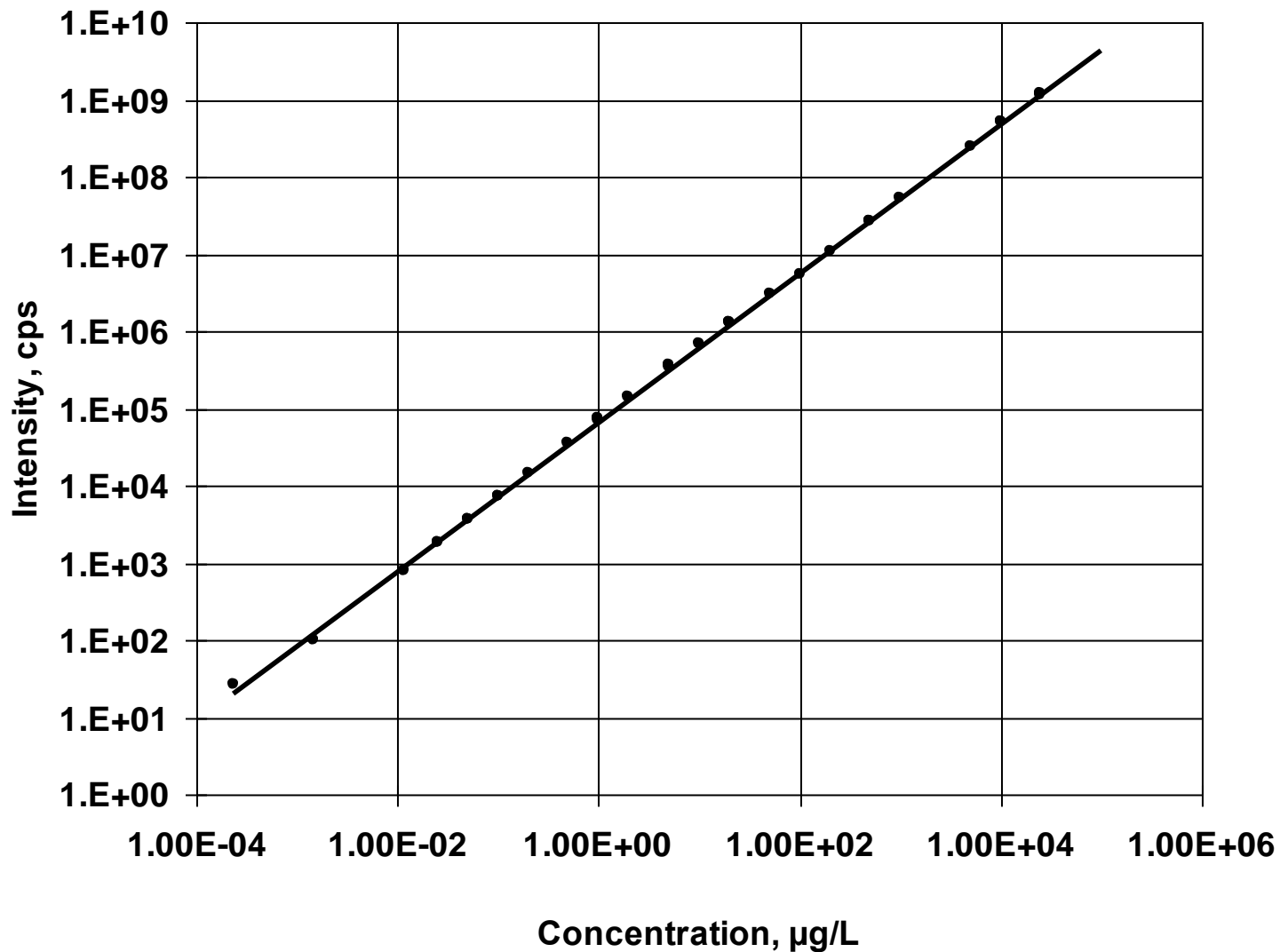
Meze detekce pro $^{56}\text{Fe}^+$ jako funkce průtoku NH_3 v reakční cele (S. Tanner)



Dynamický rozsah

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

Příklad dynamického rozsahu



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 doby 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 ICP-MS

- IDL – instrumental detection limit $3\sigma_{BL}$
- MDL – method detection limit (až 2x vyšší)
- PQL – practical quantitation limit (až 10x vyšší)

Skutečné meze detekce závisejí na:

- Hodnotě „pozadí“ –laboratoře a přístroje
- Osnově vzorku
- Metodě odběru vzorku a jeho zpracování
- Zručnosti operátora

Přístrojové (IDL) meze detekce ICP-MS $3\sigma_{BL}$



Přibližné meze detekce ELAN 6000/6100 ICP-QMS (Courtesy of PerkinElmer, Inc.)

Výhody ICP-MS ve srovnání s relevantními technikami

- ❑ Meze detekce ICP-MS jsou pro většinu prvků lepší než u ET-AAS
- ❑ Rychlost provedení analýz je vyšší než u ETAAS
- ❑ Minimální nespektrální interference osnovy „matrix effect“ ICP-MS díky vysoké teplotě ICP umožňují spolehlivou analýzu vzorků i se složitou osnovou
- ❑ ICP-MS vykazuje nižší meze detekce než ICP-OES a současně srovnatelnou rychlost měření
- ❑ ICP-MS umožňuje stanovení izotopů