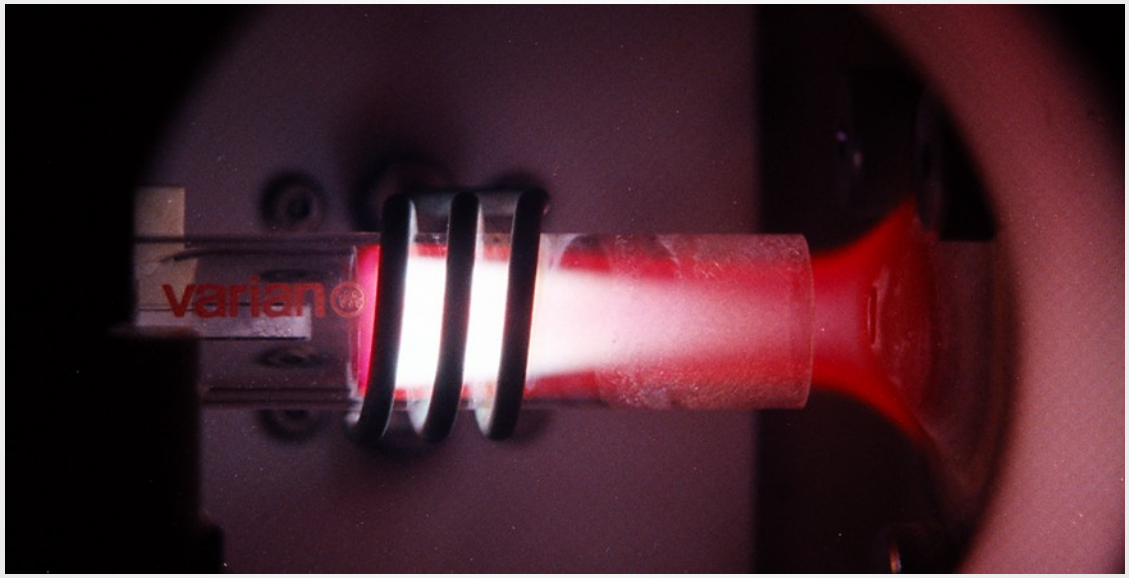
# ICP-MS

ICP hmotnostní spektrometrie

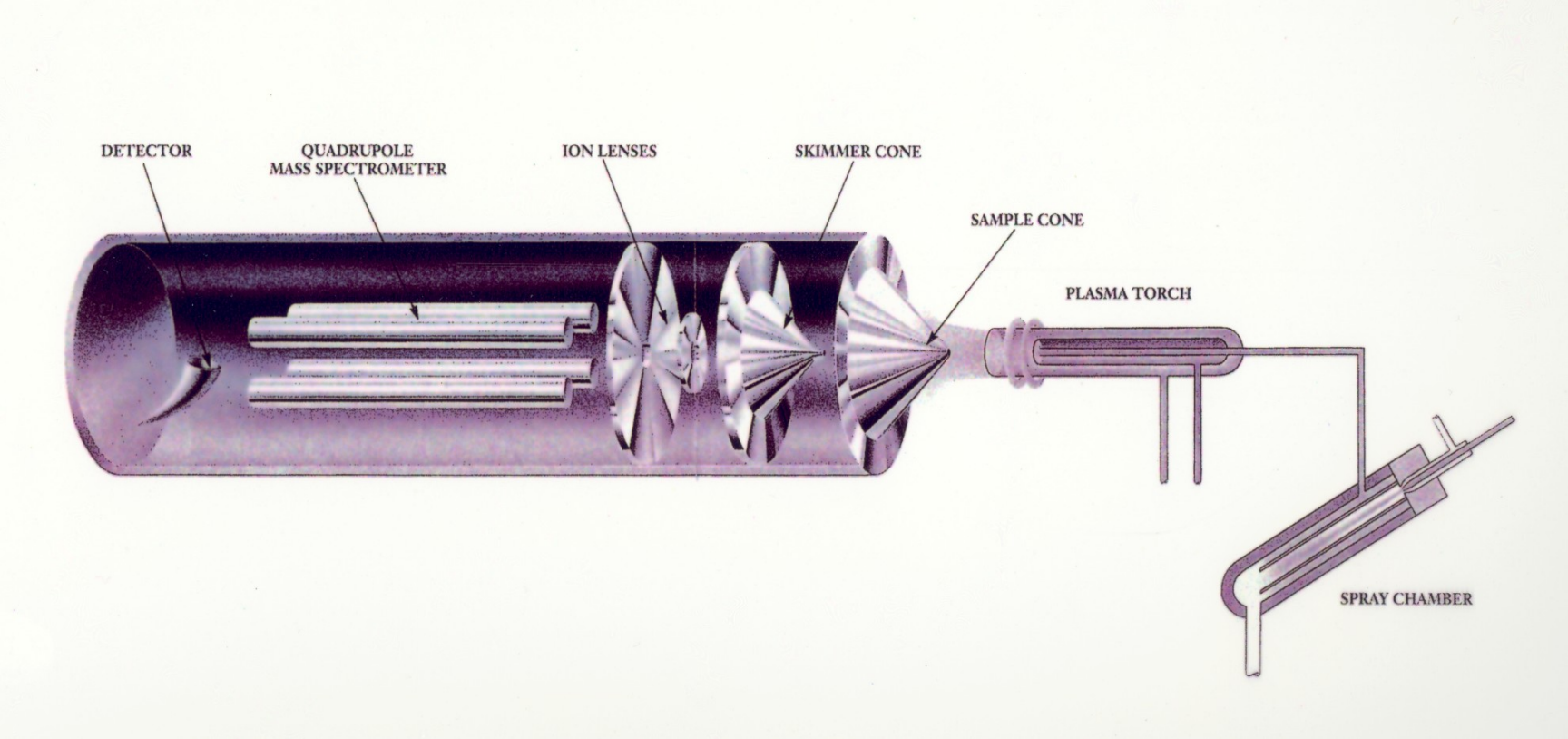
# Iontové zdroje pro prvkovou analýzu

- ICP
- Nízkotlaké plazma HC, Grimmova výbojka
- Mikrovlnná plazmata
- VF a SS jiskra
- Iontový nebo elektronový paprsek
- Korona, Towsendův výboj
- Elektrospray, termospray

# Indukčně vázané plazma



# ICP-MS kvadrupólový spektrometr



# Analytické přednosti ICP-MS

- Rychlá multielementární analýza
- Nízké detekční limity
- Rychlá semikvantitativní analýza
- Izotopová analýza
- Extrémně široký pracovní rozsah koncetrací analytu (až 9 řádů)
- Jednoduchá spektra

# Analyzátory

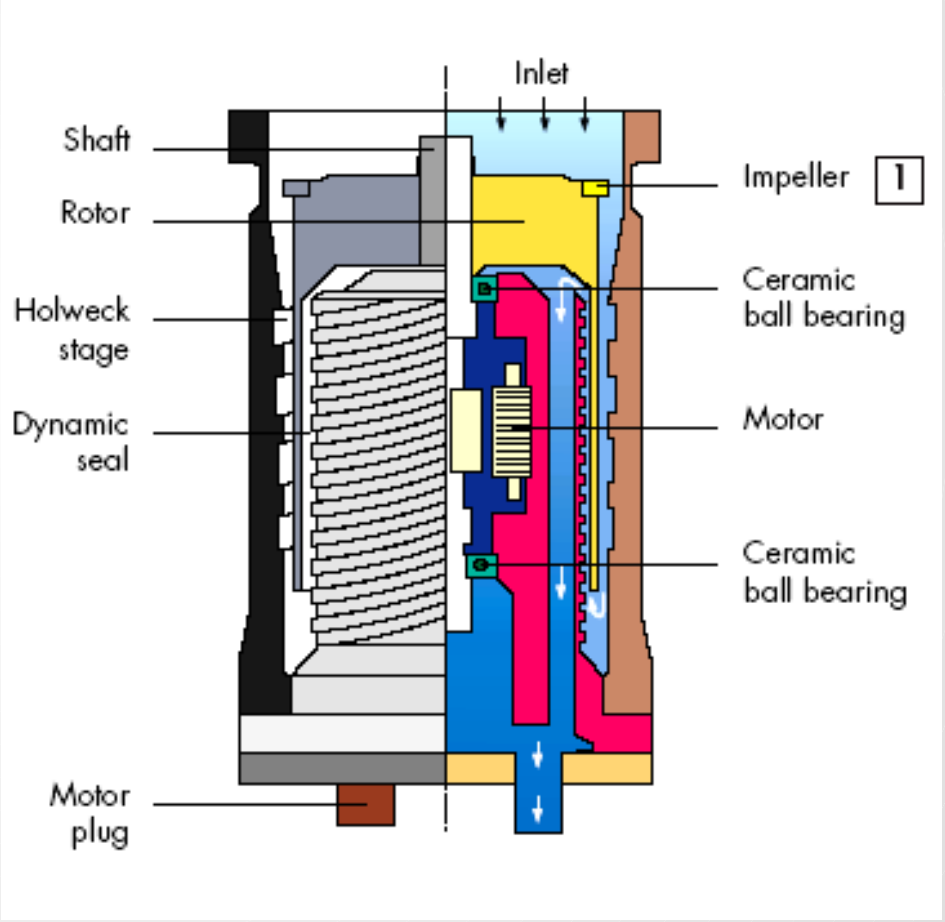
- Statické – nutná kombinace elektrického a magnetického pole
  a) ***Sektorové analyzátory*** (ICP-MS obsahů ppt – ppq)
  b) Spektrometry s dvojí fokuzací (Mattauch-Herzog)
- Dynamické – dostačuje elektrické pole
  a) Selektivní urychlovače (palletron, Bennetův sp.)
  b) ***Průletové (time-of-flight)***
- Systémy se stabilní drahou – kritické parametry:
  a) Rychlost (Smythe-Mattauch)
  b) Fáze (Farvitron)
  c) ***Specifický náboj (kvadrupólový filtr)***

# Detektory

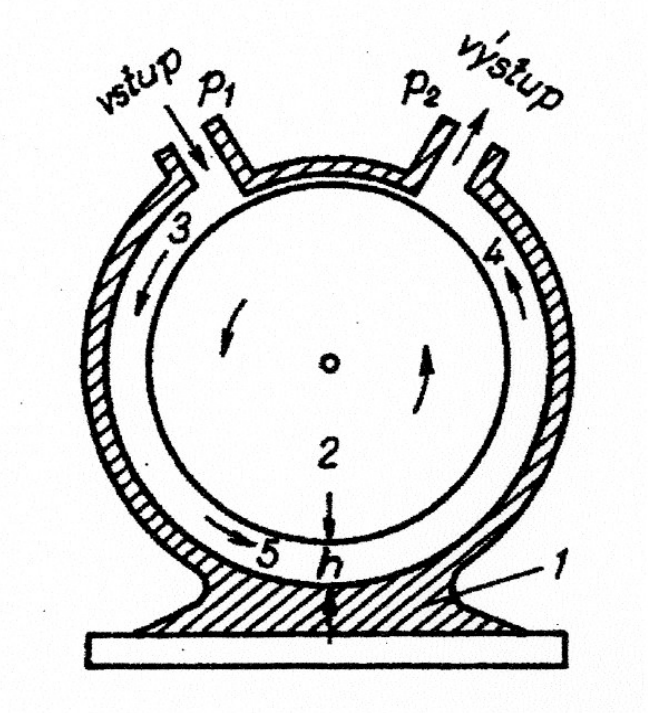
- Měření střední hodnoty iontového proudu
  Plate detector
  Faraday cup (do $10^{-15}$A)
- Počítání iontů
  iontový násobič
  Channeltron
  Multichannel plate detector (MCP)
  Postakcelerační detekce elektronů
  Scintilátor + fotonásobič

# Vakuový systém

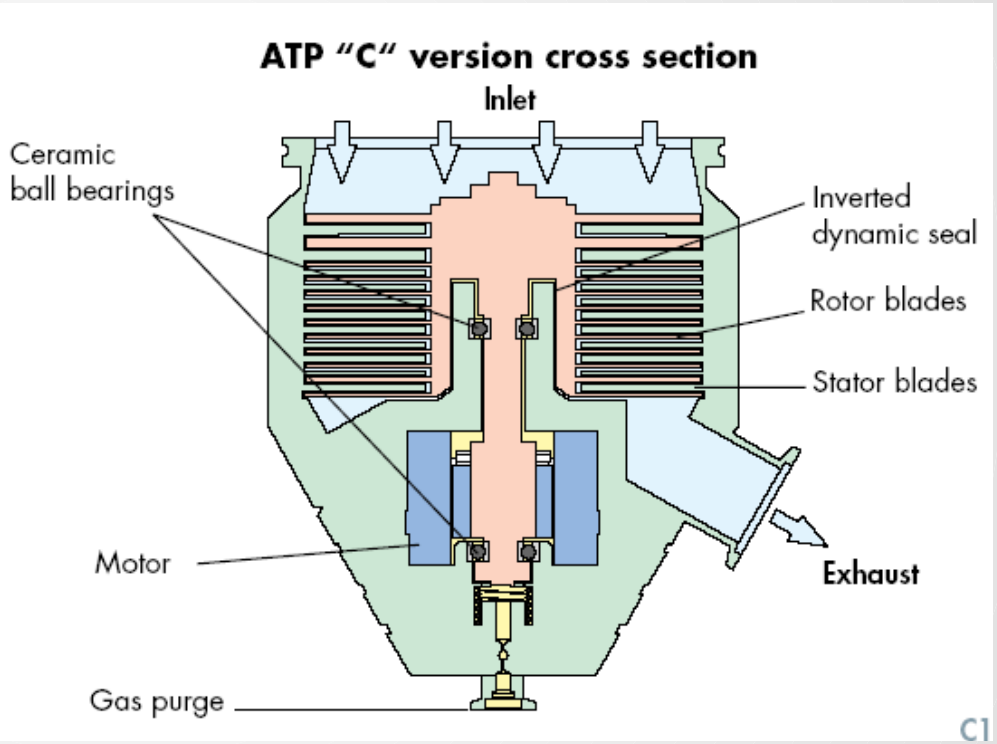
- Vývěvy
  transportní
  sorpční
- Vysokovakuová aparatura
  rotační + difúzní vývěva
  membránová + turbo-molekulární vývěva



# Turbomolekulární výměvy




Gaedeho molekulární výměva
Mezní tlak 0,0001Pa
Malá čerpací rychlost




Turbomolekulární výměva

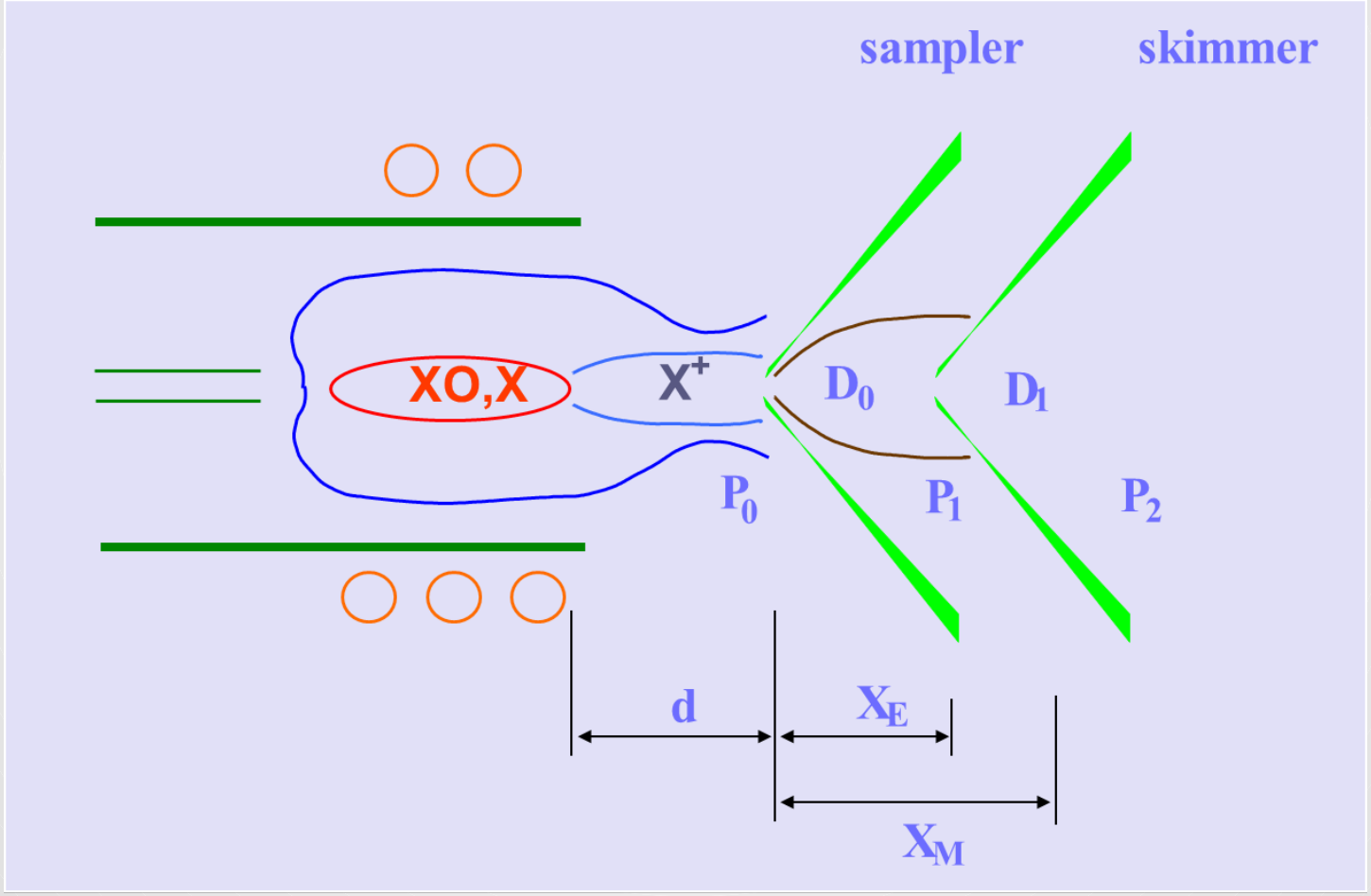
# ICP iontový zdroj

- Většina prvků je ionizována z >90% (pouze As z 52%; Se z 33%; S z 14% a F z 0,001%)
- V argonovém ICP plazmatu vznikají přednostně jednou nabité pozitivní ionty
- Malá disperze kinetické energie iontů – vhodné pro kvadrupólový filtr

# Interface ICP - MS

- musí splňovat tyto požadavky:
  - Vzorkovat ionty v místě jejich vzniku, tj. v analytickém kanále ICP.
  - Převést ionty z oblasti atmosférického tlaku do vakua.
  - Zachovat stechiometrii analytů při transportu iontů.

# Interface



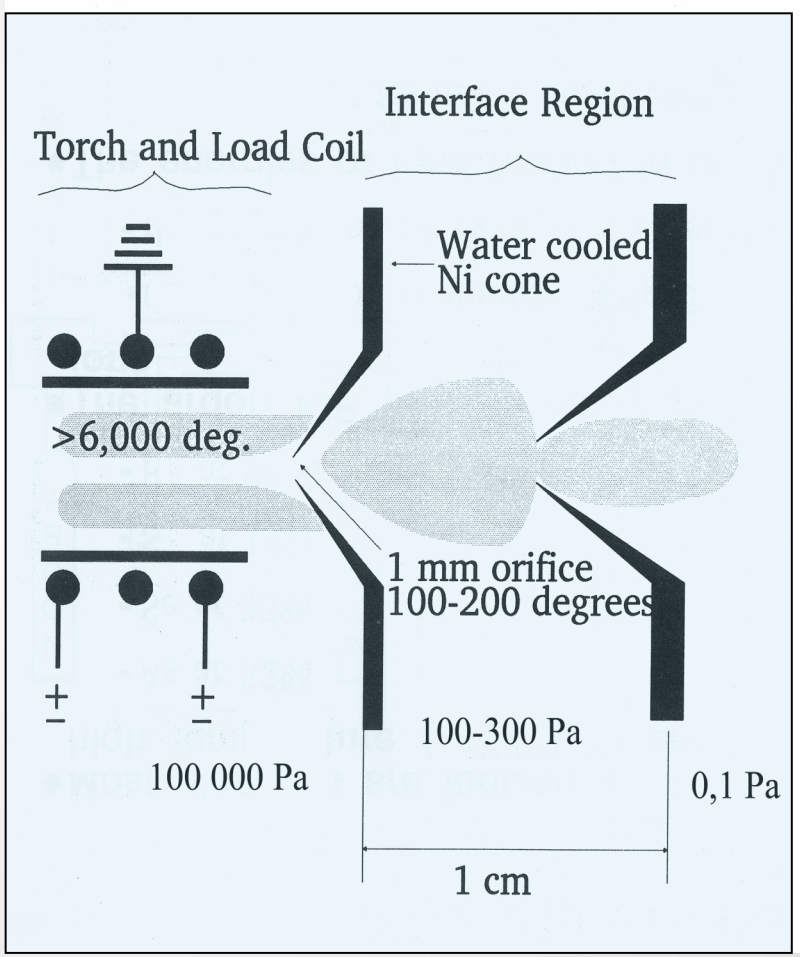
# PE Plasmalok Interface

**Ions must be transferred from:**

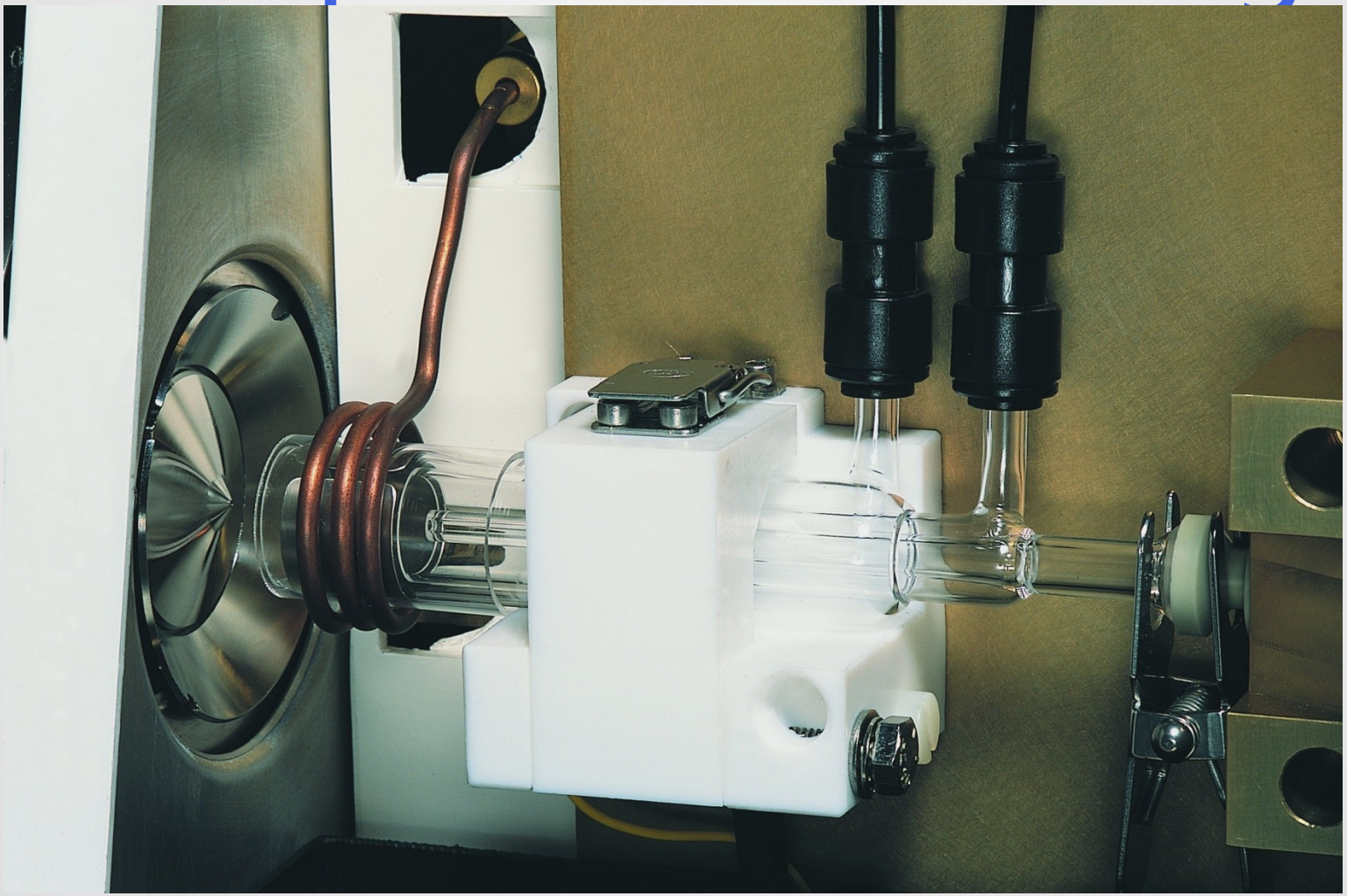
- 6000°C to - 250° C
- atmospheric pressure to $10^{-5}$ Torr
- a corrosive chemical environment
- an atmosphere of 99.9% argon atoms

**Plasmalok ™ Interface Design results in:**

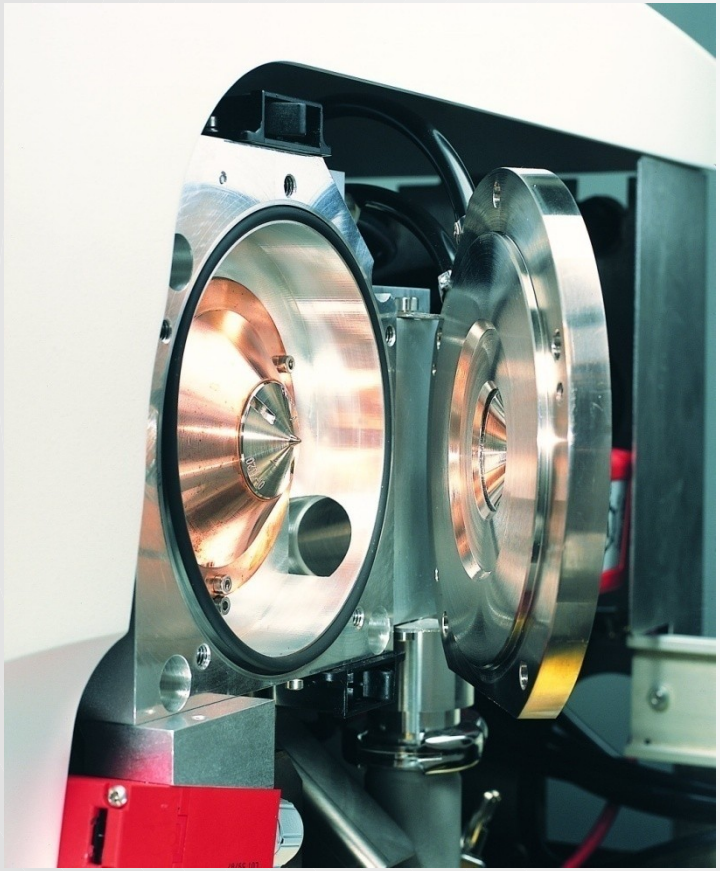
- low ion energies with a small energy distribution
- no orifice discharge, no orifice ions in the spectrum
- long orifice lifetime
- relative independence of the ion optic parameters from the plasma conditions

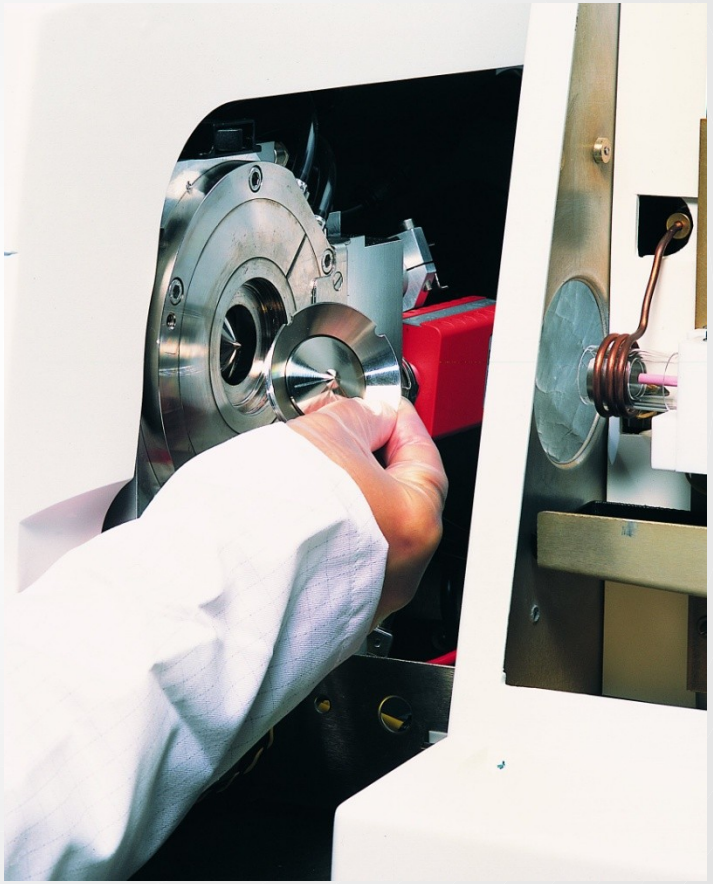


# Sampler ICP-MS Hilger



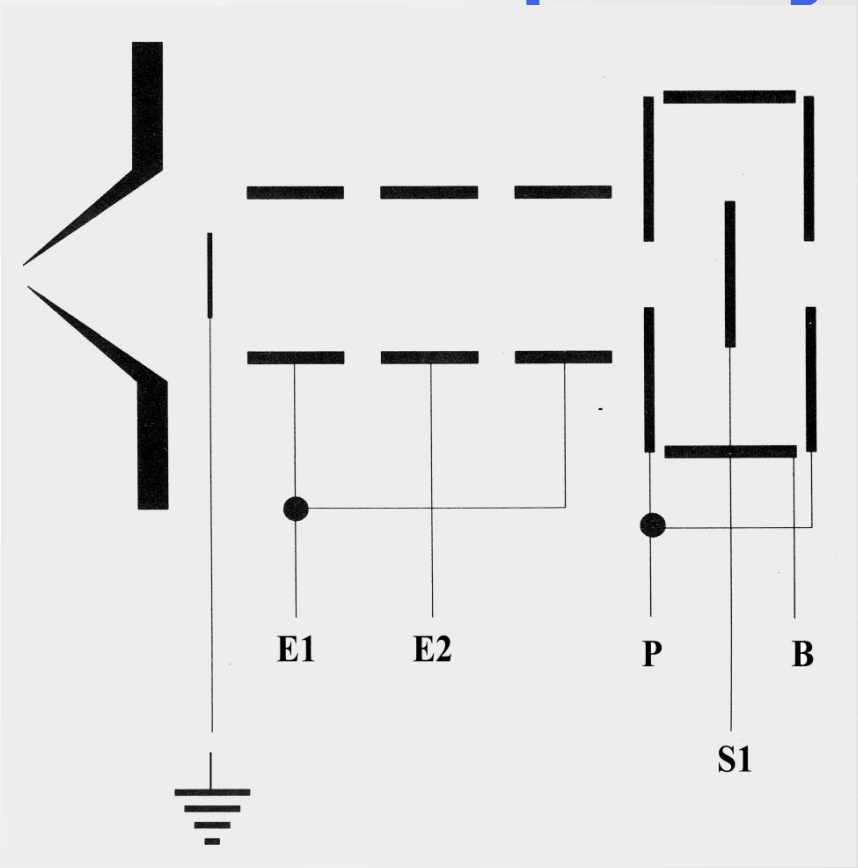
# Interface ICP-MS Hilger





# Funkce iontové optiky

- Extrakce iontů z neutrálních specií
- Fokusace iontů do úzkého kolimovaného paprsku
- Minimální závislost na hmotnosti iontů
- Musí odstranit neutrální atomy, molekuly a fotony



# Analyzátory pro ICP-MS

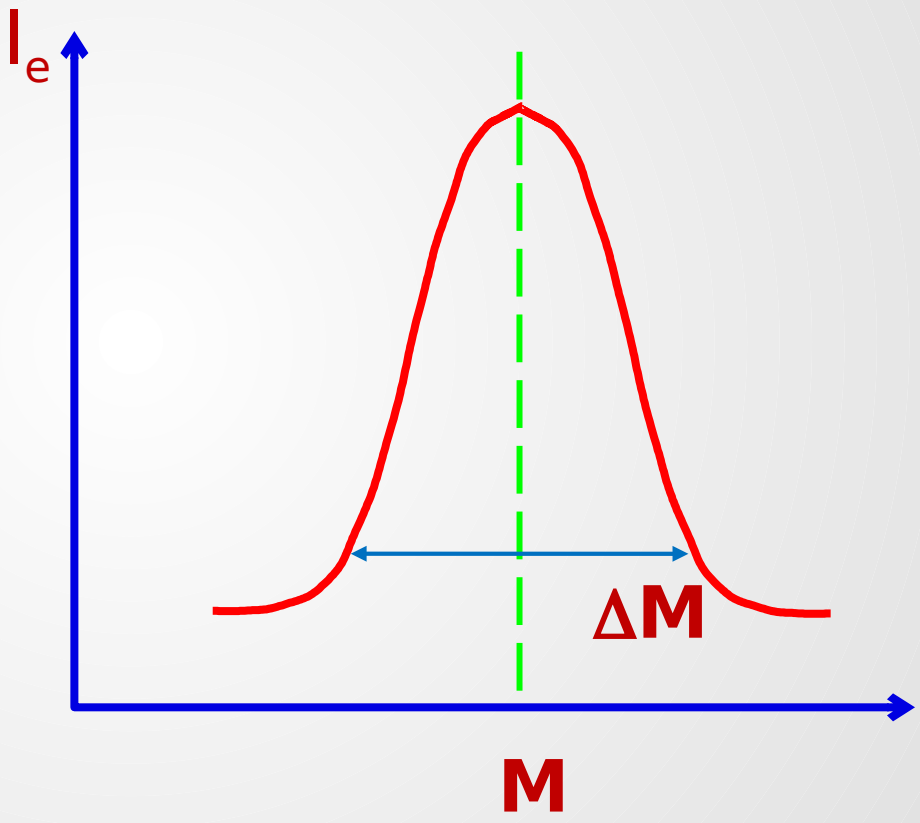
- **Statické analyzátory** jsou iontově optickou analogií světelného optického spektrometru (hranol + čočka) a označují se také jako spektrometry deflexní.
  - Ionty zvoleného poměru m/z jsou přivedeny na centrální dráhu kombinací statických polí – použití zejména pro
    - spektrometrii vysokého rozlišení (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 jejich letu mezi zdrojem a detektorem (analyzátor z doby letu)

# Rozlišovací schopnost

- Rozlišovací schopnost R:

  **R = ΔM/M**

- ΔM se měří při 50% (FWHM, Full Width at Half Maximum) nebo 10% maximální výšky píku



# Potřebná rozlišovací schopnost pro eliminaci interferencí

| analyt | interferent | rozlišovací schopnost |
|---|---|---|
| $^{56}Fe$ | $^{40}Ar^{16}O$ | 2500 |
| $^{75}As$ | $^{40}Ar^{35}Cl$ | 8000 |
| $^{80}Se$ | $^{40}Ar^{40}Ar$ | 9700 |

# Lorentzova síla

$$\boldsymbol{F} = q\boldsymbol{E} + q(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B})$$

kde

***F*** je Lorentzova síla působící na náboj q

***E*** je intenzita elektrického pole

***B*** indukce magnetického pole

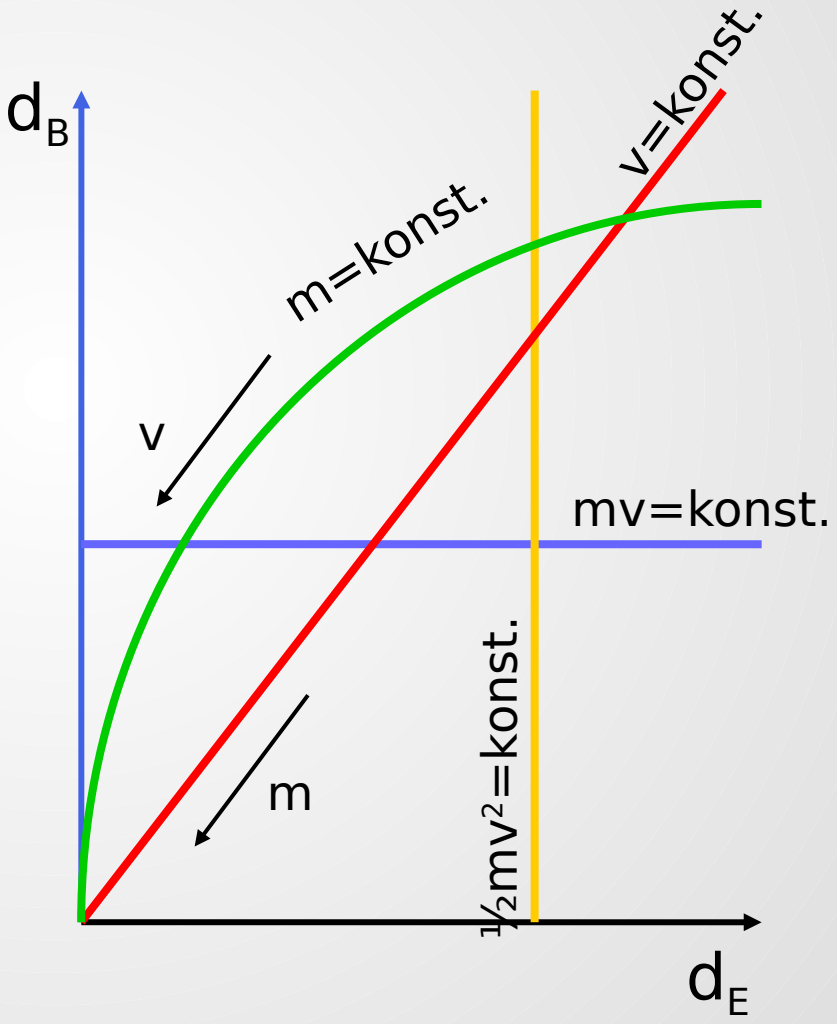
***v*** je rychlost částice

# Statické analyzátory

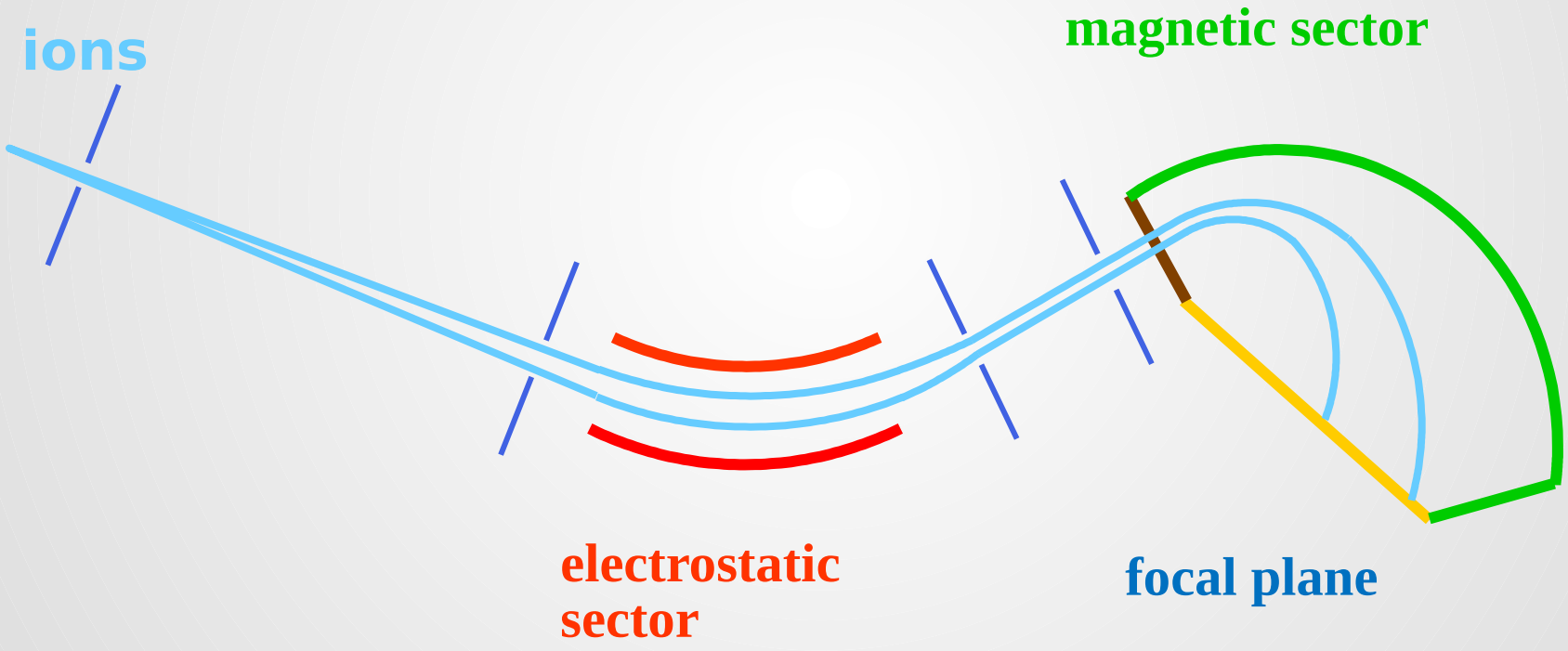
- Odchylka dráhy iontu
  $d_e$ v elektrickém a
  $d_b$ v magnetickém poli:

  $d_e \sim e/(mv^2)$

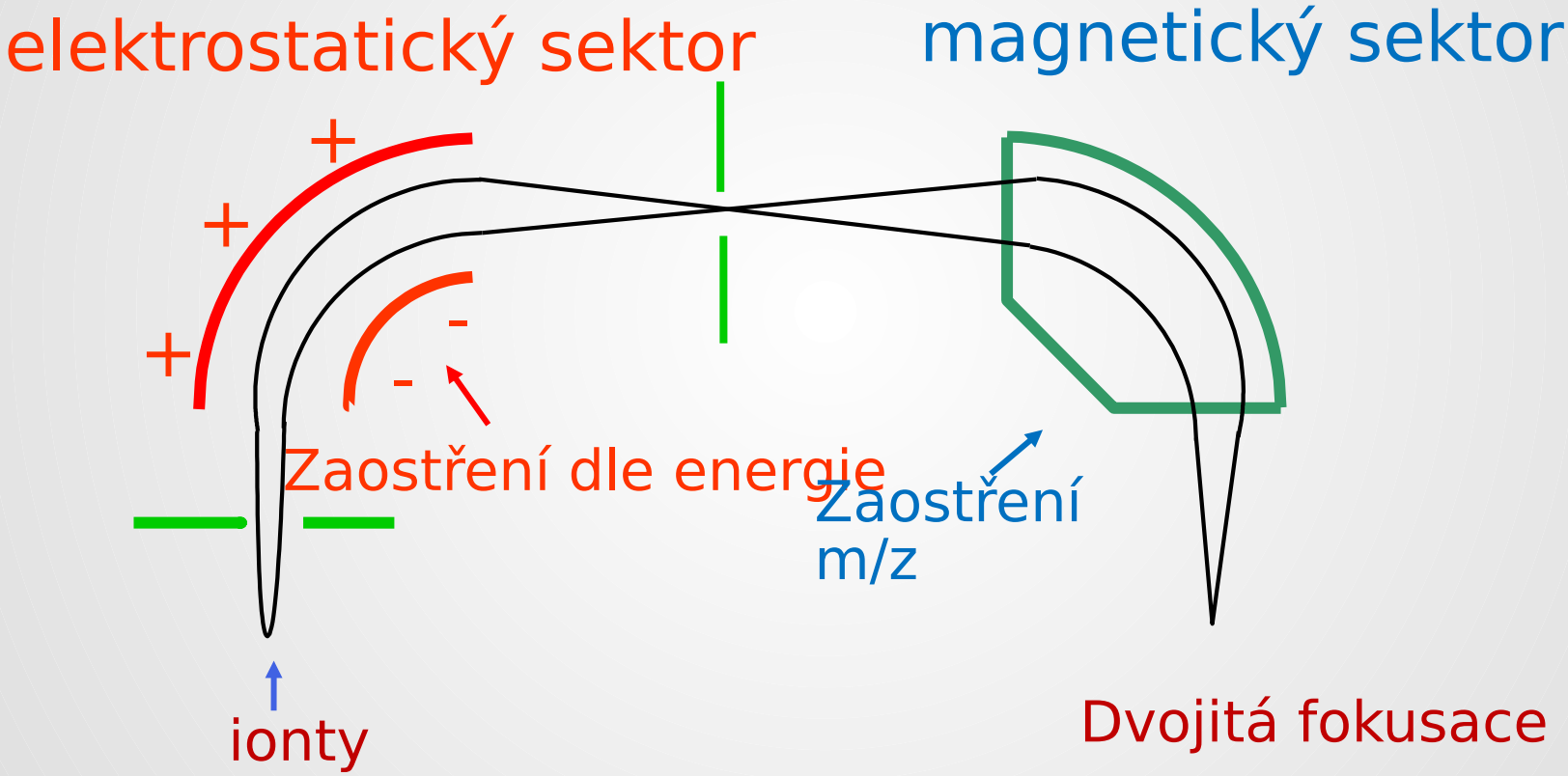
  $d_b \sim e/(mv)$
- Ze soustavy těchto rovnic je možné stanovit *m* a *v.* Pro separaci iontů různých hmot a rychlostí je tedy nutné použít vychylování jak elektrickým, tak magnetické polem



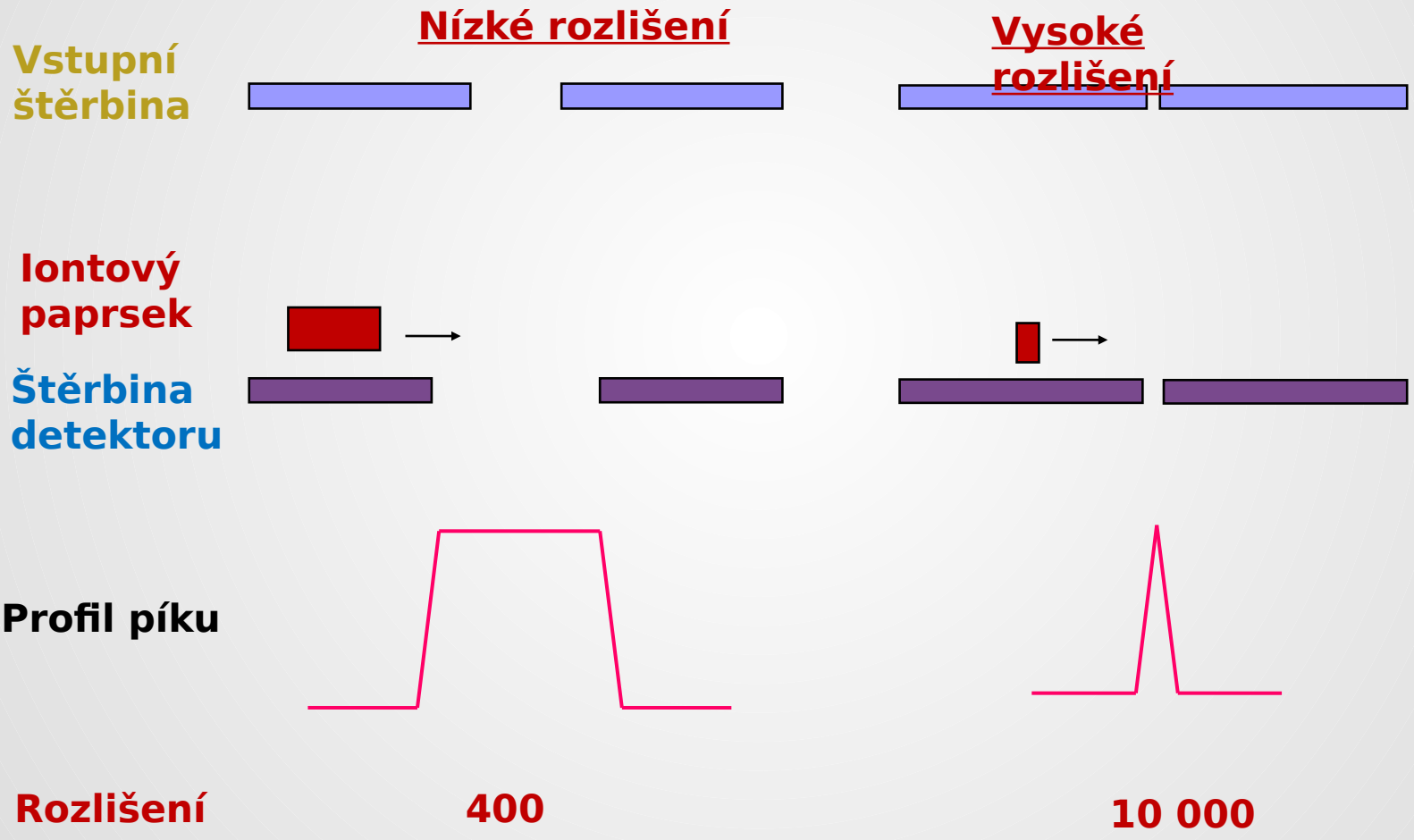
# Mattauch-Herzog sektorový spektrograf



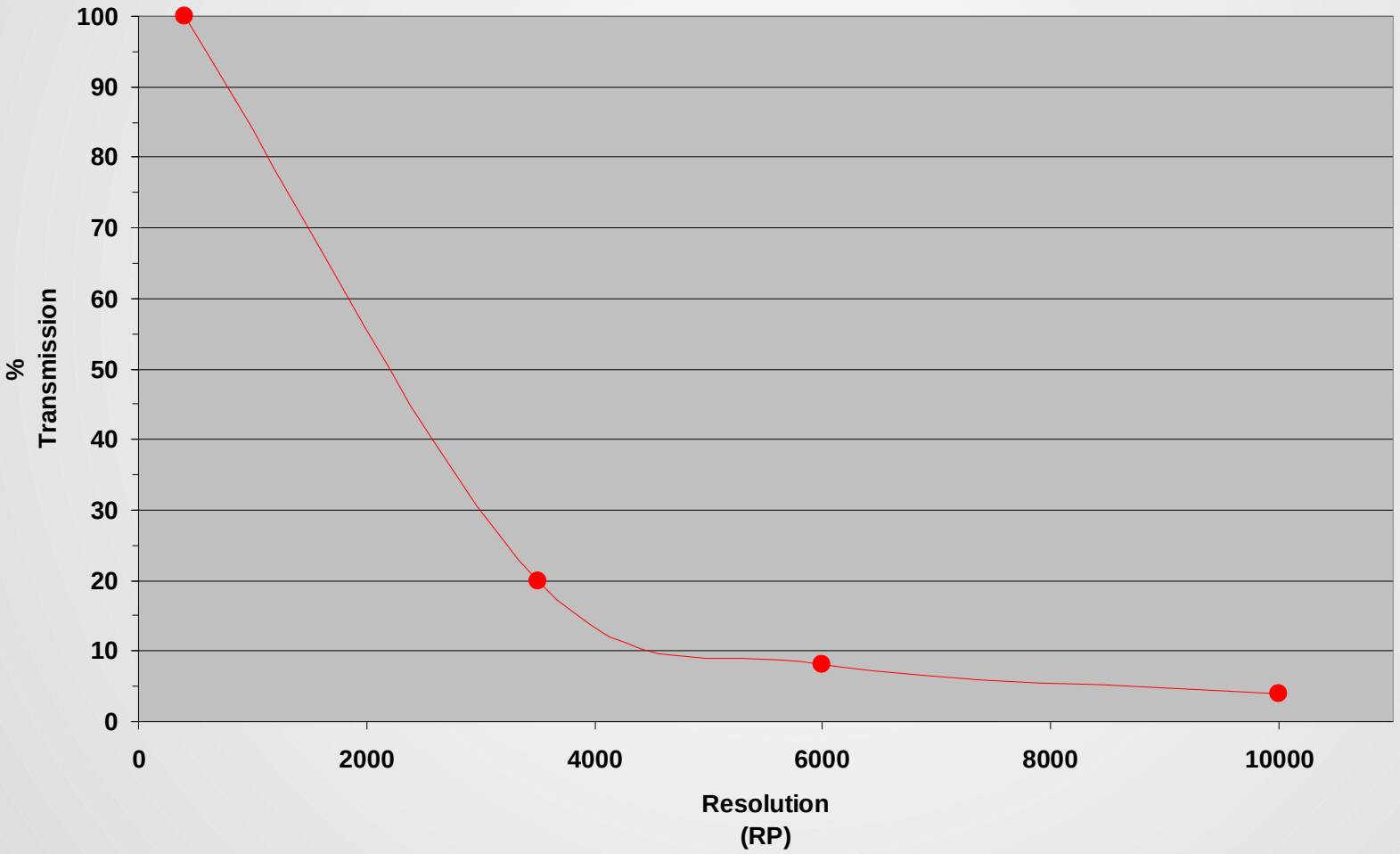
# Nier-Johnson sektorový analyzátor



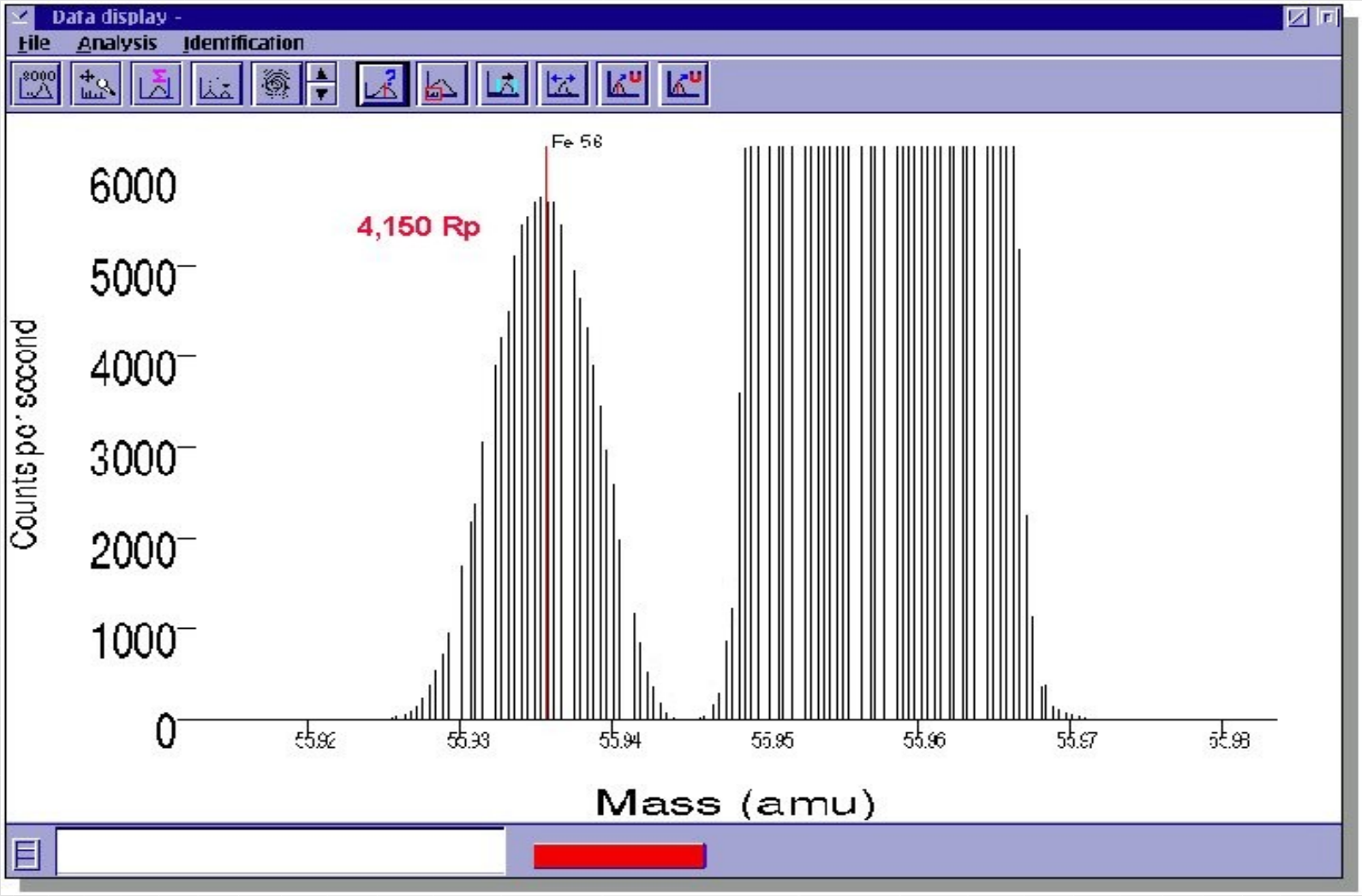
# Rozlišení


Nízké rozlišení
Vysoké rozlišení
Vstupní štěrbina
Iontový paprsek
Štěrbina detektoru
Profil píku
Rozlišení
400
10 000

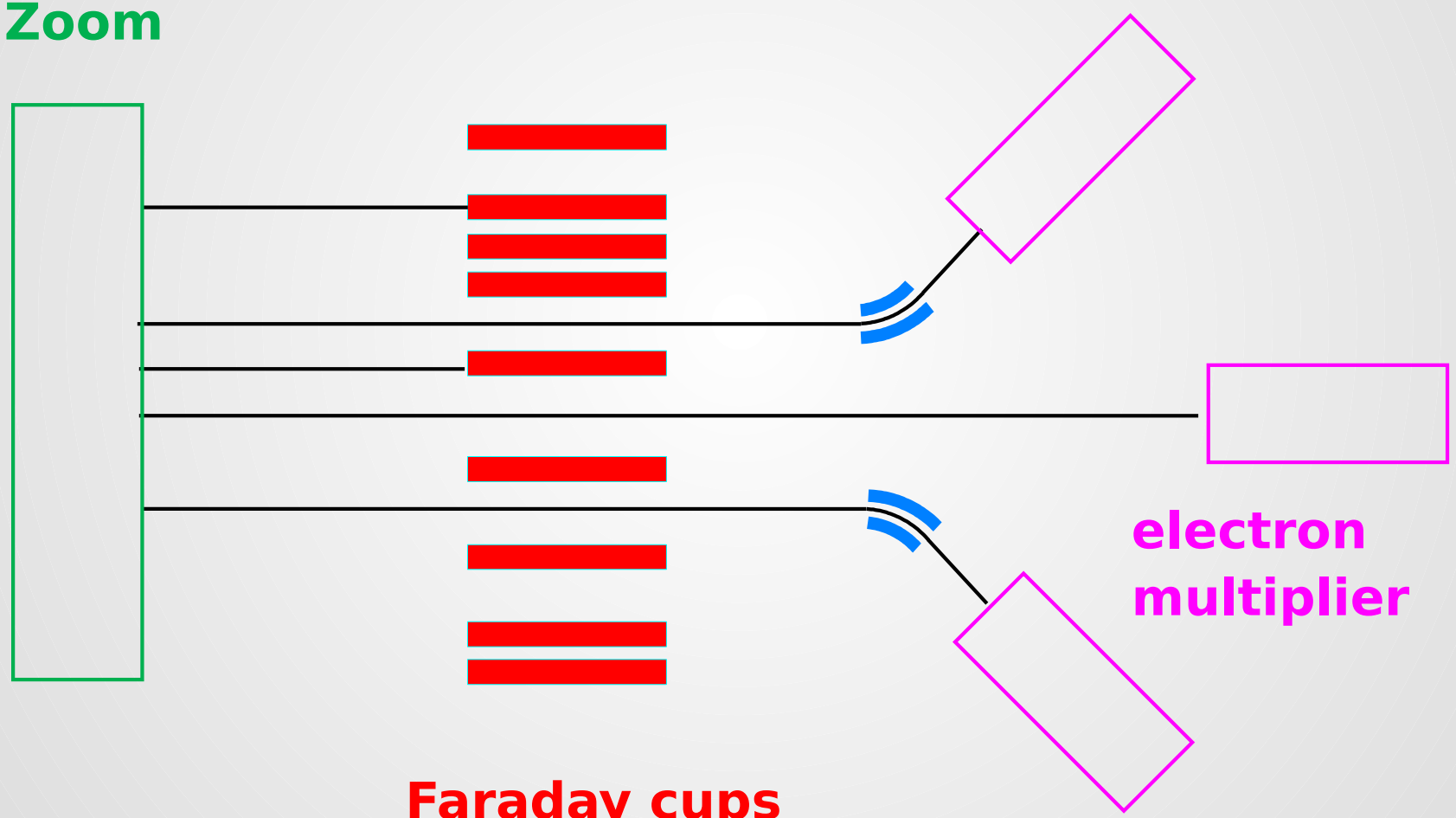
# Propustnost vs. rozlišení (Axiom)



# Separace Fe/ArO

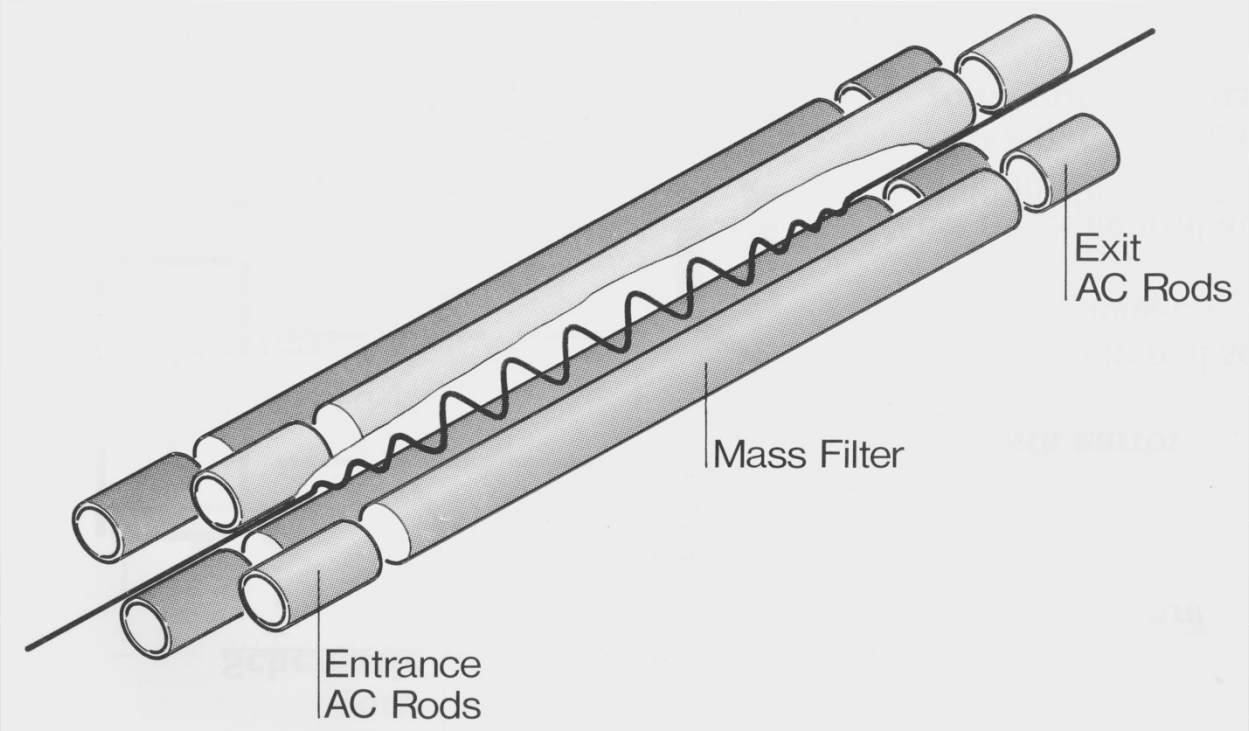


# Multikolektor

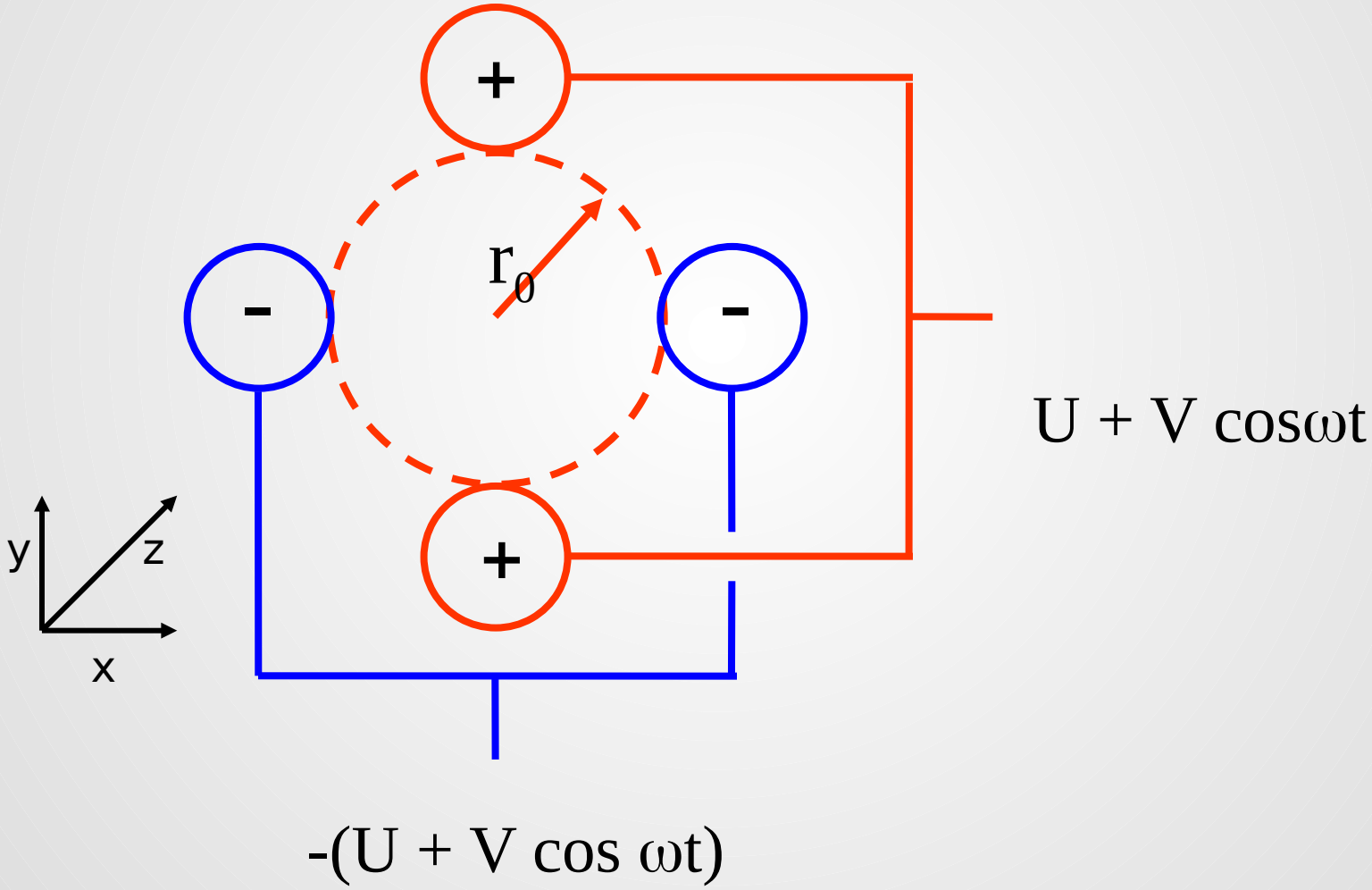


# Kvadrupólový hmotový filtr

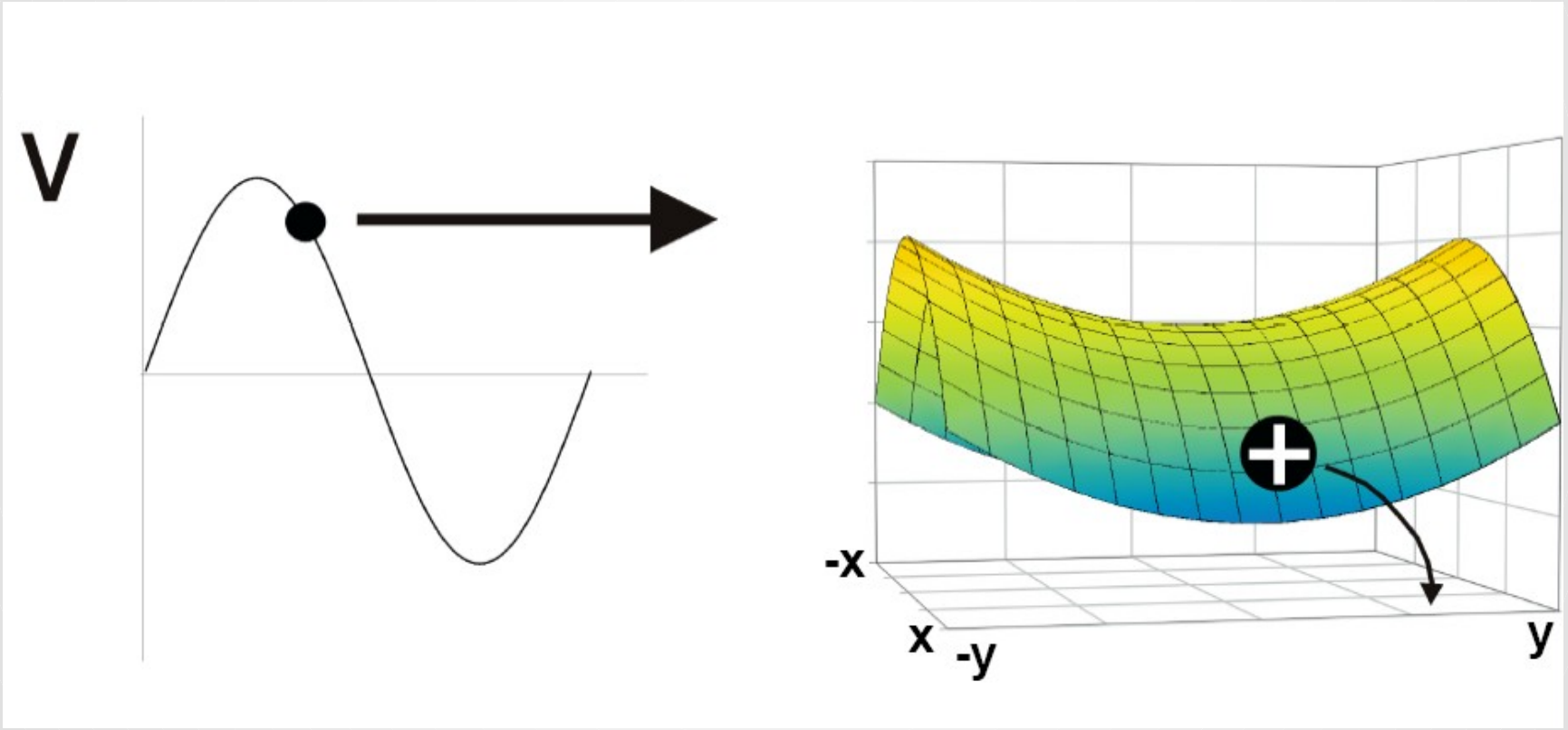
- Je to základní hmotový filtr
- Propouští pouze ionty o určitém poměru m/z
- Propouštěná hmotnost (resp. m/z) je lineárně závislá na elektrickém potenciálu elektrod



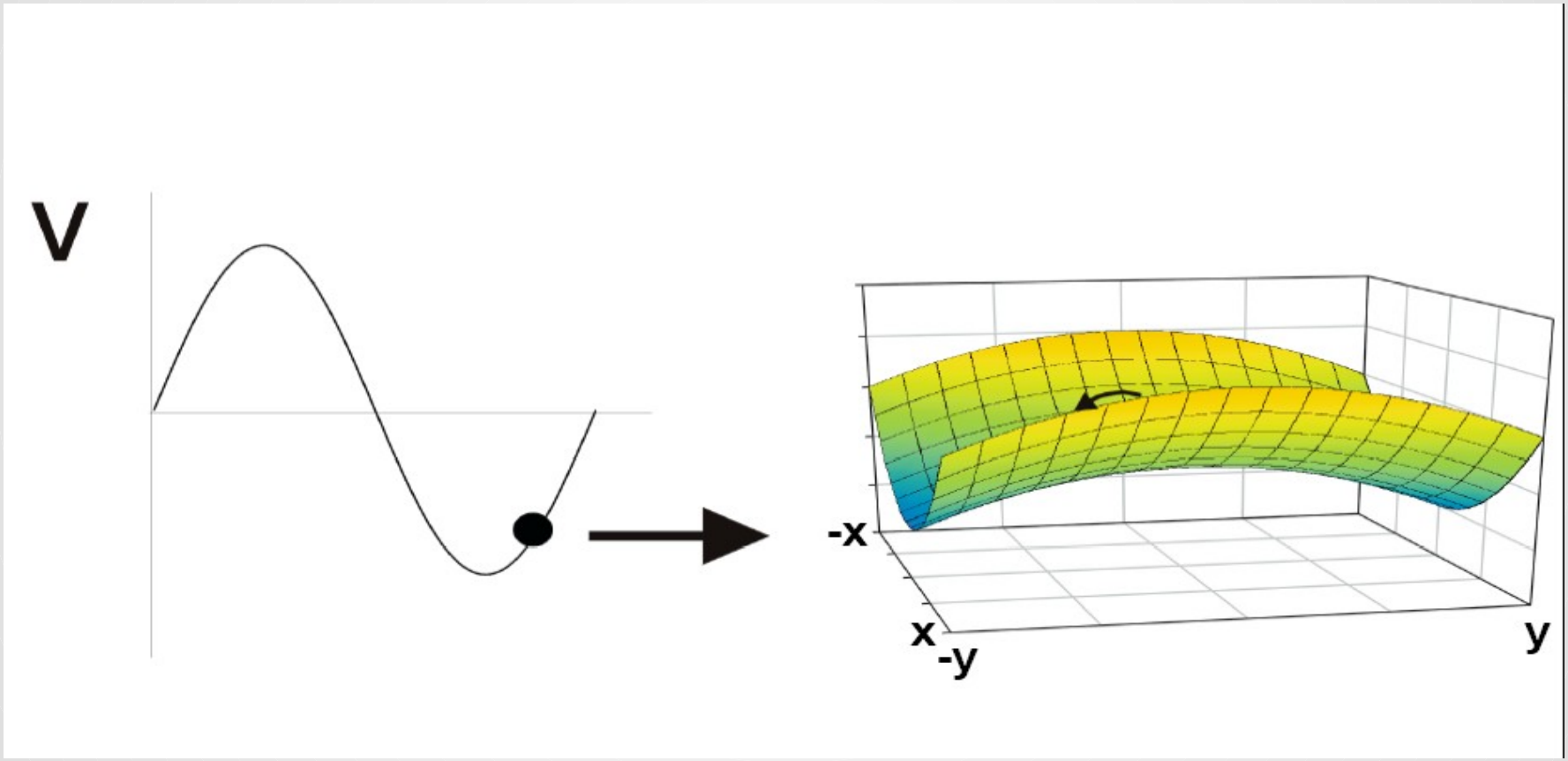
# Princip kvadrupólového filtru



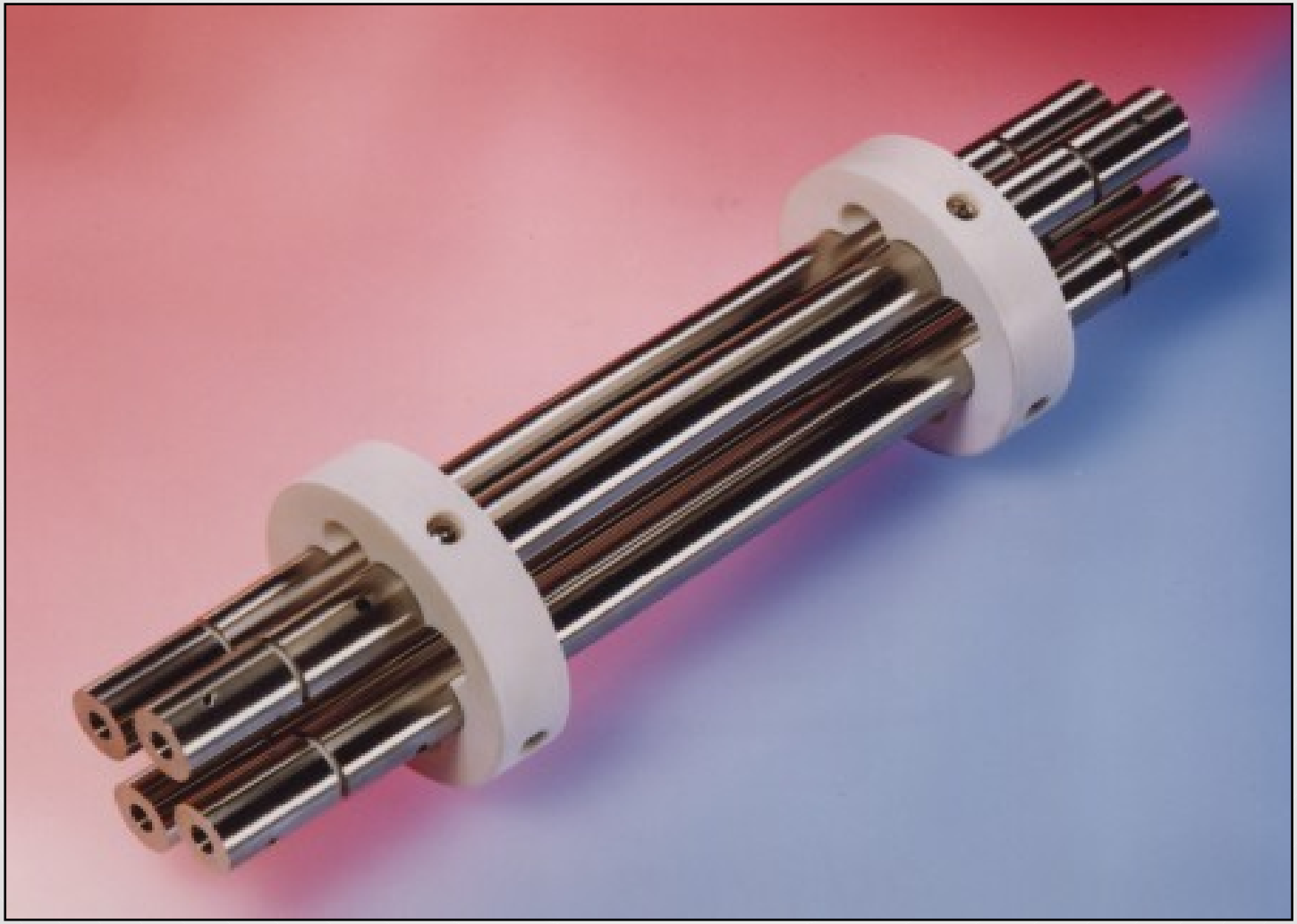
# Kvadrupólové pole +



# Kvadrupólové pole -



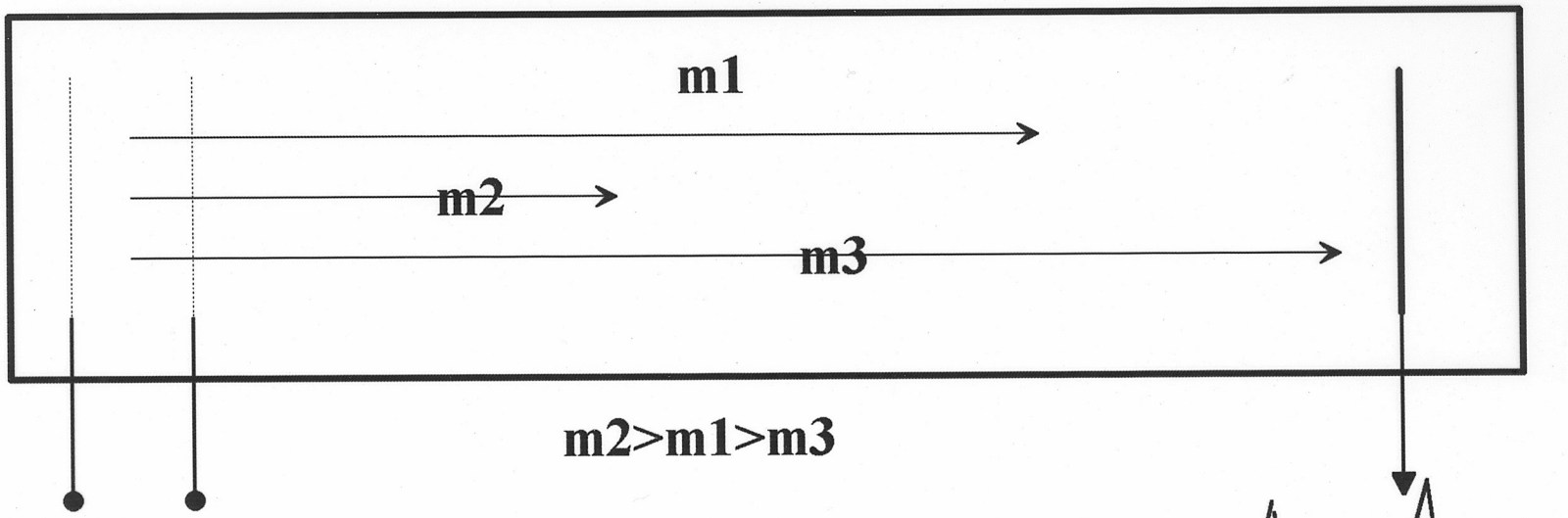
# Kvadrupól (Thermo Elemental)



# Animace ICP-MS

7700series_animation.htm

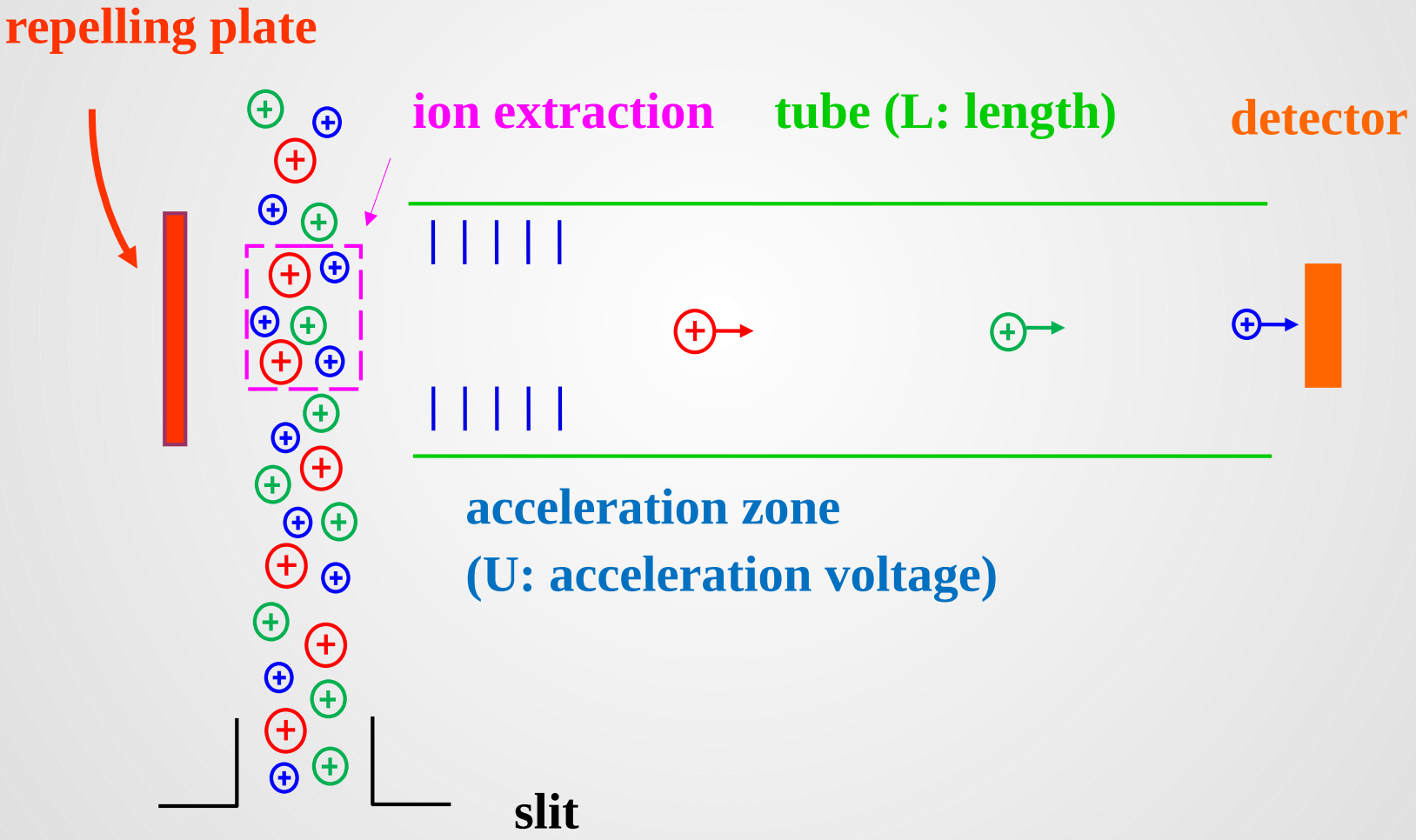
# Průletové analyzátory - TOF



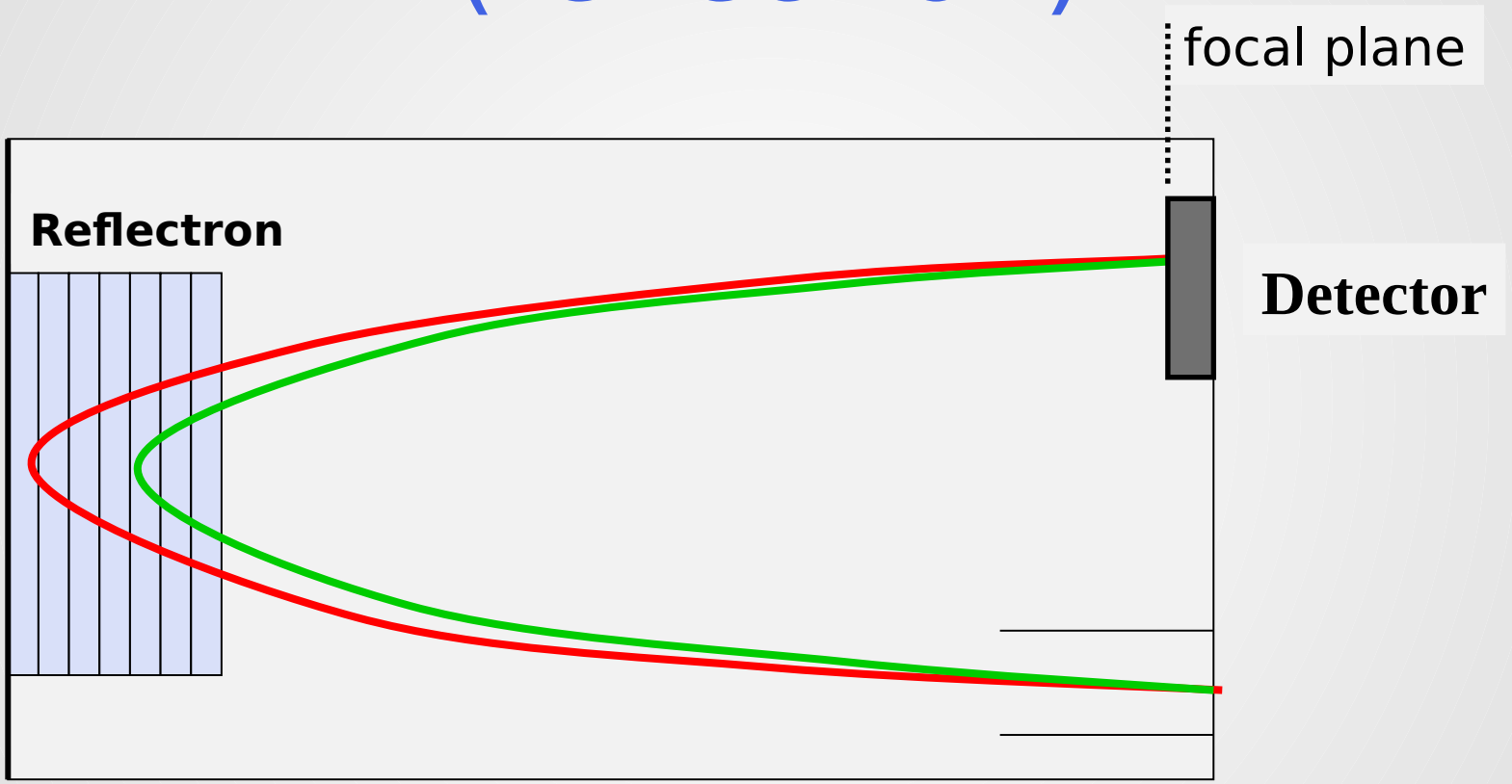

$$eU = \frac{1}{2}mv^2 \qquad \frac{L}{t} = v \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2e}{m}U}$$

$$v \cong 1,39.10^4 \sqrt{U/M} \quad (m.s^{-1})$$

# Time-of-flight hmotnostní spektrometr s orthogonální extrakcí



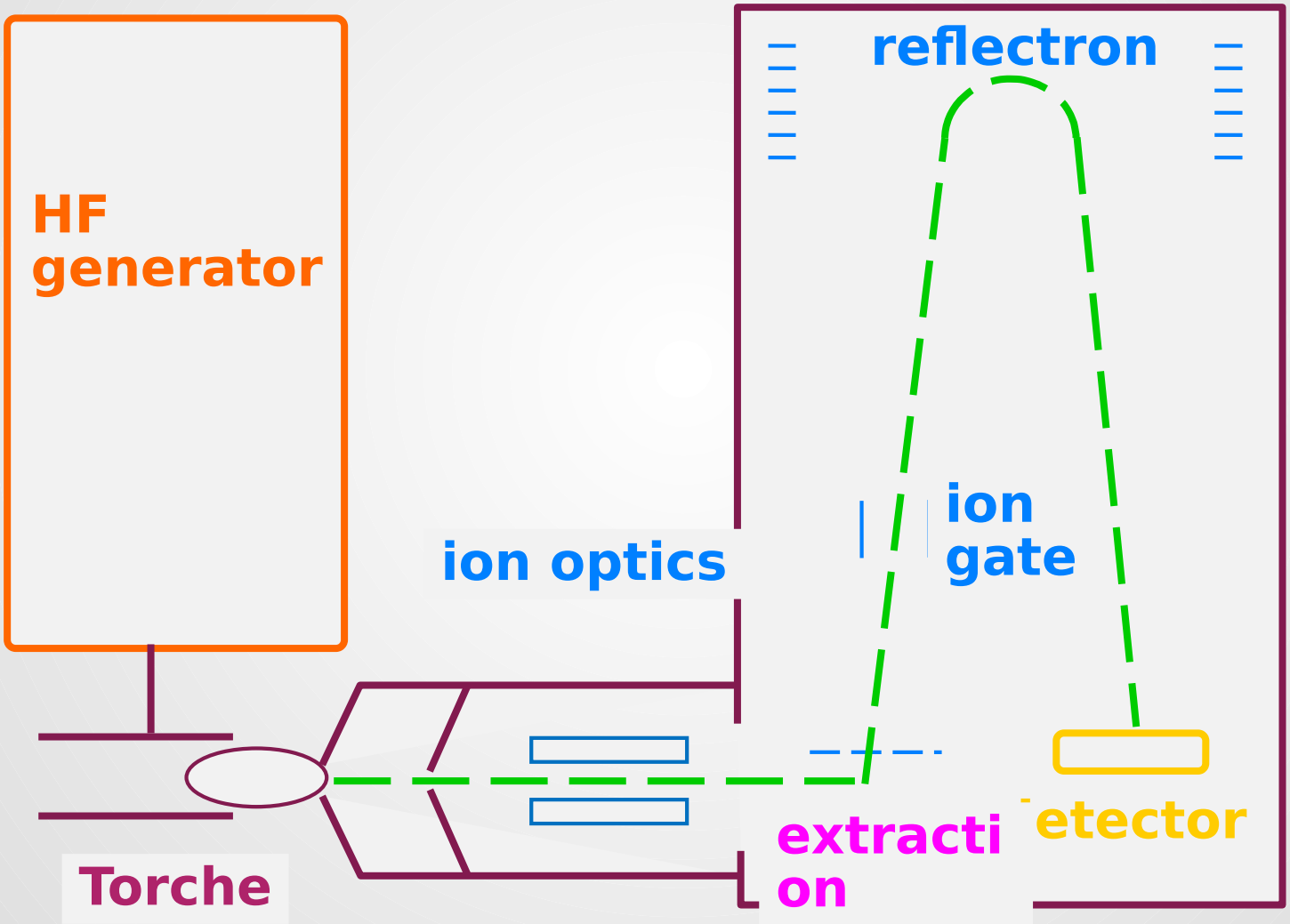
# TOF s iontovým zrcadlem (reflectron)



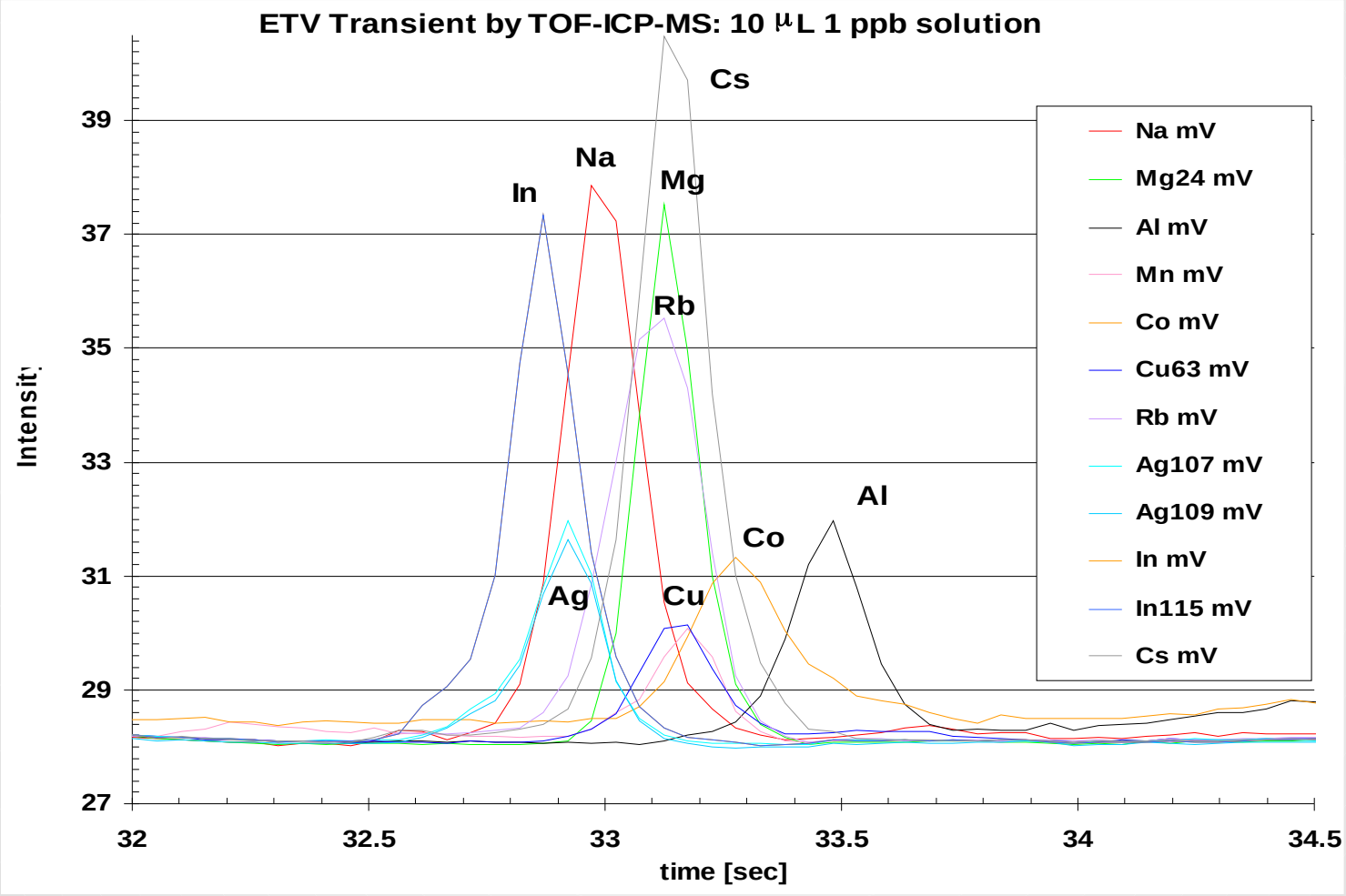

Ion of mass X, slightly faster (more kinetic energy)

energy)

# ICP-TOF-MS


reflectron
HF
generator
ion optics
ion
gate
extracti
on
etector
Torche

# ICP-TOF-MS


ETV Transient by TOF-ICP-MS: 10 µL 1 ppb solution
Intensity
39
37
35
33
31
29
27
32
32.5
33
33.5
34
34.5
time [sec]
In
Na
Mg
Cs
Rb
Ag
Cu
Co
Al
Na mV
Mg24 mV
Al mV
Mn mV
Co mV
Cu63 mV
Rb mV
Ag107 mV
Ag109 mV
In mV
In115 mV
Cs mV

# Interference izobarické překryvy

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

# Polyatomické interference

- Ar: monomer a dimer, kombinace mezi izotopy 36 (0,33%), 38 (0,06%) a 40 (99,6%).
- voda: O, OH, kombinace s Ar
- vzduch: $N_2$, $N_2H$, NO, $O_2$
- kyseliny, Cl, S, kombinace s Ar, O, H
- Stabilní oxidy, LaO, CeO,....

# Izobarické interference na bázi argonu

| 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 |

# Potlačení spektrálních interferencí

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

# Rušení $^{40}Ar^{16}O^{+}$ vs. $^{56}Fe^{+}$

- Cold plasma:

  Snížení tvorby $Ar^{+}$ a tedy i $ArO^{+}$
- High resolution:

  Separace píků $ArO^{+}$ and $Fe^{+}$
- Reakce v plynné fázi/kolize v cele:

  $ArO^{+} + NH_3 \rightarrow ArO + NH_3^{+}$

# Podmínky „studeného (cold, cool)“ ICP

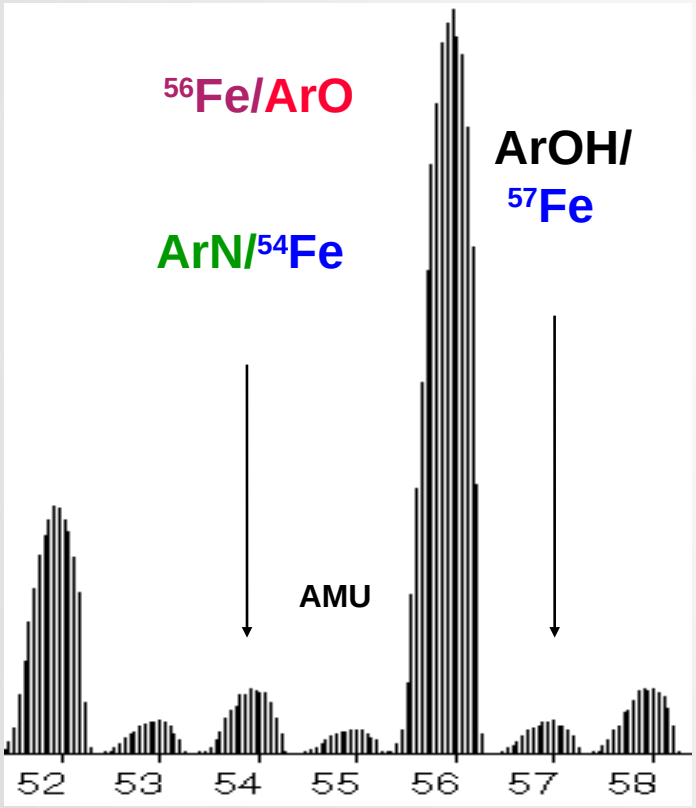
- Nízký příkon, vysoký průtok nosného plynu.
- Vhodné pro roztoky s malým obsahem rozpuštěných látek.
- Eliminuje interference $Ar^+$, $ArO^+$, $ArH^+$, $ArCl^+$, $ArC^+$, $C_2^+$.
- Zvyšuje úroveň MO+ z <1% až na >20%.
- Významné matrix efekty (nerobustní podmínky v ICP).

# Rozlišení polyatomických interferencí

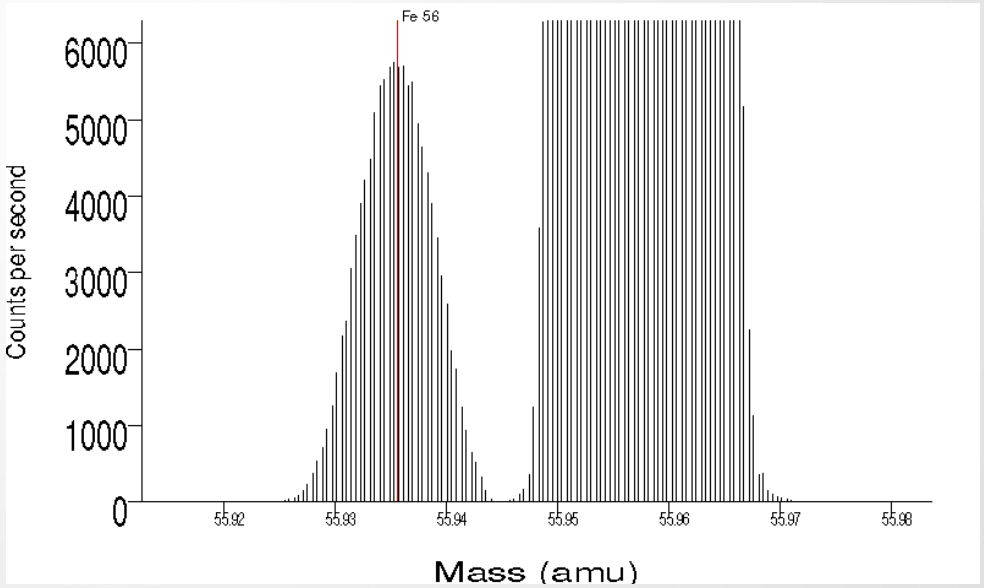
| Analyt | Interferent | Požadované rozlišení |
|---|---|---|
| $^{56}Fe^{+}$ | $^{40}Ar^{16}O^{+}$ | 2500 |
| $^{28}Si^{+}$ | $^{14}N_2^{+}$ | 960 |
| $^{32}S^{+}$ | $^{16}O_2^{+}$ | 1800 |
| $^{51}V^{+}$ | $^{35}Cl^{16}O^{+}$ | 2570 |
| $^{52}Cr^{+}$ | $^{40}Ar^{12}C^{+}$ | 2370 |
| $^{80}Se^{+}$ | $^{40}Ar_2^{+}$ | 9640 |
| $^{39}K^{+}$ | $^{38}Ar^{1}H^{+}$ | 5700 |
| $^{40}Ca^{+}$ | $^{40}Ar^{+}$ | 199000 |
| $^{75}As^{+}$ | $^{40}Ar^{35}Cl^{+}$ | 8000 |

# Separace signálů analytu a interferentu

Kvadrupólový ICP-MS



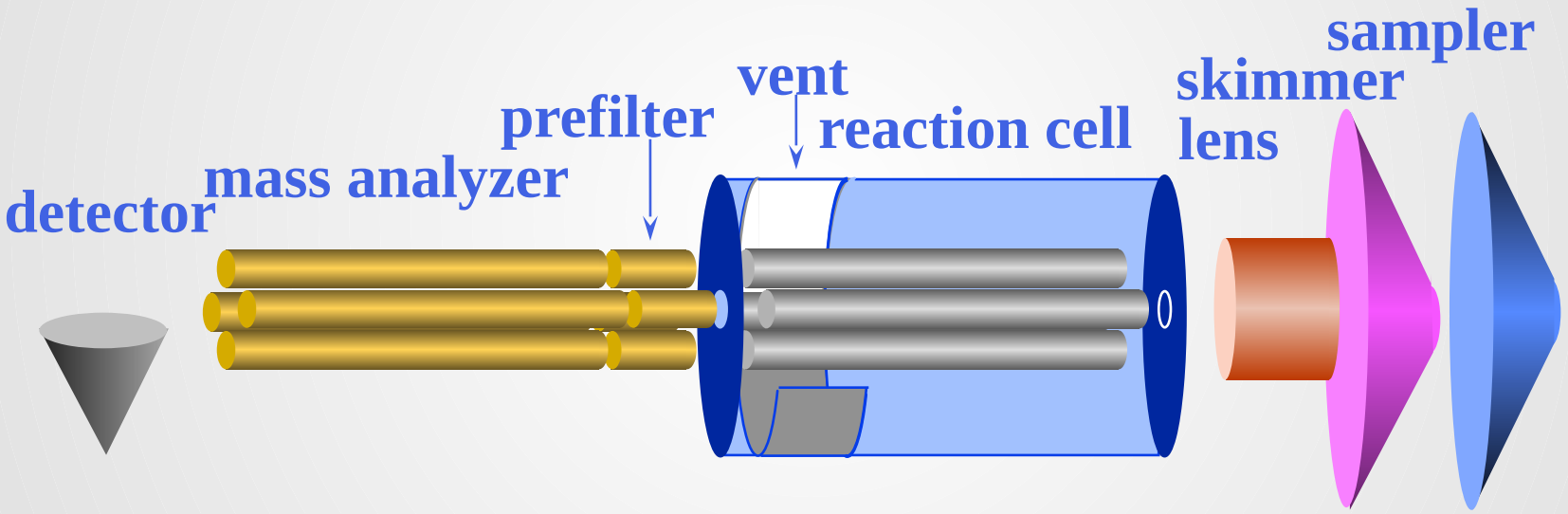

ICP-MS s vysokým rozlišením



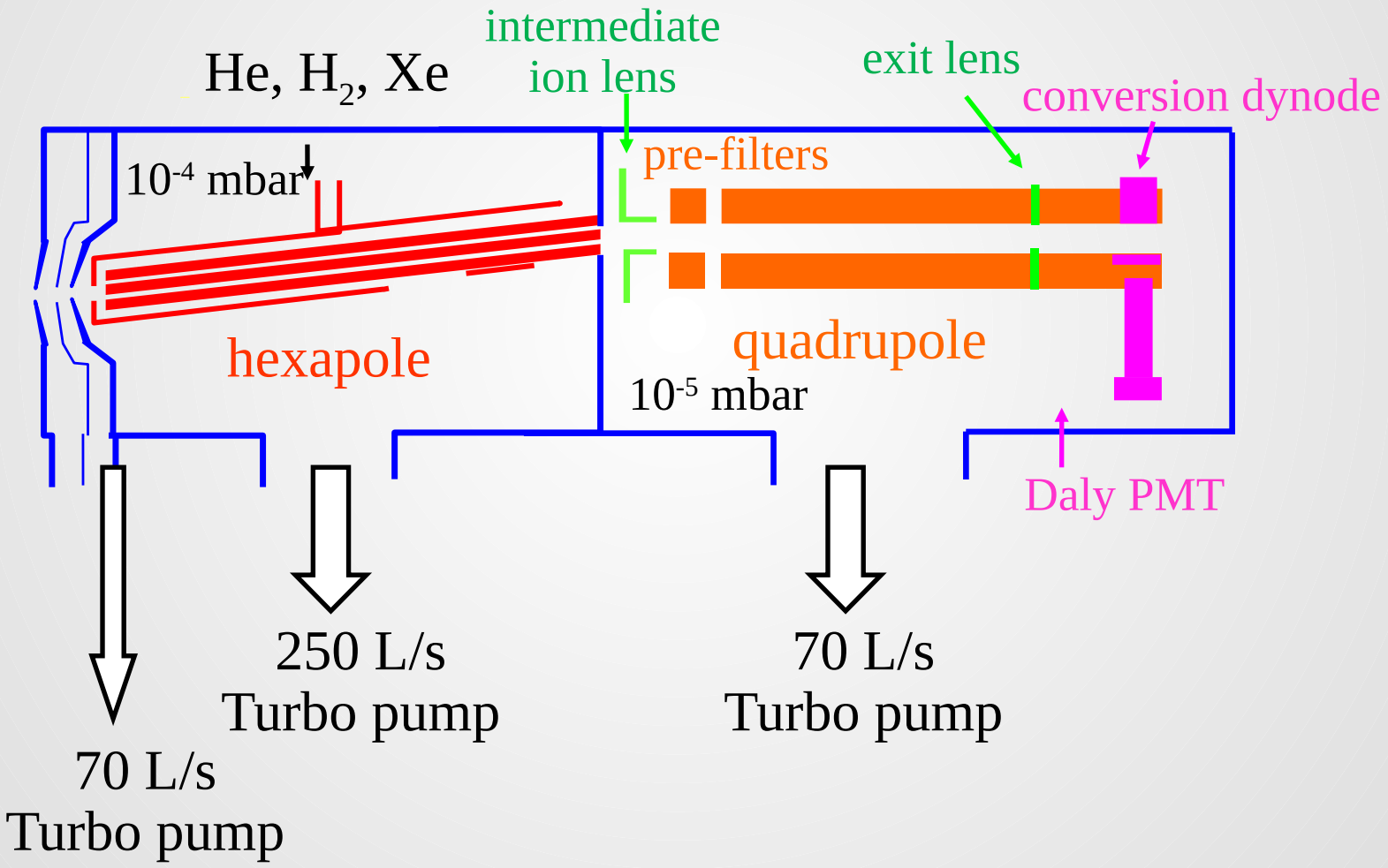
# Reakční (kolizní) cely

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

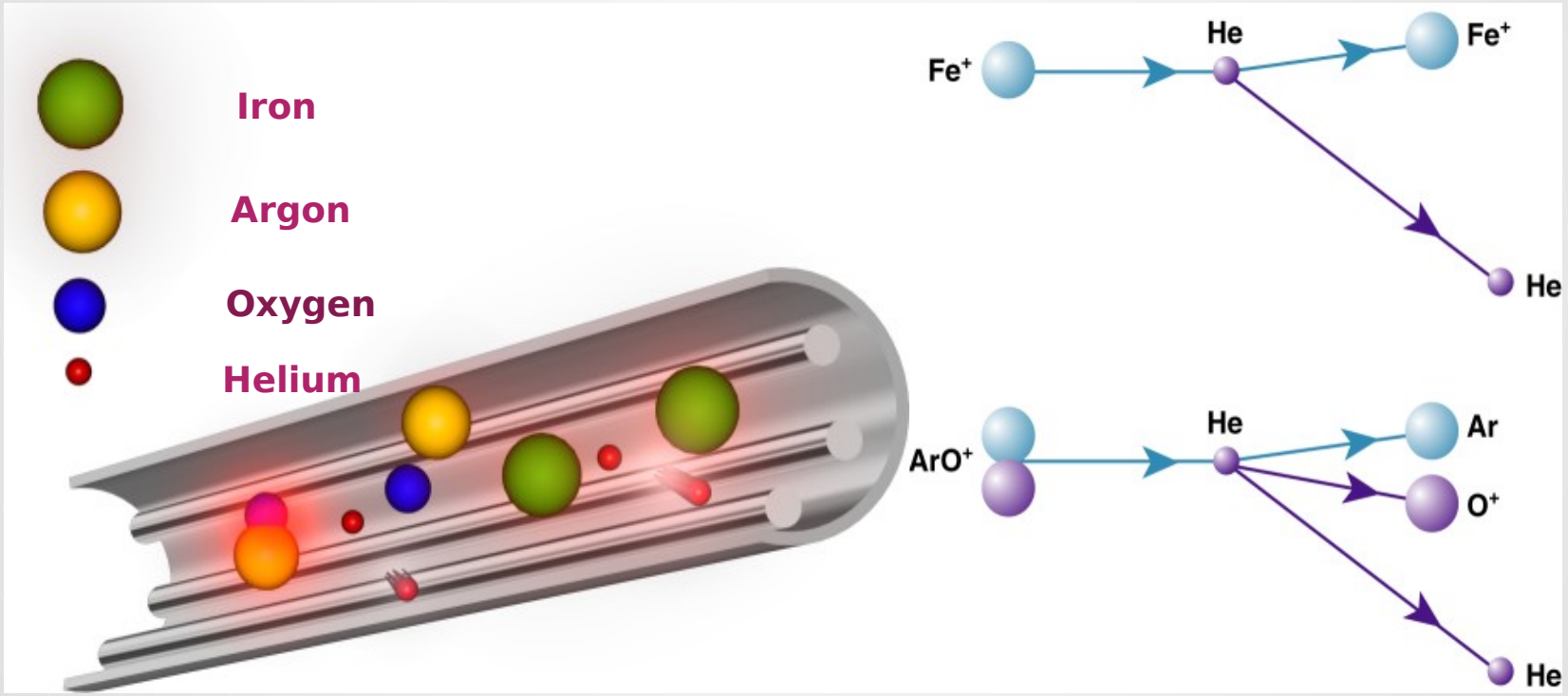
# Perkin Elmer ELAN 6100DRC



# Kolizní cela, Micromass



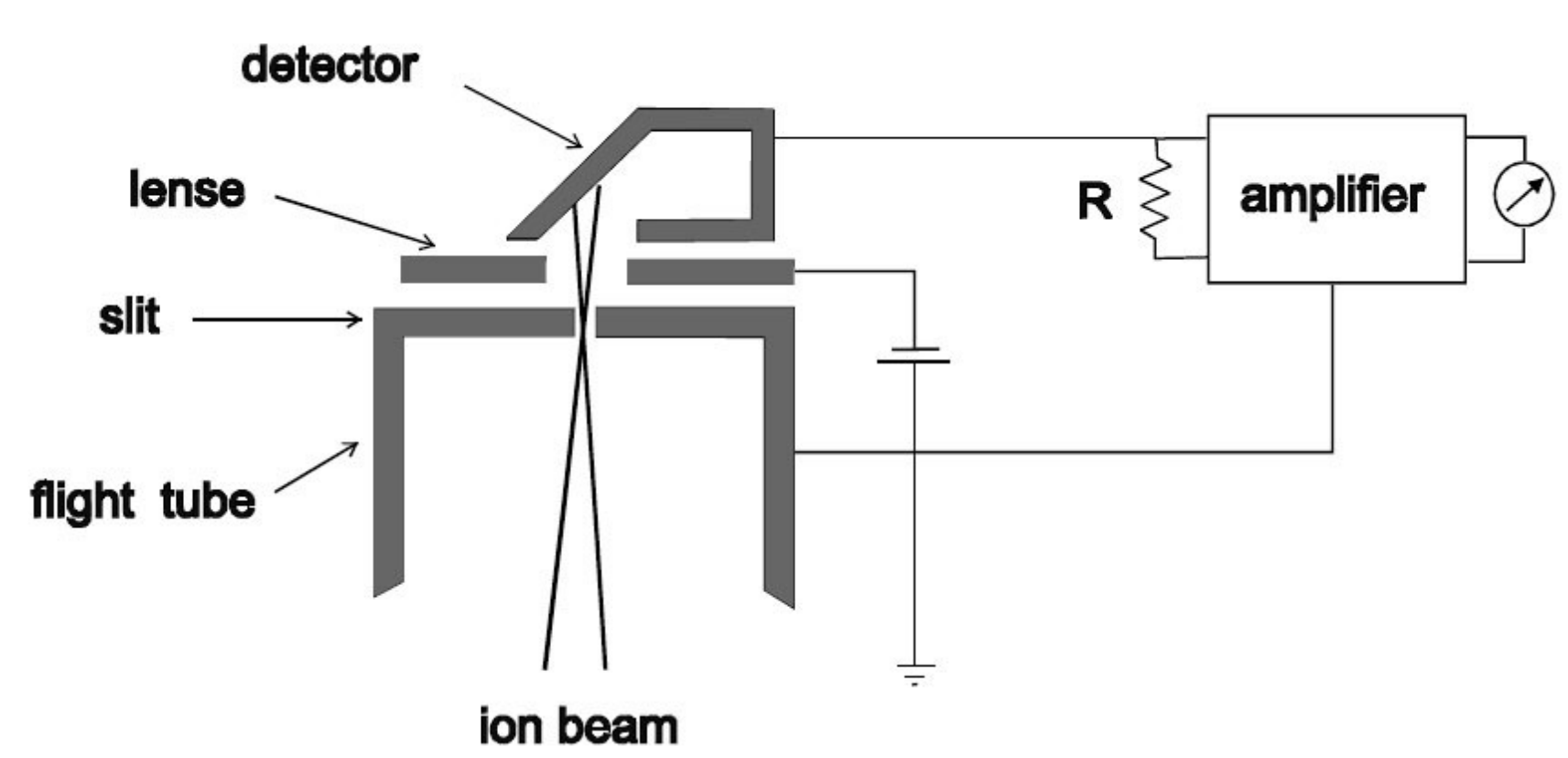
# Hexapól



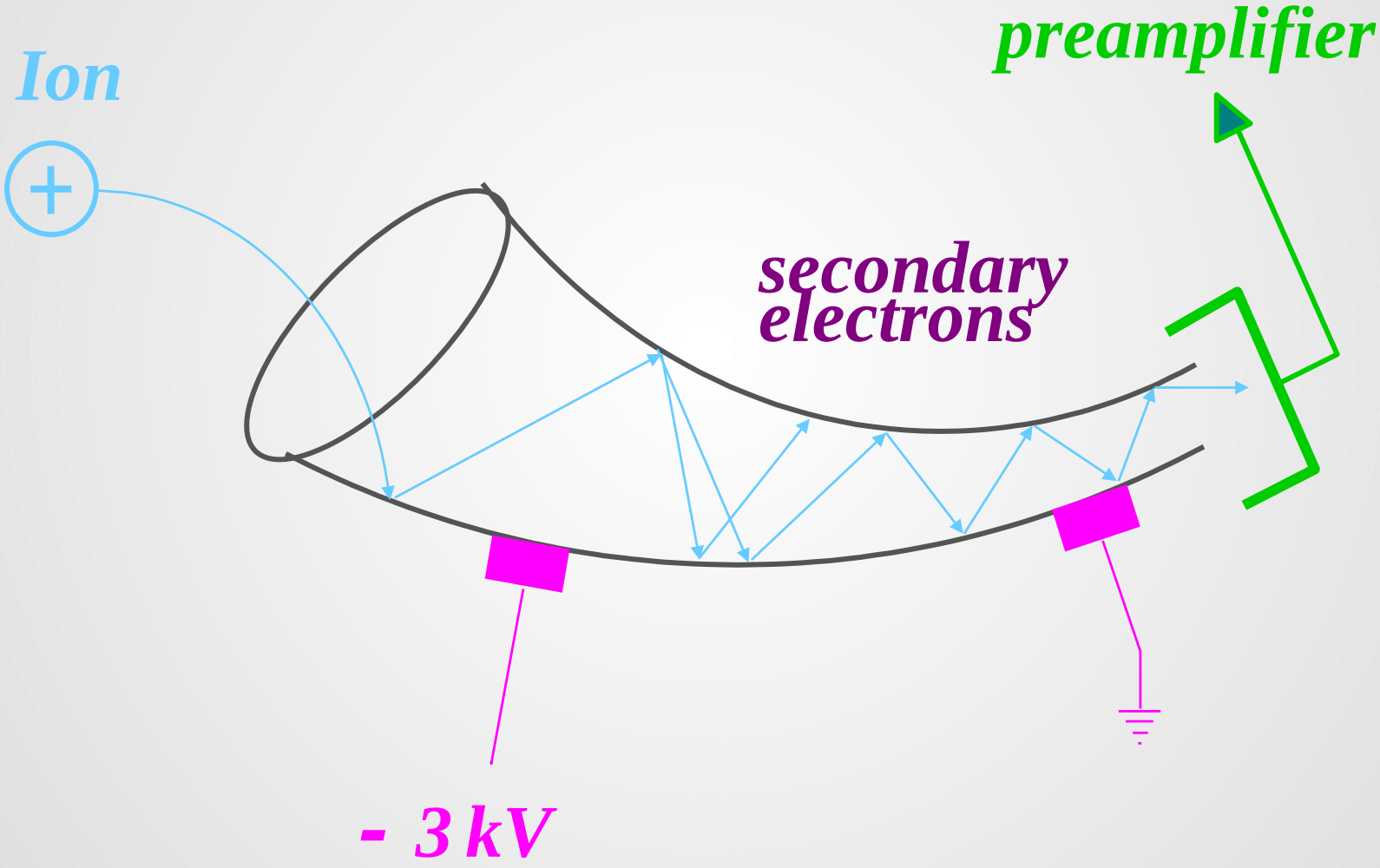
# Detektory

- Faraday cup (lower sensitivity and long time constant) for intense ion signals
- Continous dynode electron multiplier (CEM), such as the channeltron.
- Discrete dynode electron multiplier.
- Scintillator + photomultiplier

# Faraday cup

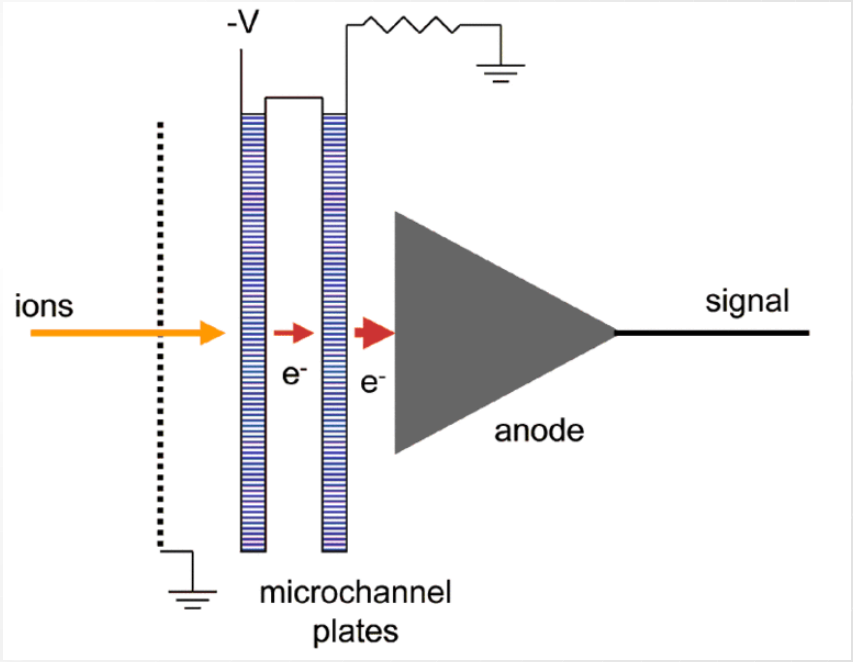


# Channeltron

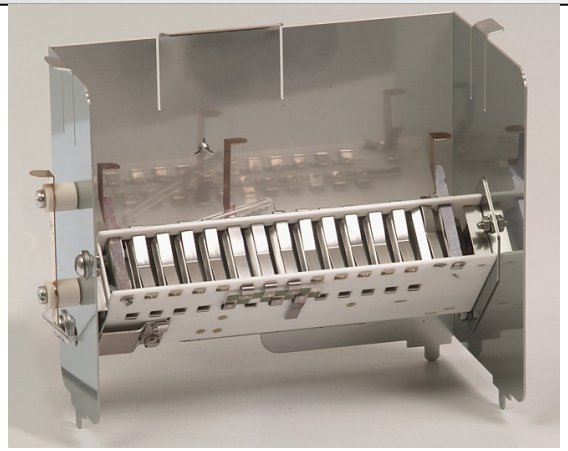


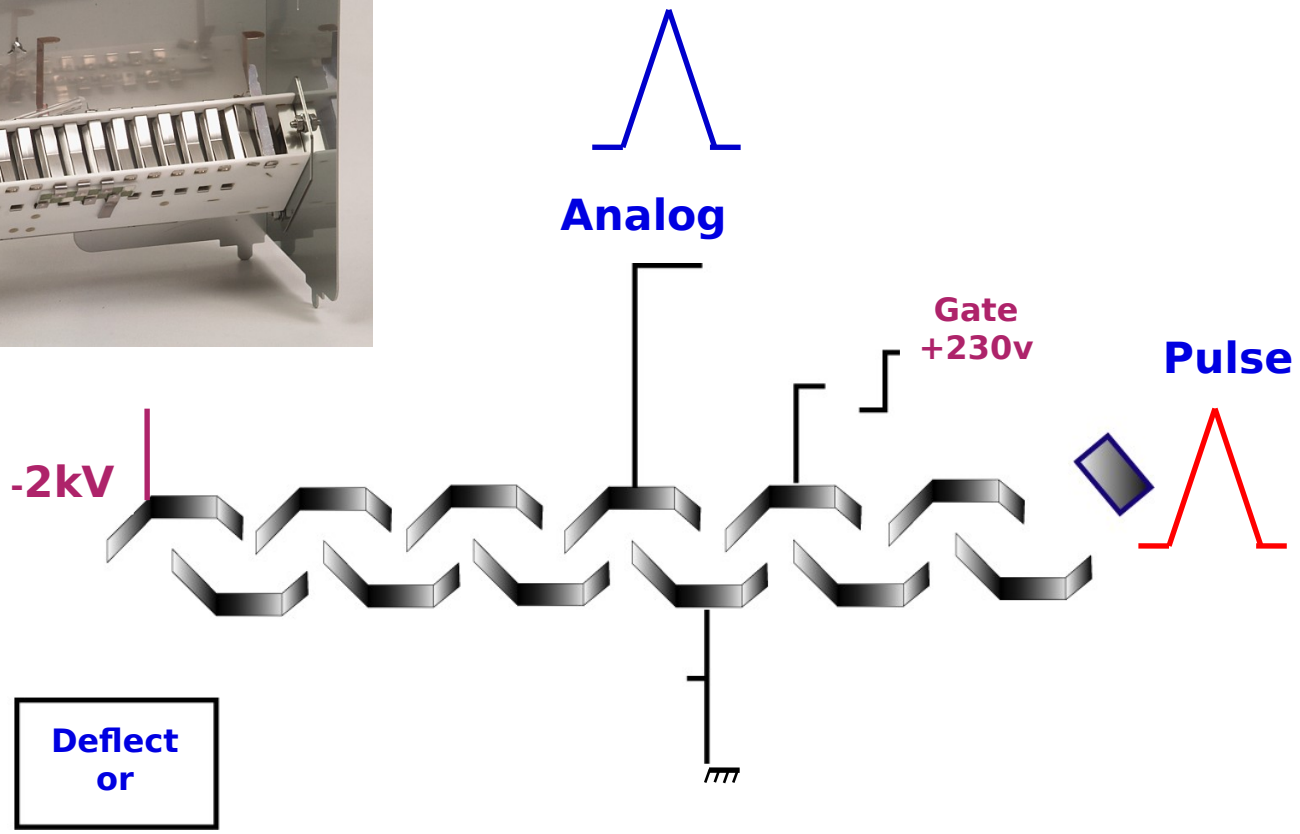
# Microchannel plate detector (MCP)

- Mikrokanálková deska je vyrobena z vysoce odporového materiálu obvykle 2 mm silného s pravidelnou řadou drobných trubek nebo štěrbin (microchannels) s průměrem přibližně 10μm. Každý mikrokanálek je kontinuální dynoda, tedy elektronový násobič, ve kterém probíhá násobení působením silného elektrického pole.

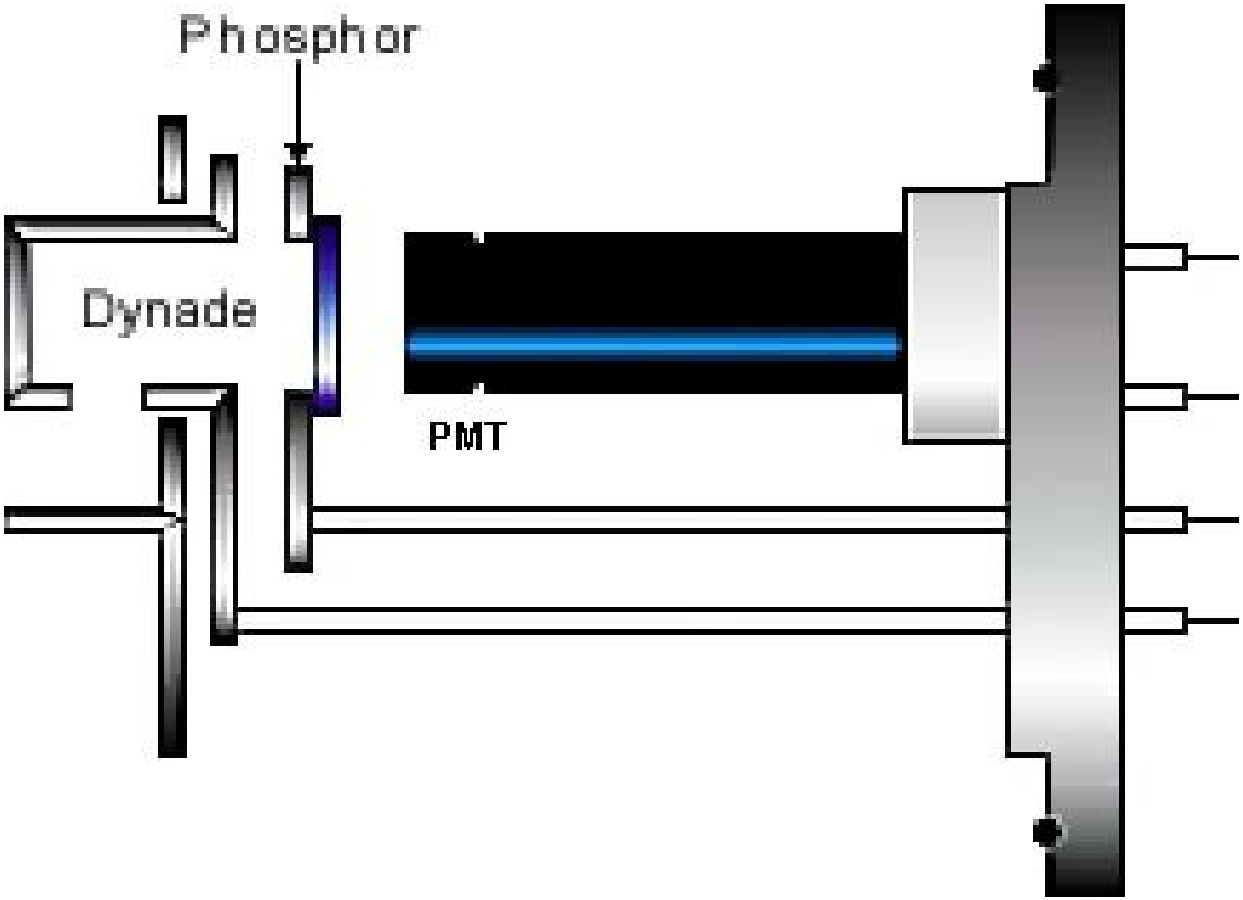


# Elektronový násobič



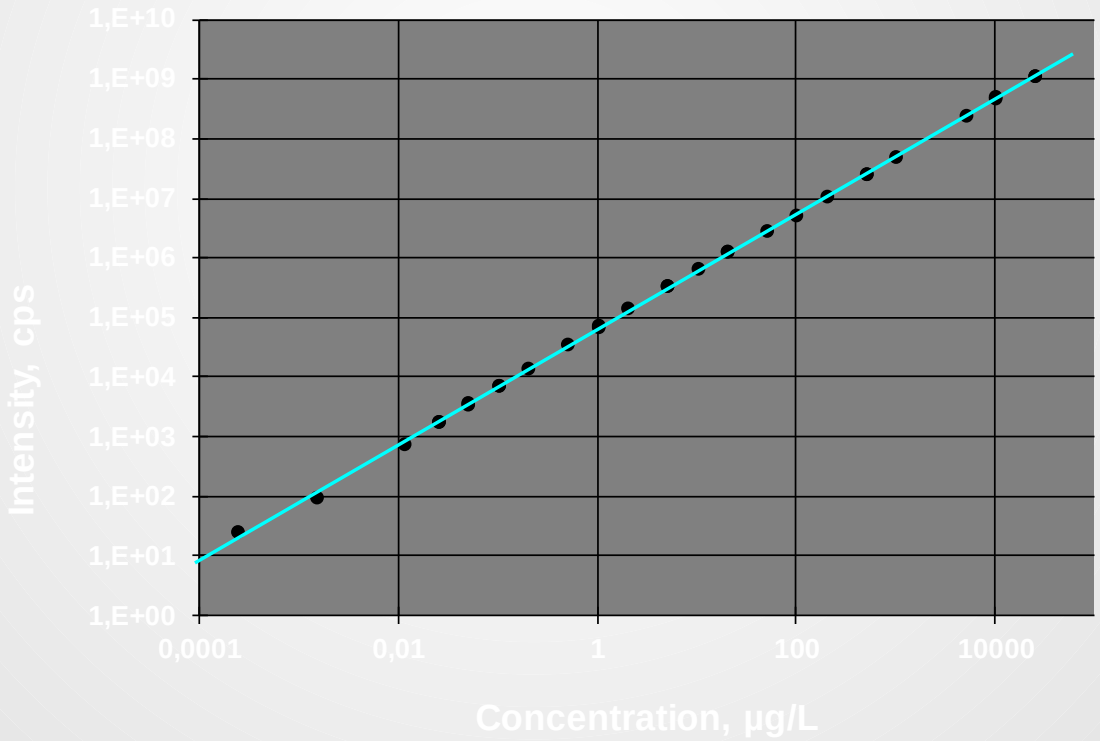


# Scintilátor + fotonásobič



# Dynamický rozsah

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



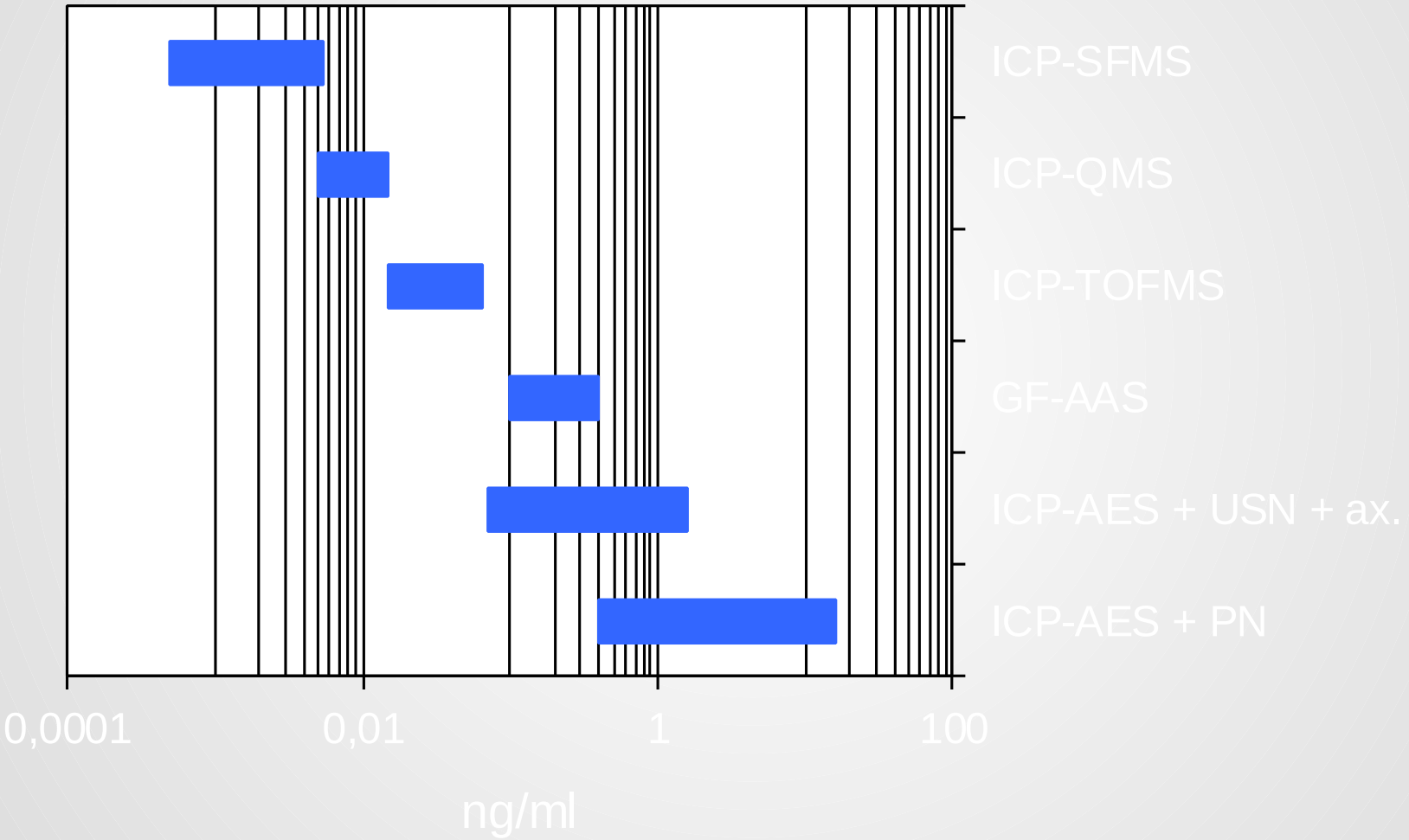
# rozpuštěného vzorku (solnost)

- Prakticky použitelné limitní koncentrace
  - 0.1% AlCl3
  - 0.3% NaCl
  - 20% ve vodě rozpustné organiky
- Postupné blokování kónusů způsobuje drift; lze jej ovlivnit:
  - Minimalizovat vhodnou délkou proplachu zmlžovače
  - Kompenzovat porovnávacím prvkem
  - Eliminovat použitím flow injection

# Izotopové poměry

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

# Meze detekce pro Ni



# 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 transientní signály.

# Limitující faktory ICP/MS

- roztoky o vysoké koncentraci solí (mořská voda, krev…), které způsobují blokování vstupních kónusů a mění energetické podmínky v plazmatu (nespektrální interference)
- tvorba polyatomických částic, která může v neznámých vzorcích působit falešné pozitivní signály u analyzovaných prvků (spektrální interference).
- nespektrální interference lze obvykle redukovat nebo zcela eliminovat díky extrémní citlivosti techniky vhodným naředěním.
- U spektrálních interferencí polyatomických částic je jejich odhalení a eliminace závislá především na zkušenosti analytika, který by měl před analýzou zcela nového typu vzorků provést důkladný průzkum majoritních složek a posoudit eventuální příčiny vzniku nečekaných polyatomických iontů.

# Biologie a medicína

- Vzorky organických tkání nebo tělních tekutin jsou prakticky ideálními typy, neboť obsahují převážně při tlakové mineralizaci snadno odstranitelné prvky jako C, O a N, které se převedou na plyny nebo vodu. Zároveň se stále se prohlubujícími znalosti o mechanizmu působení stopových prvků v metabolismu živých organismů a sledování jejich distribuce v jednotlivých tělních tkáních nebo dokonce i buňkách vede k neustále snaze tyto znalosti rozšiřovat především hledáním jejich biologické aktivity v závislosti na fyzikálně chemické formě jejich výskytu (speciaci). Výsledky sledování specií a jejich aktivity může v řadě případů napomoci k odhalení příčin nemocí nebo různých alergií, přičemž lze často jako vzorek použít nepatrné části orgánů. Často je tak možno analyzovat archeologické vzorky.

# Životní prostředí

- Obsah toxických kovů v životním prostředí je velmi důležitým parametrem pro posouzení jeho kvality, popřípadě vlivu lidské činnosti na jeho stav. Díky vysoké citlivosti lze analyzovat části rostlin (houby, mechy, lišejníky aj. – tzv. hyperakumulátory) nebo těl živočichů (ulity, lastury mořských měkkýšů, tkáně korálů, drobných savců a ryb) schopné akumulovat těžké kovy z okolního prostředí a sledovat změny časové i prostorové distribuce prvků u jednoho jedince. Například sledování obsahu rtuti v jednotlivých vrstvách sedimentů může poskytnout představu u postupných změnách v období řádu desítek až stovek let. Podobně jsou v rámci kontaminace potravních řetězců nejvíce vypovídající skupinou predátoři, neboť v jejich tkáních (především játra, ledviny aj.) se bioakumulací hromadí těžké kovy více než u býložravců.

# Geologie

- Vysoká citlivost techniky ICP/MS hraje významnou roli při stanovení velmi málo zastoupených prvků (např. drahé kovy, lanthanoidy, uran aj.) v geologických materiálech nebo stanovení obsahu jodu v podzemních vodách. Porovnání vzájemných poměrů jednotlivých prvků vzácných zemin ve vzorcích je používáno k určení geologické historie hornin, neboť jsou přirozenou součástí prakticky všech hornin. Díky podobnosti chemických vlastností je jejich poměr zachován i po roztavení a zpětné krystalizaci nebo po tuhnutí v amorfní podobě, takže si jej hornina nese jako otisk prstu. Jejich vzájemné poměry tak mohou podat informaci o místě vzniku zkoumané horniny nebo o jejím transportu v zemské kůře či na povrchu Země. Významnou aplikací je také lokální mikroanalýza ve spojení s laserovou ablací.

# Izotopové poměry

Většina prvků se v přírodě vyskytuje ve formě několika stabilních izotopů. V přírodě se setkáme i s izotopy nestabilními, jejichž původ je obvykle rovněž přirozený (vznikají na př. působením kosmického záření nebo jadernými reakcemi v zemské kůře). Vedle toho přibývá i počet uměle vyrobených izotopů. Při zjišťování poměru izotopů je nutno dosáhnout velké přesnosti a správnosti získaných dat, neboť koncentrační rozdíly jsou obvykle v řádu jednotek nebo desetin procenta. Pro tyto účely jsou používány sektorové spektrometry v uspořádání s multikolektorem. Jako příklad praktického použití lze uvést např. sledování izotopového zastoupení olova nebo uranu.

V přírodě se běžně setkáváme pouze s přirozeným izotopem $^{204}Pb$ s průměrným zastoupením 1,4% a třemi produkty jaderného rozpadu uranu nebo thoria – izotopy $^{206}Pb$ (24,1 %), $^{207}Pb$(22,1%) a $^{208}Pb$ (52,3 %). Díky tomu se nepatrně liší vzájemné poměry zmíněných izotopů v závislosti na tom, jaké geologické složení měly dávné horniny.

Nejvíce zastoupeným izotopem přírodního uranu je $^{238}U$ s výskytem přibližně 99,28 %, dále známe $^{235}U$ (asi 0,72%). Technika ICP/MS umožňuje prokázat původ zvýšeného množství uranu v určitých lokalitách (státy bývalé Jugoslávie, Kuvajt nebo Irák), kde díky dělostřeleckému ostřelování došlo v určitých lokalitách k výraznému zvýšení výskytu izotopu $^{238}U$.

# Speciace

- Pro stanovení fyzikálně-chemických forem existence daného prvku (specií) se nejčastěji uplatňuje kombinace nechromatografických separačních technik (mikrokolonové separace, membranové (barierové) separace, extrakční techniky (l)/(l), (l)/(s) aj., extrakce pevnou fází (SPE), (ko-)precipitace, filtrace a další. Podstatně výhodnější jsou však kombinace ICP/MS a chromatografických a elektromigračních technik (tzv.hyphenated techniques) jako např. IC-ICP/MS, LC-ICP/MS), CE-ICP/MS a další. Významnou výhodou těchto technik je především vysoká citlivost detekce, snadné propojení a možnost snímání přechodových signálů.