



# Atomová optická a hmotnostní spektrometrie v environmentální analýze

Viktor Kanický



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

# Analytické vlastnosti ICP-MS

## 2. část

# 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

# Ionizace a hmotnostní spektrum

- Hlavní ionizační reakce v ICP:
  - srážka s elektronem,
  - Penningova reakce atomu vzorku s atomem Ar excitovaným na metastabilní hladinu,
  - reakce přenosu náboje z iontu  $\text{Ar}^+$  na atom vzorku.
- Sahaova rovnice

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

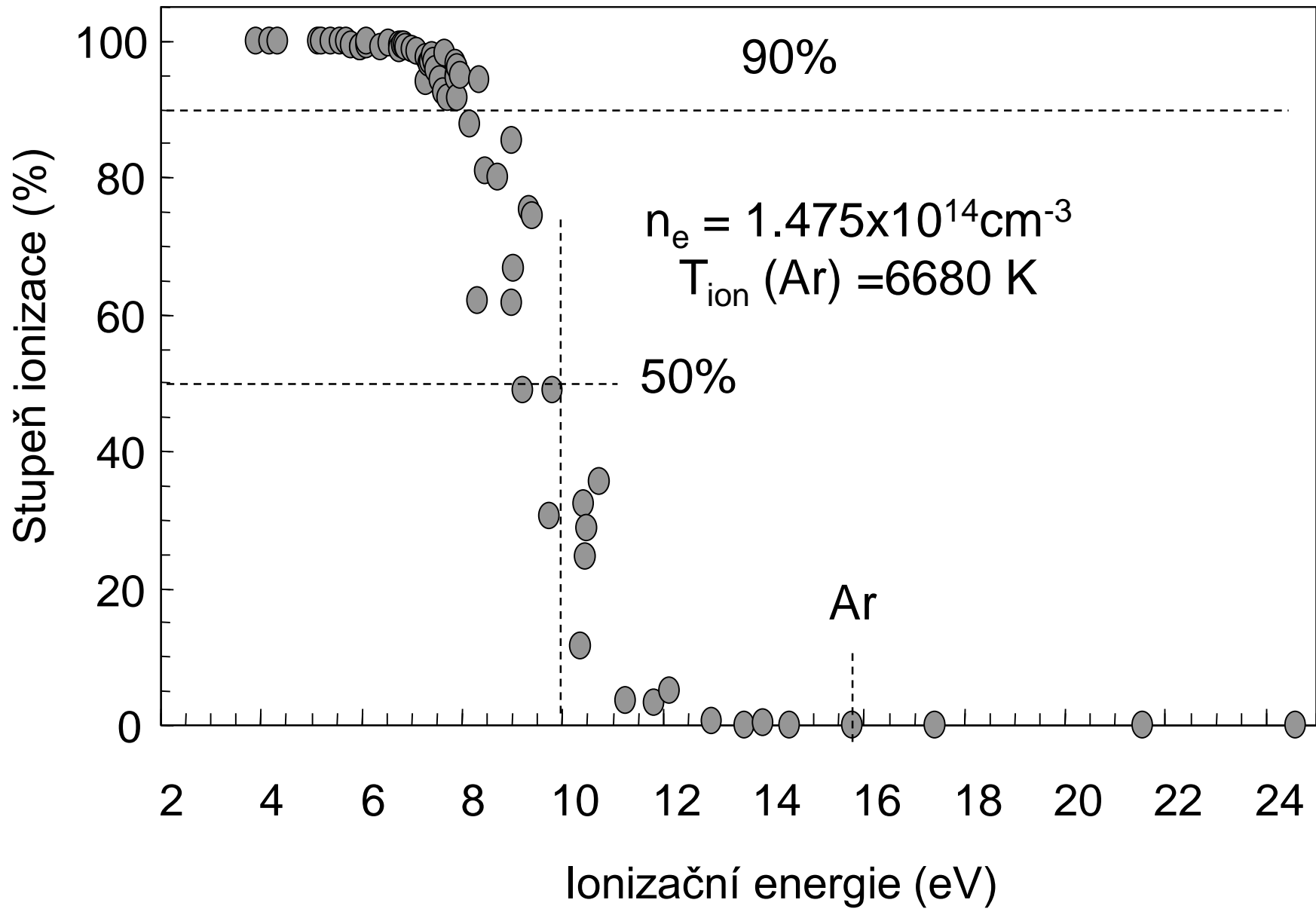
kde  $Z_a$  a  $Z_i$  jsou partiční funkce atomových a iontových stavů,  $n_i$ ,  $n_e$  a  $n_a$  jsou koncentrace iontů, elektronů a neutrálních atomů,  $m_e$  je hmotnost elektronu,  $T_{ion}$  je ionizační teplota a  $E_i$  ionizační energie.

# Ionizace a hmotnostní spektrum

- Stupeň ionizace  $\alpha$  je definován vztahem

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

Ionizační energie argonu 15,76 eV určuje ve výboji ICP hranici pro ionizaci ostatních prvků. Závislost stupně ionizace na ionizační energii pro konkrétní prvky je znázorněna na Obr. 1



Obr. 1 Závislost stupně ionizace na ionizační energii

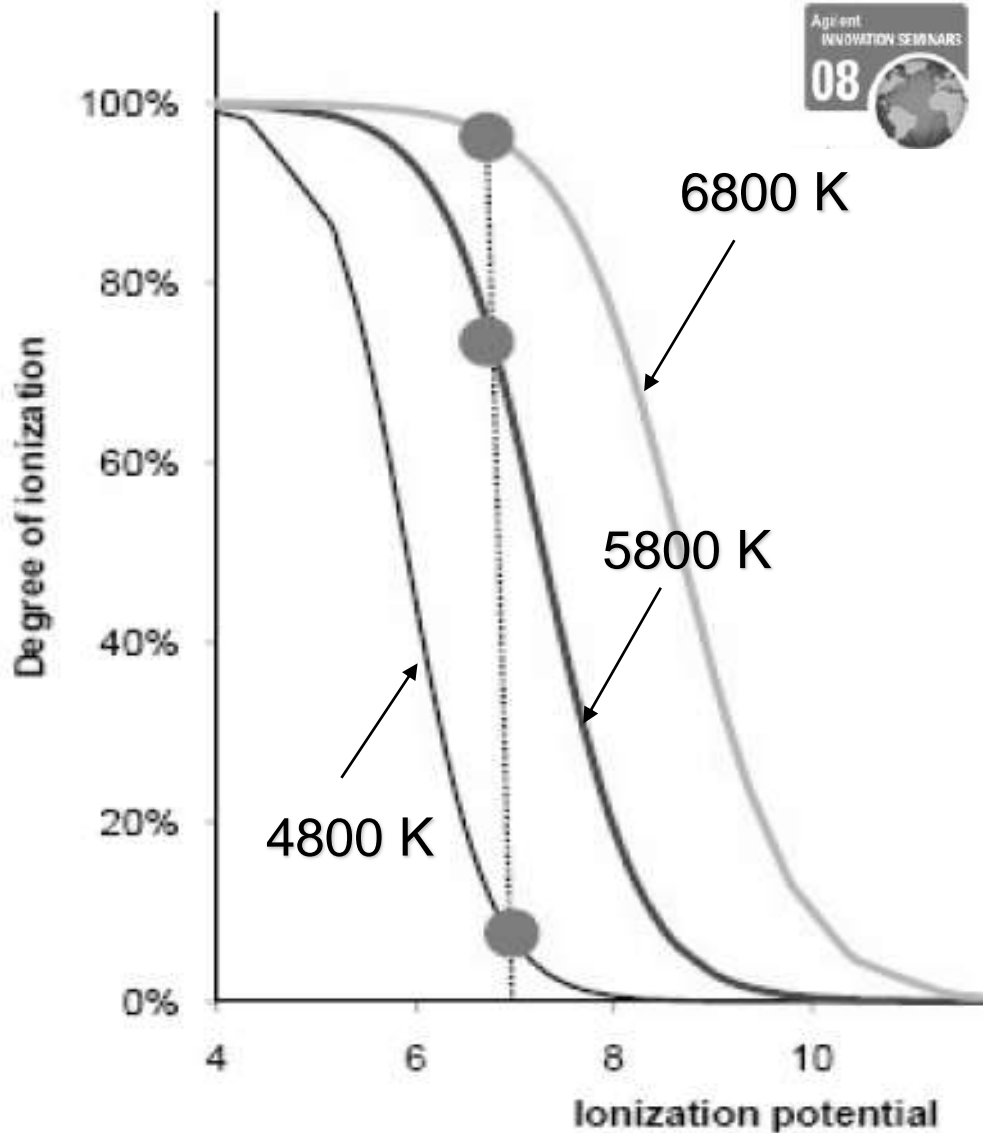
# Ionizace a hmotnostní spektrum

- Kromě F, Ne a He mají všechny prvky  $E_{i1} < 16$  eV a ICP je proto téměř univerzálním ionizačním zdrojem.
- Ze 103 prvků periodické soustavy má 87 prvků  $E_{i1} < 10$  eV a jejich stupeň ionizace je vyšší než 50 %;
- 69 prvků má  $E_{i1} < 8$  eV a  $\alpha > 90 - 95$  %.
- S výjimkou Ca, Sr, Ba, Pb, V, Zr, Y a lanthanoidů jsou ionizační energie do druhého stupně  $E_{i2} > 16$  eV. Tvorba iontů  $X^{2+}$  je proto významná pouze v případě těchto prvků, prakticky Sr, Ba a Pb.



# Ionizace a hmotnostní spektrum

- Stupeň ionizace závisí výrazně na teplotě plazmatu, (Obr. 2.)
- Teplota je ovlivněna nastavením parametrů zdroje ICP, především:
  - výkonem,
  - průtokem nosného plynu a
  - množstvím vzorku.
- Změna stupně ionizace znamená změnu citlivosti, směrnice kalibrační přímky a systematické chyby měření



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

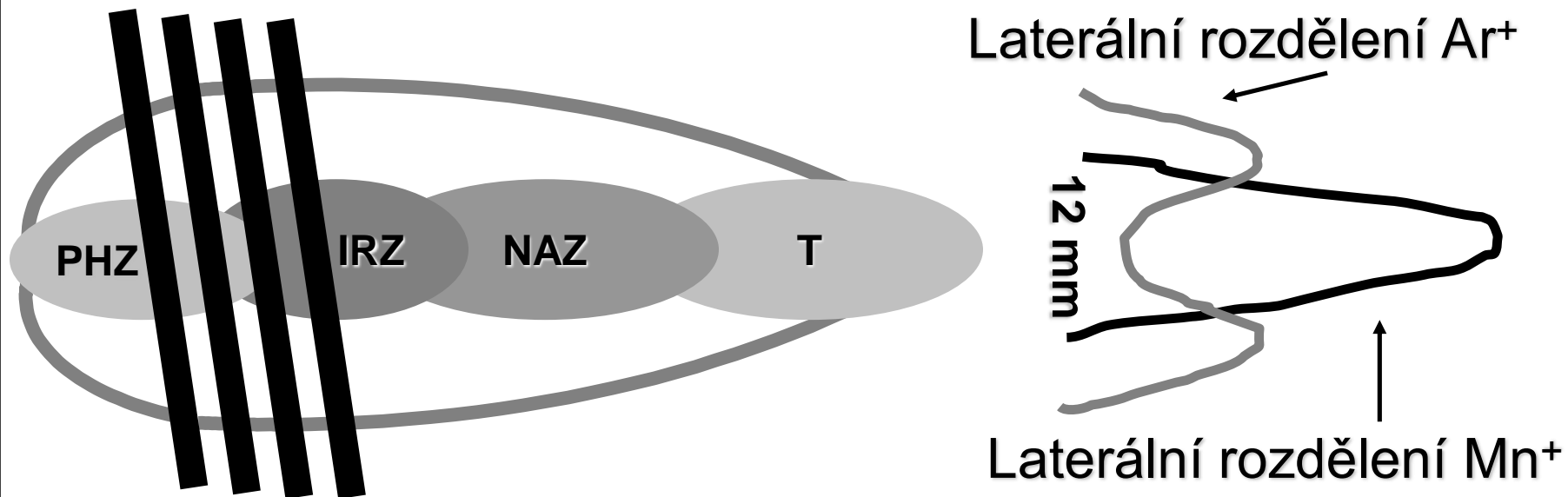
Obr. 2 Závislost stupně ionizace na teplotě

# Ionizace a hmotnostní spektrum

- Podobně jako v ICP-OES hraje úlohu výška pozorování emise nad cívkou, v ICP-MS je to hloubka vzorkování sampling depth
- Optimální oblast je totožná s analytickou zónou (NAZ) pro měření optické emise (Obr. 2a), poněvadž se vyznačuje
  - maximálním stupněm ionizace
  - minimálními nespektrálními interferencemi,
  - maximální disociací molekulárních specií ⇒ polyatomické spektrální interference, které mají svůj původ v iontech stabilních oxidů a dalších polyatomických iontech, budou v NAZ minimální

# Zóny centrálního kanálu ICP

## ODBĚR IONTŮ (MS)



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

Obr. 2a Zóny analytického kanálu

# Závislost stupně ionizace na ionizační energii

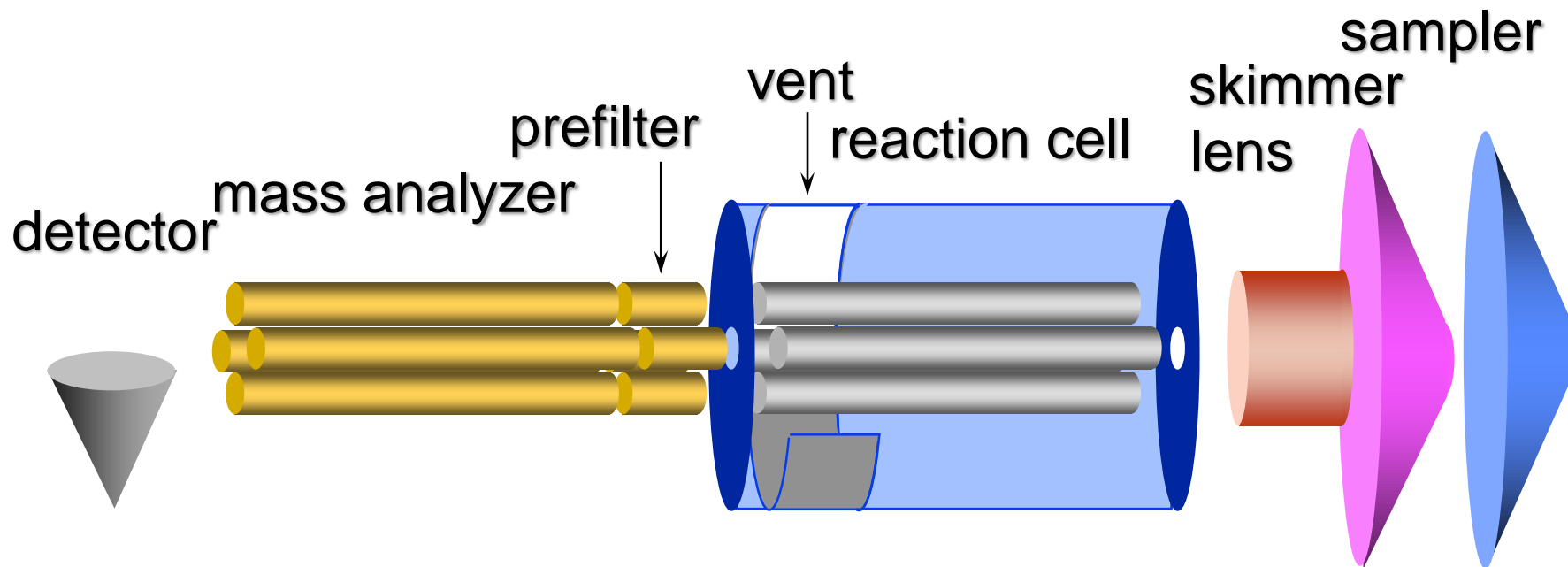
El.	Ei (eV)	alfa (%)	El.	Ei (eV)	alfa (%)	El.	Ei (eV)	alfa (%)
Cs	3,894	99,980	Bi	7,289	94,140	Te	9,009	66,740
Rb	4,177	99,980	Sn	7,344	96,720	Au	9,225	48,870
K	4,341	99,970	Ru	7,370	96,990	Be	9,332	75,360
Na	5,139	99,910	Pb	7,416	97,930	Zn	9,394	74,500
Ba	5,212	99,960	Mn	7,435	97,100	Se	9,752	30,530
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
Tc	7,280	97,500	Pt	9,000	61,830			

# 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)

# MS

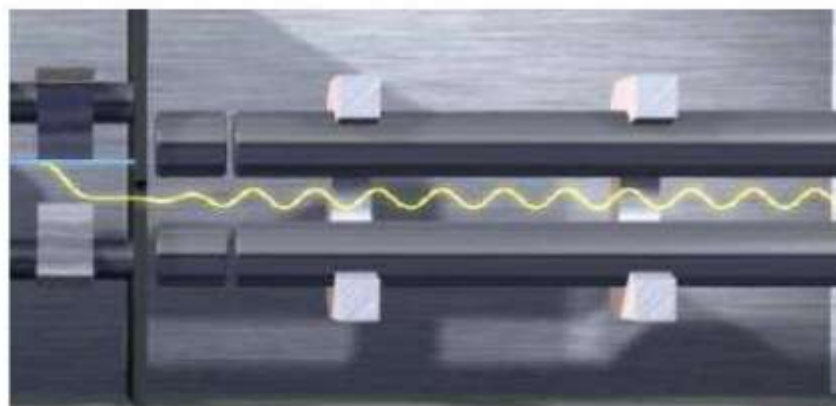
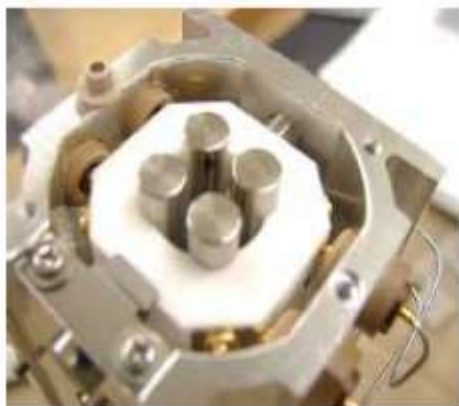


ELAN 6100DRC

*Courtesy of S. Tanner*

# Kvadrupólový MS

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



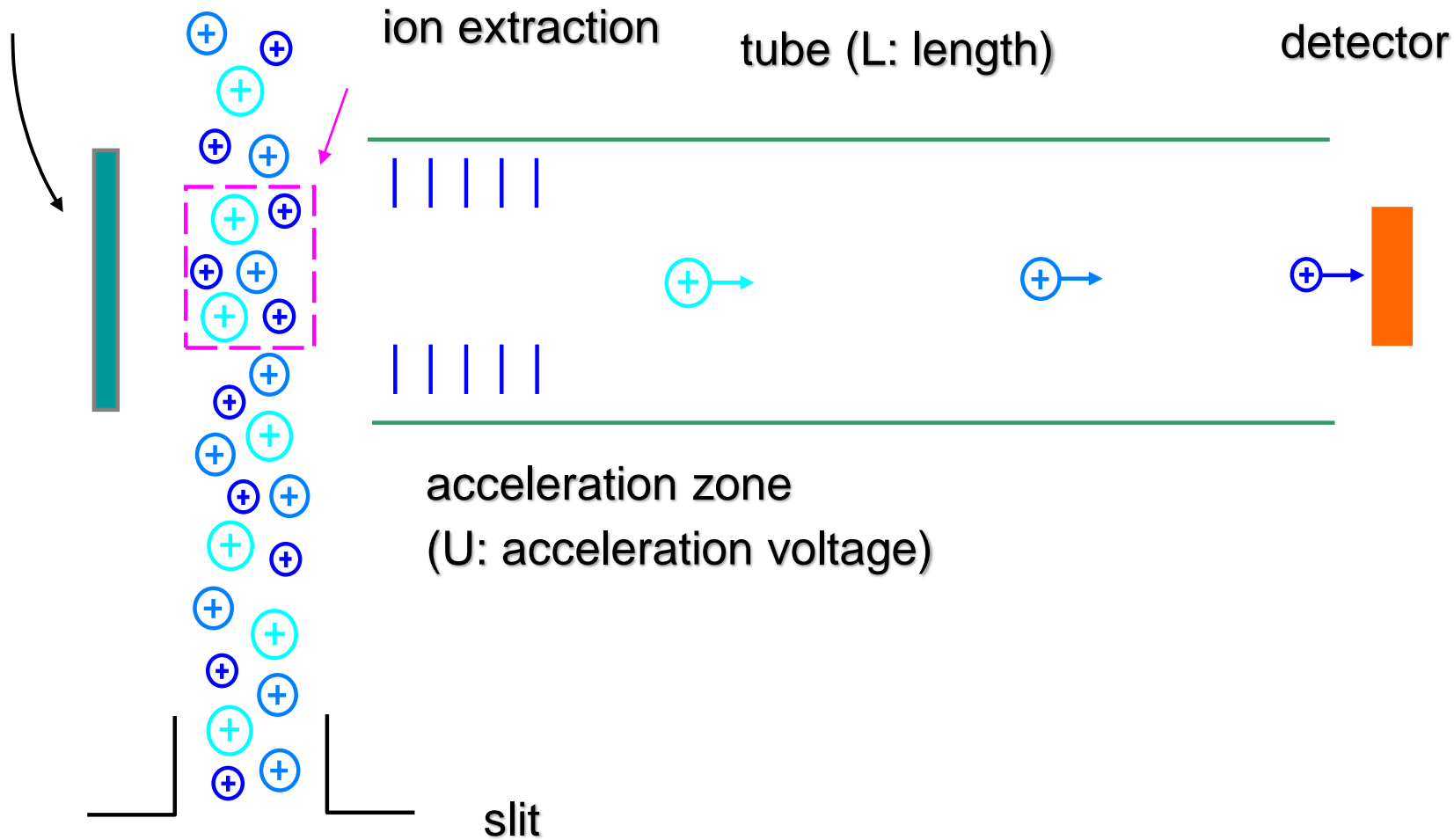
## REQUIREMENTS -

- 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



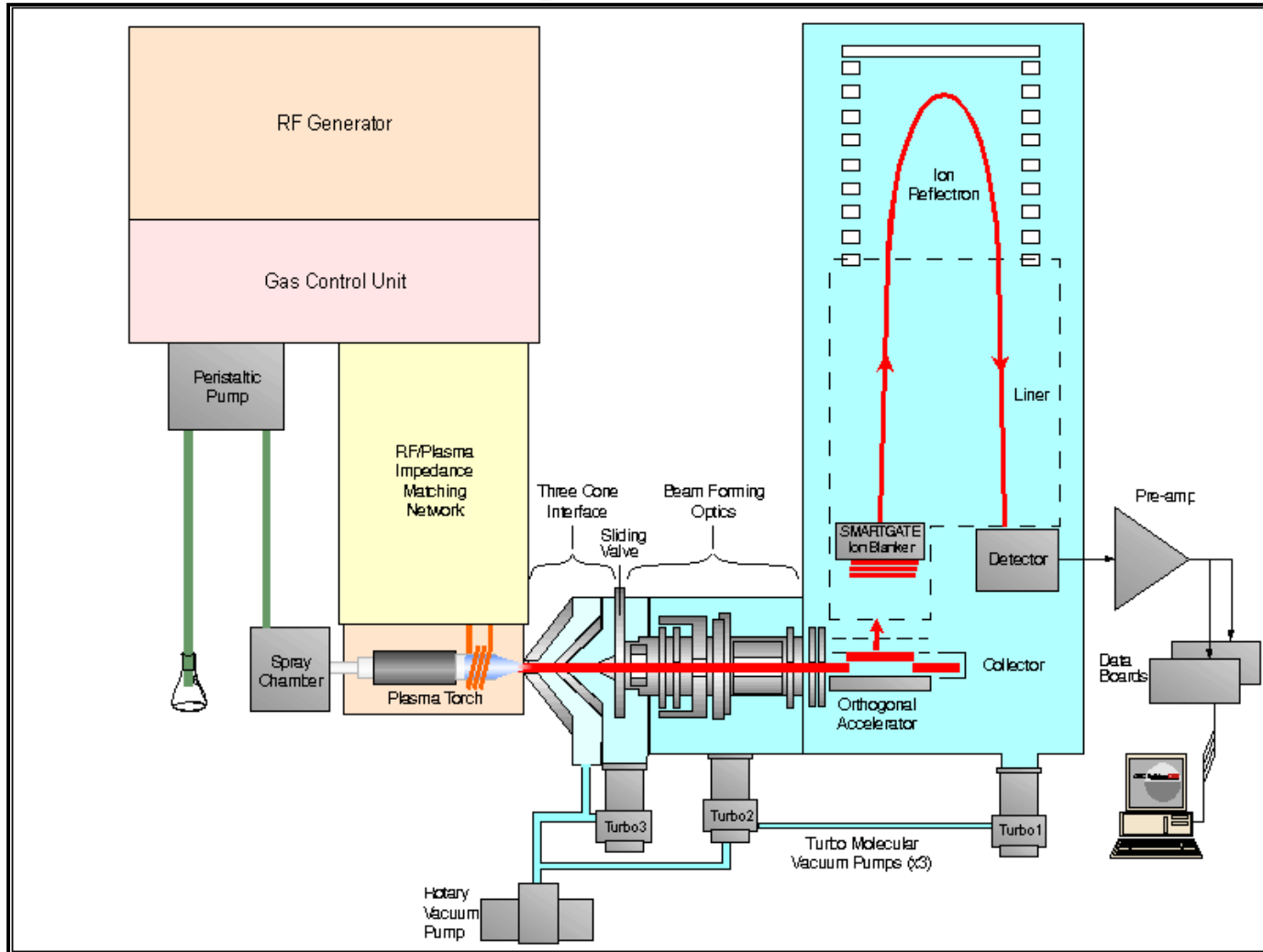
# TOF-MS s ortogonální extrakcí

repelling plate



# ICP time-of-flight MS (GBC)

Schema orthogonálního uspořádání



# Rozlišovací schopnost a spektrální interference

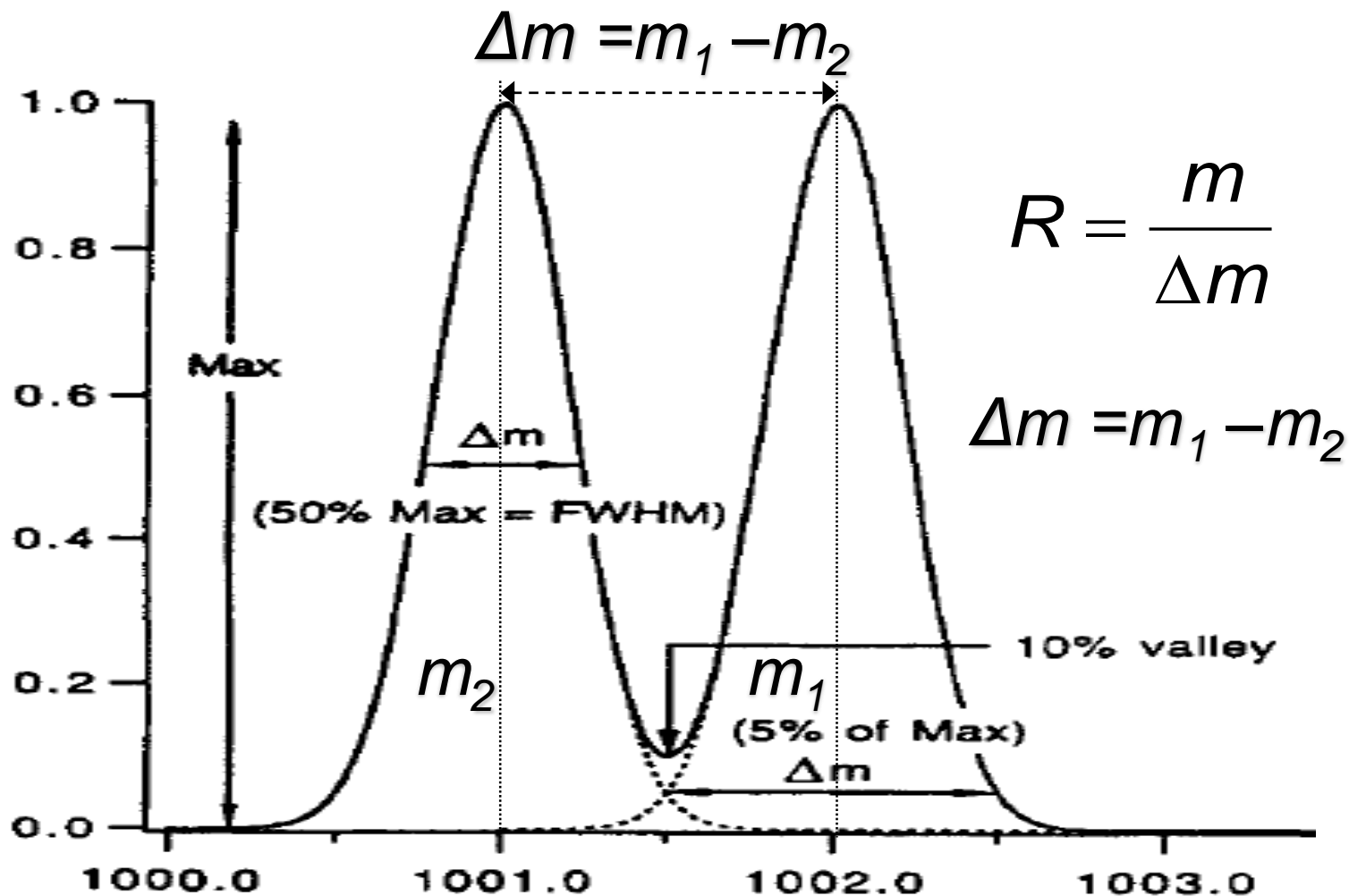
- Důležitým parametrem hmotnostního spektrometru pro separaci analytického a rušícího signálu je rozlišovací schopnost  $R$  (resolving power)

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

- kde  $\Delta m$  je rozdíl hmotností 2 sousedních právě rozlišených signálů stejné velikosti.

# Rozlišovací schopnost a spektrální interference

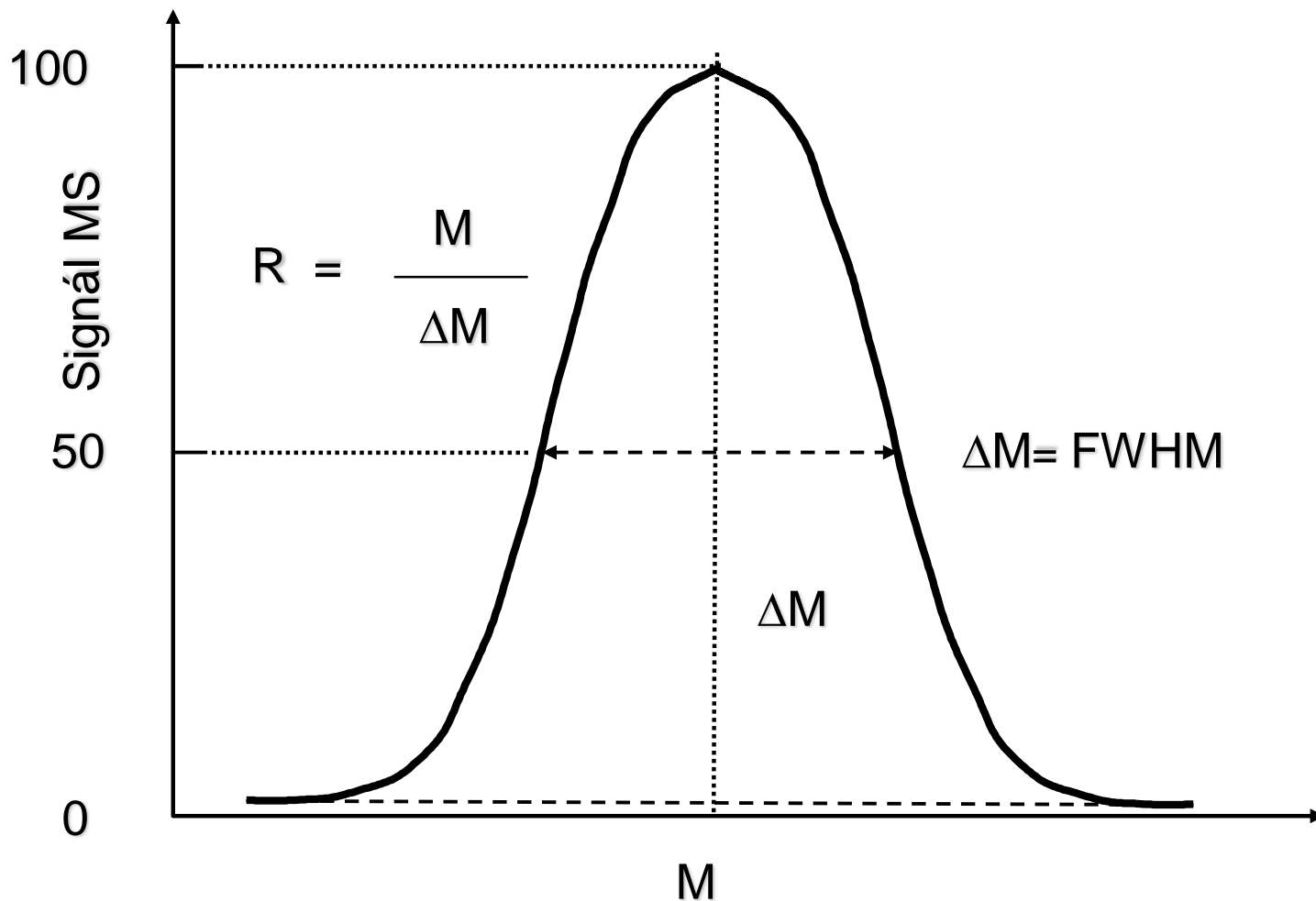
- Pro analyzátoři s magnetickým sektorem je rozdíl  $\Delta m$  definován jako diference hmotností dvou (překrývajících se) signálů stejné intenzity, jejichž obalová křivka prochází minimem („údolí“, *valley*), kde hodnota signálu je rovna 10 % maximálního signálu (IUPAC) Obr. 3. Rozdíl  $\Delta m$  závisí na  $m$ .
- Ve skutečnosti lze zřídka předpokládat, že máme k dispozici 2 signály stejné velikosti. Z toho důvodu je používána definice založená na šířce jediného signálu. Diference  $\Delta m$  je pak definována podle IUPAC jako šířka signálu měřená při 50 %, 5 % nebo 0,5 % výšky maxima signálu.



Obr. 3 Definice rozlišovací schopnosti pomocí dvou signálů  $m_1$ ,  $m_2$  stejné velikosti, pomocí  $\Delta m$  jediného signálu při 5 % výšky maxima a  $\Delta m$  jediného signálu při 50 % výšky maxima

# Rozlišovací schopnost a spektrální interference

- Definice pomocí  $\Delta m$  při 50 % výšky maxima je označována akronymem FWHM (full width at half maximum) a používá se pro vyjádření rozlišovací schopnosti kvadrupólového analyzátoru Obr. 4.
- U spektrometru se simultánním měřením („multicollector“, MC-ICP-MS) se rozlišovací schopnost vyjadřuje s využitím průběhu „úbočí“ profilu čáry (shoulder). Hodnota  $\Delta m$  představuje rozdíl mezi hmotnostmi, při níž signál dosahuje hodnoty 5 % z maximální intenzity a hmotností, při níž má signál hodnotu 95 % maxima.



ΔM se měří při 50%, 10% nebo 5% z maximální výšky píku

Obr. 4 Definice rozlišovací schopnosti pomocí jediného signálu a jeho šířky v poloviční výšce v maximu (FWHM)

# Rozlišovací schopnost a spektrální interference

- Neúplné rozlišení spektrálních interferencí.
- Dobrá přesnost měření izotopových poměrů zachováním profilu čáry s plochým maximem.
- Kompromis mezi rozlišením a stabilitou signálu.
- Rozlišení analyzátorů s magnetickým sektorem se nastavuje kombinací volby šířek mechanických štěrbin (vstupní a výstupní).
- Vysoká R: profil čar je trojúhelníkový.
- Nízká R: lichoběžníkový (flat-top), Obr. 5



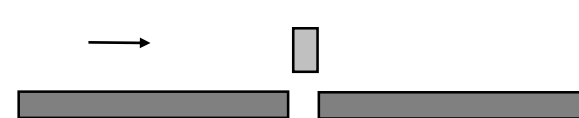
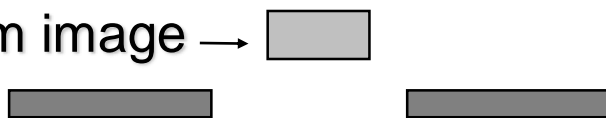
### Nízká rozlišovací schopnost

### Vysoká rozlišovací schopnost

Source Slit

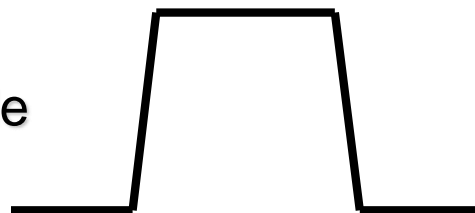


Ion beam image →

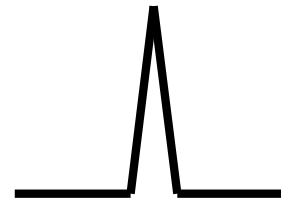


Collector Slit

Peak Profile



$R = 400$

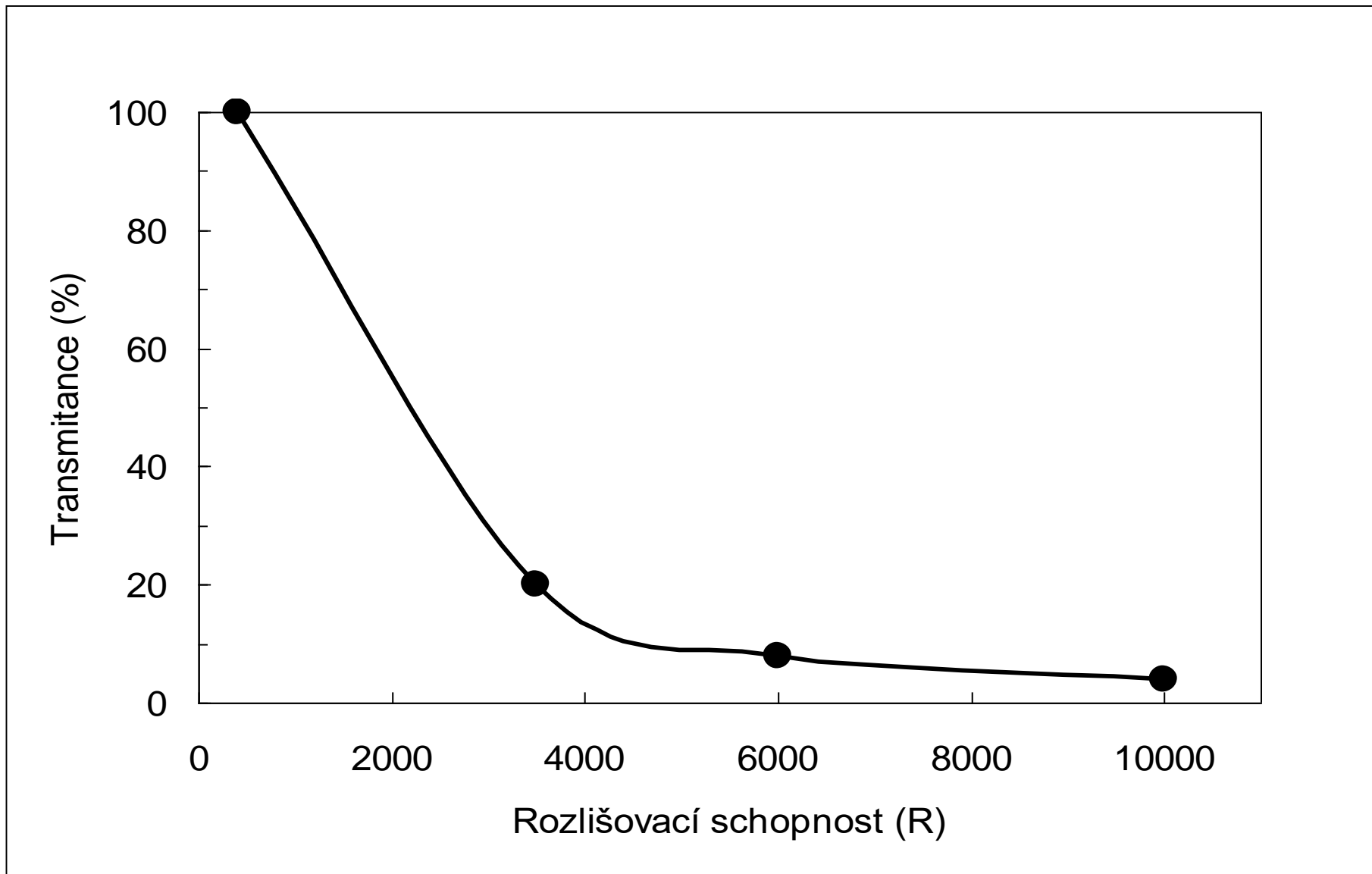


$R = 10\ 000$

Obr. 5 Rozliš. schopnost a profil signálu v analyzátoru s magnet. sektorem

# Rozlišovací schopnost a spektrální interference

- Vysoká hodnota  $R \Rightarrow$ 
  - snížení citlivosti signálu (Obr. 6) v důsledku snížené propustnosti (transmission efficiency),
  - požadavek na extrémní stabilitu kalibrace hmotností.
- Kompromis: nastavení střední (pseudo-high resolving power)  $R$  s částečným překryvem signálů s plochým maximem.
- Kombinací tří šířek vstupní a výstupní štěrby se nastaví  $R$  například 300 (nízká), 4000 (střední) a 10000 (vysoká).



Obr. 6 Experimentální vztah mezi propustností hmotnostního spektrometru a rozlišovací schopností

# Rozlišovací schopnost a spektrální interference

- Spektrální interference v ICP-MS lze podle příčiny rozdělit na rušení:
  - atomovými ionty isobarů,
  - vícenásobně nabitými ionty,
  - molekulovými ionty,
  - intenzivními sousedními signály.

# Spektrální interference

- Atomové (isobarické) (Tab. 2).
- Přirozené izotopy  $m/z$  36 - 204, umělé  $m/z > 230$ .
- Tyto interference jsou předvídatelné a lze je snadno eliminovat volbou variantního izotopu.
- Matemat. korekce při známém zastoupení izotopů
- Rozdíl hmotností izotopů se stejnou nominální hmotností je velmi malý a proto je požadovaná rozlišovací schopnost velmi vysoká ( $10^4 - 6 \times 10^7$ )

Tab. 2

<b>Interferent</b>	<b>Analyt</b>	<b>Korekce</b>
$^{48}\text{Ca}^+$	$^{48}\text{Ti}^+$	$^{44}\text{Ca}^+$
$^{58}\text{Fe}^+$	$^{58}\text{Ni}^+$	$^{56}\text{Fe}^+$
$^{64}\text{Ni}^+$	$^{64}\text{Zn}^+$	$^{60}\text{Ni}^+$

# Spektrální interference

- Ionty s hmotností  $m_i$  s nábojem  $2+$  ruší signály na hodnotách  $m/z = m_i/2$ .
- Ionty  $M^{2+}$  jsou podstatně méně četné vzhledem k celkové výši ionizační energie.
- Rozlišení při  $R$  2000 - 10000 (magnet. sektor)
- Dvakrát nabité ionty tvoří v ICP: Ca, Sc, Ti, Sr, Y, Zr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U.

# Spektrální interference

- Interference molekulárními ionty = polyatomické interference vznikají v důsledku přítomnosti:
  - majoritních prvků osnova vzorku;
  - atomů rozpouštědla;
  - pracovního plynu (Ar).
- Zejména ionty stabilních oxidů: 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.
- $\Delta m$  polyatomických iontů je velký  $\Rightarrow$  do  $m = 70$  stačí  $R$  2000 až 5000, pro vyšší  $m$ :  $R$  cca 10000.
- Výjimka:  $\text{ArTi}^+$  na  $^{86}\text{Kr}^+$ :  $R = 10^6$ ; příklady Tab. 3

# Spektrální interference

## Překryvy polyatomických iontů

Interference pozadí: argon, voda, kyseliny

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



# Překryvy iontů oxidů

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

# Spektrální interference

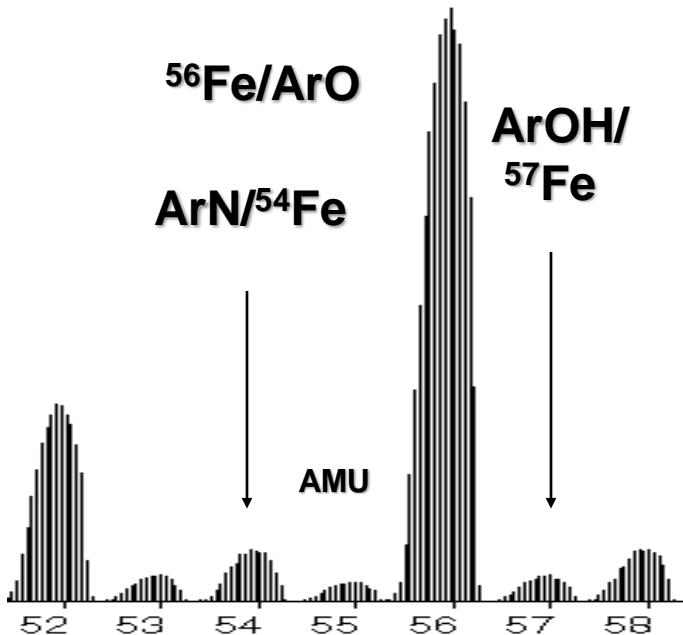
Analyt	Interferent	R
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2500
$^{28}\text{Si}^+$	$^{14}\text{N}_2^+$	960
$^{32}\text{S}^+$	$^{16}\text{O}_2^+$	1800
$^{51}\text{V}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	2570
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	2370
$^{80}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}_2^+$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

Tab. 3 Požadovaná rozlišovací schopnost

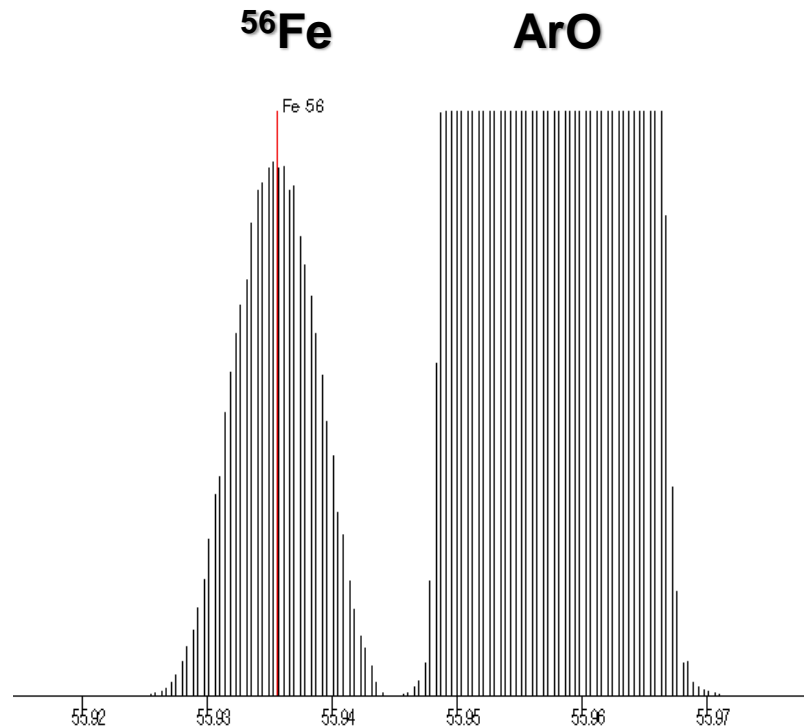
# Spektrální interference

Separace signálů analytu a interferentu

Quadrupole ICP-MS



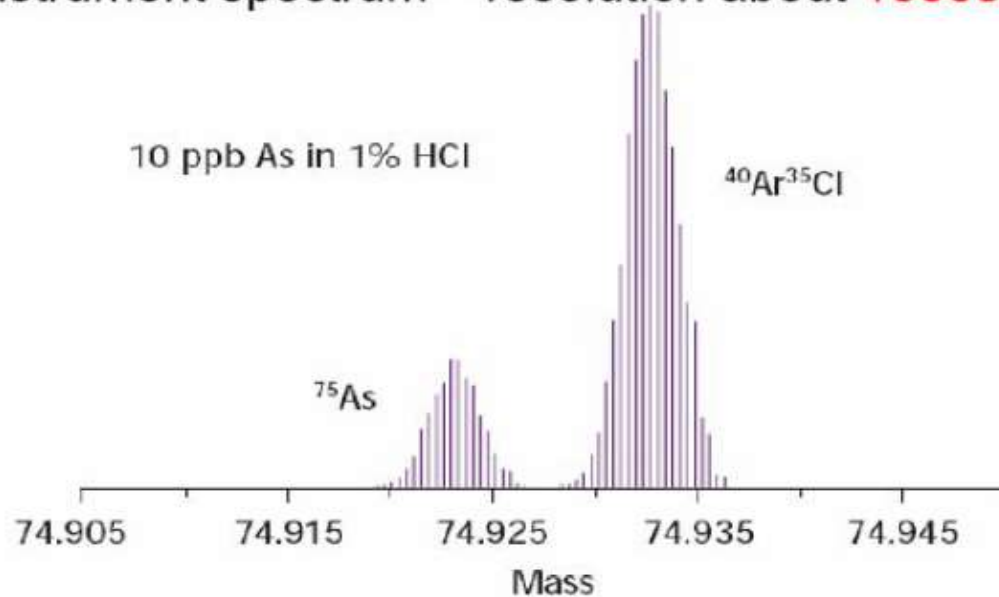
High Resolution ICP-MS



# Spektrální interference

## Separace signálů analytu a interferentu

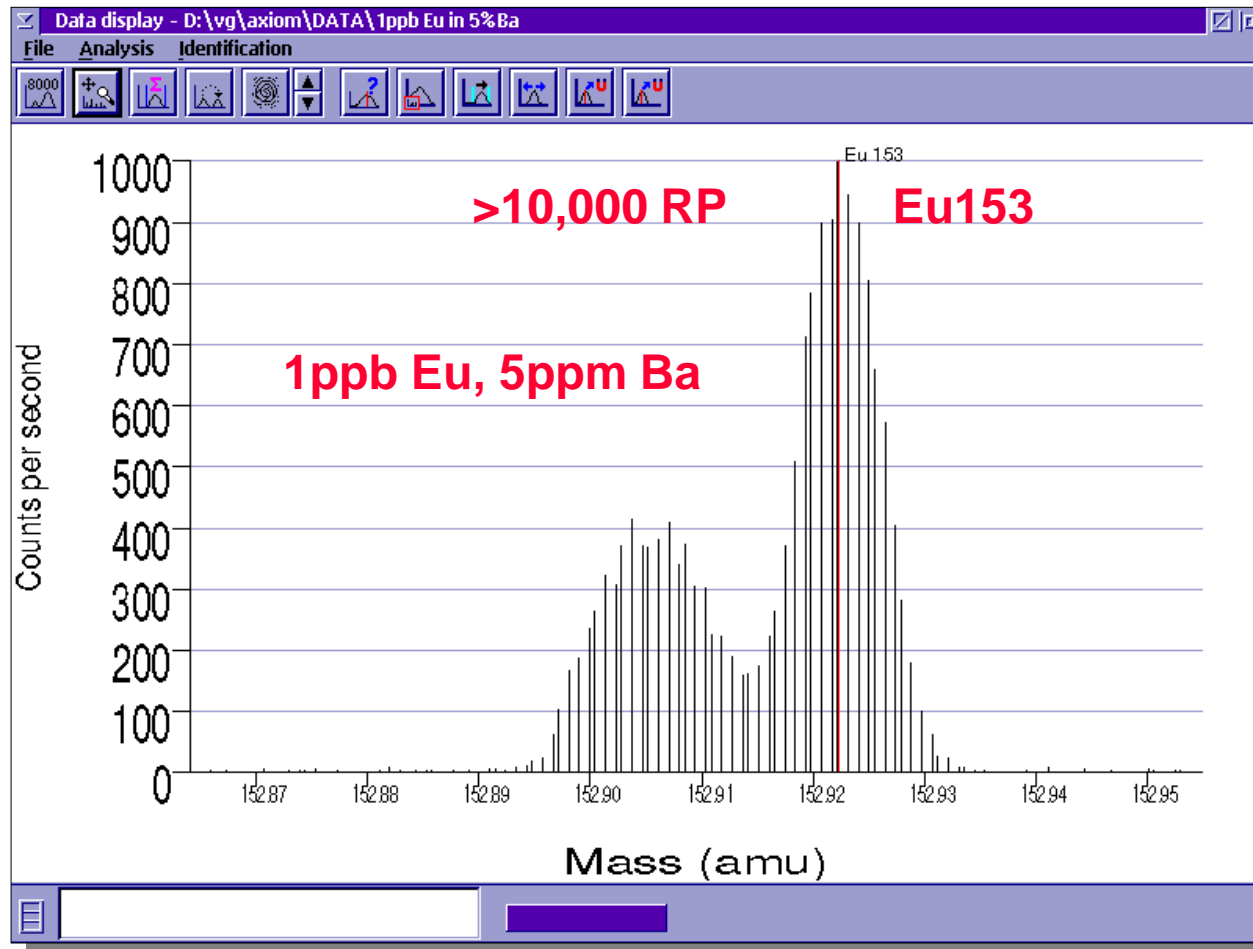
Sector instrument spectrum – resolution about 10000



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

# Spektrální interference

## Separace BaO<sup>+</sup>/Eu<sup>+</sup>



# Spektrální interference

- Intenzivní signál na hmotnosti  $M$  může rušit díky jeho chvostování (peak-tailing) na hmotnostech  $M \pm 1$ ; např. na signálu  $^{206}\text{Pb}^+$  v matrici Tl díky chvostování  $^{205}\text{Tl}^+$ .
- *Abundance sensitivity* - parametr, který popisuje schopnost spektrometru měřit signál nízké intenzity na hmotnostech  $M \pm 1$  v sousedství intenzivního signálu  $M$ .
- Vyjadřuje se jako poměr signálu na hmotnosti  $M$  k signálu naměřenému na hmotnostech  $M \pm 1$ , který přísluší specii  $M$ , tj. v nepřítomnosti specií s hmotnostmi  $M \pm 1$  (IUPAC).
- Chvostování kvadrupólu směrem k nižším  $m$  vzhledem k signálu (neúplná filtrace). Snižuje se:
  - prodlužováním kvadrupólu
  - zvyšováním frekvence rf pole kvadrupólu
  - snižováním rychlosti průletu iontu kvadrupólem

# Spektrální interference

- Spektrální interference jsou ovlivněny nejen nastavením podmínek v ICP a rozlišovací schopností hmotnostního spektrometru, ale i rozhraním ICP/MS (Obr. 7), zejména jeho geometrií a dále elektrostatickou optikou zaostřující iontový paprsek do analyzátoru.
- Skimmer cone (Obr. 8) s **širokým** úhlem na výstupu do *intermediate chamber* (prostor s iontovou optikou):
  - zajišťuje vysokou citlivost signálu analytu
  - přináší vysokou úroveň pozadí molekulárních iontů

# Spektrální interference

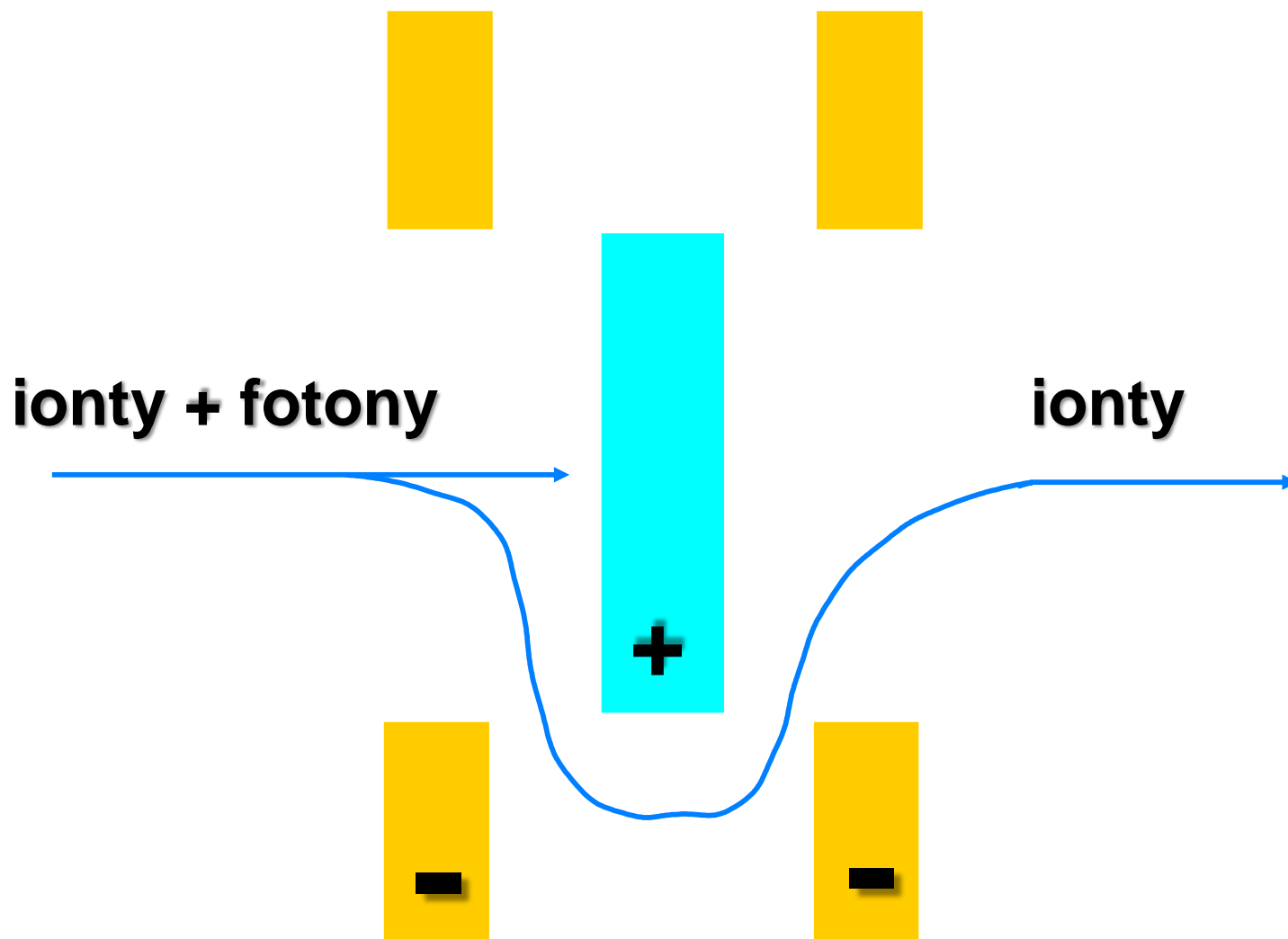
- Skimmer cone s **ostřejším** úhlem na výstupu do *intermediate chamber*.
  - zmenšuje se prostor na výstupu do *intermediate chamber* ⇒ zvyšuje se tlak ⇒ podpora srážkové disociace molekulových iontů ⇒ snížení pozadí a *BEC* a snížení mezí detekce.
- Kvalita povrchu *skimmer cone* ovlivňuje tvorbu molekulárních iontů:
  - čerstvý, nenarušený, nekorodovaný povrch skimmeru ⇒ výrazná tvorba molekulových iontů (i na bázi Ni), výraznější interference
  - použitý skimmer ⇒ menší spektrální interference a nižší meze detekce.



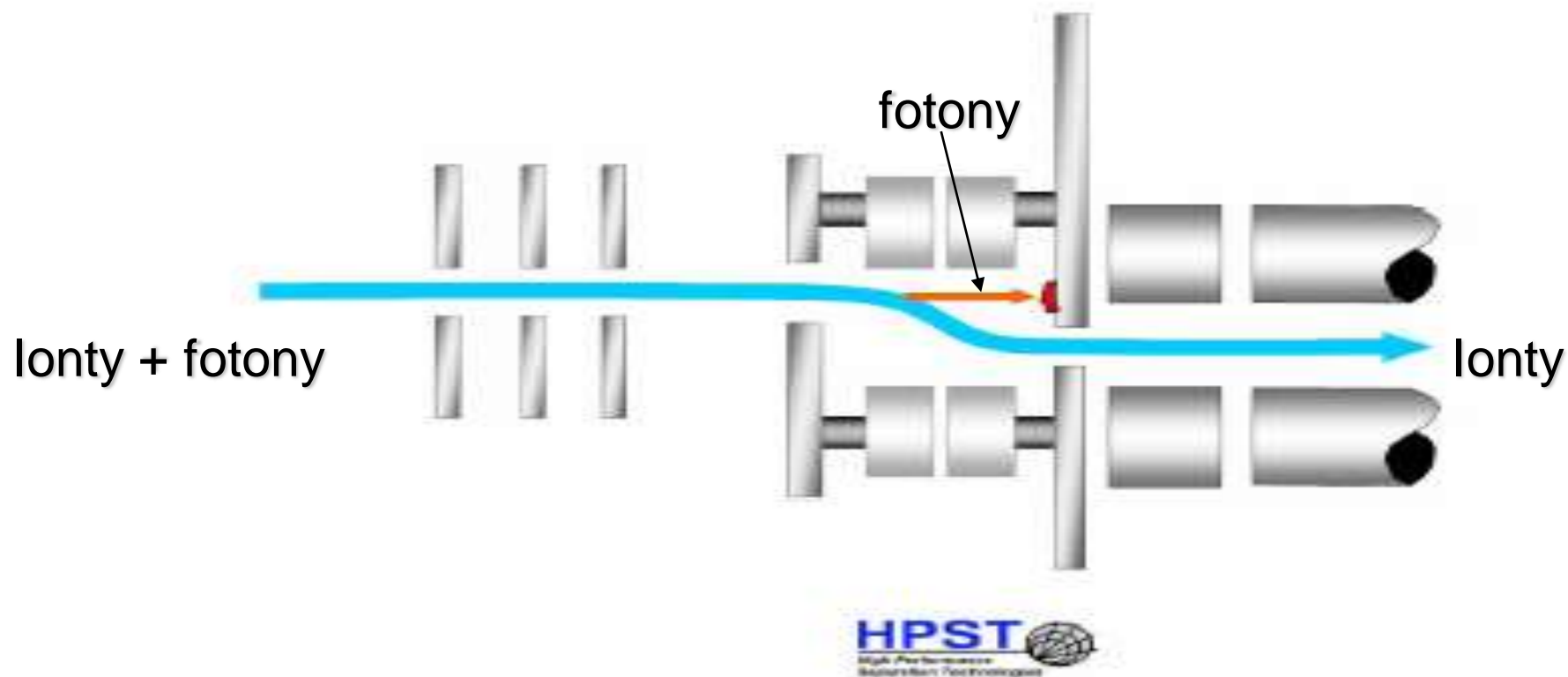
# Spektrální interference

- Pozadí v ICP-MS může být zvýšeno díky dopadu fotonů
- V ose iontového paprsku (a současně paprsku fotonů) je umístěn terčík (photon stop), který slouží k zaclonění analyzátoru a detektoru.
- Ionty jsou vedeny kolem překážky pomocí elektrostatických čoček.
- Pozadí vyvolané fotony se sníží na hodnotu 50-5 cps, avšak úplně se neodstraní.
- Zdrojem emise fotonů jsou také ionty ve vysokých energetických stavech a metastabilní ionty.

# Photon stop: Bessel box



## Eliminace fotonů



Obr. 6a Zarážka fotonů – eliminace pozadí vyvolaného případným dopadem fotonů na detektor iontů - snížení *koncentrace ekvivalentní pozadí*

# Spektrální interference

- Strategie řešení spektrálních interferencí:
  - teoretický přístup Tab. 4,
  - instrumentální řešení Tab. 5,
  - spektrometry s vysokou rozlišovací schopností Tab. 6.

# Spektrální interference

Strategie řešení	Nevýhody spojené s daným přístupem
<ul style="list-style-type: none"><li>• Matematické korekce na základě zastoupení izotopů.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Měření několika izotopů</li><li>• Statistická nejistota zastoupení izotopů</li><li>• Instrumentální diskriminace iontů podle hmotností (<i>mass bias</i>).</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Kalibrace s přizpůsobenou maticí (<i>matrix matched calibration</i>).</li><li>• Metoda přidavku standardu (<i>standard addition method</i>); srovnání vzorku se standardem.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Komplikace spojené s přípravou matrice.</li><li>• Pro metodu přidavku standardu potřebujeme větší množství vzorku.</li><li>• Pro každý vzorek se připravuje standard.</li><li>• Časová a materiálová náročnost.</li><li>• Prvky rušící matrice musí být v jednom standardu.</li><li>• Tvorbu polyatomických iontů lze odhadnout jen s určitou pravděpodobností; procesy nejsou vždy reprodukovatelné.</li></ul>

Tabulka 4 Strategie řešení spektrálních interferencí v ICP-MS na základě teoretických přístupů

# Spektrální interference

Strategie řešení	Nevýhody spojené s daným přístupem
<ul style="list-style-type: none"> <li>Nastavení podmínek v ICP typu <i>cool plasma</i>: snížení interferencí vyvolaných ionty vzniklými reakcemi s argonem.</li> <li>Úpravy plazmové hlavice (<i>shielded torch</i> apod.: stínění, uzemnění) snížení interferencí vznikajících v důsledku sekundárního výboje.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zvýšení interferencí vyvolaných ionty oxidů <math>MO^+</math>, jejichž koncentrace se zvýší díky přímé ionizaci neutrálních oxidů.</li> <li>Není vhodné pro všechny prvky (pokles energie).</li> <li>Efekty závislé na matrici vzorku.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Použití směsí plynů: snížení ionizační teploty přidavkem dusíku, snížení ionizace přidavkem xenonu.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sníží se pouze interference vyvolané ionty vzniklými reakcí s argonem.</li> <li>Nové polyatomické interference.</li> <li>Zvýšení nákladů.</li> <li>Nezbytné přizpůsobení systému.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Technologie kolizní a reakční cely.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Účinek není reprodukovatelný pro významně odlišné matrice.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Vysoká rozlišovací schopnost.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nákladná instrumentace.</li> <li>Ztráta citlivosti.</li> </ul>

Tabulka 5 Strategie řešení spektrálních interferencí v ICP-MS na základě instrumentálních přístupů

# Spektrální interference

Typ spektrometru	$m/\Delta m$
ICP-QMS	300 (FWHM)
ICP-QMS provozovaný ve vyšších oblastech stability trajektorií	2. oblast: 5000; 3. oblast: 4000
Tandemový ICP-QMS (multiple pass quad.)	až 20 000
ICP-TOFMS	až 2200 (FWHM)
ICP-ITMS (iontová past)	200 – 2000 (FWHM)
ICP-FTICRMS iontová cyklotronová resonance s Fourierovou transformací	$2 \times 10^5 - 2 \times 10^8$ (FWHM)
ICP-SFMS s magnet. sektorem a dvojitou fokusací	<12 000, až 43 000

Tabulka 8 Hmotnostní spektrometry s vysokou rozlišovací schopností

# Nespektrální interference

- Nespektrální interference neboli „matrix efekt“, multiplikativní interference.  $X = I_M/I$
- Spočívají v rozdílné citlivosti pro kalibrační vzorky a pro vzorky v přítomnosti matrice.
- Nespektrální interference v plazmatu a interference transportu vzorku do plazmatu jsou téhož původu jako interference v optické emisní spektrometrii s ICP.
- Interference při separaci a detekci iontů jsou založeny na jevech vyplývajících z podstaty a konstrukce hmotnostních spektrometrů a fungování detektorů iontů a jsou proto charakteristické jen pro ICP-MS.



# Nespektrální interference

1. Generování aerosolu (zmlžování, ablace - frakcionace).
2. Transport aerosolu – separace částic v toku nosného plynu podle velikosti / hmotnosti.
3. Procesy v plazmatu.
4. Transport hmoty do rozhraní ICP/MS.
5. Procesy v rozhraní ICP/MS a při separaci iontů v MS, diskriminace hmotností.

# Nespektrální interference

## 1. Generování aerosolu

- Závislost složení částic na jejich velikosti – odlišné od původního vzorku.
- Ablace: frakcionace I, primární aerosol:
  - rozdílné těkavosti prvků,
  - částice vznikající kondenzací par (jemné) obsahují více těkavých prvků,
  - primární větší částice vznikající desintegrací pevné fáze s převahou méně těkavých prvků,
  - sekundární větší částice vznikající koalescencí jemných (produktů kondenzace par).

# Nespektrální interference

## 2. Transport aerosolu – frakcionace II, ztráty:

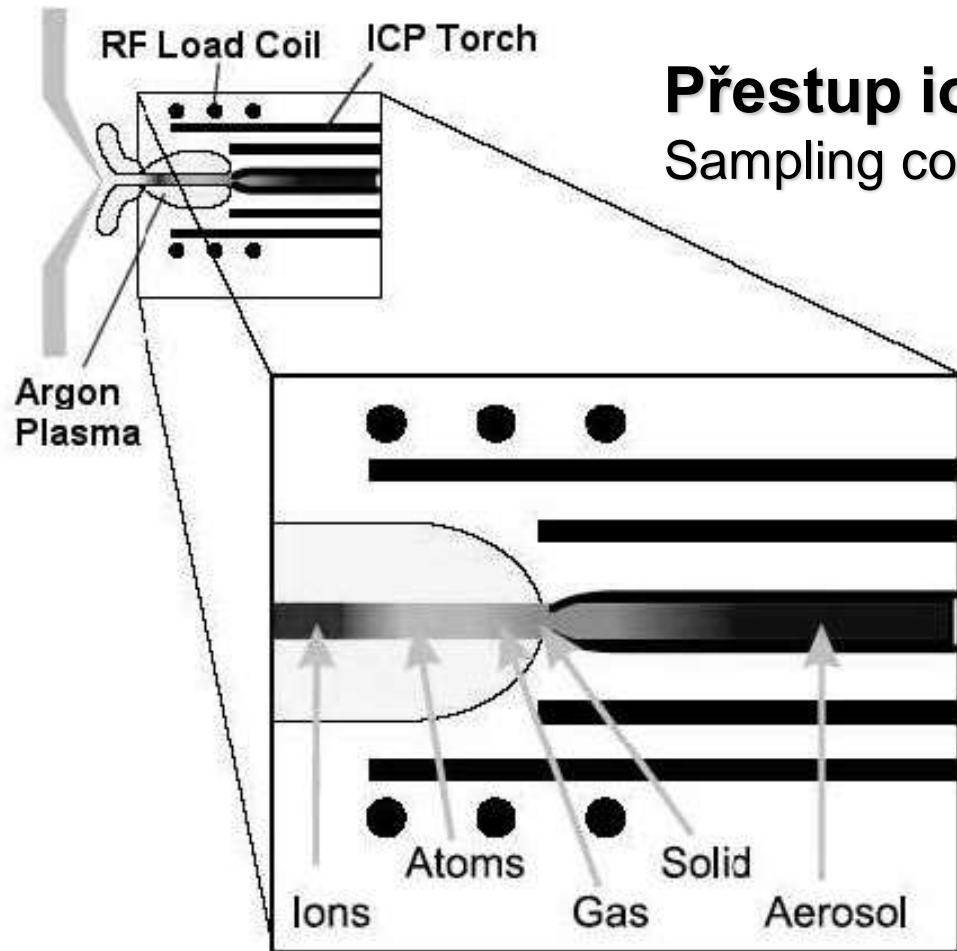
- gravitační
  - turbulenční
  - inerciální
  - elektrostatické
- Výsledkem je modifikace rozdělení velikostí částic – sekundární aerosol.
  - Jelikož složení částic se mění s jejich velikostí, má sekundární aerosol odlišné složení od primárního aerosolu (tím spíše se liší od vzorku).

# Nespektrální interference

## 3. Procesy v plazmatu

- vypařování aerosolu, frakcionace III, vliv velikosti a složení částic (Obr. 7)
- ionizace analytu – změna účinnosti v závislosti na matrici vzorku a na podmínkách v ICP:
  - posun ionizační rovnováhy v přítomnosti matrice např. snadno ionizovatelných prvků  $\Rightarrow$  potlačení ionizace analytů = *matrix-induced suppression effect* = snížení citlivosti
  - podmínky v ICP: při snižování spektrálních interferencí *argidů* použitím *cool plasma* se zvýší tvorba oxidů  $MO^+$  na úkor  $M^+$
  - lze korigovat porovnávacím prvkem, modelováním matrice nebo přidavkem standardu

# 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**

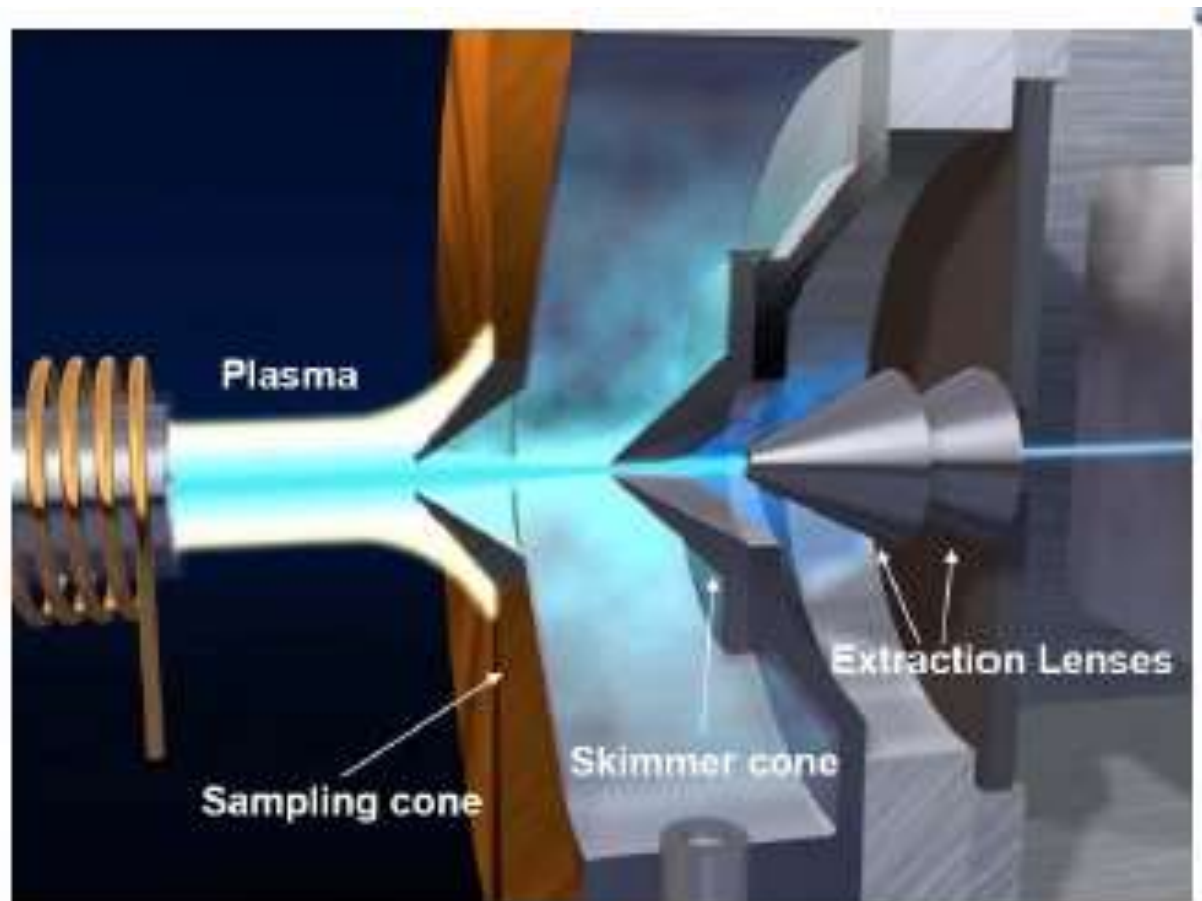
Obr. 7 ICP – interference spojené s odpařením, atomizací a ionizací

# Nespektrální interference

## 4. Transport hmoty do rozhraní ICP/MS

- *sampling interface*: 2 kuželové clony *sampling cone* a *skimmer cone*, Obr. 8.
- usazenina (nános) vzorku po obvodu obou apertur, poškození erozí *sampling cone*, snížení průřezu *skimmer cone* v důsledku kondenzace sloučenin s vysokým bodem varu při adiabatické expanzi v „před-vakuu“ rozhraní ICP/MS ⇒
- úbytek toku hmoty do spektrometru ⇒ pokles signálu *matrix-induced signal drift* korigovatelný vnitřním porovnávacím prvkem, „externími“ standardy

# Přestup iontů z ICP do rozhraní ICP/MS



Obr. 8 Rozhraní ICP/MS – interference v iontovém paprsku

# Přestup iontů z ICP do rozhraní ICP/MS

Sampling + skimmer cones



Skimmer cone



Sampling cone

Obr. 9 Apertury rozhraní: *Sampling cone* a *Skimmer cone*.



# Nespektrální interference

## 5. Interference v rozhraní ICP/MS a při separaci iontů v MS, diskriminace hmotností

- Vzrůst citlivosti signálu MS s hmotností iontu je společný všem konstrukcím moderních hmotnostních spektrometrů (QMS, TOF-MS, magnetický SFMS).
- Znamená to například, že roztok 1 ng/ml  $^{238}\text{U}$  poskytuje vyšší signál než roztok 1 ng/ml  $^7\text{Li}$ .
- Uvážíme-li, že v roztocích o stejné hmotnostní koncentraci (ng/ml) je  $(238/7)$  - krát více atomů  $^7\text{Li}$  než atomů  $^{238}\text{U}$  a že stupeň ionizace je pro oba zmíněné prvky v prvním přiblížení téměř 100%-ní, očekávali bychom trend právě opačný, tedy:
- pokles citlivosti s rostoucí hmotností iontů.

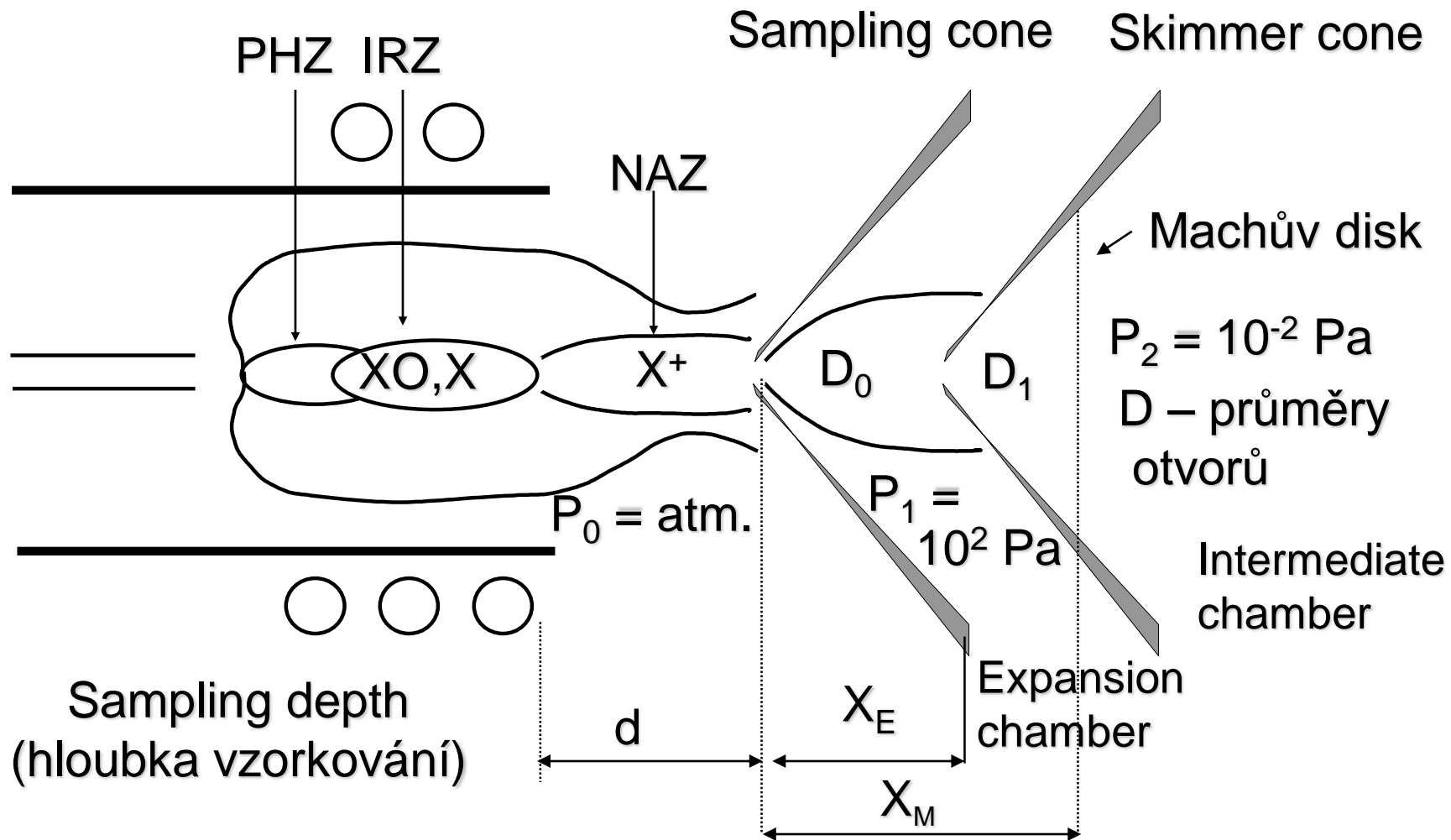
# Nespektrální interference

- 5. Interference v rozhraní ICP/MS a při separaci iontů v MS, diskriminace hmotností** (pokračování)
- Příčina vyšší citlivosti (*respons*) těžších iontů spočívá v procesech, které se odehrávají v prostoru rozhraní ICP/MS a v následující iontové optice
  - Těmito procesy jsou:
    - vliv prostorového náboje (*space charge effect*);
    - rozptyl iontů srážkami (*collisional scattering*).

# Nespektrální interference

- **Relativní zastoupení iontů v iontovém paprsku se mění (*mass discrimination*) v těchto částech MS:**
  - i. Rozhraní ICP/MS (Obr. 10) (*sampling interface, expansion chamber*): *space charge effect* (Obr. 12)**
  - ii. Intermediate chamber (Obr. 10, 11): *space charge effect* (Obr. 12) + srážkové procesy (*collisional scattering*):**
    - extrakce iontů
    - zaostření iontového svazku
  - iii. Analyzátor (kvadrupól, sektor)**
  - iv. Detektor**

# 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.

Obr. 10 Rozhraní ICP/MS (= expansion chamber) a intermediate chamber

# Nespektrální interference

## i. Rozhraní ICP/MS (Obr. 10) (*sampling interface, expansion chamber*):

- Úloha ICP/MS rozhraní spočívá v převedení iontů z plazmatu o teplotě 7500 K a tlaku 1000 mbar do prostoru spektrometru o teplotě cca 300 K a tlaku  $10^{-4}$  mbar (QMS) až  $10^{-8}$  mbar (s magnetickým sektorem).
- Rozhraní je tvořeno *expanzní komorou (expansion chamber)* mezi ICP a MS, v níž je (dvoustupňovou) rotační vývěvou s kapacitou čerpání  $18 - 30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  udržován snížený tlak (2 až 5 mbar).

# Nespektrální interference

- Rozhraní ICP/MS (Obr. 10) (*sampling interface, expansion chamber*) - pokračování:
- Stěna *expansion chamber* na straně ICP je opatřena kuželem (*sampling cone*) vnořeným do ICP. Vrchol vodou chlazeného kužele (Ni, Pt, Cu, Al) obsahuje kruhový otvor o průměru 0,5 až 1 mm - *vnější vstupní otvor* (Obr. 8 - 10), kterým vstupují ionty z ICP do *expansion chamber*.
- Stěna mezi *expansion chamber* a spektrometrem s iontovou optikou je opatřena dalším kuželem (*skimmer cone*), v jehož vrcholu je otvor o průměru 0,4 až 0,7 mm - *vnitřní vstupní otvor* (Obr. 8 - 11). Tato druhá apertura vymezuje svazek iontů vstupujících do *intermediate chamber* s iontovou optikou.

# Nespektrální interference

- Skrze *sampling cone* vnořený do NAZ ICP vtéká do *expansion chamber* Ar ( $\alpha \sim 0,1 \%$ ) se vzorkem. Oblak těžkých částic a elektronů expanduje (*free jet*).
- Adiabatická expanze urychluje tok plynu na účet jeho tepelné  $E$  až nad rychlost zvuku. Na dráze 10 mm klesá teplota na  $T_{\text{kin}}$  plynu 200 až 300 K.
- Rychlý pokles  $T_g$  ( $\sim 5 \mu\text{s}$ ) při zachování  $E_{\text{kin}}$  elektronů na úrovni  $T$  v ICP  $\Rightarrow$  nerovnovážné plazma.
- Expanze  $\Rightarrow$  významný pokles hustoty elektronů + nízká  $T_{\text{kin}}$  těžkých částic zabraňuje rekombinaci iontů a elektronů (*frozen plasma composition*).

# Nespektrální interference

- Nadzvukový proud plynu (*supersonic jet*) je vymezen:
  - radiálně válcovitou rázovou vlnou (*barrel shockwave*),
  - axiálně Machovým diskem (MD) (Obr.10).
- *Vnitřní vstupní otvor v skimmer cone* je umístěn v oblasti ticha (*zone of silence*) před MD (Obr. 10). Profil *skimmer cone* je ostřejší  $\Rightarrow$  minimální odpor vůči expanzi plynu.
- V expanzní komoře je proud nosného plynu se vzorkem ochuzen o lehčí ionty; hraniční hmotností je Ar:
  - $M^+$  soustředěné v ose  $\Rightarrow$  vytvářejí prostorový  $+$  náboj.
  - vysoká  $T_{kin}$  elektronů  $\Rightarrow$  radiální difúze od osy
  - kladné ionty v ose se odpuzují, lehčí ionty mají nižší  $E_{kin}$  a jsou těžšími vytlačovány mimo paprsek  $\Rightarrow$  neprojdou přes skimmer do *intermediate chamber* (Obr.12).

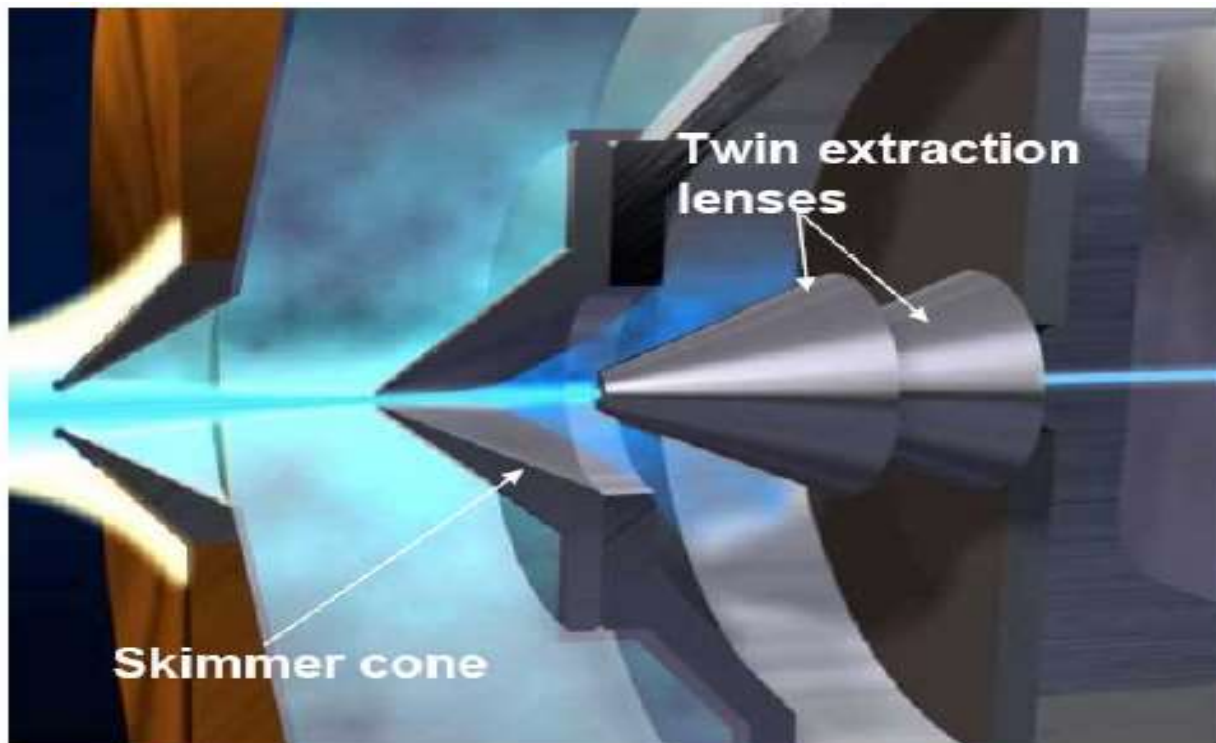


# Nespektrální interference

## 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. To řeší iontová optika

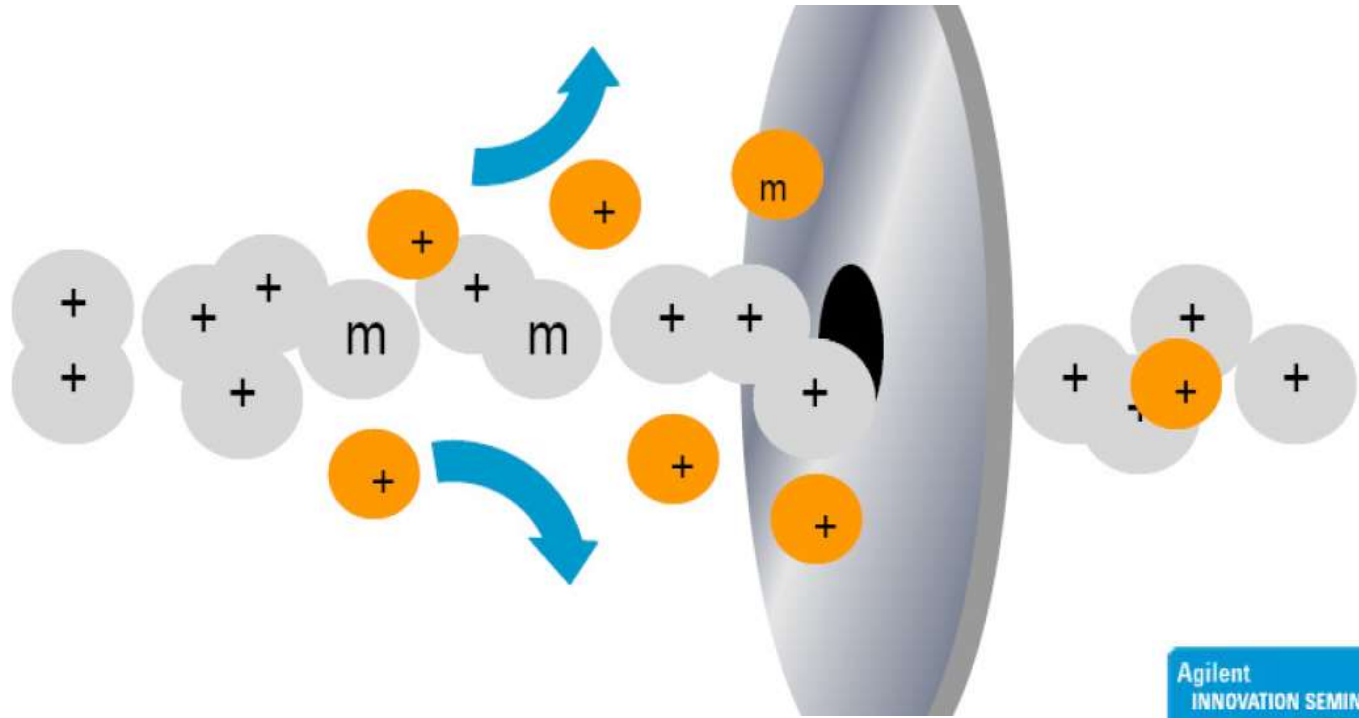
# Intermediate chamber, iontová optika



**HPST**  
High Performance  
Separation Technologies

Obr. 11 Intermediate chamber s iontovou optikou

# Space charge effect



Obr. 12 Space charge effect

# Nespektrální interference

- Space-charge effect v rozhraní ICP/MS:
  - Podíl lehčích iontů než  $\text{Ar}^+$  klesá  $\Rightarrow$  zvyšuje se relativně citlivost těžších iontů
  - Snížením tlaku ( $5 \Rightarrow 1$  mbar ) v rozhraní ICP/MS se citlivost těžších prvků dále zvýší ( $25 \Rightarrow 100$   $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ )
  - Při režimu *cool plasma* je argon chladnější, hmotnostní průtok vyšší a tlak v expansion chamber vyšší  $\Rightarrow$  je třeba zvýšit čerpání  $\Rightarrow$  zvýší se citlivost lehkých i těžkých iontů
  - Závislost citlivosti iontu na hmotnosti je závislá na matici, neboť se mění *space charge effect*.

# Nespektrální interference

## ii. Intermediate chamber (Obr.11) - extrakce iontů

- Turbomolekulární pumpa  $0,2 - 0,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .
- Tlak  $10^{-2} - 10^{-3} \text{ mbar}$  v ose až  $10^{-5} \text{ mbar}$  mimo osu
- Ionty nasávány skrze skimmer do prostoru iontové optiky tlakovým spádem  $10^3 - 10^5$ ; mají rychlost stejnou jako proudící Ar, tj.  $2500 \text{ m s}^{-1}$ .
- Před vstupem do elektrostatické optiky rozptyl  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}(mv^2)$  je dán závislostí na hmotnosti, tj. od Li po U v rozsahu  $0,5 - 10 \text{ eV}$ .
- Za *skimmerem* nastává další separace částic i bez vnějšího elektrického pole – silný *space-charge effect*:
  - Rozdílné mobility iontů a elektronů
  - Rozdílné velikosti částic
  - Vysoká kinetická teplota elektronů

# Nespektrální interference

- Space-charge effect v intermediate chamber:
  - Podíl lehčích iontů v iontovém paprsku, který je dále extrahován do iontové optiky, je menší než podíl těžších iontů
  - Tento efekt, který je výsledkem rozdílné kinetické energie (hmotnosti) iontů, je tak výrazný, že dokáže zvrátit trend poklesu citlivost  $1/[\text{ng ml}^{-1}]$  v MS s rostoucí hmotností iontů, jenž je dán nepřímou úměrou mezi počtem atomů/iontů v látce o jednotkové hmotnosti a molární hmotností prvku.
  - Kromě space–charge effect přispívají k nízké citlivosti lehkých iontů srážkové procesy (*collisional scattering*).
  - Zastoupení iontů různých hmotností v paprsku je závislé na matici vzorku (tavidla, soli, kyseliny)  $\Rightarrow$  nespektrální interference (matrix effect)

# Nespektrální interference

- Space-charge effect v intermediate chamber:
  - *Mass bias, mass discrimination*: závislost citlivosti (respons) na jejich hmotnosti jako důsledek vlivu prostorového náboje je příčinou skutečnosti, že do hmotnostního analyzátoru vstupují ionty prvků/izotopů v jiném poměru, než ve kterém jsou obsaženy v původním vzorku, než odpovídá přirozenému zastoupení izotopů.
  - Matematický popis: exponenciální závislost, také mocninná nebo i lineární.
  - Pro přesná měření izotopových poměrů se provádí korekce pomocí poměru páru stabilních izotopů.

# Nespektrální interference

- Space-charge effect v intermediate chamber:
  - Extrakce iontů elektrostatickými čočkami (-1000 V až + 10V) – zaostření paprsku kladných iontů ⇒
  - prohloubí se *space-charge effect*:
    - vysoké záporné extrakční napětí zvyšuje citlivost těžších prvků a současně zvyšuje i pozadí (molekulární a atomární ionty, instrumentální pozadí) při hmotnostech nižších než 80 amu.
    - nižší záporné extrakční napětí podporuje vyšší citlivost lehčích iontů.



# Nespektrální interference

## ii. Intermediate chamber - zaostření iontov. svazku:

- Iontová optika (tlaku  $10^{-5}$  mbar) slouží k zaostření iontového svazku do analyzátoru.
- Trajektorie iontů v prostoru elektrostatických čoček závisejí na:
  - jejich kinetické energii
  - space-charge effect
- Iontová optika se proto podílí na *matrix-induced suppression effects*.
- *Intermediate chamber* obsahuje:
  - iontovou optiku
  - kolizní, kolizně/reakční celu ( $\text{H}_2$ , He,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ )
- poslední elektrostat. čočka slouží jako diferenciální čerpací apertura, za ní *analyser chamber* –zde umístěn kvadrupól, tlak  $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  mbar.

# Nespektrální interference

## ii. Intermediate chamber – iontová optika:

- Iontová optika je náchylná ke kontaminaci z ICP, nutno pravidelně čistit při TDS  $>0,1\%$  m/V.
- Povlak z kontaminace na povrchu iontové optiky je nevodivý nebo špatně vodivý – zachycují se kladné ionty a ovlivňují dráhu iontového paprsku  $\Rightarrow$  drift a nízká transmise iontů.

# Nespektrální interference

## iii. Diskriminace hmotností v analyzátoru

- Analyzátor s magnetickým sektorem nevykazuje diskriminaci
- Kvadrupólové analyzátor vykazují závislost transmise na hmotnosti iontů:
  - Doba pobytu iontu v kvadrupólovém filtru je úměrná jeho hmotnosti
  - Pohyb těžších iontů iontu podléhá vlivem okrajových oblastí pole kvadrupólu větší disperzi než pohyb lehčích iontů
  - Těžší ionty jsou proto přenášeny s menší účinností, jsou diskriminovány.
  - Tento efekt je však podstatně menší než diskriminace v rozhraní ICP/MS a v iontové optice, která má právě opačný trend.

# Nespektrální interference

## iv. Diskriminace hmotností v detekčním systému

- Při stejné kinetické energii produkují lehčí ionty při dopadu na první elektrodu elektronového násobiče více sekundárních elektronů než těžší ionty  $\Rightarrow$  vyšší zisk signálu pro lehčí ionty
- Faradayovy detektory diskriminaci nevykazují
- U detektorů v režimu čítání pulsů se provádí korekce na mrtvou dobu detektoru
- Analogový režim detekce a měření tento problém nemá.

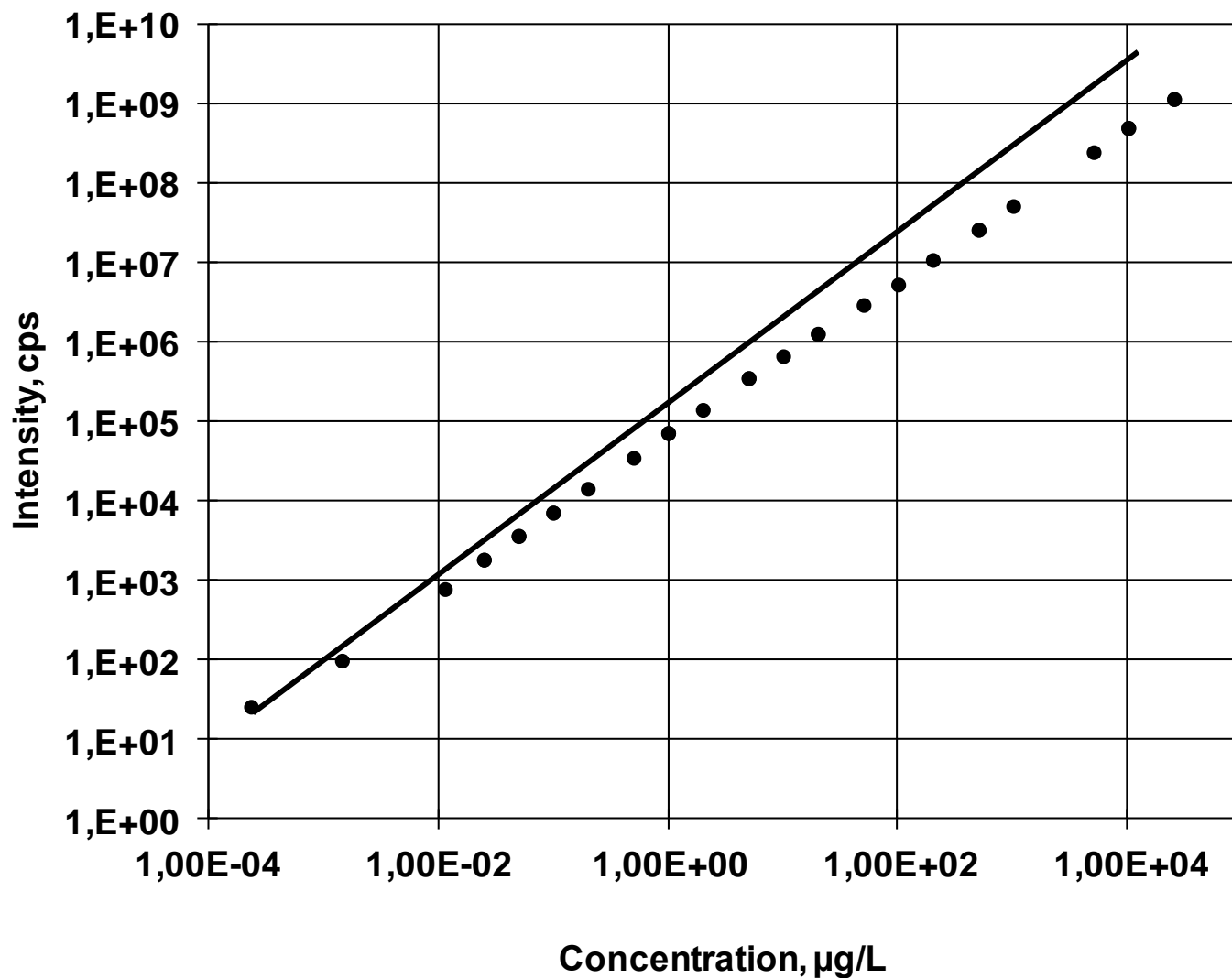
# Analytické vlastnosti

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

# 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%  $\text{AlCl}_3$
  - 0.3%  $\text{NaCl}$
  - 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

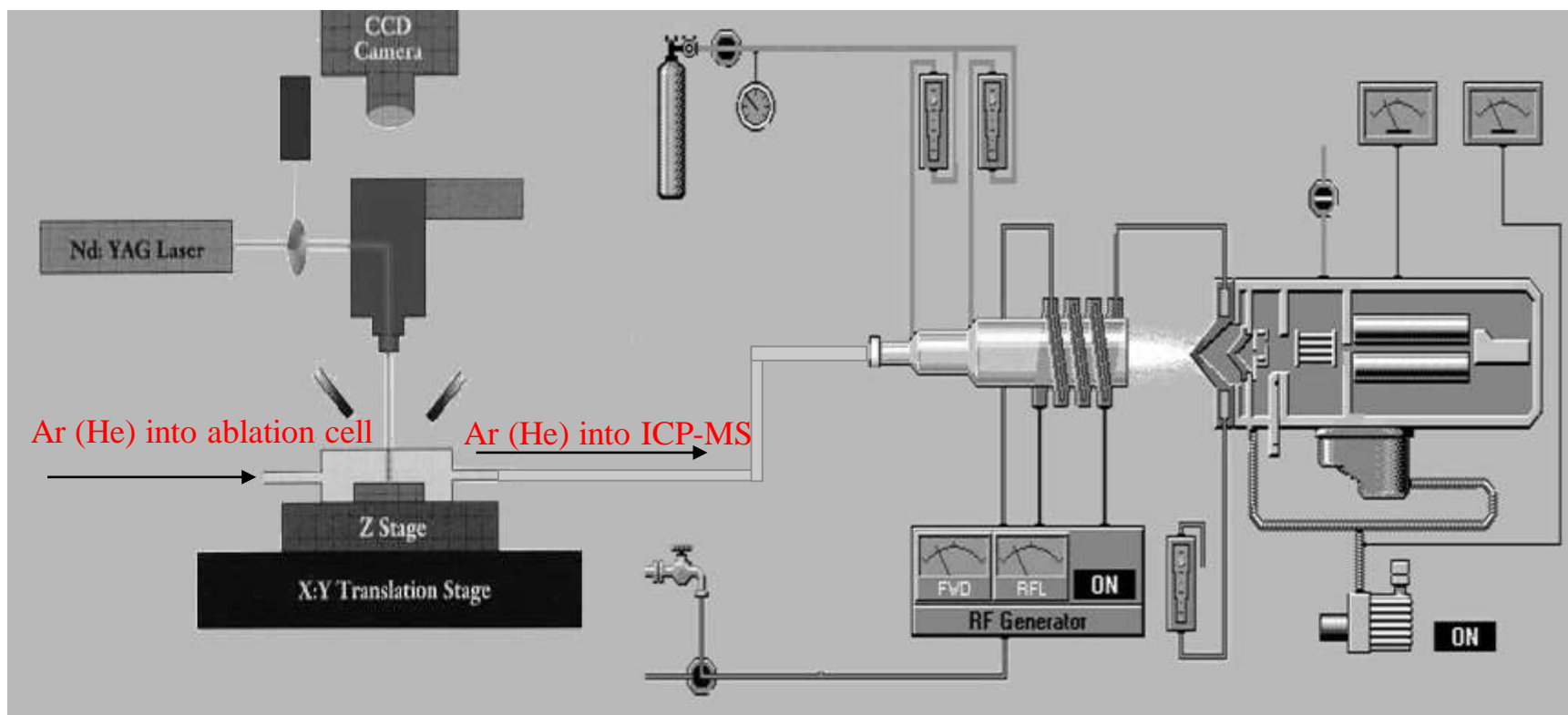
# Přístrojové (IDL) meze detekce ICP-MS $3\sigma_{BL}$



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

# Plazmová spektrometrie s využitím laseru

- Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)



# LA-ICP-MS/OES

ICP výboj ~ ionizační zdroj pro MS

~ emisní zdroj pro OES

0.8 l/min Ar + 1.5 l/min He, ICP-MS

0.7 l/min Ar (+ He), ICP-OES

Nd:YAG laser 1064 nm,  
532 nm, 355 nm, 266  
nm, 213 nm, 193 nm  
Délka pulsu 4.4 ns  
Frekvence 1-20 Hz

vzorek

čočka

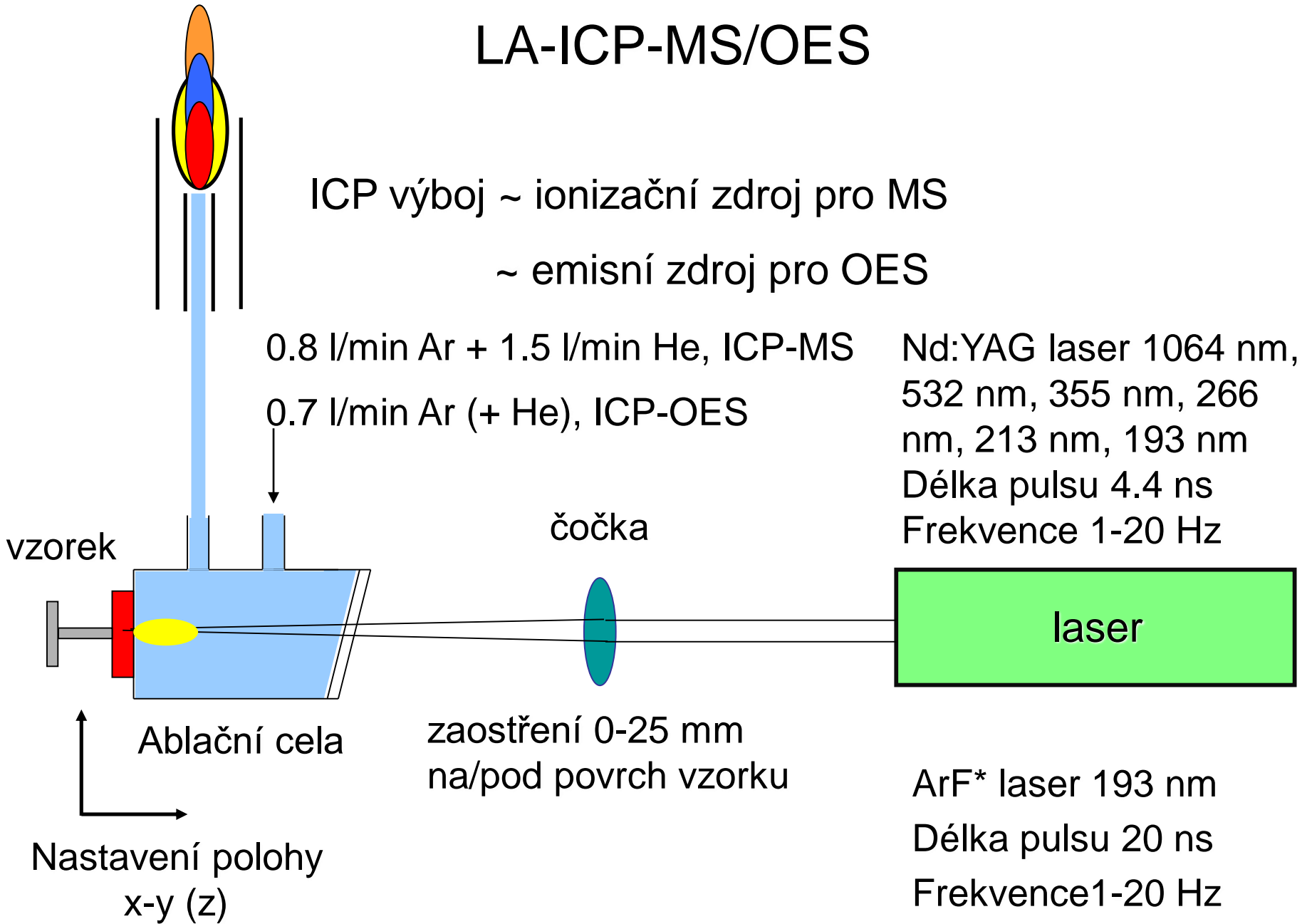
laser

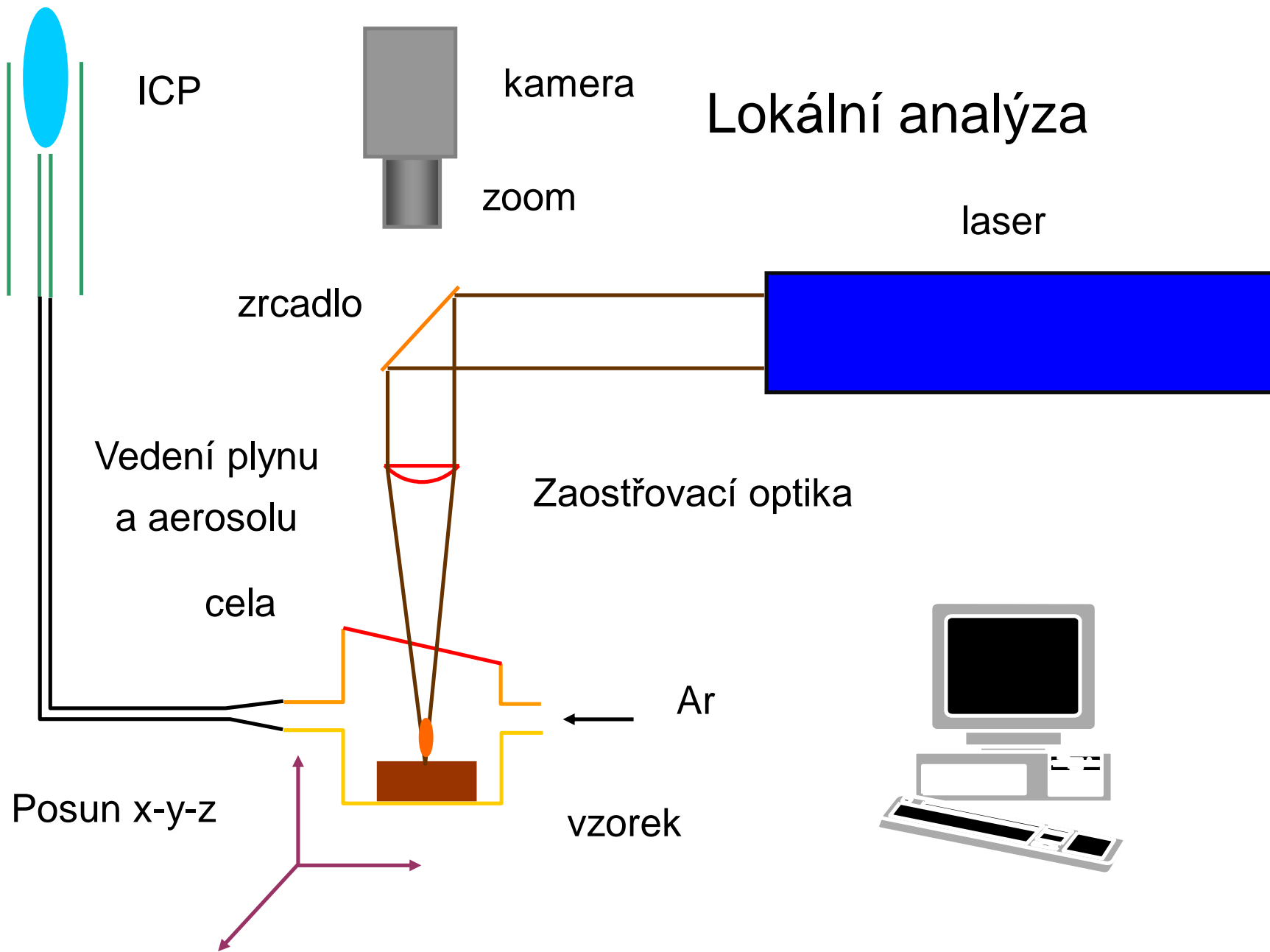
Ablační cela

zaostření 0-25 mm  
na/pod povrch vzorku

ArF\* laser 193 nm  
Délka pulsu 20 ns  
Frekvence 1-20 Hz

Nastavení polohy  
x-y (z)





# LA-ICP-MS

## LAS, Masarykova univerzita



Nd:YAG laser UP-213  
(New Wave Resaerch)

213 nm

frequency: 1-20 Hz

pulz: 4.2 ns

Průměr stopy 4-300  $\mu\text{m}$

ICP-MS Agilent 7500ce

generator 27.12 MHz

Kolizní cela

QMS

Elektronový násobič