



Atomová optická a hmotnostní spektrometrie v environmentální analýze

Viktor Kanický



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



6) Speciální analýza I

Celkový obsah prvku vs jeho výskyt v různých (chemických) formách

- **Stopové prvky** – význam pro fungování života
- **Kovy a metaloidy**
- **Výskyt kovů/metaloidů v reálném světě:**
 - Zřídka - ryzí nebo jednoduché ionty
 - Převážně - součást sloučenin vznikajících v řadě bio(geo)chemických procesů
- **Důsledky existence různých chemických forem:**
 - Pro analýzu: chyby stanovení: metody mohou být „citlivé“ na různé chemické formy
 - Odlišné chování v přírodě (mobilita, akumulace) a účinky na organismy (toxicita, esencialita)

Formy a stavy prvku vs vlastnosti

- **Různé chemické formy a stavy prvku, které se liší**

- izotopovým složením,
- oxidačním a elektronovým stavem,
- vazbou s koordinačně nebo kovalentně vázanými substituenty,

vykazují různé vlastnosti a účinky

- chemické,
- fyzikální,
- biologické.

Toto rozlišení vede k definicím následujících pojmů:

specie, speciální analýza, speciace.

Celkový obsah prvku vs formy, speciace

- Informace o celkovém obsahu stopového prvku v životním prostředí nebo v organismu má omezenou výpovědní hodnotu, případně je zavádějící.
- Specie je nositelem informace o biodostupnosti ⇒ toxicita a esencialita.
- Vznikají tak požadavky na nové analytické metody, umožňující stanovení daného prvku a současně jeho distribuci v různých formách a stanovení těchto forem.
- Analytická chemie od 80. let 20. století zavádí „nový“ směr chemické analýzy: „speciaci stopových prvků a metaloidů“.

Speciační analýza, historie, principy

- Termín „speciace“ používán od 50. let 20. století geochemiky pro odlišení „rozpuštěného kovu“ a „kovu obsaženého v pevných částicích“ ve vodních tocích pro pochopení transportu kovů (speciace filtrací pod $0,45 \mu\text{m}$).
- Elektrochemie umožnila rozlišit mezi volnými ionty kovů a ionty vázanými v komplexech
- Sekvenční extrakce podle Tessiera* představují schéma pro stanovení distribuce specií kovů vázaných v různých minerálních fázích v částicích environmentálních vzorků.
- Schéma podle Florence** umožňuje rozlišení různých frakcí iontů kovů ve vodném roztoku zkoncentrováním na ionexu Chelex-100 s detekcí elektrochemicky nebo AAS.

*. A. Tessier, P.G.C. Campbell and M. Bisson, *Anal. Chem.*, 1979, 7, 844.

** . T.M. Florence, *Trends Anal.Chem.*, 1983, 2, 162.

Speciační analýza, historie, principy

- Tyto přístupy neumožnily rozlišení jednotlivých specií; první informace byly získány ze spojení GC a AAS při stanovení specií alkylolova. v benzínu (Kölb a kol.*).
- Koncept speciace byl zveřejněn v r. 1979 (van Loon**).
- Speciace definice IUPAC ***, odlišena od frakcionace.
- ☺ Termín „speciace“ zaveden v analytické atomové spektrometrii: hledání „nových“ analytů jako východisko z neuspokojivě malého počtu prvků periodického systému.

* B. Kolb, G. Kemmner, F.H. Schleser and E. Wiedeking, *Fresenius' J Anal. Chem.*, 1966,221, 166.

** J.C. Van Loon, *Anal. Chem.*, 1979, **51**, 1139A.

*** D. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.G. Danielsson, H. Muntau, H.P. van Leeuwen and R. Lobinski, *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 1453.

Definice

- **Chemická specie.** Je to specifická forma prvku definovaná izotopovým složením, elektronovým nebo oxidačním stavem, případně molekulární strukturou či strukturou komplexu.
- **Speciační analýza.** Analytická činnost spočívající v identifikaci anebo měření množství (kvantifikaci) jedné nebo více chemických specií ve vzorku.
- **Speciační analýza** se zabývá stanovením koncentrací /obsahů fyzikálně-chemických forem prvku, jejichž součet tvoří celk. koncentraci / c. obsah prvku ve vzorku.
- **Speciace prvku; speciace.** Distribuce prvku v jednotlivých speciích v daném systému.

Požadavky na speciální techniku

- Požadavky na speciální analýzu:
 - selektivita;
 - nízké meze detekce.

VS

- Speciálně selektivní techniky (Moessbauerova spektroskopie, XPS, ESR, MS a MS/MS mají v přítomnosti matrice reálných vzorků nedostatečné meze detekce.
- Nespecifické detektory separačních technik (UV, FID) mají malou citlivost a velký šum.

Kombinované analytické techniky

- Speciační analýza – soubor tandemových technik založených na on-line spojení separační techniky s vysokou rozlišovací schopností a prvkově specifické detekce
- Atomová spektrometrie – dokonalá atomizace, excitace a ionizace prvků nezávislá na jejich původní speciích ⇒ kvantitativní, robustní, spolehlivé stanovení prvku (bez „matrix efektů“)
- Separační metody – rozdělení specií chromatografickými a elektromigračními technikami

Požadavky na rozlišení forem prvků

- Rozlišované formy prvku:
 - Chemická individua (oxidační stavy, izotopy, organokovové sloučeniny, komplexy)
 - Jednotlivé podíly bez specifikace jedné konkrétní sloučeniny:
 - vázané na různé fáze systému (v půdách),
 - na skupiny sloučenin (bílkoviny, polysacharidy)
 - na biologické struktury (orgány, biomembrány, buňky)
- Speciační analýza dále zahrnuje postupy pro izolaci, detekci, kvantifikaci, charakterizaci a identifikaci vazebných ligandů

Kritické momenty speciální analýzy

- Je rozdíl v chování některých specií relevantní pro pochopení studovaného systému?
- Jsme schopni určité specie analýzou rozlišit?
- Specie nejsou pro danou metodu dostatečně stabilní a jejich distribuce v systému se může měnit vlivem chemických rovnováh:
 - změna pH při nastavení podmínek měření,
 - převedení specie na komplex vhodný pro generování analytického signálu,
 - separace specie pro další krok analýzy.
- Analytická instrumentace je investičně a provozně nákladná (tandemové techniky).

Frakcionace

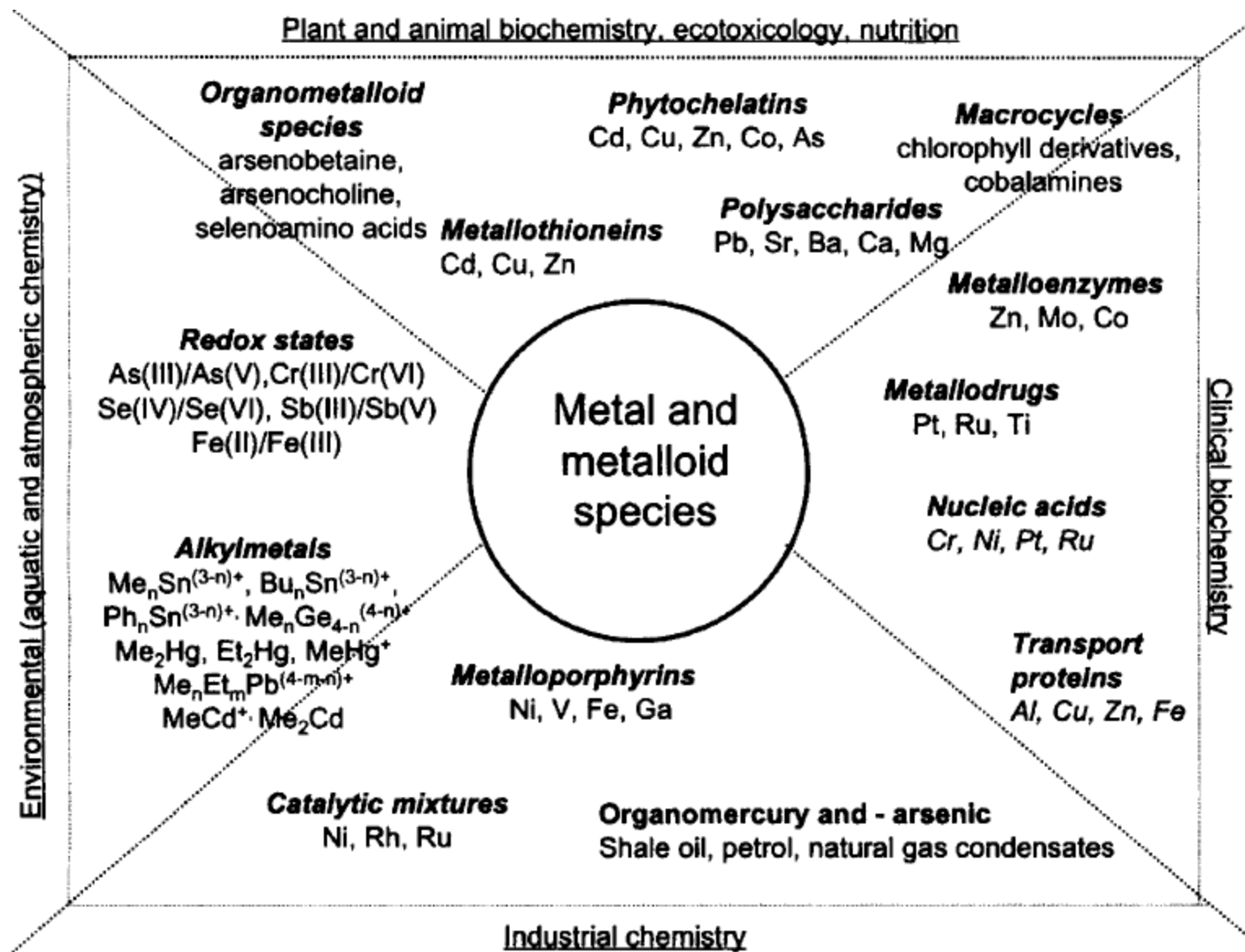
- Rozdělení vzorku na několik podílů, ve kterých se vyskytují specíe s podobnými chemickými či fyzikálními vlastnostmi.
- V každém z těchto podílů se stanoví celkový obsah prvku prvkově specifickou metodou.
- Podíly se nazývají **frakce** a metoda získávání těchto podílů je **frakcionace**.
- **Frakcionace** je klasifikace analytu nebo skupiny analytů v daném vzorku na základě fyzikálních vlastností (velikosti částic, rozpustnosti) nebo chemických vlastností (způsob vazby, reaktivita).

Speciace a frakcionace

- Pro vývoj frakcionačního schématu je však třeba mít informace o formách prvku, které se ve vzorku nacházejí, aby bylo možno podle vlastností těchto forem zvolit vhodné kroky frakcionace.
- Frakcionace
 - mezistupeň mezi stanovením celkového obsahu prvku ve vzorku a speciální analýzou
 - vodítko při volbě vhodného přístupu k přípravě vzorku pro speciaci.

Specie a zájmové oblasti ve speciální analýze

převzato J. Szpunar, R. Lobinski: *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*,
The Royal Society of Chemistry 2003, ISBN 0-85404-545-7.



Zájmové specie ve speciální analýze

Redox stavy	Alkylelementy	Další sloučeniny s vazbou C-heteroel.	Metalopeptidy
Se(IV)/Se(VI)	$\text{Me}_n\text{Et}_m\text{Pb}^{(4-m-n)+}$	Se-aminokyseliny	Fytochelatiny
As(III)/As(V)	$\text{Me}_n\text{Sn}^{(3-n)+}$	organicky vázaný As	Metalothioneniny
Cr(III)/Cr(VI)	$\text{Bu}_n\text{Sn}^{(3-n)+}$	As-cukry	Ceruloplasmin
Co(II)/Co(III)	Me_2Hg , Et_2Hg ,		Transferin
	MeHg^+		Metaloenzymy
	MeCd^+ , Me_2Cd		Hemo-proteiny
	$\text{Me}_n\text{Ge}_{4-n}^{(4-n)+}$		Membránové proteiny s Ca
	Methylarseničná kyselina		
	Deriváty cymantrenu		

Zájmové specie ve speciální analýze

Léčiva	Různé látky
Cisplatina	Komplexy kovů s aminokyselinami
Karboplatina	Metaloporfyriny
Aurothiomalát	Deriváty ferrocenu
Aurothioglukosa	Kobalaminy
Auranofin	
Tc-reagencie pro diagnostické zobrazování	

Skupiny specií

- Těkavé organokovové sloučeniny ve vzduchu a na skládkách odpadů:
 - bioplyny z čistírenských kalů a skládek: hydridy, methylované a alkylované sloučeniny prvků 12 až 17 skupiny PSP: dimethylrtuť, dimethyselenid (dimethylselan), methyl-, butyl-cín, trimethylstiban, trimethylbismutan, methylované arsany, dimethyltellurid, methyl-, ethyl-Pb
 - antropogenní organokovové sloučeniny: organociničité sloučeniny (butyl-, fenyl-cín) jako nátěry proti hnilobě a nátěry lodních trupů proti záchytnosti mlžů, tetraalkylolovo jako antidetonační přísada do benzínu (nahrazováno trikarbonylem methylcyclopentadienylmanganu)

Skupiny specií

- Přírodní organokovové sloučeniny v břidličné ropě, zemním plynu a kondenzátech jsou:
 - termicky stabilní komplexy porfyrinů s V, Ni, Fe, Ga a Ti. Uplatňují svůj vliv v technologii zpracování surovin.
 - alkylderiváty rtuti a arsenu v zemním plynu.
- Biosyntetické molekuly s vazbou C – kov (metaloid):
 - selenoaminokyseliny a jejich vyšší analoga – selenopeptidy a selenoproteiny – mohou koordinovat kovy přes Se jako koordinační centrum
 - organosloučeniny arsenu: methylarseničná kyselina, kvartérní sloučeniny (arsenobetain), arsinoylribóza a její deriváty (arsenocukry)

Skupiny specií

- Komplexy s biosyntetizovanými makrocyclickými chelatačními činidly: nejdůležitější skupinu tvoří analoga tetrapyrrolu (porfyriny), jejichž deprotonované formy váží kationty (chlorofyl Mg^{2+} , kobalamin Co^{3+} , hem Fe^{2+} , Fe^{3+} , metaloporfyriny) a hemproteinů (hemoglobiny, myoglobiny, cytochromy, peroxidázy).
- Komplexy s nukleobázemi, oligo- a polynukleotidy a –nukleosidy: tyto poskytují koordinační centra pro ionty kovů. Zajímavá je především koordinace iontů kovů (např. CrO_4^{2-} na DNA).

Skupiny specií

- Komplexy s aminokyselinami, oligopeptidy a polypeptidy (proteiny)- koordinační centra:
 - $-C(=O)-N(-H)-$ je slabé koordinační místo;
 - cystein ($-CH_2SH$) a methionin ($-CH_2CH_2SCH_3$) naproti tomu poskytují silnou koordinaci s vysokou afinitou k Zn, Cd, Cu.

Komplexy kovů s peptidy mají významnou funkci (regulace, ukládání, katalýza, transport). Pozornost výzkumu zaměřena na vazbu esenciálních prvků (Fe, Cu, Zn) na ferritin, Cu na β -amylázu, Zn na alkoholdehydrogenázu, Cu, Zn na anhydrázu kyseliny uhličitě. Interakce metalothioneninů (MT) pro detoxikaci Cd a Hg. Detoxikace v rostlinách – odstranění těžkých kovů prostřednictvím fytochelatinů (thiol peptidy, cystein).

Skupiny specií

- Komplexy s ostatními makromolekulami (polysacharidy, glykoproteiny):
 - koordinace kationtů kovů do chelátů (hydroxyskupiny) nebo elektrostaticky (funkční skupiny obsahující kyslík se záporným nábojem).
- Exogenní specie: léčiva:
 - Pt (cisplatina, karboplatina) - cytostatika
 - Ru (*fac*-RuCl₃(NH₃)₃ cytostatikum
 - Au (auranofin, Au⁺; 3,4,5-triacetyloxy-6- (acetyloxymethyl) oxan-2-thiolat; triethylphosphanium); antiarthritikum
 - Au (aurothiomalát; 2-(auriosulfanyl)-3-karboxypropanoát sodný); antiarthritikum;
 - techneciem značené protilátky; technecium 99 bidentátní S, N chelát: N-(merkaptocetyl)glycin pro diag. zobrazování
 - Gd³⁺polyaminopolykarboxyl crown komplex pro MRI

Oblasti činností využívajících speciální analýzy

1. Hodnocení rizik v životním prostředí
2. Ekotoxikologie
3. Potravinářský průmysl
4. Hygiena a zdraví v pracovním prostředí
5. Klinická chemie a medicína
6. Průmyslová analýza

1. Hodnocení rizik v životním prostředí

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

2. Ekotoxikologie

- Sledování esenciálních (Zn, Cu) a toxických (Cd, Hg, As) prvků a jejich specií, zejména metalothioneinů (proteiny 6-7 kDa s vysokým obsahem cysteinu schopné vázat kovy, odolné vůči tepelné koagulaci a srážení kyselinami)
- Methylace rtuti
- Tvorba arsenobetainu a arsenocukrů v mořské fauně

3. Potravinářský průmysl

- Kontaminace potravin Hg, Sn, Pb:
 - Ústřice a škeble: organocíničnými sloučeninami
 - Ryby: organicky vázanou rtutí
 - Vína: alkylolovem z provozu motorových vozidel
 - Legislativní opatření na základě speciace: ryby, měkkýši a víno jsou významné komodity.
- Arsen – v potravinách obsažen převážně ve formě netoxického arsenobetainu
- Arsen v aditivech v krmivech pro zvířata
- Organicky vázaný cín se uvolňuje z obalového materiálu PVC
- Biologická dostupnost Cu, Fe, Se z výživových zdrojů závisí na jejich speciaci

4. Hygiena a zdraví v pracovním prostředí

- Toxicita prvku závisí na jeho chemické formě
- Identifikace těkavých forem a vdechnutelných částic
- Příklad sledovaného parametru v průmyslové hygieně: Cr(VI) v prachových částicích při svařování oceli
- Studium kinetiky vylučování stopových prvků, jimž je organismus vystaven v pracovním prostředí, se děje prostřednictvím biomarkerů dané expozice (např. speciace As v moči)

5. Klinická chemie a medicína

- Metaloproteiny:

regulace, ukládání, katalýza, transport:

- Ferritin (Fe, Cu, Zn), β -amyláza (Cu), anhydráza kys. uhličitě (Cu, Zn), alkoholdehydrogenáza (Cd, Zn)
- Oxidační stavy těchto prvků

- Esenciální prvky v mateřském mléce, v synt. výživě

- Terapeutické preparáty:

- Diagnostické zobrazování: Tc - merkaptoacetylglycin (ledviny, srdce, mozek, různé formy rakoviny)
- Cytostatika: na bázi Pt, Au: cis-platina,
- Antiarthritika: Au: aurothioglukóza, auranofin

- Doplňky stravy: kontrola Co, Cr, Fe, Se, Zn

- Dialýza: Al, Cr nečistoty, vázané na malé molekuly

6. Průmyslová analýza

- Geometaloporfyriny obsahující Fe, V, Co a Ni, jejichž chování je při destilaci a rafinaci ropy podstatně odlišné od chování jednoduchých anorganických iontů těchto prvků, což zvyšuje riziko otravy katalyzátorů
- Analytická kontrola uvolňování organických sloučenin cínu, které se používají jako:
 - katalyzátory při výrobě farmak
 - stabilizátory při výrobě polymerů.

Izolace analytu ze vzorku



- Oddělení analytu od matrice
- Zkoncentrování na detekovatelnou hladinu



- Ztráty nebo kontaminace
- Změna formy daného prvku

Analyzovaný materiál

- vody
- půdy a sedimenty
- biologické materiály

Izolace analytu ze vzorku

- Vody
 - extrakce organickými rozpouštědly
 - extrakce pevnými sorbenty
 - převedení na těkavé látky, jejich zachycení a uvolňování
- Půdy a sedimenty
 - sekvenční extrakce s různými činidly
 - Soxhletova extrakce
 - kapalinová extrakce pomocí
 - ultrazvuku
 - mikrovlnného pole
 - superkritická fluidní extrakce

Izolace analytu ze vzorku

- Biologické materiály

- sekvenční extrakce

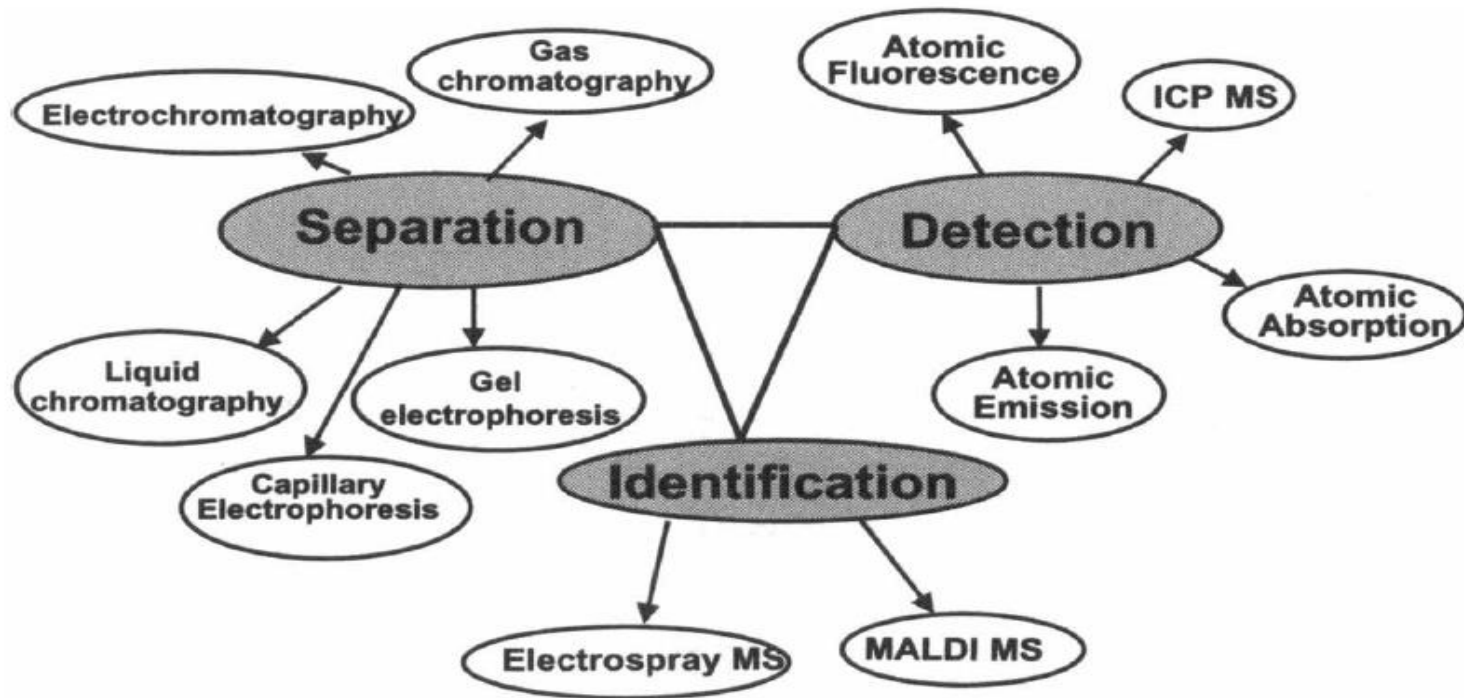
- vodou
 - roztoky elektrolytů (izolace bílkovin)
 - organickými rozpouštědly (lipidy a organokovové sloučeniny)

- solubilizace

- enzymatická hydrolýza (směs lipáz a proteáz)
 - loužení s kyselinou octovou
 - alkalická hydrolýza s TMAH
 - loužení směsí NaOH-MeOH nebo HCl-MeOH

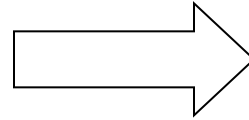
Kombinované (hyphenated) techniky

- Termín „hyphenated“ byl zaveden Hirschfeldem (1980) pro on-line spojení chromatografické separace s prvkově specifickým detektorem (AAS, AES, MS)



Tandemové techniky

IZOLACE ZE VZORKU



SEPARACE

Plynová chromatografie



DERIVATIZACE



- termická desorpce
- plněné kolony
- kapilární kolony



DETEKCE

AAS, AFS, ICP-MS

Kapalinová chromatografie



- rozdělovací
- iontově párová
- iontově výměnná
- vylučovací



(DERIVATIZACE)



DETEKCE

ICP-MS/OES MIP-OES

Další separační techniky



- chromatografie v superkritické kapalině
- elektroforéza
- frakcionace (FFF)
- extrakce
- iontová výměna
- dialýza

DETEKCE

ICP-MS, MIP-MS

Výběr kombinované techniky pro aplikaci

<i>Matrix</i>	<i>Analyte</i>	<i>Preferred separation technique</i>	<i>Preferred detection technique</i>
Environment	methymercury	GC	AFS, AAS, ICP MS
	organometallic contaminants	GC	MIP AES, ICP MS
	redox states	anion exchange HPLC, CZE	ICP MS
	humic and fulvic acids	size exclusion HPLC	ICP MS
Petrochemical (shale oil petrol, gas condensates)	alkylmercury, organoarsenic, metalloporphyrins	GC	ICP MS
Foodstuffs and food supplements	organometallic contaminant residues	GC	MIP AES, ICP MS
	selenium, selenomethionine	reversed phase HPLC, anion exchange HPLC	ICP MS
	arsenic	anion-exchange HPLC	ICP MS

převzato J. Szpunar, R. Lobinski: *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*,
The Royal Society of Chemistry, 2003, ISBN 0-85404-545-7

Výběr kombinované techniky pro aplikaci

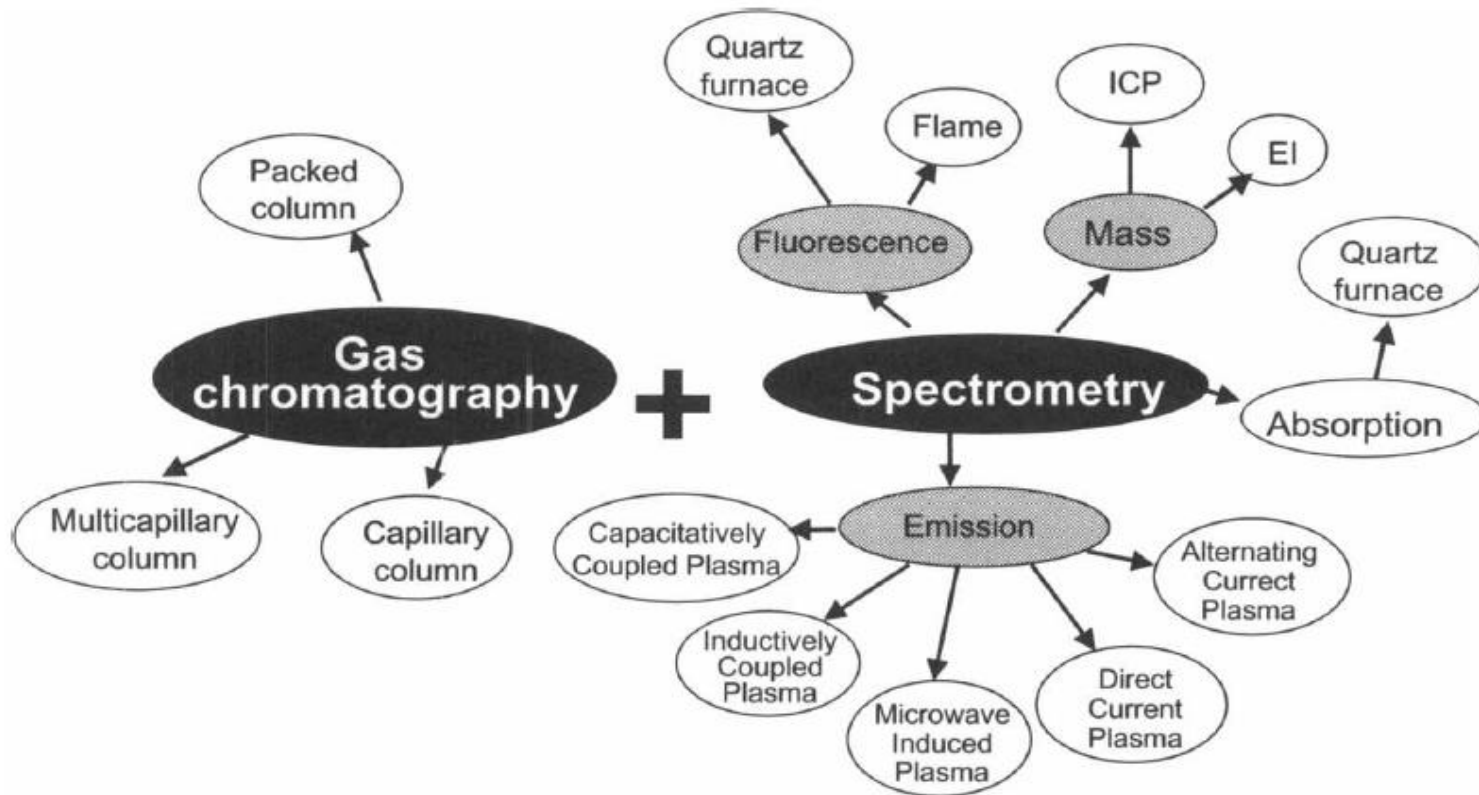
<i>Matrix</i>	<i>Analyte</i>	<i>Preferred separation technique</i>	<i>Preferred detection technique</i>
Foodstuffs and food supplements	organometallic contaminant residues	GC	MIP AES, ICP MS
	selenium,	reversed phase HPLC,	ICP MS
	selenomethionine arsenic	anion exchange HPLC anion-exchange HPLC	ICP MS
Plant and animal biochemistry	Metal complexes with amino acids	CZE	ICP MS
	phytochelatins	size exclusion HPLC, reversed phase HPLC	ICP MS
	metallothioneins	size exclusion HPLC, reversed phase HPLC, CZE	ICP MS
	proteins	size exclusion HPLC	ICP MS
Clinical chemistry	metal complexes with proteins	size exclusion LC	ICP MS
	cobalamins, porphyrins	reversed phase HPLC	ICP MS
	metalloodrugs	reversed phase HPLC, cation exchange HPLC	ICP MS

převzato J. Szpunar, R. Lobinski: *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*,
The Royal Society of Chemistry, 2003, ISBN 0-85404-545-7

Prvkově specifická detekce v plynové chromatografii

- První použití prvkově specifického detektoru: AAS pro GC pro stanovení alkylolovnatých sloučenin (1996)
- Další detektory pro GC:
 - emisní plamenový fotometr (FPD) s pásmovým filtrem, detekce Sn;
 - detektor elektronového záchytu (GC-ECD);
 - hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrony (GC-EI-MS)
 - mikrovlnné indukované plazma (za atmosférického tlaku) s atomovým emisním spektrometrem (MIP-OES) v r. 1989 (GC-MIP)
 - ICP-MS
- Nejvýznamnější detekce pro speciaci těkavých sloučenin:
 - GC-ICP-MS, GC-MIP-OES, GC-EI-MS a pro Hg GC-AFS

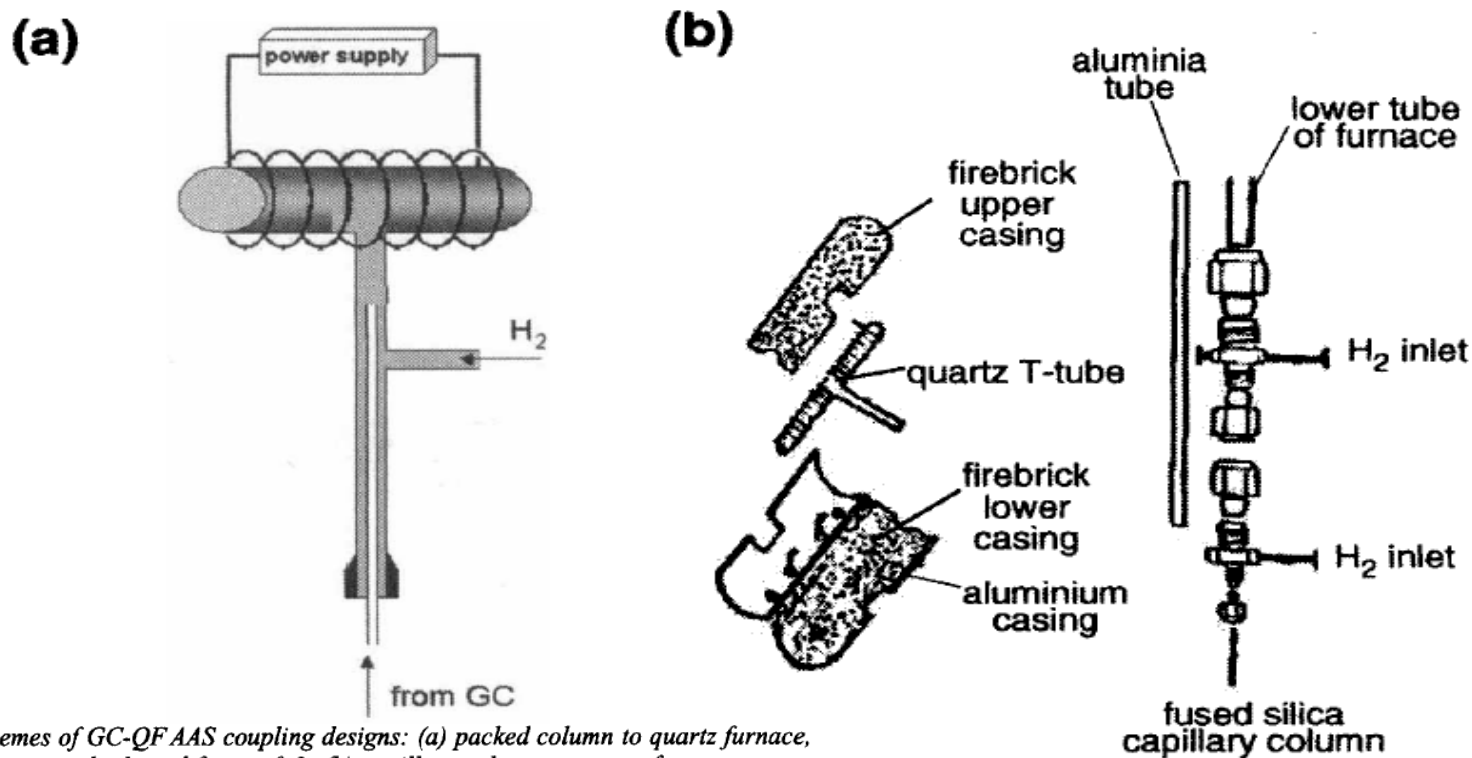
Prvkově specifická detekce v plynové chromatografii



převzato J. Szpunar, R. Lobinski: *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*, The Royal Society of Chemistry, 2003, ISBN 0-85404-545-7

GC-QF-AAS

- Ve srovnání s plamenovou AAS lepší meze detekce s křemenným atomizátorem (QF – quartz furnace)



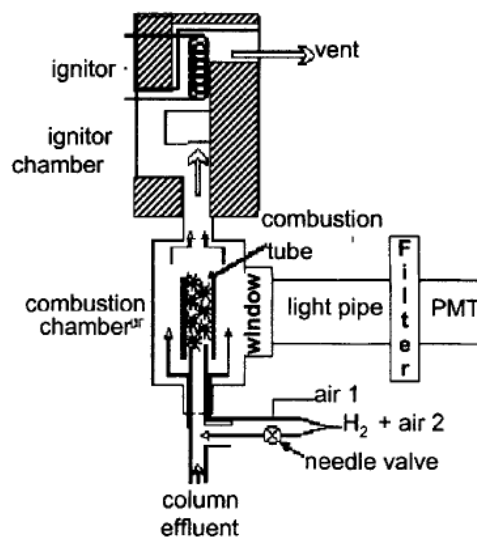
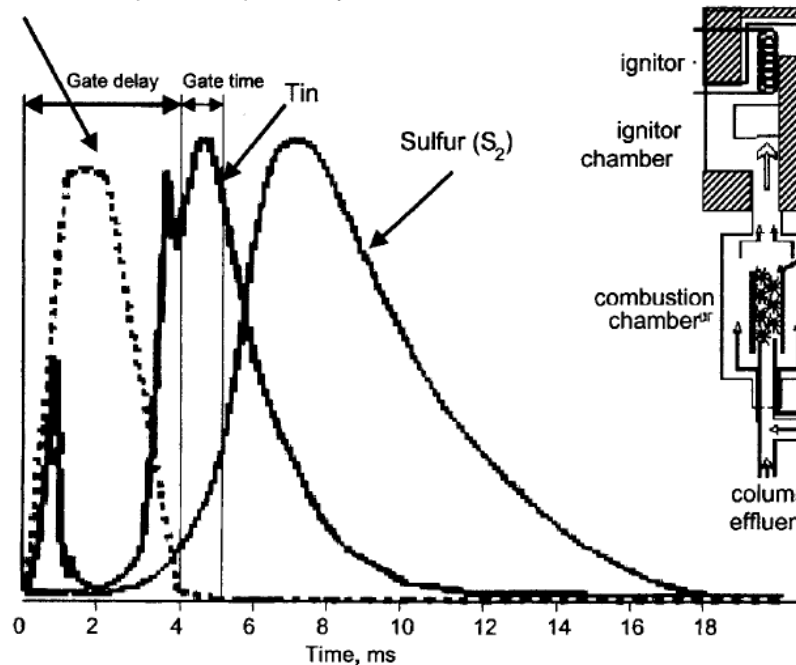
Schemes of GC-QF AAS coupling designs: (a) packed column to quartz furnace, redrawn and adapted from ref. 3; (b) capillary column to quartz furnace (b reprinted with permission from *Anal. Chem.*, 1985, 57, 1299, copyright 1985, American Chemical Society)

převzato J. Szpunar, R. Lobinski: *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*, The Royal Society of Chemistry, 2003, ISBN 0-85404-545-7

GC-FPD

- Detekce plamenovou fotometrií (flame photometry detection FPD v efluentu z GC do H_2 plamene: chemiluminiscence molekuly s Sn – izolace pásmovým filtrem(600 - 610 nm), detekce fotonásobičem.
- Pulsní plamen (PFPD): 28 prvků, z toho 13 s vysokou selektivitou (S, P, N, As, Se, Sn, Ge, Ga, Sb, Te, Br, Cu a In.

Combustion products (CH, OH)

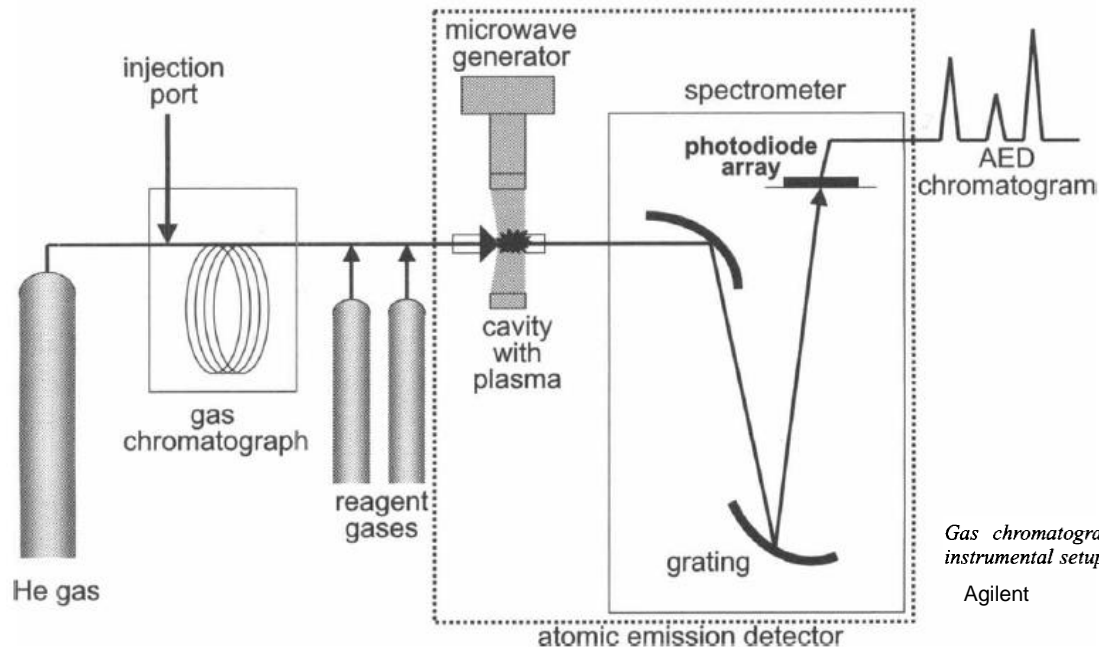


převzato J. Szpunar, R. Lobinski: *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*, The Royal Society of Chemistry, 2003, ISBN 0-85404-545-7

Pulsed flame photometric detection in gas chromatography: (a) principle of operation, (b) scheme of the instrument
(reprinted with permission from *Anal. Chem.*, 1995, 67, 3305, copyright 1995, American Chemical Society)

GC-MIP-AED

- Mikrovlnné indukované plazma má ve srovnání s plamenem nebo elektrotermickou atomizací vyšší teplotu a poskytuje účinnější excitaci emisních přechodů.
- Beenaker (1989) TM_{010} válcový dutinový rezonátor: He plazma za atmosférického tlaku – speciace organocínitých sloučenin.



převzato J. Szpunar, R. Lobinski: *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*, The Royal Society of Chemistry, 2003, ISBN 0-85404-545-7

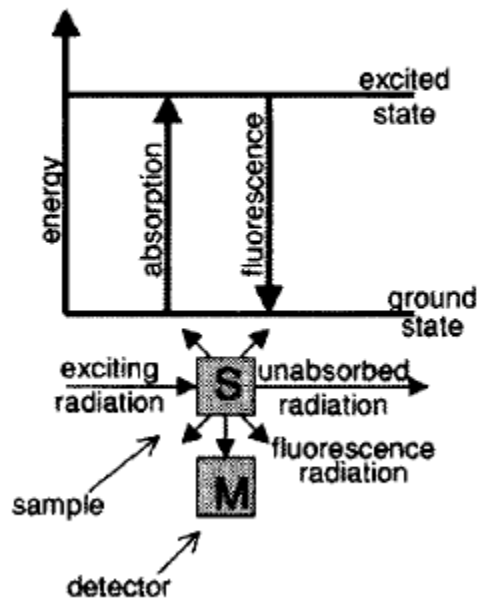
Gas chromatography with MIP atomic emission detection: scheme of the instrumental setup

Agilent

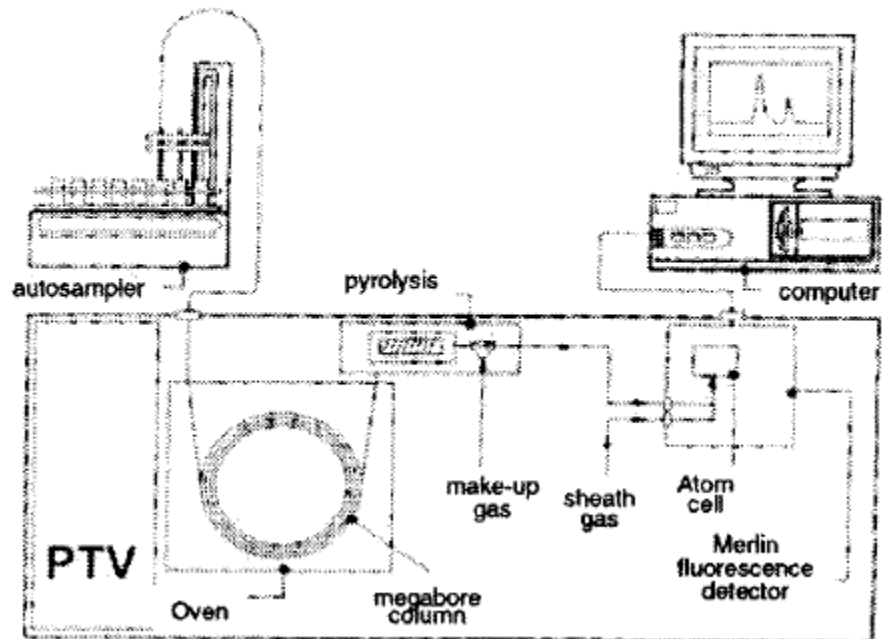
GC-AFS

- Detekce atomovou fluorescencí (AFS), excitace laditelným laserem nebo v případě speciace Hg UV nízkotlakou Hg výbojkou

(a)



(b)



*Gas chromatography with atomic fluorescence spectrometric (AFS) detection: a) principle of the detection technique, b) scheme of the instrumental setup (Reprinted from *Anal. Chim. Acta.*, 1999, 390, 245, copyright 1999 with permission from Elsevier)*

převzato J. Szpunar, R. Lobinski:
Hyphenated Techniques in Speciation Analysis, The Royal Society of Chemistry, 2003, ISBN 0-85404-545-7

GC-EI-MS

- Detekce molekulových iontů hmotnostní spektrometrií s ionizací nárazem elektronu
- Pro kvantitativní analýzu je spektrometr provozován režimu monitorování hmotnosti jediného iontu (single ion monitoring mode), což poskytuje meze detekce o 2 řády nižší než v režimu skenovacím (full scan mode) používaném pro určování struktury.
- Přesné a správné určení hmotnosti molekulového iontu umožňuje jeho identifikaci, což v případě MIP-OES nebo ICP-OES vyžaduje přesnou hodnotu retenčního času.

Prvkově specifická detekce v kapalinové chromatografii HPLC

- HPLC s detekcí AAS v 70. letech 20. století
- ICP-MS v 90. letech 20. st.
- 2D elektroforéza s laserovou ablací GE-LA-ICP-MS
- ICP-MS má pro HPLC větší význam než pro GC

Alternativní detekce pro speciaci HPLC

- off-line: INNA, TXRF, GF-AAS
- ICP-OES pro detekci fosforu a síry

HPLC-AAS

- Plamenová AAS (FAAS): možnost on-line s HPLC
- Kompatibilní s průtoky mobilní fáze a tolerantní k organickým rozpouštědlům
- První kombinovaná technika pro speciaci kov-protein*
- AAS s elektrotermickou atomizací (grafitová kyveta GF-AAS) je vhodná metoda pro off-line spojení s HPLC**
- GF-AAS s podavačem vzorků a průtokovou celou - „quasi on-line“ spojení***, přehledová publikace**** věnovaná ETAAS a speciaci v biologických materiálech a vazbě kov-protein.
- Stanovení komplexů prvků s nízkými DL v AAS (Cd, Zn, Cu) a metaloidů s on-line generováním hydridů (As, Se, Cd).

* K.T. Suzuki, *Anal. Biochem.*, 1980, 102, 31.

** P.C. d'Haese, G.F. Van Landeghem, L.V Lamberts and M.E. De Broe, *Mikrochim. Acta.*, 1995, 120, 83.

*** F. Laborda, M.Y Vicente, J.M. Mir and J.R. Castillo, *Fresenius' J Anal. Chem.*, 1997,357, 837.

****A.K. Das and R. Chakraborty, *Fresenius'J Anal. Chem.*, 1997,357, 1.

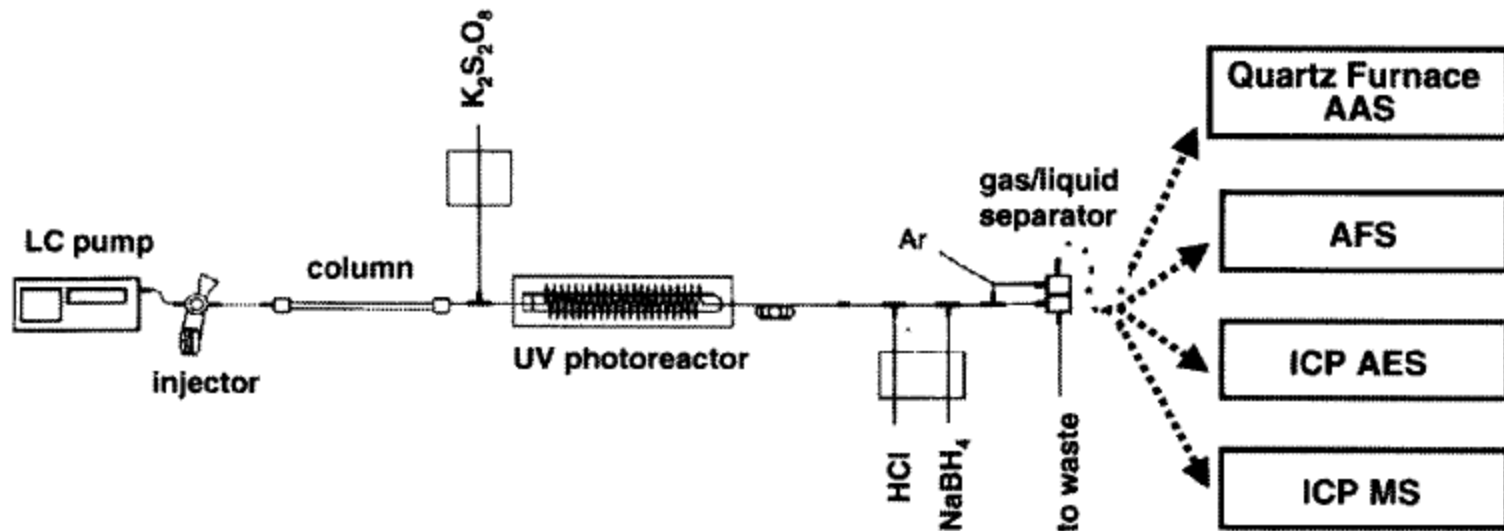
HPLC-ICP-OES

- HPLC-ICP-OES byla první kombinovanou technikou pro speciaci As v biomateriálech*
- Při kontinuálním režimu jsou DL ICP-OES v ng/ml, v případě transienčních signálů z HPLC kolony 10-100 ng/ml, což není vždy dostačující. Zlepšení lze dosáhnout:
 - ultrazvukovým zmlžovačem (cca 1 řád)
 - axiálním pozorováním plazmatu (cca 1 řád)
- ICP-OES toleruje o 3 řády vyšší obsah rozpuštěných látek ve srovnání s ICP-MS (nemá kónusy, vzorek nekontaminuje spektrometr (do spektrometru vstupují pouze fotony))
- ICP-OES lépe toleruje organická rozpouštědla (vyšší výkon, metanol a acetonitril nad 10%)
- Nízké DL pro S a P
- Přes uvedené výhody nemá ICP-OES dostatečně nízké DL a proto se dává přednost ICP-MS.

*S. Kurosawa, K. Yasuda, M. Tagushi, S. Yamazaki, S. Toda, M. Morita, T. Uehiro and K. Fuwa, *Agric. Biol. Chem.*, 1980,44, 1993 .

Další detektory pro HPLC speciaci

- Postkolonová derivatizace umožňuje v případě některých případech převedení na těkavé sloučeniny (As, Se na hydridy, Hg na Hg⁰). Detektorem je AFS nebo QF-AAS (křemenná kyveta). Postkolonová derivatizace vyžaduje často fotolýzu nebo mikrovlnnou digesci.



Interface between HPLC and atomic spectrometry for post-column volatilisation,

(adapted from *Trends Anal. Chem.*, 1995, **14**, 274, copyright 1995, with permission from Elsevier)

převzato J. Szpunar, R. Lobinski: *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*, The Royal Society of Chemistry, 2003, ISBN 0-85404-545-7

ICP-MS detekce v chromatografii a elektroforéze

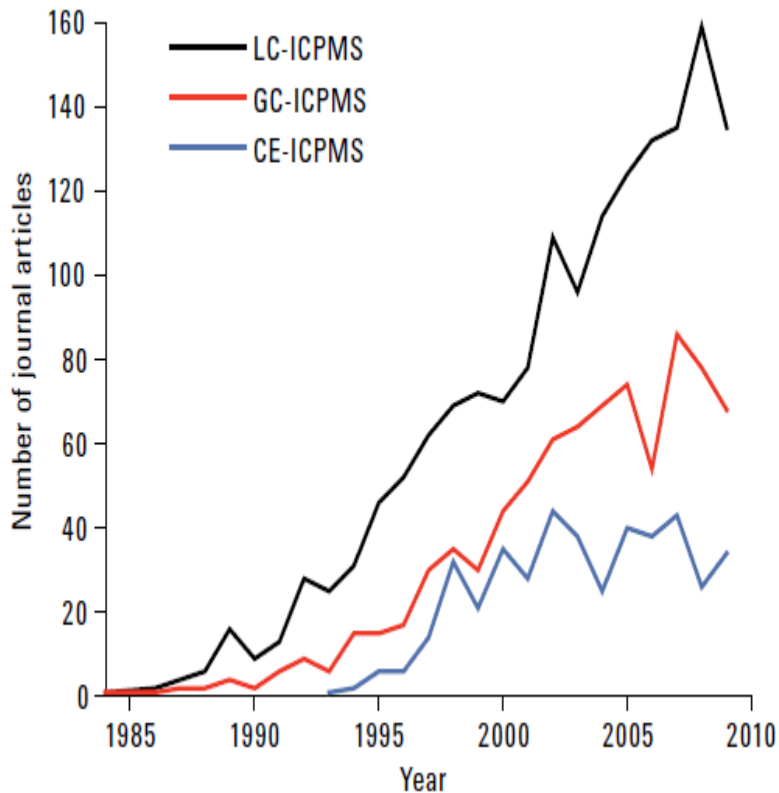
ICP-MS detekce v chromatografii a elektroforéze

- Multielementární metoda s velmi nízkými mezemi detekce a velkým lineárním rozsahem kalibrace.
- Umožňuje stanovení izotopů a izotopových poměrů.
- Umožňuje zavádění roztoků, plynů i pevných vzorků (pomocí laserové ablace).
- Je vhodná pro on-line spojení s kapalinovou i plynovou chromatografií a s kapilární elektroforézou.
- Ve spojení s laserovou ablací je použitelná pro (off-line) spojení s gelovou a tenkovrstvou chromatografií.
- Díky vysokému stupni ionizace vzorku a minimálním matričním interferencím je citlivost pro daný prvek nezávislá na separované specii.

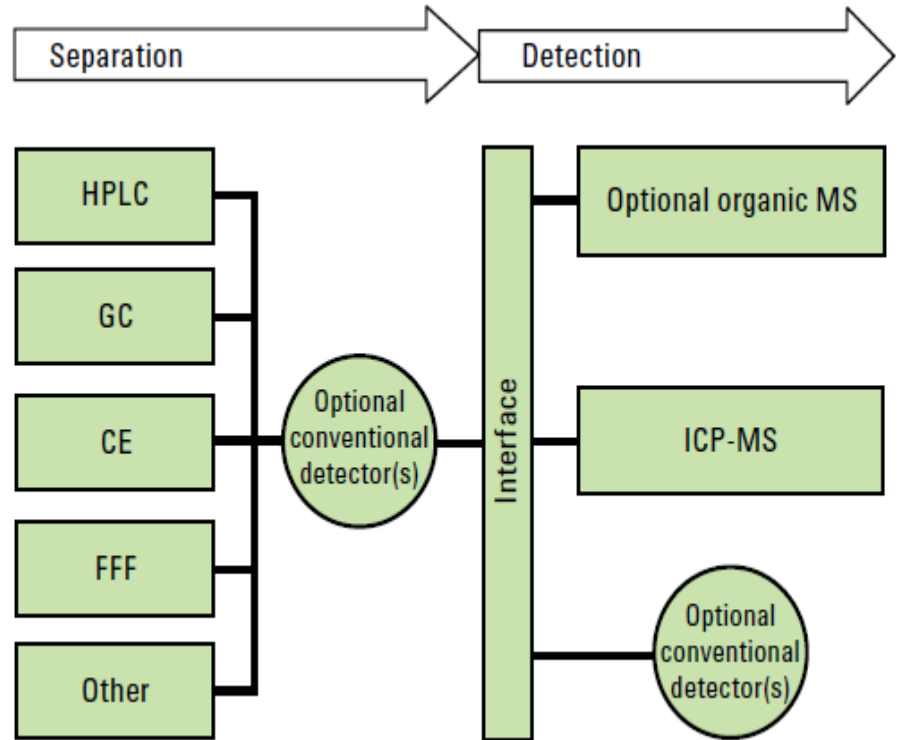
Požadavky na vlastnosti spojení separační techniky s ICP-MS

- Rozhraní mezi separační jednotkou a ICP-MS musí zajistit kvantitativní přestup vzorku do plazmového výboje.
- Plazma musí tolerovat chemickou formu (stabilita výboje).
- Časové rozlišení složek musí být zachováno.
- Separační zařízení (chromatograf, CE) a ICP-MS musí být softwarově řízeno jako celek, aby bylo možno zajistit synchronizaci separace a detekce.
- Přejímový signál musí být vzorkován MS s dostatečnou frekvencí, aby bylo zajištěno rozlišení specií.

Kombinované techniky s ICP-MS



Počet publikací 1984-2009 (Qilin Chan, PhD diseratce, University of Cininnati)



Spojení separačních a detekčních technik

Převzato z Handbook of hyphenated ICP-MS applications, Agilent Technologies, se souhlasem Agilent Technologies

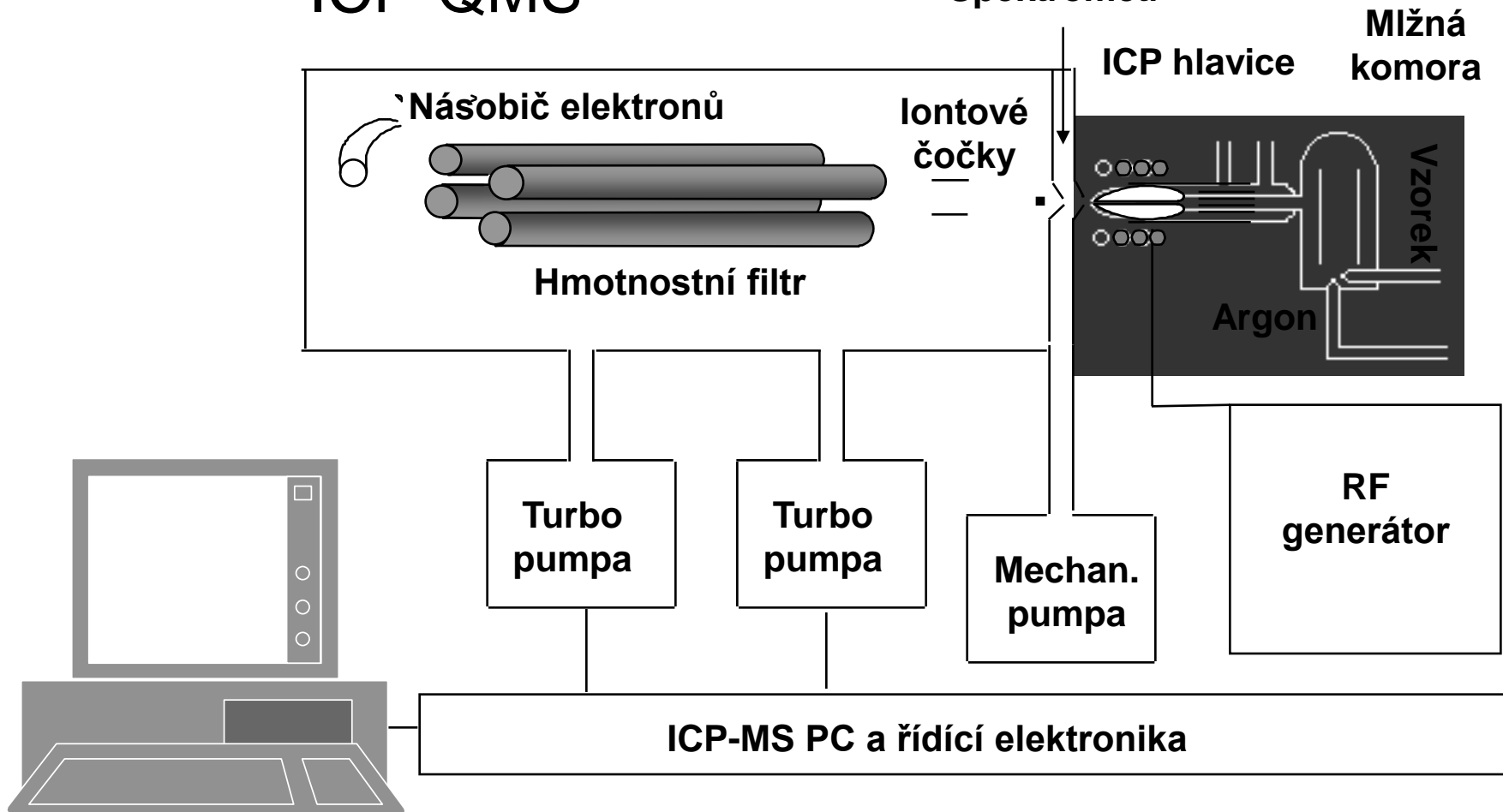
Princip ICP-MS

- 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

Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem

ICP-QMS

Interface Plasma Spektrometr

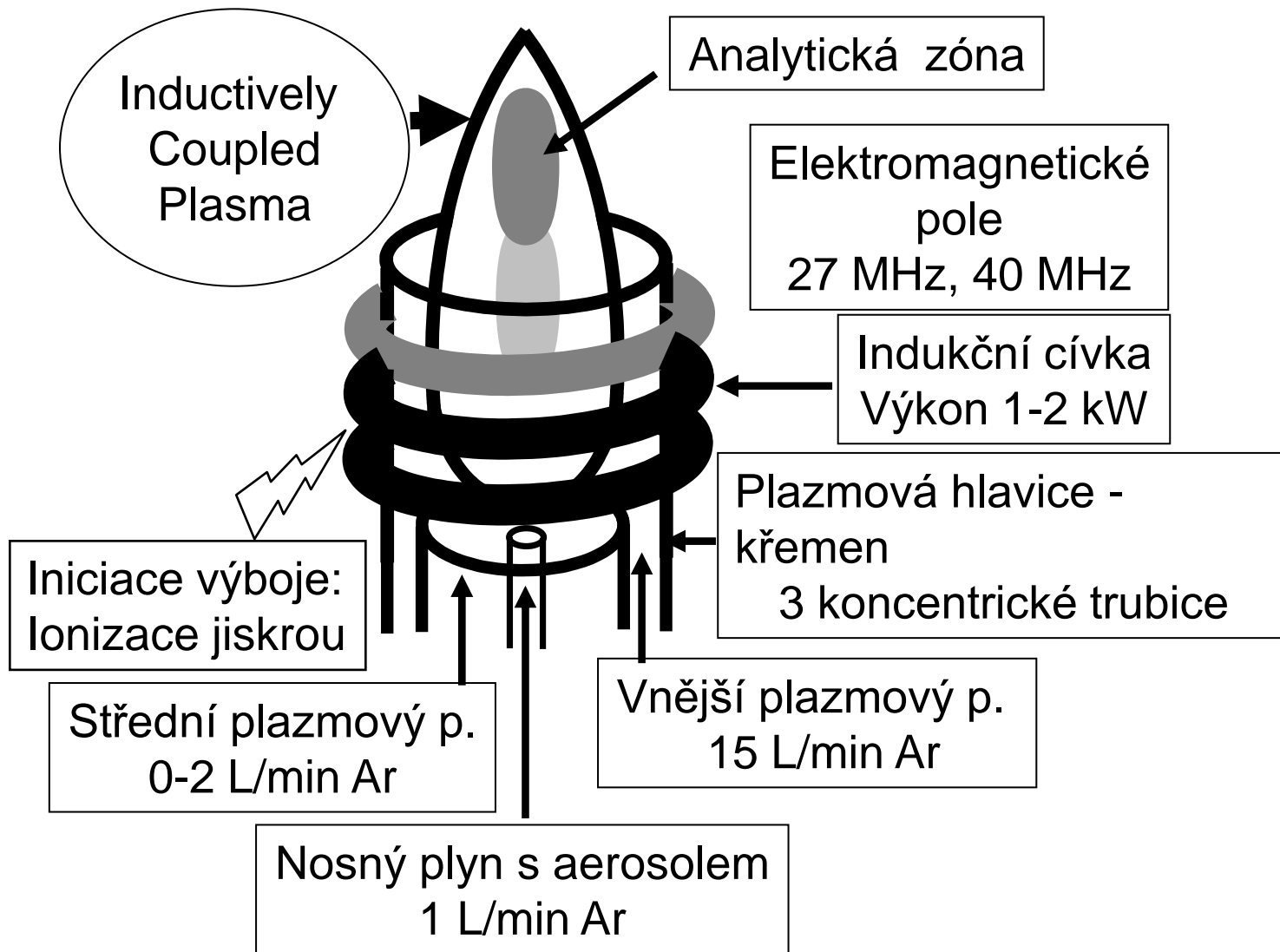


Zdroj ICP

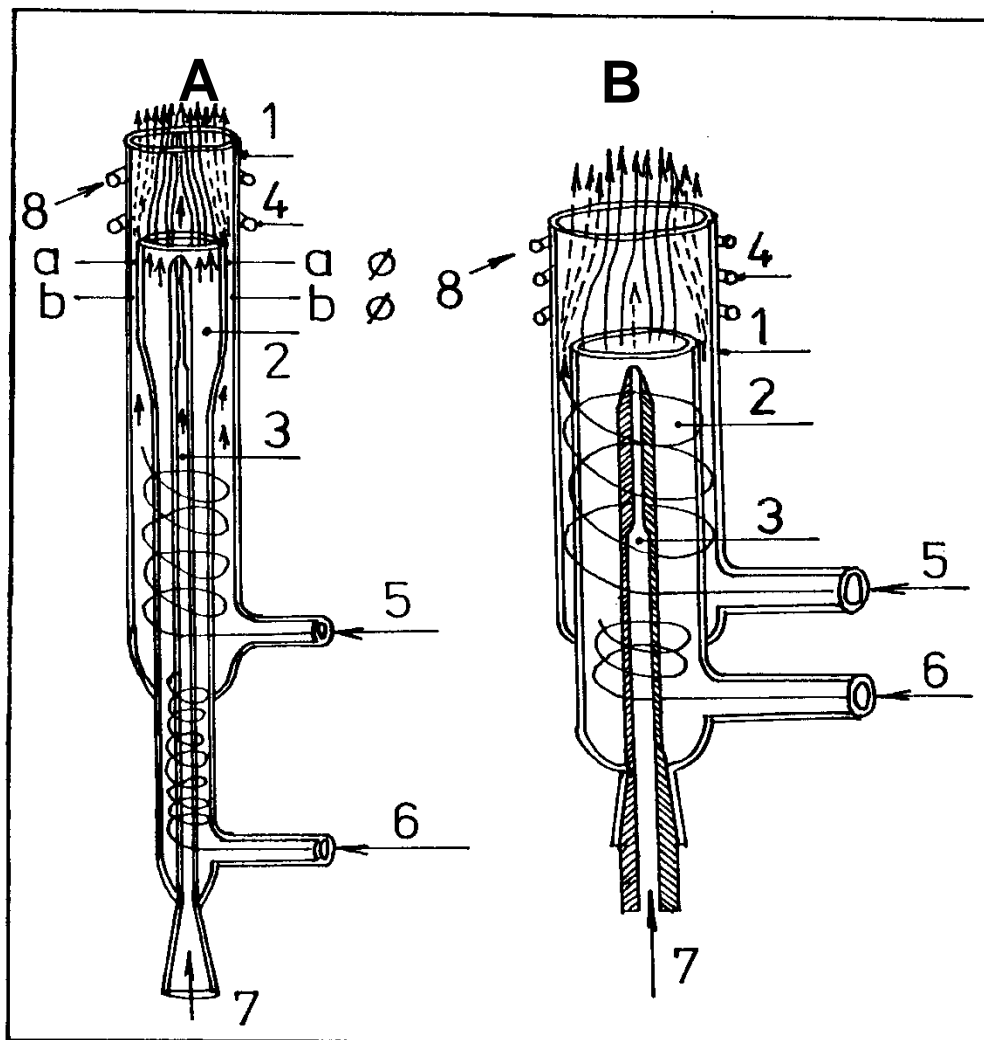
- Představuje účinné atomizační prostředí; v důsledku minimálního podílu molekulárních iontů jsou pozorovány jen malé a eliminovatelné spektrální / nespektrální interference.
- Ionizuje téměř všechny prvky pouze do 1. stupně a polovina prvků periodické soustavy je ionizována více než z 90%.
- Ionty jsou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

Princip indukčně vázaného plazmatu ICP

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



Plazmové hlavice pro generování ICP



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

Trubice:

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

4 - indukční cívka, 5 - chladicí voda.

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

Toky plynů:

A: 5 - vnější plazmový (8-15 l/min Ar),

6 - střední plazmový (0-1 l/min Ar),

7 - nosný (0,5-1,0 l/min Ar);

B: 5 - chladicí (15-20 l/min N₂),

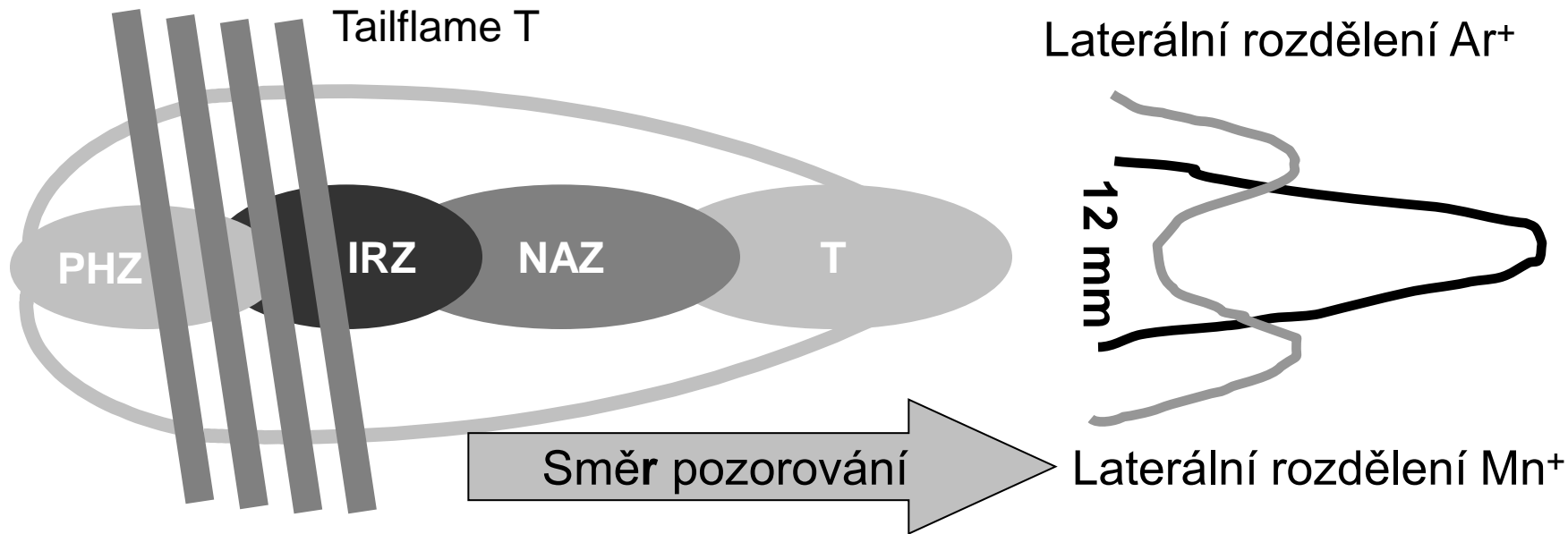
6 - plazmový (5-10 l/min Ar),

7 - nosný (1-3 l/min Ar);

Zóny centrálního (analyt.) kanálu ICP

AXIÁLNÍ POZOROVÁNÍ (OES) A ODBĚR IONTŮ (MS)

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



Proč je ICP-MS vhodnější pro speciaci než ICP-OES ?

- ICP-OES má některé nedostatky:
 - Některé prvky (např. Cd, Pb, U, As, Se) nemají dostatečně nízké meze detekce pro stanovení jejich celkových obsahů, natož pro speciaci.
 - 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,...

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 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 $\mu\text{g l}^{-1}$	$\leq \text{ng l}^{-1}$

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

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

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 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 α 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.

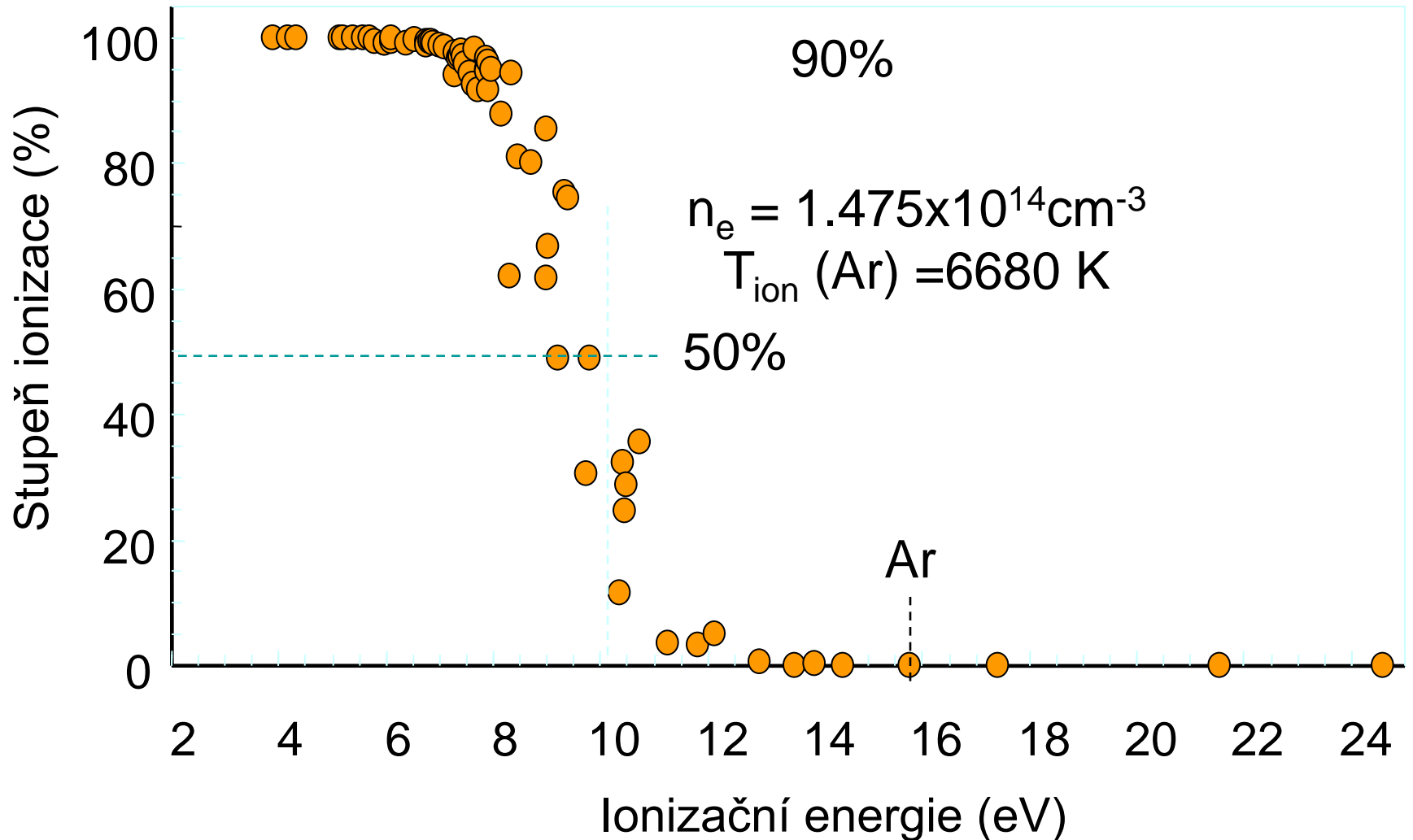
Ionizace v ICP výboji

- 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)

Závislost stupně ionizace na ionizační energii

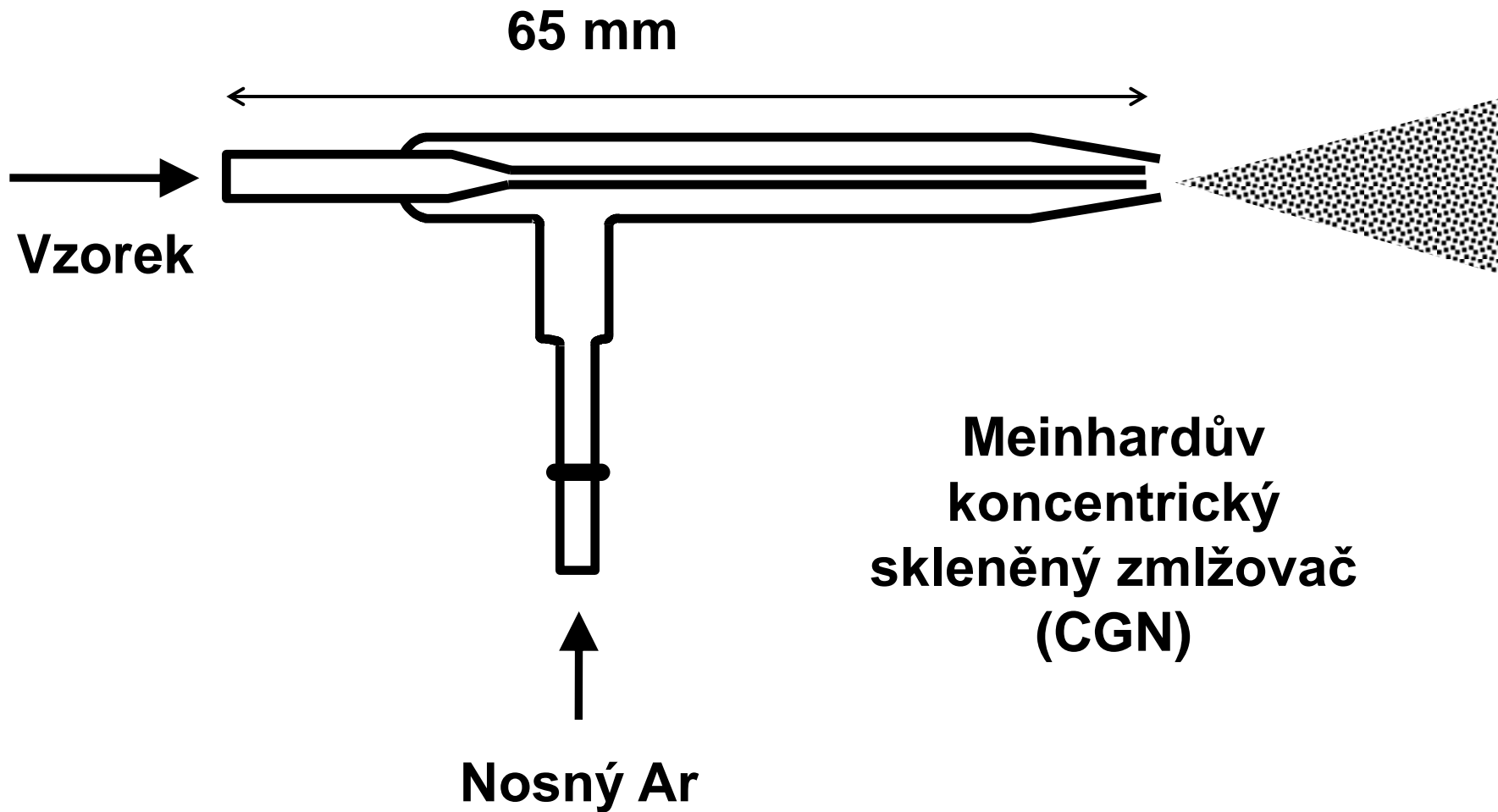
El.	Ei (eV)	alfa (%)	El.	Ei (eV)	alfa (%)	El.	Ei (eV)	alfa (%)
Cs	3,894	99,980	Bi	7,289	94,140	Te	9,009	66,740
Rb	4,177	99,980	Sn	7,344	96,720	Au	9,225	48,870
K	4,341	99,970	Ru	7,370	96,990	Be	9,332	75,360
Na	5,139	99,910	Pb	7,416	97,930	Zn	9,394	74,500
Ba	5,212	99,960	Mn	7,435	97,100	Se	9,752	30,530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

Závislost stupně ionizace na ionizační energii

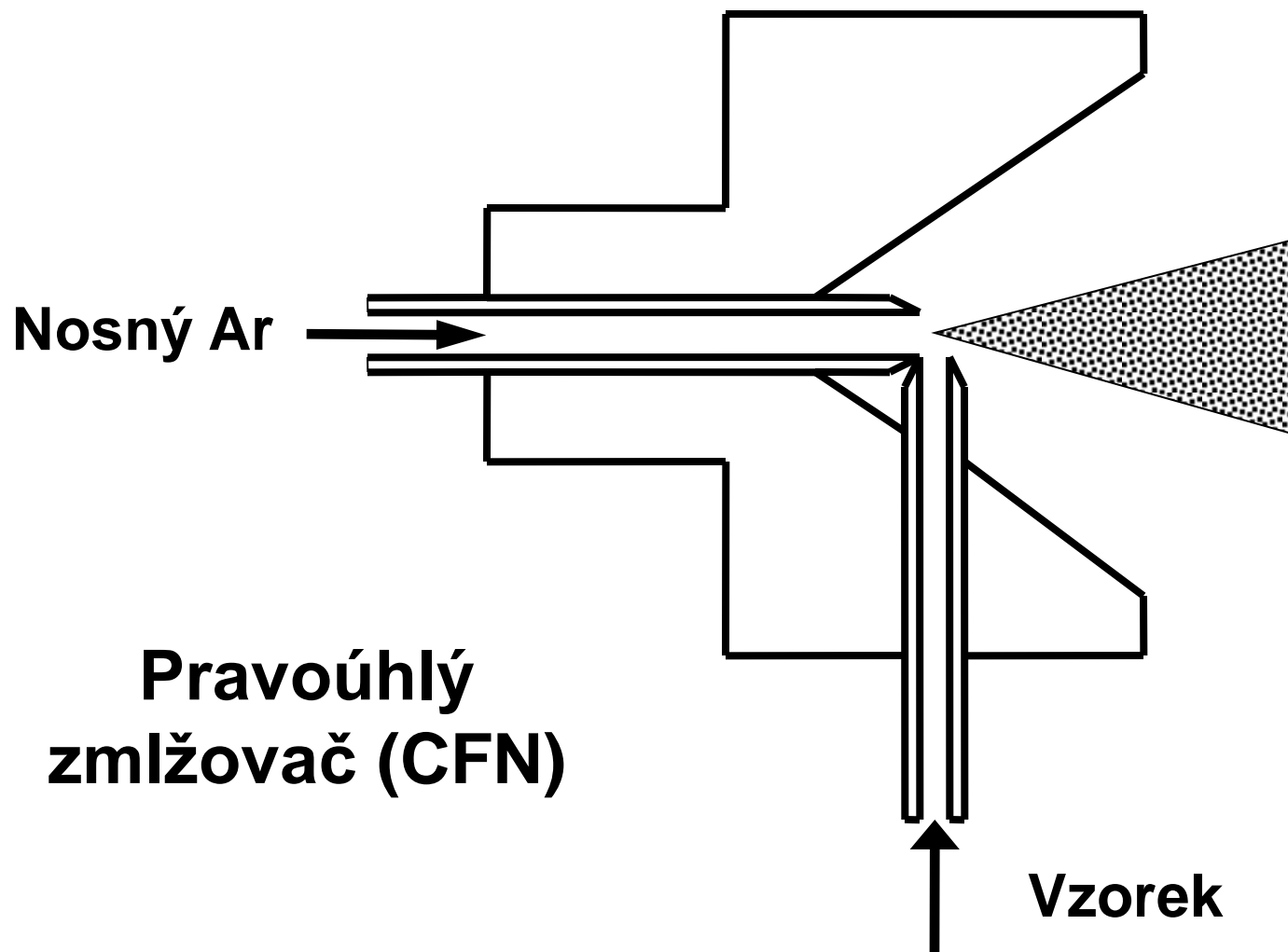


Zmlžování vzorku do plazmatu

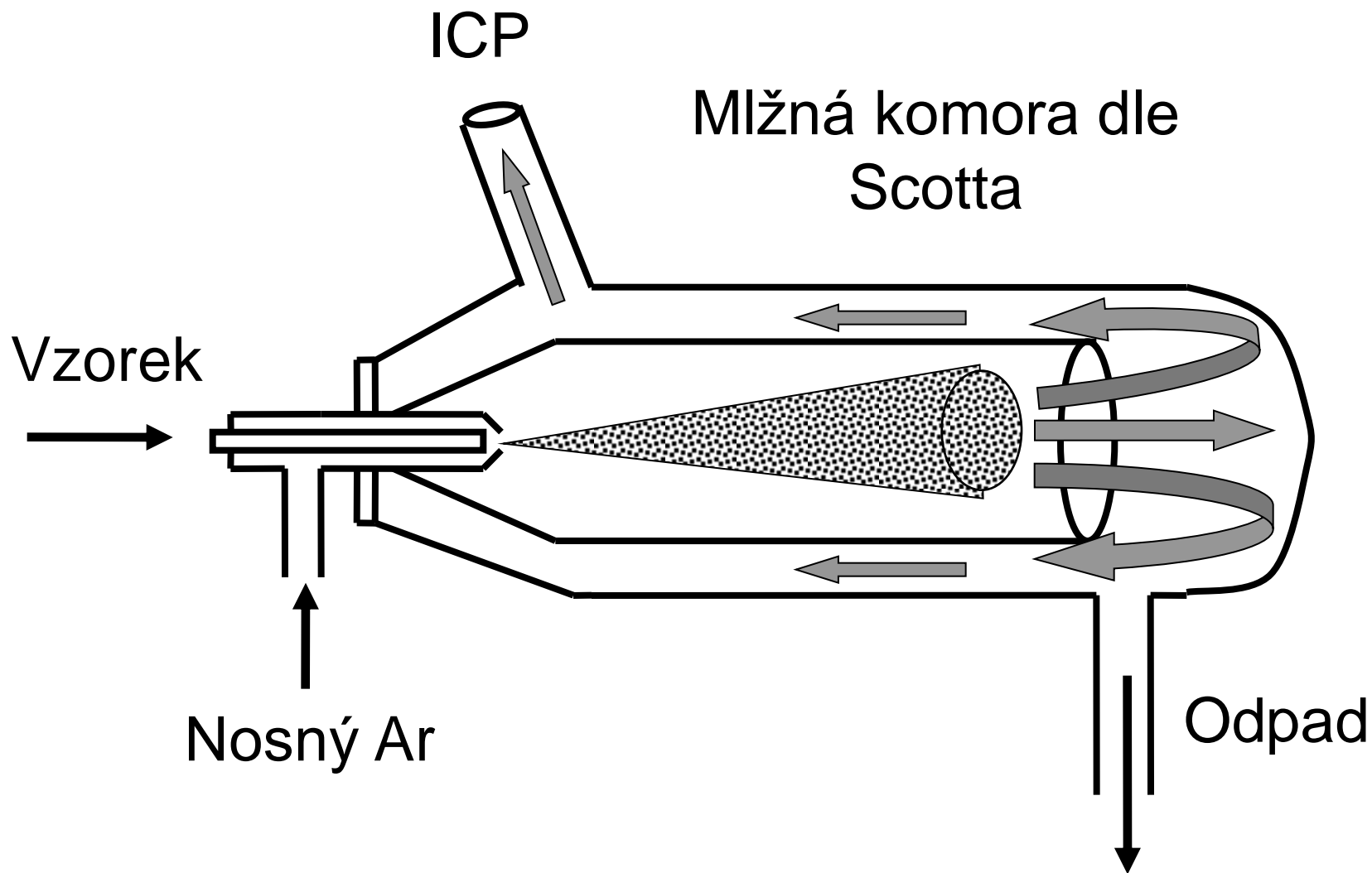
zmlžování



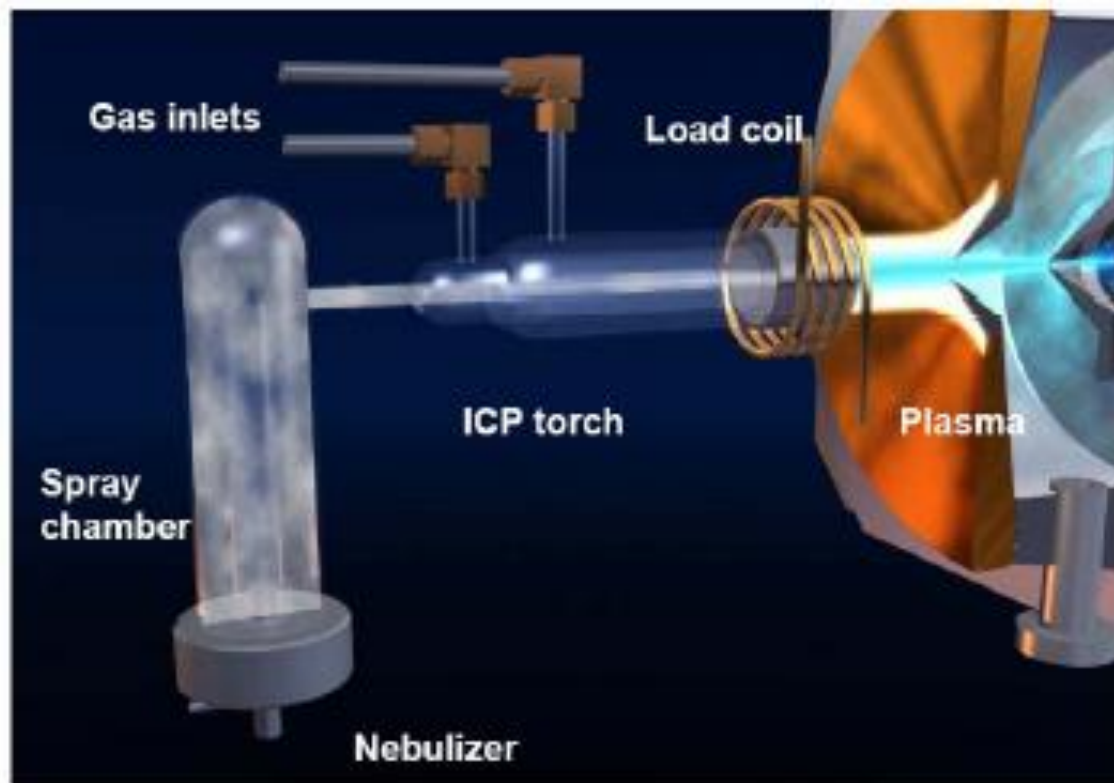
Zmlžování vzorku do plazmatu



Zmlžování vzorku do plazmatu



Zmlžování roztoku a plazmová hlavice



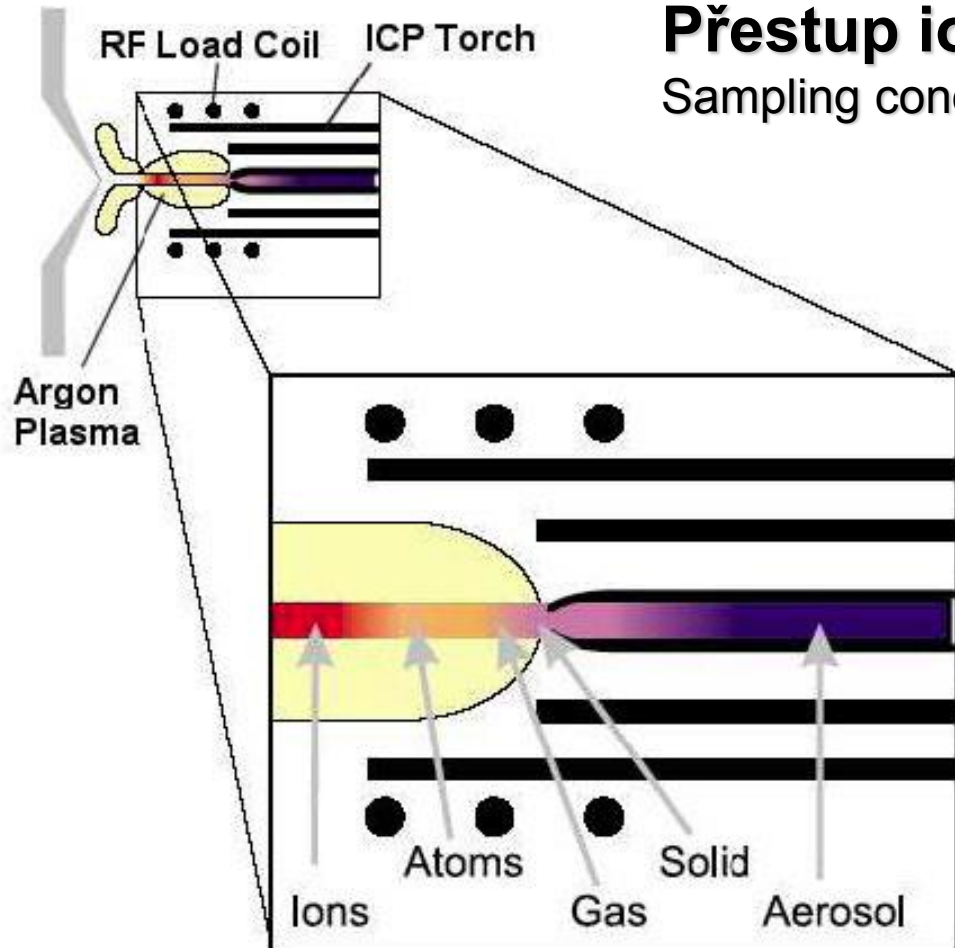
Specifikace ICP-MS

- 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.

ICP- odpaření, atomizace a ionizace

Přestup iontů z ICP do MS:

Sampling cone (sampler) vzorkovací kužel

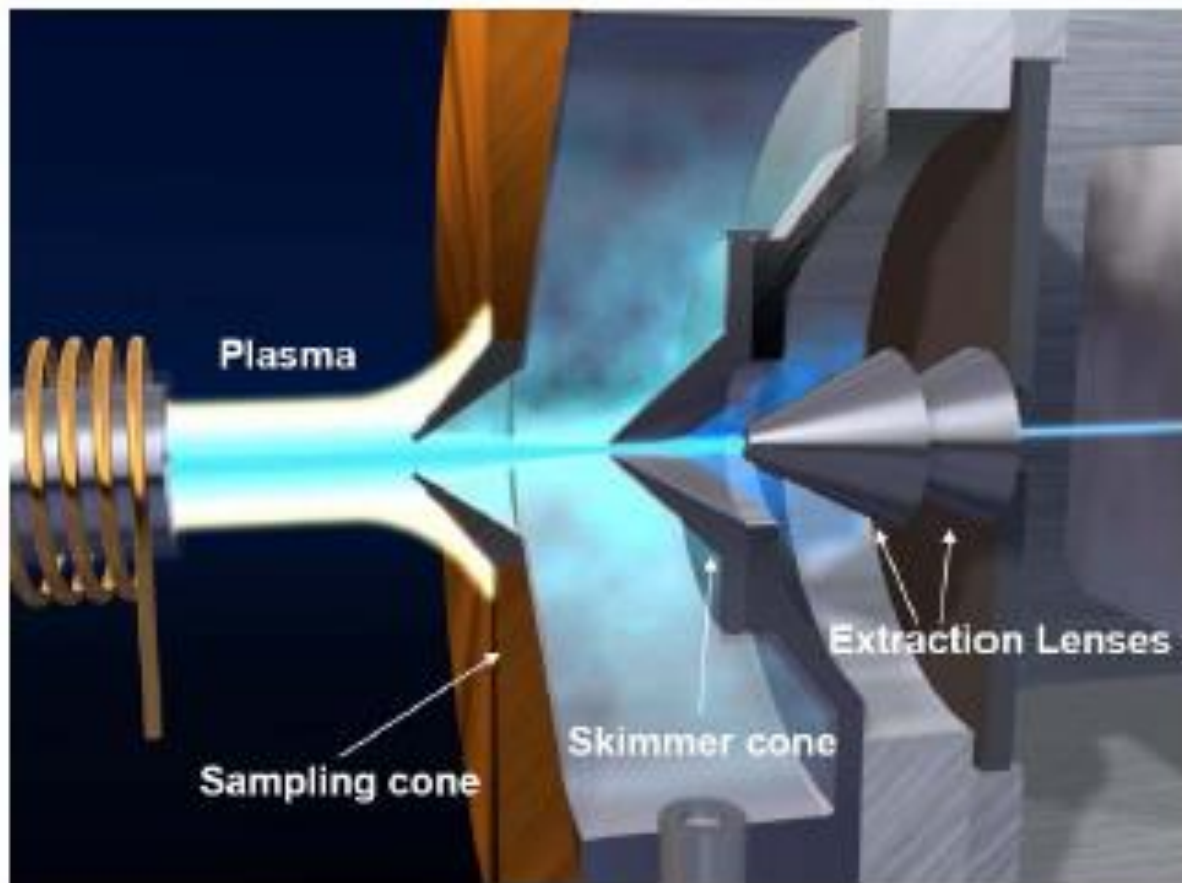


Vnášení vzorku – aerosol:

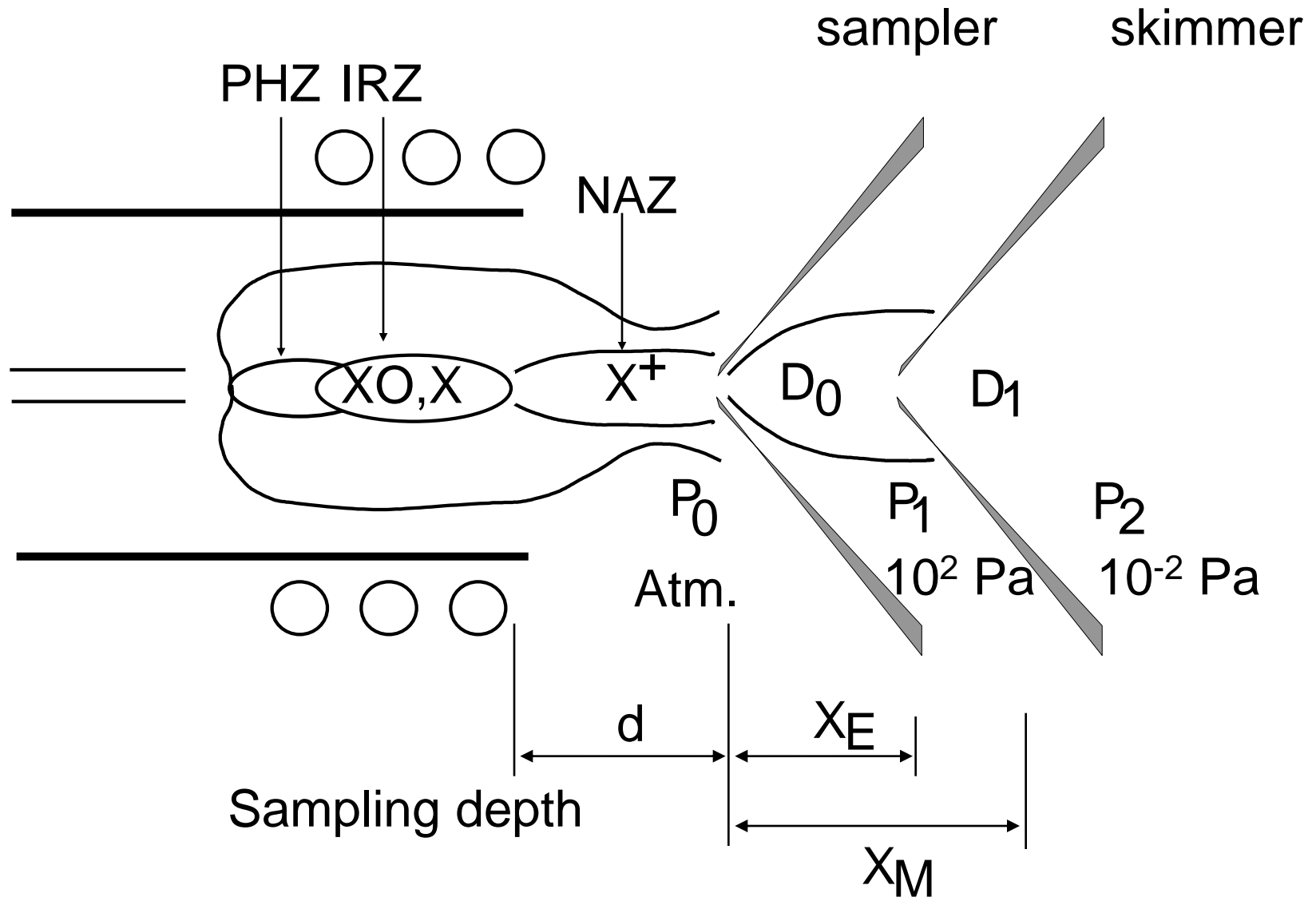
- Vlhký: zmlžování roztoků
- Suchý:
 - Laserová ablace
 - Elektrotermická vaporizace

Plazmová hlavice

Přestup iontů z ICP do MS



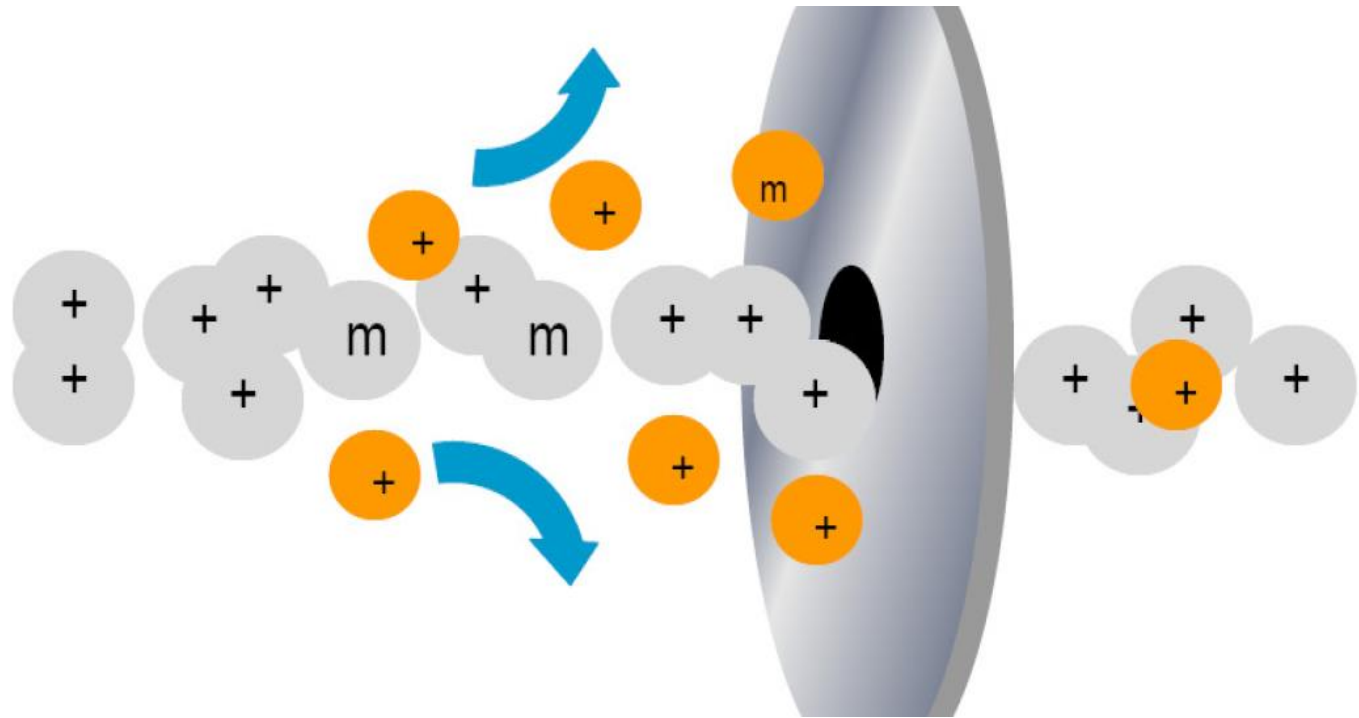
Interface ICP - MS



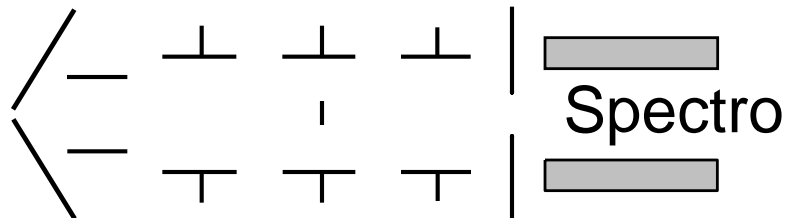
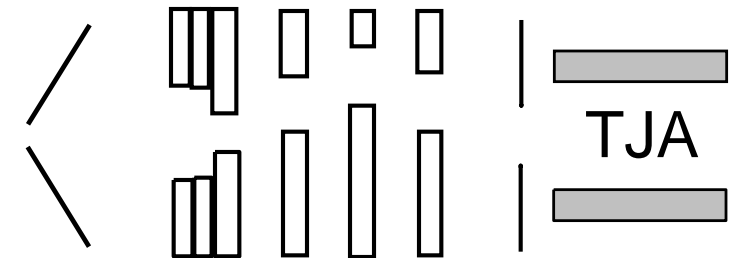
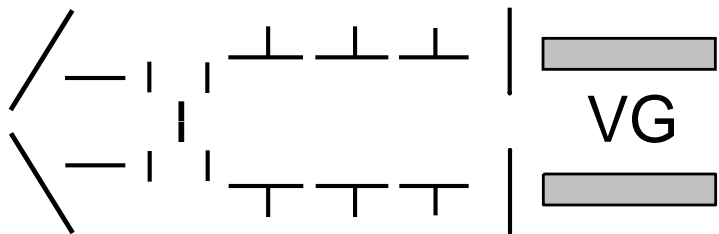
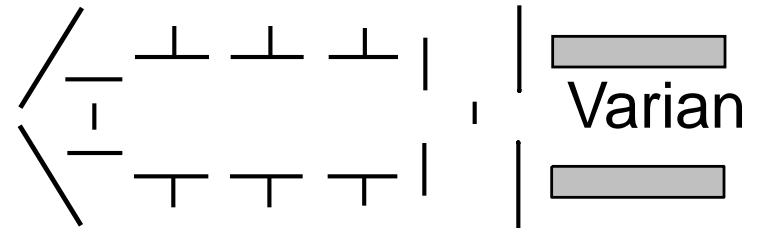
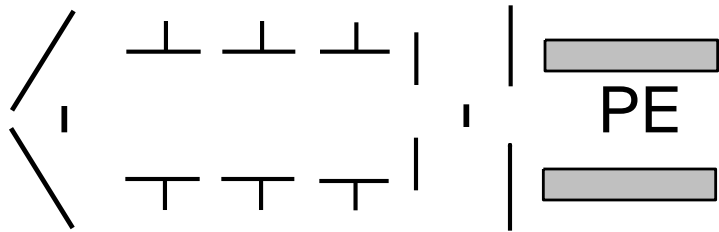
Iontová optika

- 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.

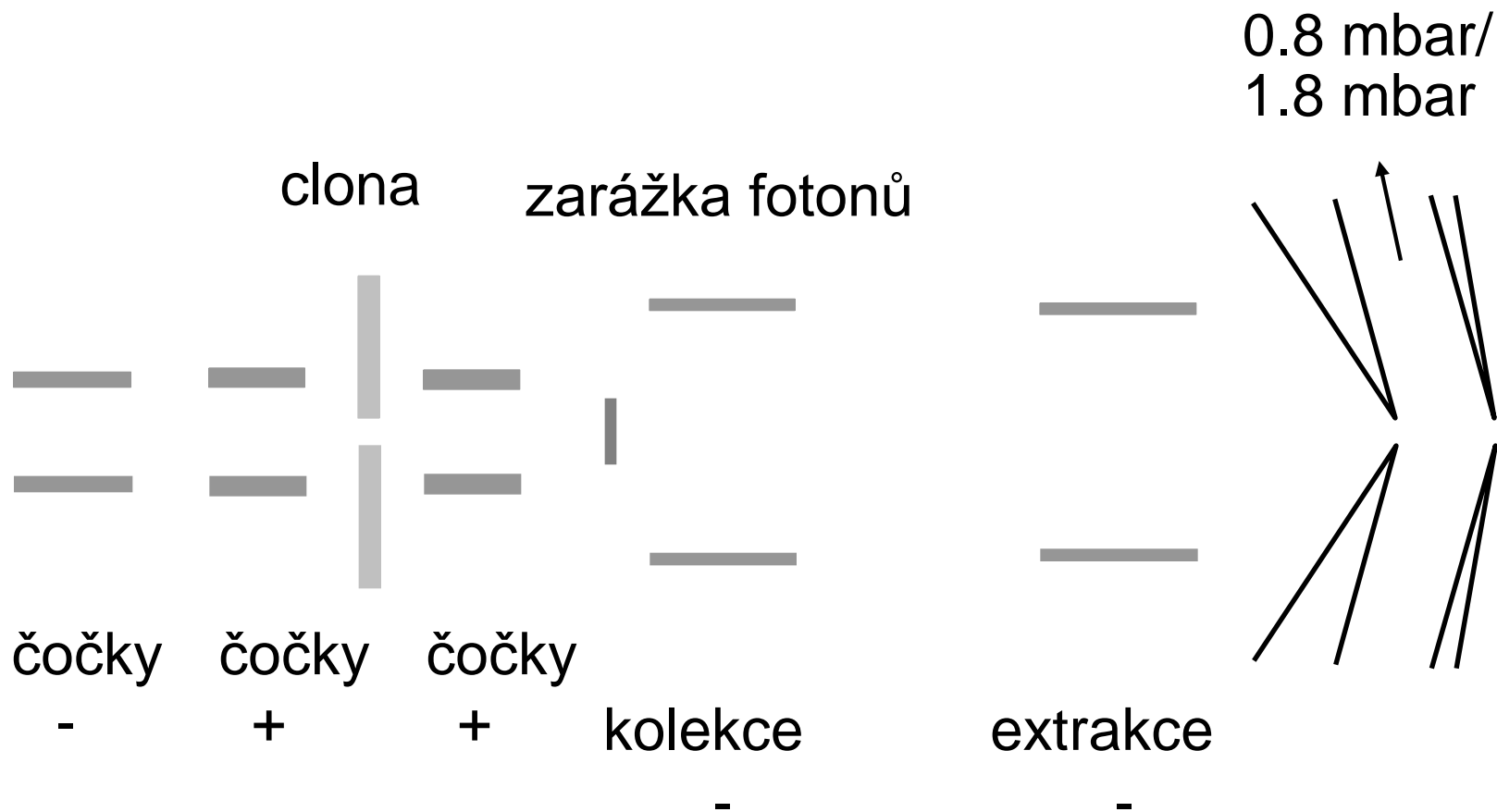
Space charge effect



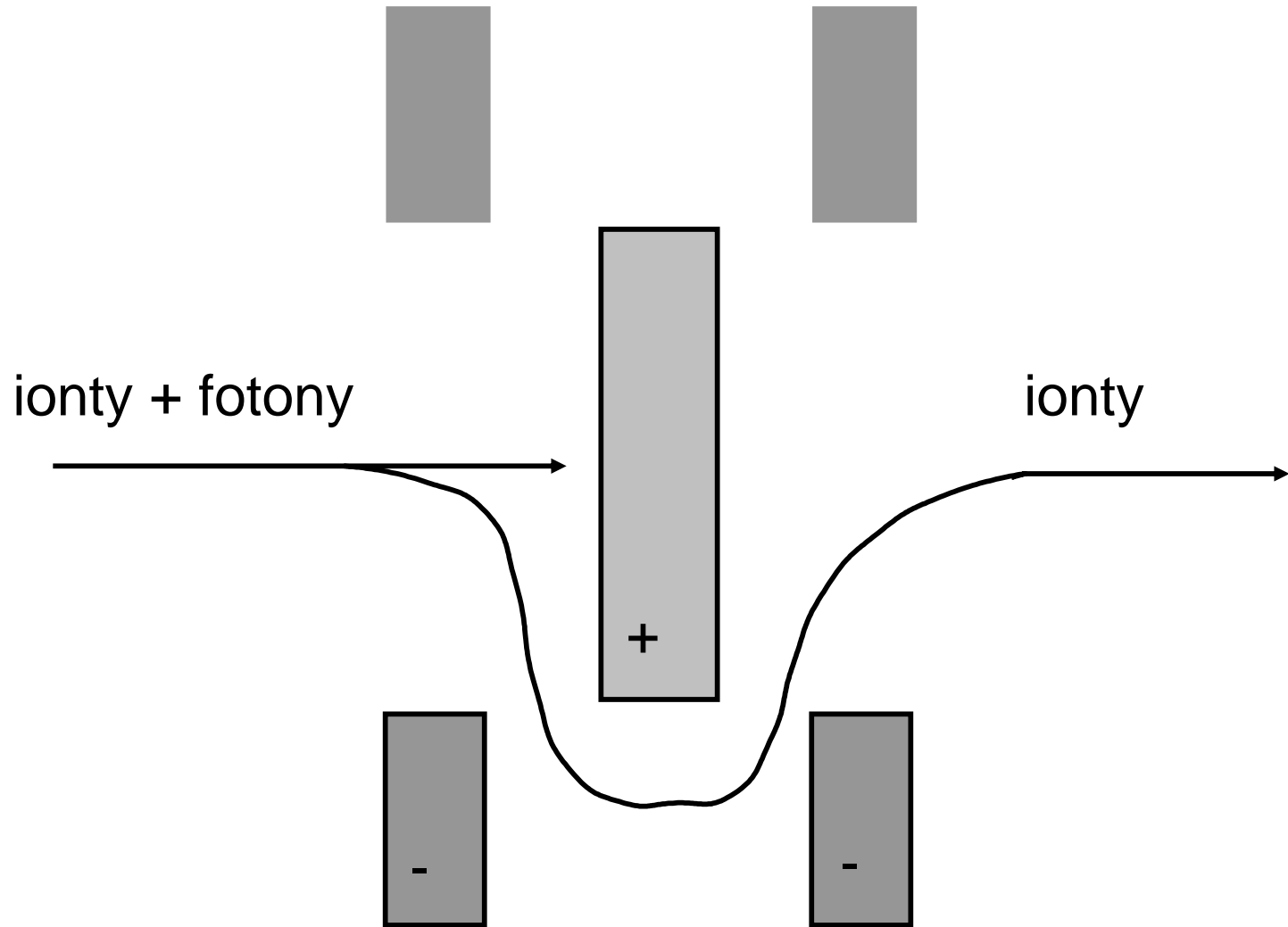
Různé typy iontové optiky



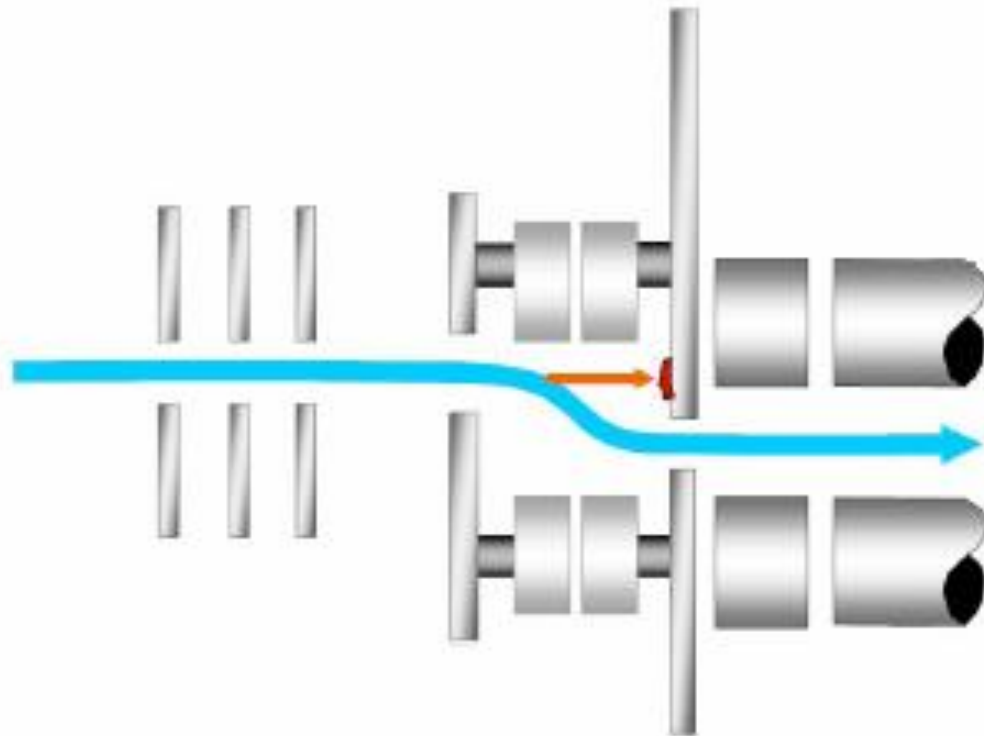
Příklad interface: VG PQ3



Photon stop: Bessel box



Eliminace fotonů



Analyzátory pro ICP-MS

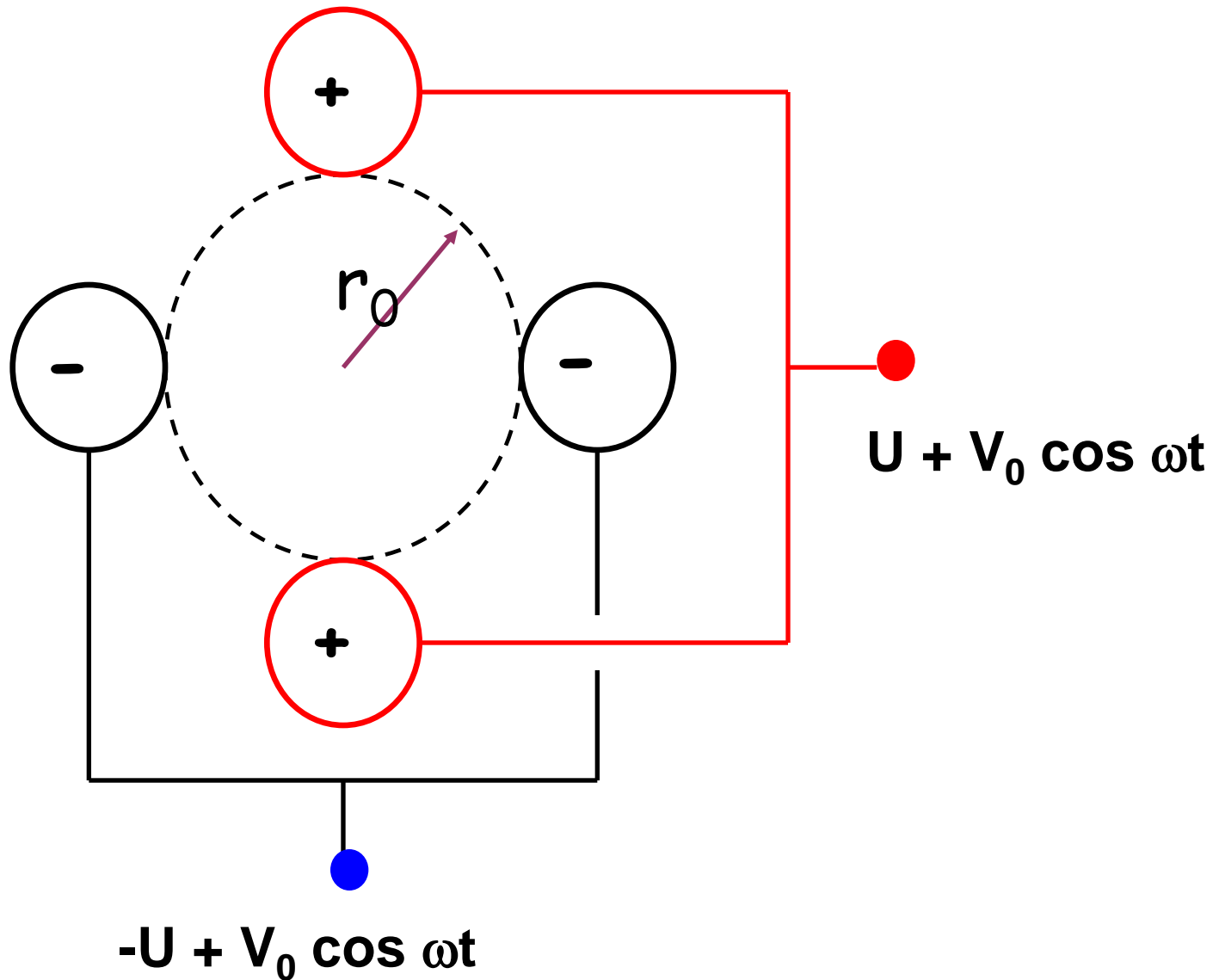
- Statické analyzátory: analyzátory sektorové = současně disperse a zaostření (hranol + čočka).
 - Ionty zvoleného poměru m/z jsou přivedeny na centrální dráhu kombinací statických polí – použití zejména pro
 - spektrometrii vysokého rozlišení (s dvojí fokusací)
 - měření izotopových poměrů
- Dynamické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

MS používané s ICP zdrojem

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

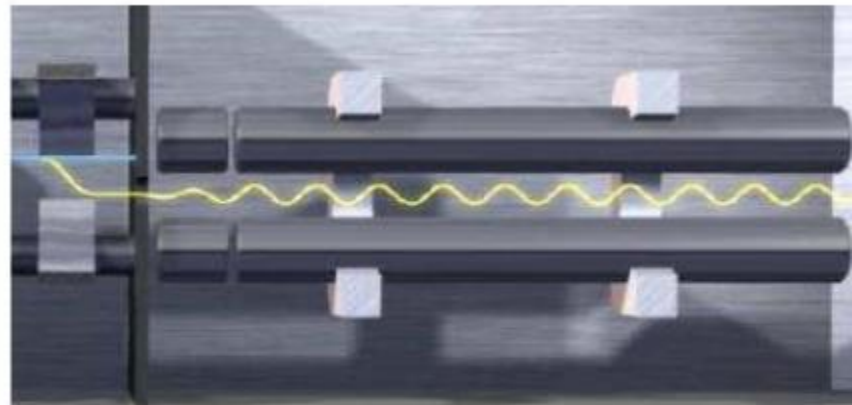
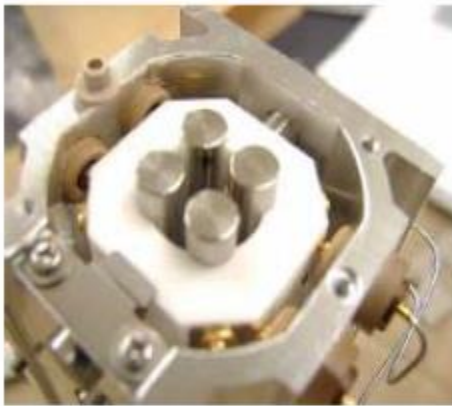
- Kvadrupólový filtr (QMS)
- Sektorový analyzátor (SFMS), single a multicollector
- Průletový analyzátor (TOF-MS)
- Iontová past (IT-MS)

Kvadrupólový spektrometr



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

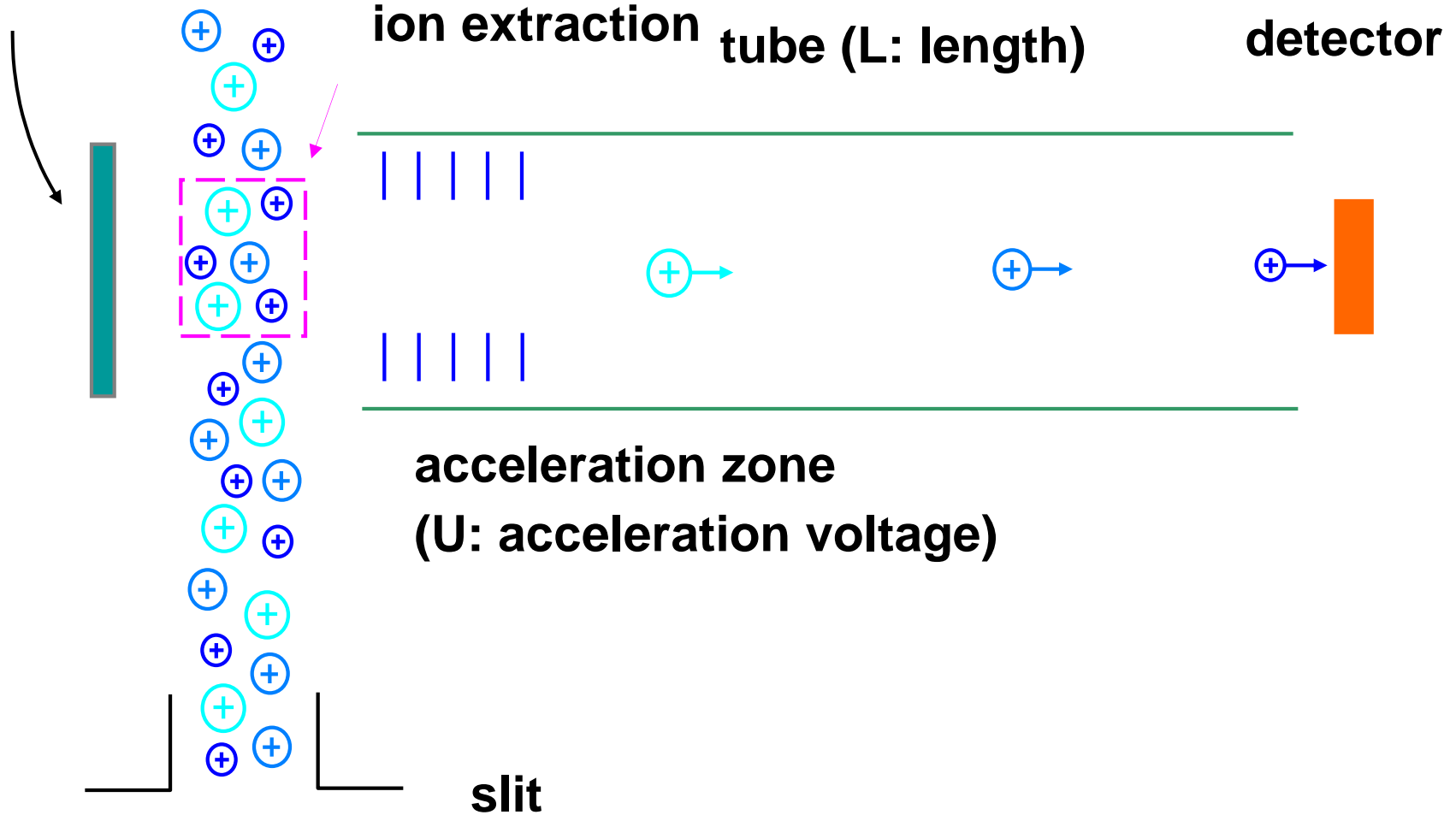


REQUIREMENTS -

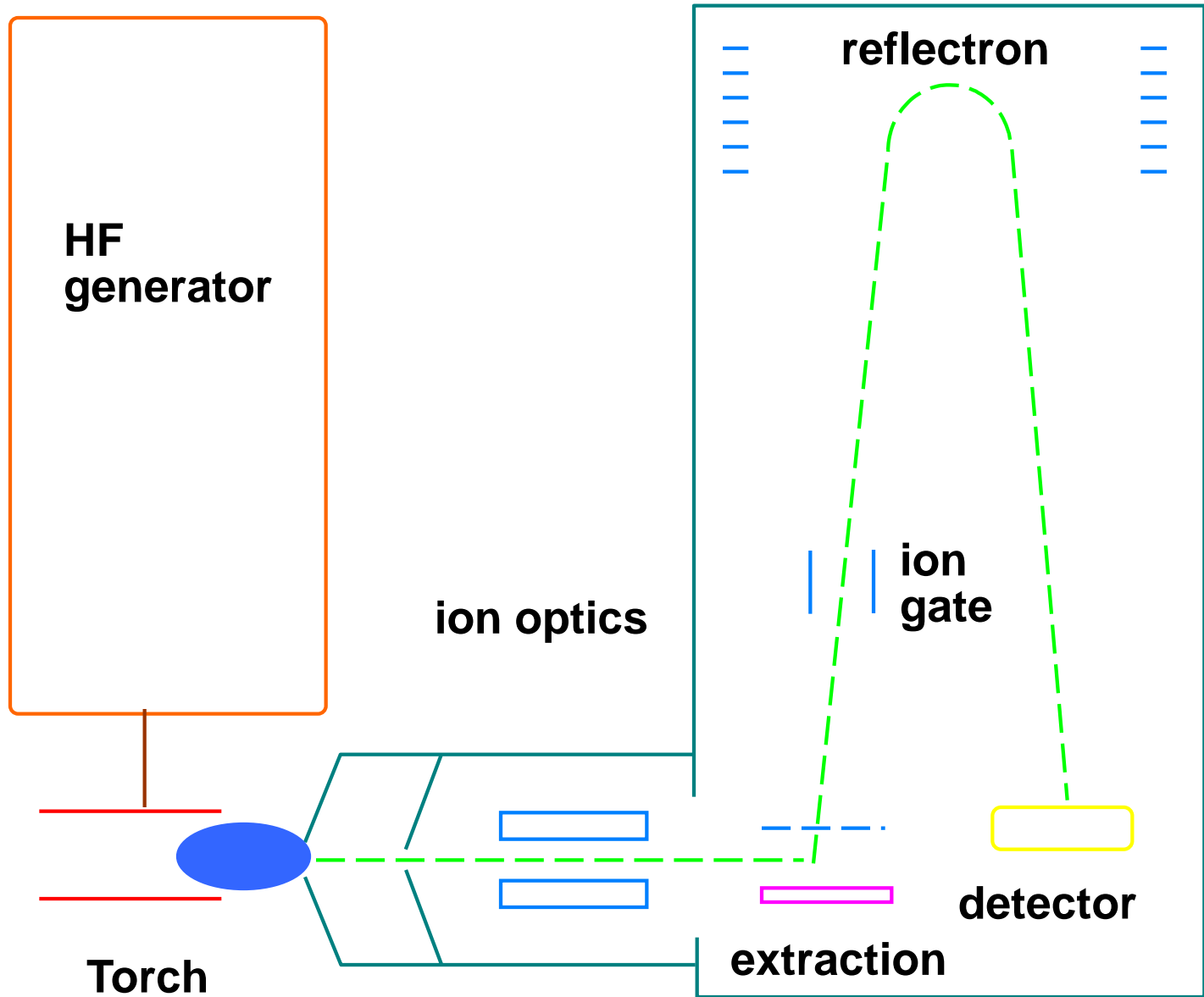
- good (low) vacuum -> low scattering -> less peak spreading
- ions should be subjected to a large number of RF cycles -> efficient filtering - function of rod length and quadrupole RF frequency (3MHz rf on the 7500)
- RF field should be hyperbolic for best peak shape, from hyperbolic profile rods
Round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

Průletový analyzátor TOF-MS s ortogonální extrakcí

repelling plate

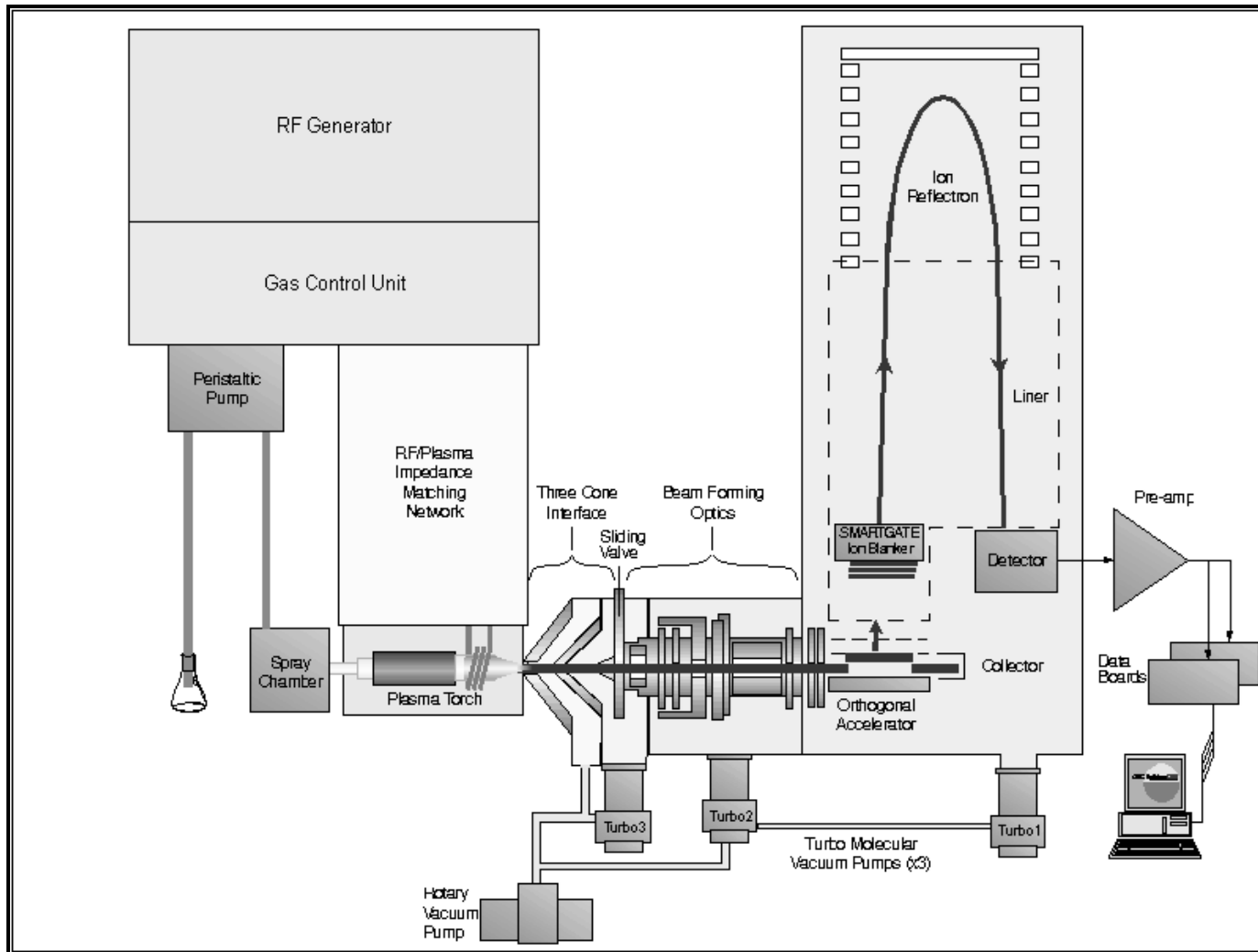


ICP-TOF-MS



ICP time-of-flight MS (GBC)

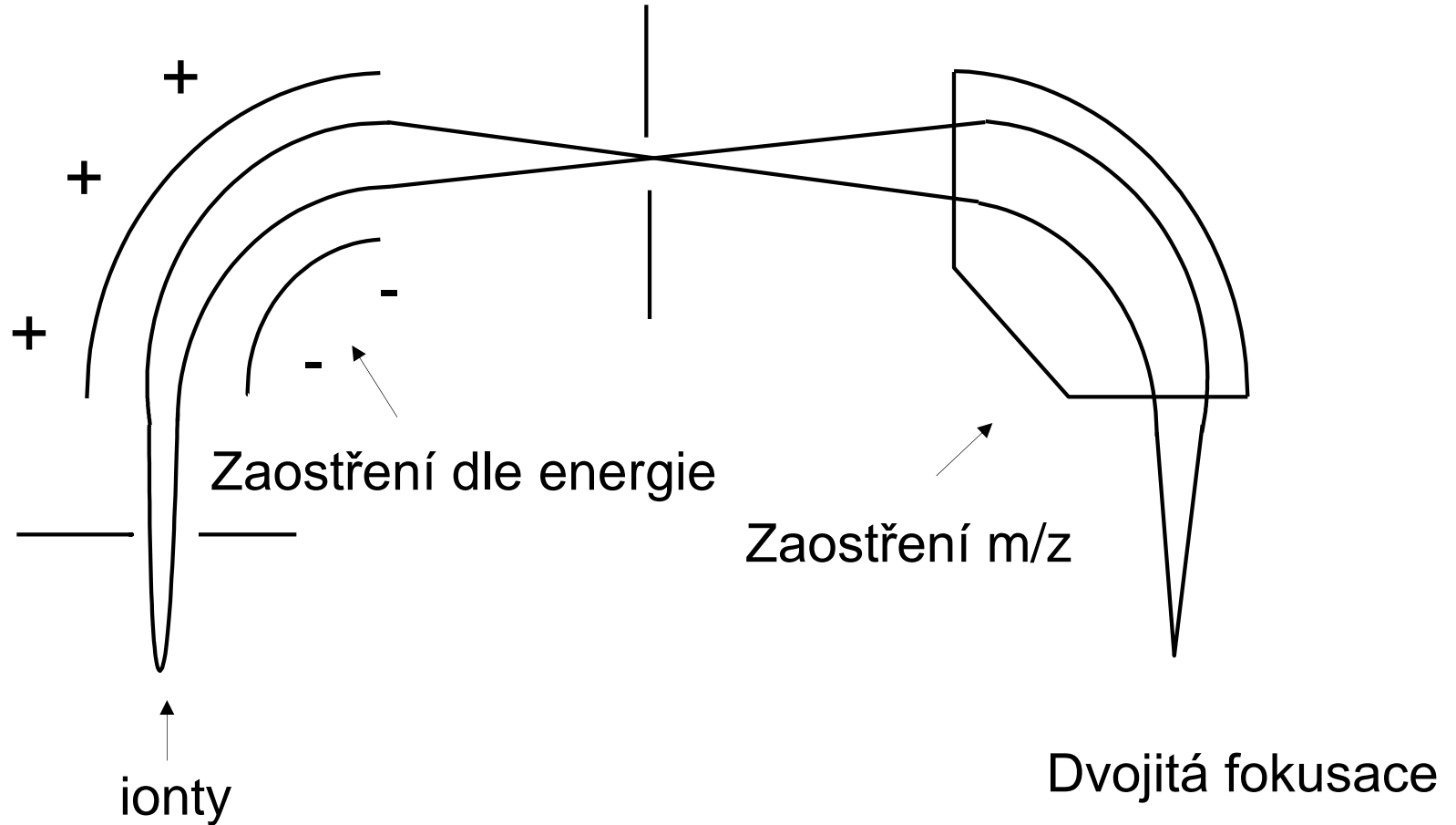
Schema orthogonálního uspořádání



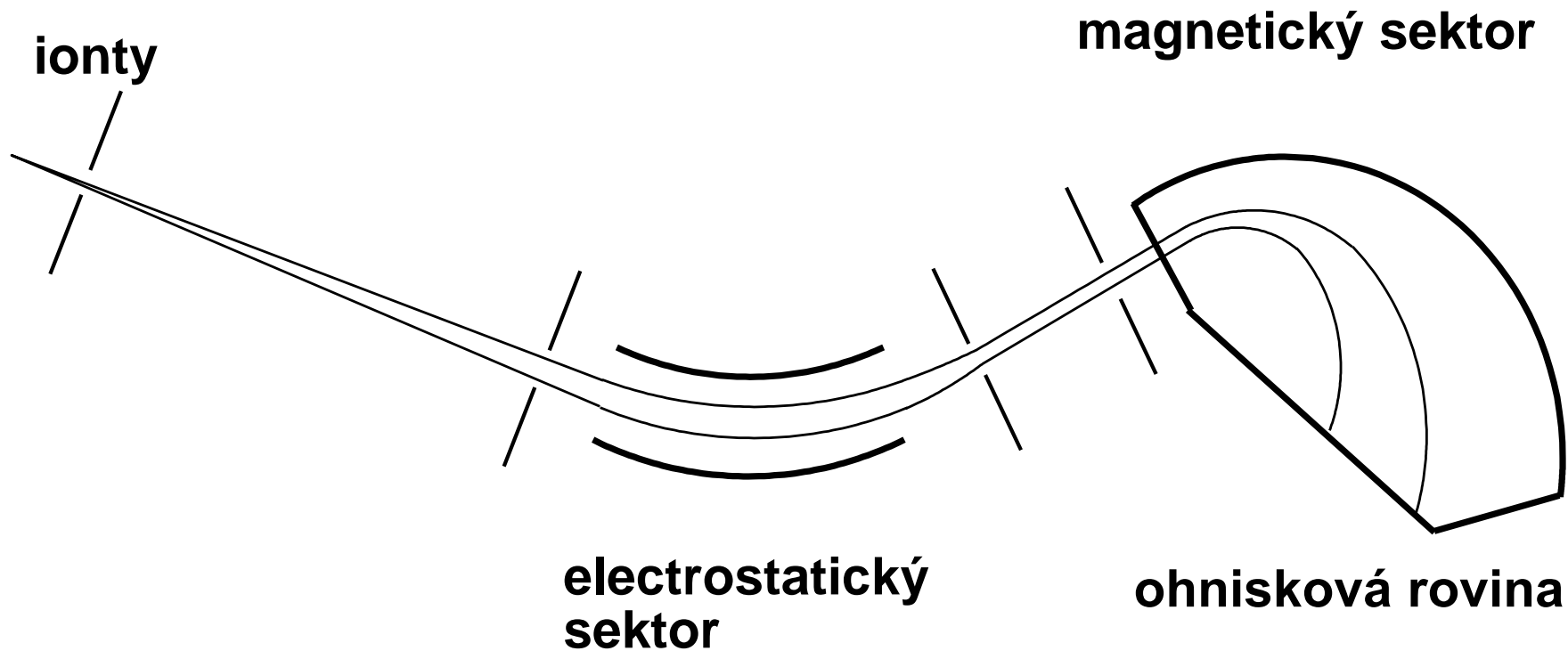
Sector-field analyzátor uspořádání Nier-Johnson

elektrostatický sektor

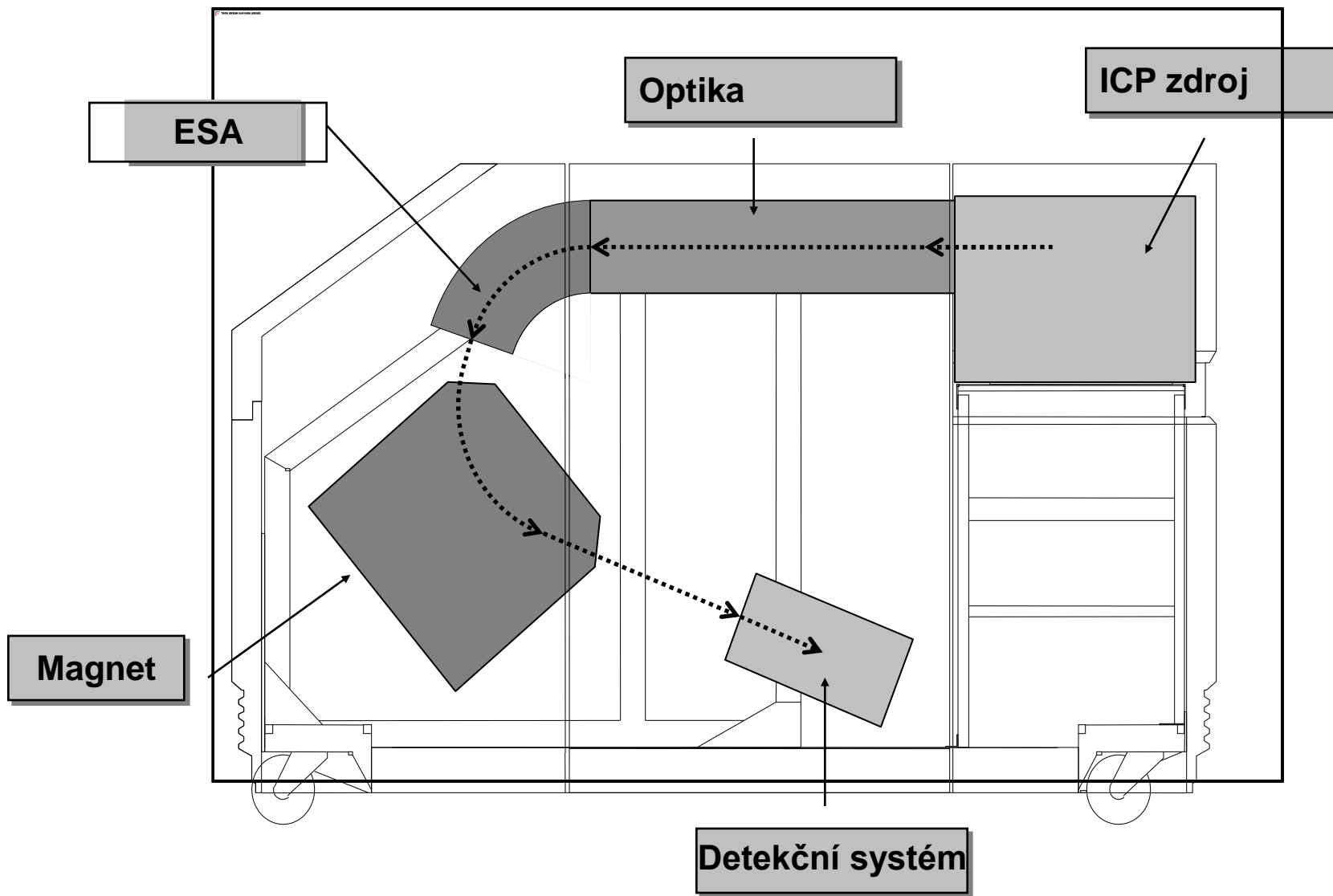
magnetický sektor



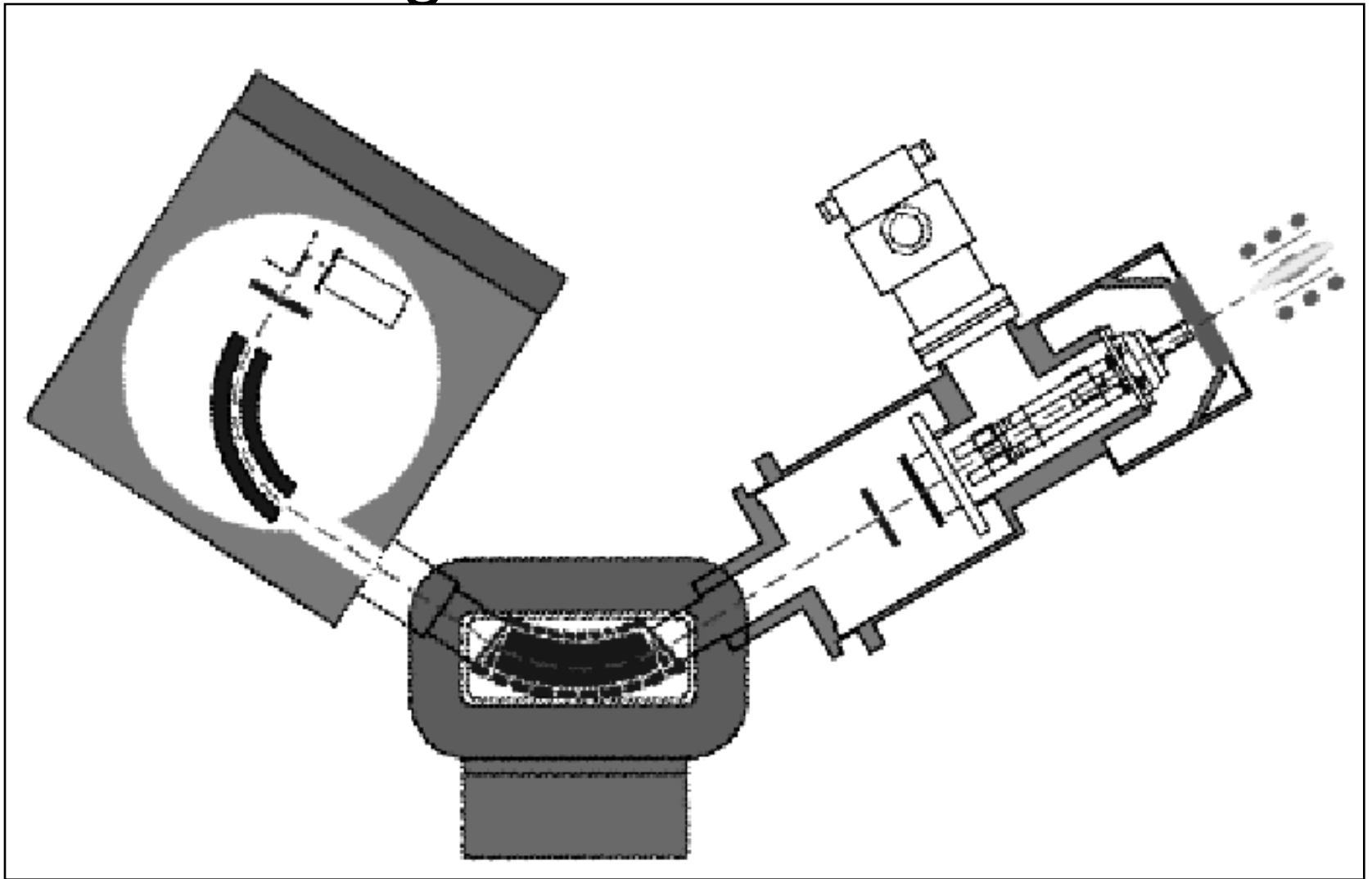
E+B uspořádání Mattauch-Herzog



HR Axiom ICP-MS: E + B

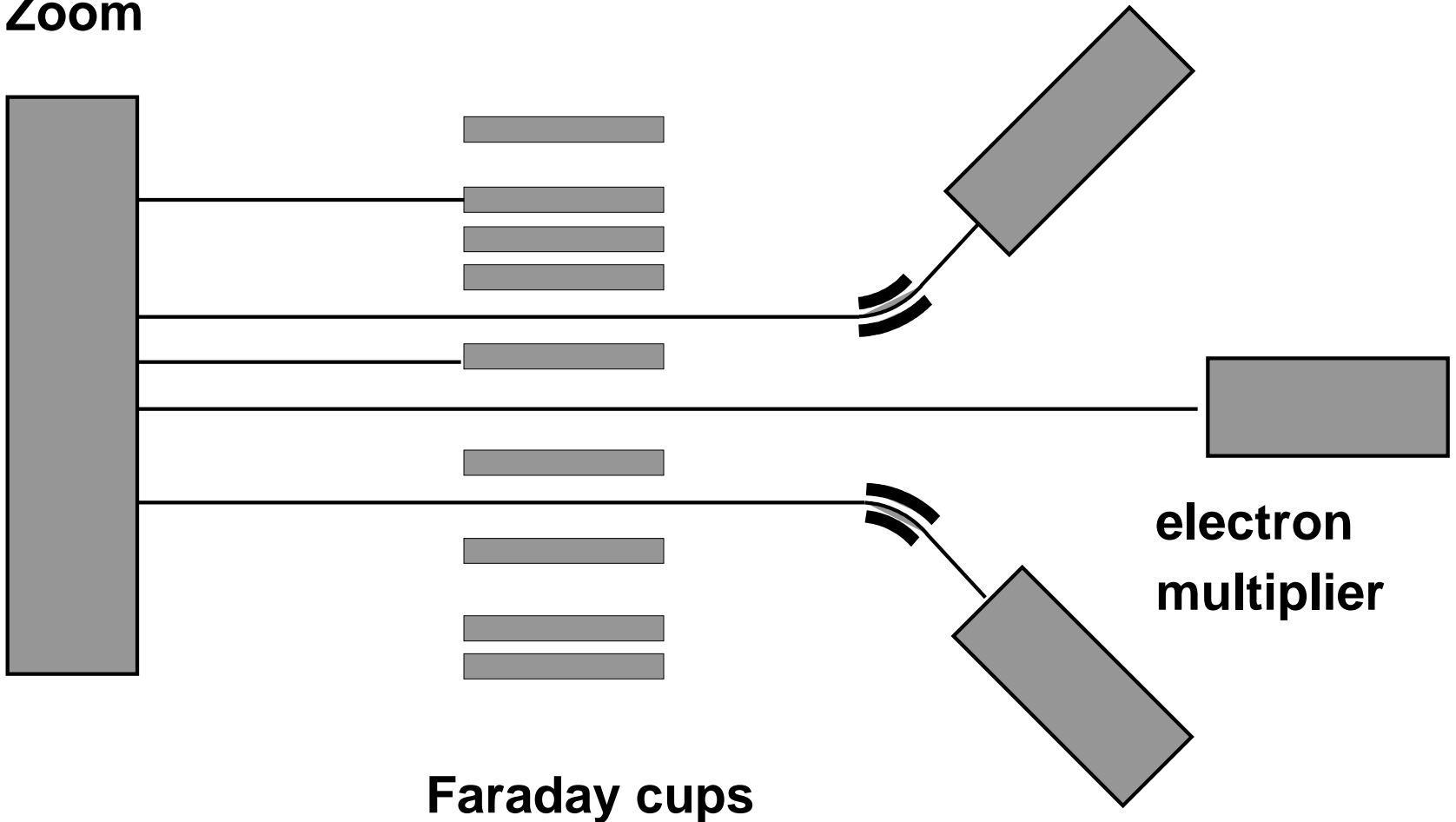


Finnigan Element: B + E



Multikolektor

Zoom



Faraday cups

electron
multiplier

Spektrální interference v ICP-MS

- V závislosti na rozlišovací schopnosti spektrometru a na složení vzorku pozorujeme v hmotnostních spektrech interference:
 - Překryvy atomárních iontů – isobarů
 - Polyatomické interference – koincidence hmotností isotopů-analytů s molekulárními ionty:
 - Ionty oxidů
 - Ionty argidů
 - Ionty s dalšími složkami vzorku (Cl, S, P, N, H) z kyselin
 - Interference 2x nabitých iontů na hmotách o poloviční hodnotě (m/z).

Rozlišovací schopnost a spektrální interference

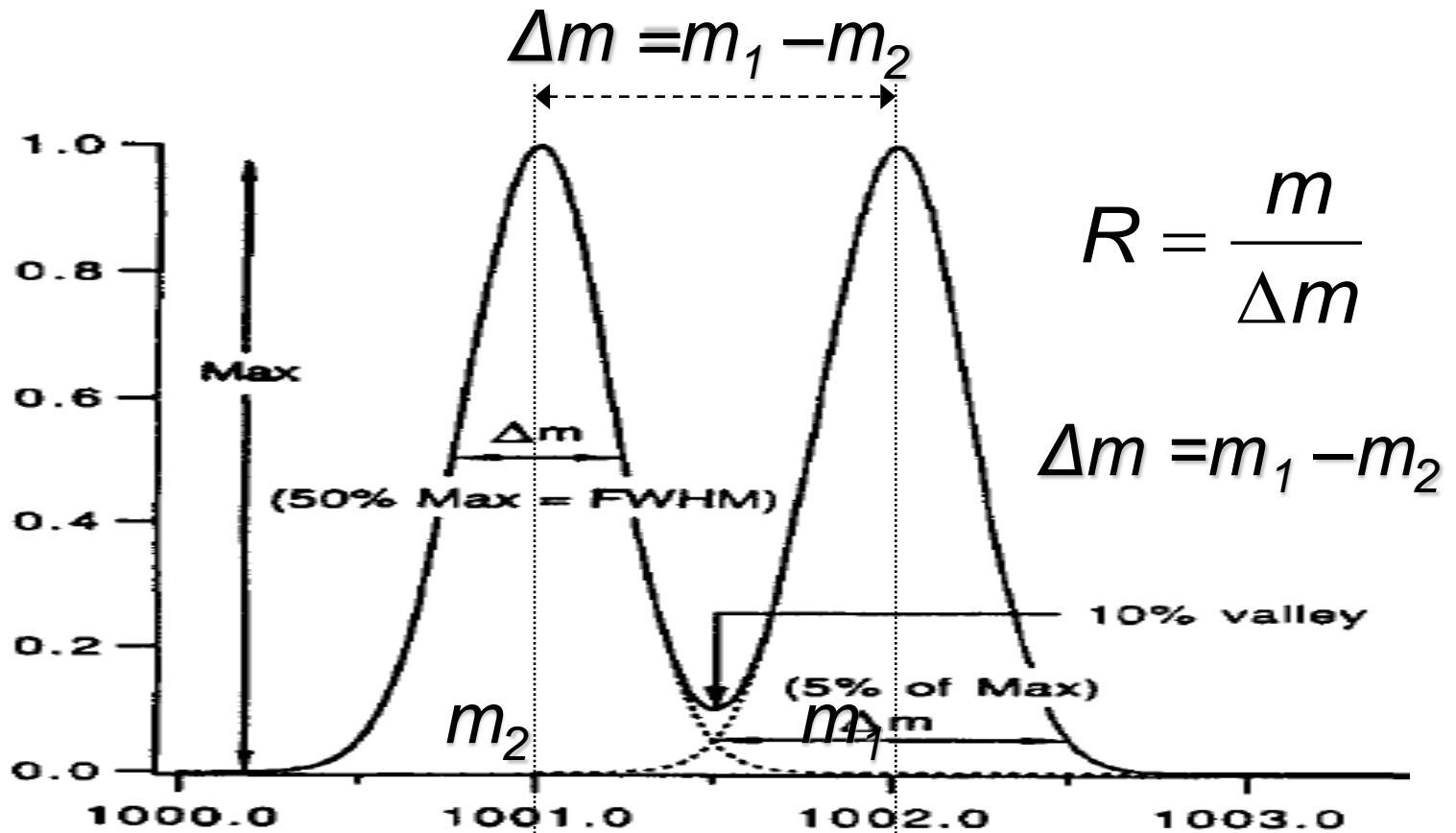
- Důležitým parametrem hmotnostního spektrometru pro separaci analytického a rušícího signálu je rozlišovací schopnost R (**resolving power**)

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

- kde Δm je rozdíl hmotností 2 sousedních právě rozlišených signálů stejné velikosti.

Rozlišovací schopnost a spektrální interference

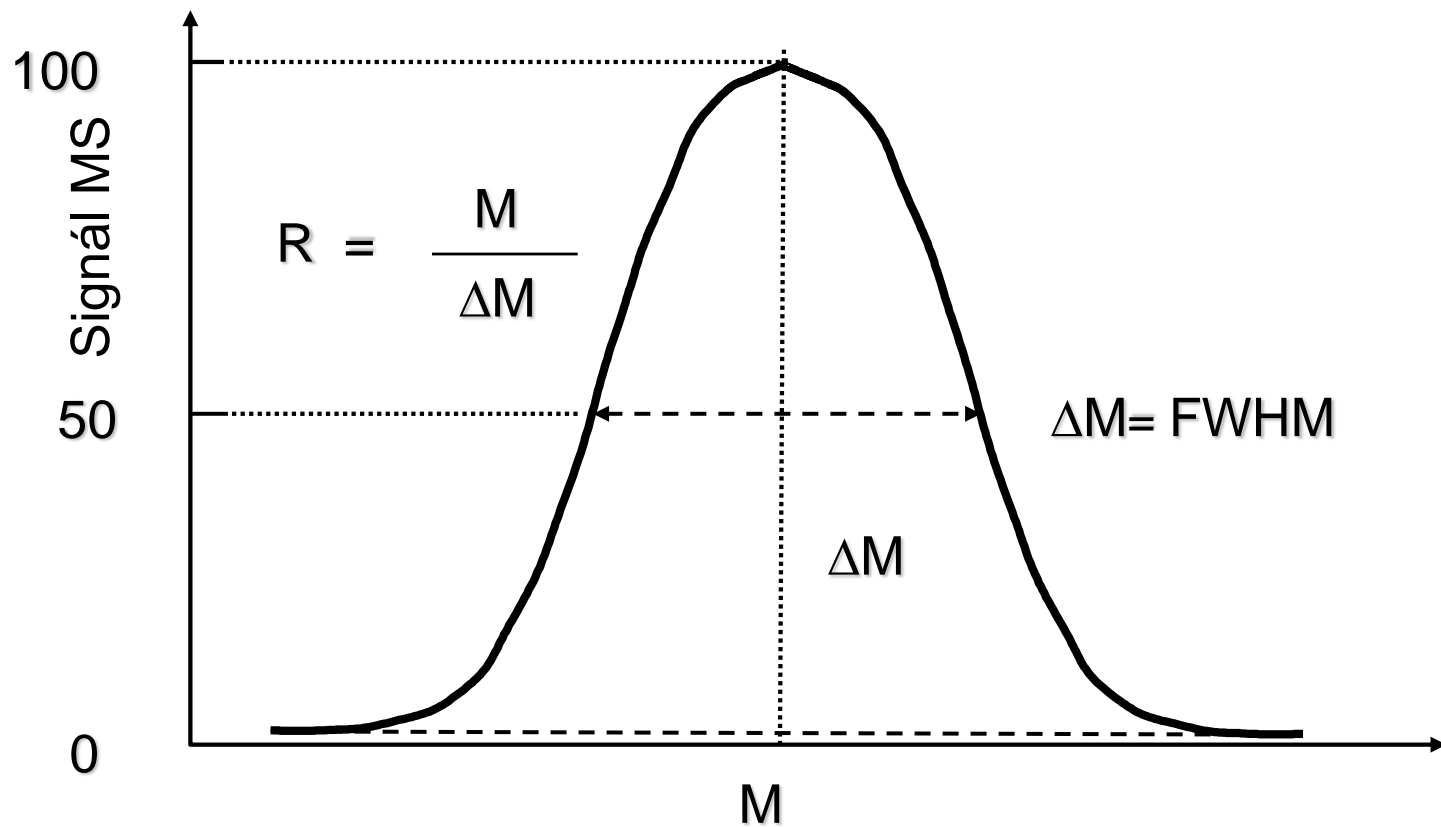
- Pro analyzátoři s magnetickým sektorem je rozdíl Δm definován jako difference hmotností dvou (překrývajících se) signálů stejné intenzity, jejichž obalová křivka prochází minimem („údolí“, *valley*), kde hodnota signálu je rovna 10 % maximálního signálu (IUPAC) Rozdíl Δm závisí na m .
- Ve skutečnosti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



Definice rozlišovací schopnosti pomocí dvou signálů m_1 , m_2 stejné velikosti, pomocí Δm jediného signálu při 5 % výšky maxima a Δm jediného signálu při 50 % výšky maxima

Rozlišovací schopnost a spektrální interference

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



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

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

Rozlišovací schopnost a spektrální interference

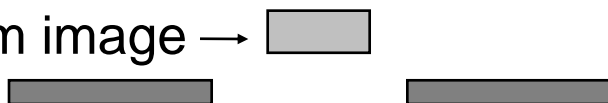
- Neúplné rozlišení spektrálních interferencí.
- Dobrá přesnost měření izotopových poměrů zachováním profilu čáry s plochým maximem.
- Kompromis mezi rozlišením a stabilitou signálu.
- Rozlišení analyzátorů s magnetickým sektorem se nastavuje kombinací volby šířek mechanických štěrbin (vstupní a výstupní).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

Nízká rozlišovací schopnost

Source Slit

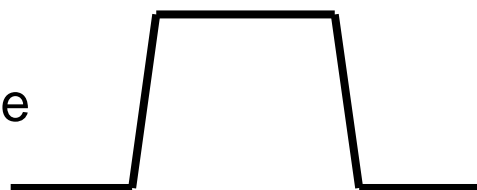


Ion beam image →



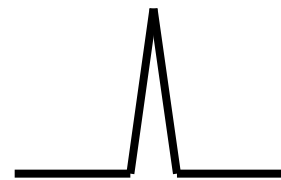
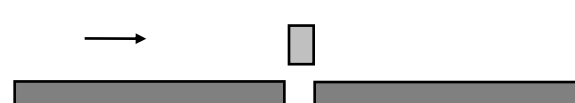
Collector Slit

Peak Profile



R = 400

Vysoká rozlišovací schopnost



R = 10 000

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

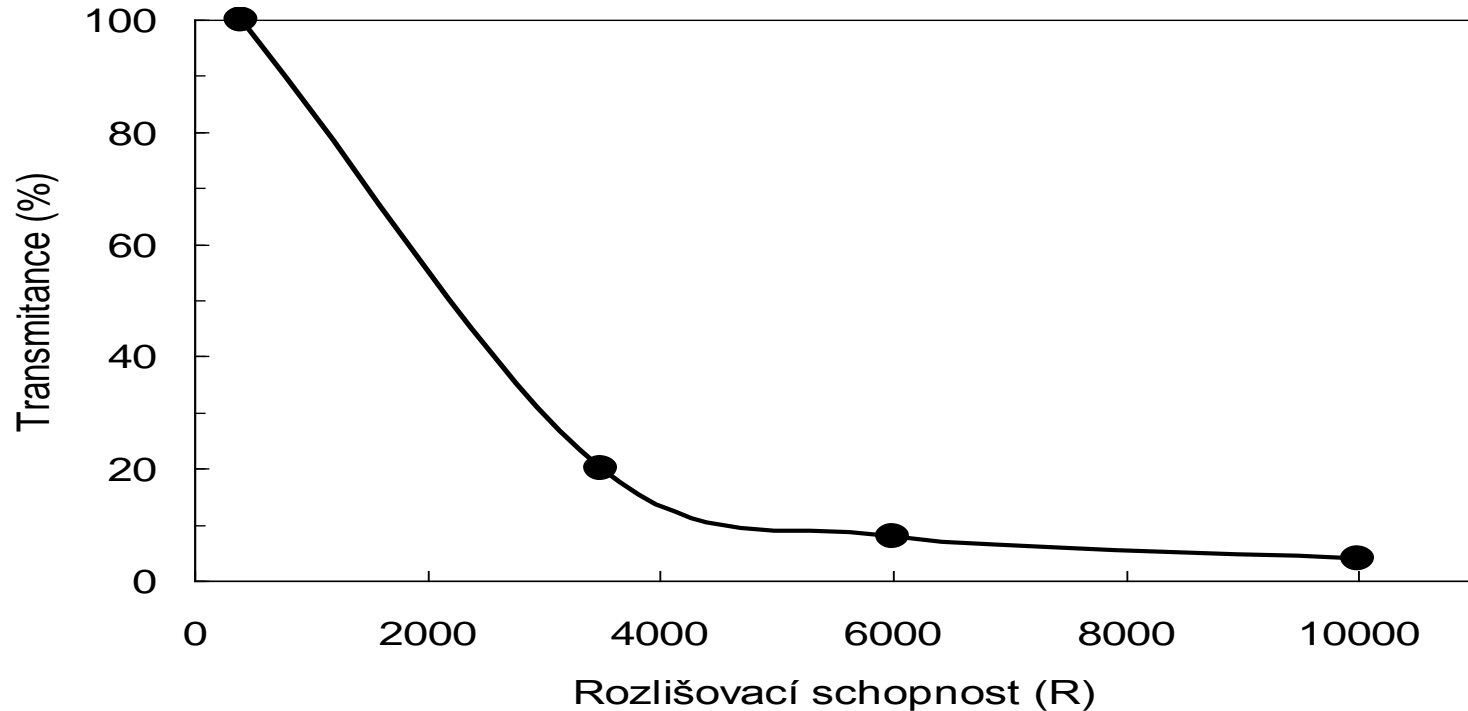
Rozlišovací schopnost a spektrální interference

- Vysoká hodnota $R \Rightarrow$
 - snížení citlivosti signálu 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).

Rozlišovací schopnost a 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

Rozlišovací schopnost a spektrální interference



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

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

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 osnovy 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.
- Δm polyatomických iontů je velký \Rightarrow do $m = 70$ stačí R 2000 až 5000, pro vyšší m : R cca 10000.
- Výjimka: ArTi⁺ na ⁸⁶Kr⁺: R = 10⁶;

Překryvy iontů oxidů

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

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

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

Isobarické interference - Ar

m/z	molekulové ionty	analyt
40	Ar	Ca
42	ArH₂	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

Další polyatomické interference

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

Překryvy polyatomických iontů

Interference pozadí: argon, voda, kyseliny

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

Spektrální překryvy - Se

isotopy Se	zastoupení (%)	překryv
^{74}Se	0.89	$^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$
^{76}Se	9.36	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$
^{77}Se	7.63	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$
^{78}Se	23.78	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$
^{80}Se	49.61	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$
^{82}Se	8.73	$^{82}\text{Kr}/^{81}\text{Br}^1\text{H}$

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

Požadovaná rozlišovací schopnost

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, zejména jeho geometrií a dále elektrostatickou optikou zaostřující iontový paprsek do analyzátoru.
- Skimmer cone 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

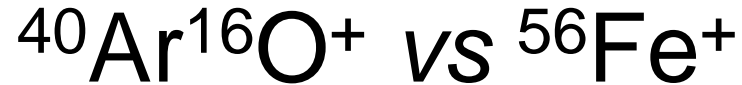
- Pozadí v ICP-MS může být zvýšeno díky dopadu fotonů
- V ose iontového paprsku (a současně paprsku fotonů) je umístěn terčík (photon stop), který slouží k zaclonění analyzátoru a detektoru.
- Ionty jsou vedeny kolem překážky pomocí elektrostatických čoček.
- Pozadí vyvolané fotony se sníží na hodnotu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

Spektrální interference

- Strategie řešení spektrálních interferencí:
 - teoretický přístup:
 - matematické korekce
 - kalibrace s přizpůsobenou maticí
 - metoda přídatku standardu
 - instrumentální řešení:
 - nastavení podmínek „cold plasma“
 - úprava plazmové hlavice (uzemnění)
 - použití směsí plynů:
 - přídatkem dusíku se sníží ionizační teplota
 - přídatkem xenonu se rovněž sníží ionizace
 - použití kolizní a reakční cely
 - spektrometry s vysokou rozlišovací schopností

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



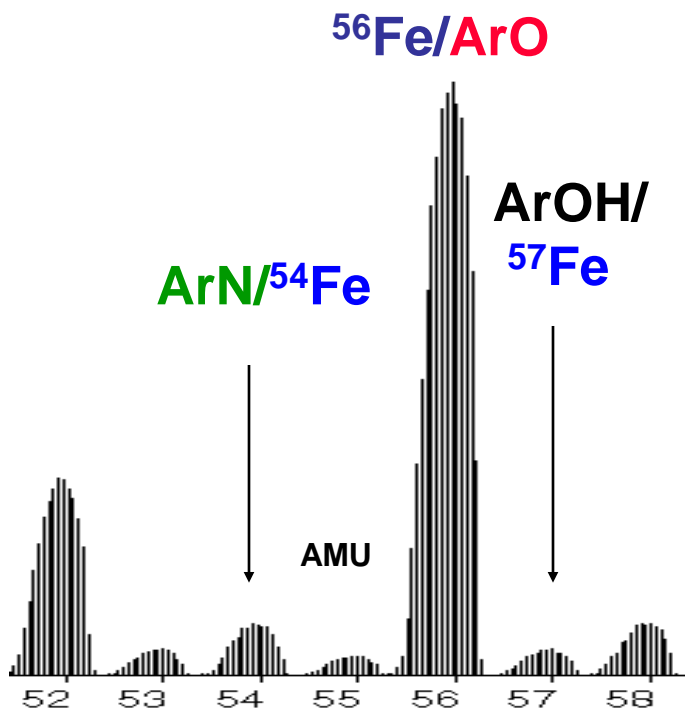
- Cold plasma:
Snížení tvorby Ar^+ a tedy i ArO^+
- High resolution:
Separace píků ArO^+ and Fe^+
- Reakce v plynné fázi/kolize v cele:
 $\text{ArO}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{ArO} + \text{NH}_3^+$

Podmínky „studeného (cold, cool)“ ICP

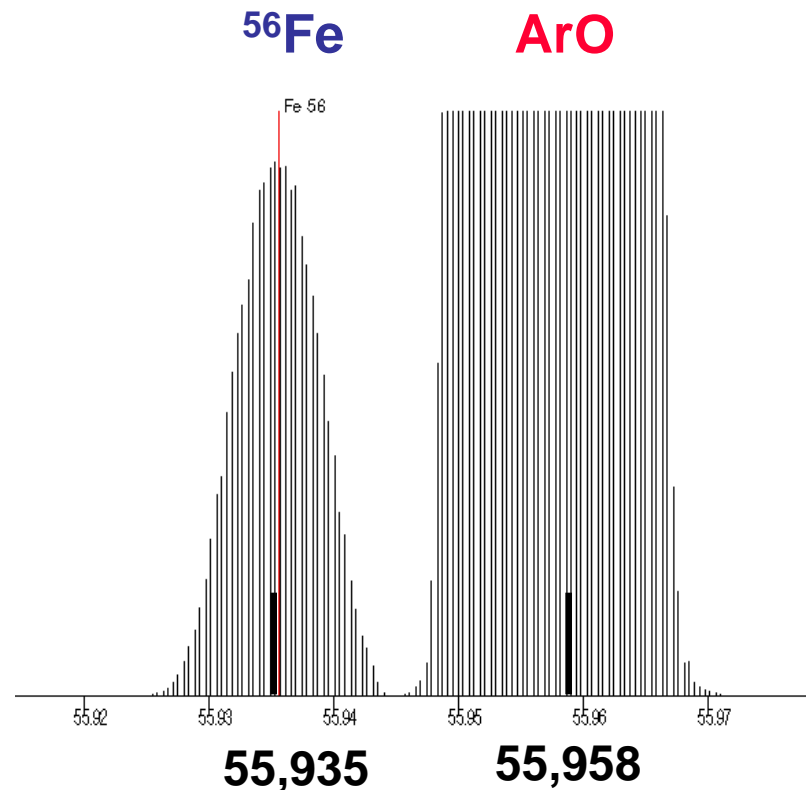
- Nízký příkon, vysoký průtok nosného plynu.
- Vhodné pro roztoky s malým obsahem rozpuštěných látek.
- Eliminuje interference Ar^+ , ArO^+ , ArH^+ , ArCl^+ , ArC^+ , C_2^+ .
- Zvyšuje úroveň MO^+ z $<1\%$ až na $>20\%$.
- Významné matrix efekty (nerobustní podmínky v ICP).

Separace signálů analytu a interferentu

Quadrupole ICP-MS



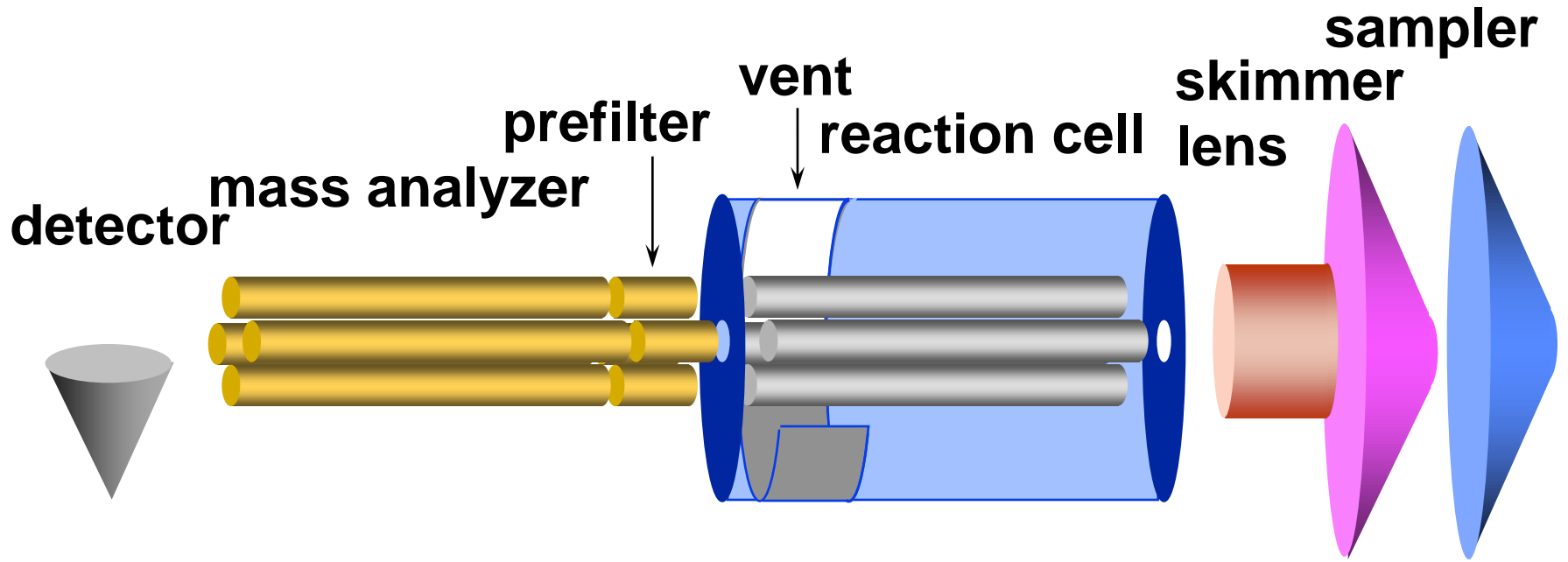
High Resolution ICP-MS



Reakční/kolizní cely

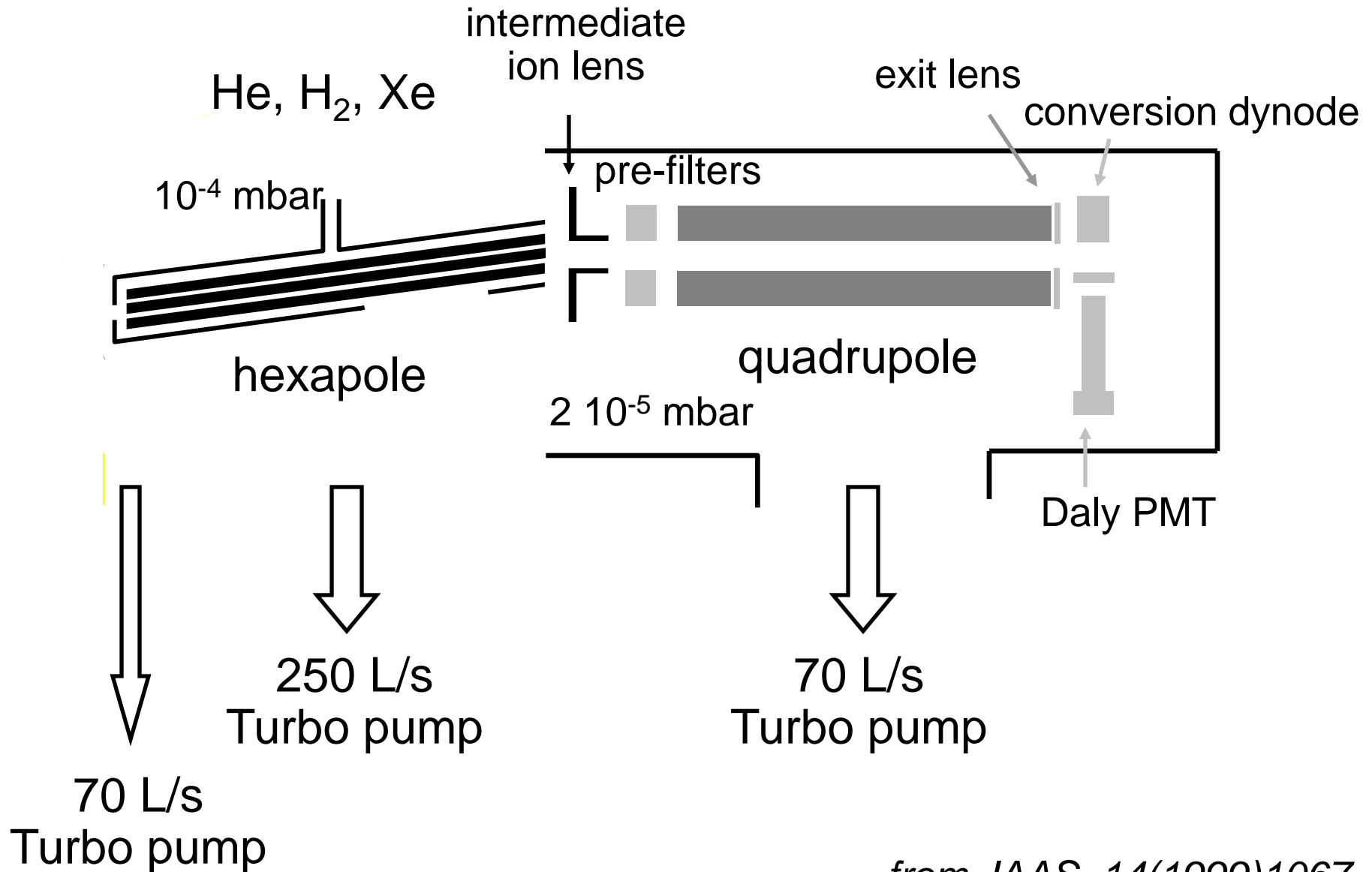
- Reakce v rf-kvadrupólové cele (DRC, dynamic reaction cell, PE 6100),
- Kolize v rf-hexapólové cele (Micromass Platform, TJA ExCell).

ELAN 6100DRC



Courtesy of S. Tanner

Kolizní cela, Micromass Platform

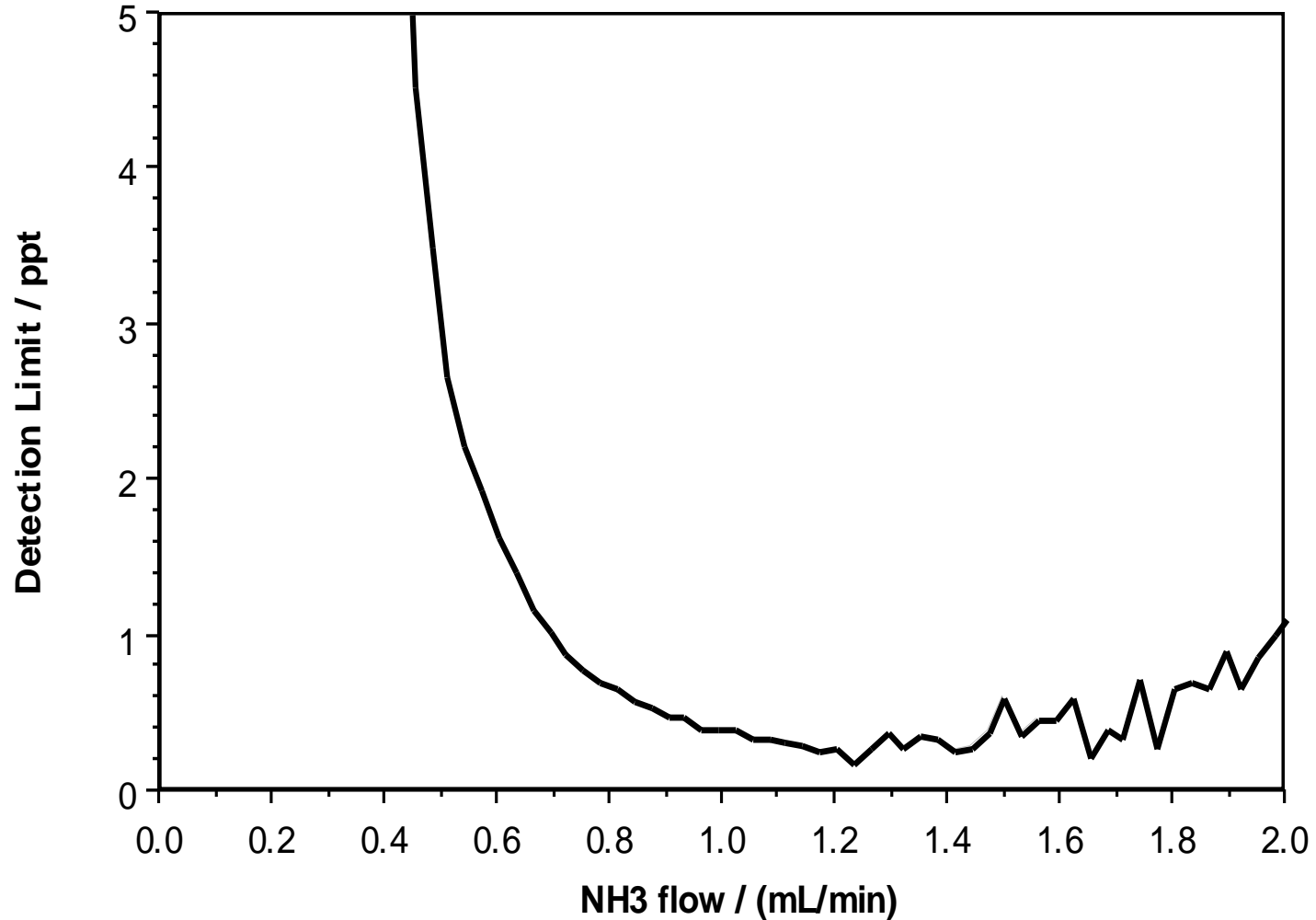


from JAAS, 14(1999)1067

Selektivita reakcí $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ a $^{56}\text{Fe}^+$

- $\text{ArO}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{ArO} + \text{NH}_3^+$
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 $0.91 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

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



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).

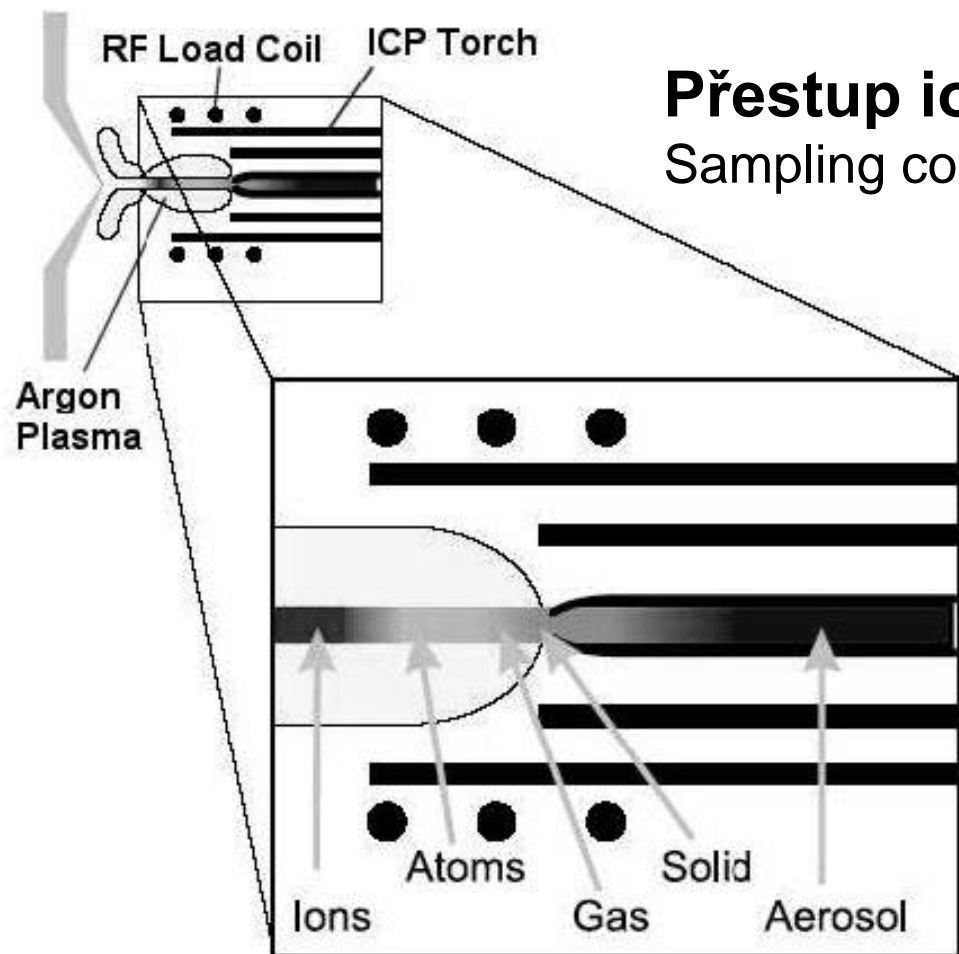
Nespektrální interference

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- odpařeni, atomizace a ionizace

ICP – interference spojené s odpařením, atomizací a ionizací



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

Vnášení vzorku – aerosol:

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

Plazmová hlavice

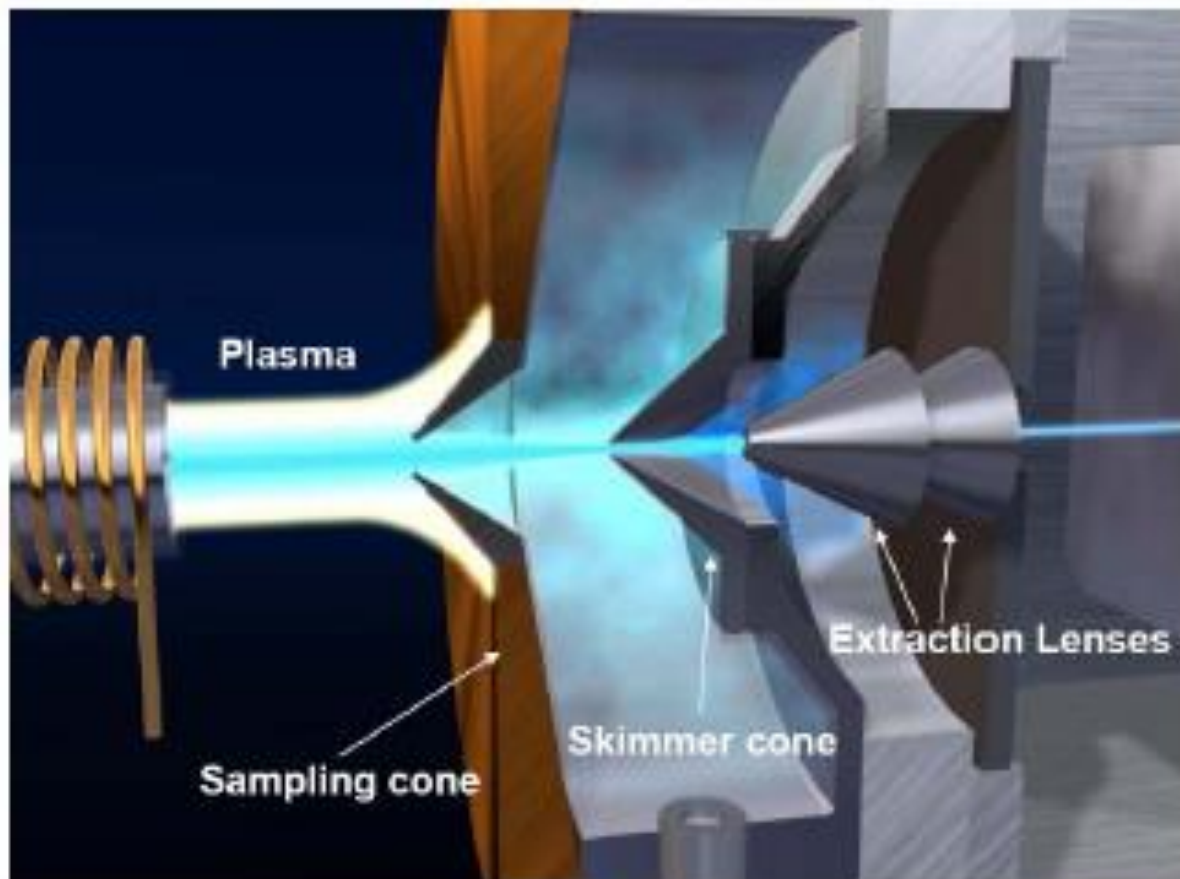
Nespektrální interference

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

Rozhraní ICP/MS – interference v iontovém paprsku



Přestup iontů z ICP do rozhraní ICP/MS

Sampling + skimmer cones



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



Sampling cone

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}U poskytuje vyšší signál než roztok 1 ng/ml ^7Li .
- Uvážíme-li, že v roztocích o stejné hmotnostní koncentraci (ng/ml) je $(238/7)$ - krát více atomů ^7Li než atomů ^{238}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.

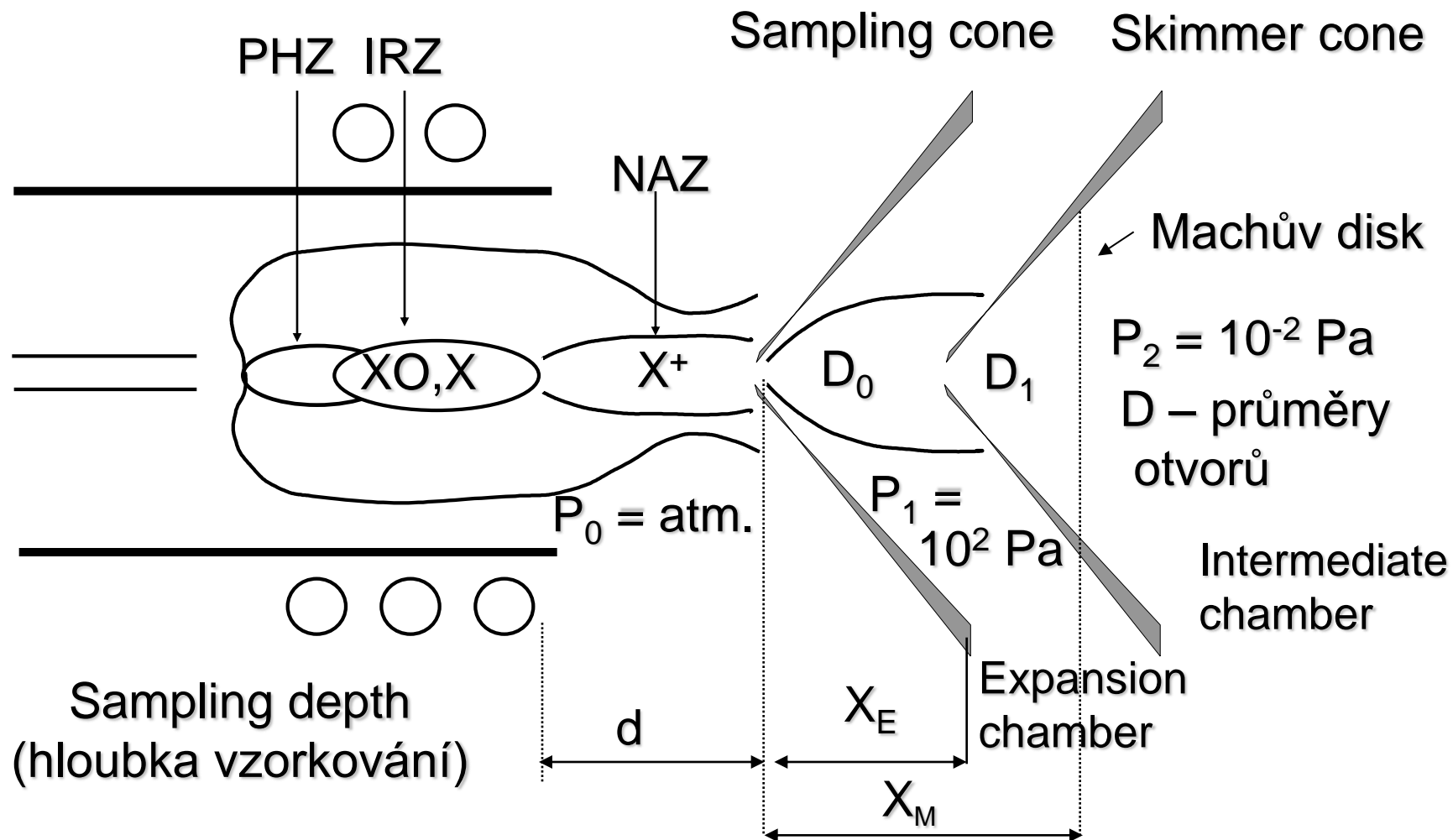
Nespektrální interference

- 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.

Rozhraní ICP/MS (= expansion chamber) a intermediate chamber

Nespektrální interference

i. Rozhraní ICP/MS (*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 (*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*, 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*. Tato druhá apertura vymezuje svazek iontů vstupujících do *intermediate chamber* s iontovou optikou.

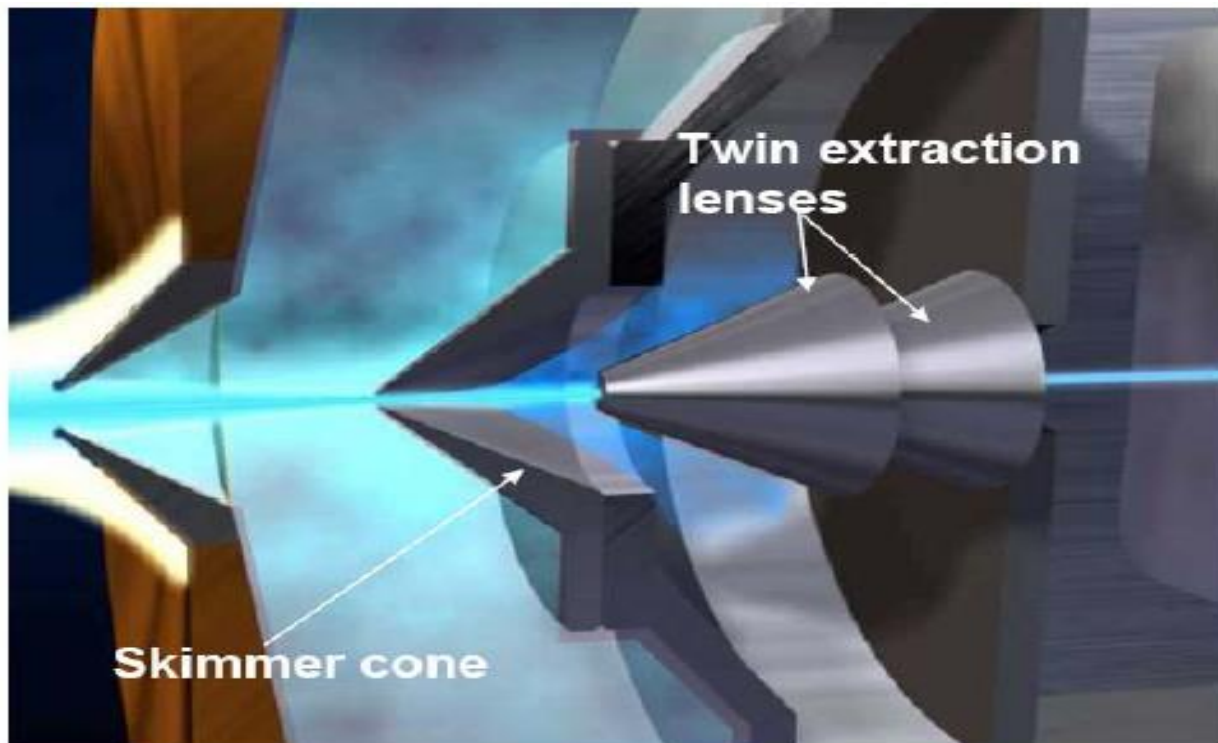
Nespektrální interference

- 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_{kin} plynu 200 až 300 K.
- Rychlý pokles T_g ($\sim 5 \mu\text{s}$) při zachování E_{kin} elektronů na úrovni T v ICP \Rightarrow nerovnovážné plazma.
- Expanze \Rightarrow významný pokles hustoty elektronů + nízká T_{kin} těžkých částic zabraňuje rekombinaci iontů a elektronů (*frozen plasma composition*).

Nespektrální interference

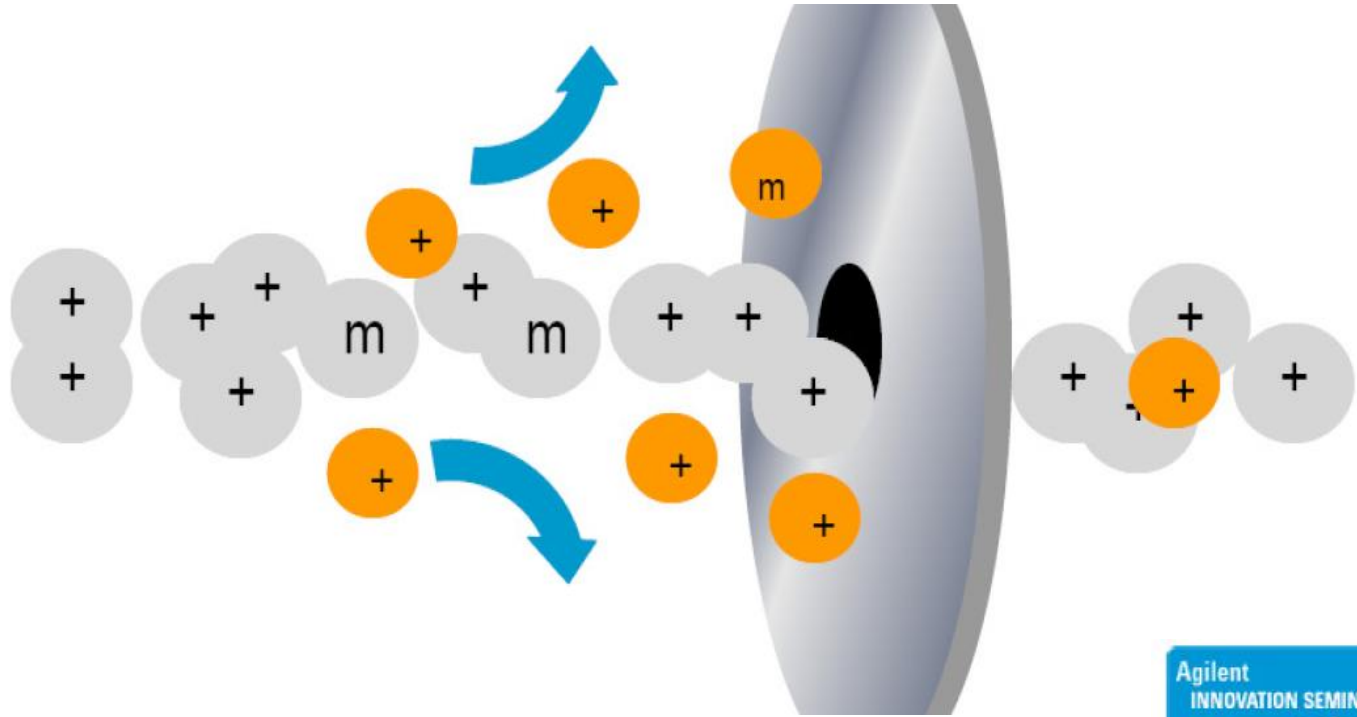
- Nadzvukový proud plynu (*supersonic jet*) je vymezen:
 - radiálně válcovitou rázovou vlnou (*barrel shockwave*),
 - axiálně Machovým diskem (MD) (Obr.10).
- Vnitřní vstupní otvor v *skimmer cone* je umístěn v oblasti ticha (*zone of silence*) před MD (Obr. 10). Profil *skimmer cone* je ostřejší \Rightarrow 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* .

Intermediate chamber, iontová optika



Intermediate chamber s iontovou optikou

Space charge effect



Nespektrální interference

- Space-charge effect v rozhraní ICP/MS:
 - Podíl lehčích iontů než 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 matrici, neboť se mění *space charge effect*.

Nespektrální interference

ii. Intermediate chamber - 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} 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 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 (H_2 , He, O_2 , CH_4 , 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.