ÚSTAV ANALYTICKÉ CHEMIE

# Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF

Oto Mestek

VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE

2010

# A Obecné základy

## 1 Úvod

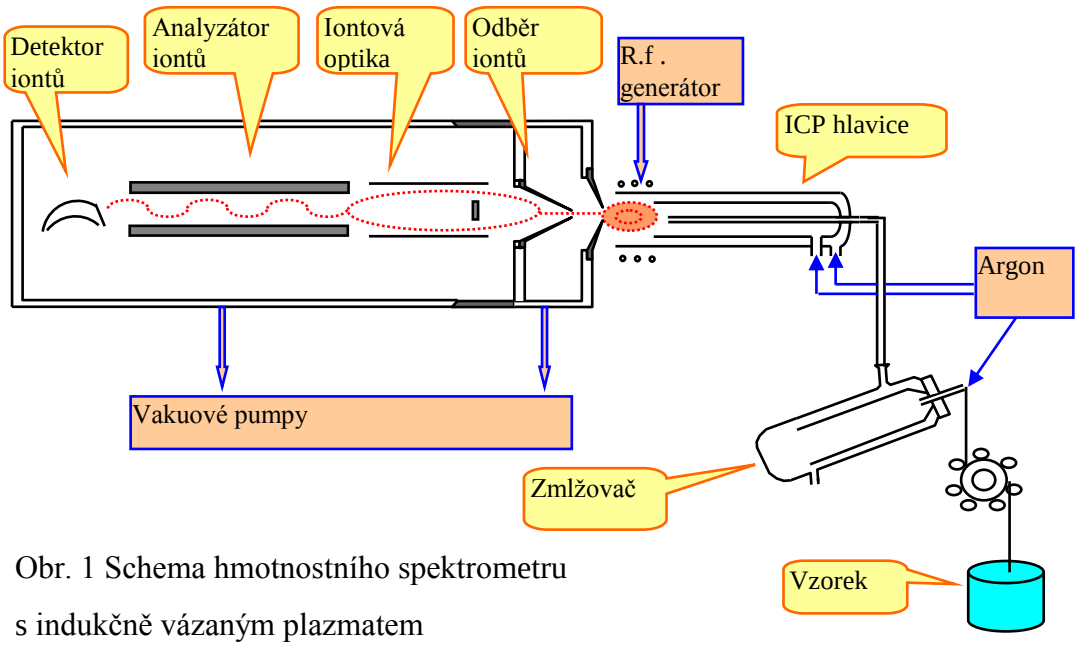
Využití hmotnostní spektrometrie (MS) pro anorganickou analýzu nabízí celou řadu výhod, především velice jednoduchá spektra, dostačující rozlišovací schopnost a nízké meze detekce. Ideální iontový zdroj by měl zaručovat kompletní disociaci vzorku s vysokým výtěžkem jednonásobně nabitých iontů a nízkým podílem molekulárních fragmentů a vícenásobně nabitých iontů. Pro tyto účely je výhodné používání zdrojů iontů pracujících za atmosférického tlaku, jakým je např. indukčně vázané plazma (ICP). Přestože původně bylo vyvinuto a aplikováno jako zdroj pro atomovou emisi, během řady let bylo úspěšně použito jako iontový zdroj pro hmotnostní spektrometrii a vnikla tak zcela mimořádná technika elementární analýzy. Hlavní přednosti této analytické techniky lze shrnout do těchto bodů:

- velice nízké limity detekce, v řadě případů o dva i tři řády nižší než emisní spektrometrie, jsou dosažitelné pro téměř všechny prvky periodické tabulky,
- široký dynamický rozsah přesahuje šest řádů,
- hmotnostní spektra prvků jsou velice jednoduchá a jednoznačná; protože hmotnostní spektra prvků jsou nezaměnitelná, slouží metoda také k rychlé kvalitativní a semikvantitativní analýze,
- metoda je schopna měřit izotopové poměry a umožňuje rutinní aplikaci metody izotopového zřeďování a používání stálých izotopů jako značkovačů.

Metoda ICP-MS našla využití ve všech oblastech prvkové analýzy: od rozboru vod, přes metalurgii, geologii, jaderný i jiný průmysl, analýzu vzorků životního prostředí až po biologické aplikace včetně použití v medicíně. Kromě stanovení celkových obsahů kovů je také tato metoda často používána jako citlivý a selektivní detektor pro speciační analýzu, ve které je přístroj ICP-MS on-line spojen nejčastěji s HPLC chromatografem. Ve spojení s laserovou ablací může také ICP-MS sloužit k citlivé analýze povrchů.

## 2 Hlavní konstrukční prvky ICP-MS

Z konstrukčních prvků obsažených v přístrojích ICP-MS (viz schema v obrázku 1) zasluhují zvláštní pozornost zejména tyto: systém zmlžování vzorků, hlavice ICP, odběr iontů z plazmatu, iontový filtr a iontový detektor. První dvě jmenované části zajišťují transport vzorku a jeho ionizaci jsou konstrukčně totožné s vybavením emisních spektrometrů s indukčně vázaným plazmatem.




Obr. 1 Schema hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem

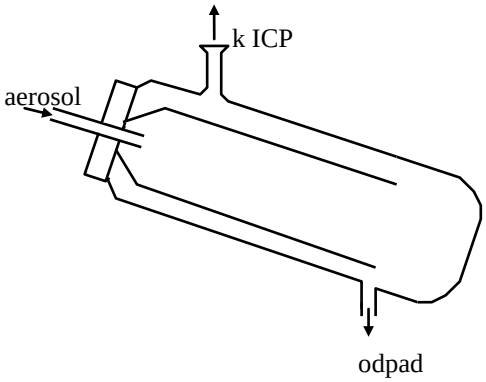
***Zmlžování vzorků***

Tvorba aerosolu je zajištěna nejčastěji koncentrickým nebo pravoúhlým zmlžovačem, viz obrázek 2. Vznik aerosolu je způsoben kinetickou energií pracovního plynu (argonu) vytékajícího z trysky rychlostí podstatně vyšší než je rychlost proudění kapaliny, která je k jejímu ústí transportována buď nuceně, nebo přímo sacím efektem plynové trysky. Oba typy zmlžovačů by mohly pracovat samostatně za využití vlastního sacího efektu, pravidlem však je, že transport vzorku je řízen peristaltickým čerpadlem. To přináší řadu výhod, které vedou k eliminaci transportních interferencí: je potlačen vliv viskozity a povrchového napětí vzorku, délky přívodní kapiláry ke vzorku a rozdílu tlaků na obou koncích přívodní kapiláry. Dalšími výhodami je to, že průtok vzorku a argonu je možno regulovat samostatně a zvýšením otáček čerpadla je možno zkrátit dobu promývání.

Obr. 2. Koncentrický a pravoúhlý zmlžovač

Aerosol, který ve zmlžovači vzniká má, širokou distribuci velikosti částic a obsahuje vysoký podíl částic s příliš vysokým průměrem. Ideální aerosol by měl obsahovat částice s průměrem

menším než 10 μm a s úzkou distribucí velikostí. K získání takovéhoto aerosolu slouží různé typy mlžných komor, často se používá např. dvouplášťová Scottova mlžná komora, jejíž schema je zobrazeno v obrázku 3. Komora většinou bývá vyrobena z plastu rezistentního vůči běžným chemikáliím, včetně kyseliny fluorovodíkové a organickým rozpouštědlům. Část velkých částic se tříští vlivem nárazu na zakončení komory, k oddělování dalších částic aerosolu s vysokým průměrem dochází vlivem gravitace a turbulencí v proudu aerosolu.



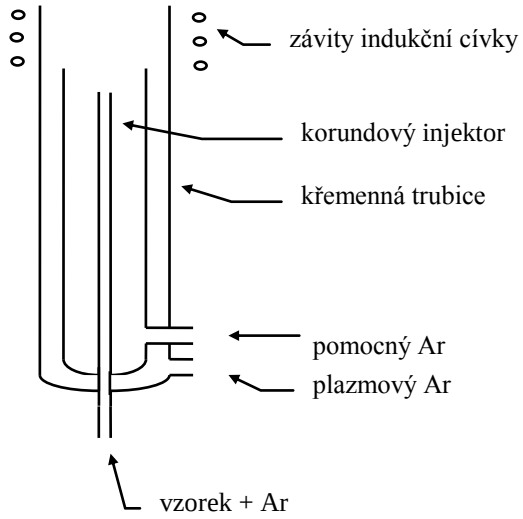

Obr. 3 Dvouplášťová Scottova mlžná komora

Vznikající odpadní kapalina se nesmí shromažďovat uvnitř komory a musí být odsávána např. druhým kanálem peristaltického čerpadla. Celková účinnost zmlžovacího procesu je 10 – 15 %.

***Plazmová hlavice***

Nejčastěji se v praxi používá nízkovýkonové argonové plazma. Vlastní plazmová hlavice je tvořena dvěma koncentrickými křemennými trubicemi, vnější o průměru nejčastěji 18 nebo 16 mm. Osou hořáku prochází korundový nebo křemenný injektor, do kterého je přiváděn aerosol vzorku, viz obrázek 4. Vnější křemennou trubicí proudí argon o průtoku 10 – 20 l/min, jeho funkcí je chránit stěny trubice a je hlavním zdrojem argonu pro plazma. Průtok argonu vnitřní křemennou trubicí je 0,5 – 1,5 l/min a jeho úkolem je chránit špičku injektoru před horkým plazmatem. Energie je do plazmatu předávána prostřednictvím vysokofrekvenčního elektromagnetického pole 24 nebo 40 MHz vytvářeného závity indukční cívky. Cívka mívá tři až pět dutých měděných závitů chlazených průtokem vody nebo argonu. Příkon přenášený do plazmatu bývá v rozmezí 700 – 1 500 W, mají-li se analyzovat i vzorky obsahující organická rozpouštědla, musí příkon do plazmatu dosahovat až 2 000 W. Plazmový útvar má tvar prstence vytvářeného tangenciálně přiváděným proudem argonu. Teplota v nejteplejší části prstence tzv. indukční zóně dosahuje až 10 000 K. Argon nesoucí zmlžený vzorek je přiváděn axiálně a středem prstence proráží tzv. analytický kanál. Teplota v

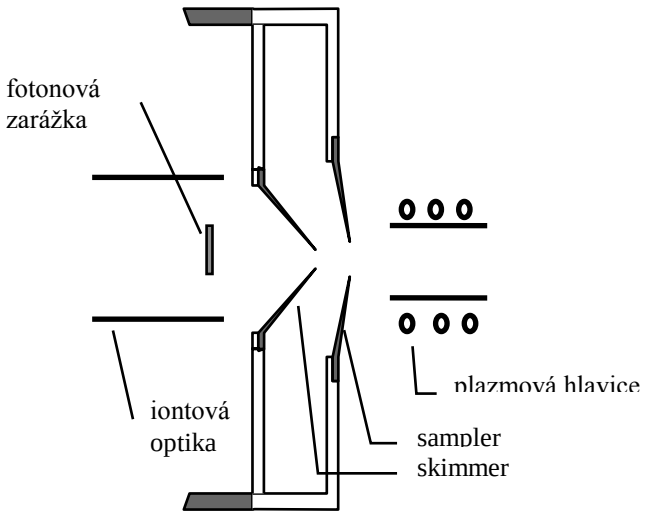
analytickém kanálu dosahuje okolo 5 000 K a zde se také nalézá převážná část atomů a iontů vzorku.




Ob. 4 Schema plazmové hlavice pro argonové plazma

***Odběr iontů z plazmatu a iontová optika***

Odběr iontů z plazmového výboje pracujícího za atmosférického tlaku do vakuové části hmotnostního spektrometru je nejkritičtější částí přístroje ICP-MS. Jeho schematický nákres je v obrázku 5.




Obr. 5 Schema odběru iontů z plazmatu do hmotnostního spektrometru

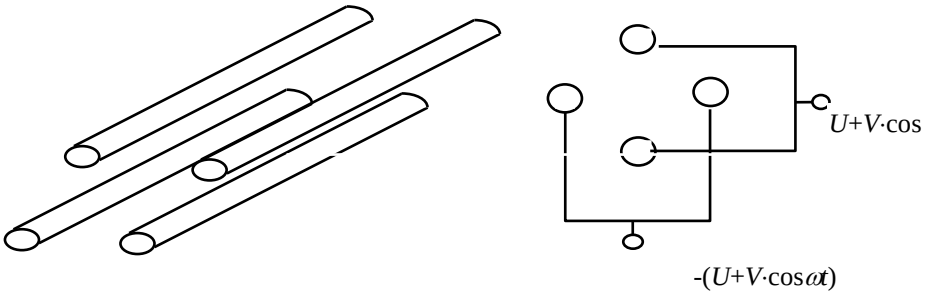
Plazma expanduje z atmosféry skrz otvor prvního kónusu (sampleru) do oblasti s tlakem dosahujícím řádově stovek pascalů. Tohoto stupně vakua je dosaženo pomocí mechanické pumpy. Centrální oblast toku iontů prochází otvorem druhého kónusu (skimmeru) do vlastního hmotnostního spektrometru a vytvoří iontový paprsek. Stupeň vakua uvnitř

hmotnostního spektrometru dosahuje velikosti až $10^{-4}$ Pa, při tomto tlaku je střední volná dráha iontů delší než délka kvadrupólového analyzátoru. Tohoto tlaku je dosaženo kombinací mechanické a turbomolekulární pumpy. Materiál, z kterého jsou vstupní kónusy vyrobeny, musí mít vysokou tepelnou a elektrickou vodivost, obvykle se jedná o nikl. Velikost otvorů kónusů je okolo jednoho milimetru a kónusy jsou zašroubovány do vodou chlazené desky.

Po vstupu do vakuové části přístroje ICP-MS je iontový paprsek usměrněn pomocí iontové optiky do iontového filtru. Iontová optika se skládá z fotonové zarážky, která zabrání fotonům emitovaným z plazmatu vstup na detektor, který je na dopad fotonů také citlivý a z iontové čočky. Čočka je tvořena jednou nebo více elektrodami ve tvaru dutého válce. Elektrické pole elektrod vychyluje dráhu iontů a do iontového filtru přivádí ionty s úzkým rozdělením kinetické energie. Potenciál iontové čočky ovlivňuje citlivost stanovení a měl by být optimalizován pro každou skupinu analytů s podobnou atomovou hmotností.

***Iontový filtr (analyzátor iontů)***

Ve většině přístrojů ICP-MS je jako iontový filtr zabudován kvadrupólový analyzátor. Jedná se o čtveřici kovových nebo pokovených tyčí hyperbolického průřezu, viz obrázek 6.




Obr. 6 Schema kvadrupólového analyzátoru iontů

Tyče jsou umístěny rovnoběžně ve stejné vzdálenosti od osy analyzátoru. Proti sobě ležící páry tyčí jsou navzájem spojeny a je na ně přivedeno stejnosměrné a střídavé napětí *U* a *V*. Kladný pól stejnosměrného napětí je přiveden na jeden pár a záporný pól je přiveden na druhý pár. Střídavé napětí přivedené na oba páry má shodnou amplitudu, ale je vzájemně fázově posunuto o 180°, čili má opačné znaménko. Ionty, které mají být navzájem separovány, jsou přiváděny v ose analyzátoru a jejich rychlost je dána jejich energií a hmotností. Střídavé

napětí na tyčích odkloňuje ionty od rovné dráhy a ionty během svého průletu analyzátorem oscilují mezi tyčemi. Při vhodné volbě velikosti stejnosměrného a střídavého napětí projdou analyzátorem pouze ionty se specifickým poměrem hmotnosti a náboje *m*/*z*. Ostatní ionty budou oscilovat do té míry, že se střetnou s některou tyčí a vybijí se. Typická šířka hmotnostních píků je 0,7 jednotek *m*/*z*. Veličinou, která charakterizuje falešně positivní signál sousedního iontu způsobený rozšířením píku, je poměr signálu pro dané *m*/*z* a pro *m*/*z* +1 nebo *m*/*z*-1 měřený za předpokladu, že je přítomen pouze jeden druh iontů (tzv. abundance sensitivity). Za ideálního nastavení všech parametrů dosahuje tento poměr hodnot až $10^6$ pro lehké ionty a $10^8$ pro těžké ionty, pro rutinní použití jsou typické hodnoty $10^4$ a $10^6$.

Kvadrupólový analyzátor iontů pracuje sekvenčně, rychlost měření je však tak rychlá, že měření je téměř možné považovat za simultánní. Minimální doba měření na jedné hodnotě *m*/*z* je teoreticky omezena dobou průletu iontu analyzátorem, která je zhruba 20 μs. Ve skutečnosti je však minimální doba měření omezena rychlostí změny napětí na tyčích kvadrupólu, používané zdroje napětí potřebují 50 μs až 1 ms k nastavení požadovaného napětí. Běžná hodnota doby měření pro kvantitativní analýzu dosahuje desítek až stovek milisekund. Vlastní měření může probíhat ve dvou režimech: buď se skanuje celý profil hmotnostního píku, nebo se měří pouze na vrcholu píku. V obou případech se zvolený výsek nebo výseky hmotnostního spektra proměřují mnohonásobně. Celkový integrační čas pro jednotlivé hodnoty *m*/*z* nabývá hodnot jednotek až desítek sekund.

***Detektor iontů***

Detektory nejčastěji používané k detekci iontů pracují na stejném principu jako fotonásobiče v optické spektrometrii. Kation dopadající na citlivou vrstvu vyrazí jeden nebo více sekundárních elektronů, jejichž počet je znásoben elektronovým násobičem. Výsledkem je diskrétní pulz obsahující asi $10^8$ elektronů. Tento pulz je zachycen a zpracován rychlým předzesilovačem, digitalizován a postupuje dále do čítacího obvodu. Pozadí detektoru je zhruba 10 – 50 pulzů za sekundu, horní hranice rozsahu je zhruba $2 \cdot 10^6$ Hz. Dynamický rozsah detektoru je možné zvýšit pomocí několika opatření. Jednak je možné pomocí iontové optiky proud iontů rozdělit a do detektoru pak spadá pouze jeho menší část. Běžnější postup spočívá ve snížení zesílení detektoru snížením napětí na násobiči. Detektor potom z pulzního režimu přechází do analogového a je měřen celkový procházející proud. Dynamický rozsah takovéhoto detektoru, který automaticky přepíná mezi pulzním a analogovým režimem, je osm až devět řádů.

## 3 Spektrální interference při měření metodou ICP – MS

***Izobarický překryv***

Tento typ spektrálních interferencí nastává v případě, kdy existují dva izotopy různých prvků, které mají téměř stejnou hmotnost. Obecně vzato, dva různé izotopy s naprosto shodnou hmotností neexistují, rozdíly, které jsou řádu 0,005 *m*/*z*, jsou však pomocí kvadrupólového analyzátoru nepostižitelné. Izobarický překryv nepatří mezi závažné interference. Odstranění interferencí způsobených izobarickým překryvem je poměrně snadné: volí se vhodný izotop, který interference nevykazuje, nebo tam, kde interference není příliš významná, je možné provést matematickou korekci. Korekce se provede tak, že kromě sledovaného izotopu analytu se měří navíc intenzita signálu jiného izotopu vlastního interferentu. Posledně jmenovaná intenzita se pomocí poměru zastoupení obou izotopů interferentu přepočte na vlastní hodnotu interference. Tak např. signál izotopu $^{204}$Pb je rušen signálem izotopu $^{204}$Hg (6,87 %). Kromě měření na linii $m/z$ = 204 se proto provede navíc měření intenzity signálu izotopu $^{202}$Hg (29,86 %), který již není rušen dalším jiným izotopem, a čistá intenzita odpovídající pouze izotopu $^{204}$Pb se vypočte ze vztahu:

$$I(^{204}\text{Pb}) = I(204) - 6{,}87 \cdot I(202)/29{,}86$$

K významnosti interferencí nestačí vzít do úvahy pouze relativní zastoupení rušícího izotopu, ale i celkovou koncentraci rušícího prvku ve vzorku, a při posuzování potenciálních interferencí se nesmí zapomenout na to, že rušící prvky se nacházejí pouze ve vzorku, ale i v plazmovém plynu. Tak např. přítomnost iontu $^{40}Ar^+$ způsobuje to, že stanovení vápníku pomocí jeho hlavního izotopu $^{40}$Ca (94,94 %) není prakticky možné provádět.

***Tvorba polyatomických iontů***

Vznik polyatomických iontů způsobuje v praxi mnohem významnější interference, než izobarický překryv. Jedná se adukty s vesměs krátkou dobou života vzniklé reakcí dvou nebo i více druhů atomů. Největší množství těchto iontů lze nalézt v oblasti do 82 *m*/*z*, ve které se nalézá velké množství důležitých analytů. Množství vznikajících polyatomických iontů je závislé nejenom na koncentraci prvků, které dané ionty tvoří, ale i na dalších parametrech. Mezi ně patří zejména nastavení parametrů plazmatu a zmlžovače (příkon do plazmatu a průtok argonu zmlžovačem) a geometrie vstupních kónusů.

Mezi základní polyatomické ionty, které budou přítomny ve všech hmotnostních spektrech ICP-MS jsou sloučeniny argonu, vodíku a kyslíku. Patří mezi ně zejména $O_2^+$, $Ar_2^+$, $ArO^+$, $ArOH^+$, $ArH^+$ a $Ar_2H^+$. K těmto iontům je nutno připočítat ještě ionty obsahující atom dusíku,

protože kyselina dusičná patří k základním činidlům pro přípravu vzorků. Patří mezi ně zejména: $N_2^+$, $N_2H^+$, $ArN^+$, $ArNH^+$, $ArN_2^+$ a $ArNO^+$. Tvorba dalších molekulárních iontů je závislá na přítomnosti dalších prvků. Tak např. přítomnost chloridů ve vzorku vede k tvorbě iontů $Cl_2^+$, $ClN^+$, $ClO^+$, $ClOH^+$, $ClO_2^+$ nebo $ArCl^+$. Přítomnost fosforu vyvolává vznik iontů $PO^+$, $POH^+$, $POH_2^+$, $PO_2^+$, $PO_2H^+$, $PO_3^+$ nebo $ArP^+$. Atomy síry mohou být přítomny v iontech $SO^+$, $SOH^+$, $SO_2^+$, $SO_2H^+$, $SO_3^+$ a $ArS^+$. Sodík vytváří ionty $Na_2^+$, $Na_2O^+$, $ArNa^+$ či $ArNaO^+$. Obdobné ionty tvoří i draslík. Důležité interference způsobuje také uhlík, zejména tvorbou iontů $CO_2^+$ a $ArC^+$.

***Tvorba oxidových a hydroxidových iontů***

Tvorba iontů žáruvzdorných oxidů a hydroxidů kovů patřila od počátků vývoje ICP-MS k nejvážnějšímu typů interferencí. V nejvyšší míře se jedná o vznik monoxidů a monohydroxidů $MeO^+$ a $MeOH^+$. Oxidy vznikají jednak nedokonalou atomizací vzorku, jednak rekombinací atomů kovů se vzdušným kyslíkem difundujícím do okrajových zón plazmatu a kyslíkem vzniklým disociací vody (voda je základní rozpouštědlo pro přípravu vzorků). Tvorba oxidových iontů může velice ztížit až dokonce znemožnit některá stanovení. Tak např. titan je tvořen pěti izotopy, odpovídající oxidy budou rušit stanovení iontů s hmotnostmi 62 - 66 amu (uvažován pouze $^{16}O$), tedy niklu, mědi a zinku. Závažný je také např. vliv sloučenin vápníku na stanovení železa a niklu.

Stupeň tvorby oxidových iontů je jedním ze standardních testů správné funkce přístroje ICP-MS: roztok obsahují cer o koncentraci 10 μg/l by měl poskytnout signál $CeO^+$ menší než 3 % signálu $Ce^+$.

Snaze o redukci množství oxidových iontů bylo věnováno mnoho úsilí. Účinná je zejména desolvatace aerosolu pomocí jeho prudkého ohřevu a následného ochlazení kombinovaná s přídavkem dusíku do plazmatu. Toto kombinované opatření vede ke snížení obsahu oxidových iontů pod 0,1 %. Obě tato opatření redukují obsah oxidových iontů tím, že odstraňují kyslík z plazmatu. V případě přídavku dusíku do plazmatu je mechanizmem tvorba iontu $NO^+$. Dalším důležitým parametrem ovlivňujícím tvorbu oxidových iontů je velikost průtoku argonu zmlžovačem, jeho snížením lze snížit i tvorbu oxidů a hydroxidů. Tento pokles je však současně doprovázen snížením citlivosti stanovení. Průtok argonu zmlžovačem ovlivňuje rozložení teploty v plazmatu a tím i stupeň disociace a ionizace v místě, ze kterého jsou odebírány ionty.

***Tvorba dvojnásobně nabitých iontů***

Podmínky, za kterých vzniká indukčně vázané plazma, jsou voleny tak, aby převážná část ionizačních procesů probíhala pouze do prvního stupně, částečně však vznikají i dvojnásobně nabité ionty. Kvadrupólový analyzátor iontů rozlišuje ionty podle velikosti poměru jejich hmotnosti a náboje *m*/*z*, dvojnásobně nabitý ion se tedy bude chovat jako jednonásobně nabitý ion o poloviční hmotnosti. Ion $^{138}Ba^{2+}$ bude tedy interferovat na linii iontu $^{69}Ge^{+}$ apod. Významná ionizace do druhého stupně nastává pouze u prvků s ionizačním potenciálem do druhého stupně nižším, než 14 eV. Jedná se o kovy alkalických zemin (vápník, stroncium a barium), některé přechodné prvky (skandium, yttrium, titan a zirkonium) a všechny kovy vzácných zemin. Méně významná je ionizace do druhého stupně u prvků s ionizačním potenciálem do druhého stupně 14 - 16 eV (hořčík, vanad, niob, hafnium, mangan, germanium a olovo). U ostatních prvků je ionizace do druhého stupně zanedbatelná.

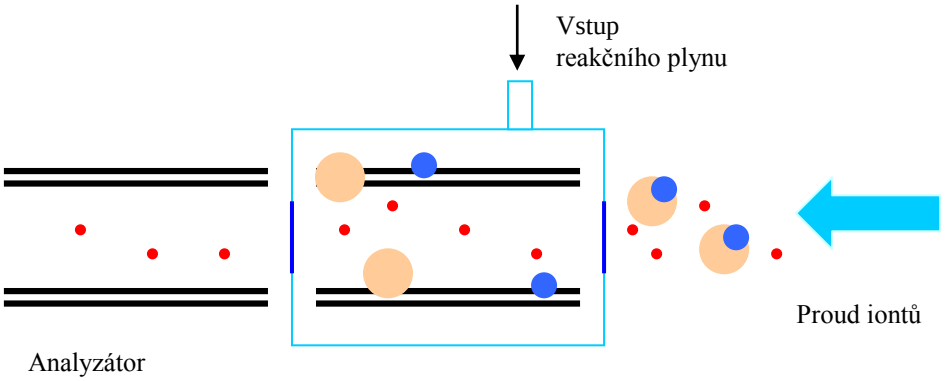
Stanovení podílu dvojnásobně nabitých iontů patří mezi standardní testy správné funkce přístrojů ICP-MS. Poměr signálů $Ba^{2+}/Ba^{+}$ pro roztok obsahující 10 μg/l baria by měl být menší než 3 %, ve skutečnosti však frakce dvojnásobně nabitých iontů bývá nižší než 1 %. Přístrojové parametry, které nejvíce ovlivňují vznik dvojnásobně nabitých iontů, jsou průtok argonu zmlžovačem (snížení průtoku argonu zvyšuje stupeň ionizace, působení je tedy opačné než u vzniku oxidových iontů) a radiofrekvenční příkon do plazmatu (zvýšení příkonu zvyšuje ionizaci).

## 4 Metody potlačení spektrálních interferencí

Při potlačování spektrálních interferencí lze kromě optimalizace přístrojový parametrů uplatnit i další přístupy. Patří sem např. přídavek dalšího plynu do plazmatu nebo pomocného činidla do analyzovaného vzorku. Např. interference způsobené ionty $ArCl^{+}$ při stanovení selenu a arsenu je možné snížit přídavkem ethanolu nebo methanolu do vzorku. Kromě změněných podmínek v plazmatu mechanismus působení zahrnuje i tvorbu konkurenčních iontů $ArC^{+}$.

Moderním způsobem odstranění interferencí oxidovými a polyatomickými ionty je vybavení spektrometru tzv. kolizní nebo reakční celou. Jedná se o komůrku umístěnou mezi iontovou optiku, ve které je umístěn další kvadrupól (případně víceelektrodový systém: hexapól, oktapól), který usměrňuje dráhu iontů. V případě kolizní cely je komůrka promývána nízkomolekulárním plynem (He, $H_2$), který srážkami s procházejícími ionty mění jejich

kinetickou energii a pomocí vhodného napětí vloženého na celu se zabrání průchodu iontů se změněnou kinetickou energií. Polyatomické ionty mají mnohem větší velikost než ionty prvků, podléhají tedy srážkám s mnohem větší pravděpodobností a ve svazku iontů opouštějících celu je jejich zastoupení podstatně sníženo. V případě reakční cely je komůrka plněna plynem ($NH_3$, $CH_4$, $CO_2$, $O_2$ …), který s polyatomickými ionty reaguje a rozbíjí je nebo převádí na jiné ionty o jiné hmotnosti. Aby se posunula reakční rovnováha, musí se produkty reakce opět pomocí napětí vloženého na celu odstraňovat. Kolizní cela je univerzálnější, k řešení celé řady interferencí postačí jeden nebo dva druhy plynů. V případě reakční cely je nutné pro každý typ interference hledat specifický reakční plyn, účinnost odstranění interferencí je však vyšší.




Obr. 7 Schema reakční cely

## 5 Nespektrální interference

Vlivy, které se uplatňují v této druhé skupině interferencí, se dělí do dvou kategorií. První kategorie zahrnuje vliv celkového množství rozpuštěných tuhých látek ve vzorku. Vysoké množství rozpuštěných látek ve vzorku způsobuje blokaci otvorů vstupních kónusů a tím i významný posun signálu během krátkých časových úseků. Obsah rozpuštěných látek by proto neměl překročit hodnotu 2 000 mg/l. Druhá kategorie nespektrálních interferencí je způsobena ovlivněním ionizačních rovnováh vlivem matričních prvků. Projeví se nejčastěji snížením intenzity signálu analytu vlivem přítomnosti velkého množství snadno ionizovatelných prvků.

Způsoby eliminace vlivu vysokého množství matričních prvků spočívají v ředění vzorku, použití vhodného vnitřního standardu, použití modelových kalibračních roztoků, měření metodou standardního přídavku a kombinaci jmenovaných opatření.

# B Praktická část

## 1 Popis a hlavní prvky ovládání spektrometru PE Elan DRC-e

Pro zmlžování vzorků slouží koncentrický zmlžovač s cyklonickou mlžnou komorou, které jsou chlazené Peltierovým článkem. Přísun vzorku je zajišťován integrovaným peristaltickým čerpadlem. Zdrojem plazmatu je radiofrekvenční generátor pracující při 40 MHz a umožňující volit příkon do plazmatu v rozmezí 500 – 1600 W. Ionty jsou do hmotnostního spektrometru extrahovány pomocí niklových kónusů s průměrem otvorů 1,1 mm (sampler) a 0,8 mm (skimmer). Iontová optika obsahuje jednu čočku a software umožňuje pracovat v tzv. režimu **AutoLens**, kdy se během měření napětí na čočce automaticky mění tak, aby odpovídalo optimu pro měřený právě nuklid. K dělení iontů slouží kvadrupólový separátor tvořený keramickými pozlacenými tyčemi. Detekci iontů umožňuje diskrétní dynódový detektor pracující ve dvou režimech: pulzním měřícím až do signálu $2 \cdot 10^6$ cps (count per second) a analogovém pro vyšší signály. Je také možné zvolit režim automaticky přepínající mezi oběma stupni (**Dual Detector**), pro jeho správnou funkci je ale třeba provést kalibraci umožňující správný vzájemný přepočet signálů obou stupňů detektoru. Spektrometr je dále vybaven reakční celou pro odstranění polyatomických interferencích (DRC – dynamic reaction cell) umožňující práci s nekorozními reakčními plyny (methan, kyslík, argon…). Funkce cely se aktivizuje tak, že se do okna **Method** v záložce **Timing** do sloupce **Cell Gas A** zapíše nenulová hodnota průtoku reakčního plynu.

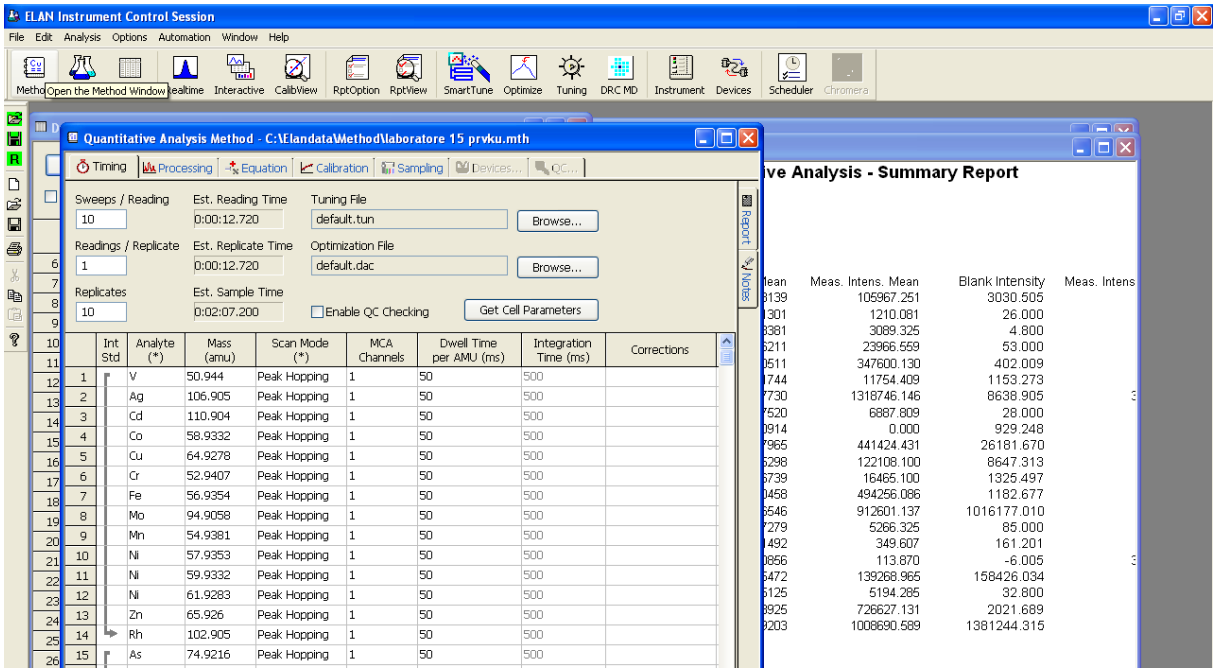
Tlakové lahve s Ar jsou umístěny mimo laboratoř, tlaková láhev s reakčním plynem je umístěna v laboratoři.

Software hmotnostního spektrometru Elan DRCe umožňuje měření s možností flexibilní úpravy měřících podmínek, přehlednou organizaci dat a pohodlnou optimalizaci. Ovládání, optimalizace, kontrola funkce spektrometru a zobrazování měřených dat se provádí v několika samostatných oknech, která se otvírají pomocí tlačítek umístěných na horní liště. Mezi nejdůležitější okna patří:

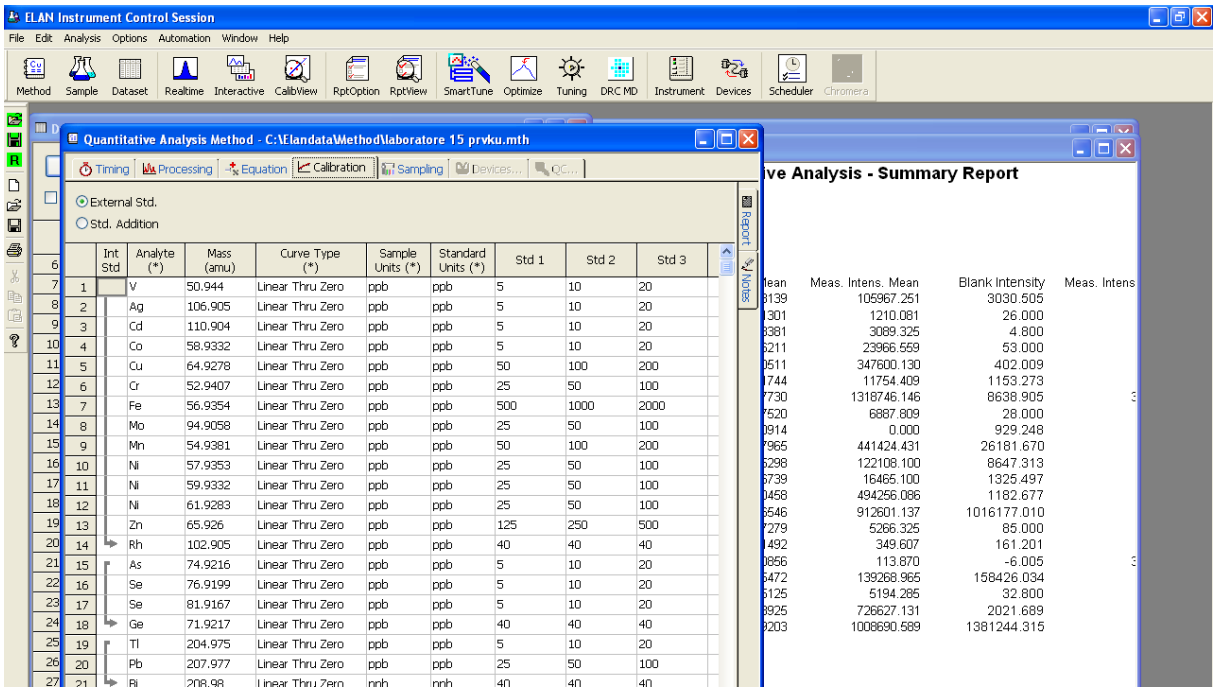
***Method***

okno Metoda slouží k nastavení měřícího postupu. Měřené nuklidy a délka integrace signálu se nastavuje v záložce **Timing**. Šipka na hranaté závorce označuje vnitřní standard aplikovaný na danou skupinu analytů. V záložce **Processing** je nastaven způsob zpracování naměřeného

signálu, v záložce **Equation** lze editovat korekční rovnice a seznámit se s existujícími spektrálními interferencemi při stanovení zvolených analytů.



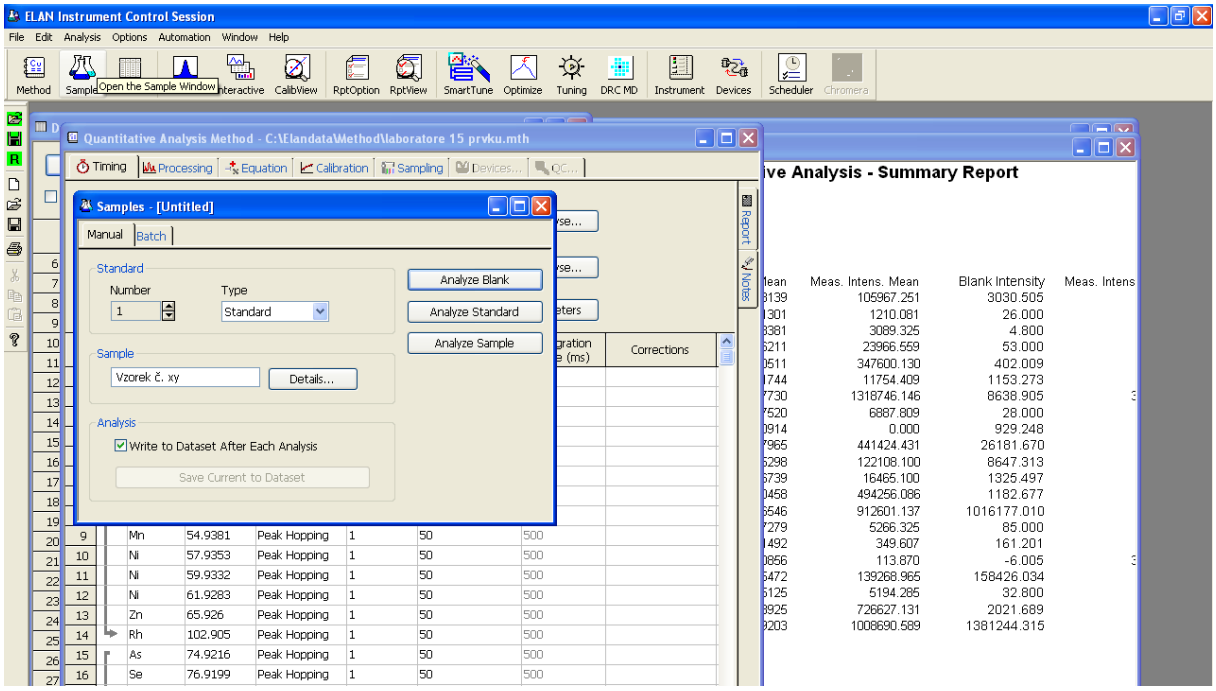

Na záložce **Calibration** jsou uvedeny koncentrace kalibračních roztoků:




Ze záložky **Sampling** lze řídit promývání kapiláry pro dávkování vzorků a v záložce **Report** se zvolí forma výstupu zpracovaných dat, tisk protokolů a jejich ukládání do souborů.

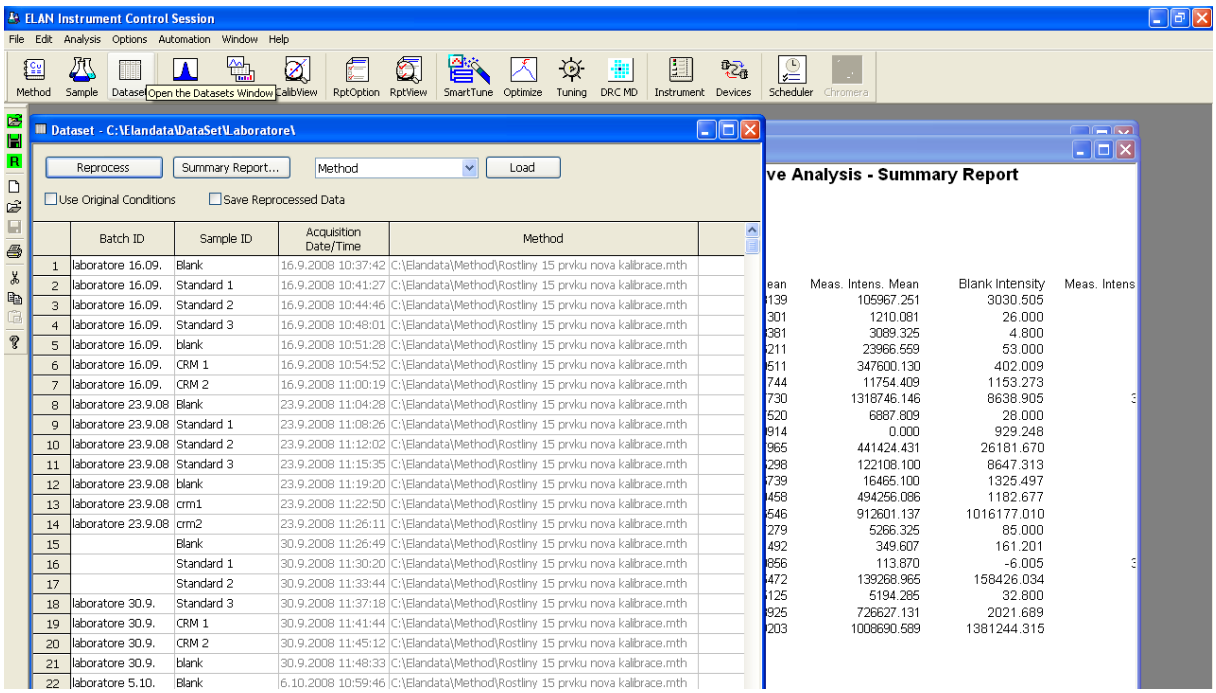
### *Samples*

Z okna **Samples** se spouští vlastní měření. Pomocí samostatných tlačítek se spouští měření nulového roztoku (*Analyze Blank*), kalibračních roztoků (*Analyze Standard*) a neznámých vzorků (*Analyze Sample*)



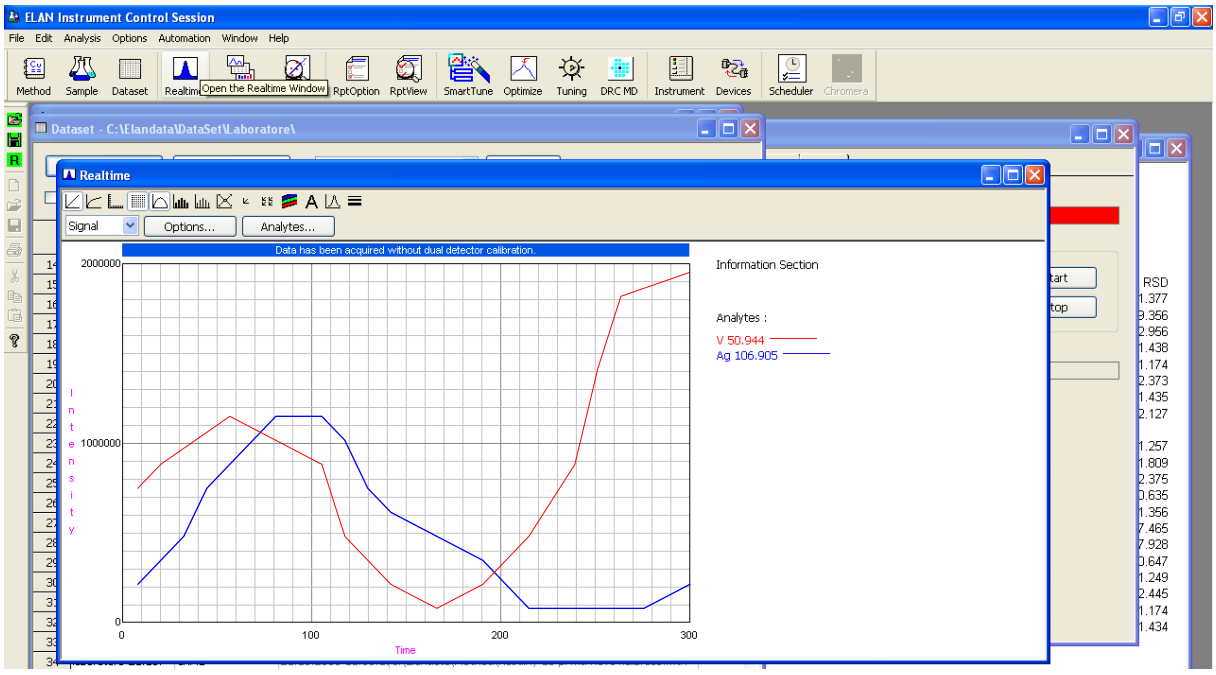

### *Dataset*

Okno **Dataset** představuje přehled naměřených vzorků (název, datum a hodina měření, použitá metoda, název souboru s naměřenými daty) a umožňuje i naměřená dat znova zpracovat (**Reprocess**) za zaměněných podmínek (jiný vnitřní standard, jiná kalibrace, jiný formát výstupu zpracovaných dat apod.). Soubory s naměřenými daty jsou uloženy v počítači ve stejnojmenném adresáři.



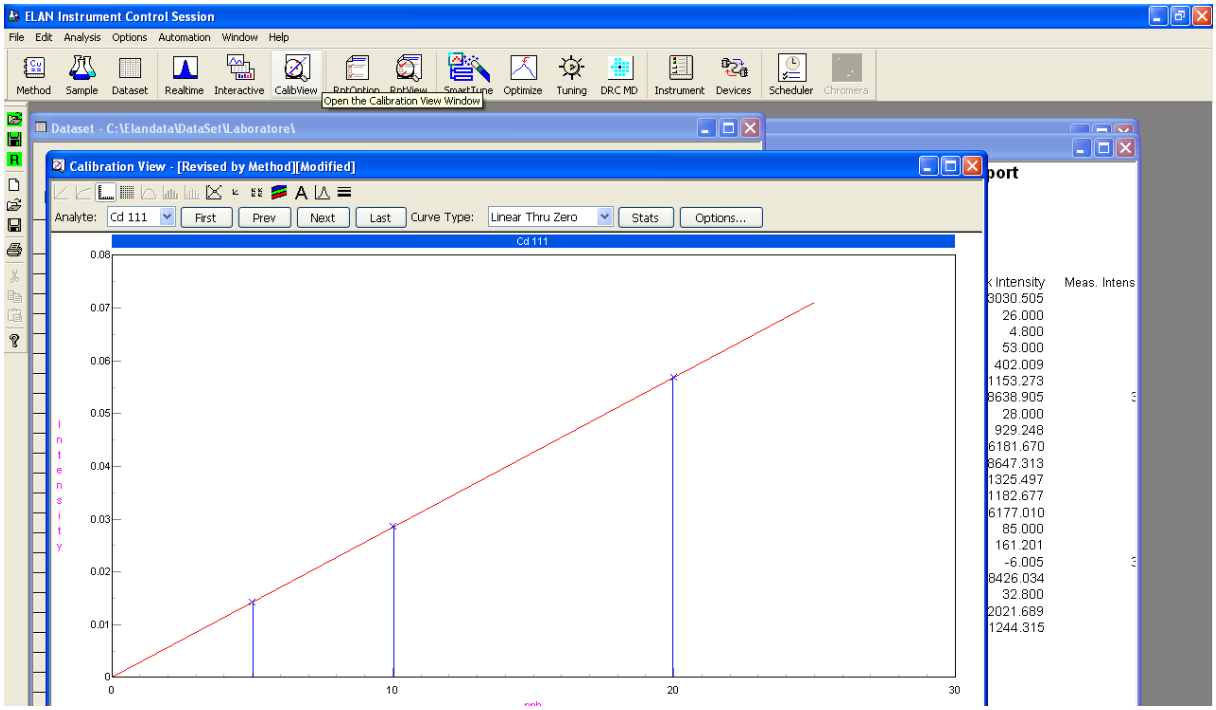

## *Real Time*

V tomto okně lze graficky nebo formou tabulky sledovat časový průběh měřených signálů během optimalizace nebo dlouhodobých měření (speciační analýzy) a zobrazovat hmotnostní spektra.



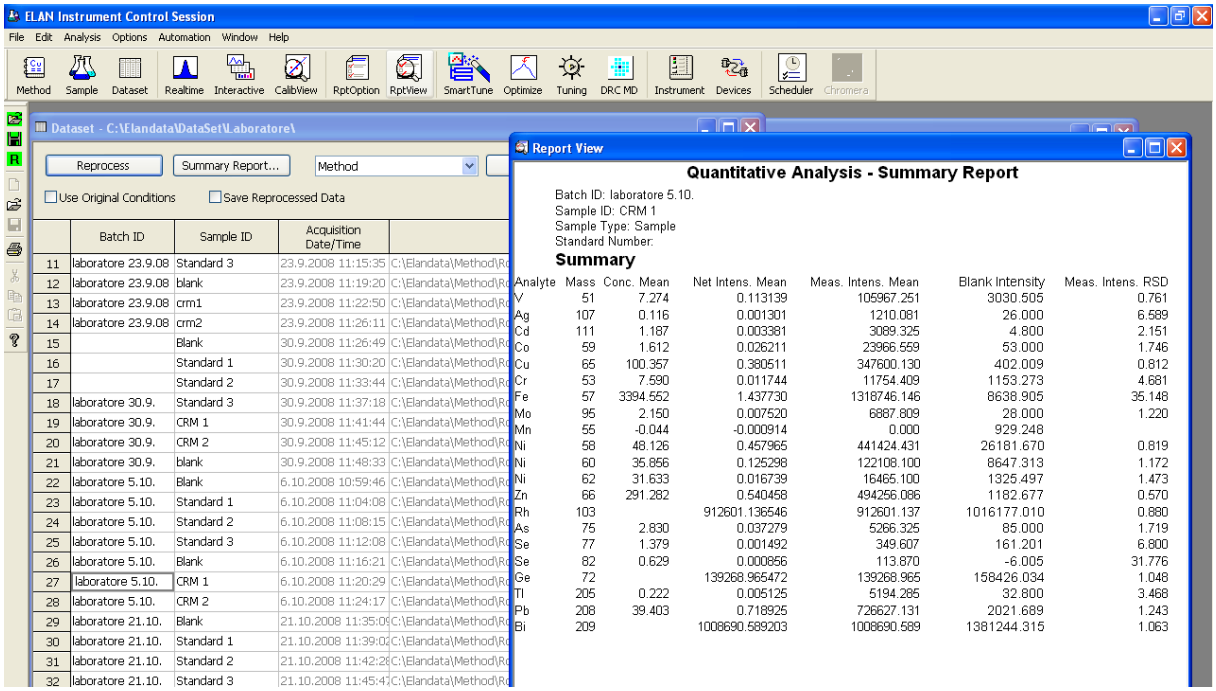
### *CalibView*

Zobrazí se naměřená kalibrační závislost. Pomocí myši lze vyloučit zvolené kalibrační body.



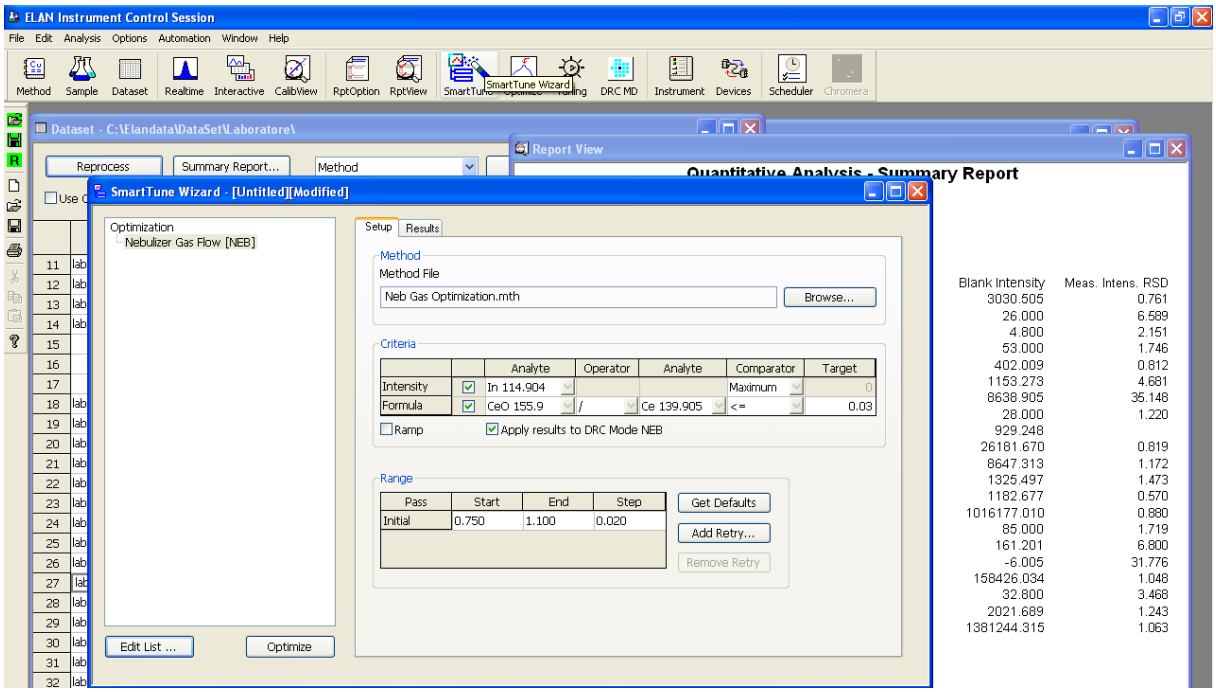

### *RptView*

Zobrazí se tabulka se zpracovanými daty aktuálního měřeného vzorku. Formát tabulky lze editovat v okně **RptOption.**



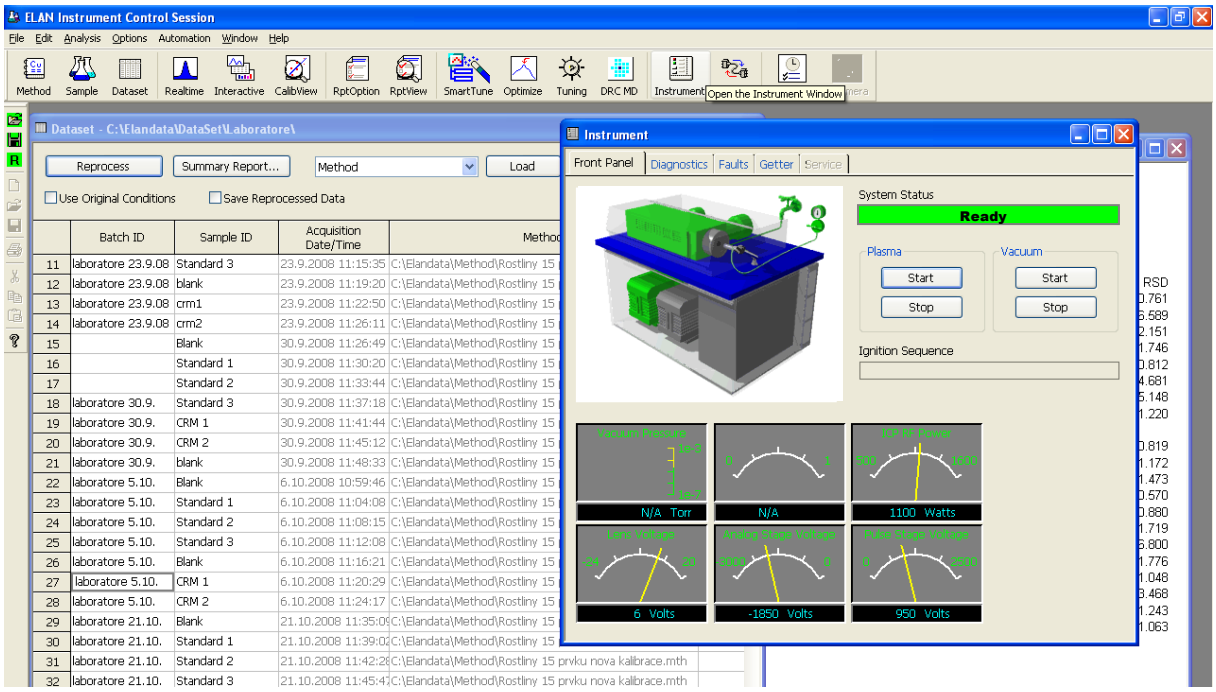
### *SmartTune*

Z tohoto okna lze řídit automatickou optimalizaci podmínek měření. Pomocí příkazu se **Edit List** se volí optimalizované parametry.




### *Instrument*

Okno Instrument slouží k ovládání základních funkcí (zapínání a vzpínání vakua a plazmového výboje) a zobrazuje stav hmotnostního spektrometru.



Obsah většiny oken lze ukládat, nahrávat a tisknout pomocí skupiny příkazů *File* umístěných v horním lištovém menu nebo pomocí tlačítek umístěných na levé svislé liště.

Detaily práce se software vysvětlí během instruktáže vyučující asistent.

## 2 Příprava kalibračních roztoků

Kalibrační roztoky se naředí z již připravených zásobních roztoků obsahující analyty i vnitřní standardy. K dispozici jsou tyto roztoky: roztok B obsahuje Fe v koncentraci 200 mg/l, Zn v koncentraci 50 mg/l a Cu a Mn v koncentraci 20 mg/l; roztok C/10 obsahuje Al, Cr, Mo, Ni a Pb v koncentraci 10 mg/l a současně Ag, As, Cd, Co, Se, Tl a V v koncentraci 2 mg/l a konečně roztok vnitřních standardů IS obsahuje Bi, Ge, a Rh v koncentraci 2 mg/l a In v koncentraci 1 mg/l.

Vlastní kalibrační roztoky S0 (blank), S1, S2 a S3 se připraví podle následující tabulky tak, že se do 100 ml plastových odměrných baněk naplněných zhruba do poloviny demineralizovanou vodou odpipetují zásobní roztoky a odměří kyselina dusičná:

| Standardní roztok | ml $HNO_3$ | ml IS | ml B | ml C/10 |
|---|---|---|---|---|
| S0 | 3 | 2 | 0 | 0 |
| S1 | 3 | 2 | 0,25 | 0,25 |
| S2 | 3 | 2 | 0,5 | 0,5 |
| S3 | 3 | 2 | 1,0 | 1,0 |

Jednotlivé odměrné baňky se nakonec doplní vodou po značku, uzavřou zátkami a roztoky se promíchají. Připravené standardní roztoky mají tyto koncentrace [µg/l]:

| Prvky | S0 | S1 | S2 | S3 |
|---|---|---|---|---|
| Fe | 0 | 500 | 1000 | 2000 |
| Zn | 0 | 125 | 250 | 500 |
| Cu, Mn | 0 | 50 | 100 | 200 |
| Al, Cr, Mo, Ni, Pb, | 0 | 25 | 50 | 100 |
| Ag, As, Cd, Co, Se, Tl, V | 0 | 5 | 10 | 20 |
| Bi, Ge, Rh | 40 | 40 | 40 | 40 |
| In | 20 | 20 | 20 | 20 |

Kalibrační roztoky S0 až S3 je třeba připravovat pro každé měření čerstvé. Po skončení práce s ICP-MS se kalibrační roztoky z odměrných baněk vylijí, odměrné baňky se vypláchnou

vodou a naplní 3 % (v/v) $HNO_3$. Zazátkované baňky se uloží až do další přípravy kalibračních roztoků před měřením

## 3 Rozklad vzorků biologických materiálů a hornin

Rozklad pevných vzorků se provádí v mikrovlnném rozkladném zařízení Plazmatronika.

K navážce 0,5-1 g vzorku biologického materiálu (podle obsahu vody a podle předpokládaného obsahu analytů) ve 110 ml rozkladných teflonových nádobkách se přidají 3 ml 65 % $HNO_3$ čistoty Suprapur®. V případě vzorků, které obsahují křemičitany (některé trávy) se přidá 0,1-1 ml HF. Teflonové nádobky se přikryjí teflonovými víčky, na víčka se položí titanové membrány a nádobky se vloží do ocelového pláště rozkladného zařízení a plášť se uzavře. Následuje rozklad podle programu uvedeného v tabulce. Po skončení rozkladu se mineralizáty kvantitativně převedou vodou do 50 ml odměrných baněk. Do odměrné baňky s mineralizátem se odpipetuje 1 ml roztoku IS, baňka se doplní vodou po značku a důkladně promíchá. Vzorek je připraven k měření. Analogicky se připraví slepé pokusy.

V případě vzorků hornin se postupuje analogicky. Navážka 0,2 g vzorku se rozkládá s 4 ml 65 % $HNO_3$ a 2,5 ml konc. HF. Mineralizát se převede do 50 ml plastové odměrné baňky, doplní vodou po rysku a roztok se převede do suché polyethylenové odměrné baňky. Před analýzou se vzorek ředí podle pokynů asistenta. Odpipetuje se alikvotní podíl 1 – 20 ml do 50 ml odměrné baňky, okyselí 2 ml $HNO_3$ čistoty Suprapur®, odpipetuje 1 ml roztoku IS, baňka se doplní vodou po značku a důkladně promíchá. Vzorek je připraven k měření.

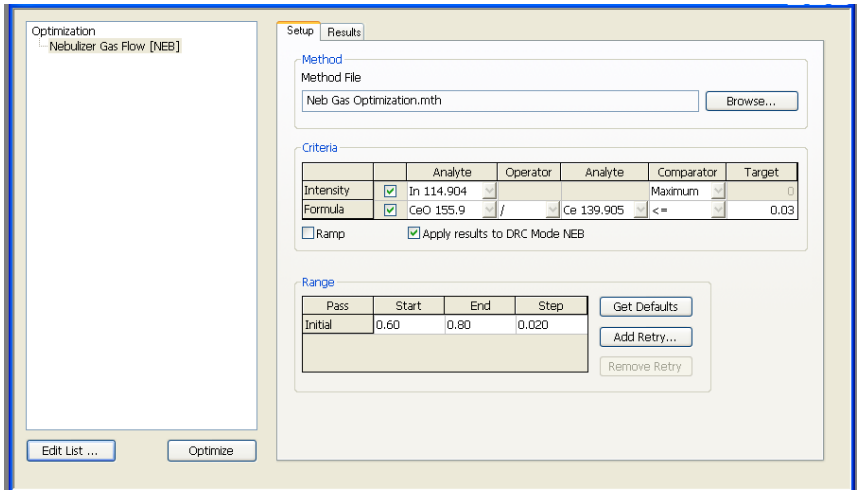
| Krok | Trvání [min] | Příkon [% max. příkonu] | Horní tlaková mez [MPa] | Dolní tlaková mez [MPa] |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 60 | 2,5 | 2,4 |
| 2 | 1 | 70 | 3,0 | 2,9 |
| 3 | 1 | 80 | 3,5 | 3,4 |
| 4 | 7 | 90 | 4,0 | 3,9 |

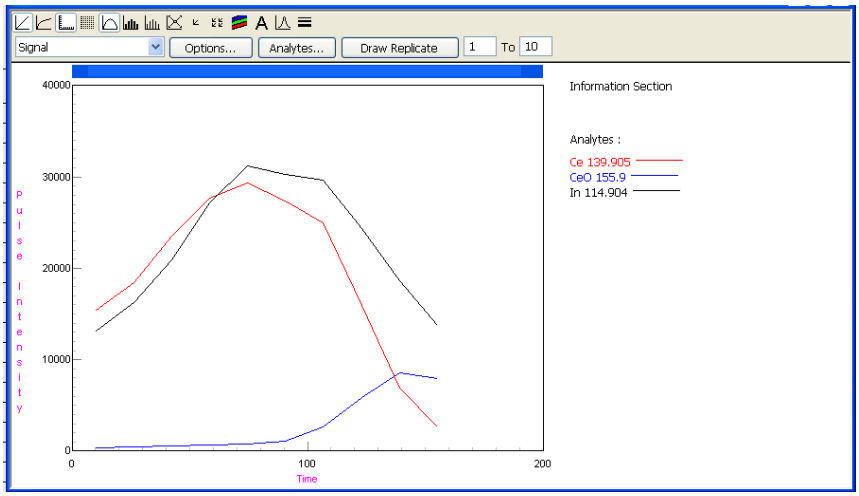
## 4 Uvedení do chodu a základní optimalizace spektrometru PE Elan DRCe

Hmotnostní spektrometr je i v době, kdy se neprovádí měření, v chodu a udržuje vakuum v prostoru iontové optiky, iontového filtru a detektoru iontů. Před vlastním měřením je třeba

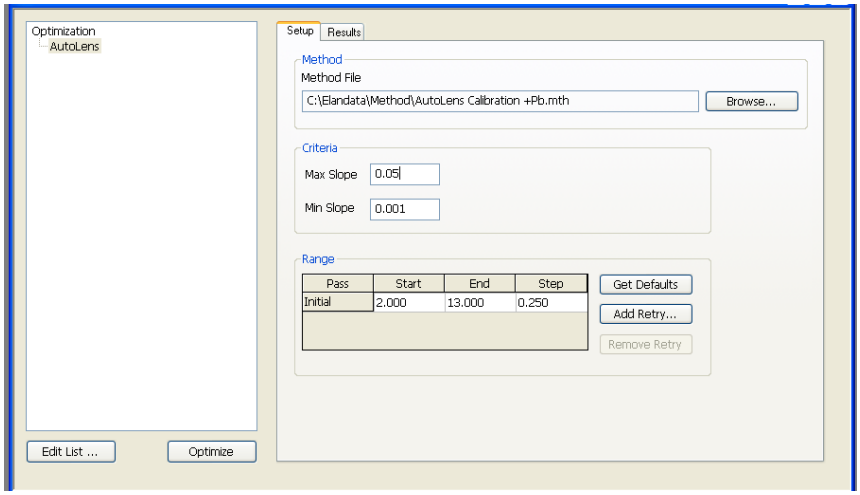
pouze inicializovat plazma stiskem tlačítka **Plasma Start** v okně **Instrument**. Celá procedura probíhá automaticky, začíná zapnutím vakuové pumpy evakuující prostor mezi oběma kónusy, poté dojde k vlastní inicializaci plazmatu jiskrovým výbojem a nakonec se otevře přepážka oddělující prostor vlastního hmotnostního spektrometru (vakuová část) a zdroje iontů (atmosférická část) a uvede se do chodu peristaltické čerpadlo pro přísun vzorku. Po cca třicetiminutové stabilizaci přístroje je možné začít provádět optimalizaci. Ta se řídí z okna **SmartTune**. Po stisku tlačítka **Edit List** se vybere optimalizovaný parametr a po stisku tlačítka **Optimize** se spustí vlastní optimalizace. Ta probíhá pomocí automaticky nahrané metody, data se ukládají do **Datasetu** Default. Průběh optimalizace je možné sledovat v okně **Realtime**, výsledky optimalizace budou zobrazeny v okně **RptView**.

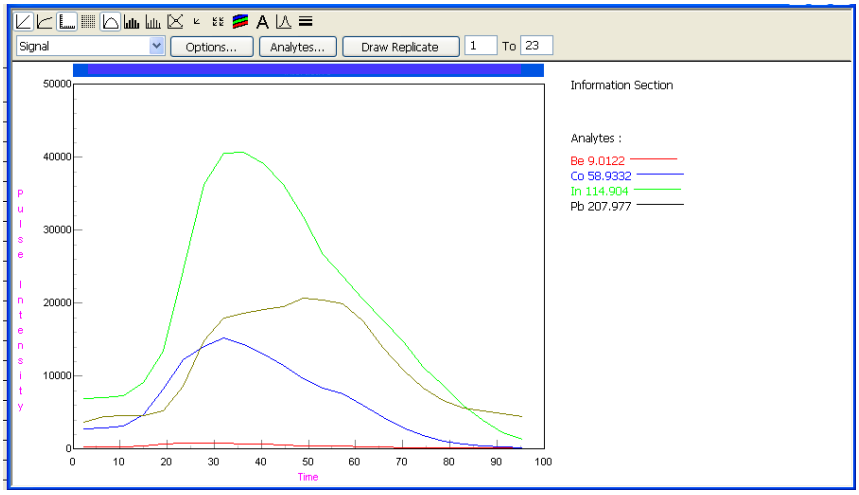
Průtok Ar zmlžovačem (**Nebulizer Gas Flow**)- provádí se v rozsahu 0,6-0,8 ml/min s krokem 0,02 ml/min a zmlžuje se testovací roztok (TR) obsahující Mg, Co, Be, In, Ce, Pb, Th a U o koncentraci 1 ng/ml a Ba o koncentraci 10 ng/ml. Optimalizačním kritériem je maximální citlivost na linii nuklidu $^{115}$In při udržení poměru signálů CeO a Ce pod 0,03.



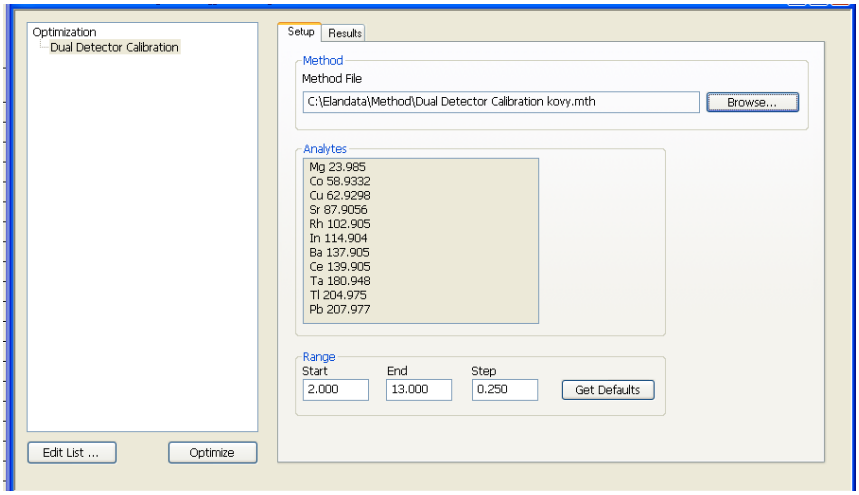
Napětí na iontové optice v režimu **AutoLens**: zmlžuje se testovací roztok TR a sleduje se závislost intenzity nuklidů $^{9}$Be, $^{59}$Co, $^{115}$In a $^{208}$Pb v závislosti na měnícím se napětí na iontové optice v rozmezí 2–13 V s krokem 0,25 V. Software nalezne optimální hodnoty napětí odpovídající maximálním intenzitám jednotlivých nuklidů a vypočte parametry regresního vztahu mezi optimálním napětím a hmotností nuklidu. Tato regresní rovnice bude používána pro výpočet optimálního napětí na iontové optice pro ostatní nuklidy.



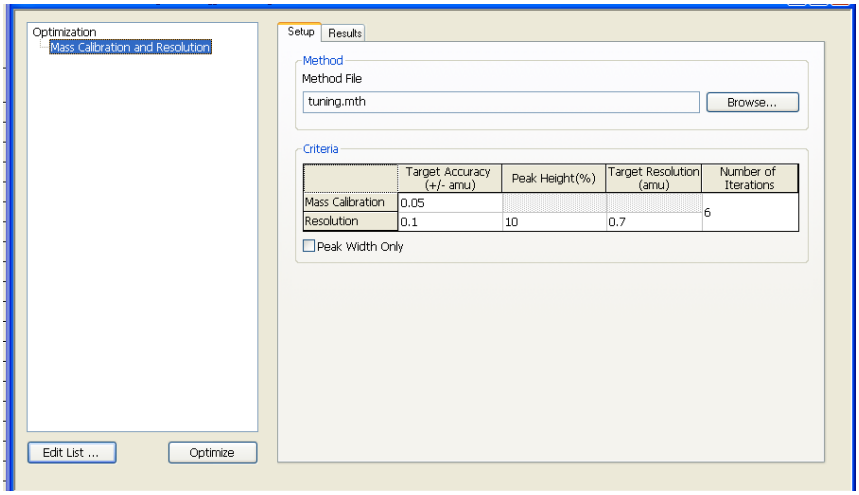



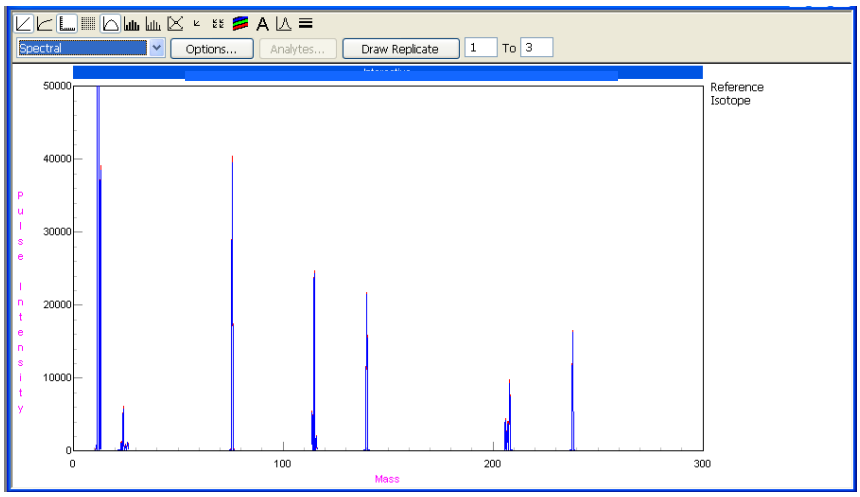

**Dual Detector Calibration**: cílem optimalizace je nalézt převodní vztah mezi signálem pulzního a analogového stupně detektoru. Během optimalizace se zmlžuje roztok obsahující 100 ng/ml Ta, 200 ng/ml Ba, Ce, Co, Cu, In, Pb, Sr, Rh a Tl a 300 mg/l Mg a pro každý prvek se zaznamenávají signály získané oběma stupni detektoru; intenzita signálů jednotlivých kovů je přitom postupně měněna vlivem proměnného napětí na iontové optice. Po skončení měření se pro každý z prvků vypočte nejprve směrnice závislosti mezi signálem pulzního a analogového stupně detektoru, tzv. konverzní faktor, a nakonec se provede výpočet regresní závislosti mezi hodnotami konverzních faktorů a hmotnostmi sledovaných nuklidů kovů. Tato

regresní rovnice bude používána pro výpočet optimálního konverzního faktoru pro ostatní nuklidy.

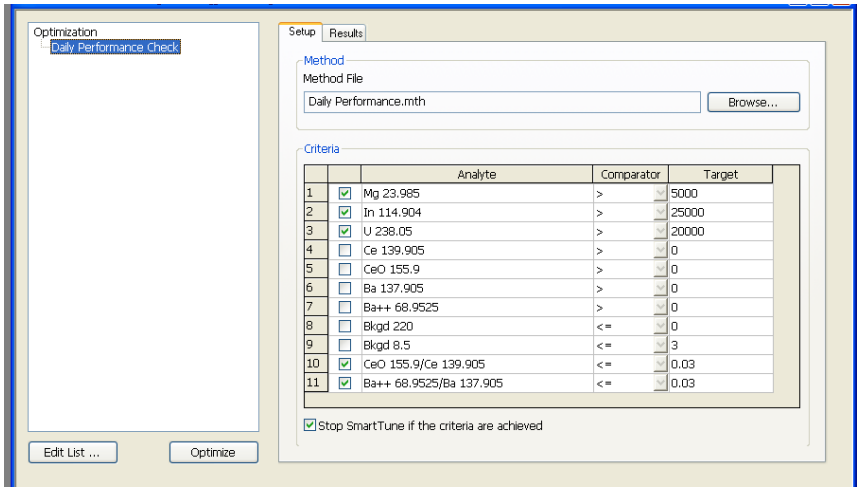



Hmotnostní kalibrace (**Mass Calibration**): během měření se proměřují vybrané části hmotnostního spektra testovacího roztoku TR a sleduje se shoda skutečné hmotnosti nuklidů $^{12}C$, $^{24}Mg$, $^{115}In$ $^{140}Ce$, $^{208}Pb$ a 238U a polyatomické částice $^{76}Ar$ s hodnotami poloh maxim příslušných píků ve spektru. Měření se opakuje tak dlouho, dokud není dosaženo rozdílů menších než 0,05 amu.






Po skončení optimalizace se provede kontrola provozních charakteristik spektrometru (**Daily Performance Check**). Během testu se zmlžuje testovací roztok TR; mělo by být dosaženo těchto výsledků: intenzita signálu $^{23}$Mg vyšší než 5000 cps, intenzita signálu $^{115}$In vyšší než 25000 cps, intenzita signálu $^{238}$U vyšší než 20000 cps, hodnota pozadí na linii 8,5 amu menší než 3 cps, poměr intenzit signálů CeO a Ce menší než 0,03 a poměr intenzit signálů dvojnásobně a jednonásobně nabitých iontů Ba menší než 0,03.



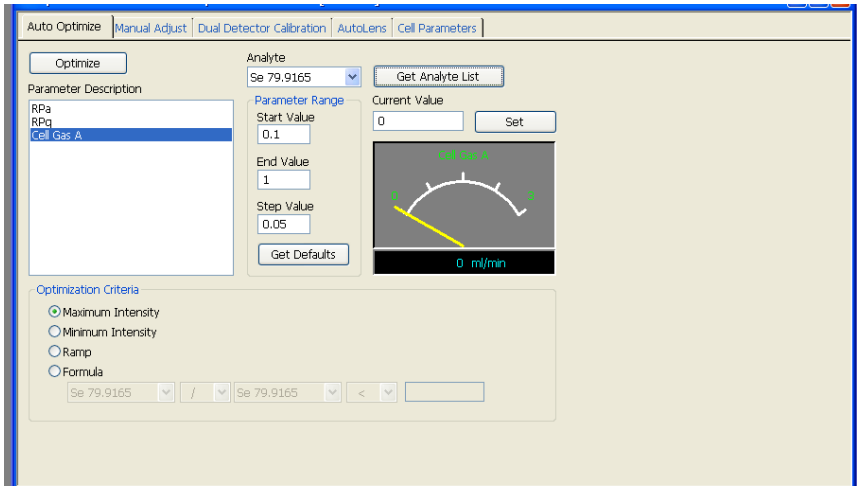

Optimalizované hodnoty sledovaných parametrů se musí uložit tím, že se z horní lišty software postupně otevřou okna **Tuning** (obsahuje údaje o hmotnostní kalibraci) a **Optimize** (obsahuje ostatní údaje) a jejich obsah se uloží.

## 5 Stanovení obsahu stopových prvků v biologických a rudných materiálech

Pro stanovení stopových prvků v rozložených vzorcích se použije již předem vytvořená metoda **Laboratoře 15 prvku.mth**, která aktivuje tak, že se nejprve otevře okno **Method** a pomocí příkazů **File, Open** se nahraje příslušný soubor. Podobným způsobem se otevře **Dataset Laboratoře** pro ukládání naměřených dat. Metoda **Laboratoře 15 prvku.mth** zahrnuje měření 15ti prvků: Ag, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mo, Mn, Ni, V a Zn (vnitřní standard Rh), As a Se (vnitřní standard Ge) a Tl a Pb (vnitřní standard Bi) ve standardním módu, tedy bez použití reakční cely pro odstraňování interferencí. Dále tato metoda obsahuje již vyplněnou tabulku koncentrací kalibračních roztoků odpovídající výše popsanému postupu pro přípravu kalibračních roztoků. Přesvědčete se, že v záložce **Report** metody je zaškrtnuta možnost **Send to Printer** (tisk protokolů pomocí tiskárny). V okně **Sample** se nejprve stiskne tlačítko **Details** a v nově otevřeném okně se vyplní název celé dávky vzorků (**Batch ID**). Poté se pomocí tlačítek **Analyze Blank** a **Analyze Standard** (je nutné zároveň nastavit patřičné pořadové číslo standardu - **Number**) proměří kalibrační závislost. Průběh naměřené kalibrační závislosti je možné kontrolovat v okně **CalibView**. Nakonec se pomocí tlačítka **Analyze Sample** v okně **Sample** změří koncentrace sledovaných prvků v neznámých vzorcích. Označení jednotlivých vzorků se zapisuje do řádku **Sample**.

Obsah Se se stanoví přesnějším způsobem pomocí metody **Laboratoře Se-DRC.mth** za použití methanu jako reakčního plynu. Ten poslouží k odstranění interferencí částice $^{80}Ar_2$ na nuklid $^{80}Se$. Nejprve se však musí optimalizovat průtok methanu reakční celou. Optimalizačním kritériem bude odstup signálu od pozadí tzv. koncentrace ekvivalentní pozadí – BEC. Průběh optimalizace neprobíhá automaticky, postupuje se takto:

- otevře se metoda **Cell Gas Optimization.mth**, která zahrnuje měření na linii nuklidu $^{80}Se$,
- otevře se okno **Optimize**, v něm záložka **Auto Optimize** a zvolí se položka **Cell Gas A,**



- v okně **Sample** se zapíše název vzorku, např. „Interferent“,

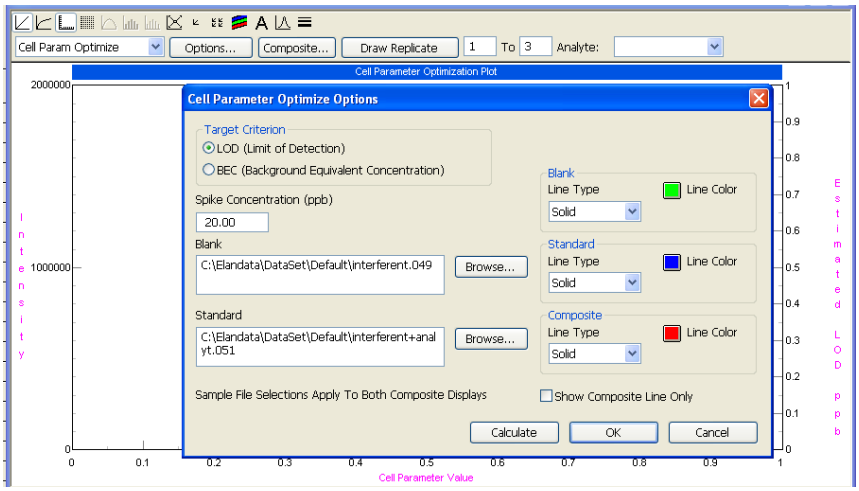
- zmlžuje se roztok bez obsahu Se a v okně **Optimize** se stiskne tlačítko **Optimize**. Proměří se závislost intenzity signálu na průtoku methanu reakční celou v rozmezí 0,1-1,0 ml/min.

- v okně **Sample** se zapíše název vzorku, např. „Interferent + analyt“,

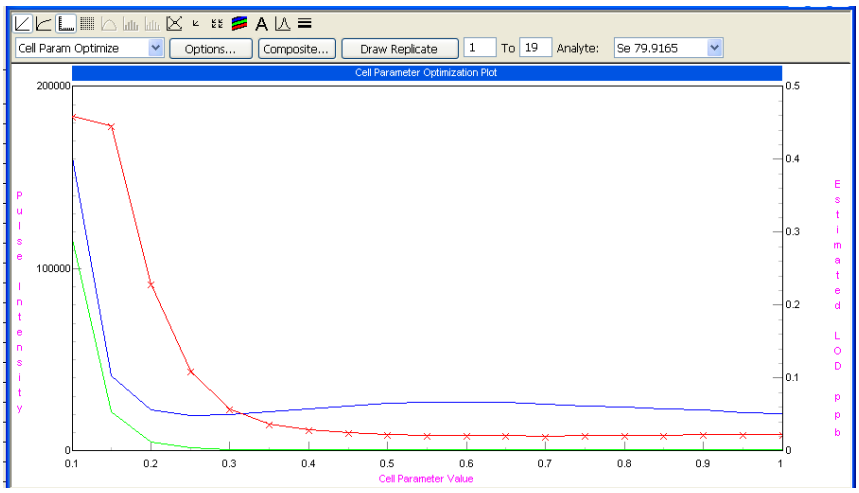
- zmlžuje se roztok s obsahem Se, např. kalibrační roztok o nejvyšší koncentraci prvků, a v okně **Optimize** se stiskne tlačítko **Optimize**. Proměří se znova závislost intenzity signálu na průtoku methanu reakční celou.

- otevře se okno **Interactive** a zvolí se **Cell Param Optimize**,

- stiskne se tlačítko **Composite** v tomto a v nově otevřeném okně je zvolí kritérium **BEC**, zapíše se koncentrace Se v druhém z měřených roztoků a postupně se pomocí tlačítek **Browse** nahrají soubory obsahující data z obou předchozích měření: **Blank** – data samotného interferentu a **Standard** – data měření roztoku obsahující Se.




-stiskne se tlačítko **Calculate a** v okně **Interactive** se objeví závislost měřených signálů obou roztoků a vypočtené hodnoty BEC na průtoku methanu reakční celou. Jako optimální průtok se vybere ta hodnota, která vede k minimální hodnotě BEC a ještě dostatečné citlivosti měření.




Po skončení optimalizace je možné provést vlastní stanovení Se. Otevře se okno **Method** a nahraje se metoda **Laboratoře Se.mth**. V záložce **Timing** se do sloupce **Cell Gas A** zapíše zjištěná hodnota průtoku methanu a dále se provede kalibrace a měření neznámých vzorků postupem obdobným postupu popsanému výše.

## 6 Úlohy

- připravte kalibrační roztoky pro měření metodou ICP/MS,
- rozložte určené vzorky v mikrovlnném mineralizátoru,
- optimalizujte základní nastavení spektrometru (průtok argonu zmlžovačem, napětí na iontové optice, kalibraci duálního módu detektoru a hmotnostní kalibraci),
- stanovte obsah Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Pb, Se, Tl, V a Zn v rozložených vzorcích ve standardním módu přístroje,
- optimalizujte průtok reakčního plynu methanu celou DRC nutný pro odstranění interferencí částic $Ar_2$ při stanovení selenu pomocí nuklidu $^{80}Se$, proveďte nové stanovení selenu v rozložených vzorcích a výsledky porovnejte s předešlými.

## 7 Zásady pro zpracování protokolu

Kromě principu měření metodou ICP-MS musí protokol obsahovat tabelárně a graficky zpracované výsledky optimalizace, měření kalibračních křivek a vlastních vzorků. V případě analýzy certifikovaných referenčních materiálů je nutno uvést i certifikované hodnoty.

Koncentrace Ni je sledována na liniích několika izotopů ($^{58}$Ni, $^{60}$Ni a $^{61}$Ni) zatížených různými spektrálními interferencemi, viz záložka **Equation** v okně **Method**. Pokuste se vysvětlit případný rozdíl v nalezených koncentracích.

V protokolu musí být dále uvedeny podmínky, při kterých bylo měření prováděno, tj. zvolený izotop, doba integrace signálu, průtok argonu zmlžovačem, průtok reakčního plynu, příkon do plazmatu.

## 8 Kontrolní otázky

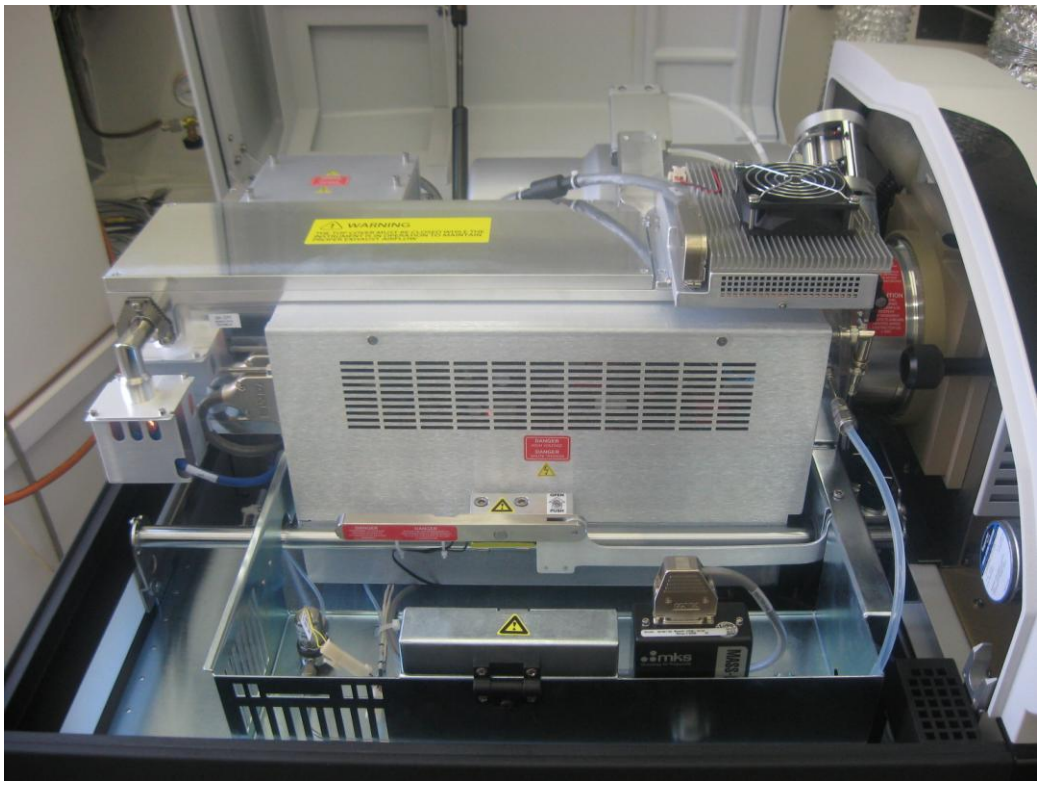
Jaké jsou základní principy stanovení prvků pomocí ICP-MS?

Jaké jsou hlavní spektrální interference v měření metodou ICP-MS?

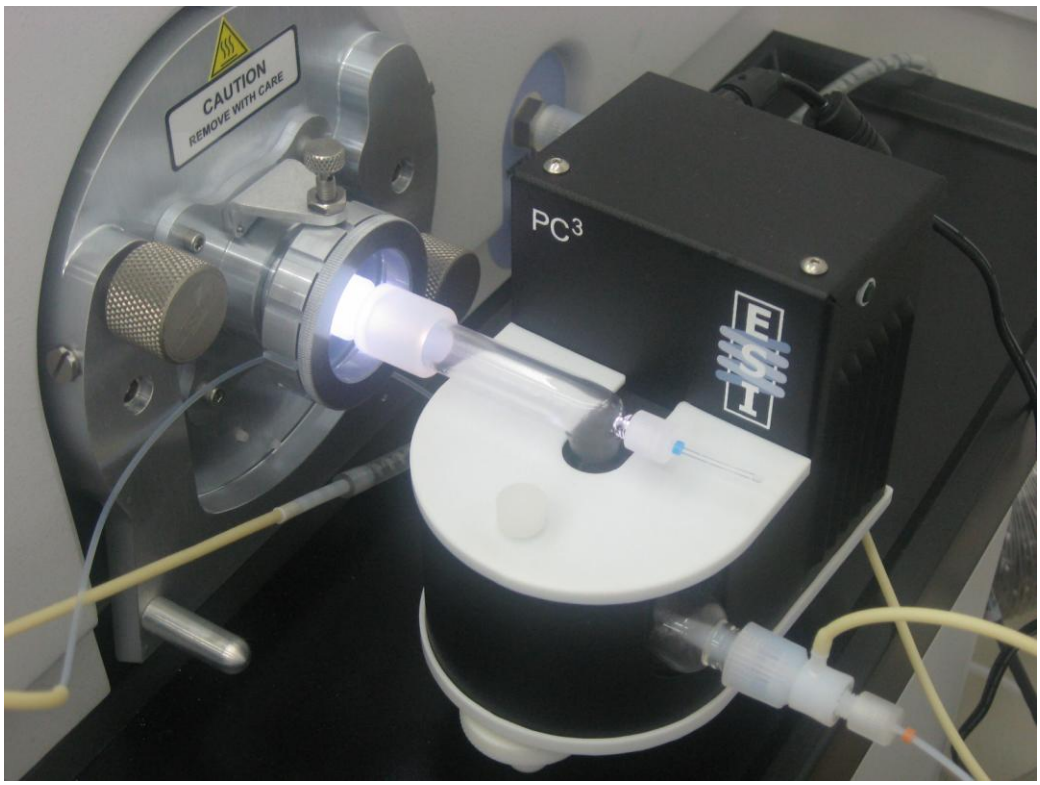
Popište kalibraci metodou vnitřního standardu.

## 9 Obrazová příloha

Celkový pohled na spektrometr Elan DRC-e



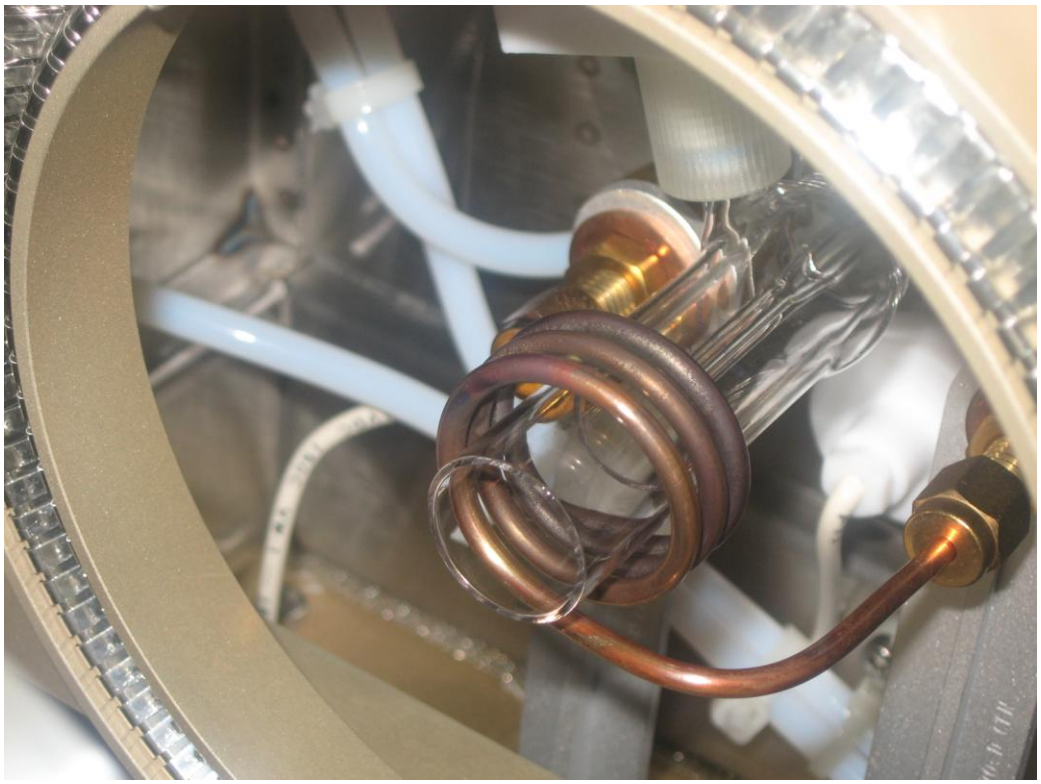

Odkrytý spektrometr Elan DRC-e



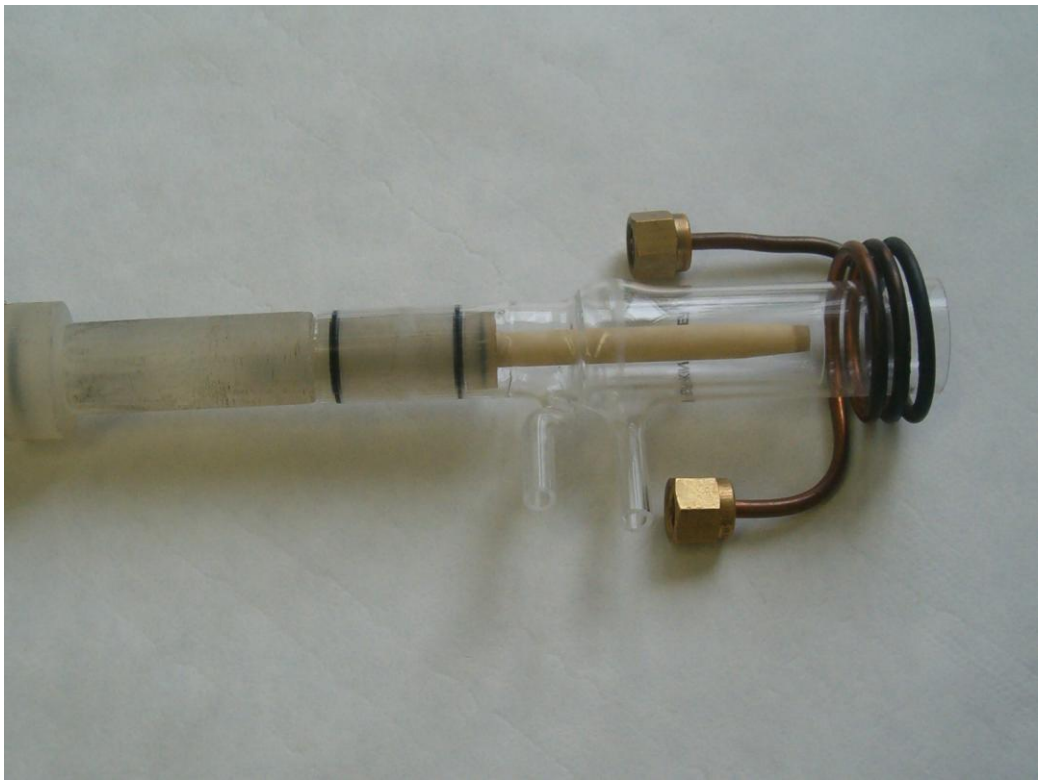

Detail zmlžovače a chlazené mlžné komory

Koncentrický zmlžovač s cyklonickou mlžnou komorou

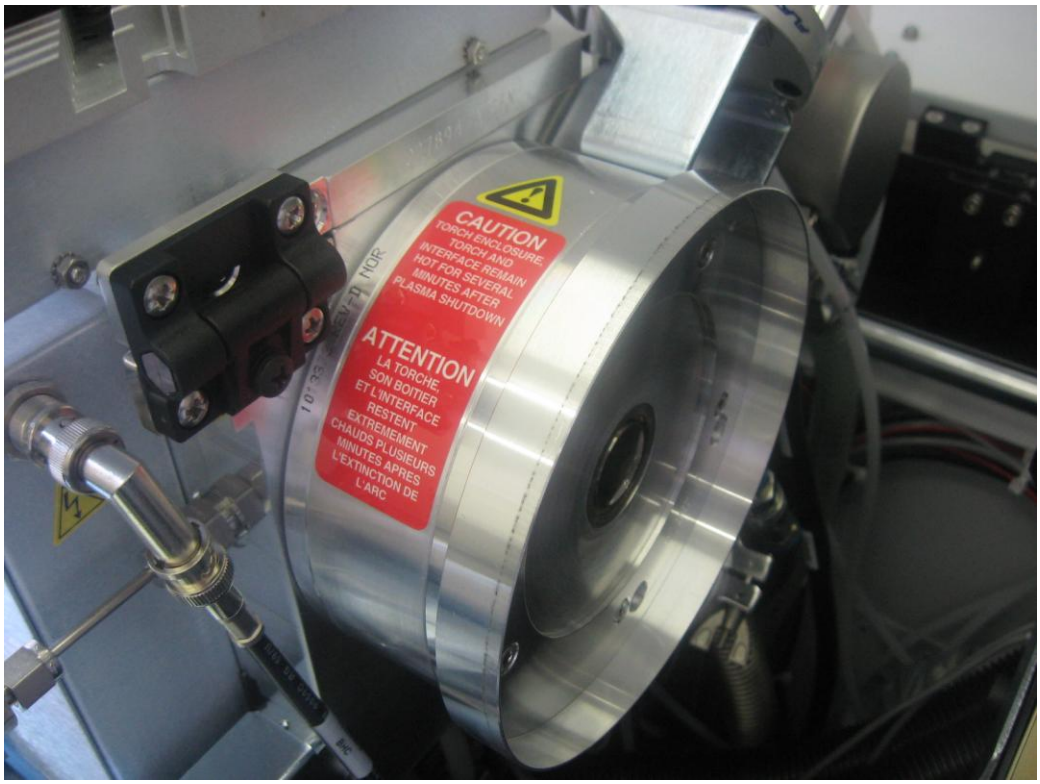
Scottova mlžná komora



Připojení plazmové hlavice

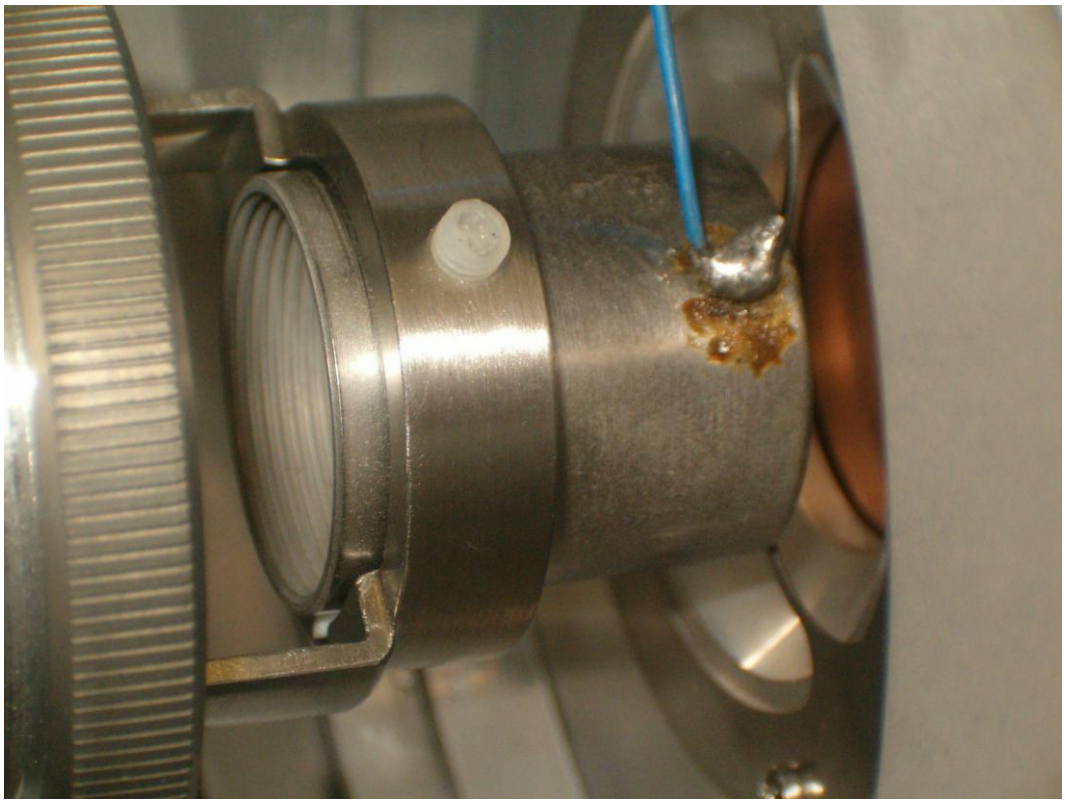


Detail plazmové hlavice

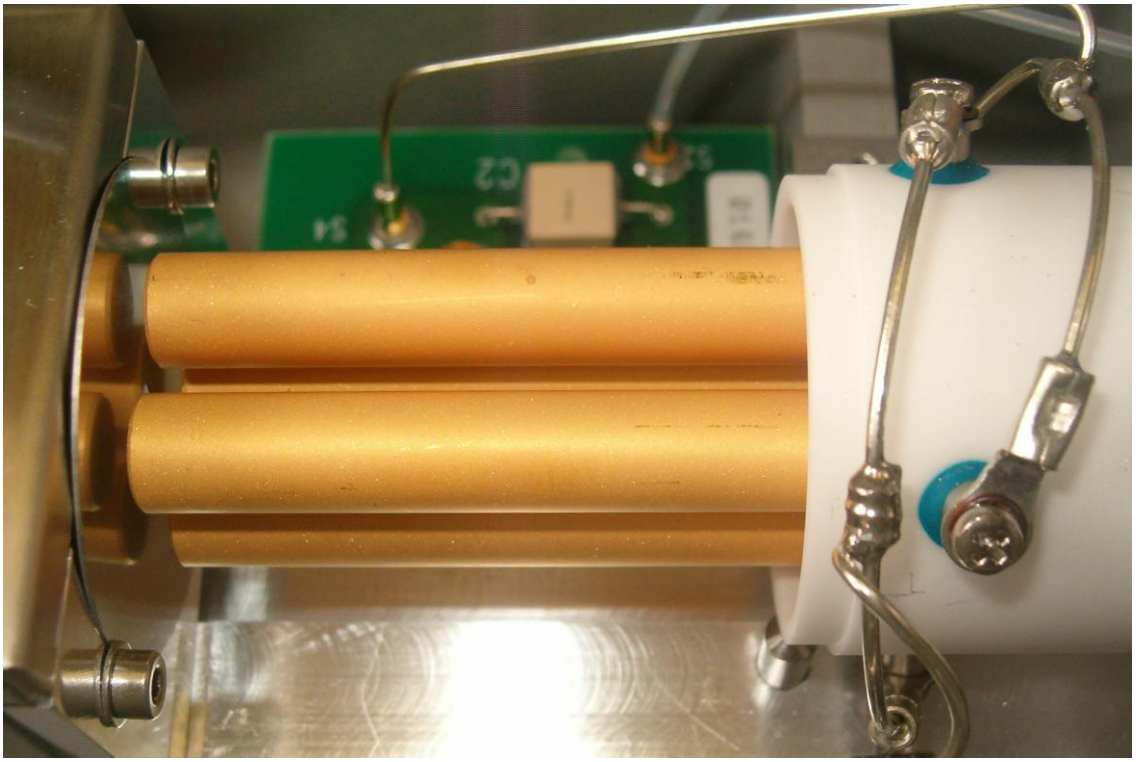



Převodník mezi atmosférickou a vakuovou částí s kónusy pro odběr iontů

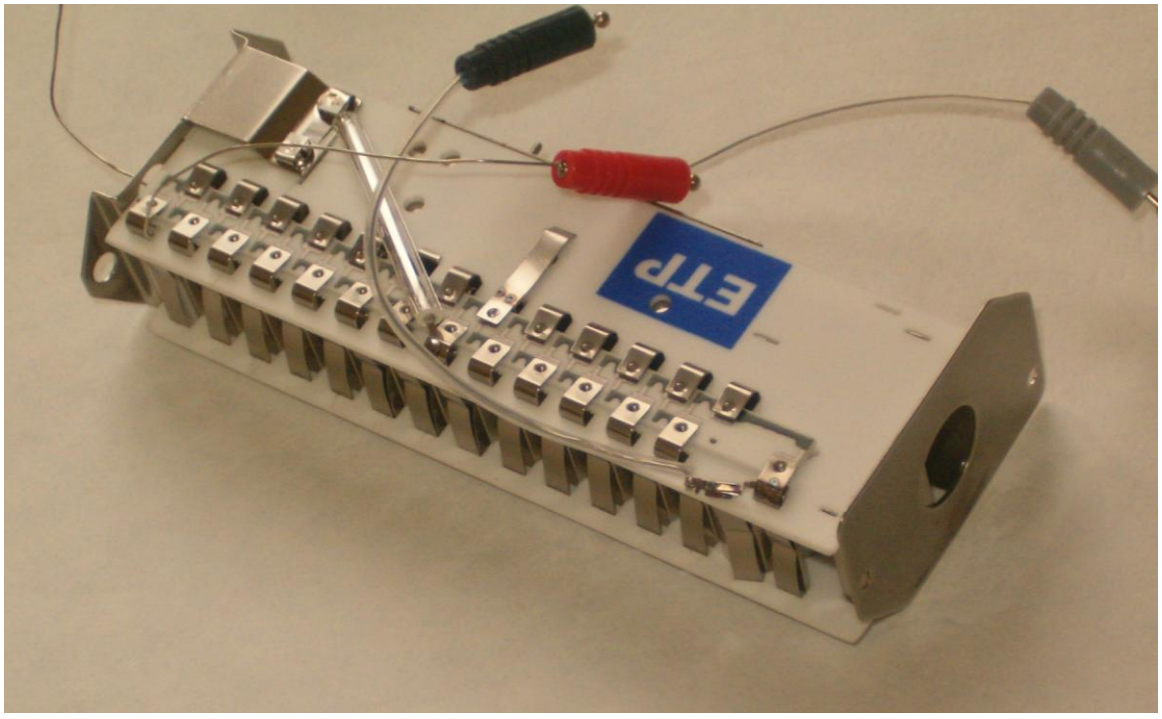
Kónusy pro odběr iontů



Iontová čočka



Kvadrupólový analyzátor iontů




Iontový detektor

Tlakové lahve s reakčními plyny

Stanice s tlakovými lahvemi Ar