

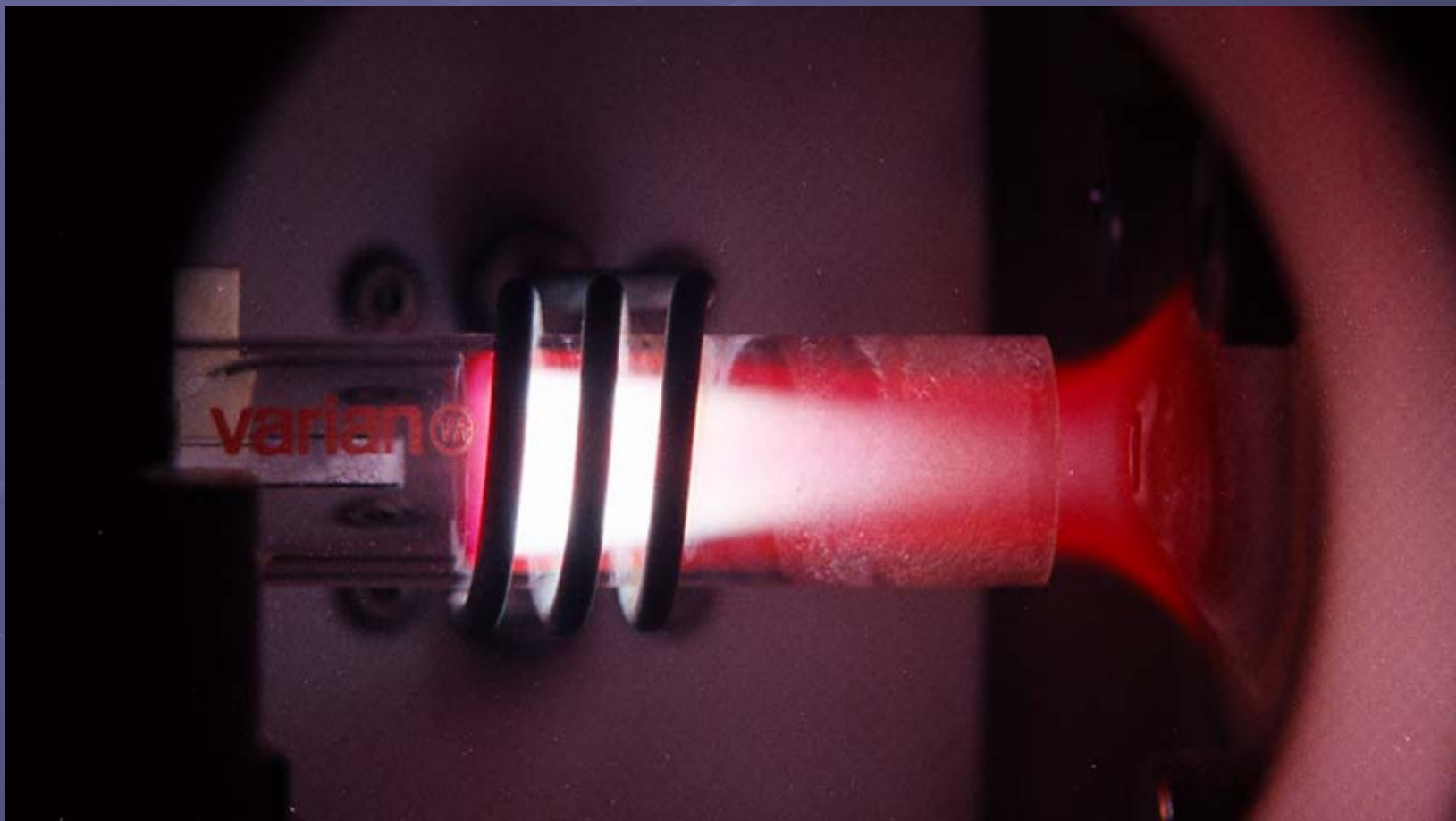
# ICP-MS

ICP hmotnostní spektrometrie  
Laserová ablace

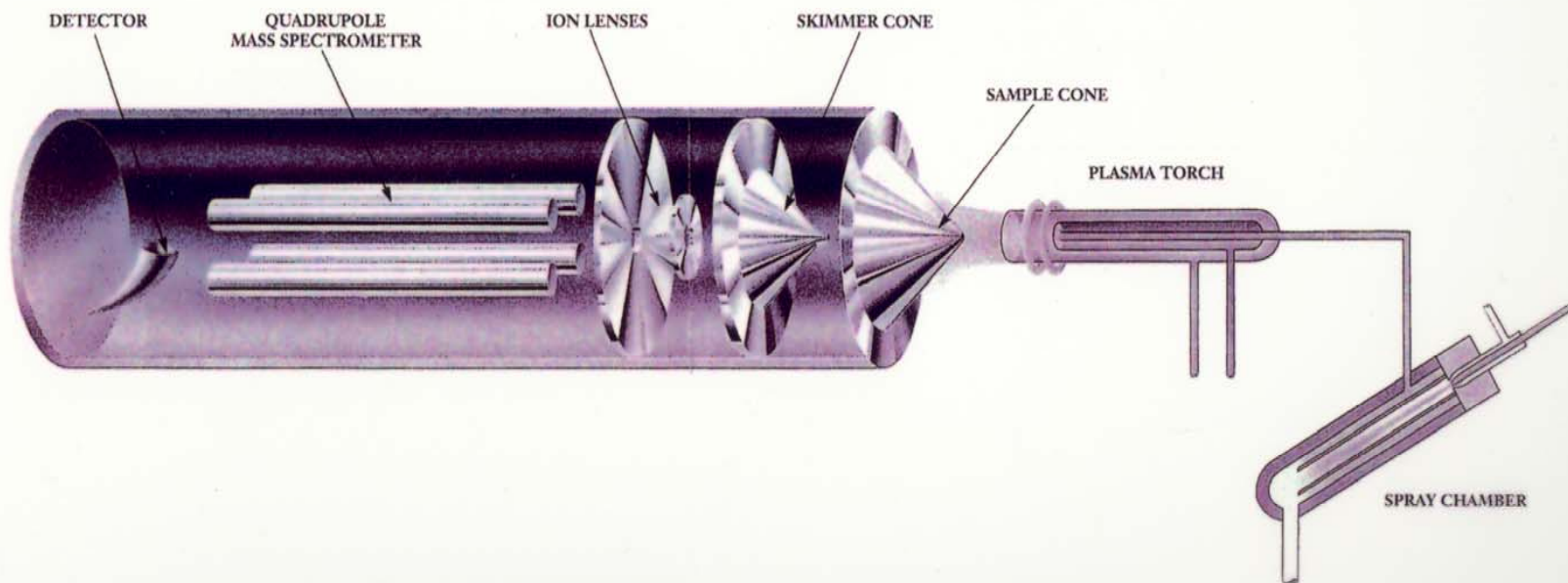
# Iontové zdroje pro prvkovou analýzu

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

# Indukčně vázané plazma



# ICP-MS kvadрупólový spektrometr



# Analytické přednosti ICP-MS

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

# Analyzátory

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

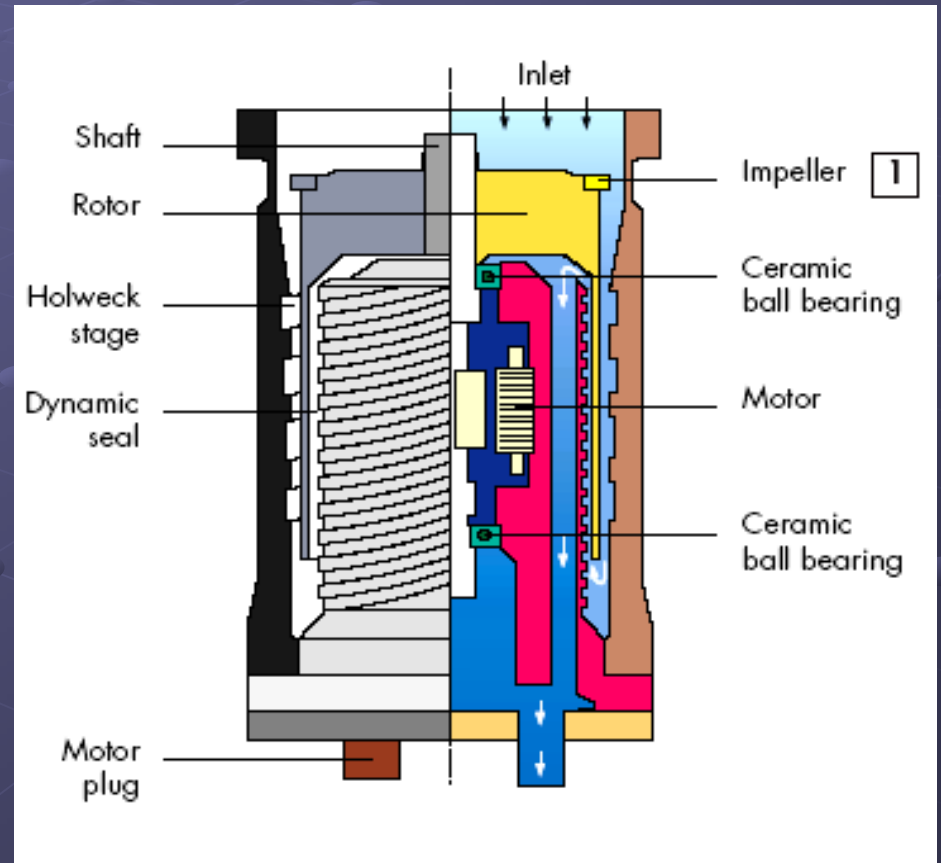


# Detektory

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

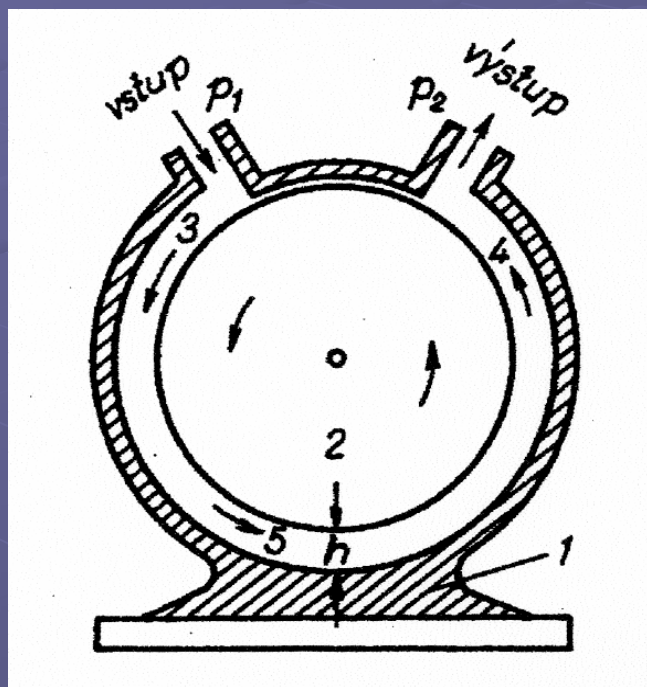
# Vakuový systém

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

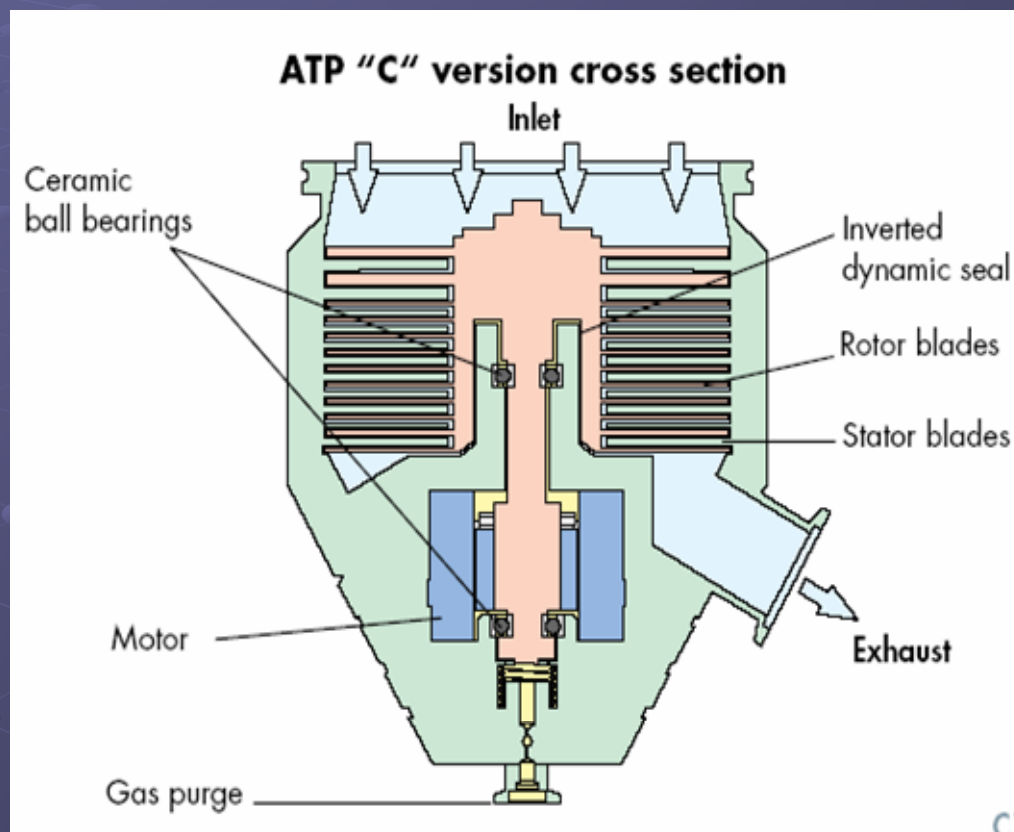




# Turbomolekulární vývěvy



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



Turbomolekulární vývěva

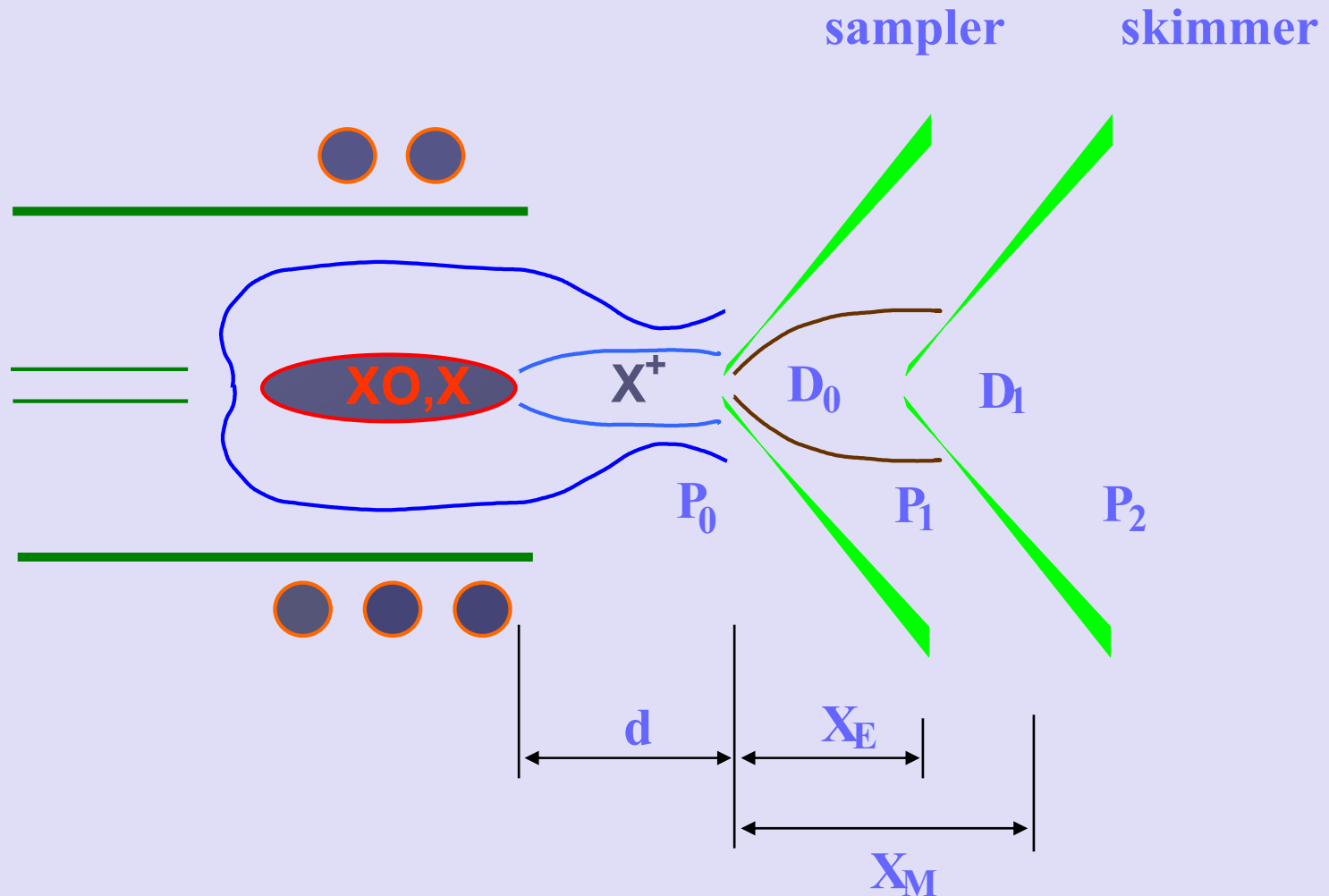
# ICP iontový zdroj

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

# Interface ICP - MS

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

# Interface



# Poloha skimmeru

- Při expanzi plynu/plazmatu do vakua (100 Pa), se paprsek šíří nadzvukovou rychlostí (Mach 10) a plazma se ochlazuje.

- Vznik Machova disku ve vzdálenosti  $X_M$ :

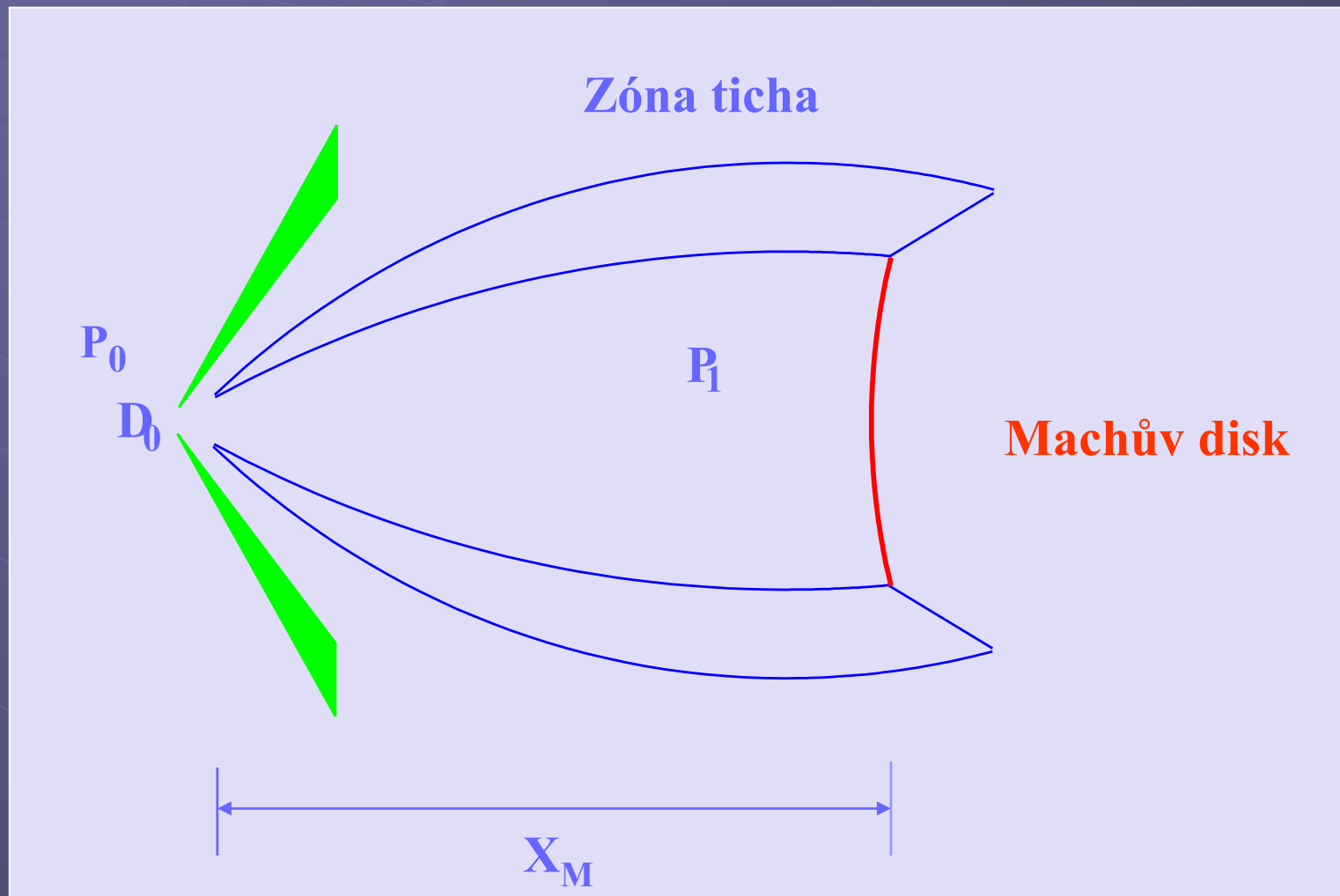
$$X_M = 0.67 D_0 (P_0/P_1)^{1/2}$$

- Poloha skimmeru vzhledem k Machovu disku:

$$X_E = 2/3 X_M$$

což je 6 - 10 mm.

# Machův disk





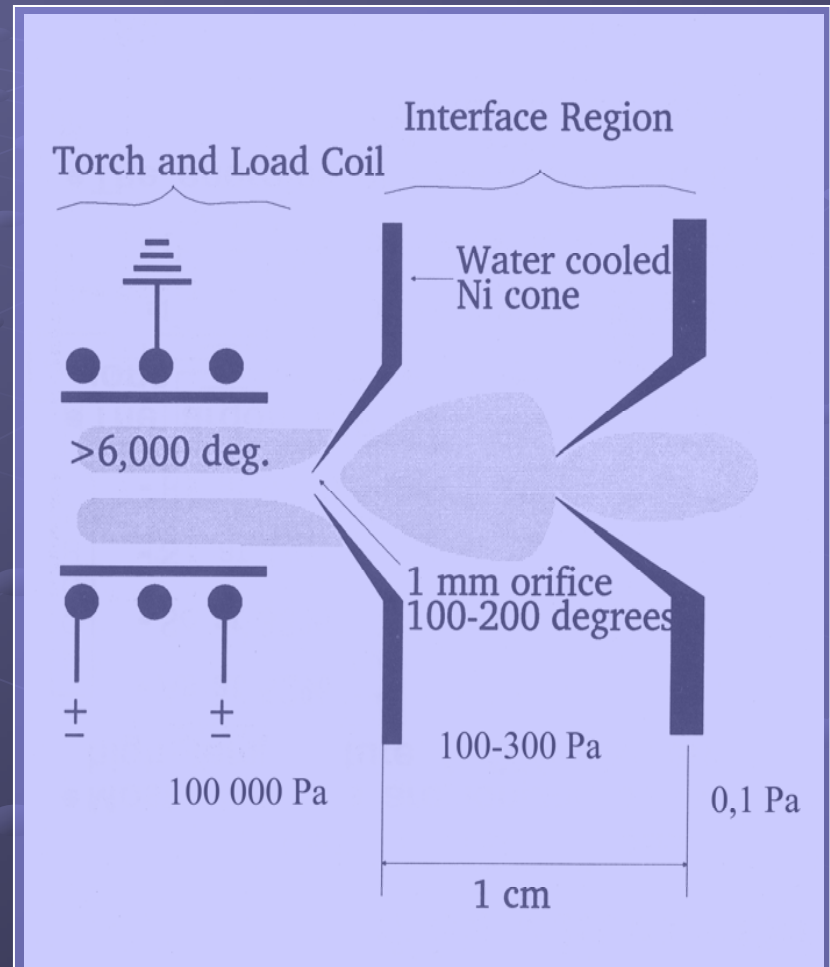
# PE Plasmalok Interface

## Ions must be transferred from:

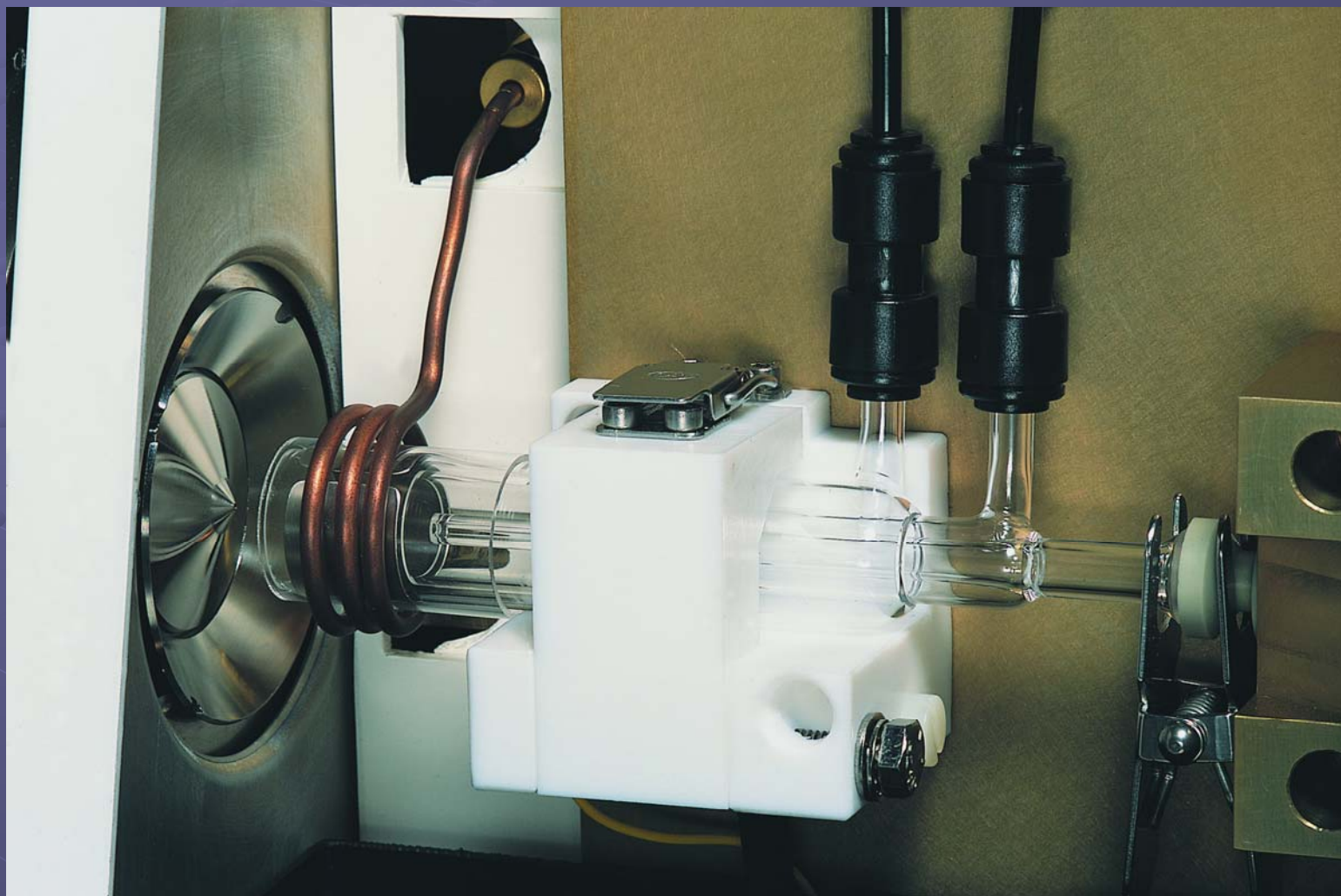
- 6000°C to - 250°C
- atmospheric pressure to  $10^{-5}$  Torr
- a corrosive chemical environment
- an atmosphere of 99.9% argon atoms

## Plasmalok™ Interface Design results in:

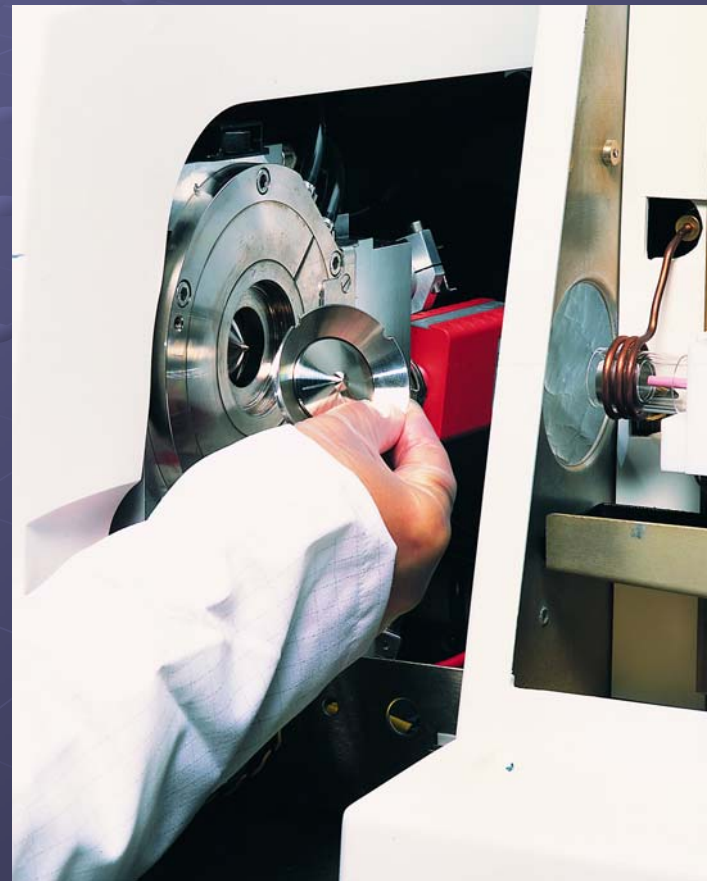
- low ion energies with a small energy distribution
- no orifice discharge, no orifice ions in the spectrum
- long orifice lifetime
- relative independence of the ion optic parameters from the plasma conditions



# Sampler ICP-MS Hilger

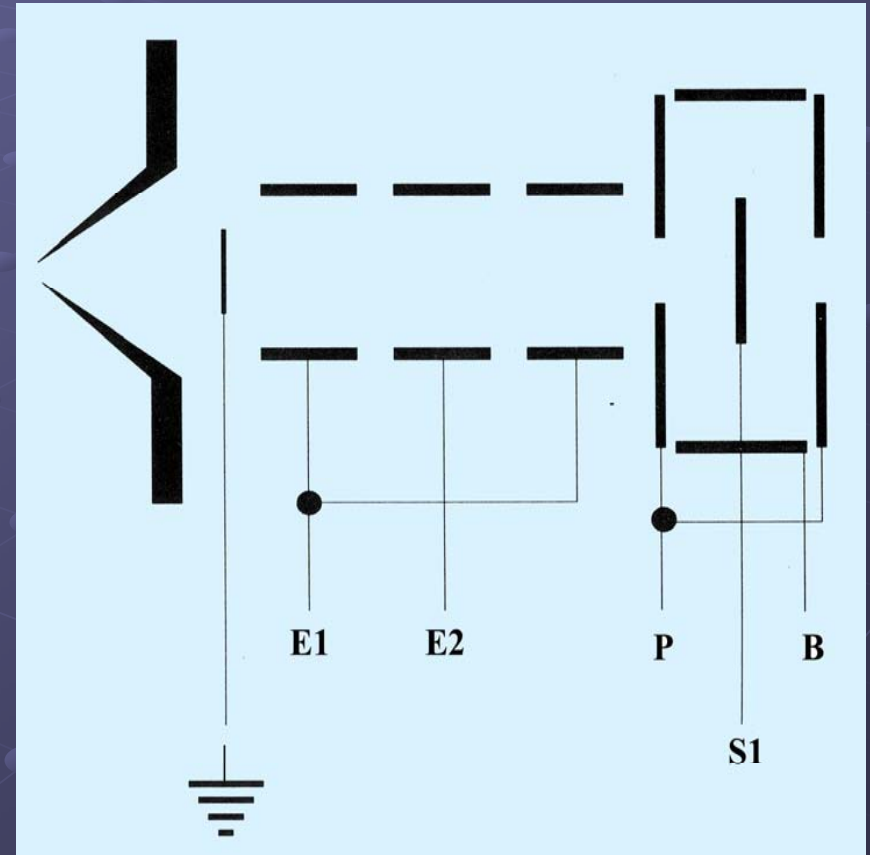


# Interface ICP-MS Hilger



# Funkce iontové optiky

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





# Analyzátory pro ICP-MS

● **Statické analyzátory** jsou iontově optickou analogií světelného optického spektrometru (hranol + čočka) a označují se také jako **spektrometry deflexní**.

- Ionty zvoleného poměru  $m/z$  jsou přivedeny na centrální dráhu kombinací statických polí – použití zejména pro
  - spektrometrii vysokého rozlišení (s dvojí fokusací)
  - měření izotopových poměrů

● **Dynamické analyzátory:**

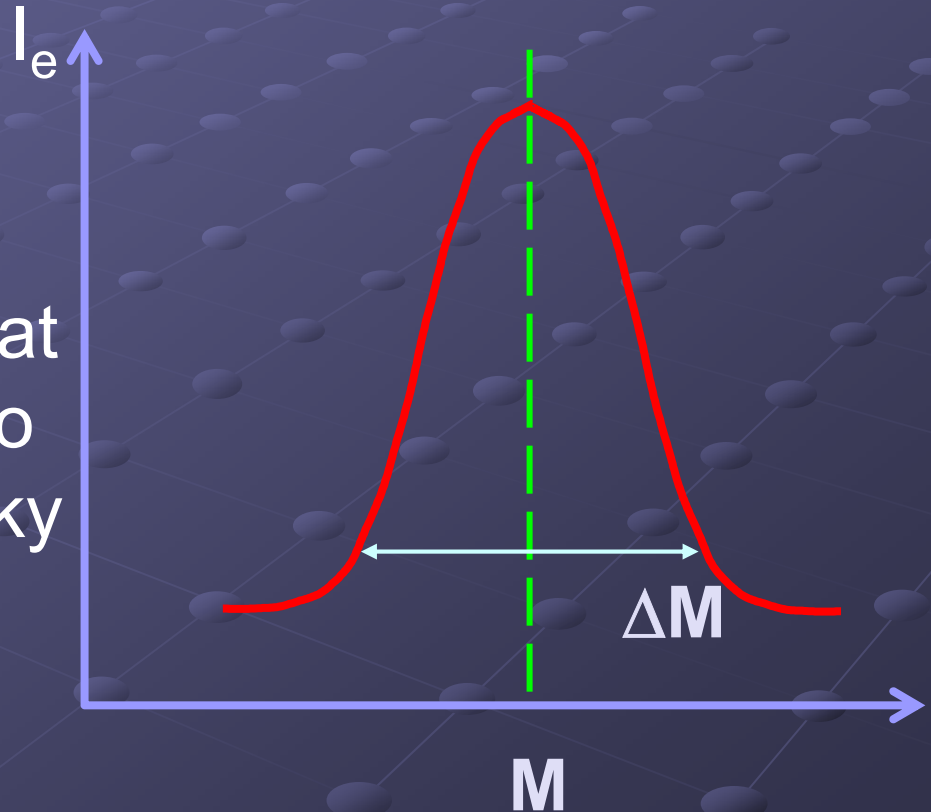
- stabilní dráhy iontu  $m/z$  mezi zdrojem a detektorem je dosaženo s využitím radiofrekvenčního pole (kvadrupólový filtr)
- rozdělení iontů podle  $m/z$  se určí z doby jejich letu mezi zdrojem a detektorem (analyzátor z doby letu)

# Rozlišovací schopnost

- Rozlišovací schopnost R:

$$R = \Delta M / M$$

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





# Rozlišovací schopnost pro eliminaci interferencí

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

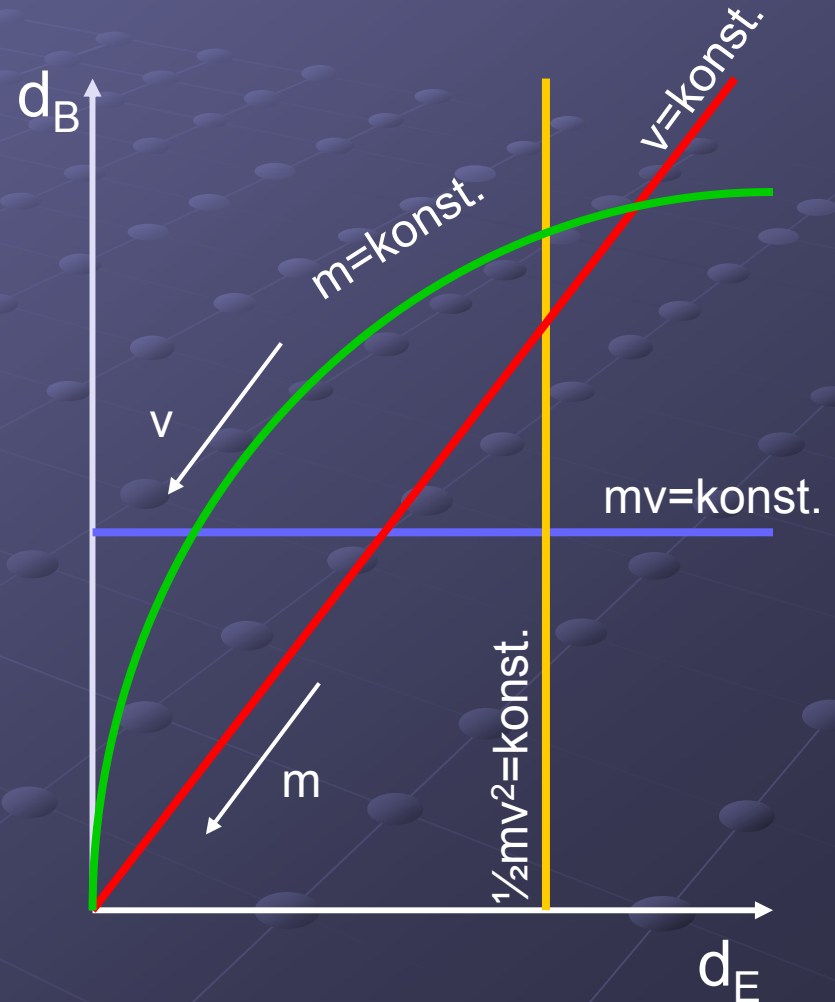
# Statické analyzátoři

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

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

$$d_b \sim e/(mv)$$

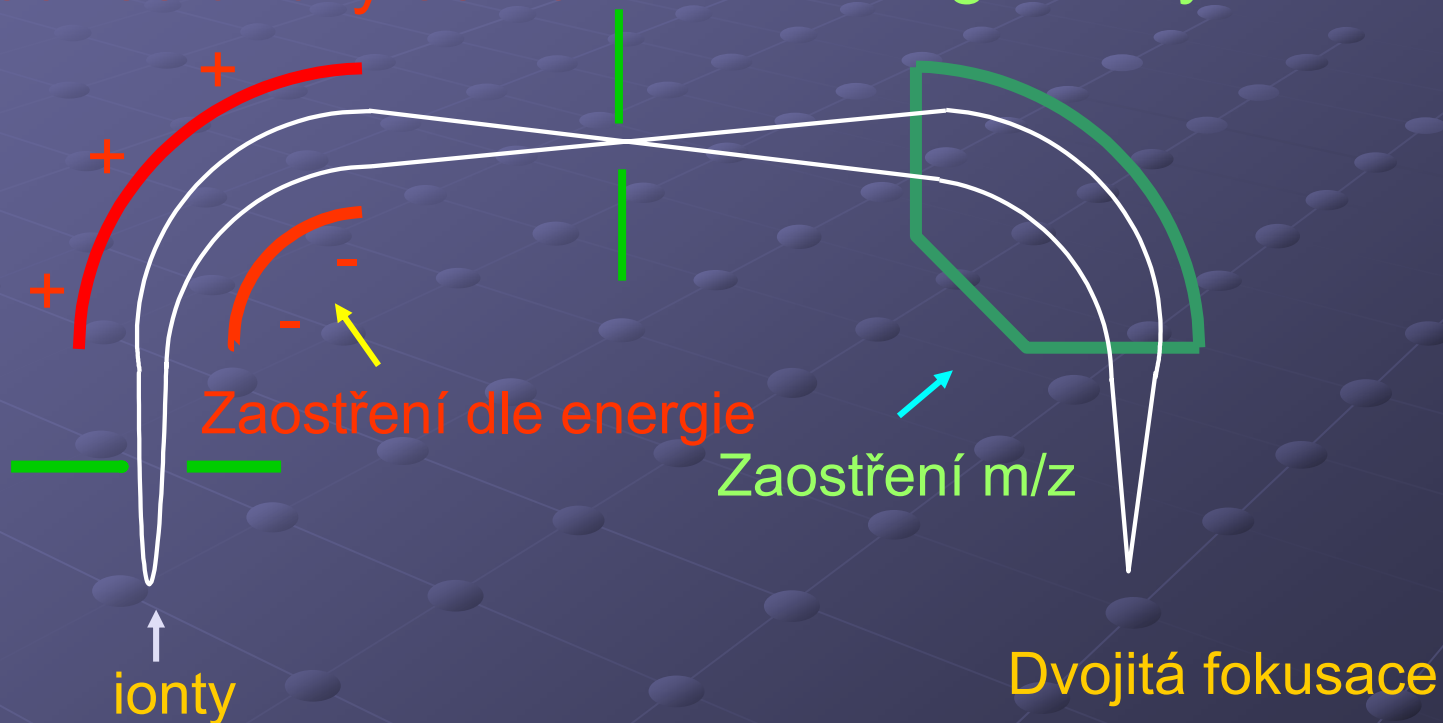
- Ze soustavy těchto rovnic je možné stanovit  $m$  a  $v$ . Pro separaci iontů různých hmot a rychlostí je tedy nutné použít vychylování jak elektrickým, tak magnetickým polem.



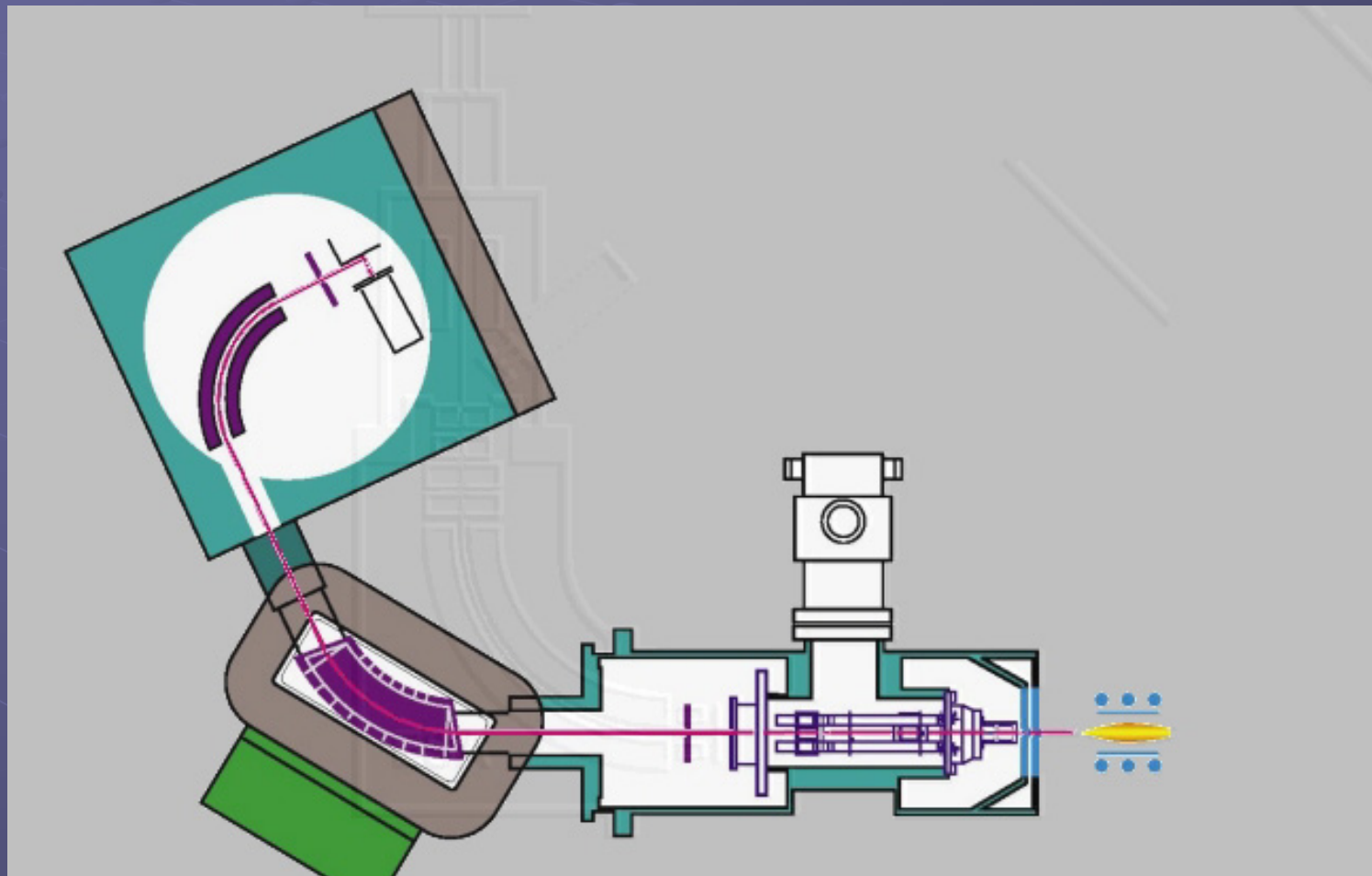
# Nier-Johnson sektorový analyzátor

electrostatický sektor

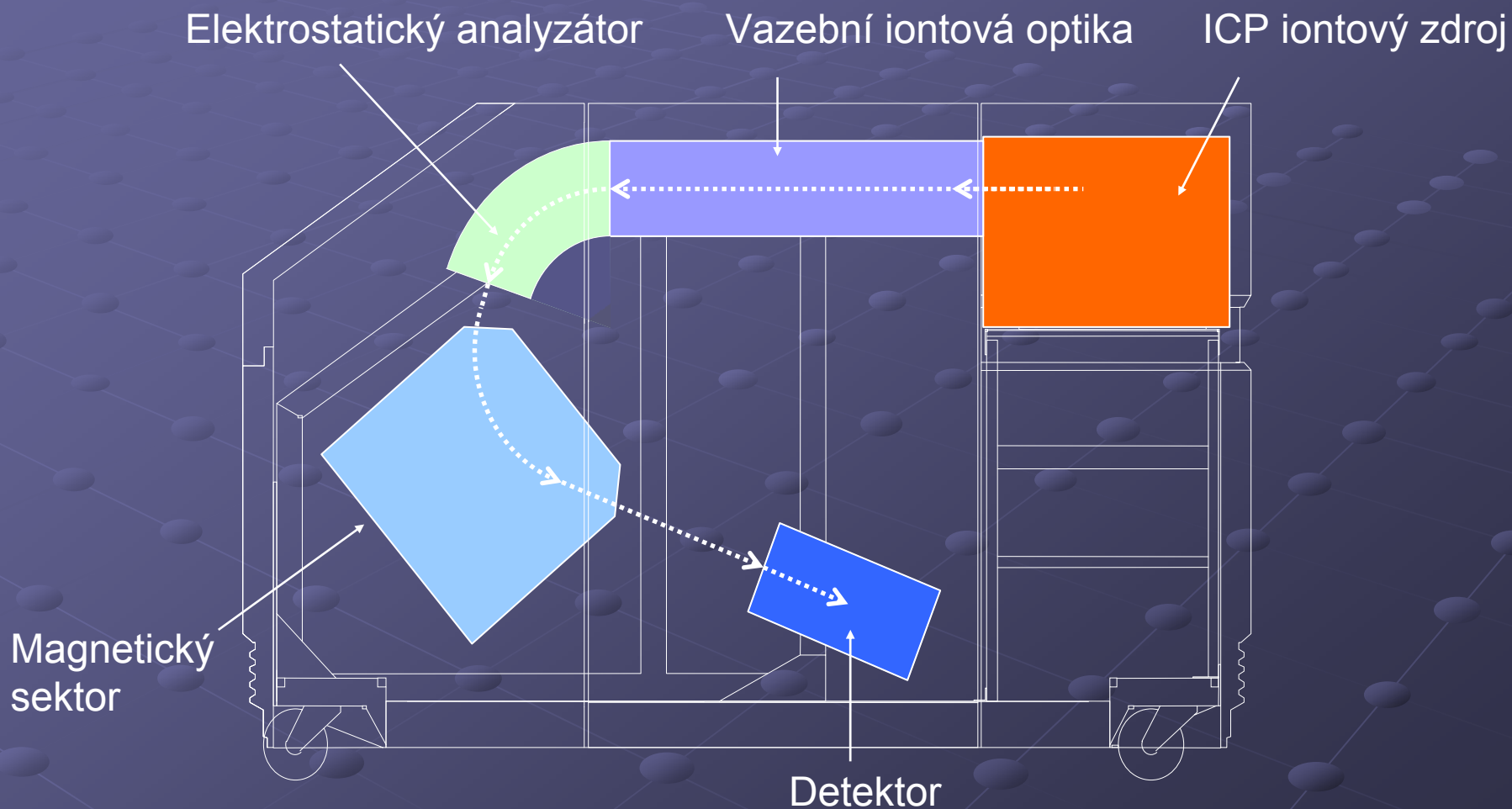
magnetický sektor



# Finnigan Element



# HR Axiom ICP-MS : E + B



# Rozlišení

Nízké rozlišení

Vysoké rozlišení

Vstupní  
štěrbina



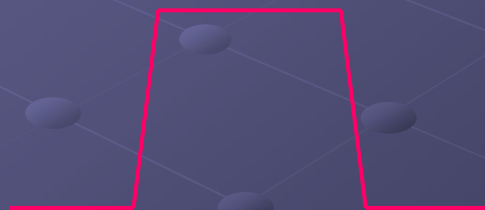
Iontový  
paprsek



Štěrbina  
detektoru



Profil píku



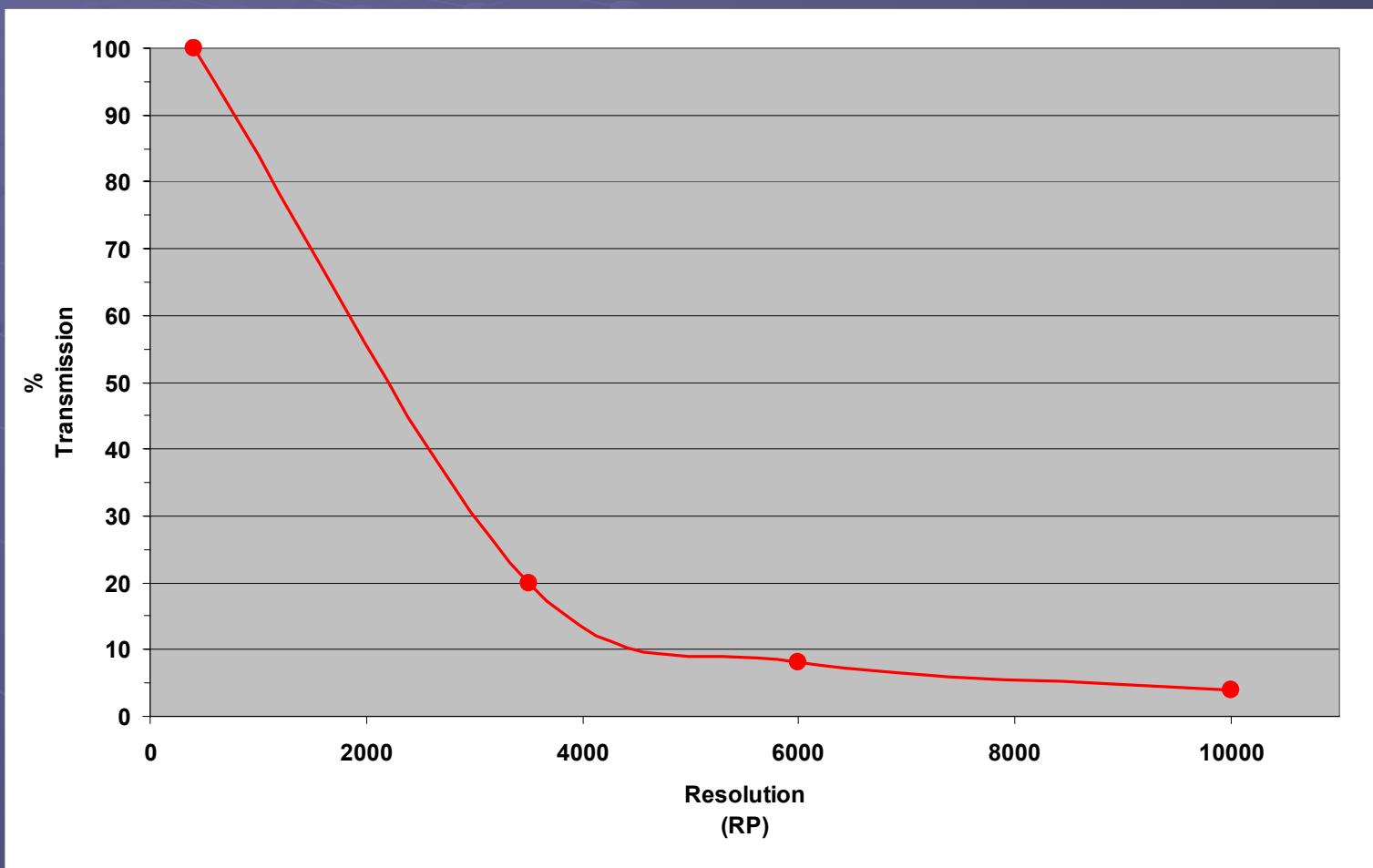
Rozlišení

400

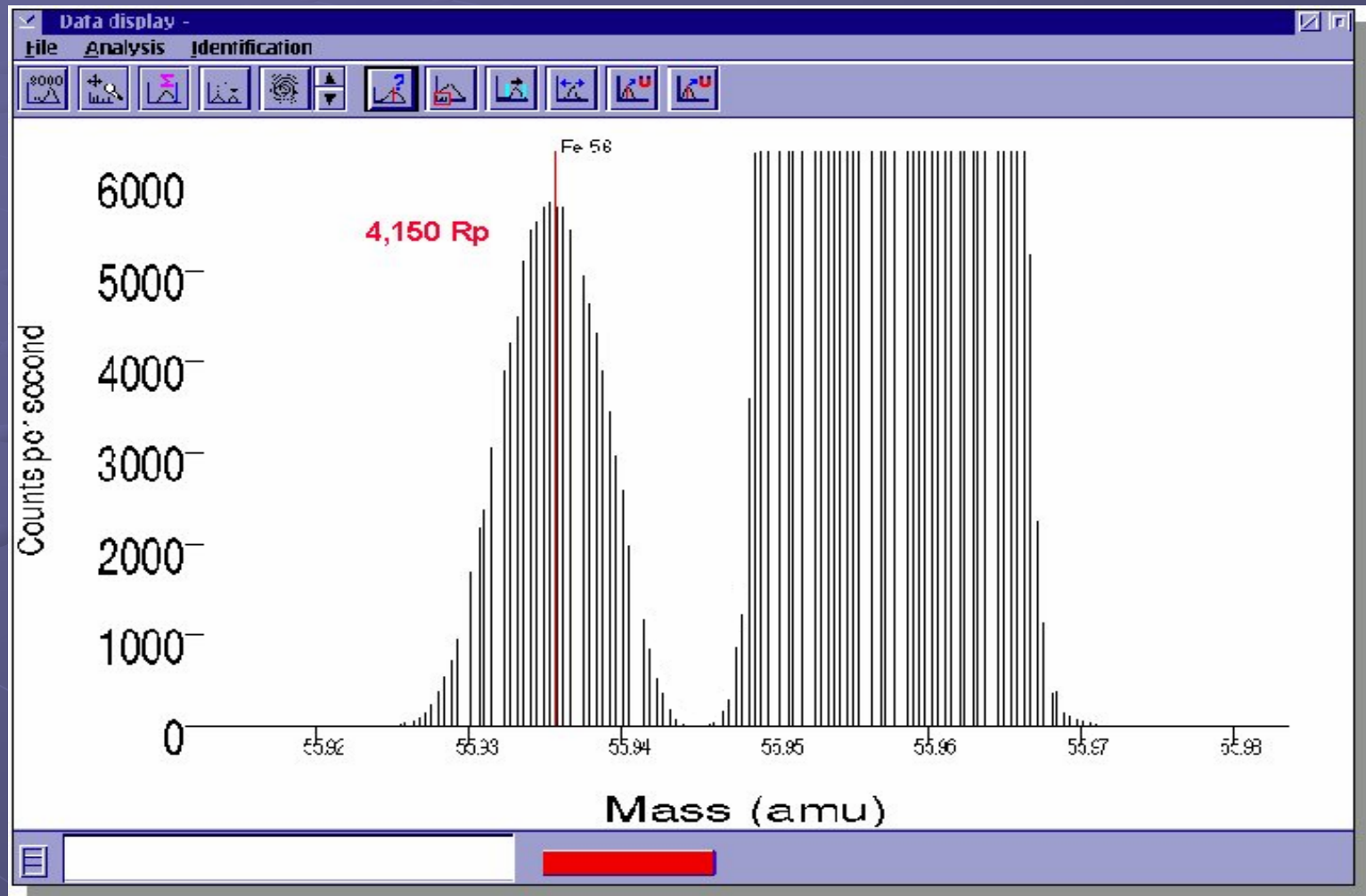
10 000



# Propustnost vs. rozlišení (Axiom)

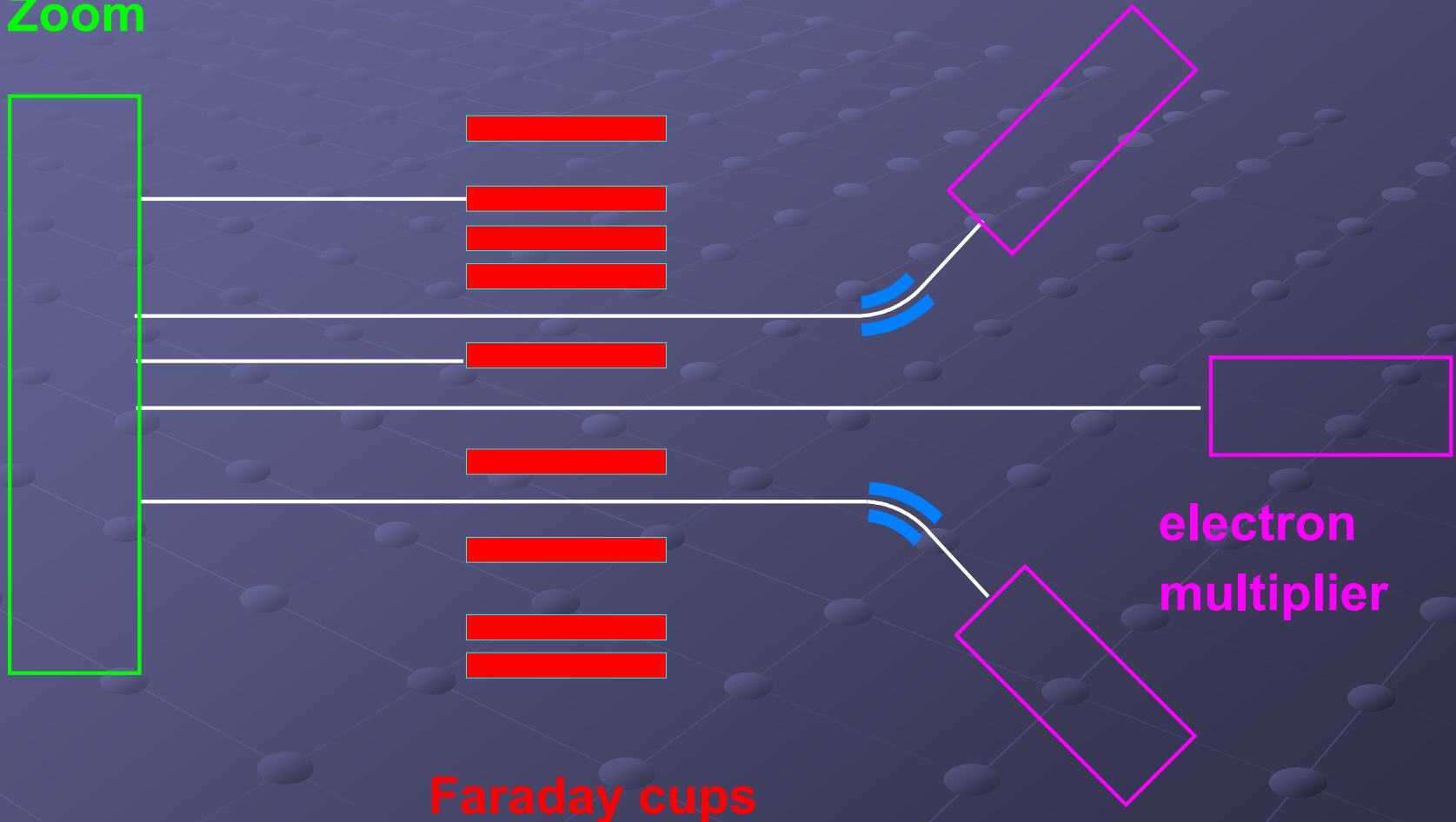


# Separate Fe/ArO

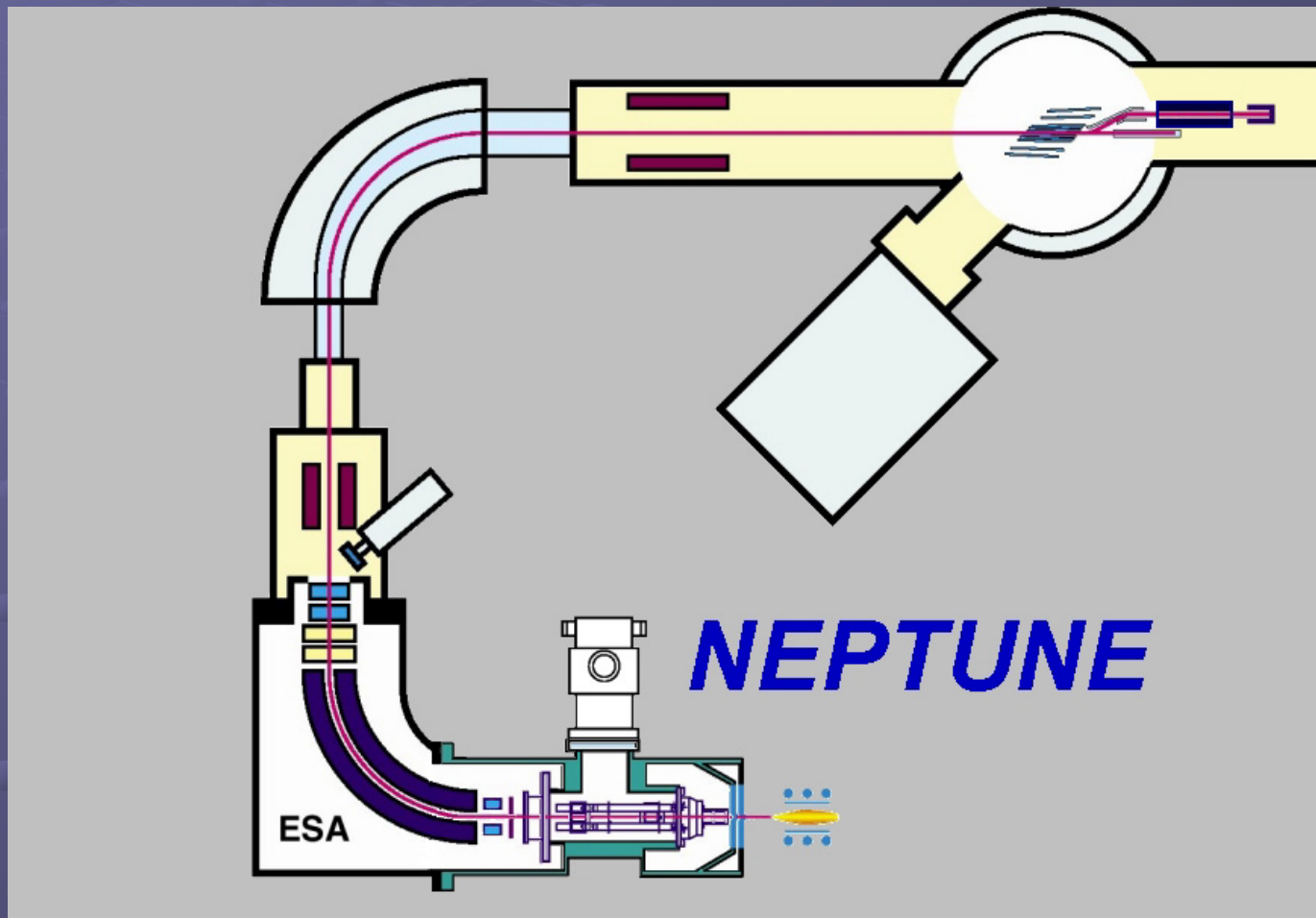


# Multikolektor

Zoom

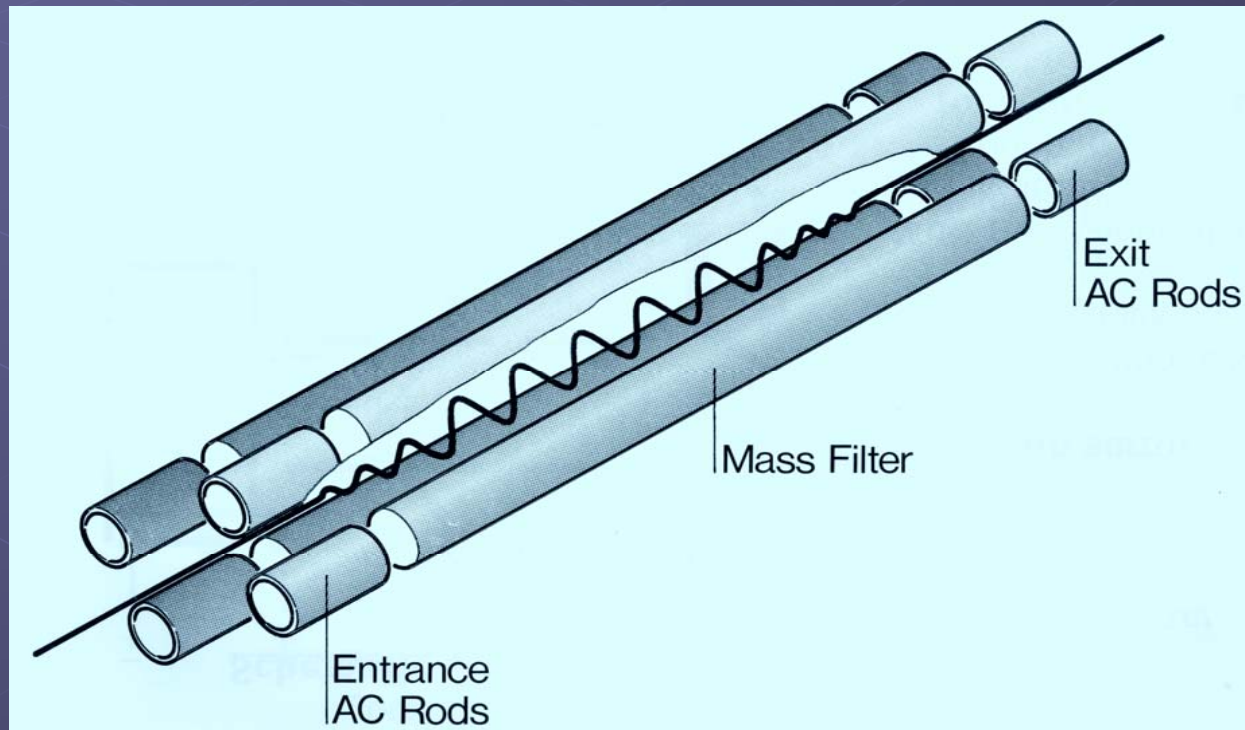


# Multikolektor Finnigan

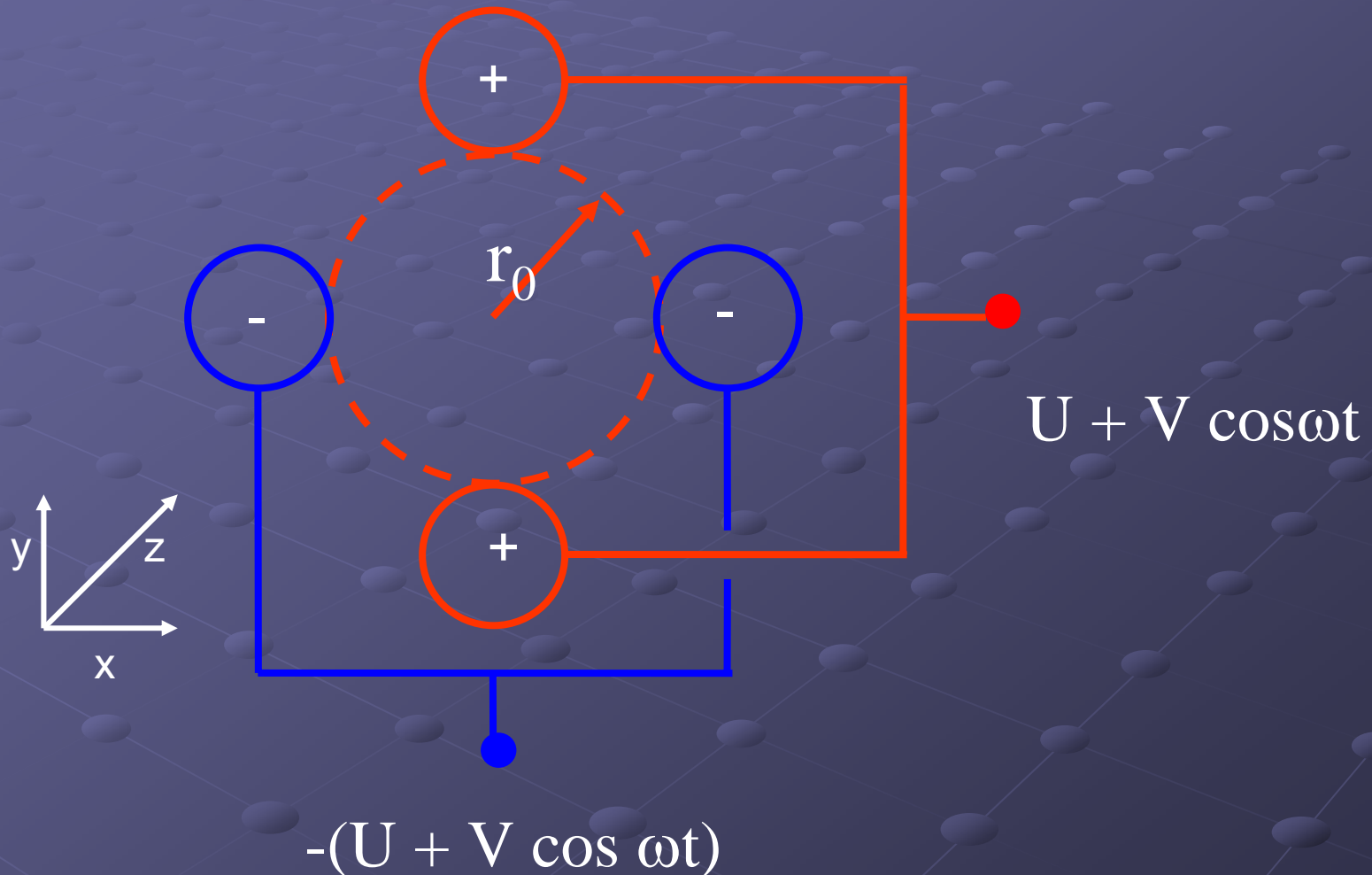


# Kvadrupólový hmotový filtr

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

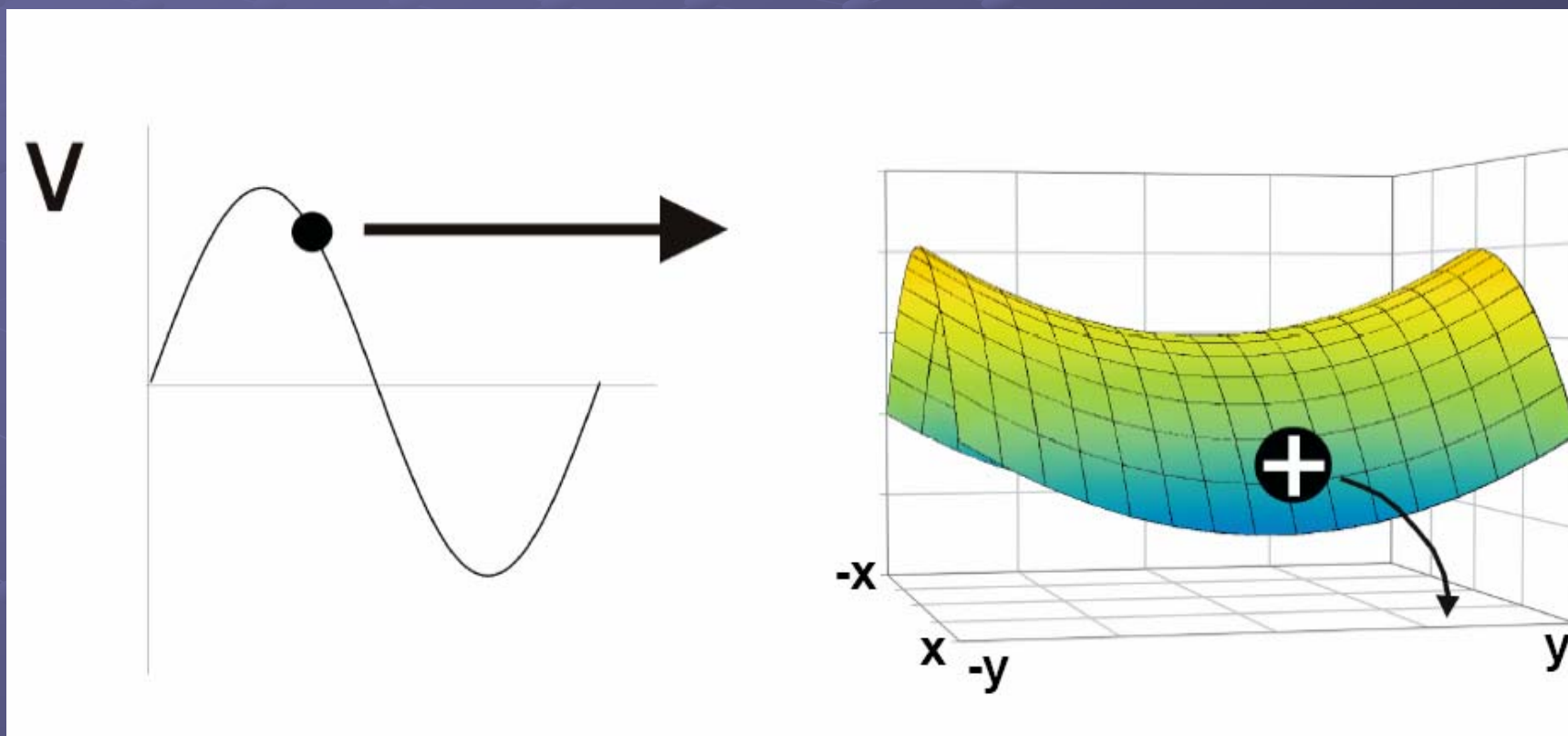


# Princip kvadrupólového filtru

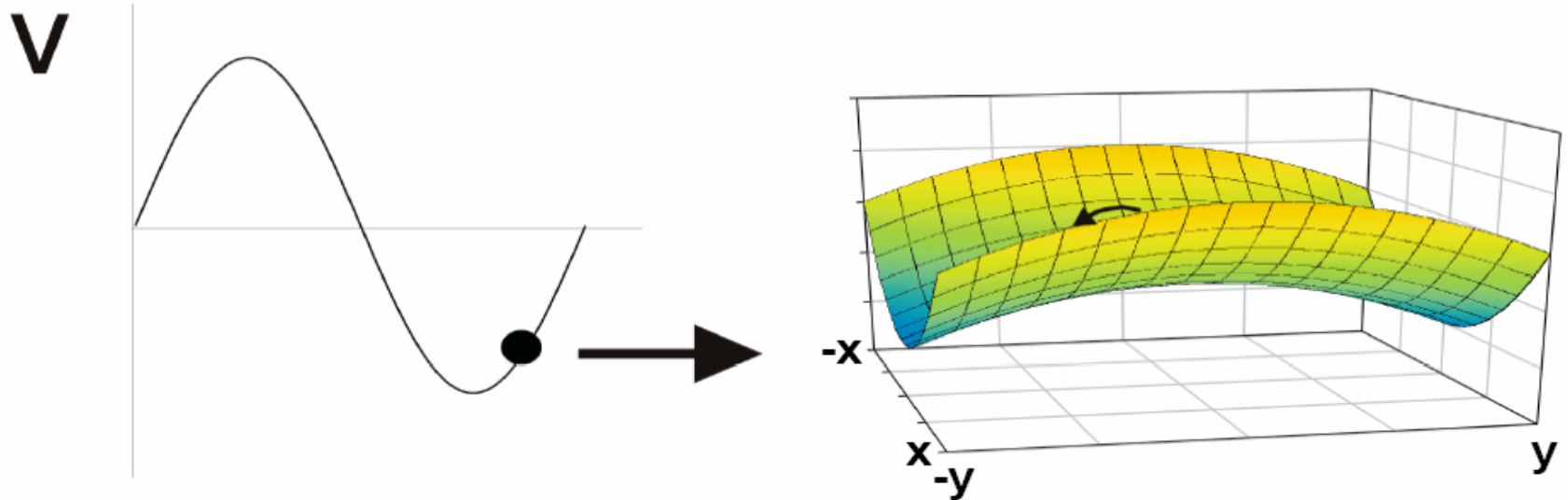




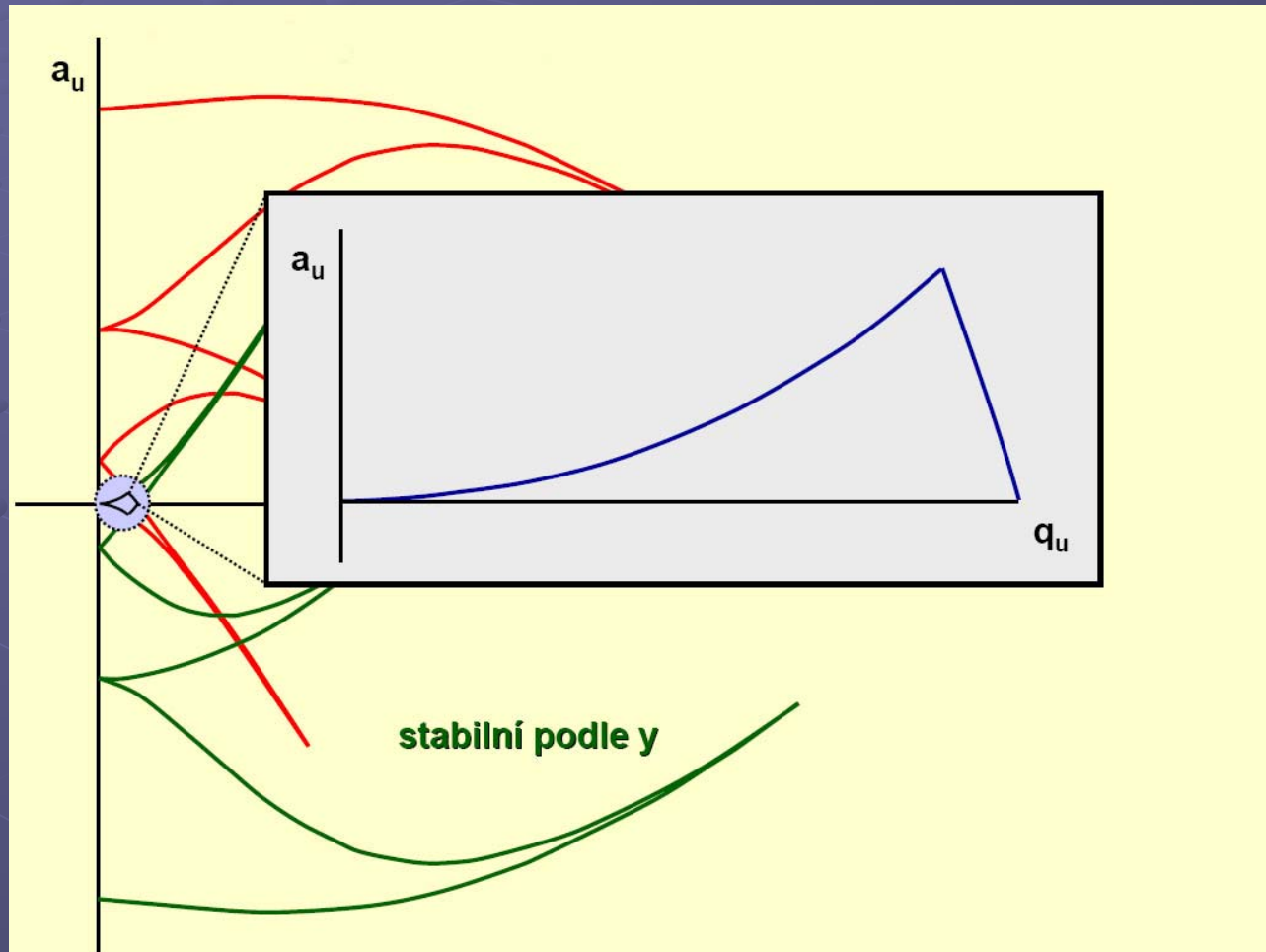
# Kvadrupólové pole +



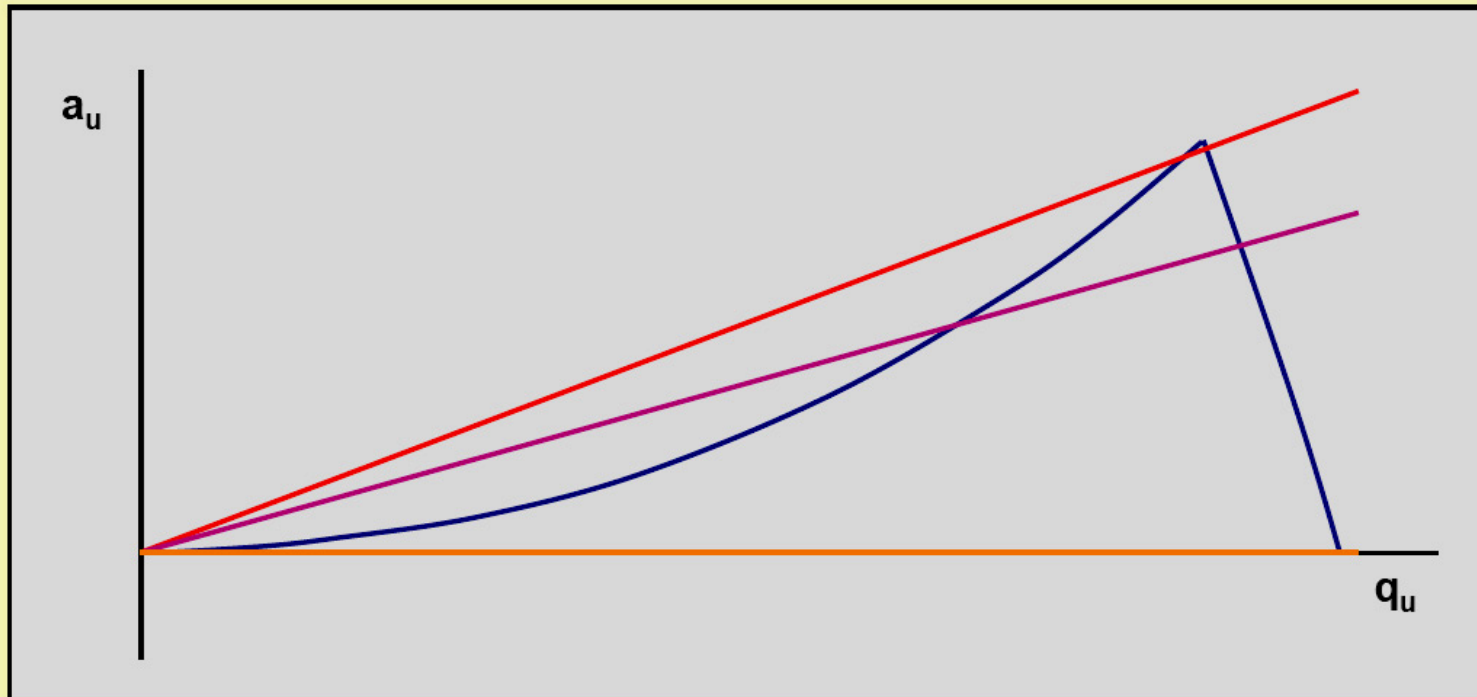
# Kvadrupólové pole -



# Kvadrupólový filtr – diagram stability



# Kvadrupól - sken

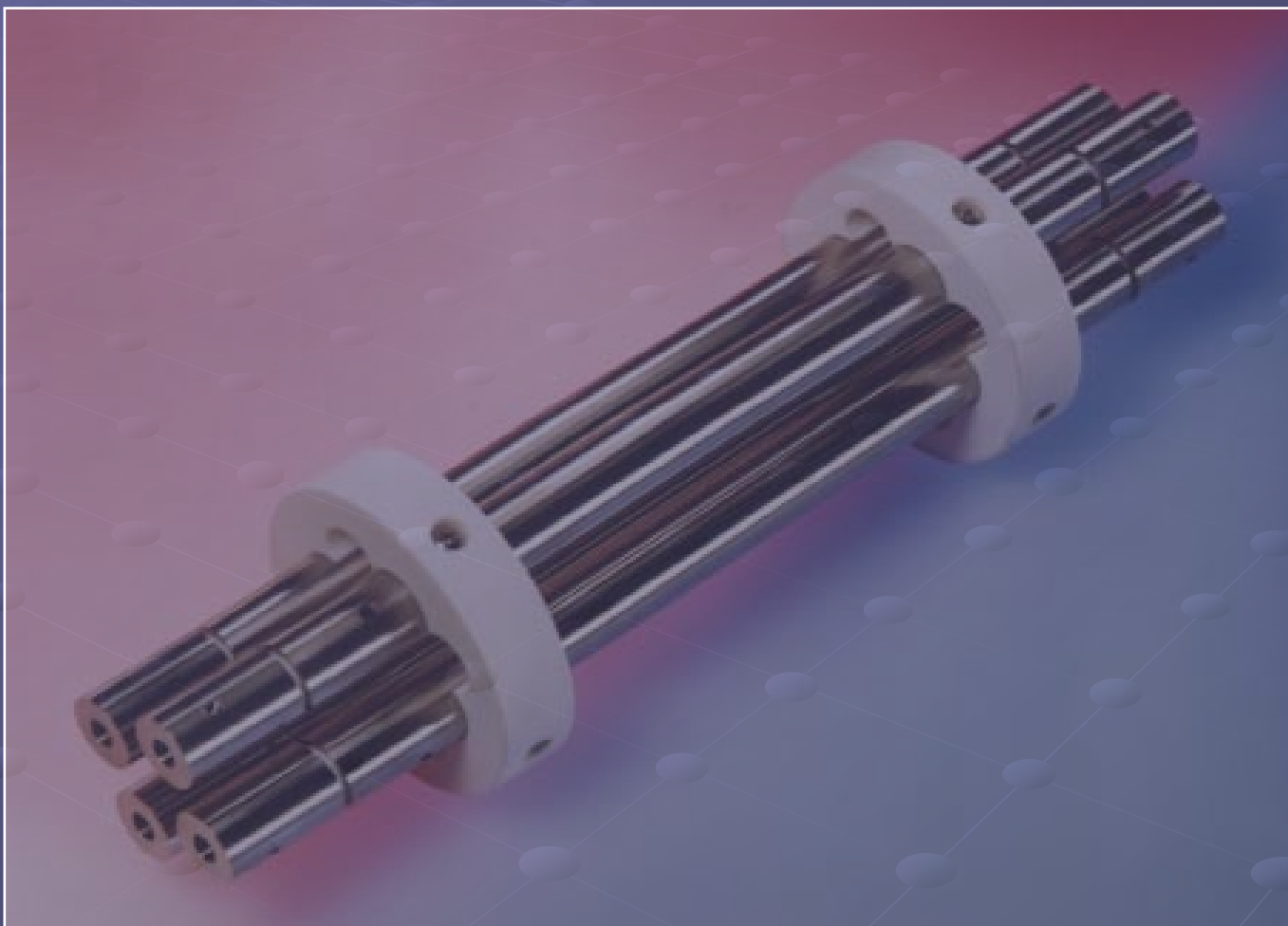


$$a_x = -a_y = \frac{8z'e}{m\omega^2 r_0^2} U$$

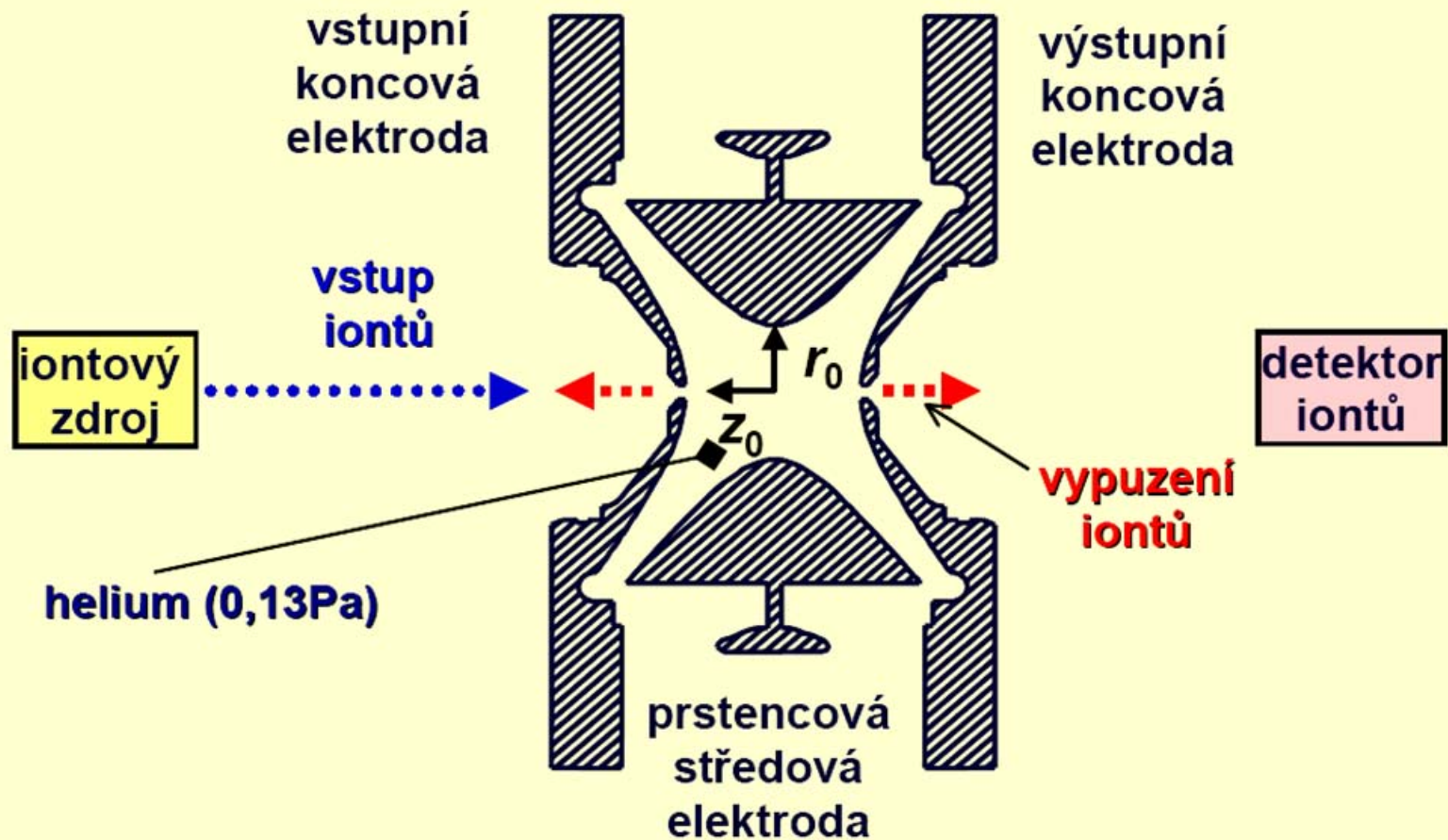
$$q_x = -q_y = \frac{4z'e}{m\omega^2 r_0^2} V$$

Skenování – současná změna  $U$  a  $V$  při  $U/V = \text{konst.}$

# Kvadrupól (Thermo Elemental)

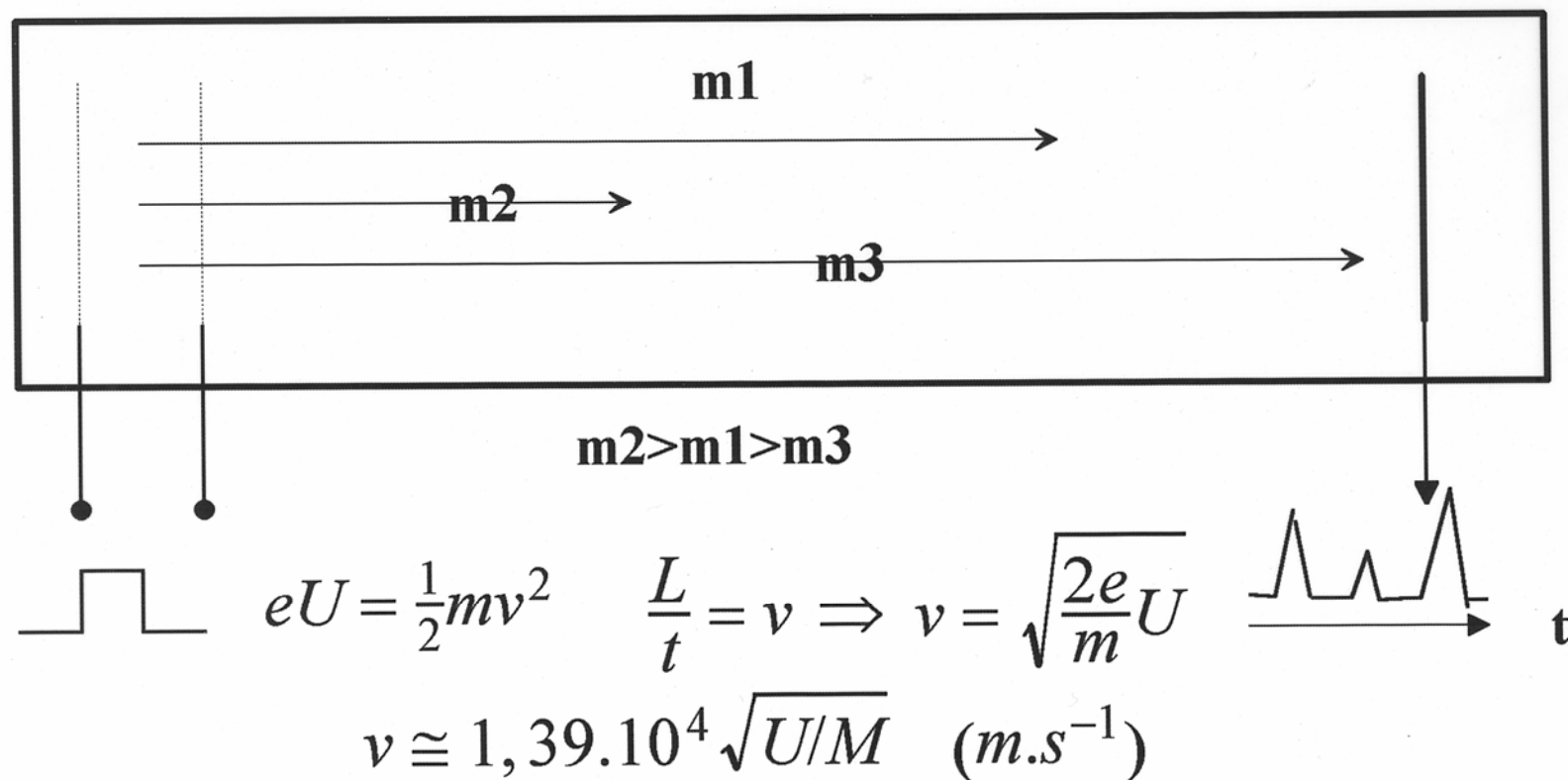


# Iontová past



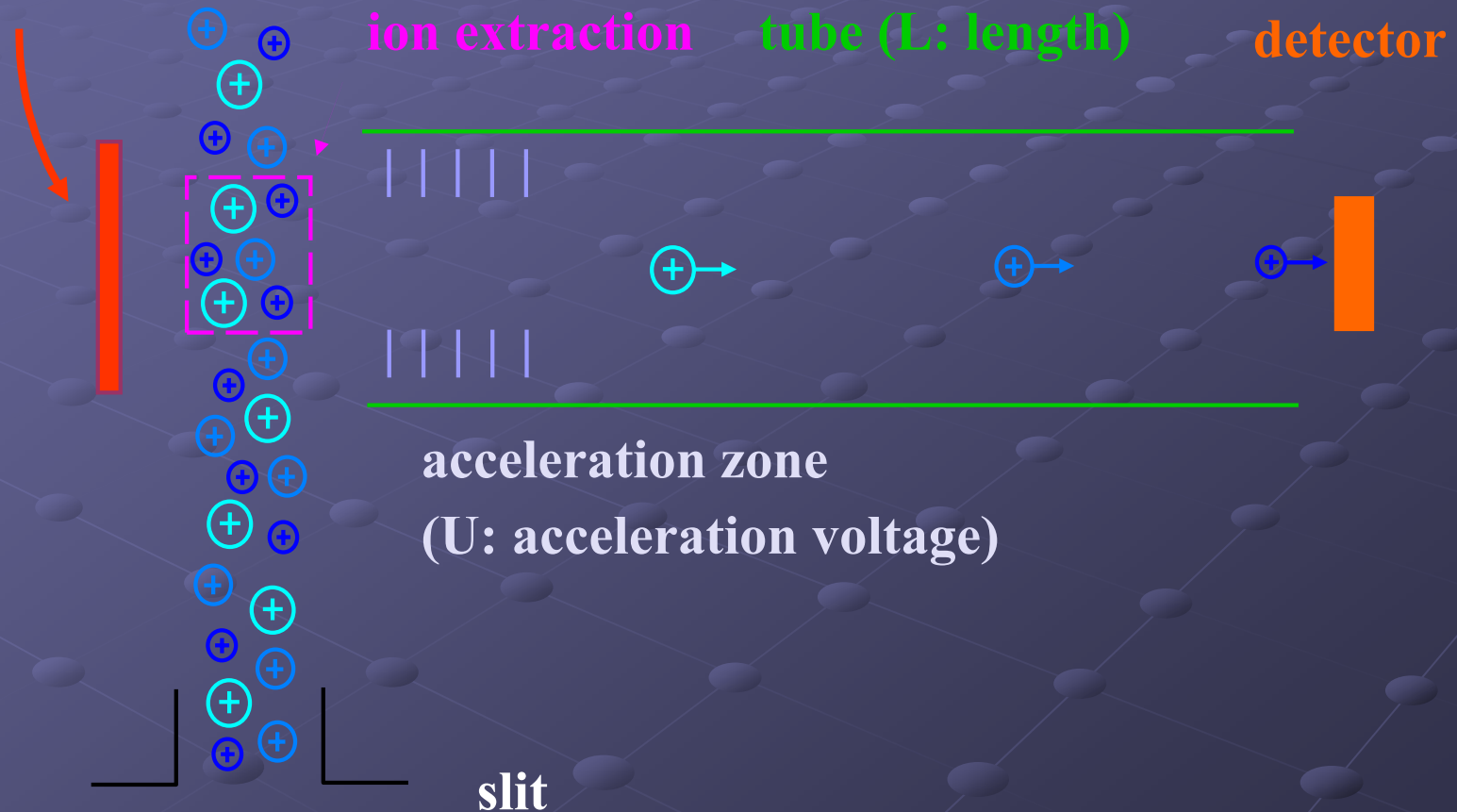


# Průletové analyzátoři - TOF

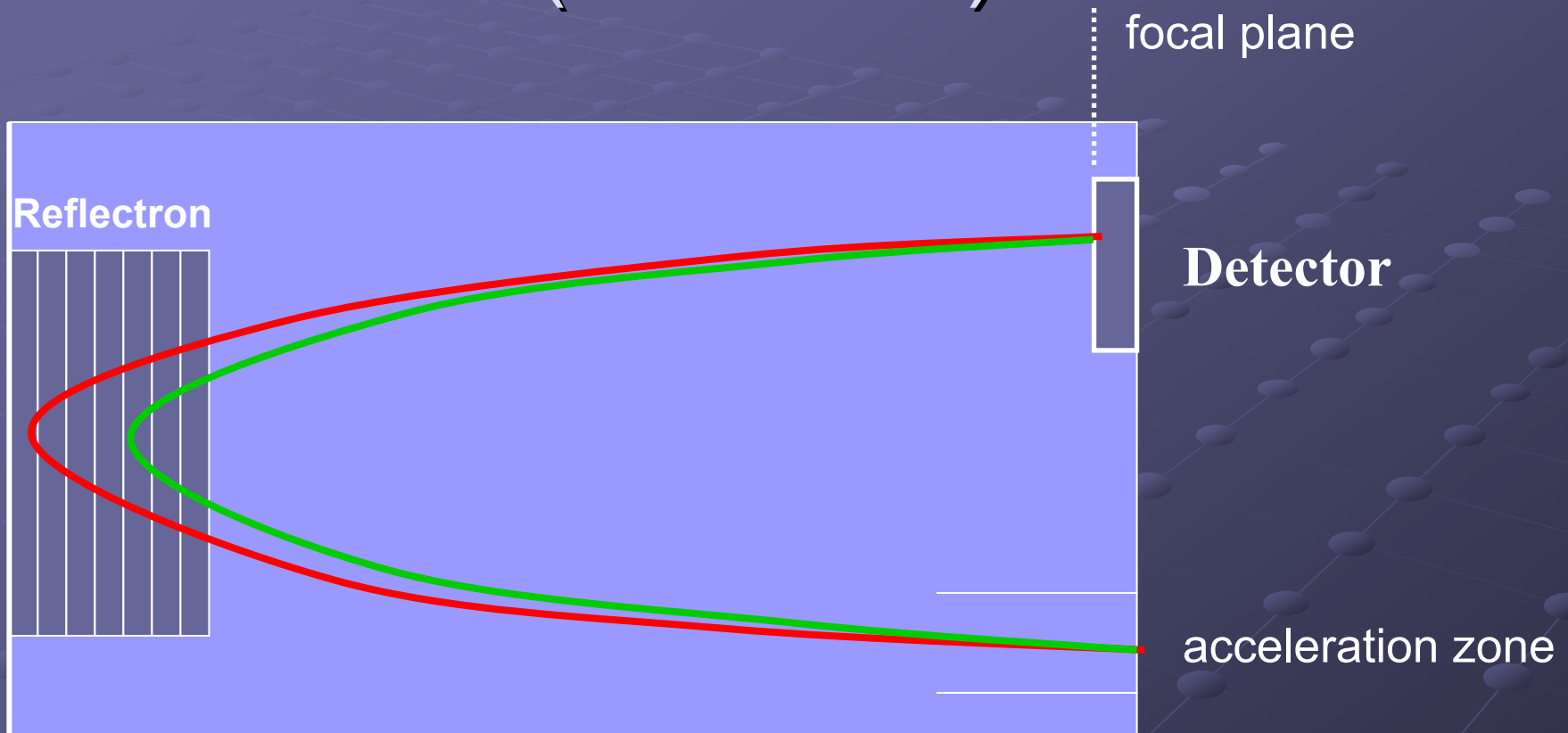


# Time-of-flight hmotnostní spektrometr s orthogonální extrakcí

repelling plate

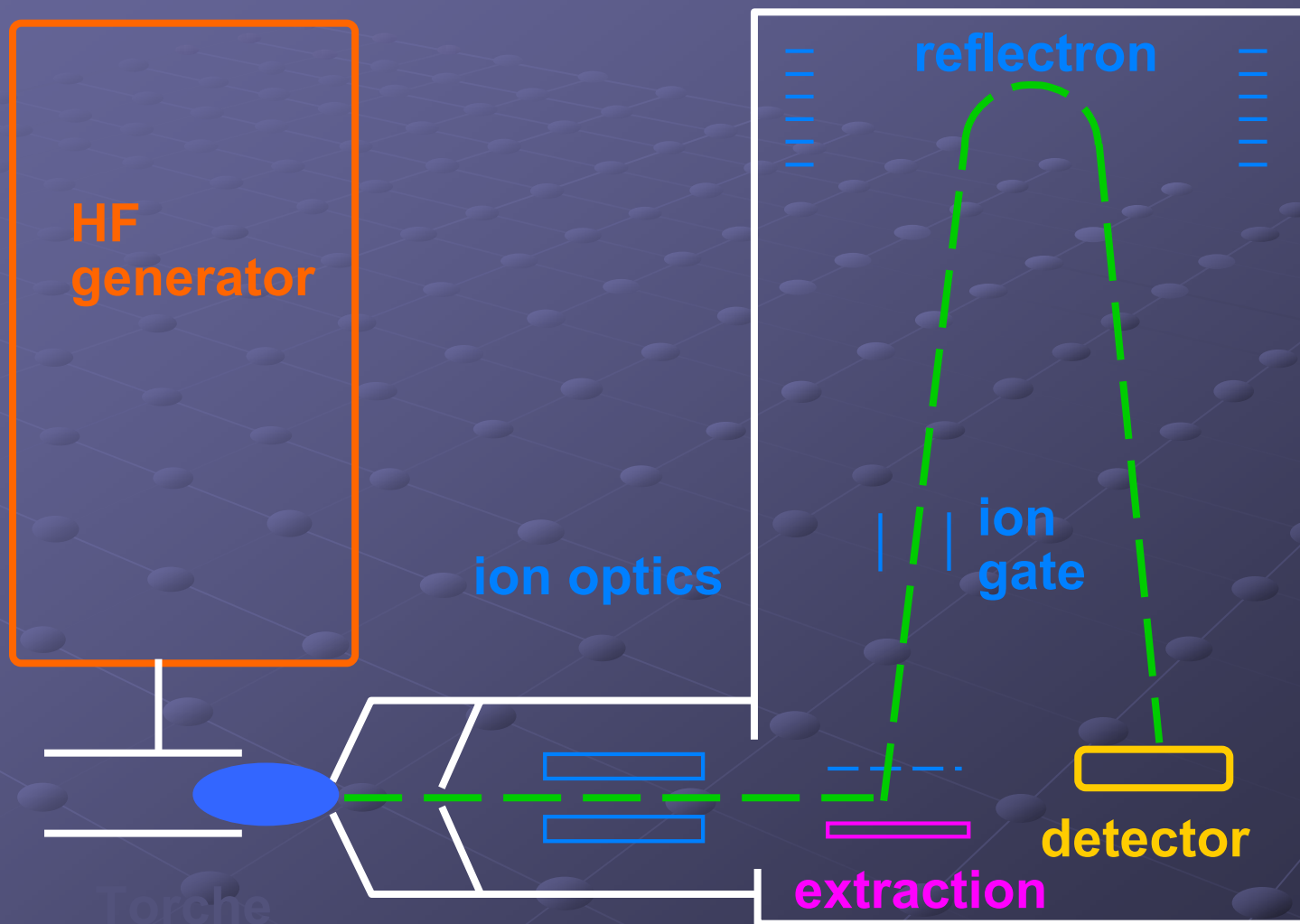


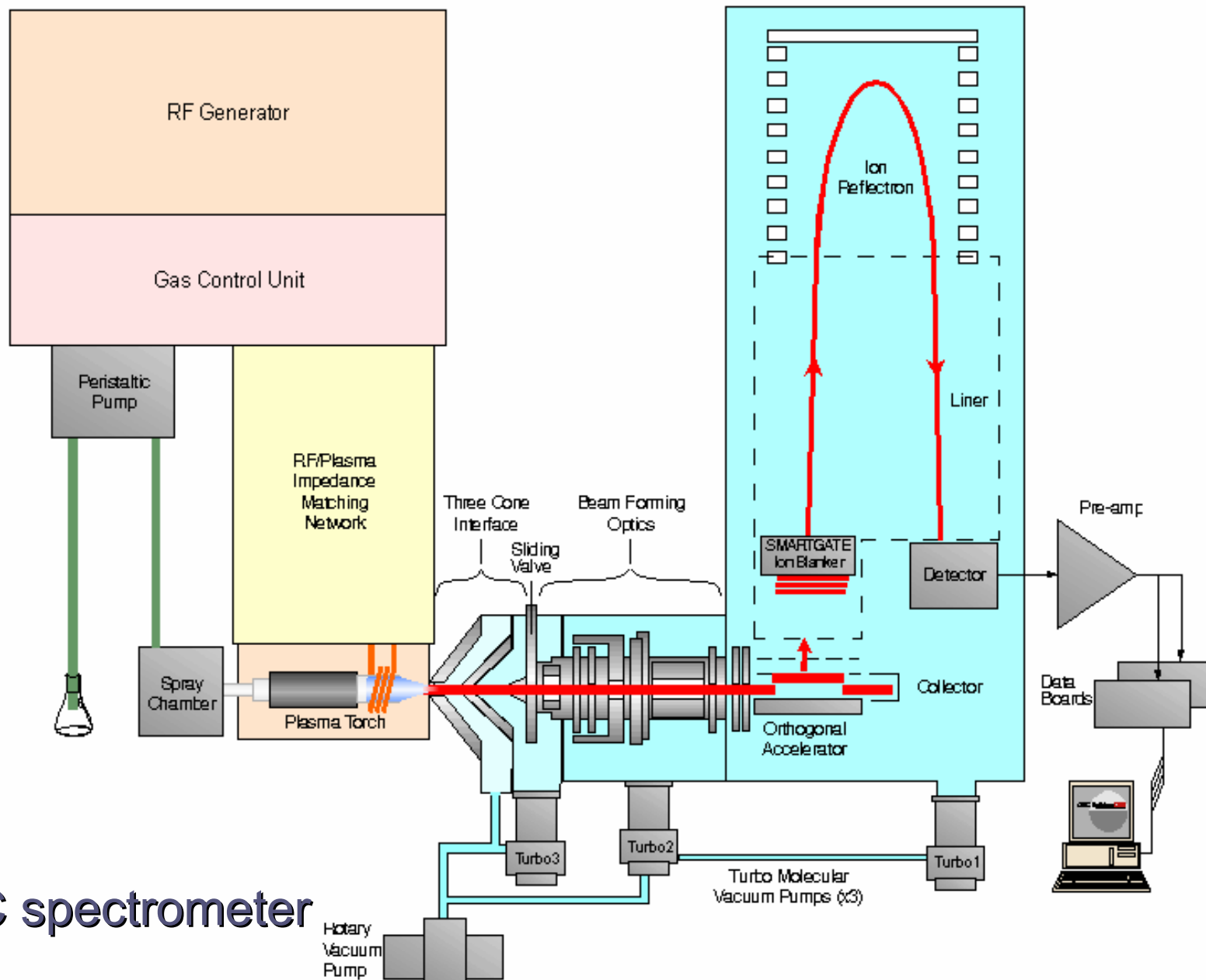
# TOF s iontovým zrcadlem (reflectron)



- Ion of mass  $X$ , slightly faster (more kinetic energy)
- Ion of mass  $X$ , slightly slower (less kinetic energy)

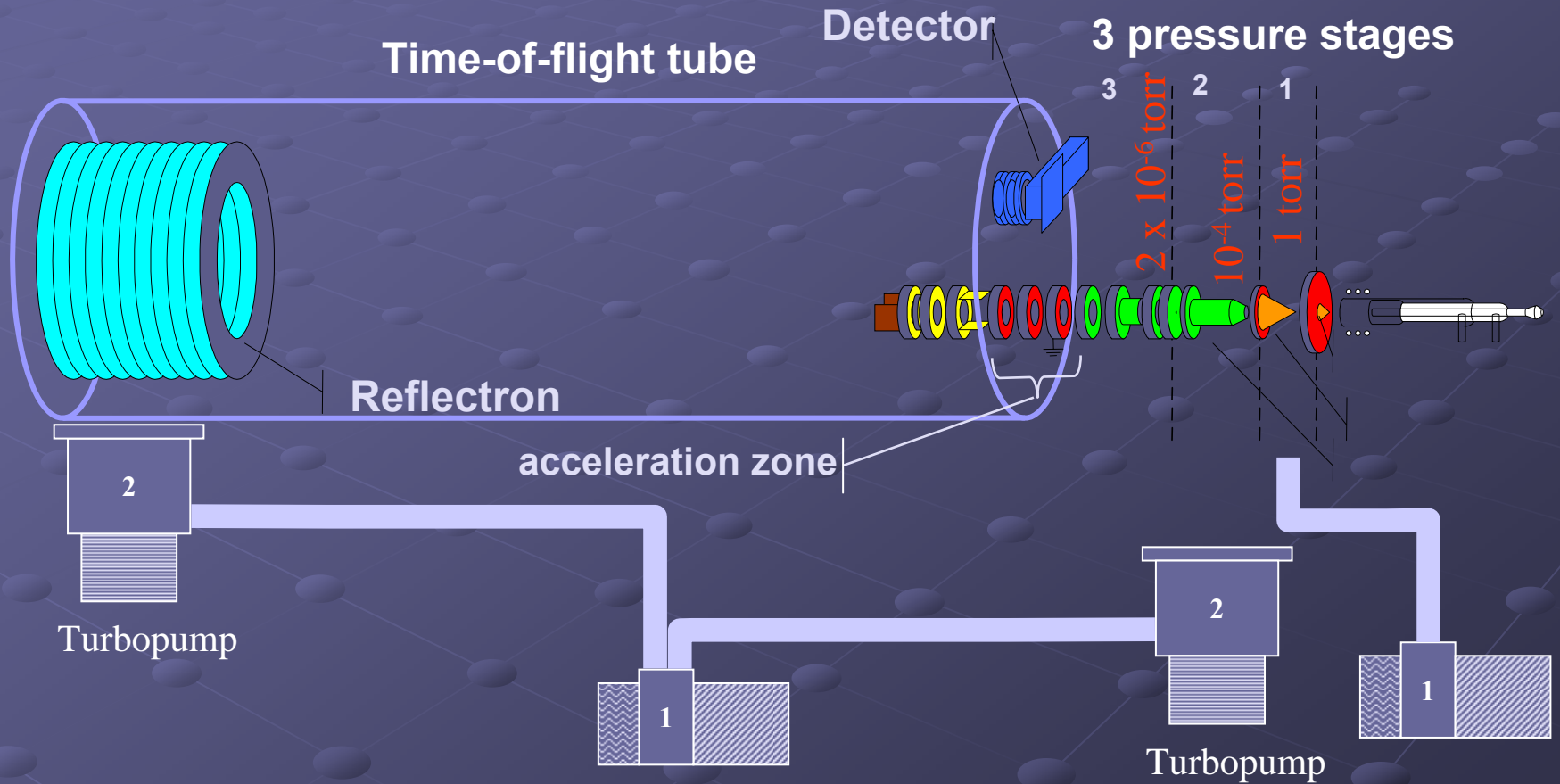
# ICP-TOF-MS





GBC spectrometer

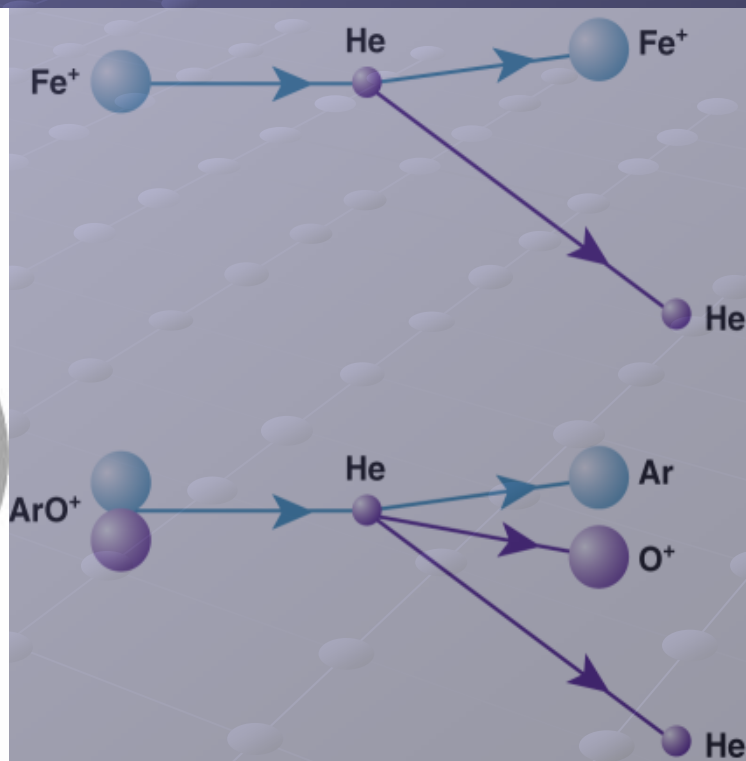
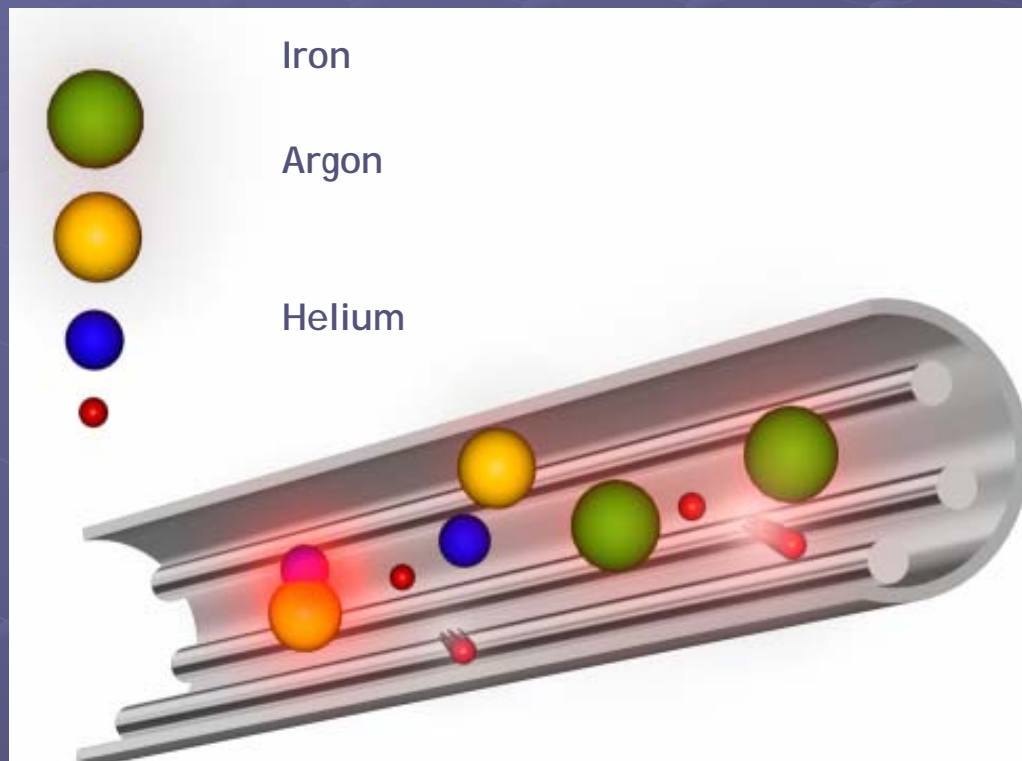
# ICP-TOF-MS s axiální extrakcí iontů

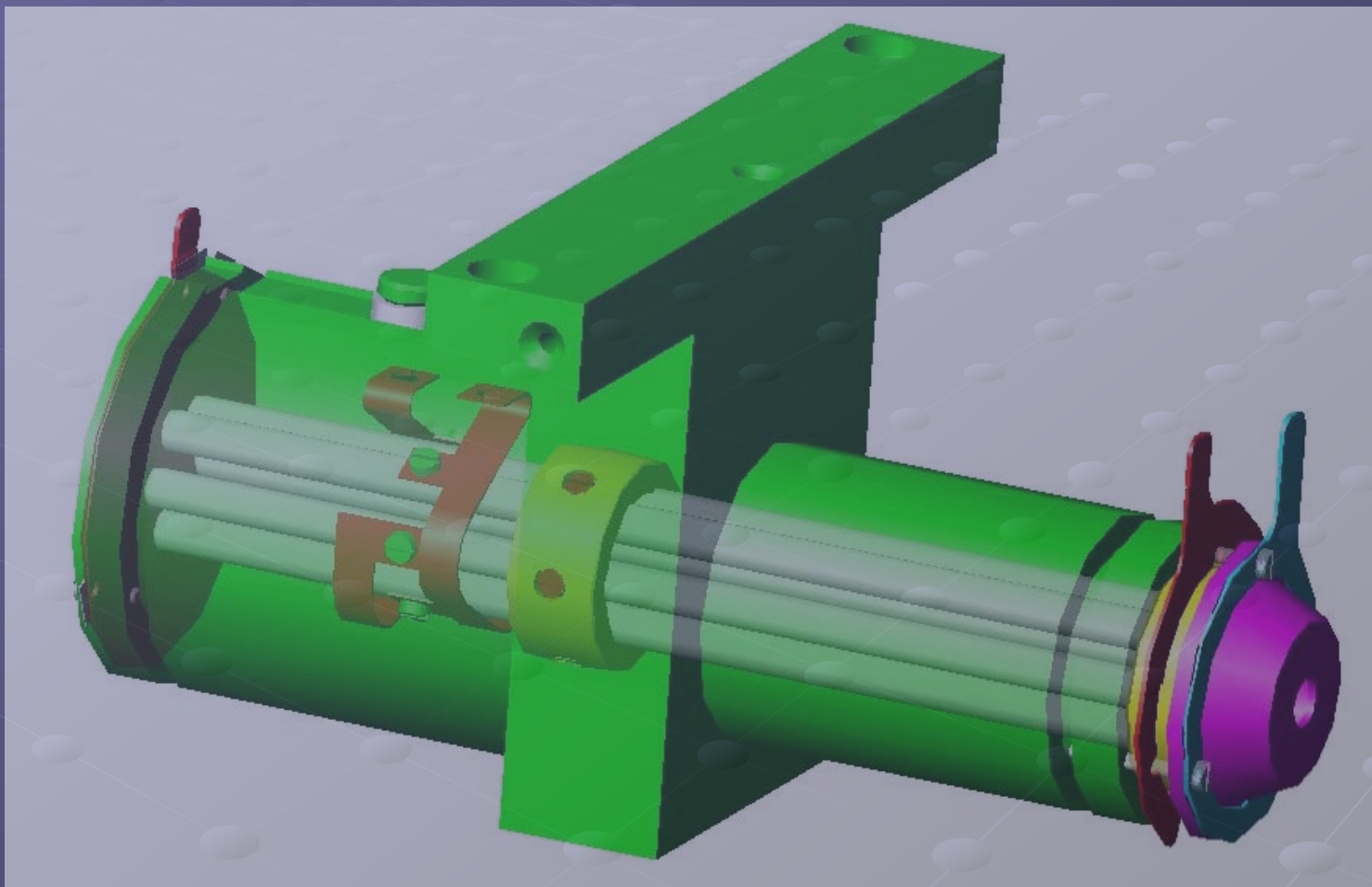




# Reakční (kolizní) cely

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



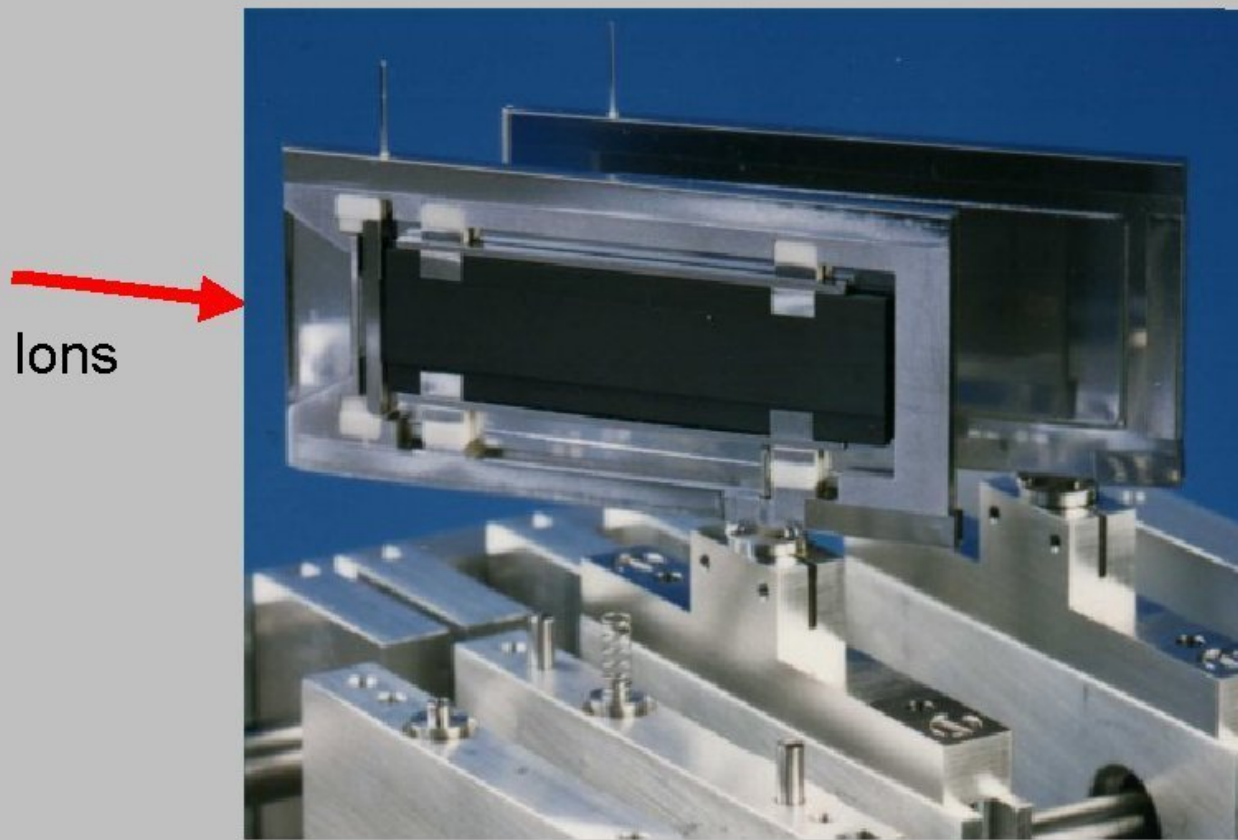


# Detektory

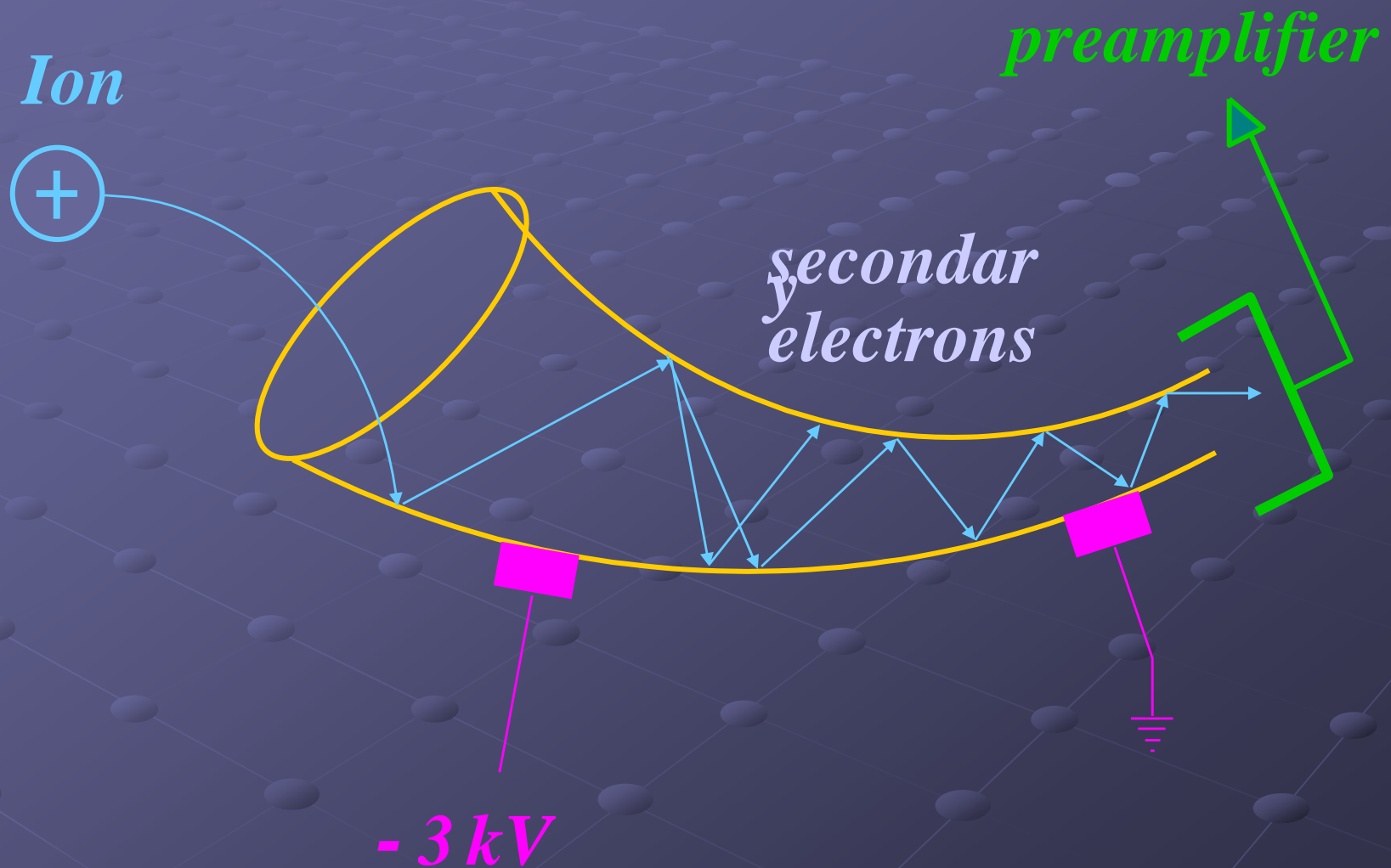
- Faraday cup (lower sensitivity and long time constant) for intense ion signals
- Continuous dynode electron multiplier (CEM), such as the channeltron.
- Discrete dynode electron multiplier.
- Scintillator + photomultiplier

# Faradayův (pohár, klec)

## New Faraday Cups

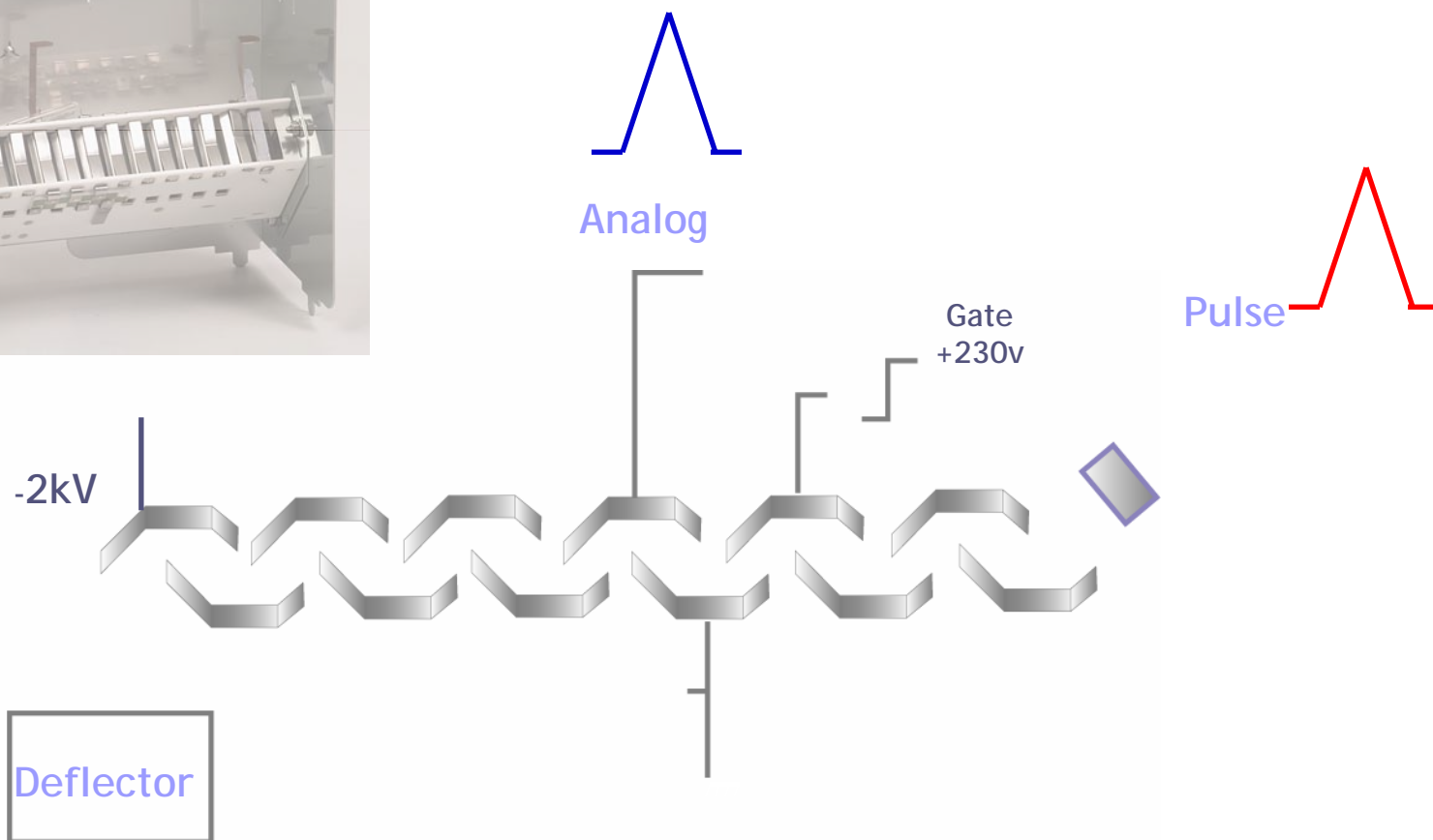
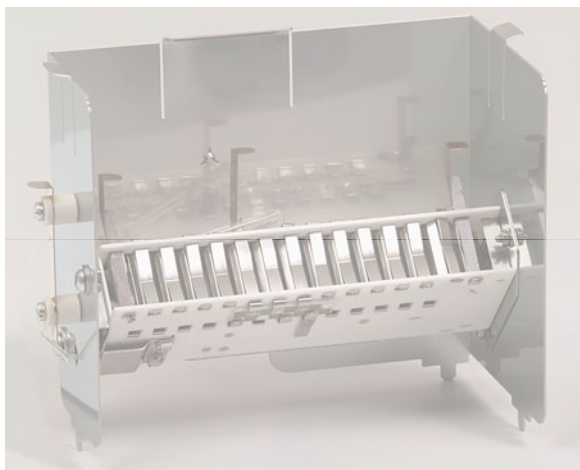


# Channeltron

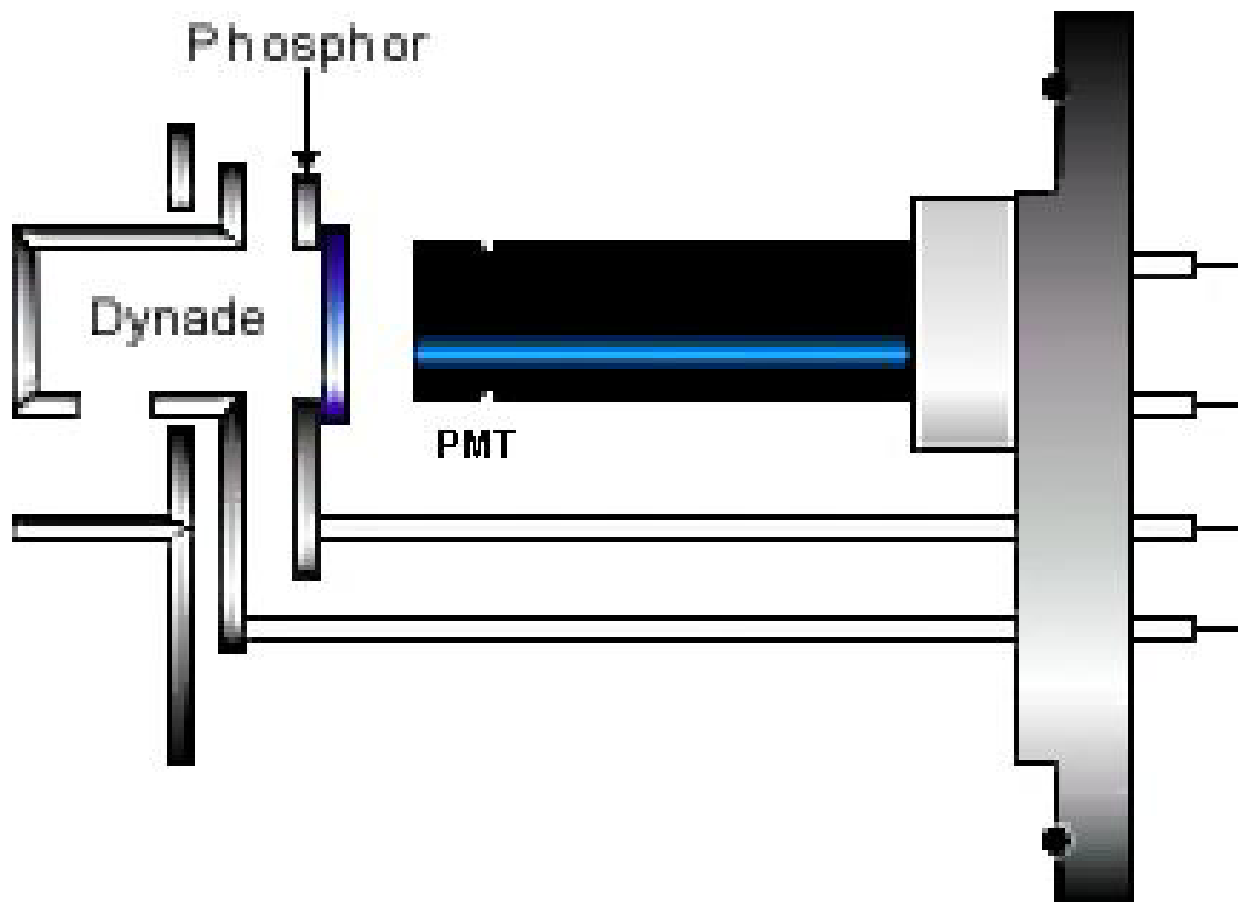




# Elektronový násobič



# Scintilátor + fotonásobič



# Scintilační detektor Hamamatsu

