



Univerzita Palackého
v Olomouci

Anorganická hmotnostní spektrometrie

Atomová spektrometrie ACH/ASX, ACH/AS

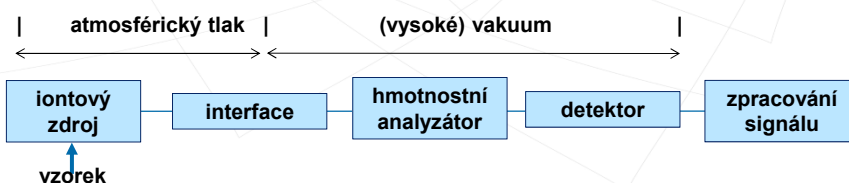
(c) David MILDE, 2022



Univerzita Palackého
v Olomouci

Hmotnostní spektrometrie (MS)

- **Odlišný princip od ostatních spektrálních metod!**
 - Princip: rozdělení iontů v plynné fázi podle jejich poměru hmotnosti a náboje (nábojového čísla) a analýza jejich četnosti.
 - Zařízení rozpoznává odlišné relativní atomové hmotnosti (izotopy), ale nerozpoznává chemické prvky podle elektronových obalů!
- Atomová MS vyžaduje velmi tvrdý ionizační zdroj, ve kterém dojde k úplnému rozkladu molekul na jednotlivé atomy – a tím je nejčastěji ICP.
- **BLOKOVÉ SCHÉMA** anorganického hmotnostního spektrometru:





Univerzita Palackého
v Olomouci

Zdroje iontů v atomové hmotnostní spektrometrii Metody anorganické MS

Iontový zdroj	Zkratka metody	Zdroj E_{ion}
indukčně vázané plazma	ICP-MS	vysokoteplotní argonové plazma
doutnavý výboj	GD-MS	plazma doutnavého výboje
elektrická jiskra	SS-MS	plazma vzniklé v elektrickém výboji
žhavené vlákno	TIMS	teplota
urychlené ionty	SIMS	dopadající ionty

- Tabulka přináší výběr běžnějších iontových zdrojů používaných v anorganické MS.
- Metoda SIMS – viz prezentace ASX-08-povrchy.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem



Univerzita Palackého
v Olomouci

ICP-MS – úvod

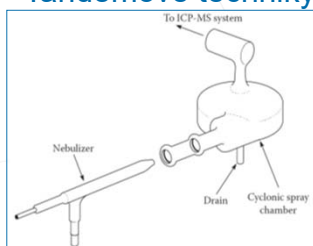
- **PRINCIP:** ICP slouží jako zdroj iontů. Vzniklé ionty jsou přes interface vedeny do MS analyzátoru.
 - Z ICP hlavice vystupuje směs iontů, atomů, fragmentů molekul a Ar.
 - Plazmová hlavice je obvykle v horizontální poloze.
 - RF cívka je uzemněná.
 - Ionty vznikají asi po 10 ms od vstupu aerosolu do plazmové hlavice.
 - Největší výskyt iontů je asi 8 mm nad cívkou umístění interface do tohoto bodu.
- V ICP je více než 50 prvků ionizováno do 1. stupně z více jak 90 %. Menší % ionizace u Se, As, P, S a halogenů.
- Prvky s nízkým 2. ionizačním potenciálem „tvoří“ 2× nabité ionty (např. Ba²⁺, Ce²⁺).
- Zásadní výhody: multielementární analýza včetně izotopického zastoupení; výrazně nižší pozadí oproti ICP-OES, což umožňuje dosažení lepších LOD.
- ICP-MS neumožňuje analyzovat neutrální částice.



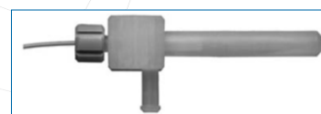
Univerzita Palackého
v Olomouci

Zavádění vzorku do plazmatu

- **Kapalné vzorky:**
 - různé typy zmlžovačů z křemene či plastů: průtoky 0,2–2 ml min⁻¹, účinnost < 5 %
 - mikrozmžovače obvykle z plastů: průtoky ~ 0,1 ml min⁻¹,
 - mlžné komory: Scottova dvouplášťová nebo cyklonická.
- **Pevné vzorky (viz další slidy):**
 - laserová ablace,
 - elektrotermické vypařování.
- **Tandemové techniky: spojení s HPLC, GC, CE.**



Meinhardův koncentrický
Zmlžovač s cyklonickou
mlžnou komorou



Plastový koncentrický mikrozmžovač

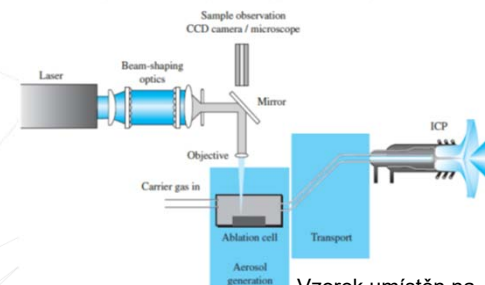


Univerzita Palackého
v Olomouci

Zavádění pevných vzorků do ICP-MS

– Laserová ablace:

- generování suchého aerosolu laserem, po ablaci (= leptání) se vzorek proudem He nebo Ar odvádí do ICP,
- umožňuje lokální povrchovou analýzu, hloubkové profilování a tzv. imaging,
- obtížná je kvantitativní analýza kvůli problémům s kalibrací – téměř nedostupné kalibrační standardy,
- používané lasery:
 - **pevnolátkové** – výhradně tzv. Nd:YAG (syntetický monokrystal yttrium-aluminiového granátu, kde jsou některé yttriové ionty nahrazeny neodymovými) se základní $\lambda = 1064$ nm, pracuje se při vyšších harmonických frekvencích (266 a 213 nm).
 - **excimerové** (plynové) lasery: vlnová délka závisí na použitém plynu, nejrozšířenější je ArF s $\lambda = 193$ nm.



Vzorek umístěn na podložce umožňující posun x, y, z. Paprsek lze fokusovat pomocí mikroskopu a kamery s CCD snímačem.

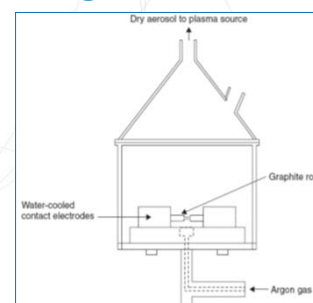


Univerzita Palackého
v Olomouci

Zavádění pevných vzorků do ICP-MS

– Elektrotermické vypařování:

- ETA se spojuje s plazmovým ICP výbojem, po nadávkování vzorku do grafitového atomizátoru se ETA uzavře,
- zahřátí až na 3000 °C, používá se teplotní program podobný v AAS,
- suchý aerosol zbavený matrice během fáze pyrolýzy se zavádí do plazmatu,
- umožňuje analýzu vzorků v jednotkách mg či μ l,
- komplikací jsou přechodové signály a neúplné vypaření,
- jako modifikátory se používají freony,
- obtížná je kvantitativní analýza kvůli problémům s kalibrací – používají se matricové CRM, které nemusí být v malých navážkách homogenní.



Univerzita Palackého v Olomouci

Interface ICP-MS

~ 5 cm

MS
300 K < 10^{-5} mbar

ICP
500 K, 1000 mbar

1 mbar = 100 Pa

Slide valve plate: open position

Slide valve plate closed position

Extraction lens

Skimmer cone

Supersonic beam

Analyte path

ICP flame

Sample cone

Cooling water channel

Expansion chamber

To rotary pump

~ 5 cm

Kónusy: kov s tepelnou vodivostí a odolností ke kyselinám (Ni, Pt), velikost otvorů ~ 1 mm

Evakuace: rotační pumpa + turbomolekulární pumpa

Univerzita Palackého v Olomouci

Iontová optika

- Iontové čočky (elektrody s elektrostatickým napětím) fokusují ionty při průchodu evakuační částí spektrometru do úzkého paprsku směrem do MS analyzátoru.
- Umožní eliminaci fotonů a nenabitých částic – několik komerčních konstrukcí:
 - In line se zarážkou fotonů, kterou nabité částice objedou;
 - Off-axis – ionty vykonají pohyb ve tvaru písmene „Z“;
 - Iontový deflektor (tzv. QID) – ionty změni směr o 90°.

„In-line“
zarážka fotonů

„Off-axis“

Interface

Multicomponent ion lens system

Photons and neutral species removed

Mass analyzer (quadrupole)

Collimated ion beam

Deflection of ion beam into mass analyzer

Extraction lens

Photons, neutrals, and un-ionized particles

Analyte ions

QID

Hyper-skimmer

Skimmer

Sampler

ICP

„QID“



Univerzita Palackého
v Olomouci

Hmotnostní analyzátoři

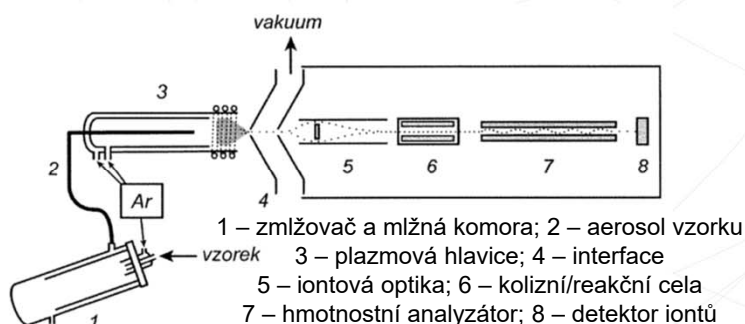
- ICP pracuje za atmosférického tlaku, MS za „vakua“ – dvoustupňové snižování tlaku rotační vývěvou a jednou nebo dvěma turbomolekulárními pumpami.
- Analyzátoři separují ionty extrahované z ICP podle jejich m/z a měří relativní zastoupení iontů pro každou hmotnost.
- Je vyžadován průchod iontů analyzátořem bez kolizí, proto se pracuje za „vakua“.
- Hmotnostní analyzátoři používané u ICP-MS:

Typ analyzátoři	Rozlišení (R)	Řešení spektrálních interferencí
Kvadrupólový	400	použití cel, systém více kvadrupólů
Sektorový s dvojí fokusací	až 10000	díky dostatečně vysokému rozlišení
TOF	až 2400	komplikované, použití kolizní cely



Univerzita Palackého
v Olomouci

Spektrometr ICP-MS s kvadrupólovým analyzátořem



ICP-MS od firmy Agilent

- Nejrozšířenější ICP-MS kvůli své jednoduchosti, univerzálnosti a relativně nízké ceně.
- Plazmová hlavice obvykle v horizontální poloze.
- Nízké rozlišení ($R \approx 400$) \Rightarrow nutnost řešit spektrální interference, obvykle rozšířením přístroje o kolizní/reakční cely.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Spektrometry se sektorovými MS analyzátory

- Tzv. high resolution MS analyzátory: kombinace magnetického a sektorového analyzátoru → dvojí fokusace. Používají se 3 geometrie:
 - Nier-Johnsonova geometrie (90° ESA, 60° magnet),
 - obrácená Nier-Johnsonova geometrie,
 - Mattauch-Herzogova geometrie (31,8° ESA, 90° magnet).
- Dosahují rozlišení $R \approx 10000$, které umožní překonání téměř všech spektrálních interferencí.
- Lze pracovat v modu nízkého i vysokého rozlišení.
- Pro nízké rozlišení mají LOD o řád horší než kvadrupólové ICP-MS.
- S rostoucím rozlišením klesá citlivost, tj. průchodnost iontů analyzátozem (pro $R = 4000$ průchodnost 10 %, pro $R = 7500$ průchodnost 1 % ve srovnání s $R = 300$).

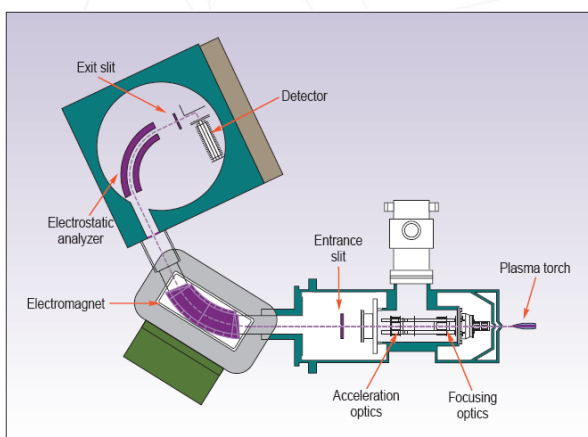


Mattauch-Herzogova geometrie

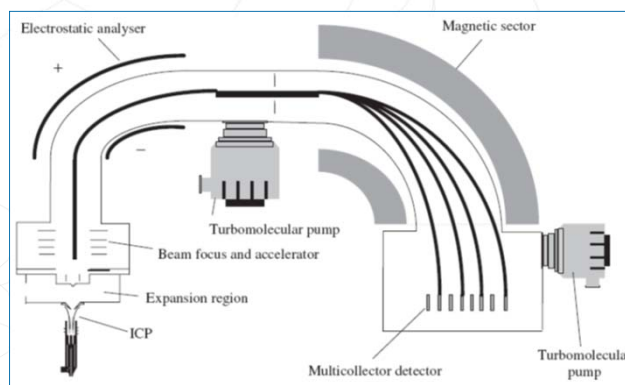


Univerzita Palackého
v Olomouci

Spektrometry se sektorovými MS analyzátory



Obrácená Nier-Johnsonova geometrie



Nier-Johnsonova geometrie
s tzv. multiple collector detektorem



Univerzita Palackého
v Olomouci

Spektrometr s průletovým analyzátozem (ICP-TOF-MS)

- Rozlišení (R max. 2400) – nedostatečné pro většinu spektrálních interferencí. Nutné použití matematických korekcí nebo kolizní cely.
- Dokáže „vzorkovat“ všechny ionty v jeden okamžik.
- Ionty se pulzně akcelerují do „TOFu“ ve formě tzv. paketů (ion packets).
- Zaznamenává až tisíce spekter za sekundu = téměř simultánní záznam \Rightarrow výhodné uspořádání pro přechodové signály, př. spojení s laserovou ablací.
- Ve srovnání s kvadrupólovým analyzátozem horší LOD a lineární dynamický rozsah do 6 řádů.

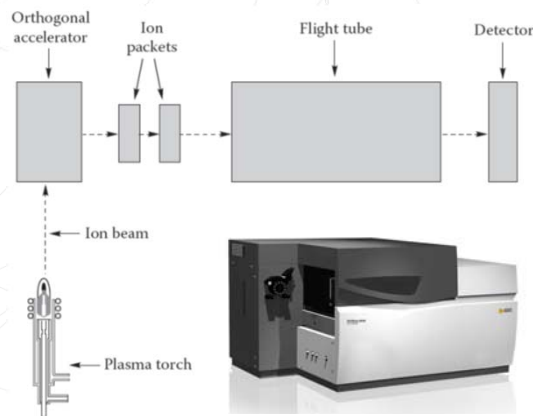


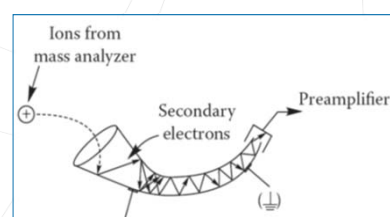
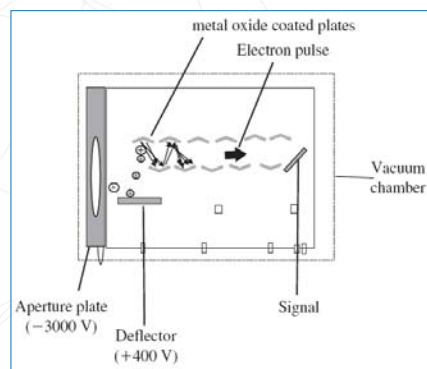
Schéma ICP-TOF-MS s ortogonální akcelerací iontů z plazmatu do MS analyzátozu



Univerzita Palackého
v Olomouci

Detektory

- **Elektronový násobič s oddělenými dynodami** – dnes nejrozšířenější typ detektoru:
 - 15–18 dynod pokrytých oxidy kovů s vysokou emisí e^- ,
 - lineární dynamický rozsah až 11 řádů, citlivější než Channeltron,
 - pracuje v tzv. „duálním“ módu:
 - pulsní mód: na elektrodu -3000 V, větší zesílení, vhodné pro nízké cps,
 - analogový mód: na elektrodu -1000 V, menší zesílení, vhodné pro vysoké cps.
- **Elektronový násobič s jednou elektrodou** – tzv. Channeltron (dnes nepoužívaný typ): funkce obdobná jako u fotonásobiče.
- **Faradayova klec** (Faraday cup): na sběrnou elektrodu dopadají ionty a konvertované e^- jsou zachyceny na „kleci“, která je okolo sběrné elektrody:
 - detektor vhodný pro vyšší proudy ($> 10^{-15}$ A),
 - využívá se u MC-ICP-MS.





Univerzita Palackého
v Olomouci

Interference u ICP-MS

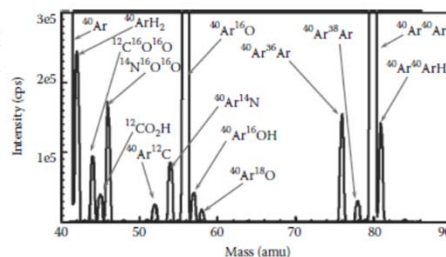
- **Nespektrální interference:**
 - ovlivnění transportu a zmlžování – vliv viskozity a hustoty vzorků,
 - ovlivnění ionizace v plazmatu – vliv snadno ionizovatelných prvků,
 - efekt prostorového náboje – odlišná citlivost na lehké a těžké ionty o stejné koncentraci,
 - blokování interface usazenými solemi.
- **Eliminace nespektrálních interferencí** – použitím vnitřního standardu (př. Re, In, Y) – přidává se stejná **c** ke vzorkům i standardům a matematicky se korigují interference.
- **Spektrální interference** – (jen u MS s nízkým rozlišením = kvadrupólový analyzátor):
 - isobarické – hmotnostní překryv s jiným prvkem (př. $^{40}\text{Ca}^+$ a $^{40}\text{Ar}^+$), jsou dobře popsány a výhodou je, že 70 % prvků má více než 1 vhodný izotop, na kterém lze analyzovat,
 - interference dvojnásobně nabitých iontů (př. $^{23}\text{Na}^+$ a $^{46}\text{Sc}^{2+}$) – vliv se snižuje nastavením podmínek v ICP,
 - molekulární – hmotnostní překryv s molekulárními či polyatomickými ionty z H_2O , Ar či matrice vzorku. Způsoby eliminace jsou popsány na dalších slidech.
- **Spektrální interference působí nejvíce obtíž u $m/z = 40\text{--}80$.**



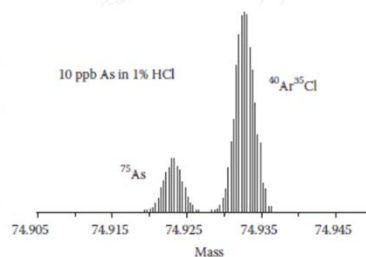
Univerzita Palackého
v Olomouci

Resolution Required to Resolve Some Common Polyatomic Interferences from a Selected Group of Isotopes

Isotope	Matrix	Interference	Resolution
$^{39}\text{K}^+$	H_2O	$^{38}\text{ArH}^+$	5570
$^{40}\text{Ca}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^+$	199,800
$^{44}\text{Ca}^+$	HNO_3	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	970
$^{56}\text{Fe}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2504
$^{31}\text{P}^+$	H_2O	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$	1460
$^{34}\text{S}^+$	H_2O	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	1300
$^{75}\text{As}^+$	HCl	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	7725
$^{51}\text{V}^+$	HCl	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	2572
$^{64}\text{Zn}^+$	H_2SO_4	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	1950
$^{24}\text{Mg}^+$	Organics	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$	1600
$^{52}\text{Cr}^+$	Organics	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	2370
$^{55}\text{Mn}^+$	HNO_3	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$	2300



ICP-MS spektrum deionizované vody



Eliminace interference pro ^{75}As pomocí HR-ICP-MS s rozlišením 5000



Univerzita Palackého
v Olomouci

Eliminace spektrálních interferencí u kvadrupolových ICP-MS

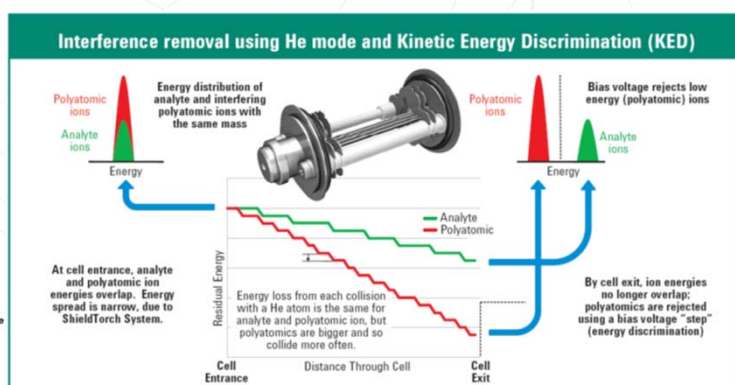
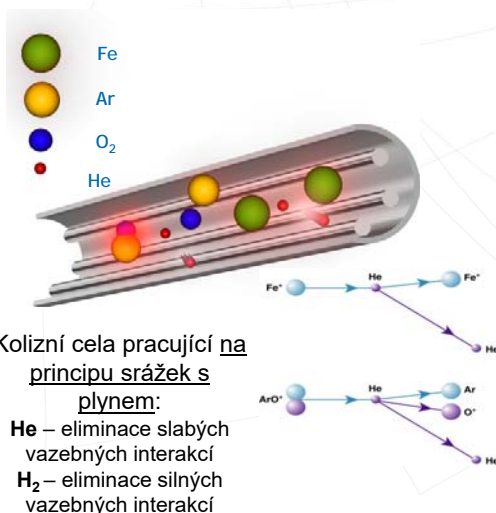
– Způsoby eliminace:

- **Kolizní/reakční cela:** „komůrka“ s elektrodami (hexapól nebo oktapól) proplachovaná plynem umístěna mezi iontovou optikou a kvadrupól a naplněna plynem. 2 principy cel (eliminace interferencí):
 - **KOLIZE:** srážky polyatomických iontů s kolizním plynem (H_2 , He) vedou k jejich rozpadu nebo snížení E_{kin} takže nevyjdou z cely.
 - **REAKCE:** polyatomické ionty se reakcí s reakčním plynem (O_2 , NH_3) přemění na produkty o jiné hmotnosti, které neinterferují s analytem.
- **ICP-MS/MS** – spektrometry s více kvadrupóly
 - trojitý kvadrupól (firemní označení ICP-QQQ nebo TQ ICP-MS),
 - čtverný kvadrupól (firemní označení Q^4 ICP-MS).
- **Cold plasma** – generace plazmatu při nižším výkonu (0,6 kW oproti standardnímu 1,5 kW) a případně modifikace plazmové hlavice. Nižší teplota \Rightarrow méně polyatomických interferencí z Ar.
- **Korekční rovnice** – umožní odstranění izobarických interferencí.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Princip funkce kolizních cel



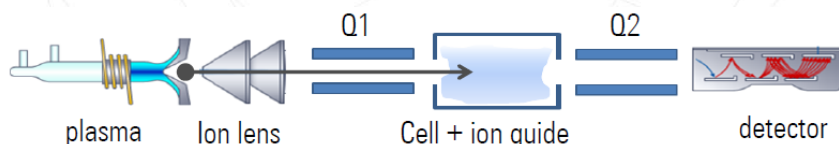
Kolizní cela pracující na principu snižování E_{kin} polyatomických iontů, které pak neprojdou přes potenciálový val tvořený elektrodou na výstupu z cely



Univerzita Palackého
v Olomouci

Spektrometry s více kvadrupóly

- Trojitý kvadrupól (ICP-QQQ) – eliminace interferencí u MS s kvadrupólovým analyzátozem. Kolizní/reakční cela je chápána jako jeden z kvadrupólů.



- Dva způsoby eliminace interferencí, volba závisí na analyzovaném iontu:
 - **On mass** – kolizní plyn v cele (H_2 , He) – eliminace polyatomických iontů (př.: $^{80}Se^+$ a $^{40}Ar^{40}Ar^+$), Q1 nastaven na $m/z = 80$, Q2 také na $m/z = 80$
 - **Mass shift** – reakční plyn v cele (O_2 , NH_3) – tvorba aduktů s jiným m/z (př.: $^{80}Se^+$ a $^{40}Ar^{40}Ar^+$), Q1 nastaven na $m/z = 80$, Q2 nastaven na $m/z = 96 \Rightarrow$ vytvoření aduktu $^{80}Se^{16}O^+$ a stanovení Se na $m/z = 96$



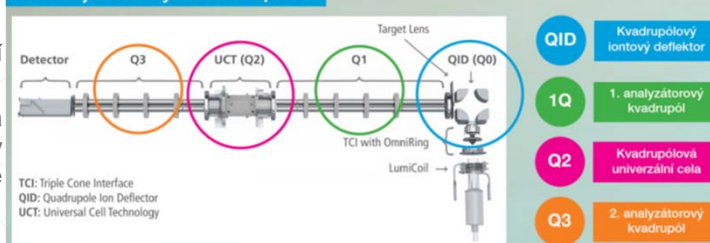
Univerzita Palackého
v Olomouci

Spektrometry s více kvadrupóly

- Čtverný kvadrupól (Q^4 ICP-MS):

- QID slouží jako iontová optika fokusující ionty pod úhlem 90° do Q1.
- UCT (Q2) je univerzální kvadrupólová cela (4 tyče) umožňující práci jak v kolizním (KED) tak reakčním módu, je možné zavádět 4 plyny (He , O_2 , NH_3 , H_2).

Funkce jednotlivých kvadrupólů



- Několik způsobů eliminace interferencí, volba závisí na analyzovaném iontu:

- tzv. single quad mód využívající Q3 jako rozlišující kvadrupól a Q2 jako kolizní/reakční celu,
- tzv. MS/MS mód – tj. ICP-QQQ způsoby z předcházejícího slidu,
- využití Q2 jako laditelného kvadrupólu, což umožňuje řídit probíhající reakce přímo v cele a bránit vzniku nových interferencí vznikajících během reakce. Lze dosáhnout nižších LOD i u silně interferencemi zatížených vzorků, protože se významně sníží pozadí.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Aplikace ICP-MS

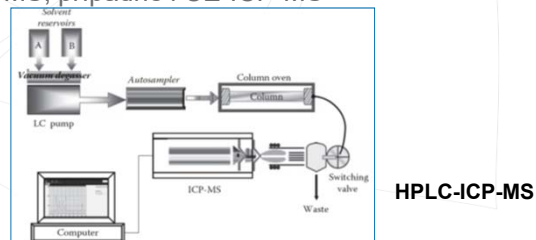
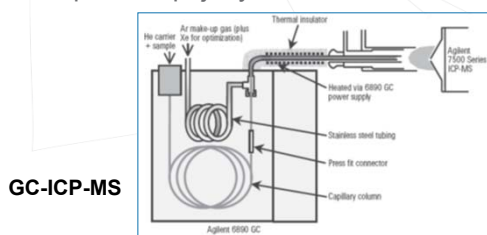
- Hlavní oblast: kvantitativní analýza > 70 prvků periodické tabulky, zejména kovů:
 - vzorky ze životní prostředí či zemědělství,
 - potraviny a biologické či klinické vzorky,
 - geologické, archeologické či průmyslové vzorky (př. jaderné elektrárny), ...
- Metoda izotopového zředování – primární metoda použitelná pro kvantitativní analýzu.
- Lze analyzovat prvky s výjimkou inertních plynů a např. H, C, N, O a F.
- Je možná analýza jednotlivých izotopů (např. ^{238}U a ^{235}U) a také izotopických poměrů.
- ICP-MS má nejlepší meze detekce (10^{-1} ng l $^{-1}$ pro některé prvky) ze všech metod atomové spektrometrie a široký lineární dynamický rozsah kalibrací.
- Kvalitativní analýza: proměření MS spektra v rozsahu m/z 4-240 a vyhodnocením píků.
- Semikvantitativní analýza: řádové určení koncentrace všech prvků extrapolací s využitím kalibrace jen pro omezený počet prvků a s omezeným počtem kalibračních roztoků



Univerzita Palackého
v Olomouci

Aplikace ICP-MS

- Analýza izotopických poměrů (př. geochronologie) – kritickým parametrem je preciznost stanovení:
 - ICP-MS s 1 detektorem obvykle nedostačuje \Rightarrow použití tzv. MC-ICP-MS (Multiple Collector) – vhodná technika pro výzkum, vysoká cena instrumentace,
 - TIMS – nejlepší preciznost z komerčně dostupných technik.
- Speciační analýza: stanovení jednotlivých chemických forem prvků, nejen celkové koncentrace (Cr^{3+} , Cr^{6+} ; Hg v anorganické formě a CH_3Hg , ...):
 - použití spojených technik: HPLC-ICP-MS, GC-ICP-MS, případně i CE-ICP-MS





Univerzita Palackého
v Olomouci

Aplikace ICP-MS



Meze detekce pro ICP-MS

Rozbor a srovnání mezí detekce
pro ICP-OES a ICP-MS
analýza roztoku 1 mg l^{-1}

Parametr	ICP-OES	ICP-MS
Signál	6×10^6 fotonů/s	$10^6 - 10^7$
Pozadí	6×10^4 fotonů/s	10 cps
Šum pozadí	6×10^2 fotonů/s	1 cps
S/N	10^4	$10^6 - 10^7$
LOD	$0,1 \mu\text{g l}^{-1}$	$< 1 \text{ ng l}^{-1}$



Univerzita Palackého
v Olomouci

**Další metody anorganické hmotnostní spektrometrie
(GD-MS, SS-MS, TIMS)**



Univerzita Palackého
v Olomouci

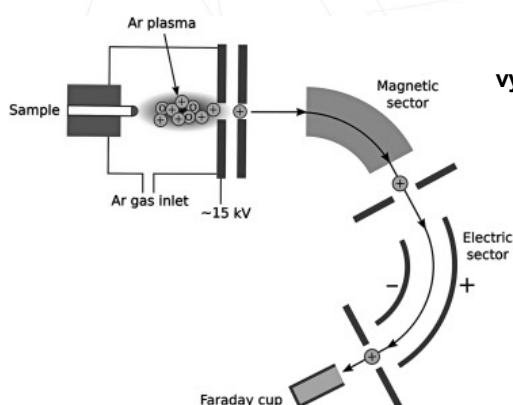
GD-MS

- V doutnavém výboji (GD) dochází k odprašování analytu z povrchu vzorku a následné ionizaci atomů díky srážkám s e^- a Penningově ionizaci (viz prezentace ASX-04-OES). Ionty jsou extrahovány do MS při současném snižování tlaku. Tlakový rozdíl mezi GD a MS není tak velký jako u ICP-MS.
- Metoda slouží k analýze povrchů pevných vodivých vzorků včetně rozlišení izotopů a studia hloubkových profilů. Nevodivé vzorky lze analyzovat ve stejném přístroji s využitím jiného než stejnosměrného Grimmova výboje mezi elektrodami.
- **MS instrumentace:** převažují sektorové spektrometry s dvojitou fokusací. Lze využít i kvadrupolový nebo TOF analyzátor, ale ty se nevyrábí komerčně.
- Výhodou je práce za sníženého p a nízkých $t \Rightarrow$ nízká tvorba polyatomických iontů.
- **Spektrální interference, zejména u MS s nízkým rozlišením:**
 - izobarické: překryvy izotopů různých prvků, např.: $^{92}\text{Zr}^+$ a $^{92}\text{Mo}^+$.
 - dvojnásobně nabitých iontů: $^{56}\text{Fe}^{2+}$ na $^{28}\text{Si}^+$.
 - tvorba aduktů např.: $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ na $^{56}\text{Fe}^+$.



Univerzita Palackého
v Olomouci

GD-MS spektrometr s vysokým rozlišením



GD-MS spektrometry s vysokým rozlišením využívají Nier-Johnsonovu i obrácenou Nier-Johnsonovu geometrii



GD-MS spektrometr od firmy NU plasma



Univerzita Palackého
v Olomouci

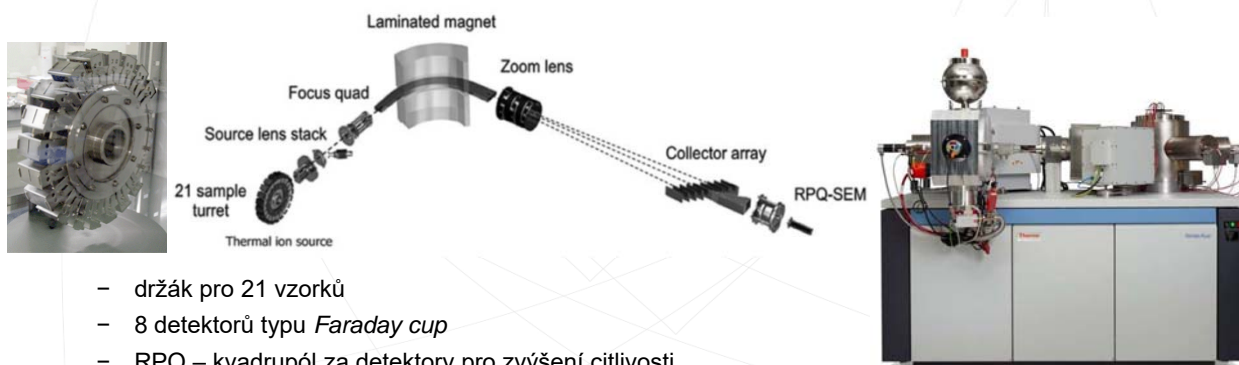
SS-MS, TIMS

- **Spark source mass spectrometry (SS-MS)** – hmotnostní spektrometrie s jiskrovým výbojem:
 - metoda využívaná pro přímou analýzu elektricky vodivých vzorků umožňující citlivou detekci téměř všech prvků periodické tabulky včetně izotopických poměrů,
 - praktické výhody přináší s MS s vysokým rozlišením a případně s více detektory,
 - v současnosti není komerčně dostupný SS-MS spektrometr, metoda se používá pouze pro výzkum.
- **Thermal ionization mass spectrometry (TIMS):**
 - vzorek se ionizuje termicky z vyhřívaného kovového vlákna (Ta, W) na 400–2300 °C, následně jsou ionty akcelerovány a vedeny MS analyzátoru,
 - **instrumentace:** sektorové MS s jednoduchou nebo dvojitou fokusací, buď s jedním detektorem nebo s tzv. multiple collectorem,
 - metoda se používá k precizním měřením izotopických poměrů zejména v geologii a geochemii,
 - zásadní výhoda je časově stabilní tvorba iontů oproti rozšířenější ICP-MS, která vykazuje značné fluktuace, což vede k nestabilitě při tvorbě iontů a zhoršení preciznosti měření.



Univerzita Palackého
v Olomouci

TIMS – schéma spektrometru



- držák pro 21 vzorků
- 8 detektorů typu *Faraday cup*
- RPQ – kvadrupól za detektory pro zvýšení citlivosti

TIMS spektrometr od firmy THERMO