

Spektrometrie se zdrojem ICP

Principy a fyzikální vlastnosti

Viktor Kanický

Laboratoř atomové spektrochemie

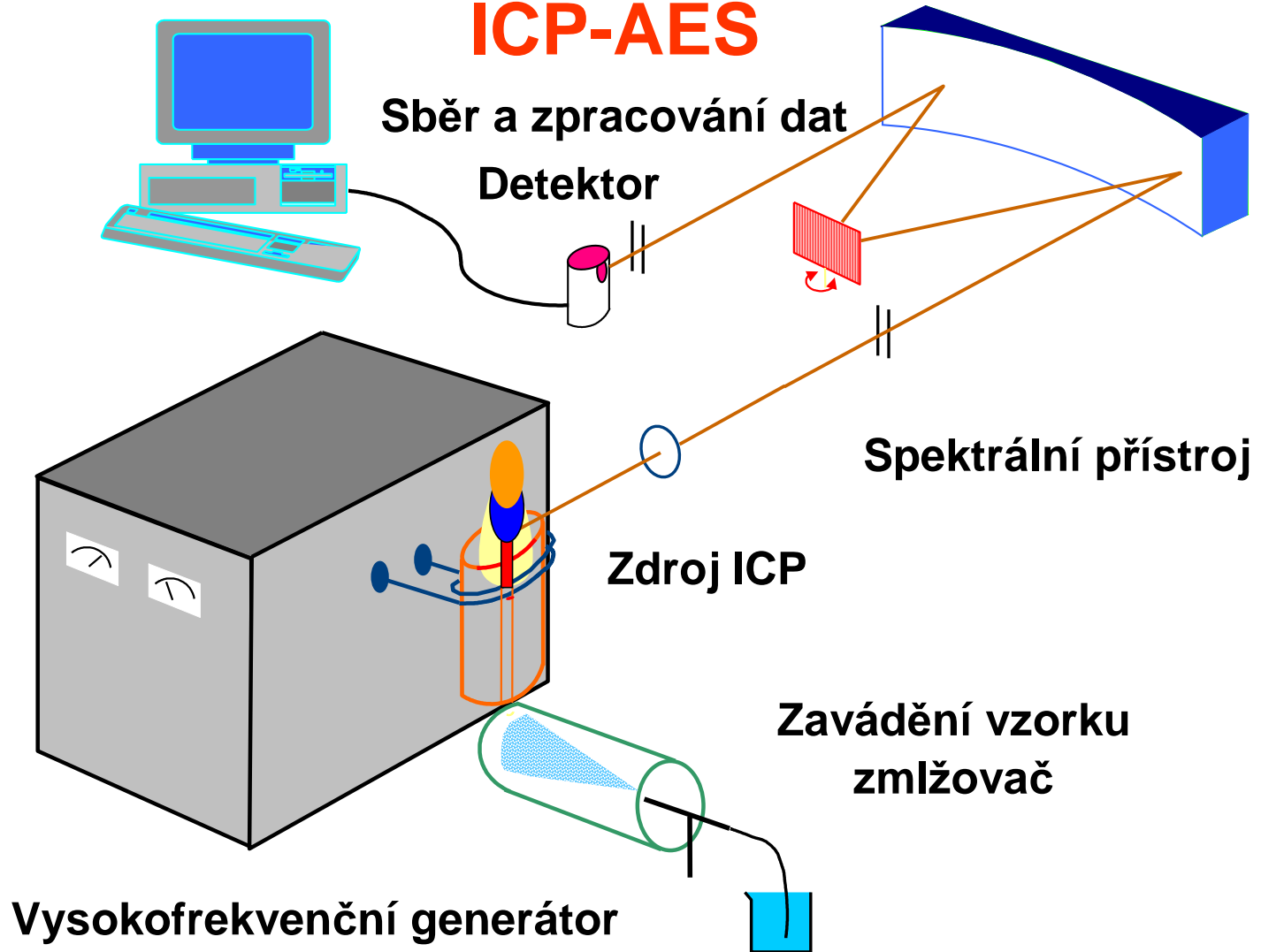
Ústav chemie Přírodovědecké
fakulty Masarykovy univerzity

3. kurz laserové ablace

28. – 31. května 2012

Univerzitní kampus Bohunice

ICP-AES



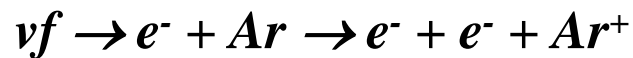
ICP-OES Jobin Yvon 170 Ultrace



**Inductively
Coupled
Plasma**

Analytická zóna

Záření do spektrometru



Iniciace
výboje:
ionizace
jiskrou

Indukční cívka
3-5 závitů

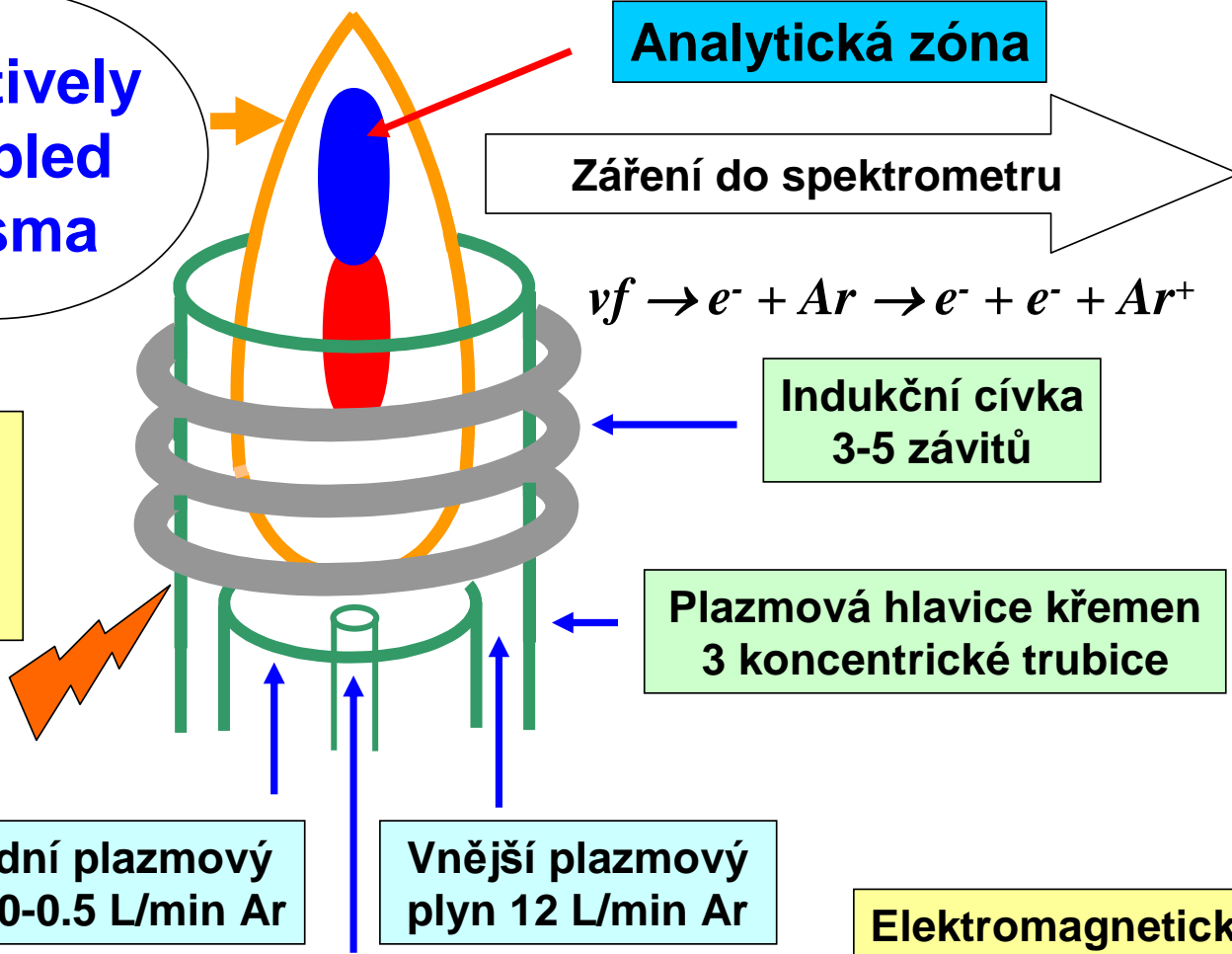
Plazmová hlavice křemen
3 koncentrické trubice

Střední plazmový
plyn 0-0.5 L/min Ar

Vnější plazmový
plyn 12 L/min Ar

Nosný plyn (aerosolu)
0.6-1 L/min Ar

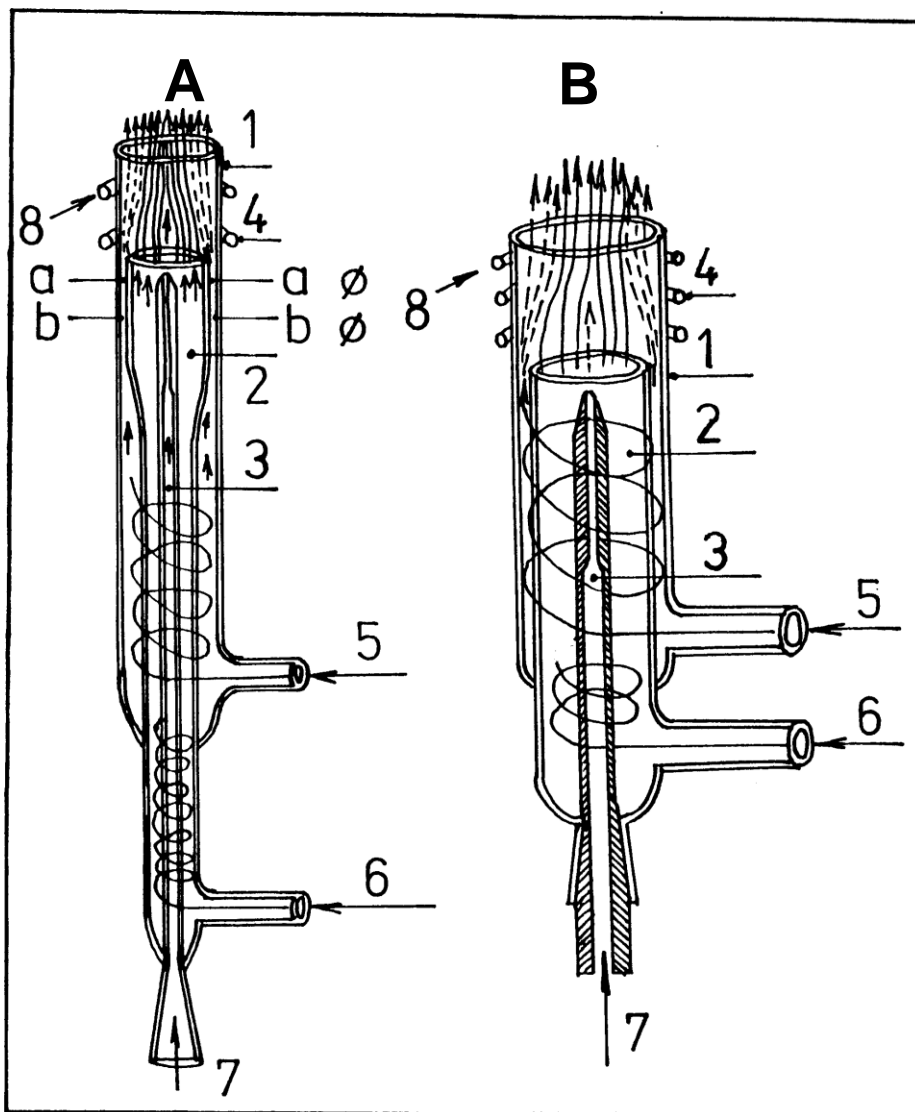
Elektromagnetické
pole, frekvence
27 MHz, 40 MHz
výkon 1-2 kW



ICP výboj – plazmová hlavice



Plazmová hlavice ICP

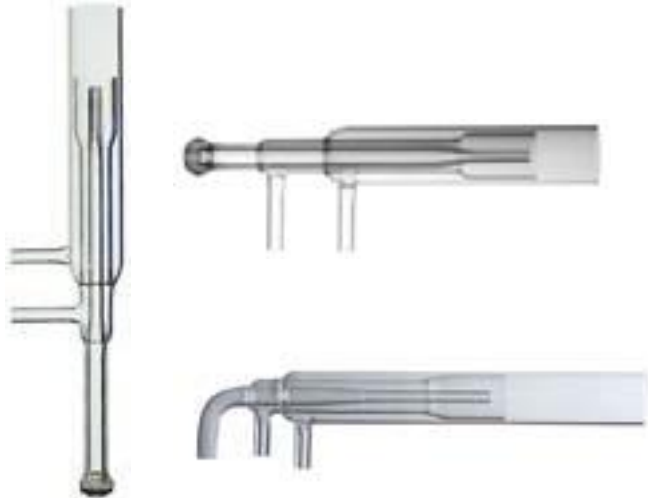


A- argon/argonové plazma, B – argon/dusíkové plazma. Trubice: 1 – vnější (plazmová), 2 – prostřední, 3 – injektor.

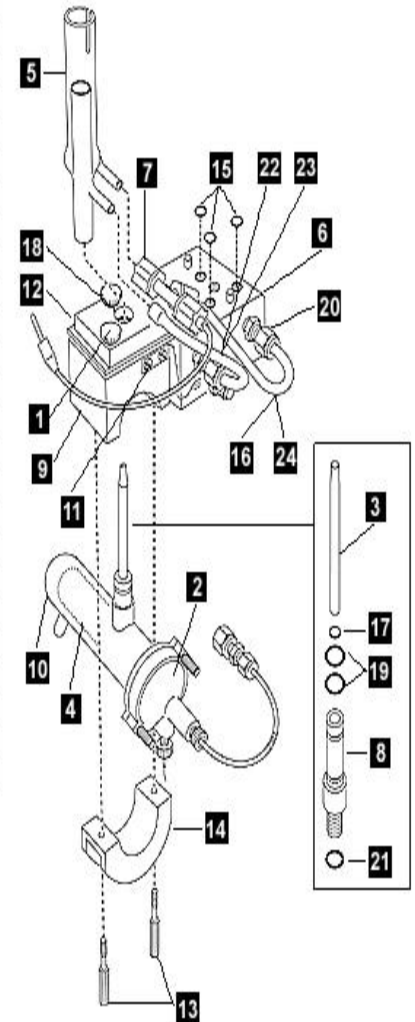
Konfigurační faktor plazmové hlavice = a/b , kde a je vnější průměr prostřední trubice, b je vnitřní průměr vnější (plazmové) trubice.

Toky plynů: **A: 5 – vnější plazmový (8-15 l/min Ar), 6 – střední plazmový (0-1 l/min Ar), 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); 4 – indukční cívka, 5 – chladicí voda.**

Plazmová hlavice ICP



Radial Torch and Mount Assembly		
1	N0580534	Thumbscrew #10
2	N0680503	Crossflow End Cap Assembly
3	N0582184	Torch Injector - Alumina
4	N0582258	Inner Spray Chamber
5	N0690568	Quartz Torch
6	N0690593	Adjustable Mount Assembly
7	N0690607	RF Ignitor Cable Assembly
8	N0695214	Fitting - Injector to Chamber
9	N0695220	Support Torch
10	N0695222	Outer Spray Chamber
11	N0695225	Adjustable Mount Pointer
12	N0695238	Clamp Plate
13	N0581558	Screw, Knurled
14	N0581793	Clamp Bracket
15	00473194	O-Ring
16	02506516	Clear Tygon Tubing
17	09902207	O-Ring
18	09902155	O-Ring
19	09902247	O-Ring
20	09903094	Insert
21	09902015	O-Ring
22	02506517	Polyethylene Tube
23	09920118	Insert 1/4in. o.d. 3/16in. i.d.
24	09940438	Marker - Plasma



Plazmová hlavice ICP

Plazmová hlavice je uložena koaxiálně v indukční cívce a má tyto funkce:

1. izoluje plazma od indukční cívky
2. usměrňuje tok *vnějšího plazmového plynu* \Rightarrow podmínky pro iniciaci a udržení stabilního výboje
3. umožňuje ovlivnění polohy výboje v axiálním směru pomocí *středního plazmového plynu*
4. umožňuje zavádění vzorku do plazmatu pomocí *nosného plynu* vytékajícího z trysky injektoru.

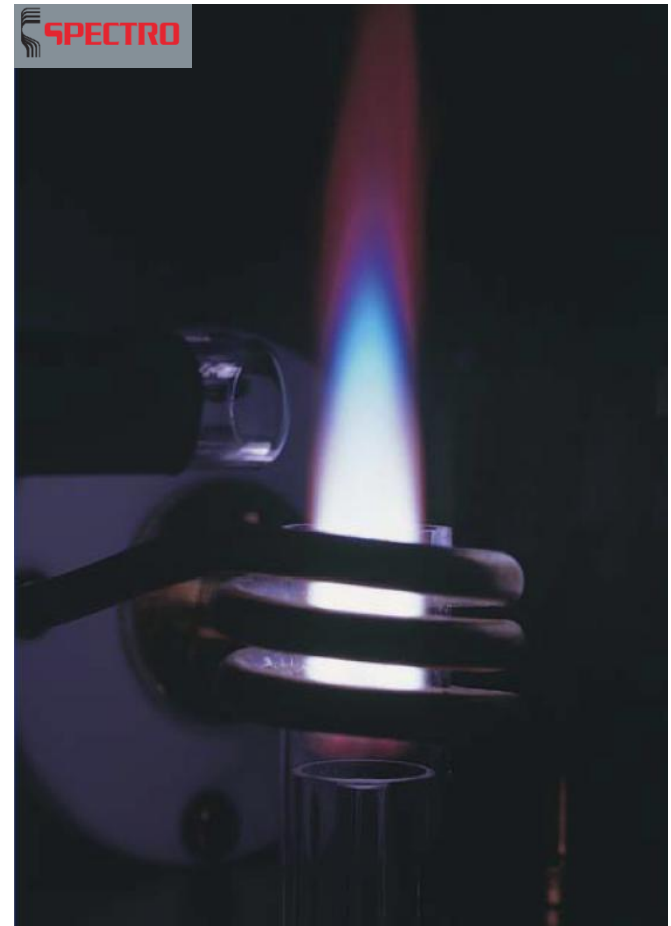
Plazmová hlavice s indukční cívkou



Cívka **Perkin-Elmer**, OPTIMA, zlacená



Cívka **Perkin-Elmer**, OPTIMA



Plazmová hlavice ICP

Toky plynu a jejich funkce

Prostor	mezi plazmovou a prostřední trubicí	mezi prostřední trubicí a injektorem	injektor
Označení plynu	vnější plazmový	střední plazmový	nosný
Funkce plynu	vytváří výboj	stabilizuje výboj	vytváří analytický kanál a vnáší aerosol

Plazmová hlavice ICP

- Plazmové hlavice jsou konstruovány jako:
 - kompaktní, kdy všechny tři trubice tvoří pevný celek,
 - rozebíratelné, kdy jednotlivé trubice jsou samostatně fixovány v plastovém nebo keramickém bloku opatřeném přívody argonu,
 - kombinované, kdy prostřední a vnější trubice tvoří celek a injektor je samostatný.

Kompaktní plazmové hlavice



Perkin Elmer PE 5500

Spectro EOP; 2,5 mm injektor



Varian Vista AX, pro vysoký obsah TDS, injektor 2,3 mm



Kombinované plazmové hlavice



Varian Vista AX



Spectro EOP



**Perkin-Elmer
Plasma 40**



Perkin-Elmer Optima 3000

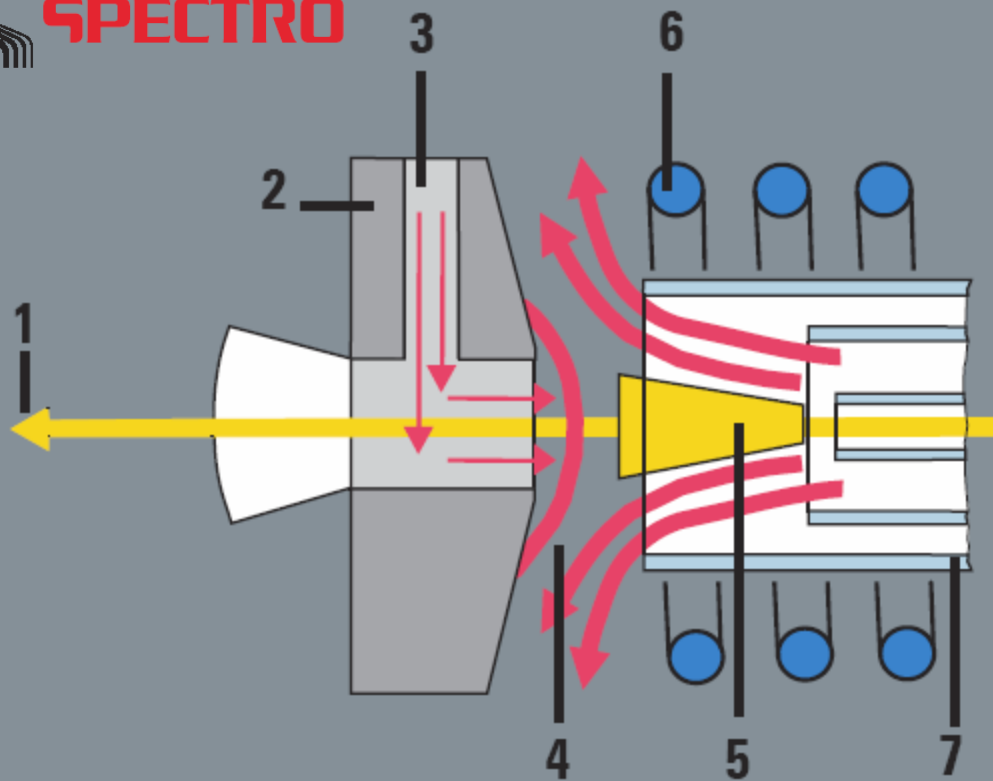
Plazmová hlavice ICP

- Horizontální hlavice pro axiální pozorování:
 - proud horkého Ar směřuje proti vstupní optice spektrometru: nutnost izolovat optiku od ICP:
 - ✓ „odstřihnutí“ chvostu výboje a horkého Ar proudem vzduchu kolmo na výboj (shear gas)
 - ✓ rozfukováním chvostu protiproudem plynu
 - ✓ vnořením kovového kuželu s aperturou ve vrcholu do plazmatu (jako ICP-MS)

Axiální pozorování



SPECTRO



- 1- Light path to optical system
- 2- Water-cooled plasma interface
- 3- Argon supply
- 4- Plume
- 5- Analytical zone
- 6- RF coil
- 7- Plasma torch

Optical Plasma Interface (OPI)

Vysokofrekvenční generátor ICP

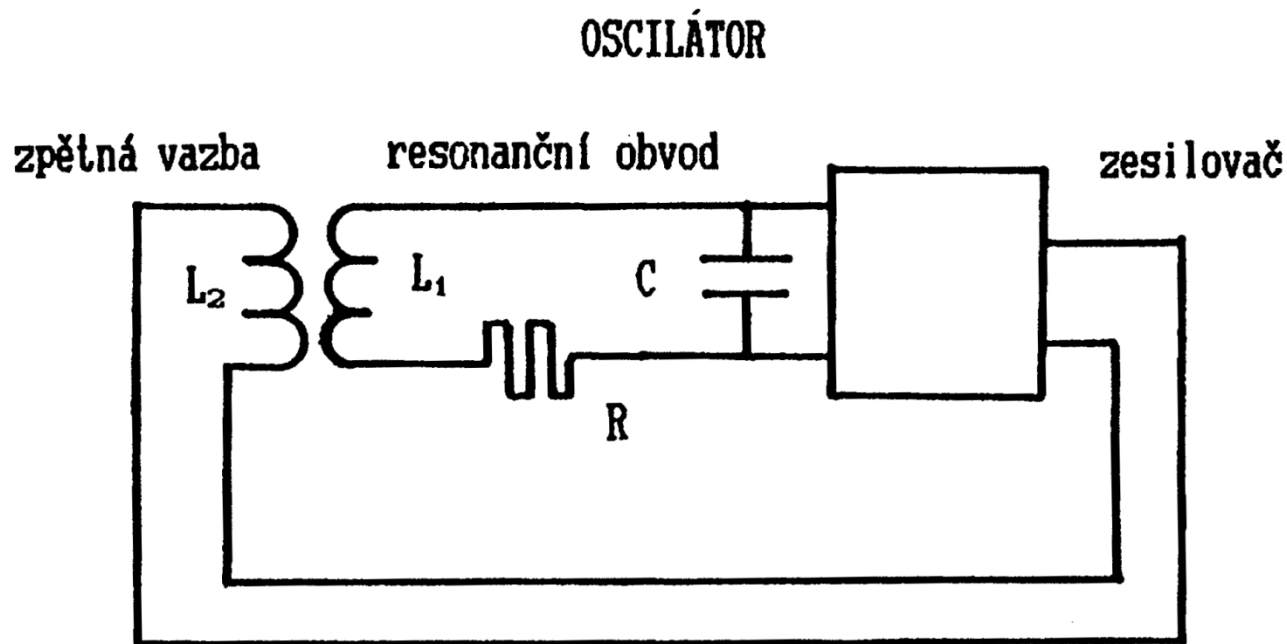
Vysokofrekvenční (*vf*) generátor dodává výboji ICP energii potřebnou k vykonání ionizační práce.

Generátor se skládá ze tří základních částí:

- i. zdroje stejnosměrného napětí,
- ii. vysokofrekvenčního (*vf*) oscilátoru a
- iii. obvodu impedančního přizpůsobení s indukční cívkou pro generování ICP.

Vysokofrekvenční generátor ICP

Oscilátor je zdroj elektrických kmitů s ustálenou amplitudou a určitou frekvencí a je tvořen rezonančním (laděným) obvodem a zesilovačem.



- Výkonové νf zesilovače generátorů ICP:
 - elektronkové,
 - polovodičové (cca od 1995).

Vysokofrekvenční generátor ICP

- Při zavedení vzorku do ICP se změní impedance výboje, což vyžaduje impedanční přizpůsobení *vf* generátoru.
- Podle způsobu, jak se generátor vyrovnává se změnou zátěže plazmatu, rozeznáváme 2 typy oscilátorů:
 - volně kmitající (s plovoucí frekvencí, free-running),
 - krystalově řízené (s pevnou frekvencí, fixed frequency).

Generátor, spotřeba a využití energie

- Do plazmové hlavice je dodáno asi 70-80 % *vf* výkonu generátoru.
- Zbývající výkon je rozptýlen v obvodech oscilátoru a v indukční cívce v podobě tepla.
- Výkon dodaný do plazmové hlavice je jen částečně využit pro udržení výboje, atomizaci, ionizaci a excitaci.
- V závislosti na konstrukci plazmové hlavice je část výkonu odváděna:
 - konvekcí proudem argonu a
 - kondukcí stěnou vnější plazmové trubice.

Generátor, spotřeba a využití energie

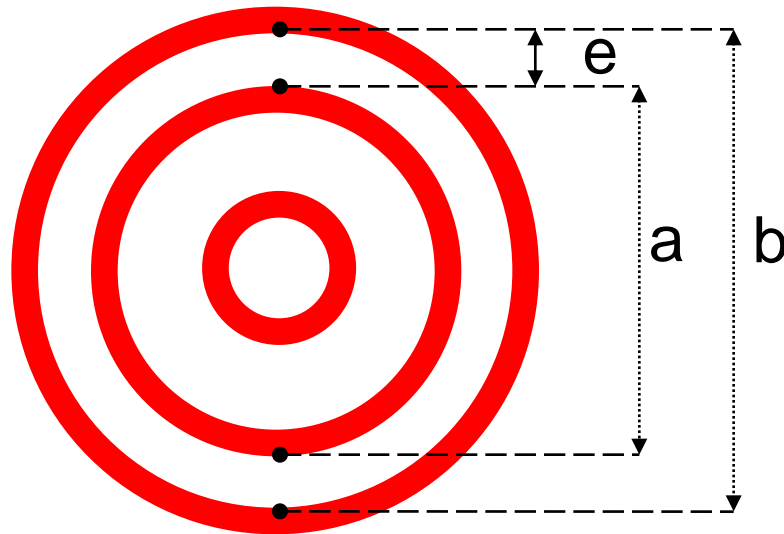
- Výkonová bilance je vyjádřena vztahem
- $0,75 P_g = P_t = P_p + P_s + P_c + P_w$
 - P_g je výkon generátoru,
 - P_t je příkon do plazmové hlavice,
 - P_p je příkon potřebný na udržení kinetické teploty plynu 3500 K (65 W) a na spojitě záření plazmatu (25 W),
 - P_s je příkon potřebný na odpaření, disociaci, atomizaci, ionizaci a excitaci vzorku (25 W pro vodné roztoky, 200 W pro org. rozpouštědla).

Generátor, spotřeba a využití energie

- Při výkonu generátoru 1000 W připadá celkem 450 W až 600 W na ztráty :
 - P_c - konvekcí proudem Ar a
 - P_w - přestupem tepla stěnou hlavice,
- Teoreticky na udržení výboje stačí pouze
 - 100 až 300 W příkonu do plazmové hlavice, tj. asi 150-400 W výkonu generátoru.
- Skutečnost: 1300 W při průtoku nosného plynu 0,6 L Ar/min

Plazmová hlavice a spotřeba argonu

- Snížit spotřebu lze tedy zmenšením šířky anulární štěrbiny e mezi prostřední a vnější plazmovou trubicí.
- **Konfigurační faktor**: = a/b , kde a je vnější průměr prostřední trubice, b je vnitřní průměr vnější (plazmové) trubice.



Fyzikální vlastnosti ICP

- Excitační zdroj - energie pro vypaření, disociaci, atomizaci a excitaci (ionizaci) se získá jako:
 - energie chemické reakce – **hoření plamene**
 - energie procesů v plazmatu udržovaného vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem, nejedná se o hoření = oxidační procesy (proto nelze nazývat plazmovou hlavici ICP hořákem), primárně se jedná o **kinetickou energii elektronů a iontů Ar urychlených vf polem**
 - $vf \rightarrow e^- + Ar \rightarrow e^- + e^- + Ar^+$

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Vzácné plyny vs molekulární plyny**

- Přednosti vzácných plynů

- jednoduchá spektra
 - netvoří stabilní sloučeniny
 - v plazmatu se nespotřebává energie na disociaci „plazmového plynu“
 - vysoká ionizační energie \Rightarrow excitace a ionizace většiny prvků

- Nevýhoda vzácných plynů

- vysoká cena

Fyzikální vlastnosti ICP

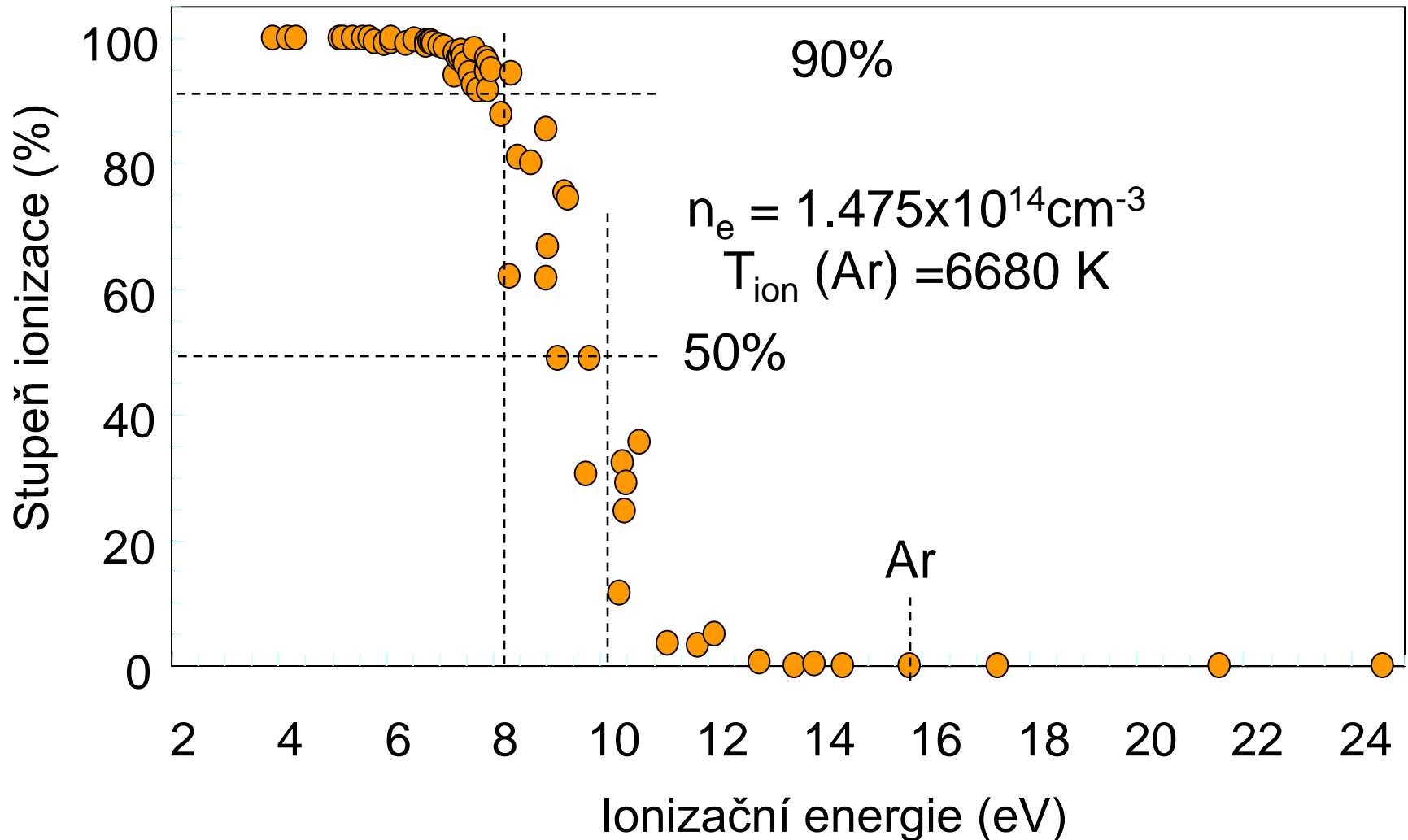
- Helium je zajímavé díky
 - nejvyšší 1. ionizační energii (24,6 eV) 😊
 - vysoké tepelné vodivosti (140,5 mW. m⁻¹K⁻¹ při 293 K) 😊.
- Helium přináší vysoké provozní náklady 😞
- Argon představuje kompromis z hlediska
 - fyzikálních vlastností
 - ceny

Fyzikální vlastnosti ICP

- Argon: 1. ionizační energie 15,8 eV \Rightarrow
 - ionizace všech prvků kromě He, Ne a F \Rightarrow ICP-MS ☺
 - nevýhoda Ar: nízká tepelná vodivost (16,2 mW.m⁻¹K⁻¹ při 293 K), 9 x nižší než He \Rightarrow omezená účinnost atomizačních procesů. Lze zlepšit přidavkem:
 - vodíku - nejvyšší tepelná vodivost ze všech plynů (169,9 mW.m⁻¹K⁻¹ při 293 K)

Přídavek kyslíku umožňuje dokonalé spálení uhlíku při rozkladu organických látek (např. rozpouštědel), čímž se zabrání usazování uhlíku v plazmové hlavici

Závislost stupně ionizace na ionizační energii



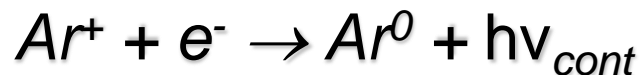
Fyzikální vlastnosti ICP

Argonové plazma

- **Viskozita plazmatu:**
- Viskozita vzácných plynů roste významně s teplotou. Při zvýšení teploty z 293 K na 6000 K vzroste viskozita Ar o jeden řád, což klade značné nároky na zavádění aerosolu do výboje.

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Koncentrace elektronů v ICP:**
- 10^{20} - 10^{21} m⁻³ v tzv. analytické zóně
- × plamen (10^{14} - 10^{17} m⁻³)
- stupeň ionizace ICP je přibližně 0,1 %.
- Důsledkem vysoké elektronové hustoty je
 - malý vliv i vysoké koncentrace snadno ionizovatelných prvků na ionizační rovnováhy,
 - významné pozadí v UV a Vis oblasti spektra, vyvolané zářivou rekombinací argonu



Fyzikální vlastnosti ICP

- $Ar^+ + e^- \rightarrow Ar^0 + hv_{cont}$
- Toto spojité pozadí prochází maximem při 450 nm, což vysvětluje modrou barvu argonového plazmatu
- **Teplota plazmatu:**
 - závisí na pozorované oblasti výboje.
 - plazmatu nelze přiřadit jedinou termodynamickou teplotu.

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Základní teploty definované v plazmatu jsou:**
 - Kinetická teplota těžkých částic T_g
 - Kinetická teplota elektronů T_e
 - Excitační teplota T_{exc}
 - Ionizační teplota T_{ion}
 - Teplota záření T
- Jsou-li si tyto teploty rovny, pak je systém v termodynamické rovnováze (TE) – není to případ laboratorních plazmat

Fyzikální vlastnosti ICP

- Laboratorní plazmové zdroje s omezenými rozměry Planckův zákon obecně nesplňují a mohou být proto v nejlepším případě v tzv. částečné termodynamické rovnováze:
- **pTE-partial Thermodynamic Equilibrium.**
- Částečná termodynamická rovnováha je tedy stav, kdy existuje
 - chemická rovnováha mezi všemi druhy částic včetně iontů a elektronů,
 - rovnovážné rozdělení mezi kinetickou a vnitřní energií částic.

Fyzikální vlastnosti ICP

- Je-li změna teploty v plazmatu podél *střední volné dráhy* částice zanedbatelná ve srovnání se střední teplotou v odpovídajícím objemovém elementu plazmatu, je vliv teplotního gradientu na rovnovážné podmínky nevýznamný a plazma se nachází ve stavu
- **Částečné lokální termodynamické rovnováhy**
partial Local Thermodynamic Equilibrium
= pLTE

Fyzikální vlastnosti ICP

- **Topografie výboje ICP** rozlišuje dvě zásadně odlišné oblasti:
 - **indukční zónu (plazmový prstenec, annulus)**, v níž dochází k přenosu energie elektromagnetického pole cívky do plazmatu,
 - **analytický kanál**, v němž je soustředěn vzorek transportovaný nosným plynem.
- odchylky od **pLTE** jsou především na rozhraní
 - **plazmového prstence** s teplotou 10000 K a
 - **analytického kanálu** s tokem chladného argonu, v němž je kinetická teplota T_g atomů a iontů přibližně 3500 K .

Fyzikální vlastnosti ICP

- chladnější centrální kanál se vzorkem je obklopen horkým anulárním plazmatem a vzorek neproniká do indukční oblasti



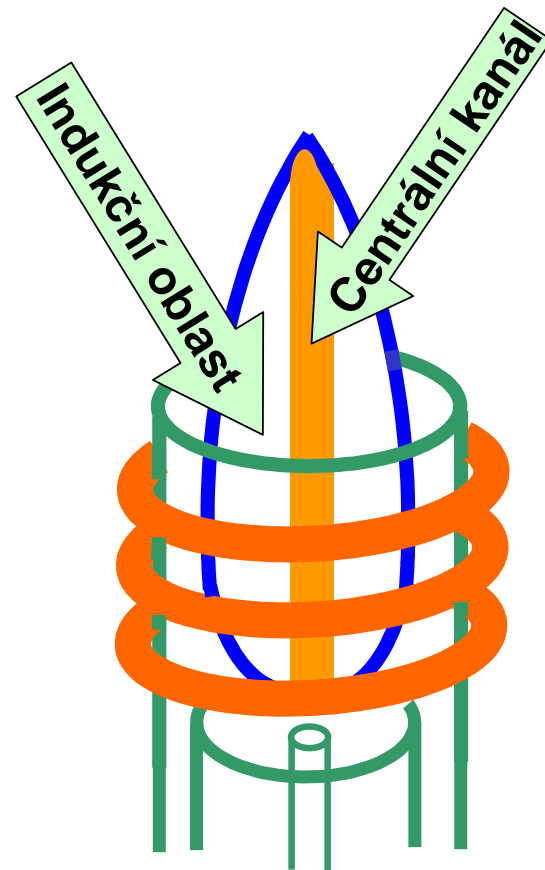
- excitované atomy v kanálu nejsou obklopeny atomy v nižších energetických stavech



- v indukční oblasti je minimální samoabsorpce (nebo s. nenastává)



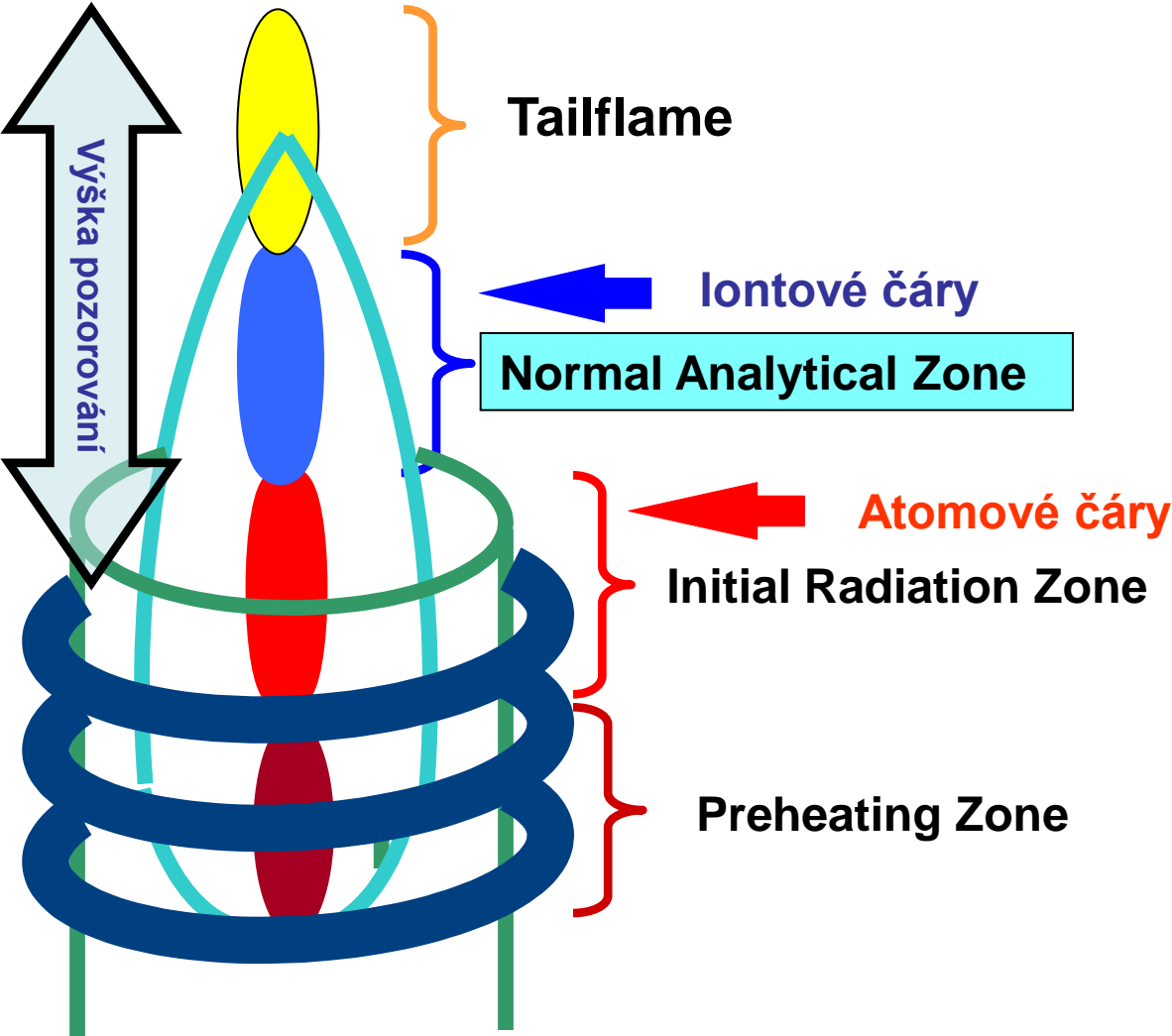
- linearita kalibračních závislostí je 5-6 řádů



Fyzikální vlastnosti ICP

- Podle procesů probíhajících v analytickém kanálu a podle prostorového rozdělení emise čar se člení na
 - předehřívací zónu (**PreHeating Zone - PHZ**),
 - počáteční zářivou zónu (**Initial Radiation Zone - IRZ**),
 - analytickou zónu (**Normal Analytical Zone - NAZ**)
 - chvost výboje (**Tailflame - T**)

Laterální pozorování

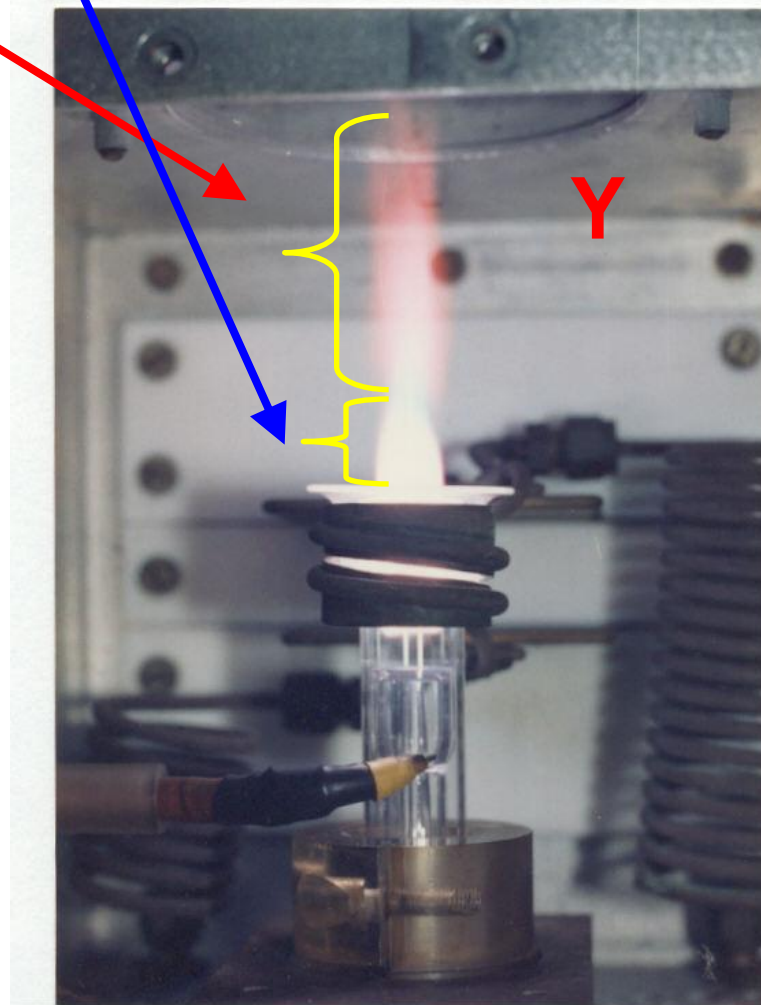
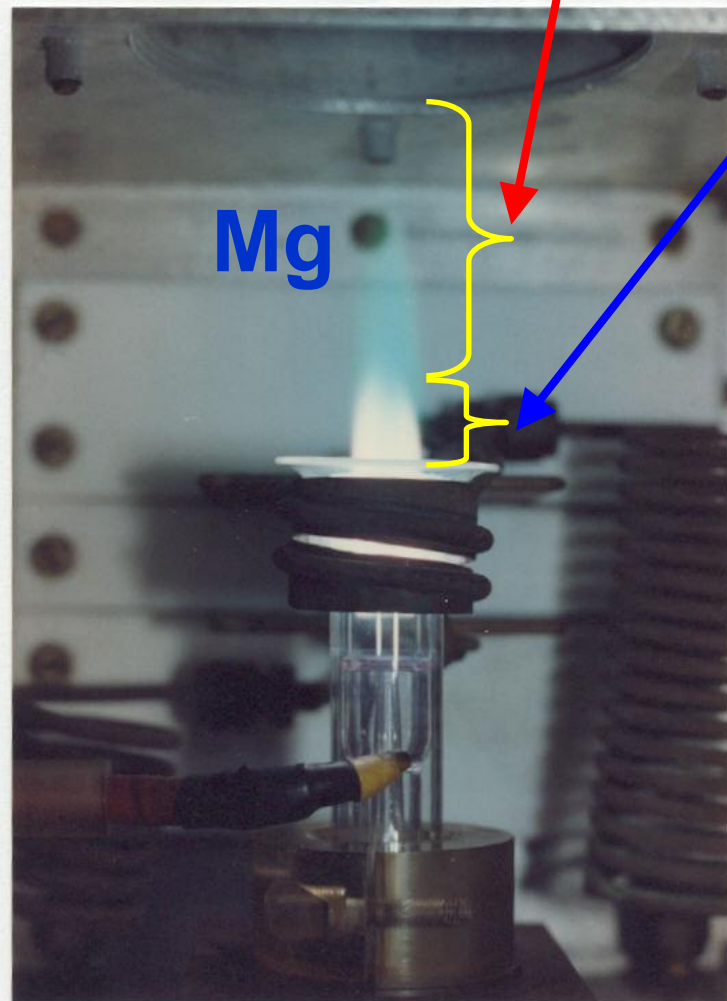


ICP hlavice, výboj

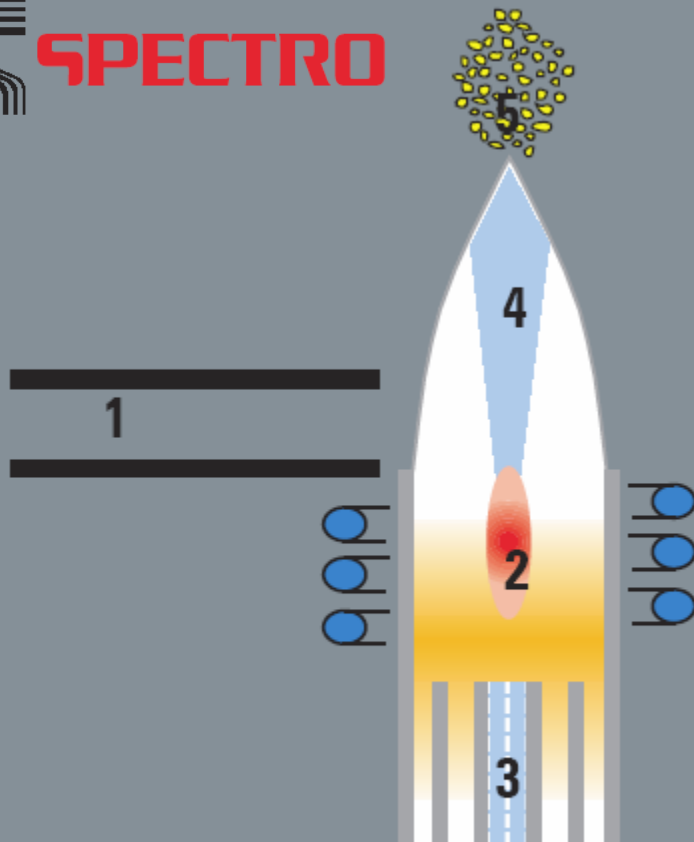
Chvost výboje

Analytická zóna

PV 8490 Philips (r. 1978)



Laterální (radiální) pozorování



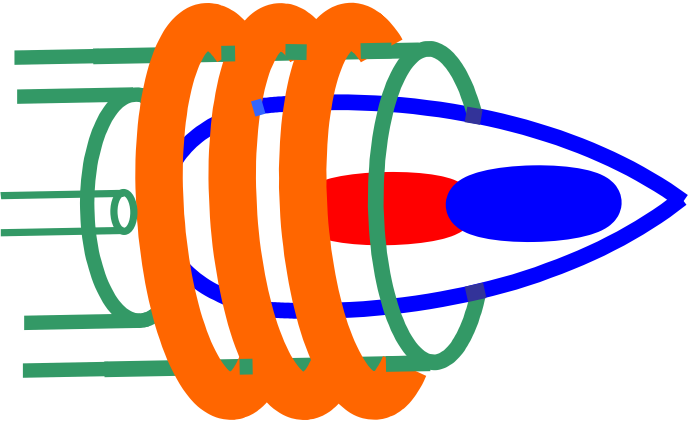
- 1- Light path to optical system
- 2- Excitation zone
- 3- Sample flow
- 4- Emission zone
- 5- Recombination zone

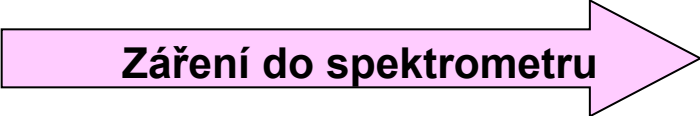
Side-on Plasma Interface (SPI)

Axiální pozorování

Delší optická dráha 

3-10x lepší meze detekce



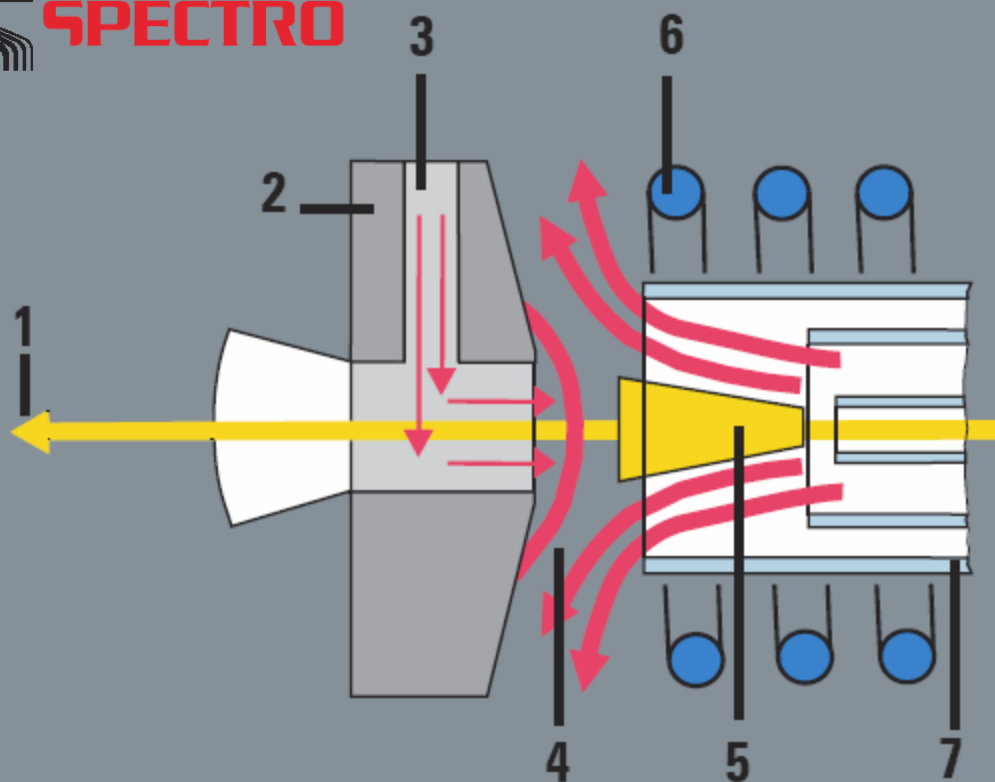
 Záření do spektrometru



Axiální pozorování



SPECTRO



- 1- Light path to optical system
- 2- Water-cooled plasma interface
- 3- Argon supply
- 4- Plume
- 5- Analytical zone
- 6- RF coil
- 7- Plasma torch

Optical Plasma Interface (OPI)

Fyzikální vlastnosti ICP

- NAZ je oblastí *preferenční excitace iontů*:
 - **supratermická** koncentrace iontů a tedy i
 - výrazná emise iontových čar,
 - poměry intenzity iontové čáry k intenzitě atomové čáry téhož prvku převyšují rovnovážné hodnoty až o 3 řády,
 - teploty jednotlivých procesů klesají v pořadí
- $T_e > T_{ion} > T_{exc} > T_g$

Prostorové rozdělení emise v ICP

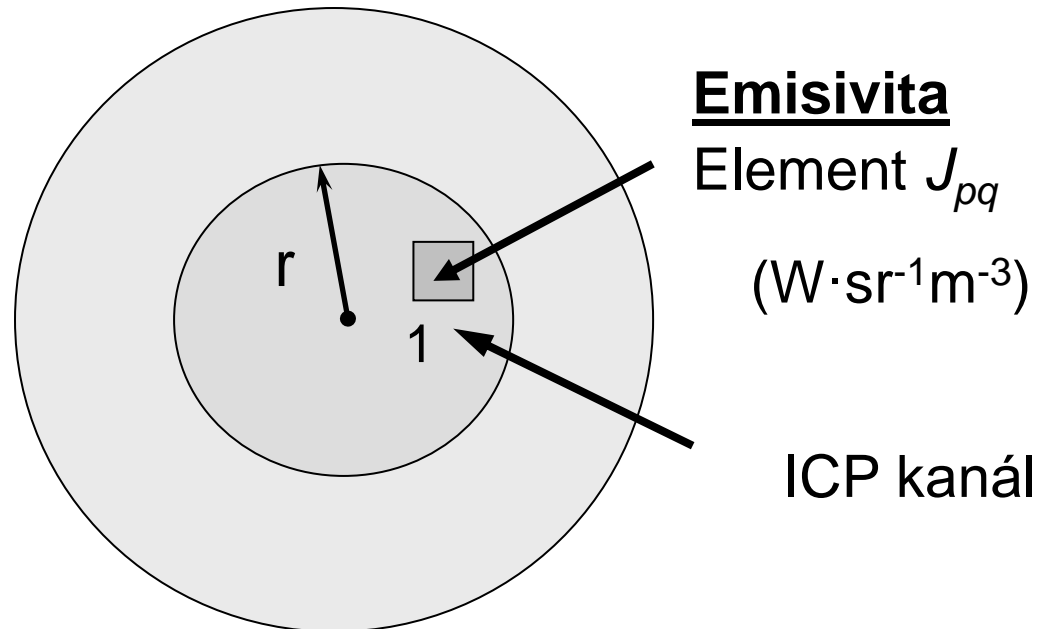
Energie [J] emitovaná excitovanými atomy nebo ionty při přechodu z horního stavu p na dolní hladinu q za jednotku času [s] z jednotkového objemu [m³] do jednotkového prostorového úhlu [sr] je emisivita [W sr⁻¹m⁻³]

$$J_{pq} = \frac{h\nu_{pq}}{4\pi} A_{pq} n_p = \frac{hc}{4\pi\lambda_{pq}} A_{pq} n_p$$

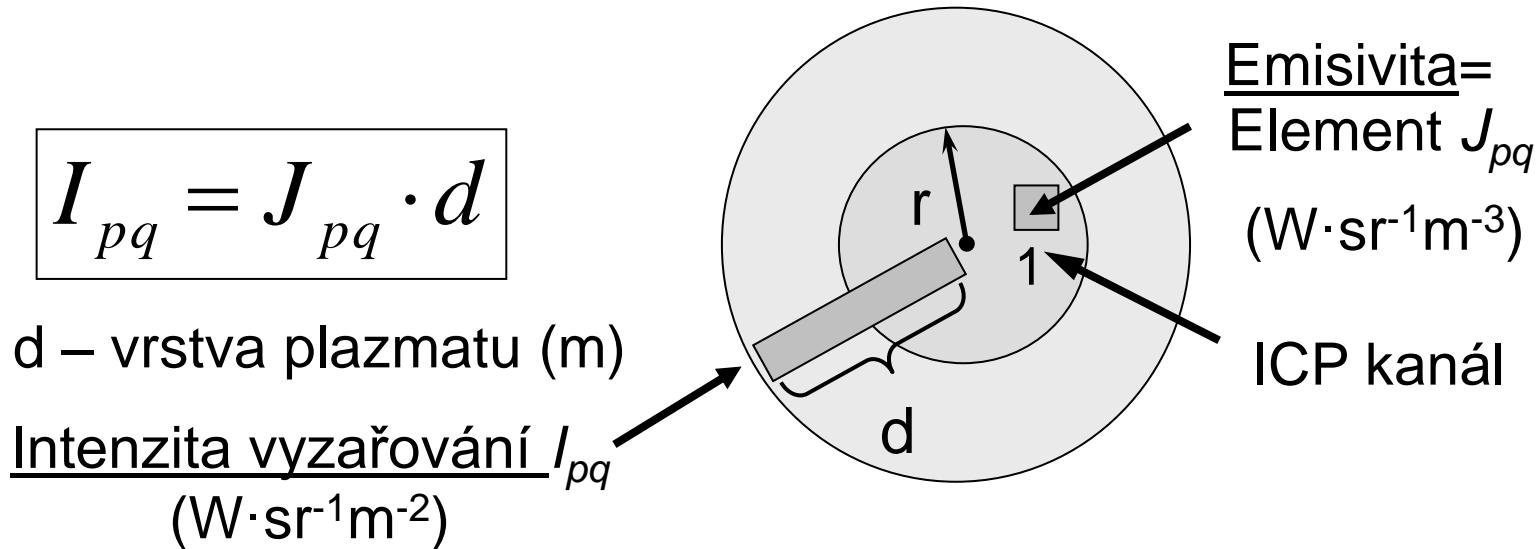
kde ν_{pq} a λ_{pq} jsou frekvence a vlnová délka, 4π je plný prostorový úhel, A_{pq} je pravděpodobnost spontánní emise $p \rightarrow q$ (za sekundu), n_p je koncentrace atomů a iontů na hladině p [m⁻³], h je Planckova konstanta a c je rychlost světla.

Prostorové rozdělení emise v ICP

- Emisivita J_{pq} rozměrově vystihuje pojem
- „radiální rozdělení intenzity“;
- Je to energie vyzářená excitovanými atomy nebo ionty z **jednotkového objemu** [m^3] za jednotku času [s] do jednotkového prostorového úhlu [sr] při přechodu z horní hladiny přechodu p na dolní hladinu q .



Prostorové rozdělení emise v ICP



- Energie vyzářená za jednotku času do jednotkového prostorového úhlu **vrstvou plazmatu s jednotkovým průřezem a s tloušťkou d** představuje:
- výkon vyzářený do jednotkového prostorového úhlu jednotkovou plochou povrchu plazmatu a označuje se jako **intenzita vyzařování I_{pq}** a představuje „laterální“ a „axiální rozdělení intenzity emise“

Prostorové rozdělení emise v ICP

- Výkon vyzářený určitým povrchem plazmatu se měří v čase (integrace signálu)
- **intenzita signálu** je odpovídající elektrická veličina (fotoelektrický proud, napětí, náboj).
- Výboj ICP je prostorově nehomogenní útvar
- Koncentrace částic v daném energetickém stavu je v různých místech výboje různá.
- Prostorové rozdělení částic vychází:
 - z prostorového rozdělení hustoty energie
 - ze zavádění vzorku do výboje.

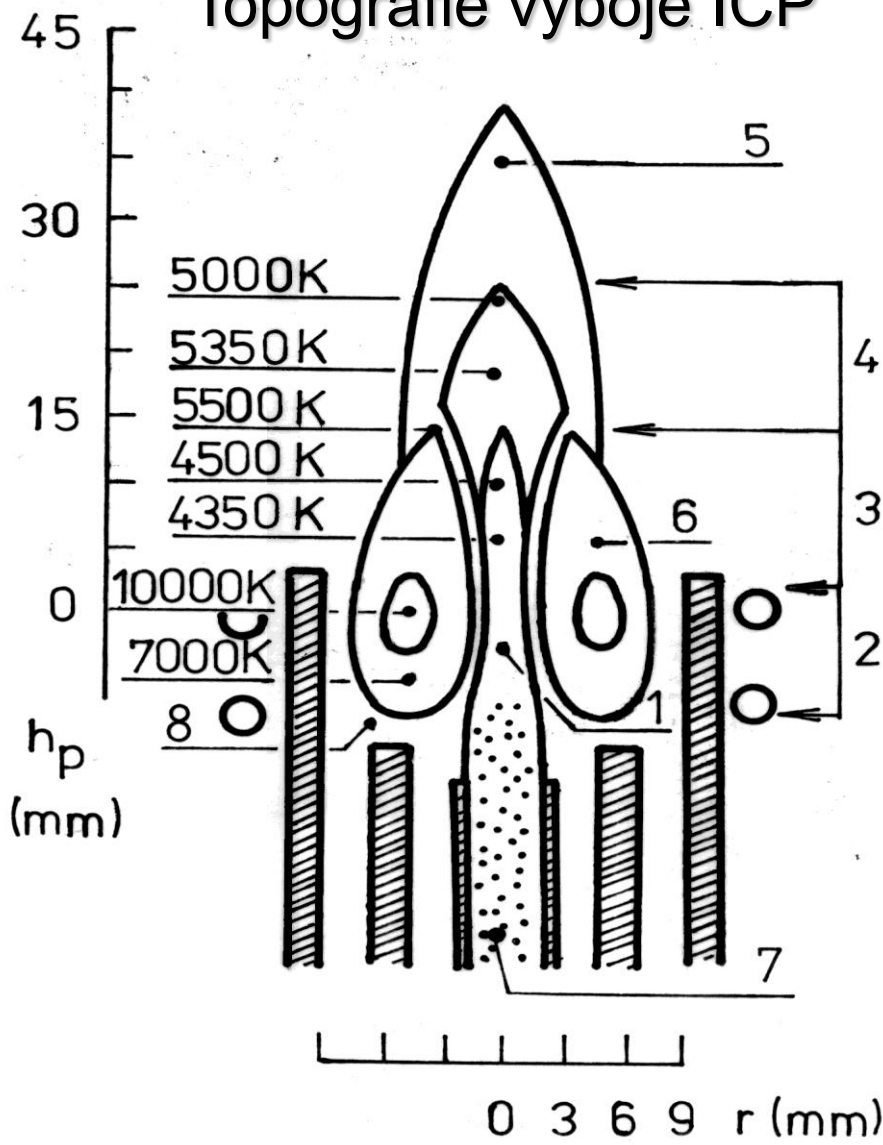
Prostorové rozdělení emise v ICP

- Frekvence oscilátoru ovlivňuje
 - rozdělení i hodnoty koncentrace elektronů
 - excitační teploty
- Pro danou frekvenci generátoru má na emisi vliv:
 - Geometrie plazmové hlavice
 - Příkon do plazmatu, P
 - Průtoky plynů (vnější F_p , střední F_a , nosný F_c)
 - Režim pozorování ICP (axiální, laterální/radiální – výška pozorování)
 - ionizační E_i , E_{i+1} a excitační energie E_{exc} prvků a přechodů
 - Množství a složení vzorku vnášeného do ICP

Prostorové rozdělení emise v ICP

- Měřený analytický signál závisí na pozorované oblasti výboje.
- Dva směry pozorování vzhledem k rotační ose symetrie ICP
 - kolmo k ose výboje, neboli *side-on view*, „radiální“ nebo „laterální plazma“
 - podél osy výboje, neboli *end-on view*, „axiální plazma“

Topografie výboje ICP

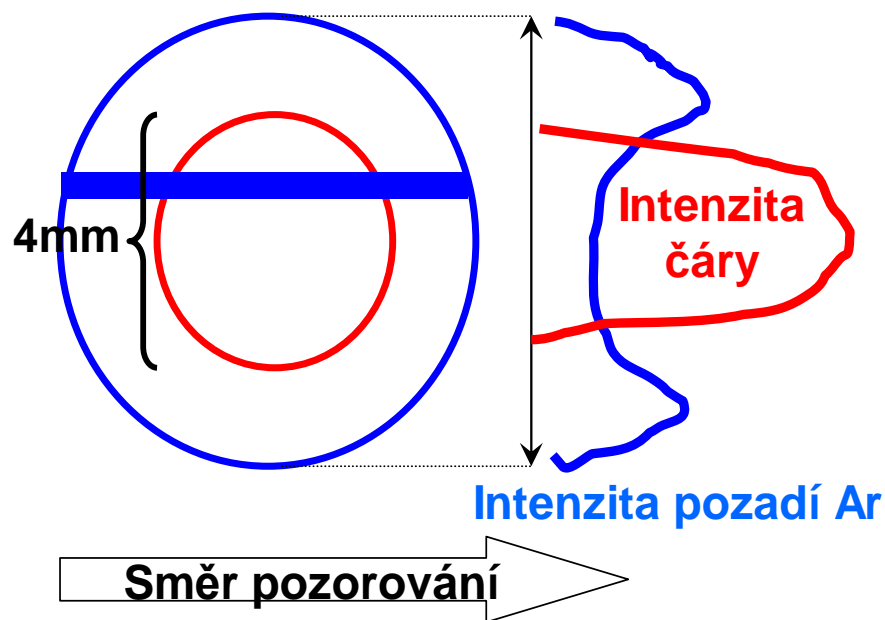


- 1 analytický kanál
 - 2 předeřívací zóna
 - 3 počáteční zářivá zóna
 - 4 analytická zóna
 - 5 chvost výboje
 - 6 indukční zóna – annulus
 - 7 aerosol
 - 8 základna výboje
- h_p výška pozorování
 r vzdálenost od osy výboje

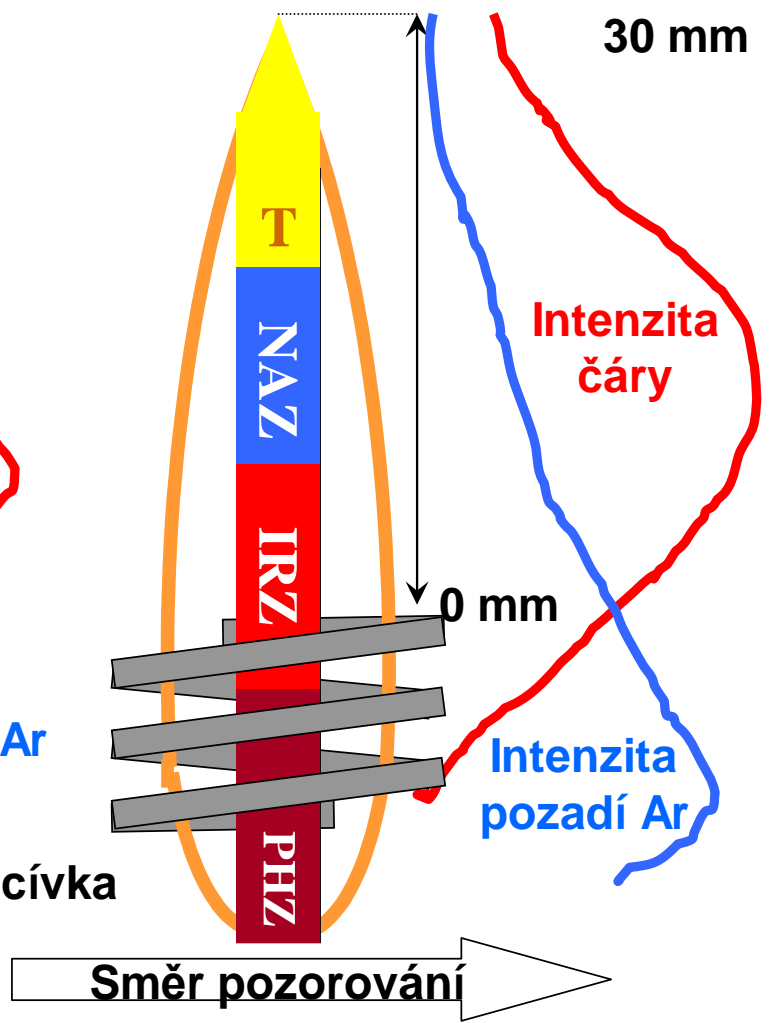
Prostorové rozdělení emise v ICP

LATERÁLNÍ POZOROVÁNÍ

Laterální rozdělení intenzity

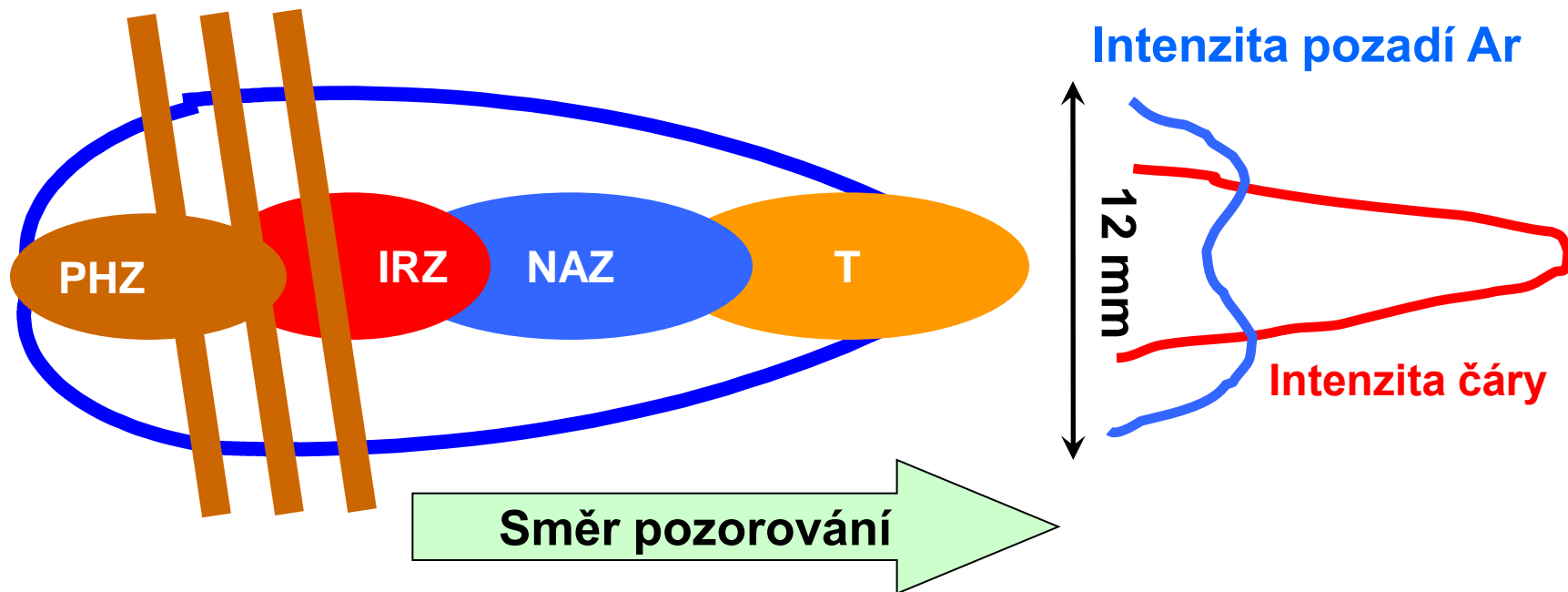


Axiální rozdělení intenzity



Prostorové rozdělení emise v ICP

AXIÁLNÍ POZOROVÁNÍ



Prostorové rozdělení emise v ICP

➤ PHZ:

- desolvatace aerosolu
- vypařování pevných částic
- atomizace molekul a radikálů

➤ IRZ:

- Excitace atomových čar s nízkou až střední 1. excitační energií, tyto zde vykazují maxima emise axiálního rozdělení
- Méně intenzivní iontové čáry (II), nízké hodnoty S/B
- Nespektrální (matriční) interference – zesílení emise atomových i iontových čar v přítomnosti nadbytku snadno ionizovatelných prvků – excitační interference

Prostorové rozdělení emise v ICP

➤ NAZ:

- Vyšší koncentrace elektronů a teplota než v \times IRZ
- Maxima axiálního rozdělení emise iontových čar a také maxima jejich S/B
- Dostatečná emise atomových čar s nízkými až středními ionizačními energiemi, vyšší poměry S/B proti IRZ
- Jen minimální matriční interference –kombinace efektů zmlžování a transportu aerosolu s interferencemi v plazmatu, obvykle snížení emise o $< 5\%$ prvkově nespecifické

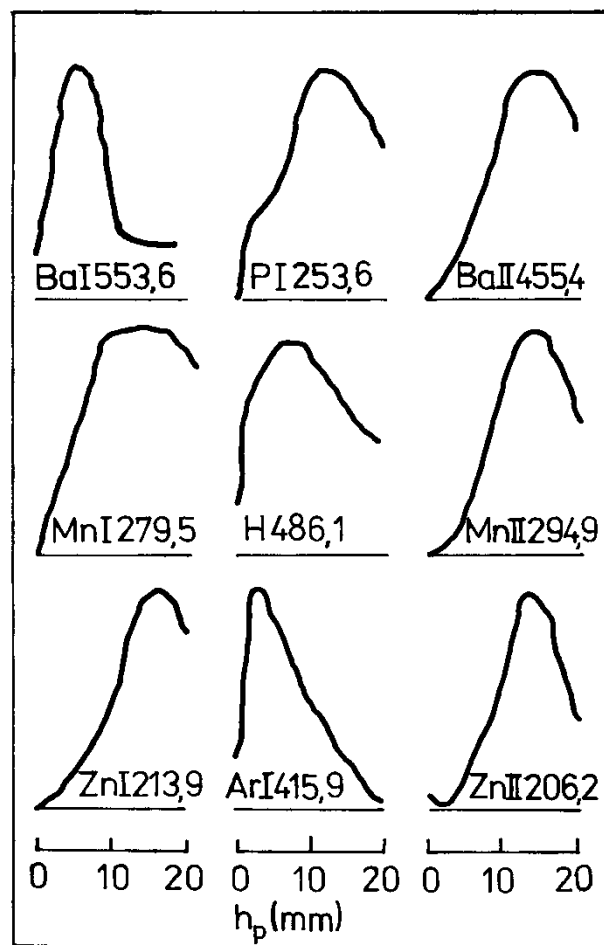
➤ T:

- Nižší teplota a koncentrace elektronů než v NAZ
- Rekombinační reakce, ionizační interference, intenzivní emise alkalických kovů

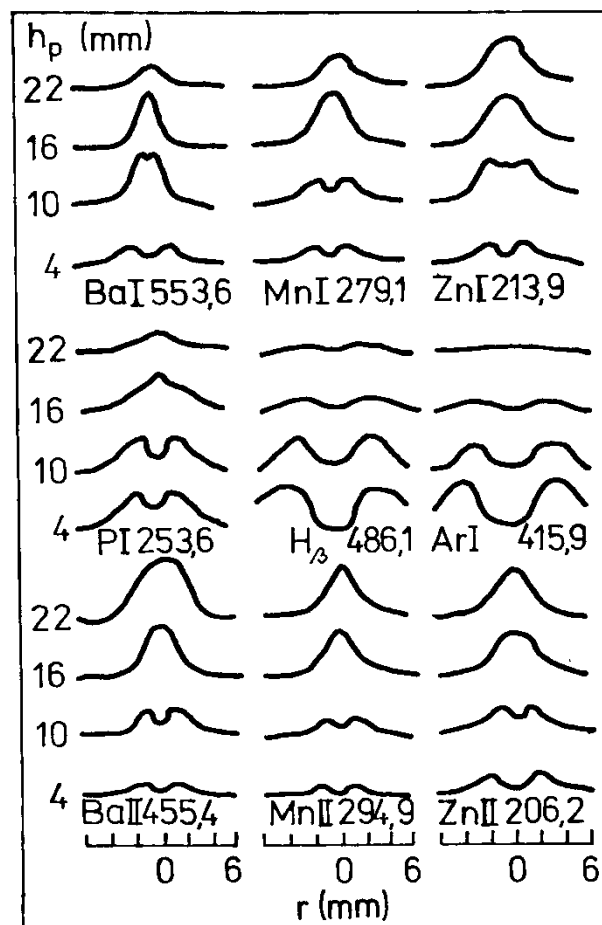
Axiální rozdělení emise v ICP

- Axiální rozdělení intenzity emise atomové čáry vykazuje maximum při určité výšce pozorování h v závislosti na koncentraci elektronů a specií Ar^+ , Ar^* and Ar^m , a dále E_i , E_{i+1} and E_{exc} kdy je dosaženo “**normové teploty**” pro danou čáru.
- U stabilních sloučenin hraje důležitou úlohu i disociační energie.

Axiální a radiální rozdělení emise v ICP



Axiální rozdělení emise čar



Radiální rozdělení emise čar

Chování spektrálních čar

- Rozdíly v prostorovém rozdělení intenzity různých spektrálních čar a jejich odlišnosti v chování při změně pracovních podmínek ICP
- Měkké čáry (soft lines) - atomové čáry prvků s nízkými a středními prvními ionizačními energiemi
- Tvrdé čáry (hard lines) - atomové čáry prvků s vysokými prvními ionizačními energiemi a převážná většina iontových čar

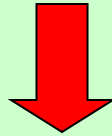
Excitační procesy v ICP

- V excitačních mechanismech se uplatňují zejména částice e^- , Ar^+ , Ar^*
- Elektrony mají význam pro vytváření plazmatu.
- Jsou urychlovány vf polem a ionizují atomy Ar .
- $vf \rightarrow e^- + Ar \rightarrow e^- + e^- + Ar^+$
- Elektrony musí mít kinetickou energii rovnou minimálně ionizační energii Ar (15,8 eV).

Excitační procesy v ICP

- $\text{Ar}^+ + \text{X} \rightarrow \text{Ar} + \text{X}^{+*} \pm \Delta E$ přenos náboje
- $\text{Ar}^m + \text{X} \rightarrow \text{Ar} + \text{X}^{+*}$ Penningův efekt
- $\text{e}^- + \text{X} \rightarrow \text{e}^- + \text{e}^- + \text{X}^+$ srážková ionizace
- $\text{e}^- + \text{X} \rightarrow \text{e}^- + \text{X}^*$ srážková excitace
(X - atom analytu)

supratermická koncentrace X^{+*} a X^+



preferenční excitace iontových čar

Excitační procesy v ICP

- $Ar + e^- \rightarrow Ar^* + h\nu_{cont}$
- Maximální intenzita Ar kontinua je při 450 nm.
- Excitované atomy argonu podléhají zářivé deexcitaci
- $Ar^*_{(2)} \rightarrow Ar^*_{(1)} + h\nu_{line2}$
- $Ar^*_{(1)} \rightarrow Ar_{(0)} + h\nu_{line1}$
- kde ν_{cont} a ν_{line} jsou frekvence spojitého záření a čárové emise a dolní indexy (2), (1) různé excitované stavy, případně základní stav (0).
- Intenzivní atomové čáry argonu se nacházejí v oblasti vlnových délek 400 až 450 nm, ve vzdálené UV oblasti ~ 100 nm se nacházejí další rezonanční čáry argonu

Excitační procesy v ICP

- Změna rychlosti elektronů v elektrickém poli iontů Ar^+ je spojena s nekvantovaným energetickým přechodem, který je označován jako **přechod volně-volný** (*free-free*) a projevuje se **emisí při vlnových délkách nad 500 nm**.
- **Zářivá rekombinace** je přechod elektronu z nekvantovaného stavu na některou energetickou hladinu (**přechod volně-vázaný**, *free-bound*) při němž se uvolňuje **spojité rekombinační záření**

Pozadí v ICP

- **Rekombinační kontinuum**

$\text{Ar}^+ + \text{e}^- = \text{Ar}^* + h\nu_{\text{cont}} \lambda_{\text{max}} 450 \text{ nm}$

Ca^+/Ca^* : > 302 nm, 202 nm;

Mg^+/Mg^* : 257-274 nm, <255nm, <162 nm; Al^+/Al^* : 210 nm

- **Molekulová pásová emise**

Stabilní oxidy nad/pod NAZ;

OH (281-355nm); NH 336 nm;

NO (200-280 nm); C_2 , CN, CO, PO, SO

- **Čarová (I, II) emise**

205 Ar čar mezi 207-600 nm, většinou u 430 nm, žádné v oblasti 200-300 nm

- **Bremsstrahlung**

$\text{Ar}^+ + \text{e}^- = \text{Ar}^+ + \text{e}^- h\nu_{\text{brems}} \lambda > 500 \text{ nm}$

Fyzikální vlastnosti ICP

- Anulární (toroidální) plazma
- Indukční oblast (10 000 K), skin-efekt
- Centrální analytický kanál (5000-6000 K)
- Vysoká teplota a dostatečná doba pobytu vzorku v plazmatu (3 ms) \Rightarrow účinná atomizace
- Vysoká koncentrace Ar^+ , Ar^* , Ar^m \Rightarrow účinná ionizace / excitace ($E_{i(\text{Ar})} = 15.8 \text{ eV}$)
- Vysoká koncentrace elektronů 10^{20} - 10^{21} m^{-3} (0.1% ionizace Ar) \gg v plameni (10^{14} - 10^{17} m^{-3}) \Rightarrow malý vliv ionizace osnovy vzorku na posun ionizačních rovnováh \Rightarrow absence ionizačních interferencí typických pro plamen nebo oblouk

Zavádění vzorku do výboje požadavky na systém

- nezávislost účinnosti generování aerosolu na vlastnostech vzorku,
- stejné chemické složení aerosolu a vzorku,
- dominantní podíl malých částic ($< 1 \mu\text{m}$),
- stabilitu generování & transportu aerosolu do ICP,
- dobrou účinnost transportu aerosolu,
- minimální interference osnovy vzorku.

Analytické vlastnosti ICP-MS

Princip ICP-MS

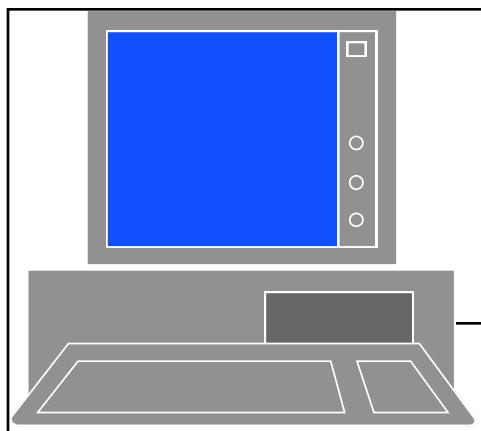
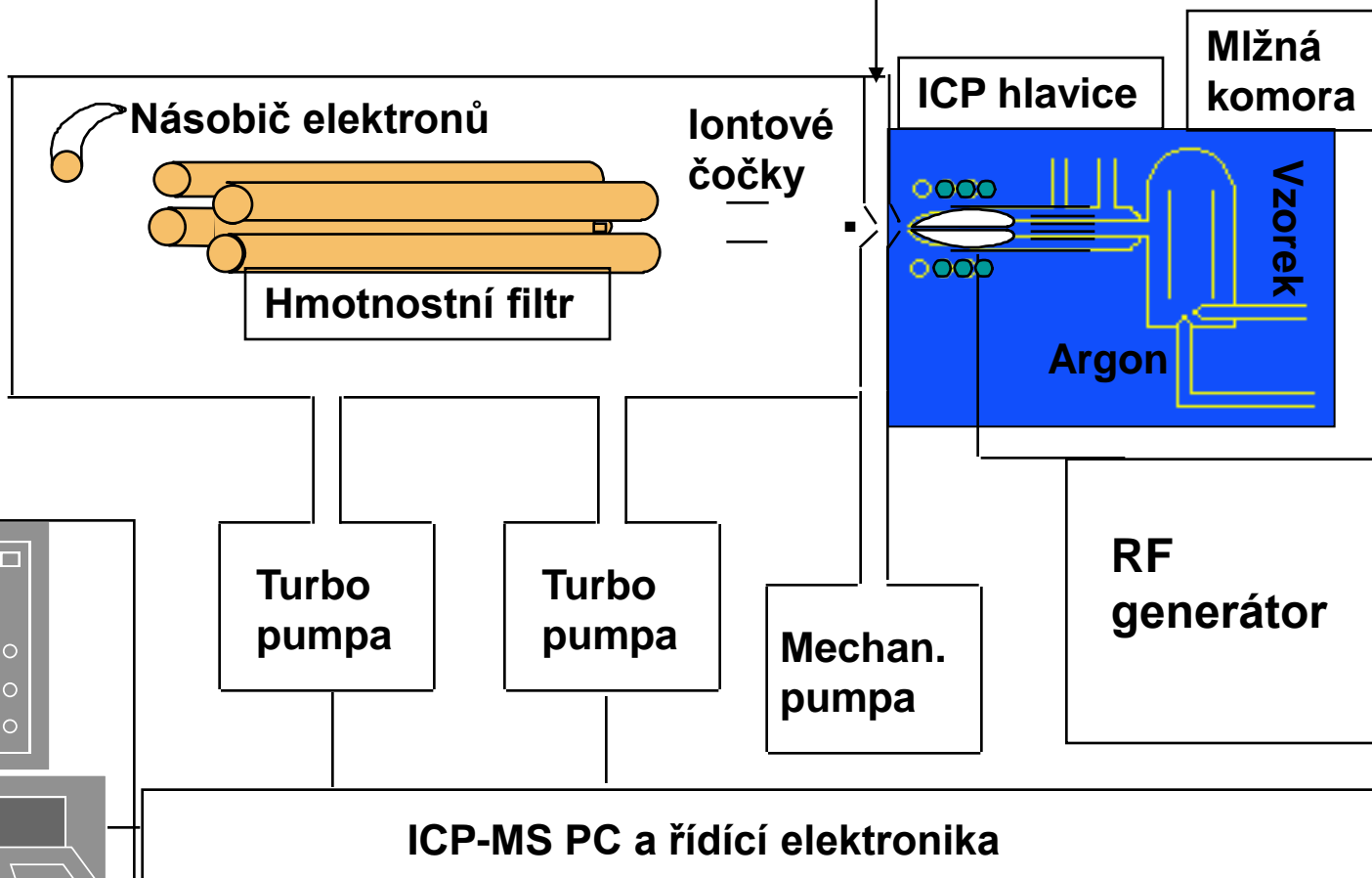
- Technika ICP-MS je založena na měření toku atomárních iontů z ionizačního zdroje ICP.
- Ionty jsou separovány v MS podle (m/z) působením elektrického nebo magnetického pole, případně působením obou polí s vhodným vzájemným uspořádáním, obvykle $z = +1$.
- Hmotnostní spektrum – závislost počtu detekovaných iontů na poměru m/z
- Simultánní a sekvenční spektrometry

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-MS

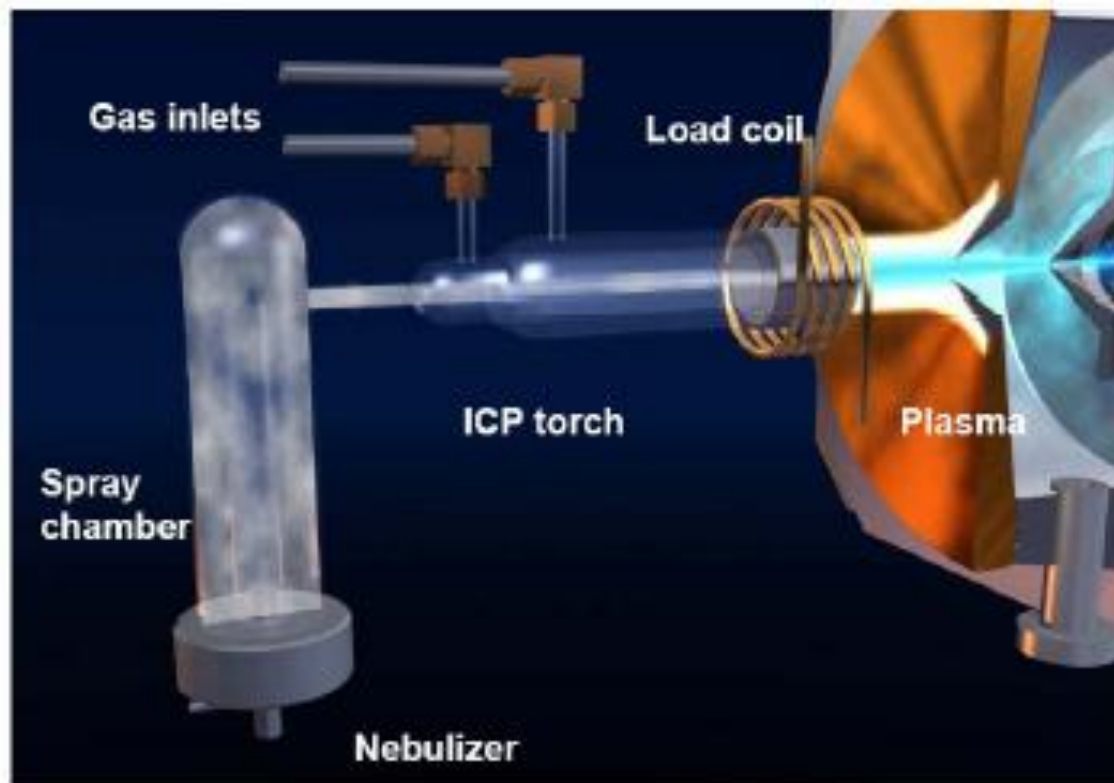
Interface Plasma
Spektrometr



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.

Zmlžování roztoku a plazmová hlavice



LA-ICP-MS

LAS, Masarykova univerzita



Ablací systém – UP213
(New Wave, USA)



ICP-(Q)MS
Agilent 7500 CE (Agilent, CA, USA)

Proč ICP-MS ?

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

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

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

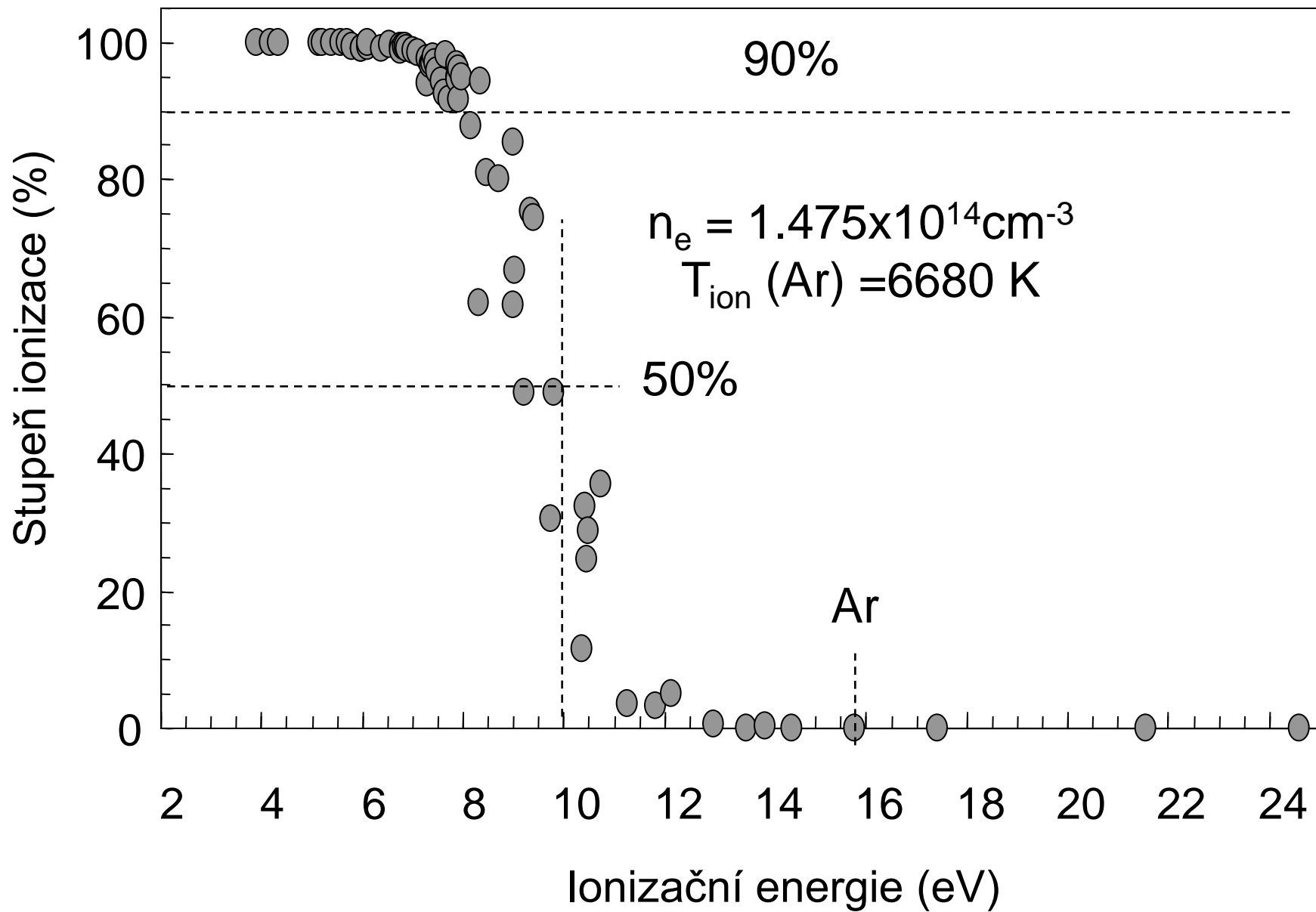
kde Z_a a Z_i jsou partiční funkce atomových a iontových stavů, n_i , n_e a n_a jsou koncentrace iontů, elektronů a neutrálních atomů, m_e je hmotnost elektronu, T_{ion} je ionizační teplota a E_i ionizační energie.

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. Závislost stupně ionizace na ionizační energii pro konkrétní prvky je znázorněna na Obr. 1



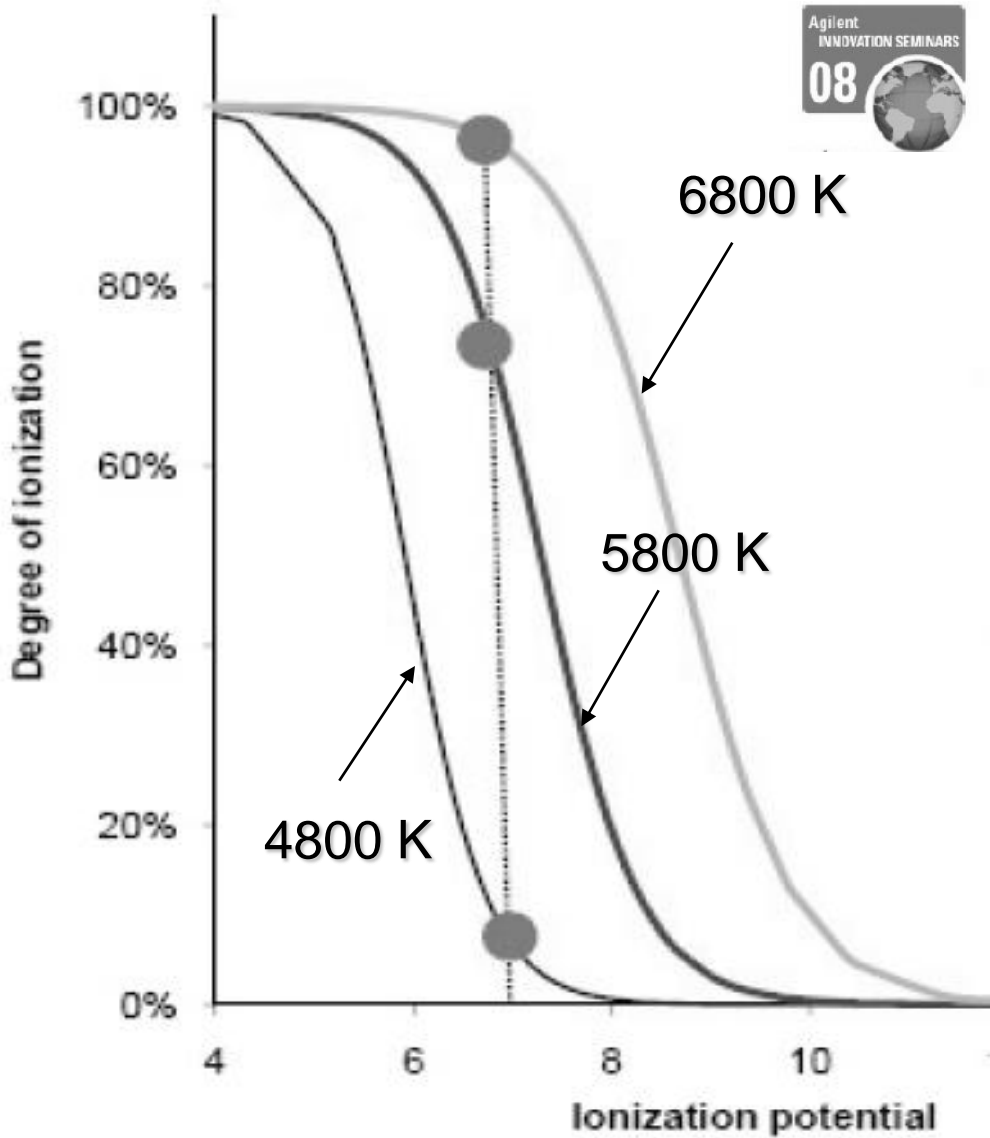
Obr. 1 Závislost stupně ionizace na ionizační energii

Ionizace a hmotnostní spektrum

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

Ionizace a hmotnostní spektrum

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



Prvek s 1. IE = 7 eV
6800 K ~ 98 % ionizace
5800 K ~ 72 % ionizace
4800 K ~ 8 % ionizace

Zvýšení teploty plazmatu

- zvýšením výkonu
- snížením průtoku nosného plynu
- snížením množství zaváděného vzorku

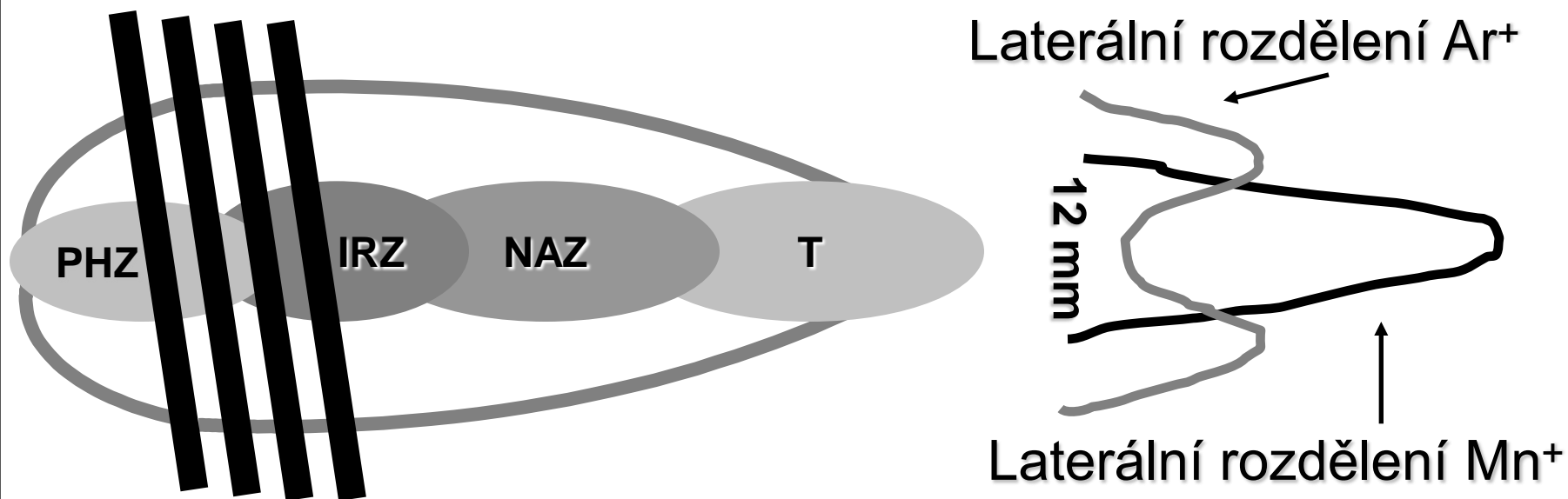
Obr. 2 Závislost stupně ionizace na teplotě

Ionizace a hmotnostní spektrum

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

Zóny centrálního kanálu ICP

ODBĚR IONTŮ (MS)



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

Obr. 2a Zóny analytického kanálu

Závislost stupně ionizace na ionizační energii

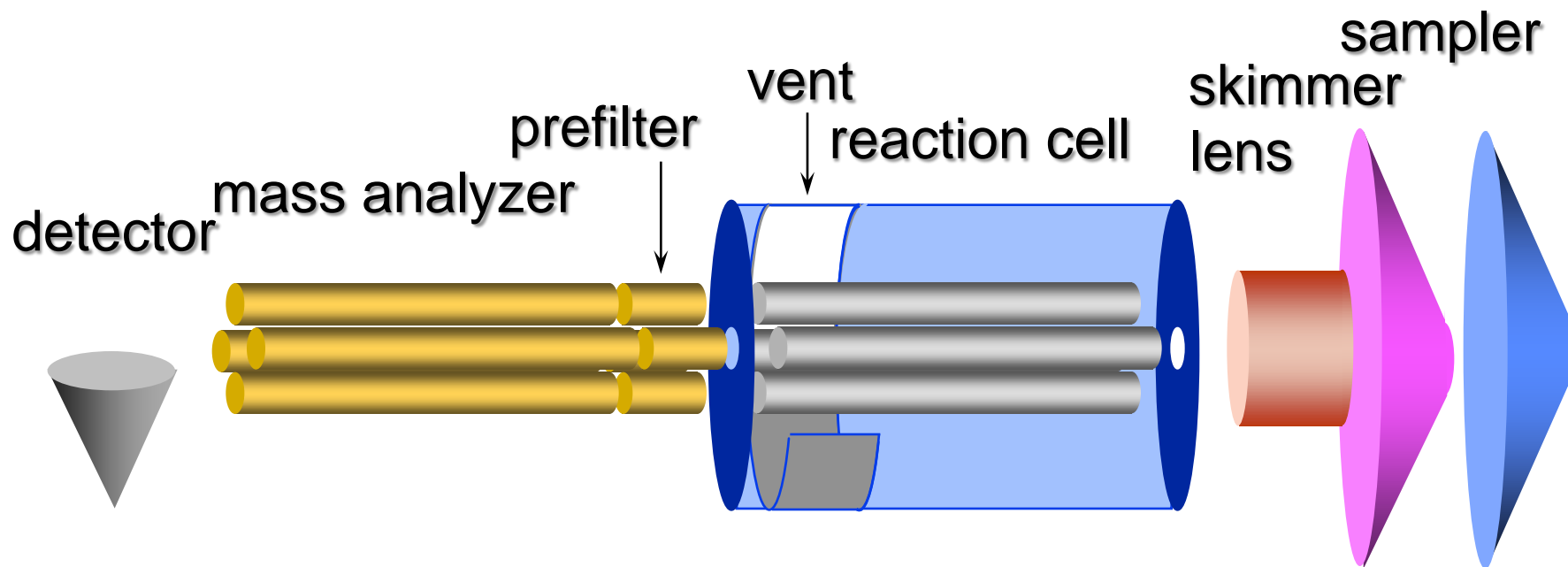
El.	Ei (eV)	alfa (%)	El.	Ei (eV)	alfa (%)	El.	Ei (eV)	alfa (%)
Cs	3,894	99,980	Bi	7,289	94,140	Te	9,009	66,740
Rb	4,177	99,980	Sn	7,344	96,720	Au	9,225	48,870
K	4,341	99,970	Ru	7,370	96,990	Be	9,332	75,360
Na	5,139	99,910	Pb	7,416	97,930	Zn	9,394	74,500
Ba	5,212	99,960	Mn	7,435	97,100	Se	9,752	30,530
Li	5,392	99,850	Rh	7,460	95,870	As	9,810	48,870
La	5,577	99,910	Ag	7,576	94,450	S	10,360	11,470
Sr	5,695	99,920	Ni	7,635	92,550	Hg	10,437	32,310
In	5,786	99,420	Mg	7,646	98,250	I	10,451	24,650
Al	5,986	98,920	Cu	7,726	91,590	P	10,486	28,790
Ga	5,990	99,000	Co	7,860	94,830	Rn	10,748	35,740
Tl	6,108	99,380	Fe	7,870	96,770	C	11,260	3,451
Ca	6,113	99,860	Re	7,880	94,540	Br	11,814	3,183
Y	6,380	98,990	Ta	7,890	96,040	Xe	12,130	5,039
Sc	6,540	99,710	Ge	7,899	91,640	Cl	12,967	0,456
V	6,740	99,230	W	7,980	94,860	O	13,618	0,042
Cr	6,766	98,890	Si	8,151	87,900	Kr	13,999	0,226
Ti	6,820	99,490	B	8,298	62,030	N	14,534	0,042
Zr	6,840	99,310	Pd	8,340	94,210	Ar	15,759	0,013
Nb	6,880	98,940	Sb	8,461	81,070	F	17,422	0,00019
Hf	7,000	98,890	Os	8,700	79,960	Ne	21,563	0,00001
Mo	7,099	98,540	Cd	8,993	85,430	He	24,587	1,01E-09
Tc	7,280	97,500	Pt	9,000	61,830			

MS používané s ICP zdrojem

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

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

MS

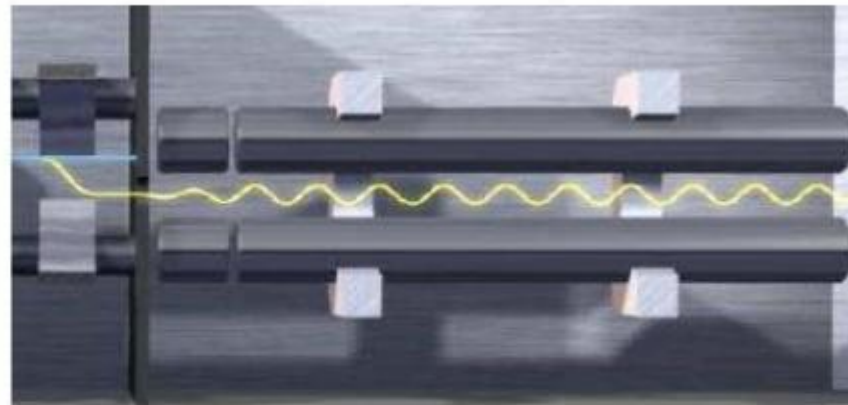
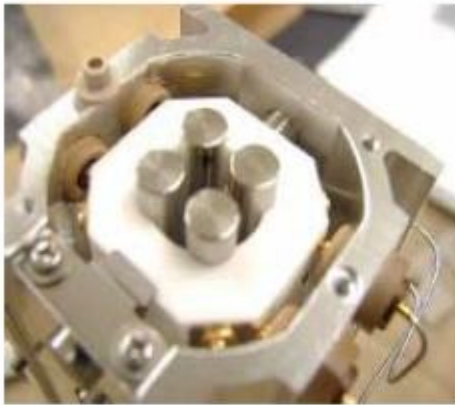


ELAN 6100DRC

Courtesy of S. Tanner

Kvadrupólový MS

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

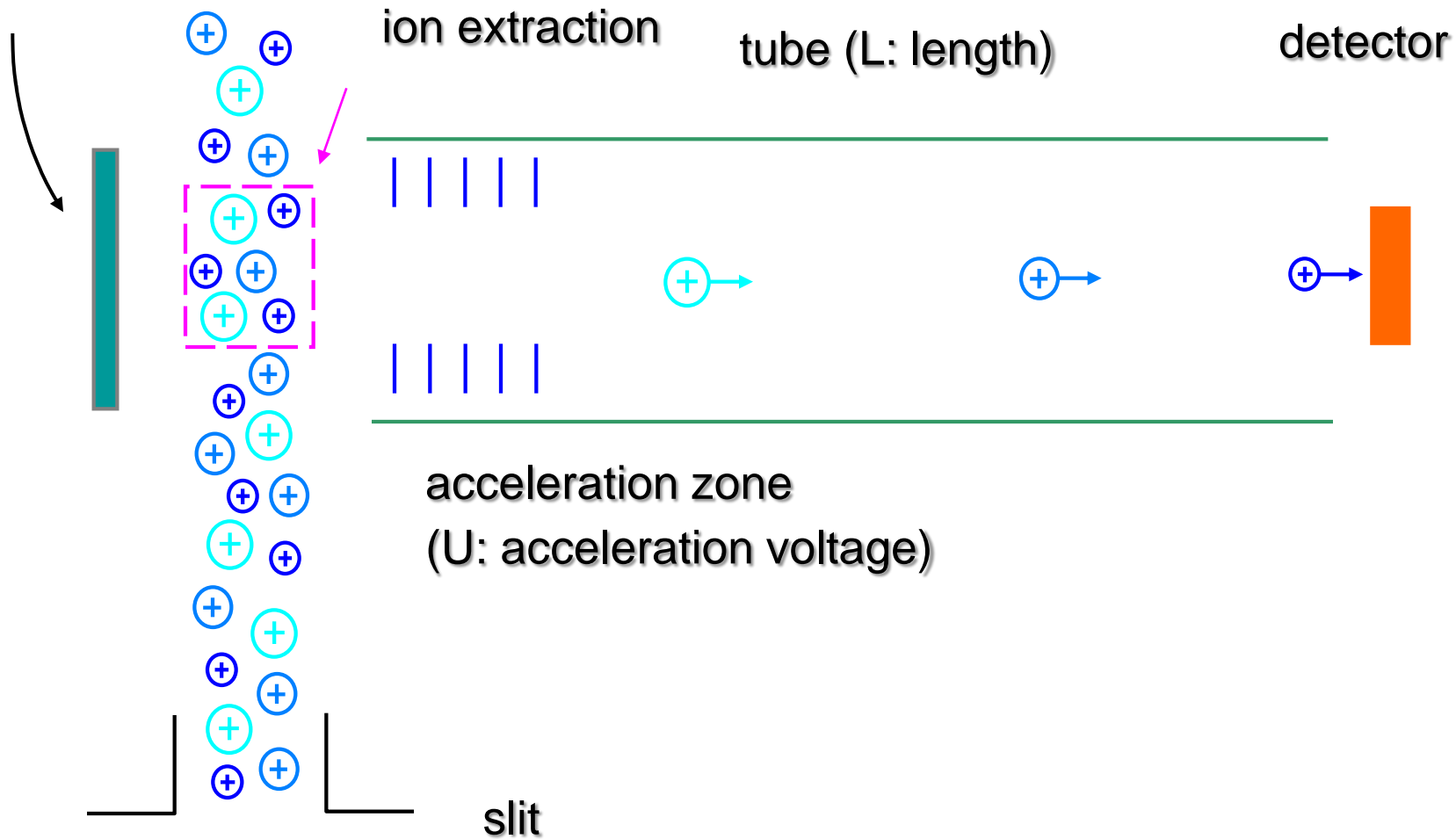


REQUIREMENTS -

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

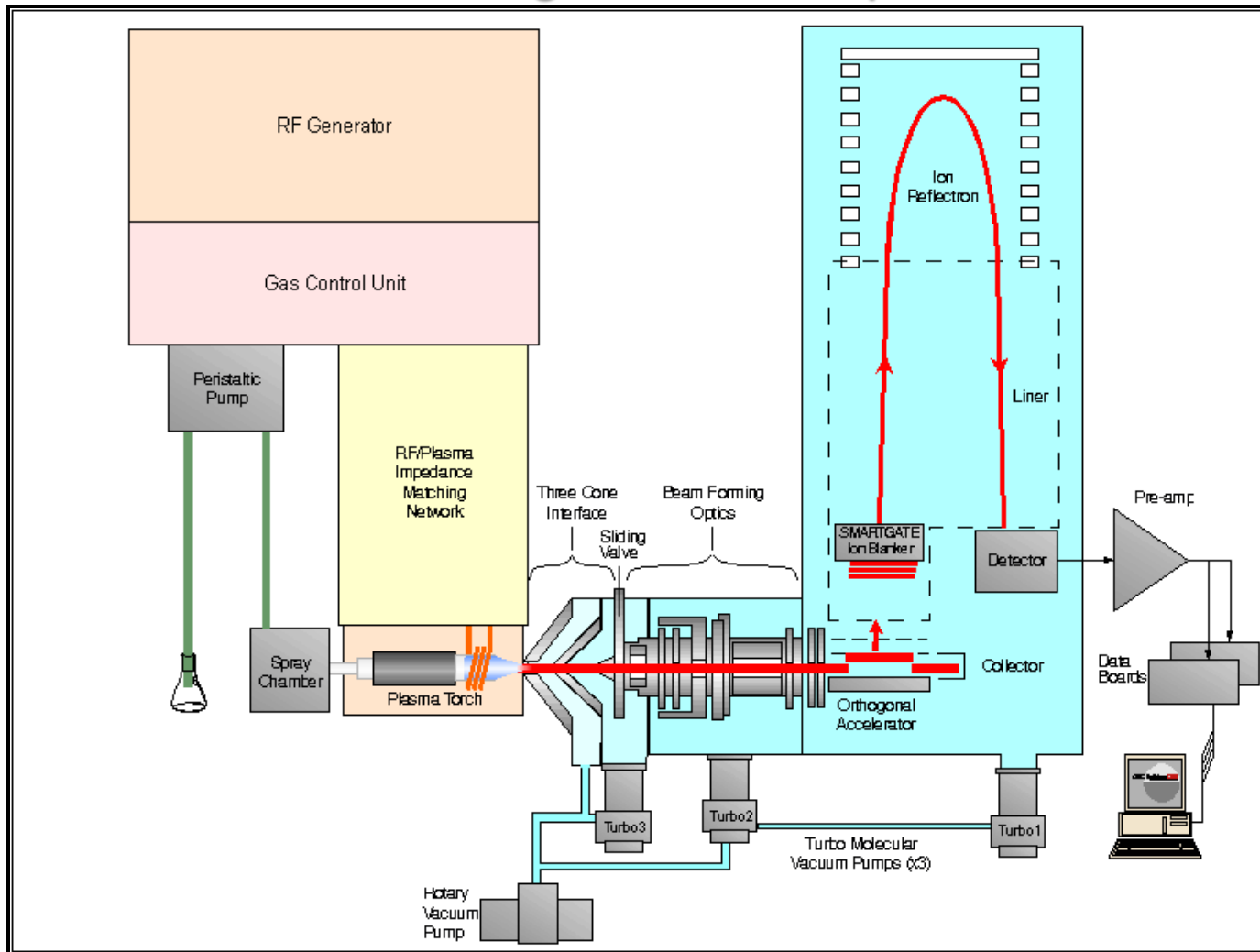
TOF-MS s ortogonální extrakcí

repelling plate



ICP time-of-flight MS (GBC)

Schema orthogonálního uspořádání



Rozlišovací schopnost a spektrální interference

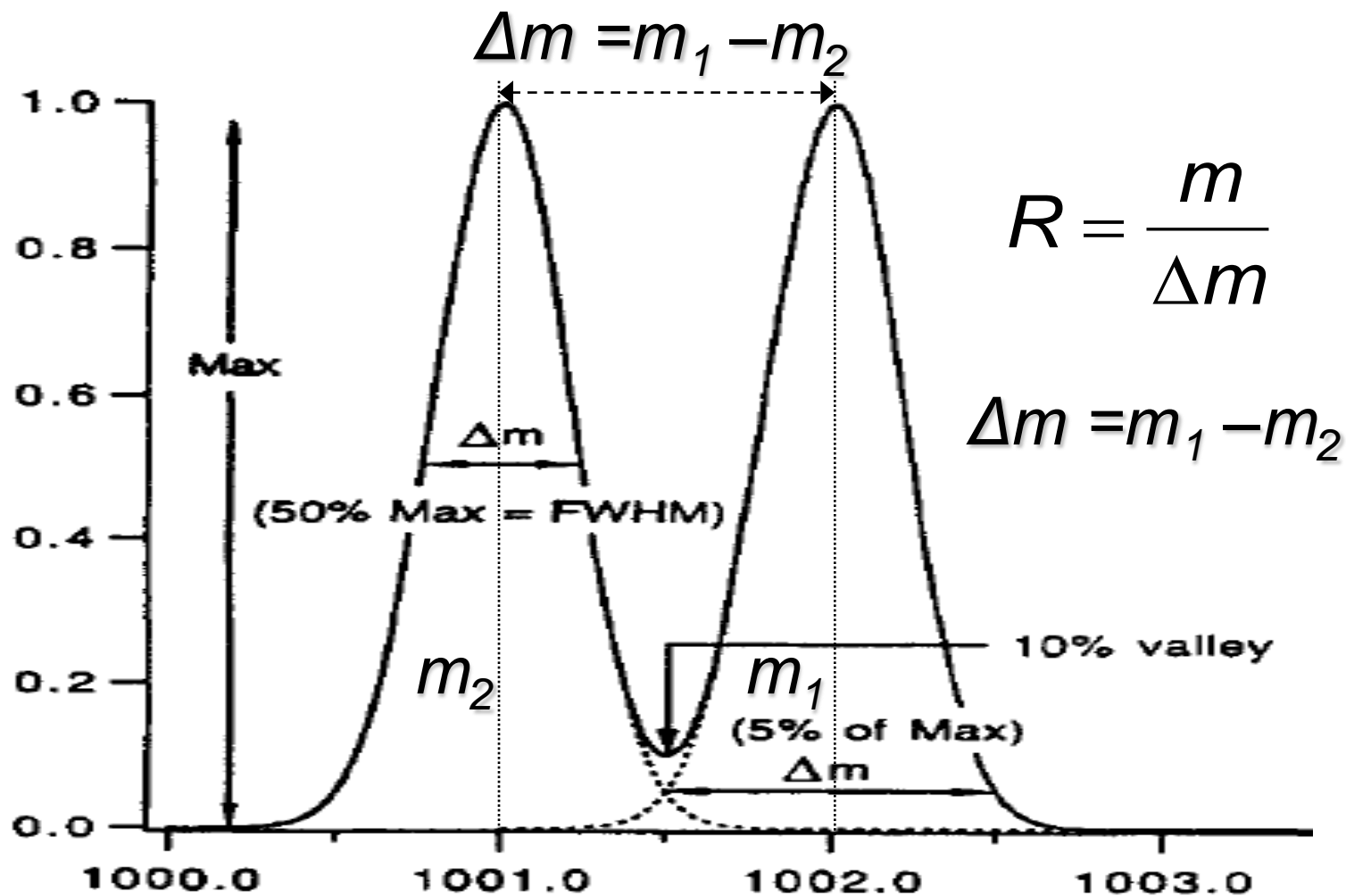
- Důležitým parametrem hmotnostního spektrometru pro separaci analytického a rušícího signálu je rozlišovací schopnost R (resolving power)

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

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

Rozlišovací schopnost a spektrální interference

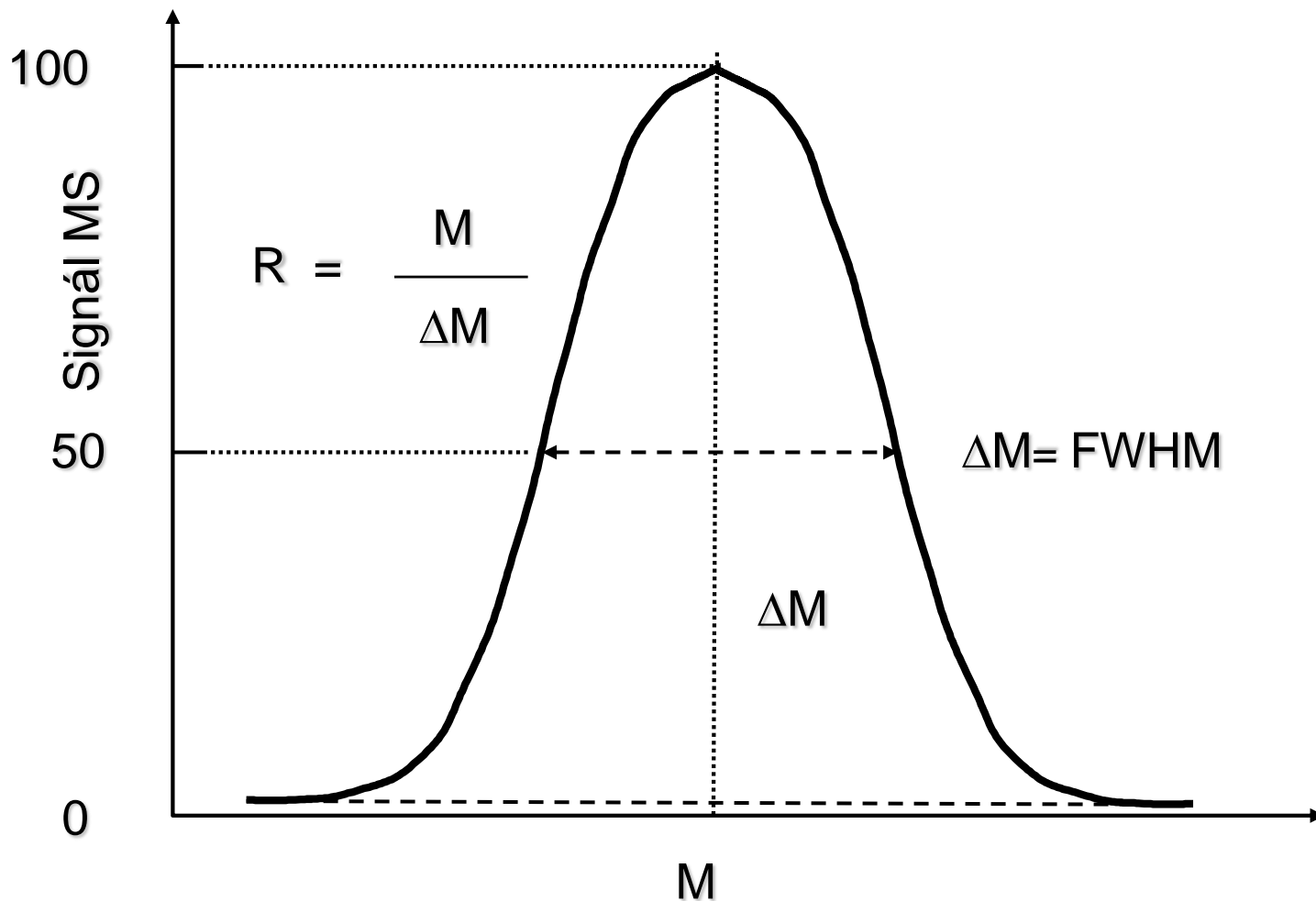
- Pro analyzátořy s magnetickým sektorem je rozdíl Δm definován jako diference hmotností dvou (překřívajících se) signálů stejné intenzity, jejichž obalová křivka prochází minimem („údolí“, *valley*), kde hodnota signálu je rovna 10 % maximálního signálu (IUPAC) Obr. 3. Rozdíl Δm závisí na m .
- Ve skutečnosti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



Obr. 3 Definice rozlišovací schopnosti pomocí dvou signálů m_1 , m_2 stejné velikosti, pomocí 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 Obr. 4.
- 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 hmotností, při níž má signál hodnotu 95 % maxima.



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

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

Rozlišovací schopnost a spektrální interference

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

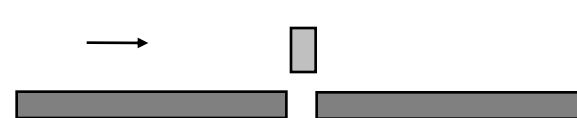
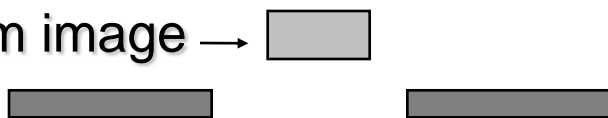
Nízká rozlišovací schopnost

Vysoká rozlišovací schopnost

Source Slit

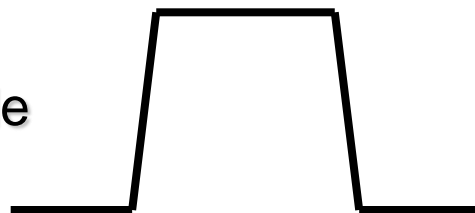


Ion beam image →

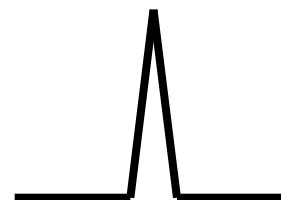


Collector Slit

Peak Profile



$R = 400$

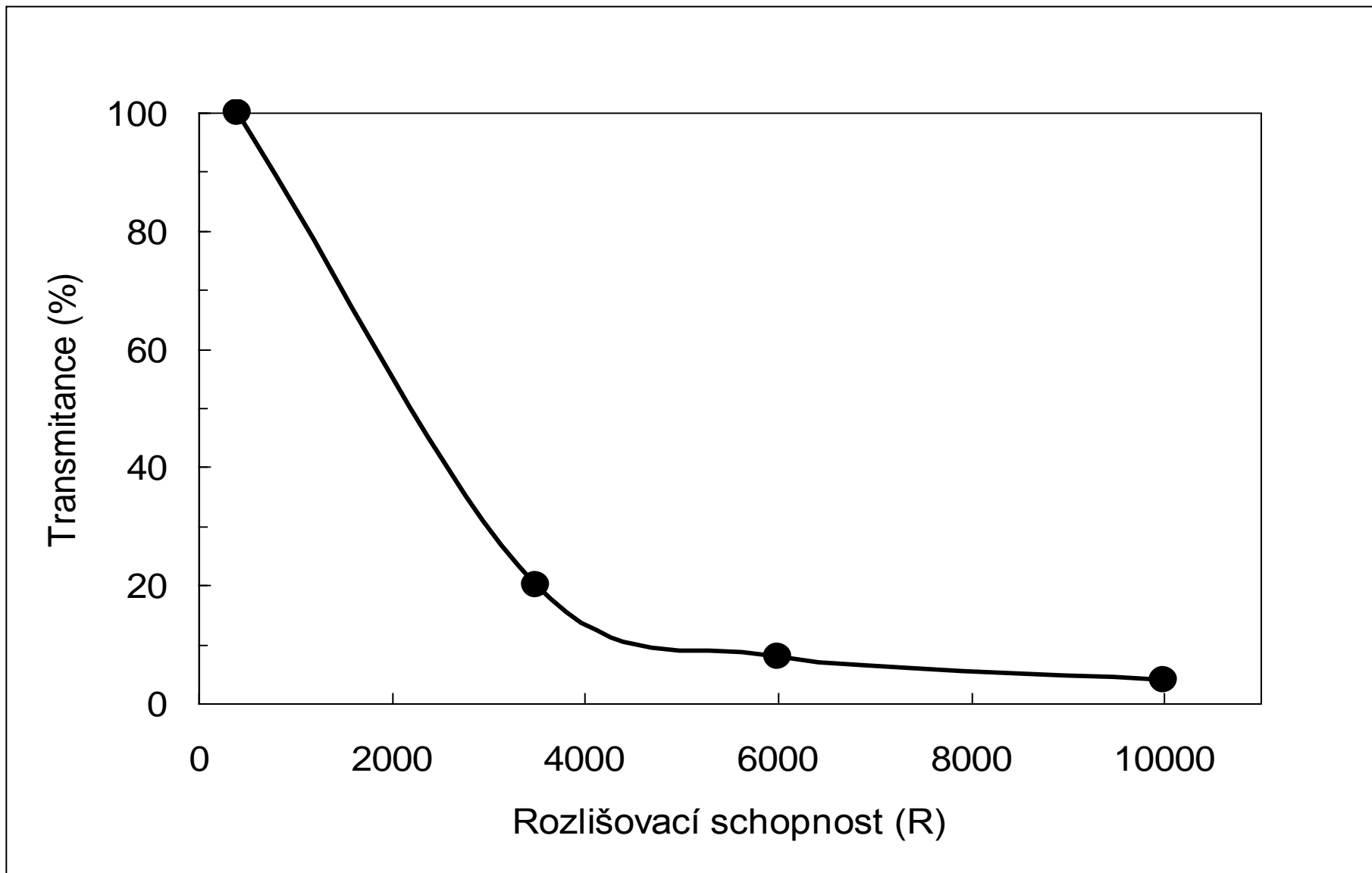


$R = 10\ 000$

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

Rozlišovací schopnost a spektrální interference

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



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

Rozlišovací schopnost a spektrální interference

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

Spektrální interference

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

Tab. 2

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_1 s nábojem $2+$ ruší signály na hodnotách $m/z = m_1/2$.
- Ionty M^{2+} jsou podstatně méně četné vzhledem k celkové výši ionizační energie.
- Rozlišení při R 2000 - 10000 (magnet. sektor)
- Dvakrát nabité ionty tvoří v ICP: Ca, Sc, Ti, Sr, Y, Zr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U.

Spektrální interference

- Interference molekulárními ionty = polyatomické interference vznikají v důsledku přítomnosti:
 - majoritních prvků osnova vzorku;
 - atomů rozpouštědla;
 - pracovního plynu (Ar).
- Zejména ionty stabilních oxidů: Ca, Ti, Cr, Sr, Zr, Mo, Nb, Ba, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tb, Er, Ho, Yb, Tm, Hf, Lu, Ta, W, Th, U.
- 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; příklady Tab. 3

Spektrální interference

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 S ^H ⁺	
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 ⁺	

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)	$^{50}\text{Ti } ^{16}\text{O}^+$	$^{66}\text{Zn}^+$

Spektrální interference

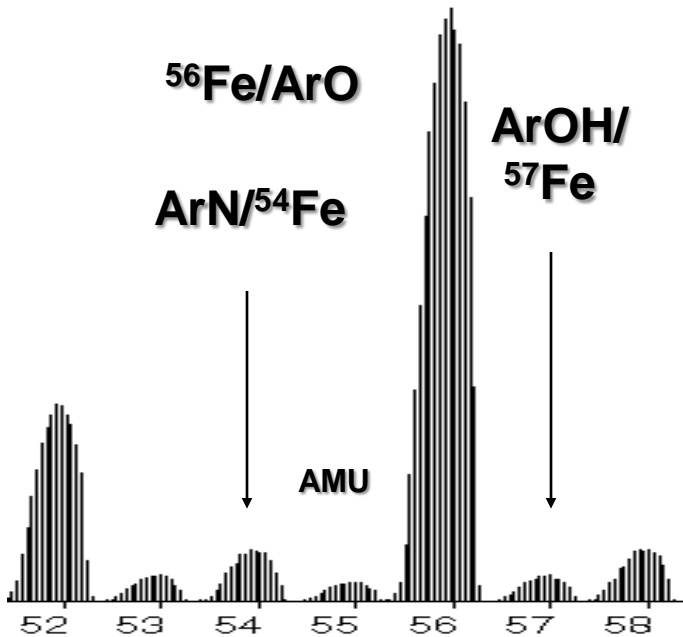
Analyt	Interferent	R
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2500
$^{28}\text{Si}^+$	$^{14}\text{N}_2^+$	960
$^{32}\text{S}^+$	$^{16}\text{O}_2^+$	1800
$^{51}\text{V}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	2570
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	2370
$^{80}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}_2^+$	9640
$^{39}\text{K}^+$	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$	5700
$^{40}\text{Ca}^+$	$^{40}\text{Ar}^+$	199000
$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	8000

Tab. 3 Požadovaná rozlišovací schopnost

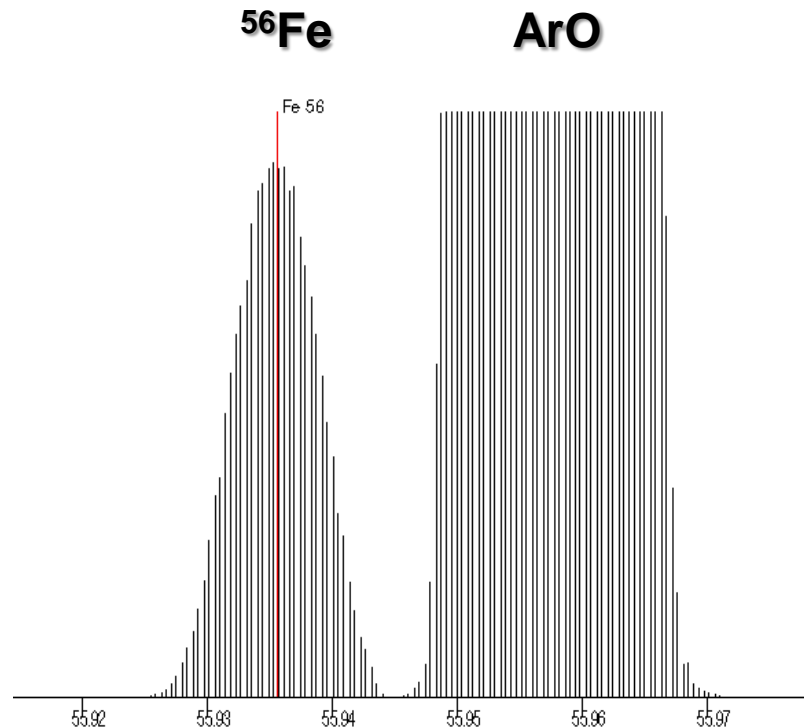
Spektrální interference

Separace signálů analytu a interferentu

Quadrupole ICP-MS



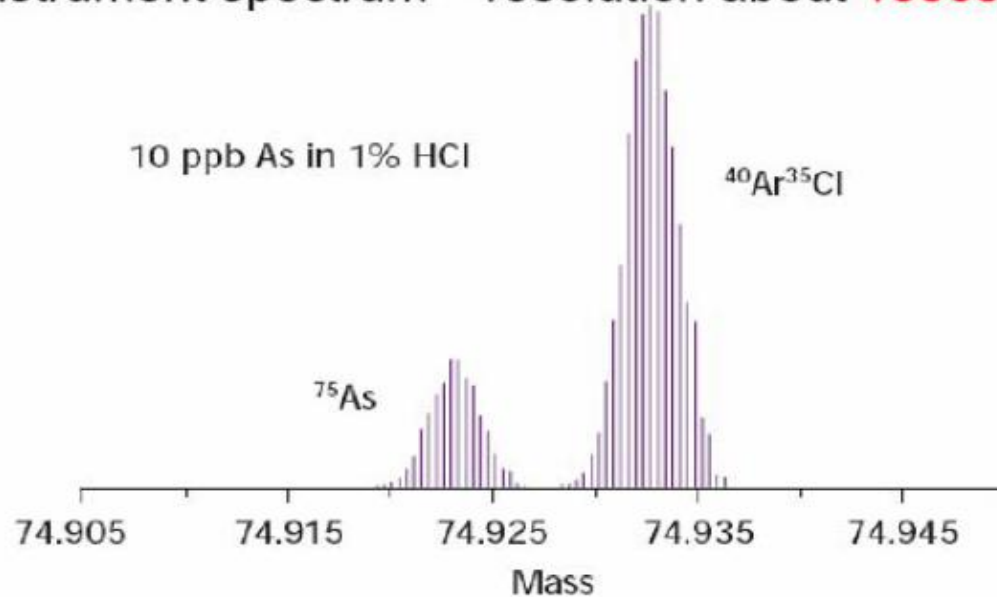
High Resolution ICP-MS



Spektrální interference

Separace signálů analytu a interferentu

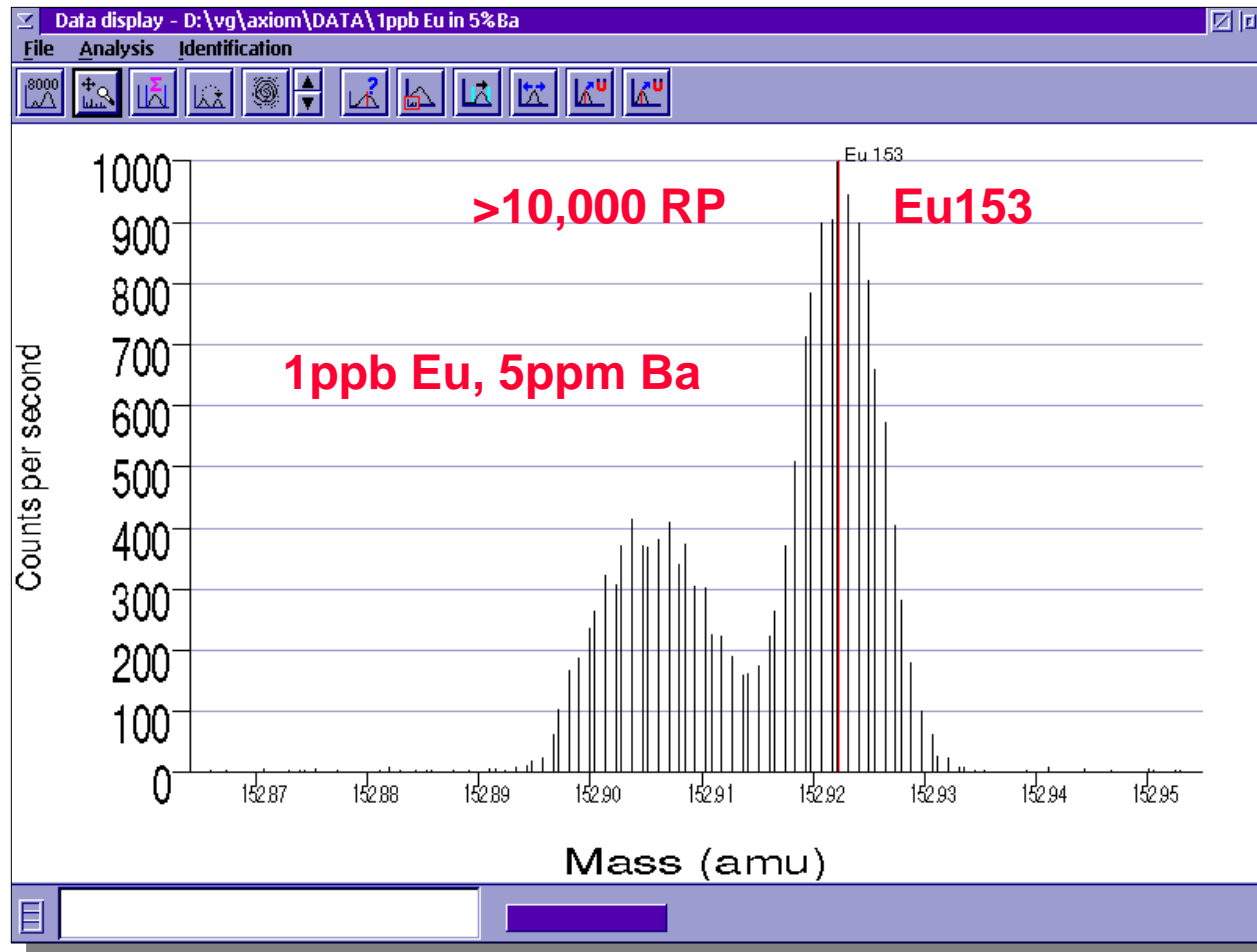
Sector instrument spectrum – resolution about 10000



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

Spektrální interference

Separace BaO⁺/Eu⁺



Spektrální interference

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

Spektrální interference

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

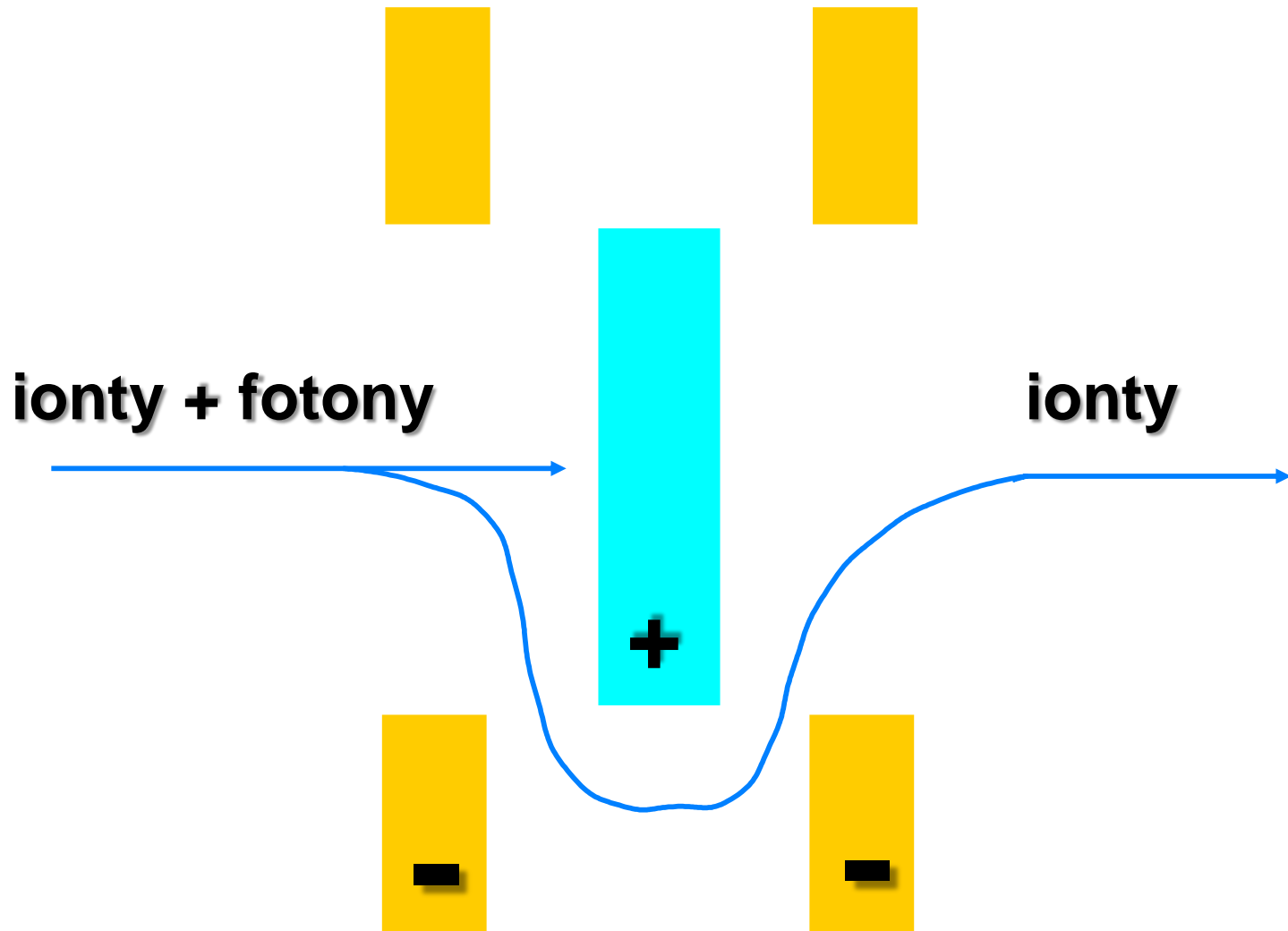
Spektrální interference

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

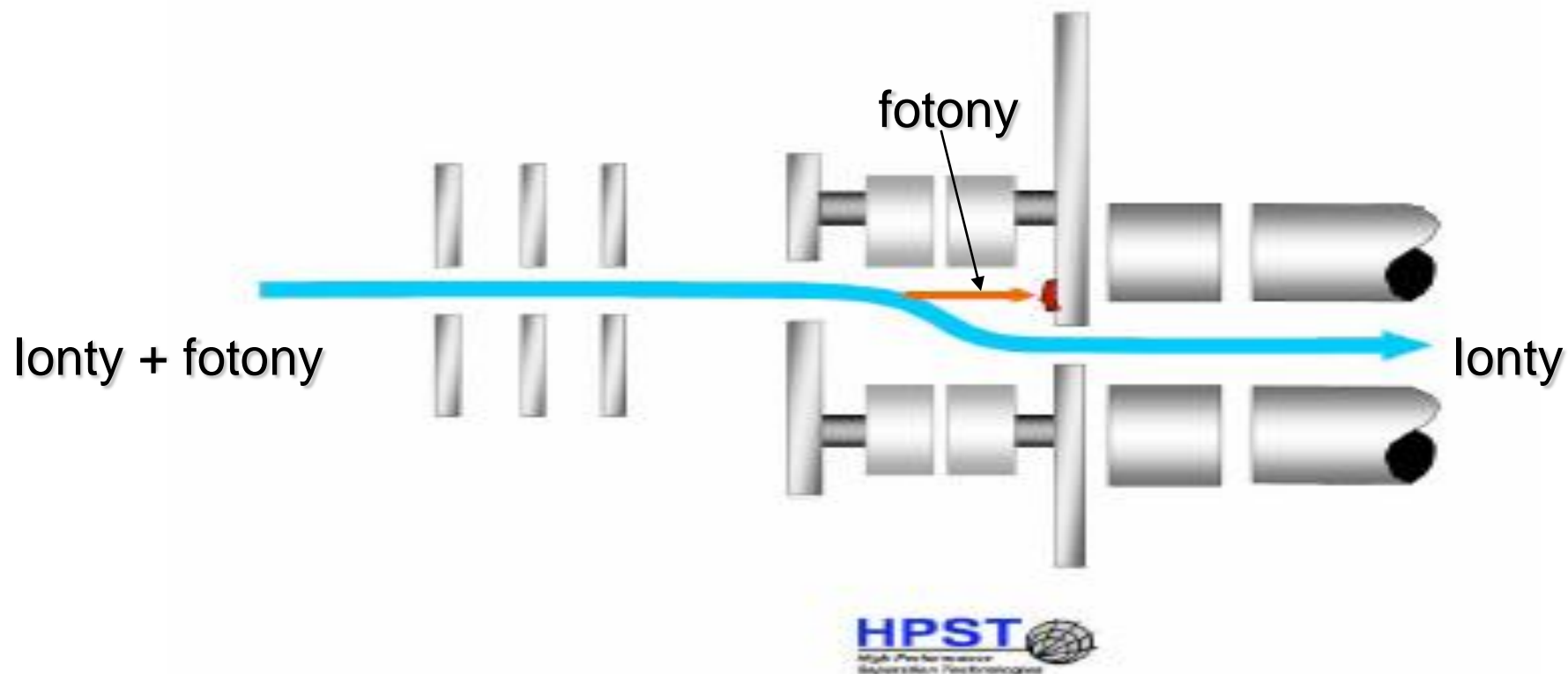
Spektrální interference

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

Photon stop: Bessel box



Eliminace fotonů



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

Spektrální interference

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

Spektrální interference

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

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

Spektrální interference

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

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

Spektrální interference

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

Tabulka 8 Hmotnostní spektrometry s vysokou rozlišovací schopností

Nespektrální interference

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

Nespektrální interference

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

Nespektrální interference

1. Generování aerosolu

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

Nespektrální interference

2. Transport aerosolu – frakcionace II, ztráty:

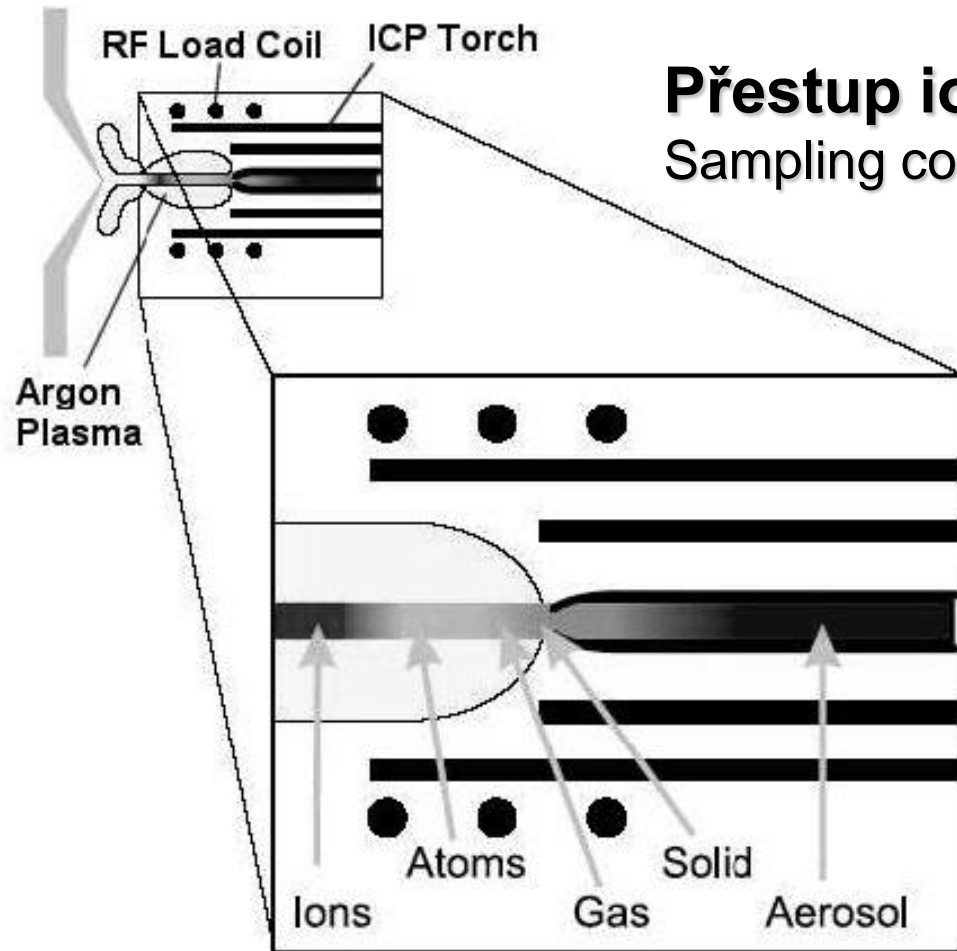
- gravitační
 - turbulenční
 - inerciální
 - elektrostatické
- Výsledkem je modifikace rozdělení velikostí částic – sekundární aerosol.
 - Jelikož složení částic se mění s jejich velikostí, má sekundární aerosol odlišné složení od primárního aerosolu (tím spíše se liší od vzorku).

Nespektrální interference

3. Procesy v plazmatu

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

ICP- odpaření, atomizace a ionizace



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

Vnášení vzorku – aerosol:

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

Plazmová hlavice

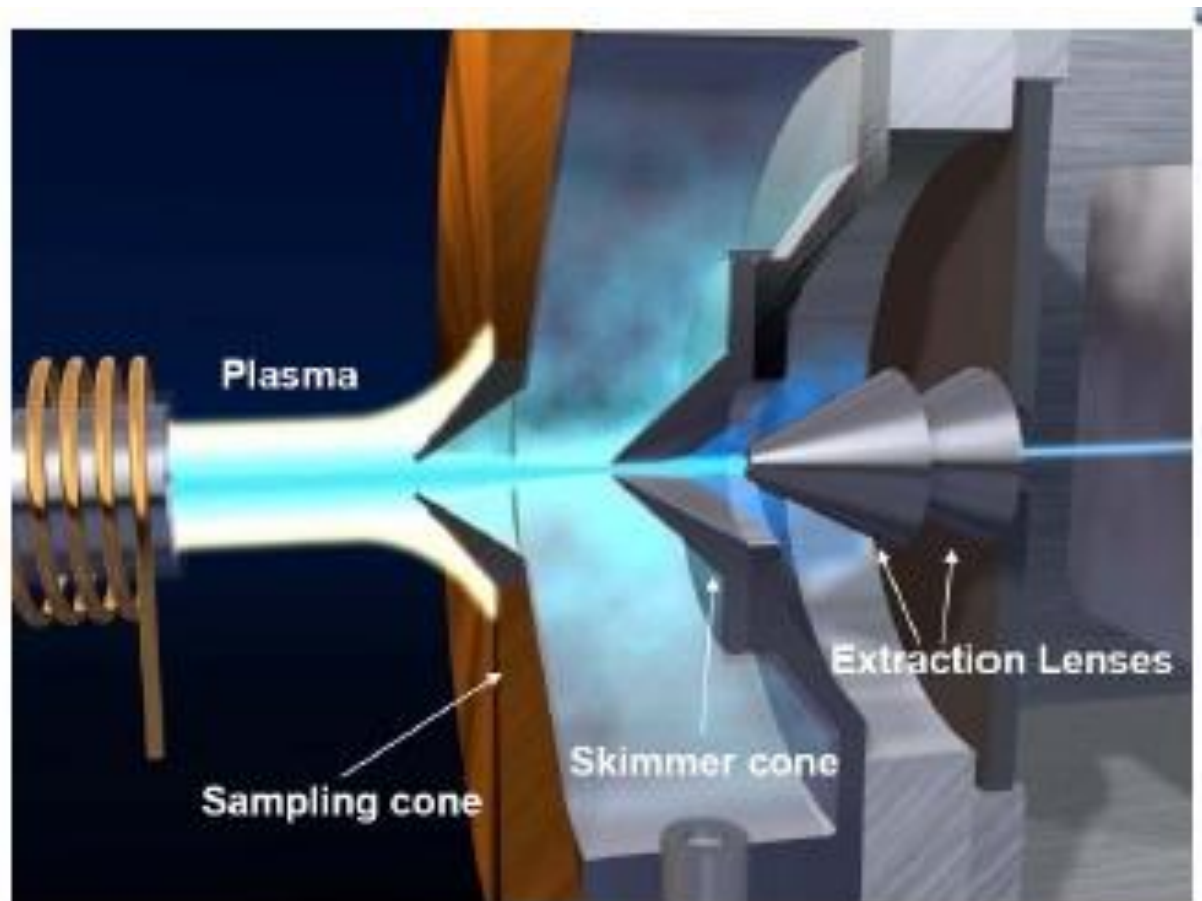
Obr. 7 ICP – interference spojené s odpařením, atomizací a ionizací

Nespektrální interference

4. Transport hmoty do rozhraní ICP/MS

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

Přestup iontů z ICP do rozhraní ICP/MS



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

Přestup iontů z ICP do rozhraní ICP/MS

Sampling + skimmer cones



Sampling cone

Skimmer cone

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

Nespektrální interference

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

- Vzrůst citlivosti signálu MS s hmotností iontu je společný všem konstrukcím moderních hmotnostních spektrometrů (QMS, TOF-MS, magnetický SFMS).
- Znamená to například, že roztok 1 ng/ml ^{238}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.

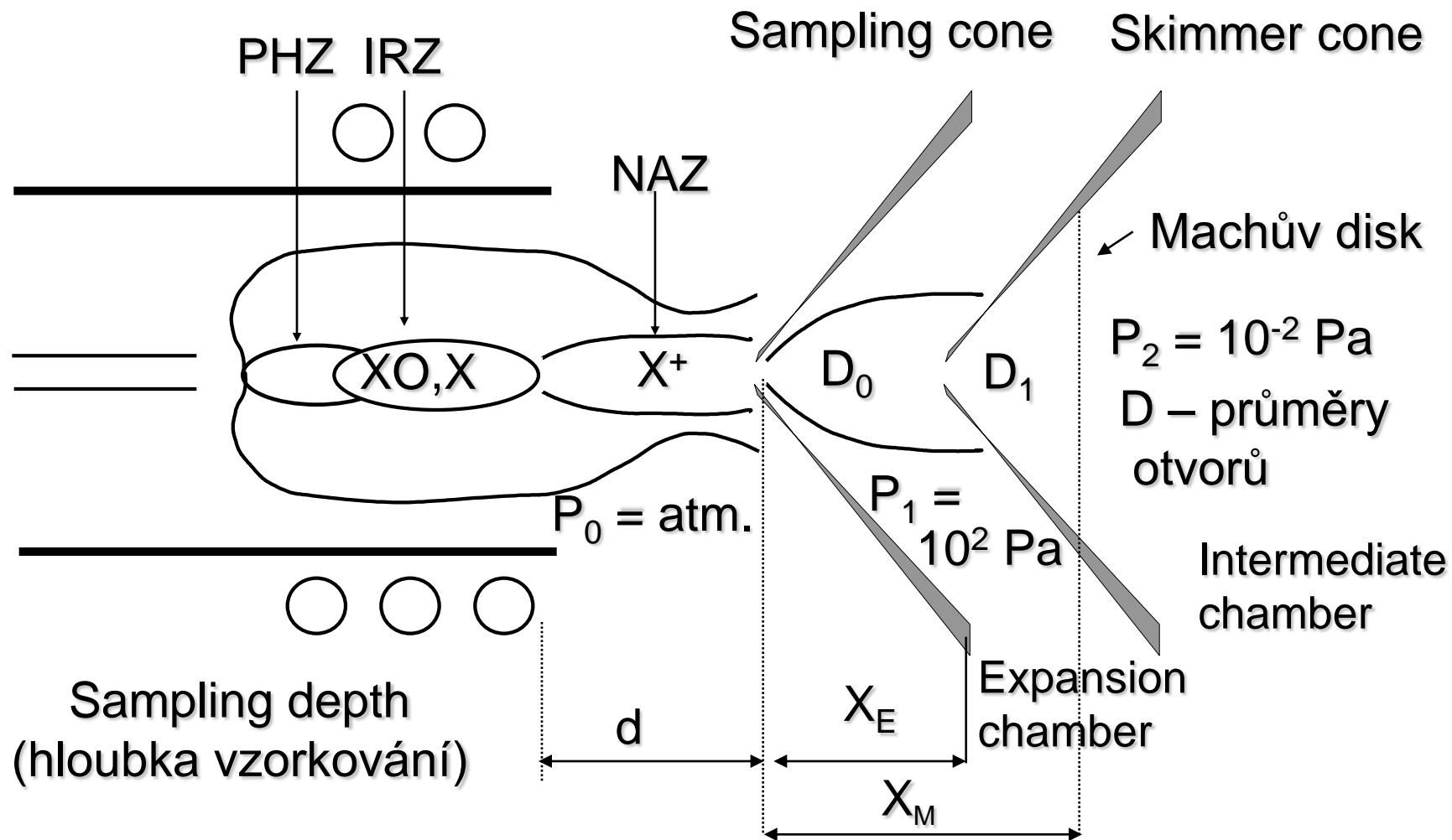
Nespektrální interference

- 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:**
 - Rozhraní ICP/MS (Obr. 10) (*sampling interface, expansion chamber*): *space charge effect* (Obr. 12)**
 - Intermediate chamber (Obr. 10, 11): *space charge effect* (Obr. 12) + srážkové procesy (*collisional scattering*):**
 - extrakce iontů
 - zaostření iontového svazku
 - Analyzátor (kvadrupól, sektor)**
 - Detektor**

Rozhraní ICP / MS



Vznik Machova disku (M.D.) ve vzdálenosti: $X_M = 0.67 D_0 (P_0/P_1)^{1/2}$

Poloha skimmeru vůči M.D.: $X_E = 2/3 X_M$ což je 6 - 10 mm.

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

Nespektrální interference

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

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

Nespektrální interference

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

Nespektrální interference

- Skrze *sampling cone* vnořený do NAZ ICP vtéká do *expansion chamber* Ar ($\alpha \sim 0,1 \%$) se vzorkem. Oblak těžkých částic a elektronů expanduje (*free jet*).
- Adiabatická expanze urychluje tok plynu na účet jeho tepelné E až nad rychlost zvuku. Na dráze 10 mm klesá teplota na T_{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

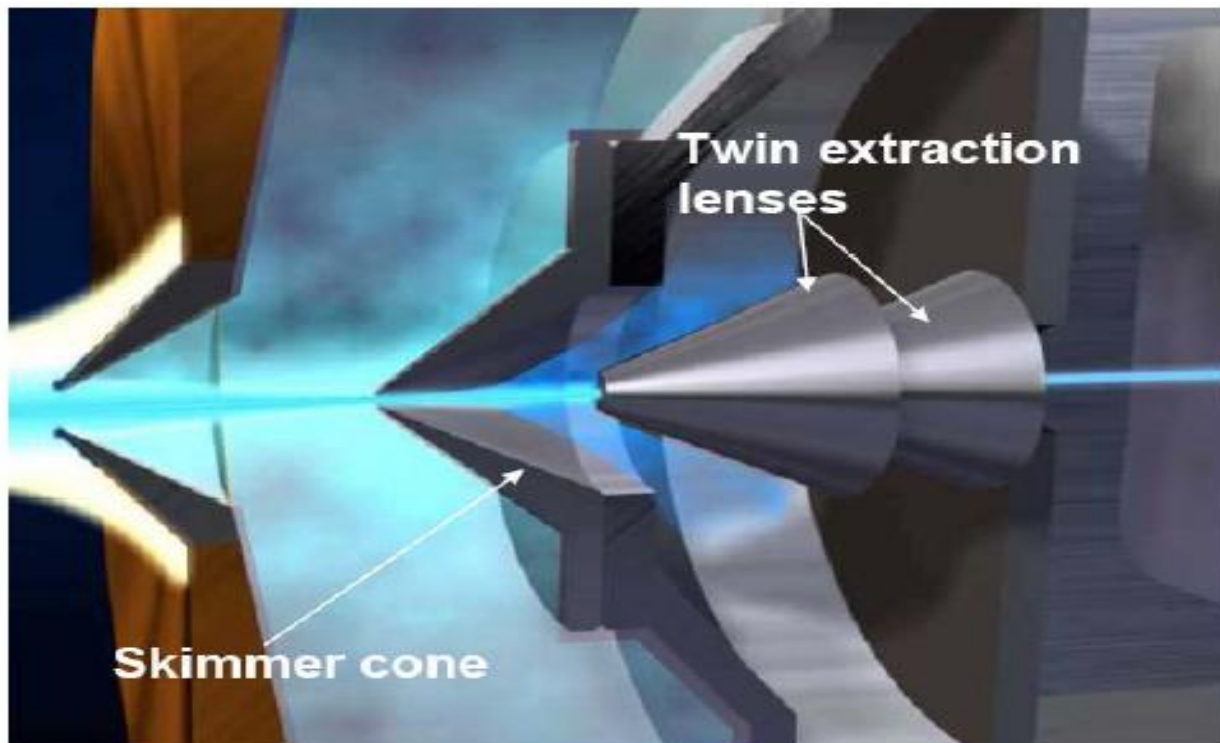
- Nadzvukový proud plynu (*supersonic jet*) je vymezen:
 - radiálně válcovitou rázovou vlnou (*barrel shockwave*),
 - axiálně Machovým diskem (MD) (Obr.10).
- *Vnitřní vstupní otvor v skimmer cone* je umístěn v oblasti ticha (*zone of silence*) před MD (Obr. 10). Profil *skimmer cone* je ostřejší \Rightarrow 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* (Obr.12).

Nespektrální interference

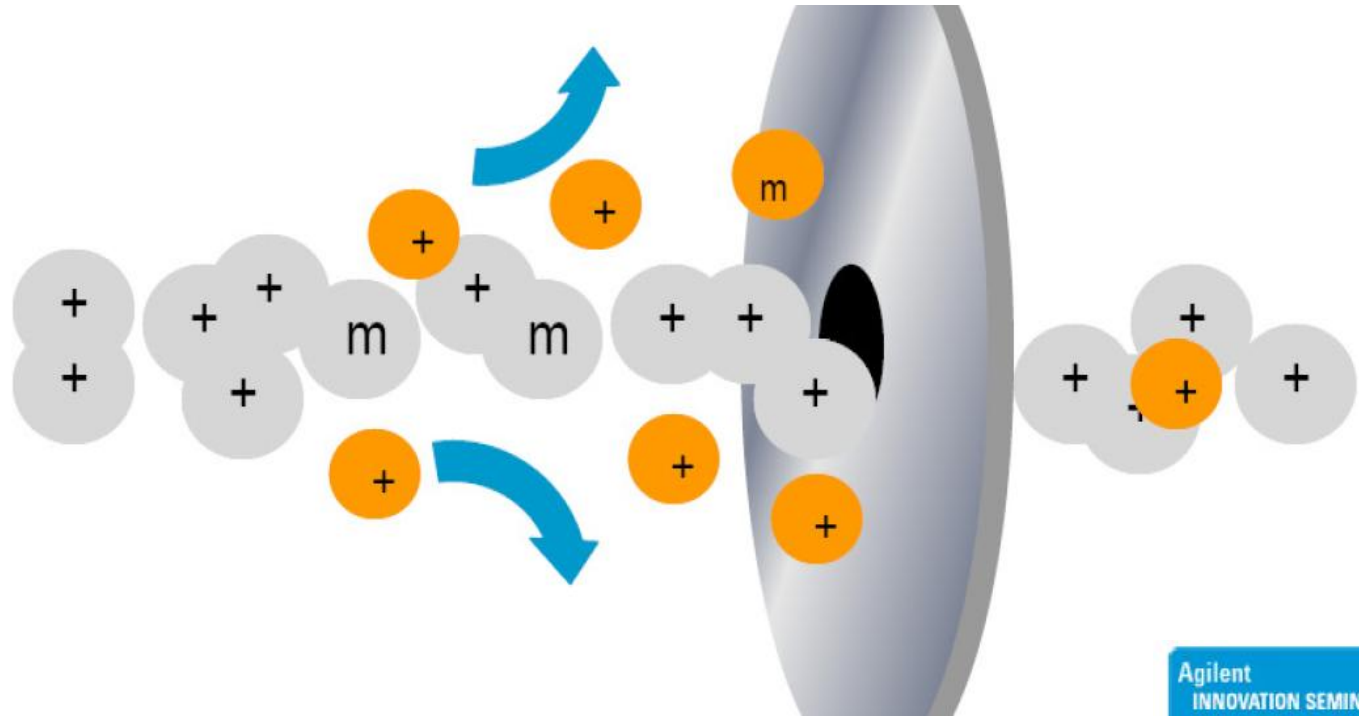
Iontová optika

Paprsek vystupující ze skimmeru je divergentní (space charge effect). Před vstupem paprsku do vlastního spektrometru je třeba vytvořit kolineární paprsek, jehož ionty mají energii v úzkém pásmu. To řeší iontová optika

Intermediate chamber, iontová optika



Space charge effect



Obr. 12 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 matici, neboť se mění *space charge effect*.

Nespektrální interference

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

- Turbomolekulární pumpa $0,2 - 0,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.
- Tlak $10^{-2} - 10^{-3} \text{ mbar}$ v ose až 10^{-5} 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 ⇒ drift a nízká transmise iontů.

Nespektrální interference

iii. Diskriminace hmotností v analyzátoru

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

Nespektrální interference

iv. Diskriminace hmotností v detekčním systému

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

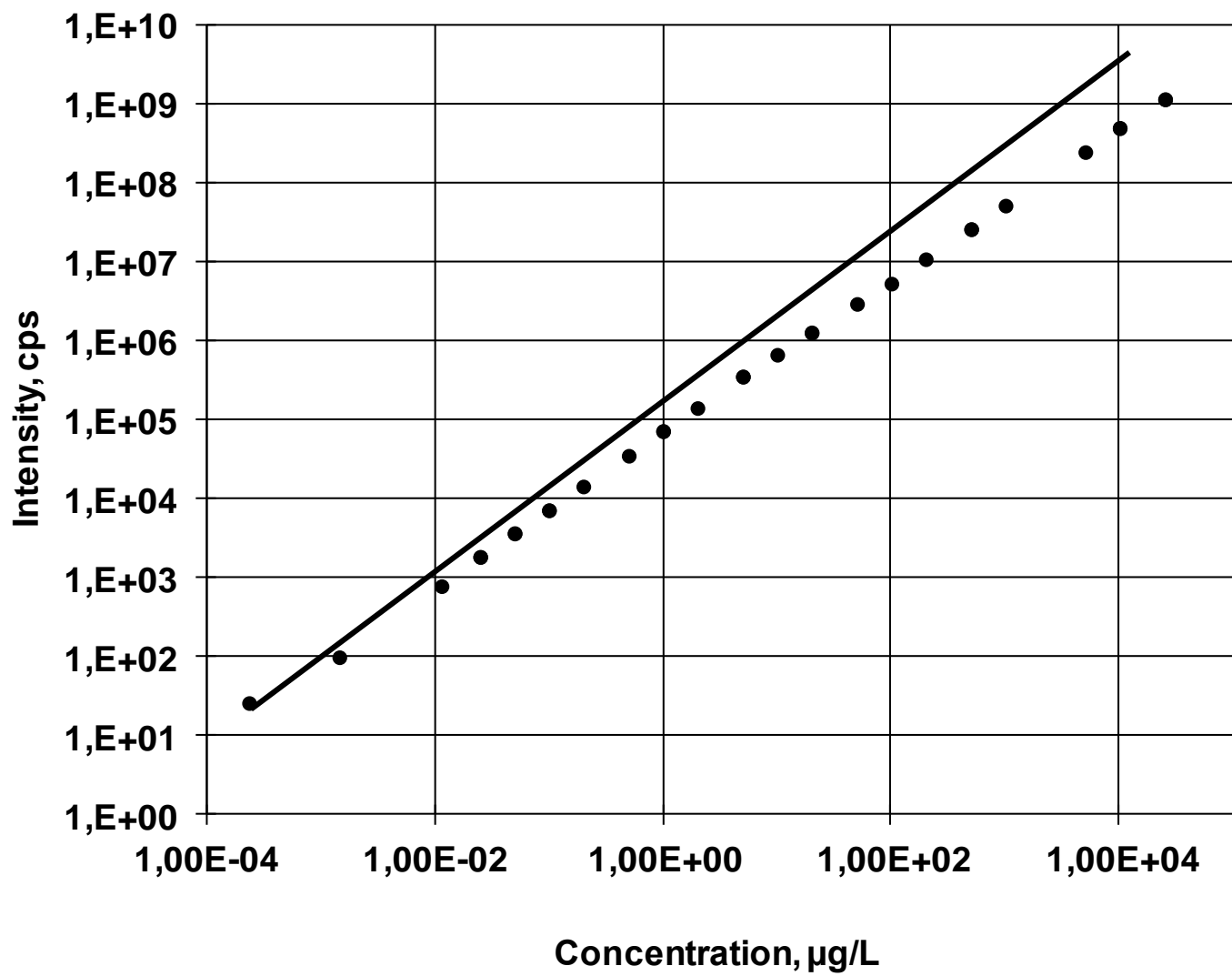
Analytické vlastnosti

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

Dynamický rozsah

- Zvýšení dynamického rozsahu kombinací čítání pulsů a analogového měření.
- Použití dvoustupňového elektronového násobiče.

Příklad dynamického rozsahu



Použitelné koncentrace rozpuštěného vzorku

- Prakticky použitelné limitní koncentrace
 - 0.1% AlCl_3
 - 0.3% NaCl
 - 20% ve vodě rozpustné organiky
- Postupné blokování konusů způsobuje drift; lze jej ovlivnit:
 - Minimalizovat vhodnou délkou doby proplachu zmlžovače
 - Kompenzovat porovnávacím prvkem
 - Eliminovat použitím Flow injection

Isotopové poměry

- QMS je sekvenční, kdežto TOF-MS a multikolektor SFMS jsou simultánní.
- Nejlepší %RSD:
 - ICP-QMS: $< 0.1\%$
 - ICP-TOFMS: $< 0.1\%$
 - ICP-MC-SFMS: $< 0.01\%$

Meze detekce ICP-MS

- IDL – instrumental detection limit $3\sigma_{BL}$
- MDL – method detection limit (až 2x vyšší)
- PQL – practical quantitation limit (až 10x vyšší)

Skutečné meze detekce závisejí na:

- Hodnotě „pozadí“ –laboratoře a přístroje
- Osnově vzorku
- Metodě odběru vzorku a jeho zpracování
- Zručnosti operátora

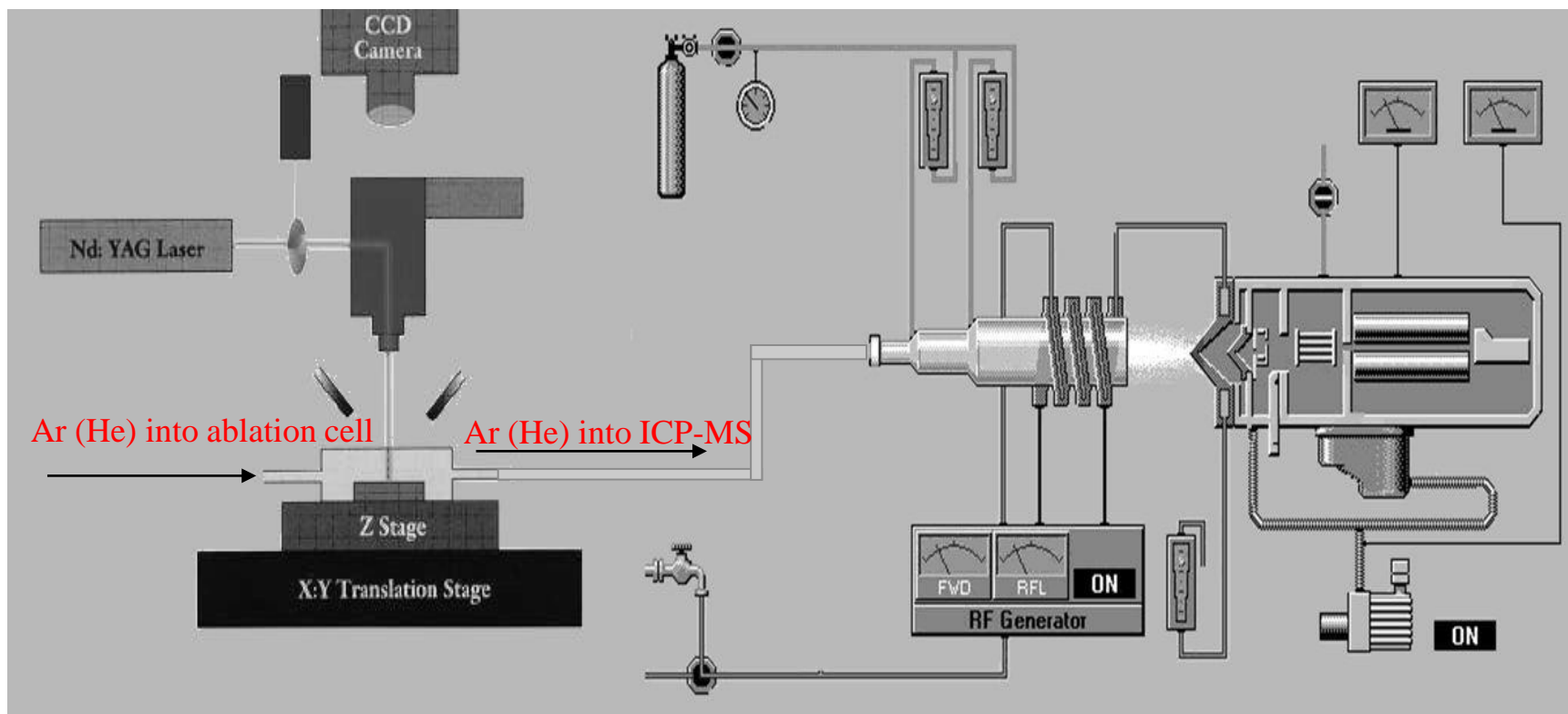
Přístrojové (IDL) meze detekce ICP-MS $3\sigma_{BL}$



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

Plazmová spektrometrie s využitím laseru

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



LA-ICP-MS/OES

ICP výboj ~ ionizační zdroj pro MS

~ emisní zdroj pro OES

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

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

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

vzorek

čočka

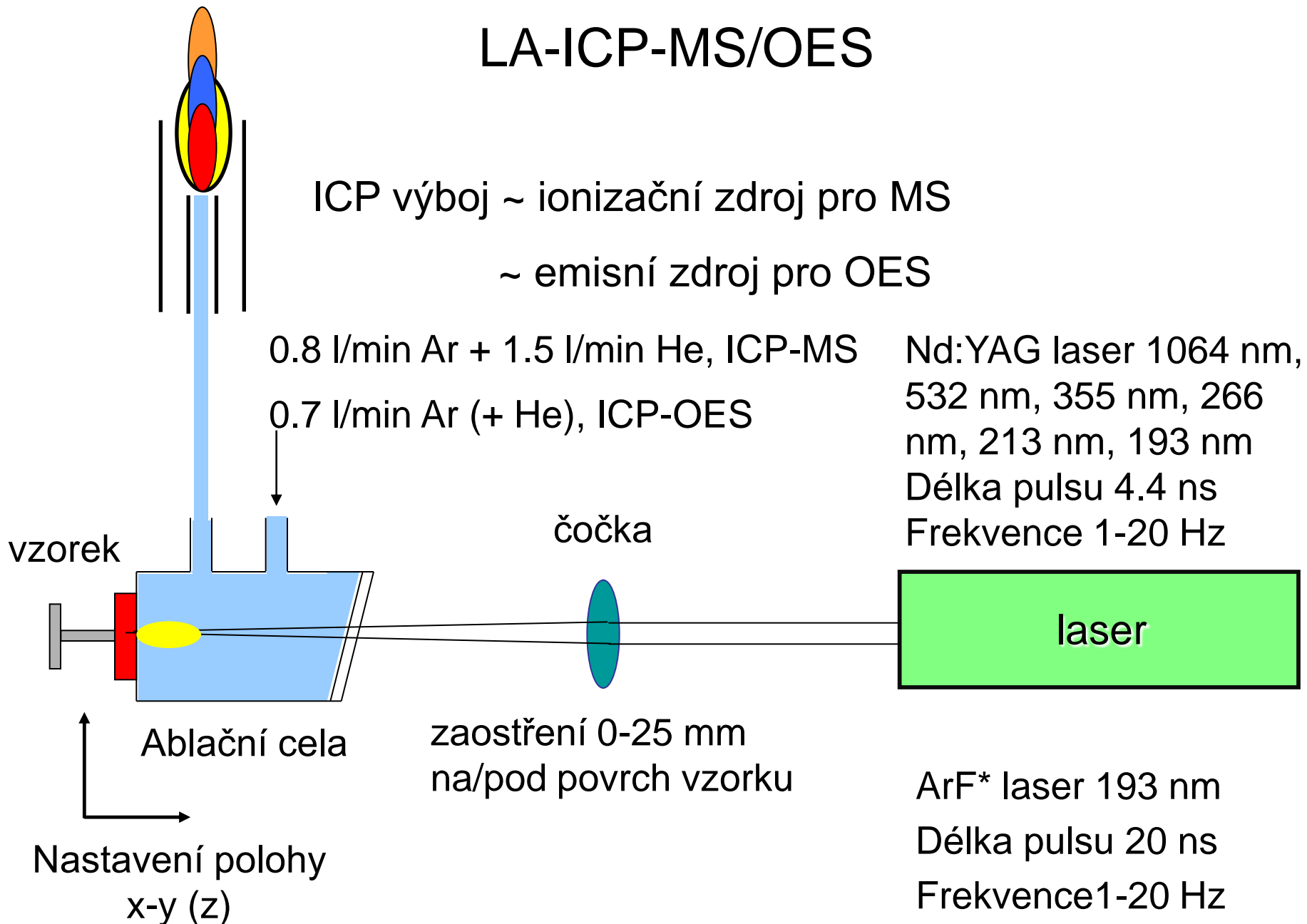
laser

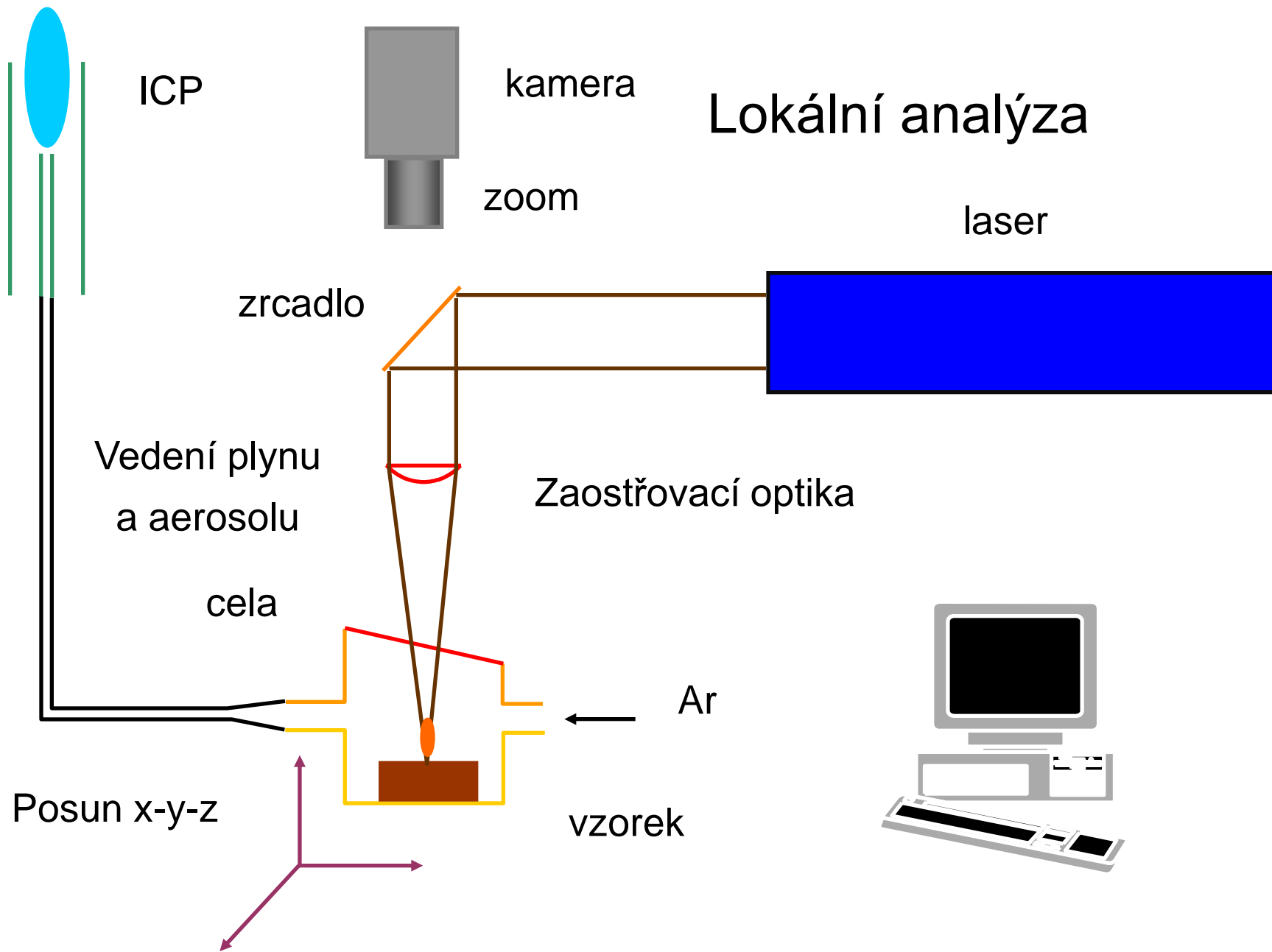
Ablační cela

zaostření 0-25 mm
na/pod povrch vzorku

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

Nastavení polohy
x-y (z)





LA-ICP-MS

LAS, Masarykova univerzita



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

213 nm

frequency: 1-20 Hz

pulz: 4.2 ns

Průměr stopy 4-300 μm

ICP-MS Agilent 7500ce

generator 27.12 MHz

Kolizní cela

QMS

Elektronový násobič