

C9069 Laboratorní cvičení s ICP-QMS a LA-ICP-QMS

Cvičení 1: Spektrální a nespektrální interference v ICP-MS, kalibrace

Úvod:

Limitujícím faktorem ve hmotnostní spektrometrii indukčně vázaného plazmatu (ICP-MS) je výskyt spektrálních a nespektrálních interferencí. Spektrálními interferencemi se rozumí spektrální překryv měřeného píku m/z s interferující částicí o stejné hodnotě m/z (neodlišitelné od analytu). Spektrální interference dělíme dle původu na:

- izobarické (interference s atomem jiného prvku)
- polyatomické (kombinace různých iontů)
- interference vícenásobně nabitých iontů
- interference přílehlého izotopu (peak-tailing – chvostování)

Nespektrální interference znamenají ovlivňování intenzity signálu analytu přítomností různých látek ve vzorku (matrice vzorku, kyseliny...).

Hmotnostní spektrometr s kvadrupólovým analyzátozem (ICP-QMS) se řadí mezi spektrometry s nízkou rozlišovací schopností. Proto se pro odstraňování spektrálních interferencí používá kolizní/reakční cela. Ta eliminuje spektrální interference na základě diskriminace kinetickou energií nebo iontově molekulovými reakcemi.

Cíl cvičení:

Cílem cvičení je seznámení se s přístrojem ICP-QMS Agilent 7900, s jeho ovládáním pomocí softwaru „MassHunter“, start, naladění, příprava metody. Dalším krokem je příprava kalibračních roztoků ve dvou různých maticích (HNO_3 a HCl) a jejich proměření s kolizní celou a bez ní. Sestrojení kalibrační závislosti a analýza neznámého vzorku. Dále vyexportování dat, doma potom vyhodnocení v programu „Excel“ a zdůvodnění naměřených výsledků.

Zadání analýzy neznámého vzorku: Navážka sedimentu byla pomocí kyselin rozložena a roztok byl doplněn na objem 100 ml. Pro analýzu ICP-MS byl naředěn 100x. Proveďte stanovení prvků: **As, Cd, Cr, Ca**.

Navážka vzorku: 956 mg

Postup:

S vedoucím cvičení proveďte zapnutí přístroje a start plazmatu. Po spuštění přístroj provádí automaticky ladění a žhavení (cca 35 min), v této době si připravte roztoky do plastových zkumavek. Pro As, Cd a Cr, předpokládáme obsahy v naředěných vzorcích do 100 $\mu\text{g/l}$ (100 ppb) proto sestrojte kalibrační závislost **0 – 1 – 10 – 50 – 100 $\mu\text{g/l}$** . Pro Ca se očekávají až o řád vyšší obsahy, proto vzorek před měřením Ca 10 naředte. **Kalibrační standardy připravte ve 2% HNO_3 a ve 2% HCl .**

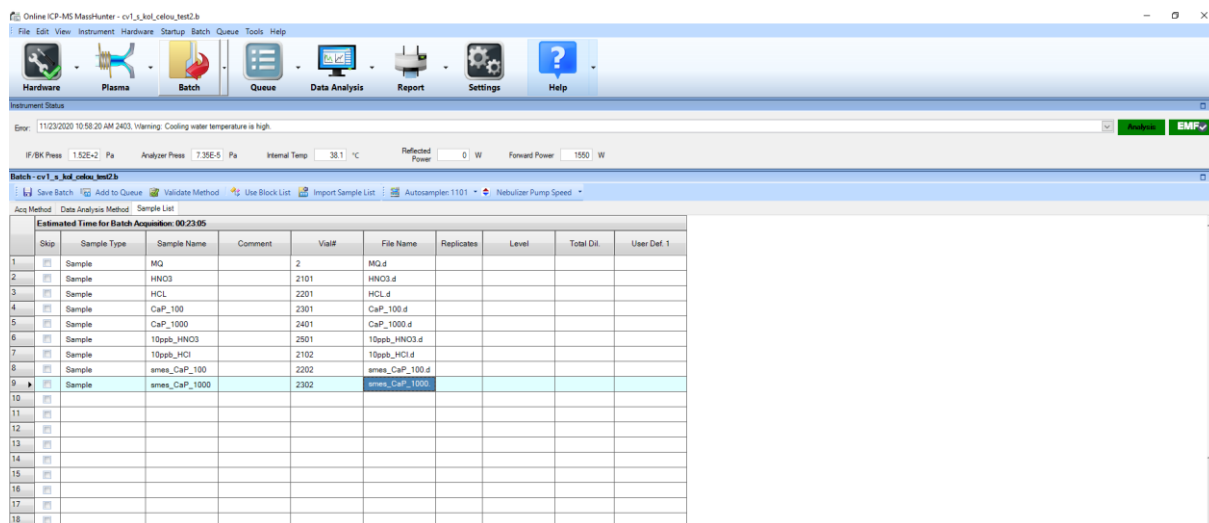
Připravte roztoky s objemem 5ml:

- 2% HNO_3 – blank pro kalibrační sadu 1

- 2% HCl – blank pro kalibrační sadu 2
- Kalibrační sadu 1 (směs prvků As, Cd, Cr, Ca řaděno 2% HNO₃)
- Kalibrační sadu 2 (směs prvků As, Cd, Cr, Ca řaděno 2% HCl)
- 200 ng/g Sc (řaděno 2% HNO₃) jako porovnávací prvek (internal standard IS).

K dispozici máte zásobní roztoky: 2% HNO₃; 2% HCl; 1 g/kg roztoky As, Cd, Cr, Ca, Sc. Ředíte pomocí automatických pipet na objem 5 ml. V příloze naleznete postup pro správné pipetování. Nikdy nepipetujte přímo ze zásobních roztoků, odlejte si malý objem do kádinek!

S vedoucím cvičení vyzkoušejte manuální ladění přístroje, vytvořte metodu a zvolte měřené izotopy. Prodiskutujte, k jakým spektrálním a nespektrálním interferencím by mohlo docházet. Všechny připravené roztoky proměřte v režimu bez kolizní cely a s kolizní celou. Roztok 200 ng/g Sc slouží jako porovnávací prvek, a proto je přisáván k měřeným roztokům zvlášť.



Obr. 1 Ukázka z programu MassHunter – zadávání vzorků – název, poloha v autosampleru.

Po měření vyexportujte soubory a data převedte do excelu, vedoucí cvičení vám dá pokyny, jak data vyhodnotit. Doma vypracujte protokol, kde bude krátký úvod a výsledky měření:

- Kalibrační závislosti pro měření s kolizní celou a bez ní, rovnice kalibračních přímk, meze detekce
- Přepočítané obsahy stanovovaných analytů na navážku vzorku, správně vyjádřené včetně SD
- Porovnání výsledků – režim bez kolizní cely a s kolizní celou v kyselině HNO₃ a HCl.
- komentář pro odlišné výsledky s kolizní celou a bez ní – odůvodnění, výpis spektrálních interferencí pro izotopy, kde se projevily.

Příloha:

Správná technika pipetování automatickou manuální pipetou



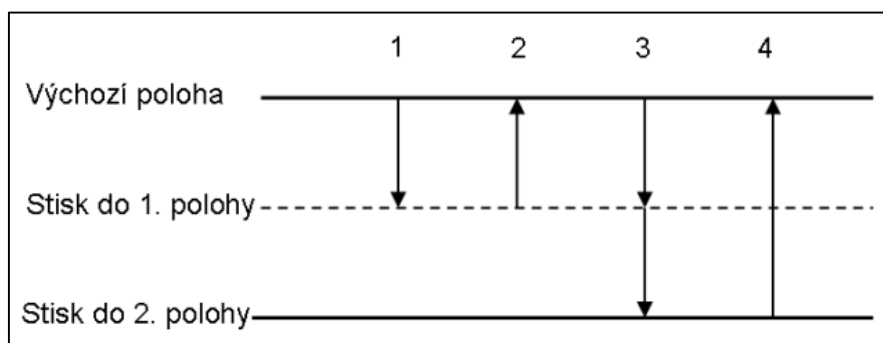
Výchozí poloha

1. poloha

2. poloha

Obr. 2 Polohy automatické manuální pipety.

1. Nasadíte na dávkovač špičku. Stiskněte tlačítko ovladače do první polohy (nutno překonat malý odpor při stisku tlačítka).
2. Ponořte špičku dávkovače asi 2–3 mm pod hladinu roztoku. Pomalu povolujte stisknuté tlačítko ovladače za současného nasátí vzorku do špičky. Vždy sledujte, zda do špičky nevnikly bublinky vzduchu (např. při prudším povolení pístu ovladače nebo špatně nasazené špičce). Vyšší přesnosti při pipetování dosáhnete, když úplně sundáte palec z tlačítka ovladače, jakmile dosáhne výchozí polohy.
3. Pomalu vytáhněte špičku z kapaliny. Při rychlém vytažení se může ztratit část obsahu špičky. Před vytažením špičky z kapaliny počkejte, hlavně u větších pipetorů 500–5000 μl , asi 1–3 vteřiny.
4. Při vytlačování kapaliny držte špičku v mírném úhlu proti stěně nádoby (10–45°), těsně nad roztokem, který v ní už je, a plynule stiskněte tlačítko ovladače palcem do první polohy. Vyčkejte asi 1 vteřinu a pokračujte v rychlém stisku tlačítka ovladače až do druhé polohy (pocítíte větší odpor při stisku). Dbejte na to, aby nezůstaly kapičky kapaliny ve špičce nebo nebyly rozstříknuté na stěnách nádoby.



Obr. 3 Schéma pipetování.