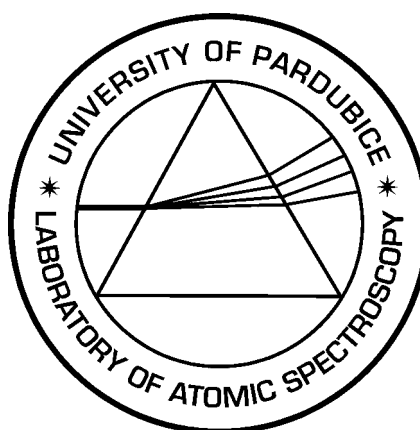


Nové možnosti v prvkové analýze založené na Time of Flight ICP-MS spektrometrií

*Ing. Tomáš Černohorský, CSc,
tel. 0602-413128, e-mail: Cernohor@hlb.upce.cz*

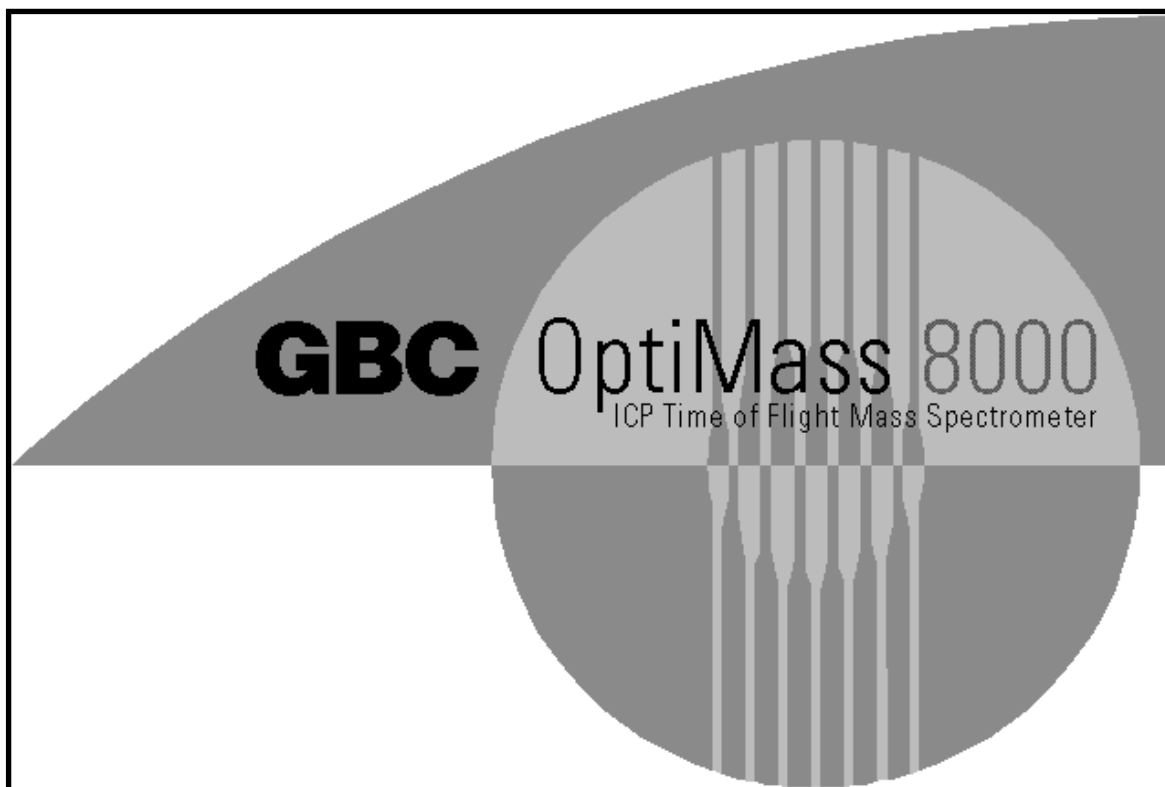


Úvod

V březnu letošního roku bylo představeno první komerčně dostupné a prakticky využitelné zařízení pracující na principu Time of Flight ICP-MS spektrometrie - spektrometr GBC Optimass 8000 (princip metody, technický popis, výhody této techniky, ... jsou shrnuty dále). Díky novým vlastnostem tohoto zařízení se otevírají také nové možnosti v oblasti prvkové analýzy, které doposud buď nebyly realizovatelné vůbec, nebo jejich realizace byla ekonomicky neúnosná.

Hlavní výhody spektrometru Optimass 8000

- Simultánní záznam hmotnostního spektra od Be po U s rychlostí 30 000 spekter za 1 vteřinu
- Vždy získáváme kompletní informaci o složení vzorku
- Detekční limity pro řadu prvků jsou pod 1 ng/l i pro rychlý a simultánní záznam spektra
- Vysoká přesnost analýzy umožňuje měřit najednou libovolný počet izotopických párů (poměrová přesnost pod 0.1 % !)
- Možnost měřit přechodové signály s kompletní informací o vzorku
- Obrovský výkon zajišťuje ve výsledném efektu velmi levnou analýzu (běžný výkon je 120 vzorků za hodinu při kompletní analýze složení každého vzorku)



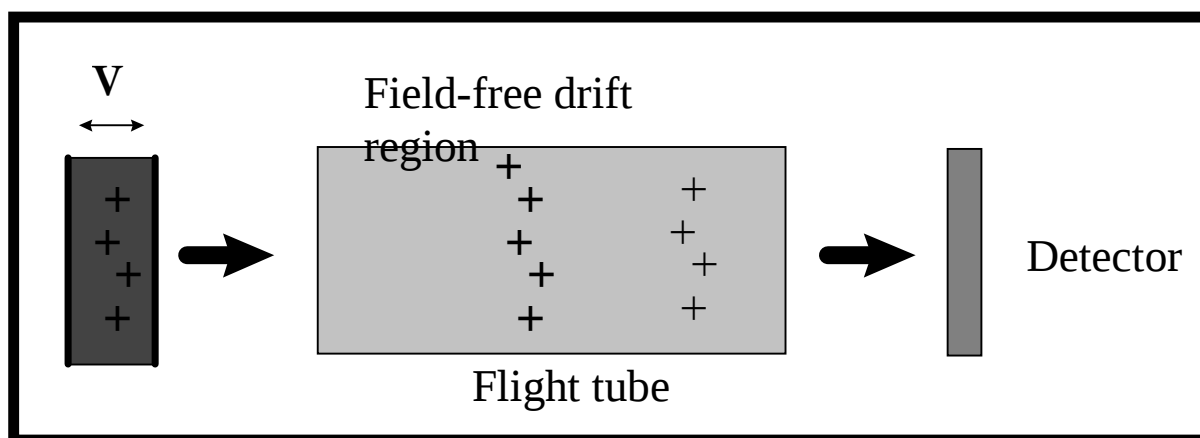
**Nové cesty v prvkové analýze,
krok do dalšího tisíciletí.**

Spektrometr GBC Optimass 8000 využívá technologie Time of Flight spektrometru v oblasti ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Technika ICP-

MS způsobila doslovný převrat ve stopové analýze, i když se komerčně rozvíjí teprve dvanáct let. Boom této techniky je možné demonstrovat na tom, že před pěti lety bylo v celém světě méně než 400 ICP-MS spektrometrů, v České republice pak žádný. V současné době je jen v Německu více jak 1000 a v Rakousku přes 50 těchto zařízení. V České republice jsou v současné době čtyři takováto zařízení, vesměs pracující v oblasti analýzy blízké problematice životního prostředí. Silnějšímu rozmachu této techniky bránil doposud relativně nevýhodný poměr mezi cenou a výkonem a některé další negativní vlastnosti stávajících spektrometrů. Velkou část těchto problémů se podařilo eliminovat právě u TOF spektrometru Optimass 8000. Z odborného tisku a ohlasů na mezinárodních konferencích bylo již několik let zřejmé, že se technika v tomto oboru pravděpodobně bude ubírat touto cestou (TOF spektrometry), první skutečně použitelné zařízení (Optimass 8000) však bylo představeno teprve v březnu 1998. Že se skutečně jedná o trend ve vývoji této techniky, je možné vyvozovat i z reakcí nestorů této problematiky. Rád bych zde citoval výrok Garryho Hieftje z loňského CSI (Coloquim Spectroscopicum Internationale), které se konalo v Sydney „...that within five years all ICP-MS will be time-of-flight based instruments“.

1. Základní princip Time of Flight (TOF) spektrometru

Princip TOF spektrometrů je znám již déle jak 50 let, podstatný rozmach ve vývoji však nastává až v posledních patnácti letech. Vlastní princip je velmi jednoduchý a je zobrazen na obr. 1.



Obr. 1 Základní schéma Time of Flight spektrometru

Ionty jsou v akceleračním poli urychleny vloženým potenciálem a vstupují do průletové trubice, kde není žádné pole. Lehké ionty jsou v akceleračním poli urychleny na vyšší rychlost, takže na detektor dopadají dříve. Tento velmi jednoduchý princip ovšem naráží na několik problémů, které jsou v podstatě řešitelné až s využitím nejmodernější elektroniky a nových koncepcí v uspořádání spektrometrů. Následující problémy jsou dominantní a vesměs doposud omezovali použití TOF spektrometrů pouze na speciální účely:

1. Je nutné zajistit, aby ionty vstupující do urychlovacího pole měly stejnou rychlost, případně aby rozdíly v rychlosti byly zanedbatelné vzhledem k rozdílům rychlosti v TOF spektrometru. Z těchto důvodů byly první komerční aplikace např. v oblasti termicky

buzené anorganické MS spektrometrie a zejména v systémech MALDI-TOF pro organickou analýzu.

2. Pro dosažení dostatečné rozlišovací schopnosti a citlivosti při současném zachování rozumné ceny je nutné, aby detektory pracovaly s vysokými frekvencemi a relativně vysokými toky iontů.
3. Protože na rozdíl od kvadrupolových nebo klasických (elektrický-magnetický sektor) spektrometrů dopadají na detektor TOF spektrometru všechny ionty do spektrometru vstupující, je u vzorků, kde je vysoká koncentrace maticního prvku (zejména těžších prvků) nebo prvku pocházejícího z ionizačního zdroje (např. Ar^+ z ICP plazmatu), nutné použít mechanismus jejich filtrace před spektrometrem, případně speciální ochranu zabráňující zničení detektoru.

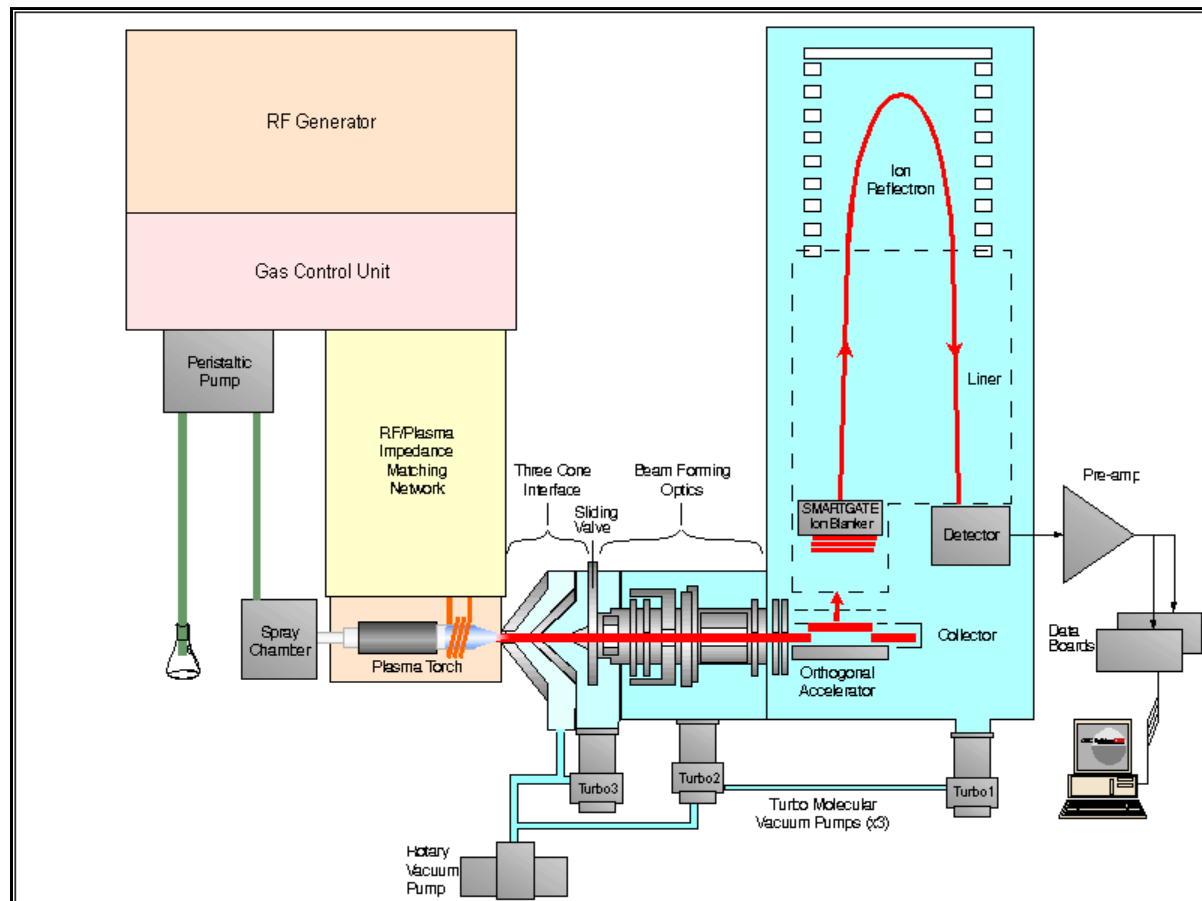
Způsob jakým jsou odstraněny výše zmiňované problémy u spektrometru Optimaas 8000 vycházejí z deseti let vývoje tohoto spektrometru a umožňují velmi efektivní použití TOF spektrometru v oblasti ICP MS. Klíčové body spektrometru jsou přitom chráněny celou řadou patentů, takže je možné předpokládat, že tento výrobce zúročí své investice dominantním postavením v tomto oboru pro příštích několik let.

2. Princip ICP-TOF-MS Optimass 8000

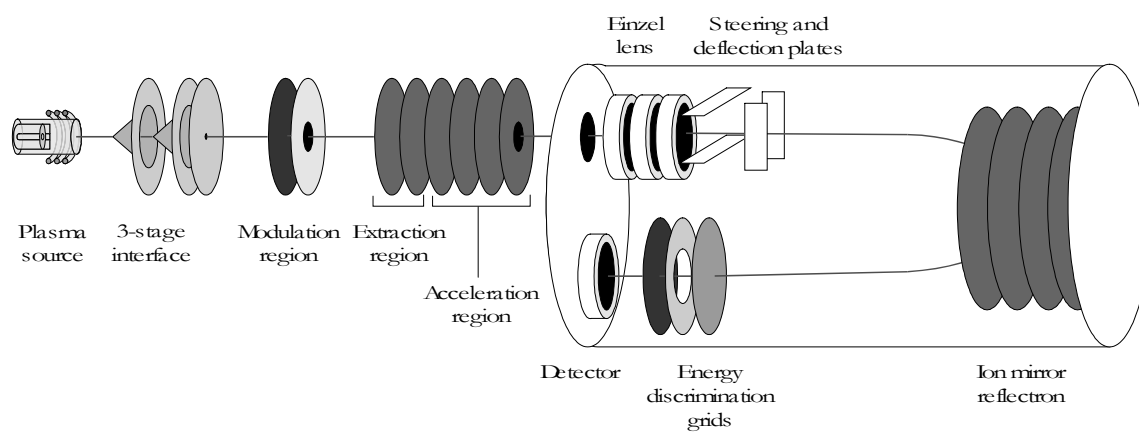
Technické řešení spektrometru Optimass 8000 vyplývá z obr. 2. Každý ICP-MS spektrometr se skládá ze tří částí:

- ICP zdroje (argonová plazma) a systému vnášení vzorku. Úkolem této části je kompletně zatอมizovat vzorek a provést ionizaci volných atomů s co nejvyšší účinností do prvního ionizačního stavu. Spektrometr Optimass v tomto případě vychází z dlouholetých zkušeností tohoto výrobce s ICP spektrometry a v řadě parametrů je i zde unikátní. Zejména pro zavádění kapalných vzorků (nejrozšířenější aplikace) je systém vybaven zpětnovazebním řízením (Mass Flow) na všech tocích plynů s přesností 0.001 L min^{-1} , takže je zajištěna dokonalá dlouhodobá stabilita nutná pro přesná měření.
- Interface - úkolem této části spektrometru je extrahovat ionty z vysokoteplotního plazmatu do spektrometru. Hlavním problémem zde není ani vysoká teplota, ale velký spád tlaků. Plazma pracuje za atmosférického tlaku, zatímco spektrometr za velmi nízkého tlaku. Ionty jsou tak urychlovány až na rychlost přesahující rychlost zvuku. Konstrukce této části může velmi výrazně ovlivnit vlastnosti celého spektrometru, protože mezi interface a iontovou optikou (viz. dále) dochází k celé řadě jevů (např. prostorový výboj), které mohou způsobovat závislost výsledků na matici vzorků. Spektrometr Optimass 8000 používá tříkonusový systém, který je v současné době uznávaný jako nejlepší, ale nákladné řešení.
- Hmotnostní spektrometr - ionty vystupující z interface jsou fokusovány iontovou optikou a jsou přiváděny do akcelérátoru. Zde je použito orthogonální akcelerace, to znamená, že ionty jsou akcelerovány kolmo k jejich současnému směru pohybu. Patentovaný akcelérátor zajišťuje velmi rychlé a přesné urychlení, přičemž všechny ionty mají před vstupem do akcelérátoru prakticky nulovou rychlost ve směru urychlení. To je zásadní rozdíl oproti stávajícím systémům urychlení u TOF, které pracují v ose (obr. 3). Urychlování v ose (ON Axis) je u ICP-MS problematicky použitelné, protože ionty vstupují do urychlovacího pole s poměrně vysokou rychlostí, bohužel však rozdílnou pro jednotlivé ionty. Tyto rozdíly jsou pak značně závislé na prostorových jevech indukovaných maticí vzorku, takže u těchto spektrometrů jsou pozorovány značné vlivy matrice a negativní vlivy zhoršení rozlišovací schopnosti. Prakticky všechny publikované práce případně první pokusy s výrobou TOF ICP-MS spektrometrů používaly právě urychlení ON Axis, což bylo příčinou jejich špatné výkonnosti. Urychlené ionty procházejí před vstupem do průletové oblasti tzv. „Smartgate“, což je patentované zařízení umožňující velmi účinnou filtraci nežádoucích iontů. S přesností 0.4 amu je možné s nastavitelnou účinností (až 100 000) vyřezávat až 16 libovolně velkých hmotnostních oken nebo jednotek hmotností. Díky

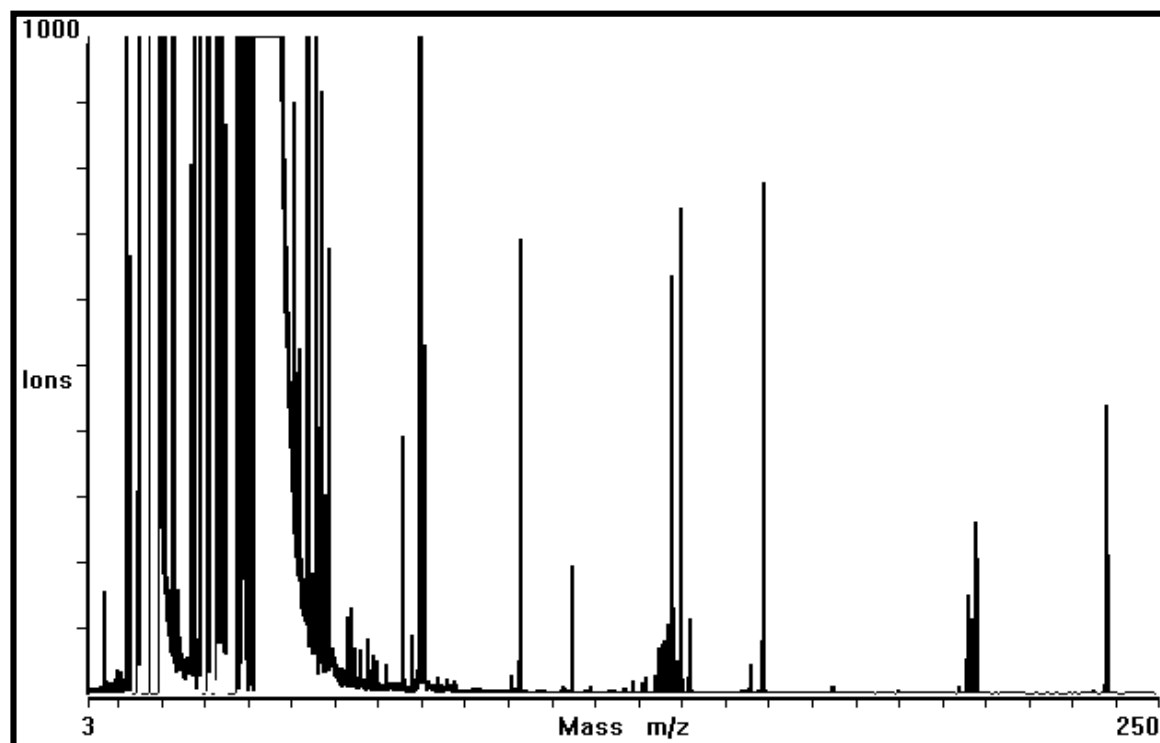
velmi dobré rozlišovací schopnosti je možné eliminovat jednotlivé ionty pocházející buď z vlastního plynu plazmatu, nebo z matrice vzorku. Poprvé se tak otevírá možnost analýzy velmi nízkých stop i v přítomnosti relativně koncentrované matrice, a to i u sousedních iontů (např. stanovení stop Mg vedle 10 ppm Na). To je také podstatný rozdíl oproti doposud používaným způsobům iontové extrakce, které umožňovaly pouze extrakci větších oken s malou rozlišovací schopností. Účinnost odstranění iontů argonu ze spektra u spektrometru Optimass 8000 demonstrují obr. 4 a 5. Po průchodu filtrem prolétají ionty průletovou zónou, kde jsou v iontovém reflektoru otočeny (zvyšuje rozlišovací schopnost) a dopadají na zdvojený detektor, který pracuje s frekvencí 400 MHz. Vlastní akcelerátor pracuje s frekvencí 30 kHz, to znamená, že za každou vteřinu je do spektrometru 30 000-krát vypuštěn vzorek iontů. Nejpomalejší iont ^{238}U dopadne na detektor za 30 μs , spektrometr je tak schopen provádět 30 000 plných scanů za 1s (scanů v celém rozsahu hmotností). Podstatné je také to, že každý vzorek iontů představuje množinu iontů se stejným datem vzniku (pomineme-li změny v důsledku prostorových výbojů za interface). Díky této obrovské rychlosti a prakticky simultánnímu charakteru záznamu spektra získávají tyto spektrometry zcela nové vlastnosti. Ukázka kompletního spektra při 1s kumulaci je na obr. 6.



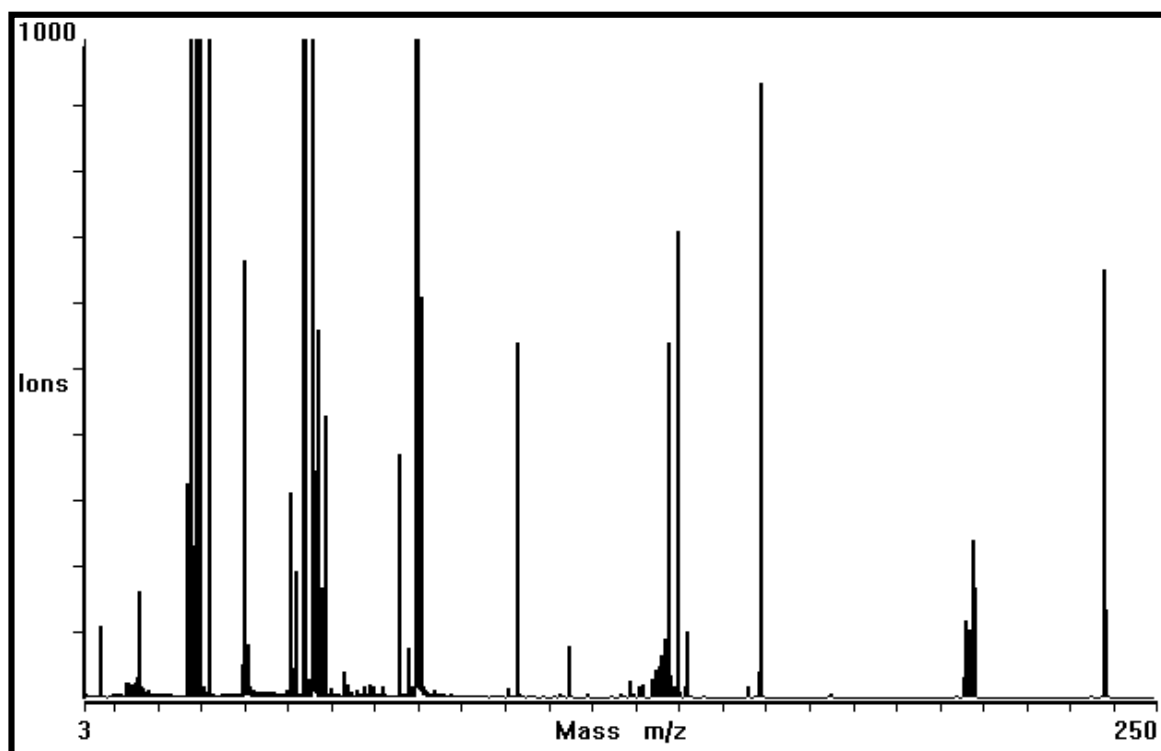
Obr. 2 Schéma ICP-TOF-MS spektrometru GBC Optimaas 8000



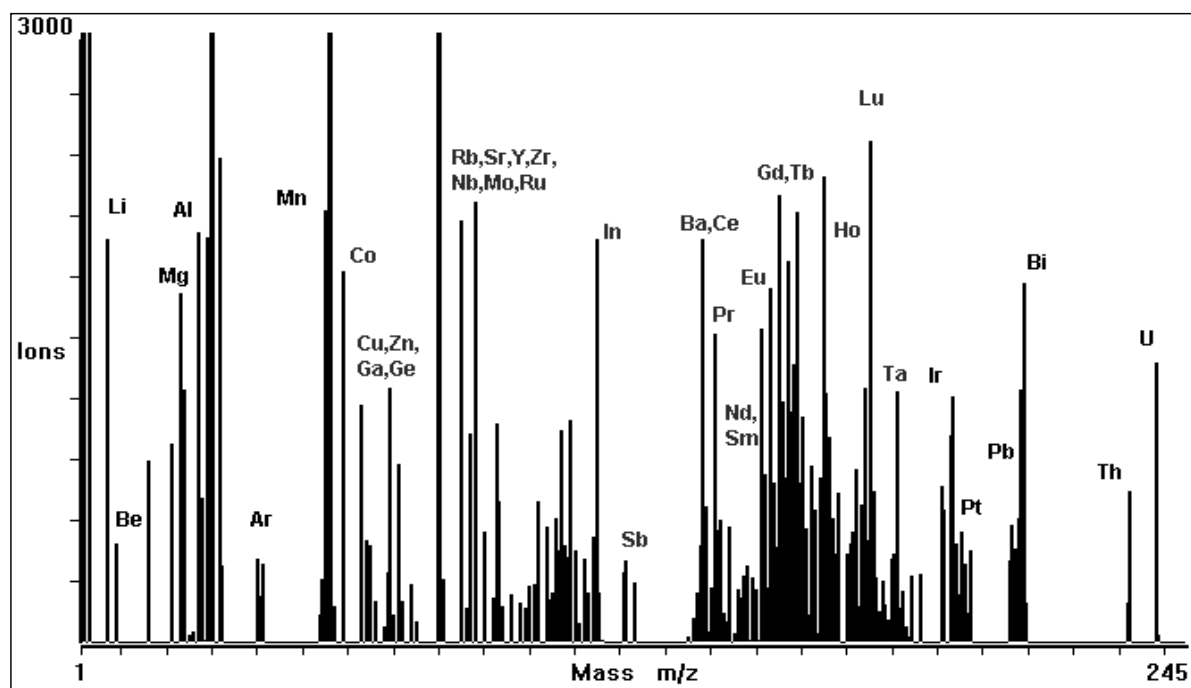
Obr. 3 Schéma typického TOF ICP-MS spektrometru s ON-Axis akcelerací



Obr. 4 Ukázka hmotnostního spektra, jestliže je Smartgate vypnut



Obr. 5 Ukázka hmotnostního spektra jestliže je Smartgate nastaven pro eliminaci iontů Ar^+ ($m/z=40,41$). Ionty argonu jsou eliminovány na úroveň odpovídající koncentraci 2 Og/l Ar.



Obr.6 Kompletní hmotnostní spektrum multielementárního standardu o koncentraci 500 Og.l^{-1} , při kumulaci spektra pouze 1s.

3. Porovnání stávajících kvadrupolových ICP-MS a TOF ICP-MS spektrometrů

V čem spočívají výhody stávající techniky ICP-MS

- Sub ppt detekční limity pro dostatečně dlouhou dobu integrace
- 10^7 dynamický rozsah, omezení je však v solnosti roztoků (do 1 g /l)
- Široký rozsah prvků (od Be po U), současná kvantitativní analýza všech je prakticky nemožná
- Isotopické informace (i o nezářivých izotopech, pro přesné proměřování poměrů některých izotopů málo přesné)

V čem spočívají nevýhody stávající techniky ICP-MS

- Rychlost zaznamenávání spektra (kvadrupolovým filtrem v daný časový okamžik prochází vždy jenom jedna hmotnost - typická sekvenční metoda)
- Omezená přesnost při vysoké rychlosti (se zvyšující se rychlostí scanu výrazně klesá přesnost a detekční limit)
- Přechodové signály (není schopen zaznamenávat v plném spektru přechodové signály, i při redukci na určité hmotnosti pro rychlé signály dochází k výrazné redukci detekčních limitů)
- Flexibilita z hlediska matrice vzorku (nejsou schopny zpracovávat roztoky se solností vyšší jak 1 g/l, jsou problémy při analýze hmotností sousedících s hmotnostmi majoritních iontů)

Jak řeší výše specifikované problémy TOF ICP-MS spektrometrie.

- Detekční limity jsou na úrovni sub ppt nebo ppt i při krátkých časech integrace celého spektra. Pro kvadrupolové spektrometry dochází k redukci detekčních limitů se vzrůstajícím počtem analyzovaných prvků (při zachování rozumné doby analýzy), u TOF spektrometrů nedochází k redukci detekčních limitů, protože se jedná o typickou simultánní metodu (obr. 7).

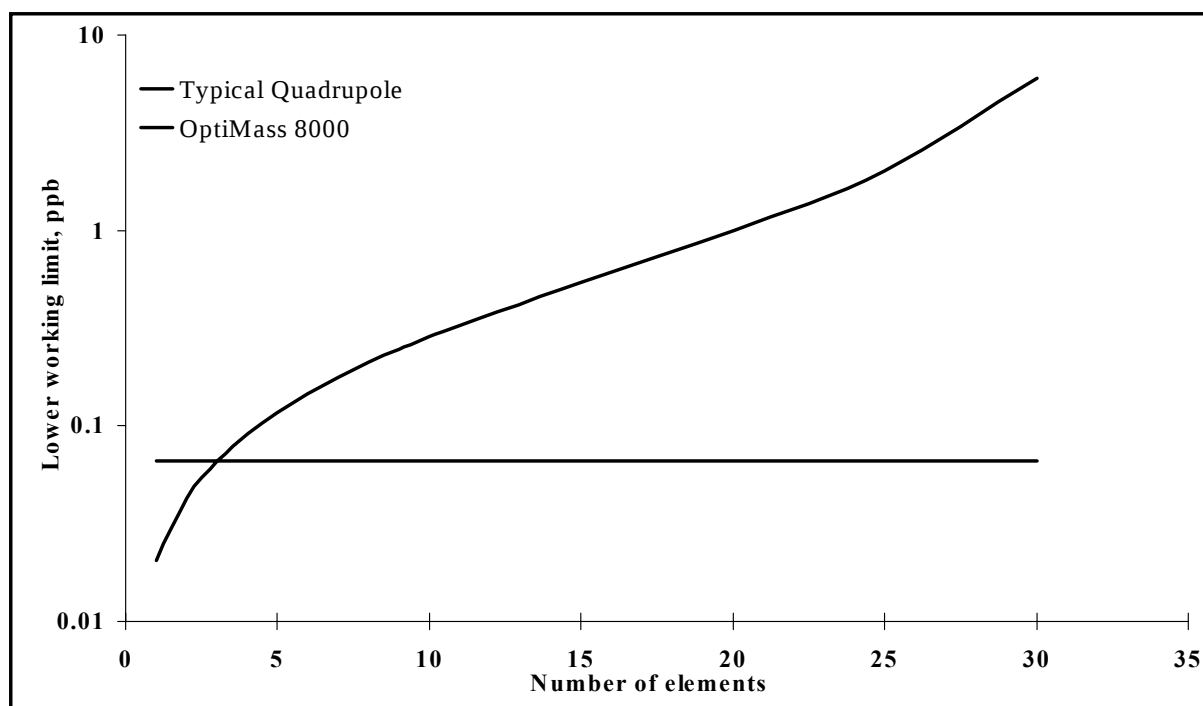
Element	Detekční Limit 3♦
V, Mn, Co, Rb, Sr, Aby, Zr, Nb, Rh, Ag, In, Sc, Ba, Ce, Tb, Ho, Ta, Pb, Bi, U	pod 10 ng.l ⁻¹
Li, Mg, Al, Ti, Cu, Ga, Mo, Pr, Nd, Re, Pt, Au	pod 1 ng.l ⁻¹

- Protože je vždy zaznamenáváno prakticky simultánně celé spektrum bez redukce DL je bezproblémová velmi rychlá a efektivní analýza od Be po U. Dostáváme tak vždy kompletní informaci o složení vzorku a jsou možné i následné matematické korekce interferencí bez dodatečného přeměřování vzorků. Je možná charakterizace vzorků na základě „otisku prstu“ založeného na komplexní znalosti o stopových nečistotách.
- Díky simultánnímu záznamu spektra se výrazně zvyšuje přesnost analýzy, protože při použití poměrových metod (metoda vnitřního standardu, případně standardů je běžně u této techniky používána) je současně zaznamenávána intenzita všech iontů a je tak eliminován nízkofrekvenční šum ICP plazmatu. To je zásadní rozdíl oproti kvadrupolovým technikám, kdy jsou intenzity jednotlivých iontů měřeny v různých časových okamžicích, takže se statické chyby způsobené šumem dokonce sčítají. U spektrometru Optimass 8000 je u poměrových metod možné dosáhnout RSD až pod 0.1 %. V případě měření

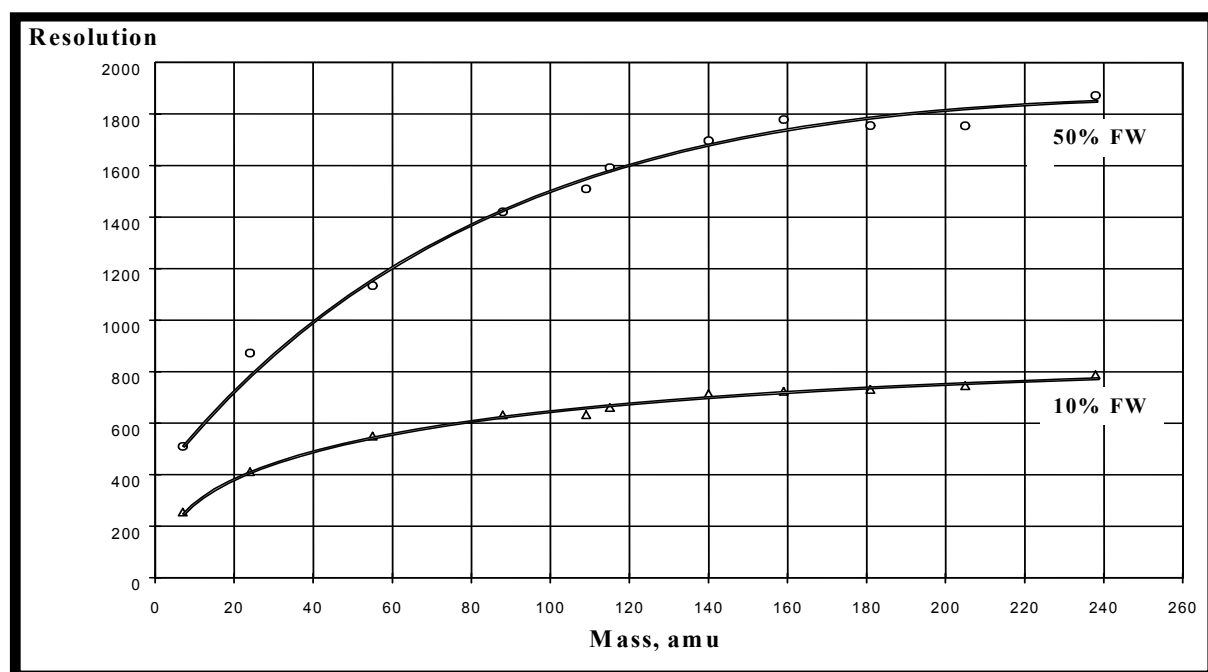
poměrů izotopů se tak dostáváme až na úroveň statistických rozptylů daných pro jednotlivé izotopy.

Poměr	Přesnost %	Statistický limit %
Li6/Li7	1.12	1.11
Ru100/Ru102	0.9	0.83
Ru101/Ru102	0.92	0.80
Cd1110/Cd113	1.09	1.07
Ba135/Ba137	1.06	1.01
Pb206/Pb207	0.71	0.60
Pb206/Pb208	0.56	0.52

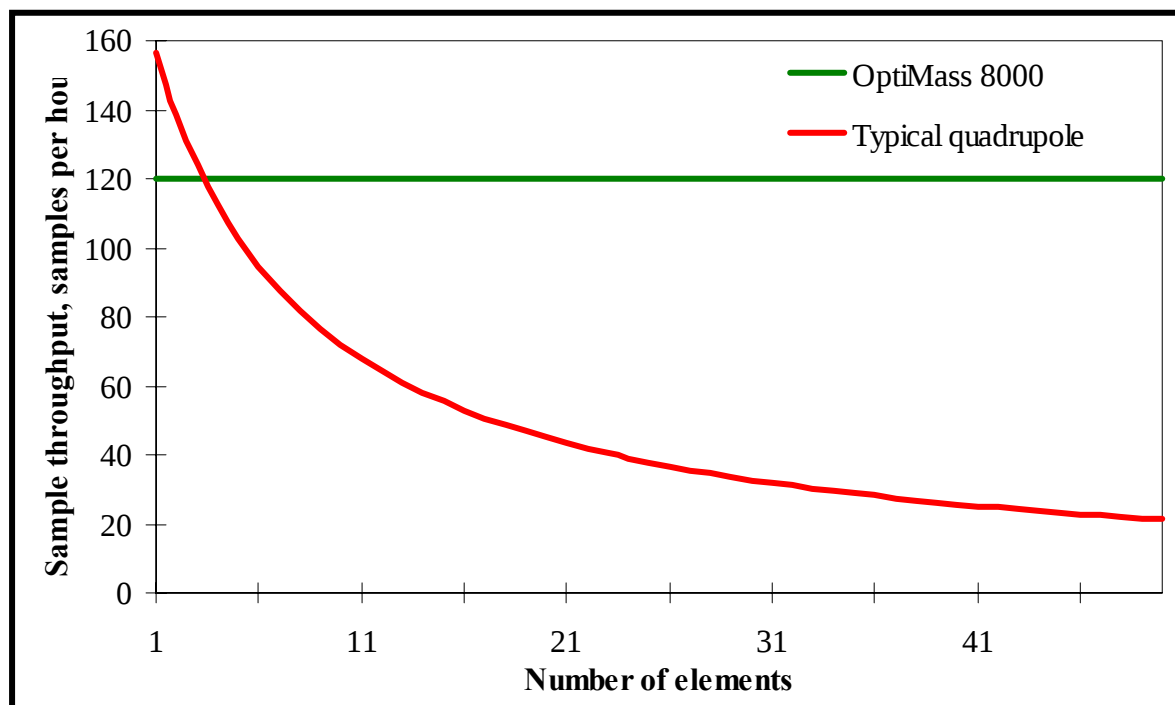
- Díky vysoké rychlosti je spektrometr schopen zaznamenávat v plném rozsahu hmotností i velmi rychlé přechodové signály z elektrotermických atomizátorů, laserové ablace, FIA nebo mikrokolonových HPLC separátorů. V případě laserové ablace je tak poprvé možná kompletní analýza z jediného odpalu. Je tak možné provádět analýzu jednotlivých mikročástic prachu, případně hloubkové profily pro větší částice. Tyto analýzy byly prozatím možné pouze na zařízeních s řádově vyšší pořizovací cenou (SIMS mikrosondy).
- Díky možnosti použití FIA dávkování do proudu nebo mikrokolonové extrakce bez redukce výkonnosti je možná i analýza solných roztoků nebo problematických matric. V případě kvadrupolových přístrojů byly toto takřka neřešitelné úkoly.
- Dosahovaná rozlišovací schopnost spektrometru je pro TOF spektrometry definovaná jako $R = M/DM = T/(2DT)$ a je závislá na hmotnosti $T = k(M)^{1/2}$. Pro lehčí ionty je tak rozlišovací schopnost díky lepšímu časovému rozlišení lepší. Graf shrnující rozlišovací schopnost pro 50% výšky píku (FW) a 10% FW je shrnut na obrázku 8. I pro ^{238}U (nejmenší rozlišovací schopnost) je rozlišení pro FW 10% rovno 0.3 což je přibližně dvakrát lepší hodnota než nabízí kvadrupolové filtry v současných ICP-MS spektrometrech. Pro ^7Li to je již 0.07. Lepší rozlišovací schopnost není sice použitelná pro odstranění hmotnostních překryvů, ale spolu s účinnou xtrakcí iontů výrazně zvyšuje tzv. „abundance sensitivity“, to znamená citlivost pro iont, který je v sousedství velmi koncentrovaného iontu.
- Velký přínos je i v ekonomice provozu u analýz s velkým počtem analyzovaných prvků (analýza životního prostředí, certifikace produktů). Srovnání výkonnosti obou systémů v závislosti na počtu analyzovaných prvků je shrnuto na obrázku 9. Spektrometr Optimass 8000 je schopen provést analýzu až 120 vzorků za hodinu při plném rozsahu elementů (Be až U).



Obr. 7 Srovnání závislosti spodních pracovních mezí (SBR 1:10) na počtu analyzovaných prvků pro 0.1 s integraci u OptiMass 8000



Obr. 8 Závislost rozlišení spektrometru Optimass 8000 při 50% a 10% výšky píku na hmotnosti iontu



Obr. 8 Srovnání počtu analyzovaných vzorků za hodinu v závislosti na počtu analyzovaných prvků. Doba integrace pro Optimass 8000 je 10 s, pro kvadrupolový spektrometr 3s na prvku.

4. Analýza přechodových signálů pomocí TOF-ICP-MS

Jak již bylo řečeno výše, spektrometr Optimass 8000 umožňuje dokonalé sledování celého spektra i u rychlých přechodových signálů. Toto doposud nebylo možné a otevírají se tak zcela nové možnosti, vyplývající ze spojení spektrometru se speciálními technikami pro vnášení vzorku:

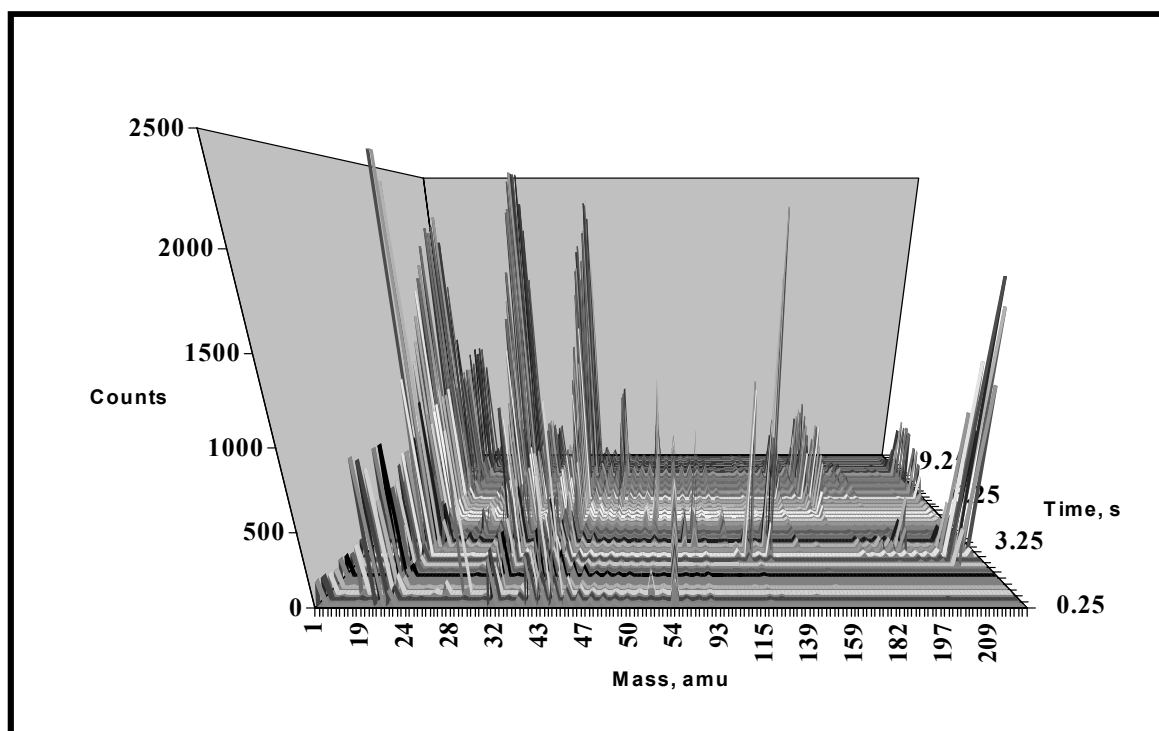
- ETV ICP-TOF-MS, představuje spojení s elektrotermickým vypařováním vzorku. Využívá se technika známá z oblasti atomové absorpční spektrometrie, elektrotermický atomizátor ale slouží pouze pro vytvoření aerosolu částic, které se pak zavádějí od ICP-MS spektrometru. Výhodou této techniky je možnost přímé analýzy velmi malých vzorků, případně suspenzí nebo viskózních kapalin. Produkované trojrozměrné spektrum nám přináší kompletní informaci o vzorku (obr. 10), navíc mohou být odstraněny některé jinak neodstranitelné vlivy matrice, jako je například vliv hmotnostního překryvu ClO a CIN na ^{51}V , kdy je interference potlačena pomocí časového odseparování tvorby rušícího a analyzovaného iontu (obr. 11).
- Spojením ICP-TOF-MS spektrometru s laserovou ablací otevírá zcela nové dimenze, kdy z jednoho odpalu můžeme provádět komplexní analýzu s dostatečnou citlivostí. Je tak možná lokální multielementární analýza pevného materiálu s detekčními limity na úrovni Og.kg^{-1} . Typické uspořádání ICP-MS s laserovou ablací je na obrázku 12.
- Je možné spojení s FIA systémem a dávkování zasolených roztoků do spektrometru. U současných ICP-MS se analýza roztoků vyšší solností zpravidla řeší naředěním

vzorku. V případě vyšší solnosti dochází totiž k postupnému zasolování jednoho z kónusů v interface tzv. skimmeru. Ředěním však dochází k redukci detekčních limitů a pro některé elementy extrémně stoupají nároky na čistotu laboratoře. V případě spojení FIA s TOF-ICP-MS je do spektrometru nadávkováno pouze množství 100 až 200 ng a kompletní složení je vyhodnoceno z přechodového signálu. Při takto malém objemu vzorku nedojde k zasolení skimmeru ve spektrometru a je možné provádět analýzy roztoků s obsahem až 30% m/v solí.

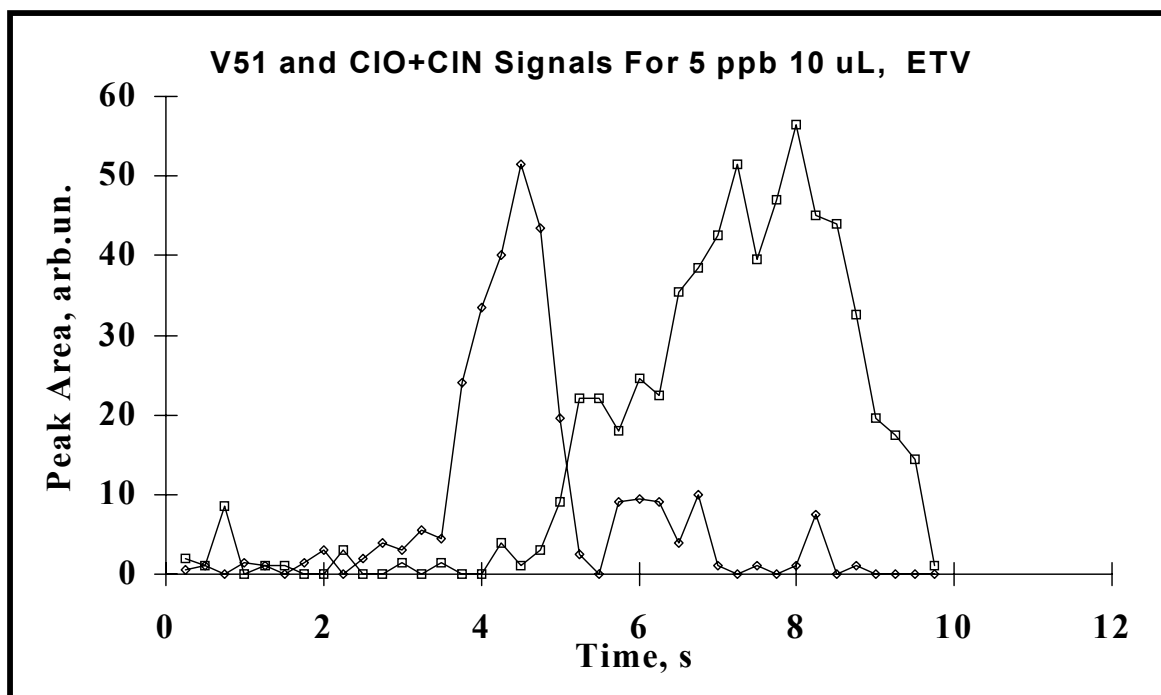
- Spojením GC, LC nebo HPLC s TOF-ICP-MS můžeme řešit různé speciální problémy, ale zejména jednoduché separace celého komplexu stopových nečistot od rušící matrice vzorku, což je v případě klasického ICP-MS sice také možné, ale z výsledného malého objemu vzorku není možné provést kompletní analýzu.

Závěr

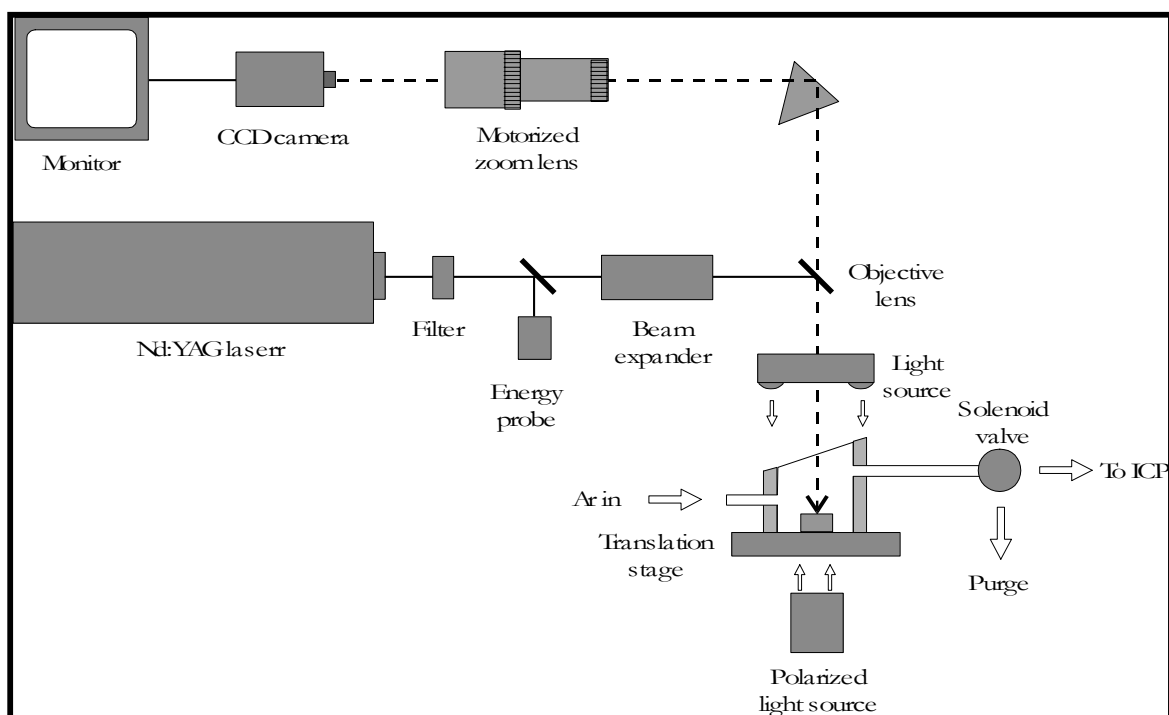
Z předložených faktů je možné vyvozovat, že TOF-ICP-MS spektrometry otvírají zcela novou generaci zařízení pro prvkovou analýzu a je nutné počítat s tím, že během několika let budou tato zařízení běžně dostupná, zvláště je-li předpoklad dalšího snižování ceny těchto zařízení. Oproti kvadrupolovým spektrometrům jsou tyto spektrometry podstatně jednodušší a stávající cena je tvořena z velké části zatím velmi drahou elektronikou, u které je předpoklad výrazného snižování ceny.



Obr. 10 Příklad záznamu transientního signálu z ETV v celém rozsahu hmotností. Signál odpovídá víceprvkovému standardu o koncentraci 500 ng.l^{-1} .



Obr. 11 Příklad časového odseparování rušících CIO a CIN a analyzovaného ^{51}V v ETV ICP-MS.



Obr. 12 Ukázka uspořádání typické laserové ablace pro spojení s ICP-MS

