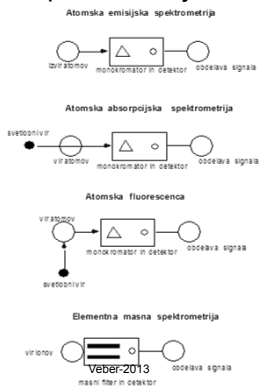
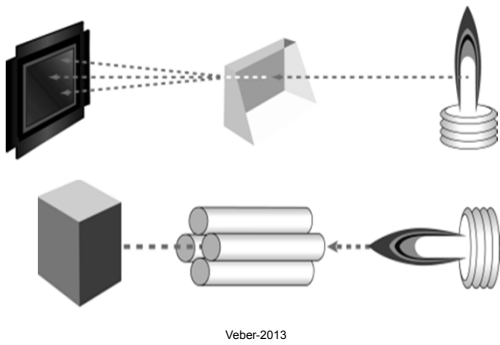


Metode atomske/elementne masne/ spektrometrije

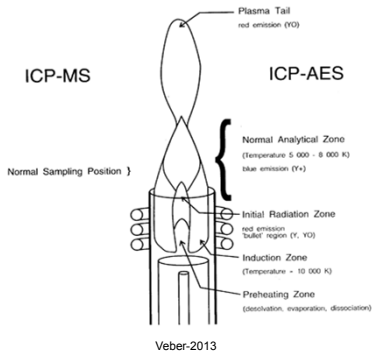


Atomska emisijska spektrometrija / elementna masna spektrometrija



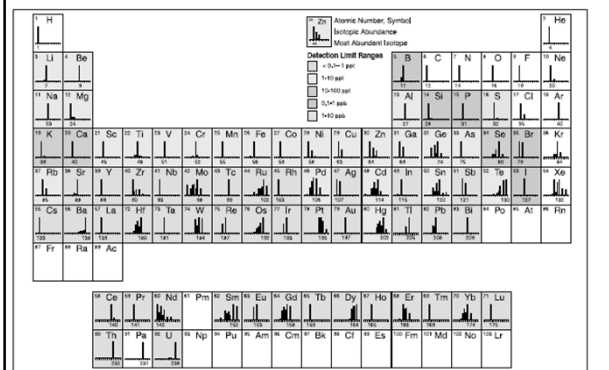
Veber-2013

ICP-OES/ICP-MS

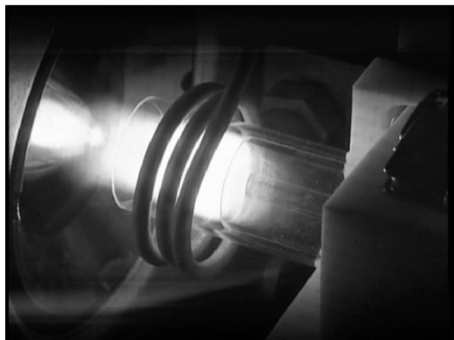


Veber-2013

Elementna masna spektrometrija: karakteristike



Plazma



Veber-2013

IONIZACIJSKA ENAČBA (Saha):

$$K_i = \frac{n_i n_e}{n_a} = 2 \frac{Z_i}{Z_a} \left(2\pi m k \frac{T}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-E_i/kT)$$

- n_i gostota ionov
- n_e gostota elektronov
- n_a gostota atomov
- m masa elektrona
- Z_i porazdelitvena funkcija ionov
- Z_a porazdelitvena funkcija atomov
- k Boltzmanova konstanta
- T Temperatura
- h Planckova konstanta
- E_i ionizacijska energija

$$Z(T) = \sum g_i e^{-E_i/kT}$$

Veber-2013

VPLIVI NA IONIZACIJO:

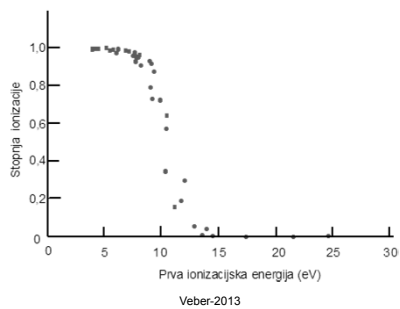
- Gostota elektronov, temperatura, ionizacijska energija (E_i)
- Za večino elementov je E_i manj kot 9 eV
- (pri 8730 K in gostoti elektronov $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ to pomeni več kot 80% ionizacijo!)

- Slabo ionizirani so naslednji elementi:

He, Ne, F, O, N	<1%
Kr, Cl	1-10 %
C, Br, Xe, S	10-30%
P, I, Hg, As, Au, Pt	30-80 %

Veber-2013

Ionizacija v ICP-MS

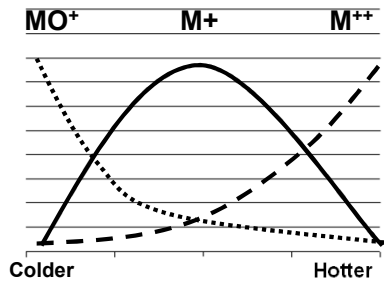


MEHANIZMI IONIZACIJE V PLAZMI:

- $M + A^+ \rightarrow M^+ + A + e^-$ trki ion-atom
- $M + A \rightarrow M^+ + A + e^-$ trki atom-atom
- $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$ zajetje elektronov
- $Ar^+ + X \rightarrow Ar + X^+$ prenos nabojev
- $Ar^m + X \rightarrow Ar + X^+ + e^-$ »Penning-ova« ioniz.

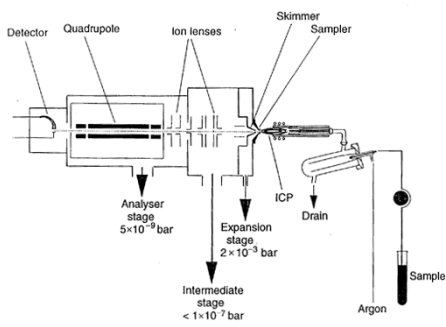
Veber-2013

Delež ionov pri različnih pogojih plazme

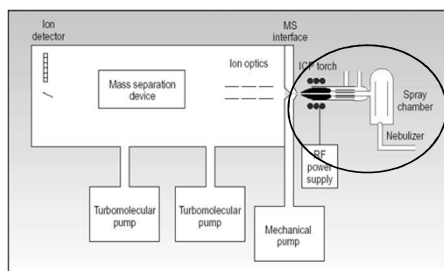


Veber-2013

ICP-MS shema instrumenta



Komponente ICP-MS spectrometra: sistem za vnos vzorca



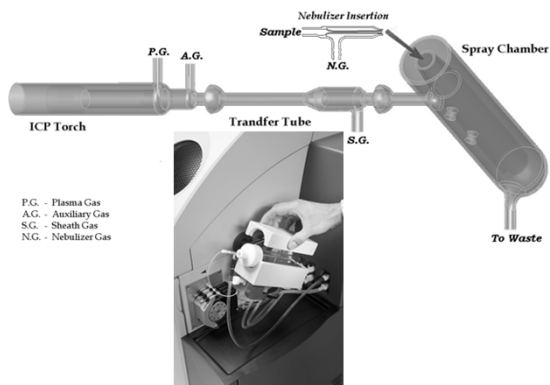
Veber-2013

Vnos vzorca – generiranje ionov

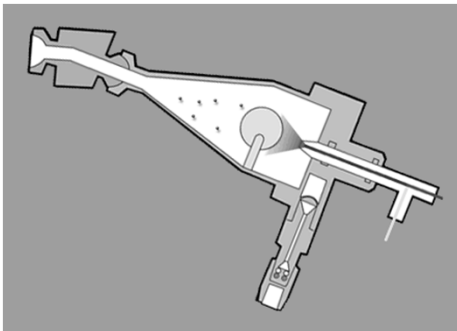
- Vzorec (raztopino) črpamo v sistem za vnos, ki sestoji iz razpršilnika in razpršilne komore (prepušča delce s premerom $< 10\mu\text{m}$)
- Tipični pretok $\sim 1\text{mL}/\text{min}$, pri tem uporabimo peristaltično črpalko (s tem zagotovimo čim bolj stalen pretok, ne glede na fizikalne lastnosti raztopine – viskoznost, površinska napetost)
- Vzorec se pretvori v aerosol in prenese skozi injekcijsko cev plamenice v plazmo.

Veber-2013

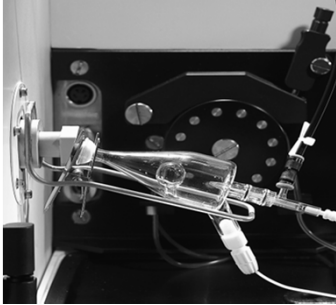
Sistem za vnos vzorca v ICP



ICP-MS vnos vzorcev



ICP-MS vnos vzorcev



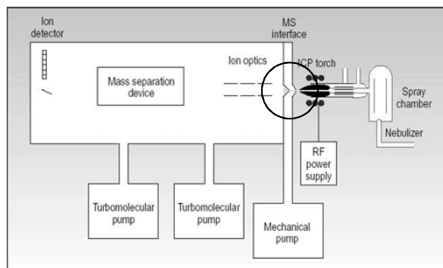
Veber-2013

Vmesnik – zajemanje ionov

- Povezuje atmosferski tlak, pri katerem deluje ICP izvor z visokim vakuumom masnega spektrometra
- Omogoča povezavo med plazmo, v kateri nastajajo ioni in sistemom ionskih leč, ki ione usmerjajo.
- Omogoča učinkovit prenos ionov iz plazme v masni spektrometer
- Sestoji iz dveh vrst kovinskih konusov, ki so navadno izdelani iz Ni
 - Vzorčevalni konus (sampler cone) se nahaja v bližini plazme
 - Premer odprtine 0.8-1.2 mm
 - Posnemovalni konus (skimmer cone) se nahaja za vzorčevalnim konusom
 - Premer odprtine 0.4-0.8 mm

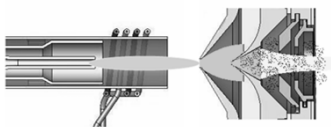
Veber-2013

Komponente ICP-MS spectrometra: vmesnik



Veber-2013

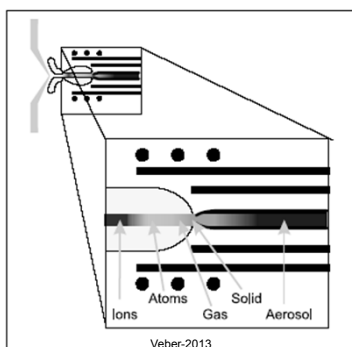
Vmesnik- Vzorčenje ionov



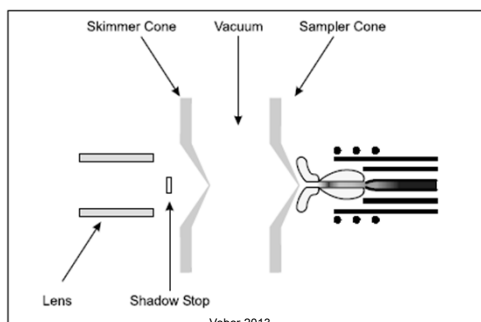
- Plazma pri atmosferskem tlaku - 760 torr
- Med konusi dosežemo podtlak z rotacijskimi črpalkami 1-5 torr

Veber-2013

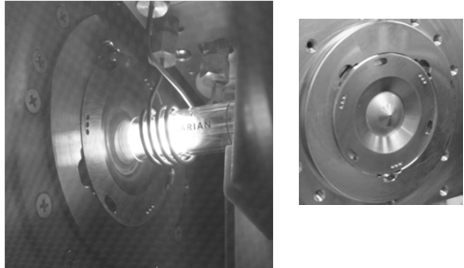
ICP-MS: Zajemanje ionov (I)



ICP-MS: Zajemanje ionov (II)

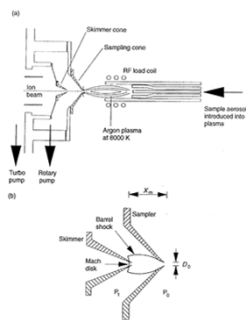


ICPMS vmesnik

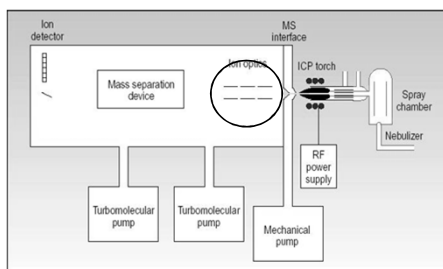


Patented Turner Interlaced induction Coils provides stable, electrocally neutral plasma in any power conditions
Veber-2013

ICP-MS: vloga vakuumskih črpalk



Komponente ICP-MS spektrometra: usmerjanje ionov (ionska optika)



Veber-2013

Ionska optika- usmerjanje ionov

- V področju ionske optike je največja izguba ionov!

Veber-2013

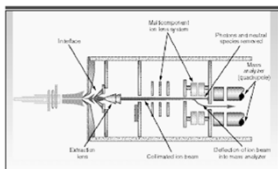
Ionska optika- usmerjanje ionov

- Sistem ionske optike je umeščen takoj za vmesnikom. V področju ionske optike je največja izguba ionov!
- , ionske leče' usmerjajo ionski curek v kvadropolni masni analizator
- Sistem ionskih leč loči ione od komponent, ki tvorijo osnovo.
- Ionske leče pomembno vplivajo na
 - ozadje
 - Meje zaznave
 - Stabilnost signalov

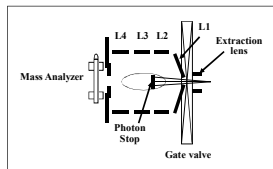
Veber-2013

Sistemi ionskih leč

Off-axis lens (a)

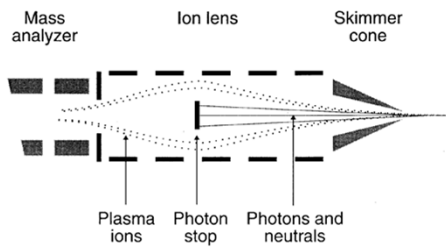


Multi-component lens (b)

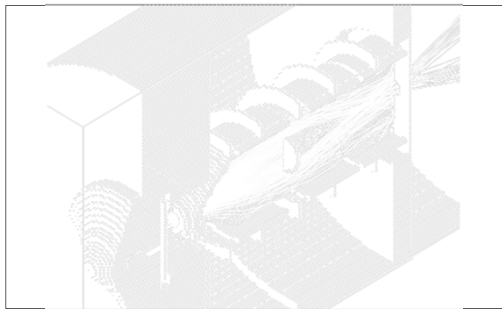


Veber-2013

Usmerjanje ionov v masnem spektrometru (II)

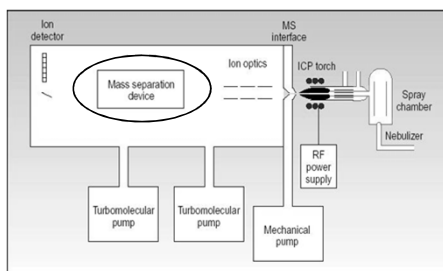


Simulacija gibanja ionov skozi ionske leče (b)



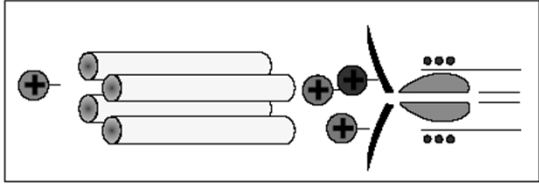
Veber-2013

Komponente ICP-MS spektrometra: masni filter



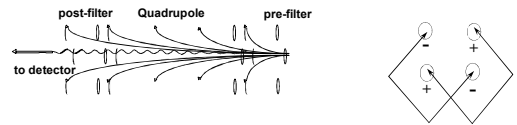
Veber-2013

Kvadrupol

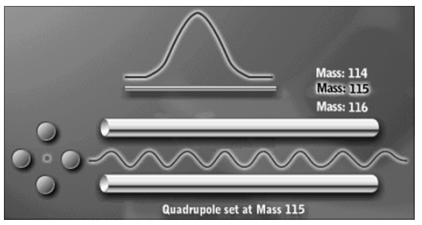


Veber-2013

Kvadrupolni masni analizator



Veber-2013



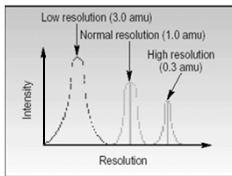
Veber-2013



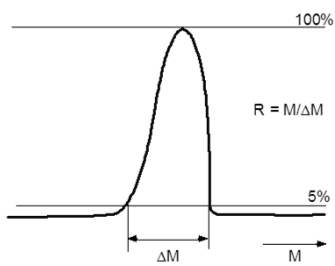
Veber-2013

Ločljivost

- Ločljivost
 - Zmožnost ločevanja različnih mas
 - Definiran s širino vrhov pri 5% ali višini vrhov
 - tipična ločljivost 0.3 to 3.0 amu
 - Občutljivost je povezana z ločljivostjo

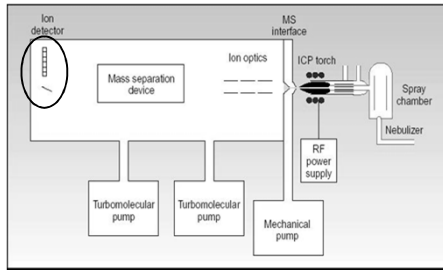


MS- Ločljivost



Veber-2013

Komponente ICP-MS spectrometra: detektor



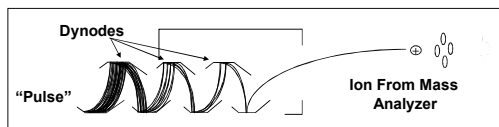
Veber-2013

Detektor

- Pretvori ione v električne pulze
- Princip je podoben kot pri fotopomnoževalkah, ki jih uporabljamo v ICP-OES
- Velikost električnih pulzov ustreza številu ionov, ki prepotujejo skozi sistem.

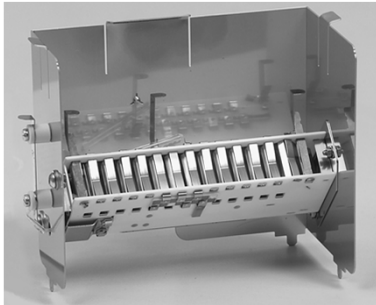
Veber-2013

Detektor- ionska pomnoževalka



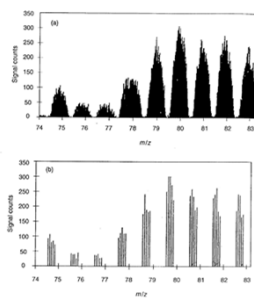
Veber-2013

Ionska pomnoževalka



Veber-2013

ICP-MS: način merjenja "Scanning" vs "Hopping"



ICP-MS

Merjenje izotopskih razmerij

- Različna razmerja izotopov Pb (204, 206, 207 in 208) na zemeljski obli omogočajo določitev izvora npr. barve, bencina, svinčenih nabojev
- Uporaba izotopov kot sledilcev pri metabolizmu

Veber-2013

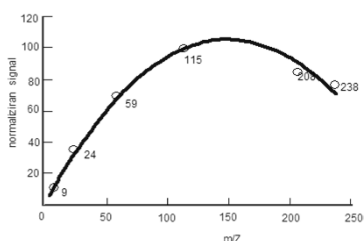
ICP-MS

Napake pri merjenju izotopskih razmerij

- Kvadrupolni masni filtri ne prepuščajo ionov različnih mas enako.
- Npr. če neka raztopina vsebuje dva izotopa istega elementa v razmerju 1:1 ni nujno, da bo tako razmerje tudi opaženo pri meritvi

Veber-2013

Relativna višina signalov pri ekvimolarnih koncentracijah elementov z različnimi masami



Veber-2013

ICP-MS Napake pri merjenju izotopskih razmerij:

- Upoštevati moramo korekcijski faktor:

$$C = \frac{R_t}{R_0}$$

- C... masni korekcijski faktor
- R_t pravo izotopsko razmerje (standard)
- R_0 izmerjeno izotopsko razmerje

Veber-2013

ICP-MS- motnje:

- **Ionizacija:**

Vzorci, ki vsebujejo visoke koncentracije elementov I in II skupine

- **Porazdelitev naboja:**

V »skimmer« coni, kjer je neto naboj različen od 0. npr.: težji ioni vplivajo na lažje npr. Pb^+ na Li^+ ali matrični ioni vplivajo na ione analitov (lažji ioni so bolj odvisni!)

- **Matrični efekti:**

Transportni efekti (Vplivi v razpršilni komori), viskoznost, površinska napetost, gostota...

Veber-2013

ICP-MS-Matrični vplivi:

Pomen priprave vzorcev:

Izogibati se je zaželeno naslednjih kislin:

HCl, $HClO_4$, H_2SO_4 , H_3PO_4

Veber-2013

ICP-MS "SPEKTRALNE" MOTNJE

Spektralne motnje:

Zvrsti s podobno maso kot analit

- (i) izobarne npr.: ^{58}Ni moti ^{58}Fe
 ^{40}Ar moti ^{40}Ca
- (ii) poliatomske: $^{40}Ar-Ar$ moti ^{80}Se
 $^{35}Cl^{40}Ar$ moti ^{74}Se
 $^{35}Cl^{16}O$ moti ^{51}V
- (III) dvojno nabiti ioni: $^{138}Ba^{++}$ moti $^{69}Ga^+$
 $^{208}Pb^{++}$ moti $^{104}Ru^+$

Veber-2013

Table I. Some common plasma, matrix, and solvent-related polyatomic spectral interferences seen in ICP-MS.

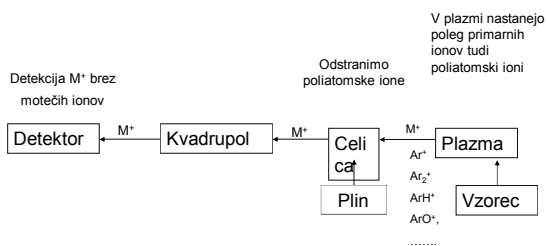
Element/ Isotope	Matrix/ solvent	Interference
³⁹ K	H ₂ O	³⁹ ArH
⁴⁰ Ca	H ₂ O	⁴⁰ Ar
⁵⁶ Fe	H ₂ O	⁴⁰ Ar ¹⁶ O
⁸⁰ Se	H ₂ O	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar
⁵¹ V	HCl	³⁵ Cl ¹⁶ O
⁷⁵ As	HCl	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl
²⁸ Si	HNO ₃	¹⁴ N ¹⁴ N
⁴⁴ Ca	HNO ₃	¹⁴ N ¹⁴ N ¹⁶ O
⁵⁵ Mn	HNO ₃	⁴⁰ Ar ¹⁴ N
⁴⁸ Ti	H ₂ SO ₄	³² S ¹⁶ O
⁵² Cr	H ₂ SO ₄	³² S ¹⁶ O
⁶⁴ Zn	H ₂ SO ₄	³² S ¹⁶ O ¹⁶ O
⁶⁵ Cu	H ₃ PO ₄	³¹ P ¹⁶ O ¹⁸ O
²⁴ Mg	Organics	¹² C ¹² C
⁵² Cr	Organics	⁴⁰ Ar ¹² C
⁶⁵ Cu	Minerals	⁴⁰ Ca ¹⁶ OH
⁶⁴ Zn	Minerals	⁴⁰ Ca ¹⁶ O
⁶⁵ Cu	Seawater	⁴⁰ Ar ²³ Na

ICP-MS "SPEKTRALNE" MOTNJE

Analit		Moteči ion		
izotop	Točno m/z	izotop	Točno m/z	Potrebna ločljivost
⁵¹ V	50,9405	¹⁶ O ³⁵ Cl	50,9637	2580
⁵⁶ Fe	55,9349	⁴⁰ Ar ¹⁶ O	55,9572	2510
⁶³ Cu	62,9295	⁴⁰ Ar ²³ Na	62,9521	2778
⁷⁵ As	74,9216	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl	74,9312	7771

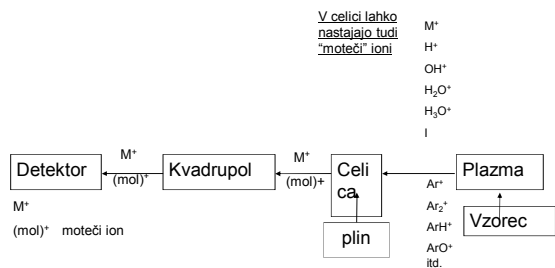
Veber-2013

Reakcijska celica- odstranitev poliatomskih zvrsti



Veber-2013

Reakcijska celica- odstranitev poliatomskih zvrst- nastanek neželenih (motečih) produktov



Veber-2013

Reakcijska celica – možni mehanizmi odstranitve poliatomskih motenj

- Kolijska disociacija
 - n.pr. $ArAr^+ + He = Ar + Ar^+ + He$
- Kemijske reakcije
 - n.pr. $ArAr^+ + H_2 = ArH + ArH^+$
- Prenos nabojev
 - n.pr. $ArAr^+ + H_2 = ArArH^+ + H$
- Kolijsko zaviranje in energijsko filtriranje?
 - n.pr. $ArAr^{++} + He = ArAr^+ + He^+$

Veber-2013

Reakcijska celica: Izbira reakcijskega plina

- Pomen reakcijske kinetike!!!
- Najboljša je uporaba različnih reakcijskih plinskih mešanic

Veber-2013

Reakcijska celica

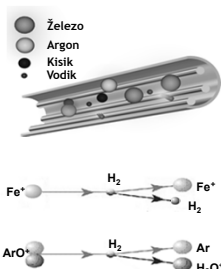
- Ione usmerimo v reakcijsko celico

- Uporabljamo He, H₂ ali mešanico He/H₂

- Poliatomske ione trčijo z molekulami plina in pri tem disociirajo lahko pride tudi do prenosa naboja

- ³⁸Ar⁺, ³⁹K⁺, ⁴⁰Ar⁺, ⁴⁰Ca⁺, ⁴⁰Ar¹²C⁺, ⁶²Cr⁺,
⁴⁰Ar²³Na⁺, ⁶³Cu⁺, ⁴⁰Ar¹⁶O⁺, ⁶⁶Fe⁺,
⁴⁰Ar³⁵Cl⁺, ⁷⁵As⁺, ⁴⁰Ar²⁺, ⁶⁰Se⁺

- Ioni analita pri teh reakcijah niso udeleženi



Veber-2013

Reakcijska celica (uporaba različnih reagentov)

- 1% NH₃/He – reaktivna mešanica
 - Učinkovito zmanjša motnje ClO⁺
 - Z mnogimi elementi tvori skupke - "klastre" (AsNH₂⁺), zaradi česar je zmanjšana občutljivost glede na uporabo H₂/He
- 8% H₂/He – manj reaktivna mešanica
 - Ni učinkovita za odstranitev ClO⁺; učinkovita za odstranitev "argidov" (zvrsti z Ar!)
 - v celici ne tvori "klastrov", zato je manj reakcijskih stranskih produktov

Veber-2013

Reakcijska celica

Pomen reakcijske kinetike!!!

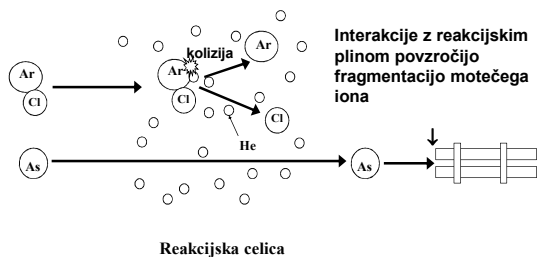
Najboljša je uporaba različnih reakcijskih plinskih mešanic

Plin	Konstanta hitrosti, k (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ x 10 ⁻¹⁰)
ClO ⁺ + NH ₃ ® Produkti	6.0 ✓
ClO ⁺ + H ₂ ® Produkti	<0.01
ArAr ⁺ + NH ₃ ® Produkti	3.1
ArAr ⁺ + H ₂ ® Produkti	6.3 ✓

<http://www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/research.html>

Veber-2013

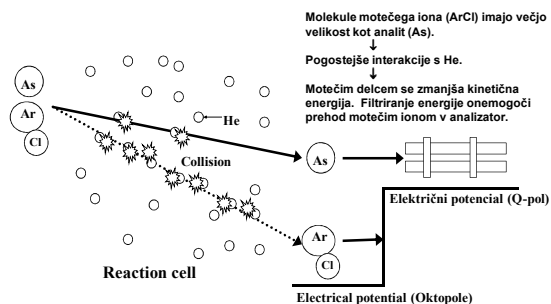
Interakcije s He v reakcijski celici - kolizijska disociacija



Reakcijska celica

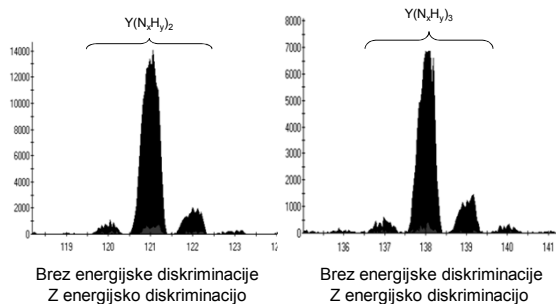
Veber-2013

Interakcije s He v reakcijski celici Energijska diskriminacija



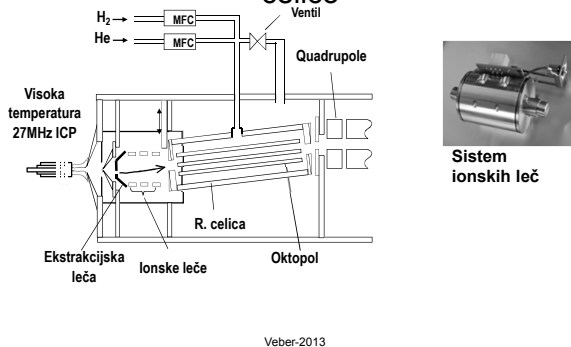
Veber-2013

Reakcijska celica– Učinek energijske diskriminacije



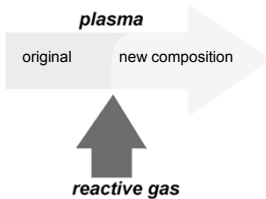
Veber-2013

Kvadrupolni spektrometer z reakcijsko celico



Zmanjšanje motenj z reakcijami v plazmi (VARIAN-ov koncept)

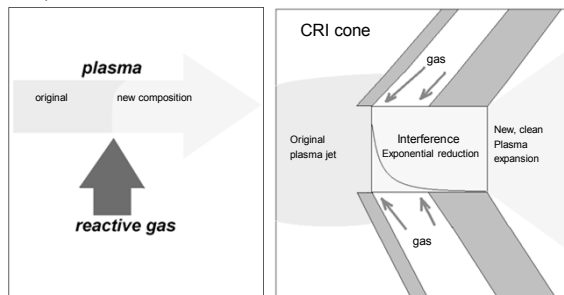
- Dodatek reaktivnega plina v plazmo povzroča kolizije, reakcije med elektroni in ioni in interakcije z molekularnimi ioni ter tako zmanjša (odstrani) moteče komponente



Veber-2013

- Osnovna ideja:
- Omogočiti reakcije v plazmi

KONCEPT KOLIZIJSKEGA VMESNIKA:



Veber-2013

Kaj je IDMS?

Sample is captured

$$R = \frac{n(\text{white})}{n(\text{black})} = 3/5$$

and
9 black added

X 15!

Veber-2013

ICP-MS- Izotopsko razredčenje

$$R_m = \frac{A_x C_x W_x + A_s C_s W_s}{B_x C_x W_x + B_s C_s W_s}$$

$$C_x = \frac{C_s W_s A_s - R_m B_s}{W_x R_m B_x - A_x}$$

- R_m izmerjeno izotopsko razmerje (A proti B)
- A_x atomski delež izotopa A v vzorcu
- B_x atomski delež izotopa B v vzorcu
- A_s atomski delež izotopa A v dodatku (standardu)
- B_s atomski delež izotopa B v dodatku (standardu)
- W_x masa vzorca
- W_s masa dodatka
- C_x koncentracija elementa v vzorcu

Veber-2013
