

Nagyműszeres analitikai labor I.

Induktív csatolású plazma-tömegspektrometria (ICP-MS)

Gyakorlatvezető: Óvári Mihály

Bevezetés

Az ICP-MS módszer az első kereskedelemben kapható készülék megjelenése óta közel 3 évtizedes múltra tekint vissza. Ezen idő alatt a módszer széles körben elterjedt, és elfogadott technikává vált, noha kezdetben sokan fenntartásokkal kezelték az akkori készülékek megbízhatatlansága és nagyon magas ára miatt. Ugyanakkor igen komoly reményeket fűztek hozzá, abban bízva, hogy egy alacsony kimutatási határokkal rendelkező, multielemes és gyakorlatilag zavarásmentes módszert kapnak kézhez. Időközben bebizonyosodott, hogy a módszer valóban igen sokoldalúan alkalmazható, de teljesen zavarásmentessé nem tehető. Noha a készülékek beszerzési költsége jelentősen csökkent (a sorozatgyártásnak is köszönhetően), de az üzemeltetési költségek továbbra is rendkívül nagyok. Mindent egybevetve a módszer elfoglalta az öt megillető helyet a műszeres analitikában, de nem tudott egyeduralmukodóvá válni az elemanalitikai vizsgálatok területén.

Az ICP-MS előnyei a következők:

- alkalmas gyors sokelemes meghatározásokra,
- kiváló kimutatási határok a periódusos rendszer mintegy 70-75 elemére,
- az atomemissziós spektrometriához (AES) képest egyszerű spektrumok,
- ebből adódóan kevesebb spektrális zavarás,
- izotóp-összetétel meghatározható,
- többféle mintabeviteli rendszerrel kapcsolható,
- széles linearitási tartománya miatt fő- és mellékalkotók, valamint nyomelemek egyidejűleg meghatározhatók.

Mindazonáltal az ICP-MS-nek vannak nem figyelmen kívül hagyható hátrányai is:

- hagyományos oldalbeporlasztásos mintabevitel esetén a minta oldott sótartalma nem haladhatja meg a 0,1-0,2 %-ot,
- az izobár és a többatomos ionok spektrális zavarást okoznak, ami kvadrupól tömegspektrométerrel egyáltalán nem, nagyfelbontású tömegspektrométerrel is csak korlátozottan kerülhető el; ez utóbbi esetben a felbontás növelésével az érzékenység jelentősen csökken,

- a főelemekre a precizitás nem mindig megfelelő,
- a mátrixhatás nem elhanyagolható,
- a plazmakörülmények megváltozása egyes elemek ionizációfokát jelentősen befolyásolja,
- a kvadrupól tömegspektrométereknél tömegfüggően változik az ionátvitel hatásfoka a működési körülmények függvényében (mass bias).

Az ICP mint ionforrás

Az ICP-MS technika olyan tömegspektrometriás módszer, amelyben az ICP az ionforrás, amely a bevezetett minta alkotóit elpárologtatja, atomizálja, és (elemi minőségtől függő mértékben) ionizálja. Az ICP-oldal gyakorlatilag teljesen azonos az ICP-AES-nél alkalmazottal, az egyetlen lényeges különbség az, hogy itt a plazmafáklya (torch) alapértelmezetten vízszintes elrendezésű. Főbb jellemzői:

- az egyszeres töltésű ionok dominálnak, a kétszeres töltésű ionok és a molekulaionok keletkezése alárendelt (de nem elhanyagolható!),
- az ionenergiák értékei viszonylag szűk tartományban vannak, így a tömegspektrométerrel szétválaszthatók és detektálhatók,
- a háttér szintje alacsony,
- az elemek többsége (mintegy 50 elem) legalább 90 %-ban ionizálódik.

Mivel az ionforrás nincs a vákuumrendszerben, így üzeme egyszerűbb, viszont szükség van egy olyan ún. interfészre, amellyel a keletkezett ionok reprezentatíván (a populációk arányának megváltozása nélkül) bevezethetők a tömegspektrométer vákuumrendszerébe

A plazma fő tömegét az argon adja, koncentrációja 10^{18} atom·cm⁻³, a kb. 0,1 %-os ionizációfok figyelembevételével az ionkoncentráció 10^{15} ion·cm⁻³. A beporkasztott mintaoldalból keletkező H⁺, N⁺ és O⁺-ionok hozzájárulásával ez az érték mintegy 30 %-kal nőhet meg. A meghatározandó elemek ionkoncentrációja jellemzően 10^4 - 10^{10} ion·cm⁻³, de semmiképpen sem haladhatja meg a 10^{13} ion·cm⁻³-t, tehát az össz-ionkoncentrációt érdemben nem befolyásolja, így az egyes elemek ionizációfokára a mintamátrix összetételének nincs jelentős hatása, amennyiben a mátrix koncentrációja az 1 %-ot nem haladja meg.

Az egyszeres töltésű elemi ionok mellett kisebb mennyiségben keletkeznek kétszeres töltésűek is. Ez azoknál az elemeknél következik be, amelyeknek a második ionizációs potenciálja az argon első ionizációs potenciáljánál (15,76 eV) alacsonyabb. Ilyen elemek csak az alkáliföldfémek és a ritka földfémek, de a második ionizáció mértéke az ő esetükben sem

haladja meg a 10 %-ot. Ennél jelentősen komolyabb spektrális zavarást okoznak a többatomos ionok, amelyek a plazmában eredendően nagy mennyiségben jelenlevő argonból, nitrogénből, oxigénből, hidrogénből, továbbá a mintával esetlegesen bevitt klórból egymással és a meghatározandó mintakomponensekkel képződnek.

Mindezekon túl a plazmában keletkeznek negatív ionok is, ezek a legtöbb kereskedelmi készülékkel azonban nem vizsgálhatók, mert fordított polaritású ionoptikát igényelnek.

Mivel a plazmán belül a hőmérsékletgradiens igen nagy, ezért a számunkra hasznos egyszeres töltésű ionok, valamint a zavaró többszörös töltésű és molekulaionok koncentrációja jelentősen változik a plazma hossza mentén. A zavarások csökkentése érdekében az interfész és az indukciós tekercs egymáshoz képesti helyzetét úgy kell megválasztani, hogy a meghatározandó ionok és a zavaró ionok koncentrációaránya a mintavétel helyén a legnagyobb legyen.

Ionextráció és ionoptika

Az ionok bejuttatása az atmoszférikus nyomáson működő plazmából a nagyvákuumban működő tömegspektrométerbe az ICP-MS legkritikusabb része. A megvalósítása úgy történik, hogy két, egymást követő, koaxiális, közepén 0,7-1,0 mm átmérőjű furattal ellátott Ni-kónuszon áramlik át a plazmából vett minta. Ebben a két lépcsőben történik meg a nyomás lecsökkentése a tömegspektrométerben uralkodó értékre. Az első kónusz (sampler) mögötti köztes térben a nyomás néhány mbar. Mivel itt a gázáram jelentősen felgyorsul, így a tartózkodási idő csupán néhány ezred másodperc, továbbá a hirtelen nyomásesés miatt a gázt alkotó részecskék közötti szabad úthossz nagyságrendekkel megnő, kicsi a lehetősége annak, hogy a részecskék egymással ütközzenek, és rekombináció, valamint egyéb reakciók miatt az ionösszetétel megváltozzon.

A második kónusz (skimmer) után a nyomás már kisebb, mint 10^{-4} mbar. A gáznyalábból a semleges részecskék diffúzióval távoznak, és a vákuumszivattyú eltávolítja őket, a töltött részecskék (ionok, elektronok, fotonok) pedig továbbhaladnak az ionoptika felé.

Az ionoptika megfelelően kialakított fém- vagy grafitелеktródákból áll, amelyek között meghatározott lefutásúak az elektromos erővonalak. Az ilyen elektromos téren való áthaladás során a töltött részecskék pályája módosul, hasonlóan, mint a fény a más törésmutatójú közegbe való átlépésekor, viszont az ionok pályája nem hirtelen törik meg, hanem elhajlik, mintha a fény számára a törésmutató folyamatosan változna.

Az ionoptika feladata többes: egyrészt elválasztja a pozitív töltésű ionokat a megmaradt semleges atomoktól és főleg a fotonoktól, valamint a negatív töltésű részecskéktől (főleg elektronok, de ionok is), másrészt a pozitív ionok nyalábját kötegel, fókuszálja, ami azért is fontos, mert a sok pozitív töltésű ion taszítja egymást. Ennek a taszításnak a divergens hatása jelentősen tömegfüggő, hiszen azonos taszítóerő mellett a nagyobb tömegű ionok (pl. U^+) jóval kisebb mértékben mozdulnak el oldalirányba, mint a kisebb tömegűek (pl. Li^+). Emiatt általában a kis tömegszámú elemekre az érzékenység rosszabb. Amennyiben a mátrixban sok nehéz ion van, az tovább rontja a könnyű elemek meghatározhatóságát, viszont a mátrixot alkotó könnyű elemek a nehéz elemek meghatározását alig befolyásolják.

Tömeganalízis

A tömegspektrométer végzi el a plazmából kivett ionáram tömeg/töltés (m/z) szerinti szétválasztását. Ezek kialakításuk szerint a következők lehetnek:

- kvadrupól
- kettős fókuszálású
- repülési idő (time of flight, TOF).

Az egyes típusok főbb jellemzőit az alábbi táblázat tartalmazza:

Típus	Felbontás	Pásztázási sebesség
Kvadrupól	kicsi: 0,7-1,0 amu	közepes: 2500-3000 amu/s
Kettős fókuszálású	választható, akár 0,001 amu	lassú: 1000-2000 amu/s
TOF-MS	kicsi: 0,3-1,0 amu	gyors: 10^6 amu/s

Kvadrupól tömegspektrométer

Négy, fémből (pl. rozsdamentes acélból vagy molibdénből) készült rúd van párhuzamosan felfüggesztve, a rendszer tengelyétől egyenlő távolságra. A rudak hossza általában 150-200 mm, átmérőjük 10-18 mm, és 1-3 MHz frekvenciájú váltakozó feszültség van rájuk kapcsolva úgy, hogy az egymással szemközti rudak ekvipotenciálisak, a szomszédos rudak között pedig egy változtatható alap-egyenfeszültségre (U) szuperponált rádiófrekvenciás váltakozó feszültség (V_0) van. A két feszültségérték hányadosa határozza meg a felbontást. A spektrum felvétele során U és V_0 értékeit változtatjuk, de az arányuk állandó (így a felbontás is), így

mindig más m/z -arányú ionok tudnak csak átjutni az analizátoron, a többi divergens pályára kerül, és elvész.

Kettős fókuszálású tömegspektrométer

Ezek a tömegspektrométerek két, egymás után kapcsolt, egymástól független analizátorból állnak, egy mágnesesből és egy elektrosztatikusból, ily módon jelentősen javítható a felbontóképesség, miáltal számos spektrális interferencia kiküszöbölhető. A kereskedelmi készülékek általában három, előre választható felbontás mellett képesek működni: kicsi ($\Delta m/m \approx 300$), közepes ($\Delta m/m \approx 4000$) és nagy ($\Delta m/m \approx 10000$). Mindazonáltal a felbontás növelése jelentősen csökkenti az érzékenységet. A felbontás a rendszer belépő és kilépő réseinek szélességváltoztatásával választható ki.

Mivel a mágneses analizátor pásztázási sebessége jelentősen kisebb, mint az elektrosztatikusé, ezért általában a mágnes beállításával csak a tömegtartományt választjuk ki, majd azon belül az elektrosztatikus analizátorral pásztázunk.

TOF-MS

Működése azon alapul, hogy a egy adott U gyorsító feszültség alkalmazásával a plazmából kivett ionok kinetikus energiáját azonos értékre állítjuk be, így a sebességük függ a m/z -arányuktól. Az ionoknak a repülési csőben adott úthosszt kell megtenniük, hogy elérjenek a detektorba. Az eltérő sebességi miatt ez az ún. repülési idő is eltérő lesz: az egyes ionok érkezése közötti időkülönbség nanoszekundum nagyságrendű, míg a tényleges repülési idő néhányszor tíz mikroszekundum. Ebből következik a rendkívül gyors pásztázási sebesség. A repülési idő növelésére általában az úthosszt egy iontükrök segítségével megduplázzák.

Ez a legújabb technika a három közül, egyben a legkiforrotlanabb is, egyelőre kevésbé elterjedt. Vitathatatlan előnye a rendkívül gyors pásztázási lehetőség, ami akkor különösen fontos, ha az ICP-hez kapcsolt mintabeviteli rendszer tranziens jelet szolgáltat, pl. lézerabláció (LA), elektrotermikus elpárologtatás (ETV) és flow-injection (FI), továbbá a kromatográfiával történő kapcsolás esetén.

Detektor

A legtöbb készülékben a tömeganalizátorból kilépő ionokat egy elektronsokszorozó detektálja.

Gyakorlati munka

A gyakorlaton alkalmazott készülék egy Thermo Finnigan Element2 típusú kettős fókuszlású ICP-tömegspektrométer, amellyel a laboratóriumban aktuálisan vizsgálat alatt álló minták elemzését végezzük el.

A munka során bemutatásra kerül a készülék készenléti állapotból való beüzemelése, a rendszer működési paramétereinek – esetlegesen szükséges – optimálása (tuning), a meghatározandó elemek külső kalibrációja, az ismeretlen minták elemzése, valamint a kapott spektrumok és adatok kiértékelése.

A jegyzőkönyvnek tartalmaznia kell a módszer rövid bemutatását (kb. 1 oldal), a készülék működési paramétereit, a nyers adatokat és az azokból elvégzett számításokat.

(Nagyon) ajánlott irodalom, ami alapján a leírás is készült:

Az elemanalitika korszerű módszerei. Szerk. Záray Gyula. Akadémiai Kiadó Budapest, 2006. pp.225-284.