

VYUŽITÍ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM V GEOCHEMII

MARTIN MIHALJEVIČ^a, LADISLAV STRNAD^b
a ONDŘEJ ŠEBEK^b

^aÚstav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, ^bLaboratoře geologických ústavů, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, 128 43, Praha 2, Albertov 6
mihal@natur.cuni.cz

Došlo 25.10.02, přepracováno 20.8.03, přijato 12.9.03.

Klíčová slova: hmotnostní spektrometrie, indukčně vázané plazma, izotop, stopová analýza

Obsah

1. Úvod
2. Základní princip instrumentace
3. Interference
 - 3.1. Spektrální interference
 - 3.2. Nespektrální interference
4. Detekční limity
5. Přídavná zařízení
 5. 1. Zmlžovače
 5. 2. Technika „dávkování do proudu“
 5. 3. Analýza plynů
 5. 4. Elektrotermální odpařování
 5. 5. Laserová sonda
6. Aplikace
 6. 1. Prvky vzácných zemin
 6. 2. Refraktorní prvky
 6. 3. Platinové kovy a zlato
7. Srovnání s běžnými spektrálními metodami
8. Závěr

1. Úvod

Uplynula zhruba dvě desetiletí od uvedení na trh prvních hmotnostních spektrometrů s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS) s analytickou technikou. Přesněji řečeno uplynulo 25 let od konstrukce prvních spektrometrů tohoto typu a 15 let od jejich proniknutí na trh. Přístroj vznikl původně pro potřebu geologických, oceánologických a ekologických laboratoří. Jeho využití však brzy nalézají i průmysl, medicína, armáda, policie, ale i akademická pracoviště všeho druhu. V současnosti přístroje dodává řada firem, přístroje jsou vybaveny četnými přídavnými zařízeními usnadňujícími a urychlujícími vlastní měření, umož-

ňujícími měření vzorků tuhých, silně viskózních, či vzorků s vysokým obsahem solí bez předchozí složité úpravy.

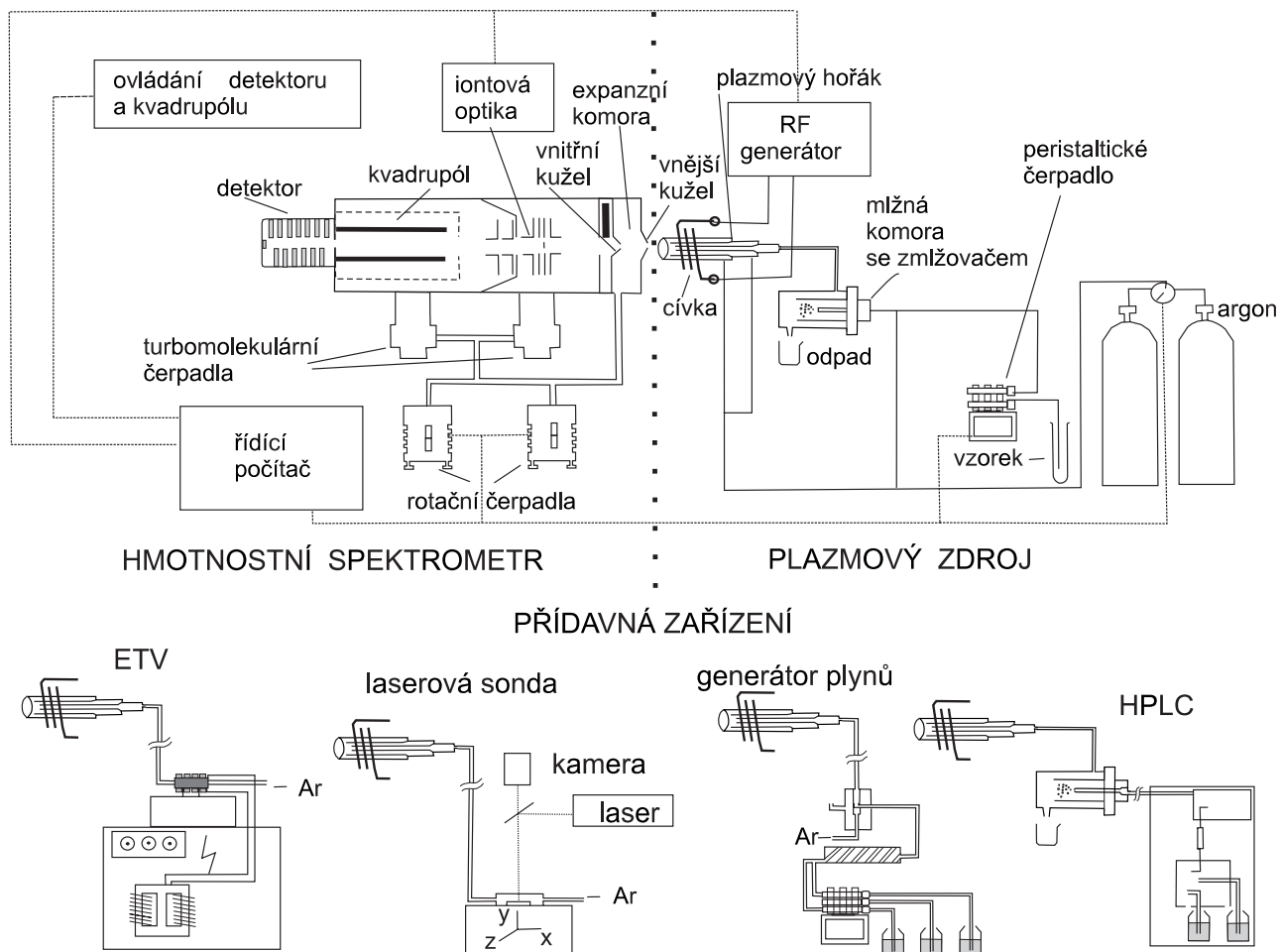
Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem se stal nepostradatelným zařízením pro řadu laboratoří, které provádějí anorganickou prvkovou analýzu¹. Pro ty, kteří se vybavili tímto zařízením, může značná produktivita a výkon přístroje způsobit milé překvapení. Opak může nastat vzhledem k vysokým nákladům, které jsou nezbytné na chod, dokonalé zvládnutí a údržbu vlastního přístroje.

2. Základní princip instrumentace

ICP MS je analytická spektrální technika kombinující ICP (Inductively Coupled Plasma – indukčně vázané plazma) jako zdroj kladně nabitých částic (např. Na⁺, Pb⁺) a hmotnostní spektrometrii (MS – Mass Spectrometry), která tyto částice deteguje. Vznik přístroje byl podmíněn vyřešením problému spojení obou hlavních částí², tj. umožnit pohyb nabitých iontů z prostředí atmosférického tlaku (ve kterém se nachází plazmový hořák) do prostředí s vysokým vakuem (ve kterém je umístěn detektor iontů). Takové spojení umožňuje konstrukce přístroje, která je znázorněna na obr. 1. Základní součásti přístroje tvoří plazmový zdroj, spojení neboli přechodnou část tvoří tzv. expanzní komora. Vlastní hmotnostní spektrometr je tvořen iontovou optikou, kvadrupólem a detektorem. Všechny tyto součásti, včetně expanzní komory, jsou výkonnými čerpadly zbavovány vzduchu, aby byl umožněn pohyb vznikajících iontů z plazmy do analyzátoru a zároveň, aby částice vzduchu nerušily vlastní stanovení. Tlak v prostoru kvadrupólu a detektoru dosahuje až 10⁻⁵ Pa.

Plazmový zdroj je tvořen radiofrekvenčním (RF) generátorem a indukční cívkou, plazmovým hořákem, mlžnou komorou a zmlžovačem (viz obr. 2). V plazmovém hořáku vzniká díky radiofrekvenčnímu generátoru (obvyklá frekvence je 27 nebo 40 MHz) a indukční cívice v proudu argonu plazma. Pomocí inertního plynu (Ar) a zmlžovače je tvořen v mlžné komoře z kapalného vzorku aerosol, jehož jemná frakce (částice < 5 μm) se dostává do hořáku.

Tento plazmový hořák bývá identický s plazmovým hořákem používaným v ICP OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry – optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)³. Indukčně vázané plazma je velmi vhodným zdrojem iontů. Jeho teplota (až 10 000 K, většinou však 7000–8000 K) je schopna ionizovat většinu prvků. Plazmový hořák je tvořen třemi koncentrickými křemennými trubicemi, kterými protéká různými rychlostmi argon (celkový tok může být až 18 l.min⁻¹). Vznik plazmatu je podmíněn fluktuacemi elektrického pole v prostředí indukční cívky. Konstrukce indukční cívky ovlivňuje vlastnosti plazmatu a jednotlivé typy spektrometrů se liší v jejím uspořádání a možnostmi ovládání pole, kterým je

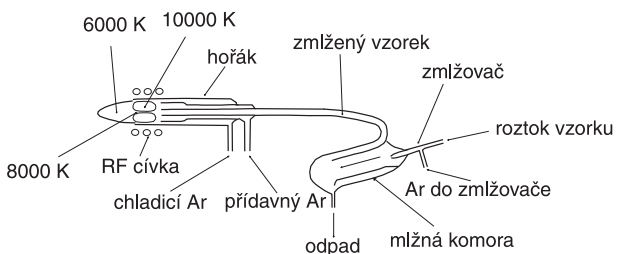


Obr. 1. Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem; mezi přídatná zařízení, která lze kombinovat s ICP MS náleží např.: ETV (elektrotermická vaporizace), laserová sonda, zařízení pro vyvíjení plynů a HPLC (vysokoučinná kapalinová chromatografie)

plazma buzeno a udržováno. Výkon plazmového zdroje se pohybuje kolem 1300 W, ale může být modifikován. Oscilacemi v elektromagnetickém poli v prostředí argonu dochází ke kolizím jednotlivých částic, elektronů a iontů, které tvoří vlastní plazma. Průchodem aerosolu vzorku plazmatem vzniká pára, následně atomy a ionty. Množství a zastoupení jednotlivých iontů vznikajících z analytu záleží zejména na energii v plazmatu oscilujících elektronů. Minimální energie elektronů potřebná pro ionizaci molekuly (atomu) se nazývá energie ionizační případně ionizační potenciál. První ionizační potenciál vybraných prvků a stupeň ionizace (procentuální zastoupení ionizovaných částic v plazmatu) při teplotě 8700 K je uveden v tabulce I.

Velká skupina prvků má první ionizační potenciál menší než Ar a získá v plazmatu s teplotou 8000 K energii nutnou k vytvoření kladně nabitých iontů. Tyto prvky proto můžeme pomocí plazmatu ionizovat a následně analyzovat. Ostatní prvky, např. fluor nebo vzácné plyny, ionizovat a měřit v tomto prostředí nelze.

Spojení mezi plazmatem a vlastním spektrometrem je tvořeno expanzní komorou, která je od okolního prostředí



Obr. 2. Schéma mlžné komory s koncentrickým zmlžovačem, plazmovým hořákem a výbojem

ochráněna dvěma děliči tlaku – kovovými kužely (nejčastěji vyrobenými z niklu nebo platiny). Tlakový gradient na obou stranách děliče tlaku vytváří paprsek ionizovaných částic, který již vstupuje do vlastního spektrometru. Materiál děličů tlaku musí mít dobrou tepelnou vodivost a musí být inertní vůči používaným rozpouštědlům.

Úlohou iontové optiky je rozostření iontového svazku, tak aby obešel pohlcovač fotonů (destička v ose přístroje,

Tabulka I
Ionizační potenciály a stupně ionizace vybraných prvků

Prvek	První ionizační potenciál [eV]	Stupeň ionizace [%]
Ar	15,8	0,2
H	13,6	4
O	13,6	4
N	14,5	1
F	17,4	0,003
Cl	13,0	8
Br	11,8	21
Be	9,5	53
Pb	7,4	99,4
In	5,8	99,9

chrání detektor před dopadem fotonů), poté ho opět zaostří a vhodně urychlit do kvadrupólového separátoru (kvadrupólu).

Kvadrupól tvoří čtyři kovové tyče (nejčastěji z molybdenu), které oscilací svého elektromagnetického pole umožní pohyb iontu směrem k detektoru. Frekvence oscilací polarit na kvadrupólových tyčích je konstantní, ale mění se amplituda napětí na tyčích, které umožní průchod iontu v závislosti na jeho náboji a hmotnosti. Podmínky na kvadrupólu se mění během zlomků vteřiny a umožňují tak analýzu v celém hmotnostním spektru během několika sekund. Ionty, které neprojdou kvadrupólem, se na některé z tyčí vybijí a jsou odstraněny vakuovými pumpami. Ionty prošlé kvadrupólem dopadají na detektor a jejich signál je dále zesilován v elektronovém násobiči. Dopadem jednoho iontu zde vzniká kaskádový tok elektronů, který je zaznamenán jako výsledek signál a je dále zpracováván.

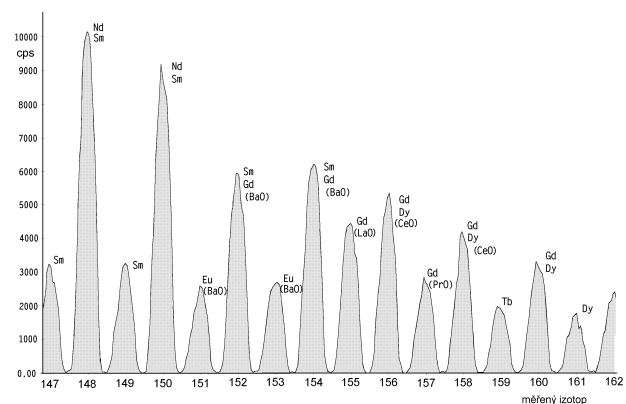
Všechny parametry, zejména výkon RF generátoru, průtoky plynů, pozice hořáku, napětí iontové optiky a napětí detektoru jsou ovládány řídicím počítačem.

Popisovaná spektrometrie je rychlá, víceprvková a umožňuje rovněž izotopovou analýzu. Přístroj je během několika sekund schopný změřit koncentrace široké škály prvků, která je dána počtem prvků v kalibračním roztoku. Kalibrační roztoky jsou připravovány zejména s ohledem na stálost jednotlivých prvků, minimalizaci interferenčních jevů a minimalizaci paměťového efektu (tj. schopnosti měřit signál, i když přestal být vstříkovan analyzovaný vzorek). Výjimečný paměťový efekt vytvářejí zejména bor, jod, rtuť a cín, ale i řada dalších prvků, které dlouhou dobu ulpívají na stěnách hadiček, hořáku případně povrchu děličů tlaku. Pro analýzu obecně platí, že těžké ionty (které díky větší hmotnosti snáze prolétnou až k detektoru) se analyzují lépe než ionty lehké. Mezi důležitá omezení náleží vlastnosti analyzovaného vzorku. Ten nesmí obsahovat velké koncentrace kyselin (způsobují korozi vnějšího děliče tlaku), nebo velká množství solí (celkové množství tuhých látek musí být nižší než cca 1 g.l⁻¹). Vysoké koncentrace solí způsobují zanesení otvoru ve vnějším děliču tlaku, a tím změnu para-

metrů měření. Podobně existuje omezení v množství organických sloučenin v roztocích, které mohou způsobit ukládání uhlíkatých částic na vnějším děliču tlaku a následnou změnu signálu. Pro důkladné spalování uhlíku v organických maticích je možné přisávat do plazmového hořáku stopy kyslíku, které tomuto jevu zabrání. Při měření velmi nízkých koncentrací je třeba neustále sledovat koncentrace analytu ve slepém pokusu.

3. Interference

Výsledkem procesu měření je hmotnostní spektrum většinou s rozsahem 5–250 atomových hmotnostních jednotek. Ačkoliv je hmotnostní spektrum mnohem jednodušší než spektrum atomové, setkáváme se i v ICP MS s řadou interferencí (viz obr. 3). Existují interference spektrální dané překryvem izobarických iontů ve spektru a interference nespektrální způsobené zejména složením matrice².



Obr. 3. Výřez části hmotnostního spektra vzorku granitu s hlavními izotopy europia, gadolinia a monoizotopového terbia; dále jsou zastoupeny některé izotopy neodymu, samaria a dysprosia. Je patrné, že dochází k hmotnostním překryvům izotopů různých prvků a výběr izotopů vhodných k vlastním měření se tím značně zužuje. Např. pro sedm izotopů gadolinia se výběr zužuje na pouhé dva izotopy ¹⁵⁵Gd a ¹⁵⁷Gd

3.1. Spektrální interference

Některé částice, které se hojně vyskytují v argonovém plazmatu, např. Ar⁺ s hmotnostní jednotkou 40, nebo ArAr⁺ s hmotnostní jednotkou 80, či ArO⁺ (hmotnostní jednotka 56), bývají v hmotnostním spektru při detekci přeskačovány z důvodu snahy o minimalizaci zátěže detektoru³. Komplikují se tím stanovení K, Ca (izotopy blízké 40), Fe (nejhojnější izotop ⁵⁶Fe) a Se (nejhojnější izotop ⁸⁰Se). Řada izobarických interferencí jednotlivých prvků (např. ¹¹⁴Cd⁺ interferující s ¹¹⁴Sn⁺) může být eliminována počítačově tím, že měříme současně signál dalšího izotopu, který není zatížen interferencí a vypočítáme korekční faktor pro interferující izotop (na základě jejich přírodního zastou-

pení). Jeho signál (koncentraci) poté odečteme od celkového signálu. Jak vyplývá z předchozího textu, většina prvků tvoří kladně nabitě ionty. Dvakrát nabitě ionty se projeví v hmotnostním spektru s poloviční nominální hodnotou mateřského iontu (např. $^{140}\text{Ce}^{++}$ se projeví v hmotnostním spektru na pozici zdánlivě odpovídající $^{70}\text{Zn}^+$). Poměr mezi ionty nesoucí jeden nebo dva náboje je závislý exponenciálně na poměru prvního a druhého ionizačního potenciálu². Tento poměr však může být snížen vhodným nastavením měřících podmínek na hodnotu $< 0,5 \%$ mateřského iontu.

Spektrální interference vyvolávají rovněž prvky matrice nebo nosného plynu spojené do polyatomových částic. V praxi se nejčastěji můžeme setkat s interferujícími polyatomovými částicemi vznikajícími kombinací Ar, O, C, N, H s dalšími ionty. Např. CaO^+ (40+16) může interferovat s $^{56}\text{Fe}^+$ nebo ClO^+ (37+16) s $^{53}\text{Cr}^+$, vzhledem k častému výskytu Ca a Cl ve vzorcích³. Přítomnost chloridů, síranů a fosforečanů může rovněž způsobovat vznik nežádoucích interferencí. Typickým případem je stanovení As v roztocích s vysokým obsahem Cl iontů (částice ArCl^+ interferuje s jediným izotopem $^{75}\text{As}^+$). Problém interferencí byl u nově konstruovaných přístrojů odstraněn pomocí cely, kde kolizemi s He, CH_4 nebo NH_3 dochází k rozbití interferujících částic. Aby se předcházelo interferencím, používá se jako základní rozpouštědlo roztok HNO_3 (1–5 %), který zajistí stabilitu iontů a přítomnost dusíku nezpůsobuje ve větší míře vznik nežádoucích interferujících částic. Při běžných rutinních stanoveních je však většina předpokládaných interferencí minimalizována vhodným nastavením parametrů zmlžovače a iontové optiky.

3.2. Nespektrální interference

Matriční prvky mohou vyvolávat nespektrální interference (zejména potlačení signálu) tím, že ovlivňují energetické poměry a tudíž ionizační rovnováhy v plazmatu.

Obecně platí, že signál izotopově lehkého analytu v izotopově těžké matrici je potlačen ve větší míře, než signál izotopově těžšího analytu v matrici izotopově lehké. Znamená to, že lépe se stanovuje např. koncentrace Th v roztoku obsahujícím B, než B v matrici obsahující Th. Míru potlačení signálu mezi prvky, které jsou si hmotnostně blíže než B a Th, určuje hodnota ionizačního potenciálu. V páru dvou prvků s odlišným ionizačním potenciálem způsobuje větší potlačení signálu prvek s nižším ionizačním potenciálem. Potlačení signálu záleží spíše než na poměru koncentrace analytu a koncentrace matričního elementu na absolutních obsazích matričních prvků. Z praxe je známé i zesílení signálů některých prvků přítomností polárních sloučenin uhlíku, zejména nižších alkoholů a kyseliny octové. Toto zesílení signálu pravděpodobně pochází z dokonalejší ionizace srážkami s atomy uhlíku⁴.

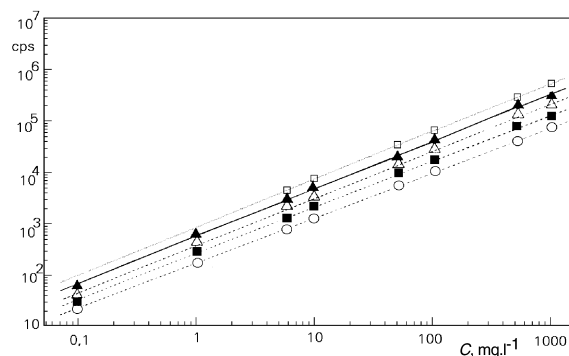
Jednotlivé interferující vlivy potlačujeme několika způsoby: měřením pomocí externího standardu (způsob známý pod názvem metoda standardního přídatku), pomocí interního standardu a metodou izotopového ředění.

Externí standard či standardní přídatek zajišťuje stejné podmínky při měření standardu a vzorku. Interní standard je

izotop, jehož průběžným měřením umožňujeme řídicímu systému reagovat na běžné změny ve stabilitě signálu přístroje. Pomocí interního standardu systém opravuje výchyly změřené koncentrace analytu vzniklé náhodnou nestabilitou přístroje. Interní standard by se měl svojí hmotností blížit hmotnostem prvků v analyzované škále. Interní standard musí být dobře ionizovatelný prvek, který se v měřeném vzorku nevyskytuje. Nejčastěji bývá interním standardem ^{115}In , ^{45}Sc , ^{209}Bi nebo ^{103}Rh . Ideální interní standard pro dané měření je jeden z izotopů analyzovaného prvku. Je-li použit takovýto interní standard, hovoříme o metodě izotopového ředění. Tento postup je velmi pracný a náročný, ale ve svém důsledku přesný. Metoda izotopového ředění bývá používána pro analýzu referenčních materiálů a dalších vzorků vyžadujících vysokou přesnost stanovení.

4. Detekční limity

Detekční limity ICP MS jsou vzhledem k ostatním spektrálním metodám (GF AAS – atomová absorpční spektrometrie s grafitovou píčkou, ICP OES – optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, XRF – rentgenová fluorescenční spektrometrie, INAA – instrumentální neutronová aktivační analýza, PIXE – analýza protony vybuzených spekter) velmi nízké. I když jsou po mineralizaci tuhého vzorku brány v potaz interferenční vlivy, matriční efekty a změny ve stabilitě signálu přístroje, dosáhneme pomocí ICP MS velmi dobrých výsledků. Detekční limity se u řady těžkých kovů v reálných podmínkách pohybují v ng.l^{-1} (ppt) a u řady ostatních v desetínách $\mu\text{g.l}^{-1}$ (ppb). ICP MS předčí řadu metod svým dynamickým rozsahem, který může pokrýt více než 4 řády², jak je znázorněno na obr. 4. V praxi používáme rozsah o řád nižší. Pro dosažení co nejnižších detekčních limitů je nutné nalézt maximální



Obr. 4. Rozsah kalibrační křivky pro Cd, Cr, Cu, Ni, Tl² (osa x koncentrace analytu, osa y počet pulzů za vteřinu – cps)
□ kadmium, ▲ chrom, ○ měď, △ nikl, ■ thallium

poměr signál/šum. Optimalizovaný signál (pro určitou koncentraci prvku) by měl být rovněž stabilní v čase. Parametry, které poměr signál/šum ovlivňují především, jsou: průtoky jednotlivých plynů (charakter vstříkovaného aero-

solu), výkon RF generátoru, umístění hořáku, výkonnost vakuové techniky, parametry iontové optiky, kvadrupólu a detektoru, v neposlední řadě charakter analytu a matrice.

5. Přídavná zařízení

5.1. Zmlžovače

Významnou součástí ICP MS je zdroj aerosolu, na který je nutno roztok vzorku převést. Základní uspořádání přístroje je určeno pro analýzu roztoků a nejběžnějším zdrojem aerosolu je zmlžovač (nebulizér) v kombinaci s mlžnou komorou. Existují různé konstrukce zmlžovačů a jejich vylepšení. Výběr vhodného zmlžovače je závislý na spotřebě vzorku, charakteru aerosolu, vlastnostech roztoku či suspenze. Nejhojněji používaný zmlžovač (skleněný, koncentrický) je náchylný k poškození suspenzí přítomnou v nedokonale mineralizovaných vzorcích. Zmlžovače schopné zmlžovat vzorky se suspenzí či viskózní vzorky, např. se žlábkem tvaru V (V-grooved) a Babingtonův (GMK zmlžovač), nemají takové parametry jako skleněný koncentrický zmlžovač. Mezi nejefektivnější způsoby zmlžování náleží v poslední době použití ultrazvukového zmlžovače. Ultrazvukový zmlžovač produkuje vibracemi piezoelektrické membrány mnohem jemnější aerosol než ostatní zmlžovače, čímž zvyšuje citlivost vlastního stanovení.

Přímé zmlžování (bez mlžné komory) usnadňuje práci při analýze prvků s velkým paměťovým efektem.

5.2. Technika „dávkování do proudu“

Dávkování do proudu (metoda FI – Flow Injection) je technika aplikovaná ve spektrometrii od roku 1975 (cit.⁵) a spočívá v aplikaci vzorku do nosného média a sledování signálu analytu v čase. Systém má velmi mnoho variací lišících se zejména stupněm disperze vzorku v nosném médiu. Mezi hlavní výhody tohoto uspořádání patří snížení kontaminace vzorkem nebo maticí, odstranění maticí efektů, možnost předúpravy vzorků, minimalizace množství vzorku, případně dávkování interních standardů. Technika nachází uplatnění zejména při analýze vysoce mineralizovaných roztoků, např. mořské vody⁶, biologických tekutin^{6,7}, roztoků koncentrovaných kyselin⁸, ropu⁹, případně rozpuštěných solí, kovů či přírodnin¹⁰.

5.3. Analýza plynů

Namísto aerosolu, který je nasát do plazmového hořáku, mohou být do proudu argonu zaváděny plynné sloučeniny obsahující analyt (zejména ve formě hydridu příslušného analyzovaného prvku). Docílí se tím snížení obsahu rozpuštědla v plazmatu a odstranění maticí interferencí (např. molekuly ArCl ovlivňující stanovení As, cit.^{10,11}). Proces vyvíjení plynných sloučenin s následným zaváděním do ICP MS se týká zejména Ge, As, Se, Sn, Te, Pb a Bi,

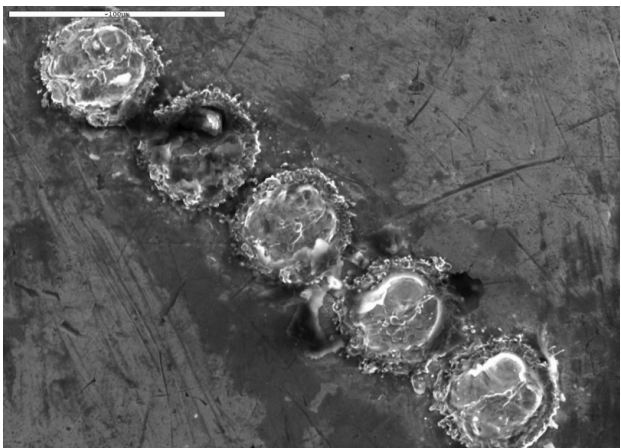
příp. Hg. Speciální postup s tvorbou těkavých oxidů byl použit k stanovení izotopového složení Re a Os (cit.¹²). Dále mohou být rovněž vyvíjeny jednotlivé halogeny, zejména Br, I (cit.¹³), karbonylové sloučeniny¹⁴, sloučeniny fluoru¹⁵ případně methylester kyseliny borité¹⁶.

5.4. Elektrotermální odpařování

Elektrotermální odpařování (electrothermal vaporisation, v kombinaci s ICP MS má označení ETV ICP MS) spočívá v zavedení malé části kapalného nebo polokapalného vzorku do grafitové (případně wolframové) pícky, termálního zpracování vzorku, zavedení pyrolyzních produktů do plazmatu a následné časově rozlišené analýzy. Aplikace záhy potvrdily předpokládané výhody tohoto uspořádání¹⁷. Největší výhodou zmíněného systému je malá spotřeba vzorku. Optimalizovaný teplotní program rovněž dokáže odstranit maticí prvky z analyzovaného roztoku, včetně potlačení tvorby oxidů a výrazně přispět ke snížení detekčního limitu. Při vhodném použití můžeme snížit spektrální interference až o řád. Reprodukovatelnost měření tímto způsobem je závislá zejména na množství vzorku a geometrii jeho dávkování do květy. ETV ICP MS bylo s úspěchem použito pro analýzu roztoků s vysokým obsahem rozpuštěných solí¹⁸, olejů¹⁹, tělních tekutin²⁰, suspenzí²¹, zrn jednotlivých minerálů²², ale i relativně čisté vody vzniklé rozpuštěním arktického ledu²³.

5.5. Laserová sonda

Laserová sonda se používá pro přímou analýzu tuhých vzorků pomocí ICP MS. Laser s touhou látkou nebo plynový pulzní laser je nejčastěji zdrojem záření (infračerveného nebo ultrafialového, $\lambda = 1064$ nebo 266 nm), které dopadem na tuhý vzorek vytvoří kráter (obr. 5), přičemž vzniklý aerosol je přiveden PTFE hadicí do plazmatu. Vzorek společně s kalibračním materiálem je umístěn v křemenné cele na pohyblivém a ovladatelném stolku a je možné jej pozorovat mikroskopem či kamerou. Průměr kráteru vzniklého působením laseru na povrch vzorku se pohybuje od 10 do 100 μm , hloubka je závislá na energii a době působení laseru. Energie pulzu dosahuje v případě UV laseru 0,1–2 mJ. Problém vzniká s kalibrací takového uspořádání a nalezením vhodného interního standardu. Hloubka a průměr kráteru záleží i na druhu materiálu a je proto nutné systém kalibrovat stejnými materiály, např. silikáty sklem, kovy slitinami kovů, lisované prášky tabletami lisovaných referenčních materiálů. Jako interní standard většinou slouží některý z makroprvků matrice (v případě silikátů např. ²⁹Si), do tablety zakomponovaný vhodný prvek nebo prvek, který je přiveden ze zmlžovače připojeného k proudu aerosolu vzniklého laserovou ablací analyzovaného materiálu. U malého množství vzorku a lze-li jej tavit bez ztráty analytu je možné připravit skleněné pelety tavením. Velký objekt, z něhož nelze získat část, která by se vešla do křemenné cely (průměr nejčastěji 5 cm), je možné analyzovat tak, že



Obr. 5. Krátery vzniklé působením laseru na slitinu mincovního kovu; průměr 30 μm , foto z elektronového mikroskopu

ho částečně pokryjeme menší celou a kontakt cely s objektem dokonale utěsníme, aby procházející argon nesoucí abladovaný prach neunikal do okolí, ale dostával se do plazmatu. Kromě již zmíněné mikroanalýzy je velkou výhodou kombinace laserové ablace a hmotnostní spektrometrie možnost přímé analýzy vzorku bez nutné mineralizace či dalších chemických kroků. Širokou škálu aplikací prvkové a izotopové analýzy detailně popisují Beauchemin a spol.¹⁰ Metoda našla vhodné uplatnění při analýze jednotlivých minerálů (zirkony, granáty, pyroxeny, diamanty, sulfidy) plyných-kapalných uzavření v minerálech, skla, keramiky, kostí, skořápek, zubů, korálů, aerosolů a dalších vzorků²⁴.

6. Aplikace

ICP MS je metoda předurčená k analýze prvků, které nelze analyzovat jinými spektrálními metodami. V přírodních tuhých materiálech jsou takovými prvky zejména prvky vzácných zemin, platinové kovy, zlato a refraktorní prvky Zr, Hf, Nb, Ta, W. Metodou nemá smysl analyzovat např. sodík v přírodní vodě, zinek v odpadním kalu a mangan v půdě, pokud se tyto prvky ve vzorcích vyskytují v koncentracích stovek $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a vyšších.

Totéž platí pro biologické materiály a vody. Zájem se soustřeďuje na stopové a ultrastopové koncentrace toxických prvků či stopové a ultrastopové koncentrace esenciálních prvků. Z těchto velkých skupin uvedme např. Tl, Pb, Cd, As, U za toxické a I či Se za esenciální.

ICP MS předčí ostatní metody velmi nízkou spotřebou vzorku (z méně než 1 ml vzorku je možné stanovit širokou škálu prvků).

6.1. Prvky vzácných zemin

Prvky vzácných zemin (Rare Earth Elements neboli REE – skupina prvků od La k Lu) jsou významné pro studium di-

ferenčních procesů mezi jednotlivými částmi zemské kůry a stanovují se obvykle všechny společně s yttriem. ICP MS umožňuje (s výjimkou Pm) přímé stanovení, bez separace matričních prvků a obohacení (nutné pro ICP OES) či bez nákladného zařízení pro neutronovou aktivaci analýzu (NAA). Při analýze REE sledujeme hmotnosti od 139 do 176. Tb, Pr, Ho, Tm jsou prvky monoizotopové, ostatní prvky vzácných zemin mají více izotopů. U každého z prvků lze nalézt alespoň jeden izotop bez izobarické interference (obr. 3). Stanovení může být ovlivněno tendencí prvků lehkých vzácných zemin tvořit částice s kyslíkem ($^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$ může interferovat s $^{157}\text{Gd}^+$, cit.³). Analyzované roztoky by rovněž neměly obsahovat větší množství chloridů vzhledem k tomu, že částice obsahující chlor a prvky lehkých vzácných zemin interferují s prvky těžkých vzácných zemin. Tvorba interferujících kyslíkatých částic je v praxi minimalizována vhodným nastavením průtočných plynů zmlžovače, mlžné komory a plazmového hořáku. Protože těžké vzácné zeminy jsou hojné v některých těžkých minerálech (tj. minerálech obtížně rozpustitelných), stává se tavení vzorku nedílnou součástí mineralizační procedury.

6.2. Refraktorní prvky

Refraktorní prvky (rozuměj zejména Zr, Hf, Nb, Ta) jsou přítomné v běžných silikátech, ale i ve speciálních minerálech, které se obtížně mineralizují. Proto je nezbytné, aby se v mineralizačním kroku objevilo tavení. Tavení např. s LiBO_2 bývá prováděno bez předchozího rozpouštění silikátů a eliminace Si jako SiF_4 kyselinou fluorovodíkovou nebo následuje po rozkladu silikátů a odstranění křemíku. Volbu tavidla určují zejména charakter analytu, teplota eutektika vznikajícího z tavidla a vzorku případně z tavící směsi a vzorku, charakter prostředí, které chceme nastolit během tavení (tj. alkalické nebo kyselé, oxidační nebo redukční). V neposlední řadě nás zajímá stupeň opotřebení tavící nádoby zejména z důvodu ceny drahých kovů, případně možné kontaminace vzorku. Rozklad některých sloučenin tavením, nemusí to být jenom sloučeniny refraktorních prvků, ale i např. oxidy, sírany, fosforečnany, karbony některých kovů i nekovů, nemá zatím při rozpouštění alternativu.

Během tavení je nutné pamatovat na celkové množství rozpuštěných solí v následně připraveném roztoku, které by nemělo přesáhnout $1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. V každém případě platí, že analýza roztoků s vysokým obsahem rozpuštěných solí je obtížnější a její výsledky jsou zatíženy větší chybou než analýza roztoků s malou iontovou silou.

6.3. Platinové kovy a zlato

Platinové kovy a zlato se v zemské kůře vyskytují v koncentracích ppb či ppt a jsou v minerálech a homínách rozptýleny velmi nerovnoměrně. Pro jejich stanovení bývají nutné speciální rozkladné a prekoncentrační kroky dokonce i v ICP MS (cit.²⁵). Komplikace s interferencemi mohou nastat zejména vlivem tvorby částic $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$ s $^{101}\text{Ru}^+$, či $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$

Tabulka II

Roční náklady na provoz, relativní cena za stanovení 1 resp. n prvků, relativní čas na zvládnutí metody

Technika	FAAS	GF AAS	ICP OES	ICP MS
Cena ročního provozu, tis. Kč	80	150	250	400
Počet analyzovaných prvků	1	1	n	n
Relativní cena za vzorek	1	30	70	100
Relativní doba zvládnutí metody	1	2	3	6

s $^{103}\text{Rh}^+$, $^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$ s $^{105}\text{Pd}^+$, a $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$ s $^{197}\text{Au}^+$ (cit.³). Mezi běžně používané rozkladné metody náleží dokimastická (prubířská) mineralizace na NiS či PbS (cit.²⁵). Vzorek se ve speciálním kelímku smísí se spektrálně čistým niklem, sírou, křemenem a vhodným tavidlem (nejčastěji $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Protavením směsi se oddělí silikátová a sulfidová tavenina. Vzniklý NiS obsahuje platinové kovy a většinu Au. Následuje selektivní rozpouštění kupelu, či celkové rozpouštění a koprecipitace platinových kovů s telurem nebo jejich separace na iontoměničích. Ekologicky méně příznivá metoda tvorby PbS je méně používaná, nicméně vhodná pro analýzu platinových kovů a Au. Protože většina doprovodných prvků zůstává během procesu v silikátu, metoda umožňuje pracovat s větší navázkou vzorku než je běžné u prostého tavení. Ředící faktor proto např. u navážky vzorku 10 g nepřesahuje nižší desítky.

7. Srovnání s běžnými spektrálními metodami

Všechny výše jmenované superlativy jsou zatíženy cenou instrumentace, cenou provozu přístroje a cenou nezbytného vybavení laboratoře. Nezanedbatelným faktem při využití ICP MS je kromě vysoké pořizovací ceny i vysoká cena chodu instrumentace. Náklady vznikají zejména velkou spotřebou argonu, spotřebou energie pro vlastní přístroj (obvykle tři jeho vakuová čerpadla zůstávají neustále v chodu), energie na chod klimatizace a ventilace laboratoře. I když tedy přístroj neměří, spotřebovává finance. Další náklady představují superčisté chemikálie a kyseliny, dále pak referenční materiály. V žádném měřeném experimentu, proceduře a sadě vzorků by neměl chybět odpovídající referenční materiál.

Poměrné náklady nejběžnějších spektrálních metod (plamenové atomové absorpční spektrometrie FAAS, AAS s grafitovou píčkou – GF AAS, optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem – ICP OES) a ICP MS na roční chod a relativní čas na zvládnutí techniky jsou uvedeny v tabulce II. Tabulka je vytvořena pro ICP MS s kvadrupolovým analyzátořem. Čas na zvládnutí techniky i náklady na stanovení jsou nesrovnatelně větší pro ICP MS než pro ostatní spektrální metody.

8. Závěr

ICP MS způsobila nebývalý pokrok v prvkové a izotopové analýze materiálů, přírodnin, tkání a tělních tekutin. Využití techniky zjednodušilo analýzu řady prvků (plati-

vých kovů, prvků vzácných zemí, refraktorních prvků) a urychlilo analýzu ultrastopových koncentrací v řadě přírodních materiálů. K vlastnímu přístroji existuje řada přídatných zařízení, která umožňují odstranění interferenčních vlivů, zejména matričních, stanovení koncentrací v tuhých vzorcích, stanovení forem. Řadu postupů (zejména analýzu roztoků) je možné považovat za rutinní analytickou práci, využití přídatných zařízení, analýza izotopových poměrů a speciálních vzorků, např. silně mineralizovaných nebo organických, má stále ještě badatelský charakter.

Při využití přístroje je třeba brát v úvahu finanční náročnost, která je spojena s jeho provozem, a proto je důležité nesnažit se aplikovat tuto techniku na všechny vzorky, ale zejména na speciální úlohy, jinak velmi obtížně řešitelné. Při rozhodování je nutné mít jasnou představu zejména o počtu a typu měřených vzorků, charakteru jejich matrice, analyzovaném spektru prvků, objemu analyzovaných roztoků, nutnosti určovat izotopové složení, možnosti financování nejen vlastního provozu stroje při měření, ale i vývoje postupů, metodik a praxe, které povedou k dokonalému zvládnutí techniky. Způsob, jakým donutit uživatele práce na ICP MS, aby získané výsledky nekončily pouze v zásuvkách, či nepublikovaných zprávách a aby množství a výjimečnost získaných dat nenahrazovaly důvtip a hypotézy, většinou prodejci přístroje nenabízejí.

Autoři pracují v laboratoři ICP MS UK PŘF vybavené z prostředků PHARE (CZ 9503-01) MF ČR a FRVŠ 1557. Využívají uvedenou techniku na řešení projektu MŠMT 113 100 005 – „Látkové a energetické toky ve svrchních částech zemské kůry“.

LITERATURA

1. Horlick G.: J. Anal. At. Spectrom. 9, 5 (1994).
2. Montaser A., Golightly D. W. (eds): *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. VCH, New York 1992.
3. Falkner K. K., Klinkhammer G. P., Ungerer C. A., Christie D. M.: Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 23, (1995).
4. Gammelgaard B. Jons O.: J. Anal. At. Spectrom. 14, 867 (1999).
5. Ruzicka J., Hansen E. H.: Anal. Chim. Acta 78,145 (1975)
6. Alves L. C., Allen L. A., Houk R. S.: Anal. Chem. 65, 2468 (1993).

7. Weeks D. A., Johnson K. S.: *Anal. Chem.* **68**, 2717 (1996).
8. Peng Z., Klinkenberg H., Beeren T. Van Borm T.: *Spectrochim. Acta, Part B* **46**, 1051 (1991).
9. Al-Swaidan: *Talanta* **43**, 1313 (1996).
10. Beauchemin D., Grégoire D. C., Günther D., Karanasios V., Mermet J. M., Wood T. J.: *Discrete Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Elsevier, Amsterdam 2000.
11. Story W. C., Caruso J. A., Heitkemper D. T., Perkins L.: *J. Chromatogr. Sci.* **30**, 427 (1992).
12. Grégoire D. C.: *Anal. Chem.* **62**, 141 (1990).
13. Cox R. J., Pickford C. J., Thompson M.: *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 635 (1992).
14. Park C. J., Yim S. A.: *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 1061 (1999).
15. Lopez-Molinero A., Benito M., Aznar Y., Villaeal A., Castillo J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 215 (1998).
16. Wilke T., Wildner H., Wünsch G.: *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 1083 (1997).
17. Gray A. L., Date A. R.: *Analyst* **108**, 1033 (1983).
18. Falkner K. K., Edmond J. M.: *Anal. Chem.* **62**, 77 (1990).
19. Richner P., Wunderli S.: *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 5 (1993).
20. Newman R. A., Osborn S., Siddik S. H.: *Clin. Chim. Acta* **179**, 191 (1989).
21. Grégoire D. C., Miller-Ihli D. J., Sturgeon R. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 615 (1994).
22. Grégoire D. C., Ansdell K. M., Goltz D. M., Chakrabarti C. L.: *Chem. Geol.* **124**, 91 (1995).
23. Sturgeon R. E., Grégoire D. C., Willie S. N., Zheng J., Kudo A.: *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 1053 (1993).
24. Machado N., Gauthier G.: *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 5063 (1996).
25. Paukert T.: *Chem. Listy* **87**, 8 (1993).

M. Mihaljevič^a, L. Strnad^b, and O. Šebek^b (^a*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, bLaboratories of the Geological Institutes, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Geochemistry**

This review covers principles and applications of ICP MS in geochemical and environmental sciences. The current popularity of ICP MS is attributed to very low detection limits for almost all elements across the Periodic Table, simple mass spectra and the ability to measure isotopic ratios. The most frequently analysed groups of elements are described in relation to the occurrence of spectral and non-spectral interferences, methods of calibration and measurement, the instrumental arrangement and also the most frequent methods of decomposition of solid samples. Modifications of the way of introducing the sample, in particular the use of electrothermal vaporisation and laser ablation, make the ICP MS a very effective instrumental method for trace analysis. However, it is necessary to take into consideration the high costs of purchase and operation of the instrument.

MŮŽE BÝT OBSAZEN

**Tento
prostor**

Vaším oznámením o pořádané akci
nebo inzercí produktů Vaší firmy,
personální nabídkou apod.

**Bližší informace získáte
na sekretariátu ČSCH
resp. v redakci Chemických listů.**

Kontakt:

**mblahova@csvts.cz, chem.listy@csvts.cz,
tel./fax: 222 220 184, tel. 222 221 778**