

# Metódy diagnostiky materiálov

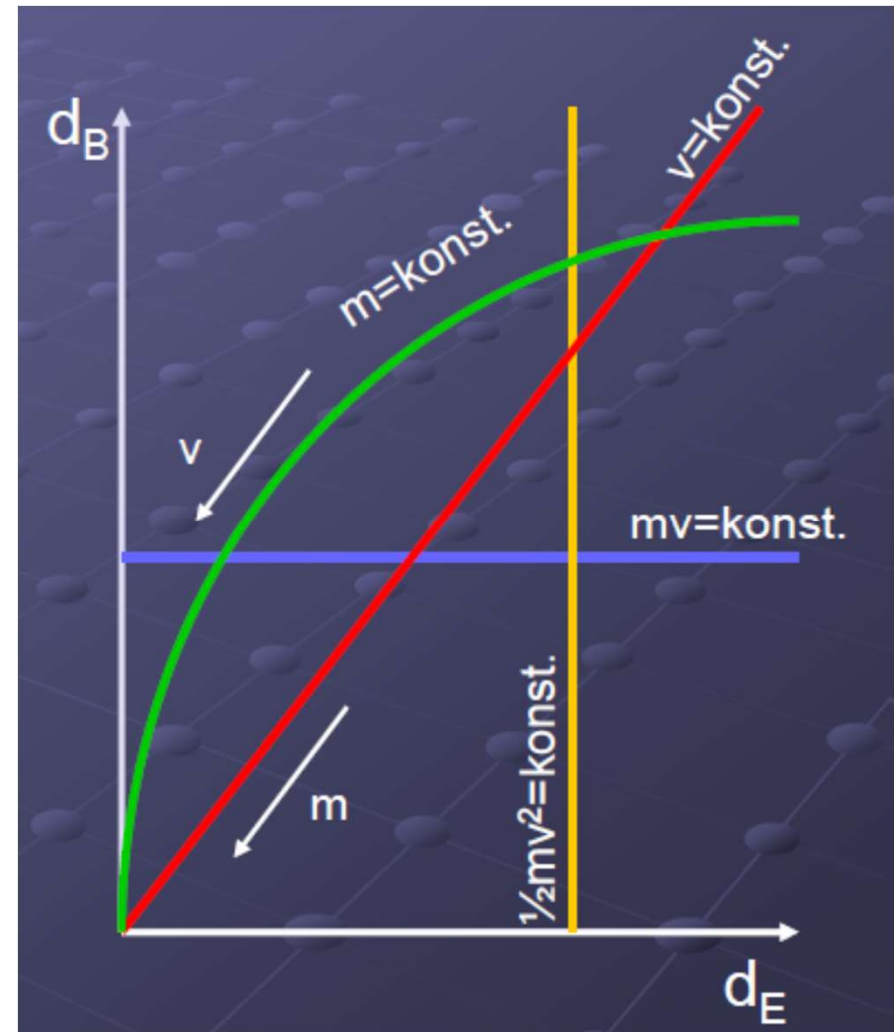
## Marcel MiGLiERiNi

### 7. Hmotnostná spektrometria

- princíp metódy
- typy analyzátorov
- ICP-MS
- kombinované techniky

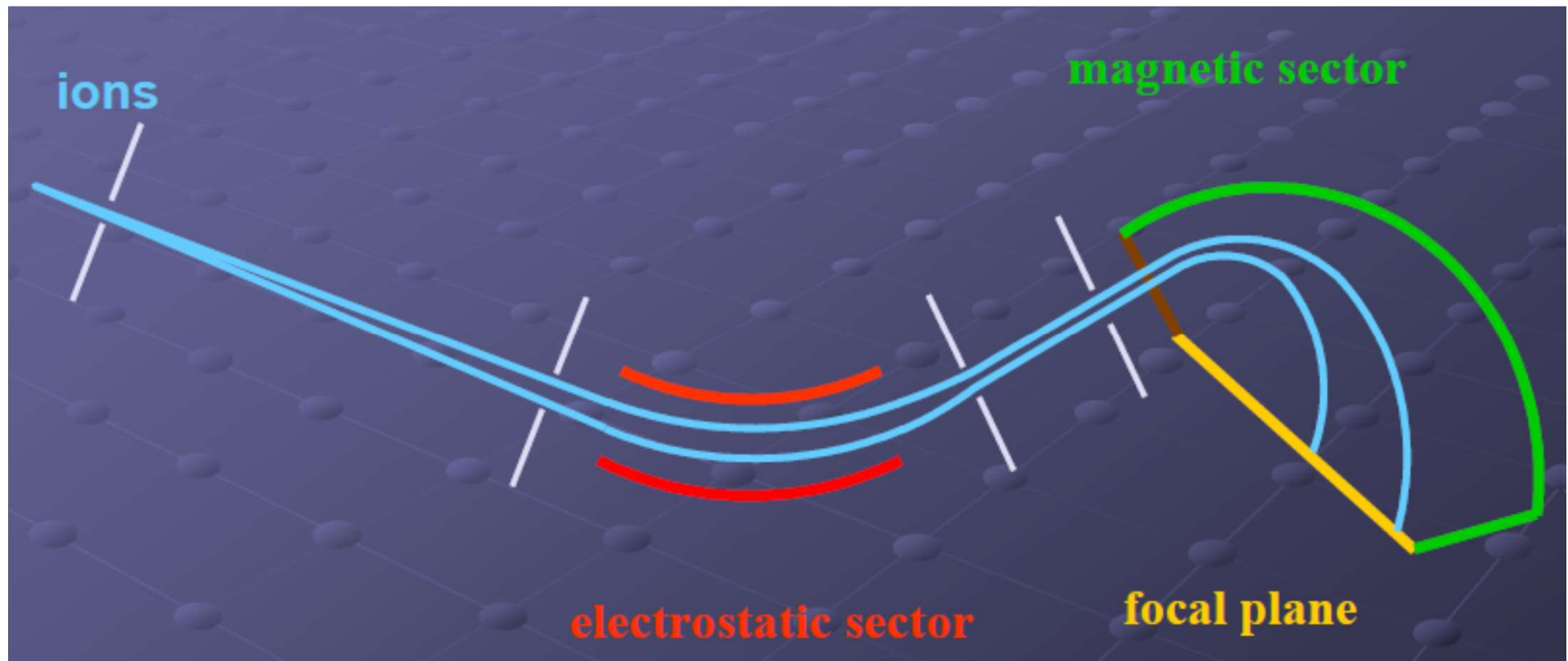
# Statické analyzátory

- Lorentzova sila  $F = q.E + q.(v \times B)$ 
  - $F$  – sila pôsobiaca na náboj  $q$
  - $E$  – intenzita elektrického poľa
  - $B$  – indukcia magnetického poľa
  - $v$  – rýchlosť častice
- odchýlka dráhy iónu
  - elektrické pole:  $d_E \sim e/(mv^2)$
  - magnetické pole:  $d_B \sim e/(mv)$
  - dá sa stanoviť  $m$  a  $v$
- separácia iónov s rôznym  $m$  a  $v$ 
  - treba použiť vychyľovanie elektrickým a magnetickým poľom



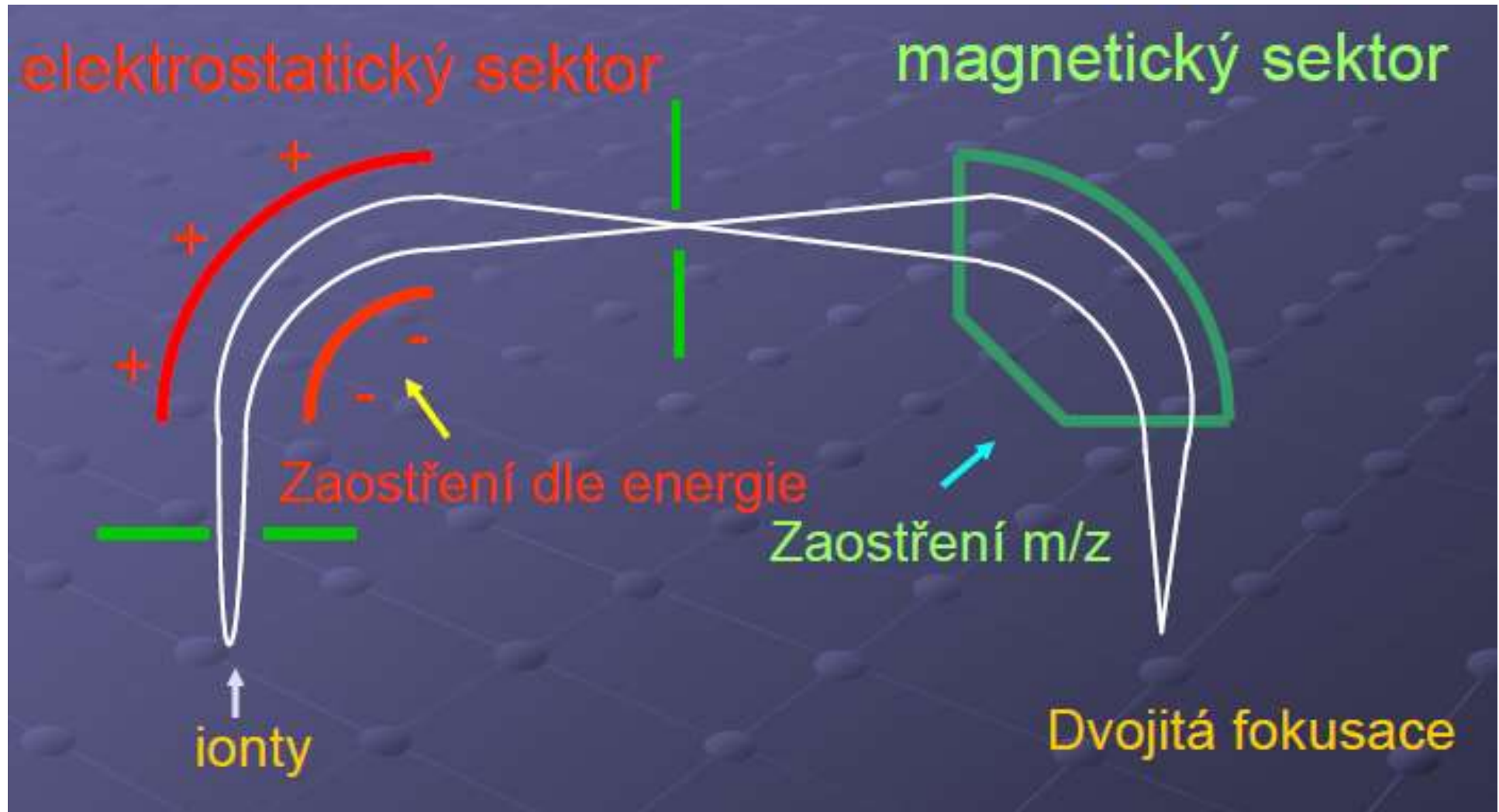
# Sektorový analyzátor

- Mattauch-Herzogov



# Dvojitá fokusácia

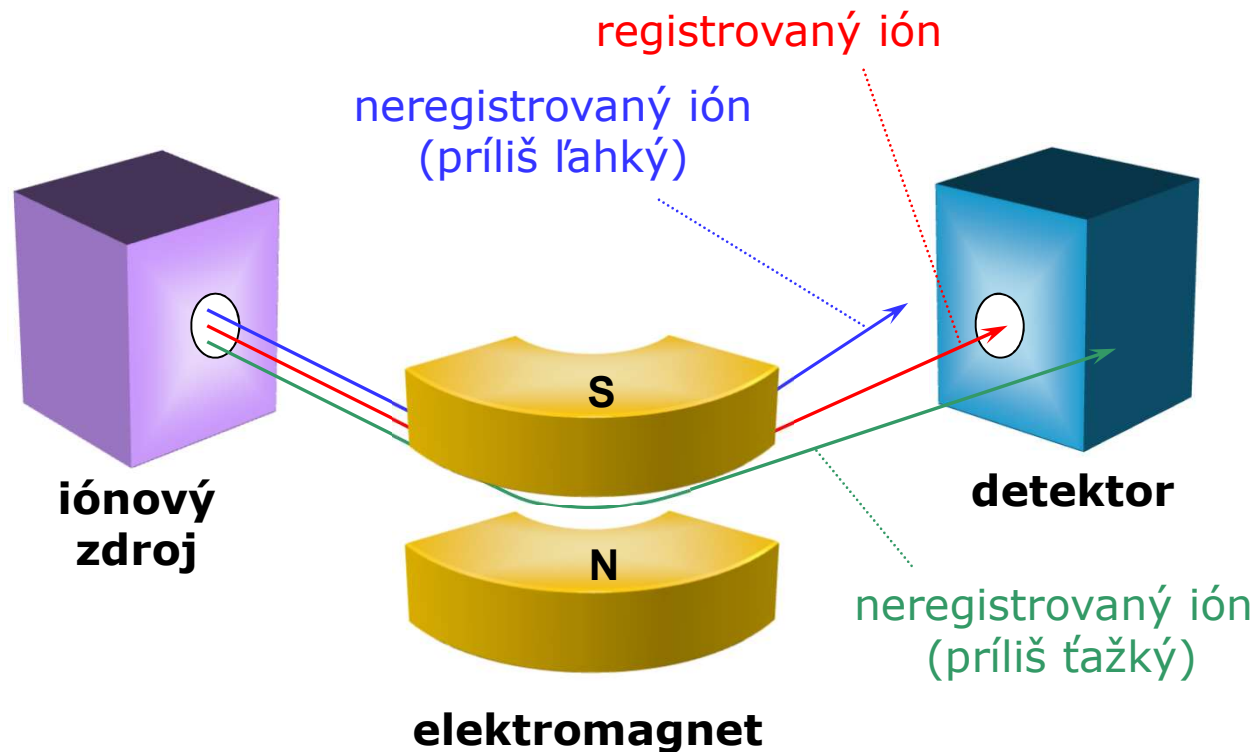
- Nier-Johnsonov sektorový analyzátor



# Hmotnostný spektrometer

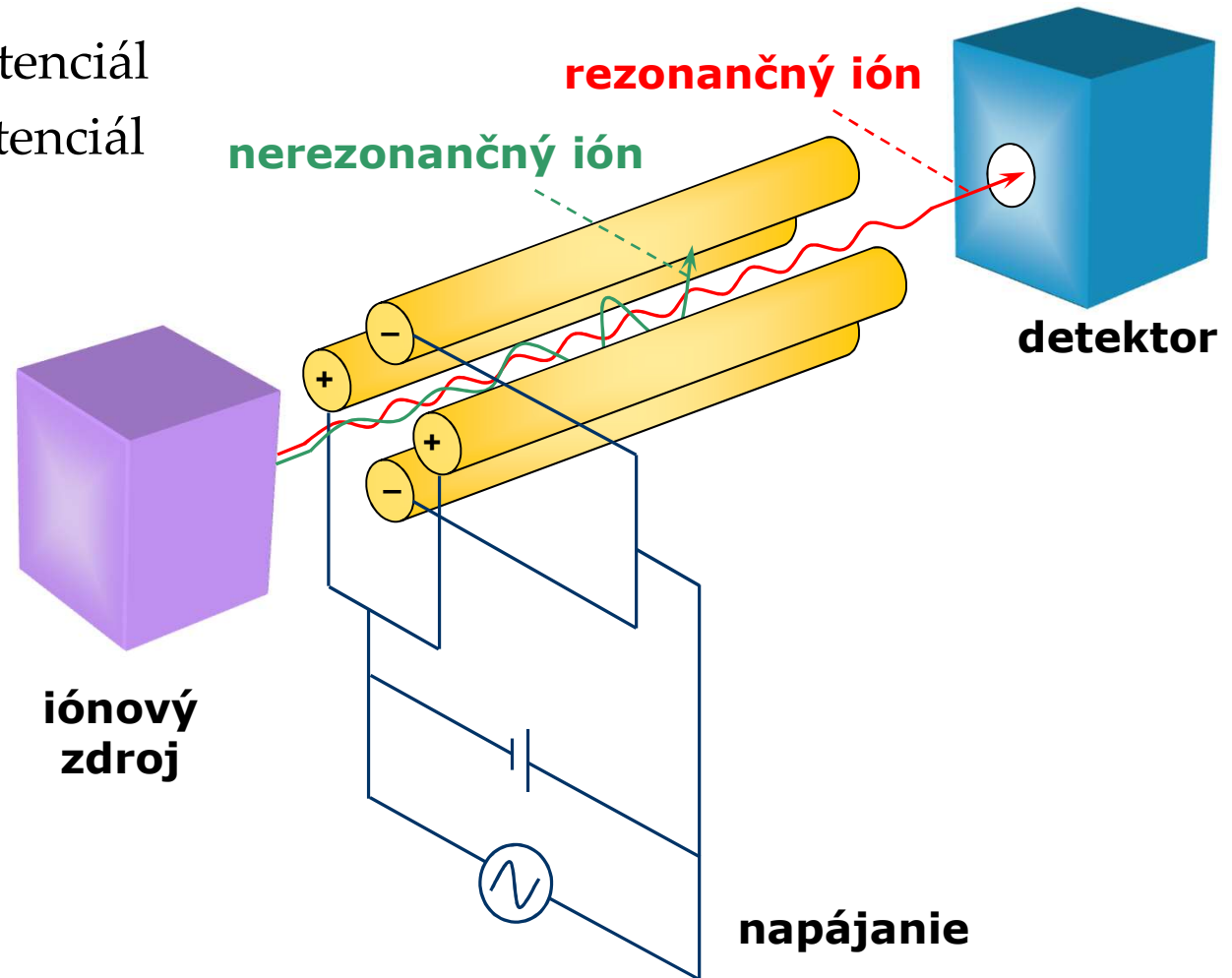
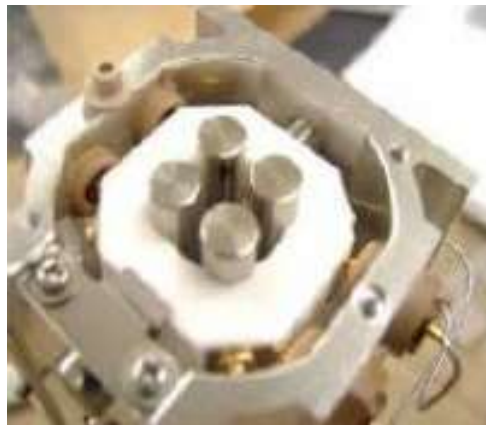
- rovnica hmotnostného spektrometra

$$\frac{m}{nq} = \frac{B^2 \cdot r^2}{2U}$$

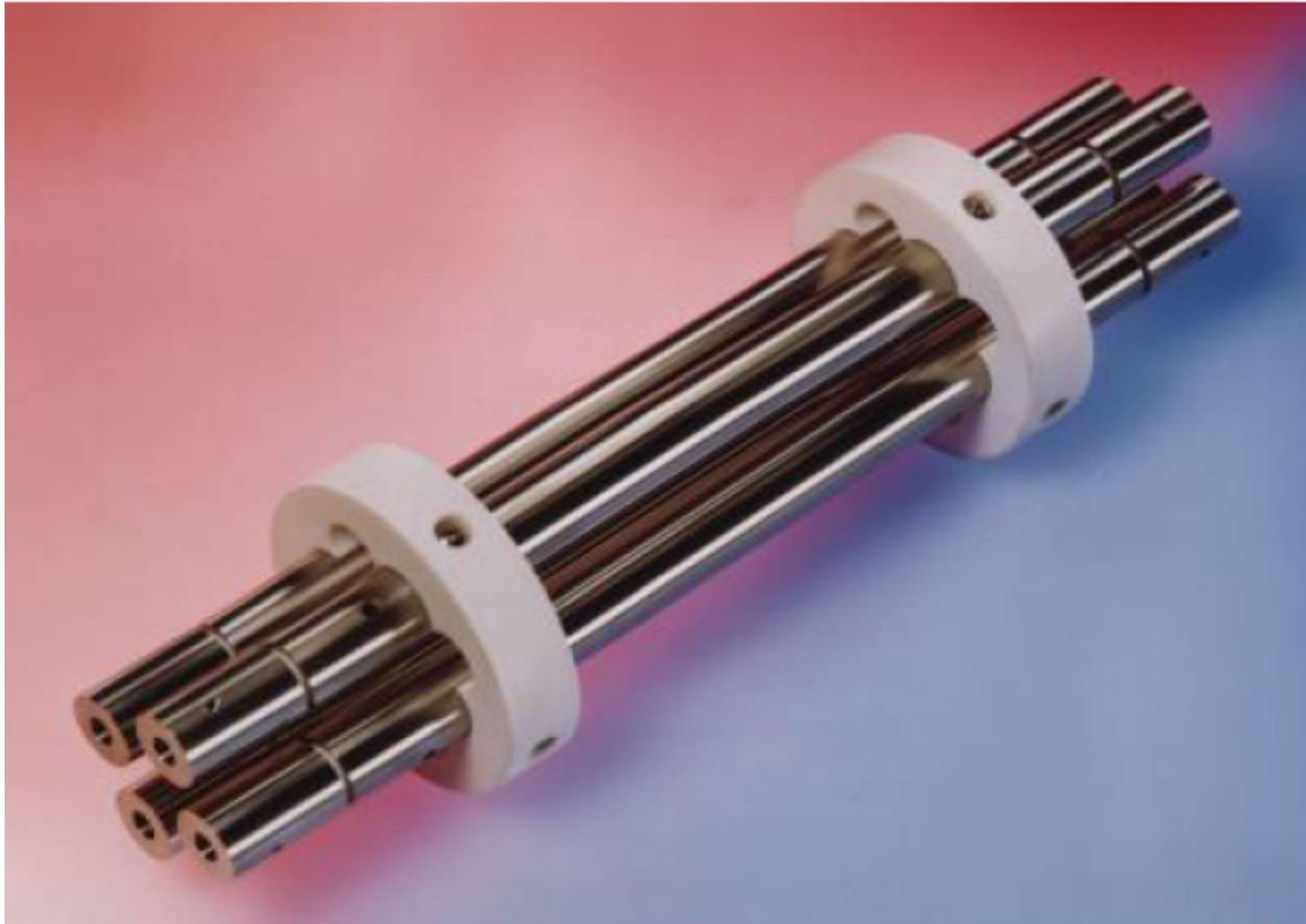


# Kvadrupólový analyzátor

- separácia iónov
  - jednosmerný potenciál
  - v.f. striedavý potenciál

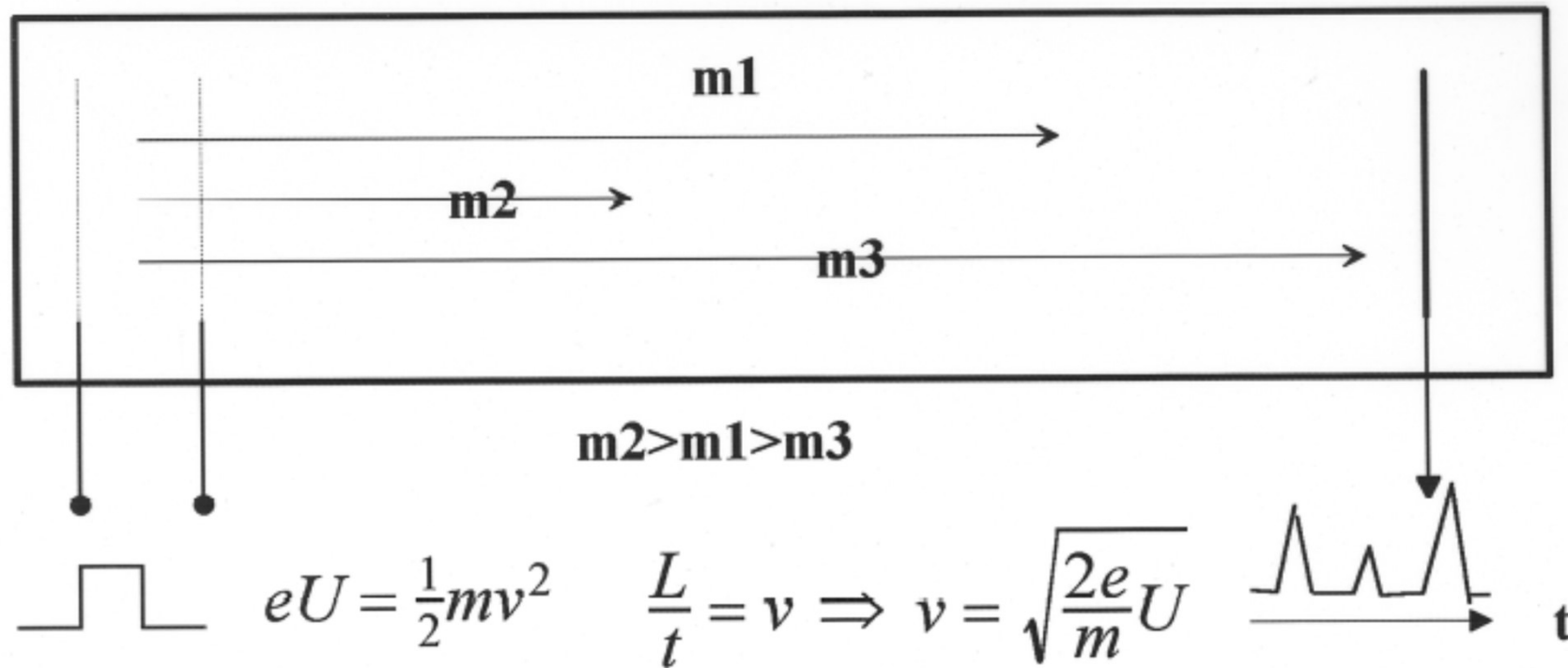


# Kvadrupólový analyzátor



# Preletový analyzátor

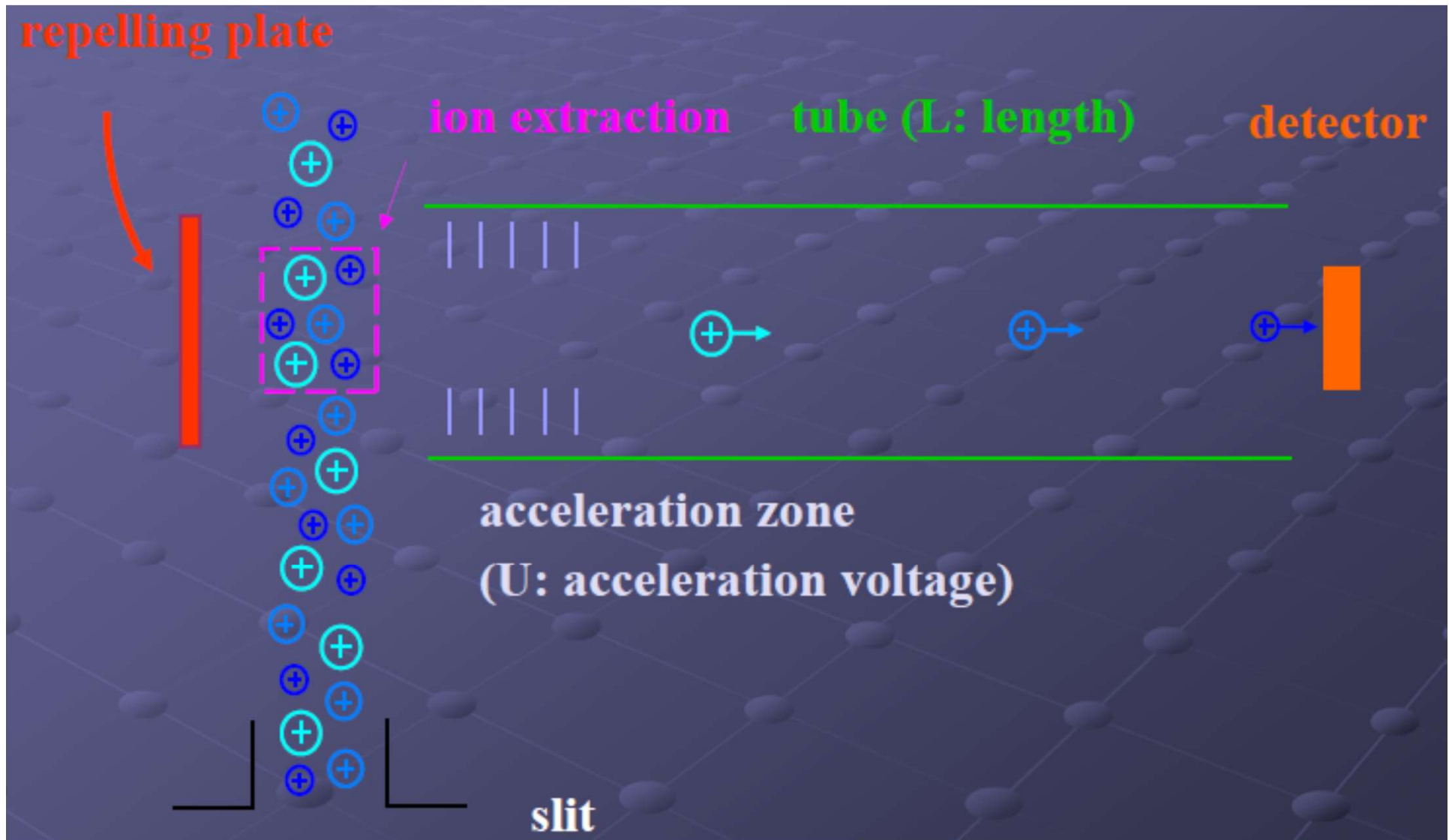
- TOF = time of flight





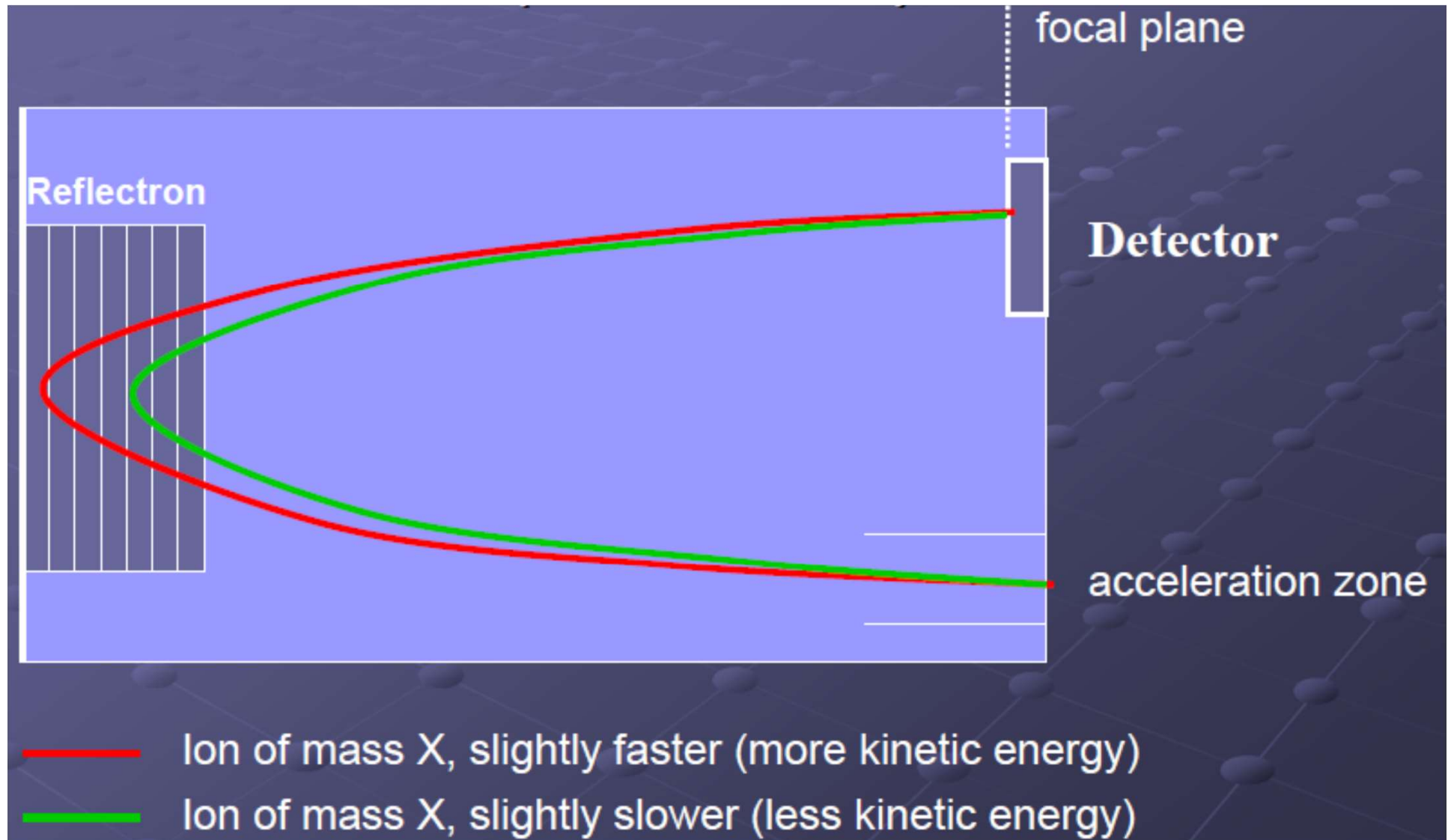
# TOF hmotnostný spektrometer

- s ortogonálnou extrakciou



# TOF s iónovým zrkadlom

- reflektór



# FT MS

## ■ hmotnostný spektrometer s Fourierovou transformáciou

### A. iónová cela

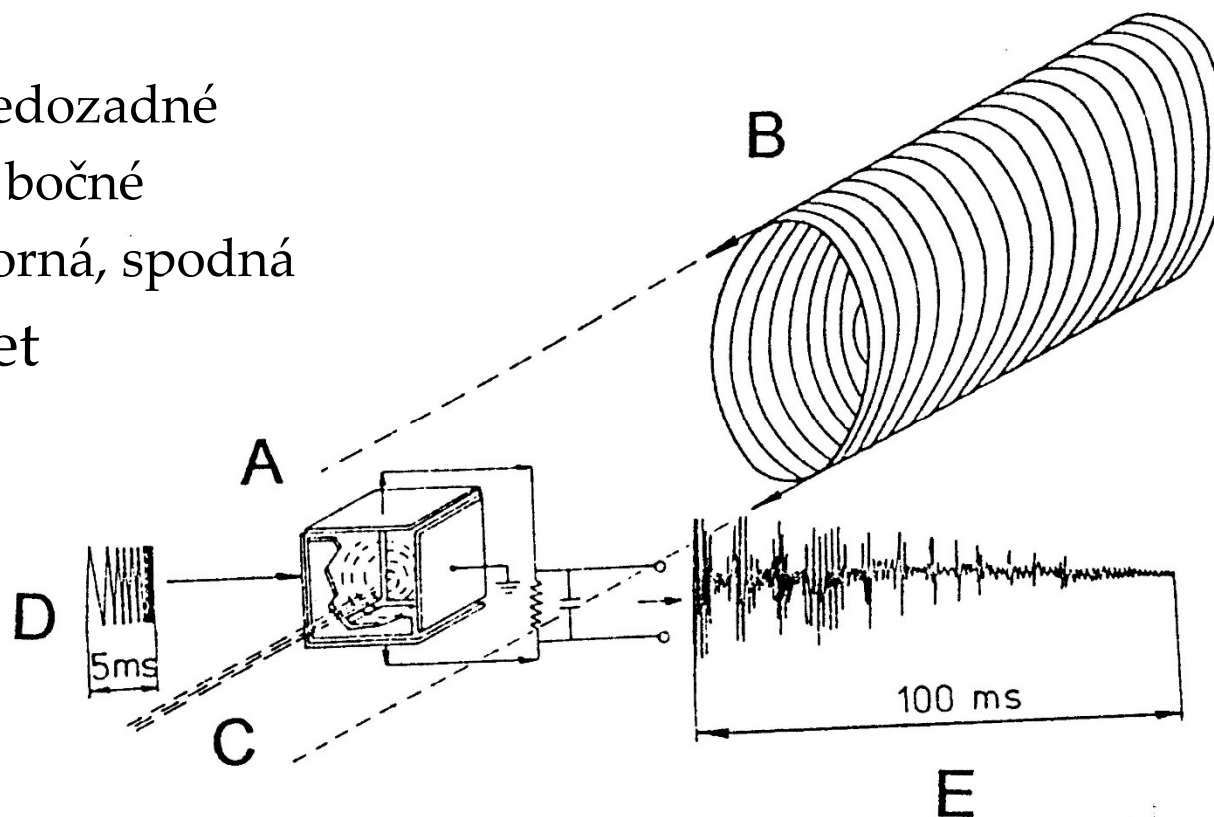
- pascové platne – predozadné
- transmisné platne – bočné
- detekčné platne – horná, spodná

### B. supravodivý magnet

### C. ionizačný pulz

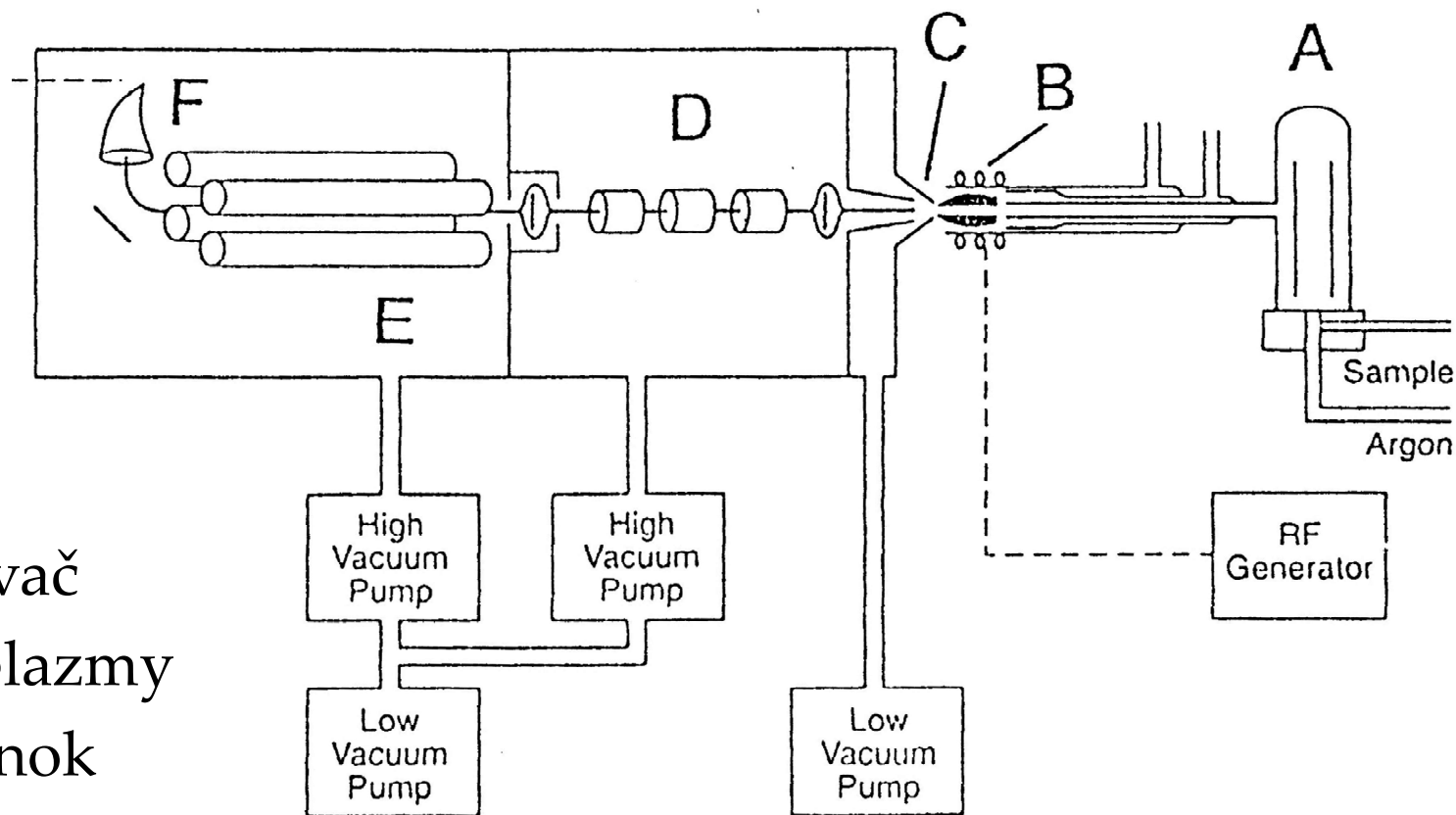
### D. excitačný pulz

### E. interferogram



# ICP MS

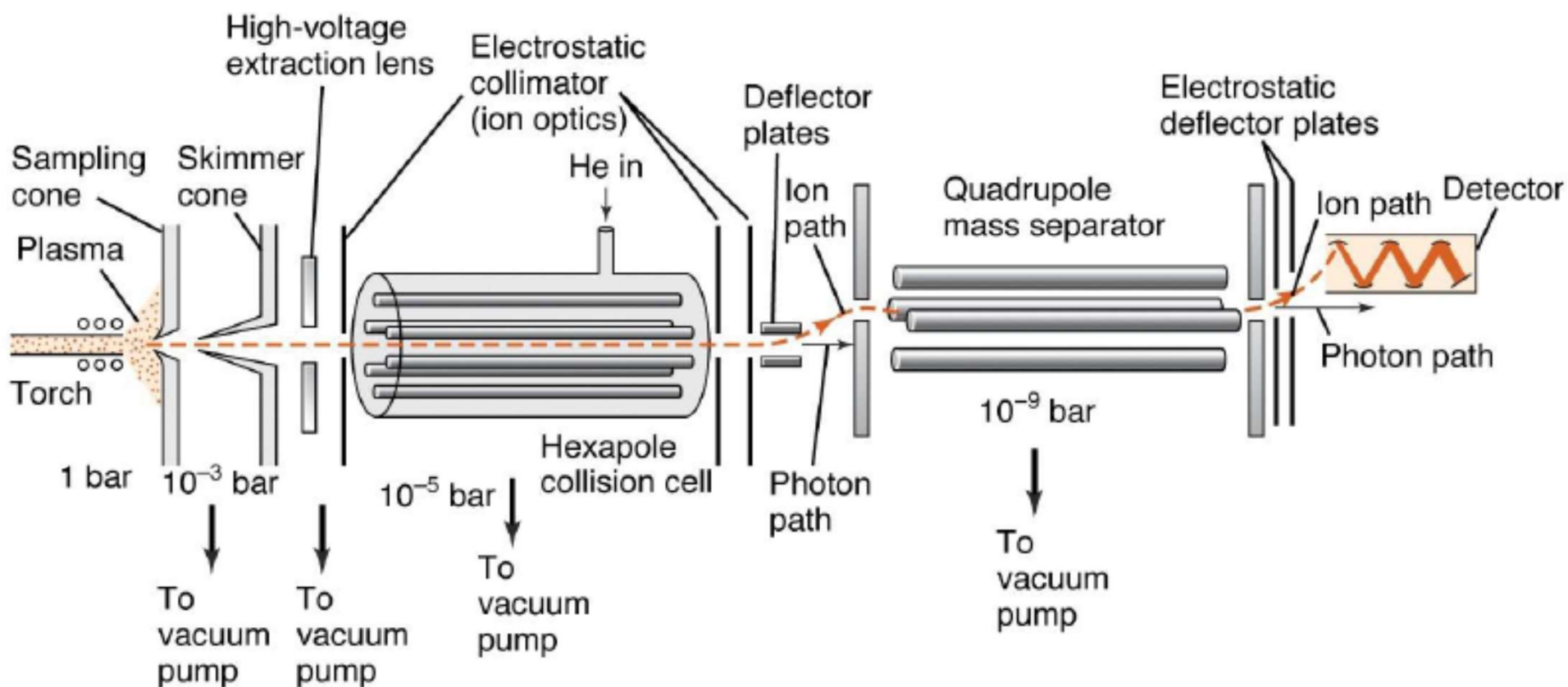
indukčne viazaná plazma v hmotnostnej spektrometrii



- A. rozprašovač
- B. plameň plazmy
- C. medzičlánok
- D. fokusačný priestor
- E. kvadrupólový analyzátor
- F. detektor

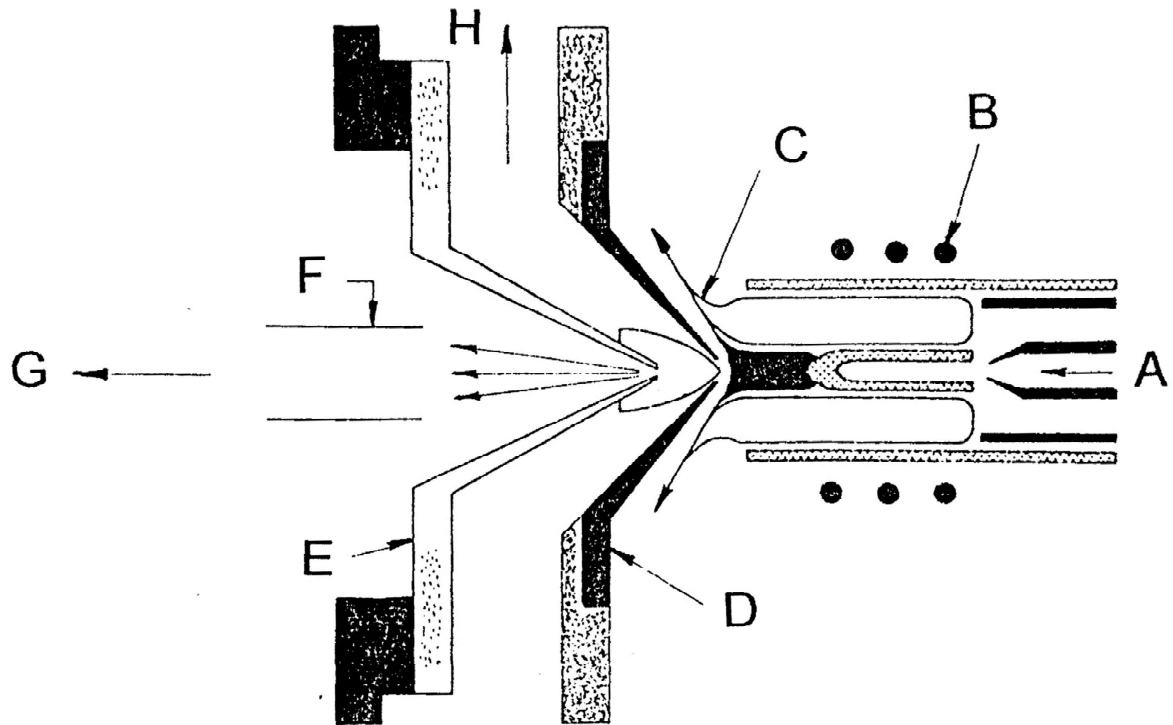
# ICP MS

- hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou



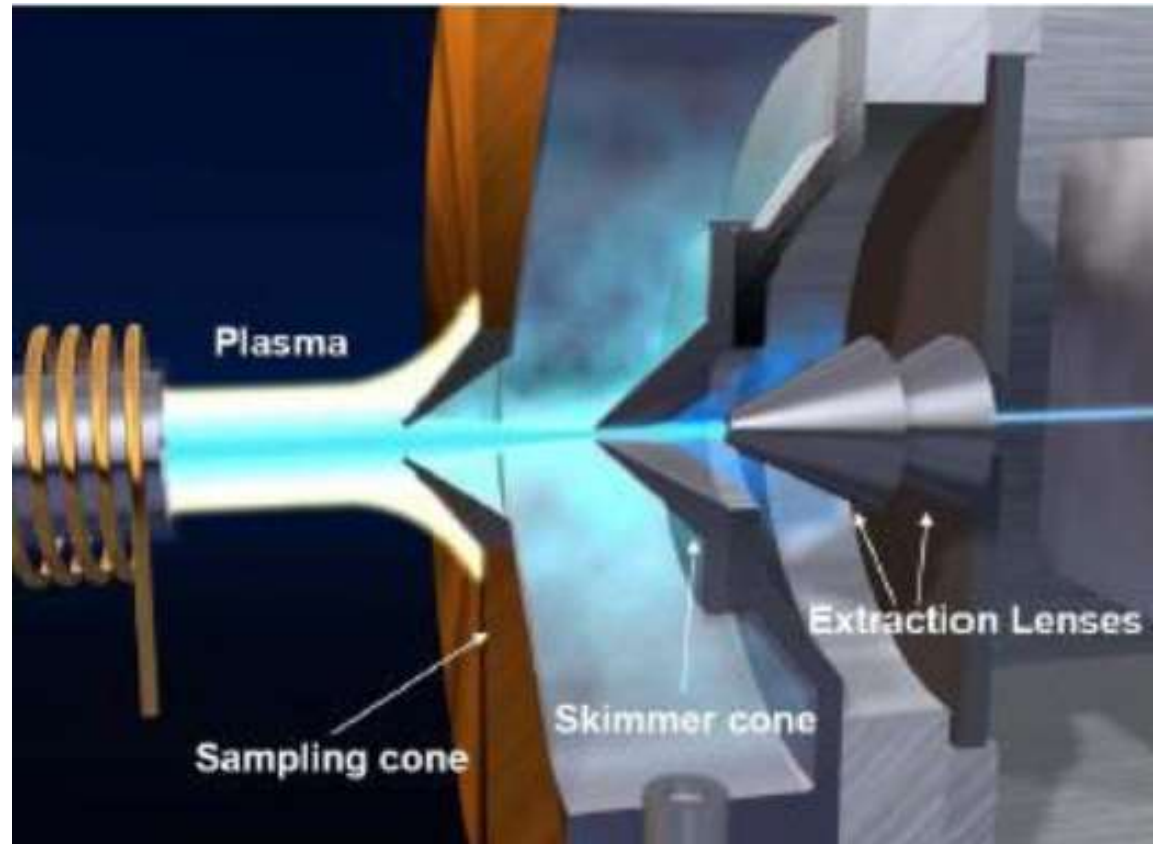
# Medzičlánok v ICP MS

- A. aerosol vzorky
- B. indukčná cievka
- C. plazma
- D. vzorkovacia dýza
- E. oddeľovač
- F. iónová optika
- G. k hmotnostnému analyzátoru
- H. k vákuovým čerpadlám



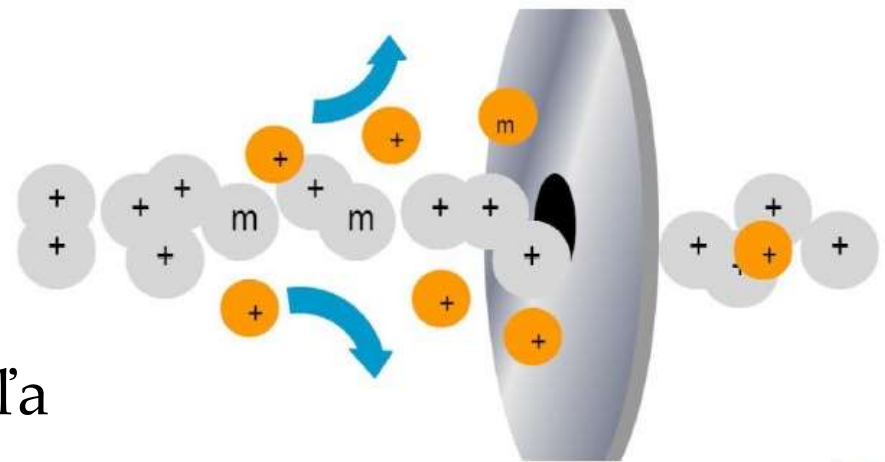
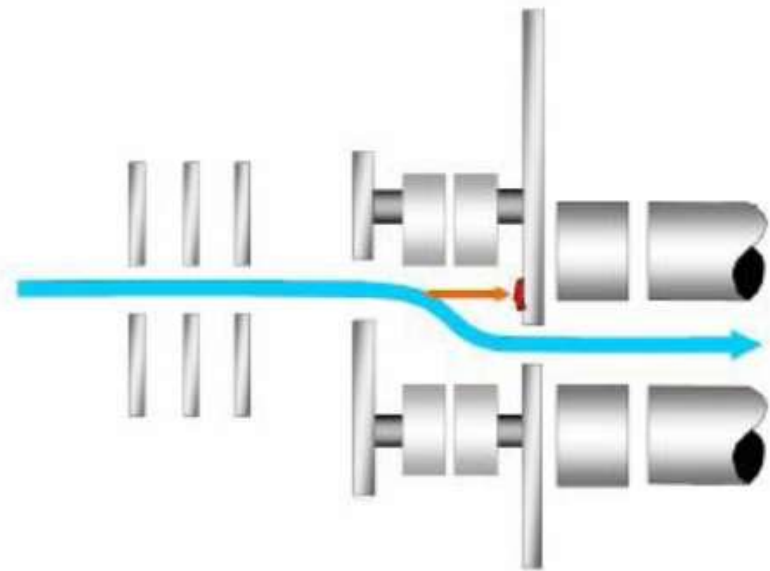
# Medzičlánok v ICP MS

- kritická fáza
  - prechod iónov z atmosférického tlaku (7500 K, 1000 mbar) do vákuovej časti MS (300 K,  $10^{-4}$  –  $10^{-8}$  mbar)
- expanzná komora
  - dvojica kónusov
  - presun iónov do vákuového systému
- kónusy
  - kovové dosky (Ni, Pt) s centrálnymi otvormi (<1 mm)
  - udržiavanie vákua v oblasti MS, chladené vodou



# Iónová optika

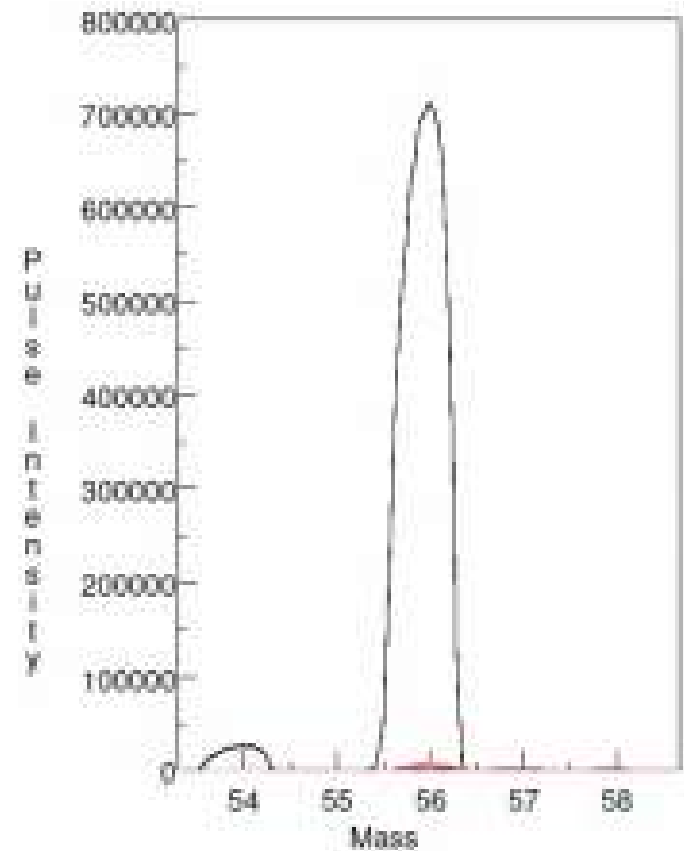
- rozostrenie iónového zväzku
  - obídienie pohlcovača fotónov
- zaostrenie zväzku
  - urýchlenie do kvadrupólového separátora
- fotónová zarážka, šošovka elektródy
- odstránenie fotónov
  - eliminácia parazitných signálov na detektore
- separácia iónov pomocou elektrického a magnetického poľa





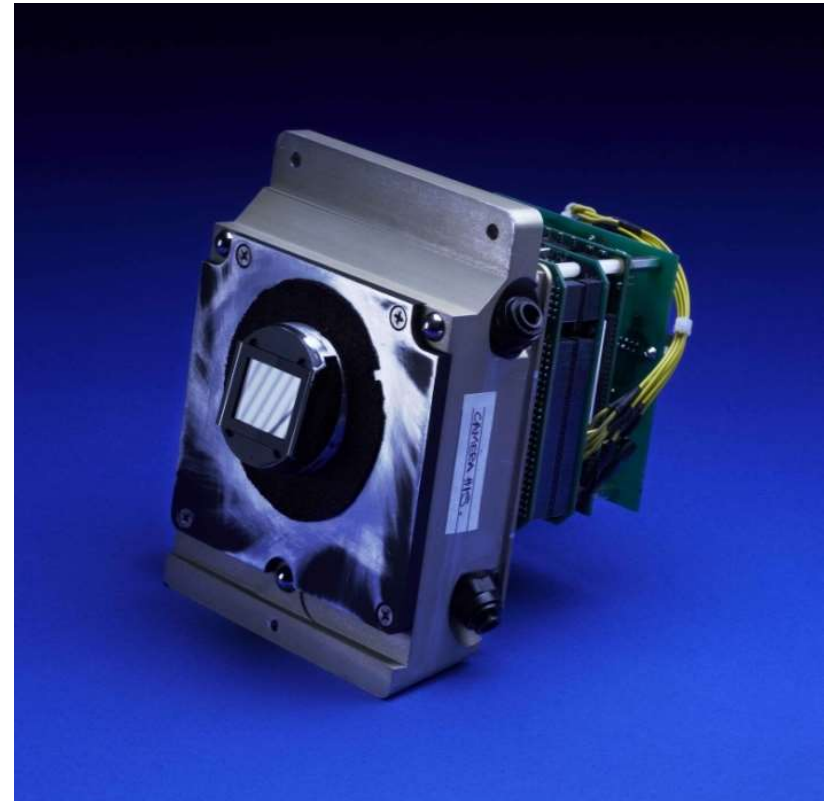
# Iónový detektor

- princíp elektronásobiča
- náraz meraného iónu na prvú elektródu → uvoľnenie sekundárnych elektrónov
- urýchlenie elektrickým poľom k ďalšej elektróde
- na vstupe – merateľný elektrický prúd
- výsledok – hmotnostné „spektrum“



# Detektor CID

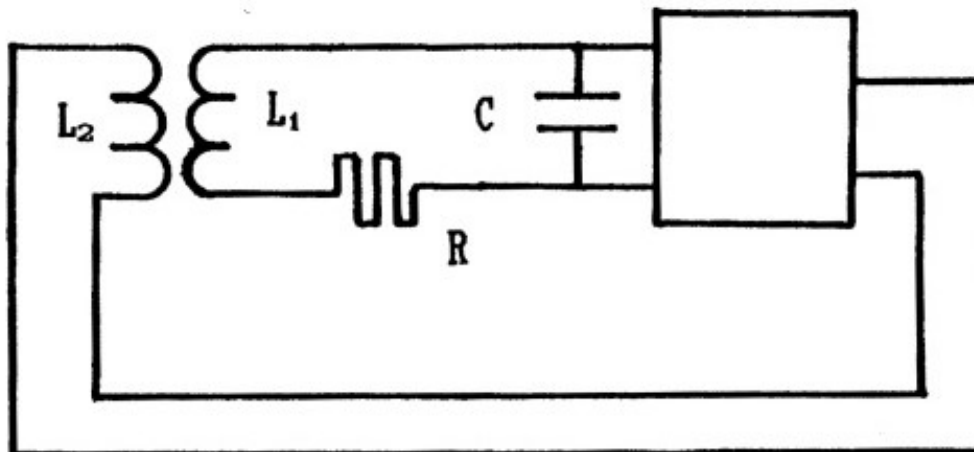
- trojstupňové Peltierové chladenie na  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$
- vlastný Pentium procesor
- výhody oproti CCD:
  - rozšírený dynamický rozsah
  - nízky šum
  - vysoká citlivosť
  - možnosť režimu „Full frame“
  - odolný voči „Blooming“ efektu



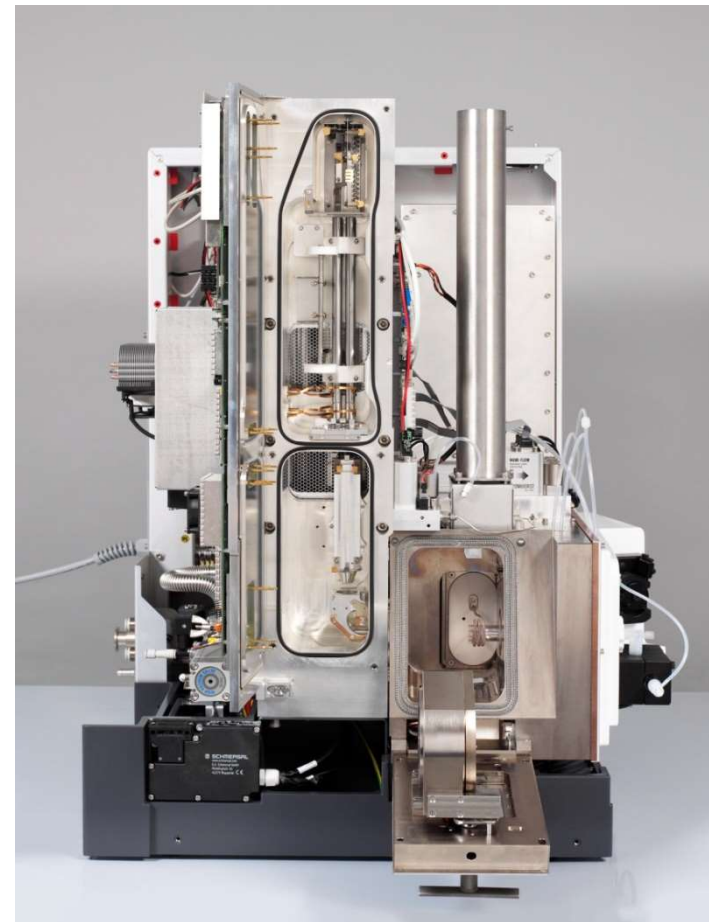
# Vysokofrekvenčný generátor

- zdroj jednosmerného napätia
  - vysokofrekvenčný oscilátor
  - obvod impedančného prispôsobenia s indukčnou cievkou pre generovanie ICP
- zdroj elektrických kmitov s ustálenou amplitúdou a určitou frekvenciou
  - dodáva výboju ICP energii potrebnú na vykonanie ionizačnej práce
  - udržanie náboja, atomizácia, ionizácia, excitácia
  - rozptyl v obvodoch oscilátora a v indukčnej cievke v podobe tepla

spätná väzba rezonančný obvod zosilňovač



# Prístrojové vybavenie



# Rozsah merania

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

# Výhody ICP MS

- široké prvkové pokrytie
- rýchla analýza
- vysoká produktivita
- veľmi malá spotreba analyzovanej vzorky
- univerzálnosť
- vysoká citlivosť, nízky signál pozadia, nízke detekčné limity
- multielementárna analýza
- možnosť stanovenia izotopového zloženia prvkov
- ICP – účinný zdroj iónov, vysoká účinnosť atomizácie, vysoká ionizácia

# Nevýhody ICP-MS

- finančná náročnosť
- interferencie
  - spektrálne
    - prekryv izobarických iónov
    - zhoda hmotnosti izotopov rôznych prvkov (spektrometer s vysokou rozlišovacou schopnosťou)
    - prekryv stanoveného prvku s molekulárnymi alebo polyatomickými iónmi s rovnakou efektívnou hmotnosťou
  - nespektrálne
    - zvýšenie/zníženie signálu
    - zlý transport
    - nedokonalé rozprašovanie vzorky
    - vyššie koncentrácie ľahko ionizovateľných prvkov
    - zanesenie jednotlivých častí prístroja

# Vybrané aplikácie ICP-MS

- ekológia
  - voda (pitná, povrchová, odpadová ...)
  - kaly a pôdy
- polovodičový priemysel
  - kontrola procesných chemických látok
  - kontrola rozpúšťadiel, plynov
- jadrový priemysel
  - kontrola odpadu
  - výroba uránu
- ekológia – oblasť jadrového priemyslu
  - kontrola vody (povrchová, odpadová, procesná)
  - pôda, vzduch
  - moč, krv



# Vybrané aplikácie ICP-MS 2

- farmaceutický priemysel
  - vitamíny, minerály, výživové doplnky
  - kozmetické prípravky, nanočastice
- potravinársky priemysel
- kovy, materiály a chemické látky
  - špeciálne zliatiny, kovy a ostatné vzorky vysokej čistoty
- oblasť skúmania Zeme
  - horniny vulkanického pôvodu
  - oblasť klimatológie
  - vzorky sedimentov, morská voda,
- life sciences
  - krv, moč, drogy
  - tkanivá, potraviny / poľnohospodárstvo
  - biológia (rastliny ...)

# Zhrnutie ICP/MS

- vyhovuje platným legislatívnym požiadavkám pre pitné vody a odpadové vody
- ponúka analýzu aj pre „ťažké“ matrice v biomedicinálnych a enviromentálnych laboratóriách, taktiež aj v potravinárstve
- CCT technológia ponúka do budúcnosti nové možnosti pre laboratória
- je plne kompatibilná s chromatografickými metódami (GC, HPLC, IC) pre špeciálne merania

# Kombinované techniky

- plynová chromatografia s hmotnostným spektrometrom:  
GC MS

- A. plynový chromatograf
- B. hmotnostný spektrometer
- C. separátor
- D. iónový zdroj
- E. elektroionizačný detektor
- F. zapisovač
- G. zapisovač
- H. magnet
- I. elektrónový násobič

