



ICP-MS: překonávání interferencí s trojitým kvadrupólem, teorie a aplikace

Lucie Krajcarová

Anorganická analýza - prvková

Elementární (prvková) analýza

Legenda:

▲ EA

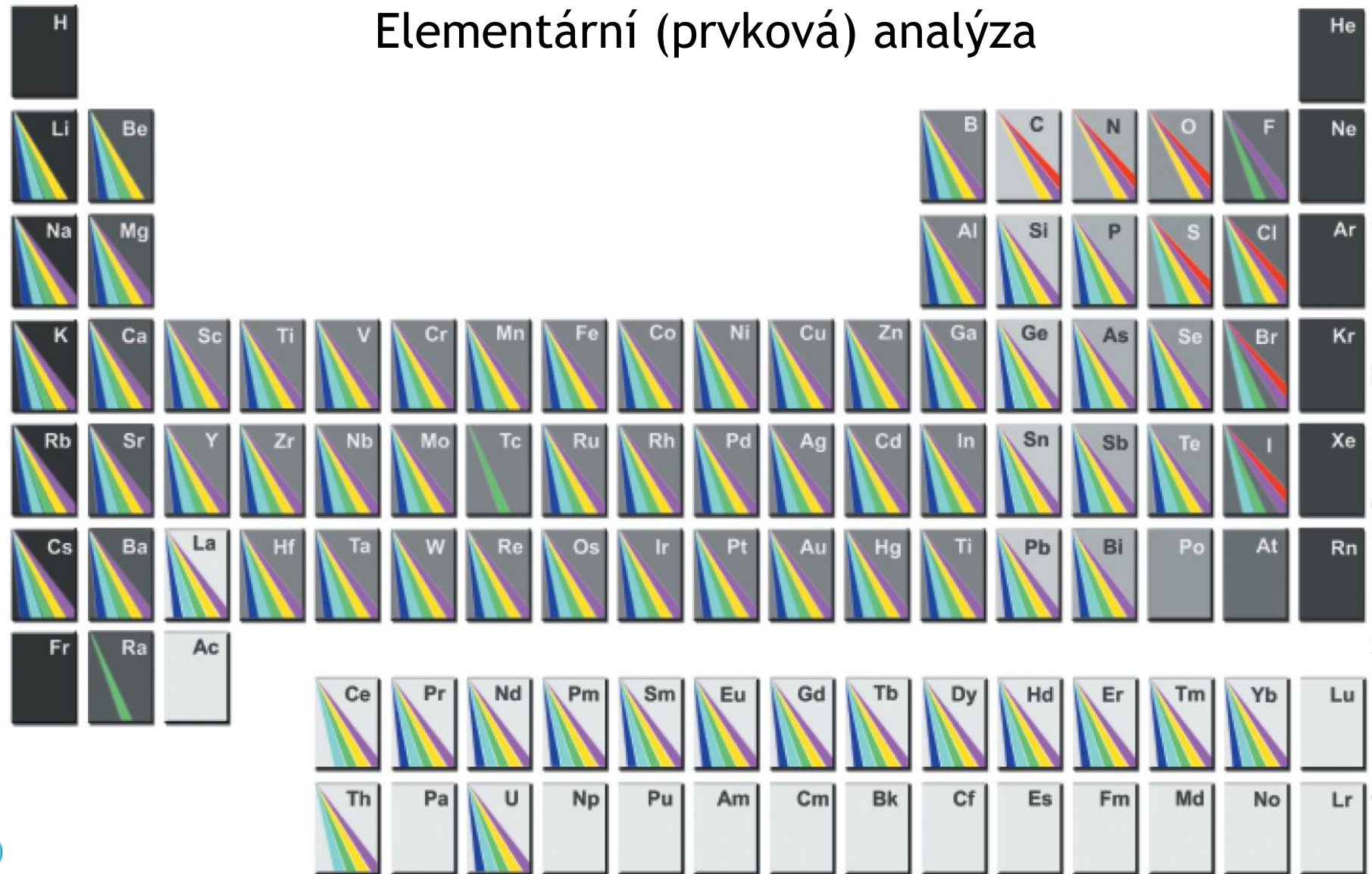
▲ XRF

▲ OES

▲ ICP-MS

▲ ICP-OES

▲ AAS



Anorganická analýza - prvková

Legenda:

▲ EA

▲ XRF

▲ OES

▲ ICP-MS

▲ ICP-OES

▲ AAS



EA = elementární analýza

= spalovací metoda (combustion method)

- CHNS(O) analyzátory, celkový obsah síry (TS), dusíku (TN), halogenů (TX), uhlíku (TC), organických halogenů (AOX, TOX, EOX), organického uhlíku (TOC).



XRF = rentgenová fluorescenční analýza

- EDXRF – energiově disperzní XRF
- WDXRF – vlnově disperzní XRF



OES = jiskrová optická emisní spektrometrie kovových materiálů



ICP-MS = hmotnostní spektrometrie indukčně vázaného plazmatu

- kvadrupólový analyzátor
- sektorový magnetický analyzátor s vysokým rozlišením (HR-ICP-MS)



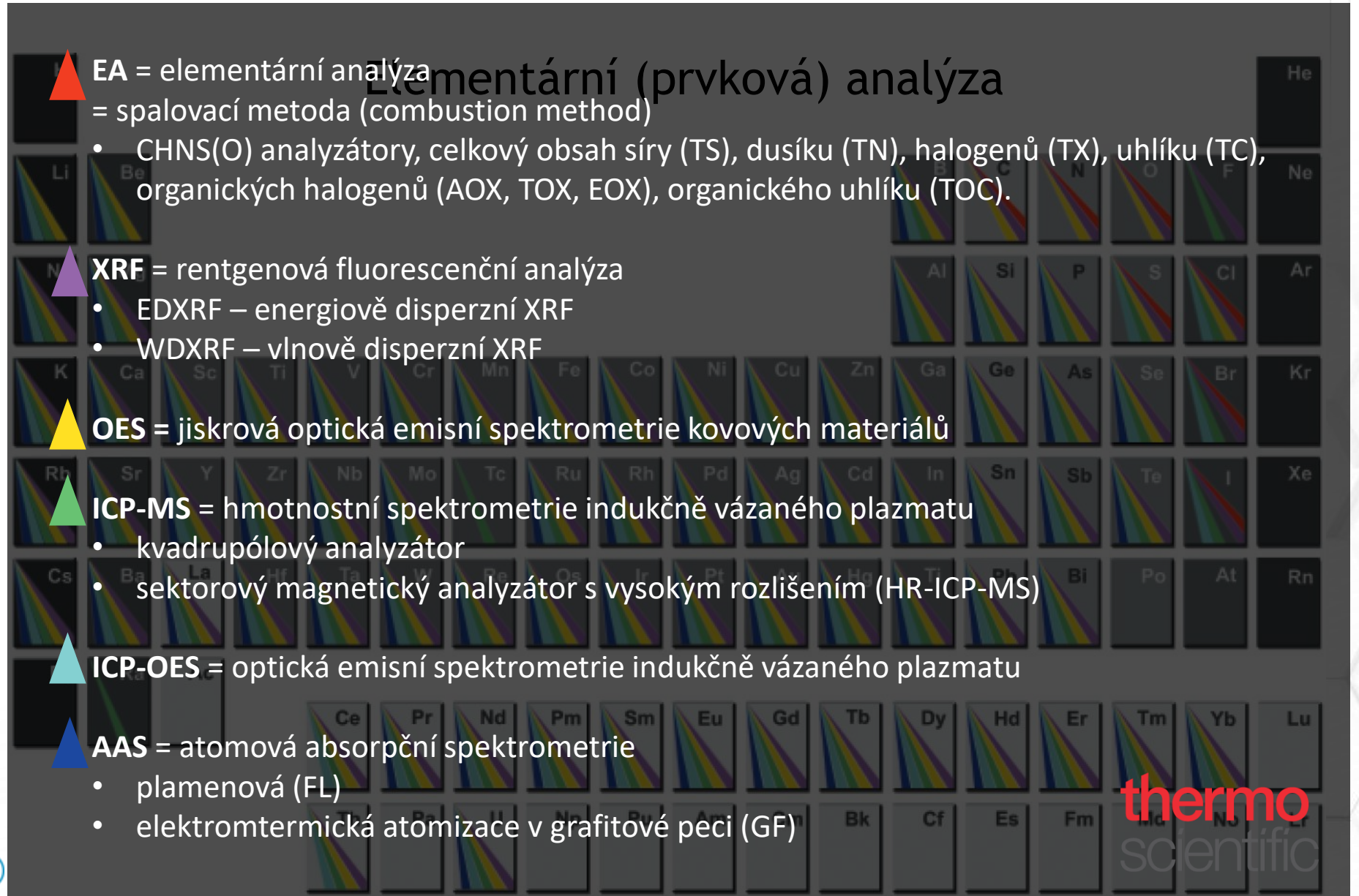
ICP-OES = optická emisní spektrometrie indukčně vázaného plazmatu



AAS = atomová absorpční spektrometrie

- plamenová (FL)
- elektromtermická atomizace v grafitové peci (GF)

Elementární (prvková) analýza



Anorganická analýza - prvková

Legenda:

▲ EA

▲ XRF

▲ OES

▲ ICP-MS

▲ ICP-OES

▲ AAS



EA = elementární analýza

= spalovací metoda (combustion method)

- CHNS(O) analyzátory, celkový obsah síry (TS), dusíku (TN), halogenů (TX), uhlíku (TC), organických halogenů (AOX, TOX, EOX), organického uhlíku (TOC).



XRF = rentgenová fluorescenční analýza

- EDXRF – energiově disperzní XRF
- WDXRF – vlnově disperzní XRF



OES = jiskrová optická emisní spektrometrie kovových materiálů



ICP-MS = hmotnostní spektrometrie indukčně vázaného plazmatu

- kvadrupólový analyzátor
- sektorový magnetický analyzátor s vysokým rozlišením (HR-ICP-MS)



ICP-OES = optická emisní spektrometrie indukčně vázaného plazmatu



AAS = atomová absorpční spektrometrie

- plamenová (FL)
- elektromtermická atomizace v grafitové peci (GF)

Elementární (prvková) analýza

Anorganická analýza - prvková

AAS
iCE 3000



ICP-OES
iCAP PRO



ICP-MS
iCAP RQ/TQ



HR-ICP-MS
Element/Neptune/Triton...



EDXRF
Quant'X



WDXRF
Perform'X



thermo
scientific

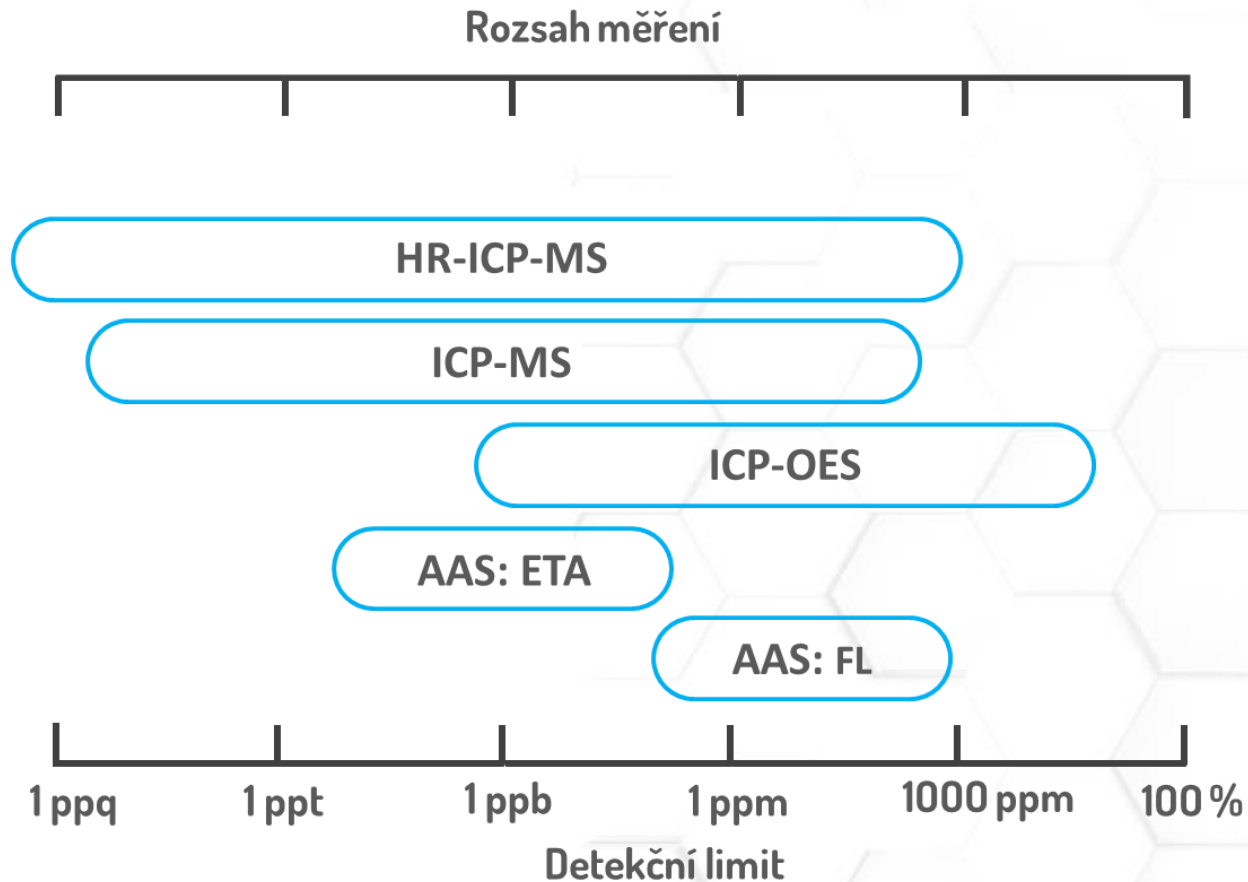
OES
iSpark



OEA
FlashSmart



Anorganická analýza - prvková



ICP-MS

= hmotnostní spektrometrie indukčně vázaného plazmatu

ICP-MS – kvadrupólové

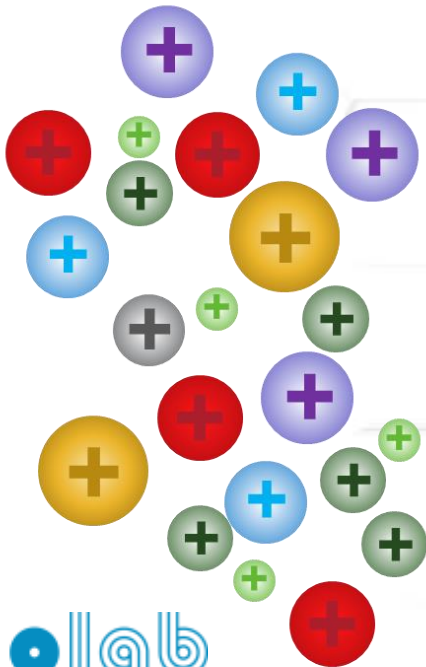
HR-ICP-MS – High Resolution - ICP-MS

Základní princip ICP-MS



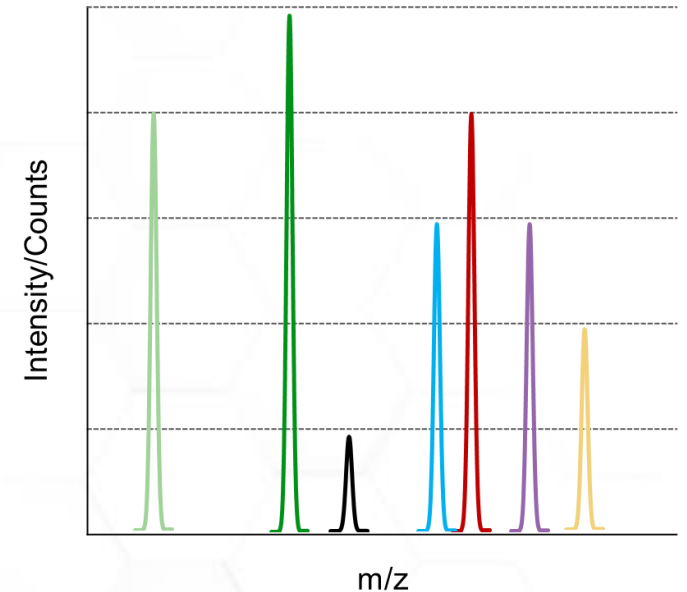
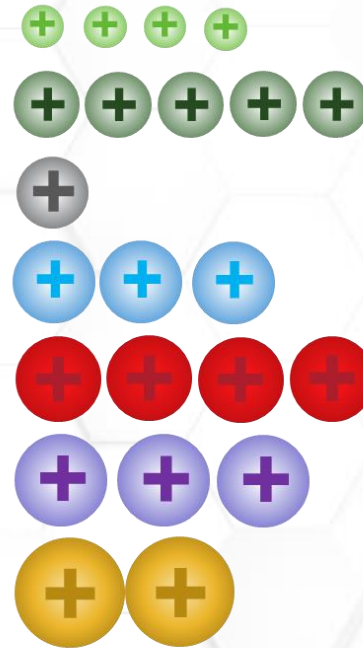
ICP

Inductively **C**oupled **P**lasma
Indukčně vázané plazma

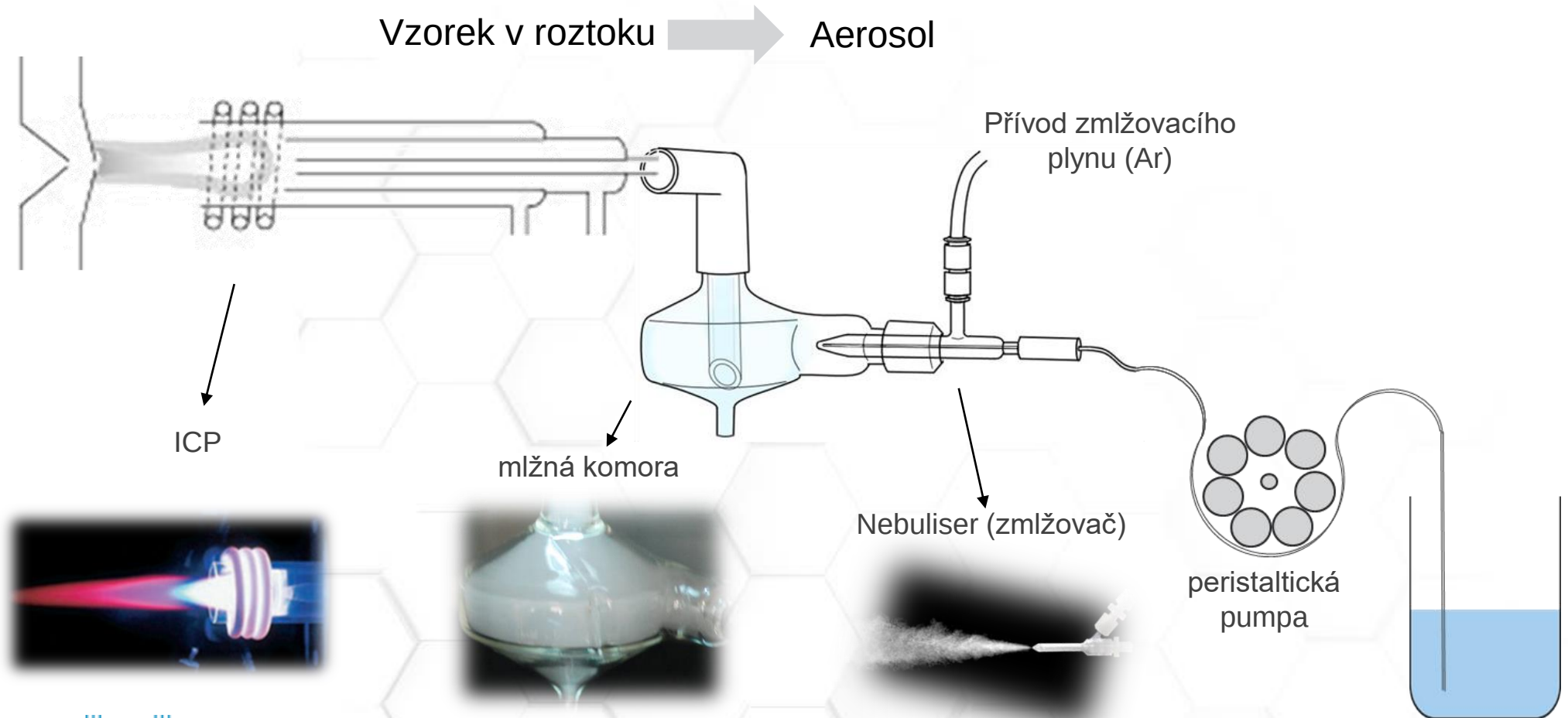


MS

Mass Spectrometer
Hmotnostní spektrometr



Základní princip ICP-MS



Základní princip ICP-MS



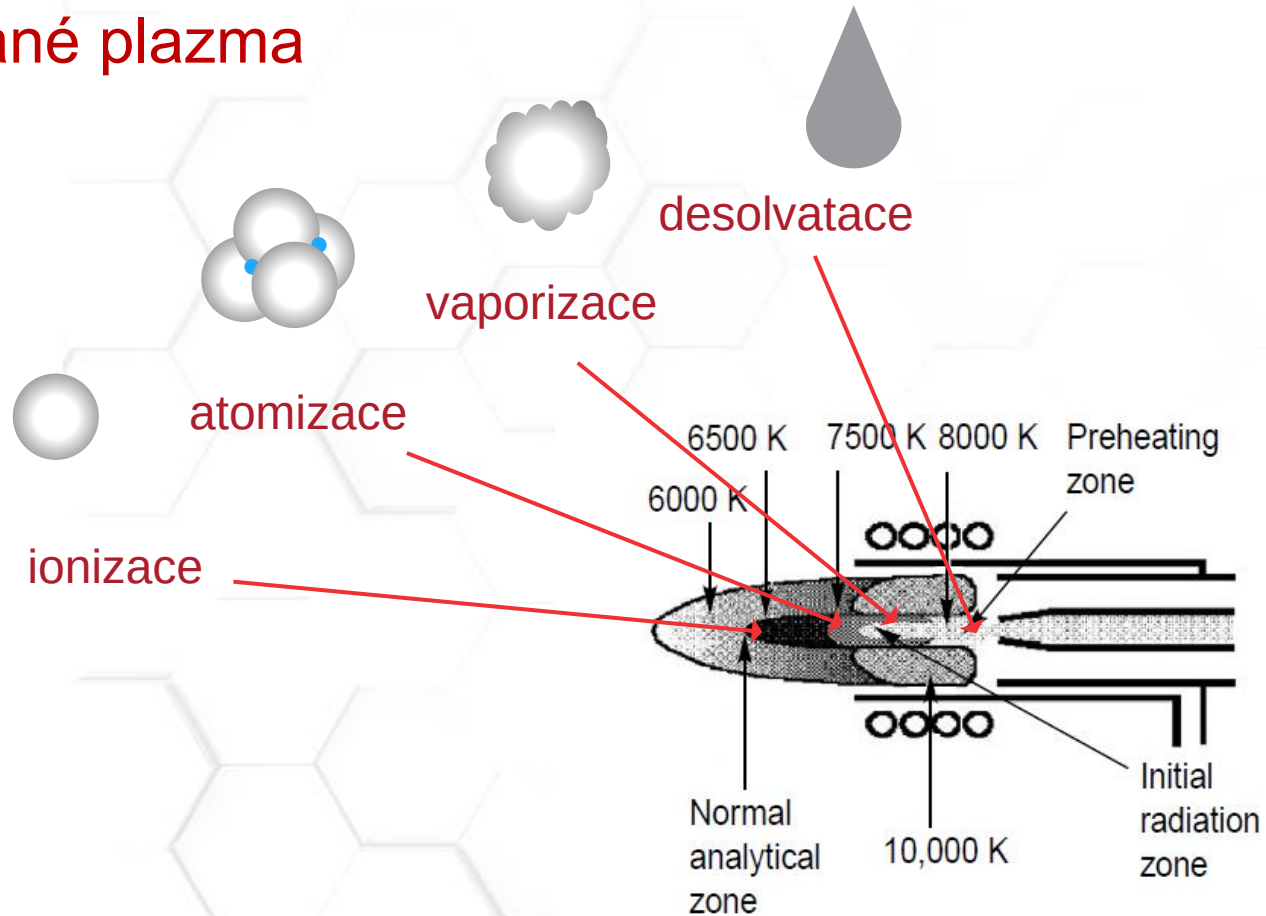
ICP = indukčně vázané plazma

Argonové ICP

→ zdroj iontů



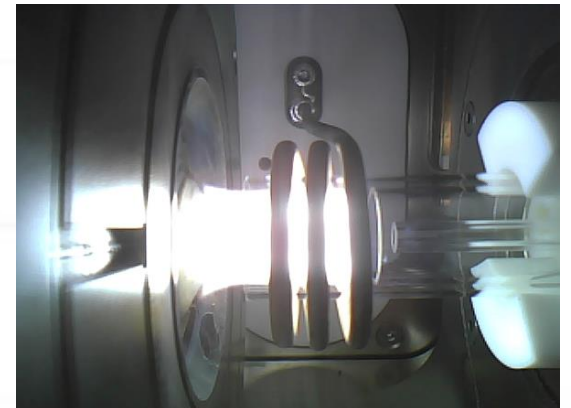
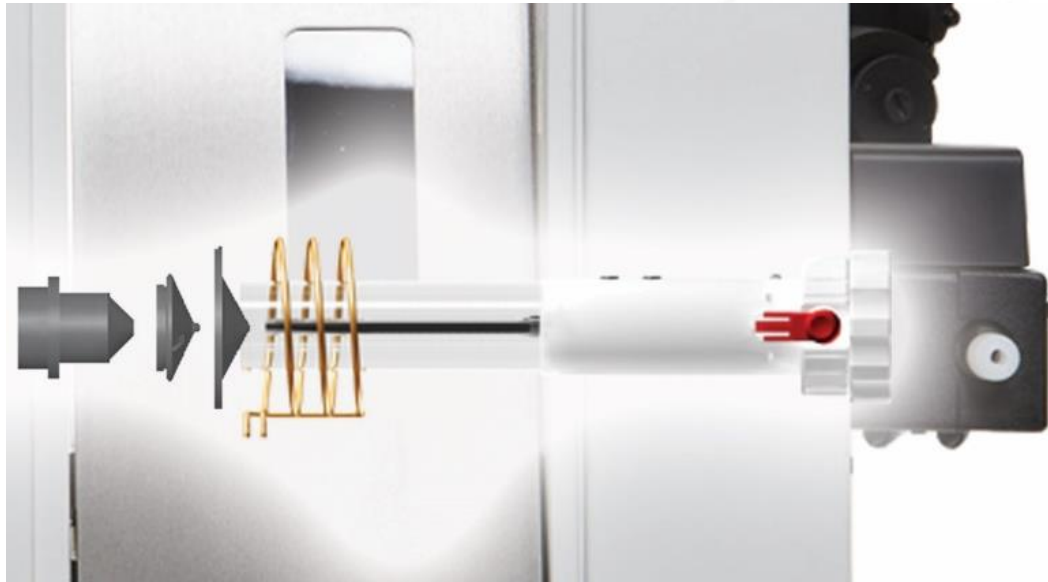
m/z



Základní princip ICP-MS



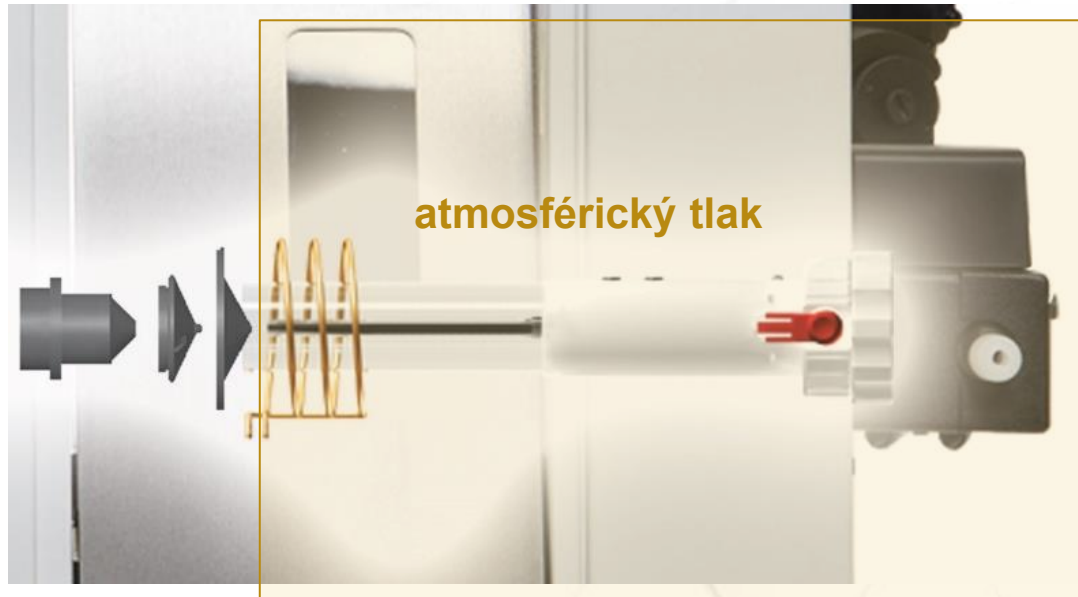
MS



Základní princip ICP-MS



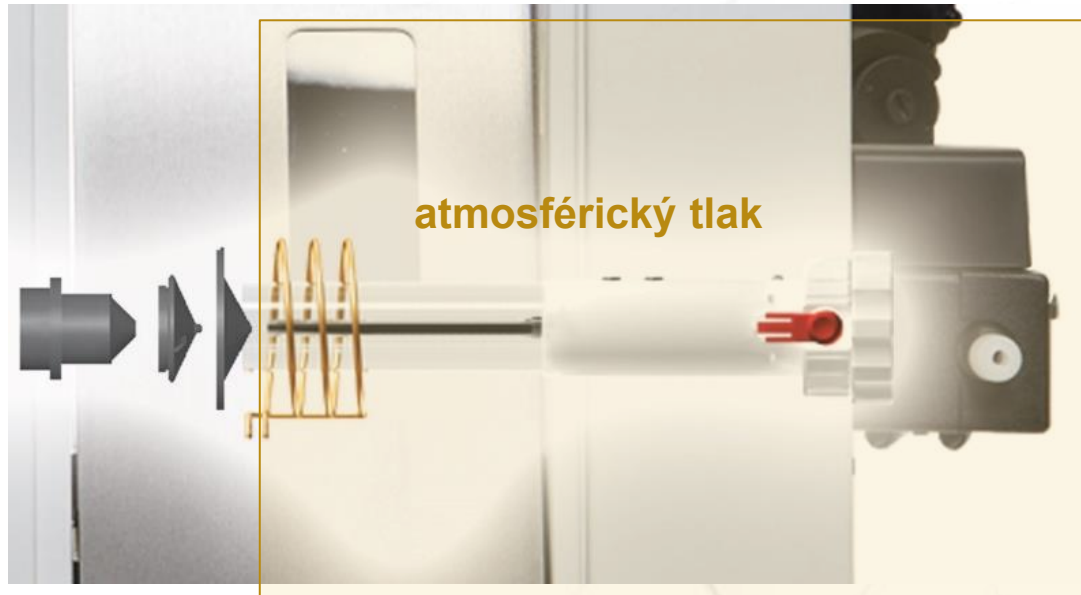
MS



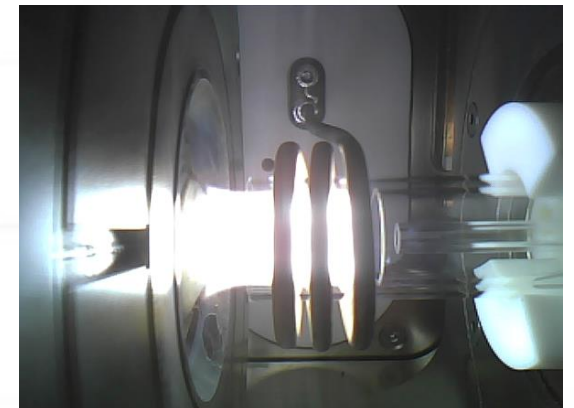
1 bar; atmosférický tlak



Základní princip ICP-MS

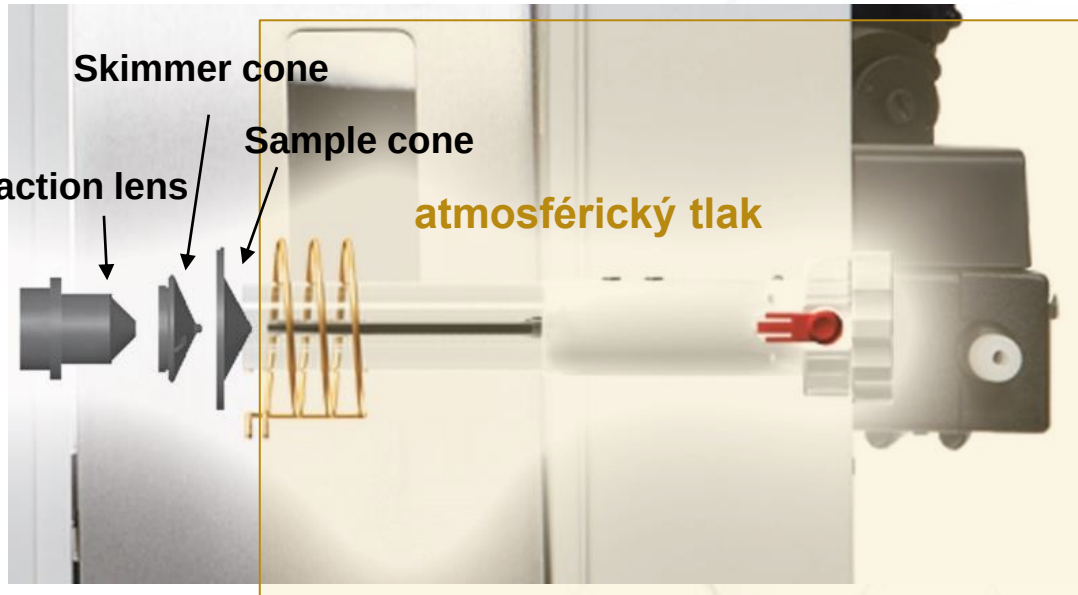


1 bar; atmosférický tlak

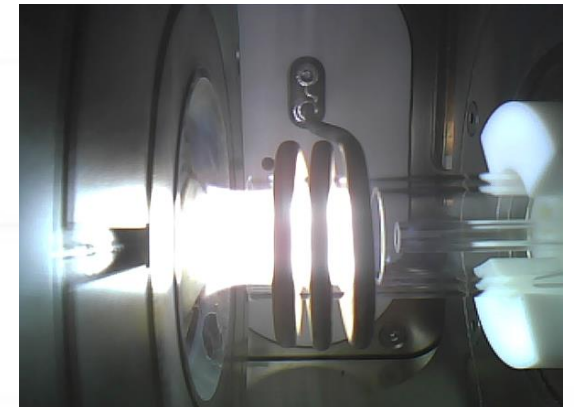


$10^{-6} - 10^{-7}$ mbar; turbomolekulární vakuová pumpa

Základní princip ICP-MS

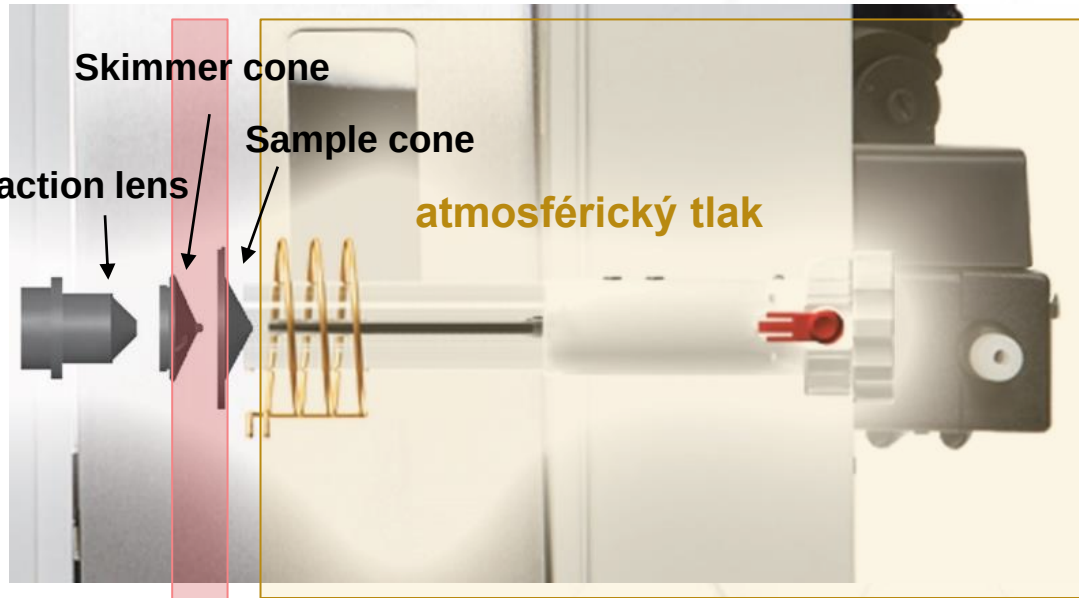
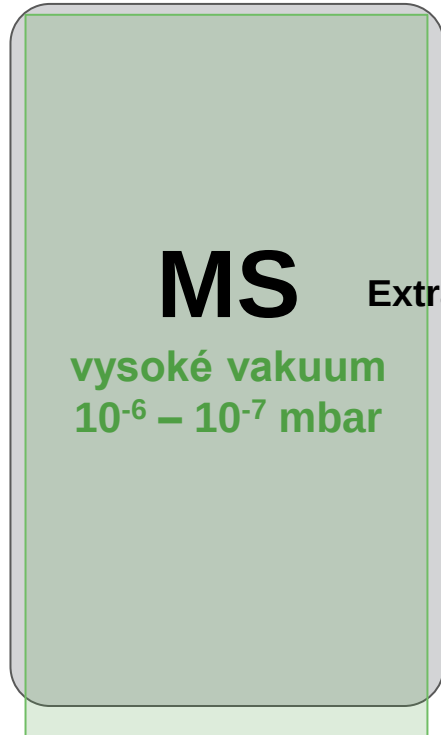


1 bar; atmosférický tlak



$10^{-6} - 10^{-7}$ mbar; turbomolekulární vakuová pumpa

Základní princip ICP-MS



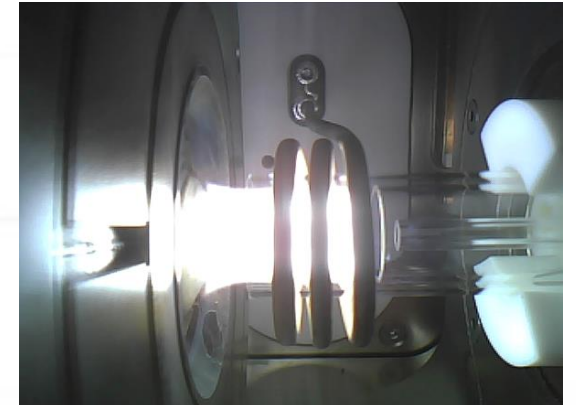
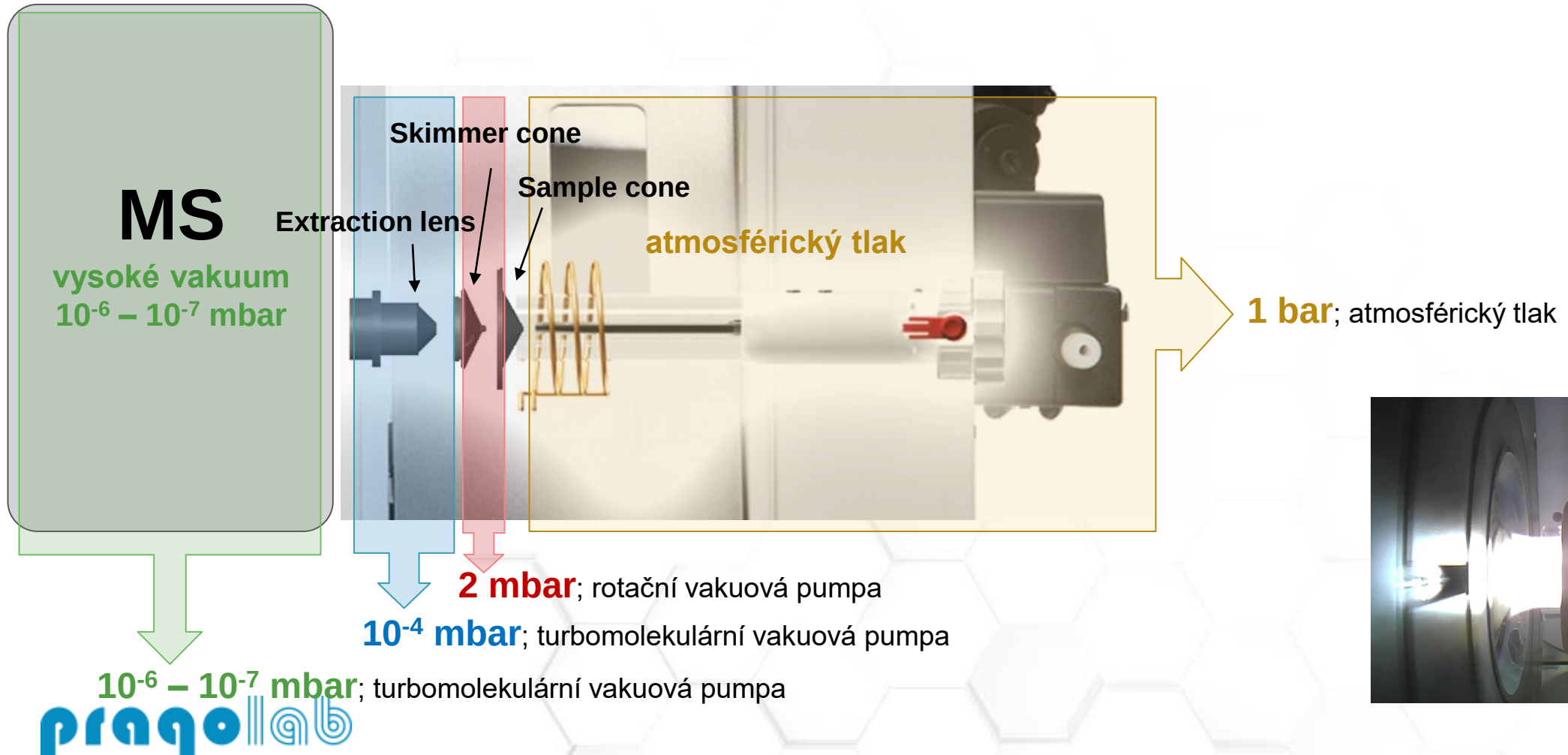
1 bar; atmosférický tlak

2 mbar; rotační vakuová pumpa

$10^{-6} - 10^{-7}$ mbar; turbomolekulární vakuová pumpa



Základní princip ICP-MS

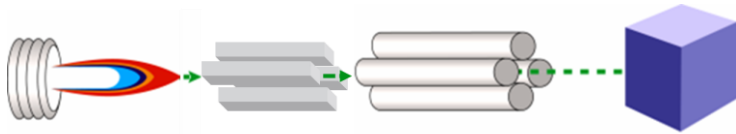


Základní princip ICP-MS



Kvadrupólový analyzátor (Q)

Jednoduchý kvadrupól



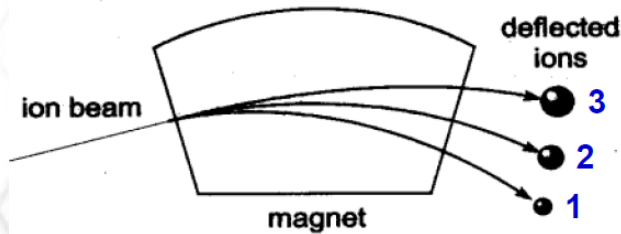
Trojitý kvadrupól



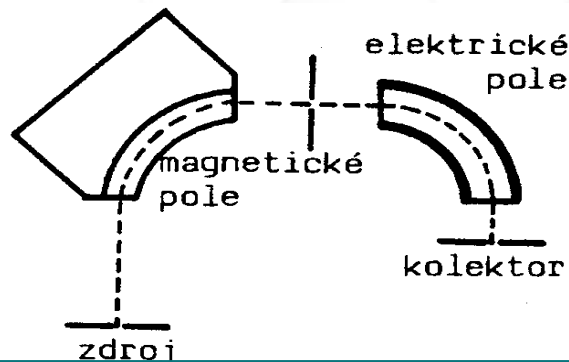
pragolab

Magnetický sektorový a. (SF)

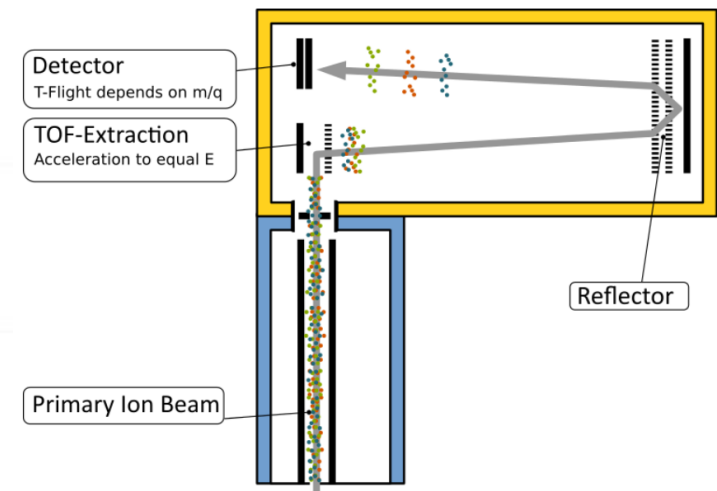
S jednoduchou fokusací



S dvojí fokusací



Průletový analyzátor (TOF)

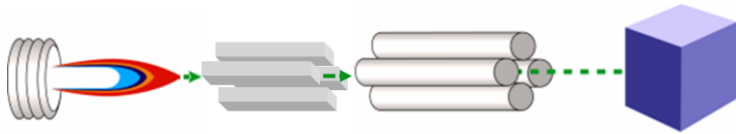


Základní princip ICP-MS



Kvadrupólový analyzátor (Q)

Jednoduchý kvadrupól



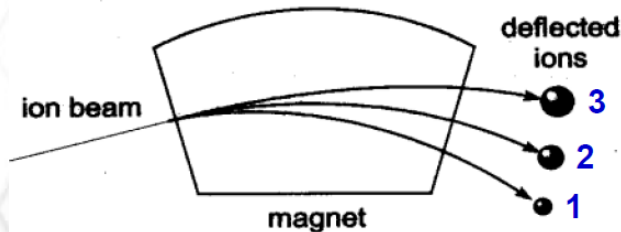
Trojitý kvadrupól



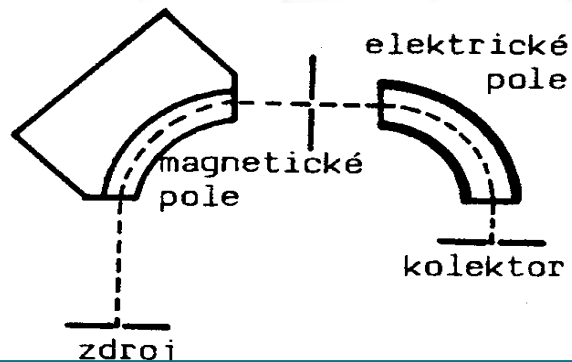
pragolab

Magnetický sektorový a. (SF)

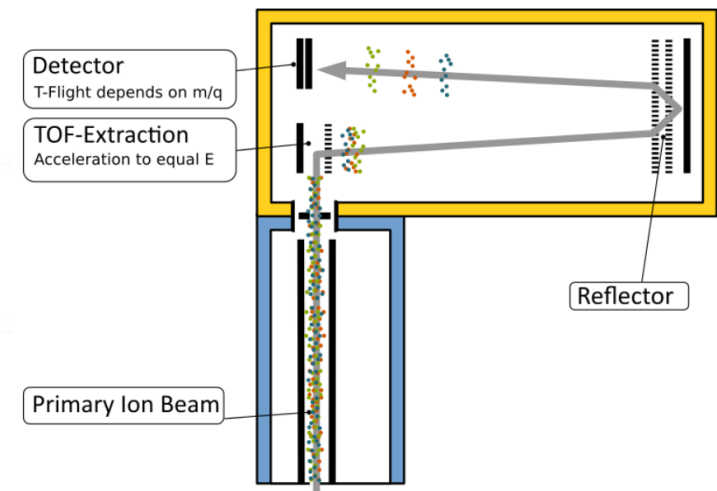
S jednoduchou fokusací



S dvojí fokusací



Průletový analyzátor (TOF)



iCAP RQ ICP-MS

Jednoduchý kvadrupól

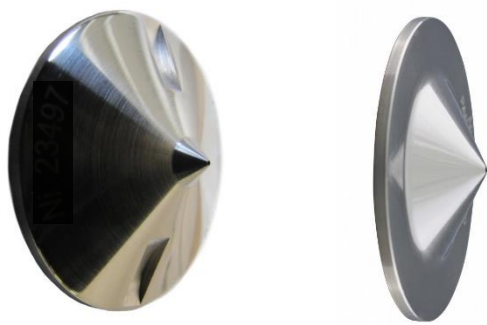
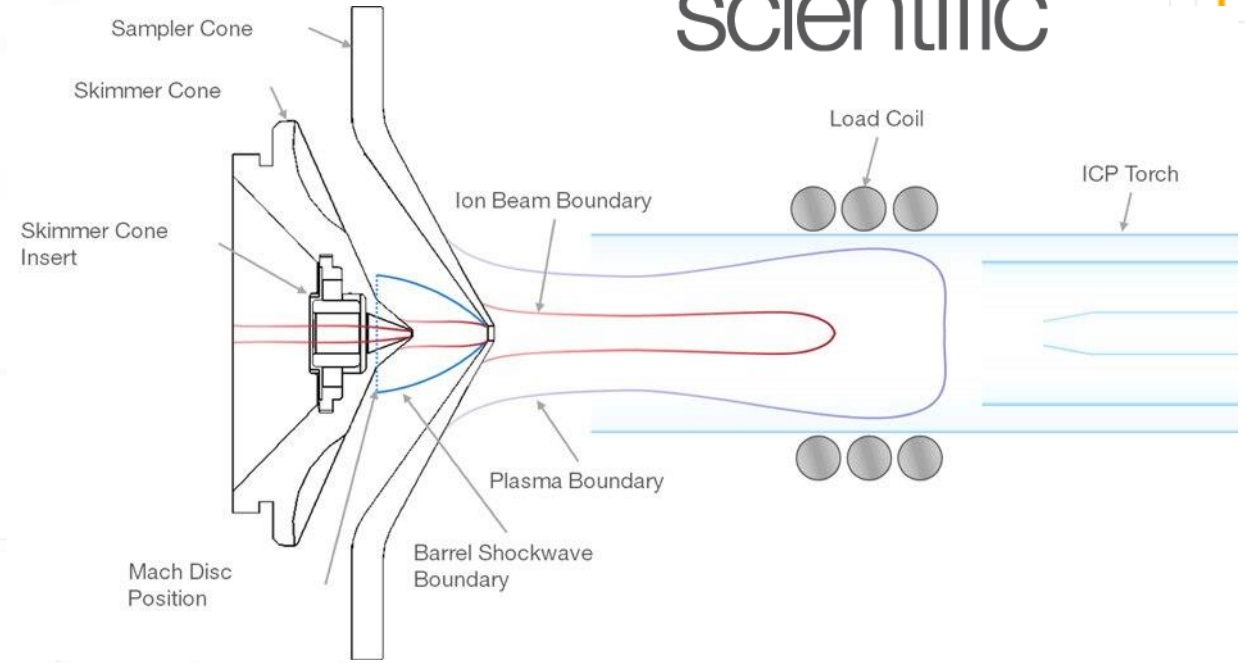
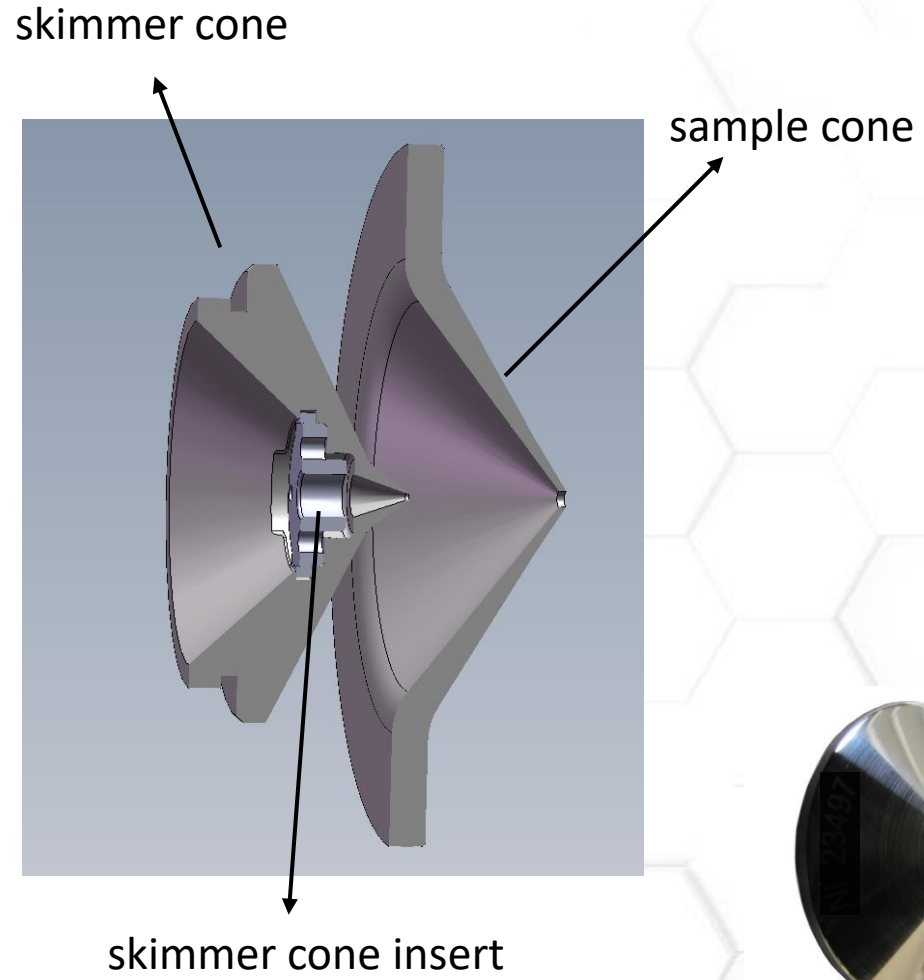


iCAP TQ ICP-MS

Trojité kvadrupól



Kóny - sampler a skimmer - iCAP RQ a iCAP TQ



Kóny a extrakční čočka - iCAP RQ a iCAP TQ

thermo
scientific



Extrakční čočka



Kóny vyrobené z Ni

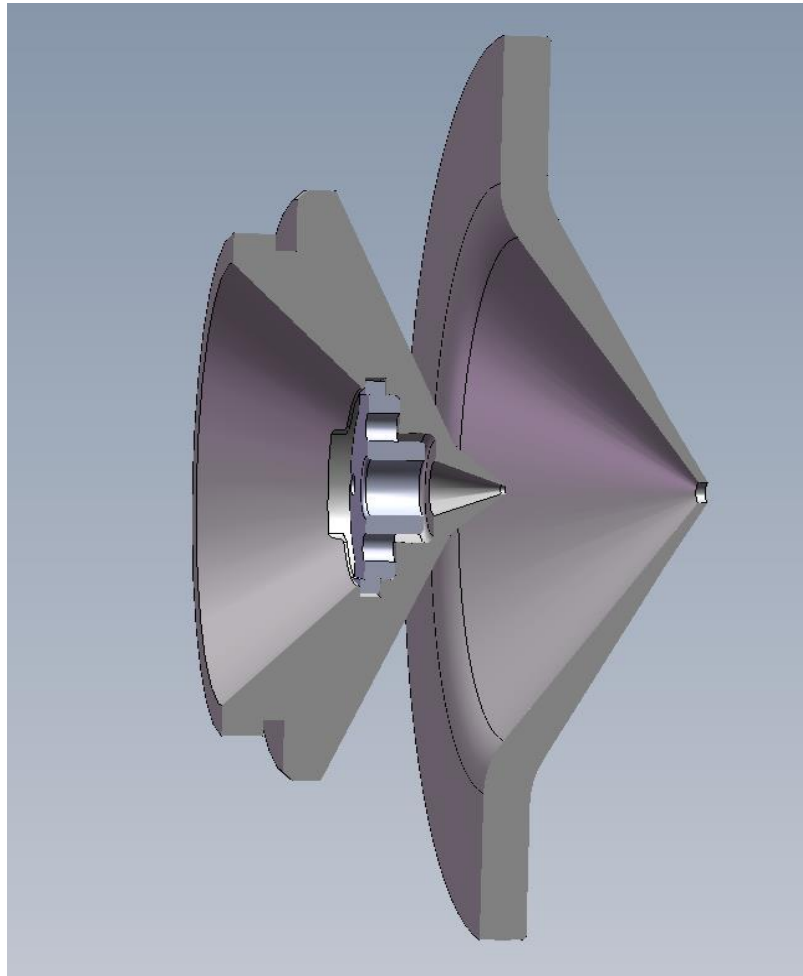
Platinum tipped cones – pro vzorky s vysokým obsahem C nebo vzorky s HF

Skimmer Cone



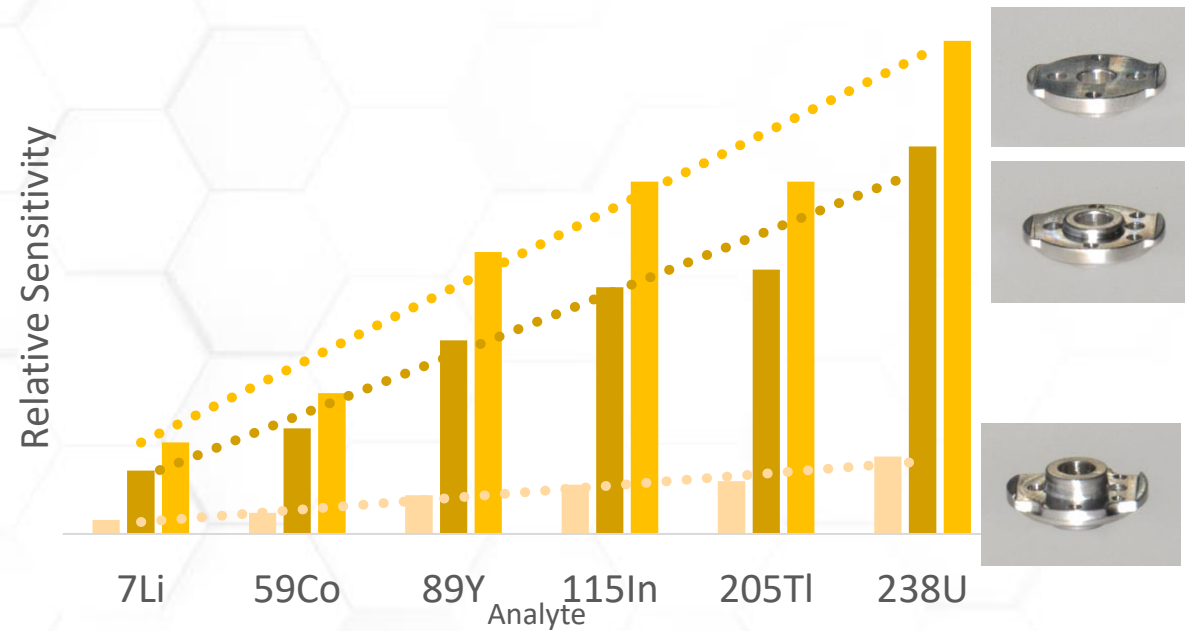
Sample Cone





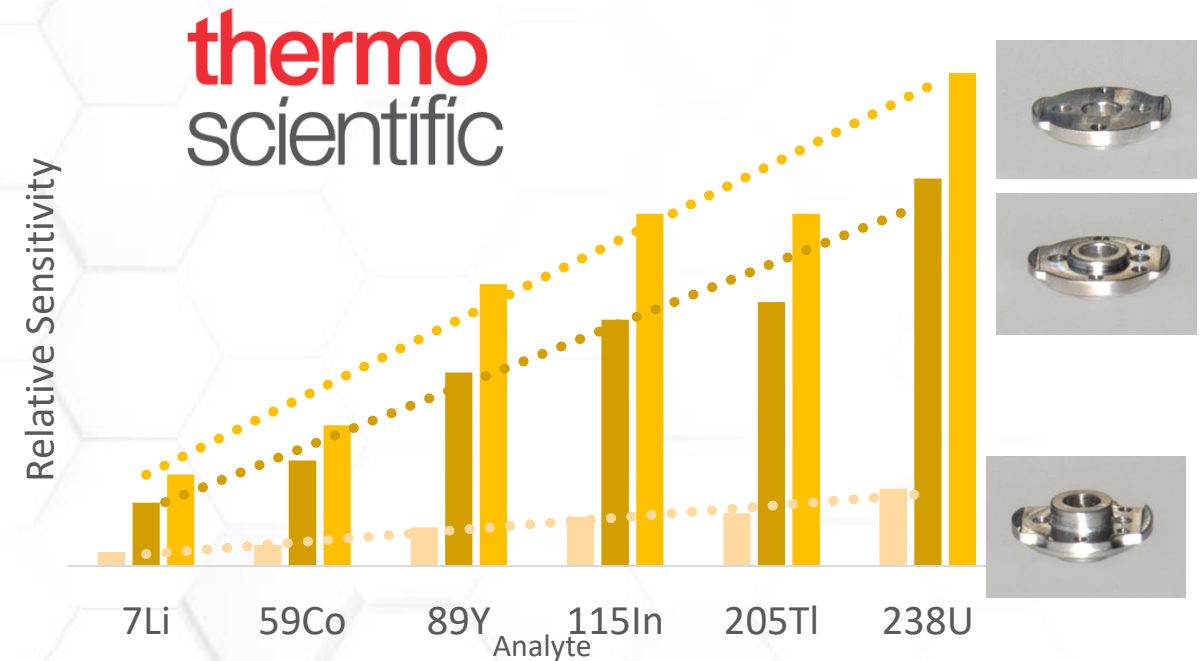
- **Optimální citlivost volbou skimmer insertů:**

- 2.8mm insert – (high sensitivity)
- 3.5mm insert – (matrix tolerance)
- 4.5mm insert – (very high matrix robustness)



Technologie insertů na skimmer kónu - iCAP RQ a iCAP TQ

Interface	Kdy	Proč	Kde
High sensitivity (2.8 mm)	Náročné aplikace jako např. laserová ablace, nanočástice...	Nejlepší poměr signálu k šumu a nejnižší detekční limity	Složité materiály, výzkum, geologické vědy
High matrix (3.5 mm)	Typické aplikace, běžné matrice	Nejlepší balanc citlivosti a tolerance k matici	Potraviny, klinický a farmaceutický výzkum
Robust – very high matrix tolerance (4.5 mm)	Dlouhodobá analýza „špinavých“ vzorků a vzorků s vysokou maticí	Minimální drift a údržba	Environmentální vzorky, průmyslové aplikace

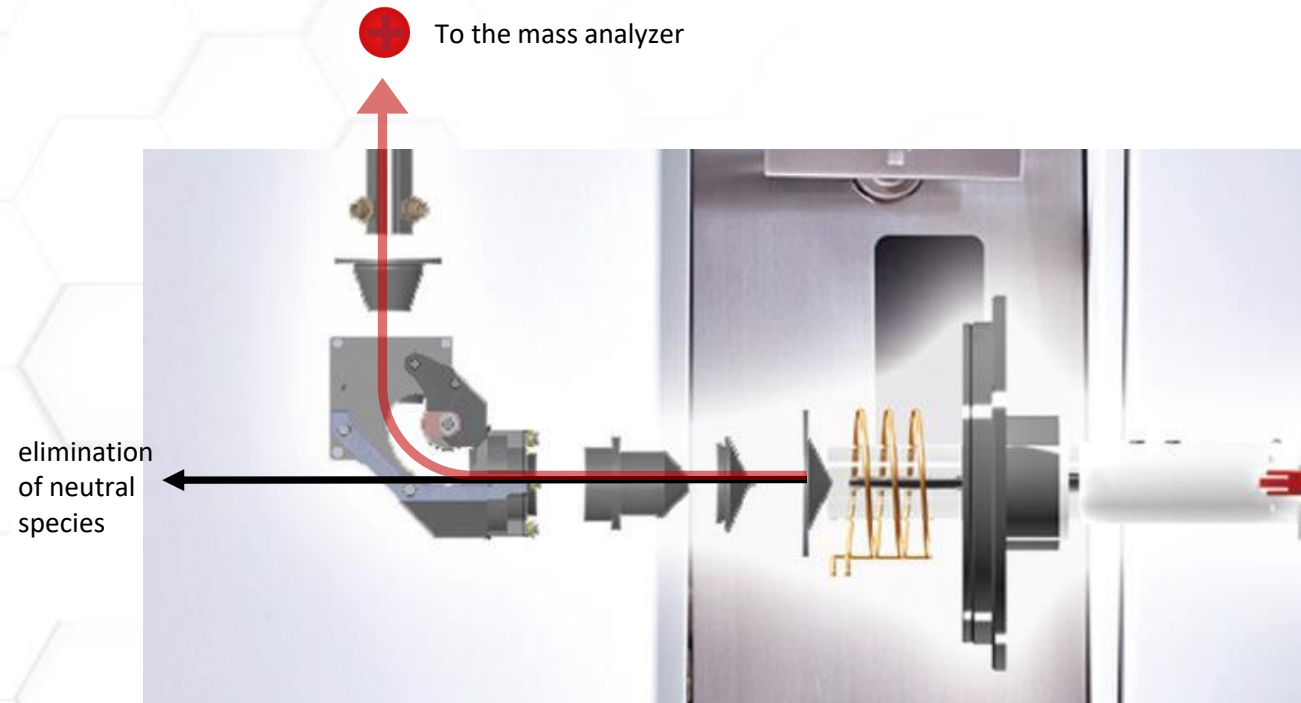


RAPID - iCAP RQ a iCAP TQ

thermo
scientific



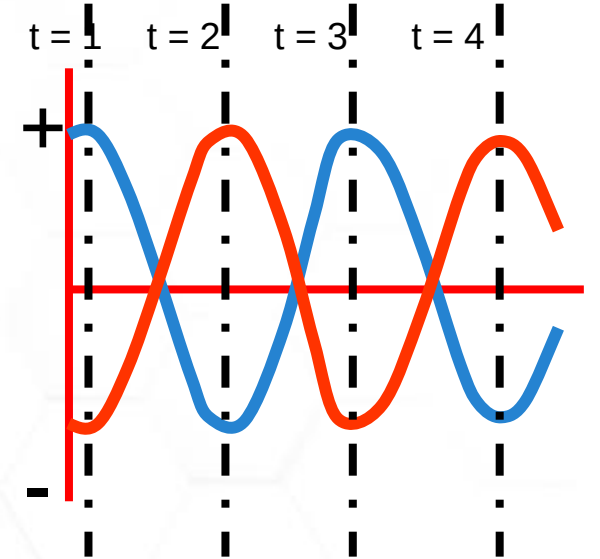
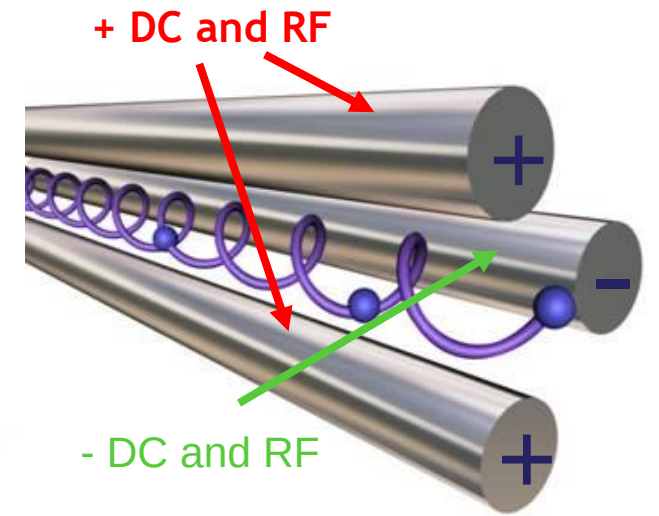
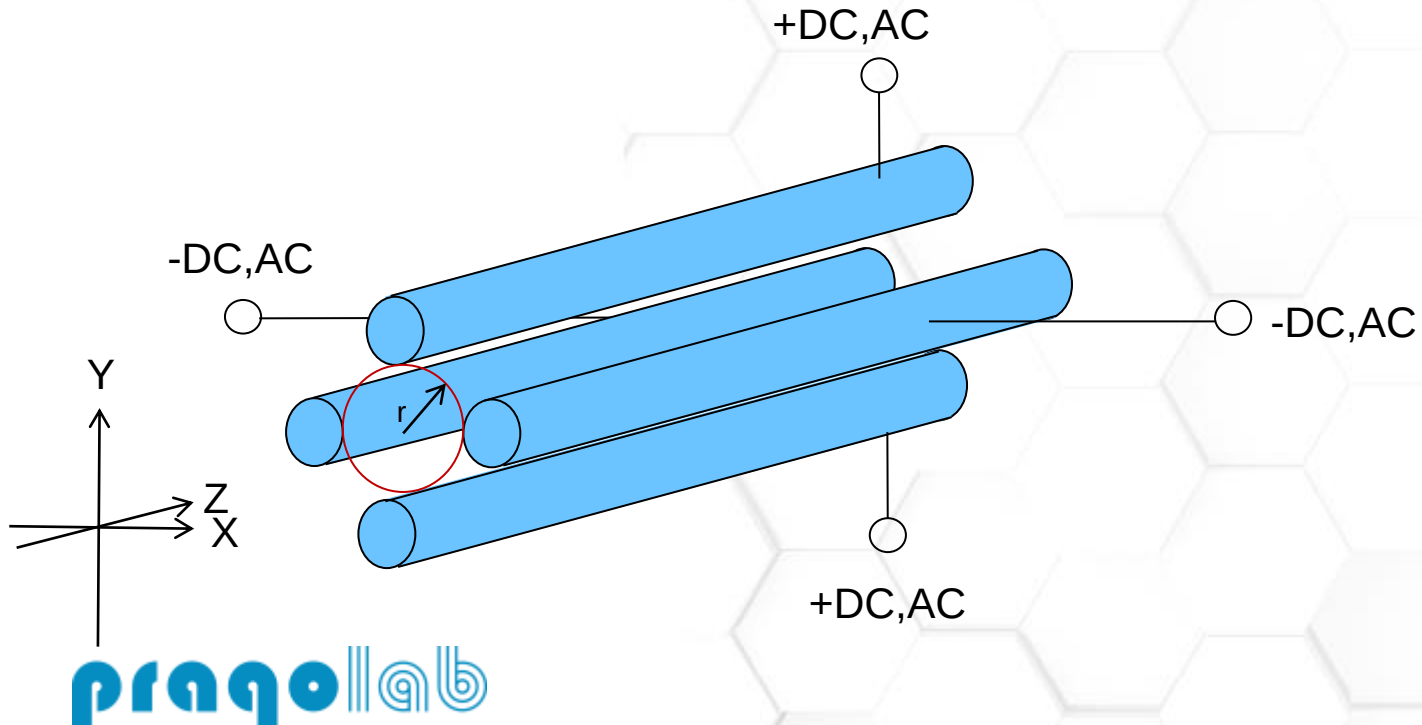
RAPID lens
= right angle positive ion deflection
90°



Kvadrupól

Sestává ze 4 tyčí

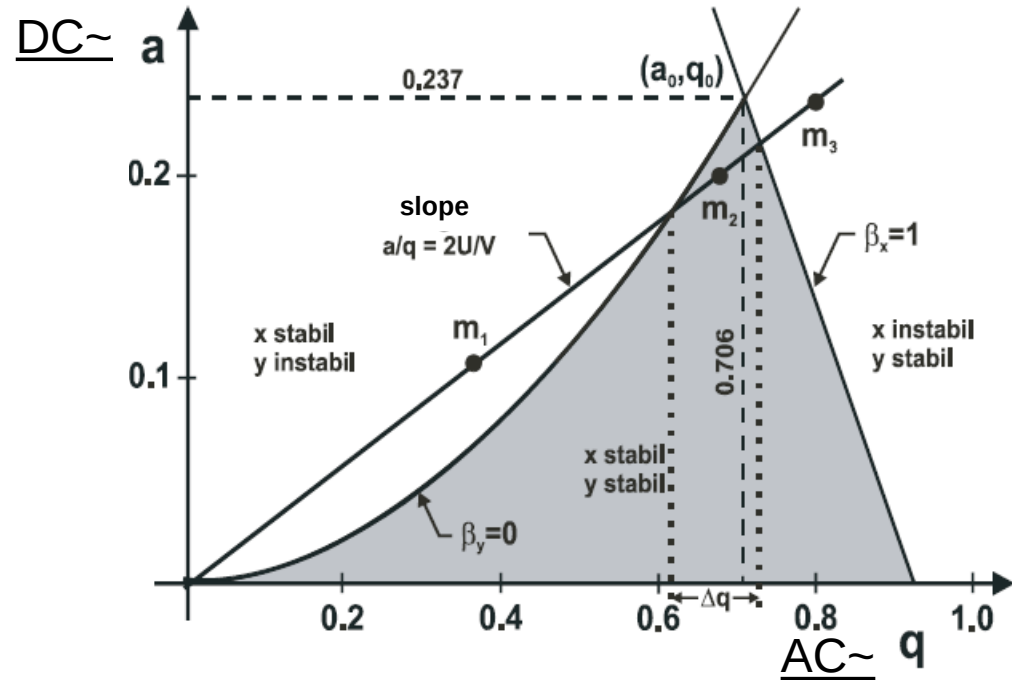
- přesně orientovaných vůči sobě ve směrech X a Y
- s definovaným vnitřním průměrem r
- o dané délce Z
- připojeny ke zdroji stejnosměrného (**DC**) a střídavého proudu (**AC, RF**)
- všechny tyto faktory mají vliv na stabilitu iontů, které procházejí mezi tyčemi a rozhodují o výsledné separaci různých m/z



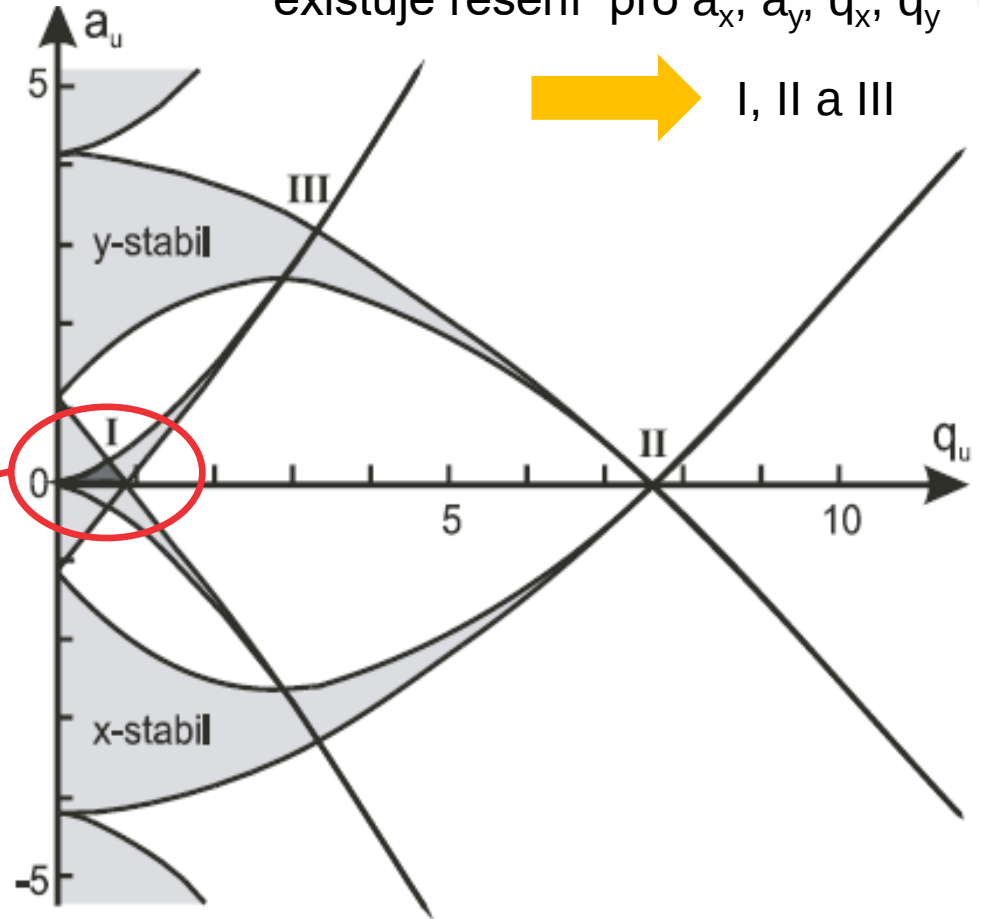
Stabilitní diagram - Mathieu

$$a_x = \frac{4qU}{m\omega^2 r_0^2} \longrightarrow \text{Závislé na stejnosměrném proudu}$$

$$q_x = \frac{2qV}{m\omega^2 r_0^2} \longrightarrow \text{Závislé na střídavém proudu}$$

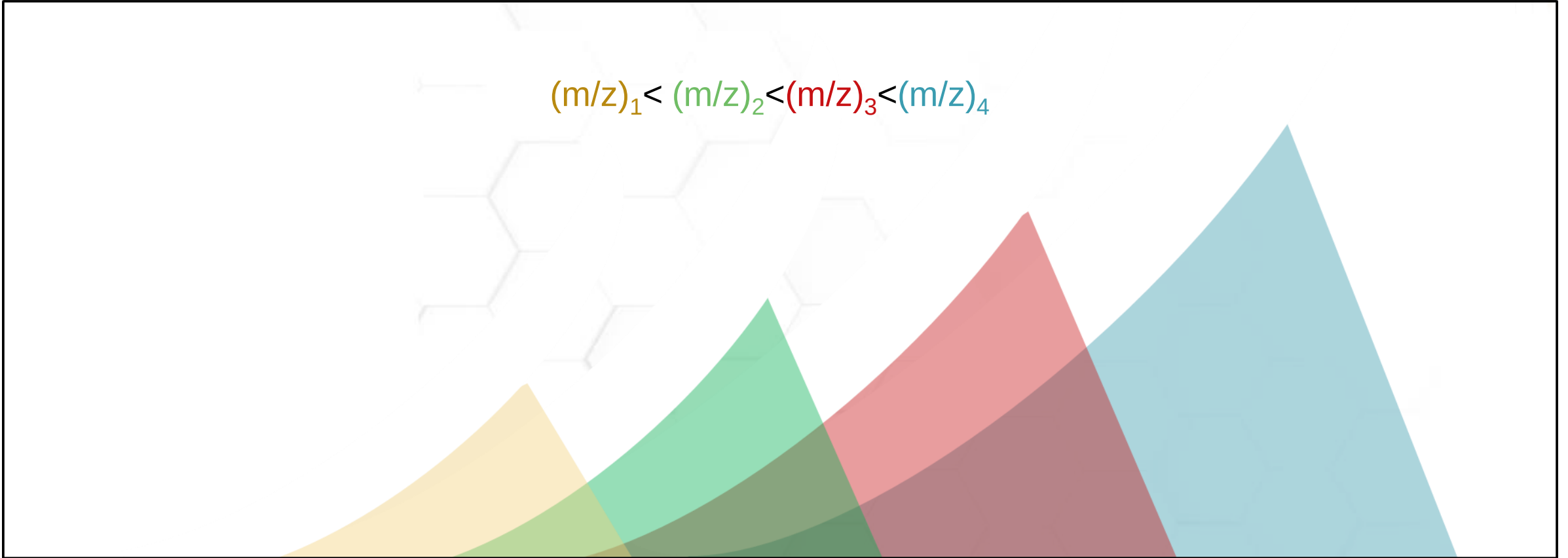


lonty jsou transmitovány pokud existuje řešení pro a_x, a_y, q_x, q_y

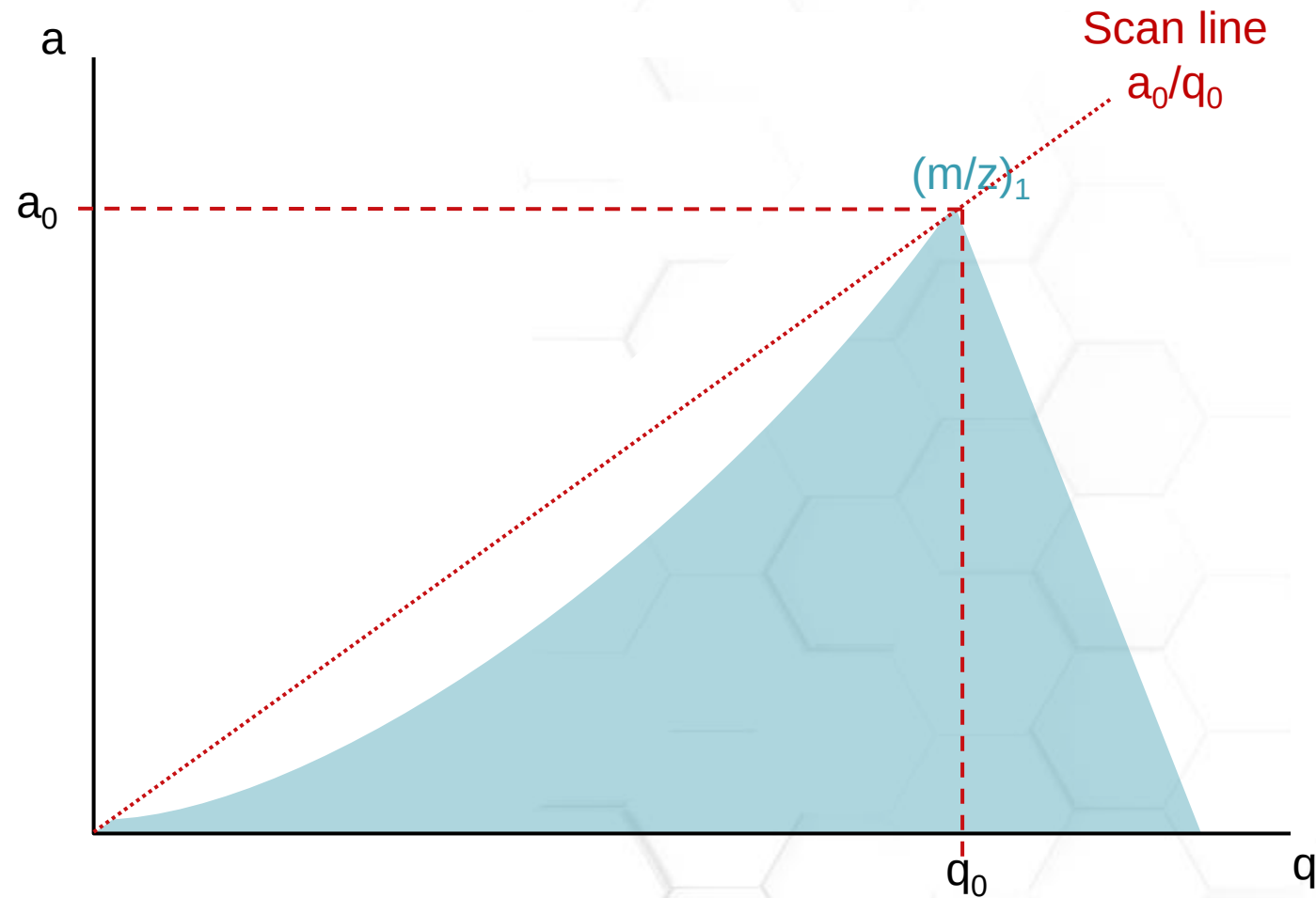


Stabilitní diagram

$$(m/z)_1 < (m/z)_2 < (m/z)_3 < (m/z)_4$$



Stabilitní diagram

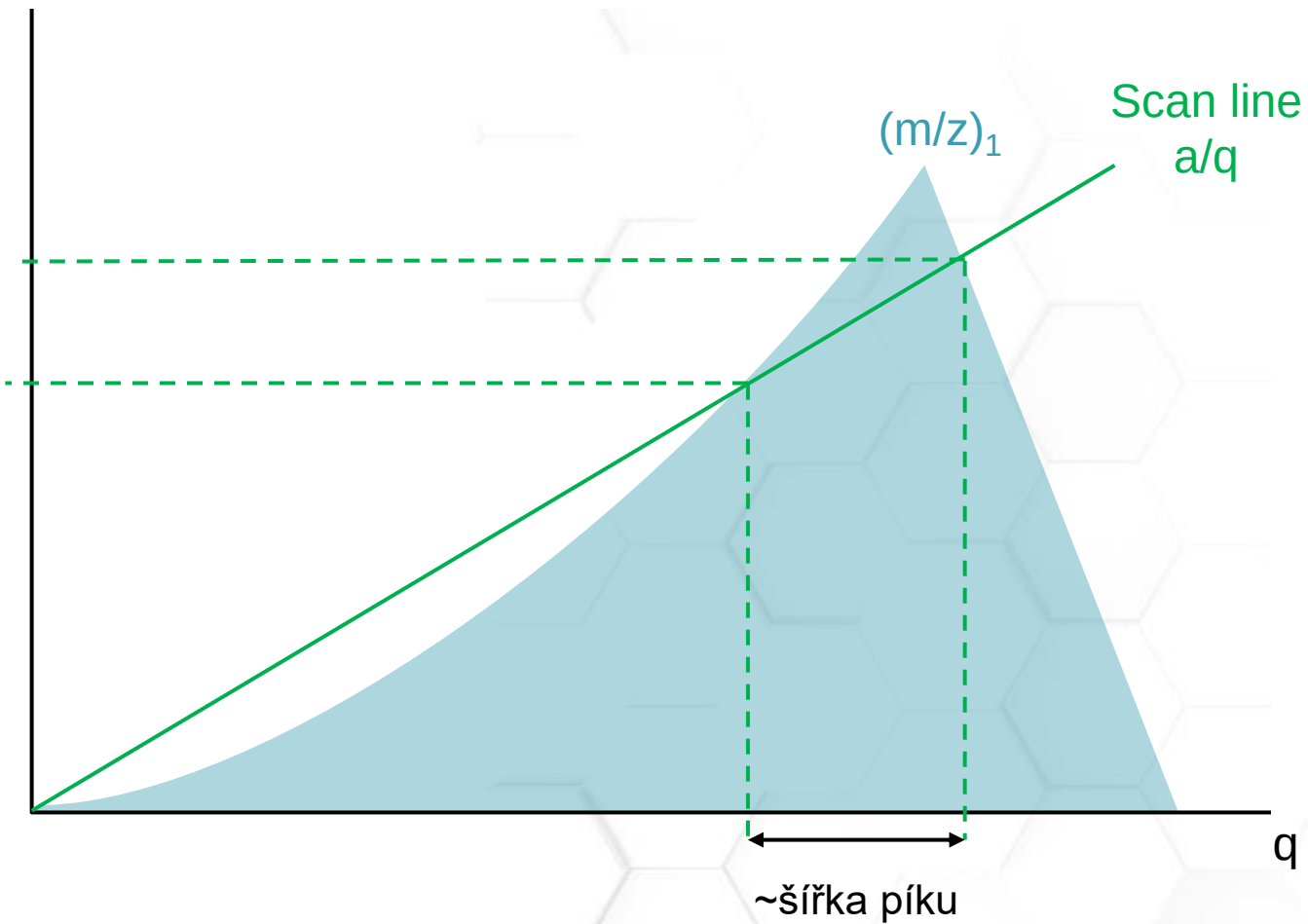


Scan line $a_0/q_0 = \text{fixní poměr}$

$a_0, q_0 = \text{ideální hodnoty pro}$
 $\text{maximální rozlišení hmoty } (m/z)_1$

Všechny hmoty nad skenovací linií
budou transmitovány

Stabilitní diagram



Scan line a/q = fixní poměr

Všechny hmoty nad skenovací linií
budou transmitovány



Klíčové vlastnosti MS analyzátoru

Rozlišovací schopnost = resolving power (RP)

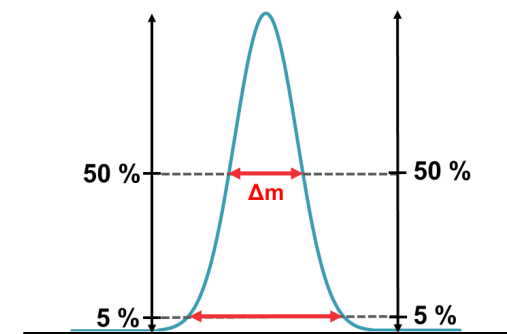
schopnost rozlišit dvě blízko sousedící kvantity

- Pomocí šířky píku

Δm je šířka v 0,5 %; 5 % nebo 50 % výšky píku

Obvykle 50 % = FWHM (full width at half maximum)

$$RP = \frac{m}{\Delta m}$$



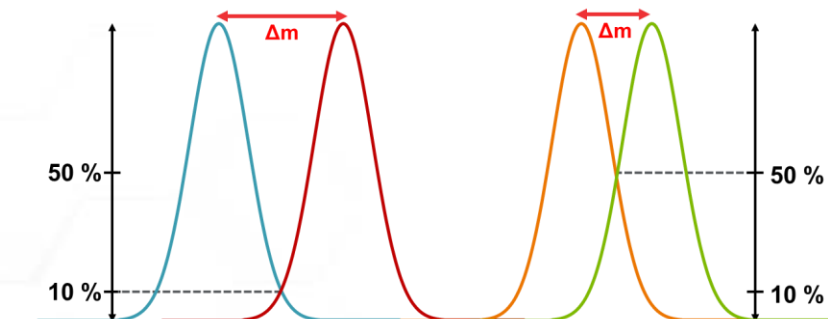
- Pomocí sedla

Δm je rozdíl hmotností 2 sousedních právě rozlišených signálů stejné velikosti

údolí mezi nimi 10 % nebo 50 % jejich výšky

Obvykle se uvádí 10 %

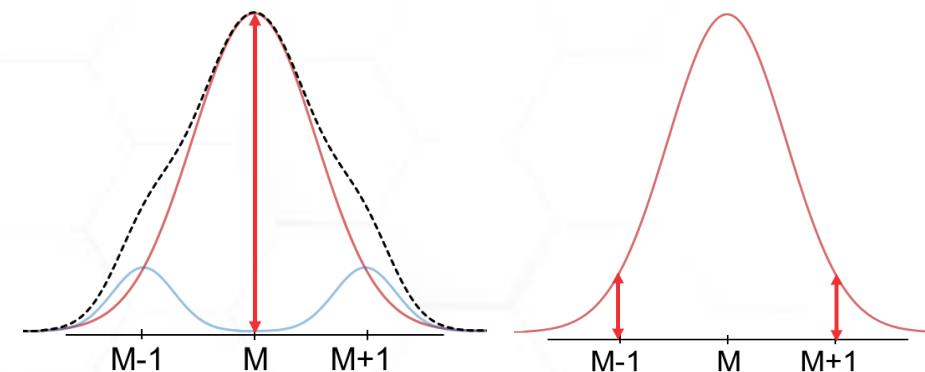
$$RP = \frac{m}{(m_2 - m_1)}$$



Abundance sensitivity

schopnost hmotnostního spektrometru měřit signál nízké intenzity na hmotnostech $M \pm 1$ v sousedství intenzivního signálu M

poměr velikosti signálu na hmotnosti M k signálu naměřenému na hmotnostech $M \pm 1$ za nepřítomnosti kvantit $m \pm 1$



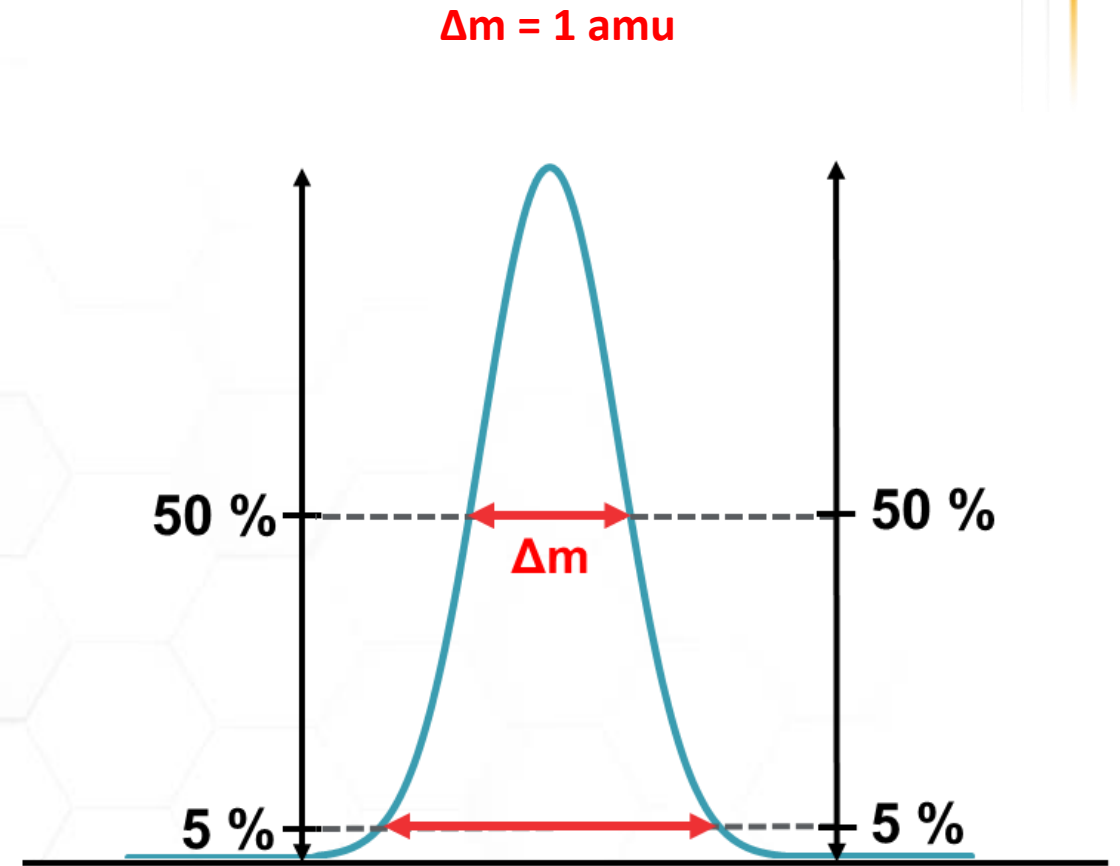
Klíčové vlastnosti MS analyzátoru

Kvadrupólové analyzátory:

rozlišení se většinou definuje právě šířkou píku v polovině výšky (FWHM) nebo v 10 % výšky a ne pomocí rozlišovací schopnosti

Rozlišení bývá **tzv. jednotkové** = šířka píků v MS spektru je kolem 0,7 amu, obvykle přes celý rozsah měřených hodnot m/z → **resolving power** není konstantní v tomto rozsahu m/z

V rozsahu m/z do 290 amu tzn. RS = 300-400



ICP-MS - Rozlišovací schopnosti

Typ MS	Typická rozlišovací schopnost m/ Δ m
ICP-QMS = kvadrupólový	300-400 (Δ m cca 0,3-1 amu ~jednotkové rozlišení)
ICP-TOFMS = průletový	až 6000
ICP-SFMS = sektorový magnetický s dvojí fokusací	až 12 000 ➔ HR-ICP-MS (high resolution)



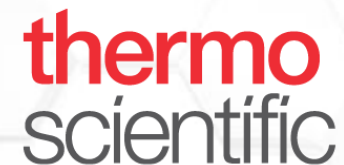
iCAP RQ/TQ
ICP-MS kvadrupólový



ICP-TOFMS (Tofwerk)
- ICP-MS průletový



Element 2/XR
HR-ICP-MS sektorový magnetický
s dvojí fokusací



Neptune
HR-ICP-MS sektorový magnetický
s dvojí fokusací + multicollector

Atomové hmotnosti prvků (¹²C)

https://physics.nist.gov/cgi-bin/Compositions/stand_alone.pl

Atomic Weights and Isotopic Compositions for All Elements					
Isotope		Relative Atomic Mass	Isotopic Composition	Standard Atomic Weight	Notes
1 H	1	1.007 825 032 23(9)	0.999 885(70)	[1.007 84, 1.008 11]	m
	D 2	2.014 101 778 12(12)			
	T 3	3.016 049 2779(24)			
2 He	3	3.016 029 3201(25)	0.000 001 34(3)	4.002 602(2)	g,r
	4	4.002 603 254 13(6)	0.999 998 66(3)		
3 Li	6	6.015 122 8874(16)	0.0759(4)	[6.938, 6.997]	m
	7	7.016 003 4366(45)	0.9241(4)		
4 Be	9	9.012 183 065(82)	1	9.012 1831(5)	
5 B	10	10.012 936 95(41)	0.199(7)	[10.806, 10.821]	m
	11	11.009 305 36(45)	0.801(7)		
6 C	12	12.0000000(00)	0.9893(8)	[12.0096, 12.0116]	
	13	13.003 354 835 07(23)	0.0107(8)		
	14	14.003 241 9884(40)			
7 N	14	14.003 074 004 43(20)	0.996 36(20)	[14.006 43, 14.007 28]	
	15	15.000 108 898 88(64)	0.003 64(20)		
8 O	16	15.994 914 619 57(17)	0.997 57(16)	[15.999 03, 15.999 77]	
	17	16.999 131 756 50(69)	0.000 38(1)		
	18	17.999 159 612 86(76)	0.002 05(14)		
9 F	19	18.998 403 162 73(92)	1	18.998 403 163(6)	
10 Ne	20	19.992 440 1762(17)	0.9048(3)	20.1797(6)	g,m
	21	20.993 846 685(41)	0.0027(1)		
	22	21.991 385 114(18)	0.0925(3)		

	40	39.963 998 166(60)	0.000 117(1)
	41	40.961 825 2579(41)	0.067 302(44)
20 Ca	40	39.962 590 863(22)	0.969 41(156)
	42	41.958 617 83(16)	0.006 47(23)
	43	42.958 766 44(24)	0.001 35(10)
	44	43.955 481 56(35)	0.020 86(110)
	46	45.952 6890(24)	0.000 04(2)
	48	47.952 522 76(13)	0.001 87(21)
21 Sc	45	44.955 908 28(77)	1
22 Ti	46	45.952 627 72(35)	0.0825(3)
	47	46.951 758 79(38)	0.0711(2)
	48	47.947 941 98(38)	0.7372(3)
	49	48.947 865 68(39)	0.0541(2)
	50	49.944 786 89(39)	0.0518(2)
23 V	50	49.947 156 01(95)	0.002 50(4)
	51	50.943 957 04(94)	0.997 50(4)
24 Cr	50	49.946 041 83(94)	0.043 45(13)

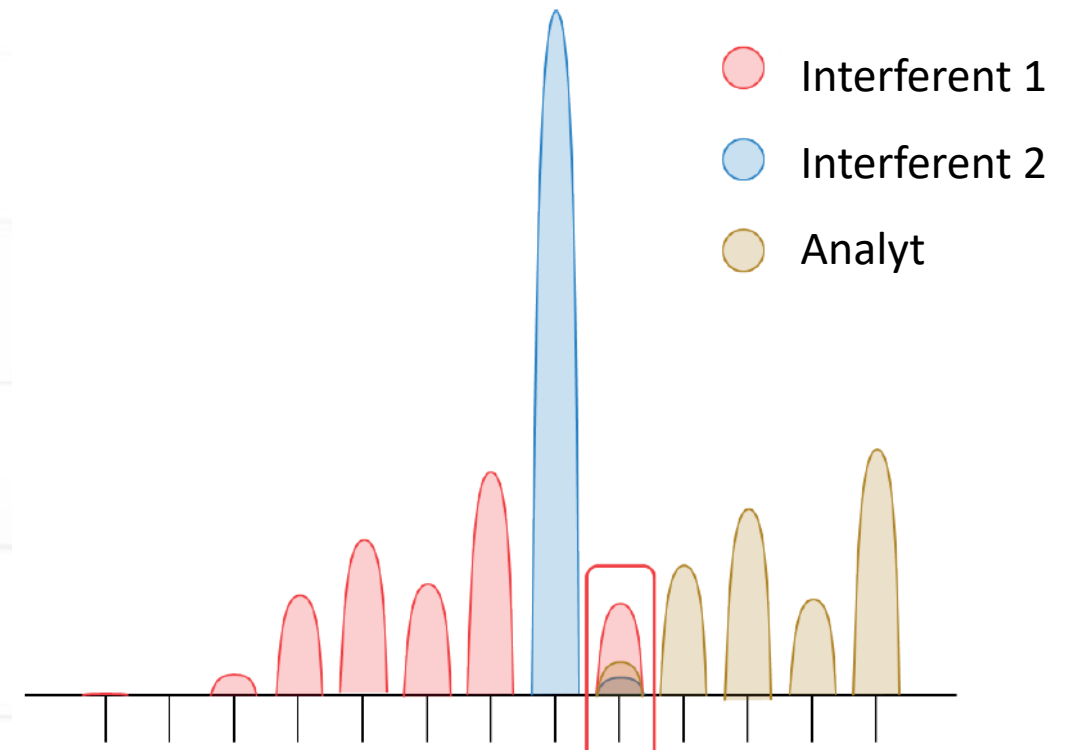
Atomové hmotnosti

Relativní zastoupení

Interference v ICP-MS

Spektrální interference v MS:

výskyt částic o stejném m/z (nerozlišitelnými rozlišovací schopností daného ICP-MS)



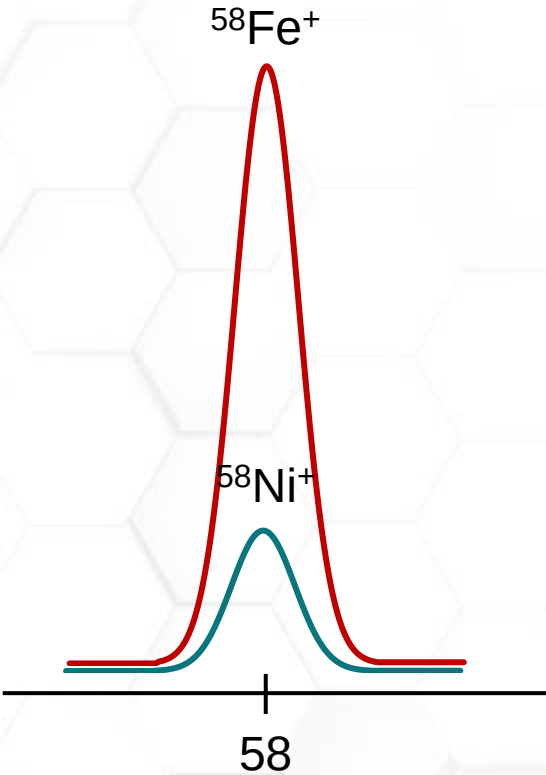
Spektrální interference v ICP-MS

Izobarické interference atomovými ionty izobarů

Nejvíce hmoty 36-204

Požadovaná RS: $10^4 - 6 \cdot 10^7$

25 Mn	55	54.938 043 91(48)	1
26 Fe	54	53.939 608 99(53)	0.058 45(35)
	56	55.934 936 33(49)	0.917 54(36)
	57	56.935 292 84(49)	0.021 19(10)
	58	57.933 274 43(53)	0.002 82(4)
27 Co	59	58.933 194 29(56)	1
28 Ni	58	57.935 342 41(52)	0.680 77(19)
	60	59.930 783 88(52)	0.202 25(13)
	61	60.931 055 57(52)	0.011 399(13)
	62	61.928 345 37(55)	0.036 346(40)
	64	63.927 966 82(58)	0.009 255(19)



$^{40}\text{Ca}^+$	$^{40}\text{Ar}^+$
$^{48}\text{Ca}^+$	$^{48}\text{Ti}^+$
$^{58}\text{Fe}^+$	$^{58}\text{Ni}^+$
$^{64}\text{Ni}^+$	$^{64}\text{Zn}^+$
$^{87}\text{Rb}^+$	$^{87}\text{Sr}^+$
$^{114}\text{Sn}^+$	$^{114}\text{Cd}^+$
$^{115}\text{Sn}^+$	$^{115}\text{In}^+$
^{113}Cd	^{113}In
$^{204}\text{Hg}^+$	$^{204}\text{Pb}^+$

Spektrální interference v ICP-MS

Interference dvojnásobně nabitými ionty X^{2+}

s výjimkou Ca, V, Sr, Y, Zr, Sn, Ba, Pb a lanthanoidů jsou $E_{i2} > 16$ eV;

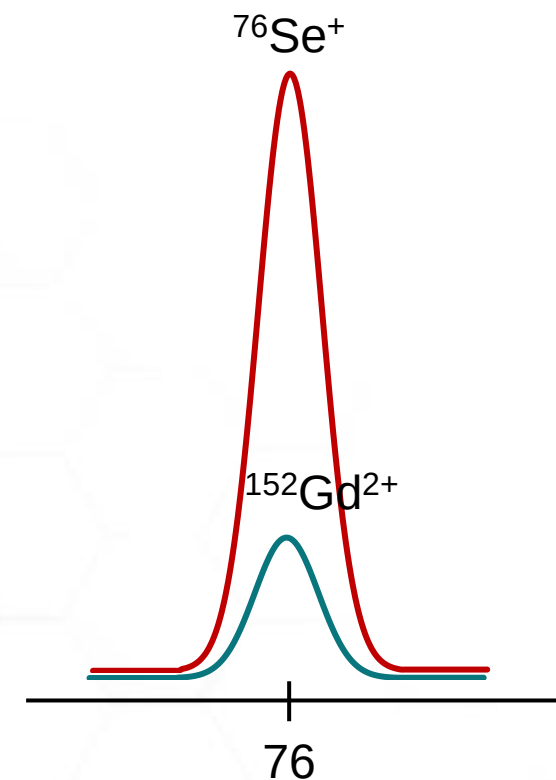
Hmotnostní analyzátoři separují dle m/z

Tedy daná hmota M bude ovlivněna dvojnásobně nabitým iontem o hmotě $2 \times M$

Požadovaná RS: 2000 – 10 000

Výrobci obvykle uvádějí úroveň tvorby dvojnásobně nabitých iontů jako % Ce^{2+}/Ce^{+} nebo Ba^{2+}/Ba^{+}
Např. < 2 % Ce^{2+}/Ce^{+}

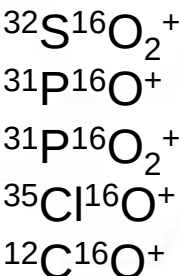
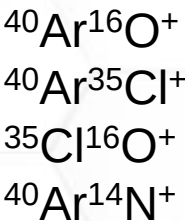
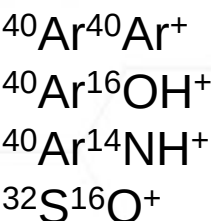
$^{76}Se^{+}$	$^{152}Gd^{2+}$
$^{77}Se^{+}$	$^{154}Gd^{2+}$
$^{78}Se^{+}$	$^{156}Gd^{2+}$
$^{79}Se^{+}$	$^{158}Gd^{2+}$
$^{80}Se^{+}$	$^{160}Gd^{2+}$
$^{44}Ca^{+}$	$^{88}Sr^{2+}$
$^{45}Sc^{+}$	$^{135}Ba^{3+}$



Polyatomické interference

Vytvářejí se v plazmatu – záleží na pravděpodobnosti srážek jednotlivých iontů

- pracovní plyn (Ar, He)
- matrice vzorku
- rozpouštědla



Největší vliv na analyty s m/z 40-82

Požadovaná RS: 2000 – 5000 (do m/z 70), 10000 (vyšší m/z)

^{31}P	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}$
^{44}Ca	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$
^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ $^{28}\text{Si}_2$
^{60}Ni	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$ $^{23}\text{Na}_2^{14}\text{N}$ $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$
^{52}Cr	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$
^{63}Cu	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$
^{51}V	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$
^{75}As	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$

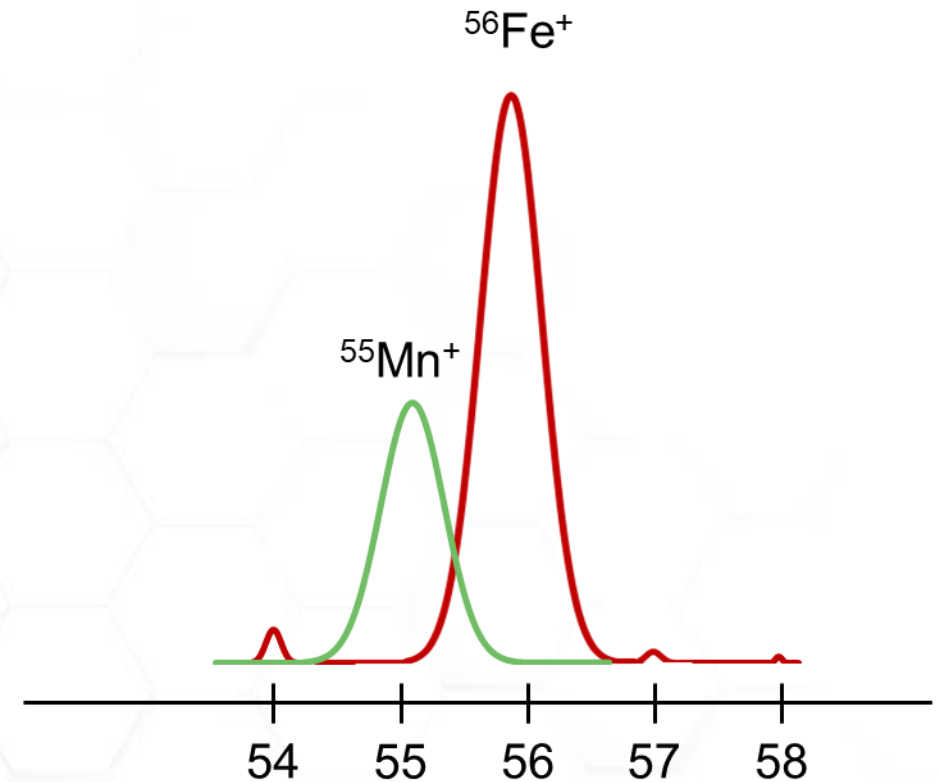


Interference intenzivními sousedními signály

Záleží na abundance sensitivity hmotnostního analyzátoru

^{55}Mn u izotopů ^{54}Fe a ^{56}Fe
 ^{206}Pb a ^{205}Tl

25 Mn	55	54.938 043 91(48)	1
26 Fe	54	53.939 608 99(53)	0.058 45(35)
	56	55.934 936 33(49)	0.917 54(36)
	57	56.935 392 84(49)	0.021 19(10)
	58	57.933 274 43(53)	0.002 82(4)
27 Co	59	58.933 194 29(56)	1



Redukce spektrálních interferencí



Volbou alternativního izotopu analytu



Volba vhodné přípravy vzorku

- Např. speciace - často se přidává např. isopropanol, methanol atd. → přítomnost C ve vzorku zvyšuje ionizaci analytu (alespoň těch analytů, které mají vyšší ionizační potenciál) → přenos náboje (např. u As, Se, Hg, Te)
- Např. separační metody IC-ICP-MS při speciaci As – odstranění Cl, který má jiný retenční čas než ^{75}As → eliminace $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$



Matematické korekce

určení úrovně interference měřením jiného izotopu interferujícího iontu a zpětné přepočítání interference na základě znalosti přirozeného výskytu izotopů

- Např. ^{75}As a $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ lze matematicky přepočítat pomocí měření hmoty $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ na hmotě m/z 77 a pro výpočet použít známý poměr izotopů $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl} = 75.8\%/24.2\%$



Optimalizace přístroje

RF power (cold/cool plasma), průtok zmlžovacího plynu, pozice torche vzhledem k sample kónu



Použití HR-ICP-MS

např. magnetický sektorový analyzátor s dvojitou fokusací, multikolektor

Redukce spektrálních interferencí



Volbou alternativního izotopu analytu



Volba vhodné přípravy vzorku

- Např. speciace - často se přidává např. isopropanol, methanol atd. → přítomnost C ve vzorku zvyšuje ionizaci analytu (alespoň těch analytů, které mají vyšší ionizační potenciál) → přenos náboje (např. u As, Se, Hg, Te)
- Např. separační metody IC-ICP-MS při speciaci As – odstranění Cl, který má jiný retenční čas než ^{75}As → eliminace $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$



Matematické korekce

určení úrovně interference měřením jiného izotopu interference jiných iontů a zpětné přepočítání interference na základě znalosti přirozeného výskytu izotopů

- Např. ^{75}As a $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ lze matematicky přepočítat pomocí měření hmoty $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ na hmotě m/z 77 a pro výpočet použít známý poměr izotopů $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl} = 75.8\%/24.2\%$



Optimalizace přístroje

RF power (cold/cool plasma), průtok zmlžovacího plynu, pozice torche vzhledem k sample kónu



Použití HR-ICP-MS

např. magnetický sektorový analyzátor s dvojitou fokusací, multikolektor



Kolizní/reakční cela

- Kolizní plyn (He-KED)
- Reakční plyny

Kolizní/reakční cela - iCAP RQ a iCAP TQ

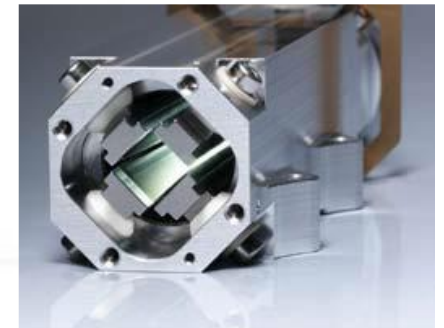
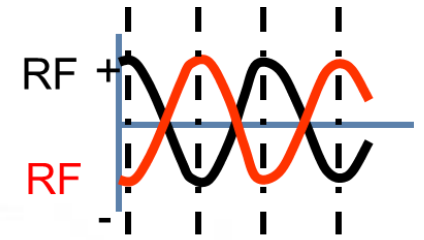
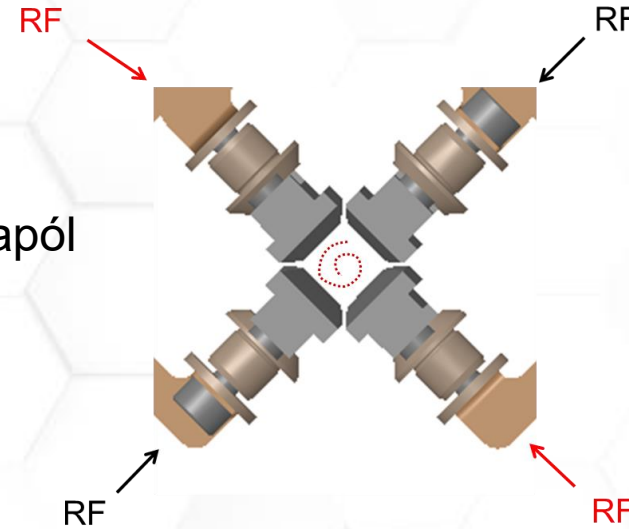
Collision Reaction Cell (CRC)



Kvadrupólový
analyzátor

Kolizní/reakční cela
= kvadrupól - flatapól

- kvadrupól, hexapól nebo oktopól předřazený kvadrupólovému analyzátoru
- **pouze střídavý proud**
fokusuje ionty v cele, kde podléhají kolizím nebo reagují s přivedeným kolizním/reakčním plynem

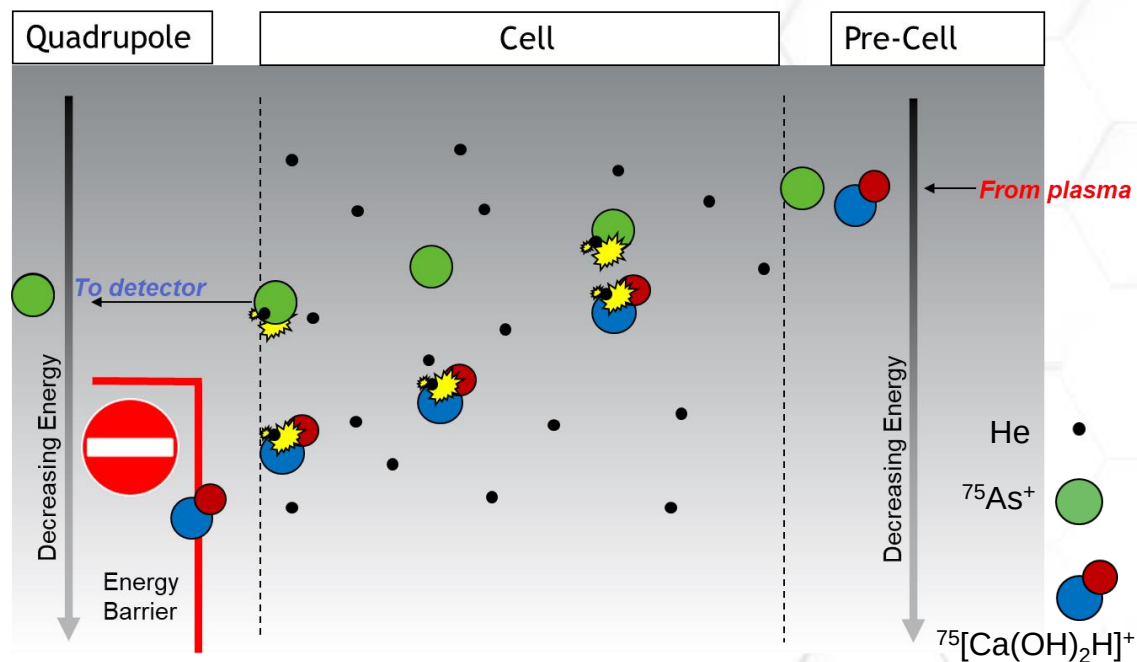


Kolizní/reakční cela

Kolizní/reakční cela je tlakována kolizním/reakčním plynem

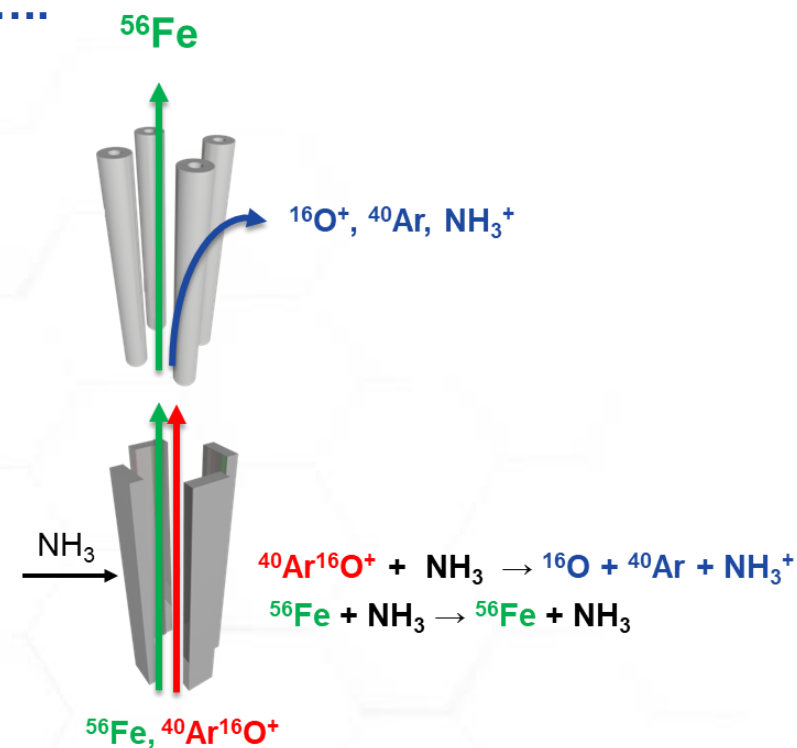
Dochází diskriminaci iontů kinetickou energií

He-KED (kinetic energy discrimination)



Dochází k chemickým reakcím

H_2 , O_2 , NH_3



LMCO (Low Mass Cut Off) - iCAP RQ a iCAP TQ

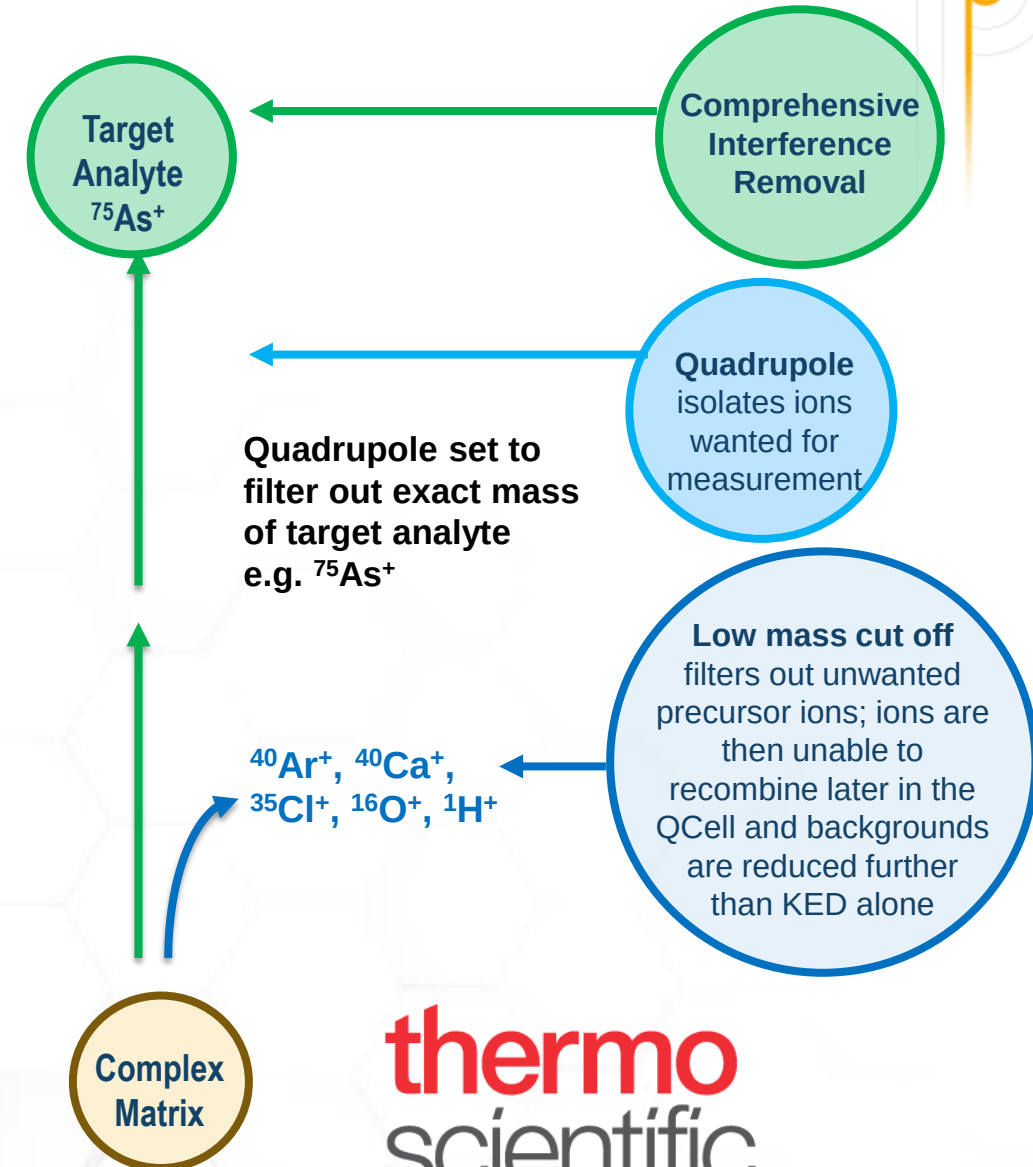
- kvadrupól má jasně definované stabilitní hranice

mimo KED a chemické reakce lze navíc dynamicky aplikovat odstranění nízkých hmot

➔ odfiltrování prekurzorů, které by mohly dále v cele vytvářet polyatomické interferenty rekombinací

= **Low Mass Cut OFF (LMCO)**

Anal	LMCO	Interferences	Precursors
⁵¹ V	35	³⁵ Cl ¹⁶ O, ³⁷ Cl ¹⁴ N, ³⁴ S ¹⁶ OH	H, N, O, S, Cl
⁵⁶ Fe	39	⁴⁰ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ca ¹⁶ O	O, Ar, Ca
⁶³ Cu	45	⁴⁰ Ar ²³ Na, ¹² C ¹⁶ O ³⁵ Cl, ³¹ P ³² S	C, N, O, Na, P, S, Cl, Ar
⁷⁵ As	47	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ar ³⁴ SH, ³⁷ Cl ₂ H	H, S, Cl, Ca, Ar



LMCO (Low Mass Cut Off) - iCAP RQ a iCAP TQ

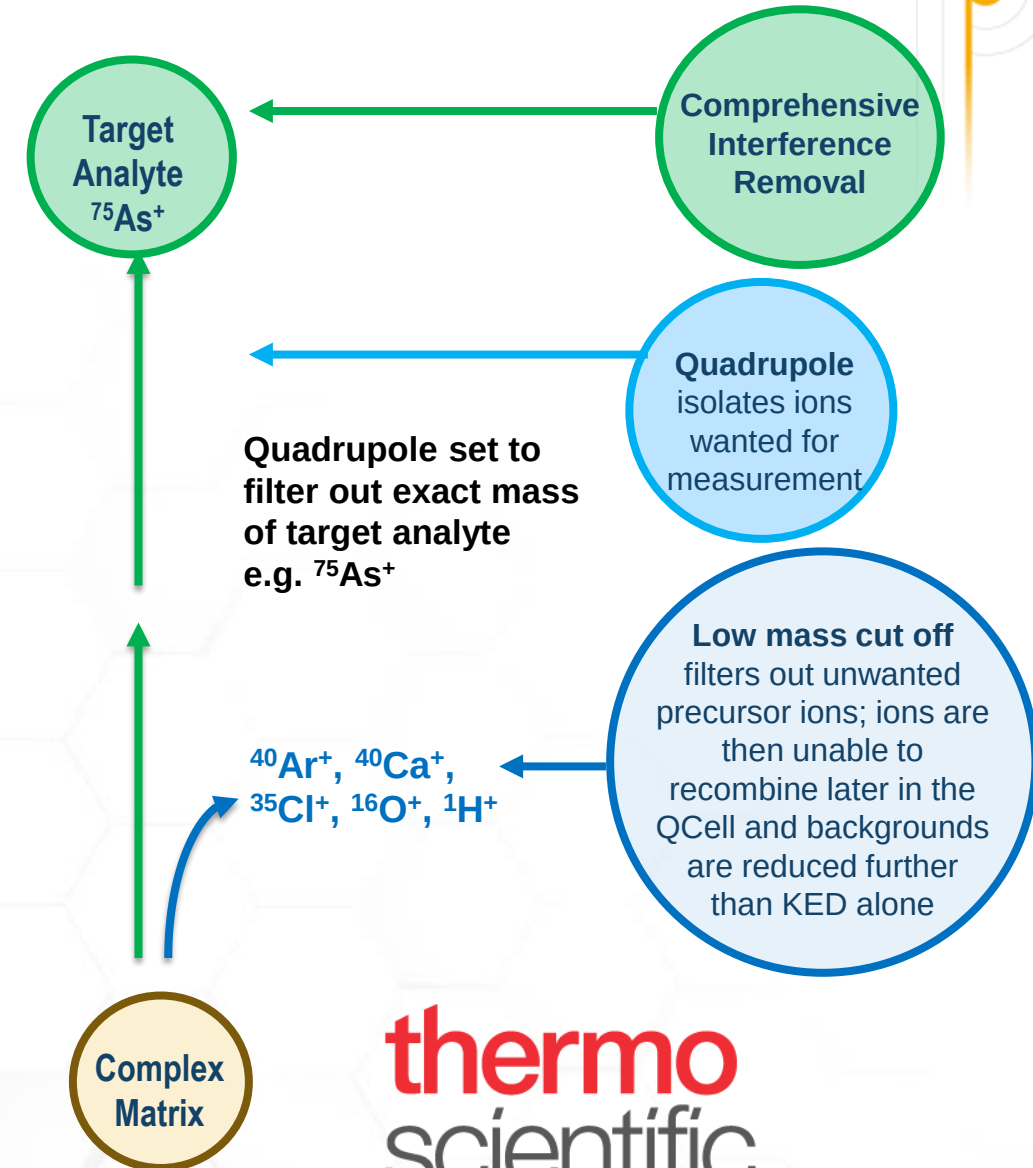
- kvadrupól má jasně definované stabilitní hranice

mimo KED a chemické reakce lze navíc dynamicky aplikovat odstranění nízkých hmot

➔ odfiltrování prekurzorů, které by mohly dále v cele vytvářet polyatomické interferenty rekombinací

= **Low Mass Cut OFF (LMCO)**

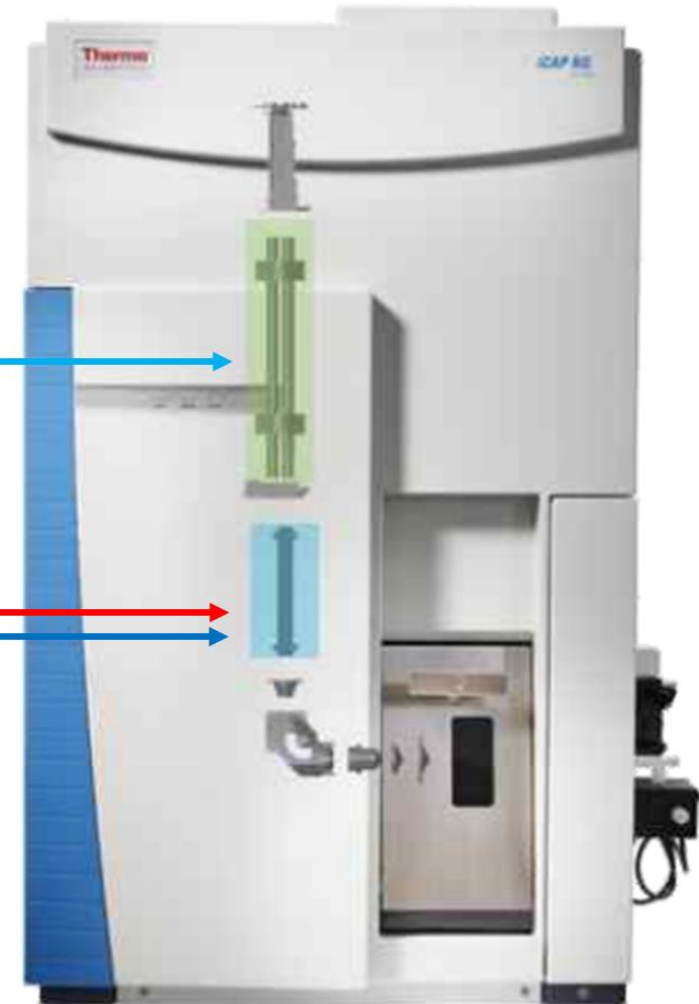
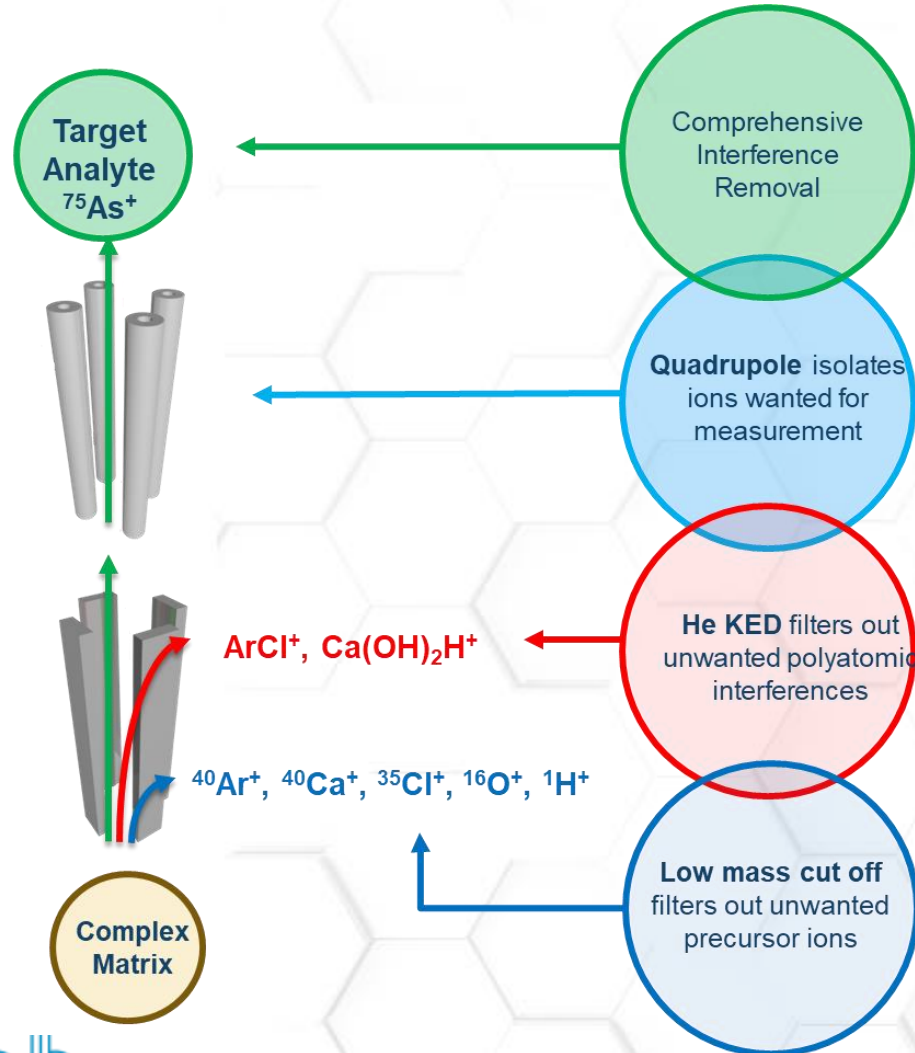
Anal	LMCO	Interferences	Precursors
⁵¹ V	35	³⁵ Cl ¹⁶ O, ³⁷ Cl ¹⁴ N, ³⁴ S ¹⁶ OH	H, N, O, S, Cl
⁵⁶ Fe	39	⁴⁰ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ca ¹⁶ O	O, Ar, Ca
⁶³ Cu	45	⁴⁰ Ar ²³ Na, ¹² C ¹⁶ O ³⁵ Cl, ³¹ P ³² S	C, N, O, Na, P, S, Cl, Ar
⁷⁵ As	47	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ar ³⁴ SH, ³⁷ Cl ₂ H	H, S, Cl, Ca, Ar



ICP-MS s jednoduchým kvadrupólem

iCAP RQ ICP-MS

thermo
scientific



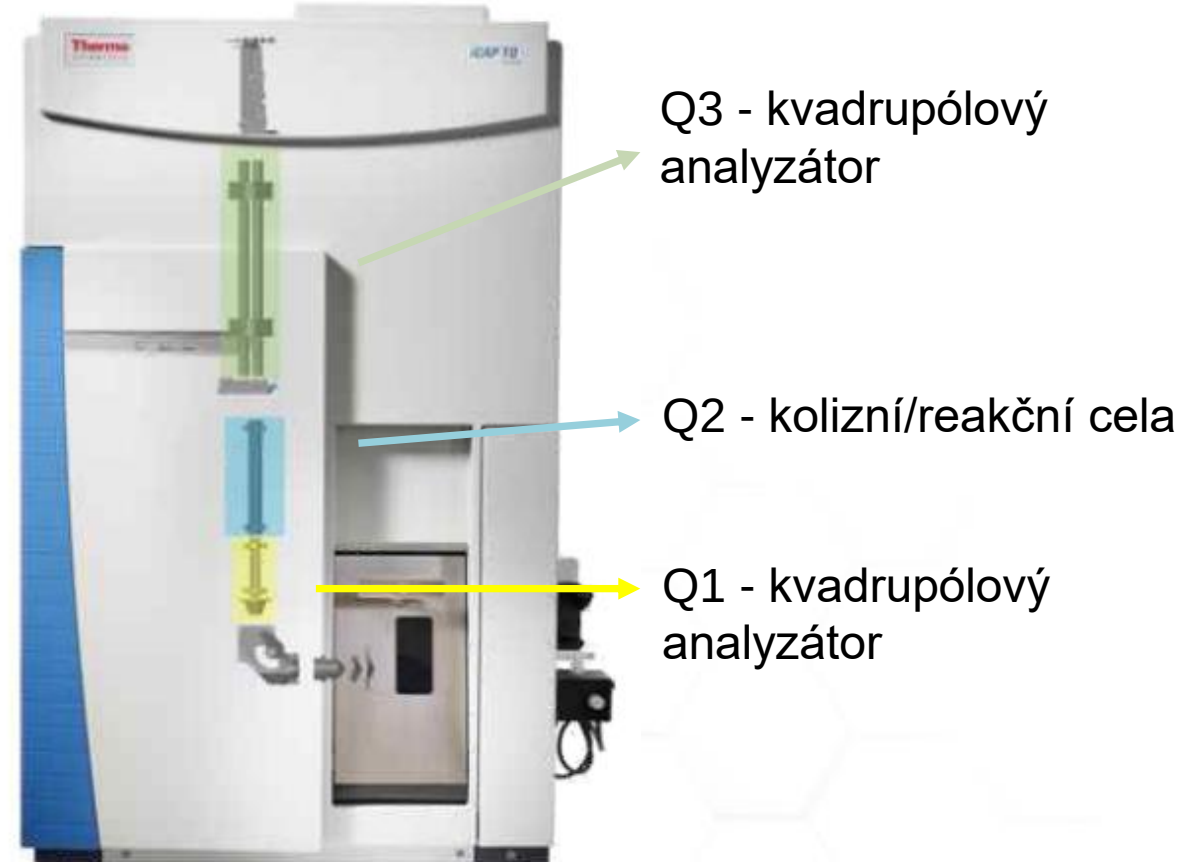
ICP-MS s trojitým kvadrupólem

thermo
scientific

iCAP RQ ICP-MS tzv. single quadrupole



iCAP TQ ICP-MS tzv. triple quadrupole

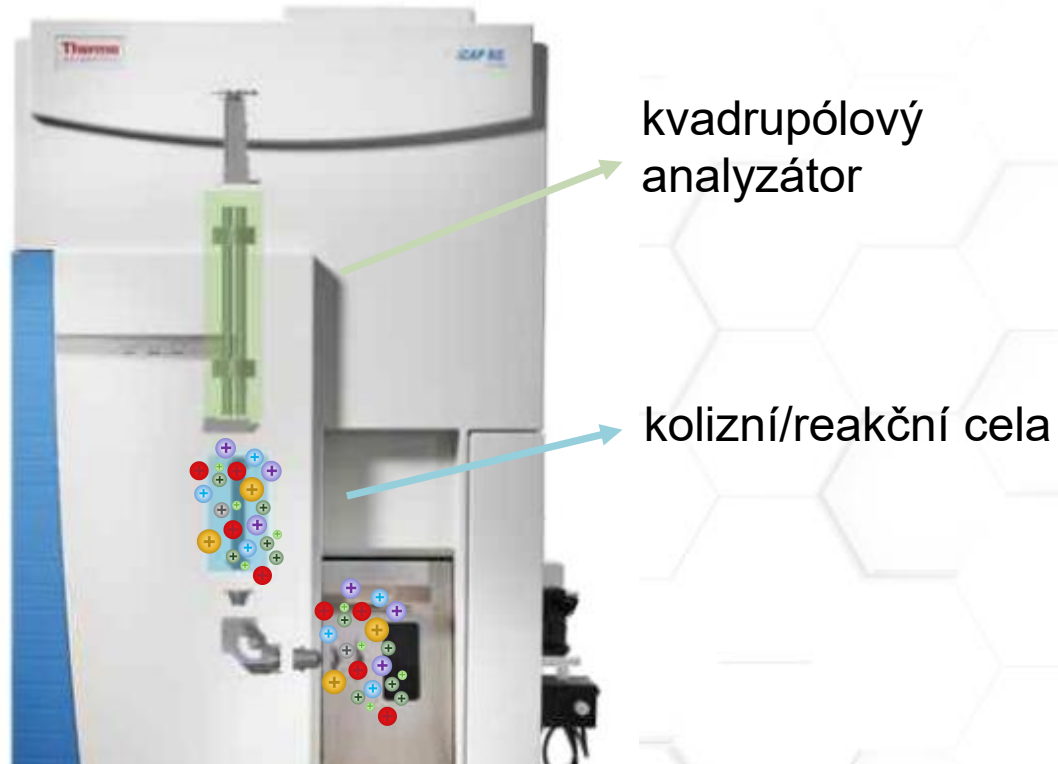


ICP-MS s trojitým kvadrupólem

thermo
scientific

iCAP RQ ICP-MS

tzv. single quadrupole

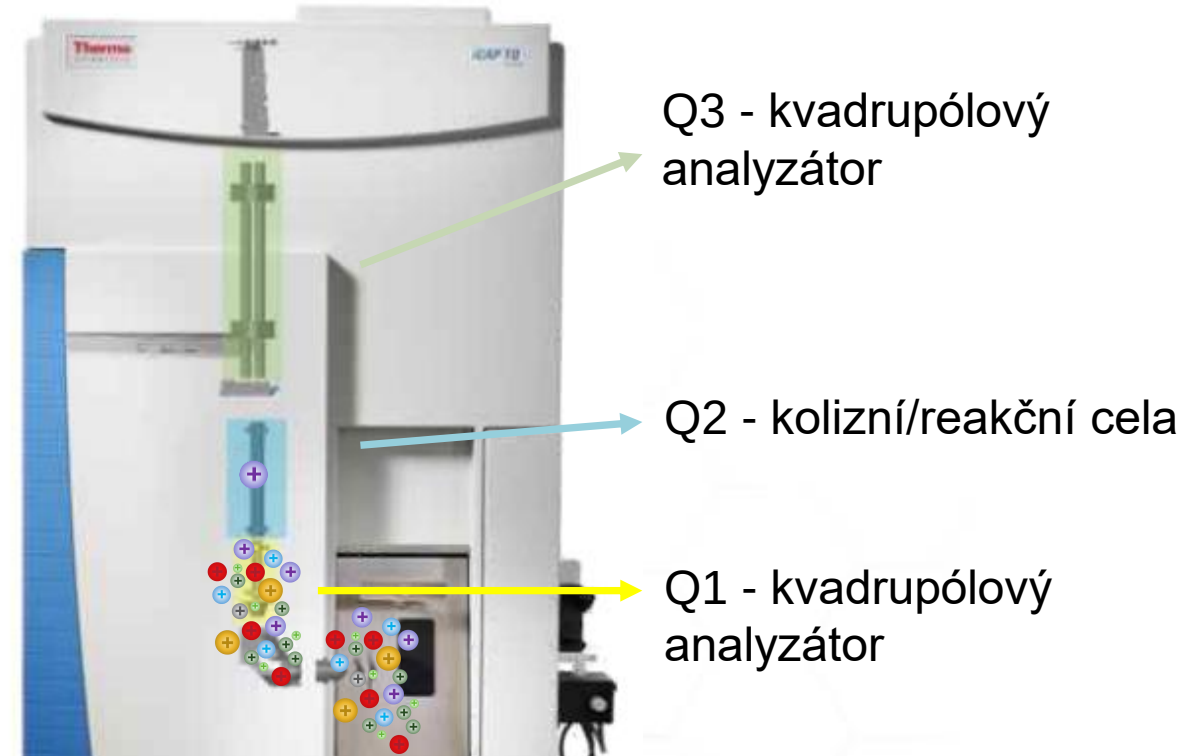


do kolizní/reakční cely vstupují
všechny primární ionty

prnqo

iCAP TQ ICP-MS

tzv. triple quadrupole



do kolizní reakční cely vstupuje
pouze m/z vyfiltrované v Q1

ICP-MS s trojitým kvadrupólem - MASS SHIFT

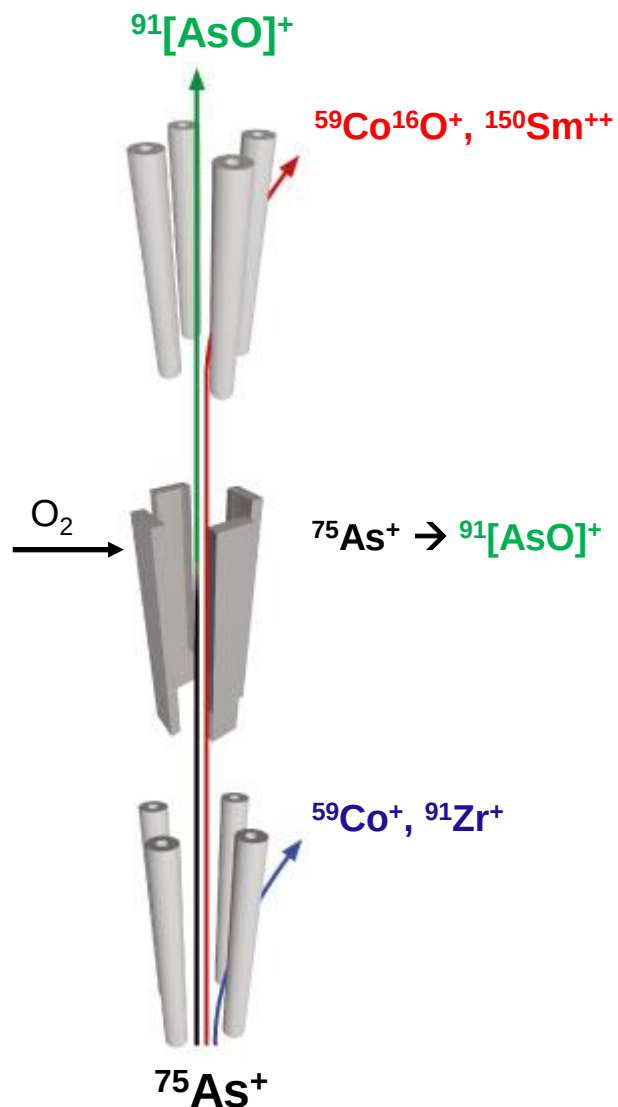
MASS SHIFT

s reakčním plynem preferenčně reaguje analyt

Q3 Izoluje ionty, které mají být měřeny
(např. na reakční produkt As^+ na m/z 91)

Q2 CRC je tlakován reakčním plynem – selektivní reakce – vznik reakčních produktů
např. $\text{O}_2 + {}^{75}\text{As}^+ \rightarrow {}^{91}[\text{AsO}]^+$

Q1 Nastaven na určitou hmotu
(např. ${}^{75}\text{As}^+$ m/z 75), odfiltrují se
nechtěné ionty



${}^{75}\text{As}^+$	${}^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$
	${}^{150}\text{Sm}^{2+}$

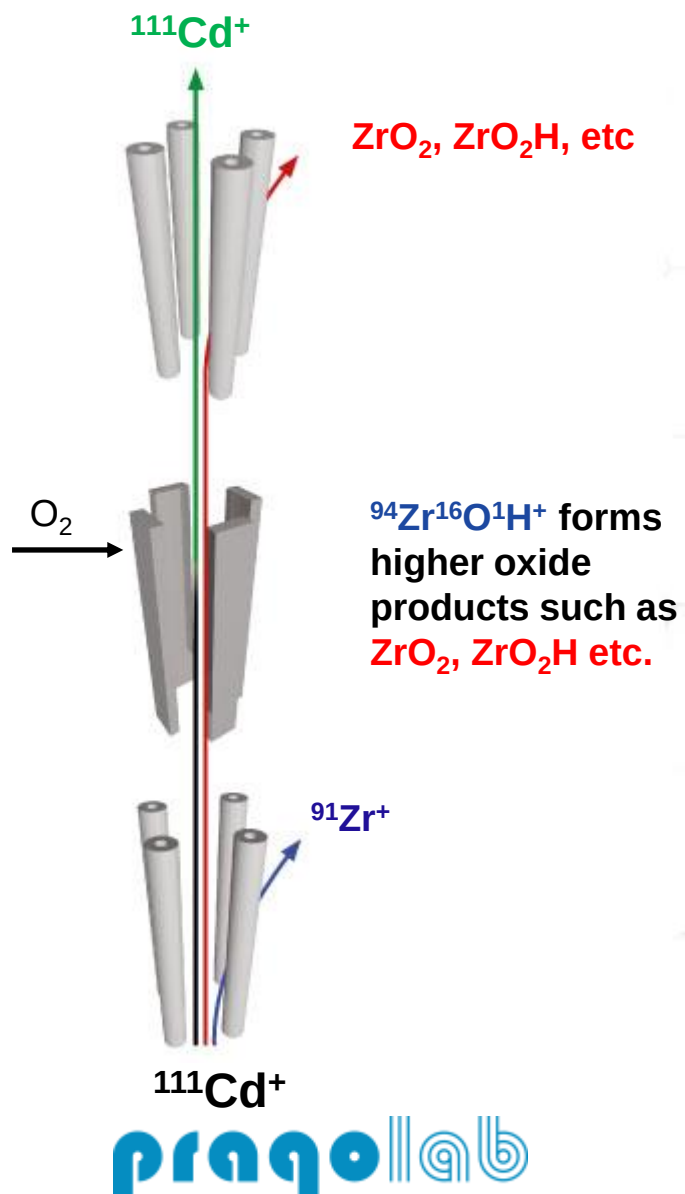
ICP-MS s trojitým kvadrupólem - ON MASS

ON MASS

s reakčním plynem preferenčně reaguje interferent

$^{111}\text{Cd}^+$

$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$



Q3

Izoluje ionty, které mají být měřeny (např. $^{111}\text{Cd}^+$ na m/z 111)

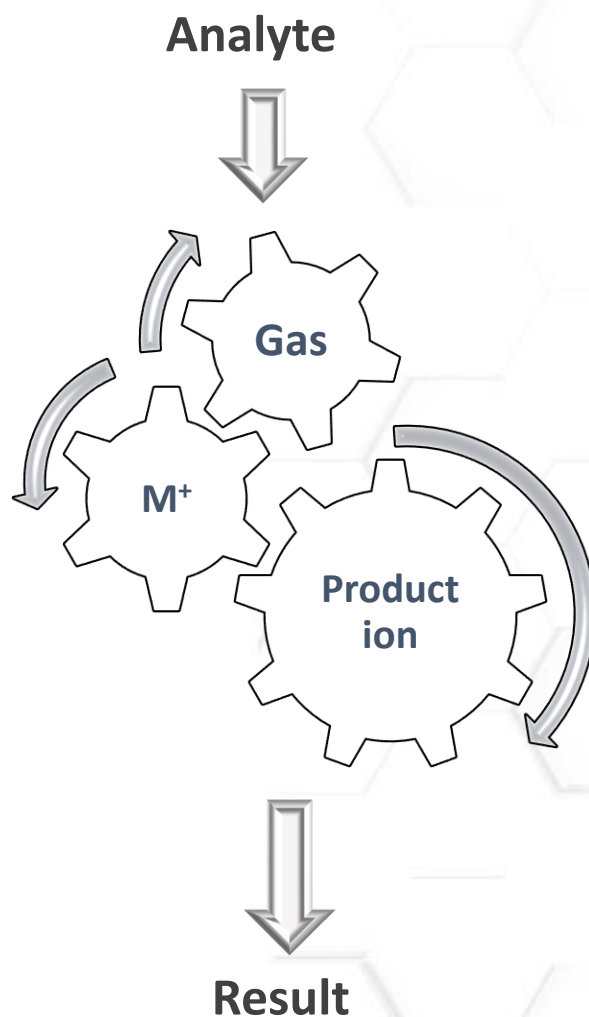
Q2

CRC je tlakován reakčním plynem – selektivní reakce – vznik reakčních produktů např. $\text{O}_2 + ^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+ \rightarrow \text{ZrO}_2, \text{ZrO}_2\text{H}, \text{etc.}$

Q1

Nastaven na určitou hmotu (např. $^{111}\text{Cd}^+$ m/z 111), odfiltrují se nechtěné ionty

Reaction Finder v SW Qtegra ISDS

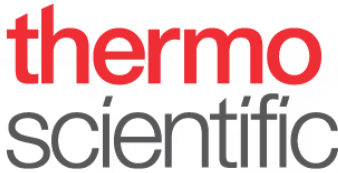


Reaction Finder v SW Qtegra ISDS

Analyte type	Analyte	Is default isotope	Reaction gas	Q1 mass (u)	Q3 analyte	Is default Q3 Analyte	Is default reaction
Isotope	31P	☒	O ₂ (Oxygen)	30.9737634	31P	☐	☐
Isotope	31P	☒	O ₂ (Oxygen)	30.9737634	31P.16O	☒	☒
Isotope	31P	☒	O ₂ (Oxygen)	30.9737634	31P.17O	☐	☐
Isotope	31P	☒	O ₂ (Oxygen)	30.9737634	31P.18O	☐	☐
Isotope	31P	☒	O ₂ (Oxygen)	30.9737634	31P.16O2	☐	☐
Isotope	31P	☒	O ₂ (Oxygen)	30.9737634	31P.17O.16O	☐	☐
Isotope	31P	☒	O ₂ (Oxygen)	30.9737634	31P.18O.16O	☐	☐
Isotope	31P	☒	O ₂ (Oxygen)	30.9737634	31P.17O2	☐	☐
Isotope	31P	☒	O ₂ (Oxygen)	30.9737634	31P.18O.17O	☐	☐
Isotope	31P	☒	O ₂ (Oxygen)	30.9737634	31P.18O2	☐	☐
Isotope	31P	☒	H ₂ (Hydrogen)	30.9737634	31P	☐	☐
Isotope	31P	☒	H ₂ (Hydrogen)	30.9737634	31P.1H4	☒	☐
Isotope	31P	☒	None (No reaction gas)	30.9737634	31P	☒	☐
Isotope	31P	☒	He (Helium)	30.9737634	31P	☒	☐



Reaction Finder



Aplikace - trojitý kvadrupól

thermo
scientific

iCAP TQ



Biologické a klinické vzorky



Potraviny



Environmentální vzorky



Metalurgie

Farmaceutický průmysl



Geologie



Biologické a klinické vzorky - moč, krev, sérum



Analýza Ti v séru:

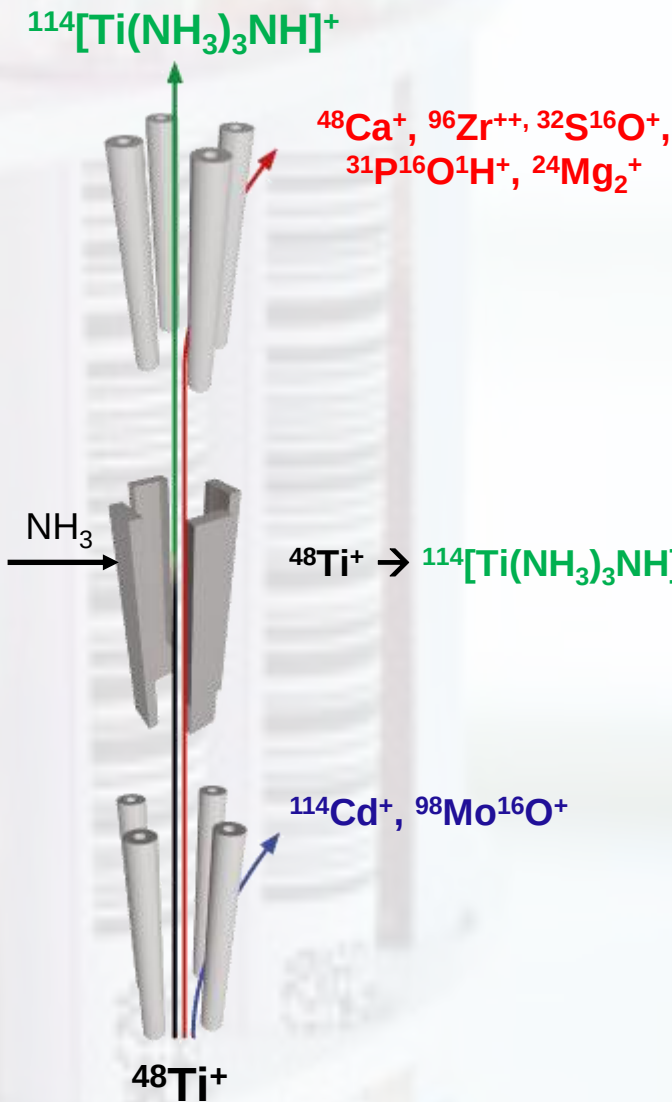
Degradace ortopedických či zubních implantátů

< 1 ng.ml⁻¹

Složitá matrice

Izobarické interference hlavního izotopu ⁴⁸Ti

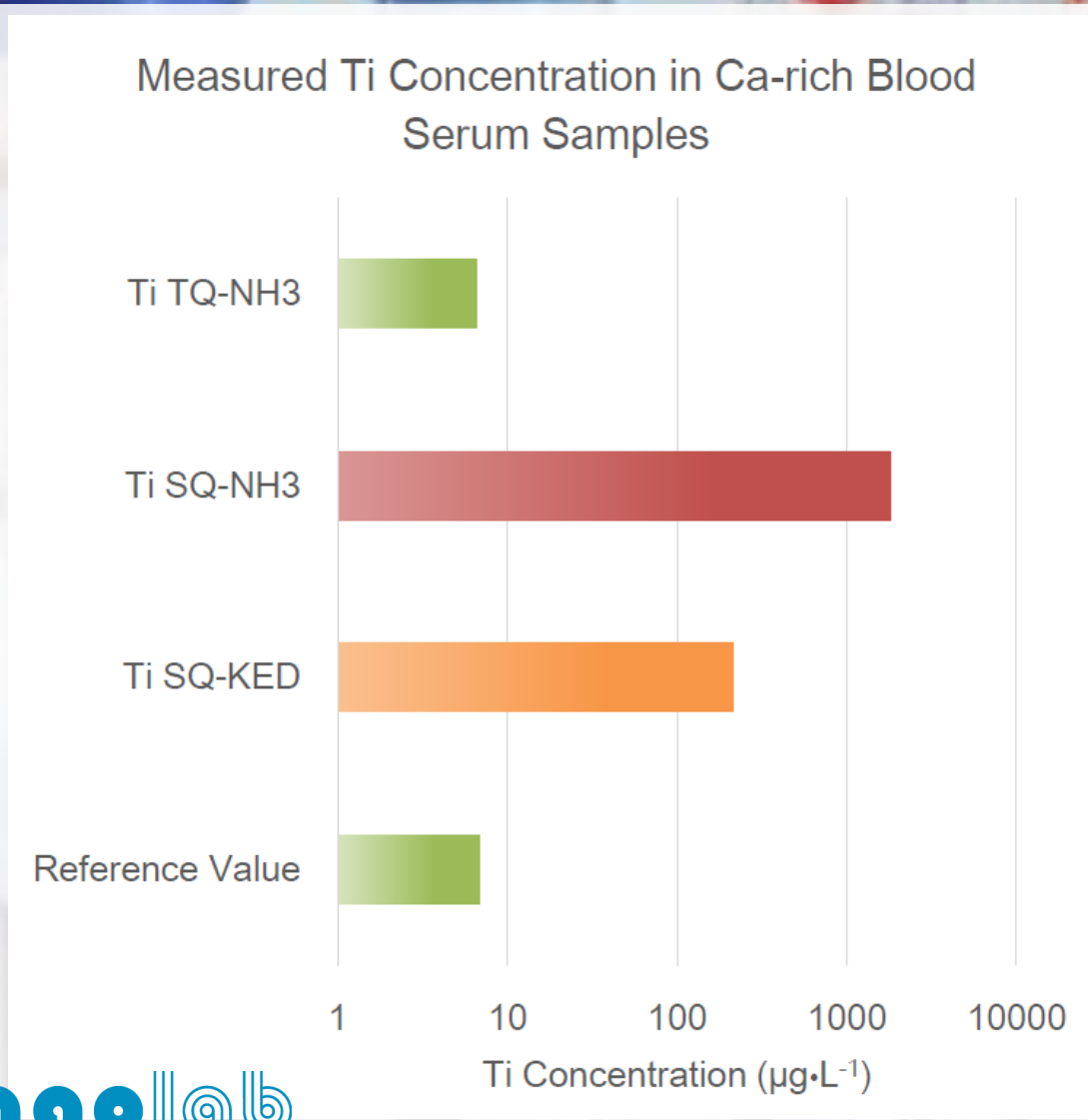
PO⁺, POH⁺, CaH⁺ na ostatních izotopech



Ti		titanium
⁴⁶ Ti	45.953	8.25
⁴⁷ Ti	46.952	7.44
⁴⁸ Ti	47.948	73.72
⁴⁹ Ti	48.948	5.41
⁵⁰ Ti	49.945	5.18
22	47.87	6.83

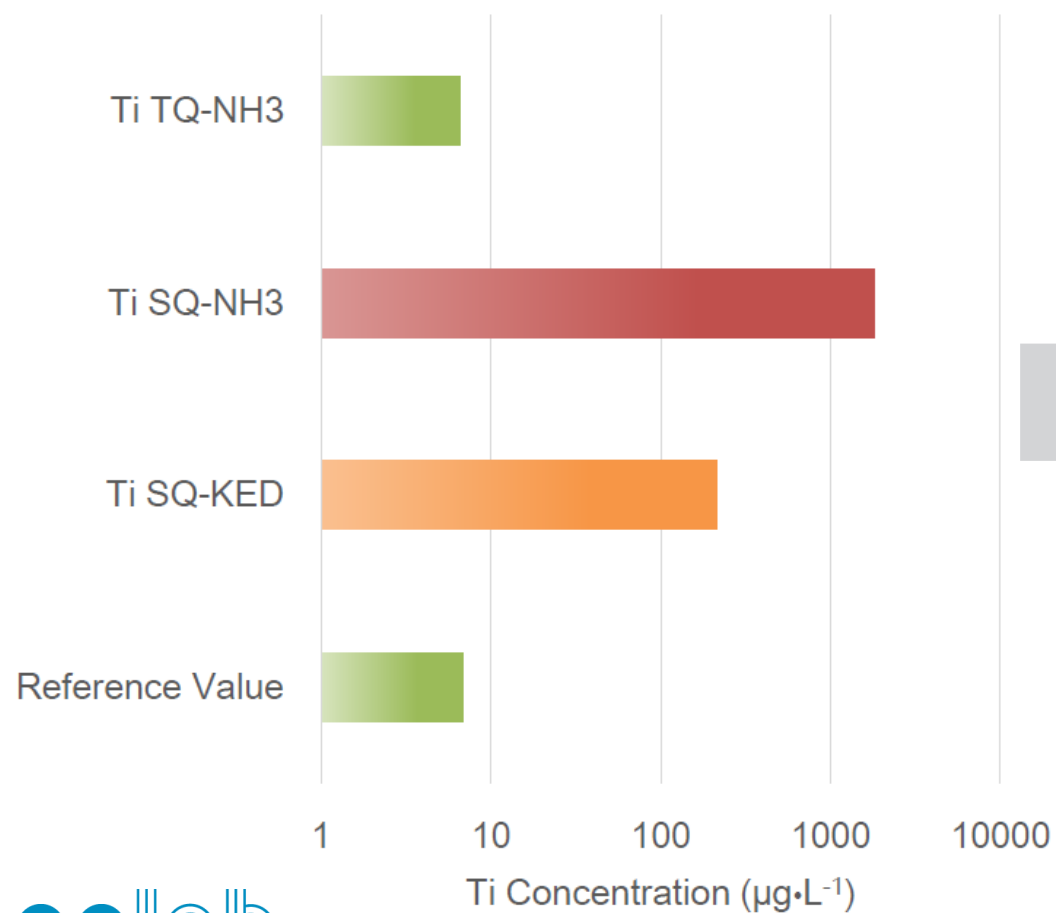
⁴⁸ Ti ⁺	⁴⁸ Ca
	⁹⁶ Zr ²⁺
	³¹ P ¹⁶ O ¹ H ⁺
	³² S ¹⁶ O ⁺
	²⁴ Mg ₂ ⁺

Biologické a klinické vzorky - moč, krev, sérum



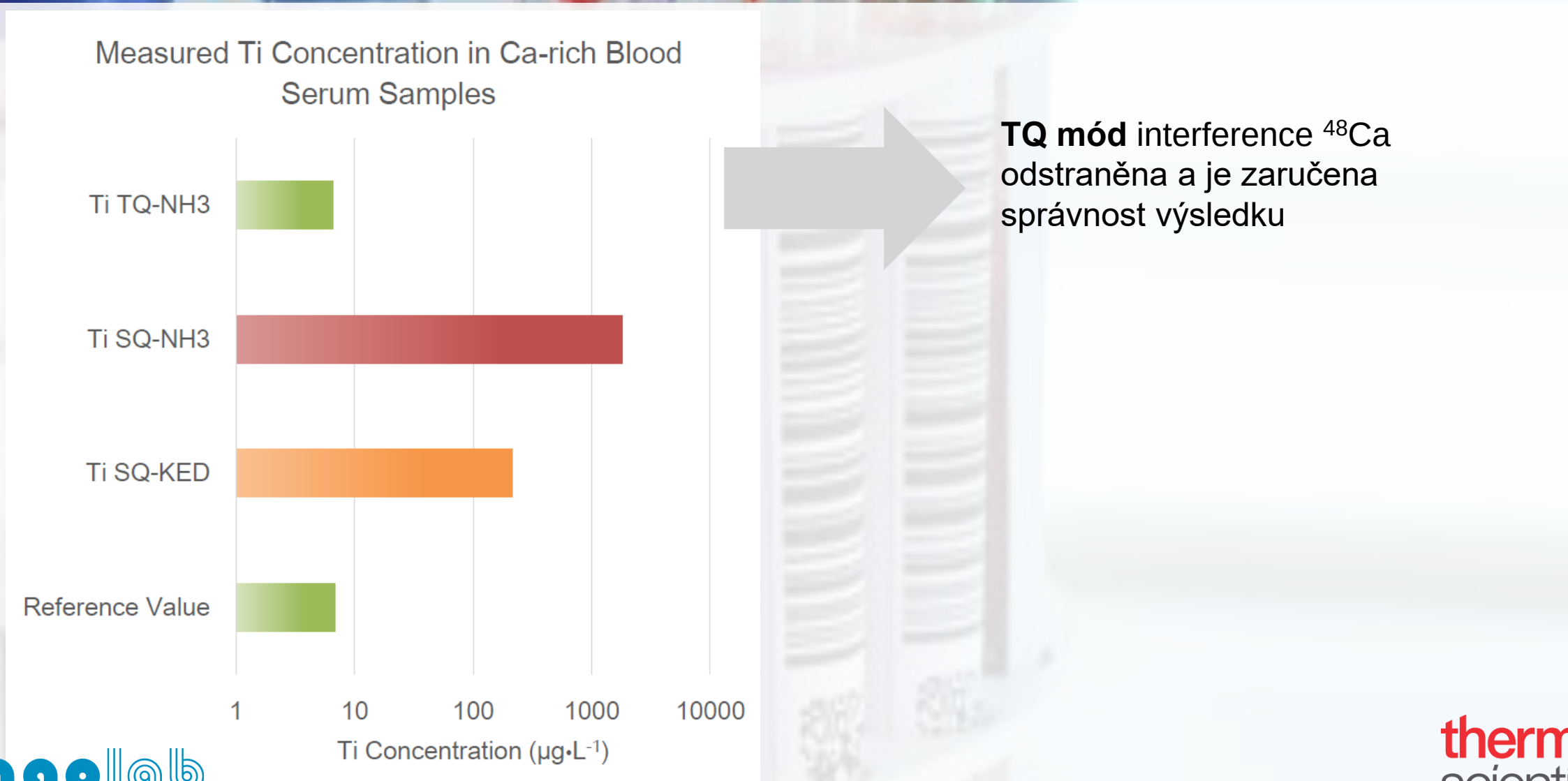
Biologické a klinické vzorky - moč, krev, sérum

Measured Ti Concentration in Ca-rich Blood Serum Samples



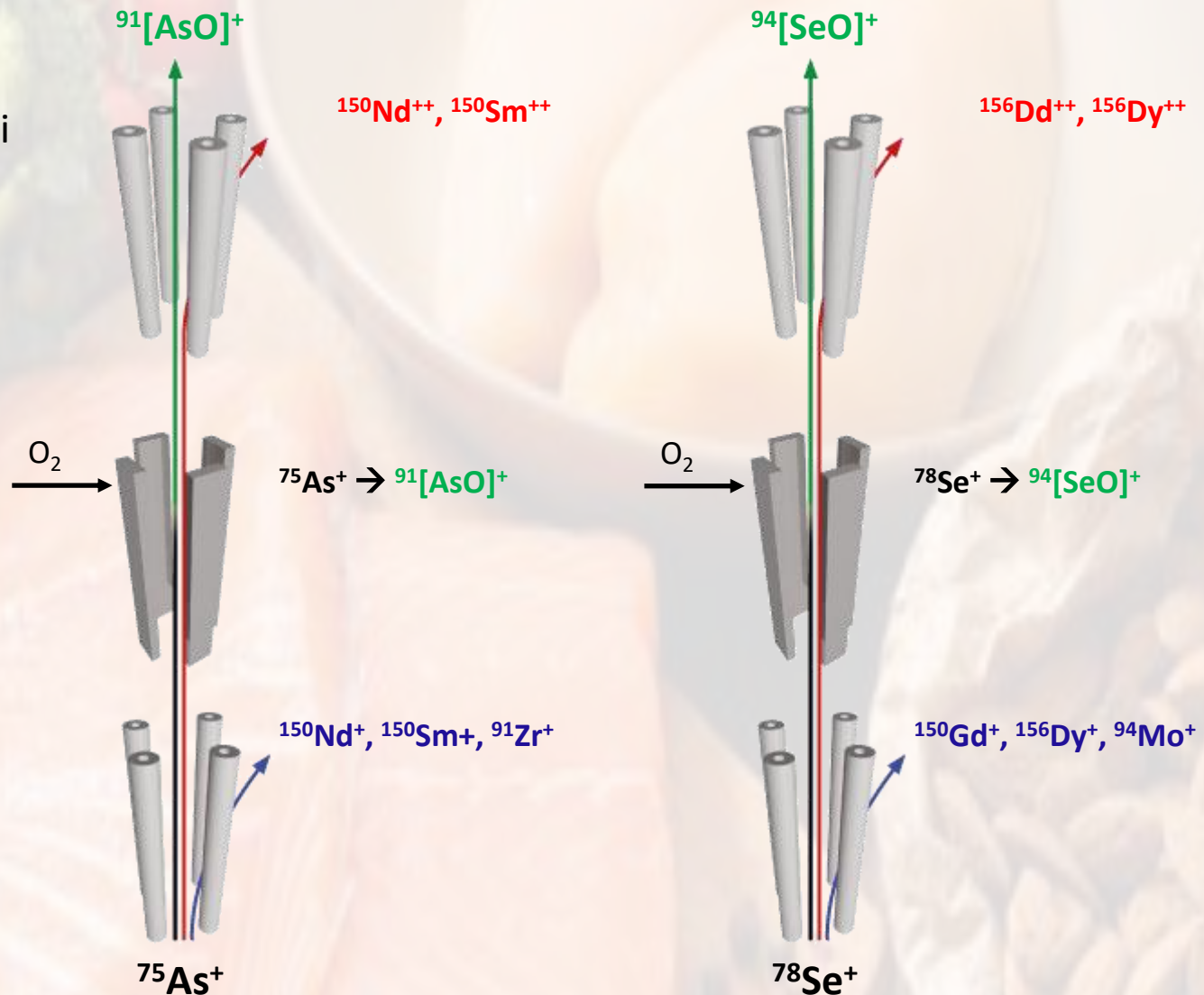
SQ mód dává falešně pozitivní výsledek kvůli nerozlišené interferenci ⁴⁸Ca

Biologické a klinické vzorky - moč, krev, sérum



Sledování kontaminace toxickými látkami z prostředí

As, Se – interference s prvky vzácných zemin (REE - rare earth elements) – dovnásobně nabité ionty jako Nd^{2+} , Gd^{2+}



As	arsenic	
⁷⁵ As	74.922	100
As		
33	74.92	9.79

Se	selenium	
⁷⁴ Se	73.922	0.89
⁷⁶ Se	75.919	9.37
⁷⁷ Se	76.920	7.63
⁷⁸ Se	77.917	23.77
⁸⁰ Se	79.917	49.61
⁸² Se	81.917	8.73
Se		
34	78.96	9.75

Potraviny

Analyte	IDL ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	MDL ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	NIST 1515 apple leaves N=3		NIST 1573A tomato leaves N=3	
			Measured (mg·kg ⁻¹)	Certified (mg·kg ⁻¹)	Measured (mg·kg ⁻¹)	Certified (mg·kg ⁻¹)
¹¹ B	0.4	52.4	25.2±0.6	27±2	30.0±0.2	33.3±0.7
²³ Na	4	524	29.3±0.8	24.4±1.2	123±1.5	136±4
²⁴ Mg	1	131	2686±84	2710±80	10556±210	12000*
²⁷ Al	0.1	13.1	258±8.4	286±9	532±13	598±12
³¹ P as ³¹ P ¹⁶ O at m/z 47	0.05	6.0	1530±10	1590*	2040±33	2160±40
³² S as ³² S ¹⁶ O at m/z 48	0.02	2.6	1819±15	1800*	9779±0.2	9600*
³⁹ K	3	393	16106±75	16100±200	27299±198	27000±500
⁴⁴ Ca	1	131	15218±2300	15260±1500	49339±235	50500±900
⁵¹ V	0.001	0.13	0.24±0.01	0.26±0.03	0.80±0.01	0.835±0.010
⁵² Cr	0.005	0.66	0.29±0.01	0.3*	1.97±0.02	1.99±0.06
⁵⁵ Mn	0.002	0.20	52.6±0.6	54±2	242±1.0	246±8

Analyte	IDL ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	MDL ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	NIST 1515 apple leaves N=3		NIST 1573A tomato leaves N=3	
			Measured (mg·kg ⁻¹)	Certified (mg·kg ⁻¹)	Measured (mg·kg ⁻¹)	Certified (mg·kg ⁻¹)
⁷⁵ As as ⁷⁵ As ¹⁶ O at m/z 91	0.006	0.79	0.036±0.003 TQ-O2	0.038±0.007	0.117±0.03	0.112±0.004
⁷⁵ As	0.004	0.52	0.469±0.012 SQ-KED	0.038±0.007	0.143±0.01	0.112±0.004
⁷⁸ Se as ⁷⁸ Se ¹⁶ O at m/z 94	0.003	0.39	0.052±0.006 TQ-O2	0.050±0.009	0.053±0.01	0.054±0.003
⁷⁸ Se	0.046	6.03	1272±187 SQ-KED	0.050±0.009	0.11±0.01	0.054±0.003

⁹⁸ Mo	0.003	0.39	0.094±0.01	0.094±0.013	0.47±0.06	0.46*
¹¹¹ Cd	0.001	0.13	0.013±0.001	0.014*	1.45±0.03	1.52±0.04
¹²¹ Sb	0.001	0.13	0.012±0.005	0.013*	0.057±0.003	0.063±0.006
¹³⁸ Ba	0.002	0.262	48.8±0.1	49±2	60.2±0.7	63*
²⁰⁸ Pb	0.001	0.131	0.422±0.002	0.470±0.024	-	N.D.
²³² Th	0.005	0.131	0.03±0.002	0.03	0.107±0.002	0.12*
²³⁸ U	0.005	0.131	0.008±0.002	0.006*	0.033±0.001	0.035*



Ni nickel		
⁵⁸ Ni	57.935	68.08
⁶⁰ Ni	59.931	26.22
⁶¹ Ni	60.931	1.14
⁶² Ni	61.928	3.63
⁶⁴ Ni	63.928	0.93
Ni		
28	58.69	7.64

Letecký průmysl

Vysoká teplotní a mechanická odolnost

Turbíny

Nečistoty (např. Se) mohou způsobit problémy – prasknutí apod.

Zr zirconium		
⁹⁰ Zr	89.905	51.45
⁹¹ Zr	90.906	11.22
⁹² Zr	91.905	17.15
⁹⁴ Zr	93.906	17.38
⁹⁶ Zr	95.908	2.80
Zr		
40	91.22	6.63

Jaderný průmysl

Vysoká teplotní odolnost a odolnost vůči korozím v agresivním prostředí

Pouzdra palivových tyčí – malý průřez pro neutronový záchyt

Obsahuje také Sn, Nb, Cr, Ni

Nečistota Cd je známá pro velký neutronový záchyt

Ni		
nickel		
⁵⁸ Ni	57.935	68.08
⁶⁰ Ni	59.931	26.22
⁶¹ Ni	60.931	1.14
⁶² Ni	61.928	3.63
⁶⁴ Ni	63.928	0.93
Ni		
28	58.69	7.64

Se		
selenium		
⁷⁴ Se	73.922	0.89
⁷⁶ Se	75.919	9.37
⁷⁷ Se	76.920	7.63
⁷⁸ Se	77.917	23.77
⁸⁰ Se	79.917	49.61
⁸² Se	81.917	8.73
Se		
34	78.96	9.75

Isotope	Abundance	Normal Matrix	Ni Matrix	Bromine
74	0.9		⁵⁸ Ni ¹⁶ O	
76	9.00	⁴⁰ Ar ³⁶ Ar	⁶⁰ Ni ¹⁶ O	
Se 77	7.60	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl	⁶⁰ Ni ¹⁶ O ¹ H	
78	23.60	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar, ⁷⁸ Kr	⁶² Ni ¹⁶ O	
80	49.70	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar, ⁸⁰ Kr	⁶⁴ Ni ¹⁶ O	⁷⁹ Br ¹ H
82	9.20	⁸² Kr	⁶⁴ Ni ¹⁸ O, ⁶⁴ Ni ¹⁷ O ¹ H	⁸¹ Br ¹ H

↓
He-KED, H₂

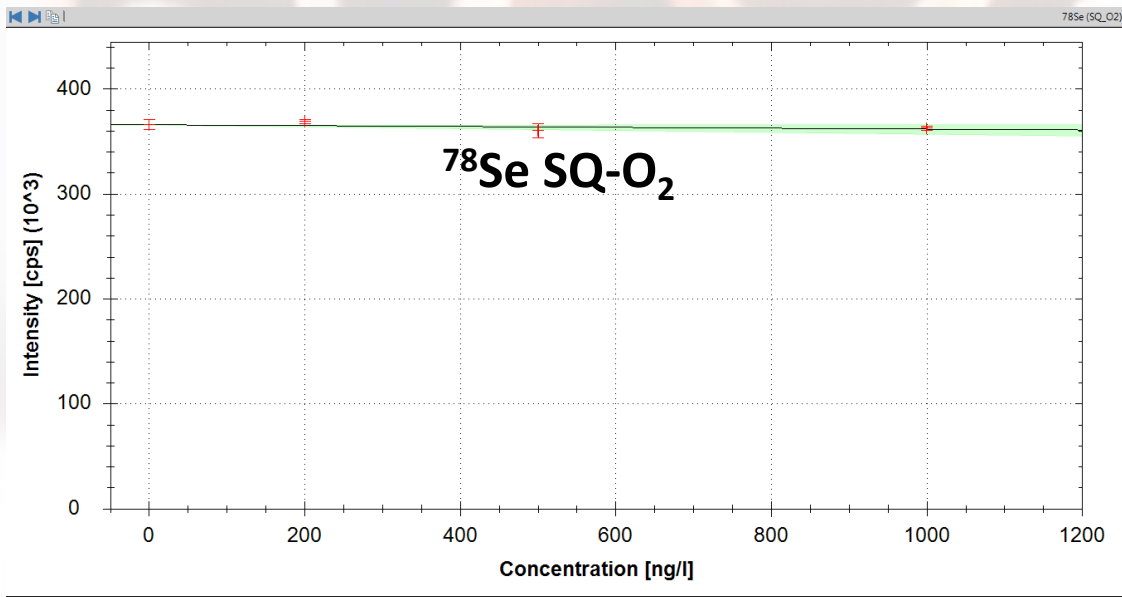
↓
O₂ konverze na
SeO

↓
KED ani H₂
nepomůže

Ni nickel		
⁵⁸ Ni	57.935	68.08
⁶⁰ Ni	59.931	26.22
⁶¹ Ni	60.931	1.14
⁶² Ni	61.928	3.63
⁶⁴ Ni	63.928	0.93
28 58.69 7.64		

Se selenium		
⁷⁴ Se	73.922	0.89
⁷⁶ Se	75.919	9.37
⁷⁷ Se	76.920	7.63
⁷⁸ Se	77.917	23.77
⁸⁰ Se	79.917	49.61
⁸² Se	81.917	8.73
34 78.96 9.75		

SQ-O₂
Do reakční cely vstupují všechny primární ionty, vznikají další interferenty, jako jsou adukty s vodou apod.



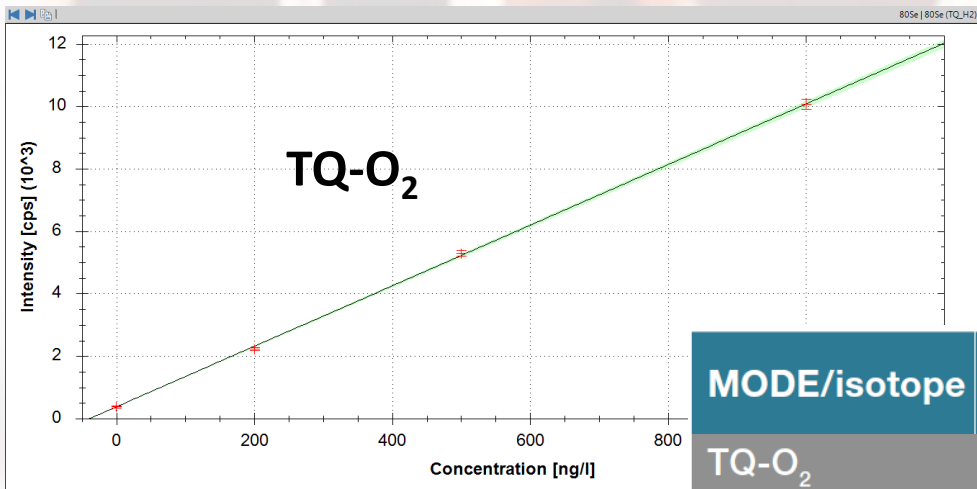
SeO

Ion Mass	Identifier	Interference
92	⁷⁶ Se ¹⁶ O ⁺	⁵⁸ Ni ¹⁶ O(H ₂ O) ⁺
93	⁷⁷ Se ¹⁶ O ⁺	⁵⁸ Ni ¹⁶ O(H ₃ O) ⁺
94	⁷⁸ Se ¹⁶ O ⁺	⁶⁰ Ni ¹⁶ O(H ₂ O) ⁺ , ⁵⁸ Ni ¹⁸ O(H ₂ O) ⁺
96	⁸⁰ Se ¹⁶ O ⁺	⁶² Ni ¹⁶ O(H ₂ O) ⁺ , ⁶⁰ Ni ¹⁸ O(H ₂ O) ⁺
98	⁸² Se ¹⁶ O ⁺	⁶⁴ Ni ¹⁶ O(H ₂ O) ⁺ , ⁶² Ni ¹⁸ O(H ₂ O) ⁺

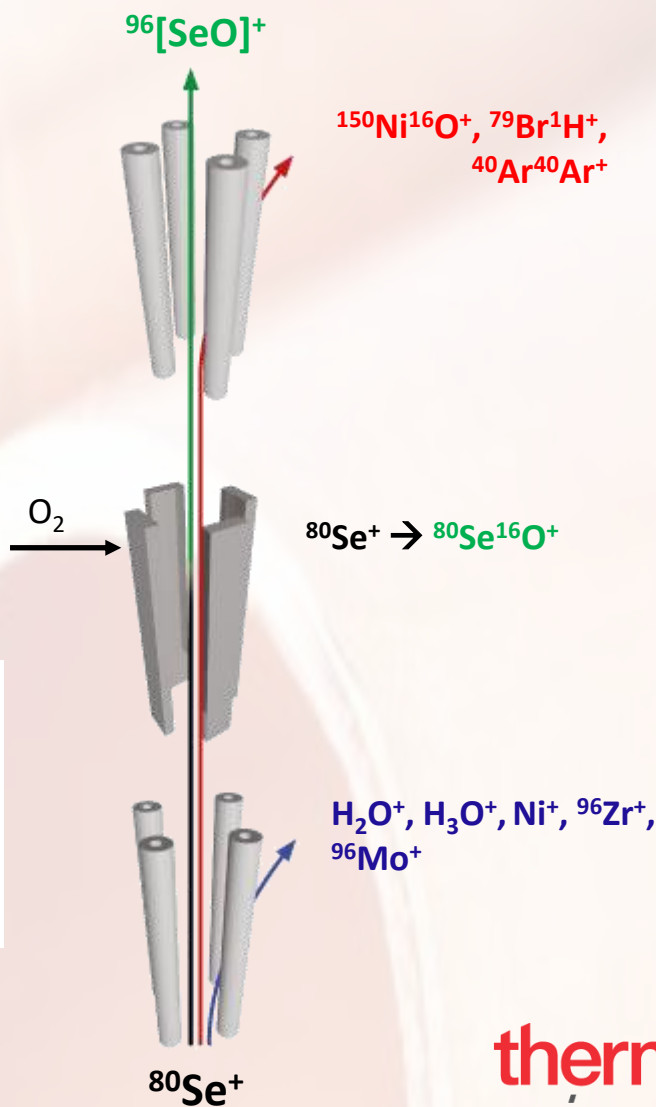
Ni	nickel
⁵⁸ Ni	57.935 68.08
⁶⁰ Ni	59.931 26.22
⁶¹ Ni	60.931 1.14
⁶² Ni	61.928 3.63
⁶⁴ Ni	63.928 0.93
Ni	
28	58.69 7.64

Se	selenium
⁷⁴ Se	73.922 0.89
⁷⁶ Se	75.919 9.37
⁷⁷ Se	76.920 7.63
⁷⁸ Se	77.917 23.77
⁸⁰ Se	79.917 49.61
⁸² Se	81.917 8.73
Se	
34	78.96 9.75

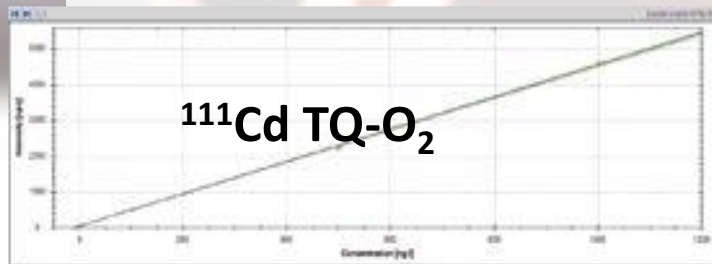
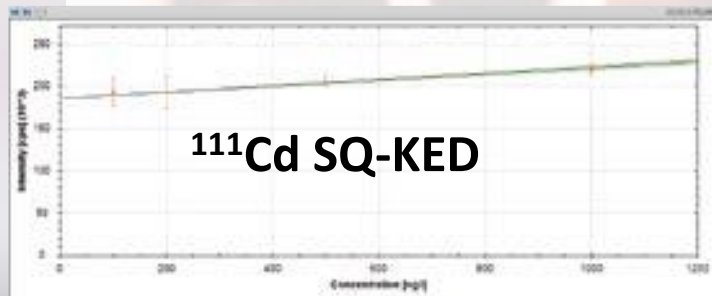
Vzorek: Se ve 100 ppm Ni



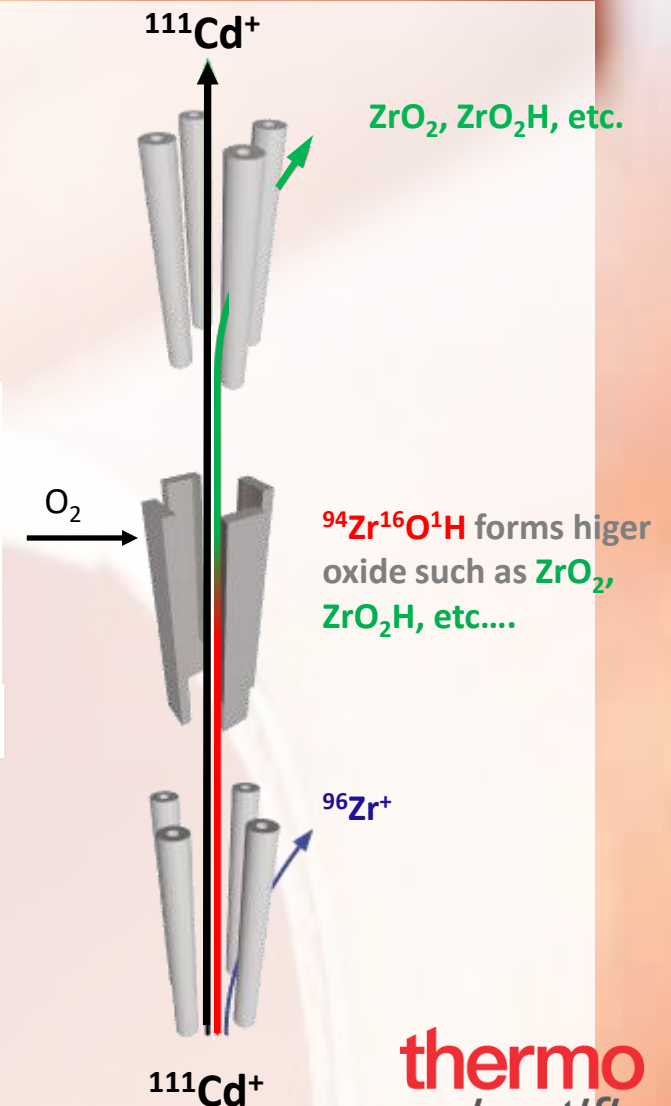
MODE/isotope	Sensitivity (cps·L·μg ⁻¹)	BEC (ng·L ⁻¹)	IDL (ng·L ⁻¹)
TQ-O ₂			
⁷⁸ Se ⁺	1000	47.8	18.8
⁸⁰ Se ⁺	2200	13.2	5.10



Zr zirconium			Cd cadmium		
⁹⁰ Zr	89.905	51.45	¹⁰⁶ Cd	105.906	1.25
⁹¹ Zr	90.906	11.22	¹⁰⁸ Cd	107.904	0.89
⁹² Zr	91.905	17.15	¹¹⁰ Cd	109.903	12.49
⁹⁴ Zr	93.906	17.38	¹¹¹ Cd	110.904	12.80
⁹⁶ Zr	95.908	2.80	¹¹² Cd	111.903	24.13
			¹¹³ Cd	112.904	12.22
			¹¹⁴ Cd	113.903	28.73
			¹¹⁶ Cd	115.905	7.49
40	91.22	6.63	48	112.41	8.99



MODE/isotope	Sensitivity (cps·L·μg ⁻¹)	BEC (ng·L ⁻¹)	IDL (ng·L ⁻¹)
SQ-KED			
¹¹¹ Cd ⁺	3600	5000	1000
TQ-O ₂			
¹¹¹ Cd ⁺	4500	10.6	1.7



Vitamin B12 obsahuje Co (asi 4% (w/w))

Nečistoty - As, Cd, Pb a Hg

- ICH Q3D Guideline for Elemental Impurities
- USP <232> Elemental Impurities – Limits
- USP <233> Elemental Impurities – Procedures
- USP <2232> Elemental Contaminants in Dietary Supplements

As	arsenic
⁷⁵ As	74.922 100
As	
33	74.92 9.79

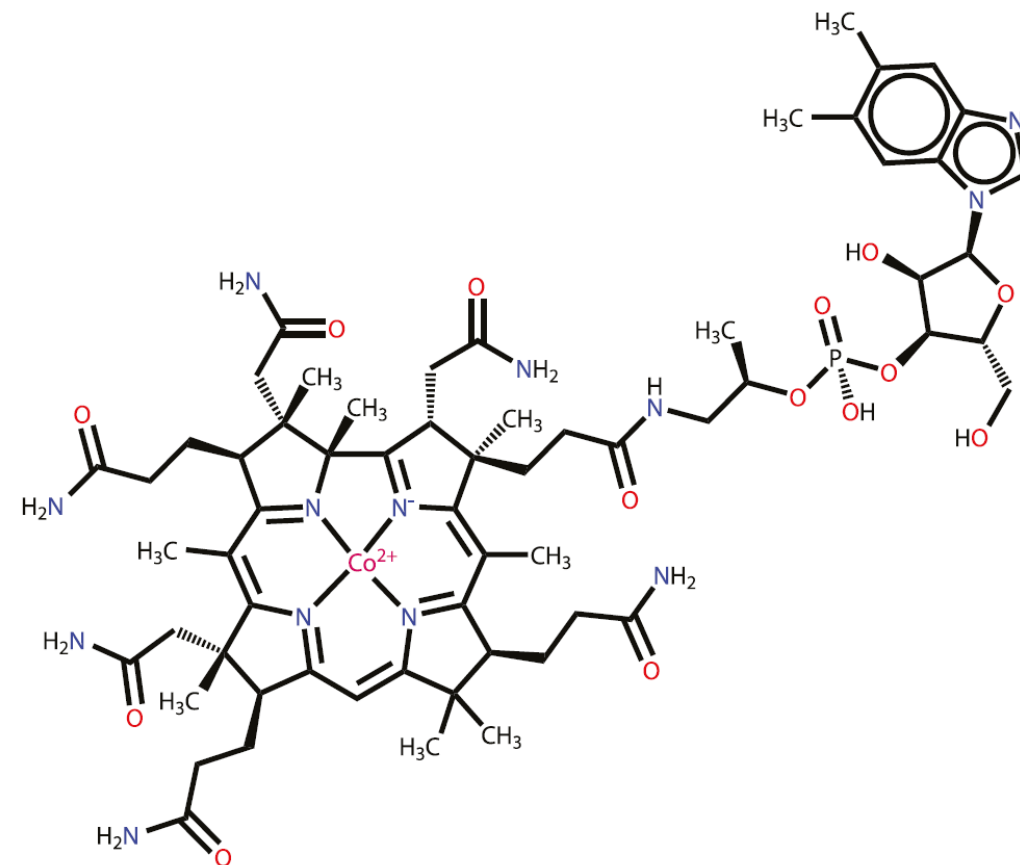
Cd	cadmium
¹⁰⁶ Cd	105.906 1.25
¹¹² Cd	107.904 0.89
¹¹⁴ Cd	108.903 12.49
¹¹⁶ Cd	110.904 12.80
¹¹⁸ Cd	111.903 24.13
¹²⁰ Cd	112.904 12.22
¹²² Cd	113.903 28.73
¹²⁴ Cd	115.905 7.49
Cd	
48	112.41 8.99

Pb	lead
²⁰⁴ Pb	203.973 1.4
²⁰⁶ Pb	205.974 24.1
²⁰⁷ Pb	206.976 22.1
²⁰⁸ Pb	207.977 52.4
Pb	
82	207.2 7.42

Hg	mercury
¹⁹⁶ Hg	195.966 0.15
¹⁹⁸ Hg	197.967 9.97
²⁰⁰ Hg	198.968 16.87
²⁰¹ Hg	199.968 23.10
²⁰² Hg	200.970 13.18
²⁰³ Hg	201.971 29.86
²⁰⁴ Hg	203.973 6.87
Hg	
80	200.59 10.44

Vzorky vitamínu B12 v HNO₃

- SQ-KED
- TQ-O₂ (jako ⁷⁵As¹⁶O)





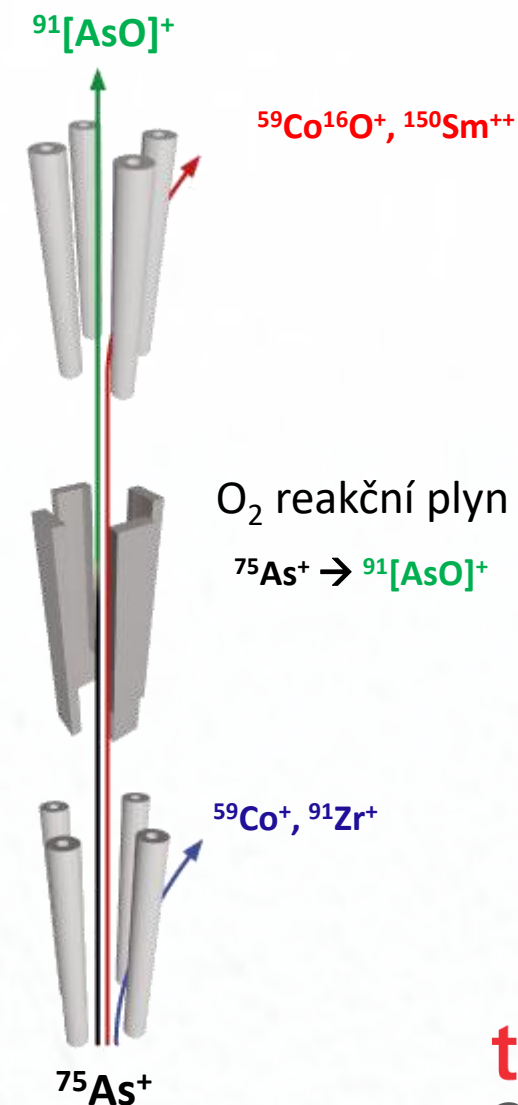
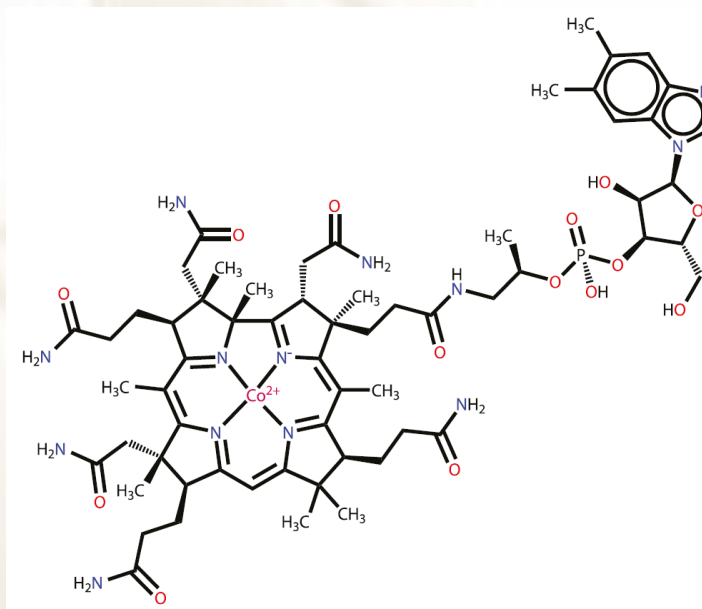
Vitamin B12

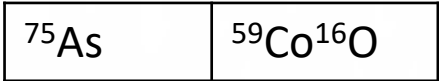
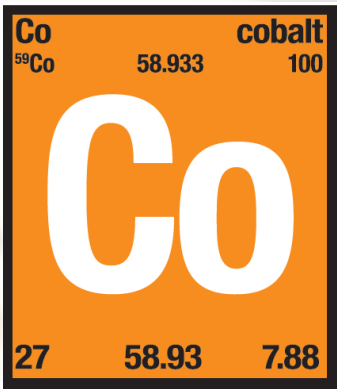
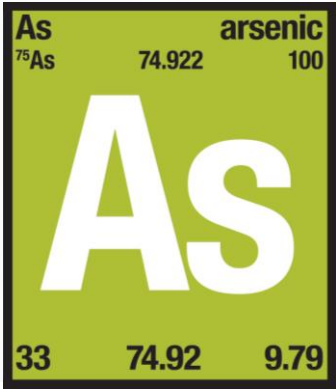
- SQ-KED
- TQ-O₂ (jako ⁷⁵As¹⁶O)

⁷⁵ As	⁵⁹ Co ¹⁶ O
------------------	----------------------------------

Reakční plyn O₂ - ⁷⁵As¹⁶O

As ⁷⁵ As 74.922 100 As 33 74.92 9.79	arsenic	Co ⁵⁹ Co 58.933 100 Co 27 58.93 7.88	cobalt
---	---------	---	--------





Reakční plyn O_2 - $^{75}\text{As}^{16}\text{O}$

Concentration Vitamin B12	Signal at $m/z=59$ (SQ-KED) [CPS]	Signal at $m/z=75$ (SQ-KED) [CPS]	BEC in SQ-KED mode [ng·g ⁻¹]	Signal at $m/z=75$ (TQ-O ₂)	BEC in TQ-O ₂ mode [ng·g ⁻¹]	Spike recovery in TQ-O ₂ mode [%]
BLK	73	2	0.0008	4	0.0007	N/A
0.0001 mg·mL ⁻¹	202,455	13	0.003	9	0.001	100.1
0.001 mg·mL ⁻¹	2,174,144	88	0.02	10	0.001	99.5
0.01 mg·mL ⁻¹	24,003,087	852	0.21	8	0.001	101.8
0.1 mg·mL ⁻¹	243,093,619	8744	2.47	18	0.002	106.4

As SQ-KED

As TQ-O₂

Geochronologie

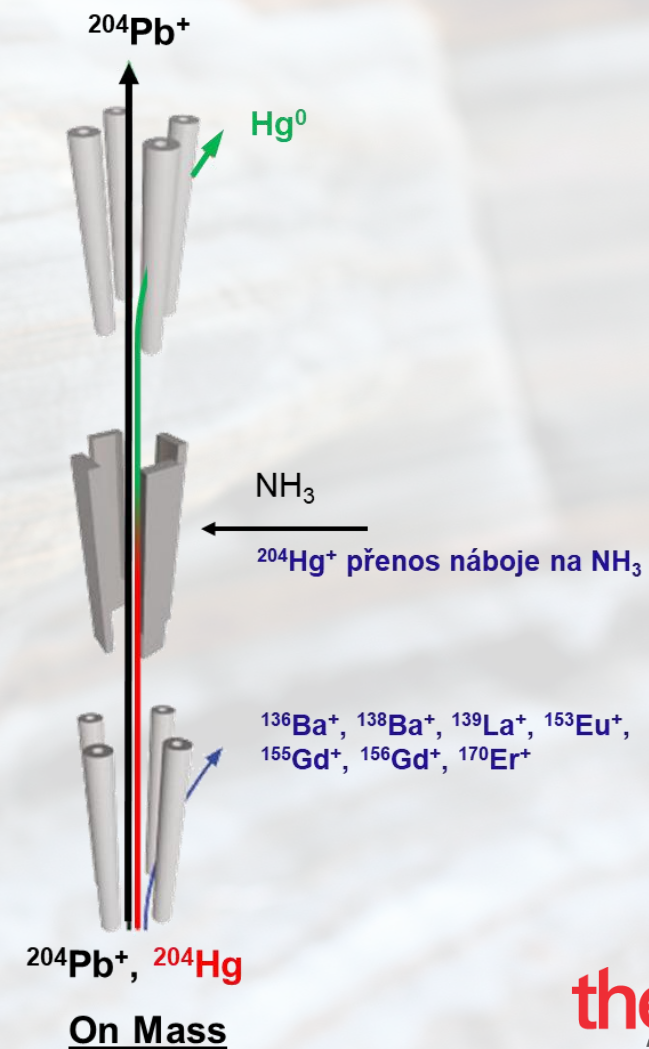
Uran-Thorium-olovo

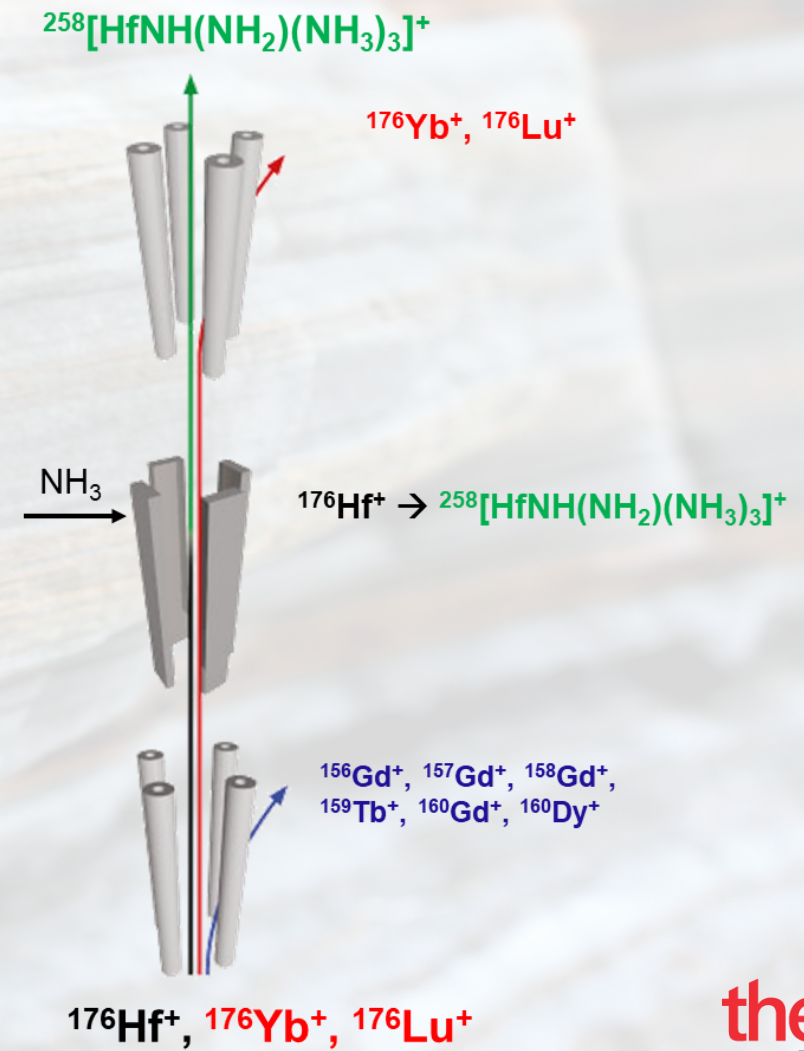
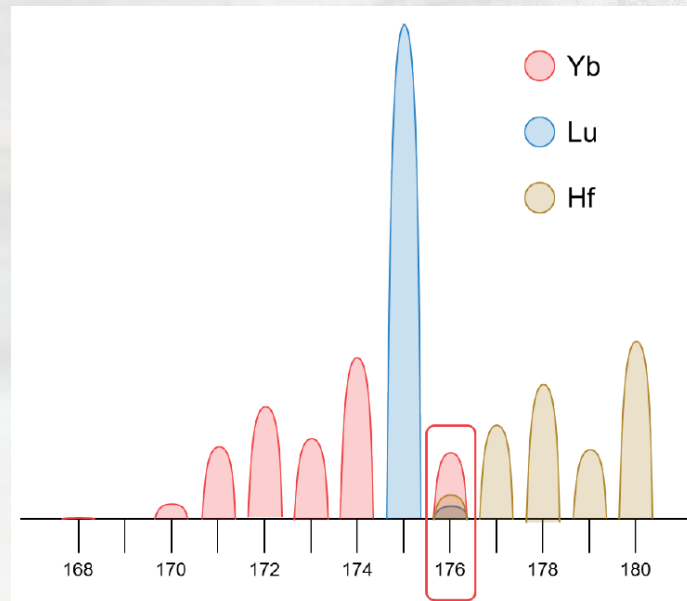
– zirkony

Parent Nuclide	Daughter Isotope	Decay Constant (yr ⁻¹)	Half Life (yr)
²³⁸ U	²⁰⁶ Pb	1.55×10^{-10}	4.47×10^9
²³⁵ U	²⁰⁷ Pb	9.85×10^{-10}	7.04×10^8
²³² Th	²⁰⁸ Pb	4.95×10^{-11}	4.95×10^{10}

²⁰⁴Pb tzv. „common lead“ correction

²⁰⁴Pb interference ²⁰⁴Hg⁺



$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 

Anorganická (prvková) analýza

AAS
iCE 3000



ICP-OES
iCAP PRO



ICP-MS
iCAP RQ/TQ



HR-ICP-MS
Element/Neptune/Triton...



EDXRF
Quant'X



WDXRF
Perform'X



thermo
scientific

OES
iSpark



OEA
FlashSmart



Děkuji za pozornost