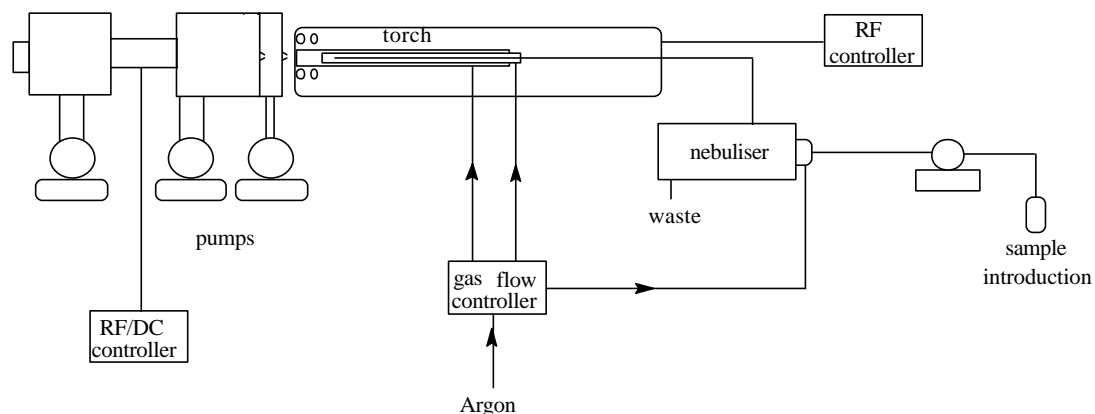


INDUCTIEF GEKOPPELD PLASMA

MASSA SPECTROMETRIE (ICP-MS)

Een ICP-MS-apparaat is een koppeling van een inductief gekoppeld plasma (ICP: inductively coupled plasma) en een massaspectrometer (MS). Figuur 1 geeft een schematische voorstelling van het apparaat weer.



Figuur 1: Schematische voorstelling van een ICP-MS-apparaat

Het te analyseren monster wordt via een pneumatische verstuiver in het plasma op atmosferische druk geïnjecteerd waar het geïoniseerd wordt in een RF-veld. Via de interface wordt een deel van het plasma, waarin de ionen zich bevinden, geëxtraheerd. Hierna worden ze door elektrostatische lenzen naar de quadrupool-massaspectrometer geleid, waar ze geanalyseerd worden.

Achtereenvolgens worden het plasma, de interface en de massaspectrometer beschreven.

1. Het ICP-plasma

Een plasma is een geladen zone in een gas, waarin geen chemisch evenwicht heerst. In een plasma is de gastemperatuur 500 tot 600°C terwijl de energie ($1/2 RT$) van de elektronen overeenkomt met een temperatuur van 7000 tot 10000 K. Een inductief-gekoppeld plasma ontstaat wanneer er energieoverdracht is van een inductiespoel naar het gas. Men dissipeert een elektrisch vermogen van 1 tot 2kW met een frequentie van 27.12 MHz in een argonstroom. Een RF-veld interageert met de geladen deeltjes aanwezig in het argon. Deze geladen deeltjes, elektronen, worden in het gas gebracht

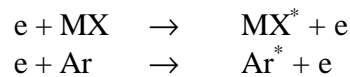
door een Tesla-ontlading. In het veld worden de electronen dan versneld en liggen aan de basis van een aantal processen die het plasma in stand houden.

Samengevat kunnen volgende processen optreden in het plasma:

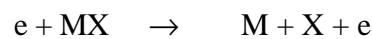
Ionisatie



Excitatie



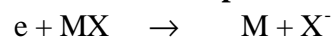
Dissociatie



Dissociatieve ionisatie

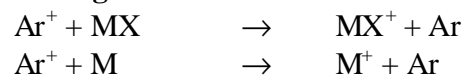


Dissociatieve captatie

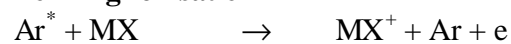


De gevormde Ar-ionen of aangeslagen atomen kunnen via niet-elastische botsingen ionen vormen:

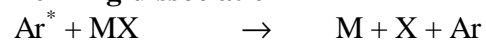
Ladingstransfer



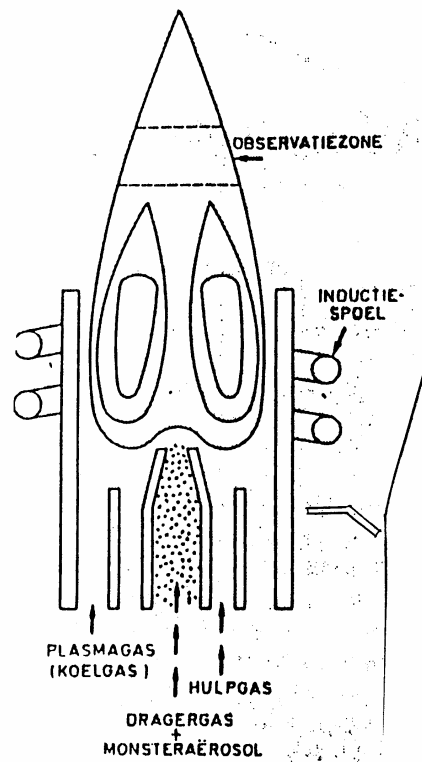
Penning ionisatie



Penning dissociatie



Experimenteel wordt een ICP-plasma verwezenlijkt zoals in Figuur 2 weergegeven.



Figuur 2: Schematische voorstelling van een ICP-plasmatoorts.

Een koperen, met water gekoelde, inductiespoel omsluit een systeem van 3 concentrische kwartsbuizen (de "toortshouder"), waardoor argongas stroomt. De eerste gasstroom, het plasmagas of koelgas, stroomt tussen de buitenste 2 buizen. Hij voert voldoende gas aan (ca. 15 l/min) om het plasma in stand te houden en vormt een thermische afscherming tussen het plasma en de buitenste kwartsbuis. De tweede gasstroom, het hulpgas, stroomt tussen de binnenste en de middelste kwartsbuizen en wordt bij de analyse van waterige oplossingen gebruikt om de positie van het plasma in de toorts te regelen. De centrale buis wordt gebruikt om het monster in het plasma te brengen: hierlangs wordt het aërosol, dat in de verstuiwingkamer gegenereerd wordt, door de derde gasstroom, het dragergas, in het plasma geïnjecteerd.

Het plasma levert een populatie van positieve ionen waarbij voor de meeste elementen M^+ gesteld kan worden dat met een hoog rendement M^+ -ionen gevormd worden. Meer dan 50 elementen komen voor minstens 90% voor als een enkelvoudig geladen ion.

Onderstaande tabel (Tabel 1) geeft de ionisatiegraad voor enkele elementen in een ICP-plasma. De bijdrage van tweemaal geladen deeltjes is meestal verwaarloosbaar.

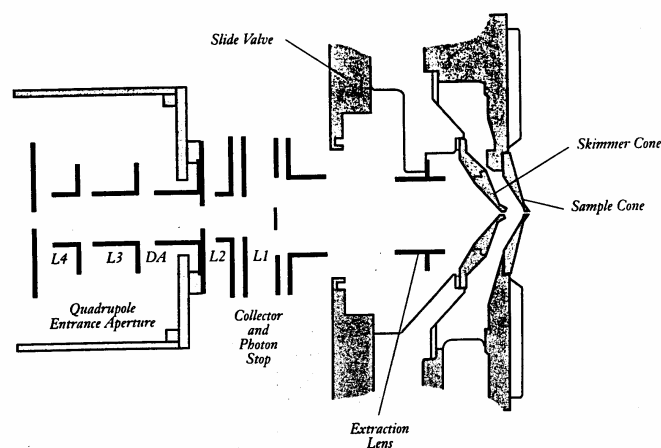
Tabel 1 : (eerste) ionisatiegraad voor enkele elementen in een ICP-plasma

Element	Ionisatiegraad (M+) in %
Li	100
Be	75
B	58
Na	100
Mg	96
Mn	95
Fe	93
Zn	75
As	52
Ag	93
Cd	85
Hg	36
Pb	97
Bi	92

Omdat de inductiespoel niet rechtstreeks in aanraking komt met het plasma, is er ook geen contaminatie door de elektroden mogelijk. De ICP-toorts is dus een goede ionenbron voor analyses in het sub-ppb gebied.

2. De interface

De interface (Figuur 3) staat in voor het overbrengen van ionen uit het plasma, dat op atmosferische druk staat, naar de massaspectrometer, die voor zijn werking een vacuüm beter dan 10^{-5} mbar vereist.

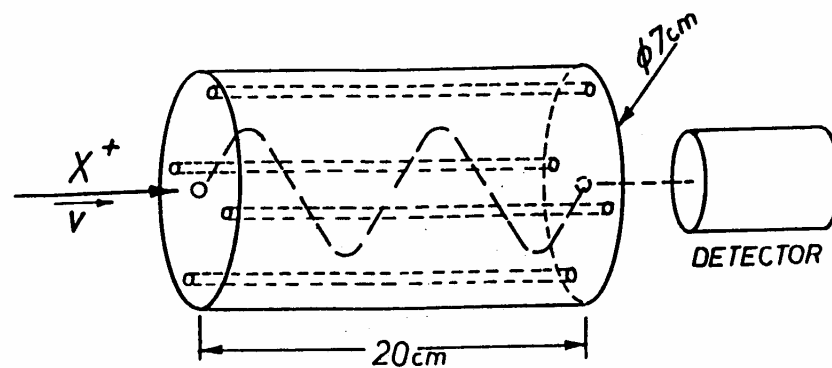


Figuur 3: Schematische voorstelling van de ICP-MS interface.

In de eerste trap van het interface wordt een druk van 2 mbar in stand gehouden door middel van een olierotatiepomp. De stalname van ionen gebeurt in twee stappen. Via een opening van ongeveer 0,7 mm in de top van een watergekoelde kegel, die in het plasma steekt, worden ionen vanuit het plasma in de interface geleid. Door een tweede kegel (diameter 1 mm) komen die ionen in het hoog-vacuümsysteem (druk kleiner dan 10^{-4} mbar), waar ze door electrostatische lenzen gefocuseerd worden op de ingang van de massaspectrometer.

3. De quadrupool-massaspectrometer

De werking van de quadrupool-massafilter wordt uitgelegd in tekst over "gastitraties".

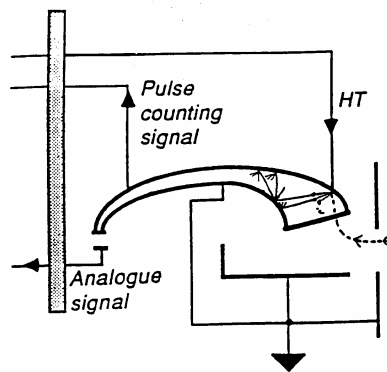


Figuur 4: Schematische voorstelling van een quadrupool-massafilter.

4, Het detectiesysteem

De detectie van de ionen gebeurt door middel van een Chaneltron ionenvermenigvuldiger. Hij geeft een elektrisch signaal, dat proportioneel met de ionenflux die doorgelaten wordt door de quadrupool-massaspectrometer. De ionenvermenigvuldiger bevat een smalle, gebogen, trechtervormige buis met een binnendiameter van ongeveer 1 mm en een lengte van 70 mm.

Telkens een ion invalt op het oppervlak, komen een aantal elektronen vrij. Deze worden gedwongen om onder invloed van een elektrisch en magnetisch veld een cycloïde beweging te volgen tot ze op hun beurt het oppervlak raken en er weer een aantal elektronen losslaan. Deze cyclus herhaalt zich een aantal keer, zodat uiteindelijk voor één binnenkomend ion ongeveer 10^6 elektronen vrijkomen. Deze elektronen kunnen op twee verschillende methoden gemeten worden (Figuur 5).

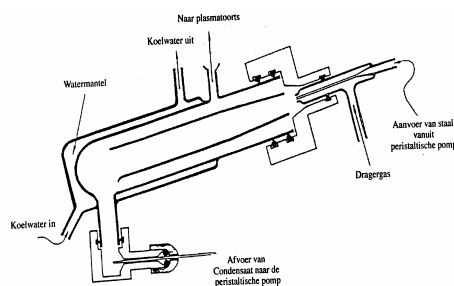


Figuur 5: Schema van een ionenvermenigvuldiger.

Voor spooranalyse werkt de detector in de "puls counting mode", waarbij elk invallend ion individueel wordt geregistreerd. Indien de concentraties echter hoger worden (vanaf 10^7 pulsen/seconde), schakelt de detector automatisch over naar de "analog mode". In deze werkwijze worden de vrijgekomen elektronen gedurende een bepaalde tijd verzameld op de collector electrode aan het uiteinde van de buis. Dit geeft een spanning, evenredig met het aantal binnengekomen ionen. De telresultaten worden gestockeerd in een meerkanaalsanalysator (MCA). De scans van de quadropool zijn gesynchroniseerd met de sweeps van de MCA, zodat een ion met een gegeven m/z telkens in hetzelfde kanaal gestockeerd wordt. De tijd gedurende er in een kanaal gemeten wordt, noemt men de "dwell time", in ons geval 10.24 ms.

5. De verstuivingskamer

Het monster dat zich in de vloeibare fase bevindt wordt door een peristaltische pomp aangezogen met een debiet van ongeveer 1 ml/min. Vervolgens wordt het staal vermengd met een argongasstream en door een nauwe gleuf onder een druk van 2,5 bar de verstuivingskamer ingeblazen. Dit resulteert in de vorming van een aërosol. Ongeveer 1% van het totale debiet wordt naar de plasmatoorts gevoerd (diameter druppels $< 10 \mu\text{m}$). De rest van de nevel (ongeveer 99 %) condenseert en wordt door de peristaltische pomp terug afgevoerd (zie ook Figuur 6).



Figuur 6: Schema van de verstuivingskamer.

6. Analytische kenmerken van een ICP-MS apparaat

Deze analysetechniek leent zich tot multi-element analyses wat een groot voordeel is tegenover andere analysetechnieken zoals bijvoorbeeld AAS of UV/ZL-spectroscopie. Ze kan gebruikt worden voor de bepaling van een zeer breed gamma van elementen met concentraties tot in het sub- $\mu\text{g/l}$ -gebied. In onderstaande tabel (Tabel 2) worden de detectielimieten (uitgedrukt als 3σ van de blanco), bekomen met ICP-MS voor een aantal elementen vergeleken, met detectielimieten voor ICP-AES (detectie gebeurt dan met Atomaire Emissie Spectroscopie) en FAAS (Grafiet-Oven Atomaire Absorptie spectroscopie).

Tabel 2: De detectielimieten uitgedrukt in $\mu\text{g/l}$ weergegeven voor ICP-MS, ICP-AES en voor FAAS.

ELEMENT	ICP-MS	ICP-AES	FAAS
B	0.1	4	700
Al	0.04	20	30
Si	5	9	60
Ca	1	0.5	1
Ti	0.02	,1	50
V	0.01	5	40
Mn	0.03	0.5	1
Fe	0.7	3	3
Ni	0.09	10	4
Cu	0.03	2	1
Zn	0.08	1	0.8
As	0.1	20	100
Zr	0.009	4	400
Nb	0.006	20	1000
Sn	0.09	30	100
Sb	0.08	40	30
Te	0.2	50	20
Ba	0.02	0.2	8
La	0.007	10	-
Ta	0.003	20	1000
W	0.01	20	1000
Hg	0.04	50	200
Pb	0.02	50	10
Bi	0.003	50	20
U	0.002	50	10.000

Uit Tabel 2 blijkt dat de detectielimieten voor ICP-MS over het algemeen veel lager liggen dan voor de andere analysemethoden. De elementen Si, Ca, Fe, As hebben aanzienlijk hogere detectielimieten dan de andere elementen. De reden hiervoor dient

gezocht te worden in spectrale interferenties, een van de nadelen van de ICP-MS analysetechniek. In het plasma zijn immers hoge hoeveelheden H-, O- en Ar-atomen aanwezig, aangezien er waterige oplossingen worden verstoven en argon-gas de hoofdcomponent van het plasma is. Indien het monster bovendien een zuur bevat (soms nodig om metalen in de oplossing te houden en te beletten dat ze neerslaan), kunnen in het plasma ook hoge concentraties van N-, Cl-, S- en P-atomen optreden.

Tussen al deze elementen kunnen polyatomische ionen gevormd worden. Het gevolg is dat de pieken afkomstig van deze ionen en ook de pieken van tweewaardige ionen zullen interfereren met bepaalde elementen omdat ze dezelfde m/z-waarde hebben.

De belangrijkste spectrale interferenties worden weergegeven in Tabel 3 (spectrale interferenties afkomstig van het plasma) en Tabel 4 (spectrale interferenties bij gebruik van zure oplossingen). Bijlage 1 geeft een completere lijst van spectrale interferenties in functie van de massa en het gebruikte zuur.

Tabel 3: Spectrale interferenties bij ICP-MS door deeltjes afkomstig van het plasma (gas = Argon)

ion	m/z	Overlap met
O₂⁺	32	³² S ⁺
	34	³⁴ S ⁺
	36	-
N₂⁺	28	²⁸ Si ⁺
Ar₂⁺	80	⁸⁰ Se ⁺
	76	⁷⁶ Se ⁺
	78	⁷⁸ Se ⁺
	72	⁷² Ge ⁺
	74	⁷⁴ Ge ⁺ ⁷⁴ Se ⁺
ArO⁺	56	⁵⁶ Fe ⁺
	52	⁵² Cr ⁺
	58	⁵⁸ Ni ⁺
	54	⁵⁴ Cr ⁺
	54	Fe ⁺
NO₊	30	³⁰ Si ⁺
Ar⁺	40	⁴⁰ Ca ⁺

Tabel 4: Spcctrale interferenties bij ICP-MS door deeltjes uit de oplossing

zuur	Ion	m/z	Overlap met		
HNO ₃	N ⁺	14	-		
	ArN ⁺	54	⁵⁴ Fe ⁺ ⁵⁴ Cr ⁺		
HCl	Cl ⁺	35 ; 37	-		
HClO ₄	ClO ⁺	51	⁵¹ V ⁺		
		53	⁵³ Cr ⁺		
	ArCl ⁺	75	⁷⁵ As ⁺		
		77	⁷⁷ Se ⁺		
H ₂ SO ₄	HCl ⁺	36 ; 38	-		
		S ⁺	32 ; 33 ; 34	-	
			SO ⁺	48	⁴⁸ Ti ⁺
			49	⁴⁹ Ti ⁺	
	SO ₂ ⁺	50	⁵⁰ Ti ⁺		
		64	⁵⁰ Cr ⁺ ⁵⁰ V ⁺ ⁶⁴ Zn ⁺		
		65	⁶⁴ Ni ⁺ ⁶⁵ Cu ⁺		
66	⁶⁶ Zn ⁺				

De meeste elementen zijn met ICP-MS met zeer goede precisie en nauwkeurigheid te bepalen en de ijklijnen zijn meestal lineair over verschillende grootte-orde van de concentratie. Dit laat toe analyses door te voeren over een zeer groot bereik aan concentraties.

Andere introductiemogelijkheden naast de verstuiving en de lage resolutie quadrapool (zoals bij het apparaat dat gebruikt wordt bij deze oefening) zijn hoge-resolutie ICP-MS en preconcentratie (beiden resulteren in een lagere detectielimiet), electrothermische verdamping van oplossingen, laser ablatie (waarmee ionen gevormd worden uitgaande van een vaste stof) en ICP-AES.

De nadelen van de ICP-MS zijn onder andere dat de techniek niet geschikt is voor de directe analyse van matrices, die zwaar beladen zijn met zouten. De totale concentratie aan opgeloste vaste bestanddelen in het te analyseren monster kan best kleiner zijn dan 0.2%. Een tweede nadeel is de hoge kostprijs, zowel wat betreft het apparaat zelf als de gebruikte chemicaliën.