

POUŽITÍ DYNAMICKÉ REAKČNÍ CELY PRO ODSTRANĚNÍ SPEKTRÁLNÍCH INTERFERENCÍ PŘI MĚŘENÍ METODOU HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM

ANTONÍN KAŇA a OTO MESTEK

*Ústav analytické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Oto.Mestek@vscht.cz*

Došlo 25.10.10, přijato 28.4.11.

Klíčová slova: ICP-MS, interference, dynamická reakční cely

Obsah

1. Úvod
2. Reakční cely
3. Interference
 - 3.1. Ion-molekulová chemie
 - 3.2. Vznik interferencí
 - 3.3. Snížení interferencí
4. Strategie vývoje metody
5. Aplikace dynamické reakční cely
 - 5.1. Životní prostředí
 - 5.2. Biologické vzorky
 - 5.3. Anorganické materiály
 - 5.4. Radioaktivní materiály
6. Závěr

1. Úvod

Již od uvedení prvního komerčního hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) na trh v roce 1983 si tato technika získala pozornost analytických chemiků jako účinný nástroj pro prvkovou analýzu. V dalších letech byly přístroje neustále zdokonalovány a vylepšovány. Veškerá zdokonalování přístrojů ICP-MS směřují ke společnému cíli, kterým je především eliminace spektrálních interferencí. Uvedený typ interferencí představuje nejzávažnější problém při analýze touto metodou a je tak překážkou v analýze velkého množství prvků. V mnohých případech dokonce analýzu zcela znemožňuje¹. V současné době dominuje výzkumu ICP-MS využívající technologie kolizních a reakčních cel. Ty se u různých výrobců objevují v různých podobách. Reakční cely umožňují chemické rozlišení analytu a interferentů prostřednictvím ion-molekulové chemie, což nabízí zajímavou alternativu redukce spektrálních interferencí

v mnohém srovnatelnou s hmotnostní spektrometrií s vysokým rozlišením (HR-ICP-MS)².

ICP-MS s dynamickou reakční celou nachází využití v mnoha typech analýz. Metodu lze s výhodou využít jak pro anorganické vzorky, tak i pro vzorky biologického původu. Velkou výhodou této metody je zejména rychlost. Umožňuje prakticky simultánní stanovení několika prvků najednou, což snižuje množství potřebného vzorku a šetří čas. V mnoha případech není dokonce potřeba vzorek ani speciálně upravovat, což vede také k výrazné úspoře času. Další výhodou jsou pak nízké detekční limity umožňující stanovení i velmi nízkých koncentrací prvků. Vzhledem k velkému množství vyskytujících se spektrálních interferencí a již publikovaným materiálům o využití dynamické reakční cely při jejich eliminaci je zřejmé, že tato metoda nabízí velký potenciál i do budoucnosti. Důkazem toho je i poměrně velké rozšíření ICP-DRC-MS v soukromém sektoru a výzkumných pracovištích.

2. Reakční cely

Reakční cely se skládá z multipólového (kvadrupól, hexapól, oktapól) hmotnostního filtru umístěného v uzavřené komoře, do které je možno zavádět reakční plyn. Tato komora je umístěna mezi iontovou optikou a hmotnostním analyzátozem vlastního spektrometru, kterým je nejčastěji kvadrupól. Vlastnosti reakční cely závisí především na počtu, délce, průměru a umístění tyčí multipólu a také na detailech umístění cely uvnitř přístroje, které se liší u jednotlivých výrobců¹. Komerčně vyráběné přístroje ICP-MS vybavené reakční celou dostupné na trhu jsou např. Micromass[®] Platform, PerkinElmer SCIEX ELAN[®] DRC[™], Thermo Elemental PQ ExCell[®] nebo Agilent 7500c (cit.³). Dynamická reakční cely (DRC[™]) je pak obchodní značkou firmy PerkinElmer. Konstrukce dynamické reakční cely včetně jejího umístění v přístroji je znázorněna na obr. 1.

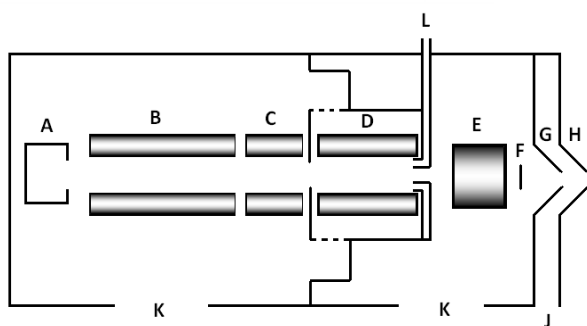
Dynamická reakční cely je mezi ostatními celami výjimečná tím, že jako jediná využívá možnosti kvadrupólu. Ostatní cely využívají buď hexapól (Thermo Elemental PQ ExCell, Micromass Platform) nebo oktapól (Agilent 7500c)³. Výhoda spočívá v tom, že kvadrupól má díky své symetrii dobře definované oblasti stability iontů, které lze numericky namodelovat pro zcela náhodné počáteční podmínky. Oblasti stability iontů v kvadrupólu jsou popsány na základě Mathieuových parametrů a a q (cit.^{4–7}). Znázorněny jsou na obr. 2. Tyto parametry jsou v rámci běžně používaného popisu dynamické reakční cely nazývány jako „rejection parameter a “ (RPa) pro parametr a a „rejection parameter q “ (RPq) pro parametr q (cit.³).

Definovány jsou rovnicemi (1) a (2):

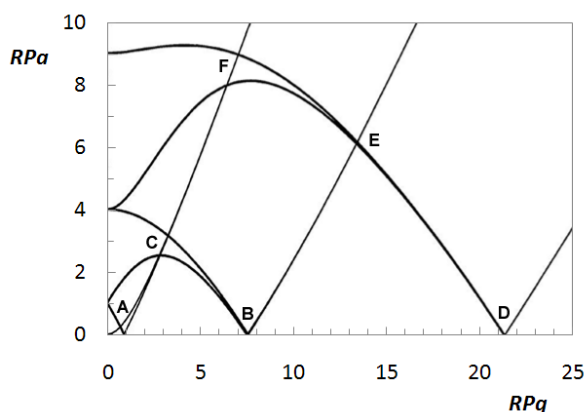
$$a = \frac{4eV_{dc}}{m\omega^2 r^2} \quad (1)$$

$$q = \frac{2eV_{rf}}{m\omega^2 r^2} \quad (2)$$

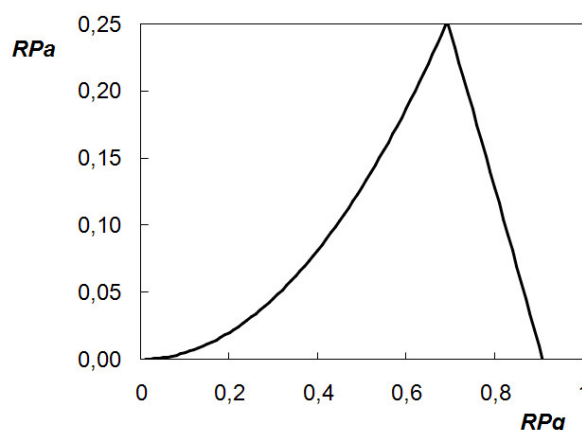
kde e je náboj elektronu, V_{dc} je stejnosměrné napětí vložené na tyče kvadrupólu, m je hmotnost iontu, ω je úhlová frekvence střídavého elektrického pole, r je poloměr kružnice vepsané mezi tyče kvadrupólu a V_{rf} je velikost amplitudy vloženého střídavého elektrického pole^{4–7}. Nejčastěji je však kvadrupól provozován v první oblasti stability, která je vymezena uvedenými parametry v rozsahu $0 < a < 0,24$ a $0 < q < 0,908$. Oblast je znázorněna na obr. 3.



Obr. 1. Schéma ICP-MS PerkinElmer SCIEX ELAN® DRC™ vybaveného dynamickou reakční celou (obrázek upraven podle cit.³): A – detektor, B – kvadrupólový analyzátor, C – pouze AC předfiltr, D – dynamická reakční cela, E – iontová optika, F – terčík na zachycení fotonů a neutrálních částic, G – sběrný kónus, H – vzorkovací kónus, J – mechanická pumpa, K – turbomolekulární pumpa, L – přívod reakčního plynu



Obr. 2. Jednotlivé oblasti stability iontů v kvadrupólu (A-F). Obrázek upraven podle cit.⁷



Obr. 3. První oblast stability iontů, na obr. 2 označená jako A. Obrázek upraven podle cit.⁴

Doplňkem kvadrupólu umístěného v dynamické reakční cele je technologie axiálního pole. Tato technologie je realizována umístěním pomocných elektrod mezi tyče kvadrupólu. Na tyto pomocné elektrody je vkládáno jen stejnosměrné napětí. Cílem je totiž pouze ovlivnit rychlost iontů v ose kvadrupólu, nikoliv jejich periodický pohyb. Vložené napětí může být buď kladné, nebo záporné. Kladné napětí způsobí urychlení pohybu iontů, záporné napětí naopak jejich zbrzdění. Urychlením iontů můžeme snížit čas jejich reakce s plynem a snížit i počet vzájemných kolizí iontů. Snížením rychlosti iontů jim můžeme dát více času na proběhnutí reakce nebo navýšit počet kolizí. Axiální pole nachází využití zejména při podpoře tvorby klastrů popsané rovnicemi (10) a (11) (záporný potenciál axiálního pole) nebo eliminaci vzniku klastrů (kladný potenciál axiálního pole). Výrazným přínosem zvýšení rychlosti průletu iontů celou je také menší ztráta citlivosti, protože nedochází k tak výraznému snížení signálu v rámci kolizí^{3,8,9}.

3. Interference

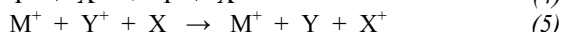
3.1. Ion-molekulová chemie

Velký význam má ion-molekulová chemie v plynné fázi, protože je schopna popsat procesy a reakce, které probíhají uvnitř reakční cely. V plynné fázi dochází k velkému množství ion-molekulových reakcí, z nichž však jen část má význam při redukci interferencí. Jejich průběh závisí na aplikovaných podmínkách, za kterých musí být reakce termodynamicky možná¹. Protože je důležité pracovat tak, aby ion-molekulové interakce probíhaly za podmínek definované energie částic, je nezbytné volit takové podmínky, aby radiofrekvenční (r.f.) pole kvadrupólu významně nepřispívalo k energii interakcí.

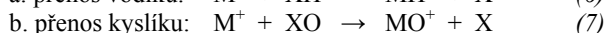
Částice jsou radiofrekvenčním polem periodicky urychlovány a množství přenesené energie je úměrné amplitudě tohoto pole při daných parametrech RPa a RPq . Z tohoto důvodu je výhodné pracovat při relativně nízkých napětích r.f. pole. Obecně je přijímána skutečnost, že pohyb iontů v kvadrupólu operujícím pouze v r.f. módu při nízkém RPq splňuje požadavek na zachování energie a naopak práce při vysokých RPq nebo s nenulovým RPa se odchyľuje od těchto podmínek³. Dalším zdrojem energie se může stát axiální pole, které však ke kolizní energii částic přispívá pouze zanedbatelnou měrou³.

Reakce probíhají řadou odlišných reakčních mechanismů^{1,2,10–14}:

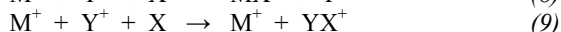
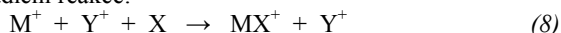
1. přenos náboje:



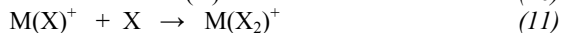
2. přenos atomu:



3. adiční reakce:

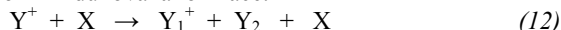


4. tvorba klastrů:



5. neúplná ionizace

6. kolizí indukovaná ionizace:



Symbole použité v rovnicích jsou: M – analyt, X – reakční plyn nebo plazmový plyn (argon), Y – interferent, Y_1 a Y_2 – fragmenty interferentu, XH – reakční plyn obsahující vodík (např. metan), XO – reakční plyn obsahující kyslík (např. oxid dusný).

Průběh reakce s přenosem náboje podle rovnic (3) a (4) významně závisí na ionizačních potenciálech (U) jednotlivých částic. Je to dáno tím, že reakční entalpie je přibližně rovna rozdílu mezi ionizační energií neutrálního produktu a ionizační energií reakčního plynu². Za podmínky $U_M > U_X$ dojde k exotermické reakci, naopak pokud je $U_M < U_X$, reakce proběhne endotermicky. Endotermická reakce bude pak probíhat výrazně pomaleji než exotermická a nemusí k ní dojít také vůbec^{4,11}. Toho lze využít při eliminaci interferencí, kdy má interferent U větší než je U reakčního plynu a analyt má U menší než reakční plyn. V takovém případě se rychleji generují neutrální molekuly interferentu, zatímco analyt zůstává ve formě nabitých iontů. Souhrnně tuto situaci vyjadřuje rovnice (5), kde $U_M < U_X < U_Y$ (cit.¹). Pokud tedy pracujeme za podmínek blízkých termodynamické rovnováže, endotermické reakce by se měly vyskytovat pouze ve velmi malém množství, což umožňuje predikovat selektivitu ion-molekulových reakcí².

Adiční reakce podle rovnic (8) a (9) mohou proběhnout jak na analytu, tak na interferujícím iontu, čímž dochází k jejich chemickému rozlišení. Posun hmotnosti iontu však může způsobit další potenciální interference¹.

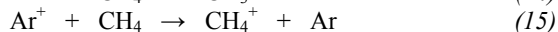
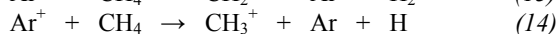
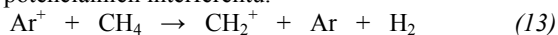
Klastry vznikají především reakcemi podle rovnic (10) a (11) s velmi reaktivními a nepříliš selektivními látkami, jako jsou voda nebo amoniak. Tvorba klastrů nemá téměř žádné praktické využití, spíše působí rušivě¹.

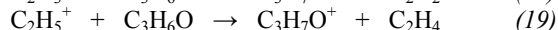
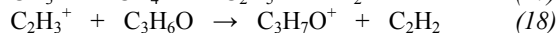
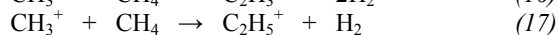
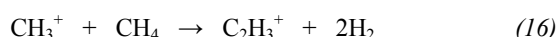
Kolizí indukovaná disociace nastává v případě, že kinetická energie iontů je větší než disociační energie. Dochází k ní zejména při použití těžších kolizních plynů, jako je argon.

3.2. Vznik interferencí

Polyatomické ionty, které stojí za podstatnou částí všech spektrálních interferencí, vznikají reakcemi uvedenými v předchozí kapitole. Zdrojem částic, které se těchto reakcí účastní a které se tak stávají zdrojem interferujících polyatomických iontů, je v první řadě vlastní plazma, vzduch obklopující plazma a matrice vzorků. Argon, používaný jako plazmový plyn, je zdrojem velmi silných interferencí, které jsou o několik řádů větší než běžně stanovené koncentrace prvků. Nejvíce zastoupenými ionty jsou Ar_2^+ , ArH^+ , ArN^+ , $ArCl^+$, ArC^+ a ArO^+ . Ze vzduchu obklopujícího plazma se mohou do systému dostat prvky jako kyslík, dusík nebo uhlík. Největším zdrojem interferujících iontů je však samotná matrice vzorku. Zejména u biologických vzorků jsou matrice velmi složité a zdrojem interferencí se může stát řada sloučenin, které se skládají z prvků, mezi něž patří kyslík, vodík, uhlík, dusík, fosfor, síra, chlor, vápník, draslík, sodík a další. Jednotlivé prvky tvoří i obdobné polyatomické ionty, proto nemá smysl je zde uvádět všechny. Jako příklad jsou uvedeny pouze polyatomické ionty obsahující chlor: ClO^+ , $ClOH^+$, ClO_2^+ , CIN^+ , $ArCl^+$, ClH^+ . Další ionty jsou tvořeny prakticky stejně, jen atom chloru je nahrazen jiným atomem^{12,15–18}. Komplikací ve výskytu interferujících iontů je i skutečnost, že většina prvků má izotopy. Z tohoto důvodu se jeden polyatomický iont může vyskytovat na více liniích a rušit tak stanovení více prvků. Jako příklad lze uvést argon, který má tři izotopy – ^{36}Ar , ^{38}Ar a ^{40}Ar (cit.¹⁸). Pouze ion Ar_2^+ se tak bude v různých kombinacích vyskytovat na šesti liniích. Pokud se vezmou do úvahy různé hmotnosti a kombinace prvků, zjistíme, že největší podíl spektrálních překryvů je na liniích prvků s poměrem hmotnosti a náboje m/z přibližně do 80 (cit.²).

Nové interference mohou být produkovány i samotnou reakční celou, kde dochází k sériím reakcí. Například reakce methanu s argonem vede ke vzniku iontů CH_2^+ , CH_3^+ a CH_4^+ (rovnice (13)–(15)). Tyto ionty mohou dále reagovat s methanem za vzniku těžších uhlovodíků, které způsobují interference na mnoha liniích^{4,17} (rovnice (16) a (17)). Ionty $C_2H_3^+$ a $C_2H_5^+$ jsou dobrými donory protonu. Rovnice (18) a (19) ukazují, jak mohou být protonizovány stopy acetonu v reakční cele⁴. Z rovnice je zřejmé, že organické látky přítomné třeba i ve stopovém množství, mohou v reakční cele reagovat za vzniku velkého množství potenciálních interferentů.





3.3. Snížení interferencí

Eliminace přítomnosti interferujících iontů na linii stanovovaného prvku je realizována pomocí chemického rozlišení analytu a interferentu. Chemické rozlišení je založeno na reakci analytu nebo interferentu s reakčním plynem v dynamické reakční cele. Reakční plyn a podmínky volíme tak, aby v ideálním případě reagoval pouze jeden ion a druhý nikoliv. Tím jeden z nich změní svůj poměr hmotnosti a náboje a bude poskytovat signál na jiné linii. V praxi se používá pouze několik málo reakčních plynů, které jsou pro tento účel vhodné.

Reakční plyny lze rozdělit do několika skupin, podle mechanismu probíhající reakce¹:

- kolizní plyny: He, Ar, Ne, Xe
- přenos náboje: H₂, NH₃, Xe, CH₄, N₂
- oxidační plyny: O₂, N₂O, NO, CO₂
- redukční plyny: H₂, CO
- adiční reakce: CH₄, C₂H₆, C₂H₄, CH₃F, SF₆, CH₃OH

Plyny s nízkou molekulovou hmotností snadněji vytvářejí produkty s nízkým poměrem m/z a mohou být poměrně lehce vyvrženy z reakční cely. Těžší plyny jsou obecně reaktivnější, ale méně selektivní. Vyšší reaktivita je způsobena větším efektivním průřezem částic.

Při průletu částic celou dochází k jejich srážkám s reakčním nebo kolizním plynem a v důsledku srážek dochází k jejich rozptýlu, což vede ke snížení detegovaného signálu. Tato ztráta je výrazná, pokud použijeme relativně těžký plyn při vyšším tlaku (= vyšší průtok). Tyto ztráty mohou být částečně kompenzovány použitím axiálního pole, které částice urychlí¹. Ztráta intenzity signálu je jednou z mála nevýhod metody ICP-DRC-MS.

4. Strategie vývoje metody

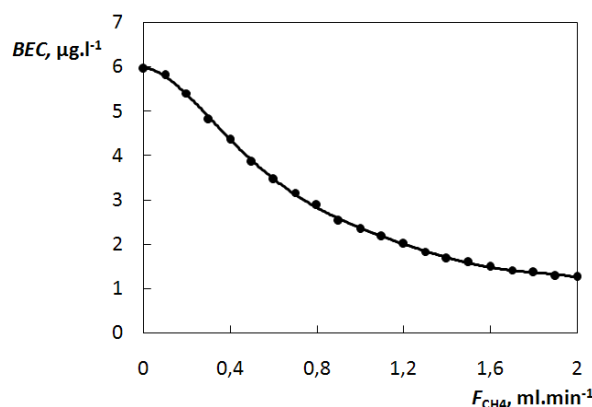
Aby mohla být dynamická reakční cela úspěšně využita k účinné redukci interferencí, musí se její nastavení optimalizovat. Optimalizací parametrů se zajistí především podmínky vhodné k průběhu reakce v cele, která povede k chemickému rozlišení analytu a interferentu. Vhodným parametrem ke stanovení účinnosti reakce je poměr signálu a pozadí, který s ní v první aproximaci koreluje. Dalším optimalizačním kritériem může být izotopový poměr iontů analytu², koncentrace ekvivalentní pozadí¹⁹ nebo detekční limit²⁰.

Mezi parametry dynamické reakční cely, které je nutno optimalizovat, patří především RPq , RPa a průtok reakčního plynu. Nejdůležitější je však samotná volba reakčního nebo kolizního plynu. Z dalších parametrů, které lze optimalizovat, je možno uvést potenciál axiálního pole

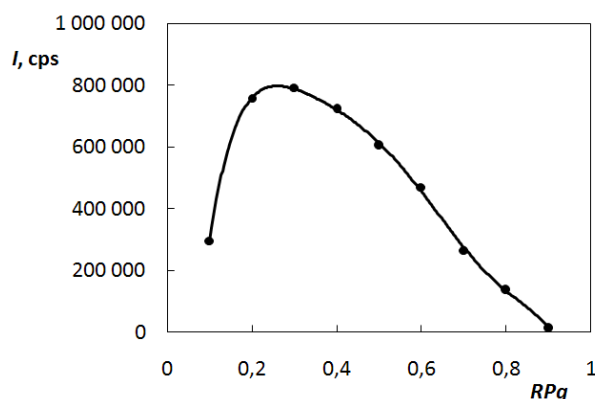
(AFP)^{8,9} nebo potenciál tyčí kvadrupólu v cele (CRO)¹³. Pro dosažení lepších výsledků však lze optimalizovat i parametry, které se netýkají samotné reakční cely, ale vlastního hmotnostního spektrometru. Je to např. potenciál tyčí kvadrupólu použitého jako hmotnostního analyzátoru (QRO)²¹ nebo výkon radiofrekvenční cívky hlavice ICP (cit.²²). Závislost sledované optimalizační veličiny na optimalizované veličině je pro názornost zobrazena na obr. 4 a 5 (cit.²³).

Reakční plyn se volí tak, aby byla reakce za použitých podmínek termodynamicky možná a rychlost reakce dostatečně vysoká pro analytické využití¹. Hodnota optimálního průtoku reakčního plynu závisí na velikosti signálu iontu způsobujícího spektrální překryv a na rychlosti reakce tohoto iontu a analytu s reakčním plynem.

Při vývoji metody mohou být použity dvě rozdílné strategie využití ion-molekulových reakcí v dynamické reakční cele. První je založena na reakci zvoleného plynu



Obr. 4. Závislost koncentrace ekvivalentní pozadí měřené na linii ⁵³Cr na průtoku reakčního plynu methanu



Obr. 5. Závislost intenzity signálu ⁵⁶Fe na parametru RPq . Měřeno pro roztok obsahující 20 $\mu\text{g dm}^{-3}$ Fe při průtoku helia reakční celou 2 ml min⁻¹

s interferujícím iontem, čímž odstraníme interferent z měřené linie změnou jeho hmotnosti. Druhá pak využívá reakce plynu s analytem, kdy se vytvoří nový polyatomický ion obsahující analyt. Tento pak měříme na jiné linii než interferující ion².

5. Aplikace dynamické reakční cely

Analýza vzorků metodou ICP-DRC-MS nachází díky svému potenciálu využití v mnoha oblastech, jako jsou životní prostředí, geologie, biologie, hutní průmysl a mnoho dalších. Problematika životního prostředí i oblasti zahrnující biochemii a biologii je v posledních letech velmi aktuální a neustále rostou požadavky na analýzu těchto typů vzorků. V důsledku toho stoupá množství látek, které je potřeba stanovit. Tyto látky jsou často ve velmi nízkých koncentracích, takže je třeba dosáhnout nízkých detekčních limitů. Díky redukci interferencí lze metodou ICP-DRC-MS dosáhnout detekčních limitů srovnatelných s hmotnostní spektrometrií s vysokým rozlišením (HR-ICP-MS). Srovnání detekčních limitů pro metody

s použitím DRC a bez jejího použití je uvedeno v tab. I. Některé interference navíc nelze eliminovat ani pomocí HR-ICP-MS, např. ^{40}Ca a ^{40}Ar (cit.²⁴). Zde se pak ICP-DRC-MS uplatní jako jedinečný nástroj.

Metoda ICP-MS, ať už s dynamickou reakční celou nebo bez ní, se díky svým vlastnostem uplatňuje především na poli elementární analýzy. V biologii je tak vhodná spíše k analýze bioanorganických látek a molekul obsahujících heteroatomy, jako jsou fosfor, síra nebo selen¹. Dalšími významnými analyty jsou prvky 2., 3. a 4. periody, kde se nachází přechodné kovy, např. Fe, Cu nebo Zn. Roste totiž zájem o výzkum interakcí těchto prvků a jejich funkce v biologických systémech¹.

5.1. Životní prostředí

Mezi nejrozsáhlejší oblast využití metody ICP-DRC-MS v životním prostředí patří analýza vody. Nemalé problémy pak může u této metody způsobit voda mořská, která obsahuje velké množství solí. Soli mohou při analýze zanášet vstupní kóny hmotnostního spektrometru a tím snižovat účinnost transportu vzorku. V důsledku toho pak

Tabulka I

Srovnání detekčních limitů (MD) vybraných prvků (v ng ml^{-1}) pro metody ICP-MS a ICP-DRC-MS. Pokud je dostupných více zdrojů (cit.), jsou hodnoty uvedeny vedle sebe ve stejném pořadí jako citace. Metodu ICP-MS reprezentuje první sloupec hodnot, metodu ICP-DRC-MS pak ostatní sloupce vždy pro reakční plyn uvedený v záhlaví

Izotop	Bez DRC		N ₂ O		CH ₄		O ₂		NH ₃		H ₂		H ₂ +He		NH ₃ +He	
	MD	cit.	MD	cit.	MD	cit.	MD	cit.	MD	cit.	MD	cit.	MD	cit.	MD	cit.
^7Li	8; 1500	10, 38	59	10									13	10	506	10
^{24}Mg	7	10	30	10					5,6	38			11	10	17	10
^{51}V	4	10	68	10					6; 120; 19, 24, 710; 6 25, 38				4	10	3	10
^{52}Cr	7; 350	10, 17	4	10	61	17			7; 150; 19, 24, 20; 3,6 32, 38				3	10	8	10
^{53}Cr	3	10	30	10									10	10	44	10
^{54}Fe	903	10			650	17							33	10	13	10
^{56}Fe			128	10					24; 1,8 10, 32				13	10	7	10
^{55}Mn	9	19							120; 24, 38 5300							
^{60}Ni	110; 720	17, 38			110	17										
^{75}As	4; 14	10, 19					12; 40	20, 21					5	10	689	10
^{80}Se			13	10	2; 160	2, 17	60	2			6; 10	2, 10	6	10	78	10
^{82}Se	25; 264	10, 19					37700	24					14	10	31	10
^{115}In	0,2	10	1	10									0,6	10	0,3	10
^{139}La	0,1	10	4	10									0,05	10	2	10
^{208}Pb	0,3; 3; 0,3	10, 19, 32	0,5	10									0,4	10	0,6	10
^{238}U	0,8	10											0,2	10	22	10

dochází k nestabilitám měřeného signálu²⁴. Velké množství solí vede také k přítomnosti mnohem výraznějších interferencí. Z těchto důvodů je nutné analyzovat vzorky mořské vody zředěné^{21,24}.

V mořské vodě je možné stanovovat jak těžké kovy, tak jiné zdraví nebezpečné prvky. Louie a spol.²⁴ využili dynamickou reakční celu ke stanovení mědi, chromu, niklu, manganu a vanadu. K redukci interferencí použili jako reakční plyn amoniak, kterým se jim podařilo významně snížit interference na liniích $m/z = 58$ pro nikl a $m/z = 63$ pro měď tak, že falešně pozitivní signál nepřesahoval úroveň $0,3 \mu\text{g dm}^{-3}$. Naopak pro vanad ($m/z = 51$), chrom ($m/z = 52$) a mangan ($m/z = 55$) se podařilo interference téměř zcela odstranit. Zlepšení správnosti měření pro stanovení těchto prvků při koncentracích menších jak $0,5 \mu\text{g dm}^{-3}$ bylo dosaženo odečtením signálu matrice nebo externí kalibrací. Dalším prvkem, pro který byla vyvinuta metoda stanovení metodou ICP-DRC-MS v mořské vodě, je arsen. Grotti a Frache²¹ nejprve testovali amoniak, methan a vodík jako reakční plyny pro přímé stanovení arsenu na linii $m/z = 75$, kde však nedosáhli dostatečné redukce spektrálních interferencí $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ a $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$. Proto přešli k použití kyslíku a oxidu dusného, při jejichž aplikaci detegovali arsen nepřímo jako oxid AsO^+ na linii $m/z = 91$. Oxid dusný reaguje s arsenem rychleji než kyslík, jinak ale oba plyny vykazují velmi podobné chování. Lepší správnosti stanovení však bylo dosaženo pomocí kyslíku.

Některé z prvků je však problematické stanovit i v běžné vodě, která nemá tak vysoký obsah solí jako voda mořská. Jedním z příkladů je vanad, jehož stanovením se ve své práci zabývá Liu a Jiang²⁵. Jeho stanovení komplikuje přítomnost iontů $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ a $^{34}\text{S}^{16}\text{OH}^+$, na jejichž redukci testovali autoři čtyři reakční a kolizní plyny: vodík, helium, methan a amoniak. Z nich se ukázal jako nejúčinnější amoniak již při relativně nízkém průtoku $0,4 \text{ ml min}^{-1}$, kdy se podařilo dosáhnout detekčního limitu v řádu ng dm^{-3} .

Další oblastí, kde můžeme využít výhod této metody, jsou pesticidy, jejichž rozsáhlé a stále rostoucí použití v zemědělství je zdrojem jejich rozšíření v životním prostředí. Mezi nejproblematictější typ pesticidů patří organofosfáty, u nichž dochází k bioakumulaci. Jejich stanovení pomocí ICP-MS vybaveného reakční celou ve své práci popsal Pröföck a spol.²². Aby byly identifikovány jednotlivé pesticidy, vzorek byl napřed separován plynovou chromatografií. Poté byl výstup z chromatografu analyzován hmotnostním spektrometrem. Ke stanovení byla využita detekce prvků, které jsou pro organofosfáty typické – fosfor, chlor, síra a brom. Na linii fosforu vytváří falešně pozitivní signál zejména $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$ a na linii síry $^{16}\text{O}_2^+$. V reakční cele bylo testováno helium a xenon jako kolizní plyny pro eliminaci uvedených iontů. Lepších výsledků bylo dosaženo pomocí helia.

5.2. Biologické vzorky

V oblasti biologických materiálů lze metodu ICP-MS využít k analýze velkého množství různých vzorků. Nevý-

hodou biologických vzorků jsou však složité matrice, které nemají přesně definované složení. Právě matrice vzorku je nejčastějším zdrojem interferencí, které pak znemožňují stanovení vlastního analytu v této matici¹⁵. Mezi nejčastější aplikace ICP-DRC-MS v této oblasti patří analýza krve, moči a potravin. Další využití nachází ve výzkumu, např. při stanovení fosfolipidů²⁶, fosforylovaných proteinů⁹ nebo aminokyselin obsahujících síru²⁷. Obrovskou výhodou této metody je, že často není potřeba vzorky nijak upravovat. Kapalně vzorky stačí většinou pouze naředit vhodným rozpouštědlem. Navíc stačí již velmi malá množství vzorku.

Analýzou krve se zabýval Batista a spol.¹⁹, kteří se zaměřili na stanovení stopových prvků, konkrétně arsenu, kadmia, kobaltu, chromu, mědi, manganu, olova, selenu, thallia, vanadu a zinku. Předmětem analýzy byla ovčí krev a modelová matrice, která měla simulovat lidskou krev. S využitím možností dynamické reakční cely však byly analyzovány pouze chrom, měď, vanad a zinek. Uvedené prvky trpí interferencemi, které nelze eliminovat jednoduchou matematickou korekcí. Hlavními interferenty jsou v tomto případě polyatomické ionty $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ a $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$ pro ^{52}Cr , $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ pro ^{63}Cu , $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ pro ^{51}V a $^{32}\text{S}_2^+$ pro ^{64}Zn . Pro jejich redukci byl jako reakční plyn vybrán amoniak. Optimalizací metody se podařilo dosáhnout detekčních limitů v řádu jednotek ng dm^{-3} pro chrom a vanad a v řádu stovek ng dm^{-3} pro měď a zinek. Vzorek krve není nijak upravován, pouze zředěn 1:50 roztokem obsahujícím Triton® X-100 a kyselinu dusičnou. Navíc k analýze všech prvků stačí pouze 100 μl krve. Stanovením chromu v krvi se zabýval také Bonnefoy a spol.²⁸. Stejně jako v předchozí práci i zde autoři zvolili k eliminaci interferencí amoniak. Mez stanovitelnosti činila $0,05 \mu\text{g dm}^{-3}$ chromu.

Moč je dalším z biologických vzorků, které mají velmi složitou matici, která je zdrojem interferujících iontů. Její analýzou se zabývali Chang a Jiang²⁹, kteří v ní stanovovali chrom. Oba izotopy chromu s největším zastoupením (^{52}Cr , ^{53}Cr) trpí silnými interferencemi způsobenými ionty $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$, $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{CH}^+$ a $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$. Intenzitu signálu interferujících iontů se autorům použitím amoniaku jako reakčního plynu podařilo snížit o tři až čtyři řády. Optimalizací podmínek se jim podařilo dosáhnout detekčních limitů 15 ng dm^{-3} pro ^{52}Cr a 24 ng dm^{-3} pro ^{53}Cr . Moč byla upravena pouze desetinásobným ředěním vodou. Stanovením chromu v moči se zabýval také McShane a spol.³⁰, který zároveň v dané matici stanovoval arsen a selen. Moč byla upravena stejným způsobem jako v předchozím případě. Místo amoniaku však byl v cele použit argon.

Vápník a fosfor jsou velmi důležité prvky v potravinách, proto se na jejich analýzu ve vzorcích potravin zaměřil Wu a spol.³¹. Uvedené dva prvky bývají v potravinách obsaženy ve vysokých koncentracích, ovšem i přesto silně interferují s jinými ionty. Pro $^{40}\text{Ca}^+$ je to $^{40}\text{Ar}^+$, $^{44}\text{Ca}^+$ ruší $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ a $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}^+$, $^{42}\text{Ca}^+$ je rušen $^{40}\text{ArH}_2^+$ a $^{31}\text{P}^+$ je překrýván signálem iontů $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$ a $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$. Na redukci uvedených polyatomických iontů byly testovány reakční plyny methan, amoniak, kyslík

a vodík. Všechny interference nelze bohužel odstranit současně použitím jednoho plynu, proto byly zvoleny dva přístupy. Vápník byl stanovován za použití methanu, který účinně potlačuje ion $^{40}\text{Ar}^+$ již při průtoku 1 ml min^{-1} . Fosfor byl pak za pomoci kyslíku o shodném průtoku v reakční cele převeden na $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ a jako takový byl detegován na linii $m/z = 47$. Správnost metody byla ověřena certifikovaným referenčním materiálem odtučněného mléka a sušeného mléka.

5.3. Anorganické materiály

Analýza anorganických materiálů má svůj význam v řadě odvětví, jako je polovodičový průmysl, metalurgie nebo geologie. Zejména výroba polovodičů klade velký důraz na čistotu materiálů. Zde je ICP-DRC-MS vhodnou metodou pro stanovení nízkých koncentrací nečistot a zajištění požadované kvality těchto materiálů³². Také metalurgický průmysl klade důraz na stanovení obsahů prvků ve slitinách, protože na nich významně závisí fyzikální a mechanické vlastnosti výrobků³³.

Shikino a spol.³² vyvinuli metodu stanovení hořčíku, hliníku, chromu a železa, ve které byla dynamická reakční cela plněna amoniakem. Interference byly účinně sníženy, přičemž detekční limity klesly až na úroveň ng dm^{-3} . Příčinou dosažení nízkých detekčních limitů však může být skutečnost, že prvky nebyly stanovovány v reálné matici. Do roztoků prvků byl pouze přidán izopropylalkohol, který je zdrojem iontů interferujících s uvedenými analyty a sloužil tak jako modelová matrice.

Metody analýzy prvků v multielementárních kovových maticích vyvinul ve své práci Neubauer a spol.³⁴. První část jeho práce se zabývá stanovením kadmia v molybdenové slitině, kde je silná interference $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ na linii $^{114}\text{Cd}^+$, zvláště pokud je ve slitině výrazně vyšší množství molybdenu než kadmia. Autoři použili jako reakční plyn kyslík. Experimentálně pak bylo zjištěno, že při hodnotách průtoku kyslíku 1 až 2 ml min^{-1} se ion $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ přeměňuje na ion $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}_2^+$ mnohem rychleji než $^{114}\text{Cd}^+$ na $^{114}\text{Cd}^{16}\text{O}^+$, což umožňuje na linii $m/z = 114$ měřit pouze $^{114}\text{Cd}^+$. Ve druhé části se zabývá stanovením molybdenu ve slitinách železa, jako jsou např. oceli, kde je linie Mo^+ zatížena interferencí ArFe^+ . Opět byl do reakční cely zaváděn kyslík a molybden byl detegován jako MoO_2^+ na linii $m/z = 130$. Železo na této linii poskytuje velmi nízký signál v celém měřeném rozsahu průtoku kyslíku, což umožňuje stanovit molybden již při nízkých průtocích. V třetí části, ve které našel využití kyslík, je popsáno stanovení arsenu ve slitině kobaltu. Při něm dochází k překryvu iontů As^+ a CoO^+ . Zaváděním kyslíku do reakční cely lze arsen stanovit nepřímo jako AsO^+ , který vzniká rychleji než CoO_2^+ . V poslední části jsou stanovovány tellur a rhodium v matici slitiny mědi, která zahrnuje kromě mědi prvky As, Ag, Cd, Sb, Pb a Bi. Sledované analyty trpí interferencemi Cu_2^+ na linii telluru a CaAr^+ na linii rhodia. V tomto případě byl jako reakční plyn použit amoniak, který účinně potlačil přítomné interference.

Dalšími autory, kteří se zabývají stanovením prvků ve

slitinách, jsou Yang a Jiang³³. Tito autoři se zaměřili na stanovení boru, křemíku, fosforu a síry v ocelích. Stanovení uvedených prvků, s výjimkou boru, je ztíženo přítomností velkého počtu potenciálních interferujících iontů na liniích všech izotopů těchto prvků. Liu a Jiang³⁵ využili ke stanovení křemíku na linii $m/z=28$ jako reakční plyn amoniak, avšak ten není vhodný pro stanovení fosforu a síry. Pro simultánní stanovení Si, P a S byl proto jako reakční plyn zvolen kyslík a prvky byly detegovány ve formě iontů $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ a $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$. Současně s iontem $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$ vzniká $^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$, který se překrývá s iontem $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$. Ze známého izotopového poměru ^{28}Si a ^{30}Si však lze intenzitu signálu iontu $^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$ velmi dobře spočítat a odečíst. S borem jako jediným z těchto čtyř prvků neinterferuje žádný ion, proto byl stanovován bez použití dynamické reakční cely. Správnost měření byla zjišťována analýzou certifikovaných referenčních materiálů a pro všechny prvky byla lepší než 10 %. Ukazuje se tak, že vyvinutá metoda je pro tato stanovení vhodná³⁴.

5.4. Radioaktivní materiály

Univerzálnost hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem dovoluje analyzovat i radioaktivní materiály. D'Ilio a spol.³⁶ analyzovali izotopové poměry ochuzeného uranu v rybách za použití amoniaku jako reakčního plynu v dynamické reakční cele, i když neuvádí žádné interference, které by stanovení uranu komplikovaly. Radioaktivním prvkem, který však interferencemi trpí, je např. stroncium ^{90}Sr . Jeho analýzou ve vzorcích půdy se zabýval Feuerstein a spol.³⁷. Analyzované vzorky pocházely z kontaminované půdy v okolí Černobylu. Stanovení izotopu ^{90}Sr je ztíženo interferujícími ionty $^{90}\text{Zr}^+$. Zirkonium se v půdě vyskytuje ve výrazně vyšších koncentracích, proto je nutné množství těchto iontů výrazně snížit. Eliminovat se je podařilo pomocí reakce s kyslíkem v dynamické reakční cele následující po předchozí separaci vzorku iontově výměnnou chromatografií. Autoři využili faktu, že zirkonium reaguje s kyslíkem přibližně 200krát rychleji než stroncium, což vede za optimalizovaných podmínek v reakční cele ke snížení falešně pozitivního signálu. Použitou metodou se autorům podařilo dosáhnout detekčního limitu $0,2 \text{ pg/g}$ půdy.

6. Závěr

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem využívající technologii dynamické reakční cely je analytickou metodou s širokou řadou využití. Aplikace uvedené v tomto článku zdaleka nepokrývají všechny možnosti využití ICP-DRC-MS. Dalších možností je celá řada a díky obrovskému potenciálu této metody lze očekávat další rozvoj a vývoj nových metod stanovení a možností těchto přístrojů. V současnosti je reakční cela nejodstupnější variantou eliminace spektrálních interferencí v ICP-MS. Metody jako ICP-MS s vysokým rozlišením nebo magnetickým sektorem jsou velmi nákladné a mohou

si je dovolit pouze některá pracoviště. Ve srovnání s nimi je metoda ICP-DRC-MS finančně dostupná pro mnohem větší počet pracovišť.

Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru MŠMT ČR MSM 6046137307.

LITERATURA

- Koppenaal D. W., Eiden G. C., Barinaga Ch. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 561 (2004).
- Hattendorf B., Günther D.: *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 1 (2003).
- Tanner S. D., Baranov V. I., Bandura D. R.: *Spectrochim. Acta, Part B* 57, 1361 (2002).
- Tanner S. D., Baranov V. I.: *At. Spectrosc.* 20, 45 (1999).
- Baranov V. I., Tanner S. D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1133 (1999).
- Tanner S. D., Baranov V. I.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 10, 1083 (1999).
- Konenkov N. V., Sudakov M., Douglas D. J.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 13, 597 (2002).
- Bandura D. R., Baranov V. I., Tanner S. D.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 13, 1176 (2002).
- Bandura D. R., Baranov V. I., Tanner S. D.: *Anal. Chem.* 74, 1497 (2002).
- Iglesias M., Gilon N., Poussel E., Mermet J. M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 1240 (2002).
- Chéry C. C., Cremer K. D., Cornelis R., Vanhaecke F., Moens L.: *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 1113 (2003).
- Dams R. F. J., Goossens J., Moens L.: *Mikrochim. Acta* 119, 277 (1995).
- Hattendorf B., Günther D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 600 (2004).
- Hattendorf B., Günther D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 1125 (2000).
- Vanhoe H., Goossens J., Moens L., Dams R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 9, 177 (1994).
- Nonose N. S., Matsuda N., Fudagawa N., Kubota M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 49, 955 (1994).
- Pick D., Leiterer M., Einax J. W.: *Microchem. J.* 95, 315 (2010).
- Tan S. H., Horlick G.: *Appl. Spectrosc.* 40, 445 (1986).
- Batista B. L., Rodrigues J. L., Nunes J. A., Souza V. C. O., Barbosa F.: *Anal. Chim. Acta* 639, 13 (2009).
- Olesik J. W., Jones D. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 21, 141 (2006).
- Grotti M., Frache R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 22, 1481 (2007).
- Pröfrock D., Leonhard P., Wilbur S., Prange A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 623 (2004).
- Kaňa A.: *Bakalářská práce*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2009.
- Louie H., Wu M., Di P., Snitch P., Chapple G.: *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 587 (2002).
- Liu H., Jiang S. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 556 (2002).
- Kovačević M., Leber R., Kohlwein S. D., Goessler W.: *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 80 (2004).
- Yeh Ch. F., Jiang S. J., Hsi T. S.: *Anal. Chim. Acta* 502, 57 (2004).
- Bonnefoy C., Menudier A., Moesch C., Lachâtre G., Mermet J. M.: *Anal. Bioanal. Chem.* 383, 167 (2005).
- Chang Y. L., Jiang S. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 1434 (2001).
- McShane W. J., Pappas R. S., Paschal D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 22, 630 (2007).
- Wu M. Ch., Jiang S. J., Hsi T. S.: *Anal. Bioanal. Chem.* 377, 154 (2003).
- Shikino O., Suzuki Y., Honda K.: *Anal. Sci.* 17, 837 (2001).
- Yang Ch. H., Jiang S. J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 1389 (2004).
- Neubauer K., Knopp M. A., Davidowski L., Dionne L.: PerkinElmer Sciex, http://las.perkinelmer.com/content/ApplicationNotes/APP_ELANDRCHIMetalMatrices.pdf, staženo 25.6.2010.
- Liu H. T., Jiang S. J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 153 (2003).
- D'Ilio S., Violante N., Senofonte O., Petrucci F.: *Anal. Chim. Acta* 597, 195 (2007).
- Feverstein J., Boulyga S. F., Galler P., Stinger G., Prohaska T.: *J. Environ. Radioact.* 99, 1764 (2008).
- D'Ilio S., Violante N., Gregorio M. D., Senofonte O., Petrucci F.: *Anal. Chim. Acta* 579, 202 (2006).

A. Kaňa and O. Mestek (*Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Technology Prague*): **The Use of Dynamic Reaction Cell for Elimination of Spectral Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-DRC-MS)**

This article deals with the use of a dynamic reaction cell in ICP-DRC-MS. It is focused on problems of spectral interferences of polyatomic ions and provides a summary of reaction mechanisms in the gas-state ion-molecule chemistry, generation of interfering ions and their elimination. The use of ICP-DRC-MS in analysis of samples of different origin, such as environmental, biological and inorganic samples, is also discussed.