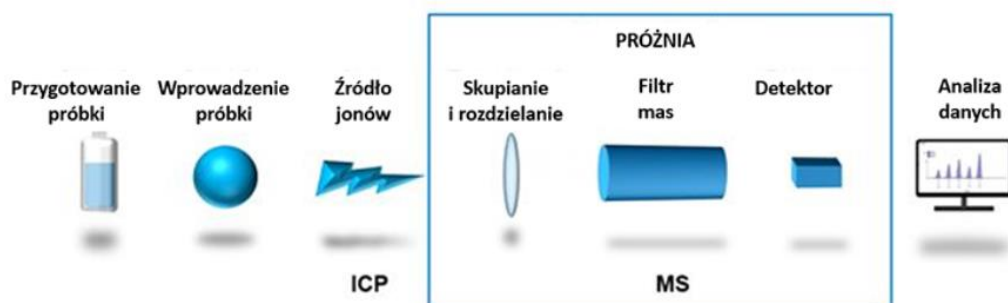


Spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS, ang. inductively coupled plasma – mass spectrometry)

1. ICP-MS – Spektrometria mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS) to technika służąca do jakościowego i ilościowego oznaczania pierwiastków, przede wszystkim metali oraz niektórych niemetalów, w bardzo niskich stężeniach – nawet rzędu jednej części w 10^{15} . Analiza polega na jonizacji próbki w plazmie indukcyjnie sprzężonej, a następnie określeniu ilości jonów za pomocą spektrometru masowego.



2. Budowa aparatu:



3. Sprzęt laboratoryjny używany do przygotowania próbek do analizy ICP-MS:

Szkło borokrzemowe (np. Pyrex, Duran)

Zastosowanie: standard w laboratoriach chemicznych

Szkło kwarcowe

Zastosowanie: analizy wymagające minimalizacji zanieczyszczeń

Tworzywa sztuczne (np. PTFE, PP)

Zastosowanie: alternatywa dla szkła, przy próbkach wrażliwych na zanieczyszczenia

4. Przygotowanie próbki:

- Próbka niezmieniona: stosowana dla cieczy lub gdy można badać próbki niesolwutowane.
- Bezpośredni roztwór wodny: gdy próbka rozpuszcza się w wodzie.
- Bezpośredni roztwór organiczny: gdy próbka rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym.
- Roztwór pośredni: gdy próbka nie rozpuszcza się bezpośrednio w wodzie ani w rozpuszczalnikach organicznych – stosuje się całkowite roztwarzanie w zamkniętym naczyniu.

5. Próbka stała – jak postępować?

- Homogenizacja próbki: Rozdrobnienie (mielenie, siekanie) → uzyskanie proszku i jednorodności.
- Roztwarzanie lub ekstrakcja:

Roztwarzanie kwasami: HNO_3 , HCl , HClO_4 , HF (dla krzemionki/twardych matryc).

Metody wspomagające: ogrzewanie (płytką grzewczą, mikrofałe), mieszanie, ultradźwięki.

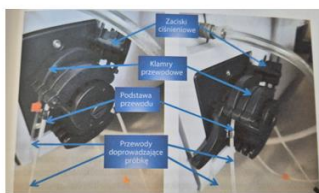
- Rozcieńczanie i dopasowanie matrycy: Rozcieńczanie do odpowiedniego stężenia.

Dopasowanie matrycy próbki do matrycy wzorca (np. pH).

- Filtracja i klarowanie

Usunięcie cząstek stałych – zapobieganie zatkaniu rozpylacza i zakłóceniom pomiaru.

6. Układ wprowadzenia próbki:



Pompa perystaltyczna



Rozpylacz



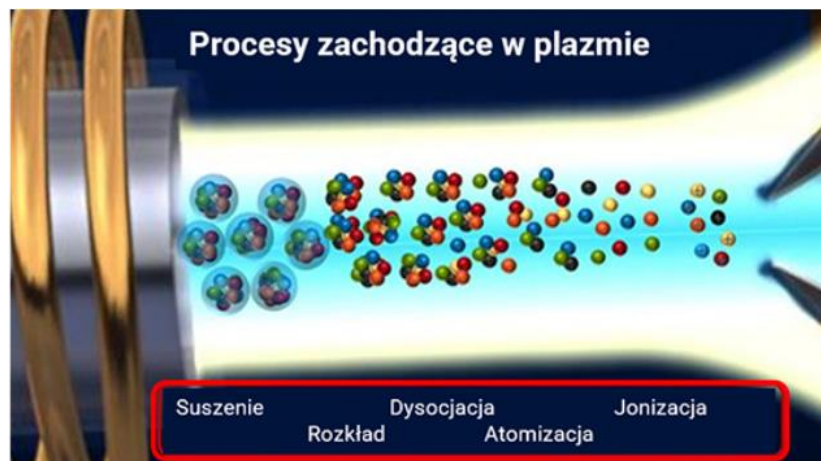
Komora mgielna

Badany roztwór jest pompowany przez pompę perystaltyczną do rozpylacza (nebulizatora), w którym ciecz jest przekształcana w drobny aerozol lub mgłą aerozolową za pomocą strumienia argonu.

Mgła aerozolowa przechodzi przez komorę mgielną, w której usuwane są większe kropelki. Drobne kropelki są przenoszone w argonie do palnika plazmowego ICP.

7. Plazma sprzężona indukcyjnie (ICP):

W ICP-MS plazma to wysoko zjonizowany gaz, zwykle argonowy, który pełni rolę źródła jonów. Plazma powstaje w bardzo wysokiej temperaturze (ok. 6000–10000 K), co pozwala rozłożyć próbkę na pojedyncze atomy i je zjonizować. Powstałe jony są następnie kierowane do spektrometru masowego, który mierzy ich ilość i rodzaj. Dzięki temu możliwe jest bardzo czułe oznaczanie pierwiastków, nawet w ekstremalnie niskich stężeniach. W plazmie ICP jako gaz roboczy stosuje się argon, umieszczony w rurce kwarcowej.



8. Interfejs próżniowy:

Plazmowe źródło jonów oraz kwadрупolowy spektrometr mas są połączone za pomocą interfejsu próżniowego, którego zadaniem jest przeniesienie jonów z plazmy (pracującej przy ciśnieniu atmosferycznym) do spektrometru masowego (działającego w warunkach wysokiej próżni). Najczęściej stosuje się układ dwustożkowy: stożek próbujący – odpowiada za ekstrakcję jonów z plazmy, stożek zbierający (skimmer) – selekcjonuje centralną część wiązki jonów i kieruje ją do obszaru wysokiej próżni spektrometru.



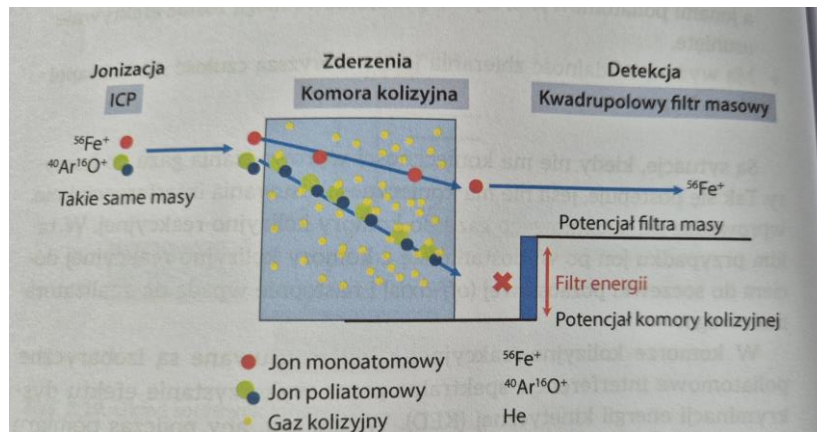
Stożek próbujący (Sampling cone)



Stożek zbierający (Skimmer cone)

9. Komora kolizyjno-reakcyjna:

W komorze kolizyjno-reakcyjnej z helem jony przechodzące przez komorę wielokrotnie zderzają się z atomami helu, tracąc przy tym część energii kinetycznej. Jony wieloatomowe mają większy przekrój jonowy niż jony analitu o tej samej masie, zderzają się częściej i tracą więcej energii. W rezultacie wychodzą z komórki z mniejszą energią resztkową, co pozwala zastosować dyskryminację energii kinetycznej (KED) do usuwania izobarycznych interferencji poliatomowych.



Interferencje występujące w ICP-MS:

- **Argonowe jony molekularne** (pochodzące z plazmy argonowej)
 np. $^{40}\text{Ar} + ^{16}\text{O} \rightarrow \text{ArO}^+$ nakłada się na ^{56}Fe
 $^{40}\text{Ar} + ^{35}\text{Cl} \rightarrow \text{ArCl}^+$ nakłada się na ^{75}As
 $^{40}\text{Ar} + ^{12}\text{C} \rightarrow \text{ArC}^+$ nakłada się na ^{52}Cr
- **Wieloatomowe jony z matrycy próbki**
 $^{23}\text{Na} + ^{40}\text{Ar} \rightarrow \text{NaAr}^+$ nakłada się na ^{63}Cu
 $^{39}\text{K} + ^{40}\text{Ar} \rightarrow \text{KAr}^+$ nakłada się na ^{79}Br
- **Jony z rozpuszczalników lub dodatków**
 $^{12}\text{C} + ^{35}\text{Cl} \rightarrow \text{CCl}^+$ nakłada się na ^{47}Ti
 $^{14}\text{N} + ^{16}\text{O} \rightarrow \text{NO}^+$ nakłada się na ^{30}Si
- **Poliatomiczne jony tworzone w plazmie**
 N_2^+ , O_2^+ , CO^+ , OH^+ , H_2O^+ itp. mogą nakładać się na niskie masy pierwiastków lekkich (Li, Be, B, Mg).

10. Analizator:

Kwadrupolowy spektrometr mas jest stosowany w 90% wszystkich zestawów ICP-MS. Jony rozdzielane są na podstawie stosunku masy do ładunku (m/z), co pozwala określonym jonom o określonym stosunku m/z trafić do detektora – jony o innym stosunku m/z albo zderzają się z prętami, albo opuszczają drogę między prętami kwadrupola i są usuwane przez pompy próżniowe.

11. Detektor:

Najczęściej stosowanym typem detektora jest dyskretny dynodowy powielacz elektronów (DDEM). Jego działanie opiera się na zasadzie kaskadowego wzmacniania elektronów: gdy jon uderza w dynodę, uwalniane są elektrony, które następnie są stopniowo wzmacniane na kolejnych dynodach. W efekcie powstaje sygnał rejestrowany jako impuls, odpowiadający pojedynczemu zdarzeniu zliczenia.

12. Zastosowanie techniki ICP-MS:

- monitorowanie środowiska (wody rzeczne, woda pitna, morska, odpady, produkty trawienia gleby i osadów;
- rutynowe pomiary bezpieczeństwa żywności;
- analiza materiałów farmaceutycznych;

- testowanie produktów konsumenckich (zabawki, tekstylia itp.);
- produkcja półprzewodników i czystych chemikaliów;
- górnictwo, nauki jądrowe, badania materiałowe;
- metrologia.
- kontrola jakości leków
- analiza pierwiastków śladowych w materiałach biologicznych
- farmakokinetyka i biodystrybucja metali w lekach
- diagnostyka medyczna i biomarkery
- ocena toksykologiczna

13. Zalety stosowania techniki ICP-MS:

- Bardzo wysoka czułość: ICP-MS umożliwia wykrywanie pierwiastków w bardzo niskich stężeniach, rzędu ppb ($\mu\text{g/L}$) lub nawet ppt (ng/L). Idealne do oznaczania metali śladowych w lekach, surowicach, moczu czy tkankach.
- Możliwość oznaczania praktycznie wszystkich pierwiastków chemicznych (metale, niektóre niemetale). Możliwe są analizy wieloelementowe, często 20–30 pierwiastków jednocześnie.
- Dzięki technice masowej i gotowym wzorcom można znacznie skrócić czas pomiaru, nawet przy dużej liczbie pierwiastków.
- ICP-MS charakteryzuje się wysoką dokładnością i precyzją pomiarów, co jest kluczowe w farmacji i diagnostyce. Możliwość stosowania standardów wewnętrznych i krzywych wzorcowych zwiększa wiarygodność wyników.
- Możliwość analizy próbek złożonych
Nadaje się do próbek organicznych, biologicznych i środowiskowych po odpowiedniej przygotowaniu (np. mineralizacji). Dzięki technikom rozcieńczania i korekcji matrycy możliwe jest pomiar nawet w trudnych matrycach.
- ICP-MS pozwala nie tylko na oznaczanie stężenia pierwiastków, ale także rozróżnianie izotopów, co jest przydatne np. w monitorowaniu leków zawierających platynę w chemioterapii.
- Wymaga niewielkiej ilości próbki, co jest istotne np. w analizach biologicznych (krew, mocz).

14. Wady stosowania techniki ICP-MS:

- Aparaty ICP-MS są drogie w zakupie i wymagają kosztownych części eksploatacyjnych (np. torche, detektory, gazy wysokiej czystości).
- Próby biologiczne lub organiczne muszą być uprzednio mineralizowane lub rozcieńczone, aby uniknąć zatykania aparatu i interferencji.
- Nie nadaje się do analizy próbek w postaci stałej bez odpowiedniego przygotowania.
- Niektóre izotopy pierwiastków mają nakładające się sygnały, np. izotopy o tej samej masie, co może utrudniać oznaczanie dokładnych stężeń.
- Wymaga stosowania korekcji matryc lub technik eliminacji interferencji, np. Collision/Reaction Cell.
- Obsługa ICP-MS wymaga wyspecjalizowanej wiedzy chemicznej i technicznej – od przygotowania próbek po interpretację danych.
- Nawet niewielkie zanieczyszczenia w odczynnikach lub naczyniach mogą powodować błędy w analizie, szczególnie przy oznaczaniu pierwiastków w śladowych stężeniach.
- Ograniczona analiza pierwiastków niemetalicznych: pierwiastki takie jak C, H, N, O są praktycznie niemożliwe do oznaczenia bez specjalnych procedur.