

## PAGINA DE QUIMICA ANALITICA

# INTERFASES PARA ACOPLAMIENTOS ICP-MS

MARÍA A. SANCHEZ P.

### Introducción

Langmuir y Tonks introducen en 1920 la palabra plasma para designar un gas ionizado, eléctricamente neutro y confinado en tubos de descarga. En espectroscopia, se da el nombre de plasma a un gas parcialmente ionizado, eléctricamente neutro en su conjunto y confinado en un campo electromagnético. Las temperaturas que suelen alcanzarse (4000 - 10000 K) son superiores a las llamas químicas, lo cual constituye la base del interés en su aplicación como fuente de emisión en espectroscopia, en la cual deben disociarse las combinaciones químicas, incluyendo las más refractarias<sup>1</sup>.

Los plasmas pueden ser clasificados de acuerdo a la forma de generarlos, se conocen: la fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP), la fuente de plasma de corriente continua (DCP) y la fuente de plasma inducido por microondas (MIP)<sup>2</sup>.

De estas fuentes de plasma, el ICP es la que parece ofrecer mayores ventajas gracias a la sensibilidad y la poca presencia de interferencias. Entre las características más importantes que ofrece este sistema se tiene: excitación de las líneas más sensibles de casi todos los elementos, linealidad en un rango de seis órdenes de magnitud, mínimos efectos de matriz, posibilidad de introducción de muestras en diferentes estados y rango analítico que comprende constituyentes mayoritarios, minoritarios, trazas y ultratrazas<sup>1</sup>.

El plasma ICP ha sido acoplado con numerosas técnicas analíticas, se ha utilizado como detector en cromatografía líquida y gaseosa, como fuente para la fluorescencia atómica y también como fuente de iones para la espectrometría de masas (MS) lo cual hace la técnica más interesante y con mayores aplicaciones<sup>1-3</sup>. Entre las ventajas que ofrece un acoplamiento ICP-MS se tiene:

- Bajos límites de detección del orden de los ppt.
- Permite análisis de isótopos.
- Análisis multielemental.
- Resolución adecuada.
- Rapidez en el análisis.
- Resolver algunos problemas de interferencias espectrales, dadas las mejores características de selectividad de la espectrometría de masa.

En un acoplamiento ICP-MS, los iones positivos de metales que se generan en el ICP son muestreados a través de una interfase la cual está a baja presión unida al espectrómetro de masa. Debido a que el ICP opera a presión ambiente y se alcanzan temperaturas superiores a los 7000 K, mientras que un espectrómetro de masa opera a bajas presiones ( $10^{-4}$  T) y a temperatura ambiente o moderada, el acoplamiento ICP-MS requiere de una interfase que permita extraer los iones de una manera estable y reproducible causando la mínima perturbación posible al plasma. Los espectros que se obtienen son muy simples y consisten en una serie de picos de isótopos<sup>2-4</sup>. A continuación, se describen brevemente algunos de los montajes de interfases ICP-MS que han sido desarrollados.

Una interfase ICP-MS consta básicamente de los siguientes componentes:

#### Un cono muestreador

Se le conoce con este nombre al cono que está en contacto directo con la antorcha muestreando los iones que se generan en ésta. Posee un orificio central cuyo diámetro varía de acuerdo al diseño de la interfase.

#### Un cono skimmer

Este cono está inmediato al cono muestreador y posee un orificio cuyo diámetro es variable de acuerdo con el tipo de interfase. Su función principal es permitir una disminución considerable de la presión en esta zona que es la antesala al MS. En esta región también se lleva a cabo una preselección de los iones, debido al diámetro del cono, y sólo ingresan los que por su tamaño puedan atravesarlo.

El proceso de transferencia de iones desde el ICP al MS ocurre a gran velocidad debido al vacío creado entre estos componentes por lo tanto, la discriminación de las masas ligeras que son arrastradas y eliminadas por el sistema de vacío son relativamente muy pequeñas<sup>5</sup>.

Estos conos se fabrican con materiales que son inertes químicamente y que poseen alta conductividad, para evitar que sufran descomposición y/o sobrecargas originadas por la alta concentración de electrones que le llegan. Los elementos que por lo general, se emplean para fabricar estos conos son Cu, Ni y Pt. La contribución del metal vaporizado procedente de los conos a la señal de fondo, es despreciable y prácticamente no afecta el análisis<sup>5</sup>.

### Óptica de extracción y enfoque iónico

A continuación de los conos está colocado una óptica de extracción y enfoque iónico que mediante campos electromagnéticos adecuados produce un haz de iones colimado. También, se coloca una barrera fotónica que evita el ruido de fondo originada por los fotones provenientes del ICP que puedan llegar al detector fuera del eje óptico del espectrómetro.

La eficiencia del sistema de extracción y enfoque depende de su capacidad para conseguir la máxima concentración iónica del analito en el haz iónico colimado que llega al MS<sup>3</sup>.

### Arreglo

Los dos conos están montados sobre un soporte refrigerado por un circuito de agua para evitar que se fundan debido a las altas temperaturas a la cual están expuestos. La distancia entre conos por lo general oscila entre 2 - 10 mm y están a presión intermedia respecto al ICP y al MS.

Los tipos de MS que más se utilizan en ICP-MS son: el cuadrupolo con prefiltro y postfiltro y el sistema magnético, de doble enfoque para alta resolución. Otra alternativa que está en estudio es la utilización del analizador de tiempo de vuelo (TOF) ya que presenta importantes ventajas teóricas debido a su capacidad de detección simultánea<sup>3</sup>.

Los montajes de interfases ICP-MS que se discuten a continuación se diferencian en pequeñas modificaciones de sus componentes básicos, obligadas por los problemas observados en los resultados obtenidos.

### Muestreo de capa límite

En este diseño, los iones son extraídos a partir de la formación de una capa límite de gas frío formado sobre la abertura del muestreador. El diámetro de la abertura del muestreador es de 70  $\mu\text{m}$ . Este montaje presenta como ventajas alta relación señal / fondo y excelente límite de detección. Sin embargo, se ha observado que la formación de iones hidróxidos y óxidos, requiere desolvatación y sólo pueden ser analizados soluciones con concentración en sales que estén por debajo de los 10  $\mu\text{g/mL}$  ya que la alta concentración de sales en la solución bloquea la abertura<sup>6-7</sup>.

### Muestreo continuo

Con la finalidad de analizar soluciones más complejas, se utiliza en este diseño un diámetro en la abertura del muestreador de 0.4 mm aproximadamente, lo cual da lugar a la aparición del "pinch" que es una descarga que se produce en la abertura del muestreador originada por la alta concentración de electrones sobre la misma. También, se observa un aumento del fondo originado por la mayor cantidad de fotones que llegan al detector, disminuyendo la resolución y el límite de detección, siendo ne-

cesario modificar la tierra del espiral<sup>6-7</sup>. En la figura 1 se muestra un diagrama esquemático de la interfase ICP-MS usada en el modo continuo.

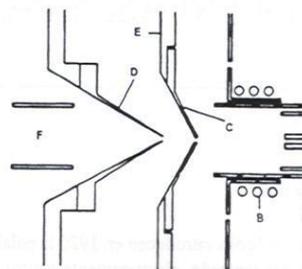


Figura 1. Diagrama esquemático de una interfase ICP-MS en el modo continuo, (A) antorcha ICP, (B) espiras, (C) cono muestreador, (D) cono skimmer, (E) circuito de agua refrigerante, (F) electrodos de extracción.

Para eliminar el efecto pinch, Hu *et al.*<sup>8</sup> proponen una interfase ICP-MS a la cual se le incorporan ciertos elementos adicionales que tienen como finalidad disminuir la cantidad de fotones que llegan al detector y una disminución diferencial de la presión acoplado una bomba rotatoria entre el muestreador y el skimmer y una bomba difusora a la entrada del MS. En la figura 2 se muestra un diagrama esquemático de este tipo de interfase ICP-MS. En este montaje se incorpora entre el skimmer y la entrada al espectrómetro de masa seis pares de lentes de iones los cuales tienen como función discriminar entre los iones que ingresan al MS de acuerdo a su energía cinética aplicando diferentes voltajes de polaridad opuesta al lente adyacente para aumentar el rendimiento de la máxima transmisión de iones. Emplean un diámetro en el muestreador de aproximadamente 1.31 mm.

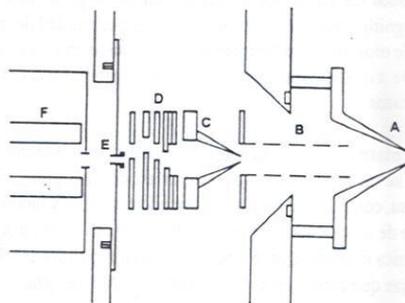


Figura 2. Diagrama esquemático de una interfase ICP-MS, (A) cono skimmer, (B) cilindro perforado o primer elemento de iones, (C) cono de cobre o segundo elemento de iones, (D) placas metálicas o tercer a sexto elemento de iones, (E) bomba diferencial, (F) espectrómetro de masa.

Concluyen, que se logra con estas modificaciones en la interfase, disminuir considerablemente la descarga, el fondo y el nivel de ruido. Sin embargo, estos lentes de iones también pueden disminuir el número de cuentas del analito. La interferencia

de matriz y espectral se reduce eficazmente con este montaje y se obtienen una precisión y un rango dinámico lineal aceptables. En la figura 3 se muestra un diagrama esquemático de un acoplamiento ICP-MS.

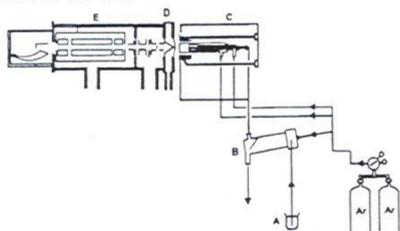


Figura 3. Diagrama esquemático de un acoplamiento ICP-MS. (A) muestra, (B) nebulizador, (C) antorcha ICP, (D) interfase ICP-MS, (E) espectrómetro de masa.

### Campos de aplicaciones más importantes del ICP-MS<sup>3</sup>

**Medio Ambiente:** Para detectar impurezas en agua potable, cuantificación de residuos tóxicos, contaminación de aguas y aire ambiental.

**Geología:** Se logran analizar elementos raros (Th, U, Os, Ir, W y Nb. ) los cuales son importantes indicadores de geología ambiental y de procesos petrogenéticos<sup>9</sup>, inclusiones, análisis de rocas y relaciones isotópicas aproximadas.

**Química:** Caracterizar materias primas y control de calidad de productos terminados.

**Semiconductores:** Pureza de materiales, defectos en cerámicas, control de calidad en materiales dopados, trazas en reactivos corrosivos de alta pureza.

**Nuclear:** Control de enriquecimiento/empobrecimiento isotópico, e impurezas trazas en combustibles nucleares.

**Biosistemas:** especiación de compuestos proteino-metálicos, análisis de elementos trazas en tejidos y fluidos biológicos, estudios con trazadores isotópicos.

### Conclusiones

La eficiencia del ICP como fuente de iones y la alta selectividad de la MS, ofrecen una técnica con las siguientes características analíticas: límites de detección dos a tres ordenes de magnitud por debajo de los obtenidos en ICP-AES generalmente son de unas pocas ppt para la mayoría de los elementos de la tabla periódica, análisis rápidos, identificación fácil e inequívoca incluso en matrices complejas ya que se obtienen espectros muy sencillos, determinación directa de relaciones isotópicas con una precisión del 0,1%, capacidad de dilución isotópica, análisis multielemental, el sistema esta altamente automatizado requiriendo poca intervención del operador, por lo general no se requiere preparación ni separación química previa de la muestra, alta versatilidad al dis-

poner de una gran variedad de sistemas de introducción de muestras, alrededor del 90% de los elementos de la tabla periódica han sido analizados por esta técnica<sup>3</sup>.

El ICP-MS permite realizar, estudios de procesos básicos en el ICP tales como: estudios de interferencias de ionización, acoplamientos con horno de grafito en la cual se alcanzan a detectar cantidades absolutas del nivel de los femtogramos ( $10^{-15}$  g), ablación láser permitiendo analizar muestras sólidas directamente, generación de hidruros lo cual tiene como objetivo aumentar la sensibilidad de la técnica al minimizar efectos de matriz<sup>3,10</sup>.

### Referencias

1. Vindel A., CES Analítica, S.A. Instrumentación.
2. Skoog D. A. y Leary J. J., Análisis Instrumental, 4ta. ed., McGraw-Hill, Madrid, 1993.
3. Esteban L., La Espectrometría de Masa en Imágenes, ACK Editores, 1993.
4. Lajunen L., Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, Royal Society of Chemistry, Oulu, 1991.
5. Douglas D. J. and Houk R. S., *Prog. Analyt. Atom. Spectroscop.*, 8, 1-18 1985.
6. Date A. R and Gray A. L., *Analyst*, 108, 159-165, 1983.
7. Boumans P.W. J. M., *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Part 2, Vol.90, John Wiley & Sons, New York, 1987.
8. Hu K., Scott C. P. and Houk R. S., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 4, 16-27, 1993.
9. Brenner I. B. and Taylor H. E., *Critical Rev. Anal. Chem.*, 23(5), 355-367, (1992).
10. Houk R. S., *Instrumentation Am. Chem. Soc.*, (1985).

*María Angélica Sánchez Palacios*

Facultad de Ciencias, Escuela de Química

Postgrado en Química Analítica

Universidad Central de Venezuela

Apdo. de Correos 47102, Caracas 1041-A, Venezuela

### DEPOSITOS BANCARIOS

Se recuerda a los miembros de la S.V.Q. que el número de Cuenta Corriente en la cual pueden hacer su depósito es **BANCO PROVINCIAL 15-00866-H**. Para enviar el comprobante del depósito puede hacerlo a través del Fax: 02-662.8834 atención: Bernardo Méndez