

## Totálna chemická analýza

Aranyosiová Monika · Prírodné vedy

13.01.2010



Pod pojmom chemická analýza sa zvyčajne rozumie kvalitatívne a kvantitatívne určenie chemického zloženia vzorky. Štandardne používané metódy poskytujú informácie o elementárnom, prípadne aj molekulovom zložení vzorky a môžu určiť aj zastúpenie jednotlivých zložiek.

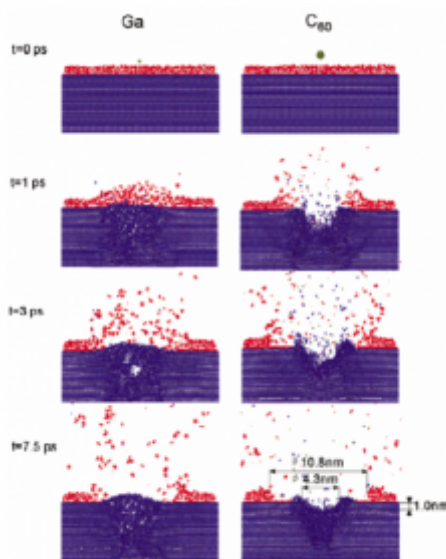
Ak sa však hovorí o totálnej chemickej analýze, možno očakávať okrem odpovedí na otázky o zložení a množstve ešte ďalšie nové informácie, ktoré dopĺňajú kompletnú predstavu o vzorke. A tým je umiestnenie resp. distribúcia konkrétneho prvku alebo molekuly vo vzorke nielen na jej povrchu ale aj vo vnútri, teda trojdimeziálna rekonštrukcia vzorky z jej chemického hľadiska.

Metóda, ktorá tieto informácie poskytuje je hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov so skratkou SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) a najčastejšie sa analyzuje chemické zloženie povrchov rôznych materiálov v pevnom skupenstve. Analýza nie je limitovaná pôvodom či druhom materiálu, ktorý môže byť v podstate akýkoľvek od neživej až po živú prírodu, teda anorganický, organický aj biologický.

### TEÓRIA

Základným princípom techniky SIMS je atomárne bombardovanie povrchu vzorky primárnymi iónmi s vysokou energiou. Primárny ión preniká materiálom a prenáša svoju kinetickú energiu na zasiahnuté atómy a generuje kolíznu kaskádu, ktorej výsledkom je emisia atómov, molekúl a klastrov z povrchu. (Obr. 1) Emitované resp. odprášené častice, ktoré sú v ionizovanej forme sa ako sekundárne ióny analyzujú v hmotnostnom spektrometri. Vzhľadom na kolízny charakter techniky sa používa extrémne nízka dávka primárnych iónov a tak spektrálna informácia pochádza z neporušeného povrchu a zabezpečuje molekulárnu informáciu. Ako primárne ióny sa v súčasnosti najčastejšie používajú ióny  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{Au}_n^+$ ,  $\text{Bi}_n^+$  a  $\text{C}_{60}^+$  kde  $n = 1 - 7$ , teda ióny zlata a bizmutu môžu tvoriť aj klastre. V závislosti od druhu použitého primárneho iónu sa mení aj zastúpenie resp. intenzita sekundárnych molekulových iónov. Čím vyššia je hmotnosť primárneho iónu, tým vyššie hmotnosti možno detegovať, lebo generujú iný druh kolíznej kaskády. Vzhľadom na čoraz rozšírenejšie aplikácie v biochémii a biológii je snaha analyzovať molekuly a fragmenty s vysokými

hmotnosťami ako sú napr. bielkoviny či DNA a preto sa vyvíjajú stále nové zdroje primárnych iónov, s čo najlepšou odprašovacou účinnosťou molekúl s veľkou hmotnosťou.



Obr.: 1 Simulované bombardovanie povrchu vzorky primárnymi iónmi  $\text{Ga}^+$  a  $\text{C}_{60}^+$  (prevzaté z Literatúry 1)

Vačšina odprašených častíc je nábojovo neutrálna, len niekoľko percent je v ionizovanej forme ako katióny alebo anióny. Tvorba sekundárnych iónov z neutrálnej molekuly M môže prebehnúť tromi hlavnými procesmi:

- protonáciou a deprotonáciou za vzniku  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{H}]^\pm$  ako aj formovaním molekulových radikálov typu  $\text{M}^{\bullet+}$  a  $\text{M}^{\bullet-}$  vzniknutých stratou alebo získaním elektrónu
- stratou malých funkčných skupín ako napr.  $[\text{M}-\text{CH}_3]^\pm$ ,  $[\text{M}-\text{OH}]^+$
- kationizáciou neutrálnych molekúl ľahko ionizovateľnými atómami alkalických kovov ako napr.  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ,  $[\text{M}+\text{K}]^+$  alebo iónmi kovu zo substrátu ako napr.  $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ .

## EXPERIMENT

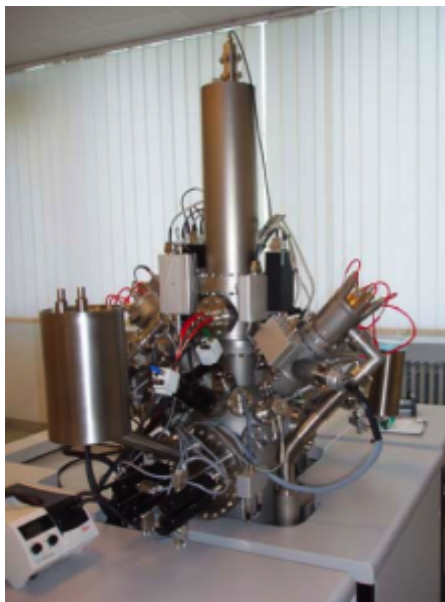
Hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov s detekčným systémom založeným na separácii hmotností podľa doby letu iónov (TOF - Time of Flight, doba letu) je koncepčne jednoduchá a veľmi efektívna. TOF-SIMS pracuje v pulznom režime, kde je povrch vzorky bombardovaný pulzným fokusovaným zväzkom primárnych iónov. Emitované sekundárne ióny sa extrahujú do kolóny doby letu daným potenciálom, ktorý im udeľuje rovnakú kinetickú energiu. Vzhľadom na tento fakt ich potom možno separovať podľa doby ich letu. Čím nižšia je hmotnosť iónu, tým rýchlejšie letí kolónou k detektoru a naopak, tie najťažšie ióny letia najpomalšie. Vyplýva to zo základnej rovnice pre kinetickú energiu, z ktorej možno odvodiť aj vzťah na prepočet medzi meranou dobou letu a hmotnosťou iónu. Platí, že

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1)$$

$$t = \frac{L}{v} = L \left( \frac{m}{2zU} \right)^{1/2} \quad (2)$$

kde  $m$  je hmotnosť iónu,  $v$  je jeho rýchlosť,  $z$  je náboj,  $U$  extrakčný potenciál,  $t$  je doba letu iónu a  $L$  je dĺžka kolóny. Výsledkom merania je hmotnostné spektrum, kde sú jednotlivé píky s rôznou intenzitou usporiadané podľa vzrastajúcej hmotnosti, resp. pomeru  $m/z$ . Náboj iónov je najčastejšie rovný 1, preto hmotnosti na spektre zodpovedajú reálnym atómovým a molekulovým hmotnostiam. Rastrovaním lúča primárnych iónov po povrchu vzorky možno merať aj dvojrozmerné distribúcie prvkov a molekúl, odkiaľ sa získava informácia nielen o chemickom zložení povrchu, ale aj o konkrétnom umiestnení zadaných chemických častíc. Treťou možnosťou SIMS analýzy je meranie hĺbkového profilu, ktorý poskytuje informácie o zložení vo vnútri vzorky. Analyzujú sa jednotlivé vrstvy vzoriek, ktoré sa postupne odstraňujú tzv. odprašovacím delom. Hĺbkový profil dotvára kompletný trojdimenzionálny chemický obraz o vzorke, ktorý sa dá vytvoriť z rekonštrukcie jednotlivých meraní. Identifikáciou sekundárnych iónov na základe ich hmotností dostávame kvalitatívnu informáciu. Kvantitatívne stanovenie sa robí na základe porovnávacích štandardov alebo tzv. relatívnych senzitivitných faktorov, na základe ktorých sa prepočítavajú intenzity jednotlivých píkov na reálne koncentrácie jednotlivých zložiek.

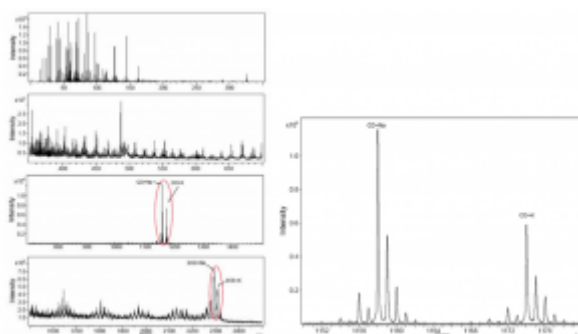
Na Obr. 2 je TOF SIMS IV (ION-TOF, Muenster, Nemecko) inštalovaný v Medzinárodnom laserovom centre v Bratislave. Ako zdroj primárnych iónov sa používa gáliové, zlaté alebo bizmutové iónové delo založené na princípe tekutého kovu, kde sa generujú ióny s energiou 15 - 25 keV vo forme jednoduchých iónov  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{Au}^+$  a  $\text{Bi}^+$  alebo klastrových iónov  $\text{Au}_n^+$  a  $\text{Bi}_n^+$  ( $n=2-7$ ). Pre merania hĺbkového profilu sa používa odprašovacie delo, ktorým sa odstraňujú jednotlivé vrstvy vzorky.  $\text{Cs}^+$  ióny sa používajú pre negatívnu polaritu a  $\text{O}_2^+$  ióny pre pozitívnu polaritu. Ďalšími základnými časťami prístroja sú hlavná komora, kde prebieha samotná analýza, vstupná komora, ktorá sa používa na vkladanie a vyberanie vzoriek, TOF kolóna, detektor, vákuový systém a ďalšie prídavné zariadenia. Prístroj je permanentne pod vysokým vákuom  $10^{-10}$  mbarov, ktoré zabezpečuje čistotu prostredia analýzy. Tento unikátny prístroj je univerzálny a použiteľný pre chemickú analýzu všetkých druhov materiálov, dokonca aj pre kvapalné vzorky, ktoré sa mrazia priamo v hlavnej komore tekutým dusíkom. Unikátne sú aj jeho parametre, ktoré sú nasledovné: vysoká citlivosť ppm - ppb, spektrálne hmotnostné rozlíšenie  $m/\Delta m \sim 10\,000$ , laterálne rozlíšenie pri meraniach dvojrozmerných distribúcií 100 nm, hĺbkové rozlíšenie 1 nm, paralelná detekcia všetkých hmotností, hmotnostný rozsah do 10 000, detekcia všetkých elementov a izotopov, kvalitatívna chemická informácia cez molekuly a fragmenty.



Obr.: 2 Prístroj TOF SIMS, Medzinárodné laserové centrum

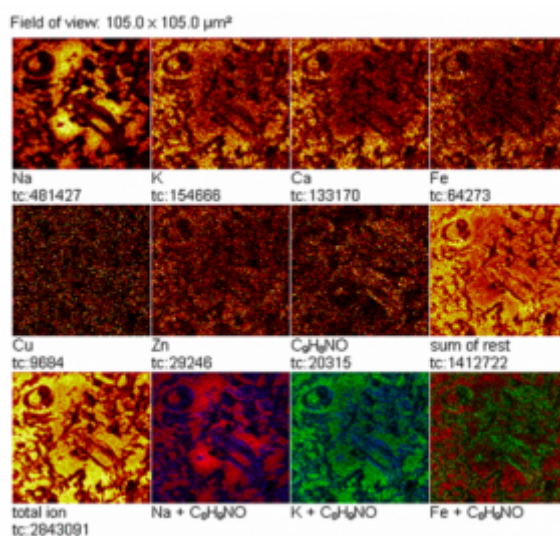
### PRÍKLADY VÝSLEDKOV

Príklad hmotnostného spektra je demonštrovaný na  $\beta$  - cyklodextríne, ktorý patrí medzi oligosacharidy so špecifickou cyklickou štruktúrou s kavitou, do ktorej môžu za určitých podmienok vchádzať molekuly a tvoriť supramolekulové komplexy. Na Obr. 3 je znázornené celkové hmotnostné spektrum  $\beta$  - cyklodextrínu až do hmotnosti 2500 a detailný výrez zo spektra.  $\beta$  - cyklodextrín ( $\beta$ -CD) so sumárnym vzorcom  $C_{42}H_{70}O_{35}$  sa skladá zo siedmich glukopyranózových jednotiek a má hmotnosť 1135 m.u.. Na celkovom hmotnostnom spektre možno identifikovať molekulu  $\beta$  - CD pri hmotnostiach 1158 a 1174, ktoré zodpovedajú iónom, ktoré vznikli kationizáciou  $\beta$  - CD s ľahko ionizovateľnými atómami sodíka a draslíka. Pri hmotnostiach 2293 a 2309 je dimér  $\beta$  - CD, opäť v kationizovanej forme. Na a K sú nečistoty vo vzorke, ktoré sú tam prítomné v nízkej koncentrácii a v tomto prípade však pomáhajú ionizovať molekulu, ktorá je inak po odprášení zo vzorky neutrálna. Takéto nečistoty môžu byť aj vo veľmi nízkej koncentrácii ( $10^{-6}$ ), sú prítomné v každej vzorke a detegované sú vďaka vysokej citlivosti tejto metódy. Na druhom spektre je detail dvoch identifikovaných píkov  $\beta$  - CD, kde nasledujúce menšie píky odstupňované o jednotkovú hmotnosť zodpovedajú izotopovej distribúcii molekuly (izotopová distribúcia kopíruje prírodný výskyt najmä izotopov C a O). Pri nižších hmotnostiach možno identifikovať množstvo fragmentov typu  $C_xH_y$ ,  $C_xH_yO_z$  a aj rôzne iné prímesty a nečistoty, ktoré môžu byť aj vo veľmi nízkych koncentráciách.



Obr.: 3 Hmotnostné spektrum  $\beta$ - cyklodextrínu (A) a detail hmotnostného spektra (B)

Na Obr. 4 je príklad z dvojrozmerných distribúcií vybraných prvkov a molekulových fragmentov na vzorke tkaniva ľudského mozgu postihnutého zriedkavou chorobou Behcet. Vo vzorke sa predpokladal výskyt ťažkých kovov, na ktoré bola analýza zameraná. Na obrázkoch sú znázornené distribúcie prvkov Na, K, Ca, Fe, Cu a Zn a vybraného zástupcu organických molekúl  $C_9H_8NO$ , ktorý je pravdepodobne fragmentom z aminokyseliny na ploche  $105 \times 105 \mu m^2$ . Čím intenzívnejšia je žltá farba na obrázkoch, tým vyššia bola emisia sekundárnych iónov daného druhu z toho miesta a naopak, čierna farba znamená nízku alebo žiadnu emisiu, teda koncentráciu. Kontúry kovov a atómov Na, K a Ca sa kopírujú a sú komplementárne s kontúrami organickej molekuly, čo je farebne znázornené na posledných troch obrázkoch. Z týchto dvojrozmerných distribúcií možno získať názornú predstavu o chemickom zložení povrchu vzorky, kde sa pravdepodobne striedajú organické a anorganické oblasti.

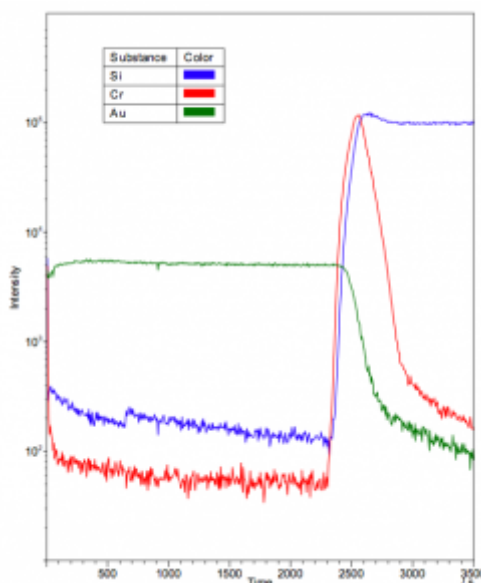


Obr. 4: 2D distribúcie prvkov a molekúl na vzorke tkaniva ľudského mozgu

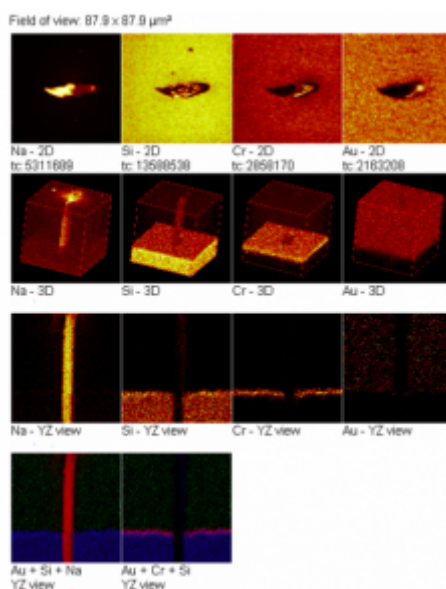
Na Obr. 5 je hĺbkový profil komerčného substrátu, ktorý je zložený z troch vrstiev a používa sa ako podklad pre analýzu rôznych vzoriek. Spodná, najhrubšia vrstva je zo skla, nasleduje chrómová vrstva so šírkou  $2.5 \pm 1.5$  nm a vrchnú vrstvu tvorí Au so šírkou  $250 \pm 50$  nm. Hĺbkový profil sa robil na ploche  $87.9 \times 87.9 \mu m^2$  a sledovali sa zmeny intenzít Au, Cr a Si. Intenzita Au bola zo začiatku konštantná a najvyššia z troch hlavných komponentov vzorky. Prítomnosť Si a Cr už na začiatku merania je dané prípravou vzorky, vzhľadom na vysokú N citlivosť metódy sa detekuje aj prítomnosť ich stopových množstiev. Po čase asi 2400 s začala intenzita Au prudko klesať, čo zodpovedá odprašaniu celej vrstvy Au a dosiahnutiu chrómovej vrstvy. Intenzita Cr prudko vzrástla a po krátkom čase opäť klesla, čo zodpovedá deklarovanej veľmi tenkej, cca 3 nm vrstve. Intenzita Si prudko rástla po odprašení zlatej vrstvy a ostala už konštantná, keď sa dosiahla vrstva skla. Časová mierka na x-ovej osi sa môže prepočítavať na nm škálu potom, čo je určená odprašovací rýchlou jednotlivých meraných vrstiev.

Na Obr. 6 sú rezy a trojrozmerné rekonštrukcie vzorky zlatého substrátu. V prvom riadku sú dvojrozmerné obrázky z vybranej plochy na povrchu vzorky, kde bola rovnomerná vrstva Au porušená. V druhom riadku je trojrozmerná rekonštrukcia chemického zloženia vzorky, ktorá je kombináciou dvojrozmerných obrázkov a hĺbkového profilu. Nečistoty Na a Si, ktoré boli na povrchu vzorky zasahovali až na

samotnú sklenenú podložku. V treťom riadku je rez kockou v smere YZ, ktorý je kolmý na povrch a v poslednom riadku je farebne znázornená komplementarita jednotlivých častí vzorky.



Obr. 5: Hĺbkový profil substrátu Au-Cr-SiO<sub>2</sub>



Obr. 6: 3D rekonštrukcia vzorky Au-Cr-SiO<sub>2</sub>

## ZÁVER

Uvedené príklady demonštrujú možnosti SIMS analýzy, ktorá vedie k totálnej chemickej analýze rôznorodých materiálov. Kombinácia vysokej hmotnostnej a laterálnej rozlišovacej schopnosti spolu s ppb citlivosťou prístroja udáva jeho univerzálnosť a zároveň aj unikátnosť nameraných výsledkov.

## LITERATÚRA

1. <http://galilei.chem.psu.edu/pdf/260bjg.pdf>
2. <http://www.iontof.com>
3. J. Vickermann, D. Briggs, ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry, Surface

---

Spectra Limited, Huddersfield, 2001.

4. D. Briggs, Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS, Cambridge Press, 1998

---

Monika Aranyosiová, Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 84104 Bratislava  
Spoluautor tohto článku je Dušan Velič, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie,  
Prírodovedecká fakulta UK, 84215 Bratislava

---