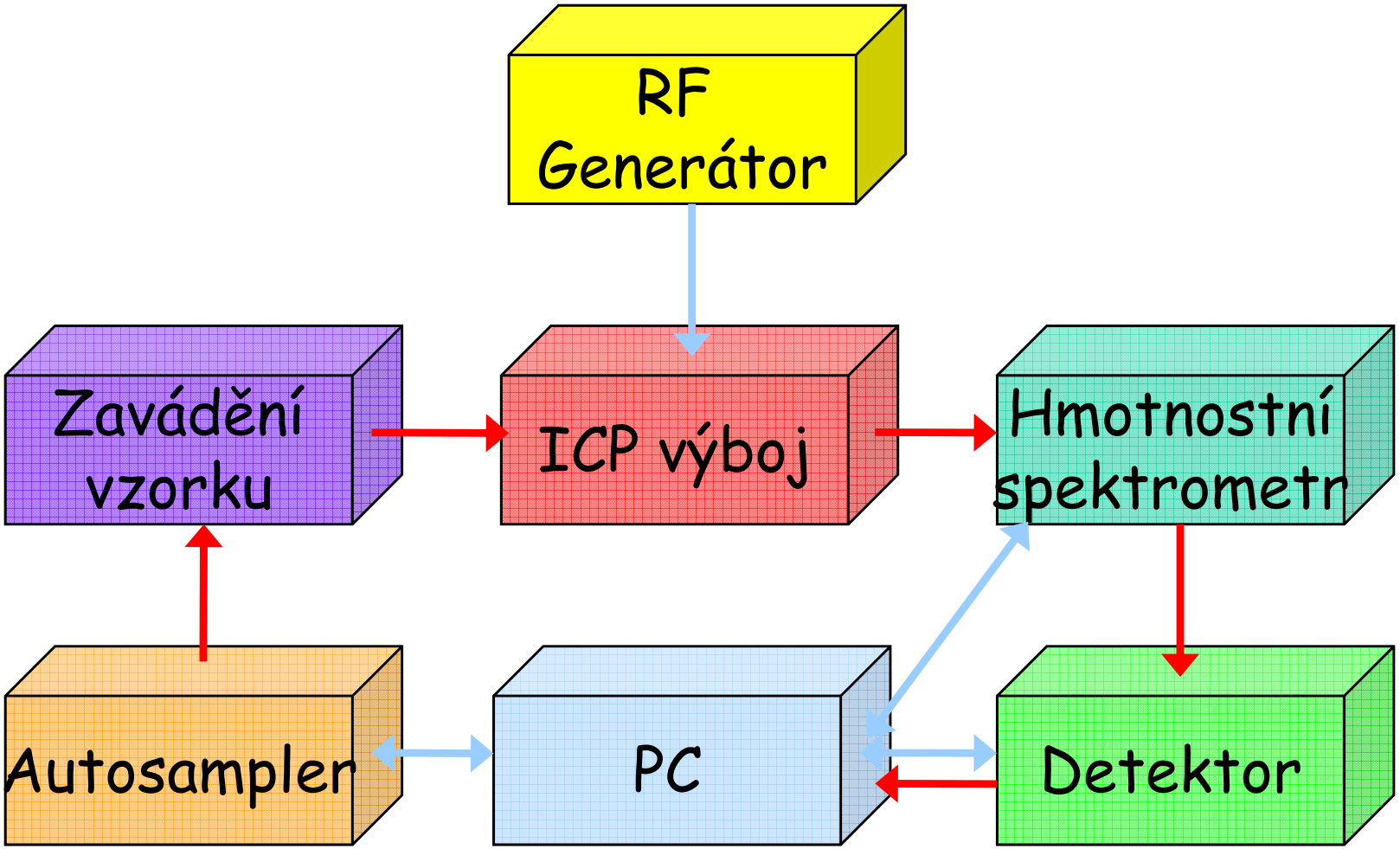
Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-MS

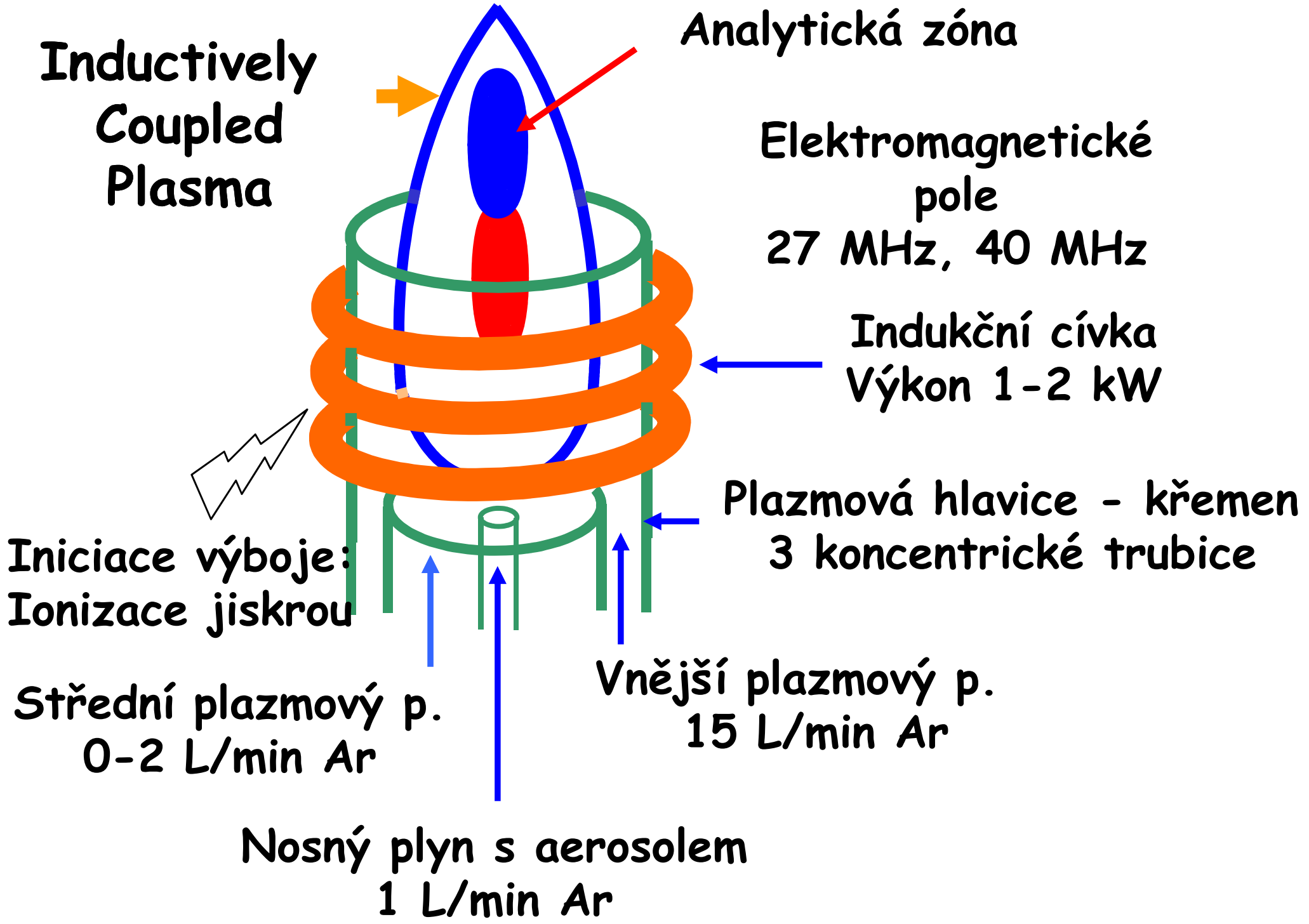
Viktor Kanický
Laboratoř atomové spektrochemie
Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita v Brně

ICP-MS

- Princip ICP iontového zdroje
- Instrumentace
- Analytické vlastnosti
- Aplikace

Instrumentace

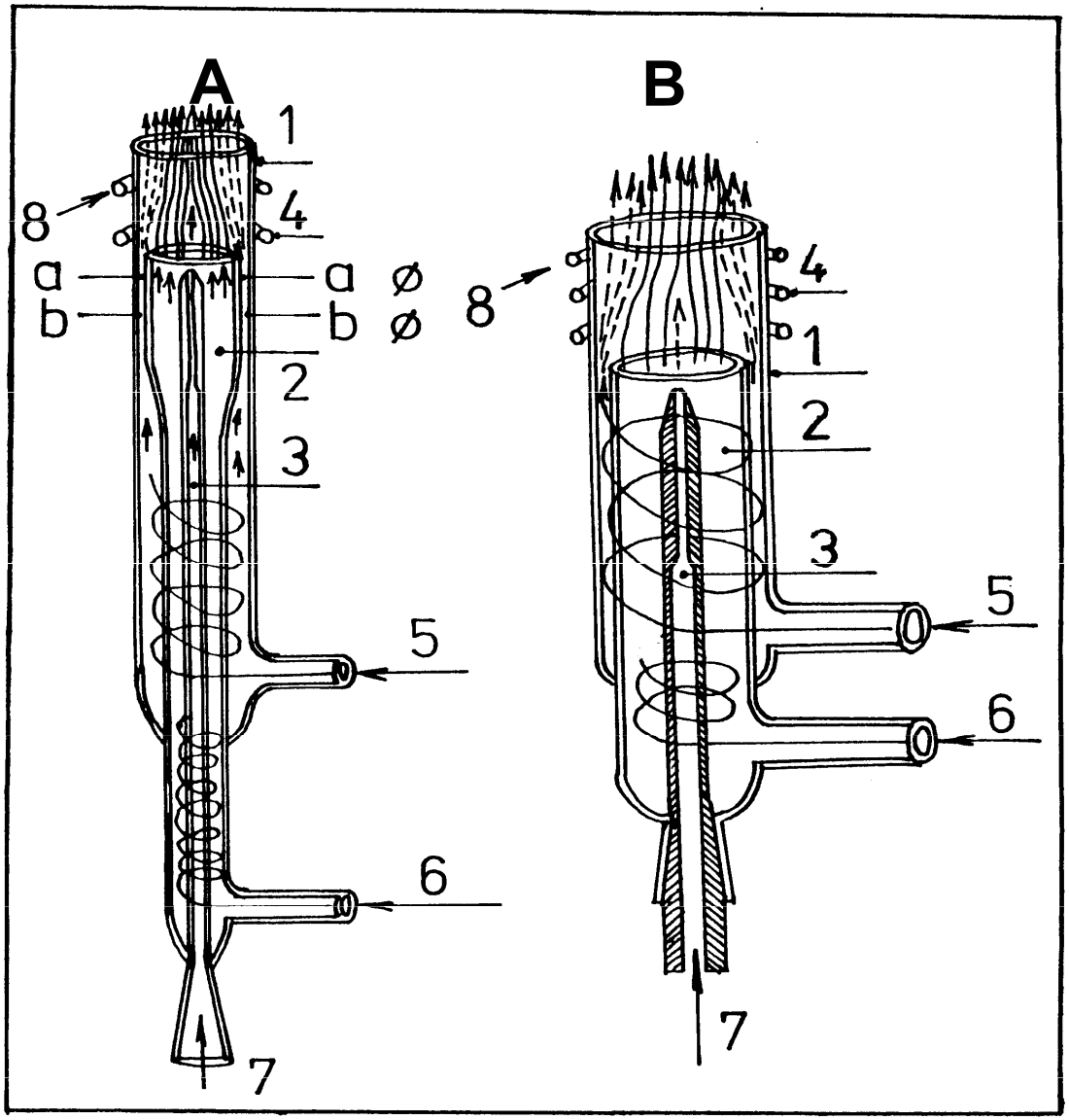



Inductively Coupled Plasma
Analytická zóna
Elektromagnetické pole
27 MHz, 40 MHz
Indukční cívka
Výkon 1-2 kW
Plazmová hlavice - křemen
3 koncentrické trubice
Iniciace výboje:
Ionizace jiskrou
Střední plazmový p.
0-2 L/min Ar
Vnější plazmový p.
15 L/min Ar
Nosný plyn s aerosolem
1 L/min Ar

Princip indukčně vázaného plazmatu ICP

- vysokofrekvenční generator 27 - 64 MHz
- iniciace výboje jiskrou: ionizace – elektrony urychlovány elektromagnetickým polem
- lavinovitá ionizace $Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2\ e^-$
- indukční cívka, 3-5 závitů - primární vinutí transformátoru
- elektrony v plazmatu – sekundární vinutí
- ICP – vnější plazmový plyn 12-15 L/min Ar
- centrálně zaváděný nosný plyn s aerosolem 0.6 - 1 L/min

Plazmové hlavice pro generování ICP



A - argon/argonové plazma,
B – argon/dusíkové plazma.

Trubice:
1 – vnější (plazmová),
2 – prostřední, 3 – injektor.

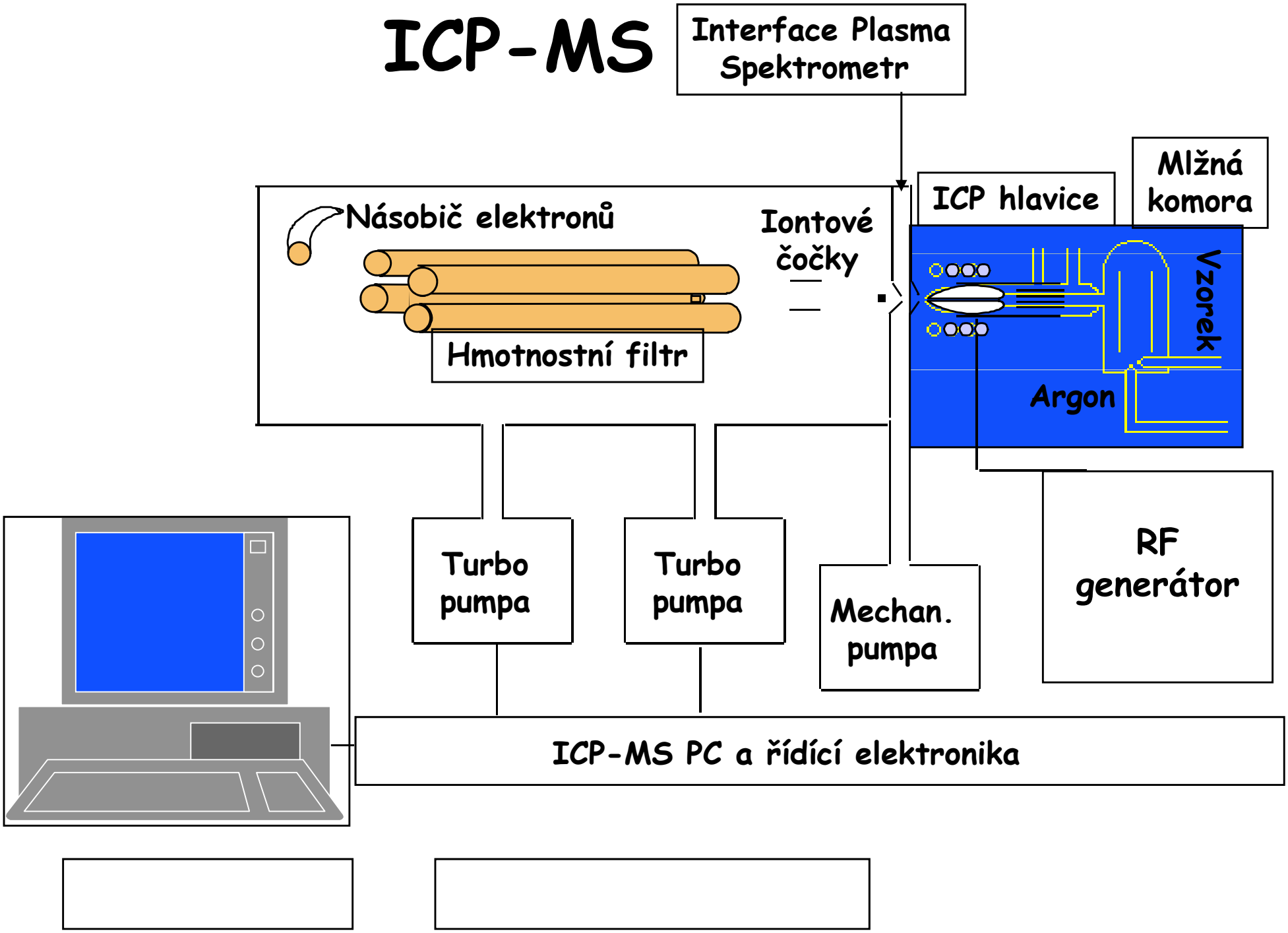
4 – indukční cívka, 5 – chladicí voda.

Konfigurační faktor plazmové hlavice = *a/b*, kde *a* je vnější průměr prostřední trubice, *b* je vnitřní průměr vnější (plazmové) trubice.

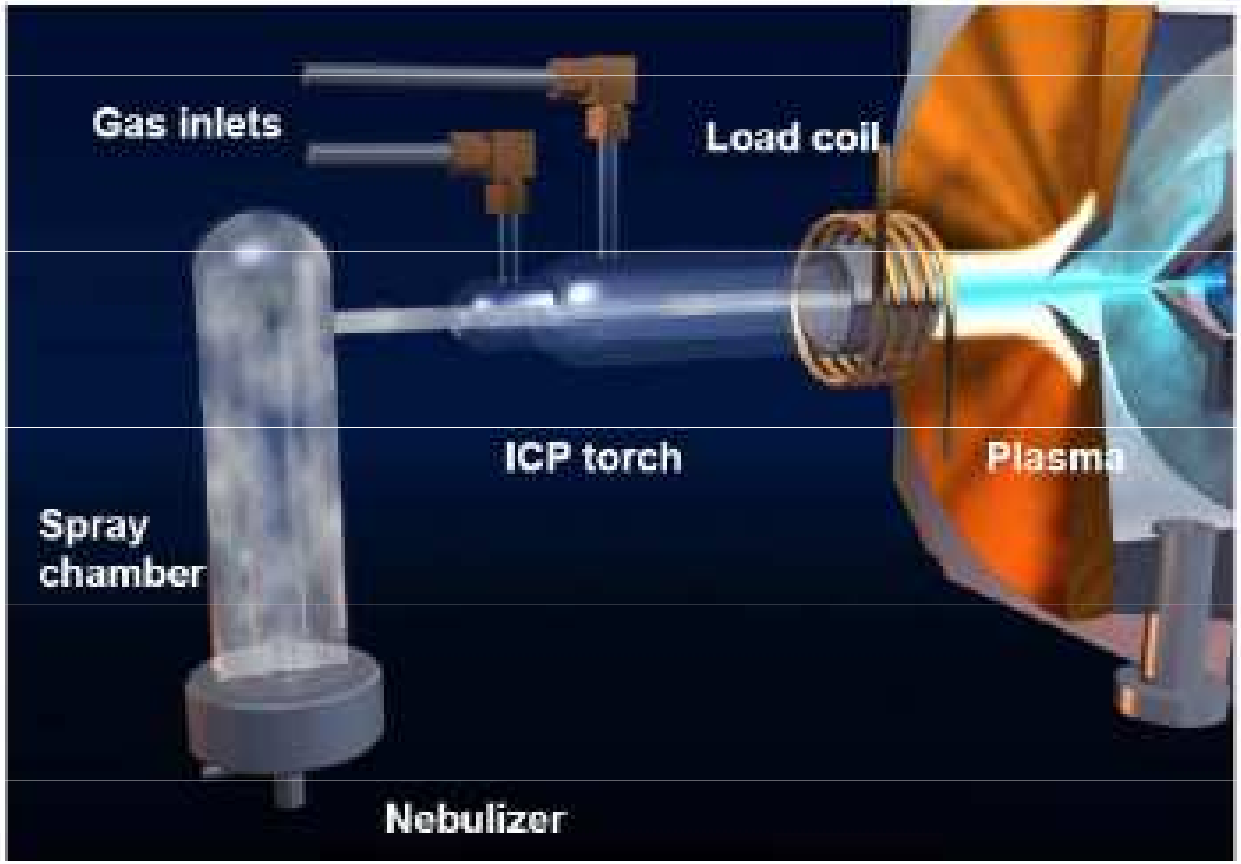
Toky plynů:

A:5 – vnější plazmový (8-15 l/min Ar),
6 – střední plazmový (0-1 l/min Ar),
7 – nosný (0,5-1,0 l/min Ar);
B:5 – chladicí (15-20 l/min N_2),
6 – plazmový (5-10 l/min Ar),
7 – nosný (1-3 l/min Ar);

ICP-MS


Interface Plasma Spektrometr
ICP hlavice
Mlžná komora
Násobič elektronů
Iontové čočky
Hmotnostní filtr
Vzorek
Argon
Turbo pumpa
Turbo pumpa
Mechan. pumpa
RF generátor
ICP-MS PC a řídící elektronika

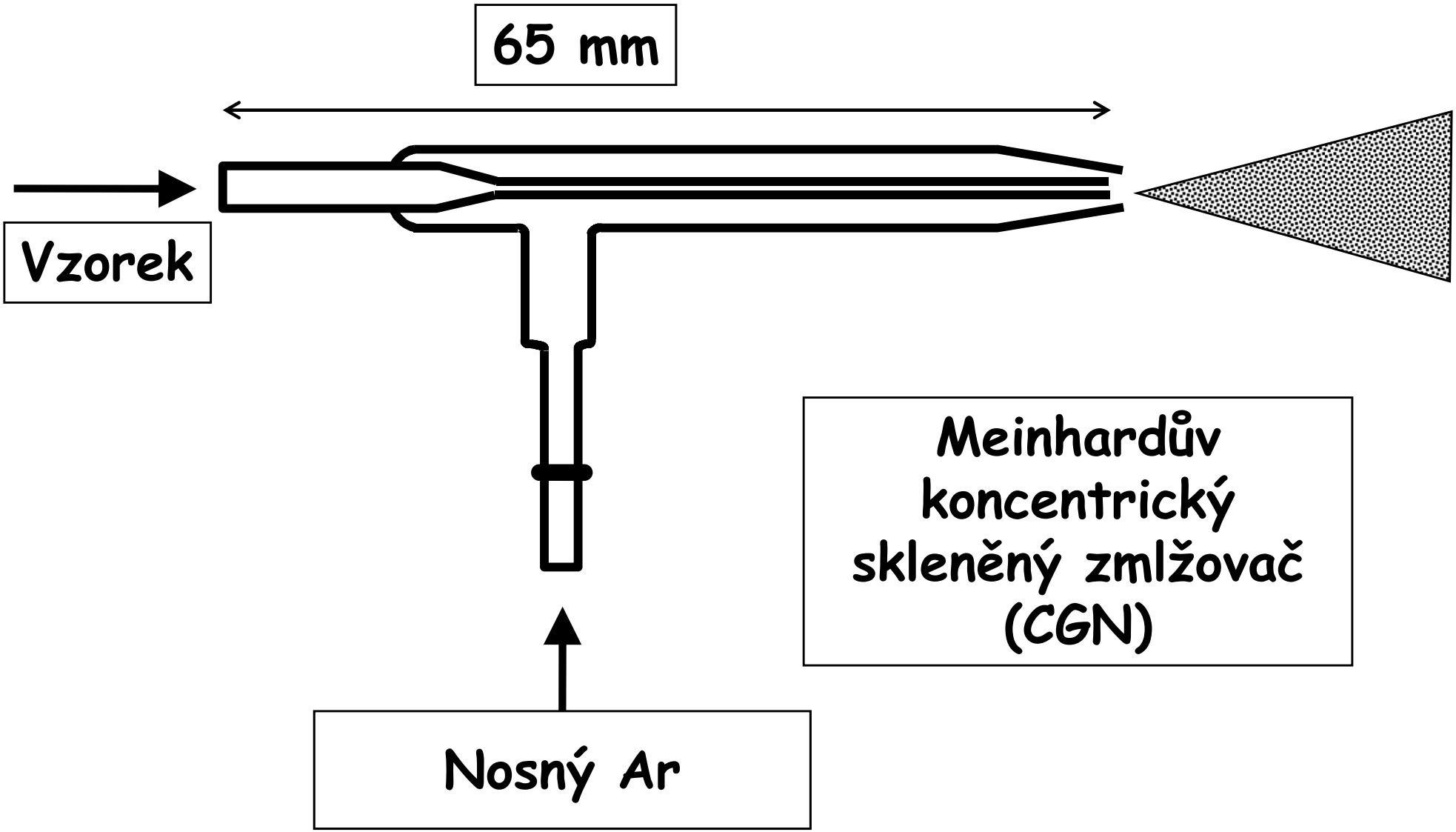
Zmlžování roztoku a plzmová hlavice



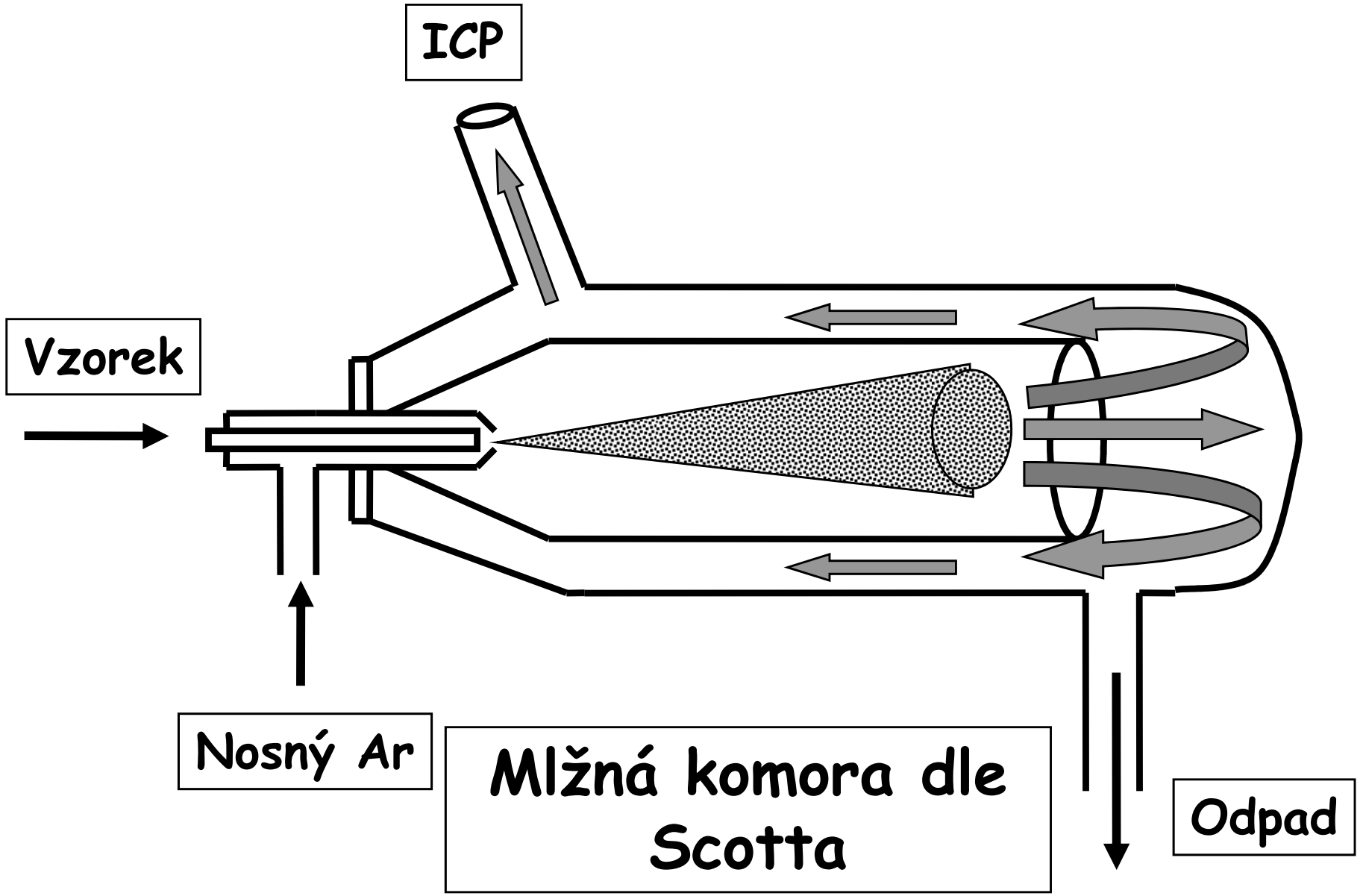
HPST

Zavádění vzorku do plazmatu

Nejrozšířenější způsob - zmlžování



Zavádění vzorku do plazmatu

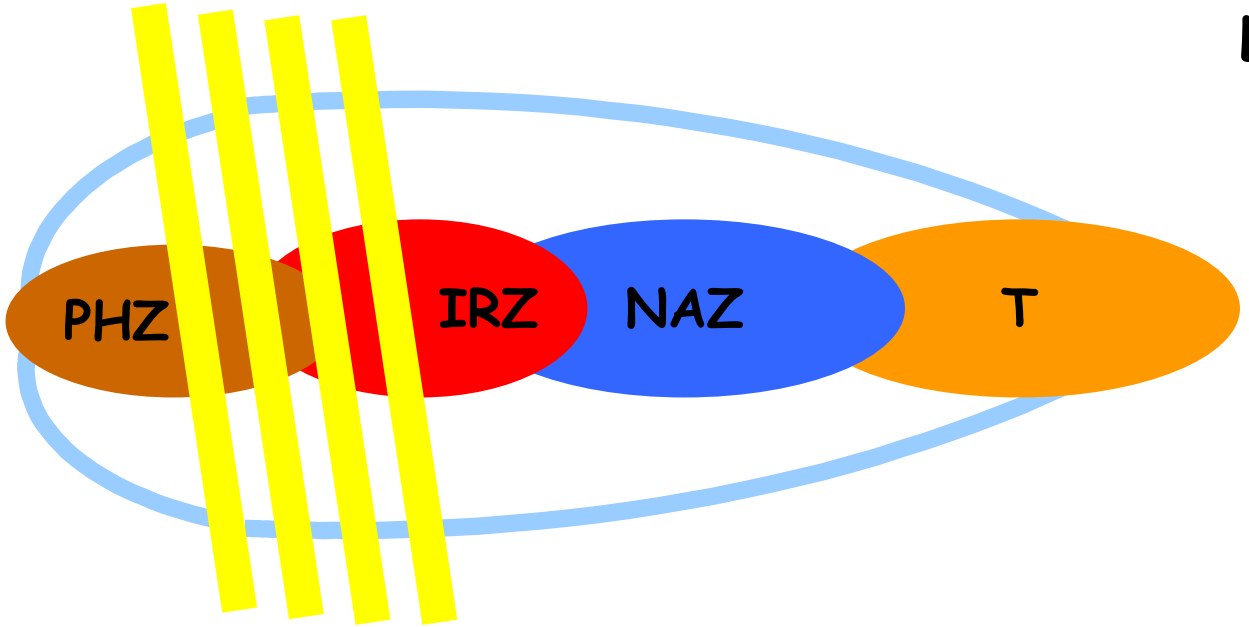


Fyzikální vlastnosti ICP

- Anulární (toroidální) plazma
- Indukční oblast (10 000 K), skin-efekt
- Centrální analytický kanál (5000-6000 K)
- Vysoká teplota a dostatečná doba pobytu vzorku v plazmatu (3 ms) $\Rightarrow$ účinná atomizace
- Vysoká koncentrace Ar^+, Ar^*, Ar^m $\Rightarrow$ účinná ionizace/excitace ($E_{i(Ar)}$= 15.8 eV)
- Vysoká koncentrace elektronů 10^{20}-10^{21} m^{-3} (0.1% ionizace Ar)>>v plameni (10^{14}-10^{17} m^{-3}) $\Rightarrow$ malý vliv ionizace osnovy vzorku na posun ionizačních rovnováh

Zóny centrálního (analytického) kanálu ICP

ODBĚR IONTŮ (MS)



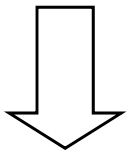
Preheating Zone – PHZ
Initial Radiation Zone – IRZ
Normal Analytical Zone – NAZ
Tailflame T

Excitační a ionizační procesy v ICP

- $Ar^{+} + X \rightarrow Ar + X^{+*} \pm \Delta E$ přenos náboje
- $Ar^{m} + X \rightarrow Ar + X^{+*}$ Penningův efekt
- $e^{-} + X \rightarrow e^{-} + e^{-} + X^{+}$ srážková ionizace
- $e^{-} + X \rightarrow e^{-} + X^{*}$ srážková excitace

(X - atom analytu)

supratermická koncentrace X^{+*} a X^{+}



preferenční excitace iontových čar

Ionizace v ICP

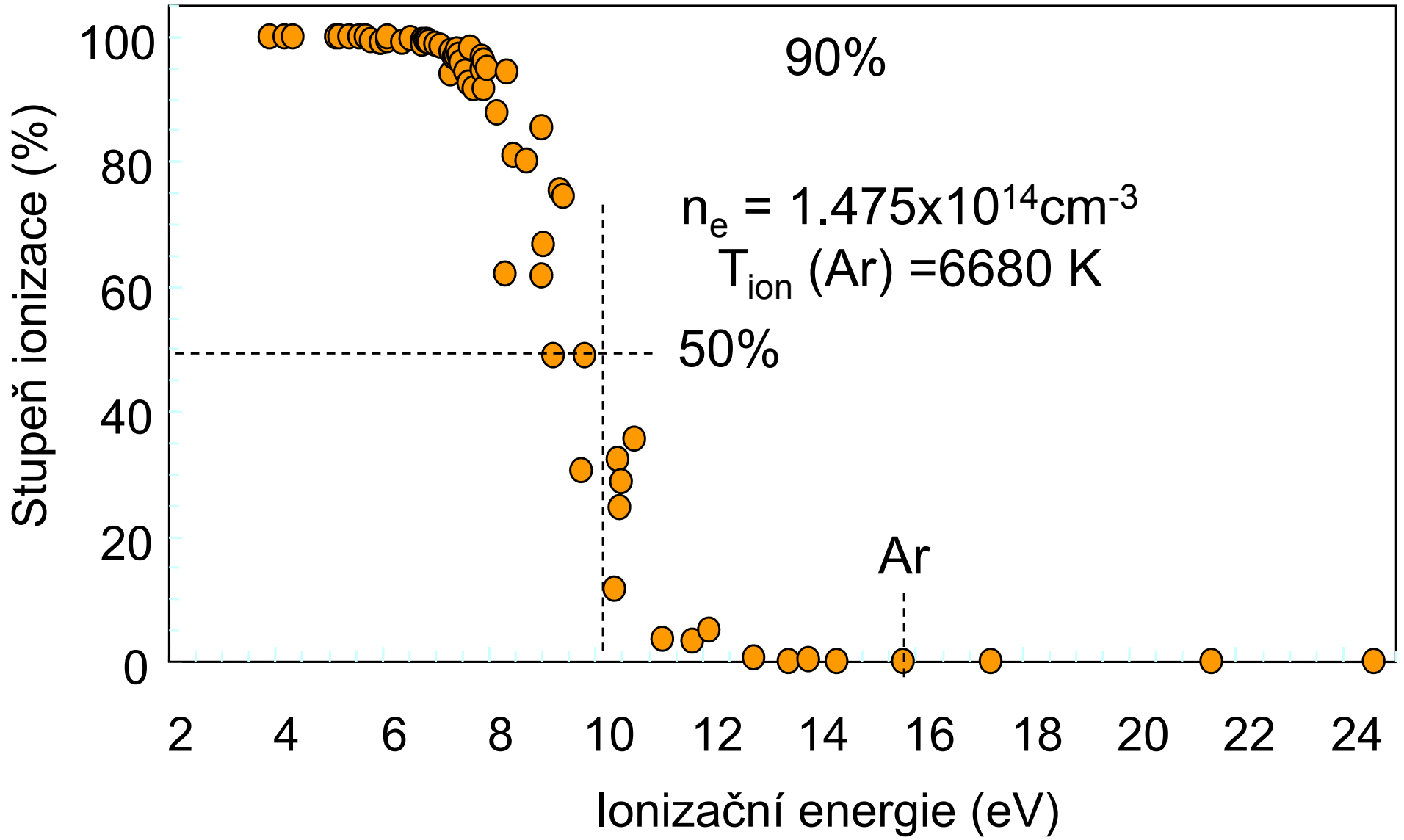
- **Ionizační rovnováha je popsána Sahovou rovnicí**

$$K_M = \frac{n_i n_e}{n_a} = \left(\frac{2\pi m_e k T_{ion}}{h^3} \right)^{3/2} 2 \frac{Z_i}{Z_a} \exp\left(- \frac{E_i}{k T_{ion}} \right)$$

kde Z_a a Z_i jsou partiční funkce atomových a iontových stavů, n_i, n_e a n_a jsou koncentrace iontů, elektronů a neutrálních atomů, m_e - hmotnost elektronu, T_{ion} - ionizační teplota a E_i ionizační energie. Stupeň ionizace je definován

$$\alpha = \frac{n_i}{n_a + n_i} = \frac{(n_i \cdot n_e)/n_a}{n_e + (n_i \cdot n_e)/n_a} = \frac{K_M}{n_e + K_M}$$

Závislost stupně ionizace na ionizační energii



Ionizace v ICP výboji

- Ionizace v Ar ICP je v určována $E_{i1}(Ar)=15.76$ eV
- Kromě F, Ne a He mají všechny prvky $E_{i1} < 16$ eV $\Rightarrow$ ICP produkuje ionty X^+ pro všechny zájmové prvky
- 87 prvků ze 103 má $E_{i1} < 10$ eV a tedy $\alpha > 50\%$
- 69 prvků ze 103 má $E_{i1} < 8$ eV a tedy $\alpha > 95$ (90)%
- S výjimkou Ca, V, Sr, Y, Zr, Sn, Ba, Pb a lanthanoidů jsou ionizační energie do 2. stupně $E_{i2} > 16$ eV; tvorba X^{2+} je významná pouze v případě Sr, Ba (Pb)

Výhody ICP jako ionizačního zdroje

- ICP ionizuje téměř všechny prvky pouze do 1. stupně a polovina prvků periodické soustavy je ionizována téměř na 100%
- ICP je současně účinným atomizačním zdrojem
- Ionty zůstávají vymezeny v centrálním kanálu výboje, což usnadňuje jejich vzorkování do MS

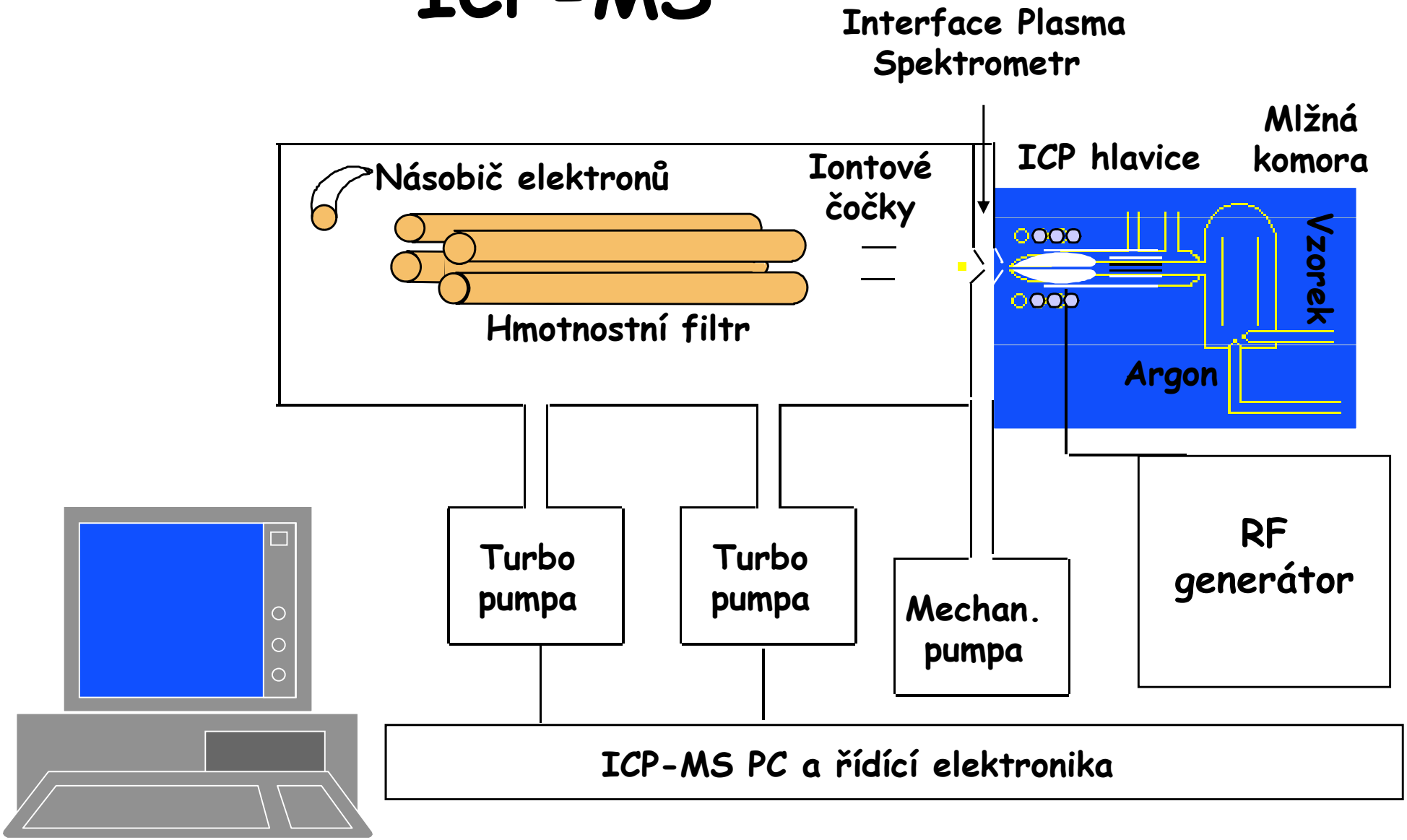
Proč ICP-MS ?

- ICP-OES má některé nedostatky:
  - Některé prvky (např. Cd, Pb, U, As, Se) nemají dostatečně nízké meze detekce pro stanovení jejich (i celkových) obsahů.
  - Meze detekce většiny prvků jsou příliš vysoké pro použití ICP-OES jako prvkově specifického detektoru pro separační techniky (HPLC, GC, CZE) včetně speciace chemických forem
  - Technika ICP-OES je zatížena četnými spektrálními interferencemi, zejména v případě osnovy, jako je U, W, Fe, Co,...

Meze detekce v ICP-OES/MS

Technika	ICP - AES	ICP - MS
Zmlžovaný roztok	1 μg ml^{-1}	1 μg ml^{-1}
Signál (pulsy s^{-1})	6$\times$10^{6} fotonů /s	10^{6}-10^{7} iontů /s
Pozadí (pulsy s^{-1})	6$\times$10^{4} fotonů /s	10 iontů /s
Šum pozadí (s^{-1}) N_b	6$\times$10^{2} fotonů /s	1 ion/s
S/N_b	10^{4}	10^{6}-10^{7}
Meze detekce	0,1 μg l^{-1}	$\leq$ ng l^{-1}

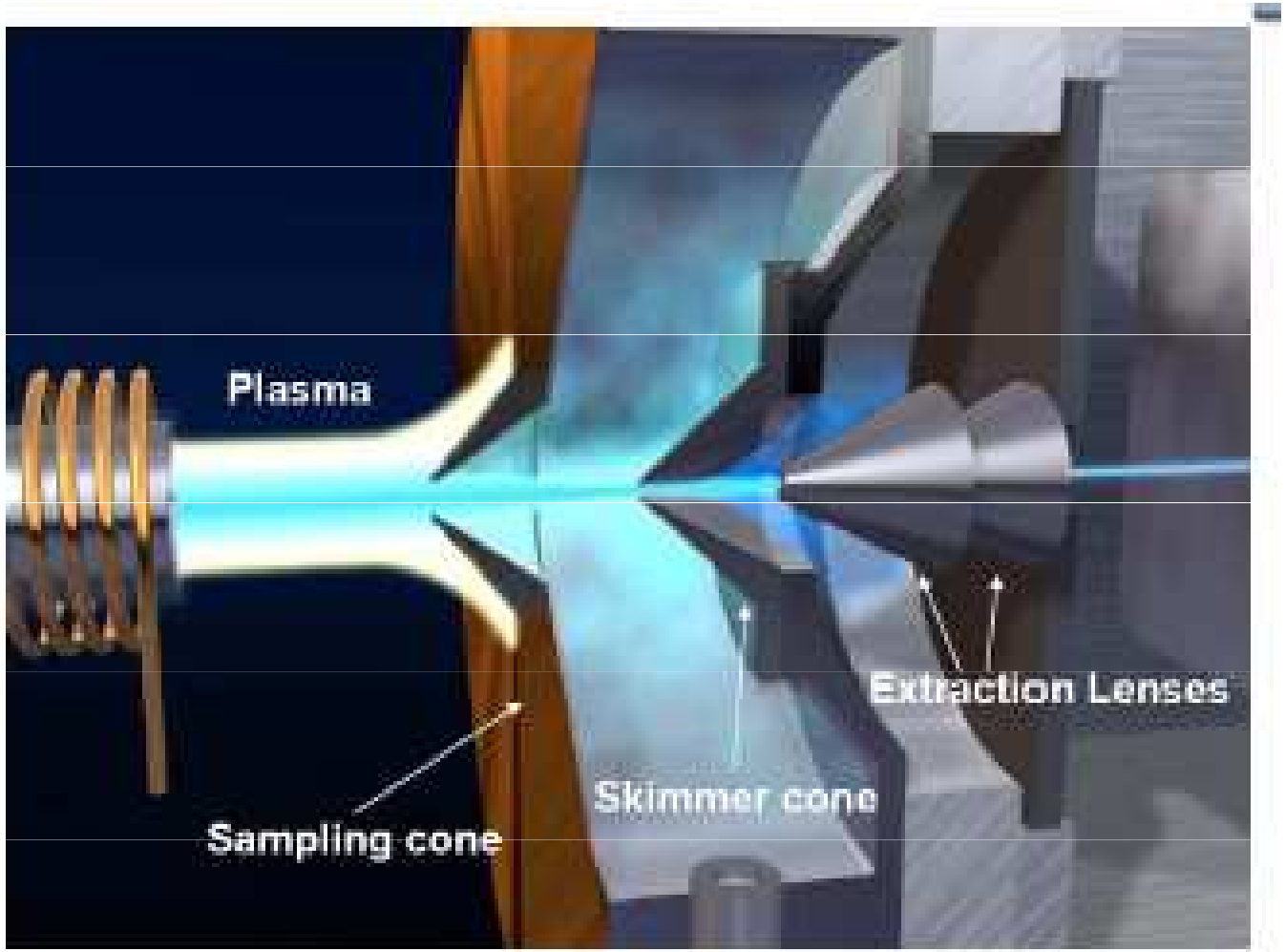
ICP-MS


Interface Plasma Spektrometr
Mlžná komora
ICP hlavice
Násobič elektronů
Iontové čočky
Hmotnostní filtr
Vzorek
Argon
Turbo pumpa
Turbo pumpa
Mechan. pumpa
RF generátor
ICP-MS PC a řídící elektronika

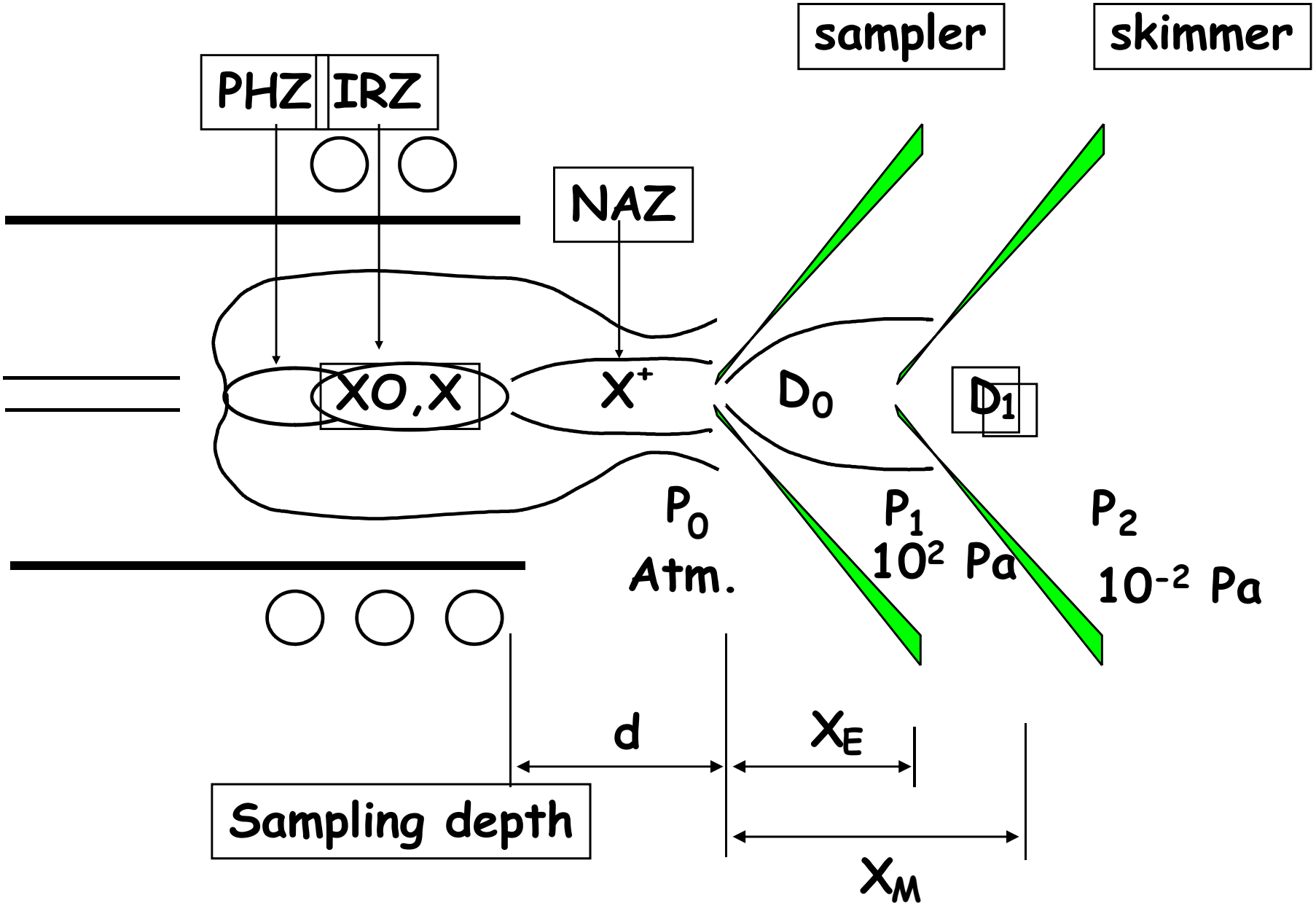
Specifikace ICP-MS

- Spojení (interface) zdroje ICP a hmotnostního spektrometru musí vykonávat následující funkce a splňovat tyto požadavky:
  - Vzorkovat ionty v místě jejich vzniku, tj. v ICP.
  - Převést ionty z oblasti atmosférického tlaku do vakua.
  - Snížit teplotu z 6000 K na laboratorní teplotu.
  - Zachovat stechiometrii analytů při transportu iontů.

Přestup inotů z ICP do MS



Interface ICP - MS



Dvoustupňový interface

- Zajišťuje přestup iontů vznikajících za atmosférického tlaku při vysoké teplotě do vakua při laboratorní teplotě.
- Interface zahrnuje prostor mezi ICP a MS vymezený dvěma kovovými kuželovými clonami, v němž je udržován mechanickou vakuovou pumpou tlak 1 až 2,5 torr, tj. 10^2 Pa (1. stupeň) a dále prostor za vnitřní kuželovou clonou před iontovou optikou (2. stupeň), kde klesá tlak na 10^{-4} torr (10^{-2} Pa) čerpáním olejovou difusní nebo turbomolekulární pumpou.
- Vnější kužel (sampling cone, sampler, extraction cone) je vnořen do ICP a odebírá z kanálu v oblasti NAZ ionty. Průměr otvoru je cca 1 mm. Vzdálenost mezi otvorem a indukční cívkou se nazývá hloubka vzorkování (sampling depth) a je obdobou výšky pozorování u ICP-OES. Zde vstupuje iontový paprsek, který dále expanduje nadzvukovou rychlostí. Materiál sampleru je Ni,Cu, Pt; chlazení vodou, životnost 2 měsíce.

Dvoustupňový interface

- Vnitřní kužel (skimmer) je umístěn 2-10 mm za vnějším kuželem. Průměr otvoru je 0.4-0.9 mm. Mezi clonami je udržován tlak 133 Pa (1 torr). Tento kužel vzorkuje nadzvukový proud plynu vznikající při expanzi za sampling cone. Skimmer propustí do spektrometru cca 1% vzorku. Může být zhotoven podobně jako sampler z Ni, Al, Cu, Pt nebo z nerez. oceli a má životnost nejméně rok.
- Skimmer je oddělen od vlastního spektrometru clonou většího průměru, která odděluje prostor za skimmerem (10^{-4} torr, 10^{-2} Pa) od prostoru s iontovou optikou (10^{-5} až 10^{-6} torr, 10^{-3} až 10^{-4} Pa). Za turbomolekulární pumpu je zařazována obvykle ještě rotační olejová pumpa.

Poloha skimmeru

- Při expanzi plynu/plazmatu do vakua (10^2 Pa), se paprsek šíří nadzvukovou rychlostí (Mach 10) a plazma se ochlazuje.
- Vznik Machova disku ve vzdálenosti X_M:

$$X_M = 0.67\ D_0\ (P_0/P_1)^{1/2}$$

- Poloha skimmeru vzhledem k Machovu disku:

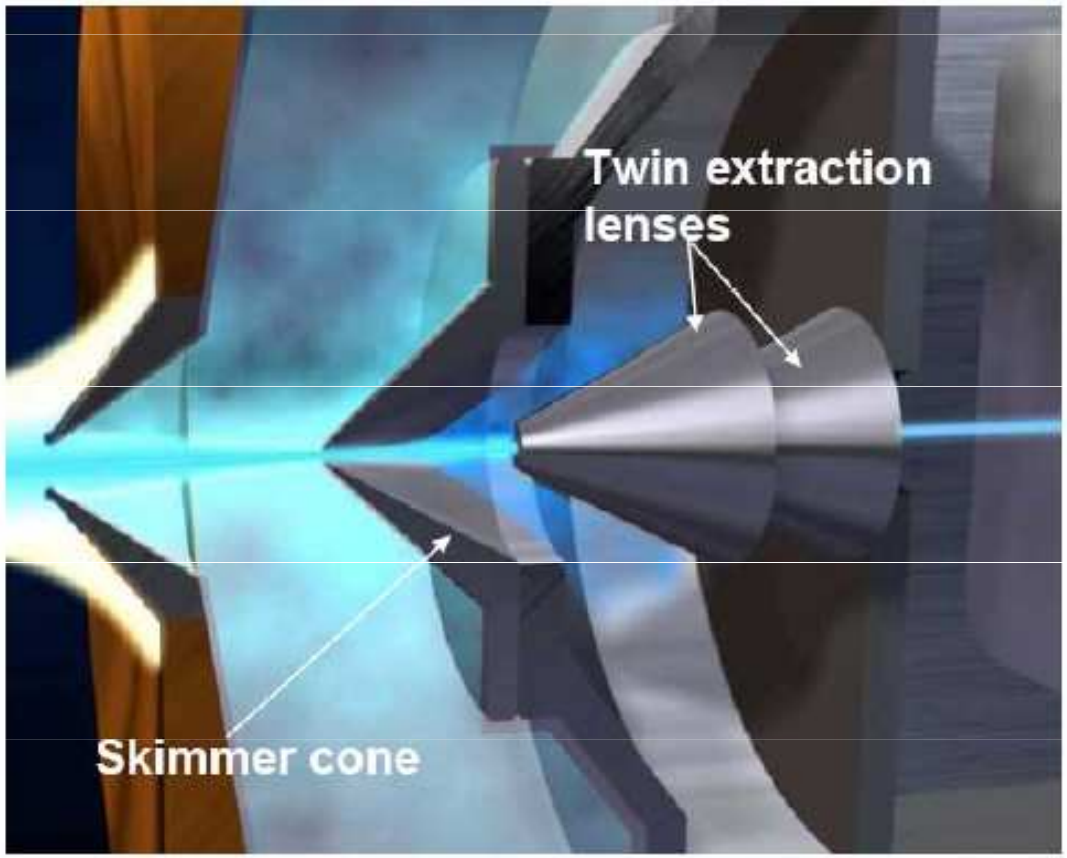
$$X_E = 2/3\ X_M$$

což je 6 - 10 mm.

Iontová optika

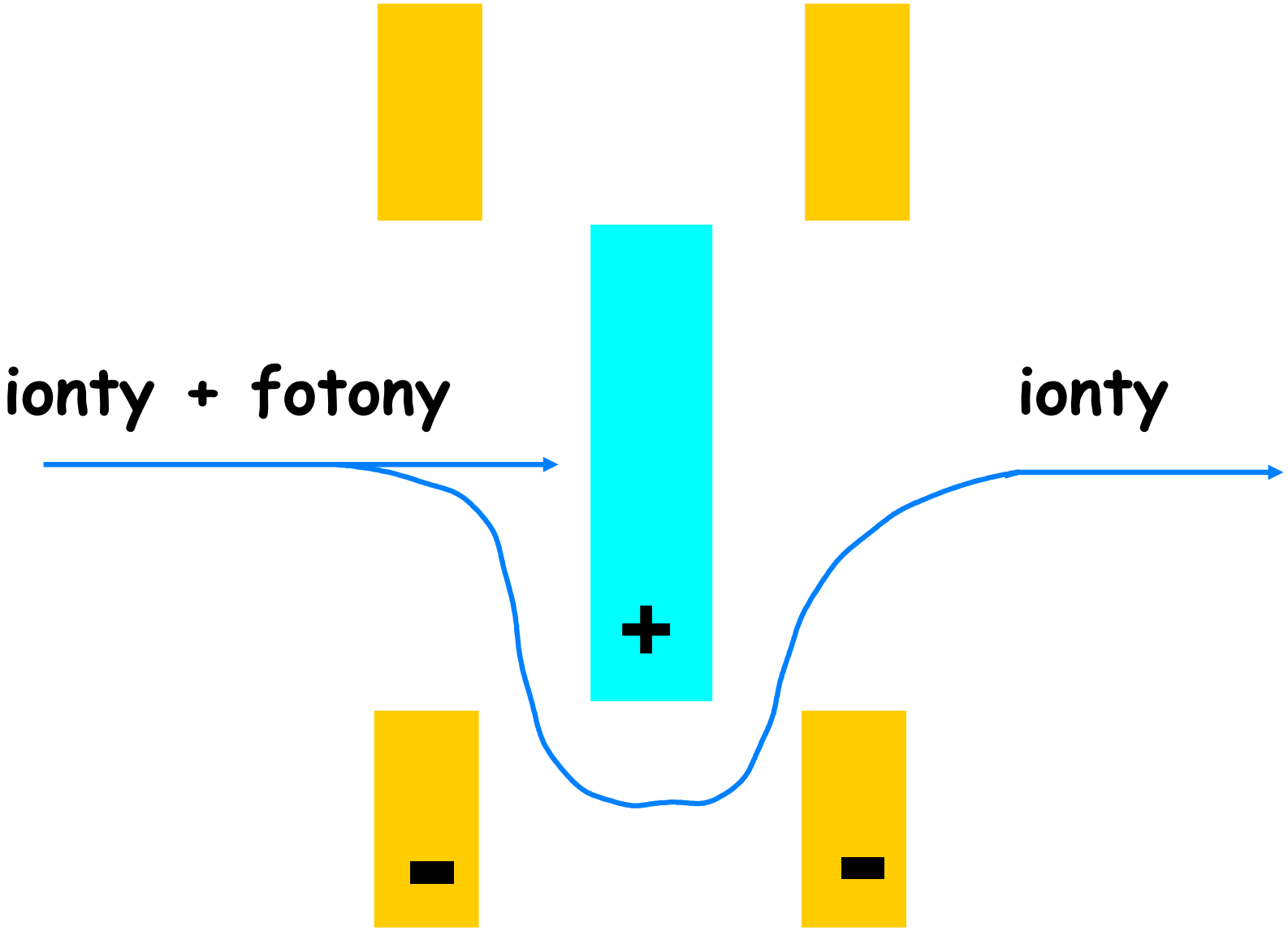
- Paprsek vystupující ze skimmeru je divergentní (space charge effect). Před vstupem paprsku do vlastního spektrometru je třeba vytvořit kolineární paprsek, jehož ionty mají energii v úzkém pásmu.
- Je třeba odstranit fotony, aby nevyvolávaly parazitní signál na detektoru.Toto řeší iontová optika.

Iontová optika

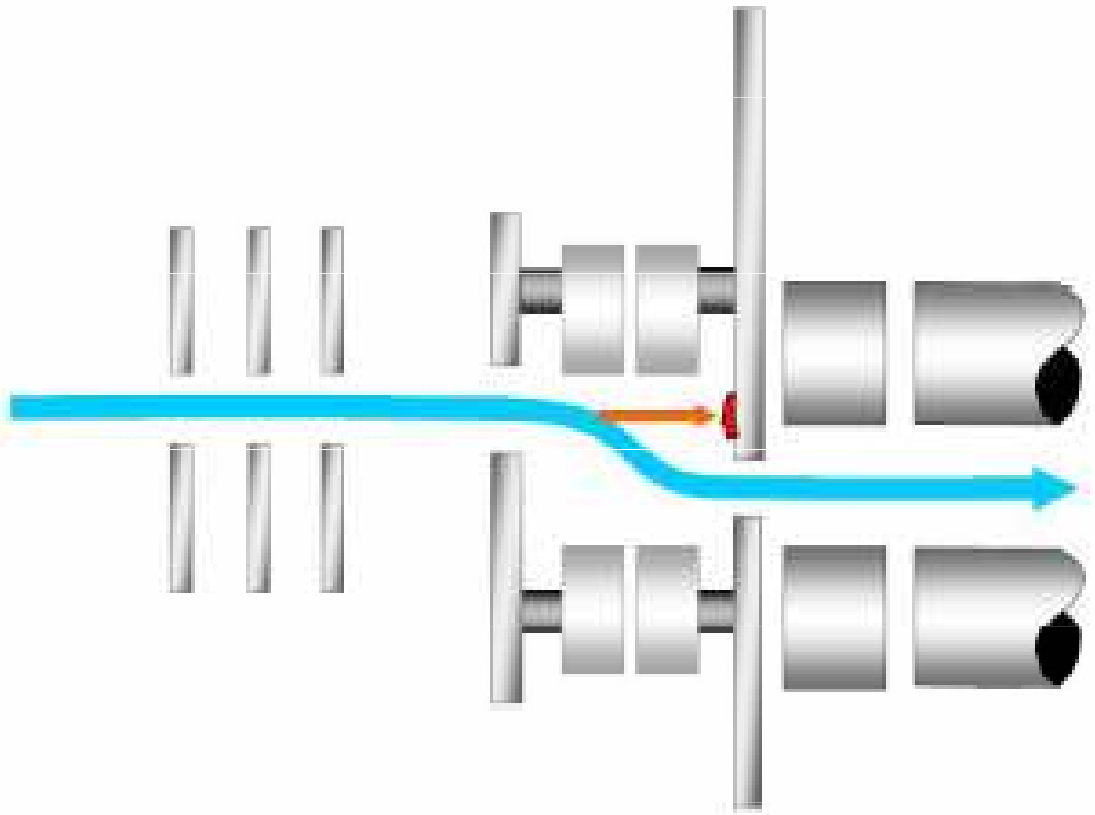


HPST
High Performance Separation Technologies

Photon stop: Bessel box

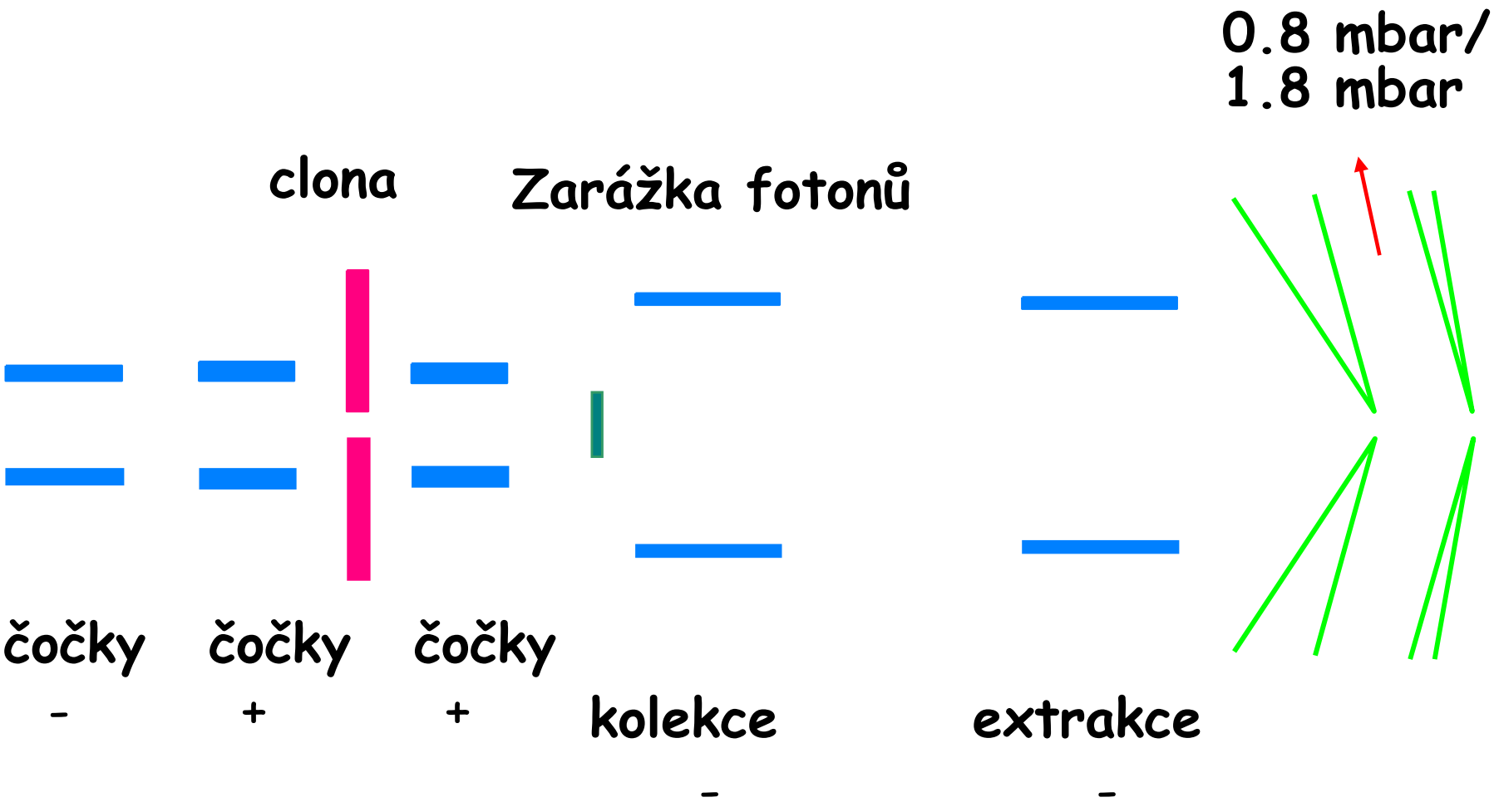


Eliminace fotonů



HPST

Příklad interface: VG PQ3



Analyzátory pro ICP-MS

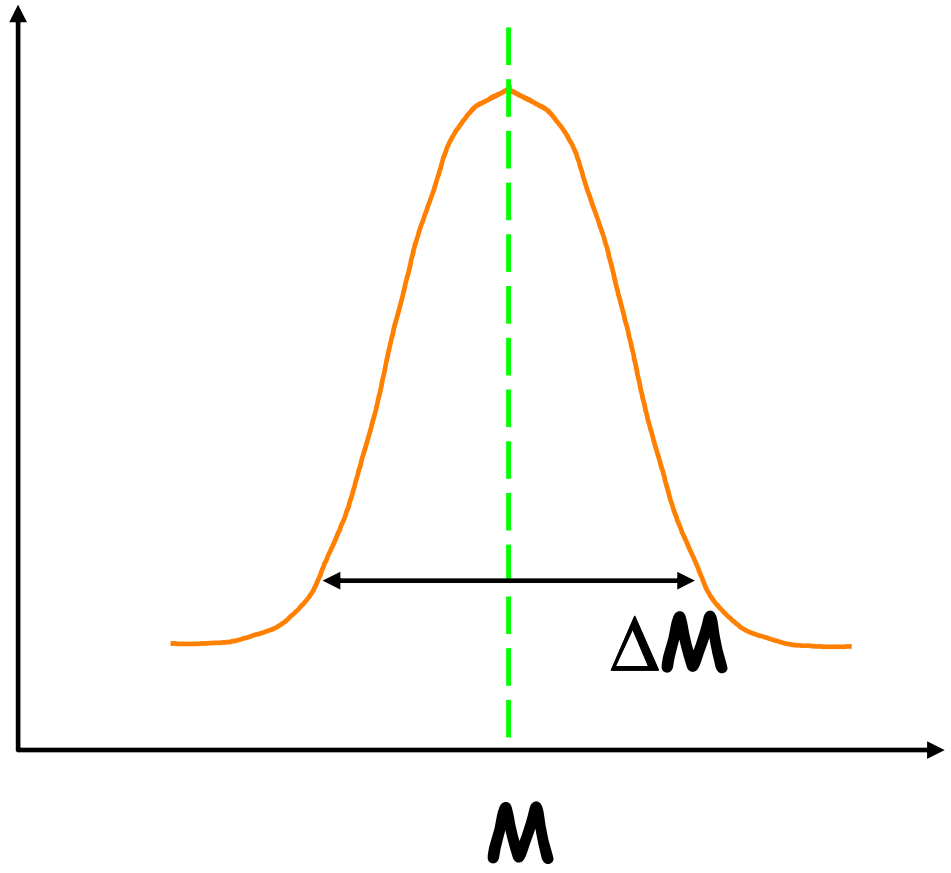
- Statické analyzátory: analyzátory sektorové = současně disperse a zaostření (hranol + čočka).
  - Ionty zvoleného poměru m/z jsou přivedeny na centrální dráhu kombinací statických polí – použití zejména pro
    - spektrometrii vysokého rozlišení (s dvojí fokusací)
    - měření izotopových poměrů
- Dynamické analyzátory:
  - stabilní dráhy iontu m/z mezi zdrojem a detektorem je dosaženo s využitím radiofrekvenčního pole (kvadrupólový filtr)
  - rozdělení iontů podle m/z se určí z doby letu mezi zdrojem a detektorem (analyzátor z doby letu)

MS používané s ICP zdrojem

Tytéž systémy jako pro org. analýzu, jen rozsah hmotností je < 300 amu.

- Kvadrupólový filtr (QMS)
- Sektorový analyzátor (SFMS), single a multicollector
- Průletový analyzátor (TOF-MS)
- Iontová past (IT-MS)

Rozlišovací schopnost (resolving power)



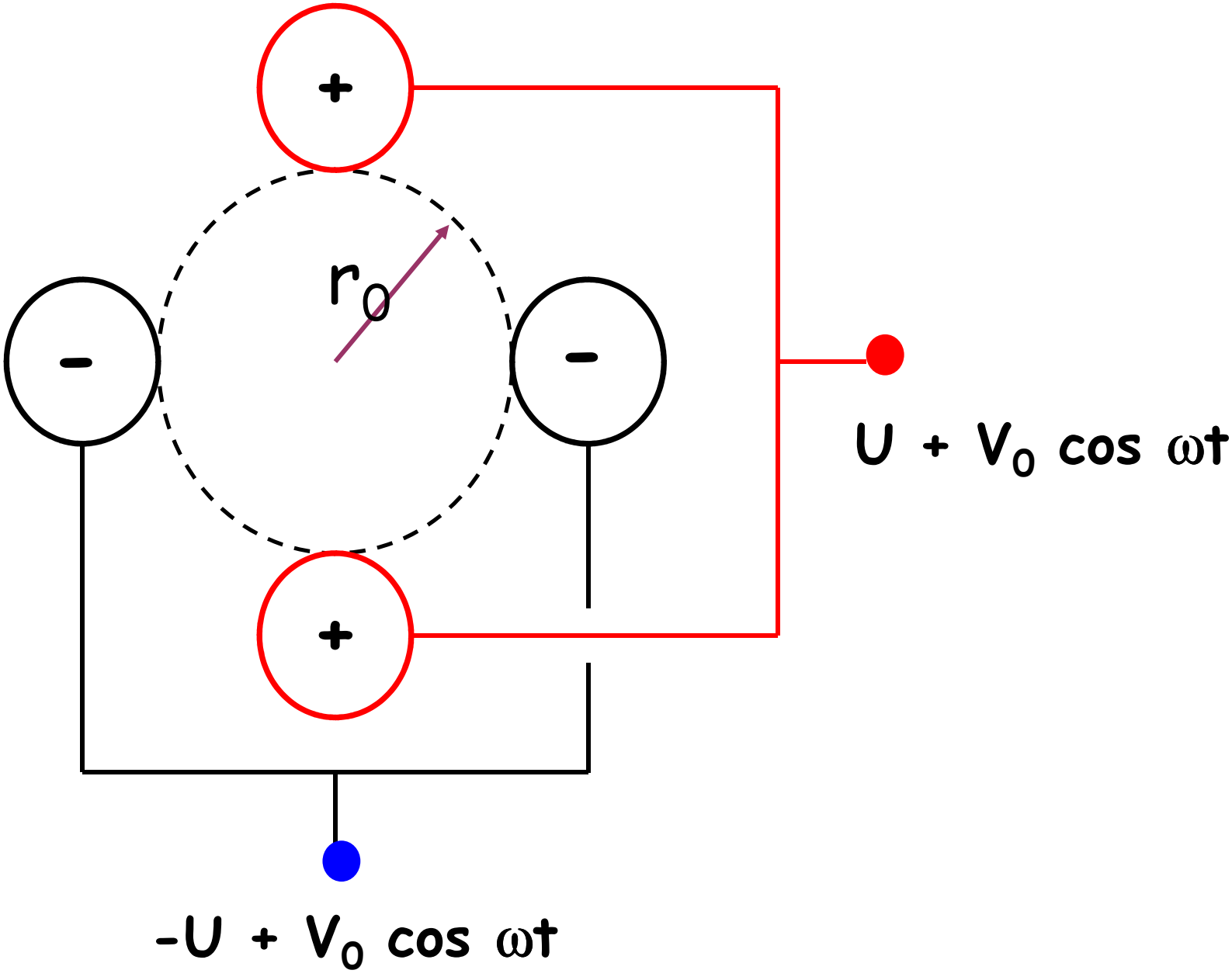
$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

ΔM se měří při 50% nebo 10% maximální intenzity píku

Praktická rozlišovací schopnost

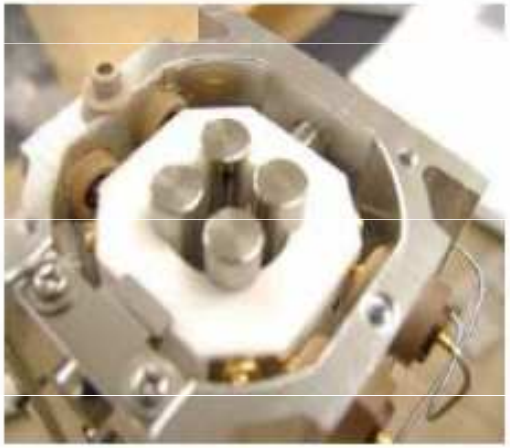
MS	Rozlišovací schopnost
QMS	0.3 uma
SFMS	300 - 20000
IT-MS	1400
TOF-MS	1600
HR QMS	9000
FT-ICR	$> 10^6$

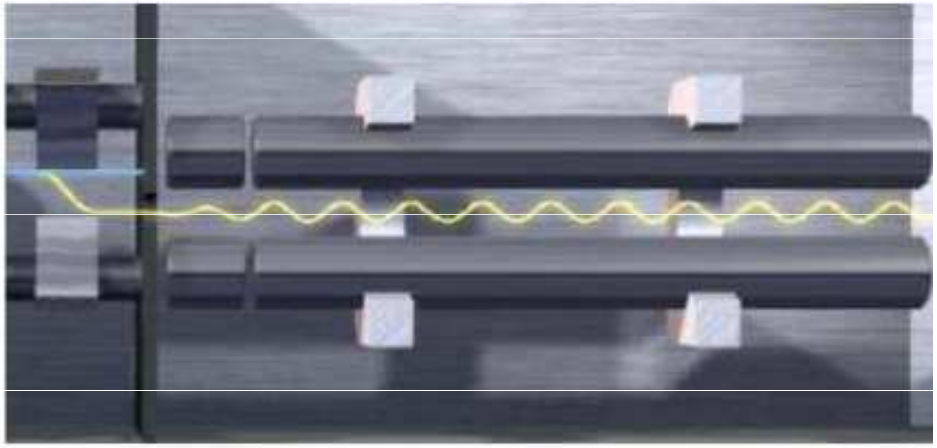
Kvadrupólový spektrometr



Kvadrupólový spektrometr

- Quadrupole is precisely aligned square array of 2 pairs of rods
- Ions travel down central space between the rods and are filtered by mass



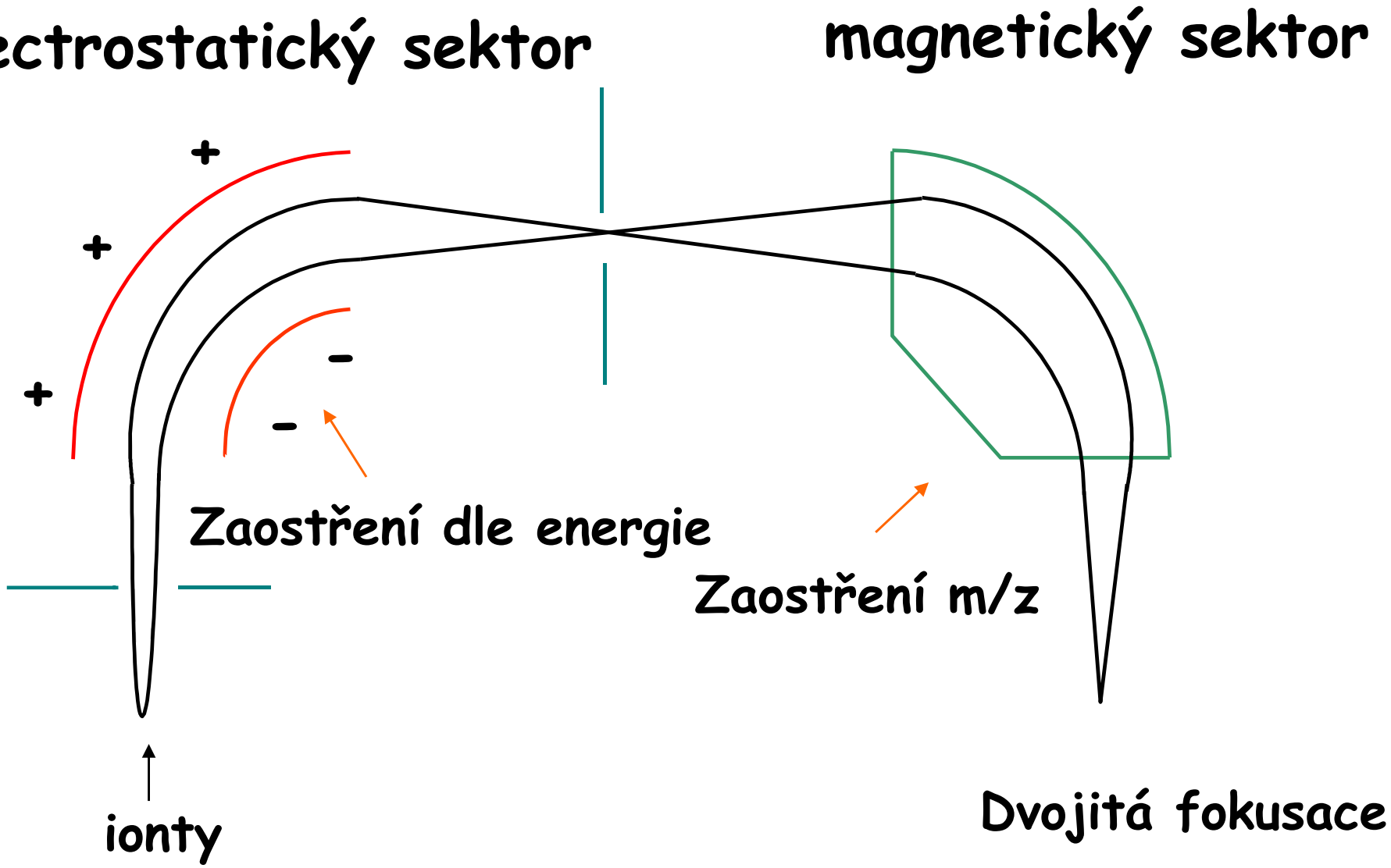


REQUIREMENTS -

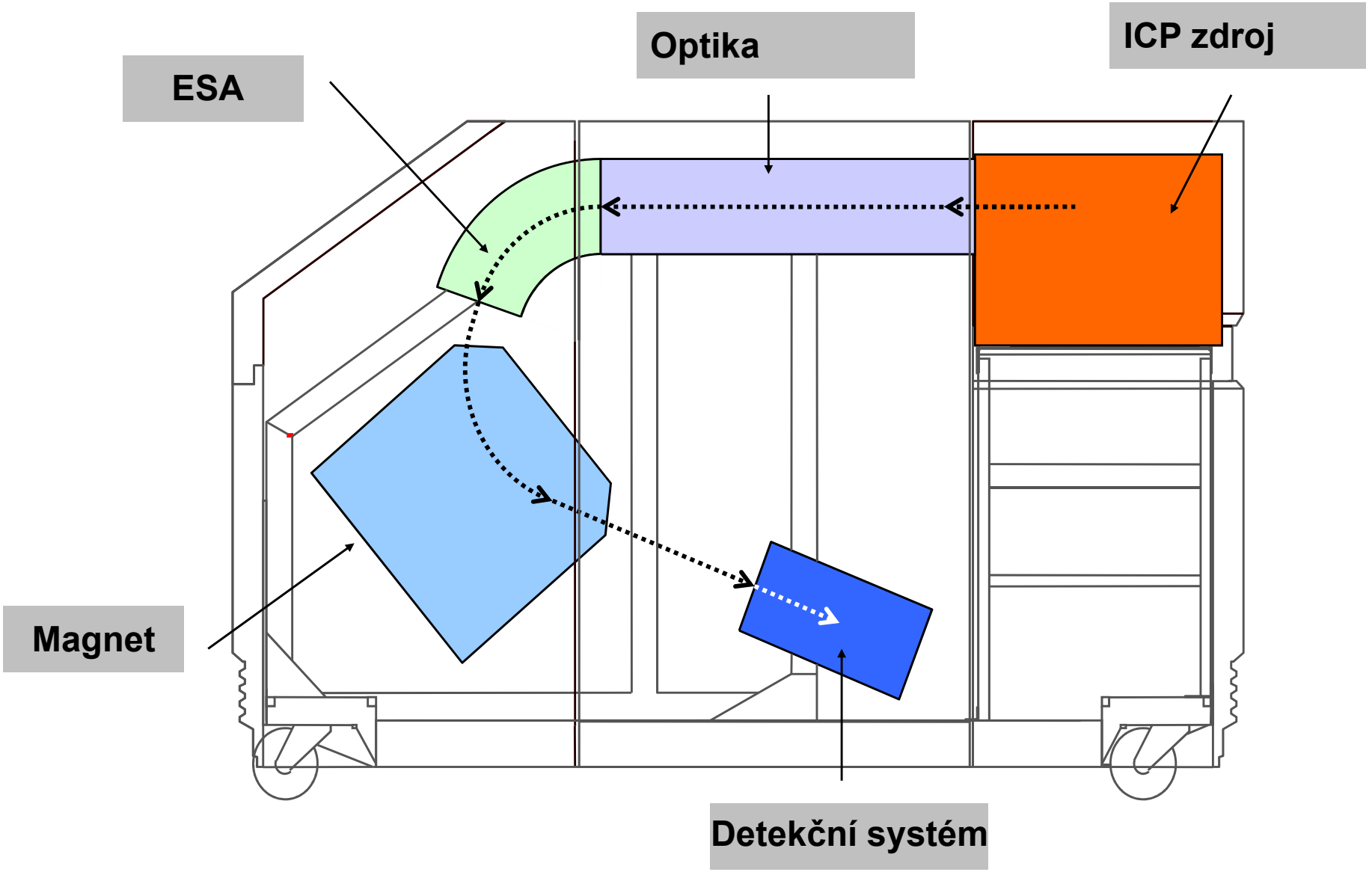
- good (low) vacuum ->low scattering -> less peak spreading
- ions should be subjected to a large number of RF cycles -> efficient filtering - function of rod length and quadrupole RF frequency (3MHz rf on the 7500)
- RF field should be hyperbolic for best peak shape, from hyperbolic profile rods Round rods are cheaper to manufacture, but cannot achieve the same peak separation unless resolution is varied for specific masses

HPST
High Performance
Separation Technologies

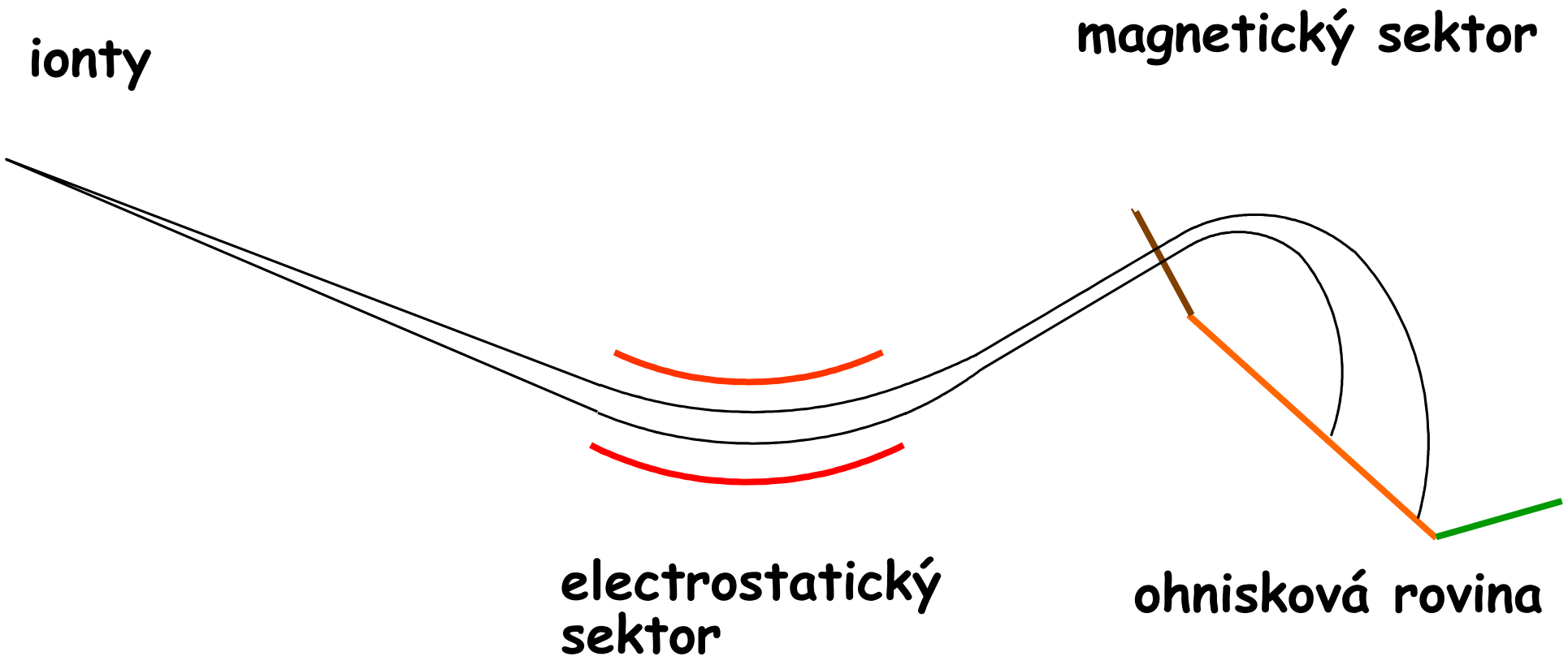
Nier-Johnson



HR Axiom ICP-MS: E + B



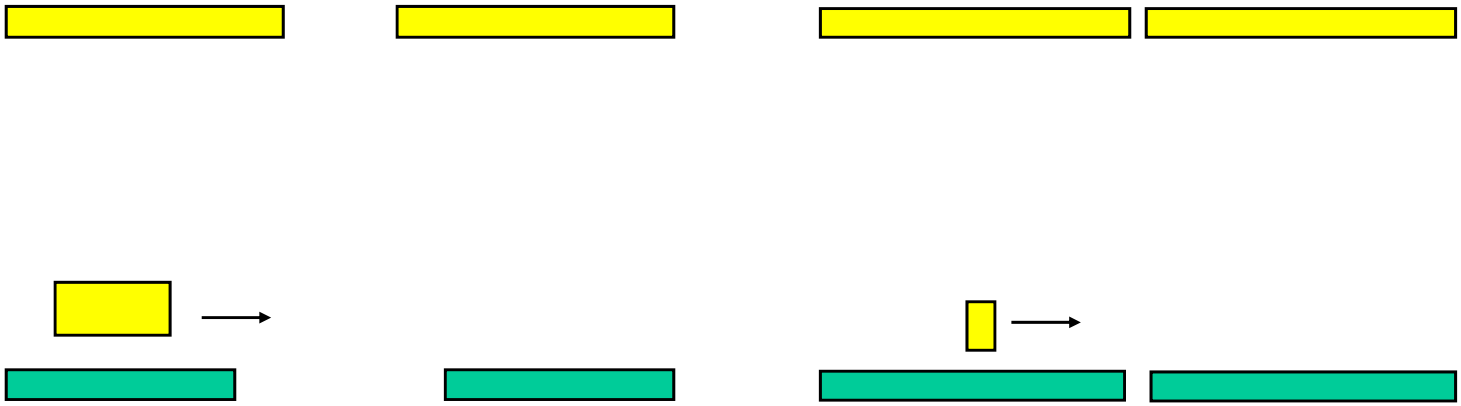
Mattauch-Herzog



Rozlišovací schopnost

Nízká

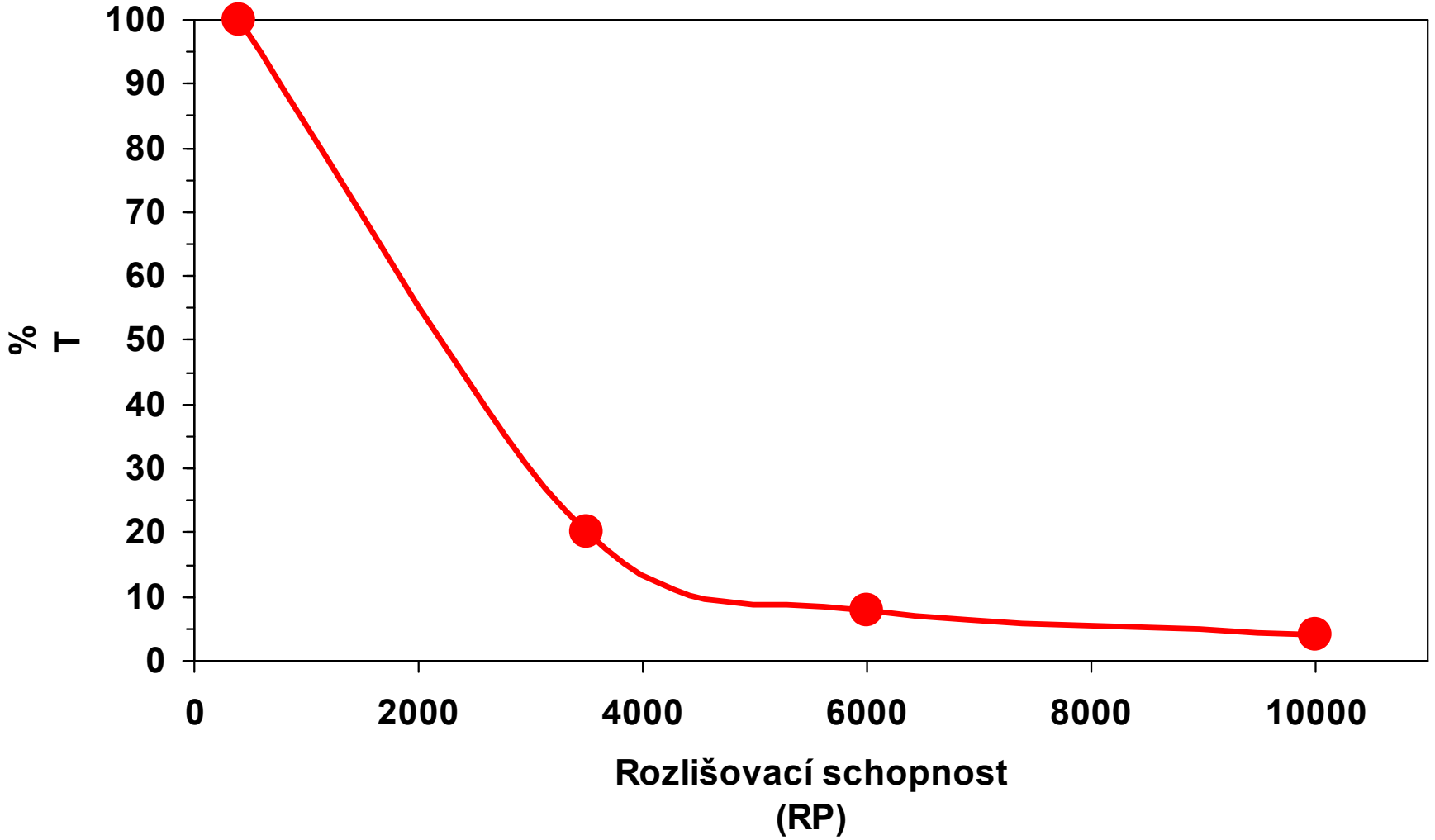
Vysoká



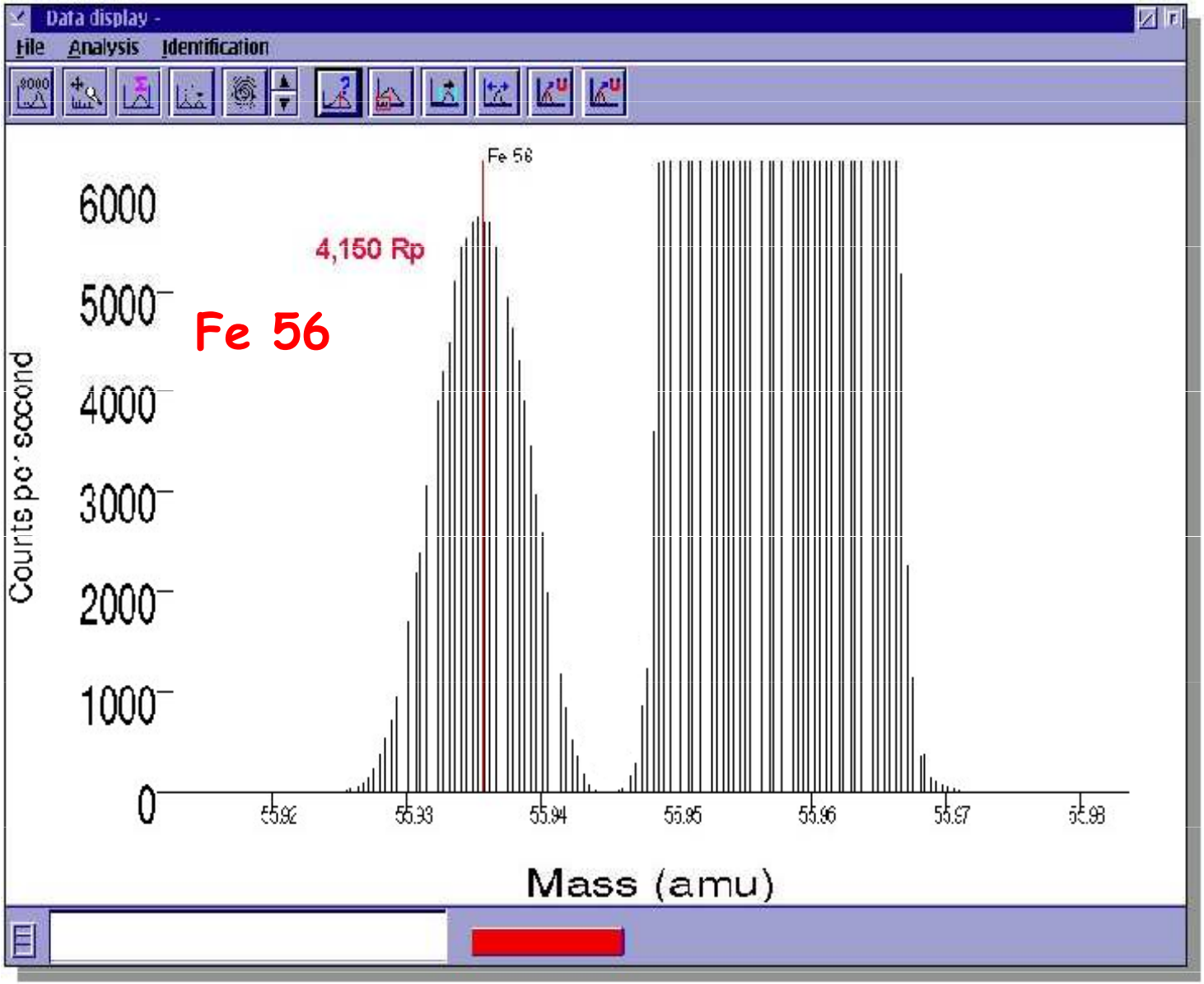
400

10 000

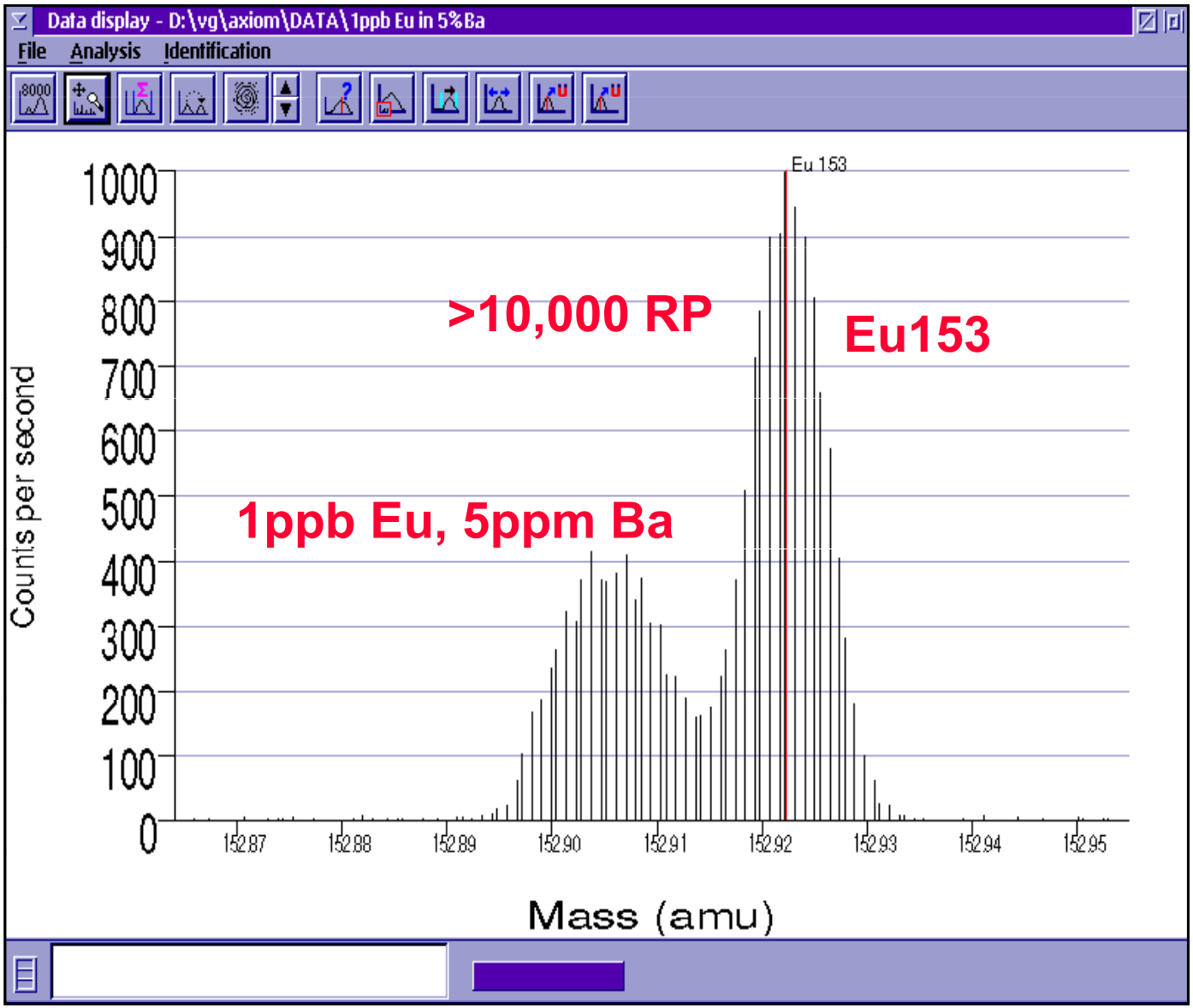
Propustnost vs rozlišovací schopnost (*Axiom*)



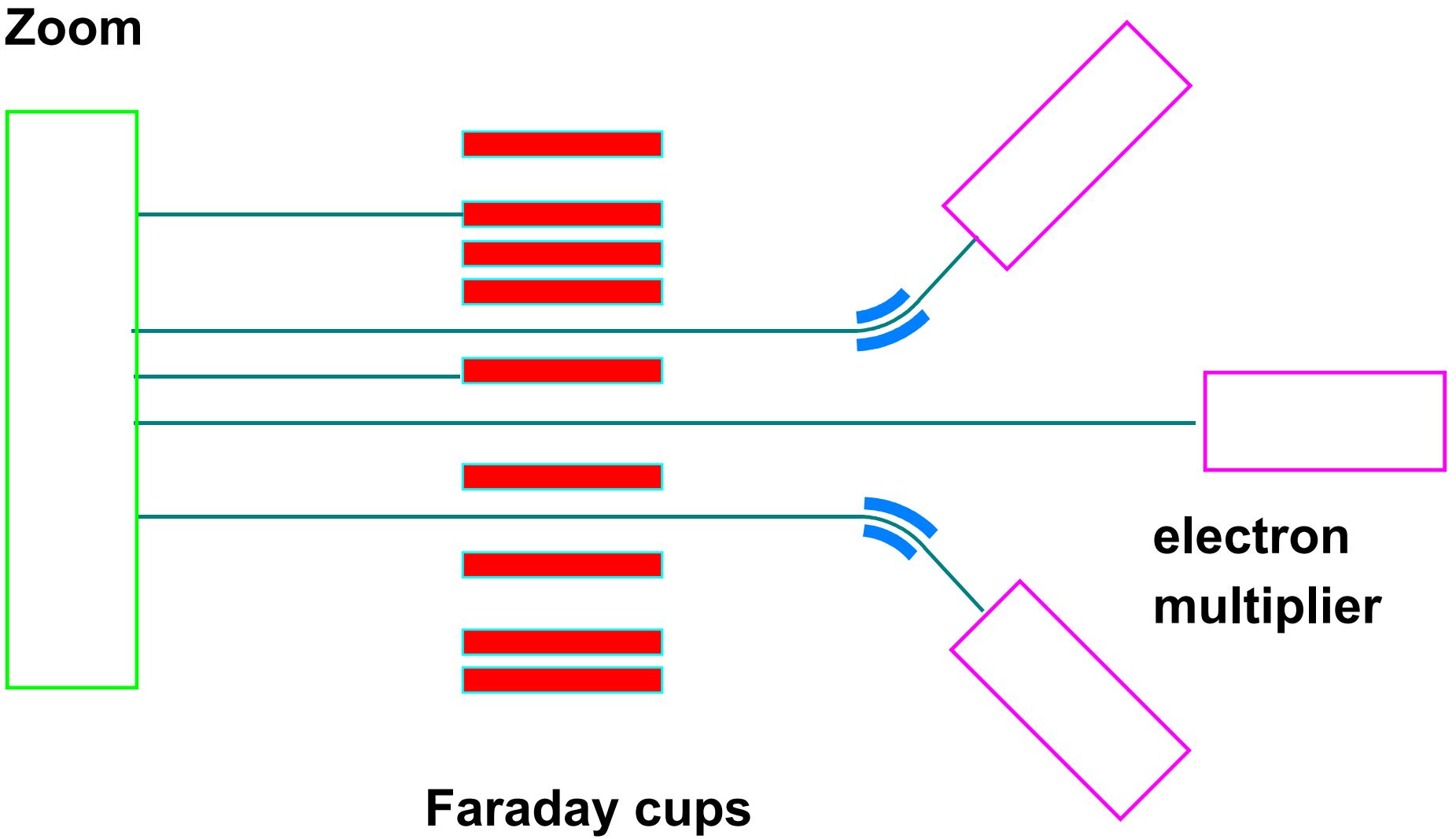
Separace Fe^+/ArO^+



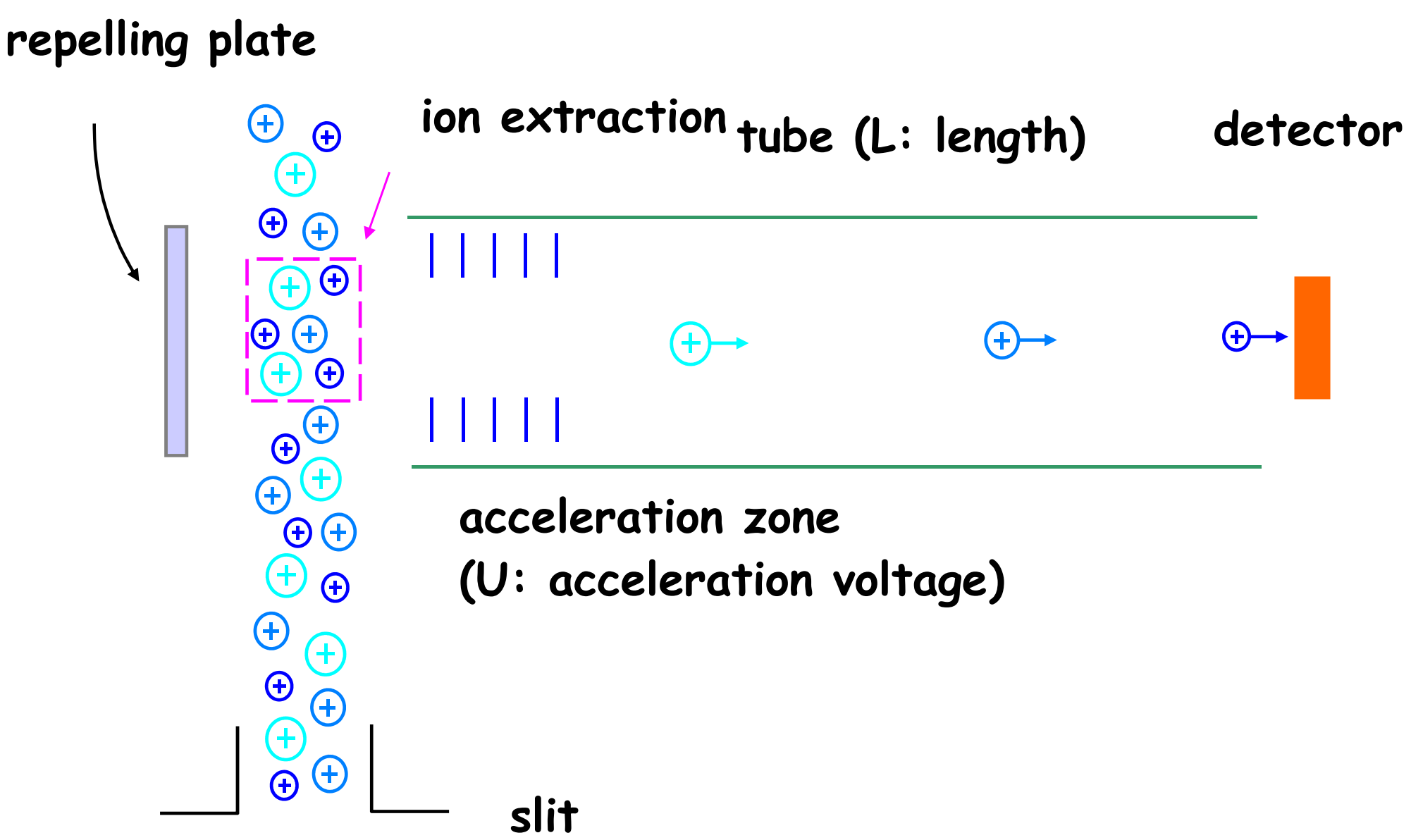
Separace BaO^+/Eu^+



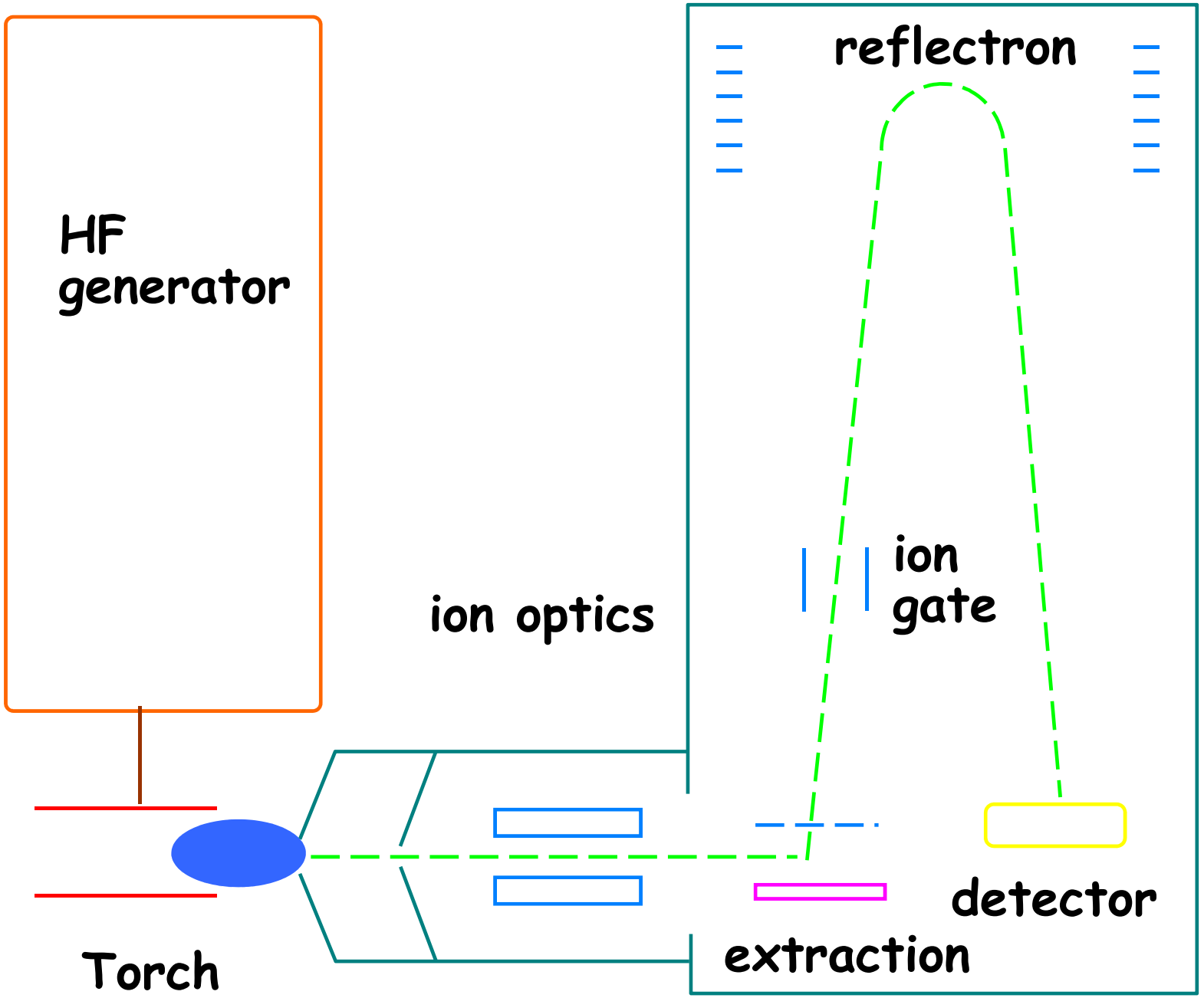
Multikolektor



TOF-MS s ortogonální extrakcí

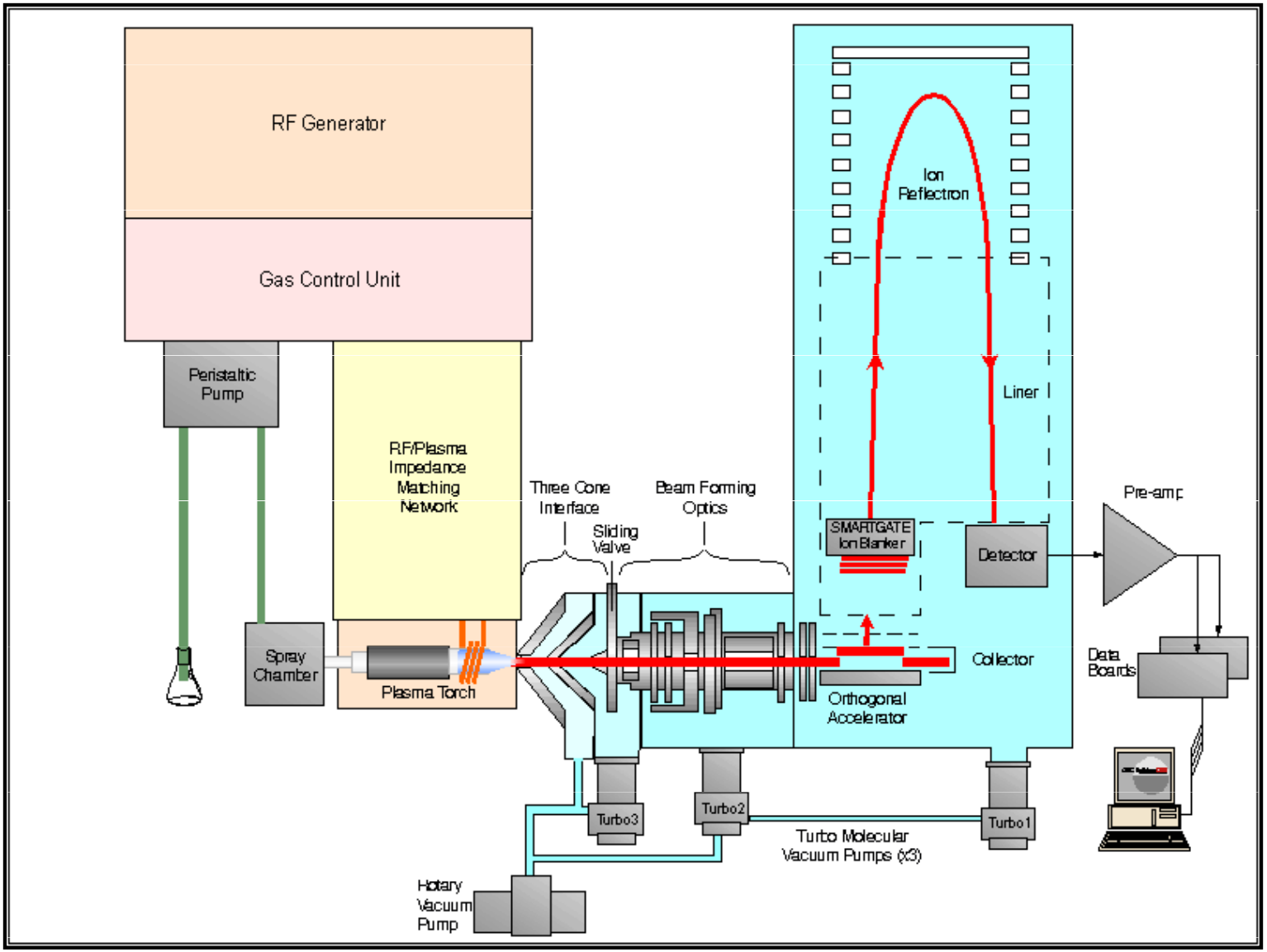


ICP-TOF-MS


reflectron
HF
generator
ion optics
ion
gate
detector
extraction
Torch

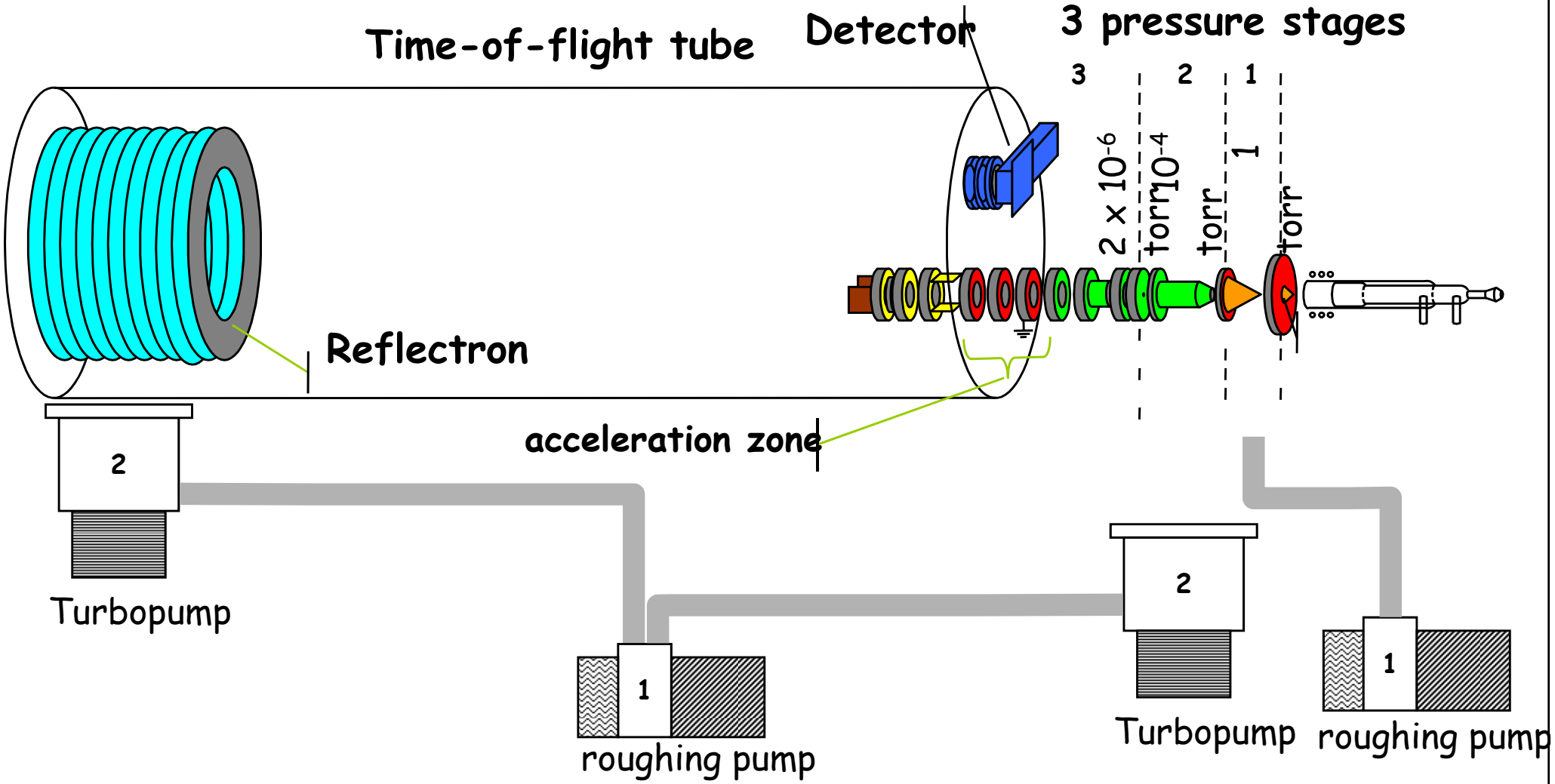
ICP time-of-flight MS (GBC)

Schema orthogonálního uspořádní



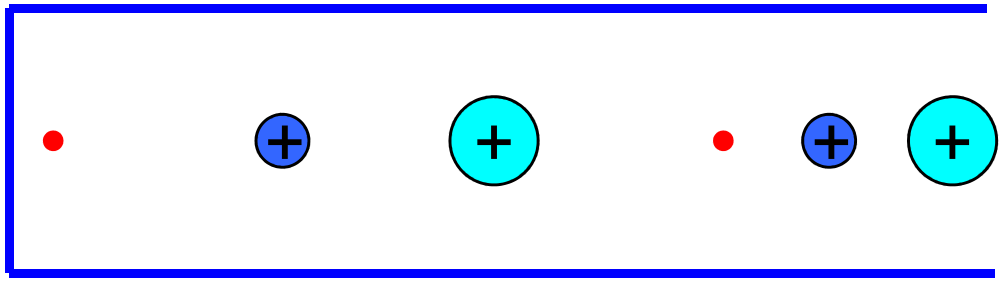
RENAISSANCE ICP-TOF-MS

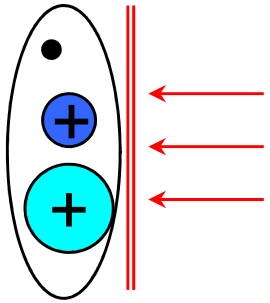
axial extraction



RENAISSANCE ICP-TOF-MS

30000 spekter/s => modulace

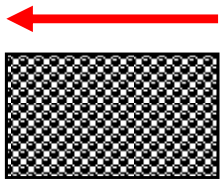


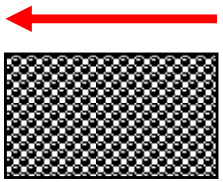


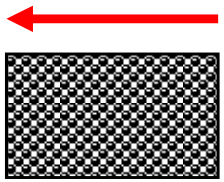
Simultánně vzorkované plazma
Segment 12 μs urychlený pro separaci TOF

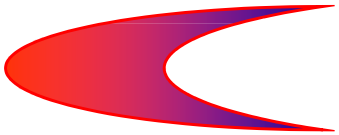
odběr
12 μs

odběr
12 μs

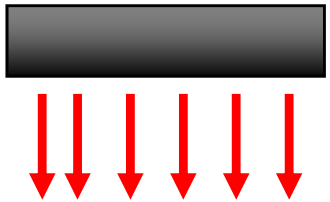






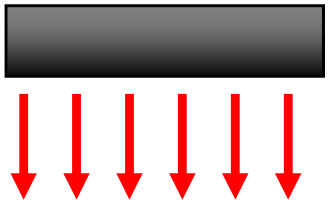


rejection



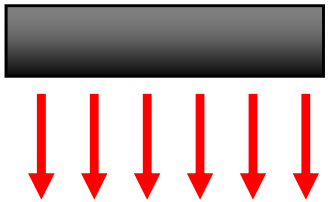
38 μs

rejection



38 μs

rejection



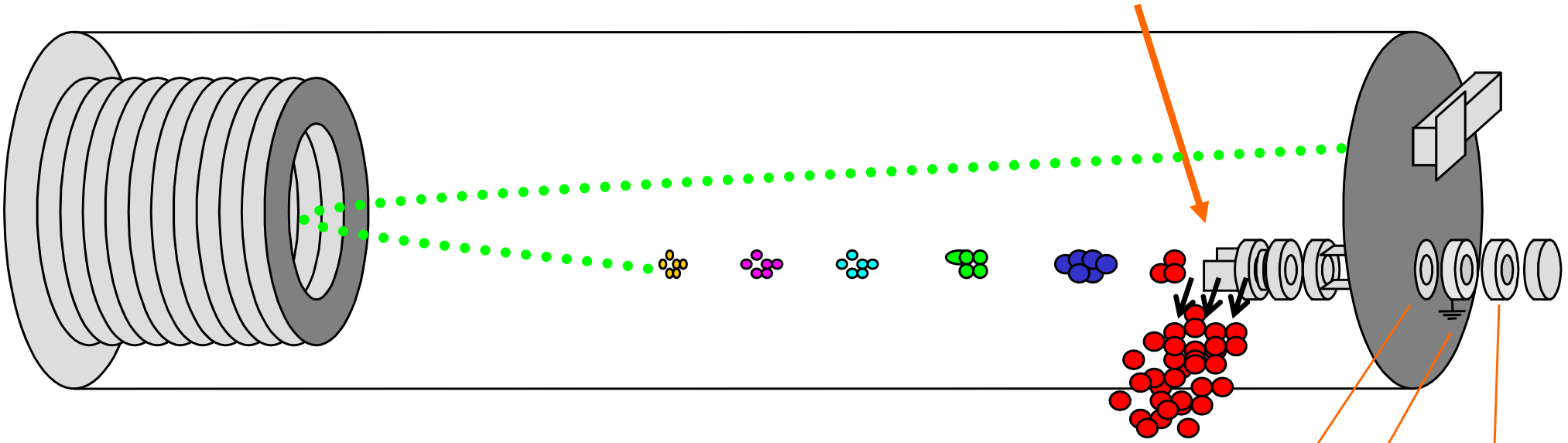
38 μs

RENAISSANCE TOF ICP-MS

repelling gate for unwanted ions, e.g. Ar-based ions

time-of-flight tube

T.R.I.P. "Transverse Rejected Ion Pulse"

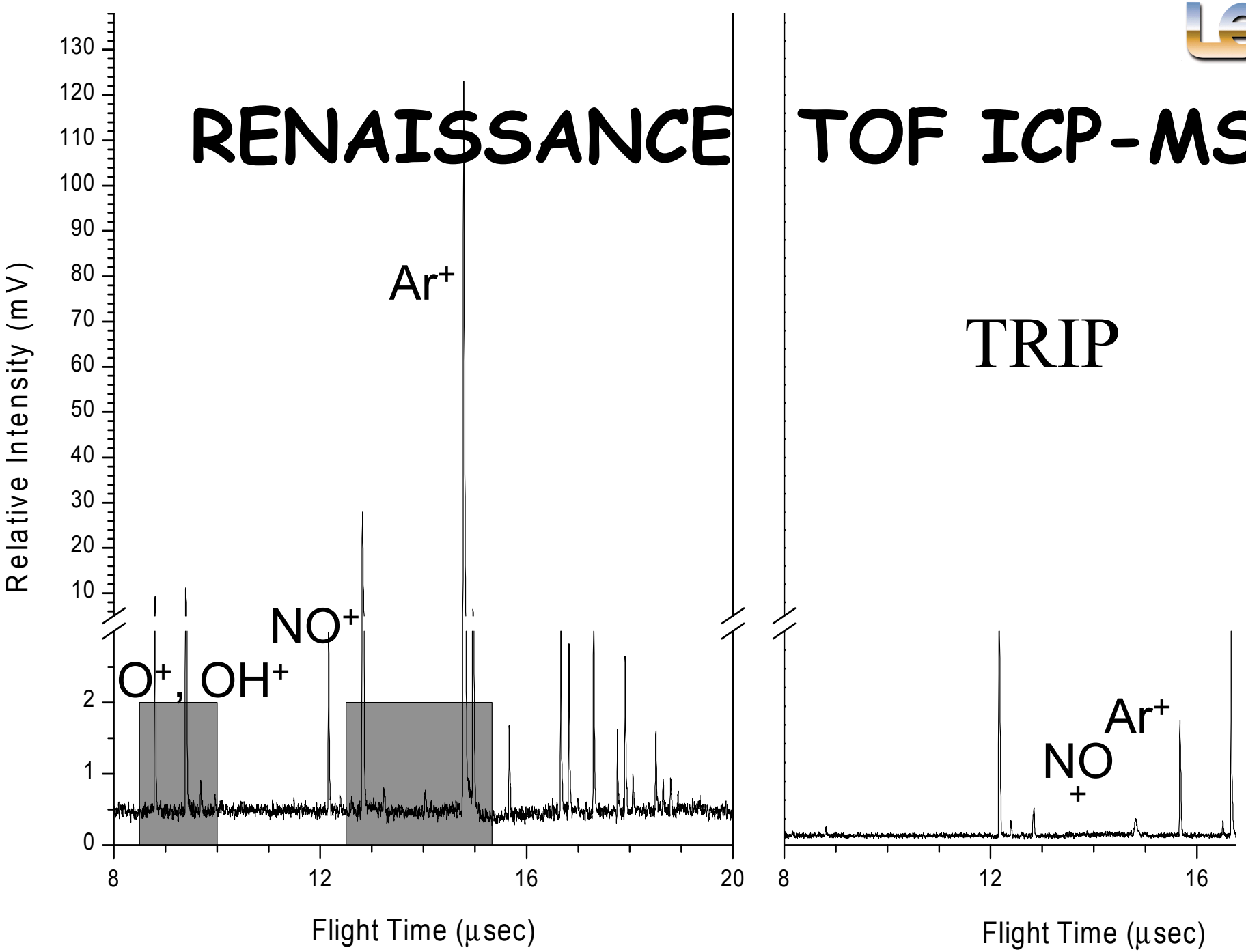


Acceleration

Repeller

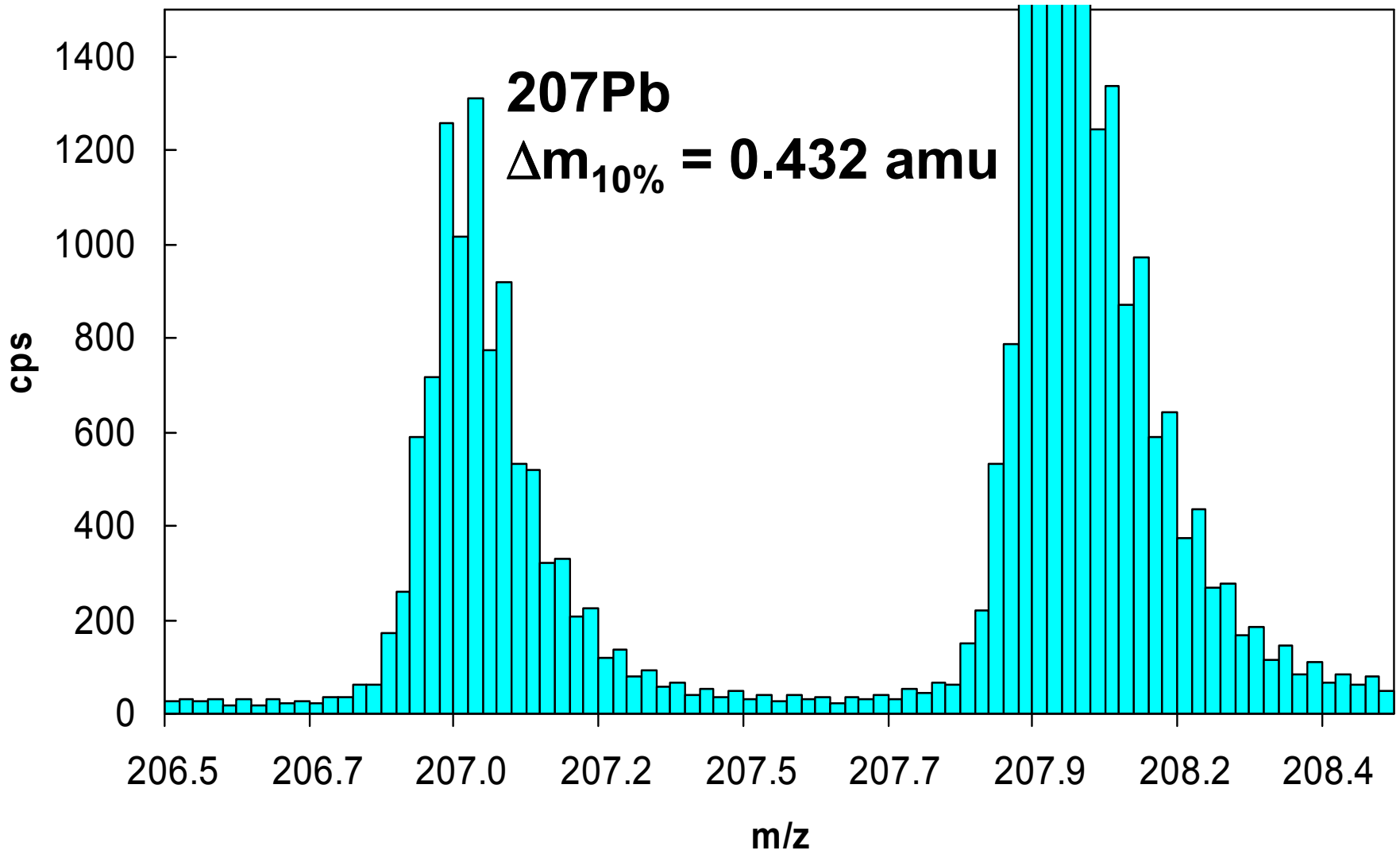
Modulation device

RENAISSANCE TOF ICP-MS

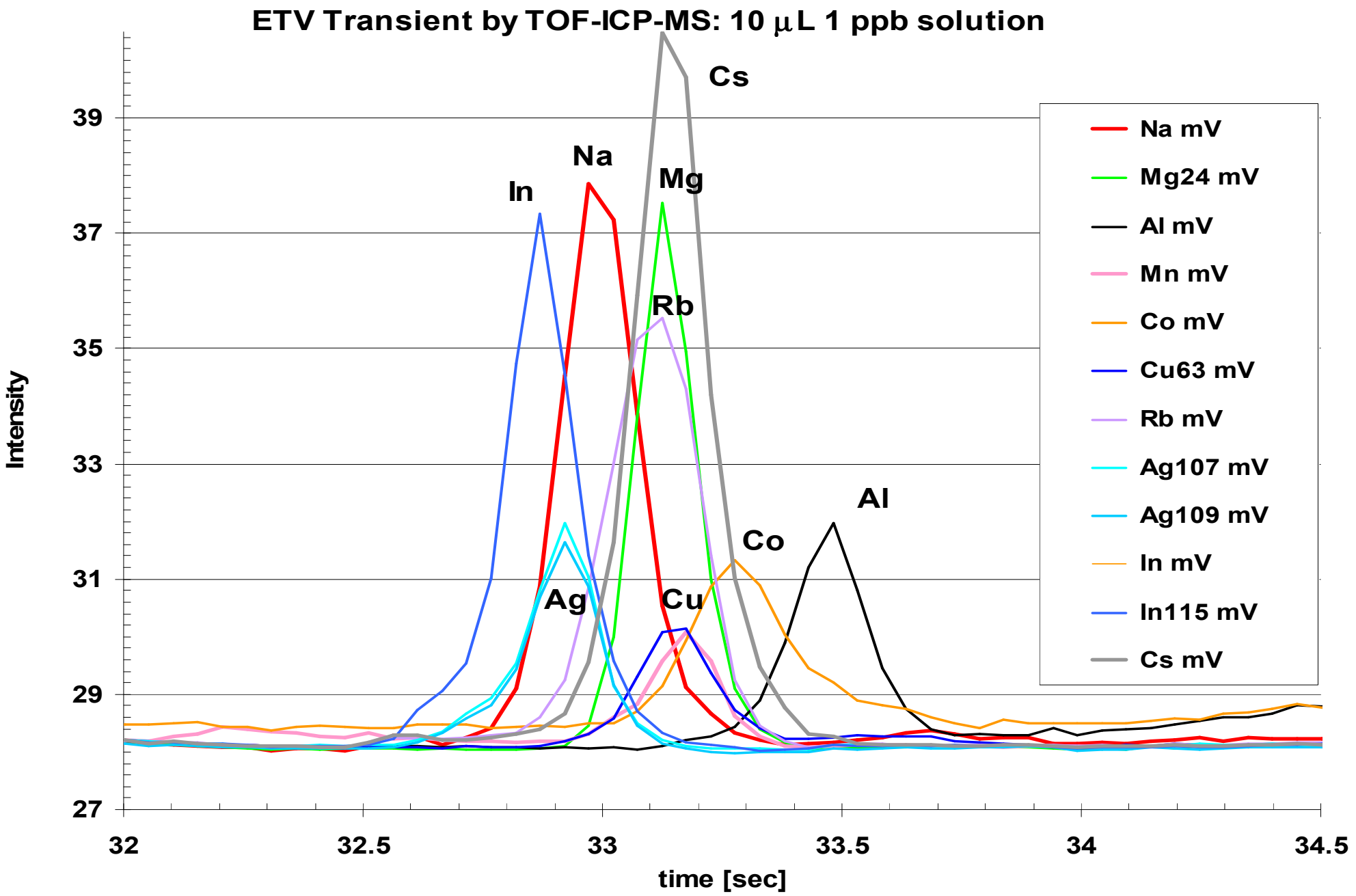


RENAISSANCE ICP-TOF-MS

Resolution in the high mass range : $^{207}Pb^{+}$ and $^{208}Pb^{+}$



RENAISSANCE ICP-TOF-MS



Analytické vlastnosti

- Spektra/molekulární ionty
- Dynamický rozsah
- Tolerovaní koncentrace solí
- Přesnost určení izotopových poměrů
- Správnost/izotopové ředění
- Meze detekce
- Aplikace

SPEKTRÁLNÍ INTERFERENCE

- Izobarické překryvy I

Interferent	analyt	korekce
$^{48}Ca^{+}$	$^{48}Ti^{+}$	$^{44}Ca^{+}$
$^{58}Fe^{+}$	$^{58}Ni^{+}$	$^{56}Fe^{+}$
$^{64}Ni^{+}$	$^{64}Zn^{+}$	$^{60}Ni^{+}$

Isobarické překryvy II

- Prvky tvořící stabilní oxidy : Ca, Ti, Cr, Sr, Zr, Mo, Nb, Ba, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tb, Er, Ho, Yb, Tm, Hf, Lu, Ta, W, Th, U.
- Prvky tvořící 2x nabité ionty : Ca, Sc, Ti, Sr, Y, Zr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U.

Překryvy iontů oxidů

Izotop (%)	Interferent	Analyt
^{46}Ti (7,99)	$^{46}Ti\ ^{16}O^{+}$	$^{62}Ni^{+}$
^{47}Ti (7,32)	$^{47}Ti\ ^{16}O^{+}$	$^{63}Cu^{+}$
^{48}Ti (73,98)	$^{48}Ti\ ^{16}O^{+}$	$^{64}Zn^{+}$
^{49}Ti (5,46)	$^{49}Ti\ ^{16}O^{+}$	$^{65}Cu^{+}$
^{50}Ti (5,25)	$^{50}Ti\ ^{16}O^{+}$	$^{66}Zn^{+}$

Další polyatomické interference

- Ar: monomer a dimer, kombinace mezi izotopy 36, 38 a 40.
- voda: O, OH, kombinace s Ar
- vzduch: N_2, N_2H, N
- kyseliny, Cl, S, kombinace s Ar, O, H
- Další specie.

Překryvy polyatomických iontů

Interference pozadí: argon, voda, kyseliny

Ion	(%)	H_2O/5%HNO_3	5% H_2SO_4	5% HCl
$^{28}Si^+$	92,21	$^{14}N^{14}N$, $^{12}C^{16}O^+$		
$^{31}P^+$	**100**	**$^{14}N^{16}OH^+$**		
$^{32}S^+$	95,02	$^{16}O^{16}O^+$		
$^{35}Cl^+$	75,77	$^{16}O^{18}OH^+$	$^{34}SH^+$	
$^{39}K^+$	93,08	$^{38}ArH^+$		
$^{40}Ca^+$	96,97	$^{40}Ar^+$		
$^{45}Sc^+$	**100**	**$^{12}C^{16}O^{16}OH^+$**		
$^{48}Ti^+$	73,98		$^{34}S^{14}N^+$	
$^{51}V^+$	99,76			$^{35}Cl^{16}O^+$
				$^{37}Cl^{14}N^+$
$^{52}Cr^+$	83,76	$^{40}Ar^{12}C^+$, $^{36}Ar^{16}O^+$	$^{36}S^{16}O^+$	$^{35}Cl^{16}OH^+$
$^{55}Mn^+$	**100**	**$^{40}Ar^{14}NH^+$**		
$^{56}Fe^+$	91,66	$^{40}Ar^{16}O^+$		
$^{64}Zn^+$	48,89		$^{32}S^{16}O^{16}O^+$	
$^{69}Ga^+$	60,16			$^{37}Cl^{16}O^{16}O^+$
$^{75}As^+$	**100**			**$^{40}Ar^{35}Cl^+$**
$^{79}Br^+$	50,54	$^{38}Ar^{40}ArH^+$		
$^{80}Se^+$	49,82	$^{40}Ar^{40}Ar^+$	$^{32}S^{16}O^{16}O^{16}O^+$	

Potlačení spektrálních interferencí

- Použitím lepšího rozlišení
- Použitím « cold » podmínek v ICP pro snížení tvorby iontů s argonem.
- Použitím reakční/kolizní cely pro disociaci/odstranění rušících iontů

$^{40}Ar^{16}O^{+}$ vs $^{56}Fe^{+}$

- Cold plasma:

  Snížení tvorby Ar^{+} a tedy i ArO^{+}

- High resolution:

  Separace píků ArO^{+} and Fe^{+}

- Reakce v plynné fázi/kolize v cele:

  $ArO^{+} + NH_3 \rightarrow ArO + NH_3^{+}$

Rozlišení polyatomických interferencí

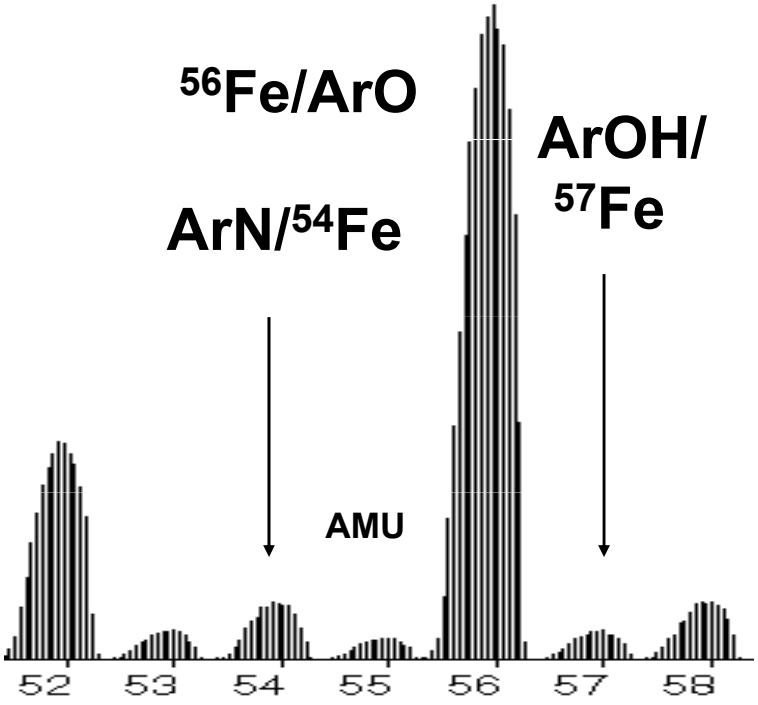
Analyt	Interferent	Požadované rozlišení
$^{56}Fe^{+}$	$^{40}Ar^{16}O^{+}$	2500
$^{28}Si^{+}$	$^{14}N_2^{+}$	960
$^{32}S^{+}$	$^{16}O_2^{+}$	1800
$^{51}V^{+}$	$^{35}Cl^{16}O^{+}$	2570
$^{52}Cr^{+}$	$^{40}Ar^{12}C^{+}$	2370
$^{80}Se^{+}$	$^{40}Ar_2^{+}$	9640
$^{39}K^{+}$	$^{38}Ar^{1}H^{+}$	5700
$^{40}Ca^{+}$	$^{40}Ar^{+}$	199000
$^{75}As^{+}$	$^{40}Ar^{35}Cl^{+}$	8000

Podmínky „studeného (cold, cool)“ ICP

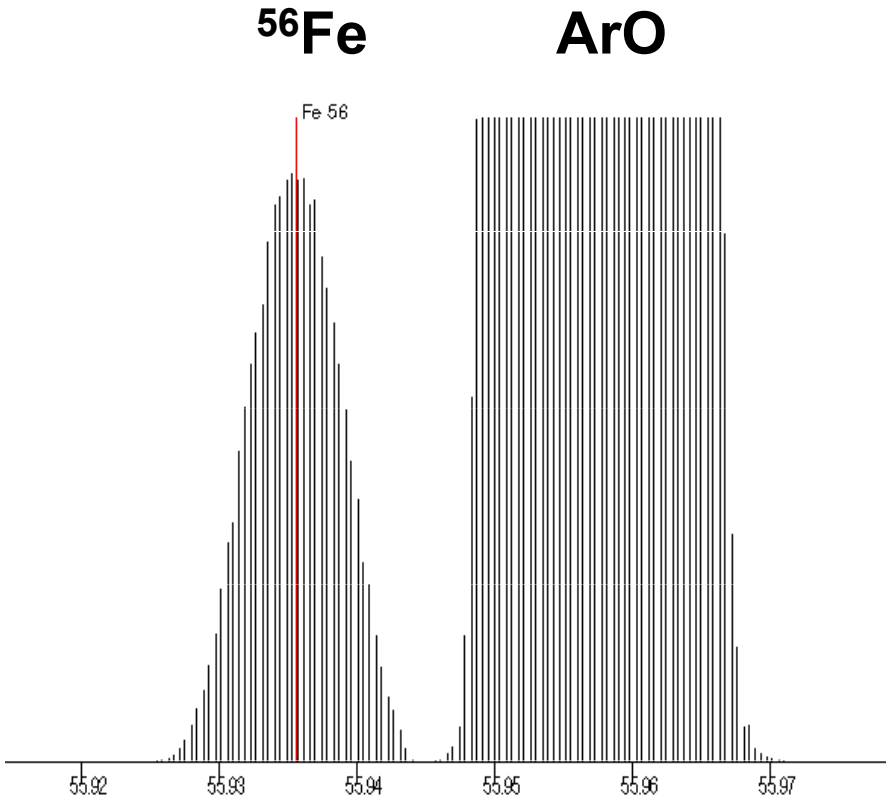
- Nízký příkon, vysoký průtok nosného plynu.
- Vhodné pro roztoky s malým obsahem rozpuštěných látek.
- Eliminuje interference Ar^+, ArO^+, ArH^+, $ArCl^+$, ArC^+, C_2^+.
- Zvyšuje úroveň MO^+ z <1% až na >20%.
- Významné matrix efekty (nerobustní podmínky v ICP).

Separace signálů analytu a interferentu

Quadrupole ICP-MS

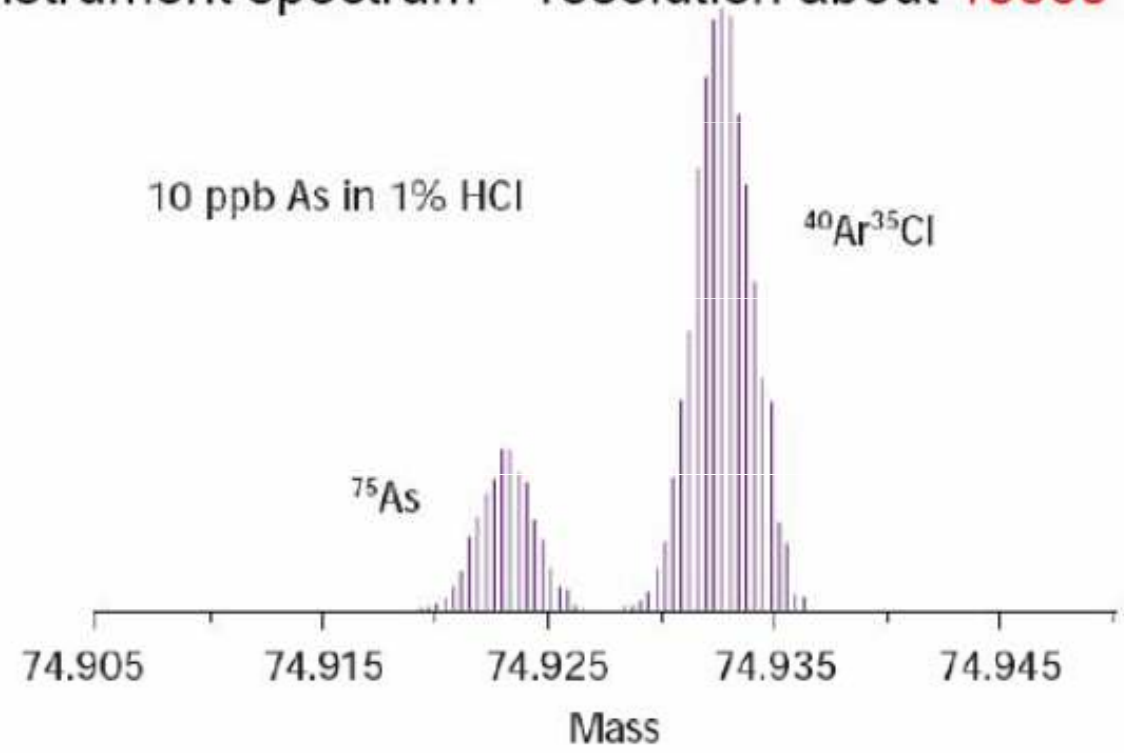


High Resolution ICP-MS



Separace signálů analytu a interferentu

Sector instrument spectrum – resolution about 10000



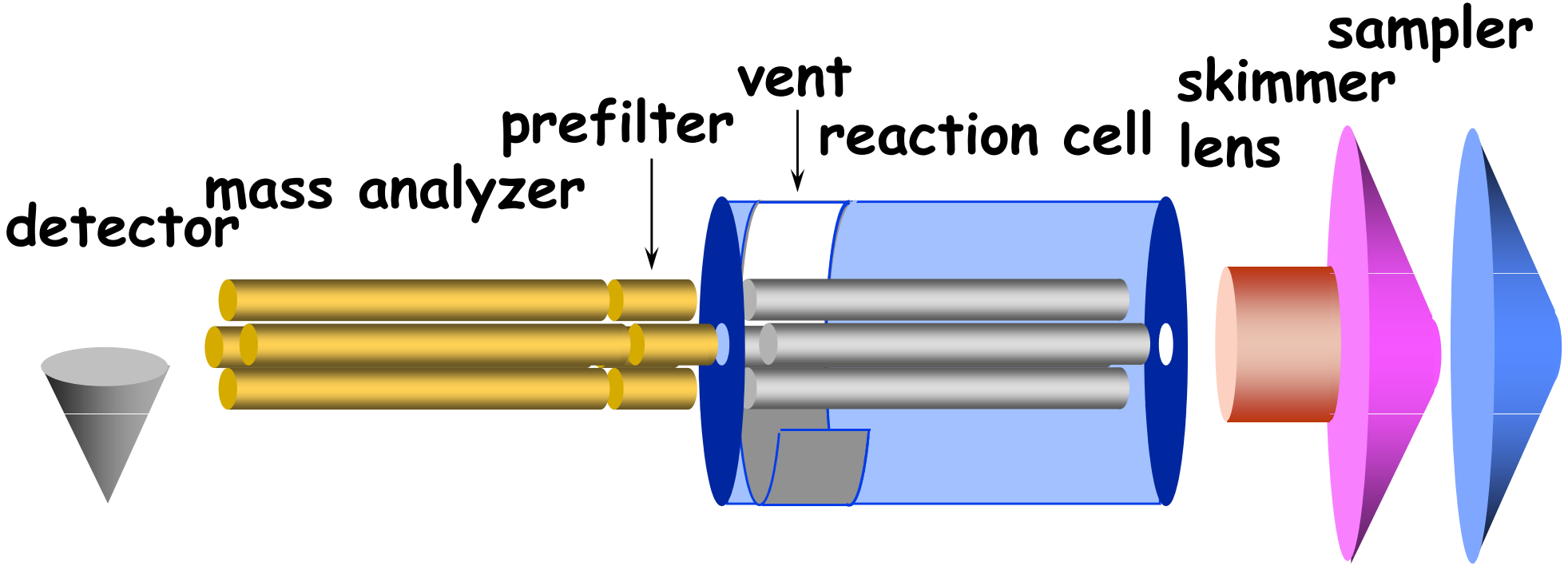
ICP/MS/TOF, resolution 2000 at mass 75 gives 0.04 amu difference - not enough for As in Cl matrix

HPST
High Performance Separation Technologies

Reakční/kolizní cely

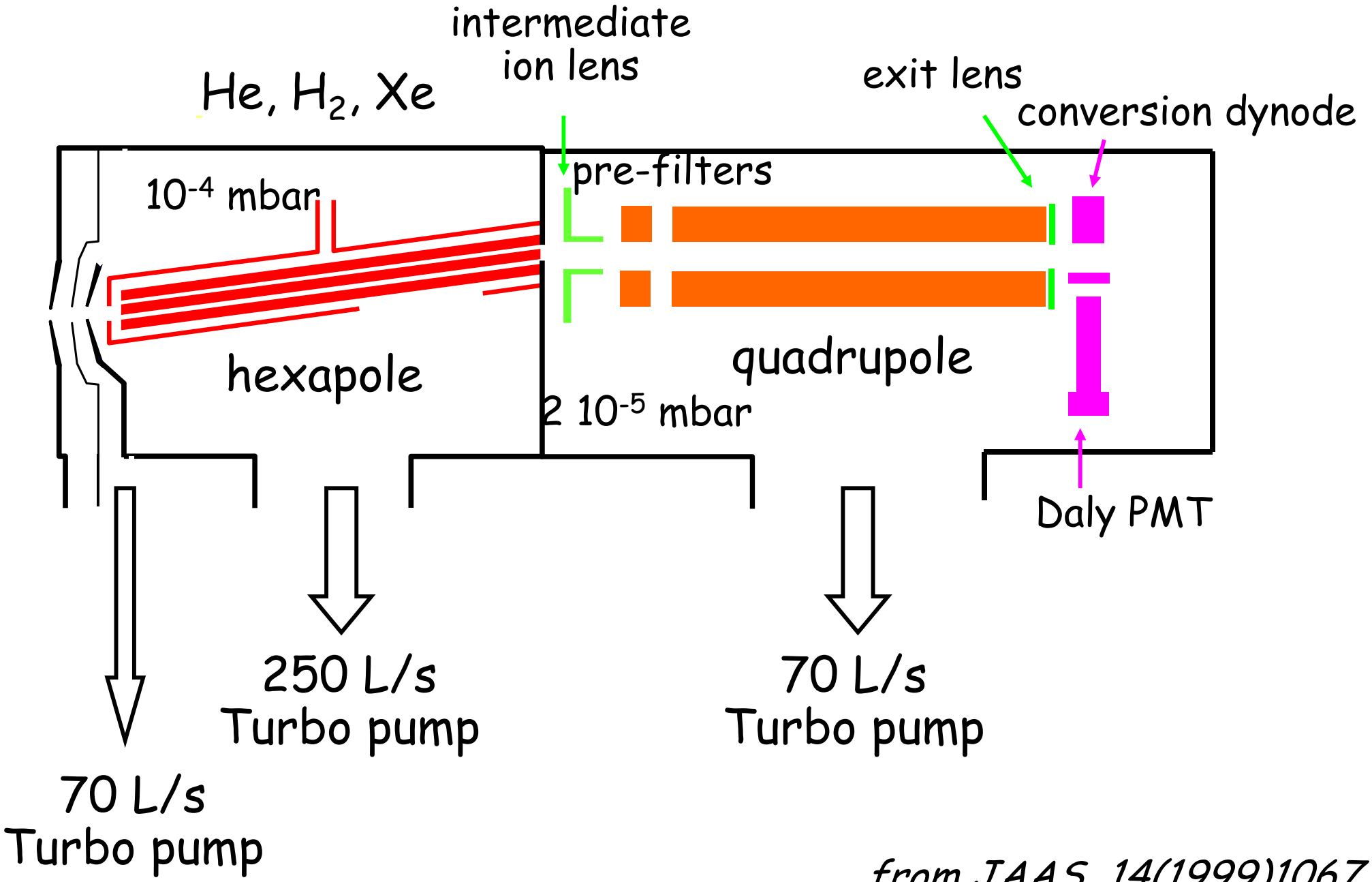
- Reakce v rf-kvadrupólové cele (DRC, dynamic reaction cell, PE 6100),
- Kolize v rf- rf-hexapólové cele (Micromass Platform, TJA ExCell).

ELAN 6100DRC



Courtesy of S. Tanner

Kolizní cela, Micromass Platform

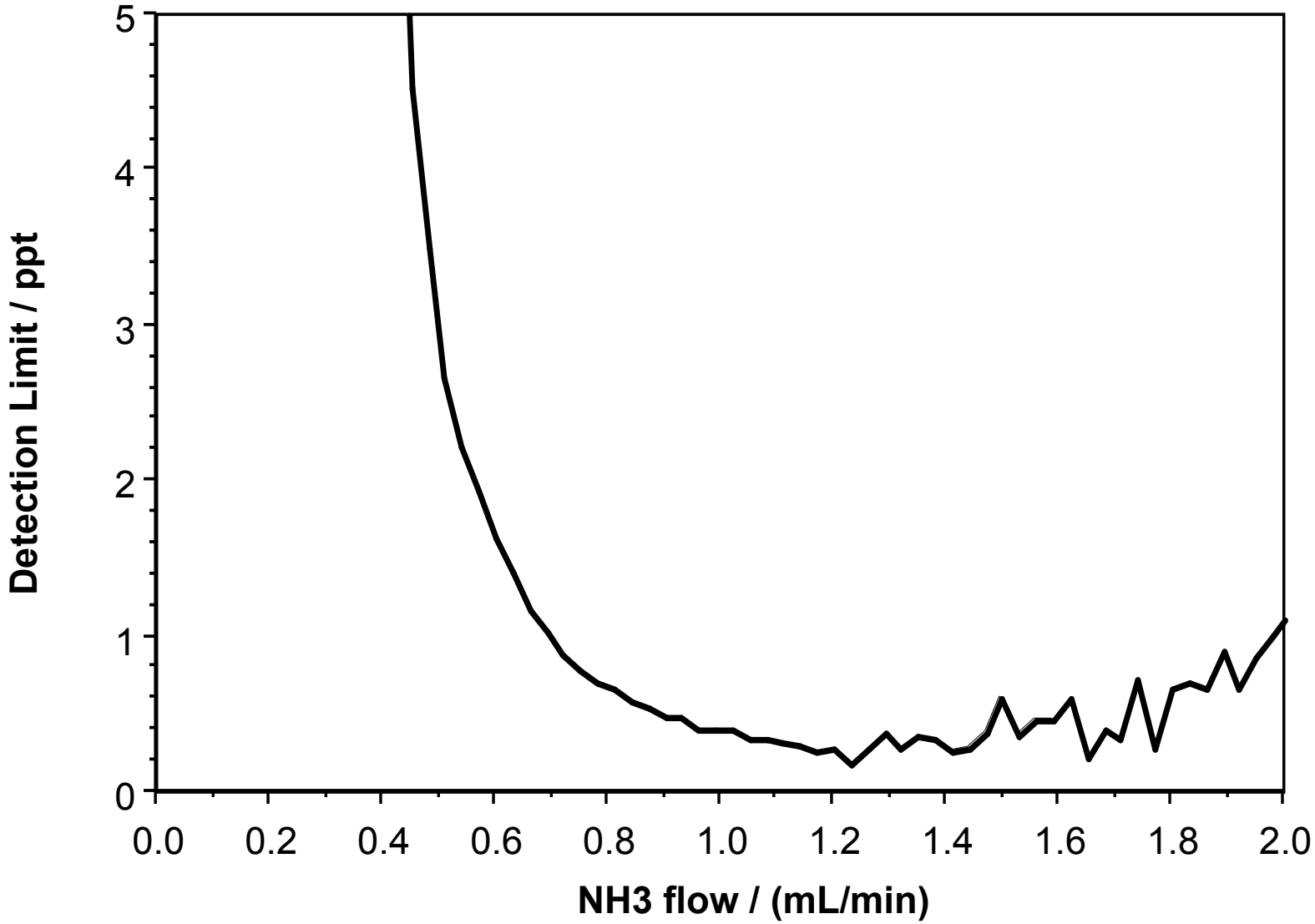


from JAAS, 14(1999)1067

Selektivita reakce: $^{40}Ar^{16}O^+$ and $^{56}Fe^+$

- $ArO^+ + NH_3 \rightarrow ArO + NH_3^+$
  s rychlostní konstantou 1.4×10^{-9} cm^{-3} s^{-1}.
- $Fe^+ + NH_3 \rightarrow Fe + NH_3^+$
  s rychlostní konstantou 0.91×10^{-11} cm^{-3} s^{-1}.
- Reakce je tedy selektivní.

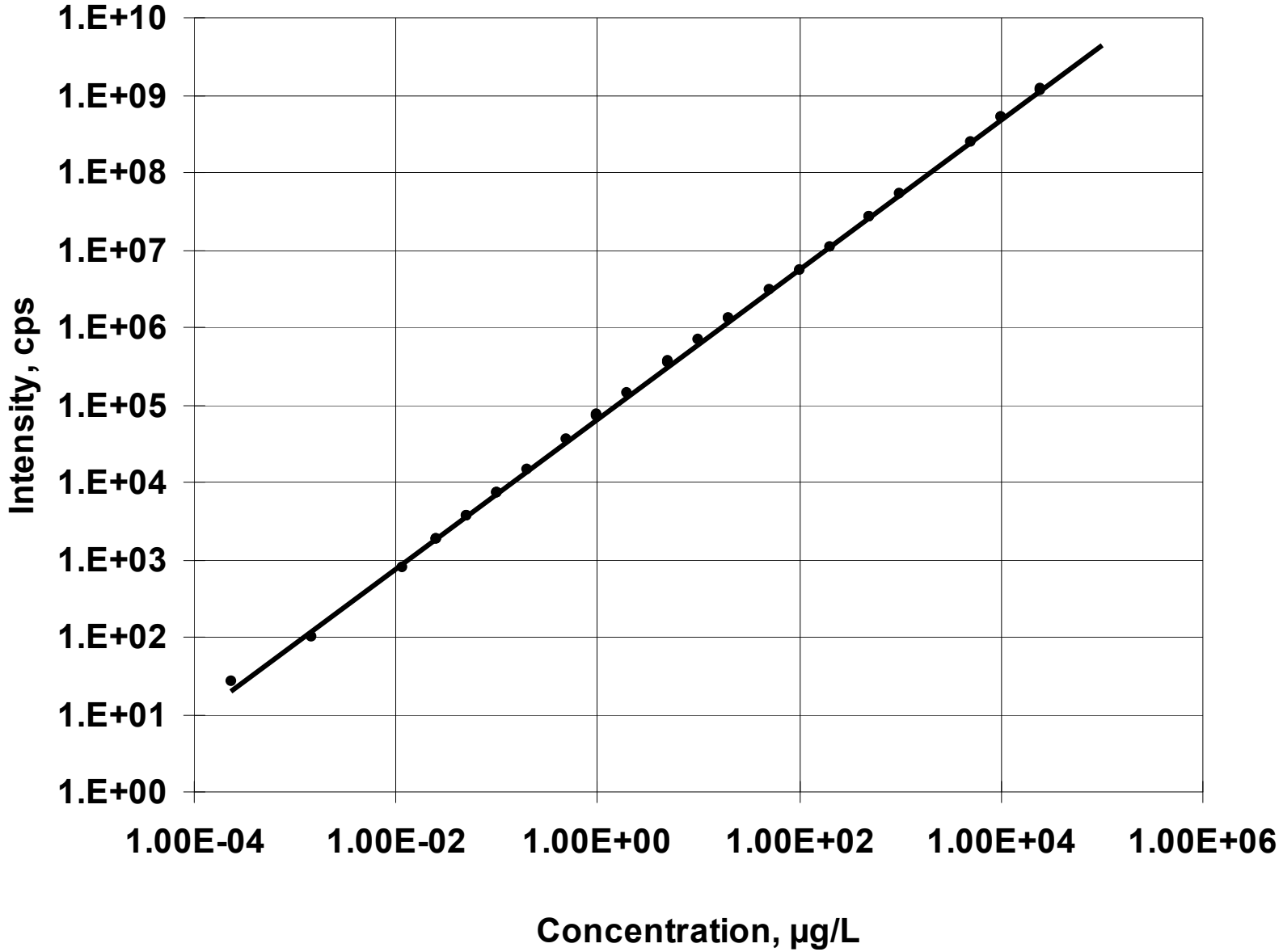
Meze detekce pro $^{56}Fe^{+}$ jako funkce průtoku NH_3 v reakční cele (S. Tanner)



Dynamický rozsah

- Zvýšení dynamického rozsahu kombinací čítání pulsů a analogového měření.
- Použití dvoustupňového elektronového násobiče.

Příklad dynamického rozsahu (Elan 6100)



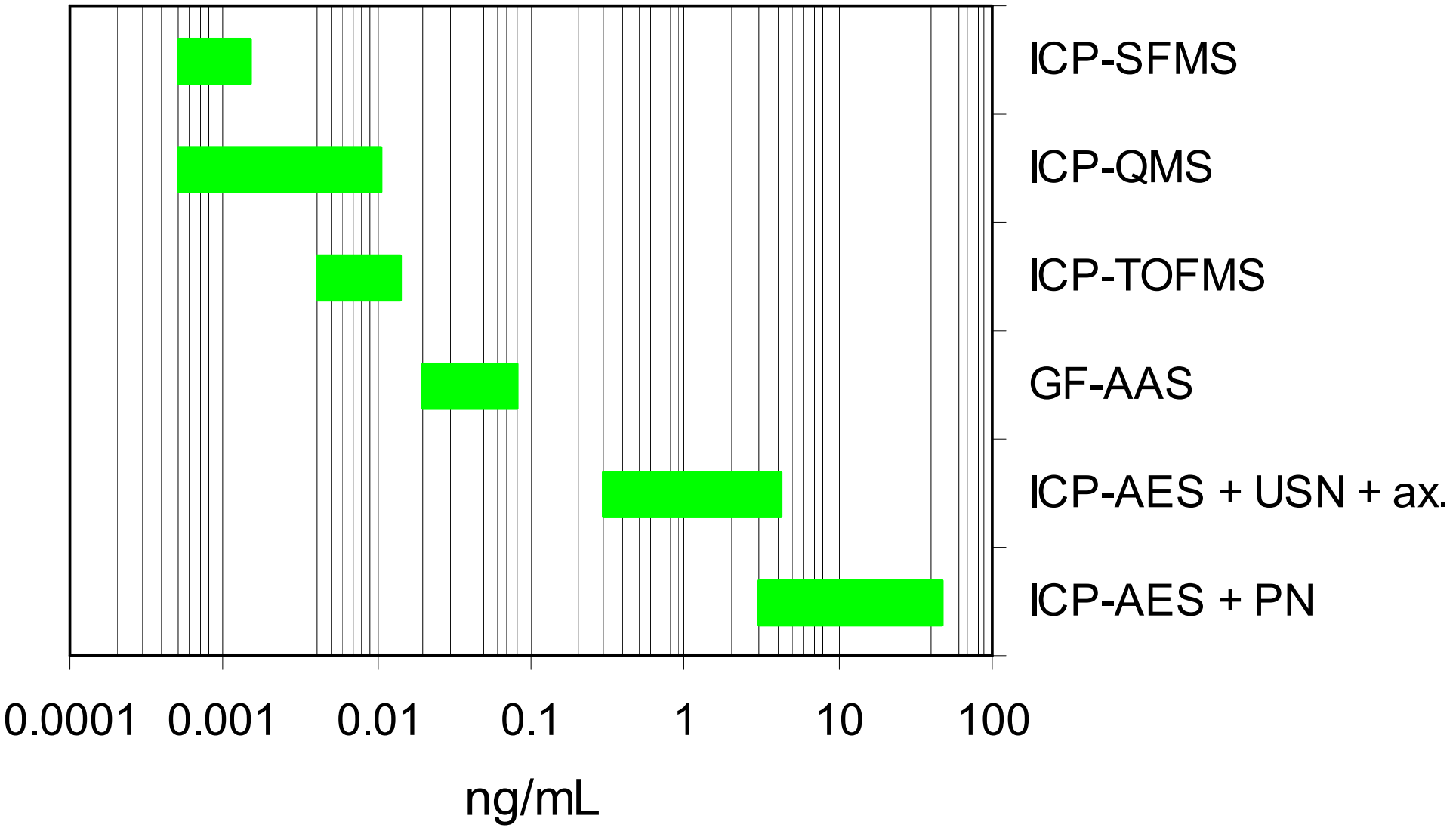
Použitelné koncentrace rozpuštěného vzorku

- Prakticky použitelné limitní koncentrace
  - 0.1% $AlCl_3$
  - 0.3% NaCl
  - 20% ve vodě rozpustné organiky
- Postupné blokování konusů způsobuje drift; lze jej ovlivnit:
  - Minimalizovat vhodnou délkou proplachu zmlžovače
  - Kompenzovat porovnávacím prvkem
  - Eliminovat použitím Flow injection

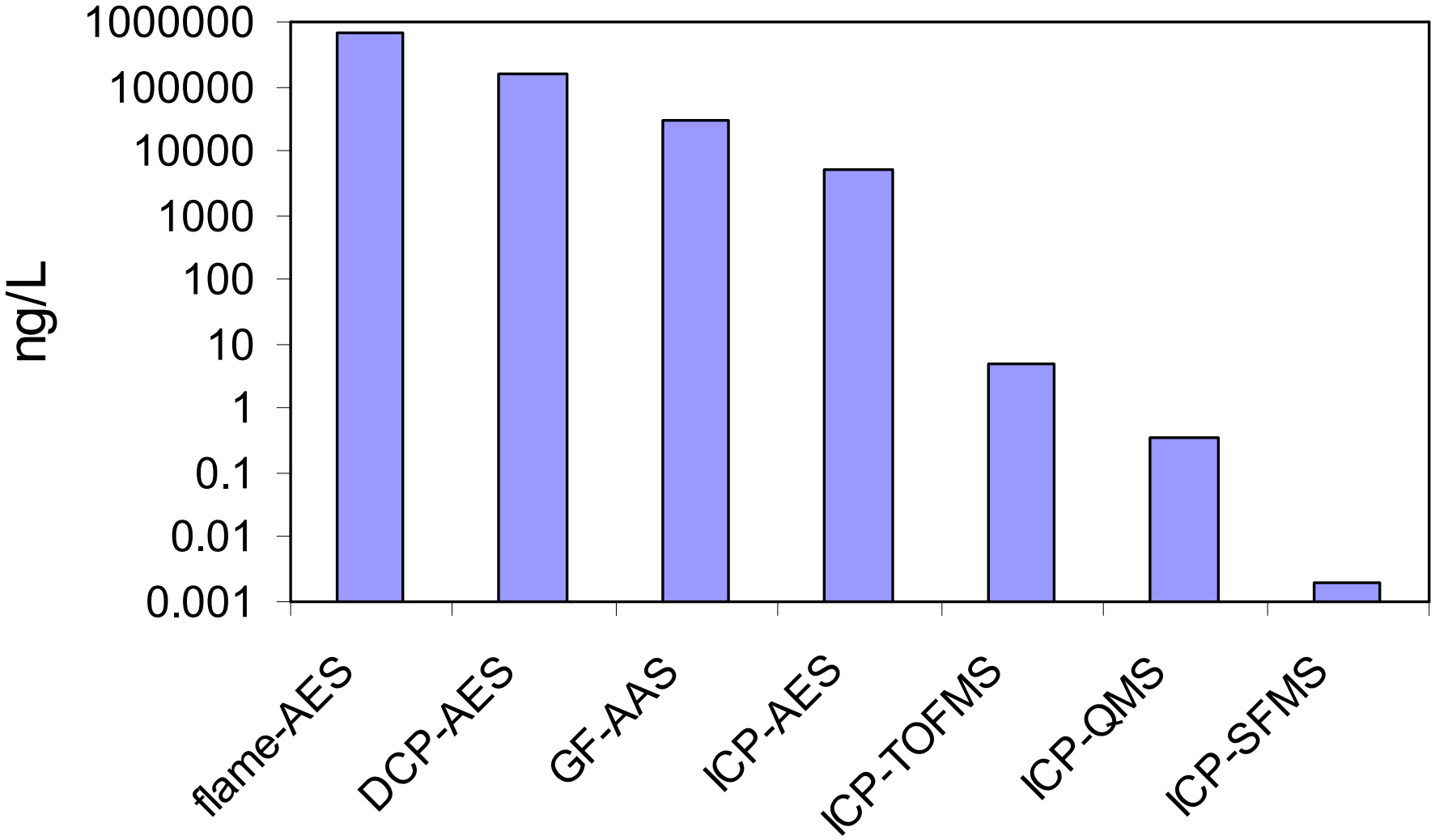
Isotopové poměry

- QMS je sekvenční, kdežtoTOF-MS a multikolector SFMS jsou simultánní.
- Nejlepší %RSD:
  - ICP-QMS: < 0.1%
  - ICP-TOFMS: < 0.1%
  - ICP-MC-SFMS: < 0.01%

Meze detekce (μg/L) pro Pb



Trend meze detekce U (ng/L) s vývojem nových technik



Zhodnocení instrumentace

- ICP-QMS je „workhorse“: spolehlivý, relativně levný, víceúčelový, cold plasma, kolizní / reakční cela.
- ICP-SFMS:
  - Při nízkém RP: bezkonkurenční LOD
  - Při vysokém RP: řešení polyatomických interferencí
  - multikolektor: nejpřesnější izotopové poměry.
- ICP-TOFMS: ideální pro transientní signály.

Aplikace

Prvková a izotopová analýza

CRITICAL REVIEW www.rsc.org/jaas | Journal of Analytical Atomic Spectrometry

Determination of Pu isotope concentrations and isotope ratio by inductively coupled plasma mass spectrometry: a review of analytical methodology

Cheol-Su Kim,*[a] Chang-Kyu Kim,[b] Paul Martin[b] and Umberto Sansone[b]

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2007 *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 827–841

^{237}Pu, ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu, monitorování v životním prostředí

- **v okolí jaderných elektráren,**
- **úložišť jaderného odpadu (JO),**
- **zařízení na zpracování JO.**

Původ: jaderné zkoušky : 15 TBq (239 + 240), n GBq – zpracování JO
Metody:α-spektrometrie, LSC, MS (TIMS, AMS, SIMS, RIMS, ICP-MS)
ICP-MS: separace Aexg, Cexg, SPE, LC, HPLC, koprecip., m.d. 10^{-18} g, interference $^{238}U^{1}H^{+}$

Prvková a izotopová analýza

PAPER www.rsc.org/jaas | Journal of Analytical Atomic Spectrometry

Space charge and mass discrimination effects on lead isotope ratio measurements by ICP-QMS in environmental samples with high uranium content

Rui Santos,*[a] M. J. Canto Machado,[a] Izabel Ruiz,[b] Kei Sato[b] and M. T. S. D. Vasconcelos[c]

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2007 *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 783–790

Izotopové složení ^{204}Pb, ^{206} Pb, ^{207}Pg, ^{207}Pb, závisí na zdroji:

- **spalování uhlí nebo benzínu,**
- **metalurgická výroba, hutě**

a informuje o zdroji (přírodní, antropogenní). Analýza: Sedimenty, půda, vegetace, lidská krev, aersoly. Přesnost izotopových poměrů (TIMS 0,005%) je SFDF ICP-MS, MC-ICP-MS, < 0,01%. Problém: hm. diskriminace (prostor. náboj, iontová optika, mrtvá doba detektoru)

Prvková a izotopová analýza

PAPER www.rsc.org/jem | Journal of Environmental Monitoring

Assessing depleted uranium (DU) contamination of soil, plants and earthworms at UK weapons testing sites

Ian W. Oliver,*[a] Margaret C. Graham,[b] Angus B. MacKenzie,[a] Robert M. Ellam[a] and John G. Farmer[b]

748 | *J. Environ. Monit.*, 2007, **9**, 740–748 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2007

Monitorování použití střeliva na bázi ochuzeného uranu (DU)
„izotopové podpisy“ nalezeny v půdě, rostlinách, žížalách na místech palebných postavení a palebných cílů.
^{238}U, $t_{1/2}=4,5x10^9$ r, ^{235}U, $t_{1/2}=7,0x10^8$ r, ^{234}U, $t_{1/2}=2,5x10^5$ r,
Poměry $^{234}U/^{238}U$ a $^{235}U/^{238}U$ pro monitorování.
$^{235}U/^{238}U$= 0,046, konst., $^{234}U/^{238}U$ = 0,8-1,2 (proměnlivý, mobilita ^{234}U)
DU $^{235}U/^{238}U$= 0,013

Prvková a izotopová analýza

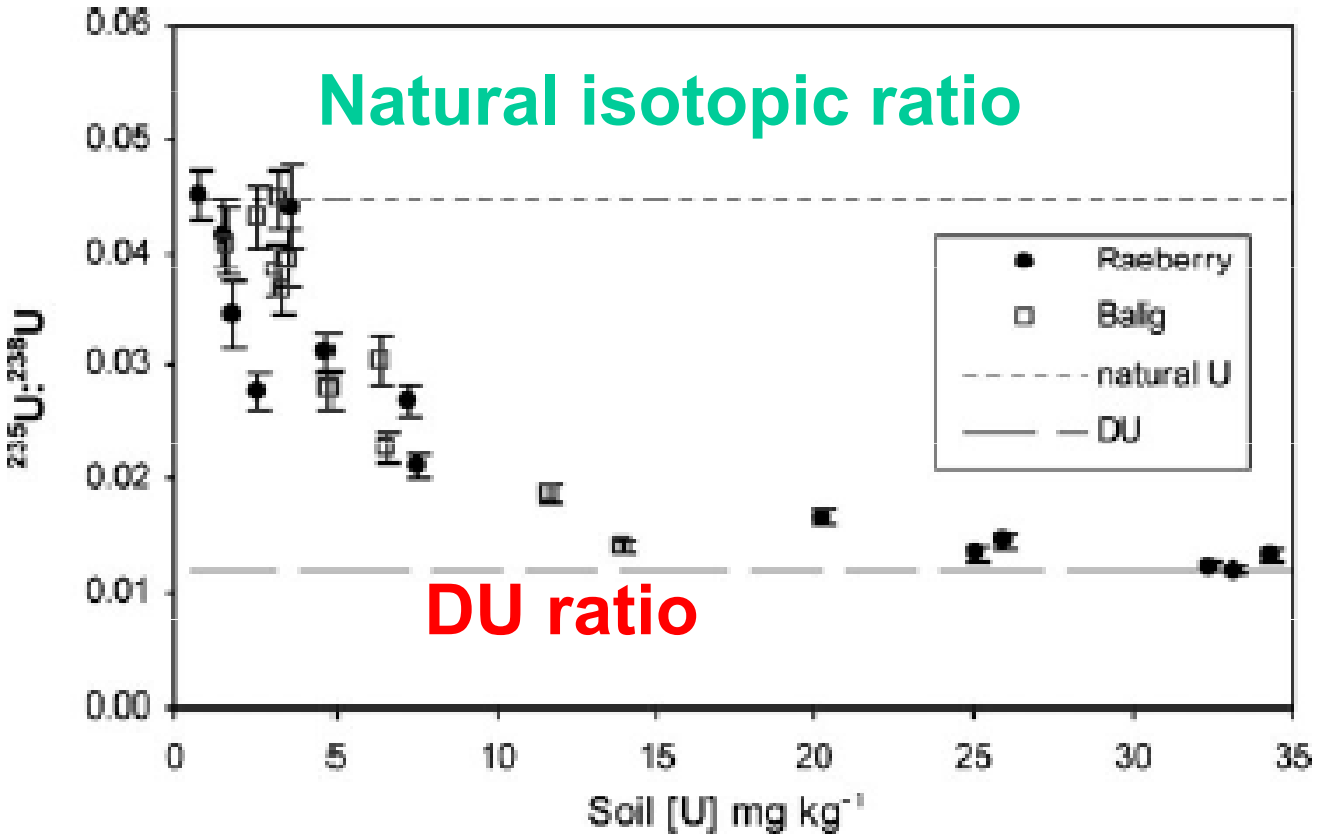


Fig. 5 Soil U concentration *vs.* ^{235}U : ^{238}U isotope activity ratio for Raeberry and Balig Gun soil samples. Natural and DU isotope ratio lines indicated. Error bars, where they exceed symbol margins, show uncertainties associated with tracer activity (^{232}U), counting statistics, sample weighing and sample replication.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2007

Prvková a izotopová analýza

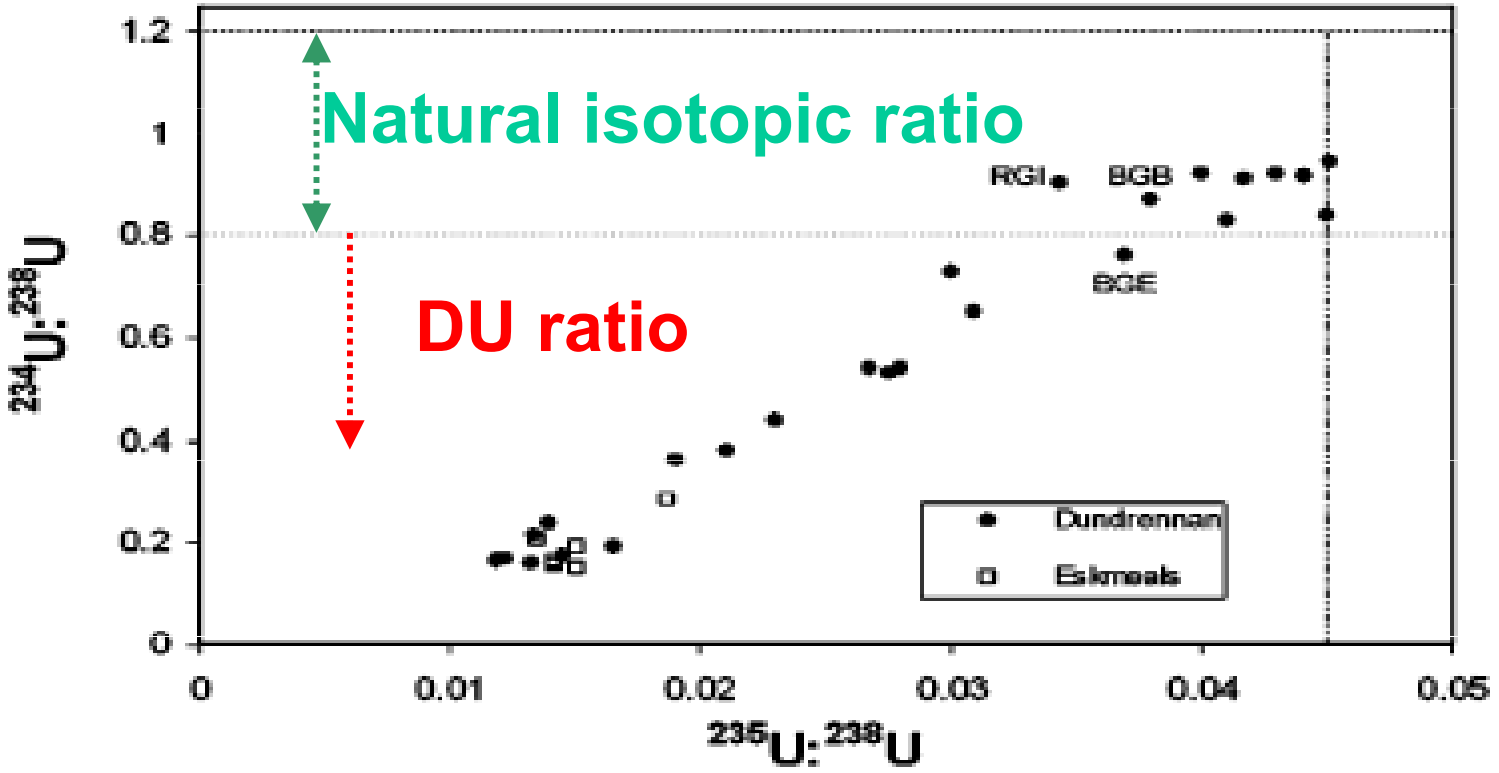


Fig. 6 ^{235}U : ^{238}U *vs.* ^{234}U : ^{238}U ratios for Dundrennan and Eskmeals soils. The horizontal dashed lines indicate the range (upper and lower limits) of the ^{234}U : ^{238}U ratio observed for natural U in soils, thus values below are indicative of DU affected soils. The vertical dashed line indicates the natural ^{235}U : ^{238}U ratio, thus all values to the left identify soils as DU affected. Samples Balig Gun B (BGB), Raeberry Gun I (RGI) and Balig Gun E (BGE) are indicated.

Speciace prvků pomocí ICP-MS

Aplikace ICP-MS v analýze vzorků životního prostředí a v biologických materiálech

Prvková analýza

- **Prvková analýza znamená**
  - ověření přítomnosti prvku (analýza kvalitativní)
  - stanovení obsahu prvku (analýza kvantitativní)
  - identifikaci struktury (analýza strukturní)
  - identifikaci sloučeniny, v níž je prvek obsažen (speciace)
- **tzv. „WHOWHO analysis"**
  - what (qualitative)
  - how much (quantitative)
  - where (structure)
  - how bound (speciation)
- **Cílem je nalezení vztahu mezi složením a vlastnostmi látek**

Speciace prvků

- Stanovení celkového obsahu kovů (fg) – standardní možnosti anorganické prvkové analýzy
- Realita – nikoli volné ionty, ale součást specií, které vystupují v biochemických a geochemických procesech
- Specie je nositelem informace o biodostupnosti $\Rightarrow$ toxicita a esencialita (chemie ŽP, pracovní lékařství, eko- a klinická toxikologie, potraviny, farmacie, energetika)

- **Speciační analýza kovů a metaloidů – předřazení separace vlastní detekci (AS nebo MS). On-line spojení separační techniky s vysokým rozlišením s prvkově specifickou detekcí**

  - Chromatografie
  - Elektroforéza
  - Frakcionace

  - Atomová absorpční spektrometrie
  - Atomová emisní spektrometrie
  - Plazmová hmotnostní spektrometrie

ICP-MS: prvkově selektivní detektor

- **Ideální analyzátor: maximum informací o vzorku – speciace:**
  - ✓ **oxidační číslo**
  - ✓ **stupeň komplexace**
  - ✓ **počet a typ asociovaných atomů**
  - ✓ **typ chemické vazby**
  - ✓ **prostorové rozložení atomů**
  - ✓ **izotopové složení**

  nanotechnologie - charakterizace individuálních atomů

- Hieftje, G. M., *J. Anal. At. Spectrom*., 1996, **11**, 613
- Hieftje, G. M., Plenární přednáška, *1996 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Fort Lauderdale, FL, USA, 8.1.- 13.1., 1996.

Proč speciace?

- ✓ **Hodnocení rizik v životním prostředí**
- ✓ **Ekotoxikologie**
- ✓ **Potravinářský průmysl**
- ✓ **Hygiena a zdraví v pracovním prostředí**
- ✓ **Klinická chemie a medicína**
- ✓ **Průmyslová analýza**

1. Hodnocení rizik v životním prostředí

- Monitorování složek životního prostředí (vzduch, voda, půdy, sedimenty, biota) z hlediska antropogenního znečištění toxickými speciemi:
  - ✓Organoolovem z dříve používaného benzínu
  - ✓Organocínem z nátěrů lodních trupů
  - ✓Toxickými redoxními stavy některých iontů: Cr(VI), Sb(III)
  - ✓ produkty biometylace kovů (Hg, As, Se)
- Studium biogeochemických procesů, mechanismů transportu a interakcí org. látek s ionty kovů pro účely řízení skládek odpadů a remediace půd

2. Ekotoxikologie

- Sledování esenciálních (Zn, Cu) a toxických (Cd, Hg, As) prvků a jejich specií, zejména metalothioneinů
- Metylace rtuti
- Tvorba arsenobetainu a arsenocukrů v mořské fauně

HPLC-ICP-MS pro speciaci arsenu a selenu

Jiří Machát

Masarykova univerzita

RECETOX

Kamenice 3, Brno 625 00

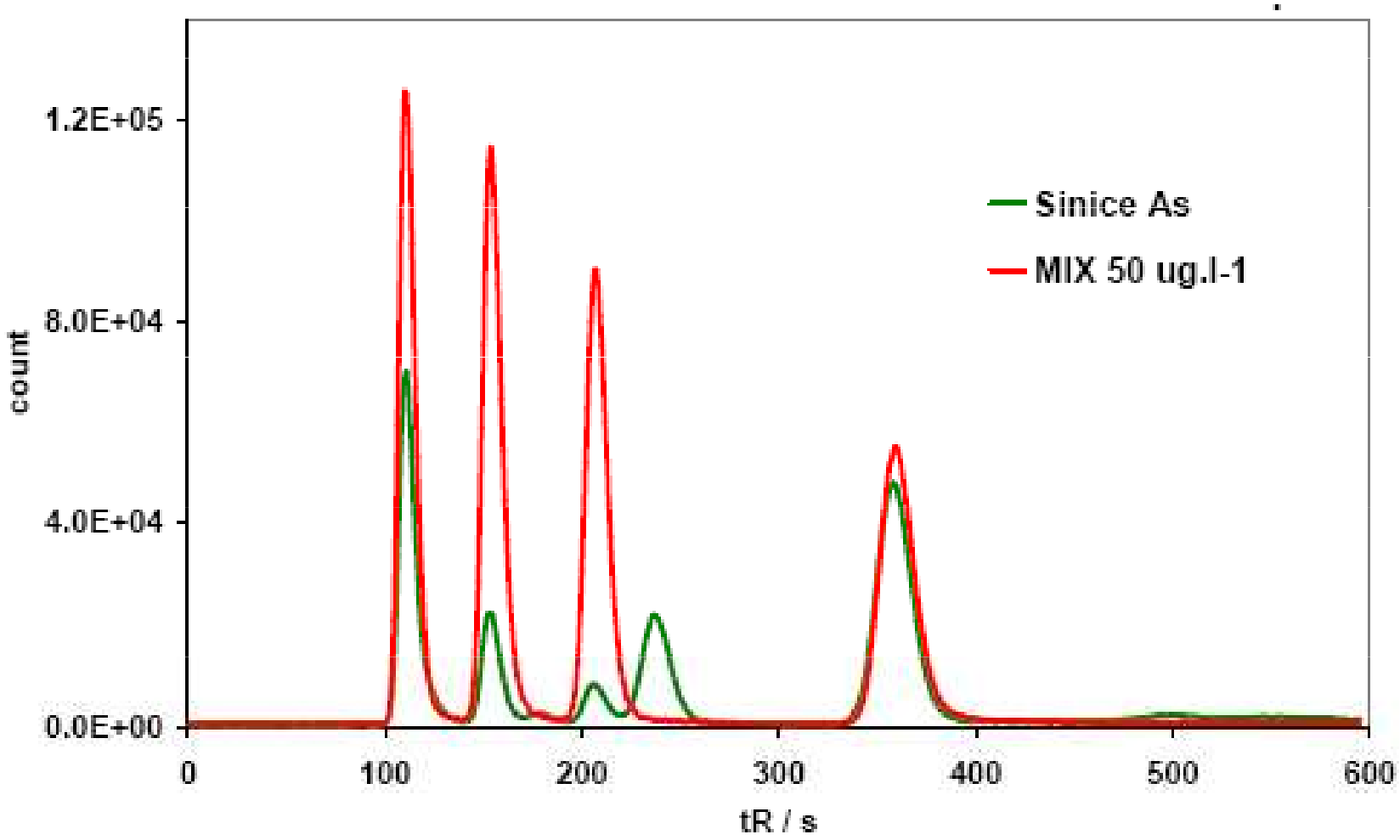
machat@chemi.muni.cz

Seminář HPST - Temelín – 23.-24.5.2007

Speciace selenu řasách

- As, Se význam
- Stanovení nízkomolekulárních forem (netěkavých)
- As specie
  - iAs^{III}, iAs^{V}, $MMAs^{V}$, $DMAs^{V}$
  - TMAsO, AsBet, AsChol, AsRibs
  - vody, biota (sinice *Microcystis*), půdy, sedimenty
- Se specie
  - iSe^{IV}, SeMet, SeOMet, SeCys, MSeA
  - MeSeCys, adenosylSeCys, glutamylMeSeCys
  - obohacené zelené řasy (*Chlorella, Scenedesmus*)

Metabolizace As sinicemi



3. Přírodní bio- & geo- procesy

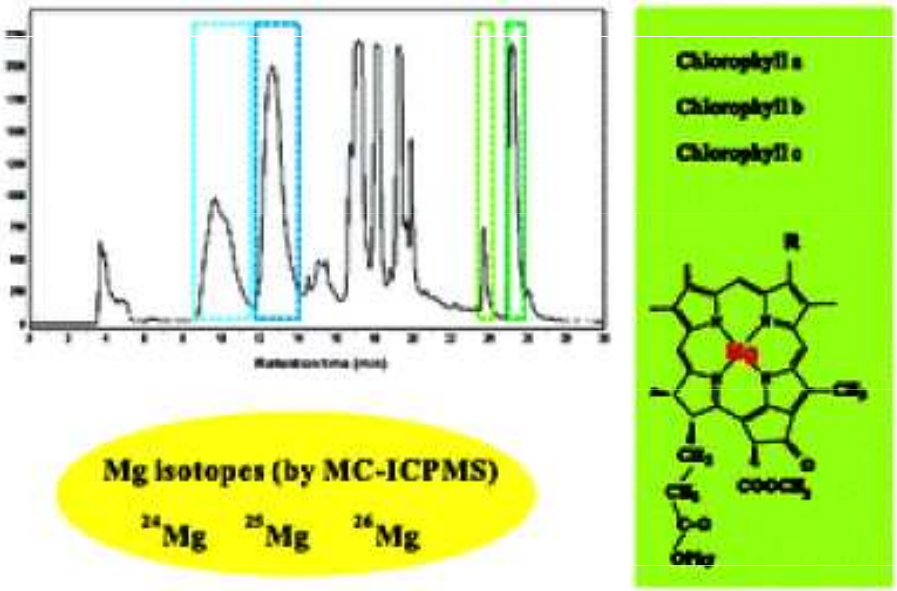
TECHNICAL NOTE www.rsc.org/jaas | Journal of Analytical Atomic Spectrometry

Magnesium isotope analysis of different chlorophyll forms in marine phytoplankton using multi-collector ICP-MS

Kongtae Ra* and Hiroyuki Kitagawa

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2007

J. Anal. At. Spectrom., 2007, **22**, 817–821



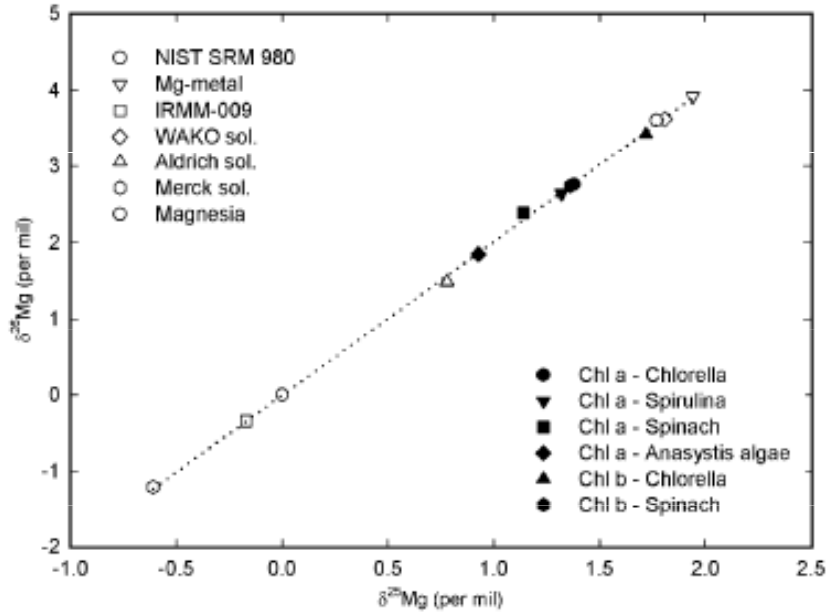


Fig. 1 Three-isotope representation of the Mg isotope ratios for Mg reagents (open) and commercially available pure chlorophylls (closed). Dotted line shows the regression line of all data.

Bio- & Geo- procesy:
Fytoplankton, Chlorofyl, speciace Mg a jeho izotopy

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2007 *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 817–821

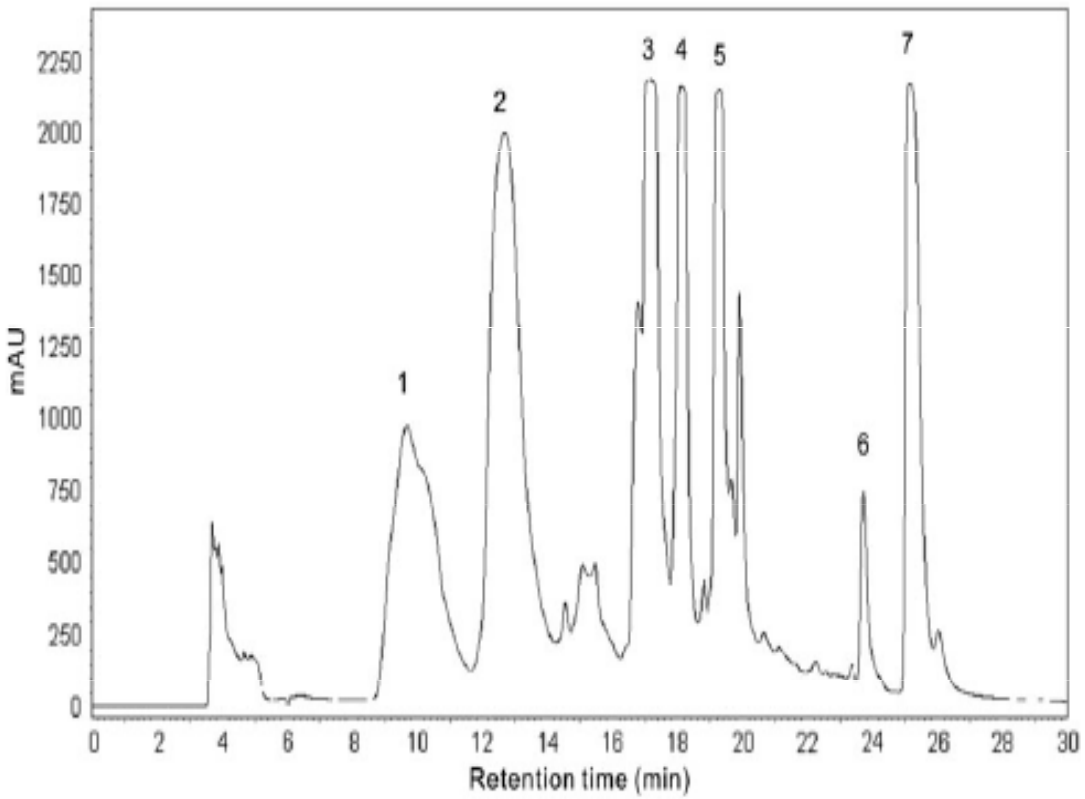


Fig. 2 Chlorophyll separation with an Inertsil ODS-3 column for phytoplankton sample (1, chlorophyll c1 + c2, 2, chlorophyll c3, 3, peridinin, 4, fucoxanthin, 5, diadinoxanthin, 6, chlorophyll b and 7, chlorophyll a).

Bio- & Geo- procesy:
Fytoplankton, Chlorofyl, speciace Mg a jeho izotopy

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2007 *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 817–821

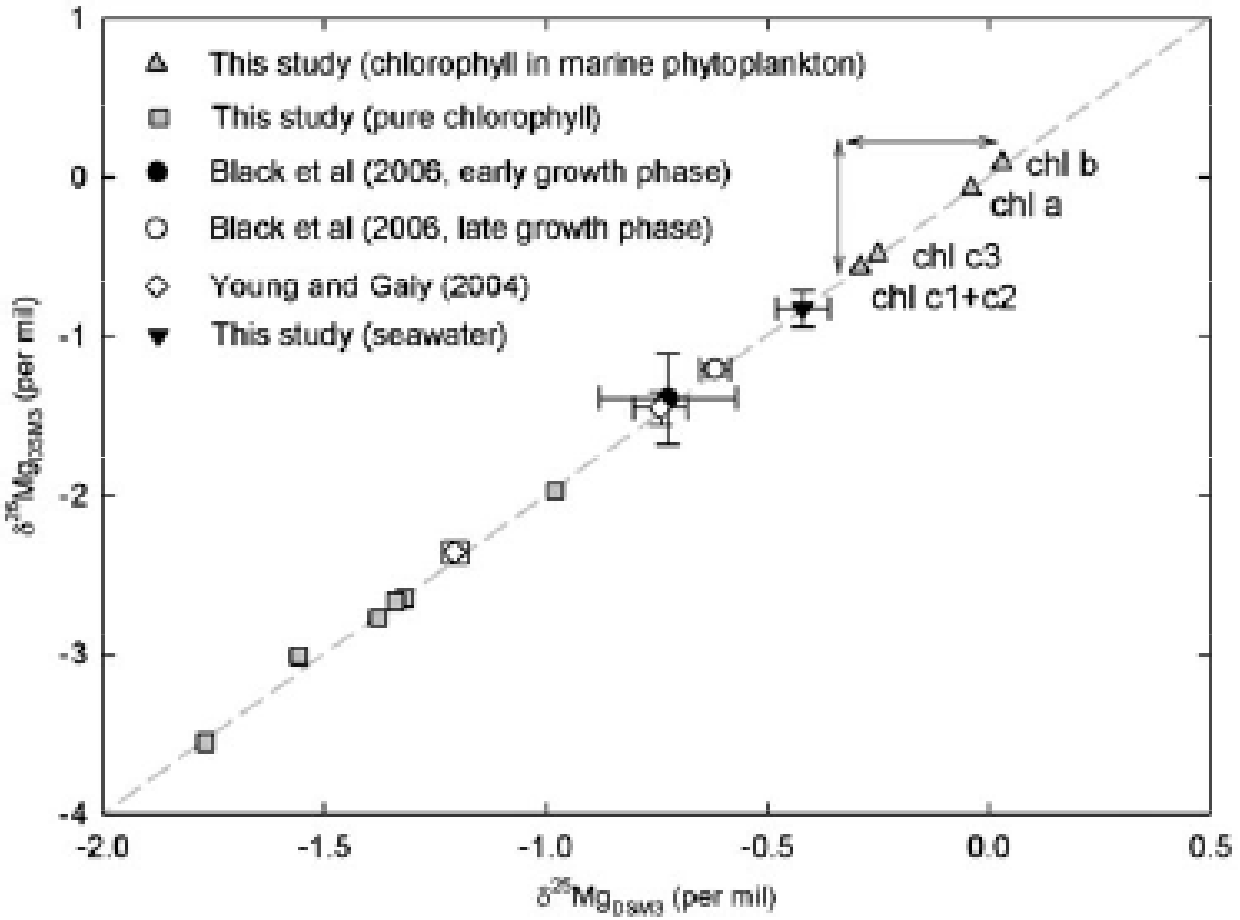


Fig. 3 Three-isotope plot of the Mg isotope ratios expressed on DSM3 standard scale (see text).

4. Potravinářský průmysl

- Kontaminace potravin Hg, Sn, Pb:
  - ✓ Ústřice a škeble organicky vázaným cínem
  - ✓ Ryby organicky vázanou rtutí
  - ✓ Vína alkylolovem z provozu motorových vozidel

  Legislativní opatření na základě speciace: ryby, měkkýši a víno jsou významné komodity.
- Arsen – v potravinách obsažen převážně ve formě netoxického arsenobetainu
- Arsen v aditivech v krmivech pro zvířata
- Organicky vázaný cín se uvolňuje z obalového materiálu PVC
- Biologická dostupnost Cu, Fe, Se z výživových zdrojů závisí na jejich speciaci

5. Hygiena a zdraví v pracovním prostředí

- Toxicita prvku závisí na jeho chemické formě
- Identifikace těkavých forem a vdechnutelných částic
- Příklad sledovaného parametru v průmyslové hygieně: Cr(VI) v prachových částicích při svařování oceli
- Studium kinetiky vylučování stopových prvků

6. Klinická chemie a medicína

- Nejslibnější obor pro speciační analýzu
- Metaloproteiny (regulace, ukládání, katalýza, transport):
  - Ferritin (Fe, Cu, Zn), ß-amyláza (Cu), anhydráza kys. uhličité (Cu, Zn), alkoholdehydrogenáza (Cd, Zn)
  - Oxidační stavy těchto prvků
- Esenciální prvky v mateřském mléce a v syntetické výživě
- Terapeutické preparáty:
  - Tc-merkaptoacetyl glycin pro zobrazování (ledviny, srdce, mozek, rakovina)
  - Cytostatika: na bázi Pt, Au: cis-platina, auranofin
  - Antiarthritika: Au: aurithiomalat, aurothioglukóza
- Doplňky stravy: kontrola Co, Cr, Fe, Se, Zn
- Dialýza: Al, Cr nečistoty, vázané na malé molekuly

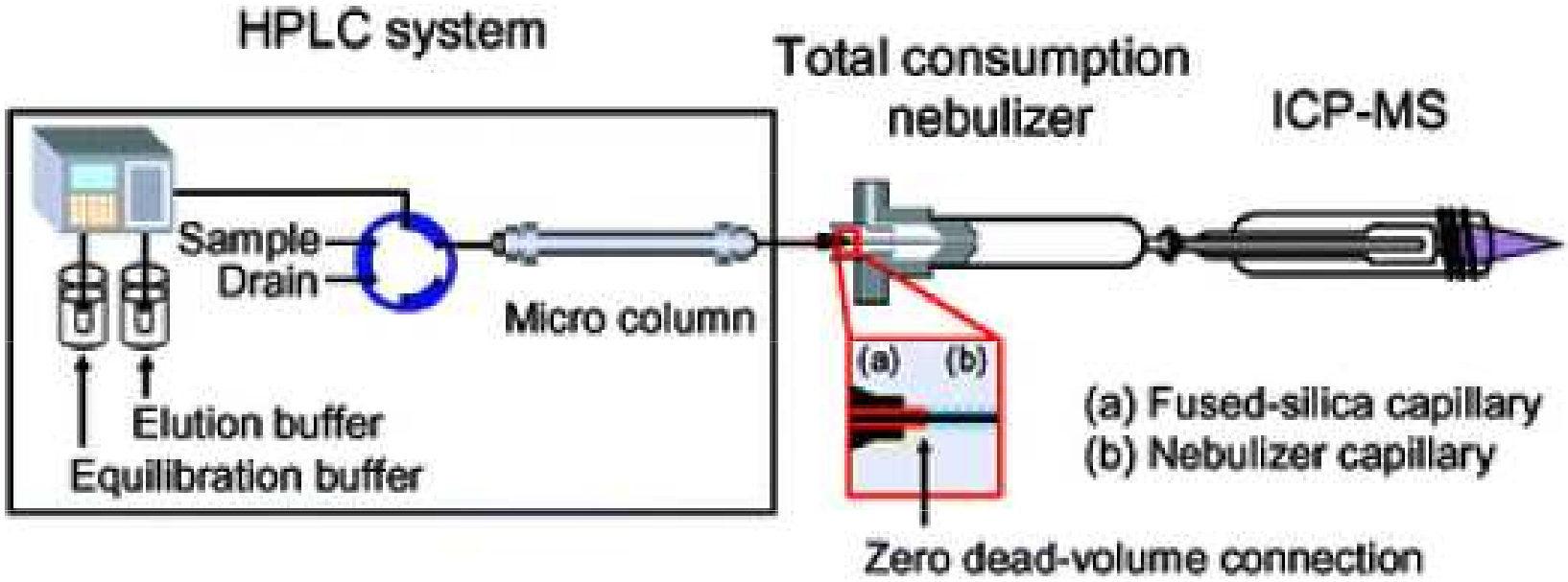
Bio- & med- aplikace

PAPER www.rsc.org/jaas | Journal of Analytical Atomic Spectrometry

Determination of selenoprotein P in submicrolitre samples of human plasma using micro-affinity chromatography coupled with low flow ICP-MS

Kaori Shigeta, Keiichi Sato and Naoki Furuta*

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2007 *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 911–916 |



Bio/med – aplikace: Selenoprotein-P

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2007 | *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 911–916 |

Se v krevní plazmě: Sel-P, GPx (Glutathionperoxidáza), albumin

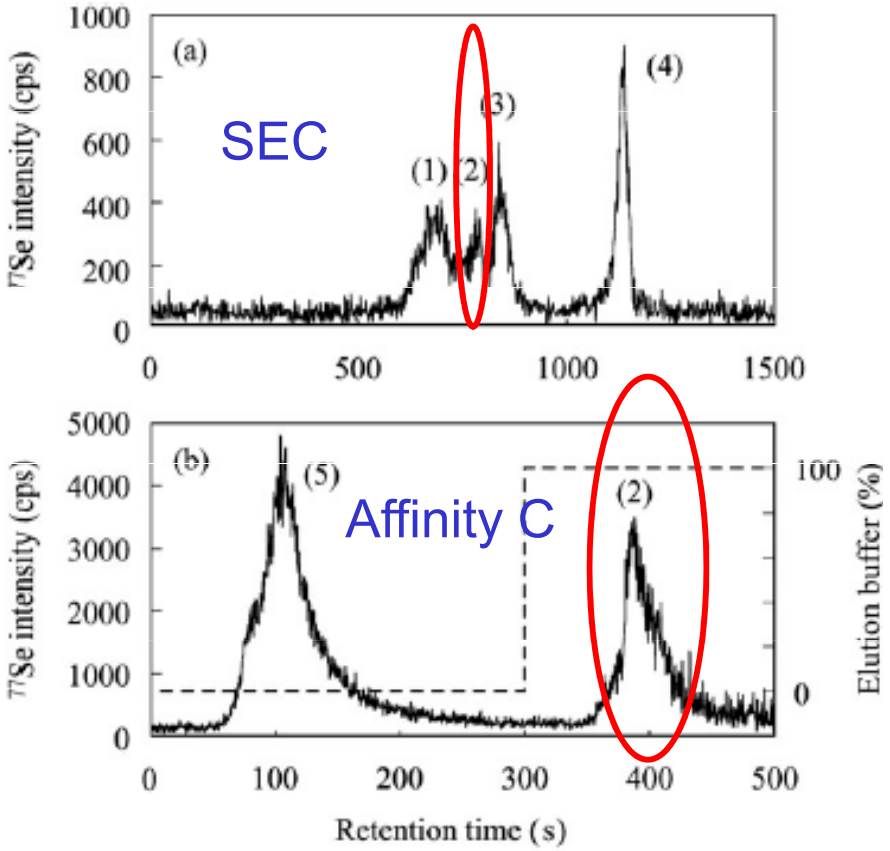


Fig. 1 Comparison of chromatograms (^{77}Se) for measurement of human plasma by (a) size exclusion chromatography (flow rate 0.6 ml min^{-1}, sample volume 20 µl) and (b) affinity chromatography (flow rate 1.0 ml min^{-1}, sample volume 100 µl). Peak identification: (1) GPx, (2) Sel-P, (3) albumin, (4) ^{40}Ar^{37}Cl and (5) Se-containing proteins. The broken line indicates mixing ratios for the elution buffer.

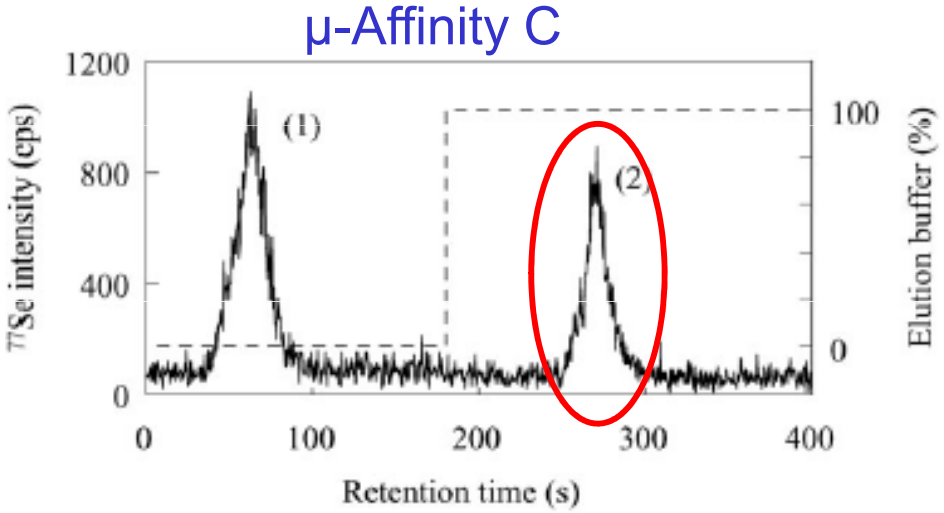


Fig. 6 Chromatogram (^{77}Se) for human plasma (sample volume 0.5 µl) using the developed micro-affinity chromatography coupled with CEI-100 nebulizer (flow rate 6 µl min^{-1}, sample volume 0.5 µl). Peak identification: (1) selenium-containing proteins and (2) Sel-P. The broken line indicates mixing ratios for the elution buffer.

Bio/med – aplikace

PERSPECTIVE www.rsc.org/jaas | Journal of Analytical Atomic Spectrometry

Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) in elemental imaging of biological tissues and in proteomics†

J. Sabine Becker,[a] Miroslav Zoriy,[a] J. Susanne Becker,*[c] Justina Dobrowolska[a] and Andreas Matusch[b]

| J. Anal. At. Spectrom., 2007, 22, 736–744 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2007

Multielementární a stopová/ultrastopová analýza biologických tkání s využitím ICP-MS

Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) in elemental imaging of biological tissues and in proteomics†

J. Sabine Becker,[a] Miroslav Zoriy,[a] J. Susanne Becker,*[c] Justina Dobrowolska[a] and Andreas Matusch[b]

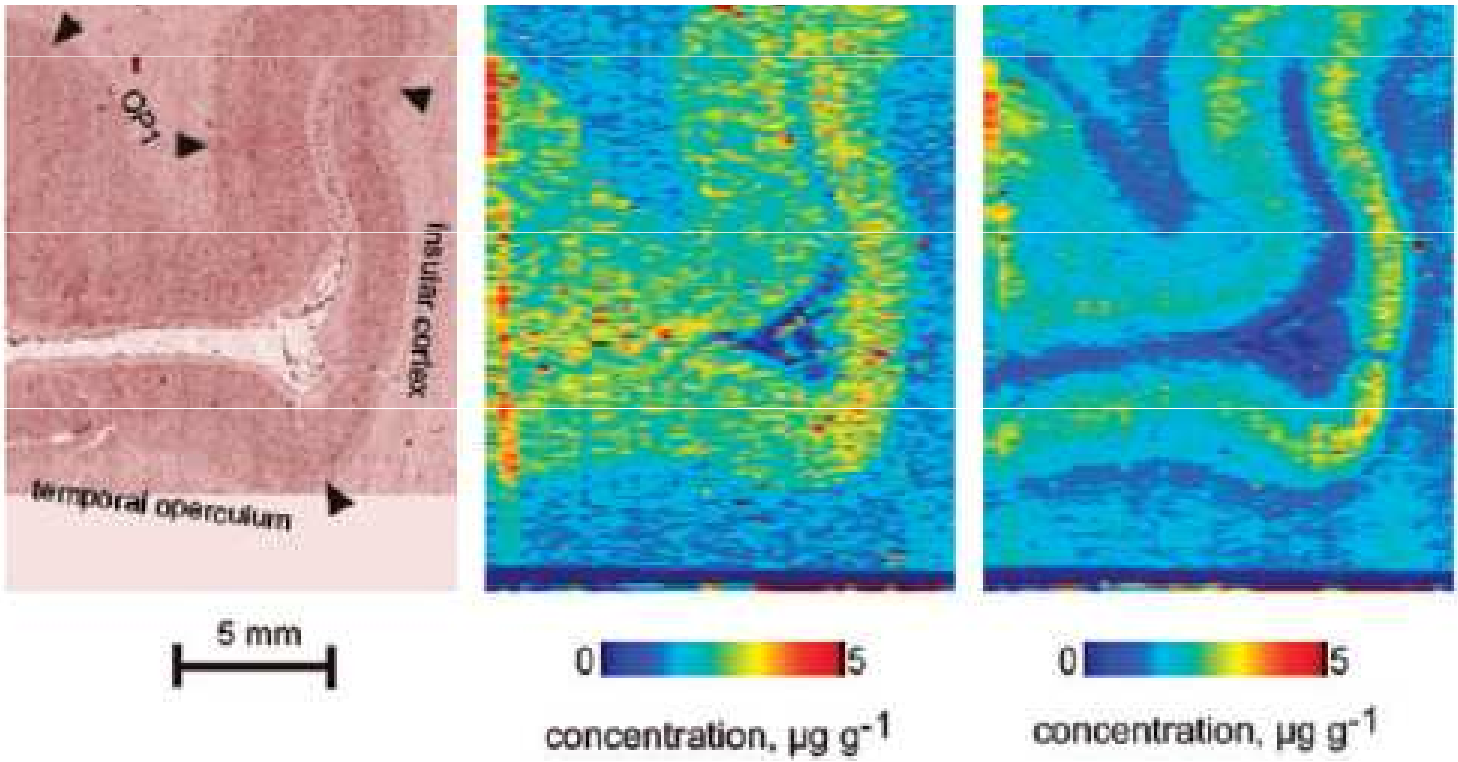


Fig. 1 Quantitative images of Zn and Cu in the posterior insular region measured by LA-ICP-MS, and light photograph (left) of the slice.

Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) in elemental imaging of biological tissues and in proteomics†

J. Sabine Becker,[a] Miroslav Zoriy,[a] J. Susanne Becker,*[c] Justina Dobrowolska[a] and Andreas Matusch[b]

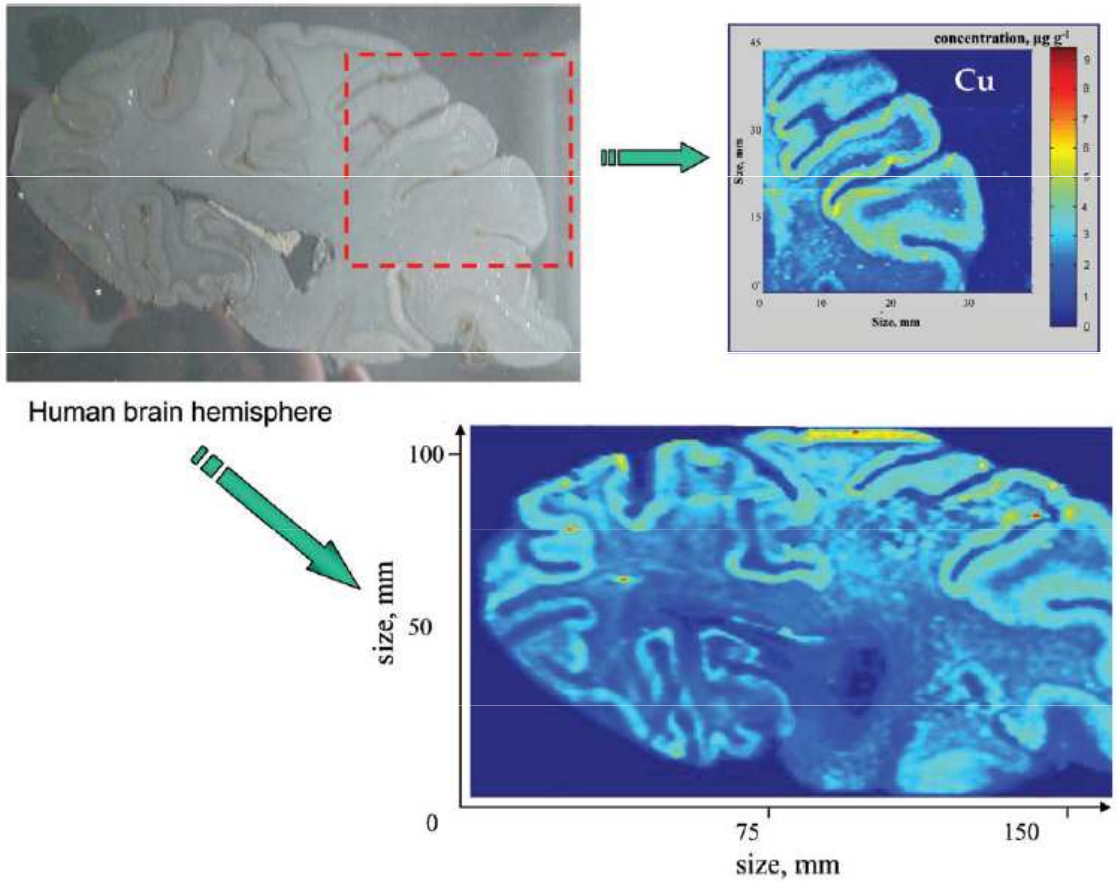


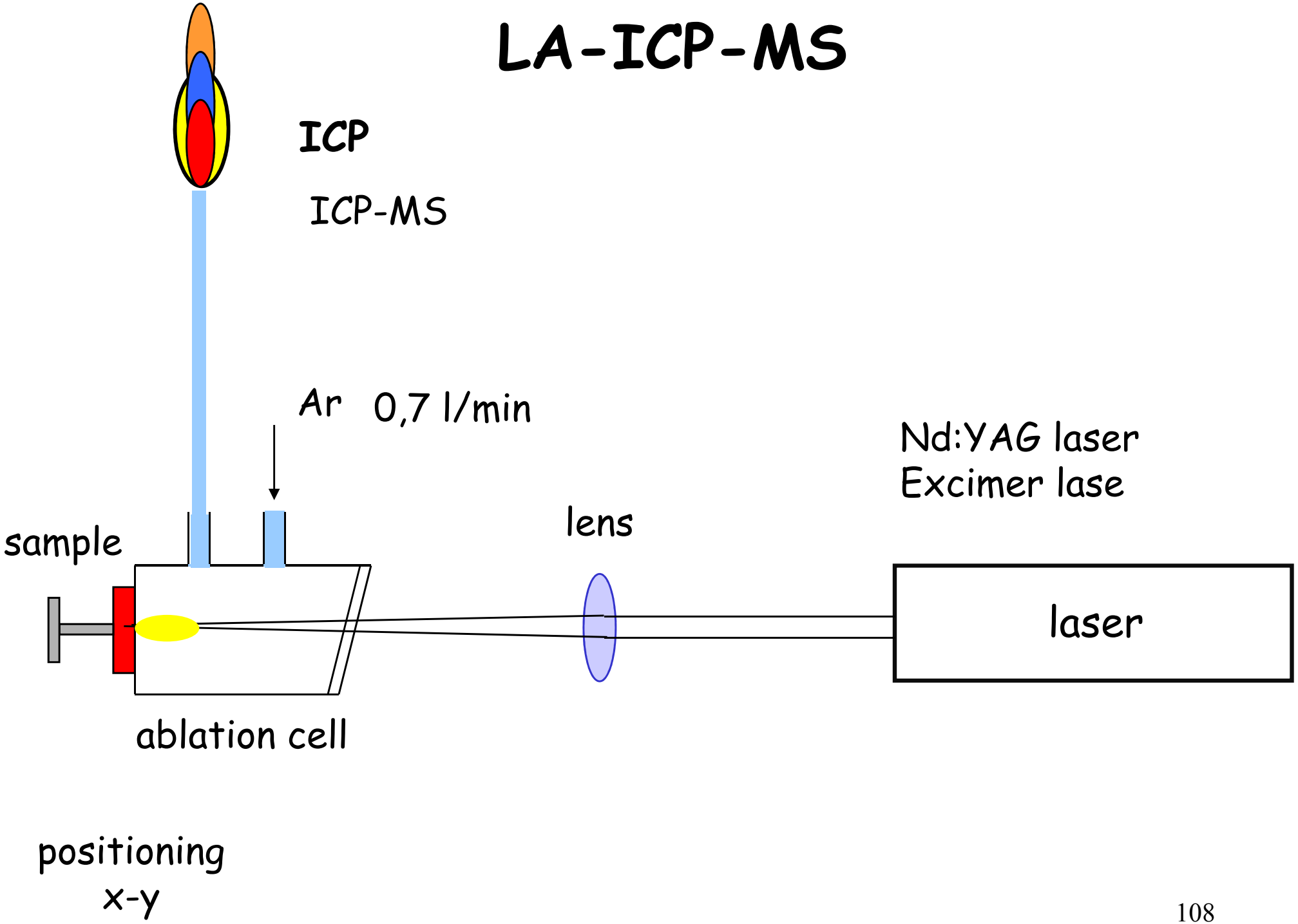
Fig. 2 Cu images in part of (top, right) and the whole (bottom, right) human hemisphere measured by LA-ICP-MS compared with the light photograph of the thin tissue section.

7. Průmyslová analýza

- Prvořadý zájem o
  - ✓ geometaloporfyriny obsahující Fe, V, Co a Ni,

  jejichž chování je při destilaci a rafinaci ropy podstatně odlišné od chování jednoduchých anorganických iontů těchto prvků, což zvyšuje riziko otravy katalyzátorů
- Analytická kontrola uvolňování organických sloučenin cínu, které se používají jako:
  - ✓ katalyzátory při výrobě farmak
  - ✓ stabilizátory při výrobě polymerů.

LA-ICP-MS


ICP
ICP-MS
Ar 0,7 l/min
Nd:YAG laser
Excimer lase
lens
sample
laser
ablation cell
positioning
x-y

LA-ICP-MS INSTRUMENTACE

LAS, Masarykova univerzita, Brno

Nd:YAG laser UP-213 (New Wave Resaerch)

- 213 nm
- frekvence: 1-20 Hz
- délka pulzu: 4.2 ns
- spot size 4-300 µm

ICP-MS Agilent 7500ce

- generátor: 27.12 MHz
- kvadrupólový hmotnostní analyzátor
- detektor: elektronový násobič

Analýza minerálů – granáty, rybí šupiny

Poděkování spolupracovníkům

Markéta Holá

Tomáš Vaculovič

Veronika Možná