

# **Analytické vlastnosti ICP-MS**

**Viktor Kanický**

**Laboratoř atomové spektrochemie**

**Přírodovědecká fakulta**

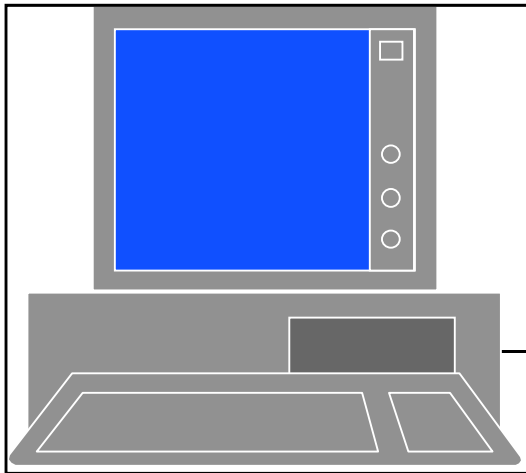
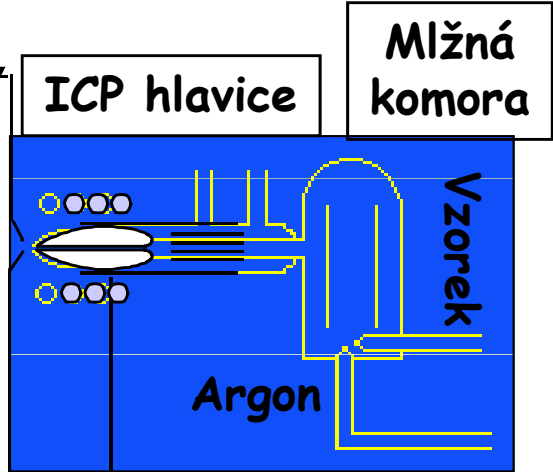
**Masarykova univerzita v Brně**

**Kurs ICP**

**25.5.2009 - 28.5.2009**

# ICP-MS

Interface Plasma  
Spektrometr



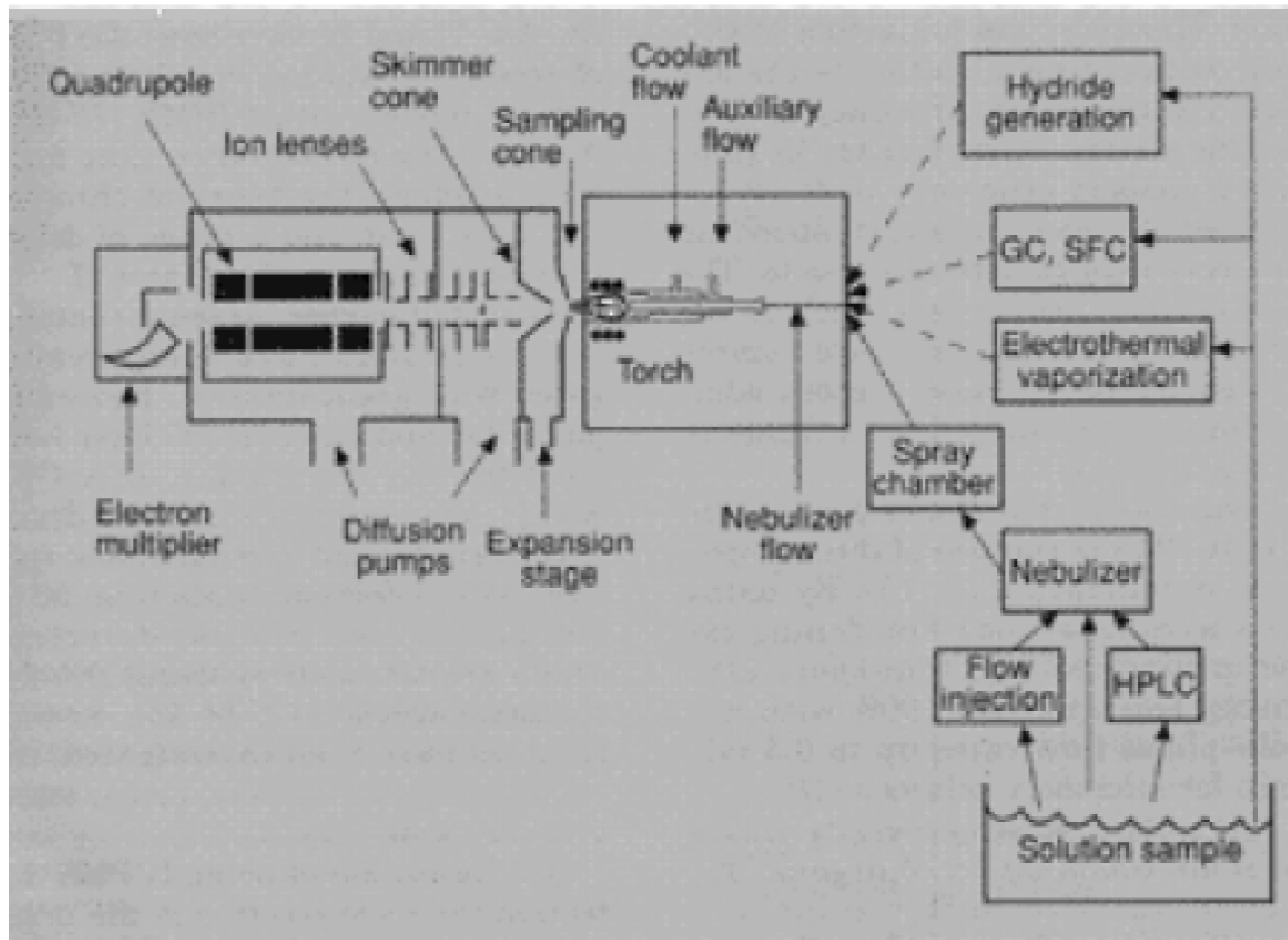
Turbo  
pumpa

Turbo  
pumpa

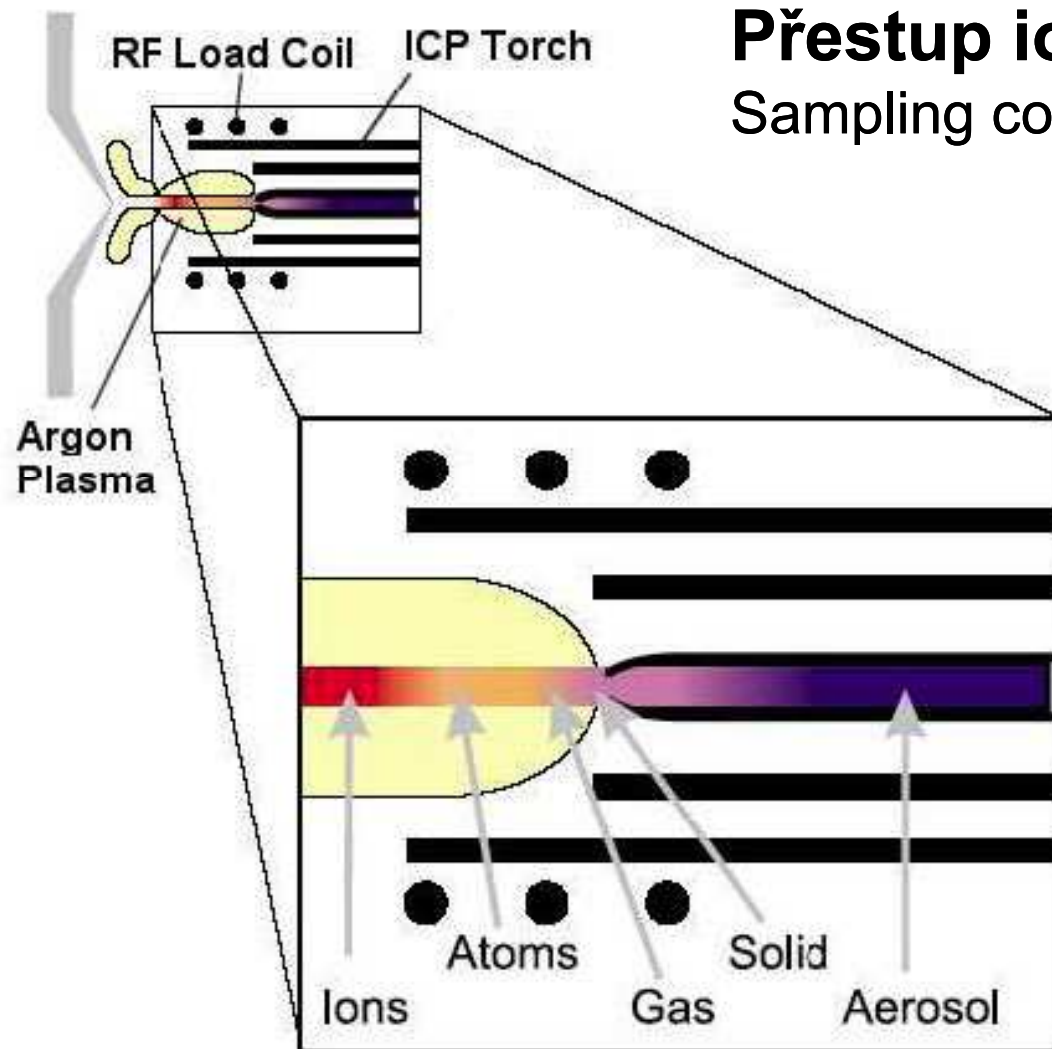
Mechan.  
pumpa

RF  
generátor

ICP-MS PC a řídicí elektronika



## *ICP- odpaření, atomizace a ionizace*



### **Přestup iontů z ICP do MS:**

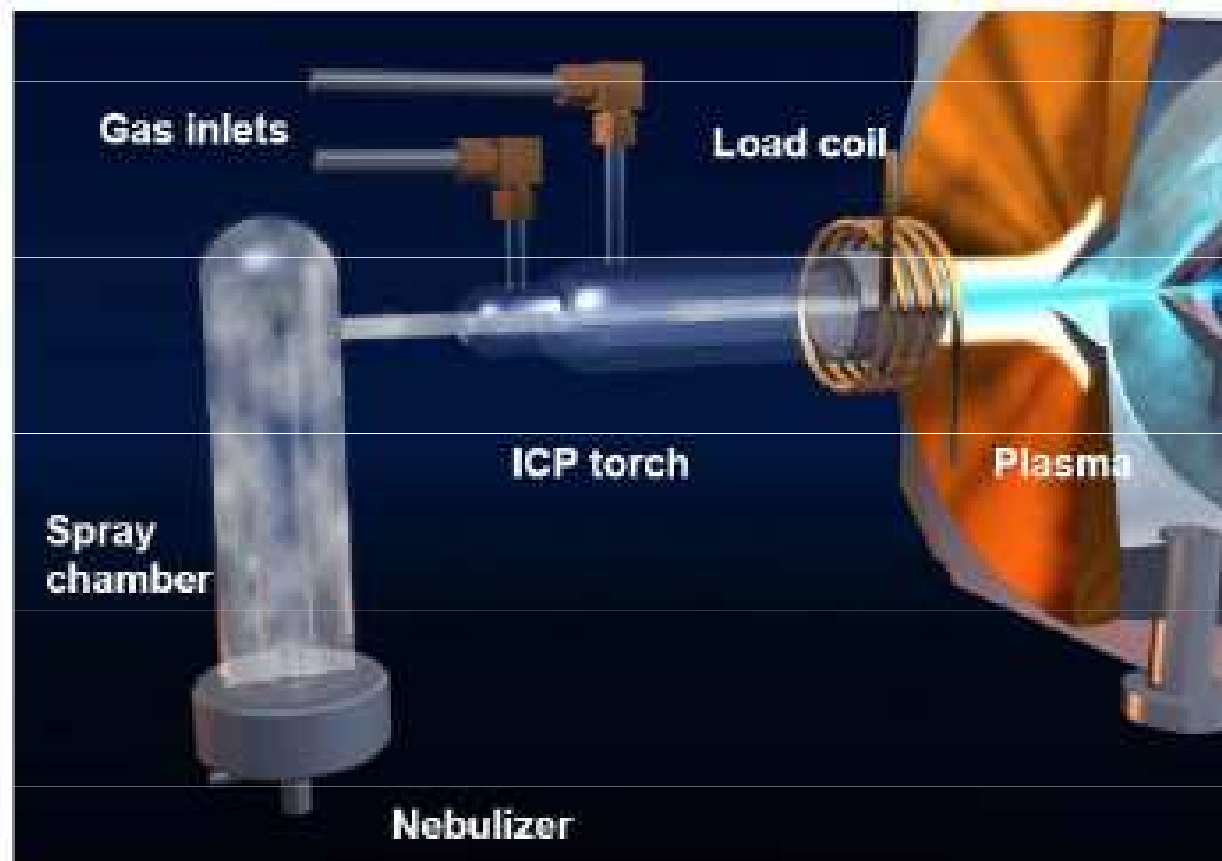
Sampling cone (sampler) vzorkovací kužel

### **Vnášení vzorku – aerosol:**

- Vlhký: zmlžování roztoků
- Suchý:
  - Laserová ablace
  - Elektrotermická vaporizace

### **Plazmová hlavice**

# Zmlžování roztoku a plazmová hlavice

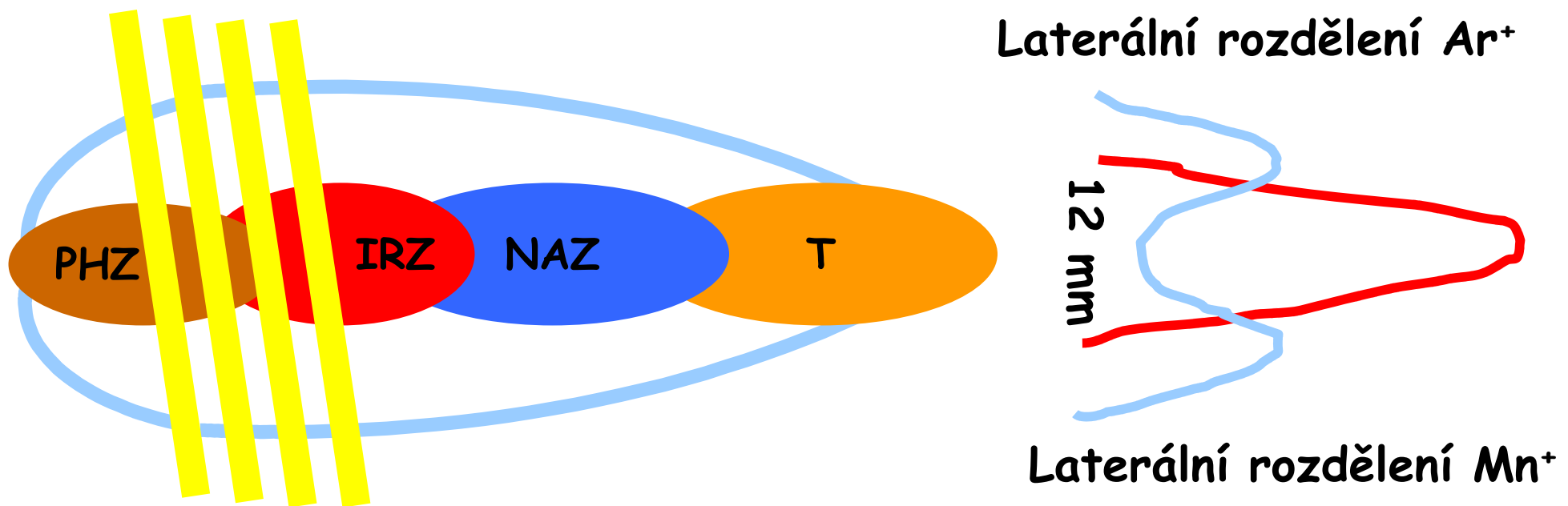


# Fyzikální vlastnosti ICP

- 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)  $\gg$  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

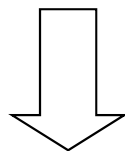
Normal Analytical Zone - NAZ

Tailflame T

# Excitační a ionizační procesy v ICP

- $\text{Ar}^+ + X \rightarrow \text{Ar} + X^{+*} \pm \Delta E$  přenos náboje
- $\text{Ar}^m + X \rightarrow \text{Ar} + X^{+*}$  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

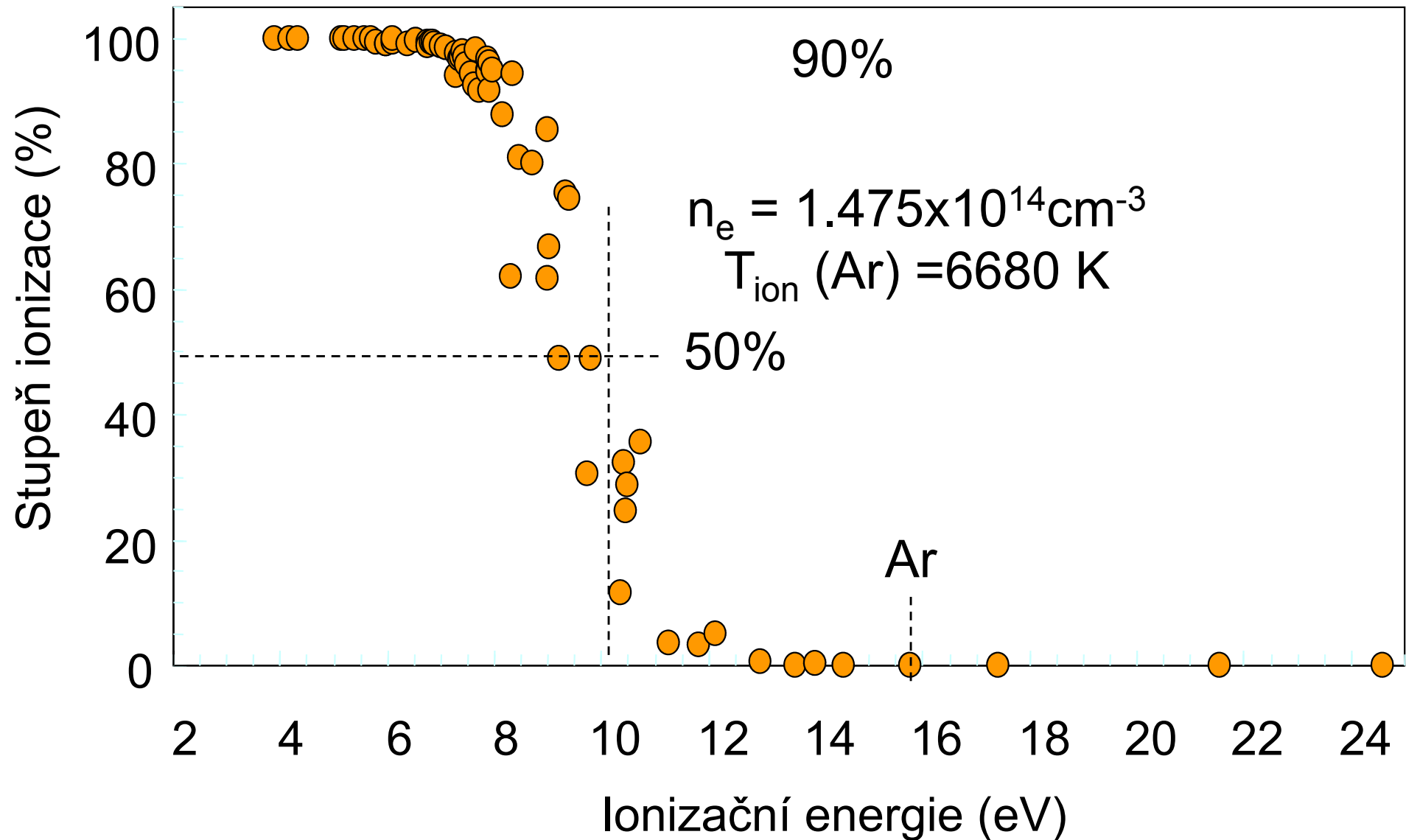
- Ionizační rovnováha je popsána Sahovou rovnicí

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

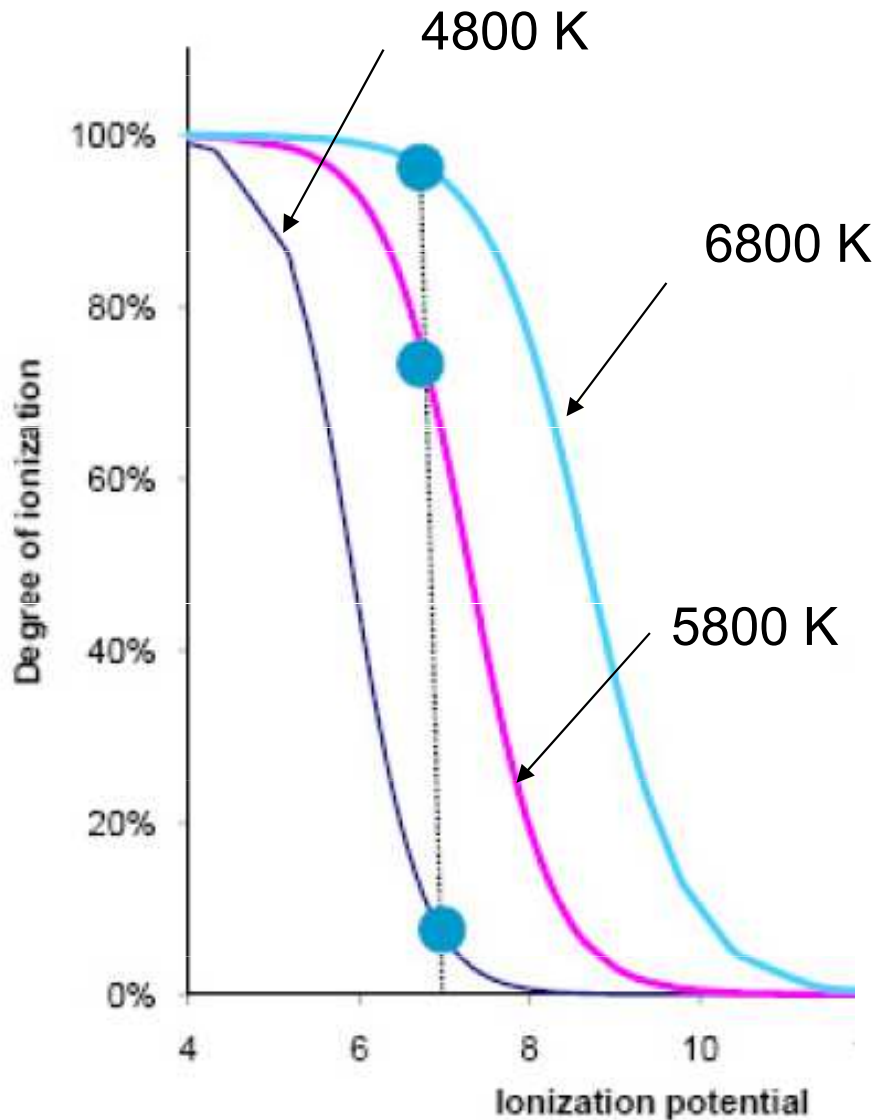
kde  $Z_a$  a  $Z_i$  jsou partiční funkce atomových a iontových stavů,  $n_i$ ,  $n_e$  a  $n_a$  jsou koncentrace iontů, elektronů a neutrálních atomů,  $m_e$  - hmotnost elektronu,  $T_{ion}$  - ionizační teplota a  $E_i$  ionizační energie. Stupeň ionizace je definován

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

# Závislost stupně ionizace na ionizační energii



# Vliv teploty na ionizaci



Prvek s 1. IE = 7 eV

6800 K ~ 98 % ionizace

5800 K ~ 72 % ionizace

4800 K ~ 8 % ionizace

## Zvýšení teploty plazmatu

- zvýšením výkonu
- snížením průtoku nosného plynu
- snížením množství zaváděného vzorku

# Ionizace v ICP výboji

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

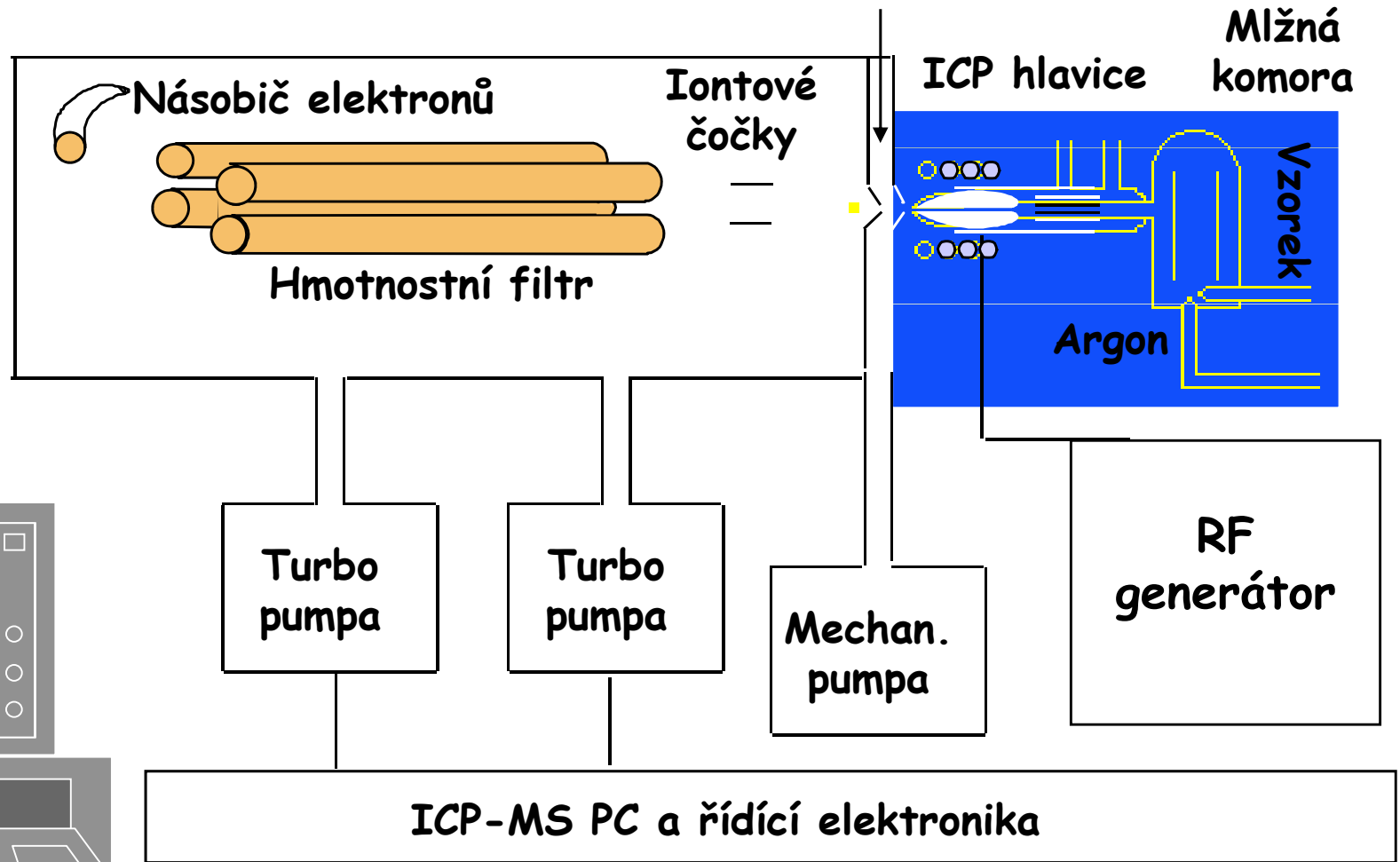
- ICP-OES má některé nedostatky:
  - Některé prvky ( např. Cd, Pb, U, As, Se) nemají dostatečně nízké meze detekce pro stanovení jejich (i celkových) obsahů.
  - Meze detekce většiny prvků jsou příliš vysoké pro použití ICP-OES jako prvkově specifického detektoru pro separační techniky (HPLC, GC, CZE) 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 $\mu\text{g ml}^{-1}$	1 $\mu\text{g ml}^{-1}$
Signál ( pulsy $\text{s}^{-1}$ )	$6 \times 10^6$ fotonů /s	$10^6$ - $10^7$ iontů /s
Pozadí ( pulsy $\text{s}^{-1}$ )	$6 \times 10^4$ fotonů /s	10 iontů /s
Šum pozadí ( $\text{s}^{-1}$ ) $N_b$	$6 \times 10^2$ fotonů /s	1 ion/s
$S/N_b$	$10^4$	$10^6$ - $10^7$
Meze detekce	0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$	$\leq \text{ng l}^{-1}$

# ICP-MS

Interface Plasma  
Spektrometr

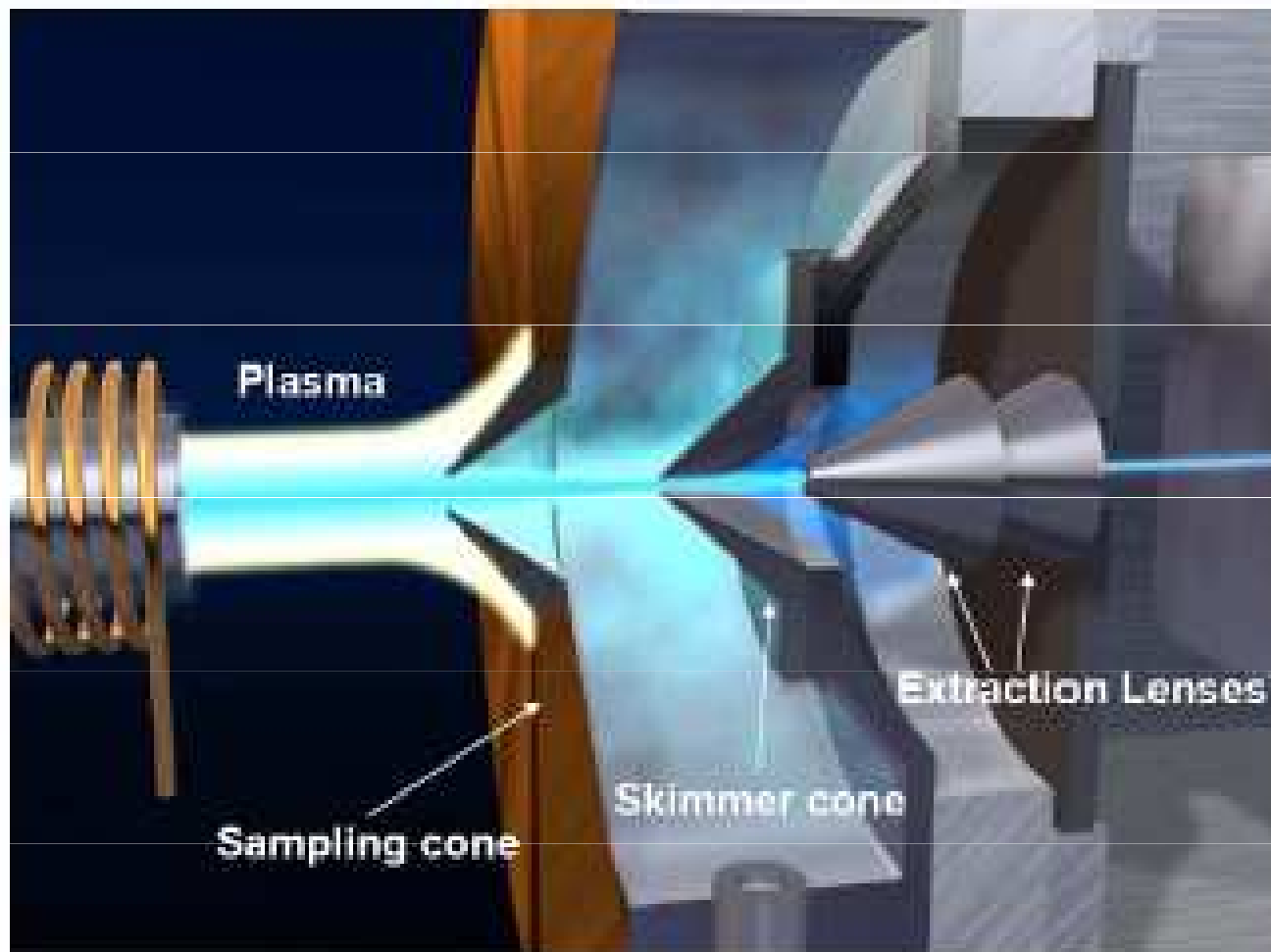




# Specifikace ICP-MS

- 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.

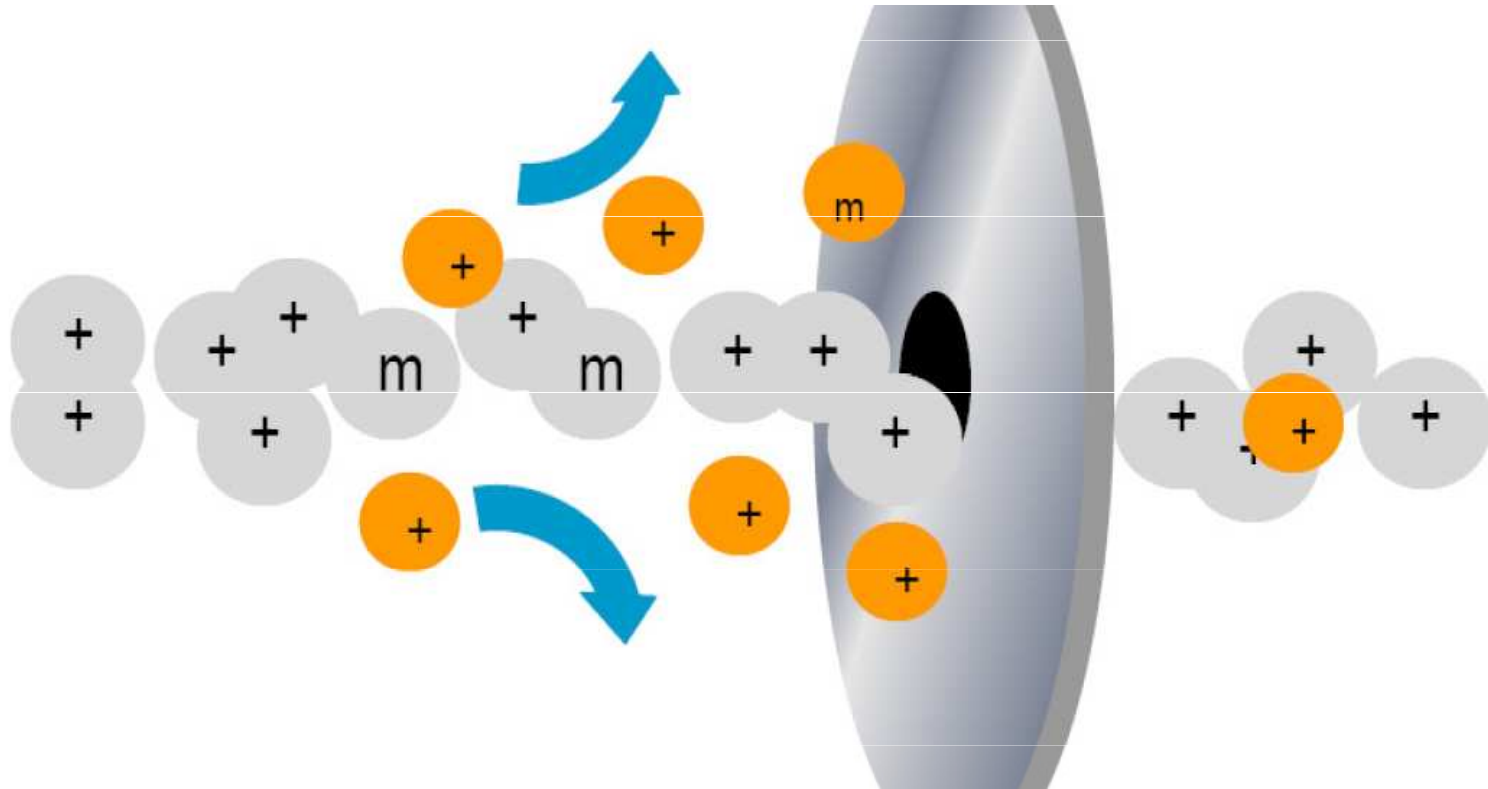
# Přestup inotů z ICP do MS



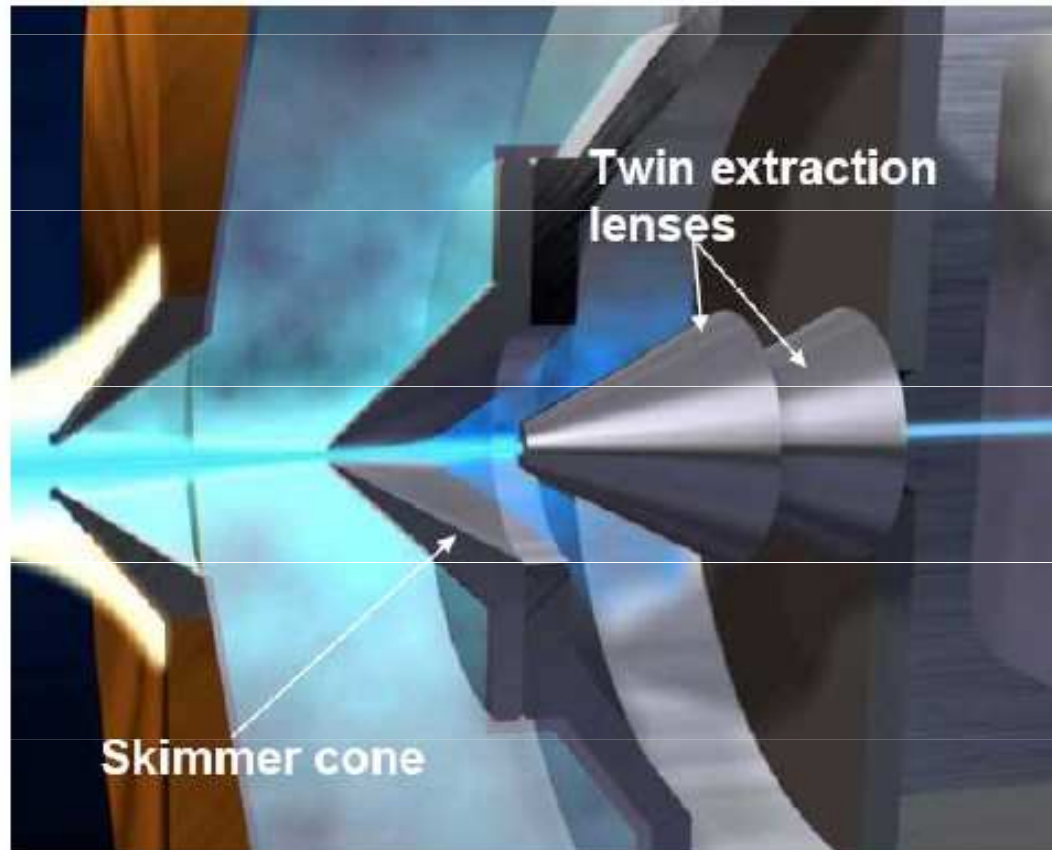
# Iontová optika

- 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.

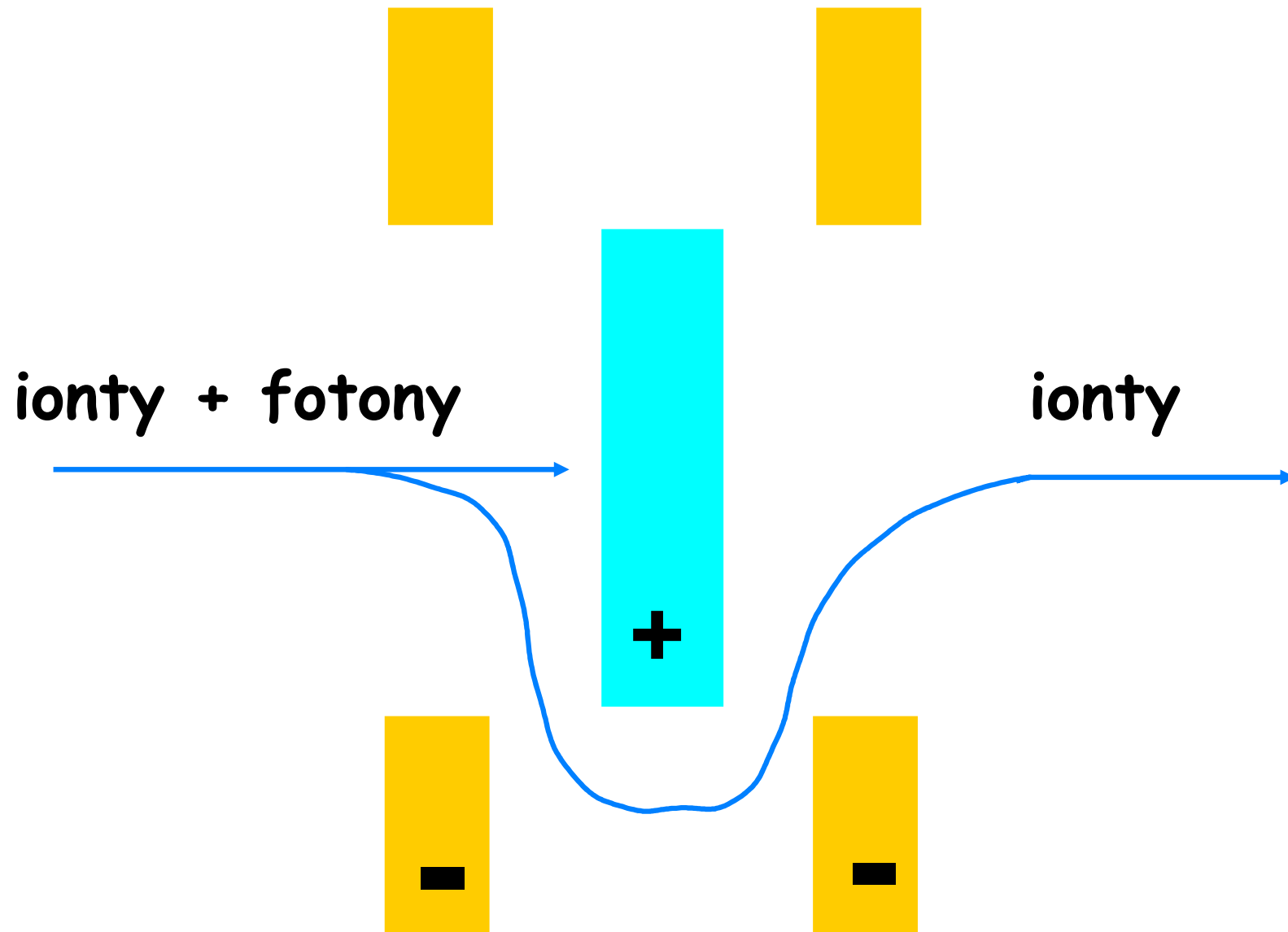
# Space charge effect



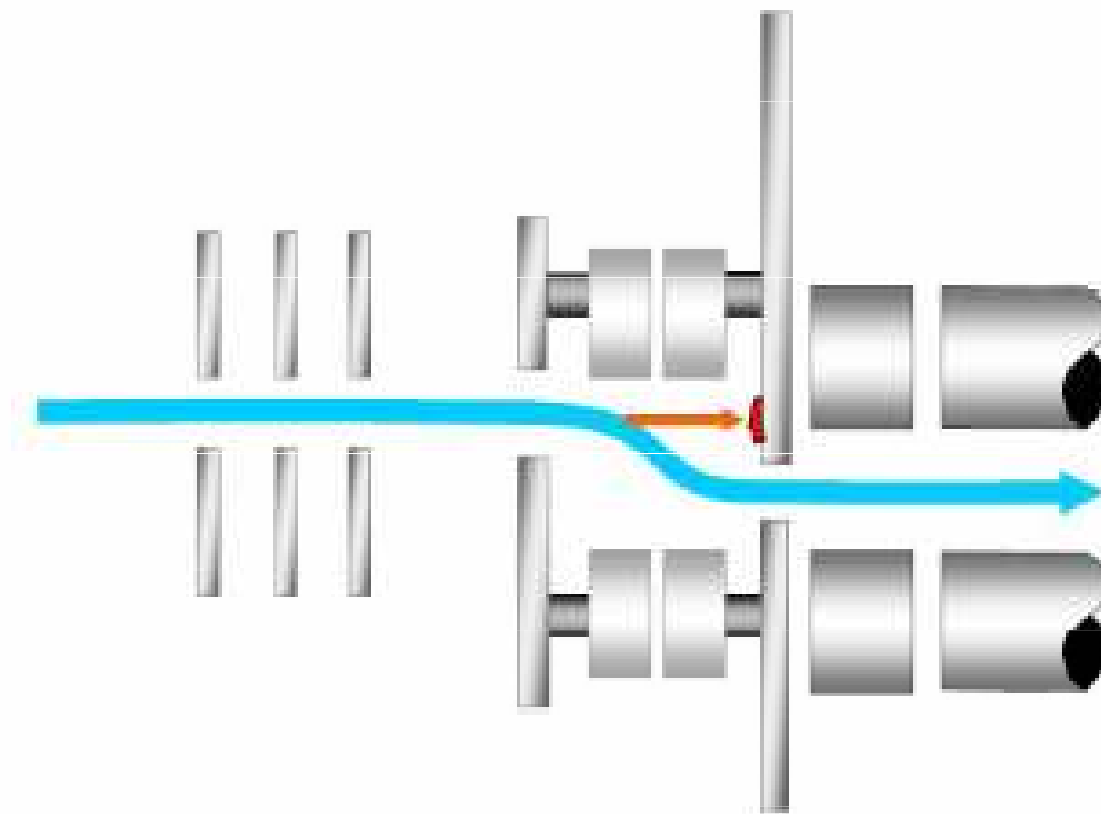
# Iontová optika



# Photon stop: Bessel box



# Eliminace fotonů



# 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 dvojitou 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)

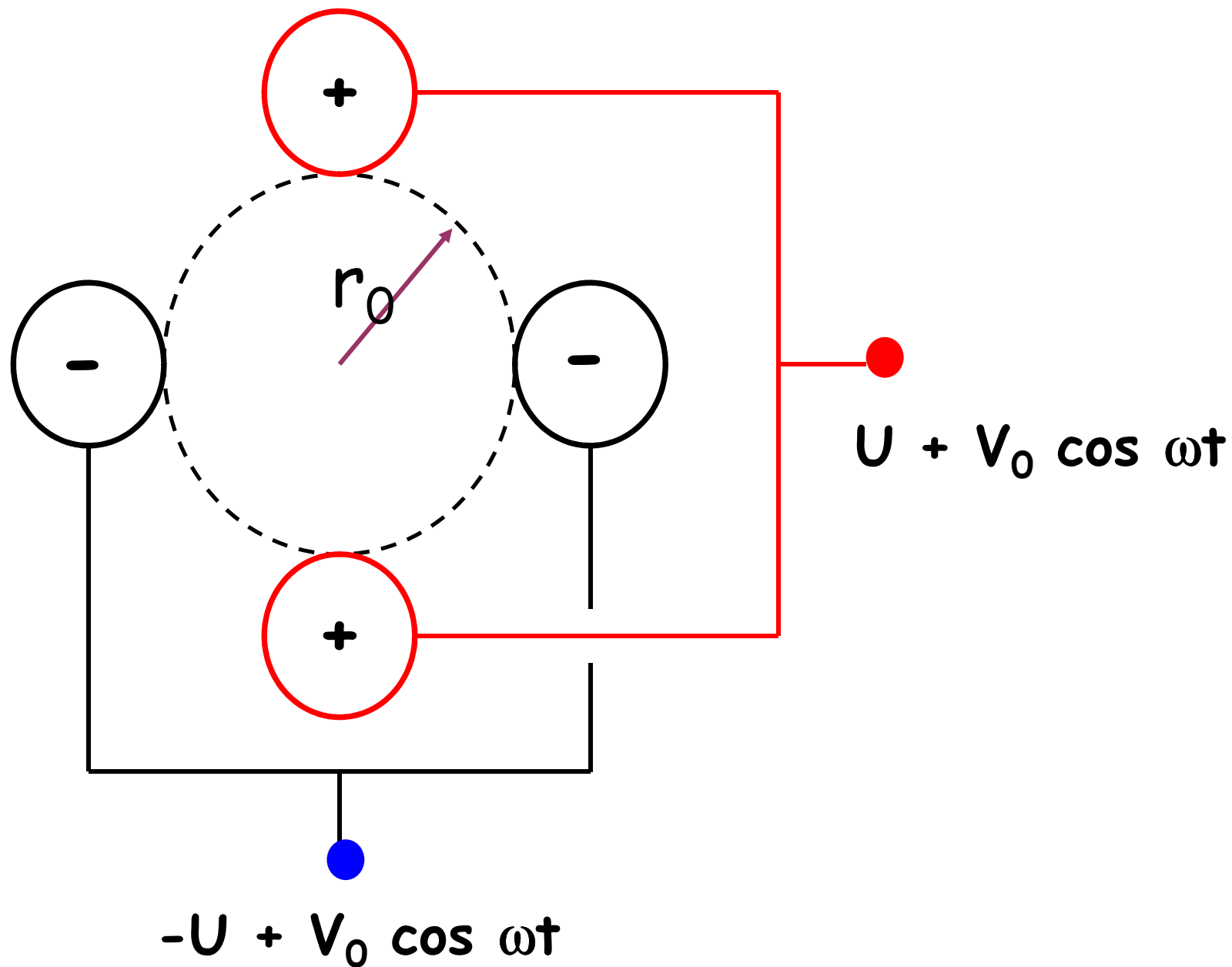


# MS používané s ICP zdrojem

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

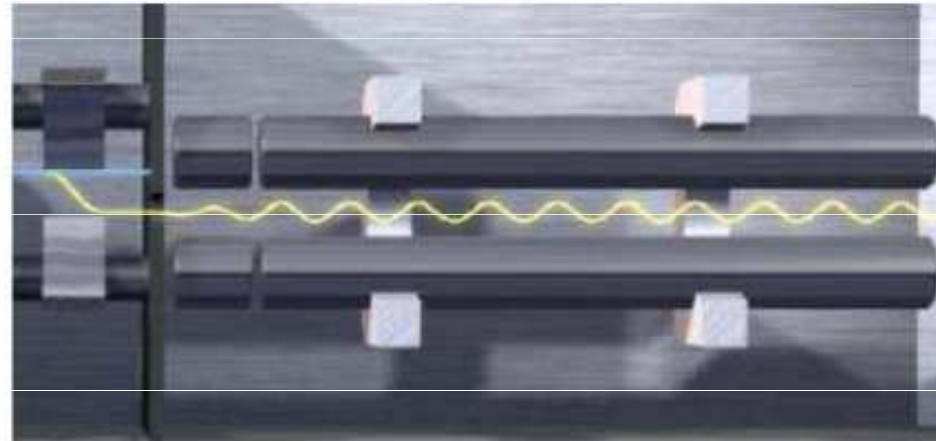
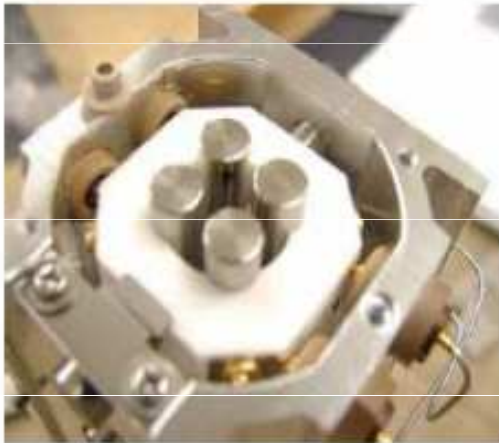
- Kvadrupólový filtr (QMS)
- Sektorový analyzátor (SFMS), single a multicollector
- Průletový analyzátor (TOF-MS)
- Iontová past (IT-MS)

# Kvadrupólový spektrometr



# Kvadrupólový spektrometr

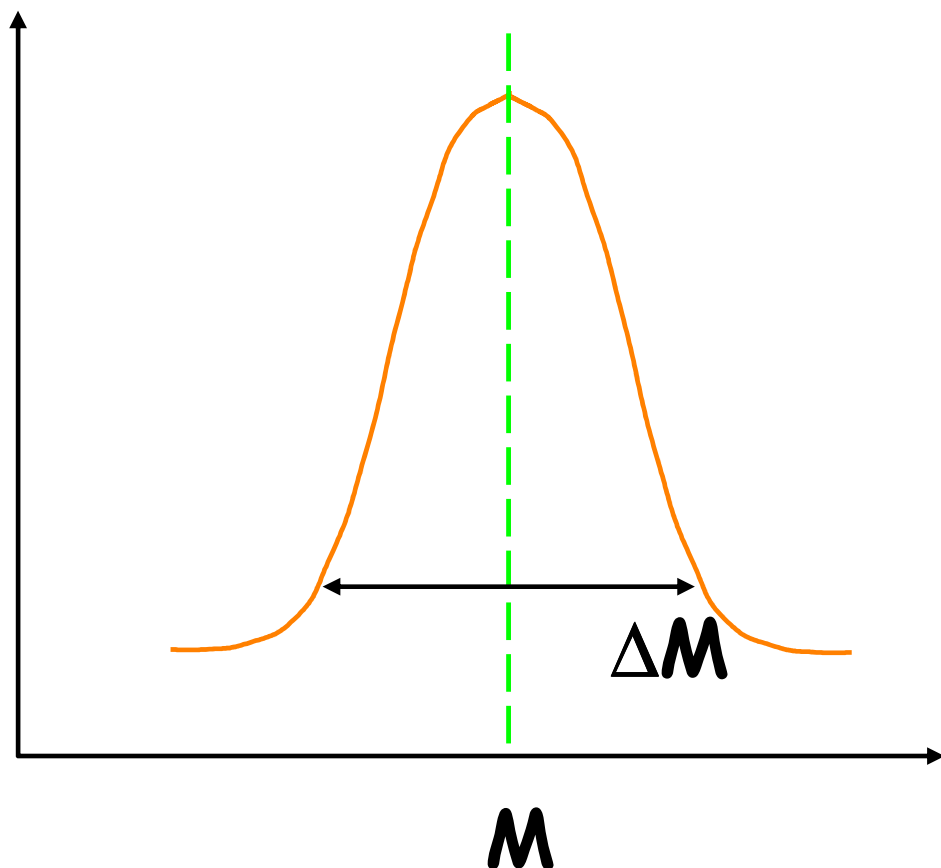
- Quadrupole is precisely aligned square array of 2 pairs of rods
- Ions travel down central space between the rods and are filtered by mass



## 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

# Rozlišovací schopnost (resolving power)



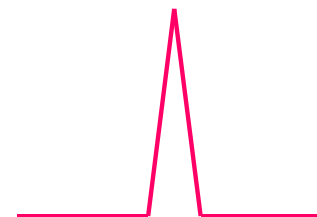
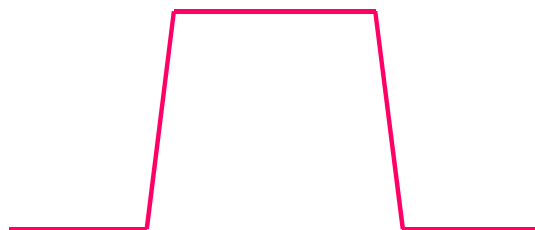
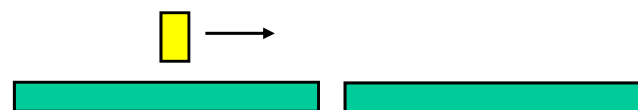
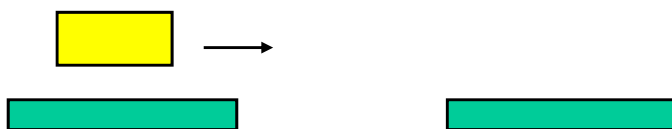
$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

$\Delta M$  se měří při  
50% nebo 10%  
maximální intenzity  
píku

# Rozlišovací schopnost

Nízká

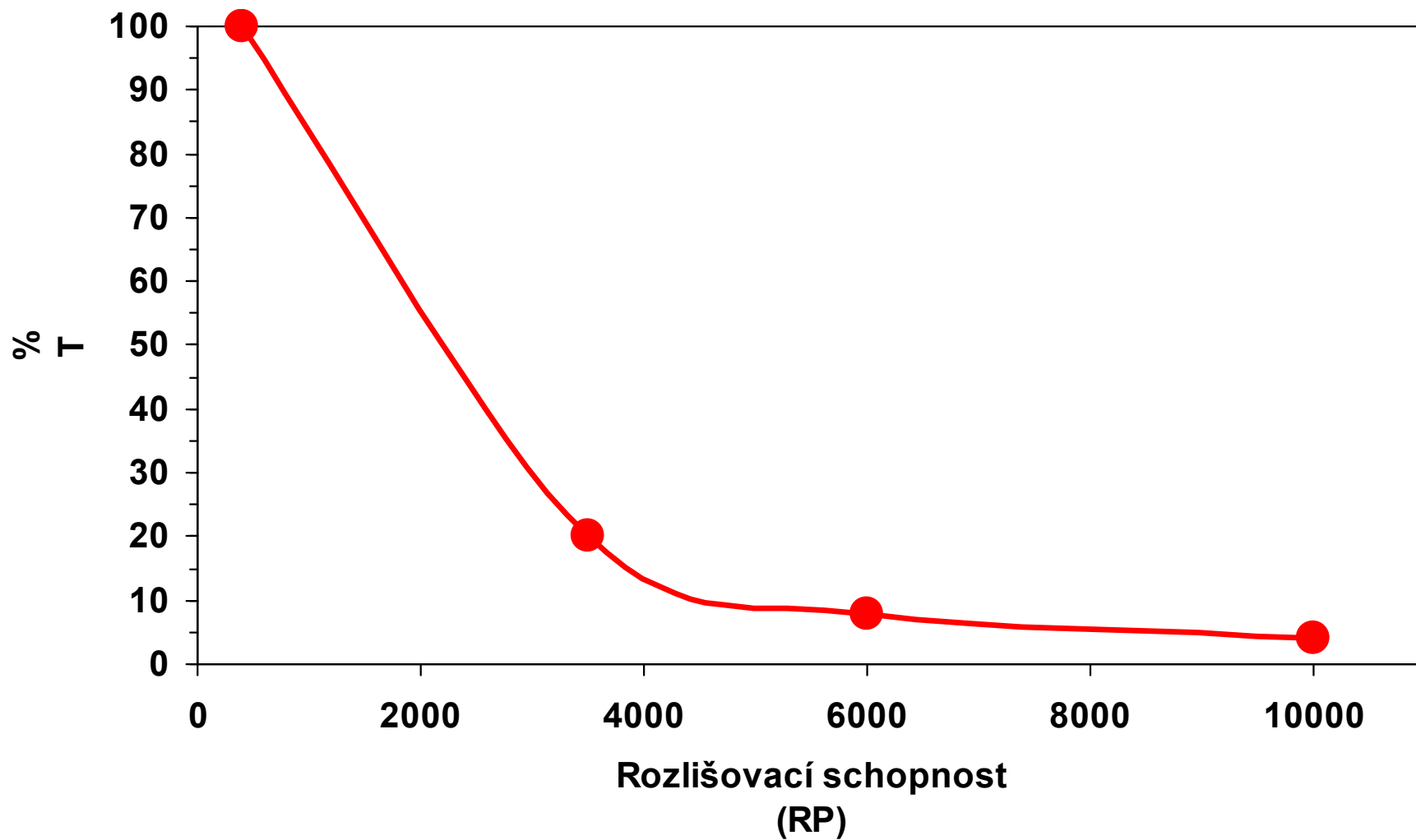
Vysoká



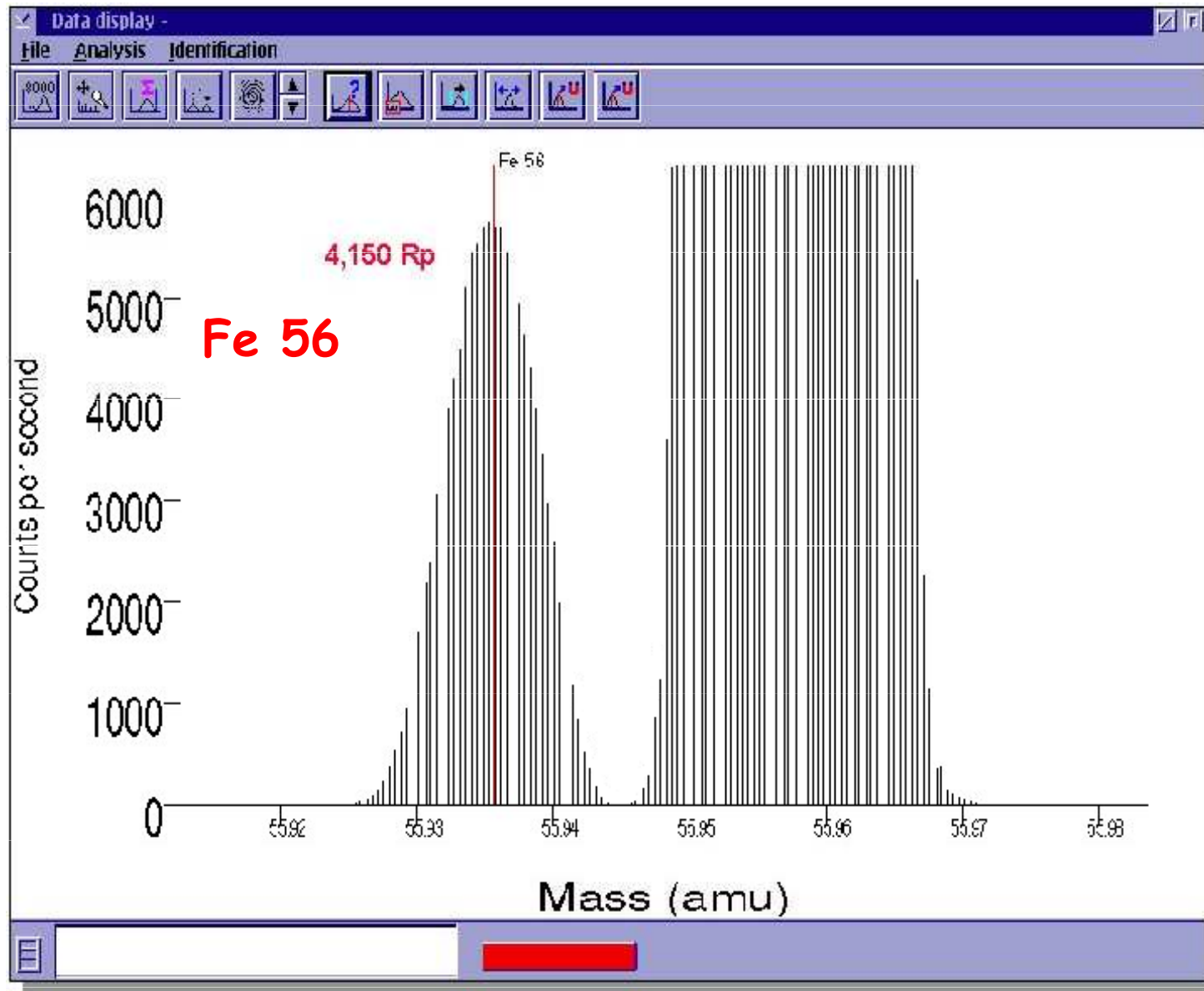
400

10 000

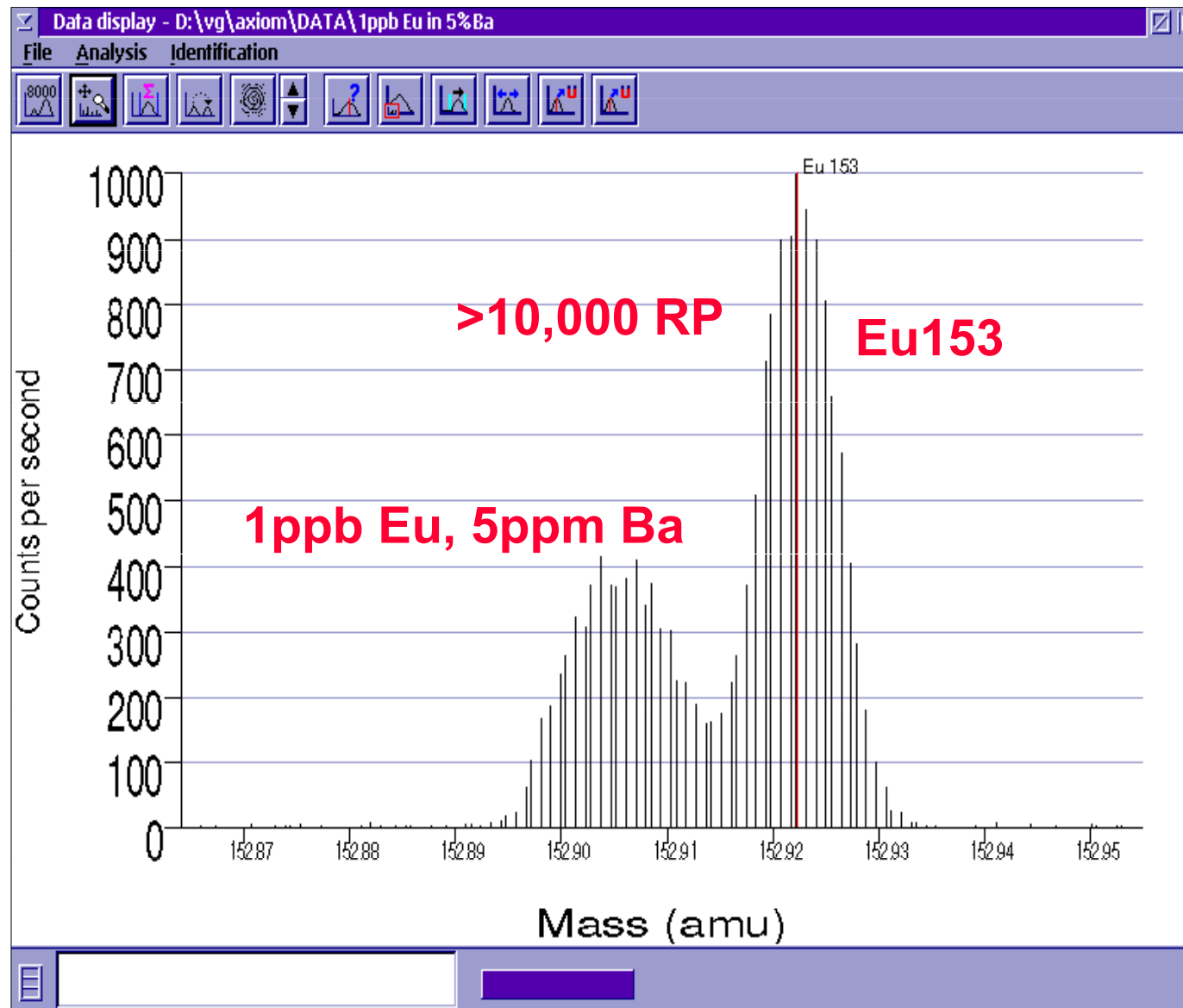
# Propustnost vs rozlišovací schopnost (Axiom)



# Separate Fe<sup>+</sup>/ArO<sup>+</sup>



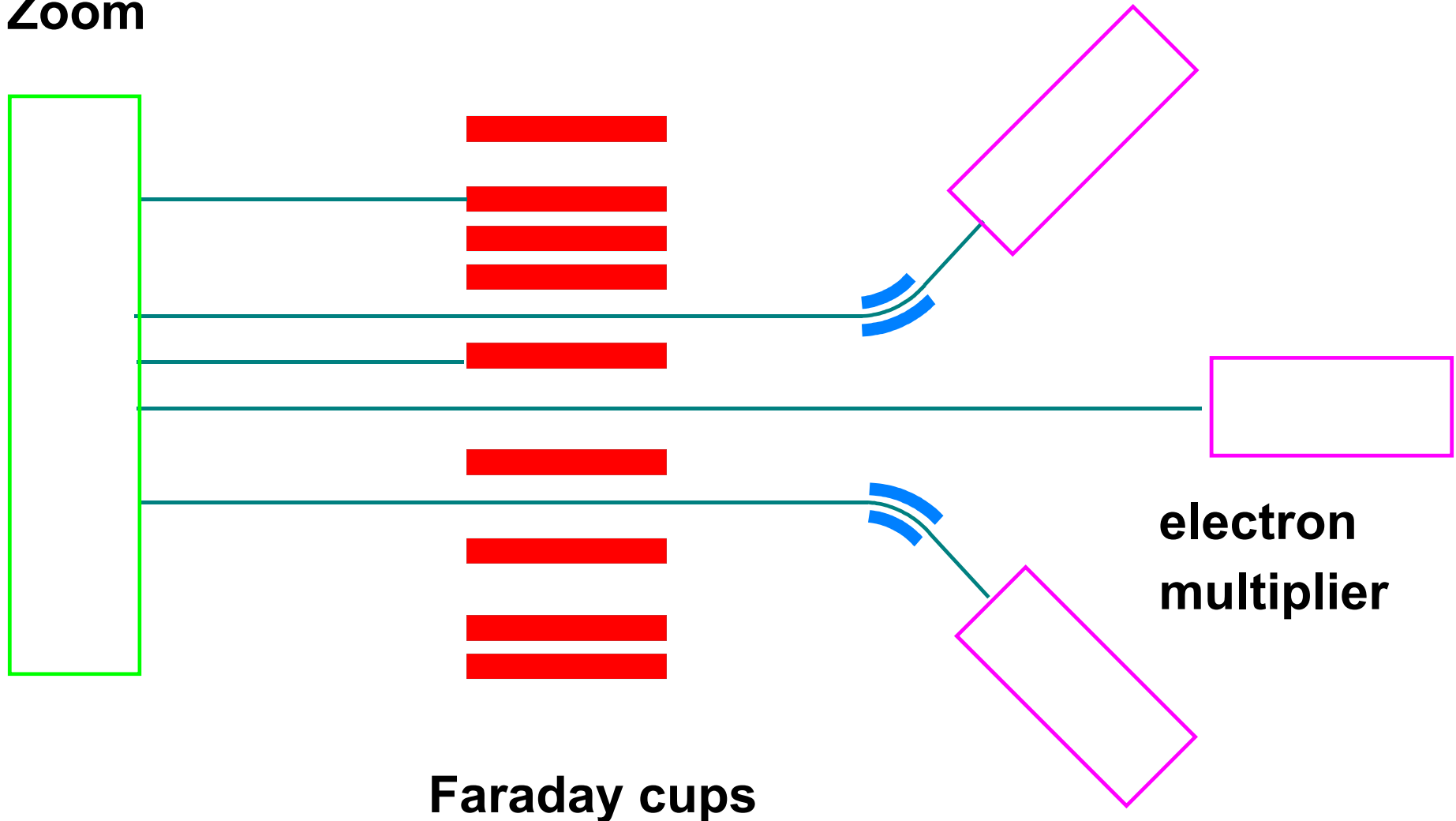
# Separate BaO<sup>+</sup>/Eu<sup>+</sup>





# Multikolektor

Zoom

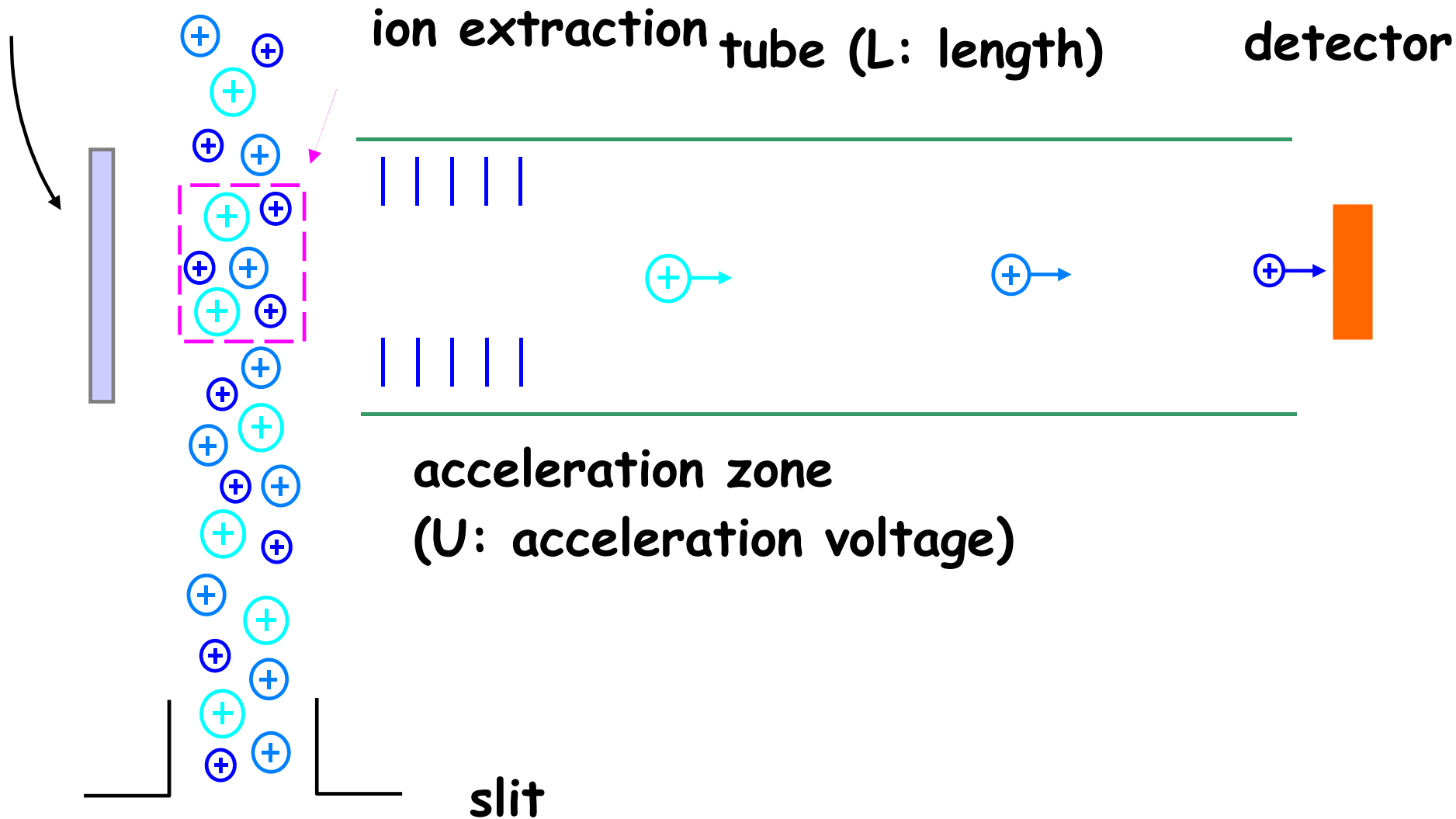


Faraday cups

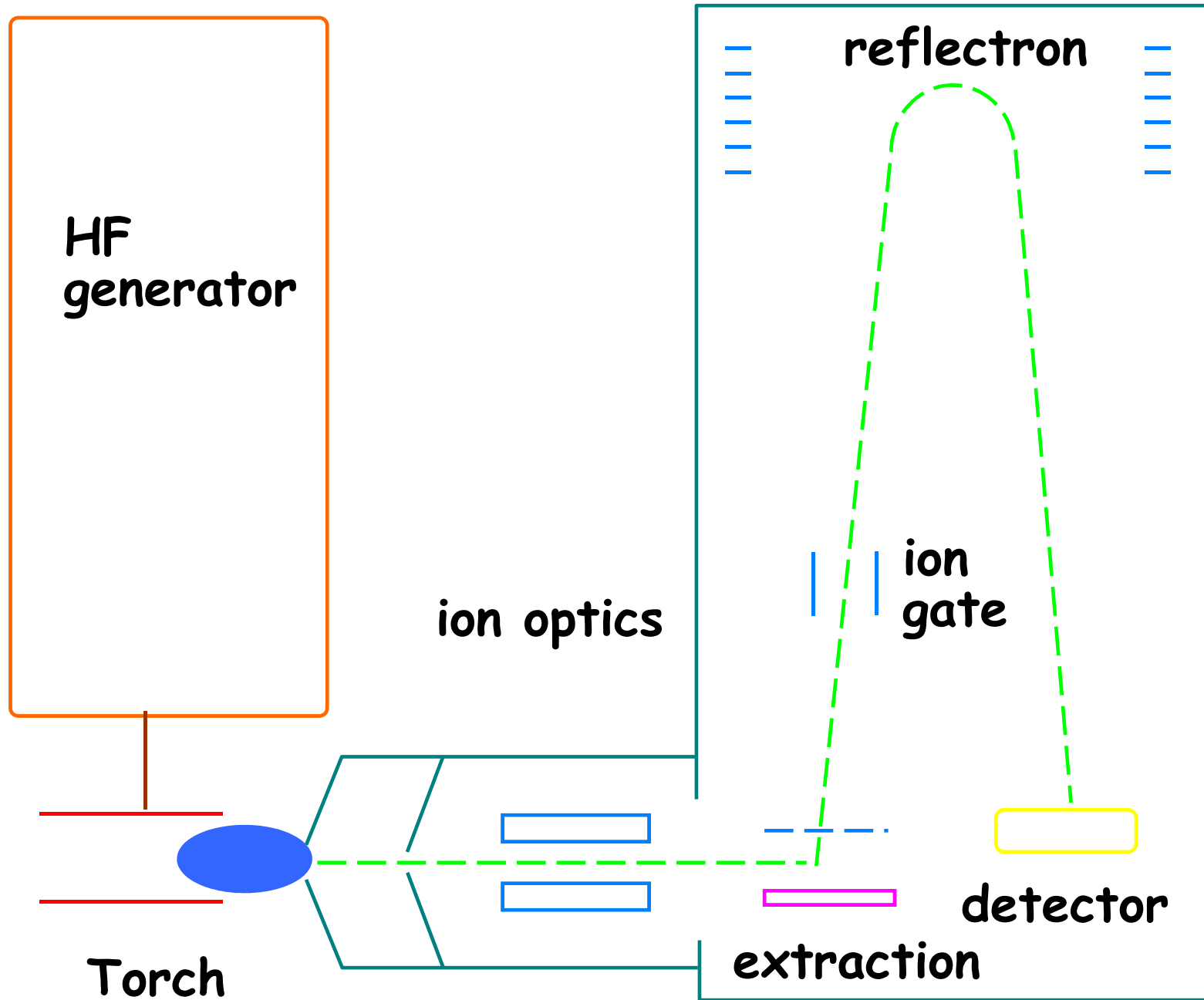
electron multiplier

# TOF-MS s ortogonální extrakcí

repelling plate

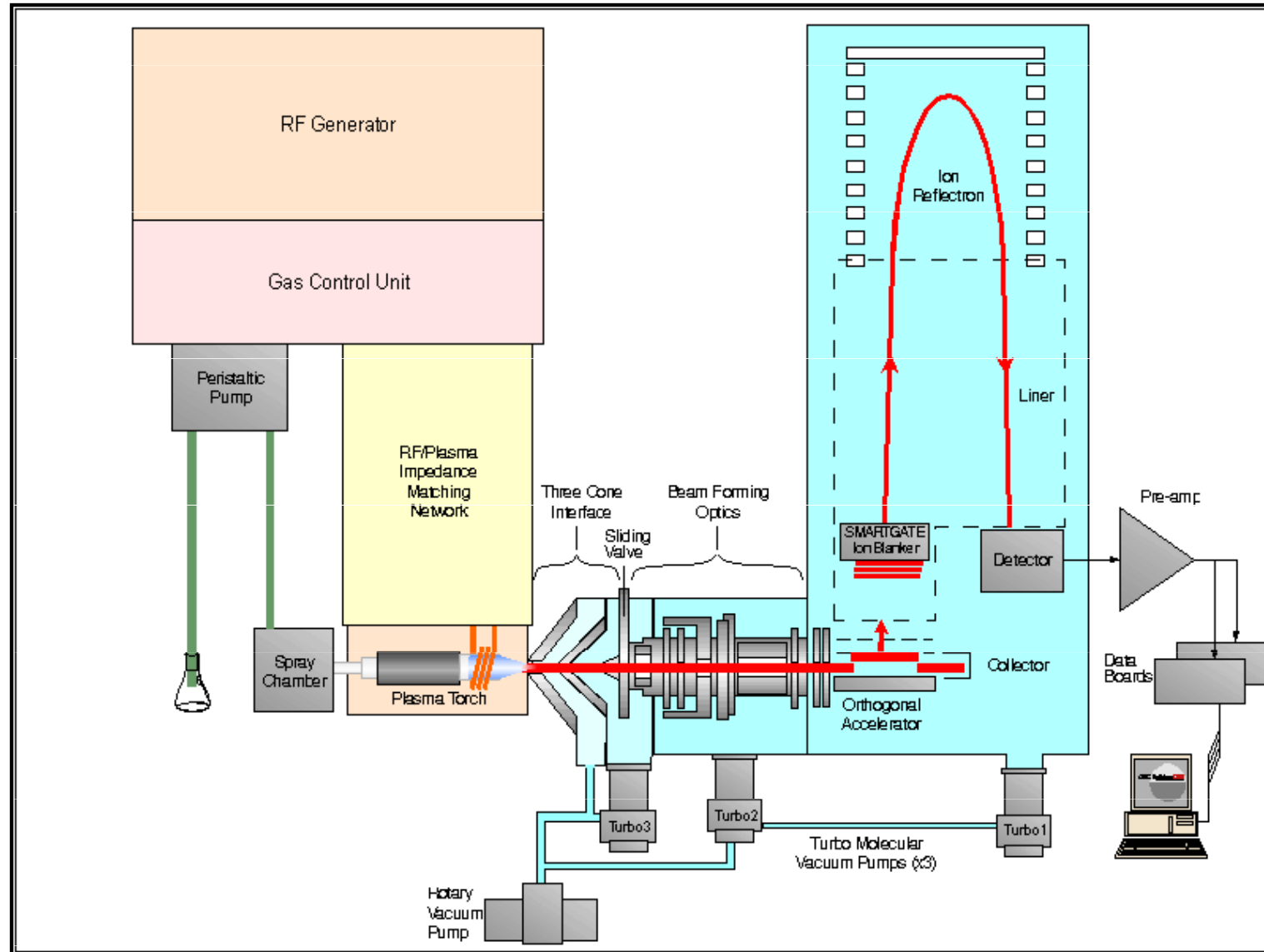


# ICP-TOF-MS



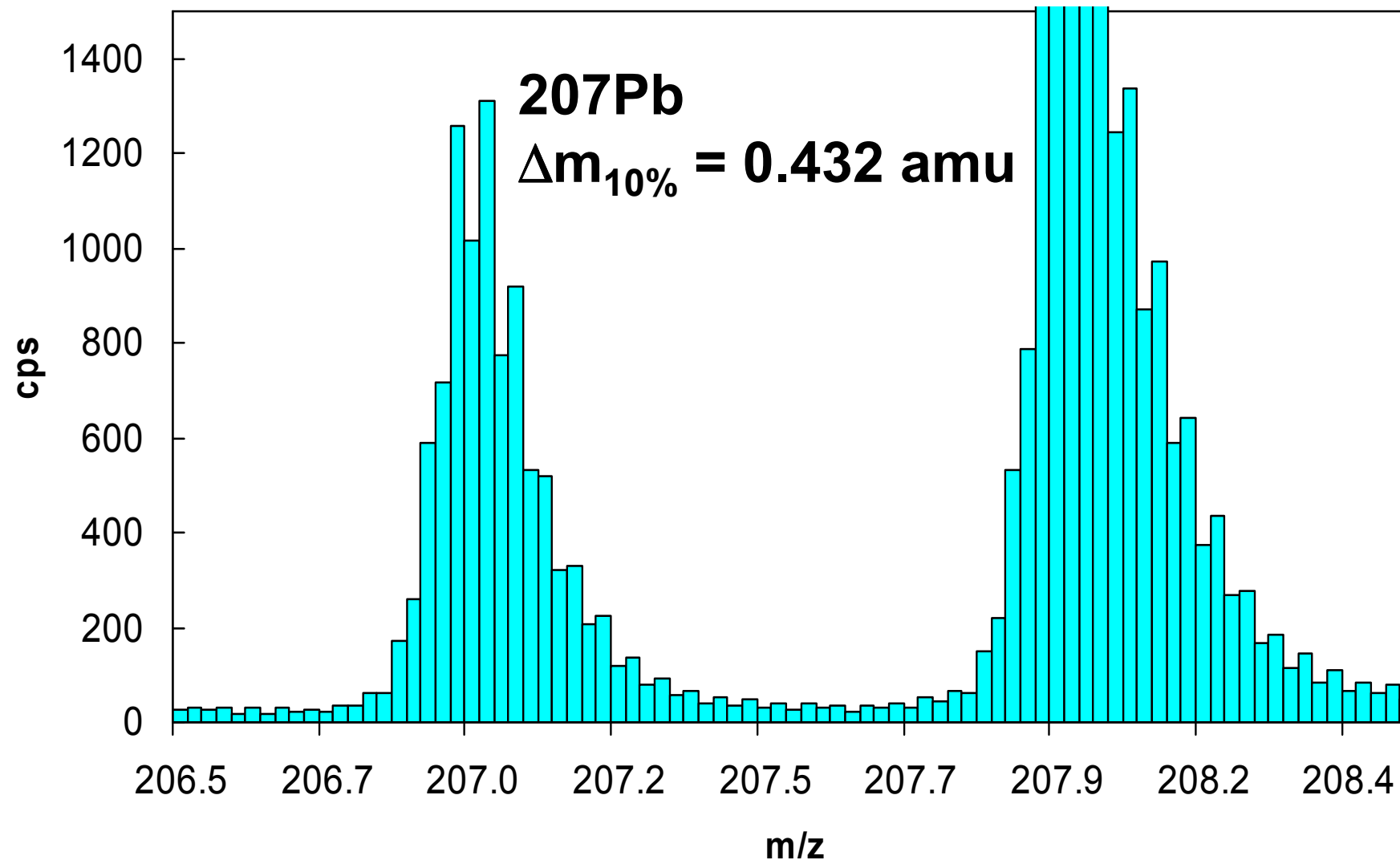
# ICP time-of-flight MS (GBC)

## Schema orthogonálního uspořádání



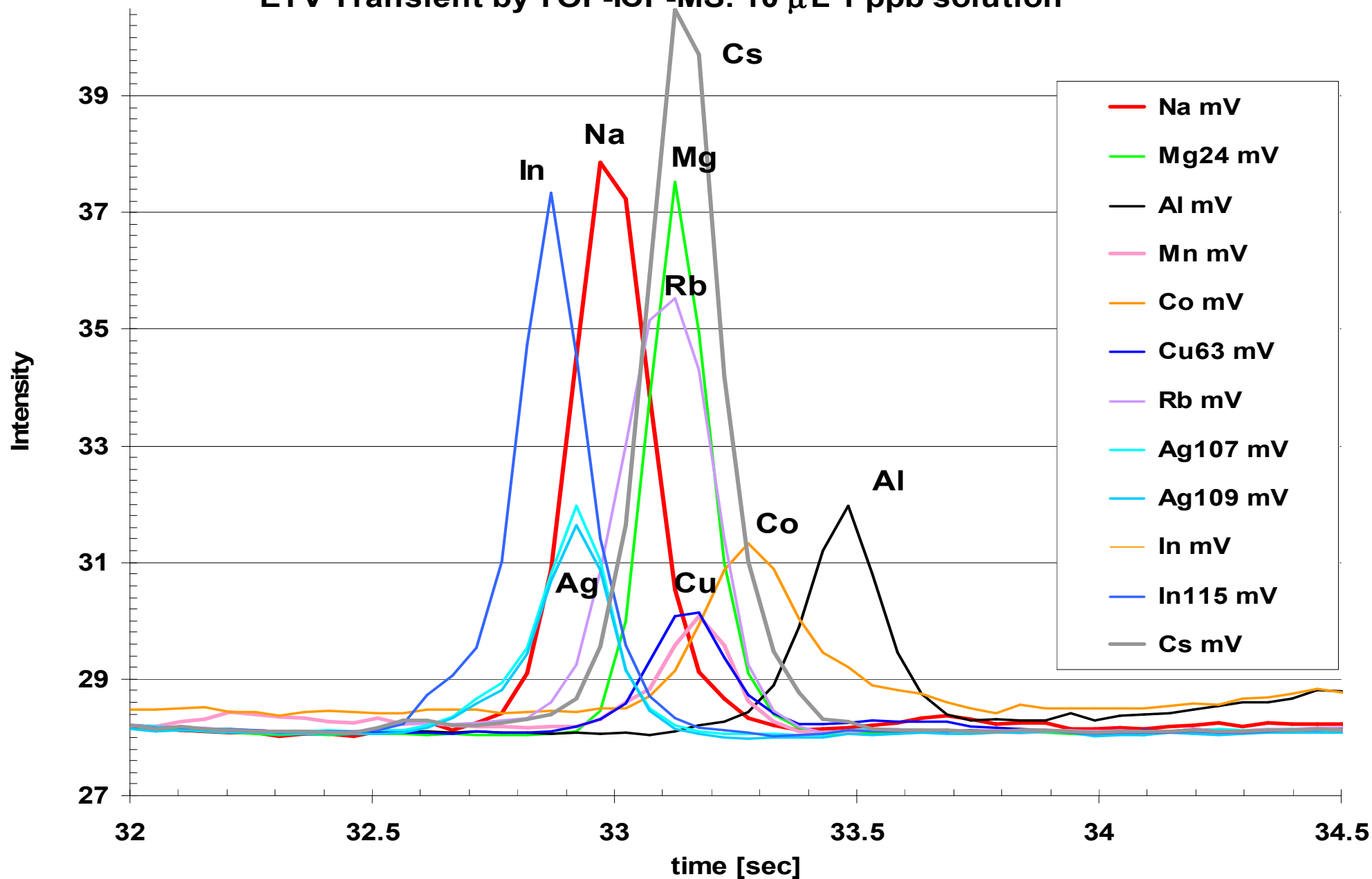
# RENAISSANCE ICP-TOF-MS

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



# RENAISSANCE ICP-TOF-MS

ETV Transient by TOF-ICP-MS: 10  $\mu$ L 1 ppb solution



# Analytické vlastnosti

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

# SPEKTRÁLNÍ INTERFERENCE

## ➤ Izobarické překryvy I

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



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

# Další polyatomické interference

- Ar: monomer a dimer, kombinace mezi izotopy 36, 38 a 40.
- voda: O, OH, kombinace s Ar
- vzduch: N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H, N
- kyseliny, Cl, S, kombinace s Ar, O, H
- Další specie.

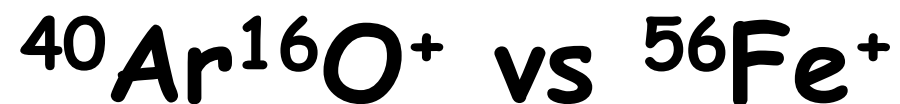
# ➤ Překryvy polyatomických iontů

Interference pozadí: argon, voda, kyseliny

Ion	(%)	H <sub>2</sub> O/5% HNO <sub>3</sub>	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% HCl
<sup>28</sup> Si <sup>+</sup>	92,21	<sup>14</sup> N <sup>14</sup> N, <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup>		
<u><sup>31</sup>P<sup>+</sup></u>	<u>100</u>	<u><sup>14</sup>N<sup>16</sup>OH<sup>+</sup></u>		
<sup>32</sup> S <sup>+</sup>	95,02	<sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>+</sup>		
<sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>	75,77	<sup>16</sup> O <sup>18</sup> OH <sup>+</sup>	<sup>34</sup> S <sup>H</sup> <sup>+</sup>	
<sup>39</sup> K <sup>+</sup>	93,08	<sup>38</sup> ArH <sup>+</sup>		
<sup>40</sup> Ca <sup>+</sup>	96,97	<sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>		
<u><sup>45</sup>Sc<sup>+</sup></u>	<u>100</u>	<u><sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>16</sup>OH<sup>+</sup></u>		
<sup>48</sup> Ti <sup>+</sup>	73,98		<sup>34</sup> S <sup>14</sup> N <sup>+</sup>	
<sup>51</sup> V <sup>+</sup>	99,76			<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
				<sup>37</sup> Cl <sup>14</sup> N <sup>+</sup>
<sup>52</sup> Cr <sup>+</sup>	83,76	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>36</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> OH <sup>+</sup>
<u><sup>55</sup>Mn<sup>+</sup></u>	<u>100</u>	<u><sup>40</sup>Ar<sup>14</sup>NH<sup>+</sup></u>		
<sup>56</sup> Fe <sup>+</sup>	91,66	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup>		
<sup>64</sup> Zn <sup>+</sup>	48,89		<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	
<sup>69</sup> Ga <sup>+</sup>	60,16			<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<u><sup>75</sup>As<sup>+</sup></u>	<u>100</u>			<u><sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup></u>
<sup>79</sup> Br <sup>+</sup>	50,54	<sup>38</sup> Ar <sup>40</sup> ArH <sup>+</sup>		
<sup>80</sup> Se <sup>+</sup>	49,82	<sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	

# 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



- Cold plasma:  
Snížení tvorby  $\text{Ar}^+$  a tedy i  $\text{ArO}^+$
- High resolution:  
Separace píků  $\text{ArO}^+$  and  $\text{Fe}^+$
- Reakce v plynné fázi/kolize v cele:  
$$\text{ArO}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{ArO} + \text{NH}_3^+$$

## ➤ Rozlišení polyatomických interferencí

Analyt	Interferent	Požadovaná roz. schop.
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2500
$^{28}\text{Si}^+$	$^{14}\text{N}_2^+$	960
$^{32}\text{S}^+$	$^{16}\text{O}_2^+$	1800
$^{51}\text{V}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	2570
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	2370
$^{80}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}_2^+$	9640
$^{39}\text{K}^+$	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$	5700
$^{40}\text{Ca}^+$	$^{40}\text{Ar}^+$	199000
$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	8000

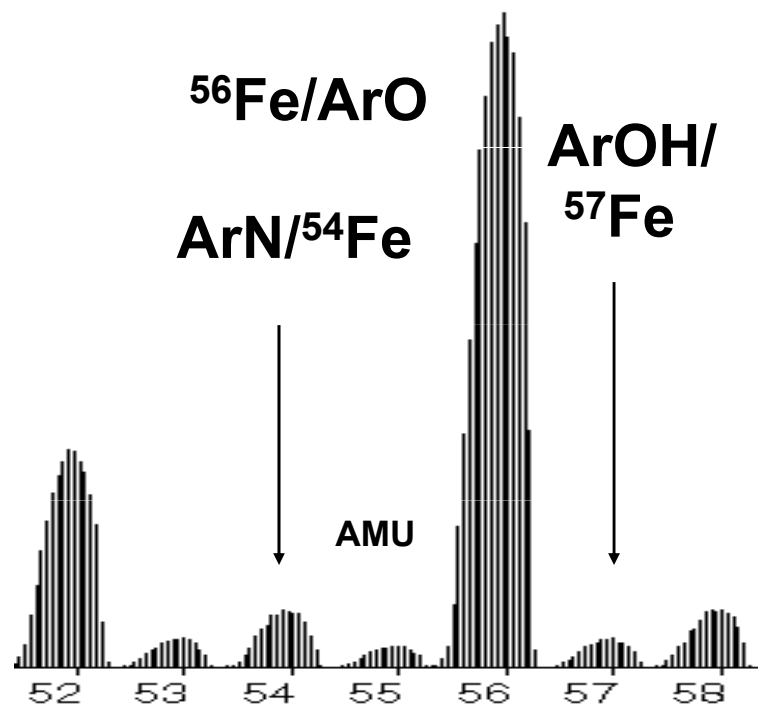
# Podmínky „studeného (cold, cool)“ ICP

- Nízký příkon, vysoký průtok nosného plynu.
- Vhodné pro roztoky s malým obsahem rozpuštěných látek.
- Eliminuje interference  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{ArO}^+$ ,  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{ArCl}^+$ ,  $\text{ArC}^+$ ,  $\text{C}_2^+$ .
- Zvyšuje úroveň  $\text{MO}^+$  z  $<1\%$  až na  $>20\%$ .
- Významné matrix efekty (nerobustní podmínky v ICP).

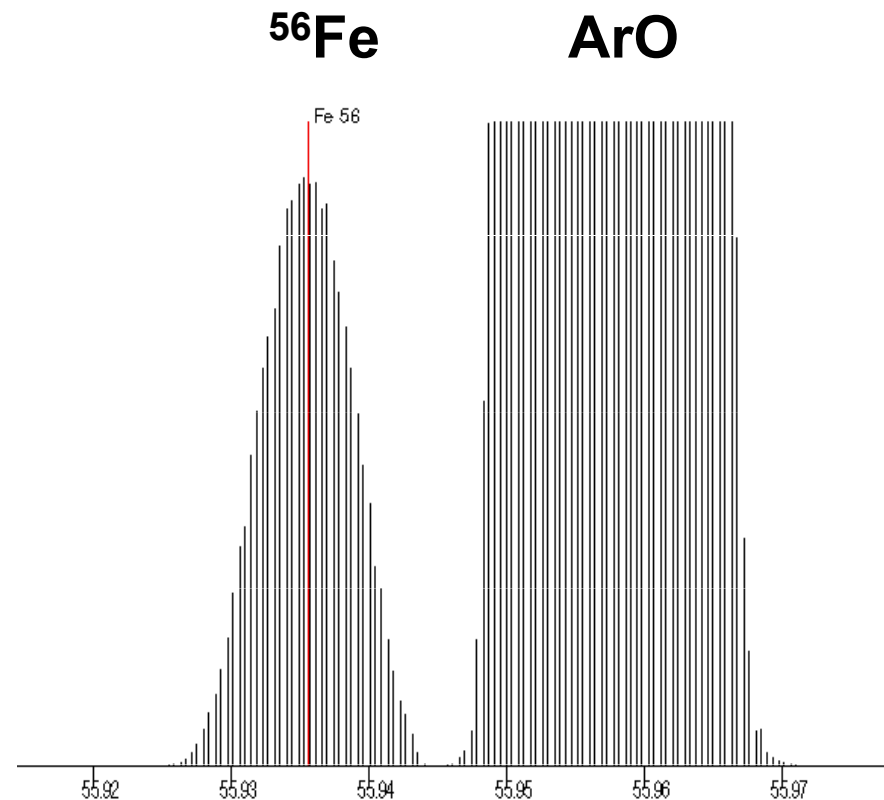


# Separace signálů analytu a interferentu

## Quadrupole ICP-MS

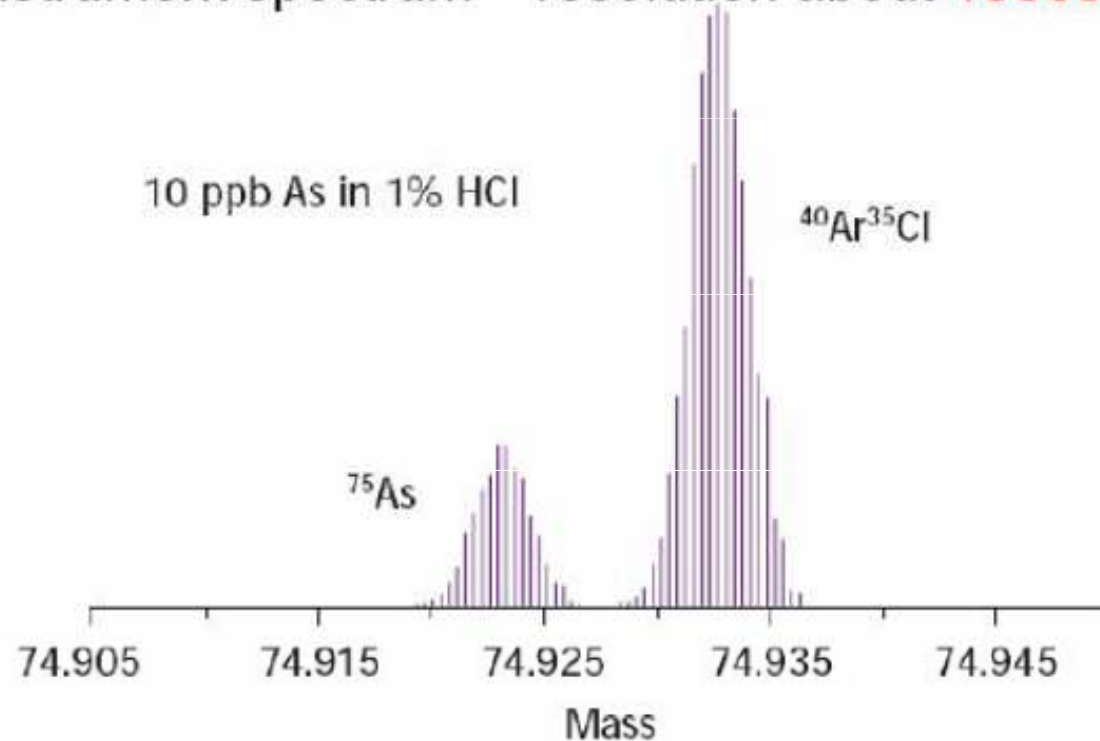


## High Resolution ICP-MS



# Separace signálů analytu a interferentu

Sector instrument spectrum – resolution about 10000

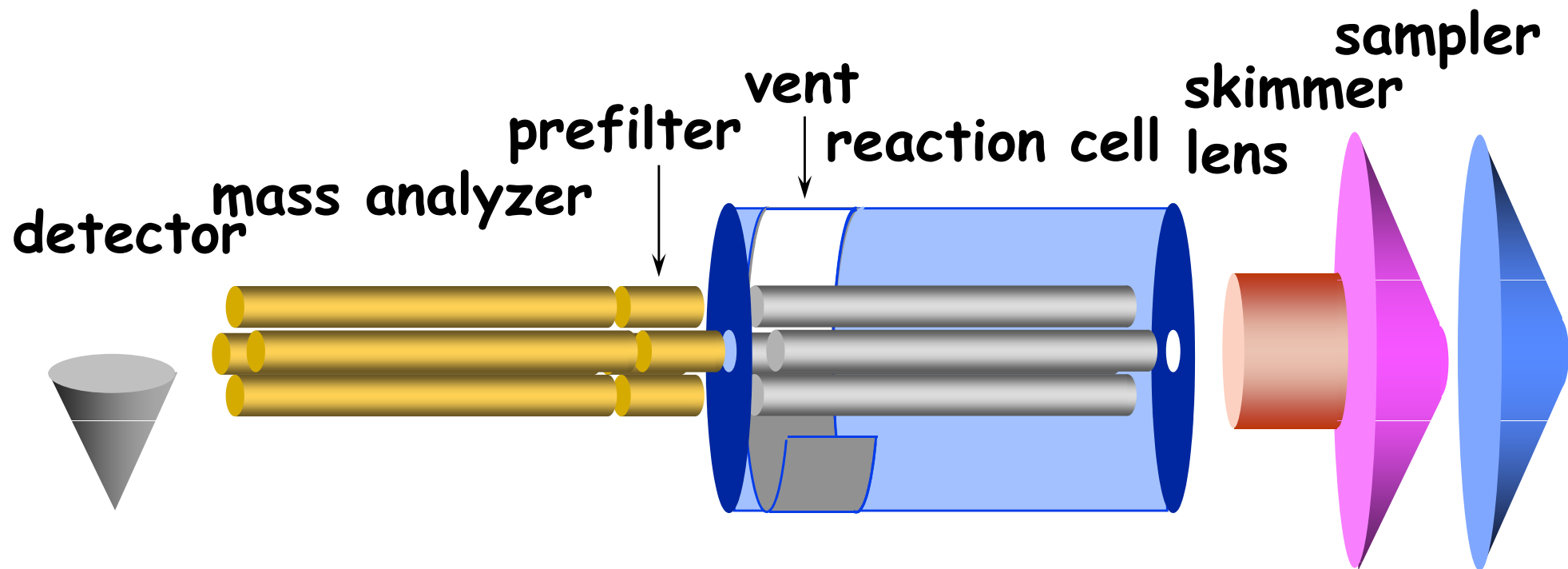


ICP/MS/TOF, resolution 2000 at mass 75 gives 0.04 amu difference - not enough for As in Cl matrix

# Reakční/kolizní cely

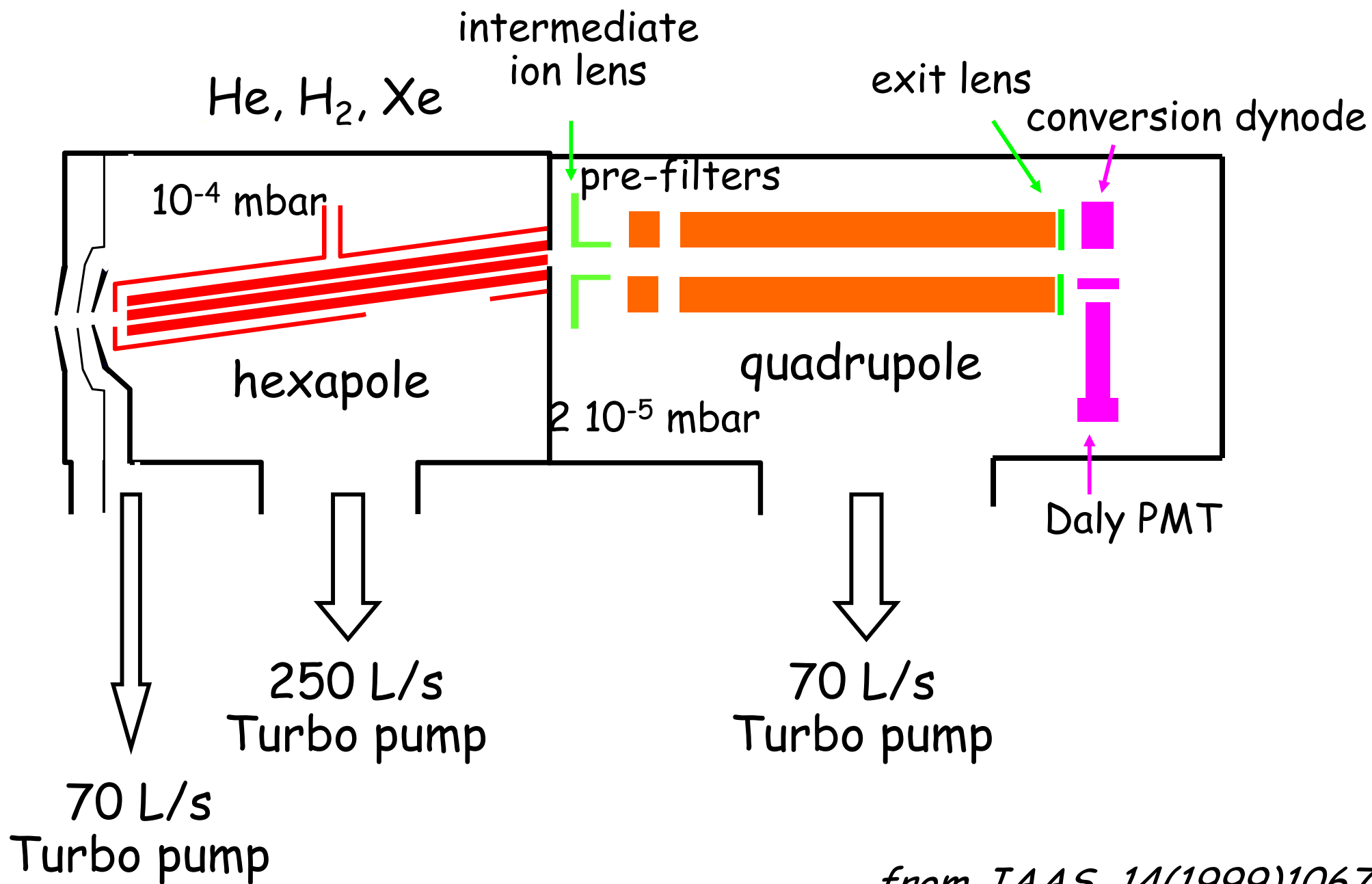
- Reakce v rf-kvadrupólové cele (DRC, dynamic reaction cell),
- Kolize v rf- rf-hexapólové cele

# ELAN 6100DRC



*Courtesy of S. Tanner*

# Kolizní cela, Micromass Platform

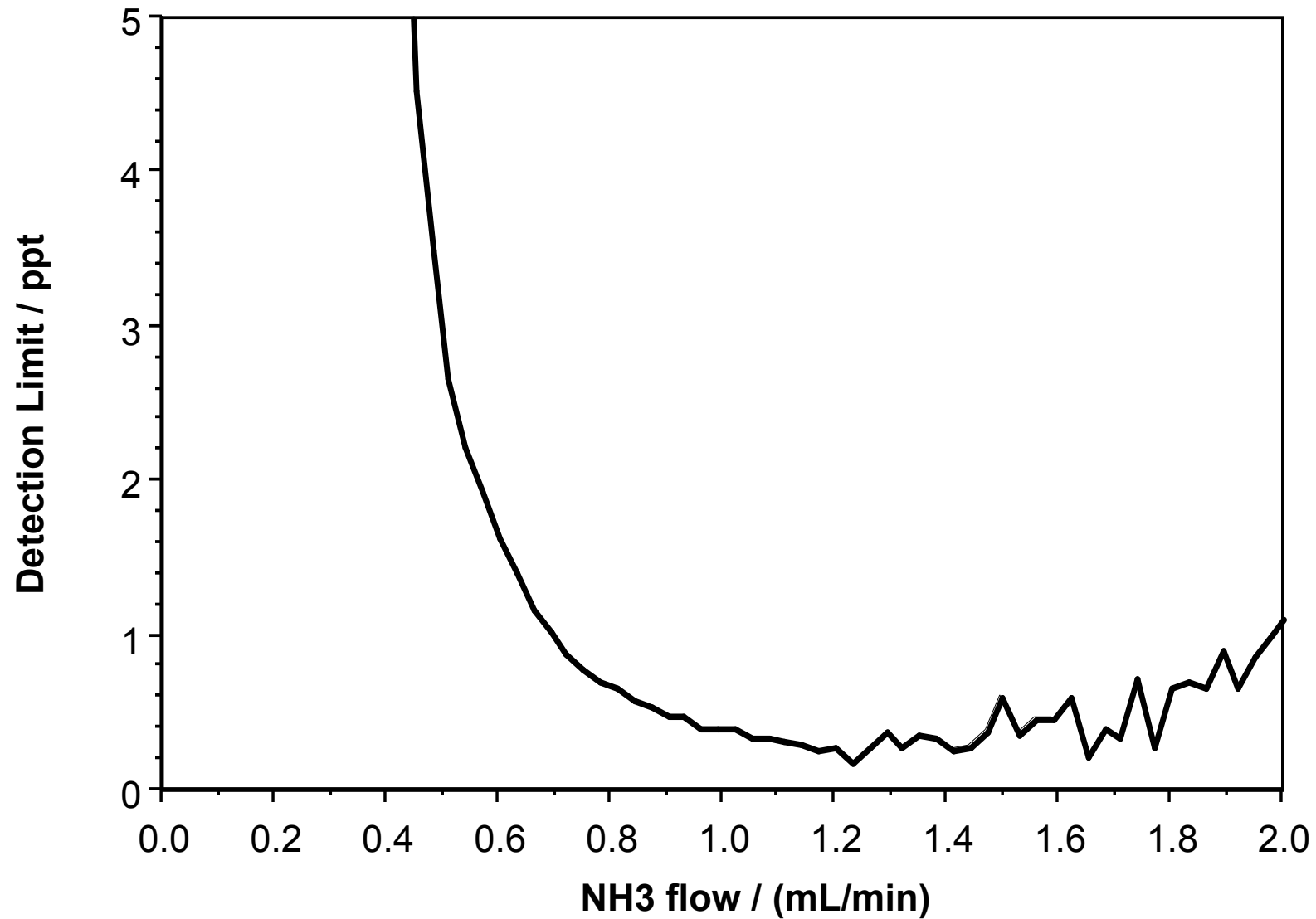


from JAAS, 14(1999)1067

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

- $\text{ArO}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{ArO} + \text{NH}_3^+$   
s rychlostní konstantou  $1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .
- $\text{Fe}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Fe} + \text{NH}_3^+$   
s rychlostní konstantou  $0.91 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .
- Reakce je tedy selektivní.

# Meze detekce pro $^{56}\text{Fe}^+$ jako funkce průtoku $\text{NH}_3$ v reakční cele (S. Tanner)

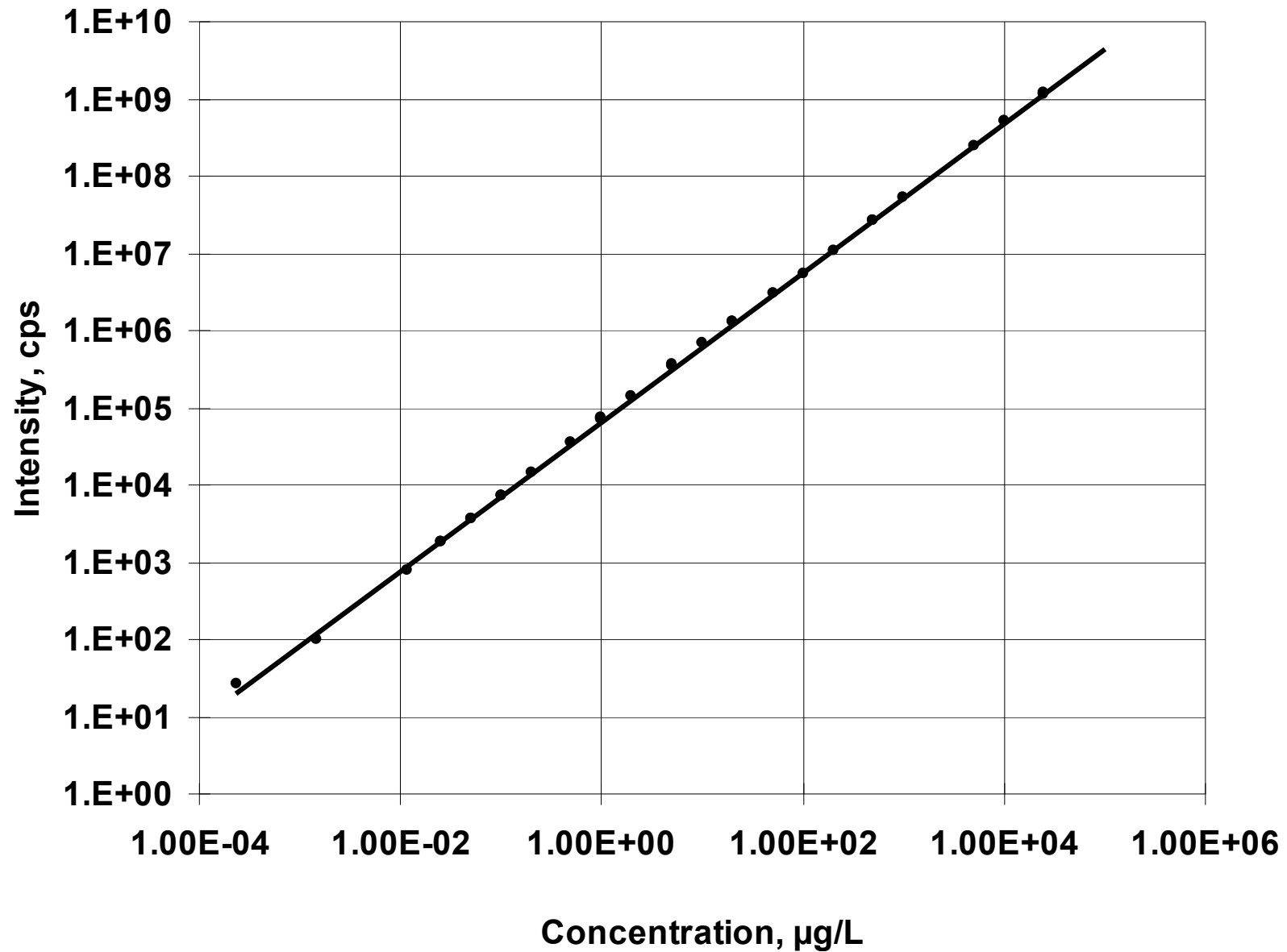


# Dynamický rozsah

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



# Příklad dynamického rozsahu



# Použitelné koncentrace rozpuštěného vzorku

- Prakticky použitelné limitní koncentrace
  - ▣ 0.1%  $\text{AlCl}_3$
  - ▣ 0.3% NaCl
  - ▣ 20% ve vodě rozpustné organiky
- Postupné blokování konusů způsobuje drift; lze jej ovlivnit:
  - ▣ Minimalizovat vhodnou délkou doby proplachu zmlžovače
  - ▣ Kompenzovat porovnávacím prvkem
  - ▣ Eliminovat použitím Flow injection

# Isotopové poměry

- QMS je sekvenční, kdežto TOF-MS a multikolektor SFMS jsou simultánní.
- Nejlepší %RSD:
  - ▣ ICP-QMS: < 0.1%
  - ▣ ICP-TOFMS: < 0.1%
  - ▣ ICP-MC-SFMS: < 0.01%

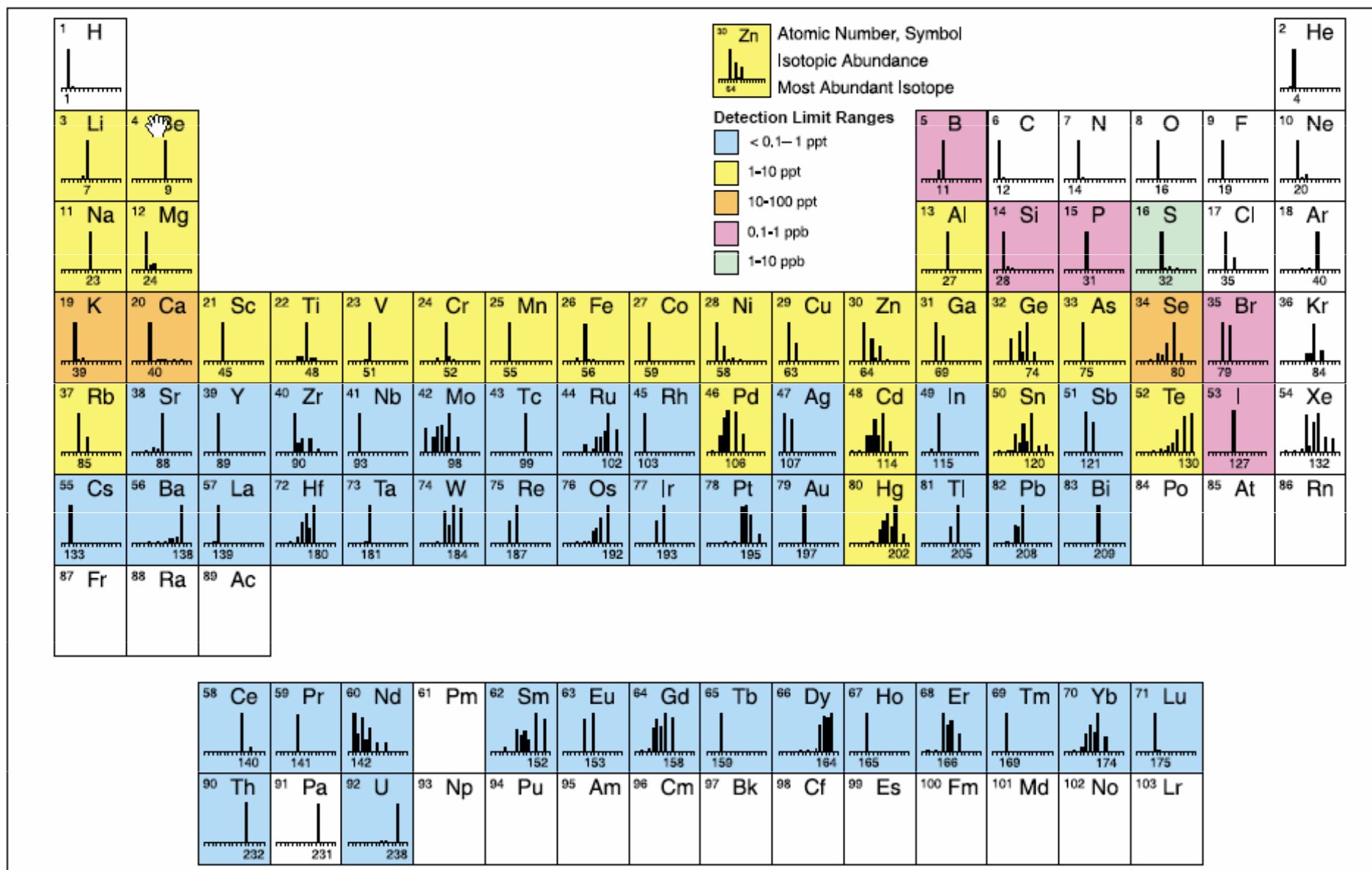
## *Meze detekce ICP-MS*

- IDL – instrumental detection limit  $3\sigma_{BL}$
- MDL – method detection limit (až 2x vyšší)
- PQL – practical quantitation limit (až 10x vyšší)

Skutečné meze detekce závisejí na:

- Hodnotě „pozadí“ –laboratoře a přístroje
- Osnově vzorku
- Metodě odběru vzorku a jeho zpracování
- Zručnosti operátora

# Přístrojové (IDL) meze detekce ICP-MS $3\sigma_{BL}$

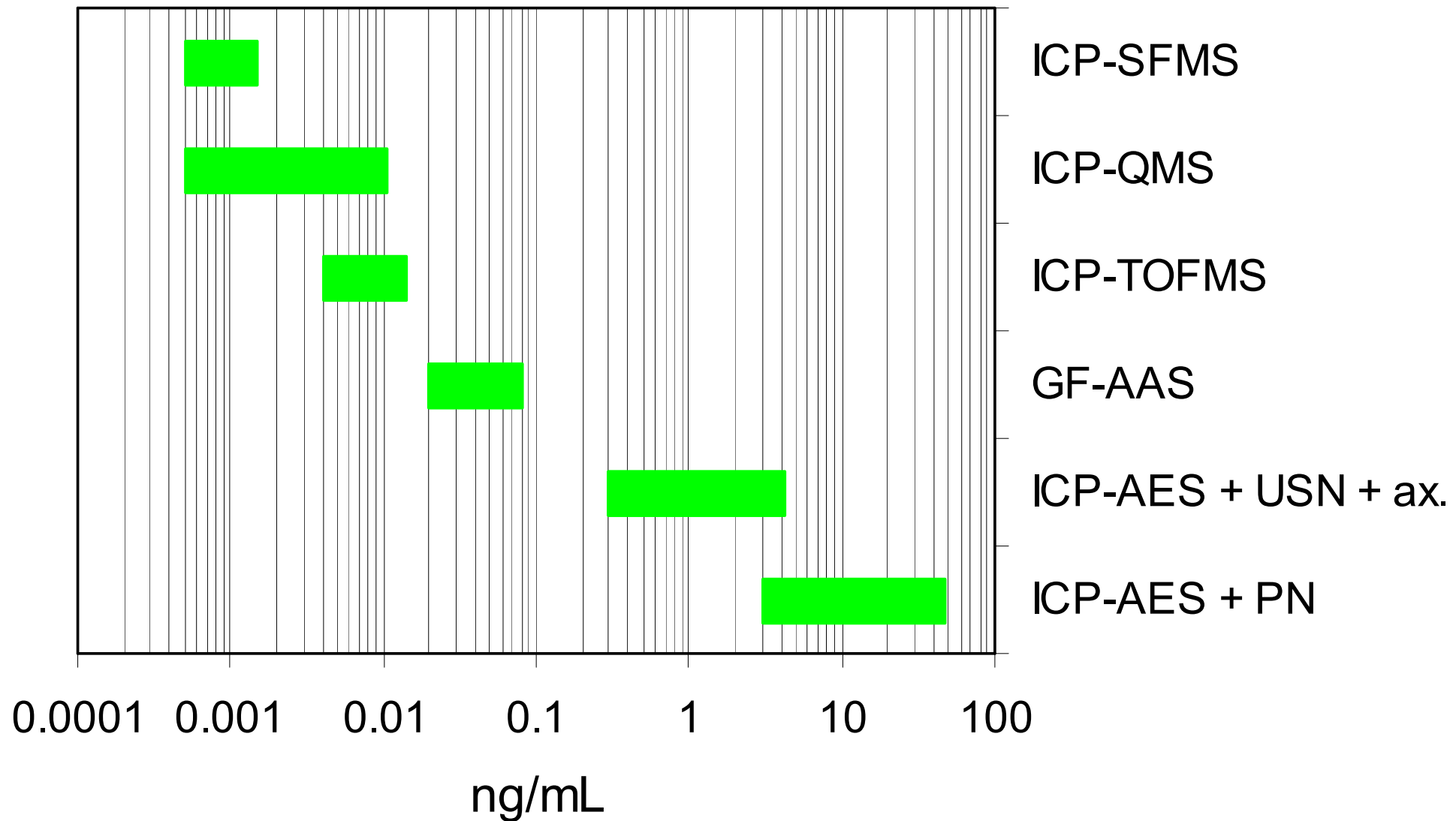


Přibližné meze detekce ELAN 6000/6100 ICP-QMS (Courtesy of PerkinElmer, Inc.)

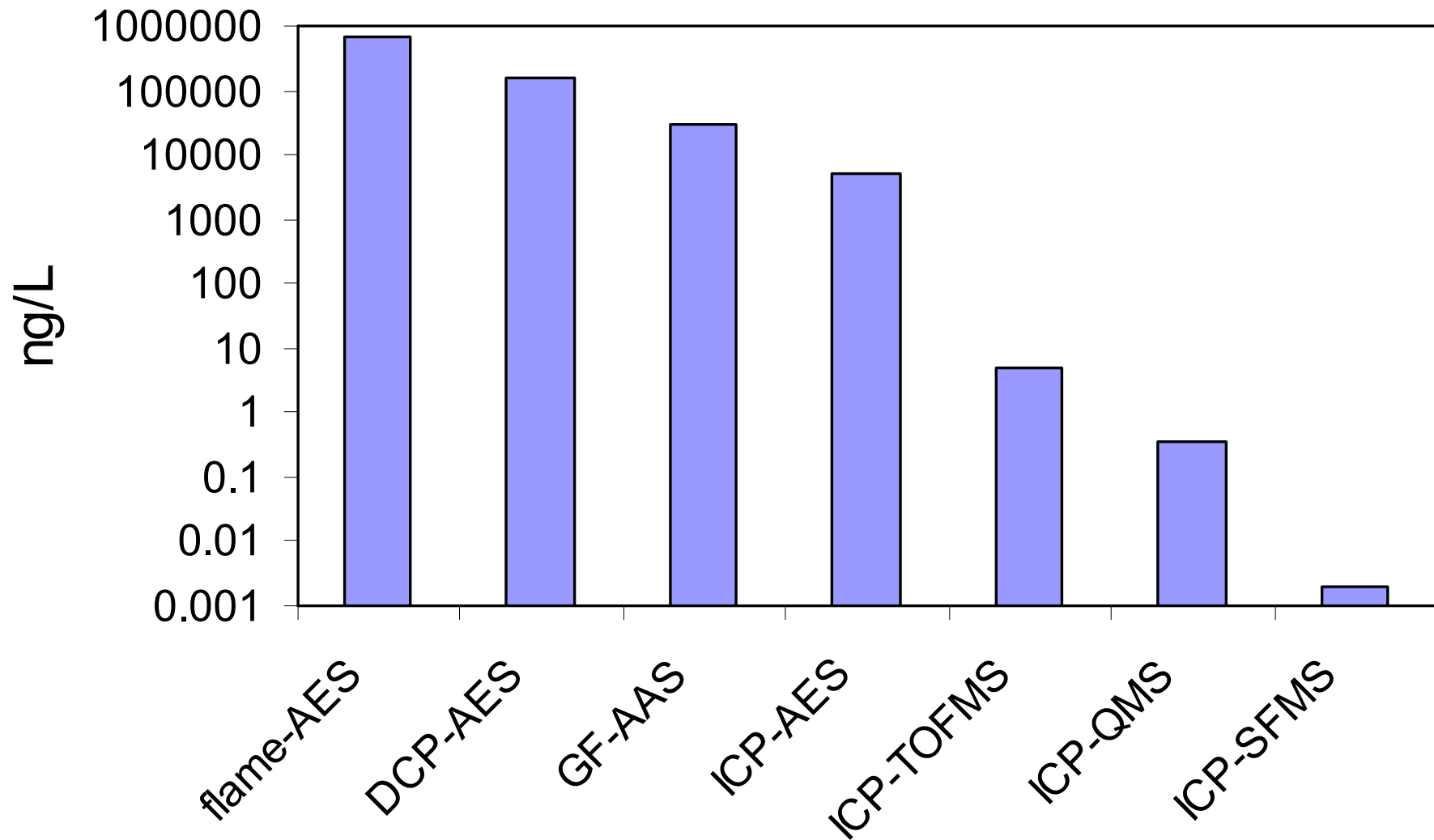
## *Výhody ICP-MS ve srovnání s relevantními technikami*

- ❑ Meze detekce ICP-MS jsou pro většinu prvků lepší než u ET-AAS
- ❑ Rychlost provedení analýz je vyšší než u ETAAS
- ❑ Minimální nespektrální interference osnovy „matrix effect“ ICP-MS díky vysoké teplotě ICP umožňují spolehlivou analýzu vzorků i se složitou osnovou
- ❑ ICP-MS vykazuje nižší meze detekce než ICP-OES a současně srovnatelnou rychlost měření
- ❑ ICP-MS umožňuje stanovení izotopů

# Meze detekce ( $\mu\text{g/L}$ ) 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 transienční signály.

**Aplikace**

## *Aplikace na kvalitu surovin a produktů*

- Potraviny, pitná voda, léčiva:
  - ▣ Analyty: Pb, Cd, As, Ni, Be, Hg
- Průmysl: elektrotechnický, sklářský, metalurgický, jaderná energetika:
  - ▣ polovodiče, vysoce čistý křemík, mikroprocesory, termočlánky,
  - ▣ optická skla pro náročné aplikace (teleskopy, fotografická technika, optovodiče),
  - ▣ „čtyřdevítkové“ a „pětidevítkové“ kovy , např. Au.

## *Analýzy vzorků životního prostředí*

- Analyty: Pb, Cd, As, Hg.
- Koncentrátory kovů: mechy, lišejníky, houby
- Moře a oceány: lastury a ulity měkkýšů, mořský korál
- Nízké meze detekce ICP-MS  $\Rightarrow$  malé množství vzorku  $\Rightarrow$  sledování růstu (vrstvy) korálů (As, Hg)
- Potravní řetězec: predátoři (draví ptáci, jejich vejce, skořápky)

# *Geologie*

- Prvky vzácných zemin – poměry koncentrací
- Uran
- Jod v podzemních vodách
- Izotopové poměry

## *Měření izotopových poměrů*

- **Olovo:**  $^{204}\text{Pb}$  (1,4 %);  $^{206}\text{Pb}$  ( 24,1 %);  $^{207}\text{Pb}$  (22,1 %);  $^{208}\text{Pb}$  (52,3 %).
- $^{204}\text{Pb}$  přirozený x ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ) radioaktivní rozpadové řady U a Th
- Využití:
  - ▣ archeologie (kovové předměty, pigmenty historických obrazů)
  - ▣ environmentální chemie (říční a mořské sedimenty, polétavý prach)
- **Uran:**  $^{238}\text{U}$  (99,28 %);  $^{235}\text{U}$  (0.72 %);  $^{234}\text{U}$  (0,06 %)  
Obohacování uranu, odpad  $^{238}\text{U}$  (99,28 %) – vysoká hustota (výroba střeliva), environmentální studie.

# 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,<sup>\*a</sup> Chang-Kyu Kim,<sup>b</sup> Paul Martin<sup>b</sup> and Umberto Sansone<sup>b</sup>

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2007

*J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 827–841

**<sup>237</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu, <sup>240</sup>Pu, <sup>241</sup>Pu**, monitorování v životním prostředí

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

Původ: jaderné zkoušky : 15 TBq (<sup>239</sup> + <sup>240</sup>), 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<sup>-18</sup> g**,

interference <sup>238</sup>U<sup>1</sup>H<sup>+</sup>

# 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,<sup>\*a</sup> M. J. Canto Machado,<sup>a</sup> Izabel Ruiz,<sup>b</sup> Kei Sato<sup>b</sup> and M. T. S. D. Vasconcelos<sup>c</sup>

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2007

*J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, 22, 783–790

**Izotopové složení  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ , závisí na zdroji:**

- spalování uhlí nebo benzínu,
- metalurgická výroba, hutě

**a informuje o zdroji (přírodní, antropogenní). Analýza:**

**Sedimenty, půda, vegetace, lidská krev, aerosoly. 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,<sup>\*a</sup> Margaret C. Graham,<sup>b</sup> Angus B. MacKenzie,<sup>a</sup> Robert M. Ellam<sup>a</sup>  
and John G. Farmer<sup>b</sup>

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.**

**$^{238}\text{U}$ ,  $t_{1/2}=4,5 \times 10^9$  r,  $^{235}\text{U}$ ,  $t_{1/2}=7,0 \times 10^8$  r,  $^{234}\text{U}$ ,  $t_{1/2}=2,5 \times 10^5$  r,**

**Poměry  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  a  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  pro monitorování.**

**$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=0,046$ , konst.,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=0,8-1,2$  (proměnlivý, mobilita  $^{234}\text{U}$ )**

**DU  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=0,013$**

# Prvková a izotopová analýza

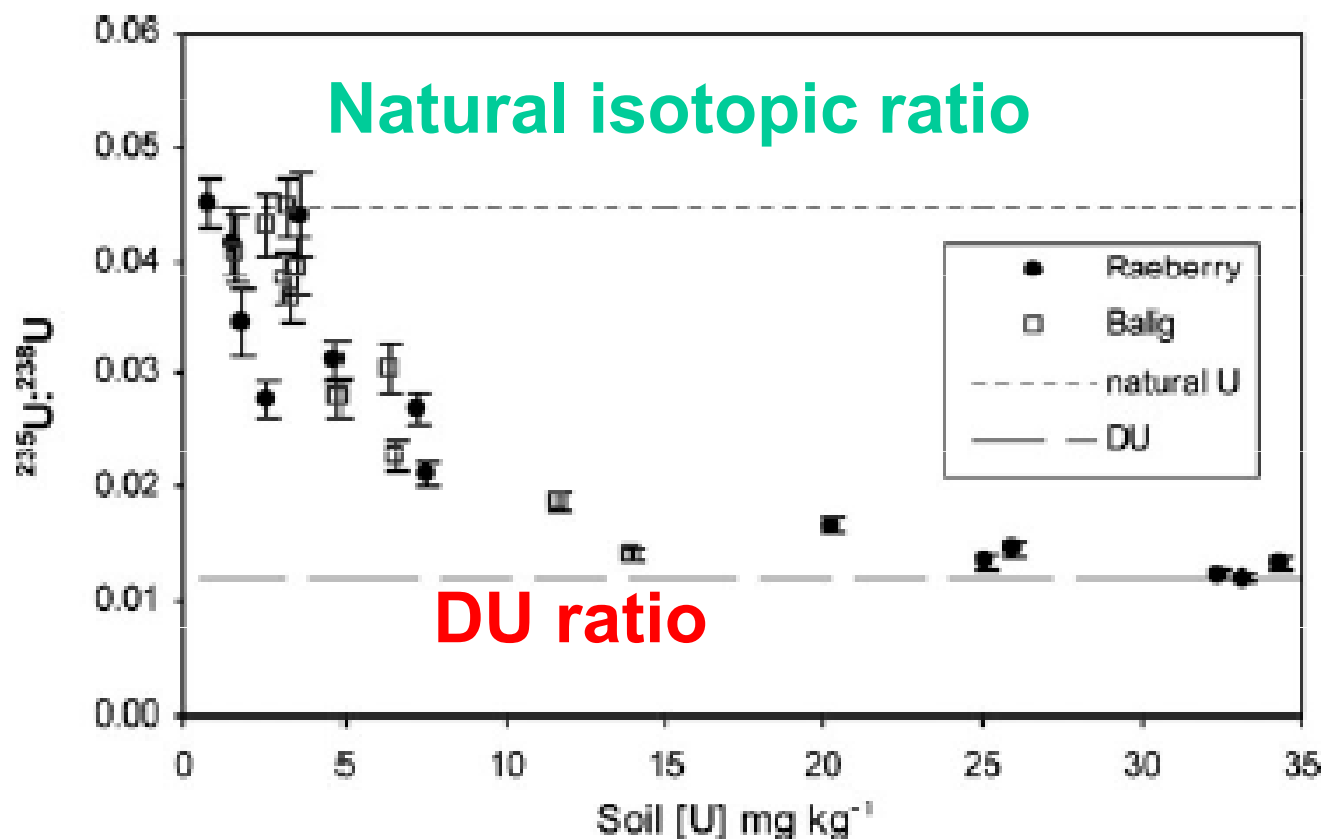


Fig. 5 Soil U concentration vs.  $^{235}\text{U} : ^{238}\text{U}$  isotope activity ratio for Raeberry and Balig Gun soil samples. Natural and DU isotope ratio lines indicated. Error bars, where they exceed symbol margins, show uncertainties associated with tracer activity ( $^{232}\text{U}$ ), counting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

# Prvková a izotopová analýza

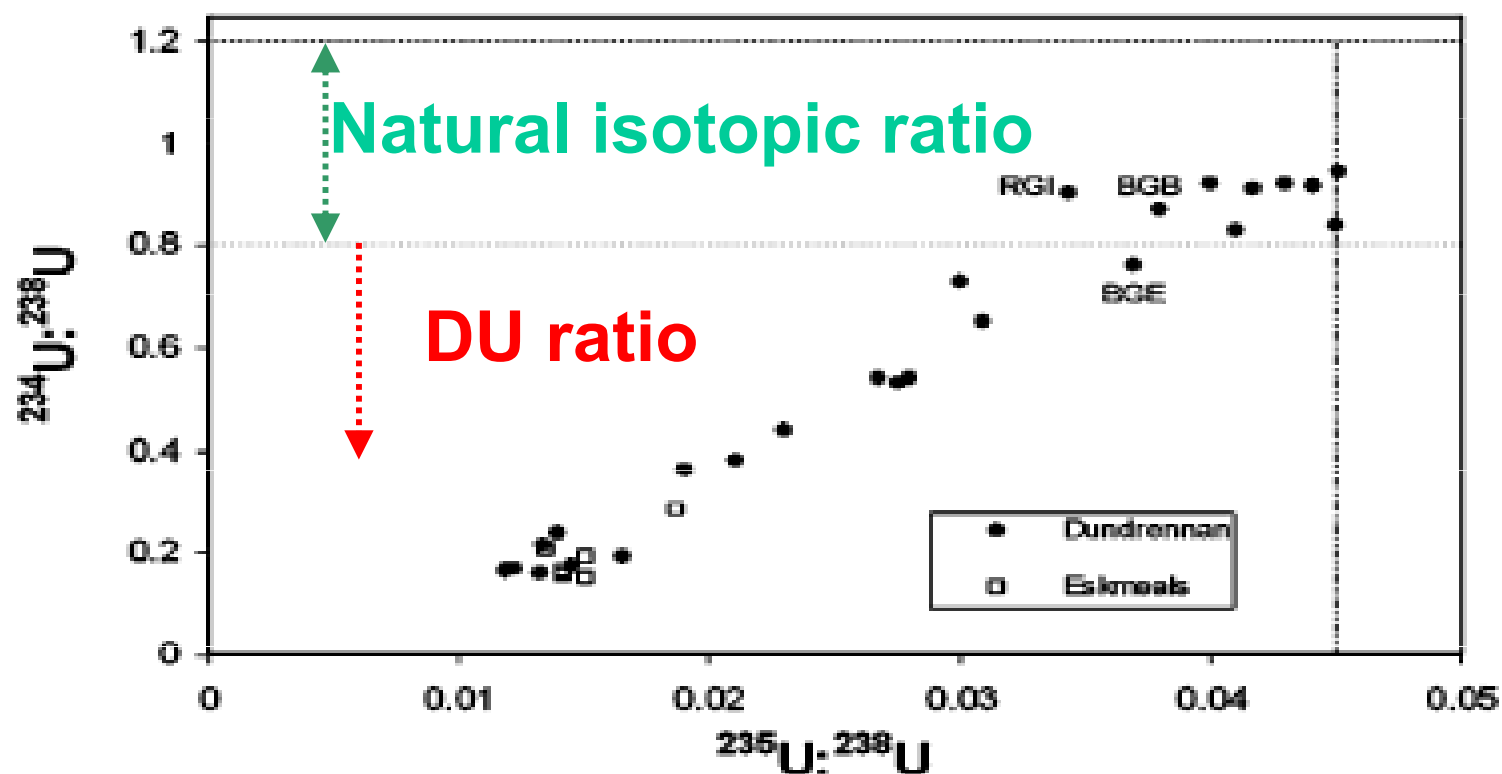


Fig. 6  $^{235}\text{U} : ^{238}\text{U}$  vs.  $^{234}\text{U} : ^{238}\text{U}$  ratios for Dundrennan and Eskmeals soils. The horizontal dashed lines indicate the range (upper and lower limits) of the  $^{234}\text{U} : ^{238}\text{U}$  ratio observed for natural U in soils, thus values below are indicative of DU affected soils. The vertical dashed line indicates the natural  $^{235}\text{U} : ^{238}\text{U}$  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.

# 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

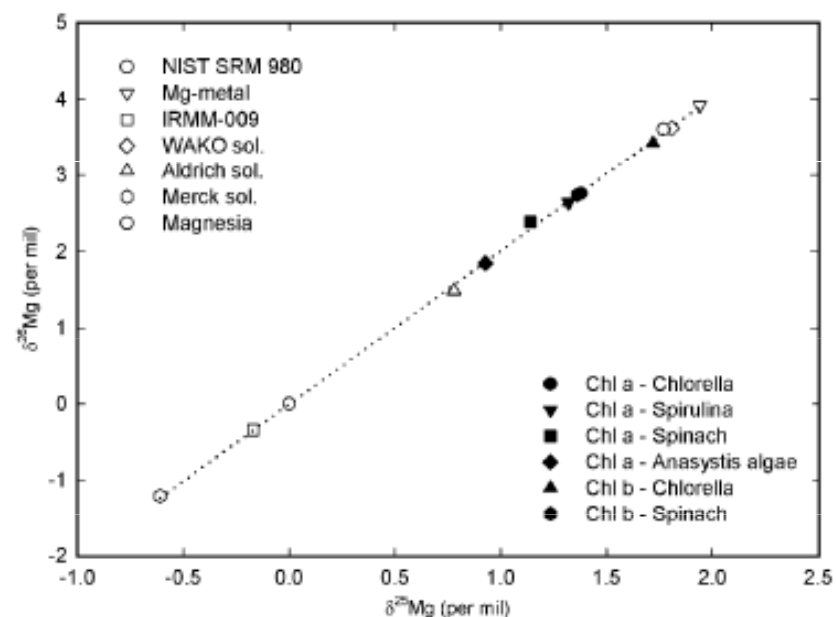
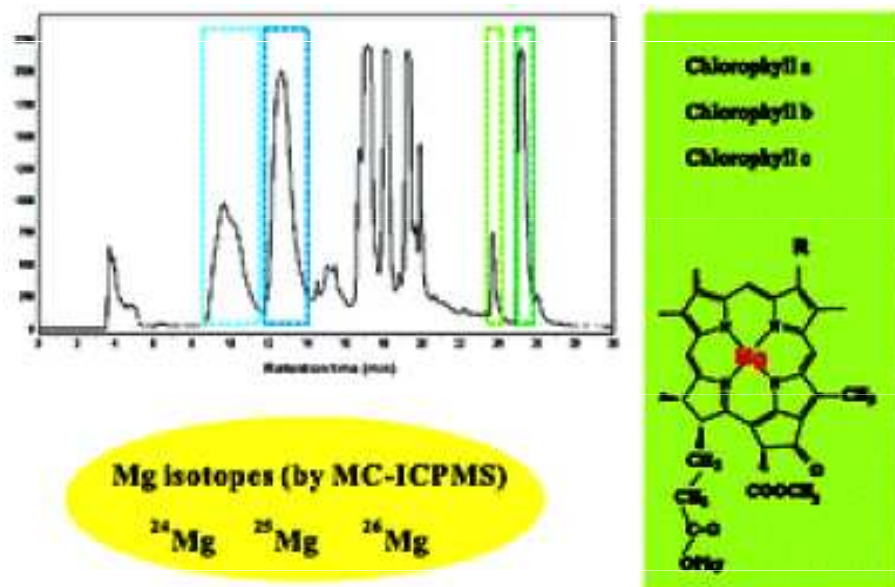


Fig. 1 Three-isotope representation of the Mg isotope ratios for Mg reagents (open) and commercially available pure chlorophylls (closed). Dotted line shows the regression line of all data.

# 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

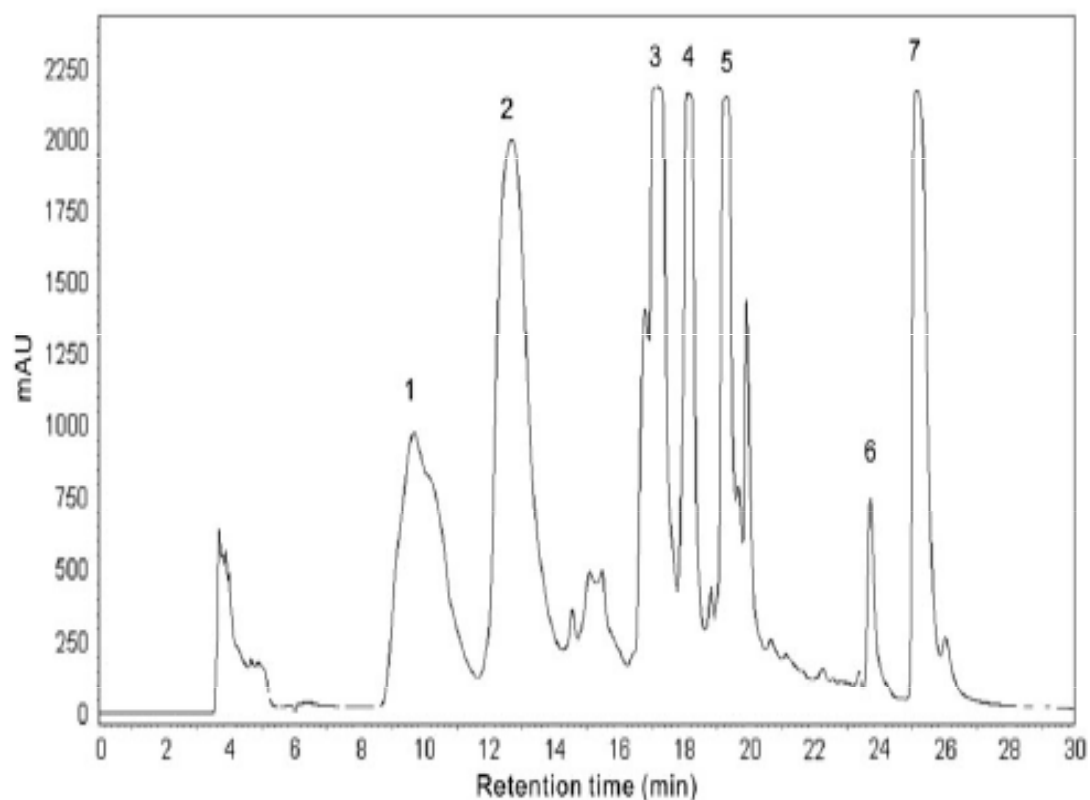


Fig. 2 Chlorophyll separation with an Inertsil ODS-3 column for phytoplankton sample (1, chlorophyll c1 + c2, 2, chlorophyll c3, 3, peridinin, 4, fucoxanthin, 5, diadinoxanthin, 6, chlorophyll b and 7, chlorophyll a).

# 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

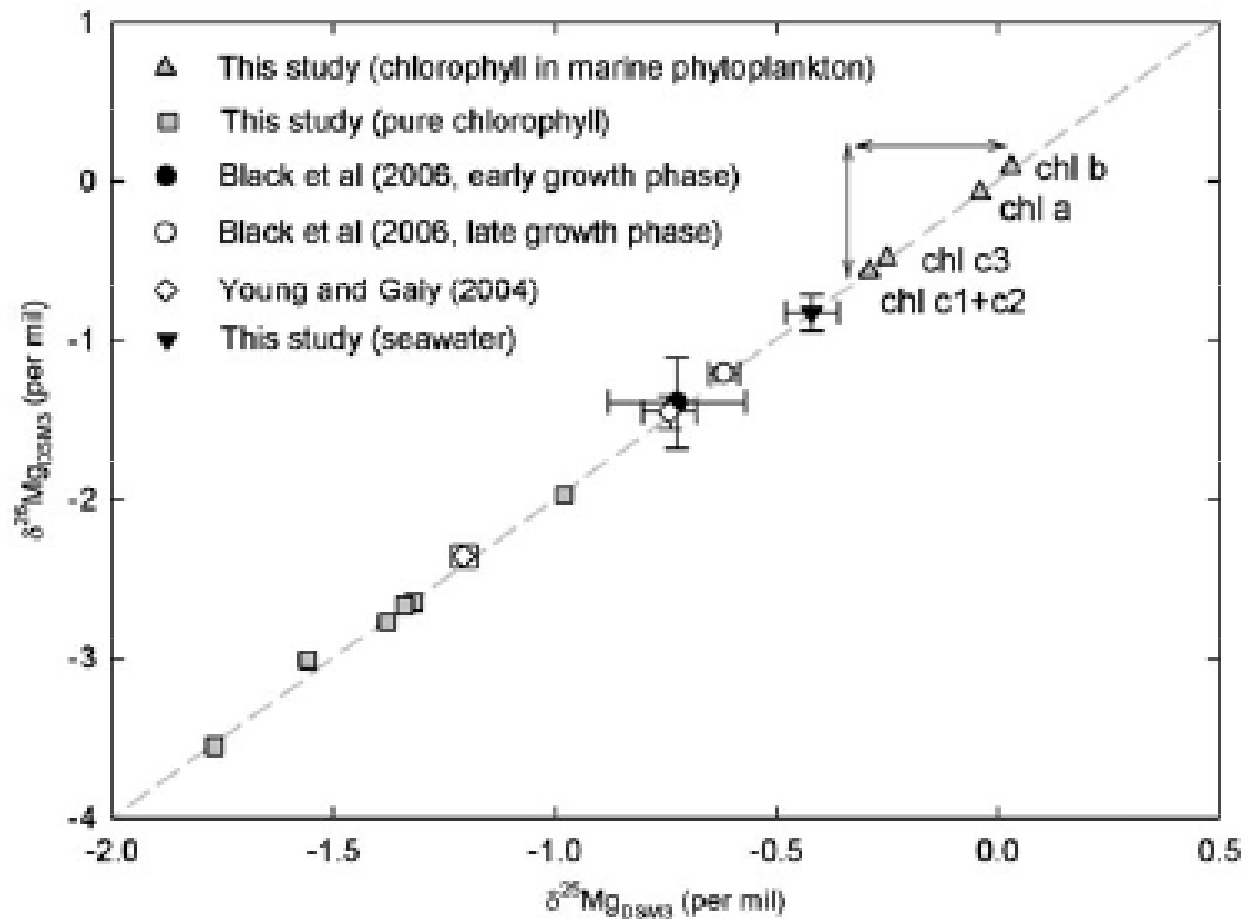


Fig. 3 Three-isotope plot of the Mg isotope ratios expressed on DSM3 standard scale (see text).

# 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,<sup>a</sup> Miroslav Zoriy,<sup>a</sup> J. Susanne Becker,<sup>\*c</sup> Justina Dobrowolska<sup>a</sup>  
and Andreas Matusch<sup>b</sup>

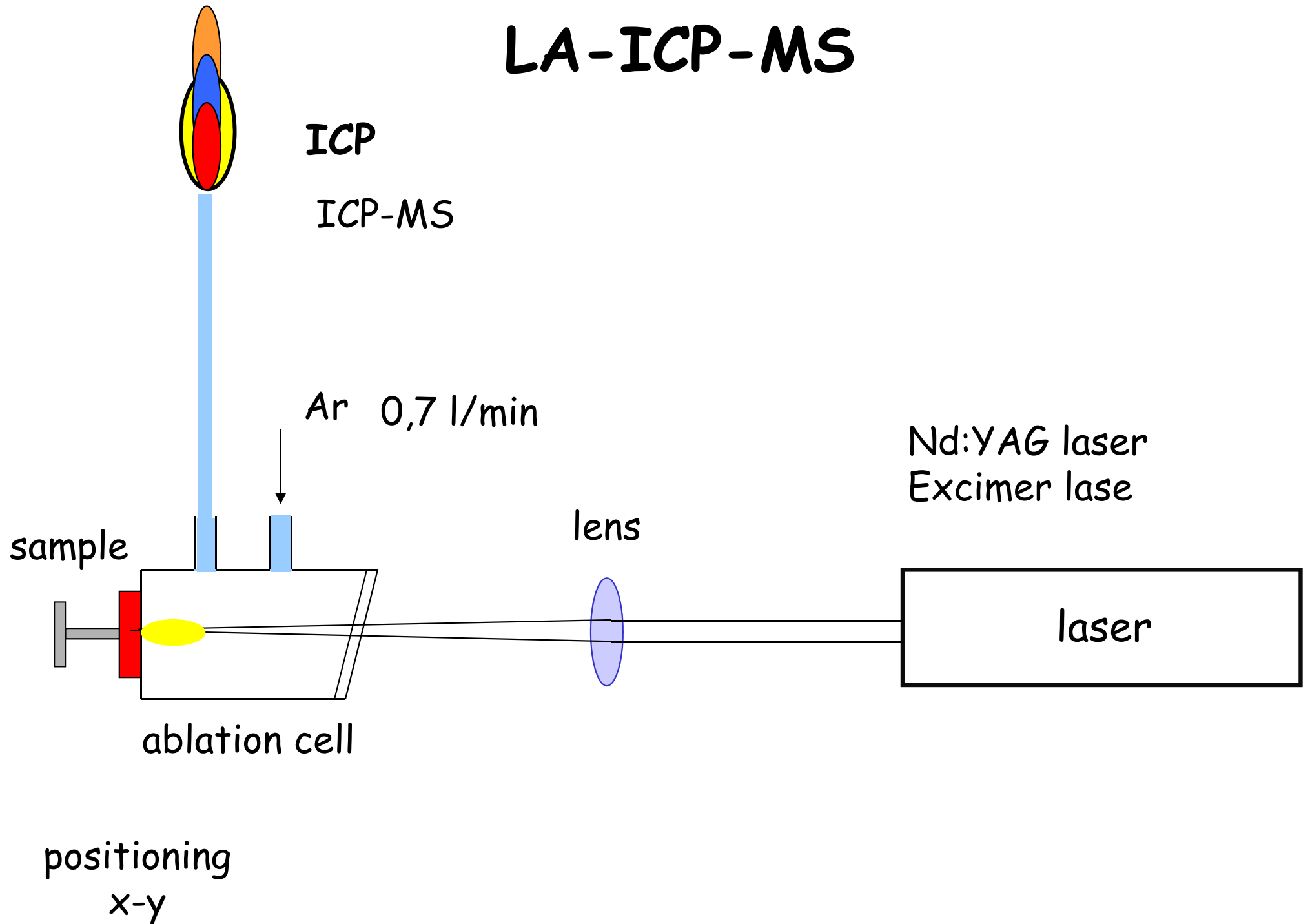
---

| *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, 22, 736–744

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2007

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

# LA-ICP-MS





# LA-ICP-MS INSTRUMENTACE

LAS, Masarykova univerzita, Brno



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

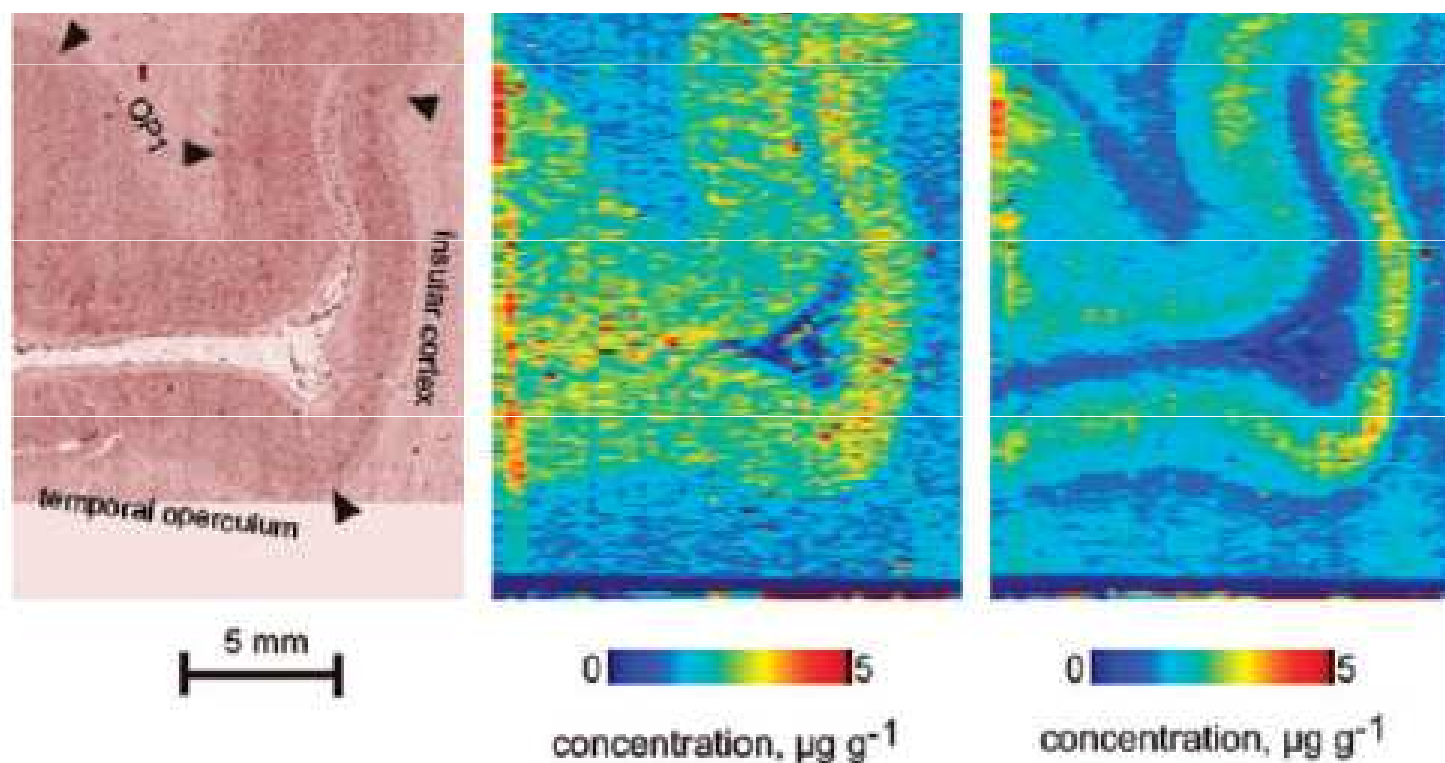
- 213 nm
- frekvence: 1-20 Hz
- délka pulzu: 4.2 ns
- spot size 4-300  $\mu\text{m}$

## ICP-MS Agilent 7500ce

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

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

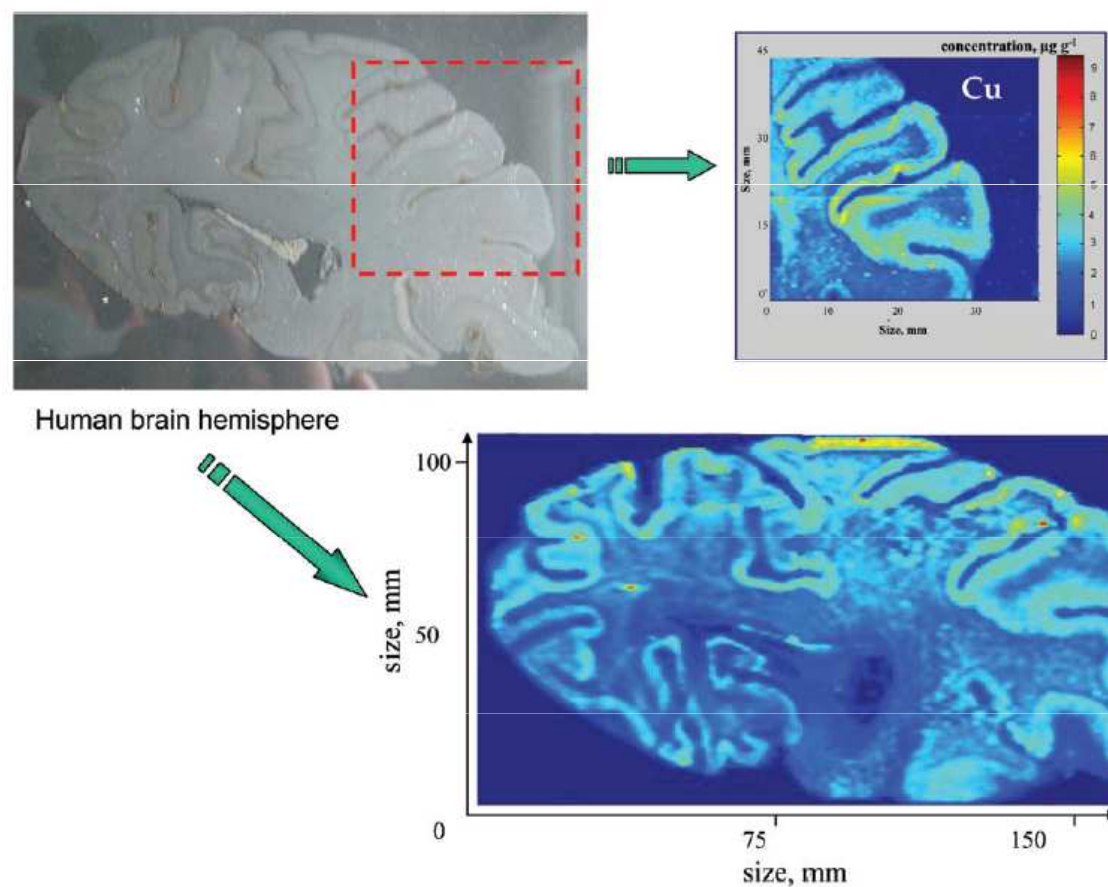
J. Sabine Becker,<sup>a</sup> Miroslav Zoriy,<sup>a</sup> J. Susanne Becker,<sup>\*c</sup> Justina Dobrowolska<sup>a</sup>  
and Andreas Matusch<sup>b</sup>



**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,<sup>a</sup> Miroslav Zoriy,<sup>a</sup> J. Susanne Becker,<sup>\*c</sup> Justina Dobrowolska<sup>a</sup>  
and Andreas Matusch<sup>b</sup>



**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.

**Děkuji Vám za pozornost**