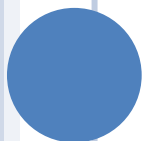




ICP-MS

ICP hmotnostní spektrometrie

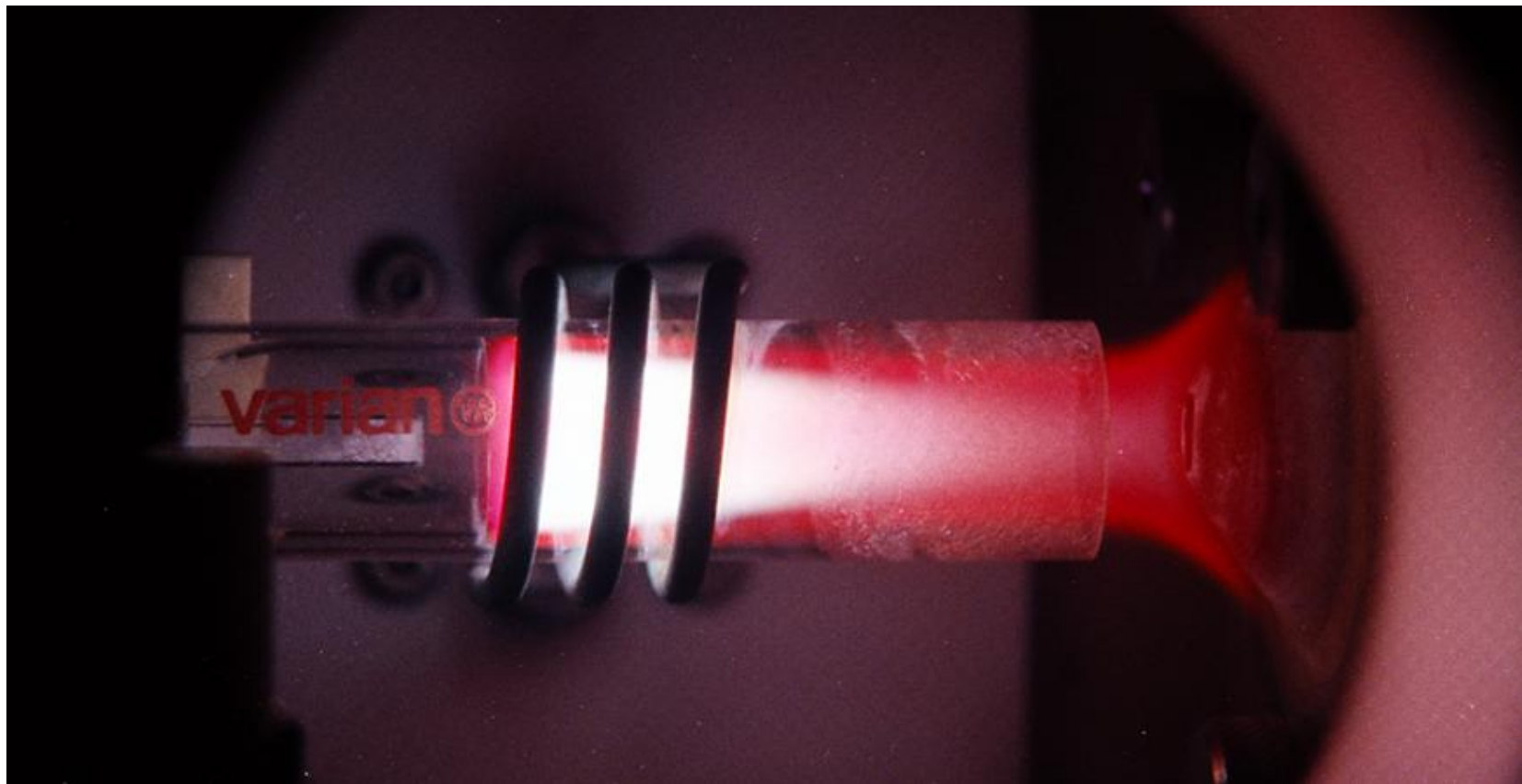
Instrumentace a analytické vlastnosti



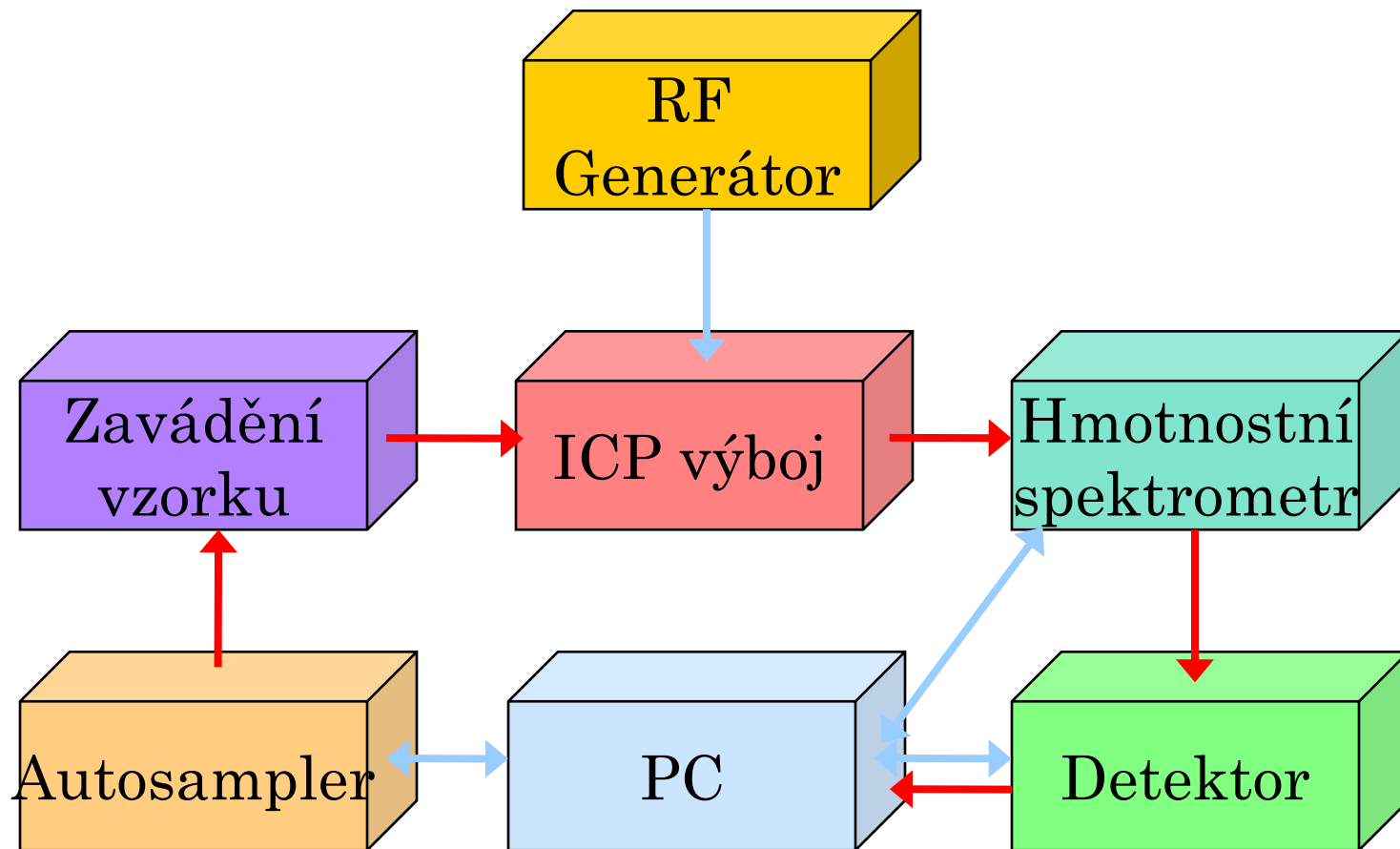
IONTOVÉ ZDROJE PRO PRVKOVOU ANALÝZU

- ICP
- Nízkotlaké plazma HC, Grimmova výbojka
- Mikrovlnná plazmata
- VF a SS jiskra
- Iontový nebo elektronový paprsek
- Korona, Townsendův výboj
- Elektrospray, termospray

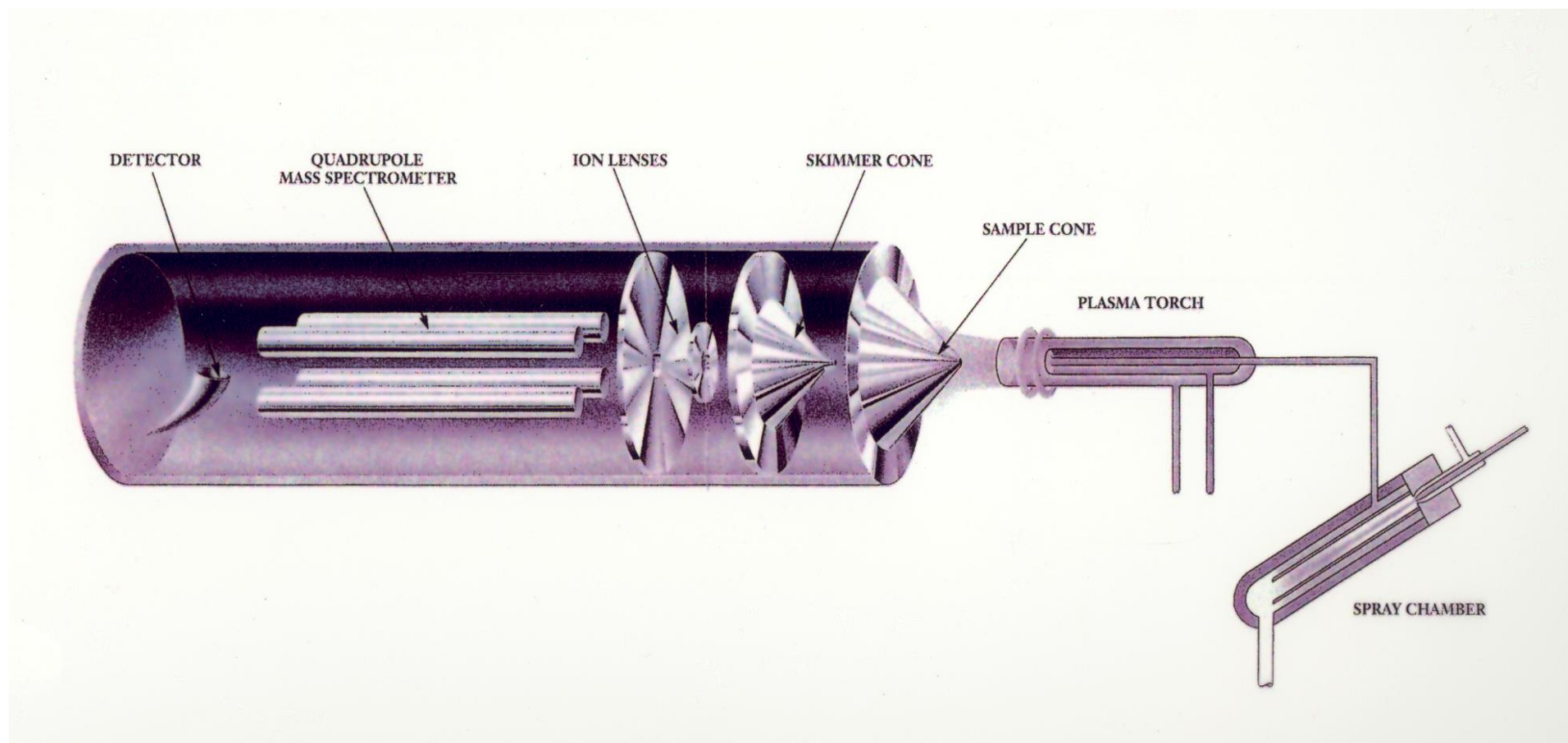
INDUKČNĚ VÁZANÉ PLAZMA



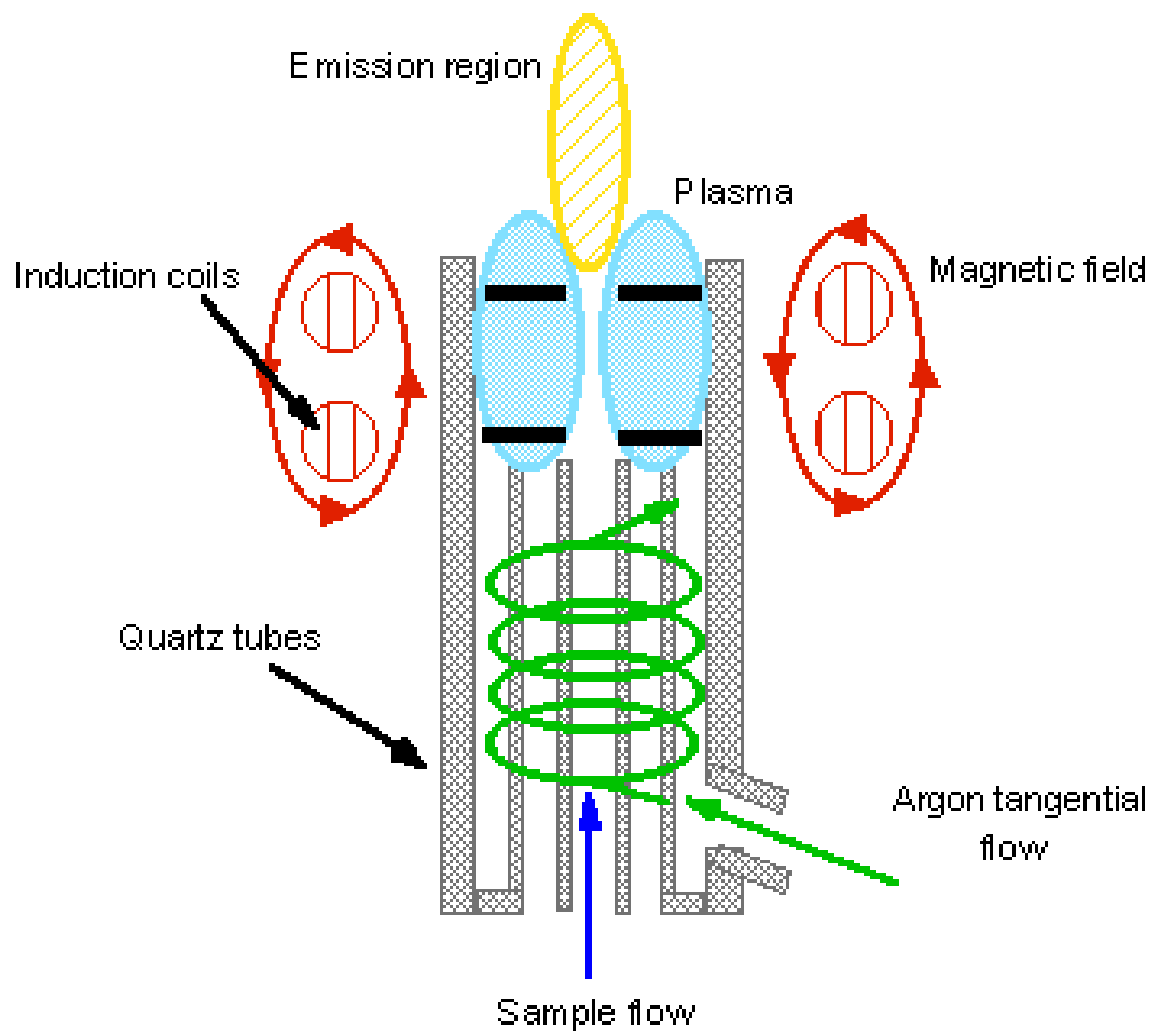
INSTRUMENTACE



ICP-MS KVADRUPÓLOVÝ SPEKTROMETR



INDUKČNĚ VÁZANÉ PLAZMA



COLLISIONAL PROCESSES

Electron impact

Excitation



Deexcitation



Ionization



3-body recombination



Radiative recombination



Dielectronic capture

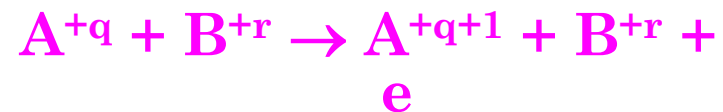


Ion impact

Excitation



Ionization

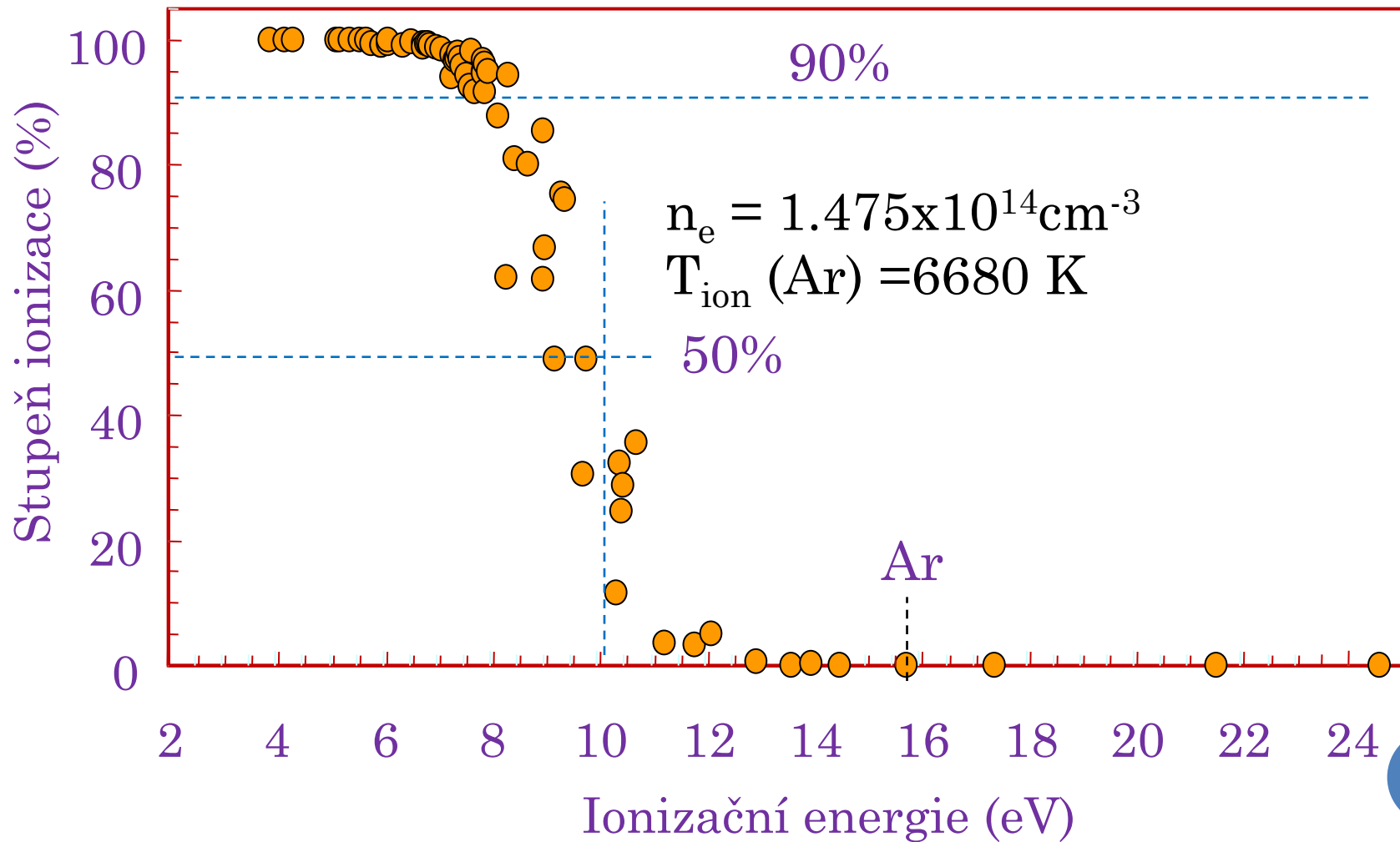


*Charge exchange
(transfer)*



**Normally ion-impact
processes are less
important**

ZÁVISLOST STUPNĚ IONIZACE NA IONIZAČNÍ ENERGII



IONIZACE V ICP VÝBOJI

- Ionizace v Ar ICP je v určována $E_{i1}(\text{Ar})=15.76 \text{ eV}$
- Kromě F, Ne a He mají všechny prvky $E_{i1} < 16 \text{ eV}$
→ 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%, pouze As z 52%; Se z 33%; S z 14% a F z 0,001%
- ICP je současně účinným atomizačním zdrojem
- Ionty zůstávají vymezeny v centrálním kanálu výboje, což usnadňuje jejich vzorkování do MS
- Malá disperze kinetické energie iontů – vhodné pro kvadrupólový filtr

ANALYTICKÉ PŘEDNOSTI ICP-MS

- Rychlá multielementární analýza
- Nízké detekční limity
- Rychlá semikvantitativní analýza
- Izotopová analýza
- Extrémně široký pracovní rozsah koncentrací analytu (až 9 řádů)
- Jednoduchá spektra

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 s^{-1})	6×10^6 fot. /s	10^6 - 10^7 iontů /s
Pozadí (pulsy s^{-1})	6×10^4 fot./s	10 iontů /s
Šum pozadí (s^{-1}) N_b	6×10^2 fot. /s	1 ion/s
S/N_b	10^4	10^6 - 10^7
Meze detekce	0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$	$\leq \text{ng l}^{-1}$

ANALYZÁTORY

- Statické – nutná kombinace elektrického a magnetického pole
 - a) *Sektorové analyzátory* (ICP-MS obsahů ppt – ppq)
 - b) Spektrometry s dvojí fokuzací (Mattauch-Herzog)
- Dynamické – dostačuje elektrické pole
 - a) Selektivní urychlovače (palletron, Bennetův sp.)
 - b) *Průletové (time-of-flight)*
- Systémy se stabilní drahou – kritické parametry:
 - a) Rychlost (Smythe-Mattauch)
 - b) Fáze (Farvitron)
 - c) *Specifický náboj (kvadrupólový filtr)*

DETEKTORY

- Měření střední hodnoty iontového proudu

 - Plate detector

 - Faraday cup (do 10^{-15} A)

- Počítání iontů

 - iontový násobič

 - Channeltron

 - Multichannel plate detector (MCP)

 - Postakcelerační detekce elektronů

 - Scintilátor + fotonásobič

VAKUOVÝ SYSTÉM

○ Vývěvy

transportní

sorpční

○ Vysokovakuová aparatura

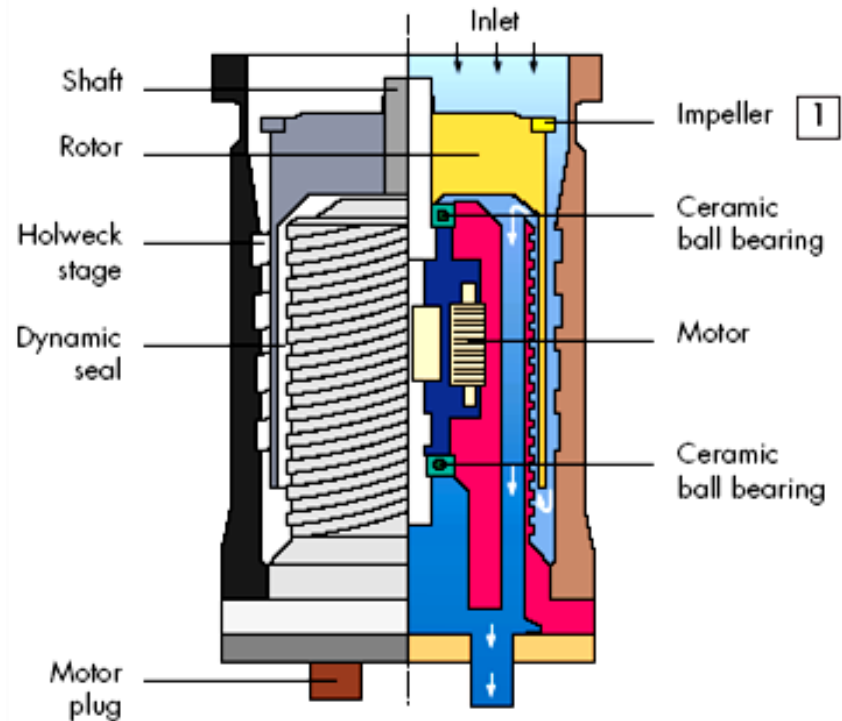
rotační + difúzní

vývěva

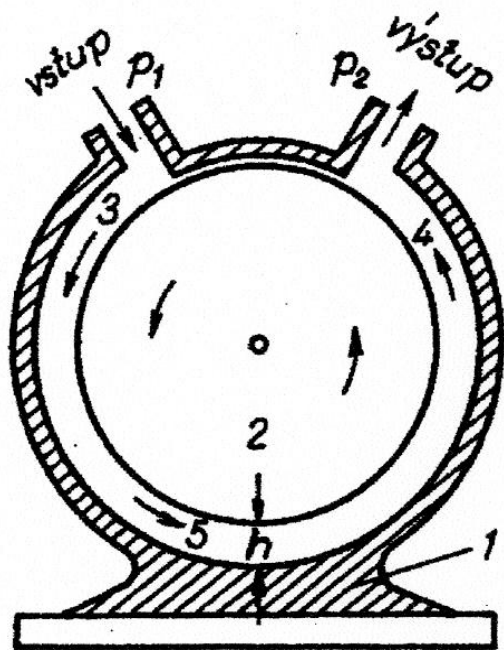
membránová +

turbo-molekulární

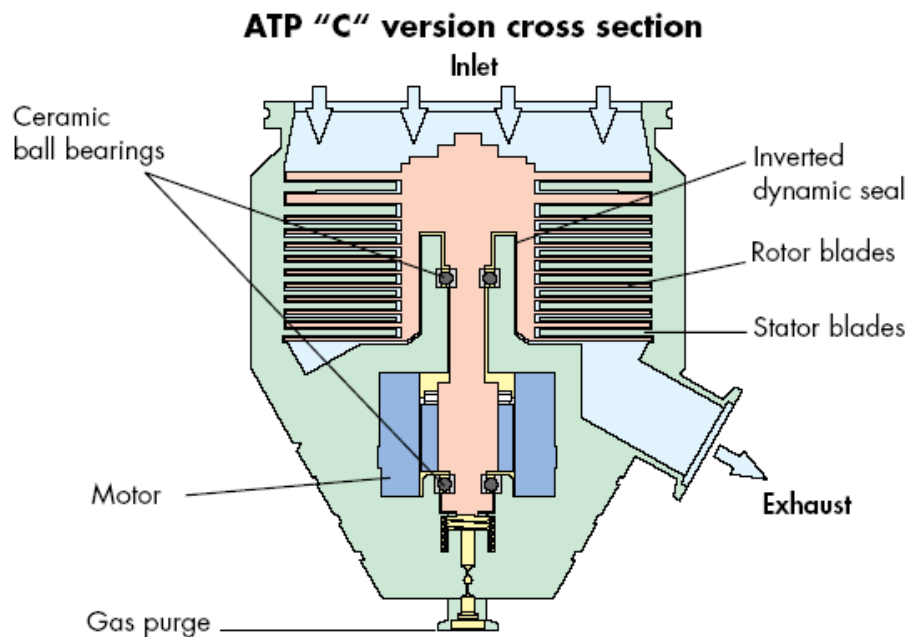
vývěva



TURBOMOLEKULÁRNÍ VÝVĚVY



Gaedeho molekulární vývěva
Mezní tlak 0,0001Pa
Malá čerpací rychlost

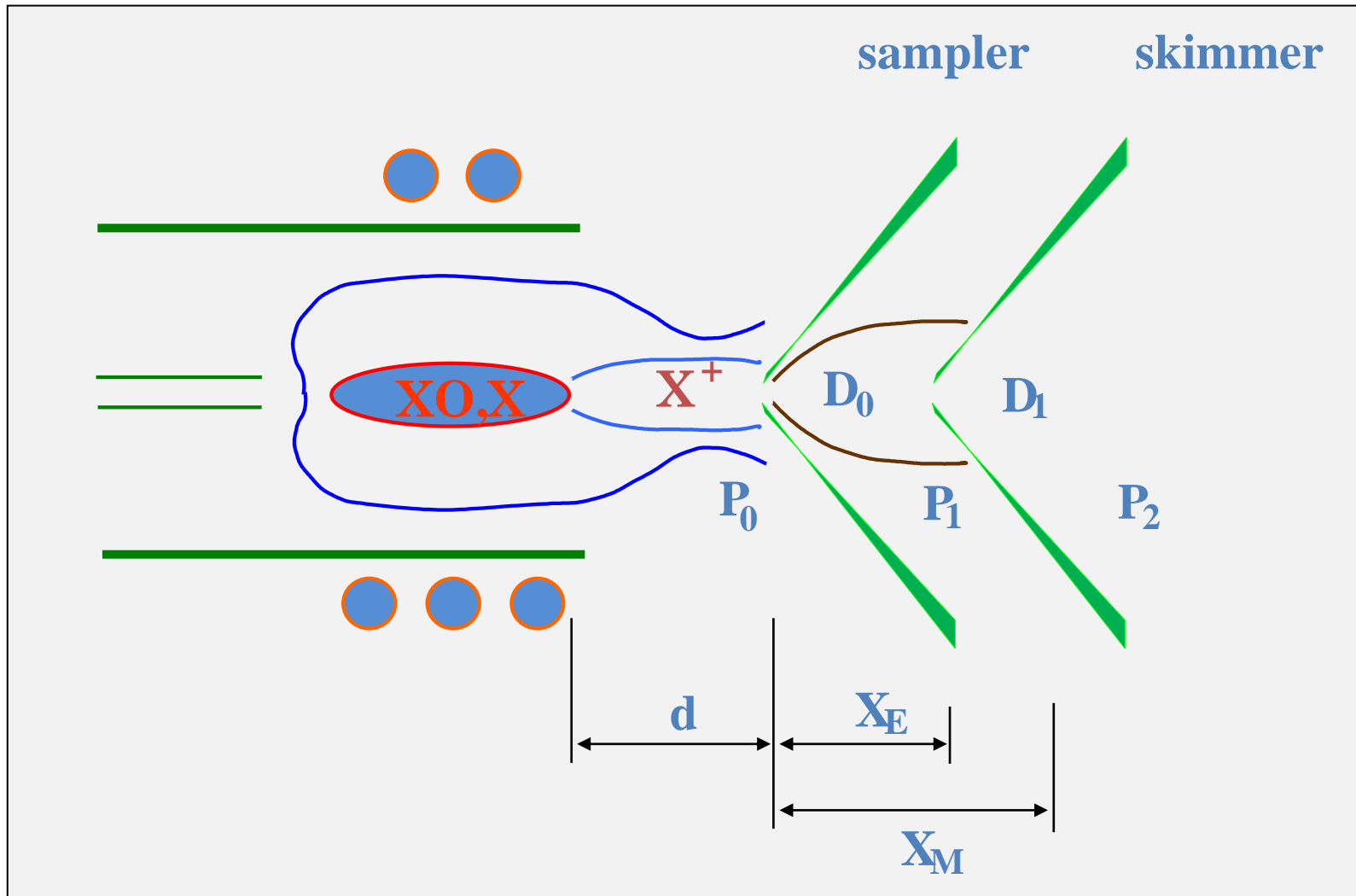


Turbomolekulární vývěva

INTERFACE ICP - MS

- musí splňovat tyto požadavky:
 - Vzorkovat ionty v místě jejich vzniku, tj. v analytickém kanále ICP.
 - Převést ionty z oblasti atmosférického tlaku do vakua.
 - Zachovat stechiometrii analytů při transportu iontů.

INTERFACE



POLOHA SKIMMERU

- Při expanzi plynu/plazmatu do vakua (100 Pa) se paprsek šíří nadzvukovou rychlostí (Mach 10) a plazma se ochlazuje.

- Vznik Machova disku ve vzdálenosti X_M :

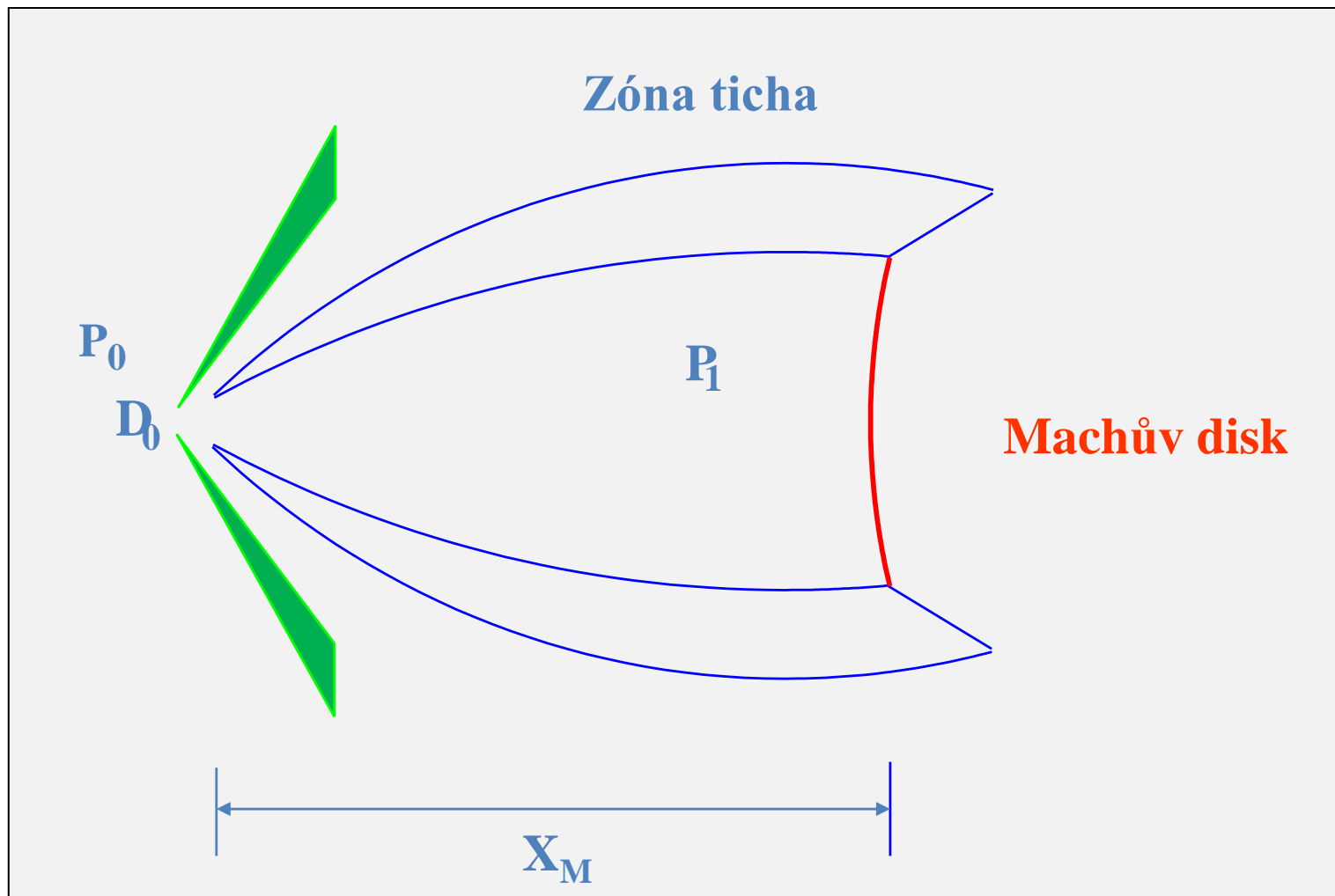
$$X_M = 0.67 D_0 (P_0/P_1)^{1/2}$$

- Poloha skimmeru vzhledem k Machovu disku:

$$XE = 2/3 X_M$$

což je 6 - 10 mm.

MACHŮV DISK





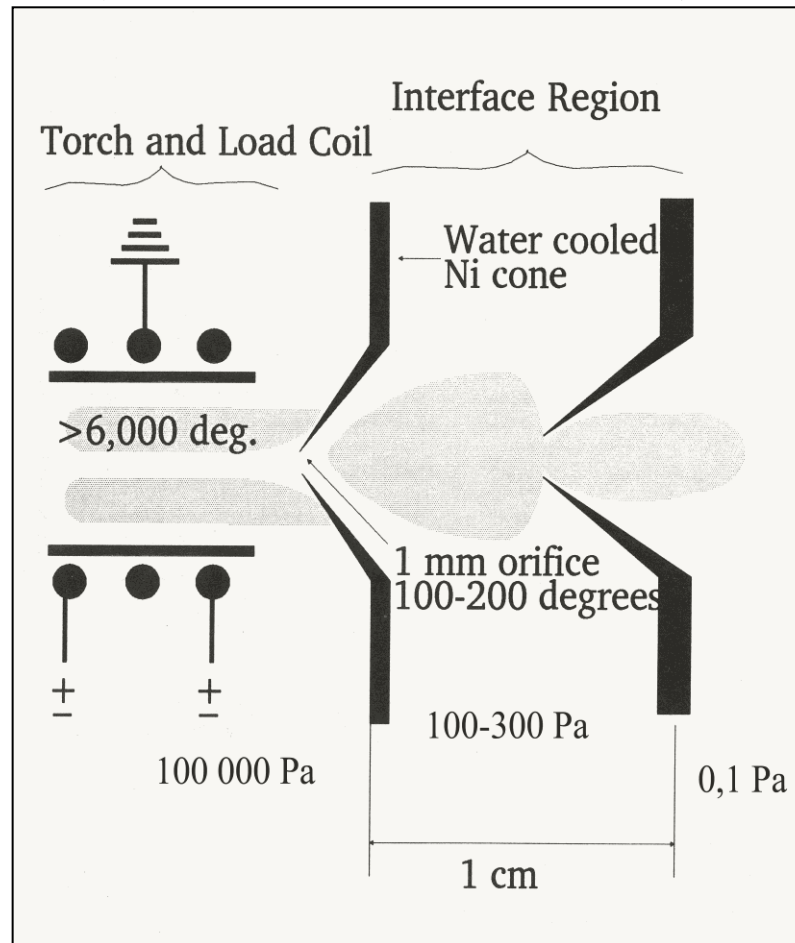
PE PLASMALOK INTERFACE

Ions must be transferred from:

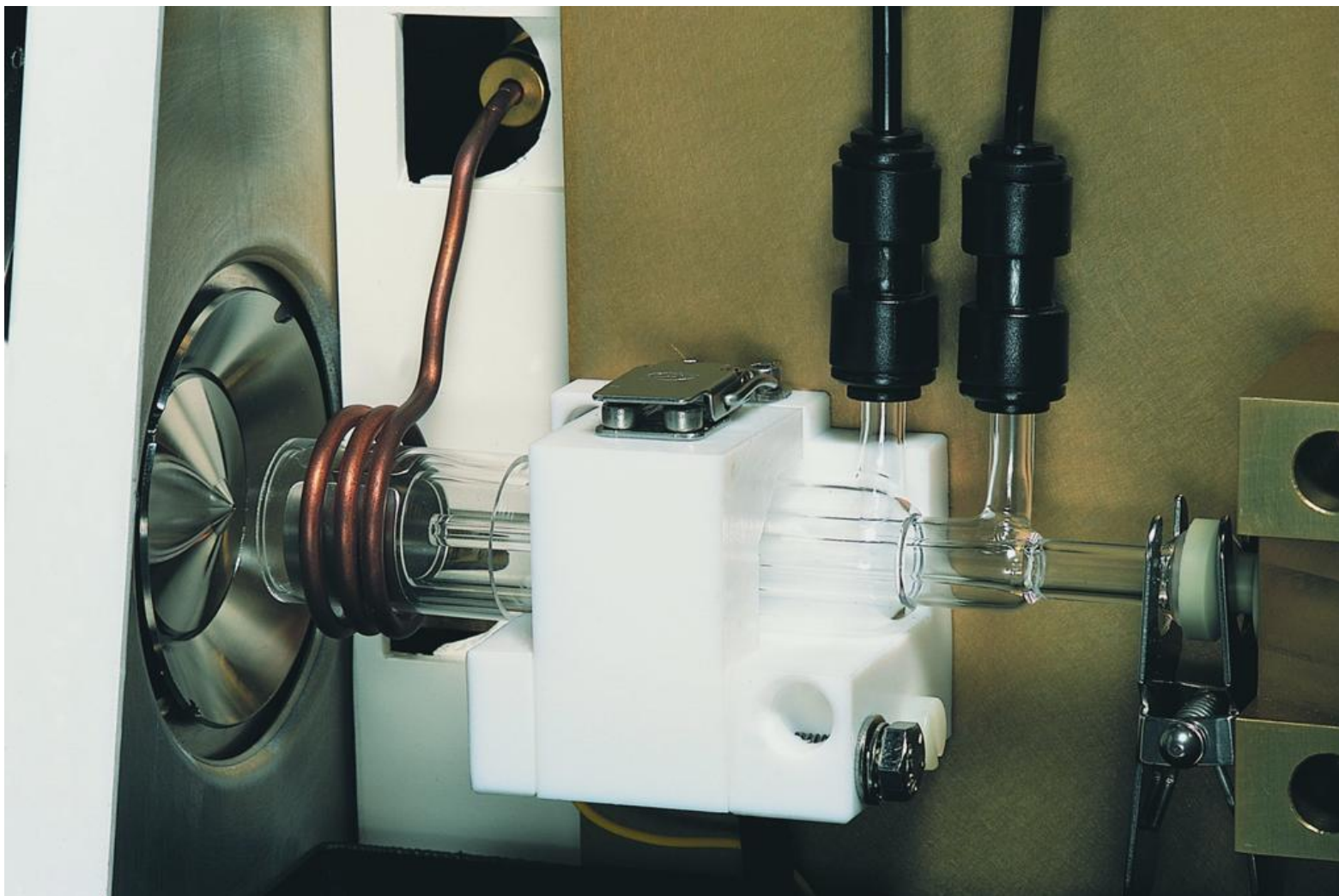
- 6000°C to - 250°C
- atmospheric pressure to 10^{-5} Torr
- a corrosive chemical environment
- an atmosphere of 99.9% argon atoms

Plasmalok™ Interface Design results in:

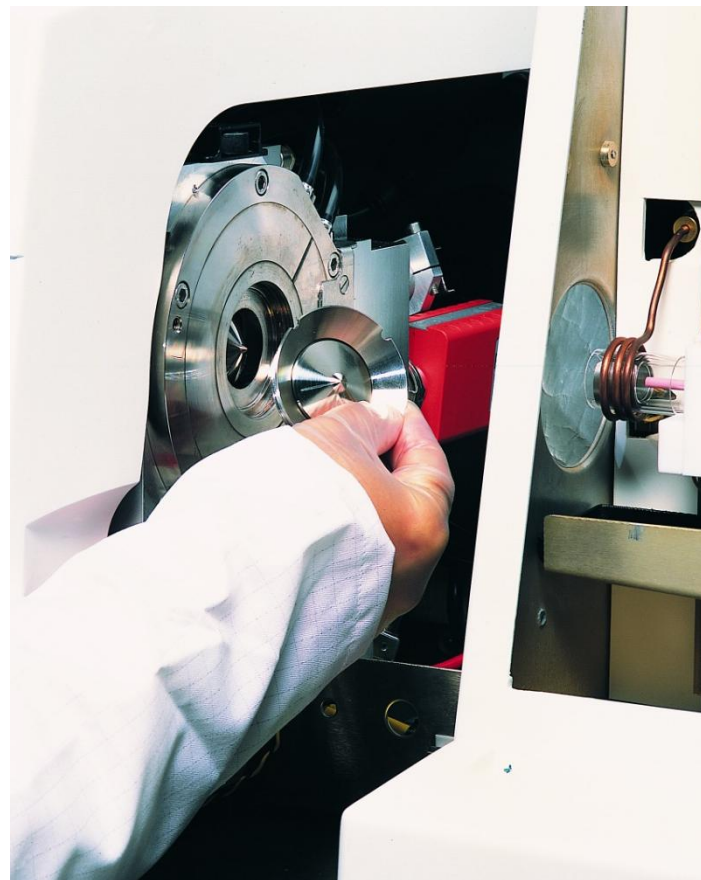
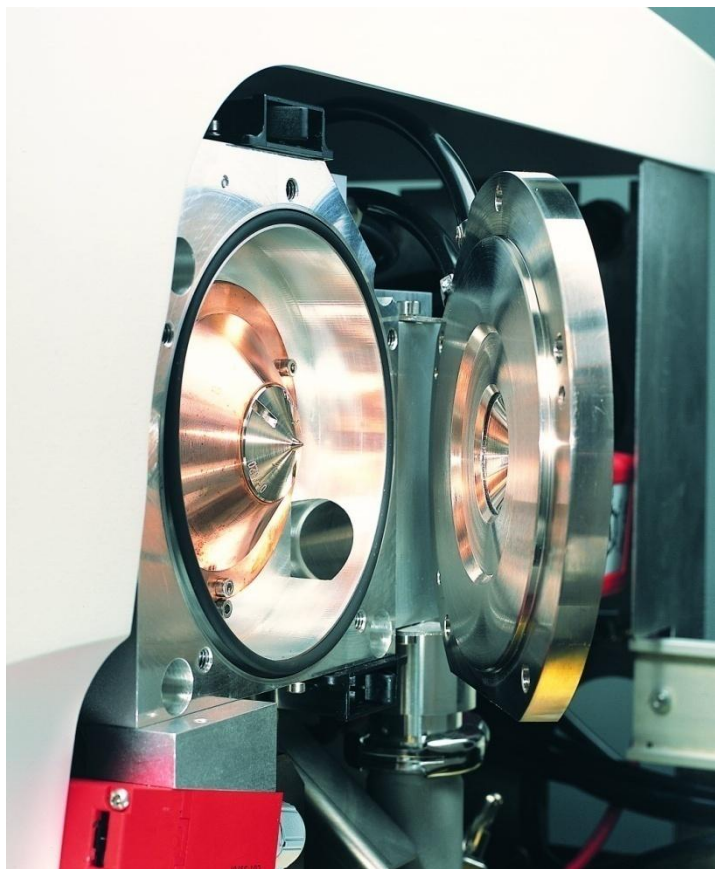
- low ion energies with a small energy distribution
- no orifice discharge, no orifice ions in the spectrum
- long orifice lifetime
- relative independence of the ion optic parameters from the plasma conditions



SAMPLER ICP-MS HILGER

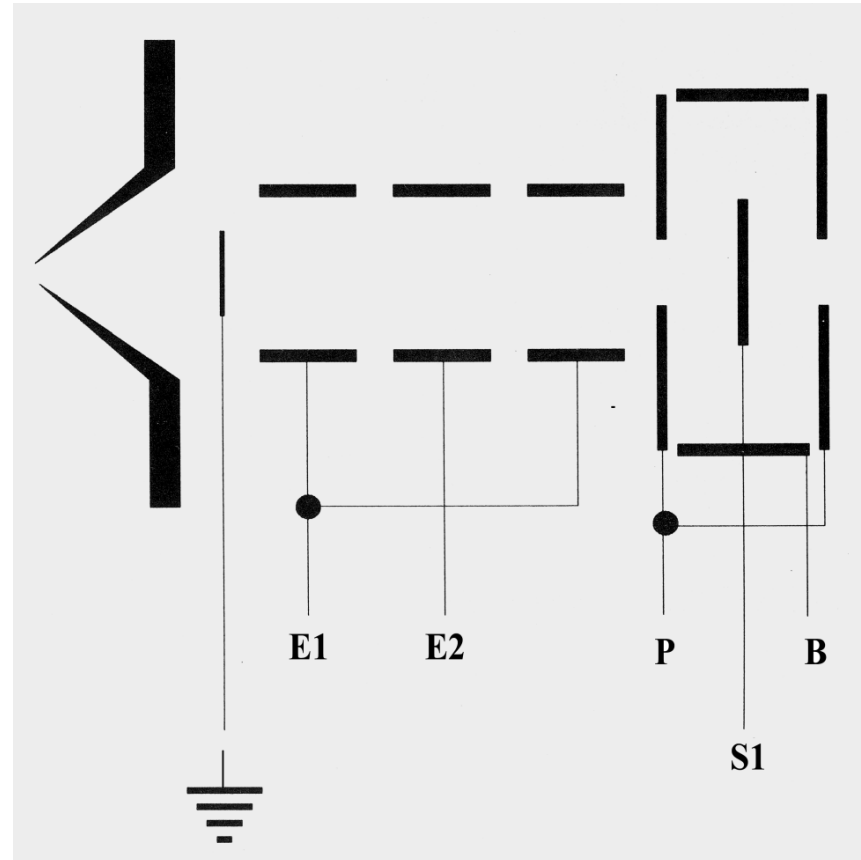


INTERFACE ICP-MS HILGER



FUNKCE IONTOVÉ OPTIKY

- Extrakce iontů z neutrálních specií
- Fokusace iontů do úzkého kolimovaného paprsku
- Minimální závislost na hmotnosti iontů
- Musí odstranit neutrální atomy, molekuly a fotony



ANALYZÁTORY PRO ICP-MS

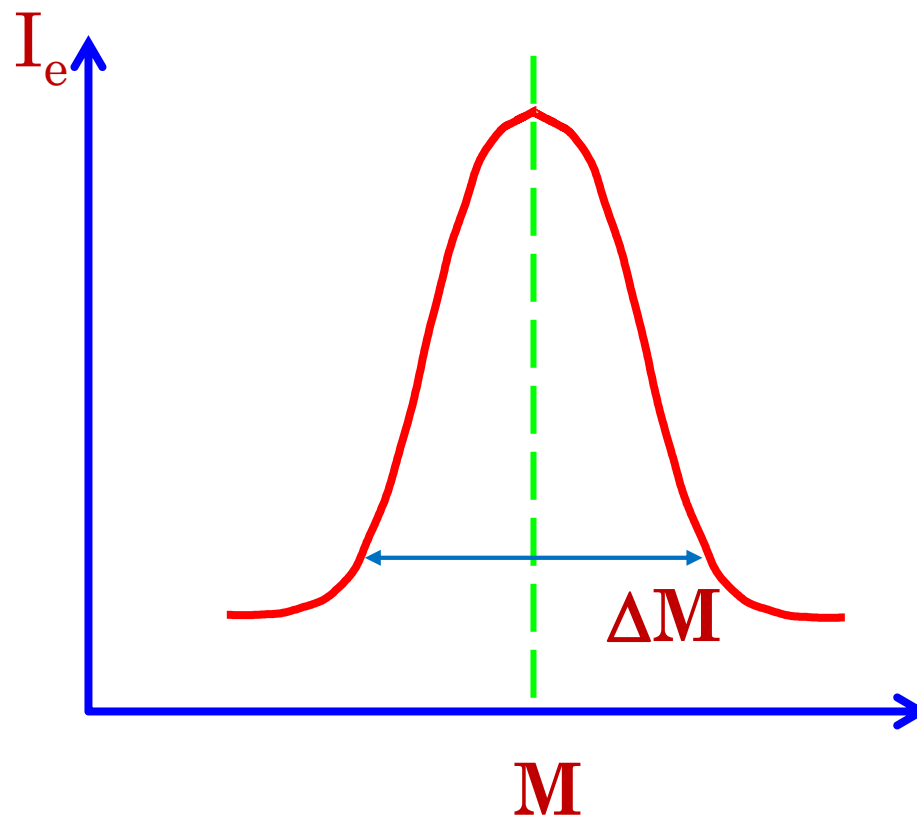
- **Statické analyzátory** jsou iontově optickou analogií světelného optického spektrometru (hranol + čočka) a označují se také jako **spektrometry deflexní**.
 - Ionty zvoleného poměru m/z jsou přivedeny na centrální dráhu kombinací statických polí – použití zejména pro
 - spektrometrii vysokého rozlišení (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 jejich letu mezi zdrojem a detektorem (analyzátor z doby letu)

ROZLIŠOVACÍ SCHOPNOST

- Rozlišovací schopnost R:

$$R = \Delta M / M$$

- ΔM se měří při 50% (FWHM, Full Width at Half Maximum) nebo 10% maximální výšky píku



ROZLIŠOVACÍ SCHOPNOST PRO ELIMINACI INTERFERENCÍ

analyt	interferent	rozlišovací schopnost
^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$	2500
^{75}As	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	8000
^{80}Se	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$	9700

LORENTZOVA SÍLA

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

kde

\mathbf{F} je Lorentzova síla působící na náboj q

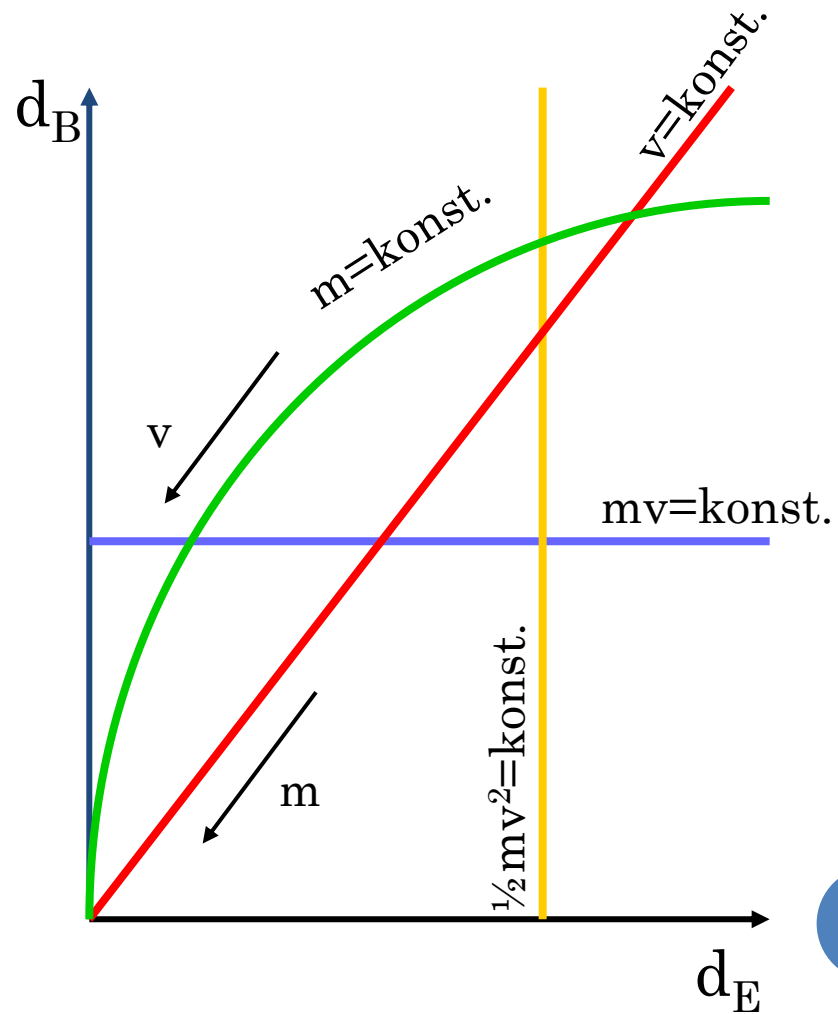
\mathbf{E} je intenzita elektrického pole

\mathbf{B} indukce magnetického pole

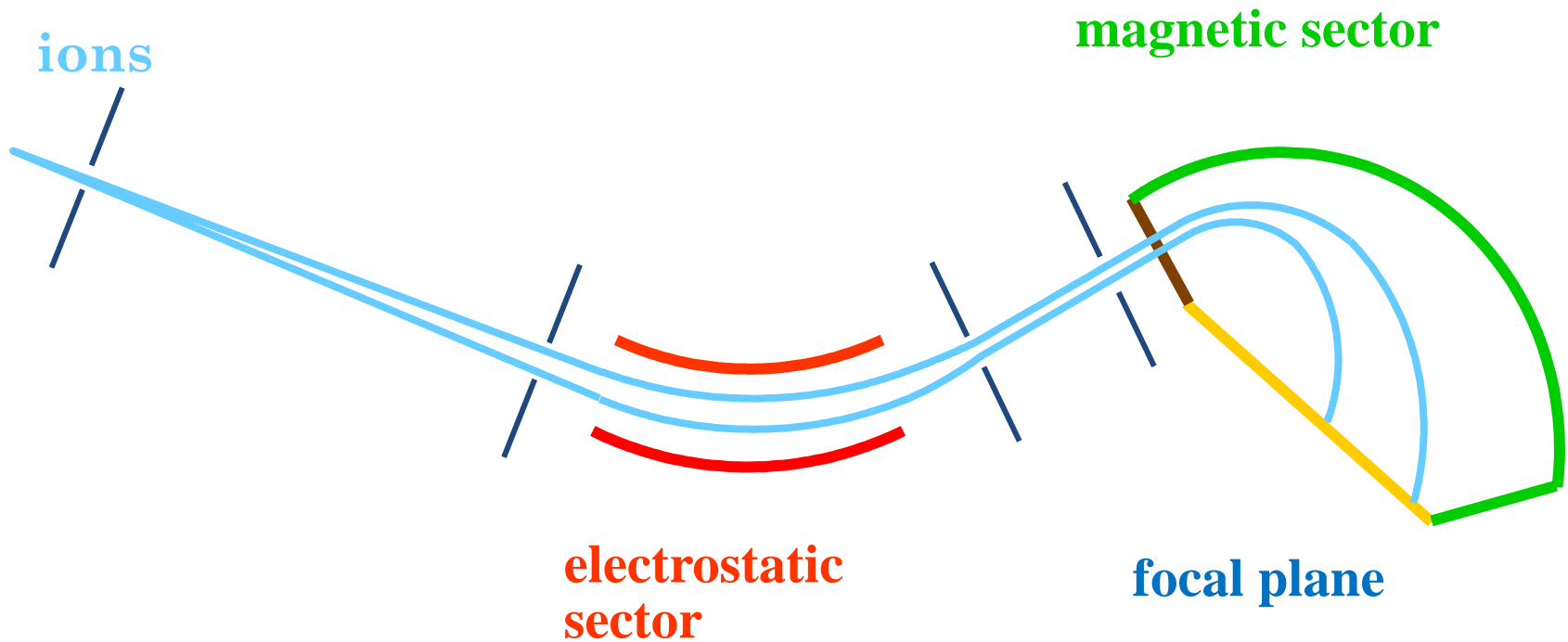
\mathbf{v} je rychlost částice

STATICKÉ ANALYZÁTORY

- Odchylka dráhy iontu d_e v elektrickém a d_b v magnetickém poli:
 $d_e \sim e/(mv^2)$
 $d_b \sim e/(mv)$
- Ze soustavy těchto rovnic je možné stanovit m a v . Pro separaci iontů různých hmot a rychlostí je tedy nutné použít vychylování jak elektrickým, tak magnetické pole



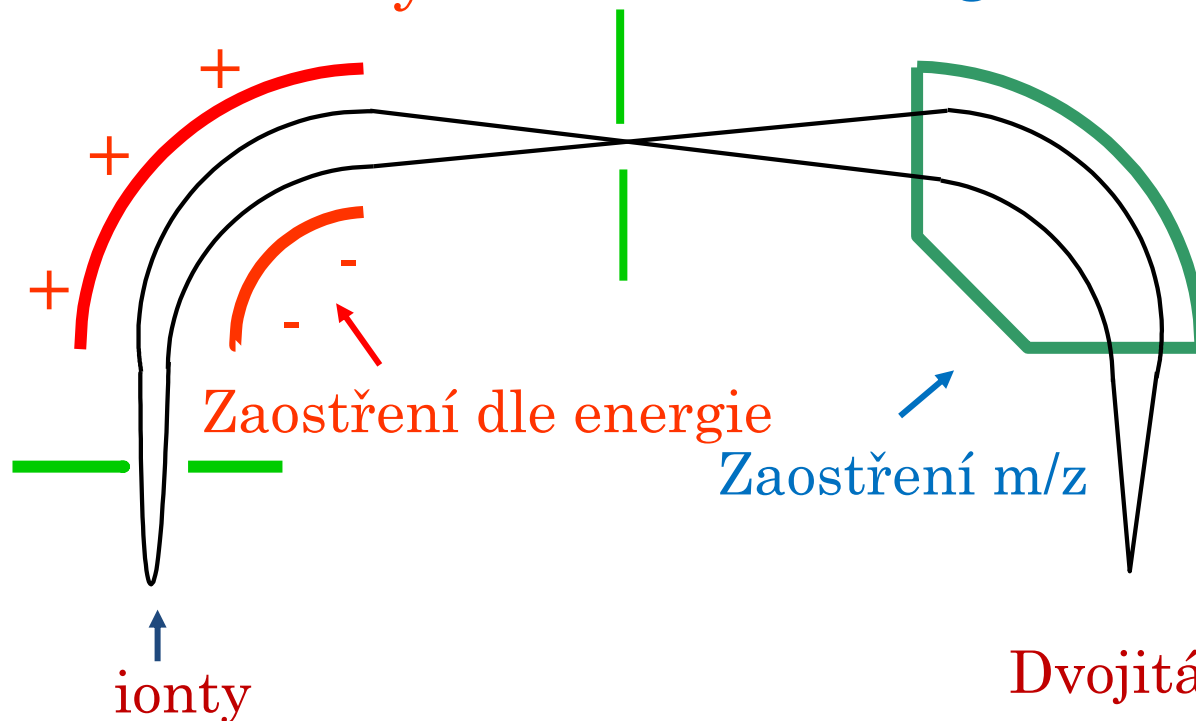
MATTAUCH-HERZOG SEKTOROVÝ SPEKTROGRAF



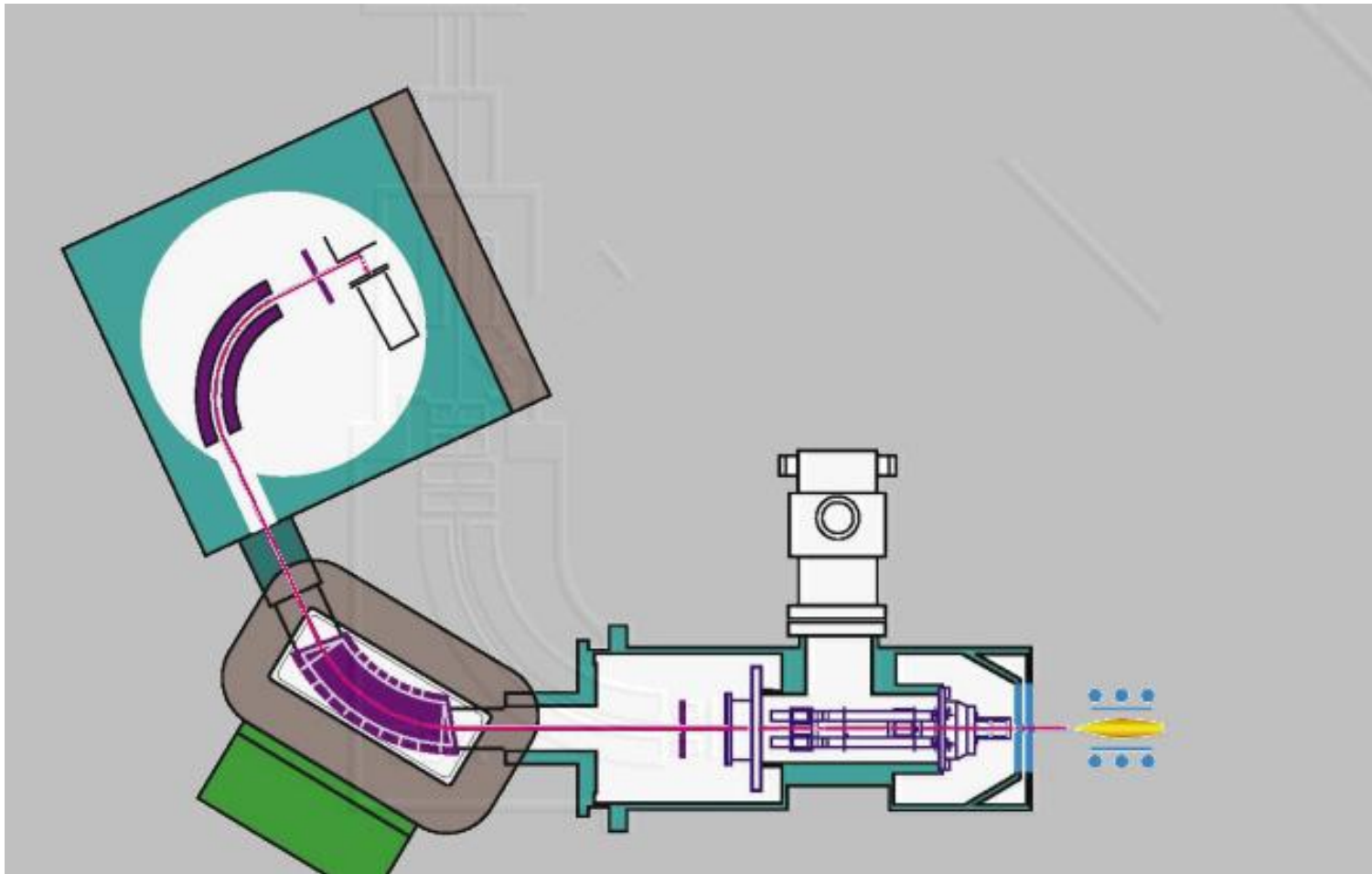
NIER-JOHNSON SEKTOROVÝ ANALYZÁTOR

elektrostatický sektor

magnetický sektor

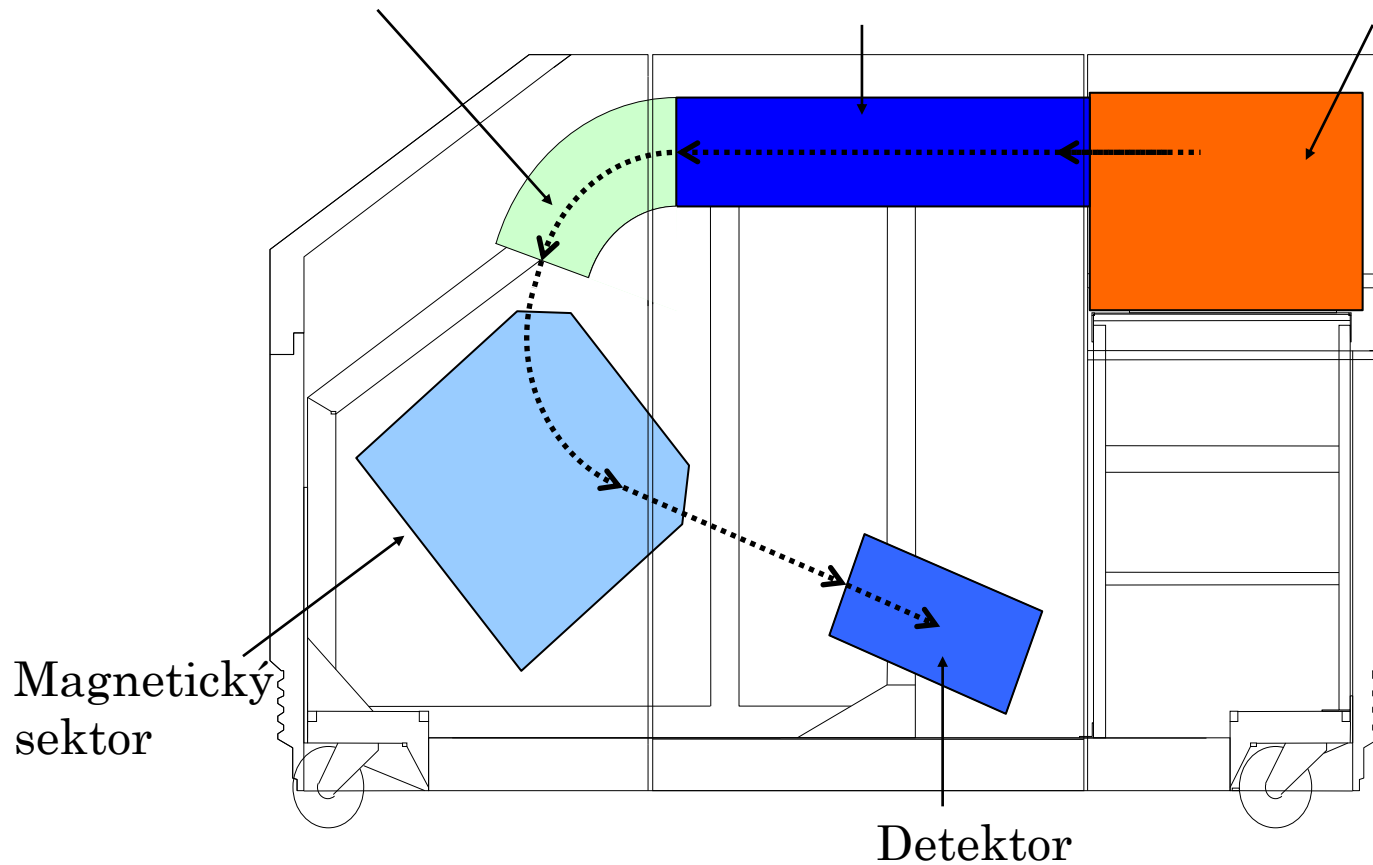


FINNIGAN ELEMENT



HR AXIOM ICP-MS : E + B

Elektrostatický analyzátor Vazební iontová optika ICP iontový zdroj



ROZLIŠENÍ

Nízké rozlišení

Vstupní
štěrbina



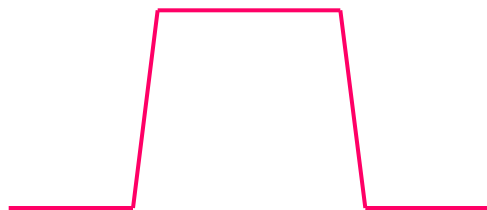
Iontový
paprsek



Štěrbina
detektoru



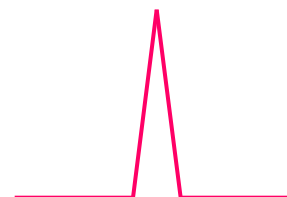
Profil píku



Rozlišení

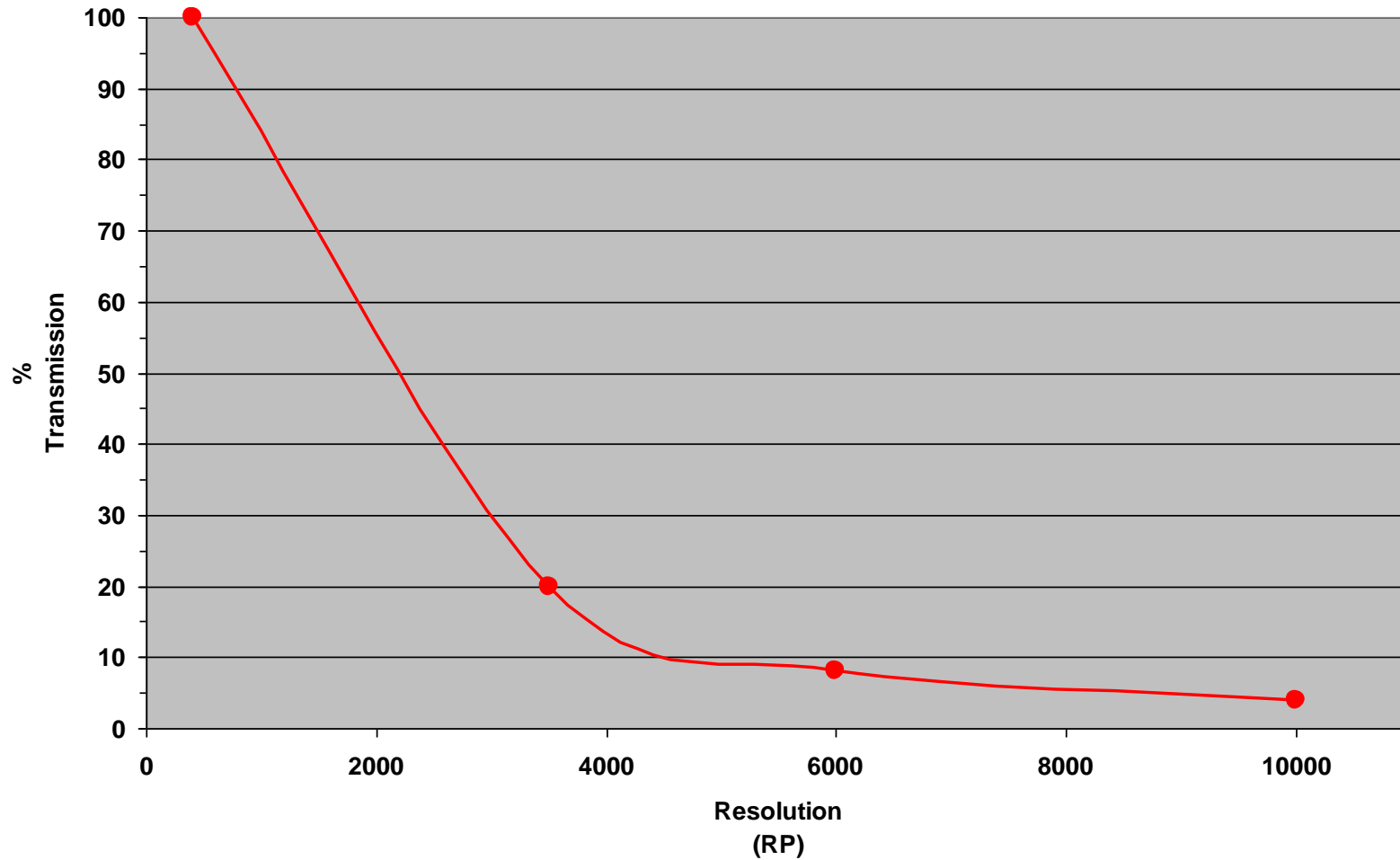
400

Vysoké rozlišení

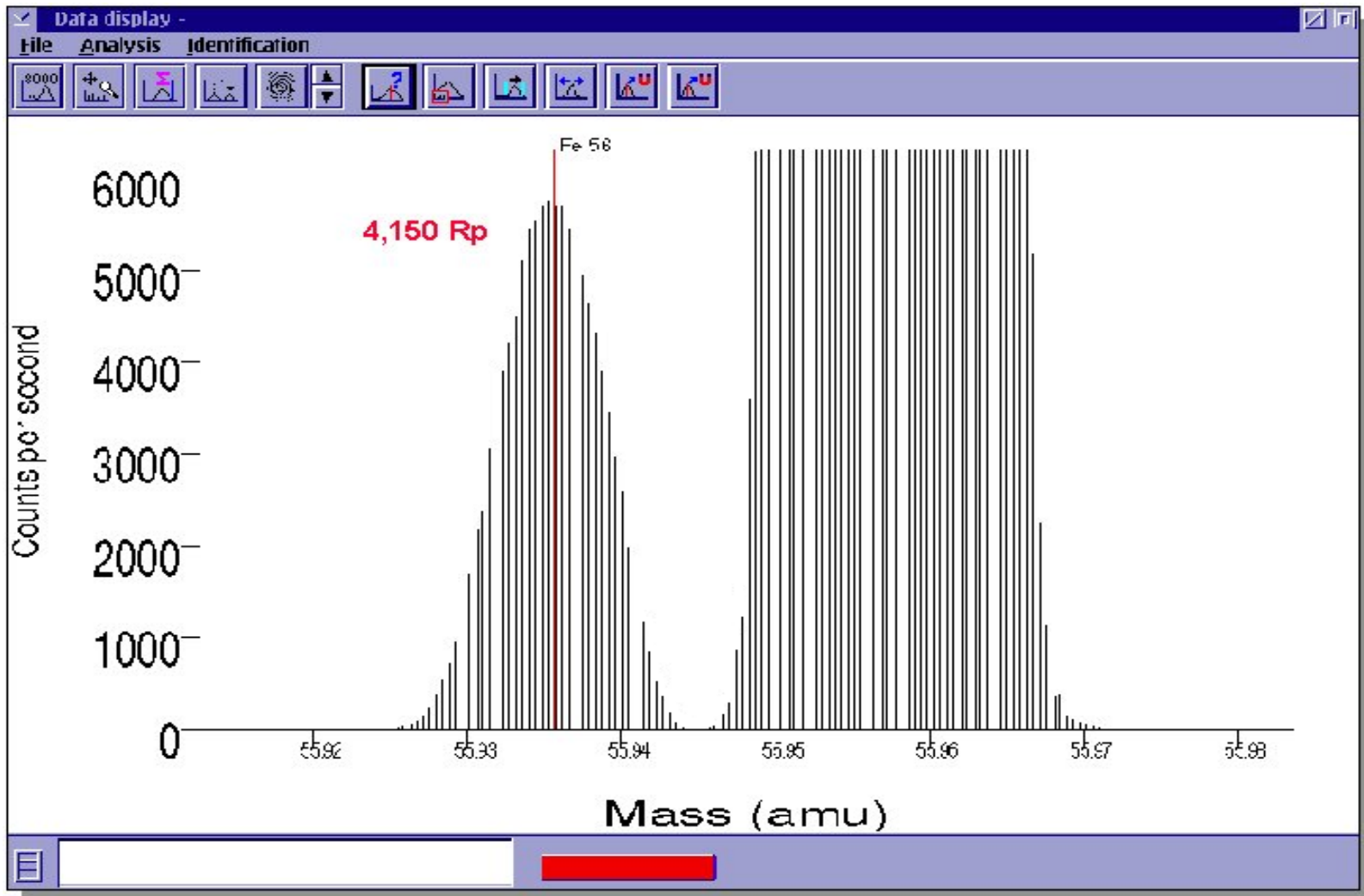


10 000

PROPUSTNOST VS. ROZLIŠENÍ (AXIOM)

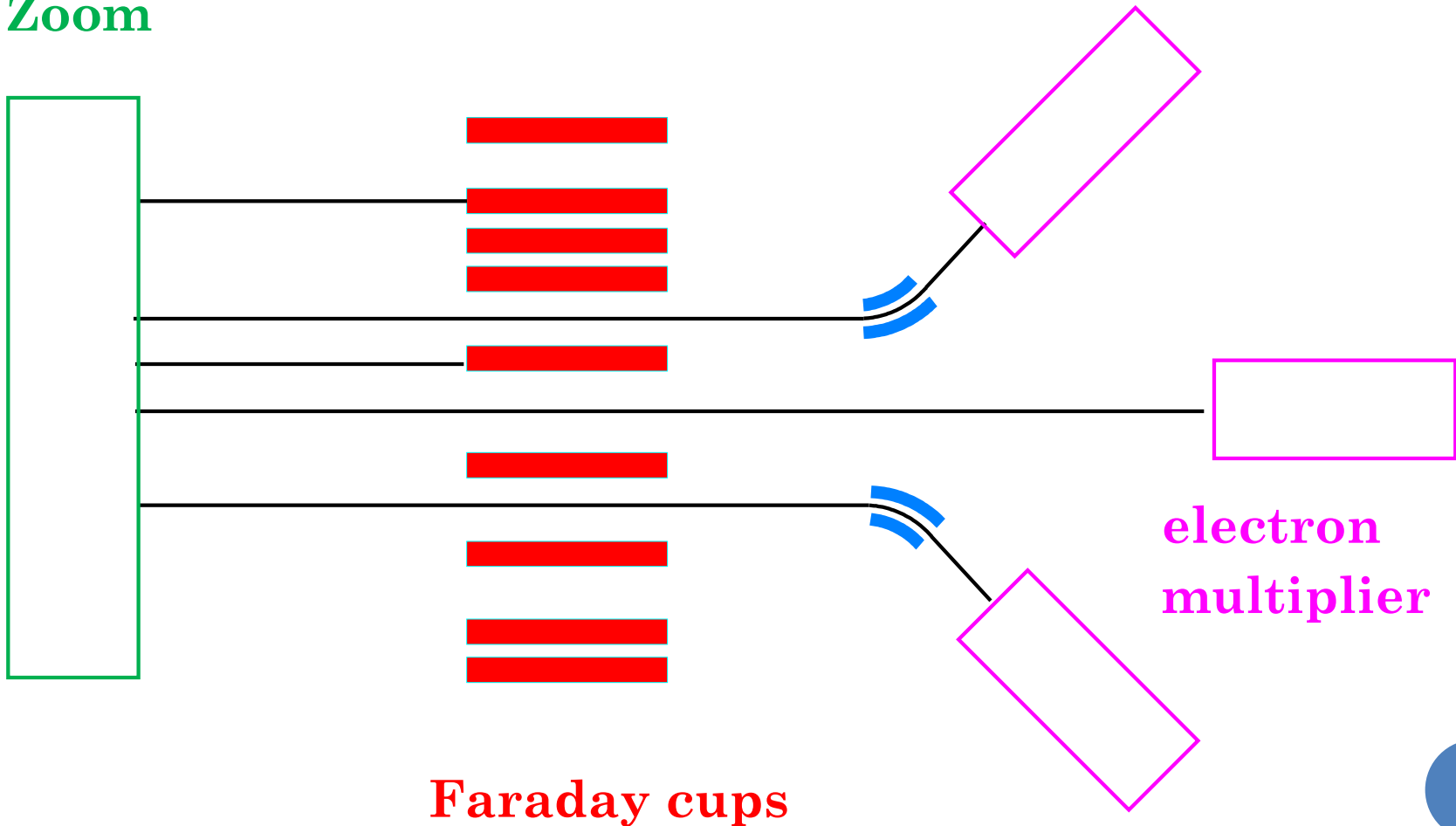


SEPARACE FE/ARO



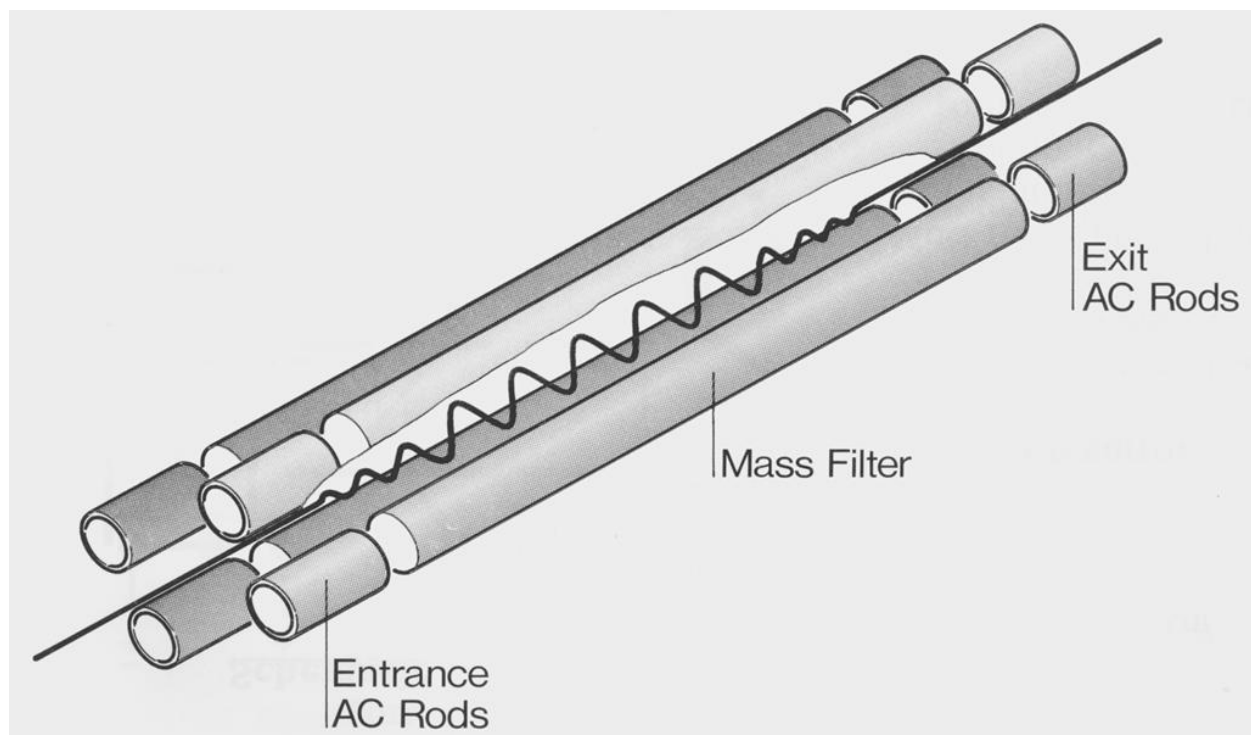
MULTIKOLEKTOR

Zoom

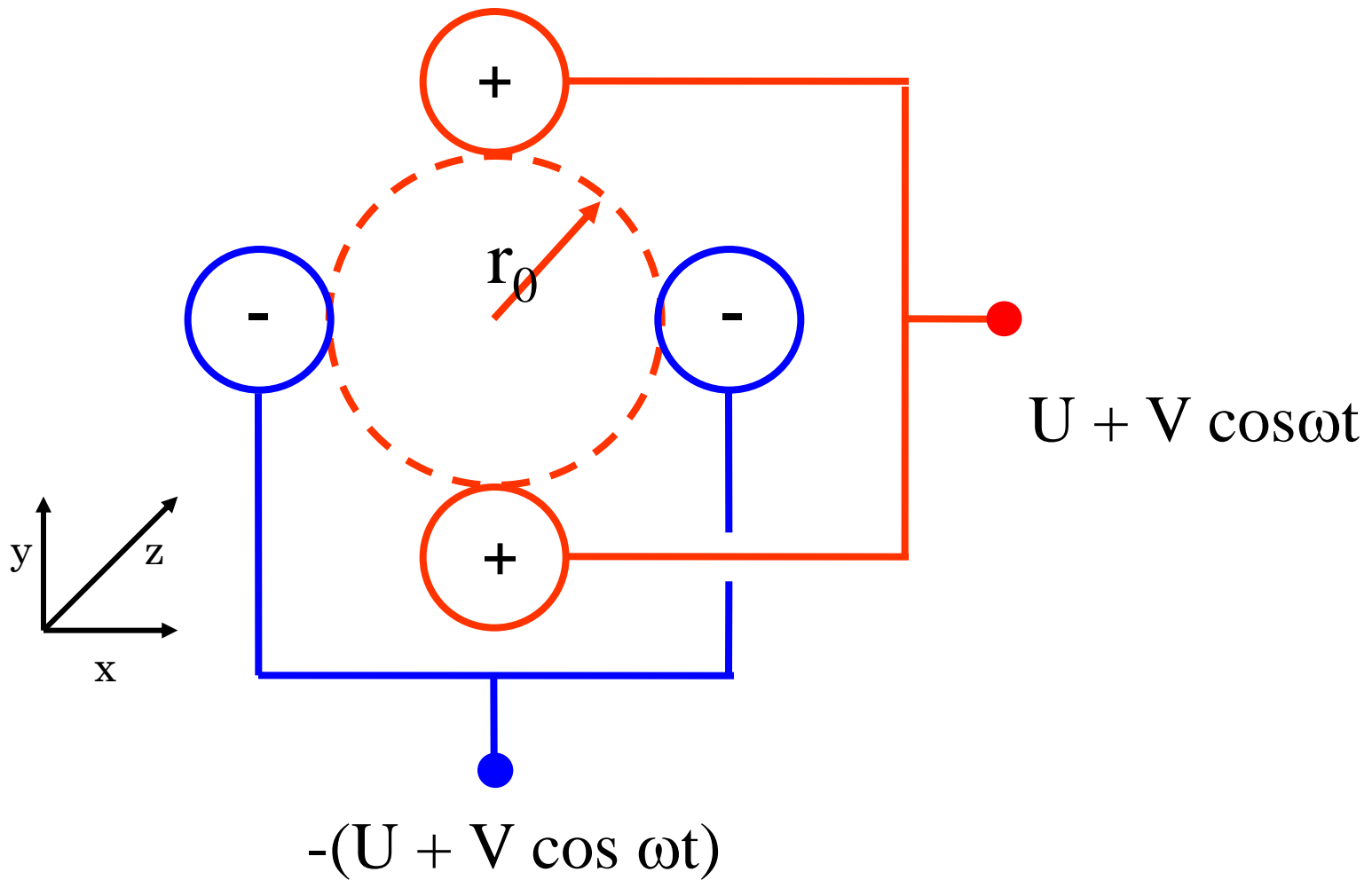


KVADRUPÓLOVÝ HMOTOVÝ FILTR

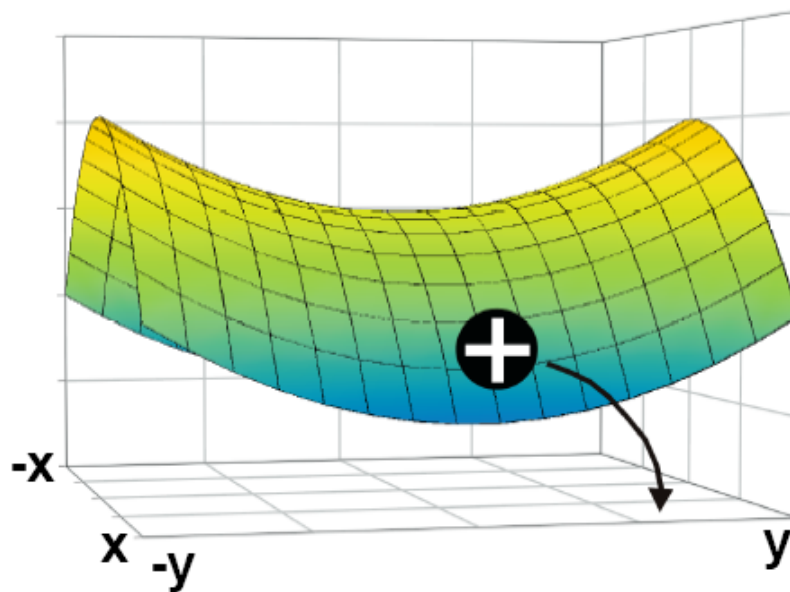
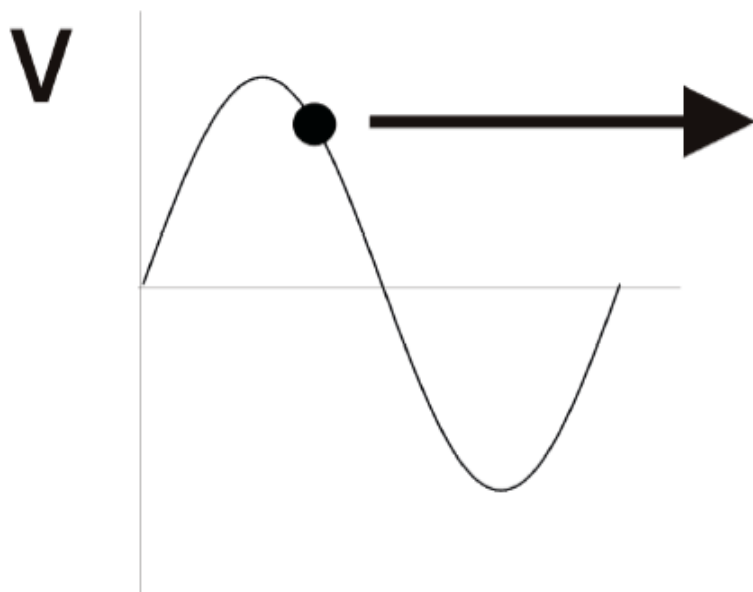
- Je to základní hmotový filtr
- Propouští pouze ionty o určitém poměru m/z
- Propouštěná hmotnost (resp. m/z) je lineárně závislá na elektrickém potenciálu elektrod



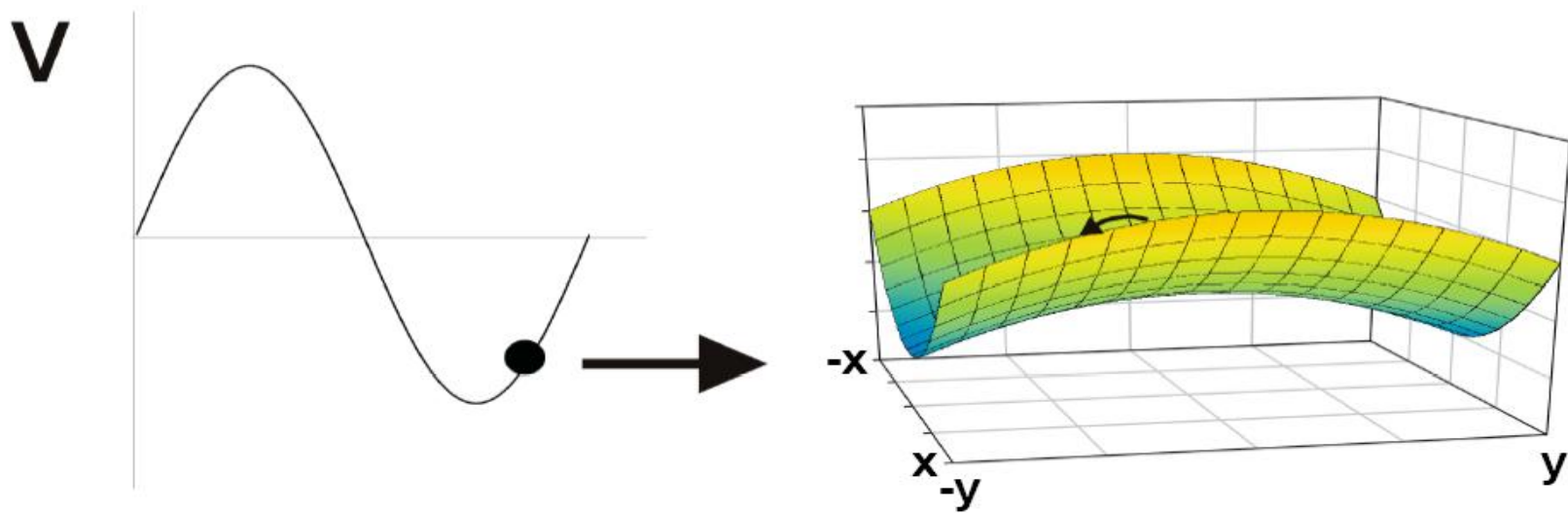
PRINCIP KVADRUPÓLOVÉHO FILTRU



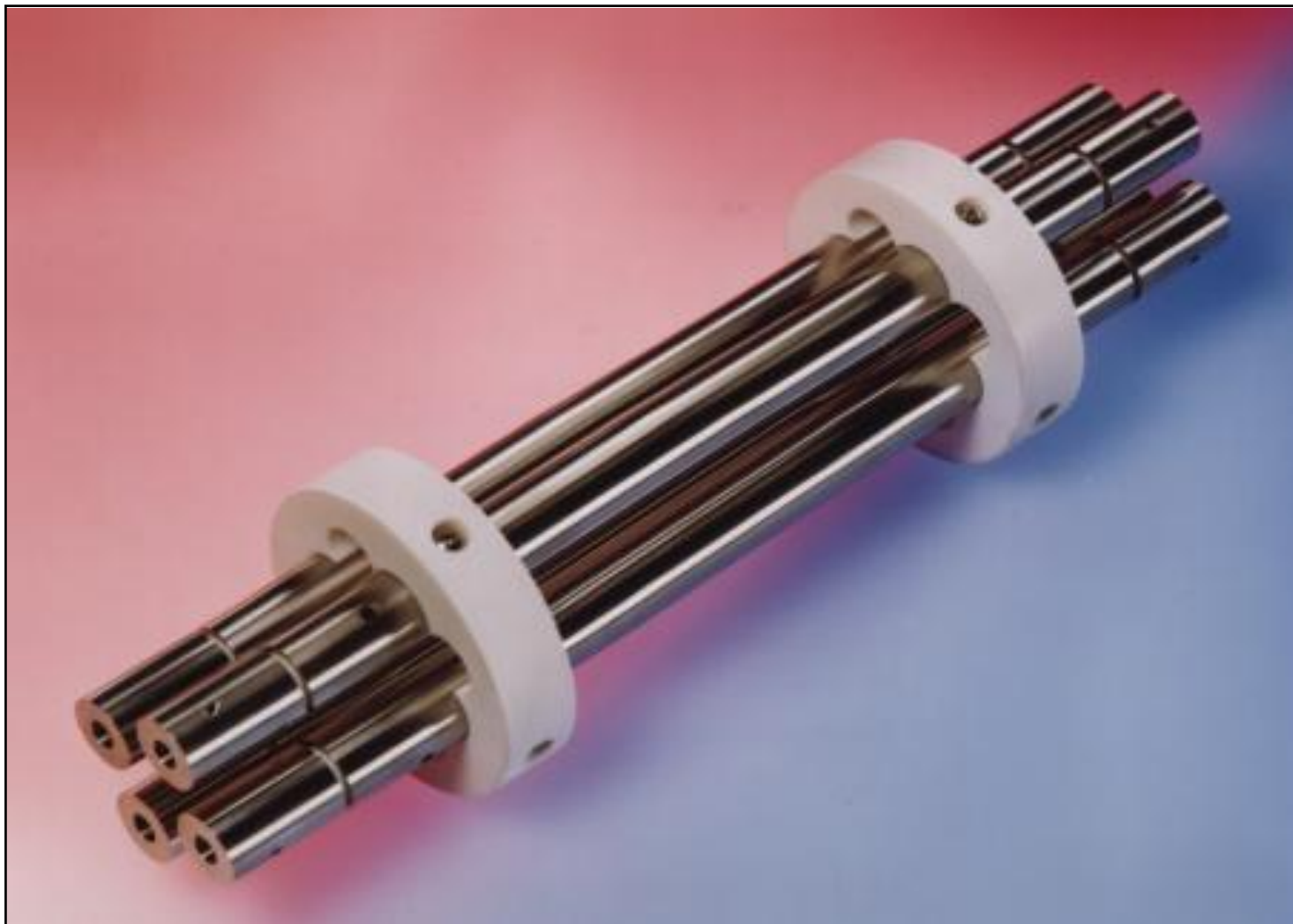
KVADRUPÓLOVÉ POLE +



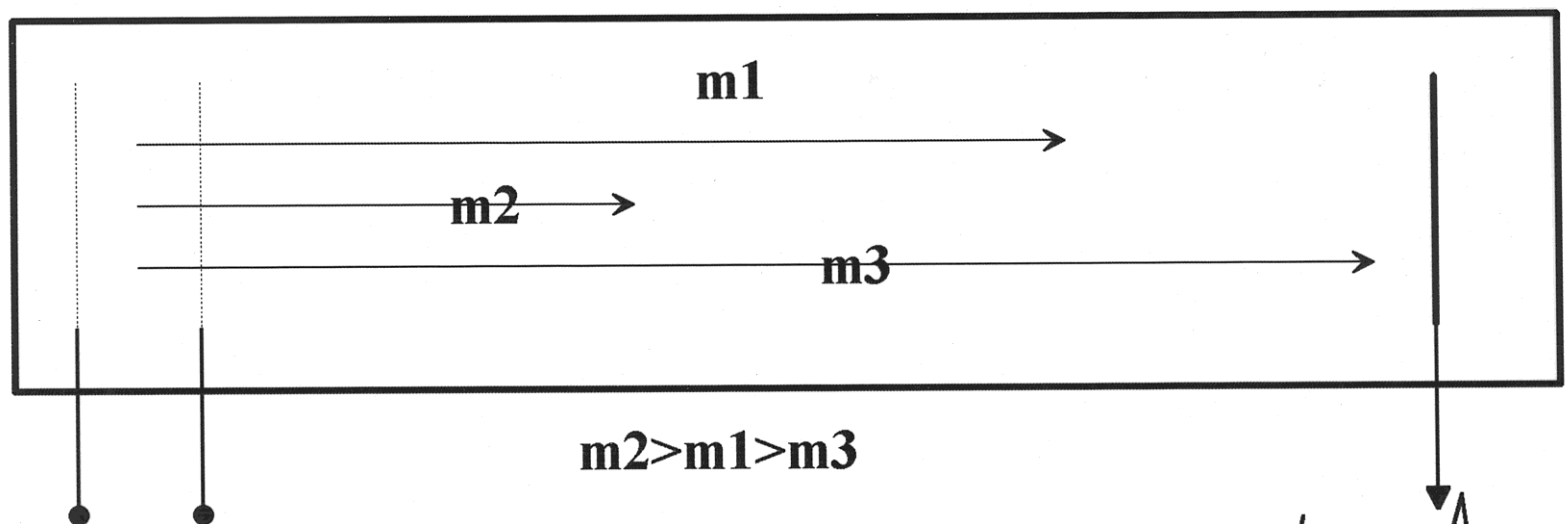
KVADRUPÓLOVÉ POLE -

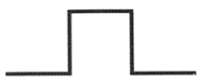
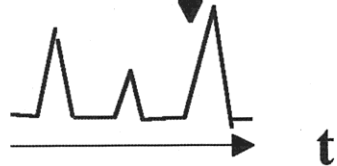


KVADRUPÓL (THERMO ELEMENTAL)



PRŮLETOVÉ ANALYZÁTORY - TOF

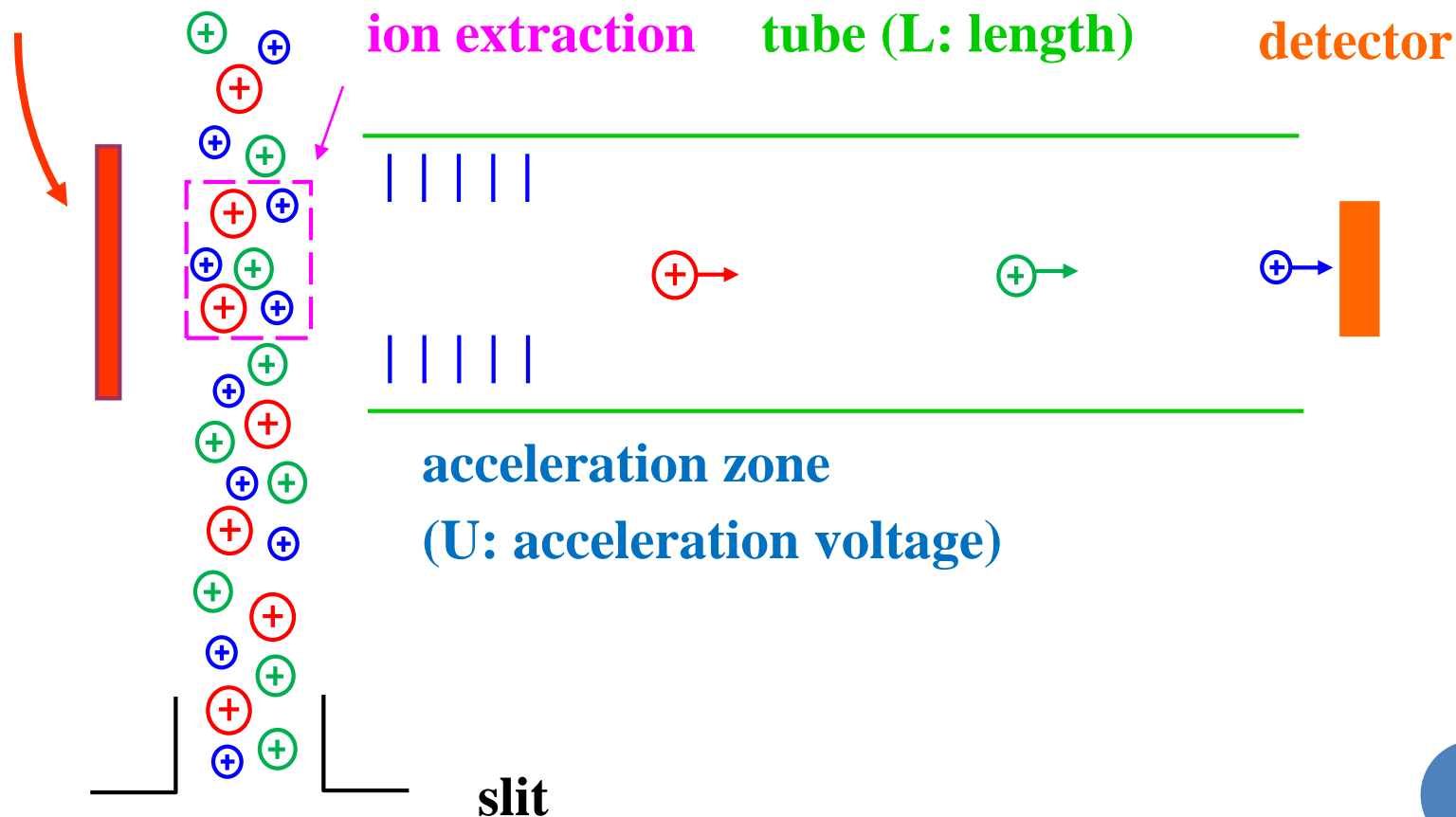



 $eU = \frac{1}{2}mv^2$
 $\frac{L}{t} = v \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2e}{m}U}$


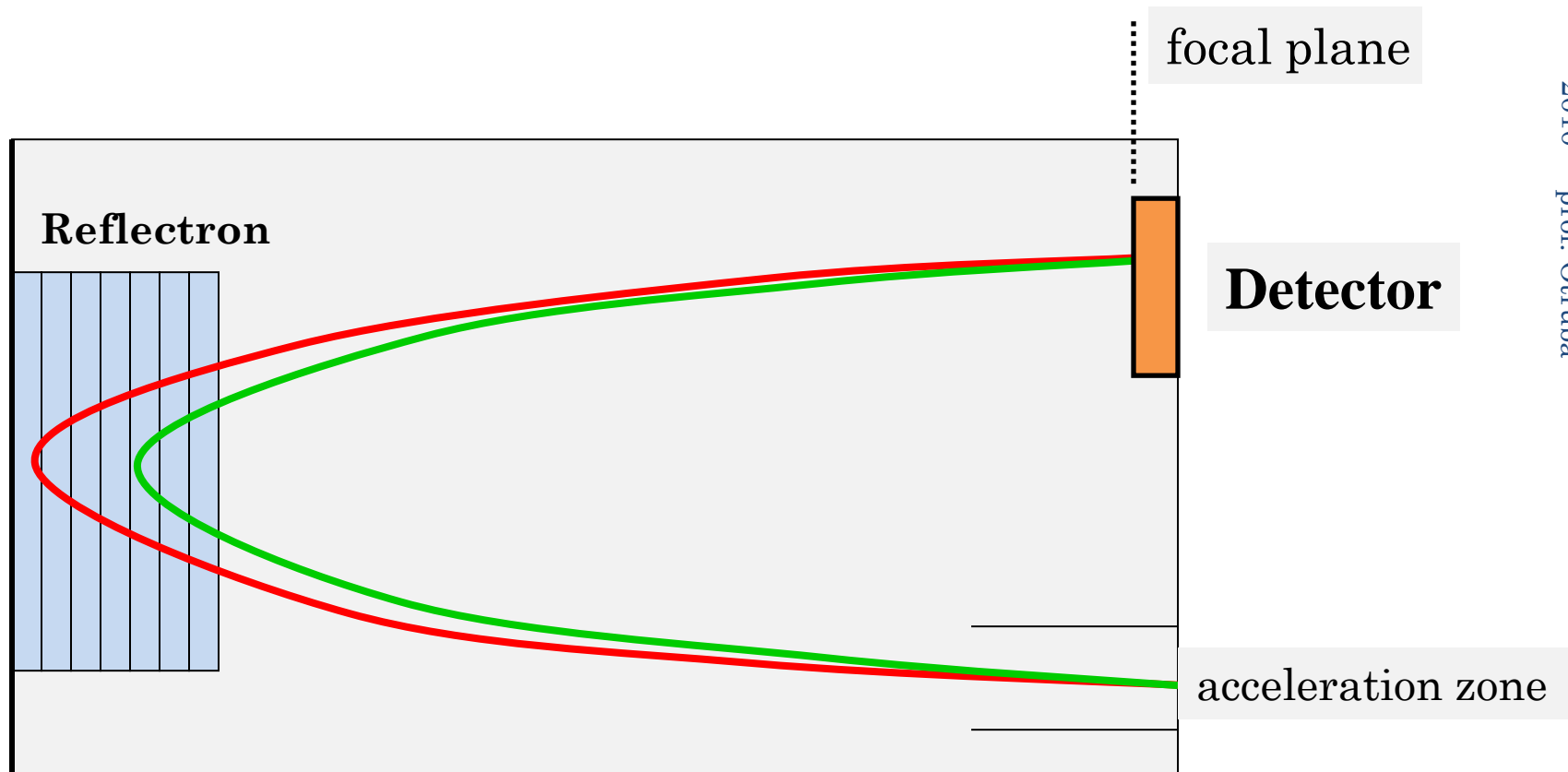
$v \cong 1,39 \cdot 10^4 \sqrt{U/M} \quad (m \cdot s^{-1})$

TIME-OF-FLIGHT HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETR S ORTHOGONÁLNÍ EXTRAKČÍ

repelling plate

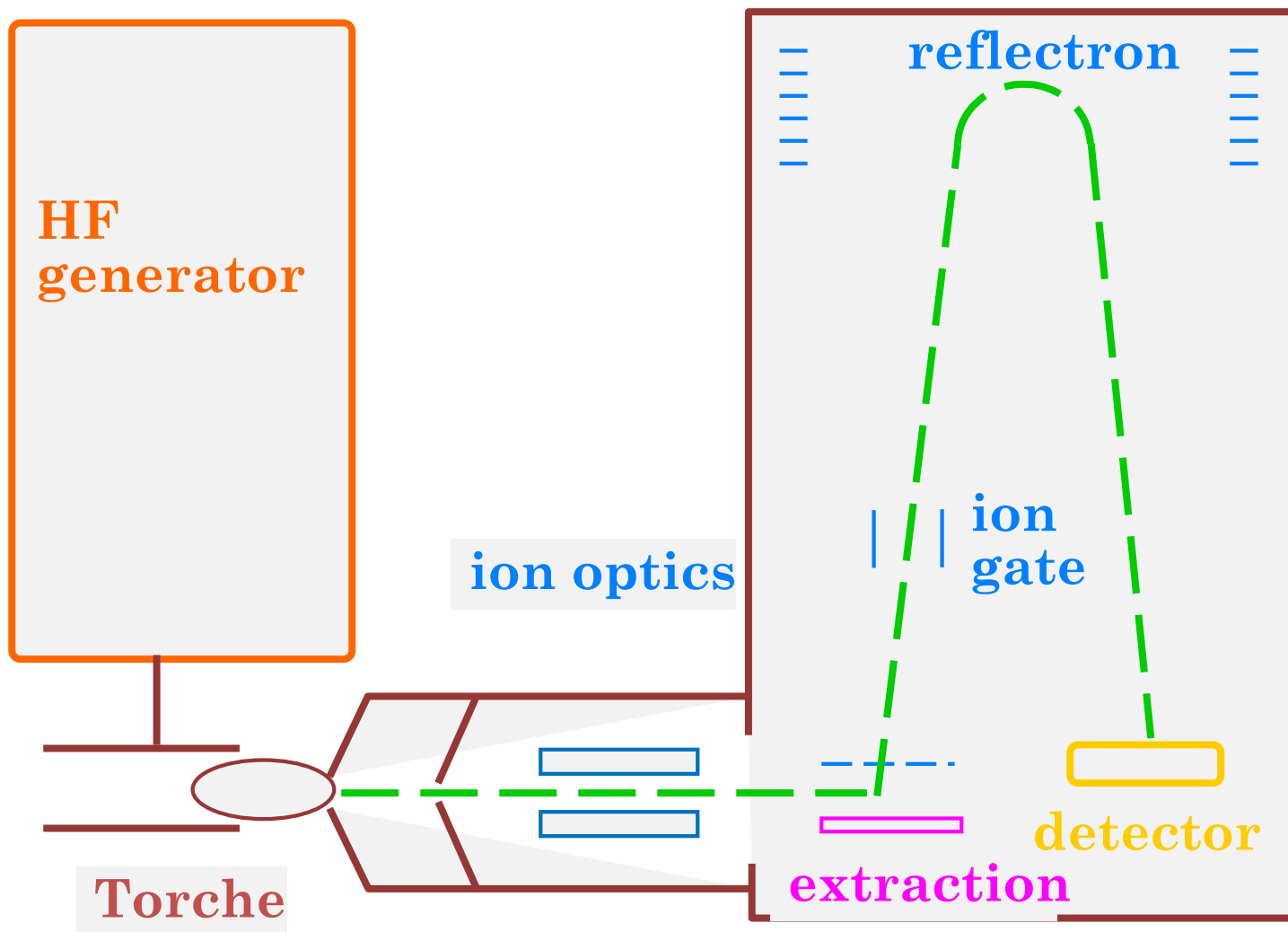


TOF S IONTOVÝM ZRCADLEM (REFLECTRON)

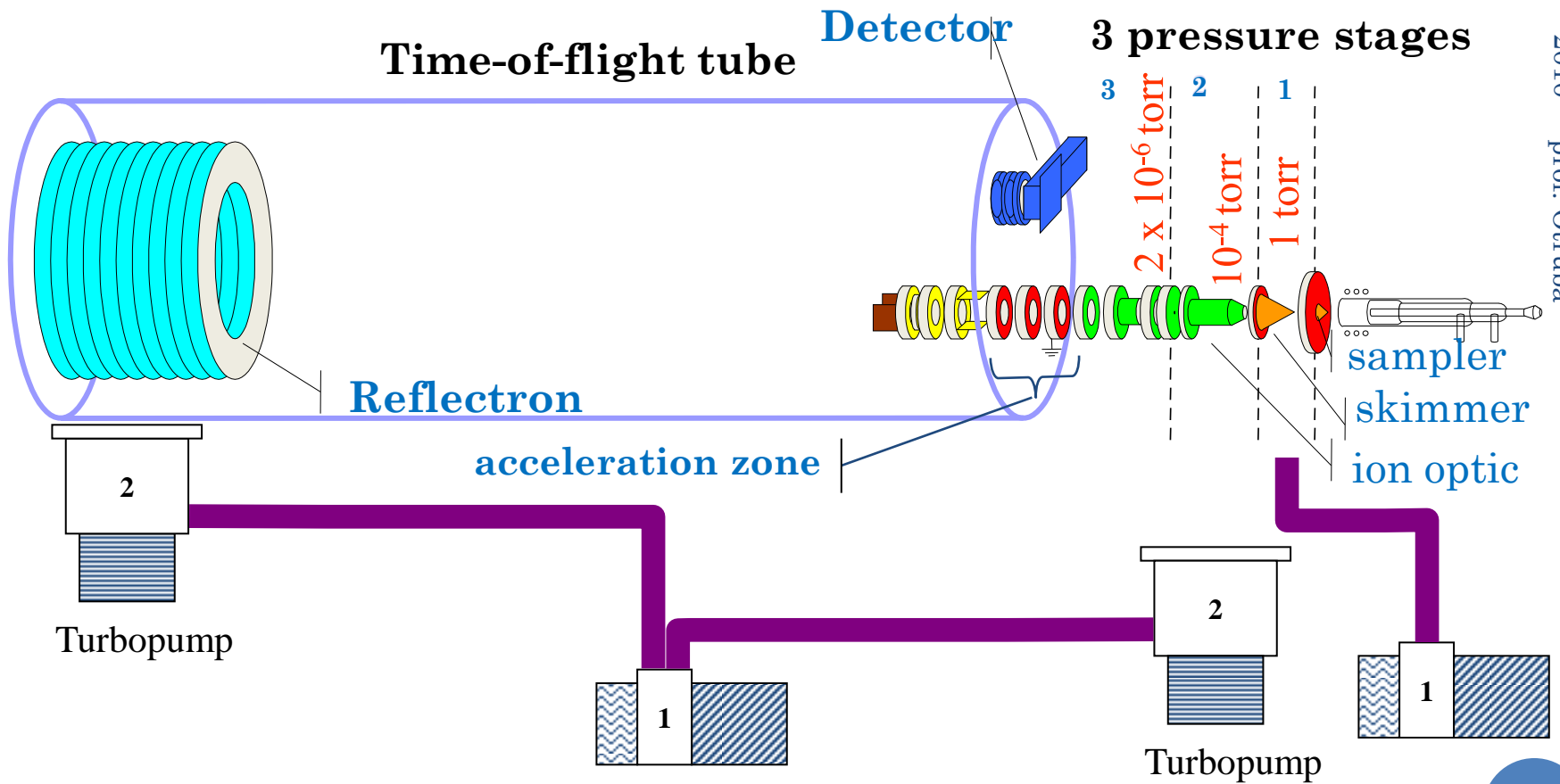


- Ion of mass X , slightly faster (more kinetic energy)
- Ion of mass X , slightly slower (less kinetic energy)

ICP-TOF-MS

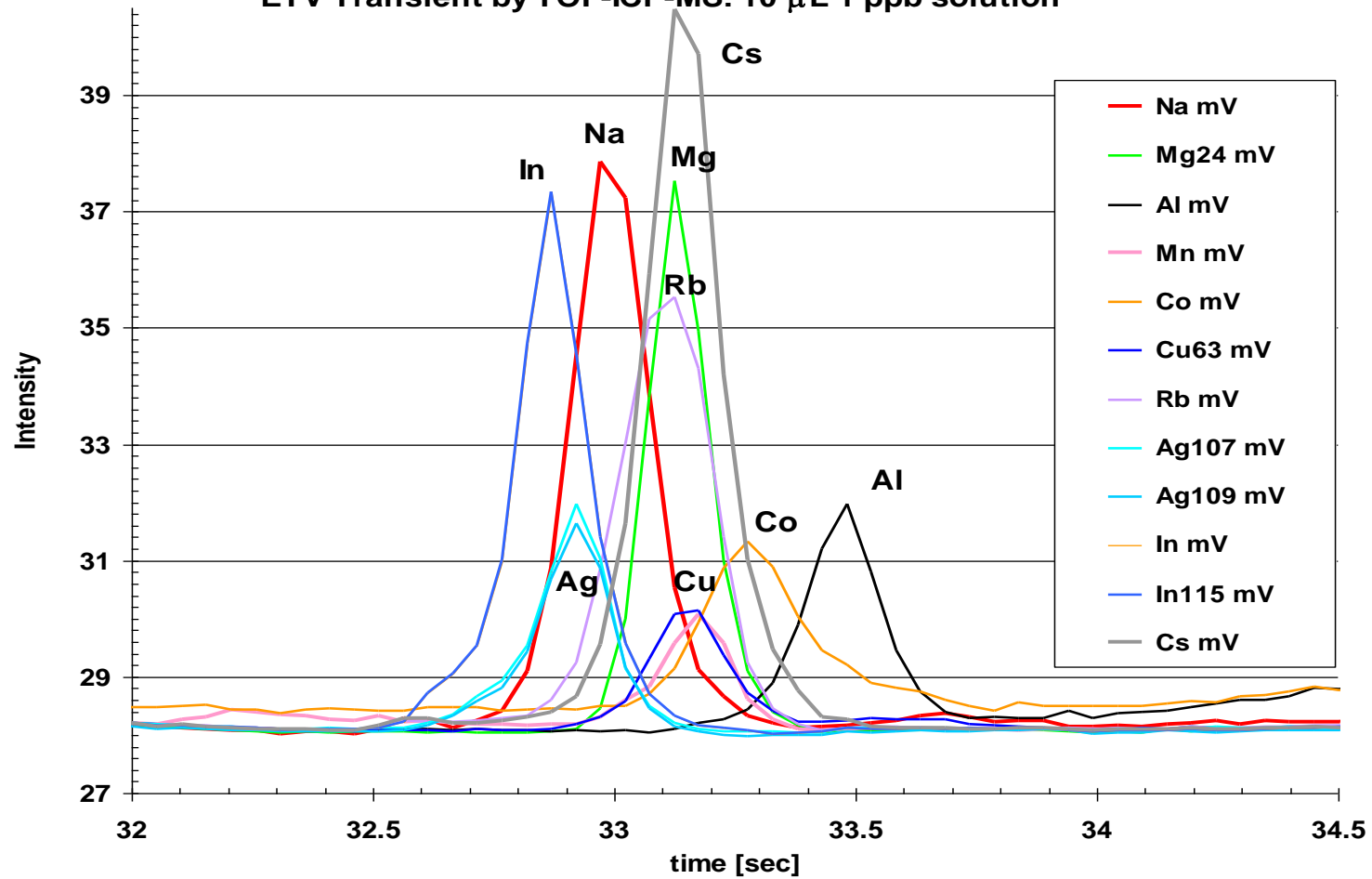


ICP-TOF-MS S AXIÁLNÍ EXTRAKCÍ IONTŮ



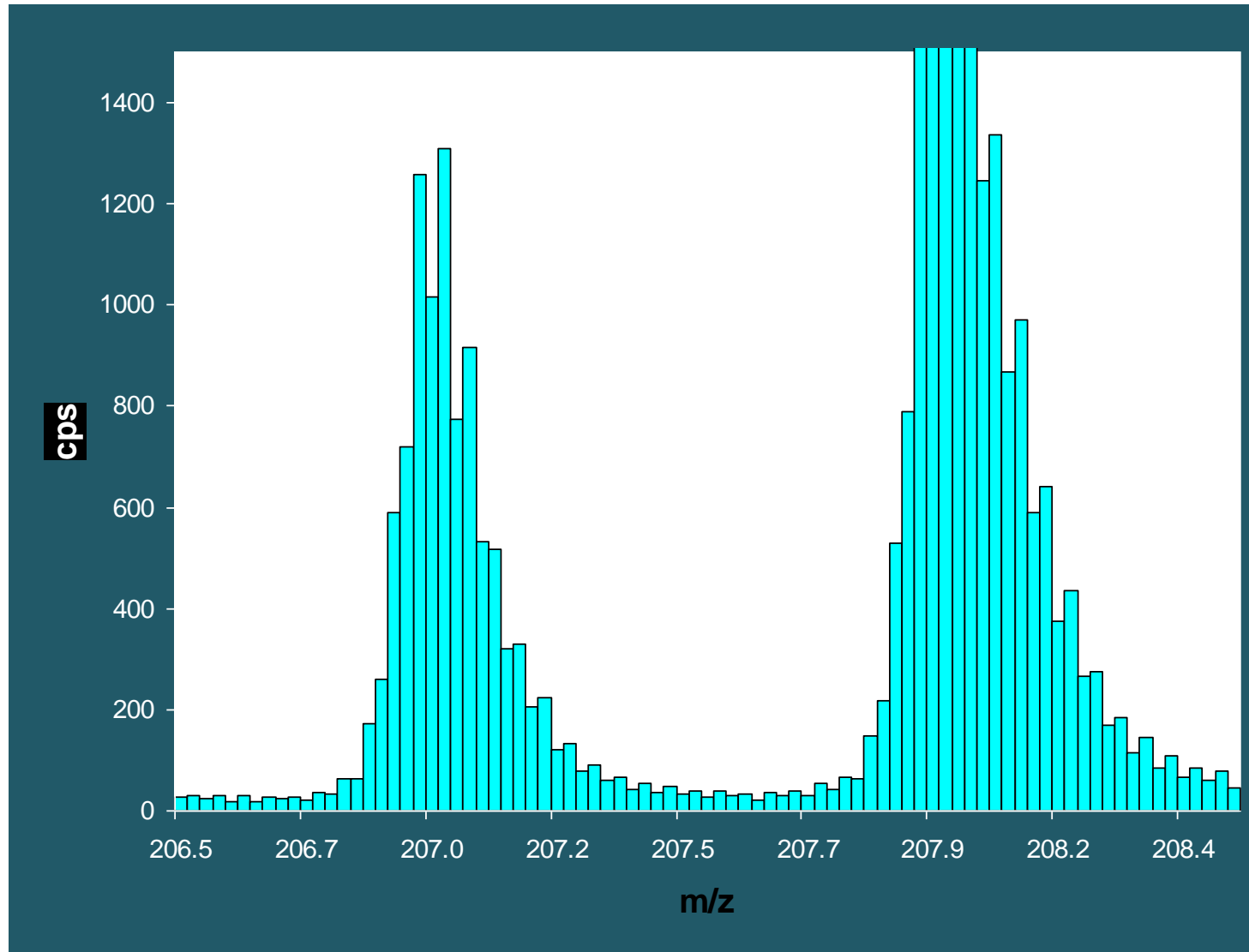
ICP-TOF-MS

ETV Transient by TOF-ICP-MS: 10 μ L 1 ppb solution



RENAISSANCE ICP-TOF-MS

RESOLUTION IN THE HIGH MASS RANGE : 207Pb^+ AND 208Pb^+



INTERFERENCE

IZOBARICKÉ PŘEKRYVY I

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

IZOBARICKÉ 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.

POLYATOMICKÉ INTERFERENCE

- Ar: monomer a dimer, kombinace mezi izotopy 36 (0,33%), 38 (0,06%) a 40 (99,6%).
- voda: O, OH, kombinace s Ar
- vzduch: N₂, N₂H, N
- kyseliny, Cl, S, kombinace s Ar, O, H
- Stabilní oxidy, LaO, CeO,....

IZOBARICKÉ INTERFERENCE NA BÁZI ARGONU

m/z	Molekulové ionty	analyt
40	Ar	Ca
42	ArH ₂	Ca
52	ArC	Cr
54	ArN	Fe, Cr
55	ArNH	Mn
56	ArO	Fe
57	ArOH	Fe
75	ArCl	As
77	ArCl	Se
80	ArAr	Se
91	ArOCl	Zr
93	ArOCl	Nb

ČASTÉ MOLEKULÁRNÍ PŘEKRYVY (S CL)

Molekulární ion	Obsah (%)	izotop	Obsah (%)
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	75.3	^{51}V	99.76
$^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}$	0.03	^{52}Cr	83.76
$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}$	0.15	^{53}Cr	9.55
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$	75.3	^{52}Cr	
$^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^1\text{H}$	0.03	^{53}Cr	
$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^1\text{H}$	0.15	^{54}Fe	5.82
		^{54}Cr	2.38
$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$	24.4	^{53}Cr	
$^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}$	0.01	^{54}Fe	
		^{54}Cr	

POTLAČENÍ SPEKTRÁLNÍCH INTERFERENCÍ

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

RUŠENÍ $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ VS. $^{56}\text{Fe}^+$

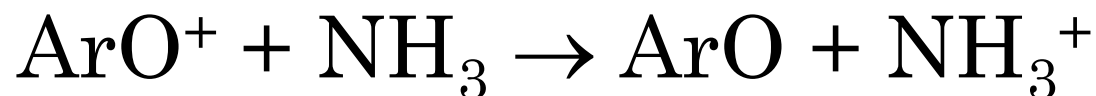
- Cold plasma:

Snížení tvorby Ar^+ a tedy i ArO^+

- High resolution:

Separace píků ArO^+ and Fe^+

- Reakce v plynné fázi/kolize v cele:



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).

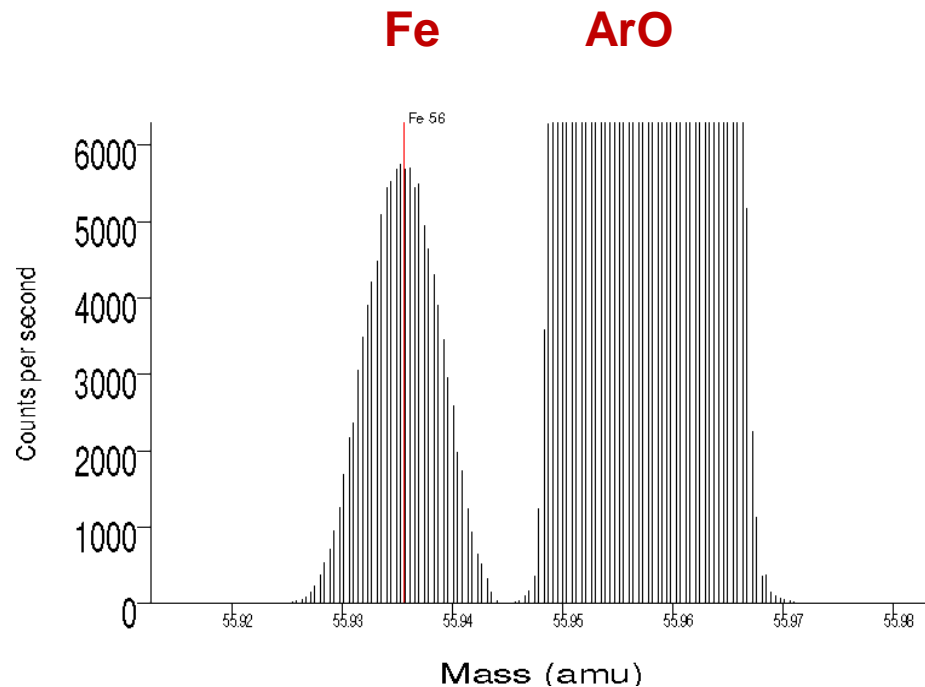
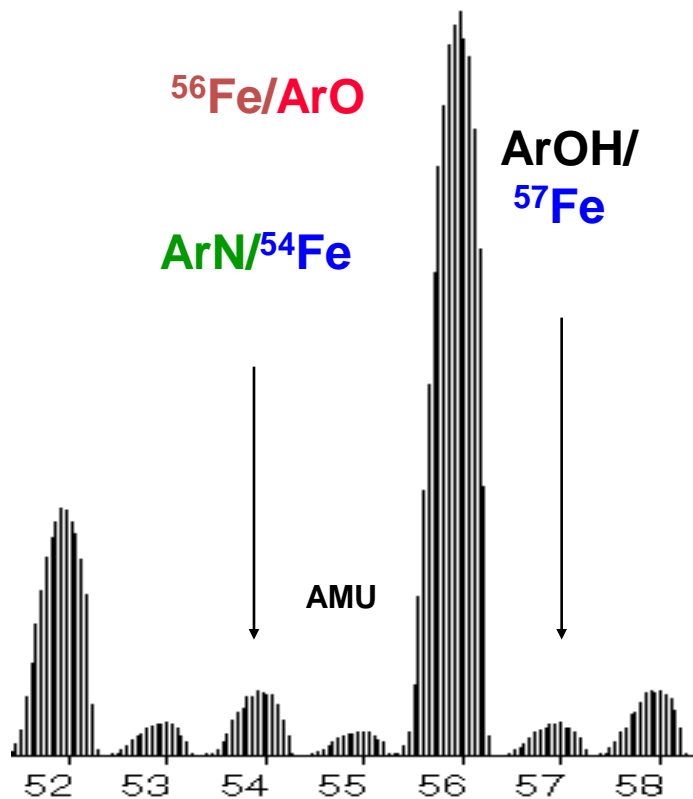
ROZLIŠENÍ POLYATOMICKÝCH INTERFERENCÍ

Analyt	Interferent	Požadované rozlišení
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	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

SEPARACE SIGNÁLŮ ANALYTU A INTERFERENTU

Kvadrupólový ICP-MS

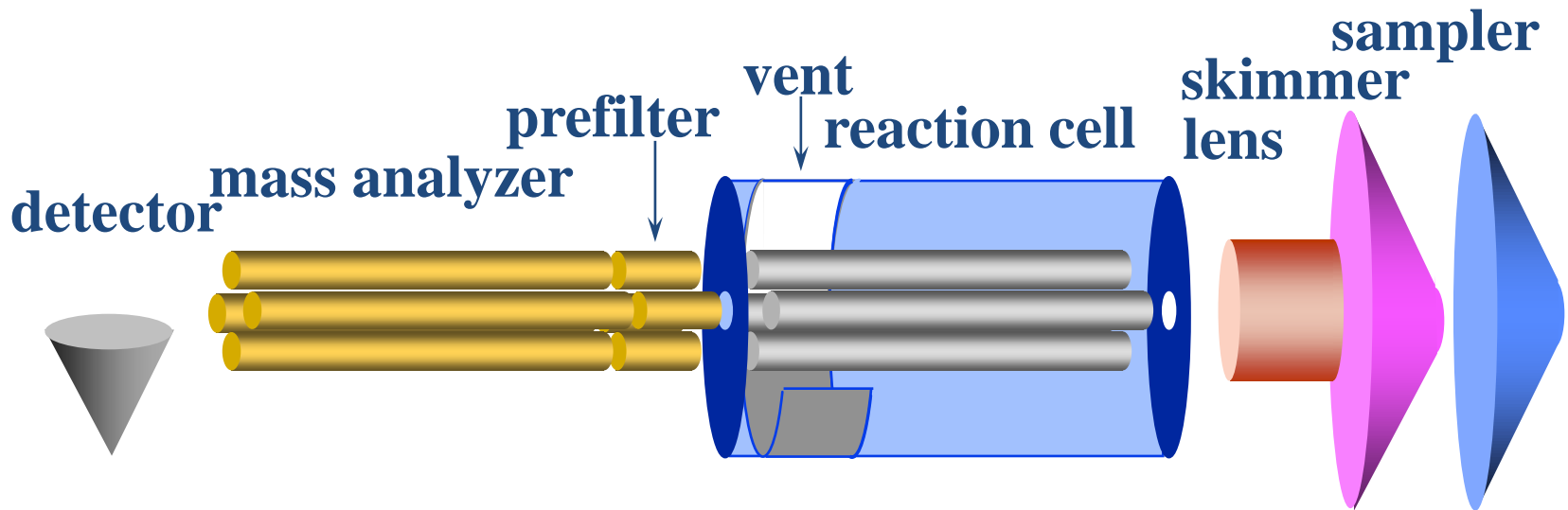
ICP-MS s vysokým rozlišením



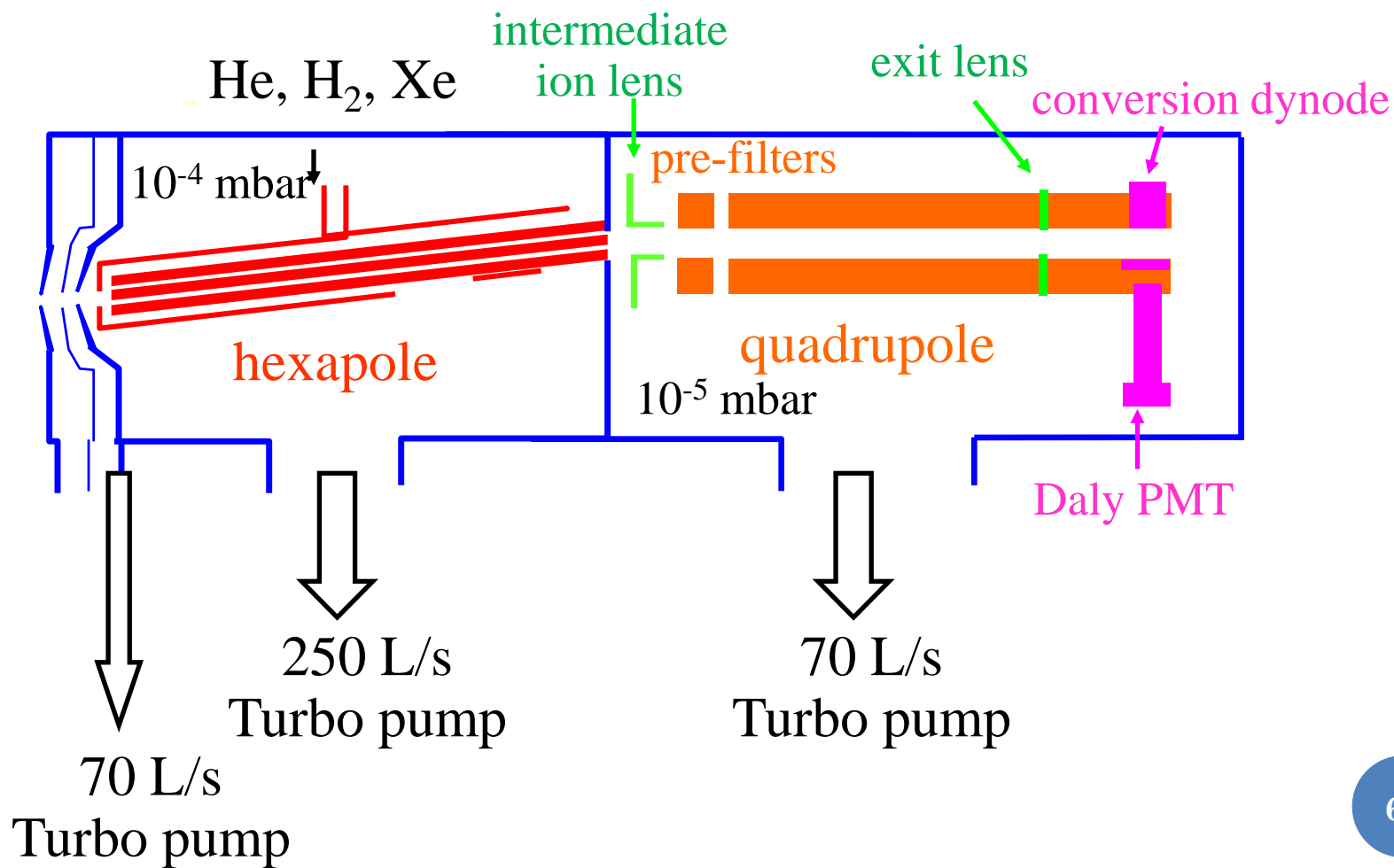
REAKČNÍ (KOLIZNÍ) CELY

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

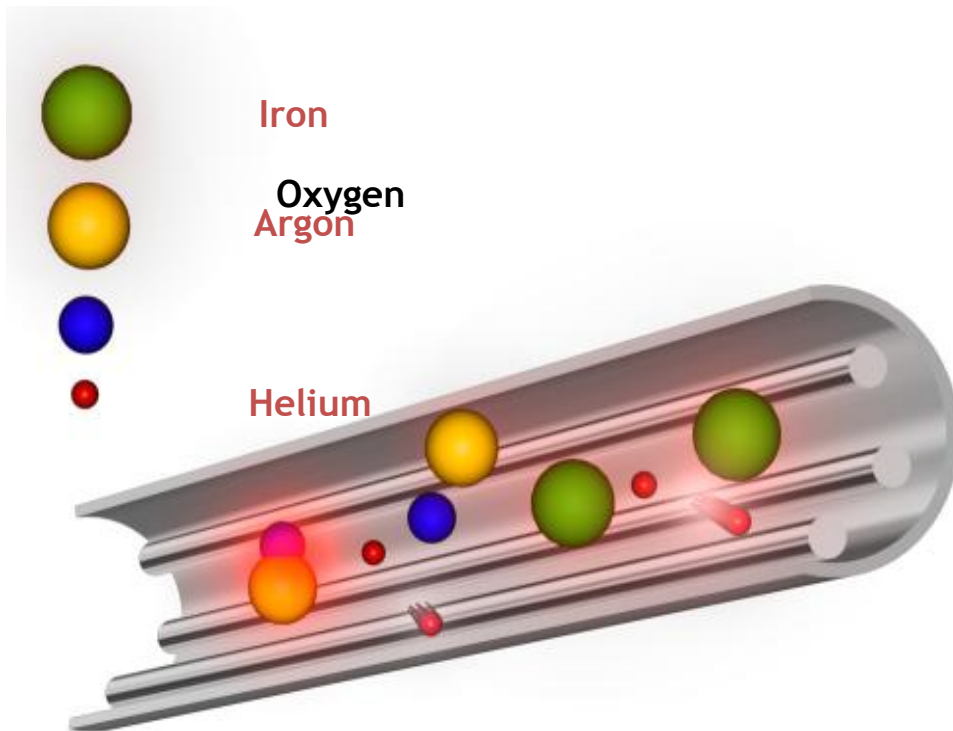
PERKIN ELMER ELAN 6100DRC



KOLIZNÍ CELA, MICROMASS



HEXAPÓL



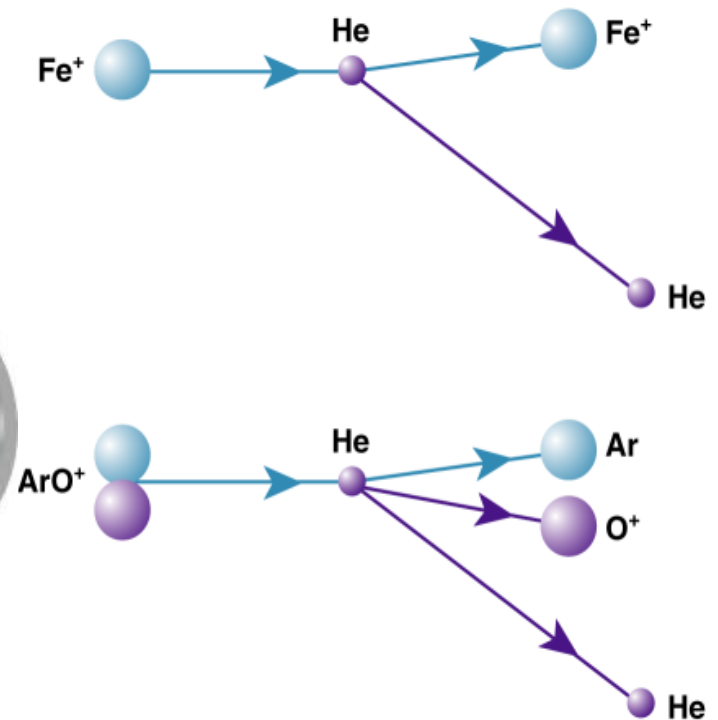
Iron



Oxygen
Argon



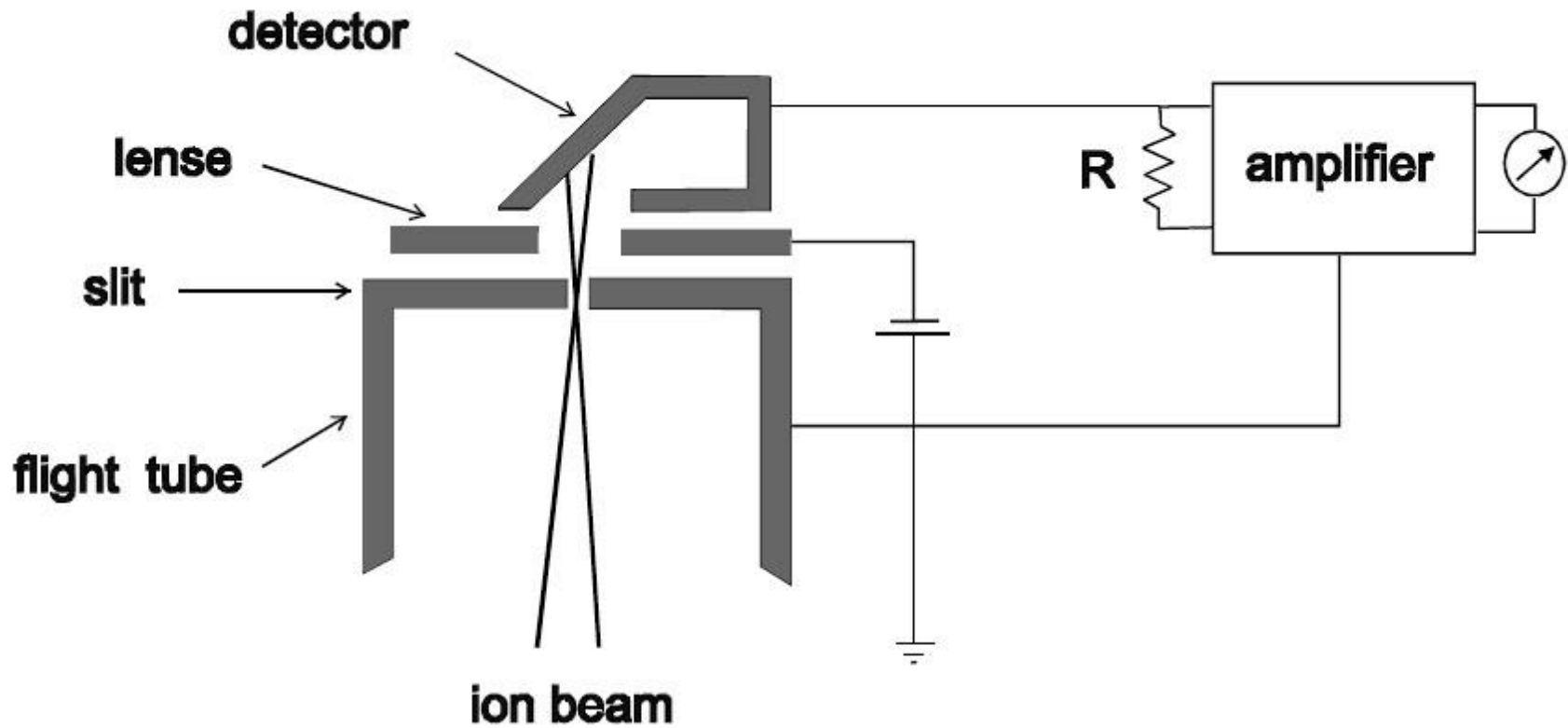
Helium



DETEKTORY

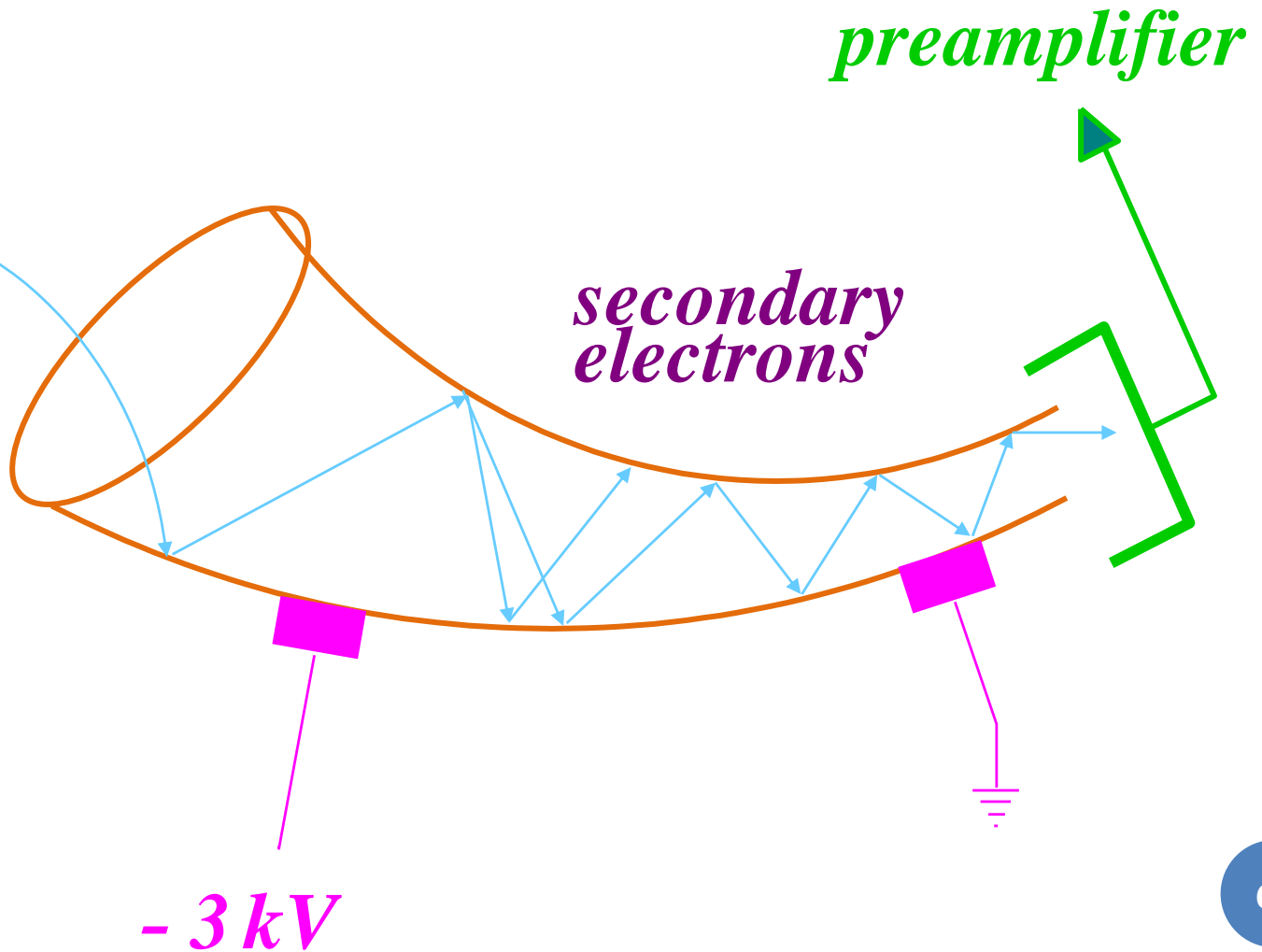
- Faraday cup (lower sensitivity and long time constant) for intense ion signals
- Continuous dynode electron multiplier (CEM), such as the channeltron.
- Discrete dynode electron multiplier.
- Scintillator + photomultiplier

FARADAY CUP



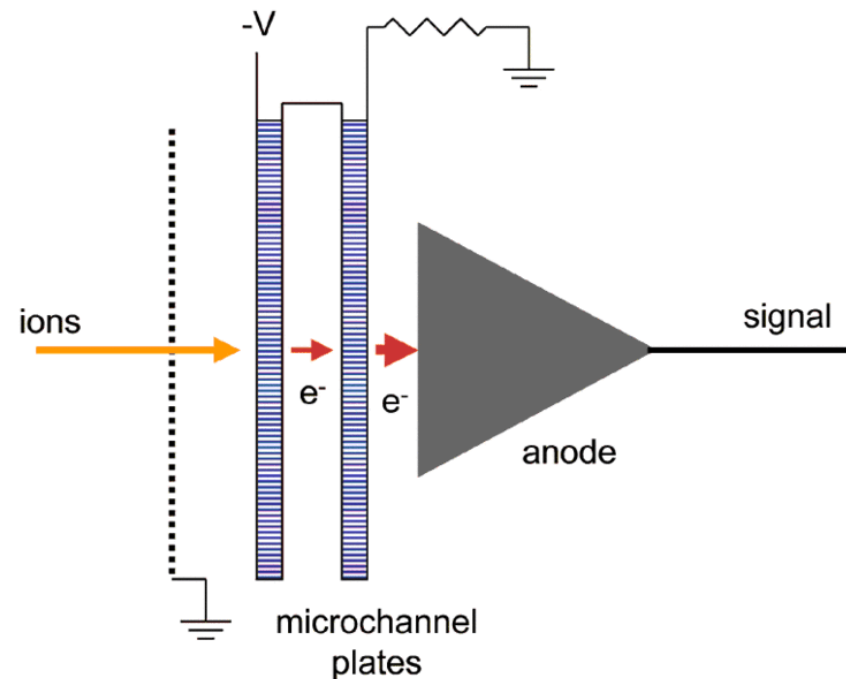
CHANNELTRON

Ion

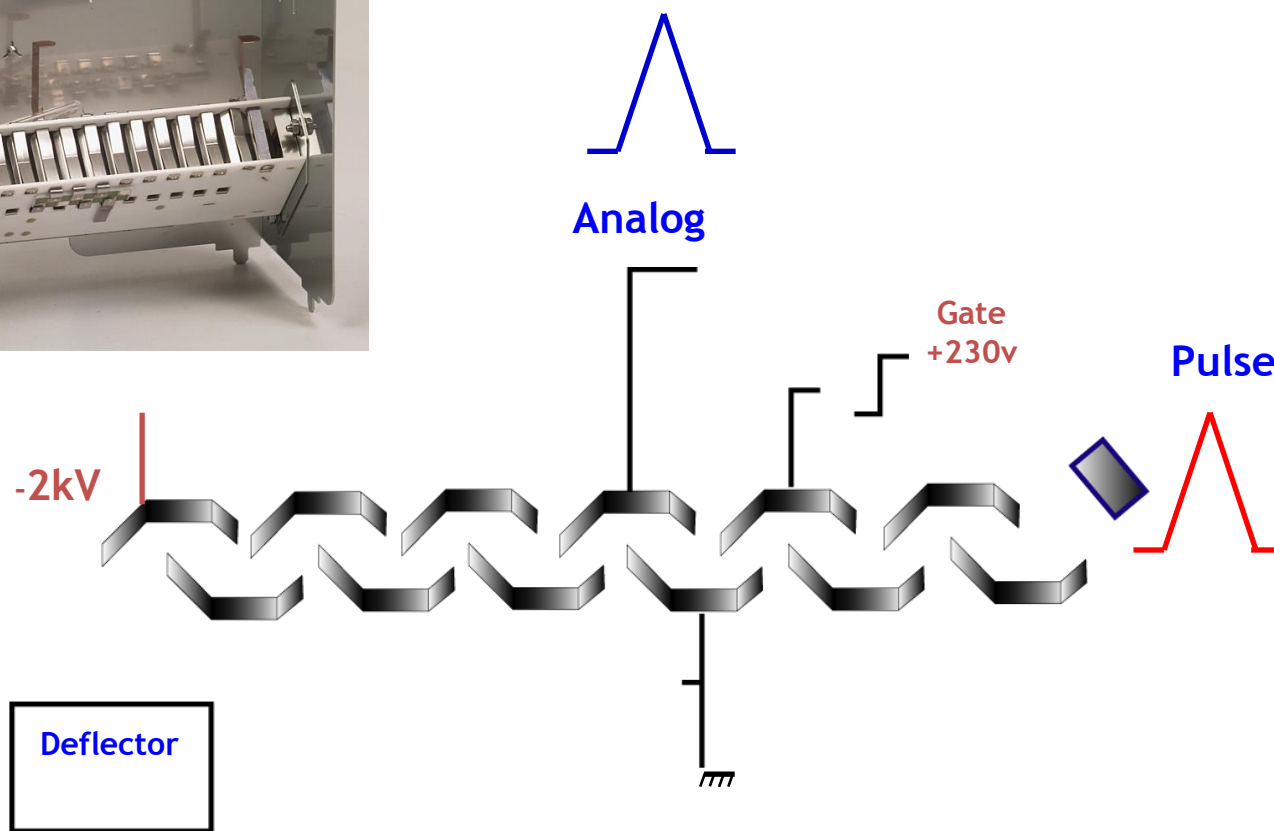
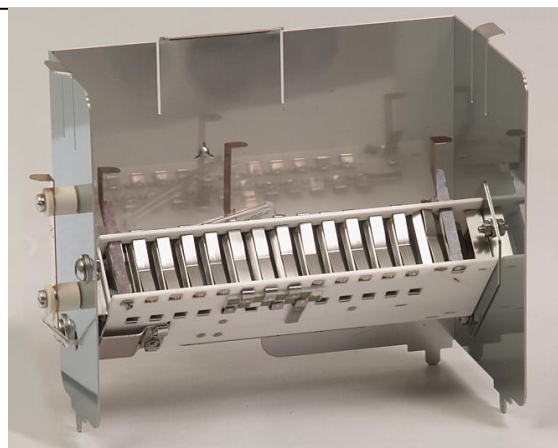


MICROCHANNEL PLATE DETECTOR (MCP)

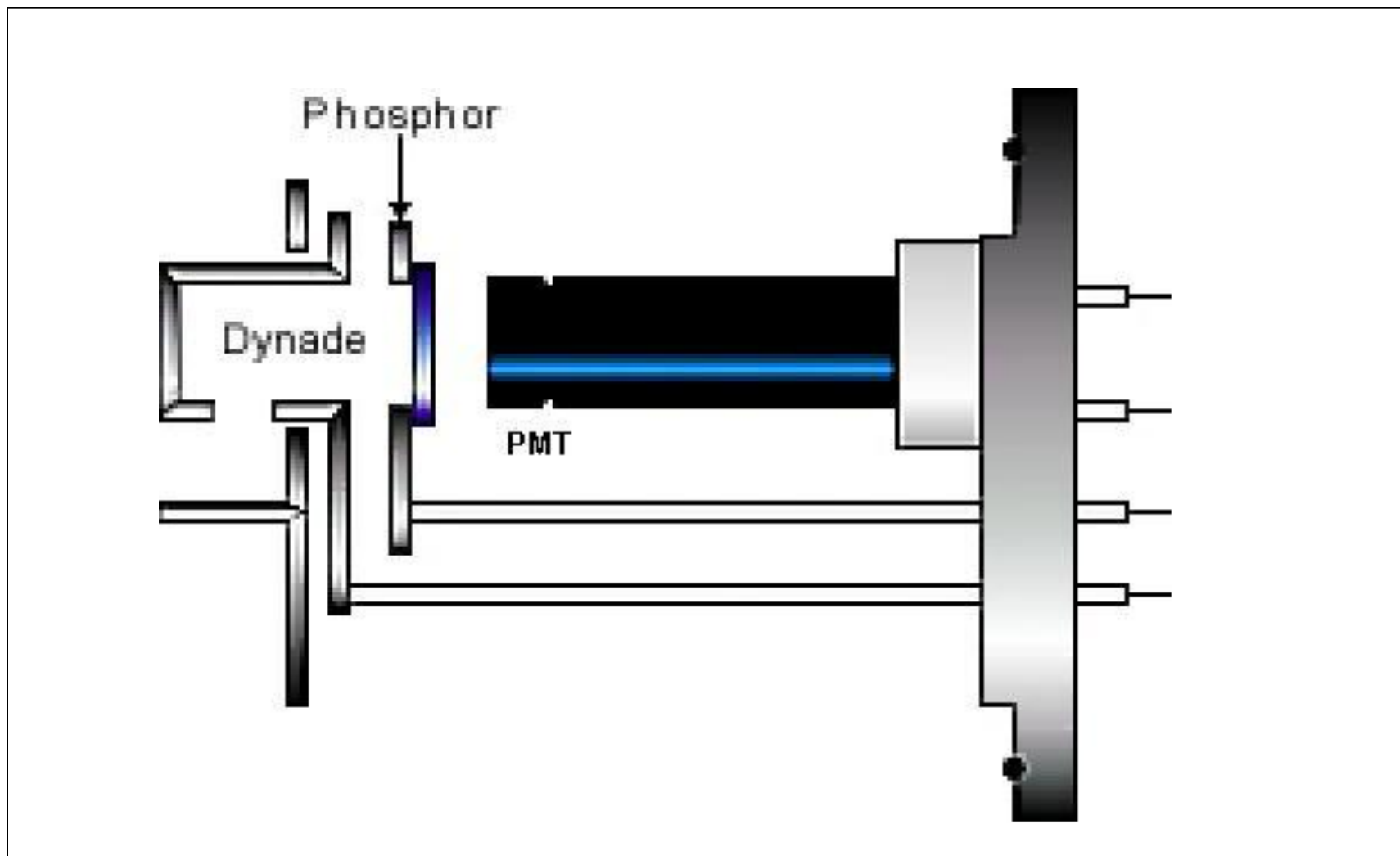
- Mikrokanálová deska je vyrobena z vysoce odporového materiálu obvykle 2 mm silného s pravidelnou řadou drobných trubek nebo štěrbin (microchannels) s průměrem přibližně $10\mu\text{m}$. Každý mikrokanálek je kontinuální dynoda, tedy elektronový násobič, ve kterém probíhá násobení působením silného elektrického pole.



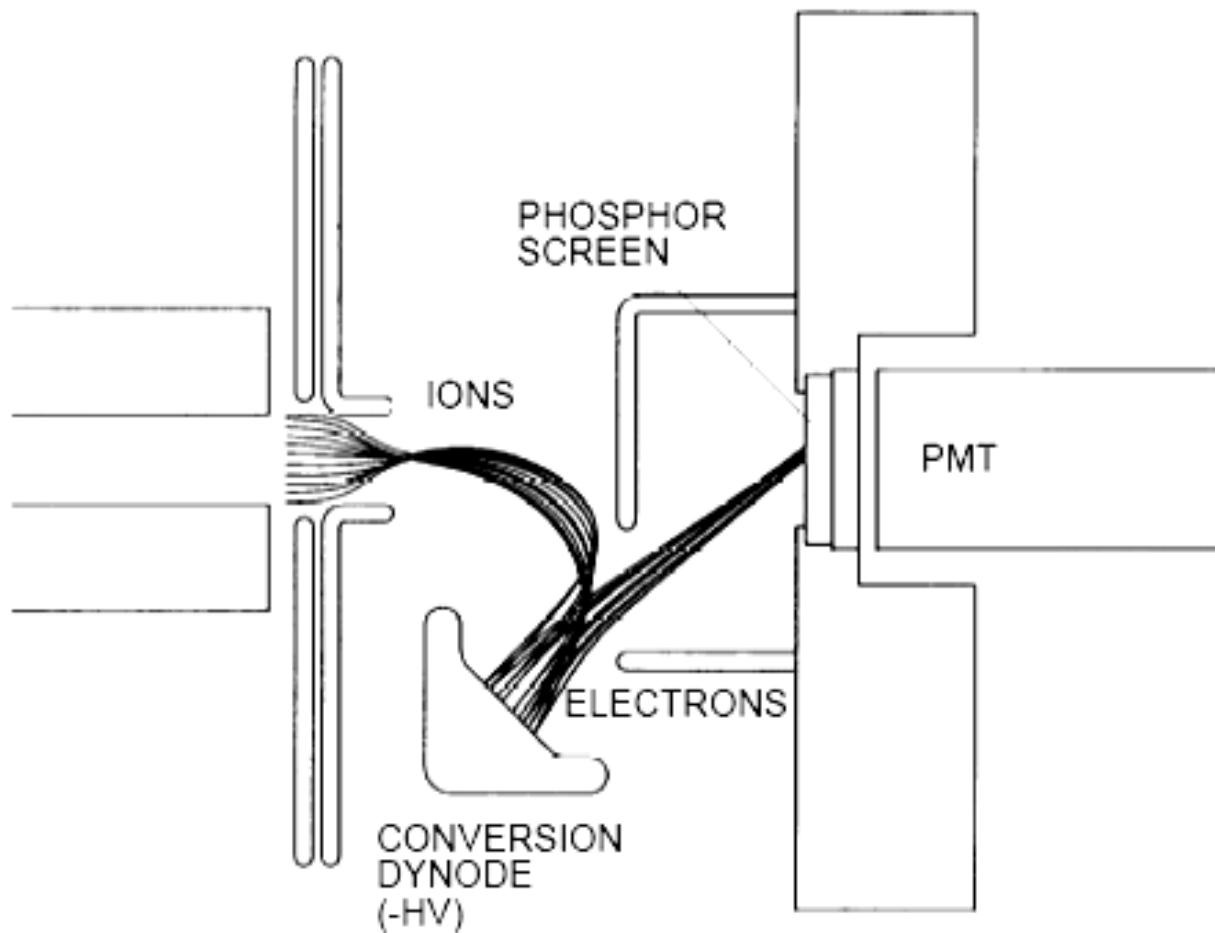
ELEKTRONOVÝ NÁSOBIČ



SCINTILÁTOR + FOTONÁSOBIČ



SCINTILAČNÍ DETEKTOR HAMAMATSU

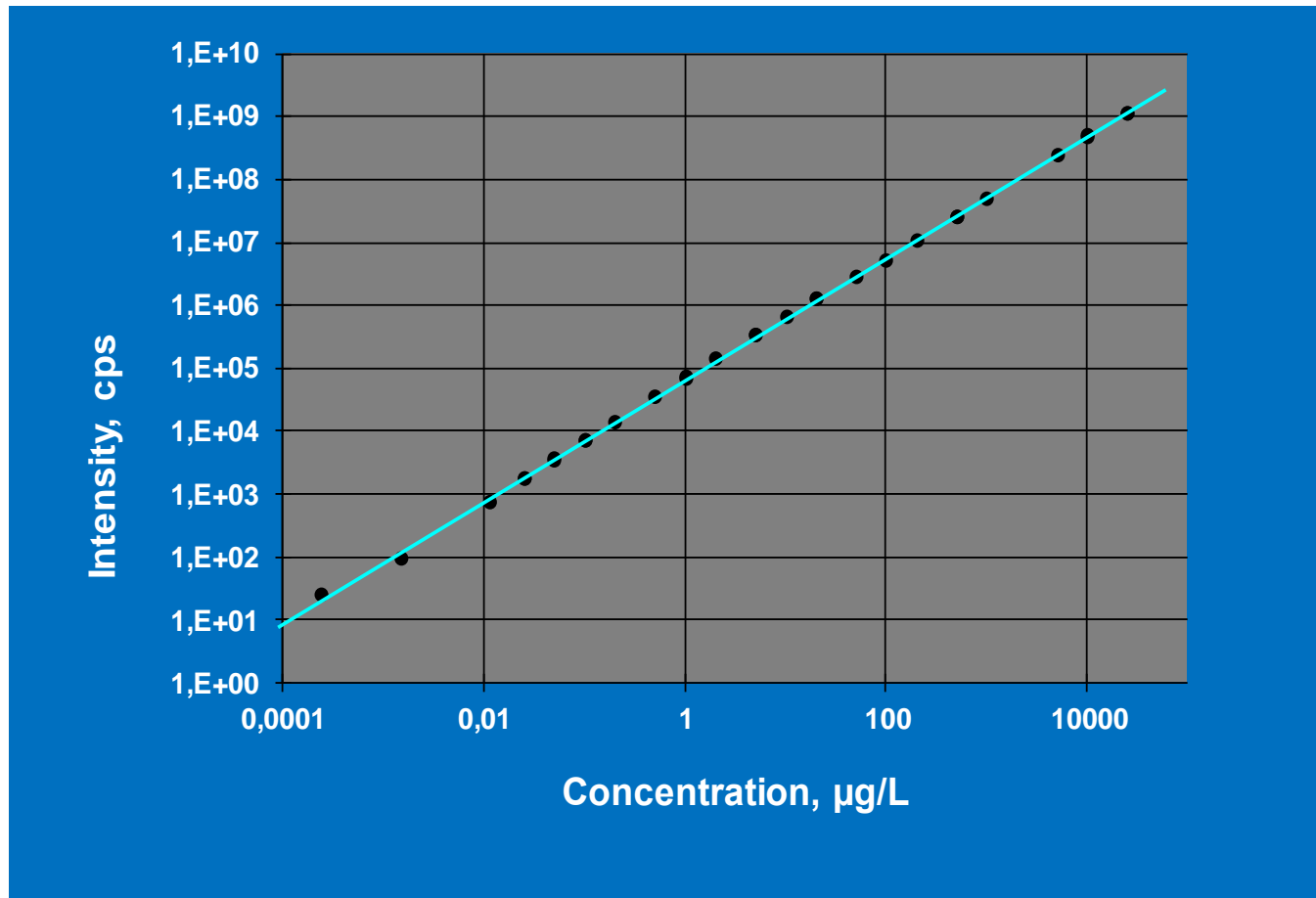


ANALYTICKÉ VLASTNOSTI

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

DYNAMICKÝ ROZSAH

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



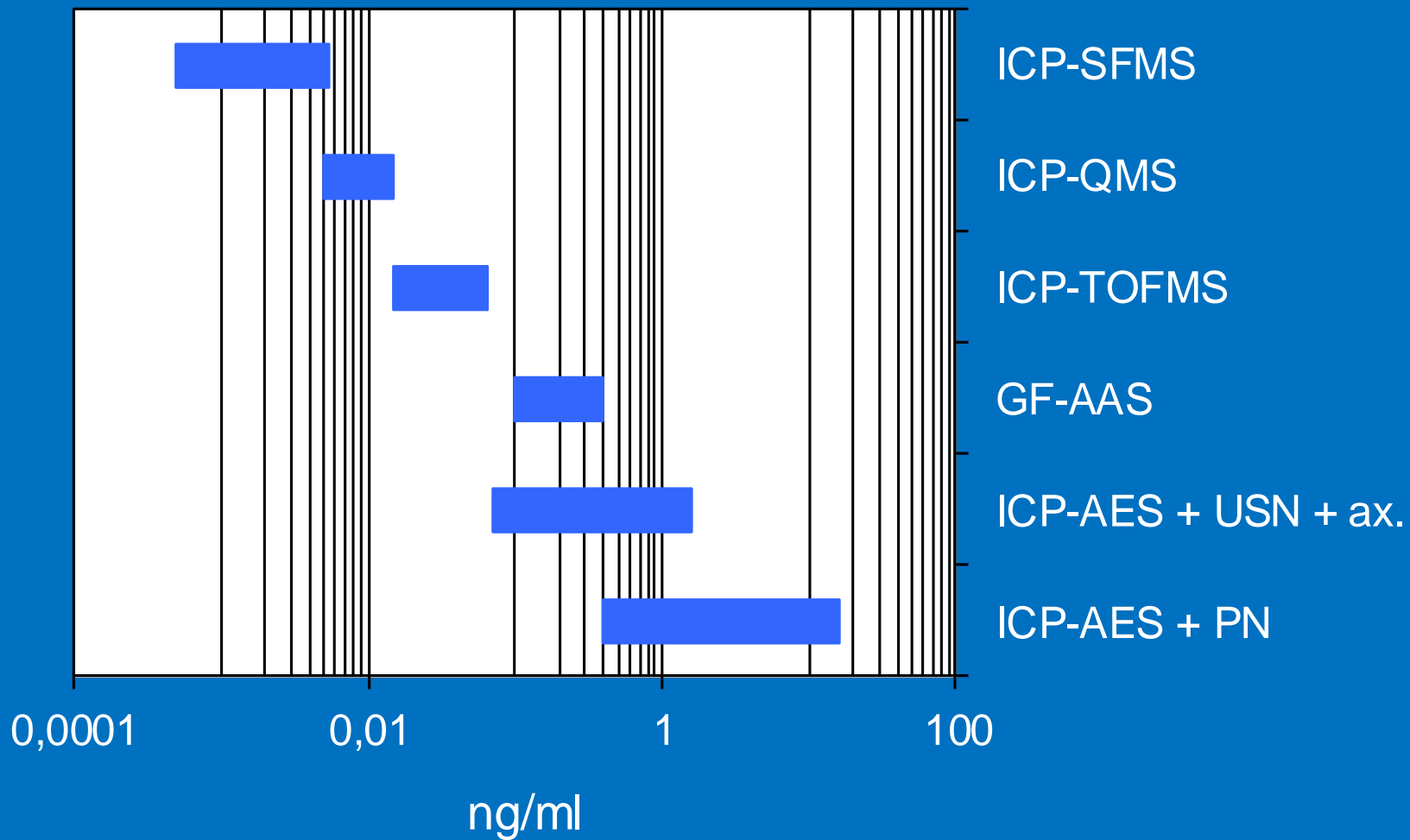
POUŽITELNÉ KONCENTRACE ROZPUŠTĚNÉHO VZORKU (SOLNOST)

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

IZOTOPOVÉ 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 PRO NI



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.

LIMITUJÍCÍ FAKTORY ICP/MS

- **roztoky o vysoké koncentraci solí** (mořská voda, krev...), které způsobují blokování vstupních kónusů a mění energetické podmínky v plazmatu (nespektrální interference)
- **tvorba polyatomických částic**, která může v neznámých vzorcích působit falešné pozitivní signály u analyzovaných prvků (spektrální interference).
- **nespektrální interference** lze obvykle redukovat nebo zcela eliminovat díky extrémní citlivosti techniky vhodným nařaděním.
- U **spektrálních interferencí polyatomických částic** je jejich odhalení a eliminace závislá především na zkušenosti analytika, který by měl před analýzou zcela nového typu vzorků provést důkladný průzkum majoritních složek a posoudit eventuální příčiny vzniku nečekaných polyatomických iontů.

BIOLOGIE A MEDICÍNA

- Vzorke **organických tkání** nebo **tělních tekutin** jsou prakticky ideálními typy, neboť obsahují převážně při tlakové mineralizaci snadno odstranitelné prvky jako C, O a N, které se převedou na plyny nebo vodu. Zároveň se stále se prohlubujícími znalosti o mechanismu působení stopových prvků v metabolismu živých organismů a sledování jejich distribuce v jednotlivých tělních tkáních nebo dokonce i buňkách vede k neustále snaze tyto znalosti rozšiřovat především hledáním jejich biologické aktivity v závislosti na **fyzikálně chemické formě jejich výskytu (speciaci)**. Výsledky sledování specií a jejich aktivity může v řadě případů napomoci k odhalení příčin nemocí nebo různých alergií, přičemž lze často jako vzorek použít nepatrné části orgánů. Často je tak možno analyzovat **archeologické vzorky**.

ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

- Obsah **toxických kovů** v životním prostředí je velmi důležitým parametrem pro posouzení jeho kvality, popřípadě vlivu lidské činnosti na jeho stav. Díky vysoké citlivosti lze analyzovat části rostlin (houby, mechy, lišejníky aj. – tzv. hyperakumulátory) nebo těl živočichů (ulity, lastury mořských měkkýšů, tkáně korálů, drobných savců a ryb) schopné akumulovat těžké kovy z okolního prostředí a sledovat změny časové i prostorové distribuce prvků u jednoho jedince. Například sledování obsahu rtuti v jednotlivých vrstvách sedimentů může poskytnout představu u postupných změnách v období řádu desítek až stovek let. Podobně jsou v rámci kontaminace potravních řetězců nejvíce vypovídající skupinou predátoři, neboť v jejich tkáních (především játra, ledviny aj.) se bioakumulací hromadí těžké kovy více než u býložravců.

KONTROLA KVALITY POTRAVIN, PITNÉ VODY, LÉČIV

- V současné době se metodou ICP/MS kontroluje řada potravin a potravinových přípravků, jakož i zemědělských produktů, pitná voda a jiné komodity na obsah vybraných toxických prvků (Pb, Cd, As, Ni, Hg, Be aj.), jejichž povolené obsahy jsou legislativně určeny.
- Podobně je tomu i u výrobků farmaceutického průmyslu, léčiv nebo léčivých přípravků.

PRŮMYSLOVÉ APLIKACE

- Technika ICP/MS je nasazována pouze v případech, kdy jsou požadovány skutečně nízké detekční limity pro analyzované prvky:
- při výrobě polovodičů, speciálních a vysoce čistých materiálů.
- v jaderné energetice se často jedná o kontrolu čistoty chladících medií, kvality výroby i množství vznikajících umělých jaderných izotopů prvků.
- v ostatních případech je pro poměrně vysokou pořizovací cenu zařízení i relativně drahý provoz ekonomičtější nasazení klasických optických metod či specializovaných jednoúčelových analyzátorů.

GEOLOGIE

- Vysoká citlivost techniky ICP/MS hraje významnou roli při stanovení **velmi málo zastoupených prvků** (např. drahé kovy, lanthanoidy, uran aj.) v geologických materiálech nebo stanovení **obsahu jodu** v podzemních vodách. Porovnání vzájemných poměrů jednotlivých **prvků vzácných zemin** ve vzorcích je používáno k určení geologické historie hornin, neboť jsou přirozenou součástí prakticky všech hornin. Díky podobnosti chemických vlastností je jejich poměr zachován i po roztavení a zpětné krystalizaci nebo po tuhnutí v amorfní podobě, takže si jev hornina nese jako otisk prstu. Jejich vzájemné poměry tak mohou podat informaci o místě vzniku zkoumané horniny nebo o jejím transportu v zemské kůře či na povrchu Země. Významnou aplikací je také **lokální mikroanalýza** ve spojení s laserovou ablací.

IZOTOPOVÉ POMĚRY

Většina prvků se v přírodě vyskytuje ve formě několika **stabilních izotopů**. V přírodě se setkáme i s **izotopy nestabilními**, jejichž původ je obvykle rovněž přirozený (vznikají na př. působením kosmického záření nebo jadernými reakcemi v zemské kůře). Vedle toho přibývá i počet uměle vyrobených izotopů. Při zjišťování poměru izotopů je nutno dosáhnout velké přesnosti a správnosti získaných dat, neboť koncentrační rozdíly jsou obvykle v řádu jednotek nebo desetin procenta. Pro tyto účely jsou používány **sektorové spektrometry v uspořádání s multikolektorem**. Jako příklad praktického použití lze uvést např. sledování izotopového zastoupení **olova** nebo **uranu**.

V přírodě se běžně setkáváme pouze s přirozeným izotopem ^{204}Pb s průměrným zastoupením 1,4% a třemi produkty jaderného rozpadu uranu nebo thoria – izotopy ^{206}Pb (24,1 %), ^{207}Pb (22,1%) a ^{208}Pb (52,3 %). Díky tomu se nepatrně liší vzájemné poměry zmíněných izotopů v závislosti na tom, jaké geologické složení měly dávné horniny.

Nejvíce zastoupeným izotopem přírodního uranu je ^{238}U s výskytem přibližně 99,28 %, dále známe ^{235}U (asi 0,72%). Technika ICP/MS umožňuje prokázat původ zvýšeného množství uranu v určitých lokalitách (státy bývalé Jugoslávie, Kuvajt nebo Irák), kde díky dělostřeleckému ostřelování došlo v určitých lokalitách k výraznému zvýšení výskytu izotopu ^{238}U .

SPECIACE

- Pro stanovení fyzikálně-chemických forem existence daného prvku (specií) se nejčastěji uplatňuje kombinace nechromatografických separačních technik (mikrokolonové separace, membranové (barierové) separace, extrakční techniky (l)/(l), (l)/(s) aj., extrakce pevnou fází (SPE), (ko-)precipitace, filtrace a další. Podstatně výhodnější jsou však kombinace ICP/MS a chromatografických a elektromigračních technik (tzv. hyphenated techniques) jako např. IC-ICP/MS, LC-ICP/MS, CE-ICP/MS a další. Významnou výhodou těchto technik je především vysoká citlivost detekce, snadné propojení a možnost snímání přechodových signálů.