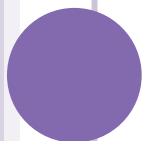




# TRENDY V ICP-MS

Vítězslav Otruba



# KOMBINOVANÉ TECHNIKY

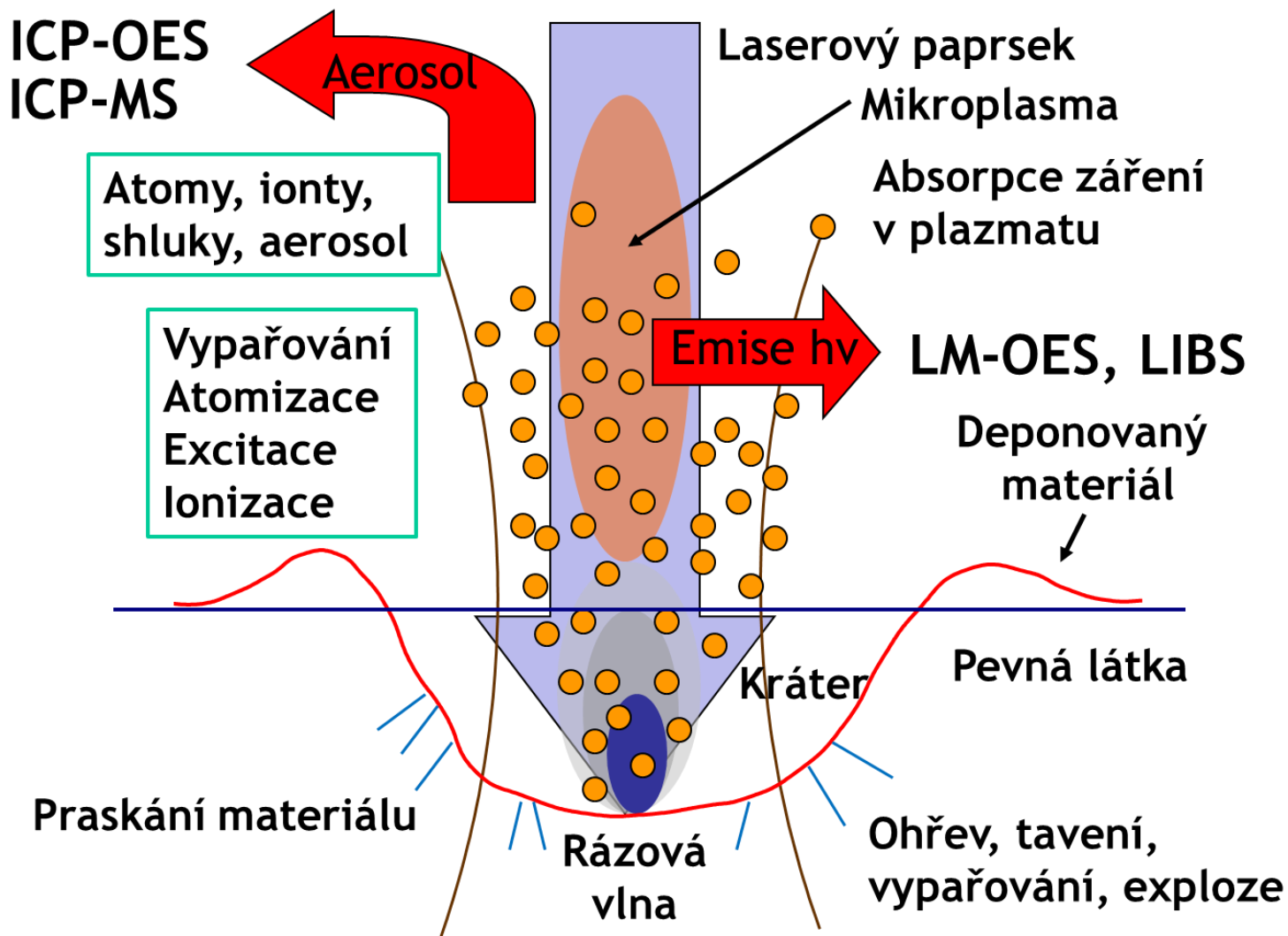
- LA-ICP-MS
- VG-ICP-MS
- GC-ICP-MS
- LC-ICP-MS
- CE-ICP-MS

# LASEROVÁ LOKÁLNÍ PRVKOVÁ ANALÝZA

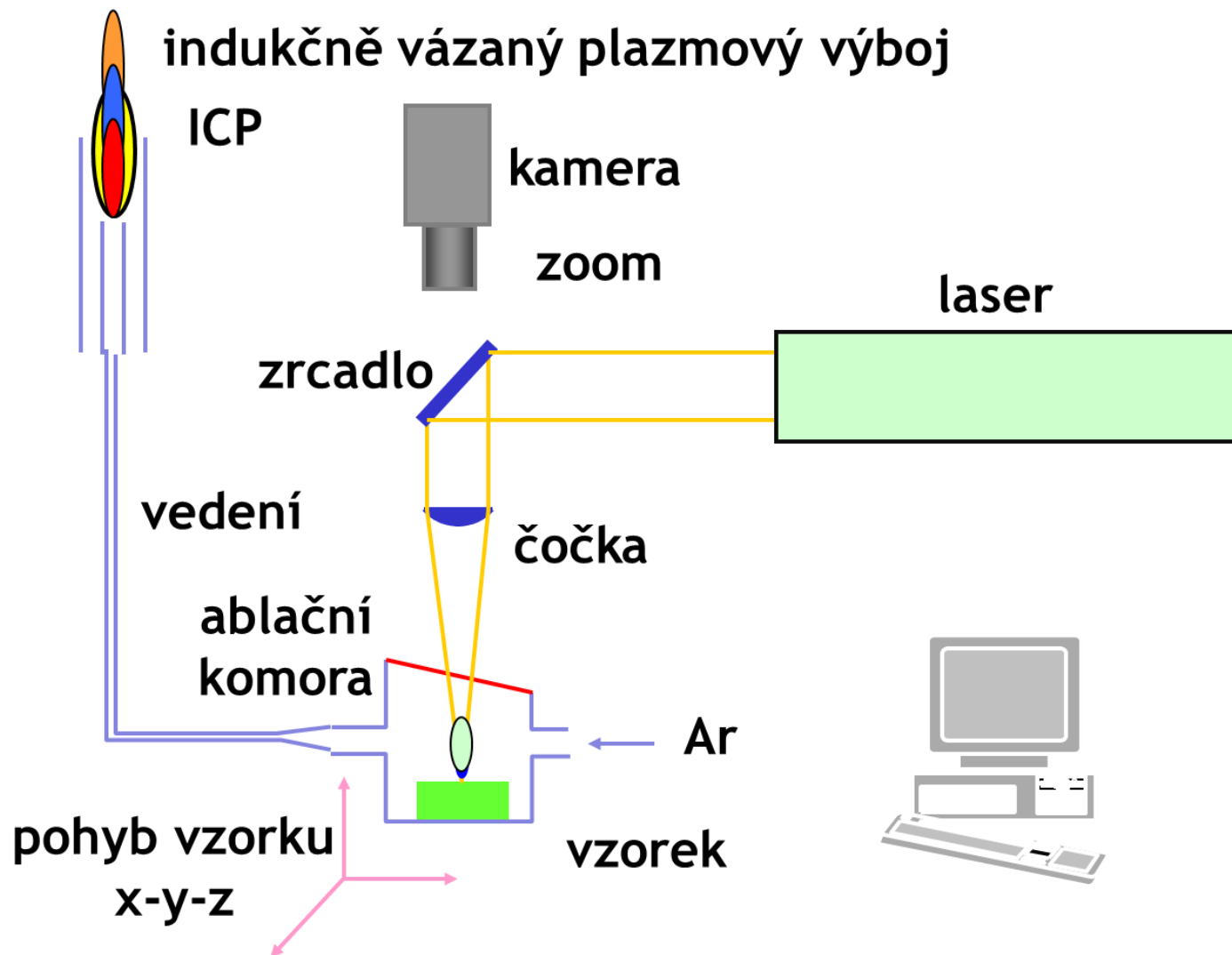
UVOLNĚNÍ ATOMŮ ZE VZORKU ODPAŘENÍM LASEROVÝM PAPRSKEM

- Výhody
  - Eliminace rozkladu pevných vzorků pro ICP
  - Eliminace vody a kyselin (zdroj spektrálních interferencí v ICP-MS)
- Univerzální: interakce laserového záření s elektricky vodivými i nevodivými materiály
- Nedestruktivní: odpaření materiálu z plochy od  $10 \mu\text{m}^2$  do  $1\text{mm}^2$  (podle zaostření) a do hloubky cca  $0,1\mu\text{m}$ /laserový puls
- Lokální analýza: zaostření na jediné místo
- Mapování: pohyb paprsku nebo vzorku (xy)
- Určení změny složení vzorku s hloubkou:  
hloubkové profily (osa z)

# LASEROVÁ ABLACE – LASER ABLATION

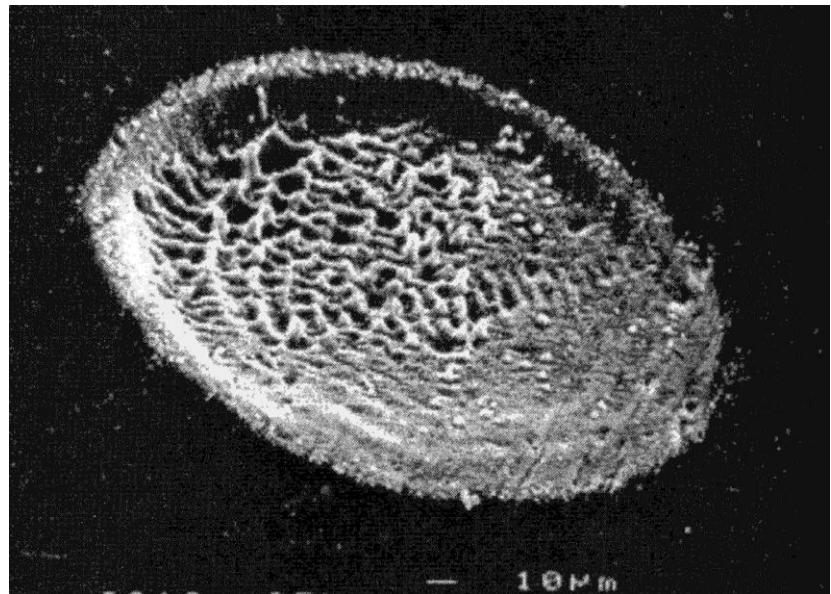
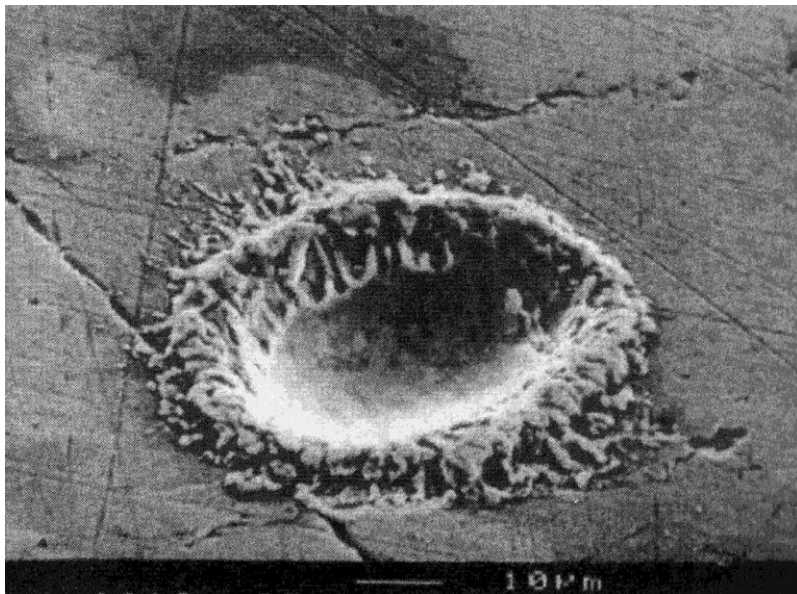


# INSTRUMENTACE LA-ICP SPEKTROMETRIE



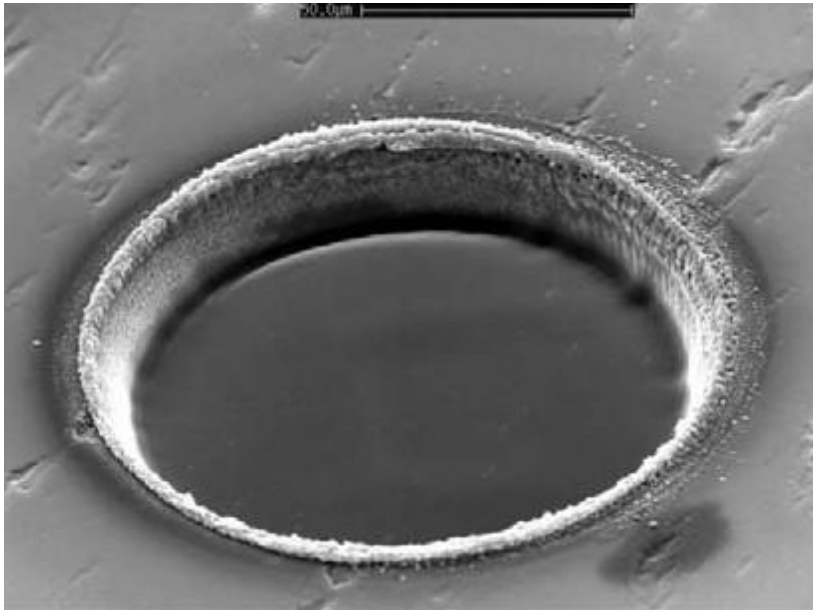
# VLIV DÉLKY PULSU

- při kratších pulsech snižování tavení a napařování materiálu, minimalizace frakcionace selektivním vypařováním z taveniny
- menší energie mikroplazmatu – snižování atomizace materiálu ablatovaného ze vzorku

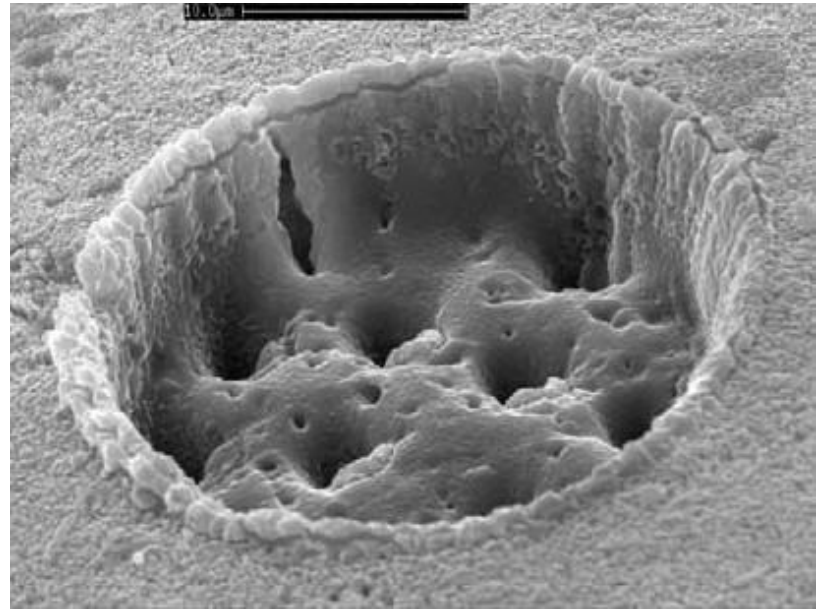


K. Niemax, Laser ablation – reflection on a very complex technique for solid sampling, *Fresenius J. Anal. Chem.* (2001) 370:332-340

# VLIV MATRICE VZORKU ABLACE KALCITU



*Islandský kalcit*



*Pulleniatina obliquiloculata*

S. Eggins et al. / Earth and Planetary Science Letters 212 (2003) 291-306



# LA-ICP-MS INSTRUMENTACE



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

- 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





# MAPOVÁNÍ POVRCHŮ

stanovení nehomogenit v keramických materiálech

stanovení nehomogenit v kovech

prostorové rozložení prvků v geologických materiálech,  
půdách, keramice, popílcích....

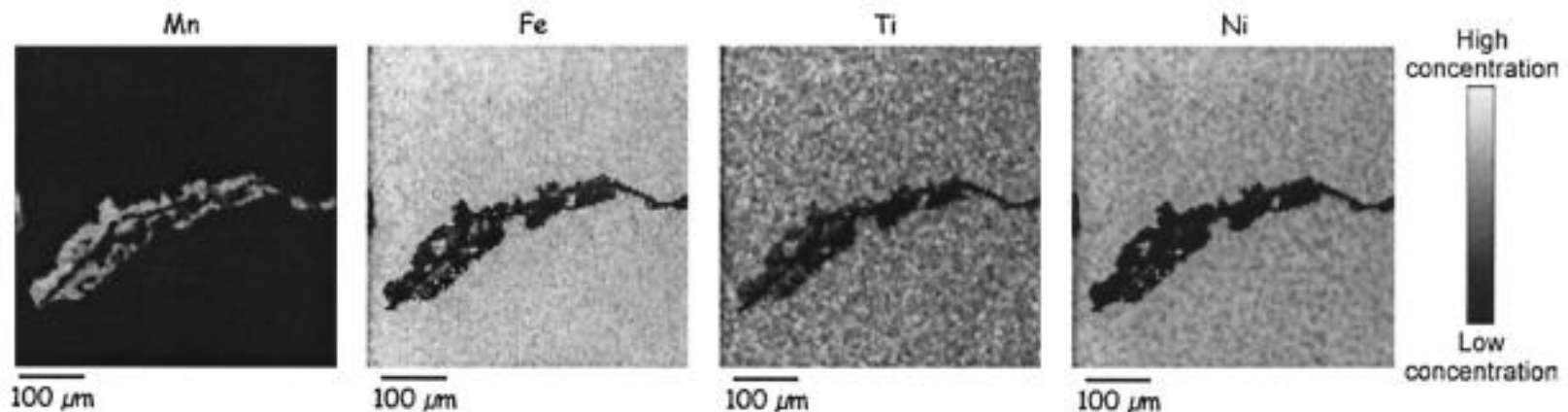


Fig. 7. Identification and characterization of the location of an impurity in a steel sample with 3- $\mu\text{m}$  spatial resolution.

# HLOUBKOVÝ PROFIL – KERAMICKÉ DLAŽDICE

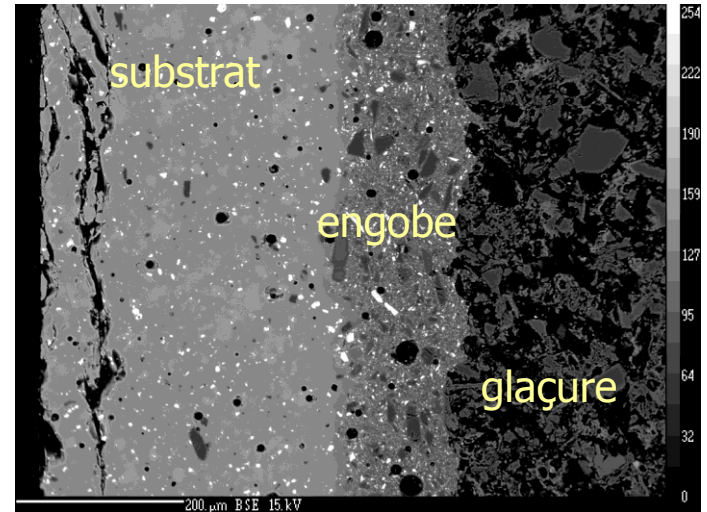


Image de coup en transvers  
– backscattered electrons

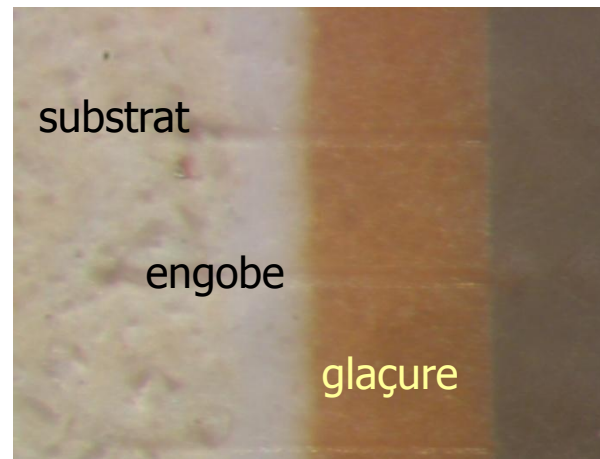
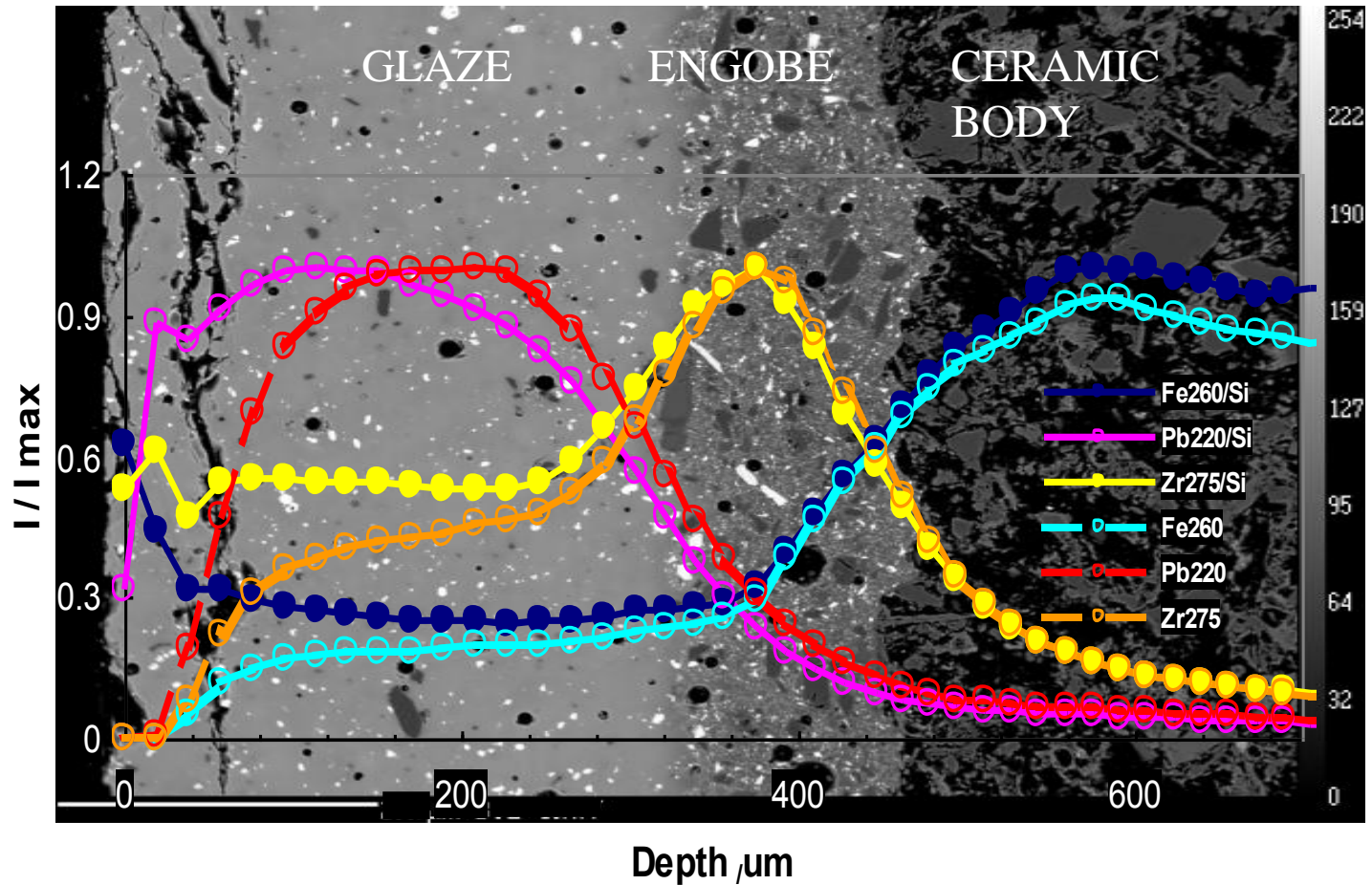


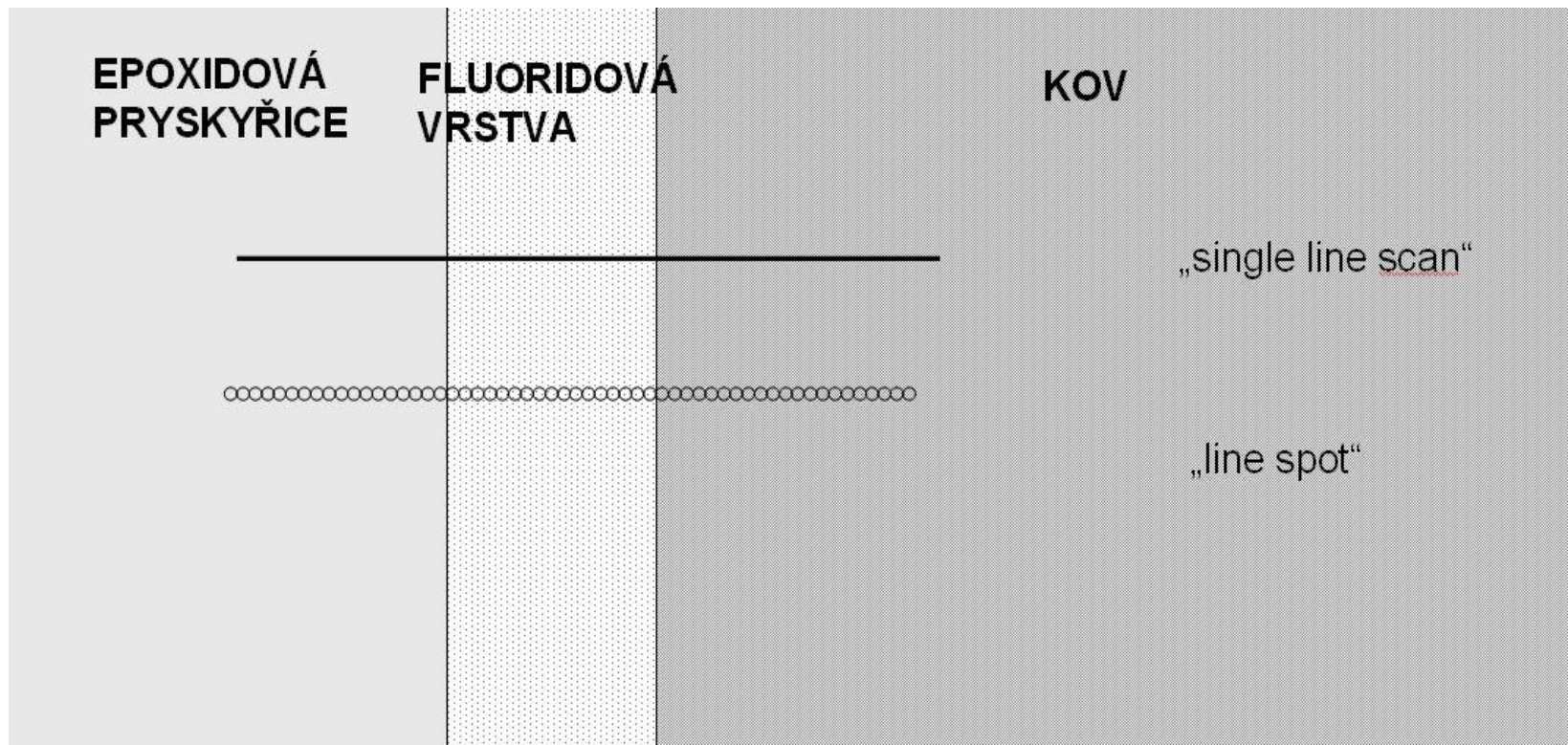
Photo  
microscope

# HLOUBKOVÝ PROFIL - KERAMICKÁ DLAŽDICE



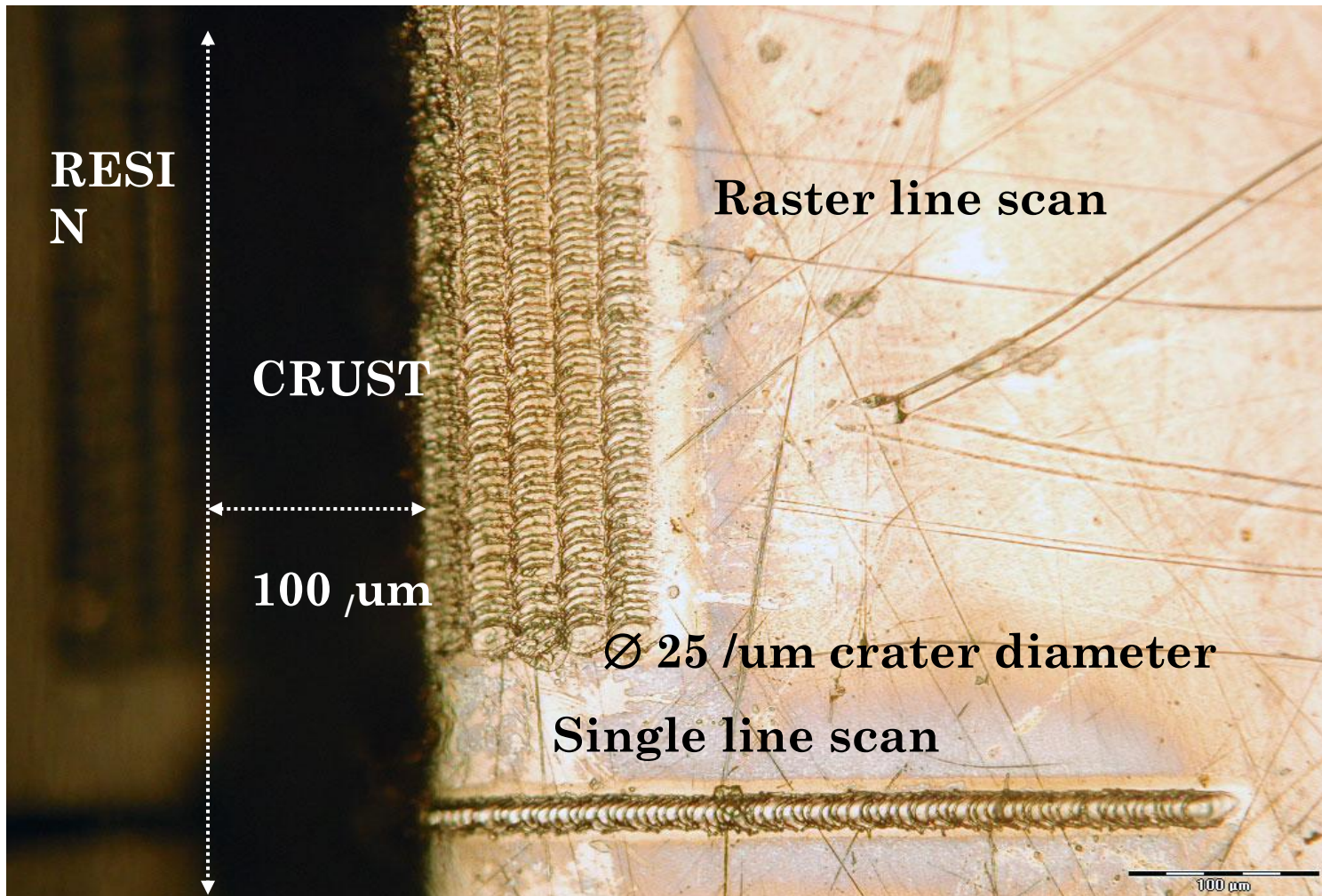


# ANALÝZA ULPĚLÉ TAVENINY LiF-NAF NA POVRCHU KOROZIVZDORNÉHO MATERIÁLU- CHLAZENÍ REAKTORU ROZTAVENÝMI SOLEMI



# SCANNED INTERFACE SECTION

Stainless steel 1.4571 ampoule wall 25 mm above bottom  
(central part) after 380 h of treatment with NaF/LiF at 680°C °

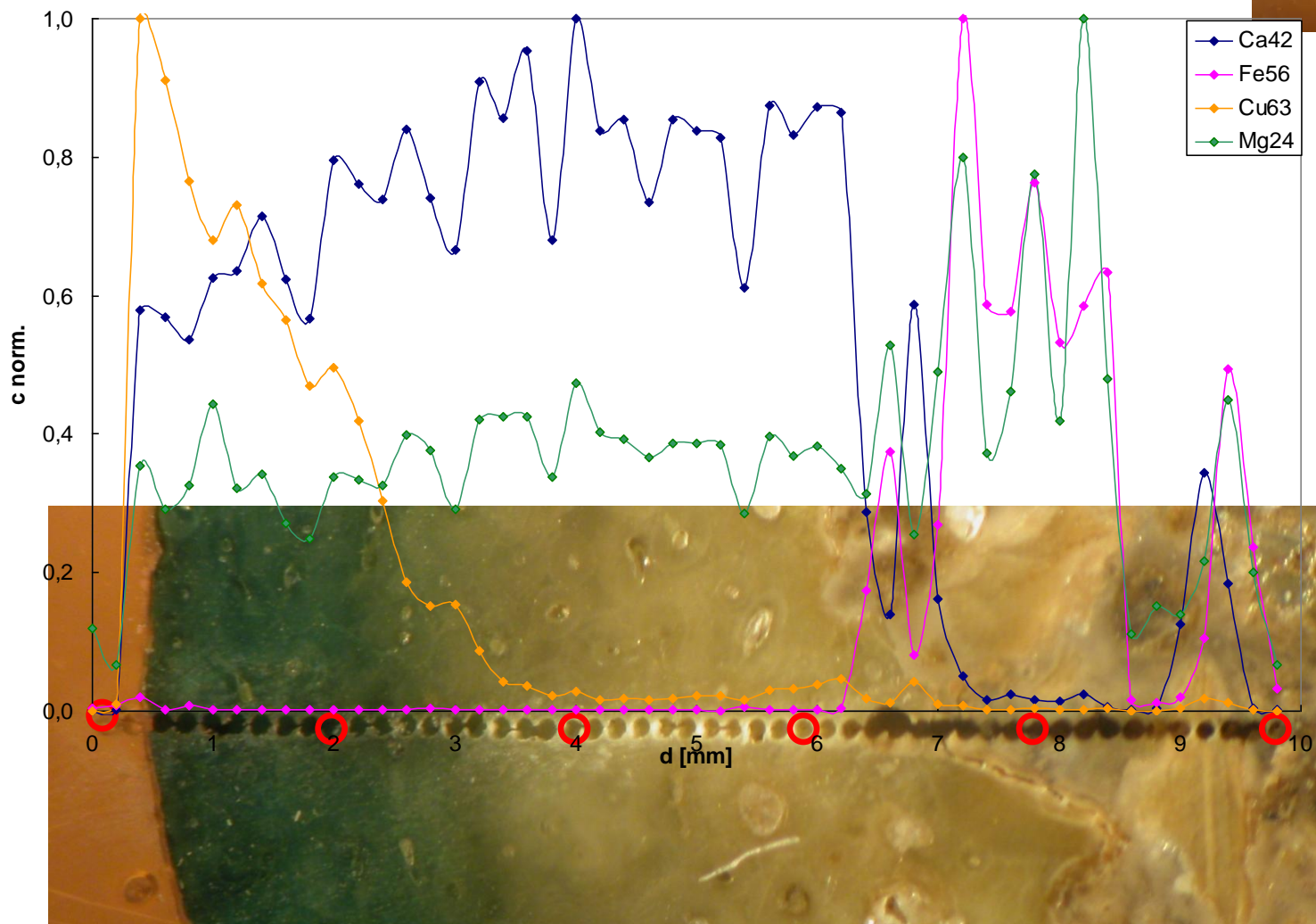




# Kost vřetenní (radius) hraběte Raimunda Josefa Dietrichsteina (1679-1682).

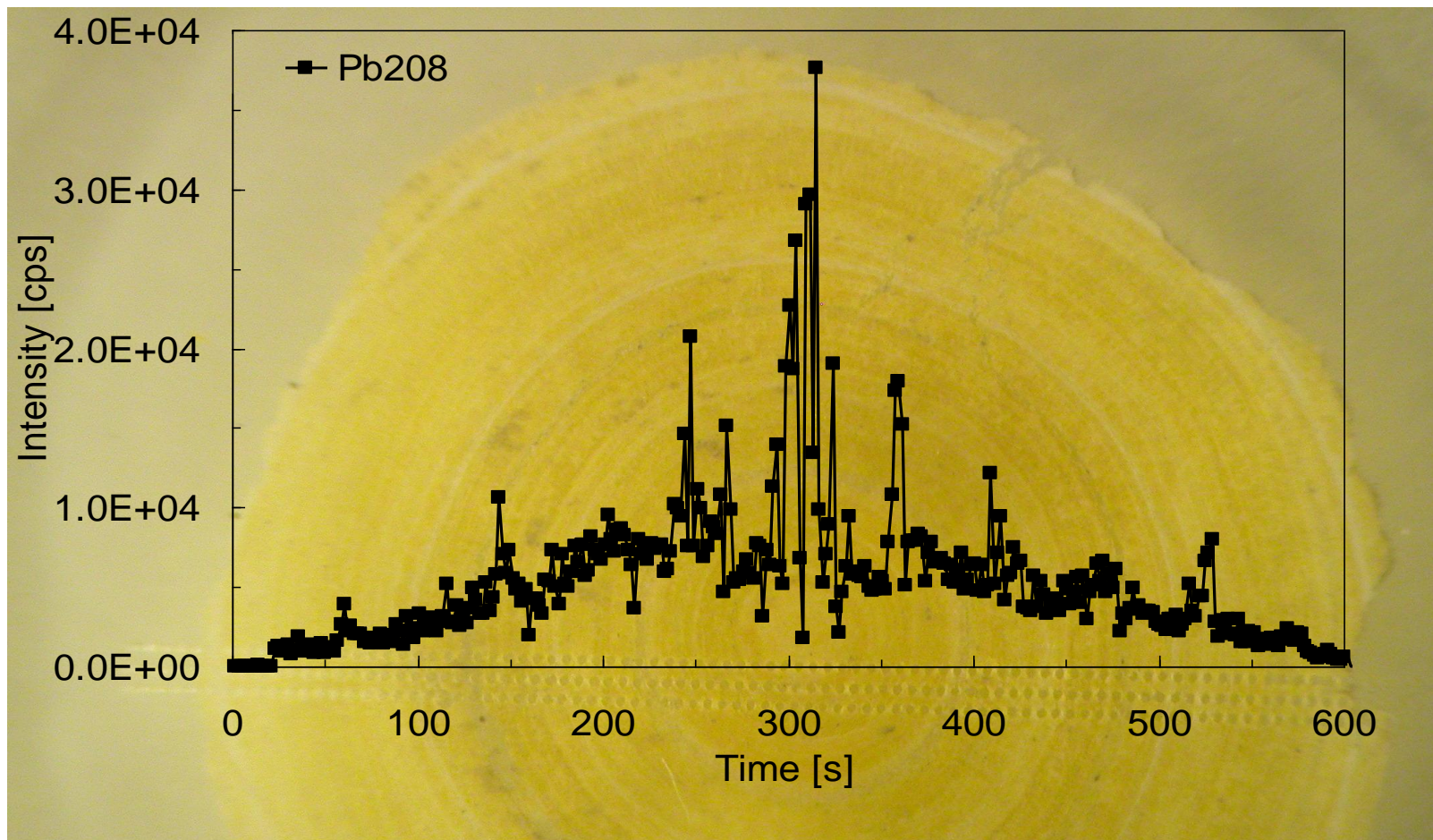


Vzorek kosti kontaminovaný mědí





# ANALÝZA MOČOVÝCH KAMENŮ

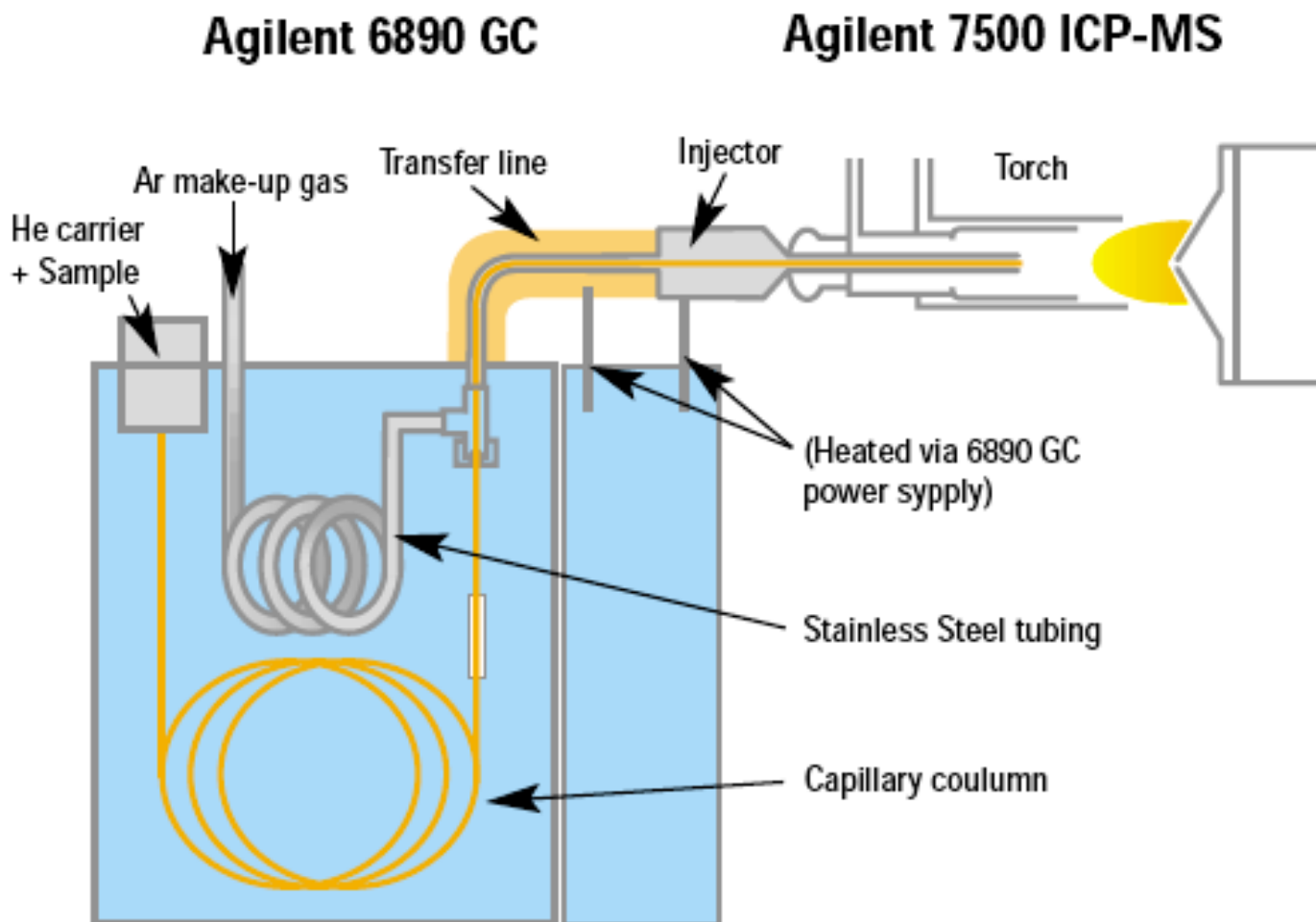


# GC-ICP-MS

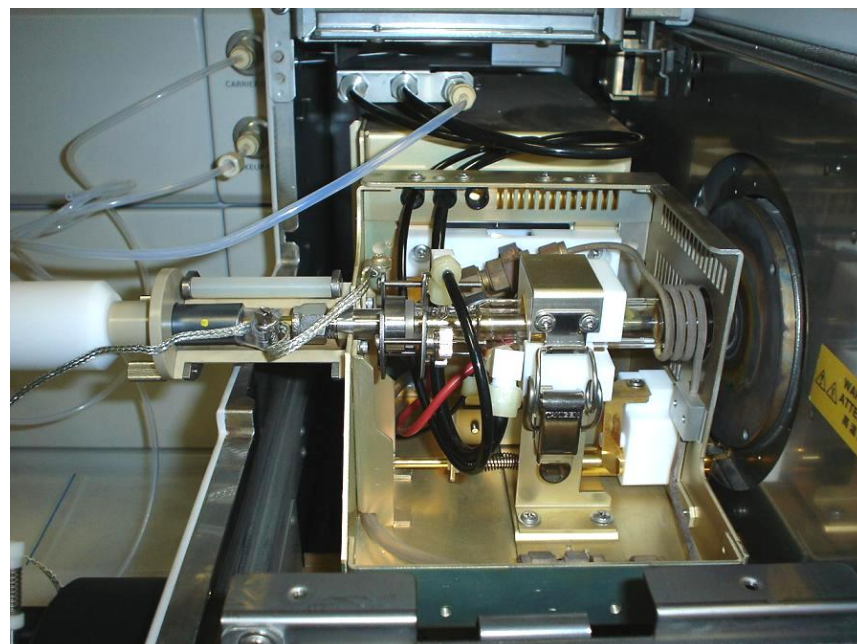
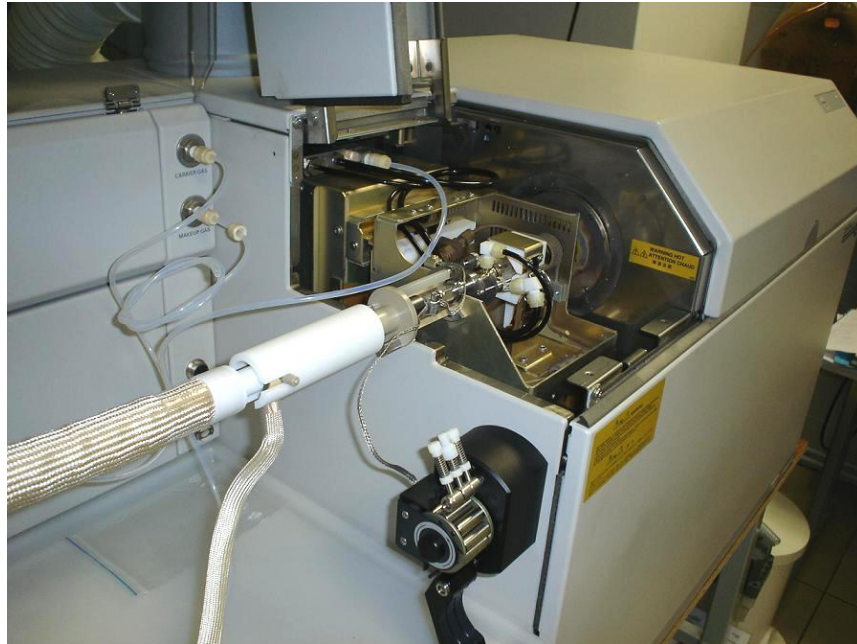
## ○ Spojení GC & ICP-MS

- GC kapilára do injektoru plazmové hlavice, vyhříváné rozhraní
- Bez mlžné komory – bez ředění – úzké píky
- Ladění ICP-MS parametrů
- Plynná směs Xe v Ar
- Pozice plazmové hlavice – vystředění injektoru oproti konusům
- Přídavek O<sub>2</sub> pro spálení organického rozpouštědla, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pro zvýšení citlivosti stanovení

# GC-ICP-MS V PRVKOVÉ SPECIAČNÍ ANALÝZE







# SPOJENÍ PLYNOVÉ CHROMATOGRRAFIE S ICP-MS

- Spojení plynové chromatografie s ICP-MS detekcí je využíváno pro separaci a detekci těkavých analytů nebo analytů, které vhodnou derivatizací převedeme na těkavé formy.
- GC je využívána především pro separaci organokovů a organometaloidů
- ICP-MS přináší citlivou a prvkově specifickou detekci. Vzhledem k malým průtokům mobilní fáze v GC je možno výstupní kapiláru zavést do injektoru ICP
- nedochází k rozmývání píků a jsou tedy v porovnání s píky z LC-ICP-MS podstatně užší.
- Nejčastěji se technikou GC-ICP-MS stanovují těkavé specie Sn (organocínité sloučeniny), Hg (MeHg, Me<sub>2</sub>Hg), Pb, Se, As (alkylderiváty).

# PŘIPOJENÍ VÝSTUPU Z GC DO INJEKTORU PLAZMOVÉ HLAVICE

- Výstupní kapiláru je nutno vyhřívat na teplotu, která brání kondenzaci separovaných specií (zpravidla je to nejvyšší teplota z teplotního programu při separaci), a to po celé její délce až do injektoru.
- K proudu plynu z GC je přidáván proud nosného plynu (Ar) a případně také plyn, který slouží k nastavení parametrů ICP-MS.
- V přítomnosti organických rozpouštědel v nástřiku a proudu mobilní fáze dochází k jejich rozkladu v plazmatu a depozici uhlíku na konusech. Přídavkem malého množství kyslíku do proudu nosného plynu dojde ke spálení na CO<sub>2</sub>. Přídavek kyslíku nebo dusíku do nosného plynu může v některých případech vést ke zvýšení citlivosti stanovení, např. u Sn.



# DERIVATIZACE

- Specie, které nejsou těkavé, je nutno před separací pomocí GC derivatizovat.
- Rozšířené jsou alkylace pomocí tetraalkylboritanů, jejichž výhodou je, že jsou rozpustné ve vodě a alkylace probíhá také ve vodném prostředí. Alkylderiváty se následně extrahují do nepolárního rozpouštědla nebo technikou SPME a nastříknou nebo termicky desorbují na kolonu.
- Ethylace nebo propylace lze využít například pro stanovení alkylcínických sloučenin nebo methylrtuti.
- Další možností je alkylace Grignardovými činidly.
- Netěkavé alkylderiváty, které tvoří těkavé hydridy, mohou být redukovány na příslušné hydridy tetrahydridoboritanem. Vzniklé hydridy se zachytí na sorbentu za nízké teploty, zvyšováním teploty jsou separovány na základě bodu varu a detekovány ICP-MS.

# ORGANOCÍNIČITÉ SLOUČENINY (OTC)

- $\text{RSnX}_3 - \text{R}_2\text{SnX}_2 - \text{R}_3\text{SnX} - \text{R}_4\text{Sn}$
- R = methyl-, butyl-, oktyl-, fenyl-, cyklohexyl-
- X = halogen, hydr/oxid, karboxyl ...
- Pesticidy, fungicidy, ochrana dřeva, ochrana lodí, stabilizátory PVC, katalyzátory ...
- Toxicita – imunotoxicita – neurotoxicita – hormonální disruptory
- Omezení používání OTCs (biocidy, lodě, stabilizátory PVC ...)
- Nejsou informace o výskytu OTCs v ČR
- Historické zátěže, bodové zdroje

# BAROKNÍ DIVADLO – ZÁMEK ČESKÝ KRUMLOV



- Fungicidy na bázi tributylcín-oxidu a další prostředky na ochranu dřeva aplikovány v letech 1965-1985
- V 90. letech prováděna sanace
- Sledování kontaminace od r. 2001

- Dřevo / výkvěty / atmosféra
- Vzorky trámů – dřevo a směs s výkvěty



# STANOVENÍ BUTYLCÍNIČITÝCH SLOUČENIN

## ○ GC-ICP-MS

- Extrakce butylcínitých sloučenin ze vzorku
- Přídavek vnitřního standardu (tripropylcín chlorid)
- Ethylace (tetraethylboritan sodný,  $\text{NaBEt}_4$ ), pH 5
- Extrakce  $\text{Bu}_n\text{Et}_{(4-n)}\text{Sn}$  do izooktanu
- **GC 6890N, ICP-MS 7500ce (Agilent Technologies)**
- 5  $\mu\text{l}$
- Kolona HP-5, 30m $\times$ 320 $\mu\text{m}$  $\times$ 0,25 $\mu\text{m}$ , He 5 ml.min<sup>-1</sup>
- Teplotní program 70 - 250°C, 10 min
- Transfer-line + injektor 250°C
- ICP-MS, ladění - 100 ppm Xe in Ar
- <sup>118</sup>Sn, <sup>120</sup>Sn, suma obou



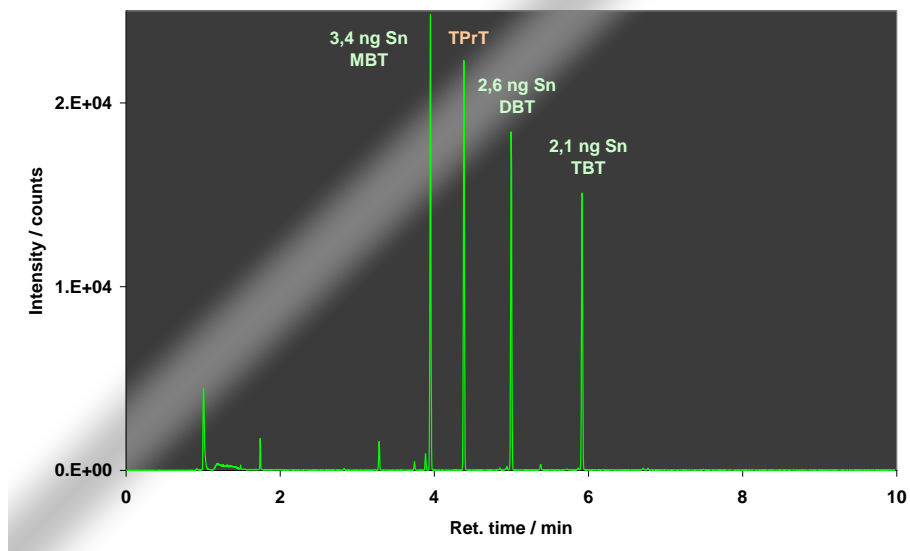
# GC-ICP-MS - detekce

Sn - 10 izotopů (0,34 – 32,6%)

Vybrané izotopy – 118 (24,2%), 120 (32,6%), TIC

Integrační doba

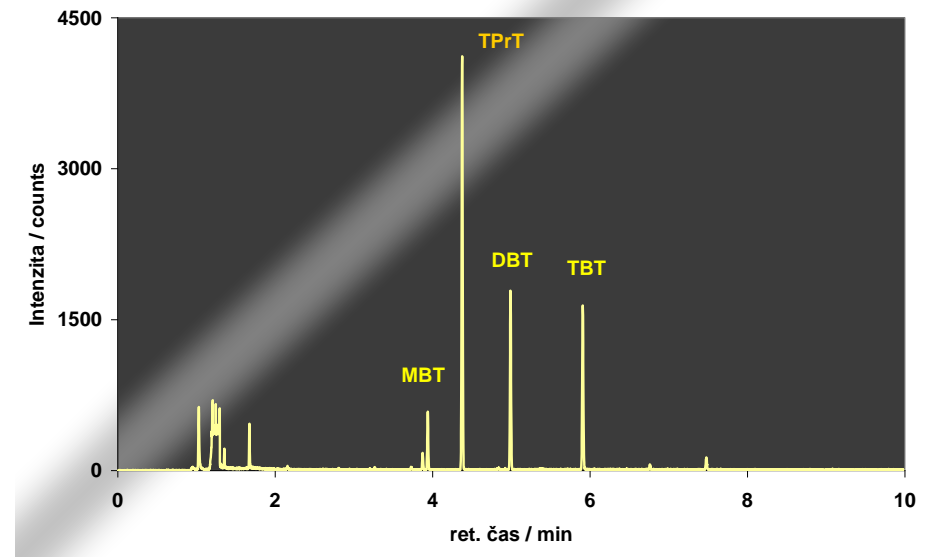
- S/N (LOD)
- počet bodů na píku
- přesnost měření (plocha píku)



Isotope	Abundance [%]	Isotope	Abundance [%]
<sup>112</sup> Sn	0,97	<sup>118</sup> Sn	24,22
<sup>114</sup> Sn	0,66	<sup>119</sup> Sn	8,59
<sup>115</sup> Sn	0,34	<sup>120</sup> Sn	32,58
<sup>116</sup> Sn	14,54	<sup>122</sup> Sn	4,63
<sup>117</sup> Sn	7,68	<sup>124</sup> Sn	5,79

Integration time / s	LOD / pg			Points per peak	Repeatability RSD %
	<sup>118</sup> Sn	<sup>120</sup> Sn	Sum		
0.02	2.2	1.9	1.4	50	0.6 - 1.8
0.05	1.7	1.5	1.1	24	0.6 - 1.8
0.1	1.1	0.9	0.7	12	0.7 - 2.2

# Vzorek výkvětu na trámu - divadlo v Českém Krumlově



**100 mg vzorku  
+ 10 ml MeOH  
15 min ultrazvuk, 30 min třepání  
Odstředění  
0,1 ml k derivatizaci  
+ TPrT  
+ 5 ml acetát. pufru pH 5  
+ 1 ml 2% NaBEt<sub>4</sub>  
+ 2 ml i-oktan  
extrakce 3 min**



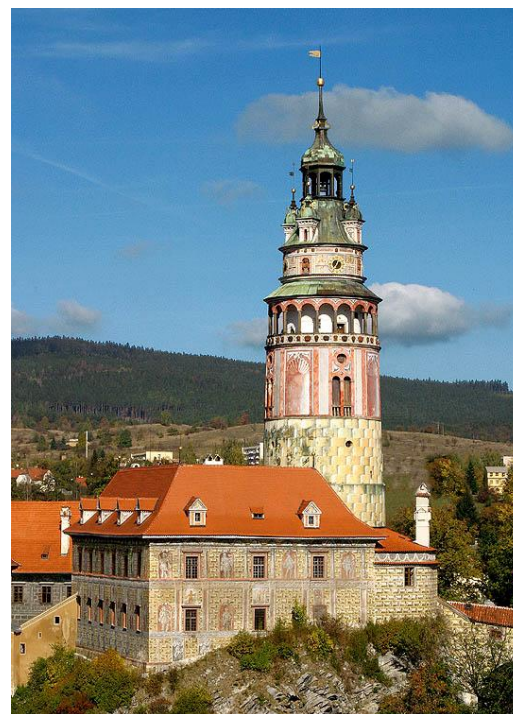
# Výsledky analýzy / extrakce HCl+MeOH

HCl + MeOH	Z1	Z2	Z3	Z4
	mg.kg <sup>-1</sup>			
MBT	6701	3839	2068	2099
DBT	187	30	718	255
TBT	103	39	350	392
Sum of species	6990	3908	3137	2747
Total content	7129	3980	3151	2693
%	98	98	100	102

HCl + MeOH	Z1	Z2	Z3	Z4
	% of total content			
MBT	96	98	66	76
DBT	3	1	23	9
TBT	1	1	11	14

Z1, Z2 – spíše dřevo

Z3, Z4 – spíše výkvět



# SPOJENÍ LC S ICP-MS

- Metoda LC využívá dělení analytů v proudu kapaliny a spojení LC s ICP-MS technicky nejméně problematické.
- Pro spojení s ICP-MS detekcí mohou být využity všechny techniky LC (iontově-výměnná, iontopárová, vylučovací, na reverzní i normální fázi, afinitní aj.), pokud je zajištěna kompatibilita separačních podmínek s provozními podmínkami ICP-MS
- Výstup ze separační kolony je zpravidla přímo připojen kapilárou do zmlžovače ICP-MS. Průtoky mobilní fáze (MF, řádově desetiny až jednotky  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) odpovídají průtokům, se kterými pracují běžně užívané zmlžovače v ICP-MS, takže i běžně aplikované mlžné komory zůstávají na svém místě

# MODIFIKACE LC-ICP-MS

- Mikrokolonové uspořádání s průtoky mobilní fáze řádově  $0.01 - 0.1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a tomu odpovídající zmlžovače (mikrokoncentrický). Úměrně jsou potom použity menší mlžné komory, případně bez mlžné komory (DIHEN - Direct Injection High Efficiency Nebulizer).
- Nejsou-li průtoky mobilní fáze vzájemně kompatibilní, je možno využít přísávání nosné kapaliny k proudu mobilní fáze (průtok LC < průtok zmlžovačem) nebo naopak oddělení části toku mobilní fáze mimo zmlžovač (průtok LC > průtok zmlžovačem). Výstup z LC je napojen to T-kusu a v případě ředění je bočním ramenem přiváděna nosná kapalina V druhém případě je bočním ramenem odváděna přebytečná kapalina do odpadu.

# MIKROZMLŽOVAČE PRO ICP-MS

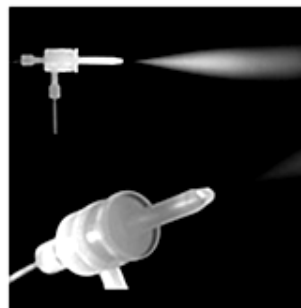
## Mikrokoncentrické zmlžovače (MCN)

CETAC PFA, odolný vůči kyselinám včetně HF, alkáliím a organickým rozpouštědlům; fixní nastavení kapilár, průtoky 50; 100 a 200  $\mu\text{l}/\text{min}$



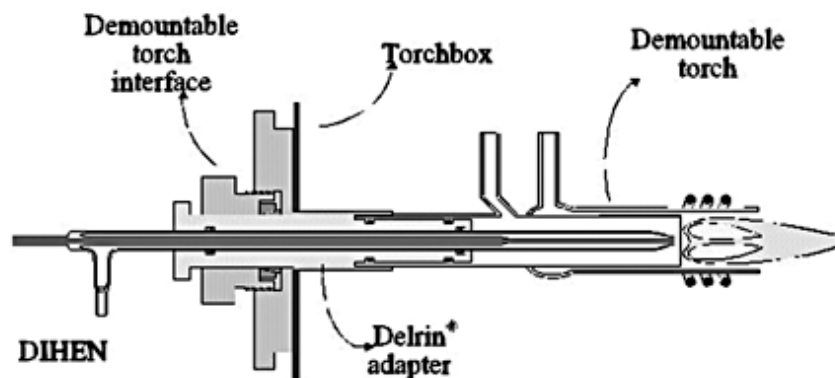
C-Flow PFA

CETAC Perfluoroalkoxy (PFA) zmlžovač s PTFE vyměnitelnou kapilárou a nastavitelnou tryskou, průtoky 50; 100; 200; 400  $\mu\text{l}/\text{min}$



Aspire PFA

## DIHEN - Direct INjection High Efficiency Nebulizer



# APLIKACE HPLC-ICP-MS

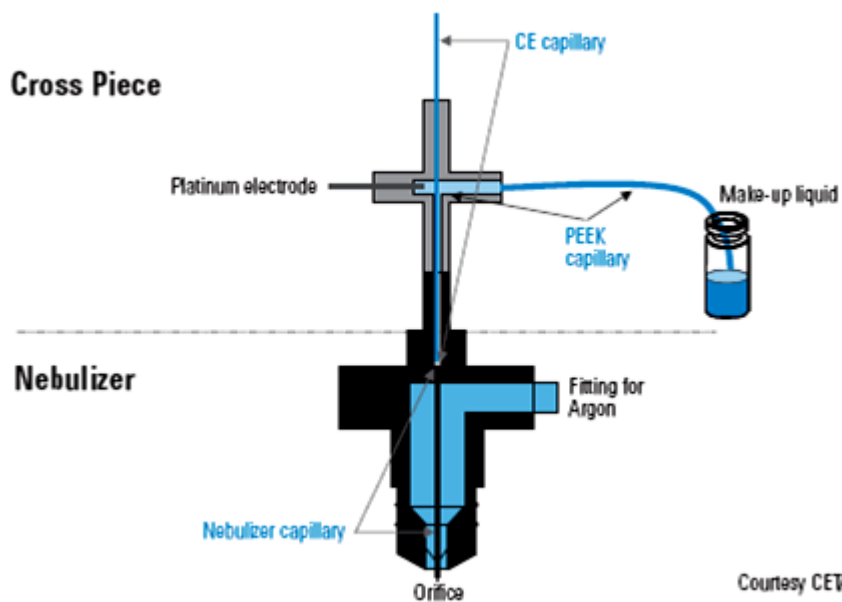
<i>Element</i>	<i>Species</i>	<i>Matrices</i>	<i>Scientific Sector</i>
<b>As</b>	As(III), As(V), Organoarsenic compounds	Biological tissues & urine, sediments, soils	Environment, nutrition
<b>Se &amp; S</b>	Organoselenium, organosulfur	Biological tissues & urine	Nutrition, supplements, biomedical
<b>Cr</b>	Chromium III & VI	Biological tissues, sediments, soils, plastics, cement	Environment, industry, supplements
<b>Br</b>	Bromide, bromate	Drinking water	Environment, nutrition
<b>Hg</b>	Organomercury	Waters, sediments, Biological tissues	Environment, biomedical
<b>Sn</b>	Organotins	Waters, sediments, biological tissues	Environment
<b>I</b>	Iodine, iodide	Biological tissues	Nutrition, medical
<b>Fe</b>	Fe(II), Fe(III)	Waters	Environment

# CE-ICP-MS

- Hlavní předností CE je vysoké rozlišení, flexibilita aplikací a hardwarová jednoduchost
- Hlavní nevýhodou je velmi malý objem vzorku, průtoky v nl/min. CE-ICP-MS zůstává z velké části v oblasti akademického výzkumu.
- V poslední době vyvíjené mikro- a nanoprůtokové HPLC mají výhody CE bez jejích nedostatků



# CE-ICP-MS INTERFACE



Courtesy CETAC

