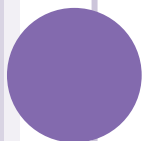




TRENDY V ICP-MS

Vítězslav Otruba



KOMBINOVANÉ TECHNIKY

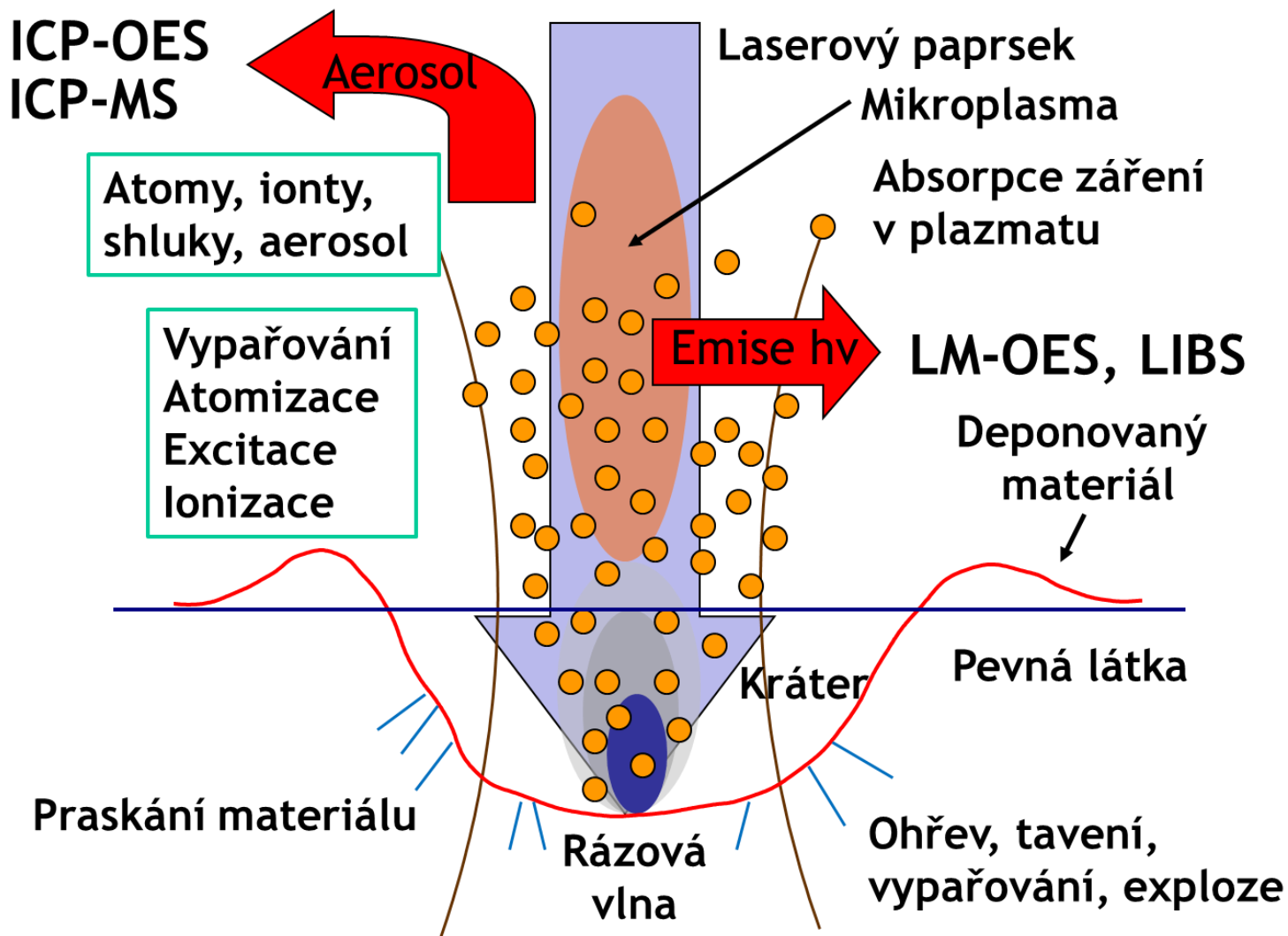
- LA-ICP-MS
- VG-ICP-MS
- GC-ICP-MS
- LC-ICP-MS
- CE-ICP-MS

LASEROVÁ LOKÁLNÍ PRVKOVÁ ANALÝZA

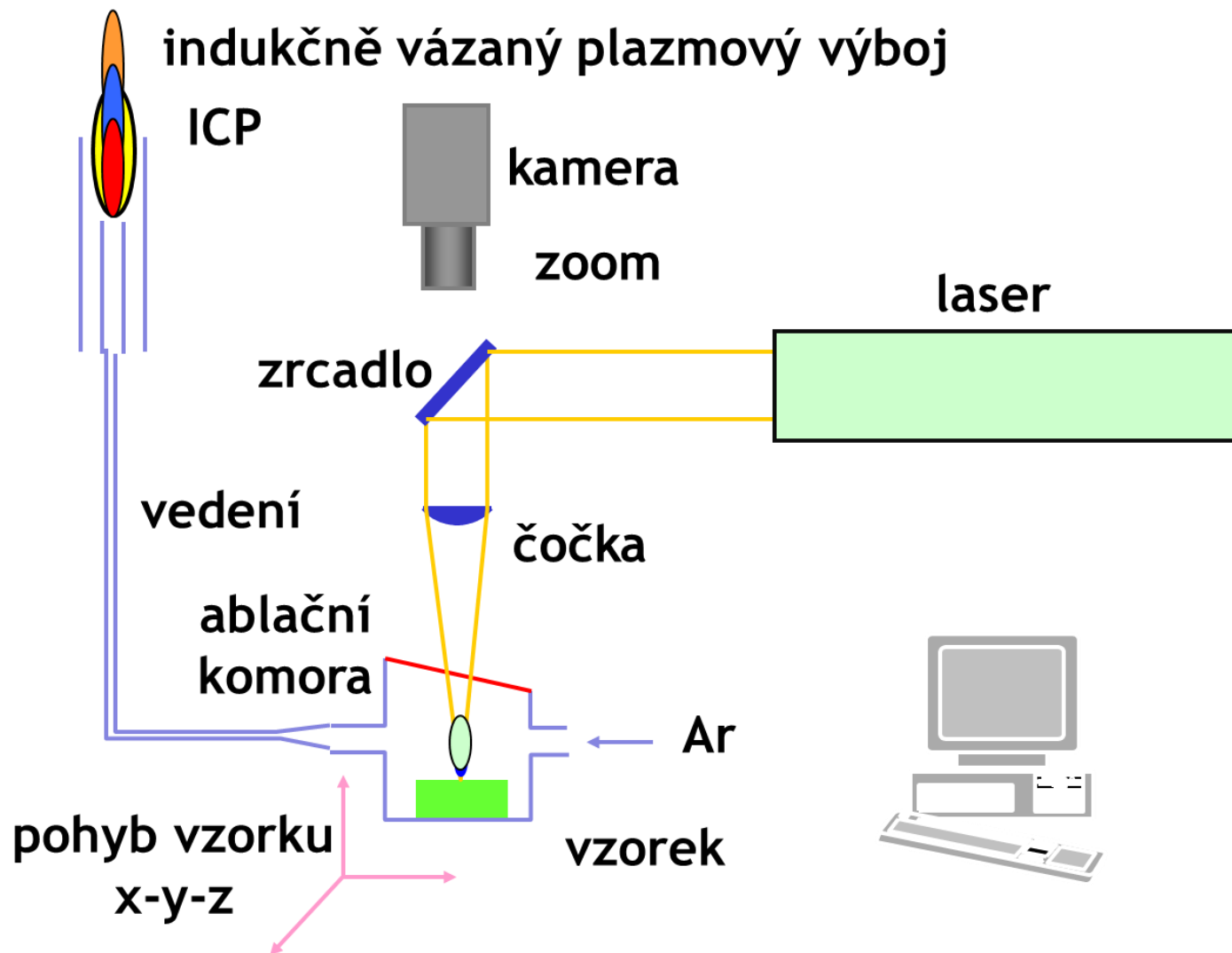
UVOLNĚNÍ ATOMŮ ZE VZORKU ODPAŘENÍM LASEROVÝM PAPRSKEM

- 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 1mm^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

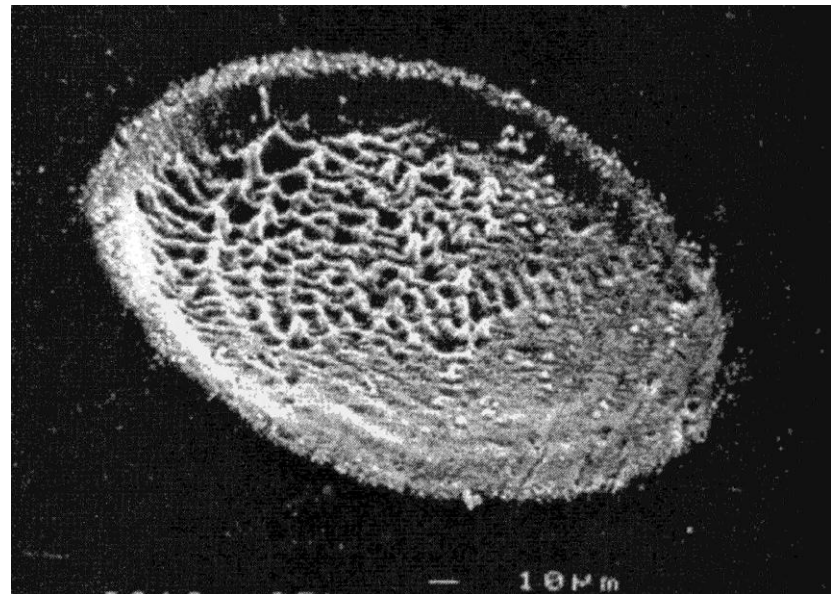
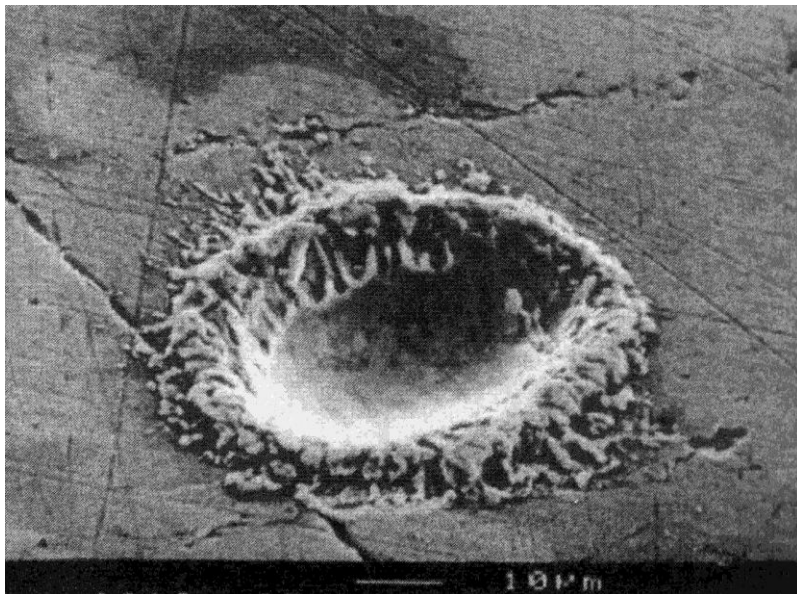


INSTRUMENTACE LA-ICP SPEKTROMETRIE



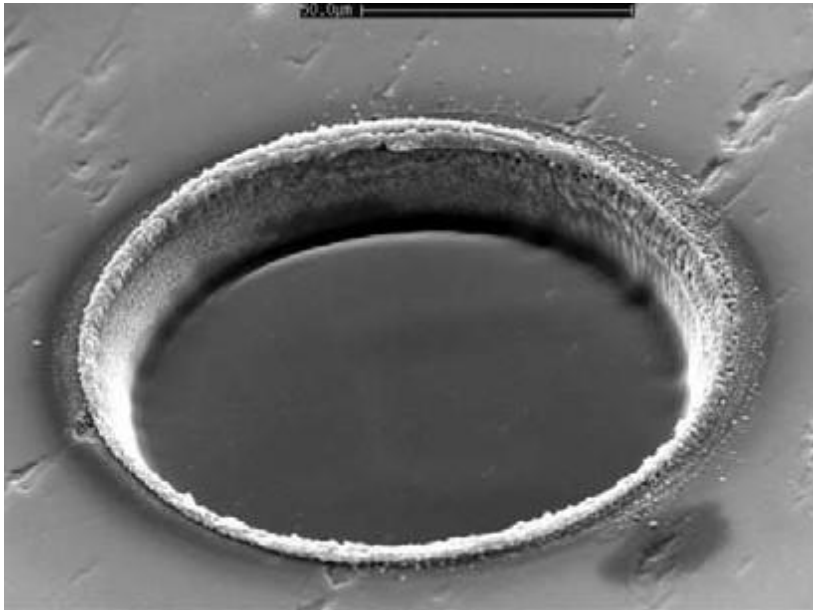
VLIV DÉLKY PULSU

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

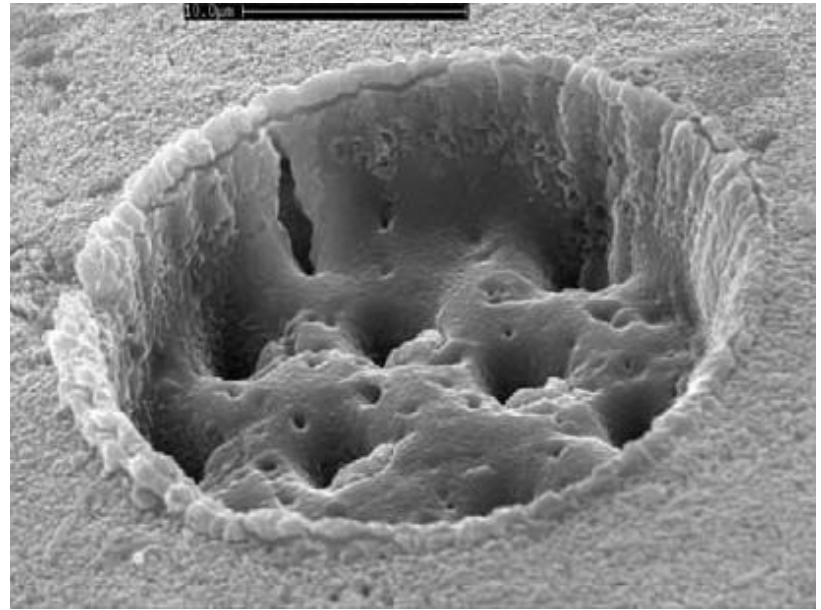


K. Niemax, Laser ablation – reflection on a very complex technique for solid sampling, Fresenius J. Anal. Chem. (2001) 370:332-340

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 μm

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....

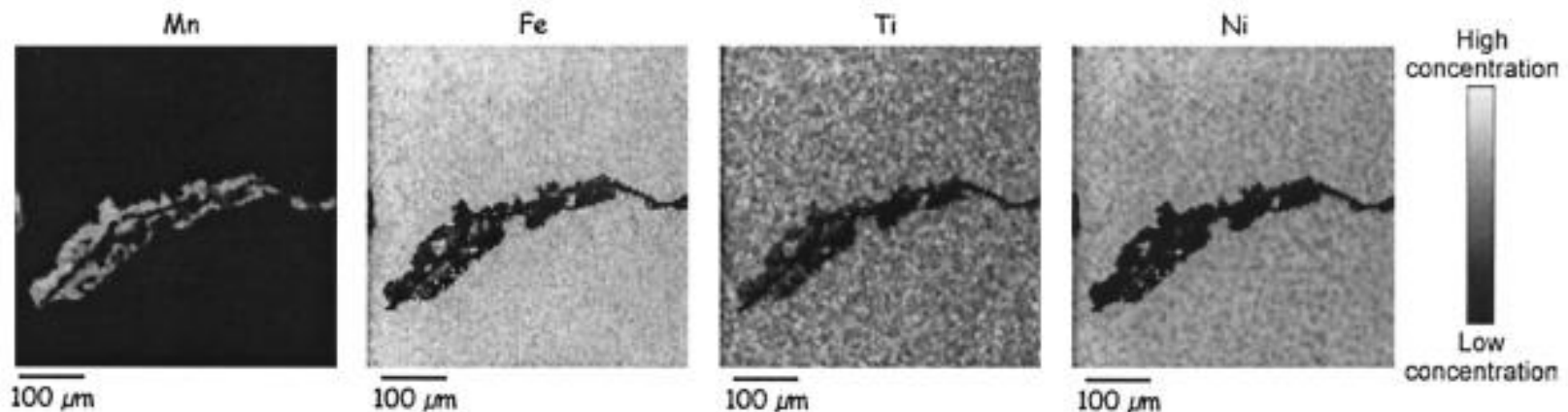


Fig. 7. Identification and characterization of the location of an impurity in a steel sample with 3- μm spatial resolution.

HLOUBKOVÝ PROFIL – KERAMICKÉ DLAŽDICE

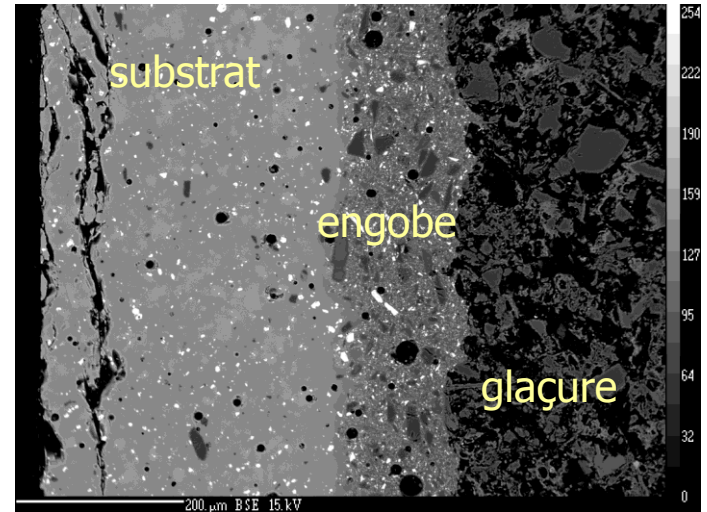


Image de coup en transvers
– backscattered electrons

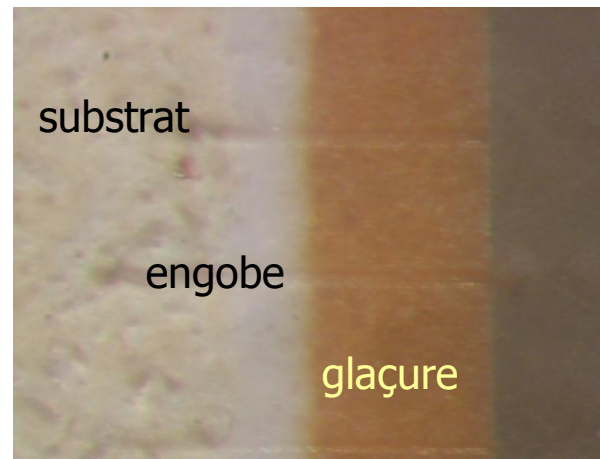
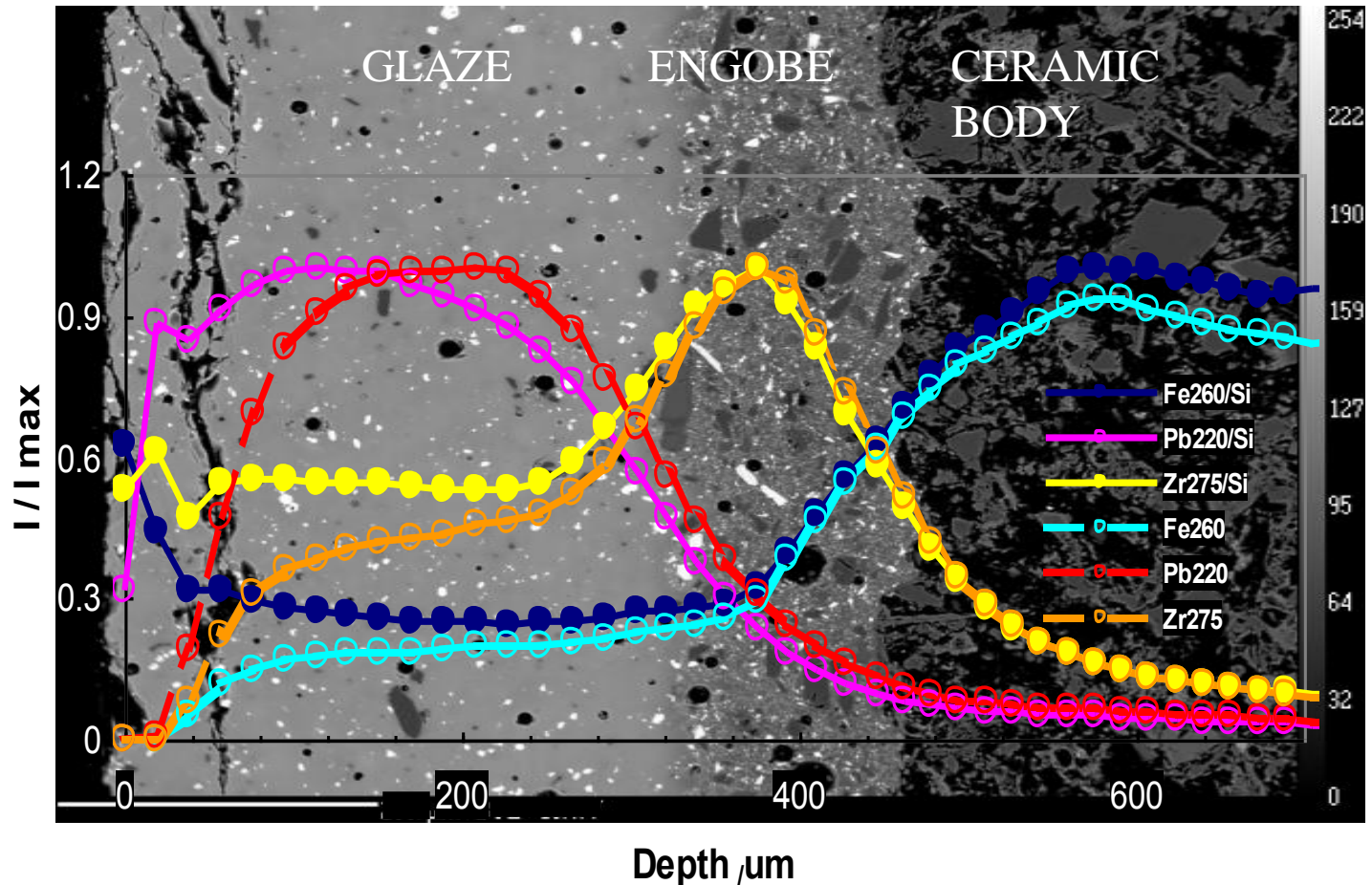
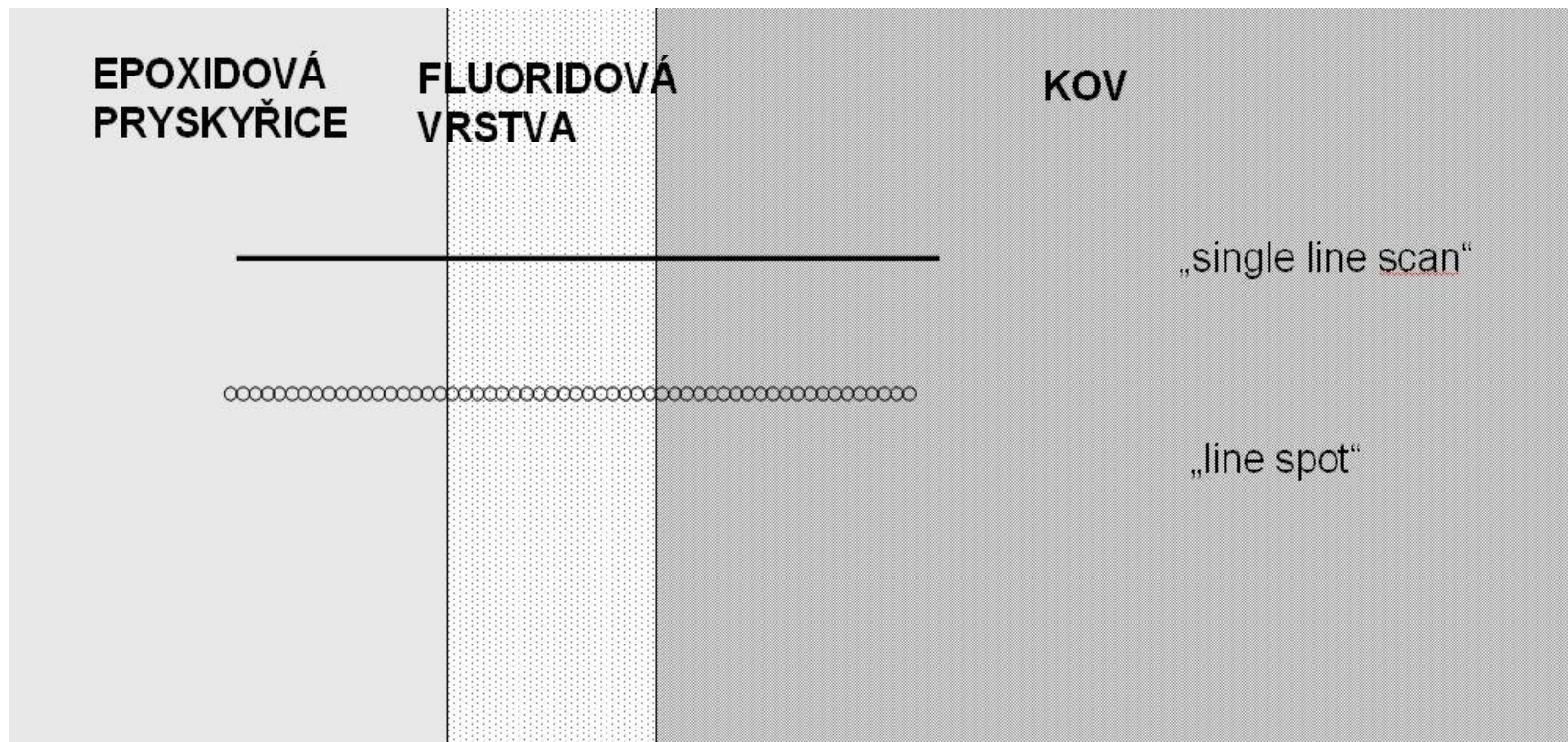


Photo
microscope

HLOUBKOVÝ PROFIL - KERAMICKÁ DLAŽDICE

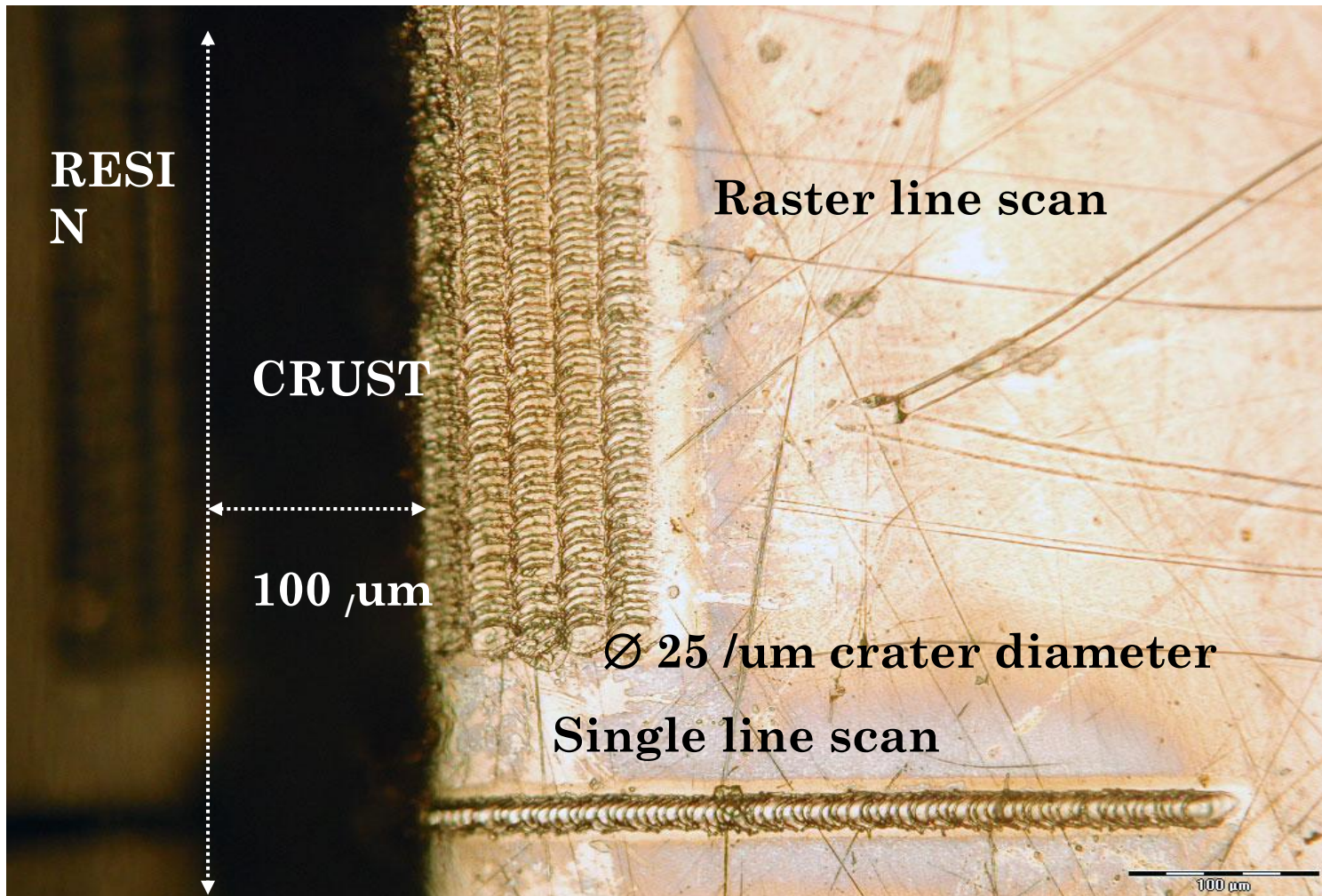


ANALÝZA ULPĚLÉ TAVENINY LiF-NAF NA POVRCHU KOROZIVZDORNÉHO MATERIÁLU- CHLAZENÍ REAKTORU ROZTAVENÝMI SOLEMI



SCANNED INTERFACE SECTION

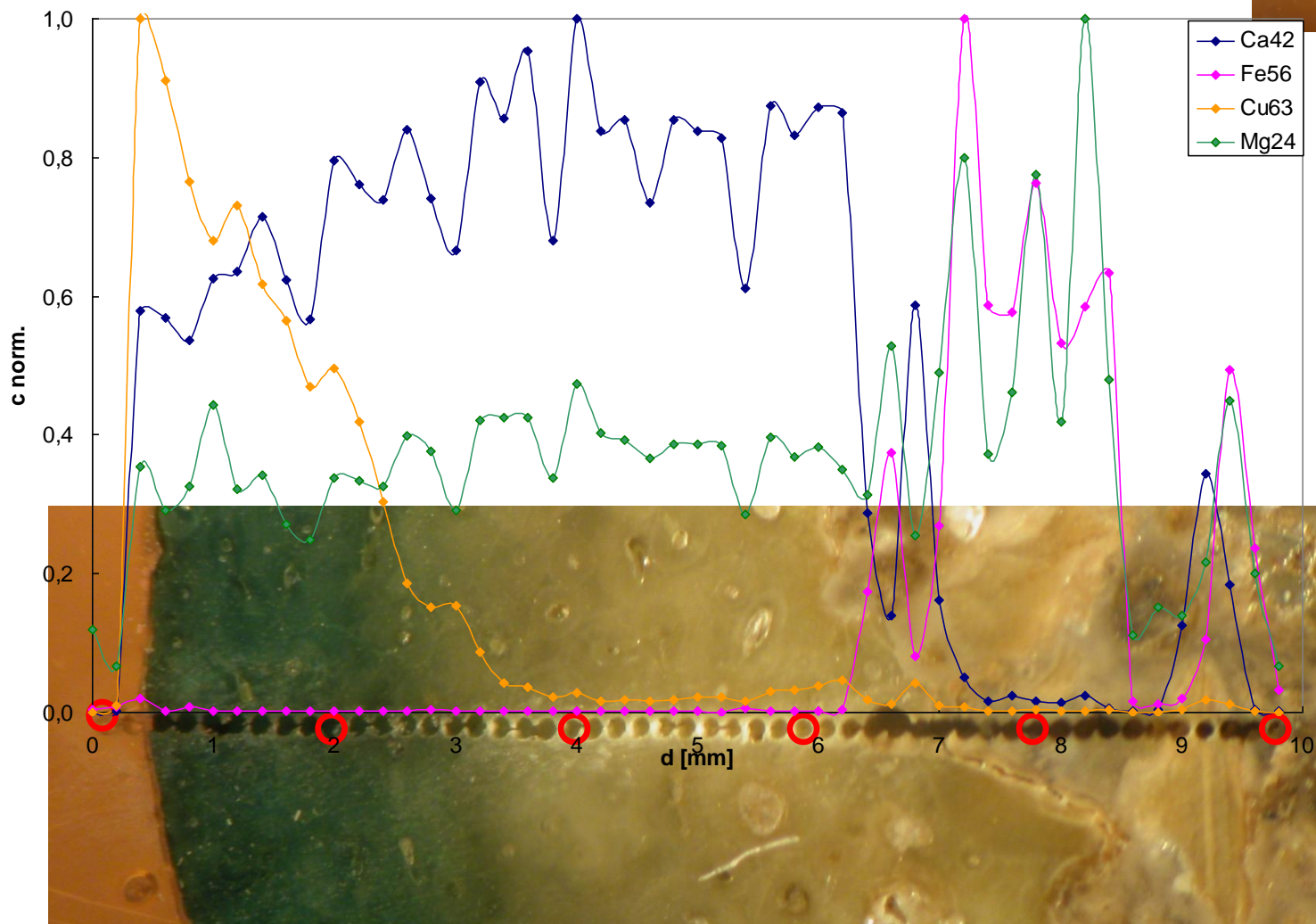
Stainless steel 1.4571 ampoule wall 25 mm above bottom (central part) after 380 h of treatment with NaF/LiF at 680°C °



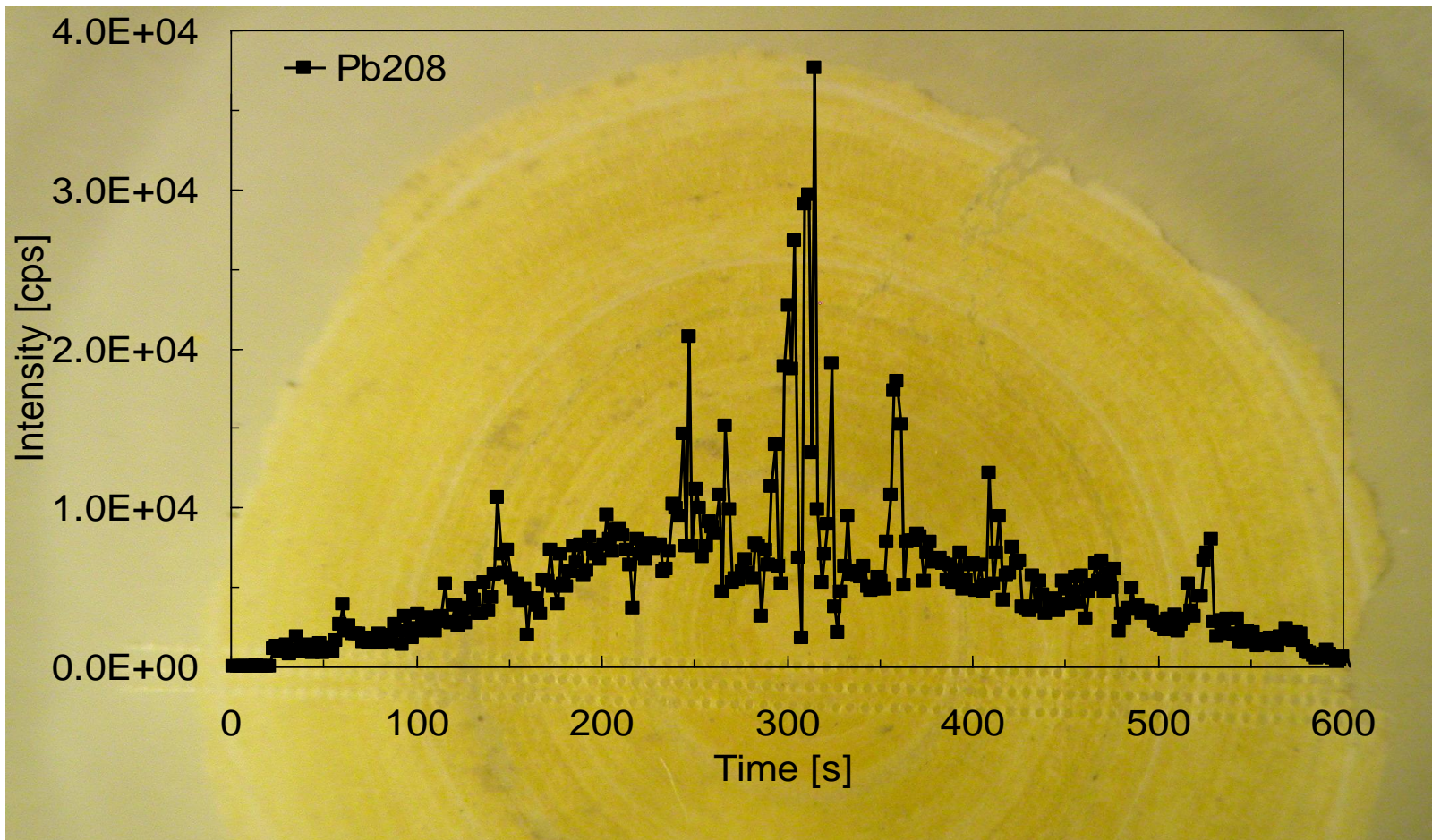
Kost vřetenní (radius) hraběte Raimunda Josefa Dietrichsteina (1679-1682).



Vzorek kosti kontaminovaný mědí



ANALÝZA MOČOVÝCH KAMENŮ

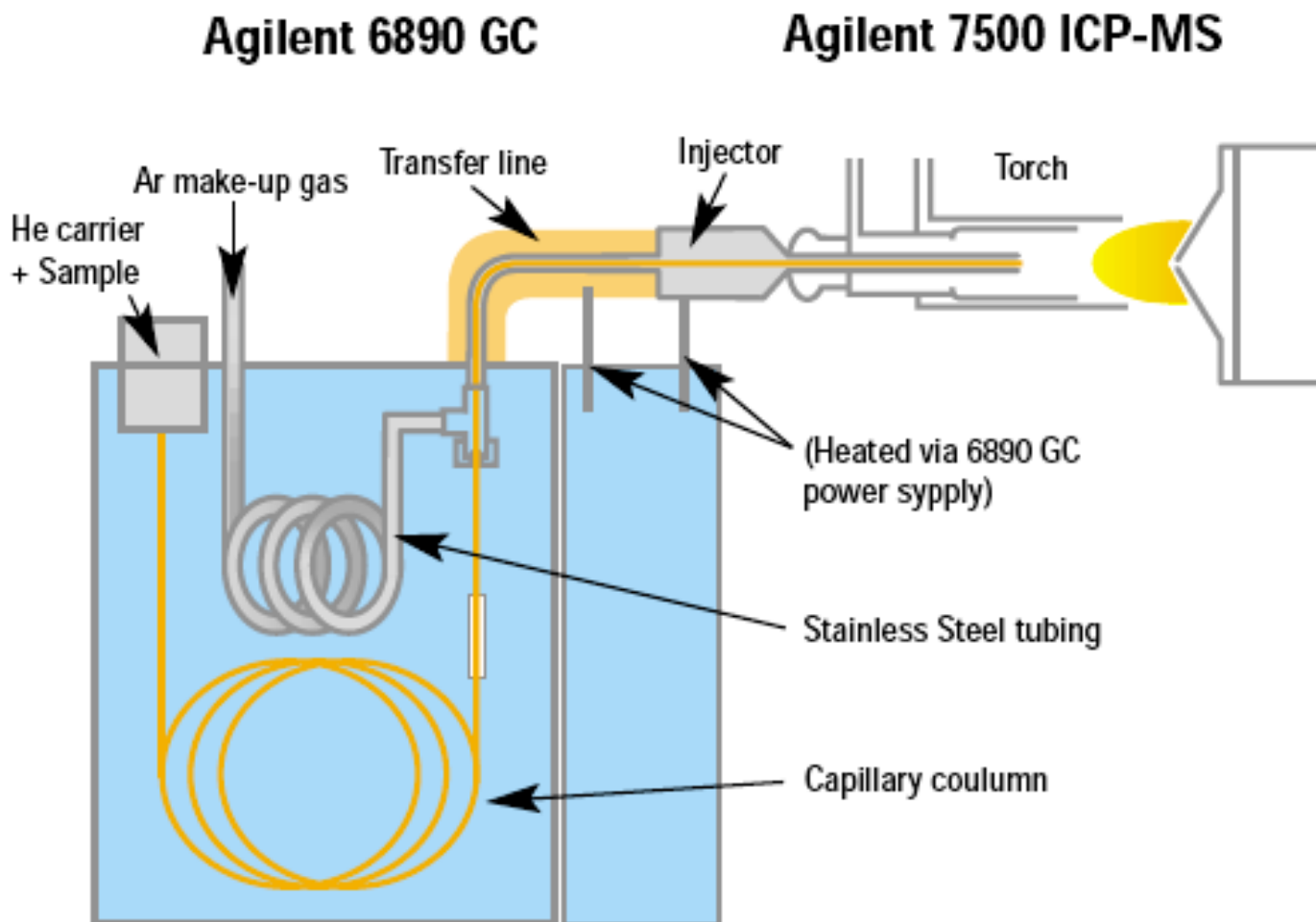


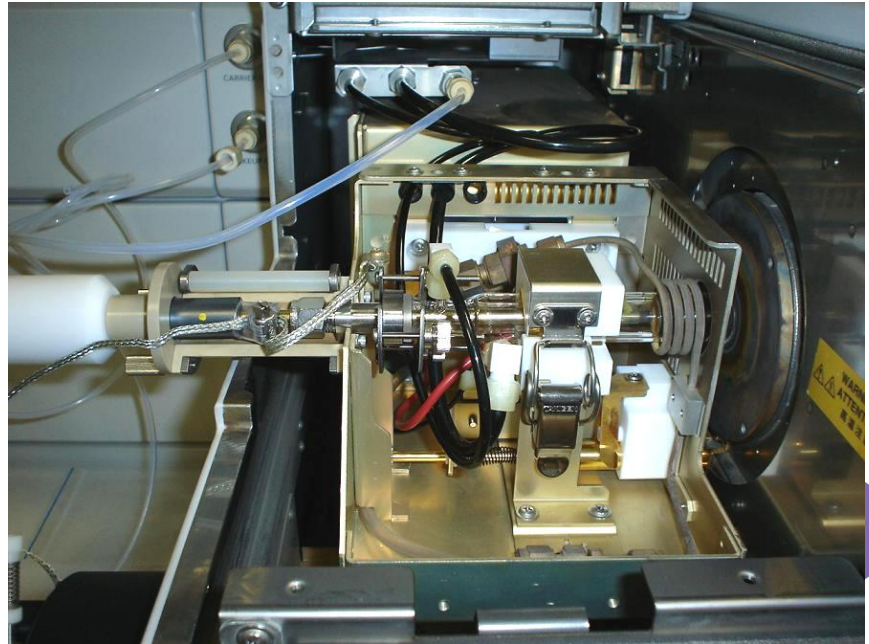
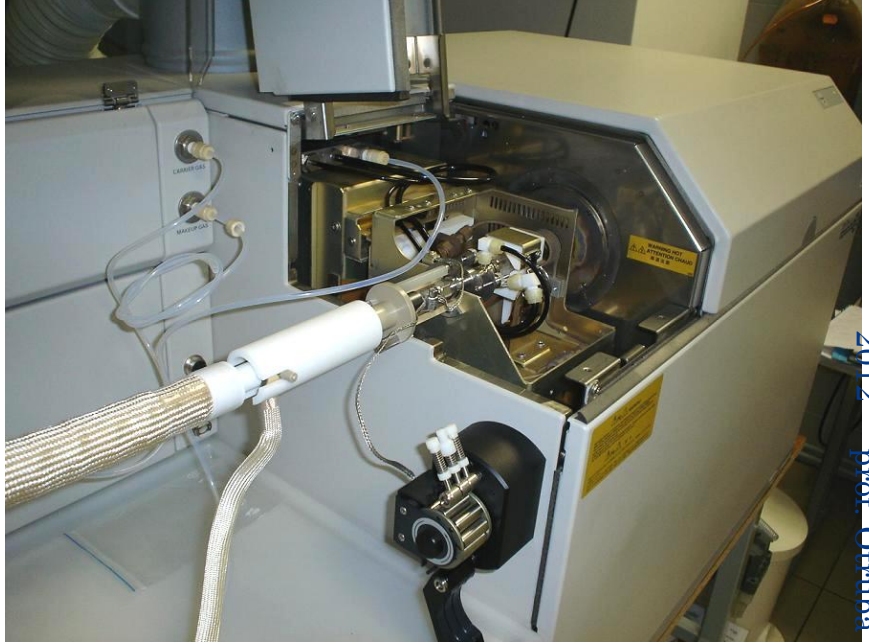
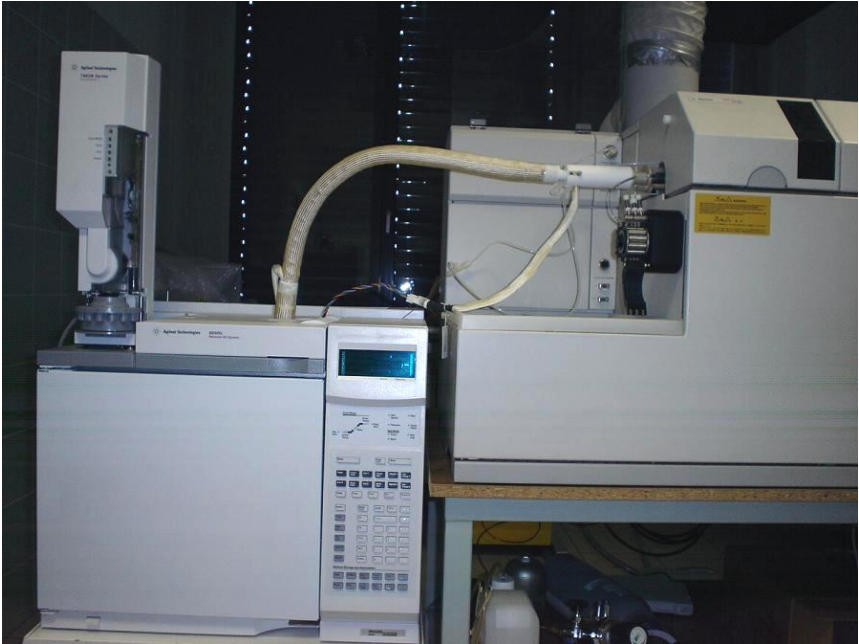
GC-ICP-MS

○ 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 O₂ pro spálení organického rozpouštědla, O₂/N₂ 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, Me₂Hg), 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 CO₂. Přídavek kyslíku nebo dusíku do nosného plynu může v některých případech vést ke zvýšení citlivost 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, NaBEt_4), pH 5
- Extrakce $\text{Bu}_n\text{Et}_{(4-n)}\text{Sn}$ do izooktanu
- **GC 6890N, ICP-MS 7500ce (Agilent Technologies)**
- 5 μl
- Kolona HP-5, 30m \times 320 μm \times 0,25 μm , He 5 ml.min⁻¹
- Teplotní program 70 - 250°C, 10 min
- Transfer-line + injektor 250°C
- ICP-MS, ladění - 100 ppm Xe in Ar
- ¹¹⁸Sn, ¹²⁰Sn, suma obou

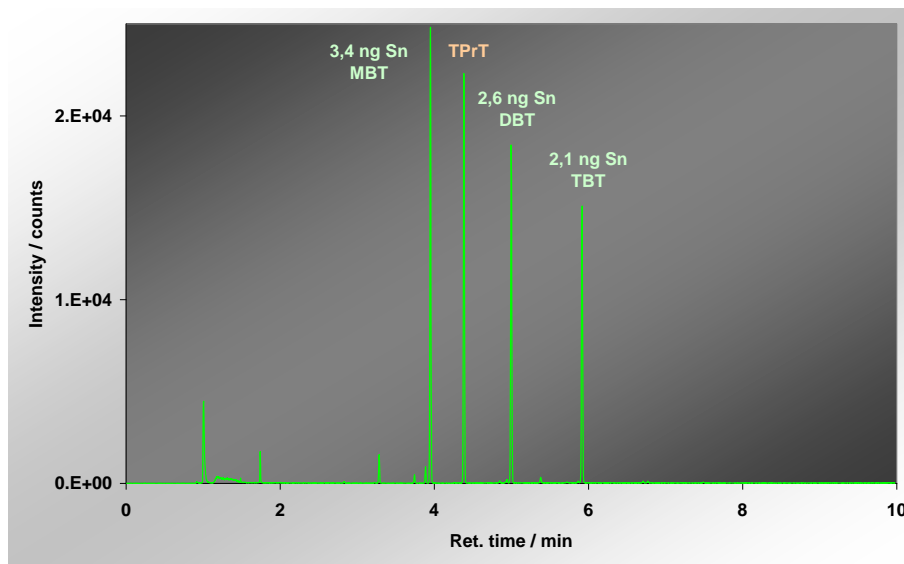
GC-ICP-MS - detekce

Sn - 10 izotopů (0,34 – 32,6%)

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

Integrační doba

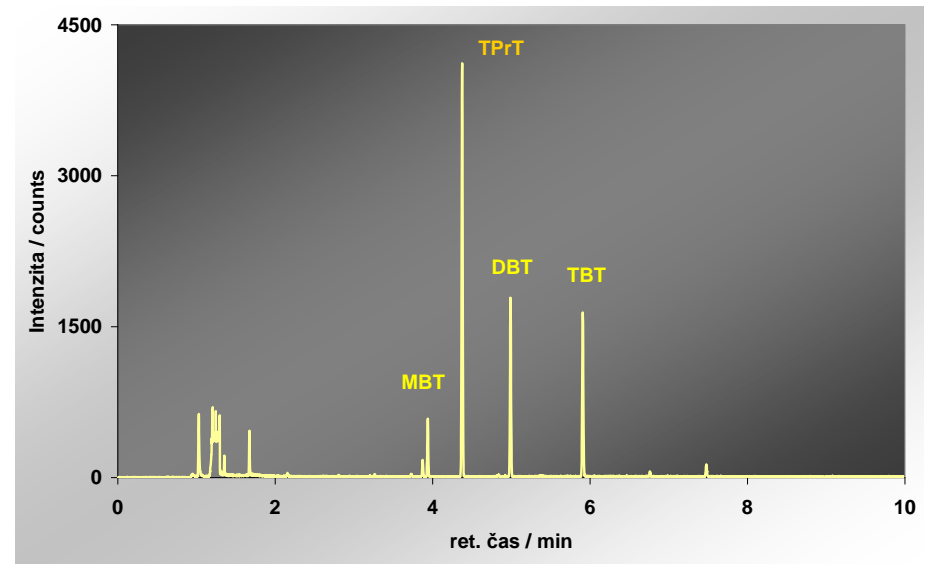
- S/N (LOD)
- počet bodů na píku
- přesnost měření (plocha píku)



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

Integration time / s	LOD / pg			Points per peak	Repeatability RSD %
	¹¹⁸ Sn	¹²⁰ 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% NaBEt₄
+ 2 ml i-oktan
extrakce 3 min**

Výsledky analýzy / extrakce HCl+MeOH

HCl + MeOH	Z1	Z2	Z3	Z4
	mg.kg ⁻¹			
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

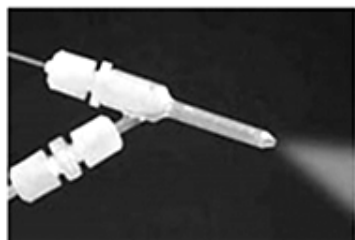
MODIFIKACE LC-ICP-MS

- 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

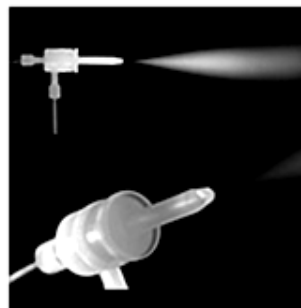
Mikrokoncentrické zmlžovače (MCN)

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



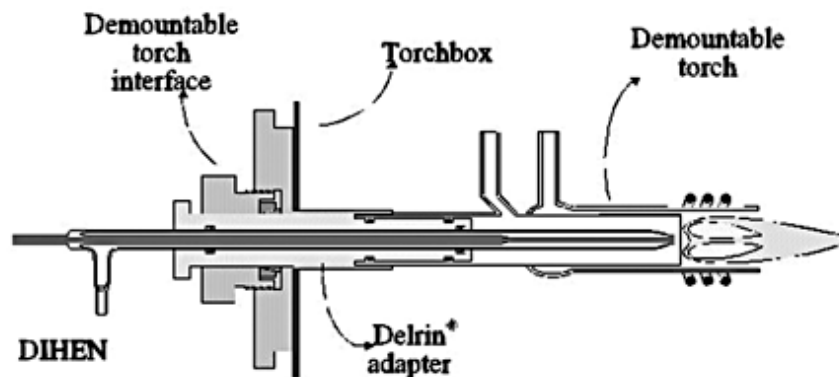
C-Flow PFA

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



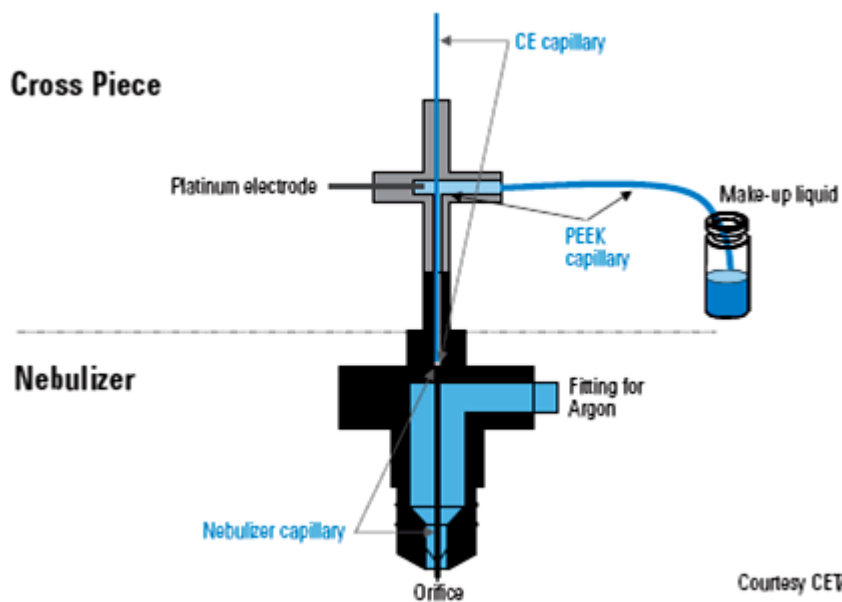
APLIKACE HPLC-ICP-MS

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

