

Φασματομετρία Ατομικής Μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα Αργού ICP-MS

a

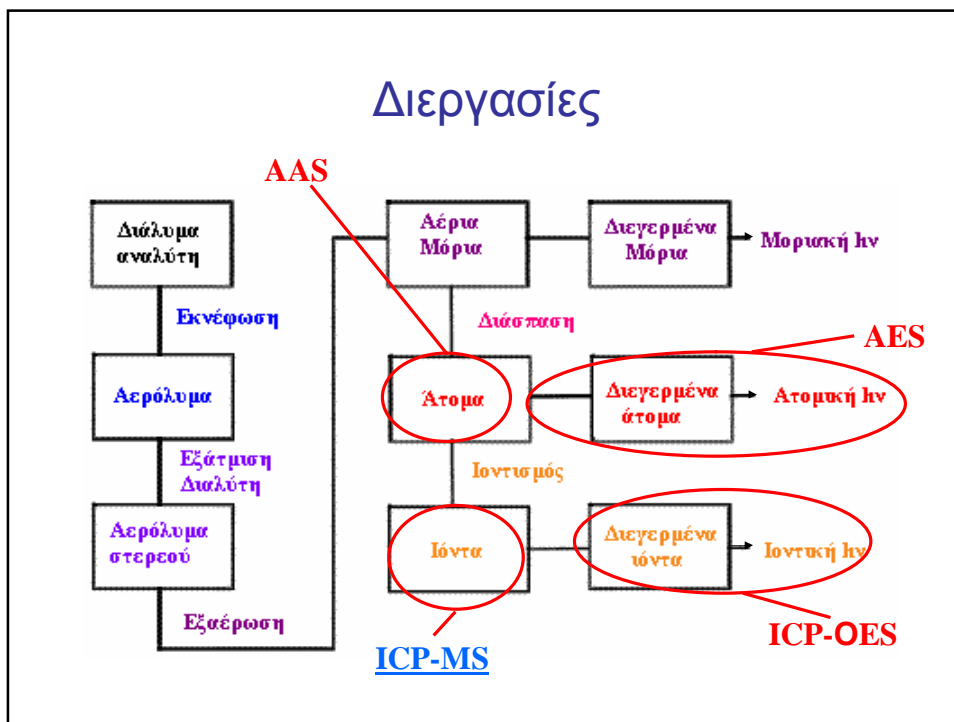


Νικ. Σ. Θωμαΐδης
Εργ. Αναλυτικής Χημείας
Τμ. Χημείας, Παν. Αθηνών

Επισκόπηση ύλης

- Εισαγωγή στην τεχνική ICP-MS
- ICP-MS – Θεωρητικές Αρχές:
 - Αρχή λειτουργίας
 - Οργανολογία
- ICP-MS στην πράξη:
 - Παρεμποδίσεις
 - Τεχνικές άρσης παρεμποδίσεων
 - Ποσοτική Ανάλυση – Ανάπτυξη Μεθόδων – Επικύρωση

Διεργασίες



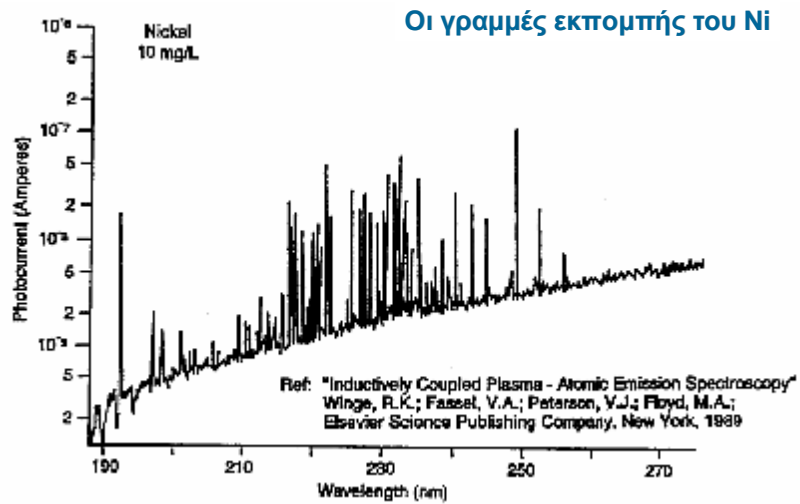
Extent of Element Ionization in Argon Plasma

Calculated values of degree of ionization of M^+ and M^{2+} ($T = 7500K$, $n_e = 1e15cm^{-3}$) *Houk 1986

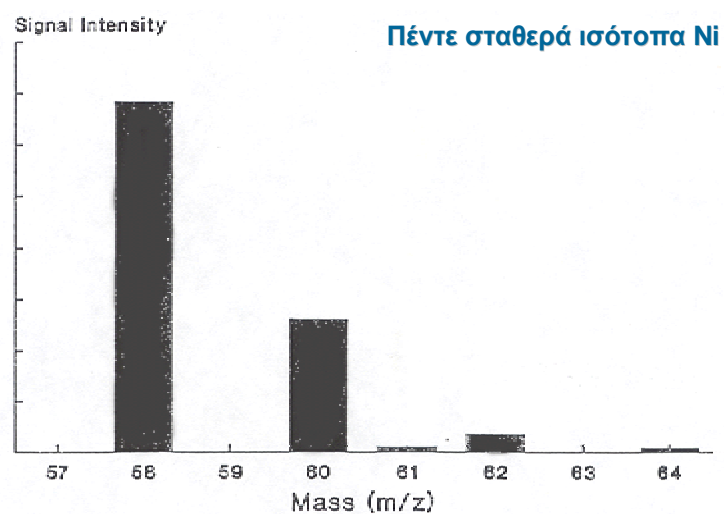
$$\left[\frac{M^+}{M^+ + M} \right] \times 100\%$$

H				>80%	30-1%												He
Li	Be			80-30%	<1%					B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

Το ICP-OES φάσμα του Ni



Το ICP-MS φάσμα του Ni

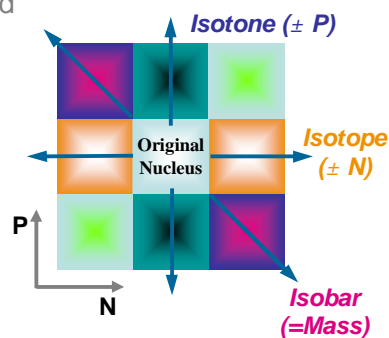


Ισότοπα στοιχείων

Example: Nickel	^{58}Ni	^{60}Ni	^{61}Ni	^{62}Ni	^{64}Ni
no. of protons (p^+)	28	28	28	28	28
no. of electrons (e^-)	28	28	28	28	28
no. of neutrons (n)	30	32	33	34	36
atomic mass ($p^+ + n$)	58	60	61	62	64
atomic number (p^+)	28	28	28	28	28
Natural abundance	68.1%	26.2%	1.14%	3.63%	0.93%
Atomic weight	58.69				

Ατομική Μάζα και ισότοπα στο ICP-MS

- **Mass (amu)**
 - Total number of **protons (P)** and **neutrons (N)** in nucleus/atom
- **Isotone**
 - Nuclide with the same N, but different P (or Mass)
- **Isotope**
 - Nuclide with the same P, but different N (or Mass)
- **Isobar**
 - Nuclide with the same Mass, but different P and N



Παραδείγματα ισοτόπων, ισοτόνων και ισοβαρών στοιχείων του K

- **Three K Isotopes**

- ^{39}K , ^{40}K , ^{41}K (P=19)

- **Two Isobars for ^{40}K**

- ^{40}Ca (P=20, N=20)

- ^{40}Ar (P=18, N=22)

- **Two Isotone for ^{39}K**

- ^{40}Ca (P=20, N=20)

- ^{38}Ar (P=18, N=20)

Ca 40 96.941%	Ca 41 ~ %	Ca 42 0.647%
K 39 93.258%	K 40 0.012%	K 41 6.730%
Ar 38 0.063%	Ar 39 ~ %	Ar 40 99.60%

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΑΖΩΝ

Η ανάλυση με φασματομετρία ατομικών μαζών περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- 1) Ατομοποίηση
- 2) Ιοντισμός, παράγοντας δέσμη μονοφορτισμένων θετικών ιόντων
- 3) Διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο m/z
- 4) Απαρίθμηση ιόντων ή μέτρηση του ρεύματος κατάλληλου μεταλλάκτη

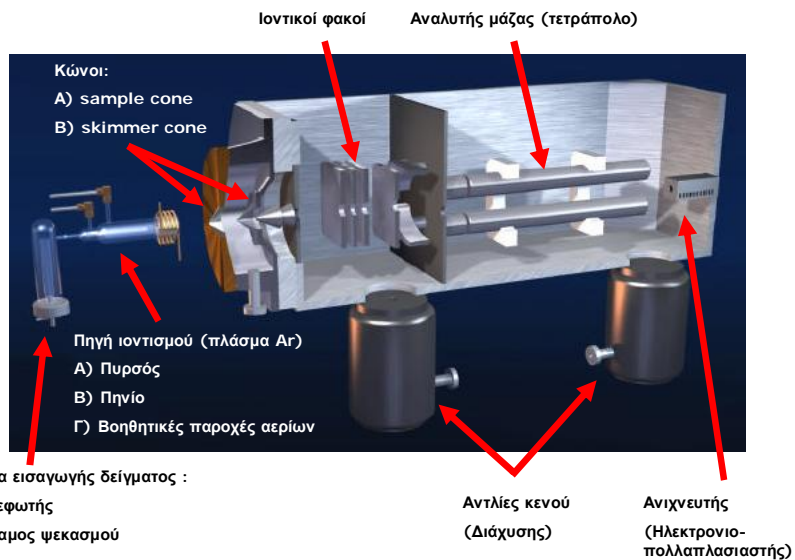
Τα στάδια (1) + (2) πραγματοποιούνται στο ICP

Τα στάδια (3) + (4) πραγματοποιούνται σε αναλυτή MS

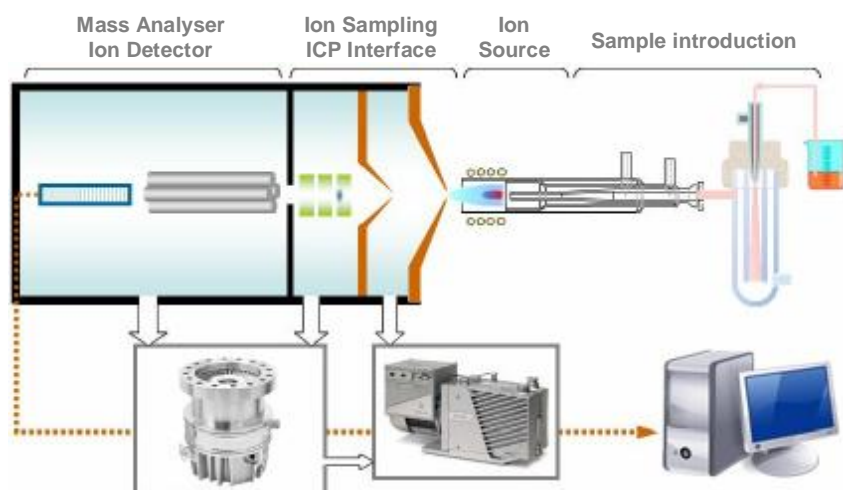
} ⇒

⇒ Συζευγμένη τεχνική : **ICP-MS**

Αρχή λειτουργίας ICP-MS



Διάγραμμα ροής ενός ICP-MS με τετράπολο



Μέθοδοι εισαγωγής δείγματος στην ICP-MS

Μέθοδος	Τύπος δείγματος
Πνευματική εκνέφωση	Διάλυμα ή εναιώρημα
Υπερηχητική εκνέφωση	Διάλυμα
Ηλεκτροθερμική εξαέρωση	Στερεό, υγρό, διάλυμα
Παραγωγή υδριδίου	Διάλυμα (λίγα στοιχεία)
Απευθείας εισαγωγή	Στερεό, σκόνη, (υγρό)
Θερμική αποσύνθεση με λέιζερ	Στερεό, κράματα
Θερμική αποσύνθεση με τόξο ή σπινθήρα	Αγώγιμο στερεό
Ψεκασμός με εκκένωση λάμπης	Αγώγιμο στερεό
Χρωματογραφικές τεχνικές	Αέριο (GC) ή υγρό (LC)

Πνευματικοί Εκνεφωτές

- Concentric glass
- Concentric PFA
- Micro-concentric



- Fixed Cross-Flow
- Adjustable Cross-Flow
- High-Pressure Fixed Cross-Flow (MAK)



- Babington V-Groove (high solids/organics)
- GMK Babington (high solids)
- Lichte (modified)
- Hildebrand dual grid (high solids)
- Ebdon slurry (high solids)
- Cone Spray (high solids)



Συγκεντρικός (ομόκεντρος) εκνεφωτής

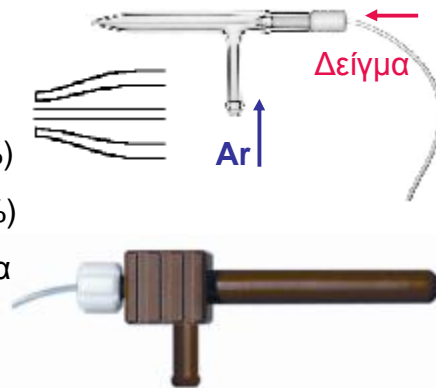
Το δείγμα διέρχεται μέσα από ένα τριχοειδή σωλήνα ο οποίος περιβάλλεται από κάποιον άλλο ευρύτερο σωλήνα ομόκεντρο με τον προηγούμενο (εκνεφωτής Meinhard)

Αργό: Πίεση 20-40 psi, Ροή 0.5-1.0 L/min

<0,1 (microflow) έως 5 mL/min

Δυνατότητες:

- Χαμηλή αντοχή σε TDS (<5%)
- Υψηλή αντοχή σε TDS (<20%)
- Υψηλή αντοχή σε αιωρούμενα
- Μικρο-ροή
- Αντίσταση σε HF



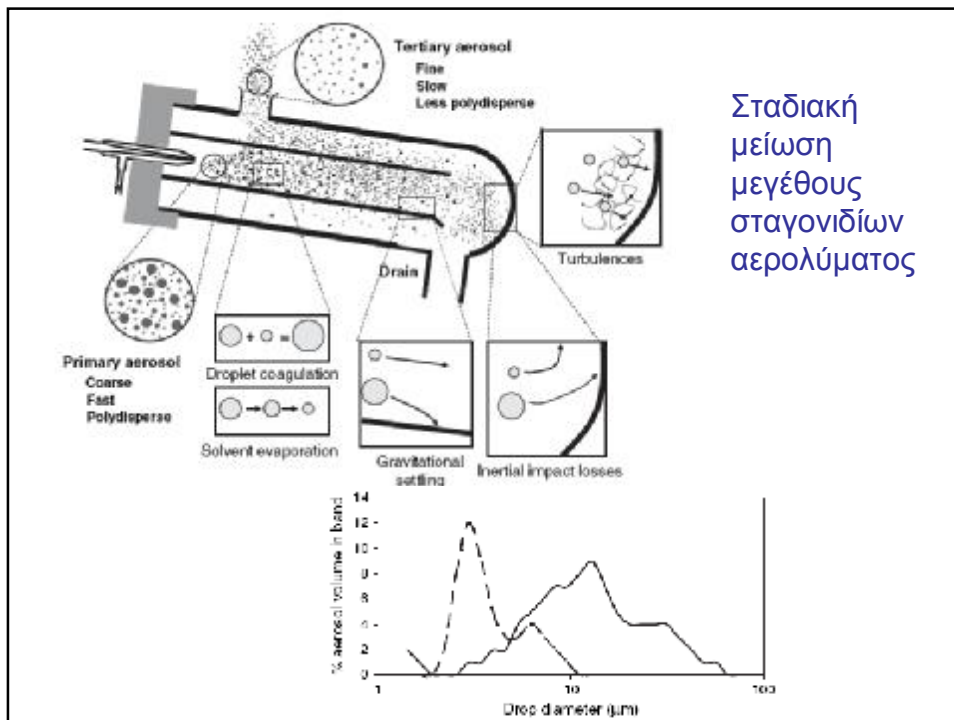
Θάλαμος Ψεκασμού (Spray chamber)

Ο ρόλος του:

- Η αποφυγή εισαγωγής μεγάλων σταγονιδίων στο πλάσμα που έχει ως αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του
- Να μειώσει σταδιακά το μέγεθος των σταγονιδίων ώστε να φτάσουν στο πλάσμα σταγονίδια με μέγεθος <5μm (συνήθως <10 μm)
- Η μείωση των παλμών από την περισταλτική αντλία

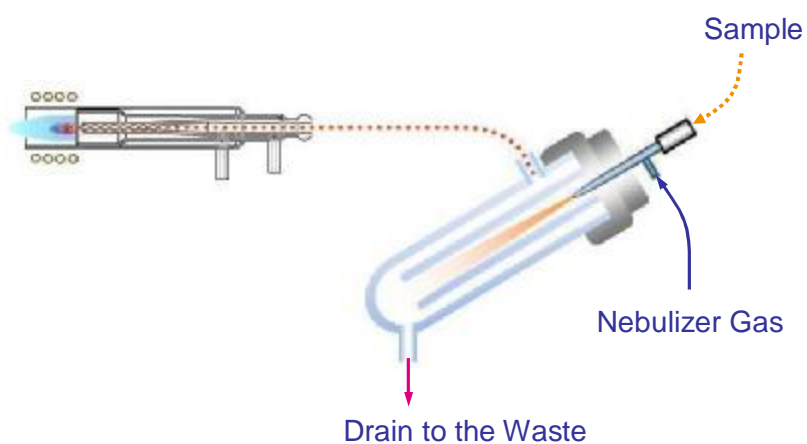
Υλικό : Γυαλί ή πολυμερές (αντοχή σε HF)

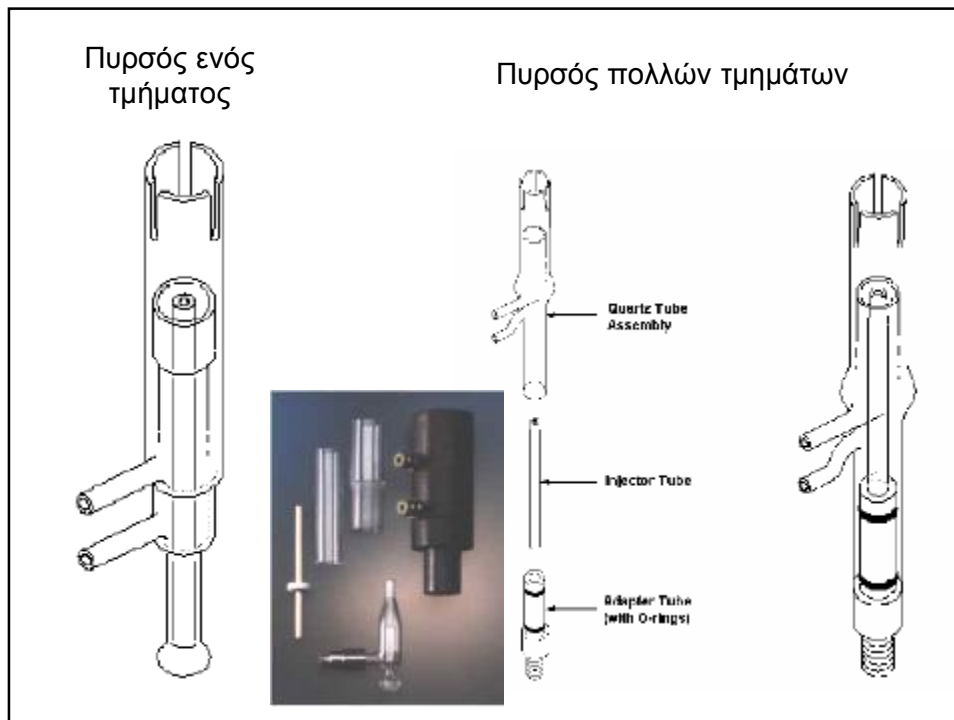
ØΤύπου Scott: Μονής (single pass) και διπλής κατεύθυνσης (Double pass)



Σταδιακή
μείωση
μεγέθους
σταγονιδίων
αερολύματος

Τυπικό σύστημα εισαγωγής δείγματος ενός ICP-MS

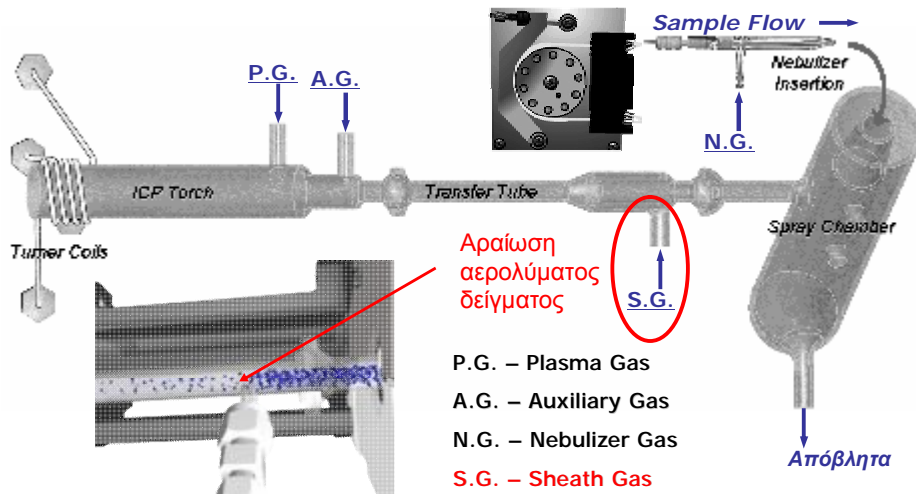




Γεννήτρια ραδιοσυχνότητων

- Διάταξη ταλαντωτών που δημιουργούν εναλλασσόμενο ρεύμα σε μια συγκεκριμένη συχνότητα
- Συχνότητες: 27,12 ή 40,68 MHz. Ισχύς: 0,5 – 2 KW
- Η συχνότητα 40,68 MHz δίνει πλάσμα με μεγαλύτερη σταθερότητα (ιδιαίτερα παρουσία οργανικών διαλυτών)
- Γεννήτριες ελεύθερης διαδρομής: 40 ± 2 MHz
- Γεννήτριες ελεγχόμενες από κρυστάλλους: 13,56 → 27,12 → 40,68 MHz
- Χάλκινο σπείραμα: το μέγεθος του καθορίζει και το μέγεθος του πλάσματος - ψύχεται

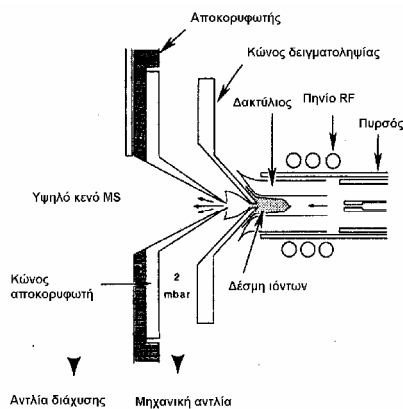
Σύστημα εισαγωγής δείγματος



Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS

Στάδιο διαστολής:

Διασύνδεση ICP (ατμ. Πίεση) με QMS (υπό κενό)



Κώνος δειγματοληψίας: **Ni ή Pt**

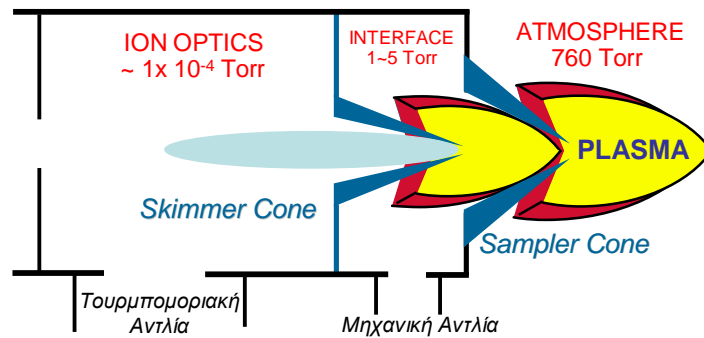
Λόγω διαστολής το αέριο ψύχεται

Ένα τμήμα αερίου από τον **αποκορυφωτή** μεταφέρεται στους **φακούς ιόντων**.

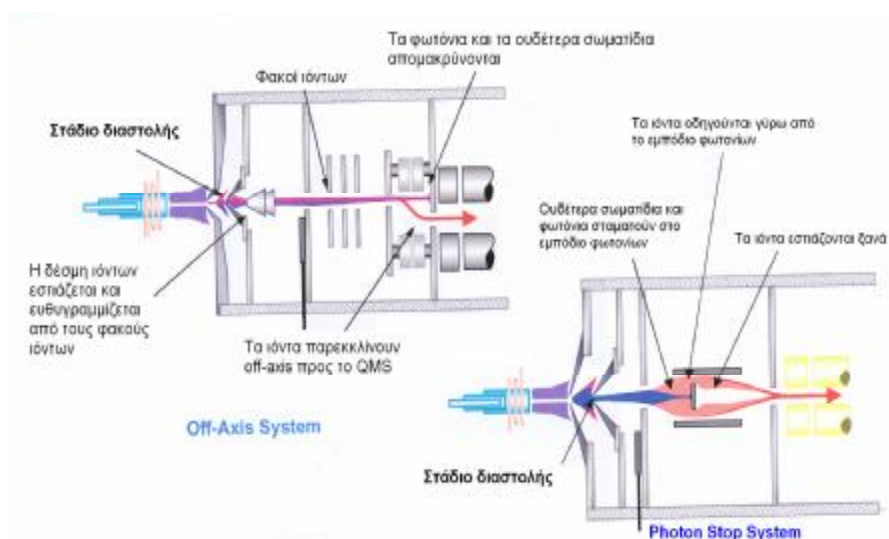
Τα θετικά ιόντα διαχωρίζονται από τα e^- , τα φωτόνια και τα ουδέτερα σωματίδια με εφαρμογή αρνητικού δυναμικού

Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS

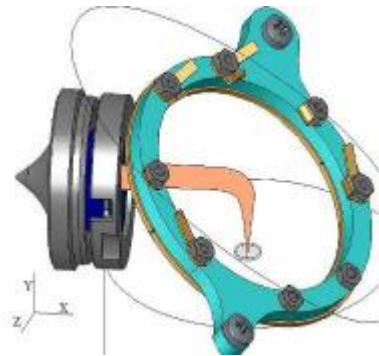
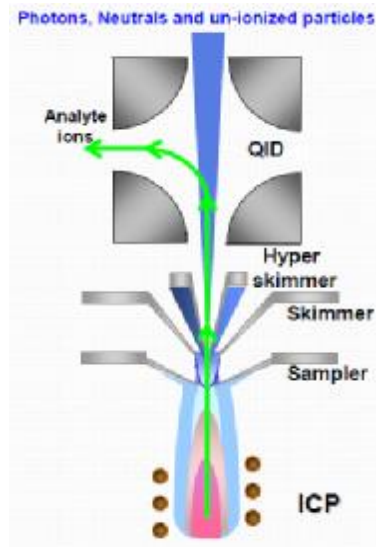
- Ion sampling via interface cones
 - Sampler cone (~1.0mm orifice)
 - Skimmer cone (~0.5mm orifice)



Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS

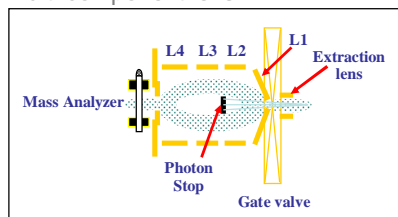


Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS

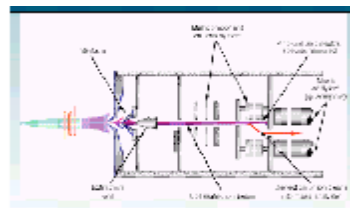


Σύνοψη ιοντικών φακών

Multi-component lens



Off-axis lens



90 degree Ion Mirror



Quadrupole Ion Deflector turns ions 90 degrees



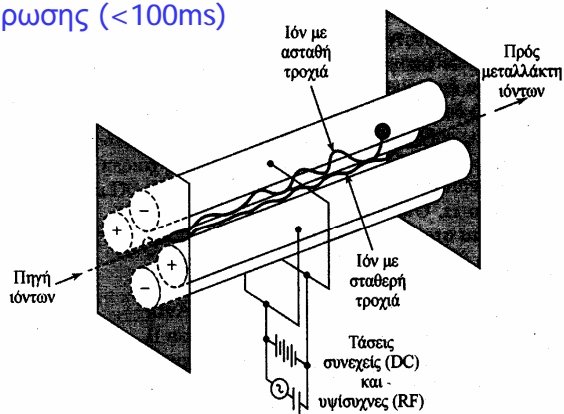
ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΜΑΖΩΝ

- Μικρό μέγεθος
- Το μικρότερο κόστος
- Υψηλή ταχύτητα σάρωσης (<100ms)

Μόνο τα ιόντα με συγκεκριμένο m/z φτάνουν στον μεταλλάκτη ιόντων

Διακριτική ικανότητα: ~1amu

- Φίλτρο μαζών



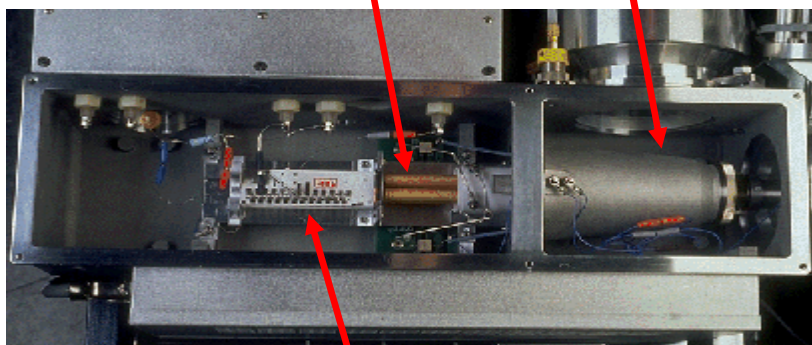
Τετραπολικό φασματόμετρο μαζών.



Εσωτερικό οργάνου ICP-MS

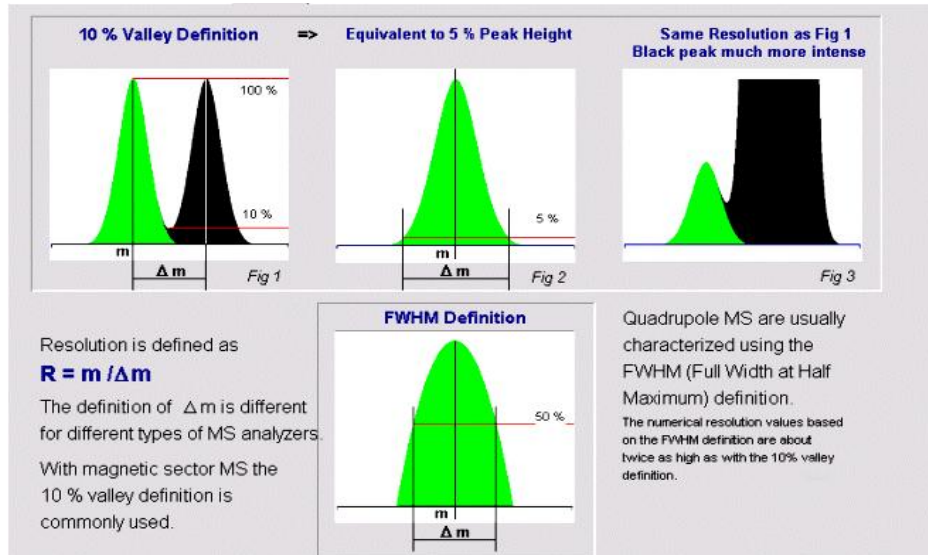
Αναλυτής μάζας (τετράπολο)

Ιοντικοί φακοί



Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής
Διακριτών δυνόδων

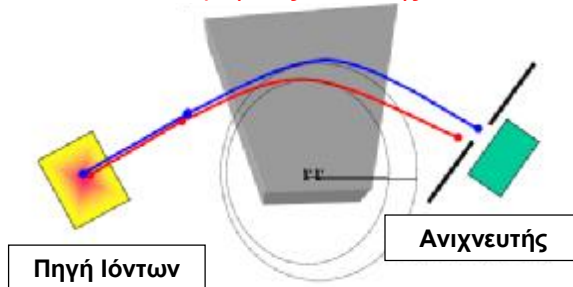
Διακριτική Ικανότητα



(Thermo)

Αναλυτές μαγνητικού ή ηλεκτρικού τομέα

Μαγνητικός Αναλυτής

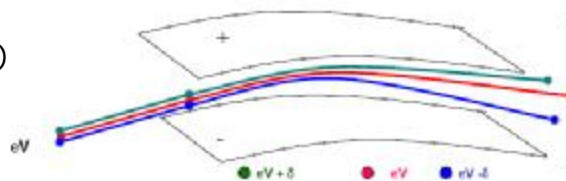


$$m/z = \frac{B^2 r^2 e}{2V}$$

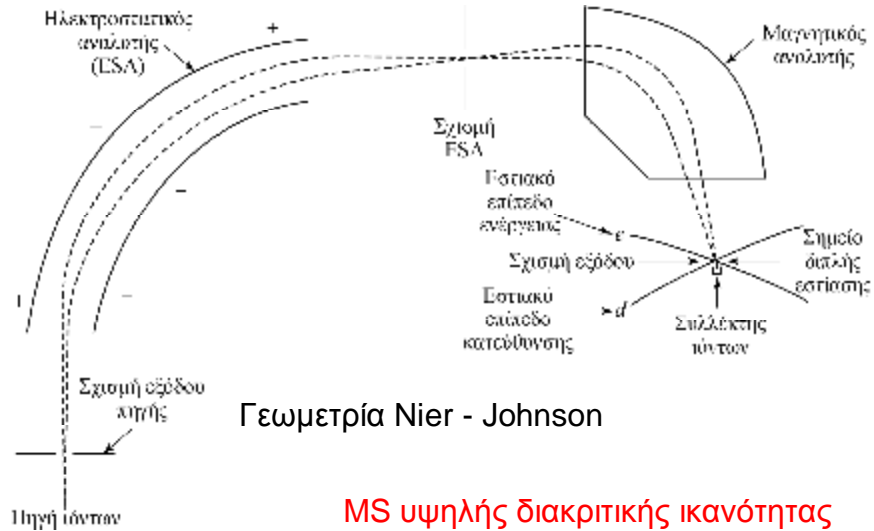
Διαχωρισμός των ιόντων επιτυγχάνεται με σάρωση της έντασης του μαγνητικού πεδίου (V, r : σταθερά)

Φασματομέτρα Απλής Εστίασης
 (Single focusing MS)
 $[R \leq 2000]$

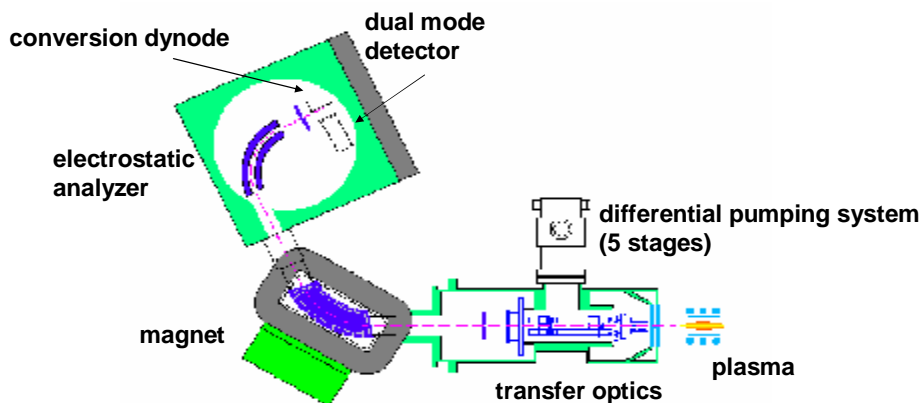
Ηλεκτροστατικός Αναλυτής



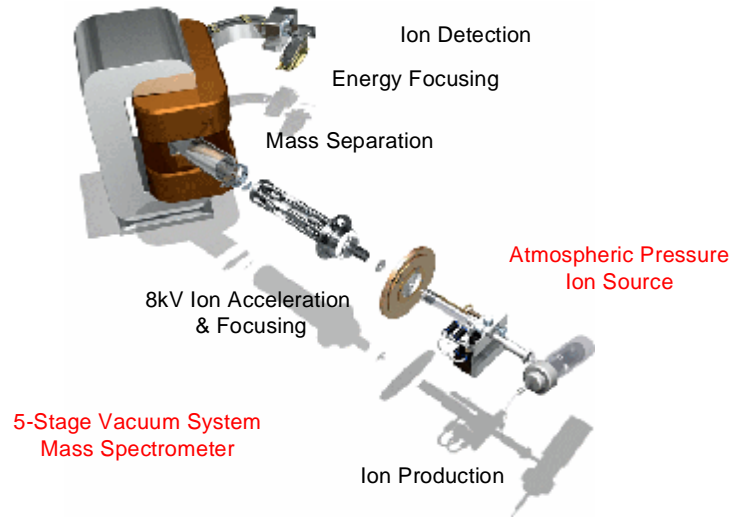
Αναλυτές μαγνητικού τομέα διπλής εστίασης



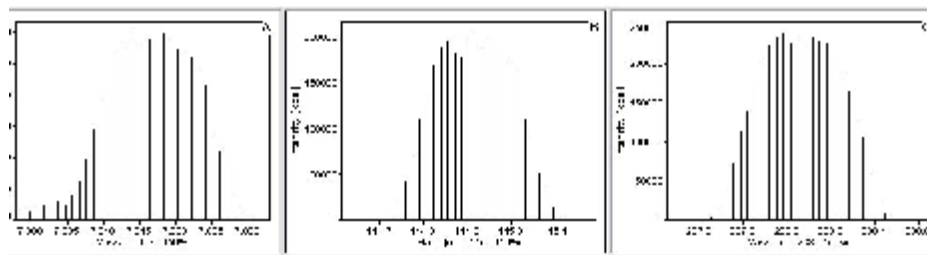
Αναλυτές μαγνητικού τομέα αντίστροφης διπλής εστίασης : (HR)-ICP-SFMS



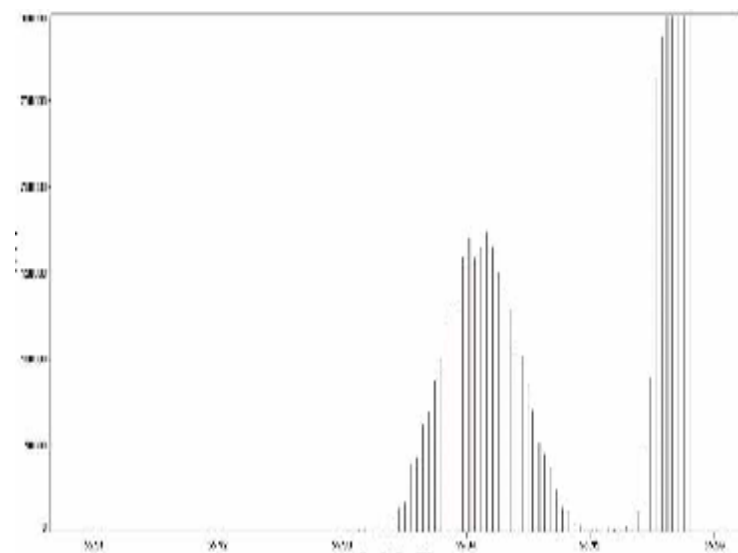
Schematic of the ELEMENT2 ICP-MS



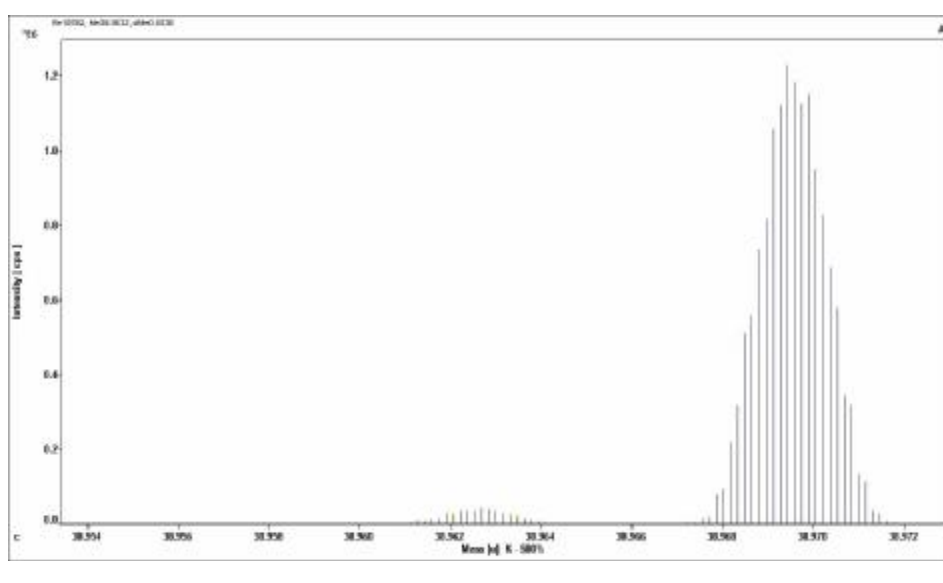
HR-ICP/MS - Low Resolution Mode



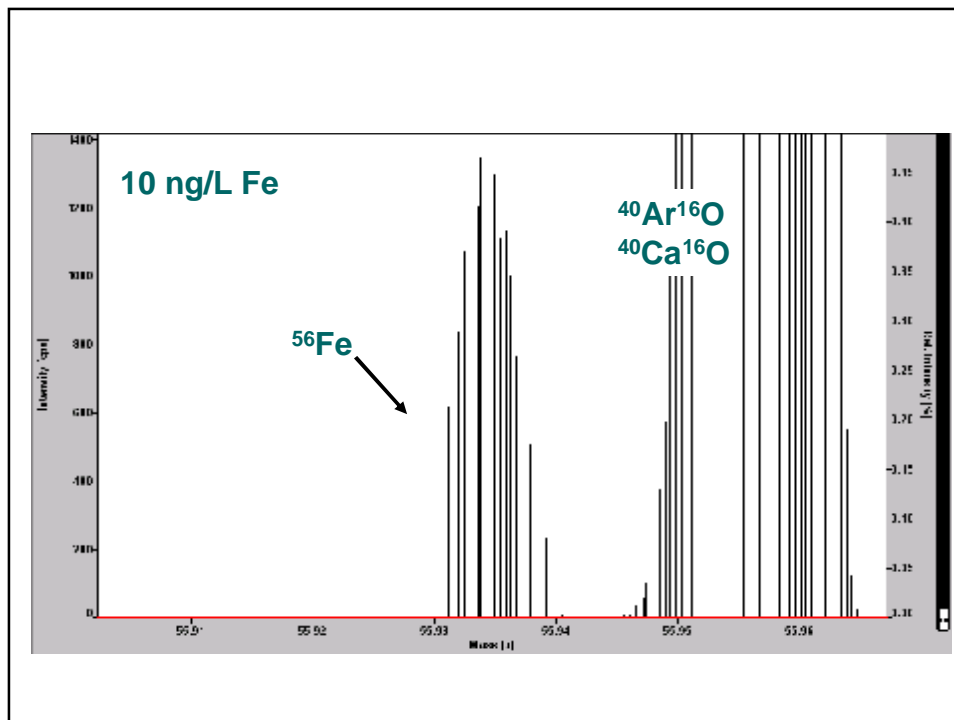
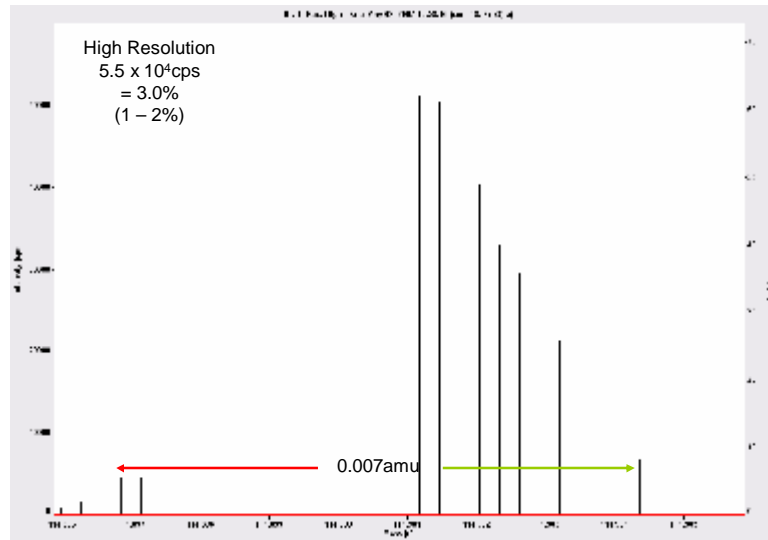
HR-ICP/MS – Medium Resolution Mode



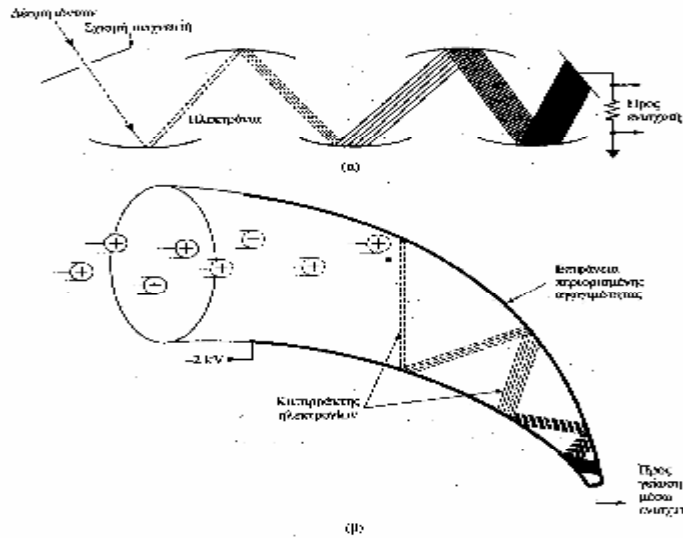
HR-ICP/MS – High Resolution Mode



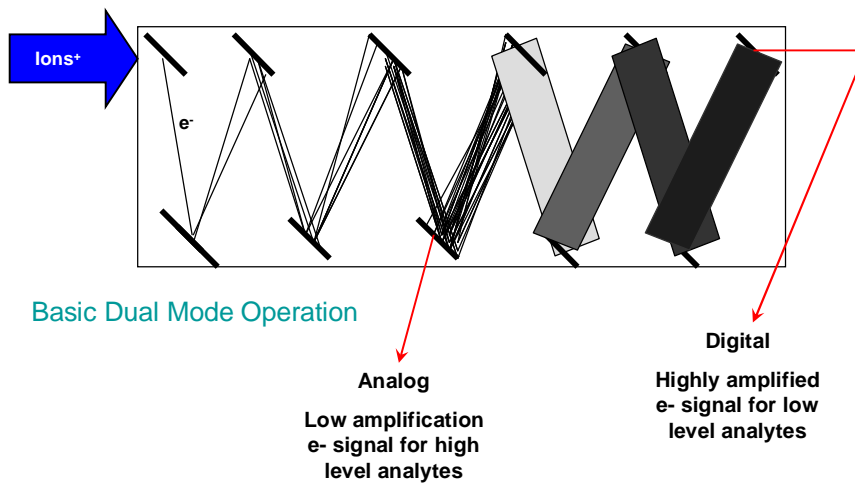
Ευαισθησία vs Διακριτική ικανότητα



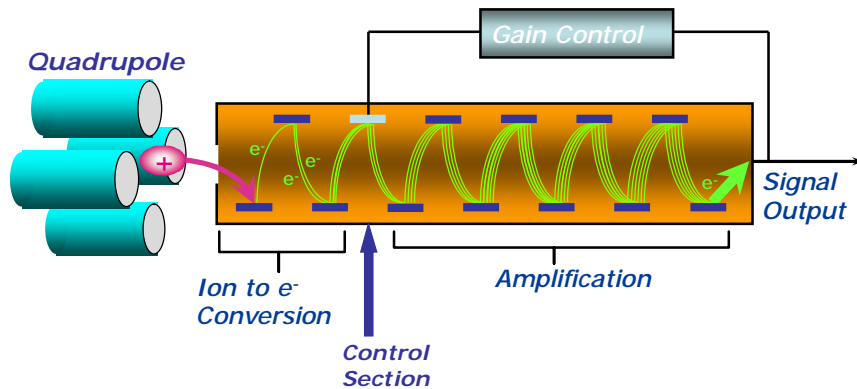
Μεταλλάκτες: Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστές



Λειτουργία ανιχνευτή



Λειτουργία ανιχνευτή



The detector converts ions into electrical pulses. Adjustment of voltage applied to control dynode provides attenuation of final output signal.

Παρεμποδίσεις

- **Φασματικές παρεμποδίσεις** (ισοβαρικές παρεμποδίσεις στη μέτρηση σε συγκεκριμένο m/z)
- **Φυσικές παρεμποδίσεις** (κατά βάση εμφανίζονται στο σύστημα εισαγωγής δείγματος)

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-MS

Φυσικές (μη φασματικές) παρεμποδίσεις εκνέφωσης:

Οι φυσικές παρεμποδίσεις οφείλονται στις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες του πρότυπου διαλύματος και του δείγματος (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα, συγκέντρωση διαλυμένων στερεών) και επηρεάζουν την **εκνέφωση** του δείγματος:

- Ταχύτητα μεταφορά μάζας δείγματος,
- ιδιότητες εκνεφωτή,
- αεροδυναμική του θαλάμου εκνέφωσης

Επίσης εμφανίζονται:

- φαινόμενα μνήμης στη γραμμή εισαγωγής, και
- φράξιμο των κώνων

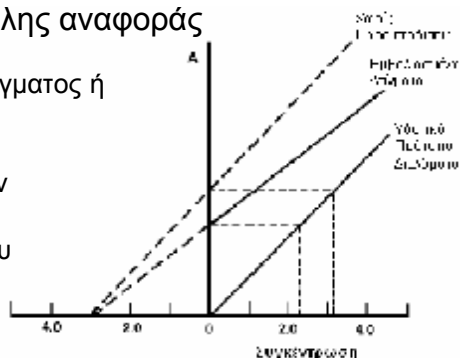
Εξετάζονται αρχικά οι παράμετροι της εισαγωγής δείγματος και του πλάσματος (εκνεφωτής, θάλαμος εκνέφωσης, ισχύς, βάθος δειγματοληψίας, κοκ) και βελτιστοποιούνται

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-MS

- ➔ Αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα)
- ➔ Άλατα ή οργανικοί διαλύτες
- ➔ Μεταβολή στην ταχύτητα εκνέφωσης και στη διάμετρο των σωματιδίων του αερολύματος.

Μεταβολή στην κλίση καμπύλης αναφοράς

- ✓ Προσαρμογή στη μήτρα του δείγματος ή αραίωση του δείγματος
- ✓ Μέθοδος σταθερών προσθηκών
- ✓ Μέθοδος Εσωτερικού Προτύπου
- ✓ Προσθήκη επιφανειοδραστικών



ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-MS

Προσαρμογή στη μήτρα του δείγματος (matrix matching):

Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο αναλυτής παρασκευάζει τα πρότυπα διαλύματα και τα δείγματα ελέγχου στο ίδιο μέσο (πχ στην ίδια συγκέντρωση οξέος και αλάτων) με τα δείγματα.

Υπάρχει και η δυνατότητα της αραίωσης των δειγμάτων ώστε να προσομοιάσουν τα πρότυπα διαλύματα

Προσοχή πρέπει να δίνεται στην **επιμόλυνση του δείγματος** κατά την προσαρμογή (**πολύ ευαίσθητη τεχνική**)

Πολλές εφαρμογές μπορούν να χρησιμοποιήσουν CRM κατάλληλη μήτρας για βαθμονόμηση (κοινή πρακτική στα εργαστήρια ανάλυσης κραμάτων)

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-MS

Προσαρμογή στη μήτρα του δείγματος (matrix matching):

Το **είδος και η συγκέντρωση του οξέος** έχει μεγάλη επίδραση στην αποτελεσματικότητα της εκνέφωσης και στη θερμοκρασία του πλάσματος. Πρέπει η συγκέντρωση του να όμοια σε δείγματα και πρότυπα.

Μια μεταβολή στην περιεκτικότητα του οξέος από 5 σε 10 % v/v θα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αποτελεσματικότητας εκνέφωσης από 10 σε 35 %, εξαρτώμενη από το είδος του οξέος, το σχεδιασμό του εκνεφωτή και τις ροές των αερίων και των υγρών.

Προσαρμογή της μήτρας στο $\pm 1\%$ (ως σχετικό ποσοστό) είναι απαραίτητη για τις πιο απαιτητικές σε ακρίβεια εργασίες (πχ ένα διάλυμα 5% v/v HNO_3 πρέπει να παρασκευάζεται με ακρίβεια $5.00 \pm 0.05\%$).

Το ίδιο ισχύει και για όσα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν στην προετοιμασία του δείγματος

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-MS

Μέθοδος εσωτερικού προτύπου (internal standard):

Αν τα πρότυπα διαλύματα και τα δείγματα έχουν εντελώς διαφορετική σύσταση και είναι δύσκολη ή πολύπλοκη η μήτρα και η προσαρμογή τότε η επόμενη λύση είναι η χρήση εσωτερικού προτύπου.

(**Συνεχής**) Προσθήκη ενός κατάλληλου στοιχείου (εσωτερικό πρότυπο, IS) στα πρότυπα διαλύματα, λευκά και άγνωστα δείγματα.

Αναλυτικό σήμα: λόγος σήματος αναλύτη προς σήμα IS

Η μέθοδος αυτή δε διορθώνει φασματικές παρεμβολές

Γενικά απαιτείται πολλές φορές συνδυασμός τεχνικών για την επιτυχή άρση των φυσικών παρεμβολών

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-MS

Μέθοδος εσωτερικού προτύπου (internal standard):

Η επιτυχής χρήση του IS προϋποθέτει ότι εργαζόμαστε στη γραμμική περιοχή. Η συγκέντρωση του IS στα δείγματα και στα πρότυπα πρέπει να δίνει ιδανικά σήμα όσο η συγκέντρωση του αναλύτη στο κεντροειδές της καμπύλης

Επίσης η επιτυχής χρήση του IS προϋποθέτει ότι ο αναλύτης και το IS **μετρούνται** πραγματικά **ταυτόχρονα**

ΎΑντιστάθμιση τυχαίων και συστηματικών σφαλμάτων:

- Ø Οργανολογική αστάθεια
- Ø Επίδραση μήτρας και της αναλυτικής πορείας

...αν γίνει σωστή επιλογή IS!

ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ

ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ IS:

- Απουσία από το δείγμα
- Άμεσα διαλυτό τόσο στα δείγματα όσο και στα πρότυπα
- Υψηλής καθαρότητας
- Να μην εμφανίζει φασματικές παρεμποδίσεις:
 - Το m/z του I.S. στα m/z των στοιχείων και αντίστροφα

Εφαρμογή μεθόδου Εσωτερικού Προτύπου (I.S.) στην τεχνική ICP-MS

- Η μάζα του I.S. πρέπει να είναι παραπλήσια με αυτή των αναλυτών
- Το δυναμικό ιοντισμού του I.S. πρέπει να ταιριάζει με αυτό των αναλυτών
- Γενικές οδηγίες:
 - Ένα έως τρία I.S.
 - Εύρη m/z : 6-50, 51-175, 176-238

Εφαρμογή μεθόδου Εσωτερικού Προτύπου (I.S.) στην τεχνική ICP-MS

- Επιλέγουμε μονοϊσοτοπικό στοιχείο, αν είναι δυνατό
- Πιθανά ισότοπα για I.S.:
 - ^9Be , ^{45}Sc , ^{59}Co , ^{89}Y , ^{103}Rh , ^{115}In , ^{175}Lu , ^{187}Re , ^{158}Tb , ^{165}Ho , ^{209}Bi
 - ^{72}Ge (για As, Se, Zn σε δείγματα πλούσια σε Na)
- Τυπική συγκέντρωση 10-50 $\mu\text{g/L}$
- ΠΡΟΣΟΧΗ: Το I.S. δεν πρέπει να υπάρχει στο δείγμα

ΦΑΣΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ

Φασματικές παρεμποδίσεις: isobaric, oxides, doubly charged, polyatomic

Ισοβαρικές παρεμποδίσεις: $^{40}\text{Ar}^+$ στο $^{40}\text{Ca}^+$, $^{82}\text{Kr}^+$ στο $^{82}\text{Se}^+$

Παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων: $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ στο $^{56}\text{Fe}^+$

Μάζα	Πολυατομικό ιόν	Οξύ			Αναλύτης
		HNO_3	HCl	H_2SO_4	
51	ClO^+	0.12	12.0	0.84	V
52	ArC^+ , ArO^+	0.53	1.2	0.71	Cr
53	ClO^+	0.79	43.8	1.75	Cr
54	ArN^+	90.9	108	85.9	Fe, Cr
55	ArNH^+	0.71	0.56	0.84	Mn
56	ArO^+	18.0	15.8	15.1	Fe
57	ArOH^+	29.3	28.4	30.6	Fe
64	SO_2^+	1.26	1.21	480	Zn
66	SO_2^+	0.74	0.52	41.6	Zn
67	SO_2H^+	2.35	2.06	12.9	Zn
75	ArCl^+	0.19	2.1	0.46	As
80	Ar_2^+	1221	1257	1319	Se

Παρεμποδίσεις από οξειδία και υδροξείδια: $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ στο $^{56}\text{Fe}^+$

Παρεμποδίσεις από διφορτισμένα ιόντα:

$^{138}\text{Ba}^{++}$ στο m/z 69 (π.χ. $^{69}\text{Ga}^+$)

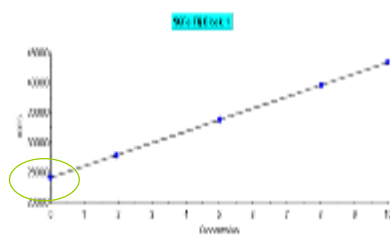
ΦΑΣΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ BEC και LOD

$$\text{LOD} = \frac{(3 \times \text{SD of blank intensities}) \times (\text{concentration of standard})}{(\text{intensity standard} - \text{average intensity blank})}$$

$$\text{BEC} = \frac{(\text{blank intensities}) \times (\text{concentration of standard})}{(\text{intensity standard} - \text{average intensity blank})}$$

Θα πρέπει να προσδιορίζονται χωριστά

Μετρήσεις στο ^{56}Fe (παρεμπόδιση από το $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$)

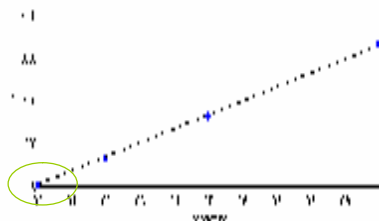


[Thermo XSeries// Xt interface]

Normal (non-CCT) Mode

BEC = 12ppb

3σ LOD 5ppb



[Thermo XSeries// Xt interface]

Routine CCT^{ED} Mode using
8% H_2 /He as the cell gas

BEC = 14ppt

3σ LOD 4ppt

Κοινές ισοβαρικές παρεμποδίσεις

Element	Isotope	Interfering ion
Calcium	^{40}Ca	$^{40}\text{Ar}^+$
Vanadium	^{51}V	$^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$
Chromium	^{52}Cr	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$
Iron	^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
Arsenic	^{75}As	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$
Selenium	^{78}Se	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$
	^{80}Se	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$

Κοινές ισοβαρικές παρεμποδίσεις παρουσία χλωριούχων

Μοριακό Ιόν	Αφθονία (%)	Ισότοπο αναλύτη	Αφθονία (%)
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	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	

Επιλογή Ισοτόπων

- Αποφυγή ισοβαρικών παρεμποδίσεων από το υπόβαθρο:
 - Χρήση του ^{57}Fe ή του ^{54}Fe αντί του ^{56}Fe για την αποφυγή του $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$
 - Χρήση του ^{43}Ca ή του ^{44}Ca αντί του ^{40}Ca (^{40}Ar)
- Αποφυγή του ^{65}Cu , ^{64}Zn , ^{57}Fe σε δείγματα πλούσια σε Ca:
 - $^{48}\text{Ca}^{16}\text{OH}$, $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}$
- Αποφυγή του ^{63}Cu σε δείγματα πλούσια σε Na:
 - $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$
- Αποφυγή ισοτόπων με ισοβαρικές παρεμποδίσεις:
 - ^{114}Cd (^{114}Sn) [Διόρθωση με εξισώσεις]

HOT Plasma vs COLD Plasma

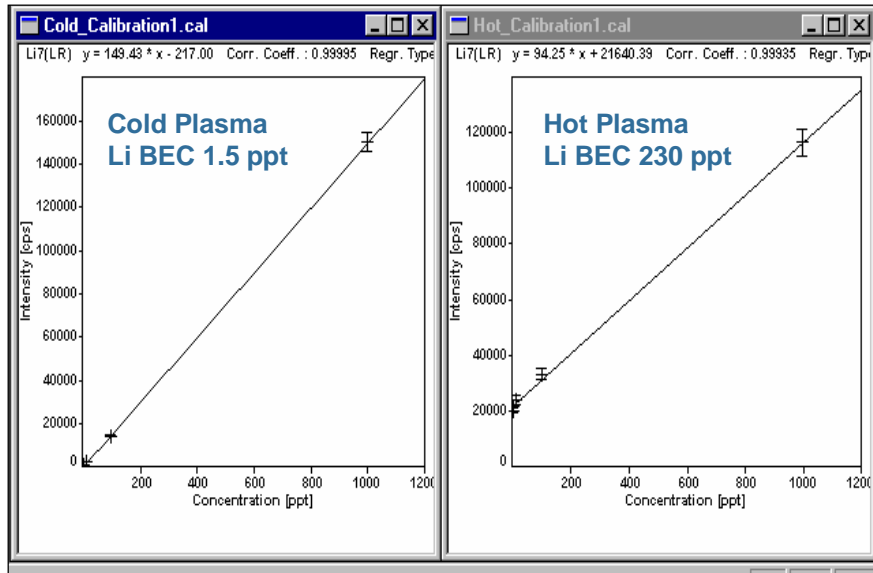
HOT Plasma

- Μεγαλύτερη κάλυψη στοιχείων
- Μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στις παρεμποδίσεις από τη μήτρα του δείγματος
- Υψηλότερη ευαισθησία (S/N)
- Παράγονται φασματικές παρεμποδίσεις (κυρίως από το Ar, αλλά και από τη μήτρα του δείγματος)
- Πιθανότερη η επιμόλυνση από το κώνο δειγματοληψίας (φαινόμενα μνήμης από τις αποθέσεις)

COLD Plasma

- Τα στοιχεία με υψηλή ενέργεια ιοντισμού δεν ιοντίζονται
- Μειωμένη επιμόλυνση από τον κώνο δειγματοληψίας
- Μειωμένες ισοβαρικές παρεμποδίσεις από το Ar – ωστόσο μπορεί να εμφανιστούν άλλες (water clusters...)
- Πιο επιρρεπής λειτουργία σε φαινόμενα επίδρασης μήτρας
- Μειωμένη ευαισθησία σε κάποιες περιπτώσεις (αν και σε αρκετές ο λόγος S/N είναι αυξημένος – καλύτερα LODs)

HOT Plasma vs COLD Plasma



Τεχνολογίες κυψελίδας αντιδράσεων / συγκρούσεων

Multipole = quadrupole, hexapole ή octopole

- Χρησιμοποιούνται για την μεταφορά ιόντων
- RF only (**collision cells**): μεταφορά ιόντων
- RF+DC (**reaction cells**): λειτουργεί και ως φίλτρο των ανεπιθύμητων μαζών

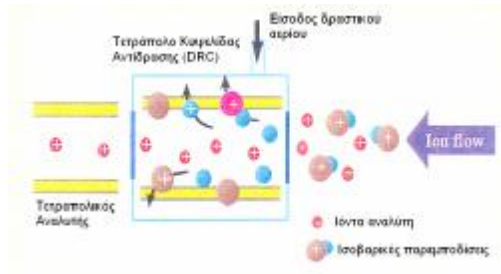


Τα αέρια συγκρούσεων / αντιδράσεων διοχετεύονται στην κυψελίδα:
 H_2 , He, NH_3 , CH_4 , O_2

Συμβαίνουν συγκρούσεις ή αντιδράσεις μεταξύ ιόντων και αερίων και συνήθως μετατρέπονται τα παρεμποδίζοντα ιόντα σε μη παρεμποδίζοντα σωματίδια (ιόντα ή μόρια)

ΑΡΣΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΩΝ σε ICP-QMS

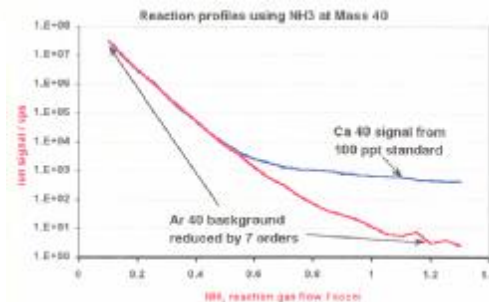
Κυψελίδες αντιδράσεων ή συγκρούσεων:



Δραστικά αέρια NH_3 , CH_4 , H_2 , αλλά και το He , αντιδρούν / συγκρούονται με τα πολυατομικά ιόντα.

Άρση παρεμπόδισης ^{40}Ar στο ^{40}Ca με NH_3 :

Μείωση σήματος, αλλά βελτίωση λόγου S/N



Τεχνολογίες κυψελίδας αντιδράσεων / συγκρούσεων

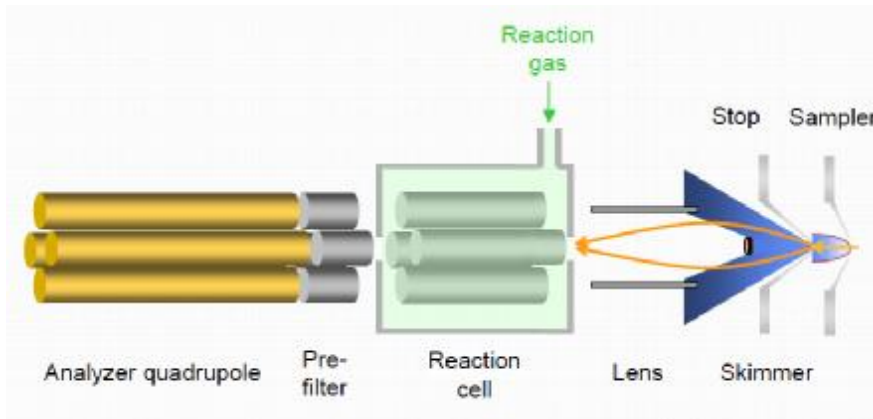
Στις κυψελίδες σύγκρουσης, οι κυρίαρχοι μηχανισμοί άρσης των παρεμποδίσεων είναι: είτε θραυσματοποιήσεις από τη σύγκρουση ιόντων – μορίων, είτε/και διαφοροποίηση της κινητικής ενέργειας, κυρίως των παρεμποδιστών

- Πρέπει πάντα να χρησιμοποιούνται απλά αέρια, όπως He or H_2 , όχι πολύ δραστικά αέρια όπως NH_3 or CH_4

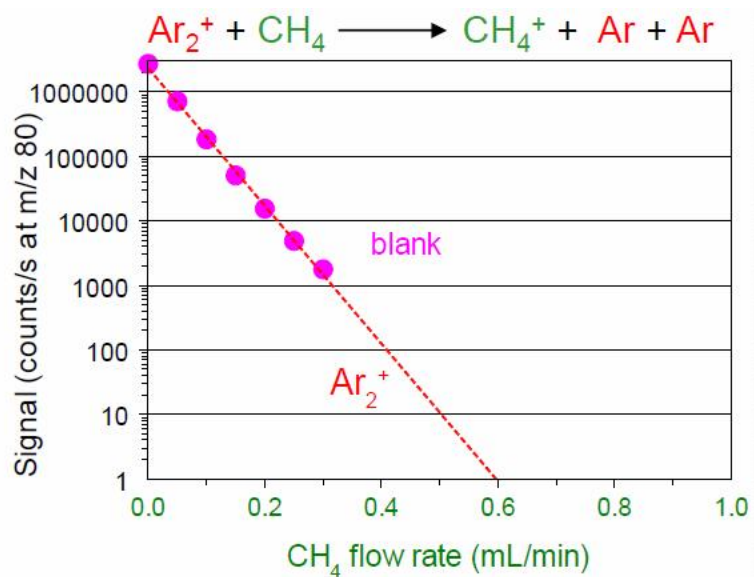
Στις κυψελίδες αντιδράσεων, ο κυρίαρχος μηχανισμός άρσης των παρεμποδίσεων είναι οι χημικές αντιδράσεις μεταξύ ιόντων - μορίων

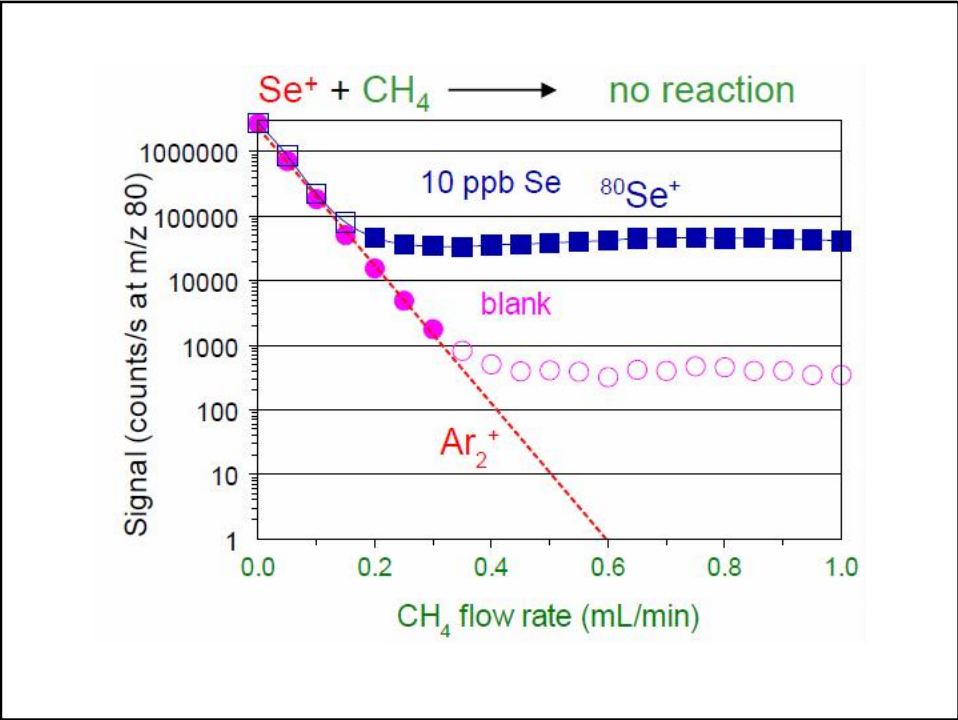
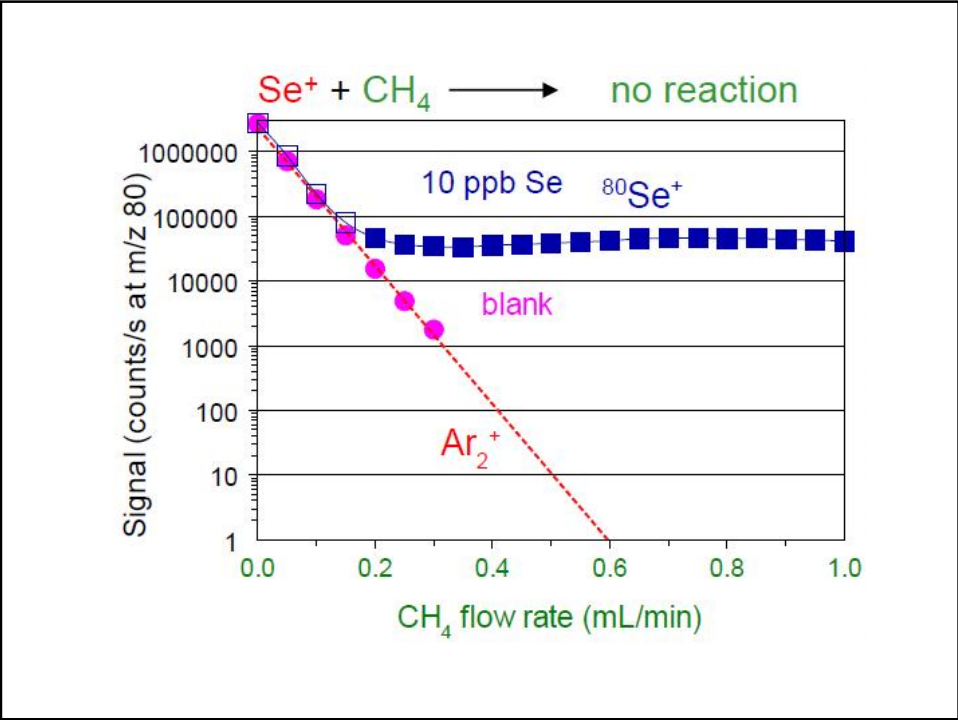
- Πρέπει πάντα να χρησιμοποιούνται δραστικά αέρια, όπως NH_3 ή CH_4

Dynamic Reaction Cell – Κυψελίδα αντιδράσεων



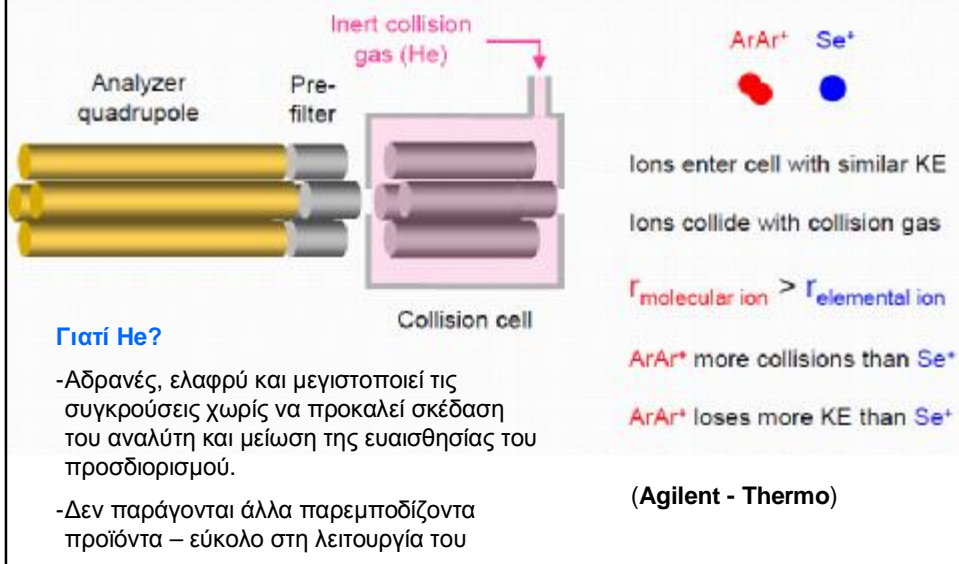
(Perkin Elmer)





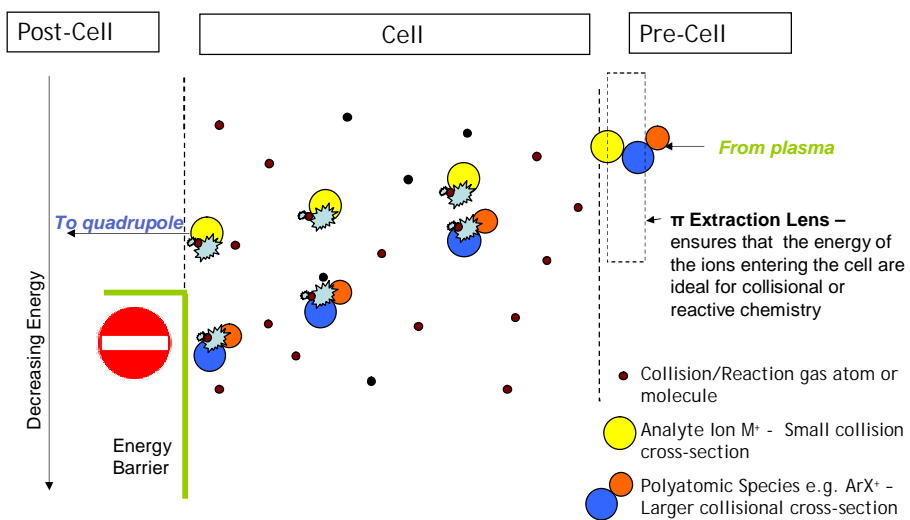
Collision Cell / Kinetic Energy Discrimination (KED)

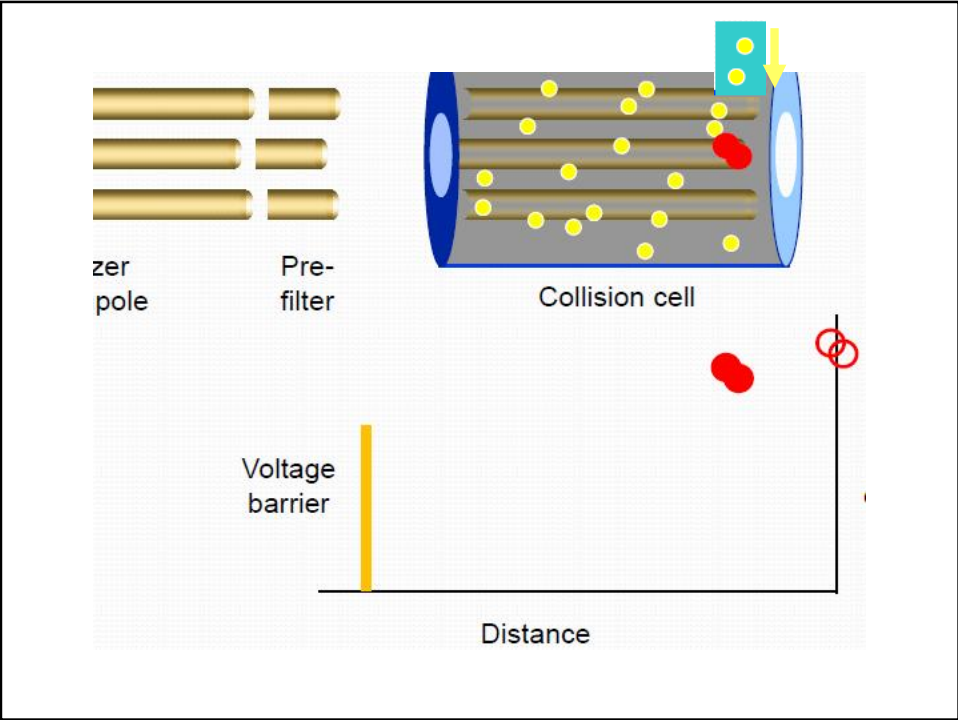
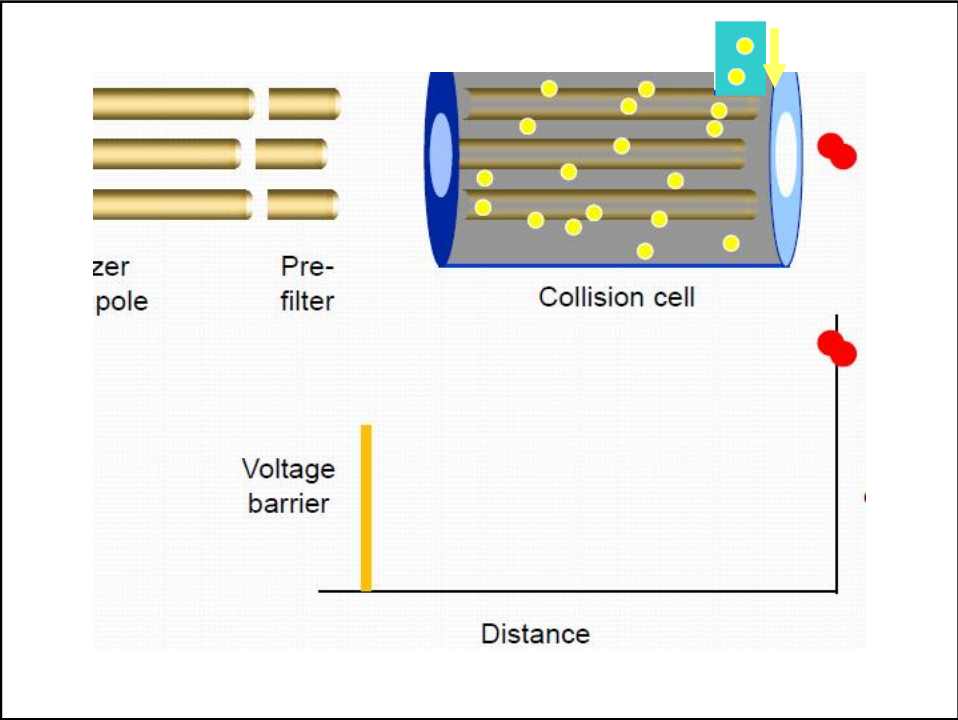
Κυβελίδα συγκρούσεων

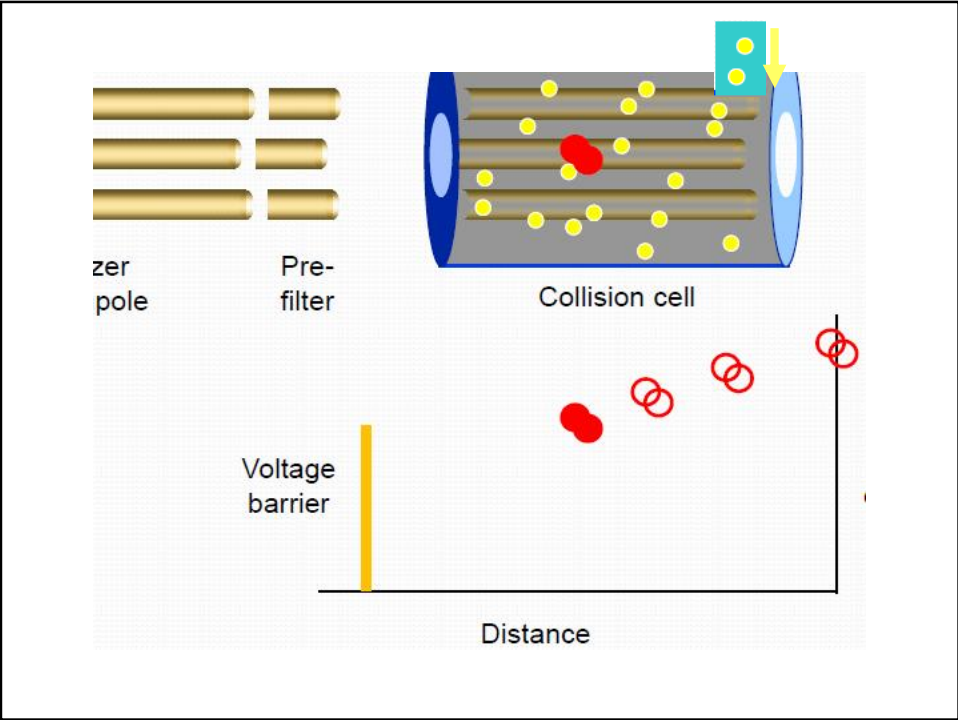
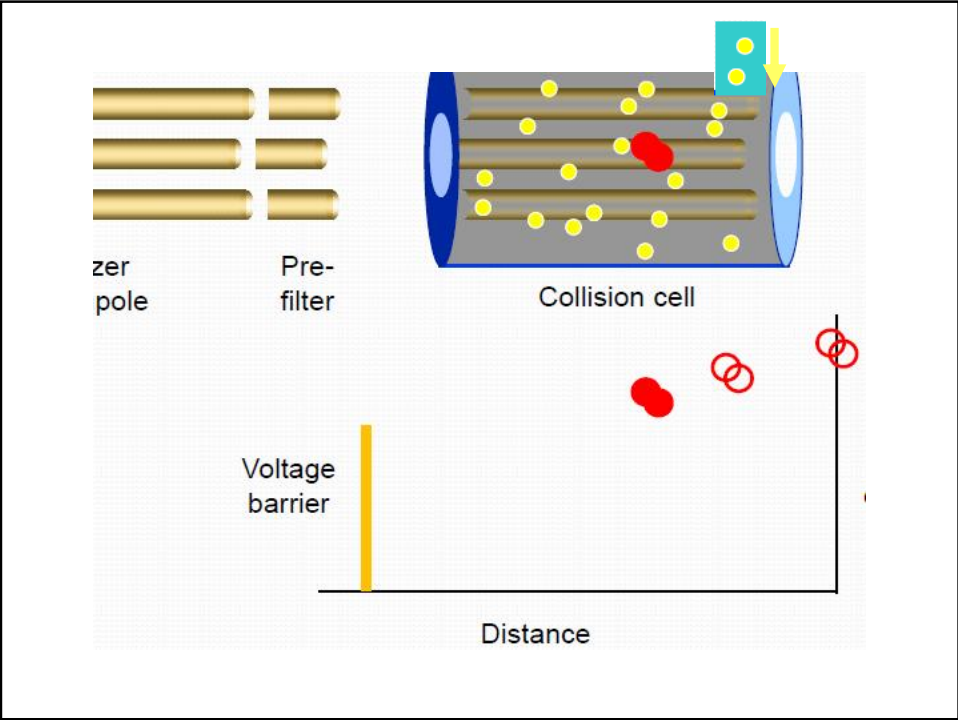


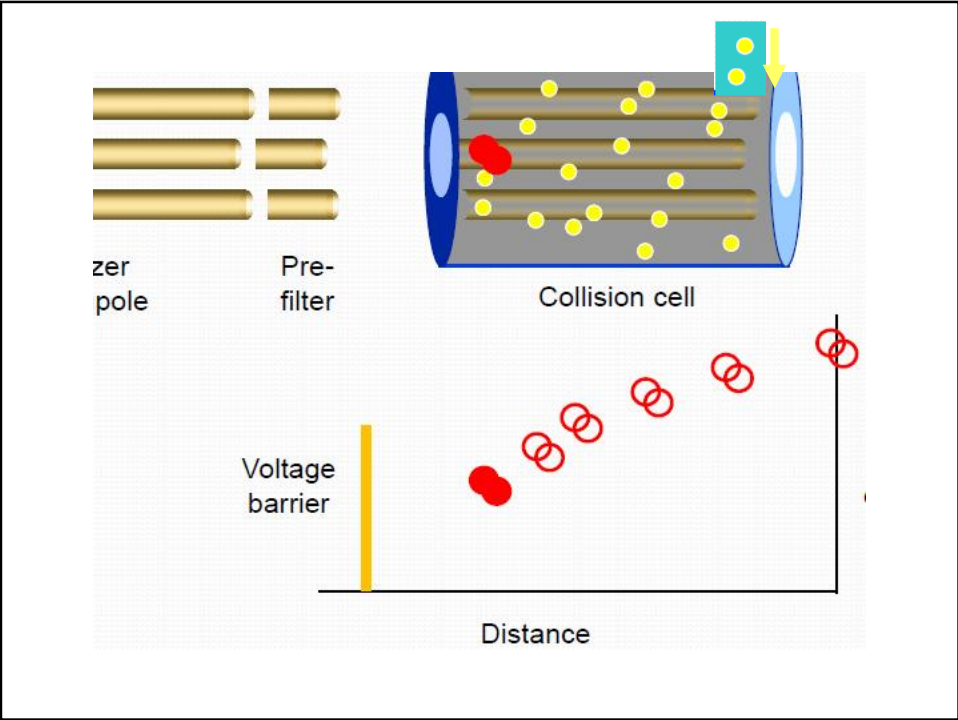
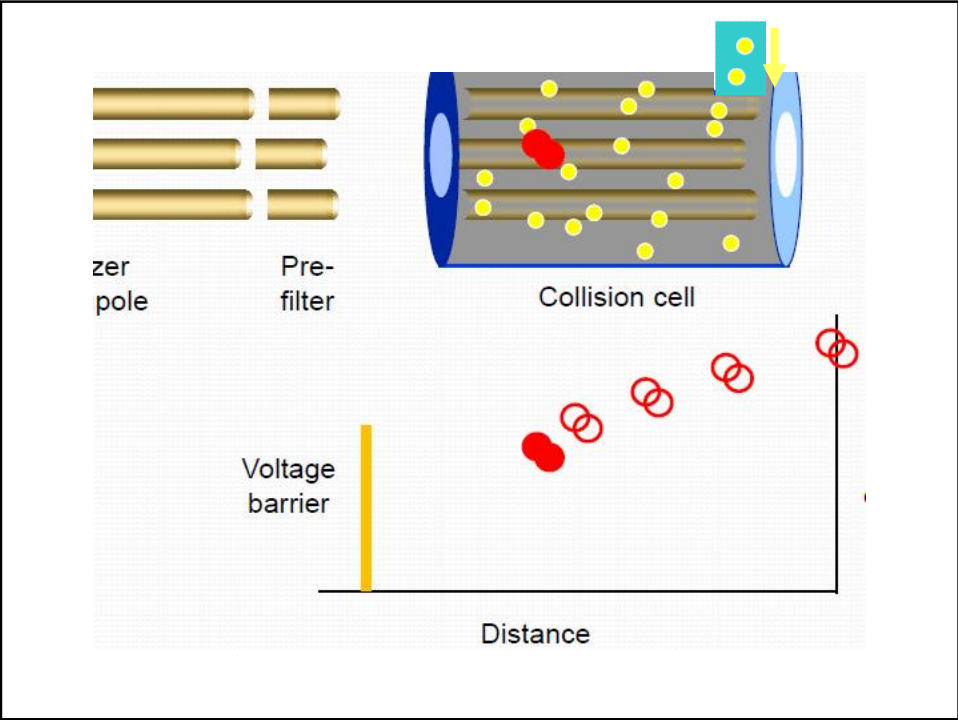
Kinetic Energy Discrimination for Collisional or Reactive Chemistry

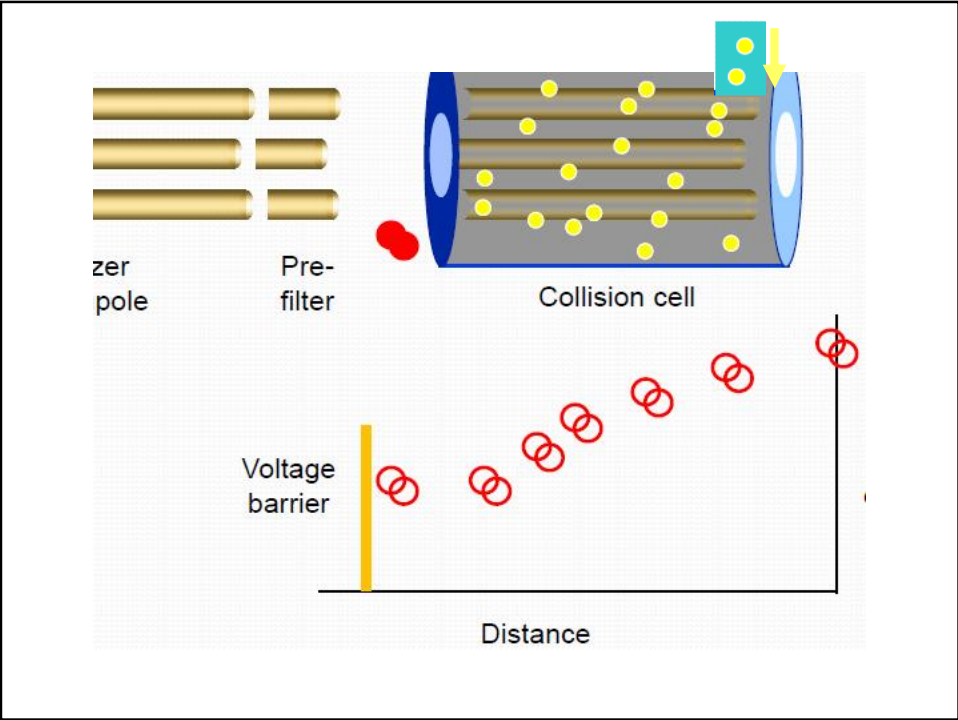
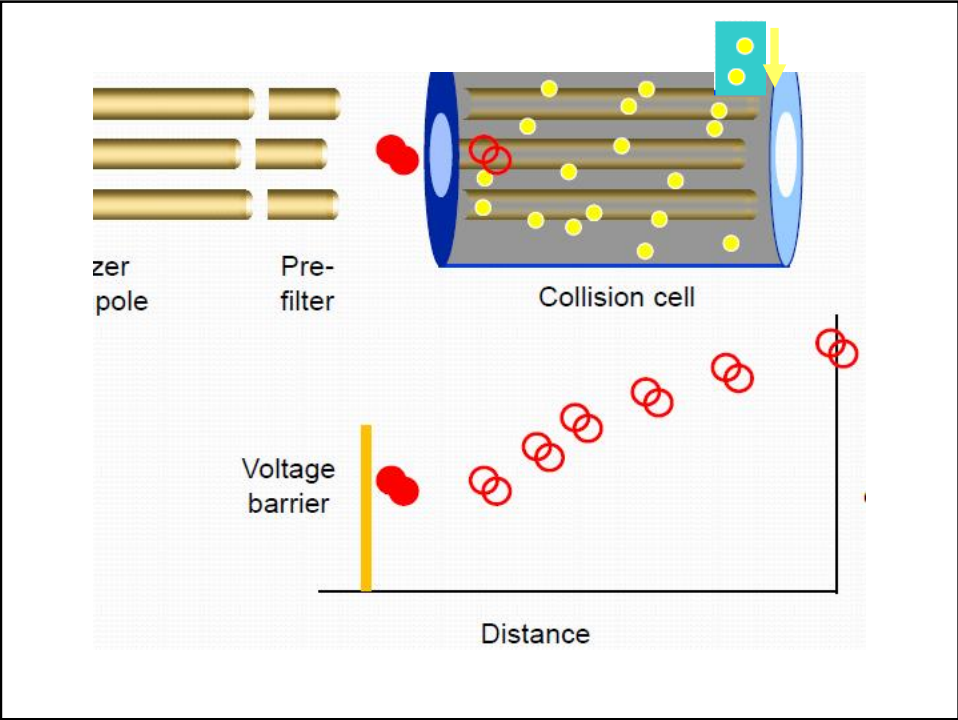
Collisional retardation / energy filtering

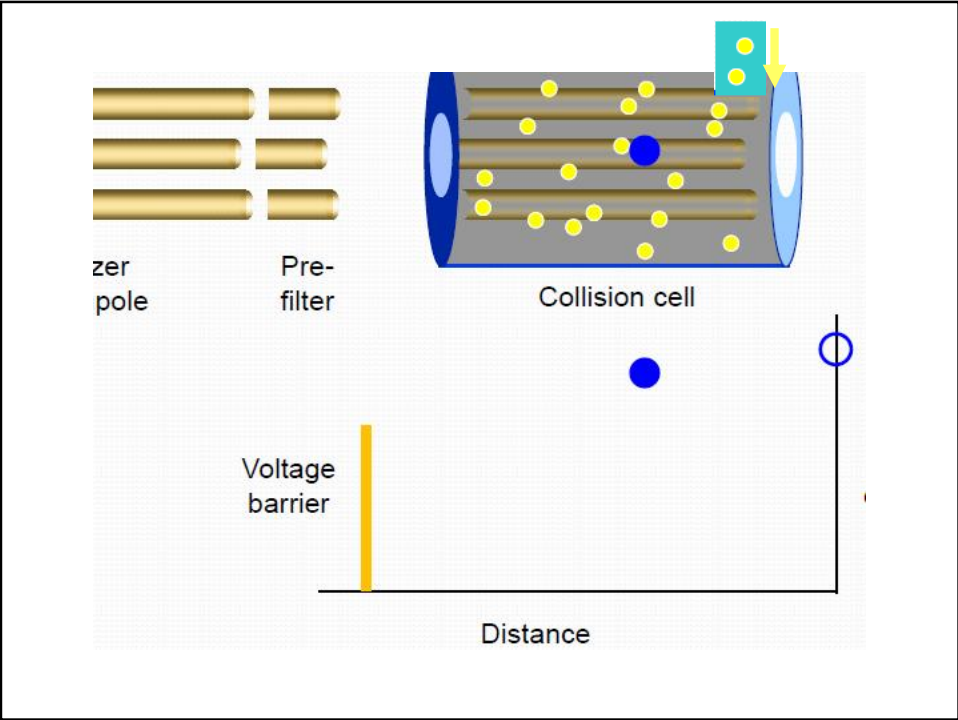
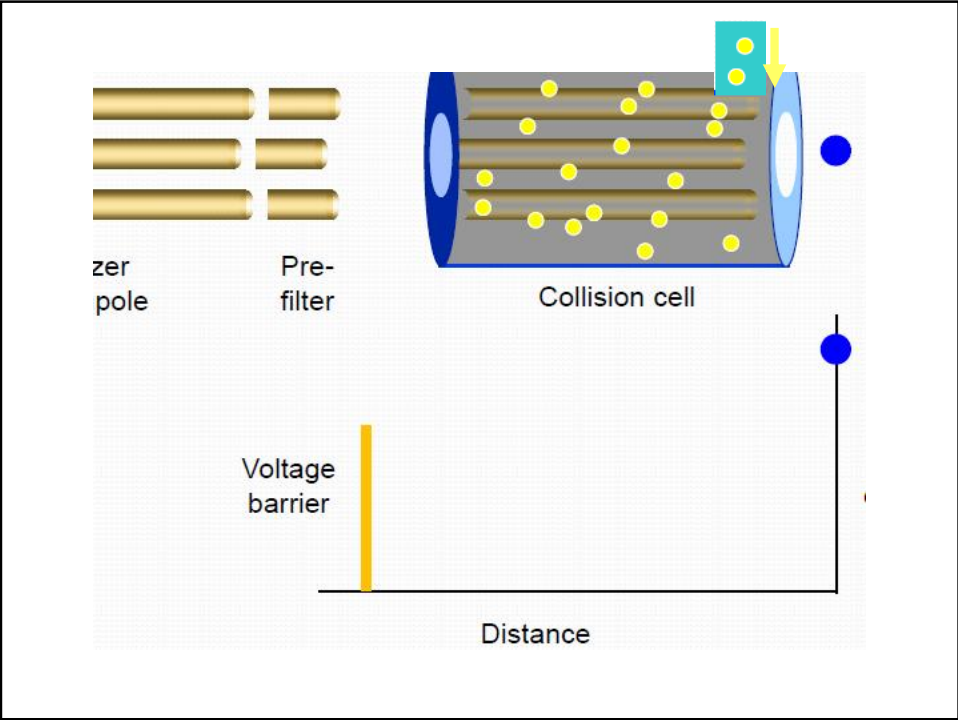


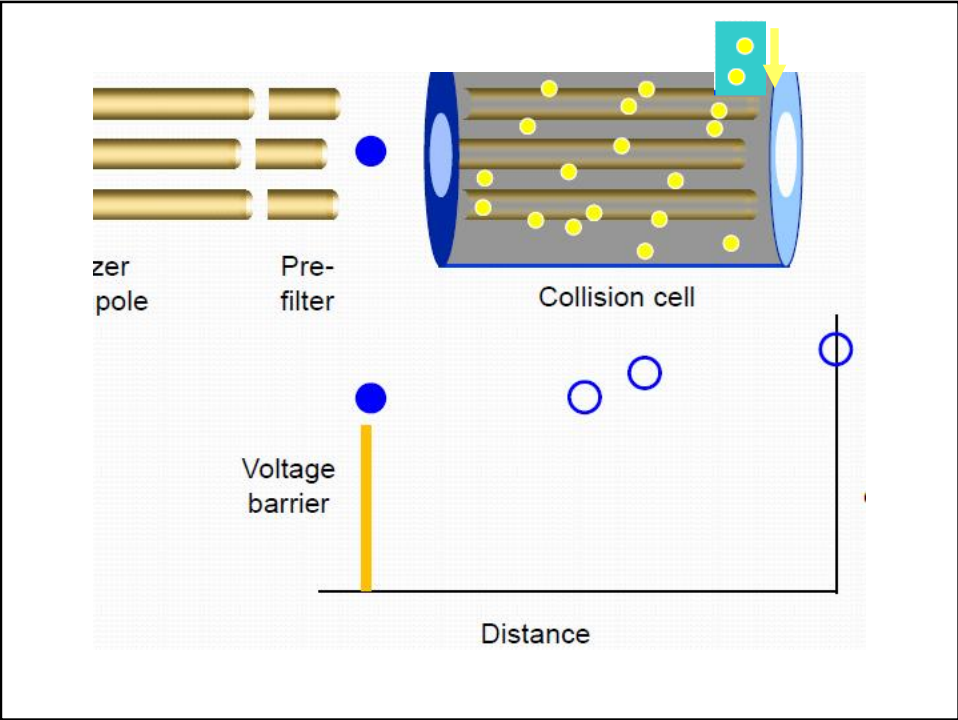
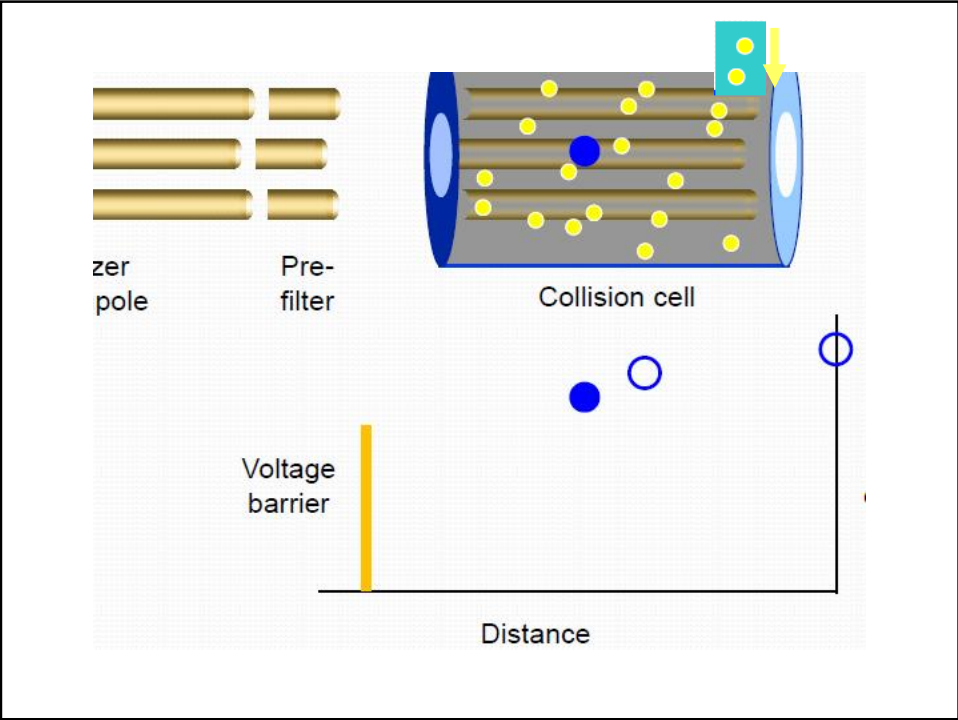


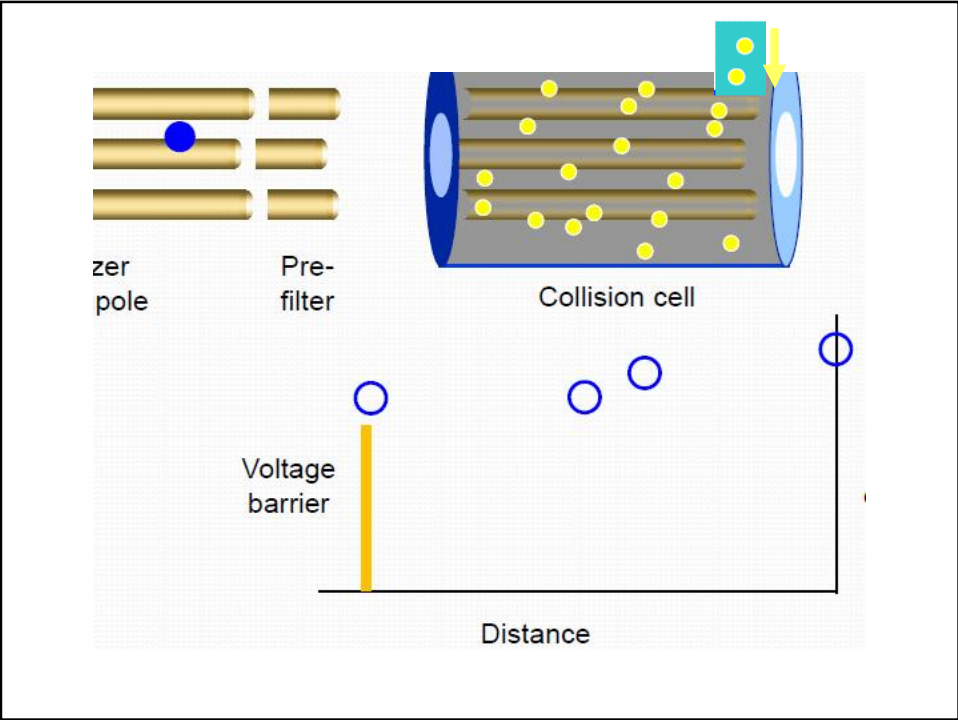
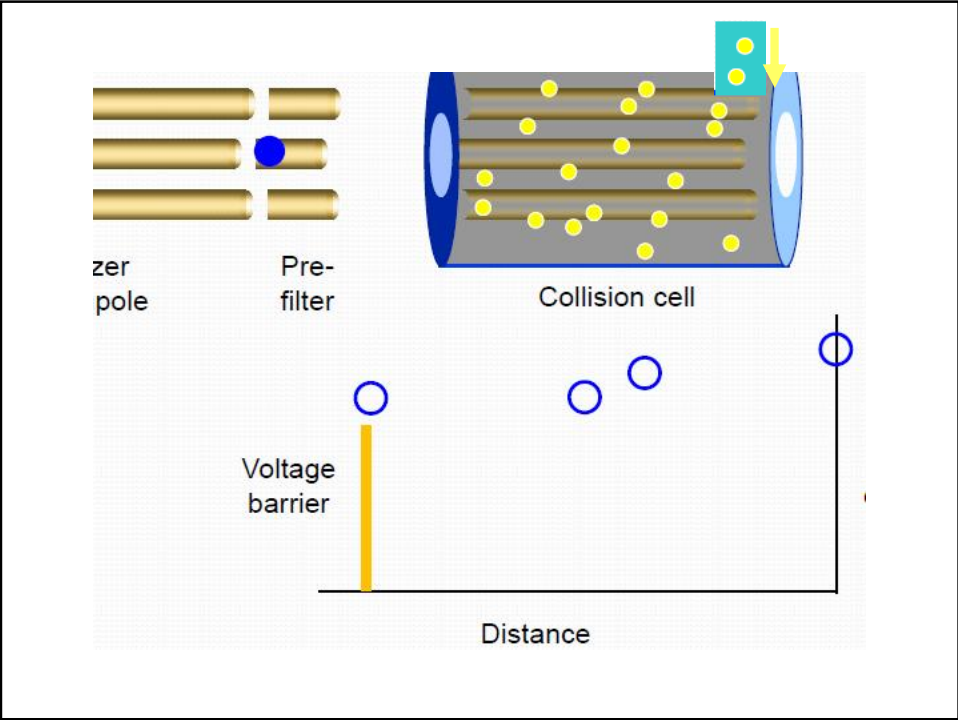


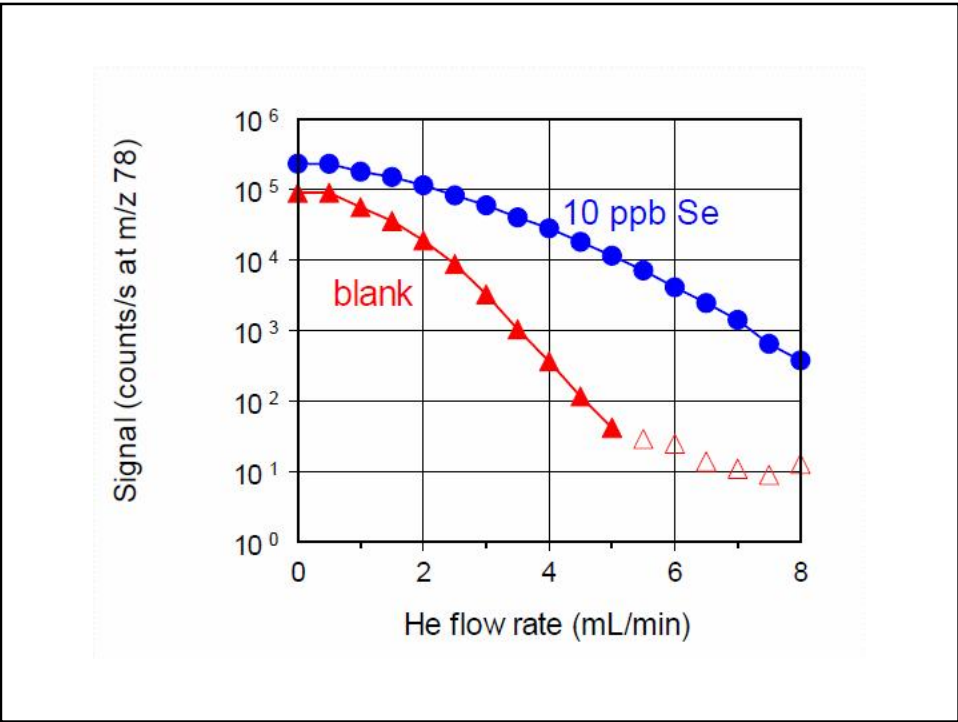
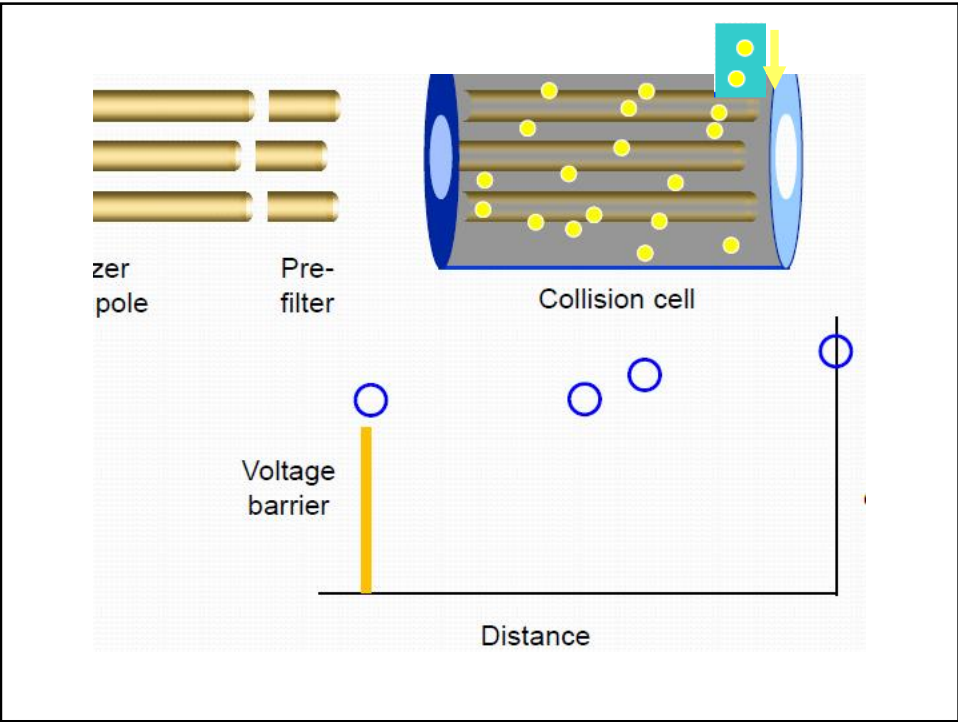


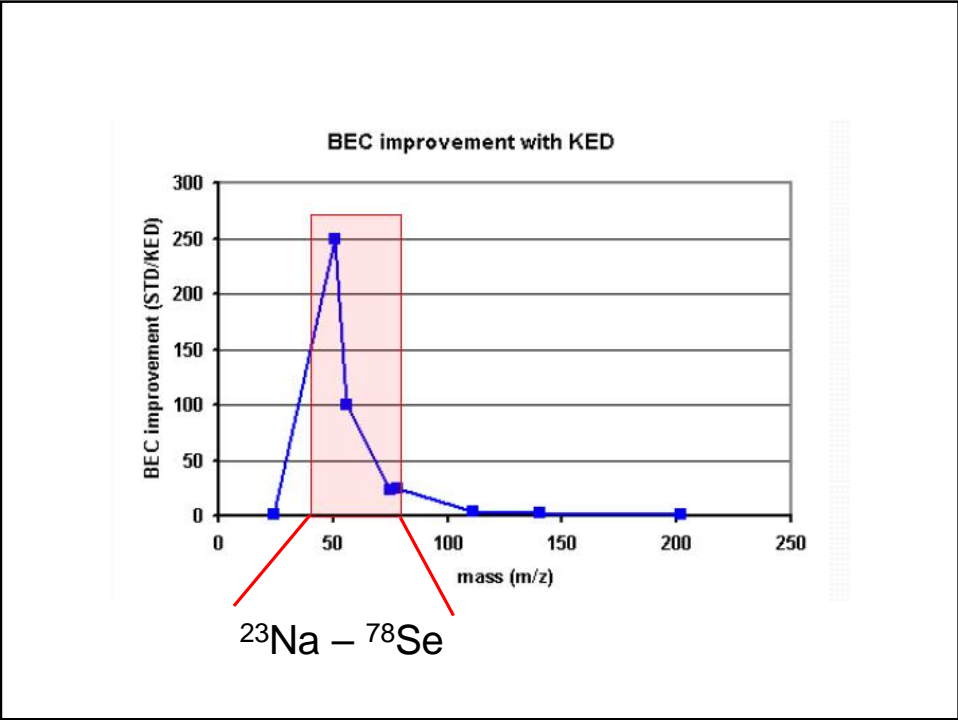












Example: $^{40}\text{Ca}^+$ interfered by $^{40}\text{Ar}^+$

Chemical Resolution
would require $m/\Delta m = 190,000$

$\text{Ar}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{Ar}$
 $\Delta H_r = \Delta \text{IP} = -5.6 \text{ eV}$
 (Exothermic reaction)
 $k = 1.60 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}^{-1} \text{ second}^{-1} (*)$

M	IP(M)
Ar	15.76 eV
NH ₃	10.16 eV
Ca	6.11 eV

$\text{Ca}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{no reaction}$
 $\Delta H_r = \Delta \text{IP} = +4.0 \text{ eV}$
 Δ(Endothermic reaction)
 $k < 10^{-13} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}^{-1} \text{ second}^{-1} (*)$

(*) : Anichin '98

Μικτές κυψελίδες αντιδράσεων / συγκρούσεων

- Το πιο αποτελεσματικό αέριο για την άρση μιας συγκεκριμένης παρεμπόδισης εξαρτάται από την κινητική της αντίδρασης
- Επομένως ένα μόνο αέριο δεν μπορεί να δώσει την καλύτερη απόδοση για ένα συγκεκριμένο συνδυασμό αναλύτη / παρεμποδιστή

Παρεμποδιστής	Αέριο	rate constant, k ($\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 10^{-10}$)	
ClO^+	+ NH_3	® products	6.0 $\dot{\text{u}}$
ClO^+	+ H_2	® products	<0.01
ArAr^+	+ NH_3	® products	3.1
ArAr^+	+ H_2	® products	6.3 $\dot{\text{u}}$

Kinetic data from <http://www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/research.html>

Μικτές κυψελίδες αντιδράσεων / συγκρούσεων

Το He (collision gas) αναμιγνύεται με ένα δραστικό αέριο όπως το H_2 και χρησιμοποιείται σε *KED mode*

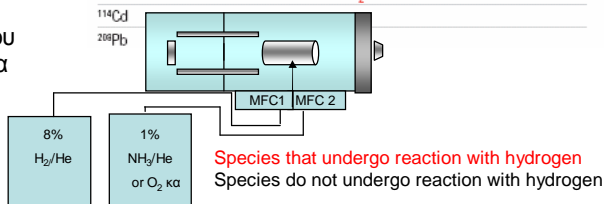
Εναλλακτικά:

Πολύ γρήγορη εναλλαγή αερίων (He / H_2)

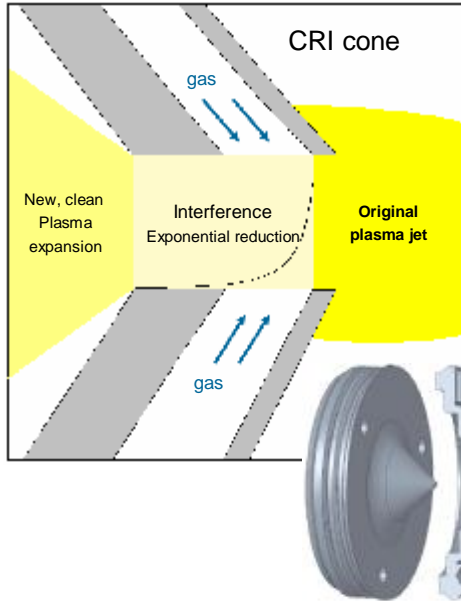
ή

Δεύτερος ελεγκτής αερίου (mass flow controller) για δυνατότητα προσθήκης δραστικού αερίου.

ANALYTE	PROBLEM MATRIX COMPONENT	MATRIX-BASED POLYATOMIC INTERFERENCES	GAS-BASED POLYATOMIC INTERFERENCES
^{51}V	Cl, boric acid, K, sulfate	ClO , ClN , ArB , KC , SOH	
^{52}Cr	Carbonate, Cl, Ca, K, sulfate	ArC , ClO , ClOH , CaC , KC , SO	ArO , ArN
^{55}Mn	K, Ca, carbonate, F	KO , KN , CaC , CaN , ArF	ArN
^{56}Fe	Ca, K, carbonate	CaO , KOH , CaC , CaN	ArO
^{58}Co	F, Ca, Na	ArF , CaOH , CaO , NaAr	ArOH
^{60}Ni	Ca, Mg, carbonate	CaO , MgAr , CaC , CaOH	
^{63}Cu	Na	NaAr	
^{65}Cu	Mg, Ca, sulfate	MgAr , CaOH , SO_2 , SO_2H	
^{65}Zn	Mg, sulfate	MgAr , SO_2 , SO_2H , SO_2H_2	
^{75}As	Cl, K	ArCl , KAr	
^{78}Se			Kr , Ar_2
^{80}Se	Ca, Br	CaAr , BrH	Kr , Ar_2
^{82}Se	Br	BrH	Kr
^{111}Cd	Cl	Ar_2Cl	
^{114}Cd			
^{208}Pb			



Collision-Reaction Interface (CRI - Bruker)



Χρήση He & H₂

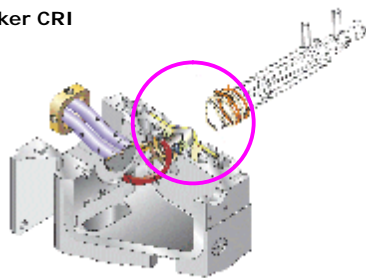
– Collisional / Reactive Gas

Πλεονεκτήματα

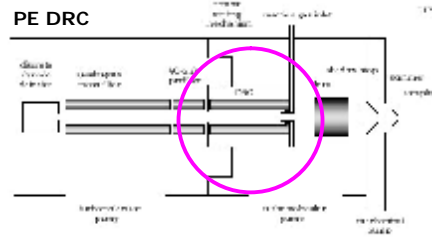
- Απλό και αποτελεσματικό
- Αυτοματοποιημένο
- Γρήγορη εναλλαγή μεταξύ αερίων
- Περιορισμένη συντήρηση

Συστήματα άρσης ισοβαρικών παρεμποδίσεων

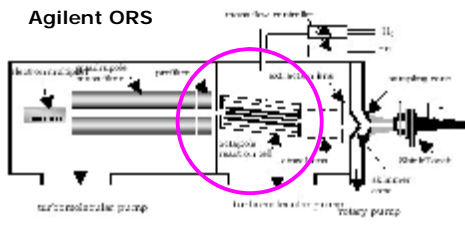
Bruker CRI



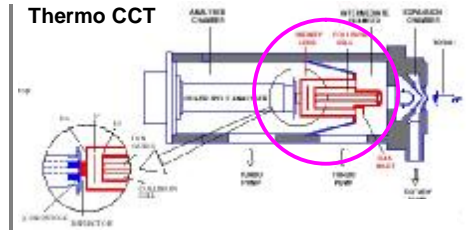
PE DRC



Agilent ORS



Thermo CCT

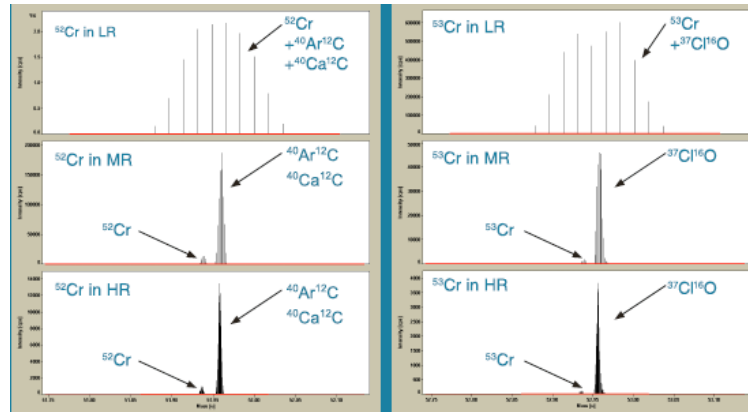


ΙΣΟΒΑΡΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΟ ΧΡΩΜΙΟ (^{52}Cr και ^{53}Cr) με (HR) ICP-SF-MS

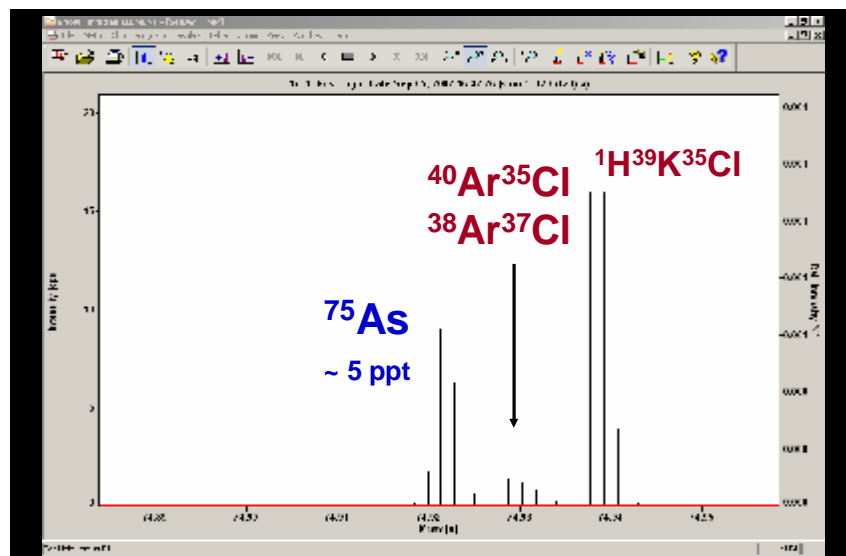
R=400

R=4000

R=10000



(HR) ICP-SF-MS: R=10000



ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ ICP-MS

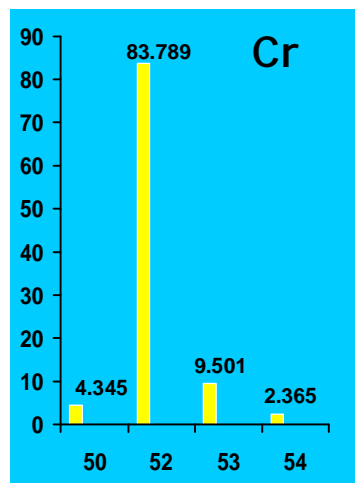
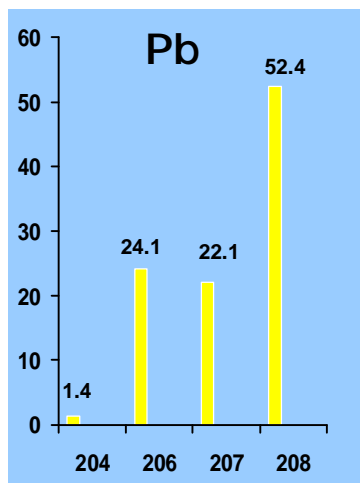
- Επιλογή m/z (ισοτόπου – ισοτοπική αναλογία - φασματικές επικαλύψεις: ισοβαρικές παρεμποδίσεις – περιοχή συγκεντρώσεων αναλύτη στο δείγμα – χρόνος μέτρησης)
- Έλεγχος απόδοσης / Βαθμονόμηση αναλυτή μάζας με πρότυπο διάλυμα (^7Li , ^{89}Y , ^{205}Tl) (περίπου μία φορά το μήνα)
- Έλεγχος καταλληλότητας οργάνου (και ανιχνευτή pulse/analog tuning - ρουτίνα)
- Βαθμονόμηση οργάνου (μεγάλη γραμμική περιοχή: 7 τάξεις).
 • Δυνατότητα χρήσης εσωτερικού προτύπου (συνεχής ροή με Υ-συνδεσμο ροής)

Βελτιστοποίηση συνθηκών λειτουργίας: εκνεφωτής, ροή Ar στον εκνεφωτή και στον πυρσό, ισχύς RF, τύπος και ύψος παρατήρησης (tune file της μεθόδου).

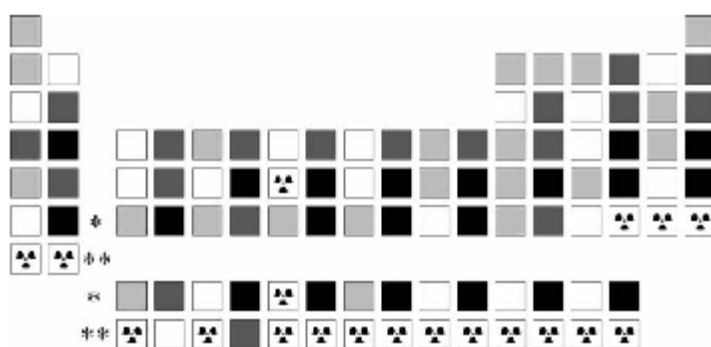
Επικύρωση - Έλεγχος καλής λειτουργίας

- Επικύρωση σύμφωνα με τις:
 - EN-ISO/IEC 17025
 - EN-ISO 17294-2:2005
 - EPA 200.8
 - EPA 6020 A<http://inorganicventures.com/tech/trace-analysis/method-validation>
- Προσδιορισμό προτύπων χαμηλών συγκεντρώσεων μετά από βαθμονόμηση: ορθότητα $\pm 10\%$, πιστότητα (RSD%) $< 10\%$.

Πλεονέκτημα ICP-MS: Απλότητα φάσματος

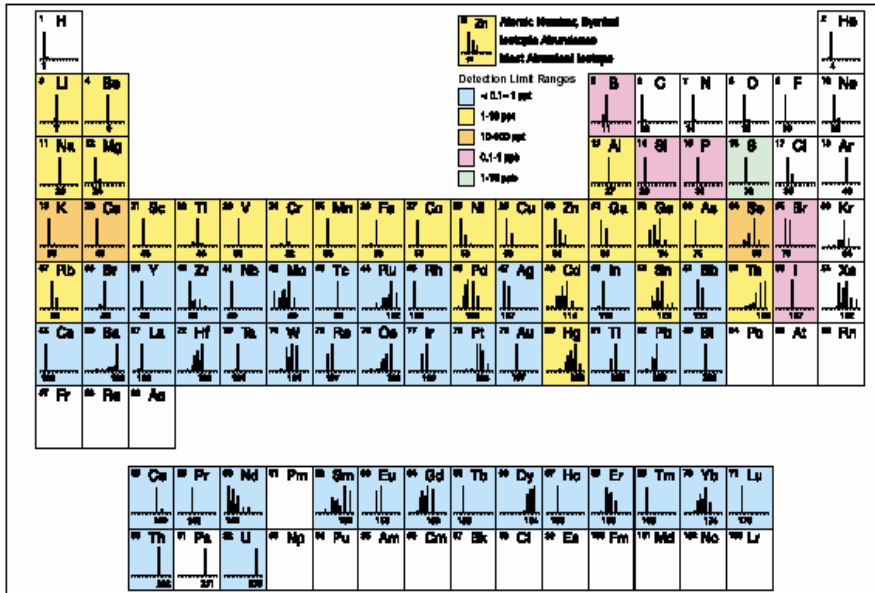


Επιλογή Ισοτόπων



☐ Όλα τα ισότοπα είναι ραδιενεργά

Κάλυψη στοιχείων ΠΠ από ICP-MS



Ποσοτικές και ημιποσοτικές εφαρμογές της τεχνικής ICP-MS

β Πολυστοιχειακή ποσοτική ανάλυση :

73 στοιχεία (> 75% του Περιοδικού Πίνακα) Καμπύλες ταυτόχρονης βαθμονόμησης για ιχνοστοιχεία και κύρια στοιχεία

β Ταχύτατη ημιποσοτική ανάλυση

β Ισοτοπική ανάλυση

β Τεχνική ισοτοπικής αραίωσης: υψηλή ακρίβεια και ανθεκτικότητα

γ Οικονομικά ασύμφορη για ανάλυση ενός μόνο στοιχείου ανά δείγμα (εκτός από ισοτοπική ανάλυση ή ανάλυση σπανίων γαιών)

Πλεονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS

(σε σχέση με όλες τις άλλες τεχνικές)

Το ICP-MS παρέχει:

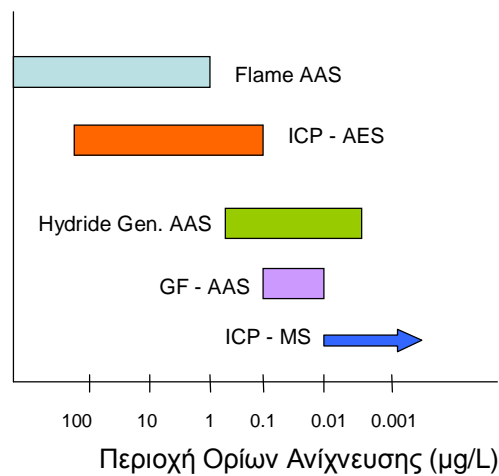
- ∅ Τα **χαμηλότερα** όρια ανίχνευσης (< ppt)
- ∅ Τη **μεγαλύτερη** ταχύτητα: 150 δείγματα x 72 στοιχεία / 8 ώρες = 10800 αναλύσεις ανά 8h
- ∅ **Αποκλειστική δυνατότητα** ισοτοπικής ανάλυσης
- ∅ Ανάλυση **σπανίων γαιών**
- ∅ **Μηδενικές χημικές** παρεμβολές
- ∅ Τη **μεγαλύτερη** δυναμική περιοχή (8-9 τάξεις μεγέθους)

Μειονέκτημα:

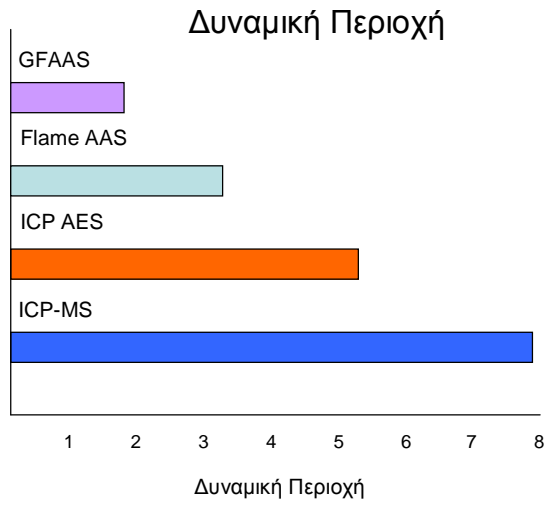
- ∅ Υψηλό κόστος λειτουργίας, εκτός αν εκτελούνται πολλοί προσδιορισμοί

Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας

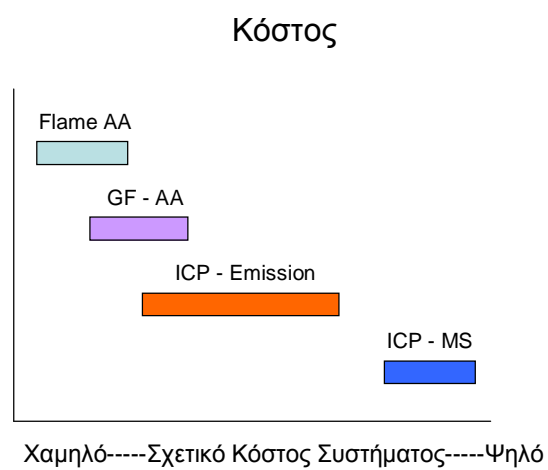
Όρια Ανίχνευσης



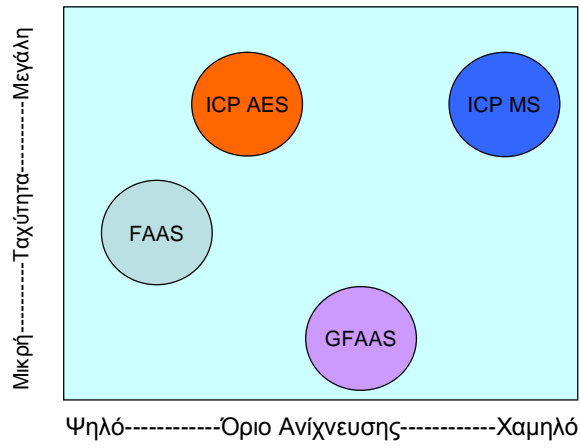
Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



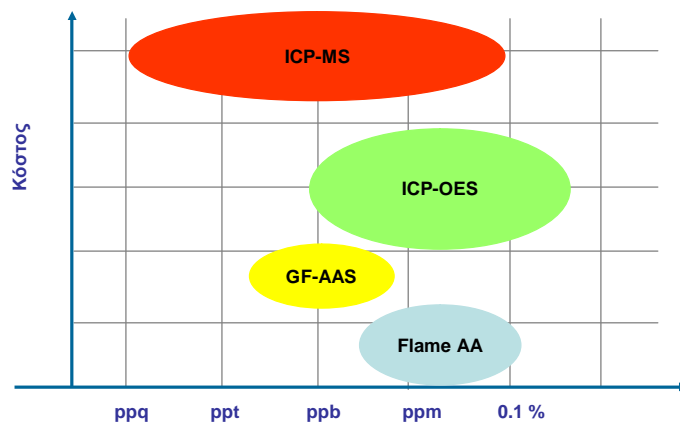
Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



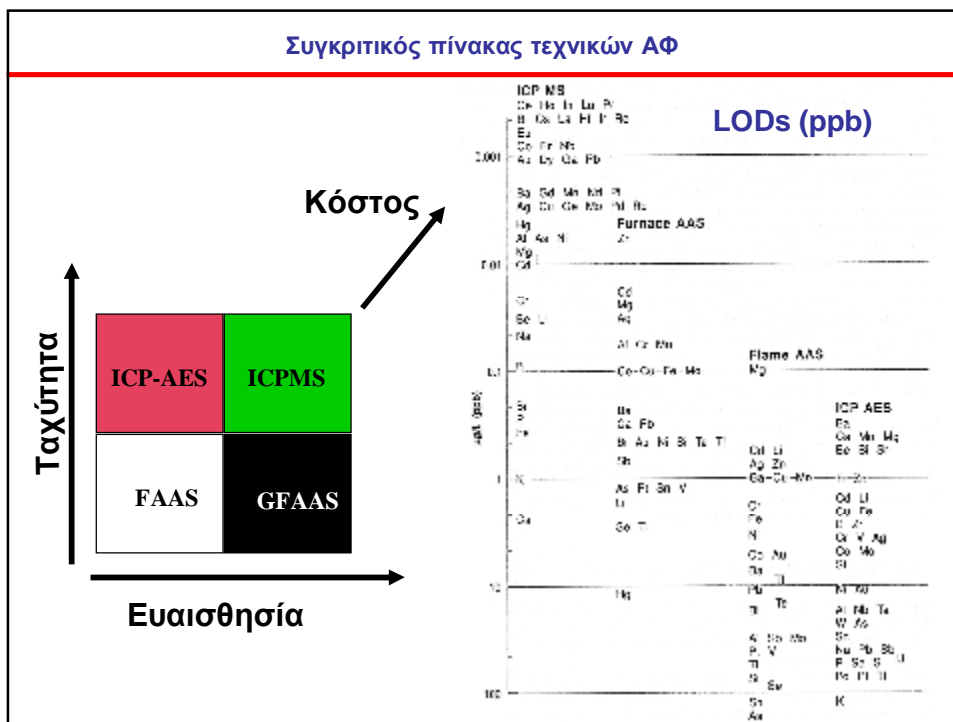
Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



Συγκριτικός πίνακας τεχνικών ΑΦ



Σύγκριση τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας

Flame AAS:

- Υψηλή εκλεκτικότητα
- Ευκολία χειρισμού
- Χαμηλού κόστους
- RSDs 0.3-1%
- Μόνο υγρά δ/τα

GF AAS:

- Υψηλή εκλεκτικότητα
- Χαμηλά όρια ανίχνευσης
- Στερεά δείγματα
- Χημικές παρεμποδισεις
- Αργή τεχνική

ICP AES:

- Υψηλή θερμοκρασία πλάσματος, προσδιορισμός «δύσκολων» στοιχείων
- Πολυστοιχειακή
- Μεγάλη δυναμική περιοχή
- RSDs 0.5-2%
- Ασφαλής, ταχεία και εύκολη ανάλυση
- Φασματικές παρεμποδισεις

ICP MS:

- Χαμηλότατα όρια ανίχνευσης
- Μεγάλη δυναμική περιοχή
- Πολυστοιχειακή
- Ταχεία ημιποσοτική ανάλυση
- Ισοτοπική ανάλυση
- Απλότητα φάσματος
- Ισοβαρικές παρεμποδισεις
- Υψηλό κόστος

Σχήματα

Τα σχήματα της παρουσίασης ήταν από τις παρακάτω πηγές:

- D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2002: Κεφ. 7E-3, 8Γ, 10Α και 11Γ
- Simon Nelms, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook", Blackwell, 2005
- A.R.Date and A.L.Gray, "Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Blackie, 1989
- Brucker
- Thermo
- Perkin Elmer
- Agilent

ntho@chem.uoa.gr

<http://trams.chem.uoa.gr>

ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΠΟΛΥ