

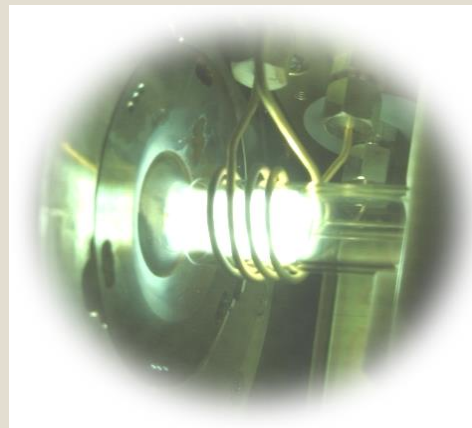
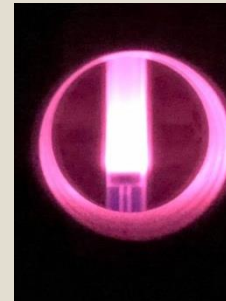
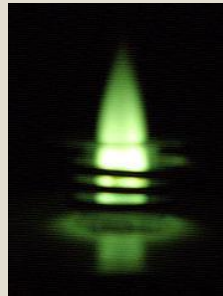
Σύγχρονες Αναλυτικές Τεχνικές

Ειδικές Φασματοχημικές
Τεχνικές – Ατομική
Φασματομετρία

Δρ. Εμμανουήλ Σεμιδαλάς

Δρ. Μάριος Κωστάκης –

Καθ. Δρ. Νικόλαος Θωμάϊδης



Agenda

Ατομική φασματομετρία

- Βασικές αρχές
- Οργανολογία
- Παρεμπλοδίσσεις
- Πρακτικές εφαρμογές

Διεργασίες εκπομπής ή χημειοφωταύγειας

$$B(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$



Max Planck

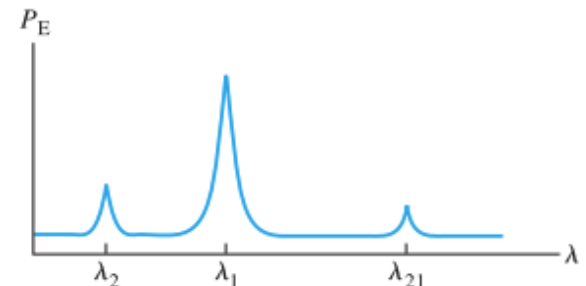
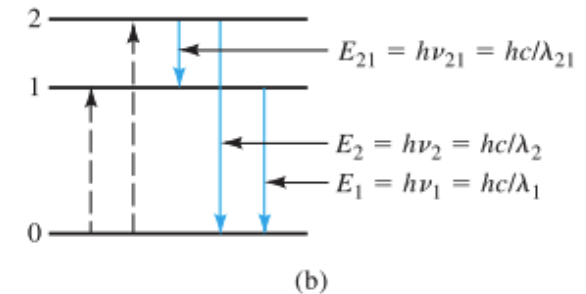
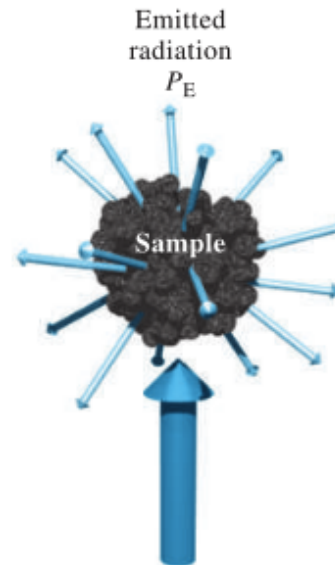
Αξιώματα κβαντικής θεωρίας του Planck

- Υπάρχουν διακριτές καταστάσεις ατόμων, ιόντων και μορίων
- Οι μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών καταστάσεων δίνονται από την σχέση:

$$E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda$$

9. Ueber das Gesetz
der Energieverteilung im Normalspectrum;
von Max Planck.

(In anderer Form mitgeteilt in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft,
Sitzung vom 19. October und vom 14. December 1900, Verhandlungen
2. p. 202 und p. 237. 1900.)



Ατομική Φασματομετρία:

Αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με άτομα →

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ:

Προσδιορισμός της συγκέντρωσης σε διάλυμα ή περιεκτικότητας σε στερεό δείγμα στοιχείων

Το δείγμα εκτίθεται σε θερμική ή ηλεκτρική ενέργεια:

→ Εξαέρωση

→ Ατομοποίηση

- Διέγερση με επιπλέον ενέργεια και εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (**AES**)

- Απορρόφηση μονοχρωματικής ακτινοβολίας (**AAS**)

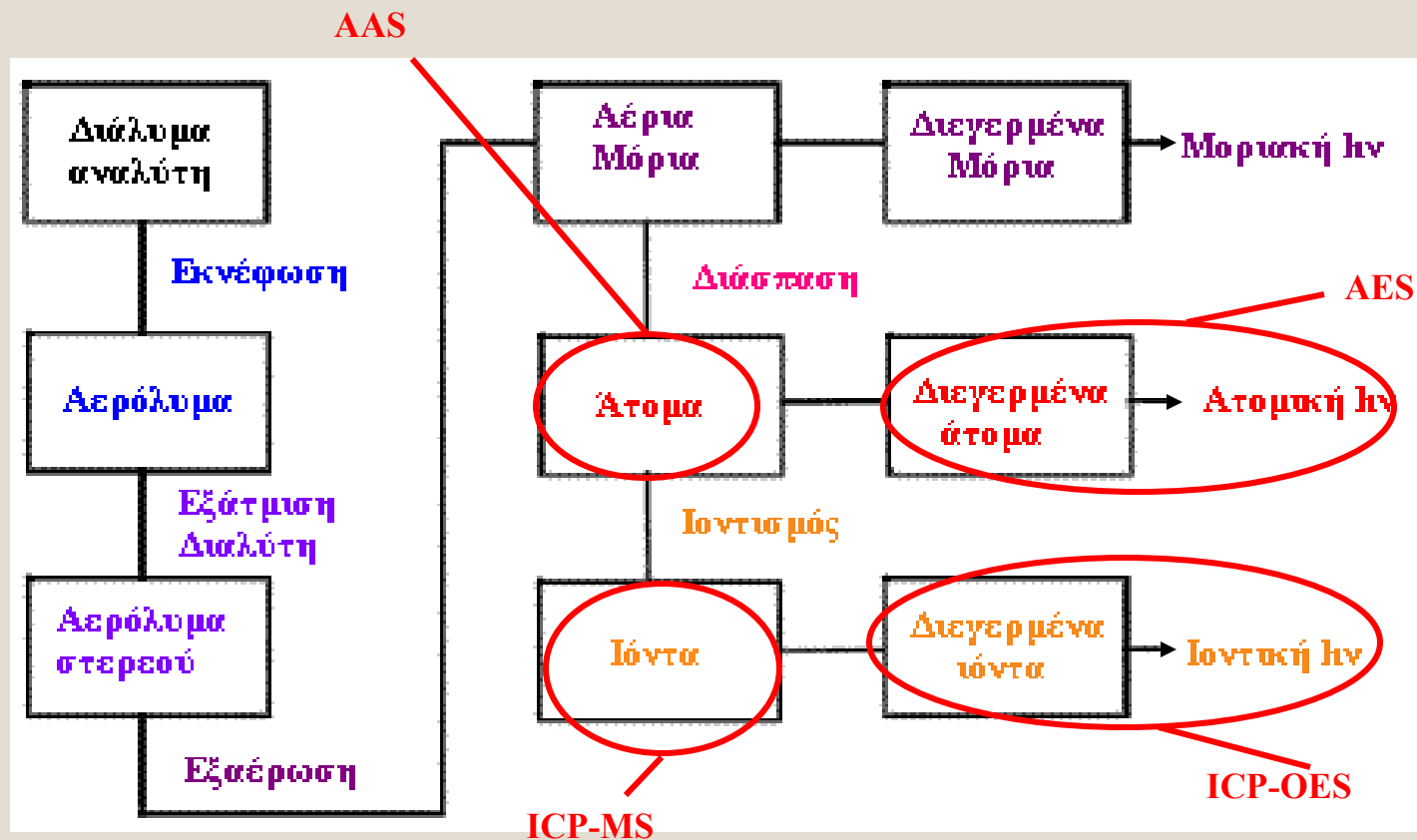
- Διέγερση με τη βοήθεια ακτινοβολίας και εκπομπή ατομικού φθορισμού (**AFS**)

Ατομοποιητές

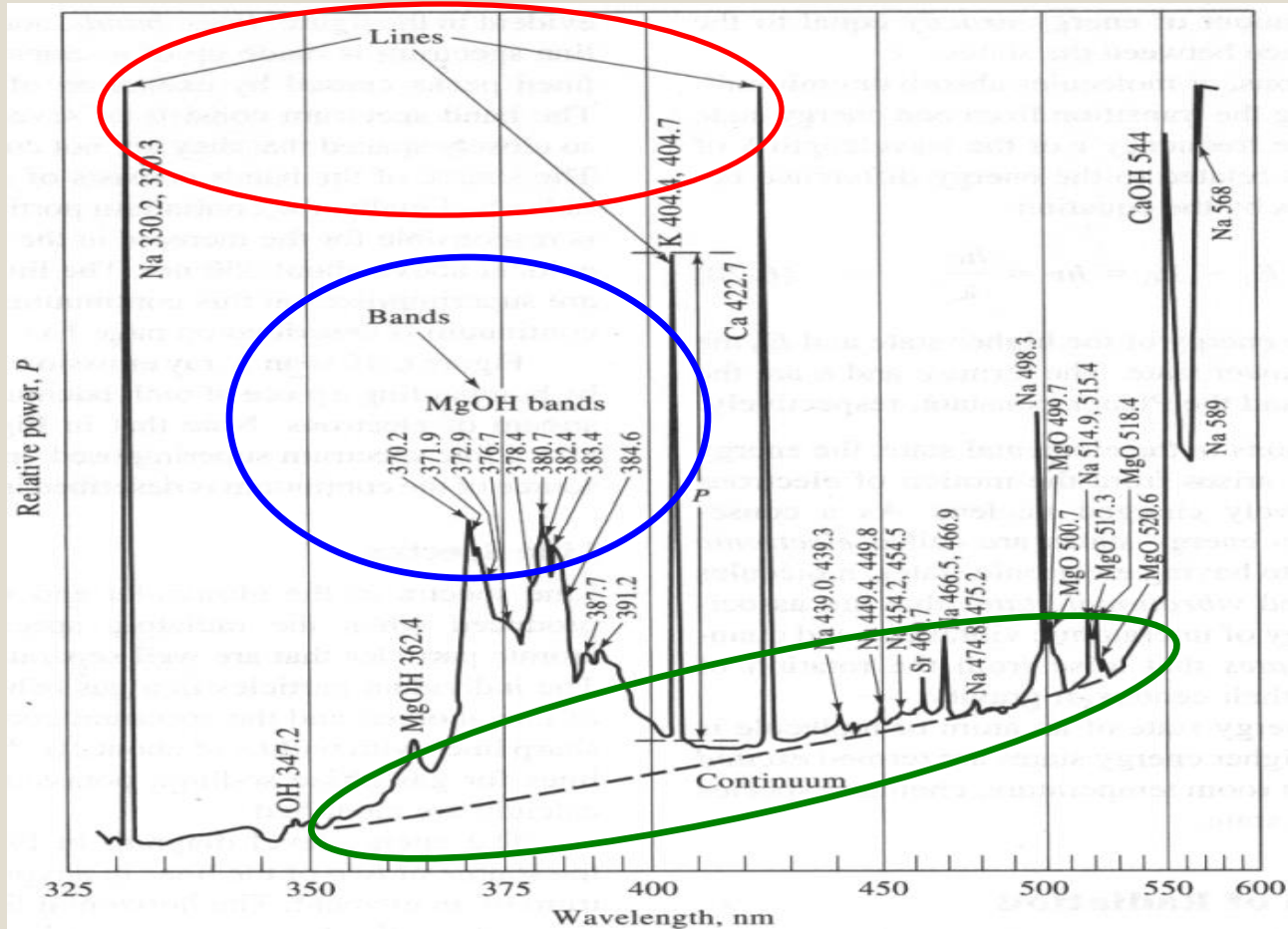
Πηγές που χρησιμοποιούνται για ατομοποίηση:

- **Φλόγα (1700 – 3150°C)**
- **Ηλεκτρικά θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη (1200 – 3000°C)**
- **Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (ICP: 4000 – 6800°C)**
- **Ηλεκτρικό τόξο (4000 – 5000°C) ή σπινθήρας εκκένωσης (~40.000°C [;]) συνεχούς ή εναλλασσόμενου ρεύματος**

Διεργασίες



ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

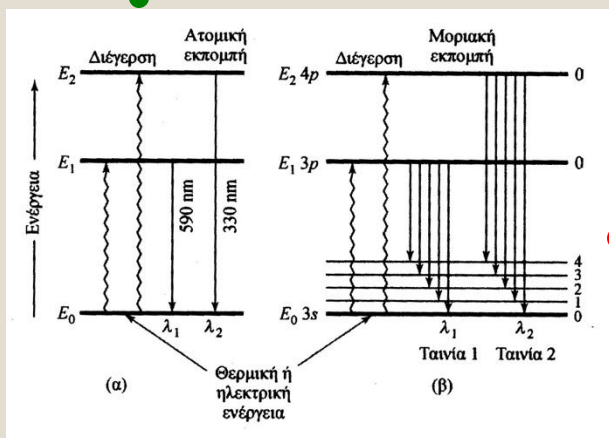
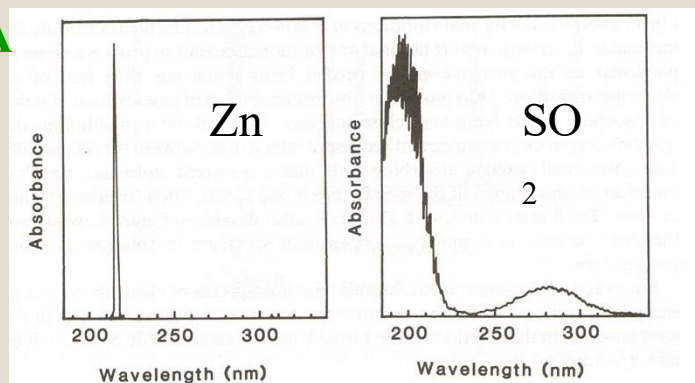


Φάσμα Εκπομπής δείγματος θαλασσίου ύδατος με φλόγα οξυγόνου-υδρογόνου

ΑΤΟΜΙΚΟ ΦΑΣΜΑ

$$\lambda_1 = \frac{hc}{(E_1 - E_0)}$$

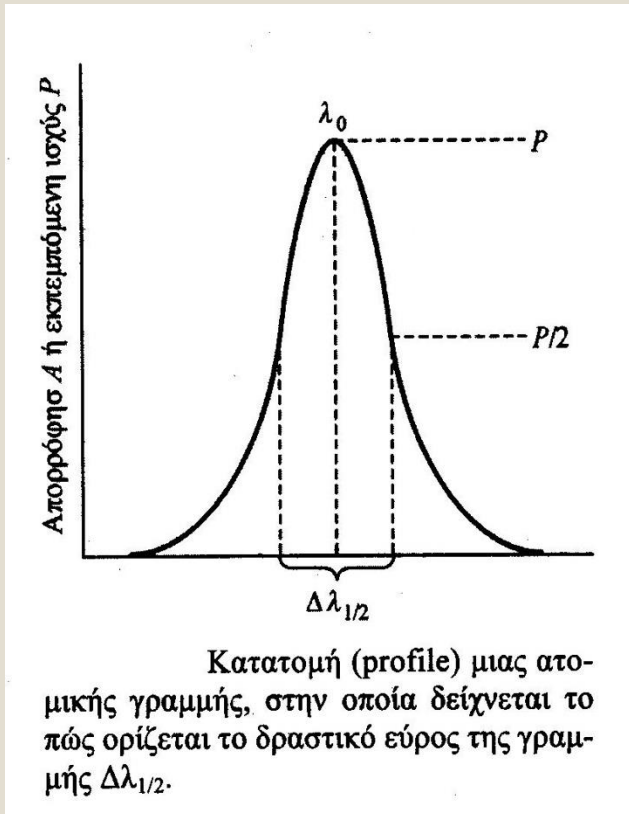
$$\lambda_2 < \lambda_1$$



ΜΟΡΙΑΚΟ ΦΑΣΜΑ

$$E = E_{\text{ηλεκτρονιακή}} + E_{\text{δονητική}} + E_{\text{περιστροφική}}$$

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΓΡΑΜΜΕΣ:



ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΓΡΑΜΜΩΝ:

- ΦΥΣΙΚΗ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ
- ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ DOPPLER
- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΟΥΣΕΩΝ (LORENTZ)
- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ZEEMAN)

ΦΥΣΙΚΗ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ:

Αρχή απροσδιοριστίας του Heisenberg, $\Delta t \geq 1/\Delta \nu$

Παράδειγμα:

Ο μέσος χρόνος ζωής μια διεγερμένης κατάστασης ατμού Hg, που προκύπτει με ακτινοβολήση στα 257,3 nm, είναι 2×10^{-8} s.

Να υπολογιστεί προσεγγιστικά το εύρος της γραμμής φθορισμού που παράγεται.

$$\Delta \nu \cdot \Delta t \geq 1, \Delta t = 2 \times 10^{-8} \text{ s} \Rightarrow \Delta \nu = 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}.$$

Όμως $\nu = c/\lambda$ και με διαφορίση: $d\nu = -c \, d\lambda / \lambda^2$

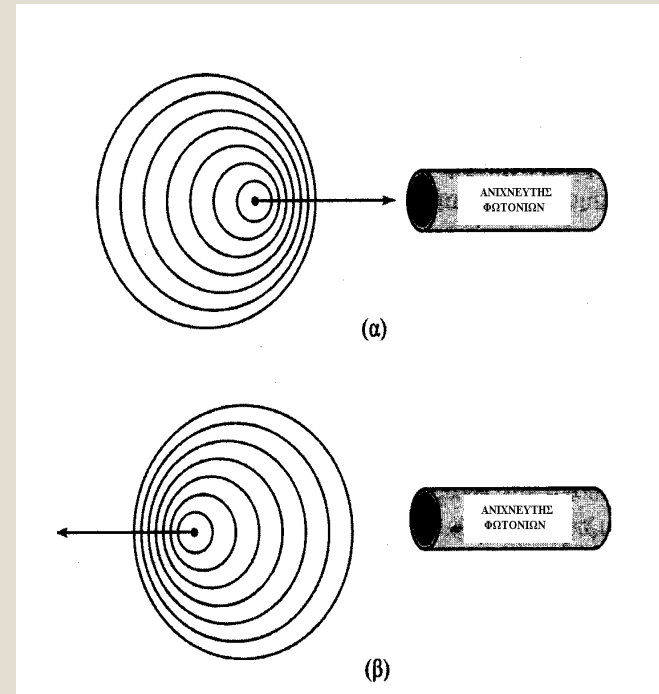
Αν υποθέσουμε ότι $d\nu \approx \Delta \nu$ και $d\lambda \approx \Delta \lambda_{1/2}$ τότε

$$|\Delta \lambda_{1/2}| = \frac{\lambda^2 \Delta \nu}{c} = 1,1 \times 10^{-14} \text{ m} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ \AA} = 0,011 \text{ pm}$$

ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΟΦΕΙΛΟΜΕΝΗ ΣΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ DOPPLER

α) Άτομο κινούμενο με την κατεύθυνση της εισερχόμενης ακτινοβολίας βλέπει τα κυματικά μέτωπα συχνότερα και έτσι απορροφά ακτινοβολία, η οποία στην πραγματικότητα έχει υψηλότερη συχνότητα

β) Άτομο κινούμενο αντίθετα προς την κατεύθυνση της εισερχόμενης ακτινοβολίας βλέπει τα κυματικά μέτωπα αραιότερα και έτσι απορροφά ακτινοβολία, η οποία στην πραγματικότητα έχει χαμηλότερη συχνότητα



$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_o} = \frac{v}{c}$$

ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΟΦΕΙΛΟΜΕΝΗ ΣΤΗΝ ΠΙΕΣΗ (ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ LORENTZ)

- Τα άτομα που εκπέμπουν ή απορροφούν συγκρούονται μεταξύ τους.
- Οι κρούσεις αυτές ή η πίεση προκαλούν μικρές μεταβολές στην ενέργεια των βασικών ενεργειακών καταστάσεων.
- Φλόγα: τα άτομα του αναλύτη συγκρούονται με διάφορα προϊόντα καύσης
- Λυχνίες HCL ή EDL (AAS): Συγκρούσεις μεταξύ ομοίων ατόμων
- Διεύρυνση της τάξης μερικών pm

ΤΕΧΝΙΚΕΣ:

- Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS: FAAS, ETAAS, HGAAS, CVAAS, κ.ά.)
- Φλογοφωτομετρία Ατομικής Εκπομπής (FAES)
- Ατομικός Φθορισμός (AFS)
- Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES)
- Φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

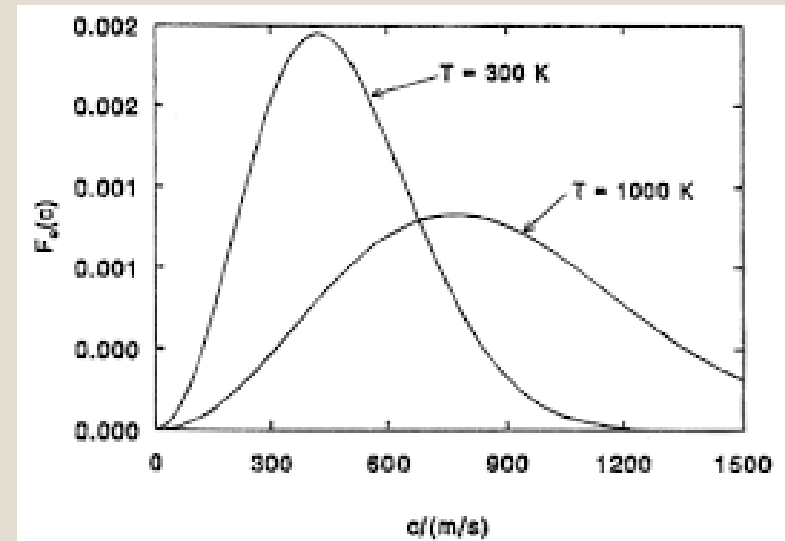
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

Κατανομή Boltzmann:

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{kT}\right)$$

Ο λόγος N_j/N_o :

- Αυξάνεται με αύξηση της T
- Μειώνεται εκθετικά με ελάττωση του λ



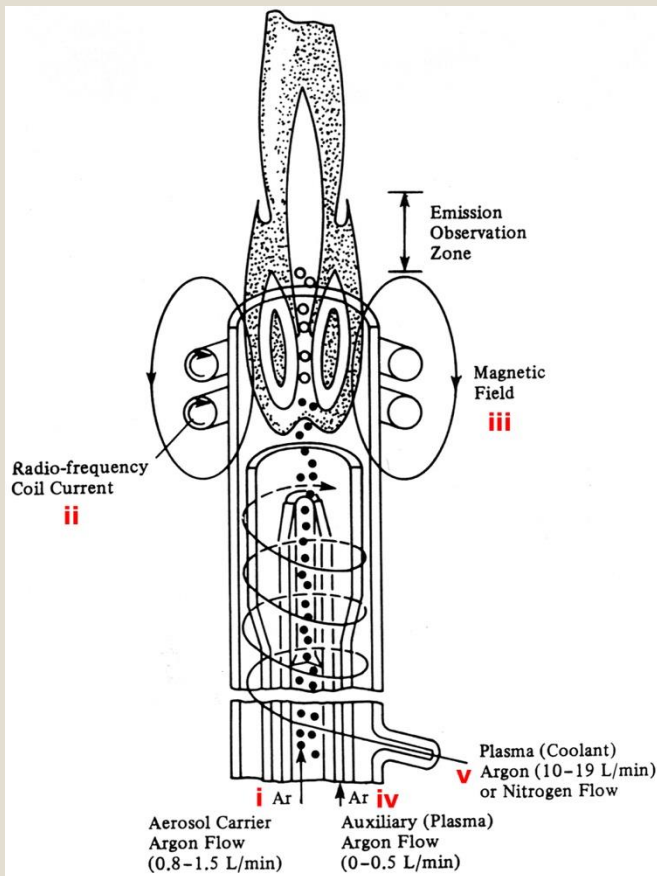
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

- Η ευαισθησία των μεθόδων ΑΕ αυξάνεται όσο το λ είναι μεγαλύτερο (αλκάλια και αλκαλικές γαίες)

Στοιχείο	Γραμμή συν/σμού (nm)	$\frac{g_i}{g_o}$	Ενέργεια διεγέρσεως (eV)	N_i/N_o		
				2000K	3000K	4000K
Cs	852,1	2	1,46	$4,44 \times 10^{-4}$	$7,24 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-2}$
Na	589,0	2	2,11	$9,86 \times 10^{-6}$	$5,88 \times 10^{-4}$	$4,44 \times 10^{-3}$
Ca	422,7	3	2,93	$1,21 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-5}$	$6,04 \times 10^{-4}$
Zn	213,9	3	5,80	$7,29 \times 10^{-15}$	$5,38 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-7}$

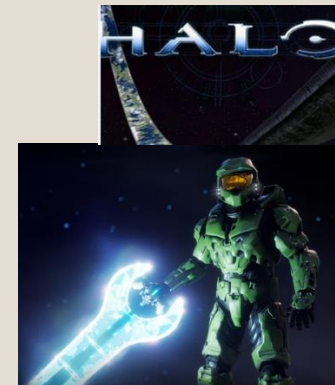
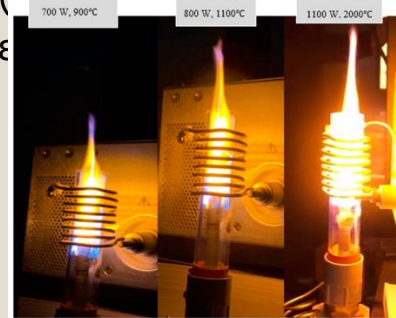
1. $N_i \ll N_o$ ($N_i \rightarrow$ AES, ενώ $N_o \rightarrow$ AAS, AFS)
2. Μικρή μεταβολή στην T επηρεάζει σημαντικά την ισχύ της ΑΕ: για το Na $\Delta T = 10K \rightarrow \Delta N = +4\%$

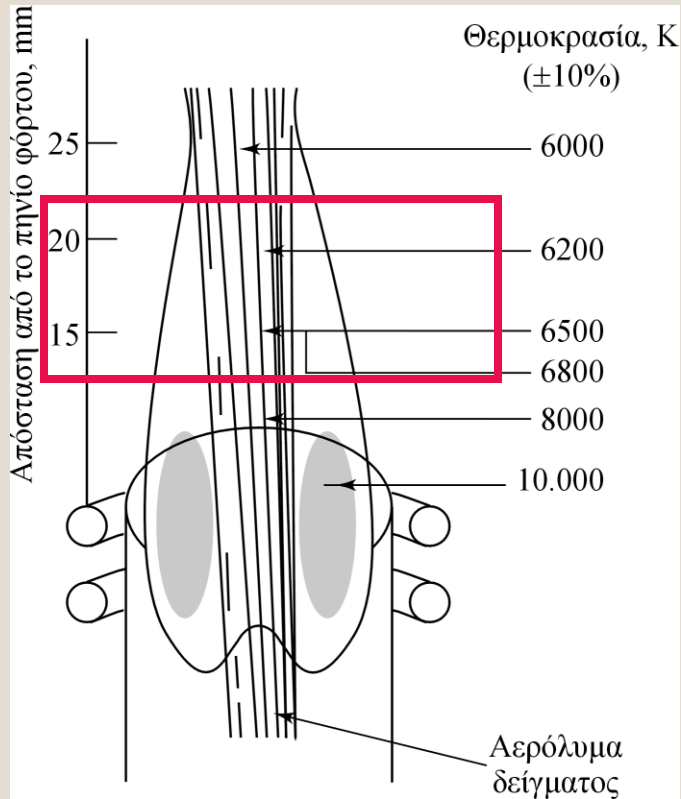
Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Αργού (ICP-AES)



Πυρός πλάσματος (Plasma torch)

- i. Μεταφορά αερολύματος δείγματος με ρεύμα Ar (αέριο εκνέφωσης)
- ii. Επαγωγικό πηνίο RF (27 ή 40 MHz)
- iii. Μαγνητικό πεδίο
- iv. Βοηθητική ροή Ar (ενδιάμεσο αέριο)
- v. Εφαπτομενική βοηθητική ροή Ar (αέριο πλάσματος άμεσης ή έμμεσης ροής)





Κατανομή θερμοκρασιών στο πλάσμα

Διεργασίες στο πλάσμα

- i. Αποδιαλύτωση – σχηματισμός αερολύματος
- ii. Ατομοποίηση
- iii. Διέγερση
- iv. Ιοντισμός

Γραμμές Εκπομπής

◦ Ατομικές Γραμμές (I) :

- As I 193.696 nm

◦ Ιοντικές Γραμμές :

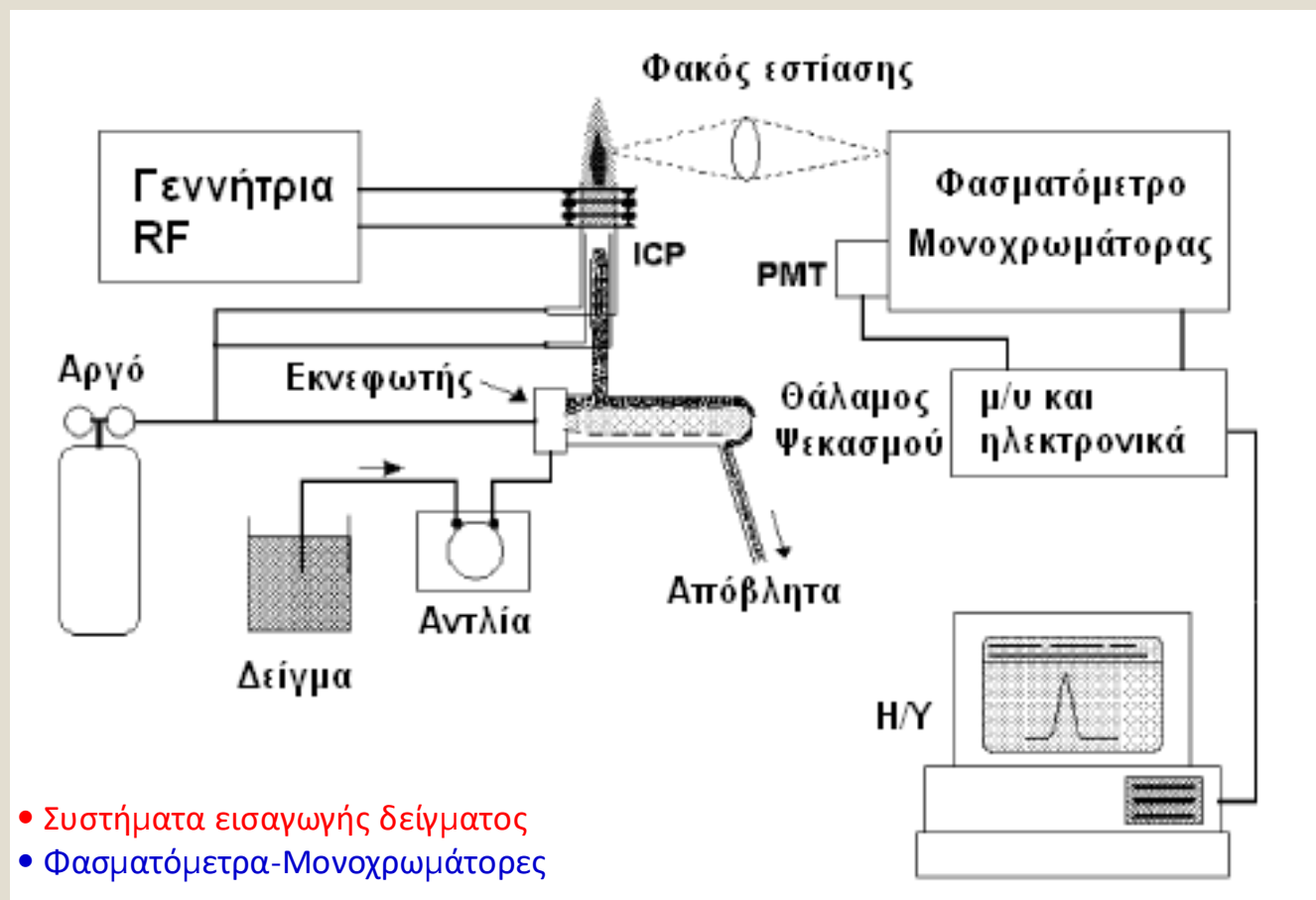
Μονοσθενή ιόντα (II)

- Zn II 202.548 nm

Δισθενή ιόντα (III)

- La III 237.941 nm

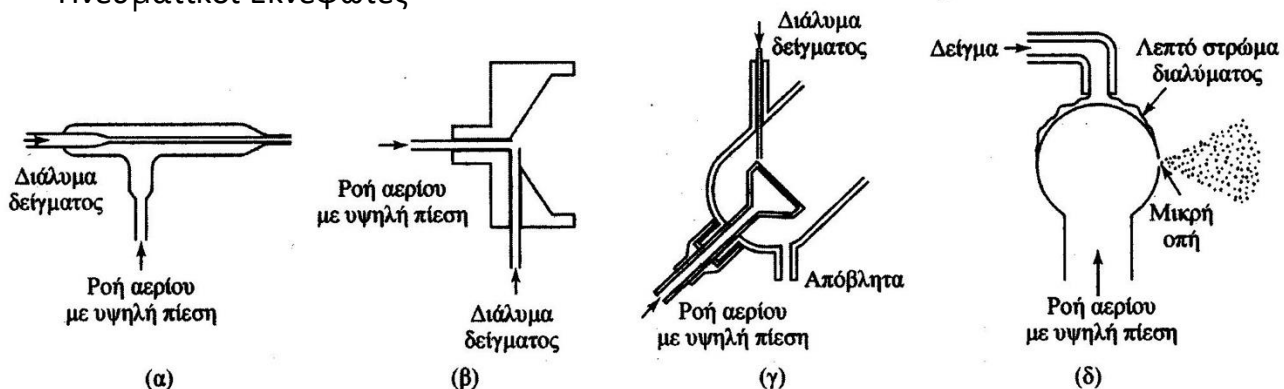
ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ICP-OES



Εισαγωγή δείγματος στην ICP-OES

ΕΚΝΕΦΩΤΕΣ

- Πνευματικοί Εκνεφωτές



Διάφοροι τύποι εκνεφωτών: (α) συγκεντρικός σωλήνας, (β) διασταυρούμενη ροή, (γ) πορώδης δίσκος, (δ) εκνεφωτής Babington.

- Εκνεφωτής υπερήχων
 - Παραγωγή υδριδίων (HG)
 - Ηλεκτροθερμικοί εξαερωτές (ETV)
 - Αποσύνθεση με λέιζερ (laser ablation, LA)
- } Στερεά δείγματα

Εισαγωγή δείγματος στην ICP-OES

ΕΚΝΕΦΩΤΕΣ

- Πνευματικοί Εκνεφωτές

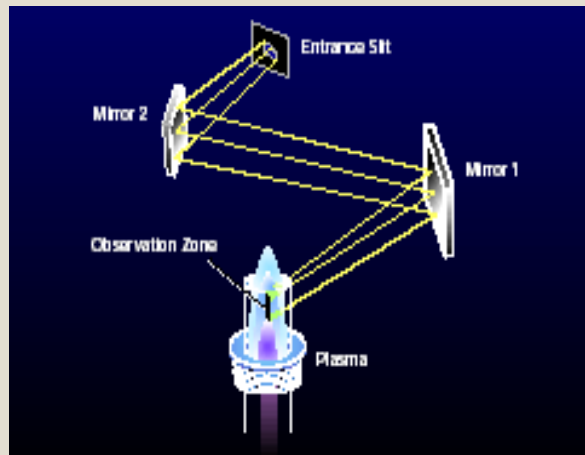
<https://www.agilent.com/en-us/products/icp-ms/install-bab-nebulizer>

Διεύθυνση παρατήρησης πλάσματος

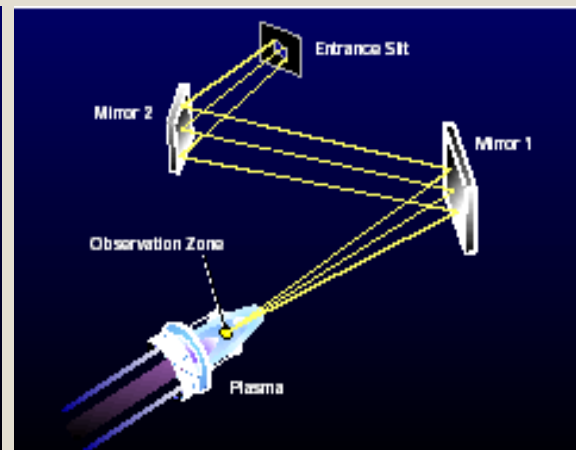
Δύο τύποι οργάνων:

- Ακτινικής παρατήρησης (radial view): Η ανίχνευση γίνεται σε διεύθυνση κάθετη με τον κεντρικό άξονα του πλάσματος
- Αξονικής παρατήρησης (axial view): Η ανίχνευση γίνεται σε διεύθυνση παράλληλη με τον κεντρικό άξονα του πλάσματος

Radial-View



Axial-View



Φασματόμετρα ICP-OES

Τύποι οργάνων:

- Όργανα αλληλουχίας ή διαδοχικής σάρωσης (**sequential** ICP) με συνεχή ή αλματική σάρωση.
- Παράλληλα πολυδιαυλικά όργανα (**simultaneous** ICP)
- Όργανα μετασχηματισμού Fourier

Οπτικά συστήματα σε φασματόμετρα ICP-OES:

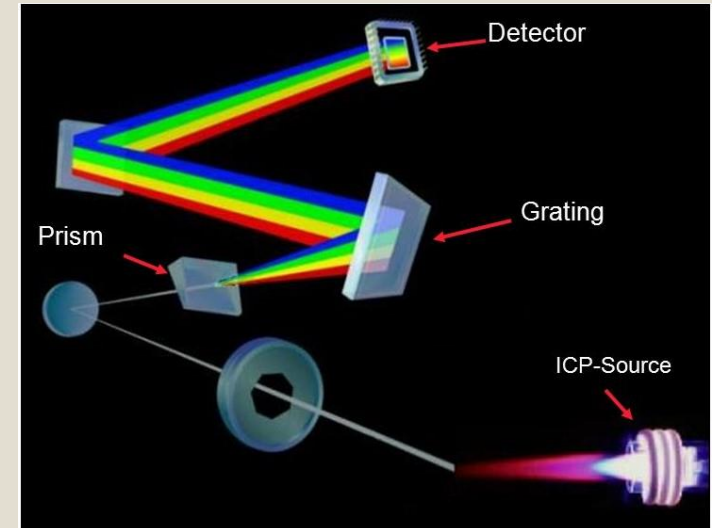
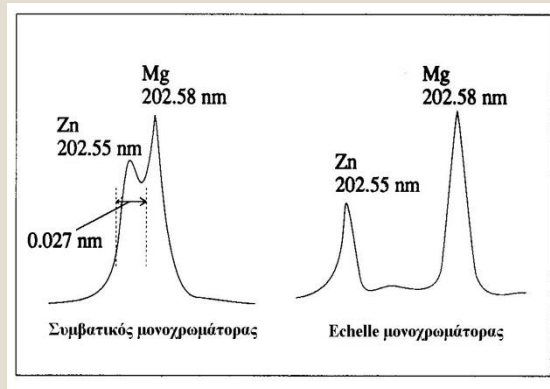
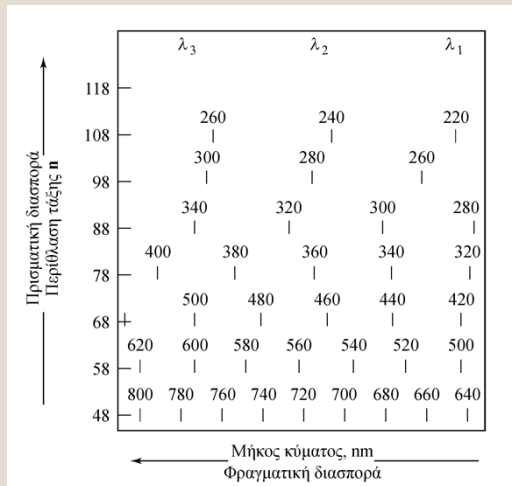
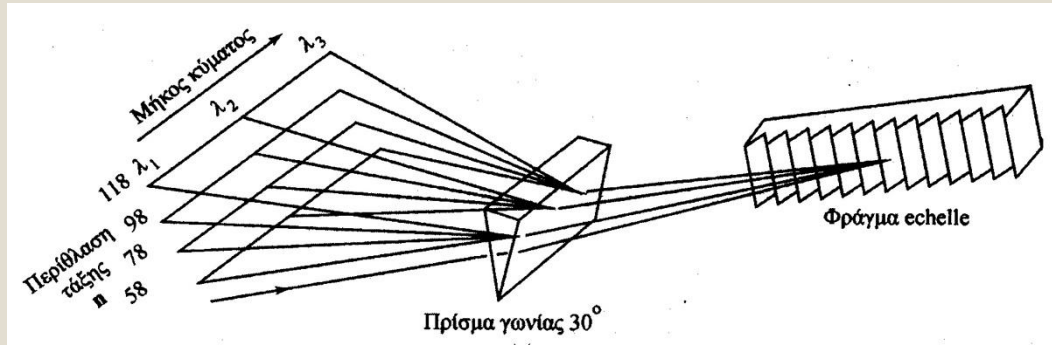
- Μονοχρωμάτορας
 - Συμβατικά φράγματα
 - κλιμακωτά φράγματα τύπου Echelle
- Πολυχρωμάτορας

Ανιχνευτές:

- Φωτοπολλαπλασιαστές (PMTs)
- Ανιχνευτές στερεάς κατάστασης (SSDs: CTD)

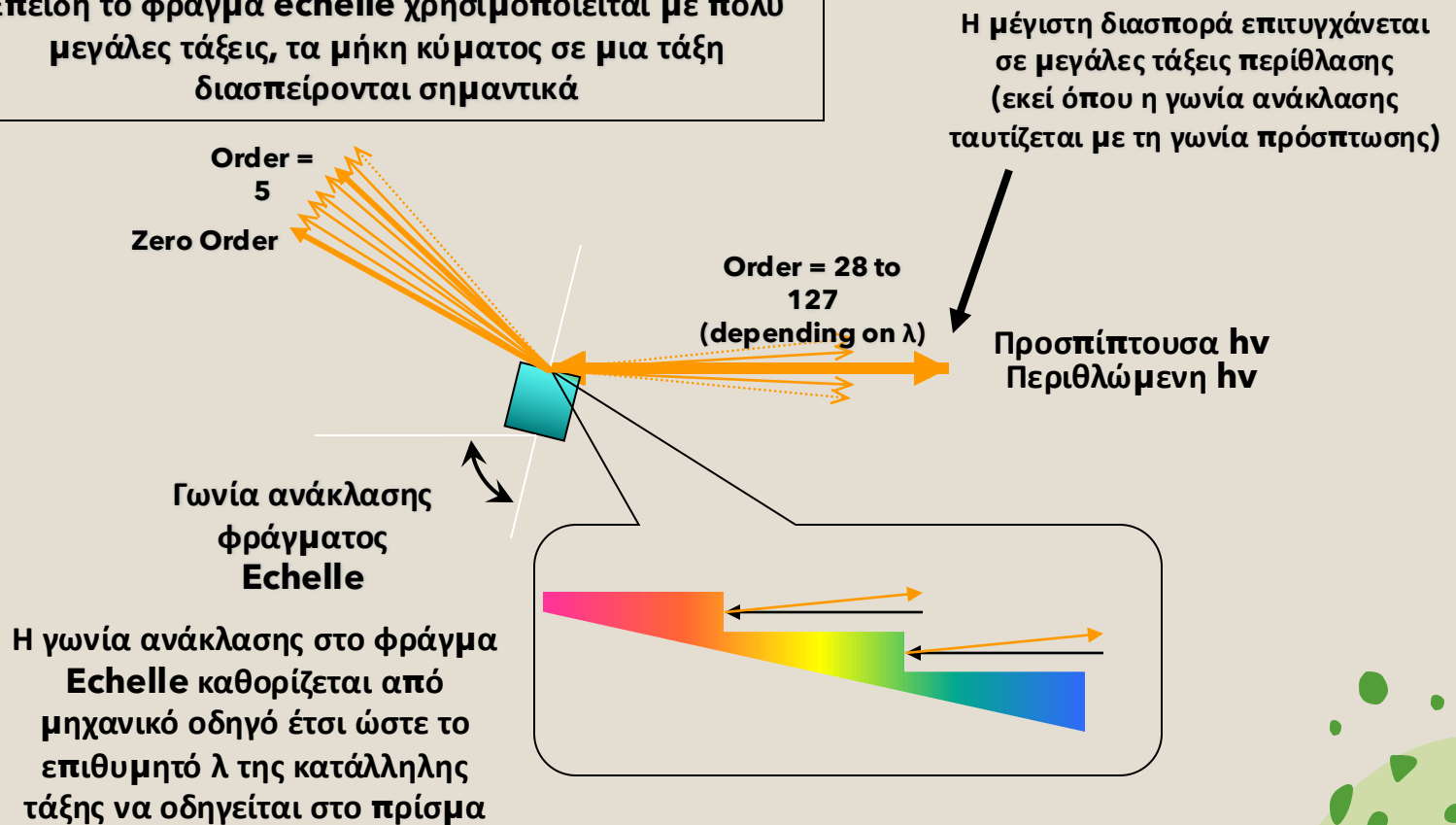
Πολυδιαυλικά φασματομέτρα ICP-OES

Μονοχρωμάτορες echelle:



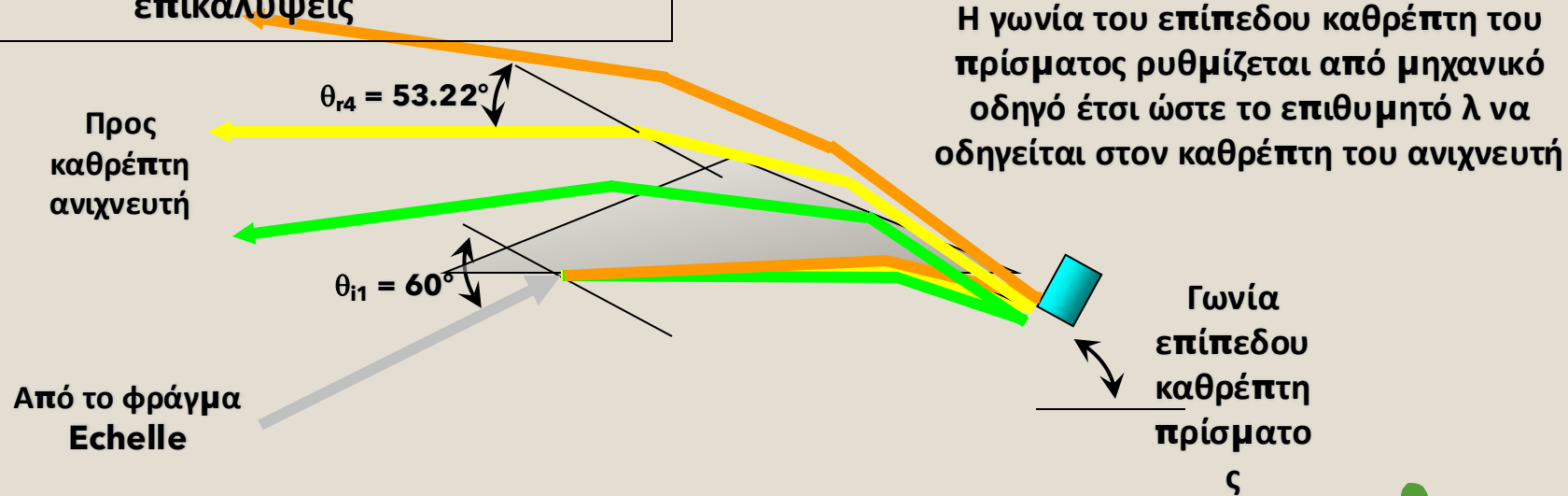
Περίθλαση από φράγμα Echelle

Επειδή το φράγμα **echelle** χρησιμοποιείται με πολύ μεγάλες τάξεις, τα μήκη κύματος σε μια τάξη διασπείρονται σημαντικά

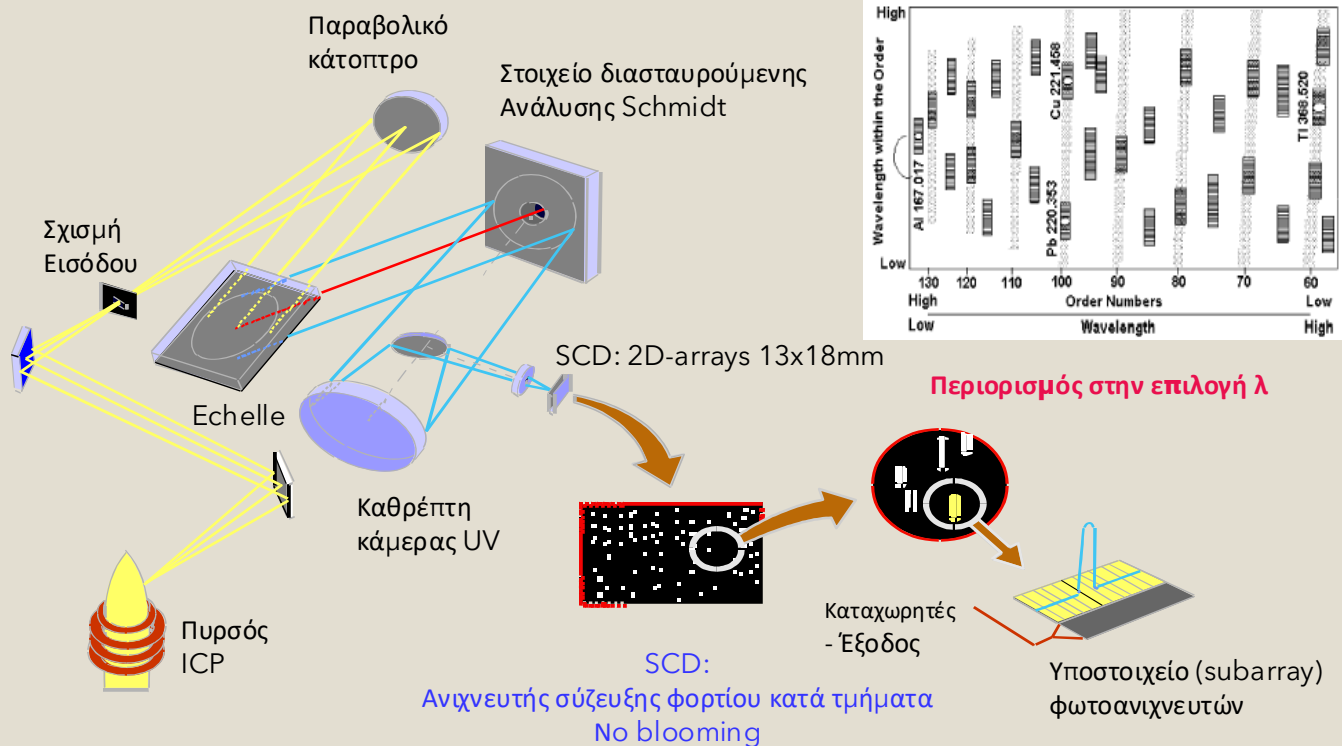


Διασπορά λ από το πρίσμα

Η διασπορά του λ στο πρίσμα είναι
σημαντικά χαμηλότερη από ότι στο φράγμα
Echelle
Χρησιμοποιείται μόνο για να αποφευχθούν
επικαλύψεις



Πολυδιαυλικό φασματόμετρο *echelle* με ανιχνευτή **CCD** κατά τμήματα

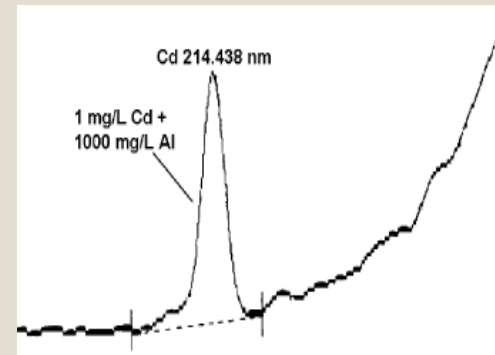
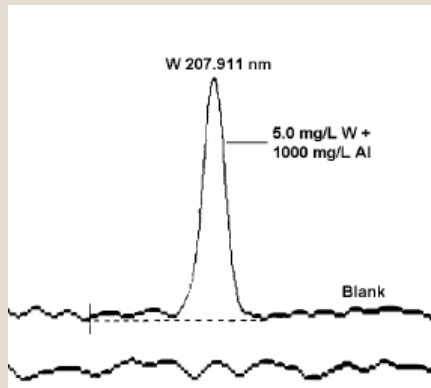


Φασματικές Παρεμποδίσεις

- ❖ **Άμεση επικάλυψη φασματικών γραμμών.** Διορθώνεται μόνο με λογισμικό διαστοιχειακών παρεμποδίσεων με χρήση χημειομετρίας (IECs)
- ❖ **Επικάλυψη φασματικής γραμμής από διευρυμένη πλευρική κορυφή (wing).** Διορθώνεται με καθορισμό δύο σημείων διόρθωσης υποβάθρου εκατέρωθεν της κορυφής.
- ❖ **Συνεχές φάσμα εκπομπής.** Αν παρουσιάζει συγκεκριμένη δομή (δομημένο υπόβαθρο, structured background) είναι δύσκολο να διορθωθεί και η διόρθωση γίνεται μόνο μέσω λογισμικού. Αν απλά μετατοπίζει τη γραμμή βάσης, τότε μπορεί να γίνει διόρθωση υποβάθρου με καθορισμό ενός σημείου μέτρησης του.
- ❖ **Παράσιτη ακτινοβολία.** Συνήθως αυξάνει τη γραμμή βάσης και διορθώνεται εύκολα.

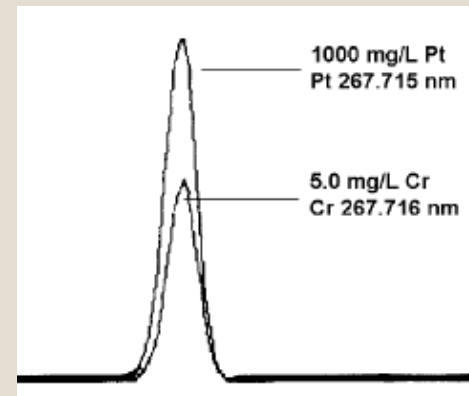
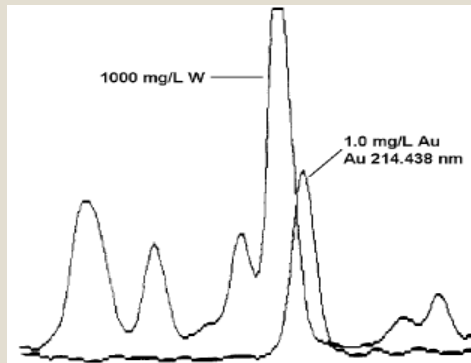
ΦΑΣΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

Μετατόπιση
γραμμής βάσης
BGC ενός σημείου



Πλευρικό BG
BGC 2
σημείων

Δομημένο BG
Διόρθωση με
λογισμικό



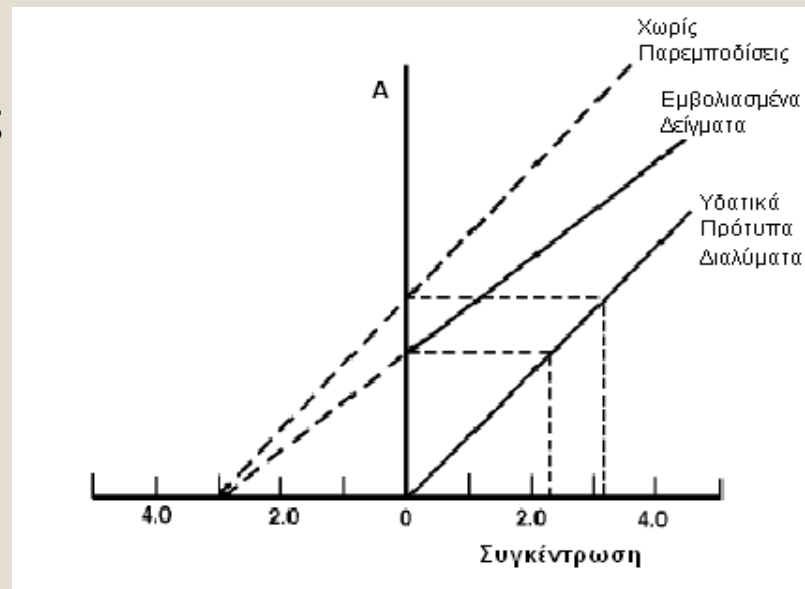
Άμεση επικάλυψη - Διόρθωση με λογισμικό
διαστοιχειακών παρεμποδίσεων

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-OES

- 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



ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ICP-OES

ICP-AES Detection Limits (µg/L)																			
Li	Be												B	C	N				
0.3	0.1												1	40	na				
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl		
3	0.1												3	4	30	30	na		
K	Ca	Sc	V	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
20	0.02	0.3	0.5	0.5	2	0.4	2	1	5	0.4	1	4	20	20	50	na			
Rb	Sr	Y	Nb	Zr	Mo		Ru	Th	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
30	0.06	0.3	5	0.8	3		6	5	3	1	1	9	30	10	10	na			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi					
10	0.1	1	4	15	8	5	0.4	5	10	4	1	30	10	20					
			Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			5	1	1		2	0.1	1	2	2	0.4	1	0.6	0.3	0.2			
			Th		U														
			70		15														

- Τρόφιμα
- Περιβάλλον
- Κλινική Χημεία
- Γεωχημεία
- Μέταλλα/Κράματα
- Πετρέλαιο/Λιπαντικά

Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Μικροκυματικό Πλάσμα MP-AES



MP-AES

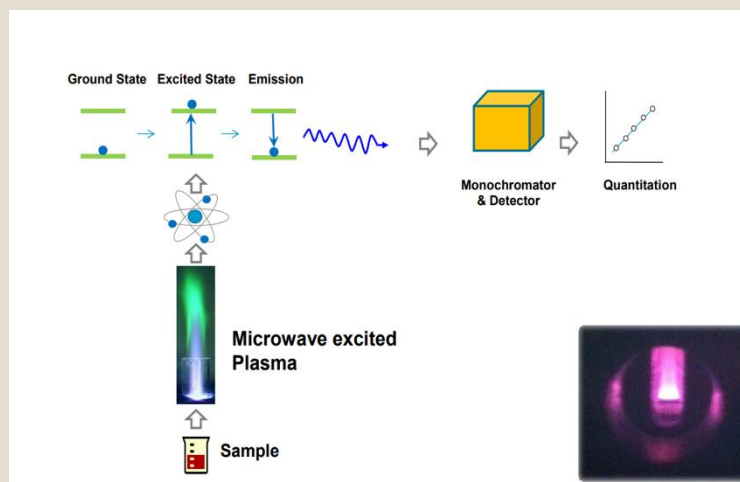
Αποτελεί παραλλαγή του ICP-AES

Αντί για τη χρήση Αργού, χρησιμοποιείται Άζωτο.

Η παραγωγή του Αζώτου γίνεται μέσω μιας γεννήτριας, μειώνοντας το κόστος ανάλυσης.

Η μέση θερμοκρασία του πλάσματος είναι από 10000 K στο Αργό, μειώνεται στους 5000 K.

Η πατέντα ανήκει ακόμη στην εταιρεία Agilent.

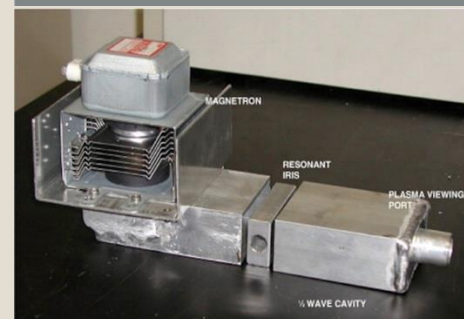
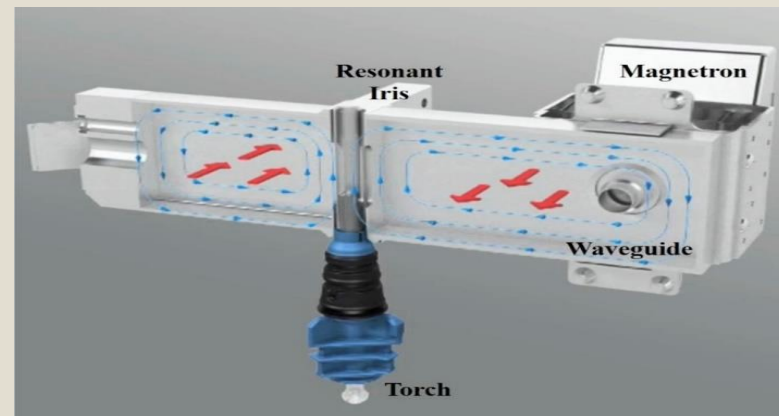


MP-AES- Αρχή Λειτουργίας

Συσκευή magnetron που παράγει ακτινοβολία μικροκυμάτων (όπως ο φούρνος μικροκυμάτων).

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που παράγεται μεταφέρεται σε ένα κυματοδηγό (μια κοίλη επιφάνεια).

Η ενέργεια του στάσιμου κύματος (ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία) μεταφέρεται στο αέριο, που το σταθεροποιούν.

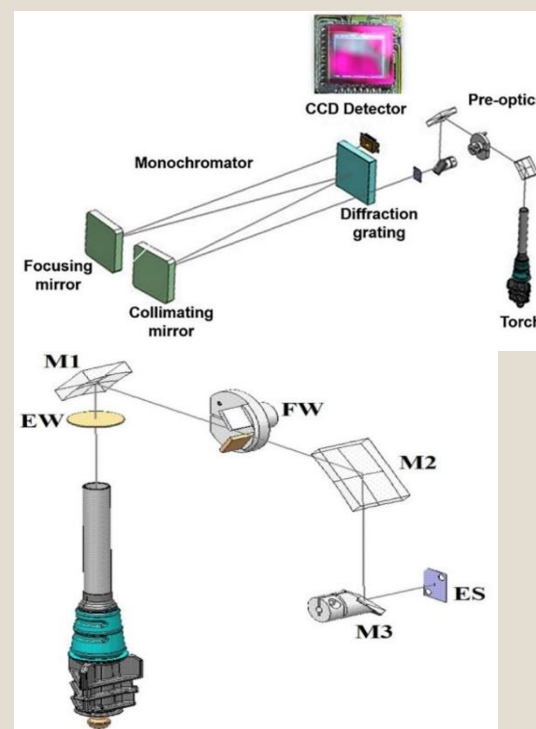


MP-AES- Οπτικό Σύστημα

Λόγω της χρήσης μικροκυμάτων μόνο αξονική διεύθυνση επιτρέπεται.

Υπάρχει ένα προ-οπτικό σύστημα που συγκεντρώνει την ακτινοβολία και την οδηγεί στον μονοχρωμάτορα.

Χρησιμοποιείται ένας μονοχρωμάτορας Czerny-Turner (εστιακή απόσταση 600 mm) και έναν ανιχνευτή CCD (Charge-coupled device, συσκευή σύζευξης φορτίου) με ψύξη Peltier



MP-AES- Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα

Πλεονεκτήματα

- Χαμηλό κόστος λειτουργίας, καθώς χρησιμοποιεί άζωτο που εξάγεται από γεννήτρια αζώτου
- Απουσία εύφλεκτων και τοξικών αερίων (π.χ. ακετυλένιο, υποξείδιο του αζώτου)
- Εύκολος προσδιορισμός στοιχείων που σχηματίζουν καρβίδιο, καθώς η θερμοκρασία του πλάσματος είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία της φλόγας
- Χαμηλότερα όρια ανίχνευσης από την FAAS, που, συνήθως, συγκρίνονται με αυτά του ICP-OES
- Ευρύτερο φάσμα στοιχείων που μπορούν να προσδιοριστούν σε σύγκριση με το FAAS.
- Τα αποτελέσματα λαμβάνονται γρήγορα – δυνατότητα ανάλυσης πολλαπλών στοιχείων, διαδοχικά
- Λιγότερες φασματικές παρεμποδίσεις και πιο ευκρινείς ατομικές φασματικές γραμμές σε σύγκριση με το ICP-OES, λόγω του ψυχρότερου πλάσματος αζώτου (5000 K) σε σχέση με το πλάσμα αργού (8000-10000 K)
- Ταυτόχρονη διόρθωση υποβάθρου
- Δεν απαιτούνται λυχνίες για την ανάλυση
- Σύγχρονο λογισμικό
- Ιδανικό για χρήση σε απομακρυσμένες περιοχές, καθώς δεν απαιτούνται παροχές αερίου, όπως αργό, ακετυλένιο ή οξείδιο του αζώτου.

Μειονεκτήματα

- Μεγαλύτερο αρχικό κόστος από FAAS
- Περισσότερες παρεμποδίσεις (συμπεριλαμβανομένων των φασματικών) από FAAS
- Υψηλότερα όρια ανίχνευσης από φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GFAAS) ή το ICP-MS
- Μικρότερη ταχύτητα ανάλυσης συγκριτικά με το ICP-OES
- Δεν υπάρχει δυνατότητα προσδιορισμού ισοτόπων
- Απαιτήση για περιορισμό των ολικών διαλυμένων αλάτων (TDS), για να μην καταστραφεί ο πυρσός – περιορισμός στην αραιώση δειγμάτων, ώστε να μην μειωθεί υπερβολικά η συγκέντρωση του αναλύτη
- Απαιτείται προσοχή στο χειρισμό του πυρσού και των σωλήνων, μέσω των οποίων περνά το δείγμα, που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της ανάλυσης



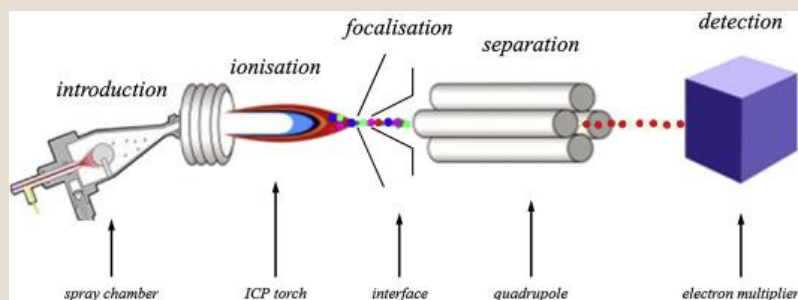
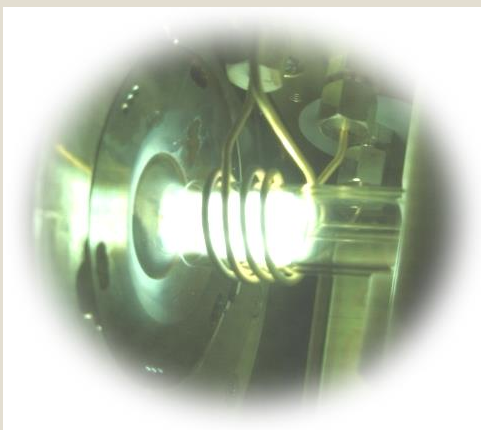
Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Μικροκυματικό Πλάσμα MP-AES



<https://www.youtube.com/watch?v=sRwpw614aPg>



Φασματομετρία Ατομικής Μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα Αργού *ICP-MS*



ICP-MS
Inductively
Coupled Plasma -
Mass Spectrometry

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

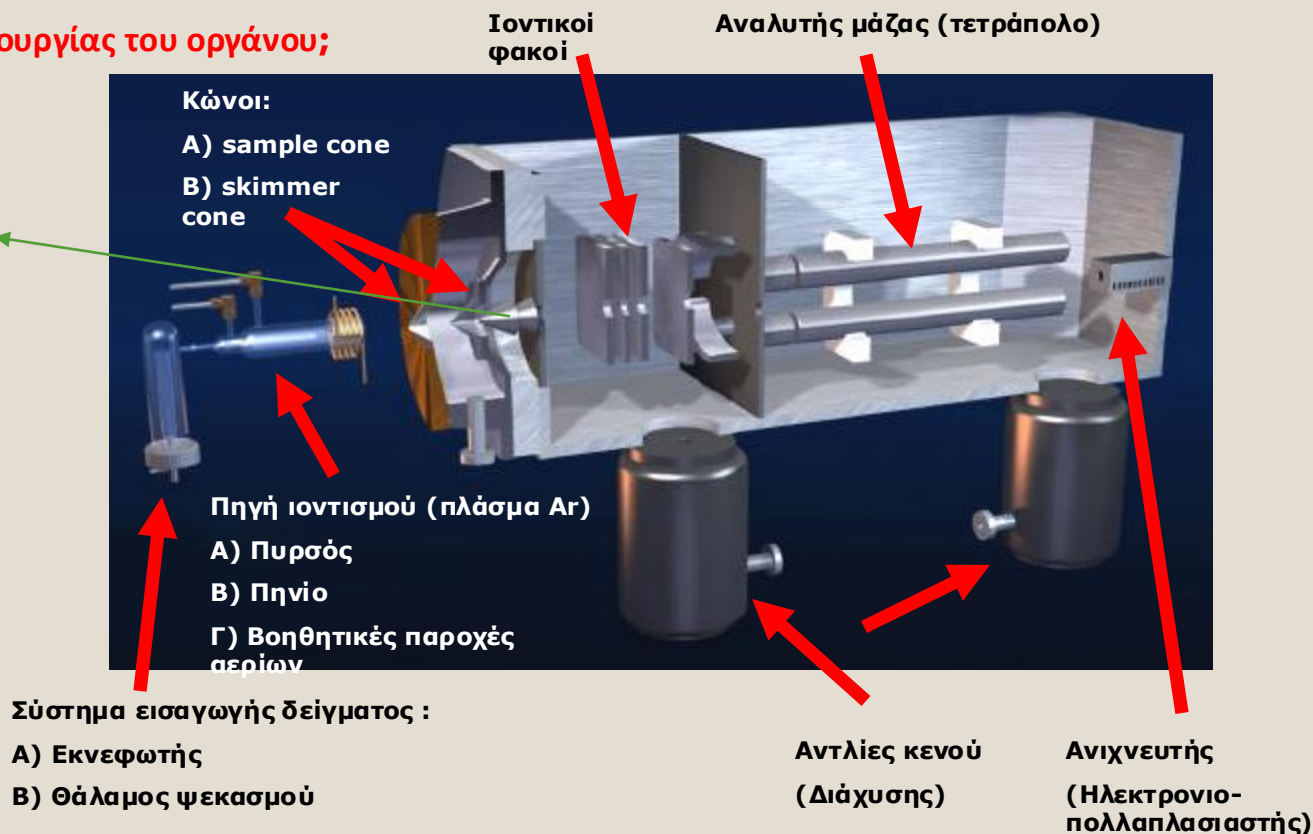
Τα στάδια (3) + (4) πραγματοποιούνται σε αναλυτή MS

⇒ Συζευγμένη τεχνική : **ICP-MS**

} ⇒

Αρχή λειτουργίας ICP-MS

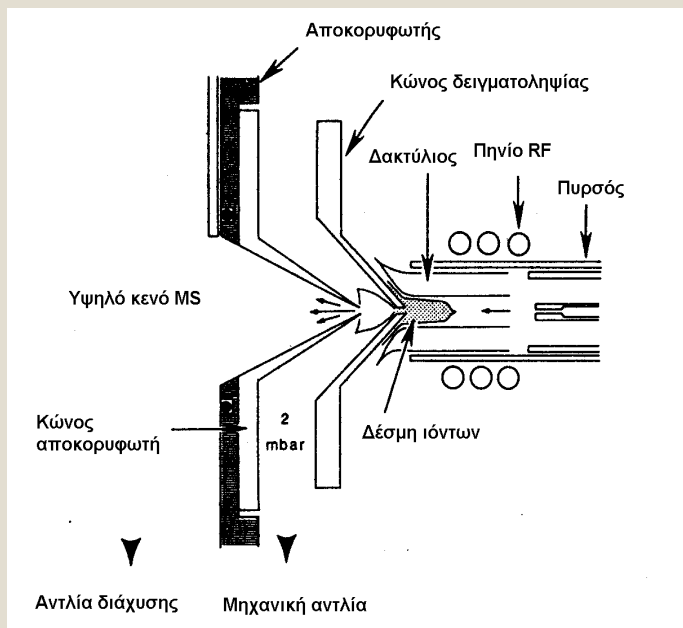
Ερώτηση:
Ποια η αρχή λειτουργίας του οργάνου;



Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS

Στάδιο διαστολής:

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



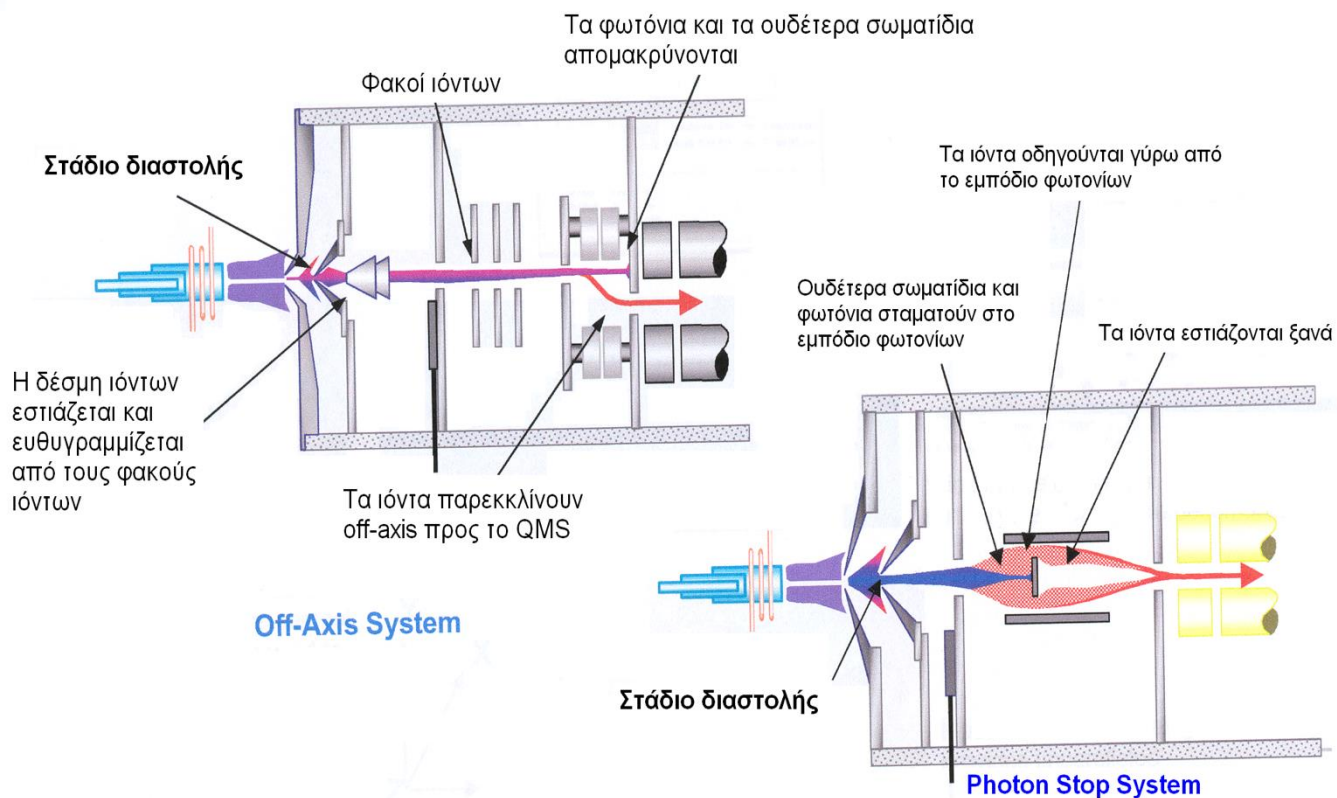
Κώνος δειγματοληψίας: **Ni** ή **Pt**

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



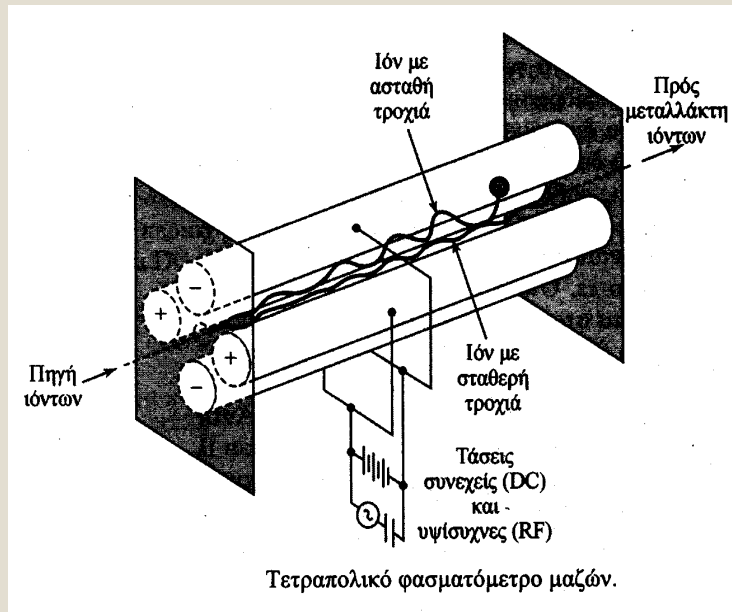
ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΜΑΖΩΝ

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

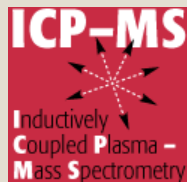
Μόνο τα ιόντα με συγκεκριμένο m/z φτάνουν στον μεταλλάκτη ιόντων

Διακριτική ικανότητα:
~1amu

- Φίλτρο μαζών

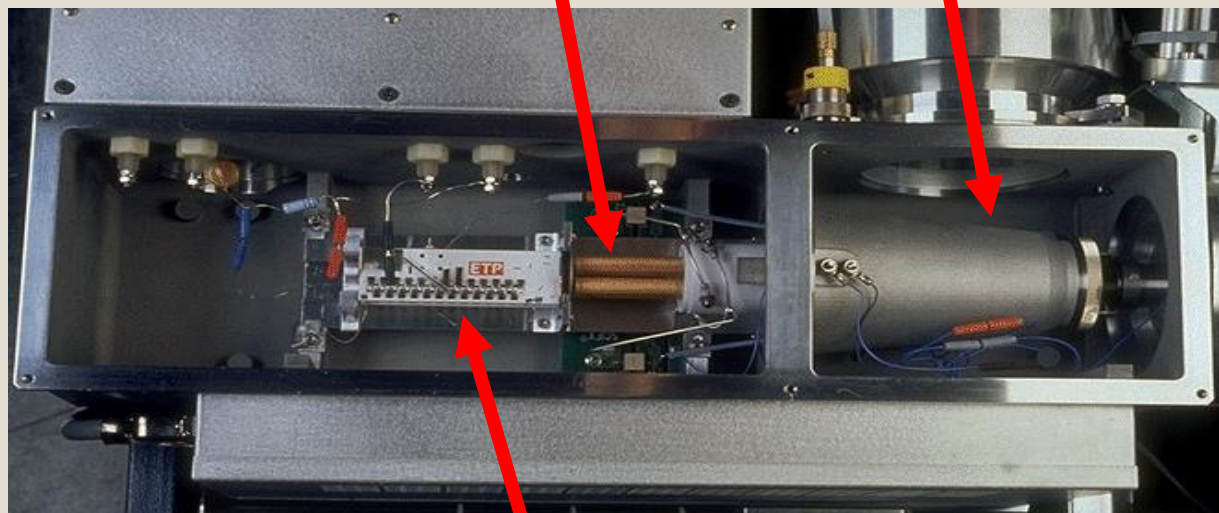


Εσωτερικό οργάνου ICP-MS



Αναλυτής μάζας (τετράπολο)

Ιοντικοί φακοί

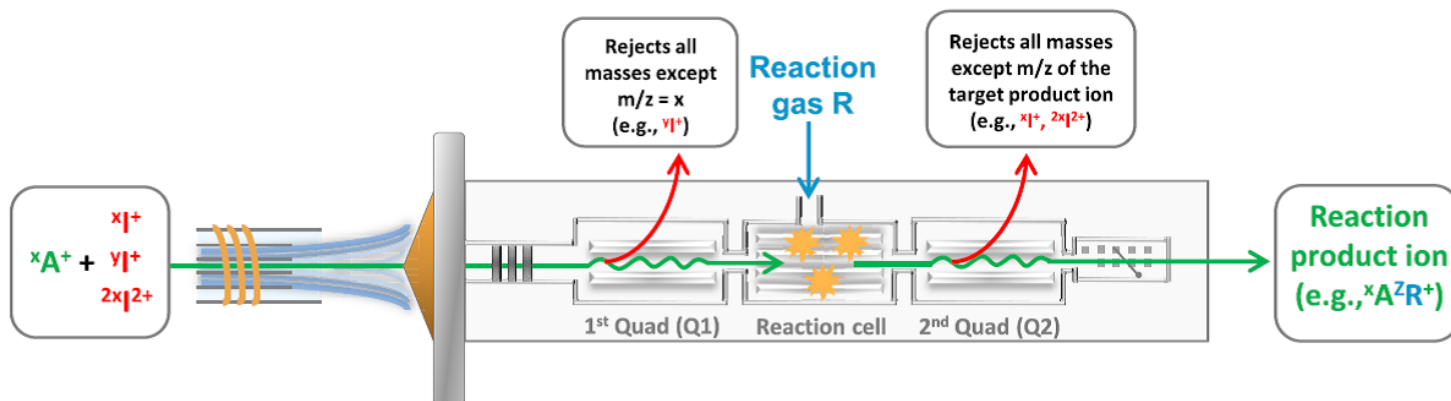


Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής
Διακριτών δυνόδων

Από το ICP-MS στο ICP-MS/MS

Τα τελευταία χρόνια έγιναν διαθέσιμα όργανα που δίνουν τη δυνατότητα για MS/MS.

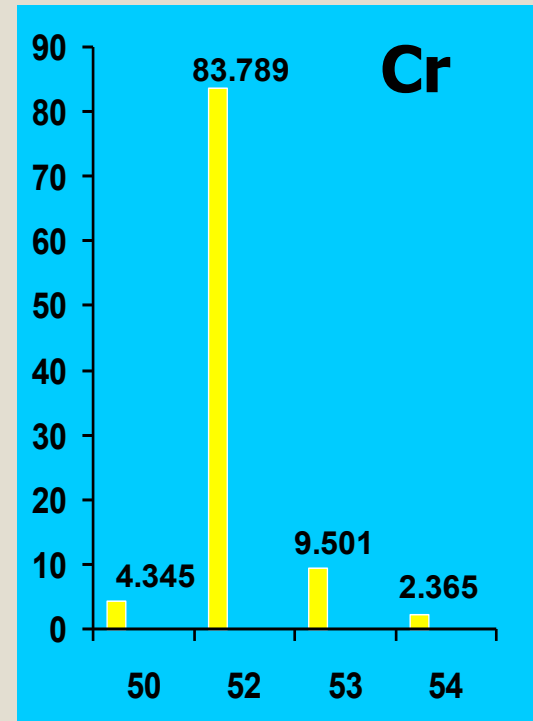
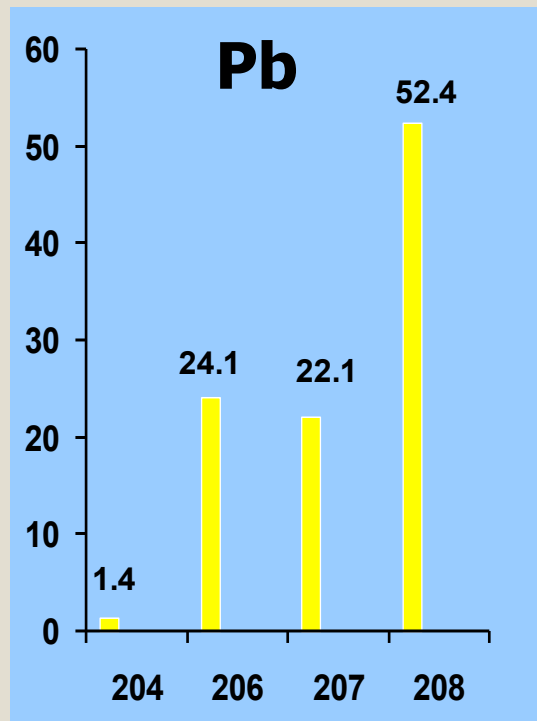
Μέσω αντιδράσεων στο δεύτερο τετράπολο παρακολουθείτε η αντίδραση, οπότε αποφεύγονται οι παραμποδίσσεις, δίνοντας τη δυνατότητα να προσδιοριστούν κάποια στοιχεία σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις.



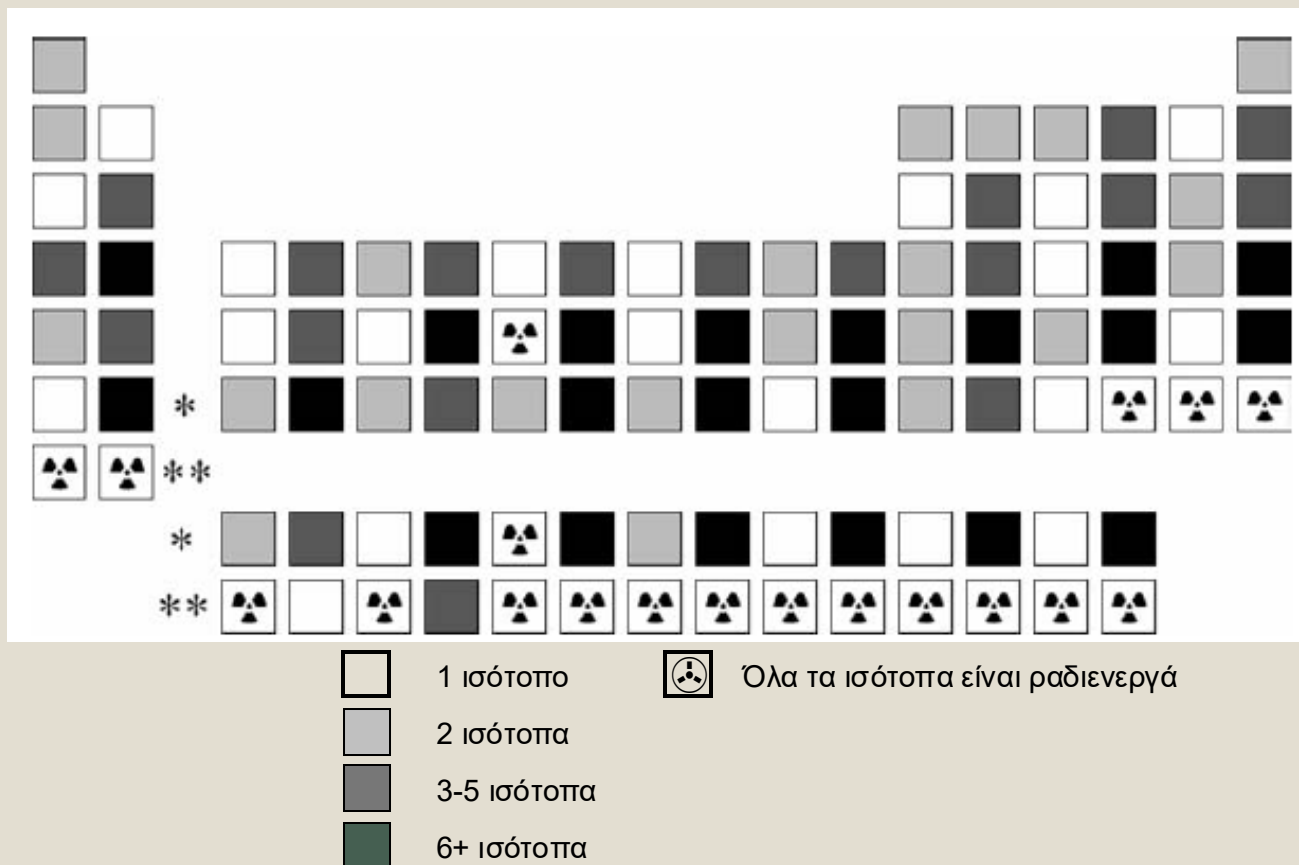
Φασματομετρία Ατομικής Μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα Αργού ICP-MS

<https://www.youtube.com/watch?v=oaBQ7izlgVs>

Πλεονέκτημα ICP-MS: **Απλότητα φάσματος**



Επιλογή Ισοτόπων



Παρεμποδίσσεις

Φασματικές παρεμποδίσσεις (ισοβαρικές παρεμποδίσσεις στη μέτρηση σε συγκεκριμένο m/z)

Φυσικές παρεμποδίσσεις (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

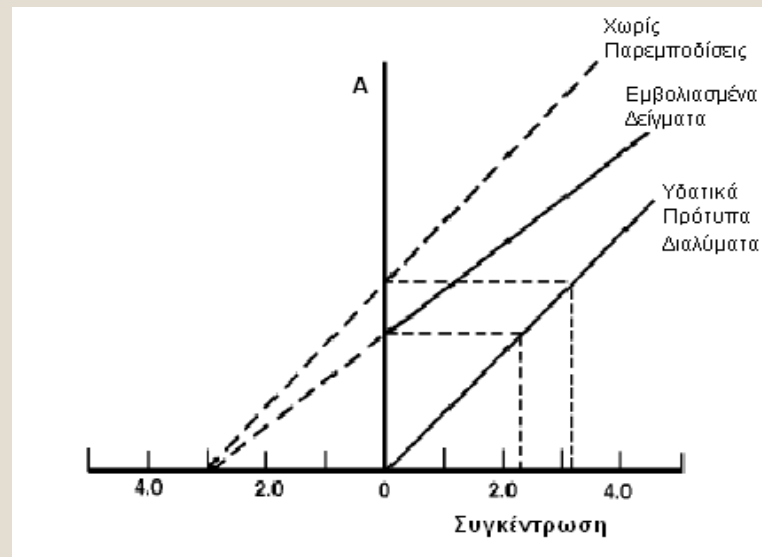
Εξετάζονται αρχικά οι παράμετροι της εισαγωγής δείγματος και του πλάσματος (εκνεφωτής, θάλαμος εκνέφωσης, ισχύς, βάθος δειγματοληψίας, κοκ) και βελτιστοποιούνται

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



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 ión	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 οξείδια 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. $^{69}\text{Ga}^+$)

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:

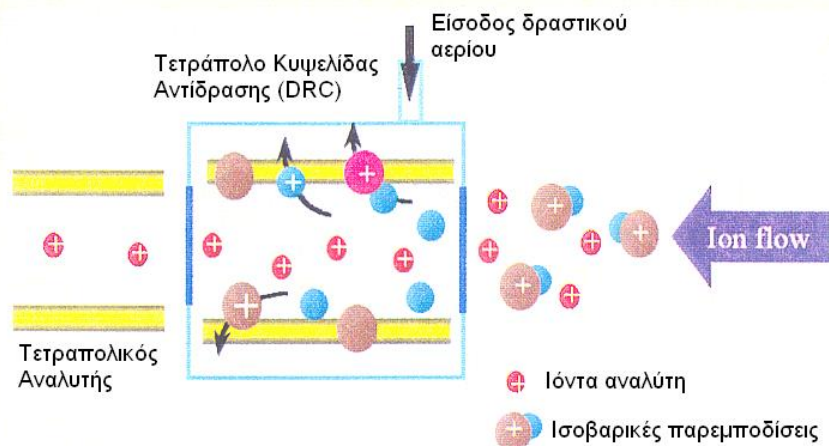
- ^{114}Cd (^{114}Sn) [Διόρθωση με εξισώσεις]

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	

ΑΡΣΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΩΝ σε ICP-QMS

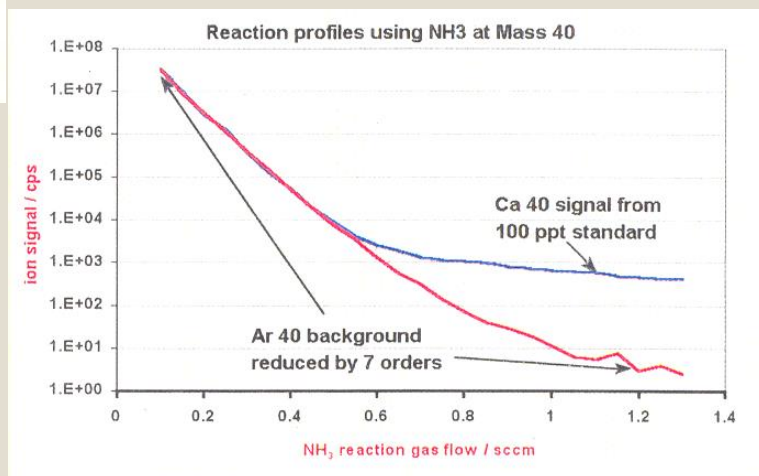
Κυψελίδες αντιδράσεων ή συγκρούσεων:



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



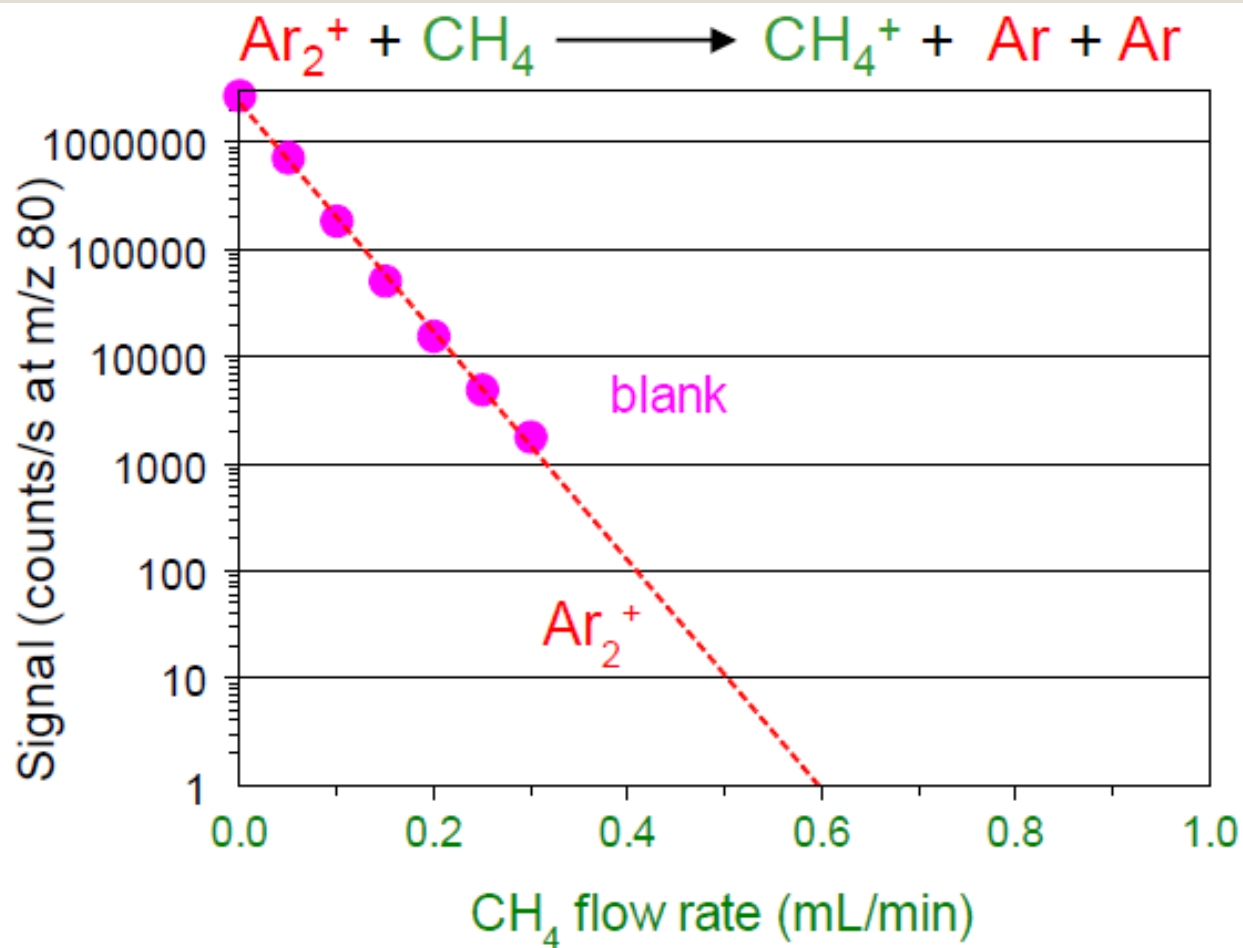
Τεχνολογίες κυψελίδας αντιδράσεων / συγκρούσεων

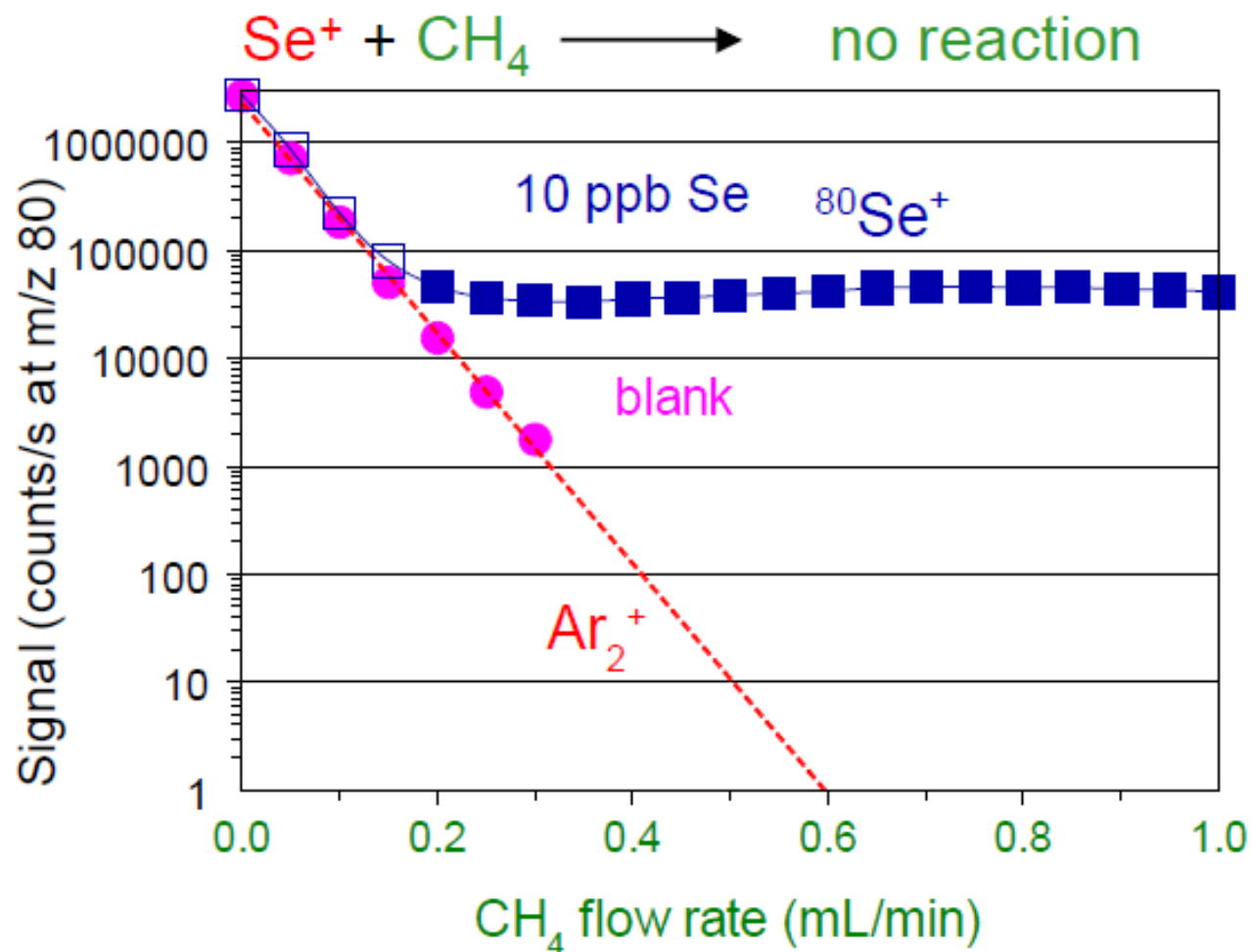
Στις κυψελίδες σύγκρουσης, οι κυρίαρχοι μηχανισμοί άρσης των παρεμποδίσεων είναι: είτε θραυσματοποιήσεις από τη σύγκρουση ιόντων – μορίων, είτε/και διαφοροποίηση της κινητικής ενέργειας, κυρίως των παρεμποδιστών

- 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





Ποσοτικές και ημιποσοτικές εφαρμογές της τεχνικής ICP-MS

- ✓ **Πολυστοιχειακή** ποσοτική ανάλυση :
 - 73 στοιχεία (> 75% του Περιοδικού Πίνακα) Καμπύλες ταυτόχρονης βαθμονόμησης για ιχνοστοιχεία και κύρια στοιχεία
- ✓ Ταχύτατη ημιποσοτική ανάλυση
- ✓ Ισοτοπική ανάλυση
- ✓ Τεχνική ισοτοπικής αραίωσης: υψηλή ακρίβεια και ανθεκτικότητα
- ✗ 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)

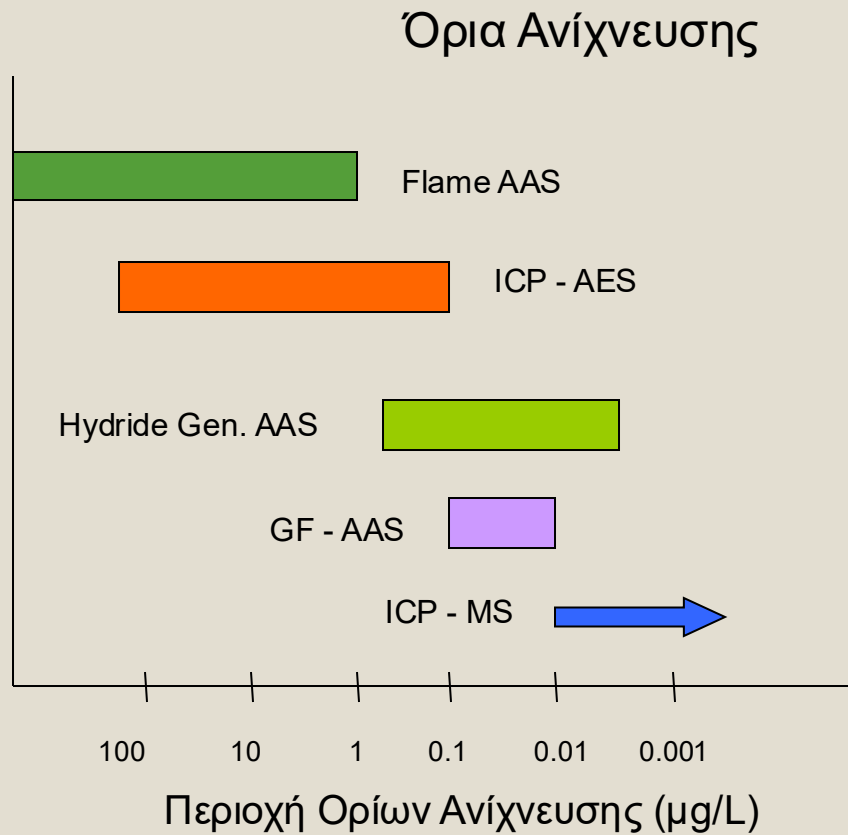
Το ICP-MS παρέχει:

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

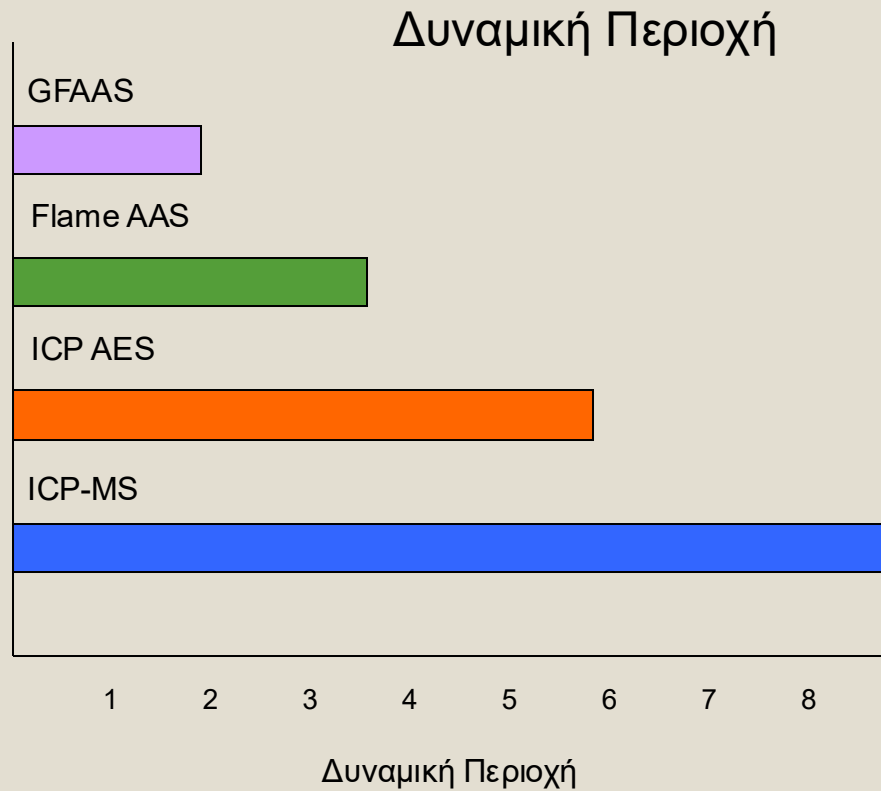
Μειονέκτημα:

- Υψηλό κόστος λειτουργίας, εκτός αν εκτελούνται πολλοί προσδιορισμοί

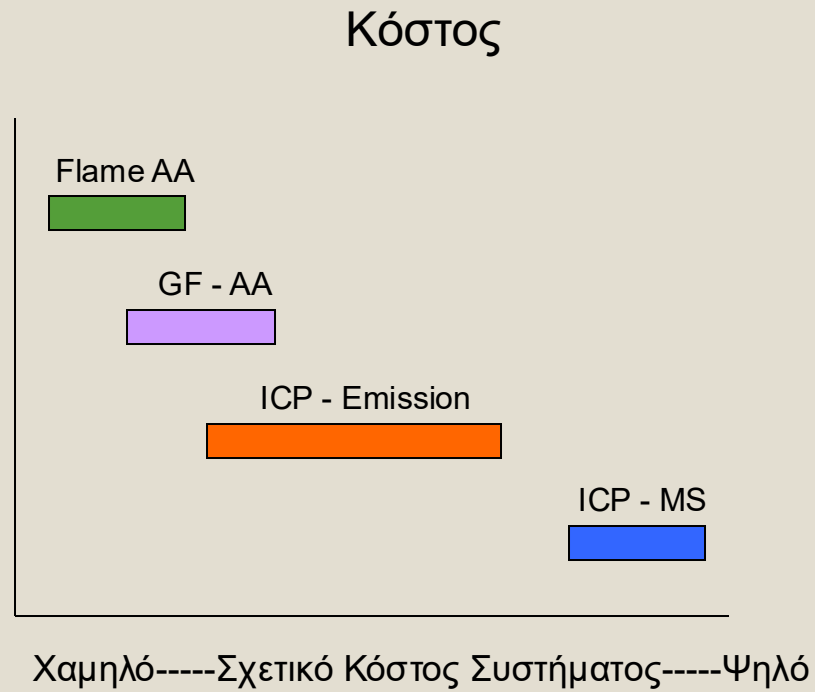
Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



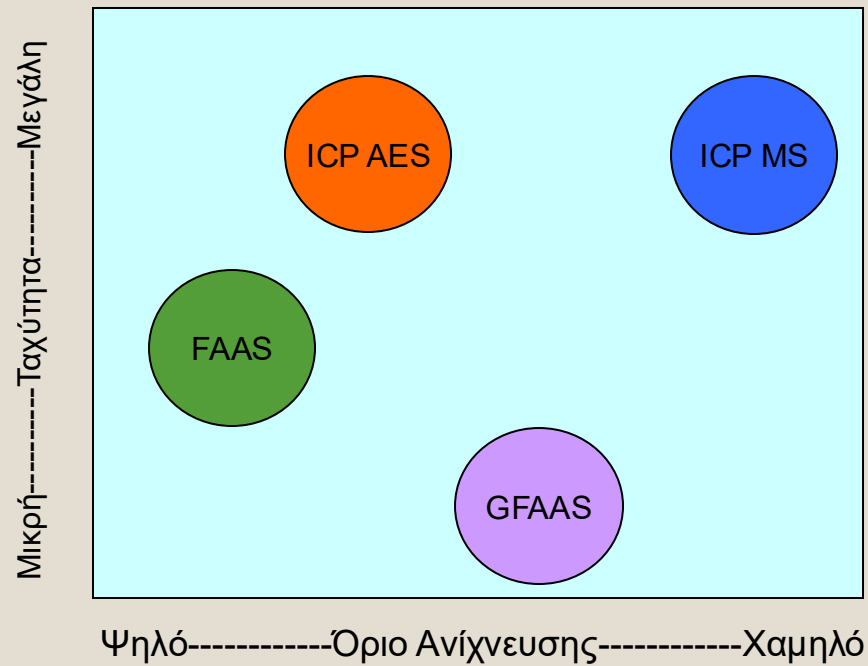
Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



Εφαρμογή: Προσδιορισμός ισοτόπων αντιμονίου σε ορυκτά



Υδραυλικό σφυρί



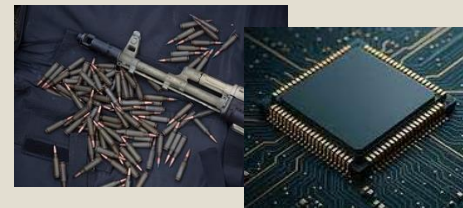
Αντιμονίτης



Χυτήριο



Πλίνθωμα (ingot)

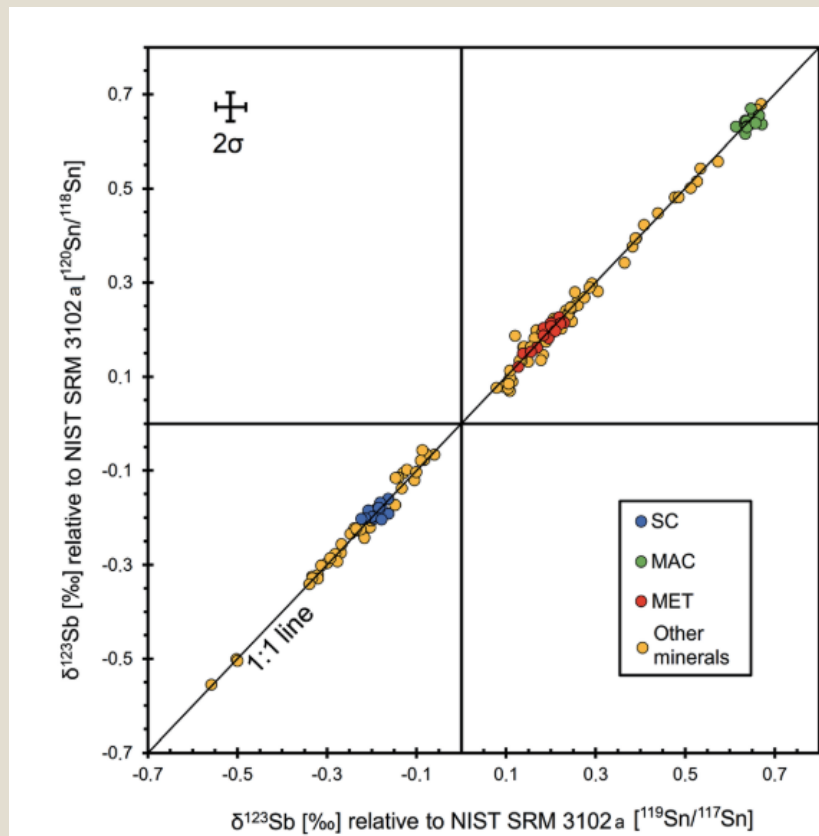


Εφαρμογή: Προσδιορισμός ισοτόπων αντιμονίου σε ορυκτά

Διορθωση

μεροληψίας μάζας:

Τα όργανα ICP-MS συχνά μεταδίδουν κατά προτίμηση βαρύτερα ιόντα, οδηγώντας σε μεροληψία στις μετρούμενες αναλογίες ισοτόπων σε σύγκριση με τις πραγματικές τιμές. Αυτό είναι γνωστό ως μεροληψία μάζας ή διάκριση μάζας.



^{121}Sb : 57.21% abundance

^{123}Sb : 42.79% abundance



In situ determination of antimony isotope ratios in Sb minerals by femtosecond LA-MC-ICP-MS†

Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2021, 36, 1554

A. B. Kaufmann, ^{a,b} M. Lazarov, ^a S. Kiefer, ^b J. Majzlan ^b and S. Weyer ^a

Σύγκριση τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας

Flame AAS:

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

ICP AES:

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

GF AAS:

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

ICP MS:

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