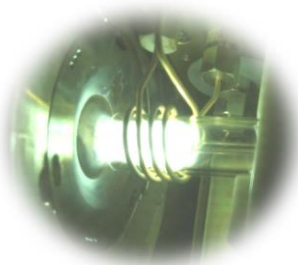
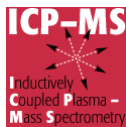


# Φασματομετρία Ατομικής Μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα Αργού ICP-MS



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

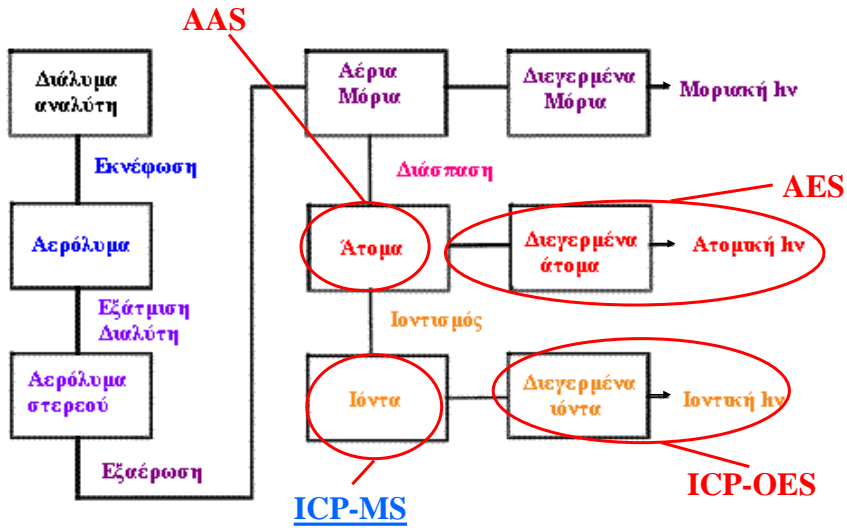
1

## 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

2

## Διεργασίες



3

## Extent of Element Ionization in Argon Plasma

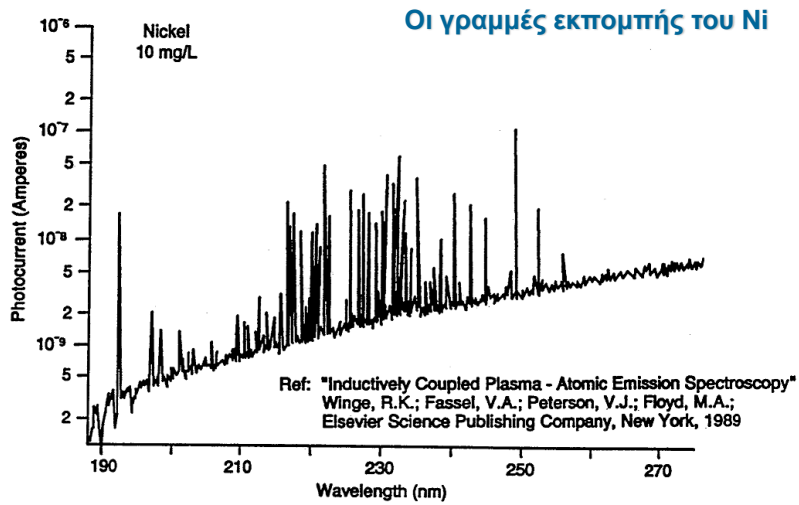
Calculated values of degree of ionization of  $M^+$  and  $M^{2+}$  ( $T = 7500K$ ,  $n_e = 1e15cm^{-3}$ ) \*Houk 1986

$$\left( \frac{M^+}{M^+ + M} \right) \times 100\%$$

H																	He	
Li	Be											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		

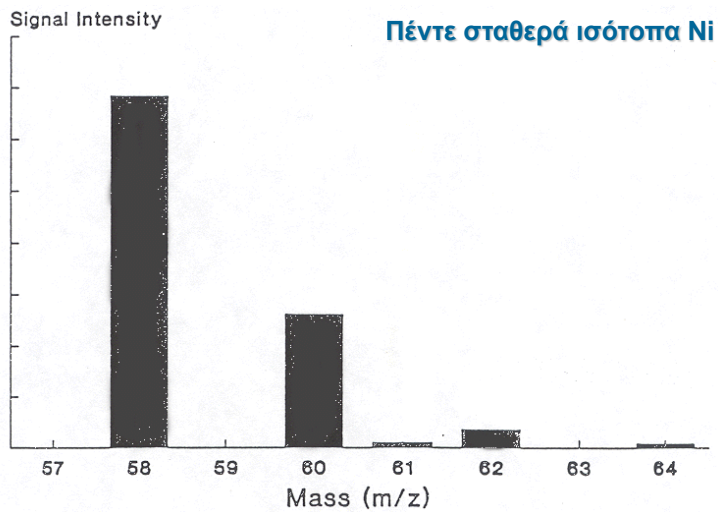
4

# Το ICP-OES φάσμα του Ni



5

# Το ICP-MS φάσμα του Ni



6

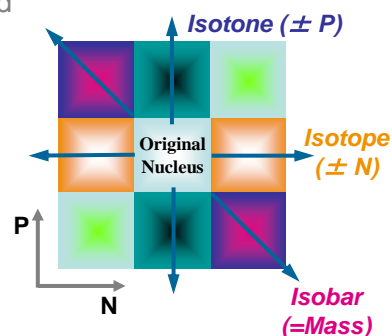
## Ισότοπα στοιχείων

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

7

## 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



8

## Παραδείγματα ισοτόπων, ισοτόνων και ισοβαρών στοιχείων του K

### •Three K Isotopes

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

### •Two Isobars for $^{40}\text{K}$

- $^{40}\text{Ca}$  (P=20, N=20)
- $^{40}\text{Ar}$  (P=18, N=22)

### •Two Isotone for $^{39}\text{K}$

- $^{40}\text{Ca}$  (P=20, N=20)
- $^{38}\text{Ar}$  (P=18, N=20)

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

9

## ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΑΖΩΝ

Η ανάλυση με φασματομετρία ατομικών μαζών περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- 1) Ατομοποίηση
- 2) Ιοντισμός, παράγοντας δέσμη μονοφορισμένων 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

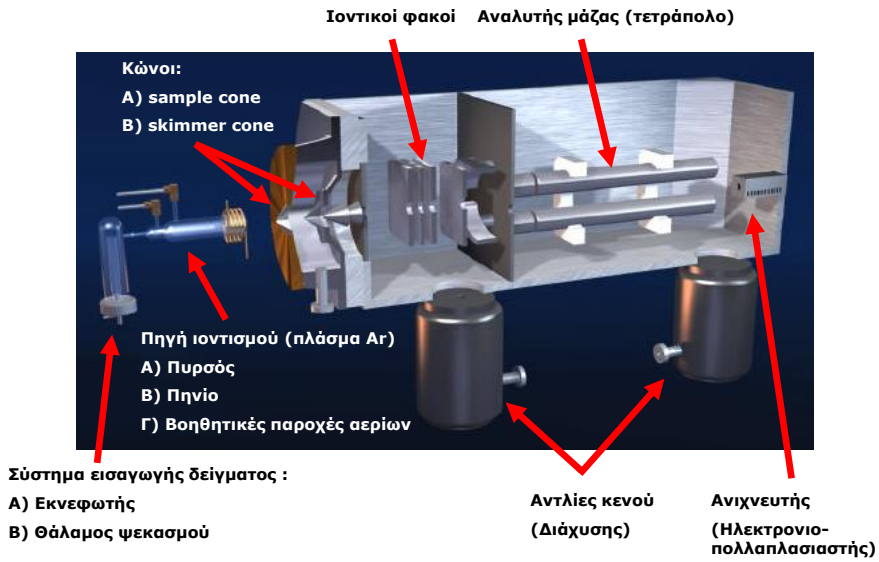
Τα στάδια (3) + (4) πραγματοποιούνται σε αναλυτή MS

} ⇒

⇒ Συζευγμένη τεχνική : **ICP-MS**

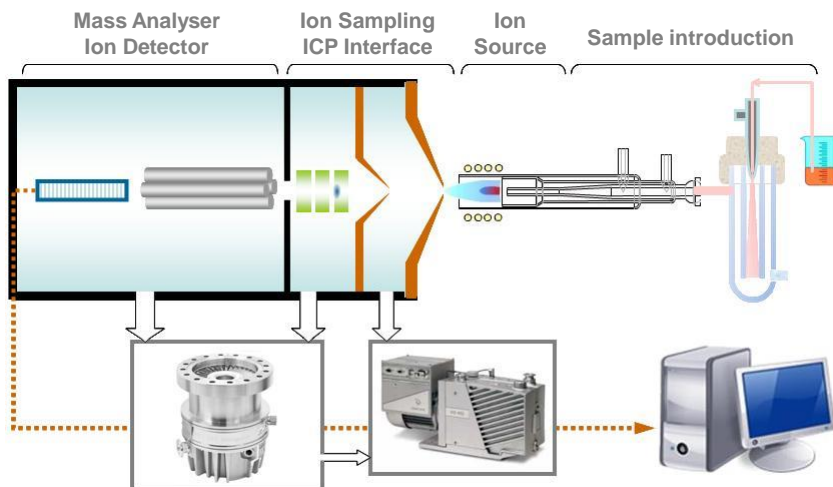
10

# Αρχή λειτουργίας ICP-MS



11

# Διάγραμμα ροής ενός ICP-MS με τετράπολο



12

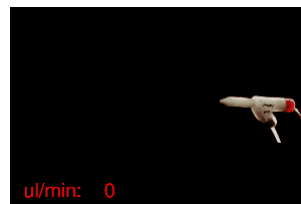
## Μέθοδοι εισαγωγής δείγματος στην ICP-MS

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)

13

## 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)



14

## Συγκεντρικός (ομόκεντρος) εκνεφωτής

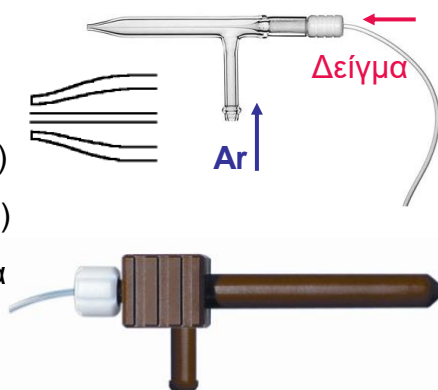
Το δείγμα διέρχεται μέσα από ένα τριχοειδή σωλήνα ο οποίος περιβάλλεται από κάποιον άλλο ευρύτερο σωλήνα ομόκεντρο με τον προηγούμενο (εκνεφωτής Meinhard)

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



15

## Θάλαμος Ψεκασμού (Spray chamber)

Ο ρόλος του:

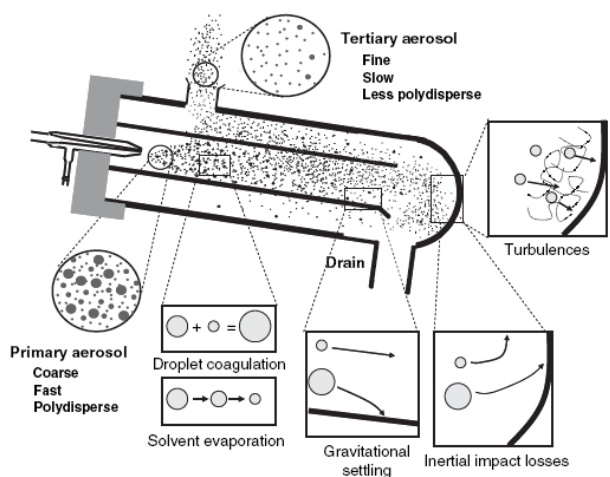
- Η αποφυγή εισαγωγής μεγάλων σταγονιδίων στο πλάσμα που έχει ως αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του
- Να μειώσει σταδιακά το μέγεθος των σταγονιδίων ώστε να φτάσουν στο πλάσμα σταγονίδια με μέγεθος <5μm (συνήθως <10 μm)
- Η μείωση των παλμών από την περισταλτική αντλία

Υλικό : Γυαλί ή πολυμερές (αντοχή σε HF)

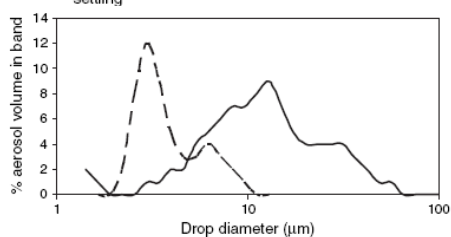
- Τύπου Scott: Μονής (single pass) και διπλής κατεύθυνσης (Double pass)

16



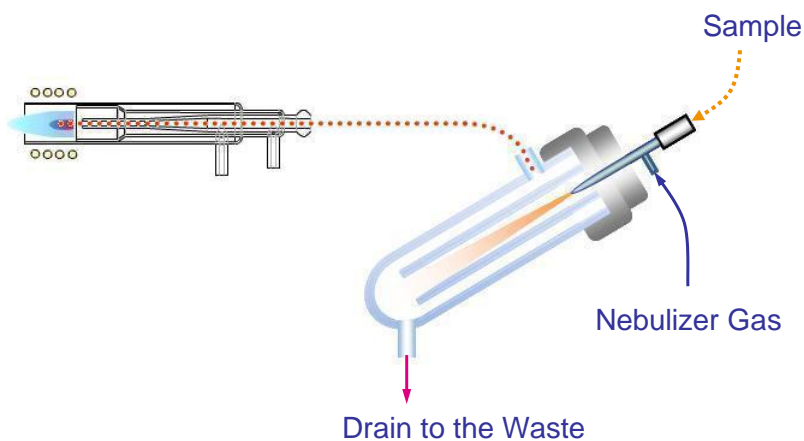


Σταδιακή  
μείωση  
μεγέθους  
σταγονιδίων  
αερολύματος



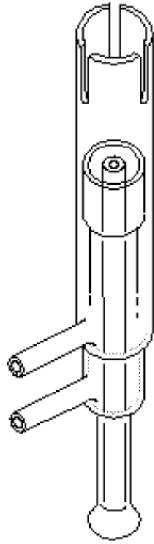
17

## Τυπικό σύστημα εισαγωγής δείγματος ενός ICP-MS

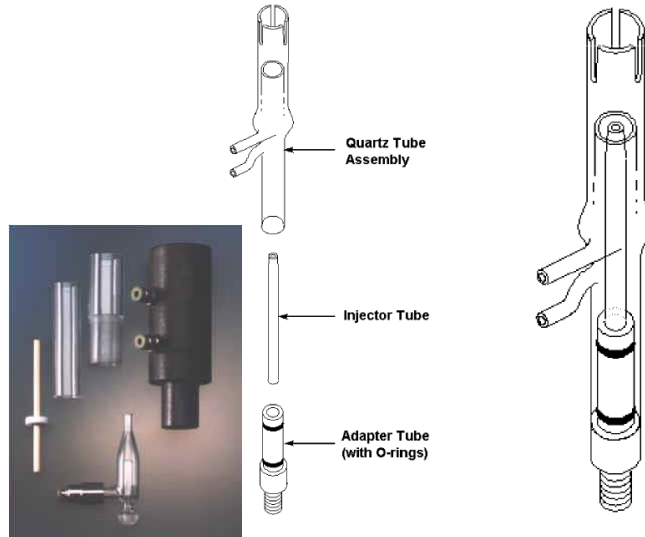


18

Πυρός ενός τμήματος



Πυρός πολλών τμημάτων



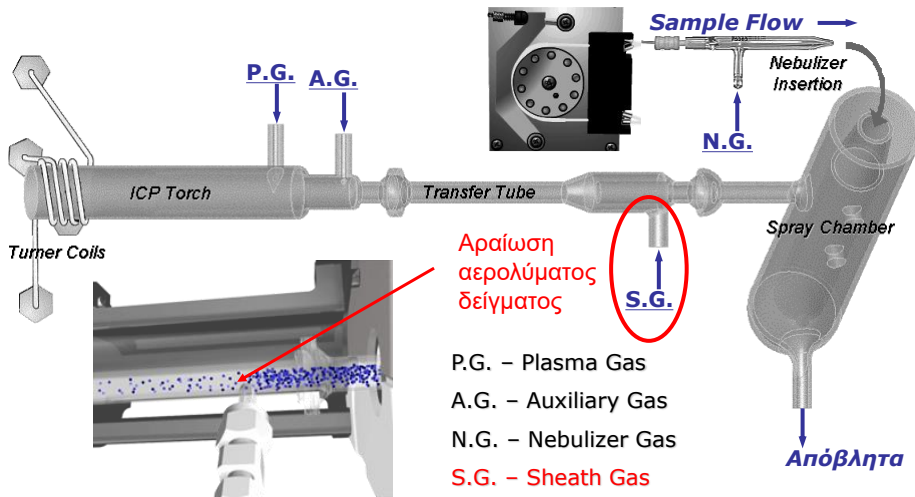
19

## Γεννήτρια ραδιοσυχνότητας

- 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:  $40 \pm 2$  MHz
- Γεννήτριες ελεγχόμενες από κρυστάλλους: 13,56 → 27,12 → 40,68 MHz
- Χάλκινο σπείραμα: το μέγεθος του καθορίζει και το μέγεθος του πλάσματος - ψύχεται

20

## Σύστημα εισαγωγής δείγματος

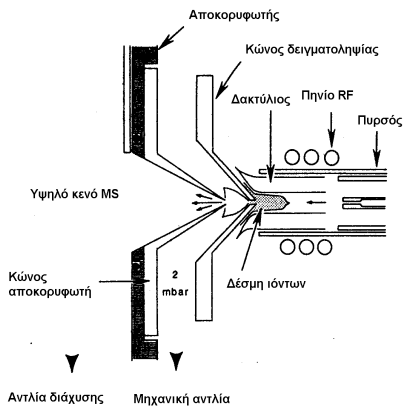


21

## 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

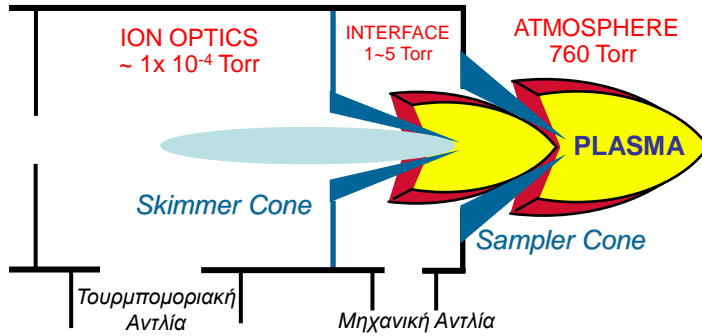
Ένα τμήμα αερίου από τον **αποκορυφωτή** μεταφέρεται στους **φακούς ιόντων**.

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

22

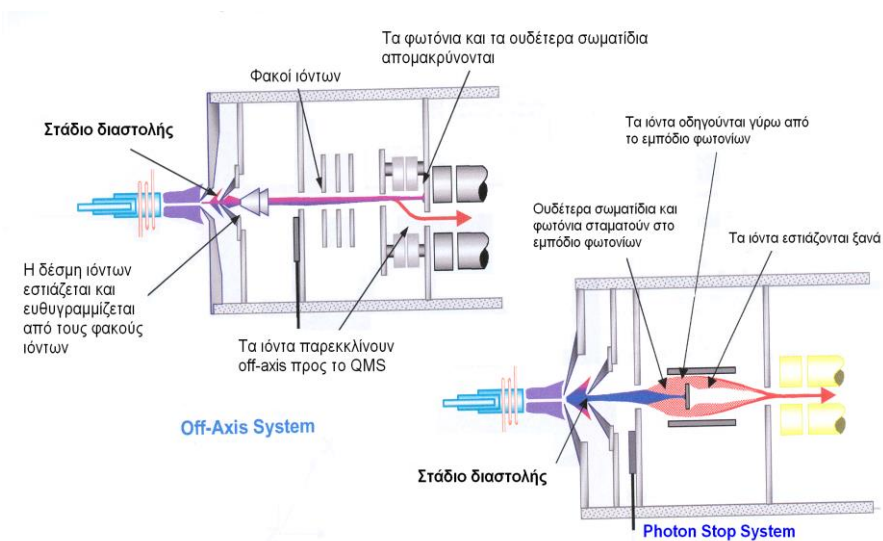
## Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS

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



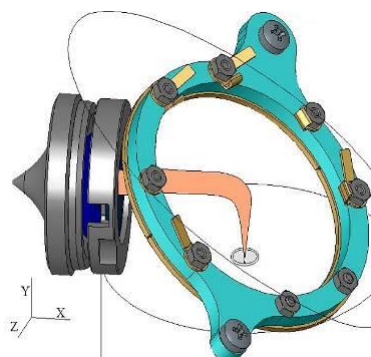
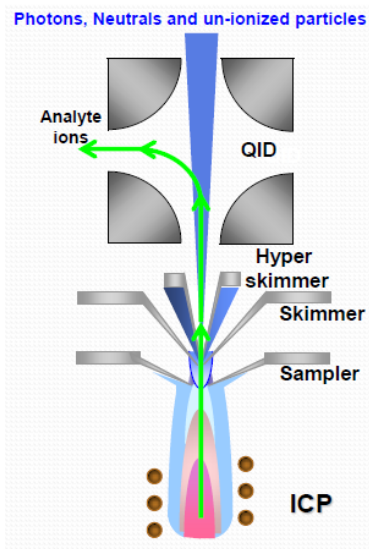
23

## Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS



24

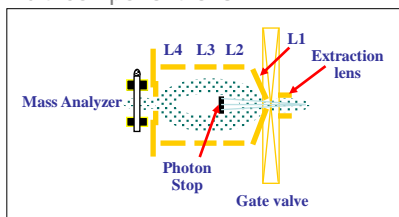
## Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS



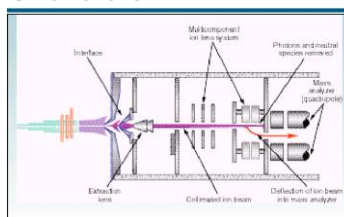
25

## Σύνοψη ιοντικών φακών

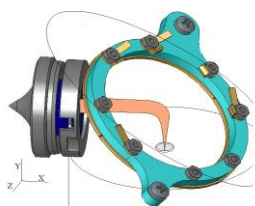
Multi-component lens



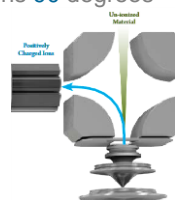
Off-axis lens



90 degree Ion Mirror



Quadrupole Ion Deflector turns ions 90 degrees



26

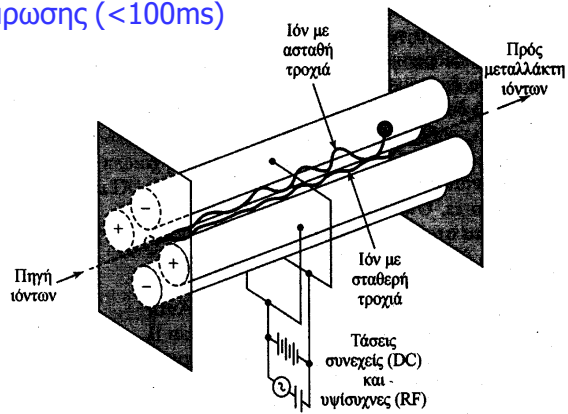
# ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΜΑΖΩΝ

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

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

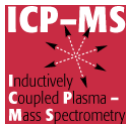
Διακριτική ικανότητα: ~1amu

- Φίλτρο μαζών



Τετραπολικό φασματόμετρο μαζών.

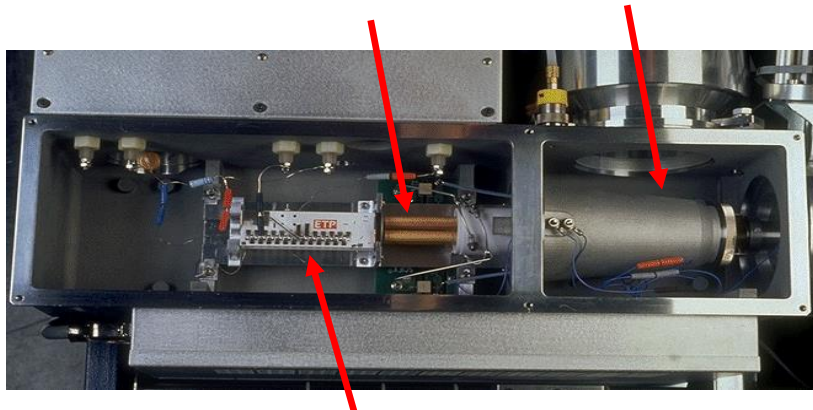
27



## Εσωτερικό οργάνου ICP-MS

Αναλυτής μάζας (τετράπολο)

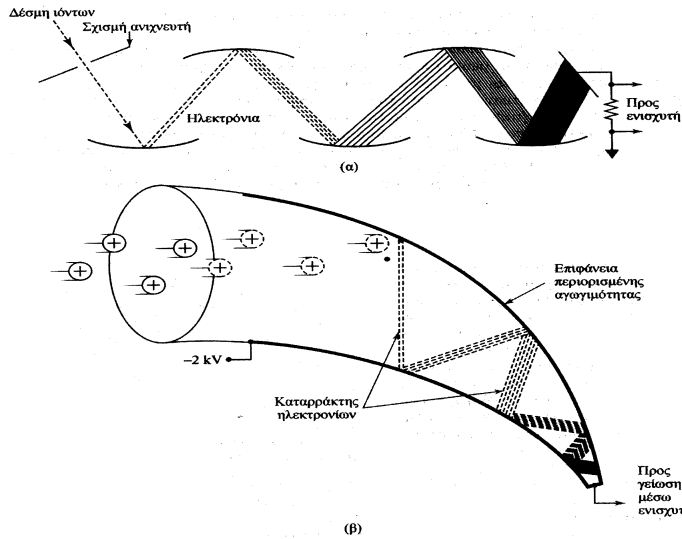
Ιοντικοί φακοί



Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής  
Διακριτών δυνόδων

28

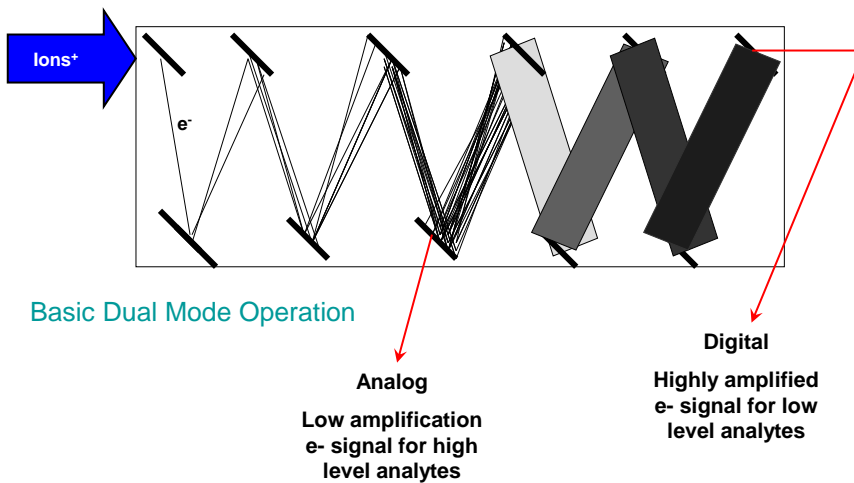
# Μεταλλάκτες: Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστές



(α) Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής διακριτών δυνόδων. Οι δύνοδοι βρίσκονται σε διαδοχικά αυξανόμενα δυναμικά μέσω διαίρετη τάσης πολλαπλών σταδίων. (β) Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής συνεχούς δυνόδου.

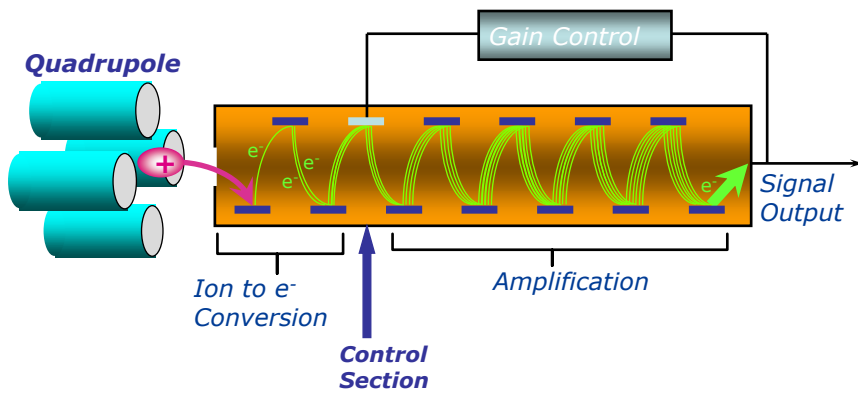
29

## Λειτουργία ανιχνευτή



30

## Λειτουργία ανιχνευτή



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

31

## Παρεμβодίσεις

32

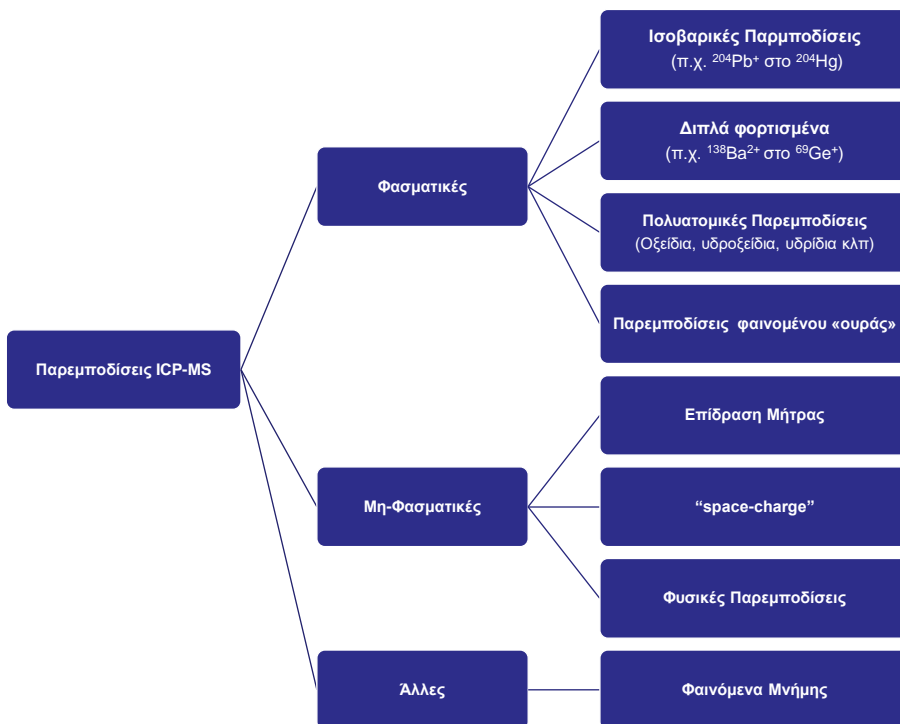


## Παρεμποδίσσεις

Από την πρώτη του εμπορική εφαρμογή του ICP-MS το 1983 έως σήμερα στην ερευνητική δραστηριότητα στο ICP-MS κυριαρχεί η αντιμετώπιση των **παρεμποδίσσεων**.

Year	Advances in ICP-MS technology
1980	First research publication
1983	First commercial instruments by Sciex (Canada) and VG Isotopes (UK)
1985	Laser ablation sampling for direct analysis of solids
1988	Cool plasma technology for interference removal
1989	HR-ICP-MS
1992	MC-ICP-MS
1995	Since the early 1990s, classical separation methods such as HPLC and GC have routinely been coupled to ICP-MS to obtain speciation information
1996	Collision cell technology (CCT) for interference removal
1997	ICP-TOF-MS (inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry)
1999	Dynamic reaction cell (DRC) technology for interference removal
2000	Octopole reaction system (ORS) technology for interference removal
2005	Collision reaction interface (CRI) technology for interference removal
2007	Simultaneous ICP-MS
2012	ICP-MS/MS (tandem mass spectrometry) for interference removal
2020	Multi-quadrupole ICP-MS

33



34

## Παρεμποδίσεις

- **Φασματικές παρεμποδίσεις** (ισοβαρικές παρεμποδίσεις στη μέτρηση σε συγκεκριμένο  $m/z$ )
- **Μη φασματικές παρεμποδίσεις (φυσικές και άλλες)** (κατά βάση εμφανίζονται στο σύστημα εισαγωγής δείγματος και παρεμποδίσεις που αφορούν το σύστημα)

35

### ΜΗ ΦΑΣΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-MS

Μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- Επίδρασης μήτρας (matrix effect)
- Φαινόμενα χωρικής φόρτισης
- Φυσικές παρεμποδίσεις εκνέφωσης

#### ΑΛΛΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-MS

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

36

## ΜΗ ΦΑΣΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-MS

### Επίδραση Μήτρας (matrix effect):

Τα συστατικά της μήτρας μπορούν να προκαλέσουν τροποποίηση της απόκρισης των αναλυτών λόγω της επίδρασης στις ισορροπίες των ιόντων/ατόμων στο πλάσμα. Ελέγχεται κατά περίπτωση η επίδραση μήτρας καθώς εξαρτάται άμεσα από τη σύσταση των δειγμάτων. Οι συνήθεις περιπτώσεις:

**Καταστολή σήματος (suppression):** Κυρίως όταν υπάρχει περίσσεια στοιχείων που ιοντίζονται εύκολα (Na, K, κλπ) οπότε η ισορροπία ιοντισμού μετακινείται προς την ατομική μορφή λόγω μεγάλου αριθμού ηλεκτρονίων που παράγονται στο πλάσμα.

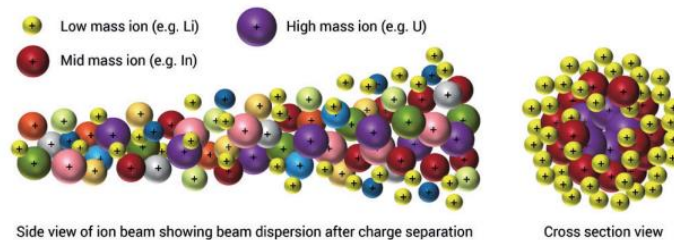
**Αύξηση σήματος (enhancement):** Εισαγωγή περίσσειας οργανικών ενώσεων στη μήτρα.

37

## ΜΗ ΦΑΣΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-MS

### Φαινόμενα επίδρασης χωρικής φόρτισης (space-charge effect):

Στο πλάσμα η πλειονότητα των ιόντων είναι ιόντα  $Ar^+$  που παράγονται αναπόφευκτα κατά τη διαδικασία. Η χωρική φόρτιση είναι ένα δίκτυο αποσταθεροποίησης του φορτίου που δημιουργείται λόγω της περίσσειας των θετικών φορτίων που εκλύονται από το πλάσμα. Ως αποτέλεσμα, η δέσμη των ιόντων διαχέεται ακτινικά, εκτρέποντας μέρος της ροής των ιόντων μειώνοντας της ευαισθησία.



38

## ΜΗ ΦΑΣΜΑΤΙΚΕΣ 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

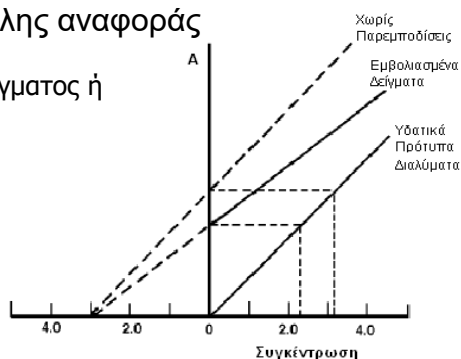
39

## 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 αραιώση του δείγματος
- ❖ Μέθοδος σταθερών προσθηκών
- ❖ Μέθοδος Εσωτερικού Προτύπου
- ❖ Προσθήκη επιφανειοδραστικών



40

## 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)

41

## 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  $\text{HNO}_3$  πρέπει να παρασκευάζεται με ακρίβεια  $5.00 \pm 0.05\%$ ).

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

42

## 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**

43

## 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**

✓ Αντιστάθμιση τυχαίων και συστηματικών σφαλμάτων:

- Οργανολογική αστάθεια
- Επίδραση μήτρας και της αναλυτικής πορείας

**...αν γίνει σωστή επιλογή IS!**

44

## 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

45

### 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

46

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

- Επιλέγουμε μονοϊσοτοπικό στοιχείο, αν είναι δυνατό
- Πιθανά ισότοπα για I.S.:
  - $^9\text{Be}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{187}\text{Re}$ ,  
 $^{158}\text{Tb}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{209}\text{Bi}$
  - $^{72}\text{Ge}$  (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

47

## ΦΑΣΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ

**Φασματικές παρεμποδίσεις:** isobaric, oxides, doubly charged, polyatomic

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

2α) Παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων:  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  στο  $^{56}\text{Fe}^+$

Μάζα	Πολυατομικό ión	Οξύ			Αναλύτης
		$\text{HNO}_3$	$\text{HCl}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
51	$\text{ClO}^+$	0.12	12.0	0.84	V
52	$\text{ArC}^+$ , $\text{ArO}^+$	0.53	1.2	0.71	Cr
53	$\text{ClO}^+$	0.79	43.8	1.75	Cr
54	$\text{ArN}^+$	90.9	108	85.9	Fe, Cr
55	$\text{ArNH}^+$	0.71	0.56	0.84	Mn
56	$\text{ArO}^+$	18.0	15.8	15.1	Fe
57	$\text{ArOH}^+$	29.3	28.4	30.6	Fe
64	$\text{SO}_2^+$	1.26	1.21	480	Zn
66	$\text{SO}_2^+$	0.74	0.52	41.6	Zn
67	$\text{SO}_2\text{H}^+$	2.35	2.06	12.9	Zn
75	$\text{ArCl}^+$	0.19	2.1	0.46	As
80	$\text{Ar}_2^+$	1221	1257	1319	Se

2β) Παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια:  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$  στο  $^{56}\text{Fe}^+$

3) Παρεμποδίσεις από διφορτισμένα ιόντα:  $^{138}\text{Ba}^{++}$  στο  $^{69}\text{Ga}^+$

4) Παρεμποδίσεις «ουράς»: Αυξημένο σήμα ενός ιόντος καλύπτει και την επόμενη κορυφή

48



## 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

49

### Κοινές ισοβαρικές παρεμποδίσεις

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

50

## Κοινές ισοβαρικές παρεμποδίσεις παρουσία χλωριούχων

Μοριακό Ιόν	Αφθονία (%)	Ισότοπο αναλύτη	Αφθονία (%)
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	75.3	$^{51}\text{V}$	99.76
$^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}$	0.03	$^{52}\text{Cr}$	83.76
$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}$	0.15	$^{53}\text{Cr}$	9.55
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$	75.3	$^{52}\text{Cr}$	
$^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^1\text{H}$	0.03	$^{53}\text{Cr}$	
$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^1\text{H}$	0.15	$^{54}\text{Fe}$	5.82
		$^{54}\text{Cr}$	2.38
$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$	24.4	$^{53}\text{Cr}$	
$^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}$	0.01	$^{54}\text{Fe}$	
		$^{54}\text{Cr}$	

51

## Επιλογή Ισοτόπων

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

52

## HOT Plasma vs COLD Plasma

### HOT Plasma

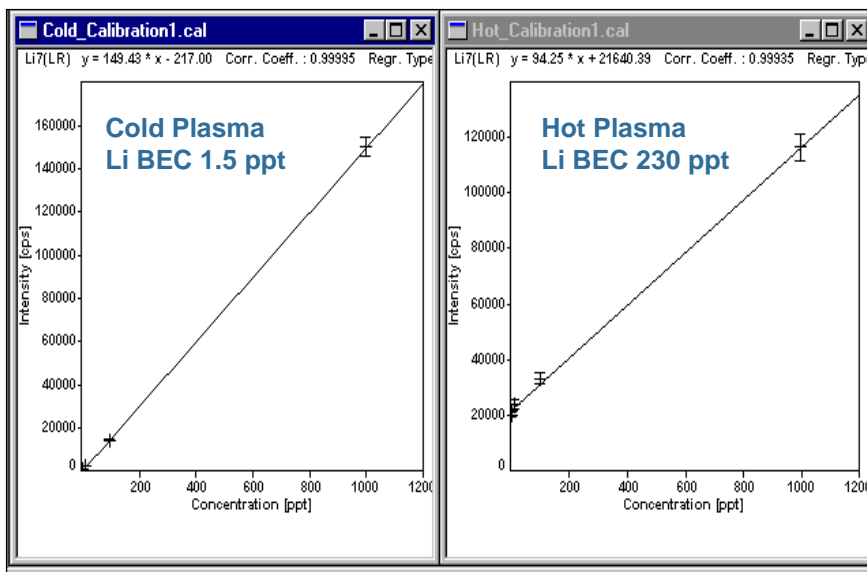
- Μεγαλύτερη κάλυψη στοιχείων
- Μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στις παρεμποδίσεις από τη μήτρα του δείγματος
- Υψηλότερη ευαισθησία (S/N)
- ✗ Παράγονται φασματικές παρεμποδίσεις (κυρίως από το Ar, αλλά και από τη μήτρα του δείγματος)
- ✗ Πιθανότερη η επιμόλυνση από το κώνο δειγματοληψίας (φαινόμενα μνήμης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

### COLD Plasma

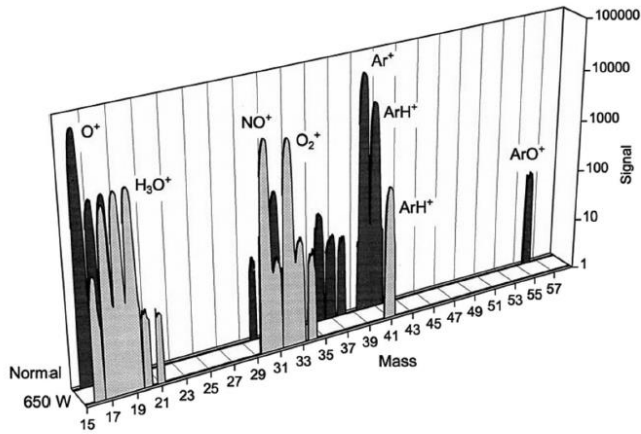
- Τα στοιχεία με υψηλή ενέργεια ιοντισμού δεν ιοντίζονται
- Μειωμένη επιμόλυνση από τον κώνο δειγματοληψίας
- Μειωμένες ισοβαρικές παρεμποδίσεις από το Ar – ωστόσο μπορεί να εμφανιστούν άλλες (water clusters...)
- ✗ Πιο επιρρεπής λειτουργία σε φαινόμενα επίδρασης μήτρας
- ✗ Μειωμένη ευαισθησία σε κάποιες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

53

## HOT Plasma vs COLD Plasma



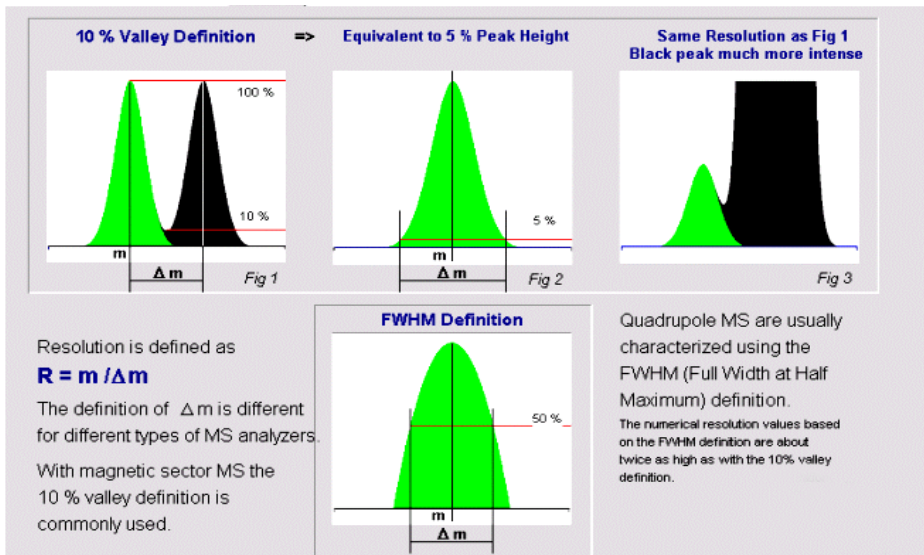
54



**FIGURE 5** Background spectrum of water with the background noise cut off, in normal mode (1350 W) and in cold plasma mode (620 W). Unlike normal mode, only major peaks are visible in the cold plasma mode. For example, the ArO<sup>+</sup> interference peak is completely absent in cold plasma mode.<sup>119</sup>

55

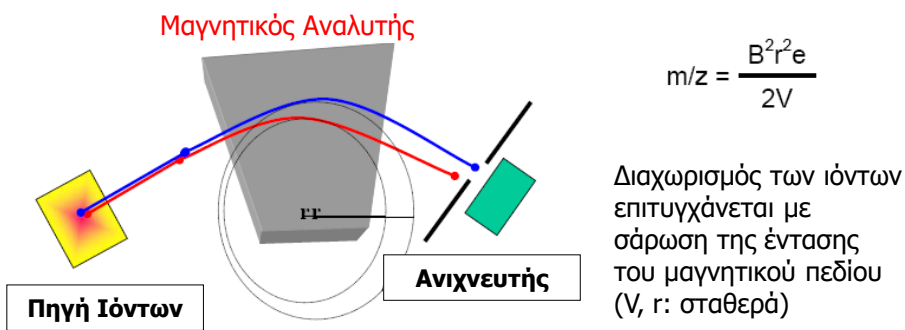
## Διακριτική Ικανότητα



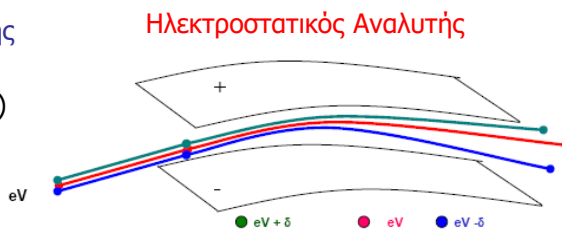
(Thermo)

56

# Αναλυτές μαγνητικού ή ηλεκτρικού τομέα

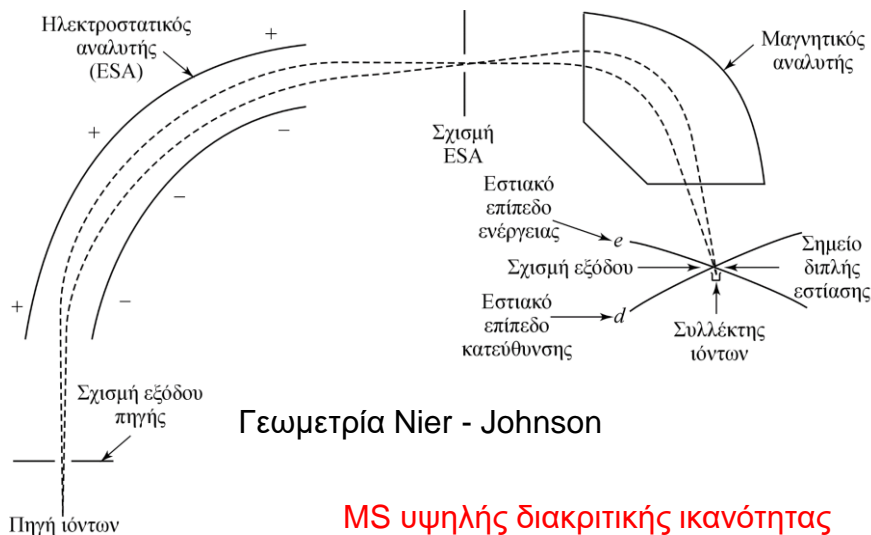


Φασματόμετρα Απλής Εστίασης  
(Single focusing MS)  
[R ≤ 2000]



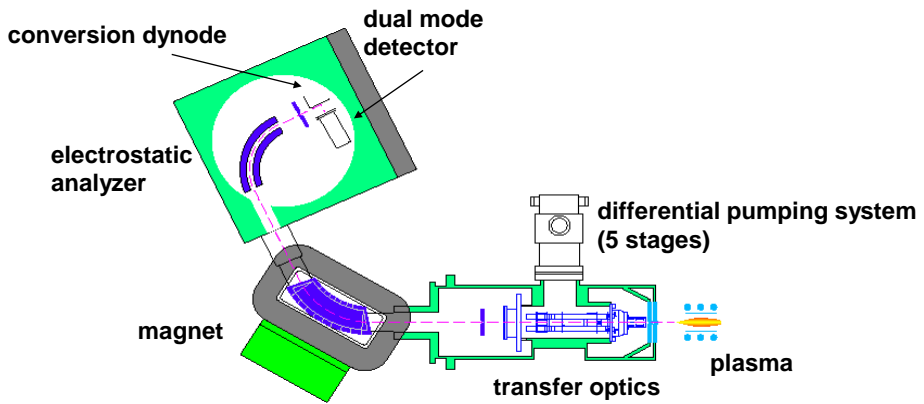
57

# Αναλυτές μαγνητικού τομέα διπλής εστίασης

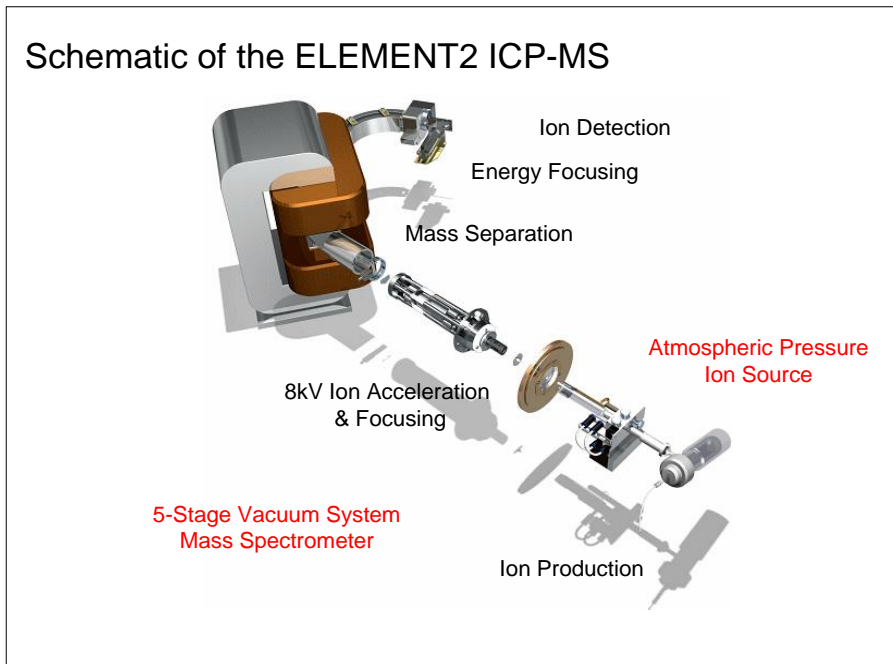


58

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

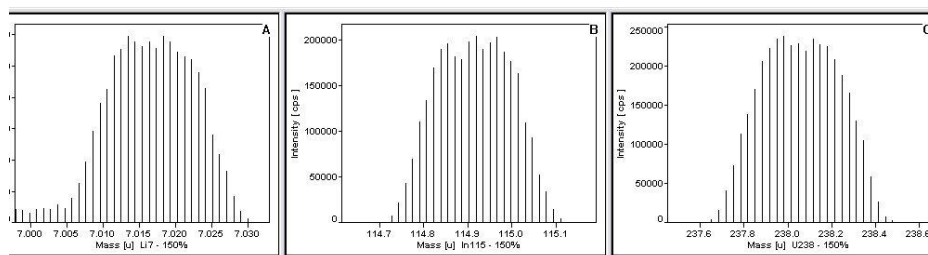


59



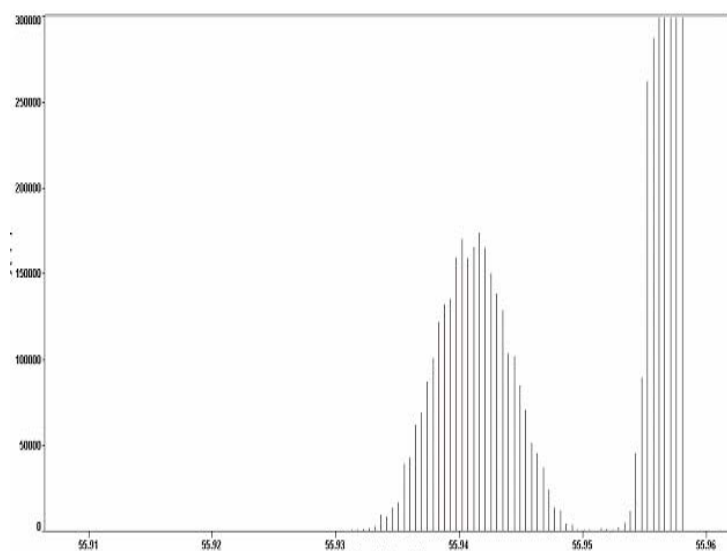
60

## HR-ICP/MS - Low Resolution Mode



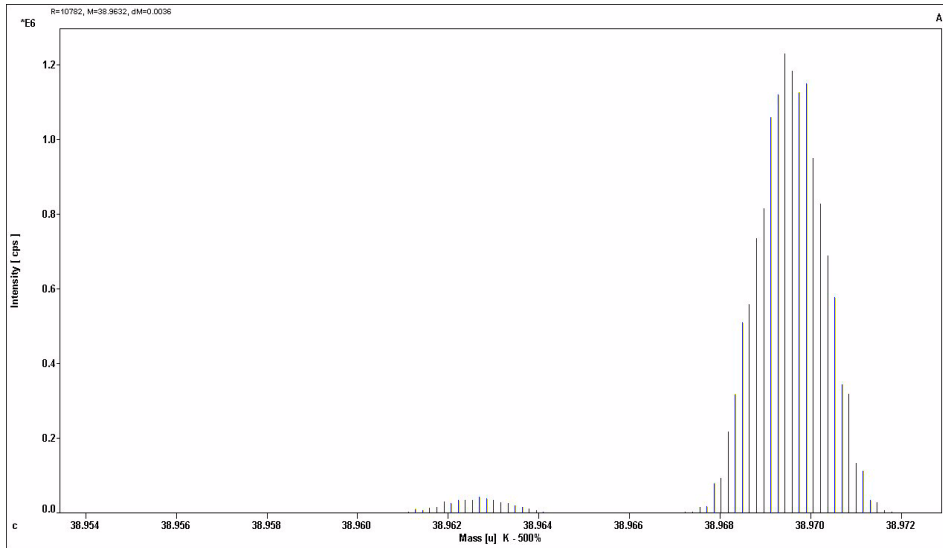
61

## HR-ICP/MS – Medium Resolution Mode



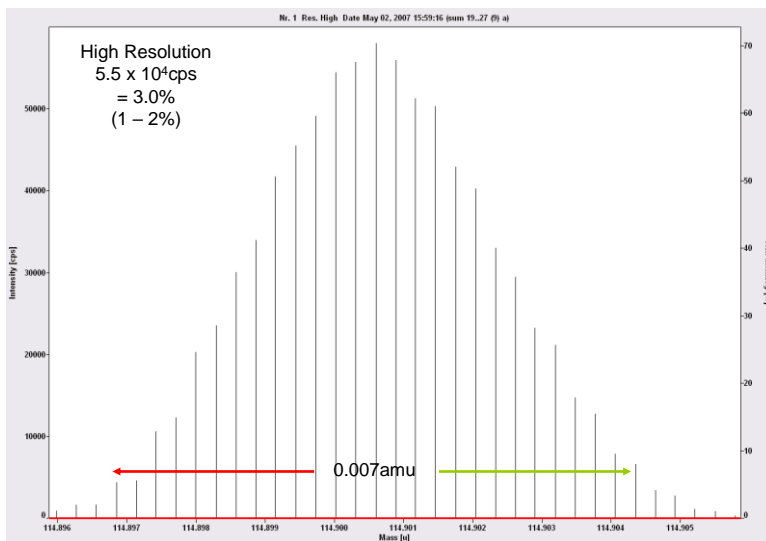
62

# HR-ICP/MS – High Resolution Mode



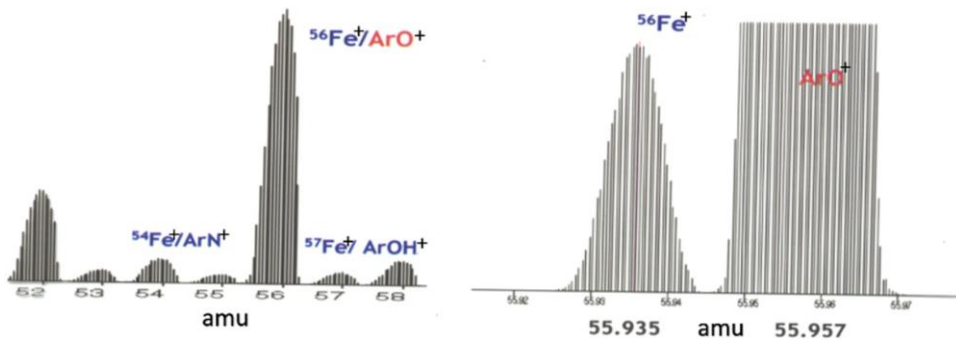
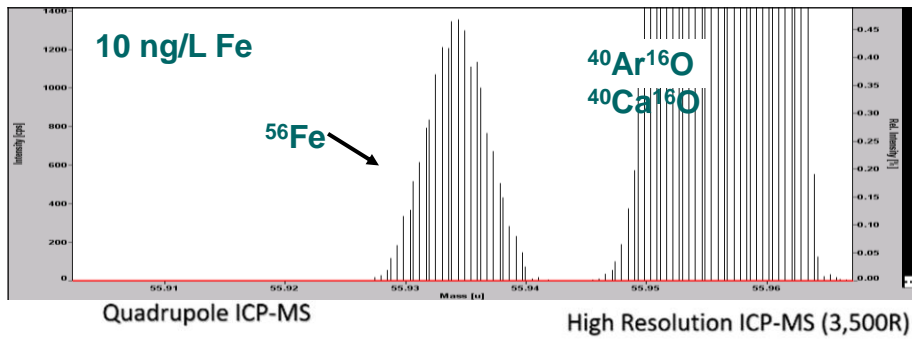
63

## Ευαισθησία vs Διακριτική ικανότητα

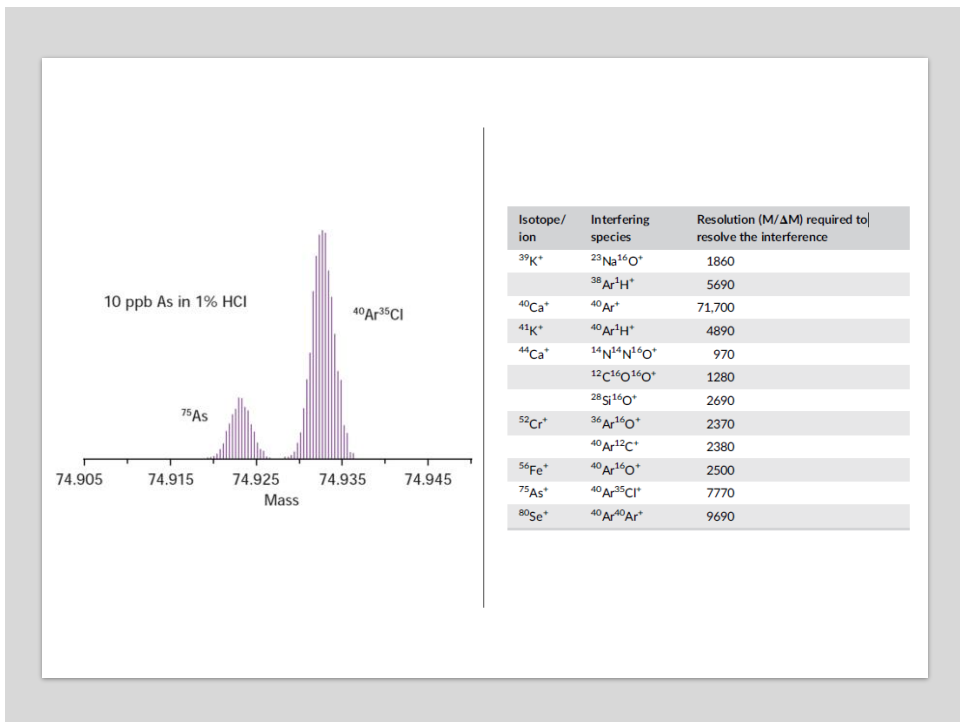


64



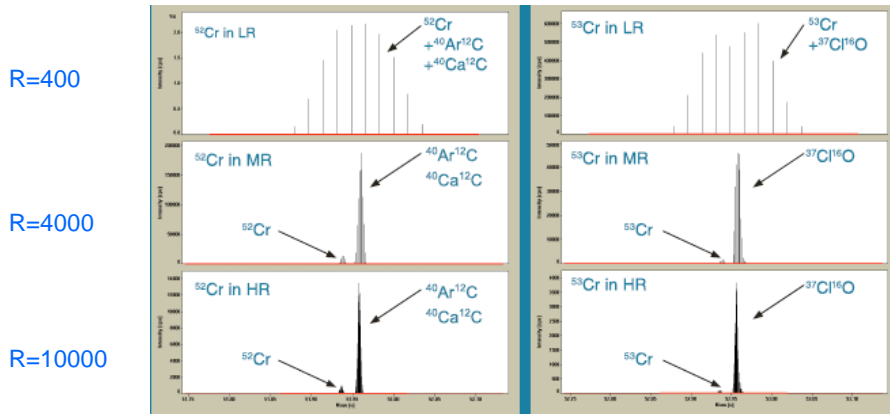


65



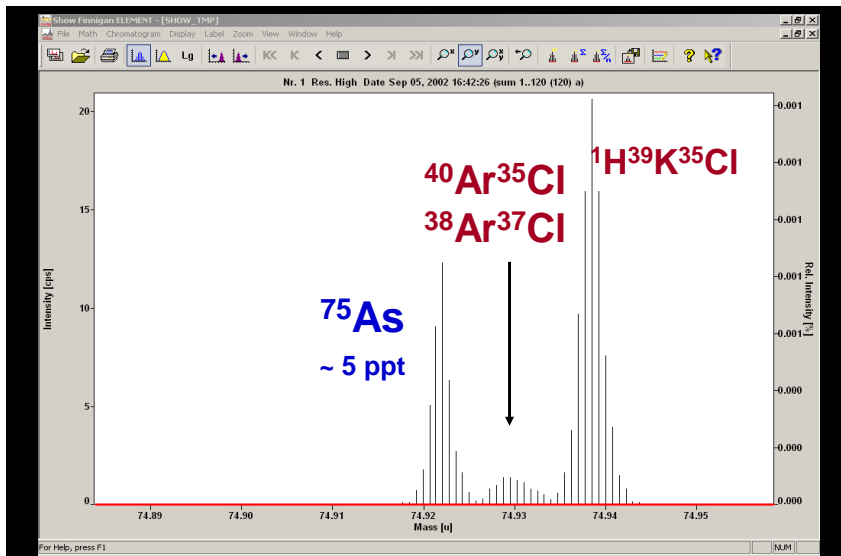
66

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



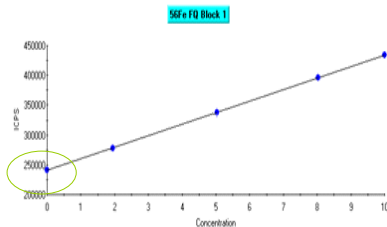
67

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



68

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

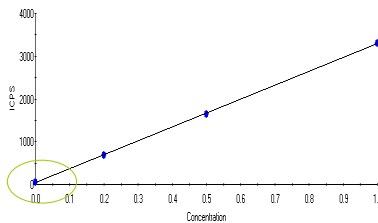


[Thermo XSeries<sup>II</sup> Xt interface]

Normal (non-CCT) Mode

BEC = 12ppb

3σ LOD 5ppb



[Thermo XSeries<sup>II</sup> Xt interface]

Routine CCT<sup>ED</sup> Mode using  
8%  $\text{H}_2/\text{He}$  as the cell gas

BEC = 14ppt

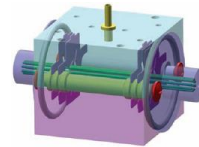
3σ LOD 4ppt

69

## 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



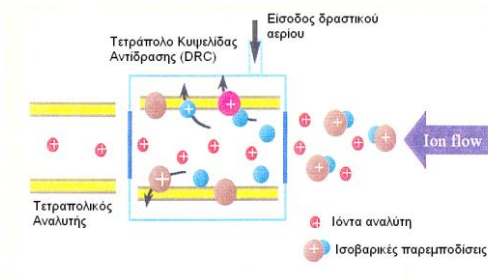
Τα αέρια συγκρούσεων / αντιδράσεων διοχετεύονται στην κυψελίδα:  
 $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$

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

70

## ΑΡΣΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΩΝ σε ICP-QMS

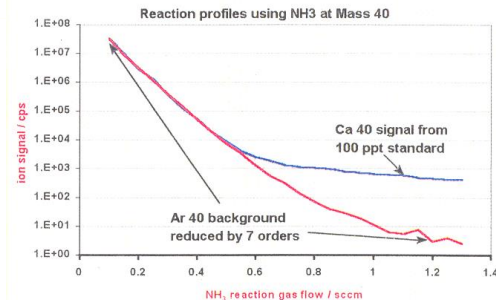
Κυψελίδες αντιδράσεων ή συγκρούσεων:



Δραστικά αέρια  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , αλλά και το  $\text{He}$ , αντιδρούν / συγκρούονται με τα πολυατομικά ιόντα.

Άρση παρεμβολής  $^{40}\text{Ar}$  στο  $^{40}\text{Ca}$  με  $\text{NH}_3$ :

Μείωση σήματος, αλλά βελτίωση λόγου S/N



71

## Τεχνολογίες κυψελίδας αντιδράσεων / συγκρούσεων

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

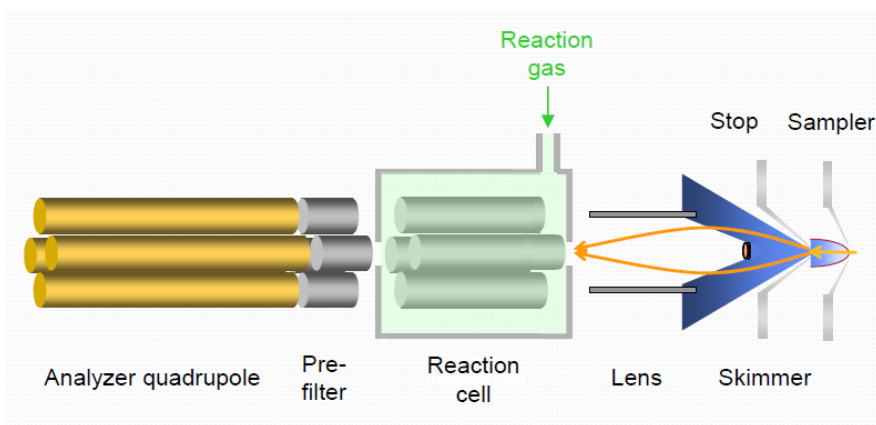
- Πρέπει πάντα να χρησιμοποιούνται απλά αέρια, όπως  $\text{He}$  or  $\text{H}_2$ , όχι πολύ δραστικά αέρια όπως  $\text{NH}_3$  or  $\text{CH}_4$

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

- Πρέπει πάντα να χρησιμοποιούνται δραστικά αέρια, όπως  $\text{NH}_3$  ή  $\text{CH}_4$

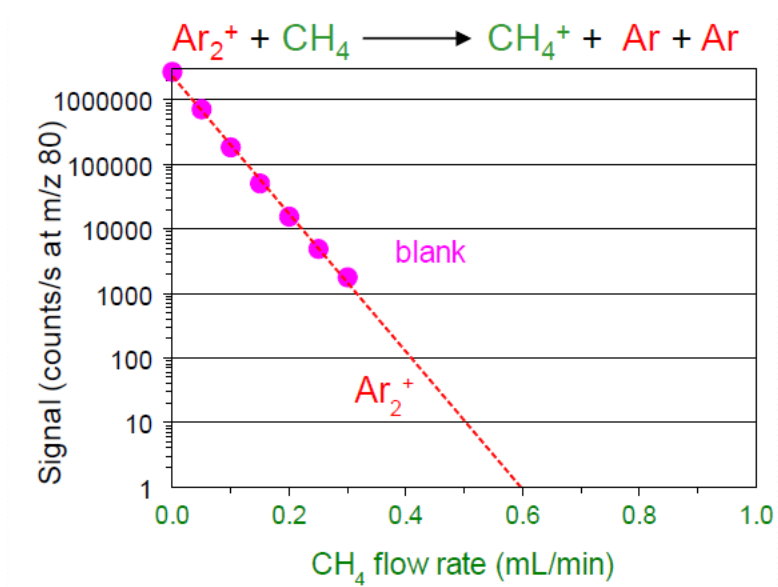
72

## Dynamic Reaction Cell – Κυψελίδα αντιδράσεων

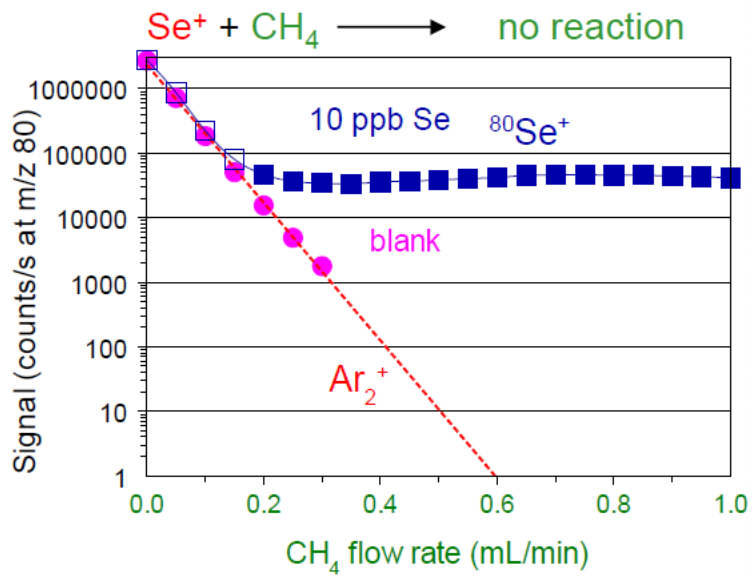


(Perkin Elmer)

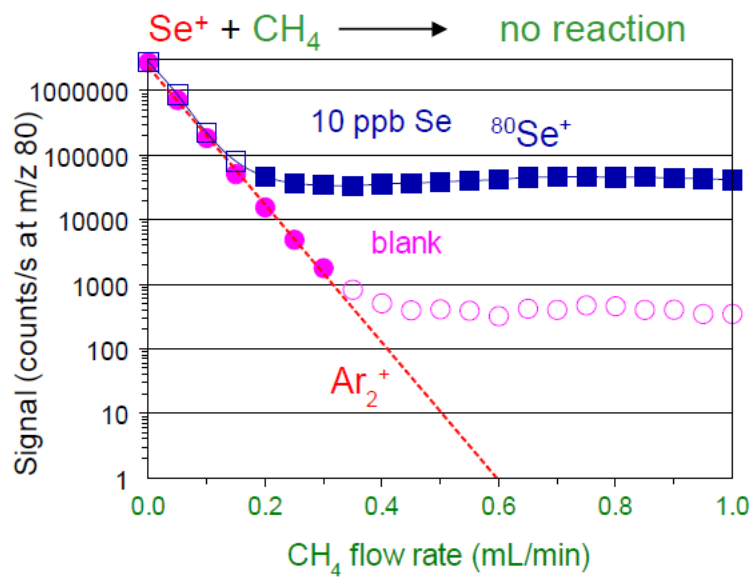
73



74



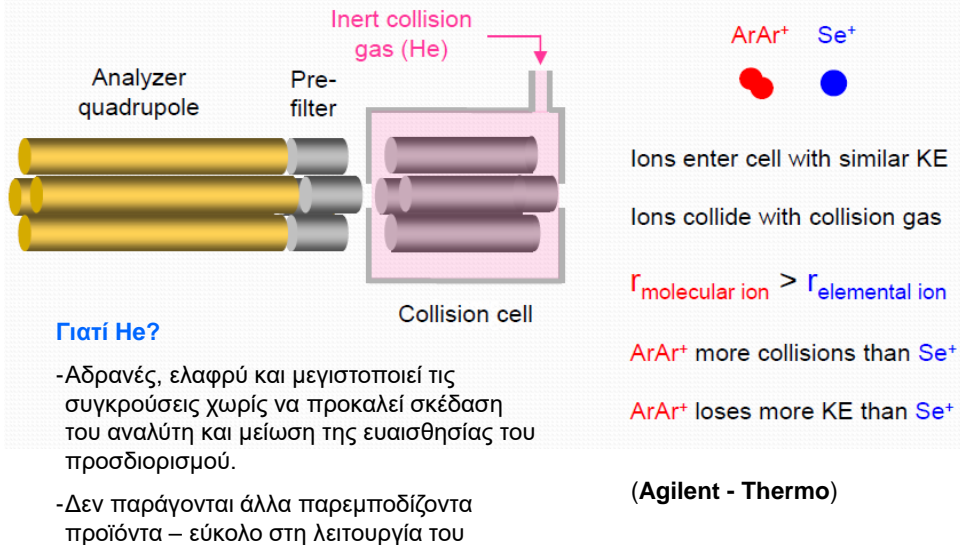
75



76

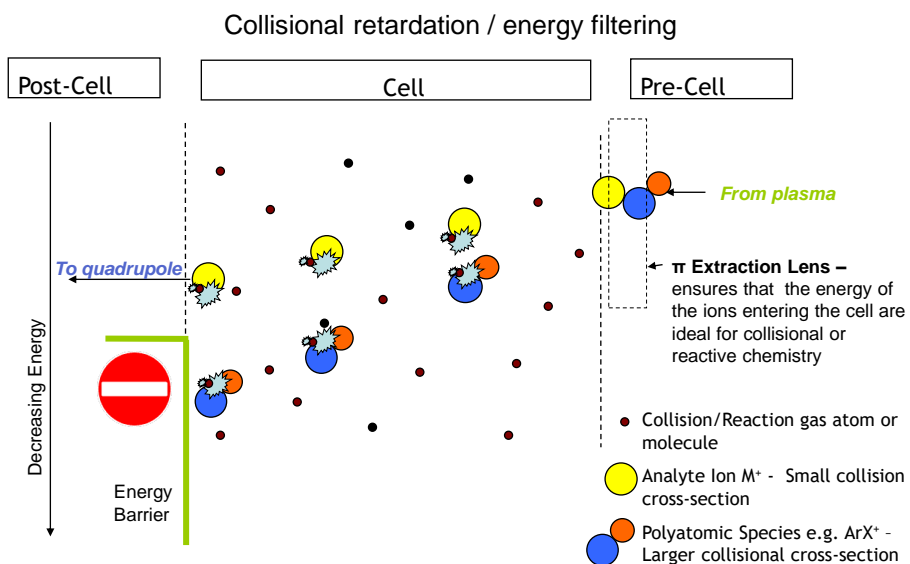
## Collision Cell / Kinetic Energy Discrimination (KED)

### Κυβελίδα συγκρούσεων

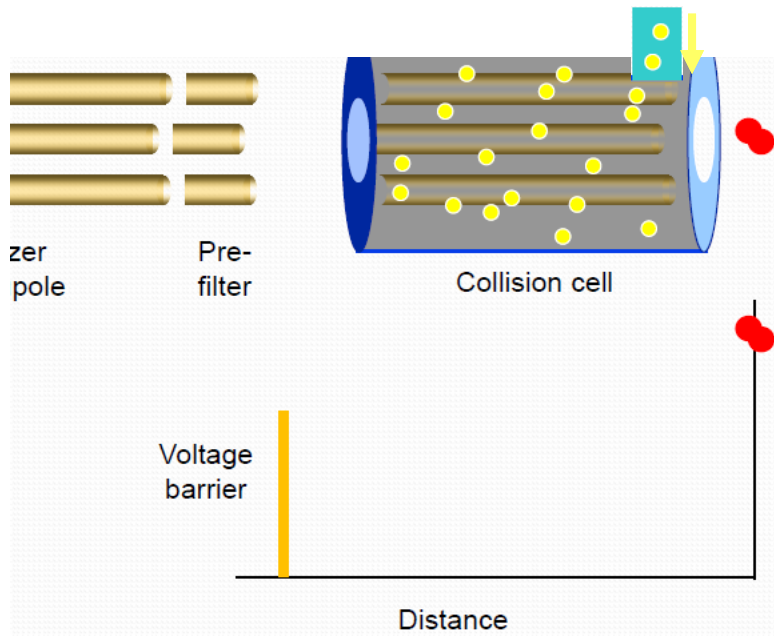


77

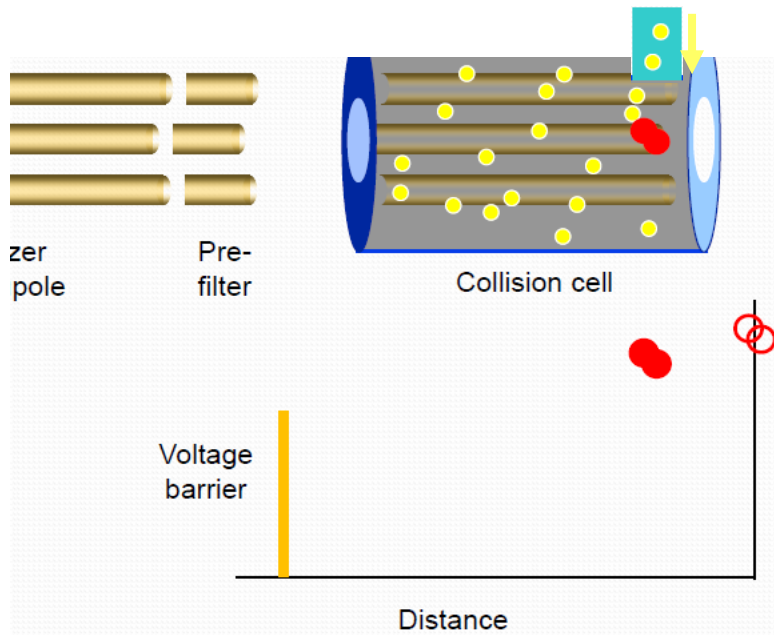
## Kinetic Energy Discrimination for Collisional or Reactive Chemistry



78

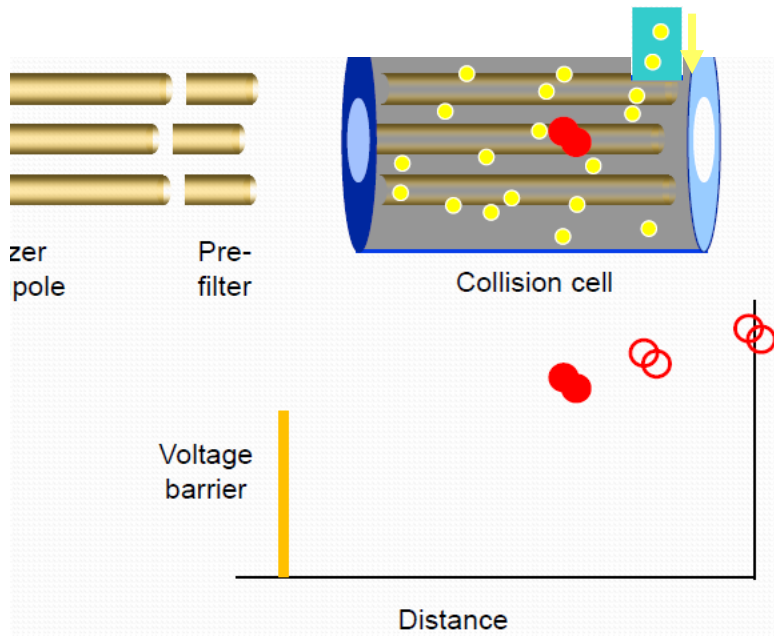


79

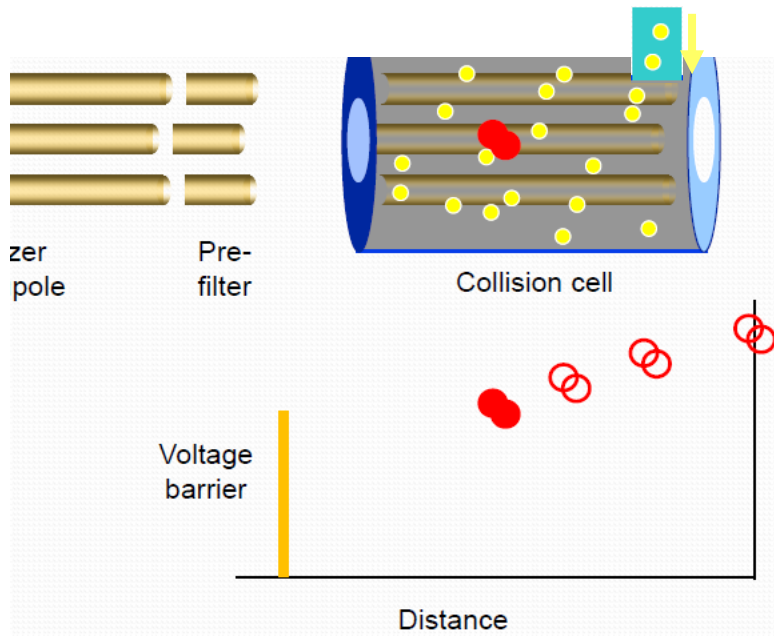


80

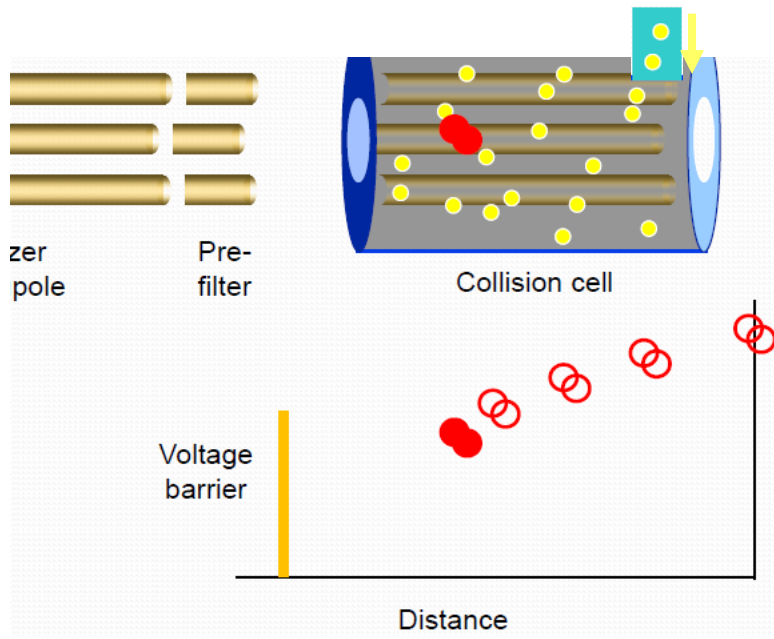




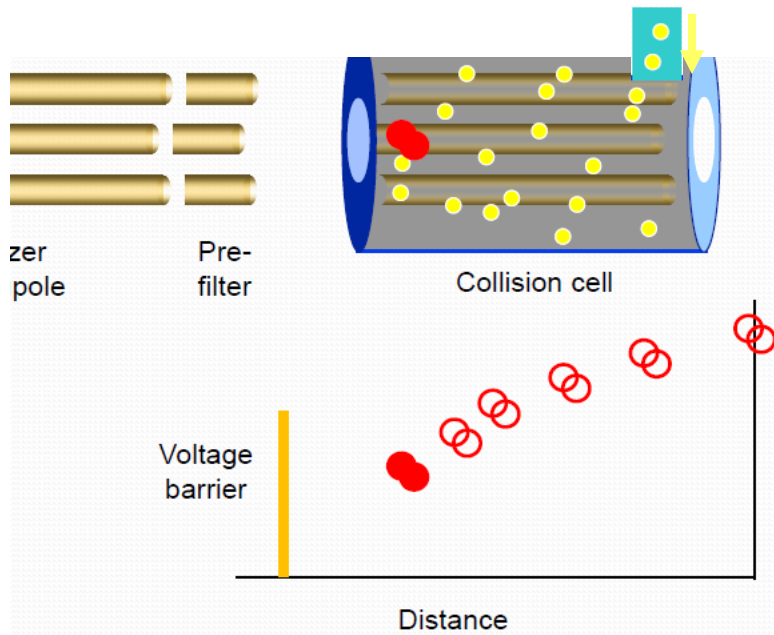
81



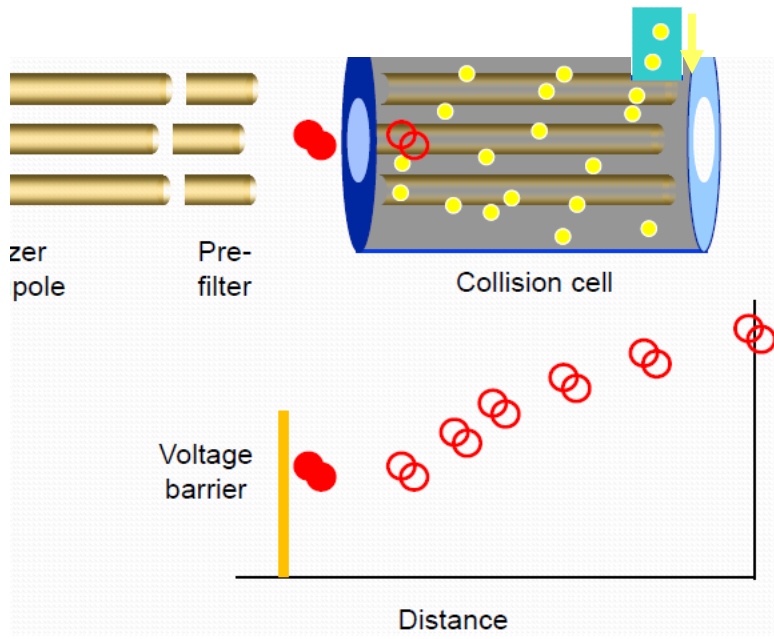
82



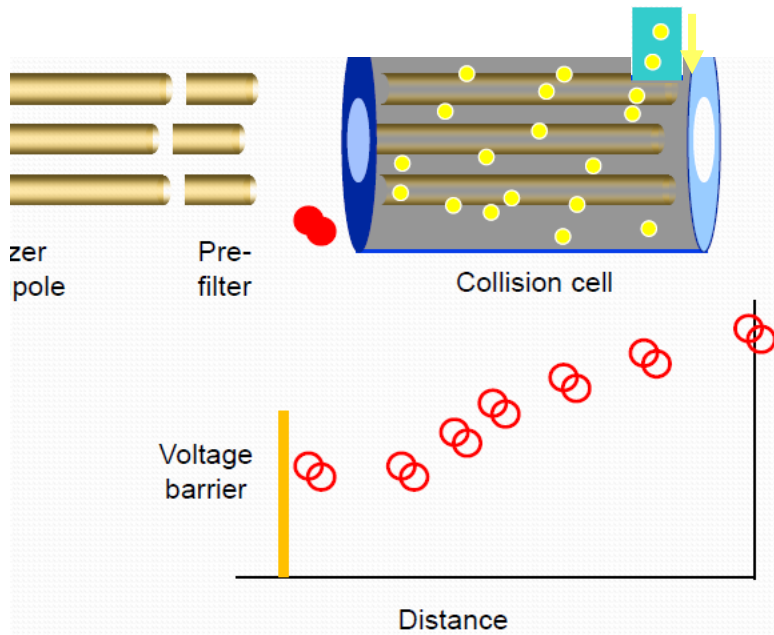
83



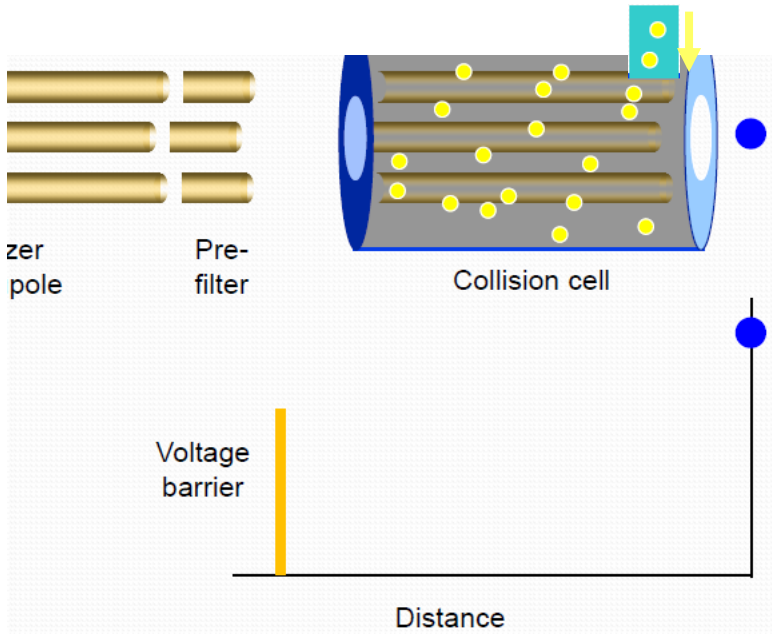
84



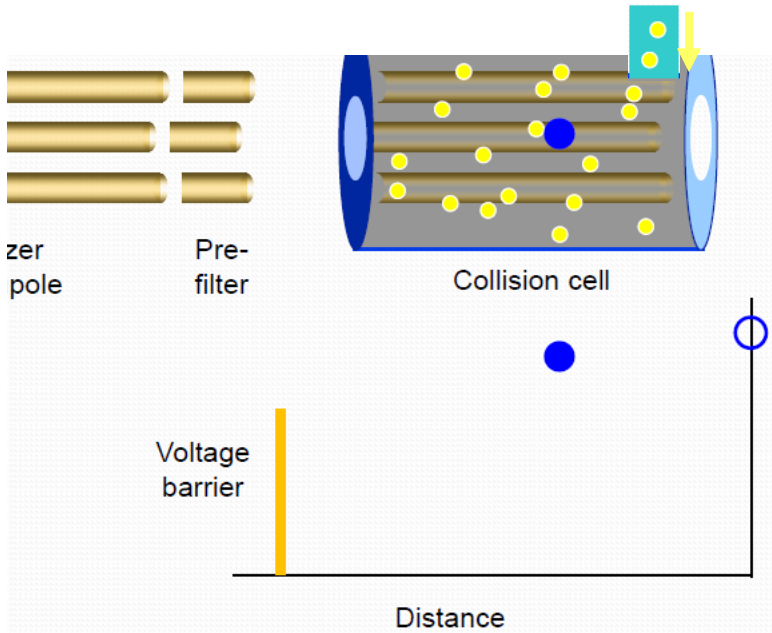
85



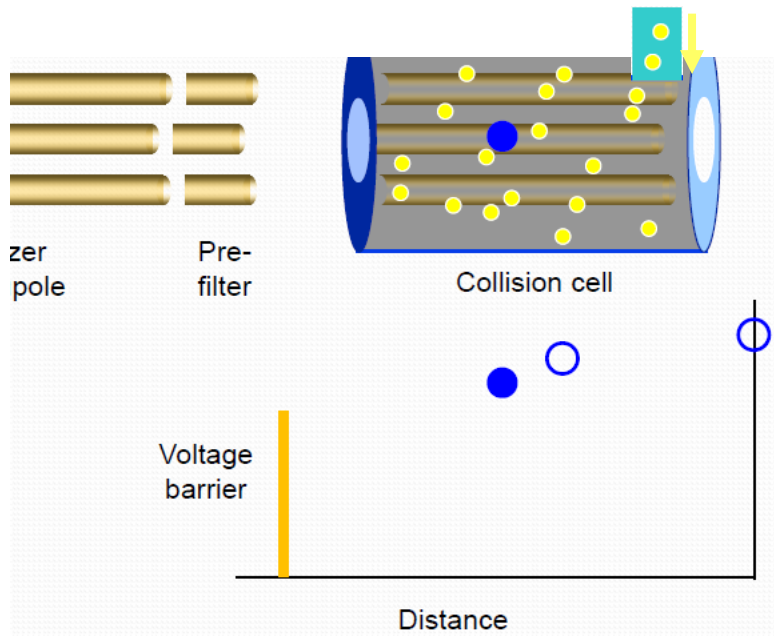
86



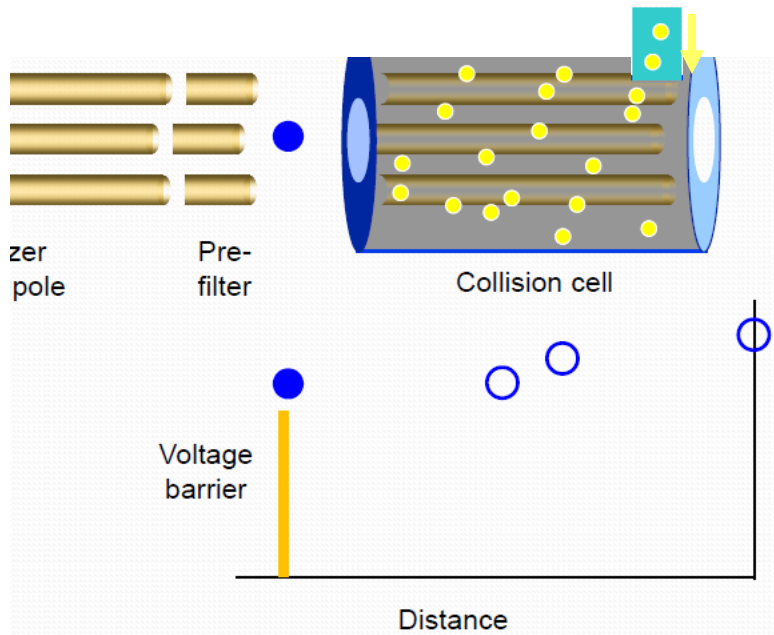
87



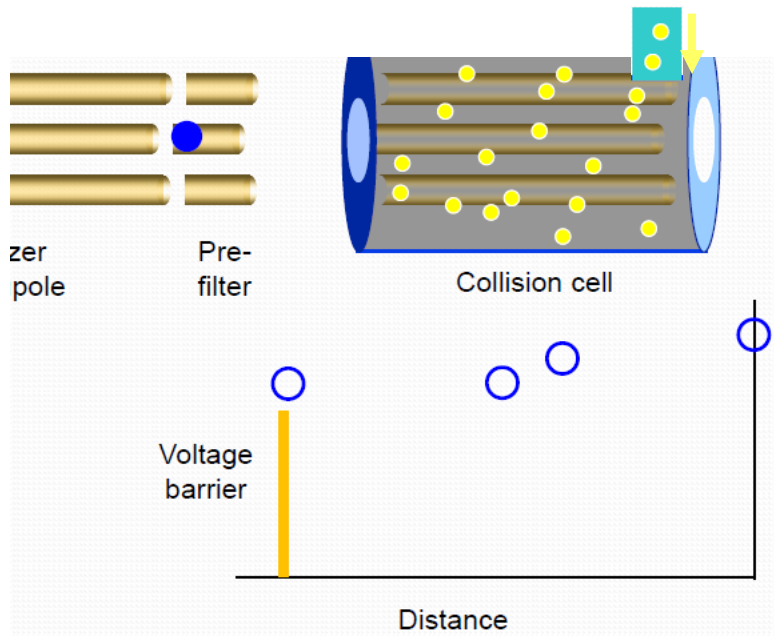
88



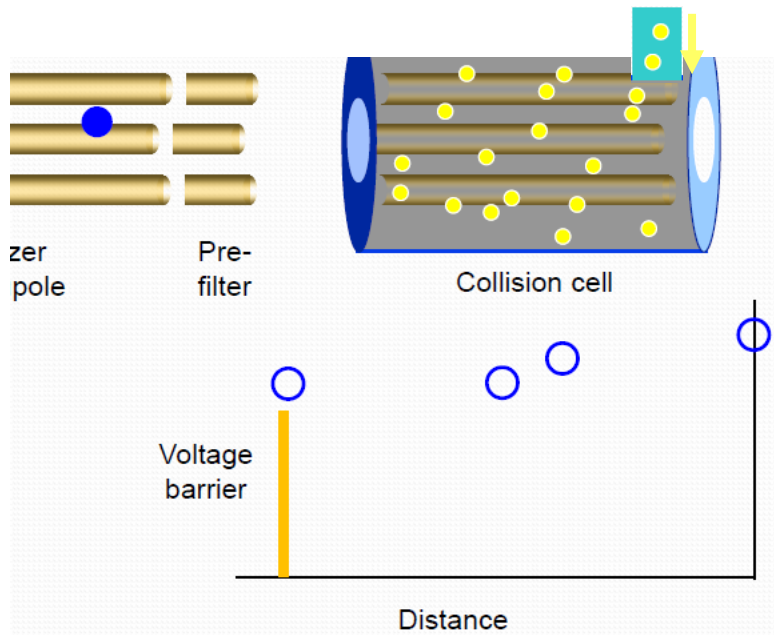
89



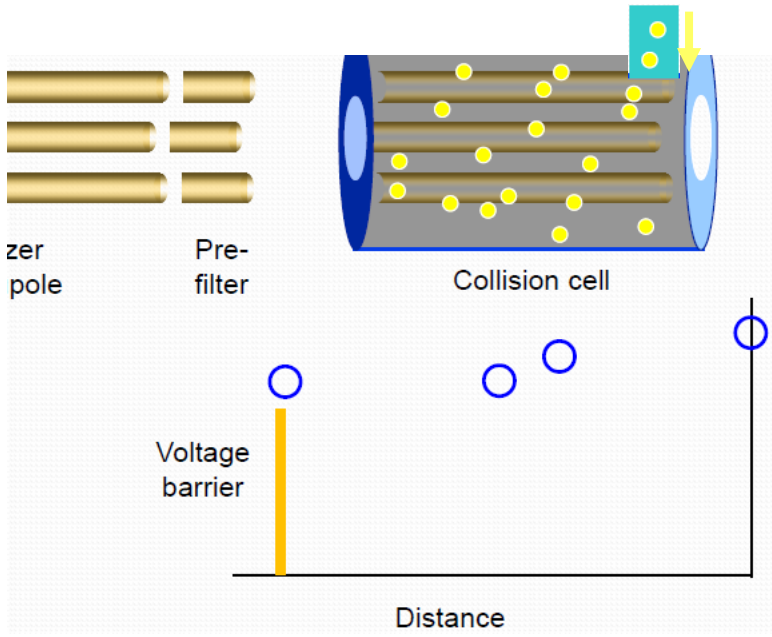
90



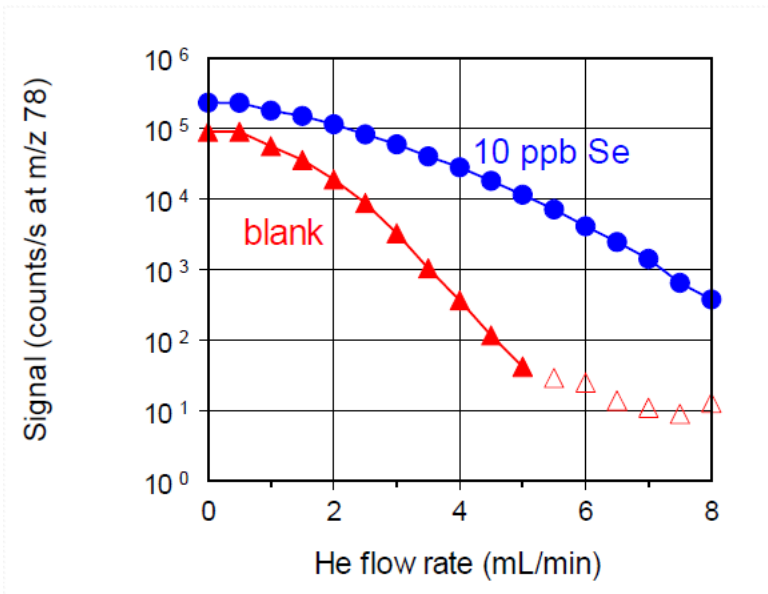
91



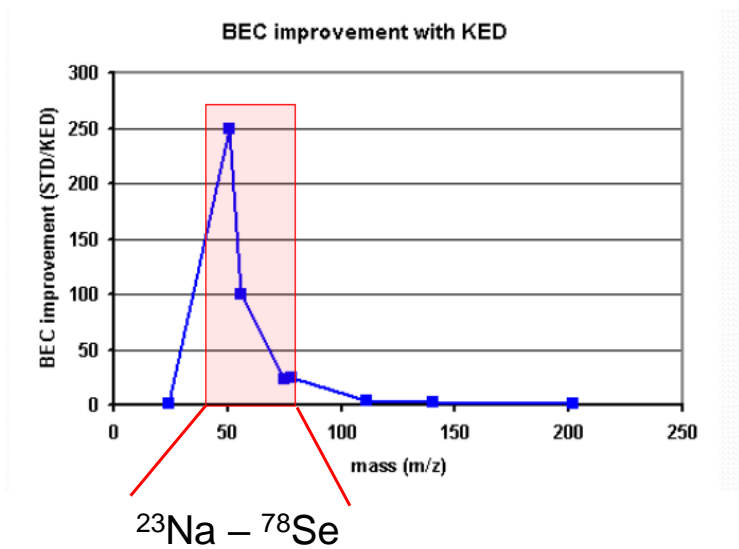
92



93



94



95

**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 <sub>3</sub>	10.16 eV
Ca	6.11 eV

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

(\*) : Anichich '98

96



## 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	® products	rate constant, k ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 10^{-10}$ )	
$\text{ClO}^+$	$\text{NH}_3$	® products	6.0	✓
$\text{ClO}^+$	$\text{H}_2$	® products	<0.01	
$\text{ArAr}^+$	$\text{NH}_3$	® products	3.1	
$\text{ArAr}^+$	$\text{H}_2$	® products	6.3	✓

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

97

## Μικτές κυψελίδες αντιδράσεων / συγκρούσεων

Το He (collision gas) αναμνύεται με ένα δραστικό αέριο όπως το  $\text{H}_2$  και χρησιμοποιείται σε *KED mode*

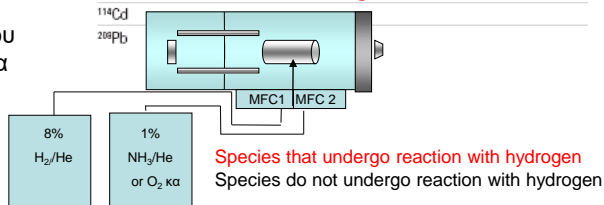
Εναλλακτικά:

Πολύ γρήγορη εναλλαγή αερίων ( $\text{He} / \text{H}_2$ )

ή

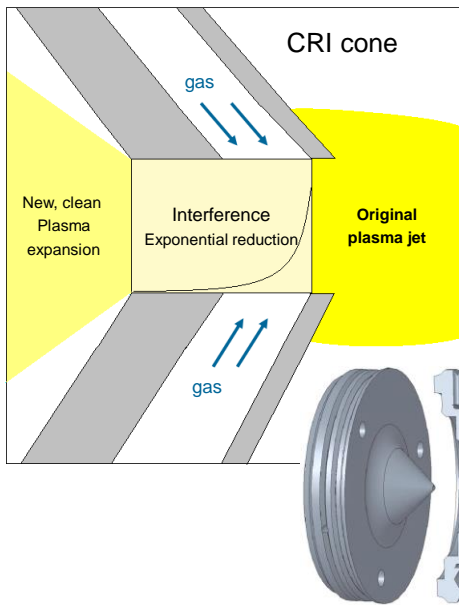
Δεύτερος ελεγκτής αερίου (mass flow controller) για δυνατότητα προσθήκης δραστικού αερίου.

ANALYTE	PROBLEM MATRIX COMPONENT	MATRIX-BASED POLYATOMIC INTERFERENCES	GAS-BASED POLYATOMIC INTERFERENCES
$^{51}\text{V}$	Cl, boric acid, K, sulfate	$\text{ClO}$ , $\text{ClN}$ , $\text{ArB}$ , $\text{KC}$ , $\text{SOH}$	
$^{52}\text{Cr}$	Carbonate, Cl, Ca, K, sulfate	$\text{ArC}$ , $\text{ClO}$ , $\text{ClOH}$ , $\text{CaC}$ , $\text{KC}$ , $\text{SO}$	$\text{ArO}$ , $\text{ArN}$
$^{55}\text{Mn}$	K, Ca, carbonate, F	$\text{KO}$ , $\text{KN}$ , $\text{CaC}$ , $\text{CaN}$ , $\text{ArF}$	$\text{ArN}$
$^{56}\text{Fe}$	Ca, K, carbonate	$\text{CaO}$ , $\text{KOH}$ , $\text{CaC}$ , $\text{CaN}$	$\text{ArO}$
$^{58}\text{Co}$	F, Ca, Na	$\text{ArF}$ , $\text{CaOH}$ , $\text{CaO}$ , $\text{NaAr}$	$\text{ArOH}$
$^{60}\text{Ni}$	Ca, Mg, carbonate	$\text{CaO}$ , $\text{MgAr}$ , $\text{CaC}$ , $\text{CaOH}$	
$^{63}\text{Cu}$	Na	$\text{NaAr}$	
$^{65}\text{Cu}$	Mg, Ca, sulfate	$\text{MgAr}$ , $\text{CaOH}$ , $\text{SO}_2$ , $\text{SO}_2\text{H}$	
$^{66}\text{Zn}$	Mg, sulfate	$\text{MgAr}$ , $\text{SO}_2$ , $\text{SO}_2\text{H}$ , $\text{SO}_2\text{H}_2$	
$^{75}\text{As}$	Cl, K	$\text{ArCl}$ , $\text{KAr}$	
$^{76}\text{Se}$			$\text{Kr}$ , $\text{Ar}_2$
$^{80}\text{Se}$	Ca, Br	$\text{CaAr}$ , $\text{BrH}$	$\text{Kr}$ , $\text{Ar}_2$
$^{82}\text{Se}$	Br	$\text{BrH}$	$\text{Kr}$
$^{111}\text{Cd}$	Cl	$\text{Ar}_2\text{Cl}$	
$^{114}\text{Cd}$			
$^{208}\text{Pb}$			



98

## Collision-Reaction Interface (CRI - Bruker)

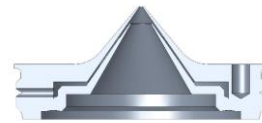


### Χρήση He & H<sub>2</sub>

– Collisional / Reactive Gas

### Πλεονεκτήματα

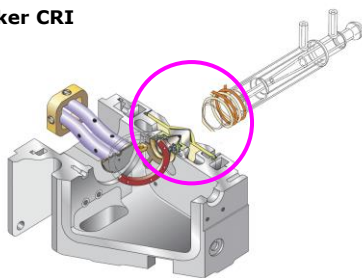
- Απλό και αποτελεσματικό
- Αυτοματοποιημένο
- Γρήγορη εναλλαγή μεταξύ αερίων
- Περιορισμένη συντήρηση



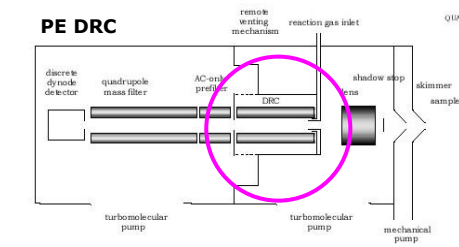
99

## Συστήματα άρσης ισοβαρικών παρεμποδίσεων

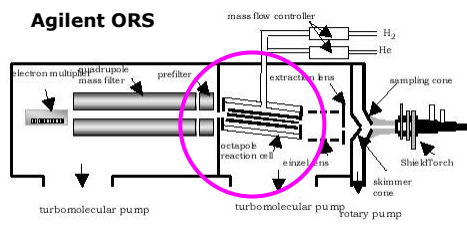
### Bruker CRI



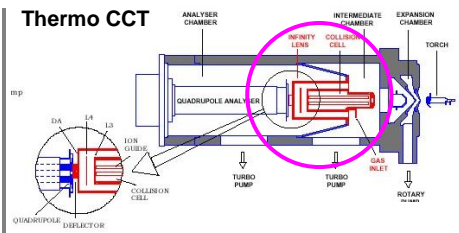
### PE DRC



### Agilent ORS



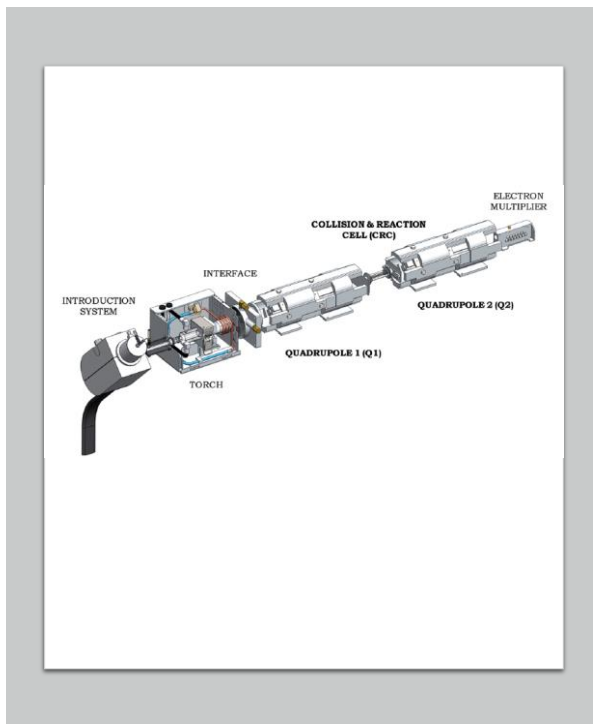
### Thermo CCT



100

## Από το ICP-MS στο ICP-MS/MS

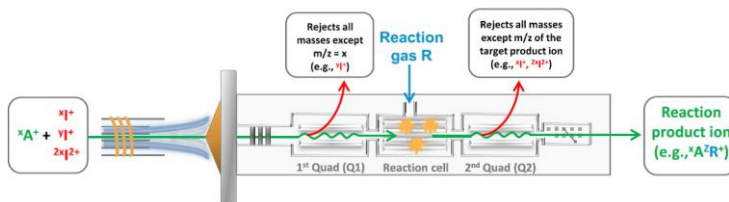
- Από το 2012 έγιναν διαθέσιμα όργανα που δίνουν τη δυνατότητα για MS/MS.
- Η διάταξη παρέχει βελτιωμένο έλεγχο της χημείας που πραγματοποιείται στην κυψελίδα.
- Τα δύο τετράπολα (Q1 και Q3) δρουν ως φίλτρα μαζών και το άλλο (Q2) δρα ως κυψελίδα συγκρούσεων.
- Από το Q1 επιλέγεται να διέλθει μόνο το  $m/z$  του αναλύτη και των παρεμποδιζόντων ιόντων. Στο Q2 γίνεται η αντίδραση και στο Q3 επιλέγεται το προϊόν της αντίδρασης.



101

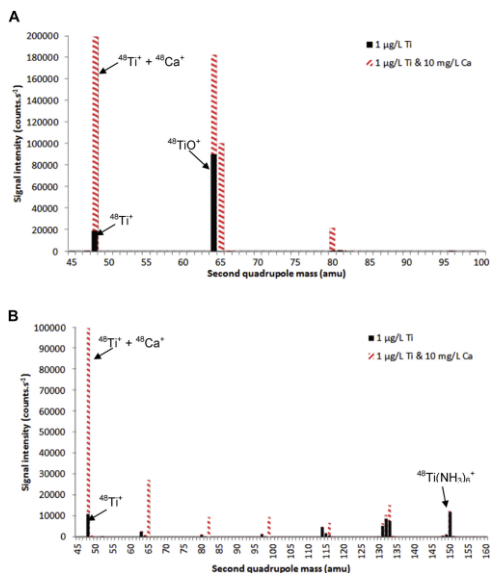
## Από το ICP-MS στο ICP-MS/MS

- Σε αντίθεση με το ICP-MS το αέριο αντίδρασης έχει σκοπό την παραγωγή ενός προϊόντος και όχι της διάσπασης του στοιχείου που θα μετατοπίσει το άτομο σε υψηλότερες μάζες χωρίς παρεμποδίσεις
- Το πρώτο τετράπολο παρέχει τη δυνατότητα επιλογής του κατάλληλου  $m/z$  πριν την κυψελίδα, απομακρύνοντας μέρος της μήτρας.
- Στη συνέχεια η επιλεγμένη ιοντική δέσμη μεταφέρεται στο δεύτερο τετράπολο (ή οκτάπολο) όπου οι ισοβαρικές παρεμποδίσεις απομακρύνονται με την χρήση της κατάλληλης χημείας αντίδρασης
- Τα προϊόντα οδηγούνται στο τρίτο τετράπολο όπου επιλέγεται να παρακολουθείται μόνο το κατάλληλο ιόν.
- Αέρια που χρησιμοποιούνται συνήθως:  $O_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3F$



102

# Παράδειγμα Εφαρμογής-1

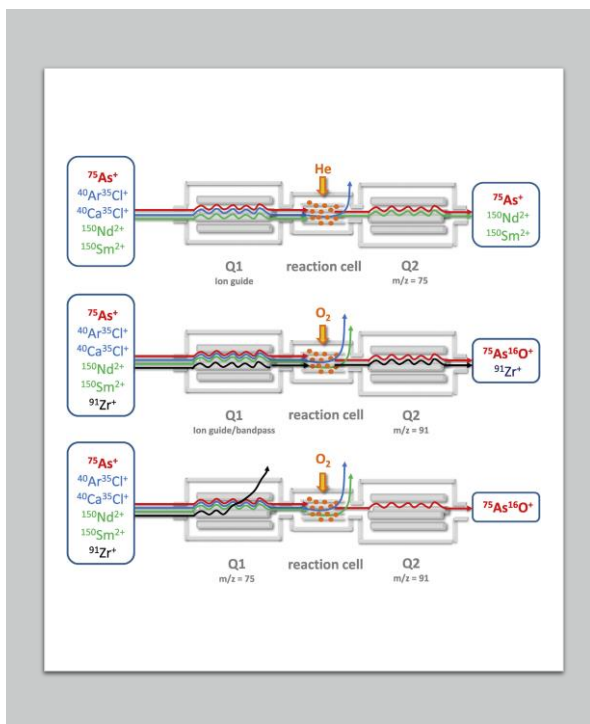


- Προσδιορισμός χαμηλών συγκεντρώσεων Τί παρουσία Ca με αέρια αντίδρασης O<sub>2</sub> και NH<sub>3</sub> σε ορό αίματος
- Με το O<sub>2</sub> δεν υπάρχει καμία γραμμή που να μην αλληλεπικαλύπτεται από το Ca.
- Στην NH<sub>3</sub> το σύμπλοκο με την αμμωνία είναι η γραμμή δεν παρουσιάζει καμία παρεμπόδιση από το Ca που βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο αίμα.

103

# Παράδειγμα Εφαρμογής-2

- Προσδιορισμός As παρουσία παρεμποδισμών του μητρικού υλικού
- Με το He που είναι αδρανές αέριο, αντιμετωπίζονται οι πολυατομικές παρεμποδίσεις μόνο, τα διαφορισμένα δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν,
- Με το O<sub>2</sub> λειτουργώντας ως ICP-MS και παρακολουθώντας την μετατόπιση μάζας (m/z 91) απομακρύνονται επιτυχημένα πολυατομικές παρεμποδίσεις και διαφορισμένα, αλλά παρεμποδίζει το Zr.
- Επιλέγοντας μόνο τη μάζα 75 στο Q1 τότε η μόνη μάζα που προσδιορίζεται είναι του As ως προϊόν της αντίδρασης με το O<sub>2</sub>.



104

## Παράδειγμα Εφαρμογής - 3

- Προβλήματα για τον προσδιορισμό S σε δείγματα με υψηλό οργανικό φορτίο.
- Καύσιμα, βιολογικά υγρά, φάρμακα που περιέχουν S.
- Δυσκολίες λόγω:
  - Επικάλυψη κορυφών λόγω παρεμποδίσεων
  - Υψηλό δυναμικό ιοντισμού του S
  - Αποσταθεροποίηση του S λόγω παρουσίας οργανικού φορτίου στο πλάσμα

Analyte	Abundance (%)	Ions causing spectral interference
$^{32}\text{S}^+$	95.04	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ , $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$ , $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$
$^{33}\text{S}^+$	0.75	$^{32}\text{S}^1\text{H}^+$ , $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ , $^{15}\text{N}^{18}\text{O}^+$ , $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{34}\text{S}^+$	4.20	$^{33}\text{S}^1\text{H}^+$ , $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$
$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	95.04	$^{48}\text{Ti}^+$ , $^{48}\text{Ca}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$
$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^+$	0.75	$^{49}\text{Ti}^+$ , $^{32}\text{S}^{17}\text{O}^+$
$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$	4.20	$^{50}\text{Ti}^+$ , $^{50}\text{Cr}^+$ , $^{50}\text{V}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ , $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^+$ , $^{33}\text{S}^{17}\text{O}^+$

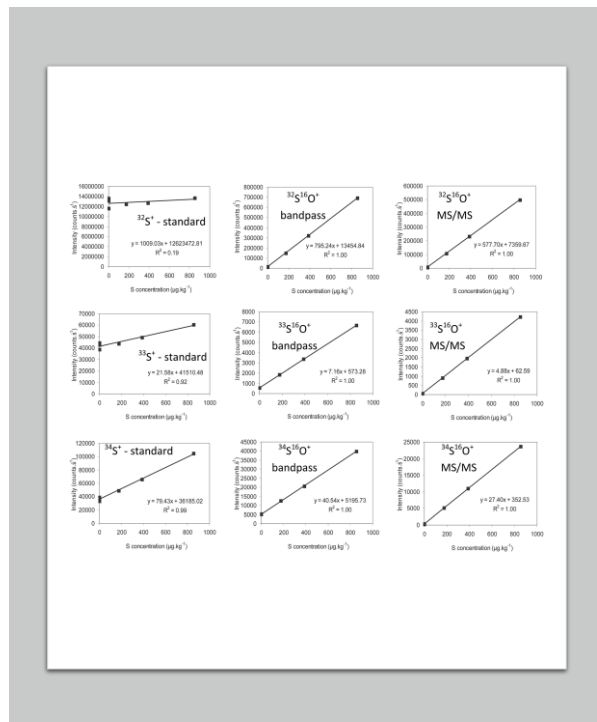
105

## Παράδειγμα Εφαρμογής - 3

Μελετήθηκαν 3 περιπτώσεις:

- χωρίς αέριο (**standard mode**),
- με αέριο  $\text{O}_2$  δουλεύοντας ως collision cell (**bandpass mode**),
- επιλογή m/z ( $\text{S}^+ \rightarrow \text{SO}^+$ ) (**MS/MS mode**)

Βελτίωση του intercept στο MS/MS mode, μείωση BEC και του LOD σε όλα τα ισότοπα.



106

## 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 ( $^7\text{Li}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ) (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).

107

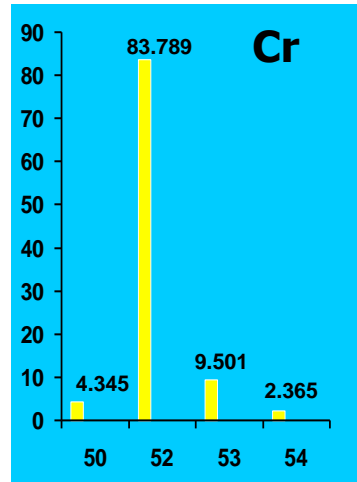
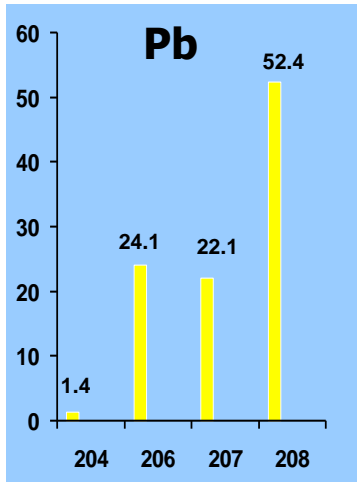
## Επικύρωση - Έλεγχος καλής λειτουργίας

- 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%)  $< 10\%$ .

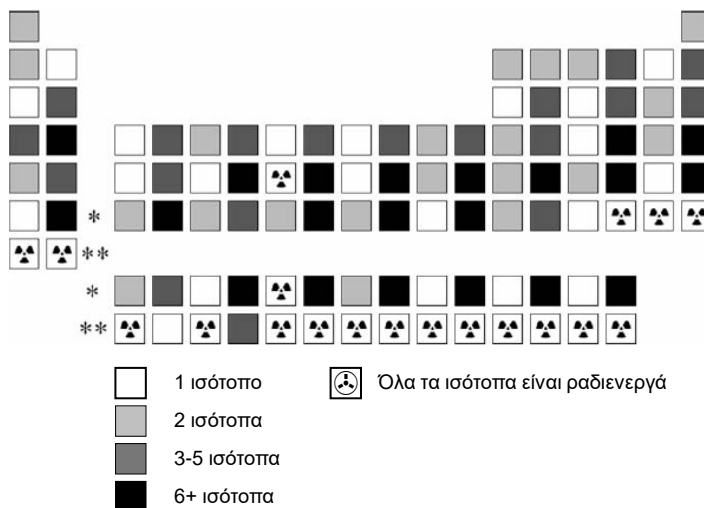
108

## Πλεονέκτημα ICP-MS: Απλότητα φάσματος



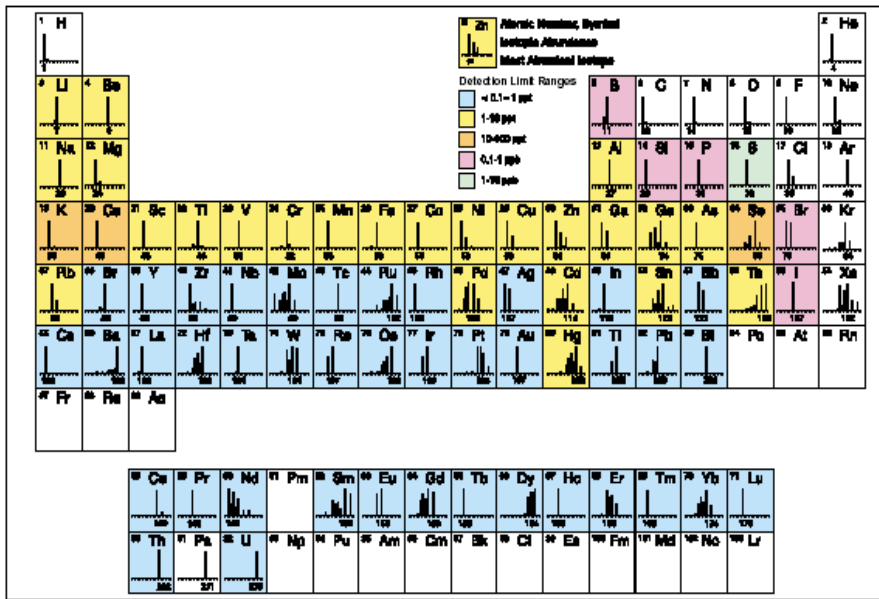
109

## Επιλογή Ισοτόπων



110

## Κάλυψη στοιχείων ΠΠ από ICP-MS



111

## 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)

112



## Πλεονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS

(σε σχέση με όλες τις άλλες τεχνικές)

Το ICP-MS παρέχει:

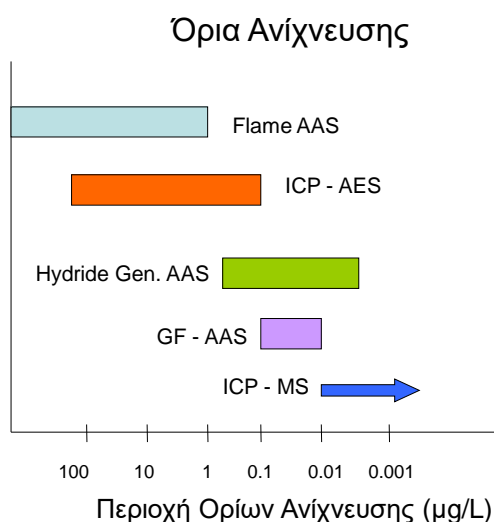
- Τα **χαμηλότερα** όρια ανίχνευσης (< ppt)
- Τη **μεγαλύτερη** ταχύτητα: 150 δείγματα x 72 στοιχεία / 8 ώρες = 10800 αναλύσεις ανά 8h
- **Αποκλειστική δυνατότητα** ισοτοπικής ανάλυσης
- Ανάλυση **σπανίων γαιών**
- **Μηδενικές χημικές** παρεμποδίσεις
- Τη **μεγαλύτερη** δυναμική περιοχή (8-9 τάξεις μεγέθους)

### Μειονέκτημα:

- Υψηλό κόστος λειτουργίας, εκτός αν εκτελούνται πολλοί προσδιορισμοί

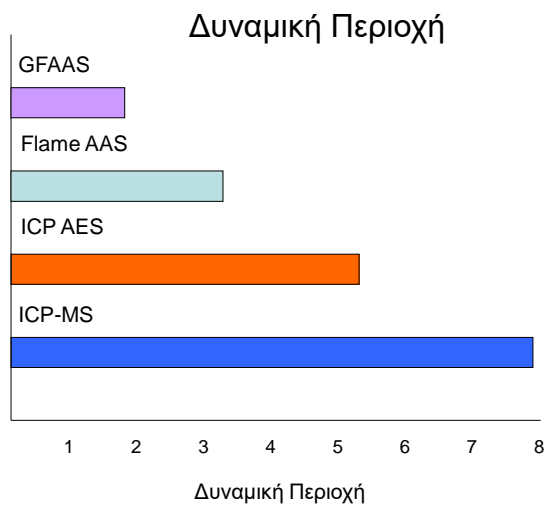
113

## Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



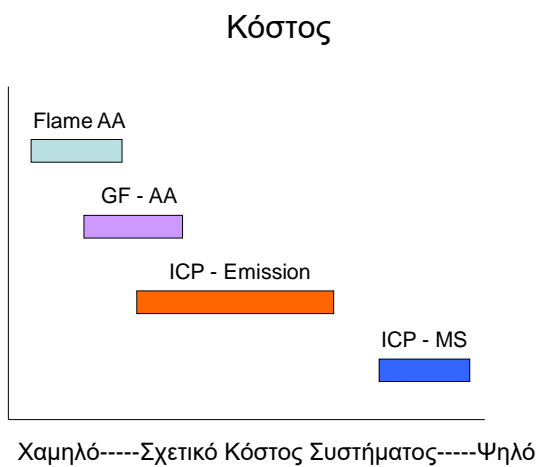
114

## Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



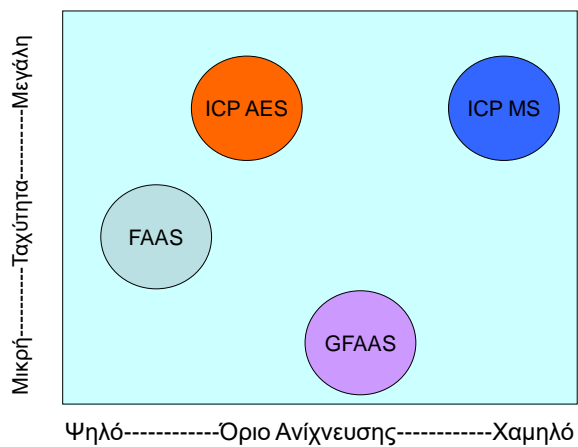
115

## Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



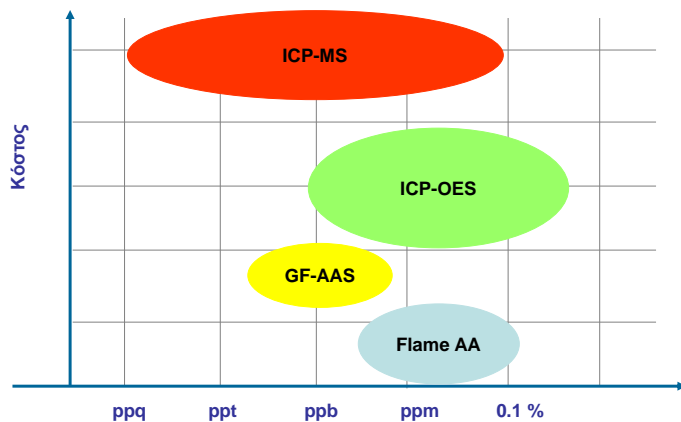
116

## Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



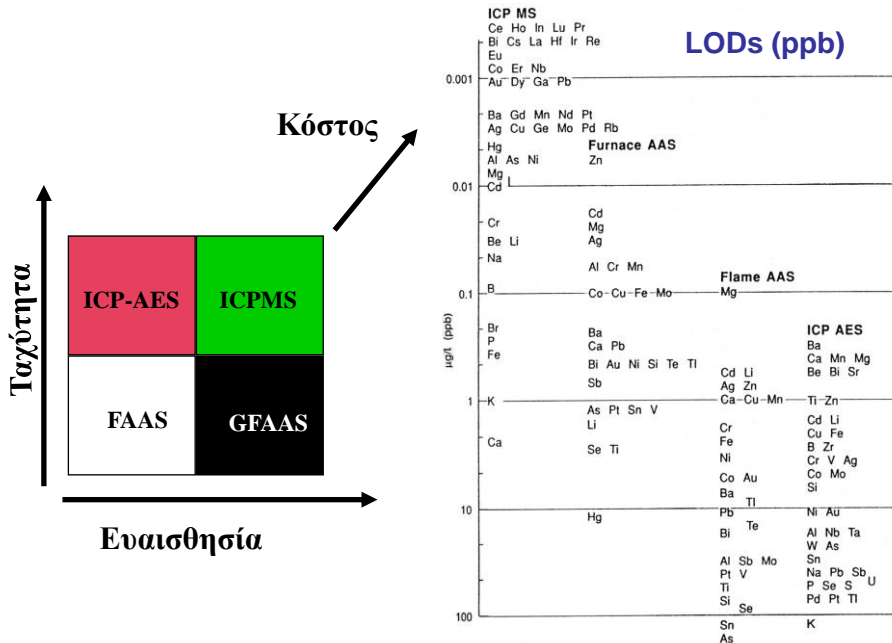
117

## Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



118

## Συγκριτικός πίνακας τεχνικών ΑΦ



119

## 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

120

## 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. 7Ε-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](mailto:ntho@chem.uoa.gr)

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

ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΠΟΛΥ