

# Analytiikkapäivät 2012

Pienten metallipitoisuuksien  
määrittäminen väkevistä  
suolaliuoksista ICP-MS:lla

Mikko Suomela

Teknologiakeskus KETEK OY

28.11.2012



Euroopan unioni  
Euroopan aluekehitysrahasto

**Vipuvoimaa**  
EU:lta  
2007-2013

# Haasteet

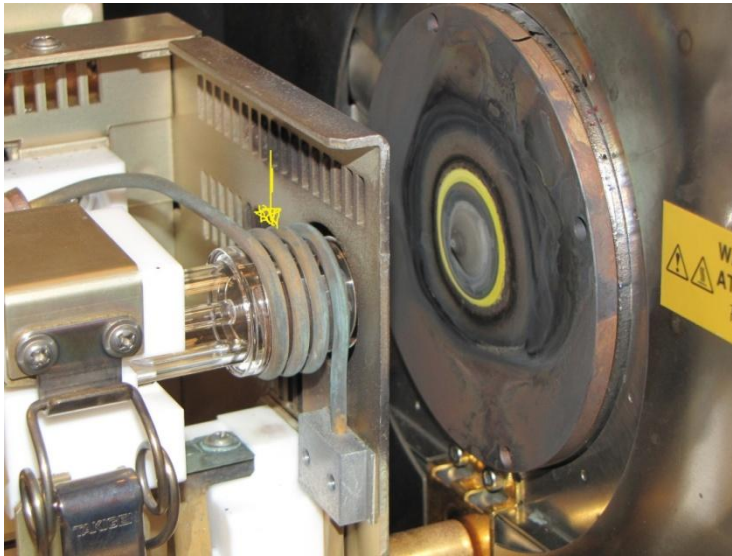
## Määrittystavoitteiden täyttäminen

- Matriisi (esim. teollinen 50 %  $\text{SO}_4^-$ )
- Pitoisuudet (ppb, sub-ppb)
- Luotettavuus (epävarmuus %)

Nykyiset ICP-MS - laitteet :

1-2 % TDS (vrt. merivesi 3-4 %)

# Laitteiston likaantuminen ja kontaminoituminen



- Letkut
- Lasiosat (nebulisaattori, sumutuskammio, connectori ja torch)
- Ionioptiikka (kartiot, linssit ja oktopoli)

## Likaantumisen minimointi

- Laimennetaan (hapolla, aerosoli)
- Puhdistusnäytteet
- Pesuliuokset

## Häiriöt

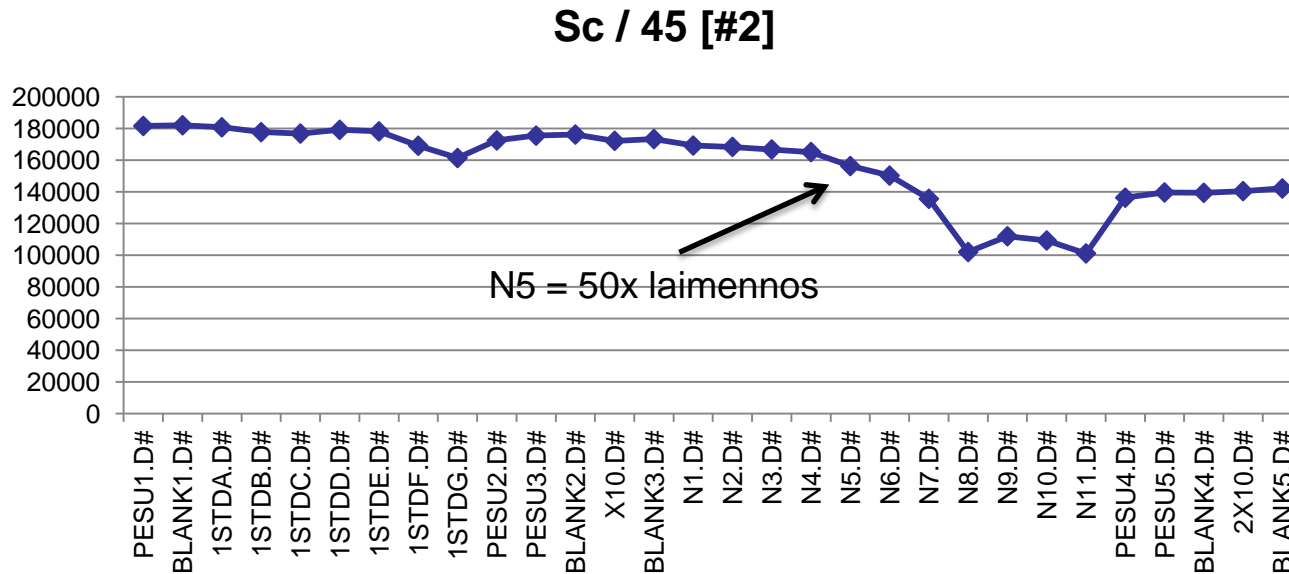
- Isobaariset häiriöt,
- kahdesti varautuneet ionit,
- oksidit, molekyyli-ionit ja
- matriisihäiriöt (jopa laimennoshaposta)
  
- Tunnistaminen
  - Laadunvalvonta
  - Referenssit
  - Sisäiset standardit

## Häiriöiden minimointi

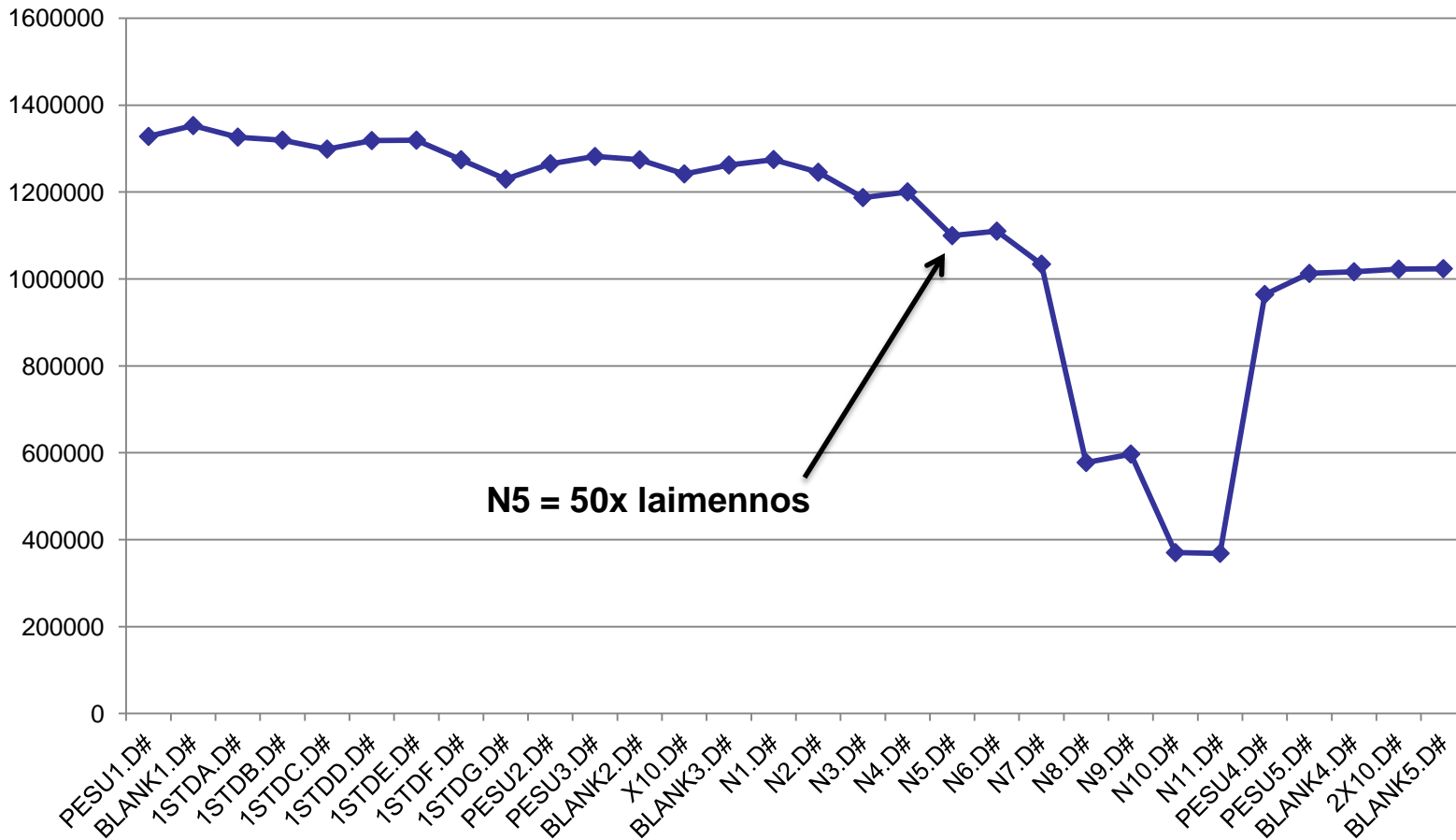
- Laimentaminen
- Törmäyskaasut ja reaktiokaasut
- Matemaattiset korjaukset
- Sisäiset standardit
- Yksinkertainen happotausta

## Case 1: 50 % SO<sub>4</sub><sup>-</sup> (As=5 ja Sb=7 µg/l)

- Normaali *Robust* mittaussmenetelmä



## Ho / 165 [#2]





Kyseessä on ns. signaalin vaimeneminen (*signal suppression*), jossa massaspektrometrin detektori kyllästyy signaalilla.

Aiheuttaa yleensä matriisi, tai matriisissa oleva suuri pitoisuus tai pitoisuudet.

- Tavallisin ratkaisu on laimentaa näytettä

## **Jos tavoite on määrittää laimennoskertoimella 50:**

5 µg/l arseenia on määrittämissä rajan oltava 0,1 µg/l.

7 µg/l antimonille on rajan oltava 0,14 µg/l

- Määrittämissä rajat toteutuvat juuri ja juuri puhtaalle vedelle
- Detektorit kyllästyy ja laite likaantuu – turvallinen laimennoskerroin laitteen kannalta olisi 100-200x !

**Helppo todeta, ettei toimi..**

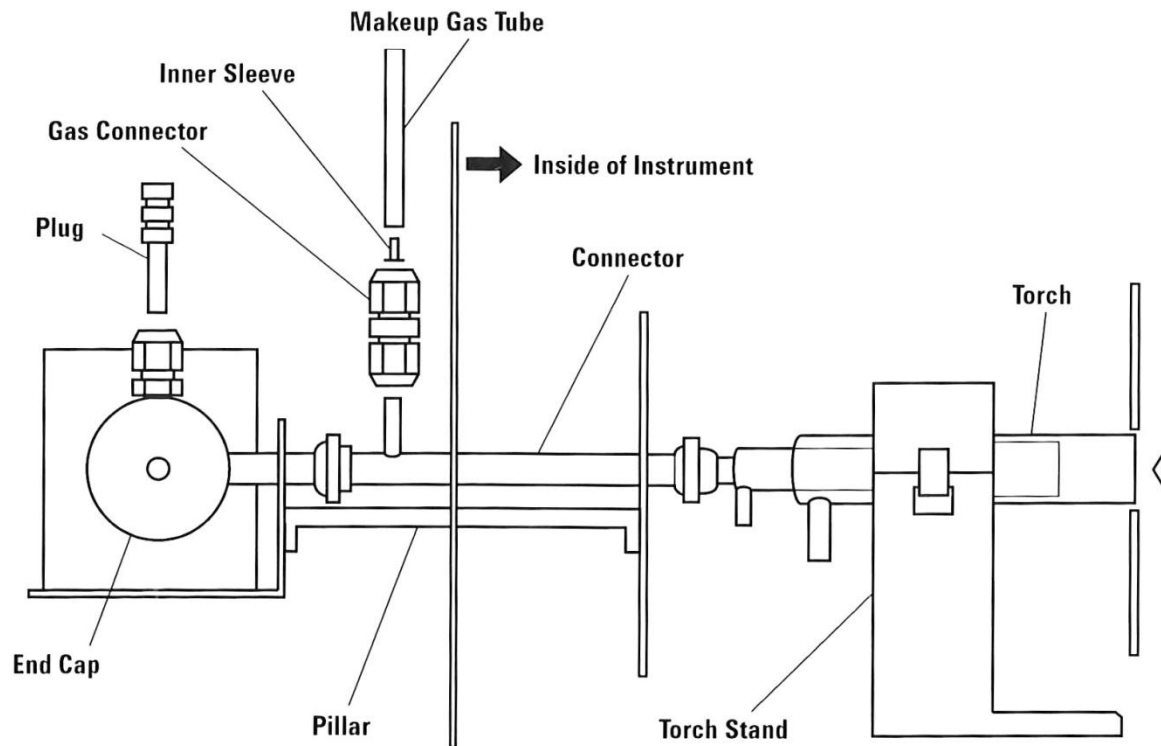
# Aerosolilaimentaminen

Syksyllä 2012 asennettiin KETEK:lle HMI-laajennus ICP-MS-laitteistoon

- merivesi ja mikroaaltouunissa liuotettu kupari laimentamattomana (laitevalmistajan applikaatiot)

Tekniikan otti käyttöön 2011 mm. Posiva Oy maaperä- ja sedimenttianalyseissä.

## Connection for High-Matrix Measurement



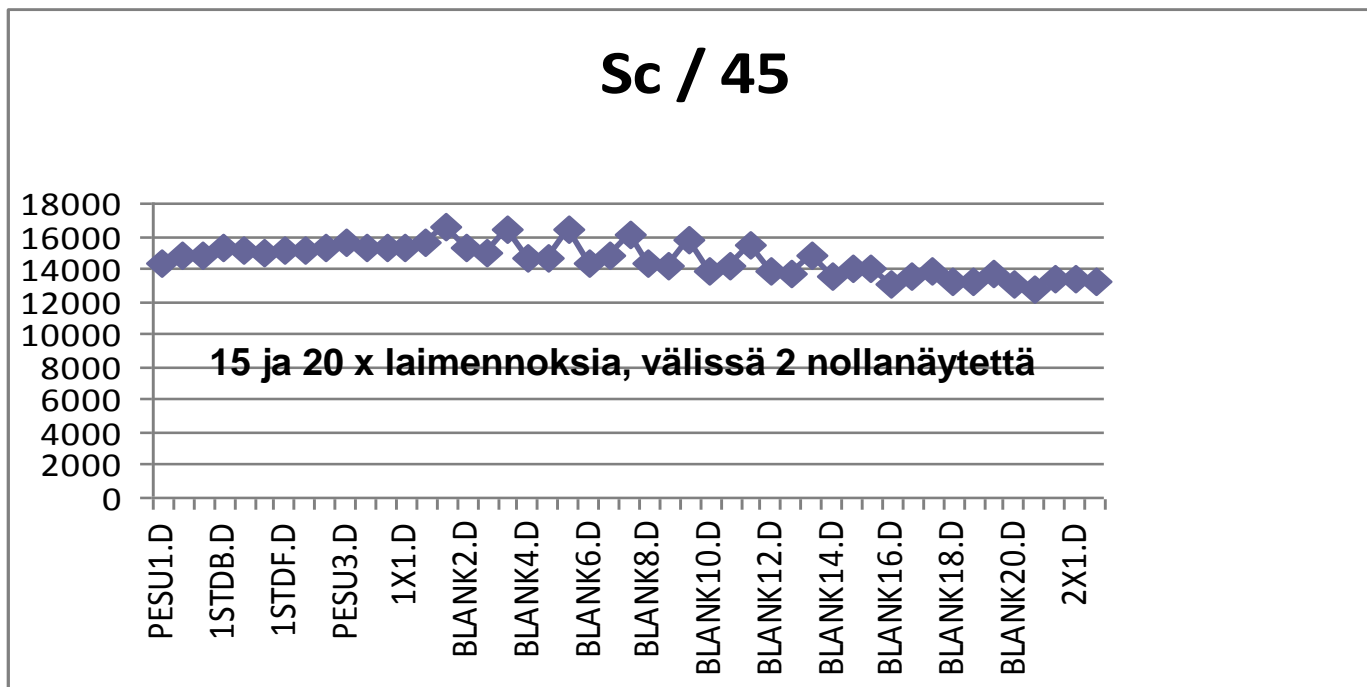
Lähde: HMI Manual (Agilent)

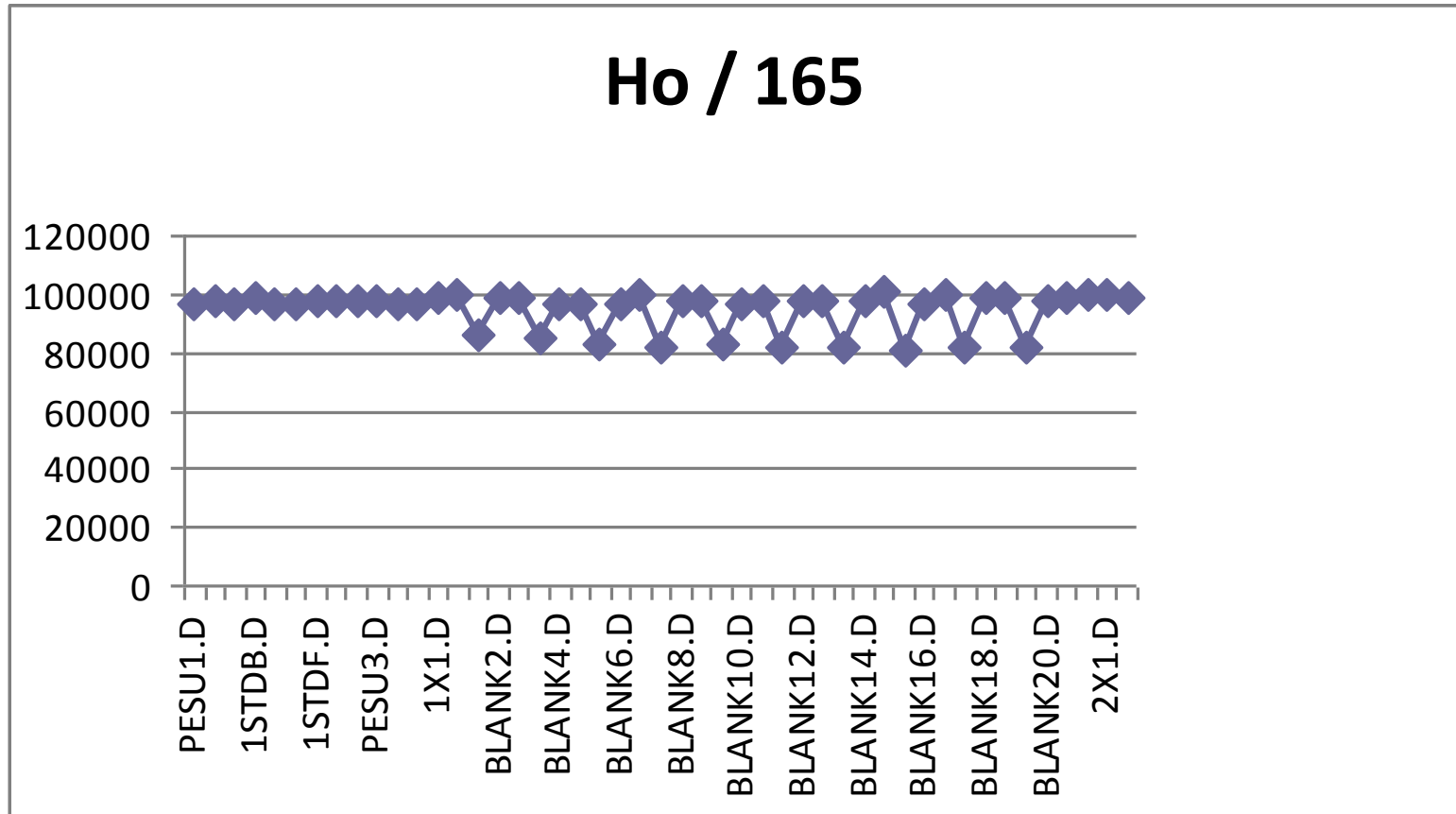
# Tekniikan hyödyt

1. Laimentaa sekä näytettä, että happomatriisia – signaalin suppressio
2. Stabiilimpi plasma
3. Parantaa oksidien tasoa  $\text{CeO}^+/\text{Ce}$  – suhde tippuu 0,2% ← 1,0%:sta
4. Laskee taustan tasoa
5. Vähentää laitteen ylläpitoa ja puhdistusta

## Case 2: 50 % SO<sub>4</sub><sup>-</sup>

- HMI *Ultra Robust* – Level: High

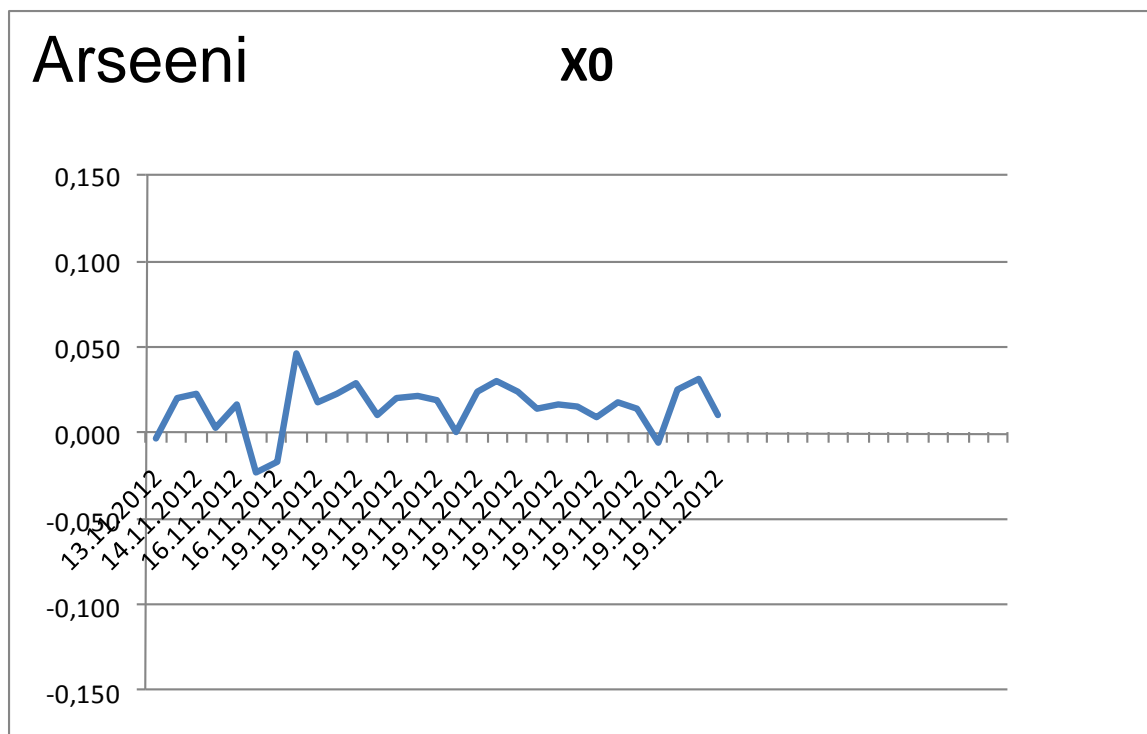




Happotausta: 2 % typpihappo

Mittausalue: 0,1-100 µg/l

Nollanäytteet







## Kontrollinäytteet

Arseeni, As

PVM	X1	X0,5
13.11.2012	1.0670	0.52630
14.11.2012	1.0440	0.52360
14.11.2012	1.1760	0.60680
16.11.2012	1.0460	0.51770
16.11.2012	1.2000	0.58320
19.11.2012	1.0950	0.55830
19.11.2012	1.1550	0.55920

Antimoni, Sb

PVM	X1	X0,5
13.11.2012	1.062	0.5811
14.11.2012	1.11	0.5185
14.11.2012	1.05	0.5372
16.11.2012	1.031	0.5985
16.11.2012	1.171	0.5015
19.11.2012	1.052	0.5781
19.11.2012	1.07	0.5729

## Arseeni – Mittaustulokset ja standardin lisäykset

<b>PVM</b>	<b>Tulos [ppb]</b>	<b>Mittaustulos [ppb]</b>	<b>L5</b>	<b>L1</b>	<b>L0,5</b>	<b>Laimennos</b>
14.11.2012	9.59	0.96	4.614	0.914	0.519	10x
16.11.2012	9.78	0.65	4.841	1.034	0.541	15x
19.11.2012	9.75	0.65	4.632	0.893	0.409	15x

**Teoreettinen  
pitoisuus      10 ppb**

## Antimoni – Mittaustulokset ja standardin lisäykset

<b>PVM</b>	<b>Tulos [ppb]</b>	<b>Mittaustulos [ppb]</b>	<b>L5</b>	<b>L1</b>	<b>L0,5</b>	<b>Laimennos</b>
14.11.2012	10.81	1.08	5.526	1.165	0.578	10x
16.11.2012	10.59	0.71	5.594	1.158	0.581	15x
19.11.2012	11.18	0.75	5.542	1.090	0.560	15x

**Teoreettinen  
tulos**

**10 ppb**

# Johtopäätökset

- Vaikuttaa, että HMI:n avulla voi mitata näytteitä, joiden TDS on jopa 7%.
- Määritysrajat eivät aerosolilaimennuksesta huolimatta laske paljoa
- HMI soveltuu hyvin todennäköisesti myös maaperän, sedimenttien, lietteiden ja muiden väkevien ja likaavien matriisien mittaamiseen

**Kiitoksia !**