



ICP-OES JA ICP-MS –TEKNIIKAT PIENTEN METALLIPITOISUUKSIEN MÄÄRITYKSESSÄ

Matti Niemelä, Oulun yliopisto, kemian laitos



Oulun yliopisto - Kemian laitos

- Laitoksen tiedealat
 - Epäorgaaninen kemia
 - Fysikaalinen kemia
 - Orgaaninen kemia
 - Rakennetutkimuksen kemia
- Epäorgaaninen analytiikka
 - Analyysimenetelmien kehittäminen pienten alkuaine- ja yhdistepitoisuuksien määrittämiseksi ympäristönäytteistä
 - Vaikeasti hajoavien näytteiden näytteenkäsittely- ja analyysimenetelmien kehittäminen
 - Uusien kalibrointimenetelmien kehittäminen ICP-OES- ja ICP-MS-tekniikoita varten
 - Analyttisen kemian sovellukset ympäristötutkimuksissa ja teollisuusprojekteissa



Hivenainelaboratorio

- Käytössä olevat mittaustekniikat:
 - Massaspektrometria (ICP-QMS)
 - Emissiospektrometria (ICP-OES)
 - Atomiabsorptiospektrometria (GFAAS, FAAS)
 - Alkuaineanalyysointilaitteisto (CHNS)
- Näytteiden esikäsittely:
 - Korkeapainetuhkistin (HPA-S)
 - Mikroaaltouunihajotus (uunissa lämpötila- ja painekontrolli)
 - Lisäksi laboratoriossa puhdistilat työskentelyyn



Kvantitatiivisen analyysin vaiheet

Analysimenetelmän valinta

Näytteenotto

Laboratorionäytteet valmistus

Näytteenkäsittely

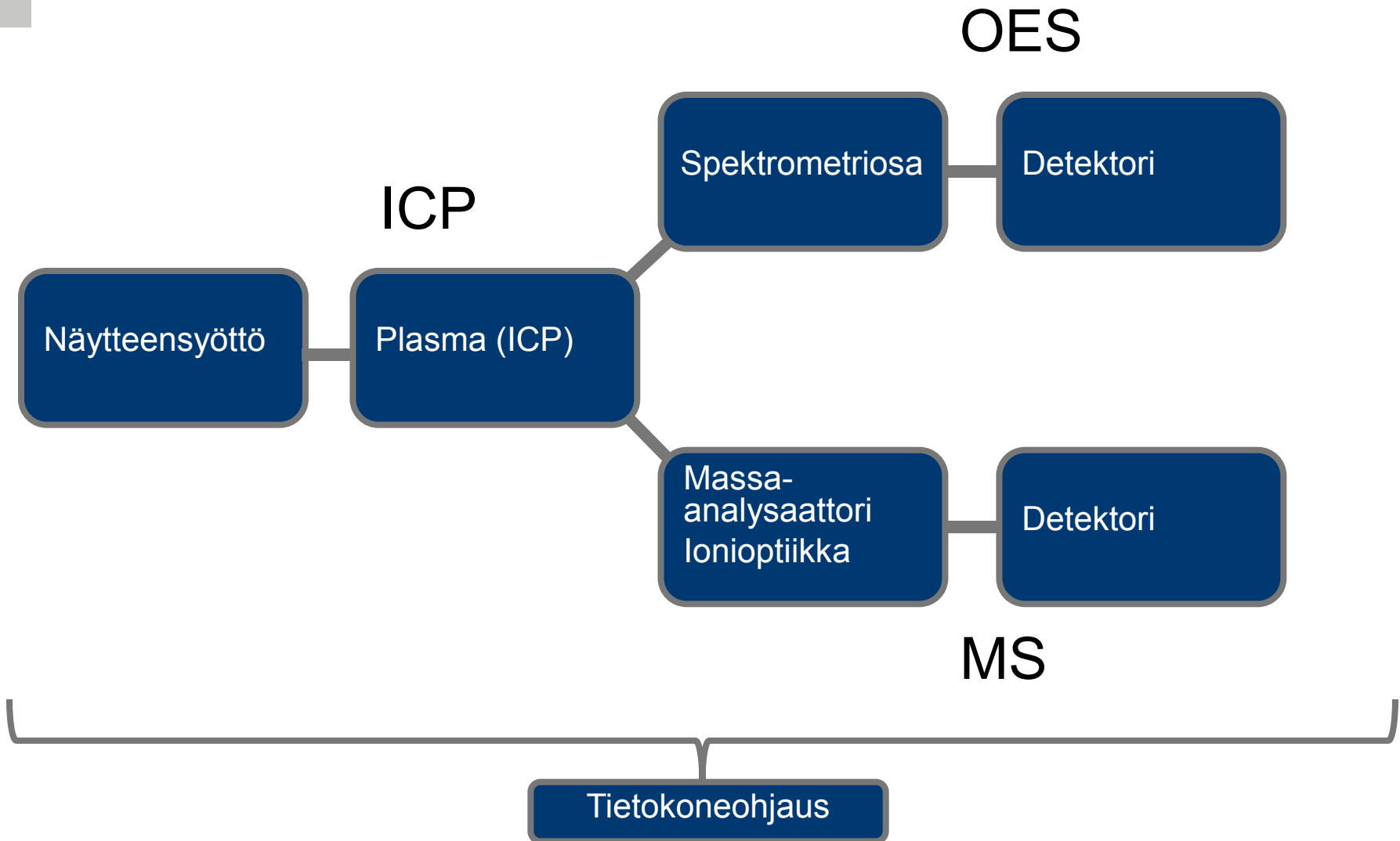
Häiriöiden poisto

Kvantitatiivinen määrittäminen

Tulosten laskeminen ja luotettavuuden arviointi



ICP-OES ja ICP-MS pääkomponentit



Toteamisraajat ICP-OES ja ICP-MS – tekniikoissa

Alkuaine	ICP-OES (µg/L)	ICP-MS (µg/L)
Ag	0.6	0.002
As	2	0.0006
Cd	0.1	0.00009
Fe	0.1	0.0003
Co	0.2	0.0009
Li	0.3	0.001
Ni	0.5	0.0004
Mo	0.5	0.001
S	10	28
Pd	2	0.0005
Pt	1	0.0004
Pb	1	0.00004



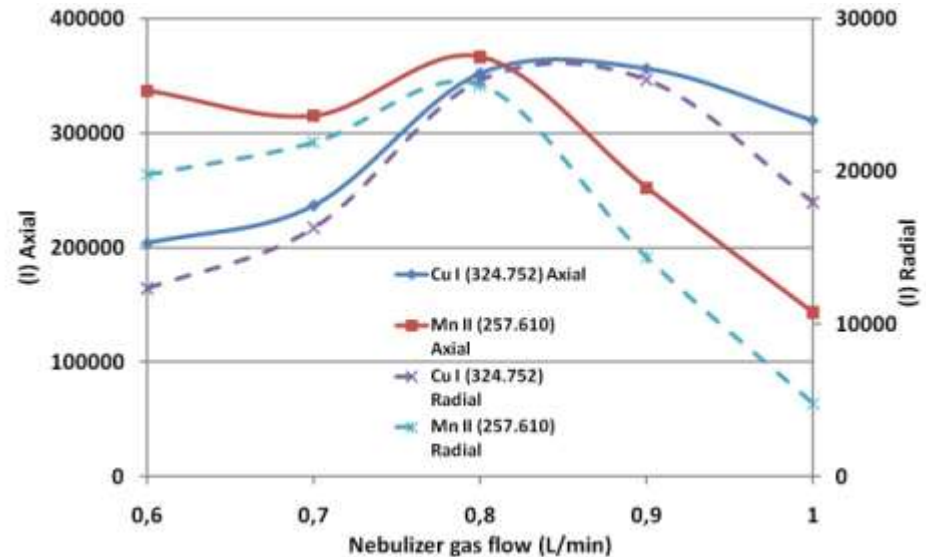
Häiriöt ICP-OES -tekniikassa

- Spektraaliset häiriöt
 - Plasmalähteellä tuotetussa spektrissä on paljon emissioviivoja
 - Näytteestä syntyvät atomit ja ionit
 - Plasmakaasu
 - Spektraalisia häiriöitä esiintyy erittäin paljon!
- Kemialliset häiriöt
- Ionisaatiohäiriöt
- Fysikaaliset häiriöt



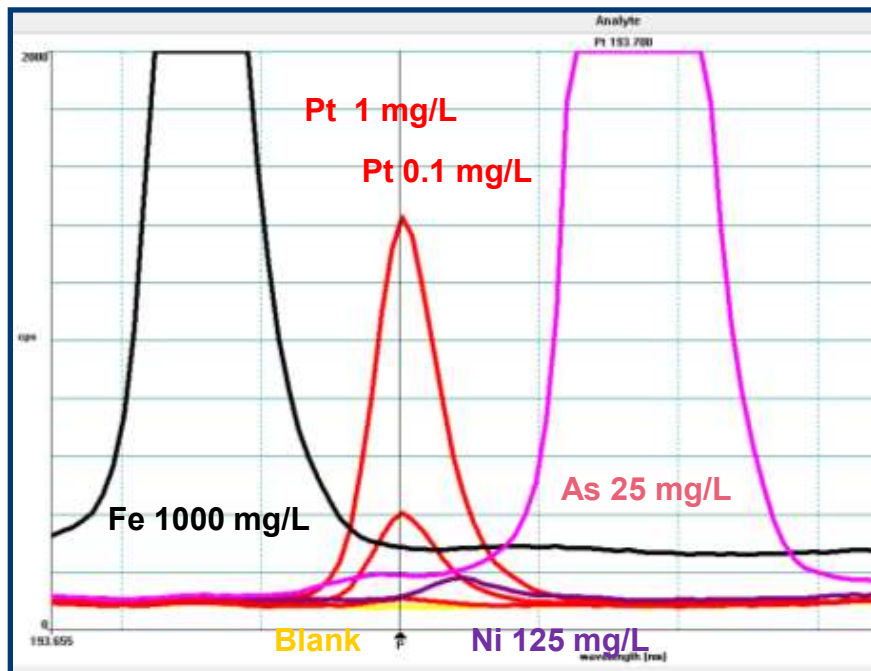
ICP-OES mittauksen optimointia

- Optimoinnilla voi olla useita eri tavoitteita.
 - Alhainen toteamisraja (alhainen BEC, hyvä SBR), hyvä häiriönsietokyky (robustit olosuhteet), analyysin nopeus, spektraalisten häiriöiden välttäminen jne.
- Laiteparametrien optimointi
 - Sumutuskaasun virtausnopeus
 - Plasman teho
 - Mittauskohta (Rad. mittaus)
 - Näytteen syötön tehokkuus
 - Integrointi-aika

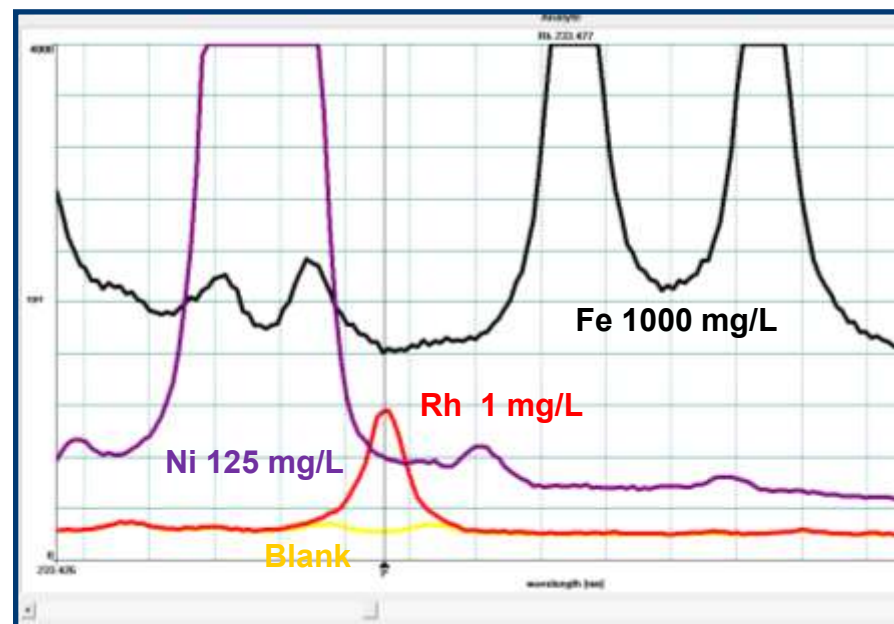


ICP-OES – Spektraaliset häiriöt

Pt 193.700



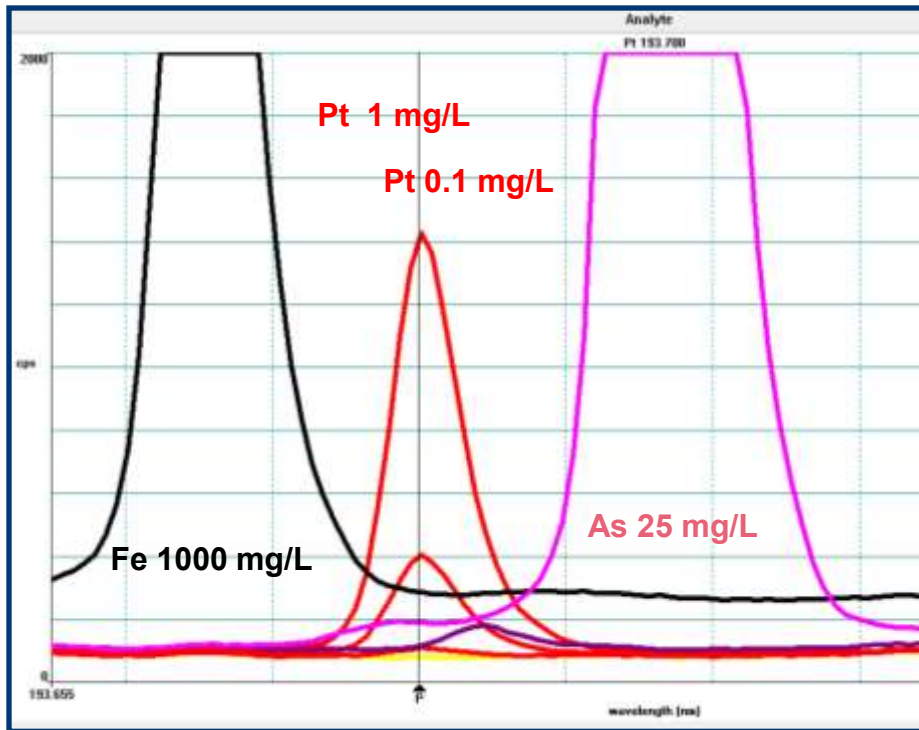
Rh 233.477



ICP-OES – Spektraaliset häiriöt

- Spektraalisten häiriöiden korjaus
 - Taustankorjaus, vaihtoehtoinen viiva, IEC, laitevalmistajan ohjelmistot jne.

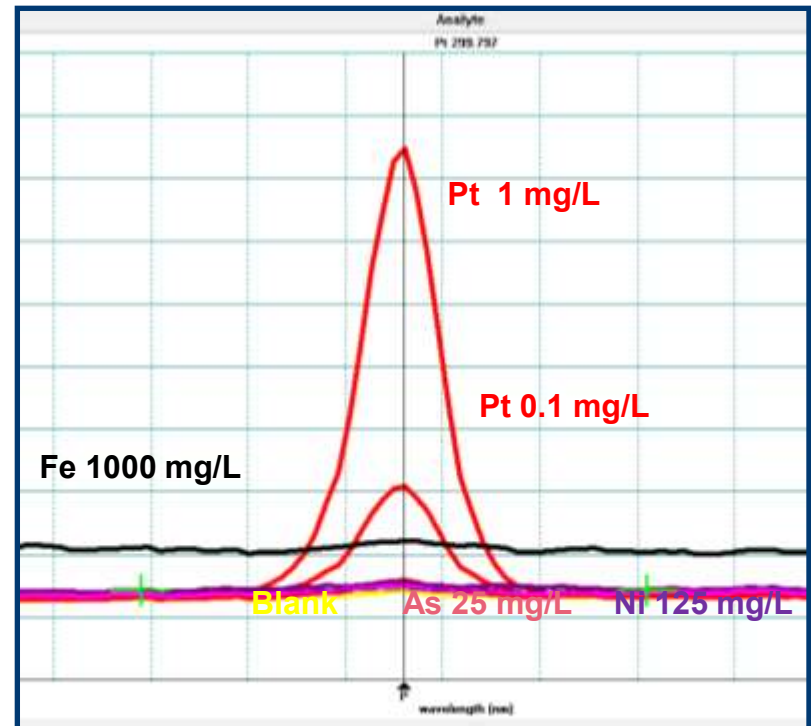
Pt 193.700



Blank

Ni 125 mg/L

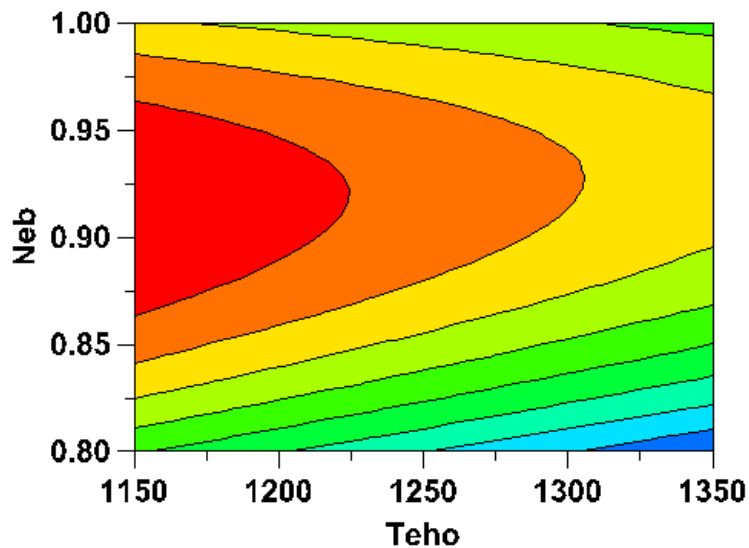
Pt 299.797



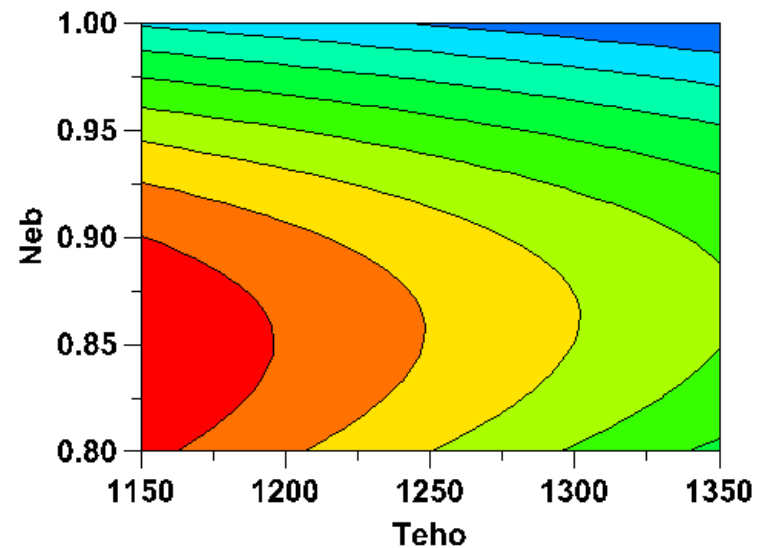
ICP-OES - Plasman teho ja sumutuskaasun virtausnopeus

- Mittausparametrien optimointi
 - Plasman tehon ja sumutuskaasun virtausnopeuden optimointi koesuunnittelun avulla.

Pt 265

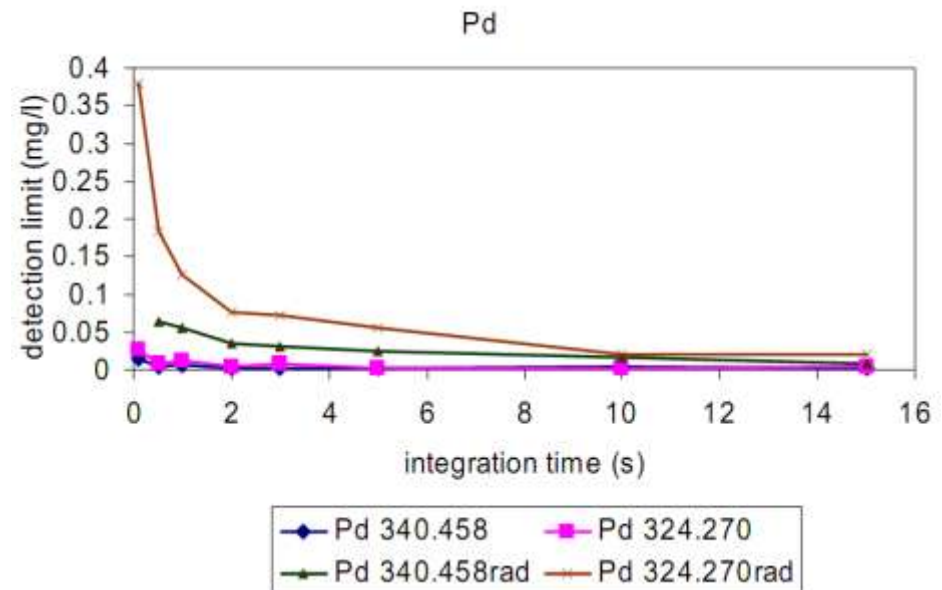
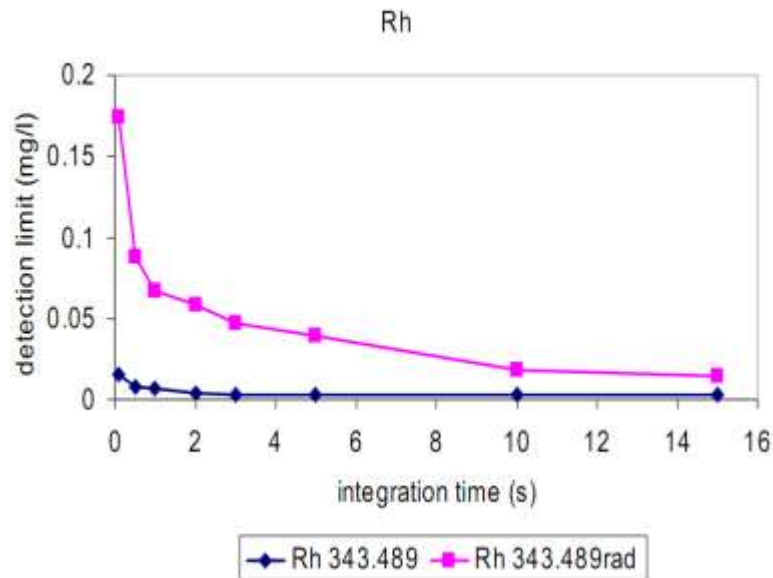


Pt 214



ICP-OES - Integrointiajan vaikutus toteamisrajaan

- Integrointiajalla voi vaikuttaa herkkyyteen ja toteamisrajaan.
- Mikäli laitteen ryömintä ja taustakorjaus vaikuttavat merkittävästi tot. rajaun, integrointiajan kasvattaminen ei yleensä auta.



Mittausparametrien optimointi ICP-MS-tekniikassa

- Tärkeimmät optimoitavat laiteparametrit (laitekohtaisia)
 - Sumutuskaasun virtausnopeus
 - Plasman teho
 - Näytteenottosyvyys
 - Ionioptiikka
- Optimoinnissa seurattavia parametreja
 - Herkkyys ja hajonta eri isotoopeilla
 - Taustasignaali (esim. massat 5 ja 220)
 - Oksidisuhteet (esim. $^{156}\text{CeO}^+$ / $^{140}\text{Ce}^+$)
 - Kahdesti varautuneet ionit
- Lisäksi esim. toteamisrajaa vaikuttavat mm. käytetty resoluutio, mittauskanavien lukumäärä jne.
- Myös häiriöiden minimointi/eliminointi on olennainen osa ICP-MS -mittauksen optimointia.



Häiriöt ICP-MS -tekniikassa

- Alkuaineen massaspektri on huomattavasti yksinkertaisempi kuin vastaava emissiospektri
- Varsin usein kuitenkin esiintyy spektraalisia häiriöitä, jotka estävät kvadrupoli-ICP-MS:n tehokkaan hyödyntämisen analytiikassa. Spektraaliset häiriöt voidaan jakaa kolmeen luokkaan:

- Isobaariset häiriöt
- Kahdesti varautuneet ionit
- Molekyyli-ionit

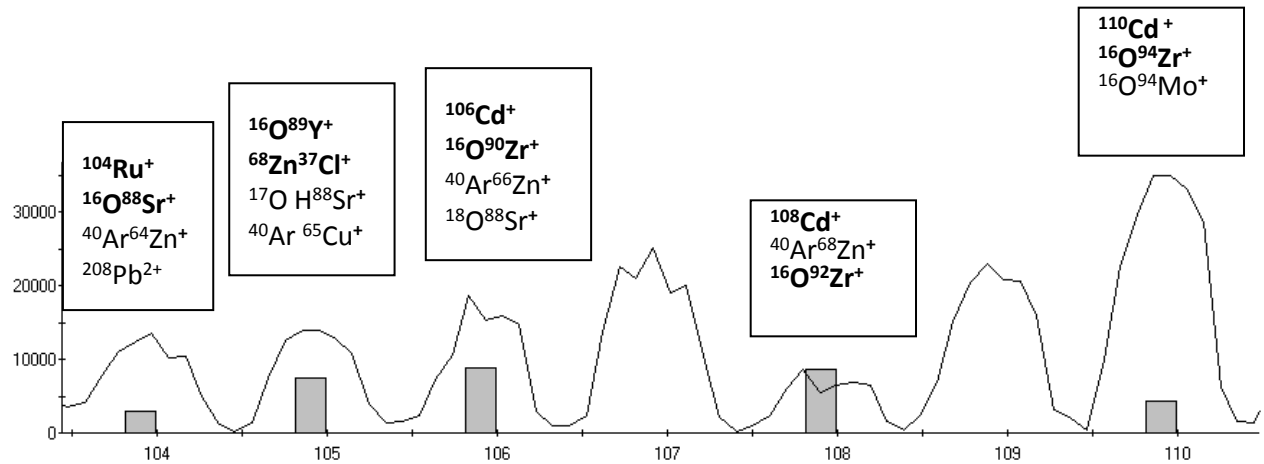
- ICP-MS tekniikassa esiintyy myös matriisihäiriöitä

Taulukkoa. Esimerkkejä happomatriisin aiheuttamista häiriöistä

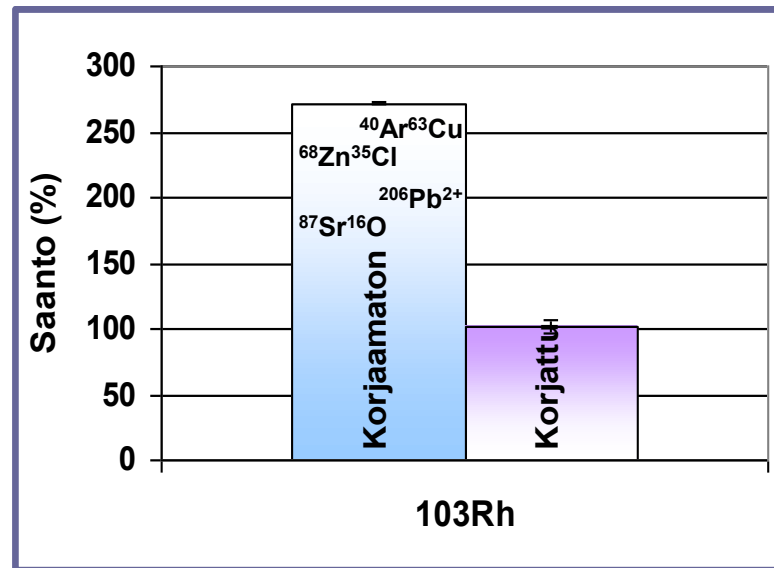
Ioni	m/z	Spektraalinen peittäjä	Aiheuttaja
ClO^+	51	^{51}V	HCl, HClO_4
ArN^+	54	^{54}Fe	HNO_3
SO_2^+	64	^{64}Zn , ^{64}Ni	H_2SO_4
Cl_2^+	70	^{70}Zn , ^{70}Ge	HCl, HClO_4
ArCl^+	75	^{75}As	HCl, HClO_4



ICP-MS – Spektraaliset häiriöt



Kuva. Tiepölynäytteen Pd isotooppipatteri ja esimerkkejä mahdollisista häiriöistä.



Kuva. Radiumin saantoprosentit tiepölynäytteestä (BCR-723). Korjattu ja korjaamaton tulos.



ICP-MS – Spektraalisten häiriöiden matemaattinen korjaus

$$I_{Pt} = I_{Pt,s} - (I_{Hf,s} R_{HfO})$$

I_{Pt} = Korjattu signaali

$I_{Pt,s}$ = Analyytin signaali + häiriö

$I_{Hf,s}$ = näytteestä mitattu Hf signaali

R_{HfO} = Standardiliuosten/näytteiden avulla määritetty HfO/Hf-suhde

Taulukko. Matemaattisen korjauksen vertailua Te-kerasaostukseen ja mikroaaltoavusteiseen samepisteuuttoon

	Alkuaine		Matem. korjaus	Te-kerasaostus
Näyte	/isotooppi	Sertifioitu ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Mitattu ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Mitattu ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
BCR-723	^{195}Pt	81.3±3.3	82.3±4.5	78.0±5.8
	^{103}Rh	12.8±1.2	13.5±1.2	14.8±0.8
Pölynäyte (G4)	^{195}Pt	-	71.9±6.1	80.6±2.5
			Matem. korjaus	MW-CPE
BCR-723	^{195}Pt	81.3±3.3	76±8	75±11

Lähteet:

Niemelä M., Perämäki P., Piispanen J., Poikolainen J., Analytica Chimica Acta, 2004 (521/2) 137-142

Niemelä M., Huttunen S.M., Gornostayev S.S. Perämäki P., Microchimica Acta, 2009, (166) 255-260



ICP-MS – Sisäinen standardointi

- ICP-MS mittauksessa esiintyviä matriisihäiriöitä voidaan kompensoida sisäisellä standardoinnilla.
- Sisäisellä standardoinnilla korjataan usein esim. näytteensyöttötehokkuuden muutoksista aiheutuvia matriisiefektejä
- Sisäisen standardin valinnassa on huomioitava mm.
 - Ionisaatioenergia
 - Atomimassa

Alkuaine	Isotooppi	1. ionisaatiopotentiaali (eV)
Rh	103	7.45
Pd	105	8.34
Pt	195	8.95
Ru	101	7.36
In	115	5.78
Ir	191	8.96
Au	197	9.22



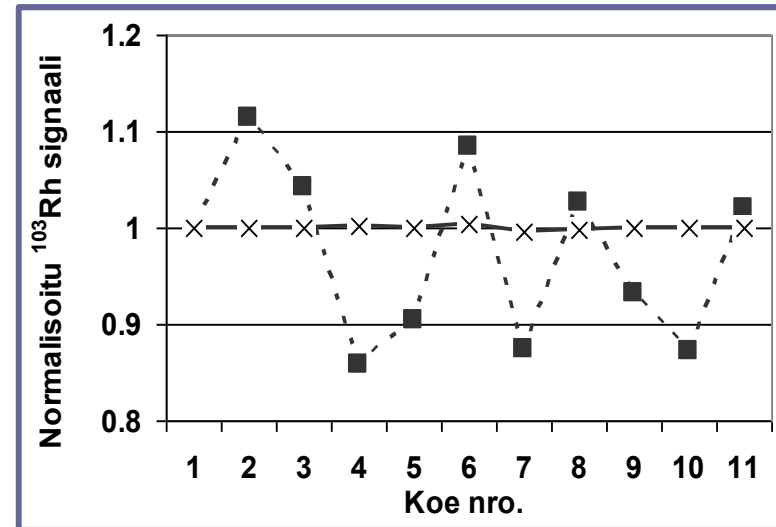
ICP-MS – Sisäinen standardointi

- Koesuunnitelun avulla on mahdollista tutkia eri sisäisten-standardien kykyä korjata matriisihäiriöitä.

Taulukko. Tutkitut muuttujat ja niiden tasot

Faktori	Taso		
	Matala (-)	Keskipiste (0)	Korkea (+)
RF Teho (W)	1300	1330	1360
Näytteensyöttö (mL min ⁻¹)	0.4	0.6	0.8
HNO ₃ / HCl (mol L ⁻¹)	0.1 / 0.05	0.25 / 0.125	0.4 / 0.2

Lähde: Niemelä M., Kola H., Perämäki P., Piispanen J., Poikolainen J.,
Microchimica Acta, 2005 (150/3-4) 211-217



Kuva. Korjaamaton (■) ja ¹⁰¹Ru-¹⁹¹Ir korjattu (×) ¹⁰³Rh intensiteetti. Tulokset normalisoitu ensimmäiseen mittaukseen

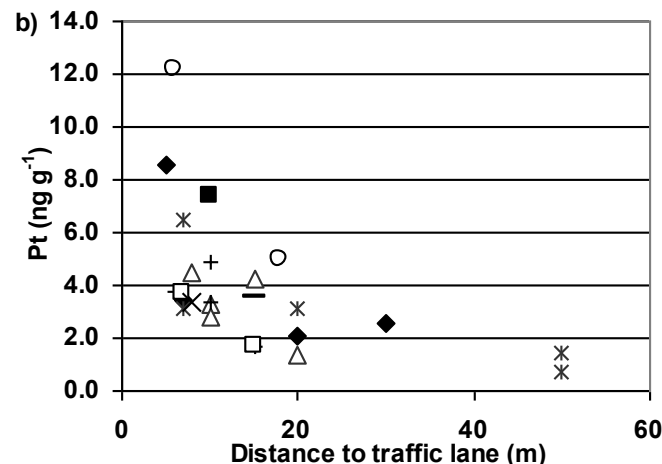
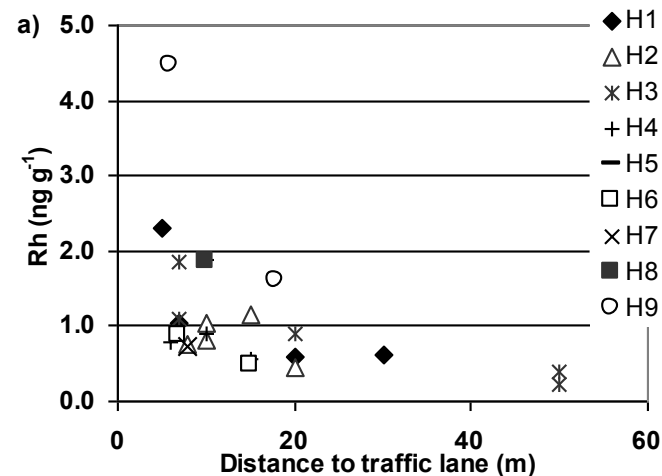


Pt ja Rh toteamisrajojen vertailua ja tuloksia sammalnäytteille

- Näytteenkäsittely:
 - 500 mg näytettä
 - Esim. 8 ml aqua regia (HCl:HNO₃, 3:1)
 - Mikroaaltouunihajotus 200 °C:ssa
 - Laimennos 50 ml:aan
 - ICP-OES:lla suora mittaus
 - ICP-MS näyte laimennetaan (1:10) ennen mittausta
 - ICP-MS menetelmää voidaan käyttää esim ympäristönäytteiden Pt ja Rh pitoisuuksien mittaamiseen (ks. Kuva)

Taulukko. Toteamisrajat eri tekniikoille

Alkuaine	ICP-OES (mg/kg)	ICP-MS (mg/kg)
Pt	1.4	0.001
Rh	0.4	0.0004



Lähde: Niemelä M., Piispanen J., Poikolainen J., Perämäki P., Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2007 (52) 347-354





Kiitos mielenkiinnosta!

Kysymyksiä?

Ota rohkeasti yhteyttä:

Matti.Niemela@oulu.fi

Käy tutustumassa:

<http://www.oulu.fi/chemistry/>

<http://cc.oulu.fi/~hilabwww/>

<http://cc.oulu.fi/~maniemel/>

