



# 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 painekontrollointi)
  - Lisäksi laboratoriossa puhdistilat työskentelyyn



# Kvantitatiivisen analyysin vaiheet

Analysimenetelmän valinta

Näytteenotto

Laboratorionäytteet valmistus

Näytteenkäsittely

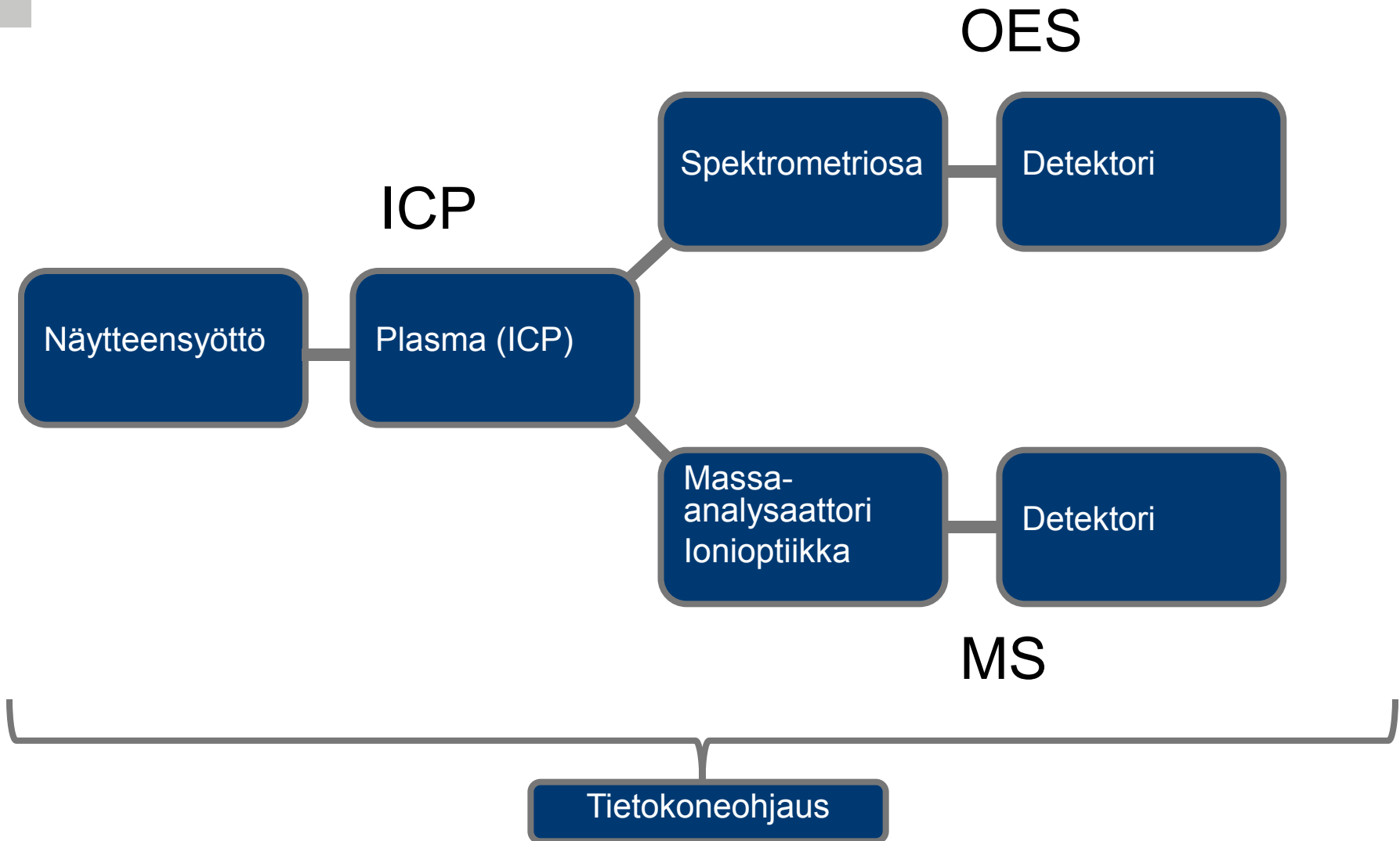
Häiriöiden poisto

**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



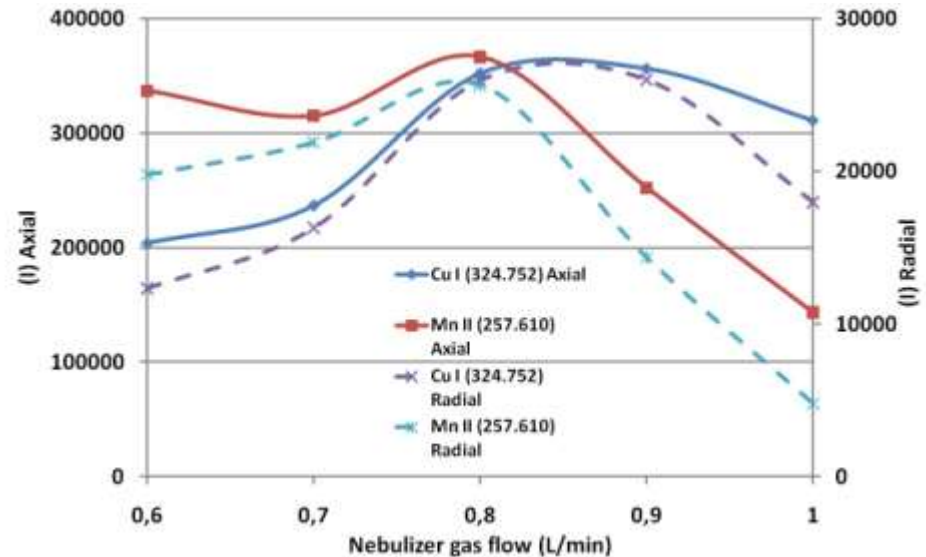
# Häiriöt ICP-OES -tekniikassa

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



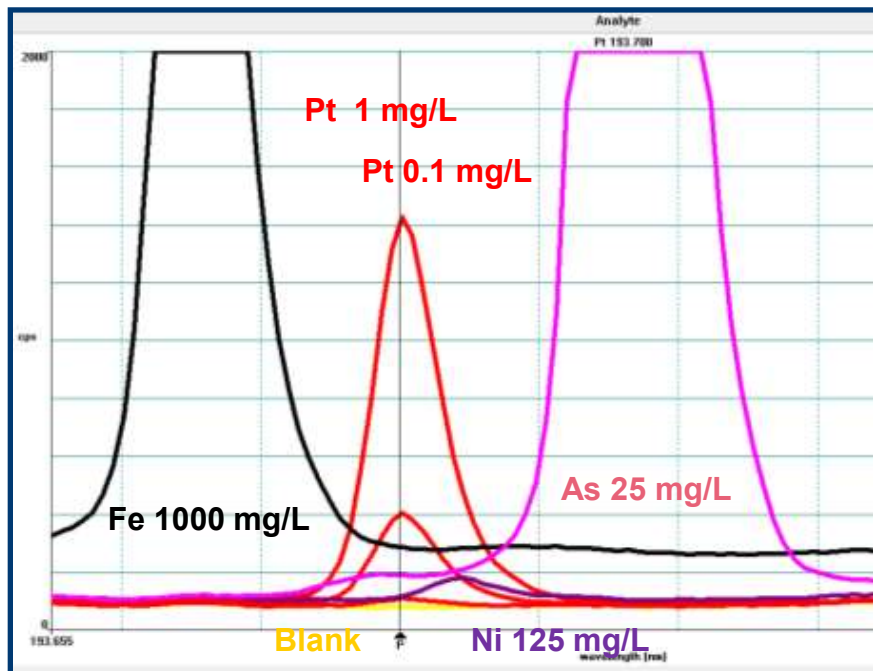
# ICP-OES mittauksen optimointia

- 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

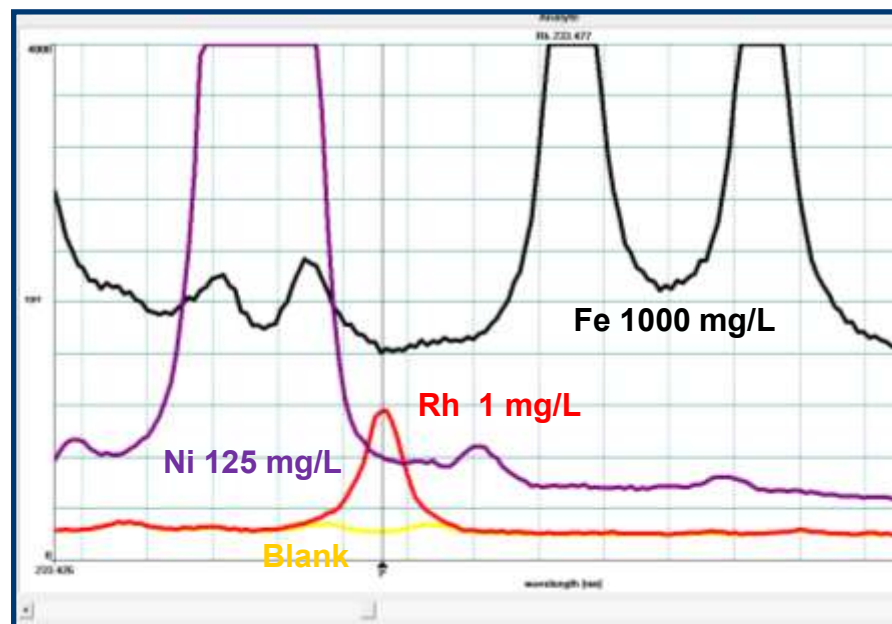


# ICP-OES – Spektraaliset häiriöt

**Pt 193.700**



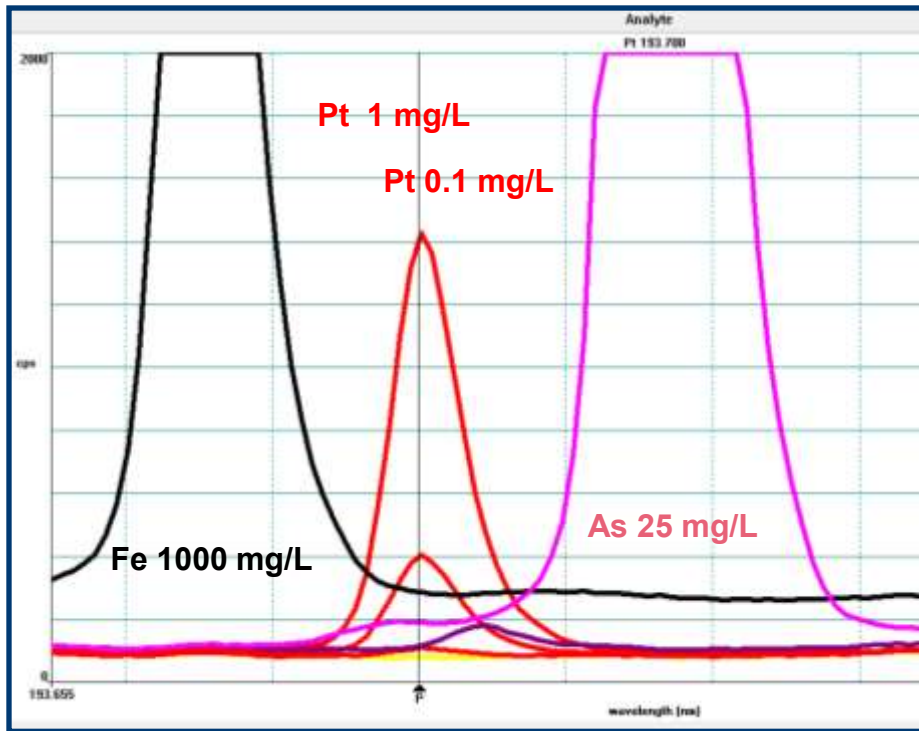
**Rh 233.477**



# ICP-OES – Spektraaliset häiriöt

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

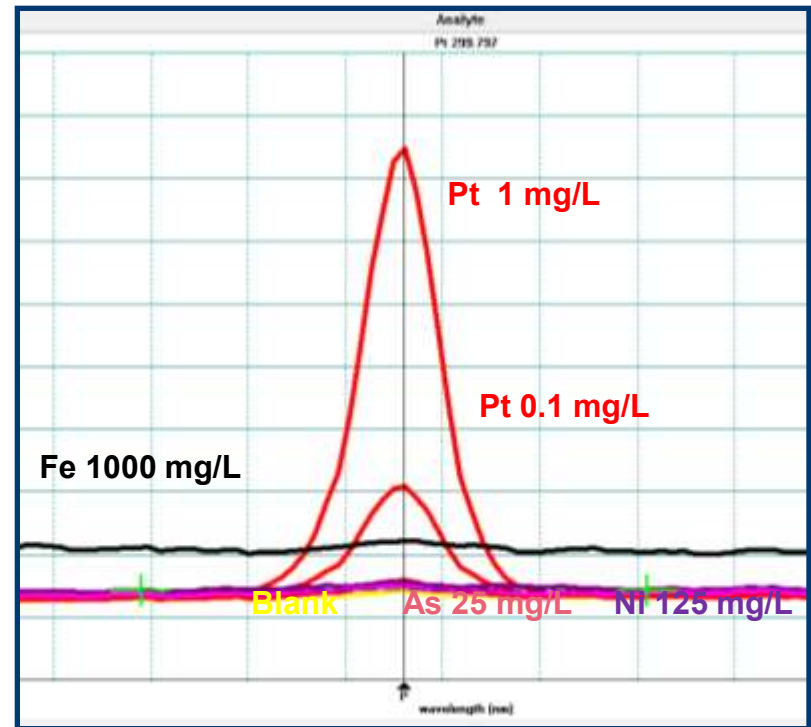
**Pt 193.700**



Blank

Ni 125 mg/L

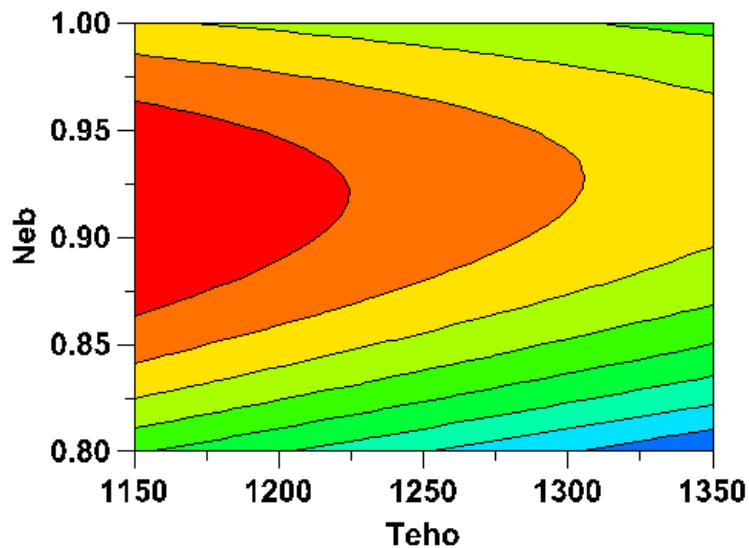
**Pt 299.797**



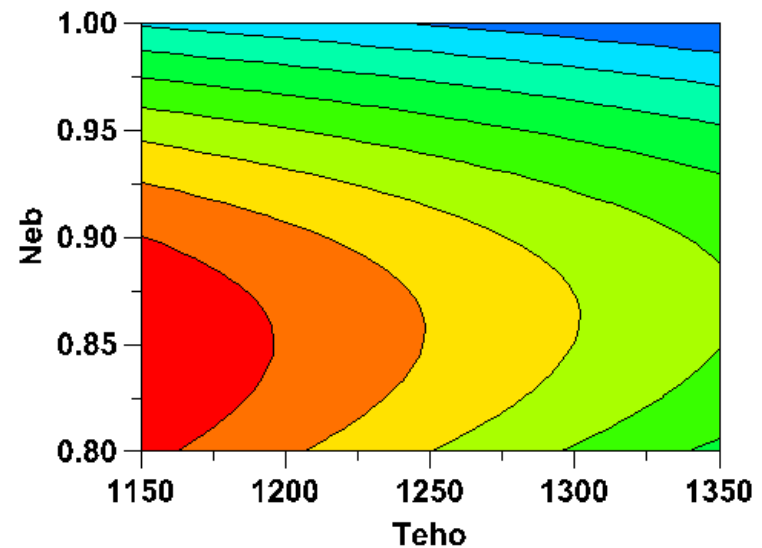
# ICP-OES - Plasman teho ja sumutuskaasun virtausnopeus

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

Pt 265

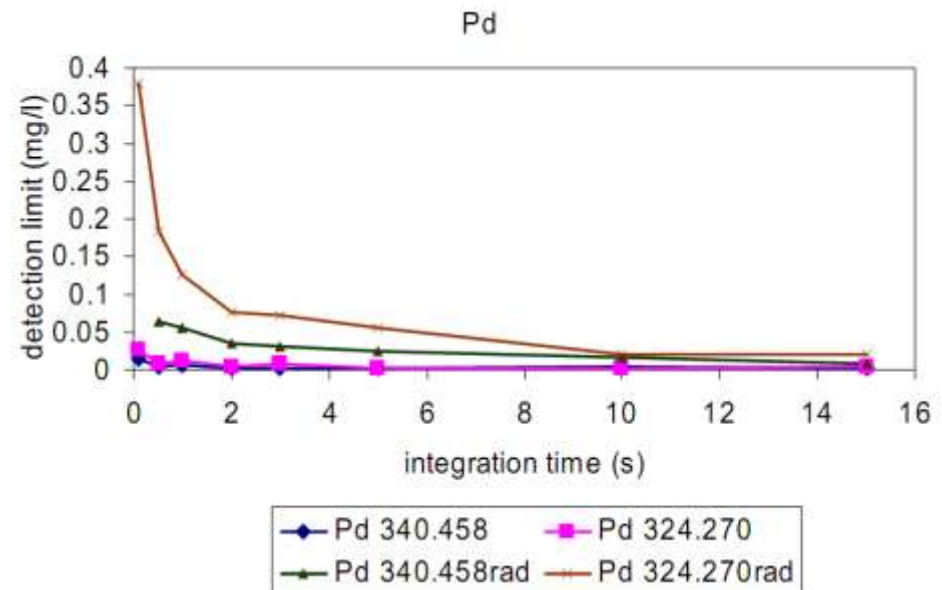
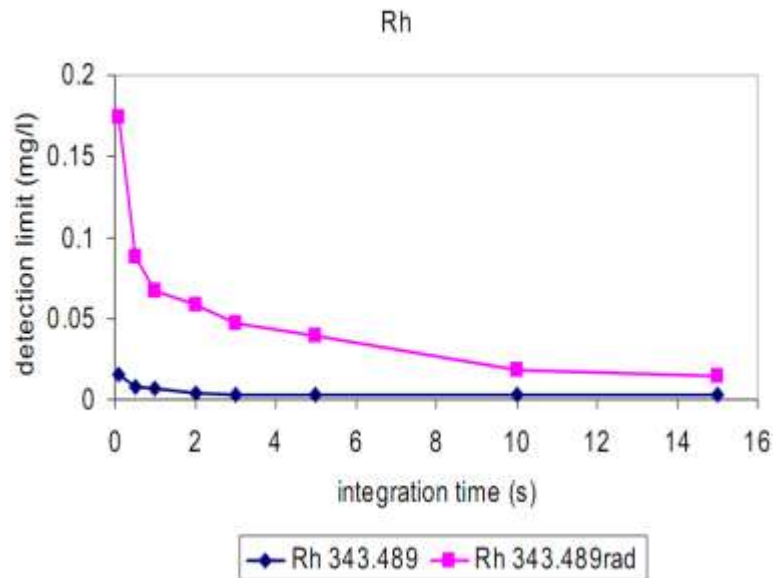


Pt 214



# ICP-OES - Integrointiajan vaikutus toteamisrajaan

- Integrointiajalla voi vaikuttaa herkkyyteen ja toteamisrajaan.
- Mikäli laitteen ryömintä ja taustakorjaus vaikuttavat merkittävästi tot. rajaan, 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

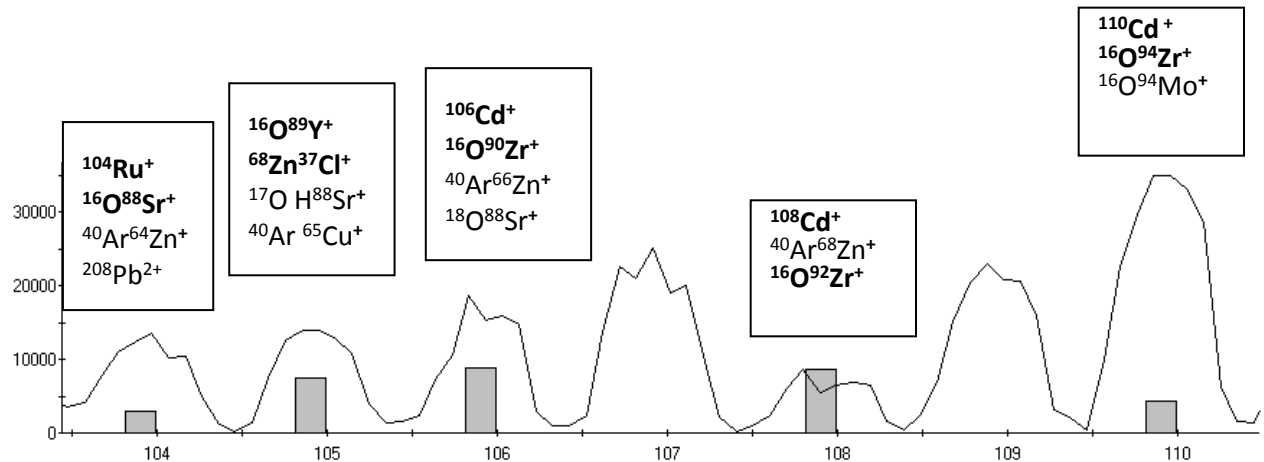
- ICP-MS tekniikassa esiintyy myös matriisihäiriöitä

**Taulukkoa.** Esimerkkejä happomatriisin aiheuttamista häiriöistä

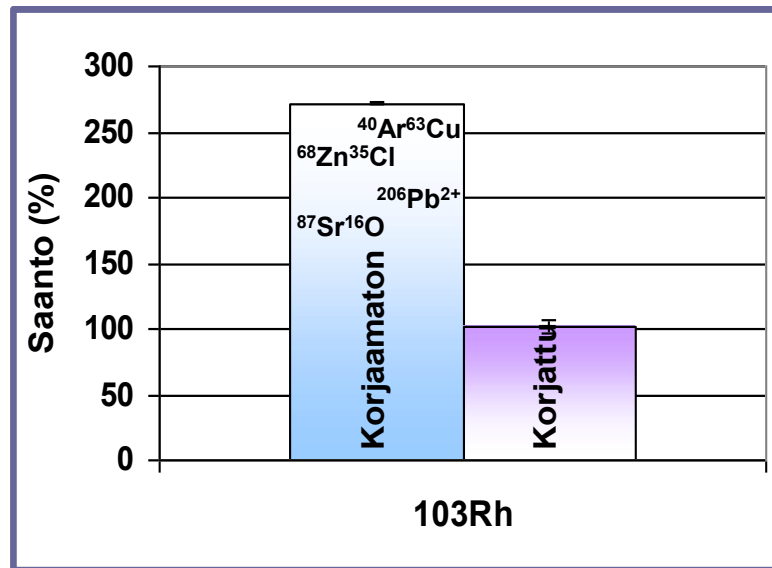
Ioni	m/z	Spektraalinen peittäjä	Aiheuttaja
$\text{ClO}^+$	51	$^{51}\text{V}$	HCl, $\text{HClO}_4$
$\text{ArN}^+$	54	$^{54}\text{Fe}$	$\text{HNO}_3$
$\text{SO}_2^+$	64	$^{64}\text{Zn}$ , $^{64}\text{Ni}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{Cl}_2^+$	70	$^{70}\text{Zn}$ , $^{70}\text{Ge}$	HCl, $\text{HClO}_4$
$\text{ArCl}^+$	75	$^{75}\text{As}$	HCl, $\text{HClO}_4$



# 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	$^{195}\text{Pt}$	81.3±3.3	82.3±4.5	78.0±5.8
	$^{103}\text{Rh}$	12.8±1.2	13.5±1.2	14.8±0.8
Pölynäyte (G4)	$^{195}\text{Pt}$	-	71.9±6.1	80.6±2.5
			Matem. korjaus	MW-CPE
BCR-723	$^{195}\text{Pt}$	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



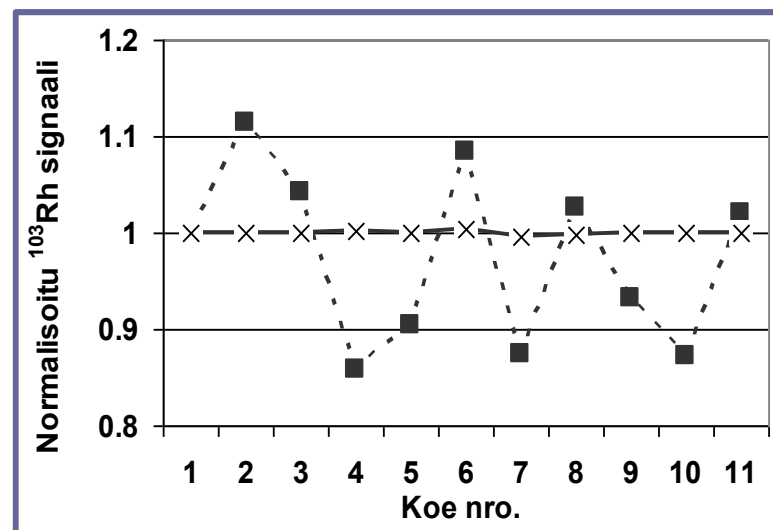
# ICP-MS – Sisäinen standardointi

- 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 <sup>-1</sup> )	0.4	0.6	0.8
HNO <sub>3</sub> / HCl (mol L <sup>-1</sup> )	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 <sup>101</sup>Ru-<sup>191</sup>Ir korjattu (×) <sup>103</sup>Rh intensiteetti. Tulokset normalisoitu ensimmäiseen mittaukseen

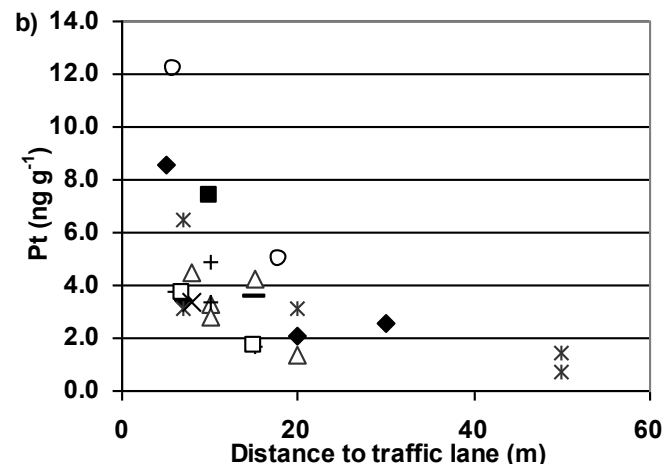
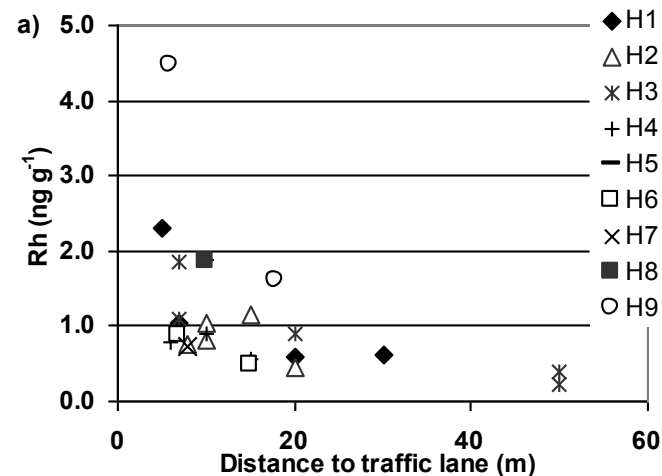


# Pt ja Rh toteamisrajojen vertailua ja tuloksia sammalnäytteille

- Näytteenkäsittely:
  - 500 mg näytettä
  - Esim. 8 ml aqua regia (HCl:HNO<sub>3</sub>, 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/>

