

1^η Διάλεξη
4 Δεκ. 2014

«Τεχνικές Χρωματογραφίας και Φασματομετρίας Μάζας»

ΕΝΟΤΗΤΑ 2

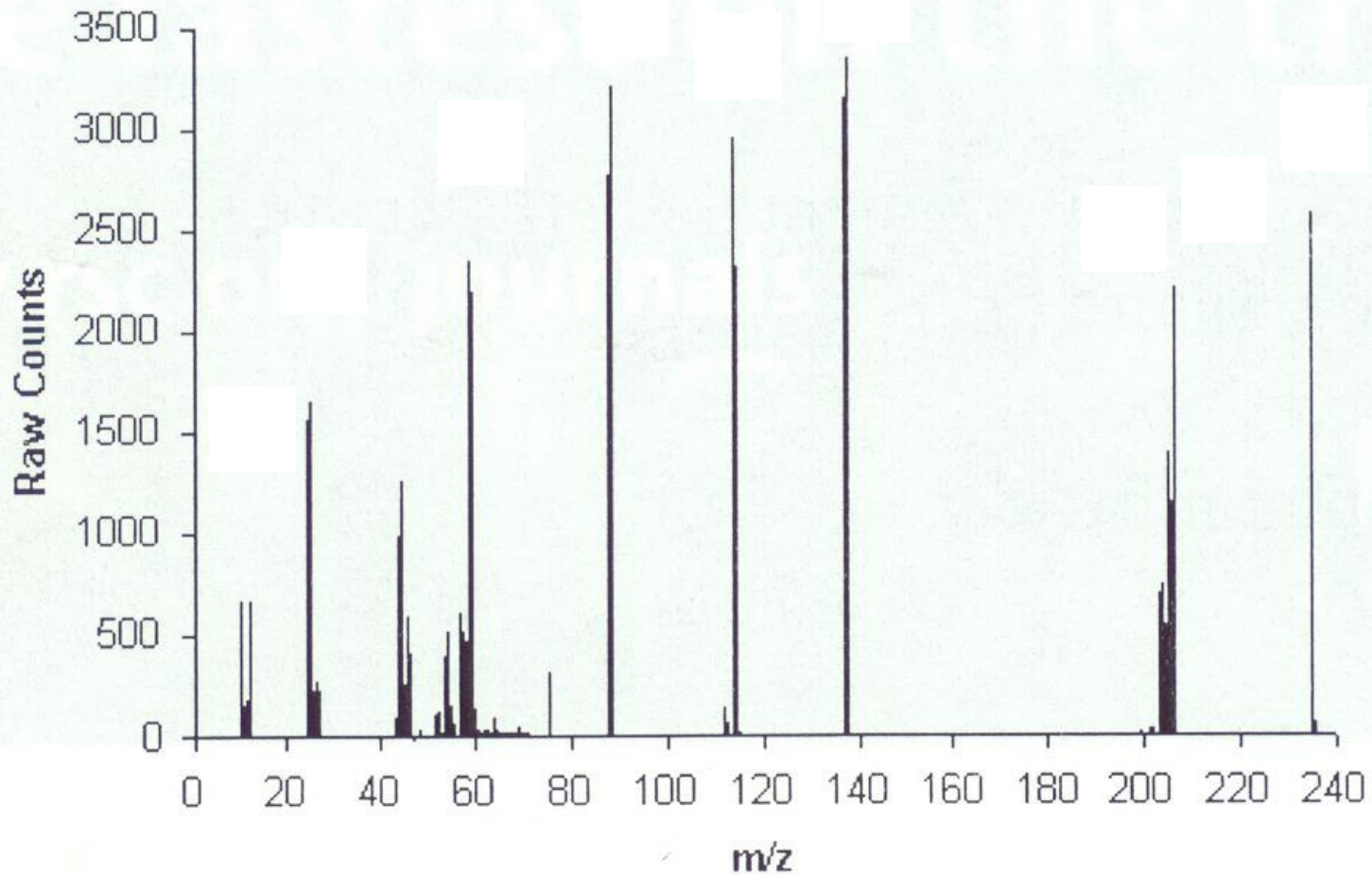
Σπύρος Περγαντής

A206

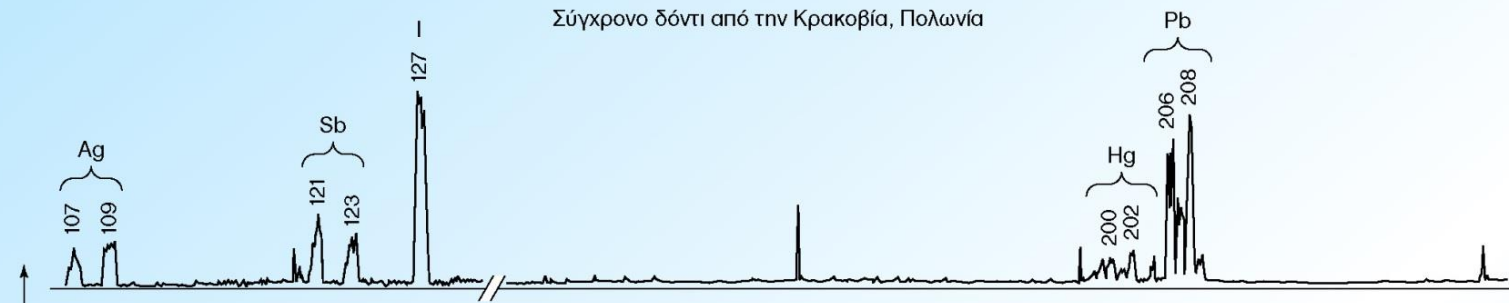
2810 545084

spergantis@chemistry.uoc.gr

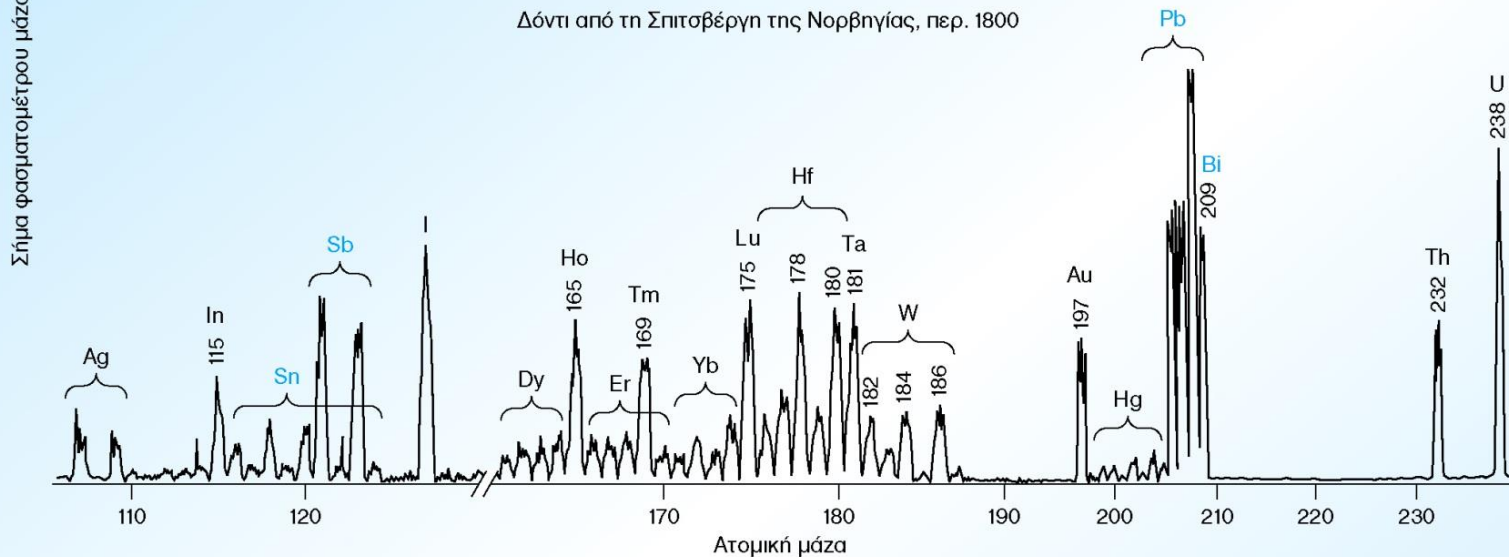
Φάσμα ICP-MS



Σύγχρονο δόντι από την Κρακοβία, Πολωνία



Δόντι από τη Σπιτοβέργη της Νορβηγίας, περ. 1800



Προφίλ με τις κνοποσότητες στοιχείων από δόντι σύγχρονου ανθρώπου και από άνθρωπο που έζησε στη Σκανδιναβία πριν από 200 χρόνια. [Από A. Cox, F. Keenan, M. Cooke, & J. Appleton, "Trace Element Profiling of Dental Tissues Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry," *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 354, 254.]

Προσδιορισμός ισοτόπων Sr

Were human ancestors 'stay-at-home dads'?

by Gozde Zorlu

Cosmos Online

Thursday, 2 June 2011

[Single page print view](#)

LONDON: A study of fossilised teeth from 19 hominins - early human ancestors that lived 2 million years ago - has suggested that the females tended to move away from their natal groups while the males stayed at home.

Teeth from eight *Australopithecus africanus* individuals and 11 *Paranthropus robustus* individuals thought to have lived around 1.8 to 2.2 million years ago were found in the Sterkfontein and Swartkrans cave sites in South Africa.

Based on the movements of the individuals, the new research published in the current issue of *Nature* provides a rare insight into the lives of our early ancestors by showing the first evidence of their social structure.

"We have the first direct glimpse of the geographic movements of early hominins, and it appears the females preferentially moved away from their residential groups," said co-author of the study, Sandi Copeland, a palaeoanthropologist at the University of Colorado in the U.S.

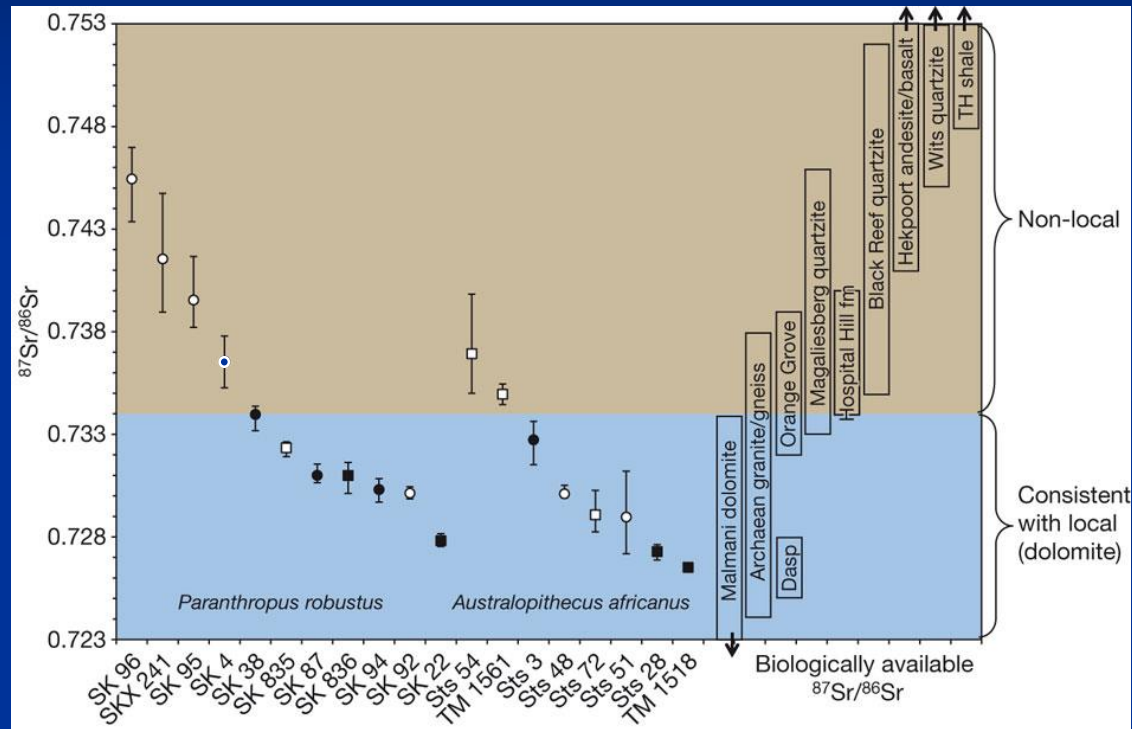


Paranthropus robustus. This specimen known as SK 48 is one of the best examples of *Paranthropus robustus* from Swartkrans cave, South Africa.

Credit: Darryl de Ruiter

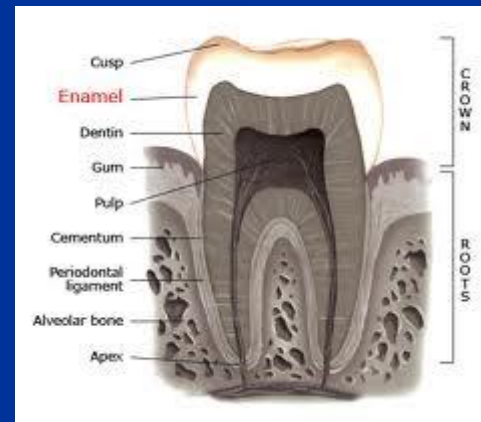


Strontium isotope ratios of australopith tooth enamel and biologically available $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios across the Sterkfontein Valley.

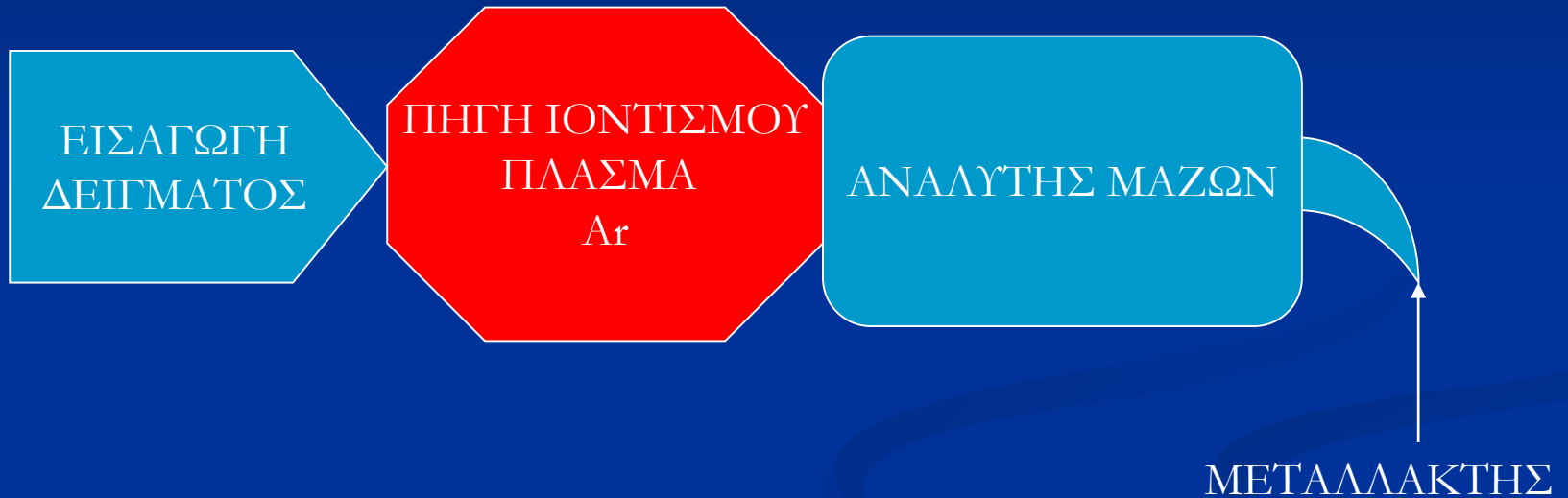


SR Copeland *et al. Nature* **474**, 76-78 (2011) doi:10.1038/nature10149

Applications of Sr Isotopes in Archaeology



ICP-MS

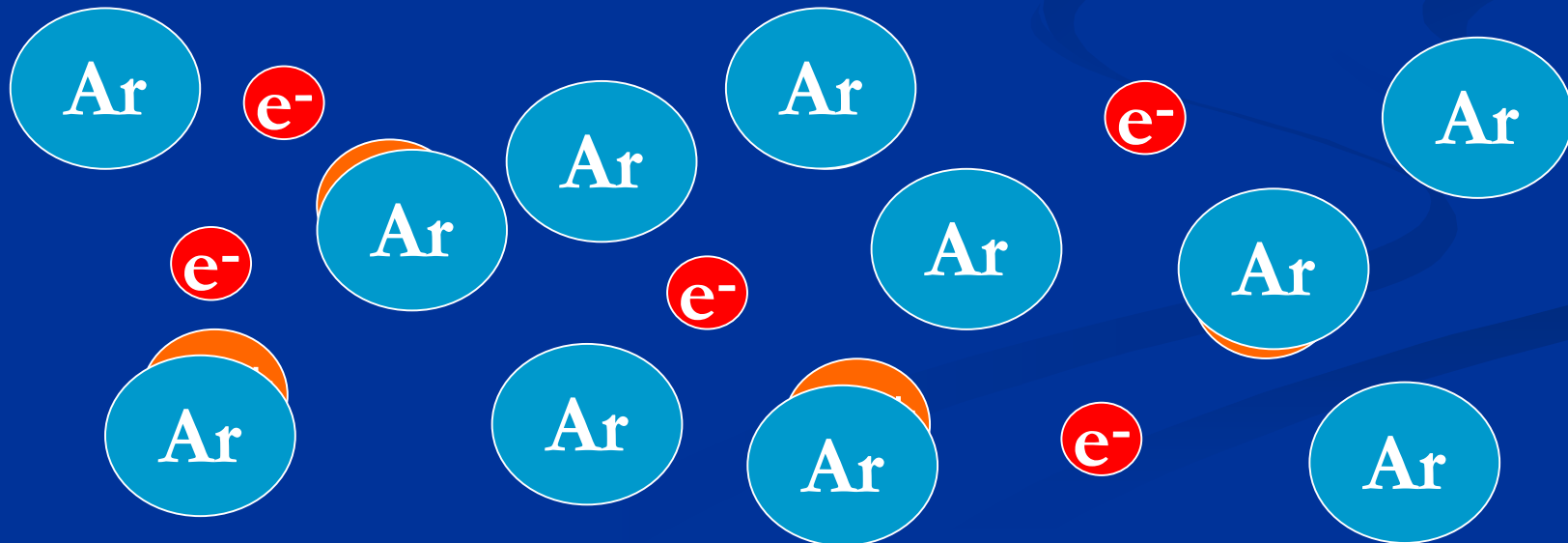


Φασματομετρία Μάζας Βασισμένη σε Πηγή Πλάσματος

Πλάσμα

Αέριο μίγμα

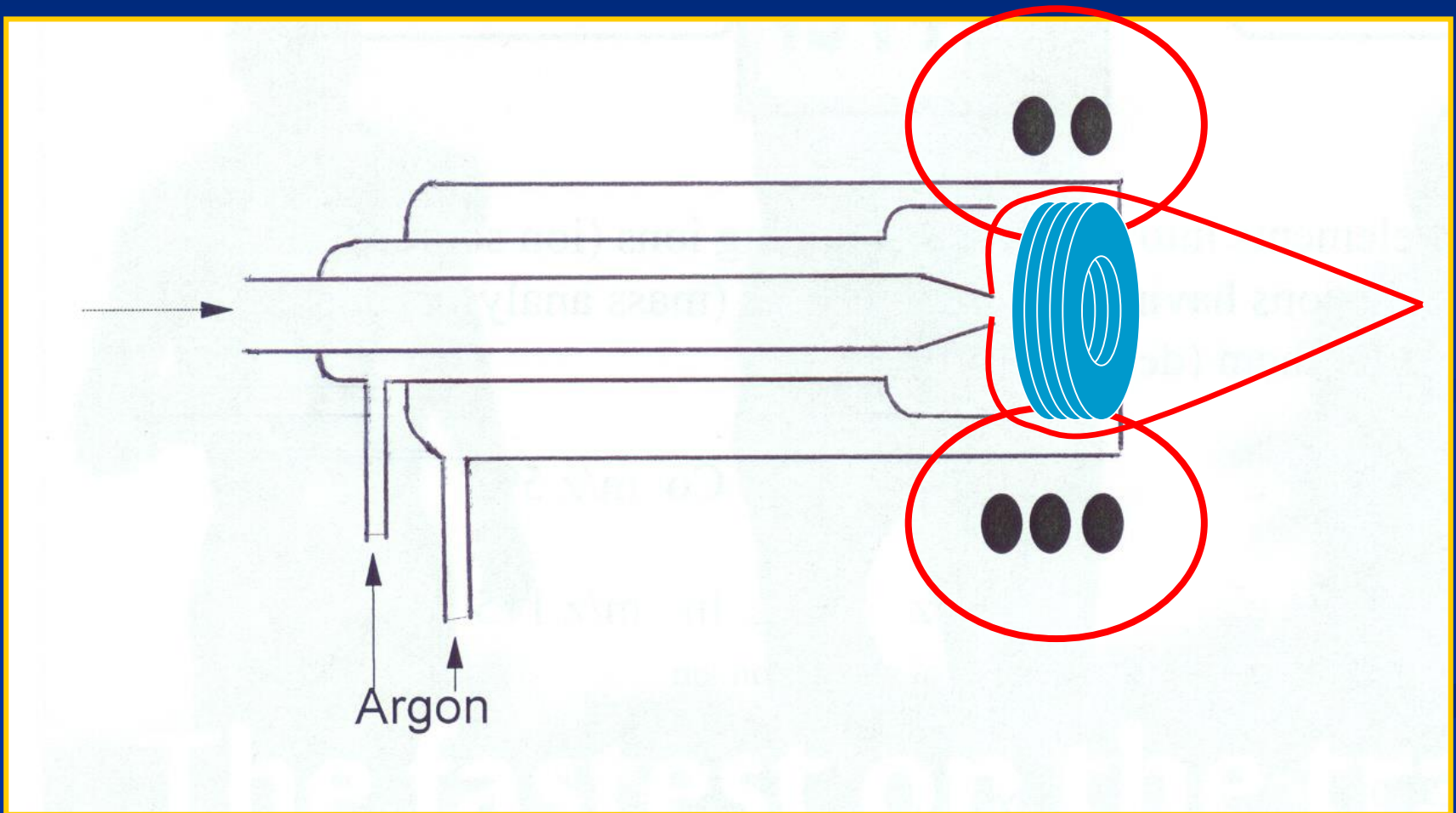
Σημαντικές ποσότητες κατιόντων και ηλεκτρονίων

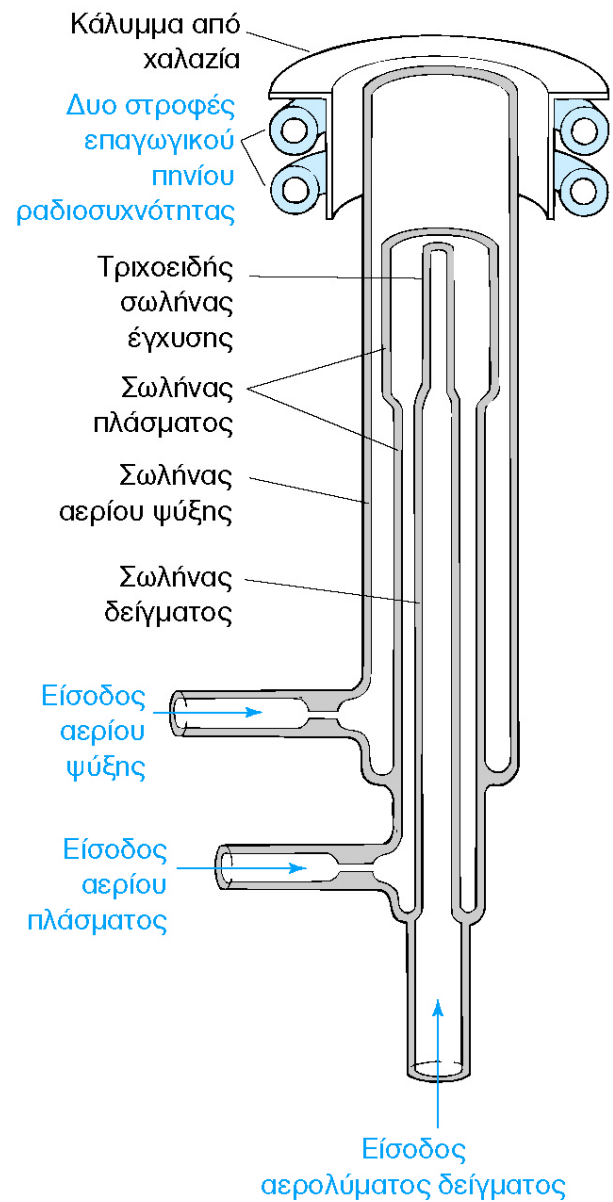


Η καρδιά του ICP-MS είναι το πλάσμα αργού (Ar)

- Ar αδρανές αέριο
- Πλάσμα Ar : αέριο Ar στο οποίο ένα μεγάλο ποσοστό των ατόμων Ar έχουν ιοντιστεί
 - Δυναμικό ιοντισμού Ar 15,76 eV
- Θεμελιώδη Χαρακτηριστικά
 - Υψηλή θερμοκρασία αερίου ($T_g = 5000-10000$ K)
 - Πυκνότητα αριθμού ηλεκτρονίων ($n_e = 1-3 \times 10^{15}$ cm⁻³)

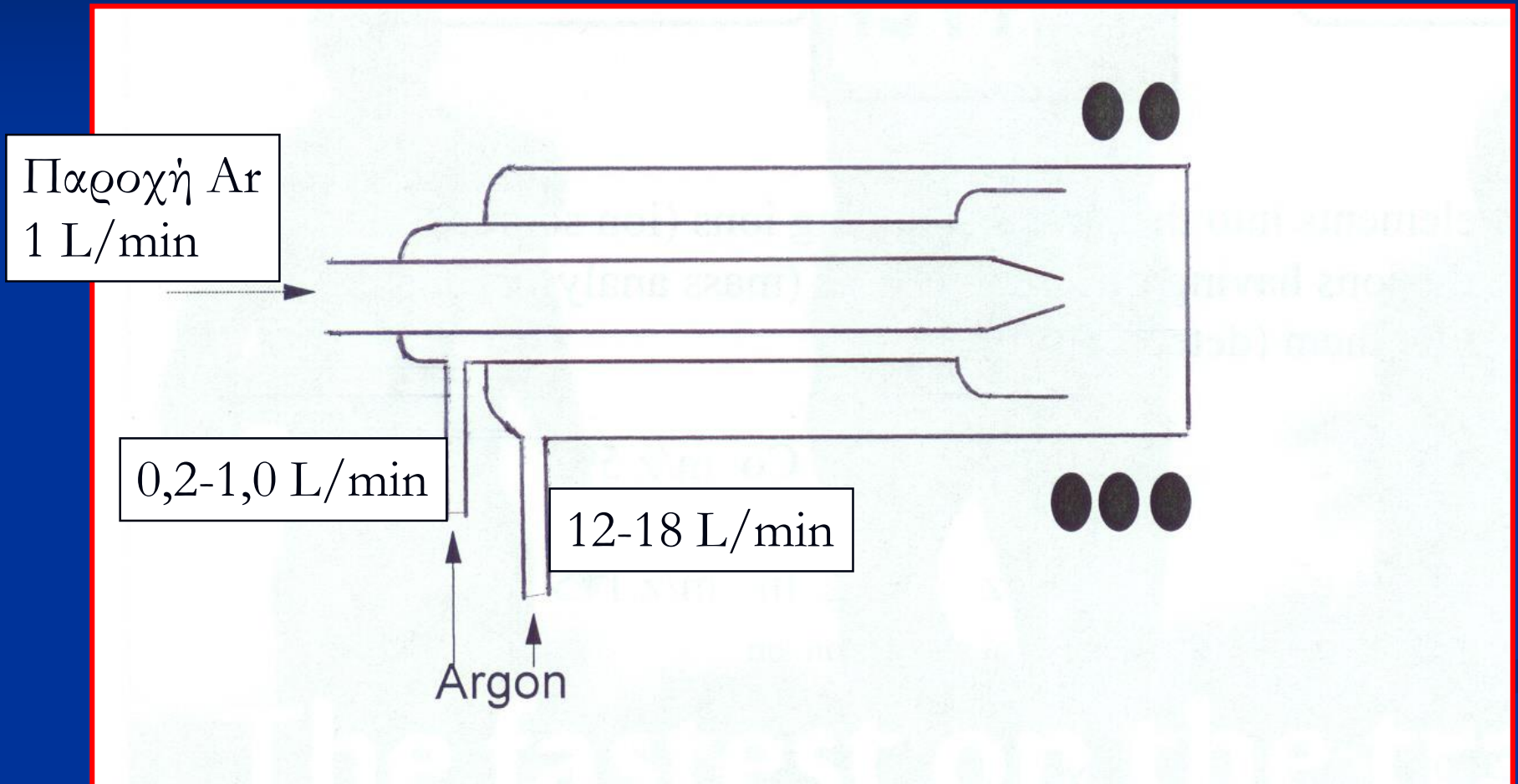
Πηγή ICP



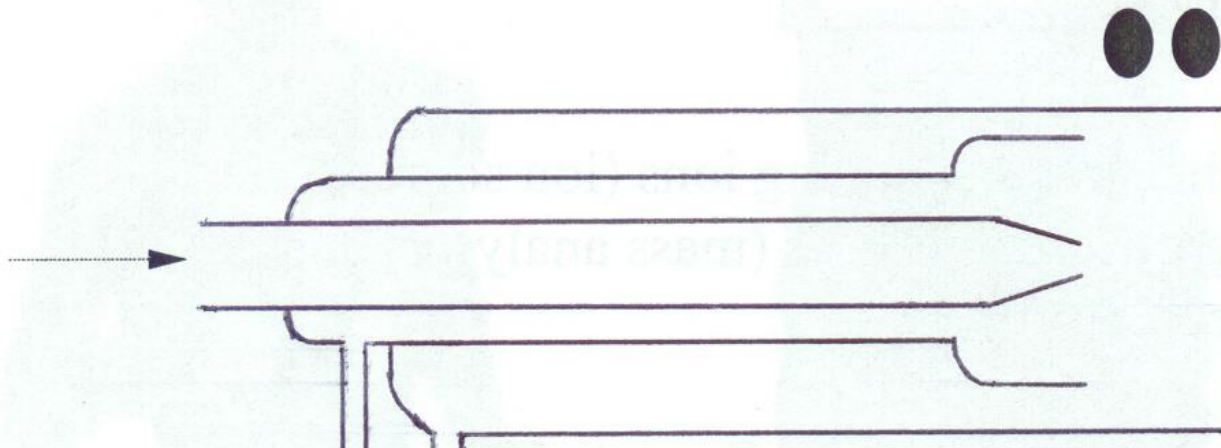


Εικόνα 21-12 Καυστήρας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. [Από R. N. Savage & G. M. Hieftje, "Miniature Inductively Coupled Plasma Source for Atomic Emission Spectrometry," *Anal. Chem.* **1979**, 51, 408.]

Η καρδιά του ICP-MS είναι το πλάσμα αργού (Ar)



Η καρδιά του ICP-MS είναι το πλάσμα αργού (Ar)



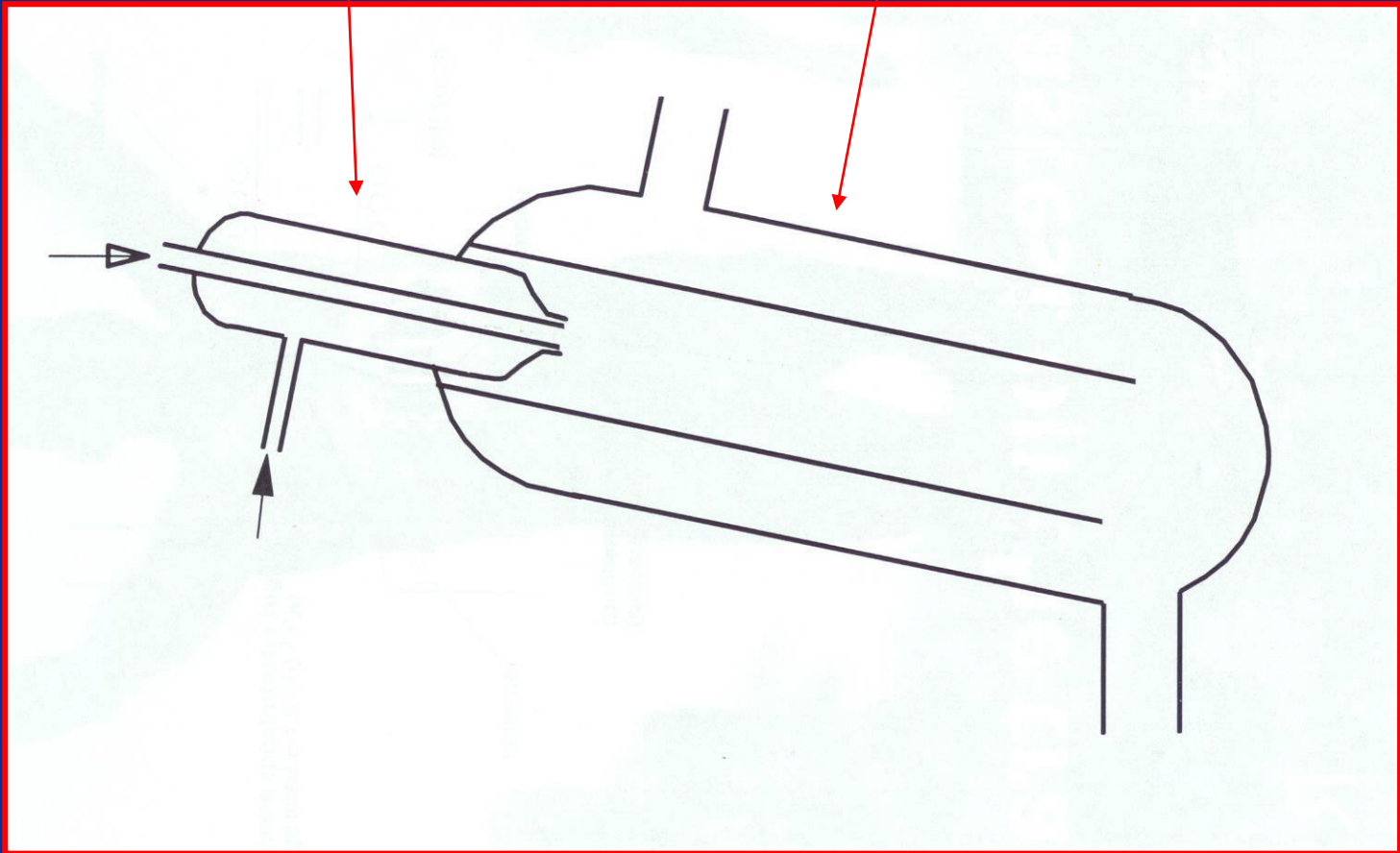
ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΝΤΟΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

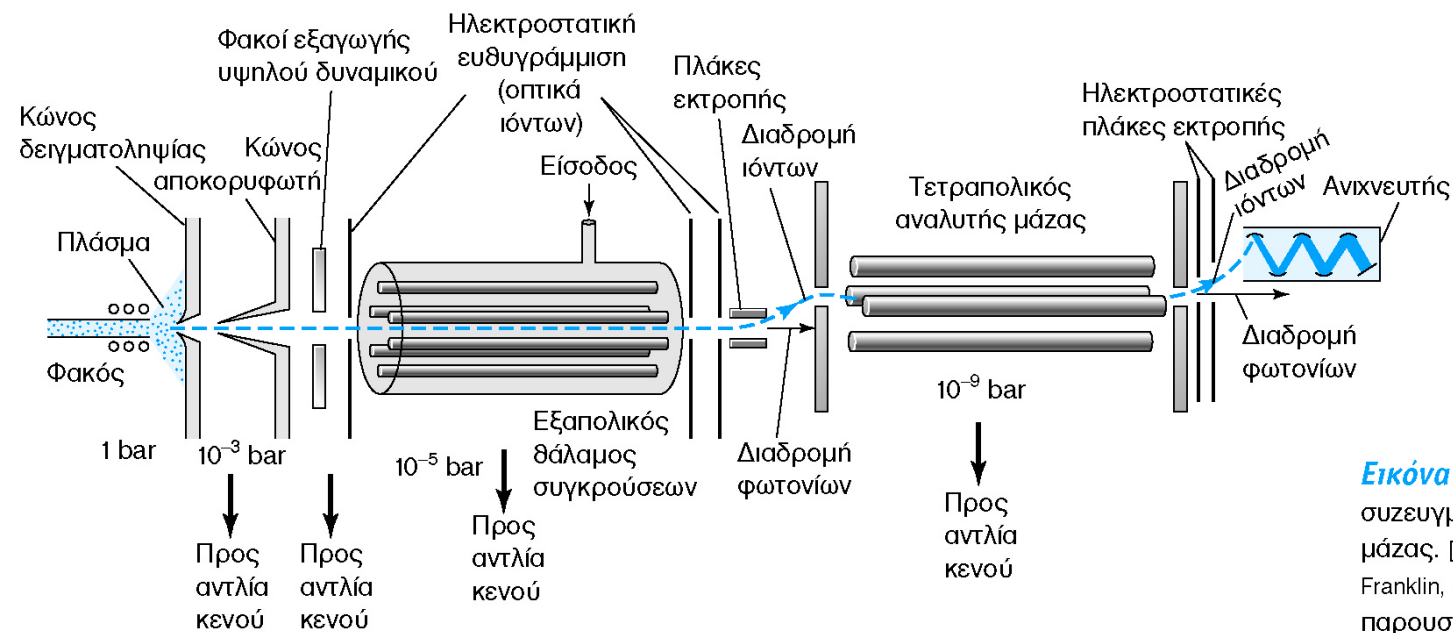
- Εξάτμιση διαλύτη
- Εξάτμιση στερεού
- Ατομοποίηση
- Διέγερση
- Ιοντισμός
- Αποδιέγερση – επανασυνδυασμός

ICP-MS



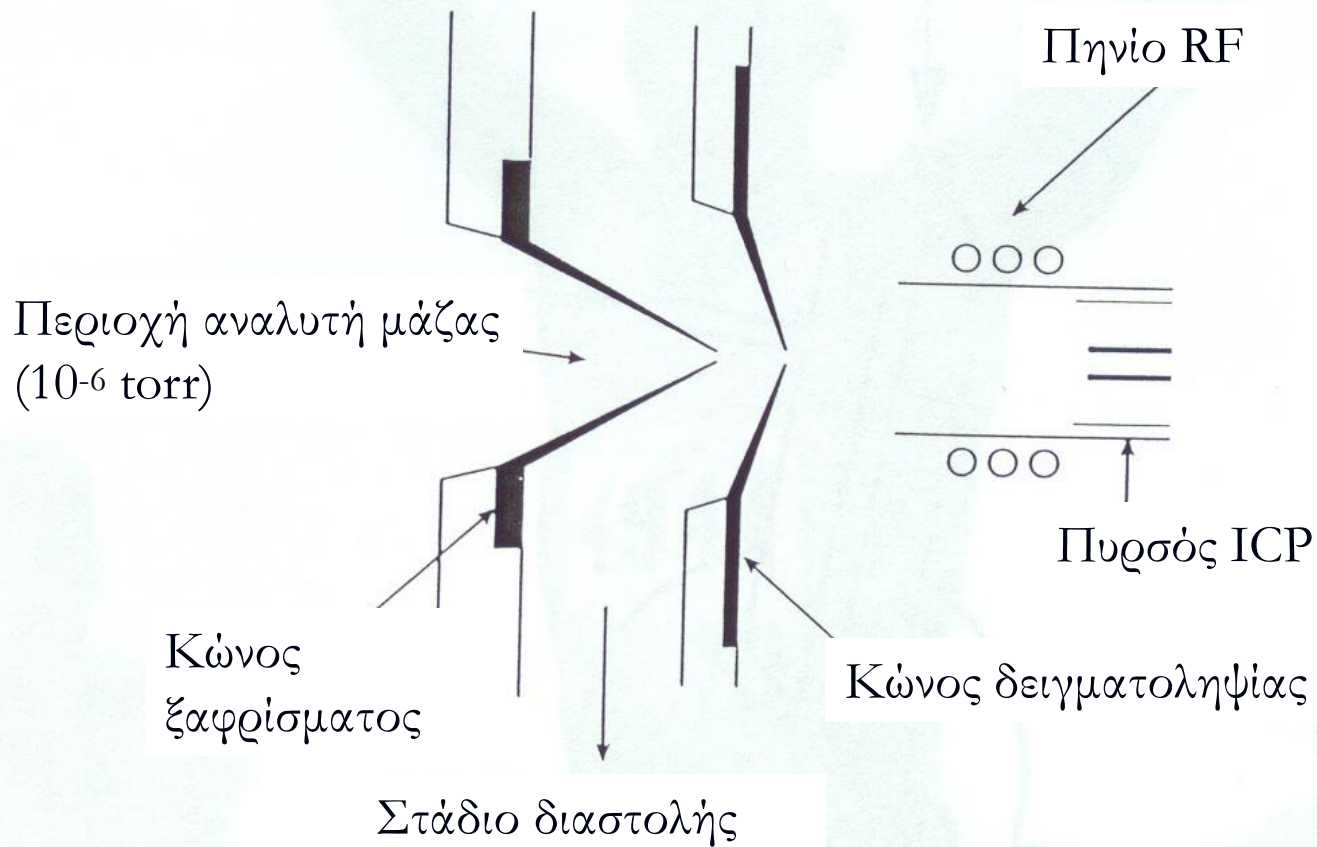
Εινερωτής και θάλαμος ψευασμού



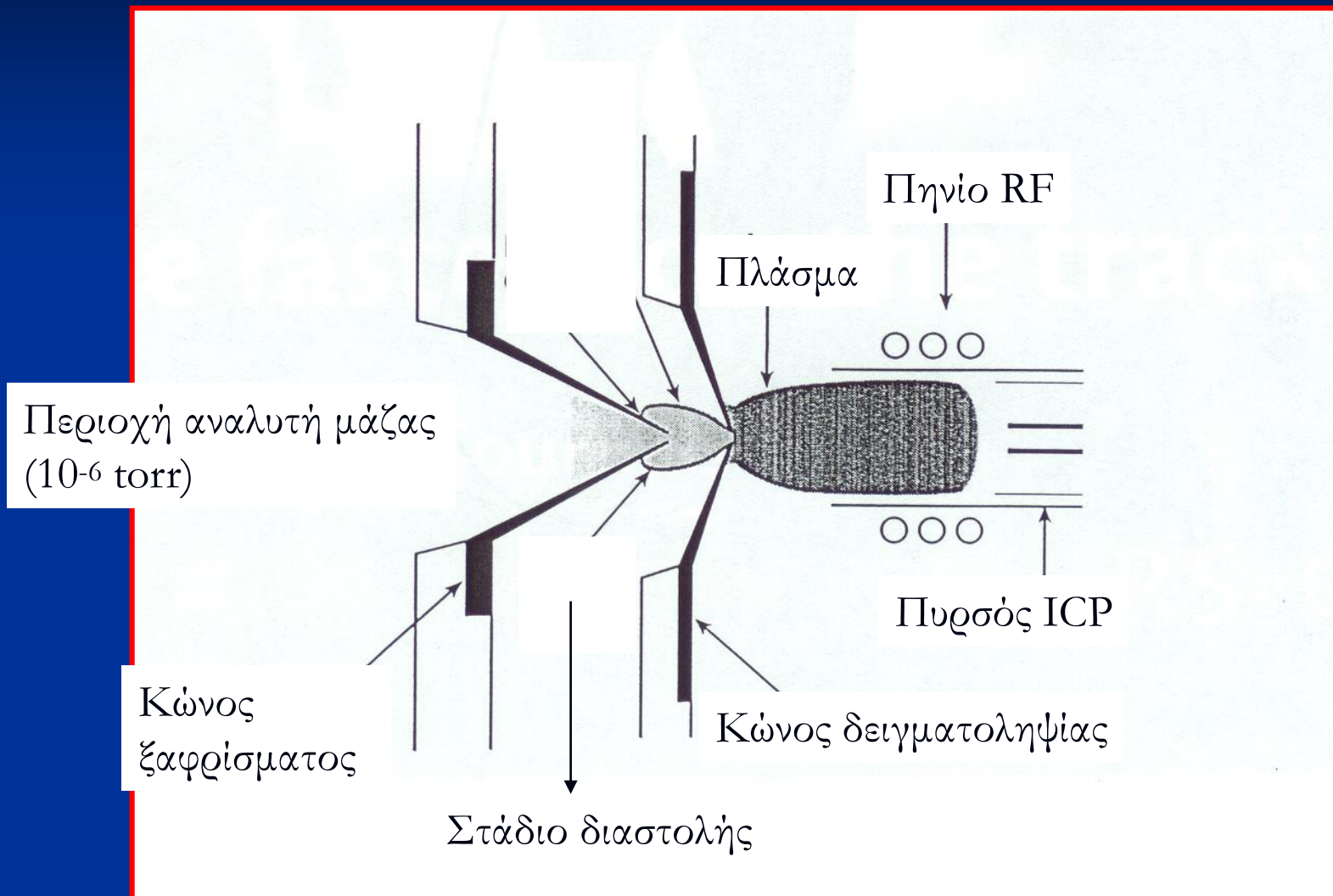


Εικόνα 21-29 Σύζευξη επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και φασματομετρίας μάζας. [Ευγενική παραχώρηση TJA Solutions, Franklin, MA.] Η φασματομετρία μάζας παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 22.

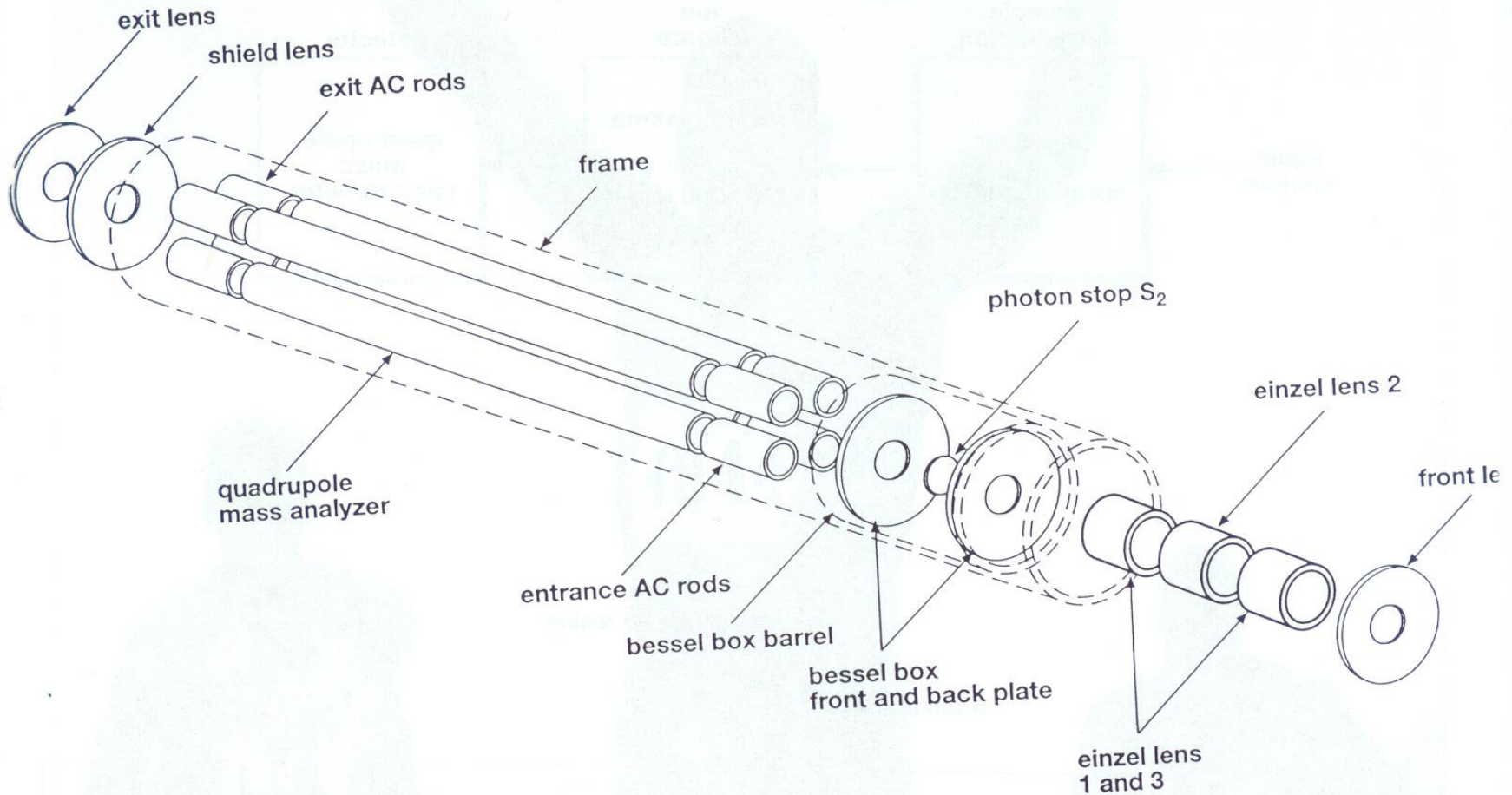
Διαφορικά Αντλούμενος Συζευκτής



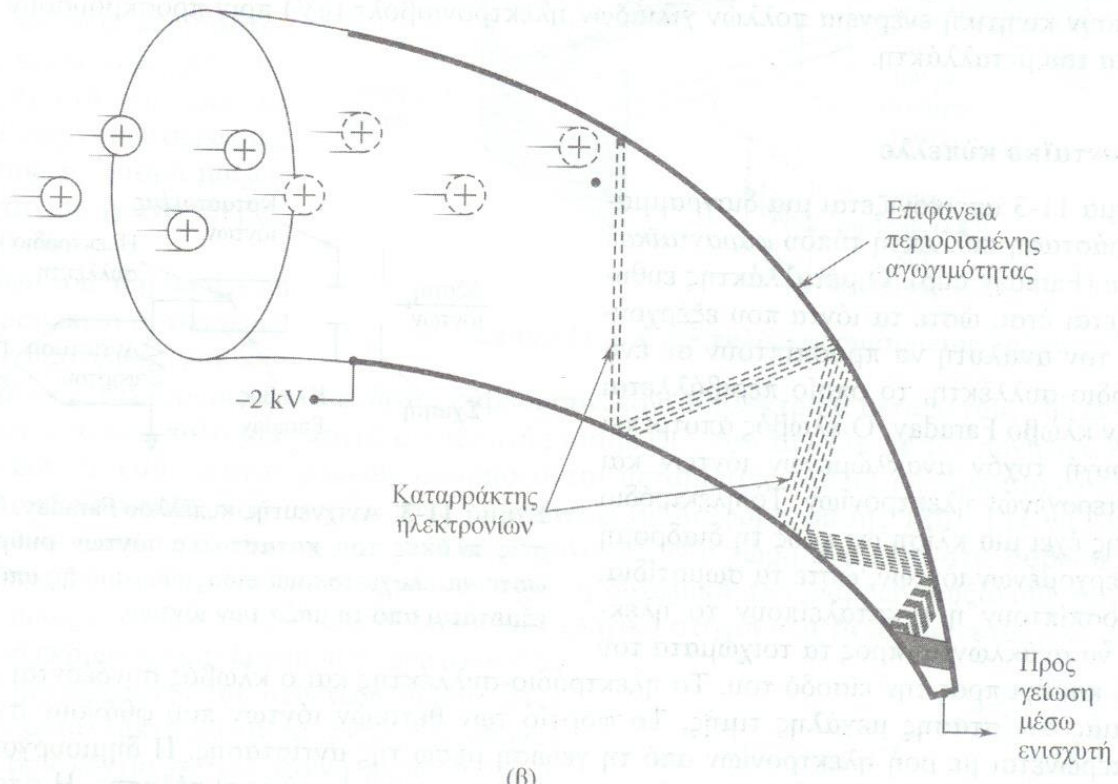
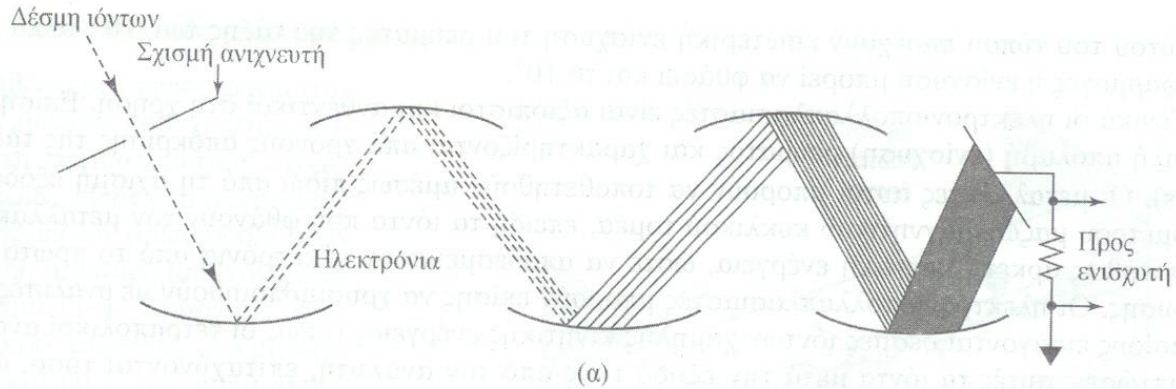
Διαφορικά Αντλούμενος Συζευκτής



Τετραπολικός Αναλυτής Μαζών

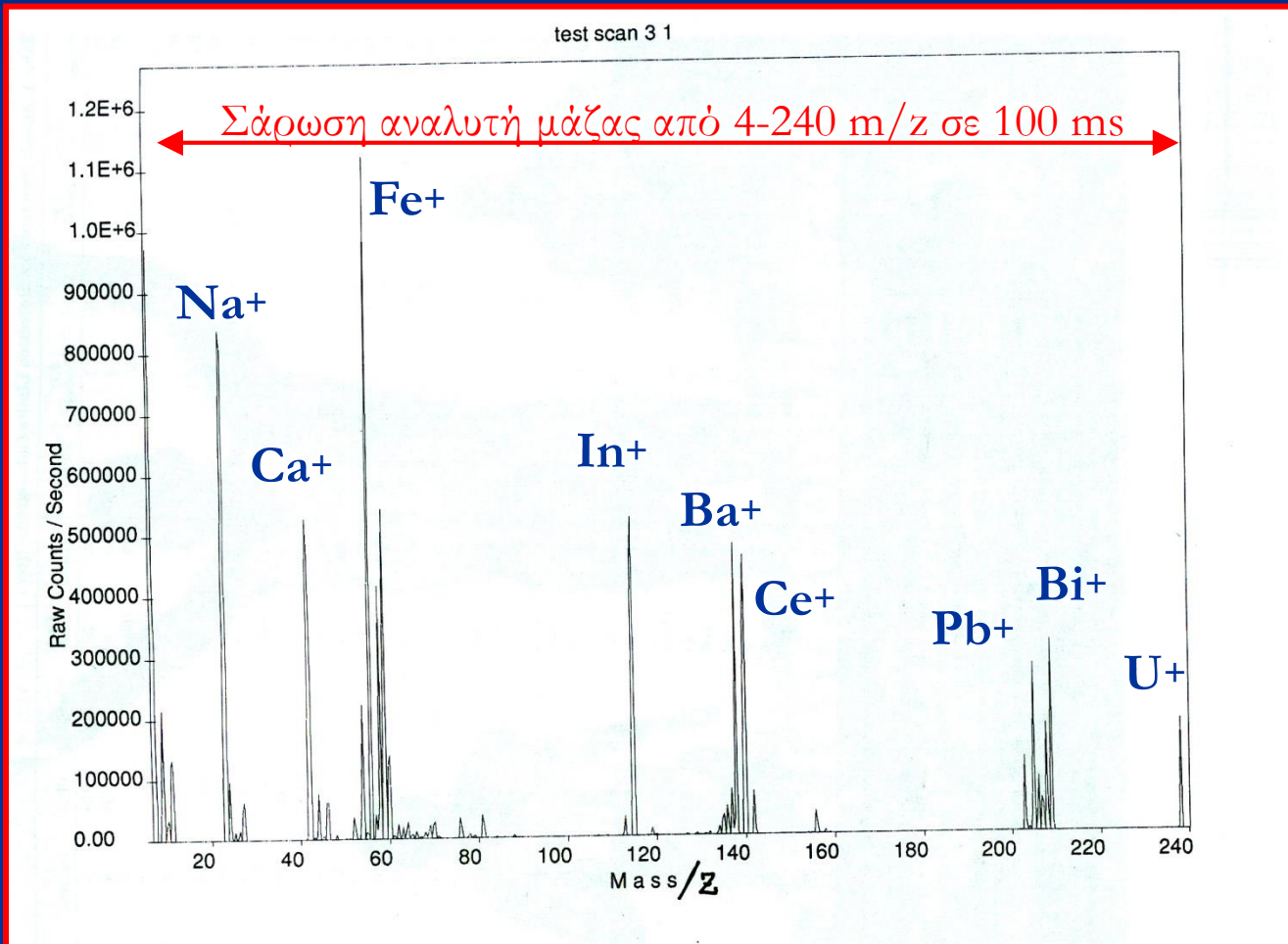


Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής



ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: ICP-MS

1. Ικανότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης



2. Χαμηλά όρια ανίχνευσης (μg/L)

Elem	Flame AA	Hg/ Hydride	GFAA	ICP Emission	ICP-MS	Elem	Flame AA	Hg/ Hydride	GFAA	ICP Emission	ICP-MS
Ag	1.5		0.005	0.6	0.002	Mo	45		0.03	0.5	0.001
Al	45		0.1	1	0.005 ^a	Na	0.3		0.005	0.5	0.0003 ^c
As	150	0.03	0.05	2	0.0006 ^b	Nb	1500			1	0.0006
Au	9		0.15	1	0.0009	Nd	1500			2	0.0004
B	1000		20	1	0.003 ^c	Ni	6		0.07	0.5	0.0004 ^c
Ba	15		0.35	0.03	0.00002 ^d	Os				6	
Be	1.5		0.008	0.09	0.003	P	75000		130	4	0.1 ^a
Bi	30	0.03	0.05	1	0.0006	Pb	15		0.05	1	0.00004 ^d
Br					0.2	Pd	30		0.09	2	0.0005
C					0.8 ^e	Pr	7500			2	0.00009
Ca	1.5		0.01	0.05	0.0002 ^d	Pt	60		2.0	1	0.002
Cd	0.8		0.002	0.1	0.00009 ^d	Rb	3		0.03	5	0.0004
Ce				1.5	0.0002	Re	750			0.5	0.0003
Cl					12	Rh	6			5	0.0002
Co	9		0.15	0.2	0.0009	Ru	100		1.0	1	0.0002
Cr	3		0.004	0.2	0.0002 ^d	S				10	28 ^j
Cs	15				0.0003	Sb	45	0.15	0.05	2	0.0009
Cu	1.5		0.014	0.4	0.0002 ^c	Sc	30			0.1	0.004
Dy	50			0.5	0.0001 ^f	Se	100	0.03	0.05	4	0.0007 ^b
Er	60			0.5	0.0001	Si	90		1.0	10	0.03 ^a
Eu	30			0.2	0.00009	Sm	3000			2	0.0002
F					372	Sn	150		0.1	2	0.0005 ^a
Fe	5		0.06	0.1	0.0003 ^d	Sr	3		0.025	0.05	0.00002 ^d
Ga	75			1.5	0.0002	Ta	1500			1	0.0005
Gd	1800			0.9	0.0008 ^g	Tb	900			2	0.00004
Ge	300			1	0.001 ^h	Te	30	0.03	0.1	2	0.0008 ^k
Hf	300			0.5	0.0008	Th				2	0.0004
Hg	300	0.009	0.6	1	0.016 ⁱ	Ti	75		0.35	0.4	0.003 ^l
Ho	60			0.4	0.00006	Tl	15		0.1	2	0.0002
I					0.002	Tm	15			0.6	0.00006
In	30			1	0.0007	U	15000			10	0.0001
Ir	900		3.0	1	0.001	V	60		0.1	0.5	0.0005
K	3		0.005	1	0.0002 ^d	W	1500			1	0.005
La	3000			0.4	0.0009	Y	75			0.2	0.0002
Li	0.8		0.06	0.3	0.001 ^c	Yb	8			0.1	0.0002 ^m
Lu	1000			0.1	0.00005	Zn	1.5		0.02	0.2	0.0003 ^d
Mg	0.15		0.004	0.04	0.0003 ^c	Zr	450			0.5	0.0003
Mn	1.5		0.005	0.1	0.00007 ^d						

Μάζα ισοτόπων

% αφθονία ισοτόπων

3. Δυνατότητα μέτρησης ατομικών ισοτοπικών λόγων

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΣΟΤΟΠΙΚΗΣ ΑΦΘΟΝΙΑΣ

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
H	99.9	0.02																		
He			trace	100																
Li							7.5	92.5												
Be									100											
B										19.9	80.1									
C												98.9	1.10							
N														99.6	0.37					
O																99.8	0.04	0.20		
F																			100	
Ne																				90.5
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Ne	0.27	9.22																		
Na			100																	
Mg				79.0	10.0	11.0														
Al							100													
Si								92.2	4.67	3.10										
P											100									
S												95.0	0.75	4.21		0.02				
Cl															75.8		24.2			
Ar																0.34		0.06		99.6
K																			93.2	0.01
Ca																				96.9
	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
K	6.73																			
Ca		0.65	0.14	2.09		0.004		0.19												
Sc					100															
Ti						8.0	7.3	73.8	5.5	5.4										
V										0.25	99.8									
Cr										4.34		83.8	9.5	2.36						
Mn															100					
Fe														5.8		91.7	2.2	0.28		
Co																			100	
Ni																		68.3		26.1
	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Ni	1.13	3.59		0.91																
Cu			69.2		30.8															
Zn				48.6		27.9	4.1	18.8		0.6										
Ga									60.1		39.9									
Ge										20.5		27.4	7.8	36.5		7.8				
As															100					
Se														0.9		9.0	7.6	23.6		49.7
Br																			50.7	
Kr																		0.35		2.25
	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Se		9.2																		
Br	49.3																			
Kr		11.6	11.5	57.0		17.3														
Rb					72.2		27.8													
Sr				0.56		9.86	7.00	82.6												
Y									100											
Zr										51.4	11.2	17.2		17.4		2.80				
Nb													100							
Mo												14.8		9.25	15.9	16.7	9.55	24.1		9.63
Ru																5.52		1.88	12.7	12.6

3
μ
α
ι

	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
Ru	17.0	31.6		18.7																
Rh		100																		
Pd		1.02		11.1	22.3	27.3		26.5		11.7										
Ag							51.8		48.2											
Cd						1.25		0.89		12.5	12.8	24.1	12.2	28.7		7.49				
In												4.3		95.7						
Sn											0.97		0.65	0.36	14.5	7.68	24.2	8.58	32.6	
Te																				0.10

	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140
Sn		4.63		5.79																
Sb	57.3		42.7																	
Te		2.60	0.91	4.82	7.14	19.0		31.7		33.8										
I							100													
Xe				0.10		0.09		1.91	26.4	4.1	21.2	26.9		10.4		8.9				
Cs													100							
Ba										0.11		0.10		2.42	6.59	7.85	11.2	71.7		
La																		0.09	99.9	
Ce																0.19		0.25		88.5

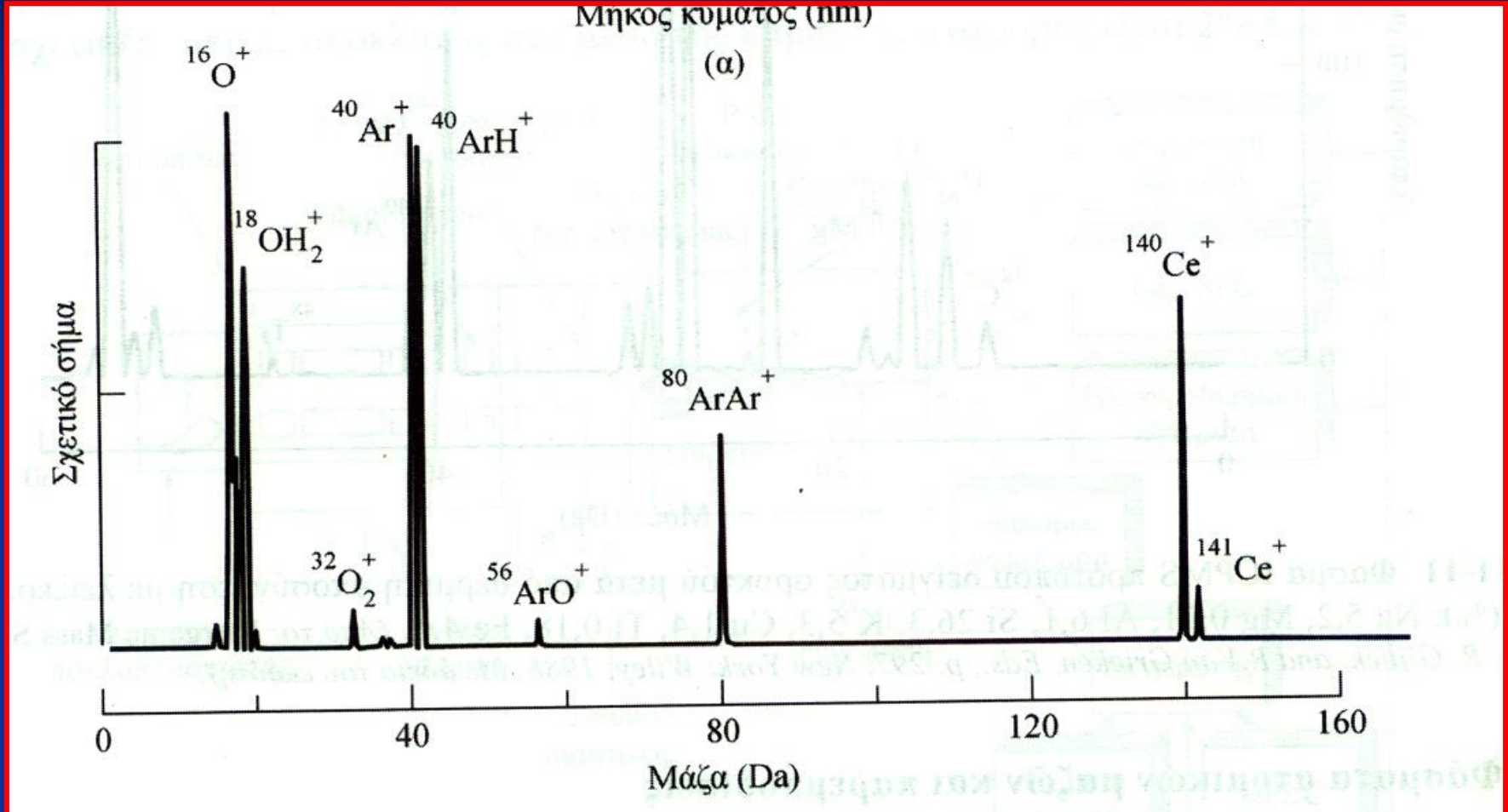
	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160
Ce		11.1																		
Pr	100																			
Nd		27.1	12.2	23.8	8.30	17.2		5.76		5.64										
Sm				3.1			15.0	11.3	13.8	7.4		26.7		22.7						
Eu											47.8		52.2							
Gd												0.20		2.18	14.8	20.5	15.6	24.8		21.9
Tb																			100	
Dy																0.06		0.10		2.34

	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180
Dy	18.9	25.5	24.9	28.2																
Ho					100															
Er		0.14		1.61		33.6	23.0	26.8		14.9										
Tm								100												
Yb							0.13		3.05	14.3	21.9	16.1	31.8		12.7					
Lu														97.4	2.59					
Hf													0.16		5.21	18.6	27.3	13.6	35.1	
Ta																				0.01
W																				0.13

	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200
Ta	99.9																			
W		26.3	14.3	30.7		28.6														
Re					37.4		62.6													
Os				0.02		1.58	1.6	13.3	16.1	26.4		41.0								
Ir											37.3		62.7							
Pt										0.01		0.79		32.9	33.8	25.3		7.2		
Au																	100			
Hg																0.14		10.0	16.8	23.1

	201	202	203	204	205	206	207	208	209			232	233	234	235	236	237	238	239	240
Hg	13.2	29.8		6.85																
Tl			29.5		70.5															
Pb				1.4		24.1	22.1	52.4												
Bi									100											
Th												100								
U														0.01	0.72				99.3	

4. Φάσματα αξιοσημείωτης απλότητας



ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: ICP-MS

1. Ικανότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης
2. Χαμηλά όρια ανίχνευσης
3. Δυνατότητα μέτρησης ατομικών ισοτοπικών λόγων
4. Φάσματα αξιοσημείωτης απλότητας

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: ICP-MS

1. Φασματοσκοπιές Παρεμποδίσεις
 1. Ισοβαριές παρεμποδίσεις
 2. Παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων
 3. Παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια

1. Μη-φασματοσκοπιές Παρεμποδίσεις
 1. Επιδράσεις συστατικών μήτρας

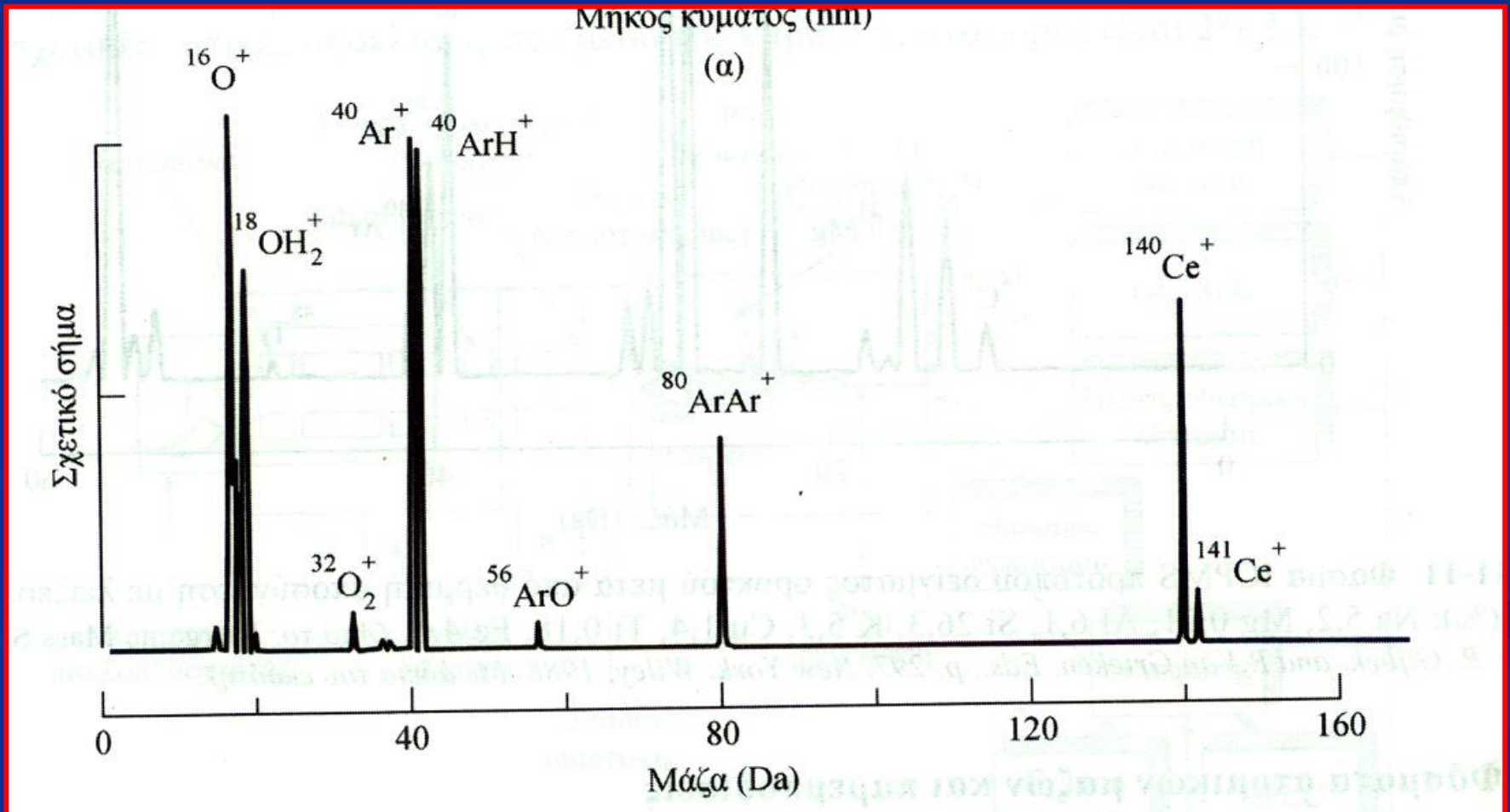
ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: ICP-MS

Ισοβαριές
παρεμποδίσεις

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
H	99.9	0.02																			
He			trace	100																	
Li						7.5	92.5														
Be										100											
B										19.9	80.1										
C												98.9	1.10								
N														99.6	0.37						
O																99.8	0.04	0.20			
F																				100	
Ne																					90.5
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	
Ne	0.27	9.22																			
Na			100																		
Mg				79.0	10.0	11.0															
Al							100														
Si								92.2	4.67	3.10											
P											100										
S												95.0	0.75	4.21		0.02					
Cl															75.8		24.2				
Ar																0.34		0.06			99.6
K																			93.2	6.01	96.9
Ca																					96.9
	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	
K	6.73																				
Ca		0.65	0.14	2.09		0.004		0.19													
Sc					100																
Ti						8.0	7.3	73.8	5.5	5.4											
V										0.25	99.8										
Cr										4.34		83.8	9.5	2.36							
Mn																100					
Fe																	91.7	2.2	0.28		
Co																				100	
Ni																		68.3			26.1
	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	
Ni	1.13	3.59		0.91																	
Cu			69.2		30.8																
Zn				48.6		27.9	4.1	18.8		0.6											
Ga									60.1		39.9										
Ge										20.5		27.4	7.8	36.5		7.8					
As															100						
Se														0.9		9.0	7.6	23.6		49.7	
Br																				50.7	
Kr																		0.35			2.25
	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	
Se		9.2																			
Br	49.3																				
Kr		11.6	11.5	57.0		17.3															
Rb					72.2		27.8														
Sr				0.56		9.86	7.00	82.6													
Y									100												
Zr										51.4	11.2	17.2		17.4		2.80					
Nb													100								
Mo												14.8		9.25	15.9	16.7	9.55	24.1		9.63	
Ru																5.52		1.88	12.7	12.6	

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: ICP-MS

Παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων
(προέλευση αέρια πλάσματος)



ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: ICP-MS

Παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων
(προέλευση διαλύτες)

HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, οργανικοί διαλύτες

Παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων
(συνδυασμοί ιόντων ArM⁺)

ArCu, ArAg, ArNa, ArLi, ArK, ArCa, ArFe

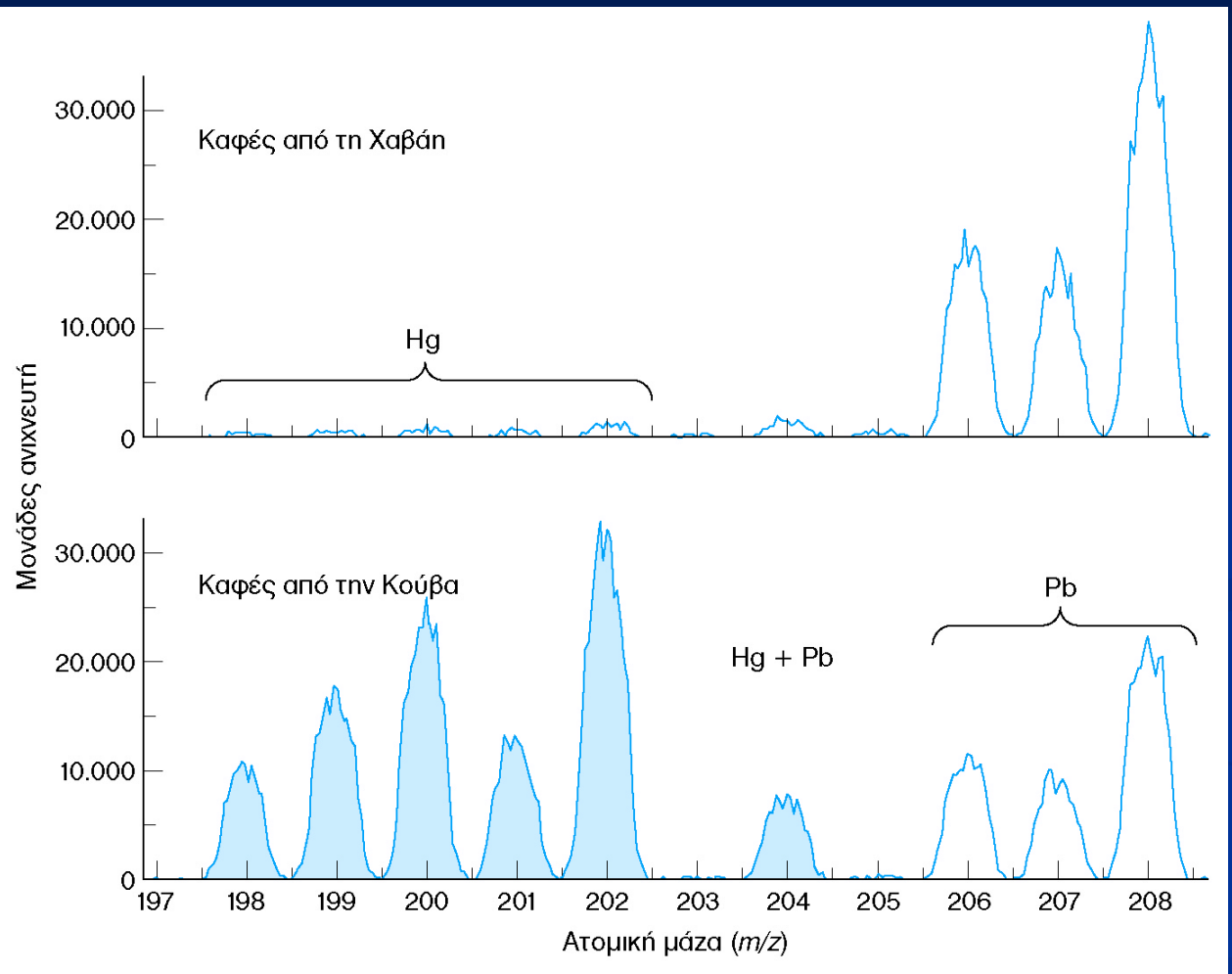
ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: ICP-MS

Παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια

ΠΙΝΑΚΑΣ 11-2 Πιθανές παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια του ασβεστίου κατά τον προσδιορισμό του Ni με φασματομετρία μαζών

m/z	Στοιχείο ^a	Παρεμποδίσεις
56	Fe(91,66)	⁴⁰ ArO, ⁴⁰ CaO
57	Fe(2,19)	⁴⁰ ArOH, ⁴⁰ CaOH
58	Ni(67,77), Fe(0,33)	⁴² CaO, NaCl
59	Co(100)	⁴³ CaO, ⁴² CaOH
60	Ni(26,16)	⁴³ CaOH, ⁴⁴ CaO
61	Ni(1,25)	⁴⁴ CaOH
62	Ni(3,66)	⁴⁶ CaO, Na ₂ O, NaK
63	Cu(69,1)	⁴⁶ CaOH, ⁴⁰ ArNa
64	Ni(1,16), Zn(48,89)	³² SO ₂ , ³² S ₂ , ⁴⁸ CaO
65	Cu(30,9)	³³ S ³² S, ³³ SO ₂ , ⁴⁸ CaOH

^a Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι φυσικές αφθονίες των ισοτόπων. (Από το: M. A. Vaughan and D. M. Templeton, *Appl. Spectrosc.*, **1990**, *44*, 1685. Με άδεια).



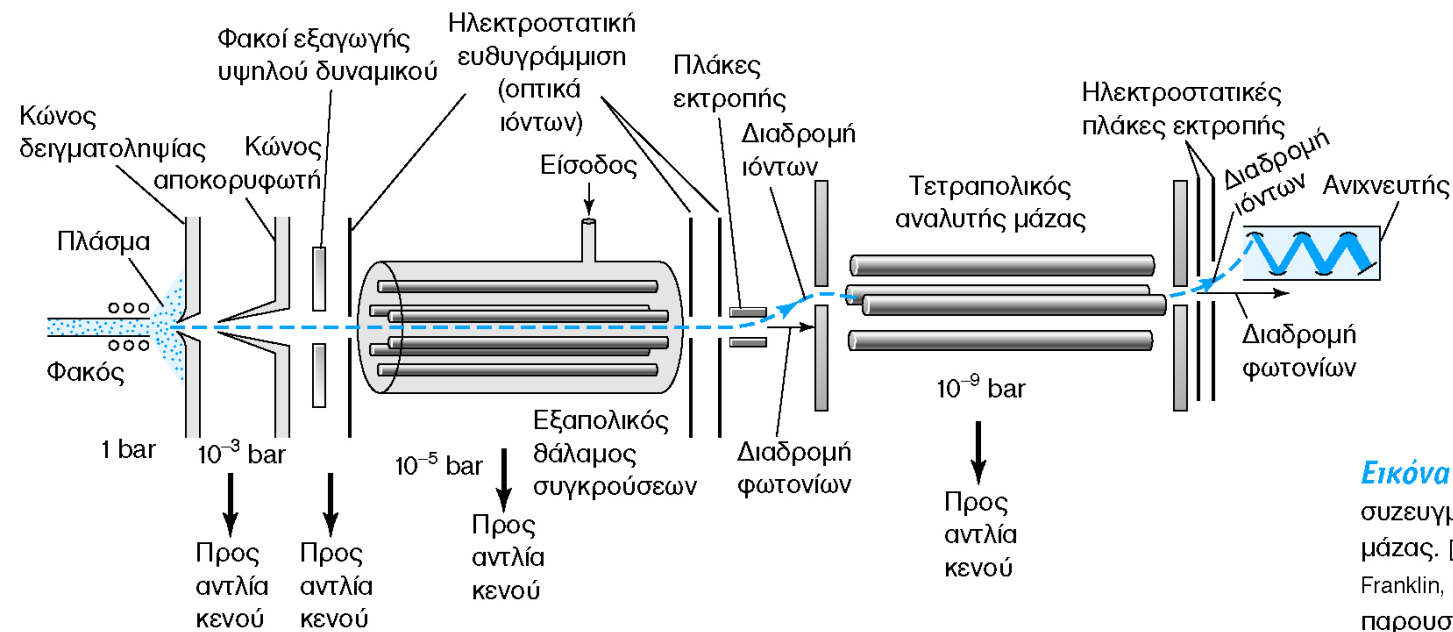
Metal scare over hip replacement joints

Tens of thousands of people with all-metal hip replacements to be called in for annual blood checks

Sarah Boseley, health editor
guardian.co.uk, Tuesday 28 February 2012 14.30 GMT
[Article history](#)



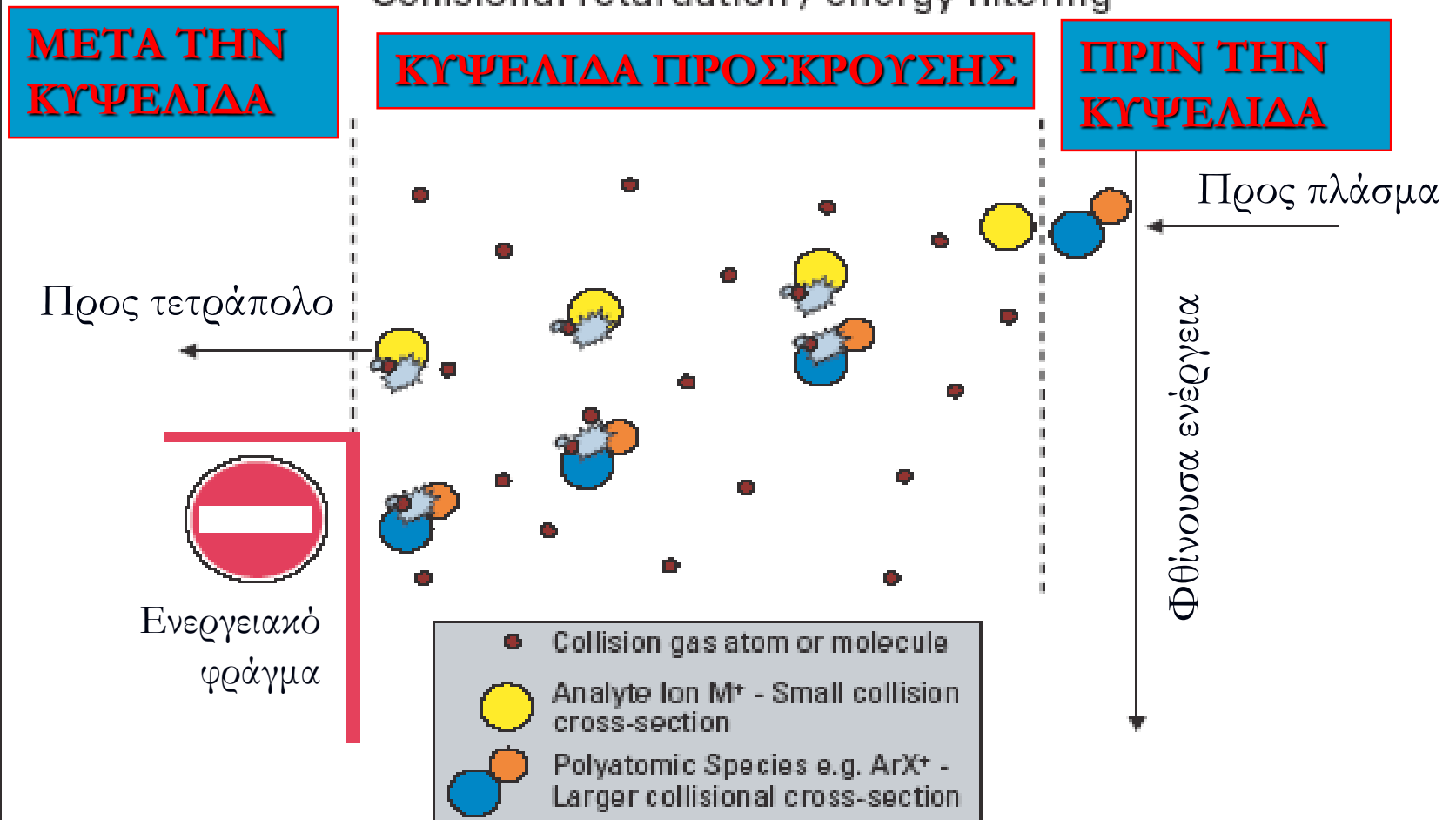
Some types of metal-on-metal hip replacements do not appear to cause problems, the MHRA said. Photograph: Alamy



Εικόνα 21-29 Σύζευξη επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και φασματομετρίας μάζας. [Ευγενική παραχώρηση TJA Solutions, Franklin, MA.] Η φασματομετρία μάζας παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 22.

CCT^{ED} - Kinetic Energy Discrimination

Collisional retardation / energy filtering



Απομάκρυνση Πολυατομικών παρεμποδίσεων

1. Collision induced dissociation (least likely)



2. Collisional retardation / energy filtering



3. Chemical reaction



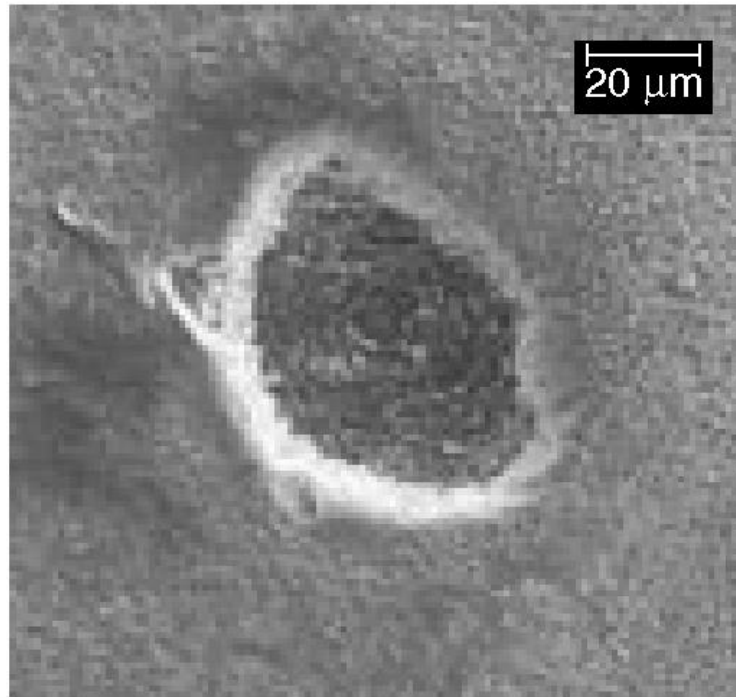
4. Charge transfer



(Where * = energy transfer)

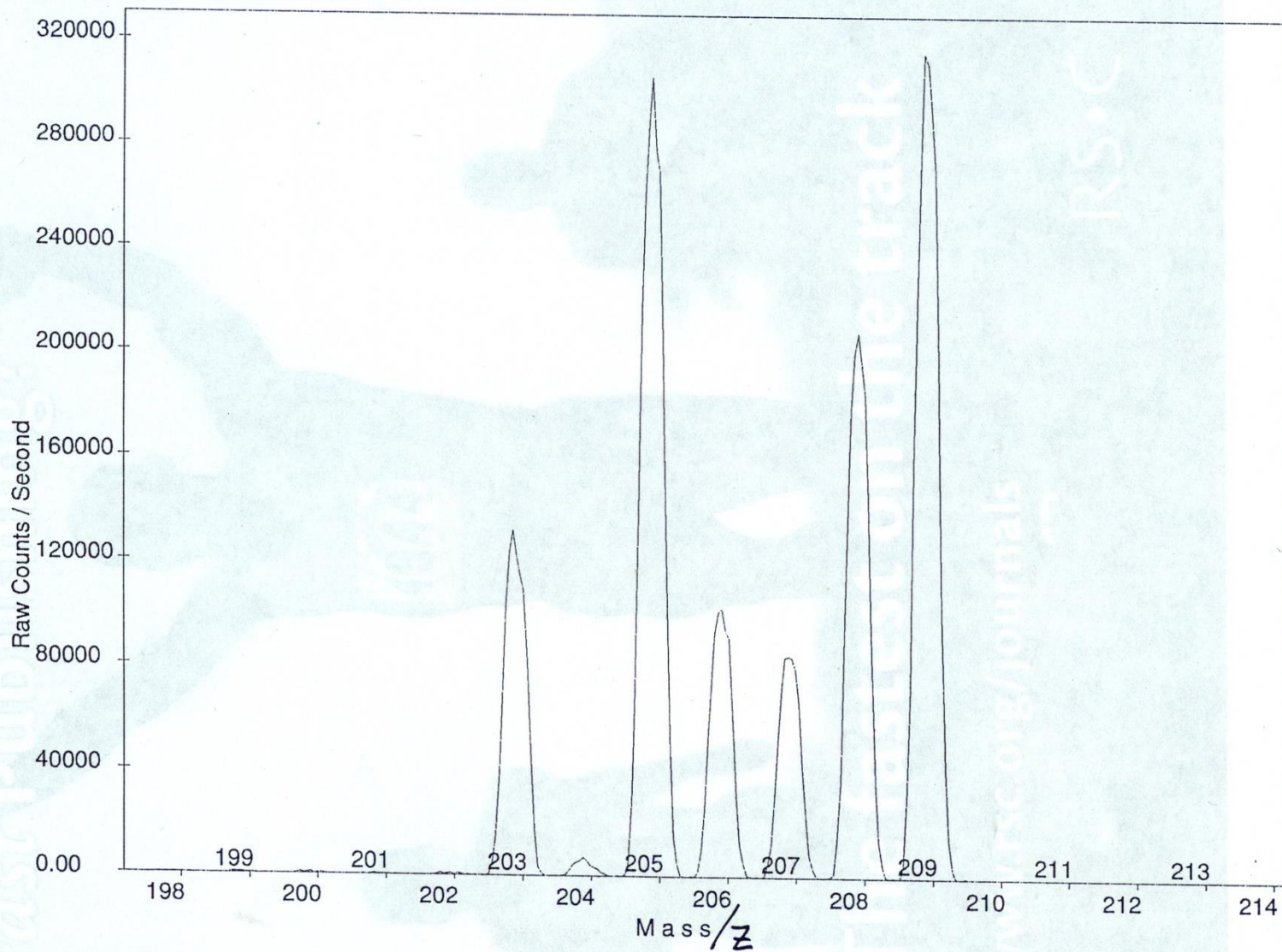
ANALYTE	TYPICAL INTERFERENCES REDUCED USING CCT [®]
³⁹ K	³⁸ Ar ¹ H
⁴⁰ Ca	⁴⁰ Ar
⁴⁸ Ti	³² S ¹⁶ O
⁵¹ V	³⁵ Cl ¹⁶ O, ³² S ¹⁴ O ¹ H, ³³ S ¹⁷ O ¹ H
⁵² Cr	³⁶ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ O ¹ H
⁵⁵ Mn	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹ H, ⁴⁰ Ar ¹⁵ N
⁵⁶ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ca ¹⁶ O
⁶⁰ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ O
⁶³ Cu	⁴⁰ Ar ²³ Na
⁶⁴ Zn	³² S ₂ , ³² S ¹⁶ O ₂
⁶⁵ Cu	³² S ₂ ¹ H, ³² S ¹⁶ O ₂ ¹ H
⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl
⁷⁷ Se, ⁷⁸ Se, ⁸⁰ Se	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl, ³⁸ Ar ⁴⁰ Ar, ⁴⁰ Ar ₂

Table 1. Analytes and some of their typical interferents.



Εικόνα 21-30 Μικροσκοπικός κρατήρας που δημιουργήθηκε σε κέλυφος μυδιού από 10 παλμούς λέιζερ 266 nm με ενέργεια ακτινοβολίας 4,5 mJ ανά παλμό 10 ns και συχνότητα 10 Hz. [Από V. R. Bellotto & N. Miekely, "Improvements in Calibration Procedures for the Quantitative Determination of Trace Elements in Carbonate Material (Mussel Shells) by Laser Ablation ICP-MS," *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 367, 635.]

test scan 3 1



ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ: ICP-MS

1. Μη-φασματοσκοπιές Παρεμποδίσεις
Επιδράσεις συστατικών μήτρας