

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Wykorzystanie techniki półilościowej spektrometrii mas z indukcyjnie sprzężoną plazmą (SQ-ICP-MS) do oznaczania pierwiastków śladowych w próbkach środowiskowych

KARINA KRZCIUK

INSTYTUT CHEMII, UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH

Słowa kluczowe: SQ-ICP-MS, technika półilościowa, pierwiastki śladowe, metoda przesiewowa, próbki środowiskowe

STRESZCZENIE:

Oznaczenia pierwiastków śladowych z wykorzystaniem spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) są popularne w laboratoriach w kraju i za granicą. ICP-MS stanowi rutynową metodę w analizie różnych rodzajów próbek, a w tym próbek środowiskowych; rekomendowana jest w wielu przypadkach przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (EPA). Stwarza ona możliwość wykonania oznaczeń wielu pierwiastków jednocześnie z dużą dokładnością i precyzją, jednak wymaga podczas kalibracji użycia metody wzorca zewnętrznego. Gdy uzyskanie wysokiej dokładności pomiarów nie jest wymagane (np. w tzw. badaniach przesiewowych), możliwe jest wykorzystanie techniki półilościowej (ang. *semiquantitative* – SQ) ICP-MS. SQ-ICP-MS daje możliwość pominięcia etapu kalibracji z użyciem wzorców zawierających wszystkie oznaczane pierwiastki, przez co oszczędza się czas oraz odczynniki. Dokładność SQ-ICP-MS mieści się zwykle w przedziale 30-50%. Technika ta jest głównie wykorzystywana w sytuacjach, gdy niedostępny jest odpowiedni wzorzec kalibracyjny oraz w przypadkach analizy ciał stałych z użyciem ablacji laserowej. SQ-ICP-MS ma duży potencjał aplikacyjny w badaniach przesiewowych, jak np. poszukiwanie roślin akumulujących pierwiastki śladowe. Jej wykorzystanie w wielu przypadkach stanowi rozwiązanie bliższe ideom zielonej chemii analitycznej. Choć technika ta daje duże możliwości, nadal jest mało popularna, nawet wśród specjalistów. Niniejszy artykuł poświęcony jest ocenie tej techniki, wskazuje jej możliwości i ograniczenia, szczególnie w odniesieniu do analiz próbek środowiskowych.

The use of semiquantitative technique of inductively coupled plasma mass spectrometry (SQ-ICP-MS) analysis in the study of trace elements concentration in environmental samples

Keywords: SQ-ICP-MS, semiquantitative technique, trace elements, screening method, environmental samples

ABSTRACT:

Determination of trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is a popular approach used in laboratories all over the world. ICP-MS is a routine method in analysis of different types of samples, including environmental samples and is recommended in many cases by the American Environmental Protection Agency (EPA). It provides the possibility of determining many elements at the same time with a good accuracy and precision, but requires the use of a calibration procedure using external standard calibration. If a high accuracy is not a priority (e.g. during screening tests), a semi-quantitative (SQ-ICP-MS) technique can be used. The SQ-ICP-MS does not require a complicated calibration protocol, which saves time and reagents. The accuracy of SQ-ICP-MS is usually in the range of 30-50%. The SQ-ICP-MS is applied if no calibration standards are available or during solid samples analysis with the use of laser ablation ICP-MS. Semi-quantitative technique has a high application potential in screening tests, such as searching for plants accumulating trace elements. SQ-ICP-MS meets criteria of technique recommended by the green analytical chemistry. Although the technique offers great opportunities, it is not very popular, even among specialists. This article is the critical review of the method, indicates its possibilities and limitations, especially in the context of environmental sample analysis.

1. WSTĘP

W 1983 roku po raz pierwszy został wprowadzony na komercyjny rynek spektrometr mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) i obecnie stanowi on często stosowane urządzenie analityczne, głównie w analizach wielopierwiastkowych. Metoda ta jest szeroko stosowana, szczególnie w przemyśle i w badaniach z zakresu ochrony środowiska. W zależności od celu przeprowadzanych analiz i założonej dokładności (Tab. 1) ICP-MS dostarcza możliwości zastosowania trzech procedur analitycznych:

(i) techniki rozcieńczania izotopowego (ID-ICP-MS);

(ii) techniki ilościowej ICP-MS;

(iii) techniki półilościowej (SQ) ICP-MS.

Największą dokładność i precyzję oraz najniższą granicę oznaczalności uzyskuje się z wykorzystaniem techniki ID-ICP-MS. Jednak jest w niej konieczne zastosowanie najbardziej skomplikowanej procedury kalibracyjnej, wymagającej drogich wzorców. Podobnie skomplikowaną procedurą kalibracji charakteryzuje się metoda ilościowa. Niektóre badania nie wymagają niskiej granicy oznaczalności i wysokiej dokładności, ale istotna jest w nich szybkość uzyskania wyniku. Pomocna staje się w tym przypadku technika półilościowa ICP-MS, która jest dobrym narzędziem do oznaczania ponad 70 pierwiastków w czasie około

Tabela 1 Procedury analityczne dostępne w ICP-MS [1, 2]

Rodzaj procedury	Uzyskana dokładność	Kalibracja
Technika rozcieńczania izotopowego (ang. <i>isotope dilution</i> ; ID-ICP-MS)	Zwykle poniżej 10%	Wzorce z certyfikowaną zawartością oznaczanych izotopów
Technika ilościowa ICP-MS (ang. <i>quantitative mode</i>)	Zwykle poniżej 10%	Kalibracja z wykorzystaniem wzorców z certyfikowaną zawartością wszystkich oznaczanych pierwiastków
Technika półilościowa (ang. <i>semiquantitative mode</i> ; SQ-ICP-MS)	Zwykle 30-50%	Pojedynczy wzorec z wybranymi (nie wszystkimi) oznaczanymi pierwiastkami

↑
Dokładność pomiaru

3 minut [3]. Dokładność analizy ilościowej zwykle wynosi poniżej 10%, natomiast analizy półilościowe charakteryzują się dokładnością w przedziale 30-50% [4]. Nie wymagają one jednak wykorzystania roztworów wzorców, z których konieczne jest pracochłonne przygotowanie krzywej kalibracji.

W publikacji przedstawiono podstawy techniki półilościowej ICP-MS oraz możliwości jej wykorzystania do analizy próbek środowiskowych.

2. PODSTAWY PRZEPROWADZANIA ANALIZ SQ-ICP-MS

Jedną z największych zalet badań z wykorzystaniem ICP-MS jest prostota interpretacji widma spektralnego. Widmo to daje swoisty odcisk palca badanej próbki, wykorzystując względny stosunek intensywności pików spektralnych wybranych pierwiastków. Widmo to może również być źródłem informacji o zawartości pierwiastków w badanym materiale, bez konieczności przeprowadzania kalibracji dla wszystkich pierwiastków. Obliczenia mogą zostać przeprowadzone poprzez porównanie nieznanymi zawartości pierwiastków do zawartości pierwiastka lub pierwiastków, które w badanym materiale są znane, bądź przy użyciu próbki referencyjnej. Postępowanie to nazywane jest analizą półilościową ICP-MS. Metoda ta jest głównie wykorzystywana w sytuacjach, gdy niedostępny jest odpowiedni wzorzec kalibracyjny oraz w przypadkach analizy ciał stałych z użyciem ablacji laserowej [5-7], jednakże zastosowań tej techniki jest o wiele więcej. Tye (2000) [5] przedstawił następujące najważniejsze zalety analiz półilościowych ICP-MS:

- ✓ Duża szybkość analizy, gwarantująca możliwość badania dużej liczby próbek;
- ✓ Dobry stosunek intensywności sygnału do tła, umożliwiający analizy pierwiastków o niskiej zawartości w badanej próbce;
- ✓ Szeroki zakres badanych stężeń, eliminujący potrzebę rozcieńczania próbek.

Aby poprawić jakość analiz półilościowych, do próbek o nieznanym składzie dodawane są określone ilości wzorca (metoda kalibracji z dodatkiem wzorca). Intensywności odpowiedzi oznaczanych pierwiastków porównywane są z intensywnościami wzorca, przez co ustalany jest wynik względne go stężenia pierwiastków w badanej próbce. Analizy takie powinny prowadzić do wiarygodnych wyników bez względu na ilość analitu czy złożo-

ność matrycy. Najważniejsze czynniki wpływające na jakość analiz półilościowych ICP-MS to [5, 8]:

- ✓ Efekt masy (ang. *mass bias*);
- ✓ Wydajność jonizacji.

Efekt masy. Terminem tym w ICP-MS określa się różną odpowiedź detektora na jony o różnych masach. Różnica w energii kinetycznej jonów wytworzonych w plazmie i ich dalszy transport do detektora mogą wprowadzać do analizy błąd systematyczny o wielkości 1% dla jednostki masy przy stosunku masy do ładunku $m/z = 100$. Błąd ten może być łatwo usunięty poprzez zastosowanie metody wzorca zewnętrznego [5]. W ICP-MS używane są soczewki elektrostatyczne do skupiania wiązki jonów oraz oddzielania jej od fotonów i innych cząstek obecnych w próbce. Układ gwarantujący jeden z najniższych efektów masy to: jony utrzymywane w sposób zwarty, cały czas skolimowana wiązka oraz zminimalizowanie odchylenia od osi poprzez zastosowanie niskiego napięcia tuż przed kwadrupolem [5].

Wydajność jonizacji. Jednonaładowane cząstki w plazmie różnią się od siebie w zależności od potencjału jonizacji danego pierwiastka. Odsetek jednonaładowanych jonów pochodzących z atomów wprowadzonych do plazmy może być przewidziany z wysoką dokładnością, wykorzystując równanie Sahy [5]. Mniejsze współczynniki korygujące wymagane są dla słabiej zjonizowanych pierwiastków [5]. Większość pierwiastków ulega jonizacji w plazmie w 80-90% (jonizacja termiczna), część pierwiastków ulega w plazmie jonizacji Penninga (wymiana ładunku).

Dla efektywnej analizy półilościowej z użyciem ICP-MS wymagane są zatem [5]:

- ✓ Korekcja efektów masy dla oznaczanych analitów;
- ✓ Normalizacja w stosunku do abundancji mierzonego izotopu;
- ✓ Skorygowanie dla stopnia zjonizowania pierwiastków w plazmie.

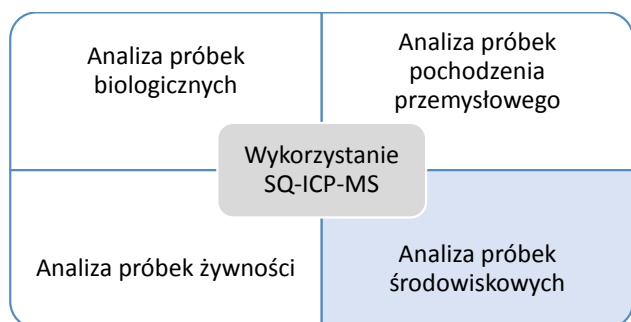
W analizach półilościowych określany jest współczynnik odpowiedzi dla każdego z badanych pierwiastków. Dokładność 30% można uzyskać bez wprowadzania zewnętrznych wzorców [9]. Jednak dokładność ta może zostać polepszona poprzez poprawienie współczynników odpowiedzi pierwiastków z wykorzystaniem do analizy roztworów kalibracyjnych. Podstawowa analiza półilościowa zawiera jedno- lub dwupunktową kalibrację, gdzie jeden z punktów stanowi roztwór zerowy ślepej próby [10]. Inne metody popra-

wienia dokładności analiz to wprowadzenie do roztworu kalibracyjnego większej ilości pierwiastków wzorcowych czy też dopasowanie matrycy oraz zastosowanie wzorców wewnętrznych [9]. Udowodniono, że najlepsze wyniki uzyskuje się w przedziale stężeń 0,01-100 µg/l [11].

3. WYKORZYSTANIE TECHNIKI PÓŁILOŚCIOWEJ ICP-MS W BADANIU PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH

Analiza półilościowa jest głównie wykorzystywana w sytuacjach, gdy niedostępny jest roztwór wzorca do kalibracji oraz w przypadkach analizy ciał stałych z użyciem ablacji laserowej [5]. Pierwsza publikacja dotycząca analizy półilościowej, autorstwa Amarasiriwardeny i współautorów w 1990 r. [12], skupiała się na badaniach precyzji i dokładności oznaczeń poprzez analizy stężeń wybranych pierwiastków w certyfikowanych materiałach o złożonej matrycy. Najwyższa uzyskana przez ten zespół dokładność wynosiła 30%.

Do tej pory technika półilościowa ICP-MS wykorzystywana była w analizie próbek biologicznych, próbek pochodzenia przemysłowego, żywności i próbek środowiskowych [1, 13-15] (Rys. 2).



Rysunek 1 Przykładowe obszary zastosowania techniki SQ-ICP-MS

Technika półilościowa w badaniach próbek środowiskowych jest szczególnie ważna podczas wykrywania anomalii – czyli wyjątkowo wysokich oraz wyjątkowo niskich stężeń danych pierwiastków. Metoda znajduje również zastosowanie w tzw. badaniach przesiewowych oraz podczas poszukiwania dodatkowych źródeł informacji o analizowanych próbkach. Może być ona bardzo ważnym źródłem informacji o badanej próbce, a zwłaszcza o poziomach zawartości analitów w przypadku opracowywania nowej metodyki analitycznej – dzięki takim informacjom łatwiej przygotować krzywą kalibracyjną oraz przewidzieć potencjalne interferencje z innymi składnikami próbki.

Badania przesiewowe są pomocne w sytuacjach, gdy do laboratorium dostarczane są próbki o nieznanym pochodzeniu, nietypowe. Przed wykonaniem badań ilościowych konieczne jest wcześniejsze ustalenie poziomów zawartości poszczególnych pierwiastków, tak aby móc opracować optymalną metodykę badań (np. pod względem rozcieńczenia). Co więcej, szybkie półilościowe sprawdzenie zawartości poszczególnych pierwiastków może pomóc w wyborze pierwiastków do badań ilościowych (mniejsze zużycie odczynników) [16].

Analiza SQ-ICP-MS może być również wykorzystana jako dodatkowe źródło informacji. Po analizie wybranej grupy pierwiastków istnieje możliwość przeprowadzenia dodatkowych badań półilościowych, dostarczających wiadomości na temat zawartości innych pierwiastków w próbce. Daje to szersze możliwości interpretacyjne i pomaga obrać optymalną strategię w dalszej analizie [16]. Dotychczasowe badania próbek środowiskowych z wykorzystaniem SQ-ICP-MS mają zwykle na celu wskazanie źródeł emisji zanieczyszczeń, które mogą okazać się niebezpieczne dla środowiska, zwierząt czy ludzi.

4. PRZYKŁADY WYKORZYSTANIA TECHNIKI SQ-ICP-MS W ANALIZIE PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH

Jedno z pierwszych zastosowań SQ-ICP-MS do analizy próbek środowiskowych zostało opisane w 1991 r. przez Pearce'a [17]. Badaniom poddano próbki wody rzecznej z Walii (Wielka Brytania), pobrane z terenów, gdzie rozwinięte jest górnictwo. W badaniach tych porównane zostały następujące metodyki: półilościowe analizy z pojedynczym wzorcem wewnętrznym z ilościową z wykorzystaniem kalibracji zewnętrznej. W badaniach porównano także sposób przygotowania próbek – zakwaszenie i filtracja wody *in situ* oraz analiza próbek surowych. Przy analizie próbek surowych konieczne jest wykonanie oznaczeń w ciągu maksymalnie 4 dni. Technika półilościowa może tu być pomocna, szczególnie gdy konieczna jest szybka analiza wielu próbek. Uzyskana dokładność analiz półilościowych dla większości pierwiastków wynosiła $\pm 30\%$ dla stężeń >10 mg/l. Dokładności wyników w porównaniu do metody ilościowej dla Mn mieściły się w zakresie $\pm 25\%$, natomiast dla Cu, odpowiednio $\pm 14\%$ [17].

Carrero i współautorzy (2013) [18] oznaczali pierwiastki pochodzące z emisji z transportu drogowego w celu oznaczenia ich zawartości w profilu glebowym. Gleby z różnym wpływem zanieczyszczeń drogowych były w pierwszej kolejności badane z użyciem techniki półilościowej według metodyki opracowanej przez Laborę i współautorów (2001) [11]. Dzięki takiemu postępowaniu wyniki wstępnych analiz umożliwiły wybranie tych pierwiastków, które występowały we wszystkich zanieczyszczonych próbkach. W drugim etapie badań wykonano oznaczenia jedynie tych pierwiastków, które odznaczały się największymi stężeniami. Badania te wykazały, że zaproponowana metodyka nadaje się do monitorowania stanu gleb przy drogach.

Inną możliwością wykorzystania analizy półilościowej ICP-MS jest analiza próbek roślin akumulujących lub hiperakumulujących pierwiastki śladowe [19]. Rośliny (hiper)akumulujące są zdolne do pobierania i akumulacji dużych ilości wybranych pierwiastków śladowych, nawet tych uznanych za toksyczne. Podczas poszukiwania nowych gatunków zdolnych do akumulacji można wykorzystać badania przesiewowe, gdzie w pierwszym etapie wykorzystuje się technikę SQ-ICP-MS do wybrania gatunków potencjalnie akumulujących wybrane pierwiastki. Drugi etap badań bazuje na

analizie ilościowej ICP-MS wybranych roślin oraz wybranych pierwiastków w celu potwierdzenia wzbogacenia próbek danych gatunków w te pierwiastki [19].

5. PODSUMOWANIE

Wykorzystanie techniki półilościowej ICP-MS daje możliwość szybkiej i stosunkowo prostej analizy próbek środowiskowych. Badania takie pozwalają nie tylko analizować większą liczbę próbek w krótszym czasie, ale także umożliwiają ustalenie podstawowych właściwości próbek o nieznanym pochodzeniu. Podczas analiz zwykle uzyskuje się dokładność $\pm 30\%$ lub lepszą. Technika ta ma duży potencjał aplikacyjny, szczególnie w badaniach przesiewowych. Jej wykorzystanie w wielu przypadkach stanowi rozwiązanie bliższe ideom zielonej chemii analitycznej. Niestety badania z wykorzystaniem SQ-ICP-MS są mało popularne, a ich wyniki, mimo pozytywnej weryfikacji w wielu badaniach opisanych w literaturze, nie cieszą się zwykle zaufaniem chemików analityków.

Podziękowania

Autorka pragnie podziękować pani profesor Agnieszce Gałuszce za udzielone wsparcie merytoryczne.

LITERATURA

- [1] Krzciuk K., Intelligent Analysis of Samples by Semiquantitative Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) Technique: A Review, *Crit Rev Anal Chem*, 46, (2016), 284-290.
- [2] Bulska E., Wagner B., Quantitative aspects of inductively coupled plasma mass spectrometry, *Phil Trans R Soc A*, 374(2079), (2016).
- [3] Hu Y., Vanhaecke F., Moens L., Dams R., Semi-quantitative Panoramic Analysis of Industrial Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal Chim Acta*, 355, (1997), 105-111.
- [4] Taylor H. E., Huff R. A., Montaser A., Novel Applications of ICPMS. In *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; Montaser A., Ed., New York, Wiley-VCH, 1998, 681-807.
- [5] Tye C., Using the ICP-MS as a Rapid Survey Tool for Semiquantitative Analysis, Santa Clara, Agilent Technologies, 2000, 1-6.
- [6] Craig C. A., Jarvis K. E., Clarke L. J., An assessment of calibration strategies for the quantitative and semi-quantitative analysis of calcium carbonate matrices by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS), *J Anal Atom Spectrom*, 15, (2000), 1001-1008.

- [7] Broadhead M., Broadhead R., Laser sampling ICP-MS: semi-quantitative determination of sixty-six elements in geological samples, *Atom Spectrosc*, 11, (1990), 205-209.
- [8] Ingle C. P., Sharp B. L., Horstwood M. S., Parrish R. R., Lewis D. J., Instrument response functions, mass bias and matrix effects in isotope ratio measurements and semi-quantitative analysis by single and multi-collector ICP-MS, *J Anal Atom Spectrom*, 18, (2003), 219-229.
- [9] Wilbur S., Applications of ICP-MS in Homeland Security, *Am Lab News*, 36, (2004), 20.
- [10] Chen H., Dabek-Zlotorzynska E., Rasmussen P. E., Hassan N., Lanouette M., Evaluation of semi-quantitative analysis mode in ICP-MS, *Talanta*, 74, (2008), 1547-1555.
- [11] Laborda F., Medrano J., Castillo J. R., Quality of Quantitative and Semiquantitative Results in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J Anal At Spectrom*, 16, (2001), 732-738.
- [12] Amarasiriwardena C. J., Gerken B., Argentine M. D., Barnes R. M., Semiquantitative Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J Anal At Spectrom*, 5, (1990), 457-462.
- [13] Laursen K. H., Hansen T. H., Persson D. P., Schjoerring J. K., Husted S., Multi-elemental fingerprinting of plant tissue by semi-quantitative ICP-MS and chemometrics, *J Anal At Spectrom*, 24, (2009), 1198-1207.
- [14] Shiraishi K., Multi-element analysis of 18 food groups using semi-quantitative ICP-MS, *J Radioanal Nucl Ch*, 238, (1998), 67-73.
- [15] Zhou B. M., Huang J. M., Cheng Y., Ye T. J., ICP-MS Semi-quantitative Determination of Sudden Metal Pollution Incidents at Water Sources, *China Water & Wastewater*, 27, (2011), 93-95.
- [16] Neubauer K., Thompson L., Close Enough: The Value of Semiquantitative Analysis, *Spectroscopy*, 26, (2011), 24-31.
- [17] Pearce F. M., The Use of ICP-MS for the Analysis of Natural Waters and an Evaluation of Sampling Techniques, *Environ Geochem Health*, 13, (1991), 50-55.
- [18] Carrero J. A., Arrizabalaga I., Bustamante J., Goienaga N., Arana G., Madariaga J. M., Diagnosing the Traffic Impact on Roadside Soils through a Multianalytical Data Analysis of the Concentration Profiles of Traffic-Related Elements, *Sci Total Environ*, 458-460, (2013), 427-434.
- [19] Gałuszka A., Krzciuk K., Migaszewski Z. M., A new two-step screening method for prospecting of trace element accumulating plants, *Int J Environ Sci Technol*, 12, (2015), 3071-3078.