

Induktív csatolású plazma tömegspektrométer (ICP-MS) mérési paramétereinek optimalizálása arzén és szelén mérésére

Andrási Dávid – Puskás-Preszner Anita – Tarján Zsuzsa – Kovács Béla – Győri Zoltán

Debreceni Egyetem Agrár- és Gazdálkodástudományok Centruma
Mezőgazdaság-, Élelmiszertudományi és Környezetgazdálkodási Kar
Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai Intézet, Debrecen
andrasidavid@freemail.hu

ÖSSZEFOGLALÁS

Az elmúlt évtizedekben fokozott érdeklődés mutatkozott az arzén és a szelén vegyületek környezeti kémiai, mezőgazdasági és biológiai szerepének alaposabb megismerésére. Az arzénre a tengerekben található élőlények relatíve magas arzéntartalma (jellemzően mg/kg) és a főként ázsiai országokat sújtó, de hazánkat is érintő arzén szennyezett ivóvízbázisok hívták fel a figyelmet. A szelénről elmondható, hogy bár nagyobb koncentrációban mérgező hatású, azonban nélkülözhetetlen számos élettani folyamat lezajlásához és ezt figyelembe véve hazánkban az alacsony szelénbevitel jellemző. Az elemek élettani hatását befolyásolja, hogy milyen formában vannak jelen, ezért a teljes elem tartalom mérése mellett elengedhetetlen az azokat reprezentáló vegyületek meghatározása is, azaz a speciació.

Mindkét esetben a legalkalmasabb és leginkább használt technika az induktív csatolású plazma tömegspektrometria. Célom az ICP-MS készülék változtatható paramétereinek optimalizálása volt a minél alacsonyabb (jobb) kimutatási határ eléréséhez arzén és szelén mérésében. Ehhez a paraméterek változtatásának nettó jelintenzitásra valamint relatív jelintenzitásra való hatását vizsgáltam. A kapott optimális beállításokkal meghatároztam a készülék kimutatási határát mindkét elemre, amely arzén esetében $0,032 \text{ ng/cm}^3$, szelén esetében $0,097 \text{ ng/cm}^3$.

Kulcsszavak: arzén, szelén, ICP-MS

SUMMARY

In the last decades an increased interest has been evolved about arsenic and selenium. The aim is to understand the environmental, agricultural and biological role of these elements. In case of arsenic the major reasons are the relatively high concentration of arsenic in marine biota (mg kg^{-1}) and the arsenic contaminated drinking waterbases of some Asian countries besides Hungary. The toxicity of higher level selenium content is also known, nevertheless selenium is essential for some biological functions. Considering its essentiality, in our country the insufficient selenium intake rate causes lack of selenium. Measuring the concentrations of these elements are crucial but not satisfactory information, but the speciation, that is the form of an element presented in a sample is also required.

In both cases the most suitable method to determine concentration is the inductively coupled plasma mass spectrometry. My objective was to optimize the changeable parameters of the ICP-MS for reaching the lowest (the best) detection limit. For this purpose I have investigated the effect of parameter change on net signal intensity and relative signal intensity. With the optimized parameter settings the limit of detection for arsenic and selenium were determined, which are $0,032 \text{ ng cm}^{-3}$ for arsenic, and $0,097 \text{ ng cm}^{-3}$ for selenium.

Keywords: arsenic, selenium, ICP-MS

BEVEZETÉS, IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A nagyműszeres elemanalitikai módszerek fejlődésével egyre alacsonyabb kimutatási határok váltak elérhetővé. Ennek következtében új kutatási területek nyíltak meg, különösen a nyomelemek és ultranyomelemek, mint például az arzén és a szelén vizsgálatában.

Az elemanalitikai módszerek közül az ICP-MS technika rendelkezik a legalacsonyabb kimutatási határral az elemek nagy része esetében. Használatát korlátozza azonban, hogy csak alacsony só- (<1%) és savtartalmú (<5%) minták mérhetőek. A gyakorlatban használt elemanalitikai méréseket megelőző nedves roncsolási módszer (Kovács et al., 1996) esetében a roncsolóoldat ötszörös hígítást igényel, ami összességében 250x-es hígulást eredményez 1 g minta roncsolása esetén; az általam mért mintákban az arzén és szelén koncentrációja $0,1\text{--}10 \text{ ng/cm}^3$ körülire csökkent a hígulás miatt (1. táblázat). Az ICP-MS készülék érzékenységének ilyen esetekben döntő szerepe van.

A készülék érzékenységét a készülék paramétereinek gondos beállításával javíthatjuk, optimalizálhatjuk, ami történhet:

- multielemes mérések esetében egy széles tömegtartományt lefogó oldaton („Tune” oldat: Li, Be, Co, Ni, In, Ba, Ce, Pb, U) végzett nettó jelintenzitás maximumra, melyet minden mérés előtt el kell végezni;
- monoelemes méréseknél a mért izotóp nettó jelének maximumára;
- valamint Montaser (Montaser és Golighitly, 1987) javaslata alapján relatív jelintenzitás maximumra való törekvéssel.

Tritikálé liszt és szilvماغ arzén és szelén tartalma

Tritikálé liszt(3)	Arzén koncentráció(1)		Szelén koncentráció(2)	
	Minimum (n=49)	Maximum (n=49)	Minimum (n=49)	Maximum (n=49)
Az oldatban mért (ng/cm ³)(4)	0,486	5,856	0,121	1,112
Hígítási faktor(5)	249,900	250,000	249,900	250,000
Számított (ng/g)(6)	121,500	1464,000	30,140	278,100
Szilvماغ(7)	Minimum (n=6)	Maximum (n=6)	Minimum (n=6)	Maximum (n=6)
Az oldatban mért (ng/cm ³)(4)	0,456	1,105	0,244	1,087
Hígítási faktor(5)	644,500	307,880	644,500	249,780
Számított (ng/g)(6)	293,700	340,200	157,100	271,500

Table 1: Arsenic and selenium content of triticale flour and plumseed

Arsenic concentration(1), Selenium concentration(2), Triticale flour(3), Conc. measured in the final solution(4), Dilution(5), Calculated As, Se content(6), Plumseed(7)

Az utóbbi esetben az általam is felépített kísérletsorozat szükséges a relatív jelintenzitás-arány (As, Se oldat nettó jel / háttér nettó jel) megállapításához.

Az ICP-MS technika alapelve, hogy a 6000–10 000 K hőmérsékletű argon plazmában keletkező ionok megfelelő mintavételezés után tömeg / töltés értékük alapján tömegspektrométerrel mérhetőek. Ebből is látszik, hogy az ICP-MS technika egyik kulcspontja az ionok generálása vagyis az ionizáció határfoka, ami a következőktől függ (Becker, 2007):

- az adott elem ionizációs potenciálja,
- a plazmába jutó aeroszol mennyisége,
- a plazmába jutó atomok tartózkodási ideje (~ms),
- a plazmára csatolt teljesítmény.

Az arzén és szelén elemek magas ionizációs potenciálja miatt az argon-plazmába jutó atomok ionizációja nem teljes (Záray, 2006).

Az aeroszol, azaz a beporlasztott minta mennyiségével arányosan nő az ionizálható atomok száma. Ezt a mintabetáplálás sebességével valamint a porlasztás határfokával (adott porlasztó típus esetén a porlasztógáz áramlási sebességével, és a segédgáz áramlási sebességével) befolyásolhatjuk.

Az ionizáció határfoka nő a plazmába jutó atomok tartózkodási idejével (Todor és Mermet, 2008). A tartózkodási idő a mintavétel mélységtől (a plazmaégő pereme és mintázó kónusz közötti távolság), a porlasztógáz áramlási sebességétől és a plazmára csatolt rádiófrekvenciás teljesítménytől függ. Továbbá magasabb teljesítményen az aeroszol és argon-plazma közötti energiaátadás nagyobb határfokú (Nelms, 2008). Az utóbbi jelenséget magas mátrixtartalmú minták elemzésénél ki is használhatjuk a teljesebb roncsolás érdekében. Azonban azt is figyelembe kell vennünk, hogy a plazmában lejátszódó folyamatok (deszolvatáció, szublimáció, atomizáció és ionizáció) energiát igényelnek, amit a plazmától vesznek el, azaz hűtik azt. A felsorolt folyamatok közül a legtöbb energiát az aeroszol deszolvatációja igényel (McCurdy és Potter, 2001).

ANYAG ÉS MÓDSZER

Kísérleteim célja volt vizsgálni az arzén és szelén jelintenzitás változását az egyes paraméterek változtatásának hatására és a minél nagyobb relatív jelintenzitás elérése, valamint az optimális paraméterekkel a kimutatási határ csökkentése.

Az alábbi paraméterek változtatásának hatását vizsgáltam a minta (500 µg dm⁻³ As, Se) és háttér (ionmentes víz) nettó jelének (⁷⁵As, ⁷⁸Se és ⁸⁰Se), és relatív jelintenzitások változására:

- segédgáz áramlási sebesség (0,7; 0,9; 1,0; 1,1; 1,3 dm³/perc),
- mintázási mélység (0, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 400 lépésszám),
- kicsatolt teljesítmény (1200 W, 1400 W, 1600 W),
- porlasztógáz áramlási sebesség (0,72; 0,80; 0,84; 0,88; 0,92 dm³/perc),
- mintabetáplálás sebesség (0,36; 0,47; 0,58; 0,71; 0,81 cm³/perc),

melyek közül az utolsó három paramétert párhuzamosan is vizsgáltam.

Oldatkészítéshez illetve hígításhoz 18 MΩcm szervesetlen tisztaságú (25 °C) (Millipore Corporation, USA, oszlop: QuantumTM, EX Milli-Q) ionmentes vizet használtam.

Az As és Se koncentrációkat Thermo Elemental gyártmányú X7 típusú induktív csatolású plazma tömegspektrométerrel, CCT (collision cell technology) üzemmódban mértem. A CCT gáz összetétele: 7% H₂ + 93% He.

A paraméter optimalizálás kísérleti rész méréseihez 500 µg/dm³ koncentrációjú As, Se és Mo oldatot használtam.

EREDMÉNYEK

A segédgáz áramlási sebességének hatása

Arzén

A háttér esetében 15%-os csökkenést, míg a mintaoldat esetében 35%-os jelintenzitás növekedést eredményezett a segédgáz áramlási sebességének 0,7-ről 1,3 dm³/percre növelése. Relatív jelintenzitás tekintetében ez 60%-os javulást eredményezett (1. ábra)

Szelén

Az arzénnel ellentétben a szelén relatív jelintenzitása maximumot mutat 1,0 dm³/perc áramlási sebességnél (1. ábra). A háttérre 30%-os, a mintára 60%-os nettó jelintenzitás javulás érhető el növelve a segédgáz áramlási sebességét.

1. ábra: Segédgáz áramlási sebesség hatása a relatív jelintenzitásra

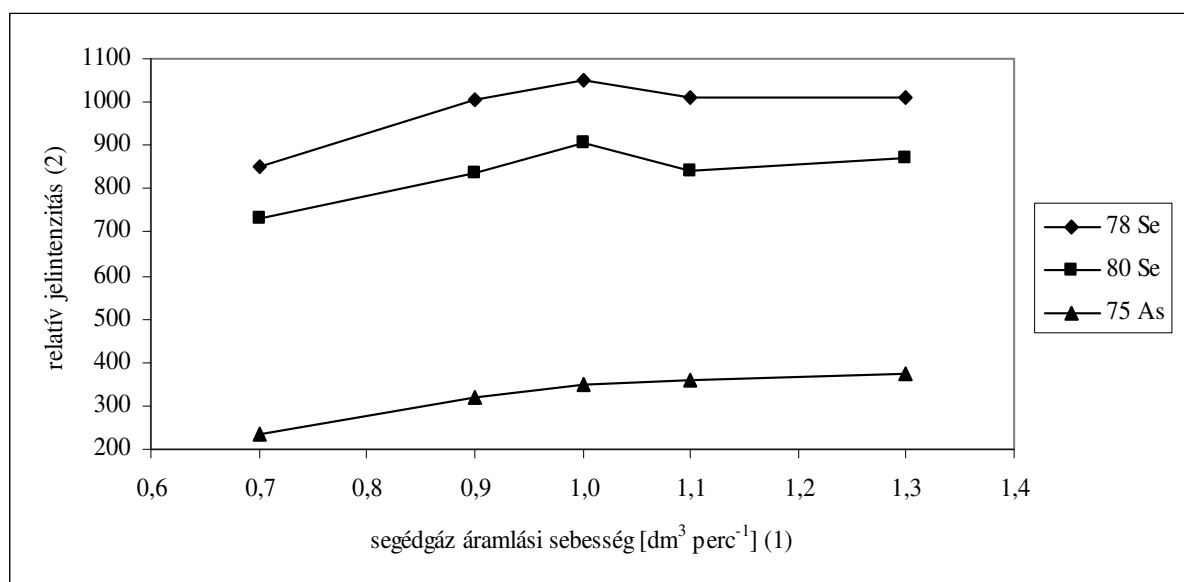


Figure 1: Impact of auxiliary gas flow rate on relative signal intensity
Auxiliary gas flow rate(1), relative sign intensity(2)

A mintázási mélység hatása

A plazmából való mintázási mélysége változtatásával a plazma eltérő hőmérsékletű régióiból történik a mintavétel, de a plazma és a mintavételi kónusz közötti távolság növelése csökkenti az analizátorba bejutó ionok mennyiségét (Montaser, 1998).

A plazmát távolítva a mintázó kónusztól, mind a háttér mind a mintaoldat jelintenzitása csökkent. Mintaoldat esetében a 10-es értéknél a jelintenzitás a két szomszédos pontnál magasabb. Ennek oka az lehet, hogy a plazma adott pontjaiban magasabb az ionizációs fok, ami ellensúlyozza az analizátorba bejutó ionmennyiség csökkenését, amit a távolodás okoz. A relatív jelintenzitás a 100-as mintázási mélységnél a legnagyobb, a 0 értéknél mérthez képest arzénnél 28%-os, szelénnél 48% (⁷⁸Se) és 30%-os (⁸⁰Se) növekedés tapasztalható (2. ábra).

A porlasztógáz áramlási sebesség, a teljesítmény és a mintabetáplálási sebesség hatása

A fenti paramétereket együttesen változtatva vizsgáltam. Az analitikai jel nagyságának növeléséhez növelni kell a plazmába betáplált anyagmennyiséget, amit egyrészt a mintabetáplálás sebességének növelésével, másrészt a porlasztógáz áramlási sebességének megfelelő beállításával érhetünk el, optimálva ezzel a porlasztási határfokot. A nagyobb mintabetáplálási sebesség, valamint porlasztási határfok, azaz a

plazmába táplált oldat mennyiségének növekedése viszont a plazmát lehűti, s így kedvezőtlenebb ionizációs körülményeket eredményez. A megfelelő ionizációs hőmérséklet létrehozása jelentős mértékben határozza meg az ionok képződésének arányát.

A legnagyobb relatív jelintenzitásokat a legmagasabb vizsgált mintabetáplálási sebesség (0,81 cm³/perc) mellett kaptam, azonban ezek a teljesítményt és porlasztógáz áramlási sebességet tekintve eltérést mutatnak (2. táblázat).

2. ábra: Mintázási mélység hatása a relatív jelintenzitásra

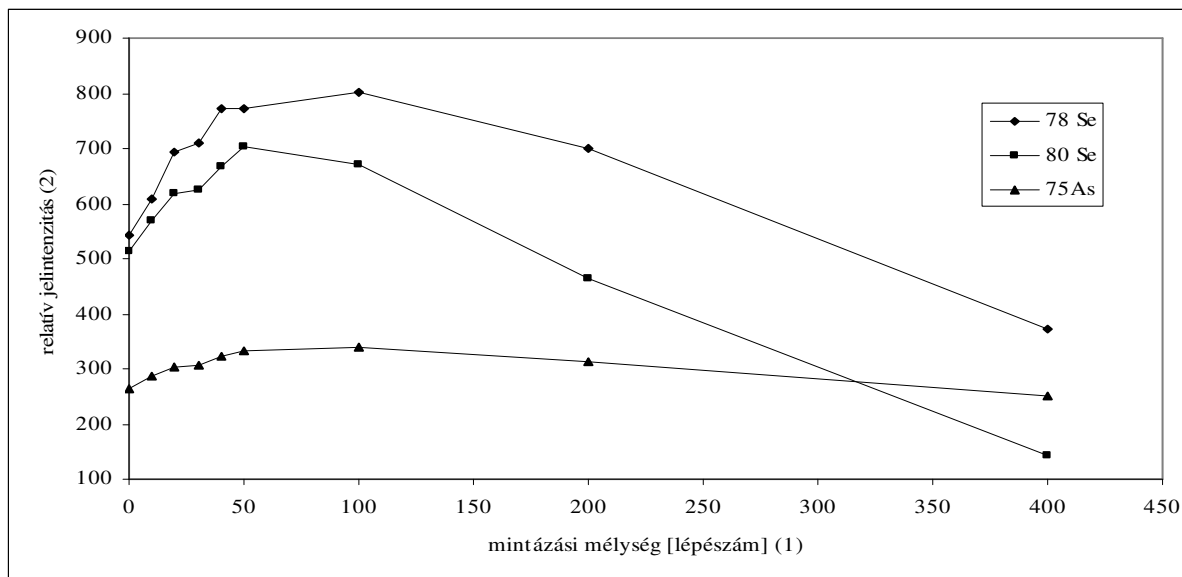


Figure 2: Impact of sampling depth on relative signal intensity
Sampling depth (number of steps)(1), Relative signal intensity(2)

2. táblázat

Maximális relatív jelintenzitást adó paraméter beállítások

Elem(1)	Relatív jelintenzitás maximum(2)	Kicsatolt teljesítmény (W)(3)	Porlasztógáz áramlási sebesség (dm ³ /perc) (4)
As	1000	1200	0,84
⁷⁸ Se	3500	1200	0,84
⁸⁰ Se	1050	1600	0,88

Table 2: Parameter settings resulting relative signal intensity maximum
Element(1), Relative signal intensity maximum(2), Rf power(3), Nebuliser gas flow rate (dm³ min⁻¹)(4)

Kimutatási határ meghatározása

Az arzénre és szelénre vonatkozó kimutatási határokat a multielemes mérésekhez használt maximális nettó jelre hangolással („Tune”) és a maximális relatív jelintenzitást adó paraméterek megadásával is meghatároztam (3. táblázat), a $KH=3\sigma/R$ képlet alapján, ahol σ a háttér szórása, R az analitikai érzékenység (a kalibráló egyenes meredeksége).

Az adott körülmények között elért kimutatási határértékeket a 4. táblázat tartalmazza, amit a szelén esetében csak a 80-as tömegszámú izotópra határoztam meg, mivel ez a legnagyobb természetes gyakoriságú Se izotóp.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a maximális jelintenzitást eredményező beállításokkal bár az analitikai érzékenység is csökkent a vak szórása mellett, azonban mindkét elemnél sikerült a kimutatási határt javítani.

Kimutatási határ meghatározásánál alkalmazott paraméterek

Maximális nettó jelet adó beállítások „Tune”-oldaton(1)					
Elem(2)	Segédgáz áramlási sebesség (dm ³ /perc)(3)	Mintázási mélység (lépésszám)(4)	Mintabetáplálás sebessége (cm ³ /perc)(5)	Kicsatolt teljesítmény (W)(6)	Porlasztógáz áramlási sebesség (dm ³ /perc)(7)
Li, Be, Co, Ni, In, Ba, Ce, Pb, U	1,15	15	0,81	1400	0,85
Maximális relatív jelintenzitást adó paraméter beállítások(8)					
Elem(2)	Segédgáz áramlási sebesség (dm ³ /perc)(3)	Mintázási mélység (lépésszám)(4)	Mintabetáplálás sebessége (cm ³ /perc)(5)	Kicsatolt teljesítmény (W)(6)	Porlasztógáz áramlási sebesség (dm ³ /perc)(7)
As	1,30	100	0,81	1200	0,84
Se	1,00	50	0,81	1600	0,88

Table 3: Settings for determination of detection limits
Parameter settings resulting nett signal intensity maximum on Tune solution(1), Element(2), Auxiliary gas flow rate (dm³ min⁻¹)(3), Sampling depth (number of steps)(4), Sample uptake rate (cm³ min⁻¹)(5), Rf power(6), Nebuliser gas flow rate (dm³ min⁻¹)(7), Parameter settings resulting relative sign intensity maximum(8)

Kimutatási határértékek

Maximális nettó jelintenzitást adó paraméter beállításokkal(1)			
Elem(2)	A vak szórása σ (n=11)(3)	Analitikai érzékenység(4)	Kimutatási határ (ng/cm ³)(5)
As	36,44	2617	0,041
Se	74,15	1950	0,114
Maximális relatív jelintenzitást adó paraméter beállításokkal(6)			
Elem(2)	A vak szórása σ (n=11)(3)	Analitikai érzékenység(4)	Kimutatási határ (ng/cm ³)(5)
As	20,26	1915	0,032
Se	38,35	1185	0,097

Table 4: Limits of detection
With parameter settings resulting nett signal intensity maximum(1), Element(2), Standard deviation of blank(3), Analytical sensitivity(4), Limit of detection(5), With parameter settings resulting relative signal intensity maximum(6)

ÖSSZEFOGLALÁS

Az arzén és a szelén két olyan elem, melyeknek káros illetve előnyös élettani hatásáról és annak mechanizmusáról egyre több információ áll rendelkezésre. Koncentrációjuk ismerete az ivóvízben és az élelmiszerekben szinte elengedhetetlen. Mennyiségük meghatározását azonban nehezíti előfordulásuk általában alacsony koncentráció tartománya.

Pontosan ez utóbbi okból a legjobban alkalmazható elemanalitikai technika az induktív csatolású plazma tömegspektrometria, a gyakorlatban alkalmazott mintaelőkészítési módszerből eredően azonban a mért oldatban mindkét elem koncentrációja a készülék kimutatási határa körül mozoghat. Ilyen esetekben kulcsfontosságú a készülék érzékenysége.

Munkám során két érzékenységet javító stratégiát hasonlítottam össze:

- egy a méréseket megelőzően kötelezően végzendő paraméteroptimalást, amikor egy többelemes oldaton („Tune”) végzünk maximális nettó jelre való beállítást, valamint
- az arzén és szelén relatív jelintenzitás maximumára történő paraméteroptimalást.

Mindkét módszerrel meghatároztam az adott feltételek között elérhető kimutatási határokat. Az utóbbi esetében alacsonyabb – jobb – kimutatási határt sikerült elérni mindkét elemre.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A publikáció elkészítését a TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007 és a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0024 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

IRODALOM

- Backer, J. S. (2007): Inorganic mass spectrometry: principles and applications. Wiley-Interscience.
- Kovács, B.–Györi, Z.–Prokisch, J.–Loch, J.–Dániel, P. (1996): A study of plant sample preparation and inductively coupled plasma emission spectrometry parameters. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 27, 5–8: 1177–1198.
- McCurdy, E.–Potter, D. (2001): Optimising ICP-MS for the determination of trace metals in high matrix samples. *Spectroscopy Europe*, 13: 3.
- Montaser, A.(1998): Inductively coupled plasma mass spectrometry. Wiley-WHC.
- Montaser, A.–Golighitly, D. W. (1987): Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry. VCH Publishers. New York.
- Nelms, S. (2008): Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook. Wiley-Blackwell.
- Todori, J. L.–Mermet, J. M. (2008): Liquid sample intriduction in ICP spectrometry: a practical guide. Elsevier.
- Záray Gy. (szerk.) (2006): Az elemanalitika korszerű módszerei. Akadémiai Kiadó. Budapest.