

**ALKUAINEIDEN ISOTOOPPISUHTEIDEN MÄÄRITYS:
MITTAUS ICP-MS-TEKNIKALLA JA TULOSTEN
HYÖDYNTÄMISMAHDOLLISUUDET**

Jarkko Sulasalmi
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun Yliopisto
2019

Sisällysluettelo

1	JOHDANTO	1
2	ICP-MS	2
2.1	<i>Induktiivisesti kytketty plasma (ICP)</i>	2
2.1.1	Plasmayksikkö.....	3
2.2	<i>Massaspektrometri (MS)</i>	4
2.2.1	MS-väliosä.....	4
2.2.2	Ionioptiikka	4
2.2.3	Massa-analysaattorit	4
2.2.4	Detektori.....	7
2.3	<i>Spektraaliset häiriöt ja niiden minimointi</i>	8
2.3.1	Isobaariset häiriöt.....	8
2.3.2	Molekyyli-ionihäiriöt	8
2.3.3	Kahdesti varautuneet ionit	9
2.3.4	Häiriöiden minimointi.....	9
3	ISOTOOPPISUHTEIDEN MÄÄRITYS	13
3.1	<i>ICP-MS alkuperän tunnistamisessa</i>	13
3.2	<i>ICP-MS osana ympäristötutkimusta</i>	16
4	YHTEENVETO	24
5	KIRJALLISUUSVIITTEET	25

1 JOHDANTO

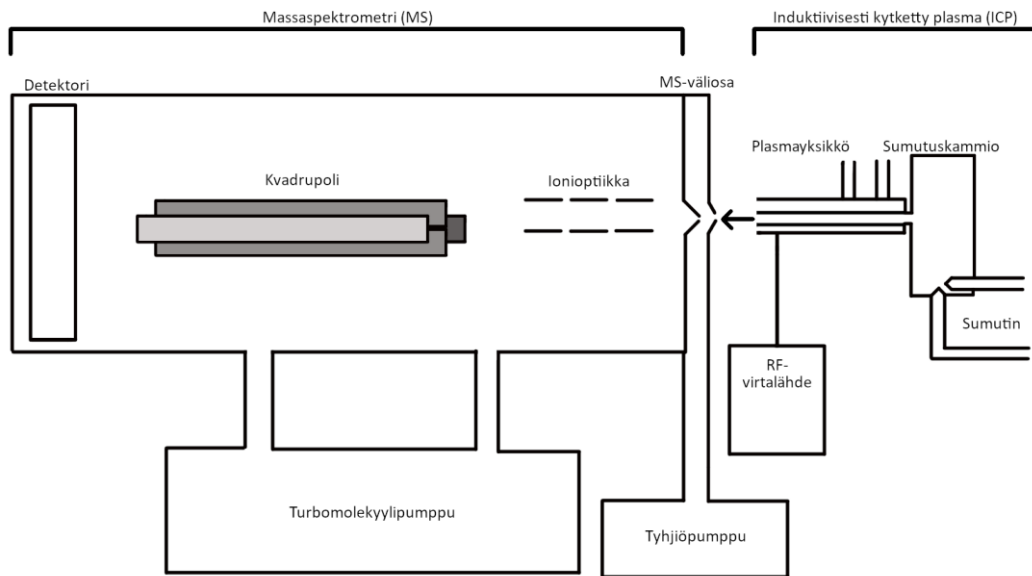
ICP-MS eli induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometria on erityisesti epäorgaanisessa analytiikassa käytetty mittalaite, jonka avulla voidaan määrittää näytteiden isotooppipitoisuuksia. Alkuaineiden, ja niiden eri isotooppien avulla, on mahdollista saada hyvä kokonaiskuva näytteen alkuainekoostumuksesta. ICP-MS-tekniikka mahdollistaa pienten pitoisuuksien havaitsemisen, joten tekniikka soveltuu erinomaisesti esimerkiksi raskasmetallipitoisuuksien määrittämiseen ympäristönäytteistä. Tekniikan käyttöä puoltaa myös sen nopeus ja laajalle levinnyt käyttäjäkunta, jolloin mittaustulosten vertaaminen eri tutkimusten välillä on mahdollista. ICP-MS perustuu plasman korkean lämpötilan (jopa 8000 K) kykyyn hajottaa sinne saapuvat molekyylit atomeiksi ja edelleen ionisoida atomit ioneiksi, jotka voidaan tämän jälkeen havaita massaspektrometrin avulla.

Vaikka induktiivisesti kytketyn plasma massaspektrometrian avulla on mahdollista mitata todella matalia alkuainepitoisuuksia ja niiden välisiä isotooppisuhteita, erilaiset spektraaliset häiriöt voivat häiritä isotooppisuhteiden määrittämistä. Spektraaliset häiriöt voidaan jakaa kolmeen eri kategoriaan: isobaariset häiriöt, molekyyli-ionihäiriöt ja kahdesti varautuneet ionit. Häiriöiden minimoimiseksi on kehitetty monenlaisia menetelmiä, kuten näytematriisin käsittely, matemaattiset korjauskeinot ja laitteeseen kytkettävät reaktio- ja törmäyskennot.

Tässä kandidaatintutkielmassa luodaan katsaus alkuaineisotooppisuhteiden määrittämiseen ICP-MS-tekniikan avulla. Tutkielmassa perehdytään ICP-MS-tekniikan teoriaan, laiteratkaisuihin, spektraalisten häiriöiden muodostumiseen sekä niiden minimointiin ja isotooppisuhteiden määrittämisen eri sovellutuskohteisiin.

2 ICP-MS

ICP-MS-laitteisto sisältää useita yksiköitä: näytteensyöttöalue, plasmayksikkö, massa-analysaattori, detektori ja päätelaite. Laitteen rakenne voi olla esimerkiksi kuvan 1 kaltainen. Laitevalmistajakohtaiset ratkaisut voivat olla hyvinkin erilaisia esimerkiksi ionioptiikan ja välisosan kartioiden määrässä.¹



Kuva 1: ICP-MS-laitteiston kaaviokuva. (muokattu)¹

2.1 Induktiivisesti kytketty plasma (ICP)

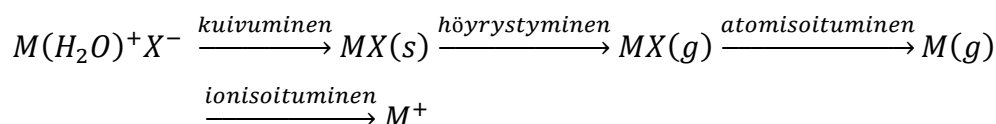
ICP-MS-tekniikassa näyte syötetään laitteistoon yleensä nestemäisenä. Sumuttimen tehtävänä on muodostaa näyteliuksesta hienojakoinen aerosoli. Yleinen sumutinmalli on konsentroiva sumutin, joka koostuu kahdesta sisäkkäisestä putkesta, joista uloimpaan johdetaan sumutinkaasua ja sisempään kapillaariputkeen nestemäistä näytettä. Kapillaariputken sisäpuolella olevan matalan paineen ja ulkopuolella olevan nopean kaasuvirtauksen seurauksena näyteliuos muuttuu tehokkaasti aerosolimuotoon. Toisaalta kapillaari-ilmiöön perustuvassa konsentroivassa sumuttimessa ongelmaksi muodostuu ohuen kapillaariputken tukkeutumiseriski, jos sumutettavan näytematriisin suolapitoisuus on korkea tai se sisältää paljon suuria partikkeleita.¹

Sumutuksen jälkeen näyteaerosoli siirretään sumutuskammioon. Suurikokoiset pisarat (halkaisija yli 10 µm) jäävät sumutuskammioon ja homogeeninen hienojakoinen aerosoli jatkaa kohti plasmayksikköä, jossa pisaroiden halkaisija on tyypillisesti välillä 5 – 10 µm. Plasma ei ole kovin tehokas hajottamaan suuria partikkeleita, joten on tärkeää saada plasmaan etenevän näyteaerosolin partikkelikoko mahdollisimman pieneksi.¹

2.1.1 Plasmayksikkö

Plasmayksikössä on plasmasoihtu, joka koostuu kolmesta putkesta. Sisimmässä injektoriputkessa kulkee näyteaerosoli. Uloimmassa putkessa virtaa plasmakaasu virtausnopeudella 12 – 16 l/min. Plasmakaasuna käytetään tyypillisesti argonia. Plasmakaasu suojaa myös soihtua sulamiselta. Keskimäinen putki syöttää apukaasua (yleensä argon), jonka tehtävänä on siirtää plasmaa injektoriputken suulta eteenpäin.² Plasmakaasu kulkee kuparikelan läpi, johon syötetään 1 – 2 kW:n teholla korkeataajuuksista sähkövirtaa. Nykyisin ICP-MS-laittevalmistajat, kuten ThermoFisher ja Agilent, käyttävät 27 MHz:n taajuutta. Sähkövirta aiheuttaa nopeasti muuttuvan sähkömagneettikentän, jonka avulla tuotetaan vapaita elektroneita. Kelassa oleva energia muuttuu elektronien liike-energiaksi. Kiihdytetyt elektronit törmäävät argonkaasussa oleviin atomeihin (normaali-ilmanpaineessa elektronien ennen törmäystä kulkema matka on noin 0,1 µm). Törmäyksen johdosta argonatomista irtoaa ulkoelektroni, jolloin muodostuu positiivisesti varautuneita argonioneja. Tällöin muodostuu seos, jossa on vapaita elektroneja, argonioneja ja argonatomeja. Tätä seosta kutsutaan plasmaksi. Plasmaa ylläpidetään 900 – 1600 W teholla ja sen lämpötila voi olla jopa 8000 K.^{2,3}

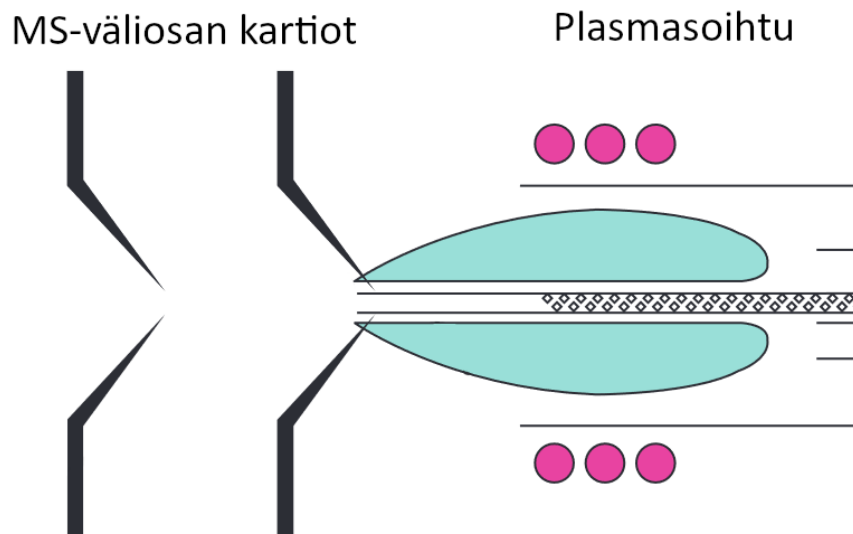
Plasman läpi edetessään näyteaerosoli ensin kuivuu kiinteäksi aineeksi, jonka jälkeen se höyrystyy, josta se edelleen kaasuuntuu. Kaasuuntumisen jälkeen tapahtuu atomisoituminen, jonka jälkeen alkuaineet ionisoituvat. Plasmassa tapahtuvan näytteen muutoksen aerosolista ioneiksi voidaan esittää seuraavalla mekanismilla:²



2.2 Massaspektrometri (MS)

2.2.1 MS-välionsa

Plasmayksikön jälkeen muodostuneet ionit kulkeutuvat kohti MS-välionsaa. Välionsan tarkoituksena on aikaansaada tasainen ionivirta massaspektrometriin. Välionsan alussa ionit kulkevat usein esim. kahden kartionmuotoisen erottimen läpi (Kuva 2). Kartioiden välissä paine laskee plasmayksikön normaali-ilmanpaineesta (~101,325 kPa) noin 0,27 kPa:n vakuumiin. Vakuumi on erittäin tärkeää massaspektrometriassa, sillä ilman sisältämät molekyylit voivat aiheuttaa spektraalisia häiriöitä.⁴



Kuva 2: MS-välionsan havainnekuva (muokattu).⁴

2.2.2 Ionioptiikka

Kartioiden läpi kuljettuaan ionit kulkevat ionioptiikan läpi, jonka tehtävänä on varmistaa, että vain positiivisesti varautuneet analyytti-ionit pääsevät massa-analyysaattoriin. Varauksettomat hiukkaset ja mahdolliset fotonit voivat nostaa merkittävästi taustaa, kontaminoida ionioptiikkaa ja aiheuttaa häiriöitä mittauksessa. Ionioptiikka koostuu useista metallilevyistä, joihin johdetaan sähkövirtaa.⁵

2.2.3 Massa-analyysaattorit

Massa-analyysaattori on massaspektrometrin osa, jossa saapuvat ionit erotellaan niiden massa-varaussuhteen perusteella (m/z). Massa-analyysaattoreita on erilaisia eri toimintaperiaatteilla ja erotuskyvyillä. Yleisin ICP-MS -tekniikassa käytettävä massa-

analysaattori on kvadrupoli. Kvadrupoli koostuu neljästä identtisestä metallisauvasta. Metallisauvat kytketään tasavirran ja vaihtovirran yhdistelmään siten, että toisiaan vastakkaiset sauvat ovat saman merkkisesti varattu ja toisiaan vierekkäiset sauvat ovat toisiinsa nähden vastakkaismerkkisesti varattu. Vaihtovirran suuntaa muunnetaan radiotaajuusalueella olevalla taajuudella. Tietyillä taajuuden ja (tasa- ja vaihto-) virtojen yhdistelmillä tietyn massa-varaussuhteen ionit saavuttavat tarpeeksi vakaan lentoradan, jonka avulla voidaan tarkasti valita, mitkä ionit pääsevät laitteen detektorille.^{6,7}

Massaresoluutio ja massaerotustehokkuus kertovat laitteen massa-analysaattorin tehokkuudesta erottaa vierekkäisillä m/z -arvoilla olevia intensiteettihiippuja toisistaan. Käytettävän laitteen resoluution on parannuttava, kun analysoitavien ionien massa kasvaa ja massojen välinen erotus pienenee.³ Korkearesoluutioisella massaspektrometrialla tarkoitetaan massa-analysaattorin korkeaa kykyä erottaa lähellä toisiaan olevia m/z -intensiteettihiippuja toisistaan. Myös MC-ICP-MS-laitteen massa-analysaattori voi kvadrupolin sijasta olla esimerkiksi sektorimassaspektrometri, missä ionit johdetaan kahden raon väliin sijoitettujen sähkömagneettisen kentän ja sähkökentän läpi. Kvadrupolin sijasta voidaan myös käyttää lentoaikamassaspektrometriä, missä ionit erotetaan toisistaan matkan kuluneen lentoajan perusteella.^{8,9}

ICP-MS-menetelmän käyttöä suunniteltaessa on järkevää ottaa käytettävän laitteen resoluutio ja erotustehokkuus huomioon. Rutiininomaisessa isotooppisuhteiden määrittämisessä matalankin resoluution laitteistolla voidaan saada riittävän tarkkoja tuloksia, mutta vaativammassa sovellutuskohteissa kuten erittäin laimeat näytematriisit ja spektraalisille häiriöille herkät isotooppimäärittäykset, on kannattavaa valita korkeamman resoluution laitteisto. (Taulukko 1)

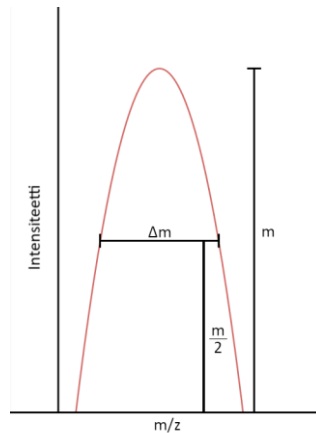
Taulukko 1: Massa-analysaattorien resoluutioita.⁷

Massa-analysaattori	Kvadrupoli	Ioniloukku-MS (IT)	Lentoaika-MS (TOFMS)	FTICR
Massaraja (Th)	4000	6000	>1 000 000	30 000
Resoluutio (FWHM)	2000	4000	5000	500 000

Laitteiston massaresoluutio R voidaan määrittää yksittäisestä piikistä $I/(m/z)$ -kuvaajasta käyttämällä puoliarvovevyyttä, joka voidaan esittää yhtälöllä 1:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (1)$$

missä m on massaspektrometrissä piikin korkeus y -akselilla ja Δm on piikin puolikorkeuden leveys. Kuvassa 3 esitetään massaresoluution määrittäminen yhdestä piikistä.⁷



Kuva 3: Massaspektrometrin resoluution määrittäminen yhdestä piikistä.

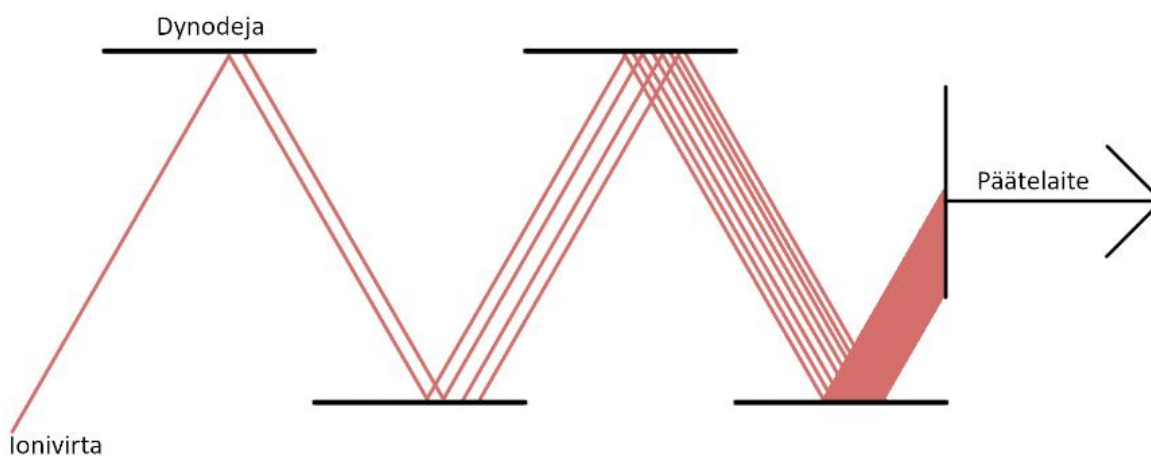
Resoluution kasvattaminen mahdollistaa lähellä toisiaan olevien massojen erottamisen, mutta resoluution kasvattamista ei voida tehdä ilman kompromisseja. Kun laitteiston resoluutio kasvaa, sen läpäisy eli massaspektrometrin poistuvan ionivirran

suuruus suhteessa massaspektrometriin saapuvaan ionivirtaan pienenee. Koska detektoriin pääsevän ionivirran määrä pienenee, toteamisraja nousee.¹¹

2.2.4 Detektori

Detektori eli ilmaisimien on massaspektrometrin osa, joka muuttaa saapuvan ionivirran lukukelpoiseksi dataksi. Detektorissa ionivirta muutetaan sähköisiksi pulsseiksi, joiden lukumäärä lasketaan ja välitetään edelleen päätelaitteen ohjelmistoon, joka voi muodostaa saadusta datasta massaspektrin.^{3, 11}

Kvadrupolilaitteissa yleinen detektori on elektronimonistin, jossa ionit törmäävät useisiin dynodeihin, jotka ovat kasvavassa positiivisessa potentiaalissa. Dynodit on päällystetty siten, että törmäysten yhteydessä niistä irtoaa elektroneja. Irronneet elektronit siirtyvät seuraavalle dynodille, josta törmäyksen johdosta irtoaa yhä enemmän elektroneja, mikä johtaa signaalin vahvistumiseen. (Kuva 4)¹²



Kuva 4: Elektronimonistimen toimintaperiaate (muokattu)¹²

Korkean resoluution MC-ICP-MS-tekniikassa käytetään kerralla useita detektoreita, mikä mahdollistaa useiden ionisignaalien käsittelyn kerralla. MC-ICP-MS-laitteistossa yleinen detektorityyppi on nk. Faradayn kuppi. Faradayn kuppi on tyhjiössä oleva metallikuppi, johon ionivirta ohjataan ja kuppiin törmätessään ionit neutralisoituvat ja välittävät noin alkeisvarauksen ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$) suuruisen sähkövarauksen Faradayn kuppiin. Faradayn kuppiin kiinnitetyt mittaustarvikkeet voivat mitata hyvin tarkasti törmänneiden ionien lukumäärän.¹³

2.3 Spektraaliset häiriöt ja niiden minimointi

Spektraaliset häiriöt ovat massaspektrissä esiintyviä häiriöitä, jotka ilmenevät päällekkäisyyksinä spektrissä. Päällekkäisyydet vääristävät mittaustuloksia, jolloin massaspektri ei täysin vastaa näytteen todellista koostumusta. Jotta mittaustuloksista saataisiin luotettavia tuloksia, häiriöiden määrää on vähennettävä erilaisin keinoin. Spektraaliset häiriöt voidaan jakaa isobaarisiin häiriöihin, molekyyli-ionihäiriöihin ja kahdesti varautuneiden ionien aiheuttamiin häiriöihin.

2.3.1 Isobaariset häiriöt

Kun kahdella eri alkuaineen isotoopilla on sama massa, puhutaan isobaarisesta häiriöstä. Isobaarinen häiriö nostaa massaspektrissä esiintyvien piikkien vasteita todellisuutta korkeammaksi, sillä laitteiston resoluutio ei ole välttämättä riittävä erottamaan kahta lähellä olevaa massapiikkiä toisistaan. Esimerkiksi sekä nikkelillä että raudalla on isotooppi, jonka massaluku on 58 (^{58}Ni & ^{58}Fe).¹⁴

2.3.2 Molekyyli-ionihäiriöt

Molekyyli-ionihäiriöt ovat nimensä mukaisesti häiriöitä, jotka aiheutuvat erilaisista yhdisteistä. Yhdisteet, jotka kulkevat massaspektrometrin läpi esiintyvät spektrissä yhtenä intensiteettiapiikkinä, jonka m/z-arvo on yhdisteessä esiintyvien atomien massaluvun summa. Esimerkiksi raudan ^{56}Fe -isotoopin (55,935 amu) vastetta määritettäessä ongelmaksi muodostuu plasmassa muodostunut $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ (55,957 amu).¹⁵

Molekyyli-ionihäiriöiden lähteenä on yleensä näytteenkäsittelyyn käytetty liuotin (esim. suolahapon HCl aiheuttama päällekkäisyys $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ vanadiinin $^{51}\text{V}^+$ kanssa), näytematriisi itsessään tai käytetty plasmakaasu (Taulukko 2).

Taulukko 2: Yleisiä molekyyli-ionien aiheuttamia spektraalisia häiriöitä.¹⁶

Määritettävä isotooppi	Häiriö	Käytetty liuotin/matriisi
$^{39}\text{K}^+$	$^{38}\text{ArH}^+$	H_2O
$^{40}\text{Ca}^+$	$^{40}\text{Ar}^+$	H_2O
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	H_2O
$^{80}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	H_2O

$^{51}\text{V}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	HCl
$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	HCl
$^{28}\text{Si}^+$	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$	HNO_3
$^{44}\text{Ca}^+$	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	HNO_3
$^{55}\text{Mn}^+$	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	HNO_3
$^{48}\text{Ti}^+$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	H_2SO_4
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$	H_2SO_4
$^{64}\text{Zn}^+$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	H_2SO_4
$^{63}\text{Cu}^+$	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	H_3PO_4
$^{24}\text{Mg}^+$	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$	Orgaaninen näytematriisi
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	Orgaaninen näytematriisi
$^{65}\text{Cu}^+$	$^{48}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$	Mineraalinäytteet
$^{64}\text{Zn}^+$	$^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	Mineraalinäytteet
$^{63}\text{Cu}^+$	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$	Merivesinäytteet

2.3.3 Kahdesti varautuneet ionit

Massaspekttrissä x-akseli on massan ja varauksen suhde eli m/z . Mittausparametrien optimoinnilla pyritään minimoimaan kahdesti varautuneet ionit, mutta on mahdollista, että massaspektrometriin pääsee myös kahdesti varautuneita ioneja. Tällöin ionin intensiteettiä näkyy massaspekttrissä puolet pienemmällä m/z -arvolla. Esimerkiksi $^{138}\text{Ba}^{2+}$ häiritsee $^{69}\text{Ga}^+$ -isotoopin määrittystä.¹⁶

2.3.4 Häiriöiden minimointi

Sekä isobaarisia että molekyyli-ionihäiriöitä voidaan välttää valitsemalla tarkasteltavalle alkuaineelle toinen isotooppi, jonka tiedetään esiintyvän sellaisella massalla, että päällekkäisyyksiä ei ilmene. Tällä toimintatavalla ongelmaksi voi osoittautua isotoopin vähäinen runsaus. Esimerkiksi raudalla ^{56}Fe -isotoopin luonnollinen isotooppiosuus on 91,75%, mutta ^{58}Fe -isotoopin luonnollinen isotooppiosuus on vain 0,28%. Tällöin toteamisrajat huononevat. Toisaalta kaikilla alkuaineilla häiriöttömään isotooppiin vaihto ei ole edes mahdollista, sillä joillakin alkuaineilla on vain yksi stabiili isotooppi.

Molekyyli-ioni- ja isobaarisia häiriöitä voidaan myös korjata matemaattisesti. Häiritsevän alkuaineen aiheuttama vaste mitataan toisella saman alkuaineen isotoopilla, suhteutetaan se luonnollisen isotooppisuuden avulla tutkittavan alkuaineen massalukuun, vähennetään häiritsevän isotoopin vaste kokonaisvasteesta, minkä jälkeen saadaan korjattu määritettävän alkuaineen isotoopin vaste:¹⁴

$$I(m/z\ n) = I(^n\text{määritettävä}) + I(^n\text{häiriö}) \quad (2)$$

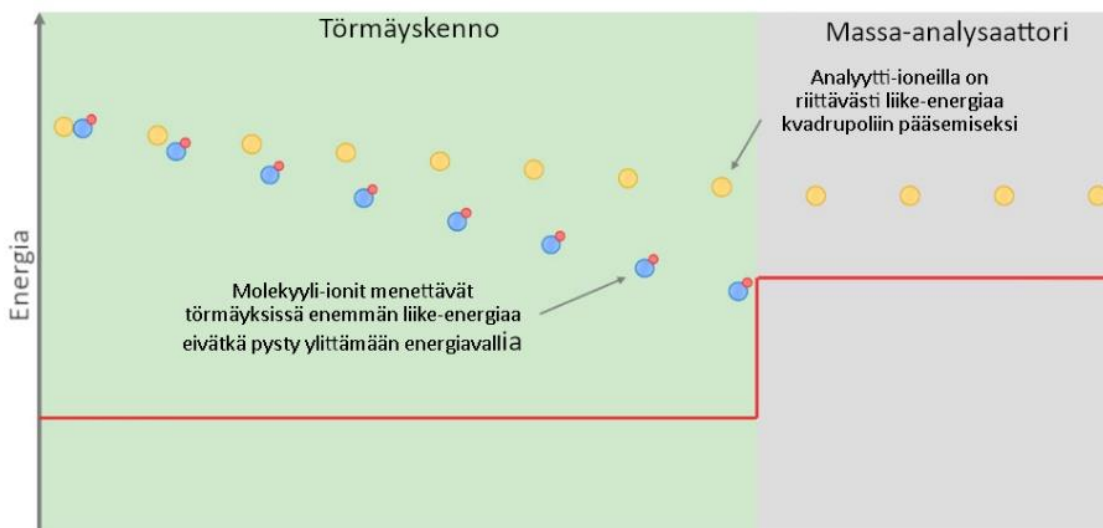
missä I on vaste ja n on isotoopin massaluku. Esimerkiksi sekä kadmiumilla että tinalla on isotooppi 114, jonka isotooppisuhte on kadmiumille 28,73% ja tinalle 0,65%. Tinalla on myös isotooppi 118 isotooppisuhteella 24,23%, jonka avulla voidaan määrittää häiriön suuruus m/z -arvolla 114:¹⁴

$$I(^{114}\text{Sn}) = \frac{A_{114}\text{Sn}}{A_{118}\text{Sn}} * I(^{118}\text{Sn}) \quad (3)$$

missä A on isotooppisuhte. Kun tunnetaan ¹¹⁴Sn-isotoopin vaste, voidaan vähentää se kokonaisvasteesta $I(m/z\ 114)$ ja jäljelle jää ¹¹⁴Cd-isotoopin aiheuttama vaste:¹⁴

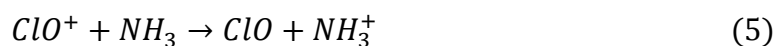
$$I(^{114}\text{Cd}) = I(m/z\ 114) - I(^{114}\text{Sn}) \quad (4)$$

Molekyyli-ionihäiriöiden minimointia varten voidaan käyttää myös törmäyskennoa, joka hyödyntää analyytti-ioneihin verrattuna molekyyli-ionien suurempaa pinta-alaa. Törmäyskennoissa kulkee ei-reaktiivista kaasua kuten heliumia, jonka heliumatomit törmäävät molekyyli-ioneihin useammin suuremmasta pinta-alasta johtuen, jolloin molekyyli-ionien liike-energia laskee. Törmäyskennoissa voi olla esimerkiksi oktapoli (8-sauvainen multipoli), joka toimii eri jännitteellä kuin massaspektrometrin kvadrupoli. Oktapolin ja kvadrupolin välinen jännite-ero aiheuttaa törmäyskennon ja massa-analysointivälin välille energiavallin, jonka vaikutuksesta pienienergiset ionit eivät pääse kvadrupolille (Kuva 5). Tätä menetelmää kutsutaan kineettiseen energiaan perustuvaksi erotteluksi (KED).^{17, 18}



Kuva 5: Havainnekuva KED-menetelmästä (muokattu).¹⁹

Molekyyli-ionihäiriöitä voi esiintyä käytetyn näytematriisin seurauksena. Esimerkiksi suolahappomatriisissa muodostuu molekyyli-ioni $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, joka häiritsee vanadiinin $^{51}\text{V}^+$ määrittystä. Reaktiokennossa molekyyli-ioni voi reagoida ammoniakin kanssa. (5)



Reaktio (5) tapahtuu, sillä ClO:n ionisaatiopotentiaali on suurempi kuin ammoniakin (10,9 eV ja 10,1 eV), jolloin reaktio on eksoterminen ja spontaani. Sen sijaan vanadiinin ionisaatiopotentiaali on ammoniakkia pienempi (6,7 eV), jolloin vastaavaa reaktiota ei tapahdu. Nyt varaukseton ClO-molekyyli ei kulje reaktiokennosta eteenpäin ja massaspektrissä havaitaan massa-varaussuhteella 51 ainoastaan analyytti-ioniä $^{51}\text{V}^+$.²⁰

Vaihtoehtoisesti käyttämällä happea reaktiokennon reaktiokaasuna voi analyytti-ioni $^{51}\text{V}^+$ reagoida happikaasun kanssa (6):



Tällöin vanadiini voidaan havaita molekyyli-ionina $^{51}\text{V}^{16}\text{O}$ massaspektrissä massavaraussuhteella 67.²⁰

Näytteelle tehtävä (esi)käsittely voi olla myös häiriölähde. Näytteen liuottamiseen käytetyt reagenssit voivat aiheuttaa molekyyli-ionihäiriöiden muodostumista (Taulukko 2) ja siten vaikeuttaa luotettavien mittaustuloksien saantia. Esimerkiksi laserablaatiota (LA-

ICP-MS) käyttämällä näytteen liuotusta ei tarvita ja siten voidaan poistaa yksi häiriölähde määrittämisprosessista. Laserablaatio on kiinteän näytteen syötön mahdollistava menetelmä, joka perustuu suuritehoisen lasersäteiden (aallonpituus ~200 nm, halkaisija 5 – 300 µm) kykyyn irrottaa materiaalia kiinteän näytteen pinnalta. LA-ICP-MS-menetelmää käyttäen on mahdollista päästä todella alhaisiin toteamisrajoihin vähäisillä näytemäärillä. Toisaalta, jotta laserablaation avulla saataisiin luotettavia tuloksia, on analysoitavan näytteen oltava kauttaaltaan homogeeninen, sillä jos näytteen pinnan koostumus poikkeaa paljonkin näytteen muusta koostumuksesta, LA-ICP-MS-menetelmän antamat tulokset eivät vastaa näytteen keskimääräistä koostumusta.²¹

Mittausdatan käsittely isotooppisuhteiden määrittämisessä voi vaikuttaa tuloksiin. Integrointiaikaa kasvattamalla voidaan pienentää mittaustulosten keskihajontaa, sillä pidemmällä integroimisajalla voidaan suorittaa sama mittaus useamman kerran. Kun integrointiajaksi asetetaan esimerkiksi 1 sekunti ja mittausajaksi isotoopin kohdalla 50 ms, mittaus voidaan suorittaa 20 kertaa ja kun integrointiaikaa kasvatetaan 10 sekuntiin, samaa mittaus voidaan suorittaa 200 kertaa. Toisaalta integrointiajan kasvattaminen pidentää määrittämisprosessin kestoa, mikä voi osoittautua haasteelliseksi laboratoriotyöskentelyssä. Mittausajan muuttaminen voi myös vaikuttaa tuloksiin. Todella lyhyt isotooppikohtainen mittausaika voi johtaa siihen, että laitteisto ei ehdi määrittämään tarpeeksi tarkkaa tulosta ja lyhyen isotooppikohtaisen mittausajan johdosta mittauksia suoritetaan integrointiajan sisällä todella paljon, mikä johtaa keskihajonnan kasvuun. Toisaalta myös todella pitkällä mittausajalla mittauskertojen määrä jää integrointiajan sisällä vähäiseksi, jolloin keskihajonta voi myös kasvaa otannan vähyyden johdosta.²²

3 ISOTOOPPISUHEIDEN MÄÄRITYS

Isotooppisuhteiden määrittystä ICP-MS-tekniikan avulla voidaan hyödyntää useissa eri sovellutuskohteissa. Alhaiset toteamisrajat ja hyvä toistettavuus tekevät ICP-MS-tekniikasta yleisvälineen epäorgaaniseen analytiikkaan. ICP-MS mahdollistaa myös useiden alkuaineiden analysoinnin kerralla, jolloin isotooppisuhteiden määrittäminen on tehokasta ja nopeaa.

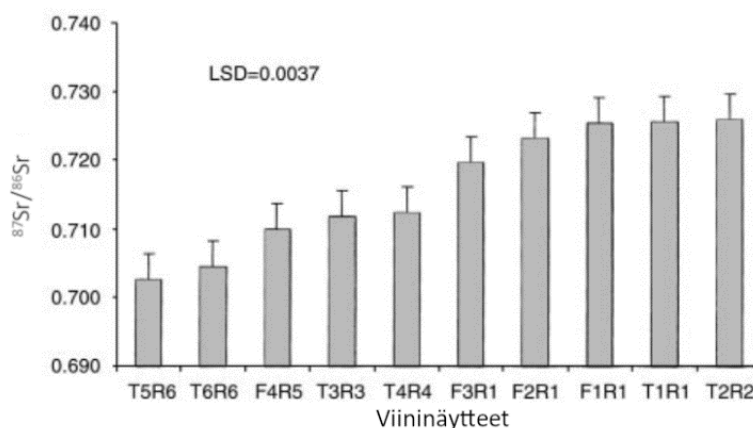
3.1 ICP-MS alkuperän tunnistamisessa

ICP-MS-tekniikkaa voidaan käyttää tuotteen alkuperän määrittämisessä. Esimerkiksi strontiumin isotooppisuhdetta $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ voidaan käyttää viinin tuotantopaikan määrittämiseen. Arvoviinien kauppahinnat voivat olla nousta todella korkeiksi, jolloin halvemman viinin myyminen kalliina vuosikertaviininä voi olla taloudellisesti houkuttelevaa. Esimerkiksi vuosikerran 1945 Romanée-Conti -bourgogneviinipullo myytiin 558 000 Yhdysvaltain dollaria vastaan lokakuussa 2018.²³

Viinin tuotannossa maaperästä saadut ravinteet siirtyvät viinirypäleiden kautta lopputuotteeseen, jonka Sr-isotooppisuhteet vastaavat hyvin maaperän strontiumisotooppisuhteita. Tällöin strontiumin isotooppisuhte on erittäin hyvä ”sormenjälki” valmistuspaikan tunnistamisessa. Strontiumilla on neljä stabiilia isotooppia: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr ja ^{88}Sr , joista ^{87}Sr on radiogeeninen. Maaperän strontiumipitoisuus vaihtelee alueittain ja strontium-87:n osuus kokonaisstrontiumista vaihtelee esimerkiksi rubidiumin ^{87}Rb -isotoopin radioaktiivisen β^- -hajoamisen vuoksi.^{24,25}

Viininäytteessä on paljon orgaanista ainesta, mikä täytyy poistaa näytematriisista ennen isotooppisuhteiden määrittämistä ICP-MS-tekniikalla. Orgaaninen aines voidaan hajottaa näytteestä märkätuhkistuksella. Märkätuhkistukseksi kutsutaan menetelmää, jossa esimerkiksi typpihapon ja vetyperoksidin (tai harvemmin perkloorihapon) avulla näyte hajotetaan korkean paineen ja lämpötilan läsnä ollessa.²⁶ Koska sekä strontiumilla että rubidiumilla on isotooppi m/z-arvolla 87, luotettavien tulosten saamiseksi ^{87}Rb -isotooppi on poistettava ennen massa-analyysia.²⁴ Rubidium voidaan poistaa näytteestä esimerkiksi kationinvaihtokromatografialla.

C. Marisa Almeidan ja M. Teresa S. D. Vasconcelos:n tutkimuksessa²⁴ analysoitiin kymmentä erilaista viiniä, joista näytteet T₁-T₆ olivat pöytäviinejä ja F₁-F₄ olivat väkeviä viinejä, joiden alkoholipitoisuutta oli kasvatettu lisäämällä etanolia. Viinit kerättiin kuudelta eri alueelta, joista R₁-R₅ olivat Portugalista ja R₆ Ranskasta. Strontiumisotooppien ⁸⁷Sr ja ⁸⁶Sr välinen suhde ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr määritettiin kullekin viininäytteelle käyttämällä ICP-MS-tekniikkaa (Kuva 6). Tuloksista voidaan hyvin selkeästi havaita, että alueella R₆ maaperässä esiintyy selvästi vähemmän isotooppia ⁸⁷Sr kuin alueilla R₁-R₅. On myös huomioitava, että vaikka viinin valmistusprosessi nostaa viinin kokonaisstrontiumpitoisuutta, strontiumin isotooppisuhteet eivät merkittävästi muutu. Viinitilalta kerätyn viinirypälemehun, viinin ja maa-aineksen ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-isotooppisuhteet pysyvät prosessista huolimatta samana. Esimerkiksi Portugalissa Douron viinialueelta kerätyissä näytteissä ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-isotooppisuhteet vaihtelivat välillä 0,727 – 0,732, joka mahtui määritysten välisen keskihajonnan (s = 0,006) sisälle.^{24, 27}



Kuva 6: Viininäytteiden ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-isotooppisuhteet (muokattu)²⁴

⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-isotooppisuhteen avulla tuotteen alkuperän selvittämistä voidaan soveltaa myös muihinkin kohteisiin kuin (arvo)viineihin. Japanissa Tokion teknillisen yliopiston tutkijat käyttivät MC-ICP-MS-tekniikkaa ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-isotooppisuhteen määrittämiseen ja riisierien alkuperän selvittämiseen. Riisin myyntihinnassa on tuotantopaikkakohtaisia eroja ja ulkoisesti riisinjyviä tutkimalla on vaikea varmistaa missä tietty riisierä on kasvatettu ja jalostettu.²⁸

Tutkimuksessa kerättiin 34 kpl riisinäytettä Japanista, 4 kpl Kiinasta, 3 kpl Australiasta ja 1 kpl Vietnamista ja Yhdysvalloista. Strontiumkarbonaattistandardia (NIST SRM 987) käytettiin vertailunäytteenä. Kaikki riisinäytteet (n = 43) esikäsiteltiin hajottamalla ne HNO₃-HClO₄-HF-hajotusmenetelmällä, jossa noin 5 g riisiä kuumennettiin typpihapossa (30 ml). Kun valtaosa haposta oli haihtunut, seoksen annettiin jäähtyä ja lisättiin 30 ml typpihappoa ja 10 ml perkloorihappoa, minkä jälkeen lämmitys- ja haihdutusprosessi toistettiin. Sama prosessi toistettiin käyttäen 5 ml perkloorihappoa ja 10 ml vetyfluoridia ja lämpötilan annettiin hitaasti nousta 200°C, kunnes valtaosa haposta oli jälleen haihtunut. Esikäsittely viimeisteltiin liuottamalla näytejäännös 5 ml 1 M typpihappoa. Isobaarisia häiriöitä aiheuttavan rubidiumin poistoon käytettiin kationinvaihtokromatografiaa.²⁸

Riisinäytteiden strontiumin määrittämiseen käytettiin VG Elemental Co:n Plasma54 MC-ICP-MS-laitteistoa ja ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr -isotooppisuhdetta korjattiin matemaattisesti vähentämällä ⁸⁷Rb- ja ⁸⁶Kr-isotooppien vasteet, jotka laskettiin isotooppien ⁸⁵Rb ja ⁸³Kr avulla. MC-ICP-MS-analyysin avulla havaittiin, että japanilaisen riisin ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-isotooppisuhte vaihtelee tyypillisesti välillä 0,706 – 0,709. Yhdysvalloista (Kalifornia) kerätty riisinäyte osui japanilaisen riisin vaihteluvälin alarajalle ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-isotooppisuhteella 0,706. Kiinasta ja Vietnamista kerättyjen riisinäytteiden isotooppisuhteet olivat välillä 0,710 – 0,711 ja Australiasta kerätyn riisin isotooppisuhteet sijoittuivat välille 0,715 – 0,717. Mittaustulosten suhteellinen keskihajonta oli 0,022 – 0,137 %. Määrittystulokset strontiumin isotooppisuhteille korreloituivat hyvin maaperän ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-isotooppisuhteen kanssa. Lisäksi tutkimuksessa havaittiin, että lannoituksella ei pitäisi olla merkittävää vaikutusta isotooppisuhteeseen.²⁸

Strontiumin ja lyijyn isotooppisuhteiden määrittämistä voidaan hyödyntää, kun halutaan määrittää ydinvoimateollisuudessa käytettyjen radioaktiivisten raaka-aineiden alkuperä. Ydinvoimassa käytettävien materiaalien luvaton kuljetus ja käsittely voi aiheuttaa suurta vahinkoa ympäristölle ja sen eliöstölle, joten on tärkeää, että radioaktiivisten raaka-aineiden kulkureitit tunnetaan. Isotooppisuhteita ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb voidaan käyttää uraanimalmin paikantamiseen ja ajoittamiseen MC-ICP-MS:n

avulla. Strontium ja lyijy voidaan erottaa uraanimalmista kromatografian avulla. Lyijyn isotooppisuhteet riippuvat esimerkiksi louhintapaikasta, joten lyijyn isotooppisuhteiden avulla on mahdollista saada tietoa malmin alkuperästä. Toisaalta malmin lyijypitoisuudet voivat muuttua huomattavasti mm. saman kaivosalueen louhintapaikkojen välillä ja malmin käsittelyn aikana, joten lyijyn isotooppisuhteiden käyttämisen luotettavuus ei ole aivan samalla tasolla strontiumin kanssa. Käyttämällä molempien alkuaineiden isotooppisuhteita voidaan kuitenkin saada huomattavasti luotettavampia tuloksia, sillä molemmilla alkuaineilla on usein kaivosalueelle tyypillinen sormenjälki.²⁹

3.2 ICP-MS osana ympäristötutkimusta

Isotooppisuhteiden määrittäminen ICP-MS:n avulla on hyvä tapa tutkia ympäristöä ja ihmisen toiminnan vaikutuksia ympäristöön. Esimerkiksi lumi-, jää- ja sedimenttikerrostumissa isotooppisuhteet voivat säilyä suhteellisen muuttumattomina hyvinkin pitkään, mikä mahdollistaa myös ympäristön tutkimuksen ajalta ennen ICP-MS-tekniikan kehittämistä. Ympäristötutkimuksessa voidaan analysoida esimerkiksi lyijyn ja cesiumin isotooppisuhteita ICP-MS-tekniikkaa käyttäen.

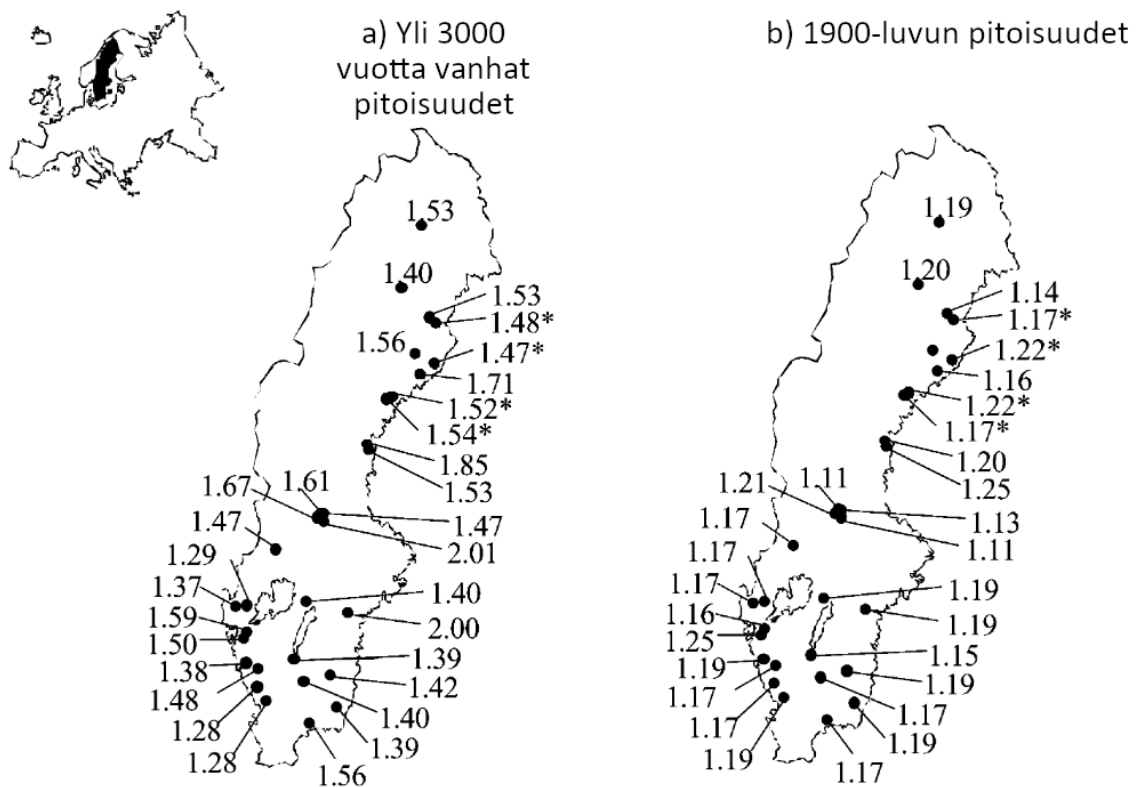
Etelämantereella on korkeita lumi- ja jäämassoja, joiden avulla voidaan analysoida ilmakehässä tapahtuneita muutoksia useiden tuhansien vuosien ajalta, sillä ilmakehän sisältämät epäpuhtaudet kertyvät lumimassaan, joka asumattomalla alueella säilyy käyttökelpoisena tutkimusaineistona. Koska kolme lyijyn neljästä stabiilista isotoopista (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) on toriumin ^{232}Th ja uraani-isotooppien ^{238}U ja ^{235}U radioaktiivisten hajoamissarjojen stabiileja lopputuotteita, lyijyn isotooppisuhteissa on paljon luonnollista vaihtelua.³⁰

Luminäytteiden keräämiseen liittyy merkittävä kontaminaatoriski, joten näytteenotto on tärkeää suorittaa puhdistilapuvuissa ja näytteenottopaikkaa on hyvä lähestyä vastatuuleen. Luminäytteiden sisältämä lyijypitoisuus Etelämantereella on tyypillisesti pieni (5 – 125 pg/g). Jotta luminäytteiden lyijypitoisuus saataisiin ICP-MS:lle tyypillisten toteamisrajojen yläpuolelle, on näytteitä usein esikäsiteltävä ennen ICP-MS-mittausta. Luminäytteiden lyijykonsentraatiota voidaan kasvattaa esimerkiksi lyofilisaation eli kylmäkuivauksen avulla. Kylmäkuivaus on dehydraatiomenetelmä, jossa

vesimolekyylit sublimoidaan näytteestä alhaisessa ilmanpaineessa. Esikäsitellyssä kylmäkuivattu näyte liuotettiin 200 µl 0,05 % HNO₃-liuokseen.^{30, 31}

Ardini et. al.³⁰ määrittivät lyijyn isotooppisuhteita kylmäkuivatuista luminäytteistä ICP-MS-tekniikalla (PerkinElmer Elan DRC II). Tulosten tarkkuuden parantamiseksi käytetyn laitteiston parametreja ja määrittäolosuhteita optimoitiin eri tavoin. Tutkimuksessa ICP-MS-laitteiston reaktiokennon reaktiokaasuksi valittiin ammoniakkin sijasta neon, jotta molekyyli-ionihäiriöiltä, kuten Yb(NH₃)₂⁺, Gd(NH₃)₃⁺ ja Ce(NH₃)⁺ vältyttäisiin. Reaktiokaasun optimaaliseksi virtausnopeudeksi määritettiin 0,5 ml/min, jolloin saatiin mahdollisimman suuri tarkkuus isotooppisuhteille ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb ja ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb. Näiden mittausparametrien avulla pienin lyijypitoisuus, jolla pystyttiin luotettavasti määrittämään isotooppisuhteet, oli 4,4 pg/g.²⁹ Tutkittujen luminäytteiden sisältämän lyijyn isotooppisuhteet olivat ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb = 2,395 ± 0,033 ja ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb = 1,133 ± 0,009. Etelämantereella esiteollisen ajan luonnollinen isotooppisuhde ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb on välillä 1,23 – 1,24 ja isotooppisuhde ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb ~2,50. Havaittujen isotooppisuhdemuutosten avulla pystyttiin laskemaan, että luminäytteiden sisältämästä lyijystä 46 – 65 % on peräisin ihmisen toiminnasta. Ihmisen toiminnasta johtuva luminäytteiden lyijy on peräisin lähinnä Etelä-Amerikan ja Australian teollisuuden tuottamista päästöistä.^{30, 32}

Lyijylle suoritettava isotooppianalyysi on hyvä tapa seurata ympäristön tilaa muuallakin kuin Etelämantereella. Esimerkiksi Ruotsissa Uumajan yliopistossa tutkittiin järvien sedimenttikerrosten ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb-isotooppisuhteen muutosta ICP-MS-tekniikalla. Tutkimuksessa kerättiin 31 järvestä ympäri Ruotsia pohjakerrosnäytteitä (kuva 7). Vesistöjen pohjaan muodostuvat sedimenttikerrokset voivat toimia lumi- ja jäämassojen tapaan pitkäkestoisena aineistona ympäristötutkimukselle.³³



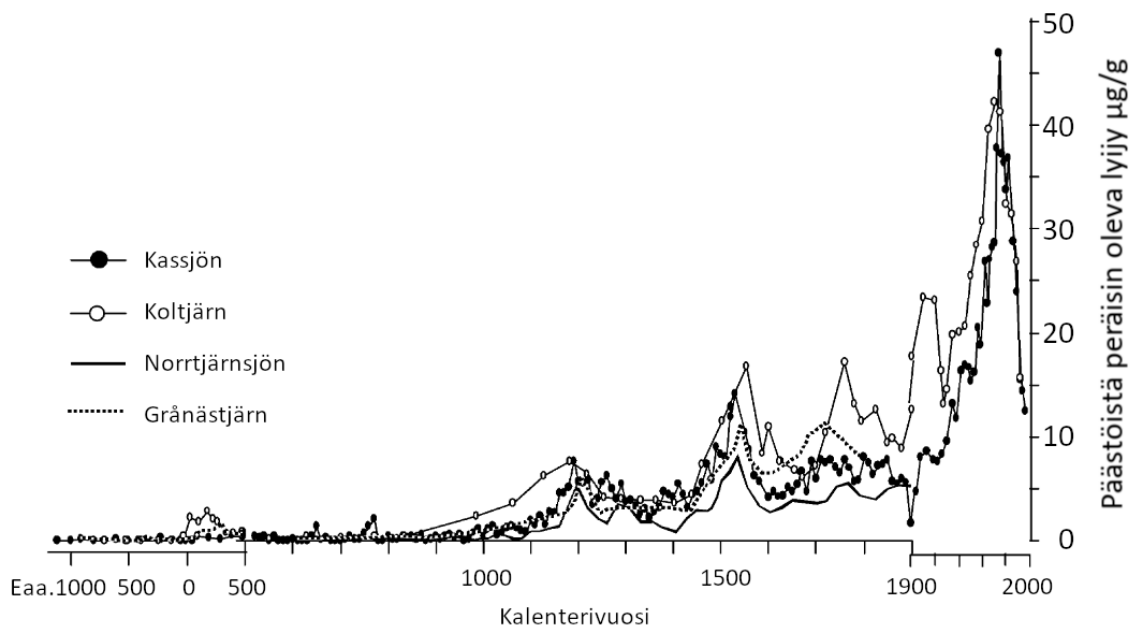
Kuva 7: Sedimenttikerrosten ottopaikat sekä niiden $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -isotooppisuhteet a) yli 3000 vuotta vanhoissa kerroksissa ja b) 1900-luvulla muodostuneissa kerroksissa. (muokattu)³³

Sedimenttinäytteet hajotettiin $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ -liuosta (10:1 v/v) käyttäen. Yli 3000 vuotta vanhoista näytteistä voitiin määrittää sedimenttikerrosten luonnollinen $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -isotooppisuhte, johon ihmisen toiminnasta peräisin oleva lyijykontaminaatio ei ole vielä vaikuttanut. Ruotsin vesistöissä luonnollinen $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -isotooppisuhte on aika korkea – keskiarvoltaan $1,52 \pm 0,18$ ($n = 31$). 1900-luvulla muodostuneissa sedimenttikerroksissa isotooppisuhte on huomattavasti alhaisempi (kuva 6). Isotooppisuhteen lasku johtuu ihmisen toiminnan seurauksena ympäristöön päätyneen isotoopin ^{207}Pb osuuden kasvamisesta.³³

Kun oletetaan, että lyijy on kulkeutunut sedimenttikerrokseen vain kahdesta lähteestä (luonnollinen ja päästöt), voidaan yhtälön 7 avulla arvioida ihmisen toiminnan osuutta sedimenttikerroksessa olevan lyijymäärään:

$$\left(C_{Pb,näyte} * \frac{^{206}Pb}{^{207}Pb}_{näyte} \right) = \left(C_{Pb,luonnollinen} * \frac{^{206}Pb}{^{207}Pb}_{luonnollinen} \right) + \left(C_{Pb,päästöt} * \frac{^{206}Pb}{^{207}Pb}_{päästöt} \right) \quad (7)$$

Vaikka isotooppisuhte $^{206}Pb/^{207}Pb$ onkin laskenut ~ 3000 vuoden aikana, kokonaislyijymäärä vesistöissä ei ole laskenut, vaan noussut. Lyijypitoisuus ennen antropogeenisiä päästöjä oli keskimääräisesti aika alhainen, noin $7 \mu g$ lyijyä yhtä kuivattua sedimenttigrammaa kohden. Kun esitetään lyijypäästöjen määrä ajan funktiona, voidaan selvästi havaita ihmisen toiminnan vaikutus ympäristöön (kuva 8). Kuvasta havaitaan, että esimerkiksi vuosien 1940 – 1980 välillä bensiinin oktaanilukua parantavan tetraetyylilyijyn $Pb(C_2H_5)_4$ yleinen käyttö vaikutti sedimenttinäytteiden lyijypitoisuuteen. Tetraetyylilyijyn käytöstä on sen myrkyllisyyden vuoksi sittemmin luovuttu, joka osittain selittää kuvan loppupuolella havaittavaa lyijypitoisuuden laskua.³³



Kuva 8: Neljän Pohjois-Ruotsissa sijaitsevan järven lyijypäästöt mikrogrammoina yhtä kuivattua sedimenttigrammaa kohden ajan funktiona (muokattu).³³

Bensiiniin lisätyn tetraetyylilyijyn aiheuttama lyijypitoisuuden kasvu hengitysilmassa oli merkittävä huolenaihe myös ilmanlaadun kannalta. Esimerkiksi Shanghaissa lyijyn lisääminen bensiiniin lopetettiin vuonna 1997 ja vuonna 2001 – 2003 suoritetussa hengitysilman lyijykuormituksen karakterisoinnissa ICP-MS:n avulla havaittiin, että bensiinin ja hengitysilman lyijyisotooppisuhteet olivat selkeästi erilaiset. Kuitenkin

hengitysilman lyijypitoisuus oli korkea, joten ICP-MS-tekniikkaa käyttäen pyrittiin paikantamaan kuormituslähteitä. Shanghain kaupungin alueelta kerättiin seitsemästä sijainnista ilmanäytteitä, jotka suodatettiin siten, että vain <math><10\mu\text{m}</math> hiukkaset (PM_{10}) kerättiin. Vertailuun käytetyt bensiini- ja dieselnäytteet kerättiin paikallisilta huoltoasemilta.³⁴

Ilmasta kerätyt pienhiukkasnäytteet käsiteltiin mikroaaltouunihajotuksen avulla, jossa näytteet hajotettiin väkevällä typpihapolla (3 ml), vetyfluoridilla (2 ml) ja vetyperoksidilla (0,5 ml) korkeassa lämpötilassa. Seuraavaksi hajotustuotteet siirrettiin dekantterilasiin, jota keittolevyn avulla kuumennettiin 140°C lämpötilaan näytteiden kuivattamiseksi. Näytteenkäsittely päätettiin liuottamalla näytteet 1% typpihapon avulla 50 ml lopputilavuuteen. Jokaiseen näytteeseen lisättiin indiumia (50 ng/ml) määrityksen sisäiseksi standardiksi.³⁴

Näytteiden lyijyisotooppisuhteet määritettiin ICP-MS-tekniikan avulla siten, että näytteiden alustavat lyijykonsentraatiot selvitettiin ensin käyttämällä laitteiston spektrianalyysitilaa. Tämän jälkeen näytteitä laimennettiin siten, että lyijykonsentraatiot saatiin välille 30 – 80 ng/ml. Tuloksista havaittiin, että vuonna 2001 isotooppisuhte $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ oli $2,105 \pm 0,005$, joka oli jonkin verran alhaisempi kuin vuonna 1997 ($2,118 \pm 0,002$). Sen sijaan bensiininäytteiden vastaava isotooppisuhte oli $2,145 \pm 0,006$, mikä viittaa vahvasti siihen, että ajoneuvot eivät ole suurin tekijä hengitysilman lyijypitoisuudessa. Isotoopin ^{208}Pb runsaus viittaa siihen, että käytetty lyijy on tuotettu toriumriikkaassa ympäristössä, sillä ^{232}Th -isotoopin hajoamissarja, toriumsarja eli 4n-sarja päättyy lyijyisotooppiin ^{208}Pb .^{34, 35}

Kaivostoiminta, ja siihen liittyvä malminjalostus, voi rasittaa ympäristöä ja samalla vahingoittaa ympäröivän alueen eliöstöä siirtämällä maankuoressa olevaa metallia esimerkiksi vesistöihin, joita käytetään maatalouden kasteluvesinä. Erityisesti käytöstä poistetut kaivosalueet ovat suuri syy raskasmetallikontaminaatiolle. Raskasmetallit rikastuvat ravintoketjussa ylöspäin eli ravintoketjussa alemmalla tasolla olevan eliön raskasmetallipitoisuus siirtyy sellaisenaan ravintoketjussa korkeammalla olevaan eliöön,

jolloin esimerkiksi ihmisen elimistö altistuu raskasmetallikuormitukselle ja siten mm. solumutaatioiden määrä kasvaa ja osaltaan kasvattaa syöpäriskiä.³⁶

Etelä-Koreassa sijaitsevan hylätyn kaivoksen ympäristöstä otettiin sedimenttinäytteitä, joiden avulla selvitettiin kaivostoiminnan aiheuttamaa lyijykontaminaatiota. Näytteistä määritettiin lyijyn isotooppisuhteita ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ja $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) MC-ICP-MS-tekniikan avulla. ICP-MS-laitteiston sisäiseksi standardiksi valittiin talliumisotoppisuhte $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ ja mittaustulosten tarkkuus todennettiin käyttämällä lyijyisotoppivertailunäytettä NIST981. Määrittämisessä otettiin huomioon ^{204}Pb :n vastetta vääristävän ^{204}Hg :n vaikutus matemaattisen korjauksen avulla, jossa massavaraussuhteen ^{204}Pb kokonaisvasteesta vähennettiin $0,229(^{202}\text{Hg})$ suuruinen vaste. Lukuarvo $0,229$ on elohopean isotooppien ^{204}Hg ja ^{202}Hg luonnollisten isotooppipitoisuuksien välinen suhde $^{204}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$ ($6,82\%/29,74\%$).³⁷

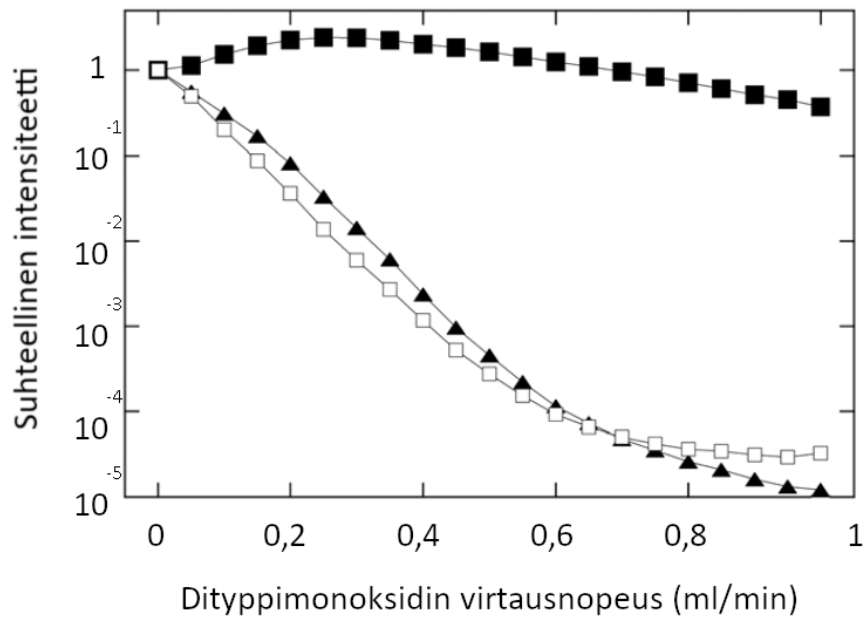
Sedimenttinäytteiden määrittämisestä saadusta datasta havaittiin, että raskasmetallipitoisuudet olivat huomattavasti suurempia kaivosalueen lähellä kuin etäämmällä kaivosaluetta. Lyijypitoisuus kaivosalueen välittömässä läheisyydessä oli jopa $770,5 \text{ mg/kg}$ ja parin kilometrin päässä vastaava pitoisuus oli enää $44,6 \text{ mg/kg}$. Kaivosalueen välittömässä läheisyydessä mitattiin myös kohonneita kadmium-, molybdeeni-, koboltti-, kupari- ja sinkkipitoisuuksia. Tutkimuksessa havaittiin myös, että isotooppisuhteet $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ja $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ olivat suurempia kaivosalueen läheisyydessä ($2,1235$ ja $0,8537$) kuin parin kilometrin päässä ($2,1174$ ja $0,8519$). Isotooppisuhte $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ sen sijaan kasvoi kaivosalueelta poistuttaessa ($18,4335 \rightarrow 18,4519$). $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$:n kasvua selittää se, että kaivosalueella louhittu lyijymalmi oli todennäköisesti ^{206}Pb -pitoisuudeltaan niukkaa. Isotooppisuhteiden $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ja $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ laskettiin, että noin $58 - 60 \%$ lähialueen lyijykuormituksesta on peräisin kaivostoiminnasta.³⁷

ICP-MS mahdollistaa myös ydinvoimalaonnettomuuksien aiheuttaman ympäristön radioaktiivisen kontaminaation vaikutusten seuraamisen. Cesiumin $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -isotooppisuhte on hyvä indikaattori, jonka avulla voidaan määrittää ympäristön kontaminaation taso. ^{135}Cs on hyvä isotooppi merkkiainekäyttöön, sillä sen puoliintumisaika on $2,3$ miljoonaa vuotta. Sen sijaan ^{134}Cs :n käyttökelpoisuus

merkkiaineena on hyvinkin rajattu, koska sen puoliintumisaika on ^{135}Cs -isotooppiin verrattuna todella lyhyt: vain 2,0652 vuotta. Cesiumkontaminaation leviäminen ympäristöön voi tapahtua sekä meriteitse kulkeutumalla että osana sadevettä. Esimerkiksi 11. maaliskuuta 2011 tapahtunut Fukushimaon ydinvoimalaonnettomuus vapautti Tyynenmereen todella paljon (10^{16} Bq) radioaktiivisia cesiumisotoppeja ^{134}Cs , ^{135}Cs , ^{137}Cs .³⁸

Määritettäessä cesiumin isotooppisuhteita suurimmat ongelmat ovat peräisin bariumin aiheuttamasta isobaarisesta häiriöistä ($^{135}\text{Ba}^+$, $^{137}\text{Ba}^+$), ja molekyyli-ionihäiriöistä ($^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}^+$, $^{121}\text{Sn}^{16}\text{O}^+$, $^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$, jne.). Lisäksi ongelmia aiheuttaa määrityksissä käytettävän $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -standardin vaikea saatavuus. Bariumista johtuvia häiriöitä voidaan minimoida muun muassa reaktiokennon, kromatografian tai esikäsitteilyn avulla. Esikäsitteily voidaan tehdä esimerkiksi höyrystämällä cesium erilleen bariumista muokkaamalla näytematriisia kaliumtiosyanaatin avulla.^{38,39}

Fukushiman ydinvoimalaonnettomuuden vaikutuksia tutkittiin sadevesinäytteistä kolmoiskvadrupolitekniikkaa hyödyntävällä ICP-MS-laitteistolla (ICP-QQQ, Agilent 8800). Kolmoiskvadrupolilaitteessa on reaktiokennon oktapolin ja massa-analysaattorin kvadrupolin lisäksi yksi kvadrupoli, joka parantaa huomattavasti laitteiston tarkkuutta ja mahdollistaa tehokkaan molekyyli-ionihäiriöiden minimoinnin. Tutkimuksessa bariumin aiheuttamia isobaarisia häiriöitä pystyttiin tehokkaasti minimoimaan käyttämällä reaktiokennon reaktiokaasuna dityppimonoksidia. Reaktiokennon N_2O -virtausnopeus optimoitiin käyttämällä standardiliuosta, jonka cesium- ja bariumpitoisuudet tunnettiin (1 ppb Cs, 100 ppb Ba). Reaktiokaasun optimivirtausnopeudeksi määritettiin 0,95 ml/min (Kuva 9). Reaktiokenno ei kuitenkaan pystynyt yksin poistamaan kokonaan bariumin aiheuttamaa vastetta, vaan häiriöiden poistoon käytettiin myös matemaattisia korjauskeinoja.³⁸



Kuva 9: Reaktiokaasun virtausnopeuden optimoinnin tulokset. □ osoittaa ^{133}Cs :n, ▲ ^{138}Ba :n ja □ Ba/Cs:n isotooppien signaalisuhteen riippuvuuden dityppimonoksidin virtausnopeuden suhteen.⁴¹

$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -isotooppisuhdetta analysoitiin neljästä sadevesinäytteestä, jotka kerättiin 40, 100 ja 200 kilometrin etäisyydeltä Fukushiman ydinvoimalasta. Käytettyjä sadevesinäytteitä konsentroidiin kuumentamalla niitä 100°C lämpötilassa. Kerätyt näytteet analysoitiin käyttämällä Agilentin 8800 ICP-QQQ-laitetta. Tutkimuksessa havaittiin, että 40 kilometrin päässä ydinvoimalarakennuksesta sadevesien sisältämä $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -isotooppisuhde ($0,41 \pm 0,15$) on hyvin lähellä Tšernobylin cesiumisotooppisuhdetta ($0,46 \pm 0,02$). Lisäksi havaittiin, että vielä 200 kilometrin päässä $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -isotooppisuhde ei laskenut merkittävästi ($0,038 \pm 0,03$). Koska cesiumisotooppisuhde sadevesinäytteissä poikkeaa suuresti globaalin laskeuman isotooppisuhteeseen ($2,7 \pm 0,05$)⁴¹, voidaan todeta, että $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ on toimiva radioaktiivinen merkkiaine.⁴⁰

4 YHTEENVETO

Induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometria on monipuolinen mittaustekniikka, jolla voidaan määrittää näytteen sisältämiä alkuainepitoisuuksia pienillä toteamisrajoilla. Plasmayksikön tuottaman korkealämpötilaisen plasman avulla voidaan hyvin tehokkaasti hajottaa näytteitä ioneiksi ja massa-analysaattorin avulla karakterisoida näytteen kemiallista koostumusta. Määrittämisestä riippuen massa-analysaattorina voidaan käyttää matalan resoluution kvadrupolia tai korkean resoluution sektorimassaspektrometriä.

Isotooppisuhteiden määrittämisestä ICP-MS-tekniikalla hankaloittaa spektraaliset häiriöt, joita voidaan minimoida näytematriisin käsittelyllä, mittaolosuhteita muuttamalla, laiteparametrien optimoinnilla ja matemaattisilla korjauskeinoilla. Spektraalisista häiriöistä yleisimpiä ovat isobaariset häiriöt, mutta joillekin isotoopeille voi myös kahdesti varautuneet ionit aiheuttaa häiriöitä, kuten $^{69}\text{Ga}^+$ -isotoopin määrittämisestä häiritsee bariumin kahdesti varautunut $^{138}\text{Ba}^{2+}$ -isotooppi. Plasmakaasuna käytetyn argonin ionisoitumisaste kasvaa lämpötilan kohotessa ja molekyyli-ionihäiriöt lisääntyvät, jotka aiheuttavat massaspektreissä päällekkäisyyksiä. Molekyyli-ionihäiriöt voivat esimerkiksi häiritä raudan isotoopin $^{56}\text{Fe}^+$ määrittämisestä $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ -molekyylinä.

Alkuaineiden isotooppisuhteiden määrittämistä ICP-MS-tekniikalla voidaan soveltaa esimerkiksi viinin ja riisin alkuperän todentamiseen vertaamalla viini- tai riisinäytteen ja alueen maaperänäytteen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -isotooppisuhteita. Myös ympäristötutkimuksessa voidaan tehokkaasti hyödyntää korkean resoluution ICP-MS-laitteistoja esimerkiksi lyijyisotooppisuhteiden määrittämisessä, joiden avulla saadaan tärkeää tietoa ihmisen toiminnan vaikutuksista elinympäristöön. Cesiumin isotooppisuhteiden määrittämisestä voidaan hyödyntää esimerkiksi ydinvoimaonnettomuuksien jälkivaikutusten tutkimuksessa ja 2,3 miljoonan vuoden puoliintumisaikansa vuoksi ^{135}Cs -isotooppi soveltuu hyvin radioaktiiviseksi merkkiaineeksi.

5 KIRJALLISUUSVIITTEET

- ¹Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS, part II: The sample introduction system. *Spectroscopy*. **2001**;16(6):56-60.
- ²Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS, part III: The plasma source. *Spectroscopy*. **2001**;16(6):26-30.
- ³Ketola R. *Massaspektrometrian perusteet*. [Klaukkala]: Suomen massaspektrometrian seura; **2010**:224-230.
- ⁴Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS, part IV: The interface region. *Spectroscopy*. **2001**;16:26-28.
- ⁵Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS, part V: The ion focusing system. *Spectroscopy*. **2001**;16(9):38.
- ⁶Thomas R. Beginner's guide to ICP-MS part VI -- the mass analyzer. *Spectroscopy*. **2001**;16(10):44-48.
- ⁷Hoffmann Ed, Stroobant V. *Mass spectrometry*. 3. ed. Chichester [u.a.]: Wiley; **2007**.
- ⁸Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS: Part VII; mass separation devices -- double-focusing magnetic-sector technology. (spectroscopy tutorial). *Spectroscopy*. **2001**;16(11):22.
- ⁹Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS; part VIII -- mass analyzers: Time-of-flight technology. (spectroscopy tutorial). *Spectroscopy*. **2002**;17(1):36.
- ¹⁰Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS: Part VII; mass separation devices -- double-focusing magnetic-sector technology. *Spectroscopy*. **2001**;16(11):22-27.
- ¹¹Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS: Part X -- detectors. (tutorial). *Spectroscopy*. **2002**;17(4):34-39.
- ¹²Ranković M. *Photon and electron action spectroscopy of trapped biomolecular ions - from isolated to nanosolvated species*.;2016.
- ¹³Busch KL. Detecting ions in mass spectrometers with the faraday cup. *Spectroscopy*. **2011**;26(11):12.
- ¹⁴Neubauer K. Reducing the effects of interferences in quadrupole ICP-MS. *Spectroscopy*. **2010**;25(11):30.
- ¹⁵Wills J., Hinrichs J. Determination of ultratrace elements in liquid crystal. *Thermo scientific*. **2018**
<https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-30073-ICP-MS-Ultratrace-Elements-Liquid-Crystal-AN30073-EN.pdf> (haettu 6.12.2018)
- ¹⁶Thomas R. *Practical guide to ICP-MS : A tutorial for beginners*. Vol 38. Baton Rouge: Chapman and Hall/CRC; **2013**:129-147.
- ¹⁷Yamada N. Kinetic energy discrimination in collision/reaction cell ICP-MS: Theoretical review of principles and limitations. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **2015**;110:36-39.
- ¹⁸Pelkin Elmer. The 30-minute guide to ICP-MS. (Technical note)
https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74849tch_icpmsthirtyminuteguide.pdf. (Haettu 19.12.2018)
- ¹⁹ICP-MS Systems and Technologies, *Thermo Scientific*
<https://www.thermofisher.com/fi/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms-information/icp-ms-systems-technologies.html> (Haettu 16.12.2018)
- ²⁰Newman K. Using Ion-Molecule reactions to overcome spectral interferences in ICP-MS: A guided inquiry approach for upper-level undergraduate and graduate students. *Journal of Chemical Education*. **2018**;95(7):1211-1215.
- ²¹Neufeld LM. Introduction to laser ablation ICP-MS for the analysis of forensic samples (application note). Agilent Technologies. **2004**.
- ²²Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS: Part XI -- peak measurement protocol. (tutorial). *Spectroscopy*. **2002**;17(7):28.
- ²³<http://www.sothebys.com/en/auctions/ecatalogue/2018/rare-drc-wines-from-the-cellar-of-robert-drouhin-n09921/lot.84.html> (haettu 4.1.2019)

- ²⁴Almeida CM, Vasconcelos, M. Teresa S. D. ICP-MS determination of strontium isotope ratio in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2001**;16(6):607-611.
- ²⁵Barbaste M, Robinson K, Guilfoyle S, Medina B, Lobinski R. Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2002**;17(2):135-137.
- ²⁶Enders A, Lehmann J. Comparison of wet-digestion and dry-ashing methods for total elemental analysis of biochar. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **2012**;43(7):1042-1052.
- ²⁷Almeida CMR, Vasconcelos MTSD. Does the winemaking process influence the wine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$? A case study. *Food Chemistry*. **2004**;85(1):7-12.
- ²⁸Kawasaki A, Oda H, Hirata T. Determination of strontium isotope ratio of brown rice for estimating its provenance. *Soil Science and Plant Nutrition*. **2002**;48(5):635-640.
- ²⁹Zsolt Varga, Maria Wallenius, Klaus Mayer, Elizabeth Keegan, Sylvain Millet. Application of lead and strontium isotope ratio measurements for the origin assessment of uranium ore concentrates. *Analytical Chemistry*. **2009**;81(20):8327-8334.
- ³⁰Ardini F, Bazzano A, Grotti M. Lead isotopic analysis of antarctic snow by quadrupole ICP-MS using a total-consumption sample introduction system. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2018**;33(12):2124-2132.
- ³¹Grotti M, Soggia F, Luis Todolì J. Ultratrace analysis of antarctic snow samples by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry using a total-consumption micro-sample-introduction system. *Analyst*. **2008**;133(1):1388-1394.
- ³²Van de Velde K, Vallelonga P, Candelone J-, et al. Pb isotope record over one century in snow from victoria land, antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*. **2005**;232(1):95-108.
- ³³Renberg I, Brännvall M-, Bindler R, Emteryd O. Stable lead isotopes and lake sediments—a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *Science of the Total Environment*. **2002**;292(1):45-54.
- ³⁴Zheng J, Tan M, Shibata Y, et al. Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM10 fraction of airborne particulate matter in shanghai after the phase-out of leaded gasoline. *Atmospheric Environment*. **2004**;38(8):1191-1200.
- ³⁵Pöllänen R. *Säteily ympäristössä, liite 2: Luonnon hajoamissarjat*. Säteilyturvakeskus; **2003**:377.
- ³⁶Lim H, Lee J, Chon H, Sager M. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned songcheon Au–Ag mine in Korea. *Journal of Geochemical Exploration*. **2008**;96(2):223-230.
- ³⁷Yoo E, Lee J, Park J, et al. Tracing lead pollution sources in abandoned mine areas using stable pb isotope ratios. *Environ Monit Assess*. **2014**;186(2):781-789.
- ³⁸P. Bailly du Bois, P. Laguionie, D. Boust, I. Korsakissok, D. Didier and B. Fievet, *J. Environ. Radioact.*, **2012**, 114, 2–9.
- ³⁹Liezers M, Farmer OT, Thomas ML. Low level detection of ^{135}Cs and ^{137}Cs in environmental samples by ICP-MS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **2009**;282(1):309-313.
- ⁴⁰Ohno T, Muramatsu Y. Determination of radioactive cesium isotope ratios by triple quadrupole ICP-MS and its application to rainwater following the fukushima daiichi nuclear power plant accident. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2014**;29(2):347-351.
- ⁴¹Snyder DC, Delmore JE, Tranter T, Mann NR, Abbott ML, Olson JE. Radioactive cesium isotope ratios as a tool for determining dispersal and re-dispersal mechanisms downwind from the nevada nuclear security site. *Journal of Environmental Radioactivity*. **2012**;110:46-52.

