



Atomová optická a hmotnostní spektrometrie v environmentální analýze

Viktor Kanický



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



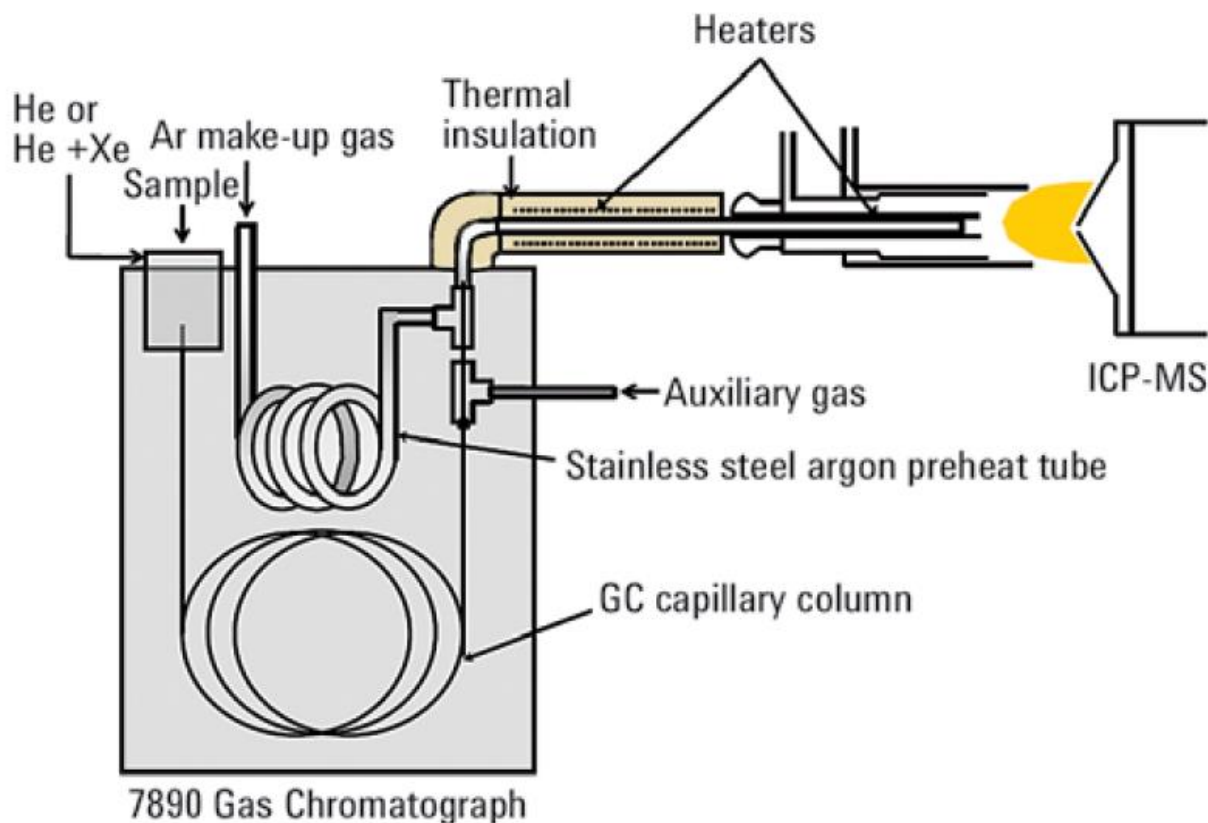
7) Speciální analýza II

Plynová chromatografie s ICP-MS

- GC-ICP-MS se používá pro stanovení těkavých organických a organokovových sloučenin v případech, kdy jiné detektory neposkytují požadovanou prvkovou nebo izotopovou specifitu nebo sensitivitu.
- Lepší rozlišení GC ve srovnání s LC je často důvodem k derivatizaci netěkavých analytů za tvorby těkavých sloučenin pro separaci pomocí GC.
- ICP-MS má některé výhody ve srovnání s ostatními detektory pro GC:
 - S výjimkou H, He, Ar, F a Ne a dále krátce žijících radionuklidů lze měřit s ICP-MS všechny ostatní prvky (například i N) a izotopy.
 - ICP-MS toleruje široký sortiment plynů a rozsah jejich průtoků.
 - ICP-MS umožňuje kalibraci nezávislou na specii, což je výhodné, když jsou konkrétní standardy specií nedostupné nebo nákladné.
 - V ICP-MS potlačen signál analytu při koeluci dalších složek.
 - ICP-MS umožňuje kvantifikaci metodou izotopovým zředováním.

Plynová chromatografie s ICP-MS

- Rozhraní mezi GC a ICP-MS je tvořeno vyhřívaným vedením napojeným na plazmovou hlavici s vyhřívaným injektorem (Agilent Technologies). Argon make-up je předehříván před zavedením do efluentu. Vzorek je udržován od výstupu z kolony až po ústí injektoru na definované konstantní teplotě.



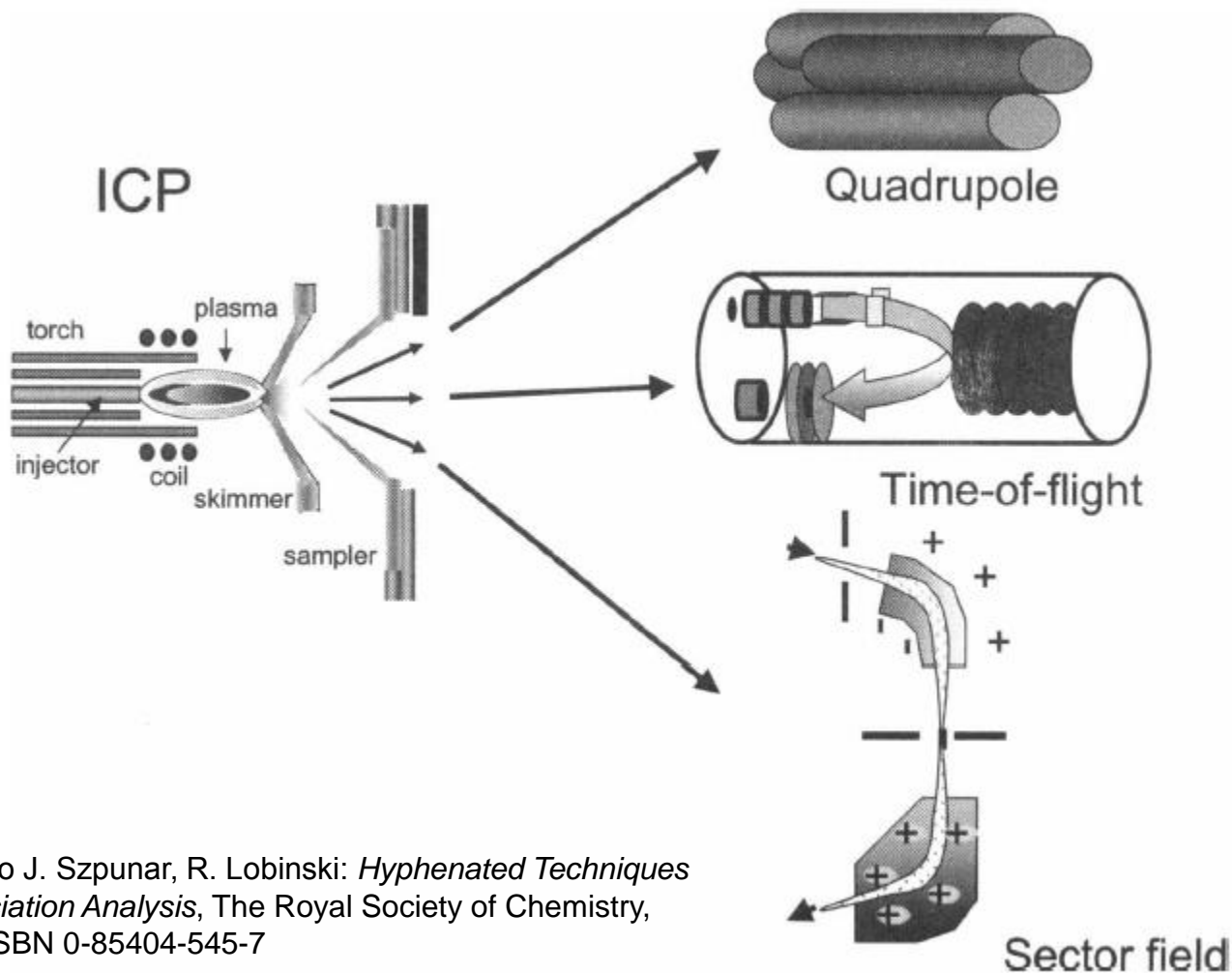
Ladění a optimalizace ICP-MS pro GC

- Optimalizace:
 - ICP (průtoky plynů, příkon)
 - Pozice plazmové hlavice (x/y pozice, *sampling depth*)
 - Iontová optika
 - Kolizní/reakční cela (ICP-QMS)
 - MS: kalibrace hmotností a nastavení rozlišení
 - Detektor pro lineární rozsah
- Specifičnost při zavádění plynů bez aerosolu:
 - Nepřítomnost vody ⇒
 - absence interferencí způsobených oxidy;
 - pro vysokou ionizaci dostačuje nižší příkon (600 - 800 W)
- Vzorek pro ladění: 0,05 – 0,1% Xe v GC nosném plynu nebo v make-up argonu 9 izotopů (zastoupení 0,1 – 26 %) 124 – 136 pro kalibraci hmot a optimalizaci x/y polohy ICP hlavice.

Přídavky dalších plynů

- Přídavek O_2 je vhodný pro oxidaci uhlíku a eliminaci tvorby usazeniny uhlíku v ústí injektoru a na kónusech rozhraní MS (jsou vhodné Pt kónusy místo Ni kvůli životnosti).
- Přídavek O_2 nebo N_2 do make-up Ar (T- konektor) zvyšuje citlivost Sn, As, Se ...a dalších. Jejich průtok se nastavuje buď MFC pro *auxiliary* nebo přídavným MFC na vedení GC.
- Přídavek H_2S 0,1 % v He pro optimalizaci citlivosti stanovení S uhlovodíkových palivech.

Spojení GC s různými typy hmotnostních analyzátorů



převzato J. Szpunar, R. Lobinski: *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*, The Royal Society of Chemistry, 2003, ISBN 0-85404-545-7

Spojení GC s různými typy hmotnostních analyzátorů

- QMS: 4 tyče hyperbolického průřezu , 2 protilehlé ($U + V \cdot \cos(\omega t)$), 2 protilehlé ($U - V \cdot \cos(\omega t)$). Ion osciluje – složený pohyb mezi tyčemi po spirále – hmotnostní filtr;
- levný, jednoduchý;
- rozlišení $\Delta m = 1$, $m / \Delta m = \text{cca } 300$;
- kolizní nebo kolizní/reakční cela (minimalizace interferencí);
- meze detekce: sub pikogram až 1 fg.

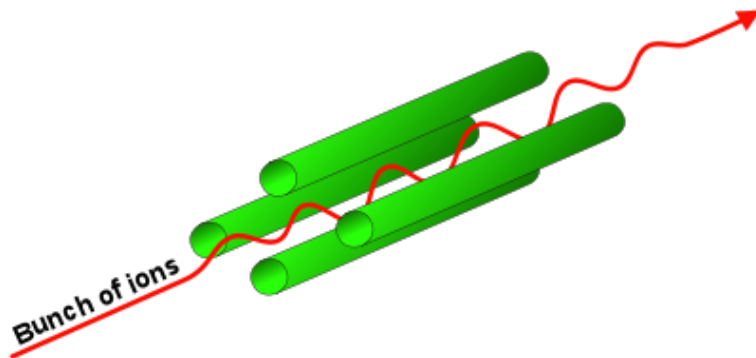
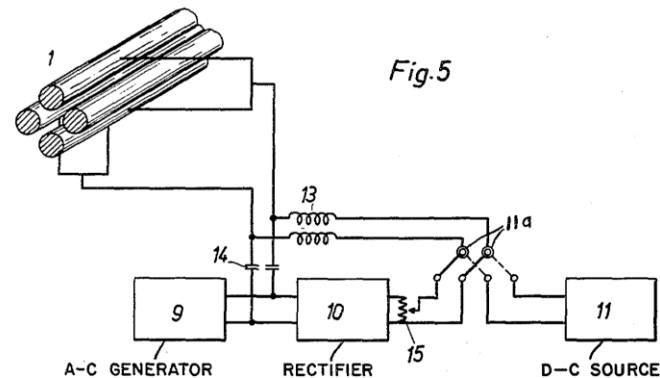


Image from "Apparatus For Separating Charged Particles Of Different Specific Charges" Patent number: 2939952 ,June 1960, US



Kvadrupólový hmotnostní filtr

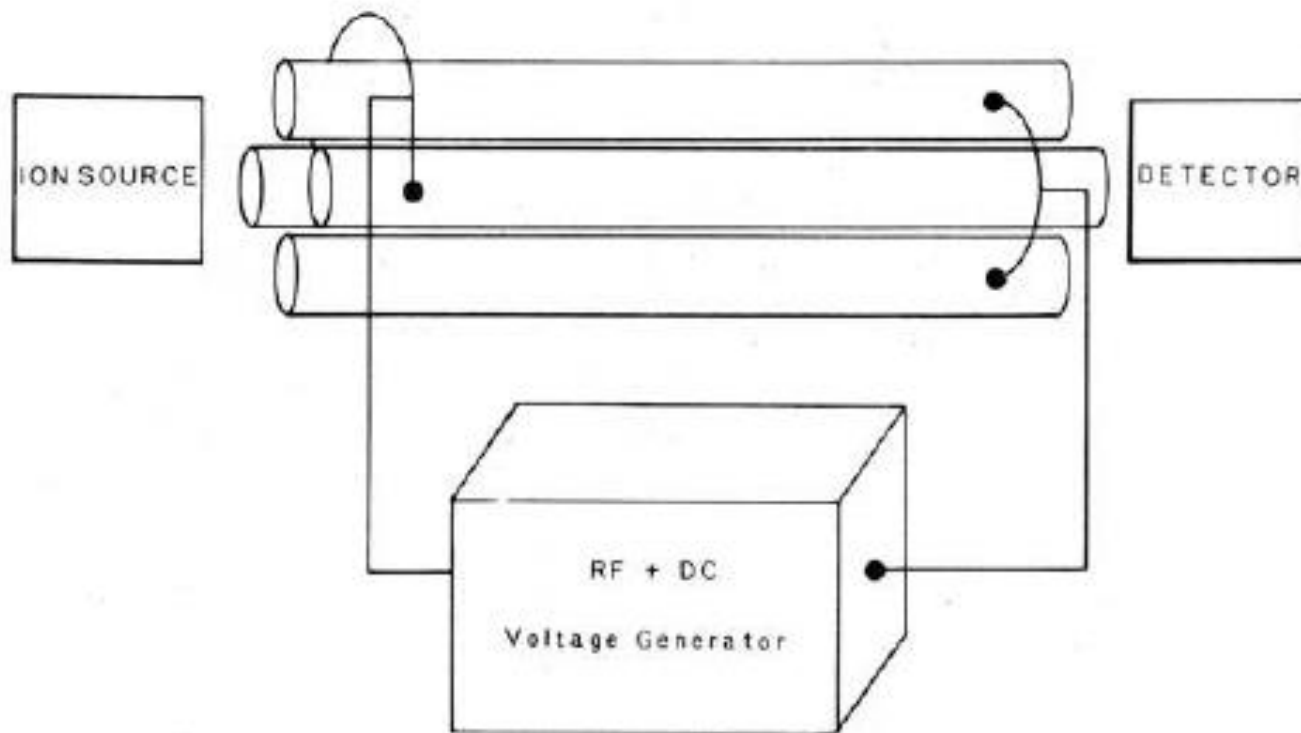


Figure 4. Experimental configuration of a quadrupole mass analyzer.

Kvalitativní popis funkce QMS

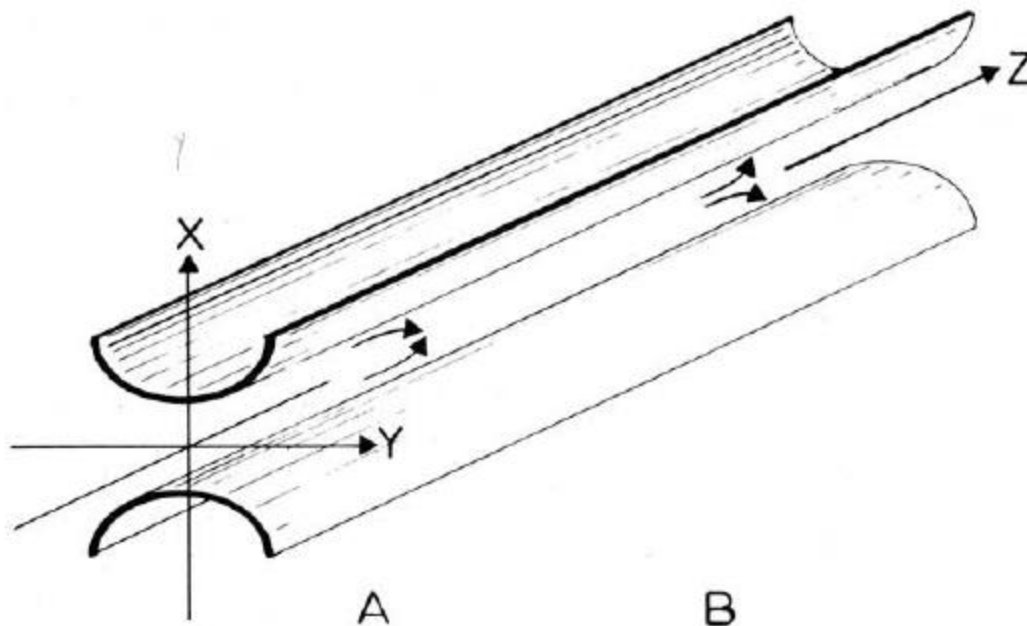


Figure 5. Operation of quadrupole in the x - z plane. a) Ions are focused toward center axis when the electrode potential is positive with respect to center axis. b) Ions are defocused when electrode potential is negative with respect to center axis.

Kvalitativní popis funkce QMS

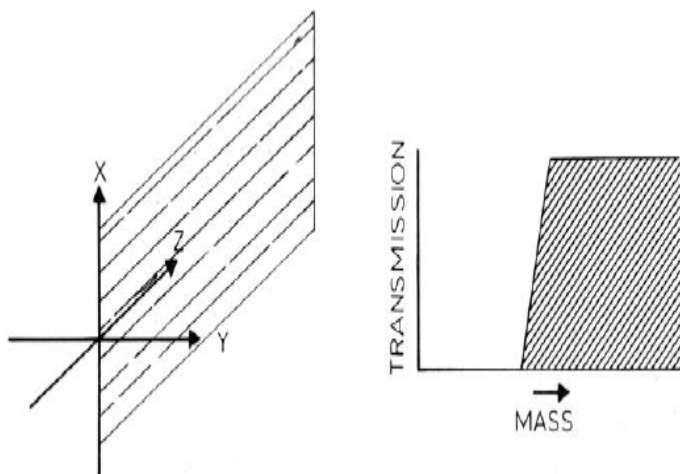


Figure 6. The quadrupole acts as a high pass mass filter in the x-z plane.

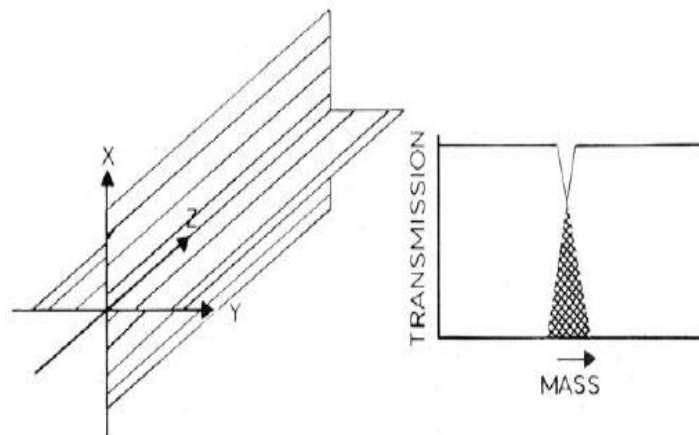


Figure 8. Operation of the quadrupole as a bandpass mass filter results from overlap of the high pass mass filter of the x-z plane and the low pass mass filter of the y-z plane.

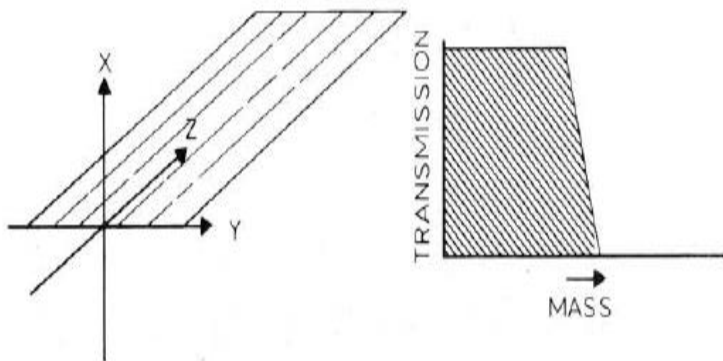


Figure 7. The quadrupole acts as a low pass mass filter in the y-z plane.

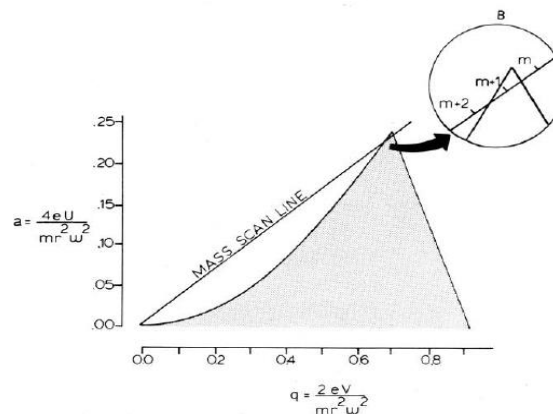


Figure 9. The a - q stability diagram: a) The shaded area represents those areas in a - q space which correspond to stable solutions of Mathieu's differential equation. b) The one amu bandpass mass filter: Notice that only ions of m/e \pm 1 fall within the stability diagram.

Stabilitní diagram kvadrupólového hmotnostního filtru

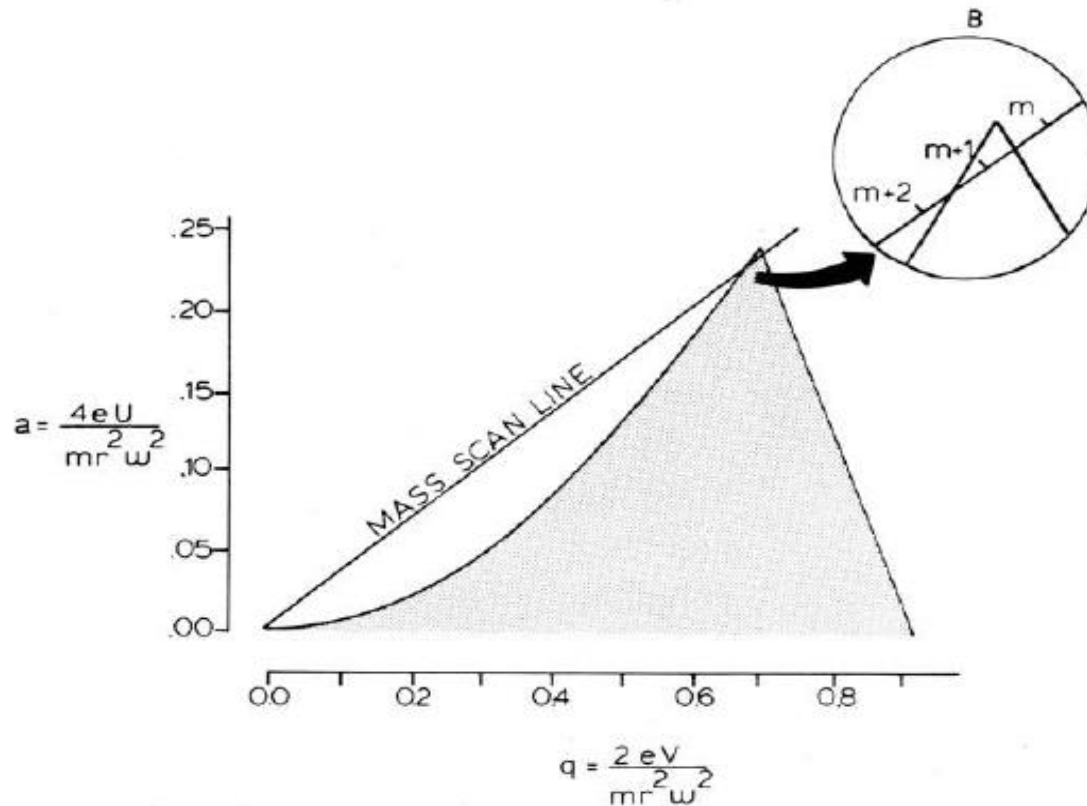


Figure 9. The a - q stability diagram: a) The shaded area represents those areas in a - q space which correspond to stable solutions of Mathieu's differential equation. b) The one amu bandpass mass filter: Notice that only ions of m/e ± 1 fall within the stability diagram.

GC-ICP-MS a analyty

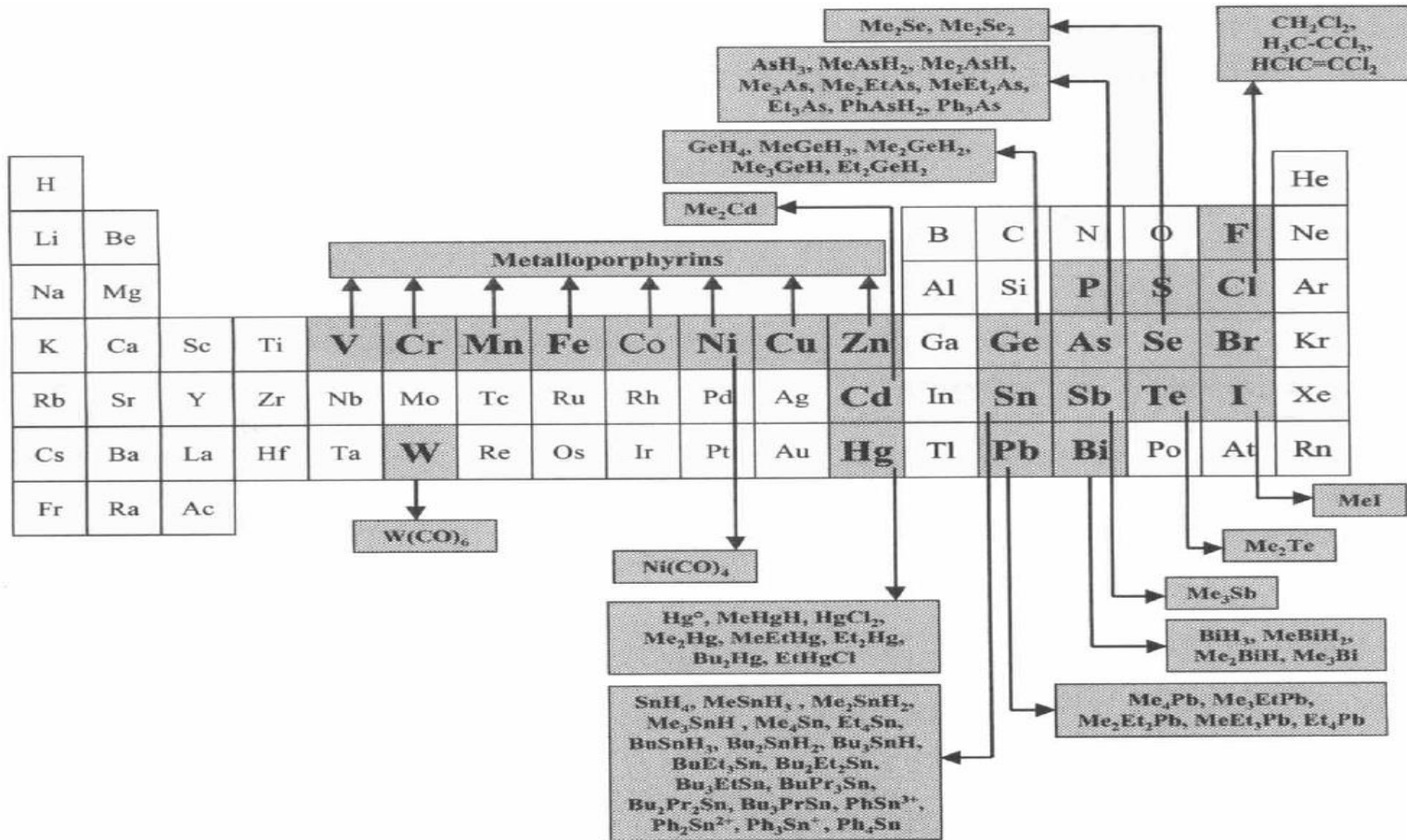


Figure 3.1 The elemental species determined by GC with element selective detection (from ref. 7)

převzato J. Szpunar, R. Lobinski: *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*, The Royal Society of Chemistry, 2003, ISBN 0-85404-545-7

Derivatizační techniky pro GC při stanovení organokovových sloučenin

- Velký počet původních organokovových sloučenin představuje látky dostatečně těkavé pro stanovení GC:

- tetraalkylsloučeniny Pb;
- methylsloučeniny Se;
- organortuťnaté sloučeniny;
- přírodní metaloporfyriny.

Lze je uvolnit probubláváním inertním plynem nebo extrahovat do nepolárního rozpouštědla a následně chromatograficky rozdělit:

- termickou desorpcí;
- na náplňových nebo kapilárních kolonách.

Derivatizační techniky pro GC při stanovení organokovových sloučenin

- Většina organokovových sloučenin existuje v iontových polárních formách s relativně vysokým bodem varu a často špatnou tepelnou stabilitou.
- Pro GC dělení je třeba je převést na nepolární, těkavé a současně termicky stabilní specie. Zvolená derivatizace musí zachovat strukturu vazby prvek-uhlík, aby byla zachována identita původní specie. Nejčastěji s derivatizace provádí:
 - konverzí anorganických a malých organokovových iontů na těkavé kovalentní sloučeniny (hydridy, plně ethylované specie) ve vodném prostředí;
 - konverzí velkých alkykationtů, např. $R_nPb^{(4-n)+}$ na nasycené nepolární specie pomocí Grignardova činidla;
 - konverzí iontových specií na dobře těkavé cheláty (dithiokarbamát, trifluoraceton)

Derivatizační techniky pro GC při stanovení organokovových sloučenin

- Derivatizované specie se koncentrují vymrazováním nebo extrakcí a poté jsou injektovány na kolonu GC.

- Derivatizace generováním hydridů

Ge, Sn, Pb, Se, Te, Sb, As, Bi, Cd, Hg tvoří těkavé hydridy.

- Redukce pomocí NaBH_4 . Interference přechodnými kovy
- Omezení kinetikou a termodynamikou
- Nutnost předběžné redukce vyšších oxidačních stavů před vlastní redukcí na hydridy (Se, As, Sb).
- Methyl- a dimethylarseničná kyselina (totéž pro Sb) se odliší generováním MeAsH_2 a Me_2AsH , případně MeSbH_2 a Me_2SbH . Trialkyl-Pb specie tvoří stabilní hydridy, kdežto dialkyl-Pb specie jsou nereaktivní. Hg (II) a MeHg, podobně Ge a methyl-Ge specie lze převést za hydridy.
- Speciace organocíničtých sloučenin využívá tvorby hydridů pro stanovení iontových metyl-Sn a butyl-Sn specií.

Derivatizační techniky pro GC při stanovení organokovových sloučenin

- Derivatizace tetraalkyl(aryl)boráty
 - Náhradou tetrahydridoboritanu tetraethylboritanem (NaBEt_4) se částečně omezí interference spojené s použitím NaBH_4 .
 - Derivatizace methyl-, butyl- a fenyl-Sn specií působením NaBEt_4 se získají chromatograficky dělitelné a termicky stabilní specie.
 - Stanovení methyl- specií Pb po etylaci NaBEt_4
- Derivatizace Grignardovými činidly
 - Používá se při komplikované matici.
 - Vyžaduje provedení v bezvodém prostředí, využívá se pro derivatizaci v extraktech obsahujících komplexy organokovových sloučenin s dithizonem, dithiokarbamáty nebo tropolonem.
 - Praktické použití pro speciaci olova.
 - Derivatizace se provádí: methyl-, ethyl-, propyl-, butyl- a pentylmagnesiumchloridem nebo bromidem.

Derivatizační techniky pro GC při stanovení organokovových sloučenin

- Další metody derivatizace

- Tvorba těkavých acetonátů, trifluoroacetonátů a dithiokarbamátů.
- Pouze omezený význam vzhledem k omezením vyplývajícím z kinetiky a termodynamiky reakcí.

Separace organokovových sloučenin GC

- Mobilní fází je He
- GC techniky lze rozdělit do kategorií:
 - Podle výběru kolony:
 - Náplňová;
 - Kapilární;
 - Kapilární pro vysoké teploty;
 - Multikapilární.
 - Podle zavádění vzorku:
 - Přímý nástřik roztoku v organickém rozpouštědle (split, splitless, na kolonu)
 - SPME
 - Headspace nástřik
 - „purge-and-trap“ s kryofokusací (vytěsnění z reakčního roztoku nosným plynem a zachycení / zkoncentrování při teplotě kapalného dusíku a následné uvolnění do GC kolony).

GC kolony

- Náplňové kolony:

- Používané v počátcích speciace.
- Vyšší průtoky, větší množství vzorku.
- Horší rozlišení a nižší účinnost ve srovnání s kapilárními kolonami v důsledku větší disperze analytu v koloně.
- Vhodné pro GC-ICP-MS ve spojení s generováním hydridů a jejich kryogenním zachycením a desorpcí.

- Kapilární kolony:

- Lepší rozlišení než náplňové kolony.
- Vhodné pro separaci složitých směsí organokovových sloučenin.
- Nižší citlivost z důvodu menšího množství vzorku a zředění přídatkem make-up plynu (pro přizpůsobení průtoku pro ICP-MS).

GC kolony

- Srovnání rozlišení mezi a) náplňovou, b) „megabore“, c) kapilární k.

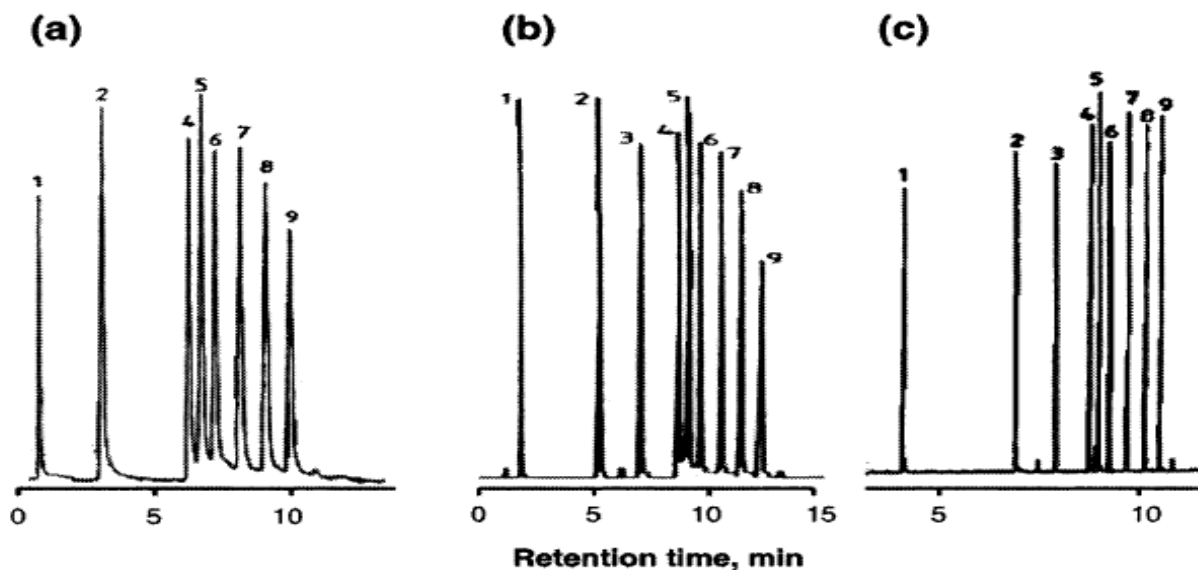
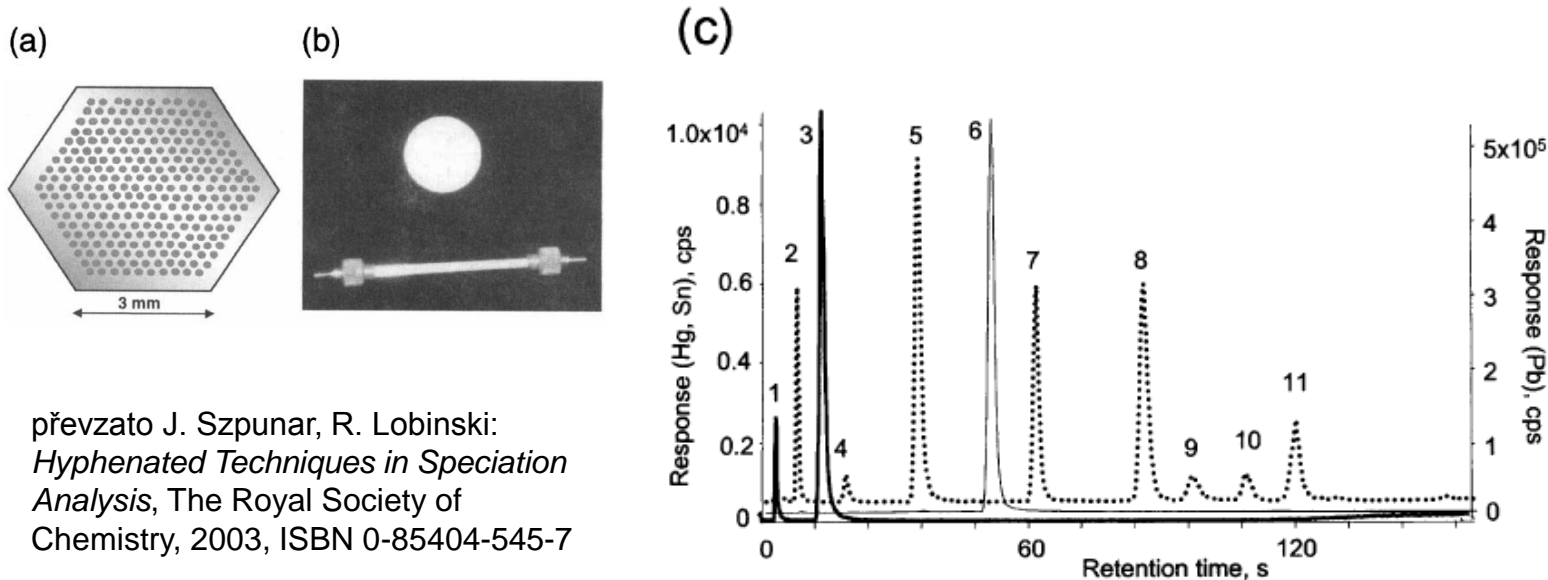


Figure 3.2 Comparison of separation capabilities of different GC chromatographic columns; chromatograms obtained for a mixture of organotin species: 1– Me_3SnPe , 2– Me_2SnPe_2 , 3– Pr_3SnPe , 4– Bu_4Sn , 5– MeSnPe_3 , 6– Bu_3SnPe , 7– Bu_2SnPe_2 , 8– BuSnPe_3 (internal standard, not added for packed column GC-AAS), 9– Pe_4Sn ; (a) packed column GC-AAS, (b) megabore column GC-AAS, (c) capillary column GC-AAS
(Reprinted with permission from *Anal. Sci.*, 1993, **9**, 273)

GC kolony

- Multikapilární kolony:

- Flash GC: kolona je tvořena svazkem 900 – 2000 kapilár malého vnitřního průměru (20 – 40 μm) – eliminují nedostatky kapilárních a náplňových kolon a spojuje jejich výhody.



převzato J. Szpunar, R. Lobinski:
Hyphenated Techniques in Speciation Analysis, The Royal Society of Chemistry, 2003, ISBN 0-85404-545-7

Figure 3.3 The potential of multicapillary microcolumns for rapid multielement speciation analysis: (a) cross-section of a column; (b) photograph of a multicapillary microcolumn in comparison with a US 10 cents coin; (c) a chromatogram: 1–MeEtHg, 3–Et₂Hg, 5–Et₄Sn, 6–Et₄Pb, 7–BuSnEt₃, 8–Bu₂SnEt₂, 11–Bu₃SnEt, 2,4,9,10–unidentified (thick line – Hg, dotted line – Sn, regular line – Pb) (reprinted with permission from *Anal. Chem.*, 1999, 71, 4534, copyright 1999, American Chemical Society)

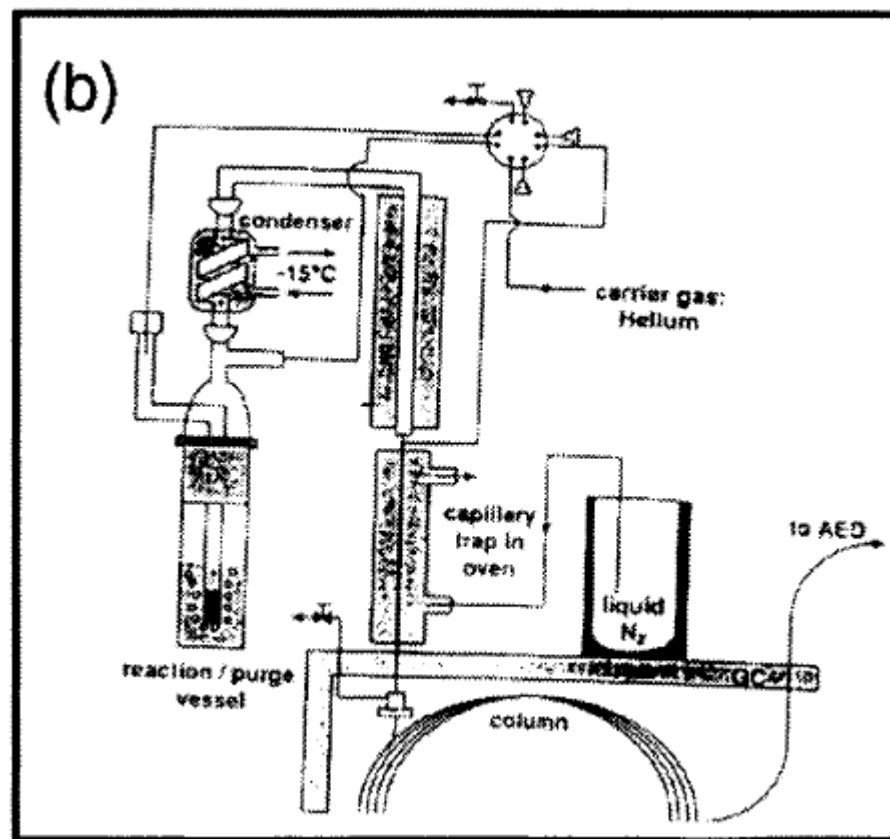
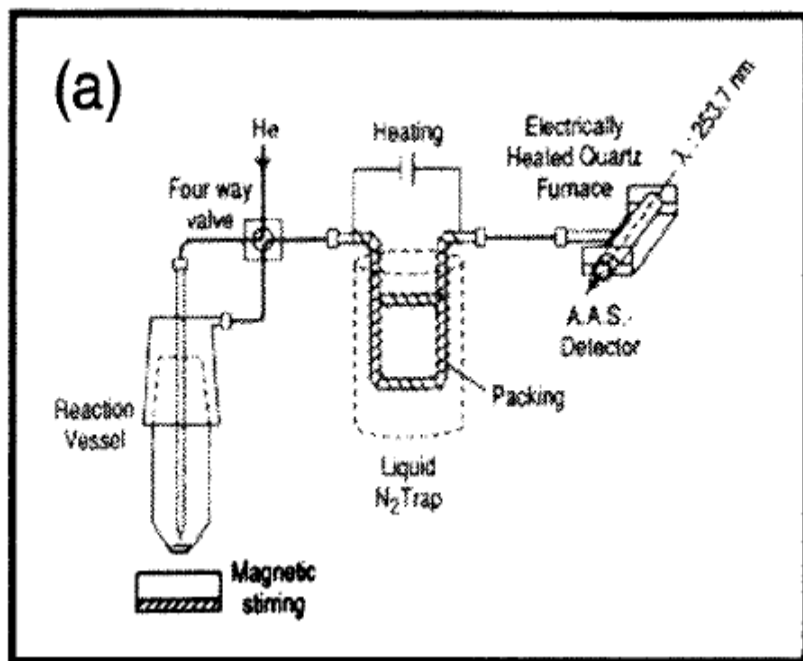
Termická desorpční chromatografie

- V reakční nádobě se vzorek derivatizuje NaBH_4 nebo NaBEt_4
- Hydridy nebo ethylderiváty se probubláváním He uvolní z reakčního roztoku a v U-trubici chlazené na -15°C se vymrazí voda.
- Kryogenní zachycení těkavých specií se uskuteční na GC stacionární fázi v U-trubici ponořené do kapalného dusíku.
- Zahřátím U-trubice se specie postupně uvolňují dle bodu varu a jsou transportovány do detektoru.

Termická desorpční chromatografie

- a) s náplňovou U-trubicí; b) s kapilární kolonou s kryo- záchytem

převzato J. Szpunar, R. Lobinski: *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*, The Royal Society of Chemistry, 2003, ISBN 0-85404-545-7



A typical purge-and-trap setup:

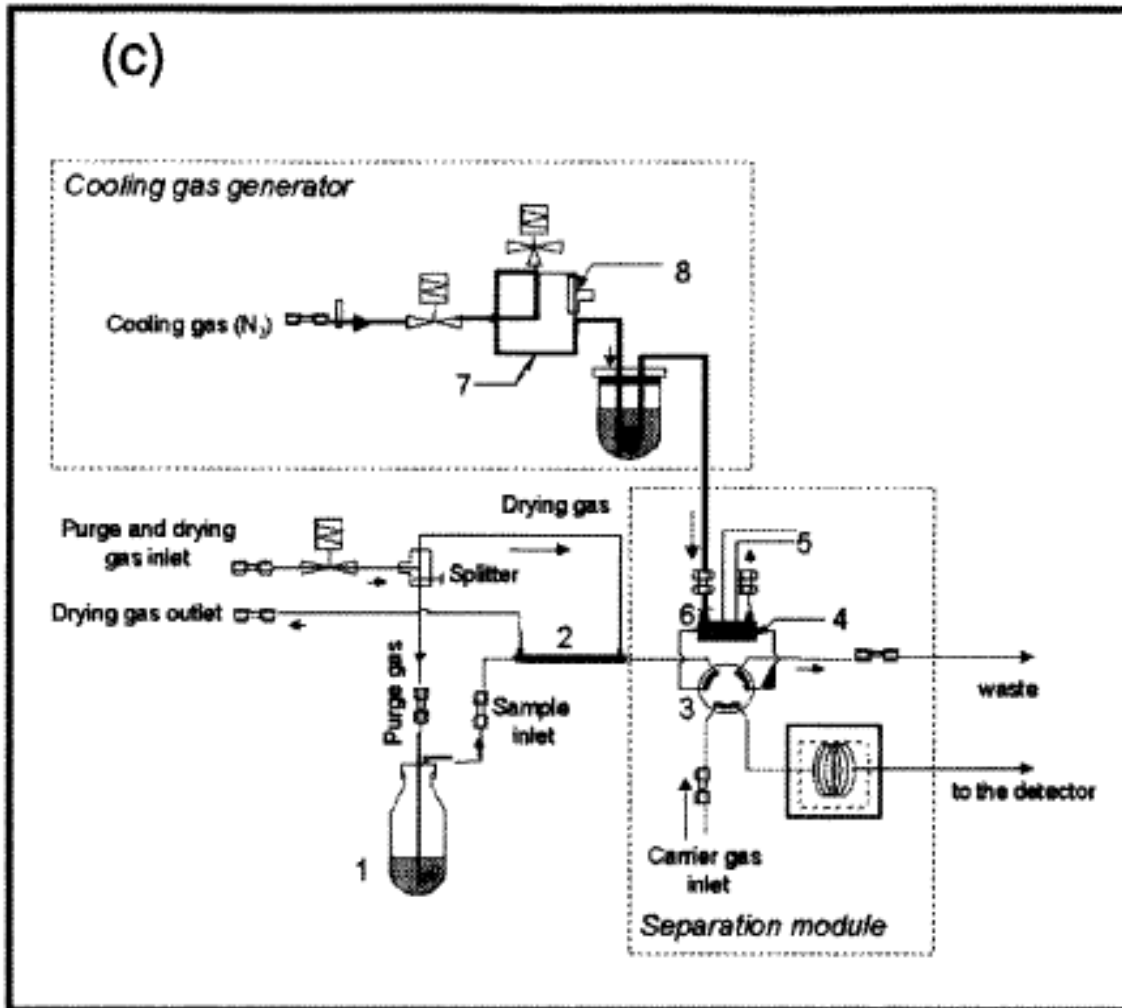
- early purge-and-trap using a filled U-tube;
- purge-and-capillary-trap injector mounted on a GC

a) reprinted with permission from *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 35, copyright 1986, American Chemical Society

b) M. Ceulemans and F.C. Adams, *J Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 201.

Termická desorpční chromatografie

- c) s kapilární kolonou s kryo záchytem a sušením membránou (Nafion)



c) purge-and-capillary-crytrap using a Nafion drier

1 – purge vessel, 2 – Nafion dryer, 3 – 6-port valve,

4 – capillary cryotrap, 5 – trap heater (SS tube),

6 – cooling chamber, 7 – copper tube (1/4"),

8 – adjustable nitrogen restrictor),

A. Wasik, R. Lobinski and J. Namiesnik,
Instr: Sci. Technol., 2001, 29, 393.

převzato J. Szpunar, R. Lobinski:
*Hyphenated Techniques in
Speciation Analysis*, The Royal
Society of Chemistry, 2003,
ISBN 0-85404-545-7

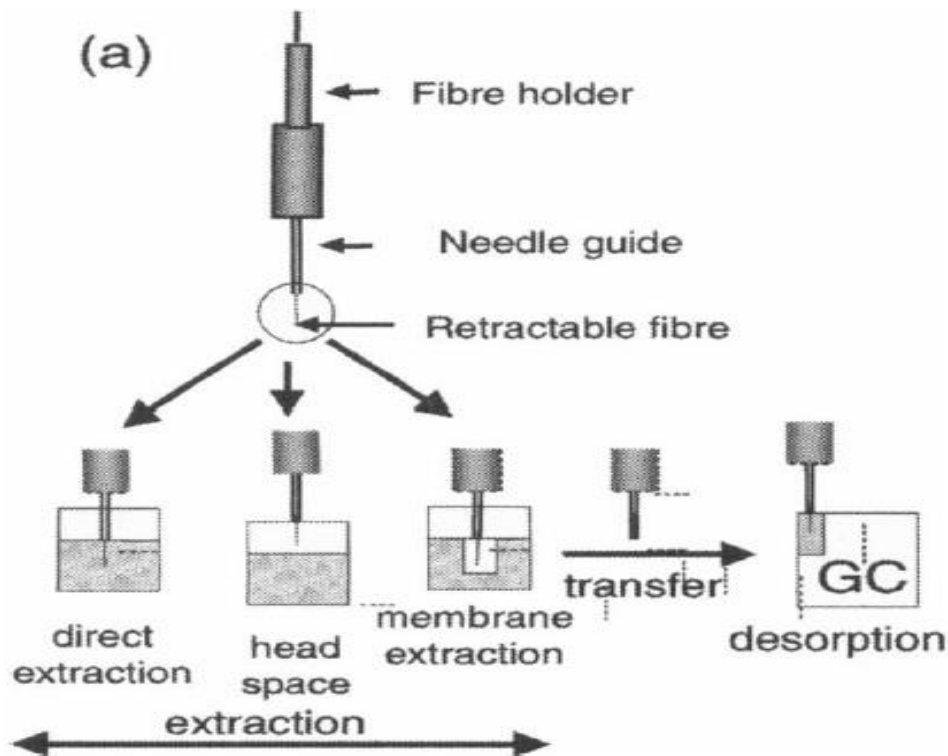
Extrakce pevnými sorbenty, SPME

– Solid Phase Micro Extraction

- SPE (SPME) je založena na rovnováze mezi koncentrací analytu ve vzorku (např. v „headspace“, v prostoru nad hladinou roztoku vzorku) a koncentrací ve filmu stacionární fáze nanesené na vlákno.
- Vlákno se po sorpci vloží do injektoru GC.
- Nepřenáší se rozpouštědlo, jednoduché provedení, malé množství vzorku pro analýzu, nízkonákladová technika.
- Malé množství extrahovaného analytu předurčuje nutnost použití ICP-MS z důvodu mezí detekce.
- SPME-GC-ICP-MS

SPME

- SPME v provedení přímé extrakce, headspace a membránové extrakce



S. Aguerre, C. Bancon-Montigny, G. Lespes and M. Potin-Gautier, ***Analyst***, 2000, 125,263.

převzato J. Szpunar, R. Lobinski: *Hyphenated Techniques in Speciation Analysis*, The Royal Society of Chemistry, 2003, ISBN 0-85404-545-7

Extrakce pevnými sorbenty, SBSE

Stir Bar Sorptive Extraction

- Míchadlo délky 1 – 4 cm pokryté 0,3 a 1 mm silnou vrstvou poly(dimethylsiloxanu).
- Míchadlo se vloží do vodného roztoku a po určité době míchání se vyjme a podrobí termické desorpci.
- Větší objem stacionární fáze ve srovnání s SPME znamená větší extrakční účinnost. (LOD pro organociničitá sloučeniny 10 fg/l.)