ICP-MS jako detektor ve speciační analýze

Martin Juříček, Manažer servisu

9.11.2022 | Praha | Novinky a trendy Agilent Technologies

ICP-MS jako detektor ve speciační analýze

- Speciační analýza
- Spojení separačních technik s ICP-MS
- SW MassHunter 5.1
- Stanovení organocínových sloučenin metodou GC – ICP-MS
- Stanovení selenoproteinů v krysím krevním séru na HPLC – ICP-QQQ

ICP-MS jako detektor ve speciační analýze

Chemická specie – specifická forma prvku definovaná izotopickým složením, elektronovým nebo oxidačním stavem a nebo komplexovou či molekulovou strukturou

Speciační analýza – analytická aktivita spočívající v identifikování a nebo měření množství jedné nebo více individuálních chemických specií ve vzorku

IUPAC Guidelines for Terms Related to Speciation of Trace Elements, Pure Appl. Chem., 72/8 (2000) 1453-1470.

ICP-MS jako detektor ve speciační analýze

Chemická specie – specifická forma prvku definovaná izotopickým složením, elektronovým nebo oxidačním stavem a nebo komplexovou či molekulovou strukturou

Specie se liší:

- chemickým složením
- chemickými vlastnostmi
- chováním v organismu
- účinky na organismus
- **toxicitou**

ICP-MS jako detektor ve speciační analýze

Prvková speciační analýza

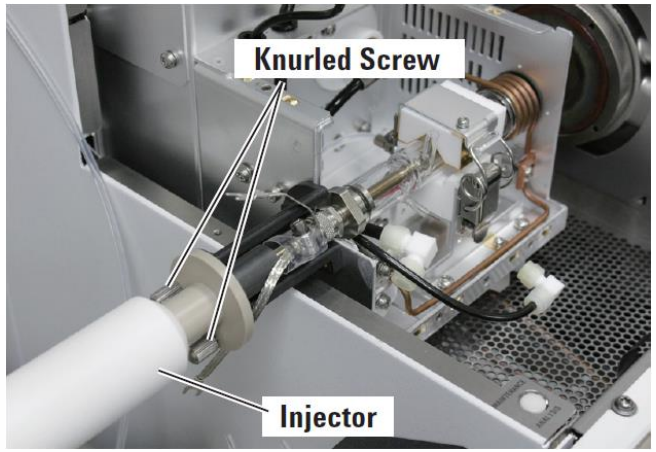
úprava vzorku	derivatizace, extrakce, komplexace, odstranění matričních komponent, generování hydridů…
separace specií	online - HPLC, GC, CE…; offline
detekce specií	AAS, AFS, chemosensory, ICP-MS

rychlost, citlivost, selektivita, přesnost, správnost, ***robustnost***

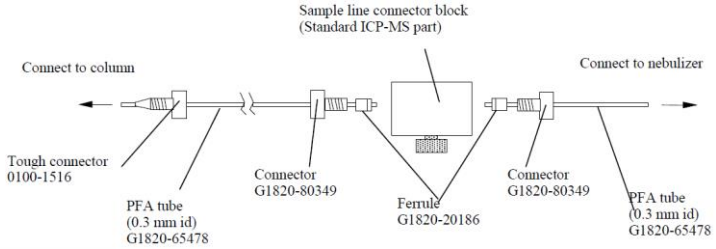
HPST

ICP-MS jako detektor ve speciační analýze

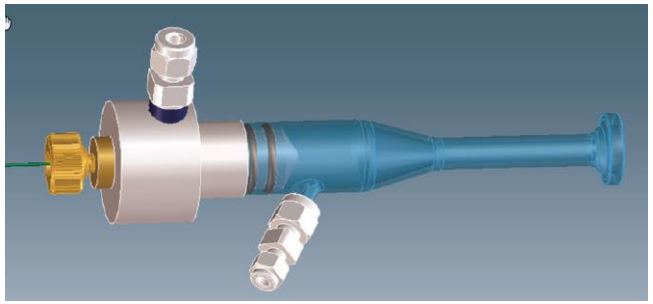
GC-ICP-MS interface
G3158D



HPLC-ICP-MS connection kit
G1833-65200

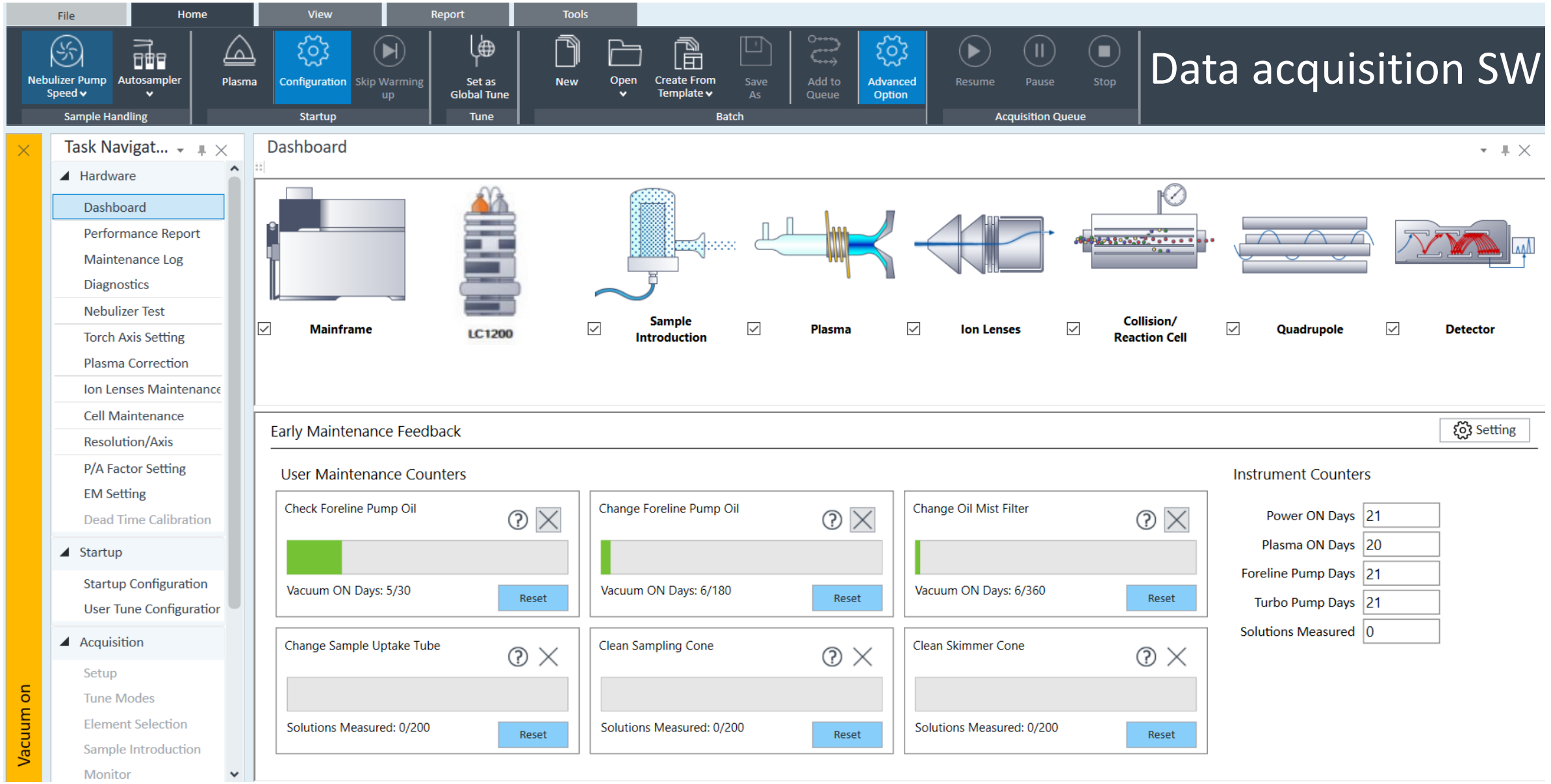


CE-ICP-MS capillary LC
connection kit G3680A

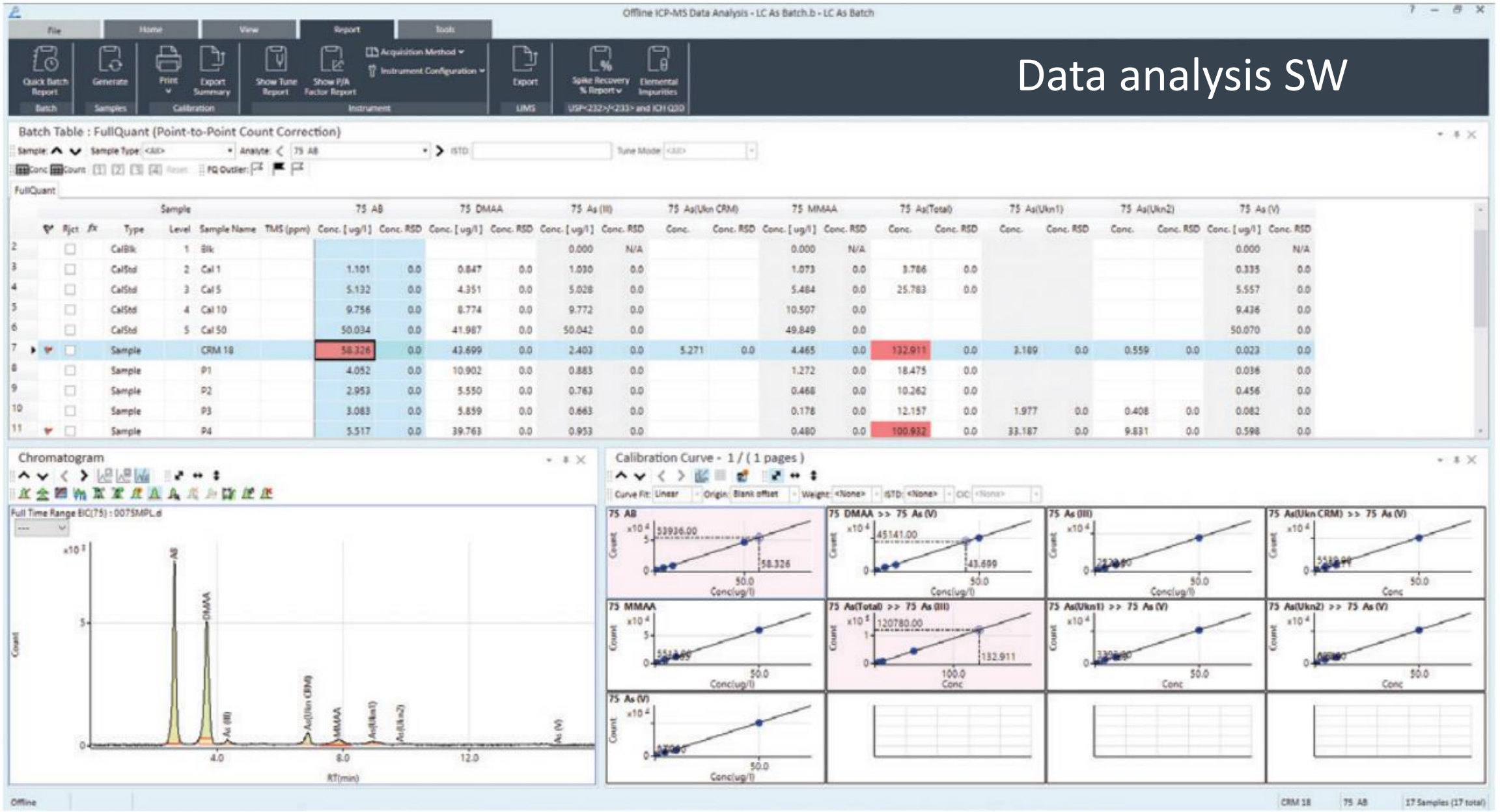


HPST

ICP-MS MassHunter 5.1 s chromatografickou nástavbou



ICP-MS MassHunter 5.1 s chromatografickou nástavbou



Stanovení organocínových sloučenin metodou GC – ICP-MS

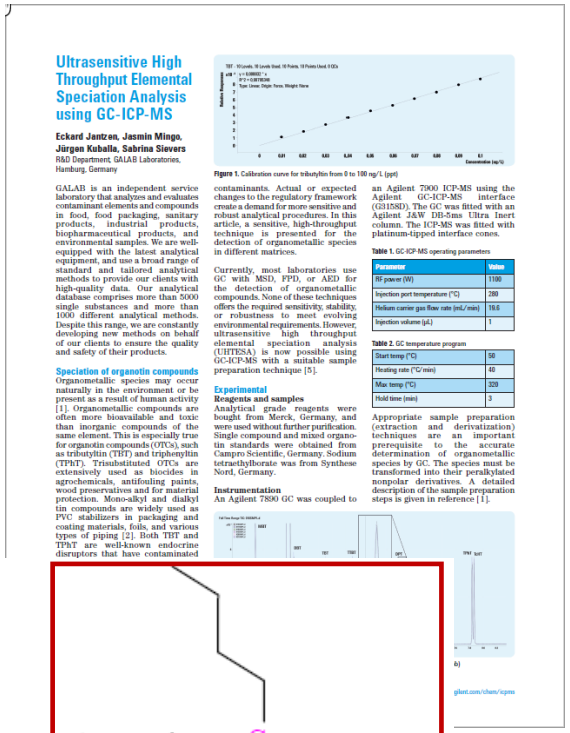
mono- a di-substituované organocínové sloučeniny

změkčovadla a stabilizátory PVC (obaly, potrubí…)

tri-substituované organocínové sloučeniny

biocidní přípravky, ochrana konstrukcí před řasami a mlži = antifouling

biologicky aktivní, hormonálně aktivní látky



Ultrasensitive High Throughput Elemental Speciation Analysis using GC-ICP-MS

Eckard Jantzen, Jasmin Mingo, Jürgen Kuballa, Sabrina Sievers

R&D Department, GALAB Laboratories, Hamburg, Germany

GALAB is an independent service laboratory that analyses and evaluates contaminant elements and compounds in food, food packaging, sanitary products, industrial products, biopharmaceutical products, and environmental samples. We are well-equipped with the latest analytical equipment, and use a broad range of standard and tailored analytical methods to provide our clients with high-quality data. Our analytical database comprises more than 5000 single substances and more than 1000 different analytical methods. Despite this range, we are constantly developing new methods on behalf of our clients to ensure the quality and safety of their products.

Speciation of organotin compounds

Organometallic species may occur naturally in the environment or be present as a result of human activity [1]. Organometallic compounds are often more bioavailable and toxic than inorganic compounds of the same element. This is especially true for organotin compounds (OTCs), such as tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPhT). Trisubstituted OTCs are extensively used as biocides in agrochemicals, antifouling paints, wood preservatives and for material protection. Mono-alkyl and dialkyl tin compounds are widely used as PVC stabilizers in packaging and coating materials, foils, and various types of piping [2]. Both TBT and TPhT are well-known endocrine disruptors that have contaminated

Figure 1. Calibration curve for tributyltin from 0 to 100 ng/L (ppt)

contaminants. Actual or expected changes to the regulatory framework create a demand for more sensitive and robust analytical procedures. In this article, a sensitive, high-throughput technique is presented for the detection of organometallic species in different matrices.

Currently, most laboratories use GC with MSD, PPD, or AED for the detection of organometallic compounds. None of these techniques offers the required sensitivity, stability, or robustness to meet evolving environmental requirements. However, ultrasensitive high throughput elemental speciation analysis (UHTESA) is now possible using GC-ICP-MS with a suitable sample preparation technique [5].

Experimental

Reagents and samples

Analytical grade reagents were bought from Merck, Germany, and were used without further purification. Single compound and mixed organo-tin standards were obtained from Campro Scientific, Germany. Sodium tetraethylborate was from Synthese Nord, Germany.

Instrumentation

An Agilent 7890 GC was coupled to an Agilent 7900 ICP-MS using the Agilent GC-ICP-MS interface (G3158D). The GC was fitted with an Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert column. The ICP-MS was fitted with platinum-tipped interface cones.

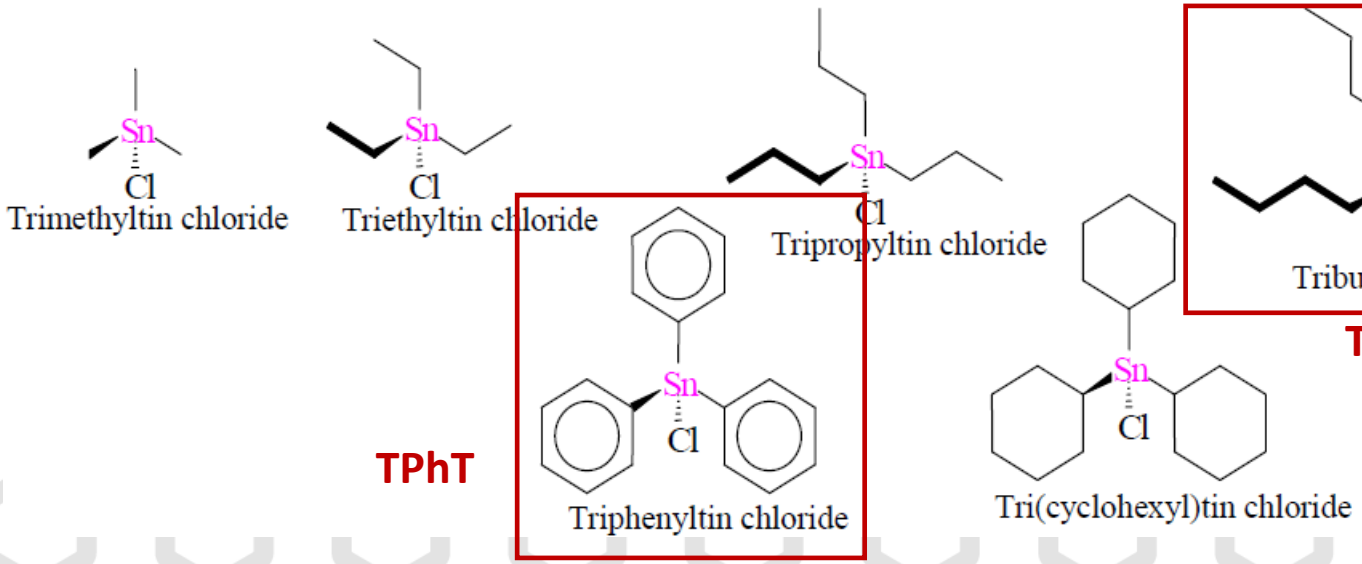
Table 1. GC-ICP-MS operating parameters

Parameter	Value
RF power (W)	1100
Injection port temperature (°C)	280
Helium carrier gas flow rate (mL/min)	19.6
Injection volume (µL)	1

Table 2. GC temperature program

Start temp (°C)	50
Heating rate (°C/min)	40
Max temp (°C)	320
Hold time (min)	3

Appropriate sample preparation (extraction and derivatization) techniques are an important prerequisite to the accurate determination of organometallic species by GC. The species must be transformed into their peralkylated nonpolar derivatives. A detailed description of the sample preparation steps is given in reference [1].



HPST

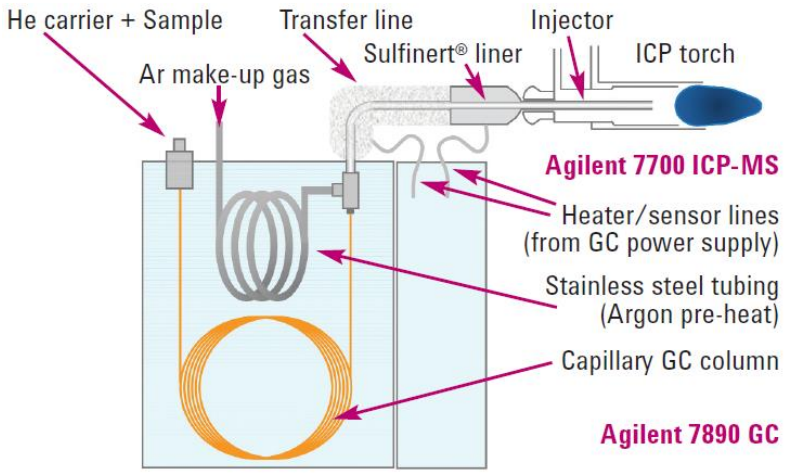
Stanovení organocínových sloučenin metodou GC – ICP-MS

pitná voda, povrchová voda, sediment, rybí maso (treska), PVC hračka

příprava vzorků

alkylace NaBEt4

extrakce do hexanu

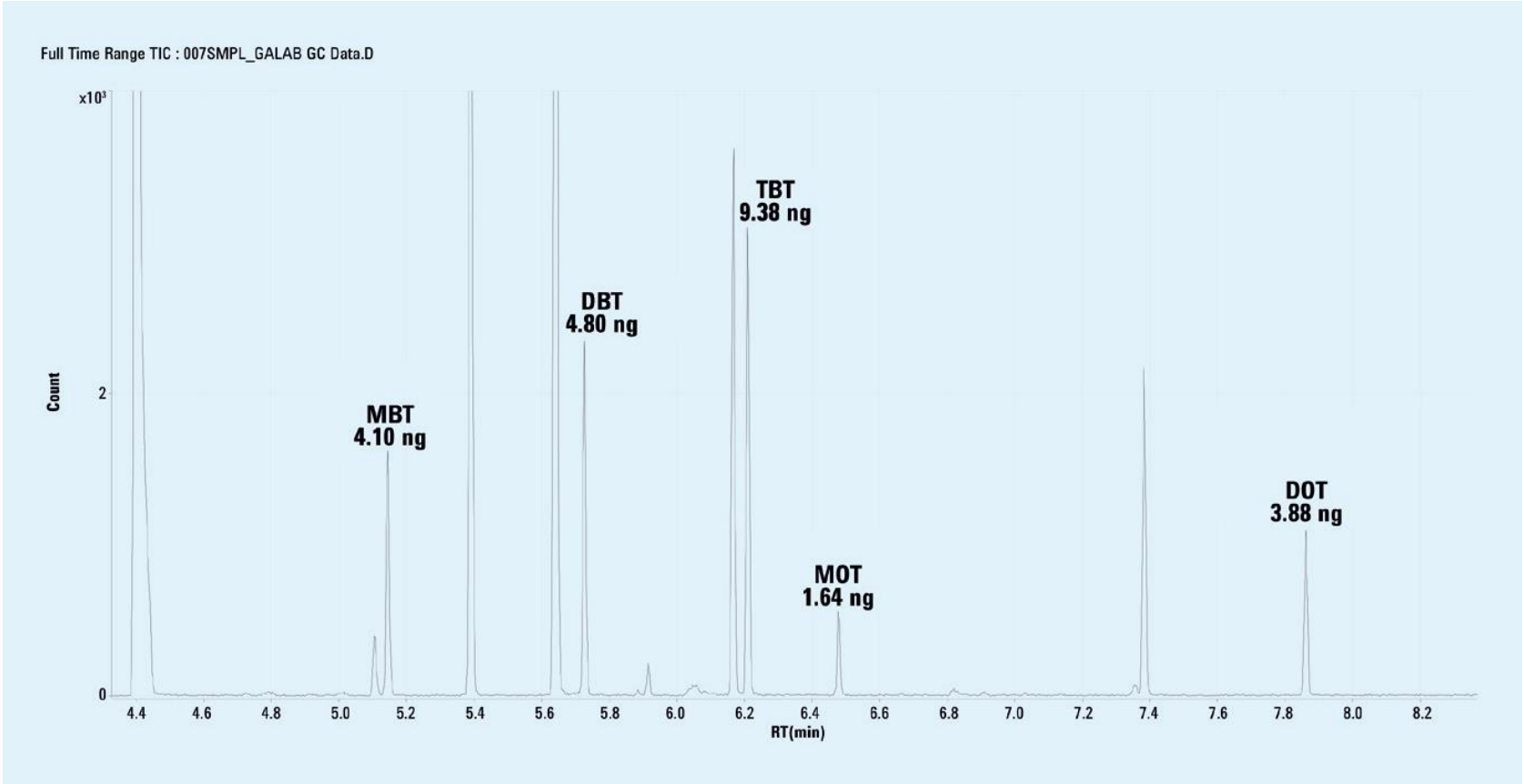


GC 7890	
column	DB-5ms *UltraInert*
carrier gas	He
carrier flow rate (ml / min)	19.6
injection volume (µl)	1
inlet temp (°C)	280
start temp (°C)	50
heating rate (°C /min)	40
max temp (°C)	320
hold time (min)	3

ICP-MS 7900	
cones (sampling + skimmer)	Pt
carrier gas (l/min)	0.95
plasma gas (l/min)	15.00
sampling depth (mm)	7.0
RF (W)	1100
ORS^4 He gas flow (ml/min)	4.0
mass	118
integration time per point (s)	0.1

HPST

Stanovení organocínových sloučenin metodou GC – ICP-MS



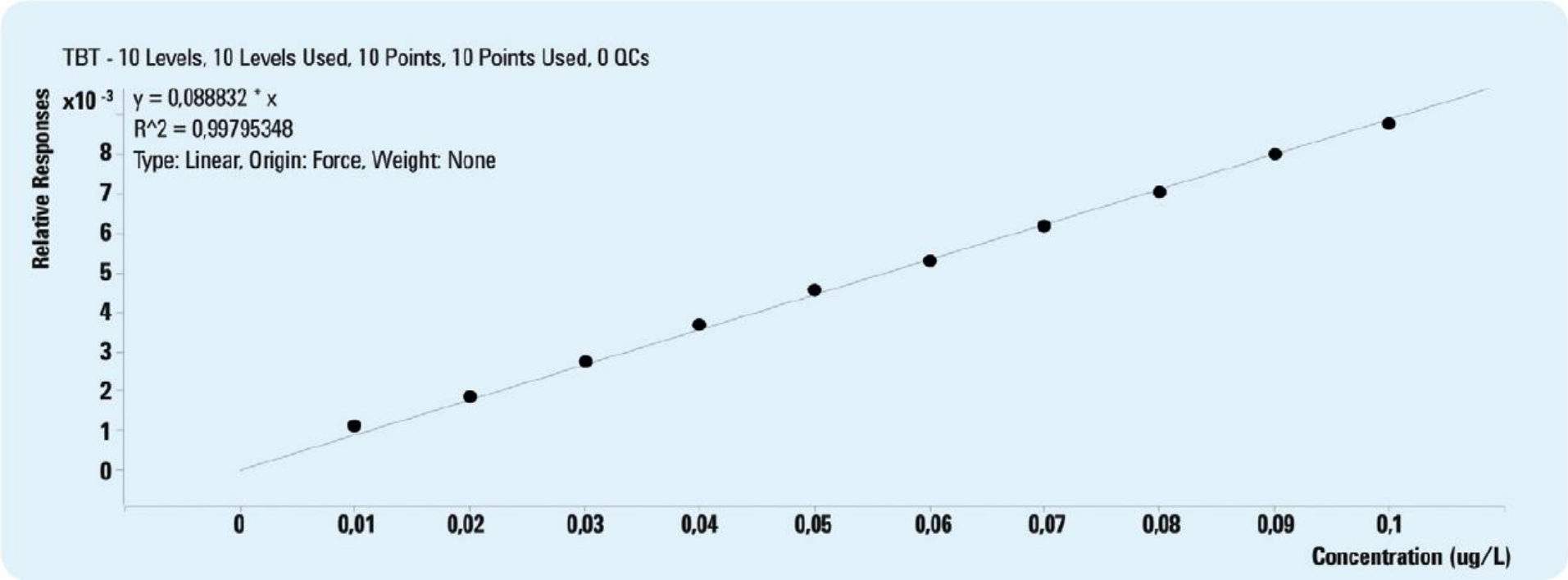
ukázkový chromatogram stanovení OTC ve vzorku sedimentu

HPST

Stanovení organocínových sloučenin metodou GC – ICP-MS

TBT LOD (3σ SD 10 blanků) = 2 pg/l

LOQ (10σ SD 10 blanků) = 7 pg/l



kalibrační křivka TBT, 0 – 100 ng/l

HPST

Stanovení organocínových sloučenin metodou GC – ICP-MS

2013/39/EU TBT surface water annual average < 0.2 ng/l

OTC	RT, min	Sample and concentration				
		Drinking water, ng/L	Surface water, ng/L	Sediment, µg/kg	Fish, µg/kg	PVC toy, µg/kg
Monobutyltin (MBT)	5.13	0.07	1.66	4.1	0.35	14.01
Dibutyltin (DBT)	5.71	0.06	0.75	4.8	0.71	55.04
Monophenyltin (MPT)	6.03	<0.01	0.16	<0.1	<0.01	<1
Tributyltin (TBT)	6.22	<0.01	1.05	9.38	0.05	3.16
Monooctyltin (MOT)	6.49	0.01	0.15	1.64	0.04	<1
Tetrabutyltin (TTBT)	6.53	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<1
Dioctyltin (DOT)	7.74	<0.01	0.015	3.88	0.01	<1
Triphenyltin (TPhT)	8.31	<0.01	0.07	<0.1	0.07	<1
Tricyclohexyltin (TcHT)	8.35	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<1

výsledky stanovení OTC v různých matricích (po přepočtu zřeďovacího faktoru z extrakce)

HPST

Stanovení organocínových sloučenin metodou GC – ICP-MS

GC 7890 + ICP-MS 7900

- ☑ přesná, robustní, opakovatelná, vysoce citlivá metoda stanovení OTC
- ☑ rychlá – 10 OTCs < 10 minut
- ☑ splňuje 2013/39/EU (0.2 ng/l) pro monitoring obsahu OTC v povrchových vodách
- ☑ vhodná pro širokou škálu matric

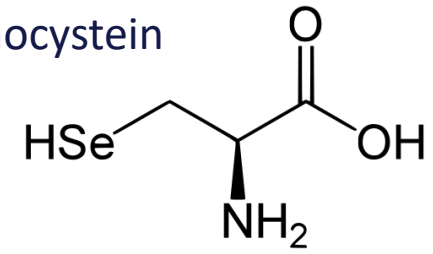
HPST

Stanovení selenoproteinů v krysím krevním séru na HPLC – ICP-QQQ

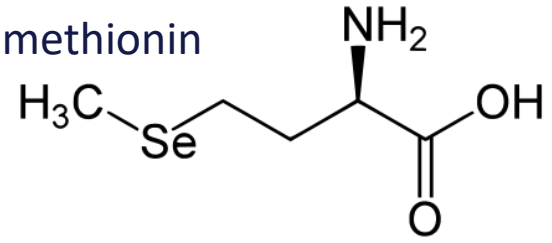
Selen důležitý biogenní prvek

v tělním prostředí v esenciálních aminokyselinách

selenocystein



selenomethionin



Extracellular glutathion peroxidasa (eGPx)

Selenoprotein P (SelP)

Albumin protein krevní plazmy (60% bílkovin)

transport MK, minerálů

udržuje v těle stálé vnitřní prostředí

HPST

Stanovení selenoproteinů v krysím krevním séru na HPLC – ICP-QQQ

Se – zatížen značnými spektrálními interferencemi

mass	abundance (%)	interferrence
76	9.37	38Ar38Ar
77	7.63	40Ar37Cl, 40Ca37Cl
78	23.77	40Ar38Ar, 40Ca38Ar
80	49.61	40Ar40Ar, 40Ca40Ar, 79Br1H
82	8.73	81Br1H

+ M^{III+} vzácných zemin

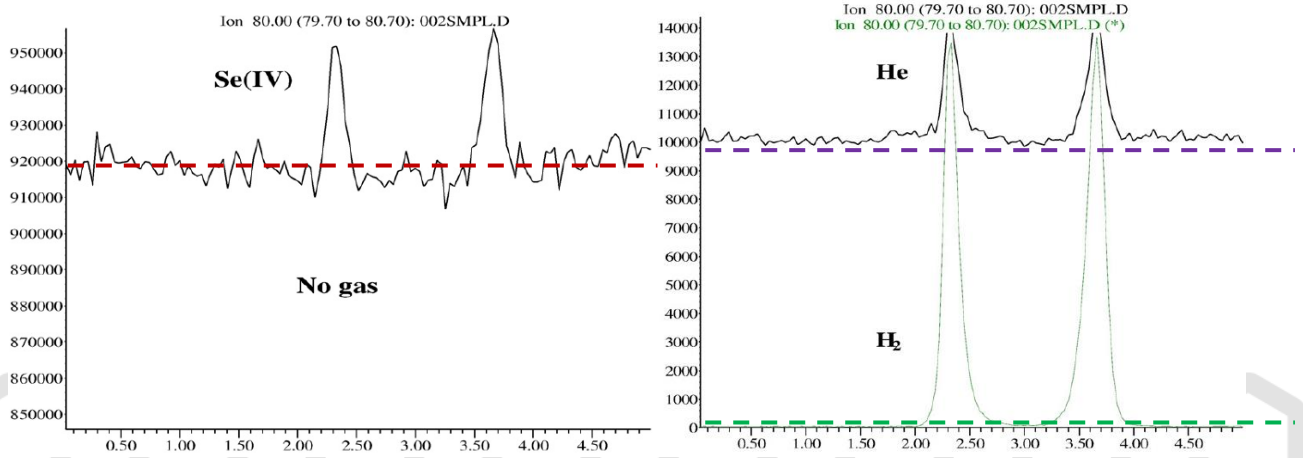
amu 152 – 164 (Sm, Gd, Dy)

?

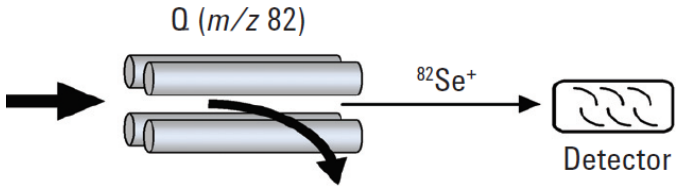
Nogas nepoužitelný

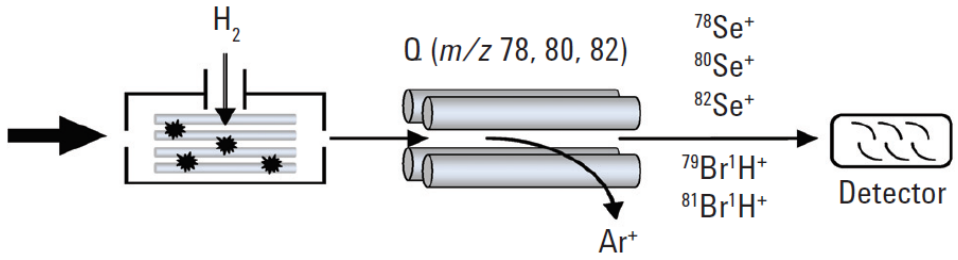
He málo citlivý

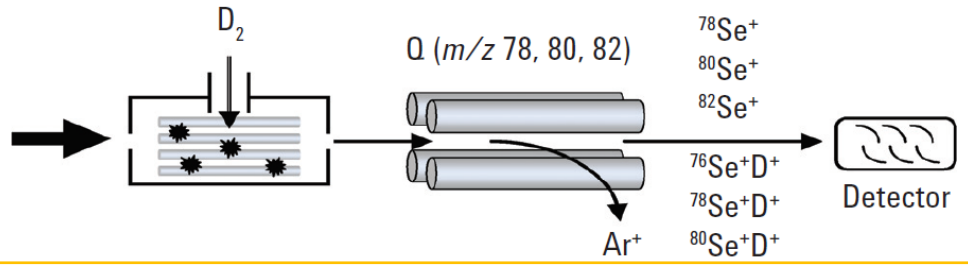
H2 výborné potlačení interferencí
zachování dobré citlivosti
tvorba nových interferencí



Stanovení selenoproteinů v krysím krevním séru na HPLC – ICP-QQQ





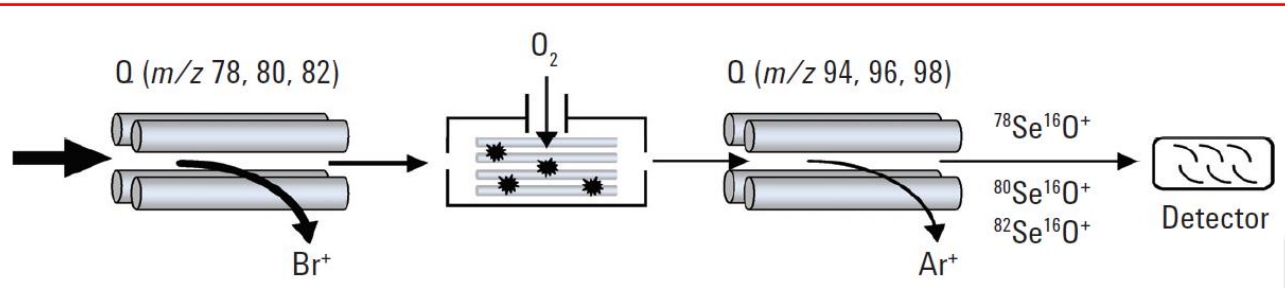


ICP-MS 7700

reakční plyn D_2

+2 amu

potlačení interferencí Br



ICP-QQQ

O_2 + 16 amu

HPST

Stanovení selenoproteinů v krysím krevním séru na HPLC – ICP-QQQ

Příprava vzorků:

krysy Wistar, samečci 5 týdnů, Specific Patogen Free

odběr krve, centrifugace 1600 x g 10 minut

HPLC separation	
sample loop (µl)	200
guard column	7.5mm ID x 75mm Showa Denko
column	MM gel column 7.5mm ID x 300mm, GS-520HQ
MF	50mmol/l Tris-HCl, pH 7.4, 0.6 ml/min

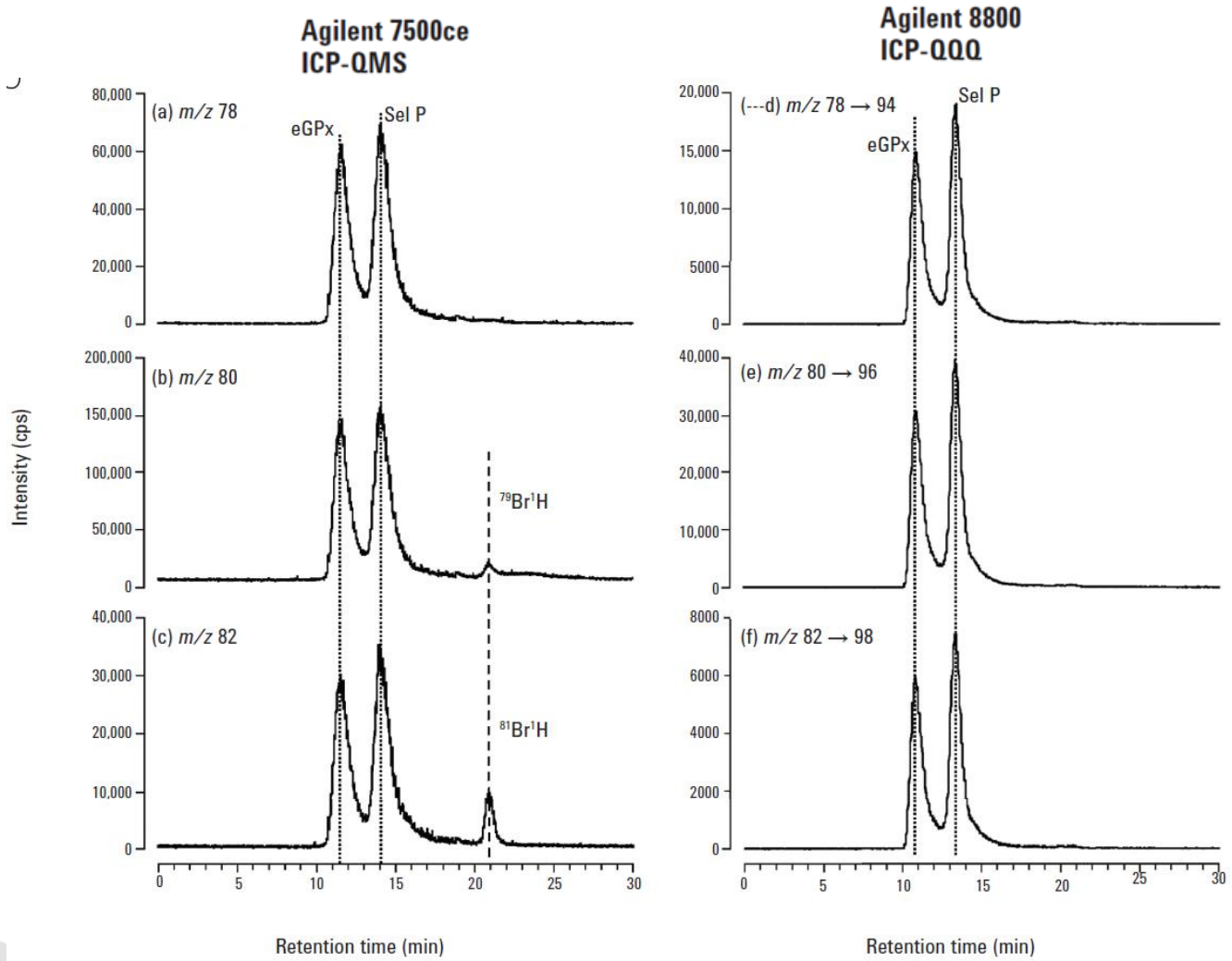
HPST

Stanovení selenoproteinů v krysím krevním séru na HPLC – ICP-QQQ

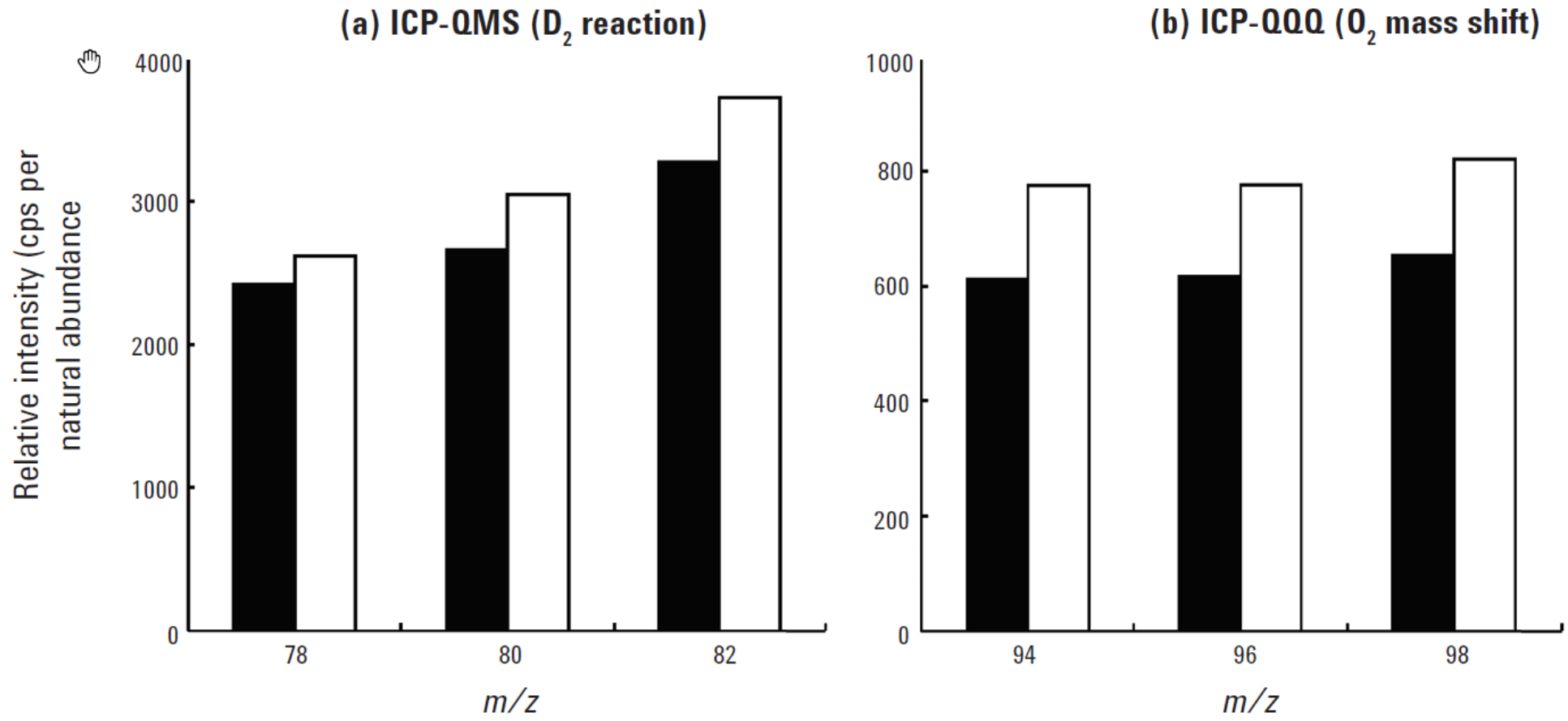
	Agilent 7500ce ICP-QMS	Agilent 8800 ICP-QQQ
Plasma setting		
RF power (W)	1450	1550
Nebulizer type	Babington	MicroMist
Nebulizer gas flow (L/min)	1.15	0.90
Make-up gas flow (L/min)	0.11	0.25
Plasma gas flow (L/min)	15.0	14.0
Reaction/Collision cell		
D_2 gas flow (mL/min)	3.0	-
O_2 gas flow (mL/min)	-	0.3
Data acquisition		
m/z monitored	76 to 84	
		94 shifted from 78
		96 shifted from 80
		98 shifted from 82

HPST

Stanovení selenoproteinů v krysím krevním séru na HPLC – ICP-QQQ



Stanovení selenoproteinů v krysím krevním séru na HPLC – ICP-QQQ



Stanovení selenoproteinů v krysím krevním séru na HPLC – ICP-QQQ

dobrá separace dvou hlavních selenoproteinů přímo z krevního séra na HPLC

porovnání ICP-QMS a ICP-QQQ ?

ICP-QQQ

- ☑ přesnější a správnější výsledky
- ☑ účinné odstranění matricových i spektrálních interferencí
- ☑ výrazně lepší odstup Signál / Šum
- ☑ výrazně lepší LOD a LOQ

HPST

ICP-MS jako detektor ve speciační analýze

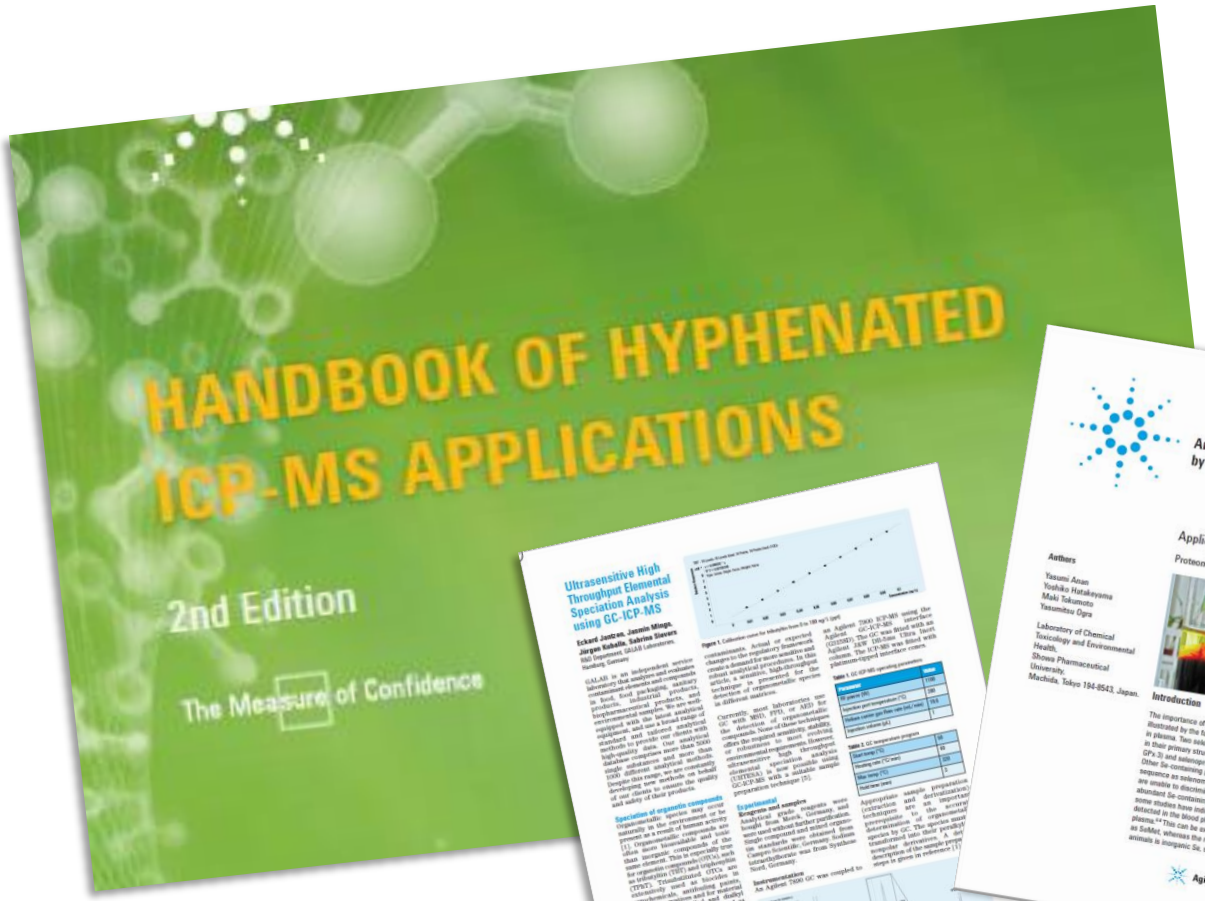


Table of Contents

Děkuji za pozornost !