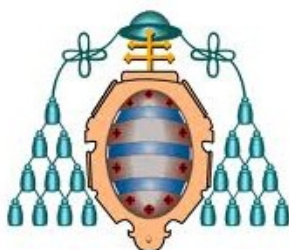


# **MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS**

UNIVERSIDAD DE OVIEDO  
Departamento de Química-Física y Analítica.



**PROYECTO FIN DE MÁSTER**

## **EVALUACIÓN DE UN PROTOTIPO DE LÍNEA DE TRANSFERENCIA PARA EL ACOPLAMIENTO GC-ICP-MS CON NEBULIZACIÓN LÍQUIDA SIMULTÁNEA**

JULIO 2012

RAMÓN GONZÁLEZ MÉNDEZ

**Dr. PABLO RODRÍGUEZ GONZÁLEZ**, Investigador Ramón y Cajal, adscrito al Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo.

**CERTIFICA:**

Que el presente trabajo titulado " EVALUACIÓN DE UN PROTOTIPO DE LÍNEA DE TRANSFERENCIA PARA EL ACOPLAMIENTO GC-ICP-MS CON NEBULIZACIÓN LÍQUIDA SIMULTÁNEA " ha sido realizado por Ramón González Méndez en el Laboratorio del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo, bajo su dirección constituyendo el Proyecto Fin de Máster del interesado, cuya presentación se autoriza.

Oviedo, 15 de Julio de 2012

Fdo.: Pablo Rodríguez González

**Dr. PABLO RODRÍGUEZ GONZÁLEZ**, Investigador Ramón y Cajal, adscrito al Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo.

**CERTIFICA:**

Que el presente trabajo titulado " EVALUACIÓN DE UN PROTOTIPO DE LÍNEA DE TRANSFERENCIA PARA EL ACOPLAMIENTO GC-ICP-MS CON NEBULIZACIÓN LÍQUIDA SIMULTÁNEA " ha sido realizado por Ramón González Méndez en el Laboratorio del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo, bajo su dirección constituyendo el Proyecto Fin de Máster del interesado, cuya presentación se autoriza.

Oviedo, 15 de Julio de 2012



Fdo.: Pablo Rodríguez González

# **ÍNDICE GENERAL**

<b>A.INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>A.1- CROMATOGRAFÍA DE GASES .....</b>	<b>1</b>
<b>A.2- EL ICP COMO FUENTE DE IONIZACIÓN EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....</b>	<b>2</b>
A.2.1. INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA .....	3
A.2.1.1 Sistema de nebulización de la muestra: Nebulizadores .....	4
A.2.1.2. Sistema de nebulización de la muestra: Cámaras de nebulización .....	4
A.2.2. FORMACIÓN DEL PLASMA .....	5
A.2.3. LA REGIÓN DE LA INTERFASE Y LAS LENTES IÓNICAS .....	7
A.2.5. ANALIZADOR DE MASAS .....	7
A.2.6. EL DETECTOR .....	9
<b>A.3- ACOPLAMIENTO DE LA CG AL ICP-MS .....</b>	<b>9</b>
A.3.1. DESCRIPCIÓN .....	9
A.3.2. INTERFASE CG AL ICP-MS.....	10
A.3.2.1. INTERFASE DIRECTA (LÍNEA DE TRANSFERENCIA DIRECTAMENTE A LA ANTORCHA).....	11
A.3.2.1.a -Interfases a Ambiente .....	11
A.3.2.1.b- Interfases parcialmente calentadas.....	12
A.3.2.1.c-Interfases completamente calentadas.....	14
A.3.2.2.INTERFASES VÍA CÁMARA DE NEBULIZACIÓN .....	16
A.3.3. INTERFASES COMERCIALES.....	18
A.3.4. VENTAJAS DEL SISTEMA CG-ICP-MS RESPECTO AL HPLC-ICP-MS.....	18
A.3.4. VENTAJAS CG-ICP-MS RESPECTO AL GC-MS.....	19
<b>B.OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
<b>C.EXPERIMENTAL.....</b>	<b>22</b>
<b>C.1.INSTRUMENTACIÓN .....</b>	<b>22</b>
<b>C.2. MATERIALES Y REACTIVOS.....</b>	<b>23</b>
<b>C.3.PROCEDIMIENTOS .....</b>	<b>24</b>
C.3.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	24
C.3.1.1 Preparación del patrón de trabajo.....	24
C.3.1.2 Preparación de la muestra de trabajo.....	25
C.3.2.CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	25
C.3.2.1. Puesta en funcionamiento del sistema GC-ICP-MS.....	26
<b>D.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>29</b>
<b>D.1 CONSIDERACIONES PRELIMINARES .....</b>	<b>29</b>
D.1 .1. GENERACIÓN DE UN PLASMA HÚMEDO EN EL SISTEMA GC-ICP-MS.....	29
D.1.2. ANALITOS MODELO: COMPUESTOS BUTILADOS DE ESTAÑO .....	29
<b>D.2. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA SEÑAL INSTRUMENTAL EN CONDICIONES DE PLASMA “SECO” .....</b>	<b>31</b>

---

<b>D.3. ACOPLAMIENTO CÁMARA DE NEBULIZACIÓN AL GC-ICP-MS PARA PLASMA HÚMEDO</b>	<b>34</b>
.....	
D.3.1. CONEXIONES DE ACOPLAMIENTO CÁMARA DE NEBULIZACIÓN AL CG-ICP-MS.....	35
<b>D.4. DISTANCIA 1.....</b>	<b>38</b>
D.4.1. INFLUENCIA DE LOS FLUJOS DE GASES EN LA SENSIBILIDAD INSTRUMENTAL.....	38
D.4.1.1. LÍNEA DE TRANSFERENCIA SUCIA .....	39
D.4.1.2. LÍNEA TRANSFERENCIA LIMPIA.....	42
D.4.2. INFLUENCIA DE LOS FLUJOS DE GASES EN LA ANCHURA DE PICO .....	43
D.4.2.1. LÍNEA DE TRANSFERENCIA SUCIA .....	43
D.4.2.2. LÍNEA DE TRANSFERENCIA LIMPIA.....	45
<b>D.5. DISTANCIA 2.....</b>	<b>46</b>
D.5.1. INFLUENCIA DE LOS FLUJOS DE GASES EN LA SENSIBILIDAD INSTRUMENTAL.....	46
D.5.2. INFLUENCIA DE LOS FLUJOS DE GASES EN LA ANCHURA DE PICO .....	48
<b>D.6. DISTANCIA 3.....</b>	<b>49</b>
D.6.1. INFLUENCIA DE LOS FLUJOS DE GASES EN LA SENSIBILIDAD INSTRUMENTAL.....	49
D.6.2. INFLUENCIA DE LOS FLUJOS DE GASES EN LA ANCHURA DE PICO .....	50
<b>E. CONCLUSIONES.....</b>	<b>52</b>
<b>F. TRABAJOS FUTUROS .....</b>	<b>53</b>
<b>F. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>54</b>

## A. INTRODUCCIÓN

---

---

## A.INTRODUCCIÓN

### A.1- CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía es un poderoso método de separación que tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia. La cromatografía en columna fue inventada y denominada así, a principios del siglo XX, por el botánico ruso Mikhail Tswett <sup>1</sup>. La cromatografía es un método físico o de separación para la caracterización de mezclas complejas, la cual tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia y la física. Es un conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes.

Las técnicas cromatográficas son muy variadas, pero en todas ellas hay una fase móvil que consiste en un fluido (gas, líquido o fluido supercrítico) que arrastra a la muestra a través de una fase estacionaria que se trata de un sólido o un líquido fijado en un sólido. Los componentes de la mezcla interactúan en distinta forma con la fase estacionaria. De este modo, los componentes atraviesan la fase estacionaria a distintas velocidades y se van separando <sup>1,2,3</sup>. La cromatografía que utiliza un gas como fase móvil se denomina Cromatografía de Gases (CG). Las partes fundamentales de un cromatógrafo de gases se muestran en la Figura 1:

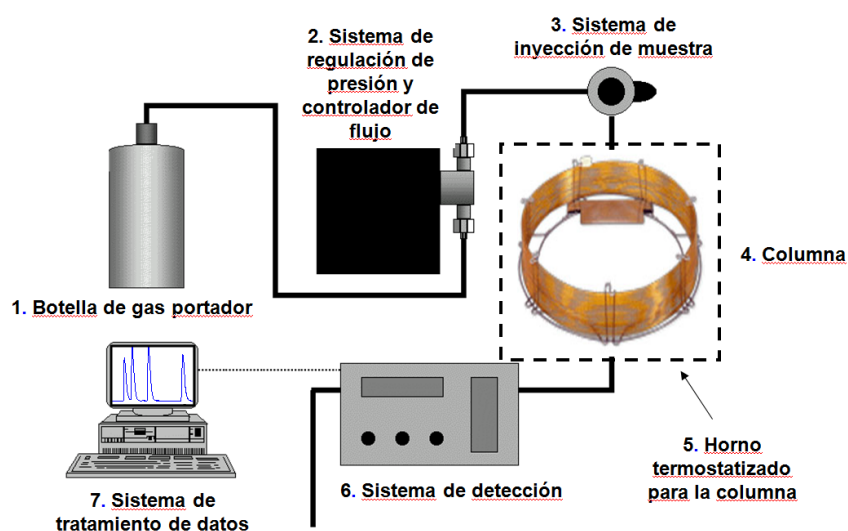


Figura 1: Componentes de un cromatógrafo de gases

En cromatografía de gases la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica (normalmente capilar), produciéndose la elución por el flujo de una fase móvil de un gas inerte que arrastra los analitos a través de la columna cromatográfica, hasta llegar al detector. Esta columna cromatográfica se encuentra dentro de un horno, cuya función es calentarla de modo constante o gradual (según lo que más interese, normalmente de forma gradual) para que se produzca la elución de los analitos en función de su punto de ebullición, de modo que los menos volátiles tengan menores tiempos de retención, y los más volátiles mayores tiempos de retención cuanto mayor sea su punto de ebullición. En CG la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportarlo a través de la columna analítica. La CG es una técnica cromatográfica adecuada para la separación y determinación de compuestos orgánicos volátiles. La mayor parte de los compuestos orgánicos, y también muchos organometálicos e inorgánicos pueden separarse por CG, pero para ello es necesario que puedan pasar al estado de vapor, sin descomposición, a temperaturas inferiores a 400-450°C. En caso de que los analitos no sean volátiles o térmicamente estables es necesario realizar un proceso de derivatización. Esta es la limitación principal de la CG ya que en muchas ocasiones el análisis de compuestos polares que no son volátiles o térmicamente estables requiere procesos de derivatización, complejos y tediosos.

En cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) la fase móvil es un líquido que arrastra los analitos a lo largo de una columna existiendo interacción entre analitos, fase móvil y fase estacionaria. Dependiendo de la fuerza de la interacción entre las distintas fases los analitos se retendrán más o menos, eluyéndose primero los que tienen mayor afinidad por la fase móvil. La HPLC ofrece una peor resolución cromatográfica que la CG, sin embargo su rango de aplicación es más amplio ya que permite separar compuestos no volátiles<sup>1,2</sup>.

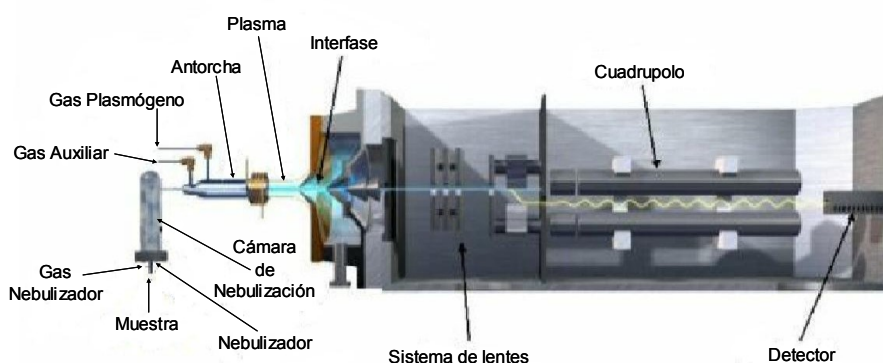
## **A.2- EL ICP COMO FUENTE DE IONIZACIÓN EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

Los plasmas (a presión atmosférica) acoplados por inducción (ICP) han revolucionado la práctica de los análisis tanto elementales como isotópicos. En particular, las



propiedades de los ICP de argón han convertido a estos plasmas en una extraordinaria fuente de iones para las espectrometrías de emisión atómica y masas<sup>1,4</sup>.

La muestra, típicamente en forma líquida, es bombeada mediante una bomba peristáltica hacia el interior del sistema de introducción de muestras, consistente en un nebulizador y una cámara de nebulización. La muestra, en forma de aerosol, se dirige hacia la base del plasma a través del canal central de la antorcha ICP. A medida que la muestra viaja a través de las diferentes zonas caloríficas de la antorcha, es secada, vaporizada, atomizada e ionizada. Cuando llega a la zona analítica del plasma, a aproximadamente 6000-7000 K, existe como átomos excitados e iones, que representan la composición elemental de la muestra. Así, un número representativo de iones del analito son transportados a través de la interfase y enfocados, por medio de lentes iónicas, hacia el espectrómetro de masas, en donde son separados por el analizador de masas de acuerdo con su relación masa-carga. Tras ello, son detectados y finalmente convertidos en una señal eléctrica<sup>5,6,7</sup>.



*Figura 2: Diagrama de un Espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)*

### **A.2.1. INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA**

En ICP-MS la introducción de la muestra en el plasma juega un papel clave en la producción de iones y especies interferentes.

El mecanismo de introducción de una muestra líquida en el seno del plasma analítico consta de dos procesos físicos separados: generación del aerosol mediante un nebulizador y selección de gotas a través de una cámara de nebulización.

La mayoría de las aplicaciones de ICP-MS implican el análisis de muestras líquidas. El sistema de introducción de la muestra está considerado como el componente más débil del instrumento con una eficacia de tan solo el 1-2%, de ahí que haya sido comúnmente denominado el “talón de Aquiles” de la técnica.

#### A.2.1.1 Sistema de nebulización de la muestra: Nebulizadores

La principal función del sistema de introducción de la muestra es generar un fino aerosol de la misma e introducirlo en el plasma. Este propósito se lleva a cabo mediante un nebulizador y una cámara de nebulización<sup>6,7</sup>.

El nebulizador más utilizados en ICP-MS, es el de diseño concéntrico (o Meinhard)

- En el nebulizador concéntrico, la disolución es introducida a través de un tubo capilar que está rodeado por otro capilar que transporta el gas nebulizador. Ambos capilares confluyen en una pequeña abertura creándose así una región de baja presión al final del capilar. Este efecto Venturi provoca la rotura de la disolución y consecuentemente su transformación en aerosol al final de la punta del nebulizador (Figura 4).

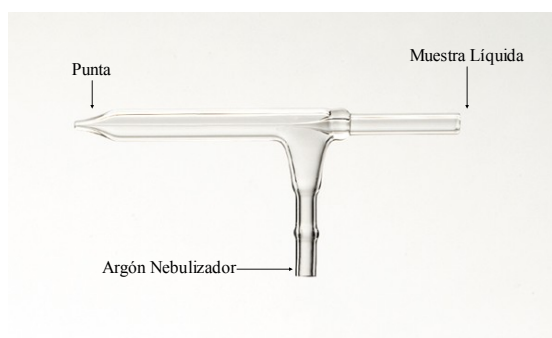


Figura 3: Nebulizador concéntrico

Los nebulizadores neumáticos concéntricos proporcionan una excelente sensibilidad y estabilidad, especialmente cuando se emplean disoluciones libres de partículas. Sin embargo, debido al pequeño tamaño del orificio, existen continuos problemas de atascamiento, sobre todo en muestras con partículas o elevadas concentraciones salinas.

#### A.2.1.2. Sistema de nebulización de la muestra: Cámaras de nebulización

Debido a que el plasma ICP no es eficiente a la hora de disociar las gotas gruesas de las muestras líquidas, la principal función de la cámara de nebulización, es permitir únicamente el paso de las gotas más pequeñas. Así, sólo éstas llegarán al plasma en donde se disociarán, atomizarán y finalmente ionizarán para dar lugar a sus componentes elementales. Las gotas gruesas (mayores de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro) caen por gravedad y son eliminadas a través del tubo de drenaje existente al final de la cámara de nebulización. Por otro lado, las gotas pequeñas (5-10  $\mu\text{m}$  de diámetro) son transportadas desde la cámara de nebulización hasta el inyector de muestras ubicado en la antorcha<sup>4,6</sup>. Básicamente, dos diseños de cámaras de nebulización son empleados en la instrumentación comercial de ICP-MS: de doble paso y ciclónica.

- **Cámara de doble paso.** La cámara de nebulización de doble paso más común es, con diferencia, la de tipo Scott, que selecciona las gotas pequeñas haciendo pasar el aerosol a través de un tubo central (Figura 4). Las gotas gruesas salen del tubo y, por gravedad, son eliminadas de la cámara a través de un tubo de drenaje, mientras que las gotas más pequeñas encuentran su camino hacia el plasma. Este tipo de diseño está considerado como el más resistente para el uso rutinario.

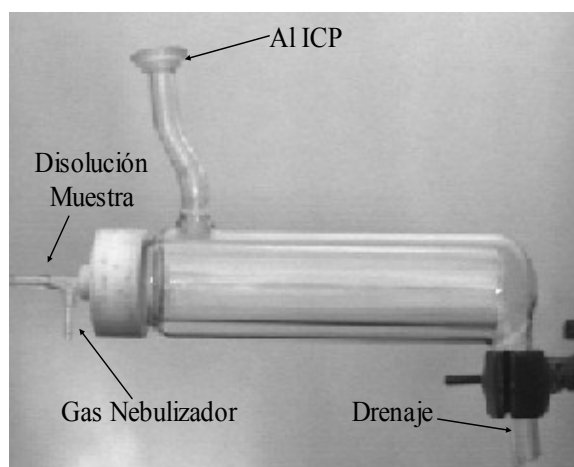


Figura 4. Cámara de doble paso de tipo Scott

### A.2.2. FORMACIÓN DEL PLASMA

La antorcha del plasma consiste en tres tubos concéntricos, generalmente de cuarzo. El gas plasmógeno (“cooling gas”) se hace pasar a entre el canal externo y central a una velocidad de flujo de  $\sim 12\text{-}17\text{L min}^{-1}$ . Este flujo de gas externo, que se introduce normalmente de forma tangencial, es el que forma el plasma, además de prevenir el

contacto físico entre el plasma y las paredes externas de la antorcha, evitando así que éstas se fundan. Un segundo flujo de gas, el gas auxiliar, pasa entre el canal central y el inyector de la muestra a  $\sim 1 \text{ L min}^{-1}$  y su función es cambiar la posición de la base del plasma en función a la posición del tubo y del inyector, evitando así que se funda la boca superior de la antorcha. Un tercer flujo de gas, el gas nebulizador, que también circula a  $\sim 1 \text{ L min}^{-1}$ , transporta la muestra en forma de pequeñas gotitas de aerosol<sup>4,6,7</sup>.

### a) FORMACIÓN DEL PLASMA ICP

Con el gas Ar circulando a través de la antorcha, la generación del plasma se consigue aplicando una chispa de alto voltaje, causando así que algunos electrones sean arrancados de los átomos de argón. Una vez “sembrados” estos electrones, se atrapan y aceleran por el campo magnético, alcanzando así la energía necesaria para colisionar con otros átomos de Ar y generar, por tanto, más electrones. La ionización del gas a través una colisión inducida, continúa en cadena dando lugar a iones de argón y electrones, que son obligados por el campo magnético a formar unas corrientes circulares en torno a las líneas del campo. El acoplamiento de corrientes de partículas negativas y partículas positivas hace que el gas se caliente fuertemente por efecto Joule, formándose así una especie de llama (pero sin combustión), que es conocida como plasma acoplado por inducción (ICP).

### b) IONIZACIÓN DE LA MUESTRA

El aerosol de la muestra entra en el inyector a través de la cámara de nebulización y de ahí, se dirige al plasma. Una vez allí, sufre una serie de cambios físicos que comienzan en la zona de precalentamiento y que continúan en la zona de radiación, para llegar finalmente a la zona analítica en donde pasa a ser un ion cargado positivamente.

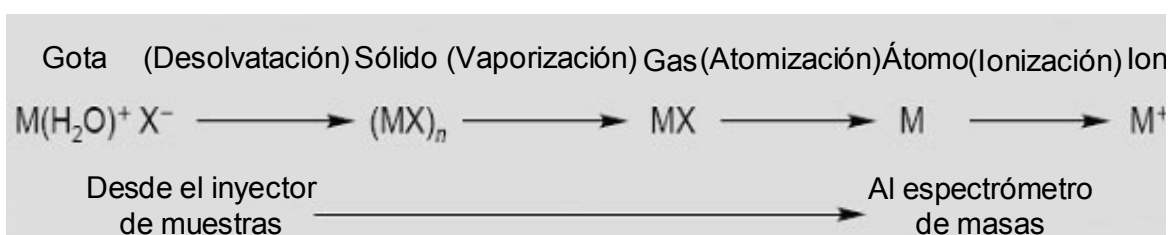


Figura 5: Mecanismo de conversión de una gota a ion positivo dentro del ICP

### A.2.3. LA REGIÓN DE LA INTERFASE Y LAS LENTES IÓNICAS

La interfase actúa como un “puente” entre la presión atmosférica y la presión a vacío. Su función es la de facilitar el transporte de los iones desde el plasma, que está a presión atmosférica, hasta el espectrómetro de masas, que está a aproximadamente a  $10^{-6}$  Torr. La interfase consiste en dos conos metálicos (conos “*sampler* y *skimmer*”) con orificios muy pequeños. La región existente entre ellos (la cámara de expansión) es mantenida a baja presión mediante una bomba mecánica de vacío (Figura 6). Una vez los iones son generados en el plasma, pasan a través del cono “*sampler*” y después del. “*skimmer*” para ser enfocados a través de las lentes iónicas y finalmente guiados hasta el dispositivo de separación por masas. Para reducir los efectos que las altas temperaturas puedan tener en los conos, la cubierta de la interfase está refrigerada y hecha de un material que disipa el calor con facilidad, como puede ser níquel o platino.

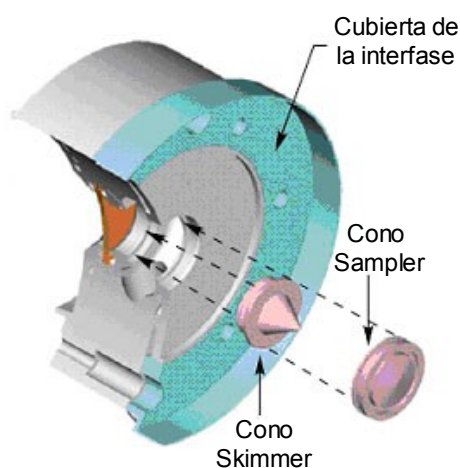


Figura 6. Representación de los conos “*sampler* y *skimmer*” e interfase entre ambos

### A.2.5. ANALIZADOR DE MASAS

El analizador es la parte del espectrómetro de masa donde tiene lugar la separación de los fragmentos iónicos generados en función de su relación masa/carga. Esta separación se produce por aplicación de diferentes campos eléctricos y magnéticos<sup>6</sup>.

Existen diferentes tipos de analizadores de masas que difieren tanto en su fundamento como en su poder de resolución de masas. Los más utilizados son el cuadrupolo, los sectores magnéticos y el tiempo de vuelo. Solamente se explicará con detalle el

analizador de tipo cuadrupolo ya que fue empleado a lo largo de este Proyecto Fin de Máster.

Los sistemas basados en un cuadrupolo representan aproximadamente el 90% de los espectrómetros de masas ICP empleados hoy en día. Este tipo de diseño fue el primero en ser comercializado. Como resultado, los ICP-MS cuadrupolares actuales están considerados como una de las técnicas más desarrolladas en el campo del análisis de trazas. Un filtro cuadrupolar está formado por cuatro barras cilíndricas y metálicas de igual diámetro y longitud colocadas en las esquinas de un cuadrado. Cada barra está eléctricamente conectada a su opuesta, de tal manera que dos pares de electrodos son formados. Estos cilindros son típicamente fabricados de acero inoxidable o molibdeno<sup>6,7</sup>.

En cada par de electrodos existe una combinación de corrientes continua y alterna. Ambos campos tienen el mismo valor pero diferente signo. Debido a la combinación de estos campos en cada par, aquellos iones que presenten la masa seleccionada pasarán a través de las barras, mientras que los demás chocarán con las superficies del cuadrupolo (Figura 7).

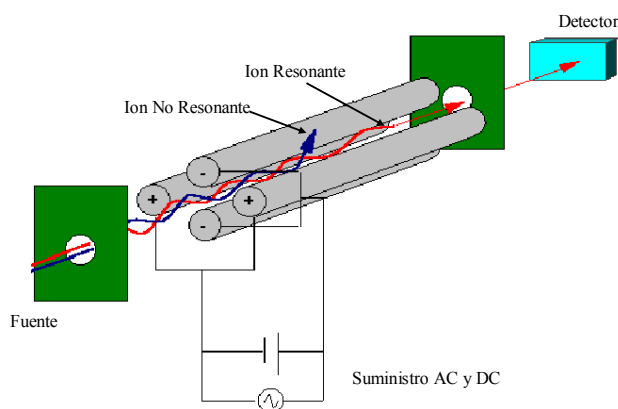


Figura 7: Esquema de un filtro de masas cuadrupolar

Un determinado voltaje rf-dc aplicado a las barras permite que sólo los iones del analito de interés sean electrostáticamente conducidos a través de las cuatro barras hasta el final del cuadrupolo, en donde son convertidos por el detector en un pulso eléctrico. Por el contrario, los iones con una relación masa-carga diferente a la del

analito, pasarán a través de los espacios existentes entre las barras y serán expulsados del cuadrupolo. Este proceso será repetido para otro analito de distinta relación masa-carga hasta que todos los analitos de un determinado análisis multielemental sean medidos.

A su relativa sencillez se une una alta tolerancia a vacíos relativamente pobres, rango de masas de hasta 3000 Da que le hace muy adecuado para ser acoplado a interfases de cualquier tipo, incluida la ESI, para el análisis de proteínas y biomoléculas y su relativo bajo costo. Su principal desventaja es la imposibilidad de realizar análisis de alta resolución, masas exactas así como su limitación en cuanto a rango de masas<sup>7</sup>.

#### **A.2.6. EL DETECTOR**

La función del detector es la de convertir eficazmente corrientes de iones en señales eléctricas, que a su vez se amplifican y se tratan mediante dispositivos electrónicos para suministrar la información analítica requerida. Los dos diseños más empleados son “*Channel electron multiplier*” (Channeltron) y el multiplicador de electrones secundarios (SEM).

### **A.3- ACOPLAMIENTO DE LA CG AL ICP-MS**

#### **A.3.1. DESCRIPCIÓN**

El acoplamiento de la cromatografía de gases al ICP-MS permite la realización de análisis de especiación elemental.

La Cromatografía proporciona fracciones “puras” a partir de la muestra compleja, separándose así los analitos de interés mientras que la Espectrometría de masas produce información cualitativa y/o cuantitativa sobre un componente “puro” gracias a la capacidad de esta técnica de ofrecer espectro de masas característico del compuesto<sup>9</sup>.

Desde el punto de vista analítico las principales ventajas que se obtienen son una mejora en la identificación de analitos, una mejora de la sensibilidad y selectividad y la posibilidad de análisis de compuestos organometálicos en fase gas (algo que en principio la técnica de ICP-MS no permite)<sup>10</sup>.

Los primeros trabajos de acoplamiento CG-ICP-MS se remontan a mediados de los años 80 con los artículos publicados por Van Loon<sup>11</sup> y Chong y Houk<sup>12</sup>. Desde entonces este acoplamiento ha sido utilizado de manera constante, adquiriendo mayor relevancia con el tiempo. La evolución en el número de publicaciones de acoplamientos CG-ICP-MS desde sus inicios hasta el año 2000 se muestra en la Figura siguiente <sup>9</sup>:

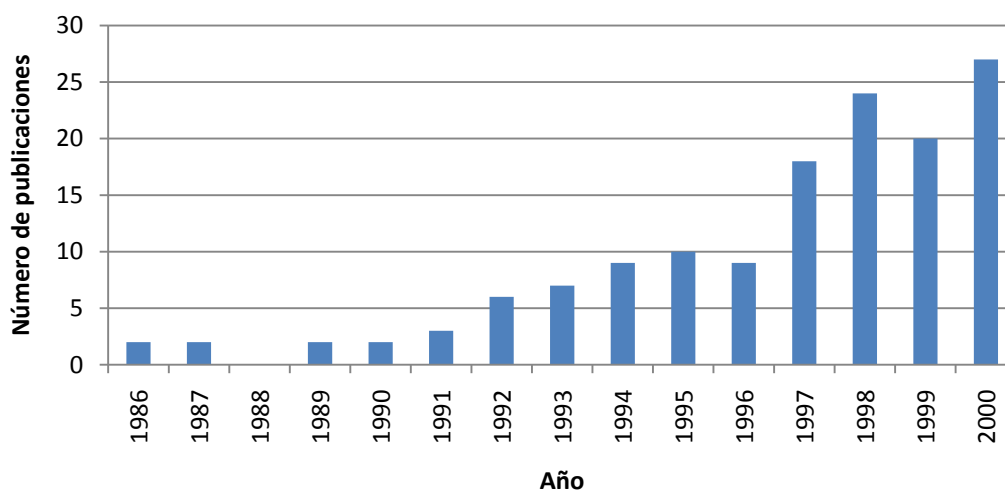


Figura 8: Evolución publicaciones de CG-ICP-MS

La combinación de CG con ICP-MS se ha convertido en una metodología ideal para el análisis por especiación de compuestos organometálicos en muestras complejas de interés medioambiental e industrial debido a elevada capacidad de resolución de CG y a la sensibilidad y especificidad del ICP-MS.

El mayor problema de este acoplamiento es la necesidad de una interfase de unión entre la salida de la columna del CG y la entrada al plasma ICP. EL diseño de esta interfase es crítico a la hora de obtener una buena resolución cromatográfica y un transporte eficiente de los analitos.

### **A.3.2. INTERFASE CG AL ICP-MS**

Originalmente el concepto de interfase de acoplamiento CG al ICP-MS fue algo muy sencillo y rudimentario<sup>11</sup>, consistente en conectar la salida de la columna cromatográfica a la base de la antorcha usando una línea de transferencia de pequeñas dimensiones: y ésto es algo que se ha mantenido vigente hasta la actualidad. El requisito básico para



esta interfase es que mantenga los analitos en su forma gaseosa en el trayecto entre CG e ICP-MS evitando cualquier tipo de condensación en dicho trayecto; esto se puede lograr utilizando un gas de arrastre y calentando eficientemente la línea de conexión entre ambos equipos hasta el final de la misma hasta llegar a la antorcha del ICP-MS evitándose así puntos fríos<sup>9</sup>. Esto tiene como consecuencia 2 tipos básicos de diseños de las interfases CG-ICP-MS<sup>9</sup>:

- En el primer tipo la cámara de nebulización se retira del ICP y parte de la línea de conexión se inserta en el canal central de la antorcha del ICP; al estar calentada esta conexión, la eficiencia requerida para calentar depende de las especies a analizar)
- En el segundo tipo de interfases la salida del CG se mezcla en la cámara de nebulización con el aerosol acuoso antes de la introducción en el plasma

#### **A.3.2.1. INTERFASE DIRECTA (LÍNEA DE TRANSFERENCIA DIRECTAMENTE A LA ANTORCHA)**

La ventaja de este montaje es la ausencia de aerosol en el plasma que limita las pérdidas energéticas para desolvatación y vaporización y su resultado es una mayor sensibilidad y reducción de interferencias poliatómicas. El flujo procedente del CG (del orden de mL/min) requiere un flujo de gas adicional (make-up gas) de arrastre para lograr un flujo suficiente que permita a los analitos alcanzar el canal central del plasma.

A su vez podemos clasificar este tipo de interfases en 3 tipos:

##### **A.3.2.1.a -Interfases a Ambiente**

Éstas se han usado para transportar especies volátiles (p.eb.<200°C) crioatrapadas y liberados por desorción térmica<sup>12-15</sup> o crioatrapados y separados por CG capilar<sup>16,17</sup>. Estos diseños se han empleado con éxito para la determinación de especies alquiladas de Hg, Pb, Sn y Ge<sup>14,15</sup>, así como para hidruros de butilestaño<sup>13</sup>.

### A.3.2.1.b- Interfases parcialmente calentadas

Para mejorar el transporte de especies menos volátiles al plasma, se introdujo el diseño de interfases calentadas en algún punto de su diseño. En este tipo de interfases el flujo de salida del CG se calienta de forma eficiente en algún momento a su paso a través de la línea de transferencia de la interfase, evitando así puntos fríos en los que se puedan condensar los analitos.

Kim et al<sup>18-21</sup> propusieron el uso de una barra 60 cm de Al calentada que recubre el capilar en una ranura longitudinal del mismo (Figura 9).

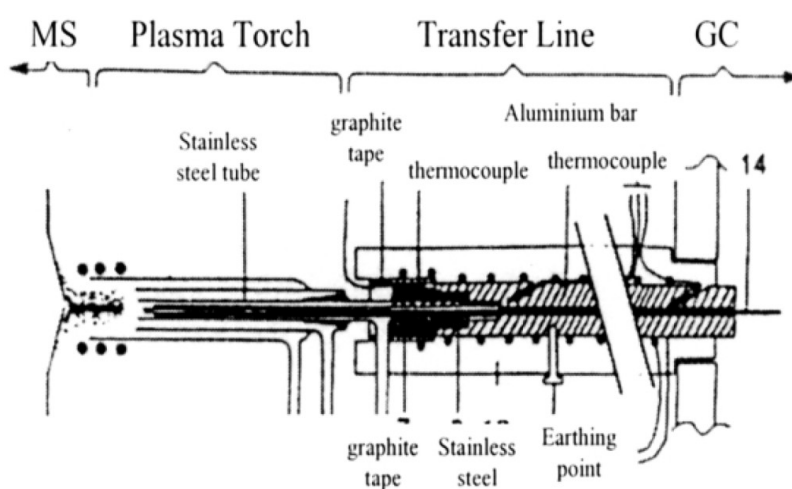


Figura 9. Línea de transferencia y plasma modificado<sup>19</sup>

Smaele et al<sup>22</sup> investigaron el uso de una línea de transferencia comercial (calentada los últimos 15 cm a la entrada del plasma) de otro instrumento (un CG/MS Perkin Elmer), pero la existencia de puntos fríos y la rigidez derivaban en la rotura del capilar. En otro diseño de este grupo de investigación (Figura 10), la parte calentada se extendió más allá del bloque calentado usando un tubo de acero inoxidable calentado mediante una resistencia eléctrica<sup>22</sup>. El Ar se hacía pasar alrededor del capilar de transferencia en una línea de transferencia calentada. El gas caliente aseguraba la distribución uniforme del calor, resultando en una temperatura constante a lo largo de toda la línea de transferencia<sup>22</sup>. La interfase no mostraba colas de las señales cromatográficas y resultaba fácil de montar y desmontar.

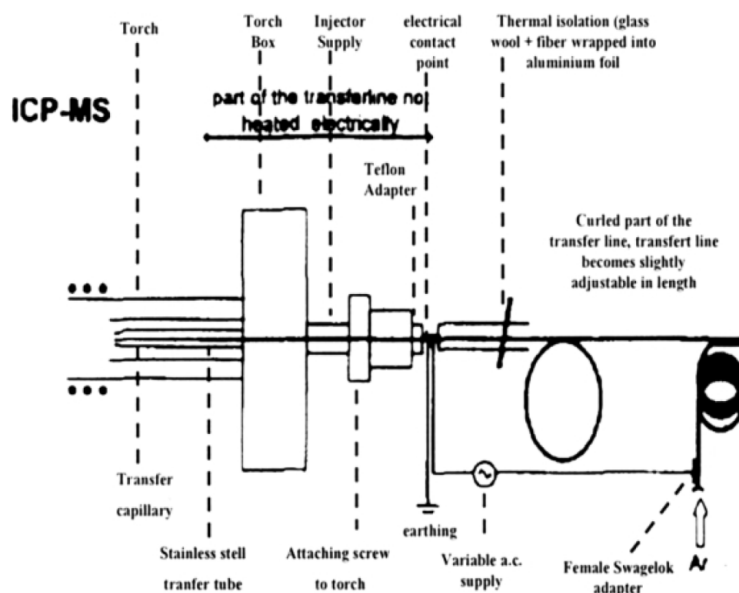


Figura 10. Línea de transferencia empleada por De Smaele et al<sup>22</sup>

En la Universidad de Oviedo se propuso un diseño (Figura 11) en el cual un único bloque metálico calentado se situaba a la salida de la columna cromatográfica<sup>23,24</sup>.

La columna cromatográfica finaliza en la parte superior de un tubo de cobre que es calentado por este bloque metálico; el bloque calentado sirve como punto de mezcla del flujo de gas portador del ICP con el flujo de fase móvil del CG. El transporte de los analitos al plasma se efectúa con un tubo flexible de 1.5mm de diámetro interno de PFA (perfluoroalcoxi) con unas dimensiones aproximadas de 60-80 cm a temperatura ambiente, siendo este tubo insertado en el canal central de la antorcha del ICP-MS<sup>23</sup>. Para prevenir la condensación de los analitos se utiliza un flujo elevado de Ar (1-1,5 L/min) a la salida de la columna cromatográfica. EL bloque puede ser calentado hasta 250°C observándose que cuando se calentaba por encima de los 280°C el tubo de PTFE se fundía.

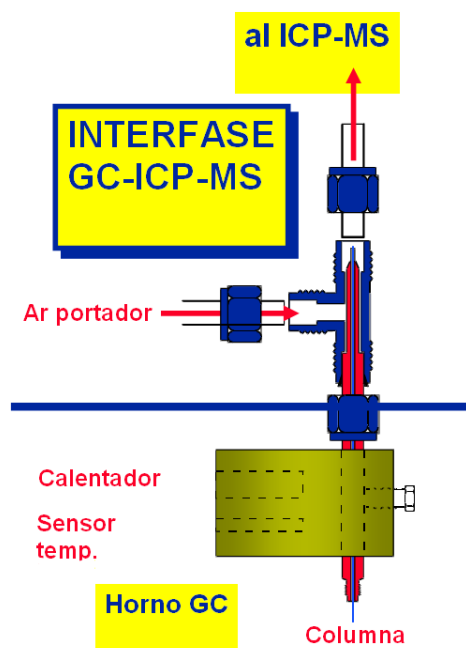


Figura 11. Interfase desarrollada en el Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo <sup>23</sup>

### A.3.2.1.c-Interfases completamente calentadas

Un denominador común en todas las interfases antes descritas es que la última parte de la línea de transferencia, al menos la que se inserta en la antorcha del ICP-MS, no puede ser calentada de forma eficiente. Esto tiene como consecuencia la posible formación de puntos fríos, especialmente para el análisis de compuestos con altos puntos de ebullición. Por lo tanto, se desarrollaron nuevas interfases en las que la línea de transferencia se lleva hasta muy cerca del plasma y es calentada en toda su extensión y hasta el último momento antes de entrar en el plasma.

El primer diseño<sup>25</sup> empleó un tubo de acero inoxidable insertado concéntricamente en un inyector de 3 mm de d.i. hasta una distancia de 24 mm del plasma. El tubo es calentado eléctricamente hasta 400°C y aloja en su interior el capilar del CG. Un aumento de la distancia del capilar en el interior del tubo tiene como resultado un peor sensibilidad y peor definición de los picos cromatográficos; el gas make-up es precalentado usando un filamento de Ni-Cr calentado al rojo dentro de un tubo de sílice. En otro diseño alternativo un tubo de cobre de 1 m de largo se calentaba con una manta calefactora y aislaba en una camisa protectora. Un resistencia de Ni-Cr recubierta con teflón se situaba dentro de la línea de transferencia para un control adicional de la T (Figura 20)<sup>26</sup>.

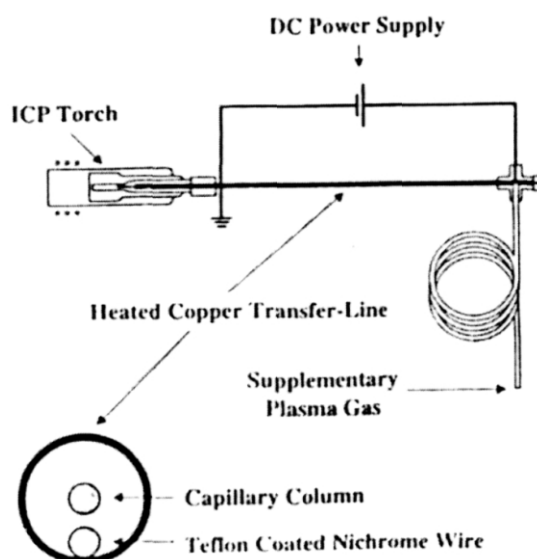


Figura 12. Sistema de transferencia con línea calentada( la camisa calefacción se ha omitido para mayor claridad<sup>26</sup>

El diseño comercial de Agilent se basa en el uso de un tubo flexible de 1m de longitud calentado mediante una resistencia y aislado térmicamente mediante una camisa que forma la línea de transferencia; este diseño se completa con una inserción rígida de 10cm que se introduce en el canal central de la antorcha del ICP-MS (Figura 13)<sup>27-31</sup>. La parte rígida de la línea de transferencia encapsula un calentador adicional y un termopar para medir la temperatura. El final de la parte rígida se introduce dentro de la antorcha del ICP-MS en lugar del inyector convencional. El gas make-up Ar se precalienta pasando a través de una bobina de calentamiento ubicada en el interior del horno cromatográfico (de este modo se fuerza a que fluya entre la pared interna de la línea de transferencia calentada y la pared exterior del tubo capilar para mezclarse con el gas de la salida del CG justamente antes del plasma<sup>29</sup>).

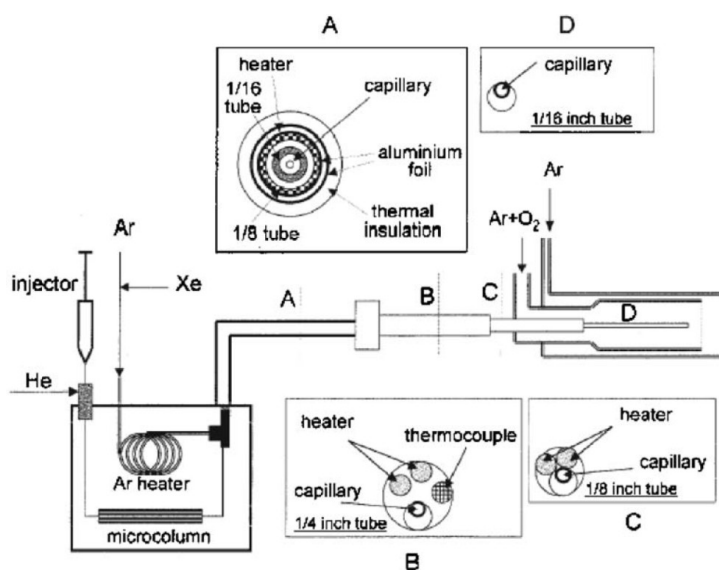


Figura 13. Diseño comercial de la interfase de Agilent

La rigidez de los diseños metálicos inspiraron algunos trabajos en aras de la flexibilidad y con el fin de lograr interfases fácilmente desmontables. Por lo tanto el diseño mostrado en la Figura 20 fue modificado para conseguir este propósito<sup>32</sup>.

### A.3.2.2.INTERFASES VÍA CÁMARA DE NEBULIZACIÓN

El mayor inconveniente de las interfases con líneas de transferencia entre el CG y el ICP-MS es la necesidad de montar y desmontar el dispositivo instrumental cuando los equipos analíticos se emplean para el análisis rutinario de disoluciones. También se ven afectadas las condiciones del plasma por los cambios en la composición de la matriz procedente de la columna cromatográfica. Se sugirió, en su momento, que la pérdida de una señal continua y representativa podía ser la responsable de las dificultades en la optimización de las condiciones experimentales, pero esto fue minimizado con la adición de Xe al flujo de make-up de Ar<sup>28-30,33</sup>. Sin embargo, la adición continuada de un patrón interno para corregir la discriminación de masas en análisis por dilución isotópica mediante CG-ICP-MS permanece como un problema.

Para evitar los problemas derivados del montaje y desmontaje de la interfase y línea de transferencia se diseñó una interfase que permite la selección del flujo del CG ó del aerosol líquido usando una “válvula de volumen muerto cero“ que no requiere

reconfiguraciones del montaje instrumental cuando se alterna entre las 2 modalidades<sup>34,35</sup>.

Feldman y colaboradores<sup>36</sup> promovieron un diseño en el que la salida del CG se mezcla con un aerosol líquido asegurándose así unas condiciones de plasma más estables<sup>36</sup>. El tubo de transferencia se inserta en la antorcha, y una disolución acuosa es continuamente aspirada hacia el plasma a través de una pieza de conexión en forma de T usando un nebulizador concéntrico convencional tipo Meinhard a través de una cámara de nebulización de doble paso del tipo Scott. En este trayecto el aerosol se transfiere hacia el plasma junto con el analito en su forma gaseosa. En un diseño modificado se empleó una cámara de nebulización ciclónica de pequeño volumen<sup>37</sup>. La desventaja de este sistema es su relativa baja sensibilidad debido a las pérdidas de energía empleadas para la desolvatación del aerosol húmedo.

Prohaska et al<sup>38</sup> trabajaron con una interfase en la que el final de la línea de transferencia del CG era insertada en la conducción reservada para la muestra en un nebulizador convencional tipo Meinhard que se conecta al final de la antorcha mediante un tubo de PTFE (Figura 14). <sup>129</sup>Xe se mide como patrón interno. Incluso pudiendo ocurrir condensaciones de las especies separadas previamente, el nebulizador Meinhard facilitaría la formación del aerosol, el cual es llevado al ICP sin ser adsorbido sobre la superficie del tubo; por lo tanto, no es necesario una fuente de calentamiento adicional para el tubo<sup>39</sup>.

Debe destacarse que este tipo de diseño falla con matrices complejas como pueden ser los condensados gaseosos, donde la matriz condensa en la cámara de nebulización<sup>40</sup>.

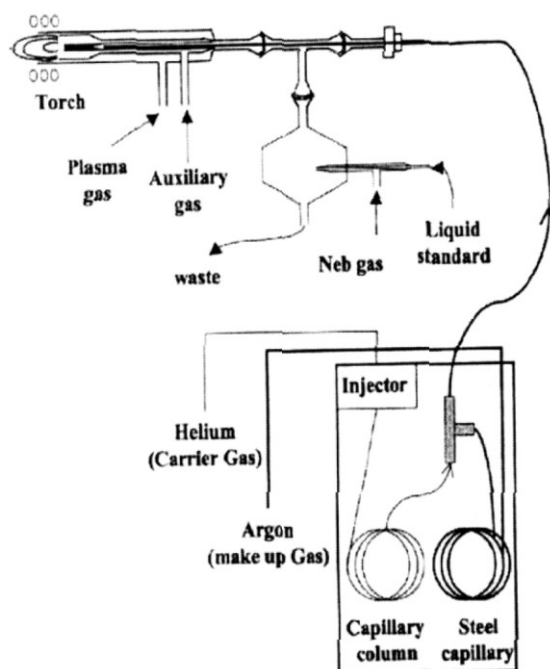


Figura 14. Interfase comercial Thermo<sup>39</sup>

### A.3.3. INTERFASES COMERCIALES

En la actualidad sólo hay dos interfaces GC-ICP-MS que se están comercializando: una por parte de la empresa Agilent Technologies (descrita previamente, Figura 13) y otra por parte de de Thermo Scientific (correspondiente a la Figura 14). El fabricante Perkin Elmer llegó a comercializar una interfase adaptada a sus equipos ICP-MS, pero en la actualidad no es posible encontrar ninguna información al respecto.

### A.3.4. VENTAJAS DEL SISTEMA CG-ICP-MS RESPECTO AL HPLC-ICP-MS

La introducción de muestras gaseosas, como la originada por un CG, ofrece numerosas y significativas ventajas sobre el típico aerosol líquido con el que se trabaja en ICP-MS. Primero, la eficiencia en el transporte se acerca al 100% mientras que con nebulización líquida convencional se reduce hasta el 1-3%; segundo, la energía del plasma que normalmente se emplea para desolvatación y vaporización está disponible para la atomización, excitación e ionización, con lo que disminuyen los efectos de matriz (disminución de la sensibilidad instrumental) y las interferencias isobáricas producidas por las fases móviles líquidas<sup>41,42</sup>; tercero, dependiendo del diseño de interfase



empleado se consigue un plasma más estable que da origen a menores interferencias espectrales y un menor ensuciamiento de los conos sampler y skimmer. A estas tres ventajas hay que añadir la mejor resolución cromatográfica proporcionada por la CG en comparación con la HPLC.

Como desventaja fundamental frente al acoplamiento HPLC-ICP-MS la técnica híbrida CG-ICP-MS sólo puede emplearse para la separación y detección de compuestos volátiles y/o térmicamente estables (ó en su defecto que puedan ser transformados en compuestos volátiles por derivatización)<sup>43</sup>.

Como consecuencia de estas ventajas la técnica CG-ICP-MS ha sido aplicada a la determinación de compuestos organometálicos como Sn, Pb y Hg en muestras de interés medioambiental<sup>33,44-47</sup>.

#### **A.3.4. VENTAJAS CG-ICP-MS RESPECTO AL GC-MS**

La diferencia entre GC-ICP-MS y GC-MS con fuente de ionización electrónica (EI) viene determinada por la fuente de ionización.

Mediante ICP-MS se pueden medir especies organometálicas, con lo que acoplándose a una técnica de separación con CG, se pueden llevar a cabo análisis de especiación con límites de detección muy bajos (no alcanzables por GC-MS) y altas selectividades ya que solamente se mide el heteroátomo de los analitos.

En CG-MS la fuente de ionización electrónica ioniza cualquier compuesto orgánico pudiendo obtener información estructural de los analitos a costa de perder selectividad<sup>8</sup>.

En CG-ICP-MS no se puede obtener información estructural ya que, la fuente ICP destruye toda la materia orgánica en el proceso de formación del plasma<sup>8</sup>.

Finalmente cabe resaltar que la fuente de ionización electrónica está integrada dentro del MS a alto vacío por lo que se puede introducir la columna cromatográfica en el equipo de masas sin la necesidad de una interfase. Esto hace que los equipos GC-MS sean más sencillos y no haya que recurrir a interfases complejas<sup>8</sup>.

## **B.OBJETIVOS**

---



## **B.OBJETIVOS**

La utilización del ICP-MS como detector en sistemas cromatográficos es una herramienta muy útil en el campo del análisis de especiación, es decir, en la determinación de las distintas formas químicas en las que se presenta un metal en una muestra. El acoplamiento del ICP-MS a sistemas de Cromatografía Líquida es bastante sencillo ya que basta con conectar la salida de la columna cromatográfica al nebulizador utilizado para la introducción de muestras líquidas. Sin embargo, el acoplamiento de un cromatógrafo de gases es un poco más complicado ya que requiere el uso de líneas de transferencia que permitan transportar los analitos eluidos de la columna cromatográfica al ICP-MS sin pérdidas por condensación y sin deterioro de la resolución cromatográfica. La dificultad en el acoplamiento unido al precio de adquisición y mantenimiento de los equipos ICP-MS hace que el uso de los sistemas GC-ICP-MS en laboratorios de análisis de rutina sea muy escaso. En el departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo se desarrolló y patentó una línea de transferencia GC-ICP-MS. Este diseño ha sido recientemente evolucionado y mejorado por la empresa “spin-off” ISC-Science S.L y actualmente está disponible comercialmente.

El presente Proyecto Fin de Máster tiene como objetivo fundamental mejorar las prestaciones de la línea de transferencia recientemente comercializada por ISC-Science S.L. mediante el acoplamiento de una cámara de nebulización que permita nebulizar disoluciones líquidas para introducirlas en el plasma ICP, simultáneamente con los compuestos eluidos de la columna del cromatógrafo de gases. Tomando como analitos modelo tres compuestos organometálicos (mono-, di- y tributilestaño, MBT, DBT y TBT, respectivamente) este objetivo se abordará a través de los siguientes objetivos parciales:

- a) *Estudio de estabilidad de la señal de los analitos utilizando el nuevo diseño de la interfase GC-ICP-MS en una configuración de plasma “seco”.*
- b) *Acoplamiento de una cámara de nebulización al nuevo diseño de la interfase GC-ICP-MS utilizando piezas de vidrio específicamente diseñadas para éste fin.*

- c) *Selección de los flujos de gases (portador y arrastre) para optimizar la sensibilidad instrumental y las anchuras de los picos cromatográficos de los analitos en condiciones de plasma “húmedo” (nebulización simultánea de muestras líquidas).*

**C.EXPERIMENTAL**

---

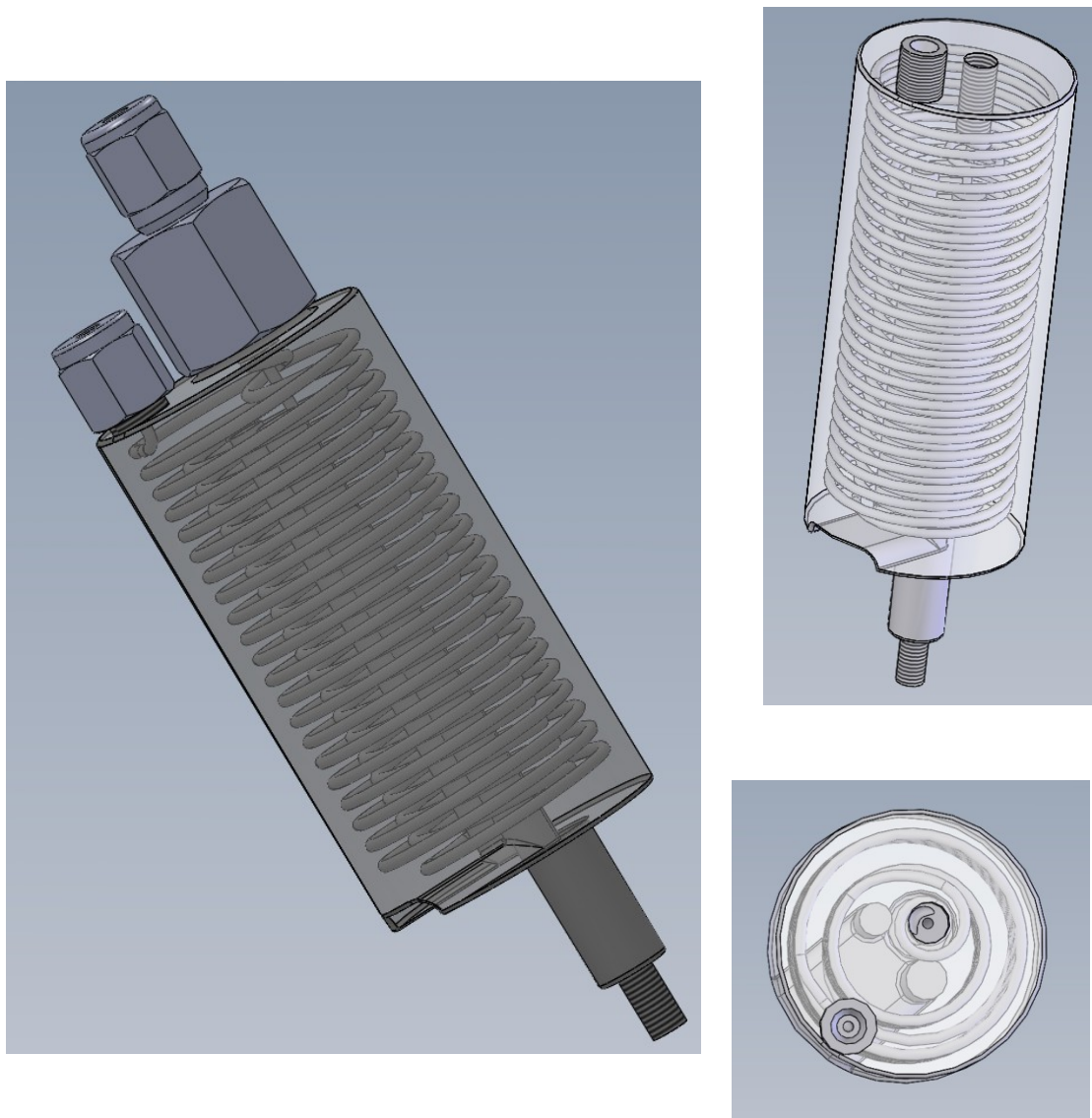
---

## **C.EXPERIMENTAL**

### **C.1.INSTRUMENTACIÓN**

- Cromatógrafo de gases modelo 6860A de la casa comercial Hewlett Packard (Palo Alto, CA, USA), equipado con inyector split/splitless y columna cromatográfica capilar HP-5 (5% fenilmetil siloxano, 30 m; 0.32 mm d.i.; 0.25 mm revestimiento),
- Equipo ICP- MS, de Agilent Technologies Modelo 7500ce (Agilent Technologies, Tokyo, Japan). Espectrómetro de Masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo de tipo cuadrupolo equipado con celda de colisión tipo octapolo.
- Microondas focalizado Explorer Hybrid CEM (Mathews, NC, EEUU).
- Balanza analítica de precisión Mettler Toledo (modelo AB104).
- Centrifuga JP selecta modelo “Centro-4-BL” (Barcelona, España).
- Cámara de nebulización ciclónica.
- Interfase acoplamiento CG a ICP-MS diseñada por la empresa ISC-Science (Asturias, España).

La interfase GC-ICP-MS empleada a lo largo de este Trabajo Fin de Máster es una modificación de la desarrollada en el departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo<sup>23</sup> explicada en I en el apartado A.3.2.1.b. El esquema del diseño puede verse en la Figura 11. El principal problema observado en este diseño era que se producía una gran pérdida de sensibilidad y estabilidad en la señal por la condensación de analitos poco volátiles a lo largo de la línea de transferencia y al mezclarse con el flujo de gas portador de Ar (que estaba frío). Tratando de mejorar esto y obtener un producto que se pudiese comercializar, la empresa ISC-Science introdujo varias mejoras en el diseño. En primer lugar, se unificó todo el dispositivo en un bloque macizo termostaticado que contiene todos los elementos, de esta manera calentamiento del gas (Ar) portador se realizó haciéndolo pasar por un serpetín en el interior del dispositivo. De este modo se consigue arrastrar todos los analitos desde la salida del CG al ICP-MS minimizándose así la condensación de los mismos a lo largo del tubo. El diseño del dispositivo final puede verse a continuación en la Figura 15:



*Figura 15: Diferentes vistas del nuevo diseño de la interfase GC-ICP-MS comercializada por la empresa ISC-Science empleada en el presente proyecto.*

## **C.2. MATERIALES Y REACTIVOS**

- Línea de transferencia consistente en un tubo de PFA (perfluoroalcoxy de 1,5 mm de diámetro interno).
- Micropipetas Eppendorf (model Research Plus) de varios volúmenes.
- Microjeringa analítica Agilent 10 $\mu$ L.
- Material volumétrico: matraces aforados, vasos de precipitados.
- Viales de cromatografía de 2mL.
- Pipetas Pasteur

- Ácido nítrico concentrado “Suprapur” 65 % (Merck, Darmstadt, Alemania).
- NaEt<sub>4</sub>B. Tetraetilborato de sodio (98%, Galab, Geesthacht, Alemania)
- Hexano (Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania)
- Ácido acético glacial 99.9% (Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania)
- MeOH 99.8 % (Merck, Darmstadt, Alemania).
- Patrón mezcla de mono-, di- y tributylestano enriquecido en <sup>119</sup>Sn de concentración de 1 µg g<sup>-1</sup> (Isc-science, Oviedo, España).
- Agua ultra-pura se obtuvo de un sistema Milli-Q modelo 185 (Millipore, Molshheim, France).
- Material de Referencia certificado CRM-477 (tejido de mejillón) (IRMM, Geel, Bélgica).
- Patrón de Sb de 1000 µg g<sup>-1</sup> (Merck, Darmstadt, Alemania)

### **C.3.PROCEDIMIENTOS**

#### ***C.3.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS***

Dado que los compuestos de Sn no son volátiles *su análisis por cromatografía de gases* requiere una reacción de derivatización previa de alquilación de acuerdo con los apartados C.3.1.1 y C.3.1.2.

##### **C.3.1.1 Preparación del patrón de trabajo**

Un volumen de 50 µL del patrón mezcla de mono-, di- y tributilestano enriquecido en <sup>119</sup>Sn se añade sobre 5 ml de agua ultrapura. Posteriormente se añaden 0.5mL NaEt<sub>4</sub>B (2% p/v) en NaOH 0.1M y 1mL hexano. La reacción de derivatización se realiza mediante 10 minutos de agitación mecánica, tras lo cual, se recoge la fase orgánica y se traspara a un vial de 2 mL con la ayuda de una pipeta Pasteur.



### C.3.1.2 Preparación de la muestra de trabajo

Se pesan 0.1 g del tejido de mejillón certificado CRM-477 en un tubo de ensayo de 1mL. Posteriormente se añade sobre el sólido 0.1 g del patrón mezcla de mono-, di- y tributilestaño enriquecido en  $^{119}\text{Sn}$ , 3 mL de ácido acético glacial y 1 mL de MeOH. Tras cerrar el tubo con un tapón de teflón el tubo de ensayo se traspasa a un microondas focalizado (Explorer Hybrid, CEM) que proporciona un control exacto de la T y P a lo largo de la extracción por microondas. La extracción se realiza a 70°C durante 4 minutos. Tras la extracción el tubo de ensayo se centrifuga durante 5 minutos a 3000 r.p.m. Posteriormente se toma 1 mL del extracto y se añade sobre 5 ml de agua ultrapura. Posteriormente se añaden 0.5mL  $\text{NaEt}_4\text{B}$  (2% p/v) en  $\text{NaOH}$  0.1M y 1mL hexano. La reacción de derivatización se realiza de la misma manera que en la sección C.3.1.1.

### C.3.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las condiciones experimentales de trabajo se describen en la tabla 1:

Condiciones de operación CG-ICP-MS	
Parámetros inyección	
Modo inyección	Splitless
	1 min
Temperatura inyección	250°C
Volumen inyección	1 $\mu\text{L}$
Parámetros CG	
Columna	HP-5 (columna capilar cross linkes 5% fenil metil solixano; 30m x 0.32mm d.i. x 0.25 $\mu\text{m}$ recubrimiento)
Gas portador/presión entrada	He/ 15 psi
Programa temperaturas	60 (0.5 min) a 250°C (1min) a 30°C $\text{min}^{-1}$
Línea transferencia	Tubo PFA 80cm longitud, 1.5 mm diámetro interno
Temperatura bloque calentamiento	250°C
Parámetros ICP-MS	
Potencia rf	1300W

Velocidad flujo gas portador	0.15-0.85 L min <sup>-1</sup>
Velocidad flujo gas de arrastre	0.25- 0.95 L min <sup>-1</sup>
Velocidad flujo gas auxiliar	1 L min <sup>-1</sup>
Velocidad flujo gas plasmógeno	15 L min <sup>-1</sup>
Parámetros de adquisición	
Tiempo de integración por punto	40 ms
Isótopos seleccionados	<sup>118</sup> Sn, <sup>119</sup> Sn, <sup>120</sup> Sn, <sup>121</sup> Sb, <sup>123</sup> Sb

Las condiciones de adquisición se seleccionan teniendo en cuenta la anchura de los picos cromatográficos y los isótopos seleccionados. Típicamente, en este modelo de interfase se obtienen picos de 2 s a mitad de anchura de pico. Además se establece como criterio que un pico estaría bien definido con 10 puntos<sup>48</sup>. Por tanto el tiempo de integración de cada isótopo debe seleccionarse para tener 10 puntos a lo largo del pico cromatográfico. La medida de 5 isótopos requiere la selección de 40 ms de tiempo de integración para generar 200 ms de tiempo de integración total y permitir la adquisición de 10 puntos para cada isótopo a lo largo del pico. De forma genérica, las señales cromatográficas transientes más rápidas quedan perfectamente definidas incluso a tiempos de integración muy pequeños; sin embargo, sí que se detecta un aumento en el ruido instrumental (debido a la pobre estadística de conteo)<sup>49</sup>. Por otro lado, si se usasen tiempos de integración muy largos, la definición de los picos se estropea considerablemente y la reproducibilidad en las áreas de pico es muy pobre<sup>50</sup>.

La integración de los picos cromatográficos se llevó a cabo utilizando el software específico suministrado por el fabricante del ICP-MS (Chromatographic Analysis de Agilent Technologies).

### C.3.2.1. Puesta en funcionamiento del sistema GC-ICP-MS

Las condiciones del plasma y de las lentes iónicas se optimizan diariamente usando el siguiente protocolo:

- en primer lugar el equipo se arranca con la configuración típica (nebulizador Meinhard y cámara de doble paso tipo Scott) y se nebuliza una disolución con 10 ng/g de Li, Y, Ce y Tl para optimizar las condiciones del sistema y tener un

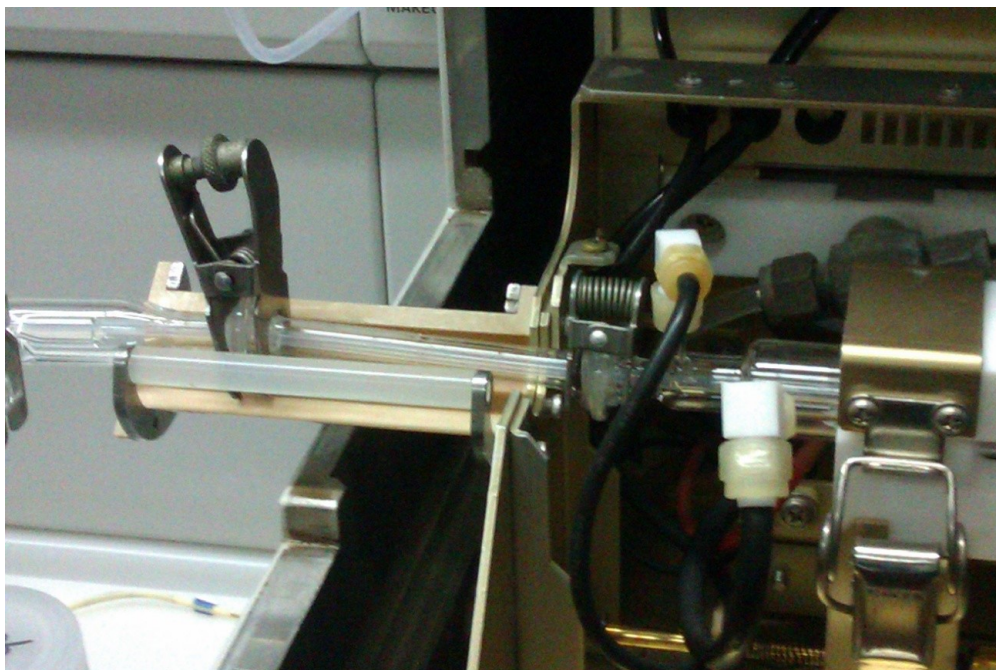
registro de calidad del equipo (sensibilidad instrumental, iones dobles cargados, óxidos y resolución y calibración de masas).

- Luego se apaga el plasma y se lleva a cabo el montaje acoplando el cromatógrafo de gases al sistema ICP-MS. Para ello, se quita el nebulizador y la cámara de nebulización sustituyendo ambas por el tubo de PFA procedente de la interfase CG-ICP-MS.



Figura 16: Vista general del montaje instrumental final

- Una vez hecho el montaje instrumental (Figura 16 y 17) se enciende de nuevo el plasma y se realiza una optimización final de las lentes iónicas (lentes de extracción, lentes einzel y omega) utilizando los iones poliatómicos  $^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$  y  $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ . Aquí no es posible optimizar las condiciones del plasma (el plasma así generado es lo que se conoce como un plasma seco). Trabajos previos<sup>48,49</sup> demostraron que en equipos ICP-MS antiguos las condiciones óptimas para las lentes iónicas difieren sensiblemente para un plasma seco y para las condiciones de nebulización convencionales. Sin embargo en el equipo empleado en este trabajo no se observaron cambios significativos en el voltaje de las lentes.



*Figura 17: detalle del montaje experimental para plasma seco*

## **D.RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---



## **D.RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **D.1 CONSIDERACIONES PRELIMINARES**

#### ***D.1.1. GENERACIÓN DE UN PLASMA HÚMEDO EN EL SISTEMA GC-ICP-MS***

La nebulización simultánea de una disolución líquida junto con los compuestos eluidos del cromatógrafo de gases generan unas condiciones de medida denominadas “plasma húmedo”. Se espera que un plasma húmedo proporcione una señal más estable a lo largo del tiempo de análisis minimizando la deriva instrumental debido al ensuciamiento de los conos. En condiciones de plasma “seco” se produce la deposición de carbonilla en los conos del ICP-MS debidos a una combustión incompleta de los compuestos orgánicos (fundamentalmente del volumen de disolvente inyectado y de la matriz de la muestra) por falta de O<sub>2</sub> en el plasma. Al introducir una disolución acuosa nebulizada el O<sub>2</sub> del agua de esa disolución ayuda a la combustión completa a CO<sub>2</sub>. Otra ventaja adicional del plasma “húmedo” en GC-ICP-MS es que en medidas de relaciones isotópicas y análisis por dilución isotópica se puede usar esta nebulización de líquidos para realizar una corrección interna de la discriminación de masa y evitar la corrección externa mediante la medida de muestras de abundancia isotópica natural o certificada.

En este trabajo se empleó como disolución de nebulización una disolución de Sb de 5 ppb de concentración en HNO<sub>3</sub> al 1%. Se eligió el Sb por su proximidad de masa con el Sn (se miden las masas 121 y 123 frente a la 119 del Sn). El objetivo final para el uso de Sb es la corrección de la discriminación de masas de forma interna sin tener que realizar una corrección externa basada en un “bracketing” de las muestras, lo cual implica la medida de muestras adicionales.

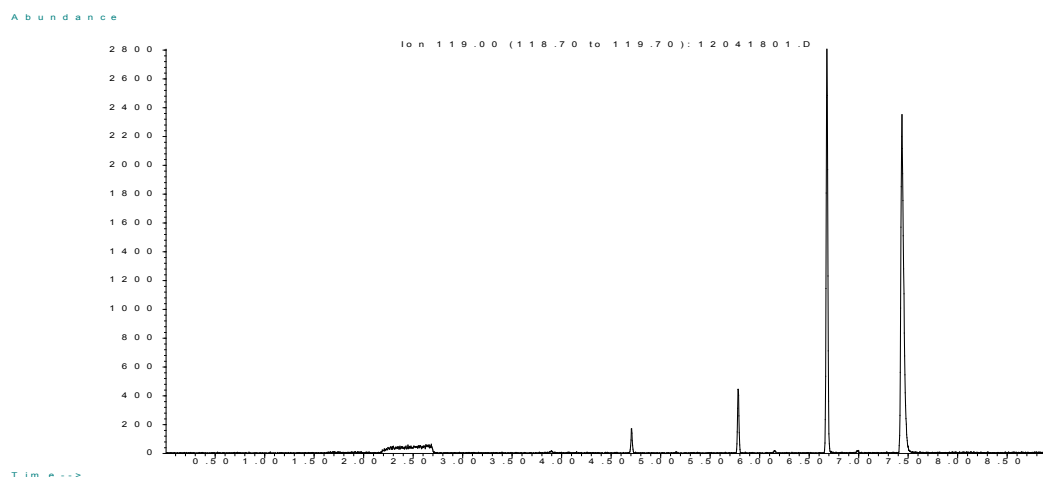
#### ***D.1.2. ANALITOS MODELO: COMPUESTOS BUTILADOS DE ESTAÑO***

Los compuestos organoestánnicos en general, y el TBT (tributilestaño) y TPhT (trifenilestaño) en mayor medida, han sido extensamente usados como aditivos en pinturas antiincrustantes, productos para preservar maderas, fungicidas, biocidas,

estabilizadores en PVC, catalizadores y aditivos para polímeros<sup>51-54</sup>. El TBT en particular, es una de las sustancias más tóxicas nunca antes introducidas en el medio marino de forma deliberada a través de pinturas antiincrustantes empleadas en embarcaciones<sup>54</sup> en los años 1960. El TBT y los productos de su degradación, como MBT y DBT, son contaminantes orgánicos persistentes<sup>49,50</sup> y están extendidos en todos los compartimentos medioambientales, ya sean marino (aguas, sedimentos, biota) o terrestre (aguas, suelos...). Son compuestos que se degradan lentamente en las aguas pero que son bastante estables en los sedimentos donde se concentran<sup>51</sup>. Bajo la influencia de la luz y los microorganismos el TBT acumulado en sedimentos puede fragmentarse en las aguas en especies menos tóxicas (MBT y DBT), pero de forma muy lenta.

Tal y como se expuso en el apartado C.3.1, todos estos compuestos no son volátiles y requieren de una reacción de derivatización (con tetraetilborato de sodio) seguido de una extracción líquido-líquido con hexano; una vez derivatizados la menor volatilidad es para el TBT, seguido del DBT y siendo el más volátil el MBT. Dado las diferencias en sus puntos de ebullición al llevar a cabo una CG presentan diferentes  $t_R$ . Por este mismo motivo se escogieron como compuestos modelo para evaluar el funcionamiento de la interfase GC-ICP-MS bajo diferentes condiciones de operación (mezcla de flujos).

Bajo las condiciones estándar de operación con el nuevo diseño de la interfase GC-ICP-MS comercial, los tres compuestos modelo MBT, DBT y TBT presentan una buena resolución cromatográfica en una separación inferior a 8 minutos tal y como se puede apreciar en la Figura 18:



*Figura 18: Cromatograma GC-ICP-MS de un patrón mezcla de mono-di, y tributil estaño para la  $m/z$  119*

En este cromatograma se observa en primer lugar un adistorsión de la señal producida por la entrada del disolvente orgánico en el >plasma ICP. El primer pico corresponde al Sn inorgánico tetraalquilado ya a continuación eluyen el MBT, DBT y finalmente TBT en orden de volatilidad.

## **D.2. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA SEÑAL INSTRUMENTAL EN CONDICIONES DE PLASMA “SECO”**

En un primer momento se empleó el patrón de compuestos butilados para estudiar la deriva en la señal GC-ICP-MS en condiciones de plasma seco en función del tiempo, durante periodos cortos de análisis. Para ello se realizaron inyecciones repetidas de un patrón mezcla de MBT, DBT y TBT en el sistema GC-ICP-MS y los resultados se recogen en la Figura 20.

Como se puede observar en la Figura 20, no observándose ésta durante 2 horas un decrecimiento continuo de la señal instrumental aunque si se observaron inestabilidades entre inyecciones.



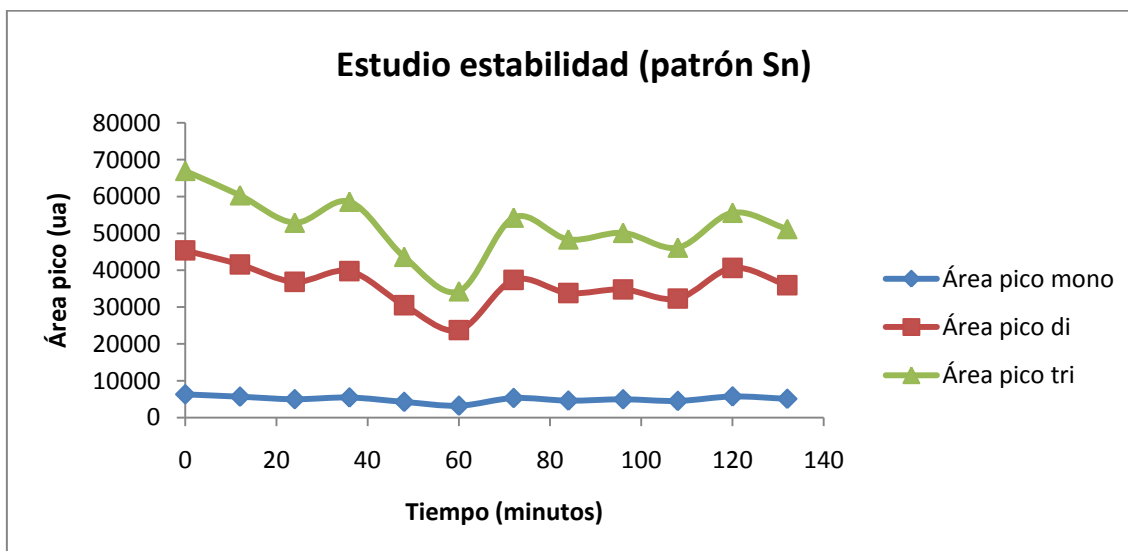


Figura 20. Estudio de evolución la señal instrumental (área de pico) para mono-di- y tributil estaño en un sistema GC-ICP-MS en función del tiempo (12 inyecciones de un patrón mezcla)

Para tratar de aumentar más la carga de matriz orgánica en el plasma ICP y en los conos del ICP-MS se procedió a llevar a cabo este mismo estudio pero utilizando una muestra real sólida, concretamente un tejido biológico tejido de mejillón liofilizado (material CRM 477). La finalidad de esto fue comprobar si se producía una deriva de la señal instrumental más acusada que cuando se inyectaba un patrón. Este estudio se realizó en dos días diferentes. Los resultados obtenidos en el primer día correspondientes a un tiempo de análisis total de aproximadamente 3 horas y media se muestran en la Figura 21.

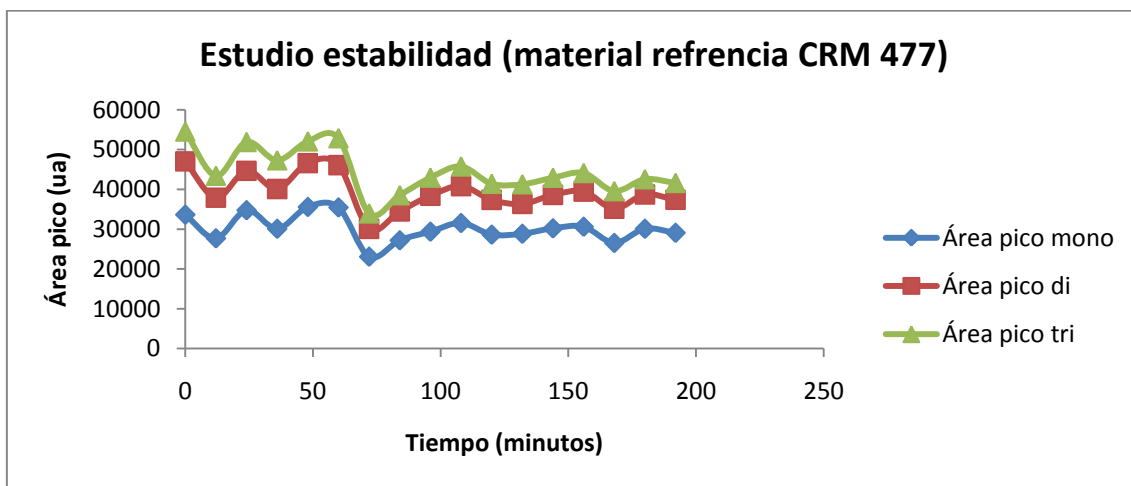


Figura 21. Estudio de evolución la señal instrumental (área de pico) para mono-di- y tributil estaño en un sistema GC-ICP-MS en función del tiempo (17 inyecciones de un material de referencia certificado CRM-477)

En el segundo día se llevó a cabo el mismo estudio que en el apartado anterior pero el tiempo de análisis se alargó hasta las ocho horas y media, obteniéndose los resultados mostrados en la Figura 22.

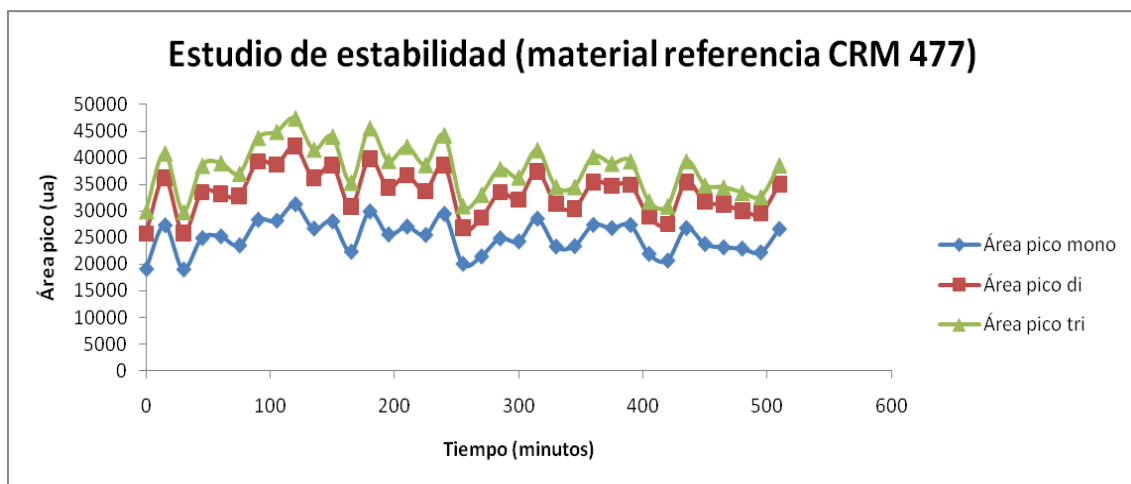


Figura 22. Estudio de evolución la señal instrumental (área de pico) para mono-di- y tributil estaño en un sistema GC-ICP-MS en función del tiempo (35 inyecciones de un material de referencia certificado CRM-477).

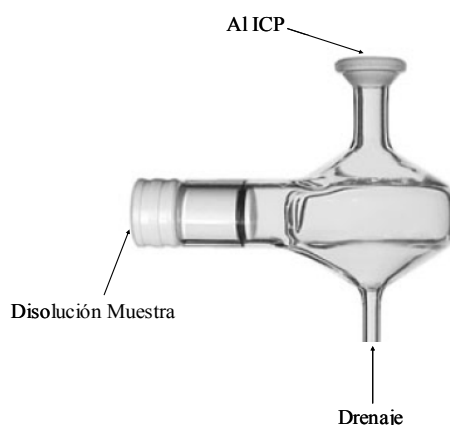
Como se puede observar en ambas Figuras incluso cuando se trabajó con muestras reales complicadas (como tejidos biológicos) no se observaron tendencias en la deriva instrumental de la señal para los tres compuestos butilados de estaño utilizados como

modelo. Sin embargo, si se observaron variaciones aleatorias de la sensibilidad a lo largo de las sesiones de análisis en condiciones de plasma seco.

### **D.3. ACOPLAMIENTO CÁMARA DE NEBULIZACIÓN AL GC-ICP-MS PARA PLASMA HÚMEDO**

Con objeto de estudiar la estabilidad de la señal instrumental utilizando un plasma “húmedo”, se modificó el acoplamiento convencional utilizado en condiciones de plasma “seco”. Para ello se añadió al acoplamiento una cámara de nebulización que permitiera la nebulización líquida de disoluciones. La cámara de nebulización empleada en nuestro caso fue de tipo ciclónico.

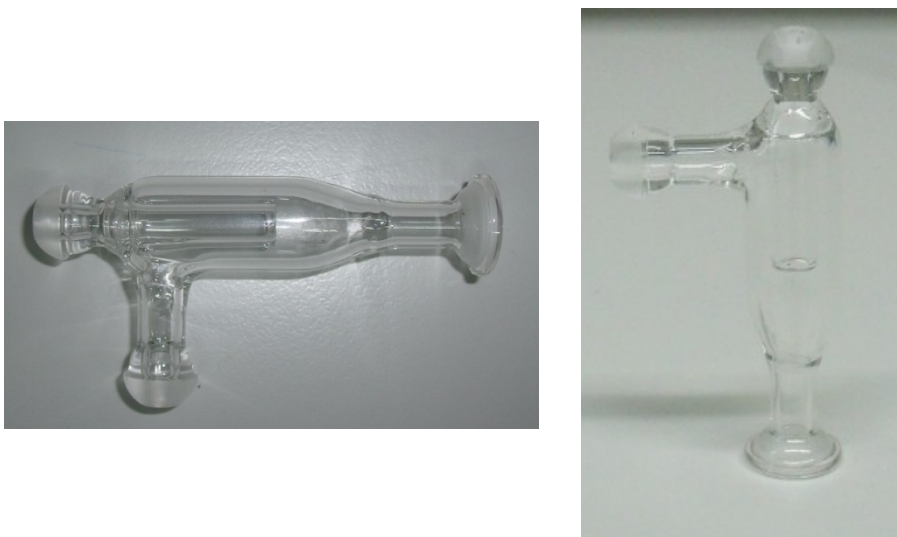
La cámara de nebulización ciclónica opera mediante fuerza centrífuga. Las gotas son discriminadas de acuerdo a su tamaño por medio de un torbellino que es creado por el flujo tangencial del aerosol de la muestra y el gas Ar en el interior de la cámara. Las gotas más pequeñas son transportadas por la corriente de gas hasta el ICP, mientras que las gotas gruesas chocan contra las paredes y caen al tubo de drenaje. Está generalmente aceptado que las cámaras de nebulización ciclónicas tienen una mayor eficacia, lo que para muestras transparentes se traduce en una mayor sensibilidad y menores límites de detección. Sin embargo, la selección del tamaño de las gotas parece ser diferente a la del diseño de doble paso, y para determinados tipos de muestras se obtiene una precisión ligeramente inferior<sup>4,6,7</sup>.



*Figura 23: Cámara de nebulización ciclónica empleada en este trabajo*

### ***D.3.1. CONEXIONES DE ACOPLAMIENTO CÁMARA DE NEBULIZACIÓN AL CG-ICP-MS***

La conexión de la cámara de nebulización a la interfase GC-ICP-MS requiere unas conexiones especiales que fueron diseñadas específicamente para este trabajo. Las Figuras 24 y 25 muestran el diseño de las piezas de acoplamiento. Fue objetivo inicial de este Proyecto Fin de Máster evaluar las prestaciones de estos dos diseños para tratar de determinar cuál de ellas es la más adecuada. Por problemas con la instrumentación ICP-MS sólo se pudieron llevar a cabo estudios con la pieza correspondiente a la Figura 24.



*Figura 24 : Detalle de la pieza 1 de conexión de acoplamiento entre cámara de nebulización al CG-ICP-MS ensayada*



*Figura25 : Detalle de la pieza 2 de conexión de acoplamiento entre cámara de nebulización al CG-ICP-MS no ensayada*

El montaje instrumental llevado se puede ver en las siguientes Figuras 25 y 26. El carrier gas se conecta a la interfase GC-ICP-MS y el gas de arrastre (make-up) al nebulizador Meinhard insertado en la cámara de nebulización ciclónica, tal y como se puede apreciar en la Figura 25:

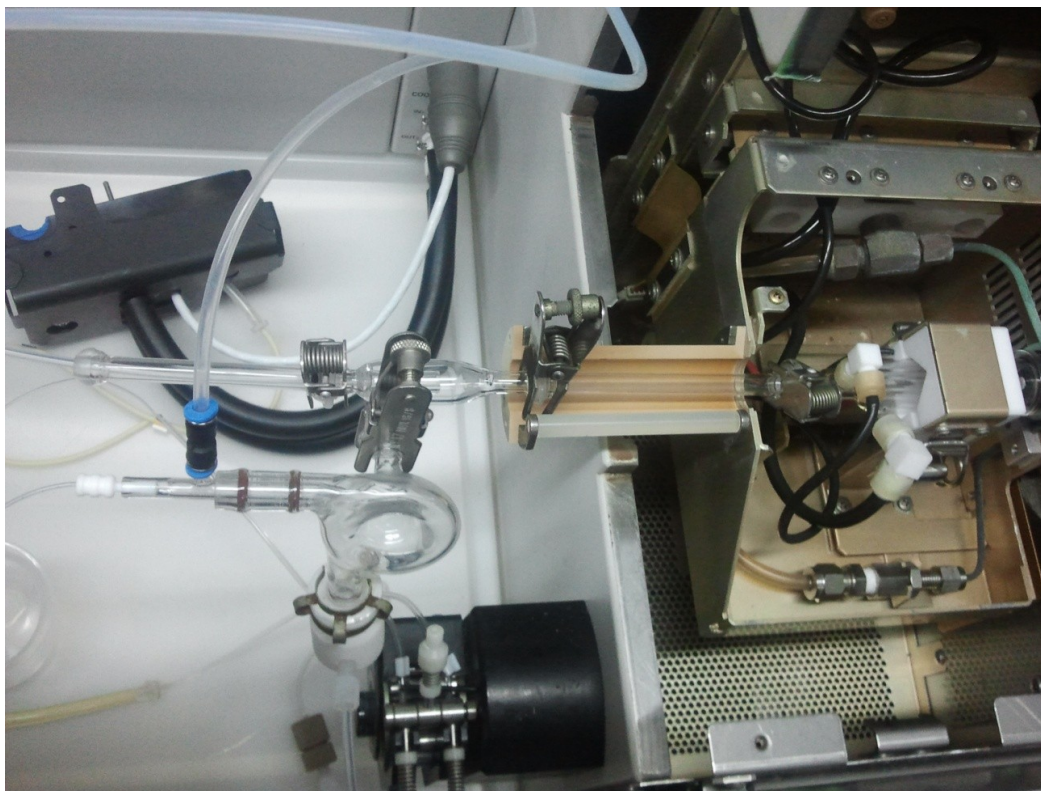


Figura 25: detalle de la conexión cámara de nebulización ciclónica con el GC- ICP-MS



Figura 26: Detalle final del equipo en funcionamiento

En la pieza ensayada en el laboratorio se eligieron tres posibles distancias, reflejándose las 2 primeras de ellas en la Figura 23. La tercera de las distancias elegidas fue la misma que la que se usa en condiciones de plasma seco, consistente en llevar el tubo de la línea de transferencia hasta entre 4 y 5 cm dentro del canal central de antorcha ICP-MS. La distancia 1 se escogió porque es la distancia más cercana al plasma en la que el tubo de la línea de transferencia está protegido del aerosol líquido. De esta forma se pueden evitar posibles condensaciones de los compuestos de menor punto de ebullición. Por otra parte la distancia 2 se escogió para ver si era posible llevar el tubo de la línea de transferencia hasta el estrechamiento de la pieza sin impedir el transporte del aerosol líquido.

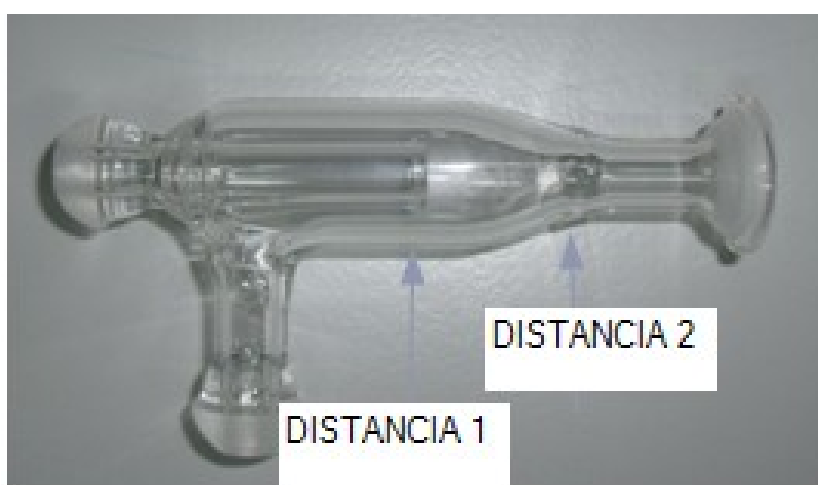


Figura 27: Detalle de las distancias ensayadas

#### **D.4. DISTANCIA 1**

##### ***D.4.1. INFLUENCIA DE LOS FLUJOS DE GASES EN LA SENSIBILIDAD INSTRUMENTAL***

En primer lugar se estudió como variaba la sensibilidad instrumental en función de los flujos de gases portador y de arrastre empleado. Este estudio se realizó en dos sesiones de medidas diferentes. En la primera sesión se utilizó un tubo de PFA que ya había sido utilizado en los análisis anteriores por lo que la cantidad de materia orgánica depositada sobre el podría disminuir el transporte de los compuestos menos volátiles, mientras que el segundo día se sustituyó el tubo de PFA antiguo por uno nuevo y limpio que no había

sido utilizado previamente. Las Figuras 28 a 32 resumen los resultados obtenidos para las distintas combinaciones de flujos de gases empleados con ambos tipos de tubo.

#### D.4.1.1. LÍNEA DE TRANSFERENCIA SUCIA

En la Figura 28 se puede apreciar la señal de  $^{121}\text{Sb}$  para diferentes flujos de gas de arrastre (“make-up”) y a dos flujos totales distintos, es decir suma de flujo de gas portador (interfase GC-ICP-MS) y flujo de gas de arrastre (cámara de nebulización):

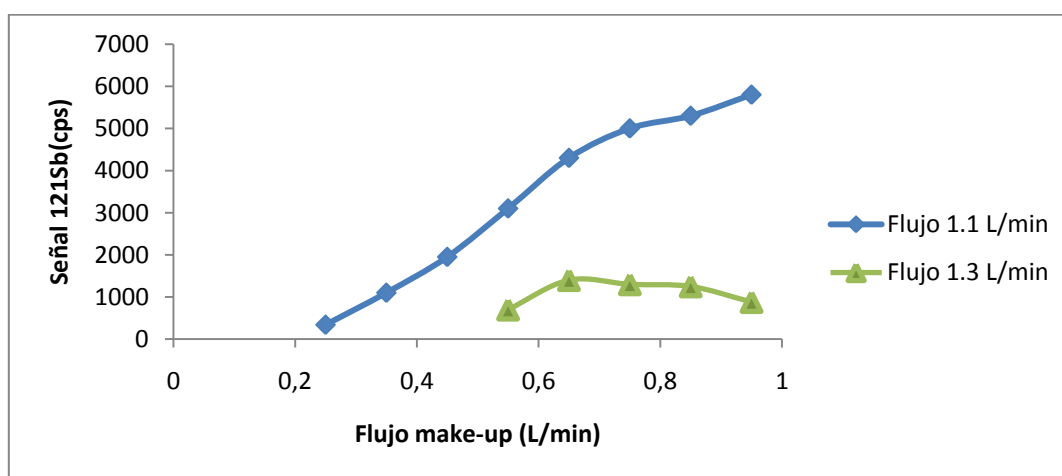


Figura 28. Evolución de la señal  $^{121}\text{Sb}$  para diferentes flujos de gas de arrastre a flujos totales (arrastre + portador) de 1,1 y 1,3  $\text{L min}^{-1}$

Como se puede observar en la Figura 28 la señal de Sb aumenta con el flujo de gas de arrastre (make-up) desde 0.2 hasta  $1\text{L min}^{-1}$  cuando la suma de flujos es 1,1 mientras que cuando la suma de flujos es de  $1,3\text{ L min}^{-1}$ , no se produce este incremento tan acusado, llegando a un máximo para luego volver a disminuir. El aumento producido a un flujo total de  $1,1\text{ L/min}$  es algo lógico, ya que cuanto mayor sea el flujo de gas “make-up” más Sb se está introduciendo en el plasma, con lo que las cuentas del mismo se verán incrementadas proporcionándonos mayor señal.

El comportamiento de la señal del Sb a un flujo total de  $1,3\text{ L/min}$  es interesante ya que indica que el flujo total (gas portador + gas de arrastre) condiciona en gran medida el transporte del aerosol independientemente de los valores de gas de arrastre que se empleen.



Respecto a los compuestos eluidos de la columna cromatográfica en la Figura 29 se representa el área de pico del MBT para diferentes flujos de gases portador (carrier) a flujos totales de 1,1 y 1,3 L/min

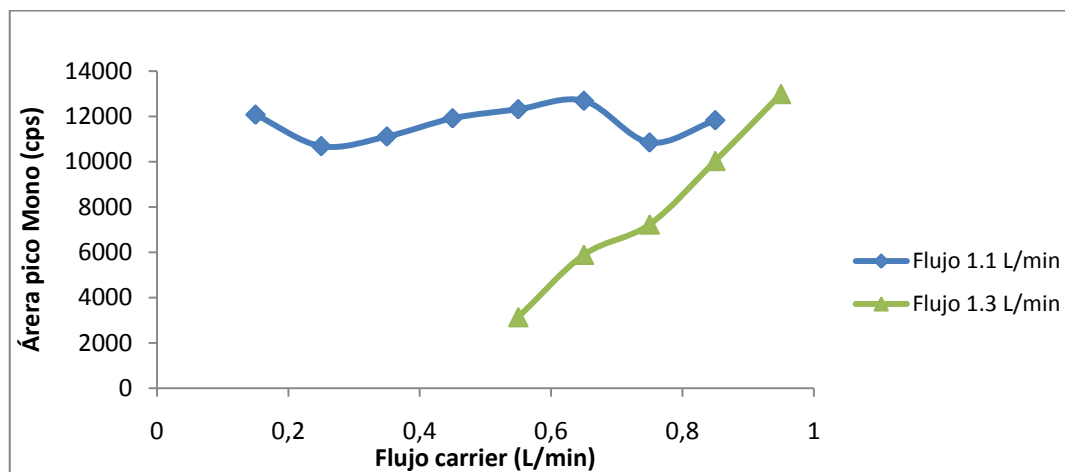


Figura 29. Área de pico para el compuesto MBT a diferentes flujos de gas portador a 1,1 L/min de flujo total y 1,3 L/min de flujo total

Tal como se aprecia en la Figura 29 el área de pico para el MBT (el más volátil de los tres compuestos en estudio), cuando se trabaja a un flujo total de 1,3 L min<sup>-1</sup>, aumenta con el flujo de gas portador. Sin embargo cuando se emplea un flujo total de 1,1 L min<sup>-1</sup> la señal del MBT permanece más o menos constante pero siempre en torno a los valores máximos obtenidos a 1,3 L min<sup>-1</sup>.

Por otra parte cuando nos fijamos en el DBT (volatilidad intermedia) se puede observar en la Figura 30 que las señales obtenidas a un flujo total de 1,3 L min<sup>-1</sup> son sistemáticamente inferiores a las obtenidas a un flujo total de 1,1 incluso para flujos de gas portador cercanos a 1 L min<sup>-1</sup>. Este comportamiento es significativamente diferente al del MBT.

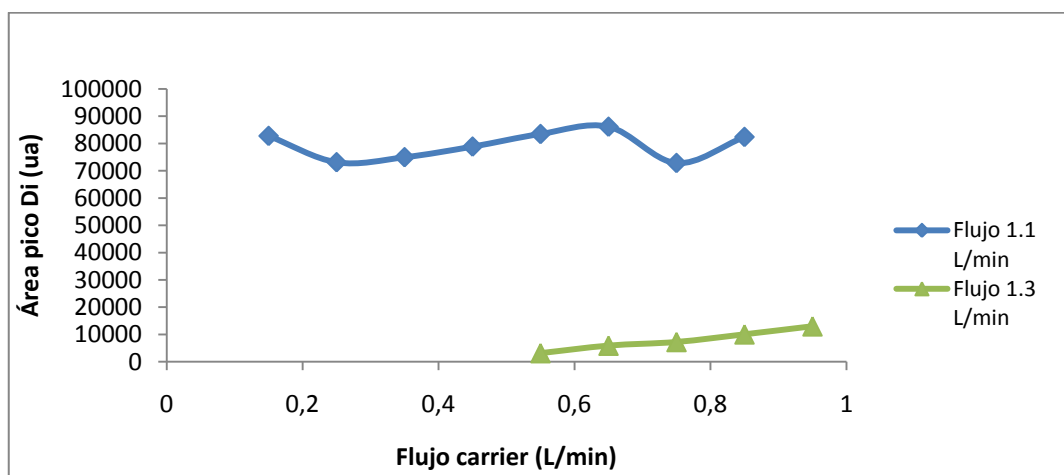


Figura 30. Área de pico para el compuesto DBT a diferentes flujos de gas portador a 1,1 L/min de flujo total y 1,3 L/min de flujo total

Finalmente para el caso del compuesto menos volátil (TBT) el comportamiento con los flujos totales es completamente diferente a los otros dos compuestos (Figura 31). En este caso las áreas de pico más altas se obtienen a un flujo total de 1,3 L min<sup>-1</sup>, indicando que para que su transporte sea eficiente se necesitan flujos altos de gas portador. Cuando la suma de flujos es 1,1 L min<sup>-1</sup>, no se observan variaciones en la sensibilidad instrumental, obteniéndose valores significativamente inferiores a los obtenidos con un flujo total de 1,3 L/min:

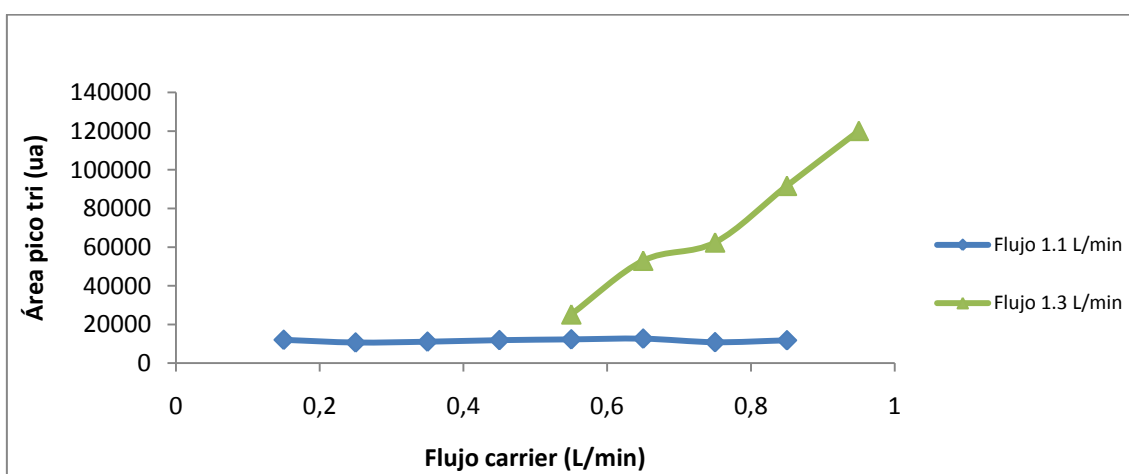


Figura 31. Área de pico para el compuesto TBT a diferentes flujos de gas portador a 1,1 L/min de flujo total y 1,3 L/min de flujo total

Cabe resaltar que estos resultados han sido obtenidos con una línea de transferencia que se había utilizado en experimentos anteriores en el análisis de muestras reales, por lo

que la materia orgánica depositada a lo largo del tubo dificulta enormemente el transporte de los analitos al plasma, fundamentalmente los más pesados o menos volátiles. Esto concuerda con los resultados obtenidos en la Figura 31 para el caso del TBT en el que se necesitan flujos de gas portador y flujos totales lo más elevados posibles para lograr una transferencia eficiente de los compuestos a la fuente ICP.

#### D.4.1.2. LÍNEA TRANSFERENCIA LIMPIA

Una vez efectuado el cambio de la línea de transferencia por una nueva libre de deposiciones de materia orgánica se realizaron los mismos experimentos a un flujo total de  $1,1 \text{ L min}^{-1}$  para estudiar el transporte de los tres compuestos y de la disolución nebulizada en función de los gases de arrastre y portador. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 32 en la que se representan todas las señales instrumentales obtenidas (Sb, MBT, DBT y TBT). En esta Figura se observa que tenemos eficiencias de transmisión completamente diferentes a cuando se utilizaba una línea de transferencia sucia ya que. El área de todos los compuestos permanece más o menos constante entre  $0,3$  y  $0,7 \text{ L/min}$  de carrier gas. La señal de  $^{121}\text{Sb}$  se observa que disminuye claramente al aumentar el flujo de carrier, lo cual es lógico ya que al aumentar el flujo de carrier se disminuye el flujo de gas de arrastre (make-up), con lo que se introduce menos disolución de Sb en el plasma. De la Figura 32 también podemos concluir que el hecho de utilizar una línea de transferencia limpia facilita enormemente el transporte de los compuestos menos volátiles ya que se obtienen los mismos resultados para el TBT cuando se utilizaba la línea de transferencia sucia a un flujo total de  $1,3 \text{ L min}^{-1}$ . Cabe resaltar que la relación de concentraciones en la muestra utilizada es aproximadamente de 10:7:1 en TBT, DBT y MBT respectivamente, lo cual se ve reflejado en las intensidades de la Figura 32. Esto indica que no existen efectos de transferencia incompleta de los compuestos a la entrada del plasma bajo las condiciones empleadas.

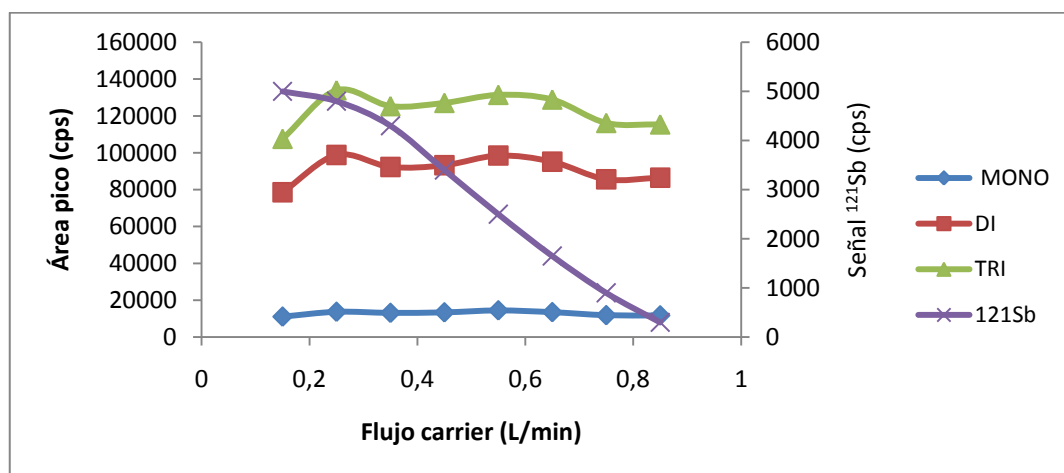


Figura 32. Áreas pico a 1,1 L/min.

Por tanto, a la vista de estos resultados podemos concluir que trabajando con líneas de transferencia “limpias”, acoplado una cámara de nebulización de tipo ciclónica, utilizando la pieza de acoplamiento diseñada en este trabajo y llevando la línea de transferencia hasta la distancia 1 de la pieza (Figura 27) se obtienen señales satisfactorias de los tres compuestos butilados de estaño entre un rango de flujos de gas portador de 0.3 a 0.9 L min<sup>-1</sup>. Sin embargo para obtener una buena eficiencia de nebulización se recomendaría el uso de flujos de gas portador de hasta 0.5 Lmin-1 que permitiesen utilizar un flujo de gas de arrastre en torno a los 0,6 L min<sup>-1</sup>.

#### D.4.2. INFLUENCIA DE LOS FLUJOS DE GASES EN LA ANCHURA DE PICO

Al igual que en el apartado D.5.1 este experimento se llevó a cabo en dos sesiones, una de ellas con la línea de transferencia sucia y otra con una línea de transferencia limpia. Las Figuras 33 a 36 resumen los resultados obtenidos para las distintas combinaciones de flujos de gases empleados con ambos tipos de tubo.

##### D.4.2.1. LÍNEA DE TRANSFERENCIA SUCIA

En la Figura 33 se puede apreciar la evolución de la anchura de pico para el MBT a dos flujos de carrier gas diferentes. Como se puede apreciar a ambos flujos, e independiente del valor de éste, la anchura de pico permanece prácticamente constante. Sólo a un flujo

de  $1.1 \text{ L min}^{-1}$  se produce un pequeño descenso a flujos bajos para luego estabilizarse a medida que se aumenta el mismo. La escasa variación en las anchuras de pico cromatográfico es esperable ya que es el compuesto más volátil de los tres estudiados y por tanto el que debería presentar menos problemas de eficiencia de transmisión al plasma.

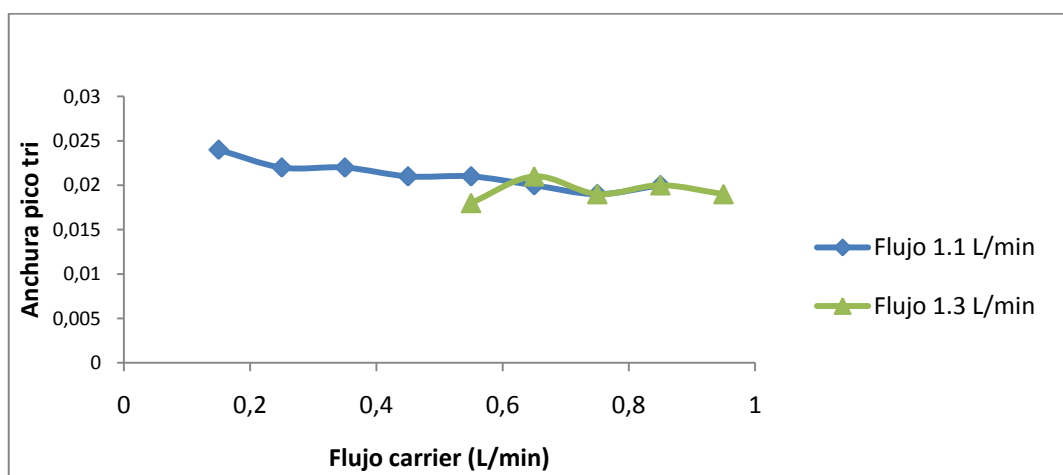


Figura 33. Anchura del pico cromatográfico del MBTa diferentes flujos de gas portador a  $1,1 \text{ L/min}$  de flujo total y  $1,3 \text{ L/min}$  de flujo total

En el caso del DBT, tal y como se recoge en la Figura 34, se produce un descenso de la anchura del pico a flujos altos de gas portador, siendo este descenso más acusado que en el caso del MBT debido a su menor volatilidad.

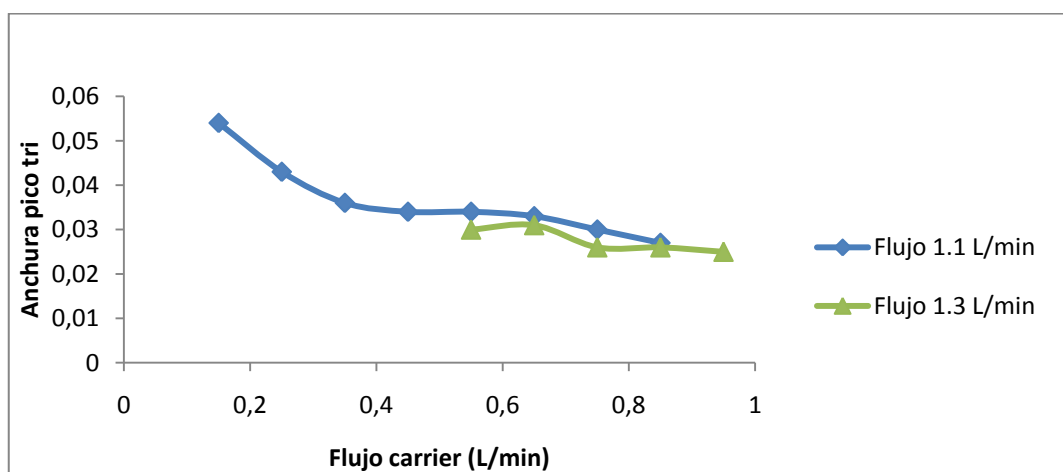


Figura 34. Anchura del pico cromatográfico del MBT a diferentes flujos de gas portador a  $1,1 \text{ L/min}$  de flujo total y  $1,3 \text{ L/min}$  de flujo total

De manera análoga como se observa en la Figura 35, el descenso en la anchura del pico cromatográfico del TBT al aumentar el flujo de gas portador es muchísimo más acusado (de 0.2 a 0.05 mm) que en el caso de los dos compuestos anteriores. Estos resultados concuerdan con las diferencias en la volatilidad de los compuestos en estudio. Cuanto menos volátil sea y por tanto más tiempos de residencia sufra en la línea de transferencia, más interaccionará con la materia orgánica depositada en la línea de transferencia incrementando su anchura de pico..

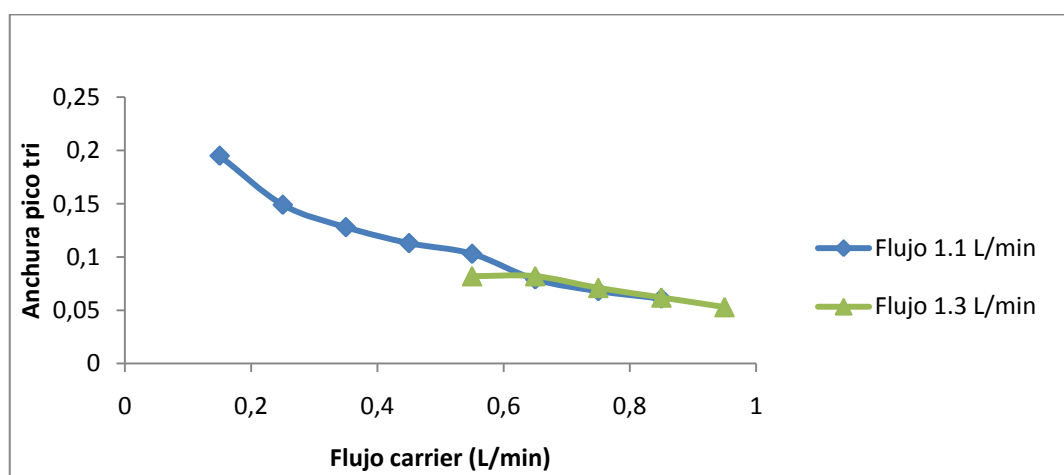


Figura 35. Anchura pico TRI a diferentes flujos

#### D.4.2.2. LÍNEA DE TRANSFERENCIA LIMPIA

Una vez efectuado el cambio de la línea de transferencia por una nueva se realizaron los mismos experimentos para evaluar cómo afecta este cambio a la anchura de los picos cromatográficos. Los resultados obtenidos a 1,1 L min<sup>-1</sup> de flujo total se pueden observar en la Figura 36.

Como se puede apreciar la anchura de pico para todos los compuestos es independiente del flujo de carrier gas, ya que permanece constante a lo largo del rango de flujos de gas portador estudiados. Cabe resaltar que se aprecia un aumento de la anchura del pico del TBT a flujos elevados (de aproximadamente 0.8 L/min en adelante) sin embargo estas anchuras pueden considerarse óptimas ya que siempre están en el rango de 0,045 a 0.025 mm, las cuales nunca fueron alcanzadas con la línea de transferencia sucia.

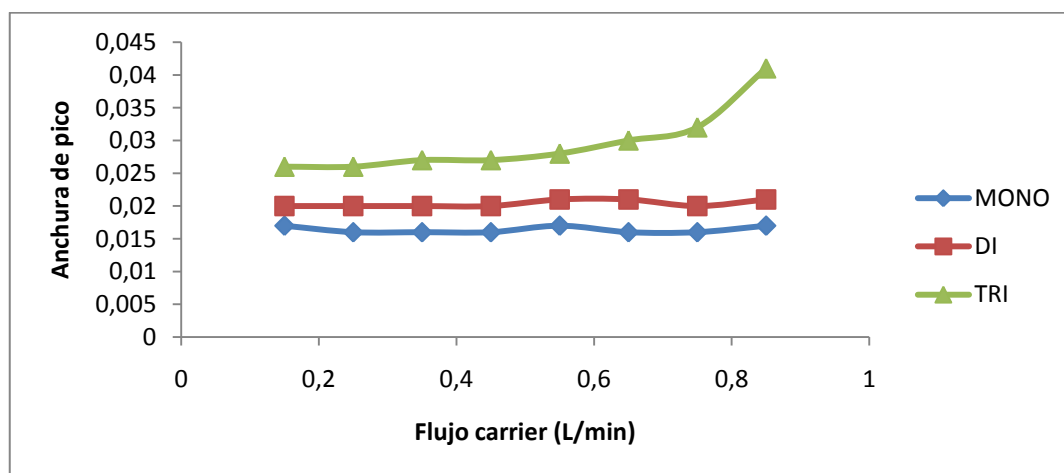


Figura 36. Anchuras de pico a 1.1 L/min

## **D.5. DISTANCIA 2**

Para esta segunda distancia, así como para la tercera, sólo se evaluaron los parámetros de sensibilidad instrumental y anchura de pico empleando la línea de transferencia limpia.

### ***D.5.1. INFLUENCIA DE LOS FLUJOS DE GASES EN LA SENSIBILIDAD INSTRUMENTAL***

Los resultados obtenidos para estudiar este efecto a un flujo de 1,1 Lmin<sup>-1</sup> en todos los analitos se recogen en la Figura 37. En esta Figura se aprecia como la señal de <sup>121</sup>Sb disminuye al aumentar el flujo de carrier gas, lo que, tal y como se explicó previamente, es algo lógico. La diferencia de intensidades por MBT, DBT y TBT se fundamenta en las diferentes concentraciones de los mismos (tal y como se explicó previamente). También se aprecia que la sensibilidad de los tres compuestos es prácticamente independiente del flujo de carrier aplicado, quizás con una ligera disminución de las señales de DBT y TBT al aumentar el flujo de gas portador, aunque estas variaciones podrían estar dentro de la irreproducibilidad en la inyección o en la deriva instrumental. Comparando los resultados obtenidos en la Figura 32 (distancia 1) con los de la figura 37 (distancia 2) se puede concluir que las distancias 1 y 2 proporcionan similares

eficiencias de transporte (sensibilidad instrumental de la misma muestra) por lo que la línea de transferencia se podría llevar hasta la distancia 2..

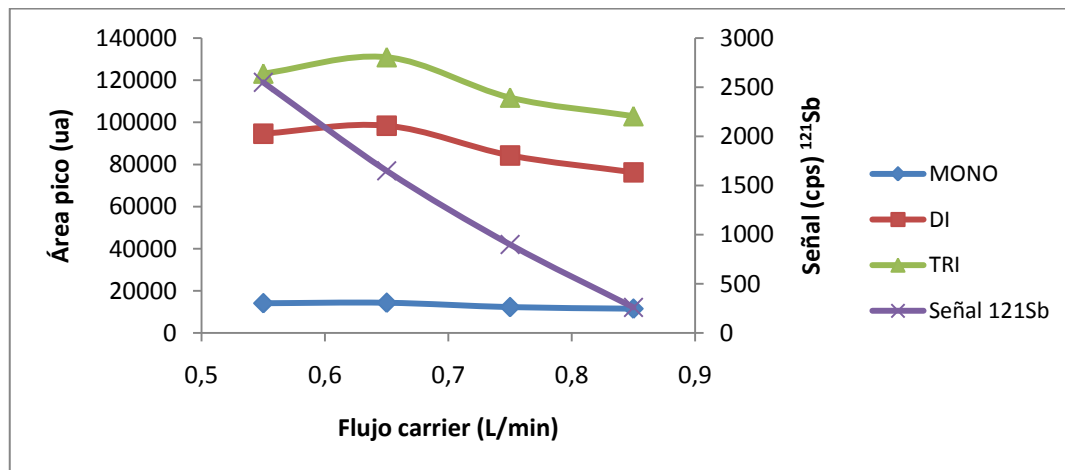


Figura 37. Influencia flujo de gas portador en la sensibilidad instrumental del MBT, DBT y TBT llevando la línea de transferencia hasta la distancia 2 para 1.1 L/min flujo total

Posteriormente se realizó el mismo experimento (distancia 2) pero utilizando un flujo de 1,2 L min<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 38.

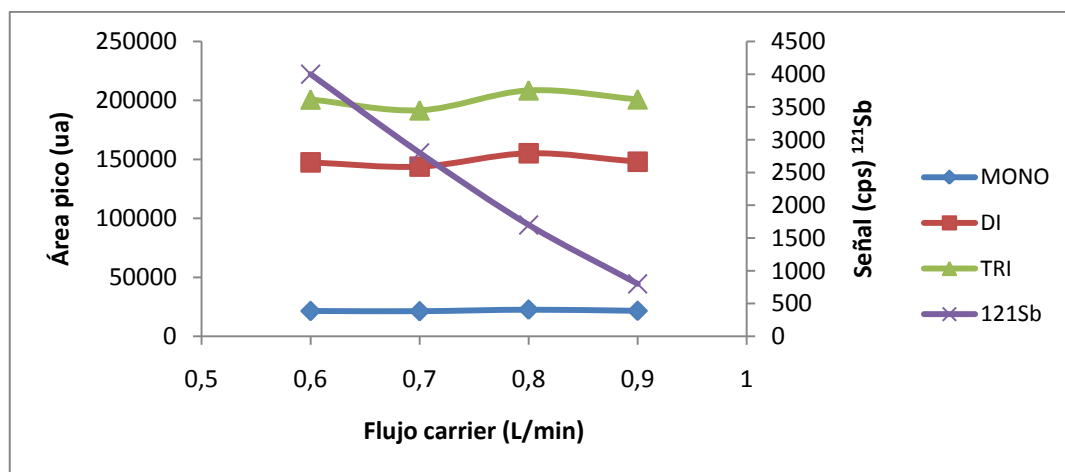


Figura 38. Influencia flujo carrier en sensibilidad instrumental para 1.2L/min flujo total

Se aprecia como para un flujo de 1,2 L min<sup>-1</sup> el comportamiento MBT es el mismo que a 1.1L min<sup>-1</sup>, pero sin embargo para DBT y TBT se aumenta la sensibilidad



considerablemente. Al aumentar el flujo de 1.1 a 1.2 L/min se aprecia un aumento de la sensibilidad, siendo este aumento de un 72% para el MONO, 67% para el DI y un 62% para el TRI. Esto demuestra que la distancia 2 mejora el transporte de los analitos cuando se utilizan flujos totales mayores de 1.1 L min<sup>-1</sup>. Por tanto, Para la distancia 2, con el fin de obtener una mayor sensibilidad se recomendaría trabajar a un flujo total de 1.2L min<sup>-1</sup> con un flujo de carrier gas en torno a 0.7 L min<sup>-1</sup> lo cual permitiría además obtener una buena eficacia de nebulización.

#### D.5.2. INFLUENCIA DE LOS FLUJOS DE GASES EN LA ANCHURA DE PICO

En la Figura 39 se puede apreciar el efecto de la distancia 2 para ambos flujos (1,1 y 1,2L min<sup>-1</sup>) sobre las anchuras de pico comparativamente con la distancia 1. La Figura 39 solo muestra este efecto para el TBT, ya que es el compuesto más susceptible de sufrir ensanchamiento de pico.

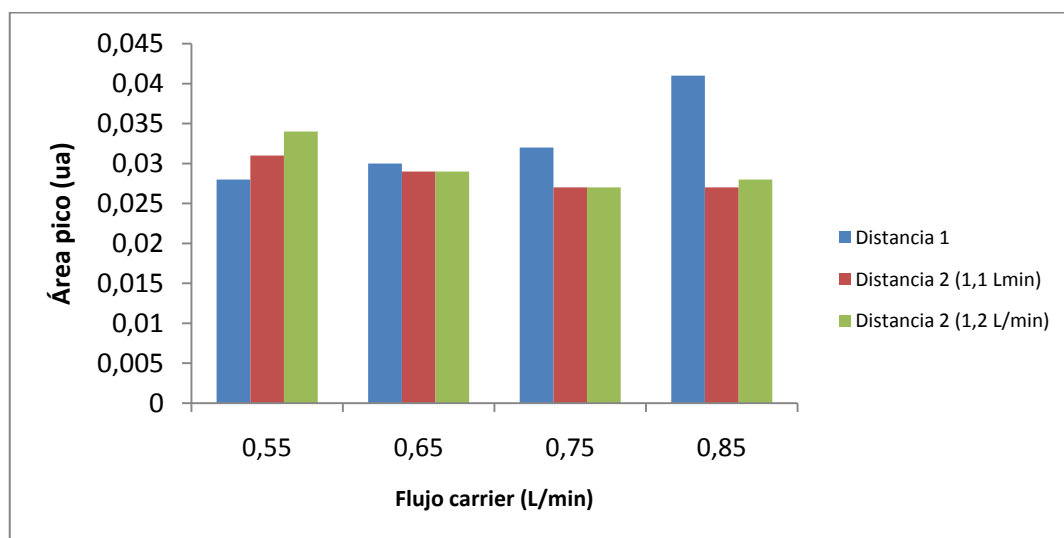


Figura 39. Comparación de las anchuras de pico para las distancias 1 y 2 (a diferentes flujos de gases)

A la vista de la Figura 39 se puede concluir que a flujos altos tenemos menores anchuras de pico con la distancia 2, mientras que a flujos bajos tenemos un menor ensanchamiento con la distancia 1. En todos los casos se compara con la distancia 1, que es en la que la línea de transferencia está protegida por un capilar de vidrio interno en la pieza 1 de conexión de acoplamiento entre cámara de nebulización al CG-ICP-MS.

## D.6. DISTANCIA 3

### D.6.1. INFLUENCIA DE LOS FLUJOS DE GASES EN LA SENSIBILIDAD INSTRUMENTAL

Finalmente se realizaron estudios utilizando la distancia 3, que corresponde a la introducción de la línea de transferencia hasta los primeros 4-5 cm del canal central de la antorcha ICP. Esta distancia es la que se utiliza siempre en condiciones de plasma “seco”. En la Figura 40 se recogen como influye el flujo de gas en la sensibilidad instrumental a un flujo total de  $1.1 \text{ L min}^{-1}$ .

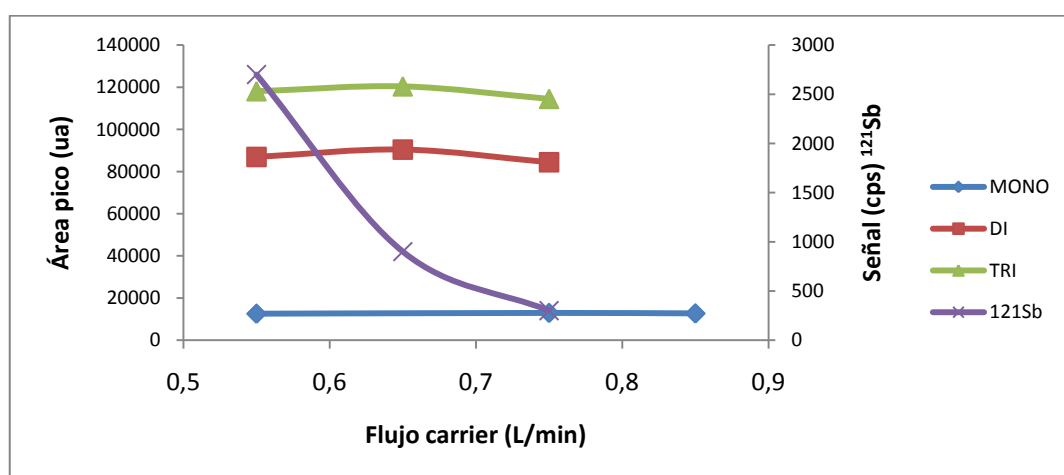


Figura 40. Influencia flujo carrier en sensibilidad instrumental del Sb, MBT, DBT y TBT a diferentes flujos de gas portador para  $1.1 \text{ L/min}$  flujo total.

En esta Figura se muestra que se obtienen señales instrumentales similares a las obtenidas a un flujo total de  $1,1 \text{ L min}^{-1}$  utilizando la distancia 2.

De manera análoga al experimento anterior, se aumentó el flujo total a  $1,2 \text{ L min}^{-1}$ . Los resultados se muestran en la Figura 41 donde se observa el mismo incremento de la señal instrumental observado para la distancia 2 (Figura 38).

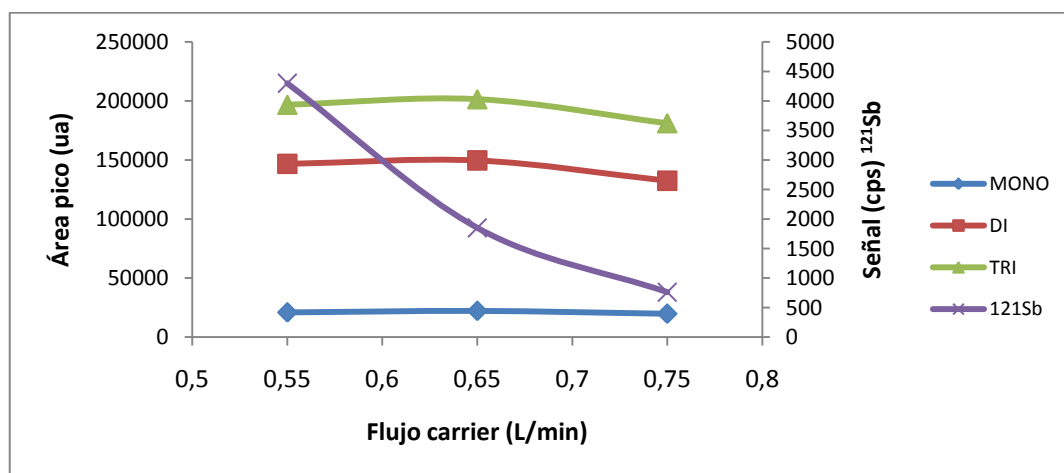


Figura 41. Influencia flujo carrier en sensibilidad instrumental para 1.2 L/min flujo total

Esto demuestra que la línea de transferencia, en términos de eficiencia de transporte de los compuestos en estudio, puede llevarse hasta 4-5 cm dentro de la antorcha ICP al igual que en las condiciones de plasma “seco”.

#### **D.6.2. INFLUENCIA DE LOS FLUJOS DE GASES EN LA ANCHURA DE PICO**

En la Figura 42 se muestran las anchuras de pico obtenidas para el TBT utilizando las diferentes distancias estudiadas y los flujos de gas totales.

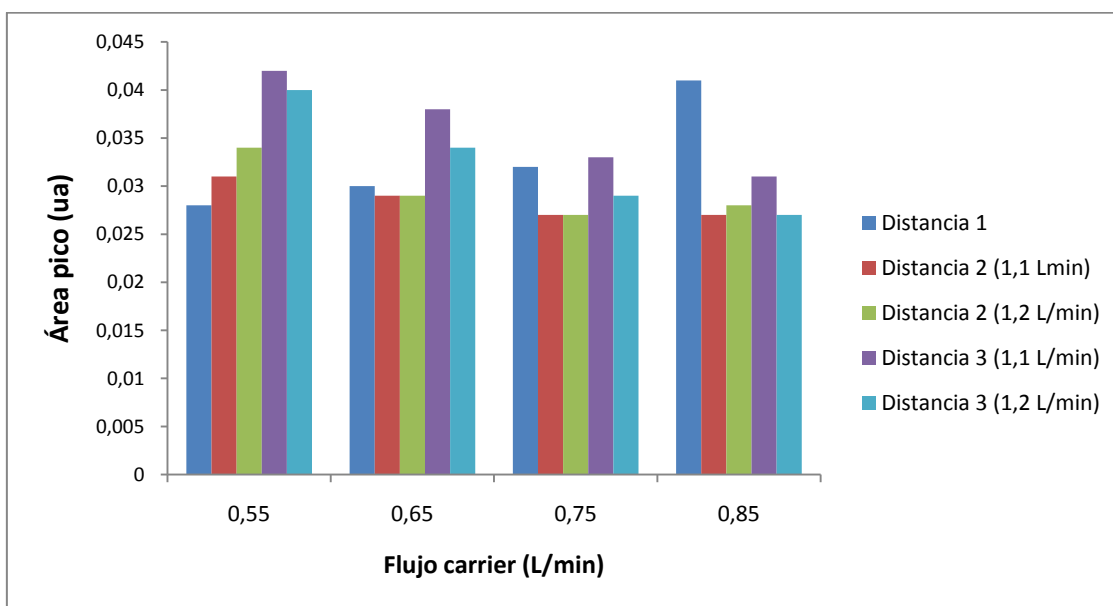


Figura 42. Comparación del efecto de la distancia de inserción de la línea de transferencia a diferentes flujos de gases en la anchura de los picos cromatográficos

Se puede comprobar que a flujos muy bajos la distancia 3 es la que ofrece un mayor ensanchamiento de pico, mientras que al ir aumentando de flujo ésta va disminuyendo, aunque en ningún momento llegamos a tener anchuras de pico tan bajas como con la distancia 2. Minimizar la anchura mínima obtenida se consigue trabajando con la distancia 1 a flujos bajos. A partir de  $0.65 \text{ L min}^{-1}$  de flujo de gas portador, la distancia dos proporciona anchuras de pico satisfactorias independientemente del flujo total. Por otra parte utilizando la distancia 2 y un flujo total de  $1,2 \text{ L min}^{-1}$ , se obtienen anchuras de pico satisfactorias a partir de un flujo de gas portador de  $0.75 \text{ L min}^{-1}$ .

## **E.CONCLUSIONES**

---



## **E.CONCLUSIONES**

A partir de los estudios realizados en el presente Proyecto Fin de Máster se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Con el nuevo diseño de la interfase comercializada por ISC-Sciencie no se aprecia una deriva de la señal con el tiempo apreciable.
- Mediante el acoplamiento de una pieza de vidrio diseñada para este fin y una cámara de nebulización de tipo ciclónica se ha conseguido la introducción simultánea de un aerosol líquido al acoplamiento GC-ICP-MS con una eficacia de nebulización satisfactoria.
- En base a los resultados mostrados en el apartado D podemos concluir que las mejores condiciones experimentales de trabajo son las obtenidas trabajando con la distancia 2 a un flujo total de  $1,2 \text{ L min}^{-1}$ , un flujo de gas portador de  $0.7 \text{ L min}^{-1}$  y un gas de arrastre de  $0.5 \text{ L min}^{-1}$ . Bajo estas condiciones se obtiene, la mejor eficacia de transporte posible, una anchura de pico mínima y una buena eficacia de nebulización. :

**F.TRABAJOS FUTUROS**

---



## **F. TRABAJOS FUTUROS**

En base a los resultados obtenidos en el presente Proyecto Fin de Máster se plantean nuevas posibilidades de trabajo para llevar a cabo en el futuro, tales como:

- Realización de estudios similares con la pieza 2 de conexión de acoplamiento entre cámara de nebulización al CG-ICP-MS no ensayada (representada en la Figura 25).
- Estudios de estabilidad de la señal instrumental en condiciones de plasma “húmedo” y su comparación con los estudios obtenidos en plasma seco a lo largo de este trabajo fin de máster. Se espera que las variaciones de la señal instrumental sean menores que en condiciones de plasma “húmedo” lo cual sería interesante a la hora de realizar medidas de relaciones isotópicas exactas y precisas utilizando la cromatografía de gases acoplada a equipos de alta resolución como el sector magnético o el multicolector.
- Desarrollo de una metodología para la corrección de la discriminación de masas interna para la medida de relaciones isotópicas mediante GC-ICP-MS utilizando el sistema de nebulización de patrones de abundancia isotópica natural o certificada.



**F.BIBLIOGRAFÍA**

---



## **F.BIBLIOGRAFÍA**

- <sup>1</sup> D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. Principios de Análisis Instrumental. 5ª edición. McGraw Hill. 2001. Capítulos 11, 26, 27.
- <sup>2</sup> W. Jennings, E. Mittlefehldt, P. Stremple. Analytical Gas Chromatography. Second Edition. Academic Press. 1997. Capítulo 1.
- <sup>3</sup> H.M. McNair, J.M. Miller. Basic Gas Chromatography. Wiley. 1998. Capítulos 1, 2 y 3.
- <sup>4</sup> L.Ebdon, E.H. Evans, A. Fisher, S.J. Hill. An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry. Wiley. 1998. Capítulos 1, 4 y 5.
- <sup>5</sup> C.M. Barshick, D.C. Duckworth, D. H. Smith. Inorganic Mass Spectrometry, Fundamentals and Applications. Marcel Dekker Inc. 2000. Capítulo 3
- <sup>6</sup> A. Montaser. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Wiley. 1998. Capítulos 1,3,4, 5, 6, 9.
- <sup>7</sup> R. Thomas. Practical Guide to Icp-MS. Wiley. 2004.
- <sup>8</sup> F.G.Kitson, B.S. Larsen, C.N. McEwen. Gas Chromatography and Mass Spectrometry. Academic Press. 1997.
- <sup>9</sup> B. Bouyssiere, J. Szpunar, R. Lobinski. REVIEW. Gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection in speciation Analysis. Spectrochimica Acta Part B 57 (2002) 805–828.
- <sup>10</sup> F. Vanhaecke, L. Moens, Recent trends in trace element determination and speciation using inductively coupled plasma mass spectrometry, Fresenius J. Anal. Chem. 364 (1999) 440–451.
- <sup>11</sup> J.C. Van Loon, L.R. Alcock, W.H. Pinchin, J.B. French, Inductively coupled plasma-source mass spectrometry: new element isotope-specific mass spectrometry detector for chromatography, Spectrosc. Lett. 19 (1986) 1125–1135.
- <sup>12</sup> N.S. Chong, R.S. Houk, Inductively coupled plasma mass spectrometry for elemental analysis and isotope ratio determinations in individual organic compounds separated by gas chromatography, Appl. Spectrosc. 41 (1987) 66–74.
- <sup>13</sup> E. Segovia Garcia, J.I. Garcia Alonso, A. Sanz Medel, Determination of butyltin compounds in sediments by means of hydride generation cold trapping gas chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometric detection, J. Mass Spectrom. 32 (1997) 542–549.

- <sup>14</sup> C. Pecheyran, C.R. Quétel, F.M. Martin, O.F.X. Donard, Simultaneous determination of volatile metal (lead, mercury, tin, indium, gallium) and non-metal species (selenium, phosphorus, arsenic) in different atmospheres by cryofocusing and detection by ICP MS, *Anal. Chem.* 70 (1998) 2639–2645.
- <sup>15</sup> C.M. Tseng, D. Amouroux, I.D. Brindle, O.F.X. Donard, Field cryofocussing hydride generation applied to the simultaneous multi-elemental determination of alkylmetal(loid) species in natural waters using ICP-MS detection, *J. Environ. Mon.* 2 (2000) 603–612.
- <sup>16</sup> A. Wasik, I. Rodriguez Pereiro, C. Dietz, J. Szpunar, R. Lobinski, Speciation of mercury by ICP-MS after online capillary cryofocussing and ambient temperature multicapillary gas chromatography, *Anal. Commun.* 35 (1998) 331–335.
- <sup>17</sup> S. Slaets, F. Adams, I.R. Pereiro, R. Lobinski, Optimization of the coupling of multicapillary GC with ICP-MS for mercury speciation analysis in biological materials, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 851–857.
- <sup>18</sup> A.W. Kim, M.E. Foulkes, L. Ebdon, S.J. Hill, R.L. Patience, A.G. Barwise, S.J. Rowland, Construction of a capillary gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry transfer line and application of the technique to the analysis of alkyl-lead species in fuel, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 1147–1149.
- <sup>19</sup> A. Kim, S. Hill, L. Ebdon, S. Rowland, Determination of organometallic compounds by capillary gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. High. Res. Chromatogr.* 15 (1992) 665–668.
- <sup>20</sup> L. Ebdon, E.H. Evans, W.G. Pretorius, S.J. Rowland, Analysis of geoporphyryns by high-temperature gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry and high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 939–943.
- <sup>21</sup> H.E.L. Armstrong, W.T. Corns, P.B. Stockwell, G. O'Connor, L. Ebdon, E.H. Evans, Comparison of AFS and ICP-MS detection coupled with gas chromatography for the determination of methylmercury in marine samples, *Anal. Chim. Acta* 390 (1999) 245–253.
- <sup>22</sup> T. De Smaele, P. Verrept, L. Moens, R. Dams, A flexible interface for the coupling of capillary gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 50 (1995) 1409–1416.
- <sup>23</sup> M. Montes Bayon, M. Gutierrez Cambor, J.I. Garcia Alonso, A. Sanz-Medel, Alternative GC-ICP-MS interface design for trace element speciation, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1317–1322.

- <sup>24</sup> I.A. Leal-Granadillo, J.I.G. Alonso, A. Sanz-Medel, Determination of the speciation of organolead compounds in airborne particulate matter by gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 423 (2000) 21–29.
- <sup>25</sup> W.G. Pretorius, L. Ebdon, S.J. Rowland, Development of a high-temperature gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry interface for the determination of metalloporphyrins, *J. Chromatogr.* 646 (1993) 369–375.
- <sup>26</sup> A.M. Leach, M. Heisterkamp, F.C. Adams, G.M. Hieftje, Gas chromatography-inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry for the speciation analysis of organometallic compounds, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 151–155.
- <sup>27</sup> C.R. Que'tel, H. Tao, M. Tominaga, A. Miyazaki, Separation and elemental analysis of volatile compounds by capillary gas chromatography coupled to a benchtop inductively coupled plasma mass spectrometer, *ICP Inf. Newsl.* 21 (1996) 77.
- <sup>28</sup> H. Tao, T. Murakami, M. Tominaga, A. Miyazaki, Mercury speciation in natural gas condensates by gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1085–1093.
- <sup>29</sup> I. Rodriguez, S. Mounicou, R. Lobinski, V. Sidelnikov, Y. Patrushev, M. Yamanaka, Species-selective analysis by microcolumn multicapillary gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection, *Anal. Chem.* 71 (1999) 4534–4543.
- <sup>30</sup> H. Tao, R.B. Rajendran, C.R. Quetel, T. Nakazato, M. Tominaga, A. Miyazaki, Tin speciation in the femtogram range in open ocean seawater by gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry using a shield torch at normal plasma conditions, *Anal. Chem.* 71 (1999) 4208–4215.
- <sup>31</sup> R.B. Rajendran, H. Tao, T. Nakazato, A. Miyazaki, A quantitative extraction method for the determination of trace amounts of both butyl- and phenyltin compounds in sediments by gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst* 125 (2000) 1757–1763.
- <sup>32</sup> J.P. Snell, I.I. Stewart, R.E. Sturgeon, W. Frech, Species specific isotope dilution calibration for determination of mercury species by gas chromatography coupled to inductively coupled plasma- or furnace atomization plasma ionization-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1540–1545.
- <sup>33</sup> T. De Smaele, L. Moens, R. Dams, P. Sandra, Capillary gas chromatography-ICP mass spectrometry: a powerful hyphenated technique for the determination of organometallic compounds, *Fresenius J. Anal. Chem.* 355 (1996) 778–782.

- <sup>34</sup> G.R. Peters, D. Beauchemin, Versatile interface for gaschromatographic detection or solution nebulization analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry: preliminary results, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 965–969.
- <sup>35</sup> G.R. Peters, D. Beauchemin, Characterization of an interface allowing either nebulization or gas chromatography as the sample introduction system in ICP MS, *Anal. Chem.* 65 (1993) 97–103.
- <sup>36</sup> J. Feldmann, R. Gruemping, A.V. Hirner, Determination of volatile metal and metalloid compounds in gases from domestic waste deposits with GC-ICP MS, *Fresenius J. Anal. Chem.* 350 (1994) 228–234.
- <sup>37</sup> E.M. Krupp, C. Pecheyran, S. Meffan-Main, O.F.X. Donard, Precise isotope-ratio measurements of lead species by capillary gas chromatography hyphenated to hexapole multicollector ICP-MS, *Fresenius J. Anal.Chem.* 370 (2001) 573–580.
- <sup>38</sup> T. Prohaska, M. Pfeffer, M. Tulipan, G. Stinger, A.Mentler, W.W. Wenzel, Speciation of arsenic of liquid and gaseous emissions from soil in a microcosmos experiment by liquid and gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) detection, *Fresenius J. Anal. Chem.* 364 (1999) 467–670.
- <sup>39</sup> E.M. Krupp, C. Pe´cheyran, H. Pinaly, M. Motelica-Heino, D. Koller, S.M.M. Young, I.B. Brenner, O.F.X. Donard, Isotopic precision for a lead species (PbEt<sub>4</sub>) using capillary gas chromatography coupled to inductively coupled plasma-multicollector mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1233–1240.
- <sup>40</sup> B. Bouyssiere, F. Baco, L. Savary, R. Lobinski, Speciation of mercury in natural gas condensates by GC-ICP MS, *Journal of Chromatography A*, 8 November 2002, Pages 431–439.
- <sup>41</sup> M. Popp, S. Hann, G. Koellensperger. Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry—A review. *Analytica Chimica Acta* 668 (2010) 114-129
- <sup>42</sup> R.N.Easter, J.A. Caruso. A.P. Vonderheide. Recent developments and novel applications in GC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom* 25 (2010), 493–502.
- <sup>43</sup> F. Vanhaecke, L.Moens. Recent Trends in trace element determination and speciation using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J Anal Chem* (1999) 364: 440–451.
- <sup>44</sup> Kim A, Hill S, Ebdon L, Rowland S (1992). Development of a high-temperature gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry interface for the determination of metalloporphyrins. *J High Res Chrom* 15: 665–668

- <sup>45</sup> Prange A, Jantzen E. Determination of organometallic species by gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom* 10 (1995), 105–109
- <sup>46</sup> Gallus SM, Heumann KG. Development of a gas chromatography inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry system for accurate determination of volatile element species. *J Anal At Spectrom* (1996)11, 887–892
- <sup>47</sup> Lobinski R. Gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection in speciation analysis. *Appl Spectrosc* (1997) 51, 260A–278A
- <sup>48</sup> Ruiz Encinar, J.; García Alonso J. I.; Sanz-Medel, Synthesis and application of isotopically labelled dibutyltin for isotope dilution analysis using gas chromatography-ICP-MS. *A. J. Anal. At. Spectrom.* (2000) 15, 1233-1239.
- <sup>49</sup> J. R. Encinar, M. Villar, V.Gotor, J. I.G. Alonso, A. Sanz-Medel. Simultaneous Determination of Mono-, Di-, and Tributyltin in Sediments by Isotope Dilution Analysis Using Gas Chromatography-ICP-MS. *Analytical Chemistry* (2001), Vol. 73, No. 13.
- <sup>50</sup> P. Rodríguez-González, Juan Manuel Marchante-Gayón, J.I. García Alonso, A. Sanz-Medel. “Isotope dilution analysis for elemental speciation: a tutorial review”. *Spectrochimica Acta Part B* 60, 151-207 (2005).
- <sup>51</sup> Determination of butyltin compounds in coastal sea-water samples using IDA GC-ICP-MS. P. Rodríguez González, J.Ruiz Encinar, J.I.García Alonso., A. Sanz-Medel. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17, 824-830.
- <sup>52</sup> Craig, P. J. *Organometallic compounds in the environment*, 1st ed.; Longman: London, 1986
- <sup>53</sup> K. Fent, Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences, *Sci. Total Environ.* 185 (1996) 151– 159
- <sup>54</sup> Kortlandt, E.; Stronkhorst, J. *TBT in marine antifouling paints*. Direct Dutch BV, National Institute for Coastal and Marine Management, Amsterdam, 1998.