



Iontová chromatografie v tradičních i nových směrech

Magdalena Voldřichová

Thermo Scientific - nabídka IC systémů

RFIC

HPIC



Dionex Easion



Dionex Aquion



Dionex Integrion



Dionex ICS-6000

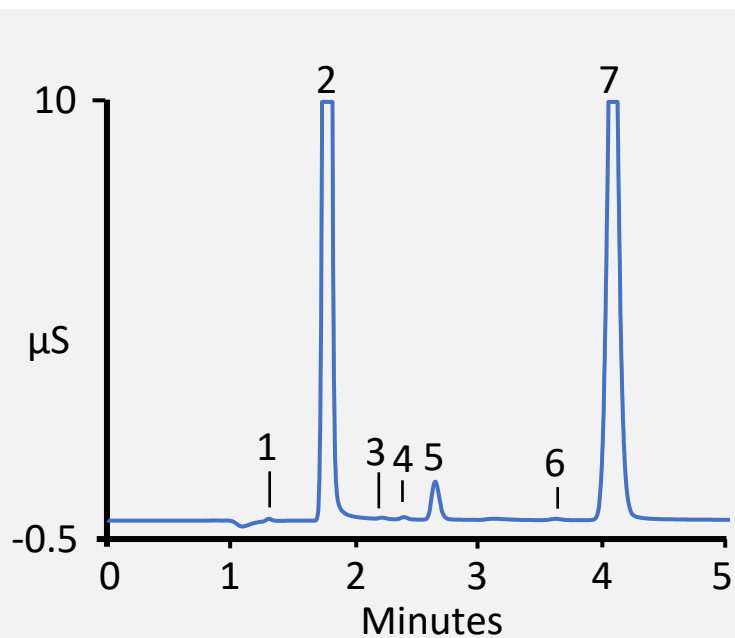


Téma přednášky :
Aplikace tradiční
bromičnany, chloritany, chlorečnany
HAA
pesticidy
PFAS
Příprava a zpracování vzorku



Klasické anionty – eluent uhličitán/hydrogenuhličitán

Municipal Drinking Water



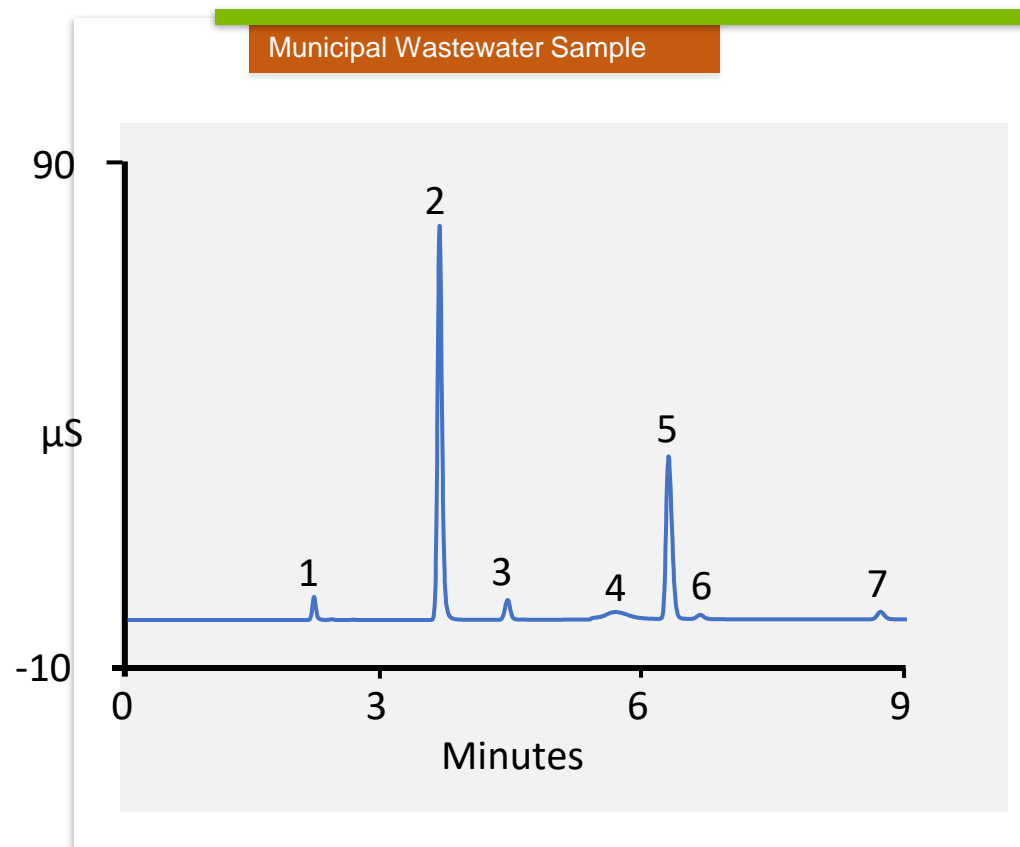
Conditions

Columns: Dionex IonPac AG22-Fast-4µm
Dionex IonPac AS22-Fast-4µm,
2 × 150 mm
Eluent: 4.5 mM Sodium Carbonate
1.4 mM Sodium Bicarbonate
Flow Rate: 0.5 mL/min
Inj. Volume: 2.5 µL
Column Temp.: 30 °C
Detection: Suppressed conductivity,
Dionex AERS 500 Carbonate, 2 mm
17 mA, recycle mode

Peaks:

1. Fluoride	< 1	5. Nitrate	1.0	mg/L
2. Chloride	120	6. Phosphate	< 2	
3. Nitrite	< 1	7. Sulfate	56	
4. Bromide	< 1			

Klasické anionty – eluent hydroxid



Conditions

Columns: Dionex IonPac AG18-Fast-4µm
Dionex IonPac AS18-Fast-4µm,
4 × 150 mm
KOH Gradient: 15–44 mM (0.2 to 6 min)
Eluent Source: Dionex EGC 500 cartridge with Dionex
CR-ATC 600 trap and Dionex high
pressure degasser devices

Flow Rate: 1 mL/min

Inj. Volume: 10 µL

Column Temp.: 30 °C

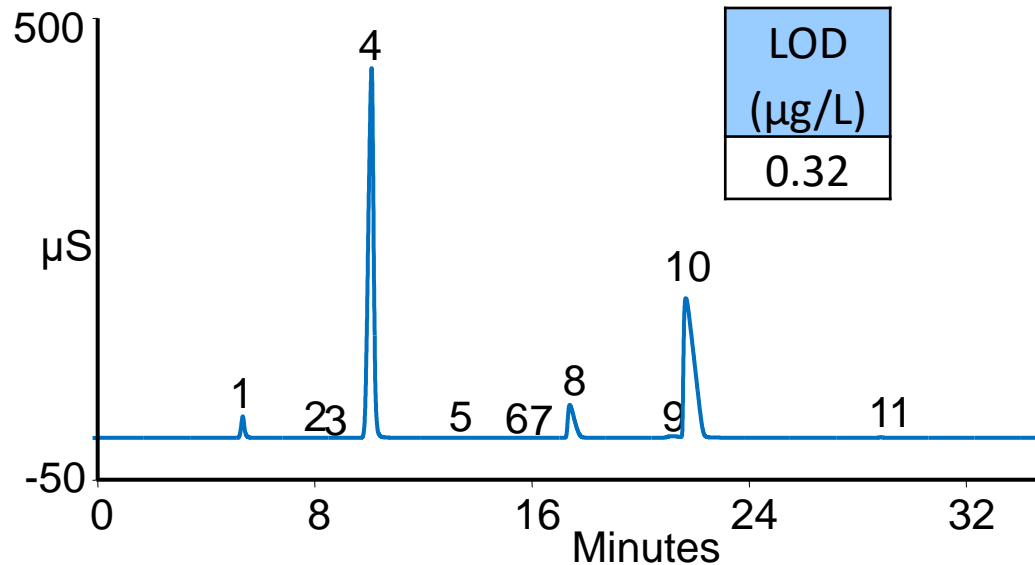
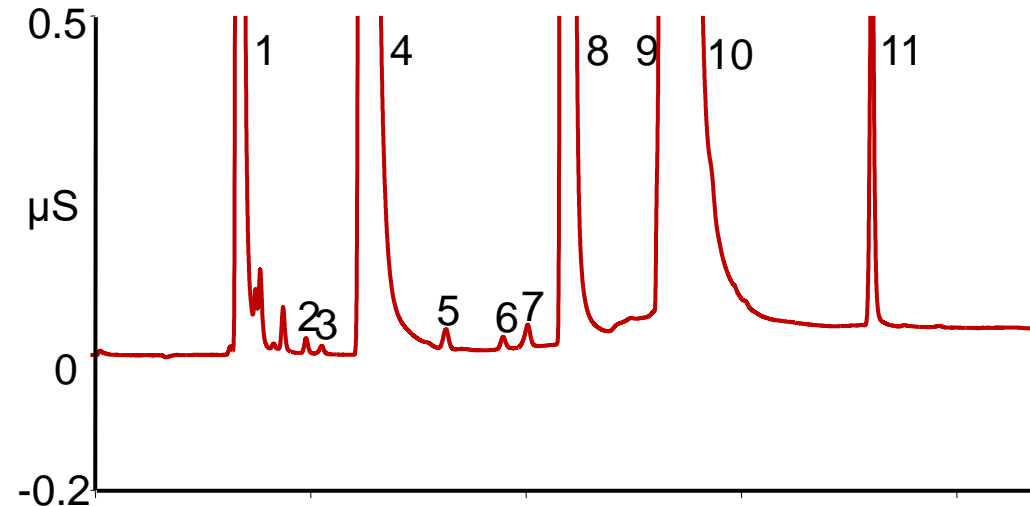
Detection: Suppressed conductivity, Dionex
AERS 500, 4 mm, 109 mA, recycle

Sample Prep.: 5x dilution with deionized water

Peaks:

1. Fluoride	1.0	5. Sulfate	51.8	mg/L
2. Chloride	90.6	6. Nitrate	2.6	
3. Nitrite	1.0	7. Phosphate	0.36	
4. Carbonate	--			

Stanovení stopových množství bromičnanu na CD

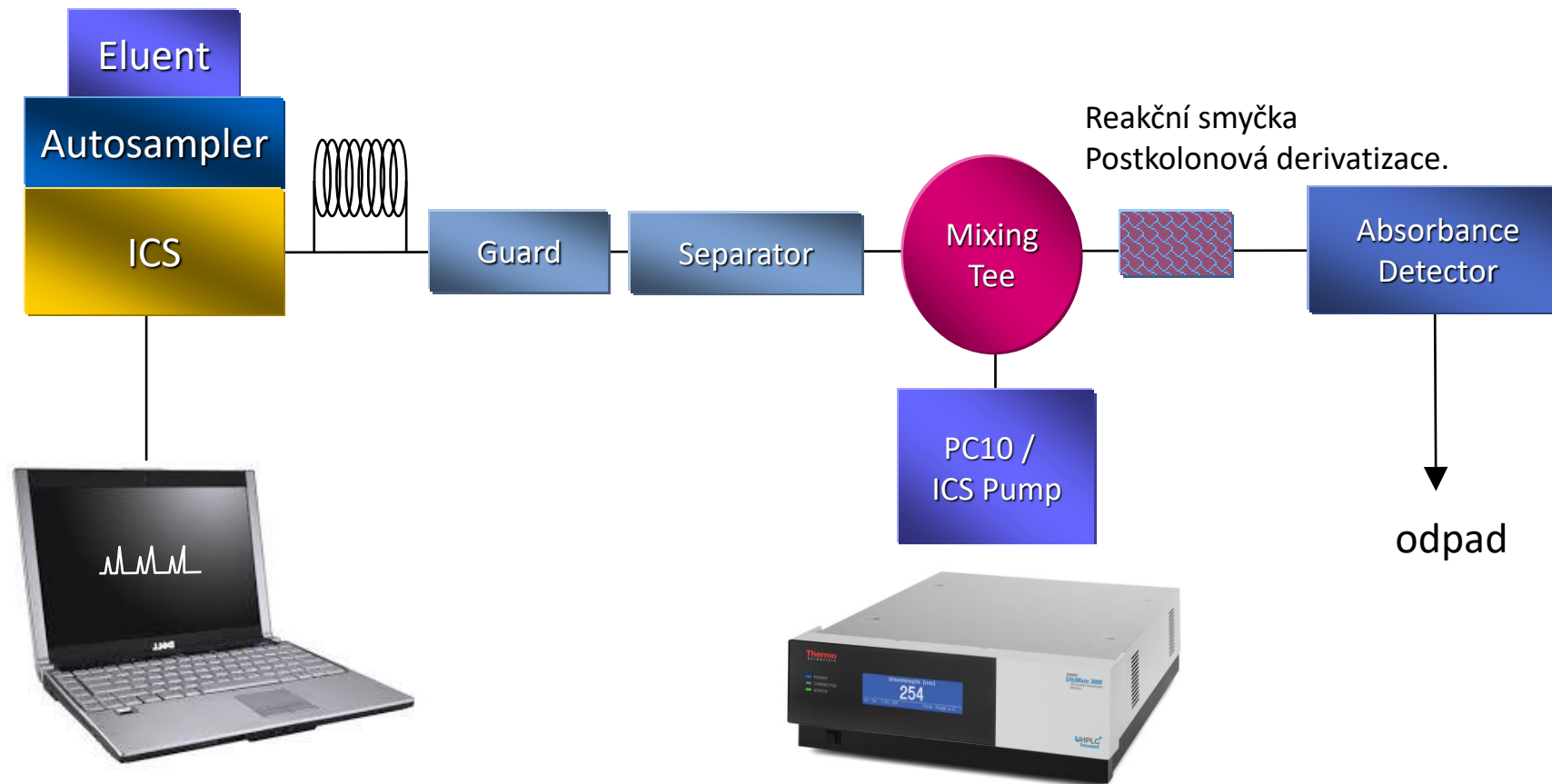


System: Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-5000+ HPIC system
 Column: Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS19-4μm + guard (4 × 250 mm)
 Eluent: 10 mM KOH from 0 to 10 min, 10–45 mM KOH from 10 to 25 min
 Eluent Source: Thermo Scientific™ Dionex™ EGC 500 KOH Cartridge
 Flow Rate: 1.0 mL/min
 Inj. Volume: 200 μL
 Temperature: 30 °C
 Detection: Suppressed Conductivity, Thermo Scientific™ Dionex™ AERS™ 500 suppressor, 4 mm AutoSuppression, recycle mode
 Sample: Simulated Drinking Water

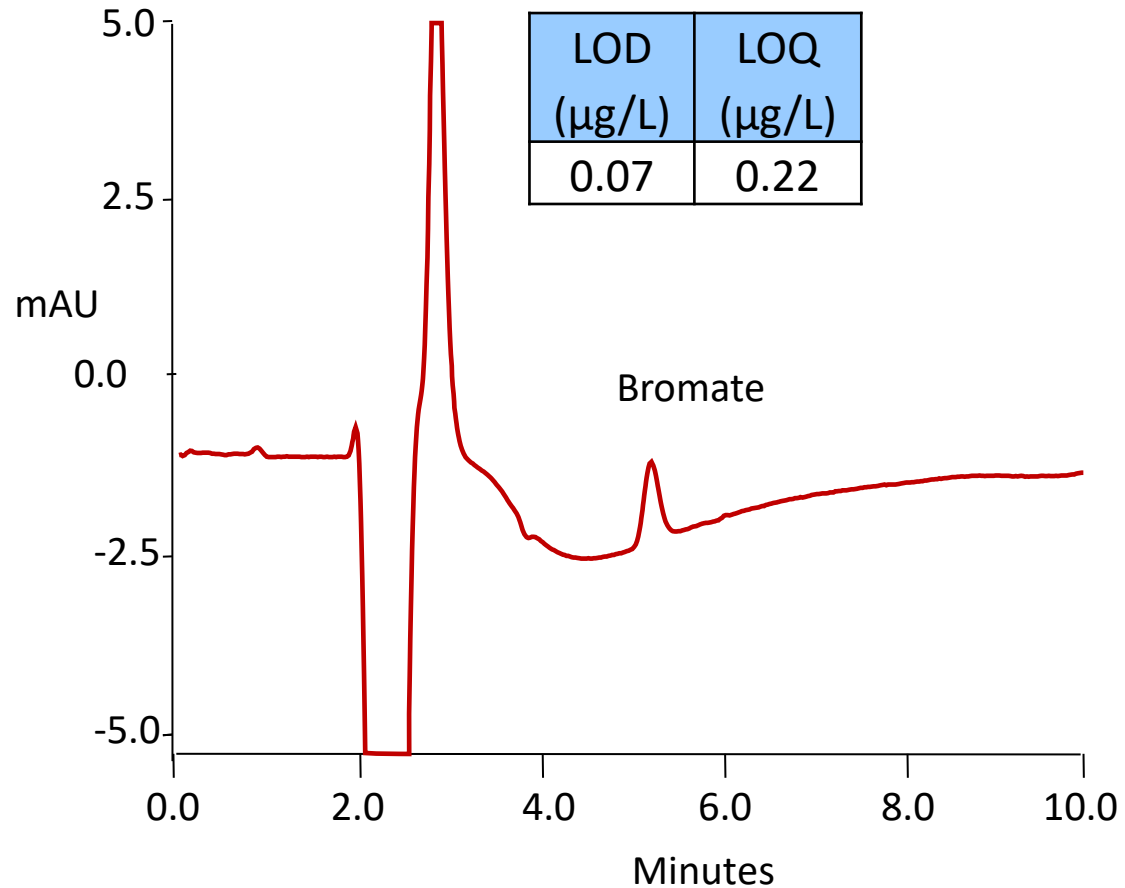
Peaks:	Concentration	Unit
1. Fluoride	1.0	mg/L
2. Chlorite	0.005	
3. Bromate	0.005	
4. Chloride	50.0	
5. Nitrite	0.005	
6. Chlorate	0.005	
7. Bromide	0.005	
8. Nitrate	10.0	
9. Carbonate	25.0	
10. Sulfate	50.0	
11. Phosphate	0.20	

Doporučení - hydroxid

Druhá varianta – bromičnany - UV detektor



Bromičnany pomocí okyseleného eluentu na UV



Column: Thermo Scientific™ Dionex™
CarboPac™ PA1
(4 × 250 mm)

Eluent: 200 mmol/L MSA

Flow: 1 mL/min

Injection vol.: 500 μL

Detection: UV 352 nm (after PCR)

Temperature: 30 °C

PCR:

Solution A: 0.27 mol/L KI, 0.05 mmol/L
(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O

Flow: 0.3 mL/min

Reaction coil: 375 μL

Bromate: 1.2 $\mu\text{g/L}$

Není interference s chromitanem

Halooctové kyseliny (HAA5, HAA6Br, a HAA9)

	Acid	HAA	Formula	pK _a
HAA5	Monochloroacetic acid	MCAA	ClCH ₂ CO ₂ H	2.86
	Dichloroacetic acid	DCAA	Cl ₂ CHCO ₂ H	1.25
	Trichloroacetic acid	TCAA	Cl ₃ CCO ₂ H	0.63
HAA9	Monobromoacetic acid	MBAA	BrCH ₂ CO ₂ H	2.87
	Dibromoacetic acid	DBAA	Br ₂ CHCO ₂ H	1.47
	Tribromoacetic acid	TBAA	Br ₃ CCO ₂ H	0.66
	Bromochloroacetic acid	BCAA	BrClCHCO ₂ H	1.39
	Chlorodibromoacetic acid	CDBAA	Br ₂ ClCCO ₂ H	1.09
	Bromodichloroacetic acid	BDCAA	Cl ₂ BrCCO ₂ H	1.09

UCMR* 4 (2017–2021, 30 contaminants)
 Regulated (EPA)

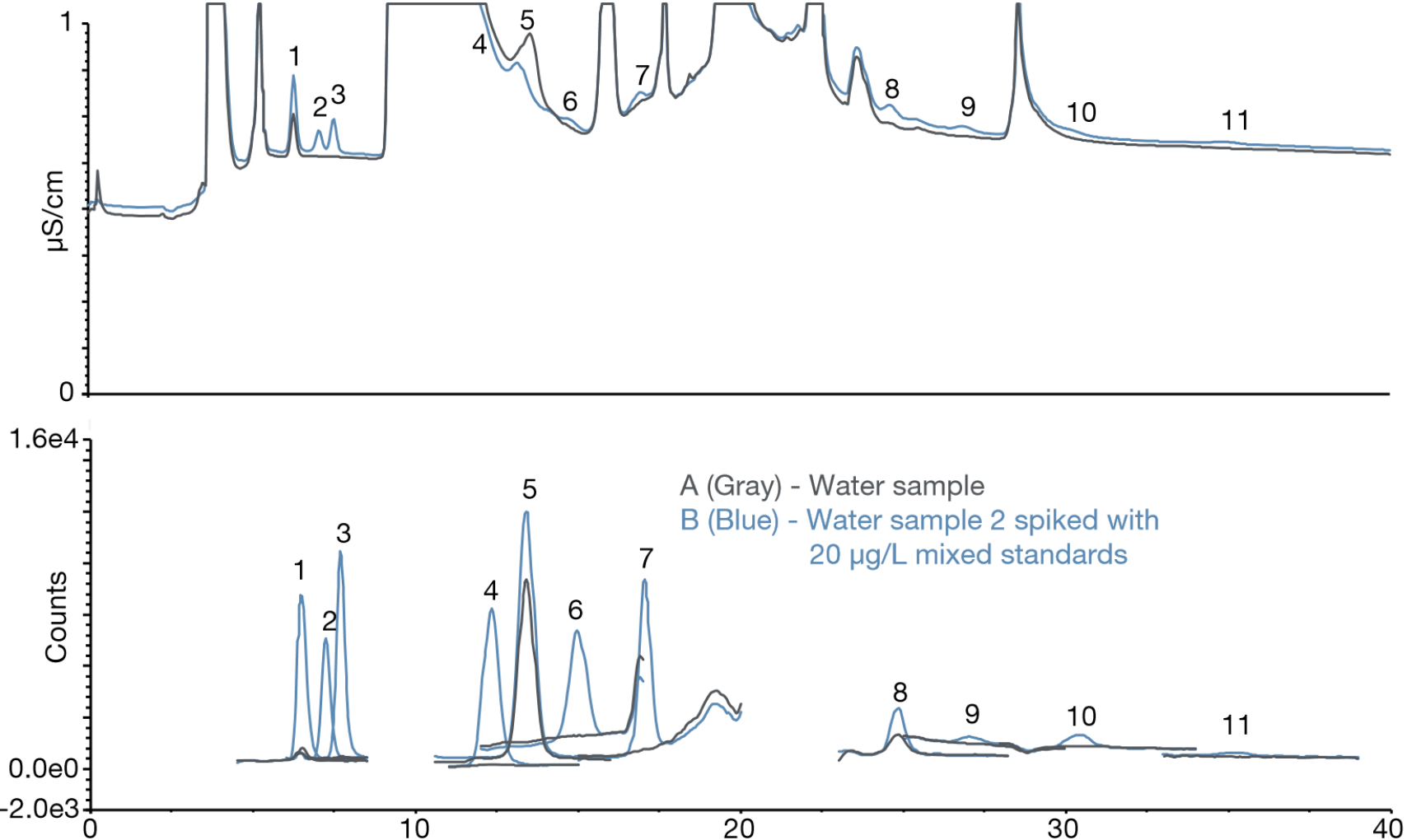
*Unregulated Contaminant Monitoring Rule

Proč IC?

Proč ICMS ?

- výhody
 - Přímý nástřik metod s matričním efektem
 - Eliminace kapalina – kapalina extrakce,
 - Eliminace nutnosti derivatizace
 - Eliminace co-eluce - MS je selektivní detektor
 - MS/MS poskytuje konfirmační informaci
 - Plná automatizace
 - výtěžnost > 90%
- limitace
 - Náklady na nákup MS
 - Analyty jsou teplotně labilní

Voda s a bez naspikování 20 µg/L 9 HAA, bromičnanem a dalaponem

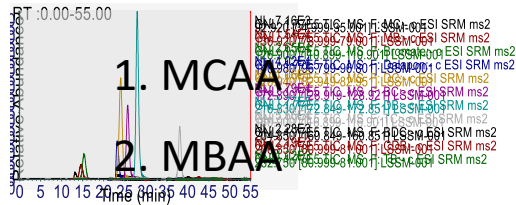


No.	Peak	RT (min)	Conc. (µg/L)	
			A	B
1	MCAA	6.5	1.5	22.9
2	MBAA	7.2	ND	21.8
3	Bromate	7.7	ND	23.2
4	Dalapon	12.3	ND	20.4
5	DCAA	13.4	22.3	43.4
6	BCAA	15.0	ND	20.8
7	DBAA	17.1	ND	20.7
8	TCAA	24.8	16.4	37.8
9	BDCAA	27.0	ND	18.6
10	CDBAA	30.4	ND	21.0
11	TBAA	35.1	ND	13.1

A (Gray): Water sample 2
 B (Blue): Water sample 2 spiked with 20 µg/L mixed standards
 ND: Not detectable



Přeložené chromatogramy



1. MCAA

2. MBAA

3. Bromate

4. Dalapon

5. DCAA

6. BCAA

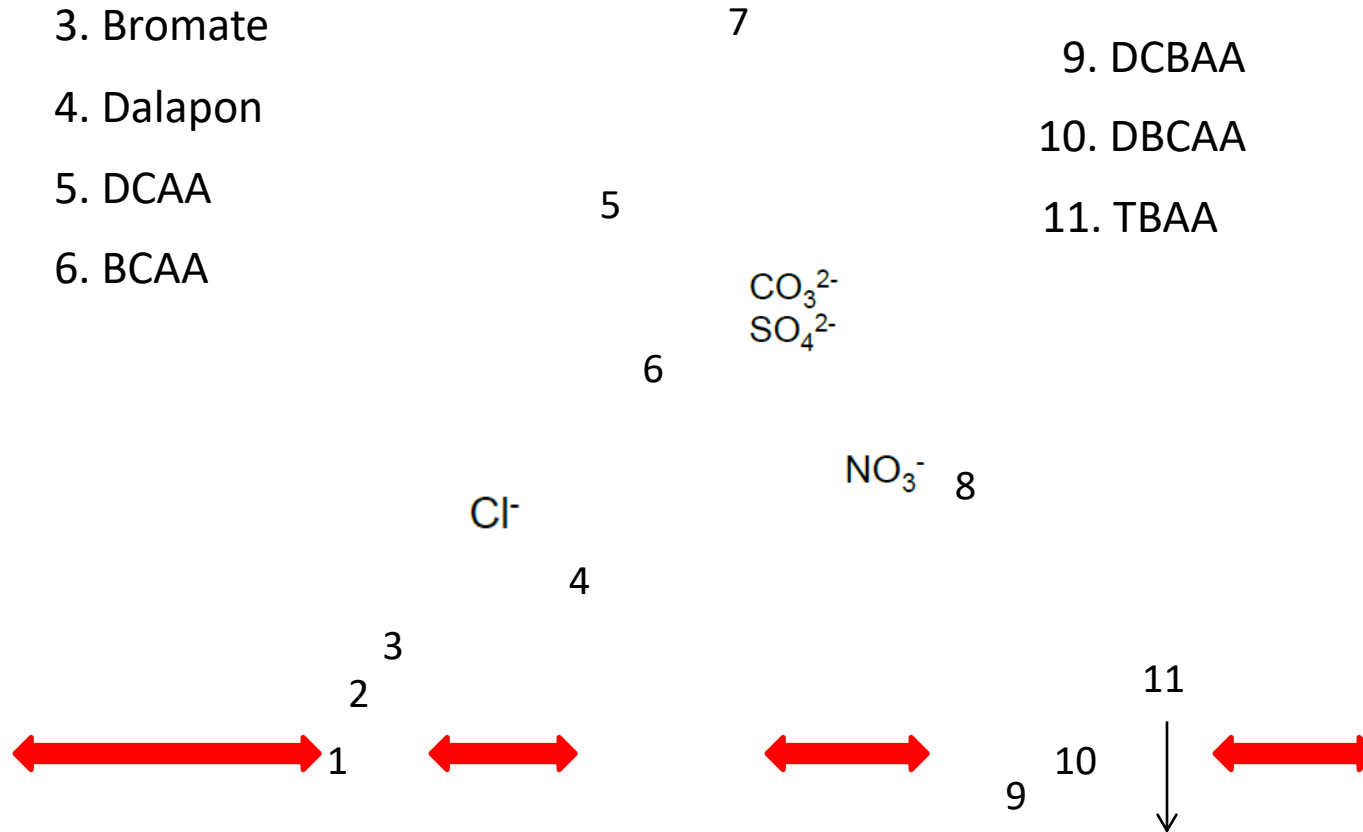
7. DBAA

8. TCAA

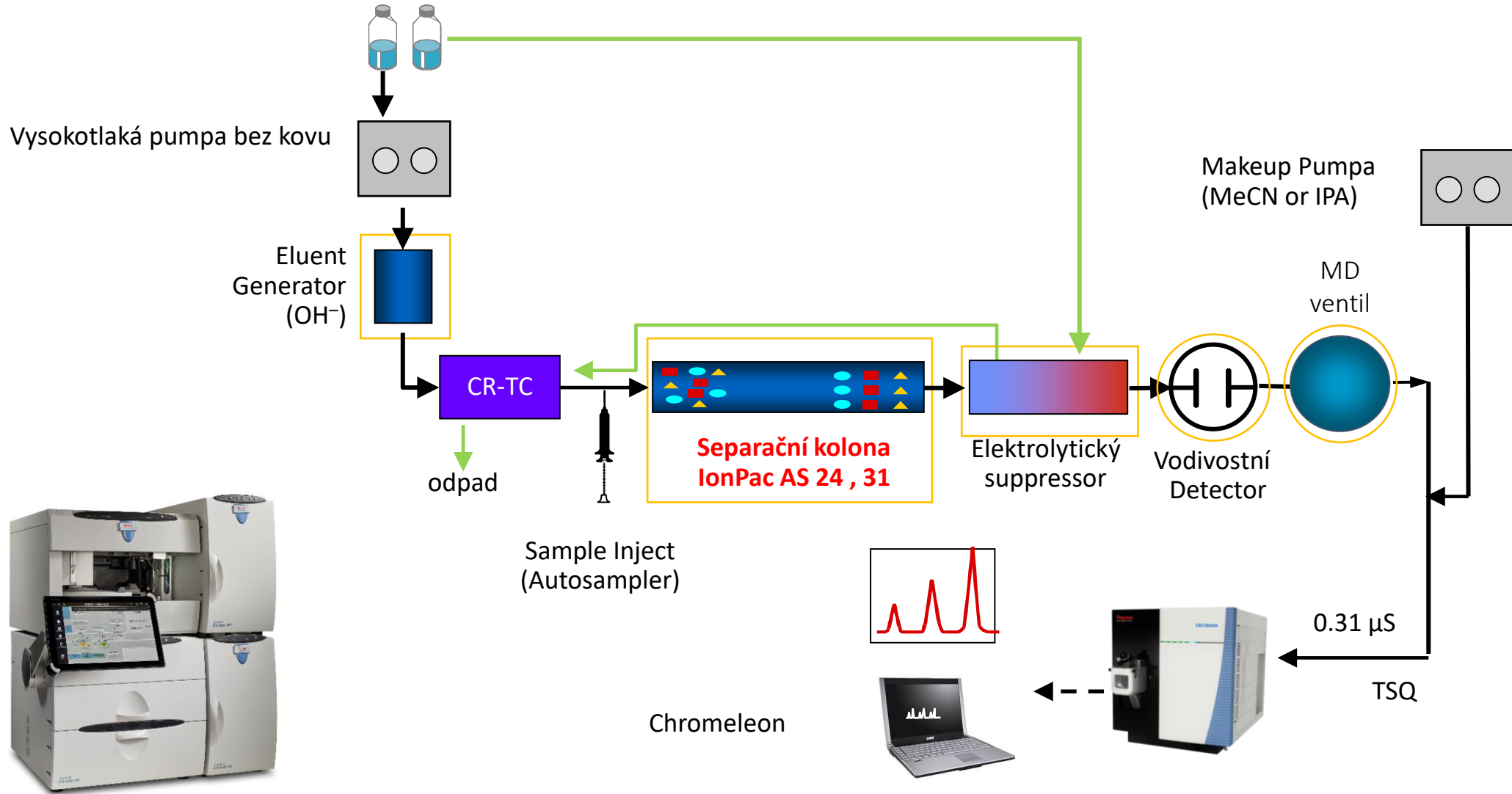
9. DCBAA

10. DBCAA

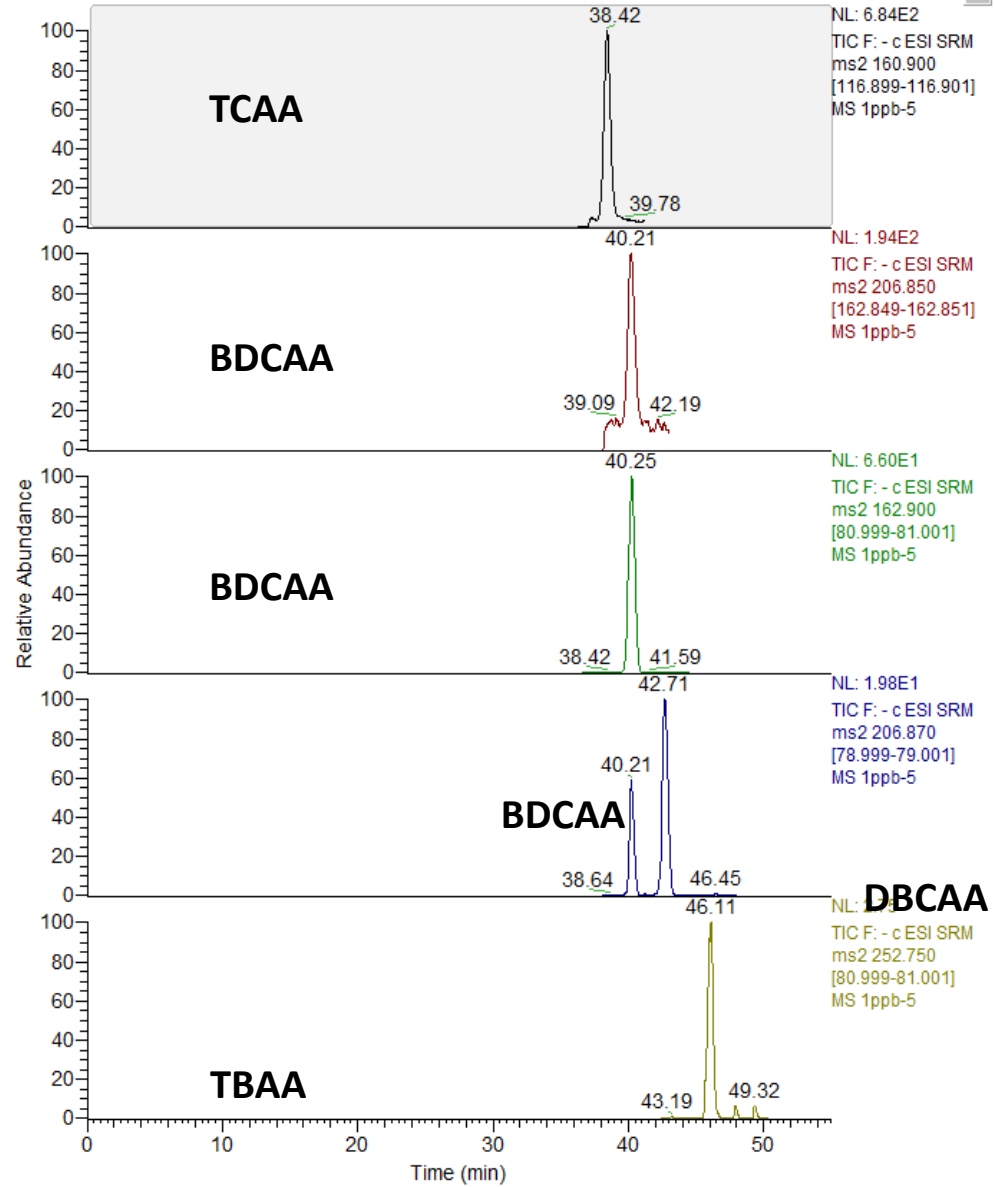
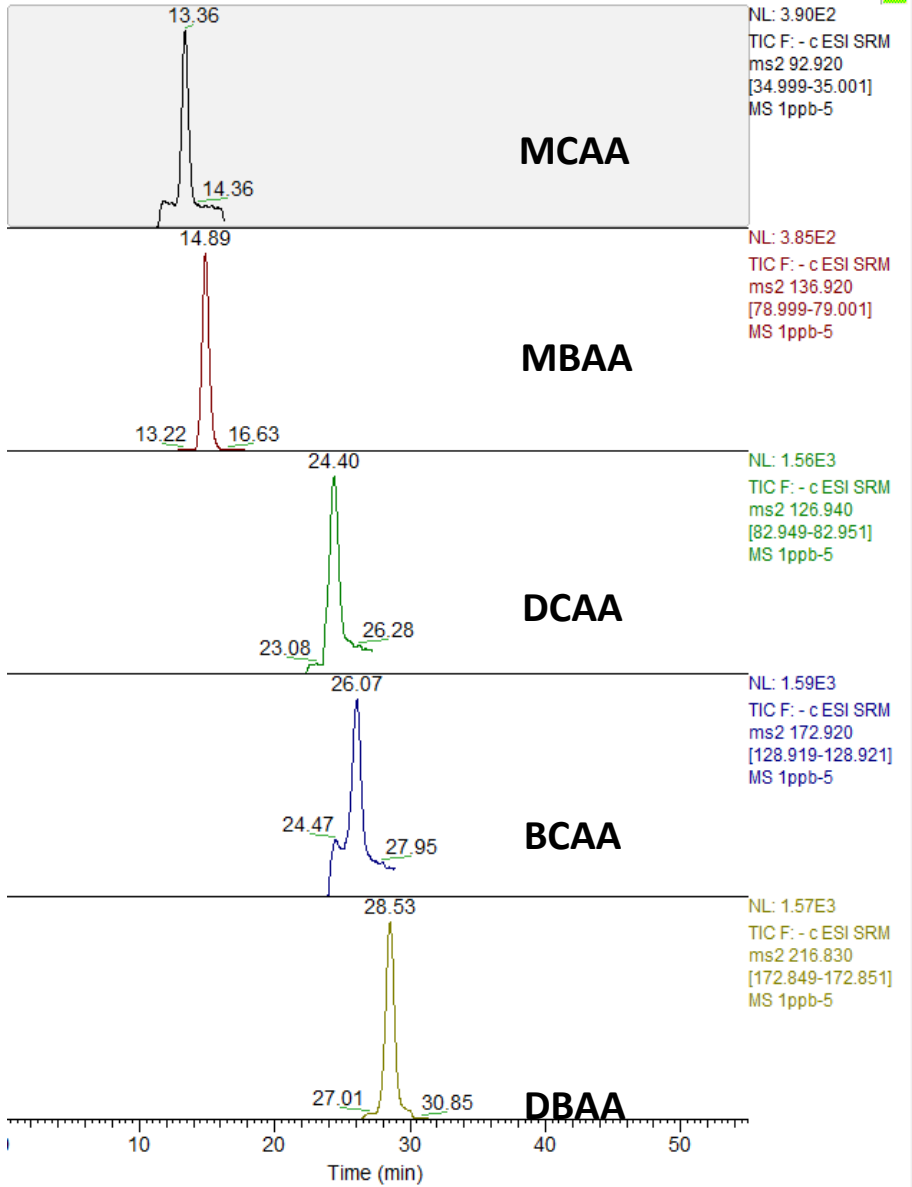
11. TBAA



IC-MS (/MS) HAA schéma



1 µg/l HAA Standard



Detekční limit pro HAA, bromičnan a dalapon při použití IC

IC – ESI MS/MS

MDL (µg/L, n=7)	Abbreviation	EPA Calculated DL	GC-ECD	AS24 Calculated DL	AS31 Calculated DL	IC XIC 2D IC	IC-MS
Monochloroacetic acid	MCAA	0.2	0.273	0.105	0.19	0.085	0.1
Monobromoacetic acid	MBAA	0.064	0.204	0.104	0.021	0.1	0.03
Bromate	Bromate	0.02	N.D	0.059	0.014		0.12
Dalapon	Dalapon	0.038	N.D	0.05	0.079		0.12
Dichloroacetic acid	DCAA	0.055	0.242	0.044	0.019	0.41	0.033
Bromochloroacetic acid	BCAA	0.11	0.251	0.059	0.086	0.3	0.16
Dibromoacetic acid	DBAA	0.015	0.066	0.021	0.009	0.09	0.16
Trichloroacetic acid (163/119)	TCAA	0.09	0.079	0.033	0.073	0.26	0.67
Bromodichloroacetic acid	BDCAA	0.05	0.091	0.141	0.087	0.29	2.79
Chlorodibromoacetic acid	DBCBA	0.041	0.468	0.214	0.19	0.055	1.04
Tribromoacetic acid	TBAA	0.067	0.82	0.159	0.067	0.28	4.55

Polární pesticidy pomocí IC MS (MSMS)

- Stanovení bez derivatizace

Fosetyl-Al

Clopyralid

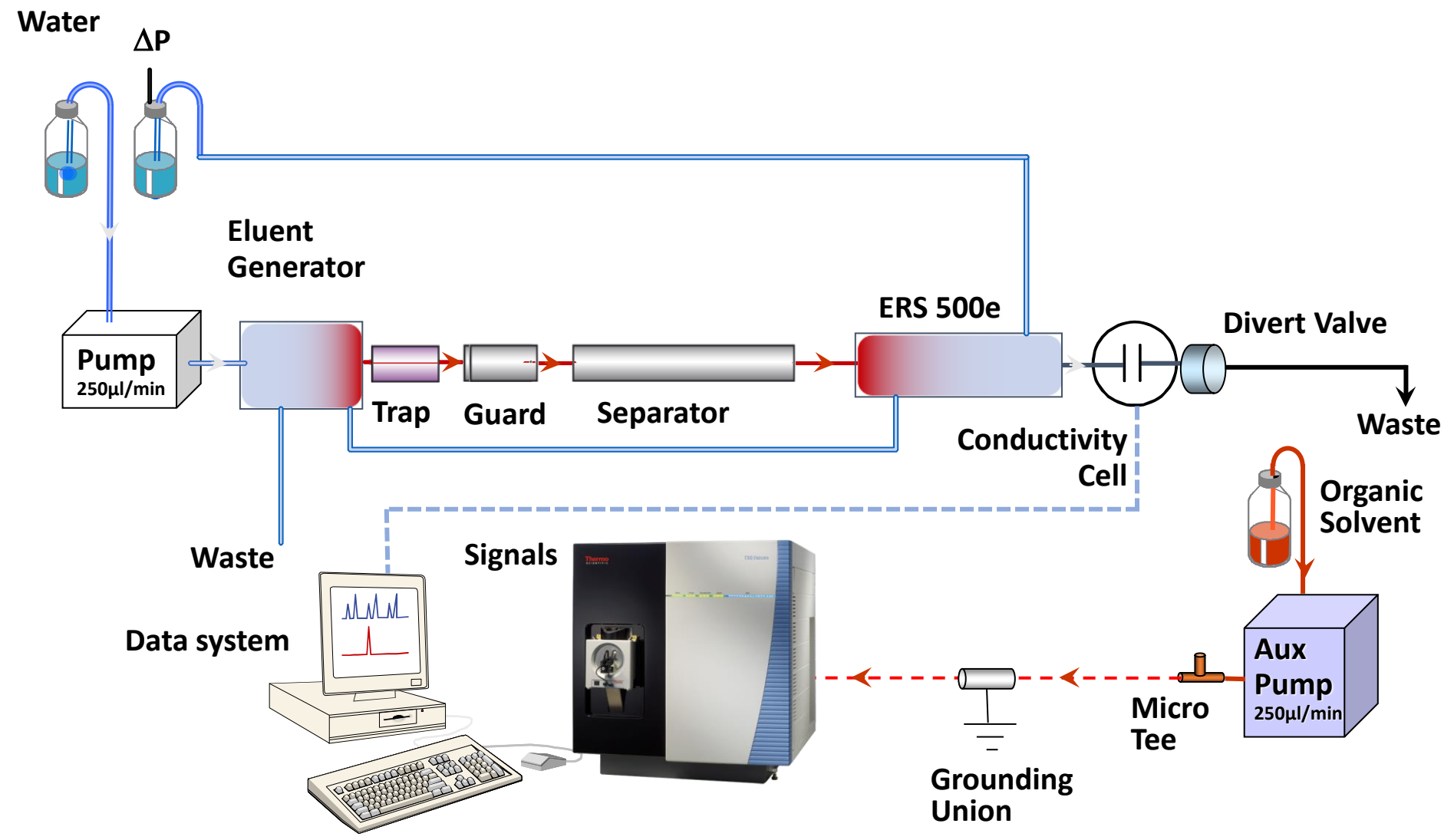
AMPA

Glyfosat

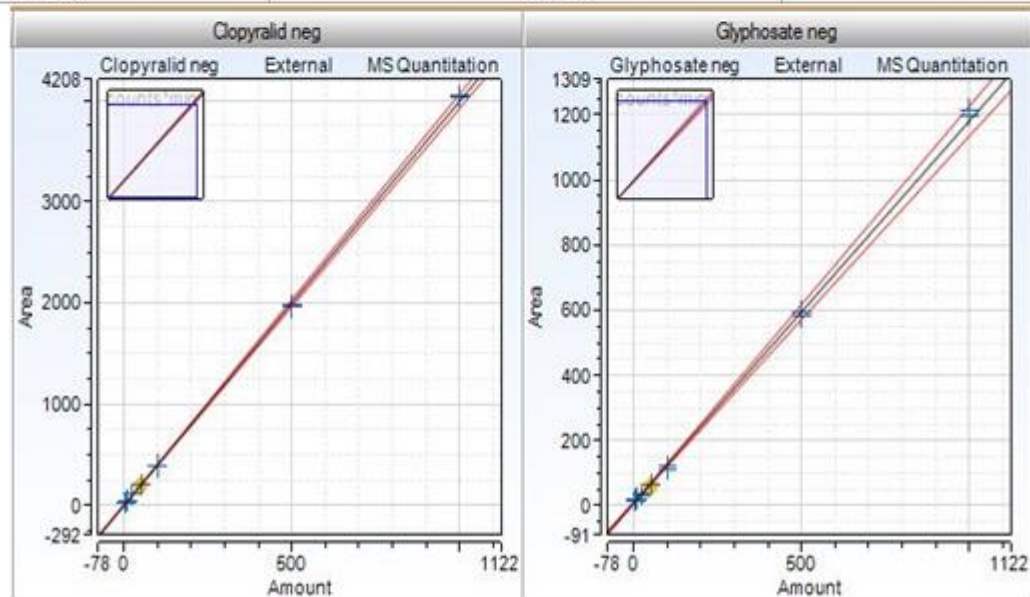
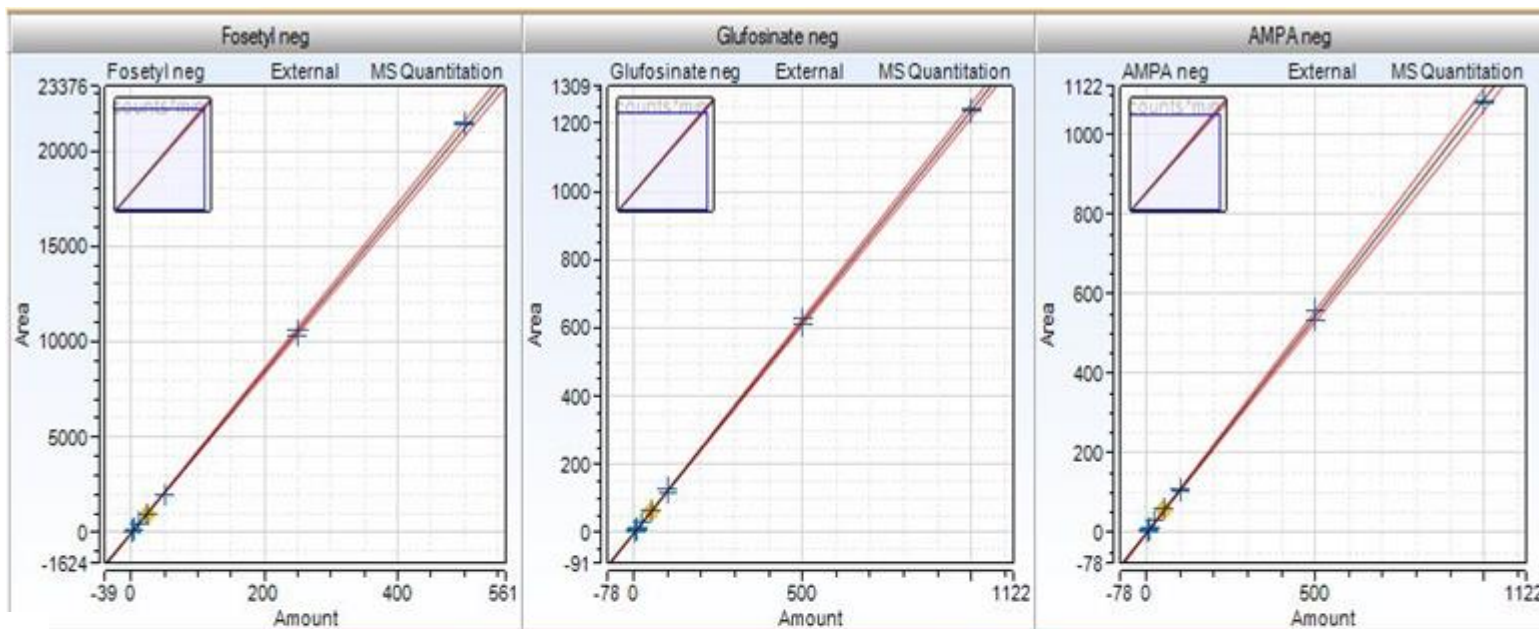
Glufosinat



IC MS (MS/MS)



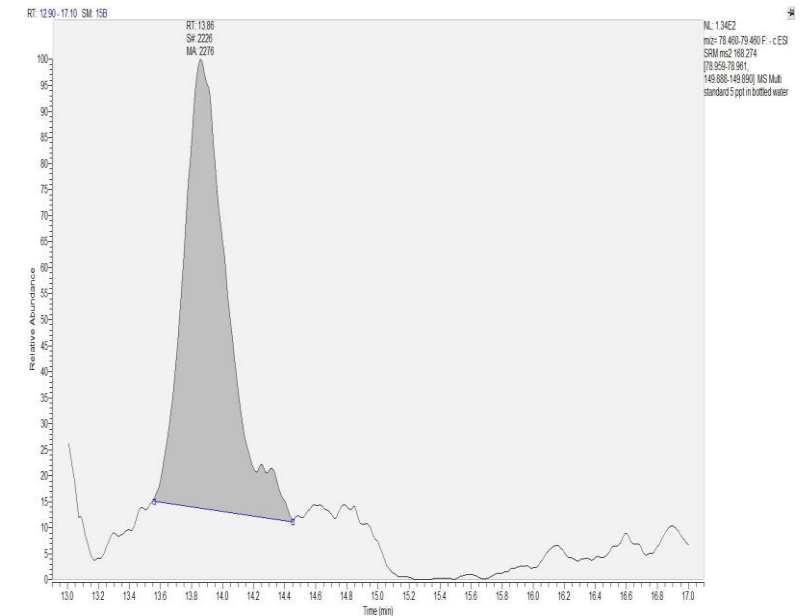
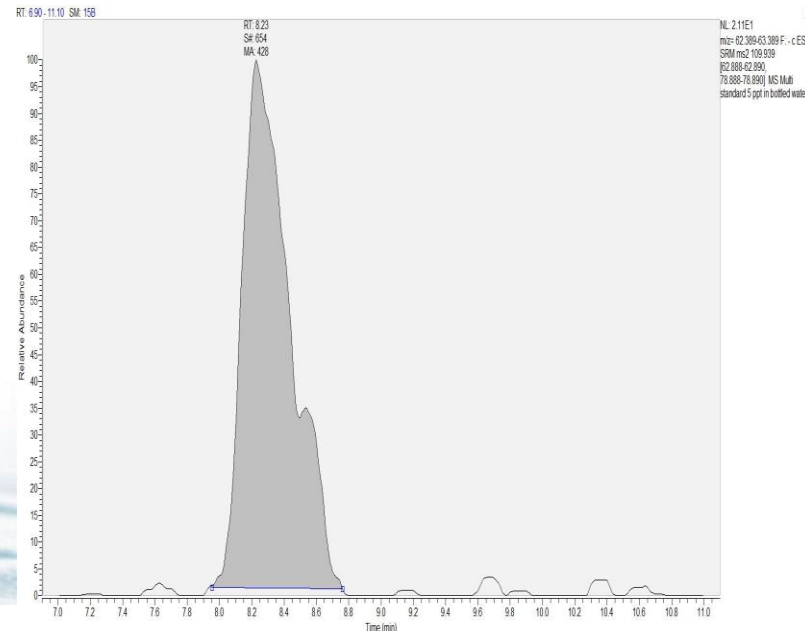
Kalibrační křivky v pitné vodě



Evian voda LOD a LOQ

Name	LOD [ppt]	LOQ [ppt]	RSD % (10 ppt) level
Fosetyl-Al	1	2.5	5
Clopyralid	10	50	9
AMPA	2	5	9
Glyphosate	5	10	15
Glufosinate	2	5	4

AMPA a GLYFOSAT
5 ppt



Spojení HPLC a IC s QQQ



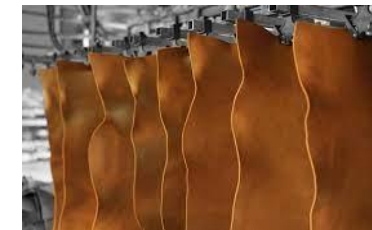
PFAS - Per- a PolyFluorinated Alkyl Substances

Kombinace spalovací techniky s iontovým chromatografem

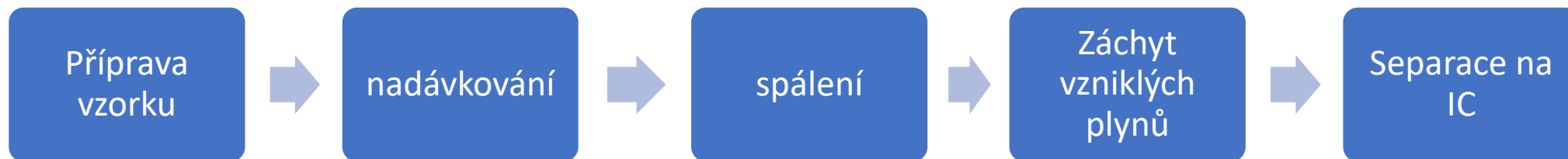


Zdroje PFAS

- Hlavní výrobní a průmyslové zdroje
- Stavebnictví a stavební materiály
- Kabel a elektroinstalace
- Povrchová úprava a pokovování kovů
- Výroba průmyslových povrchově aktivních látek a fluoropolymerů
- Papírové výrobky a obaly
- Fotolitografie/průmysl polovodičů
- Textil, kůže a oděvy
- Koberec a nábytek
- Hasicí pěny třídy B obsahující fluor
- Zařízení pro nakládání s pevným odpadem
- Zbytky z čištění odpadních vod



Princip stanovení



vzorek	spálení	detekce	Detekce na IC
Halogens	H-X, X₂	F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻	<p>The chromatogram displays detector response in $\mu\text{S/cm}$ over a 19-minute period. The y-axis ranges from 0.5 to 5.5. The x-axis ranges from 0.0 to 19.0 minutes. Several peaks are identified with their retention times: Fluoride at 3.96 and 4.65 minutes, Chloride at 5.18 minutes, Bromide at 7.70 and 8.81 minutes, and Sulfate at 14.16 minutes. A small peak is also visible at approximately 19.0 minutes.</p>

Přístroje pro přípravu vzorku

Pevný vzorek



ASE™ 350
Accelerated Solvent Extractor



EXTREVA™ ASE™
Accelerated Solvent
Extractor

Kapalina



AutoTrace™ 280
Solid-Phase Extraction
(SPE) Instrument

EXTREVA ASE system



Zjednodušená extrakce vzorku

Kombinuje **extrakci vzorku, čištění a zakoncentrování**



2 in 1

Extrakce a zakoncentrování v 1 systému



Zvýšená produktivita laboratoře

Paralelní extrakce až 4 vzorků najednou snižuje náklady na vzorek



Kompletní pracovní postup od vzorku po lahvičku

True **walk-away** technology

Water and Environmental Analysis Online User Meeting,



Emerging contaminants
and evolving regulations:
Meeting environmental
testing demands

Online User Meeting
June 27-28

 Register now

Presentation topics include:

- PFAS
- Microplastics
- Disinfection by-products
- Haloacetic acids
- Trace metals
- Screening unknown contaminants
- Biotoxins
- Advances in LC and GC automation

voldrichova@pragolab.cz



Děkuji za pozornost

Koho považujete za nejdůležitější osobu IC?



Radim Kruliš

Alexander Makarov

Magdalena Voldřichová

Zuzana Snížková

Detlef Jensen

Koho považujete za nejdůležitější osobu IC?

Radim Kruliš Alexander Makarov Magdalena Voldřichová Zuzana Snížková Detlef Jensen

