

**Determinazione degli
elementi in matrici
complesse in ICP-MS
singolo e triplo
quadrupolo con
campionamento solidi
Laser Ablation**

19 Settembre 2014

Paolo Scardina – Agilent
Technologies

Serena Santacesaria – SRA
Instruments



Utilizzo della tecnica ICP-MS in Matrici Complesse

L'ICP-MS rappresenta la tecnica di spettroscopia atomica più sensibile ed è quindi idonea all'analisi di elementi in tracce

- I primi sistemi ICP-MS risultavano estremamente sensibili alla tipologia di matrice utilizzata
- L'evoluzione della tecnica ha reso possibile l'estensione dell'utilizzo della tecnica anche a matrici complesse come, ad esempio:
 - Mineralizzati metalli e leghe
 - Mineralizzati di vetro e di composti ceramici
 - Salamoie utilizzate in processi elettrochimici
 - Semiconduttori

Queste matrici presentano spesso un'elevata quantità di solidi disciolti unita alla necessità di determinare elementi in concentrazioni molto basse



Criticità dell'analisi in ICP-MS

Una matrice ad elevato grado di solidi richiede una particolare attenzione sui seguenti aspetti:

- Tende a lasciare residui aumentando le necessità di manutenzione dello strumento e limitando il tempo di stabilità e quindi limitando la produttività; la sensibilità su alcuni elementi risulta inoltre soppressa.
- Tende a formare un numero elevato di interferenze avendo alcuni cationi o anioni presenti in concentrazioni di diversi ordini di grandezza superiori rispetto agli analiti in tracce.

Effetto di un alto contenuto di solidi disciolti in soluzione

Effetti a
breve
termine

Soppressione
del segnale

Effetti a
lungo
termine

Deposito sui
coni (sampler
e skimmer)

Deposito
sull'ottica
ionica

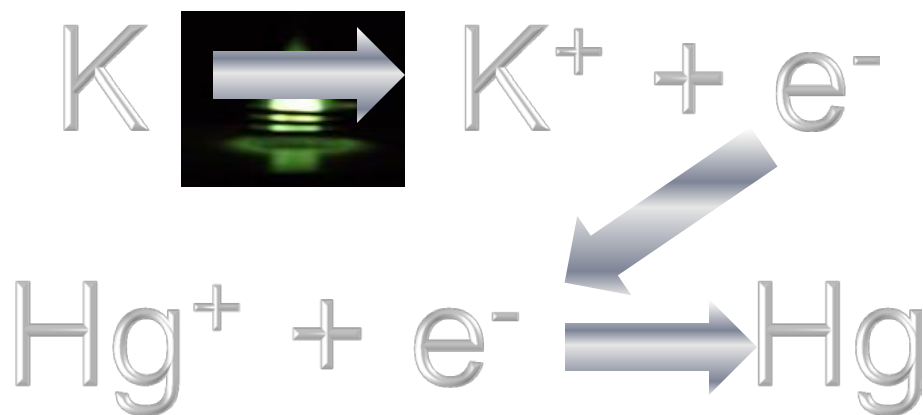


La soppressione di ionizzazione nelle matrici contenenti alte concentrazione alcalini K, Ca, Na ,

- La soppressione di ionizzazione è dovuta soprattutto alla presenza di ioni facilmente ionizzabili in elevate concentrazioni

K primo PI = 4.341 eV, > 99% ionizzazione
rilascia un elevato numero di elettroni liberi

Hg primo PI = 10.437 eV, risulta soppresso

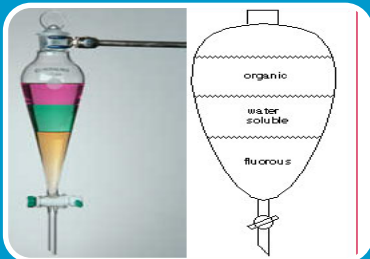


Come operare con matrici ad alto contenuto di solidi disciolti in soluzione in ICP-MS?



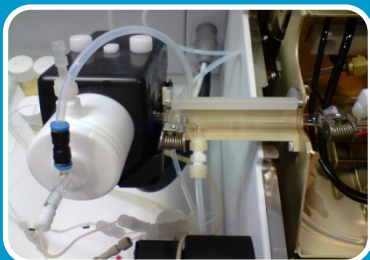
Diluzione classica del campione

- Riducendo la quantità totale di solidi disciolti a 2000ppm meno (0.2%)
- Il campione viene diluito manualmente o automaticamente con acqua ultrapura



Eliminazione della matrice

- Estrazione Liquido Liquido
- Solid Phase Extraction (SPE)
- Cromatografia
- Altri (es. Idruri, preconcentratori...)



Diluizione online con ARGON (sistemi Agilent HMI e uHMI)



Limitazioni dei sistemi di riduzione dei solidi disciolti classici

Diluizione con acqua

- Richiede tempo
- Rischio di contaminazione da parte dell'acqua di diluizione
- Rischio di contaminazione da parte dei recipienti
- Rischio di contaminazione dall'ambiente
- Rischio di errori di calcolo

Eliminazione della matrice

Metodiche molto lunghe

Rischio di contaminazione elevato dovuto ai molteplici passaggi e reagenti utilizzati

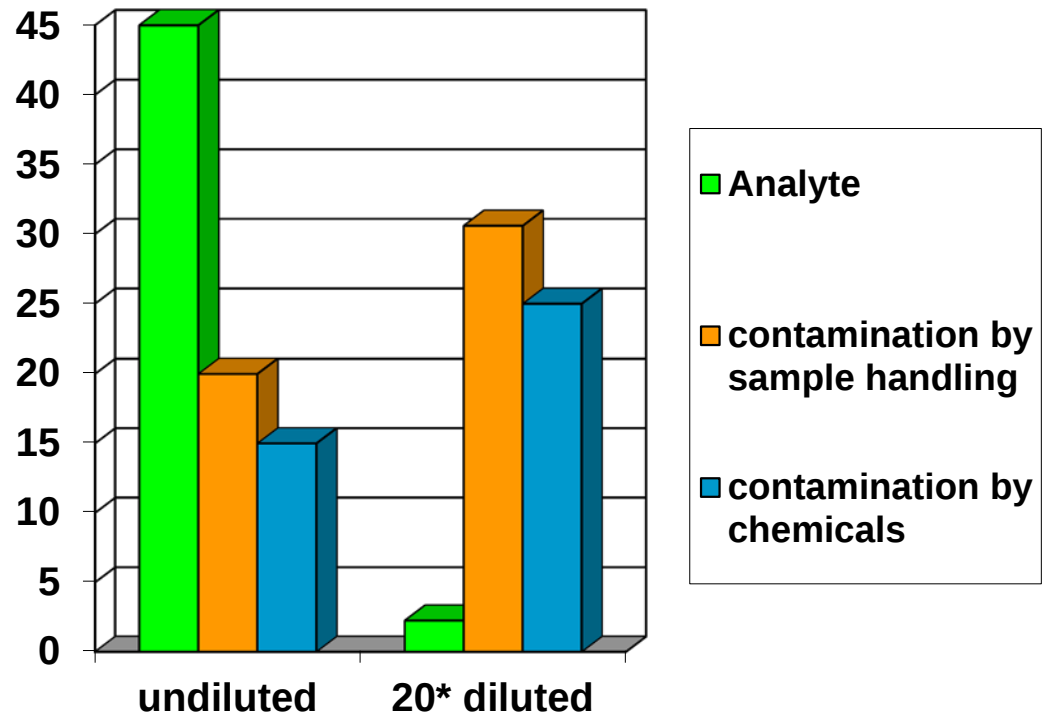
Trascinamento elevato nei sistemi di preconcentrazione (come gli idruri)

Rischio di contaminazione per la diluizione liquido liquido

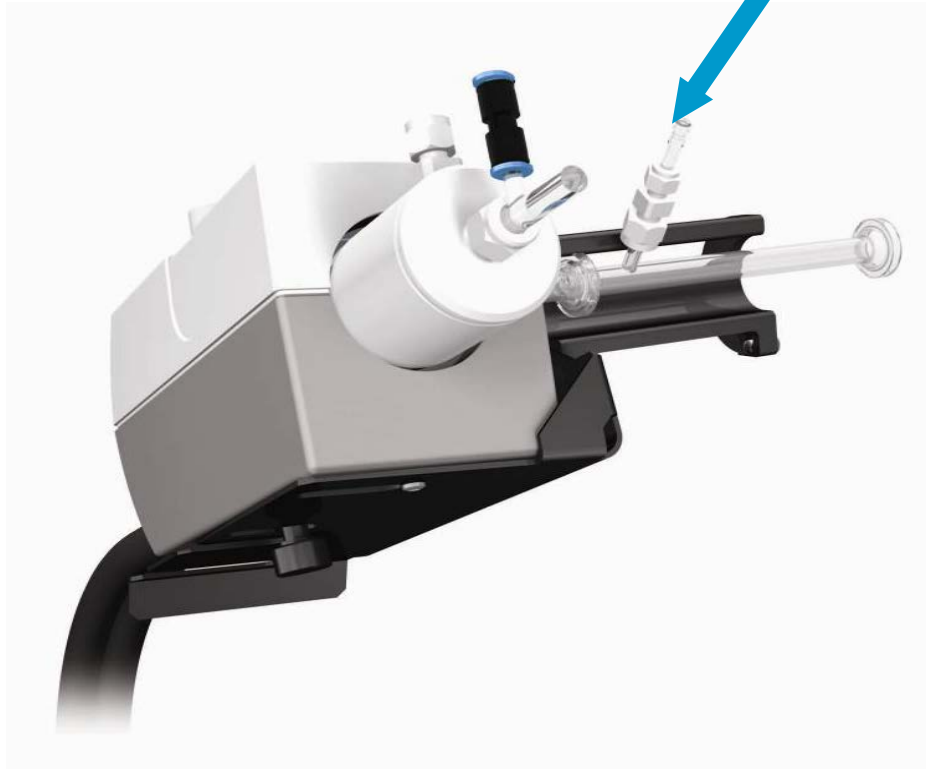
Contaminazione dai recipienti

Contaminazione da Solventi

Contaminazione Ambientale



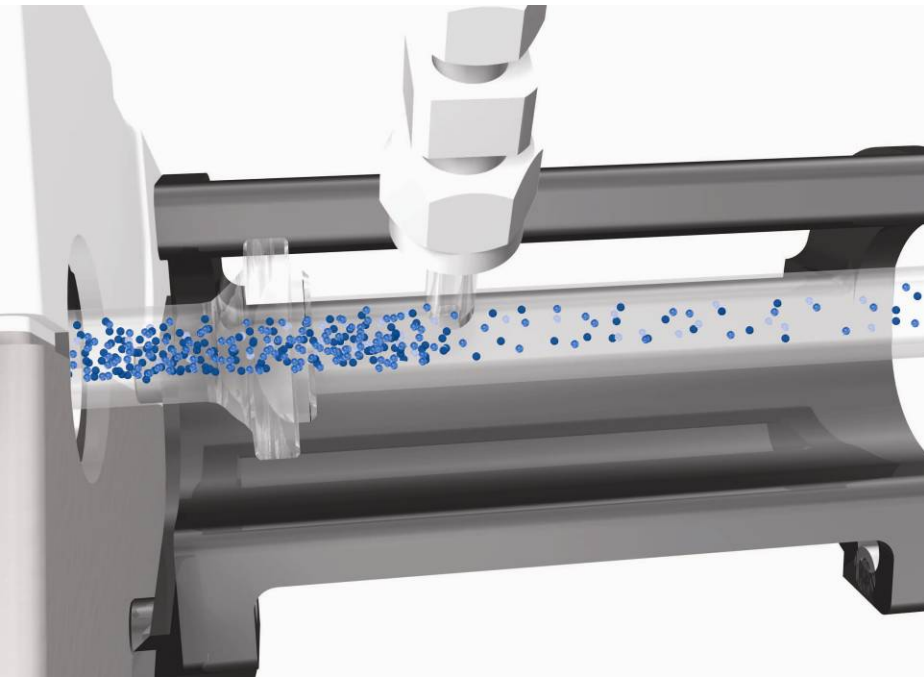
Il Sistema High Matrix Interface (HMI)



Il sistema consiste in una linea di introduzione online di argon pulito posta nella transfer line tra la spray chamber e la torcia



Il Sistema High Matrix Interface (HMI) - Vantaggi



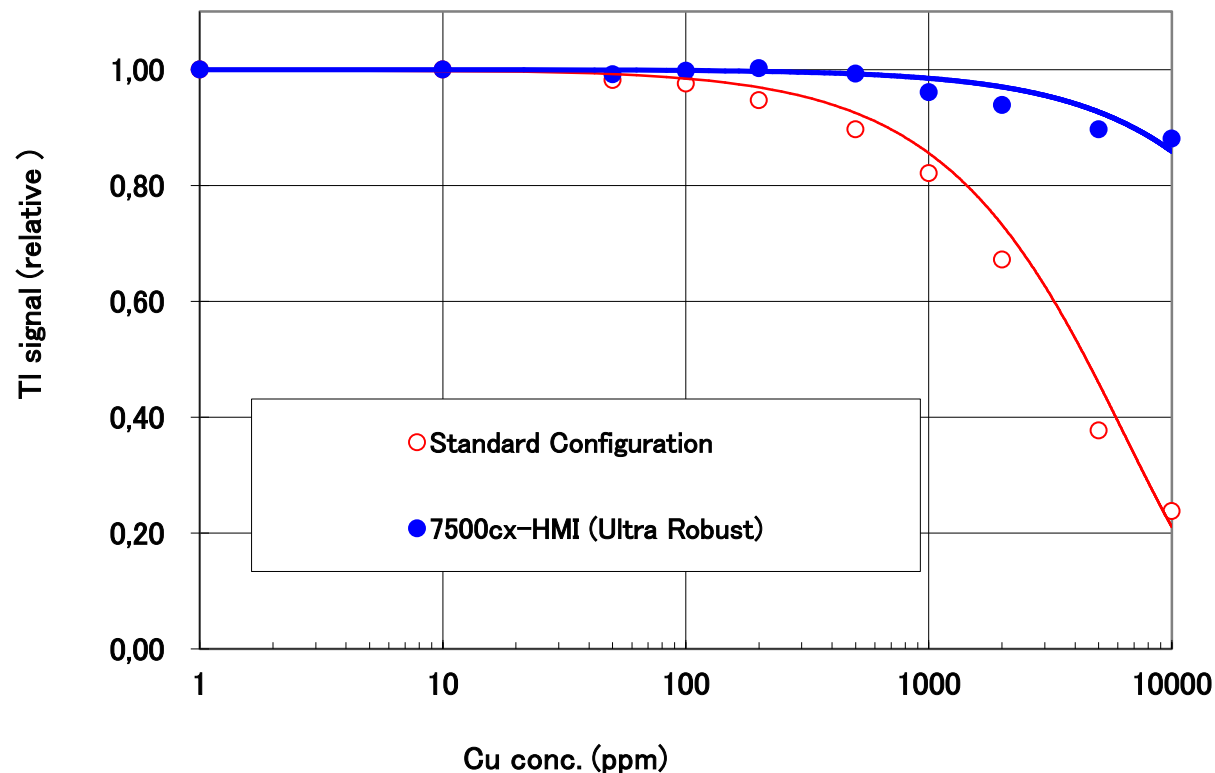
HMI è una tecnica di diluizione on-line dei campioni. Ma con la unicità di effettuare la diluizione **allo stato gassoso**, agendo direttamente sulla corrente di aerosol proveniente dal nebulizzatore, con i vantaggi:

1. Analisi diretta di soluzioni contenenti fino al 3% di solidi disciolti
2. Risparmio di tempo nella preparazione
3. Si evitano contaminazioni ambientali
4. Si evitano contaminazioni con i reagenti
5. Si evitano errori nel calcolo
6. Minore quantità di liquido da smaltire
7. **Abbassa il rapporto ossidi a $< 0,5\%$**
8. **Riduce notevolmente la perdita di sensibilità dovuta alla diluizione (maggiore temperatura del plasma)**

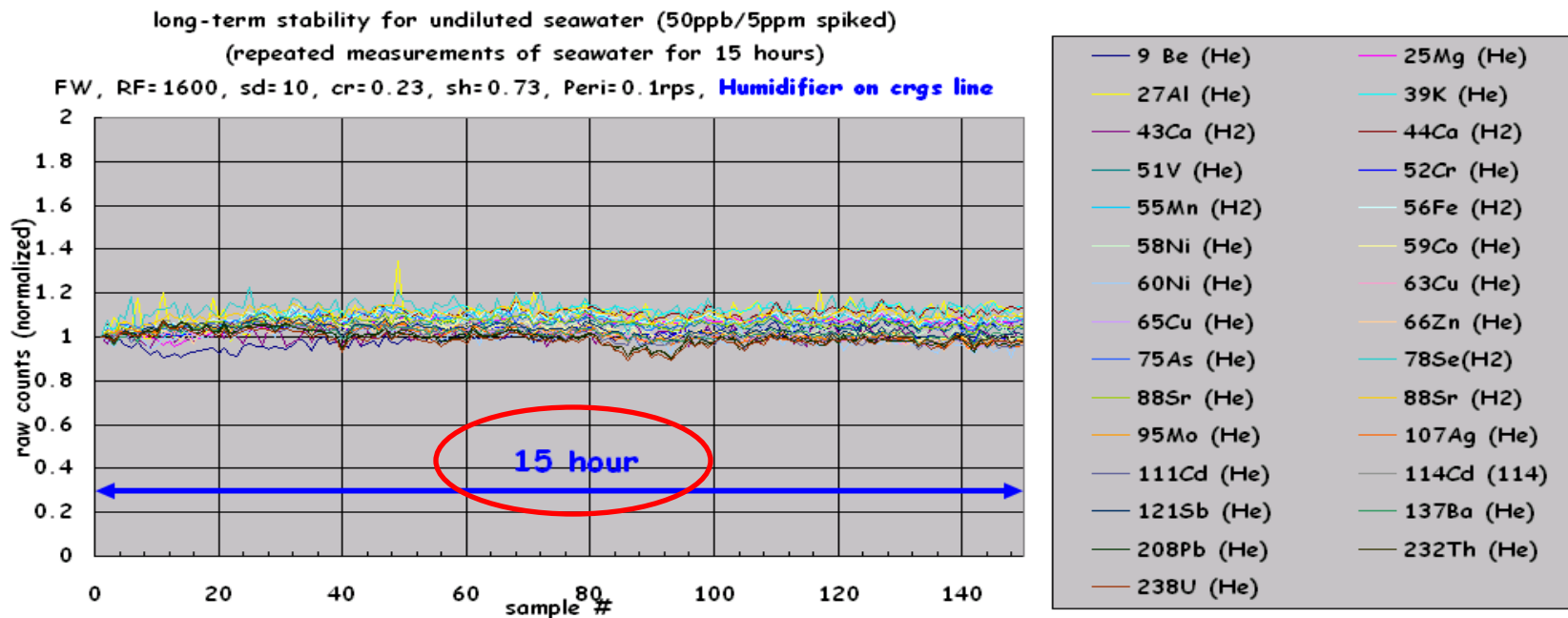


Efficienza del sistema HMI sulla soppressione di ionizzazione in uno standard di Tallio

La risposta del tallio come funzione dell'incremento della concentrazione del rame, all' 1% con e senza l'HMI



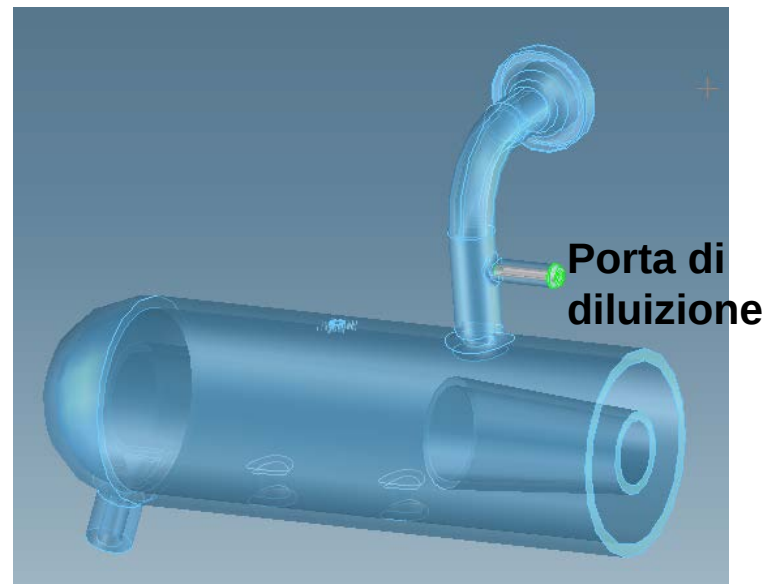
Stabilità del sistema HMI su 15 ore di campioni di acqua di mare standard NASS 5



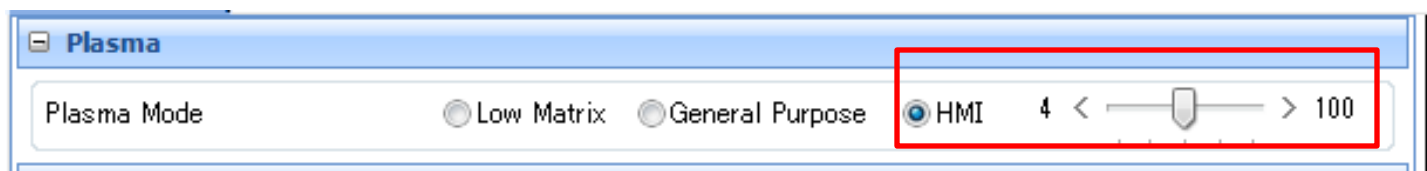
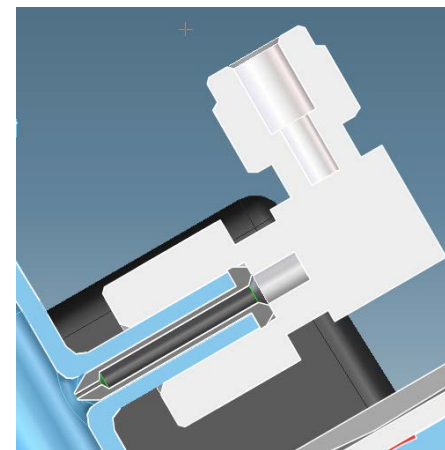
Nessun drift in 15 ore

Sistema Ultra HMI (UHMI)

- Estende il livello di diluizione fino a **x100**
- Efficiente sistema Jet di diluizione
- Ridotti depositi

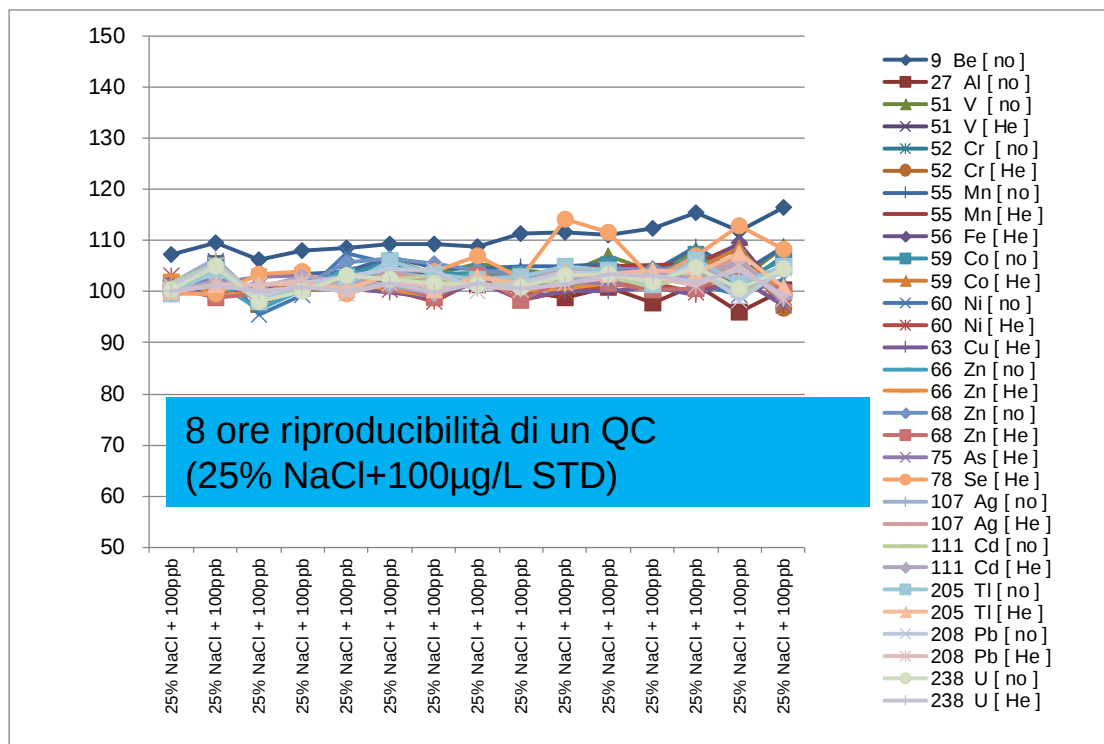


	7700 HMI	7900 UHMI
HMI-4 (HMI-L)	0.6 L/min	0.8 L/min
HMI-8 (HMI-M)	0.35	0.68
HMI-25 (HMI-H)	0.23	0.5
HMI-50	N.A.	0.4
HMI-100	N.A.	0.33



UHMI - Expand HMI Dilution Factor

- **Salamaoia (25% NaCl) Analisi con fattore di diluizione 50x**
 - Nessuna richiesta di manutenzione dopo **8 ore** di introduzione continua



	OES DL (µg/L)	7900 DL (µg/L)
Ag	0.7	0.068
Al	0.5	0.629
Be	0.07	0.03
Cd	0.4	0.157
Co	1	0.037
Cr	1	0.048
Fe	1.7	0.334
Mn	0.2	0.123
Ni	2.5	0.116
Pb	6	0.728
Se	10	1.207
Tl	9	0.221
V	1	0.088
Zn	0.5	0.393

Come incrementare sensibilità e ridurre il background di un ICP-MS

- Ottiche lineari a chicane
 - Maggiore stabilità
 - Facilità di manutenzione
 - Maggiore background
- Ottiche ioniche a 90°
 - Minore background
 - Manutenzione complessa
 - Minore stabilità

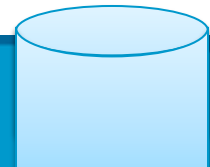


**In una situazione ideale un'ottica
a 90° presenta il vantaggio
rimuovere in modo più efficiente
il fondo di fotoni e specie non
cariche**

Ma.....



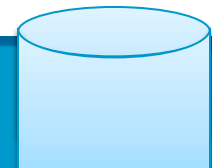
Agilent Technologies



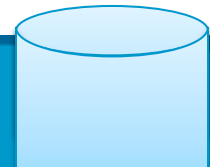
**È difficile mantenere il fascio
ionico collimato in una curvatura
di 90°**

**Gli ioni pesanti risultano più
collimati rispetto agli ioni leggeri.**

Inoltre...



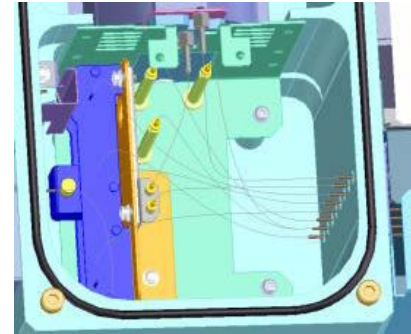
**La collimazione del fascio ionico
è anche influenzata dalle
variazioni di matrice tra campione
e campione**



Detector ortogonale Agilent e lenti off axis

Con il detector ortogonale Agilent la curvatura di 90° avviene dopo il quadrupolo

Il sistema è in grado di applicare il corretto potenziale per ogni ione dipendentemente dalla sua massa.



Come incrementare sensibilità e ridurre il background di un ICP-MS

- Ottiche lineari a chicane
 - Maggiore stabilità
 - Facilità di manutenzione
 - Maggiore background
- Ottiche ioniche a 90°
 - Minore background
 - Manutenzione complessa
 - Minore stabilità
- Ottica lineare a chicane con detector off axis di 90°
 - Background inferiore alle ottiche a 90° (doppia filtrazione)
 - Stabilità
 - Semplice manutenzione



Nuovo 7900 Orthogonal Detector System (ODS) Migliore S/N e range dinamico

Elevata Sensibilità (1.000.000 cps su Uranio)

Ridotto Background (< 0.2 cps)

Migliore S/N



Range dinamico esteso verso l'alto

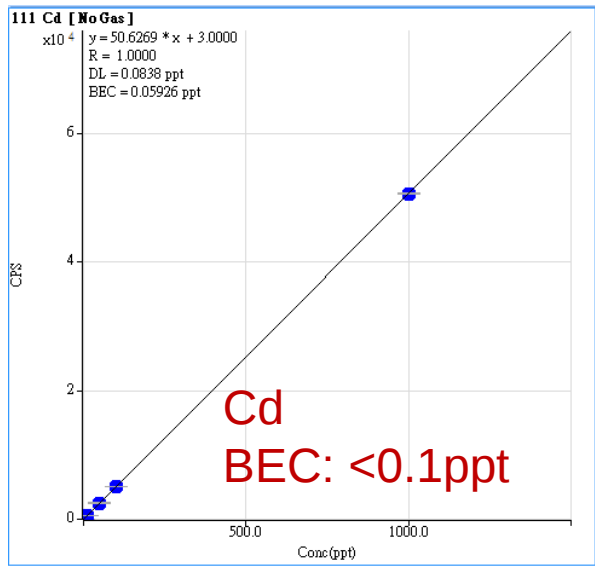
- Range analogico esteso fino a **10 Gcps**
- **Fino a 11 ordini di** range dinamico - da 0.1 cps a 10 Gcps



Range di misura più ampio

11 ordini da 0.1 cps to 10 Gcps senza modifiche del tuning

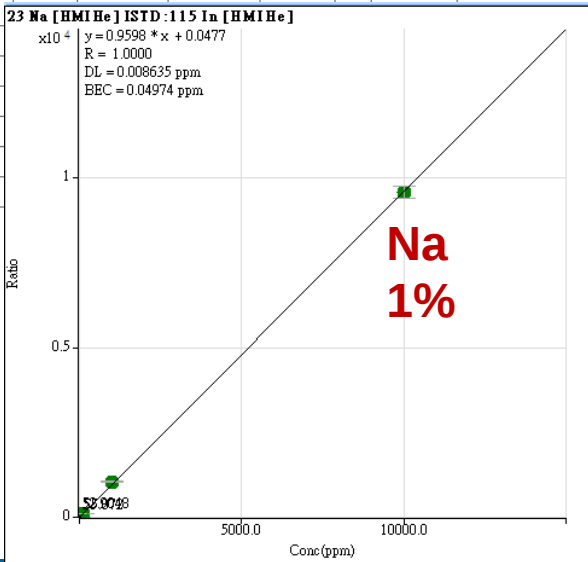
Cd (1ppt - 1ppb) e Na (100ppb - **10,000ppm (1%)**) nella stessa corsa



Analyte Information (111 Cd [No Gas])							
	Current Sample	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	Conc. RSD	
►	1ppbBeAsCdHgPb	1000.006	50630.23		P	0.4	
Calibration							
	Level	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	RSD
►	1	☐	0.000	0.000	3.00		47.1
	2	☐	1.000	0.960	51.60		14.9
	3	☐	10.000	10.078	513.21		3.8
	4	☐	50.000	49.851	2526.83		2.9
	5	☐	100.000	100.008	5066.11		2.2
	6	☐	1000.00	1000.006	50630.23		0.4
	7	☐					
	8	☐					
	9	☐					
	10	☐					
	11	☐					
	12	☐					
	13	☐					
	14	☐					

Calibrazioni lineari

Range di concentrazioni coperte da un bianco di Cd (BEC of <0.1ppt) al Na 1% equivale a 11 ordini



Analyte Information (23 Na [HMI He] ISTD:115 In [HMI He])							
	Current Sample	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	Conc. RSD	
►	rinse	55.072	3281161.01	52.9048	A	31.7	
Calibration							
	Level	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	RSD
►	1	☐	0.000	0.000	1944.19	0.0477	5.8
	2	☐	0.100	0.109	6393.55	0.1528	2.9
	3	☐	1.000	1.049	43220.26	1.0541	1.3
	4	☐	10.000	10.192	421823.28	9.8296	3.2
	5	☐	100.000	99.124	4004216.88	95.1848	1.7
	6	☐	1000.00	1089.335	40455458.40	1,045.570	1.5
	7	☐	10000.0	9991.075	328778051.1	9,589.288	3.7
	8	☐					
	9	☐					
	10	☐					
	11	☐					
	12	☐					
	13	☐					
	14	☐					



CAMPIONAMENTO SOLIDO DIRETTO: LASER ABLATION

Criticità dell'analisi in ICP-MS

Una matrice ad elevato grado di solidi richiede una particolare attenzione sui seguenti aspetti:

- Tende a lasciare residui aumentando le necessità di manutenzione dello strumento e limitando il tempo di stabilità e quindi limitando la produttività; la sensibilità su alcuni elementi risulta inoltre soppressa.
- Tende a formare un numero elevato di interferenze avendo alcuni cationi o anioni presenti in concentrazioni di diversi ordini di grandezza superiori rispetto agli analiti in tracce.

Criticità dell'analisi ICP-MS: Interferenze poliatomiche

I principali ioni poliatomici interferenti derivano da reazioni degli elementi di Plasma, aria, acqua:

Ar, O, N, H

Con elementi della matrice

Cl, S, C, Ca, Na,...

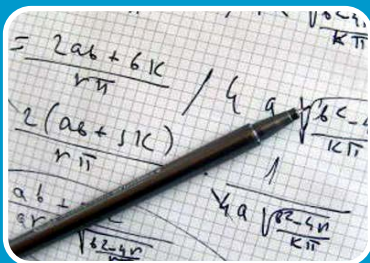
Elementi solitamente contenuti in alta concentrazione nelle matrici ad alto contenuto salino

Le interferenze poliatomiche presentano lo stesso rapporto massa/carica degli analiti di nostro interesse

Isotope	Principal Interfering Species (S, Cl, C matrix)
⁵¹ V	³⁵ Cl ¹⁶ O, ³⁷ Cl ¹⁴ N
⁵² Cr	³⁶ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ OH, ³⁷ Cl ¹⁴ NH
⁵³ Cr	³⁶ Ar ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ar ¹³ C, ³⁷ Cl ¹⁶ O, ³⁵ Cl ¹⁸ O, ⁴⁰ Ar ¹² CH
⁵⁴ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁴ N, ⁴⁰ Ca ¹⁴ N
⁵⁵ Mn	³⁷ Cl ¹⁸ O, ²³ Na ³² S,
⁵⁶ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ca ¹⁶ O
⁵⁷ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ca ¹⁶ OH
⁵⁸ Ni	⁴⁰ Ar ¹⁸ O, ⁴⁰ Ca ¹⁸ O, ²³ Na ³⁵ Cl
⁵⁹ Co	⁴⁰ Ar ¹⁸ OH, ⁴¹ K ¹⁸ O, ⁴³ Ca ¹⁶ O
⁶⁰ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ O, ²³ Na ³⁷ Cl
⁶¹ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ OH, ³⁸ Ar ²³ Na, ²³ Na ³⁷ ClH
⁶³ Cu	⁴⁰ Ar ²³ Na, ¹² C ¹⁶ O ³⁵ Cl, ¹² C ¹⁴ N ³⁷ Cl
⁶⁴ Zn	³² S ¹⁶ O ₂ , ³² S ₂ , ³⁶ Ar ¹² C ¹⁶ O, ³⁸ Ar ¹² C ¹⁴ N, ⁴⁸ Ca ¹⁶ O
⁶⁵ Cu	³² S ¹⁶ O ₂ H, ³² S ₂ H, ¹⁴ N ¹⁶ O ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ar ²⁵ Mg, ⁴⁸ Ca ¹⁶ OH
⁶⁶ Zn	³⁴ S ¹⁶ O ₂ , ³² S ³⁴ S, ³³ S ₂ , ⁴⁸ Ca ¹⁸ O
⁶⁷ Zn	³² S ³⁴ SH, ³³ S ₂ H, ⁴⁸ Ca ¹⁸ OH, ¹⁴ N ¹⁶ O ³⁷ Cl, ¹⁶ O ₂ ³⁵ Cl
⁶⁸ Zn	³² S ¹⁸ O ₂ , ³⁴ S ₂
⁶⁹ Ga	³² S ¹⁸ O ₂ H, ³⁴ S ₂ H, ¹⁶ O ₂ ³⁷ Cl
⁷⁰ Zn	³⁴ S ¹⁸ O ₂ , ³⁵ Cl ₂
⁷¹ Ga	³⁴ S ¹⁸ O ₂ H
⁷² Ge	⁴⁰ Ar ³² S, ³⁵ Cl ³⁷ Cl, ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ₂
⁷³ Ge	⁴⁰ Ar ³³ S, ³⁵ Cl ³⁷ ClH, ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ₂ H
⁷⁴ Ge	⁴⁰ Ar ³⁴ S, ³⁷ Cl ₂
⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁴ SH, ⁴⁰ Ar ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁵ Cl
⁷⁷ Se	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁷ Cl
⁷⁸ Se	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar
⁸⁰ Se	⁴⁰ Ar ₂ , ⁴⁰ Ca ₂ , ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ca, ⁴⁰ Ar ³⁹ KH, ⁷⁹ BrH



Metodi per l'eliminazione delle interferenze poliatomiche in ICP-MS



Utilizzo di Equazioni Matematiche

- Le interferenze vengono sottratte matematicamente andando a leggere la quantità di uno degli atomi che causa l'interferenza



Reazione con diversi tipi di gas

- Si basano sul concetto di far trasferire lo ione interferente con dei gas reattivi trasferendogli la carica o in alcuni casi legandolo
- Si possono usare diversi gas, tipicamente Idrogeno, Ammoniaca, Metano



Collisione con gas inerti

Si basa sul concetto di dividere analiti ed interferenti in base alle loro probabilità di collisione con un gas inerte, solitamente l'Elio



Sottrazione delle interferenze tramite l'utilizzo di equazioni matematiche

$$^{75}\text{As} = ^{75}\text{M} - \{ ^{77}\text{ArCl} (^{35}\text{Cl} \text{ abundance} / ^{37}\text{Cl} \text{ abundance}) \}$$

$$^{75}\text{As} = ^{75}\text{M} - \{ ^{77}\text{ArCl} (3.127) \} \quad (1)$$

But there is Se at m/z 77...

$$^{77}\text{ArCl} = ^{77}\text{M} - \{ ^{82}\text{Se} (^{77}\text{Se} \text{ abundance} / ^{82}\text{Se} \text{ abundance}) \}$$

$$^{77}\text{ArCl} = ^{77}\text{M} - \{ ^{82}\text{Se} (0.874) \} \quad (2)$$

So equation 1 and 2 becomes:

$$^{75}\text{As} = ^{75}\text{M} - \{ [^{77}\text{M} - \{ ^{82}\text{Se} (0.874) \}] (3.127) \}$$

$$^{75}\text{As} = ^{75}\text{M} - ^{77}\text{M}(3.127) + ^{82}\text{Se}(2.733) \quad (3)$$

But, there is Krypton at 82...

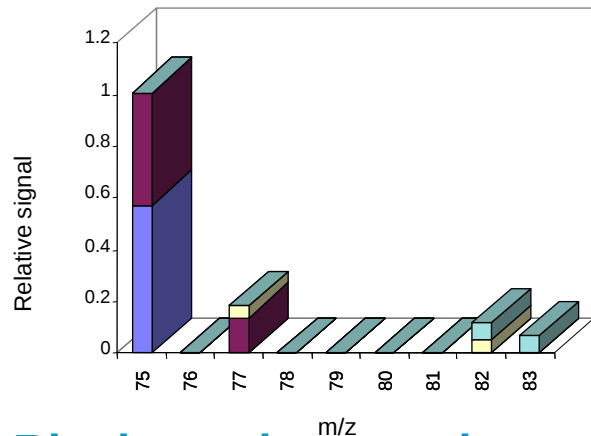
$$^{82}\text{Se} = ^{82}\text{M} - \{ ^{83}\text{Kr} (^{82}\text{Kr} \text{ abundance} / \text{abundance } ^{83}\text{Kr}) \}$$

$$^{82}\text{Se} = ^{82}\text{M} - \{ ^{83}\text{Kr} (1.009) \} \quad (4)$$

So equation 3 and 4 becomes:

$$^{75}\text{As} = ^{75}\text{M} - ^{77}\text{M}(3.127) + \{ [^{82}\text{M} - \{ ^{83}\text{Kr} (1.009) \}] (2.733) \}$$

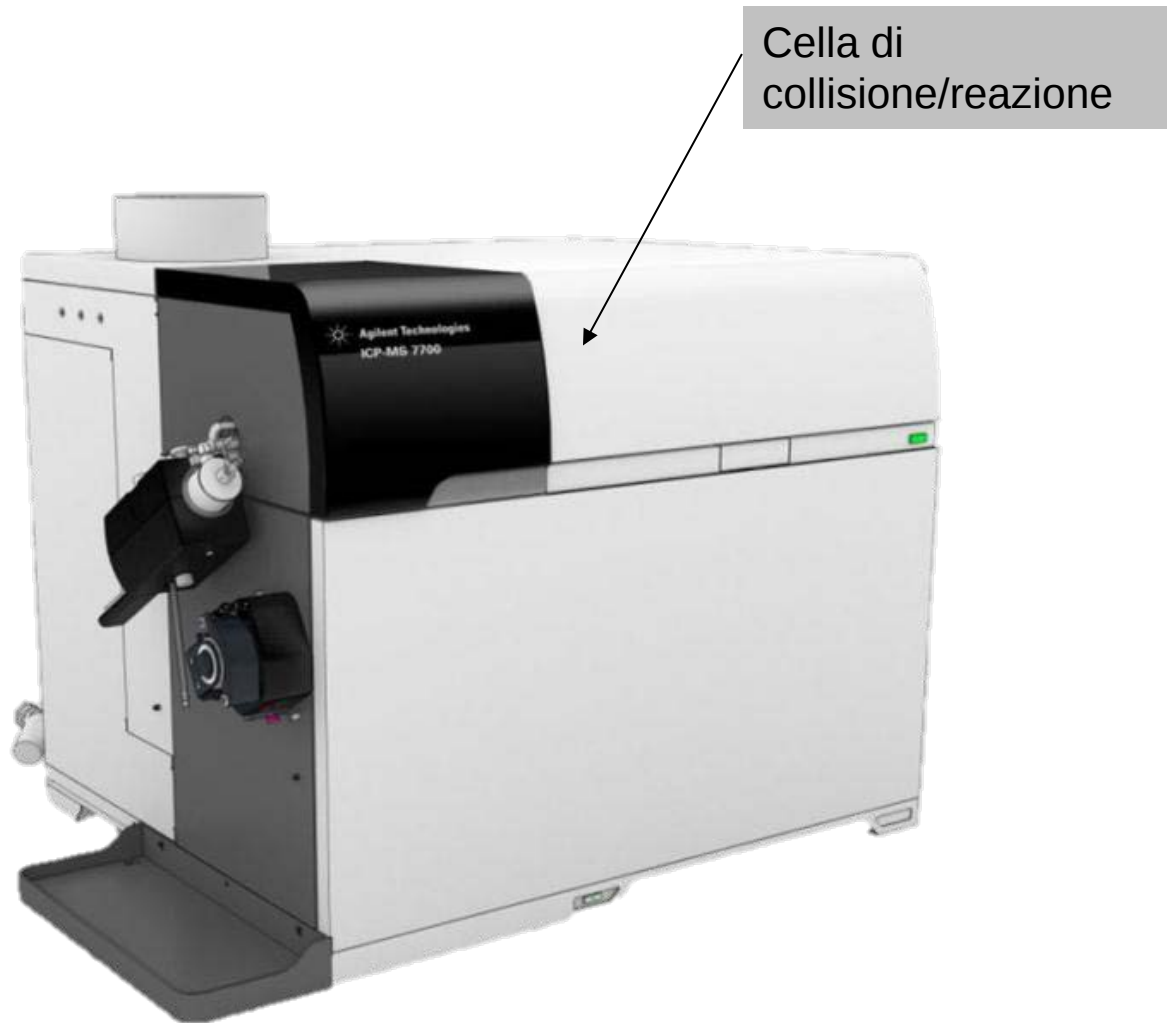
$$^{75}\text{As} = ^{75}\text{M} - ^{77}\text{M}(3.127) + ^{82}\text{M}(2.733) - ^{83}\text{M}(2.757)$$



**Risulta molto complesso
e con molte variabili fuori
controllo al variare della
minima composizione della
matrice
RISULTA DUNQUE
POTENZIALMENTE
INACCURATO**



La cella di collisione/reazione



I processi di collisione e di reazione per l'abbattimento delle interferenze si generano in una cella posta tra l'ottica ionica e il quadrupolo

Tale cella può essere quadrupolare, esapolare oppure ottapolare

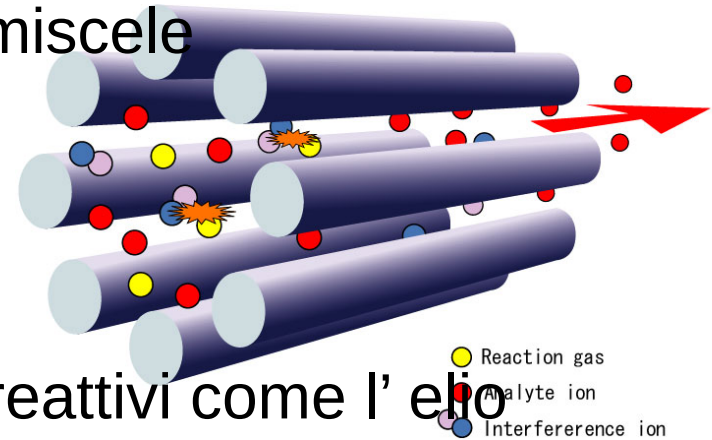
Una cella ottapolare di basso diametro garantisce la massima efficienza per i processi di collisione



I meccanismi dipendono dalle caratteristiche dei gas scelti.

Processi di reazione, con gas reattivi come idrogeno, ossigeno, metano, ammoniaca, o loro miscele

- Trasferimento di carica
- Trasferimento di atomi

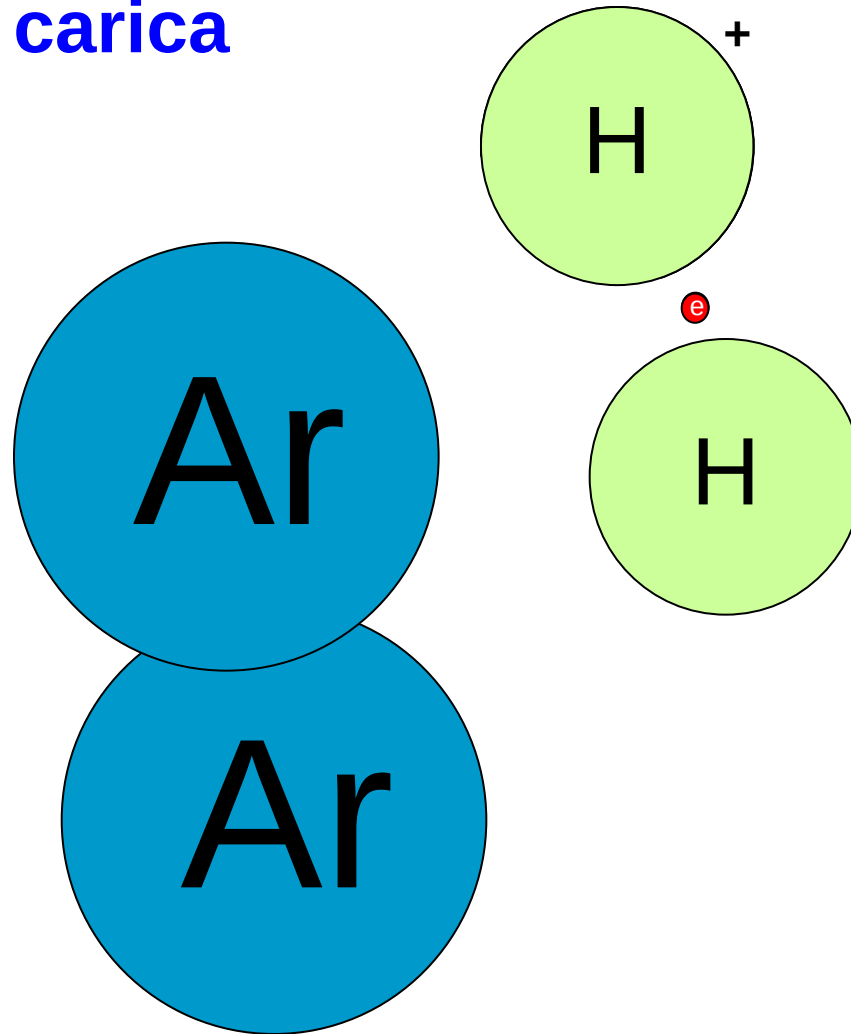


Processi di collisione, con gas non reattivi come l'elio

- Dissociazione dovuta alla collisione
- Trasferimento di energia (kinetic energy discrimination, KED)

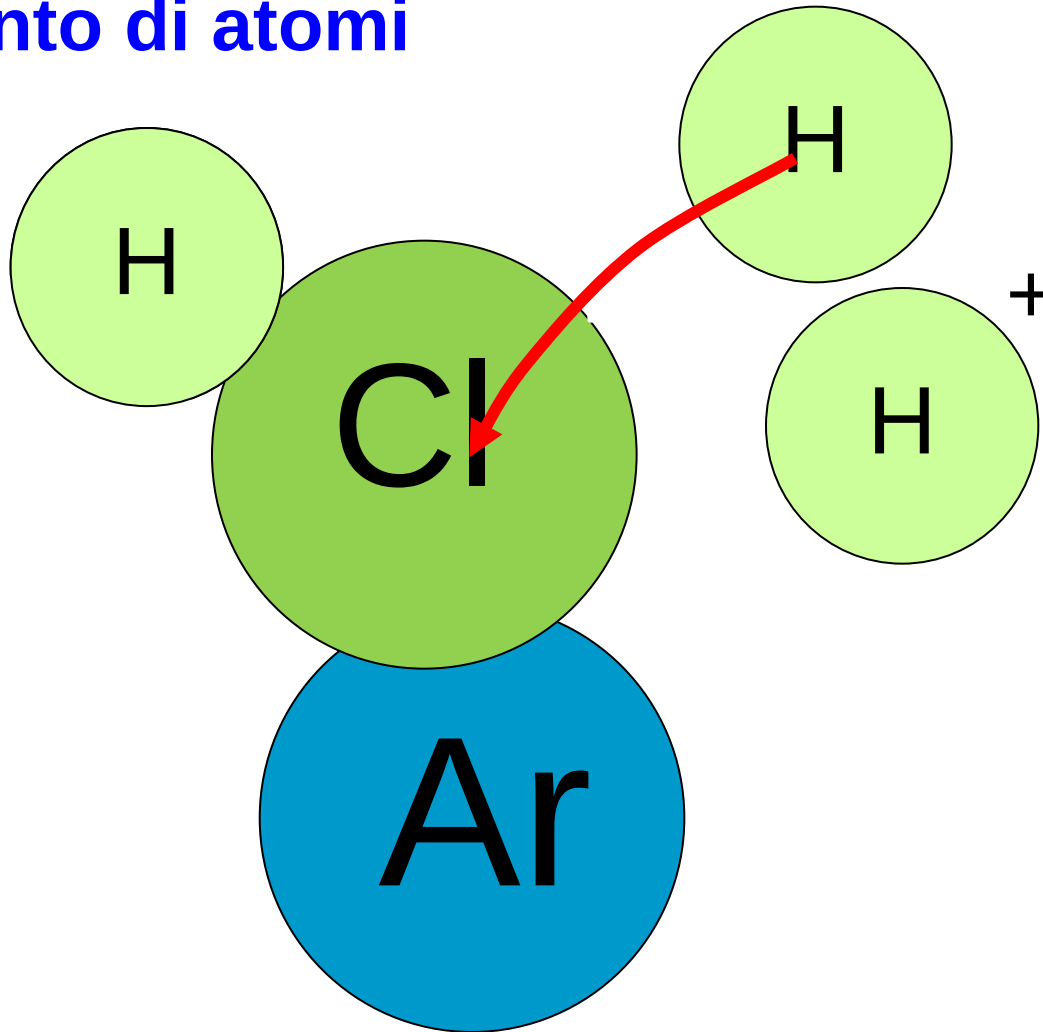
Eliminazione delle interferenze tramite reazione

Trasferimento di carica



Eliminazione delle interferenze tramite reazione

Trasferimento di atomi

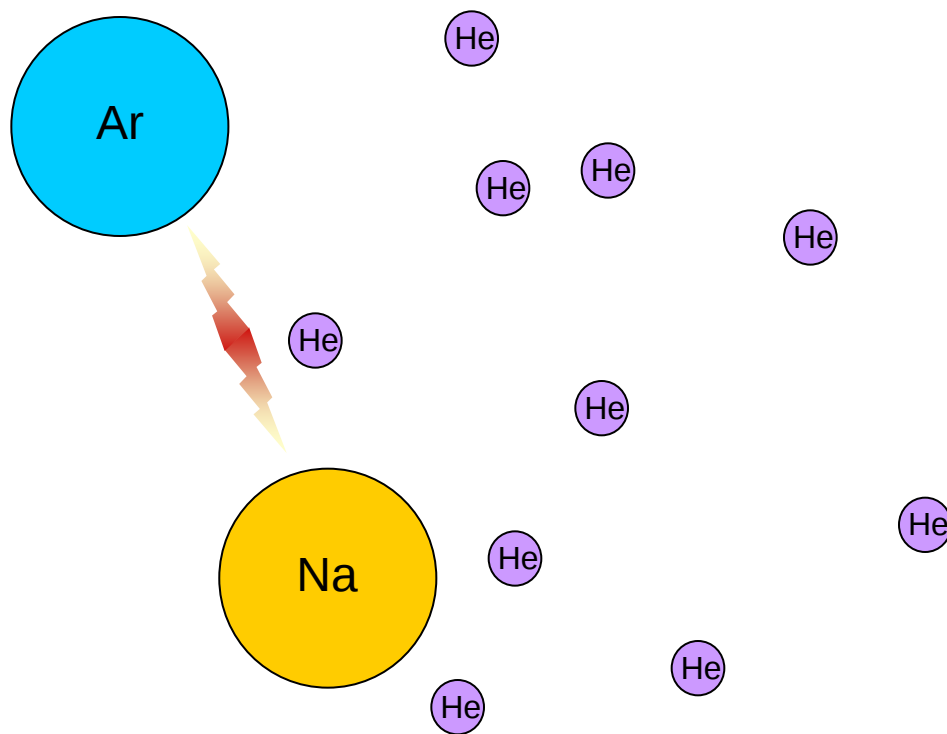


Limitazioni dell'uso di gas di reazioni nelle matrici complesse in ICP-MS

- La cella di reazione utilizza diversi tipi di gas reattivi come : **H₂, NH₃, H₂/Ar, NH₃/He CH₄, O₂**, dà luogo però ad alcuni inconvenienti:
 - I gas reattivi possono creare con gli ioni della matrice nuove specie che possono andare ad interferire con altri analiti, che prima non risultavano interferiti
 - Le condizioni e/o i gas di cella sono solitamente differenti per ogni elemento interferito che si vuole analizzare
 - Gli elementi meno interferiti vengono spesso analizzati in modalità senza gas
 - E' necessario utilizzare condizioni e/o gas differenti per ogni analita



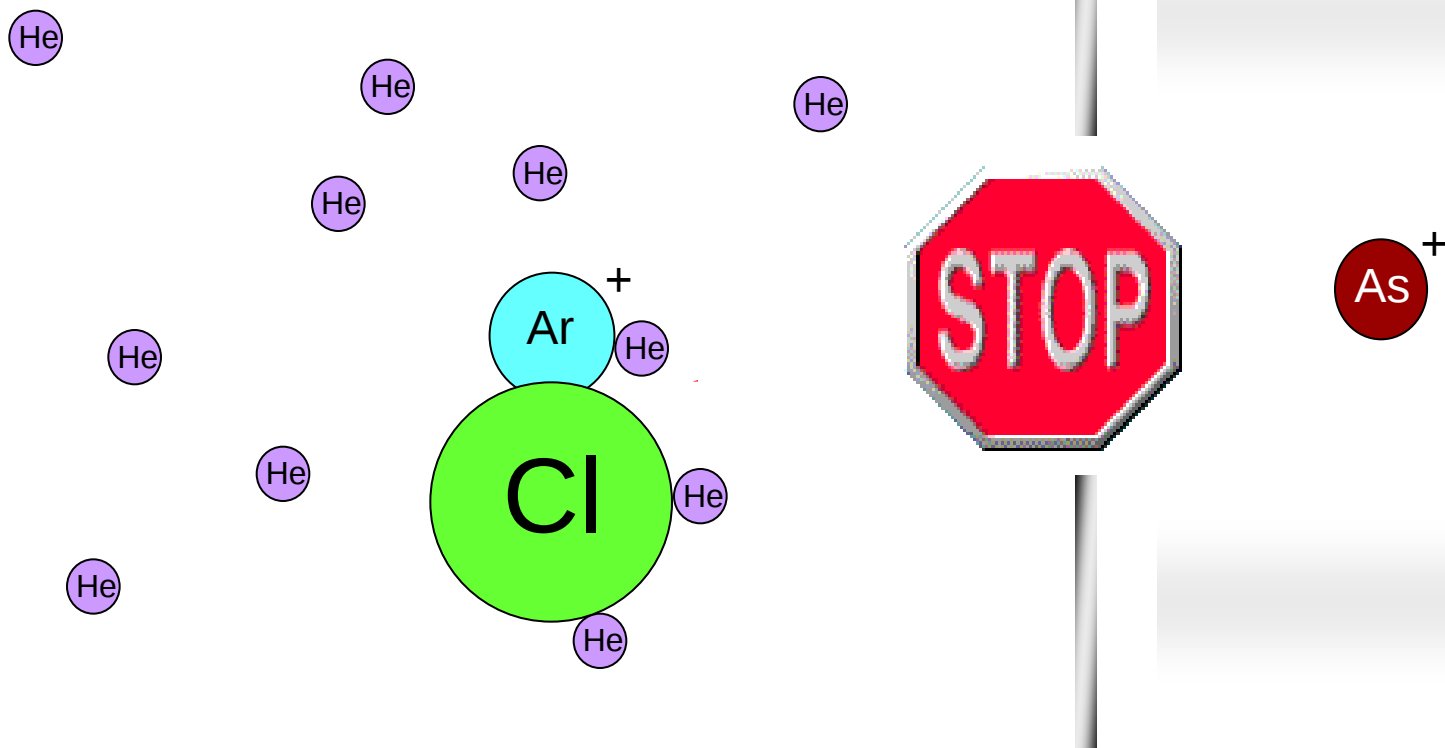
Eliminazione delle interferenze tramite Collisionally Induced Dissociation (CID) con Elio



Kinetic Energy Discrimination (KED)

Helium Mode

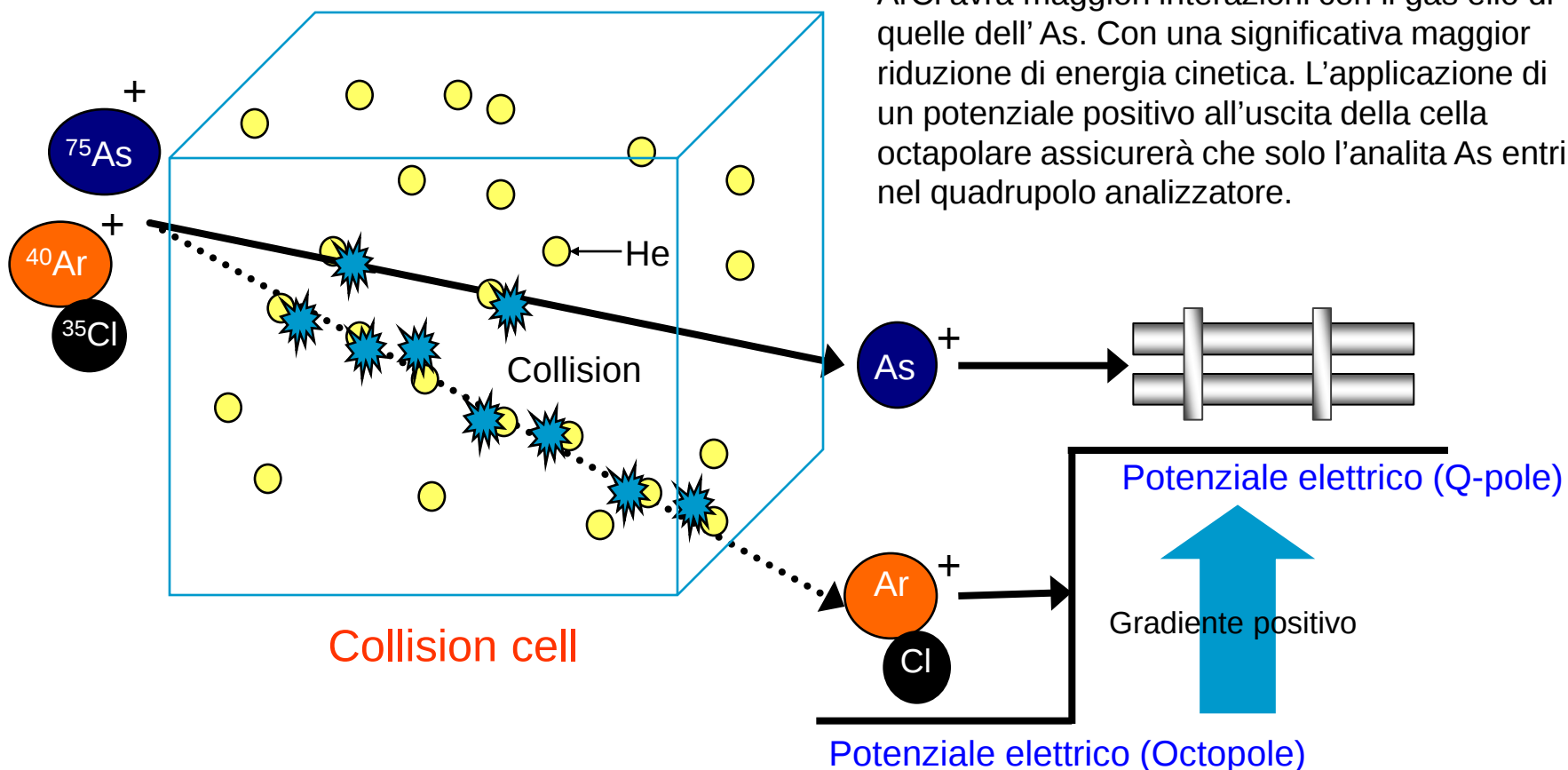
QP at $\sim +3$ V
c.f. OP



Interazioni con l'elio nella cella ORS³

- Collisione: Energy discrimination

-efficace con tutte le specie poliatomiche

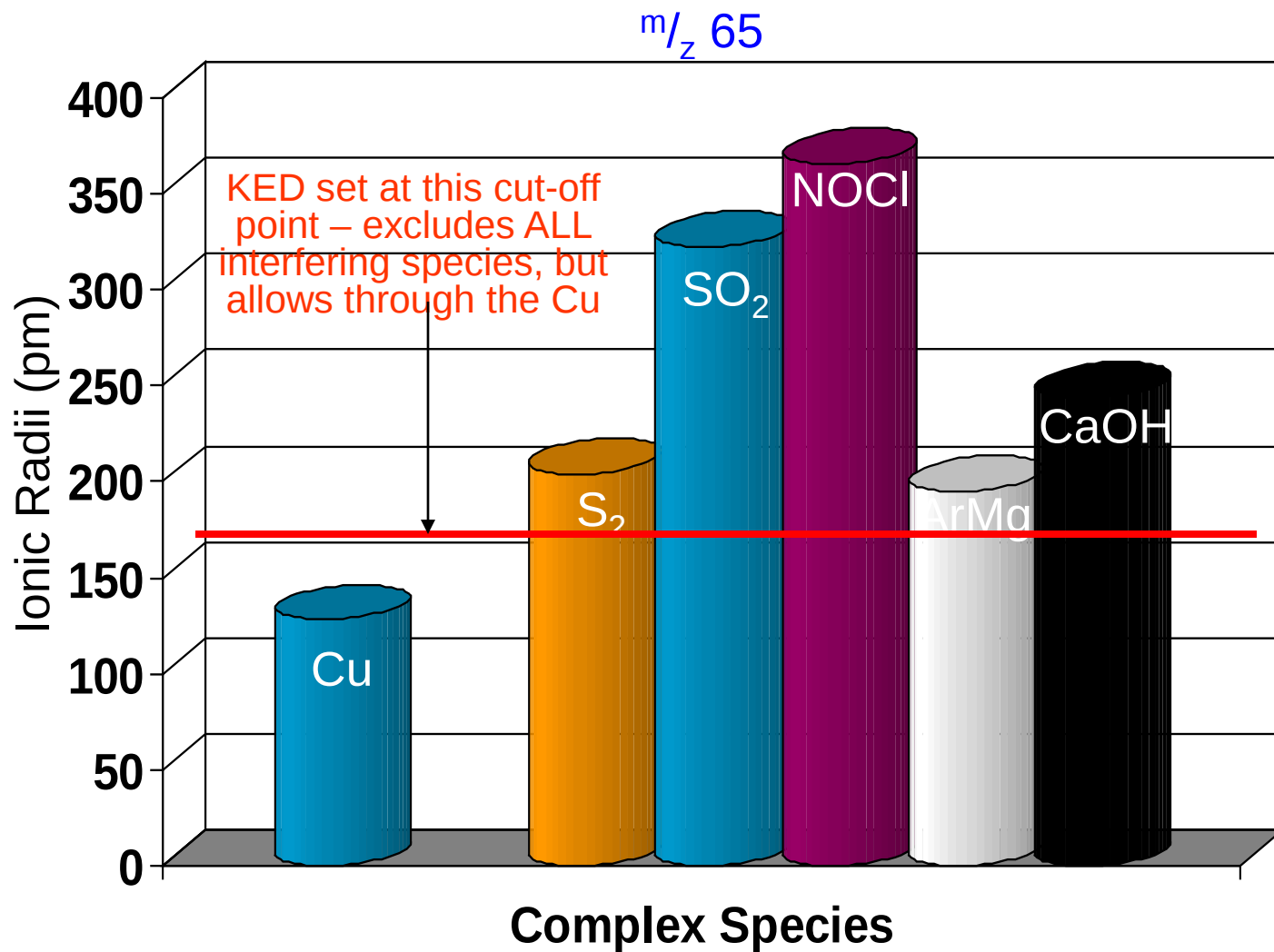


Energia di discriminazione KED

L'energia di discriminazione NON è un processo di reazione – non è legato al percorso delle reazioni che sono specie dipendenti.

Semplicemente agisce come un filtro fisico per i più grandi ioni poliatomici.

È applicabile per ogni specie poliatomica

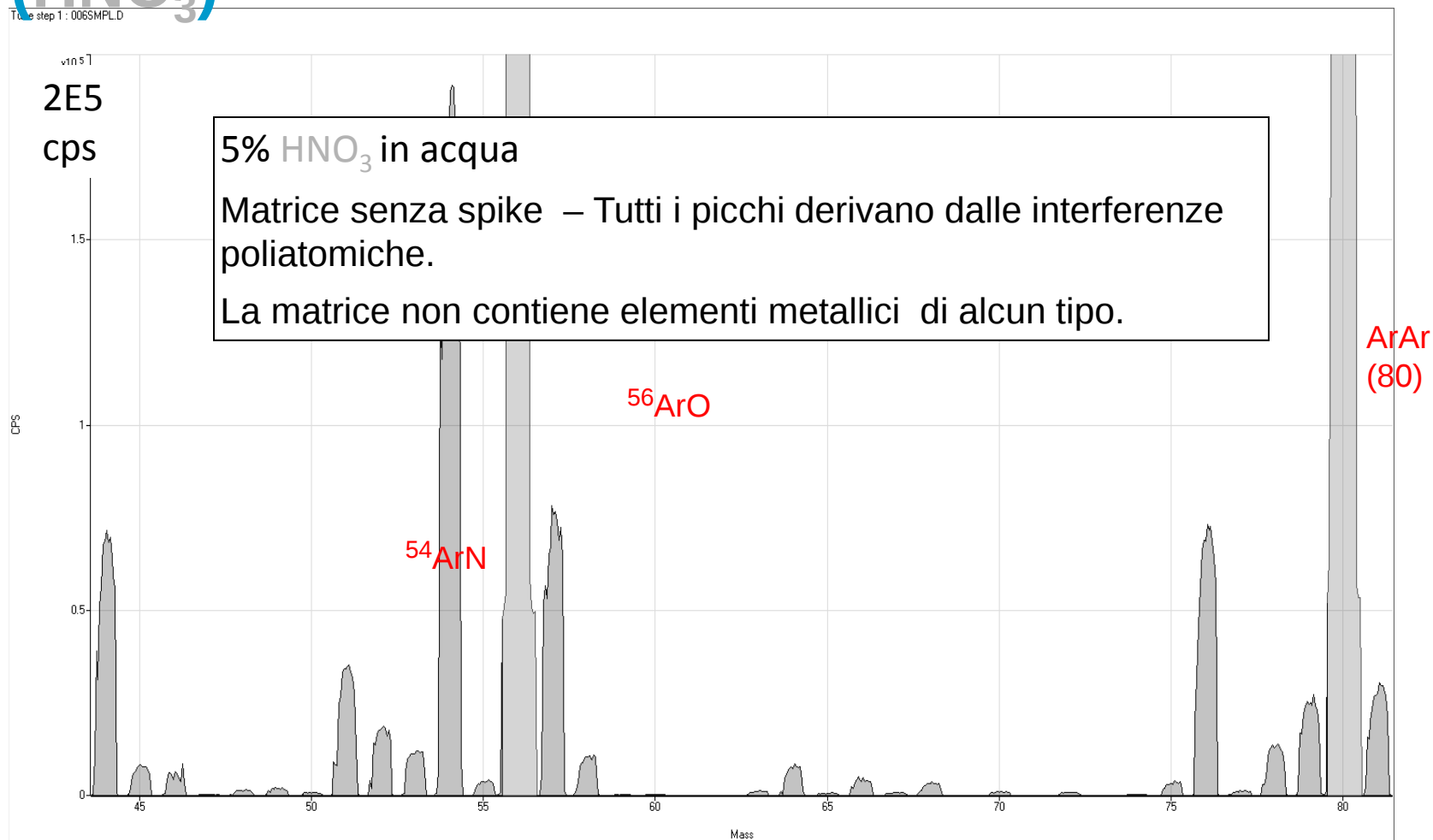


Dimostrazione della potenza della cella di collisione in modalità elio



Matrice di acidi in modalità “NoGas mode”

(HNO₃)



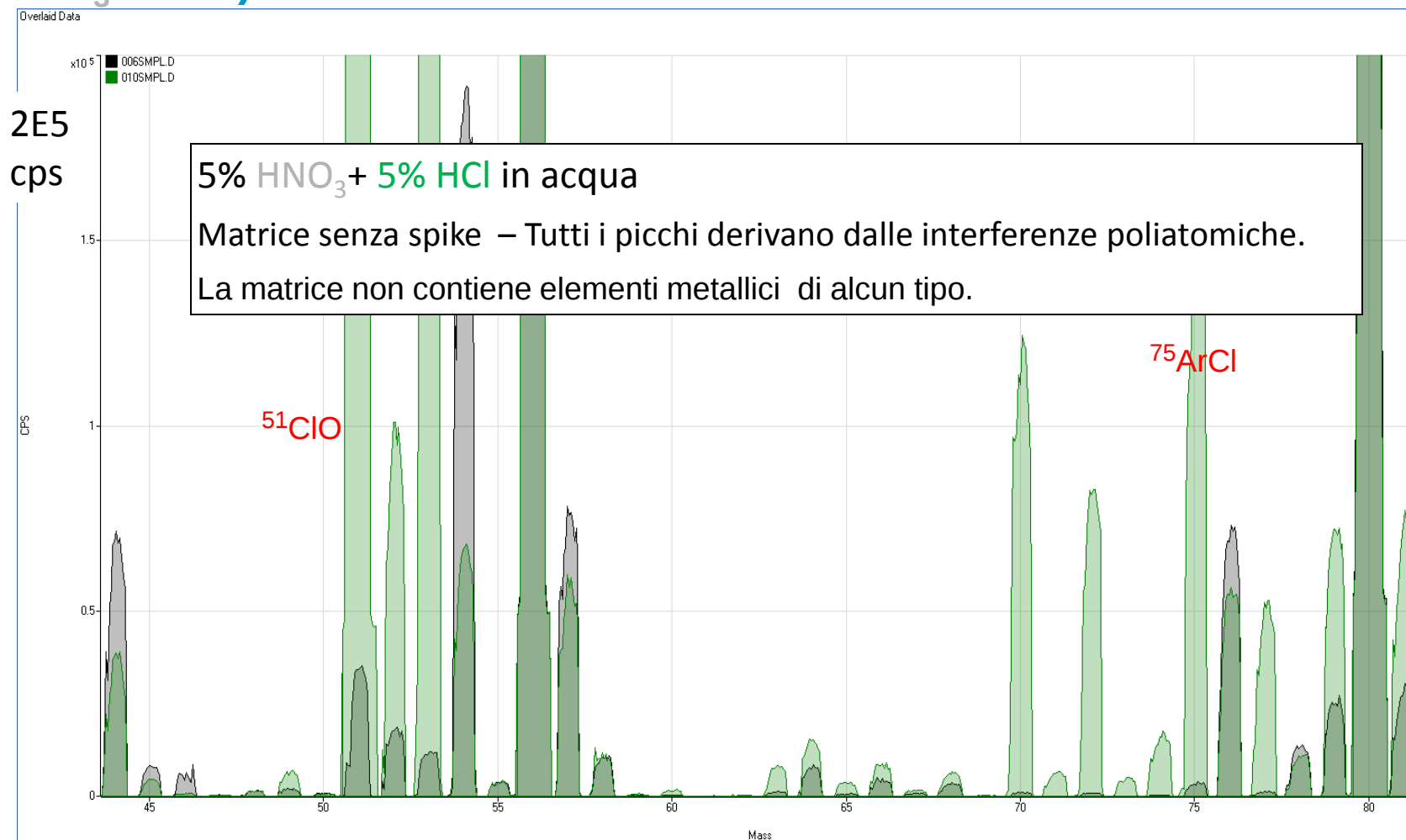
NoGas Mode



Agilent Technologies

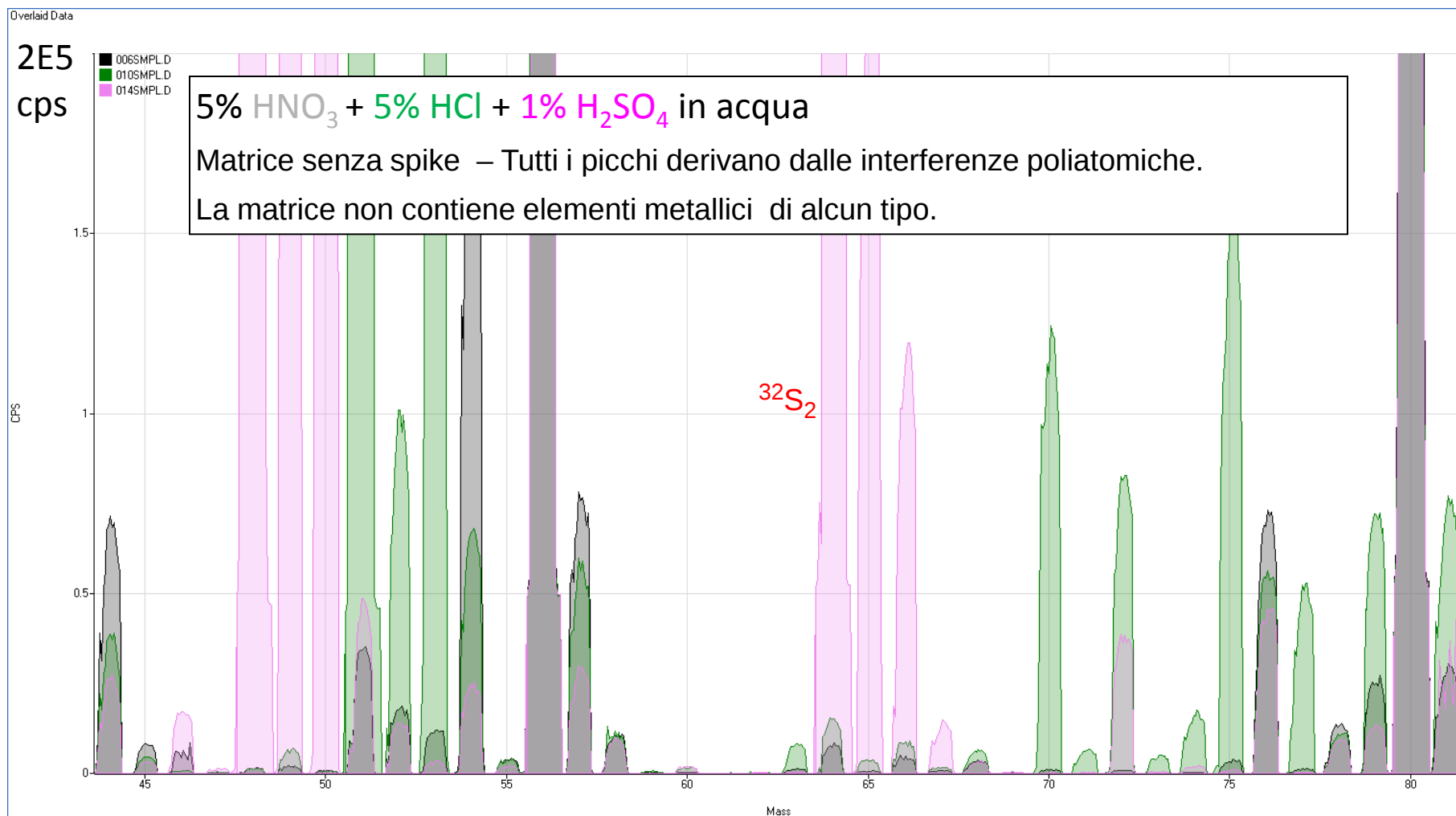
Matrice di acidi in modalità “NoGas mode”

(HNO_3 + HCl)



NoGas Mode

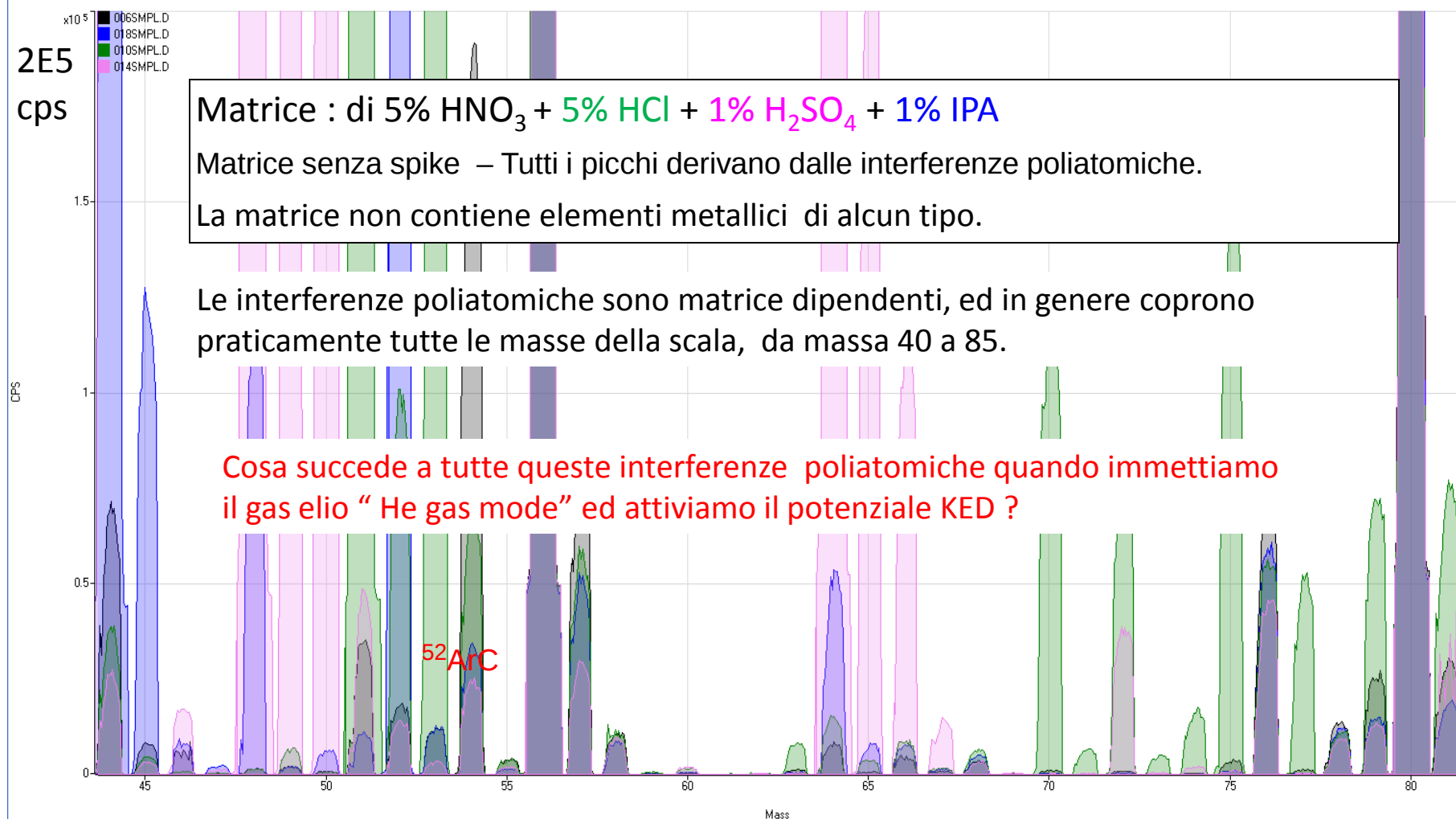
Matrice di acidi in modalità “No Gas mode” (HNO_3 + HCl + H_2SO_4)



NoGas Mode

Matrice di acidi in modalità “No Gas mode”

(HNO_3 + HCl + H_2SO_4 + IPA)



Matrice : di 5% HNO_3 + 5% HCl + 1% H_2SO_4 + 1% IPA

Matrice senza spike – Tutti i picchi derivano dalle interferenze poliatomiche.

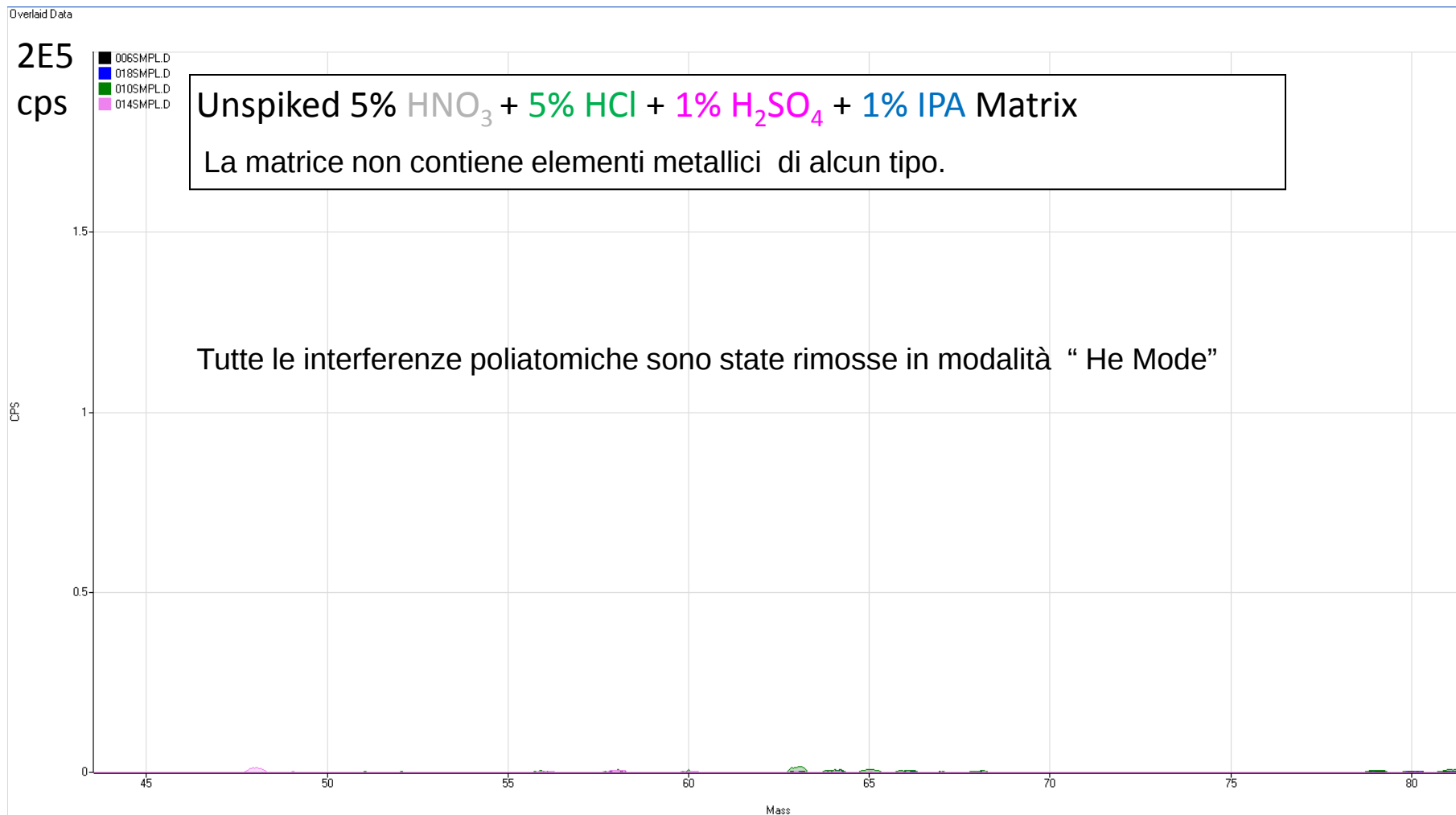
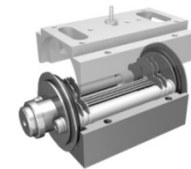
La matrice non contiene elementi metallici di alcun tipo.

Le interferenze poliatomiche sono matrice dipendenti, ed in genere coprono praticamente tutte le masse della scala, da massa 40 a 85.

Cosa succede a tutte queste interferenze poliatomiche quando immettiamo il gas elio “He gas mode” ed attiviamo il potenziale KED ?

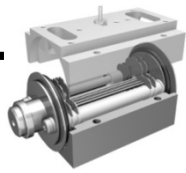
NoGas Mode

Matrice contenente diversi acidi ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{IPA}$) acquisita in modalità "He mode" stessa scala della modalità "NoGas"



He Mode

Matrice contenente diversi acidi (HNO_3 + HCl + H_2SO_4 + IPA) acquisità in modalità “ H_2 mode”



stessa scala come in “NoGas”

2E5

cps

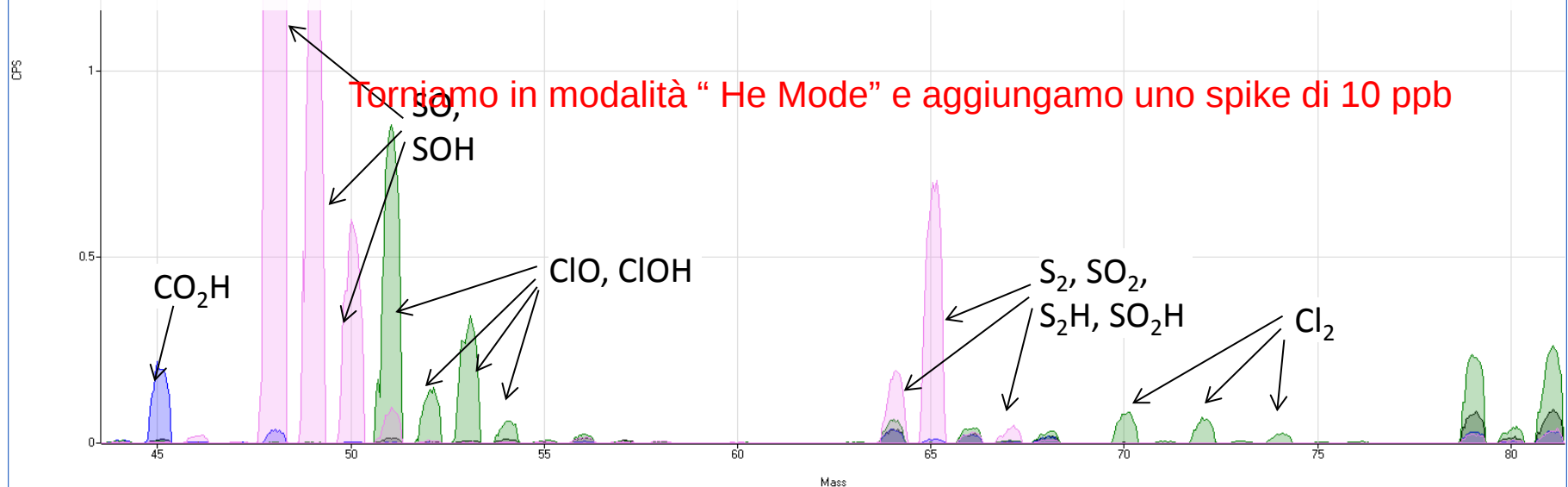
006SMPL.D
010SMPL.D
010SMPL.D
014SMPL.D

Unspiked 5% HNO_3 + 5% HCl + 1% H_2SO_4 + 1% IPA Matrix

In “ H_2 Mode” molte interferenze poliatomiche rimangono (o se ne creano di nuove)

Le Interferenze create sono differenti a seconda della matrice !

Torniamo in modalità “He Mode” e aggiungiamo uno spike di 10 ppb

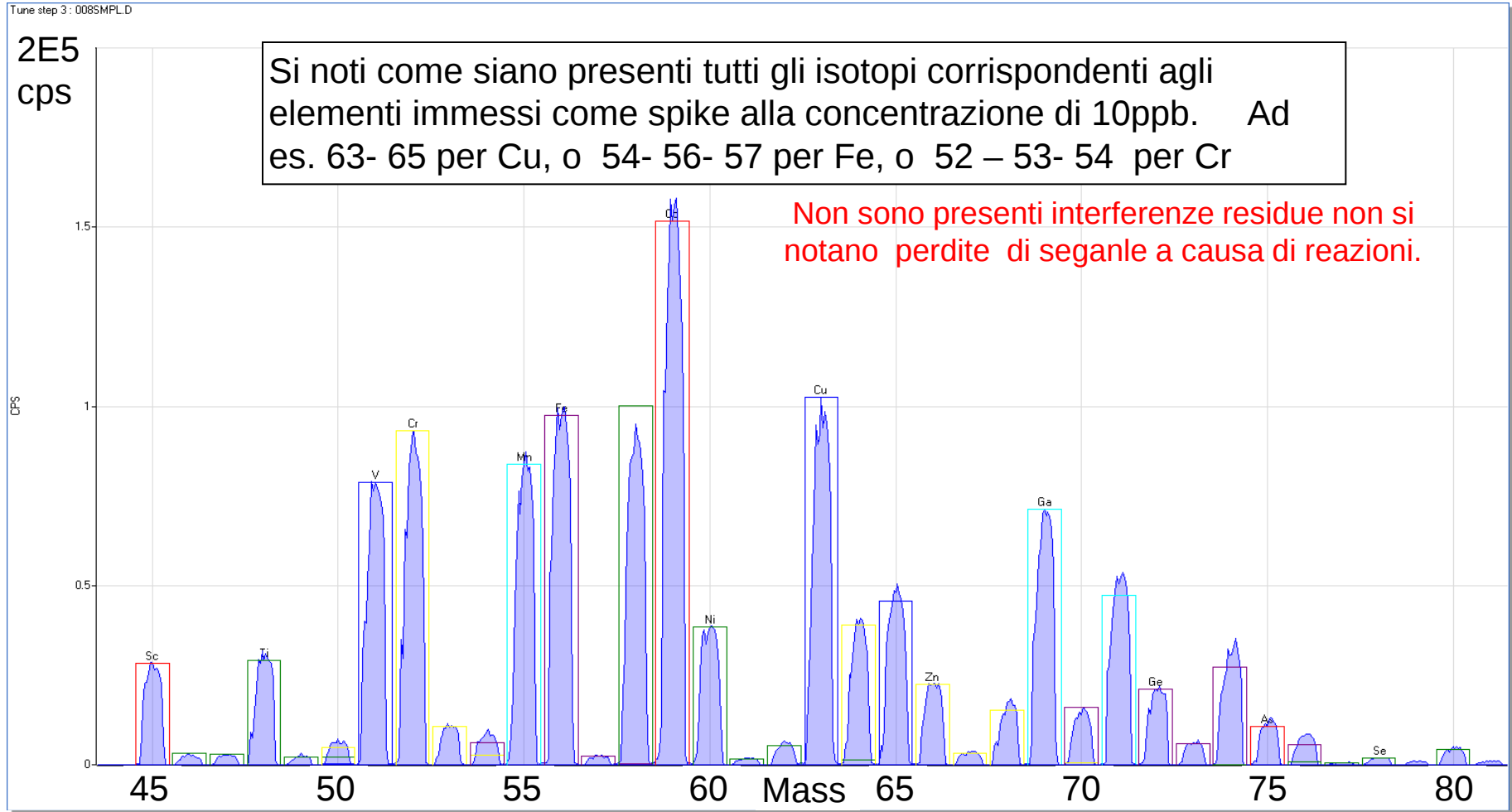
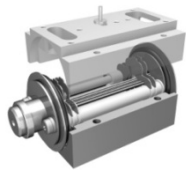


H_2 Mode



Agilent Technologies

Matrice contenente diversi acidi ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{IPA}$) con aggiunto uno spike di 10ppb, in “He Mode” stessa scala come in “NoGas”



Per riassumere la cella di collisione ORS⁴

Capacità di rimuovere tutte le interferenze su più masse contemporaneamente, nelle medesime condizioni operative

Non necessita la preventiva conoscenza delle specie interferenti presenti o del tipo di matrice da analizzare per poterle eliminare ,

Utilizza unicamente Elio, gas inerte che non presenta il rischio di formazione di specie indesiderate.

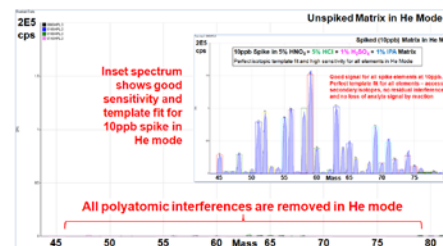
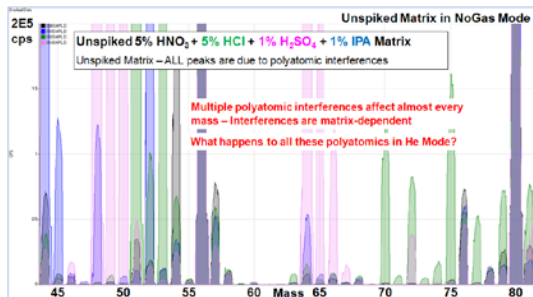
NON SI APPLICA ALCUN TIPO DI EQUAZIONE MATEMATICA

E' EFFICIENTE SULL'ELIMINAZIONE DELLE INTERFERENZE DI TUTTI GLI ANALITI COMUNEMENTE INTERFERITI (ANCHE Se78) fino a livelli di sub ppb



Limitazioni di un ICP-MS a quadrupolo

- La serie 7700 in modalità di collisione è in grado di rimuovere tutte le interferenze sulle matrici alimentari e ambientali fino ai livelli di sub ppb



- Ma la collisione non può rimuovere gli overlap di massa diretti (es.. 40Ar su 40Ca) e non ha effetto sulle interferenze dirette dalle doppie ceriche (es.150Sm++ e150Nd++ su 75As+)
- I gas reattivi possono dare una migliore rimozione delle interferenze quando sono richiesti LOD dell'ordine delle ppt (H2 e NH3 sono comunemente usati nelle applicazioni sui semiconduttori)
- In questi casi la reazione rappresenterebbe una soluzione ideale, se fosse controllabile e isolabile alle specie desiderate. Su un sistema ICP-MS a quadrupolo non lo è e quindi offre più svantaggi che vantaggi
- Nei casi in cui sia richiesta una sensibilità dll'ordine delle ppt in elementi particolarmente interferiti interferiti in presenza di alte concentrazioni di elementi interferenti l'unica alternativa valida restava un sistema ICP-MS ad alta risoluzione (magnetico), con limitazioni nelle analsi di routine

Agilent 8800 ICP-QQQ

- Primo **Triplo Quadrupolo ICP-MS (ICP-QQQ)** al mondo
- Nuove modalità operative impossibili da ottenere nei tradizionali ICP-MS
- Massima flessibilità di utilizzo

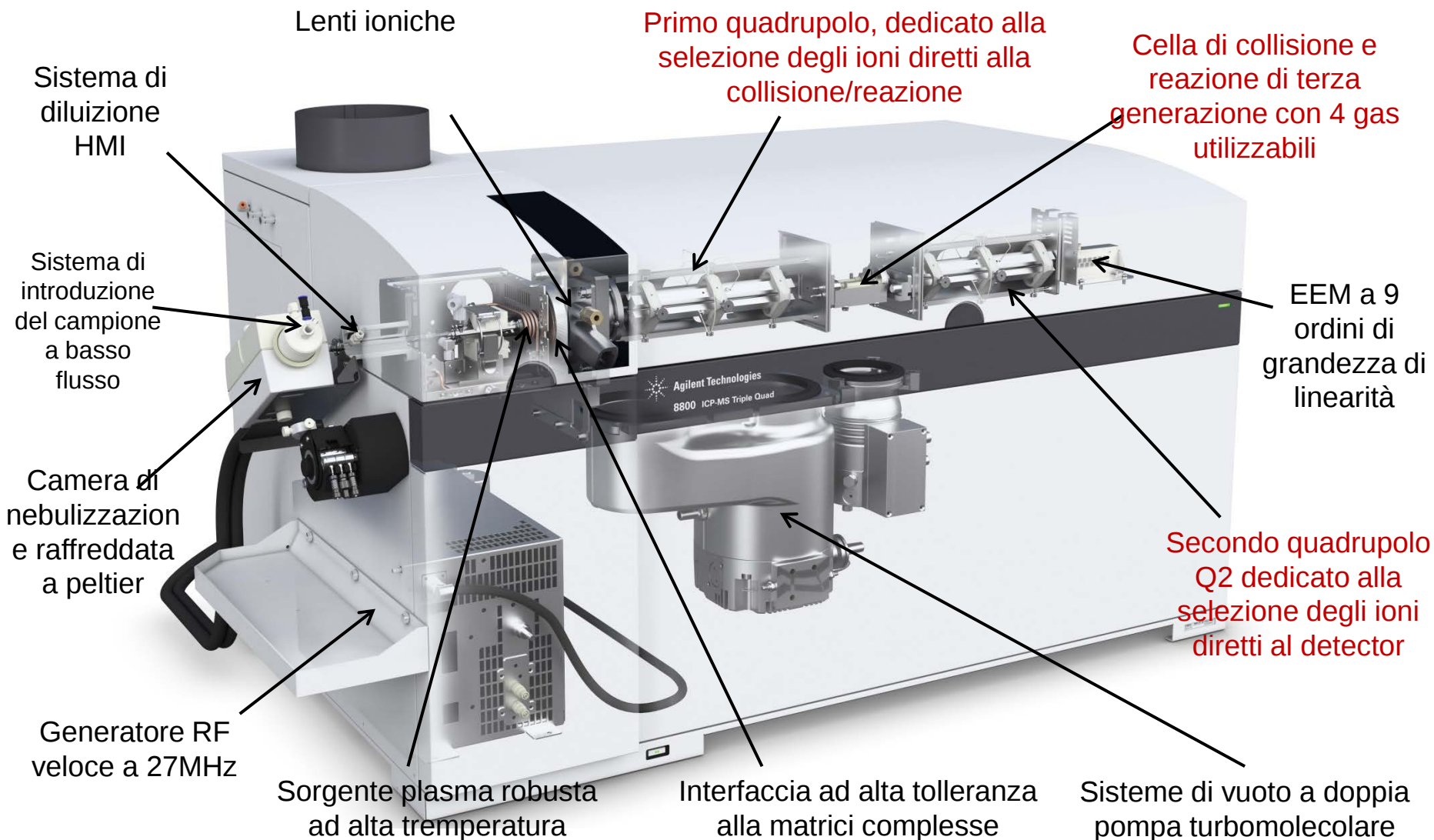
Nuovo Agilent
8800 ICP-QQQ

Agilent 7900
Single-quad
(ICP-QMS)



Perche un ICPMS-QQQ?

8800 ICP-QQQ Key Product Hardware



Cosa posso fare con un ICP-MS QQQ?

ICP-QQQ può funzionare in **Single-Quad Mode**

Il Q1 opera semplicemente come una guida o come un filtro .

A. Q1 come una guida ionica

Tutti gli ioni entrano nella cella e passano al Q3

- **Funzionamento come un ICP-MS a singolo quadrupolo**

B. Q1 come un filtro di banda passante

fa passare solo un certo range di masse

- **Funzionamento come un singolo quadrupolo con una preselezione di ioni**

In queste modalità l'ICP-MS QQQ è in grado di lavorare come un tradizionale ICP-MS 7700 a singolo quadrupolo ma con sensibilità 2 volte superiore e background 5 volte più basso

“Un ICPMS QQQ può dunque fare tutto quello che può fare un normale ICP-MS”

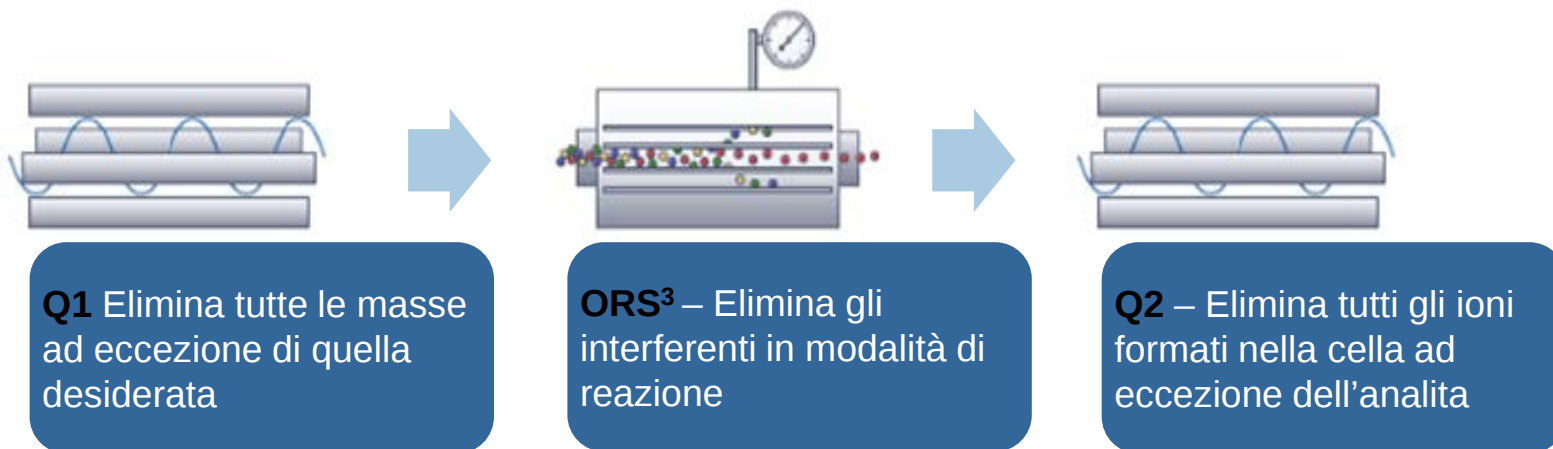
In Più

Che altro può fare un ICP-MS QQQ?

Un ICP-MS QQQ può lavorare **MS/MS Mode**

Il Q1 viene impostato a 1 amu di risoluzione, in questo modo solo gli ioni desiderati entrano nella cella e reagiscono

1. MS/MS On-Mass Mode (Q1 e Q2 sono impostati sulla stessa massa):



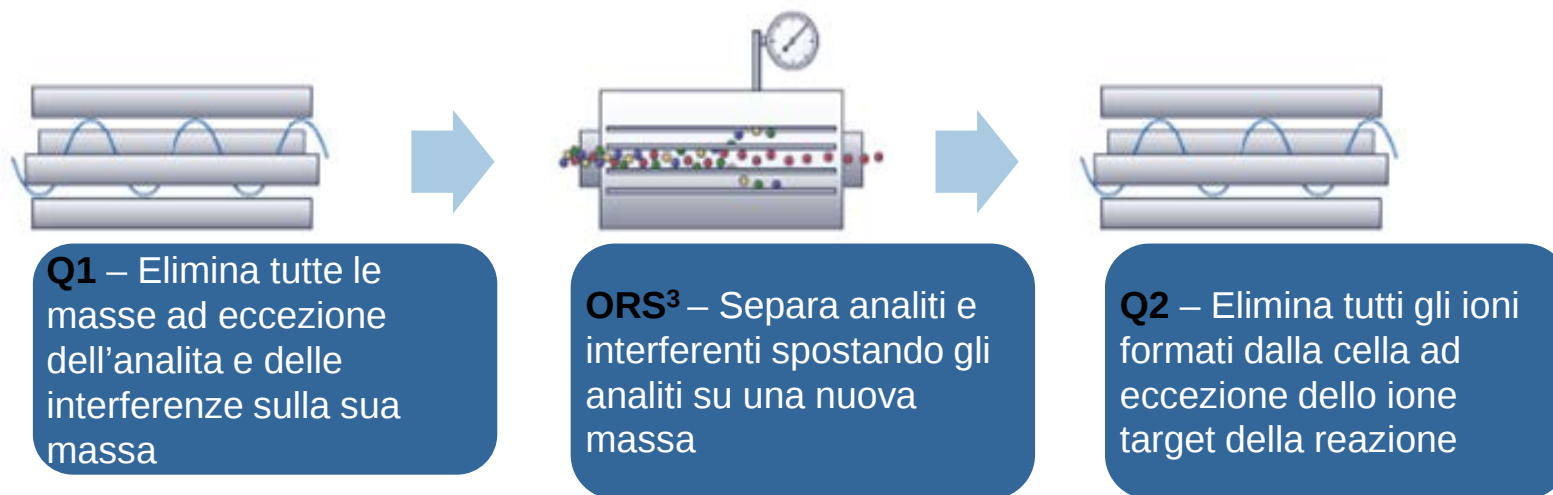
Si riesce in questo modo a lavorare in modalità di reazione senza l'inconveniente delle interferenze indotte dalla reazione

Che altro può fare un ICP-MS QQQ?

2. MS/MS Mass-Shift Mode:

Il Q1 viene impostato sulla massa dello ione precursori mentre il Q2 viene impostato sullo ione target della reazione (che solitamente contiene l'analita originale).

MS/MS with Mass-Shift viene utilizzato quando l'analita è reattivo mentre l'interferente è meno reattivo



ICP-QQQ MS/MS Mass Shift mode diventa semplice e affidabile in quanto il primo quadrupolo elimina gli ioni aventi la massa target

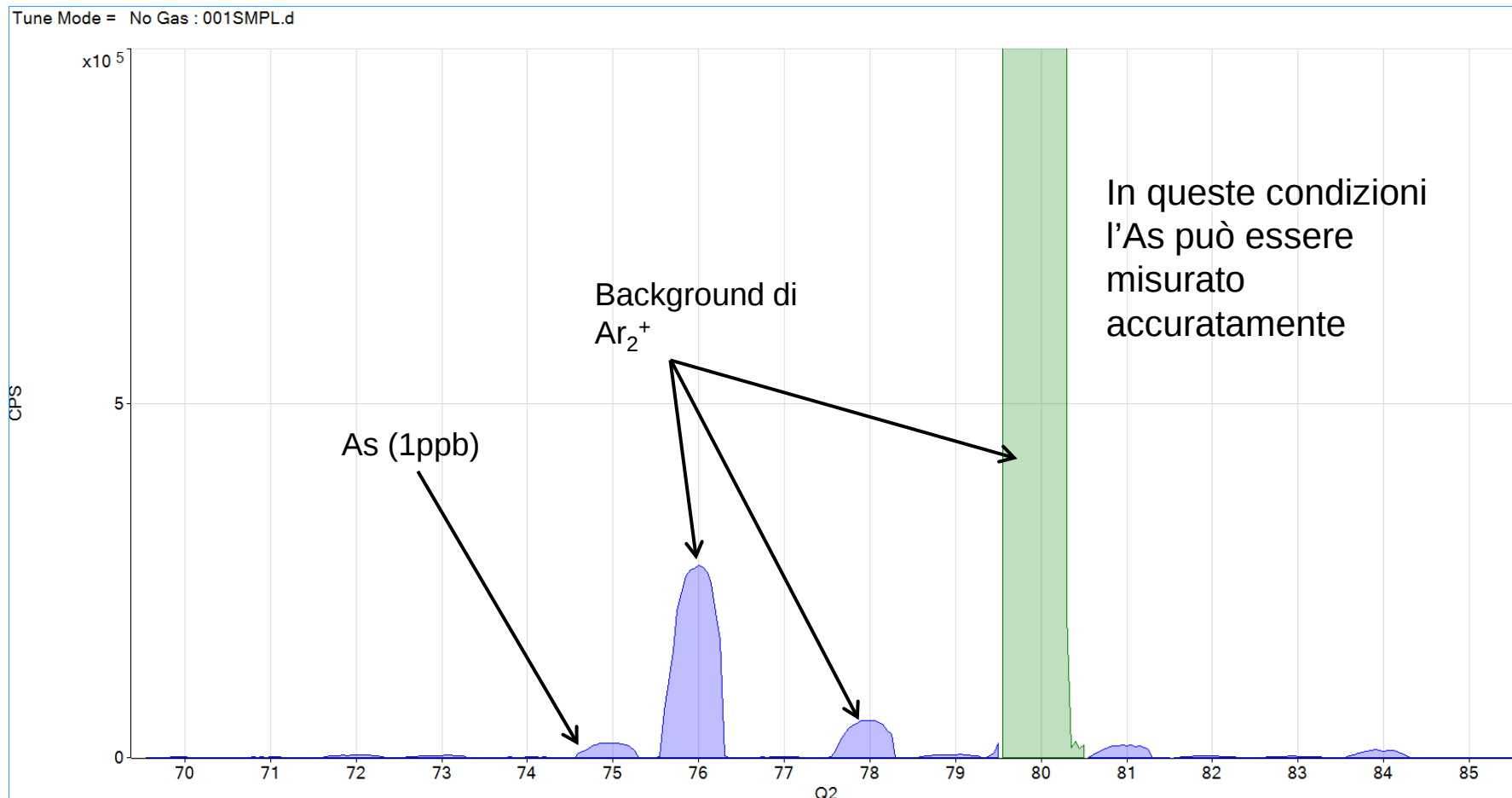


ESEMPI APPLICATIVI



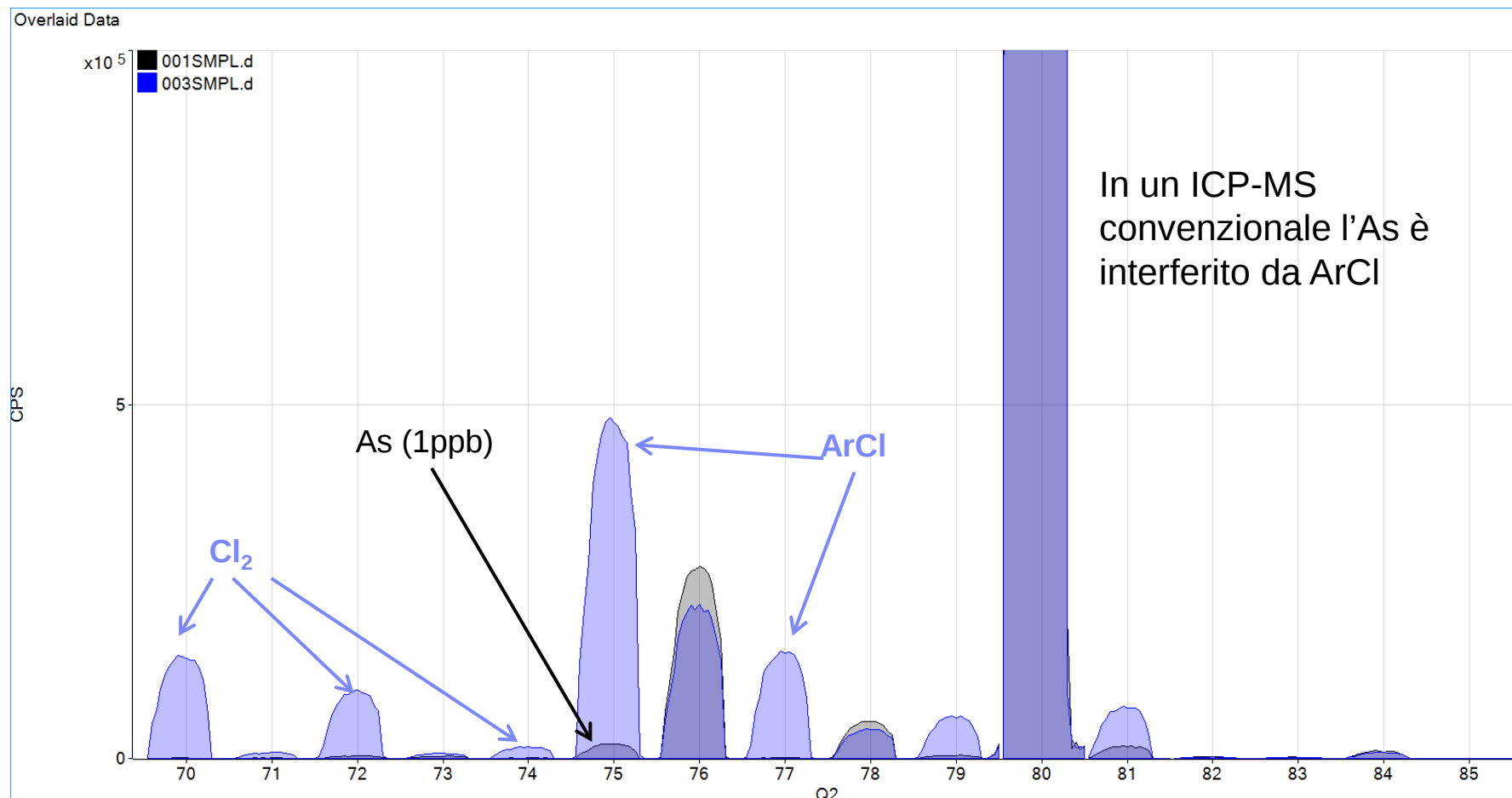
Arsenico in acqua con un ICP-MS a Singolo Quadrupolo- Modalità senza collisione/reazione

Arsenic (mass 75) 1ppb Standard – No Gas Mode



L'As a massa 75 si sovrappone all'ArCl

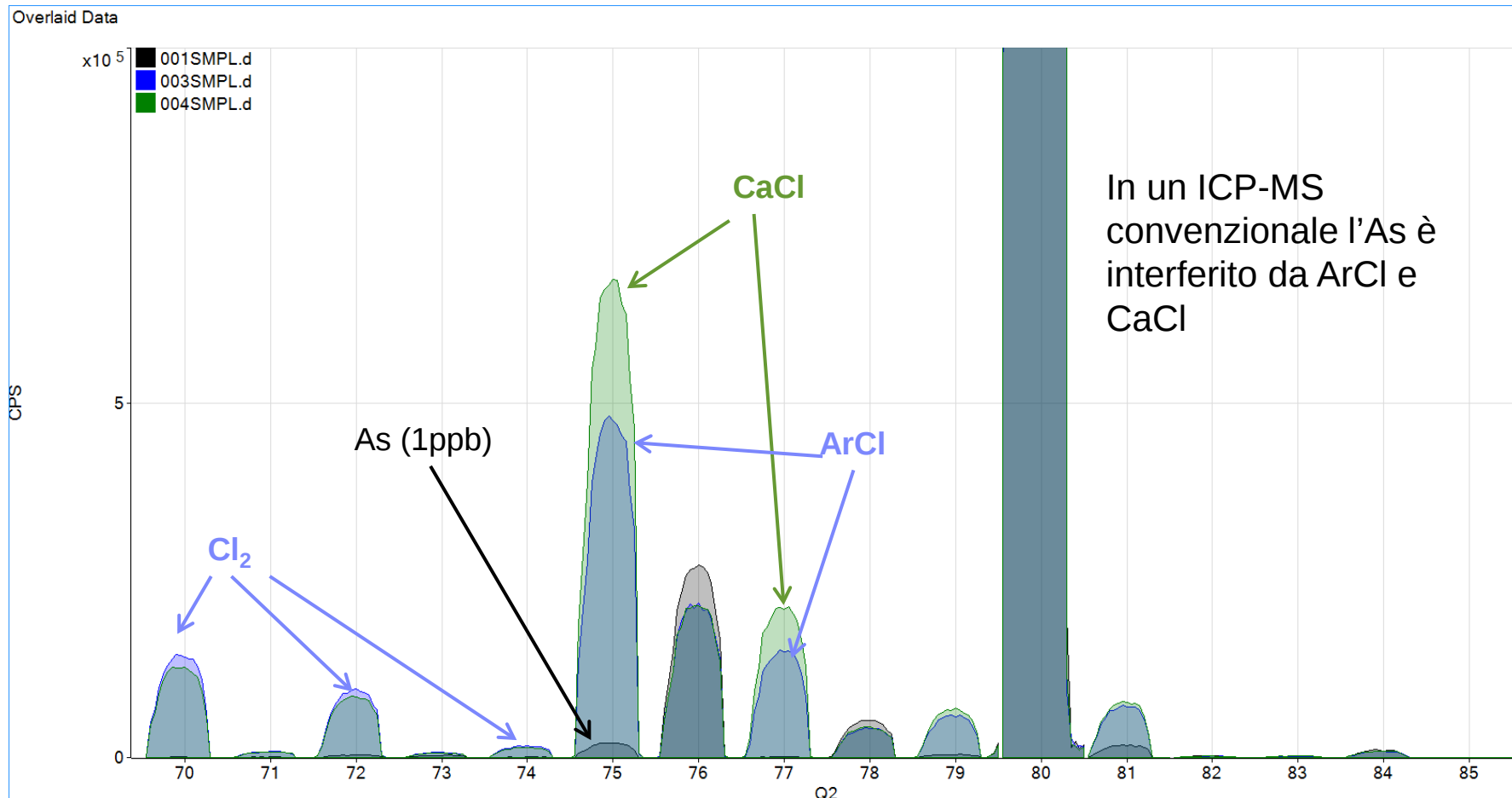
1ppb As in matrice No Gas Mode – 1ppb As, 1ppb As in 5% HCl



L'As a massa 75 si sovrappone anche a CaCl

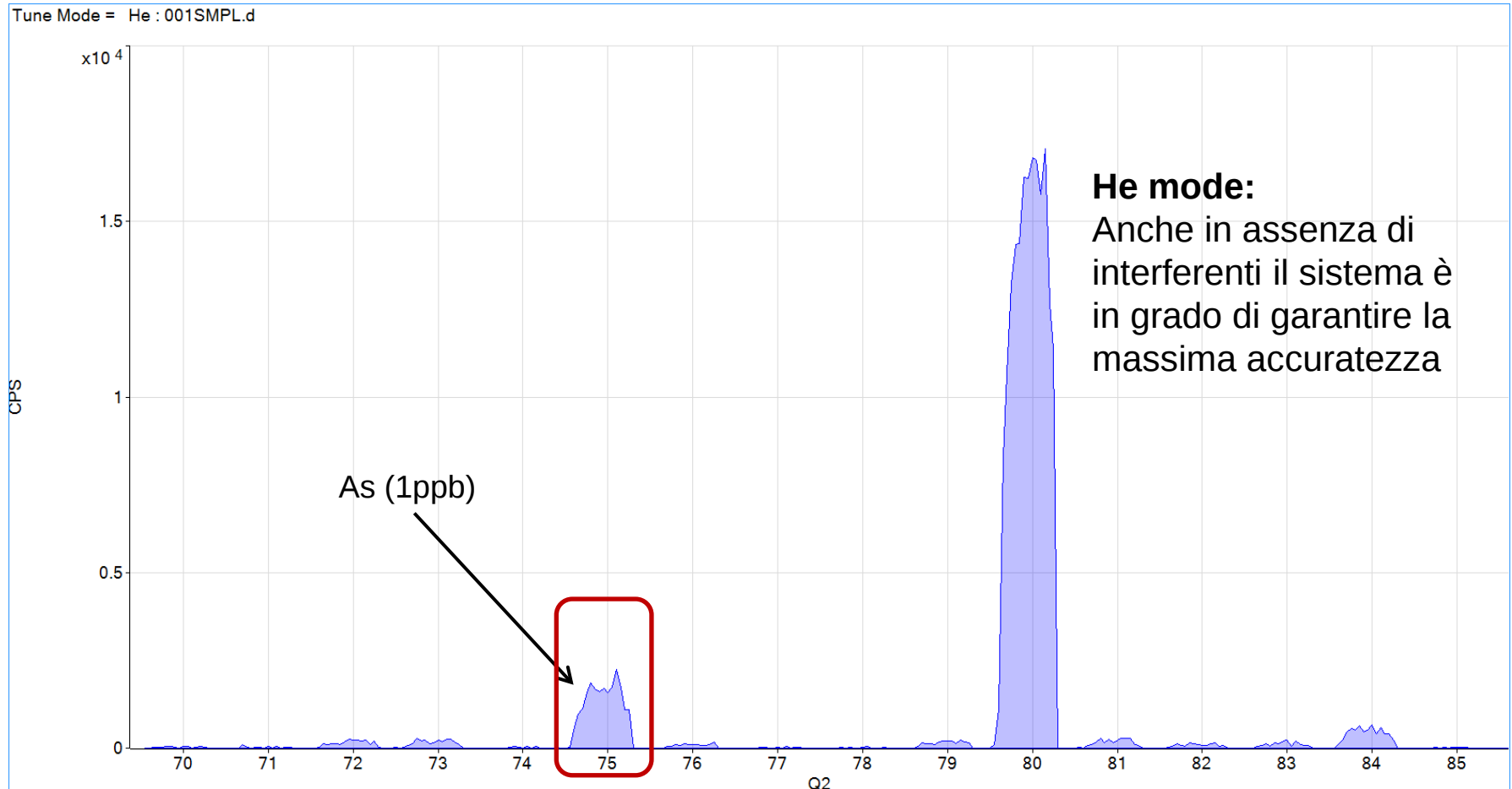
1ppb As in MATRICE in No Gas Mode

1ppb As, 1ppb As in 5% HCl, 1ppb As in 5% HCl + 100ppm Ca



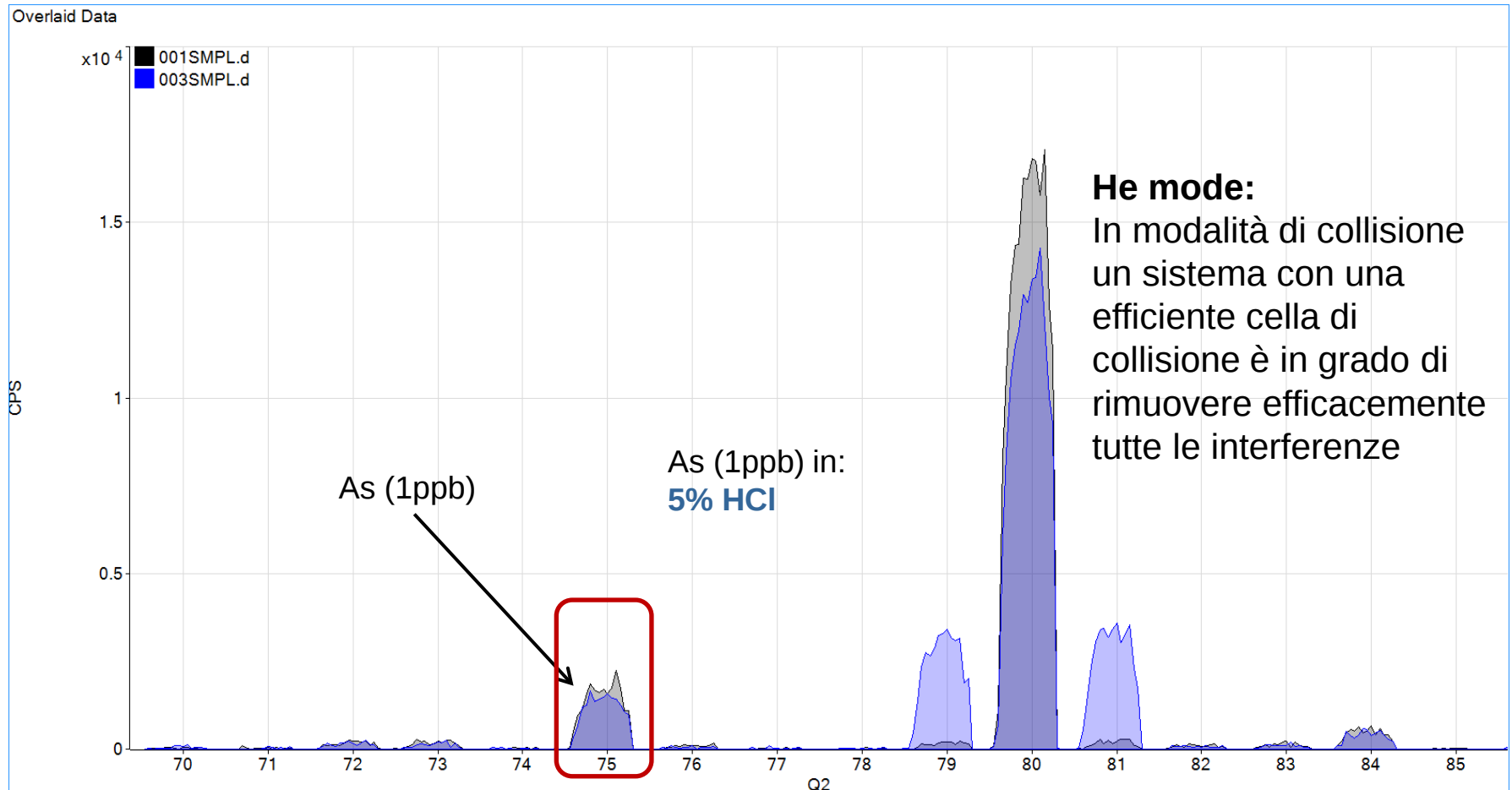
Arsenico in acqua con un ICP-MS Agilent 7700 in modalità di collisione con He

Arsenic (mass 75) 1ppb Standard – He Collision Mode



Rimozione dell'interferenza ArCl in modalità di collisione

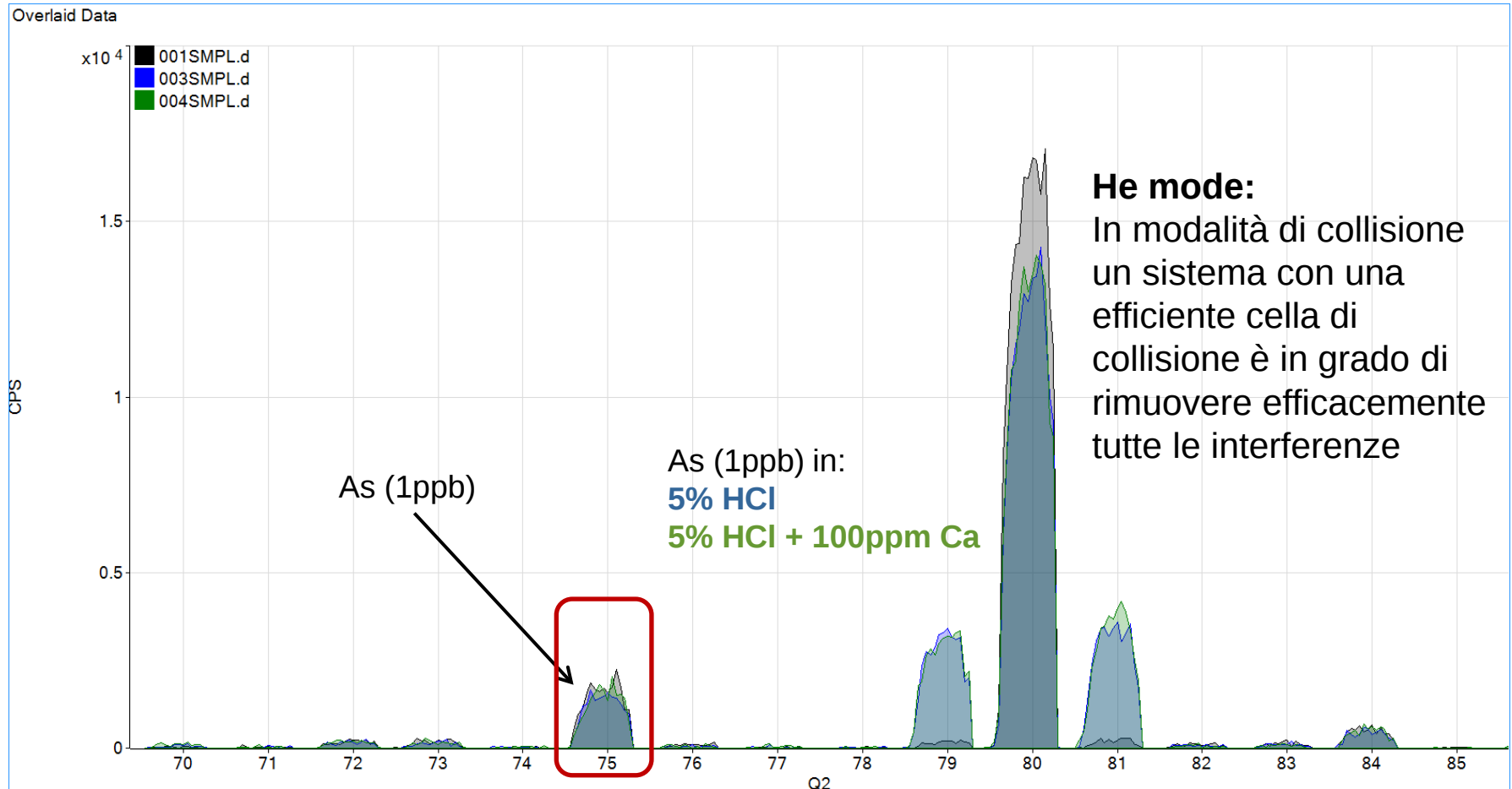
1ppb As in Matrice in He Cell Mode – *rimozione dell'interferenza*
1ppb As, 1ppb As in 5% HCl



Rimozione dell'interferenza ArCl e CaCl in modalità di collisione con He

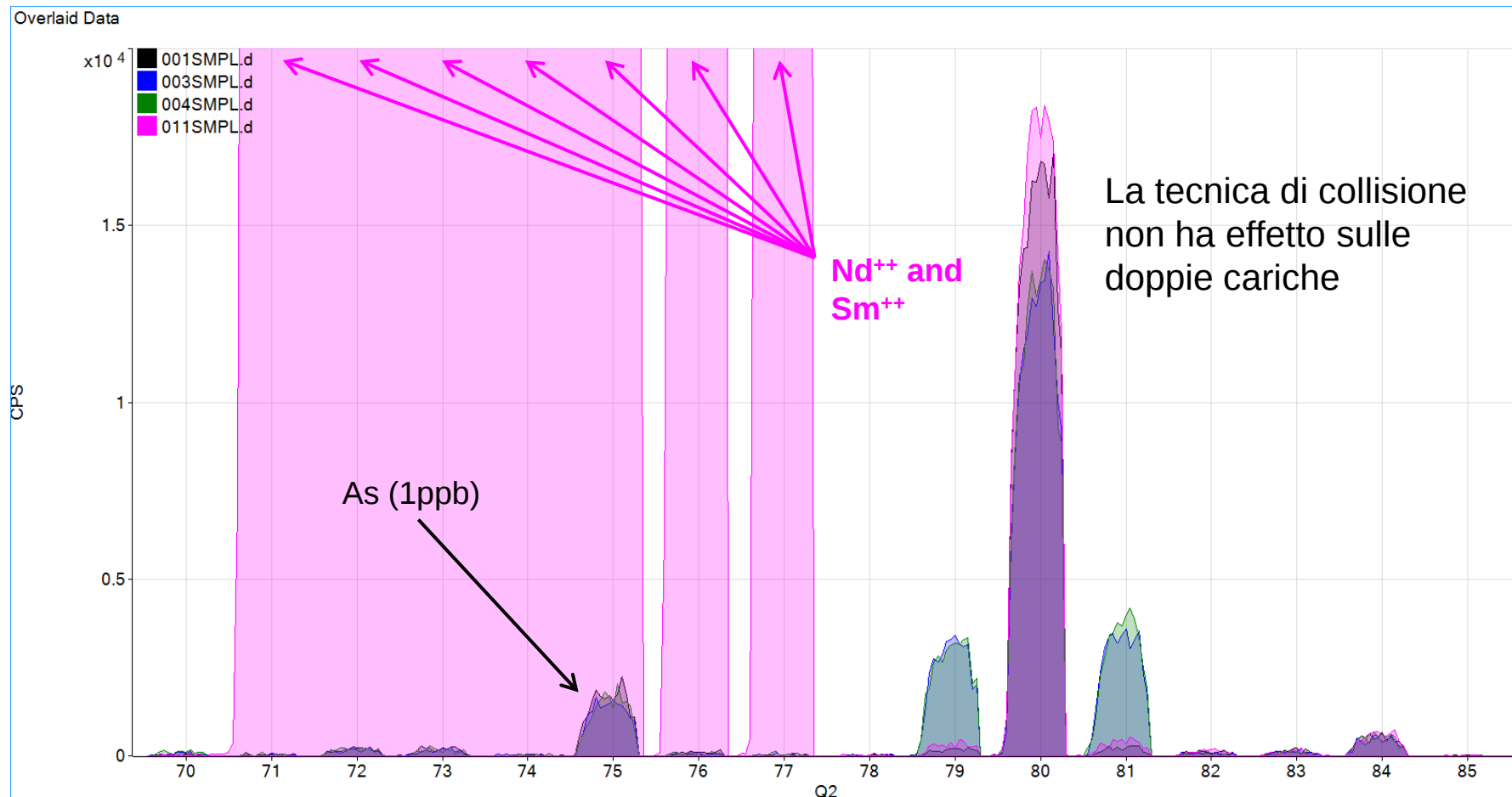
1ppb As in Matrice in He Cell Mode – Rimozione Interferenza

1ppb As, 1ppb As in 5% HCl, 1ppb As in 5% HCl + 100ppm Ca



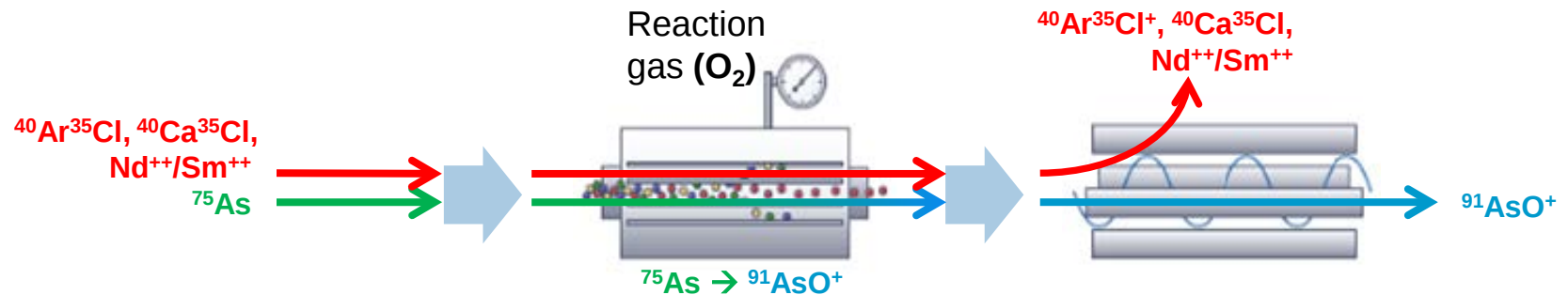
Le interferenze da doppia Carica, non sono rimuovibili tramite semplice collisione

1ppb As + 1ppm Nd/Sm in He Mode – Nd & Sm formano ioni 2+. Quindi gli isotopi a massa 150 appaiono a massa 75



Gli ICP-MS a quadrupolo, come l'Agilent 7700 rimuovono doppie cariche in modalità di reazione

Rimozione di $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$, $\text{Nd}^{++}/\text{Sm}^{++}$ sovrapposto a $^{75}\text{As}^+$ con O_2



Analita e ioni
interferenti
entrano in cella

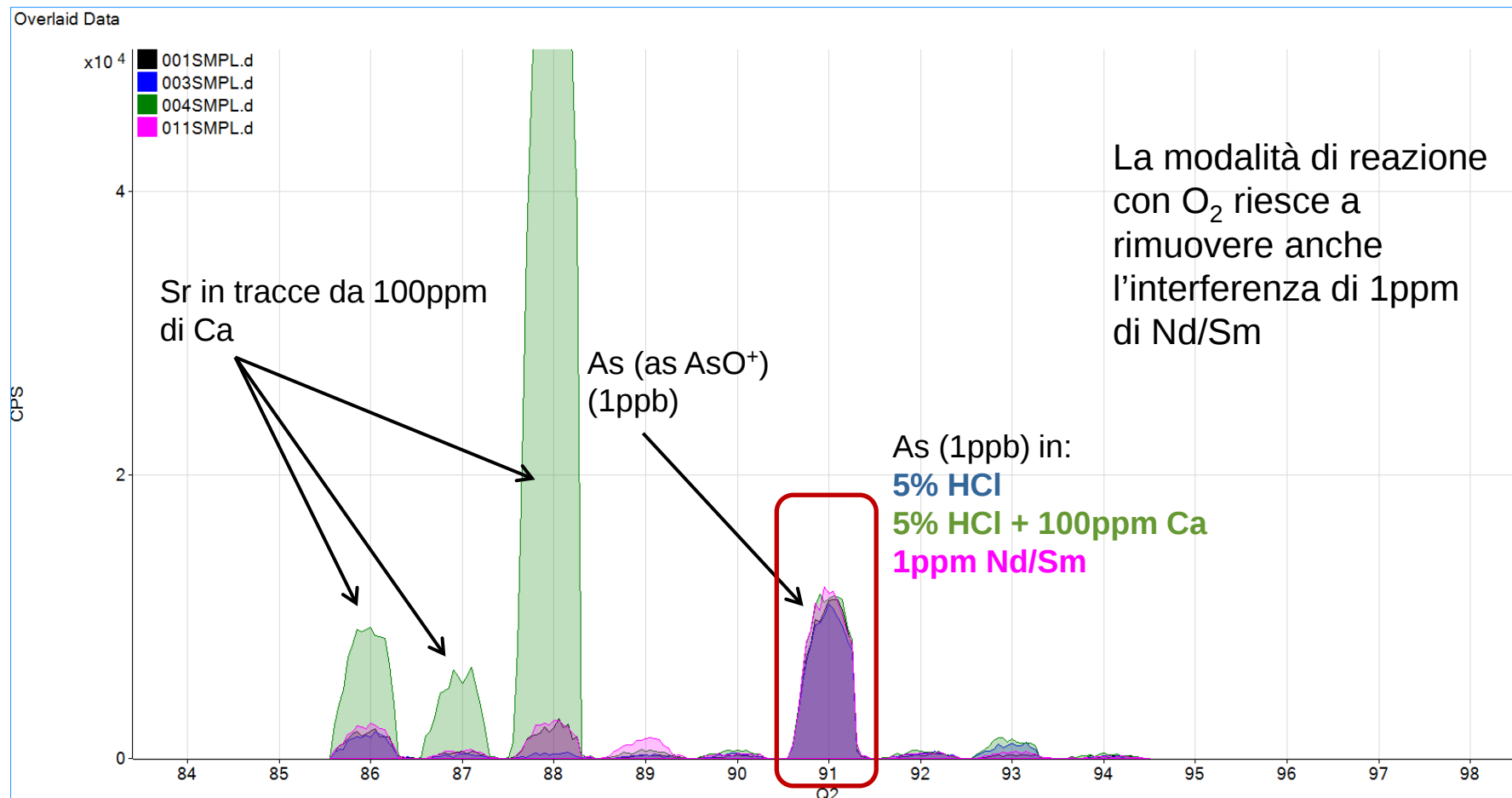
As^+ reagisce con
 O_2 in cella
formando AsO^+

Quadrupolo a massa 91
(AsO^+) – elimina $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$,
 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$, $\text{Nd}^{++}/\text{Sm}^{++}$

Le interferenze ArCl^+ , CaCl^+ and $\text{Nd}^{++}/\text{Sm}^{++}$ non reagiscono con O_2 e rimangono a m/z 75 consentendo la misura di AsO a m/z 91.

Modalità di reazione con O₂ in ICP-QMS - (7700 o 8800 in modalità single quad)

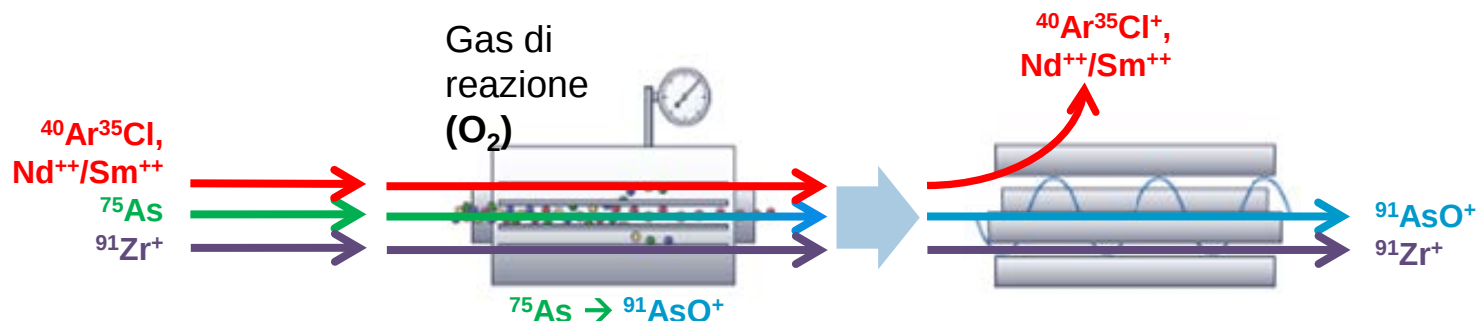
As⁺ è convertito a AsO⁺ e spostato a massa 91 – *rimozione interferenze*
1ppb As, + 5% HCl, + 5% HCl + 100ppm Ca, + 1ppm Nd/Sm



E' sufficiente la modalità di reazione in singolo quadrupolo per rimuovere questa interferenza?

Non Sempre!

ICP-QMS con O_2 in cella evita le sovrapposizioni con $^{40}Ar^{35}Cl^+$, $^{40}Ca^{35}Cl^+$ e Nd^{++}/Sm^{++} spostando $^{75}As^+$ a m/z 91 come AsO^+ ma anche questa zona può essere interferita



Analita e interferenti entrano in cella

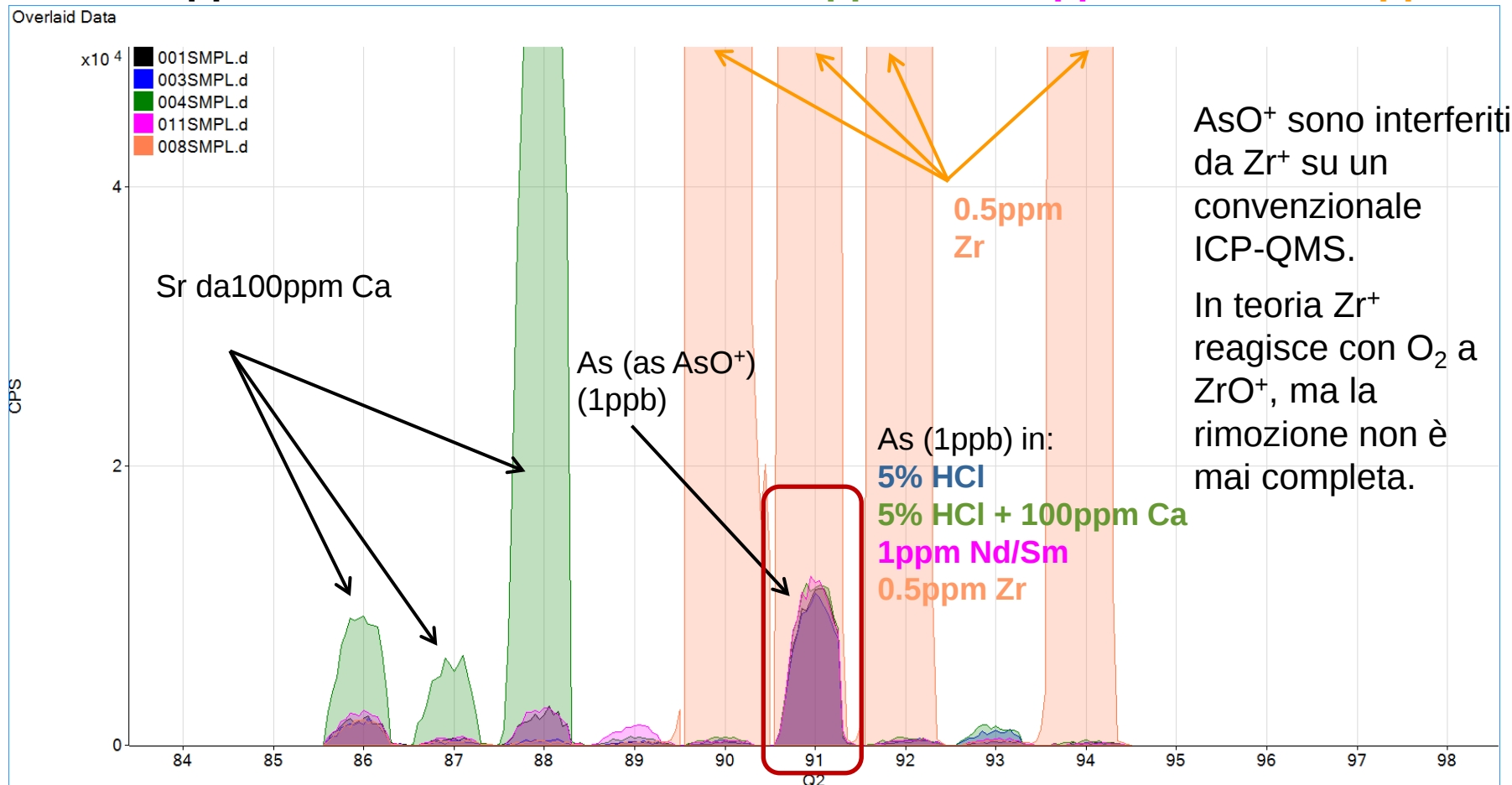
As^+ reagisce con O_2 formando AsO^+ . Ma non tutto il Zr^+ reagisce a ZrO^+

Il quadrupolo a m/z 91 elimina $^{40}Ar^{35}Cl^+$, $^{40}Ca^{35}Cl^+$, Nd^{++}/Sm^{++} ma non $^{91}Zr^+$

Gli ICP-MS a quadrupolo non sono in grado di rimuovere gli interferenti che cadono sulla massa dei prodotti di reazione

Sovrapposizione con i prodotti di reazione in un convenzionale ICP-QMS

As^+ viene convertito a AsO^+ e misurato a m/z 91 **sovrapposizione $^{91}\text{Zr}^+$**
1ppb As, + 5% HCl, + 5% HCl + 100ppm Ca, + 1ppm Nd/Sm, +0.5ppm Zr

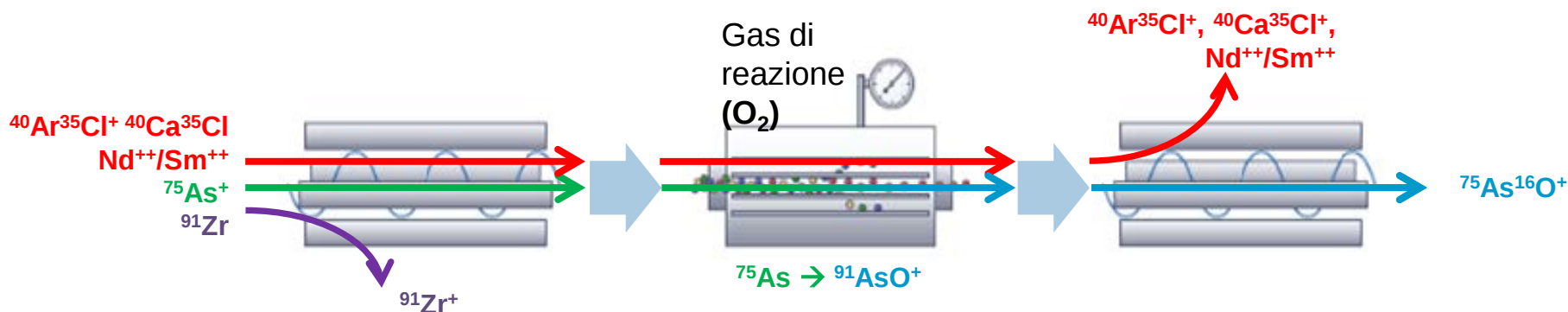


ICP-MS/MS Mass-Shift con O₂

Le stesse reazioni con O₂ sono utilizzate in un 8800 ICP-MS/MS:



MA Q1 del 8800 elimina $^{91}\text{Zr}^+$ che produrrebbero sovrapposizione su AsO^+ a massa 91



Q1 a m/z 75 elimina tutti gli ioni non a m/z 75. Quindi ^{91}Zr a massa 91 è eliminato

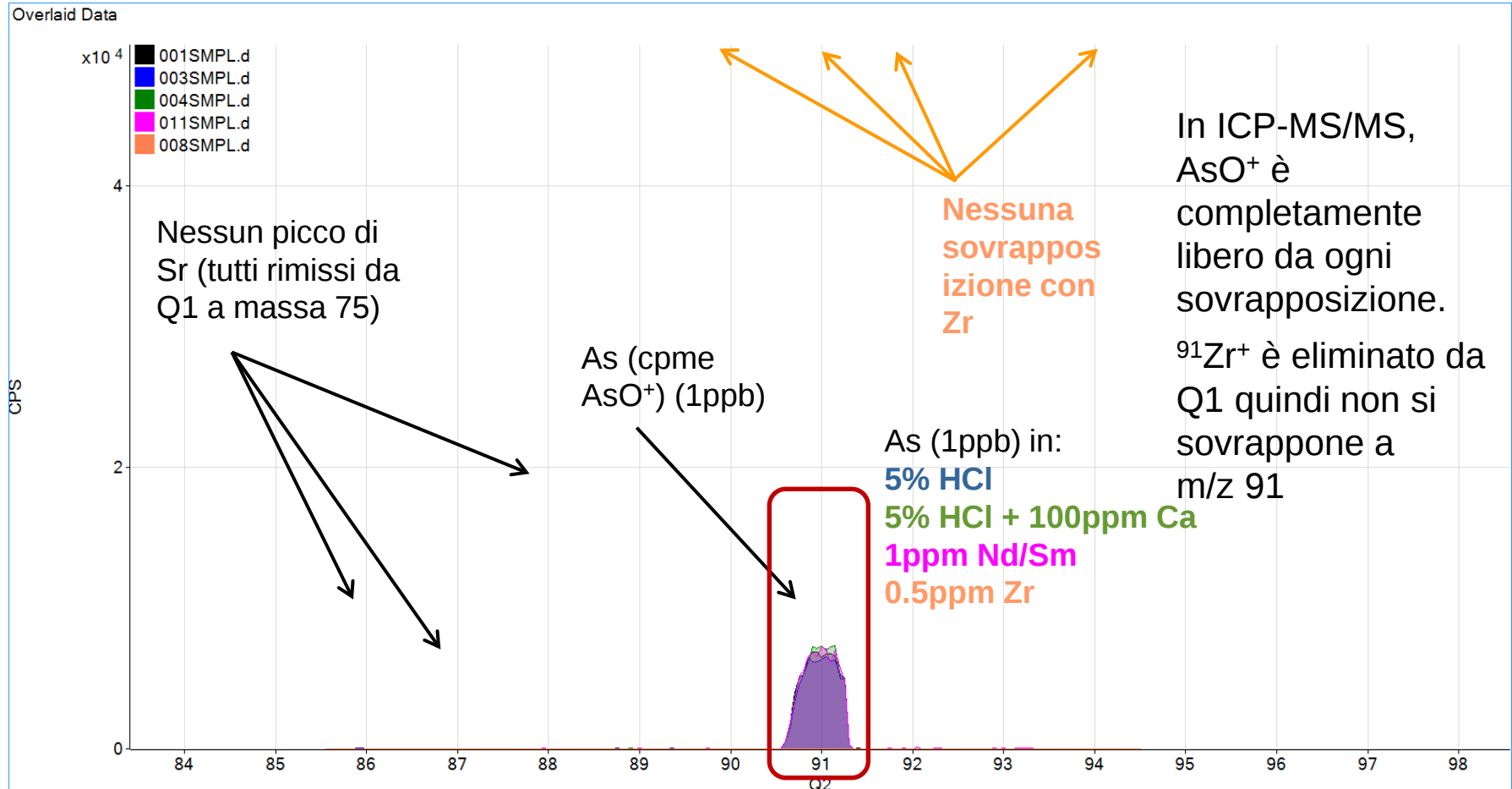
As^+ reagisce con O₂ fornendo AsO . $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$, $\text{Nd}^{++}/\text{Sm}^{++}$ non reagendo restano a m/z 75

Q2 a m/z 91, elimina tutte le interferenze sulla massa 75

ICP-MS/MS O₂ Mass-Shift Mode per As – Risultati riproducibili in qualsiasi matrice

Stessa matrice di prima– **TUTTE le sovrapposizioni rimosse da MS/MS**

1ppb As, + 5% HCl, + 5% HCl + 100ppm Ca, + 1ppm Nd/Sm, +0.5ppm Zr



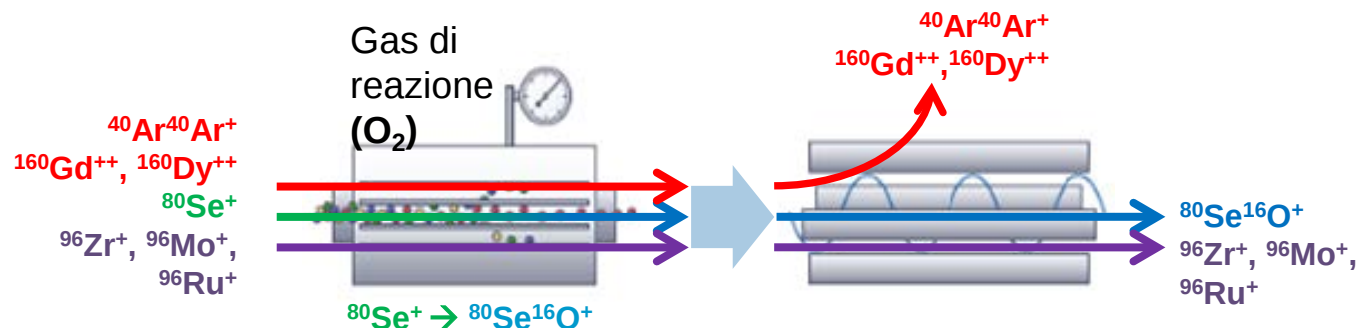
Analisi dell'Arsenico ($^{91}\text{AsO}^+$)

- La modalità di collisione con Elio è in grado di rimuovere le più comuni interferenze a m/z 75 (ArCl^+ , CaCl^+ , etc)
- Le doppie cariche in interferenza diretta non possono essere rimosse in modalità di collisione avendo energia più alta in uscita da una cella di collisione
- La modalità di reazione a AsO reaction mode può essere usata ma in un ICP-QMS, $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ a massa 91 può essere sovrapposto a $^{91}\text{Zr}^+$
- In ICP-MS/MS, Q1 elimina lo $^{91}\text{Zr}^+$ perché è impostato a m/z 75
- In questo modo non vengono rimosse tutte le potenziali interferenze in qualsiasi tipo di matrice
- **Questo rappresenta un vantaggio unico della tecnica ICP-MS/MS**

Funziona anche su altri elementi??

La maggior parte dei metodi in reazione in ICP-QMS sono affetti da limitazioni simili.

- Es misura del Se come SeO^+ . La reazione con O_2 può evitare sovrapposizioni con $^{40}\text{Ar}_2^+$ e $^{160}\text{Gd}^{++}/^{160}\text{Dy}^{++}$ su $^{80}\text{Se}^+$, ma il prodotto SeO^+ a m/z 96 può sovrapporsi a $^{96}\text{Zr}^+$, $^{96}\text{Mo}^+$, $^{96}\text{Ru}^+$*



Senza Q1 – tutti
gli ioni entrano
in cella

Quad (m/z 96) –
Consente il passaggio
di tutti gli ioni a m/z 96

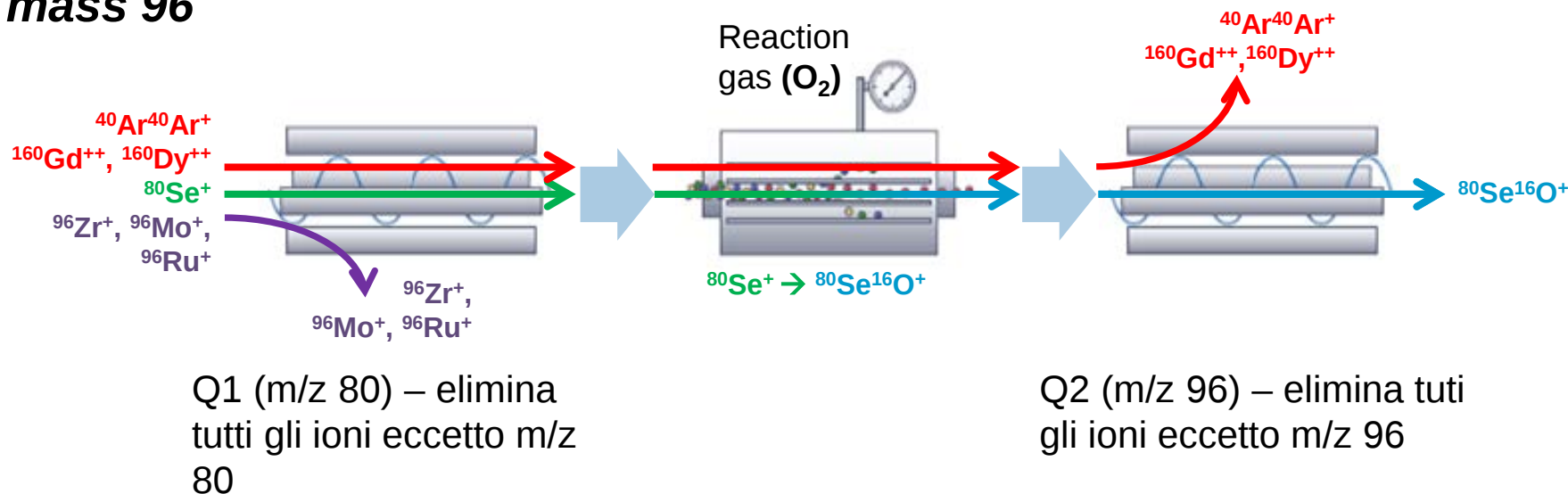
Un ICP-QMS non può eliminare tutte le interferenze sugli ioni prodotti da una reazione, vanificandone i potenziali vantaggi

Se in ICP-MS/MS Mass-Shift con O₂

Le stesse reazioni con O₂ sono usate per il Se nel 8800 ICP-MS/MS:



MA Q1 del 8800 elimina li ionio che si sovrapporrebbero a SeO⁺ at mass 96



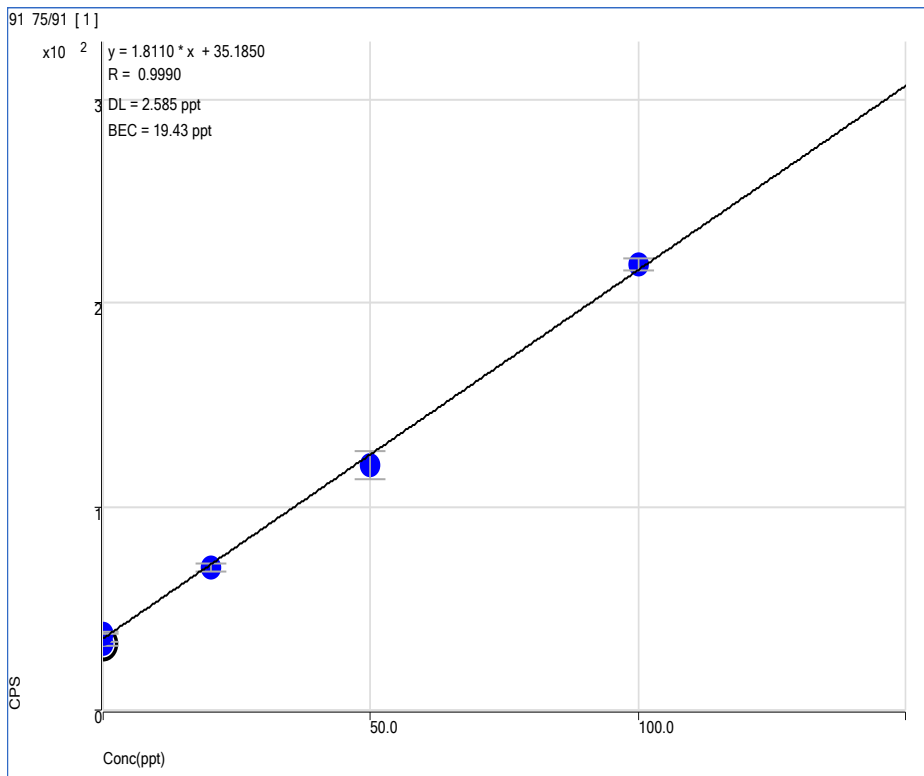
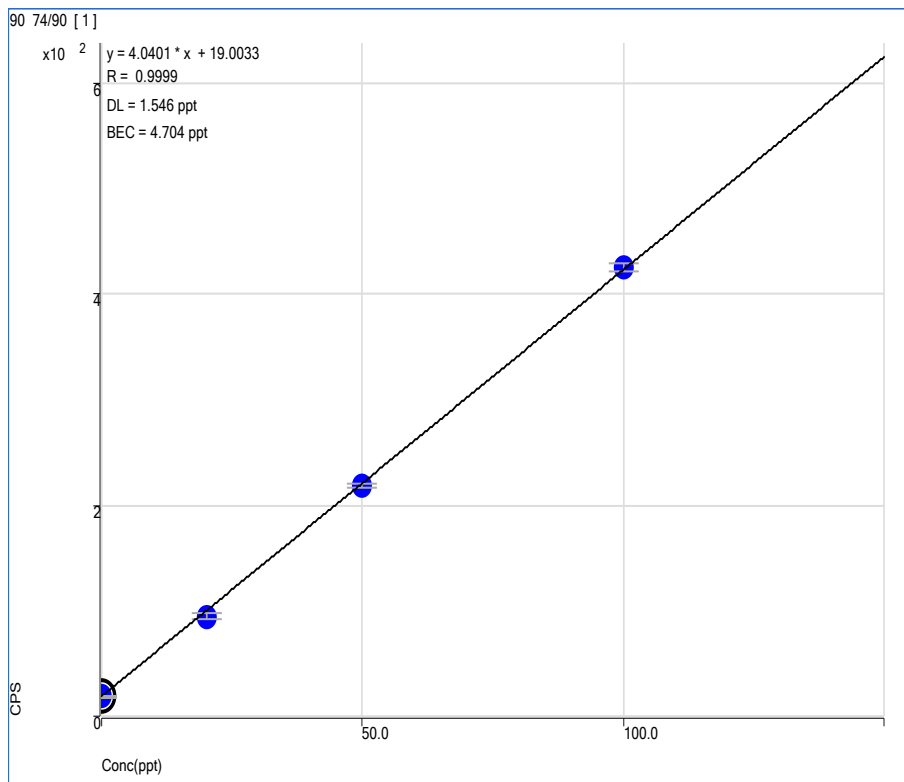
Consente la misura di SeO⁺ alla massa dei prodotti, dopo la rimozione delle interferenze Ar₂⁺/REE⁺⁺ interference, e degli ioni alla massa di SeO⁺

Ge e As Misurati come GeO^+ e AsO^+ in HCl al 20% DL 1.5ppt per Ge e 2.6ppt per As

Rimozione delle interferenze del Cl su ^{74}Ge and ^{75}As

In HCl 20% , Ge e As sono interferiti da Cl_2^+ e ArCl^+ .

- Entrambi reagiscono rapidamente con O_2 .

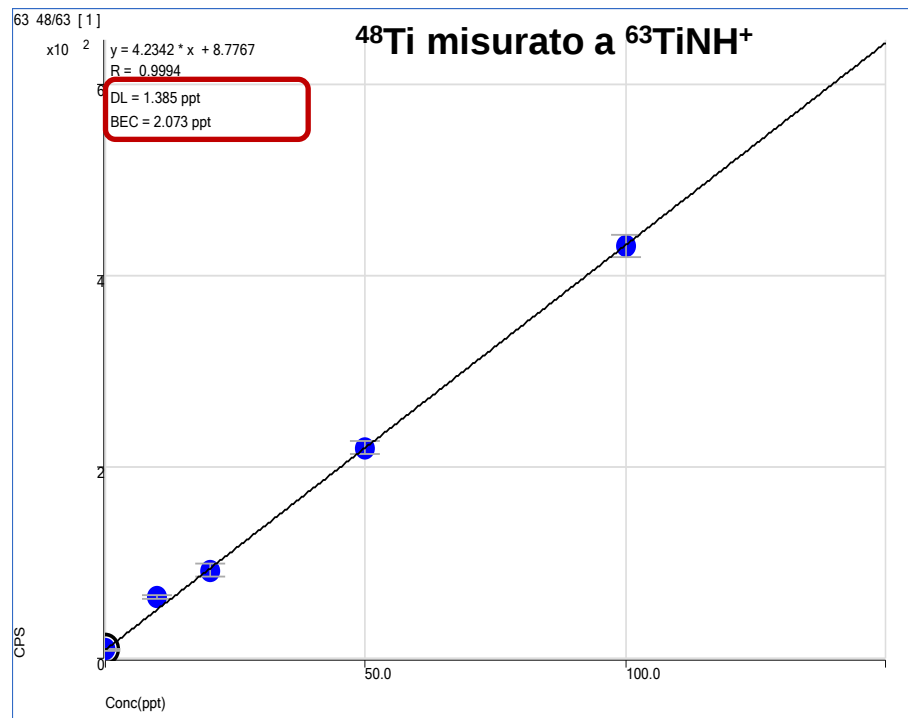
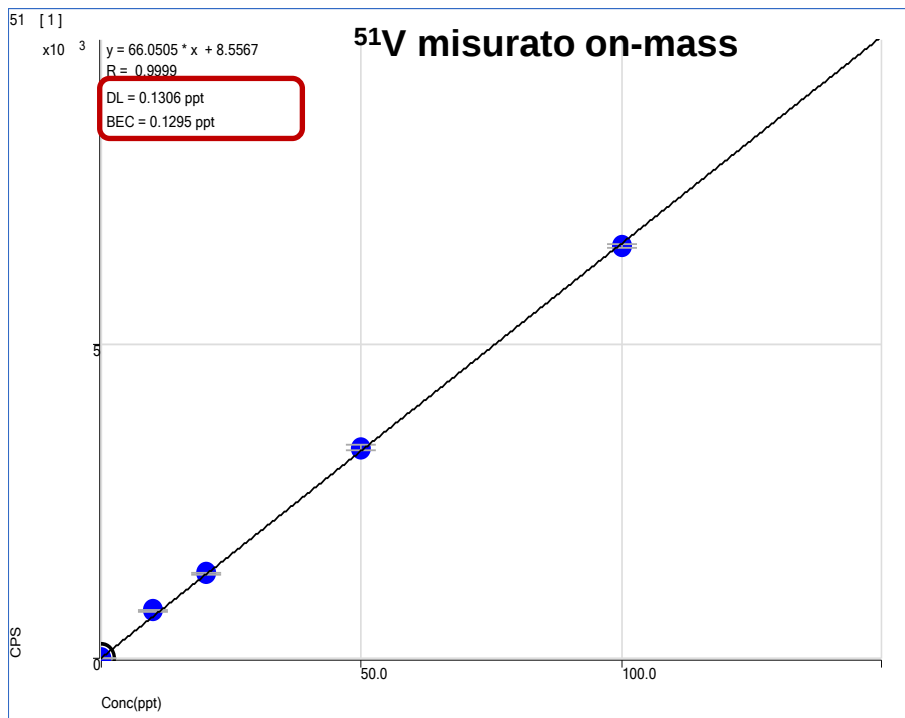


V e Ti Misurati in H₂SO₄ 9.8% (1:10 dilution)

In H₂SO₄ diluito 1:10, V and Ti sono pesantemente interferiti da SO⁺, SOH⁺

- V reagisce velocemente con NH₃ quindi ⁵¹V⁺ può essere misurato sulla massa.
- Ti reagisce velocemente con NH₃, quindi ⁶³TiNH⁺ (e altri) possono essere misurati.

Metodi MS/MS on-mass e mass-shift possono essere combinati nella stessa acquisizione.

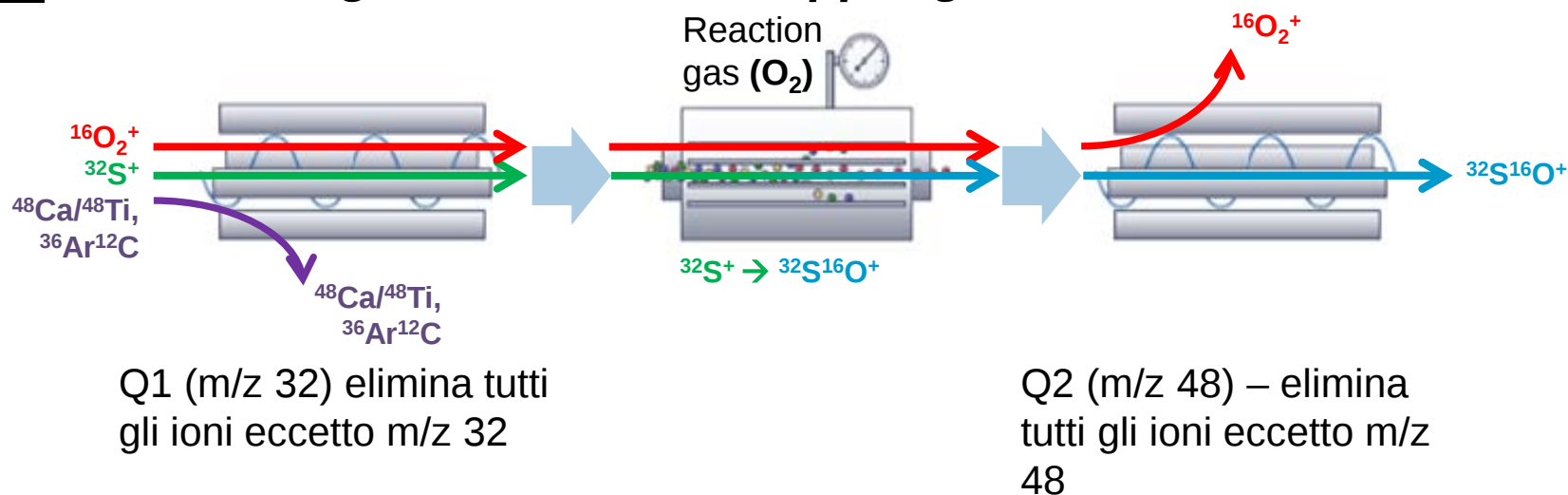


S in ICP-MS/MS Mass-Shift con O₂

Eliminazione della sovrapposizione con O₂ su ³²S usando O₂ in cella su Agilent 8800 ICP-MS/MS:

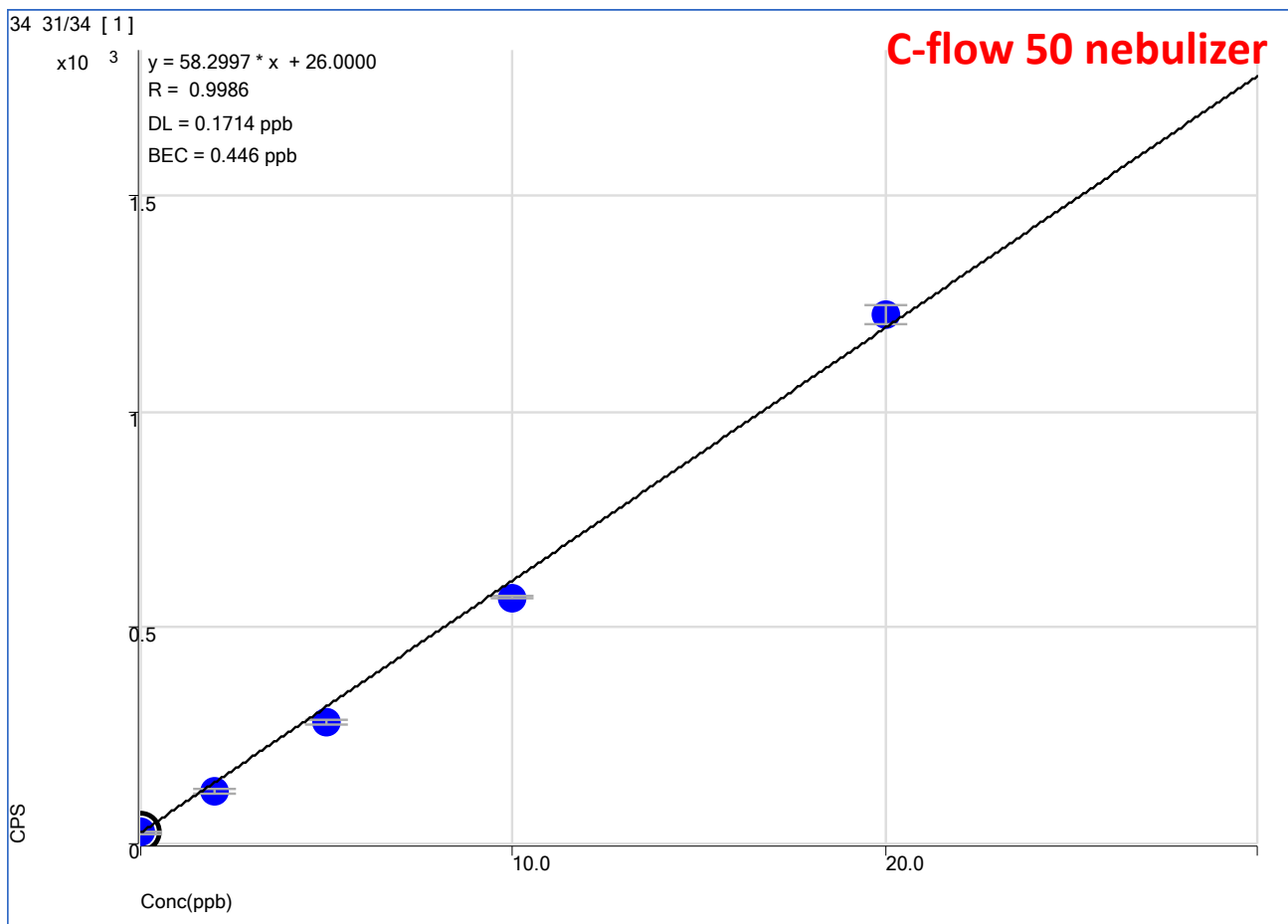


Il Q1 elimina tutti gli ioni che si sovrappongono a SO⁺ a massa 48



Consente la misura di SO⁺ alle masse dei prodotti dopo la rimozione delle originali interferenze (O₂⁺), e dei potenziali ioni sovrapposti a SO⁺

P misurato come PH_3^+ in 2000ppm Si/HF H_2 cell gas mode - DL 170ppt



P è un contaminante critico delle celle solari in Si

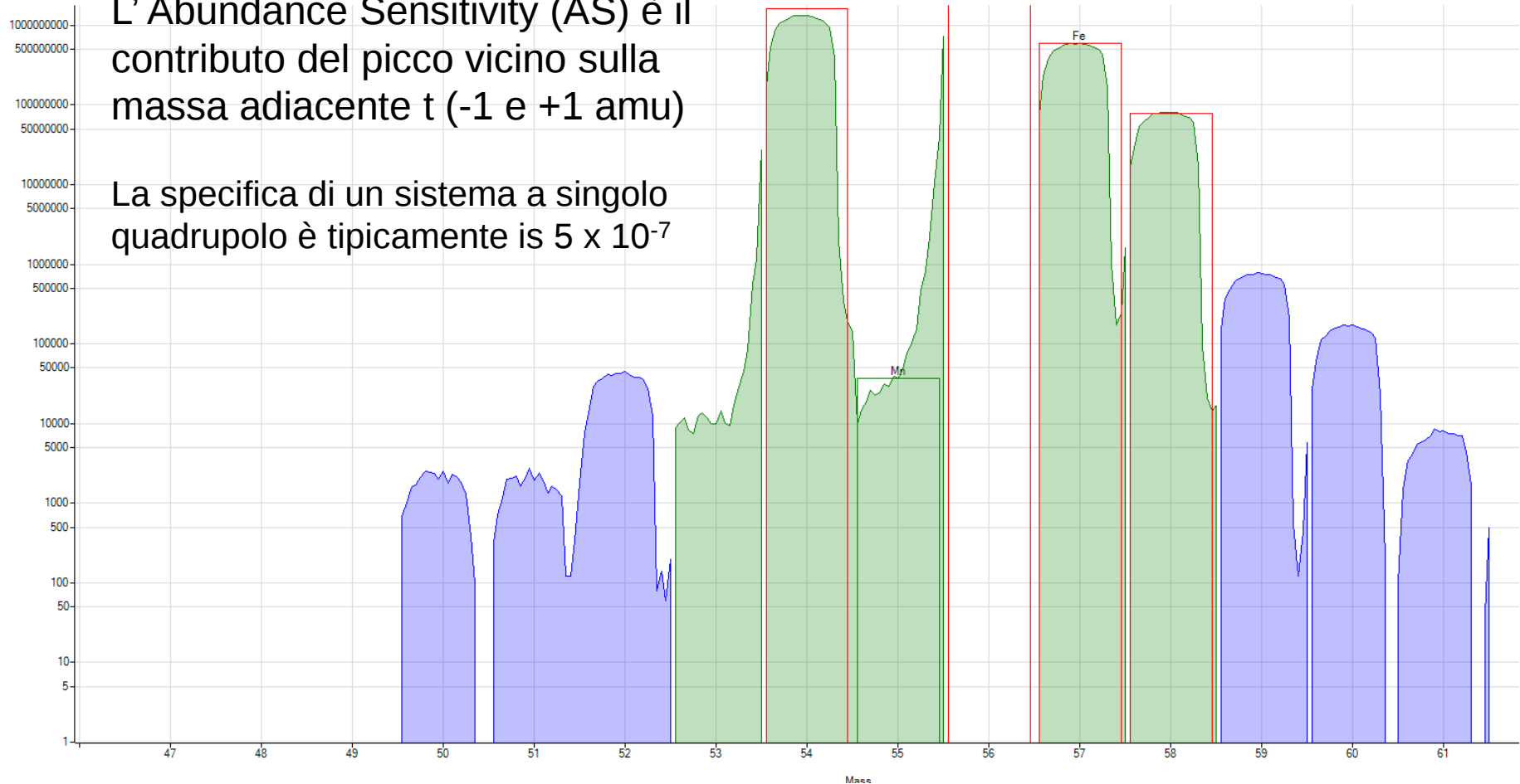
La sua difficoltà di misura è dovuta all'interferenza ^{30}SiH

8800 in modalità MS/MS consente una reazione controllata con H_2 per misurare P a bassi livelli sulla massa 34 PH_3^+

Abundance Sensitivity in modalità singolo quadrupolo ^{55}Mn sovrapposto a ^{56}Fe in 1000ppm Fe

L' Abundance Sensitivity (AS) è il contributo del picco vicino sulla massa adiacente t (-1 e +1 amu)

La specifica di un sistema a singolo quadrupolo è tipicamente 5×10^{-7}

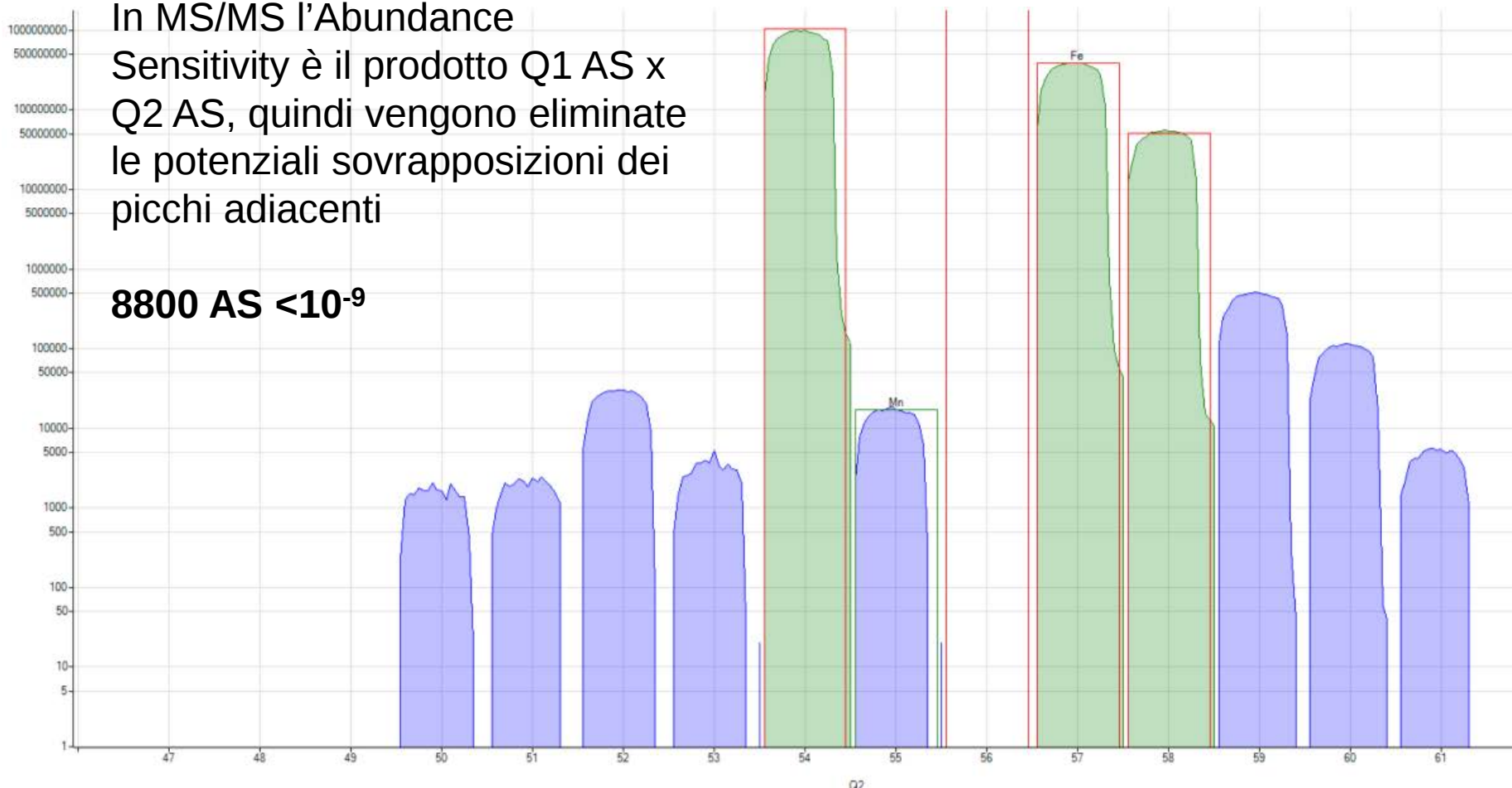


8800 Abundance Sensitivity in modalità MS/MS

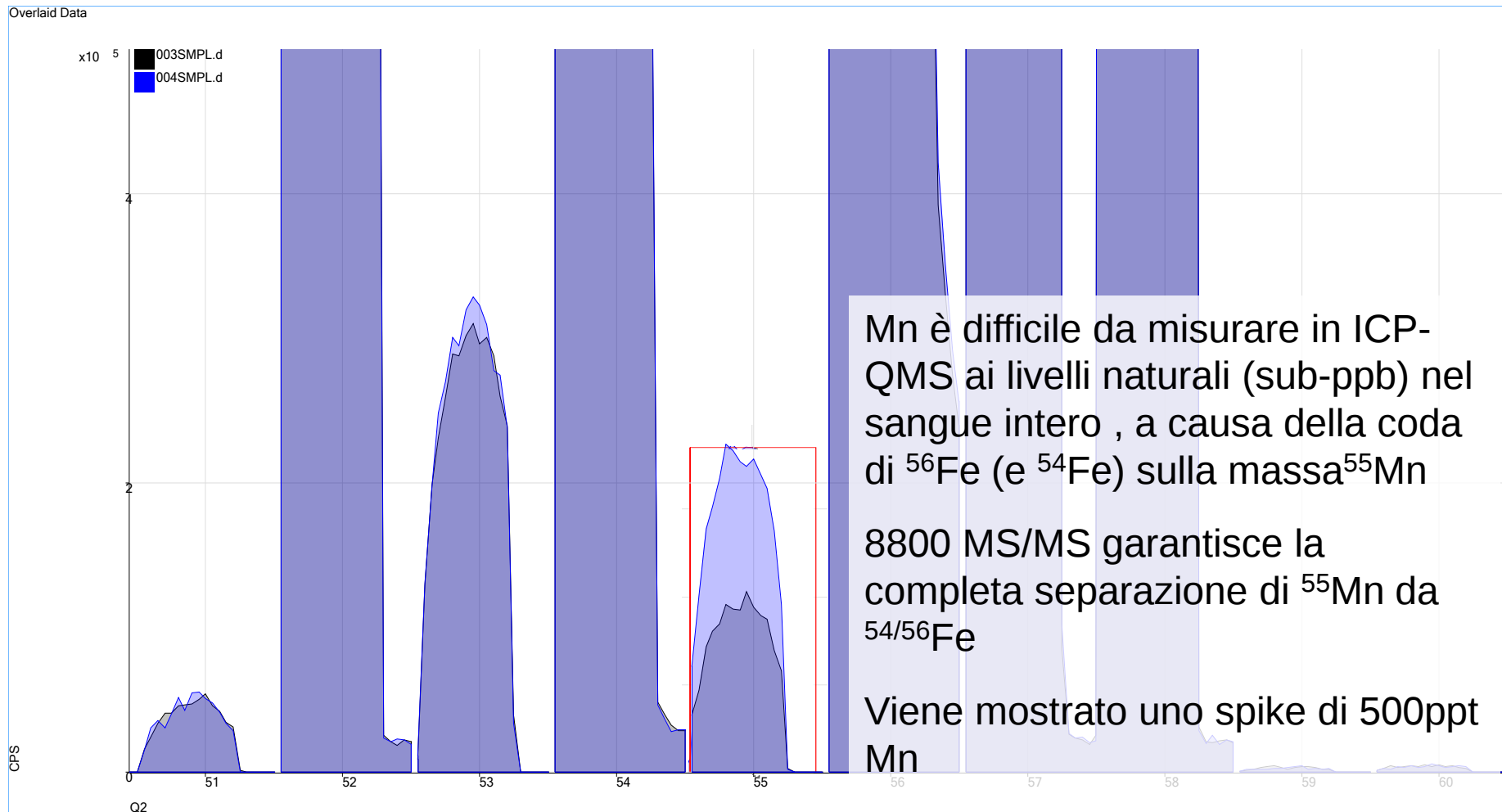
^{55}Mn risolto da ^{56}Fe in 1000ppm Fe

In MS/MS l'Abundance Sensitivity è il prodotto Q1 AS x Q2 AS, quindi vengono eliminate le potenziali sovrapposizioni dei picchi adiacenti

8800 AS $<10^{-9}$

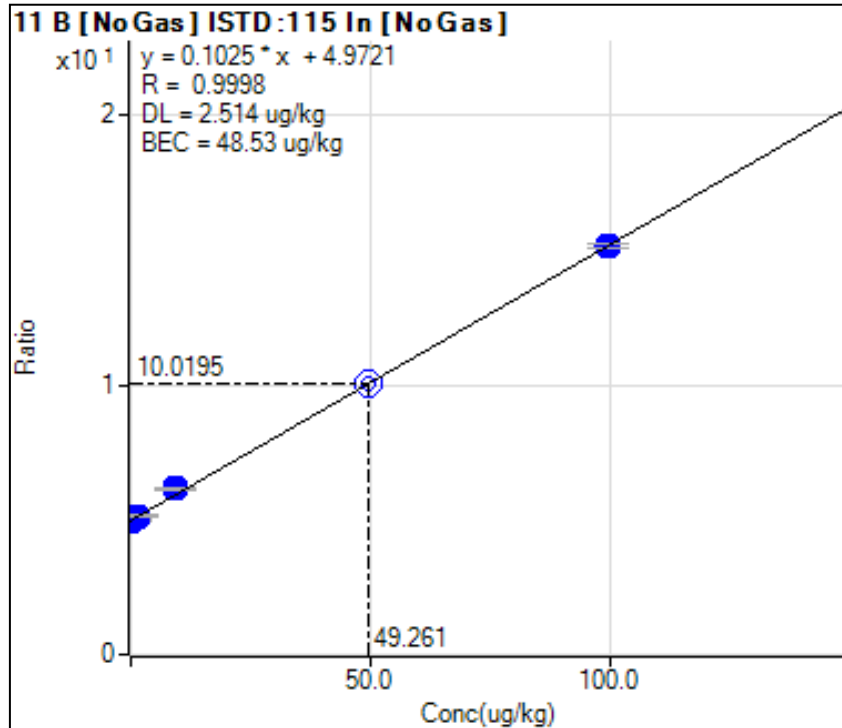


Manganese nel sangue intero

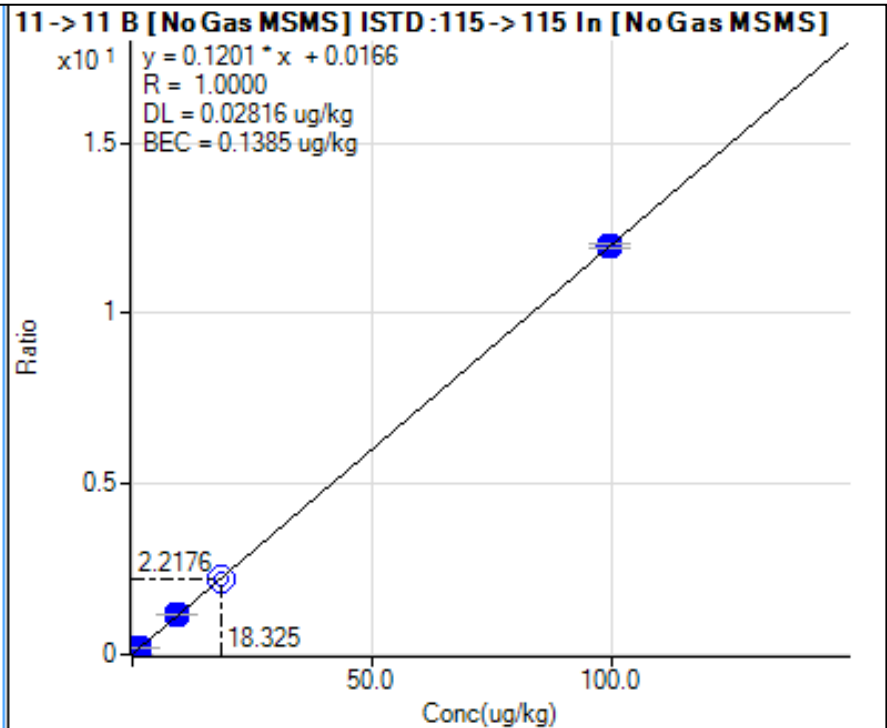


Boro in Kerosene

Miglioramento di BEC & DL in modalità MS/MS



No gas single quad mode



No gas MS/MS mode

BEC e DL nettamente migliorati soprattutto su ^{11}B per il non contributo ^{12}C

Vantaggi di un sistema ICP-MS QQQ

- Capacità di risolvere in modo semplice e riproducibile qualsiasi interferenza anche in matrici estremamente complesse
- Possibilità di lavorare quasi su qualsiasi isotopo di qualsiasi elemento (caratteristica prima d'ora offerta solo da ICP-MS a alta risoluzione)
- Massima accuratezza nei rapporti isotopici
- Versatilità di utilizzo (possibilità di miscelare le modalità single quad con quelle MS/MS)
- Robustezza e affidabilità in analisi routinarie
- Utilizzabile in quasi tutte le applicazioni che richiedono sistemi ad alta risoluzione magnetici
- Costi contenuti e produttività nettamente più elevata rispetto ai sistemi ad alta risoluzione
- L'applicazione rimane l'elemento chiave per la scelta tra un ICP-QMS e un ICP-QQQ-MS



Gamma ICP-MS Agilent

Q ICP-MS

7700 Series



L'ICP-MS più diffuso
al mondo con
prestazioni
ineguagliabili

7900 ICP-MS



Migliori performance ICP-
MS e possibilità di analisi su
campioni prima non
analizzabili in ICP-MS

In grado di coprire con un
unico strumento ogni
esigenza di un laboratorio

QQQ ICP-MS

8800 ICP-QQQ



Applicazioni da ricerca
Analisi isotopica
Semiconduttori

In grado di analizzare
qualunque isotopo di
qualunque elemento in
qualunque matrice



Agilent Technologies

Vantaggi dell'utilizzo dell'ICP-MS nelle matrici Complesse

- L'elevata sensibilità dello strumento permette la determinazione di tutti gli elementi in una singola corsa, dai macroelementi, come Ca, Mg, Na, K, agli elementi in tracce compresi i più difficili come Hg, As, Se
- L'elevata efficienza del sistema di rimozione delle interferenze in modalità di collisione, semplifica la messa a punto dei metodi garantendo la massima accuratezza su tutte le matrici
- Il sistema di diluizione online uHMI garantisce la massima sensibilità riducendo drasticamente i rischi di inquinamento

