

Aplikační výhody ICPMS QqQ

Přednášející:

Tomáš Fojtík

Servisní a aplikační specialista - atomová spektrometrie
(ICP-MS, ICP-OES, MP-AES, AAS, Savillex, Mikrovlnné rozklady)



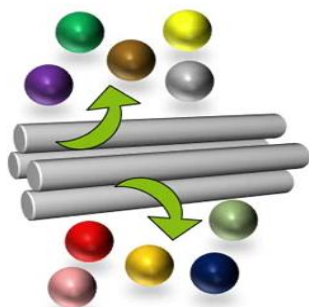
ICPMS QqQ

- ROK 2012 - Agilent Technologies po letech vývoje uvádí jako první na světě ICP tandemový hmotnostní spektrometr s kolizně reakční celou

- mezičlánek doplňující již rutinní kvadrupólové ICP a cenově výrazně dražší sektorové ICP spektrometry

- možnost kontrolovat vstup do reakčně kolizní cely za pomoci Q1, byl až po uvedení na trh doceněn a rozvinut v obrovskou škálu aplikací protínající veškerá odvětví analýz

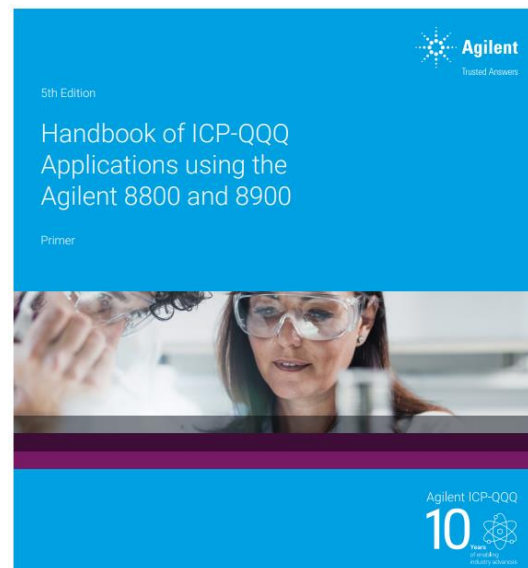
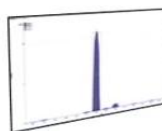
Quadrupole mass filter (Q1)



Reaction cell



Quadrupole mass filter (Q2)

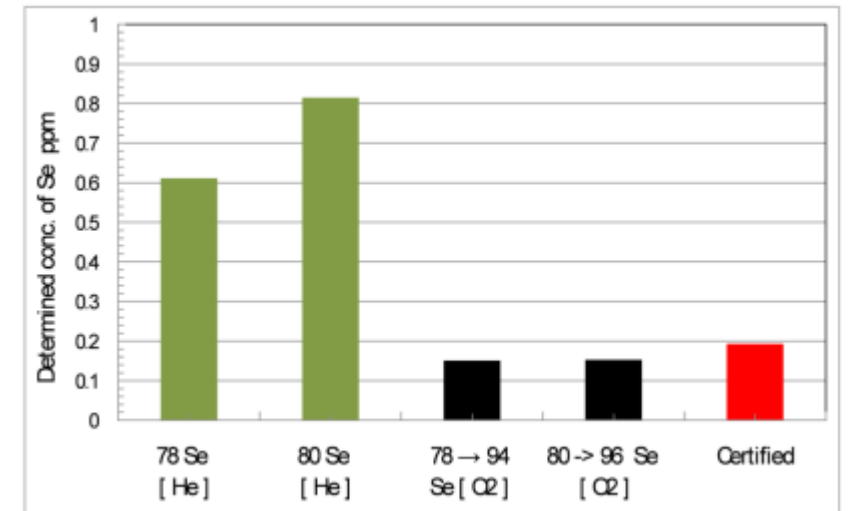
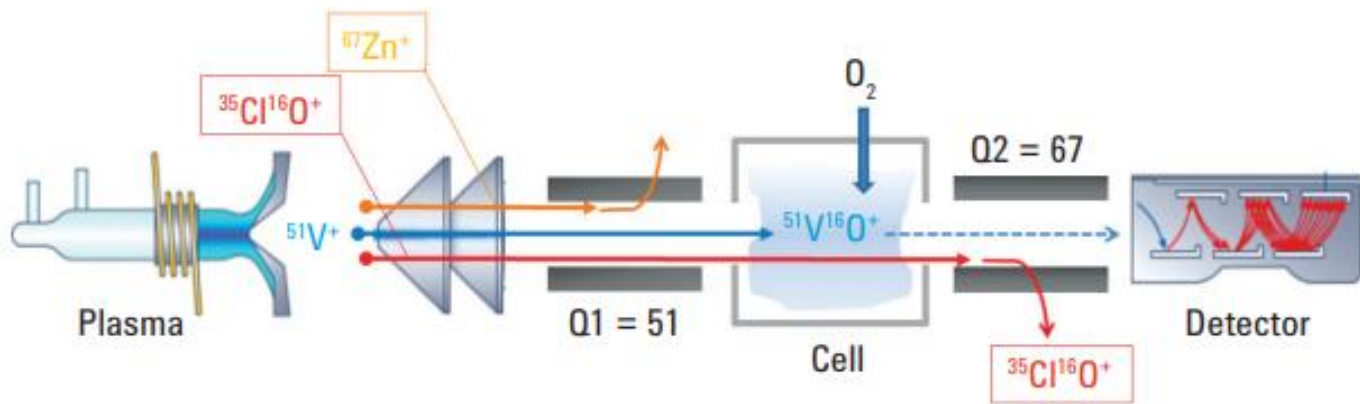


ICPMS 8900 uvedeno v roce 2016



Rutinní analýza půd na ICPMS QqQ

- zachovává stabilitu měření jak SQ ICPMS
 - vysoká matriční tolerance – možnost uHMI
- přináší možnosti pro překonání interferencí
 - As, Se, V trpících interferencemi
 - molekulovými/izobarickými ArCl^+ , CaCl^+ , ArAr^+ , GeH^+ , and BrH^+ , ClO^+ , Zn^+
 - dojtě nabitých iontů ^{150}Nd , ^{150}Sm , ^{156}Gd , ^{156}Dy , ^{160}Gd , and ^{160}Dy



Rutinní analýza půd na ICPMS QqQ

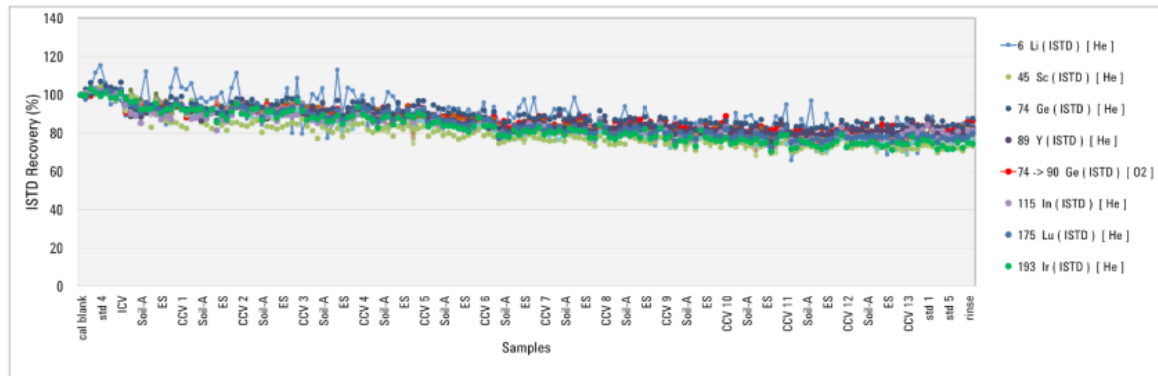
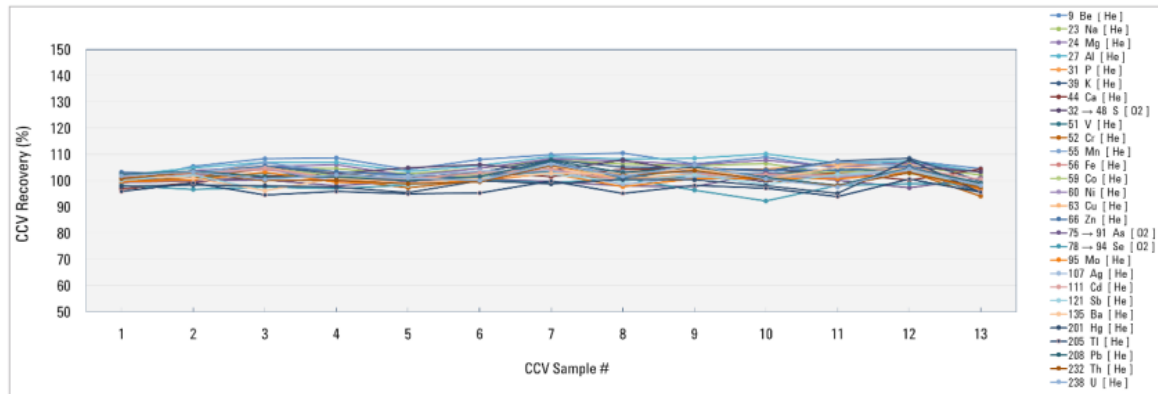


Figure 3. ISTD signal stability for 130 soil/sediment samples (plus calibration standards and QC samples) over 12 hours



stabilita ISTD (nahore) a kontrolního ověření kalibrace během (dole)
12ti hodinové sekvence

| River Sediment A (1/10, n=26) | | | | |
|-------------------------------|------------------|---------|------------------|-------------------|
| | Mean conc. (ppb) | RSD (%) | Certified, (ppb) | Mean Recovery (%) |
| ⁹ Be | ND | | | |
| ²³ Na | 5191 | 2.6 | 5000 | 104 |
| ²⁴ Mg | 7292 | 2.6 | 7000 | 104 |
| ²⁷ Al | 25862 | 2.4 | 25000 | 103 |
| ³⁹ K | 15623 | 2.2 | 15000 | 104 |
| ⁴⁴ Ca | 28860 | 2.1 | 30000 | 96 |
| ⁵¹ V | 26 | 2.6 | 25 | 105 |
| ⁵² Cr | 29792 | 2.7 | 30000 | 99 |
| ⁵⁵ Mn | 809 | 2.2 | 800 | 101 |
| ⁵⁶ Fe | 120085 | 2.7 | 120000 | 100 |
| ⁵⁹ Co | 11 | 2.9 | 10 | 106 |
| ⁶⁰ Ni | 52 | 2.8 | 50 | 103 |
| ⁶³ Cu | 102 | 2.9 | 100 | 102 |
| ⁶⁶ Zn | 1499 | 2.5 | 1500 | 100 |
| ⁷⁵ As | 60 | 3.6 | 60 | 100 |
| ⁷⁸ Se | 2.0 | 3.6 | 2.0 | 101 |
| ¹¹¹ Cd | 10.3 | 2.0 | 10 | 103 |
| ¹²¹ Sb | 50.8 | 2.1 | 50 | 102 |
| ¹³⁵ Ba | 50.9 | 2.1 | 50 | 102 |
| ²⁰⁵ Tl | 0.97 | 2.0 | 1.0 | 97 |
| ²⁰⁸ Pb | 719 | 2.1 | 700 | 103 |
| ²³² Th | 2.1 | 3.1 | 2.0 | 106 |
| ²³⁸ U | 1.0 | 2.4 | 1.0 | 104 |

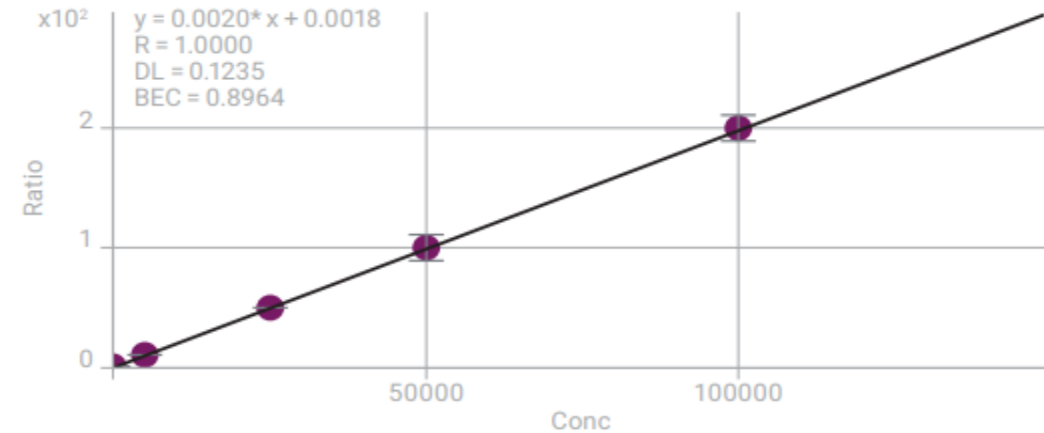
Výtěžnost CRM
96 – 106 %



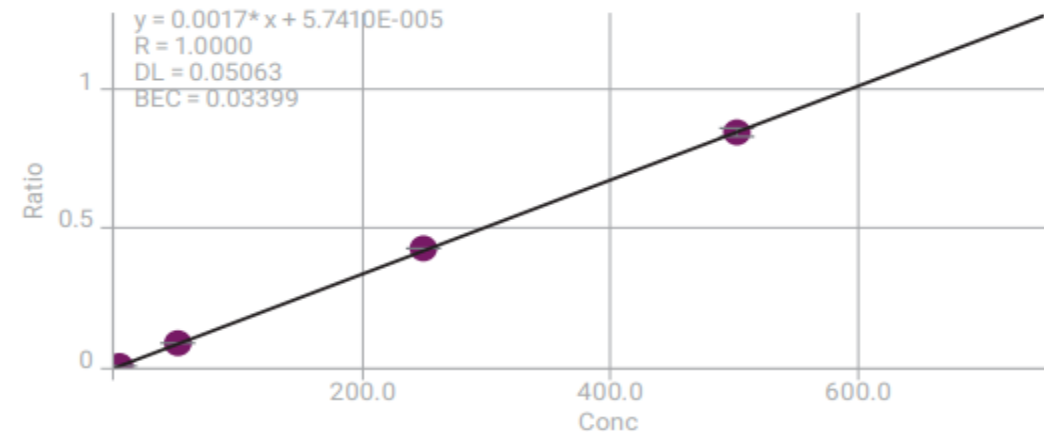
Přínosy ICPMS QqQ při analýze potravinových doplňků

- Mnoho **toxických prvků** jako As, Hg, Cd, Pb atd., jsou rutinně monitorovány k zajištění kvality a bezpečnosti potravin
- Na druhou stranu **minerály zdraví prospěšné** jako Na, Mg, K, Ca, Se, atd., jsou také měřeny
- Širokospektrální analýza s vysokým dynamickým rozsahem **desetiny ppb – 100ky ppm**
- Tvorba a vývoj metody velice zjednodušen díky **přednastaveným metodám a automatickému ladění** což zajistí přesné a opakovatelné výsledky bez ohledu na zkušenost operátora

24 Mg [He] ISTD: 45 Sc [He]



78 → 94 Se [O₂] ISTD: 74 → 90 Ge [O₂]



Přínosy ICPMS QqQ při analýze potravinových doplňků

Pšeničná mouka - výtěžnost

| Element | Measured Solution Concentration (µg/L) | Recovery (%) |
|-------------|--|--------------|
| 23 Na | 65.2 | 97 |
| 24 Mg | 3842 | 96 |
| 27 Al | 39 | 88 |
| 31 -> 47 P | 12936 | 97 |
| 32 -> 48 S | 15496 | 94 |
| 39 K | 12700 | 96 |
| 44 Ca | 1871 | 98 |
| 51 V | 0.10 | 100 |
| 55 Mn | 86 | 95 |
| 56 Fe | 142 | 101 |
| 63 Cu | 19 | 96 |
| 66 Zn | 112 | 96 |
| 75 As | 0.047 | 97 |
| 75 -> 91 As | 0.049 | 101 |
| 78 Se | 11.5 | 101 |
| 78 -> 94 Se | 11.8 | 103 |
| 85 Rb | 6.54 | 97 |
| 95 Mo | 4.60 | 99 |
| 111 Cd | 0.239 | 94 |
| 118 Sn | 0.0355 | 118 |
| 202 Hg | 0.0066 | 131 |
| 208 Pb | 0.0937 | 90 |

Perfektní robustnost, matriční tolerance, vysoký dynamický rozsah detektoru



zvýšená přesnost výsledků zejména pro kovy zatíženými interferencemi.

Stabilitní diagram přes 12 hodin měření




HPST



Analýza Olova – odstranění interference rtuti

- Analýza izotopů olova je využívána k datování stáří materiálů (Pb-Pb dating)

- Přírodní izotopový poměr **Pb se v čase mění**  3 izotopy olova **vznikají radioaktivní přeměnou**
Uran ($^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$; $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$)
Thorium ($^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$)

Problém : Korekce přírodního Olova obsaženého ve vzorku

Jediný neradiogenní izotop olova ^{204}Pb **ALE** Izobarická interference ^{204}Hg

 Nelze odstranit ani na HR-ICPMS – rozlišení nedostatečné  nutná matematická korekce

 Použití ICPMS QqQ - „charge transfer reakce“ s NH_3 v kolizně reakční cele



HPST



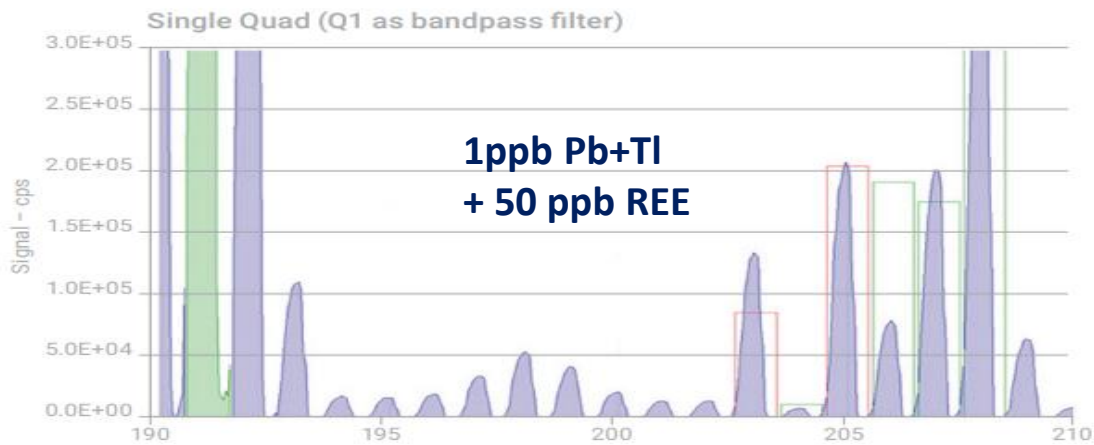
Analýza Olova – odstranění interference rtuti

- Vysoce reaktivní NH₃ může vytvářet v reakční cele mnoho jiných iontových klastrů interferujících na analyzovaných hmotách

| Mass | Možné NH ₃ iontové klastry pocházející z kovů vzácných zemin |
|------|---|
| 204 | Eu(NH ₃) ₃ ; Yb(NH ₃) ₂ ; Ce(NH ₃) ₄ |
| 205 | Yb(NH ₃) ₂ ; Gd(NH ₃) ₃ |
| 206 | Yb(NH ₃) ₂ ; Lu(NH ₂) ₂ ; La(NH ₃) ₄ ; Ce(NH ₃) ₄ ; Gd(NH ₃) ₃ |
| 207 | La(NH ₃) ₄ ; Yb(NH ₃) ₂ ; Gd(NH ₃) ₃ |
| 208 | Ce(NH ₃) ₄ ; GdNH(NH ₃) ₂ ; TbNH(NH ₃) ₂ ; Yb(NH ₃) ₂ ; Gd(NH ₃) ₃ |

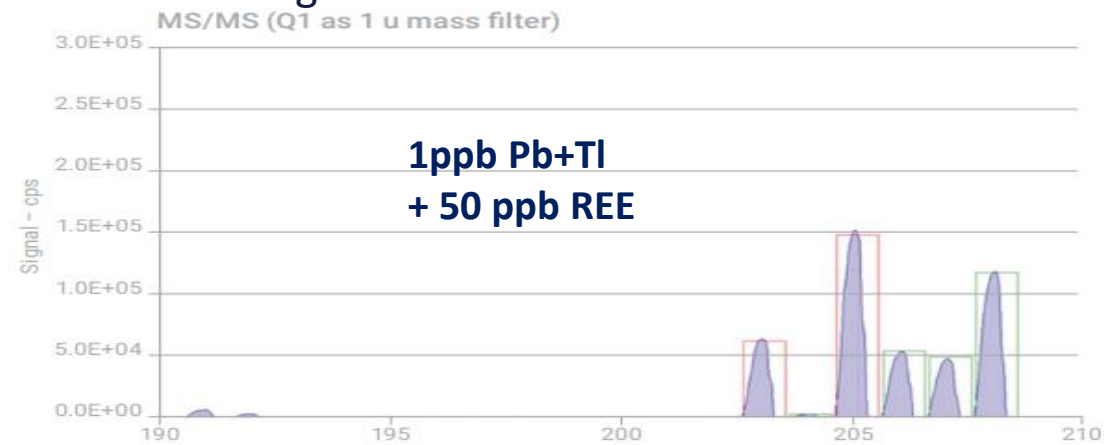
- Nastavení Q1 jako „bandpass“ filtru

System se chová jako Single Quad ICPMS – do CRC vstupují všechny ionty produkované v plazmě



- Nastavení Q1 jako „mass“ filtru

System do kolizní cely filtruje pouze hmotu analyzovaného kovu a interferentu a ten nechává reagovat s NH₃



Analýza Olova – odstranění interference rtuti

Ověření funkčnosti metody a odstranění interference Hg na ^{204}Pb metodou přidavku Hg

| | ^{204}Pb | ^{208}Pb | IR (204/208) |
|--------------|-------------------|-------------------|--------------|
| Sample | | CPS | |
| Theoretical | NA | NA | 0.02671 |
| Pb | 3518.5 | 136124.8 | 0.02585 |
| Pb Hg 5 ppb | 3510.0 | 139585.9 | 0.02515 |
| Pb Hg 10 ppb | 3439.2 | 132796.4 | 0.02590 |
| Pb Hg 20 ppb | 3464.8 | 134417.7 | 0.02578 |

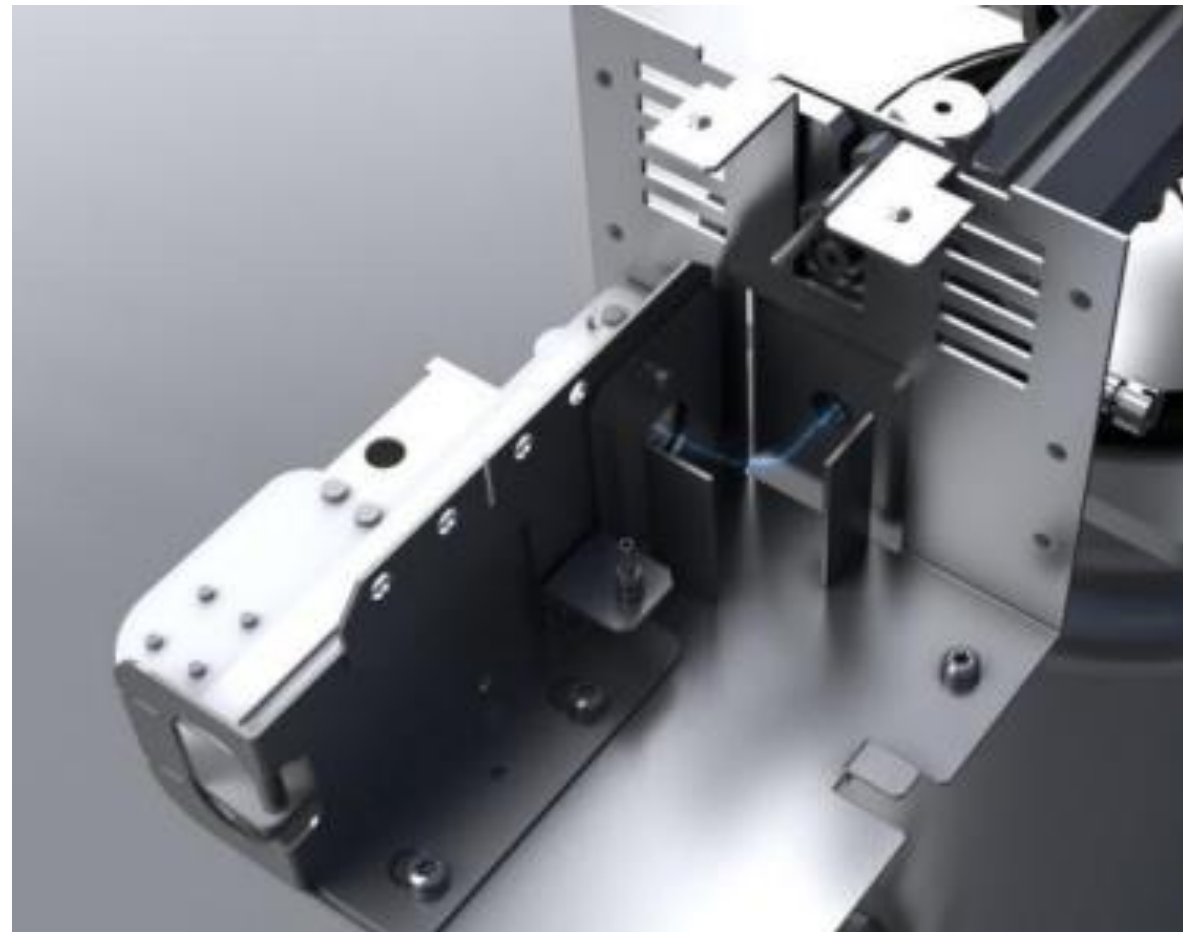


Analýza Nanočástic

- Důležité:**
- nízké pozadí
 - využití orthogonálního detektoru **<0.2 cps (Ag)**
 - vysoká citlivost **Gcps/1ppm**
 - krátký integrační čas **100 usec**



ICP MS 7900 SQ i ICP MS 8900 QqQ



HPST

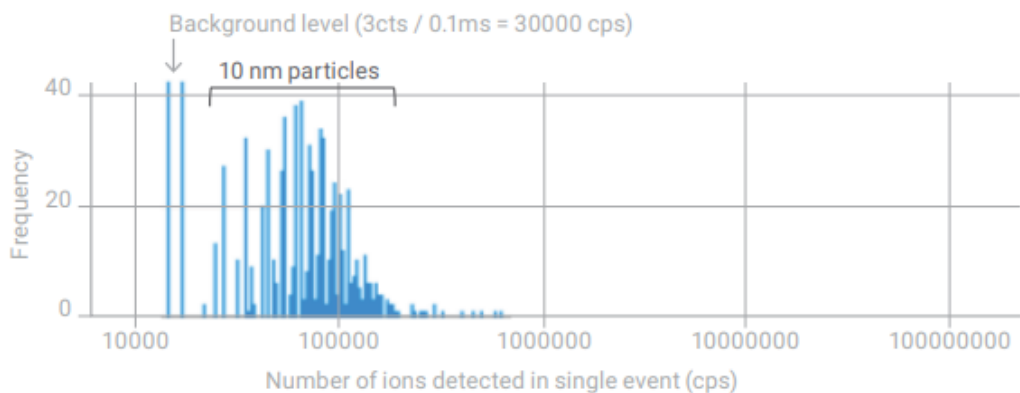


Analýza Nanočástic Ag

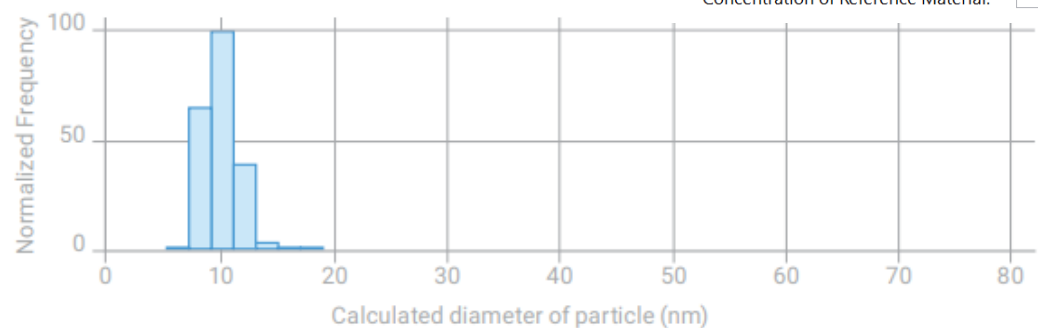
- jednodušší analýza
- bez problémů ICPMS SQ i ICPMS QqQ

Naměřená velikost NP v porovnání s analýzou elektronovým mikroskopem

| Nominal size (nm) | Particle size (nm) by TEM | | Measured particle size (n = 10) | | | | | |
|-------------------|---------------------------|---------|---------------------------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
| | | | Median | | Mode | | Mean | |
| | size (nm) | RSD (%) | size (nm) | RSD (%) | size (nm) | RSD (%) | size (nm) | RSD (%) |
| 10 | 8.9 | ± 0.1 | 9.0 | 3.3 | 10 | 0.0 | 9.2 | 3.3 |
| 30 | 27.6 | ± 2.1 | 26.9 | 0.3 | 28 | 0.0 | 27.0 | 0.3 |
| 60 | 56.0 | ± 0.5 | 56.1 | 0.3 | 56 | 1.8 | 57.2 | 0.4 |



- **detekční limit** nanočástic Ag **6,5 nm**
- **BED** –background equivalent diameter **3 nm**



Welcome to ICP-MS MassHunter Method Wizard

Nanoparticle

- Single Element / Isotope
Single Particle Analysis using fast TRA mode.
- Rapid Multi-Element Nanoparticle Analysis
Fast Time Program Analysis for multi-element nanoparticle.
- 2 Elements / Isotopes

Single Particle Analysis Configuration

Set parameters for Single Particle Analysis.

Sample Pump Tube ID:

Sample Inlet Flow: ml/min

Response Factor Calibration Solution:

Ionic Standard Concentration at 197 u: ppb

Reference Material:

Reference Element Mass: u

Mean Reference Particle Diameter: nm

Reference Material Density: g/cm³

Concentration of Reference Material: ng/l



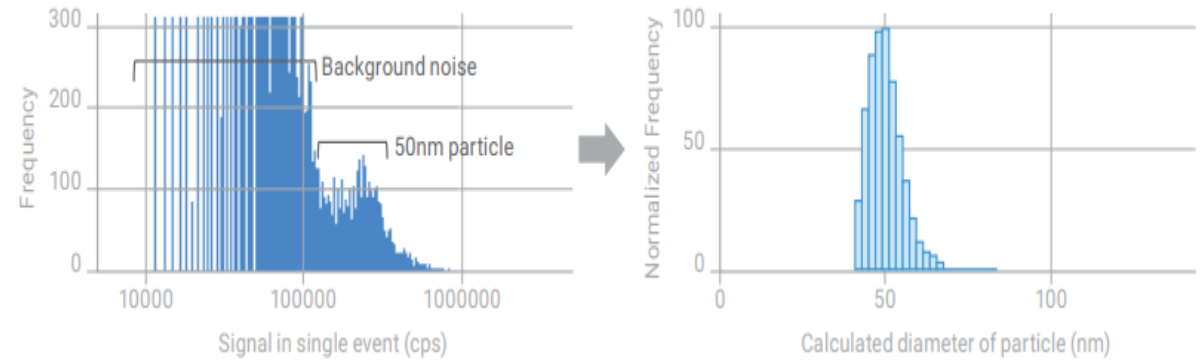
HPST



Analýza Nanočástic SiO₂

- problematické z důvodů interferencí na ²⁸Si (CO⁺ a N₂⁺)
 - H₂ jako reakční plyn – **charge transfer**
- **detekční limit** nanočástic SiO₂ stanoven < 50 nm
- **BED** –background equivalent diameter **22 nm**

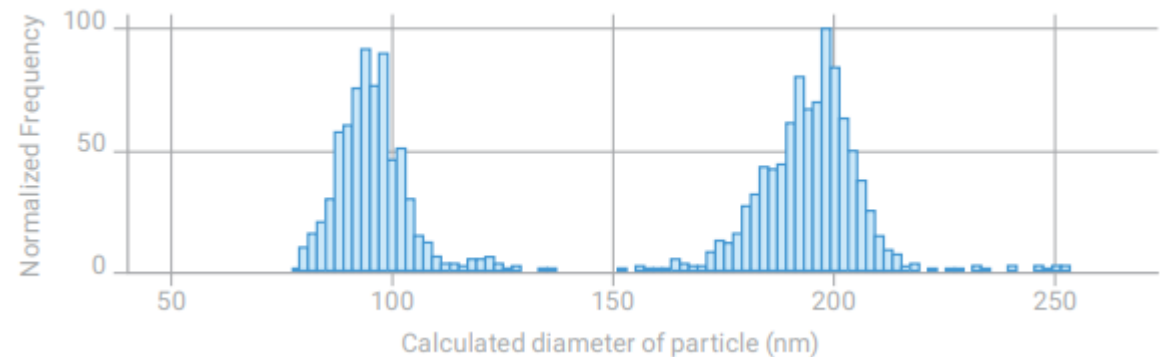
„raw“ signal a vypočtená distribuce 50 nm částic



Naměřená velikost NP v porovnání s analýzou elektronovým mikroskopem

| Nominal size (nm) | Particle size (nm) by TEM | Prepared particle concentration (ng/L) | Measured particle size (n = 10) | | |
|-------------------|---------------------------|--|-----------------------------------|----------------|----------------|
| | | | Median size (nm) | Mode size (nm) | Mean size (nm) |
| 50 | 46.3 ± 3.1 | 40 | 49 | 50 | 50 |
| 60 | 57.8 ± 3.5 | 40 | 61 | 62 | 62 |
| 100 | 97.0 ± 4.8 | 100 | 99 | 100 | 102 |
| 200 | 198.5 ± 10 | 1000 | 200 | 204 | 200 |

Výsledek distribuce 100nm a 200 nm v 1% EtOH



Analýza platinových kovů, Ag a Au pomocí ICPMS QqQ

- Zvyšující se potřeba analýz – ulpívání v přírodě z rozrůstajících potřeb průmyslu na zpracování těchto kovů
- Specifická analýza z důvodu překonávání mnoha interferujících částic
- Ani rozlišení konvenčních HR-ICPMS není dostatečné na odstranění všech interferencí
 - $^{103}\text{Rh}^+$ od $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$
 - $^{105}\text{Pd}^+$ od $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$

Výzva pro ICPMS-QqQ

| Mass | Analyte Isotope Abundance (%) | | | | Potential Spectral Interferences | | | | |
|------|-------------------------------|------|-------|-------|----------------------------------|---------|---------------------|------------|------------------------|
| | Ru | Rh | Pd | Ag | Isobaric | Hydride | Oxide/ Hydroxide | Argide | Other |
| 96 | 5.54 | | | | Zr, Nb, Mo | | SeO, BrOH | | |
| 98 | 1.87 | | | | Mo | MoH | SeO | NiAr | CuCl |
| 99 | 12.76 | | | | | MoH | | | ZnCl |
| 100 | 12.6 | | | | Mo | | SrO | NiAr | CuCl |
| 101 | 17.06 | | | | | MoH | RbO | NiAr | ZnCl |
| 102 | 31.55 | | 1.02 | | | | SrO | NiAr | CuCl, ZnCl |
| 103 | | 100 | | | | | SrO, RbO | CuAr | ZnCl, Pb ⁺⁺ |
| 104 | 8.62 | | 11.14 | | | | SrO | ZnAr | ZnCl, Pb ⁺⁺ |
| 105 | | | 22.33 | | | | YO, SrOH | CuAr | ZnCl |
| 106 | | | 27.33 | | Cd | | YOH, ZrO | ZnAr | |
| 107 | | | | 51.84 | | | ZrO | ZnAr | |
| 108 | | | 26.46 | | Cd | | ZrO, MoO | ZnAr | |
| 109 | | | | 48.16 | | | NbO | | |
| 110 | | | 11.72 | | Cd | | ZrO, MoO | | |
| | Os | Ir | Pt | Au | | | | | |
| 184 | 0.02 | | | | W | | | NdAr | |
| 186 | 1.59 | | | | W | | YbO | NdAr | |
| 187 | 1.96 | | | | Re | WH | YbO | SmAr | |
| 188 | 13.24 | | | | | | YbO | SmAr, NdAr | |
| 189 | 16.15 | | | | | | YbO | SmAr | |
| 190 | 26.26 | | 0.014 | | | | YbO | SmAr, NdAr | |
| 191 | | 37.3 | | | | | LuO | EuAr | |
| 192 | 40.78 | | 0.782 | | | | YbO, LuO, HfO | SmAr | |
| 193 | | 62.7 | | | | | HfO | EuAr | |
| 194 | | | 32.97 | | | | HfO | SmAr, GdAr | |
| 195 | | | 33.83 | | | | HfO | GdAr | |
| 196 | | | 25.24 | | Hg | | HfO | GdAr | |
| 197 | | | | 100 | | | TaO, HfOH | GdAr | |
| 198 | | | 7.163 | | Hg | | WO, TaOH | GdAr | |



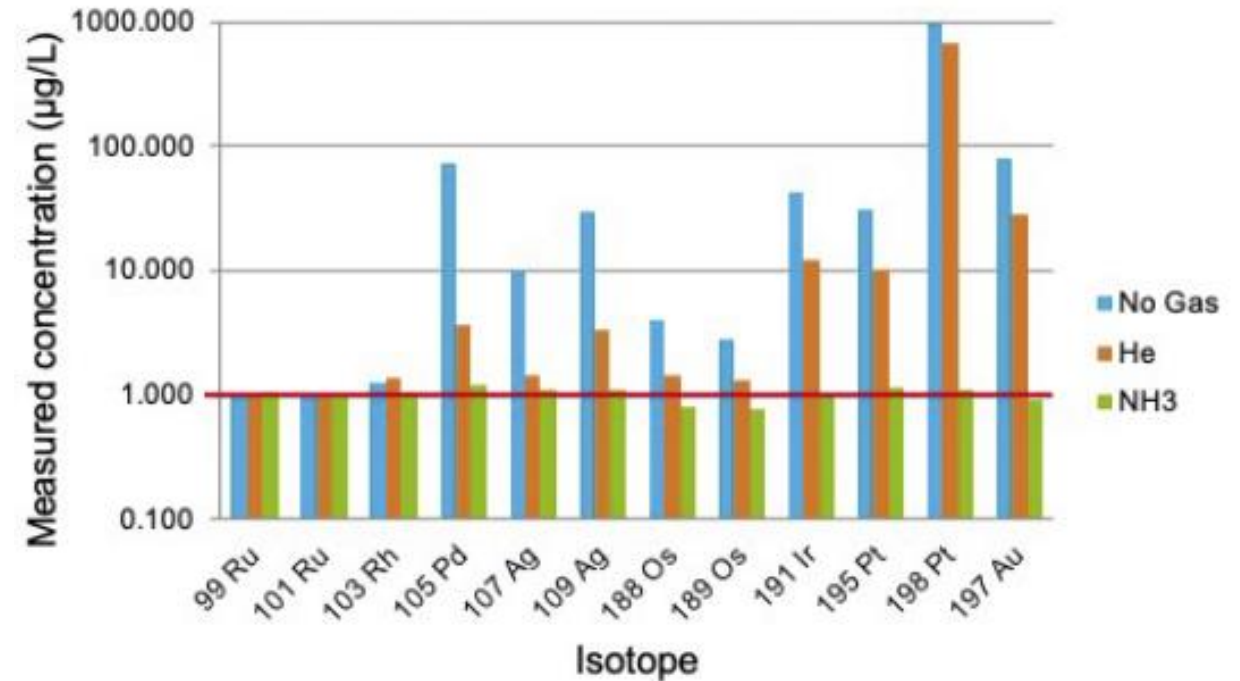
Analýza platinových kovů pomocí ICPMS QqQ

Když ani rozlišení nepomáhá - může pomoc řízená reakce v kolizně reakční cele

- ICPMS 8900 QqQ vybavené UHMI a CRC
 - Minimální ředění v kapalně fázi a následné použití UHMI zamezuje kontaminacím
 - Použití UHMI snižuje množství aerosolu do plazmy a tím podporuje ionizaci Ir, Pt, Au
- CRC s NH₃ jako reakčním plynem
 - MS/MS Mass shift mode
 - M⁺, M(NH)⁺, M(NH₂)⁺, M(NH₃)⁺, MNH(NH₃)⁺

| | No Gas | He | NH ₃ -L | NH ₃ -M | NH ₃ -H |
|---------------------------|--------|-----|--------------------|--------------------|--------------------|
| Acquisition Mode | SQ | SQ | MS/MS | MS/MS | MS/MS |
| Cell Gas | N/A | He | NH ₃ | NH ₃ | NH ₃ |
| Gas Flow (mL/min) | N/A | 5.0 | 2.0 | 3.0 | 5.0 |
| Octopole Bias (V) | -8 | -18 | -5 | -10 | -12 |
| KED (V) | +5 | | -8 | | |
| Cell Exit (V) | -90 | | | | |
| Deflect Lens (V) | 20 | 0 | 10 | 6 | 2 |
| Integration Time/Mass (s) | 0.2 | 0.3 | 1 | 1 | 1 |

Porovnání výtěžnosti spiku matrice na úrovni 1 ppb NoGas, He mod, NH₃ mod



Analýza REE – kovů vzácných zemin

 JIŽ BRZY!

11:45



HPST



Autorizovaný distributor
Agilent Technologies



Tomáš Fojtík
Servisní a aplikační specialista - atomová spektrometrie
(ICP-MS, ICP-OES, MP-AES, AAS, Savillex, Mikrovlnné rozklady)



www.hpst.cz

