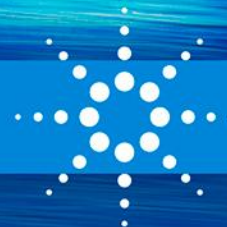




Collaborate to win



**Оборудование Agilent Technologies
для масс-спектрометрии
с индуктивно-связанной плазмой**

Василий Баклыков

Vasily.Baklykov@agilent.com

Минск, ноябрь 2016

ICP-MS Agilent - 30 лет инноваций

Полностью
контролируемые
реакционные процессы

Гибкость,
высочайшая
эффективность
MS/MS
New 8900 ICP-QQQ

8800 ICP-QQQ



Первый в мире ICP-QQQ



Второе поколение
ICP-QQQ

ICP-MS стал
инструментом
для рутинного
анализа
7700

Установлен новый
стандарт лучшей
техники для
устранения
интерференций

Высочайшие
характеристики в
ICP-MS
7900

Максимально
упрощенный рабочий
процесс
7800

7500



HMI, MassHunter SW



UHMI



Готовые решения,
автоматизация
методов

Установлен
стандарт
высокочувстви-
тельного
элементного
анализа

Первый ICP-MS
для рутинного
анализа

4500



Первый в мире
настольный ICP-MS.
Гиперболический
квадруполь, холодная
плазма, автоматическая
юстировка горелки по
осям XYZ

PMS series



Первый ICP-MS,
управляемый
компьютером

Agilent №1 в мире!

1987

1994

2000

2009

2012

2014

2015

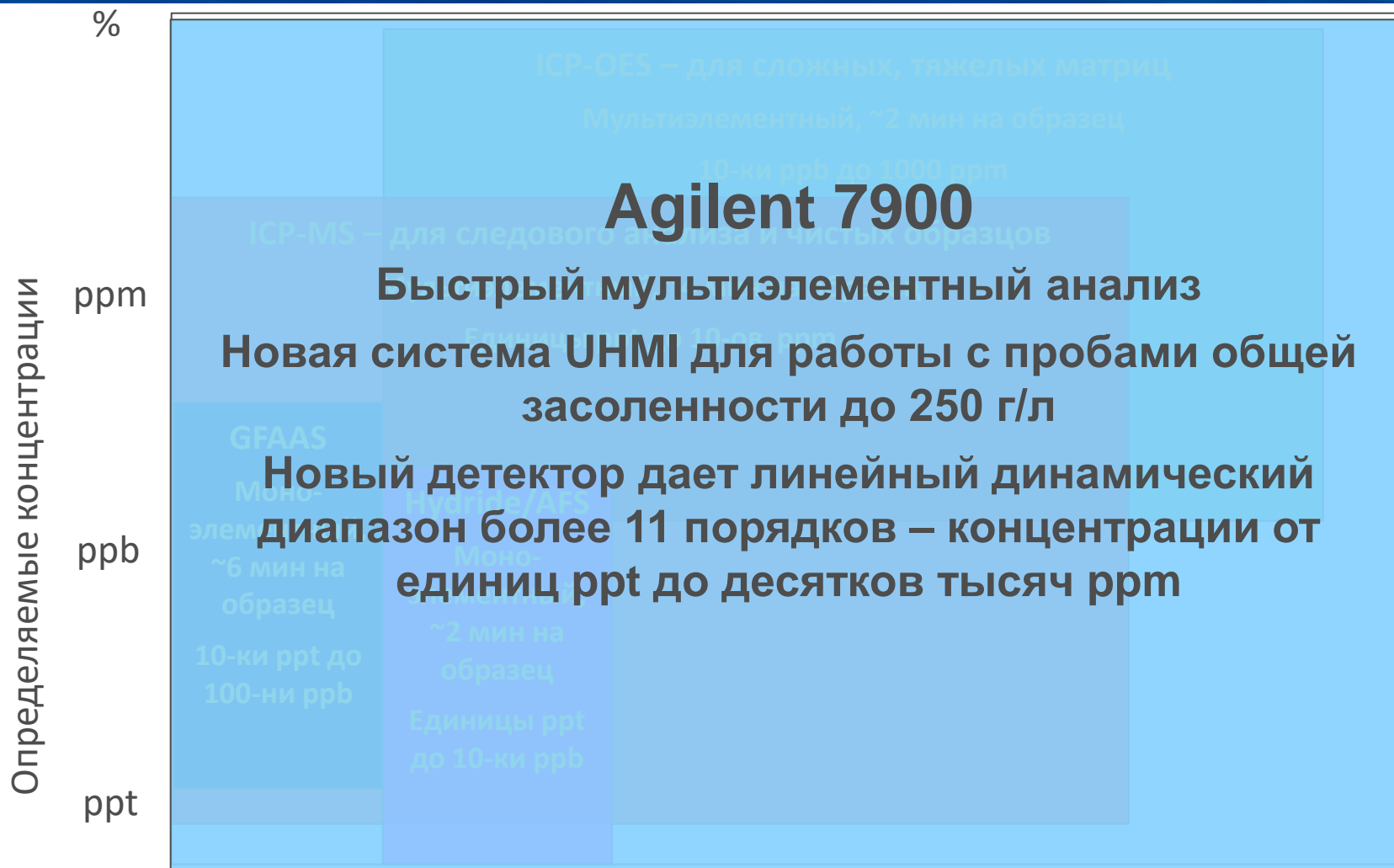
2016



Agilent Technologies

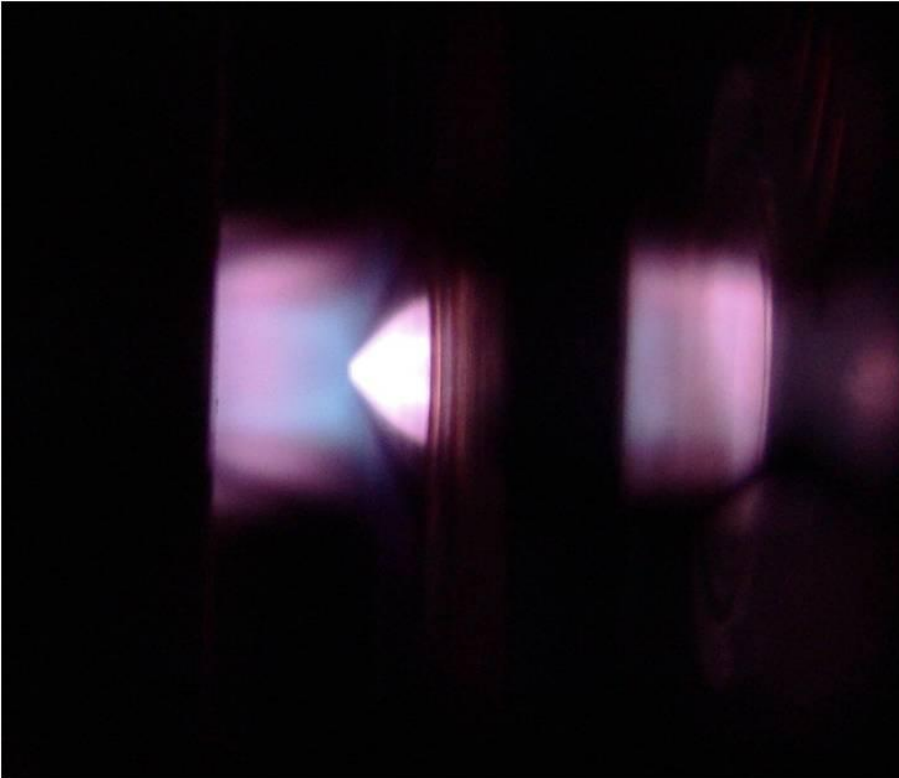
CAG EMEA FY15
Agilent Restricted
Page 2

Сравнение методов элементного анализа



Количество определяемых элементов в образце за один ввод пробы





**7900 – самая горячая плазма среди
ICP-MS (даже без HMI!)**

Устойчивость к матрицам

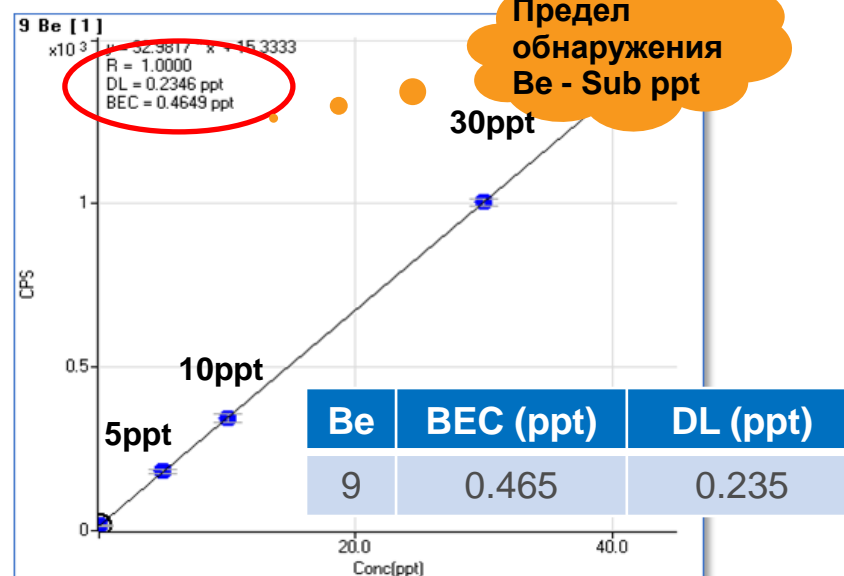
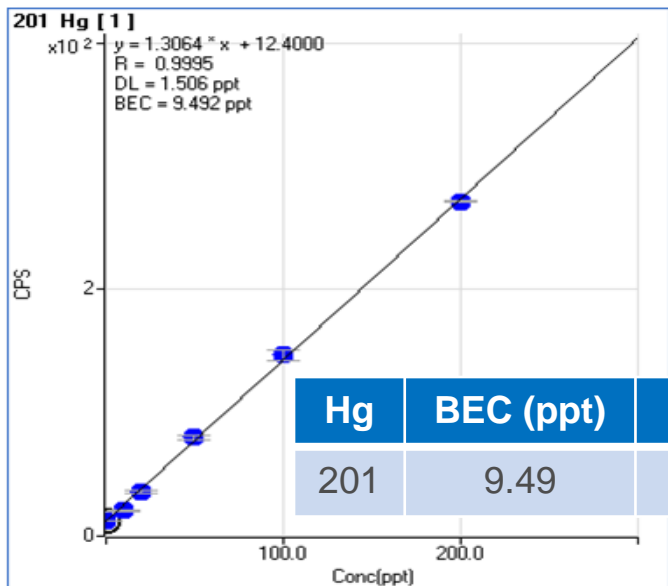
Преимущества высокотемпературной плазмы

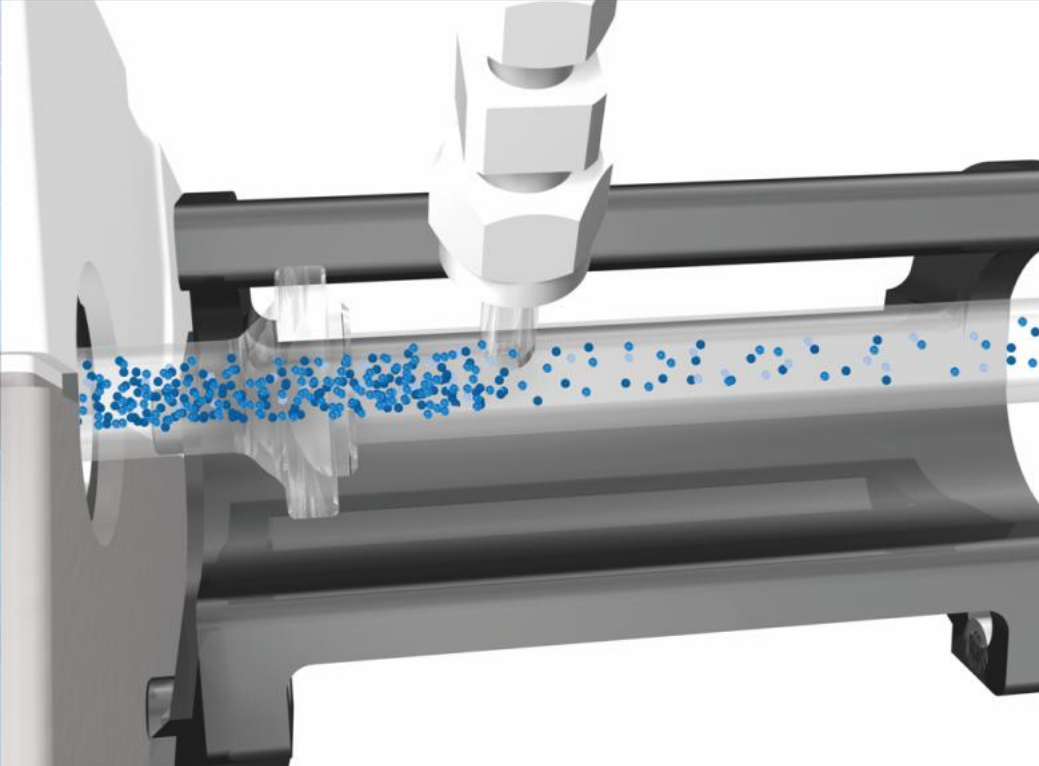
Самое низкое соотношение CeO^+/Ce^+ (менее 1,0%) - удаление большинства, до ~70%, матричных интерференций (ArCl^+ , ClO^+ , CaO^+ , etc)

Более горячая плазма **значительно снижает зависимость от матричных эффектов** - обеспечивает более надежные результаты анализа

Лучшее разложение матрицы снижает загрязнение интерфейса и ионных линз и, следовательно, снижает расходы на обслуживание

Более горячая плазма **улучшает ионизацию плохо ионизируемых элементов**, соответственно, значительно снижает предел обнаружения, насколько это возможно: Be (справа), B, As, Se, Cd, Hg (слева)

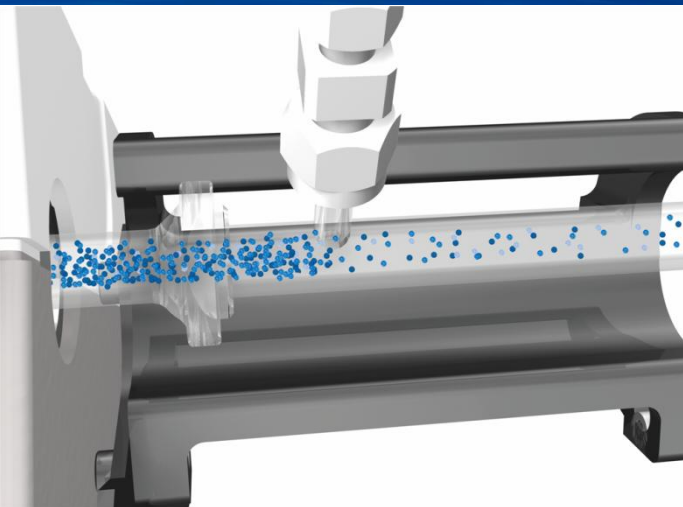




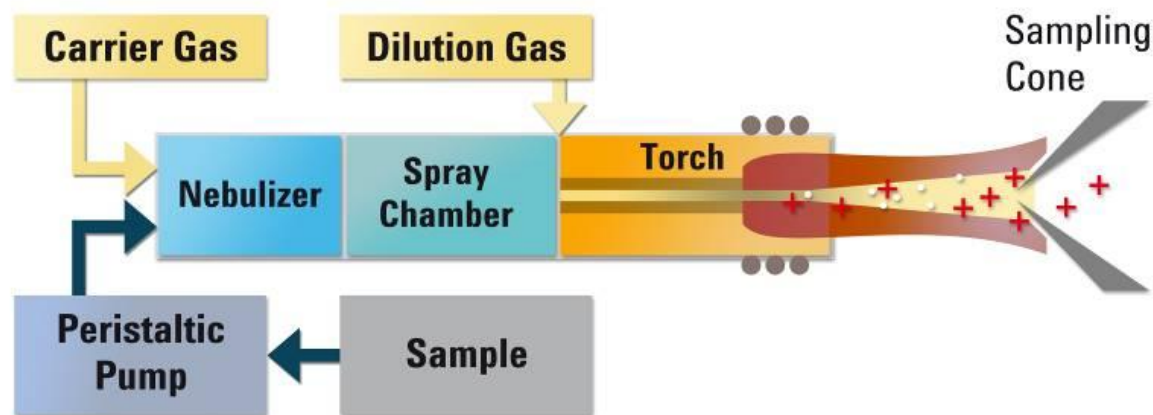
Система ввода растворов с высокой степенью засоленности

7900 UHMI – прямой ввод образцов с общей засоленностью до 25 %

HMI – возможность анализа растворов с высокой степенью засоленности



HMI – система аэрозольного разбавления
Разбавление производится потоком аргона, который вводится после распылительной камеры.
Возможность разбавления до десяти раз

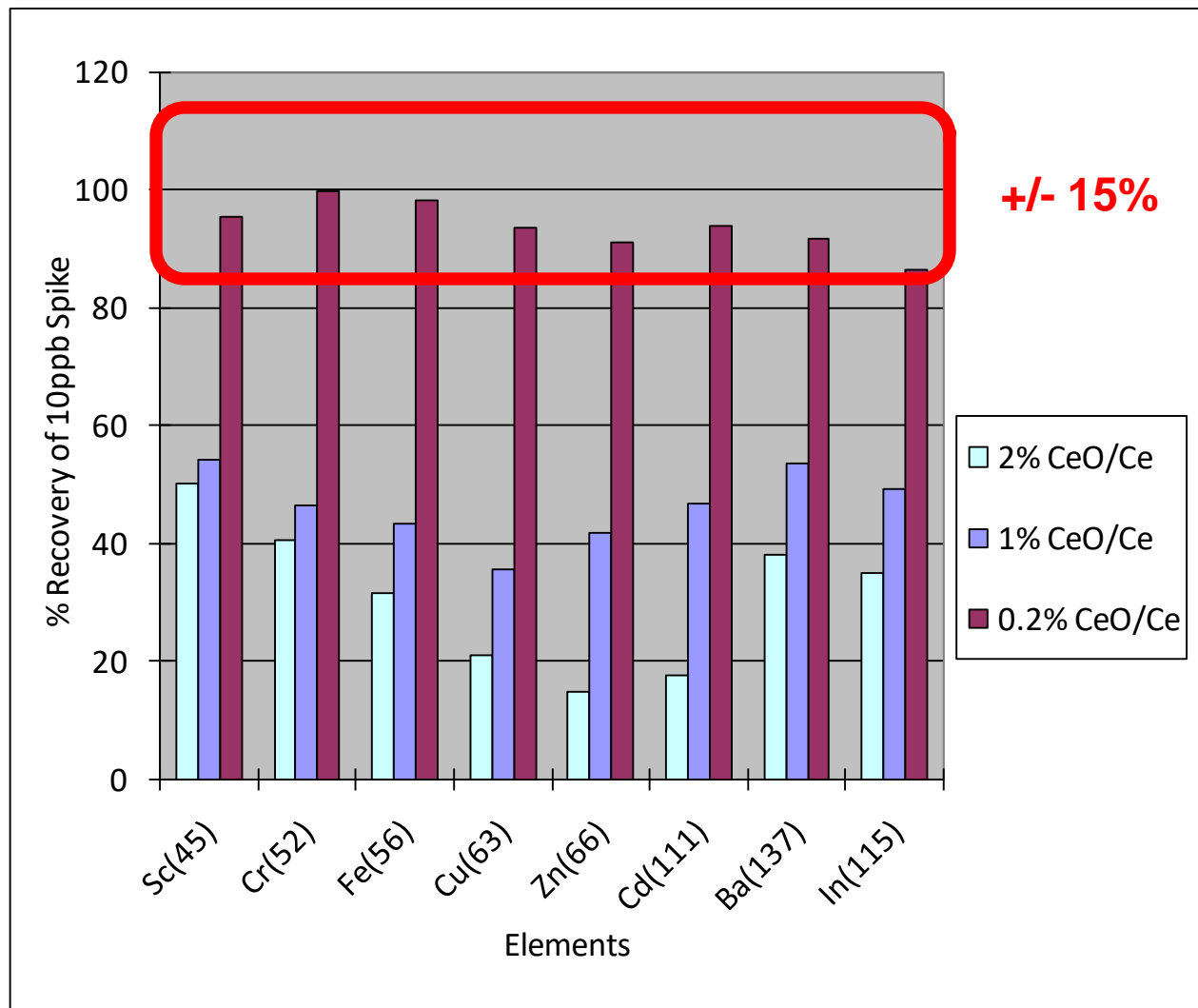


HMI устраняет основные недостатки пробоподготовки:

- **Время**
- **Реагенты**
- **Ошибки**
- **Загрязнение**



Преимущества НМИ



НМИ разбавляет вязкие аэрозоли и водные пары, то есть матрицу образца.

Это дает более высокую температуру в центральном канале плазмы, лучшее разложение матрицы. Тем самым удаляется матричное подавление сигнала.

График показывает % открытия добавки в неразбавленную морскую воду по водной калибровке.

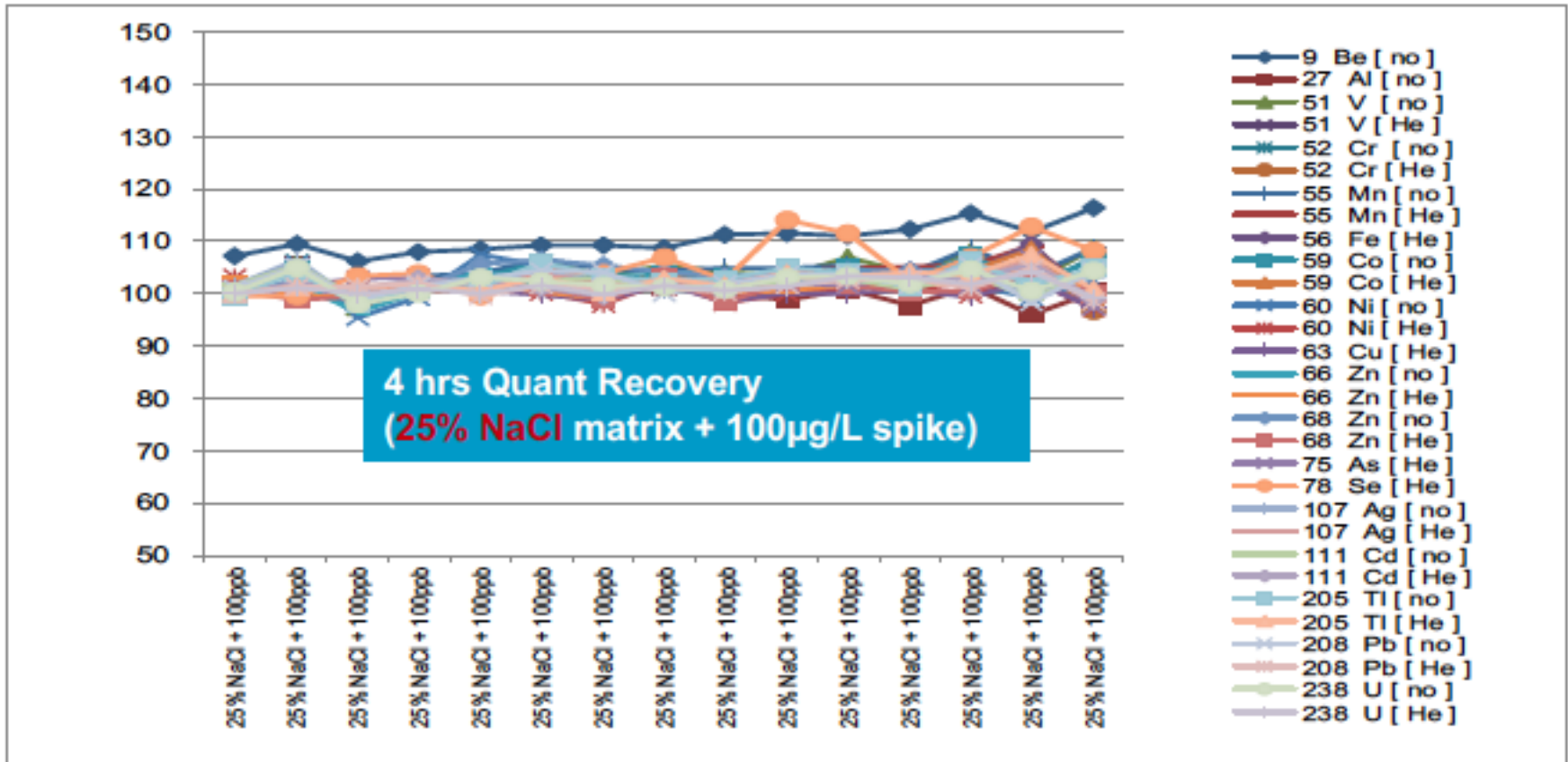
С НМИ все результаты укладываются в +/- 15%

Без НМИ все результаты ниже 60%



Значительно превосходит любой другой ICP-MS по устойчивости к матрице

Анализ солевого раствора (25% NaCl) с УНМ



- Предел обнаружения лучше, чем у ИСП-ОЭС
- Не требует обслуживания конусов и линз после 8 часов непрерывного анализа.



Новая версия MassHunter - 4.3, еще проще!

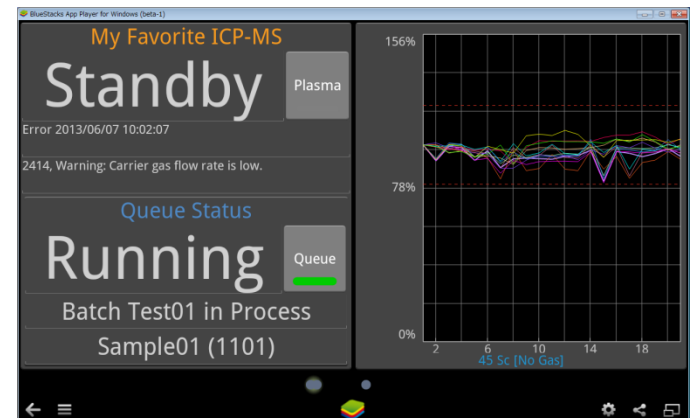
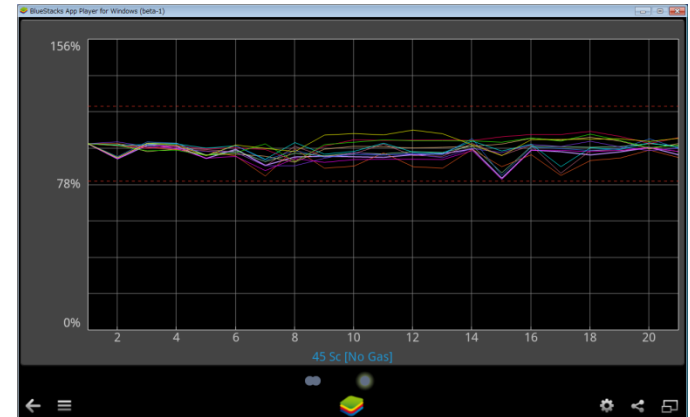


1. Поддерживает 7700/7900/8900, включая ISIS 3
2. Значительно проще пользовательский интерфейс и управление без ущерба параметрам, питанию или гибкости
 - Это потребовало добавления новых функций и возврата некоторых черт ChemStation, которые были удалены в более ранних версиях MassHunter, без усложнения пользовательского интерфейса

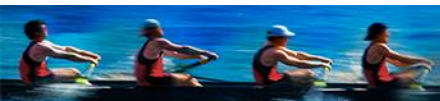


Удаленный монитор App (устройства iOS и Android).

Просмотр состояния инструмента и управление основными функциями системы



Впервые для подобного оборудования!



Agilent Technologies

Изучение молекулярных форм элементов

**Простое соединение с Agilent
ВЭЖХ**

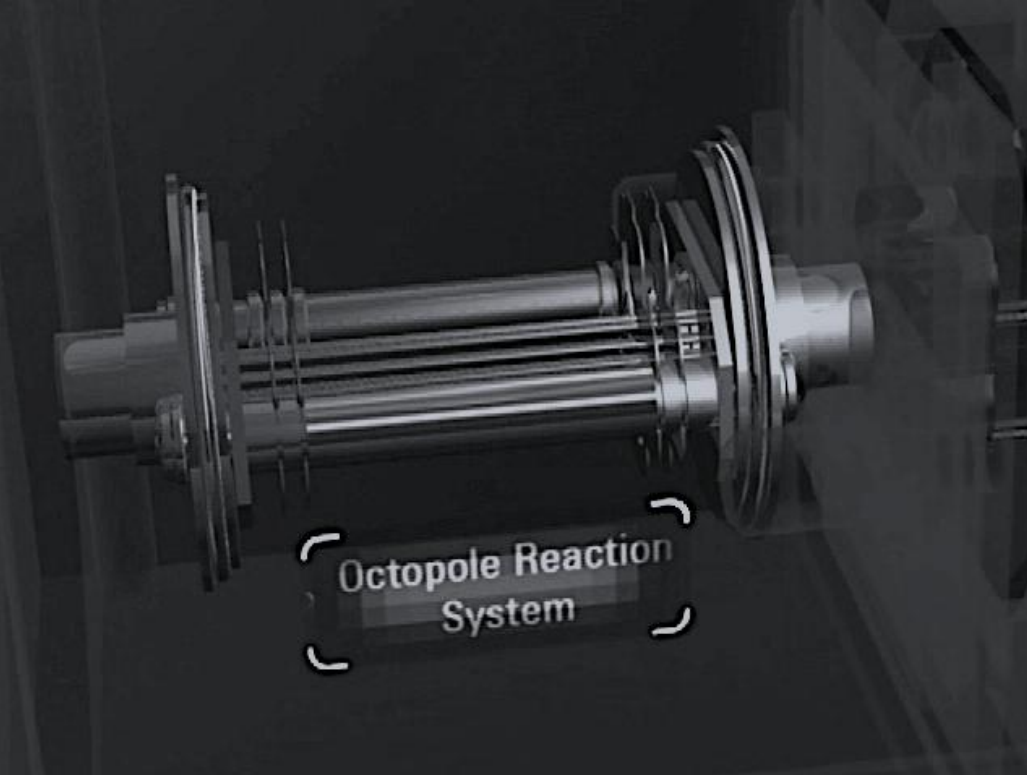
**Прямое управление
последовательностью анализа из
таблицы образцов ICP-MS**

**Создание метода для ГХ/ВЭЖХ с
компьютера, управляющего ICP-
MS**



**Доступны готовые решения.
Анализ хроматографических
данных интегрирован в основной
программный модуль
Сервисная поддержка все
модулей от одного
производителя**





Устранение интерференций

7900 ORS⁴ - лучшие результаты по устранению интерференций в режиме с He

Полиатомные интерференции в сложных матрицах

Основные интерферирующие полиатомные ионы, образующиеся из:

- компонентов плазмы (Ar, O, N, H), и
- компонентов матрицы (O, N, H, Cl, S, C, Ca, Na и P)

Все перечисленные компоненты матрицы часто встречаются в реальных образцах.

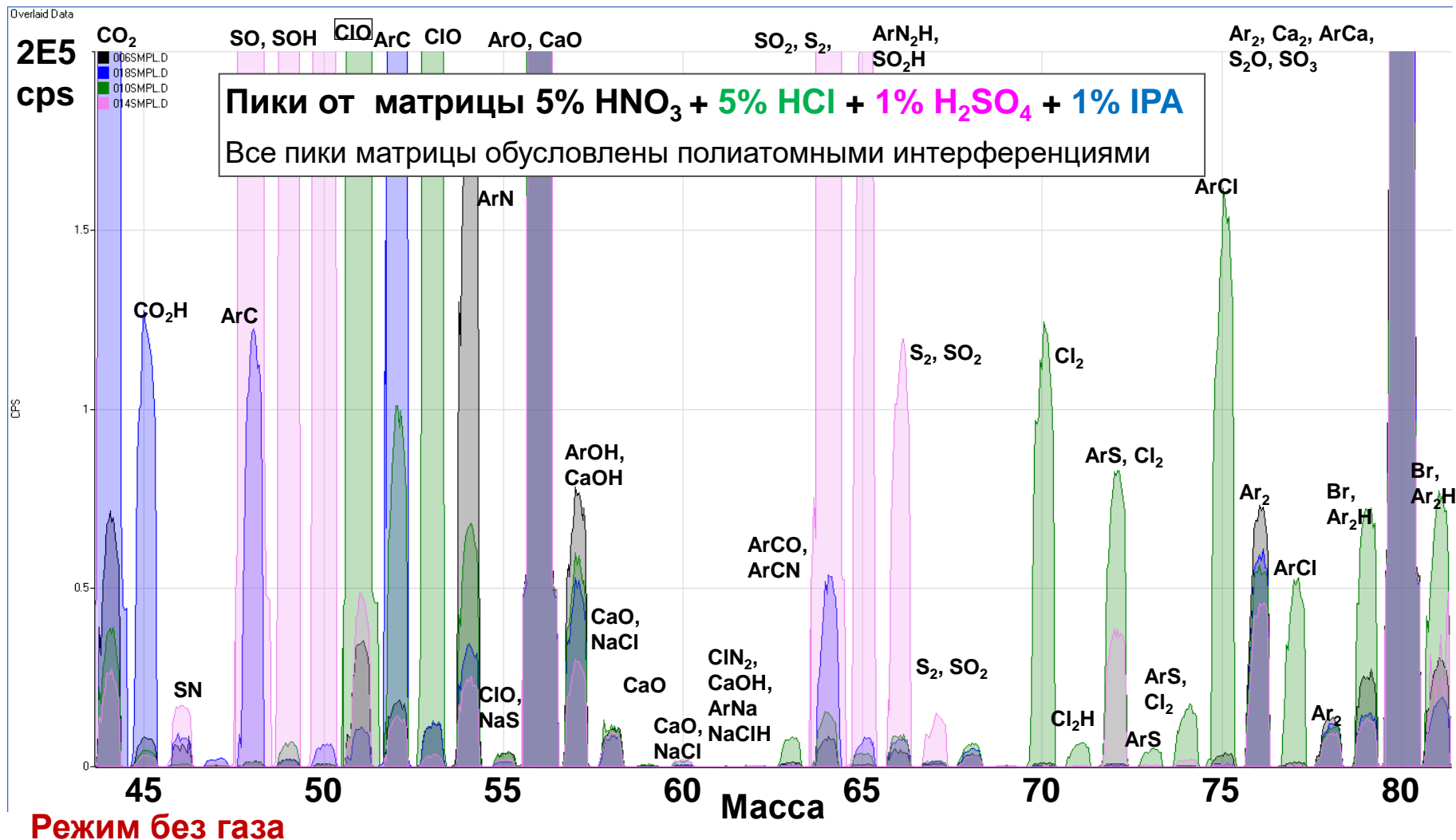
Режим с He на 7900 может устранить практически все интерференции!!!

Isotope	Principal Interfering Species (mixed matrix)
⁴⁵ Sc	¹³ C ¹⁶ O ₂ , ¹² C ¹⁶ O ₂ H, ⁴⁴ CaH, ³² S ¹² CH, ³² S ¹³ C, ³³ S ¹² C
⁴⁷ Ti	³¹ P ¹⁶ O, ⁴⁶ CaH, ³⁵ Cl ¹² C, ³² S ¹⁴ NH, ³³ S ¹⁴ N
⁴⁹ Ti	³¹ P ¹⁸ O, ⁴⁸ CaH, ³⁵ Cl ¹⁴ N, ³⁷ Cl ¹² C, ³² S ¹⁶ OH, ³³ S ¹⁶ O
⁵⁰ Ti	³⁴ S ¹⁶ O, ³² S ¹⁸ O, ³⁵ Cl ¹⁴ NH, ³⁷ Cl ¹² CH
⁵¹ V	³⁵ Cl ¹⁶ O, ³⁷ Cl ¹⁴ N, ³⁴ S ¹⁶ OH
⁵² Cr	³⁶ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ OH, ³⁷ Cl ¹⁴ NH, ³⁴ S ¹⁸ O
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, ²³ Na ³¹ P
⁵⁵ Mn	³⁷ Cl ¹⁸ O, ²³ Na ³² S, ²³ Na ³¹ PH
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, ⁴³ Ca ¹⁶ O, ²³ Na ³⁵ ClH
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, ³¹ P ³² S, ³¹ P ¹⁶ O ₂
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, 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, ³⁵ Cl ₂ H, ⁴⁰ Ar ³¹ P
⁷² Ge	⁴⁰ Ar ³² S, ³⁵ Cl ³⁷ Cl, ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ₂
⁷³ Ge	⁴⁰ Ar ³² SH, 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, ³⁷ Cl ₂ H
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, ³² S ₂ ¹⁶ O, ³² S ¹⁶ O ₃



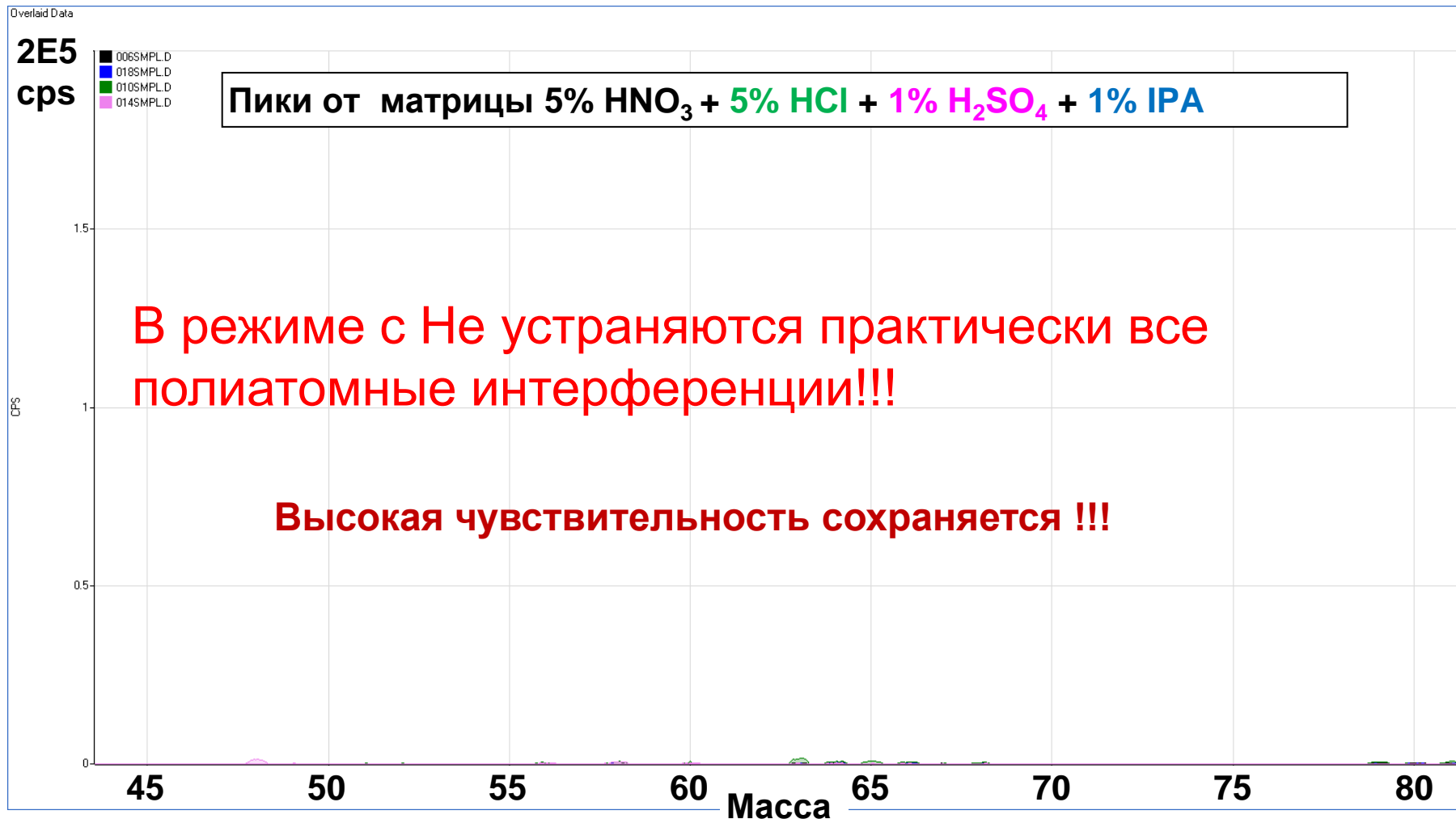
Полиатомные интерференции в режиме без газа

Цвет указывает дополнительные пики, обусловленные матричными эффектами



Полиатомные интерференции в режиме с He

Цвет указывает дополнительные пики, обусловленные матричными эффектами



Режим с He



Agilent Technologies

Раствор кислот + IPA. Режим «с гелием».

Добавка 10 ppb

Tune step 2 : 008SMPL.D

2E5
cps

Раствор 5% HNO_3 + 5% HCl + 1% H_2SO_4 + 1% IPA с добавкой 10 ppb

Высокая неизбирательная чувствительность для всех изотопов всех элементов в режиме “с гелием”



Режим «с гелием»



Agilent Technologies

CAG EMEA FY15
Agilent Restricted
Page 17

Разработка методов для различных типов ячеек

Разработка метода для каждого потенциально интерферирующего элемента в неизвестной/сложной матрице

Reaction Cell (1)

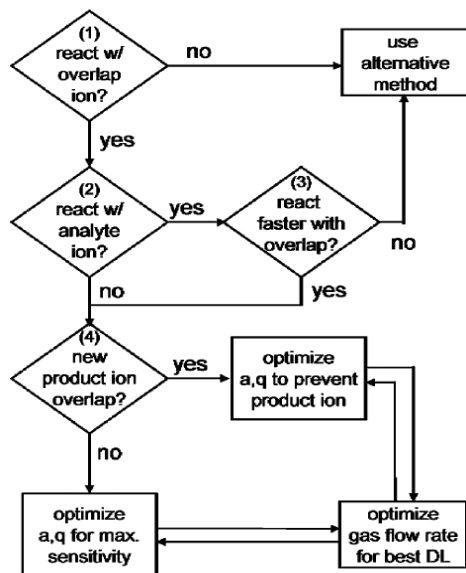
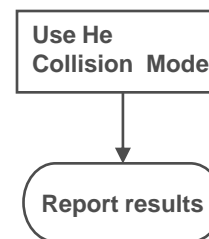


Fig. 1 Considerations for methods to use ion-molecule reactions to remove the spectral overlap ion. The analyte is detected at its elemental ion mass.

Agilent ORS



Эта последовательность должна быть выполнена для каждого потенциального наложения, каждого изотопа всех аналитов

Параметры работы ORS идентичны для каждого потенциального наложения, каждого изотопа всех аналитов в ЛЮБОЙ матрице

(1) Strategies to develop methods using ion-molecule reactions in a quadrupole reaction cell to overcome spectral overlaps in ICP-MS. Olesik, J. and Jones, D., **JAAS**, 2006, **21**, 141-159



Полуколичественный анализ с напуском гелия в ячейку

- Одни и те же параметры ячейки используются для всех аналитов
- Эффективно удаляются все интерференции
- Информация о содержании всех элементов может быть получена менее чем за минуту
- Эффективнейший инструмент для оценки содержания элементов в неизвестных образцах
- Нет необходимости знать состав матрицы образца
- Нет необходимости в интерференционной коррекции
- Стандартные образцы
 - NIST 1640 (озерная поверхностная вода)
 - LGC 6010 (питьевая вода)
 - LGC 6177 (почва с мест захоронения промышленных отходов)
- Все значения – мкг/л (ppb)



Полуколичественный анализ с напуском гелия в ячейку

Озерная поверхностная вода NIST 1640

Element	Mass	SQ	Conc.	Ref	Element	Mass	SQ	Conc.	Ref	Element	Mass	SQ	Conc.	Ref
Li	7	IS Element		50.7	Se	78	21	21.96		Sm	147		0.072	N/A
Be	9	35	34.94		Br	79		<0.1600	N/A	Eu	153		0.0098	N/A
B	10	280	301.1		Rb	85		1.8	2	Gd	157		0.065	N/A
Na	23	30,000	29,350		Sr	88		120	124.2	Tb	159		0.0017	N/A
Mg	24	5,700	5,819		Y	89		0.051	N/A	Dy	163		0.021	N/A
Al	27	54	52		Zr	90		0.091	N/A	Ho	165		0.006	N/A
Si	28	4,800	4,730		Nb	93		0.0035	N/A	Er	166		0.016	N/A
P	31	35	N/A		Mo	95		46	46.75	Tm	169		<3.600E-4	N/A
S	34	110	N/A		Ru	101		<3.400E-3	N/A	Yb	172		0.0082	N/A
K	39	1,000	994		Rh	103		IS Element	N/A	Lu	175		6.50E-04	N/A
Ca	44	9,300	7,045		Pd	105		<2.900E-3	N/A	Hf	178		<1.400E-3	N/A
Sc	45	<5.800E-3	N/A		Ag	107		7.7	7.62	Ta	181		3.10E-04	N/A
Ti	49	0.089	N/A		Cd	114		22	22.79	W	182		0.017	N/A
V	51	13	12.99		In	115		0.0046	N/A	Re	185		0.0067	N/A
Cr	52	37	38.6		Sn	118		2.1	N/A	Os	189		<1.600E-3	N/A
Mn	55	120	121.5		Sb	121		15	13.79	Ir	193		IS Element	N/A
Fe	56	29	34.3		Te	125		<0.1200	N/A	Pt	195		<1.300E-3	N/A
Co	59	19	20.28		I	127		0.17	N/A	Au	197		0.0065	N/A
Ni	60	26	27.4		Cs	133		0.078	N/A	Hg	202		0.012	N/A
Cu	63	87	85.2		Ba	137		140	148	Tl	205		0.035	N/A
Zn	66	55	53.2		La	139		0.42	N/A	Pb	208		27	27.89
Ga	69	32	N/A		Ce	140		0.52	N/A	Bi	209		0.0015	N/A
Ge	72	IS Element	N/A		Pr	141		0.076	N/A	Th	232		0.16	N/A
As	75	24	26.67		Nd	146		0.35	N/A	U	238		0.85	N/A



Полуколичественный анализ с напуском гелия в ячейку

Питьевая вода NIST 6010

Element	Mass	SQ Conc.	Ref	Element	Mass	SQ Conc.	Ref	Element	Mass	SQ Conc.	Ref
Li 7		IS Element	N/A	Se 78		13	9.5	Sm 147		<4.700E-3	N/A
Be 9		<0.2200	N/A	Br 79		17	N/A	Eu 153		0.0022	N/A
B 10		83	N/A	Rb 85		2.4	N/A	Gd 157		<3.400E-3	N/A
Na 23		20,000	21,900	Sr 88		260	N/A	Tb 159		9.30E-04	N/A
Mg 24		3,700	4,200	Y 89		0.011	N/A	Dy 163		<1.700E-3	N/A
Al 27		160	208	Zr 90		0.047	N/A	Ho 165		4.10E-04	N/A
Si 28		4,300	N/A	Nb 93		<1.300E-3	N/A	Er 166		0.0024	N/A
P 31		670	N/A	Mo 95		1.3	N/A	Tm 169		<3.700E-4	N/A
S 34		470	N/A	Ru 101		<3.800E-3	N/A	Yb 172		0.0042	N/A
K 39		5,100	5,100	Rh 103		IS Element	N/A	Lu 175		9.90E-04	N/A
Ca 44		73,000	83,200	Pd 105		<3.200E-3	N/A	Hf 178		<1.500E-3	N/A
Sc 45		0.0065	N/A	Ag 107		4.3	6.2	Ta 181		3.10E-04	N/A
Ti 49		0.1	N/A	Cd 114		0.012	N/A	W 182		0.12	N/A
V 51		0.92	N/A	In 115		<1.700E-3	N/A	Re 185		0.0025	N/A
Cr 52		51	48	Sn 118		0.054	N/A	Os 189		0.0034	N/A
Mn 55		45	48	Sb 121		13	11.9	Ir 193		IS Element	N/A
Fe 56		240	236	Te 125		0.13	N/A	Pt 195		0.0053	N/A
Co 59		0.12	N/A	I 127		2.4	N/A	Au 197		0.051	N/A
Ni 60		42	48	Cs 133		0.0052	N/A	Hg 202		0.003	N/A
Cu 63		75	N/A	Ba 137		110	116	Tl 205		<7.400E-4	N/A
Zn 66		540	542	La 139		0.0017	N/A	Pb 208		92	95
Ga 69		21	N/A	Ce 140		<1.400E-3	N/A	Bi 209		0.02	N/A
Ge 72		IS Element	N/A	Pr 141		<1.000E-3	N/A	Th 232		0.022	N/A
As 75		49	55	Nd 146		<4.800E-3	N/A	U 238		0.46	N/A



Полуколичественный анализ с напуском гелия в ячейку

Почва с мест захоронения промышленных отходов LGC 6177

Element	Mass	SQ Conc.	Ref	Element	Mass	SQ Conc.	Ref	Element	Mass	SQ Conc.	Ref
Li 7		IS Element	N/A	Se 78		<16.00	N/A	Sm 147		<0.05000	N/A
Be 9		<2.400	N/A	Br 79		6,900	N/A	Eu 153		0.036	N/A
B 10		6,700	9,800	Rb 85		400	N/A	Gd 157		0.036	N/A
Na 23		1,500,000	1,750,000	Sr 88		980	N/A	Tb 159		0.0098	N/A
Mg 24		62,000	73,500	Y 89		0.28	N/A	Dy 163		0.14	N/A
Al 27		110	N/A	Zr 90		49	N/A	Ho 165		0.061	N/A
Si 28		22,000	N/A	Nb 93		1.4	N/A	Er 166		0.052	N/A
P 31		12,000	11,500	Mo 95		6.6	N/A	Tm 169		0.011	N/A
S 34		1,600	N/A	Ru 101		<0.04200	N/A	Yb 172		0.044	N/A
K 39		810,000	780,000	Rh 103		IS Element	N/A	Lu 175		0.01	N/A
Ca 44		77,000	74,800	Pd 105		<0.03500	N/A	Hf 178		0.44	N/A
Sc 45		0.21	N/A	Ag 107		1.8	N/A	Ta 181		0.0066	N/A
Ti 49		18	N/A	Cd 114		0.94	N/A	W 182		58	N/A
V 51		63	N/A	In 115		0.18	N/A	Re 185		0.061	N/A
Cr 52		160	180	Sn 118		48	N/A	Os 189		<0.01700	N/A
Mn 55		130	140	Sb 121		5	N/A	Ir 193		IS Element	N/A
Fe 56		3,300	3,800	Te 125		3	N/A	Pt 195		<0.01300	N/A
Co 59		40	N/A	I 127		1,200	N/A	Au 197		5.4	N/A
Ni 60		170	210	Cs 133		3.5	N/A	Hg 202		0.28	N/A
Cu 63		41	N/A	Ba 137		770	N/A	Tl 205		<7.600E-3	N/A
Zn 66		250	260	La 139		0.24	N/A	Pb 208		17	N/A
Ga 69		130	N/A	Ce 140		0.7	N/A	Bi 209		2.4	N/A
Ge 72		IS Element	N/A	Pr 141		<1.000E-2	N/A	Th 232		0.1	N/A
As 75		86	N/A	Nd 146		0.2	N/A	U 238		0.35	N/A



Удаление интерференций в квадрупольных ICP-MS

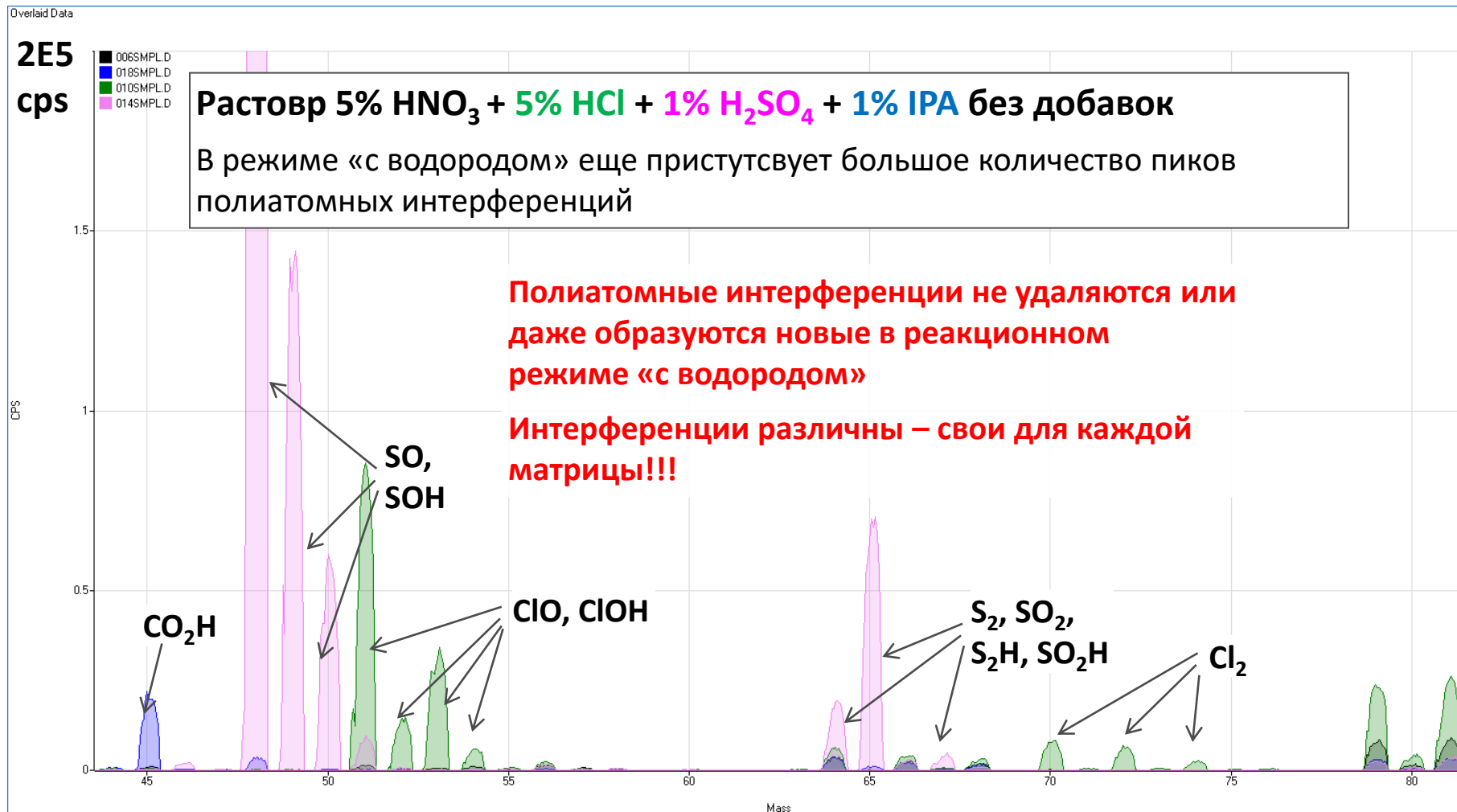


- Режим устранения интерференций на принципе «дискриминации по энергиям» (с гелием) разработан Agilent и стал обязательным для всех ICP-MS-спектрометров. Механизм прекрасно подходит для точного мультиэлементного анализа неизвестных образцов или образцов с высокосоленой или переменной матрицей (окружающая среда, пищевые продукты, фармпрепараты ...). Режим с He на ICP-MS спектрометрах Agilent эффективен и воспроизводим для всех полиатомных интерференций для низких и sub-ppt уровнях
- **НО**, режим «с гелием» не может устранить и избежать завышенных результатов от изобарных интерференций (например ^{40}Ar на ^{40}Ca) или интерференций от двухзарядных ионов (например $^{150}\text{Sm}^{++}$ и $^{150}\text{Nd}^{++}$ на $^{75}\text{As}^{+}$). Реакционный режим может...
- Использование химически активных газов может дать более полное устранение интерференций, когда необходимы пределы обнаружения на sub-ppt уровне, например, H_2 и NH_3 используются в ICP-MS при аналитического контроля в полупроводниковой промышленности,
НО.....



Раствор кислот + IPA. Режим «с водородом».

Тот же масштаб, что и для режима «без газа»



Режим «с водородом»



Agilent Technologies

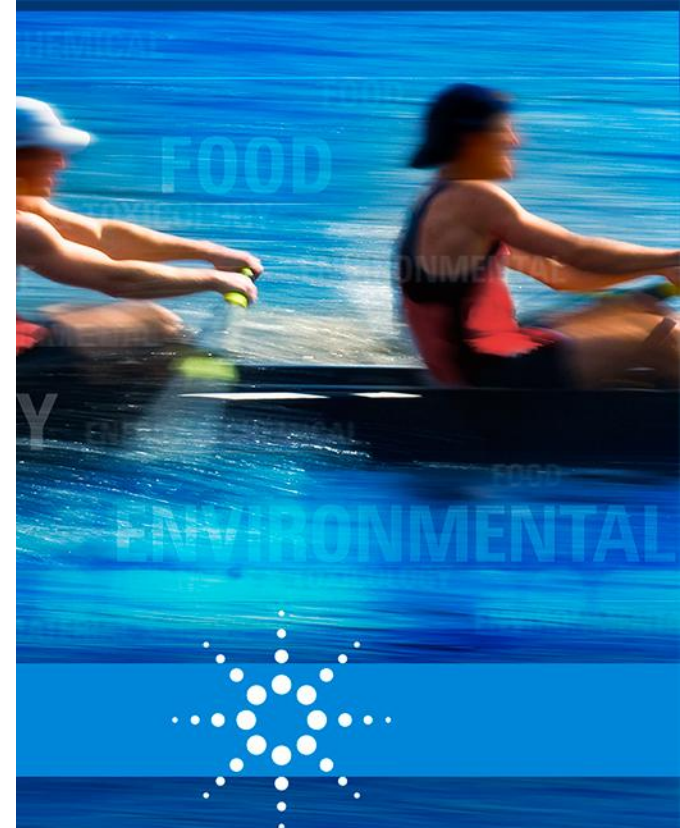
Реакционные газы для ICP-QMS и ICP-MS/MS

- Ограничения использования химически активных газов для ячейки квадрупольного ICP-MS хорошо известны:
 - Все ионы проникающие в ячейку влияют на реакционные процессы и дают различные результаты в зависимости от типа матрицы и целевых элементов
 - Ионы матричных и других присутствующих элементов в результате реакции в ячейке могут создавать новые полиатомные помехи с таким же соотношением m/z как и аналит
- Использование tandemного MS исключает неопределенность, вызванную сопутствующими элементами или элементами матрицы, т.к.
 - первый квадруполь может пропускать только ионы с одной массой (анализируемого элемента и интерференций), а второй квадруполь – пропускать только целевой ион после реакционной ячейки (ион целевого элемента или продукт его реакции с газом)

Результаты предсказуемы и надежны !!!

QQQ-ICP-MS/MS по производительности не уступает ICP-QMS в режиме с He, кроме этого предлагает контролируемую и надежную работу MS/MS в реакционном режиме





Тандемный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent

Agilent QQQ-ICP-MS



Agilent Technologies

Тандемная масс-спектрометрия - преимущества перед одноквадрупольными спектрометрами

«Обычные» ICP-QMS обеспечивают хорошие результаты для:

- Для режима «без газа», с «горячей» или «холодной» плазмой,
- Для «коллизионного» режима (для любых, неизвестных, переменных интерференций и аналитов вплоть до уровня sub-ppb)
- Для «реакционного» режима (для известных интерференций и аналитов до ppt уровня)

Все это может быть реализовано в тандемном ICP-QQQ в режиме одноквадрупольного спектрометра.

В ICP-QQQ реализуется уникальный режим MS/MS

- Этот режим позволяет выполнять точный анализ для любых, неизвестных, переменных интерференций и аналитов вплоть до уровня ppt

ICP-QQQ имеет те же аналитические возможности, что и ICP-QMS, но кроме этого реализует режим MS/MS, что обеспечивает большую гибкость для высокоточных измерений и решения сложных аналитических проблем



ICP-QQQ: уникальные режимы работы

Для современных научных исследований и решения сложных аналитических проблем ICP-QQQ предлагает уникальные аналитические режимы:

➤ **Сканирование «дочерних»-ионов**

- Q1 настроен целевой ион-прекурсор и направляет его в ячейку, Q2 сканирует массовый диапазон, в котором могут находиться предполагаемые продукты реакции («дочерние» ионы) в ячейке

➤ **Сканирование иона-прекурсора**

- Q2 настроен на целевой ион, в то время как Q1 сканирует выбранный диапазон с целью определения иона-прекурсора, который попадает в ячейку и вступает в реакцию

➤ **Сканирование нейтральных потерь**

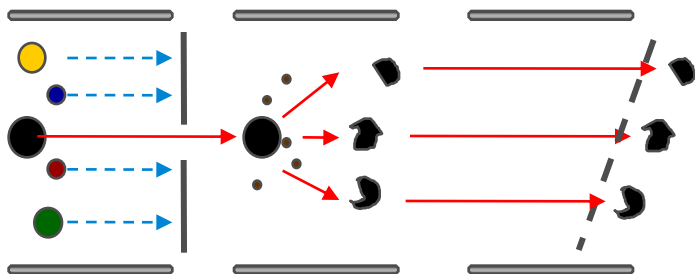
- Q1 и Q2 сканируют одновременно с установленной пользователем разницей масс

Аналитические и исследовательские возможности ICP-QQQ практически безграничны



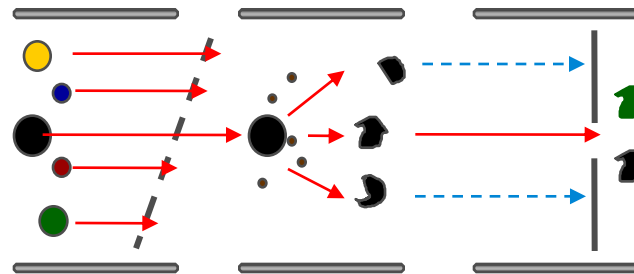
ICP-QQQ: уникальные режимы работы

Сканирование «дочерних» ионов



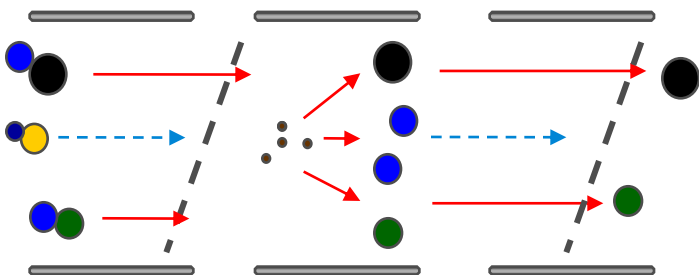
Выбор иона-прекурсора и
сканирование дочерних ионов

Сканирование ионов-прекурсоров



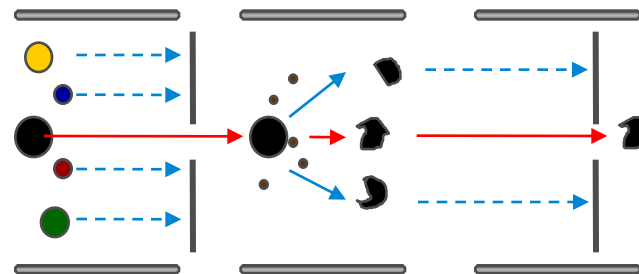
Выбор дочернего иона
сканирование иона-прекурсора

Сканирование Нейтральных потерь



Фиксированная разница в диапазоне
сканирования между Q1 и Q2

Multiple Reaction Monitoring (MRM)



Выбор иона-прекурсора
выбор дочернего иона

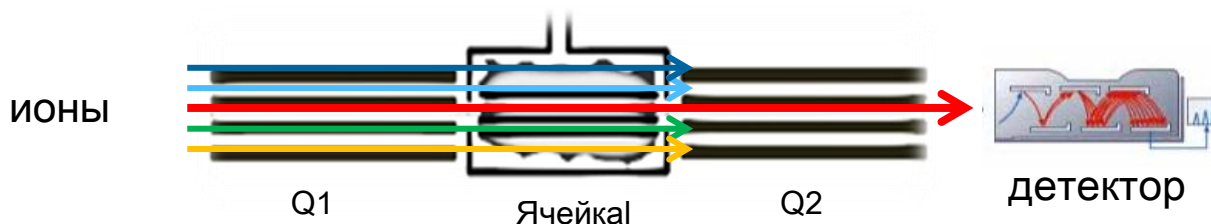


Основные режимы работы QQQ-ICP-MS/MS

Q1 два режима сканирования: 1) **одноквадрупольный** и 2) **МС/МС режим**, Q2 всегда работает как масс-фильтр. Режим МС/МС обеспечивает лучшее удаление интерференций.

1) **Одноквадрупольное сканирование**; Q1 работает как фокусирующий элемент – эмулируется одноквадрупольный ICP-MS.

- Ионы в ячейке: Почти все ионы направляются в ячейку.
- Результат: чувствительность выше, чем в режиме МС/МС.



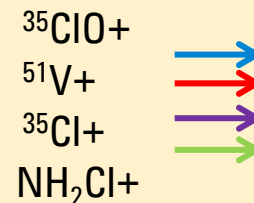
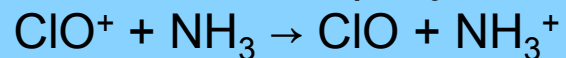
2) **МС/МС сканирование**; Q1 работает как масс-фильтр с дистрибуцией 1 а.е.м.- необходимо для эффективной работы реакционной ячейки.

- Ионы в ячейке: Только выбранные ионы попадают в ячейку.
- Результат: реакции в ячейке просты, предсказуемы, не зависят от элементов матрицы.

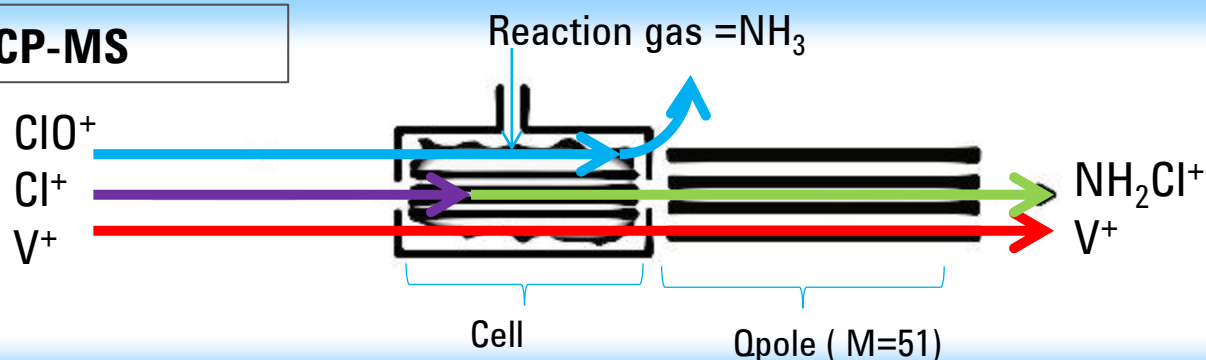


Режим «на одной массе»

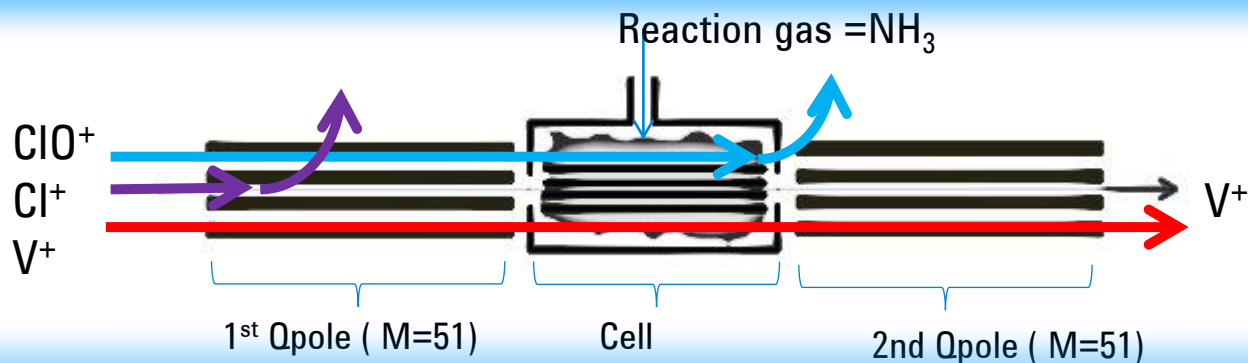
Анализ $^{51}\text{V}^+$ в присутствии Cl: ClO^+ мешает определению $^{51}\text{V}^+$.



Одноквадрупольный ICP-MS



ICP-QQQ



Q1 предотвращает образование новых интерферирующих ионов.



Agilent Technologies

Режим «сдвиг массы»

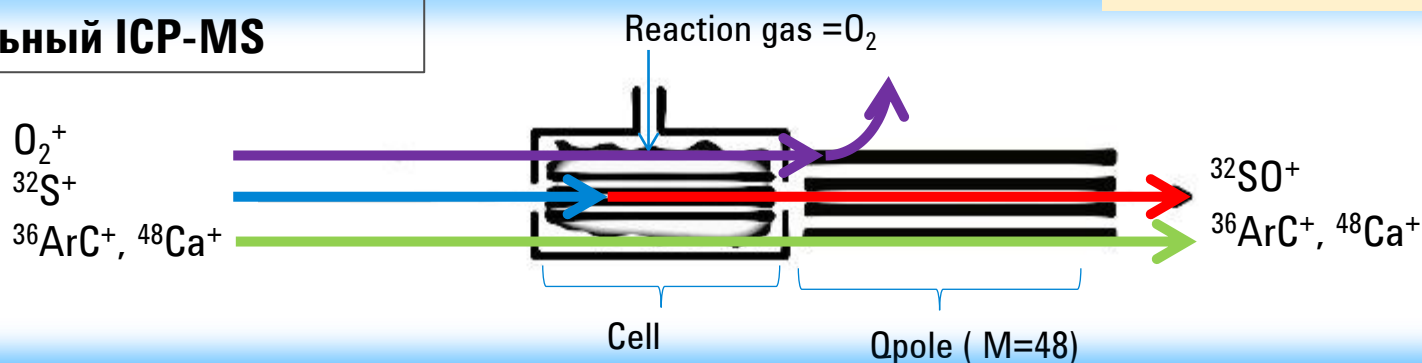
$^{32}\text{S}^+$ анализируется как SO^+ в присутствии O

Аналит : $\text{S}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}^+ + \text{O}$ ($k_r = 1.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{sec}$)

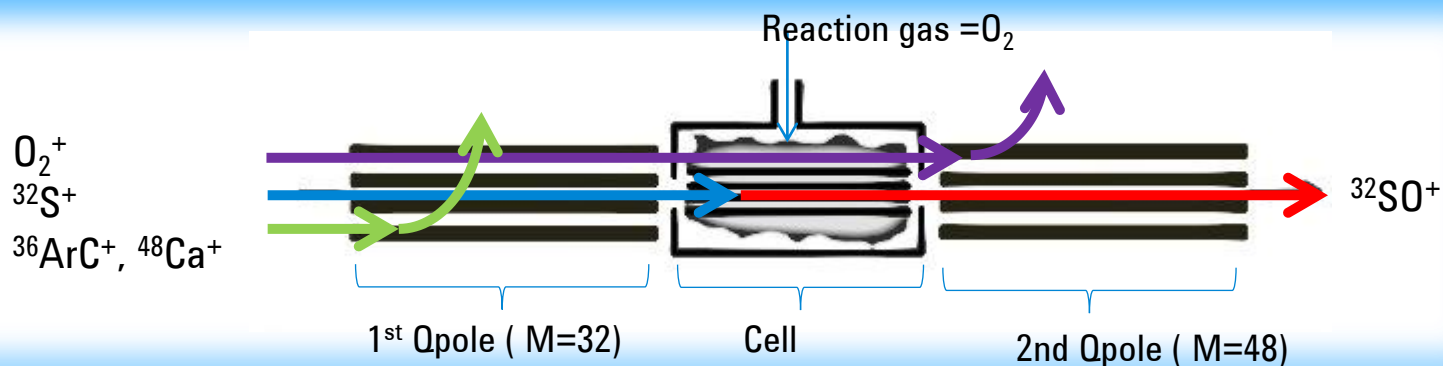
Интерференции : $\text{O}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{не реагирует}$

$^{32}\text{S}^+$
 $^{32}\text{SO}^+$
 $^{16}\text{O}_2^+$
 $^{36}\text{ArC}^+, ^{48}\text{Ca}^+$

Одноквадрольный ICP-MS



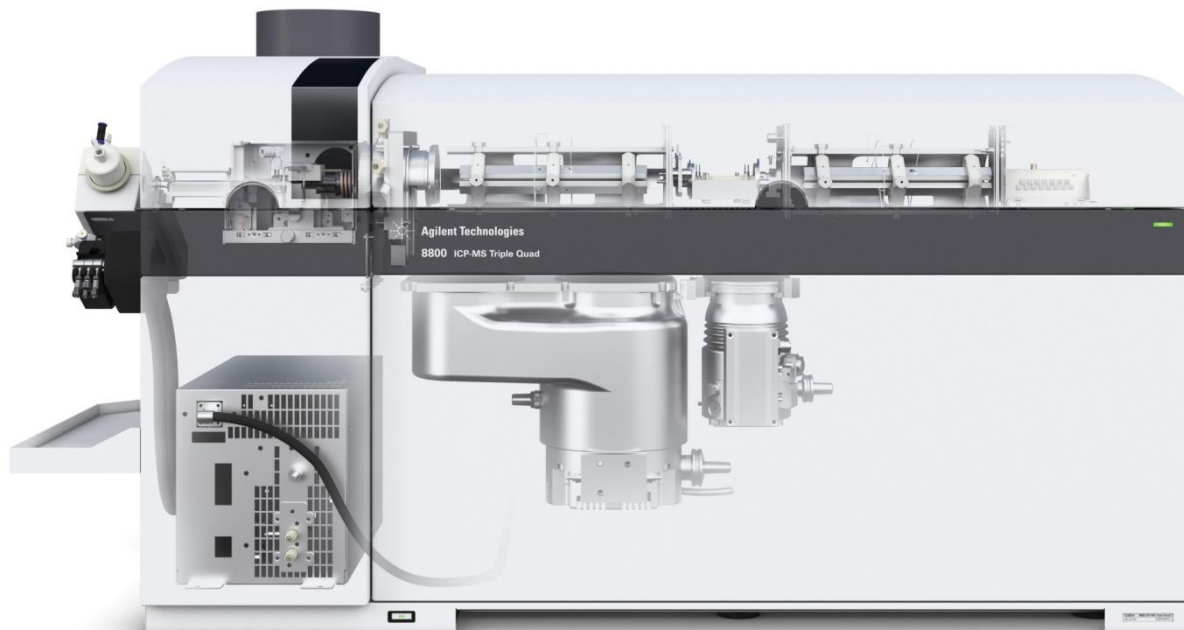
ICP-QQQ



Q1 не допускает интерференций с новым целевым ионом.



Agilent Technologies



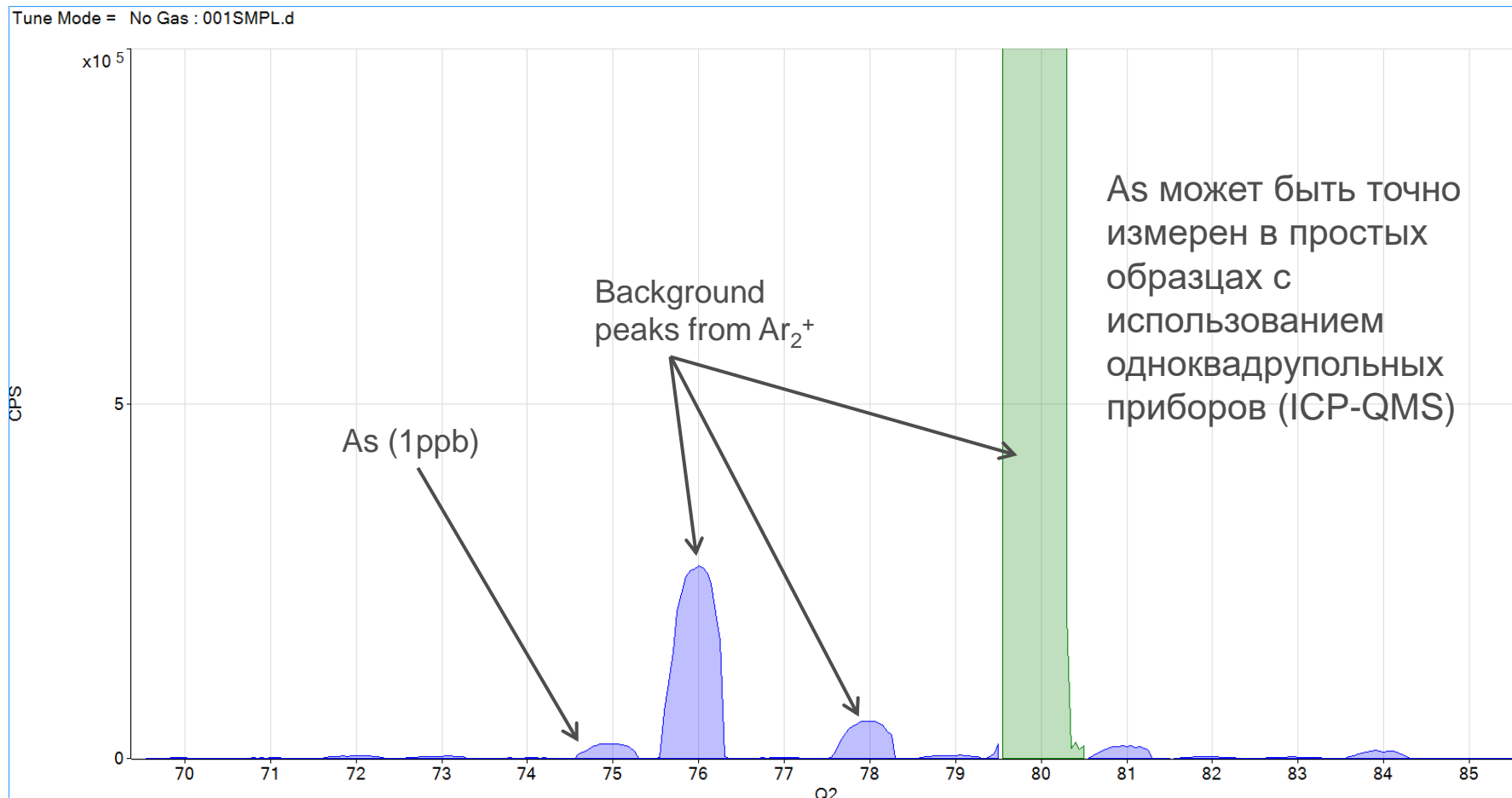
Collaborate to win



**Как Agilent ICP-MS/MS улучшает
удаление интерференций по сравнению с
одноквадрупольными приборами**

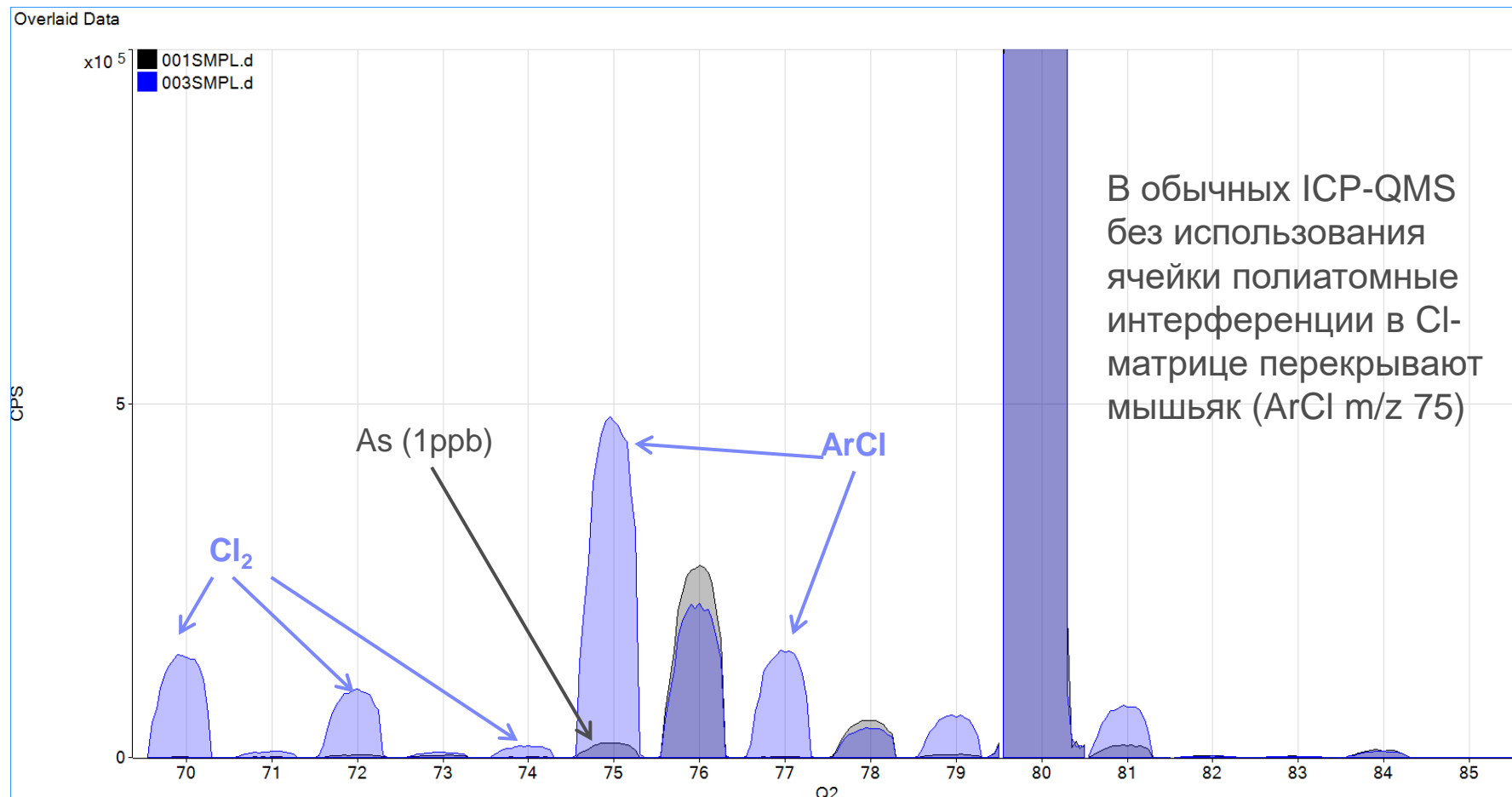
Более 90% «обычных» квадрупольных приборов используют коллизионно-реакционную ячейку для удаления интерференций

Мышьяк ($m/z=75$) раствор 1ppb – режим «без газа»



Измерению As на m/z 75 в CI-матрице мешает наложение полиатомной интерференции ArCl

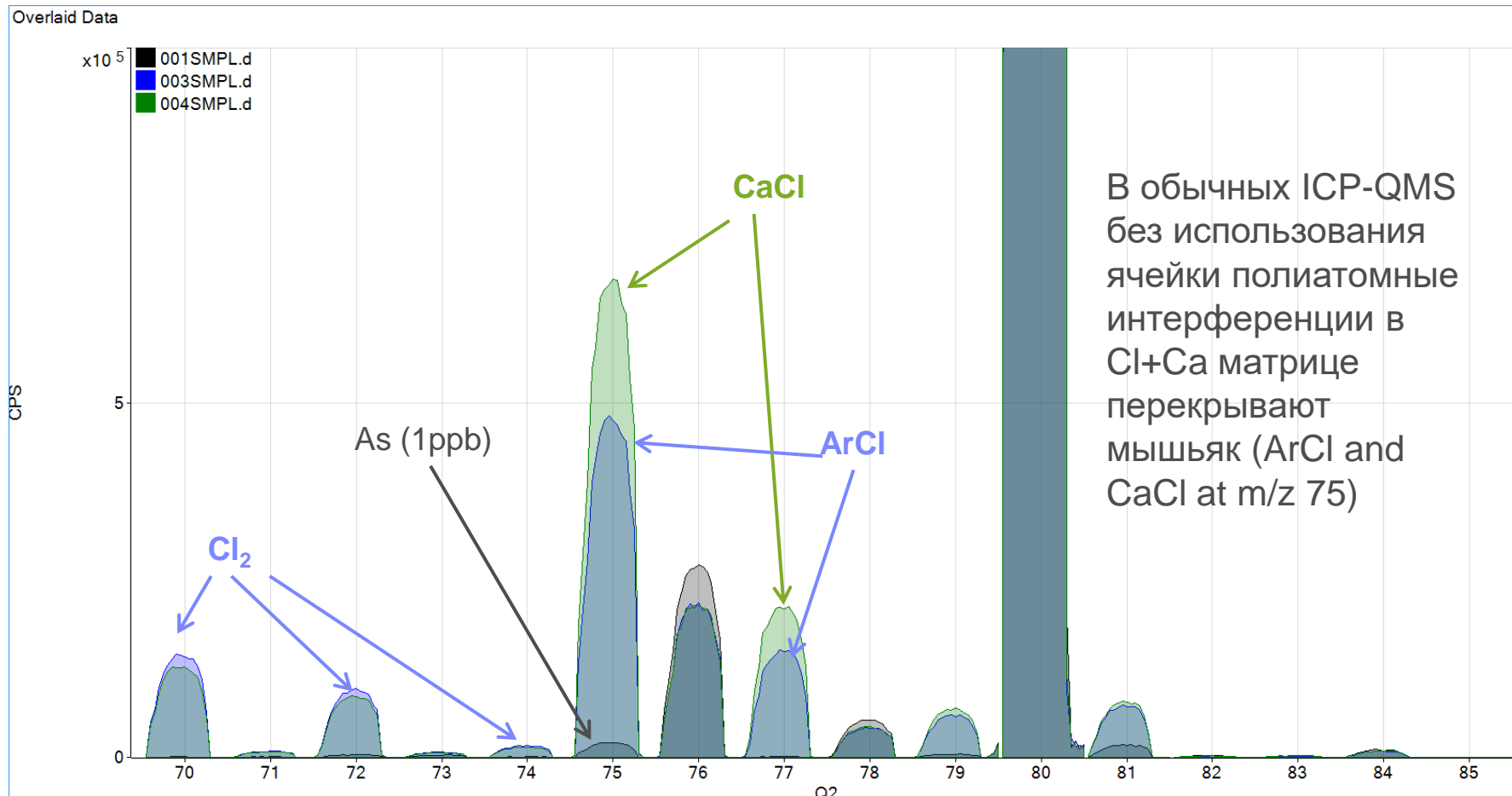
1 ppb As в искусственной матрице, режим «без газа» – множество интерференций
1ppb As, 1ppb As in 5% HCl



Измерению As на m/z 75 в Cl/Ca-матрице мешает наложение полиатомной интерференции ArCl/CaCl

1 ppb As в искусственной матрице, режим «без газа» – множество интерференций

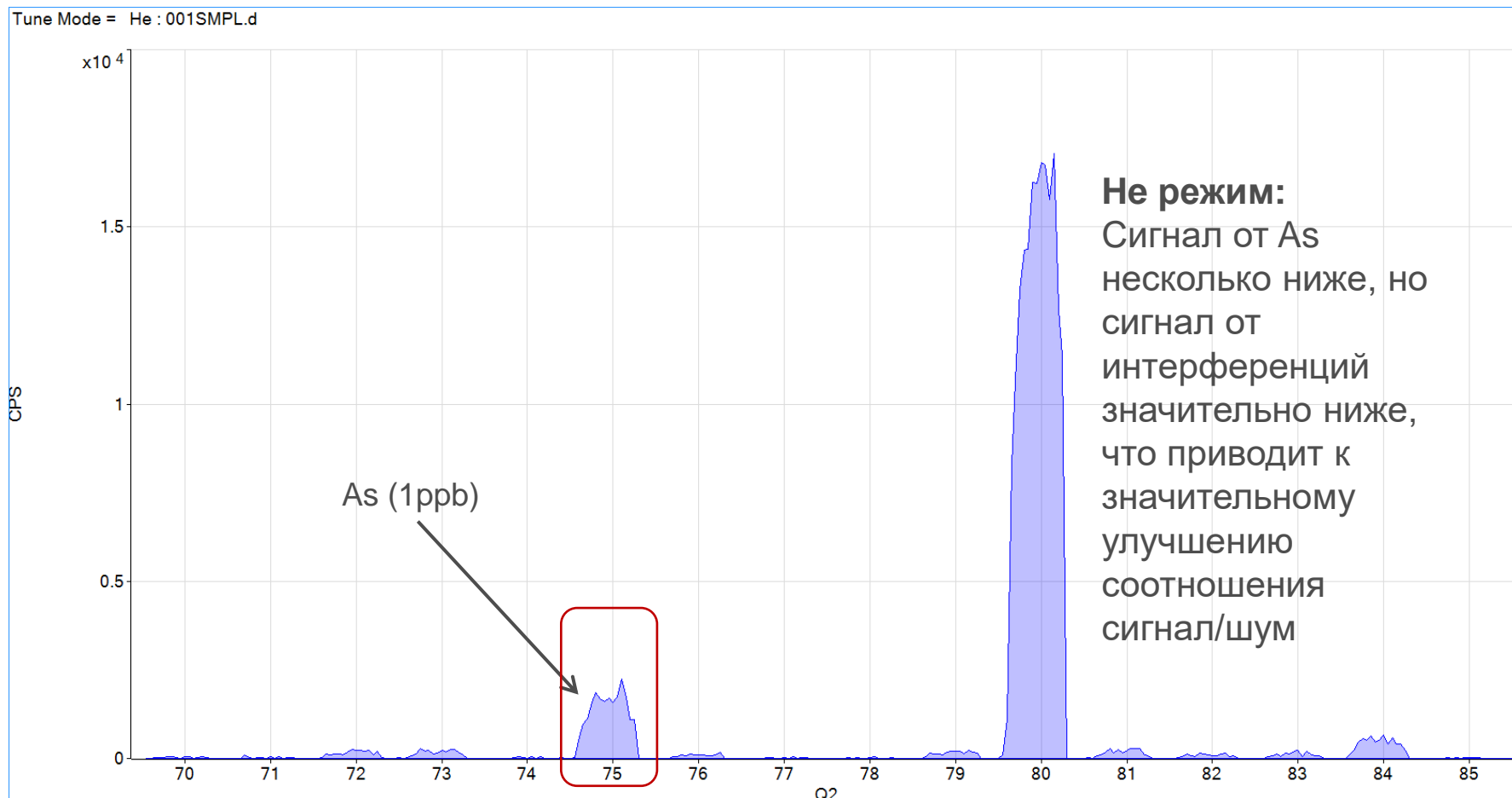
1ppb As, 1ppb As в 5% HCl, 1ppb As в 5% HCl + 100ppm Ca



Что делает коллизийный режим?

Те же образцы, те же матрицы

Мышьяк ($m/z=75$) раствор 1ppb – «Не-коллизийный» режим

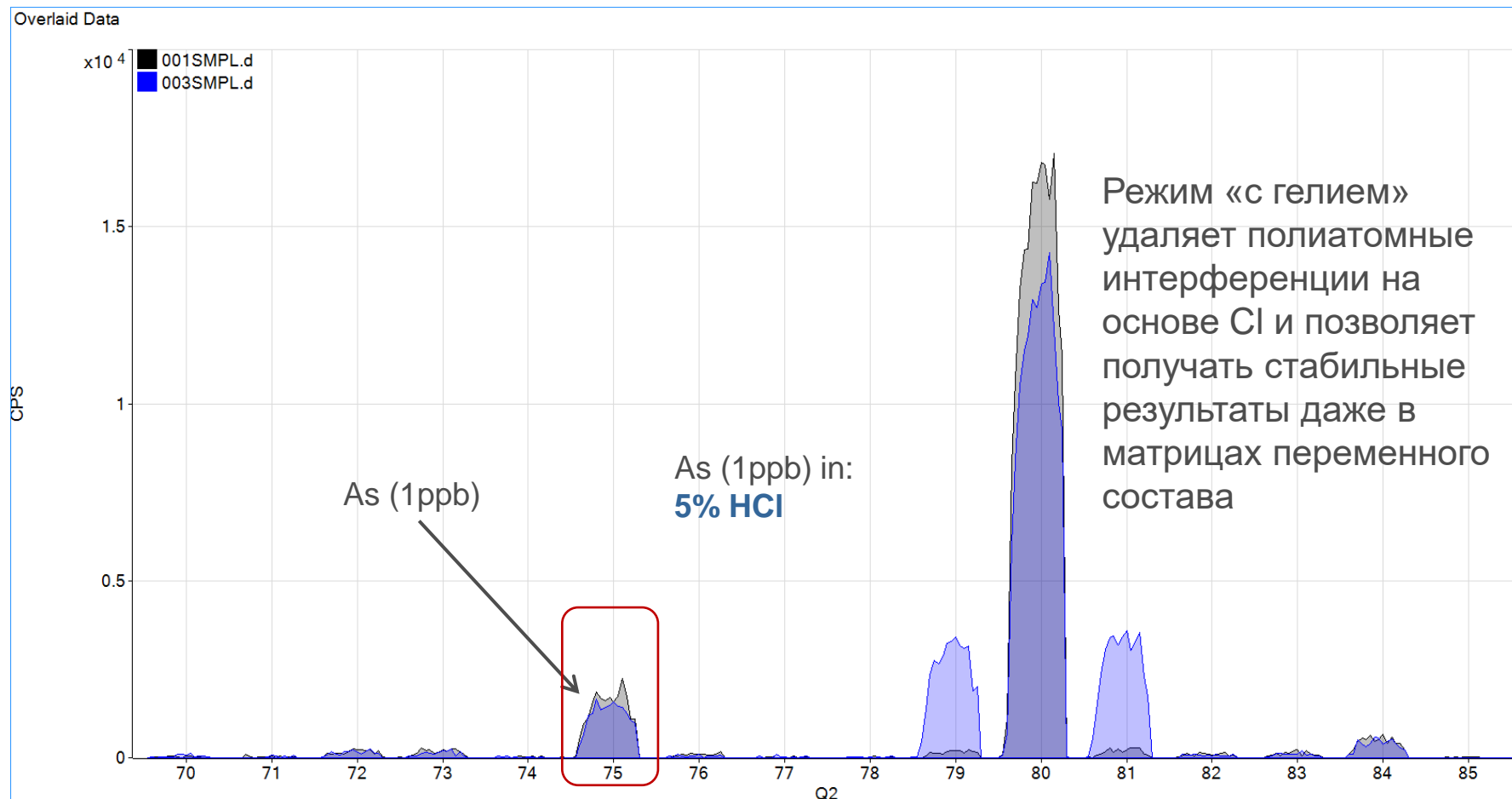


Измерение As m/z 75 в CI-матрице – режим «с гелием»

Удалены ArCI полиатомные интерференции

1 ppb As в искусственной матрице, режим «с гелием» – интерференции удалены

1ppb As, 1ppb As in 5% HCl

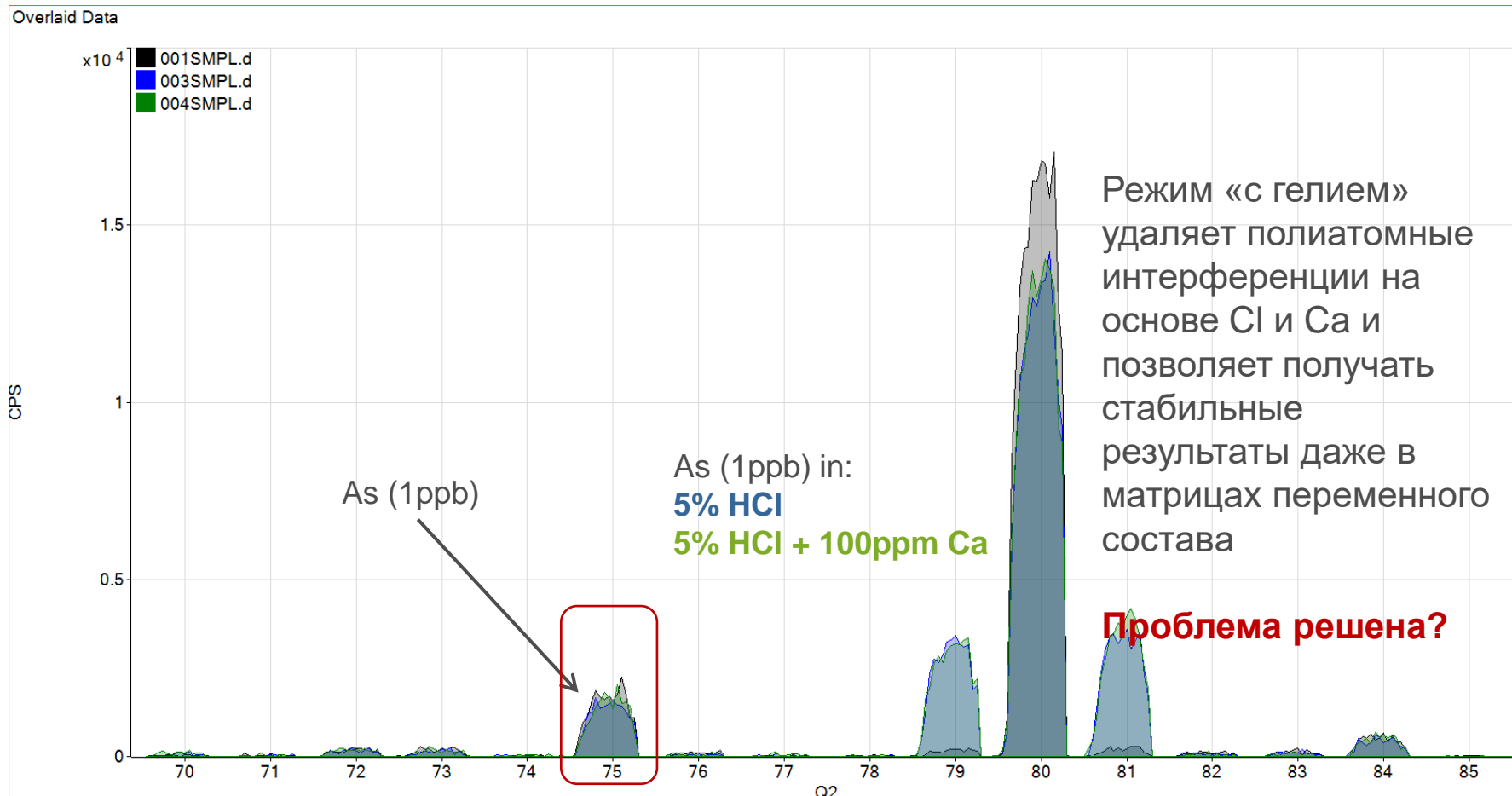


Измерение As m/z 75 в Cl/Ca-матрице – режим «с гелием»

Удалены ArCl/CaCl полиатомные интерференции

1 ppb As в искусственной матрице, режим «с гелием» – **интерференции удалены**

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

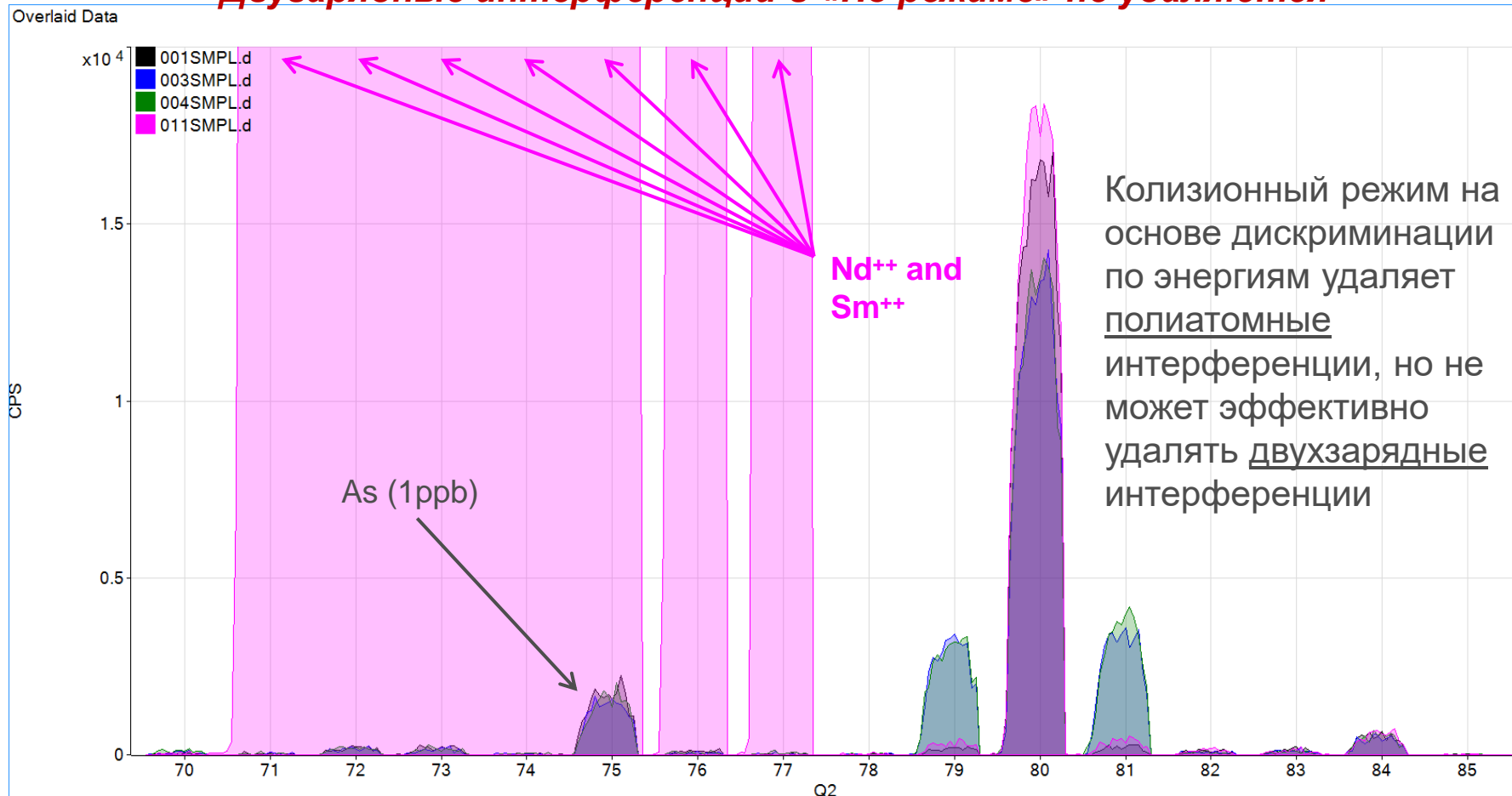


Проблема решена? Нет!!!

«He-режим» не может удалить ВСЕ возможные интерференции

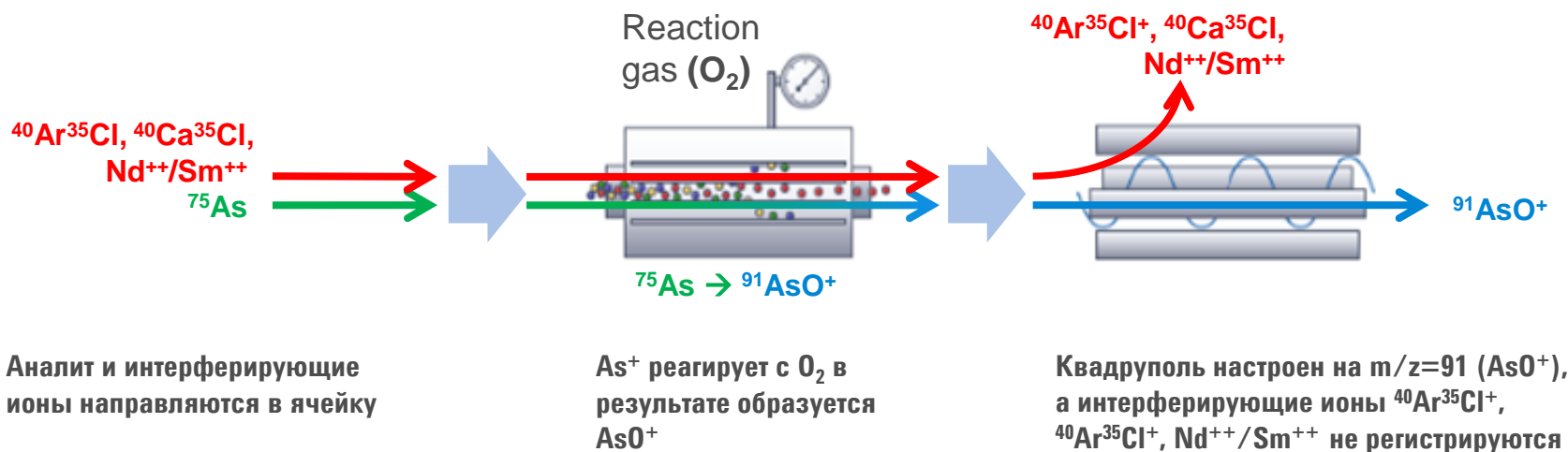
1ppb As + 1ppm Nd/Sm в «He-режиме» – Nd и Sm в виде двухзарядных ионов
Изотопы с m/z 150 дают двухзарядные ионы $m/z=75$ (половина истинной массы)

Двухзарядные интерференции в «He-режиме» не удаляются



Обычные одноквадрупольные ICP-QMS используют «реакционный»-режим для удаления двухзарядных интерференций на ^{75}As

Удаление $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$, $\text{Nd}^{++}/\text{Sm}^{++}$ перекрывающих $^{75}\text{As}^+$ добавлением O_2 в реакционную ячейку

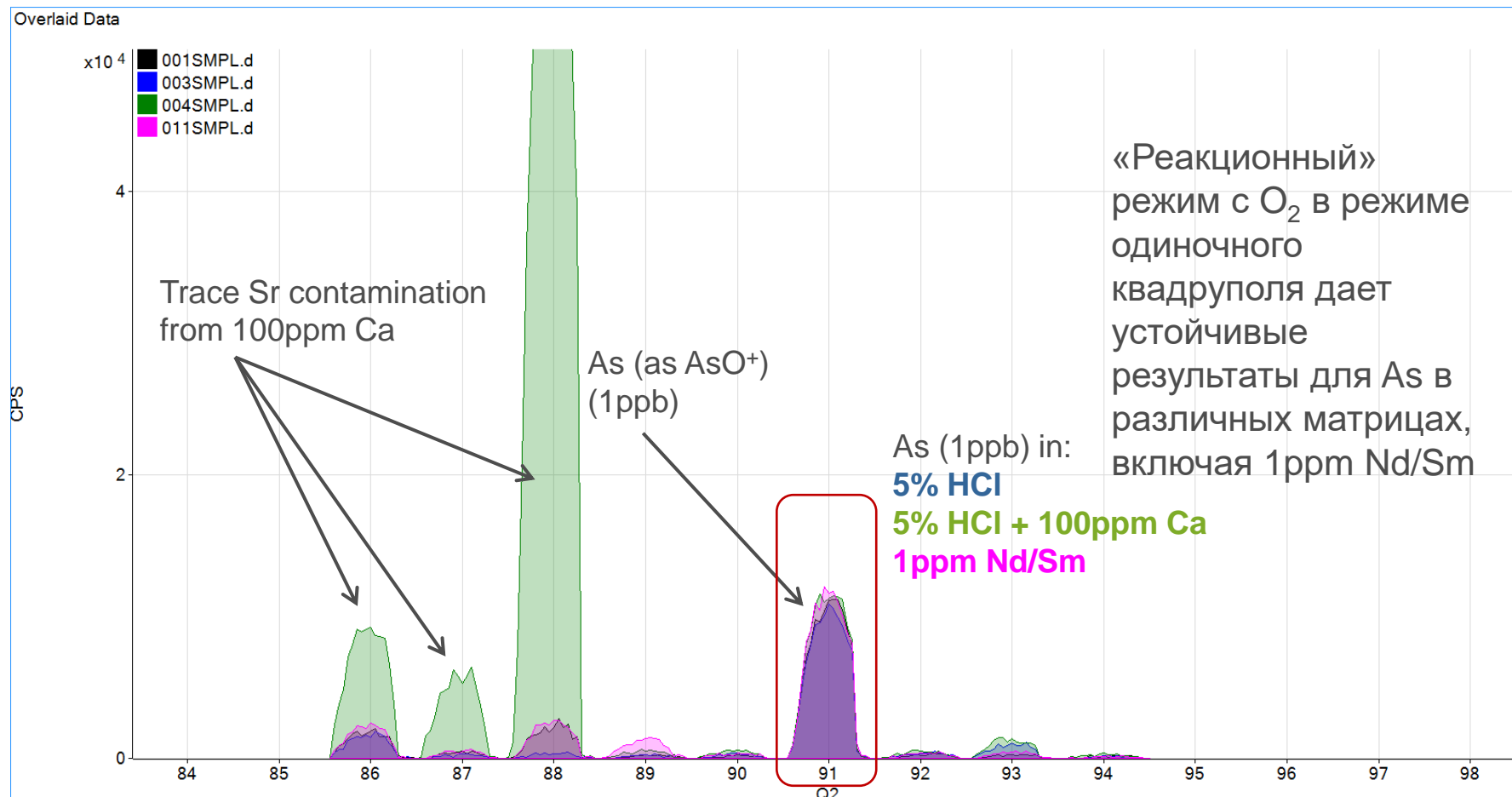


Интерферирующие ArCl^+ , CaCl^+ и $\text{Nd}^{++}/\text{Sm}^{++}$ не реагируют с кислородом и остаются на $m/z=75$. As измеряется на m/z 91 как AsO^+



«Реакционный»-режим на обычных ICP-QMS с подачей в ячейку O_2 (или 8800/8900 в режиме одиночного квадруполь)

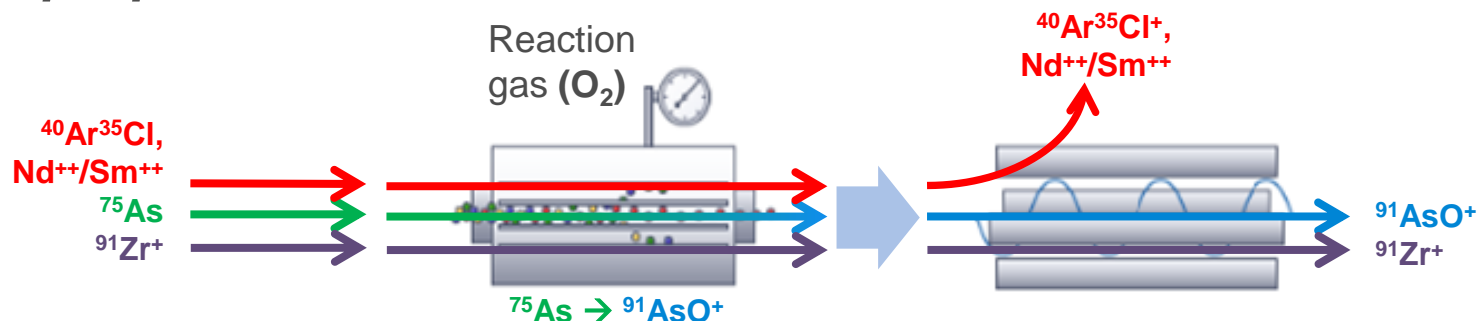
As^+ конвертируется в AsO^+ и сдвигается на массу 91 – **интерференции удалены**
1ppb As, + 5% HCl, + 5% HCl + 100ppm Ca, + 1ppm Nd/Sm



«Реакционный»-режим на одиночных квадрупольях решает проблему?

Не совсем!!!

ICP-QMS с O_2 в ячейке удаляет $^{40}Ar^{35}Cl^+$ $^{40}Ca^{35}Cl^+$ и Nd^{++}/Sm^{++} перекрывающие $^{75}As^+$, НО продукт реакции AsO^+ с m/z 91 может быть перекрыт



Аналит и
интерферирующие
ионы направляются в
ячейку

As^+ реагирует с O_2 в результате
образуется AsO^+ . Не весь Zr^+
реагирует до ZrO^+ (часть Zr^+
остается)

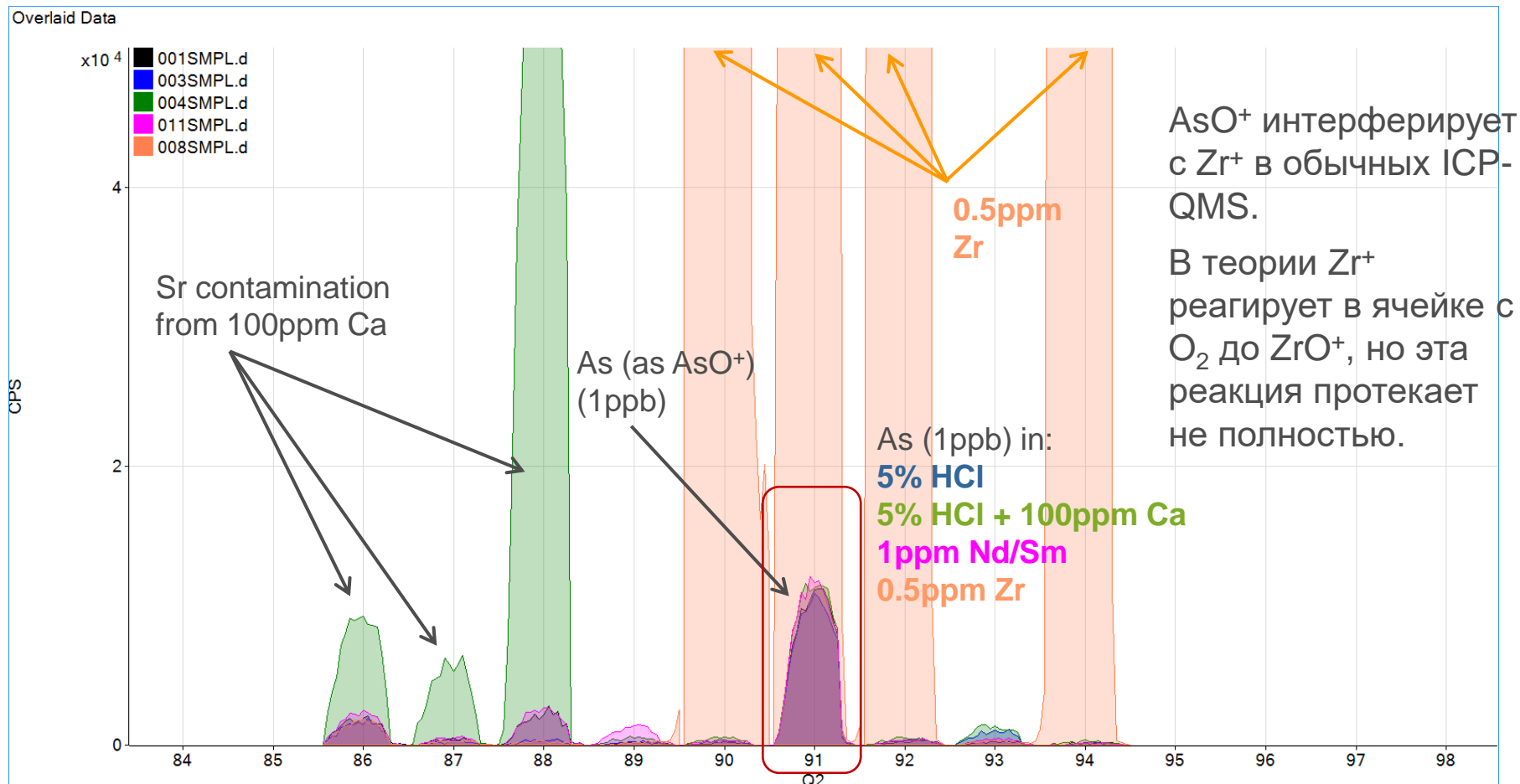
Квадруполь настроен на $m/z=91$ (AsO^+), а
интерферирующие ионы $^{40}Ar^{35}Cl^+$, $^{40}Ca^{35}Cl^+$,
 Nd^{++}/Sm^{++} не регистрируются
но удалить $^{91}Zr^+$ не возможно

Обычный ICP-QMS не может устранить интерференции на массе, которая перекрывается с ионами продуктов реакции аналита в ячейке



Наложение на ион продукта реакции с O_2 в ячейке – обычный ICP-QMS. Режим «сдвиг массы»

As^+ конвертируется в AsO^+ и измеряется на m/z 91 – при этом перекрывается $^{91}Zr^+$
1ppb As, + 5% HCl, + 5% HCl + 100ppm Ca, + 1ppm Nd/Sm, + 0.5ppm Zr



Ограничения использования одноквадрупольных ICP-QMS в «реакционном» режиме на примере анализа мышьяка

Измерение мышьяка по AsO^+ (продукту его реакции с O_2) в «реакционном» режиме часто используется на обычных ICP-QMS, оснащенных коллизионной/столкновительной ячейкой с различной степенью эффективности

Основным ограничением является возможное наложение других ионов не вступивших в реакцию с m/z 91, например, $^{91}\text{Zr}^+$

В теории Zr^+ должен вступать в реакцию с O_2 в ячейке, превращаясь в результате в ZrO^+ и удаляясь с массы 91. Однако, эта реакция проходит неполно, даже когда Zr присутствует в образце на уровне концентраций десятков и сотен ppb

Может ли ICPMS/MS обеспечить решение этой проблемы?

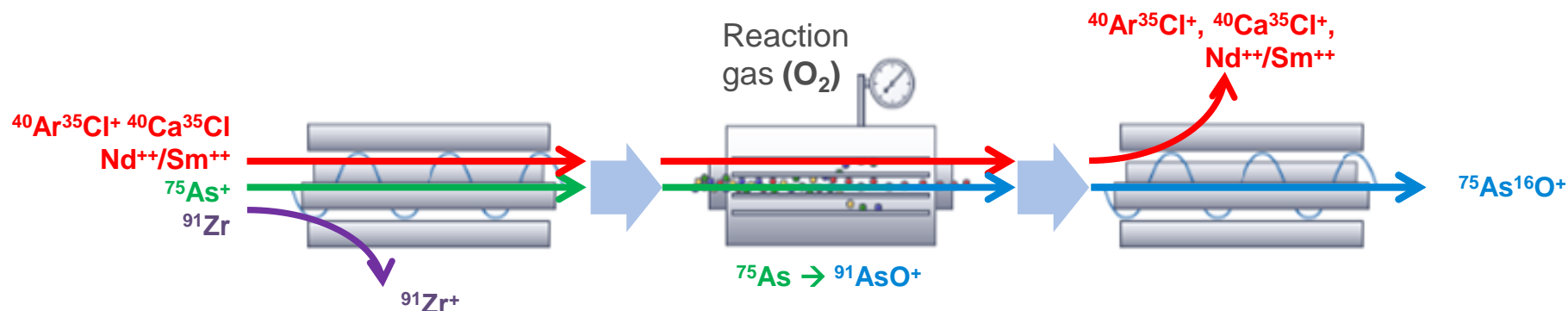


ICP-MS/MS режим «сдвиг массы» с подачей O₂ в ячейку

QQQ-ICP-MS использует те же химические реакции с O₂ в ячейке:



НО Q1 QQQ-ICP-MS удаляет ион $^{91}\text{Zr}^+$, который может перекрываться с AsO^+ на массе 91



Q1 настроен на m/z 75 и удаляет все ионы кроме m/z 75. ^{91}Zr с m/z 91 удален

As^+ реагирует с O₂ в ячейке с образованием AsO^+ m/z 91. $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$, $\text{Nd}^{++}/\text{Sm}^{++}$ не вступают в реакцию и остаются на m/z 75

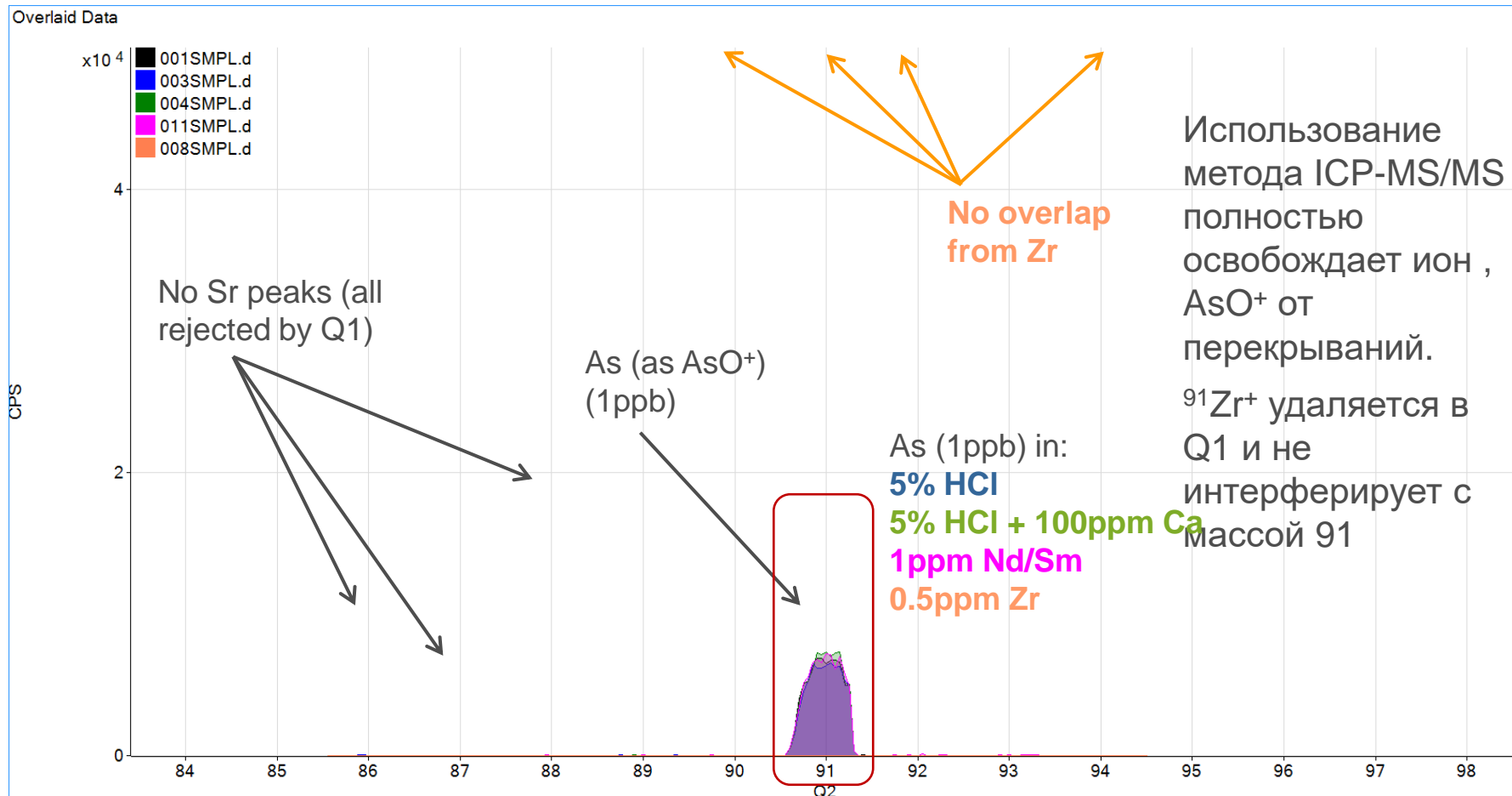
Q2 настроен на m/z 91, массу продукта реакции AsO^+ . В результате регистрируются только ионы продукта реакции

Все регистрируемые ионы с m/z 91 принадлежат только продукту реакции As с O₂.
Все полиатомные, двузарядные и изобарные интерференции удалены



ICP-MS/MS режим «сдвиг массы» с подачей O_2 в ячейку для As – идеальные результаты в любой матрице

Те же матрицы, что и раньше – использование **MS/MS** удаляет все интерференции
1ppb As, + 5% HCl, + 5% HCl + 100ppm Ca, + 1ppm Nd/Sm, + 0.5ppm Zr



Анализ мышьяка по продукту реакции ($^{91}\text{AsO}^+$)

Выводы

- «Гелиевый»-режим эффективно удаляет полиатомные интерференции на m/z 75 As такие как ArCl^+ , CaCl^+ и т.д.
- Однако, двухзарядные ионы редкоземельных элементов накладываются на As (и Se) не могут быть удалены в «гелиевом»-режиме (половинная масса двухзарядного иона перекрывается с однозарядным аналитом).
Высокоэнергетические двухзарядные ионы легко преодолевают ячейку заполненную гелием
- Может быть использован «реакционный» режим для получения AsO , но одноквадрупольные системы не могут предотвратить наложение $^{91}\text{Zr}^+$ на продукт реакции As и O_2 - $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$
- В ICP-MS/MS Q1 удаляет $^{91}\text{Zr}^+$ потому что Q1 настроен на m/z 75 для анализа As
 - Результаты измерений образцов со сложными переменными матрицами более надежны, так как аналиты и матричные элементы разделяются в Q1 и не могут перекрывать целевые ионы аналита или продукта его реакции в ячейке.

Получение надежных результатов в «реакционном»-режиме является уникальным преимуществом ICP-MS/MS



Результаты измерения As в различных стандартных образцах методом ICP-MS/MS (As измерен как $^{91}\text{AsO}^+$)

Sample Name	Target (ng/mL in Solution)		As 75 -> 91	
	As	Se	Conc.	recovery
NIST 1573a Tomato	0.47	0.23	0.50	1.07
NIST 1573a Tomato	0.43	0.21	0.47	1.10
NIST 1575a Pine needles	0.16	0.4	0.16	1.00
NIST 1575a Pine needles	0.16	0.4	0.16	1.01
NIST 1515 apple	0.16	0.21	0.16	1.01
NIST 1515 apple	0.16	0.21	0.16	1.01
NIST 1643 e water	5.9	1.17	5.97	1.01
NIST 1643 e water	5.9	1.17	5.92	1.00
JSAC 0302-3 river water	0.52	0.5	0.49	0.95
JSAC 0302-3 river water	0.52	0.5	0.50	0.96
JSI sedimentary rock	14.6	0.58	13.59	0.93
JSI sedimentary rock	14.6	0.58	13.50	0.92
NIST 1566a oyster	32.97	5.2	31.66	0.96
NIST 1566a oyster	36.25	5.72	34.69	0.96
NCS zc 81002 hair	1.43	1.41	1.38	0.97
NCS zc 81002 hair	1.43	1.41	1.37	0.96
NIST 2976 mussel	13.43	1.82	14.87	1.11
NIST 2976 mussel	13.43	1.82	14.05	1.05
NIST 1646a sediment	17.13	0.53	14.51	0.85
NIST 1646a sediment	17.13	0.53	14.45	0.84

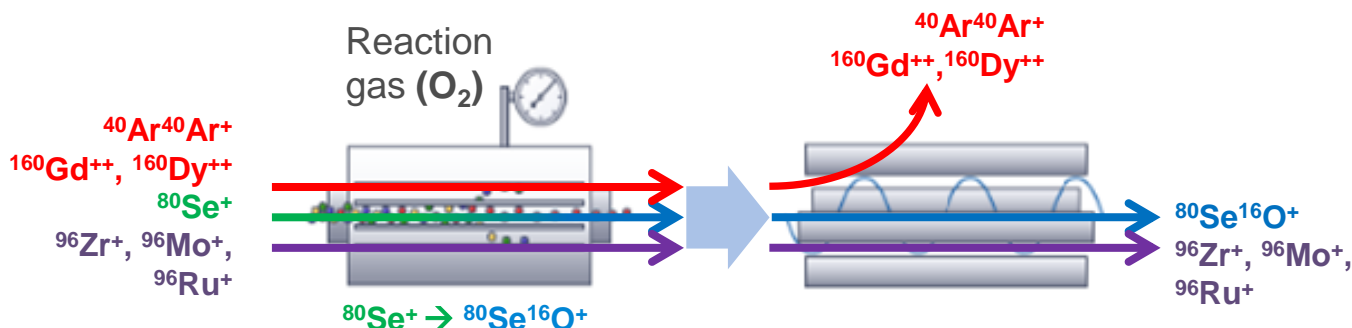
Продemonстрировано отличное совпадение найденных значений с референсными в широком диапазоне концентраций и на образцах различных типов. Все калибровки проводились по обычным водным растворам. Все потенциальные перекрывания и интерференции удалялись в «реакционном»-режиме с подачей O_2 в ячейку и использованием ICP-MS/MS



Работает ли этот принцип для других элементов?

Многие (большинство?) «реакционных»-методов для ICP-QMS могут исказить полученные результаты из-за подобных наложений

- Например, измерение Se как SeO^+ . Реакция с O_2 может удалить наложение с $^{40}\text{Ar}_2^+$ и $^{160}\text{Gd}^{++}/^{160}\text{Dy}^{++}$ на $^{80}\text{Se}^+$, но SeO^+ может быть перекрыт ионами $^{96}\text{Zr}^+$, $^{96}\text{Mo}^+$, $^{96}\text{Ru}^+$



Нет Q1 – все ионы
попадают в ячейку

Квадруполь настроен на m/z 96
– регистрируются все ионы с
 m/z 96

Обычные ICP-QMS не могут удалить потенциальные интерференции накладываются на образующиеся в ячейке продукты реакции аналита с реакционными газами

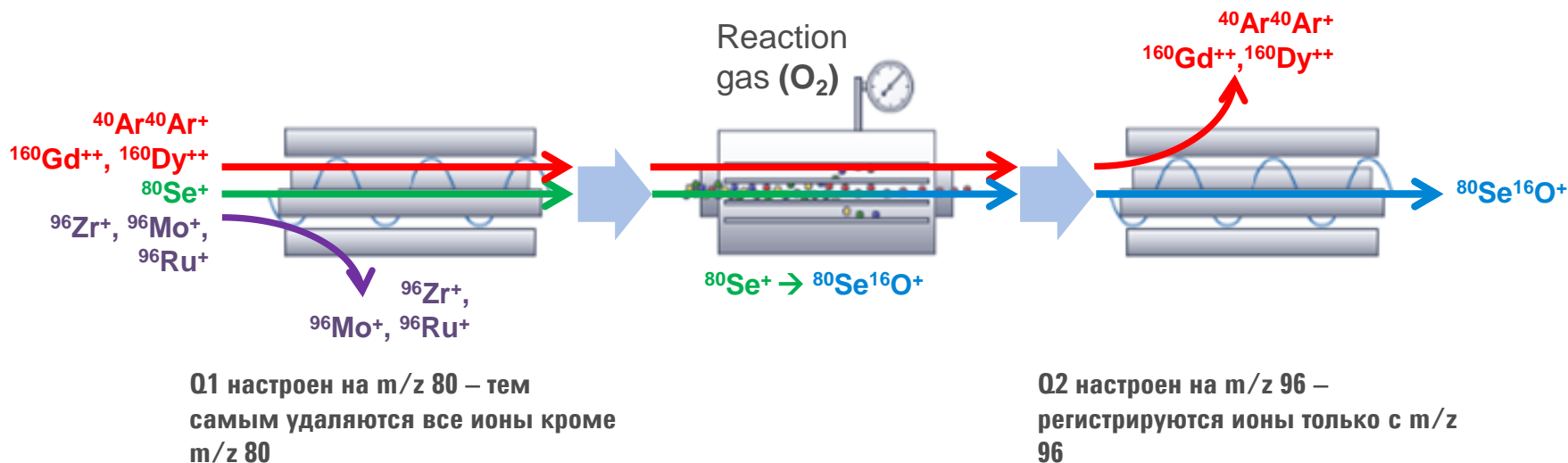


ICP-MS/MS режим «сдвиг массы» с подачей O₂ в ячейку для Se

QQQ-ICP-MS/MS использует те же химические реакции с O₂ в ячейке для Se:



НО Q1 8800 удаляет другие ионы, которые могут накладываться на SeO⁺ с m/z 96



Позволяет измерить Se как продукт реакции с O₂ – SeO⁺ при полном удалении интерференций Ar₂⁺/REE⁺⁺ и ионов способных накладываться на продукт реакции



Измерение Se в стандартных образцах и различных матрицах методом ICP-MS/MS

Se измерен как $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}^+$

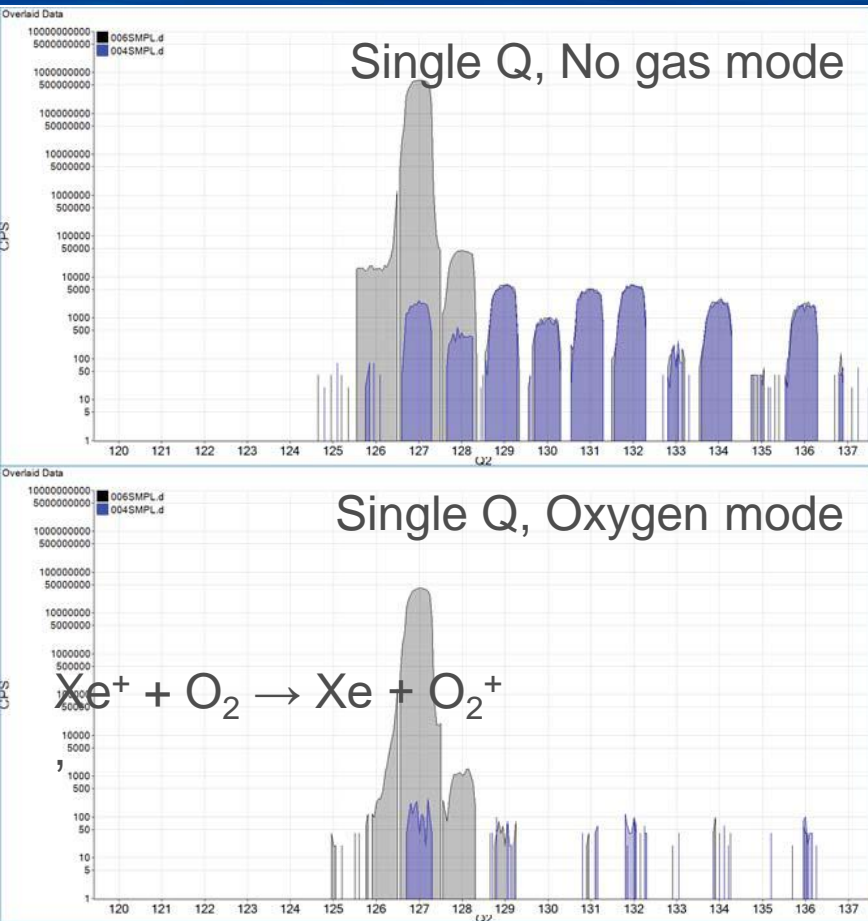
	Target (ng/mL in Solution)		As 75 -> 91		Se 78 -> 94	
Sample Name	As	Se	Conc.	recovery	Conc.	recovery
NIST 1573a Tomato	0.47	0.23	0.50	1.07	0.26	1.11
NIST 1573a Tomato	0.43	0.21	0.47	1.10	0.23	1.11
NIST 1575a Pine needles	0.16	0.4	0.16	1.00	0.40	0.99
NIST 1575a Pine needles	0.16	0.4	0.16	1.01	0.39	0.98
NIST 1515 apple	0.16	0.21	0.16	1.01	0.21	0.99
NIST 1515 apple	0.16	0.21	0.16	1.01	0.20	0.96
NIST 1643 e water	5.9	1.17	5.97	1.01	1.13	0.97
NIST 1643 e water	5.9	1.17	5.92	1.00	1.13	0.97
JSAC 0302-3 river water	0.52	0.5	0.49	0.95	0.47	0.94
JSAC 0302-3 river water	0.52	0.5	0.50	0.96	0.46	0.93
JSI sedimentary rock	14.6	0.58	13.59	0.93	0.52	0.90
JSI sedimentary rock	14.6	0.58	13.50	0.92	0.54	0.93
NIST 1566a oyster	32.97	5.2	31.66	0.96	4.71	0.91
NIST 1566a oyster	36.25	5.72	34.69	0.96	5.16	0.90
NCS zc 81002 hair	1.43	1.41	1.38	0.97	1.34	0.95
NCS zc 81002 hair	1.43	1.41	1.37	0.96	1.36	0.96
NIST 2976 mussel	13.43	1.82	14.87	1.11	1.81	1.00
NIST 2976 mussel	13.43	1.82	14.05	1.05	1.75	0.96
NIST 1646a sediment	17.13	0.53	14.51	0.85	0.43	0.82
NIST 1646a sediment	17.13	0.53	14.45	0.84	0.45	0.86

Продемонстрировано отличное совпадение найденных значений с референсными в широком диапазоне концентраций и на образцах различных типов.

Все потенциальные перекрытия и интерференции удалены подачей O₂ в ячейку и использованием техники ICP-MS/MS



Анализ радиоактивного йода-129 с применением режима MS/MS и подачей O₂ в ORS



Йод 129 (¹²⁹I) долгоживущий радионуклид (период полураспада 15.7 миллионов лет), попадающий в окружающую среду в результате испытаний ядерного оружия и аварий на атомных электростанциях. ICP-MS - быстрый и чувствительный метод с минимальной пробоподготовкой для измерения ¹²⁹I и очень важного измерения изотопного соотношения для ¹²⁹I/¹²⁷I в образцах объектов окружающей среды. Однако это сложная задача по двум причинам: ¹²⁹I перекрывается с изобарной интерференцией ¹²⁹Xe (присутствует в качестве примеси в плазмообразующем газе аргоне), а ¹²⁹I необходимо измерять в очень низких концентрациях. Следовательно высокая чувствительность и низкий уровень фона имеют решающее значение для точного измерения концентрации ¹²⁹I и отношения ¹²⁹I/¹²⁷I.

Масс-спектры I и Xe в растворе 8.89 mg/L ¹²⁷I. Agilent 8800 работает как ICP-QMS.

Вверху: Режим «без газа»

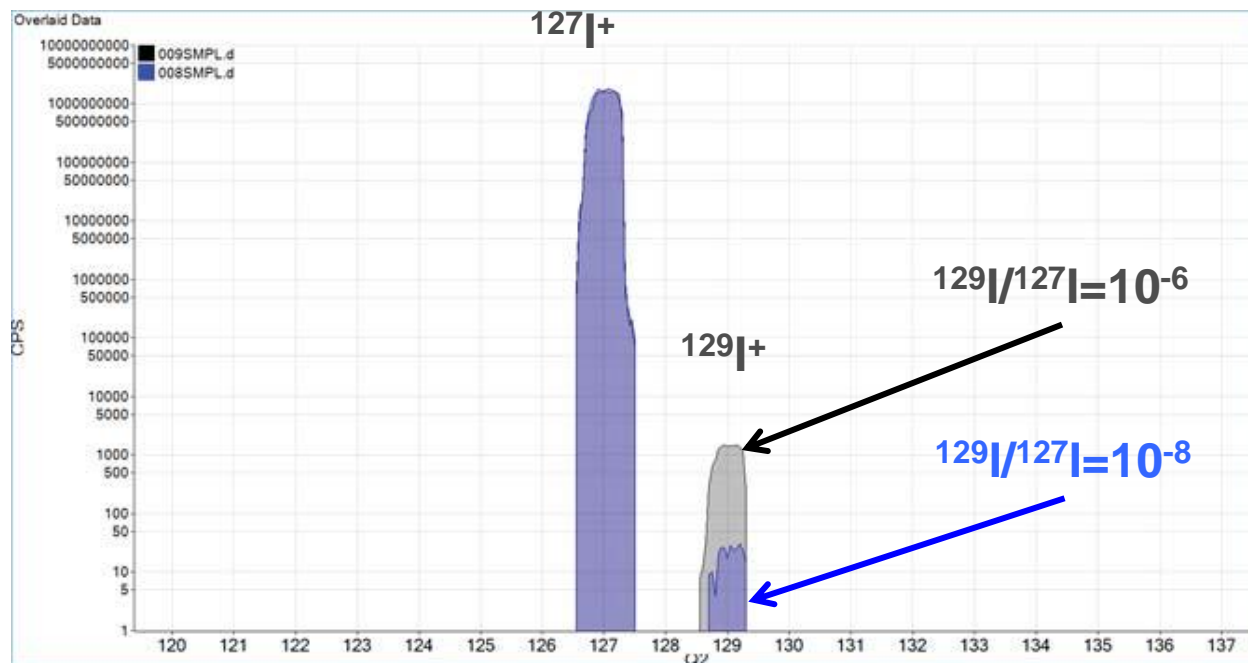
Внизу: «Реакционный» режим с подачей O₂.

Голубые спектры – бланковые спектры



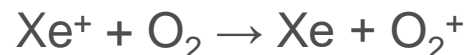
Agilent Technologies

Анализ радиоактивного йода-129 с применением режима MS/MS и подачей O₂ в ORS



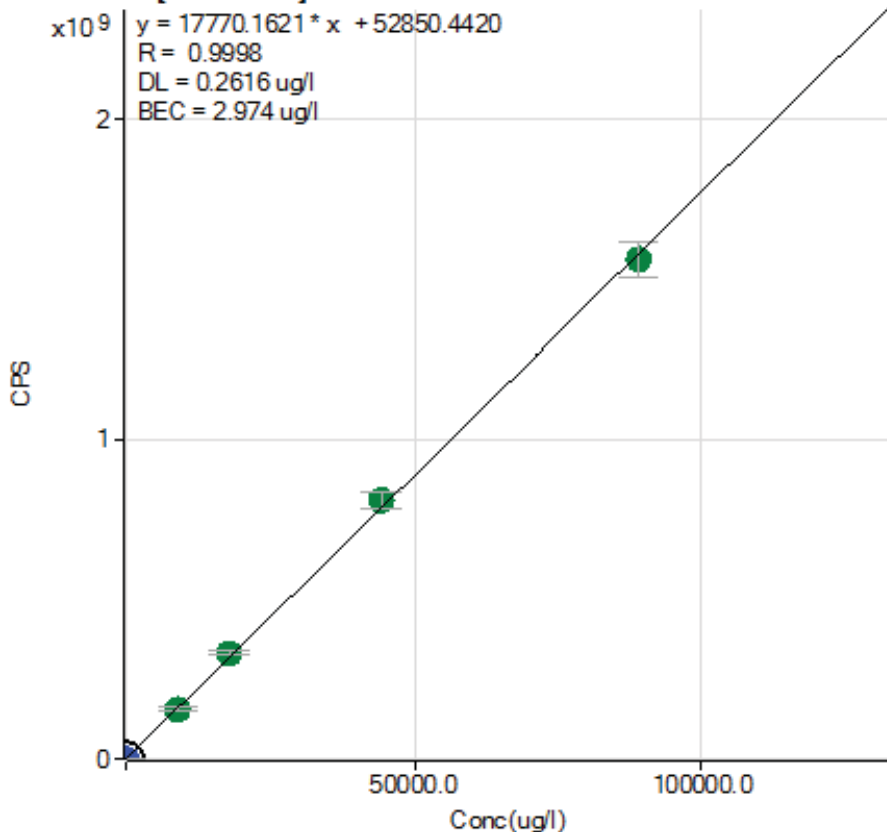
¹²⁷I и ¹²⁹I измерены с применением Agilent 8800 в режиме MS/MS с подачей O₂ в реакционную ячейку.

Наложение двух параллельных измерений - NIST 3231 уровень I (черный) и уровень II (голубой).

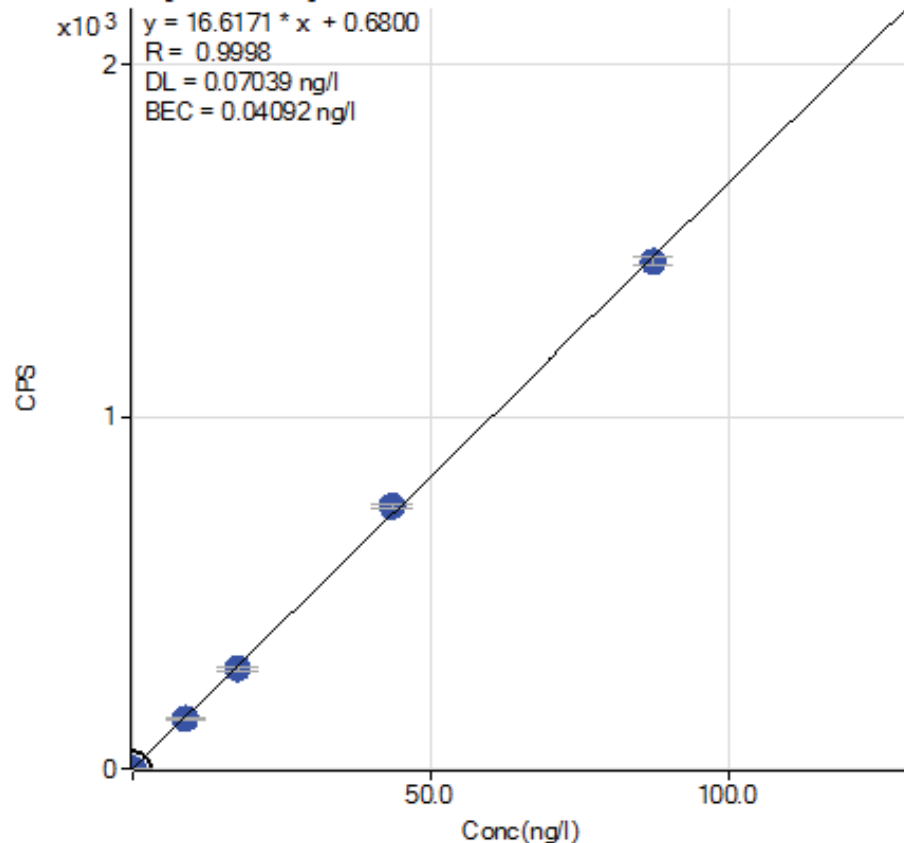


Анализ радиоактивного йода-129 с применением режима MS/MS и подачей O₂ в ORS

127->127 [MsMsIOx]



129->129 [MsMsIOx]

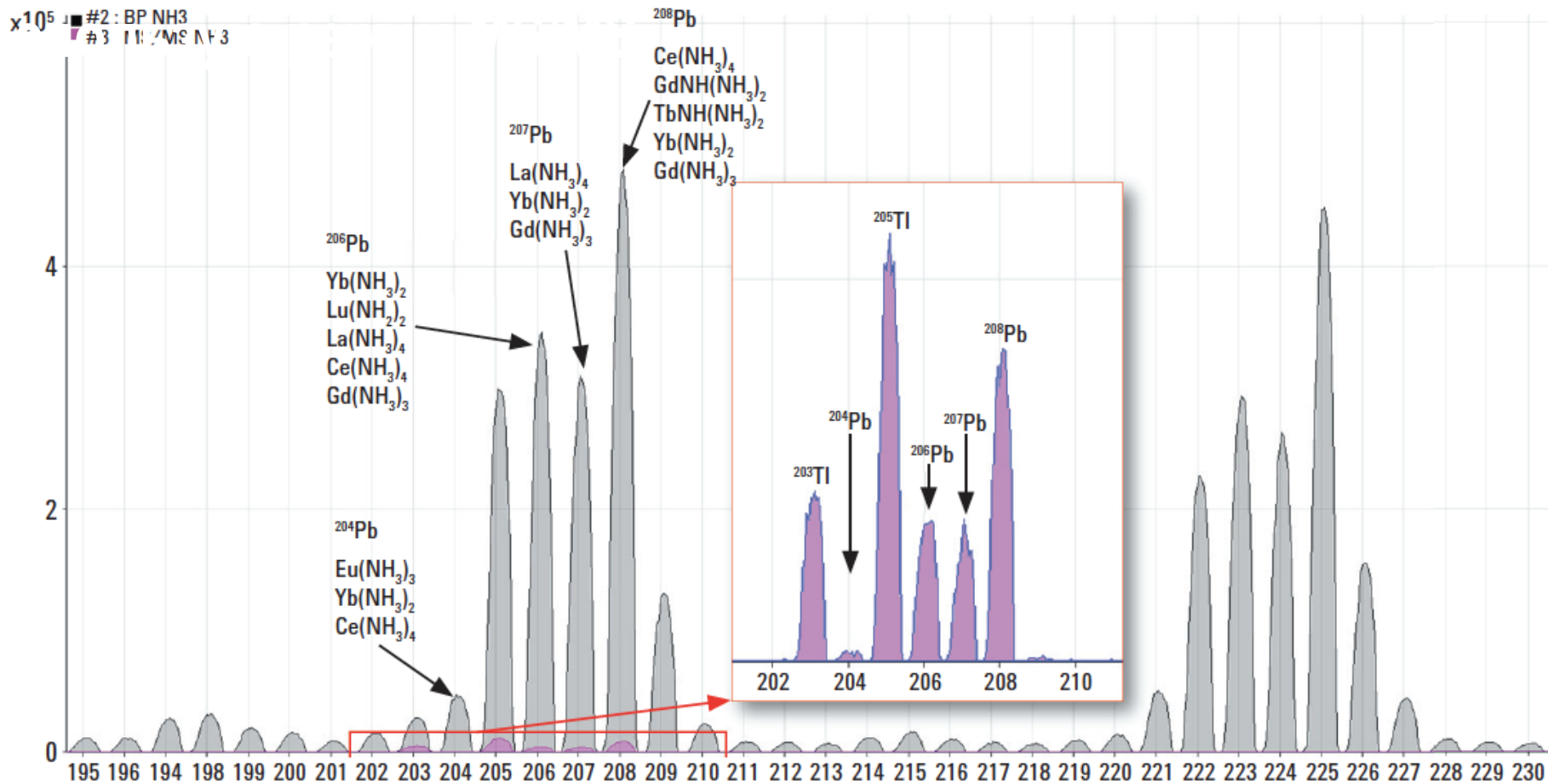


Калибровочные кривые для ^{127}I (слева) и ^{129}I (справа) полученные разведением стандартных образцов NIST 3231 SRM (Уровень I).

Обратите внимание на разницу в концентрациях использованных для построения калибровочных кривых — ug/L (ppb) для ^{127}I и ng/L (ppt) для ^{129}I



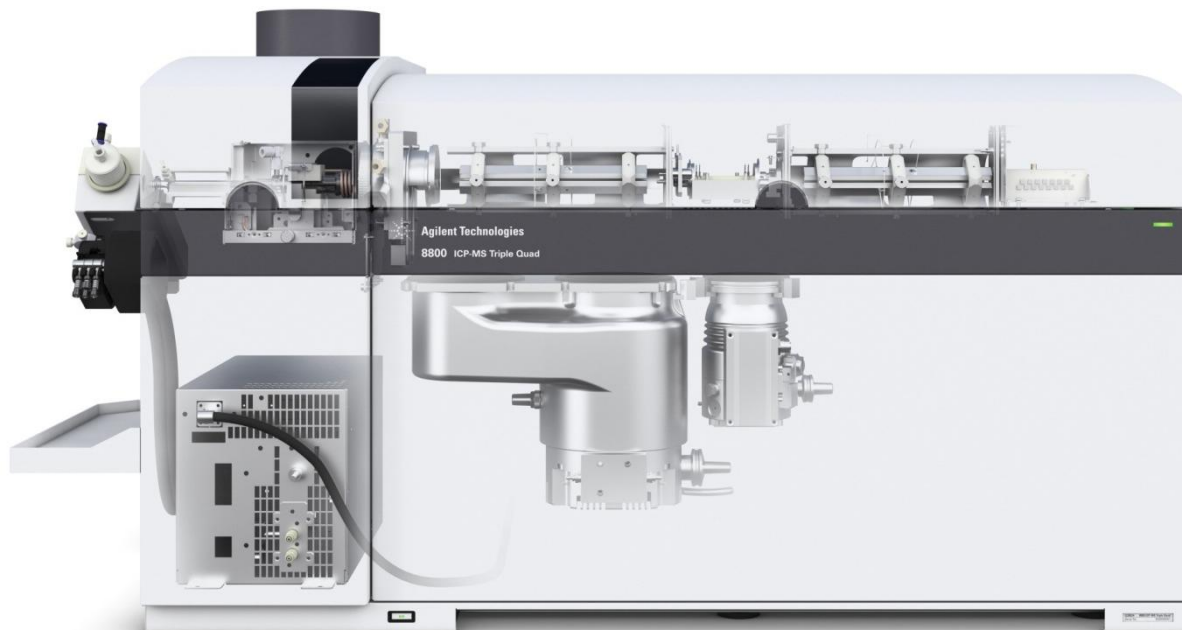
Анализ изотопного соотношения для Pb: Удаление изобарной интерференции ^{204}Hg с ^{204}Pb



Продукты реакции для NIST 981 Pb измеренные при добавке Hg и REE в режиме одноквадрупольного спектрометра. На все пики Pb накладываются кластеры REE с аммиаком.

В режиме MS/MS кластеры полностью удалены, что позволяет измерять Pb и Tl без помех.



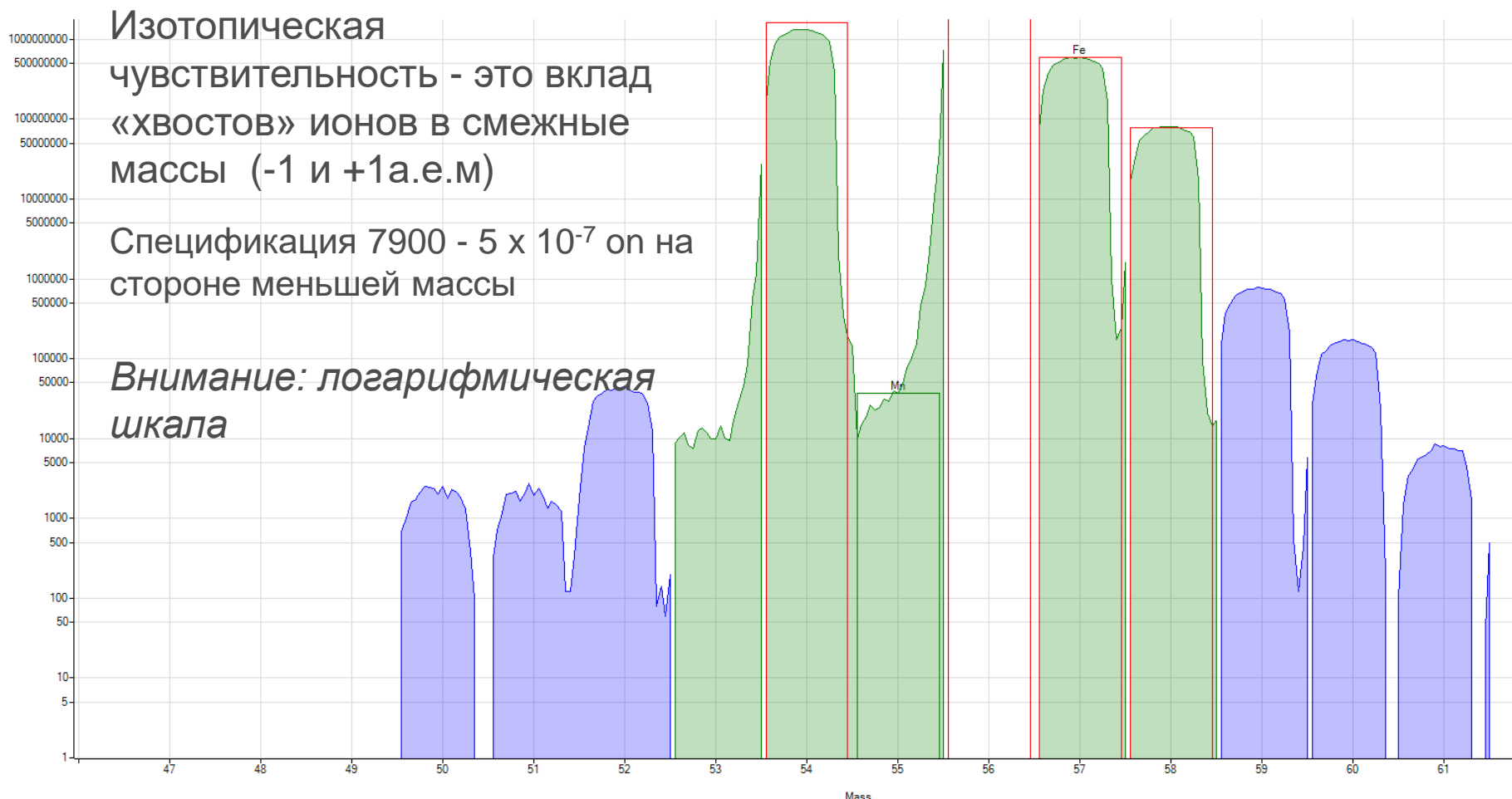


Collaborate to win



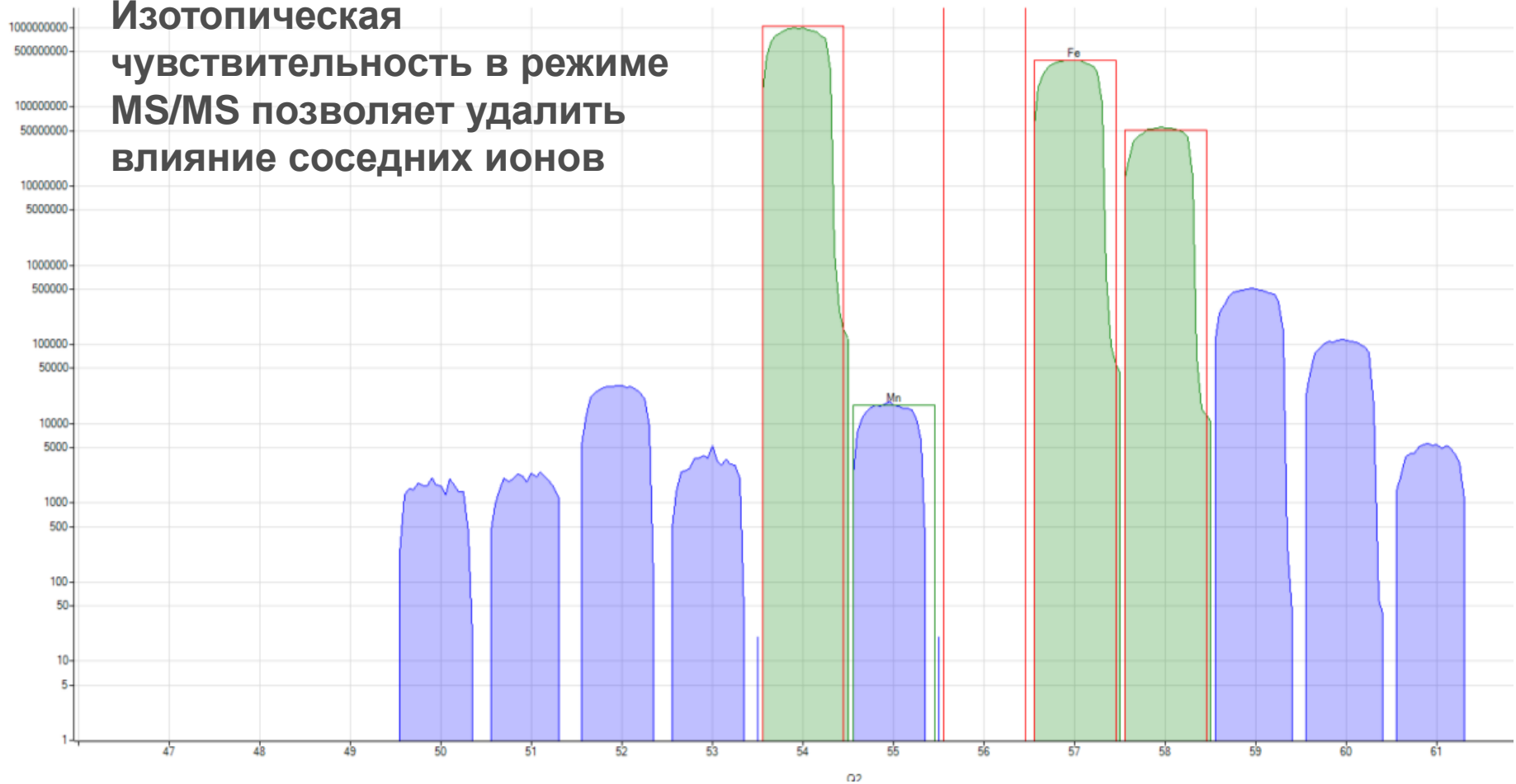
**Другие преимущества 8900 QQQ –
существенное изменение изотопической
чувствительности**

Изотопическая чувствительность Agilent QQQ-ICP-MS/MS: Измерение ^{55}Mn в матрице ^{56}Fe 1000ppm в режиме ICP-QMS

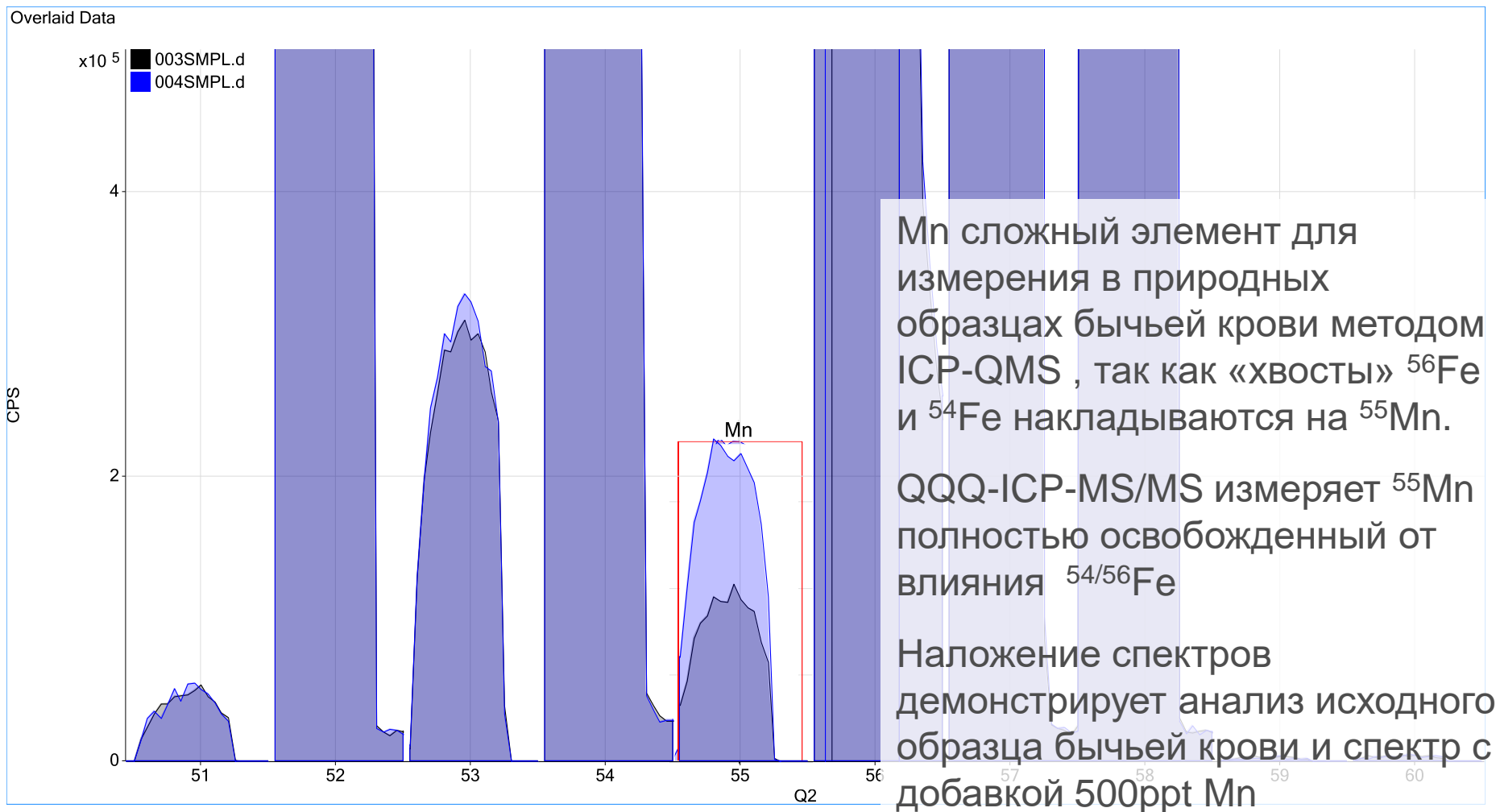


Изотопическая чувствительность в режиме MS/MS: измерение ^{55}Mn свободного от наложения ^{56}Fe 1000ppm Fe с использованием режима MS/MS

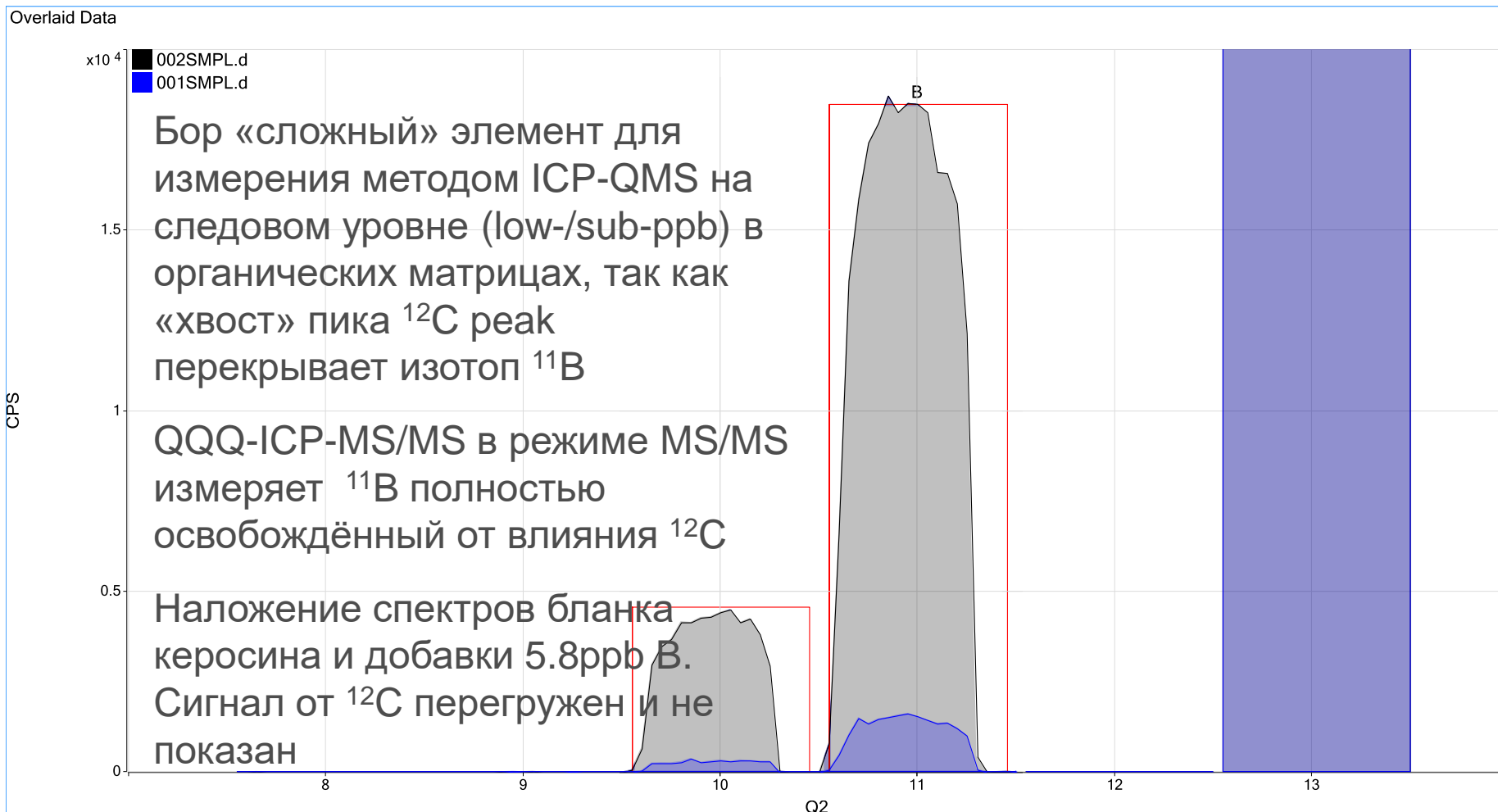
Изотопическая чувствительность в режиме MS/MS позволяет удалить влияние соседних ионов



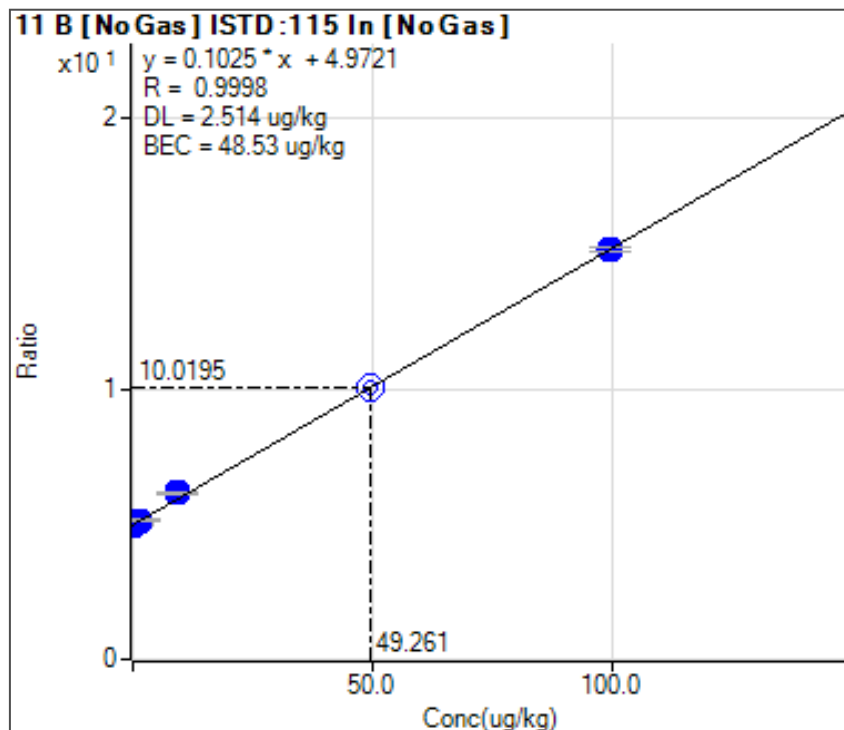
Другой тип образцов – Марганец в бычей крови



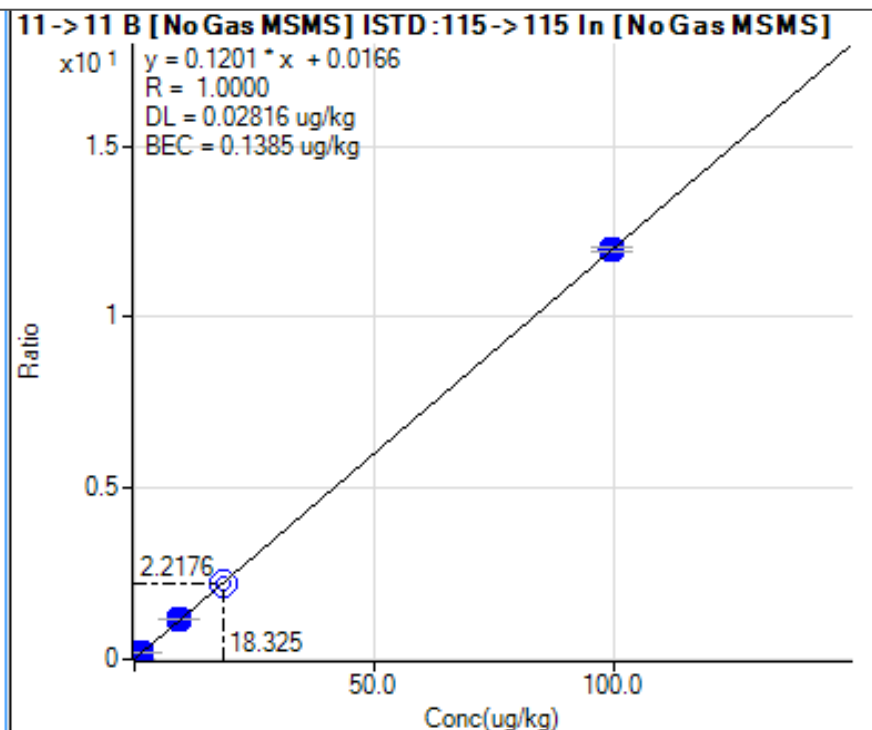
Измерение бора в органической матрице (керосин)



Измерение бора в органической матрице (керосин)



No gas single quad mode



No gas MS/MS mode

БЕС и DL значительно улучшились из-за отсутствия вклада ^{12}C в сигнал ^{11}B БЕС - 140ppt; DL 28ppt



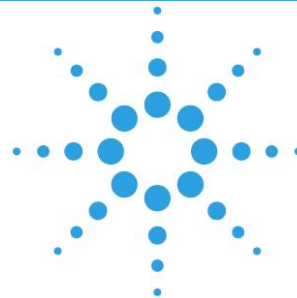
Устранение интерференций в сложных матрицах

Готовые решения компании Agilent Technologies



Reaction data for 70 elements using O₂, NH₃ and H₂ gases with the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS

Technical note



Trace level analysis of sulfur, phosphorus, silicon and chlorine in NMP using the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS

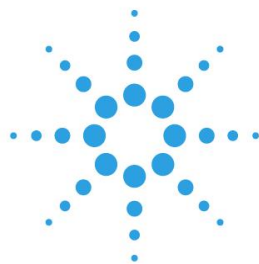
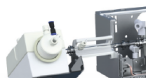
Application note

Semiconductor

Authors

Naoki Sugiyama and
Kazumi Nakano

Agilent Technologies, Japan



Ultra trace measurement of potassium and other elements in ultrapure water using the Agilent 8800 ICP-QQQ in cool plasma reaction cell mode

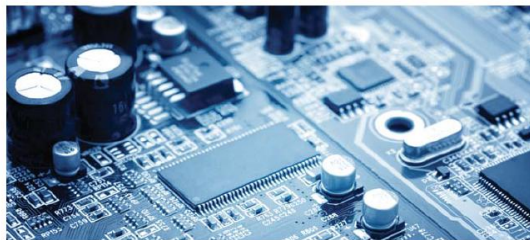
Application note

Semiconductor

Author

Katsuo Mizobuchi
Masakazu Yukinari

Agilent Technologies Japan Ltd



Introduction

The drive to downsize semiconductor components is relentless, as the industry responds to the market demands for more compact devices, faster



Application

2-Pyrrolidone (NMP), which has the chemical formula



Agilent Technologies

CAG EMEA FY15
Agilent Restricted
Page 64

Примеры уникальных возможностей тандемного ICP-MS/MS Agilent 8900

- ✓ **Окружающая среда** - анализ As и Se в присутствии редкоземельных элементов: устранение наложений REE^{++} на As^+ и Se^+
- ✓ **Высокочистые реактивы** - анализ высокочистых кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_4$ на содержание Ti и Zn: устранение наложений полиатомных ионов SO^+ , PO^+ и SO_2^+ на Ti^+ и Zn^+
- ✓ **Материаловедение** - P в Si матрице: устранение наложение SiH^+ и SiH_2^+ на P^+ .
- ✓ **Геохимия** – анализ редкоземельных элементов: устранение мешающего влияния оксидных ионов BaO^+ и REE-O^+ на REE^+
- ✓ **Пищевая продукция** - определение изотопного соотношения для S
- ✓ **Клинические исследования** - анализ Ti и Cr в крови и сыворотке: устранение влияния матричных элементов - S , P и C
- ✓ **Радиохимия** – анализ ^{129}I : устранение избранных интерференций от ^{129}Xe , анализ долгоживущих радионуклидов ^{93}Zr , ^{99}Tc , ^{135}Cs и т.д.
- ✓ **Биохимия** – определение следовых количеств S и P при анализе белков и пептидов



Agilent Technologies – мировой лидер в атомной спектроскопии



Agilent AAS



Agilent MP-AES 4210



Agilent ICP-OES 5110



Agilent ICP-QMS 7900



Agilent ICP-MS/MS 8900

Уникальное оборудование
для элементного анализа
от компании Agilent Technologies



Agilent Technologies

CAG EMEA FY15
Agilent Restricted
Page 66