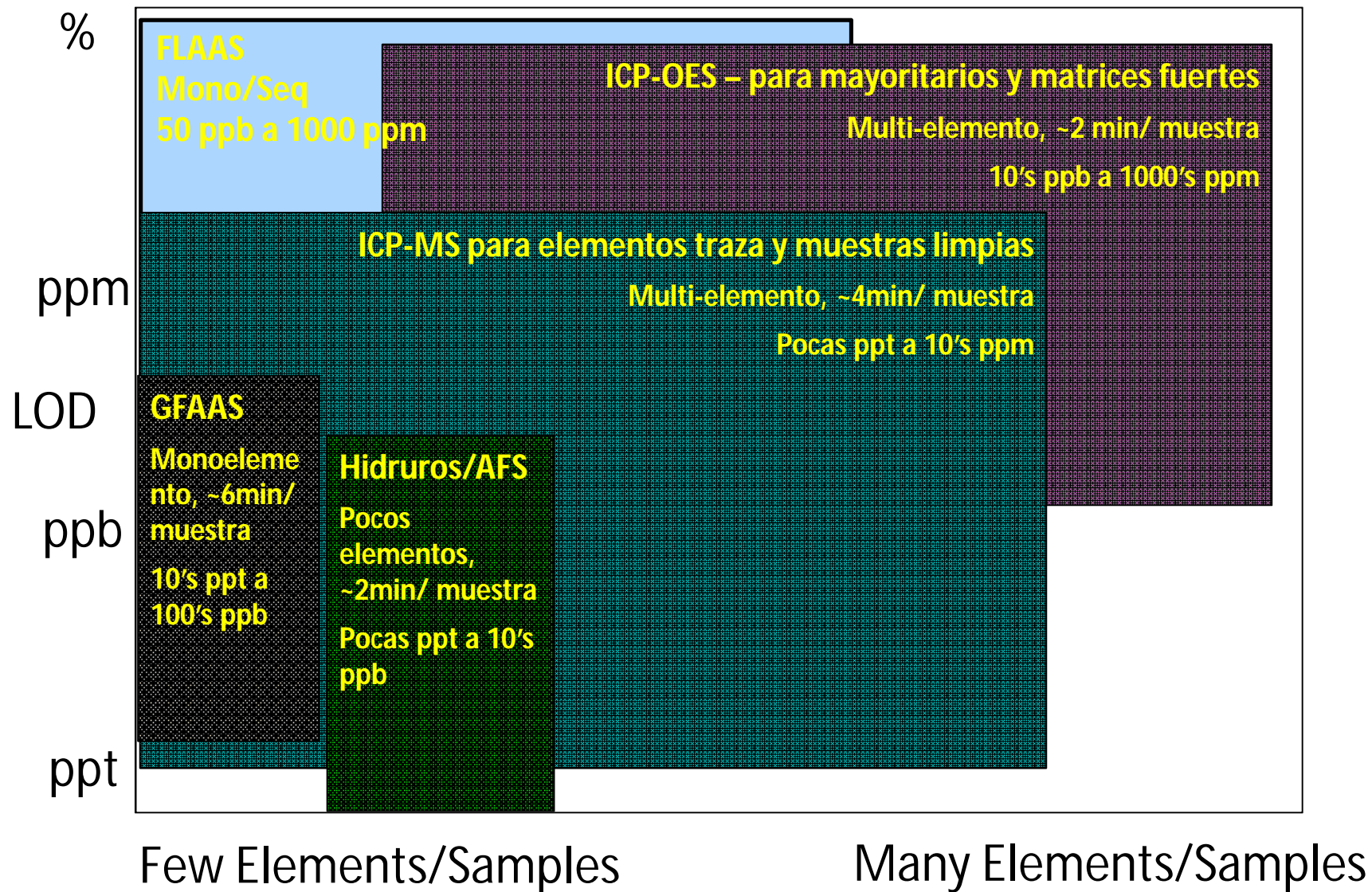


Principios básicos de la técnica ICP-MS

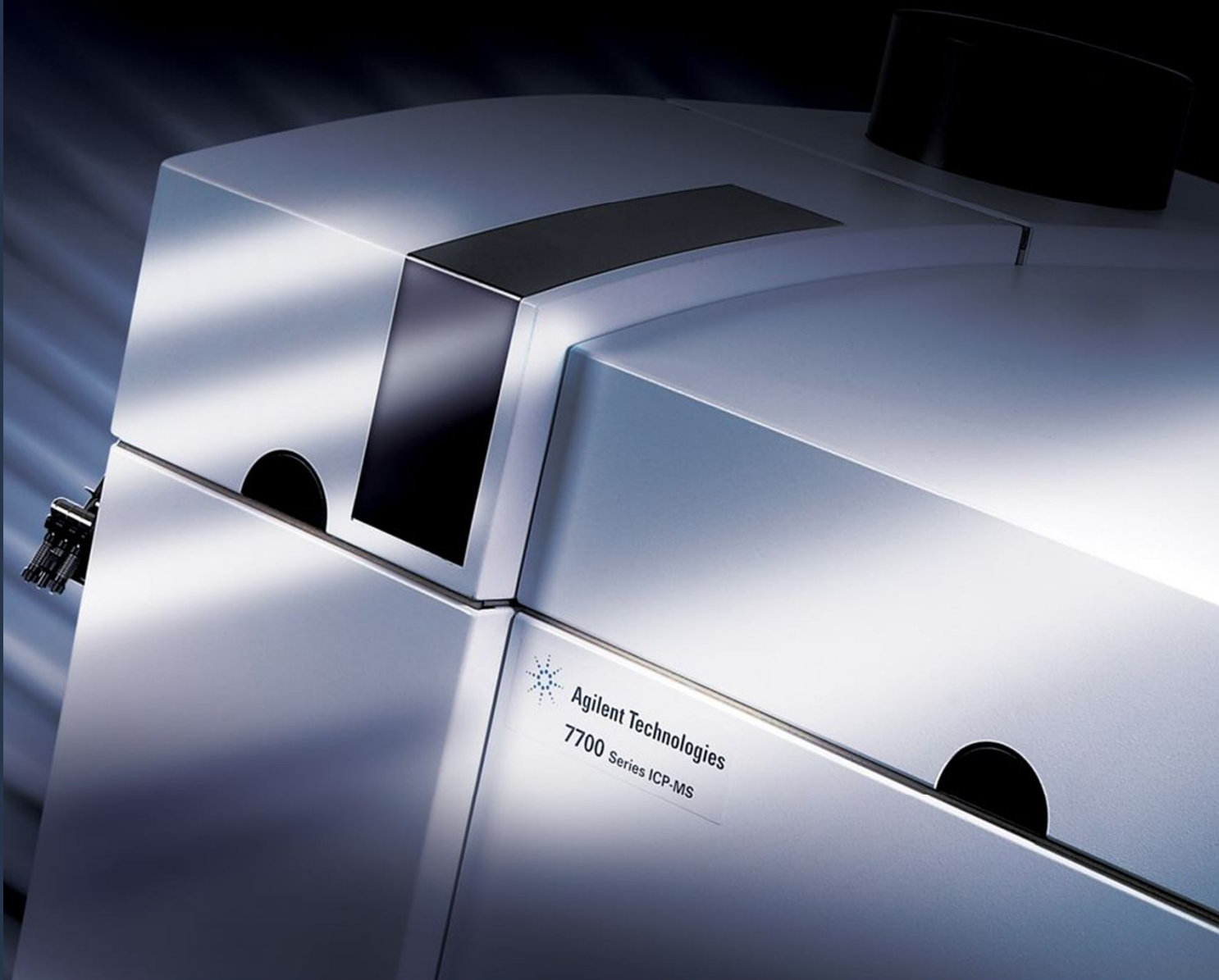


José Ángel Rodríguez Castrillón
Especialista ICP-MS

Técnicas de análisis elemental – Vision general



Parte 1 Introducción



¿Que es un ICP-MS?

Técnica de análisis elemental inorgánico

ICP - Inductively Coupled Plasma

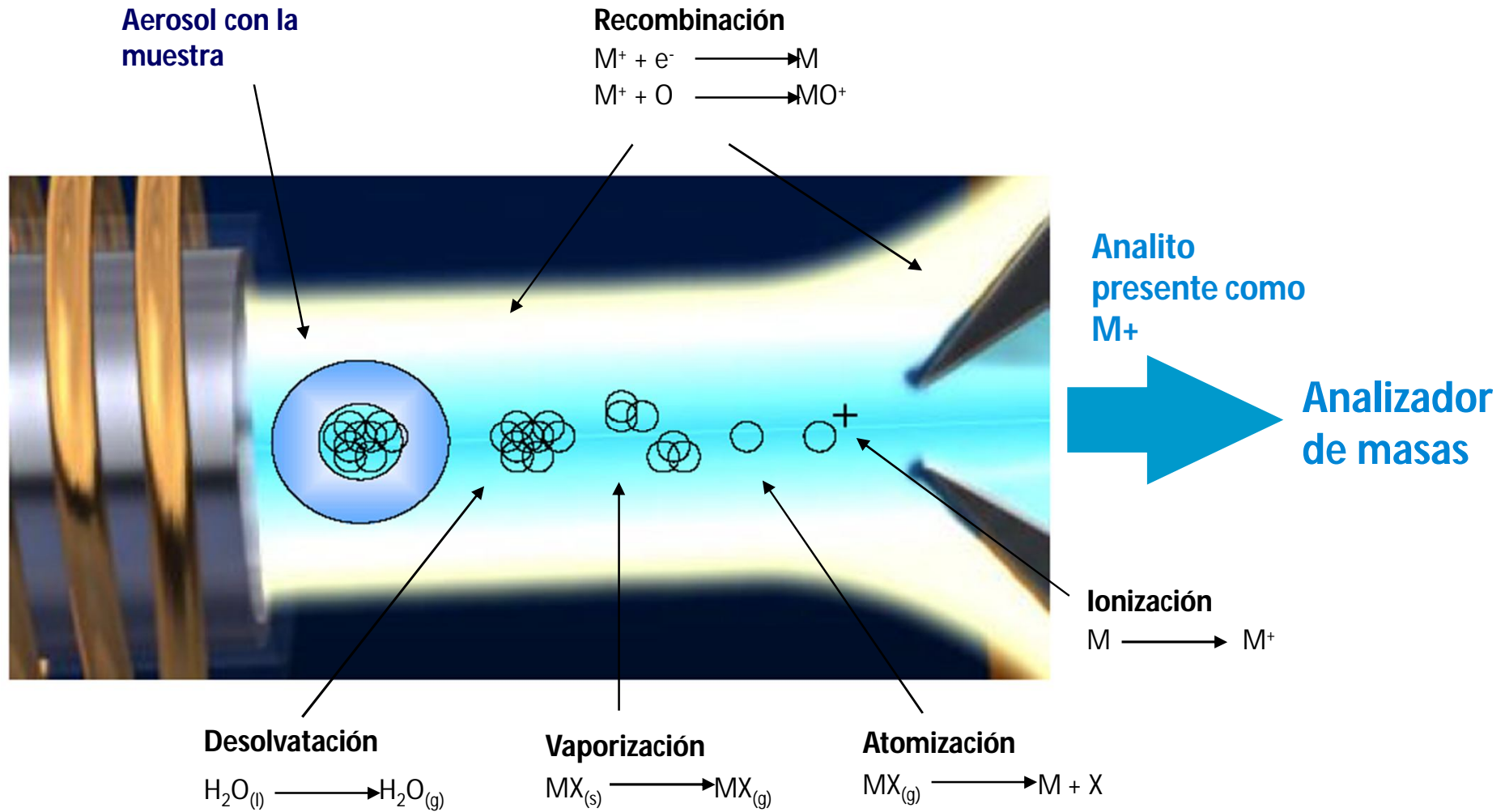
- Fuente de iones a alta T^a
- Decompone, atomiza e ioniza la muestra



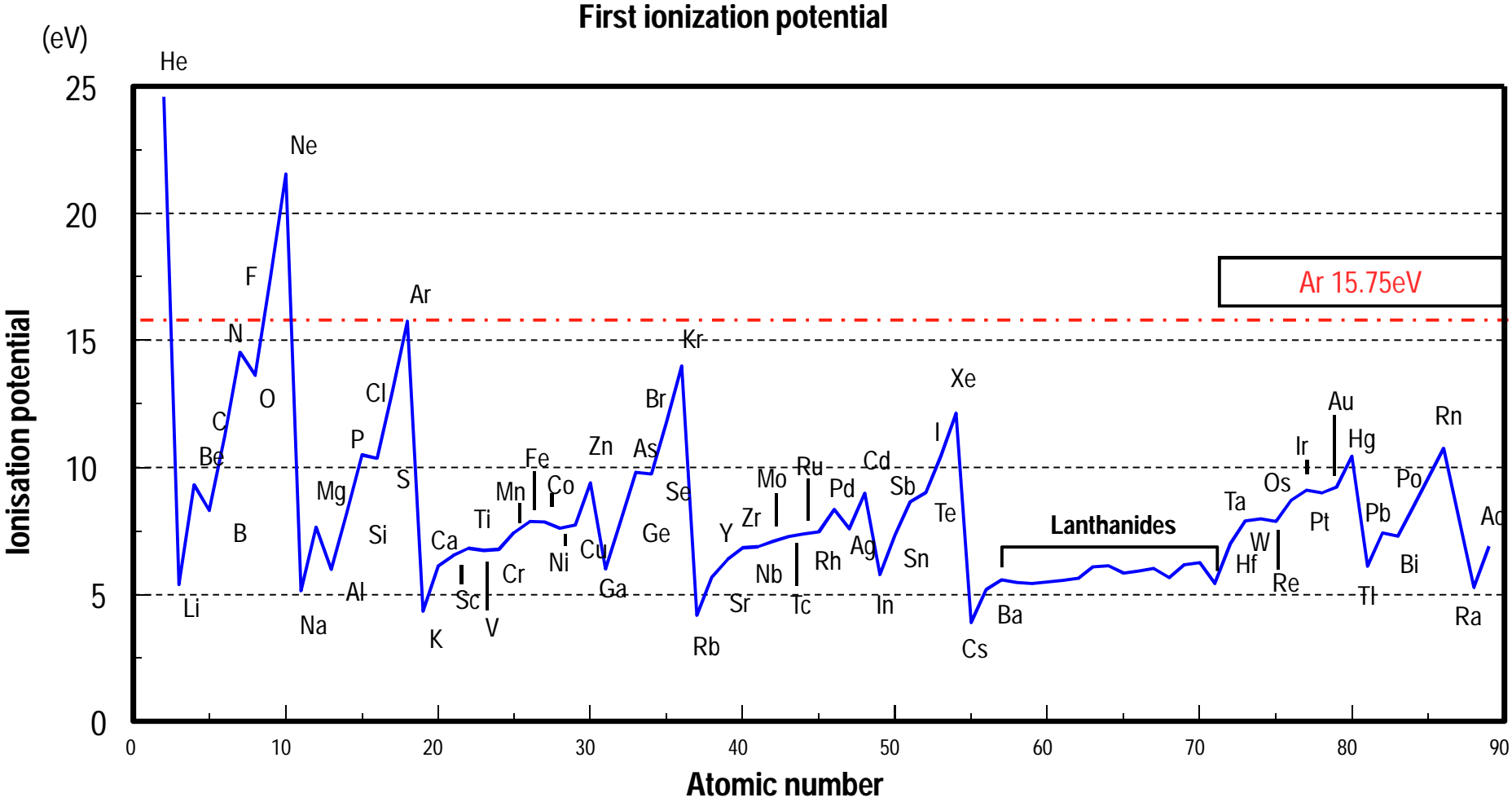
MS – Espectrómetro de masas

- Diferentes tipos de analizadores de masas (Qpole, TOF, DF)
- Intervalo de masas de 7 a 250 amu (Li a U.)
- Detector de modo dual (ppt a ppm)
- Proporciona información isotópica

El plasma ICP como fuente de ionización



Eficacia de ionización del plasma

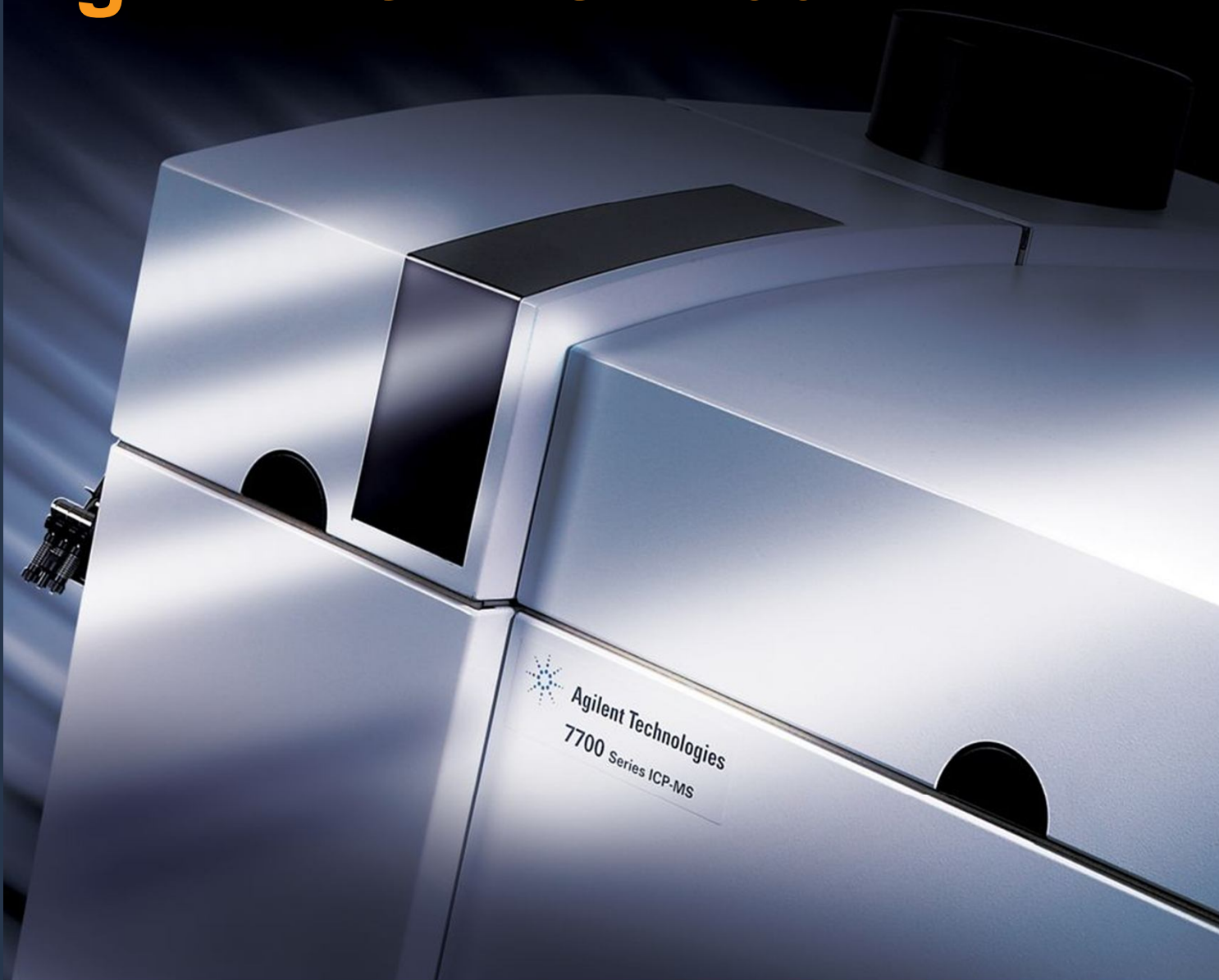


Limitaciones de la técnica de ICP-MS

A pesar de la gran evolución de las técnicas instrumentales en los últimos 20 años, todavía existen algunas limitaciones de la técnica:

- 1) Tolerancia del plasma: supresión de la ionización o problemas en la interfase (bloqueo de los conos y deriva de la señal) debido a muestras con alto contenido de matriz (>0.3%)
- 2) Presencia de interferencias espectrales derivadas de la matriz: varían en función de la composición de las muestras. Generalmente son variables y desconocidas.
- 3) Rango lineal limitado, especialmente cuando se trabaja en muy diferentes niveles de concentración (configuración de alta sensibilidad para elementos ultratraza, podría saturar la señal de mayoritarios).

Parte 2 Agilent ICPMS 7700



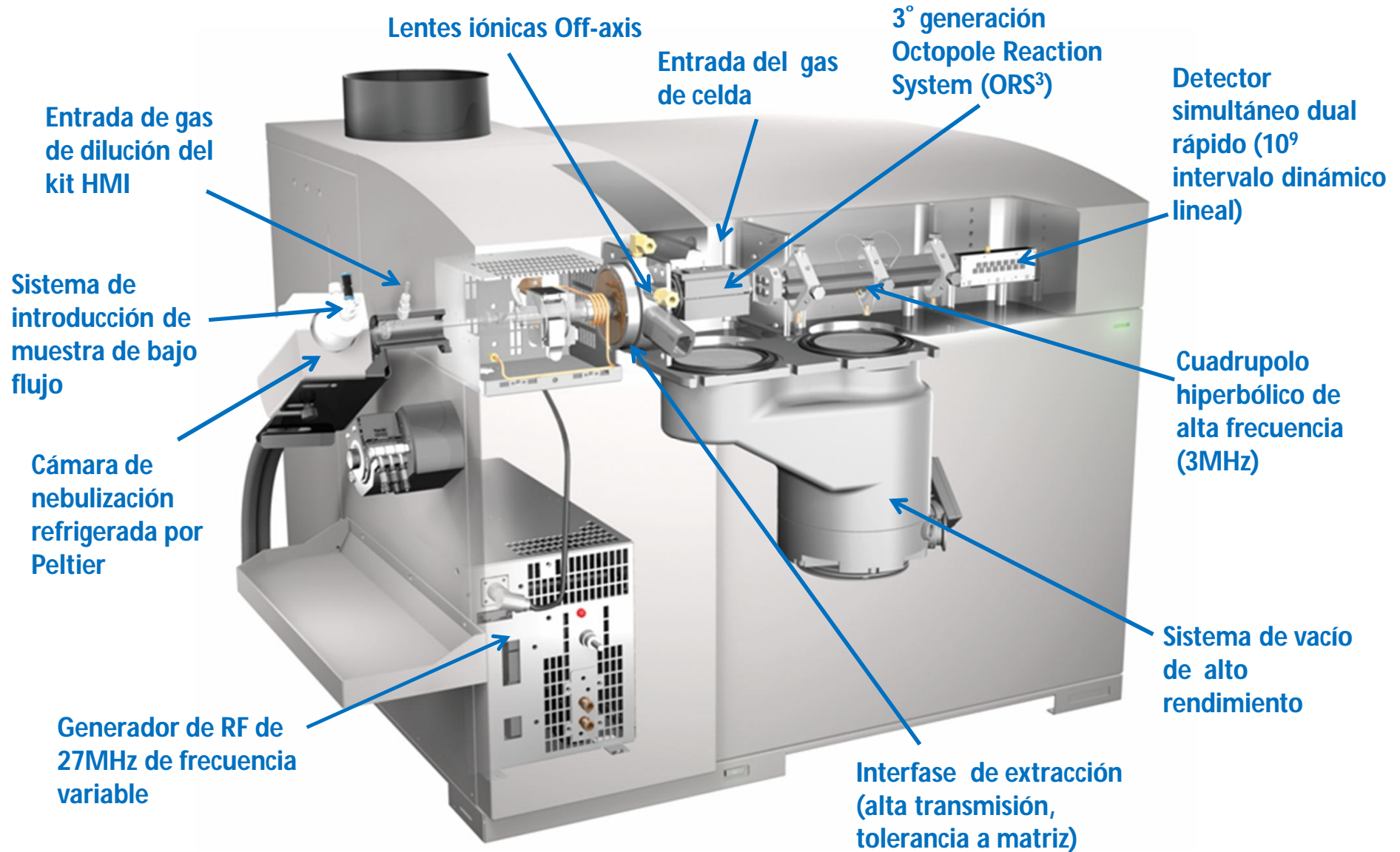
Agilent. Historia de Innovación en ICP-MS

- 1987 – PMS 100 introduced** – First computer-controlled ICP-MS
- 1988 – PMS 200 introduced** – Second generation ICP-MS with off-axis Qpole lens
- 1989 – 1st ETV accessory for semicon analysis by ICP-MS**
- 1990 – PMS 2000 introduced** – Omega off-axis lens. Lowest random background ICP-MS
- 1992 – ShieldTorch interface developed** - Ar interferences virtually eliminated in cool plasma, enabling ppt analysis of K, Ca, Fe by ICP-MS
- 1994 – 4500 Series introduced** - World's first benchtop system. Hyperbolic profile quad, motorized torch XYZ, cool plasma
- 1998 – First real time ICP-MS chromatographic software – PlasmaChrom. T-mode reaction interface introduced**
- 1999 – 4500 Series 100, 200 & 300 introduced:** 1st applications-specific ICP-MS.
- 2000 – Agilent 7500 Series introduced** - 7500a, 7500i and 7500s - the next generation in ICP-MS instrumentation. 9 orders detector range
- 2001 – Agilent 7500c launched** – 1st generation ORS for high matrix samples.
- 2002 – New digital generators and LAN control introduced.** First commercial GC-ICP-MS interface.
- 2003 – Agilent 7500cs launched** – 2nd generation ORS for high purity semicon samples.
- 2004 – Agilent 7500ce launched** – 2nd generation ORS for high matrix samples.
- 2005 – Low flow cell gas MFC's for Xe NH₃, O₂, etc added to 7500ce/cs.**
- 2006 – Agilent acquires 100% of Agilent/Yokogawa joint venture**
- 2007 – Agilent 7500cx introduced:** He only mode ICP-MS
- 2008 – High Matrix Interface developed** – enables 2% TDS samples to be run by ICP-MS
- 2009 – Agilent 7700 Series introduced** – replaces 7500 Series. MassHunter Software introduced - common platform with other Agilent MS. ISIS-DS Discrete sampling system, for ultra high throughput analysis



Agilent 7700 Series

Agilent 7700x ICP-MS con Octopole Reaction System (ORS³)



Características únicas del 7700x

Temperatura del plasma más alta que ningún otro ICP-MS

- Sistema de introducción de muestra de bajo flujo (0.15mL/min, frente a 1mL/min en otros sistemas)
- Cámara de spray con temperatura controlada
- Antorcha con mayor ID (2.5mm, comparado con 1.8 – 2.0mm en otros sistemas)
- Generador de RF de estado sólido y alta eficacia (algunos ICP-MS aun emplean sistemas de válvulas).

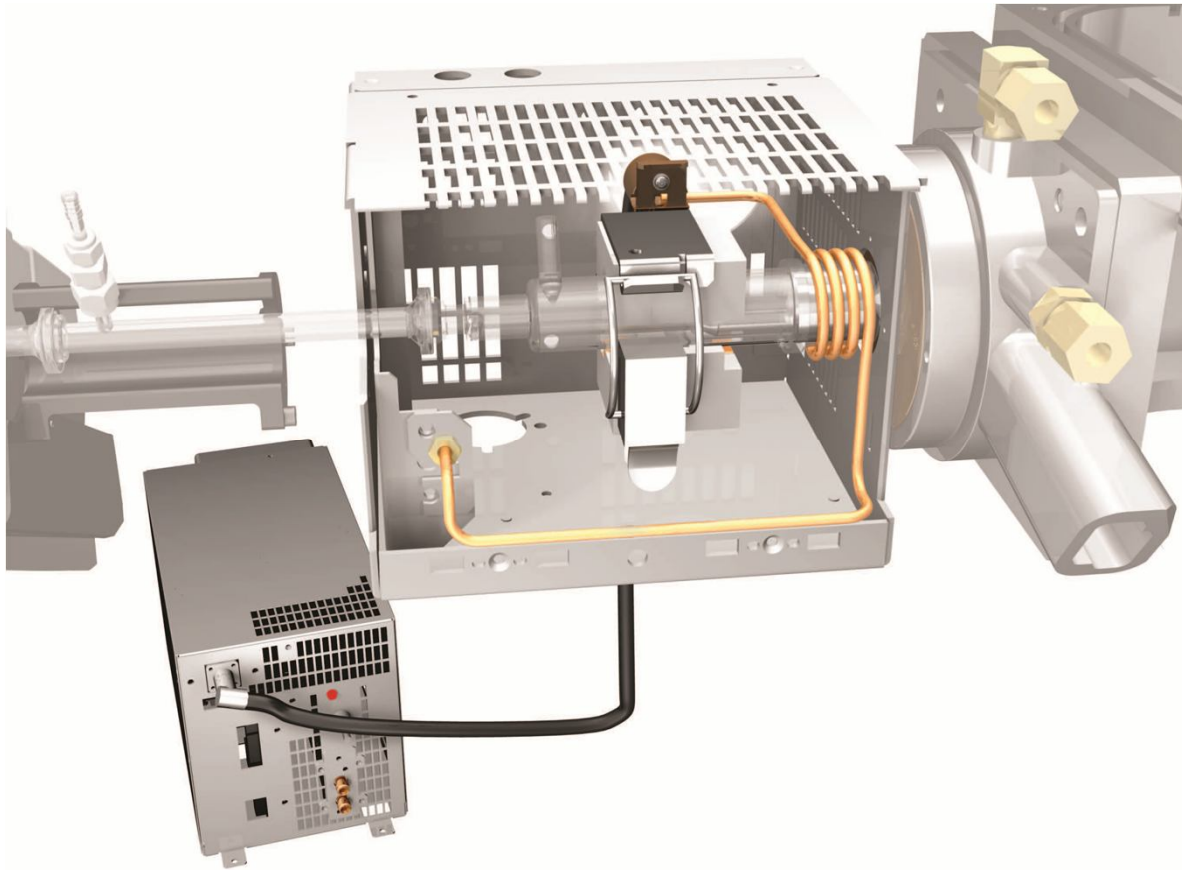
Unica celda de colisión / reacción capaz de eliminar eficazmente todas las interferencias en modo He

- Debido a un excepcional control de la energía de los iones proporcionado por el sistema ShieldTorch System, combinado con un compacto y bien focalizado haz iónico proporcionado por la celda octopolar

Mayor intervalo dinámico lineal que ningún otro ICP-MS

- 9 órdenes de rango dinámico lineal verdaderos.
- Otros sistemas emplean lentes de desenfoque, incremento de resolución, atenuación del detector o interfases alternativas para alcanzar el mismo rango de concentración.

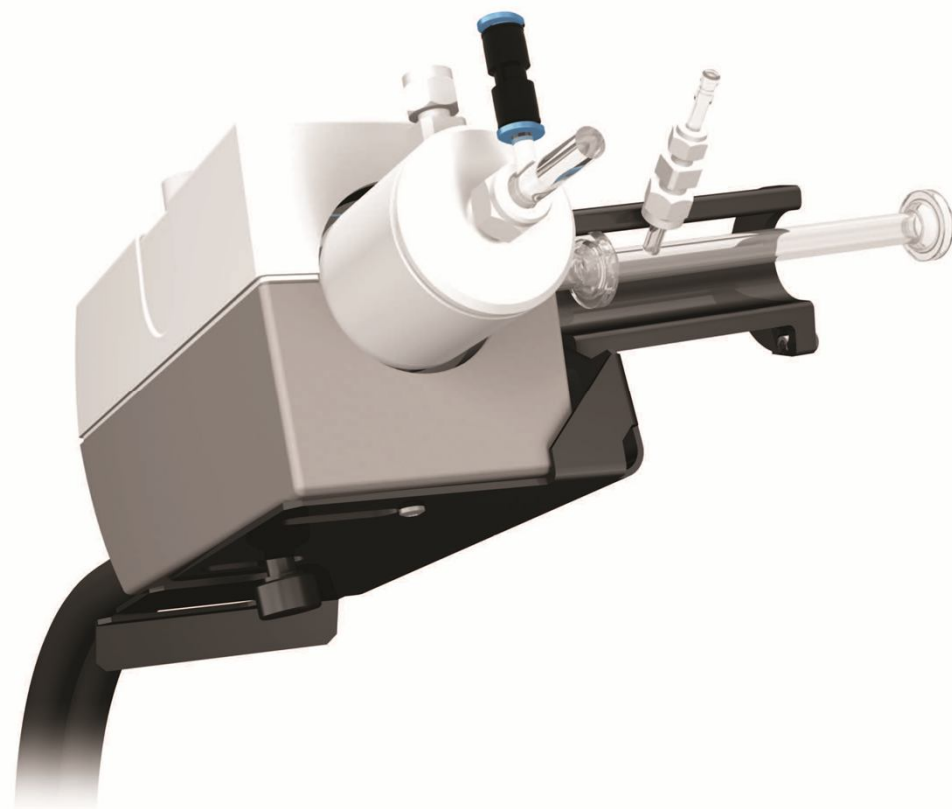
Nuevo Generador de RF



El nuevo generador de RF del 7700 trabaja mediante frecuencia variable controlada electrónicamente para ajustar la impedancia de forma instantánea.

Esto significa que el 7700 puede cambiar de agua pura a orgánicos volátiles sin perturbar el plasma

Introducción de muestra – HMI estándar en el 7700x



Introducción de muestra es:

- Bajo flujo (típicamente 0.15mL/min)
- Temperatura estabilizada (cámara del aerosol enfriada por Peltier)

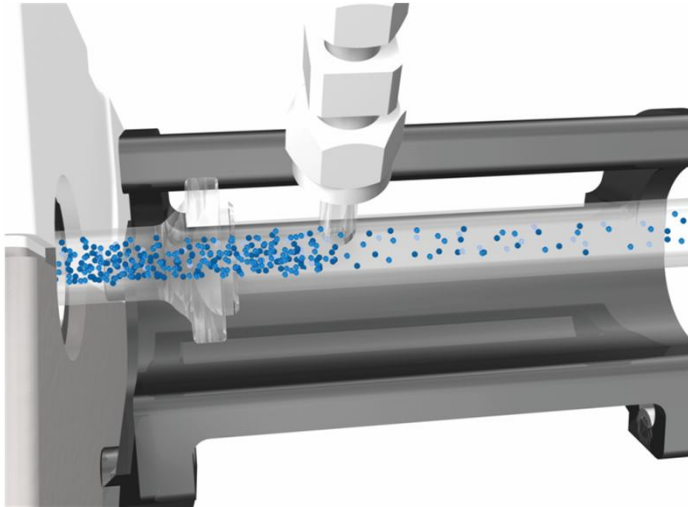
Kit HMI (High Matrix Introduction) como estándar en el modelo 7700, permitiendo la configuración automática del plasma y mucha mayor tolerancia a la matriz

Sample Introduction and Plasma

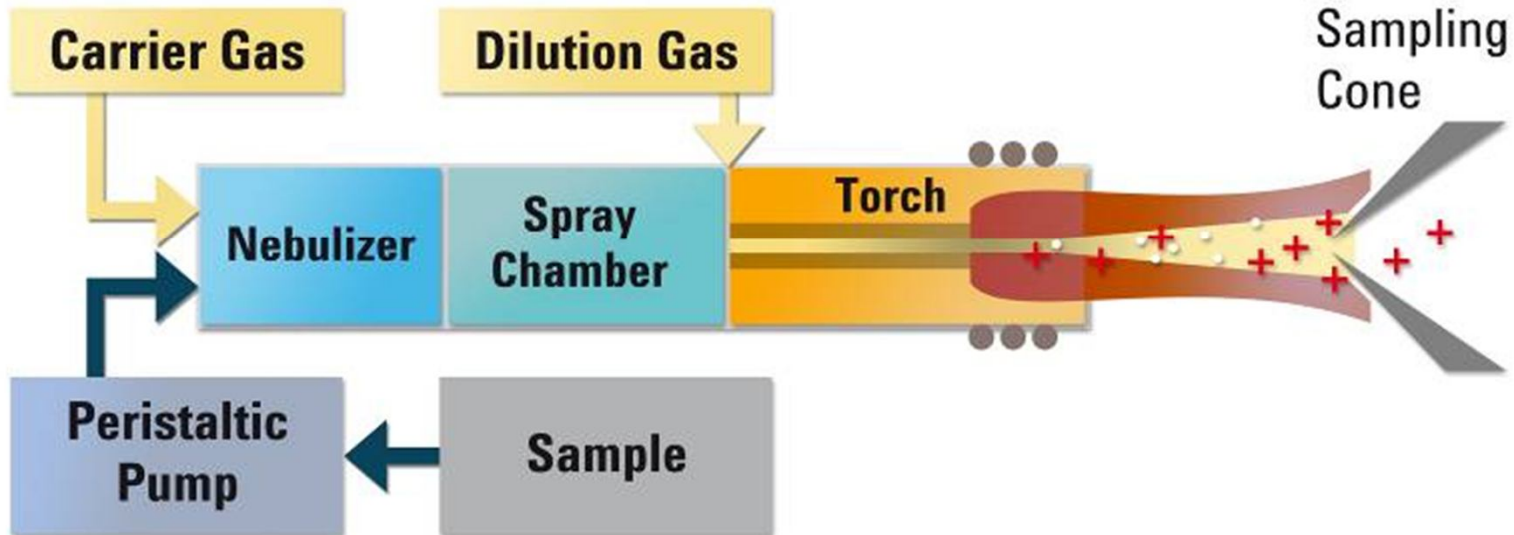
[Sample Intro.avi](#)



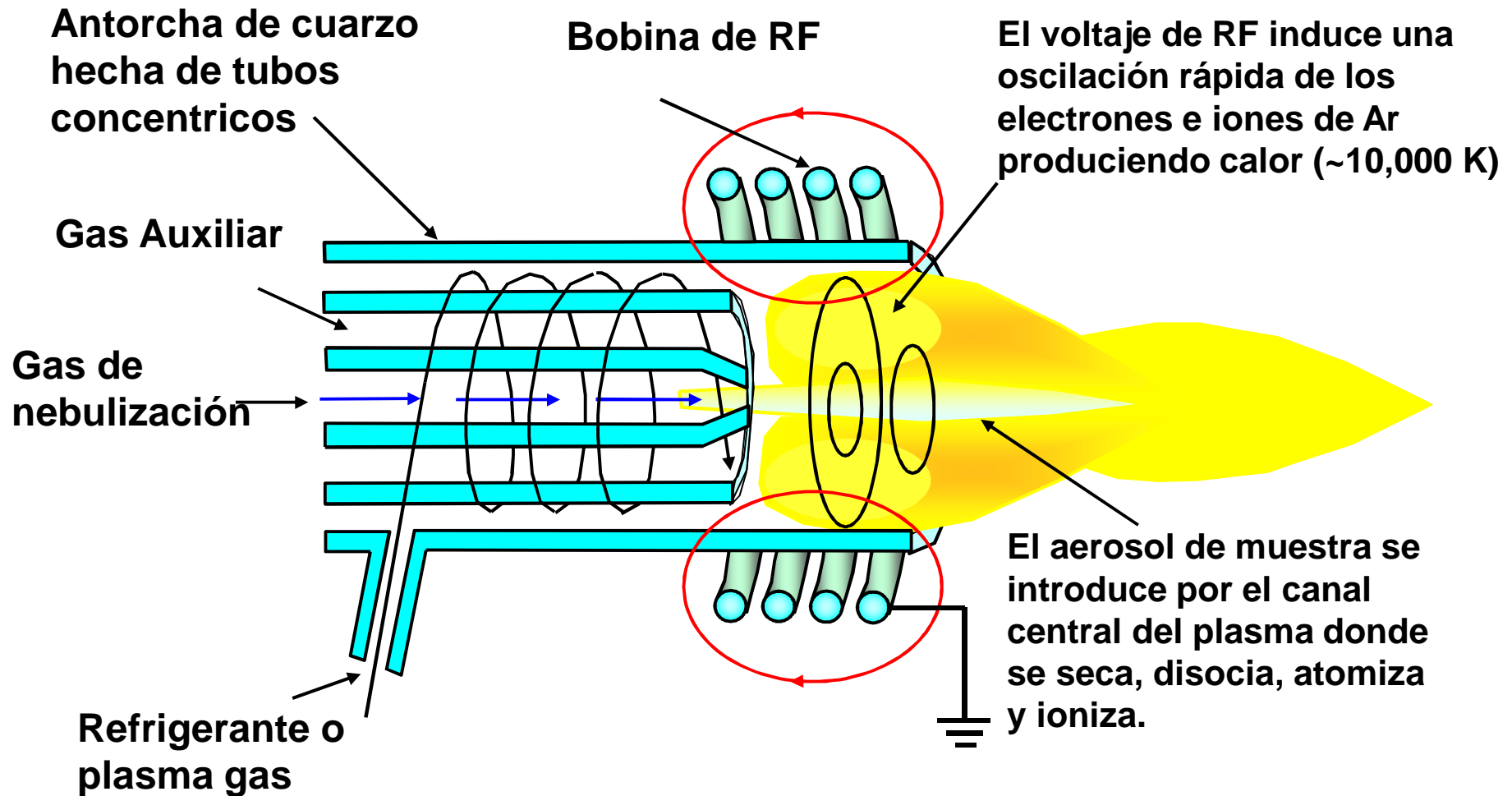
High Matrix Introduction Kit (HMI) – Como funciona



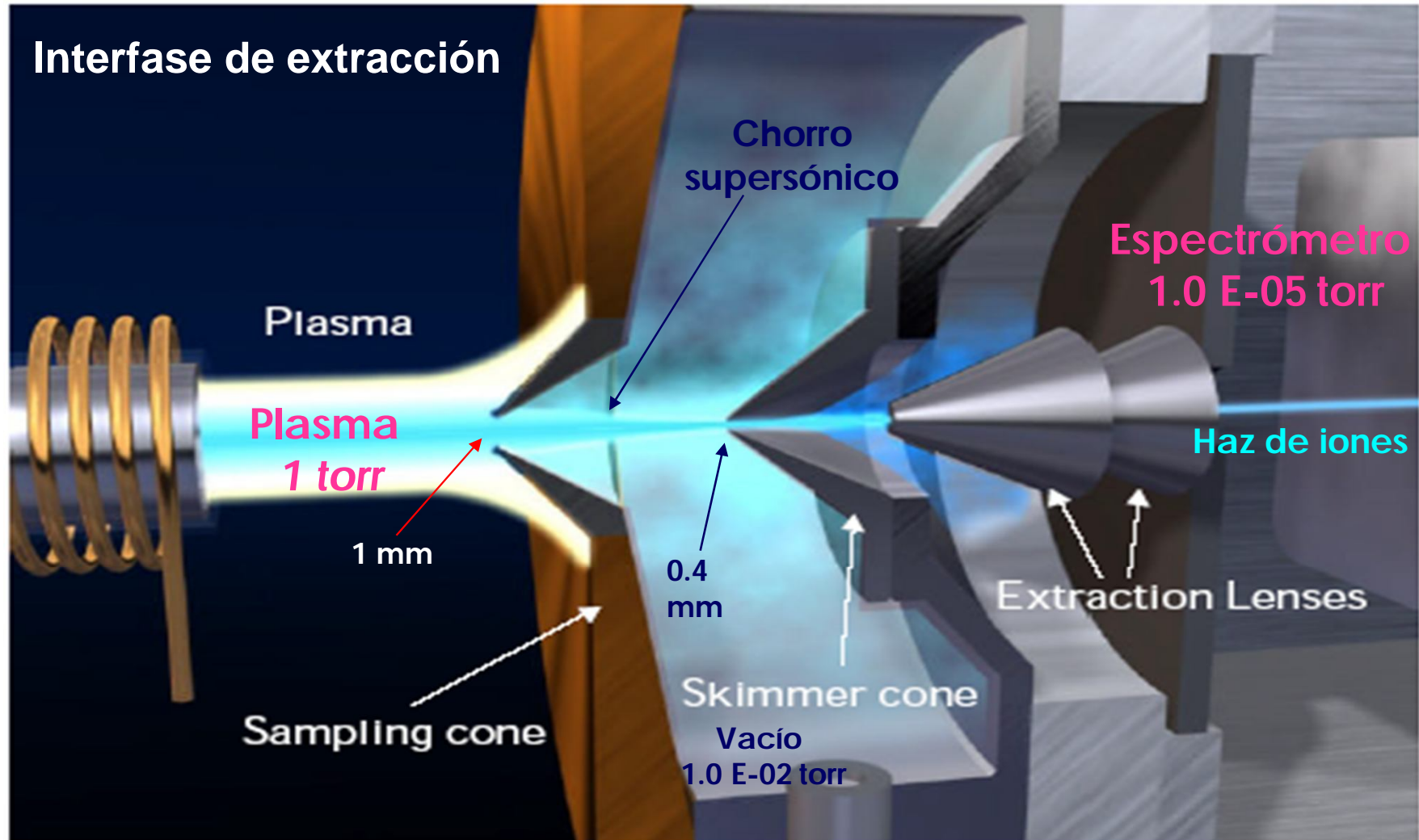
HMI es un sistema de dilución del aerosol
Diluye la muestra utilizando un flujo de argón,
añadido después de la cámara de nebulización
Aumenta tolerancia a matriz 10x



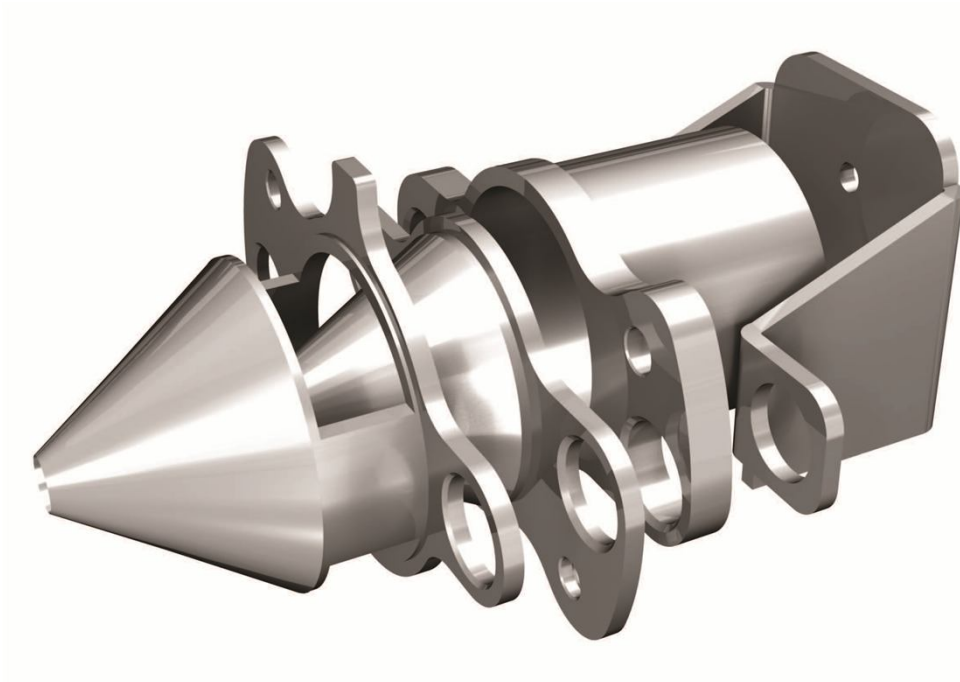
La antorcha del ICP



La interfase



Nuevo diseño de lentes iónicas

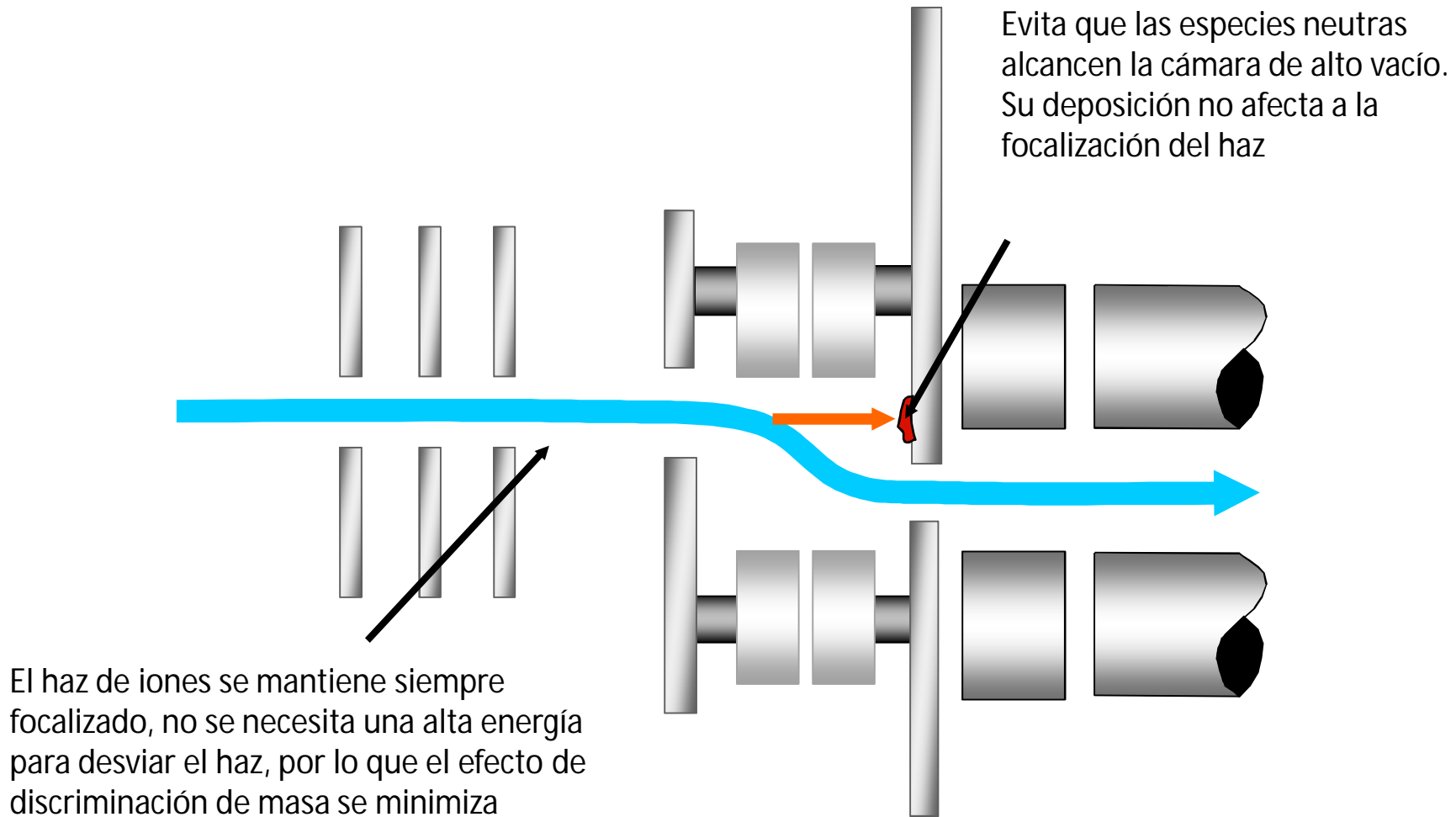


La serie 7700 usa lentes Extract y Omega (off-axis) combinadas, similar al 7500

Las lentes están situadas fuera de la región de alto vacío (previo a la "gate-valve"), ofreciendo un acceso rápido y simple para tareas de mantenimiento.

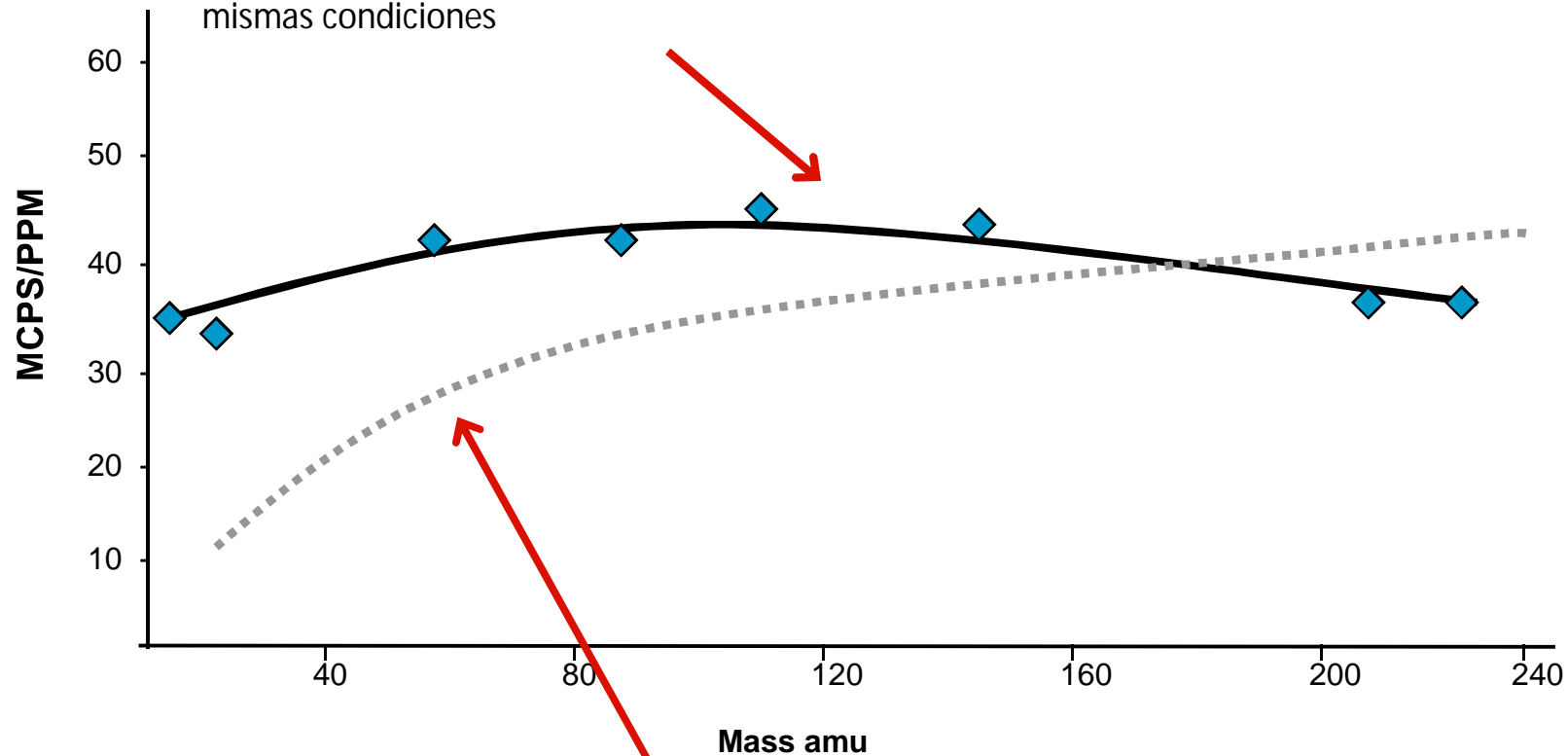
Pero las lentes del 7700 ofrecen una mejor transmisión iónica y menores fondo, lo que mejora significativamente los LODs

Diseño de lentes Off-Axis (Omega II)



Resultado – Respuesta molar uniforme

Curva de respuesta de un ICP-MS 7500. La sensibilidad es uniforme en función de la masa del ion. Esto significa que el instrumento tiene unos LDs consistentes para todos los elementos bajo unas mismas condiciones

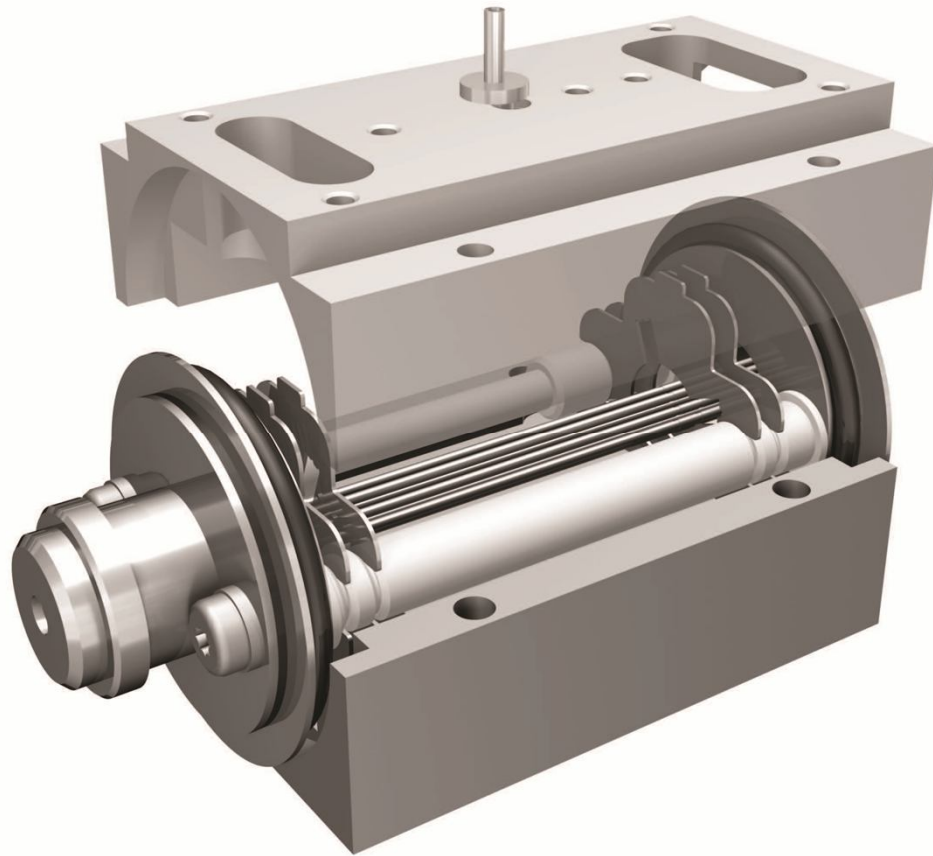


Respuesta molar típica de un ICP-MS con "neutral stop". Menor sensibilidad a masas bajas. Peores LDs para elementos de baja masa y mayor discriminación de masa, afectando a la medida de relaciones isotópicas, ISTD, etc

La interfaz y lentes iónicas

[Interface.avi](#)

Nuevo sistema de colisión octopolar (ORS³) para la eliminación de interferencias



El 7700 lleva una nueva celda de colisión/reacción, que es:

- Barras 18% más largas
 - ID 15% menor
- y trabaja a
- 16% mayor presión
 - 20% mayor frecuencia

Modo Reacción

Un gas reactivo (NH_3 , H_2 , CH_4 , O_2 etc) reacciona con la interferencia y la convierte en otras especies (de $\neq m/z$) eliminando la interferencia.

pero... Limitaciones:

- ✓ **Condiciones de la celda de reacción:** seleccionadas para eliminar la interferencia de interés.
- ✓ **Un solo gas reactivo no elimina todas las interferencias** – Múltiples gases para múltiples analitos
- ✓ **Muy eficiente** – reducción de 9 órdenes de magnitud.
- ✓ Se debe identificar la interferencia – **no adecuado para matrices desconocidas** (\neq gas; \neq matriz)
- ✓ Funciona bien para las **interferencias poliatómicas tipo “plasma-based”**
- ✓ Debe ser una interferencia sencilla – **no adecuado para matrices complejas**
- ✓ La interferencia debe ser constante – **no adecuado para matrices variables**
- ✓ El gas reacciona también con la matriz y analitos para crear nuevas e impredecibles interferencias - no adecuado para matrices complejas

Gases reactivos no son adecuados para análisis multielemental en matrices complejas y de alta variabilidad

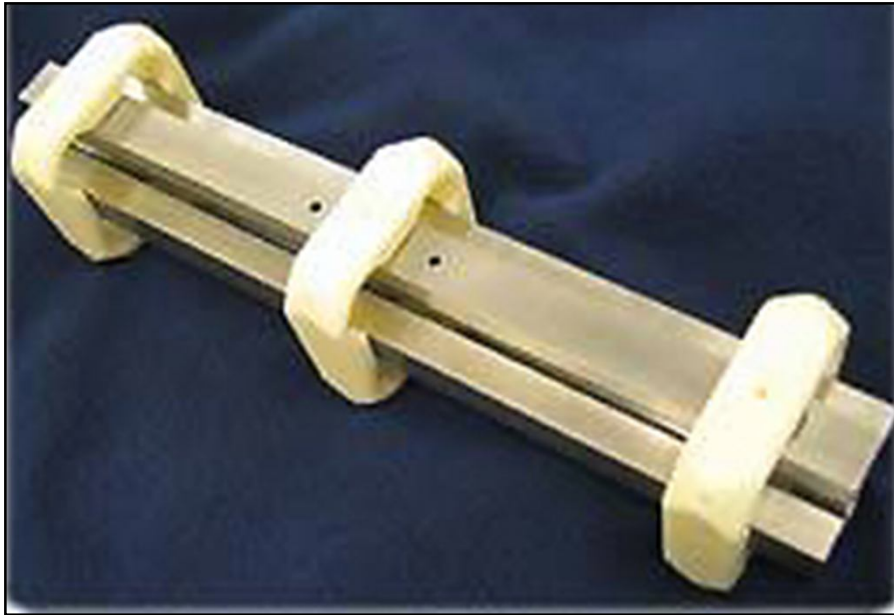
Modo de Colisión

Un gas de celda inerte (He) colisiona con el ion en la celda. Los iones poliatómicos (puesto que tienen un mayor tamaño) colisionan más, perdiendo más energía - son entonces eliminados por “Kinetic Energy Discrimination (KED)”

- ✓ Se eliminan múltiples interferencias en múltiples masas, bajo las mismas condiciones
- ✓ No se seleccionan unas condiciones de celda para cada pareja analito/interferencia
- ✓ No se necesita conocer las especies interferentes a eliminar – **ideal para muestras desconocidas**
- ✓ He es inerte – no reacciona con la matriz de la muestra – **no se forman nuevas interferencias**

Limitaciones: Menos eficaz para eliminar interferencias tipo “plasma-based” que el H₂. Ej. ArAr⁺ en Se 80 (aunque se miden niveles de ppt para Se 78 en modo colisión)

Separación de iones



Cuadrupolo MS

- Separar los iones en función de su relación masa/carga
- Resolución a la unidad de masa
- De lejos el sistema de MS más utilizado
- Puede cambiarse muy rápidamente
- No todos los QP's son iguales (hiperbólicos proporcionan mejor resolución y sensibilidad)



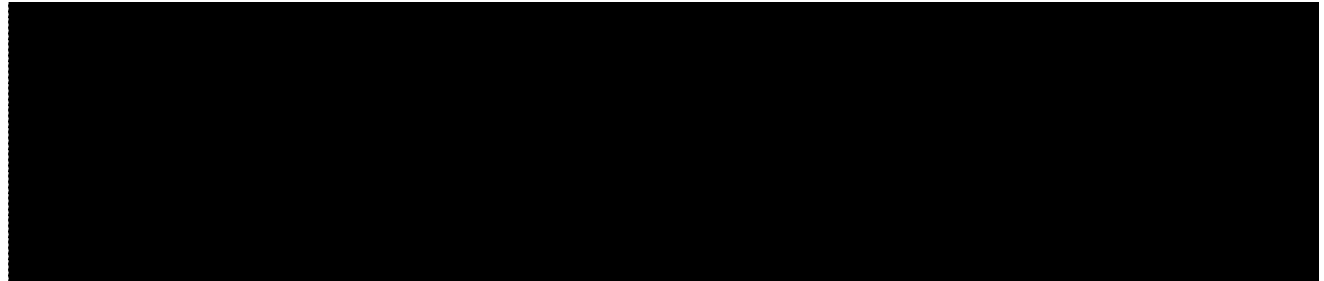
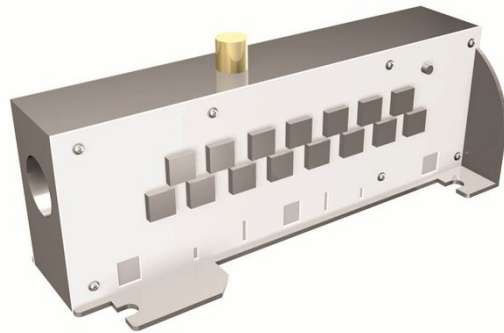
Quadrupolo

[Quad.avi](#)

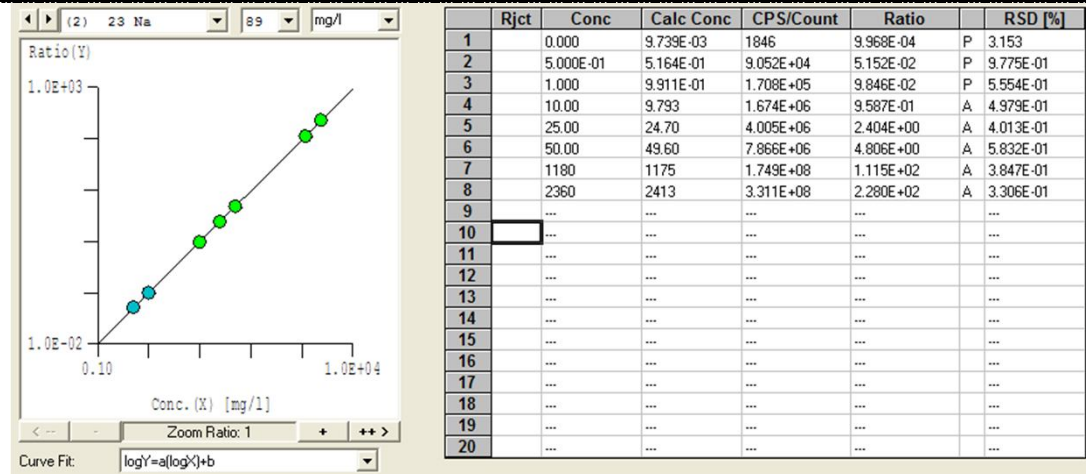


Agilent Technologies

Detector de 9 órdenes de IDL



✓ También tiene un dwell time mínimo más pequeño (0.1ms en ambos modos)

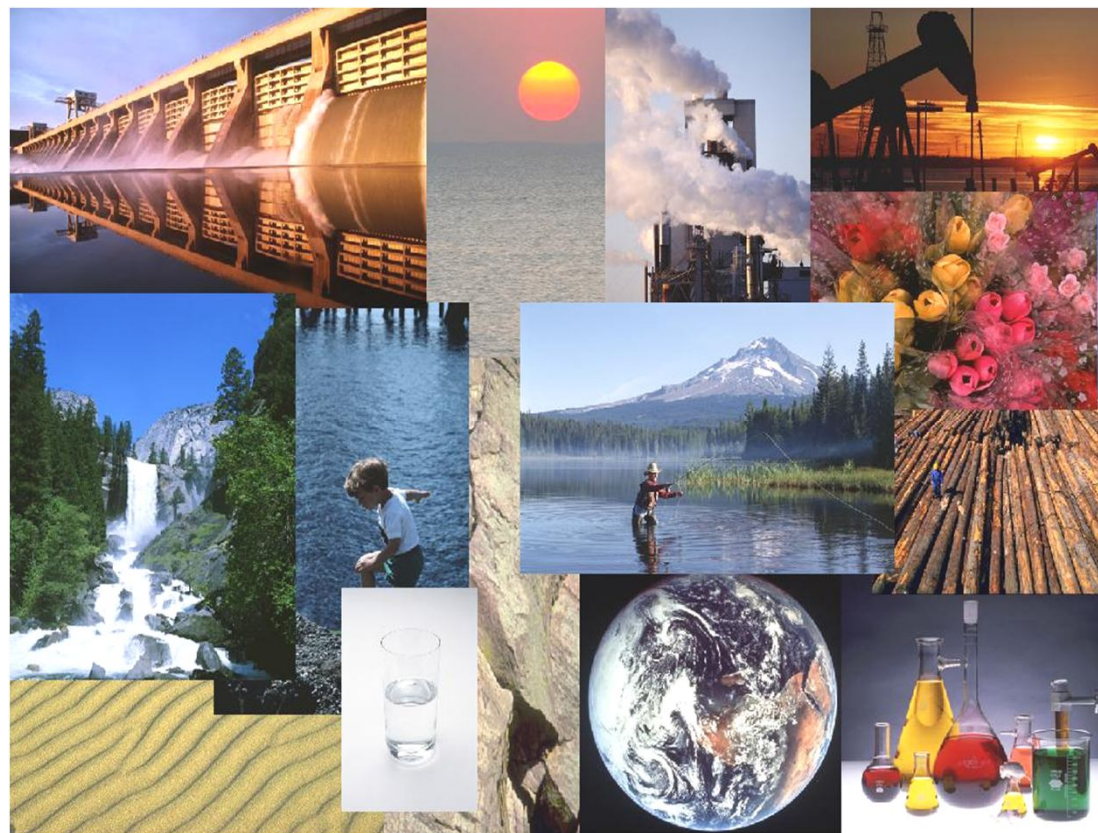


✓ Elementos mayoritarios a 100's ppm pueden ser medidos en las mismas condiciones que elementos traza a ppts, ppbs, **sin** que el usuario tenga que cambiar condiciones o configuración del HW.

✓ Calibración de Na – punto más alto 2360ppm

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

- El ICP-MS es una técnica de análisis elemental rápida, de alta sensibilidad y multielemento.
- Sus campos de aplicación son:
 - Medioambiente
 - Alimentación
 - Semiconductores
 - Clínico
 - Químico/Petroquímico
 - Farmacéutico
 - Productos manufacturados
 - Forense
 - Geología
 - Nuclear
 - Academico/Investigación

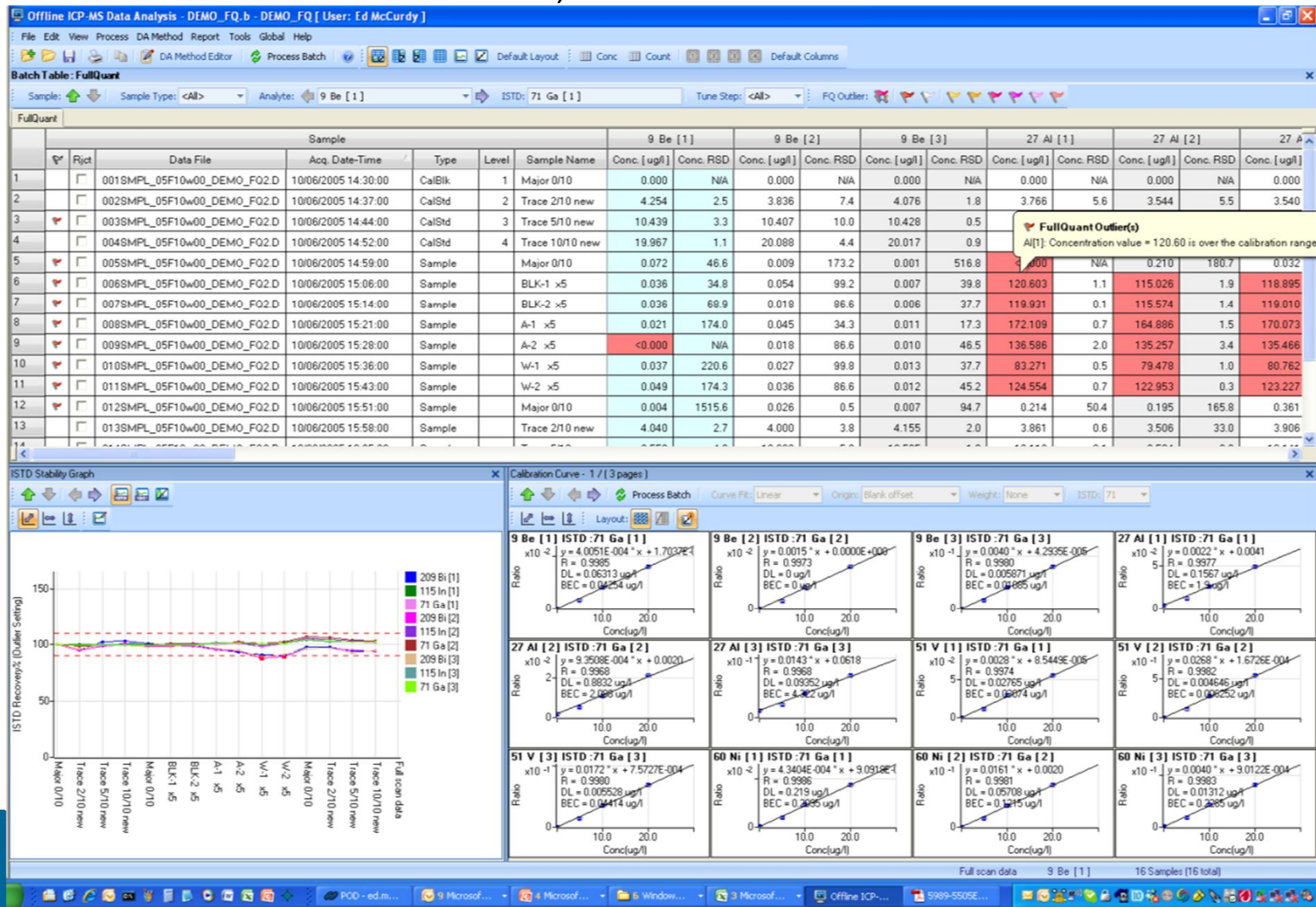


Parte 3 Mejoras de Software y Hardware



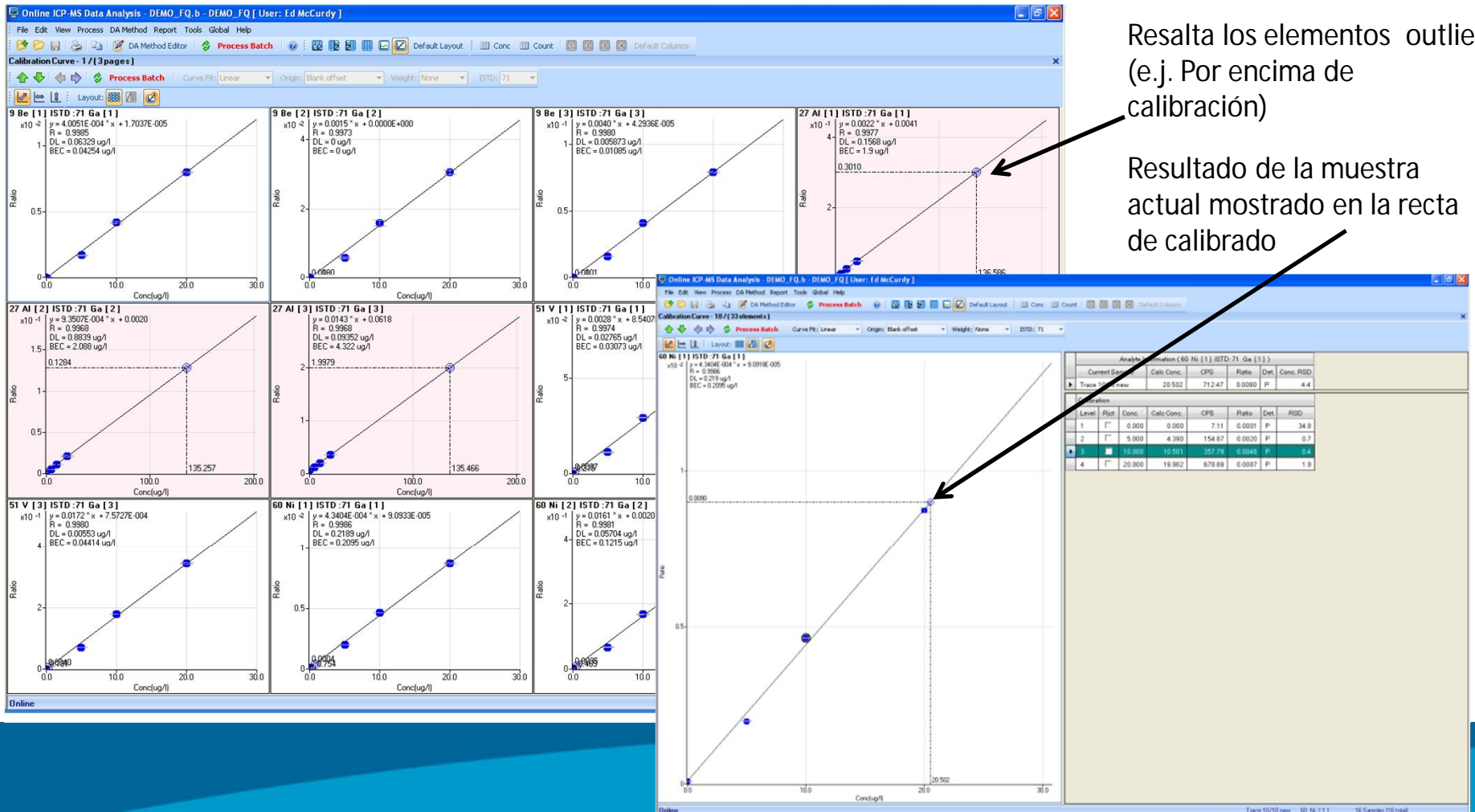
Ventana de análisis de datos (MassHunter)

- Tabla de datos en lote con actualización a tiempo real durante la secuencia y visualización directa en pantalla de los fallos de los QC (e.g. Resaltando resultados fuera de calibración)



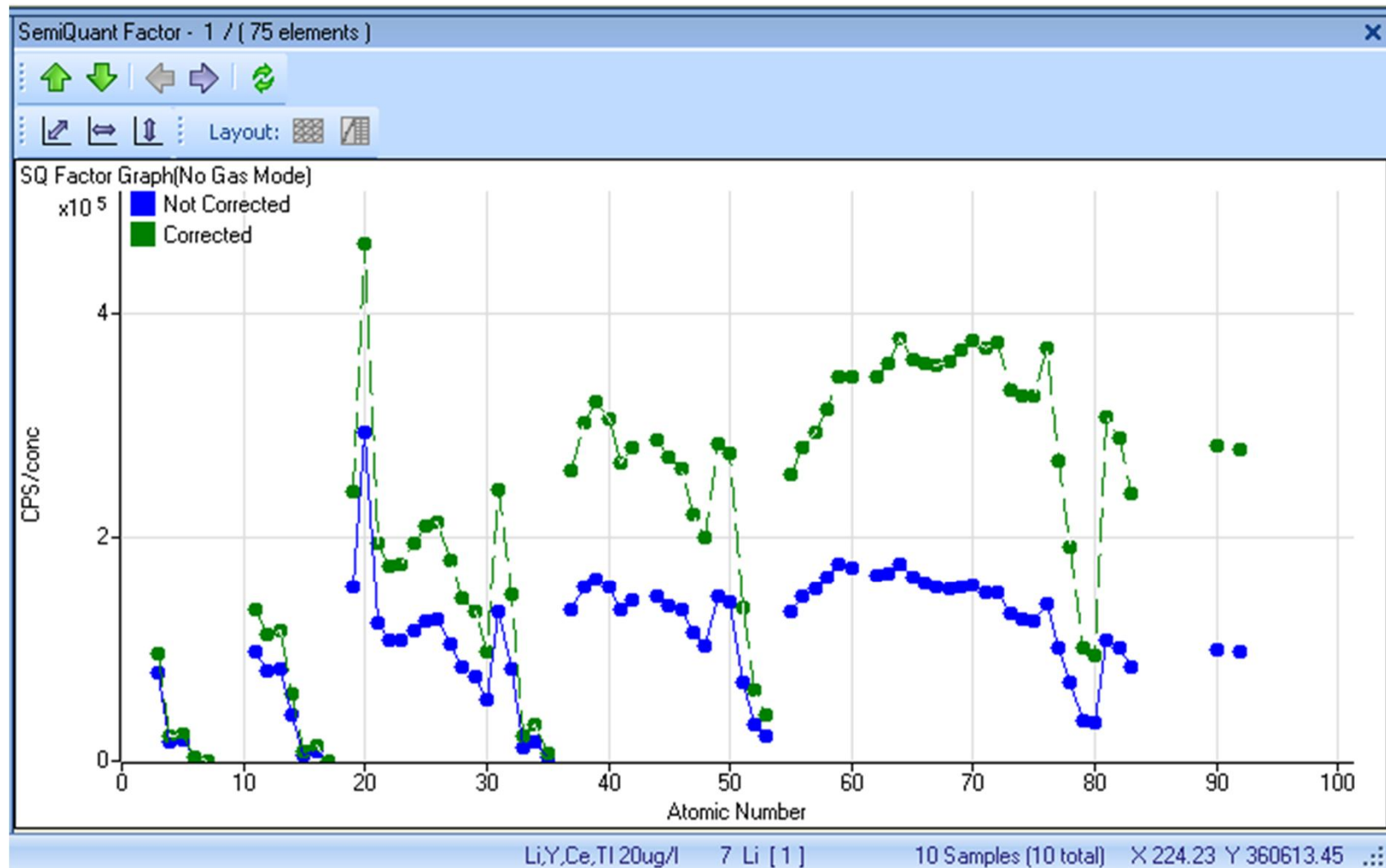
Gráficos de calibración– 12 gráficos o gráficos únicos

- La vista de los calibrados puede mostrar 12 gráficos, uno solo, o un gráfico y la tabla de parámetros de calibración.
- Los elementos con marcas de outlier se resaltan dentro del gráfico de calibración
- El elemento actual de la muestra escogida se muestra en la calibración

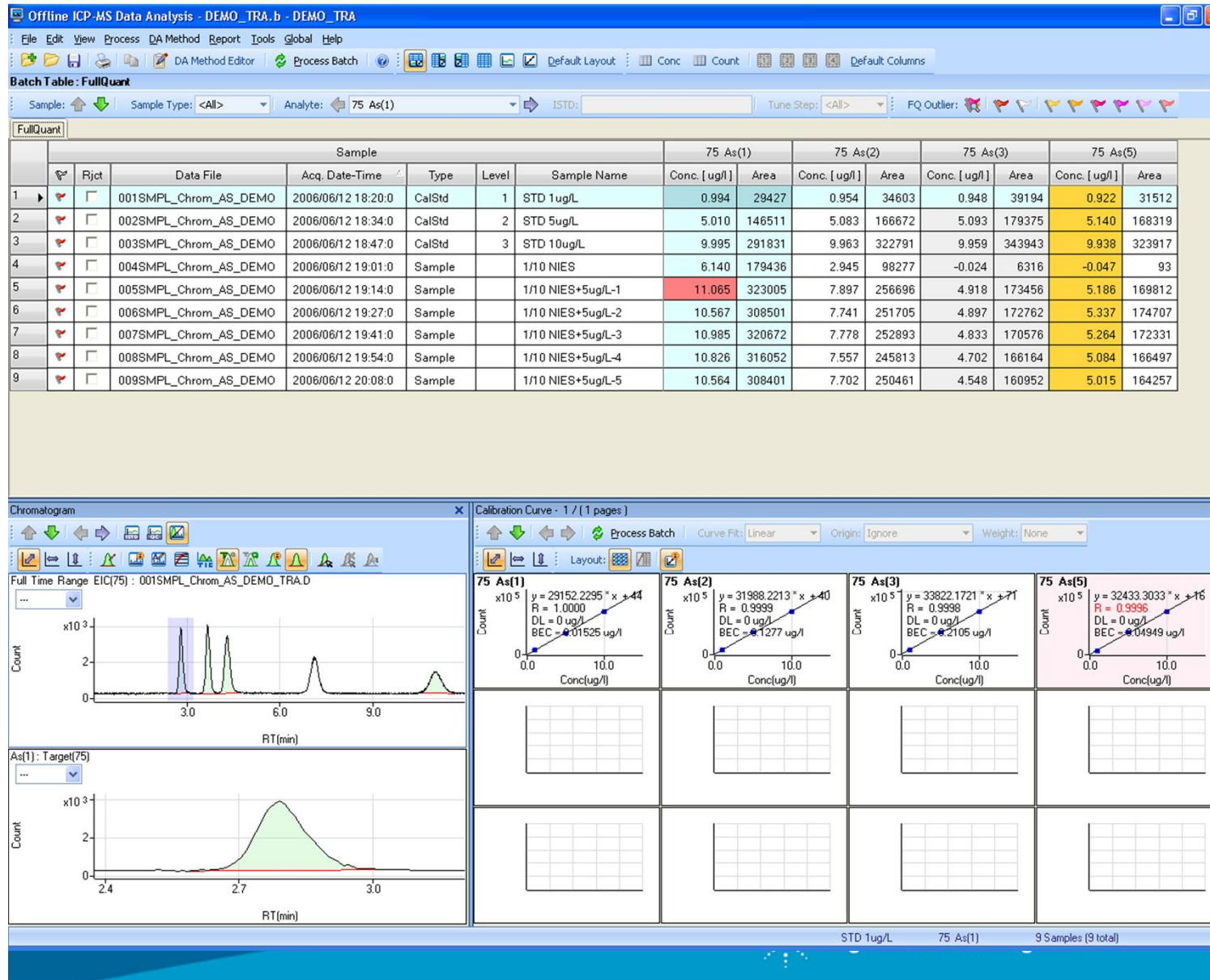


Spectrum - MassHunter

- Factores SemiQuant actualizados a tiempo real durante la secuencia.



Software DA completamente integrado para aplicaciones cromatográficas



El mismo formato básico se emplea para TODO tipo de análisis

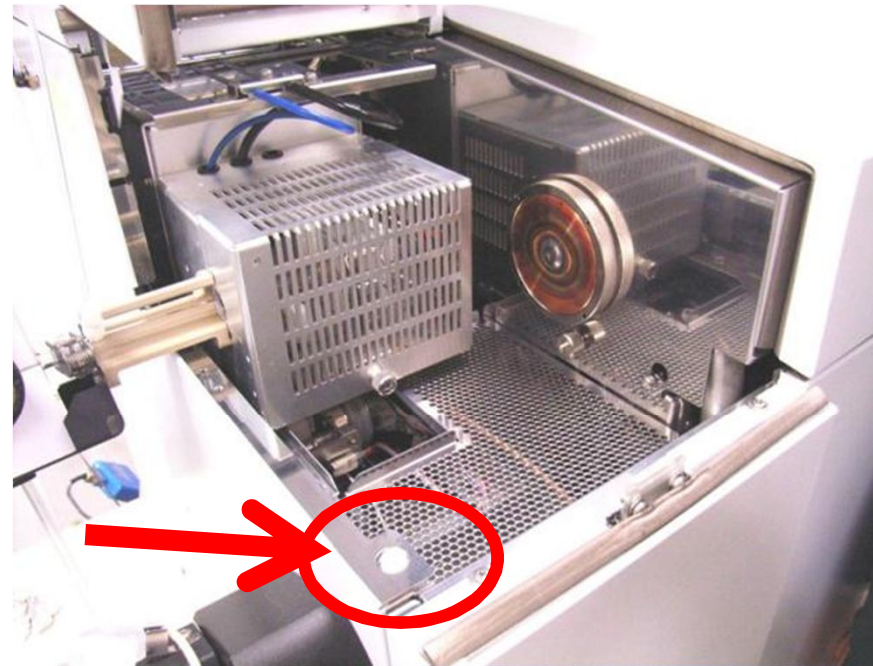
Simple y flexible resumiendo todos los aspectos del análisis

Mantenimiento sencillo del área de muestras y la interfaz

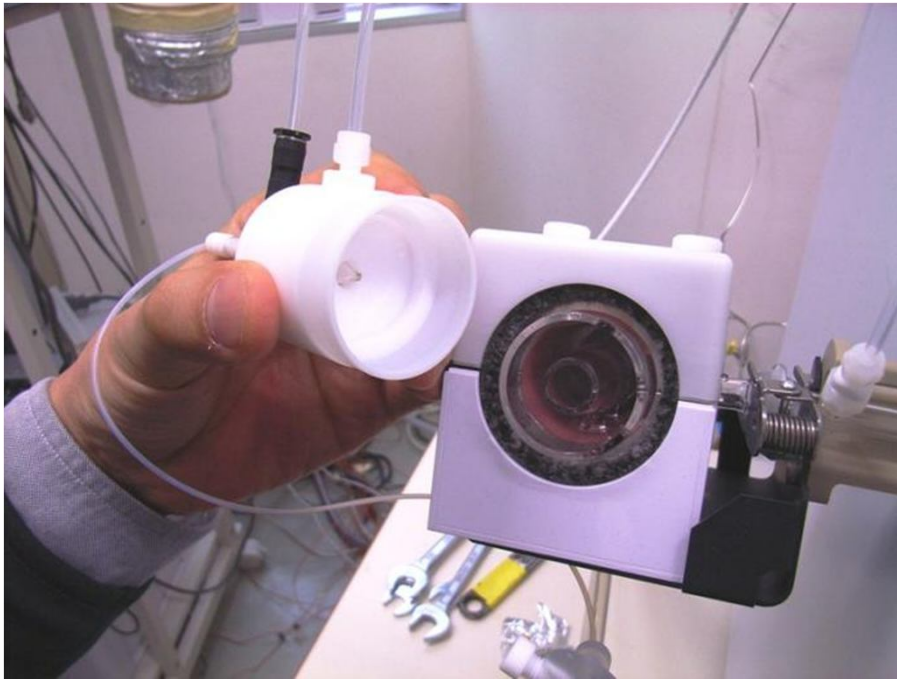
Acceso sencillo a la interfaz. La caja de la antorcha se desplaza simplemente accionando un botón (ver flecha)

El sampler cone se sujeta por un anillo roscado- no hacen falta herramientas para quitarlo o colocarlo

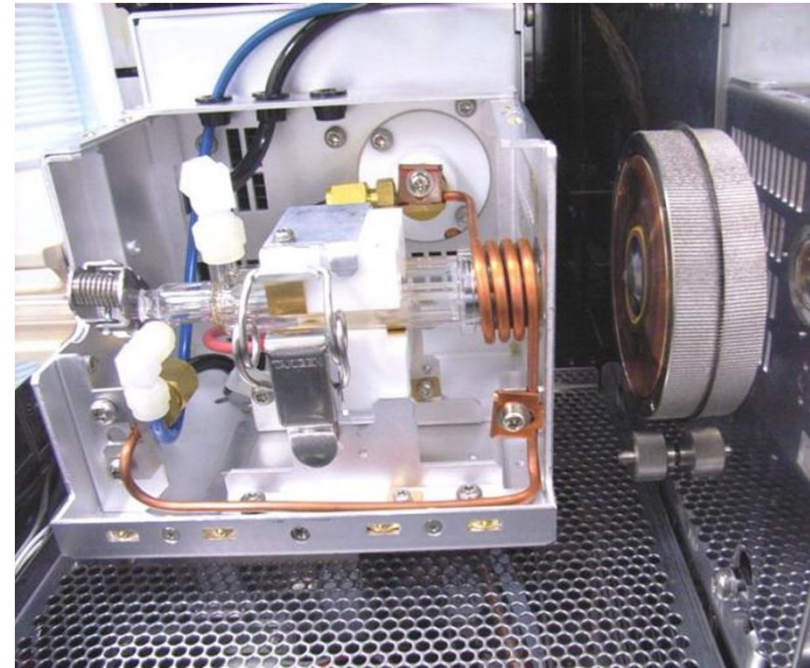
El cono siempre se coloca correctamente en la interfaz de forma que estabilidad térmica de toda la zona es mucho más constante.



Otros apartados para mejorar el mantenimiento



Uniones sin juntas en el nebulizador y cámara de nebulización para facilitar la limpieza y eliminar riesgos de contaminaciones



Mayor facilidad de acceso a la zona del plasma

Resumen

La tecnología de ICP-MS ya permite:

La medida a niveles de ultratrazas, trazas y ahora de mayoritarios.

Una mayor tolerancia a la matriz.

Corrección de interferencias universal y fácil de operar.

Software amigable, más intuitivo y orientado a la rutina

Un mantenimiento sencillo realizable por el usuario.

