

Cones de Interface para ICP-MS Agilent



Comparação com a concorrência

Os sistemas de espectrometria de massas de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) da Agilent utilizam uma tecnologia inovadora para proporcionar excelente sensibilidade, precisão, facilidade de uso e produtividade. Os sistemas de ICP-MS quadrupolo Agilent 7800 e 7900 oferecem a mais alta tolerância da matriz, a faixa dinâmica mais ampla e a remoção de interferência mais eficaz para elementos em nível de traços na maioria das aplicações típicas. O ICP-MS de triplo quadrupolo (ICP-QQQ) Agilent 8900 acrescenta a operação de MS/MS, permitindo o controle preciso dos processos de cela de reação para garantir os resultados mais consistentes e precisos. Essa capacidade resolve interferências que vão além da capacidade do tradicional ICP-MS de quadrupolo simples e setor de campo de alta resolução.

A fonte de plasma e o design da interface de vácuo são de vital importância para o desempenho geral de qualquer ICP-MS. Para obter excelentes resultados, os cones de interface de alta qualidade são elementos-chave que contribuem para a sensibilidade e a estabilidade de um sistema ICP-MS. A linha Agilent de cones de interface com ponteira de níquel (Ni) e platina (Pt) fornece o nível de desempenho que nossa linha de ICP-MS de quadrupolo simples e triplo quadrupolo exige (Figuras 1 e 2).



Figura 1. Cone de amostragem genuíno Agilent de Ni com base de cobre.



Figura 2. Cone skimmer genuíno Agilent de Ni.

Fatores de desempenho dos cones de interface

Um requisito fundamental para os cones de interface é ter dimensões exatas e precisas em sua ponteira e orifício para garantir a sensibilidade do instrumento. O material do cone deve ter pureza suficiente para evitar níveis elevados de contaminação e sinal de fundo. A massa de cada cone deve ser bem controlada e consistente para garantir a temperatura operacional correta na ponteira, o que garante uma boa estabilidade a longo prazo do sinal.

Por essas razões, o desempenho dos cones de interface de diferentes fabricantes pode apresentar variações significativas, o que também pode afetar negativamente a precisão e a confiabilidade dos resultados do ICP-MS. Os problemas típicos de desempenho podem incluir:

- Baixa sensibilidade, o que leva a limites de detecção elevados.
- Fundo elevado, que degrada a concentração equivalente do fundo (BEC).
- Desvio do instrumento durante a análise de um lote de amostras, o que pode causar falhas de QC e exigir recalibração e re-análise das amostras.
- Maior necessidade de limpeza devido ao excesso de deposição de matriz no cone, o que pode aumentar o tempo de inatividade do instrumento e reduzir a produtividade do laboratório.
- Reduzida vida útil do cone, o que aumenta o custo de análise e impacta a lucratividade do laboratório.

Esta visão geral compara os cones de interface (amostragem e skimmer) de diferentes fornecedores, concentrando-se nos aspectos que são críticos para o desempenho analítico do ICP-MS.

Desenvolvimento de cones de interface Agilent

A interface ICP-MS compreende um estágio de vácuo descendente localizado entre um par de placas metálicas cônicas, conhecidas como cones de interface (Figura 3). Os cones de interface amostram os íons produzidos no plasma de argônio de pressão atmosférica e os transmitem para as lentes de extração, que transmitem os íons carregados positivamente para o espectrômetro de massas de baixo vácuo. O primeiro e segundo cones são referidos como cone de amostragem e cone skimmer, respectivamente.

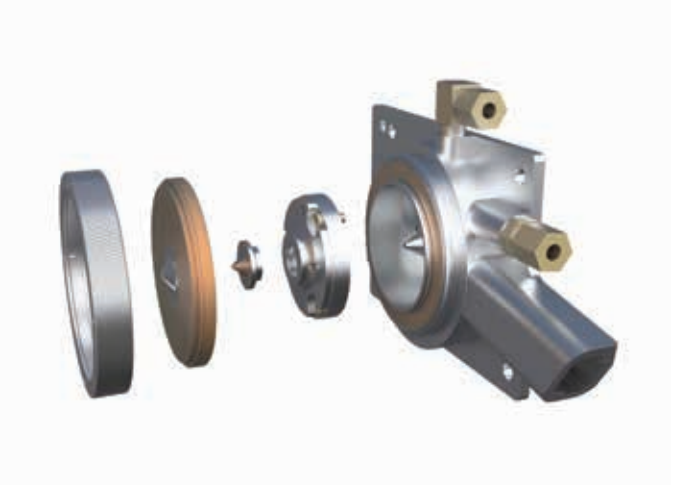


Figura 3. Região de interface do ICP-MS Agilent mostrando os cones de interface (amostragem e skimmer) e a base do skimmer.

Sendo uma parte tão importante do desempenho do ICP-MS, os cones de interface Agilent foram projetados e fabricados segundo especificações rigorosas. Os cones são rigorosamente testados para garantir a mais alta qualidade, maximizar o desempenho do instrumento e garantir a reprodutibilidade de lote para lote.

Com base em mais de 30 anos de experiência na concepção de sistemas de ICP-MS, os engenheiros da Agilent projetam cones de interface junto com as lentes de extração para aumentar a transmissão de íons e melhorar a tolerância da matriz. As dimensões do orifício do cone e a geometria da ponteira são otimizadas e rigorosamente controladas. Nossos cones com ponteira de Ni padrão ou ponteira de Pt opcional usam materiais de alta pureza para minimizar qualquer sinal de fundo e garantem a adequação e estabilidade durante a operação nas condições agressivas de acidez e alta temperatura do plasma.

Produção de cones de interface Agilent

A produção de cones de ICP-MS é um processo complicado que envolve a fabricação do cone de acordo com as tolerâncias mais rígidas e onde várias ligas são usadas, fixando permanentemente a ponteira ao material base do cone.

Os cones genuínos Agilent são produzidos por maquinistas experientes usando equipamentos de ponta. Tornos, moinhos e maquinaria de descarga elétrica sofisticados são usados para garantir que todos os cones atendam às nossas rigorosas especificações.

A fixação segura e precisa da ponteira é uma parte importante do projeto e é realizada por meio de soldagem por feixe de elétrons para garantir o contato permanente da ponteira com o material base.

A análise externa de todas as matérias-primas de platina é realizada para garantir que a pureza do material atenda às especificações da Agilent. As amostras analíticas de ambos os materiais, Pt e Ni, de cada lote são retidas para qualquer inspeção futura. A rastreabilidade total de cada cone acabado é fornecida pelos números de série de todos os elementos desde a matéria-prima, passando por todos os processos de fabricação, incluindo toda a cadeia de custódia.

Finalmente, todos os cones são sujeitos a uma inspeção de qualidade a 100%, antes do envio.



Figura 4. Instalações da Agilent em Melbourne, Austrália (à esquerda), e Hachioji, Tóquio, Japão (à direita).

Metodologia de teste do cone de interface

Os resultados apresentados aqui são baseados em testes concluídos em 2018 no Centro de Tecnologia e Inovação em Espectroscopia da Agilent em Melbourne, Austrália. Essa avaliação também foi apoiada pela equipe de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentos ICP-MS da Agilent, localizada em Hachioji, Japão (Figura 4).

Foi usado um modelo de produção do sistema ICP-MS 7900 na configuração padrão com lente-x para todos os testes (Figura 5). O teste de qualificação deste sistema foi concluído usando a fábrica de instrumentos padrão e os testes de instalação.



Figura 5. Um sistema ICP-MS de quadrupolo simples Agilent 7900 foi usado para testes de desempenho dos cones de amostragem e skimmer.



A comparação concentrou-se nos cones de amostragem e skimmer com ponteira de Ni padrão para o ICP-MS 7900, uma vez que estes tipos de cone são mais comumente usados para aplicações de rotina de ICP-MS. Todos os cones de amostragem e skimmer foram testados em um par combinado de um único fornecedor. Foram adquiridas peças de fornecedores globais que atuam no fornecimento de cones para instrumentos ICP-MS da Agilent. Para garantir que os resultados aqui apresentados sejam representativos do nível de desempenho fornecido e para verificar a reprodutibilidade, vários cones de cada fabricante foram adquiridos e testados analiticamente. Além disso, as tolerâncias de fabricação foram avaliadas para verificar o efeito que elas tiveram no desempenho do instrumento. Os cones de interface testados nessa comparação estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Cones de interface testados neste estudo comparativo.

Fornecedor	Tipo de cone	Quantidade	Números de série
Agilent	Amostragem de Ni	5	FE760, FF092, FF068, FF070, FE785
	Skimmer de Ni	5	EL568, EV784, FA648, FB975, GE895
Concorrente E	Amostragem de Ni	3	85864, 85867, 85868
	Skimmer de Ni	3	87640, 87641, 90112
Concorrente G	Amostragem de Ni	5	S281859, S281855, S281849, S281854, S281848
	Skimmer de Ni	5	S281928, S281931, S281952, S281929, S281934
Concorrente I	Amostragem de Ni	3	74537, 74538, 74539
	Skimmer de Ni	3	74534, 74535, 74536
Concorrente S	Amostragem de Ni	1	Ni72280
	Skimmer de Ni	1	Ni71833

Cada cone foi inicialmente submetido a uma inspeção de qualidade logo que recebido e comparado em termos de embalagem. Como parte da inspeção de qualidade, o peso e as dimensões críticas de cada cone foram medidos e comparados com os dos cones genuínos Agilent.

Pares de cones de interface foram testados no ICP-MS 7900 e comparados com os critérios de desempenho publicados que se encontram na Tabela 2. As condições do instrumento usadas para os testes de desempenho estão listadas na Tabela 3.

Tabela 2. Critérios de teste de desempenho e especificações para o ICP-MS 7900, com os quais os pares de cones de interface são comparados.

Especificações (unidades)	Elemento (m/z)	Especificações de fábrica do 7900	Desempenho típico do 7900
Sensibilidade (Mcps/ppm)	Li (7)	>55	>140
	Co (59)	-	>400
	Y (89)	>320	>600
	In (115)	-	>700
	Tl (205)	>250	>520
	U (238)	-	>720
Ruído de fundo (cps)	(9)	<1	<0,3
Limites de detecção (ppt)	Be (9)	<0,2	<0,05
	In (115)	<0,05	<0,02
	Bi (209)	<0,08	<0,02
Razão de óxido (%)	(156/140)	<1,5	<1,8
Razão de carga dupla (%)	(70/140)	<3	<2,5
Estabilidade a curto prazo [20 minutos] (% de DPR)	Li (7), Y (89), Tl (205)	<2,0	<1,0
Estabilidade a longo prazo [2 horas] (% de DPR)	Li (7), Y (89), Tl (205)	<3,0	<1,2

Tabela 3. Condições do instrumento usadas para testar cones de interface Ni no ICP-MS Agilent 7900 com lente-x.

	Sensibilidade	Sensibilidade - Perfil da razão de óxido	Fundo	Estabilidade do sinal a curto prazo	Estabilidade do sinal a longo prazo
Condição predefinida do plasma	Matriz baixa	N/D	Matriz baixa	Matriz baixa	Matriz baixa
Modo ORS	Sem gás	N/D	Sem gás	Sem gás	Sem gás
Tuning de lente iônica	Autotune	N/D	Autotune	Autotune	Autotune
Solução	1 ppb de solução de tuning p/n 5185-5959	1 ppb de solução de tuning p/n 5185-5959	Água ultrapura	1 ppb de solução de tuning p/n 5185-5959	1 ppb de solução de tuning p/n 5185-5959
Massa de medição	⁷ Li, ⁵⁹ Co, ⁸⁹ Y, ¹¹⁵ In, ¹⁴⁰ Ce, ²⁰⁵ Tl, ²³⁸ U, ⁷⁰ Ce ⁺⁺ , ¹⁵⁶ CeO	¹⁴⁰ Ce, ¹⁵⁶ CeO	Espectro completo	⁷ Li, ⁹ Fundo, ⁵⁹ Co, ⁸⁹ Y, ¹⁴⁰ Ce, ²⁰⁵ Tl	⁷ Li, ⁹ Fundo, ⁵⁹ Co, ⁸⁹ Y, ¹⁴⁰ Ce, ²⁰⁵ Tl
Método	Relatório de tune de monitoramento de sinal	Correção do plasma	Análise semi-quantitativa	Lote – 20 minutos	Lote – 2 horas

Os cones foram testados pela primeira vez conforme recebidos, diretamente da caixa, e depois novamente testados após o condicionamento dos cones usando o procedimento recomendado para laboratórios ambientais com alta matriz de amostras. A Tabela 4 lista o procedimento de condicionamento usado.

Tabela 4. Procedimento de condicionamento de cone.

Etapa	Solução	Condições	Tempo
1	Solução de verificação de interferência A 6020 (p/n 5188-6526) a 10% (v/v) diluída com água ultrapura	Modo de plasma predefinido, "Uso geral"	30 minutos
2	Enxágue com HNO ₃ a 5% (v/v)		10 minutos

Resultados e discussão

Embalagem

A embalagem dos cones Agilent foi projetada para proporcionar excelente proteção de transporte aos cones (Figura 6). Esta embalagem apresenta enchimento de espuma personalizado que impede o movimento e elimina qualquer contato com a delicada ponteira cônica. É usada uma embalagem de papelão biodegradável "flip-top", protegida com um fecho magnético e protegida ainda mais em trânsito com um selo à prova de violação da Agilent. Este design:

- Permite a etiquetagem clara e proeminente, facilitando ao usuário identificar o tipo de cone a partir do número da peça, descrição e número de série impressos na etiqueta.
- Permite a fácil remoção dos cones da embalagem, reduzindo a chance de que os cones possam ficar presos no material de embalagem, causando danos ou que sejam acidentalmente derrubados durante a remoção.
- Permite o armazenamento seguro e contínuo de cones usados.
- Reduz a chance de danos nos cones, proporcionando melhor proteção para os cones em trânsito e evitando que a embalagem role.

Uma bolsa dessecante de sílica é incluída na embalagem, fisicamente separada do contato com a superfície do cone, para evitar qualquer dano de umidade durante o transporte/armazenamento (mais crítico em ambientes úmidos).

As instruções para procedimentos de condicionamento e manuseio recomendados também estão incluídas na embalagem para referência imediata.

A embalagem usada para os cones do Concorrente G é baseada em um design de embalagem similar, incluindo uma bolsa dessecante, que proporciona muitos dos mesmos benefícios (Figura 7). O design da embalagem do Concorrente G apresenta uma bandeja deslizante reutilizável; no entanto, não há selo de violação na embalagem. Além disso, nenhuma instrução de manuseio/condicionamento foi fornecida.



Figura 6. As embalagens usadas para os cones de amostragem (superior) e skimmer (inferior) da Agilent garantem excelente proteção de envio.



Figura 7. As embalagens usadas para os cones de amostragem (parte inferior direita) e skimmer (parte inferior esquerda) do Concorrente G fornecem proteção similar de envio.

A embalagem usada para os cones do Concorrente E é baseada em um recipiente cilíndrico de plástico com enchimento de espuma (Figura 8). Essa forma dificulta o armazenamento, pois as embalagens não podem ser empilhadas em uma prateleira, ao contrário de uma caixa retangular normal. Isso também constitui um risco maior de queda e rolamento durante o transporte. O recipiente cilíndrico de plástico é embalado dentro de uma caixa de papelão externa, supostamente para superar esse problema, mas, ao mesmo tempo, é mais um tipo de embalagem, gerando resíduos extras. Além disso, não havia bolsa dessecante na embalagem e nenhuma instrução de manuseio/condicionamento foi fornecida com a embalagem.



Figura 8. Embalagem usada para os cones de amostragem (parte inferior esquerda) e skimmer (parte inferior direita) do Concorrente E, com base em um recipiente cilíndrico de plástico.

e S foram semelhantes entre si, utilizando uma caixa de papelão retangular para o cone de amostragem e um recipiente cilíndrico de plástico para o skimmer. A caixa do cone de amostragem não tem enchimento de espuma personalizado e, portanto, o cone move-se livremente dentro da embalagem maior (Figura 9). A espuma está em contato direto com a ponteira. Isso aumenta a chance de danos ao cone de amostragem durante o transporte, garantindo menos proteção contra manuseio brusco.



Figura 9. O cone de amostragem fica solto no enchimento de espuma da embalagem de papelão usada pelos Concorrentes I e S, o que significa que o cone pode ser danificado com manuseio brusco.

Não são usados selos de proteção e nenhum dessecante é incluído. A Figura 10 mostra como os cones de amostragem estão sujeitos a danos por umidade antes da entrega.

Novamente, como em todos os cones não Agilent, nenhuma instrução de manuseio/condicionamento foi fornecida com a embalagem.

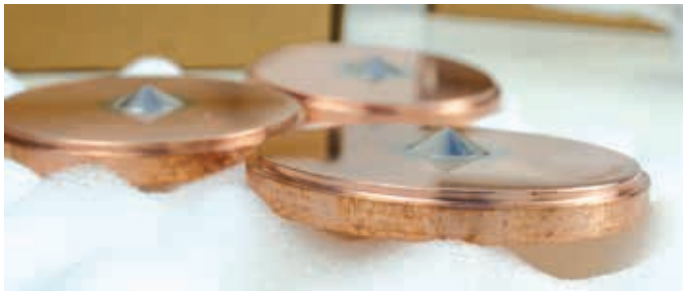


Figura 10. Danos de umidade nos cones de amostragem do Concorrente I.

Inspeção de qualidade dos cones de interface quando recebidos

Marcação

Os cones Agilent são marcados com a marca Agilent, um indicador do tipo de material (N = ponteira de Ni, P = ponteira de Pt) e o número de peça também é listado, permitindo identificar e encomendar facilmente. Um número de série exclusivo também é listado, garantindo rastreabilidade completa até a data de fabricação e os lotes de material usados (Figuras 1 e 2). Todos os cones são sujeitos a uma inspeção de qualidade a 100%, antes do envio.

Geralmente, os cones de outros fornecedores seguem convenções de marcação similares, incluindo nome do fabricante, número de peça e número de série, exceto para os cones dos Concorrentes I e S, que não possuem nenhuma identificação do fabricante.

Pesos e dimensões

No recebimento, cada um dos cones foi pesado usando uma balança analítica calibrada de quatro casas decimais. Os pesos para os cones de amostragem e skimmer são diferenciados pelo fabricante, indicando que os métodos de fabricação são diferentes (Figuras 11 e 12). Note-se que todos os cones não Agilent estão fora do intervalo de peso dos cones genuínos Agilent. Portanto, há um forte potencial de que cones não Agilent operem a diferentes temperaturas no ambiente de plasma, levando a diferenças de desempenho e vida útil.

As dimensões dos orifícios de todos os cones foram medidas sob um microscópio com uma retícula calibrada e comparadas com cones genuínos Agilent. Dos cones

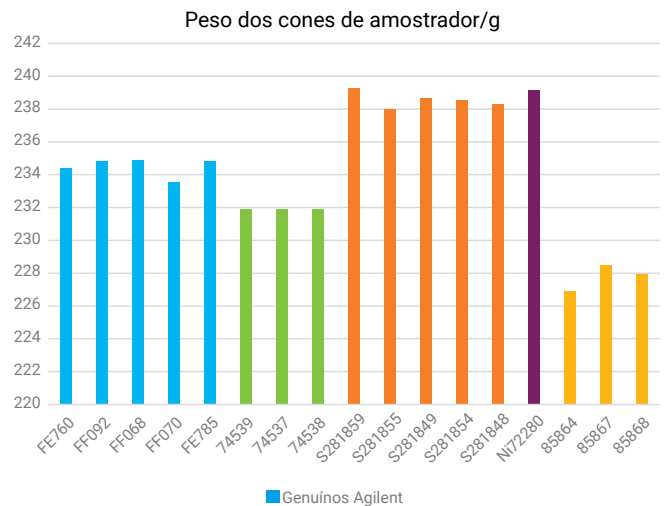


Figura 11. Comparação do peso dos cones de amostragem conforme recebidos.

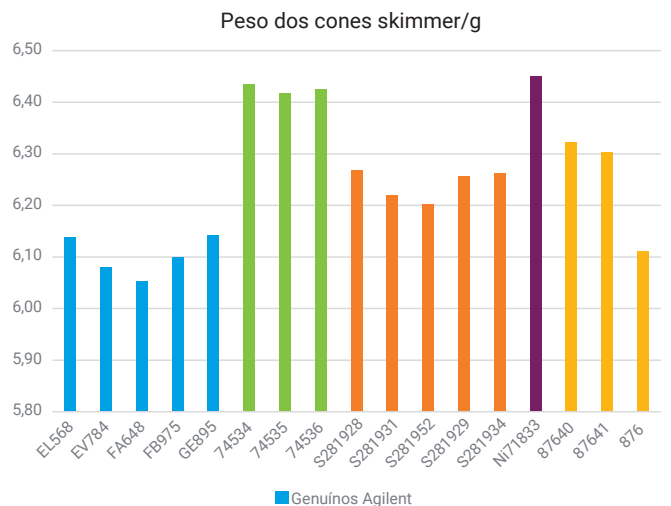


Figura 12. Comparação do peso dos cones skimmer conforme recebidos.

de amostragem, dois dos três cones provenientes do Concorrente I e um dos cinco cones provenientes do Concorrente G apresentaram falhas devido a orifícios subdimensionados. Pode-se esperar que os cones de amostragem que têm um orifício subdimensionado tenham sensibilidade menor. As dimensões e tolerâncias no orifício do cone skimmer são ainda mais críticas para o desempenho do ICP-MS. Dos cones skimmer, dois dos cones provenientes do Concorrente G e todos os cones skimmer provenientes dos Concorrentes I, E e S estavam subdimensionados. Novamente, pode-se esperar que esse subdimensionamento reduza a sensibilidade e também torne os cones mais propensos a obstruções e resulte em instabilidade.

O diâmetro da ponteira na face traseira do cone de amostrador é significativamente maior para todos os cones não genuínos Agilent. Isso indica que uma geometria de ponteira e um método de produção diferentes foram usados durante a fabricação. Em cones de amostragem não genuínos, o diâmetro da ponteira é o mesmo nas faces frontal e traseira, indicando que a ponteira foi fabricada a partir de um cilindro que é inserido diretamente em um furo redondo na base de cobre (Cu). Os cones genuínos Agilent apresentam uma borda na base em que a ponteira está assente, para garantir um posicionamento e uma fixação mais seguros.

Um dos cones skimmer fornecidos pelo Concorrente S (Ni71833) tinha um diâmetro de rosca que estava fora da tolerância, o que significa que não era possível encaixá-lo na base do skimmer do ICP-MS 7900. Portanto, os cones de amostragem e skimmer do Concorrente S não puderam ser instalados e testados como um par durante este estudo.

O acabamento superficial na ponteira dos cones era geralmente comparável entre os cones de cada um dos fabricantes. As exceções foram os cones do Concorrente I, que tiveram um acabamento mais áspero e arranhões na superfície claramente visíveis (Figura 13).



Figura 13. Fotomicrografia do cone de amostragem fabricado pelo Concorrente I (número de série 74537). Possui acabamento áspero com arranhões notáveis.

Pode-se esperar que essas diferenças na fabricação e no acabamento dos cones da concorrência, em comparação aos cones genuínos Agilent, tenham um impacto prejudicial no desempenho analítico. Essas diferenças também podem exigir manutenção/limpeza mais frequentes dos cones.

Sensibilidade

Um indicador fundamental de desempenho para o ICP-MS é a sensibilidade, que é comumente definida como contagens por segundo (cps) para detecção de pulso na multiplicadora de elétrons. A sensibilidade é muito influenciada pelos cones de interface devido à sua capacidade de amostrar íons de analito da fonte de plasma e transmiti-los através da região de interface. Isso deve ser verificado rotineiramente usando a função de relatório de desempenho como parte da sequência de ignição de arranque de rotina.

Pares de cones de interface foram testados, tanto diretamente da caixa como seguindo o procedimento de condicionamento descrito na Tabela 4. Condições de plasma pré-ajustadas de baixa matriz e autotune no modo sem gás foram usados.

O desempenho médio para o par de cones de amostragem e skimmer de cada fabricante é mostrado na Figura 14.

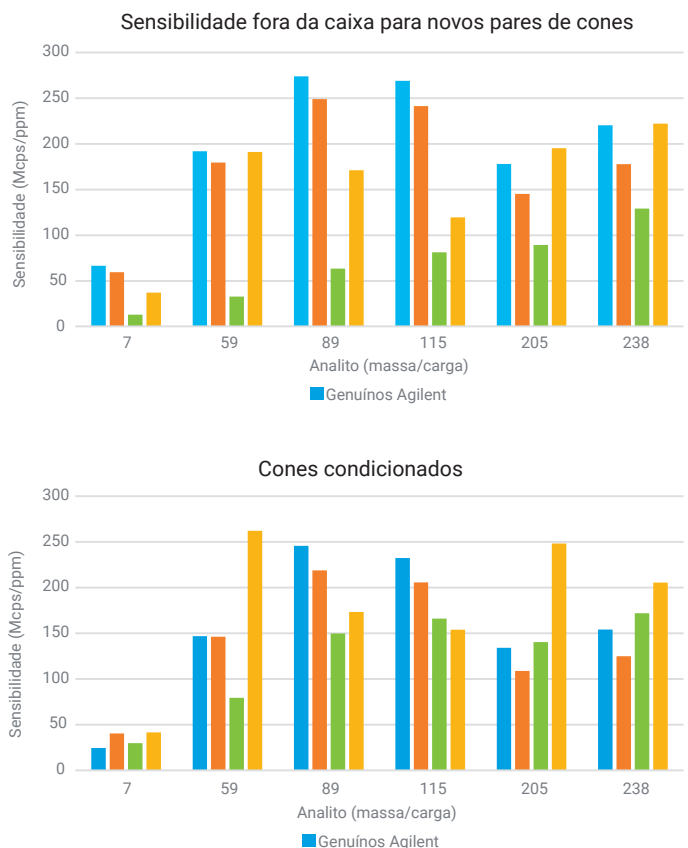


Figura 14. Sensibilidade comparativa do ICP-MS 7900 quando testado com o par de cones de amostragem e skimmer de cada fabricante.

É óbvio que, diretamente da caixa, os cones de interface genuínos Agilent oferecem uma sensibilidade superior em toda a faixa de massa. Os cones do Concorrente G apresentam menor sensibilidade em toda a faixa de massa, tanto antes como depois do condicionamento. Os cones do Concorrente I apresentaram uma sensibilidade extremamente baixa e o desempenho é inaceitável para muitas análises. A sensibilidade melhora após o condicionamento, mas os cones do Concorrente I ainda sofrem com baixa sensibilidade da massa média. Os cones do Concorrente E sofrem de um desempenho de sensibilidade da massa média ruim, quando novos e diretamente da caixa, e esta baixa sensibilidade não melhora com o condicionamento.

O teste de sensibilidade foi então repetido usando gás de colisão de ORS (modo hélio) e novamente com diluição em aerossol fornecida por UHMI com configuração de plasma HMI-4 (sem gás de célula de ORS). Problemas de desempenho semelhantes foram encontrados para cada um dos fabricantes de terceiros.

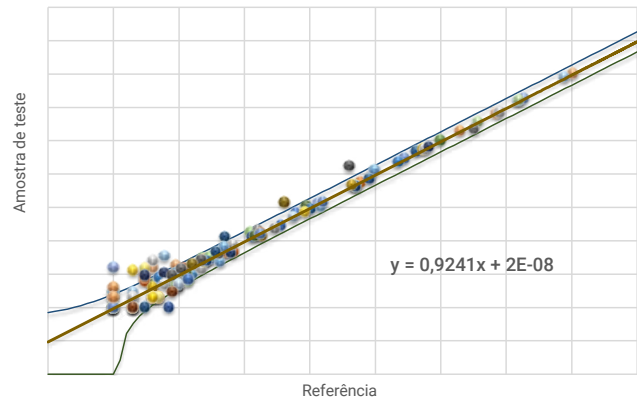
Fundo e concentração equivalente de fundo (BEC)

Para alcançar os limites de detecção mais baixos com a técnica de ICP-MS, boa sensibilidade e baixo sinal de fundo são fundamentais.

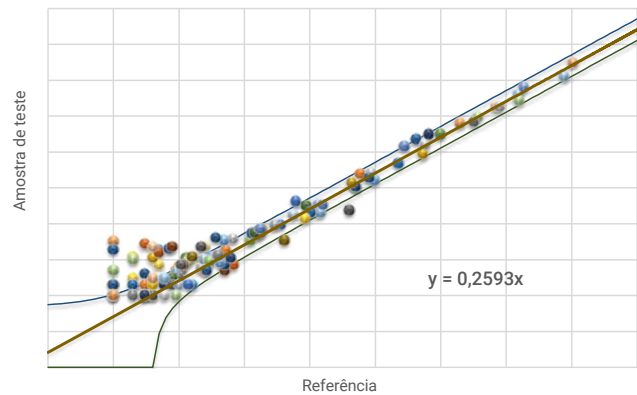
Para avaliar a contribuição dos cones de interface para o sinal de fundo, uma varredura de massa completa foi realizada usando o mesmo sistema de introdução de amostras (somente cones de troca) e água ultrapura em uma sala limpa. Os cones foram pré-condicionados e limpos por sonicacão em água ultrapura por 20 minutos antes do teste. As cps de fundo foram medidas entre um conjunto de cones de cada fabricante no menor tempo possível.

Os gráficos de espalhamento a seguir mostram a correlação do sinal de fundo (cps) dos cones de terceiros (amostra de teste, eixo Y) com um conjunto de cones genuínos Agilent (referência, eixo X) em toda a faixa de massa (Figura 15). As comparações foram feitas no modo sem gás, usando gás de colisão de ORS (modo hélio) e usando a diluição em aerossol fornecida pelo UHMI com configuração de plasma HMI-4. Apenas os resultados do modo sem gás são mostrados na Figura 15. Uma correlação perfeita mostraria uma linha reta com a equação $y = x$ e nenhum desvio em toda a faixa de massa. O desvio típico encontraria todos os pontos dentro das linhas de limite superior e inferior. Para todos os cones de terceiros, em todas as condições testadas, há vários pontos que estão fora desses limites. Em particular, os cones do Concorrente I mostram uma correlação muito fraca ($y = 0,2593x$), que é um resultado do seu baixo desempenho de sensibilidade.

Análise de gráfico de dispersão de varredura completa
Concorrente G em modo sem gás



Análise de gráfico de dispersão de varredura completa
Concorrente I em modo sem gás



Análise de gráfico de dispersão de varredura completa
Concorrente E em modo sem gás

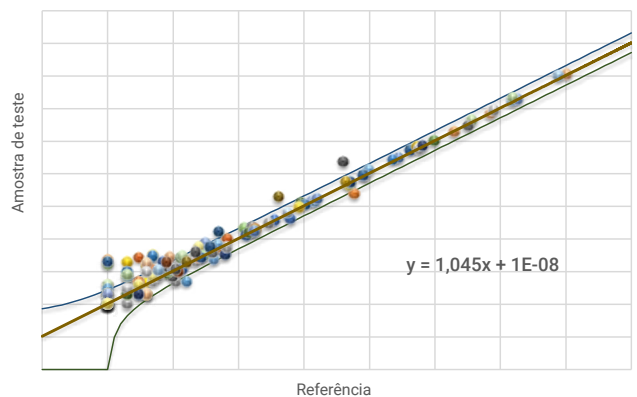


Figura 15. Gráficos de espalhamento destacando a correlação do sinal de fundo (cps) dos cones de terceiros (amostra de teste, eixo Y) com um conjunto de cones genuínos Agilent (referência, eixo X) em toda a faixa de massa.

O sinal de fundo em m/z 9 foi monitorado durante os testes de desempenho e comparado com a especificação de fábrica mais rigorosa da Agilent, mas nenhum desvio significativo foi encontrado para os cones de qualquer fabricante.

Finalmente, um breve estudo do efeito dos cones na concentração equivalente de fundo (BEC) foi realizado. A Tabela 5 resume os resultados, que são normalizados em relação ao resultado BEC para cones genuínos Agilent executados durante o mesmo período. A coloração cinza indica resultados >20% acima do resultado para os cones genuínos Agilent (essa diferença é considerada significativa e degradará o desempenho analítico do ICP-MS). A coloração verde indica as massas >20% abaixo do resultado para os cones genuínos Agilent. Apesar desse aprimoramento, pode-se concluir que qualquer benefício é superado pelo aumento de BEC encontrado em outras massas com o mesmo conjunto de cones.

Limites de detecção

O efeito da sensibilidade e do sinal de fundo do cone de interface foi avaliado ainda mais, determinando os limites de detecção para a faixa de massa (usando ^9Be , ^{115}In , e ^{209}Bi). Adicionalmente, foram determinados limites de detecção para contribuição de Ni e Cu nos materiais base do cone (usando ^{60}Ni e ^{63}Cu).

O ICP-MS 7900 foi primeiramente calibrado usando um branco de HNO_3 (Suprapur, Merck Pty Ltd., Austrália) a 1% v/v e um padrão de 1 $\mu\text{g/L}$ (ppb). Os limites de detecção foram determinados com base em três vezes o desvio padrão de 10 medições replicadas do branco. Em cada caso, para cada um dos fabricantes, o conjunto de cones que proporcionou o melhor desempenho foi selecionado para o estudo. Os cones foram pré-purificados por sonicação em água ultrapura por 20 minutos. Foi permitido um tempo alargado de aquecimento do instrumento de 45 minutos antes de executar a análise.

A Figura 16 resume os resultados dos limites de detecção, que são normalizados em relação aos resultados das execuções dos cones genuínos Agilent durante o mesmo período. Um limite de detecção aprimorado (inferior) é mostrado pelo resultado <1.

Conforme mostrado na Figura 16, os cones do Concorrente G produzem um limite de detecção significativamente maior (pior) na faixa de massa média (^{115}In). Eles também exibem um aumento marginal para massa alta (^{209}Bi) e para Ni, que é o material em massa para o skimmer e a ponteira dos cones de amostragem. Os cones do Concorrente I têm limites de detecção muito maiores em toda a faixa de massa e também para ^{60}Ni e ^{63}Cu , que é resultado da menor sensibilidade que eles apresentam. Os cones do Concorrente E exibem limites

Tabela 5. Concentração equivalente de fundo (BEC) determinada para os cones de cada fabricante em toda a faixa de massa (concentração normalizada em relação ao valor de referência para o cone genuíno Agilent).

Massa	Nome	Concorrente G	Concorrente E	Concorrente I
7	Li	1,1740	1,7471	—
9	Be	2,1383	1,7971	—
23	Na	1,8763	1,7004	1,7128
24	Mg	1,0350	0,9837	0,8802
27	Al	1,0322	1,0230	0,9364
39	K	1,1564	1,1084	1,0536
44	Ca	3,5708	3,9186	0,7141
51	V	1,4586	0,6661	—
52	Cr	1,0116	0,9234	0,9344
55	Mn	1,0250	1,3180	1,0204
56	Fe	0,9816	1,1833	0,4831
59	Co	1,4884	1,4174	0,7862
60	Ni	1,7184	1,2422	3,0303
63	Cu	1,0855	0,9755	1,1463
66	Zn	1,0037	1,0443	0,9426
71	Ga	1,1223	1,8291	2,2412
75	As	0,8906	0,6532	0,6132
82	Se	1,0162	1,0415	1,2694
83	[Se]	3,1509	—	—
85	Rb	1,3184	0,9593	1,0268
88	Sr	0,9943	0,6664	0,9866
95	Mo	1,2506	0,5000	—
107	Ag	0,9262	0,6766	0,9412
111	Cd	1,1390	1,9517	—
115	In	1,3678	1,0808	0,7170
123	Sb	—	0,8846	—
133	Cs	1,2488	0,7112	1,8327
137	Ba	0,4437	1,5211	—
201	Hg	9,4524	2,7130	2,2551
205	Tl	1,4042	1,3483	1,4804
206	[Pb]	1,0154	1,1641	1,1523
207	[Pb]	0,8583	0,9008	0,6206
208	Pb	1,0489	1,0464	1,0682
209	Bi	3,4131	1,5751	31,1312
232	Th	1,1391	1,0671	5,2316
238	U	0,5719	0,5399	—

de detecção semelhantes para ^{60}Ni e ^{63}Cu , mas sofrem com limites de detecção significativamente maiores para elementos de massa média e alta (^{115}In , ^{209}Bi).

Razões de óxido e carga dupla

Os íons poliatômicos são a principal fonte de interferências espectrais no ICP-MS. O nível de interferências poliatômicas pode ser monitorado usando a produção de íons de óxido refratário de elementos específicos. O cério (Ce) é um elemento comumente usado para essa finalidade, pois forma uma forte ligação de óxido e, portanto, possui uma das mais altas taxas de formação de óxido. A eficiência de decomposição M-O é tipicamente expressa como % MO^+ , em relação ao íon matriz M^+ (por exemplo, a razão de óxido CeO^+/Ce^+). Um instrumento que pode ser otimizado em um nível baixo de CeO/Ce produzirá menos interferências de matriz, o que significa que as condições das celas de colisão/reação podem não exigir essa otimização altamente específica para proporcionar uma remoção de interferência eficiente, melhorando significativamente a integridade dos dados.

Outra medida de interferências no ICP-MS é a razão de carga dupla. Espécies carregadas duplamente resultam de íons criados pela perda de dois elétrons em vez de apenas um. Como o quadrupolo separa íons com base em m/z , um íon carregado duplamente (M^{2+}) aparecerá na massa $m/2$. Um exemplo de uma interferência carregada duplamente seria a sobreposição de $^{136}\text{Ba}^{2+}$ em $^{68}\text{Zn}^+$.

Os pares de cones de interface produziram relações de óxido semelhantes (CeO/Ce) após os procedimentos de arranque do instrumento e autotune em condições de plasma de baixa matriz. Dois pares de cones de interface do Concorrente I excederam a especificação de óxido ($\text{CeO}/\text{Ce} < 1,5\%$) com condições de plasma de baixa matriz e autotune (Tabela 6).

Nenhum cone excedeu a especificação para a razão de carga dupla ($\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+ < 3,0\%$) com condições de plasma de baixa matriz e autotune.

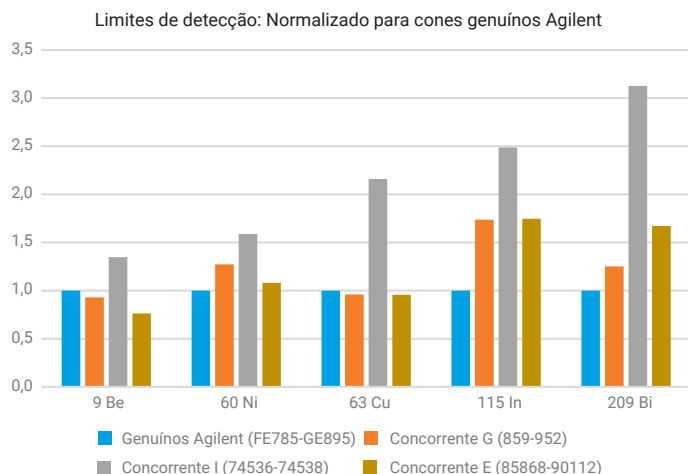


Figura 16. Limites de detecção alcançados para os cones de terceiros em relação a um conjunto de cones genuínos Agilent em toda a faixa de massa.

Tabela 6. Pares de cones de interface que não atendem às especificações de razão de óxido após o condicionamento.

Fabricante	Concorrente I	
Número de série	74536-74538	74534-74539
Razão CeO/Ce	1,628%	1,580%

Estabilidade

Para obter resultados consistentes e reduzir a necessidade de recalibração ou nova medição das amostras, o sistema de ICP-MS deve proporcionar uma boa estabilidade a curto e a longo prazo. Os cones de interface podem influenciar positivamente ou adversamente a estabilidade do instrumento a partir da deposição da matriz na ponteira e na face dos cones. Nos piores casos, essa deposição pode alterar o tamanho ou a forma dos orifícios através dos quais os íons são extraídos, afetando a sensibilidade. Além disso, a instabilidade térmica ou uma temperatura operacional incorreta na ponteira do cone resultará em desvio do sinal ao longo do tempo.

A estabilidade do sinal a curto prazo foi avaliada ao longo de um período de 20 minutos, monitorando massas para os analitos especificados na Tabela 2. Para atender à especificação de desempenho da Agilent, o resultado deve ser <2% de DPR durante um período de teste de 20 minutos. Todos os cones foram testados conforme recebidos, diretamente da caixa.

Os resultados de estabilidade a curto prazo estão listados na Tabela 7 e foram normalizados em relação à especificação da Agilent. Quaisquer cones que não atendam a essa especificação (ou seja, >1,00) estão destacados em vermelho. Não foram encontradas falhas com cones genuínos Agilent, enquanto um conjunto dos três cones fabricados pelo Concorrente E falhou em quase todas as massas. Os cones do Concorrente G exibiram pouca estabilidade para lítio em dois dos cinco cones. Os cones do Concorrente I demonstraram falhas nos três conjuntos de cones testados.

A estabilidade do sinal a longo prazo, durante duas horas, também foi avaliada em todos os cones, após o condicionamento dos cones usando o procedimento descrito anteriormente (Tabela 4). O condicionamento de novos cones é baseado na suposição de que o desvio inicial do instrumento será reduzido depositando-se uma camada fina da matriz da amostra na superfície do cone limpo. Isso tem como objetivo criar uma camada de matriz na face dos cones que permanece estável durante toda a análise e só se desenvolve lentamente ao longo do tempo. Uma vez que o desempenho analítico tenha sido impactado, há necessidade de limpeza do cone para remover o excesso de depósitos da matriz.

Os resultados de estabilidade a longo prazo para cones pré-condicionados estão listados na Tabela 8 e foram normalizados em relação à especificação Agilent. Quaisquer cones que não atendam a essa especificação (ou seja, >1,00) estão destacados em vermelho. As massas leves são as mais desafiadoras para a estabilidade a longo prazo. Neste estudo, o lítio foi o primeiro elemento a sair da especificação. Um conjunto de cones do Concorrente E e um conjunto de cones genuínos Agilent não conseguiram atingir a especificação apenas para o ${}^7\text{Li}$. Os cones do Concorrente I tinham uma fraca estabilidade em toda a faixa de massa para um conjunto de cones e outros dois conjuntos mostraram uma ligeira instabilidade apenas para ${}^7\text{Li}$. Para a maioria dos cones testados, o condicionamento ajudou a melhorar a estabilidade a longo prazo. No entanto, a estabilidade dos cones do Concorrente G foi significativamente pior com condicionamento. Observou-se um desvio significativo do instrumento para três dos cinco conjuntos de cones testados.

Exemplos das estabilidades a longo prazo para os cones da Agilent e do Concorrente G são mostrados nas Figuras 17 e 18. É óbvio que os cones do Concorrente G mostram uma estabilidade a longo prazo ruim com um desvio em queda na sensibilidade ao longo do período de duas horas (Figura 18). Verificou-se que os cones do Concorrente G tinham sido excessivamente condicionados e precisavam de limpeza para recuperar um desempenho aceitável. Uma vez limpos, foi possível alcançar uma estabilidade aceitável a longo prazo com os cones do Concorrente G. Esta variação relativamente ao comportamento observado com cones genuínos Agilent pode indicar que os cones do Concorrente G têm uma temperatura operacional mais baixa. Como resultado, pode-se esperar que os cones do Concorrente G sofram de um maior acúmulo de matriz, afetando o desempenho em menos tempo e exigindo manutenção e limpeza mais frequentes. Isso também pode levar a uma vida útil reduzida do cone.

Tabela 7. Estabilidade a curto prazo (% de DPR durante um período de 20 minutos) para os cones de cada fabricante medidos diretamente da caixa. Os resultados estão normalizados em relação à especificação da Agilent.

Fabricante	Números de série dos cones	⁷ Li	⁵⁹ Co	⁸⁹ Y	¹¹⁵ In	¹⁴⁰ Ce	²⁰⁵ Tl	²³⁸ U
Agilent	FF070, EV784	0,75	0,18	0,17	0,15	0,20	0,17	0,28
Agilent	FF068, EL568	0,46	0,48	0,53	0,51	0,38	0,50	0,57
Agilent	FE785, GE895	0,78	0,41	0,37	0,31	0,25	0,31	0,25
Concorrente E	85868, 90112	0,65	0,30	0,45	0,45	0,50	0,50	0,55
Concorrente E	85864, 87640	1,05	1,35	1,45	1,30	1,35	1,15	1,00
Concorrente E	85867, 87641	0,45	0,30	0,35	0,25	0,45	0,60	0,55
Concorrente G	S281854, S281934	0,85	0,25	0,24	0,24	0,26	0,29	0,26
Concorrente G	S281849, S281931	1,26	0,34	0,25	0,30	0,37	0,26	0,26
Concorrente G	S281848, S281929	1,23	0,54	0,51	0,50	0,52	0,48	0,51
Concorrente G	S281859, S281952	0,59	0,15	0,16	0,15	0,17	0,18	0,21
Concorrente G	S281855, S281928	0,82	0,26	0,43	0,45	0,50	0,65	0,53
Concorrente I	74537, 74535	1,58	1,75	1,71	1,63	1,24	1,29	1,13
Concorrente I	74536, 74538	1,80	2,08	1,97	1,93	1,77	1,62	1,53
Concorrente I	74534, 74539	1,04	0,85	0,85	0,90	0,84	0,83	0,97

Tabela 8. Estabilidade a longo prazo (% de DPR durante um período de 2 horas) para os cones de cada fabricante medidos após o condicionamento. Os resultados estão normalizados em relação à especificação da Agilent.

Fabricante	Números de série dos cones	⁷ Li	⁵⁹ Co	⁸⁹ Y	¹⁴⁰ Ce	²⁰⁵ Tl
Agilent	FE760, FB975	0,29	0,47	0,53	0,49	0,80
Agilent	FF092, FA648	3,14	0,54	0,21	0,34	0,42
Agilent	FF068, EL568	0,96	0,24	0,33	0,32	0,24
Concorrente E	85868, 90112	1,30	0,70	0,23	0,20	0,50
Concorrente E	85864, 87640	0,63	0,83	0,83	0,67	0,60
Concorrente E	85867, 87641	0,57	0,83	0,77	0,57	0,47
Concorrente G	S281854, S281934	6,60	3,19	2,40	2,16	2,45
Concorrente G	S281849, S281931	15,19	7,74	6,16	4,14	3,82
Concorrente G	S281848, S281929	29,04	9,69	7,26	5,99	6,43
Concorrente G	S281859, S281952	0,65	0,48	0,48	0,35	0,24
Concorrente G	S281855, S281928	0,59	0,54	0,57	0,49	0,31
Concorrente I	74537, 74535	1,76	1,39	1,35	1,02	0,77
Concorrente I	74536, 74538	1,01	0,91	0,94	0,79	0,64
Concorrente I	74534, 74539	1,13	0,81	0,79	0,58	0,52

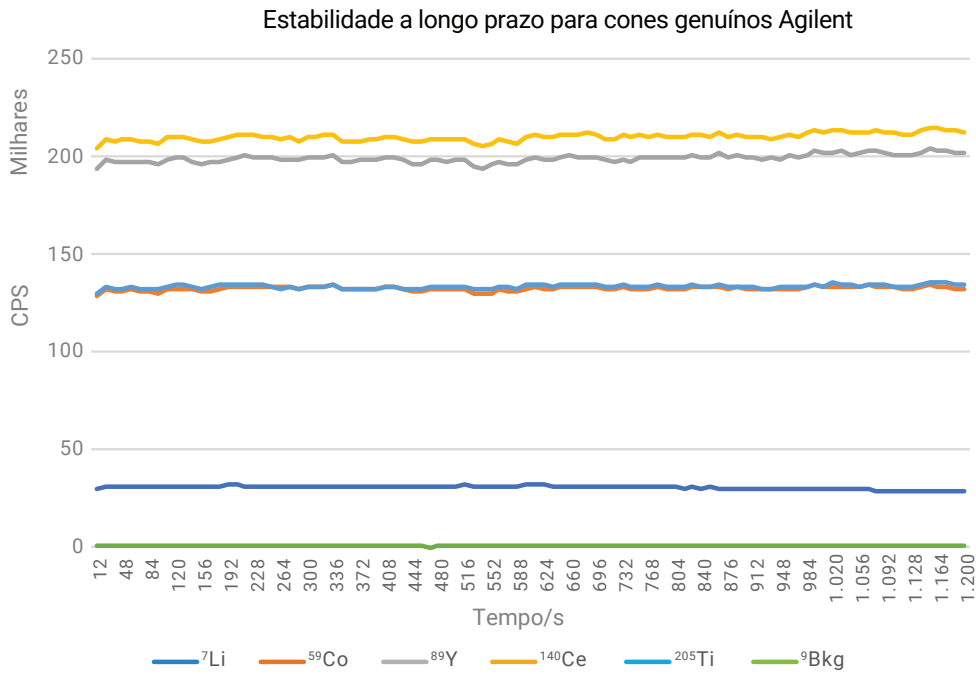


Figura 17. Estabilidade a longo prazo (mais de duas horas) para cones genuínos Agilent (números de série FF068, EL568) após o condicionamento.

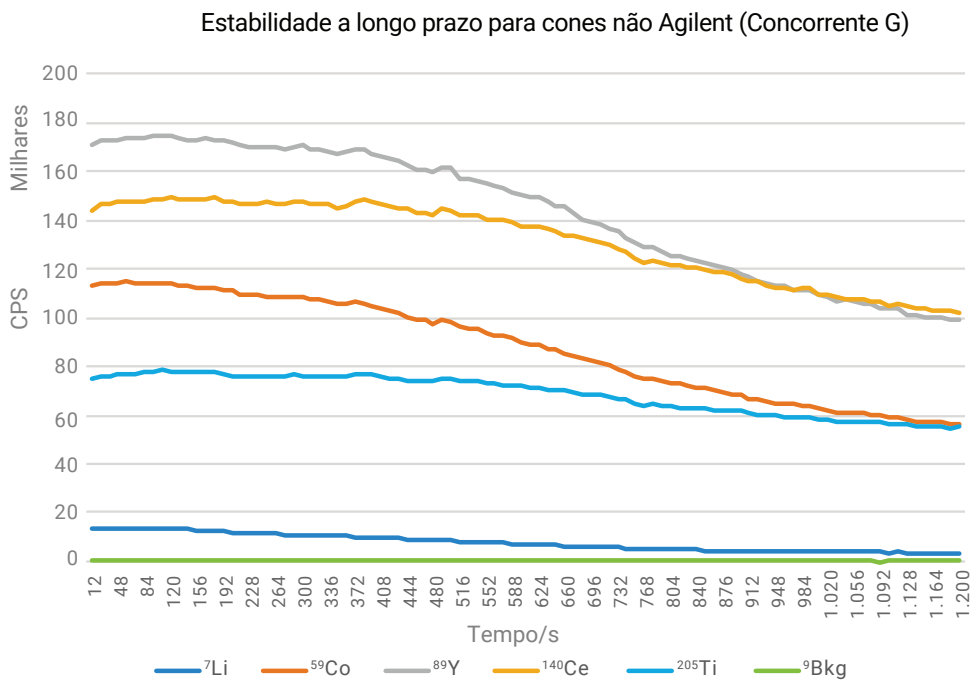


Figura 18. Estabilidade a longo prazo (mais de duas horas) para cones do Concorrente G (números de série S281849, S281931) após o condicionamento.

Facilidade de uso

Os cones de interface Agilent foram projetados para proporcionar facilidade de uso logo após retirados da caixa. A Agilent é o único fabricante a incluir instruções de manuseio e condicionamento, que reduzem o risco de danos acidentais aos cones e ajudam você a obter ótimos resultados imediatamente.

A embalagem de papelão prensado biodegradável usada para os cones Agilent é inviolável, reutilizável e amigável para o meio ambiente. Ela foi projetada para proteger os cones de danos devido a manuseio brusco, especialmente no transporte. O enchimento dessecante fornece proteção adicional contra danos por umidade, especialmente em ambientes úmidos. Simplesmente verificando se o selo à prova de violação está intacto, você pode ter certeza de que os cones estão tão limpos como quando foram produzidos.

A Agilent também usa uma rotulagem clara para ajudá-lo a identificar os tipos de cones, gerenciar os inventários e encomendar facilmente os cones de substituição, quando necessário.

É recomendável manter a embalagem e utilizá-la para armazenamento contínuo dos cones quando não estiverem em uso no seu instrumento ICP-MS da Agilent. Isso garante que os cones tenham a mesma proteção durante o armazenamento. Além disso, no final da vida útil do cone, a embalagem também poderá ser usada para devolver o cone usado à Agilent para crédito em seu próximo pedido como parte do programa de troca de cones de platina Agilent.*

Qual é o diferencial dos cones da Agilent?

Esta visão geral apresentou uma comparação abrangente dos cones de interface genuínos Agilent (amostragem e skimmer) com os de diferentes fornecedores, concentrando-se nos aspectos que são críticos para o desempenho analítico do ICP-MS.

Cones provenientes de outros fabricantes apresentaram diferenças significativas de peso em relação aos cones genuínos Agilent, o que indica um desvio do design da Agilent. Os cones examinados também exibiram acabamento superficial inferior e diferenças nas dimensões críticas, o que degrada o desempenho. Na pior das hipóteses, um cone não Agilent não se encaixará na base do skimmer.

Os cones genuínos Agilent oferecem uma sensibilidade superior em toda a faixa de massa. Todos os cones não Agilent testados tinham menor sensibilidade logo após retirados da caixa e após o condicionamento.

Os cones genuínos Agilent também forneceram menor fundo. As diferenças na análise de gráficos de espalhamento de varredura completa das contagens de fundo do instrumento, combinadas com as perdas de sensibilidade, mostraram que os cones não Agilent também degradam as concentrações equivalentes de fundo (BECs) e os limites de detecção alcançáveis.

Os instrumentos ICP-MS da Agilent usam condições pré ajustadas automáticas de plasma e autotune para fornecer condições robustas e estabilidade de sinal para tolerância da matriz em suas aplicações. Vários fatores influenciam a estabilidade do sinal resultante dos cones de interface. A estabilidade, tanto a curto como a longo prazo, fica comprometida usando cones não Agilent, introduzindo o desvio do instrumento e aumentando o risco de falhas de QC. Isso custa tempo e dinheiro em reexecuções e perda de produtividade. Apenas os cones genuínos Agilent foram projetados e testados extensivamente nos sistemas de ICP-MS da Agilent para garantir a sensibilidade e a estabilidade em aplicações reais.

Os cones são normalmente o maior custo em consumíveis na operação rotineira de um ICP-MS. Proteja seu investimento e garanta a facilidade de uso escolhendo cones genuínos Agilent. Os cones genuínos Agilent incluem diretrizes de manuseio e condicionamento. Nossa inspeção de qualidade a 100% e embalagem garantem que seus cones apresentem o nível de desempenho que a linha de instrumentos ICP-MS de quadrupolo simples e triplo quadrupolo da Agilent exige.

Recursos adicionais

[Loja online de cones de interface Agilent](#)

Pacotes de cuidados para o cone

- [Pedido online](#)
- [Formulário de contato](#)

[Página de recursos do ICP-MS](#)

[Vídeo de resolução de problemas para a região de interface](#)

[Programa de troca para reciclagem de cones de Pt](#)

[Catálogo de consumíveis de espectroscopia](#)

[Página do produto ICP-MS](#)

* Para mais detalhes, visite agilent.com/chem/PtCone ou entre em contato com um representante local da Agilent. Este programa está atualmente disponível na América do Norte, EMEA e Japão. O programa de troca também está disponível por meio de distribuidores autorizados Agilent nas áreas listadas acima.

www.agilent.com/chem

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impresso nos EUA, 21 de março de 2019
5994-0798PTBR

