

Analisi automatica di campioni ambientali a matrice da bassa a elevata con un metodo ICP-MS singolo

Efficiente analisi multi-elemento di acque, sedimenti e terreni grazie al sistema ICP-MS Agilent 7850 con sistema di diluizione avanzata



Autore

Rentaro Yamashita
Agilent Technologies, Inc.

Introduzione

Il sistema di diluizione avanzata 2 (ADS 2) Agilent è un nuovo sistema di auto-diluizione a due siringhe per gli strumenti ICP-MS Agilent in grado di diluire automaticamente standard stock e campioni fino a 400 volte. Agilent ha sviluppato il sistema ADS 2 per migliorare l'efficienza e il costo per campione delle analisi elementari automatizzando la calibrazione, la diluizione dei campioni e le nuove analisi dei campioni fuori scala.¹

Grazie ai suoi bassi limiti di rivelabilità, all'ampio range dinamico, all'elevata produttività e alle capacità multi-elemento, la tecnologia ICP-MS è ampiamente utilizzata nei laboratori ambientali per quantificare più elementi in campioni con matrici diverse. Le strutture di analisi ambientali inorganiche svolgono un ruolo cruciale nel monitoraggio ambientale, nei test di conformità secondo le normative e nello studio dell'impatto degli inquinanti elementari sugli ecosistemi. I laboratori in conto terzi di medie e grandi dimensioni possono analizzare centinaia di campioni al giorno, tra cui acque potabili e superficiali, terreni, sedimenti, effluenti, prodotti agricoli e sversamenti chimici. Per gestire un carico di campioni così ampio e variegato, i responsabili dei laboratori sono costantemente alla ricerca di nuovi modi per incrementare l'efficienza e la produttività dei loro flussi di lavoro e per ridurre il carico sul personale.

Molti laboratori sono soliti sottoporre a screening i campioni ignoti prima dello sviluppo di metodi o dell'analisi quantitativa. Tuttavia, con il sistema ADS 2 integrato, il sistema ICP-MS Agilent è in grado di gestire una più ampia varietà di tipi di campioni senza necessità di eseguire uno screening preventivo, combinando diluizione prescrittiva e reattiva e migliorando notevolmente la produttività dei campioni.

Il sistema ICP-MS Agilent 7850 è ideale per la misurazione accurata di campioni ambientali, compresi quelli con un elevato tenore di solidi disciolti totali (TDS).^{2,3} Il sistema ICP-MS Agilent 7850 include le seguenti funzionalità, a vantaggio dei laboratori di analisi di routine:

- **Sorgente ionica al plasma stabile:** il plasma ottimizzato (basso rapporto CeO^+/Ce^+) è in grado di gestire facilmente diversi tipi di campioni, garantendo dati accurati, buona stabilità a lungo termine e minori esigenze di manutenzione.
- **Range dinamico lineare a dieci ordini:** l'ampio intervallo analitico semplifica la configurazione del metodo, poiché è possibile misurare in un'unica analisi gli analiti principali e quelli in tracce, il che comporta meno ripetizioni di analisi dovute a risultati fuori scala.
- **Modalità di collisione a elio (He) con sistema di collisione e reazione ottapolare (ORS⁴):** la modalità di collisione a elio viene utilizzata per controllare le interferenze spettrali comuni mediante la discriminazione dell'energia cinetica (KED), garantendo l'accuratezza dei dati.
- **Tecnologia di diluizione aerosol con introduzione di matrici ultra-elevate (UHMI):** l'UHMI migliora ulteriormente la già eccezionale stabilità del plasma del sistema ICP-MS 7850, consentendo allo strumento di gestire campioni con livelli percentuali di TDS.

- **Agilent ICP-MS MassHunter:** il potente software include utili preimpostazioni, modelli di metodi e di report integrati e funzionalità di facile utilizzo che semplificano tutti gli aspetti del flusso di lavoro delle analisi.

Per migliorare ulteriormente la produttività del laboratorio attraverso l'automazione, un sistema completamente integrato che comprende gli strumenti ICP-MS 7850 e ADS 2 consente di eseguire automaticamente le tre importanti funzioni seguenti risparmiando tempo:

- **Auto-calibrazione:** tutte le curve di calibrazione possono essere preparate automaticamente da un'unica soluzione stock, riducendo significativamente il tempo necessario per preparare le soluzioni standard.
- **Diluizione prescrittiva:** la diluizione automatica dei campioni prima dell'analisi riduce il tempo necessario per preparare campioni con elevate concentrazioni di matrice. L'auto-diluizione in linea non solo riduce il lavoro manuale, ma evita anche il rischio di introdurre errori umani e contaminazioni durante la preparazione dei campioni.
- **Diluizione reattiva:** diluisce automaticamente e rianalizza immediatamente i campioni quando la concentrazione supera l'intervallo di calibrazione o quando gli elementi dello standard interno (ISTD) mostrano soppressione o potenziamento. Questa funzionalità del sistema ADS 2 evita la ripetizione post-analitica e la diluizione manuale dei campioni fuori scala, migliorando ulteriormente la produttività e liberando gli operatori in modo che possano concentrarsi su attività più produttive.

La presente nota applicativa utilizza il sistema ICP-MS Agilent 7850 dotato di sistema ADS 2 e di autocampionatore Agilent SPS 4 per misurare 26 elementi principali, minori e in tracce in vari campioni ambientali utilizzando un unico metodo. L'accuratezza della diluizione e la stabilità a lungo termine del sistema ICP-MS 7850 con ADS 2 sono state valutate nel corso dell'analisi di acqua potabile, acque di scarico, sedimenti fluviali, terreno e acqua marina sintetica.

Condizioni sperimentali

Strumentazione

Il sistema ICP-MS 7850 con autodiluitore ADS 2 e autocampionatore SPS 4 integrati (Figura 1) era controllato completamente dal software ICP-MS MassHunter versione 5.3. ADS 2 è un sistema di diluizione modulare preconfigurato a due siringhe che include un sistema avanzato a valvola per ICP-MS (AVS MS)*. Le operazioni di installazione, utilizzo, manutenzione e risoluzione dei problemi del sistema sono semplici, il che consente di abbassare i costi di gestione e di migliorare la produttività dei campioni riducendo le operazioni manuali e il tempo impiegato dall'operatore.



Figura 1. Sistema ICP-MS Agilent 7850 dotato di autodiluitore Agilent ADS 2 e autocampionatore Agilent SPS 4.

Il sistema ICP-MS 7850 era dotato del sistema di introduzione del campione standard, costituito da un nebulizzatore concentrico in vetro MicroMist, da una camera di nebulizzazione in quarzo con controllo della temperatura e una torcia al quarzo con iniettore con d.i. 2,5 mm. È stato utilizzato un cono di campionamento in rame placcato in nickel con un cono per skimmer in nickel.

Come mostrato nella Tabella 1, il sistema ORS⁴ è stato utilizzato in tre modalità di gas: senza gas (per Be), a elio (per 24 elementi) e a elio potenziato ad alta energia (modalità HEHe per Se). Come impostazione del plasma è stata selezionata la modalità UHMI-4, dal momento che il tenore di TDS di alcuni campioni era sconosciuto. La Tabella 1 mostra i parametri relativi al plasma e allo strumento; le righe su sfondo grigio mostrano le impostazioni UHMI definite automaticamente. Le tensioni delle lenti ioniche sono state ottimizzate automaticamente per massimizzare la sensibilità.

Tabella 1. Parametri operativi del sistema ICP-MS Agilent 7850.

Parametro	Senza gas	He	HEHe
Modalità del plasma	UHMI-4		
Potenza RF (W)	1600		
Profondità di campionamento (mm)	10		
Gas del nebulizzatore (L/min)	0,83		
Gas di diluizione (L/min)	0,15		
Calibrazione lente	Calibrazione automatica		
Flusso del gas della cella (L/min)	0	5	10
Discriminazione dell'energia (V)	5	5	7

I parametri su sfondo grigio sono definiti automaticamente mediante UHMI. Impostazioni della modalità HEHe potenziata utilizzate per il selenio (Se).

Il sistema ADS 2 può diluire automaticamente soluzioni fino a un fattore pari a 400, il che lo rende particolarmente adatto alla preparazione di calibrazioni multilivello e all'auto-diluizione di campioni a matrice elevata (diluizione prescrittiva). Oltre alla diluizione prescrittiva, il sistema ADS 2 può essere utilizzato per diluire e rianalizzare automaticamente i campioni (diluizione reattiva) se la concentrazione di alcuni elementi supera una concentrazione definita dall'utente, come la concentrazione di calibrazione massima.

Come mostrato nella Figura 2, la funzione di diluizione reattiva può essere impostata nella scheda del software QC per "Out of Calibration Curve Concentration Range" (Fuori dall'intervallo di concentrazione della curva di calibrazione) scegliendo "Dilute and Re-Run" (Diluisi e ripeti). La funzione di diluizione e ripetizione può essere applicata anche al segnale dello standard interno "ISTD Recovery" (Recupero ISTD).

Outlier	Method		Reference	Error Action
	Minimum Value	Maximum Value		
Calibration Curve Fit R	0.995			Ignore and Continue
Relative Standard Error %		90		Abort
Relative Error %		90		Abort
ISTD Recovery % [compared with CalBlk]	75	125		Dilute and Re-Run
Spike Recovery % [compared with SpikeRef]			Spike Ref	Ignore and Continue
QC Sample Conc Stability % [use 'QC1' Sample]	90	110	QC1	Recalibrate and Continue
QC Sample Conc Stability % [use 'QC2' Sample]	85	115	QC2	Ignore and Continue
QC Sample Conc Stability % [use 'QC3' Sample]			QC3	Ignore and Continue
QC Sample Conc Stability % [use 'QC4' Sample]			QC4	Ignore and Continue
QC Sample Conc Stability % [use 'QC5' Sample]			QC5	Ignore and Continue
Count RSD %		5	>= 10000 cps	Ignore and Continue
Blank Conc Level % [use 'BlkVrfy' Sample]		100	BlkVrfy	Run Blank and Continue
▶ Out of Calibration Curve Concentration Range %		125		Dilute and Re-Run

Figura 2. Scheda QC nel software Agilent ICP-MS MassHunter versione 5.3 che mostra l'azione in caso di risultati anomali per ISTD Recovery e/o Out of Calibration Curve Concentration Range %.

I dettagli della configurazione hardware del sistema ADS 2 e SPS 4 sono elencati nella Tabella 2 e i parametri di introduzione del campione del sistema ADS 2 sono riportati nella Tabella 3.

Tabella 2. Configurazione del sistema Agilent ADS 2 e dell'autocampionatore Agilent SPS 4.

Parametro	Dettagli
Loop di campionamento	1,5 mL
Siringa per carrier	5 mL, vetro
Siringa per diluente	10 mL, quarzo
Tempo per analisi	150 s (senza diluizione), da 175 a 190 s (con diluizione)
Sonda	d.i. 1,0 mm, lunghezza 100 cm (tubo)
Tube pompa peristaltica	Lato alimentazione: grigio/grigio. Lato drenaggio: viola/bianco.

Tabella 3. Parametri di introduzione del campione del sistema Agilent ADS 2.

Fase	Tempo (s)	Velocità di pompaggio (%)	Vial	Valvola
Carico del campione	10	50	Campione	Carico
Stabilizzazione	8	5	Porta di lavaggio	Iniezione
Lavaggio della sonda (campione/std)	15	5	Porta di lavaggio	Iniezione
Lavaggio della sonda 1	5	50	Porta di lavaggio	Iniezione
Lavaggio della sonda 2	20	0	Porta di lavaggio	Iniezione
Lavaggio 3	1	0	Posizione iniziale	Iniezione
Lavaggio sonda del loop opzionale	10	50	Porta di lavaggio	Carico
Lavaggio del loop opzionale	1	5	Porta di lavaggio	Iniezione
Lavaggio sonda del loop opzionale (diluizione)	10	50	Porta di lavaggio	Carico

Lavaggio della sonda 1: eventuali contaminazioni della soluzione di lavaggio durante "Lavaggio della sonda (campione/std)" vengono eliminate aumentando la velocità di pompaggio per un breve periodo. Lavaggio della sonda 2: la soluzione di lavaggio fresca viene fatta accumulare nella porta di lavaggio, pronta per il processo di lavaggio del loop opzionale. Lavaggio della sonda 3: si risparmia sul consumo della soluzione di lavaggio impostando la sonda in posizione iniziale.

Campioni e soluzioni

Tutte le soluzioni (carrier, diluente, lavaggio, standard interno e standard di calibrazione) sono state preparate con acido nitrico (HNO₃) all'1% e acido cloridrico (HCl) allo 0,5%. HCl è stato aggiunto per garantire la stabilità degli elementi, quali Ag, Sb e Hg, in soluzione.

Gli standard di calibrazione, gli arricchimenti e gli standard di controllo qualità (QC) sono stati preparati con gli standard di calibrazione ambientale Agilent (codice 5183-4688). Sono stati utilizzati anche standard singolo elemento per Al, Mn, Zn, Hg e Pb (Kanto Chemicals, Giappone)*. Le curve di calibrazione sono state realizzate a partire da un singolo standard stock misto, che è stato diluito automaticamente a 400x, 200x, 100x, 50x, 20x, 10x, 5x, 2x e 1x (non diluito) utilizzando il sistema ADS 2. L'intervallo di calibrazione di ciascun elemento è elencato nella Tabella 4.

Tabella 4. Intervallo di concentrazione delle curve di calibrazione.

Elementi	Intervallo di calibrazione (µg/L)
Na, Mg, Al, K, Ca e Fe	Da 25 a 10.000
Mn, Zn e Pb	Da 2,5 a 1.000
Hg	Da 0,005 a 2
Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Th e U	Da 0,25 a 100

I dettagli relativi all'acqua potabile, alle acque di scarico, ai sedimenti fluviali, ai materiali di riferimento certificati (CRM) per il suolo e all'acqua marina sintetica sono riportati nella Tabella 5.

Tabella 5. Elenco dei campioni ambientali analizzati in questo studio.

Nome	Tipo	Fornitore
NIST 1643f Trace Elements in Water (1643f)	Acqua potabile	NIST, Gaithersburg MD
Certified Waste Water - Trace Metals Solution H (CWW-TM-H)	Acqua di scarico	High-Purity Standards, Charleston SC, USA
River Sediment Solution B (RS-B)	Sedimento fluviale	High-Purity Standards, Charleston SC, USA
Soil Solution B (Soil-B)	Terreno	High-Purity Standards, Charleston SC, USA
Marine Art SF-1	Acqua marina sintetica	Osakayakken, Giappone

Gli standard per la verifica della calibrazione iniziale (ICV) e per la verifica di calibrazione continua (CCV), le soluzioni del bianco per calibrazione iniziale (ICB) e del bianco per calibrazione continua (CCB) sono stati utilizzati per i controlli QC durante le analisi. Gli standard per ICV e CCV sono stati preparati utilizzando il sistema ADS 2, diluendo la soluzione stock per calibrazione a un fattore pari a due.

La soluzione ISTD è stata preparata con la miscela di standard interni Agilent (codice 5183-4681). Sono stati utilizzati standard singoli elementi* per Ge (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, USA) e Ir (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). La soluzione ISTD comprendente ⁶Li, Sc, Ge, Y, In, Tb e Ir a 1 ppm è stata aggiunta automaticamente in linea. Per ridurre al minimo la diluizione del campione sono stati utilizzati tubi narrow-bore, con una diluizione approssimativamente a 15x dello stock ISTD.

Flusso di lavoro delle analisi

I test di accuratezza della diluizione e di stabilità a lungo termine sono stati eseguiti separatamente, come delineato nel flusso di lavoro delle analisi mostrato nella Figura 3.

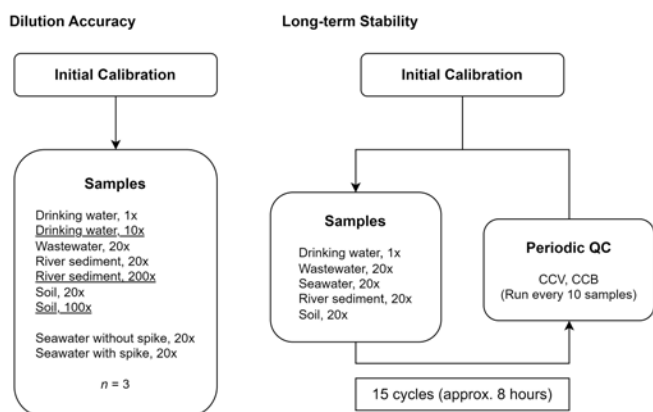


Figura 3. Sequenza analitica che mostra i fattori di diluizione dei campioni. Per il test di accuratezza della diluizione, i campioni sottolineati sono stati misurati anche con il sistema ICP-MS Agilent 7850 dopo la diluizione reattiva automatica da parte del sistema Agilent ADS 2.

Per valutare l'accuratezza della diluizione, il campione CRM di acqua potabile è stato misurato senza diluizione e i campioni CRM a matrice complessa sono stati misurati in seguito a un'auto-diluizione prescrittiva a 20x. I risultati misurati sono stati confrontati con i valori certificati. Se la concentrazione di un singolo elemento superava l'intervallo di calibrazione, il sistema ADS 2 analizzava di nuovo automaticamente il campione dopo auto-diluizione reattiva. Per un'ulteriore valutazione dell'accuratezza della diluizione è stato effettuato un arricchimento di un campione di acqua marina sintetica e sono stati valutati i recuperi delle aggiunte di standard.

Nel test di stabilità a lungo termine sono stati utilizzati gli stessi fattori di diluizione e gli stessi campioni, anche se non sono stati eseguiti né la diluizione reattiva né l'arricchimento del campione di acqua marina sintetica. Le soluzioni per CCV e CCB sono state misurate ogni 10 campioni per un periodo di otto ore.

Risultati e discussione

Limiti di rivelabilità dello strumento e auto-calibrazione

I limiti di rivelabilità dello strumento (IDL) per 26 elementi sono stati calcolati a partire da tre volte la deviazione standard delle misure di sette aliquote replicate del bianco di calibrazione (Tabella 6).

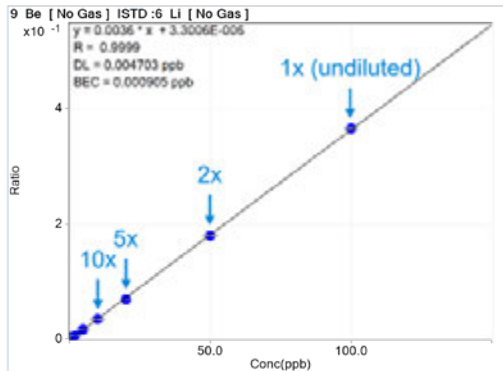
Tutte le curve di auto-calibrazione hanno mostrato un'eccellente linearità lungo l'ampio range dinamico dalla diluizione non diluita (1x) alla diluizione 400x. I coefficienti di calibrazione di tutte le curve erano superiori a 0,9995. Le curve di calibrazione rappresentative per gli elementi lungo tutto l'intervallo di massa (Be, V, Cd e Tl) sono mostrate nella Figure 4 rispettivamente a sinistra e a destra. L'eccellente linearità degli standard di calibrazione di livello inferiore dimostra che il sistema ADS 2 è in grado di diluire accuratamente gli standard fino a 400x.

Tabella 6. Analita, modalità di gas per la cella, standard interno e IDL.

Analita	Modalità	ISTD	IDL (µg/L)
9 Be	Senza gas	6 Li	0,001
23 Na	He	45 Sc	1,8
24 Mg	He	45 Sc	0,041
27 Al	He	45 Sc	0,055
39 K	He	45 Sc	3,0
44 Ca	He	45 Sc	4,9
51 V	He	72 Ge	0,001
52 Cr	He	72 Ge	0,008
55 Mn	He	72 Ge	0,019
56 Fe	He	72 Ge	0,050
59 Co	He	72 Ge	0,002
60 Ni	He	72 Ge	0,009
63 Cu	He	72 Ge	0,012
66 Zn	He	72 Ge	0,016
75 As	He	72 Ge	0,020
78 Se	HEHe	72 Ge	0,040
95 Mo	He	115 In	0,001
107 Ag	He	115 In	0,001
111 Cd	He	115 In	0,001
121 Sb	He	115 In	0,002
137 Ba	He	115 In	0,019
201 Hg	He	193 Ir	0,003
205 Tl	He	193 Ir	0,0003
Pb*	He	193 Ir	0,0010
232 Th	He	193 Ir	0,0001
238 U	He	193 Ir	0,0001

*I dati di Pb si basano sulla somma degli isotopi 206, 207 e 208.

Full Scale Deflection



Zoomed Scale

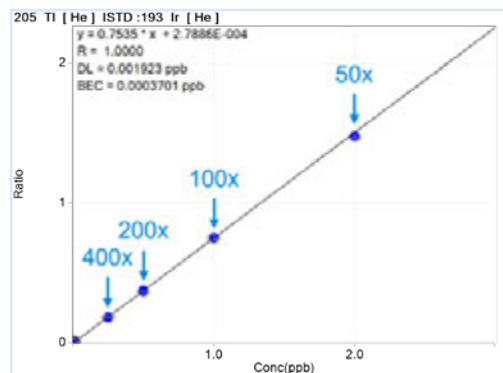
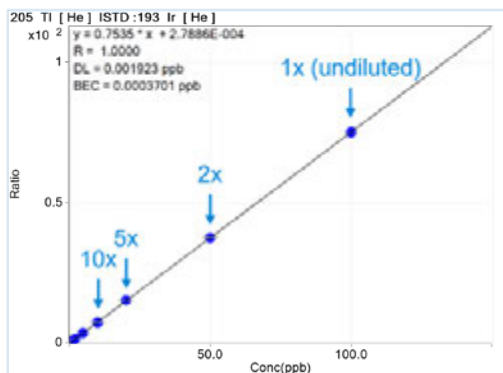
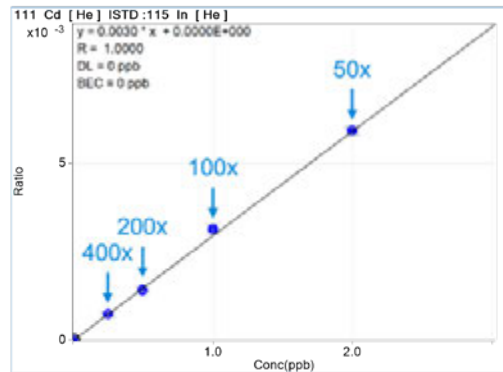
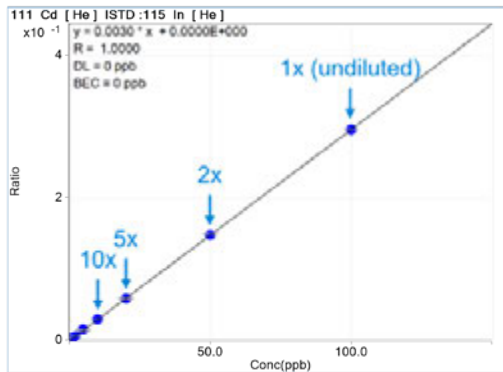
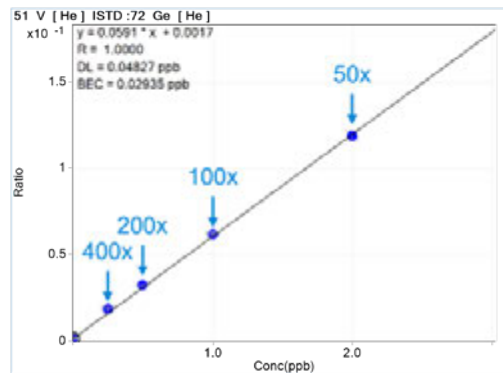
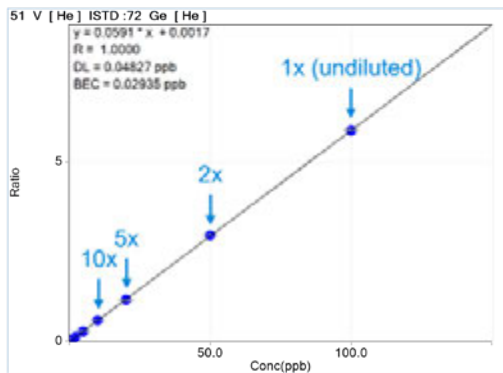
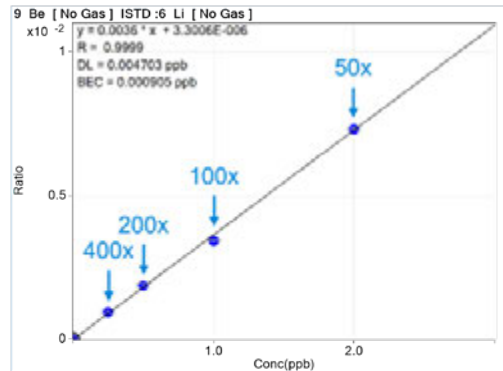


Figura 4. Curve di calibrazione per Be, V, Cd e Tl. A sinistra: intero intervallo di calibrazione preparato con il sistema Agilent ADS 2 con diluizione da 400x a non diluito. A destra: solo standard a bassa concentrazione, diluiti automaticamente con il sistema ADS 2 da 50x a 400x.

Analisi accurata dei CRM con la diluizione reattiva

I CRM di acqua potabile, acqua di scarico, sedimento fluviale e terreno sono stati analizzati tre volte durante la sequenza e la concentrazione media e i recuperi sono stati calcolati per ciascun analita (Table 7). Gli elementi non certificati sono etichettati come "NA" e i recuperi non ve indicati. La concentrazione di alcuni elementi (Na, Ca, Mo e Ba nell'acqua potabile; Al, Ca, Cr, Fe e Ba nel sedimento fluviale; Al, K, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Ba e Pb nel terreno) è stata inizialmente misurata al di sopra dell'intervallo di calibrazione. Pertanto, per tali elementi in queste matrici, i dati mostrati nelle celle su sfondo grigio sono stati acquisiti in seguito a diluizione reattiva con il sistema ADS 2.

Come mostrato nella Table 7, tutti gli elementi certificati hanno dato recuperi entro il $100 \pm 10\%$, in cui la maggior parte degli elementi ha mostrato recuperi migliori del $100 \pm 5\%$. I risultati dimostrano che il sistema ICP-MS 7850 con ADS 2 è in grado di quantificare vari tipi di campioni ambientali utilizzando un unico metodo, che include l'auto-diluizione reattiva quando necessario.

Tabella 7. Concentrazioni misurate e recuperi di elementi certificati nei CRM (n = 3). L'unità di misura per le concentrazioni è $\mu\text{g/L}$. I dati mostrati nelle celle su sfondo grigio sono stati acquisiti con il sistema ICP-MS Agilent 7850 dopo la diluizione reattiva automatica da parte del sistema Agilent ADS 2.

Elemento	Acqua potabile (1643f)				Acqua di scarico (CWW-TM-H)			
	Fattore di diluizione	Valore certificato	Conc. media	Recupero (%)	Fattore di diluizione	Valore certificato	Conc. media	Recupero (%)
9 Be	1	13,53	13,9	102	20	20	19,2	96
23 Na	10	18640	19500	105	20	NA	608	-
24 Mg	1	7380	7410	100	20	NA	< DL	
27 Al	1	132,5	137	104	20	100	104	104
39 K	1	1913,3	1980	103	20	NA	268	-
44 Ca	10	29140	30600	105	20	NA	253	-
51 V	1	35,71	35,9	100	20	500	508	102
52 Cr	1	18,32	18,4	100	20	500	522	104
55 Mn	1	36,77	37,3	102	20	100	98,8	99
56 Fe	1	92,51	96,7	105	20	250	266	107
59 Co	1	25,05	25,0	100	20	500	529	107
60 Ni	1	59,2	58,4	99	20	500	534	107
63 Cu	1	21,44	20,7	96	20	500	536	107
66 Zn	1	73,7	75,0	102	20	500	522	104
75 As	1	56,85	57,1	100	20	100	105	105
78 Se	1	11,583	11,7	101	20	50	49,6	99
95 Mo	10	114,2	116	102	20	100	104	104
107 Ag	1	0,9606	0,929	97	20	20	20,9	104
111 Cd	1	5,83	5,80	100	20	100	102	102
121 Sb	1	54,9	54,8	100	20	200	201	100
137 Ba	10	513,1	512	100	20	100	100	100
201 Hg	1	NA	0,021	-	20	NA	0,175	-
205 Tl	1	6,823	6,95	102	20	250	238	95
Pb*	1	18,303	18,7	102	20	500	485	97
232 Th	1	NA	0,007	-	20	NA	0,048	-
238 U	1	NA	0,006	-	20	NA	< DL	-

*I dati di Pb si basano sulla somma degli isotopi 206, 207 e 208.

Continuazione Tabella 7. Concentrazioni misurate e recuperi di elementi certificati nei CRM (n = 3). L'unità di misura per le concentrazioni è µg/L. I dati mostrati nelle celle su sfondo grigio sono stati acquisiti con il sistema ICP-MS Agilent 7850 dopo la diluizione reattiva automatica da parte del sistema Agilent ADS 2.

Elemento	Sedimento fluviale (RS-B)				Terreno (Soil-B)			
	Fattore di diluizione	Valore certificato	Conc. media	Recupero (%)	Fattore di diluizione	Valore certificato	Conc. media	Recupero (%)
9 Be	20	NA	0,025	-	20	NA	< DL	-
23 Na	20	50000	50300	101	20	100000	100000	100
24 Mg	20	120000	119000	99	20	80000	79400	99
27 Al	200	600000	589000	98	100	700000	680000	97
39 K	20	200000	197000	98	100	210000	204000	97
44 Ca	200	300000	303000	101	20	125000	121000	97
51 V	20	1000	959	96	20	800	772	97
52 Cr	200	15000	14800	98	20	400	389	97
55 Mn	20	6000	5800	97	100	100000	97600	98
56 Fe	200	400000	409000	102	100	350000	351000	100
59 Co	20	150	151	100	20	100	104	104
60 Ni	20	500	478	96	20	200	205	102
63 Cu	20	1000	944	94	100	3000	3000	100
66 Zn	20	5000	4720	94	100	70000	69500	99
75 As	20	200	191	96	100	6000	5810	97
78 Se	20	10	10,7	107	20	NA	1,61	-
95 Mo	20	NA	0,83	-	20	NA	1,03	-
107 Ag	20	NA	0,19	-	20	NA	0	-
111 Cd	20	30	28,7	96	20	200	196	98
121 Sb	20	40	40,1	100	20	400	387	97
137 Ba	200	4000	3790	95	100	7000	6710	96
201 Hg	20	NA	0	-	20	NA	< DL	-
205 Tl	20	10	9,34	93	20	NA	0	-
Pb*	20	2000	1890	94	100	60000	57500	96
232 Th	20	100	95,1	95	20	100	95,6	96
238 U	20	30	28,9	96	20	250	239	95

*I dati di Pb si basano sulla somma degli isotopi 206, 207 e 208.

Recuperi di arricchimento nel campione di acqua marina

I risultati dell'arricchimento di matrice per gli elementi in tracce nel campione di acqua marina sintetica sono mostrati nella Tabella 8. La concentrazione di arricchimento era 1/10 della soluzione standard di calibrazione (Tabella 4) per la maggior parte degli elementi, ad eccezione di Ba (20 µg/L) e Hg (1 µg/L). La concentrazione degli elementi principali (Na, Mg, K e Ca) nel campione originale di acqua marina era troppo elevata rispetto al livello di arricchimento, di conseguenza non vengono riportati i recuperi per questi elementi.

I recuperi per tutti gli elementi in tracce nel campione di acqua marina rientravano nel 100 ± 10% del livello di arricchimento, a dimostrazione dell'accuratezza del metodo quantitativo del sistema ICP-MS 7850.

Tabella 8. Recuperi di arricchimento degli elementi in tracce in acqua marina sintetica, (n = 3).

Elemento	Fattore di diluizione	Conc. arricchimento (µg/L)	Recupero (%)
9 Be	20	10	94
27 Al	20	1000	95
51 V	20	10	97
52 Cr	20	10	102
55 Mn	20	100	97
56 Fe	20	1000	97
59 Co	20	10	96
60 Ni	20	10	94
63 Cu	20	10	95
66 Zn	20	100	93
75 As	20	10	93
78 Se	20	10	101
95 Mo	20	10	95
107 Ag	20	10	93
111 Cd	20	10	98
121 Sb	20	10	91
137 Ba	20	20	93
201 Hg	20	1	99
205 Tl	20	10	92
Pb*	20	100	96
232 Th	20	10	96
238 U	20	10	97

*I dati di Pb si basano sulla somma degli isotopi 206, 207 e 208.

Stabilità a lungo termine (recuperi CCV e ISTD)

I recuperi di tutti gli analiti nelle soluzioni per ICV e CCV sono stati misurati automaticamente ogni 10 campioni durante la sequenza di analisi. La CCV è stata misurata 15 volte nell'arco di quasi otto ore. Come mostrato nella Figura 5, tutti i recuperi di CCV rientravano nel $100 \pm 10\%$ della concentrazione prevista.

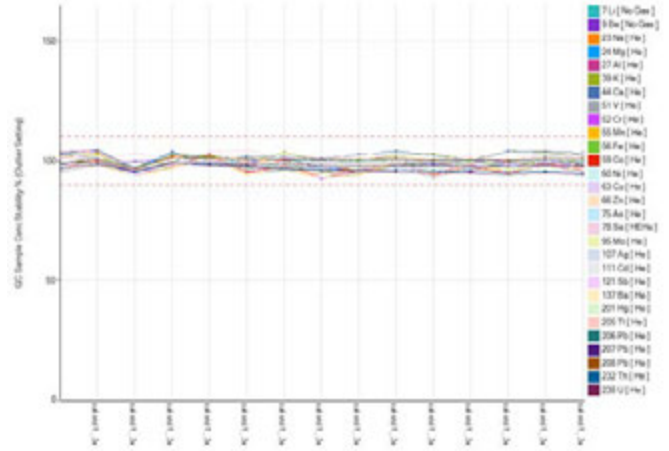


Figura 5. Recuperi CCV nel corso della sequenza da 8 ore. La soluzione di standard di calibrazione diluita a 2x è stata utilizzata come CCV. Le linee rosse tratteggiate mostrano i limiti di controllo del $\pm 10\%$.

Anche i recuperi di ISTD sono stati misurati in tutti i campioni e gli standard nel corso di nove ore, senza che fossero necessarie nuove regolazioni o ricalibrazioni. Come mostrato nella Figura 6, tutti i recuperi di ISTD sono rimasti entro il $\pm 25\%$ per tutta la durata dell'analisi, dimostrando la robustezza e la stabilità del metodo.

Gli eccellenti risultati di stabilità dimostrano l'idoneità del sistema ICP-MS 7850 con ADS 2 per l'analisi di routine di più elementi in campioni ambientali, compresi quelli a matrice elevata, senza alcuna perdita di sensibilità.

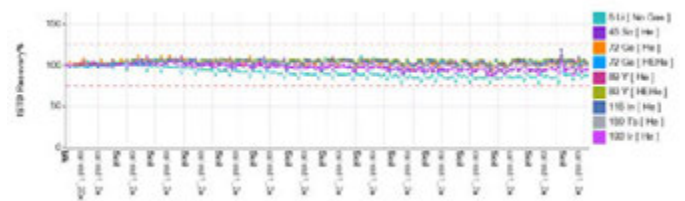


Figura 6. Stabilità di ISTD di 140 campioni. I recuperi di ISTD sono stati normalizzati al bianco di calibrazione per tutti i campioni. Le linee rosse tratteggiate mostrano i limiti di controllo del $\pm 25\%$.

Conclusione

Il sistema ICP-MS Agilent 7850, dotato del sistema di diluizione avanzata (ADS 2) Agilent, ha semplificato l'analisi di acque, sedimenti e terreni automatizzando le attività manuali molto laboriose. Il sistema di diluizione automatica completamente integrato è stato utilizzato per analizzare una lunga sequenza di campioni, compresi quelli a matrice elevata, utilizzando un unico metodo.

La tecnologia di diluizione aerosol UHMI del sistema ICP-MS 7850 ha fornito le condizioni necessarie di stabilità del plasma per ridurre al minimo gli effetti matrice e la deriva durante l'analisi di questi campioni a matrice elevata. La modalità cella di collisione con elio si è dimostrata efficace per la rimozione di tutte le comuni interferenze poliatomiche derivate da matrice, fornendo risultati accurati in tutto il range di matrici di campioni complesse. Il sistema ADS 2 ha migliorato l'efficienza del flusso di lavoro ICP-MS grazie a:

- Diluizione automatica degli standard stock per calibrazione e dei campioni.
- Auto-calibrazione dello strumento utilizzando un singolo standard stock, anche se è possibile utilizzare due o più standard stock se è necessario un intervallo di calibrazione ancora più ampio.
- Diluizione automatica e prescrittiva dei campioni. Di norma, i campioni con elevate concentrazioni di matrice vengono spesso diluiti prima della misurazione. Con questa funzione, le operazioni di diluizione manuale possono essere saltate.
- Diluizione reattiva dei campioni quando gli elementi superano l'intervallo di calibrazione, riducendo la necessità di ripetizione delle analisi e di analizzare nuovamente il lotto di campione.

Il sistema ICP-MS 7850 con ADS 2 accorcia i tempi di risposta dei campioni e riduce il costo per campione, migliorando al contempo la qualità dei risultati quantitativi grazie all'eliminazione delle lunghe attività manuali.

Bibliografia

1. Agilent Advanced Dilution System (ADS 2) – Technical overview, pubblicazione Agilent, [5994-7211EN](#)
2. Yamanaka, K., Wilbur, S., Maximizing Productivity for High Matrix Sample Analysis using the Agilent 7900 ICP-MS with ISIS 3 Discrete Sampling System, pubblicazione Agilent, [5991-5208EN](#)
3. Kubota, T., Routine Analysis of Soils using ICP-MS and Discrete Sampling, pubblicazione Agilent, [5994-2933EN](#)

www.agilent.com/chem/7850icp-ms

DE57832086

Le informazioni fornite sono soggette a modifica senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
Stampato negli Stati Uniti, 19 marzo 2024
5994-7114ITE

Informazioni correlate

Zou, A., Yamanaka, M., Intelligent Analysis of Wastewaters using an Agilent ICP-MS with Integrated Autodilutor, pubblicazione Agilent, 5994-7113EN

Riles, P., Productive Analysis of High Matrix Samples using ICP-MS with Advanced Dilution System, pubblicazione Agilent, 5994-7232EN

Elenco delle parti di consumo

Tipo di prodotto	Codice Agilent	Descrizione
Loop di campionamento per AVS MS/ADS 2	5005-0425	1,50 mL, d.i. 1,00 mm, 1/conf.
Kit di flaconi	5005-0435	Kit di flaconi da 6 L per diluente/carrier, include un contenitore da 6 L, tappo StaySafe GL45, raccordi e valvola di sfiato
	5005-0436	Kit di flaconi in PFA da 2 L per diluente per ICP-MS, include flacone in PFA da 2 L, tappo StaySafe GL45, raccordi e valvola di sfiato
	5005-0437	Kit di contenitori di scarico, include un contenitore di scarico da 10 L, tappo StaySafe S60, raccordi e filtro per vapore acido
Kit di tubi per AVS MS	G8411-68202	Kit preconfigurato per AVS MS
Kit di tubi per ADS 2	5005-0106	Kit di tubi per ADS 2, configurazione con valvola C, 2/conf.
	5005-0107	Kit di tubi per ADS 2, valvola C - pompa per AVS MS, 1/conf.
	5005-0182	Kit di tubi per ADS 2, valvola C - valvola per AVS MS, 1/conf.
	5005-0102	Kit di tubi per ADS 2, configurazione con valvola B, 4/conf.
	5005-0103	Kit di tubi per ADS 2, valvola A - valvola C, 1/conf.
	5005-0105	Kit di tubi per ADS 2, carrier/diluente, 2/conf.
	G8457-68004	Kit di tubi per ADS 2, valvola A - valvola per AVS MS, 1/conf.

