



Come scegliere la tecnica di spettroscopia atomica giusta?

Soddisfare le esigenze presenti e future del
laboratorio



Sommario

Come funziona la spettroscopia atomica?	3
Spettroscopia atomica	3
Spettroscopia ad assorbimento atomico (AA)	3
Spettroscopia a emissione atomica	4
Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde (MP-AES)	4
Spettroscopia a emissione ottica con sorgente al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES)	4
Spettrometria di massa atomica	5
Spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)	5
Spettrometria di massa a triplo quadrupolo al plasma accoppiato induttivamente (ICP-QQQ)	7
Come si sceglie la tecnica giusta?	8
Confronto in parallelo	8
Quali elementi devono essere misurati?	10
Quanti elementi e campioni devono essere misurati?	12
Intervallo lineare	13
Limiti di rivelabilità	13
Interferenze	14
Costi	17
Manutenzione ordinaria	17
Facilità d'uso e competenze richieste all'analista	18
Metodi regolamentati e disponibilità di metodi pre-sviluppati	18
Preparazione del campione	19
Campioni in soluzione	19
Campioni solidi	19
Digestione, diluizione e filtrazione	20
Preparazione di campioni organici	20
Componenti dello strumento specifici per solvente	21
Calibrazione	22
Applicazioni	24
Quali sono le tecniche comunemente usate per le varie applicazioni?	24
Indicazioni sugli scenari di misura comuni	26
Altri componenti potenzialmente necessari	37
Strumenti per spettroscopia atomica Agilent	39
Il valore della conoscenza	39

Come funziona la spettroscopia atomica?

Spettroscopia atomica

Nella descrizione di spettroscopia atomica rientrano varie tecniche analitiche utilizzate per determinare la composizione elementare di un campione esaminandone lo spettro elettromagnetico o lo spettro di massa.

Le tecniche di spettrometria atomica possono essere suddivise in due ampie categorie: quelle che identificano un elemento analizzato in base al suo spettro elettromagnetico e quelle che identificano un elemento in base al suo spettro di massa. Nei laboratori di analisi ambientali le tecniche di spettrometria elettromagnetica più comuni sono l'assorbimento atomico e l'emissione atomica. Da un punto di vista tecnico, anche la fluorescenza a raggi X (XRF) e la diffrazione raggi X (XRD), ossia le tecniche basate su raggi X, sono tecniche di spettrometria elettromagnetica.

Spettroscopia ad assorbimento atomico (AA)

Le tecniche di assorbimento atomico si basano sul fatto che ogni elemento assorbe luce a una lunghezza d'onda caratteristica quando un elettrone passa dallo stato fondamentale a uno stato eccitato. La quantità di energia luminosa assorbita è proporzionale al numero di atomi dell'analita nel cammino ottico.

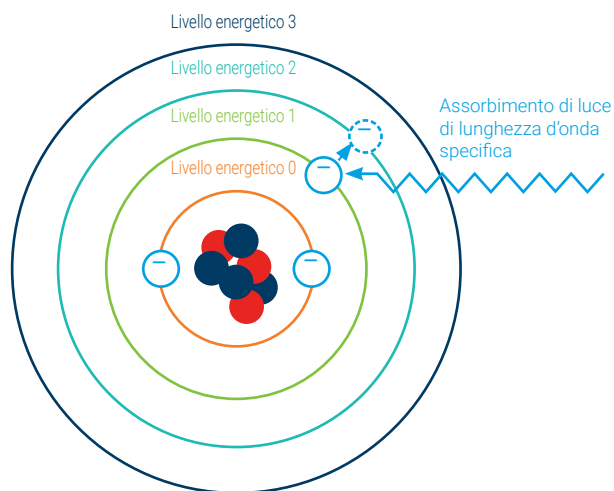


Figura 1. L'assorbimento di energia (luce) a una lunghezza d'onda specifica comporta l'eccitazione di un elettrone dallo stato fondamentale a un livello energetico più elevato. Nella spettroscopia ad assorbimento atomico la lunghezza d'onda della luce assorbita dipende dal tipo di atomo (ossia dall'elemento) e dai livelli energetici nei quali gli elettroni si spostano. La quantità di luce assorbita è determinata dalla concentrazione dell'elemento nel campione.

La tecnica viene calibrata introducendo concentrazioni note di atomi dell'analita nel cammino ottico e tracciando la curva dell'assorbimento in funzione della concentrazione. Come sorgente luminosa caratteristica di ciascun elemento analizzato si utilizza una lampada a catodo cavo (HCL) o una lampada a scarica senza elettrodi (EDL). In genere ogni lampada è destinata all'analisi di un singolo elemento, sebbene talvolta sia possibile combinare alcuni elementi in una singola lampada. A causa di questa limitazione, tuttavia, l'assorbimento atomico è utilizzato per un numero ridotto di analiti per campione, nonostante possa misurare 67 elementi (non simultaneamente).

Affinché l'assorbimento atomico funzioni, gli elementi da analizzare devono essere atomizzati (convertiti nello stato atomico) ad alta temperatura. L'atomizzazione degli elementi avviene introducendo, tramite un nebulizzatore, un campione in soluzione in una fiamma acetilenica ad alta temperatura in un sistema di spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma (FAAS). Gli elementi possono essere atomizzati anche tramite riscaldamento resistivo di un campione essiccato in un cilindro in grafite di piccolo diametro, come avviene nella spettroscopia ad assorbimento atomico con fornello di grafite (GFAAS) (Figura 2).

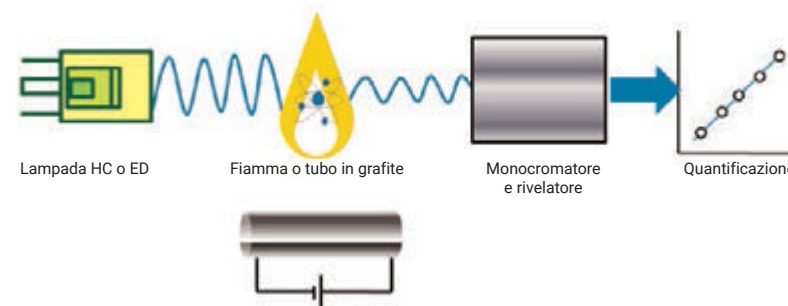


Figura 2. Diagramma schematico dello spettrometro ad assorbimento atomico a fiamma o con fornello di grafite

La FAAS è semplice e poco dispendiosa ma risente di una densità atomica transiente e relativamente diffusa nella fiamma, che si traduce in una scarsa sensibilità rispetto ad altre tecniche. I limiti di rivelabilità tipici rientrano nell'intervallo che va da livelli elevati di ppb a ppm. Il vantaggio della tecnica GFAAS è il controllo della temperatura programmabile, che consente di separare il solvente e la matrice (i componenti del campione diversi dagli elementi da misurare) dall'analita in funzione del punto di ebollizione. Inoltre, nel caso della GFAAS, una volta atomizzato l'analita viene trattenuto all'interno del volume ridotto del tubo in grafite per una misura prolungata. Di conseguenza, i limiti di rivelabilità GFAAS sono molto più bassi rispetto alla FAAS e, in genere, rientrano nell'intervallo sub-ppb. La GFAAS misura però meno analiti della FAAS e ha tempi molto più lunghi.

Spettroscopia a emissione atomica

Poiché ciascun elemento richiede una sorgente luminosa con lampada a catodo cavo dedicata, il numero di elementi misurabili con la spettroscopia ad assorbimento atomico in un unico campione è limitato. Senza contare che la sensibilità della FAAS è relativamente scarsa mentre la GFAAS è lenta. Le tecniche di emissione atomica ovviano a questi inconvenienti e per questa ragione sono ormai ampiamente diffuse. Le tecniche di emissione atomica sfruttano il fatto che, una volta che un atomo di uno specifico elemento raggiunge uno stato eccitato (come avviene nell'assorbimento atomico), tornando allo stato fondamentale emette luce con un pattern caratteristico di lunghezze d'onda, che corrisponde allo spettro di emissione dell'atomo stesso (vedere Figura 3).

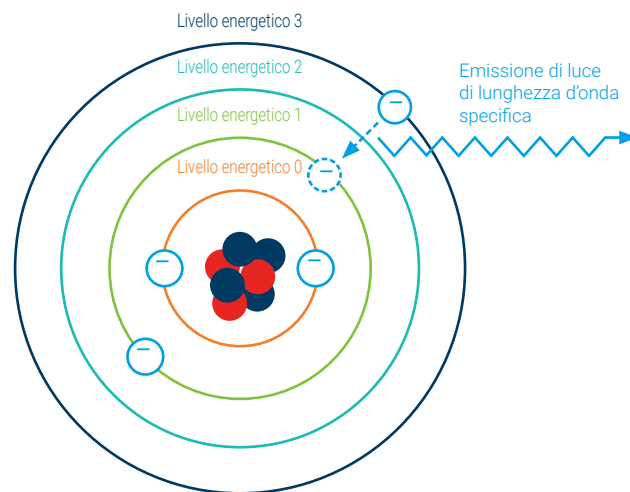


Figura 3. Un elettrone che ritorna allo stato fondamentale da un livello energetico più alto emette luce a specifiche lunghezze d'onda. Il tipo di atomo o ione (ossia lo specifico elemento) e i livelli energetici tra i quali l'elettrone si sposta determinano la lunghezza d'onda della luce emessa.

Sebbene sia possibile effettuare misure di spettroscopia a emissione atomica con uno strumento a fiamma simile a uno strumento FAAS, la fiamma non è una sorgente di eccitazione ideale per l'emissione atomica. Le temperature tipiche delle fiamme acetileniche impiegate nell'AA si aggirano sui 2.000 K per la miscela aria/acetilene e sui 3.000 K per quella protossido di azoto/acetilene. Sorgenti alternative per l'emissione atomica includono il plasma a microonde (MP) e il plasma argon accoppiato induttivamente (ICP). Entrambe le sorgenti raggiungono temperature nettamente più elevate rispetto a una fiamma. Le alte temperature si traducono in una copertura elementale più ampia e in una maggiore sensibilità rispetto alla tecnica FAAS.

Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde (MP-AES)

L'MP ad azoto presenta temperature considerevolmente più alte rispetto alla fiamma acetilenica, con valori che sfiorano i 5000 K. A queste temperature l'emissione atomica è intensa per la maggior parte degli elementi, determinando una migliore capacità di rivelazione e un migliore range dinamico lineare rispetto all'assorbimento atomico a fiamma per la maggior parte degli elementi. Poiché l'MP funziona ad azoto, i costi operativi continui possono essere ridotti in misura significativa rispetto all'assorbimento atomico a fiamma. L'uso di un generatore di azoto come sorgente di azoto per il plasma consente ulteriori risparmi sui costi. Rispetto all'assorbimento atomico a fiamma, utilizzando azoto inerte anziché acetilene (un gas infiammabile) si migliora la sicurezza. L'uso di azoto inerte permette inoltre l'analisi dei campioni senza operatore e durante le ore notturne, una pratica sconsigliata nel caso della FAAS.

Impiegando un monocromatore a scansione e un rivelatore a stato solido, la tecnica MP-AES elimina la necessità di ricorrere a lampade distinte. Rispetto alla FAAS, inoltre, questa tecnica accelera i tempi di analisi da campione a campione, in particolare se il numero di elementi (analiti) è superiore a soltanto pochi elementi. Utilizzando un'adeguata configurazione di introduzione del campione, l'MP-AES consente l'analisi di campioni aventi un tenore di solidi disciolti totali (TDS) fino a circa il 3%.

Trattandosi di una tecnologia relativamente recente, l'MP-AES potrebbe non essere accettata per alcuni metodi regolamentati, che impongono invece al laboratorio l'uso di una specifica tecnica di analisi. Se è possibile dimostrare che una tecnica nuova come l'MP-AES è equivalente alla tecnica consolidata, altri settori ed enti normativi accetteranno tale validazione basata sulle prestazioni.

Spettroscopia a emissione ottica con sorgente al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES)

L'ICP ad argon è caratterizzato da temperature più elevate rispetto all'MP ad azoto e nettamente più alte rispetto alla fiamma acetilenica. L'ICP può raggiungere temperature che sfiorano i 10.000 K, che permettono l'atomizzazione completa e una ionizzazione significativa del campione. Le interferenze molecolari si riducono e le emissioni atomiche e ioniche disponibili per la rivelazione sono incrementate al massimo. Analogamente alla tecnica MP-AES, l'ICP-OES usa un gas inerte (argon) anziché gas infiammabili (come l'acetilene per la FAAS), cosa che permette l'analisi dei campioni senza operatore e durante le ore notturne e migliora la sicurezza. Oltre a non richiedere una lampada per ciascun elemento, l'ICP-OES presenta numerosi vantaggi rispetto alla FAAS. L'ICP-OES è una vera tecnica multi-elemento capace di misurare in modo simultaneo, o pressoché simultaneo, fino a 74 elementi con limiti di rivelabilità a livelli di poche parti per miliardo. Di conseguenza l'ICP-OES, nota anche come ICP-AES (spettroscopia a emissione atomica-ICP), è divenuta il punto di riferimento per le determinazioni degli elementi in molti settori, monitoraggio ambientale incluso.

L'alta temperatura del plasma argon, inoltre, fa sì che l'ICP-OES possa tollerare matrici complesse con un tenore di solidi disciolti totali (TDS) fino a ~25%, a seconda della specifica configurazione. Allo stesso tempo, la sensibilità ICP-OES è compresa tra quella dei sistemi FAAS/MP-AES e GFAAS (intervallo da bassi livelli ppb a valori percentuali). L'ICP-OES consente pertanto di misurare tutti gli elementi sinora determinati tramite la spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma. L'ICP-OES può anche misurare alcuni degli elementi che, a causa dei limiti di reporting più bassi previsti, richiedevano l'uso della spettroscopia ad assorbimento atomico con fornello di grafite.

L'ICP-OES non può però competere con la spettroscopia ad assorbimento atomico con fornello di grafite nell'intervallo dei limiti di rivelabilità tra sub-ppb e ppt. Per questa ragione, i laboratori che impiegano l'ICP-OES come principale tecnica di analisi elementare devono comunque ricorrere a una tecnica più sensibile come la GFAAS o l'ICP-MS (vedere la sezione successiva) per l'analisi a livello di tracce di elementi come As, Se, Cd, Pb e così via. All'aumentare del numero di campioni, la GFAAS diviene il fattore limitante per la produttività del laboratorio. Pertanto, i laboratori che trattano un alto numero di campioni optano in genere per l'ICP-MS, che permette l'analisi multi-elemento a bassi limiti di rivelabilità.

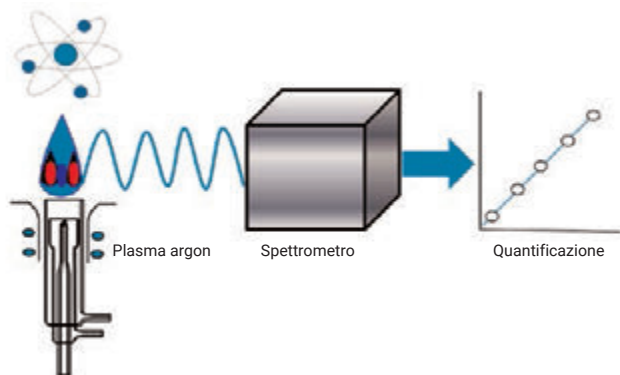


Figura 4. Diagramma schematico semplificato dello spettrometro ICP-OES

Spettrometria di massa atomica

La spettrometria di massa (MS) atomica, nota anche come spettrometria di massa inorganica, indica la tecnica che utilizza uno spettrometro di massa per separare e misurare atomi o elementi. La spettrometria di massa atomica differisce dalle tecniche di spettrometria di massa "organica", per esempio LC/MS e GC/MS, che misurano molecole o composti organici.

Per poter misurare la composizione elementare di un campione tramite MS, gli atomi degli elementi vengono convertiti in ioni carichi in modo che possano essere focalizzati e separati. La sorgente ionica può essere una scarica a bagliore (GD), una scintilla, un filamento, un cannone ionico, un laser o un plasma (come nel caso dell'ICP-MS). Alcune sorgenti ioniche (GD, scintilla, laser) sono usate per misure su campioni solidi, mentre un plasma è compatibile con campioni in soluzione, per esempio soluzioni acquose e digeriti acidi.

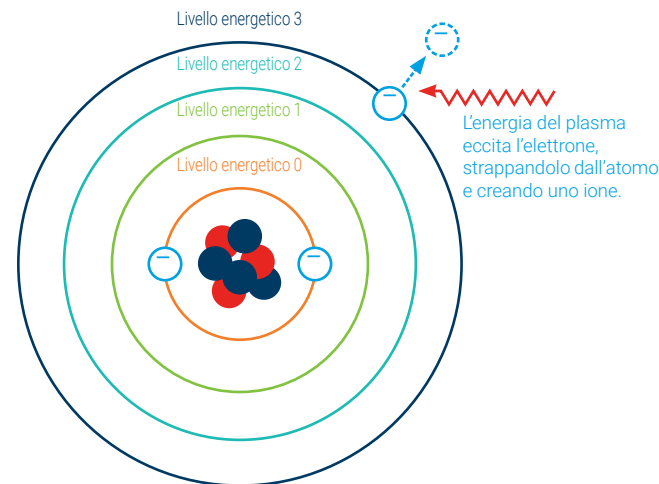


Figura 5. L'energia fornita dal plasma argon strappa un elettrone da un atomo elementare, creando uno ione positivo a carica singola.

Lo spettrometro di massa usato per separare gli ioni può essere a settore magnetico, time-of-flight, a trappola ionica o a quadrupolo. Un quadrupolo è un buon compromesso tra trasmissione elevata, risoluzione al di sotto di 1 unità di massa (u) e costo relativamente contenuto. La maggior parte dei sistemi ICP-MS impiega un filtro di massa quadrupolare, in configurazione a singolo quadrupolo o MS tandem (MS/MS) come nel caso di un triplo quadrupolo (ICP-QQQ).

Per ottenere valori elevati di trasmissione e risoluzione, lo spettrometro di massa e il rivelatore sono collocati in una camera sottovuoto. Gli ioni oggetto della misura si formano all'interno della camera sottovuoto (nel caso della scarica a bagliore, per esempio) o sono trasferiti nell'area ad alto vuoto a partire da una sorgente ionica esterna quale un plasma. Dopo che i vari ioni elementari sono stati separati nello spettrometro di massa, vengono conteggiati, in genere tramite un elettromoltiplicatore. Il numero di ioni misurati a ciascuna massa viene confrontato con il segnale di uno standard noto e convertito in un valore di concentrazione per ciascun elemento nel materiale analizzato.

Spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)

A metà degli anni '80, l'ICP ad argon venne accoppiato a uno spettrometro di massa a quadrupolo, creando in tal modo i primi strumenti ICP-MS disponibili in commercio. Questo sviluppo si avvale dell'ICP ad argon quale sorgente ionica ad alta efficienza abbinata allo spettrometro di massa a quadrupolo per sfruttarne le caratteristiche di alta sensibilità, semplicità degli spettri e rapidità di scansione. Il risultato è uno strumento che coniuga la capacità di analisi multi-elemento rapide e simultanee dell'ICP-OES alla sensibilità della tecnica GFAAS. In uno strumento ICP-MS il plasma argon funge da sorgente ionica. Gli ioni entrano nell'area ad alto vuoto contenente

l'analizzatore di massa a quadrupolo tramite una serie di coni di interfaccia e lenti ioniche. Gli ioni vengono separati dal quadrupolo e trasmessi a un elettromoltiplicatore per la rivelazione (Figura 6).

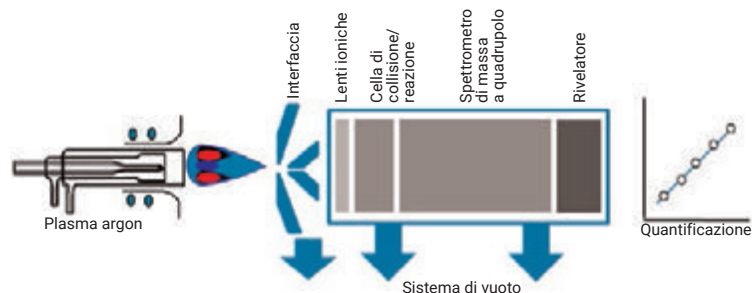


Figura 6. Diagramma schematico semplificato dei componenti principali di un sistema ICP-MS a quadrupolo

Nonostante la similarità tra il plasma argon in un sistema ICP-MS e il plasma impiegato in un sistema ICP-OES, lo scopo è diverso. Nella tecnica ICP-MS vengono misurati soltanto ioni, cosicché il plasma è ottimizzato per ionizzare gli atomi elementari. Il plasma argon è ideale per questo scopo poiché il potenziale di ionizzazione (IP) dell'argon, ossia l'energia necessaria per rimuovere il primo elettrone dall'atomo neutro, è pari a 15,76 elettronvolt (eV). Questo valore IP è superiore al primo IP di quasi tutti gli altri elementi, ma inferiore al loro secondo IP; ciò significa che gli atomi della maggior parte degli elementi sono convertiti efficientemente in ioni positivi a carica singola.

L'efficienza di ionizzazione e, di conseguenza, la sensibilità, migliora se il canale centrale del plasma si trova ad alta temperatura. Per ottenere una temperatura elevata del plasma si utilizzano un generatore a stato solido ad alta efficienza, un iniettore a torcia di ampio diametro interno e condizioni operative ottimizzate. Il risultato è un plasma "stabile" che garantisce una ionizzazione >95% per la maggior parte degli elementi. Anche elementi difficilmente ionizzabili come Be, As, Se, Cd e Hg vengono ionizzati in misura sostanziale e possono quindi essere misurati a livelli di tracce (ppt). La stabilità del plasma è una caratteristica prestazionale in genere monitorata misurando il rapporto tra CeO^+ e Ce^+ . La specie CeO^+ è uno ione molecolare fortemente legato. Un plasma ICP-MS è considerato stabile se possiede energia sufficiente a dissociare lo ione CeO^+ fornendo un rapporto CeO^+/Ce^+ pari a circa 1,5% o inferiore. Facendo funzionare il sistema ICP-MS a una temperatura elevata del plasma si migliora la decomposizione della matrice, cosa che diminuisce la deposizione della matrice, migliora la stabilità e riduce gli interventi di manutenzione. Una temperatura elevata del plasma fornisce più energia per la dissociazione di altri ioni molecolari, abbassando il livello degli ioni potenzialmente in grado di creare interferenze spettrali.

Gli ioni vengono estratti dal plasma e trasferiti nell'area ad alto vuoto per la separazione e la rivelazione. Fotoni e specie neutre vengono scartati da una lente ionica fuori asse, mentre gli ioni (poliatomici) molecolari residui sono rimossi dal gas della cella a elio (He) tramite discriminazione dell'energia cinetica (KED) nella cella di collisione/reazione (CRC). La modalità KED a He filtra gli ioni poliatomici che, a causa delle maggiori dimensioni, collidono con il gas della cella più spesso degli ioni atomici ai quali sono sovrapposti. Gli ioni poliatomici, pertanto, perdono più energia degli ioni (più piccoli) degli analiti, cosicché possono essere scartati utilizzando una corrente interferente all'uscita della cella. La modalità KED a He ha trasformato l'accuratezza e l'affidabilità dell'analisi ICP-MS, in particolare per l'analisi multi-elemento dei campioni tipici dei laboratori di analisi ambientali e alimentari.

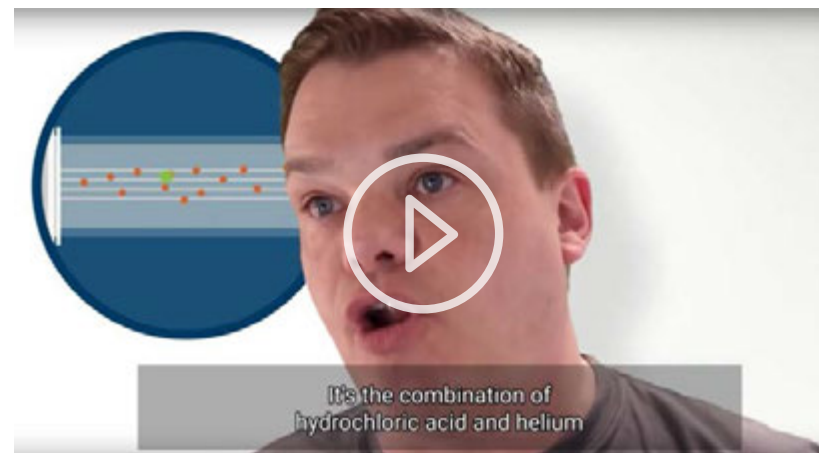


Figura 7. Questo [breve video](#) illustra il funzionamento della modalità elio per la rimozione delle interferenze poliatomiche ICP-MS.

Lo spettrometro di massa a quadrupolo separa gli ioni in base al rispettivo valore del rapporto massa carica (m/z). Nel caso degli ioni a carica singola, il rapporto m/z è uguale alla massa, cosicché l'ICP-MS misura gli elementi come uno spettro semplice della massa atomica (isotopica) caratteristica da 6Li a ${}^{238}U$. Molti elementi possiedono vari isotopi di massa diversa e per questi la tecnica ICP-MS consente di ottenere anche informazioni su abbondanza e rapporti isotopici.

Il quadrupolo è uno spettrometro di massa a scansione, che opera però a velocità di scansione estremamente elevate (oltre 10 scansioni di massa completa al secondo). In pratica l'alta velocità consente la misura simultanea di tutti gli elementi. Dopo essere stati separati nel filtro di massa, gli ioni vengono trasferiti a un rivelatore elettromoltiplicatore, che genera un impulso per ogni ione che lo raggiunge. Gli impulsi o "conteggi" sono convertiti in valori di concentrazione confrontando i segnali con una calibrazione creata misurando standard a concentrazione nota.

Grazie all'ampia copertura elementare (fino a 70 elementi per le misure di routine) e al range dinamico lineare che va da meno di una ppt a migliaia di ppm, l'ICP-MS abbraccia le capacità sia degli strumenti ICP-OES sia di quelli GFAAS.

I continui progressi tecnologici hanno risolto i problemi di scarsa tolleranza a livelli elevati di solidi disciolti totali (TDS) che affliggevano i primi modelli di strumenti ICP-MS. Ciononostante, il limite per i moderni strumenti ICP-MS è comunque un livello massimo di TDS pari a circa 0,2% (2000 ppm), ossia un fattore 100 volte più basso rispetto ai modelli OES. Per migliorare la tolleranza alla matrice dei sistemi ICP-MS e permettere l'analisi diretta di campioni a tenore TDS più elevato, spesso si ricorre alla diluizione dell'aerosol. Gli strumenti ICP-MS Agilent sono dotati di sistemi Ultra High Matrix Introduction (UHMI). Questa tecnologia usa un'aggiunta di gas argon calibrata automaticamente tra la camera di nebulizzazione e la torcia ICP per diluire l'aerosol del campione. La quantità di aerosol che raggiunge il plasma si riduce, consentendo quindi l'analisi di livelli più alti di matrice senza soppressione del segnale, deposizione della matrice e deriva. L'UHMI elimina il tempo altrimenti necessario per la diluizione convenzionale dei campioni in soluzione e i potenziali errori ad essa associati, evitando inoltre i costi e la complessità di un diluente automatico. Poiché la diluizione avviene in fase gassosa, non è possibile alcuna contaminazione da diluenti acquosi e la riduzione del carico di solvente (acqua) sul plasma ne migliora la stabilità. L'UHMI è in dotazione standard con i sistemi ICP-MS Agilent e permette quindi agli strumenti di misurare direttamente campioni con livelli di matrice fino al 25% di TDS, valore prossimo alla capacità dei sistemi ICP-OES.

Spettrometria di massa a triplo quadrupolo al plasma accoppiato induttivamente (ICP-QQQ)

L'ultima novità nel campo della spettrometria atomica è lo sviluppo di un sistema ICP-MS basato su spettrometro di massa tandem, ICP-MS/MS, in genere in una configurazione a triplo quadrupolo (QQQ). L'espressione "spettrometro di massa a triplo quadrupolo" indica uno strumento che utilizza due spettrometri di massa a quadrupolo di trasmissione in serie. I due spettrometri di massa sono separati da una cella di collisione/reazione contenente una guida ionica a multipolo (vedere la definizione IUPAC del termine 538).

Il sistema ICP-QQQ Agilent 8900 usa due analizzatori di massa a quadrupolo con profilo iperbolico separati da una cella di collisione/reazione con sistema di collisione e reazione ottapolare (ORS). L'ORS è simile alla cella utilizzata nei sistemi ICP-MS a singolo quadrupolo Agilent, ma la configurazione MS/MS consente l'uso della cella con gas di reazione in cella altamente reattivi. Le modalità con gas di reazione dei sistemi ICP-MS/MS possono costituire un approccio valido ed efficace per la risoluzione di interferenze problematiche che non possono essere trattate con la modalità He con KED.

Il primo quadrupolo (Q1) del sistema ICP-QQQ è impiegato per controllare gli ioni che entrano nella cella di collisione/reazione. Le collisioni o reazioni nella cella eliminano le interferenze; a questo punto entra in gioco il quadrupolo analizzatore (Q2) che trasmette al rivelatore gli ioni separati degli analiti. Un diagramma schematico semplificato della configurazione ICP-QQQ è mostrato in Figura 8.

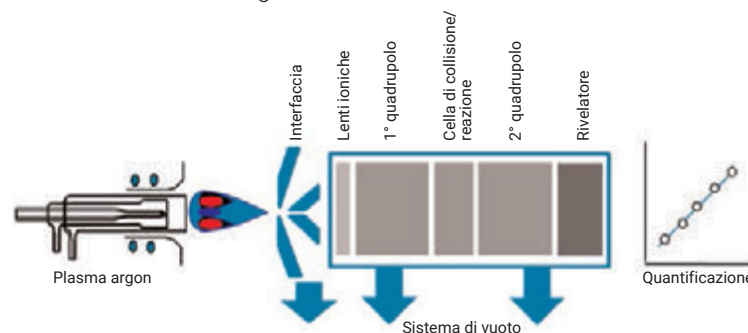


Figura 8. Diagramma schematico semplificato di un ICP-MS a triplo quadrupolo

Perché l'ICP-QQQ?

La differenza più rilevante tra ICP-QQQ e ICP-MS a singolo quadrupolo è che l'ICP-QQQ permette il funzionamento MS/MS, nel quale entrambi i quadrupoli Q1 e Q2 fungono da filtri di massa unitaria. Q1 seleziona la massa di ioni dell'analita in entrata nella cella e scarta tutte le altre masse. Questo processo di selezione fa sì che gli ioni nella cella siano omogenei e indipendenti dalla composizione del campione, permettendo quindi di utilizzare in modo affidabile i metodi con gas di reazione in cella. Questo controllo della chimica di reazione consente al sistema ICP-QQQ di risolvere i problemi di interferenza che non possono essere trattati con un sistema ICP-MS a quadrupolo convenzionale. Tra tali problemi si annoverano la separazione delle sovrapposizioni isobariche dirette (per esempio l'interferenza di ^{204}Hg su ^{204}Pb), la risoluzione di sovrapposizioni di ioni a carica doppia (per esempio sovrapposizioni REE^{2+} su As e Se) e la rimozione di interferenze di fondo estremamente intense (N_2 su ^{28}Si , O_2 su ^{32}S e così via).

Il sistema ICP-QQQ 8900 offre inoltre una sensibilità significativamente superiore e livelli di fondo molto più bassi rispetto a quelli tipici dei sistemi ICP-MS a singolo quadrupolo. Inoltre, poiché esegue due passaggi in cui filtra la massa, il sistema ICP-QQQ 8900 migliora nettamente l'abundance sensitivity (AS), che è una misura del grado di sovrapposizione tra picchi adiacenti. Grazie al funzionamento MS/MS, lo strumento 8900 è in grado di risolvere i picchi delle tracce dai picchi principali alla massa adiacente (separando per esempio il Mn-55 dal Fe-56).

Come si sceglie la tecnica giusta?

La tecnica di spettroscopia atomica giusta per un laboratorio, tanto nel presente quanto in futuro, dipende da svariati fattori. Quali elementi devono essere misurati e in quale tipo di campioni? Qual è il budget disponibile e che livello di competenze possiedono i tecnici del laboratorio? Nel seguito sono discussi gli aspetti principali di cui tenere conto al momento della scelta di una tecnica.

Confronto in parallelo

In Tabella 1 è presentato un confronto generale tra le diverse tecniche di spettroscopia atomica.

Tabella 1. Confronto in parallelo tra le tecniche di spettroscopia atomica.

	FAAS Scopri i prodotti	GFAAS Scopri i prodotti	MP-AES Scopri i prodotti	ICP-OES Scopri i prodotti	ICP-MS Scopri i prodotti	ICP-QQQ Scopri i prodotti
Prezzo relativo	\$	\$ \$	\$ \$	\$ \$ \$	\$ \$ \$ \$	\$ \$ \$ \$ \$
Costo per campione relativo	\$ \$	\$ \$	\$	\$ \$	\$ \$ \$	\$ \$ \$
Sensibilità relativa						
Recensioni	SelectScience	SelectScience	SelectScience	SelectScience	SelectScience	SelectScience
Numero massimo di campioni al giorno ¹	Tra 100 e 200 (6 elementi)	60 (4 elementi)	Tra 300 e 400 (10 elementi)	Tra 2000 e 2500 (oltre 50 elementi)	1200 (oltre 50 elementi)	1200 (oltre 50 elementi)
Range dinamico della misura ²	Da 100 ppb a 1000 ppm	Da 10 ppt a 1000 ppb	Da 100 ppb a 1000 ppm	Da 10 ppb a 10000 ppm	Da <1 ppt a 1000 ppm	Da <1 ppt a 1000 ppm
Volume di campione relativo richiesto						
Tolleranza relativa ai solidi nel campione						
Misura degli elementi	Sequenziale	Sequenziale	Sequenziale	Simultanea	Simultanea	Simultanea
Quanti elementi si possono misurare?	67	48	70	74	86	87
Requisiti relativi di manutenzione ordinaria						
Capacità dell'operatore relative richieste						
Funzionamento senza operatore	✗	✓	✓	✓	✓	✓
Conformità GMP a Parte 11/ Allegato 11	✓ (con software opzionale)	✓ (con software opzionale)	✗	✓ (con software opzionale)	✓ (con software opzionale)	✓ (con software opzionale)

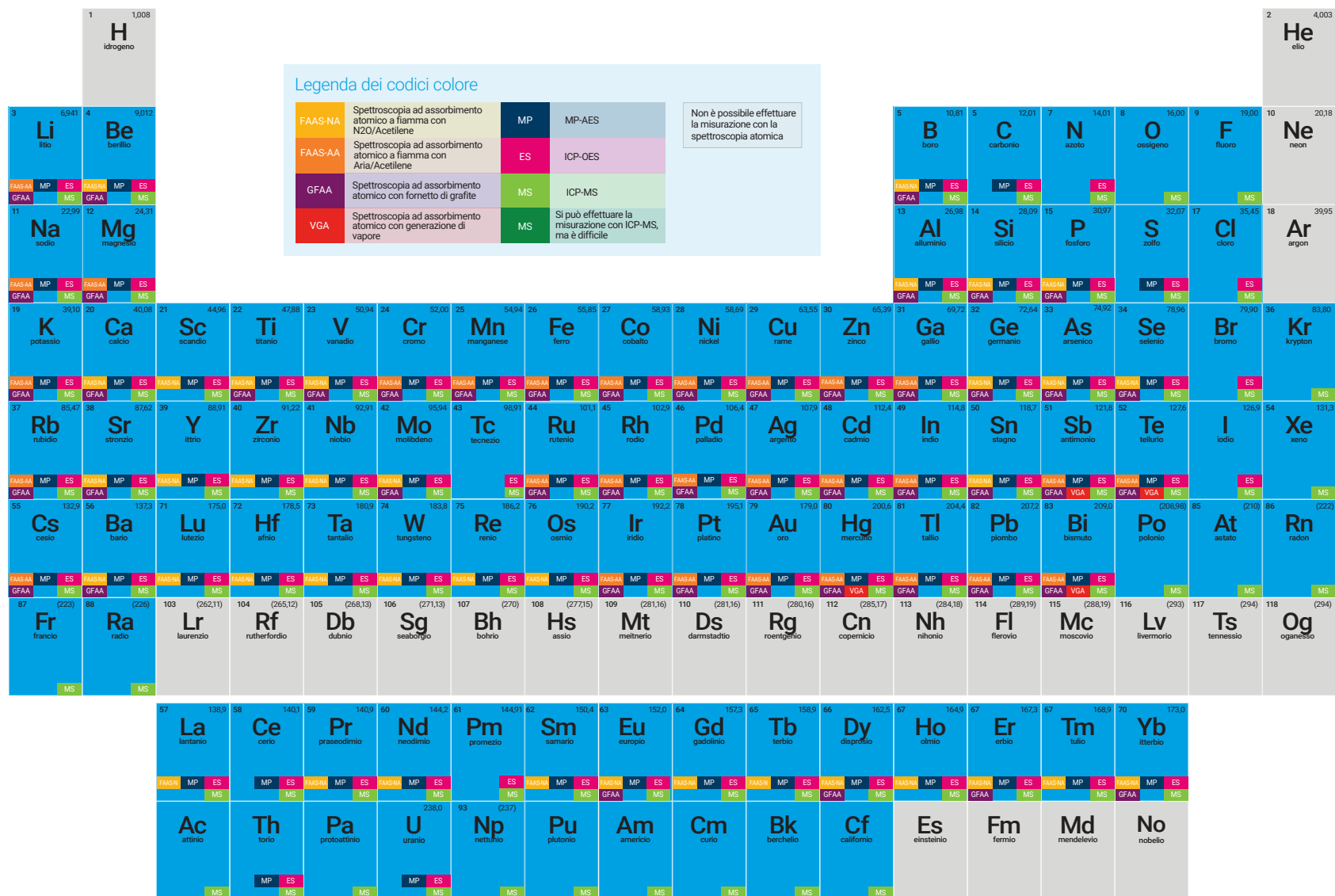
	FAAS Scopri i prodotti	GFAAS Scopri i prodotti	MP-AES Scopri i prodotti	ICP-OES Scopri i prodotti	ICP-MS Scopri i prodotti	ICP-QQQ Scopri i prodotti
Specifiche						
Consumo energetico operativo relativo	⚡	⚡ ⚡	⚡ ⚡	⚡ ⚡	⚡ ⚡ ⚡	⚡ ⚡ ⚡
Dimensioni (mm, larghezza x profondità x altezza)	790 x 580 x 5904 ³	1030 x 600 x 5904 ³	960 x 660 x 660	625 x 740 x 887	730 x 600 x 595	1060 x 600 x 595
Peso	75 kg	119 kg	73 kg	90 kg	100 kg	139 kg
Requisiti per i gas	Aria compressa e acetilene puro al 99,0% e/o N ₂ O puro al 99,5% (a seconda degli elementi misurati), scarico con flusso di 2,5 m ³ /min	Argon al 99,99% o azoto al 99,99%, scarico con flusso di 3 m ³ /min	Azoto ⁴ puro al 99,5%, scarico con flusso di 2,5 m ³ /min	Argon puro al 99,95%; opzionale: azoto, ossigeno, scarico con flusso di 2,5 m ³ /min	Argon al 99,99% ⁵ , scarico con flusso tra 5 e 7 m ³ /min	Argon al 99,99% ⁵ , scarico con flusso tra 5 e 7 m ³ /min
Garanzia ⁶	12 mesi	12 mesi	12 mesi	12 mesi	12 mesi	12 mesi
Accessori						
Autocampionatore	Opzionale	Incluso	Opzionale	Opzionale	Opzionale	Opzionale
Sistema di raffreddamento ad acqua	Non richiesto	Necessario rifornimento di acqua fredda	Non richiesto	Richiesto, non incluso	Richiesto, non incluso	Richiesto, non incluso

1. Gli strumenti ICP-OES e ICP-MS devono essere dotati di valvola di commutazione per raggiungere questi valori per il numero di campioni.
2. Esclusivamente range dinamico dello strumento, senza dispositivi di introduzione del campione che aumentano la sensibilità.
3. L'altezza dipende dal modello selezionato.
4. Il sistema MP-AES richiede soltanto azoto, che un generatore di azoto può estrarre dall'aria ambiente. In alternativa, è possibile usare un dewar di azoto.
5. Nel caso delle applicazioni che richiedono il controllo della contaminazione, per esempio misura di impurezze in sostanze chimiche per semiconduttori, può essere necessario argon di purezza minima pari a 99,999%.
6. Agilent offre varie opzioni di estensione della garanzia e supporto.

Quali elementi devono essere misurati?

La prima domanda da porsi è quali elementi devono essere misurati, considerato che ogni tecnica può misurare un insieme diverso di elementi.

La seguente tavola periodica con codici colore indica quale tecnica è in grado di misurare i vari elementi. Le concentrazioni misurabili con ciascuna delle tecniche, tuttavia, variano a seconda dell'elemento.



Elementi difficili da misurare con la spettroscopia atomica

Esistono alcuni elementi che nessuna tecnica di spettroscopia atomica è in grado di misurare o che richiedono un approccio specialistico. Questi elementi includono:

N, O, Kr, Xe

Azoto e ossigeno sono abbondanti nell'aria ambiente del laboratorio, oltre a essere presenti nelle soluzioni acquose tipicamente misurate, che in genere vengono stabilizzate con acido nitrico (HNO_3). L'alto livello di fondo risultante rende difficile la misura di questi elementi a bassi livelli senza adottare un approccio specialistico. L'ICP-MS offre i migliori limiti di rivelabilità per N e O ma richiede un approccio alternativo per l'introduzione del campione "essiccato", per esempio un'interfaccia di campionamento gas o la tecnica GC-ICP-MS. Per l'analisi di routine di questi elementi sono consigliate tecniche alternative alla spettroscopia atomica.

Kr e Xe sono gas e, pertanto, la loro calibrazione non è una procedura semplice. Inoltre, sono difficilmente ionizzabili e possono essere presenti a livelli di tracce nell'argon a elevata purezza impiegato per supportare il plasma ICP. Questi elementi possono essere misurati tramite ICP-MS, purché si utilizzi un adeguato sistema di introduzione del campione. Per esempio, lo Xe (come gas Xe standard a 100 ppm in elio) è comunemente impiegato per la regolazione e come standard interno per applicazioni GC-ICP-MS.

F, Cl

Possono essere misurati a livelli relativamente bassi tramite ICP-MS a triplo quadrupolo, che può impiegare una chimica di reazione per convertire lo ione F o Cl in uno ione prodotto misurabile. Il Cl può essere misurato tramite ICP-MS a singolo quadrupolo, ma il segnale di fondo è elevato, cosicché i limiti di rivelabilità sono scarsi.

H, He, Ne

Questi elementi non possono essere misurati con alcuna tecnica di spettroscopia atomica. Il motivo è che non emettono né assorbono luce negli intervalli misurabili con una qualsiasi delle tecniche ottiche. L'ICP-MS non risolve il problema in quanto H e He non rientrano nell'intervallo di massa misurato dall'ICP-MS e il Ne non si ionizza in un plasma argon.

Ar

L'argon è usato come sorgente di gas per il plasma sia per l'ICP-OES che per l'ICP-MS. Ciò significa che i livelli di fondo di Ar sono molto elevati, il che ne complica la misura con queste tecniche.

Elementi a vita breve

Elementi come At, Fr, Rn e quelli con numeri atomici superiori a 99 sono altamente radioattivi, ossia decadono rapidamente formando un altro elemento o isotopo. Alcuni di questi elementi sono presenti in natura (un esempio è il radon) ma questi elementi radioattivi nella maggior parte dei casi hanno una vita troppo breve per poter essere misurati con le tecniche di spettroscopia atomica. L'approccio normalmente impiegato per la determinazione di questi elementi è una tecnica radiometrica (conteggio del decadimento radioattivo).

Misura dei rapporti isotopici

Una delle applicazioni avanzate supportate dalla misura di spettrometria di massa (ICP-MS) è la capacità di separare e misurare singoli isotopi di un elemento. Questa capacità consente la determinazione del rapporto di due o più isotopi, cosa che si rivela utile per le applicazioni in cui le abbondanze isotopiche variano in maniera naturale. Tra gli esempi è possibile ricordare la geocronologia, in cui l'abbondanza isotopica naturale di determinati elementi (quali Pb, Hf e Sr) cambia a seconda dell'età della roccia. Anche la scienza del clima può usare i rapporti isotopici ed elementari nei minerali che si trovano nei sedimenti oceanici o nei coralli per ricostruire la cronologia delle temperature marine.

L'analisi isotopica è utilizzata anche in applicazioni quali la produzione di combustibile nucleare, gli studi sul frazionamento di elementi, l'archeologia e gli studi sui traccianti biologici. La misura dei rapporti isotopici è fondamentale anche per la tecnica di calibrazione nota come spettrometria di massa a diluizione isotopica (IDMS). L'IDMS è spesso usata nei laboratori degli istituti di metrologia oltre che per la certificazione dei materiali di riferimento, in cui la tracciabilità è un requisito e buona accuratezza e precisione sono essenziali.

Quanti elementi e campioni devono essere misurati?

Anche il numero di elementi e il numero di campioni da misurare sono fattori importanti di cui tenere conto al momento della scelta di una tecnica di analisi elementare. Sia l'ICP-OES che l'ICP-MS misurano tutti gli elementi di interesse in un'unica acquisizione (analisi simultanea). La spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma e con fornetto di grafite e l'MP-AES misurano gli elementi uno dopo l'altro (analisi sequenziale). La misura simultanea è molto più rapida di quella sequenziale poiché tutti gli analiti vengono misurati con un unico prelievo dal vial del campione. Se si devono misurare molti elementi (più di 10) in molti campioni (più di 50), le tecniche sequenziali si rivelano troppo lente.

Per esempio, ciascuna misura di un singolo elemento tramite GFAAS richiede circa 2 o 3 minuti a seconda dell'elemento oggetto della misura. Ciò significa che per misurare cinque elementi con tre replicati per ciascun campione servono tra 30 e 45 minuti circa per campione (5 elementi x

3 misure in replicato x 2-3 minuti per replicato). Pertanto, uno strumento GFAAS può eseguire circa 240 misure in triplicato in 24 ore. Questa cifra può equivalere a 1 elemento in 240 campioni, 4 elementi in 60 campioni o 10 elementi in 24 campioni.

Al contrario, se configurate con una valvola di commutazione, le tecniche ICP consentono la misura di oltre 50 elementi in triplicato con un tempo di analisi da campione a campione di circa 30 secondi (ICP-OES) o 1 minuto (ICP-MS). Ciò si traduce in circa 60.000 determinazioni in triplicato al giorno per l'ICP-MS e fino a 125.000 per l'ICP-OES.

Tutte le tecniche, fatta eccezione per la spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma, possono funzionare senza operatore, permettendo quindi di caricare un autocampionatore e lasciare in funzione lo strumento 24 ore al giorno. Per ragioni di sicurezza, la spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma deve essere costantemente supervisionata. Ciò ne limita il funzionamento alle sole ore lavorative.



Figura 9. L'uso di un autocampionatore migliora la produttività e permette il funzionamento dello strumento senza operatore.

Intervallo lineare

Ciascuna tecnica di spettroscopia atomica può misurare concentrazioni diverse degli elementi. Le tecniche possono essere suddivise tra GFAAS e ICP-MS, che possono misurare livelli di tracce (meno di 10 ppb), e spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma, MP-AES e ICP-OES, che misurano livelli più elevati, ossia oltre 10 ppb.

Ma questo aspetto è soltanto una parte della questione. I campioni possono contenere elementi in concentrazioni diverse, da livelli di tracce a percentuali. Un campione, per esempio, potrebbe contenere sia 100 ppm di Na sia 10 ppb di Mo.

Esiste sempre la possibilità di diluire o concentrare i campioni, ma questa operazione richiede tempo e può essere soggetta a errori. Per ottenere produttività e accuratezza ottimali, le tecniche multi-elemento come l'ICP-OES e l'ICP-MS devono poter misurare questi livelli eterogenei di concentrazione in un'unica analisi. Alcuni elementi, inoltre, possono presentare un'alta variabilità tra campioni; per questa ragione è importante anche l'intervallo di concentrazione di ciascun elemento che una determinata tecnica può misurare. L'intervallo di concentrazione di una tecnica analitica in genere viene descritto in termini di range dinamico lineare, ossia l'intervallo in cui il rivelatore fornisce una risposta lineare a una variazione di concentrazione.



Figura 10. Campioni ambientali come suolo, fanghi e acqua spesso contengono livelli elevati di alcuni elementi e livelli molto bassi di altri. È importante che la tecnica multi-elemento, per esempio ICP-OES o ICP-MS, sia in grado di trattare tali differenze di concentrazione in un'unica misura; in caso contrario sarà necessario eseguire più misure sullo stesso campione, oltre alle attività di preparazione del campione che ne sono parte integrante.

È opportuno scegliere una tecnica che consenta di trattare l'intervallo di concentrazione di ciascun elemento probabilmente presente nei campioni. Se il laboratorio riceve campioni a concentrazione essenzialmente incognita, sarà necessario optare per una tecnica con un ampio intervallo, per esempio l'ICP-MS, per assicurarsi di poter eseguire le misure. Al contrario, se si monitora il livello di uno o due elementi sapendo che saranno presenti a valori pari a circa 100 ppm, un sistema di spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma, più semplice e meno costoso, è la scelta più indicata. Vedere la Tabella 2 per un confronto tra gli intervalli di misura delle varie tecniche.

Tabella 2. Intervallo di concentrazione misurabile da ciascuna tecnica di spettroscopia atomica. Per ogni tecnica, la barra mostra l'intervallo tra il limite di rivelabilità tipico e il limite di misura superiore dello strumento di base (senza alcun miglioramento apportato al sistema di introduzione del campione).

	<ppq				ppt				ppb				ppm				%
	1	10	100	1000	1	10	100	1000	1	10	100	1000	1	10	100	1000	
FAAS																	
MP-AES																	
ICP-OES																	
GFAAS																	
ICP-MS																	
ICP-QQQ																	

Limiti di rivelabilità

I limiti di rivelabilità (DL) ottenibili con ciascuna tecnica analitica possono costituire un fattore rilevante per decidere se la tecnica in questione è adeguata all'analisi prevista. Molti metodi regolamentati prevedono concentrazioni massime consentite per i tipi di campione di interesse e la tecnica scelta deve poter misurare tali concentrazioni in modo affidabile con lo specifico metodo. Il metodo può definire l'approccio da adottare per determinare il valore più basso di concentrazione al quale l'analisi può essere eseguita in modo affidabile; tale valore talvolta è noto come limite di quantificazione (LOQ). Il valore LOQ in genere è superiore di un fattore compreso tra 3 e 10 rispetto al "limite di rivelabilità dello strumento" (IDL). Un ulteriore parametro spesso citato è il limite di rivelabilità del "metodo" (MDL), che include il fattore di diluizione del campione e l'eventuale contributo (per esempio la contaminazione) derivante dalla procedura di preparazione del campione.



Confronto tra ICP-OES a visione assiale e radiale

Esistono due configurazioni comuni degli strumenti ICP-OES: la visione radiale e la visione assiale. Nella configurazione radiale il plasma viene osservato lateralmente (linea rossa nel diagramma), ossia attraverso la larghezza dello stesso. Nella configurazione assiale il plasma viene osservato nella direzione della sua lunghezza (la linea blu). La visione assiale incrementa la lunghezza del percorso e riduce il segnale di fondo del plasma, con il risultato che per alcuni elementi i limiti di rivelabilità sono fino a 5-10x inferiori rispetto alla configurazione radiale. La modalità radiale è utile anche quando si misurano metalli del gruppo 1 come Na e K poiché permette di superare i problemi di interferenza associati a questi elementi. Lo strumento ICP-OES Agilent 5900 è in grado di misurare simultaneamente sia la visione assiale che quella radiale e vanta quindi la migliore configurazione di visione per tutti gli elementi.

In genere le tecniche destinate agli "elementi in tracce", ossia GFAAS e ICP-MS, presentano limiti di rivelabilità significativamente più bassi rispetto alle altre tecniche di spettroscopia atomica. Ma il tema dei limiti di rivelabilità è ancora più complesso. Ogni tecnica fornisce prestazioni migliori per alcuni elementi rispetto ad altri, spesso a causa della sensibilità e del segnale di fondo per lo specifico elemento. Nel caso dell'ICP-OES, per esempio, una linea di emissione molto intensa si traduce in una maggiore sensibilità e, di conseguenza, in limiti di rivelabilità più bassi rispetto a una linea di emissione meno intensa. Analogamente, nel caso dell'ICP-MS un isotopo più abbondante fornisce una maggiore sensibilità e limiti di rivelabilità più bassi rispetto a un isotopo a bassa abbondanza.

Una delle ragioni all'origine della rapida adozione dell'ICP-MS nei laboratori di analisi di metalli è che questa tecnica presenta, in genere, bassi limiti di rivelabilità per gli elementi solitamente misurati ai livelli più bassi. Questo gruppo include molti metalli pesanti, tra cui Cr, As, Cd, Hg e Pb. Gli elementi con limiti di rivelabilità più alti nell'ICP-MS sono tendenzialmente analiti frequentemente misurati a livelli più alti, per esempio gli elementi minerali Na, K, Ca, S, Fe e così via.

Anche la matrice del campione e la composizione in termini di elementi principali possono incidere sul limite di rivelabilità. Per esempio, il limite di rivelabilità di un elemento può essere gravemente compromesso da una sovrapposizione spettrale in una particolare matrice del campione. Anche l'ambiente del laboratorio e la qualità dei reagenti possono influenzare in misura considerevole i limiti di rivelabilità effettivi che una determinata tecnica può ottenere di routine. Spesso si sente dire che le tecniche più sensibili con i limiti di rivelabilità più bassi richiedono sostanze chimiche della massima purezza e qualità dell'aria ottimale, come nel caso di una camera bianca, per esempio. In realtà sono i limiti di reporting ottenibili a dipendere da questi fattori, anziché la tecnica di per sé. Per esempio, reagenti di scarsa qualità o la contaminazione del campione a causa di un ambiente di laboratorio polveroso possono impedire a uno strumento ICP-MS di raggiungere i limiti di rivelabilità a livelli ppt e sub-ppt di cui questa tecnica è capace. Ciò tuttavia non è rilevante se i livelli di reporting minimi sono livelli ppb.

Interferenze

Le interferenze, interazioni che avvengono nel corso della misura eseguita sul campione, possono incidere negativamente sul risultato della misura. Nel caso della spettroscopia atomica, le interferenze possono essere suddivise in tre gruppi:

- Interferenze fisiche dovute alla matrice del campione o alla soluzione di preparazione dello stesso.
- Interferenze chimiche dovute all'interazione tra i componenti del campione e gli analiti.
- Interferenze spettrali, in cui il segnale misurato per un elemento non è completamente separato dal segnale di un altro elemento sulla scala di lunghezze d'onda o di massa.

In varia misura, ogni tecnica è soggetta a questi tre tipi di interferenze, come illustrato in Tabella 3. Sebbene le tecniche di spettroscopia atomica siano soggette a livelli diversi di interferenze, per ognuna sono disponibili metodi ben consolidati volti a contrastare l'effetto di tali interferenze. Il contrasto alle interferenze si ottiene tramite configurazione hardware, condizioni operative e strumenti software oppure mediante le procedure di preparazione del campione o di controllo qualità. Le differenze in termini di interferenze non dovrebbero costituire un fattore rilevante nella scelta di una tecnica per il proprio laboratorio. Tuttavia, se si ignora la composizione di molti dei campioni da analizzare (in genere denominati campioni "incogniti"), sarà necessario tener conto delle interferenze durante la fase di sviluppo di metodi.

Tabella 3. Occorrenza relativa di diversi tipi di interferenze per ciascuna tecnica (un maggior numero di punti indica un livello più elevato di interferenze).

Tipo di interferenza	Tecnica di spettroscopia atomica					
	FAAS	GFAAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
Fisica	••	•	••	••	••	••
Chimica	•••	••••	••	•	••	••
Spettrale	•	•	••	•••	••	•

Interferenze fisiche

Le interferenze fisiche si verificano quando livelli variabili di matrice e solvente provocano variazioni di viscosità, tensione superficiale e tassi di evaporazione della soluzione, con conseguenti differenze nei livelli dei segnali misurati. Le interferenze fisiche interessano tutte le tecniche che prevedono il pompaggio di liquidi. Questi effetti in genere hanno luogo nel sistema di introduzione del campione, sebbene alcuni possano interessare anche la fase di preparazione del campione, per esempio durante la pipettatura delle soluzioni. Le cause degli effetti fisici possono essere:

- Un solvente diverso usato per preparare gli standard rispetto ai campioni (per esempio HCl anziché HNO₃ oppure un solvente acquoso anziché alcol al 10%).
- Un livello diverso di acido o solvente organico tra standard e campioni (per esempio standard preparati in 0,1% di acido e campioni in 10% di acido).
- Un livello diverso di elementi principali nei campioni rispetto agli standard (per esempio standard sintetici semplici per digeriti di campioni contenenti un livello elevato di carbonio disciolto o 1% di solidi disciolti).

È possibile adottare vari approcci per risolvere i problemi dovuti alle interferenze fisiche; tra questi i più comuni sono l'abbinamento alla matrice, l'aggiunta di standard e la correzione del segnale.

L'abbinamento alla matrice prevede che l'utilizzatore identifichi i componenti principali dei campioni e prepari gli standard (così come i bianchi, le soluzioni QC e così via) in una matrice simile. Può trattarsi di una procedura semplice come l'aggiunta della stessa quantità di acido o invece di un approccio più sofisticato come la preparazione degli standard nella stessa soluzione impiegata per la preparazione e diluizione dei campioni. Se gli standard si trovano nella stessa matrice dei campioni, gli effetti fisici dovrebbero essere identici per entrambi e, di conseguenza, le differenze nei segnali ridotte al minimo.

L'aggiunta di standard è una forma avanzata di abbinamento alla matrice in cui le soluzioni standard vengono aggiunte allo stesso campione, eliminando l'eventuale variabilità nella composizione della matrice. Seppur allettante in linea di principio e ampiamente diffusa in alcuni settori, l'aggiunta di standard soffre dello svantaggio che ciascun diverso tipo di campione deve essere calibrato con uno specifico set di standard di arricchimento.

La correzione del segnale prevede in genere l'aggiunta di un elemento non target come uno standard interno (ISTD). Un ISTD ideale è un elemento che non rientra tra gli analiti di interesse, non è soggetto a interferenze né genera interferenze su un altro analita e non è presente naturalmente nei campioni. L'elemento ISTD viene aggiunto (spesso automaticamente tramite un connettore di miscelazione in linea) allo stesso livello a tutte le soluzioni (standard, bianchi, QC e sostanze incognite). Le interferenze fisiche in genere esercitano un effetto sulla quantità totale di soluzione trasportata nella sorgente, cosicché le eventuali variazioni del segnale dovrebbero ripercuotersi su tutti gli elementi nella stessa misura. Al termine dell'analisi si utilizza la variazione nel segnale ISTD per correggere il segnale degli analiti. Per esempio, se il segnale ISTD è risultato inferiore del 10% in un campione rispetto agli standard (90% di recupero), il segnale dell'analita va corretto incrementandolo della stessa quantità. Questa correzione ISTD compensa la perdita di segnale dovuta alla matrice del campione. La correzione ISTD è molto diffusa tra le tecniche di spettroscopia atomica in quanto permette di correggere la deriva a lungo termine così come le interferenze fisiche. Le tecniche multi-elemento (ICP-OES e ICP-MS) spesso impiegano vari elementi ISTD per ottenere la miglior correzione possibile per tutti gli analiti.

Interferenze chimiche

Le interferenze chimiche hanno luogo quando gli elementi sono soggetti a un'interazione chimica nel corso dell'introduzione del campione o della misura. Le interferenze chimiche sono più comuni con sorgenti di atomizzazione a temperature più basse, per esempio la spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma. La ragione è che la temperatura più bassa della fiamma è meno efficiente nella decomposizione e dissociazione del materiale del campione e nella formazione di atomi liberi degli analiti oggetto della misura. Se un componente della matrice si combina con gli atomi dell'analita per formare un altro composto, il numero di atomi liberi dell'analita si riduce e pertanto diminuisce l'assorbimento alla lunghezza d'onda atomica caratteristica dell'analita. La matrice del campione e gli specifici elementi che contiene possono pertanto incidere sull'entità del segnale generato dall'analita rispetto al segnale negli standard. Le interferenze chimiche nella spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma possono essere ridotte utilizzando una fiamma a temperatura più elevata o aggiungendo un modificatore chimico.

Alcuni effetti chimici si verificano durante l'aspirazione del campione, per esempio se un elemento è presente in una forma più volatile nei campioni rispetto agli standard. Ciò può determinare un incremento del segnale in quanto il composto più volatile viene vaporizzato dalla superficie delle gocce di aerosol. La stabilizzazione chimica dell'elemento con un solvente adeguato o un agente complessante può risolvere questo tipo di effetto chimico.

Gli effetti di ionizzazione sono un altro tipo di interferenza chimica che può incidere sulle analisi di spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma ad alta temperatura. Gli effetti di ionizzazione hanno luogo quando un elemento facilmente ionizzabile viene convertito dalla forma atomica a quella ionica (come accade con l'ICP-MS). Se si formano ioni, questi non possono essere quantificati tramite la spettroscopia ad assorbimento atomico.

Sebbene le interferenze chimiche interessino più frequentemente la spettroscopia ad assorbimento atomico, ne risentono anche la sorgente atomica e ionica ICP a temperatura più alta utilizzata nell'ICP-OES e nell'ICP-MS. Un esempio che riguarda l'ICP-MS è l'incremento della ionizzazione che si osserva per l'arsenico e il selenio misurati in presenza di un alto tenore di carbonio. La presenza della matrice di carbonio a bassi livelli % migliora la ionizzazione di As e Se, incrementandone il segnale rispetto al livello osservato negli standard a basso tenore di carbonio. Questo effetto può essere facilmente corretto aggiungendo un eccesso di carbonio, per esempio sotto forma di 2% di butan-1-olo, alle soluzioni in modo da ottenere un potenziamento uniforme del segnale.

Interferenze spettrali

Le interferenze spettrali possono interessare in varia misura tutte le tecniche di spettroscopia atomica. La sorgente di spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma a bassa temperatura tende a risentire di poche sovrapposizioni

spettrali, mentre la sorgente ICP a temperatura estremamente elevata genera uno spettro di emissione molto intenso e dettagliato. Considerato che l'intervallo di lunghezze d'onda misurato di un sistema ICP-OES abbraccia migliaia di linee di emissione (vedere Figura 11 come esempio), sussiste un'alta probabilità che almeno due linee siano in prossimità e potenzialmente interferenti tra loro. Se il sistema ICP-OES in uso ha la capacità di monitorare più linee di emissione per elemento, per l'analisi è sufficiente sceglierne una priva di interferenze, evitando in tal modo l'interferenza spettrale.

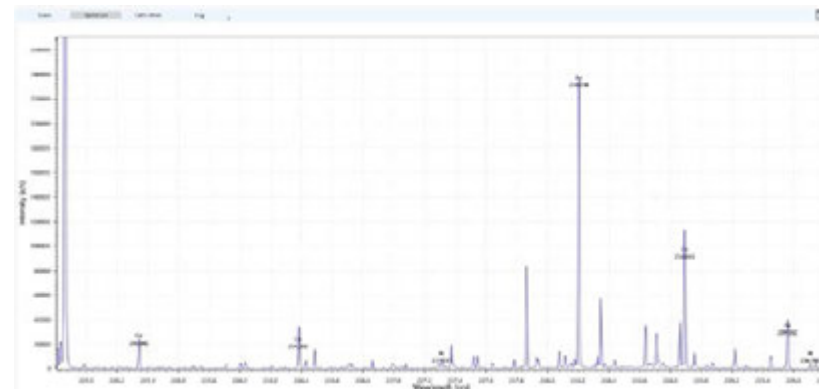


Figura 11. Spettro di linee di emissione ICP-OES tipico in un intervallo di lunghezze d'onda di circa 4 nm.

Lo spettro di massa ICP-MS contiene meno di 240 masse atomiche/isotopiche naturali ed è quindi molto più semplice dello spettro di emissione ottica ICP. Inoltre, ogni elemento misurato tramite ICP-MS (indio escluso) possiede almeno una massa (un isotopo) esente da sovrapposizione diretta da parte di qualsiasi altro elemento. Sebbene le sovrapposizioni inter-elemento possano quindi essere facilmente evitate nell'ICP-MS, le sovrapposizioni spettrali possono derivare anche da combinazioni di elementi che formano ioni molecolari noti come ioni "poliatomici". Questi ioni poliatomici possono formarsi dal gas argon, da elementi quali N e O presenti nell'aria e da componenti della soluzione e della matrice del campione. Alcuni esempi comuni di sovrapposizioni di ioni poliatomici includono la sovrapposizione dell' O_2^+ sull'isotopo principale dello zolfo a m/z 32, la sovrapposizione dell' ArO^+ sull'isotopo principale del ferro a m/z 56 e la sovrapposizione dell' $ArCl^+$ sull'unico isotopo dell'arsenico a m/z 75. Il numero ridotto di isotopi disponibili per l'analisi ICP-MS può rendere difficile evitare le sovrapposizioni poliatomiche. In passato le interferenze poliatomiche rappresentavano un serio ostacolo per ottenere risultati accurati in campioni a matrici elevate o variabili. Ora invece i produttori di strumenti hanno sviluppato soluzioni efficaci e automatizzate per la gestione delle interferenze poliatomiche; non tutti gli strumenti ICP-MS, tuttavia, possiedono le stesse capacità ed è pertanto necessario prestare particolare attenzione alle differenze.

Costi

Costi di implementazione

Oltre al prezzo di acquisto dello strumento, può essere necessario investire in modifiche significative del laboratorio per renderlo compatibile con uno strumento per spettroscopia atomica. Di seguito è riportato un elenco generico di requisiti.

- Estrazione degli scarichi
- Forniture di gas
- Cappa di aspirazione per la preparazione del campione (a seconda dei tipi di campione)
- Apparecchiature per la preparazione del campione, per esempio dispositivo di digestione a microonde (a seconda dei tipi di campione)
- Banchi da laboratorio compatibili con le dimensioni e il peso di uno strumento analitico di grande ingombro
- Aria condizionata
- Acqua di raffreddamento (per GFAAS, ICP-OES o ICP-MS)
- Possibilità di accesso al laboratorio e dispositivi di sollevamento per collocare lo strumento in laboratorio
- Alimentatore monofase (in genere con lo strumento su un circuito separato)
- Analisti adeguatamente addestrati o esperti

Se si misurano elementi a livelli ppt

- Camera bianca o cappa a flusso laminare per disporre di condizioni prive di polvere
- Reagenti a elevata purezza
- Standard di grado elevato

UtENZE, attrezzature e servizi necessari per uno strumento per spettrometria atomica

Costi correnti

Ciascuna tecnica di spettroscopia atomica presenta requisiti distinti in termini di manutenzione e prodotti di consumo. Il budget deve tenere conto del costo dei prodotti di consumo per lo strumento e degli interventi tecnici. Di seguito è riportata una panoramica dei requisiti di ogni tecnica:

Spese per le utenze

Gas ed energia elettrica rappresentano la voce principale delle spese per le utenze associate alle analisi di spettroscopia atomica. La qualità e la quantità di argon, per esempio, variano a seconda della tecnica. La GFAAS richiede solo 3 L/min di argon (o N_2 , a seconda degli elementi oggetto della misura) mentre le tecniche basate su plasma come l'ICP-OES e l'ICP-MS ne richiedono circa 20 L/min (poiché il plasma è alimentato dall'argon). L'ICP-MS può inoltre richiedere quantitativi volumetrici più contenuti di He , H_2 , NH_3 e O_2 (a seconda dei requisiti del metodo). L'ICP-OES può funzionare con argon al 99,95%, più economico e a purezza più bassa, mentre la GFAAS e l'ICP-MS richiedono argon ad alta purezza (almeno pari a 99,99%).

La spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma necessita di aria compressa, acetilene e protossido di azoto, a seconda degli elementi da misurare.

L'MP-AES presenta le spese per le utenze più contenute e, pertanto, il costo per campione più basso. Richiede soltanto una fornitura continua di azoto, che può essere estratto dall'aria ambiente mediante un generatore di azoto. Per l'accensione del plasma è necessaria una ridotta fornitura di argon puro al 99,0% (in una bombola integrata). Anche i requisiti di alimentazione MP-AES sono bassi, considerato che è sufficiente un'alimentazione a 10 A.

Il consumo energetico sia dell'ICP-OES che dell'ICP-MS è superiore a quello delle altre tecniche. ICP-MS e ICP-QQQ presentano i consumi più elevati; entrambi questi sistemi, infatti, sono dotati di pompe per vuoto che in genere funzionano in continuo. Sia l'ICP-MS che l'ICP-QQQ richiedono un'alimentazione separata a 30 A. Un sistema ICP-OES richiede un'alimentazione a 15 A.

A seconda delle condizioni climatiche locali, qualsiasi tecnica può richiedere la presenza di aria condizionata. Temperatura e umidità in laboratorio devono rimanere rispettivamente tra 15 e 30 °C e tra 20 e 80%.

È importante confrontare i costi in base all'analisi del costo per campione.

Sia l'ICP-OES che l'ICP-MS sono tecniche multi-elemento in grado di misurare rapidamente un lotto di campioni. Sebbene il loro funzionamento presenti requisiti più gravosi in termini di gas e alimentazione, rispetto alle altre tecniche richiedono meno tempo per la misura dello stesso numero di campioni.

Manutenzione ordinaria

Tutte le tecniche di spettroscopia atomica richiedono interventi periodici di pulizia e manutenzione. Quanto maggiore è il numero di campioni misurati e quanto più complessi sono i campioni, tanto maggiore sarà la manutenzione richiesta. In particolare, le tecniche ad alta sensibilità come la GFAAS e l'ICP-MS (ICP-QQQ inclusa) richiedono una maggiore frequenza degli interventi di pulizia se si esegue l'analisi a livello di tracce infinitesimali.

In caso di utilizzo quotidiano di uno strumento, le attività di manutenzione previste sono le seguenti:

Ogni giorno

Ispezionare e pulire la zona di introduzione del campione, inclusi nebulizzatore, camera di nebulizzazione, torcia, bruciatore o tubo in grafite, tubi della pompa e contenitori degli scarti. Queste voci della manutenzione sono simili tra le varie tecniche, con l'eccezione della GFAAS i cui componenti sono diversi. Il tempo massimo previsto per eseguire queste attività è di 30 minuti. Tenere presente che alcuni strumenti possono fornire automaticamente ogni mattina all'operatore un report sulle condizioni del sistema, con informazioni dettagliate sugli eventuali interventi di manutenzione necessari.

Ogni settimana

Ispezionare e pulire la zona di riscaldamento del campione (per esempio il vano torcia). Il tempo previsto per eseguire queste attività è di 30-60 minuti.

In linea di principio, i requisiti di manutenzione giornaliera/settimanale sono simili per tutte le tecniche. Le tecniche GFAAS, ICP-OES e ICP-MS, tuttavia, prevedono un maggior numero di attività di manutenzione eseguite saltuariamente. Tra queste vi sono il controllo dei livelli dell'acqua nel sistema di raffreddamento e dei livelli dell'olio delle pompe per vuoto.

Facilità d'uso e competenze richieste all'analista

Una tendenza sempre più marcata consiste nel dotare gli strumenti analitici di alti livelli di automazione e funzionalità software che riducono le competenze richieste all'analista. Per i tipi di campione comuni, i metodi e gli strumenti in dotazione con gli strumenti aiutano a referitare risultati accurati.

Il funzionamento degli strumenti FAAS ed MP-AES richiede analisti meno esperti. La GFAAS richiede un maggiore livello di competenze principalmente in ragione della complessità della chimica e dei limiti di rivelazione più bassi. La GFAAS, inoltre, in genere dispone di meno funzionalità automatizzate e ricadono pertanto sulle competenze dell'analista lo sviluppo di metodi e l'esecuzione delle analisi.

Una volta configurato un metodo di routine, il funzionamento quotidiano di ognuna delle tecniche di spettroscopia atomica è relativamente semplice. Lo sviluppo di un nuovo metodo prevede un livello superiore di competenze; in particolare, i metodi multi-elemento più complessi e i tipi di campione più eterogenei richiedono un maggior livello di competenze. I moderni strumenti di spettroscopia atomica sono in genere provvisti di risorse quali librerie di metodi e guide sul flusso di lavoro software come ausilio agli utilizzatori che affrontano per la prima volta questo compito potenzialmente arduo.

Tabella 4. Confronto della complessità relativa dello sviluppo di metodi per le diverse tecniche di spettroscopia atomica.

	FAAS	GFAAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
Complessità dello sviluppo di metodi	🎓	🎓	🎓🎓🎓	🎓🎓	🎓🎓	🎓🎓🎓

Metodi regolamentati e disponibilità di metodi pre-sviluppati

Metodi regolamentati

Molte analisi elementari tipiche sono regolamentate in diversi paesi. La misura di metalli nell'acqua potabile, per esempio, è regolamentata dall'Agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti. L'EPA ha pubblicato i seguenti metodi per l'analisi dell'acqua potabile:

- 200.5 Determinazione di elementi in tracce nell'acqua potabile tramite ICP-AES a visione assiale (2003).
- 200.7 Determinazione di metalli ed elementi in tracce in acqua e rifiuti tramite ICP-AES (1994).
- 200.8 Metodo EPA 200.8 Determinazione di elementi in tracce in acque e rifiuti tramite ICP-MS (1994).
- 200.9 Determinazione di elementi in tracce tramite assorbimento atomico a fornello di grafite a temperatura stabilizzata (1994).

Per ciascuno di questi metodi la tecnica analitica richiesta è determinata dal metodo selezionato. A sua volta, il metodo è probabilmente determinato dai regolamenti per i quali è necessario rispettare la conformità.

In tutto il mondo esistono oltre 1500 metodi standard per l'analisi elementare. Essi spaziano da metodi molto specifici, come la misura del molibdeno nell'aria nei luoghi di lavoro ([GB/T 17087](#)), a metodi generici, come la misura di 26 elementi nell'acqua ([US EPA 200.8](#)).

Metodi pre-sviluppati e sviluppo di metodi

Molti strumenti sono forniti con una suite di modelli di metodo adeguati ai tipi di analisi più comuni, per esempio la misura di elementi nell'acqua potabile. I metodi in dotazione in genere riguardano le analisi regolamentate. Se le analisi da eseguire non rientrano tra quelle più comuni o i requisiti sono estremamente specifici, sarà necessario reperire un metodo pubblicato per lo strumento oppure svilupparne uno appositamente.

Le tecniche a singolo elemento, come la spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma e fornello di grafite, sono tecniche di vecchia data e tendenzialmente dispongono di metodi ben consolidati per molti analiti e tipi di campione.

I metodi multi-elemento impiegati con l'ICP-OES e l'ICP-MS sono caratterizzati da un maggior numero di variabili e, pertanto, più complessi da configurare. Questi metodi, inoltre, possono richiedere maggiori modifiche se si deve trasferire un metodo esistente a un nuovo strumento.

Preparazione del campione

Campioni in soluzione



Figura 12. Per eseguire le misure con una qualsiasi tecnica di spettroscopia atomica, in genere i campioni vengono introdotti in forma liquida. Tutte le tecniche, eccetto la GFAAS, usano un nebulizzatore per convertire il campione in soluzione in una nebbia di aerosol. Nel caso della GFAAS, l'iniezione del campione in soluzione avviene tramite una siringa.

Per l'analisi convenzionale, l'introduzione dei campioni da misurare mediante le tecniche di spettroscopia atomica a fiamma, fornetto e plasma avviene in forma liquida. Spesso anche i campioni già liquidi devono essere sottoposti a una procedura di preparazione prima della misura. La preparazione del campione può includere filtrazione, acidificazione, digestione o qualche altra forma di stabilizzazione per far sì che gli analiti restino stabili nella soluzione.

La maggior parte dei metodi regolamentati o standard specifica la procedura di preparazione del campione da seguire. Sul web si trovano inoltre numerose "ricette" per la preparazione di diversi tipi di campione. Agilent, per esempio, pubblica [note applicative che coprono un ampio insieme di analisi](#).

Campioni solidi



Figura 13. La determinazione del contenuto elementare di campioni di suolo, roccia o minerali è una comune applicazione di spettroscopia atomica.

Prima di essere analizzati, i campioni di suolo e sedimenti vengono spesso essiccati. Campioni come rocce o minerali vengono macinati fino a ottenere una polvere fine, miscelati e quindi sotto-campionati per assicurarsi di disporre di un campione rappresentativo da analizzare.

Il campione di suolo, sedimenti o roccia viene quindi sottoposto a un trattamento con acido per estrarre in soluzione gli elementi da analizzare (gli analiti). Questo processo di trattamento con acido è noto come digestione (è simile alla digestione che avviene nello stomaco).

Per l'analisi a livello di tracce, la digestione, così come le eventuali fasi di trasferimento o conservazione del campione, deve essere effettuata in contenitori realizzati in materiale inerte, per esempio quarzo o un polimero. I vessel di vetro borosilicato o vetro soda non devono essere impiegati per l'analisi di metalli presenti in tracce in quanto il materiale vetroso contiene elementi che possono percolare nella soluzione acida. Il vetro, inoltre, dà luogo ad adsorbimento degli elementi in tracce dalla soluzione, determinando instabilità e scarsi recuperi.

Digestione, diluizione e filtrazione

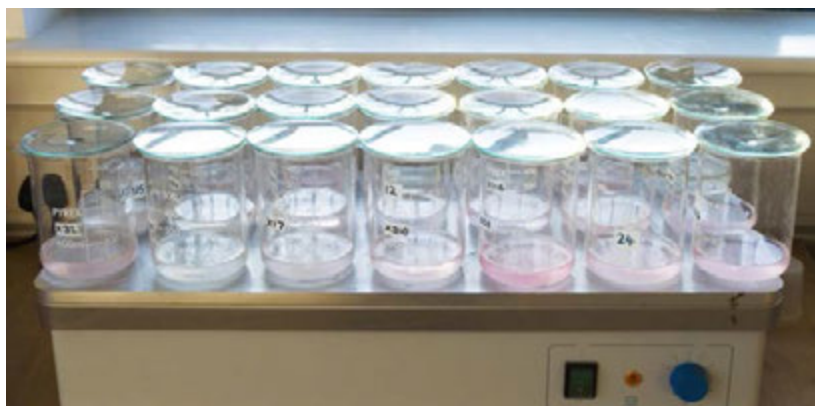


Figura 14. Può essere necessario digerire i campioni con acido per rilasciarne gli elementi in soluzione.

A seconda degli elementi da misurare e del tipo di campione può essere necessario digerire i campioni con un acido. Digestione e altri requisiti di preparazione del campione dipenderanno dall'applicazione e dal metodo. I metodi regolamentati o standard in genere specificano quale tipo di preparazione del campione va effettuata.

Per digerire un campione, questo può essere posto in un becher con un acido e riscaldato su una piastra calda (all'interno di una cappa di aspirazione da laboratorio). È possibile impiegare anche sistemi di digestione a microonde o a "blocco riscaldante". I sistemi a blocco riscaldante sono in grado di gestire molti campioni simultaneamente e permettono un miglior controllo della temperatura rispetto a una piastra calda. I dispositivi di digestione a microonde usano "vessel chiusi" per raggiungere valori più elevati di temperatura e pressione, migliorando la digestione.

Gli acidi impiegati per la digestione completa dipendono dal tipo di campione e dagli elementi da misurare (una risorsa utile è il documento [Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry](#)). Elementi complessi quali il molibdeno richiedono un acido più aggressivo, come l'acido fluoridrico (HF), per passare e rimanere in soluzione. Di fatto potrebbe essere necessaria una combinazione di acidi per decomporre il campione. Se durante la preparazione del campione è necessario usare acido fluoridrico, si dovranno impiegare componenti inerti in quanto questo acido attacca il vetro. Agilent fornisce componenti inerti per i propri strumenti per spettroscopia atomica, per esempio un [sistema inerte di introduzione del campione per ICP-OES](#).

Le fasi finali della preparazione del campione sono la diluizione ed eventualmente la filtrazione. Il metodo in genere specifica il volume finale al quale diluire i campioni. Può essere necessaria un'ulteriore diluizione affinché i campioni rientrino nell'intervallo calibrato dello strumento o per ridurre il tenore di solidi disciolti totali (TDS) nel campione a un livello che lo strumento sia in grado di trattare (livello che varia a seconda della tecnica e del modello di strumento). I campioni contenenti particolato non disciolto devono essere filtrati per evitare che le particelle provochino ostruzioni nel sistema di introduzione del campione.

Preparazione di campioni organici

Le sostanze chimiche organiche, per esempio campioni di oli, in genere possono essere analizzate adottando un approccio "dilute and shoot" con un opportuno solvente organico (esano, xilene, toluene e così via). Tuttavia, se nel campione sono presenti particelle di grandi dimensioni (per esempio campioni di oli per l'analisi di residui di metallo) sarà necessario eseguire una digestione.

La misura di sostanze organiche può richiedere l'installazione sullo strumento di parti specifiche e l'uso di impostazioni specifiche dello strumento. Nel caso delle tecniche AA, MP e ICP-OES è importante prevenire l'accumulo di carbonio derivante dai campioni organici sulla torcia al plasma o sul bruciatore a fiamma. Quando si misurano solventi organici tramite ICP-OES o ICP-MS, si aggiunge ossigeno (in miscela al 20% con argon) alla torcia per decomporre la matrice ed evitare la formazione di depositi carboniosi sull'iniettore della torcia o sul cono di interfaccia ICP-MS. Nel caso dell'ICP-MS l'aggiunta di ossigeno comporterebbe la rapida degradazione dei coni in nichel standard; pertanto, per l'analisi di solventi organici, i coni di interfaccia devono essere sostituiti con i coni in platino.

Il [sistema di filtrazione Agilent FilterMate](#) consente di digerire, filtrare e analizzare i campioni in un unico tubo. I tubi con filtro sono compatibili con i sistemi di digestione a blocco riscaldante, ma non sono indicati per l'uso nei sistemi di digestione a microonde.



Componenti dello strumento specifici per solvente



Figura 15. I tubi della pompa devono essere compatibili con il solvente in uso.

I tubi montati sulla pompa peristaltica dello strumento devono essere compatibili con il solvente in uso. Agilent offre, per esempio, tipi di tubi distinti per solventi distinti da usare con i propri strumenti [AA](#), [MP-AES](#), [ICP-OES](#) e [ICP-MS](#).

Può essere necessario scambiare l'intero sistema di introduzione del campione con un altro che sia compatibile con i solventi in uso. Molti analisti, per esempio, tengono a disposizione una serie separata di componenti da usare con i campioni organici.

Calibrazione

Le tecniche di spettroscopia atomica misurano le concentrazioni degli elementi di interesse rispetto a una soluzione a concentrazione nota denominata standard. La "calibrazione" è la procedura che stabilisce la relazione tra il valore misurato e la concentrazione nello standard noto. In genere lo standard noto è una soluzione di calibrazione certificata o un materiale di riferimento. Spesso le soluzioni di calibrazione sono disponibili presso i fornitori di strumenti. Agilent, per esempio, [offre un'ampia gamma di standard di calibrazione certificati singolo elemento o multi-elemento](#). I fornitori di sostanze chimiche producono e vendono anche standard di calibrazione, mentre i produttori di materiali di riferimento, per esempio il National Institute of Standards and Technology (NIST) degli Stati Uniti, forniscono materiali di riferimento certificati e standard (CRM/SRM) adeguati per svariati settori e applicazioni. CRM e SRM possono essere impiegati per la calibrazione dello strumento o analizzati come campioni per il controllo qualità (QC) in modo da disporre di una verifica indipendente dell'accuratezza degli standard di calibrazione.

L'approccio più consueto alla calibrazione nel campo della spettroscopia atomica consiste nel preparare una serie di standard di calibrazione da una soluzione stock certificata contenente l'elemento o gli elementi di interesse. Le tecniche a singolo elemento, come la spettroscopia ad assorbimento atomico, in genere utilizzano una calibrazione separata per ciascun elemento oggetto della misura. Gli standard singolo elemento sono certificati soltanto per la concentrazione dell'elemento target. Le tecniche multi-elemento come l'ICP-OES e l'ICP-MS spesso impiegano standard di calibrazione misti contenenti tutti gli elementi di interesse. Gli standard ICP sono molto più costosi degli standard per spettroscopia ad assorbimento atomico in quanto sono certificati non solo per i livelli corretti degli elementi di interesse, ma anche verificati e certificati per l'assenza di altri elementi.

Le soluzioni stock di calibrazione vengono diluite per ottenere livelli di standard che coprono l'intervallo di concentrazione atteso nei campioni incogniti. Gli standard diluiti vengono quindi misurati con lo stesso metodo che sarà impiegato per i campioni incogniti. Il segnale (assorbimento, emissione o conteggi) misurato per ciascun elemento a ogni livello di concentrazione viene elaborato dal software dello strumento per tracciare un grafico della relazione tra segnale e concentrazione.



Nel caso delle tecniche per le quali la temperatura della sorgente atomica è relativamente bassa, come la spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma, la risposta lineare copre soltanto un intervallo limitato di concentrazione (come mostrato in Figura 16). Ciò significa che sarà difficile ottenere risultati accurati a concentrazioni più alte, laddove la relazione tra assorbanza e concentrazione non è lineare. Questo svantaggio può essere superato diluendo i campioni in modo da portarli nella regione lineare della calibrazione oppure ricorrendo a strumenti matematici più sofisticati per determinare la relazione tra assorbanza e concentrazione.

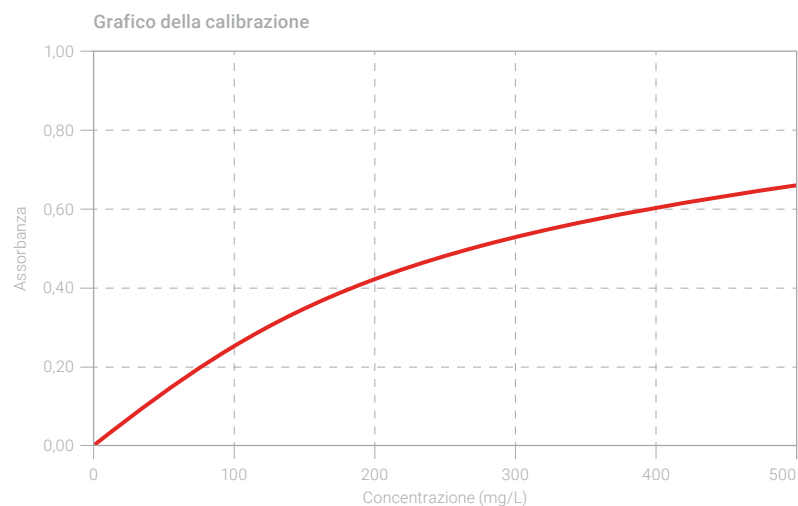


Figura 16. Per tecniche come la spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma una relazione lineare tra assorbanza e concentrazione può essere valida solo in un ridotto intervallo di concentrazione. Ciò significa che è necessario diluire i campioni in modo che le rispettive concentrazioni rientrino nell'intervallo lineare della calibrazione oppure impiegare strumenti matematici più sofisticati. Nel grafico di calibrazione mostrato in questa figura la relazione è lineare solo fino a 100 mg/L.

Nel caso degli strumenti con sorgente (al plasma) a più alta temperatura (ICP-OES e ICP-MS) la calibrazione in genere è lineare su svariati ordini di grandezza. L'interpolazione della curva per queste calibrazioni lineari può essere espressa tramite l'equazione $y = ax + b$, in cui a è la pendenza e b l'intercetta sull'asse Y. La calibrazione è più semplice se la tecnica fornisce una risposta lineare su un ampio intervallo di concentrazione in quanto è necessario un minor numero di standard. I metodi, inoltre, sono più flessibili, poiché non è necessaria una stretta corrispondenza tra gli standard e le concentrazioni del campione. In Figura 17 è mostrata una calibrazione ICP-MS lineare per il Na che abbraccia cinque ordini di grandezza. Questa calibrazione ICP-MS è lineare nell'intervallo compreso tra 0,1 e 10.000 ppm.

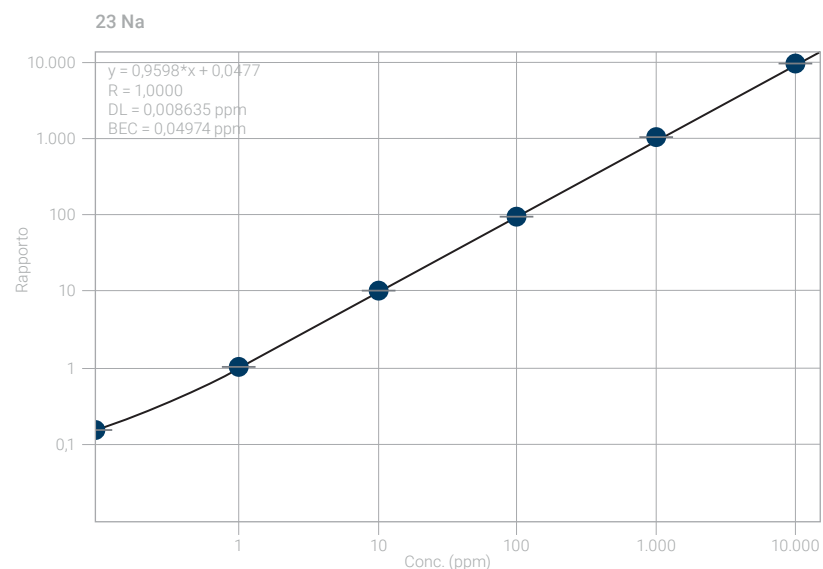


Figura 17. Calibrazione ICP-MS per il Na lineare nell'intervallo compreso tra 0,1 e 10.000 ppm.

Applicazioni

La spettroscopia atomica è utilizzata per un'ampia varietà di misure in svariati settori. In Tabella 5 sono mostrate le tecniche più comunemente impiegate per i diversi tipi di misura.

Quali sono le tecniche comunemente usate per le varie applicazioni?

Tabella 5. Settori di utilizzo della spettroscopia atomica e rispettive tecniche di uso comune. Quanto maggiore è il numero di punti, tanto più comune è l'uso della tecnica corrispondente.

Settore	Applicazioni tipiche	FAAS	GFAAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
Agricoltura	Suolo	••	•	•	•••	•••	•
	Piante	••	••	•	•••	••	•
	Fertilizzanti	••		••	•••		
Cannabis	Produzione/QC		•		••	•••	•
Ricerca clinica	Fluidi biologici		••			•••	••
Energia e prodotti chimici	Purezza chimica di sostanze fini	•	••		•••	•••	•• (per alta purezza)
	Energia rinnovabile: biocombustibili, pannelli solari, celle a combustibile	•	•	••	•••	•••	••
Ambiente	Suolo	•••	••	•	•••	•••	••
	Acqua	•••	••	•	•••	•••	••
	Aria		••		••	•••	••
	Monitoraggio di rifiuti di produzione di energia e industriali	•			•••	•••	•
	Materiali di scarto	•••	•	•	•••	••	•

Settore	Applicazioni tipiche	FAAS	GFAAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
Alimenti e bevande	Sicurezza alimentare		•		•	•••	••
	Etichettatura nutrizionale	••	•	••	••	•	
	Autenticità degli alimenti	•	•	•	••	•••	••
Medicina legale	Analisi di vetri, vernici, inchiostri		•		••	•••	••
	Residui di polvere da sparo		••		•	•••	•
Geochimica ed estrazione mineraria	Esplorazione	•••	•	•	•••	••	•
	Produzione (monitoraggio del prodotto finito)	•	•	•	•••	••	••
	Ricerca e geocronologia					••	•••
Bioscienze	Analisi di singole cellule					••	•••
	Bioimaging					•••	•••
	Proteomica					•	•••
	Metallomica					••	•••
Materiali	Ceramica	•	•		•••	••	•••
	Batterie	•	•		•••	••	•
	Magneti	•	•		•••	•••	•••
	Catalizzatori				•••	•••	••
	Fibra di vetro e ottica		•		•	••	•••
Metalli e leghe	Superleghe		•		••	•••	••
	Metalli preziosi		•		•••	••	•••
	Metalli ferrosi				•••	••	•

Settore	Applicazioni tipiche	FAAS	GFAAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
Nanomateriali	R&D e produzione					•••	•••
	Monitoraggio ambientale					•••	•••
	Additivi alimentari					•••	•••
	Prodotti di consumo					•••	•••
Nucleare	Produzione di combustibile					•	••
	Smantellamento					••	•••
	Monitoraggio dell'acqua di raffreddamento del reattore					•••	••
Petrochimica	Residui di metallo in lubrificanti	••		••	•••	•	
	Greggio	••		••	•••	••	••
	Controllo dei processi				•••	••	••
	QC di combustibili	••		••	•••	••	•
Farmaceutico/biofarmaceutico	Sviluppo di farmaci		•			••	•••
	Estraibili e rilasciabili		•		••	•••	•
	Produzione/QC		•		••	•••	•
Semiconduttori	Purezza di sostanze chimiche di processo		•		••	••	•••
	Purezza di wafer di silicio		•			••	•••
	Metalli a elevata purezza		•		•	••	•••

Indicazioni sugli scenari di misura comuni

Misura di concentrazioni in tracce (<10 ppb) o tracce infinitesimali (ppt) in un ridotto numero di campioni

Due sono le opzioni a disposizione dei laboratori che misurano solo pochi elementi a livelli di tracce o tracce infinitesimali (ppt) in un ridotto numero di campioni al giorno: spettroscopia ad assorbimento atomico con fornetto di grafite (GFAAS o AAS con fornetto di grafite) o spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS).

La GFAAS può misurare 48 elementi, mentre l'ICP-MS 86. Gli elementi comuni che la GFAAS non misura ma che possono invece essere misurati con l'ICP-MS sono: Br, C, Ce, Cl, F, Gd, Hf, Ho, I, La, Lu, Nb, Nd, Os, Pr, Re, S, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, W, Y e Zr. Anche con l'ICP-MS i limiti di rivelabilità per il C sono scarsi, mentre il F richiede un approccio ICP-QQQ specialistico.

La GFAAS presenta un prezzo d'acquisto più basso e costi di esercizio più contenuti rispetto all'ICP-MS. L'ICP-MS tuttavia permette analisi molto più rapide e vanta un range dinamico lineare molto più ampio e meno interferenze. Se è necessario misurare più elementi o un numero maggiore di campioni, l'ICP-MS è più rapida e più economica in quanto misura tutti gli elementi in un'acquisizione di 2-3 minuti per ciascun campione. Al contrario, la GFAAS misura separatamente ogni elemento nel campione e ciascuna misura di un singolo elemento richiede circa 2-3 minuti. Ciò significa che con la tecnica GFAAS la misura di cinque elementi con tre replicati per ciascun campione richiede tra 30 e 45 minuti circa per campione (5 elementi x 3 misure in replicato x 2-3 minuti per replicato). Pertanto, uno strumento GFAAS può eseguire circa 240 misure in triplicato in 24 ore. Questa cifra può equivalere a 1 elemento in 240 campioni, 4 elementi in 60 campioni o 10 elementi in 24 campioni.

Il funzionamento di entrambe le tecniche richiede un livello ragionevole di conoscenze e competenze. Ambedue possono funzionare senza operatore, permettendo quindi di caricare un autocampionatore e delegare il completamento dell'analisi allo strumento. Un laboratorio di QA/QC tipico spesso opta per la GFAAS, ma se è in fase di espansione e deve poter trattare carichi di lavoro più ingenti in futuro, l'ICP-MS può assicurare la copertura elementare extra e la maggiore produttività in termini di campioni analizzati necessarie per la crescita.



I vantaggi ICP-MS

L'ICP-MS è ideale se:

- Si devono misurare più di 10 elementi per campione o il numero di elementi può aumentare in futuro.
- Si devono misurare elementi che la GFAAS non è in grado di misurare.
- Si analizzano più di 100 campioni al giorno o i lotti di campione ne contano più di 200.
- Si misurano elementi che possono essere presenti a livelli incogniti o la concentrazione degli elementi varia notevolmente da campione a campione.



I vantaggi GFAAS

La GFAAS è ideale per i laboratori che:

- Devono eseguire la quantificazione a livello di tracce con un carico di campioni ed elementi non superiore a circa 240 misure al giorno (quattro elementi x 60 campioni in 24 ore). Ciò nell'ipotesi che ciascuna misura sia effettuata in triplicato.
- Conoscono l'intervallo di concentrazione approssimato degli analiti e sanno che la concentrazione non varierà significativamente da campione a campione.
- Devono misurare solo pochi elementi.
- Desiderano contenere le spese in conto capitale, ridurre al minimo i costi di implementazione del laboratorio e limitare i costi operativi.



Agilent offre un sistema di assorbimento atomico Duo che abbina uno strumento di assorbimento atomico a fiamma e un GFAAS. Gli elementi a basse concentrazioni vengono misurati sul GFAAS mentre la misura degli elementi a concentrazioni più alte viene eseguita con il sistema di spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma. I due sistemi possono misurare i campioni allo stesso tempo, incrementando quindi la produttività di analisi dei campioni. Lo strumento di assorbimento atomico a fiamma non può essere lasciato senza operatore, cosicché l'analisi è possibile solo quando un analista può monitorare lo strumento.

Misura di più di dieci elementi a basse concentrazioni (<10 ppb) in oltre 50 campioni

Se il laboratorio deve misurare dieci o più elementi presenti in concentrazioni inferiori a 10 ppb in più di 50 campioni al giorno, la spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) è la tecnica più indicata. L'ICP-MS misura anche concentrazioni più elevate degli elementi, ma se il numero di elementi e campioni è basso, tecniche quali la spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma o l'MP-AES sono un'opzione a più basso costo per la misura di analiti in alte concentrazioni.

Caratteristiche dell'ICP-MS:

- Misure rapide di quasi ogni elemento con 3 minuti di lettura per campione (1 minuto per campione con l'uso di una valvola di commutazione).
- Alta sensibilità e bassi limiti di rivelabilità (livelli minimi fino a ng/L (ppt) o sub-ppt) per la maggior parte degli elementi. Possibilità di misurare anche i rapporti isotopici elementari.
- Capacità di misurare elementi a concentrazioni inferiori a 0,1 ppt e fino a oltre 1000 ppm in un'unica misura.
- Funzioni in grado di evitare quasi tutte le interferenze di misura.
- Capacità di misurare una vasta gamma di tipi di campione, inclusi solventi organici e soluzioni con livelli di solidi disciolti fino al 25%.
- Collegamento ad altre tecniche come la cromatografia liquida o la gascromatografia per le separazioni cromatografiche o l'ablazione laser (LA) per il campionamento diretto di solidi.
- Funzionamento senza operatore tramite l'uso di un autocampionatore.



Qual è il tipo di ICP-MS più idoneo?

L'ICP-MS è disponibile in due configurazioni comuni: ICP-MS a singolo quadrupolo o ICP-MS a triplo quadrupolo (denominato ICP-QQQ). L'ICP-QQQ è noto anche come ICP-MS tandem o ICP-MS/MS. Entrambe le configurazioni misurano 86 elementi; inoltre l'ICP-QQQ, al contrario di un sistema ICP-MS a singolo quadrupolo, misura anche il F.

L'ICP-MS a singolo quadrupolo presenta un prezzo d'acquisto più basso e costi di esercizio leggermente più contenuti rispetto all'ICP-QQQ. Configurazione e funzionamento dell'ICP-QQQ richiedono un livello più elevato di competenze, sebbene ciò dipenda anche dai metodi eseguiti. Molti metodi sviluppati per un sistema ICP-MS a singolo quadrupolo possono essere eseguiti senza alcuna modifica su un sistema ICP-QQQ.

Il principale vantaggio dell'ICP-QQQ è la capacità di risolvere le interferenze spettrali che un ICP-MS a singolo quadrupolo non è in grado di risolvere. L'ICP-QQQ vanta limiti di rivelabilità molto più bassi e risultati più uniformi per tipi di campione variabili. Gli elementi Si, P e S, per esempio, sono soggetti a intense interferenze spettrali se misurati con un sistema ICP-MS a singolo quadrupolo; di conseguenza i limiti di rivelabilità sono relativamente scarsi. Un sistema ICP-QQQ è in grado di evitare queste interferenze, permettendo di misurare a livello di tracce questi complessi elementi.



ICP-MS a singolo quadrupolo

L'ICP-MS è ideale per i laboratori che:

- Eseguono metodi ICP-MS di routine (spesso regolamentati).
- Misurano un intervallo tipico di elementi in tracce, esclusi elementi "complessi" quali F, Cl, Si, P o S.
- Analizzano tipi di campioni comuni, per esempio campioni ambientali.
- Non devono misurare elementi ai più bassi livelli infinitesimali (inferiori a ppt).



ICP-MS a triplo quadrupolo

L'ICP-QQQ è ideale per i laboratori che:

- Eseguono applicazioni impegnative che includono tipi di campione complessi, richiedono l'analisi di F, Cl, Si, P o S oppure prevedono interferenze difficili da evitare.
- Devono misurare livelli di tracce infinitesimali (inferiori a ppt) di elementi in materiali a elevata purezza o sostanze chimiche di processo per semiconduttori.
- Devono misurare analiti affetti da sovrapposizioni (elementari) isobariche dirette (per esempio $^{204}\text{Pb}/^{204}\text{Hg}$, $^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Rb}$, $^{176}\text{Hf}/^{176}\text{Lu}$) o isotopi radiogenici; i laboratori che misurano campioni geochimici o nucleari spesso necessitano di questa capacità.
- Devono misurare basse concentrazioni di elementi alla massa accanto a un elemento principale, per esempio B in una matrice di carbonio, Mn in acciaio, Np in uranio.
- Desiderano poter trattare la più vasta gamma di elementi e tipi di campione, sia oggi che in futuro.

Misura di molti elementi a concentrazioni medio-alte (>10 ppb) in un ampio numero di campioni

I laboratori con ingenti carichi di lavoro, che devono misurare molti elementi in molti campioni, necessitano di una tecnica rapida al plasma accoppiato induttivamente, come l'ICP-OES o l'ICP-MS, per l'analisi di metalli.

Nel confrontare le due tecniche è importante tenere presente che gli intervalli di concentrazione misurabili dall'ICP-OES e dall'ICP-MS sono in certa misura sovrapposti. Se tutti gli elementi sono presenti in concentrazioni costantemente superiori a 10 ppb, l'ICP-OES è l'opzione ottimale. Se si devono misurare concentrazioni più basse di alcuni elementi o elementi quali C, F, Cl, Br o I, l'ICP-MS è la scelta consigliata. Anche con l'ICP-MS i limiti di rivelabilità per il C sono scarsi, mentre il F richiede un approccio ICP-QQQ specialistico. Vedere la sezione precedente [Quali elementi devono essere misurati?](#)

Al contrario dell'ICP-MS l'ICP-OES non consente di misurare concentrazioni di metalli a livelli di parti per trillione, ma viene spesso impiegata per misure che in precedenza venivano eseguite con l'assorbimento atomico a fiamma.

Anche applicazioni altamente specialistiche, come la misura degli elementi radioattivi Np, Pu, Am o Ra o di altri attinoidi estremamente rari (Ac, Bk, Cf, Cm, Pa, Po), imporranno di ricorrere all'ICP-MS.





ICP-OES

L'ICP-OES è ideale se:

- Il numero di campioni è molto elevato (più di 1200 campioni al giorno). In questi casi è necessaria la velocità dell'ICP-OES, che in meno di un minuto misura la concentrazione di un massimo di 74 elementi in un campione.
- Si devono misurare campioni contenenti livelli percentuali molto elevati di solidi disciolti totali (TDS) o solidi in sospensione. L'ICP-MS è in grado di misurare questi campioni, ma è più semplice analizzarli in maniera routinaria su un sistema ICP-OES.
- Si misurano campioni contenenti sempre più di 10 ppb di ogni elemento.



ICP-MS

L'ICP-MS è un'opzione più idonea se i requisiti sono:

- Analisi a livelli inferiori a 10 ppb per alcuni elementi o prestazioni di questo grado saranno probabilmente necessarie in futuro (per esempio in seguito a una modifica normativa).
- Capacità di misurare rapporti isotopici elementari.
- Abbinamento dell'analisi elementare ad altre tecniche come la cromatografia liquida o la gascromatografia per le separazioni cromatografiche o l'ablazione laser (LA) per il campionamento diretto di solidi.

Misura di meno di 10 elementi ad alte concentrazioni (>100 ppb) in meno di 100 campioni al giorno

Se le misure riguardano pochi elementi a concentrazioni superiori a 100 ppb in un basso numero di campioni, la spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma (nota come FAAS, AAS a fiamma o semplicemente AA) o la spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde (MP-AES) sono ideali. L'MP-AES è in grado di misurare 70 elementi rispetto ai 67 della spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma. Se è necessario misurare S, Ce o Th, l'MP-AES è la scelta ottimale tra le due tecniche. Esistono tuttavia alcuni elementi che né la spettroscopia ad assorbimento atomico né l'MP-AES riescono a misurare.

È necessario misurare questi elementi?

Se l'elenco di elementi da misurare include: Cl, I o gli elementi radioattivi Tc o Pm, l'ICP-OES è la scelta ottimale poiché né la spettroscopia ad assorbimento atomico né l'MP-AES sono in grado di misurarli. Tenere presente che se si devono misurare bassi livelli di tali elementi (<20 ppm di Cl o <200 ppm di I) o se l'elenco di elementi da misurare include Br, gli elementi radioattivi Np, Pu, Am o Ra o qualsiasi altro attinide raro (Ac, Bk, Cf, Cm, Pa, Po), l'ICP-MS è l'unica scelta possibile. Il costo più elevato di uno strumento ICP-MS, tuttavia, significa che spesso non è possibile giustificare l'uso per la misura di un basso numero di campioni a concentrazioni medio-alte di elementi misurabili tramite spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma, MP-AES o ICP-OES.

Differenza tra MP-AES, ICP-OES e spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma

Uno strumento FAAS presenta il più basso costo di acquisto. I tempi di analisi dei sistemi MP-AES e di spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma sono simili se si impiega la [modalità Fast Sequential di Agilent](#) per la spettroscopia ad assorbimento atomico. L'acquisto di uno strumento ICP-OES è più costoso ma le misure sui campioni sono molto più rapide sia rispetto ai sistemi FAAS che MP-AES. Uno strumento ICP-OES è la scelta ottimale se il numero di campioni o elementi da misurare è destinato ad aumentare.

Un sistema MP-AES presenta i costi di esercizio più bassi e non usa gas infiammabili. Può funzionare senza operatore ed è ideale per le sedi remote, presso le quali può essere usato con un generatore di azoto, necessitando quindi solo di alimentazione elettrica (senza fornitura di gas).



Vantaggi della spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma

La FAAS è ideale per i laboratori che:

- Usano metodi FAAS regolamentati. Tali metodi riguardano in genere le applicazioni alimentari e ambientali.
- Desiderano usare metodi standard. Poiché la FAAS è una tecnica di vecchia data, dispone di molti metodi ben documentati.
- Desiderano misurare solo pochi elementi un paio di volte a settimana.



Vantaggi dell'MP-AES

L'MP-AES è ideale se:

- Il numero di campioni da trattare è più alto. Il sistema può essere lasciato senza operatore durante le ore notturne, con un autocampionatore, per completare l'analisi di un lotto di grandi dimensioni.
- Si desiderano ridurre i costi delle forniture di gas e dei prodotti di consumo rispetto alla FAAS.
- Si devono misurare S, Ce o Th.
- Il laboratorio si trova in un impianto petrolchimico o in un'altra sede in cui è vietata la presenza di fiamme libere.
- La manipolazione di bombole di gas o l'uso di gas infiammabili costituisce un rischio inaccettabile per la sicurezza.



Vantaggi dell'ICP-OES

L'ICP-OES è ideale se:

- Si desiderano usare metodi ICP-OES regolamentati. Nella maggior parte dei casi tali metodi riguardano le applicazioni alimentari e ambientali.
- Si devono misurare Cl o I.
- Il numero di campioni o elementi da misurare è destinato ad aumentare.
- È probabile che la concentrazione degli elementi nel campione diminuisca, richiedendo quindi limiti di rivelabilità più bassi.
- Si desidera far funzionare lo strumento senza operatore durante le ore notturne abbinandolo a un autocampionatore.

Misura di pochi elementi a concentrazioni moderatamente basse (da decine di ppb a bassi valori ppm) in un numero ridotto di campioni?

Tre sono le opzioni a disposizione dei laboratori che misurano solo pochi elementi a livelli moderatamente bassi (oltre 10 ppb) in un ridotto numero di campioni al giorno: l'analisi con fornello di grafite (nota come GFAAS o spettroscopia ad assorbimento atomico a fornello di grafite) e le due tecniche al plasma accoppiato induttivamente ossia la spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) o la spettroscopia a emissione ottica con sorgente al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES).

La scelta può dipendere dagli elementi da misurare. L'ICP-MS è in grado di misurare 86 elementi, l'ICP-OES 74 e il fornello di grafite 48. Gli elementi comuni che la GFAAS non può misurare includono Br, C, Ce, Cl, F, Gd, Hf, Ho, I, La, Lu, Nb, Nd, Os, Pr, Re, S, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, W, Y e Zr. Analogamente, l'ICP-OES non misura C, F, Cl, Br o I, che dovranno quindi essere misurati mediante un sistema ICP-MS. Anche con l'ICP-MS i limiti di rivelabilità per il C sono scarsi, mentre il F richiede un approccio ICP-QQQ specialistico. La sezione precedente [Quali elementi devono essere misurati?](#) fornisce informazioni dettagliate sugli elementi misurabili con ciascuna tecnica.

Tra le tre tecniche la GFAAS presenta i costi di acquisto ed esercizio più bassi ma misura ciascun elemento separatamente e ogni misura di un singolo elemento richiede circa 2 o 3 minuti, a seconda dell'elemento misurato. Ciò significa che con la tecnica GFAAS la misura di cinque elementi con tre replicati per ciascun campione richiede tra 30 e 45 minuti circa per campione (5 elementi x 3 misure in replicato x 2-3 minuti per replicato). Pertanto, uno strumento GFAAS può eseguire circa 240 misure in triplicato in 24 ore. Questa cifra può equivalere a 1 elemento in 240 campioni, 4 elementi in 60 campioni o 10 elementi in 24 campioni.

L'acquisto e il funzionamento di uno strumento ICP-MS sono più costosi, ma un sistema ICP-MS permette analisi multi-elemento rapide, oltre a possedere un range dinamico lineare molto più esteso e a risentire di meno interferenze. L'ICP-MS misura tutti gli elementi in un'acquisizione di 2-3 minuti per ciascun campione e, pertanto, è molto più rapida della tecnica con fornello di grafite. Se è probabile che il numero di campioni e/o il numero di elementi aumentino oppure se le concentrazioni da misurare possono ridursi (per esempio in seguito a modifiche normative), l'ICP-MS è l'opzione ottimale.



Nel confronto tra le due tecniche al plasma accoppiato induttivamente, va ricordato che uno strumento ICP-OES ha un costo inferiore a uno ICP-MS. L'ICP-OES, inoltre, è caratterizzato dai tempi di analisi dei campioni più rapidi in assoluto, essendo in grado di misurare più elementi in un massimo di 2500 campioni al giorno. L'ICP-OES è una buona scelta se il carico di campioni è destinato a conoscere un netto incremento o se il numero di elementi aumenterà ma le concentrazioni da misurare non diminuiranno. L'ICP-OES non consente di eseguire misure fino agli stessi livelli di concentrazione sub-ppb delle tecniche GFAAS o ICP-MS.

Il funzionamento sia della GFAAS che dell'ICP-MS richiede un livello ragionevole di conoscenze e competenze, sebbene sia possibile automatizzare i metodi regolamentati standard. L'ICP-OES è più facile da usare. Tutte le tecniche possono funzionare senza operatore, permettendo quindi di caricare un autocampionatore e delegare il completamento dell'analisi allo strumento. Un laboratorio di QA/QC che deve misurare gli stessi elementi in pochi campioni al giorno spesso opta per la GFAAS. Tuttavia se il laboratorio è in fase di espansione e deve poter trattare carichi di lavoro più ingenti in futuro, una qualsiasi delle due tecniche al plasma accoppiato induttivamente può assicurare la copertura elementare extra e la maggiore produttività in termini di campioni analizzati necessarie per la crescita.



Vantaggi del fornello di grafite

La tecnica GFAAS è ideale se:

- Si deve eseguire la quantificazione a livello di tracce con un carico di campioni ed elementi circa pari a 240 misure al giorno (per esempio, quattro elementi in 60 campioni). Ciò nell'ipotesi che ciascuna misura sia effettuata in triplicato.
- Si devono misurare solo pochi elementi.
- I volumi di campione sono molto ridotti.
- Si conosce l'intervallo di concentrazione approssimato degli analiti e si sa che la concentrazione non varierà significativamente da campione a campione.
- Si dispone di un budget ridotto e si desiderano ridurre al minimo sia il prezzo dello strumento che i costi operativi.



I vantaggi ICP-MS

L'ICP-MS è ideale se:

- È necessario analizzare più elementi a livelli inferiori a 10 ppb o prestazioni di questo grado saranno probabilmente necessarie in futuro (per esempio in seguito a una modifica normativa).
- È necessario abbinare bassi limiti di rivelabilità, analisi multi-elemento e alta produttività di analisi dei campioni.
- Si analizzano elementi tra i quali ve ne sono alcuni misurabili esclusivamente tramite ICP-MS (come Br o I).
- È necessario abbinare l'analisi elementare ad altre tecniche come la cromatografia liquida o la gascromatografia per le separazioni cromatografiche o l'ablazione laser (LA) per il campionamento diretto di solidi.



I vantaggi ICP-OES

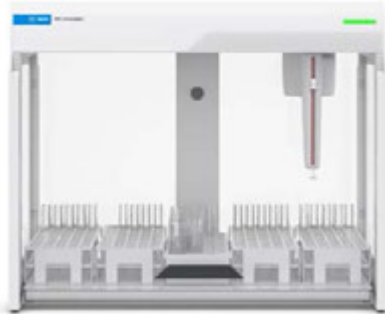
L'ICP-OES è ideale se:

- Si misureranno sempre tutti gli analiti ad alti livelli ppb o ancora superiori.
- È possibile un ampio incremento nel numero di campioni (più di 1200 campioni al giorno). In questi casi è necessaria la velocità dell'ICP-OES, che in meno di un minuto misura la concentrazione di un massimo di 74 elementi in un campione.
- Si devono misurare campioni contenenti livelli percentuali molto elevati di solidi disciolti totali (TDS) o solidi in sospensione. L'ICP-MS è in grado di misurare questi campioni, ma è più semplice analizzarli in maniera routinaria su un sistema ICP-OES.

Altri componenti potenzialmente necessari

Altri componenti potenzialmente necessari

Oltre allo strumento possono essere necessari accessori che migliorano la produttività o la sensibilità. Esistono anche accessori che sono di ausilio per la misura di particolari tipi di campione o particolari elementi.



Autocampionatori

Un autocampionatore consente allo strumento di misurare un lotto di campioni senza operatore. La sonda dell'autocampionatore preleva il campione da una provetta alla volta, eseguendo un risciacquo tra prelievi successivi. L'uso di un autocampionatore è consigliato se i lotti contengono oltre 100 campioni o gli analisti devono gestire più strumenti.



Pompe per l'introduzione del campione

Accessorio per l'assorbimento atomico a fiamma, il sistema SIPS (Sample Introduction Pump System) Agilent automatizza la preparazione degli standard, la diluizione del campione e l'aggiunta di altre soluzioni, per esempio modificatori e standard interni, ai campioni. Un accessorio SIPS è ideale se si desidera ridurre il numero di attività di preparazione manuale del campione, che richiedono tempi lunghi e sono soggette a errori.



Valvole di commutazione

Le valvole di commutazione incrementano la produttività e riducono il consumo di gas degli strumenti ICP-OES o ICP-MS. Il principio di funzionamento delle valvole è il pre-caricamento del campione successivo nella valvola mentre lo strumento sta misurando il campione precedente. L'uso di una valvola di commutazione è consigliato se si misura con regolarità un numero elevato di campioni. Il costo di una valvola si ammortizza grazie alla riduzione della quantità di argon consumato.



Generazione d'idruro

Un accessorio per generazione d'idruro è compatibile con la maggior parte delle tecniche di spettroscopia atomica per la misura di mercurio ed elementi che formano idruri (per esempio As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn e Te) a livelli ppb. L'accessorio controlla la reazione chimica necessaria per formare gli idruri.

Con gli strumenti ICP-OES ed MP-AES Agilent è possibile usare un sistema multimodale di introduzione del campione (MSIS) per alternare rapidamente tra loro la modalità a generazione di vapore e la modalità nebulizzatore standard, senza dover sostituire alcun componente hardware.



Camera di nebulizzazione con controllo della temperatura

Una camera di nebulizzazione con controllo della temperatura, come il modello IsoMist Agilent, è consigliata per la misura di campioni di oli viscosi o contenenti solventi organici volatili. Tenere presente che una camera di nebulizzazione con controllo della temperatura è in dotazione standard con tutti gli strumenti ICP-MS e ICP-QQQ.



Nebulizzatore a ultrasuoni

Un nebulizzatore a ultrasuoni (come il modello [CETAC Technologies](#) mostrato in figura) è utilizzato unitamente a uno strumento ICP-OES per migliorare la sensibilità e la stabilità della misura per le applicazioni ambientali.

Strumenti per spettroscopia atomica Agilent

Il valore della conoscenza

Agilent ha creato una gamma di soluzioni innovative per spettroscopia atomica (strumenti, prodotti di consumo, standard, servizi, software e altro ancora) per garantire al laboratorio la sicurezza di ottenere le risposte necessarie, quando necessario. La gamma di strumenti Agilent include:



Assorbimento atomico a fiamma e fornello



MP-AES



ICP-OES



ICP-MS



ICP-QQQ

Maggiori informazioni:

www.agilent.com/chem/atomic

Acquista online:

www.agilent.com/chem/store

Ottieni risposte alle tue domande di natura tecnica
e accedi alle risorse nell'Agilent Community:

community.agilent.com

Italia

numero verde 800 012 575

customercare_italy@agilent.com

Europa

info_agilent@agilent.com

Asia Pacifico

inquiry_lsca@agilent.com

DE44444.6577546296

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2021

Pubblicato negli Stati Uniti, 1 novembre 2021

5994-4048ITE

