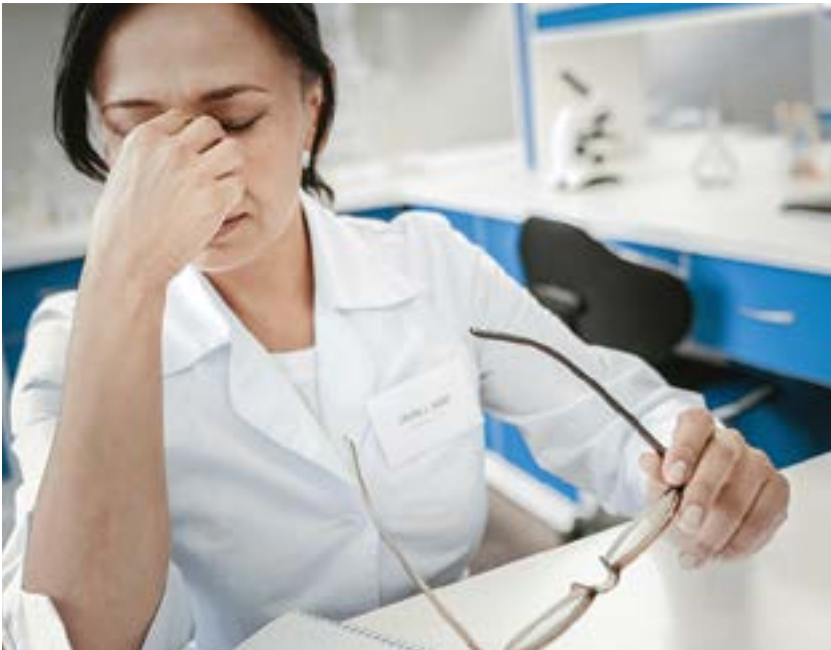


Attività non produttive
nell'analisi ICP-MS
e come evitarle

Le cause delle perdite di tempo nel flusso di lavoro ICP-MS

La spettroscopia di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) è una tecnica affermata per la misura di elementi principali e in tracce in un'ampia varietà di tipi di campioni. L'ICP-MS è utilizzata in vari settori, tra cui alimenti, agricoltura, ambiente, geochimica e geologia, materiali e semiconduttori, petrolchimica, bioscienze, ricerca clinica ed energia nucleare.



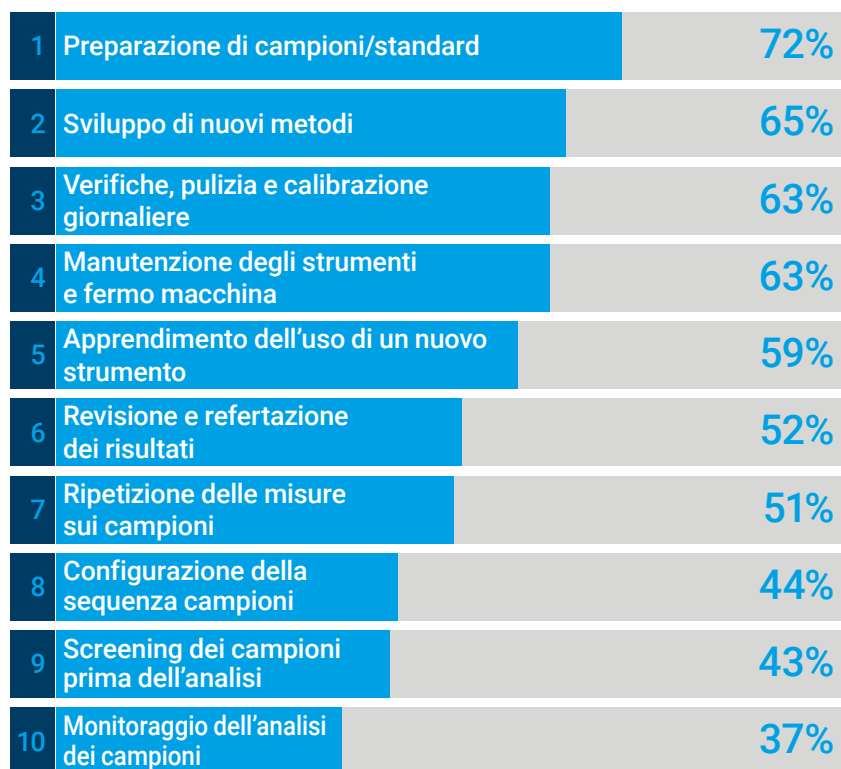
L'ICP-MS è nota per l'alta sensibilità, la tolleranza alla matrice e la capacità di misurare elementi su un ampio intervallo di concentrazioni. La semplicità degli spettri e l'affidabilità del controllo delle interferenze rendono l'ICP-MS la tecnica di elezione per le applicazioni di routine e regolamentate, dal monitoraggio ambientale e dell'acqua potabile, alla sicurezza alimentare e alla produzione farmaceutica.

Molti laboratori intendono compiere la transizione da una diversa tecnica di spettroscopia atomica all'ICP-MS o desiderano aggiornare l'ICP-MS in uso per migliorare i limiti di rivelabilità e incrementare il numero di campioni analizzati. I laboratori che ancora non la conoscono possono ritenere che l'ICP-MS sia una tecnica difficile da apprendere e usare, oltre che costosa in termini di funzionamento e manutenzione. In alcuni casi, queste difficoltà percepite possono persino dissuadere dall'adottarla.

I laboratori che già impiegano l'ICP-MS talvolta possono incontrare ostacoli nell'ottimizzazione di metodi e flussi di lavoro, ma molti danno per scontato che si tratti di un aspetto inevitabile della configurazione e della gestione dell'ICP-MS. Nel caso dei laboratori che non hanno ottimizzato la propria metodologia ICP-MS, le attività non produttive e spesso non necessarie, ossia le cause delle perdite di tempo, possono avere ripercussioni negative su produttività e redditività. Il costo di queste attività non produttive può non essere limitato alla semplice perdita di tempo. I dipendenti su cui gravano configurazione manuale dei metodi, verifiche degli strumenti e necessità di ripetere le analisi possono sentirsi insoddisfatti al lavoro ed è più probabile che commettano errori. Errori che a loro volta possono tradursi in nuove analisi, incidere sul tempo di risoluzione per l'analisi dei campioni e compromettere la qualità dei risultati refertati. Ciò può esporre a rischi la reputazione del laboratorio.

Cause principali delle perdite di tempo

Un recente sondaggio online¹ ha chiesto ai responsabili di laboratorio di classificare le cause più frequenti delle perdite di tempo che incidono in misura maggiore sulle analisi ICP-MS. Questi sono i risultati.



Potresti pensare che queste cause delle perdite di tempo siano fattori inevitabili nell'analisi ICP-MS, ossia qualcosa con cui è necessario fare i conti nelle attività di tutti i giorni. Ma potrebbe esistere un modo migliore e più efficiente di eseguire le analisi. Un modo che ti semplificherebbe la vita, renderebbe più felici i tuoi dipendenti e più affidabili i tuoi risultati.

Analogamente alla maggior parte delle tecniche scientifiche avanzate, per ottenere risultati accurati e riproducibili con un sistema ICP-MS è necessario un certo grado di conoscenza ed esperienza. Fortunatamente, di pari passo con la crescente automazione degli strumenti si riduce il livello di competenze richieste per eseguire un'analisi. I moderni strumenti ICP-MS includono modelli di metodi predefiniti, routine di ottimizzazione automatica, verifiche delle prestazioni e monitor e sensori di auto-diagnostica. Queste funzionalità integrate riproducono il livello di competenze che in passato avrebbero richiesto la figura di un operatore esperto.

Ma non sono solo le funzionalità dello strumento ad aiutare. È possibile migliorare i processi di laboratorio apportando lievi modifiche al modo in cui esegui le analisi.

Questo e-book prende in esame le cause più frequenti delle perdite di tempo che affliggono le analisi ICP-MS di routine e presenta un insieme di soluzioni per ridurne al minimo le conseguenze o per evitarle del tutto.

1. Sondaggio realizzato a settembre 2020 da Agilent. Una classificazione pari a 100% indica che tutti gli intervistati hanno categorizzato la causa corrispondente della perdita di tempo come la più significativa.

Sommario



Apprendimento dell'uso di un nuovo strumento

La causa della perdita di tempo

Gli utilizzatori che si avvicinano per la prima volta all'ICP-MS spesso danno per scontato che sia una tecnica difficile da padroneggiare e far funzionare. Lo stesso vale per gli utilizzatori che hanno familiarità con un tipo di ICP-MS e nutrono dubbi sulla facilità d'uso di un altro tipo. In effetti, per imparare a utilizzare efficacemente uno strumento ICP-MS è necessario del tempo, così come accade per qualsiasi altro strumento analitico avanzato. Ma i moderni strumenti ICP-MS mettono a disposizione interfacce software e soluzioni per i flussi di lavoro che possono rendere la curva di apprendimento molto più breve e più semplice.

Alcuni laboratori continuano a usare apparecchiature datate o sostituiscono uno strumento in via di obsolescenza con un altro modello dello stesso tipo, pur di evitare di dover imparare qualcosa di nuovo. Spesso i laboratori aggirano le limitazioni delle apparecchiature obsolete, nella convinzione che sia più facile rispetto a installare uno strumento più moderno. I laboratori commerciali competono però per aggiudicarsi commesse e possono pagare un prezzo elevato se continuano a utilizzare apparecchiature obsolete con prestazioni che non sono alla pari di quelle di un sistema più recente installato da un laboratorio della concorrenza. Uno strumento con maggiori capacità potrebbe permettere di acquisire campioni che le apparecchiature in uso non sono in grado di misurare. Senza contare che potrebbe eseguire analisi più veloci e migliorare l'accuratezza, consentendo all'azienda di espandersi offrendo servizi ad altri settori. I sistemi ICP-MS più recenti sono dotati di funzionalità che semplificano la procedura di configurazione dello strumento e il trasferimento dei metodi esistenti dalle apparecchiature meno recenti.



Le soluzioni

Porre le domande giuste quando si sceglie un nuovo strumento

I suggerimenti che seguono possono rivelarsi utili se stai valutando l'acquisto di un nuovo sistema ICP-MS:

- Testa gli strumenti utilizzando un insieme di campioni rappresentativo delle tue analisi di routine. Non presupporre che tutti gli strumenti abbiano le stesse capacità e non fare affidamento soltanto sulle specifiche dichiarate. Le differenze reali di prestazioni saranno particolarmente evidenti per i campioni più problematici, complessi e a matrice elevata. Assicurati quindi di testare le prestazioni sui tipi di campioni più complicati.

Richiedi al fornitore una dimostrazione del sistema che sia in linea con il flusso di lavoro del tuo laboratorio. Se analizzi abitualmente i campioni "così come li hai ricevuti", senza un'esaustiva configurazione del metodo, chiedi di analizzare allo stesso modo i campioni di controllo. Otterrai così informazioni cruciali per capire con che facilità potrai utilizzare il sistema.
- Pensa al modo in cui opera il tuo laboratorio. L'analisi dei campioni di routine viene eseguita da chimici turnisti non specializzati impiegando un metodo configurato da un analista più esperto? In tal caso, verifica la presenza di un'interfaccia semplificata utilizzabile per assicurarsi che l'analisi di routine segua il flusso di lavoro definito.
- I tuoi analisti gestiscono più strumenti/tecniche contemporaneamente? La disponibilità di un'interfaccia dello strumento eseguibile su un dispositivo mobile, per esempio un tablet, consentirà agli analisti di monitorare da remoto l'analisi di un campione. È importante anche che sullo schermo siano presenti indicatori visivi che comunichino chiaramente lo stato dell'analisi. Non vuoi certo tornare in laboratorio e scoprire che è già trascorsa un'ora dall'esito negativo di un controllo qualità e che sei costretto a ripetere le misure su molti campioni.
- Nel corso della dimostrazione, verifica le (eventuali) impostazioni del metodo che è necessario modificare per i diversi tipi di campioni. Se il tuo laboratorio acquisisce un'ampia gamma di tipi di campioni differenti, dover regolare svariate impostazioni del metodo per ogni nuovo tipo di campione comporta ingenti perdite di tempo.
- Anche l'assistenza e la formazione offerte dal fornitore sono aspetti importanti di cui tener conto. Puoi usufruire di formazione con istruttore presso il tuo laboratorio subito dopo aver installato lo strumento? Hai accesso all'assistenza remota in caso di problemi successivi o devi invece attendere la visita di un tecnico qualificato? Qual è la qualità dell'assistenza? Un altro punto da considerare è rappresentato dalla formazione e istruzione continue. Visita il sito web di ogni produttore di strumenti per verificare che tipo di corsi di formazione e istruzione offre, la loro frequenza e se sono impartiti online e/o in aula. I corsi in aula si tengono nei pressi della tua sede?



Accesso a formazione gratuita

Guide video sono spesso disponibili su youtube.com o su altri siti web. Questi video sono una risorsa eccellente in termini di formazione e informazioni. Su Youtube, per esempio, [Agilent mette a disposizione un'ampia serie di video ICP-MS.](#)

Utilizzo di tutte le risorse in dotazione con lo strumento

La maggior parte dei nuovi strumenti è fornita con una mole di informazioni e strumenti mirati a facilitarne l'uso da parte dei nuovi utilizzatori. Lo strumento Agilent 7850, per esempio, include video e guide pratiche disponibili nell'esaustivo Help and Learning Center, parte integrante del software dello strumento. Inoltre il ben fornito [centro risorse per ICP-MS](#) include una miriade di informazioni preziose per utilizzatori alle prime armi ed esperti.

Inoltre, in dotazione con gli strumenti sono spesso disponibili metodi pronti all'uso (e/o strumenti per lo sviluppo di metodi) che eliminano ogni incognita dallo sviluppo di metodi. In questi metodi è già definita la maggior parte dei parametri che presentano le maggiori difficoltà di impostazione per i nuovi utilizzatori, per esempio la selezione degli isotopi, la selezione degli standard interni, quale modalità del gas della cella utilizzare e quale tempo di integrazione impostare. L'utilizzo di un metodo predefinito semplifica lo sviluppo di nuovi metodi e ne accorcia i tempi, oltre a ridurre la probabilità di errori di configurazione del metodo.

Documentazione dei flussi di lavoro di routine con le SOP

Una documentazione valida può davvero aiutare gli analisti a padroneggiare rapidamente un nuovo strumento. Una procedura operativa standard (SOP) deve includere chiare istruzioni passo-passo integrate da numerose immagini, oltre a suggerimenti per risolvere i problemi più frequenti. I fornitori di strumenti come Agilent possono fornire modelli di SOP già redatti per le analisi ICP-MS più comuni, che puoi usare o modificare per adattarli al modello di SOP della tua azienda. La stesura ex novo di una SOP efficace per l'analisi ICP-MS può richiedere settimane, il che significa che poter impiegare un modello esistente si traduce in un enorme risparmio di tempo.



Come redigere SOP che funzionano

Scritto per il settore farmaceutico, ma pertinente anche per tutti i laboratori che adottano SOP, questo e-book spiega come:

- Redigere una SOP facilmente leggibile e comprensibile
- Trovare un equilibrio tra i requisiti di conformità e la creazione di una SOP utile
- Testare le SOP e garantirne l'uniformità

[Scarica l'e-book](#)

Sviluppo di nuovi metodi

La causa della perdita di tempo

Lo sviluppo, l'ottimizzazione, la verifica e la documentazione di un nuovo metodo ICP-MS può avere tempi lunghi, in particolare se il laboratorio non ha familiarità con la tecnica. I test delle prestazioni e la documentazione dei metodi ai fini della conformità alle normative richiedono ulteriori attività e l'intero processo può trascinarsi per settimane o addirittura mesi. Da dove cominciare se stai sviluppando un nuovo metodo o installando un nuovo sistema ICP-MS con il quale hai poca dimestichezza? Come puoi accorciare i tempi necessari?



Le soluzioni

Usare metodi comprovati esistenti

Uno strumento ICP-MS nuovo può essere dotato di modelli di metodi pre-sviluppati. Lo strumento Agilent 7850 viene fornito con metodi pre-sviluppati o "preimpostati" per molte applicazioni tra cui EPA 6020, 200.8 e ISO 17294 per campioni ambientali e metodi USP/ICH/ChP per la produzione farmaceutica. Il modello 7850 include anche metodi generici con impostazioni ottimali per campioni con vari livelli di matrice, che puoi modificare per specifici analiti, standard interni e impostazioni di introduzione del campione. Una volta applicate le eventuali modifiche, è possibile salvare come "file batch" il metodo, i parametri e le informazioni correlate, per esempio i livelli di calibrazione e le impostazioni di QC. I file batch possono essere usati come modello per i lotti di campione successivi, cosa che si traduce in un significativo risparmio nei tempi di configurazione. Il file batch garantisce l'applicazione uniforme delle impostazioni del metodo, anche quando lo strumento è utilizzato da un altro analista.

Gli strumenti ICP-MS possono addirittura essere forniti con un metodo sviluppato appositamente per uno specifico utilizzatore. Se invii o porti con te i campioni per la dimostrazione del sistema ICP-MS, l'esperto di chimica applicata del fornitore può salvare come modello il metodo utilizzato per l'analisi. Puoi ricevere il modello oppure quest'ultimo può essere caricato nel sistema nel corso dell'installazione, cosicché disporrai di un metodo di lavoro dalle prestazioni comprovate per i tuoi campioni.

Se i modelli dei metodi pertinenti non sono stati forniti in dotazione con lo strumento, puoi accedere ai metodi pubblicati sui siti web US EPA, dei metodi ufficiali di analisi AOAC e dei metodi ASTM. Dovrai affinare i metodi per lo specifico strumento, ma si tratta comunque di un buon punto di partenza. Accedi a comunità online, per esempio Agilent Community (community.agilent.com), per rivolgere domande e imparare da chi ha già creato metodi analoghi. Le note applicative pubblicate sui siti web dei fornitori di strumenti sono un'altra fonte di informazioni utili. Per concludere, la maggior parte dei fornitori di strumenti può offrire un servizio di consulenza sullo sviluppo di metodi, una buona soluzione se i campioni o i metodi sono particolarmente insoliti.

Definizione di un nuovo metodo

Sia che tu usi un modello di metodo esistente o predefinito o che invece parta da zero, determinati parametri sono cruciali per la riuscita a lungo termine dell'analisi. Tra i più importanti è possibile ricordare la necessità di configurare il metodo affinché gestisca correttamente il livello di matrice dei campioni oggetto della misura e tratti eventuali sovrapposizioni spettrali.

La tolleranza alla matrice di qualsiasi metodo ICP-MS è determinata dalla stabilità del plasma, che puoi monitorare in base al rapporto CeO/Ce. Assicurati che le condizioni del plasma definite nel metodo siano idonee a gestire i tipi di campioni e i livelli di matrice da analizzare. Campioni a matrice complessa richiedono condizioni più stabili del plasma (ossia un rapporto CeO/Ce più basso). Le analisi eseguite in condizioni di stabilità più bassa di quella necessaria danno luogo a problemi a lungo termine tra cui deposizione di matrice, intervalli più brevi tra una manutenzione e l'altra, deriva del segnale, errori di QC e ripetizioni dell'analisi del campione.

Verificare le prestazioni del metodo con materiali di riferimento standard

La verifica delle prestazioni del metodo analizzando materiali di riferimento certificati o standard (CRM/SRM) è un modo efficace per determinare se il metodo produce risultati accurati. I numerosi fornitori di questi materiali coprono un'ampia varietà di tipi di campioni, cosicché non avrai difficoltà a trovarne uno simile alla matrice dei campioni di interesse.

Per controllare la preparazione del campione oltre alle prestazioni analitiche, il materiale di riferimento andrebbe sottoposto alla stessa procedura di preparazione impiegata per i campioni. Il materiale di riferimento viene quindi aggiunto a ciascun lotto di campione e analizzato allo stesso modo delle sostanze incognite. Se il metodo produce risultati che corrispondono ai valori certificati per ciascun elemento del materiale di riferimento, ciò è una valida indicazione che la preparazione del campione fornisce buoni recuperi. Ottenere risultati accurati per il materiale di riferimento conferma inoltre che la calibrazione è accurata.

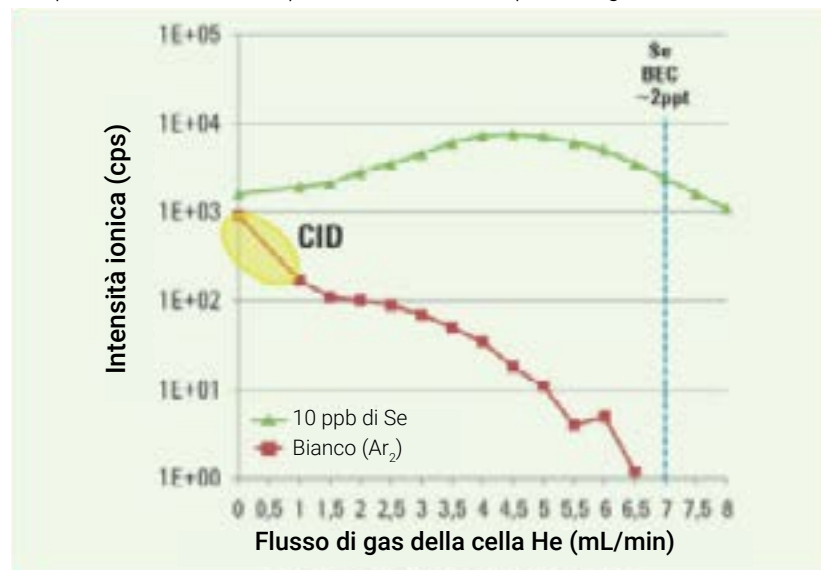
Usare la modalità elio per controllare le interferenze poliatomiche

Il controllo delle interferenze poliatomiche è un requisito cruciale della maggior parte dei metodi ICP-MS. Le interferenze possono essere problematiche nelle applicazioni alimentari e ambientali, spesso caratterizzate da matrici del campione elevate, variabili e complesse. I sistemi ICP-MS Agilent offrono una soluzione semplice e affidabile ai comuni problemi delle interferenze poliatomiche tramite l'uso di una cella di collisione/reazione (CRC) ottimizzata per la modalità di collisione a elio (He).

La maggior parte delle celle di collisione/reazione (CRC) può essere utilizzata in modalità di collisione o reazione, sebbene il design della cella possa fornire prestazioni migliori per l'una o per l'altra modalità. La modalità (collisione o reazione) dipende dall'aggiunta di un gas inerte (ad esempio He) o reattivo (ad esempio H_2 , O_2 , NH_3 e così via) alla cella. Per l'analisi multi-elemento di routine, la modalità di collisione (He) è molto più universale di qualsiasi gas di reazione in cella, cosa che rende la modalità He molto più adatta all'analisi multi-elemento e ai tipi di campione variabili e incogniti.

La modalità He impiega la discriminazione dell'energia cinetica (KED) per filtrare gli ioni poliatomici consentendo allo stesso tempo agli ioni atomici di attraversare la cella. La KED è un processo fisico che sfrutta la maggiore sezione trasversale degli ioni poliatomici (molecolari) rispetto agli ioni atomici della stessa massa. Di conseguenza, gli ioni poliatomici collidono più frequentemente con il gas della cella e perdono più energia, cosicché possono essere scartati utilizzando una corrente interferente in corrispondenza dell'uscita della cella. La modalità di collisione a He è efficace per tutte le sovrapposizioni tipiche di ioni poliatomici; pertanto funziona per la maggior parte degli elementi e può essere applicata a un'ampia gamma di tipi di campioni con matrici complesse e incognite. La rimozione delle comuni interferenze poliatomiche associate alla matrice permette di accedere agli isotopi preferenziali di tutti gli analiti tipici. La modalità He rimuove anche le sovrapposizioni poliatomiche comuni sugli isotopi qualificanti secondari. La misura degli isotopi qualificanti allunga di qualche secondo il tempo di analisi ma permette di confermare il risultato ottenuto con l'isotopo primario. L'uso di isotopi secondari è persino consigliato in alcuni metodi regolamentati nei settori ambientale e farmaceutico, in cui gli isotopi supplementari sono utilizzati per ottenere risultati di conferma.

Il ricorso a una singola modalità elio nella cella di collisione/reazione fa risparmiare molto tempo in quanto semplifica la configurazione del metodo, oltre a ridurre il tempo di analisi tra campioni successivi. Se invece utilizzi un gas della cella diverso per analiti diversi, la messa a vuoto della cella e il cambio di gas comportano ritardi. Ciò aumenta in misura considerevole il tempo di analisi totale rispetto all'uso dell'elio per tutti gli analiti.



La riduzione dell'interferenza da Ar_2 sul Se è un buon esempio del modo in cui la modalità elio possa ridurre un'interferenza poliatomica. Alla velocità di flusso di elio di 7 mL/min, l' Ar_2 è ridotto a un livello che apporta un contributo minimo al segnale del ^{78}Se .

Sebbene sia efficace per le sovrapposizioni poliatomiche comuni, la modalità He non è in grado di risolvere le sovrapposizioni isobariche o le interferenze da specie a carica doppia. Inoltre, nei casi di livelli ultra-bassi di analiti e di sovrapposizioni insolite, un gas di reazione può rimuovere più efficacemente le interferenze e, pertanto, abbassare i limiti di rivelabilità. La modalità di reazione, tuttavia, non è generalmente applicabile all'analisi multi-elemento su strumenti ICP-MS a singolo quadrupolo. In un sistema ICP-MS a singolo quadrupolo i gas di reazione possono originare nuovi errori, per esempio formando ioni prodotto della reazione che si sovrappongono ad altri analiti.

La capacità di controllare la chimica di reazione nella cella di reazione/collisione è uno dei vantaggi più significativi di un sistema ICP-MS a triplo quadrupolo (ICP-QQQ). L'ICP-QQQ impiega un'ulteriore fase di selezione di massa (Q1) per controllare gli ioni che entrano nella cella e reagiscono, eliminando le sovrapposizioni che possono interessare le modalità di reazione nel caso degli strumenti a singolo quadrupolo.

Nota: la US EPA attualmente non consente l'uso di gas della cella nelle misure sull'acqua potabile con il metodo 200.8. I gas della cella sono consentiti per la misura di altri tipi di campioni, per esempio acque sotterranee e reflue, in cui è probabile che la maggior complessità della matrice dia luogo a interferenze poliatomiche che la modalità He è in grado di rimuovere.

Correggere le interferenze da ioni a carica doppia

Alcune combinazioni relativamente insolite di livelli di analiti e matrice possono dare origine a interferenze da ioni a carica doppia che la modalità He non rimuove. Alcuni elementi, tra cui il bario (Ba) e le terre rare Nd, Sm e Gd, possiedono potenziali di seconda ionizzazione relativamente bassi. Ciò significa che questi elementi formano una piccola percentuale di ioni a carica doppia nel plasma. Le interferenze da ioni a carica doppia sono molto meno problematiche rispetto a quelle degli ioni poliatomici, ma possono incidere sull'analisi in tracce di arsenico e selenio se il campione presenta una concentrazione relativamente alta di terre rare. Se una specifica applicazione prevede l'analisi in tracce di As e Se, è possibile correggere il contributo delle terre rare a carica doppia tramite la "correzione a metà massa", che è integrata nel software ICP-MS MassHunter Agilent. Se i campioni contengono Ba o terre rare, l'uso della correzione a metà massa sul sistema ICP-MS migliora l'accuratezza e abbassa i limiti di rivelabilità di As e Se.

Scegliere standard interni adeguati

I metodi preimpostati Agilent 7850 per specifiche applicazioni includono standard interni (ISTD) predefiniti che sono risultati idonei per i campioni tipici oggetto di misura nella specifica applicazione. Nel caso di nuovi tipi di campioni e metodi generici, la scelta di elementi adeguati dello standard interno può aiutare a ottenere analisi accurate e stabili. Se nell'ambito di un metodo regolamentato gli elementi ISTD non sono specificati, per sceglierne di idonei puoi seguire alcune semplici linee guida, in particolare:

- Assenza dai campioni da analizzare
- Nello stesso intervallo di massa degli analiti che correggono
- Potenziale di ionizzazione simile a quello degli analiti che correggono
- Compatibilità chimica con gli elementi degli analiti e stabilità chimica
- Scarsa probabilità che siano interessati da qualsiasi interferenza presente negli specifici tipi di campioni²
- Scarsa probabilità che generino interferenze sugli elementi degli analiti².

Spesso non è possibile individuare standard interni con una corrispondenza perfetta sia per la massa che per il potenziale di ionizzazione di tutti gli analiti e, pertanto, è necessario scendere a compromessi. Le matrici del campione semplici, per esempio l'acqua potabile, spesso possono essere analizzate correttamente con un solo standard interno a massa intermedia. La stabilità e l'accuratezza analitica in campioni difficili e a matrice complessa spesso possono essere migliorate impiegando vari standard interni distribuiti sull'intervallo di massa e con un intervallo di potenziali di ionizzazione.

2. Nel caso dei sistemi ICP-MS moderni, in genere è possibile ignorare gli ultimi due criteri. Le eventuali sovrapposizioni di ioni poliatomici sugli, o causate dagli, elementi ISTD dovrebbero venir rimosse dalla modalità con cella a He.



Rapporto massa-carica
m/z: 66

Rapporto massa-carica
m/z: 66

I filtri di massa quadrupolari degli strumenti ICP-MS separano gli ioni in base al rapporto massa-carica (m/z). Poiché lo $^{66}\text{Zn}^+$ e il $^{132}\text{Ba}^{2+}$ hanno lo stesso valore m/z pari a 66, un filtro di massa quadrupolare non è in grado di distinguerli.

Informazioni complete sul modo in cui la correzione a metà massa rimuove le interferenze da ioni a carica doppia sono disponibili nella nota tecnica Agilent: "[Simplifying Correction of Doubly Charged Ion Interferences with Agilent ICP-MS MassHunter](#)".

Un ISTD con una stretta corrispondenza di massa corregge meglio la deriva del segnale in base alla massa, mentre una stretta corrispondenza nel potenziale di ionizzazione corregge meglio la soppressione della ionizzazione. L'importanza relativa di questi fattori dipende dai tipi di campioni e dalla regolazione, in particolare dalla stabilità del plasma. Un plasma stabile riduce sia la deriva sia la soppressione del segnale, limitando pertanto la necessità di una stretta corrispondenza degli elementi ISTD.

Una volta definiti gli ISTD e le assegnazioni analita-ISTD, in genere questi possono essere inclusi in un metodo e incorporati nel modello per i lotti di campione per le analisi successive.

Come discusso nella sezione ["Usare la modalità elio per controllare le interferenze poliatomiche"](#), l'uso di un sistema ICP-MS con una cella di collisione/reazione ottimizzata per la modalità di collisione a He può consentire di risolvere la maggior parte delle interferenze poliatomiche, incluse quelle che riguardano l'ISTD o sono provocate dall'ISTD. Il funzionamento del plasma in condizioni stabili (basso valore del rapporto CeO/Ce) riduce anche la formazione di ioni poliatomici. Il ricorso a questi due approcci nel quadro dello sviluppo di metodi offre una maggiore flessibilità nella scelta di elementi dello standard interno affidabili.

Un modo semplice di migliorare la stabilità chimica

Per molti anni l' HNO_3 è stato l'acido usato di preferenza per la preparazione dei campioni per le analisi ICP-MS. L'uso del solo HNO_3 evita le interferenze poliatomiche che possono formarsi quando si impiegano altri acidi, per esempio H_2SO_4 e HCl . L'assenza dell' HCl causa tuttavia numerosi problemi che interessano svariati elementi:

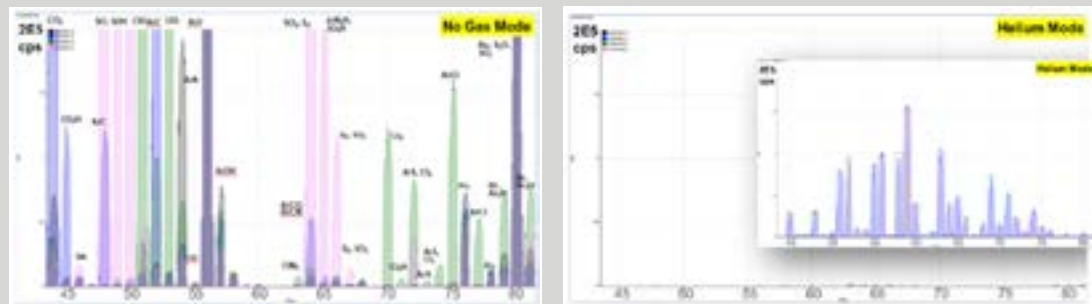
- Scarsa efficienza di estrazione durante la preparazione (per esempio, Sn in estratti dal terreno).
- Scarsa stabilità per molti elementi (Hg, Sn, Mo, W, Ag, As, Se, metalli del gruppo del platino, terre rare).
- Scarsa linearità e scarsa stabilità di molti elementi in soluzioni standard a causa dell'assenza di ioni co-esistenti/ligandi.
- Lentezza di wash-in (stabilizzazione) e wash-out (lavaggio).

Utilizzando un sistema ICP-MS in modalità di collisione a He si rimuovono gli ioni poliatomici a base di Cl, consentendo l'aggiunta di routine di HCl a campioni e standard (0,5% minimo). In questo modo si superano i problemi di cui sopra e si semplifica la preparazione del campione e lo sviluppo di metodi.

Uso della modalità di collisione/reazione per trattare le sovrapposizioni poliatomiche

Un vantaggio significativo dell'ICP-MS è la semplicità degli spettri. Ogni elemento presente in natura (eccetto l'In) possiede almeno un isotopo (una massa) esente da sovrapposizione diretta da parte di qualsiasi altro elemento. Questi isotopi "esenti" sono in genere definiti come isotopi preferenziali per l'analisi ICP-MS, sebbene non sempre siano quelli più abbondanti. In pratica, ciò significa che la maggior parte delle interferenze spettrali che interessano l'analisi ICP-MS è dovuta a sovrapposizioni di ioni poliatomici (molecolari).

Gli analisti devono tenere presente che molte sovrapposizioni poliatomiche comuni hanno origine dalla matrice del campione e, pertanto, le interferenze variano con il tipo di campione e possono essere difficili da prevedere. In genere, tuttavia, gli odierni strumenti ICP-MS sono in grado di trattare le sovrapposizioni di ioni poliatomici utilizzando una cella di collisione/reazione in modalità di collisione a elio. La figura che segue illustra l'effetto della modalità He su una serie di ioni poliatomici.



Questi spettri mostrano gli ioni poliatomici di fondo formati da vari componenti comuni delle matrici, indicati mediante un codice a colori: HNO_3 (grigio), HCl (verde), H_2SO_4 (rosa) e alcol isopropilico (blu). Lo spettro a sinistra mostra gli ioni poliatomici intensi, associati alle matrici, che sono presenti in modalità "No Gas", mentre lo spettro a destra mostra lo stesso campione misurato in modalità di collisione a elio (He). Tutte le interferenze poliatomiche sono ridotte a livelli trascurabili in modalità He, cosa che rende possibile un'analisi priva di interferenze. Lo spettro nel riquadro mostra lo stesso insieme di matrici alle quali sono stati aggiunti 10 ppb di elementi di transizione della prima riga, sempre misurati in modalità He. Viene mantenuta una buona sensibilità per tutti gli analiti e tutti gli isotopi corrispondono ai modelli di abbondanza teorica.

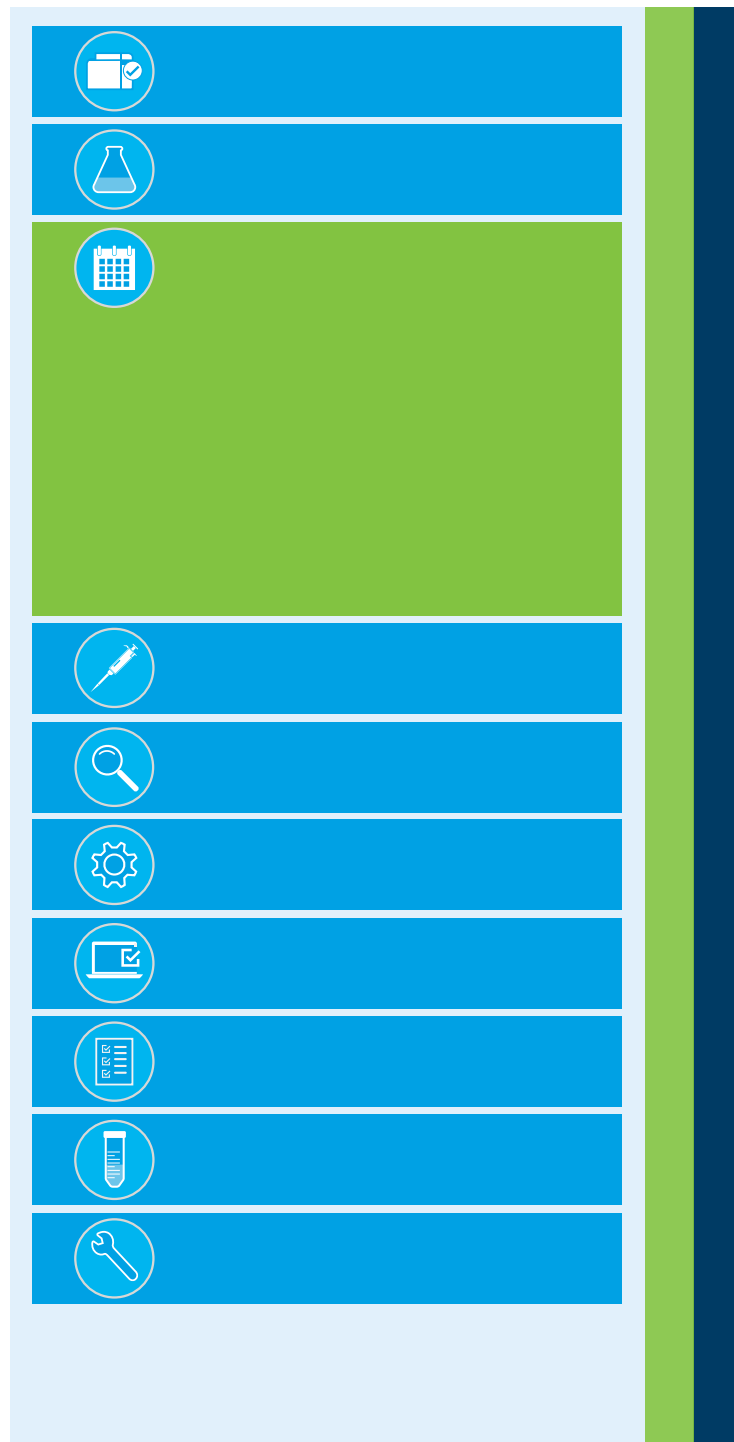
Verifiche, pulizia e calibrazione giornaliera

La causa della perdita di tempo

Quasi il 10% delle chiamate di assistenza³ è riconducibile alla mancata esecuzione della pulizia di routine. Per alcuni laboratori è evidente che una migliore pianificazione della manutenzione di routine permetterebbe di evitare gli inutili sprechi di tempo dovuti all'attesa dell'arrivo di un tecnico qualificato. Sono sei le aree che gli analisti devono prendere in considerazione per quanto riguarda la pulizia e manutenzione periodiche di un sistema ICP-MS:

1. Sonda di campionamento e tubi di alimentazione del campione
2. Tubo della pompa peristaltica e tensione del collare di fissaggio della pompa
3. Nebulizzatore, camera di nebulizzazione, tubo di trasferimento e torcia al plasma
4. Coni di interfaccia
5. Lente ionica
6. Filtri dell'aria e olio della pompa per vuoto

³ In base ai dati delle chiamate di assistenza Agilent.



Le soluzioni

Evitare i problemi del nebulizzatore

Un'ostruzione parziale del nebulizzatore dà luogo a scarsa sensibilità, scarsa precisione e deriva del segnale. I nebulizzatori a micro-flusso tipici dei sistemi ICP-MS non tollerano la presenza di solidi in sospensione (particolato).

Per prevenire le ostruzioni del nebulizzatore:

- Prima dell'analisi assicurati di digerire/filtrare i campioni o di lasciar depositare l'eventuale particolato in sospensione
- Prima di spegnere il plasma esegui un lavaggio per almeno 10 minuti con un bianco reagente (questa possibilità deve essere configurabile nel software dello strumento)
- Usa esclusivamente salviette che non lasciano pelucchi
- Usa uno strumento di pulizia del nebulizzatore per sottoporre a backflush il nebulizzatore con un pulitore adatto. Questa operazione rimuove l'eventuale accumulo di particelle e pulisce accuratamente la punta del nebulizzatore. Puoi acquistarne uno da Agilent con il codice [G3266-80020](#)

Prevenzione di altri problemi delle parti in vetro (camera di nebulizzazione, tubo di trasferimento e torcia)

Un camera di nebulizzazione sporca dà luogo a una scarsa precisione.

La precisione a breve termine può essere monitorata eseguendo un controllo pianificato delle prestazioni prima e/o dopo l'analisi oppure rivedendo il valore RSD% dei replicati di ogni campione, mentre la precisione a medio termine può essere monitorata mediante l'uso di una soluzione QC, sebbene ciò indicherà soltanto che si è verificato un problema, senza però prevenirlo.

Una camera di nebulizzazione sporca o contaminata determina un drenaggio inadeguato e un'aspirazione non omogenea dell'aerosol fino al plasma. È possibile individuare questo problema osservando come la soluzione scorre all'interno della camera di nebulizzazione. Il liquido dovrebbe scendere lungo la camera di nebulizzazione come una pellicola uniforme. Se anziché una pellicola si formano delle goccioline, la camera di nebulizzazione è sporca.

I campioni ad alto tenore di materia organica, per esempio gli oli, presentano problemi particolari per quanto riguarda la contaminazione della camera di nebulizzazione. L'acquisizione di campioni ad alto tenore organico genera variabilità nel drenaggio della camera di nebulizzazione e lavaggio inadeguato. Risciacquare con una soluzione di lavaggio pulita per qualche minuto al termine dell'analisi serve a pulire la camera di nebulizzazione. Alcuni laboratori si avvalgono di una serie separata di componenti per l'introduzione del campione da utilizzare esclusivamente con campioni con alti livelli di materia organica o con matrici ad alto tenore salino. I componenti separati per l'introduzione del campione possono essere installati secondo necessità, prolungando la durata utile del sistema di introduzione del campione utilizzato con i campioni di routine.

Le caratteristiche di lavaggio variano a seconda del tipo di camera di nebulizzazione ma non devono essere considerate isolatamente. La minore lunghezza del percorso e il più ampio intervallo di dimensioni delle goccioline di una camera di nebulizzazione ciclonica⁴ si traducono in un maggior volume di soluzione di lavaggio che attraversa la camera di nebulizzazione. Questa caratteristica può migliorare il lavaggio ma incrementa anche il carico della matrice e i livelli di ossidi formati nel plasma. Le conseguenze sono una minor stabilità del plasma, una decomposizione meno efficace della matrice, maggiori interferenze e minore ionizzazione, ossia un insieme di effetti che nel complesso può avere un peso maggiore rispetto ai vantaggi del lavaggio.

Includi la pulizia delle parti in vetro nel programma di manutenzione di routine. Se disponibili, è utile anche eseguire test delle prestazioni dello strumento a inizio e fine giornata. In questo modo potrai monitorare facilmente le prestazioni per assicurarti che il sistema ICP-MS soddisfi le specifiche del produttore.



Una formazione eccessiva di goccioline all'interno della camera di nebulizzazione è uno dei segnali che indicano la necessità di procedere alla pulizia della camera di nebulizzazione.

4. Le camere di nebulizzazione cicloniche non sono necessarie con gli strumenti ICP-MS Agilent.

Se analizzi oli, campioni alimentari o altri campioni a matrice elevata, puoi regolare i timer EMF in linea con gli intervalli tra una manutenzione e l'altra necessari per i particolari tipi di campione. Analogamente, se analizzi campioni più puliti, puoi impostare il timer su un intervallo più lungo evitando in tal modo di eseguire interventi di manutenzione non necessari.

Cura dei tubi della pompa

L'usura dei tubi della pompa è un problema sottovalutato in molti laboratori. Gli analisti spesso non sostituiscono i tubi usurati, senza rendersi conto dell'effetto di questa pratica sulla qualità dei dati. La mancata sostituzione dei tubi della pompa in caso di necessità può causare instabilità del segnale, deriva e imprecisioni, così come problemi di stabilità chimica tra cui wash-in lento ed effetto memoria dagli analiti acquisiti in precedenza. Sostituire i tubi usurati è un'attività di manutenzione semplice e poco costosa, ma se la sostituzione dei tubi avviene con una frequenza superiore al necessario si spreca tempo e i costi dei prodotti di consumo aumentano.

Perdite dai collegamenti, una tensione errata e bolle d'aria sono problemi che si possono verificare in caso di manutenzione inadeguata dei tubi di alimentazione e della pompa. Gli analisti sotto pressione talvolta possono dimenticare di stringere nuovamente i tubi della pompa peristaltica prima di iniziare l'analisi di un campione o persino installare al contrario il tubo di drenaggio della pompa.

I tubi della pompa peristaltica usurati, che perdono o sono regolati male provocano scarsa sensibilità e deriva nel corso dell'analisi in quanto l'efficienza del pompaggio dei tubi usurati varia con l'uso. Precisione e deriva possono essere monitorate tramite le soluzioni QC, ma spesso sono intervallate da 30-40 minuti, perciò aspettare che un QC non superato riveli un problema è uno spreco di tempo, soprattutto se devi ripetere le misure sui campioni analizzati a partire dall'ultimo QC valido.

La manutenzione ordinaria periodica previene il verificarsi di problemi dei tubi della pompa peristaltica. È importante controllare l'elasticità, la rotondità, il collegamento e la tensione del tubo all'inizio di ogni giornata o dopo un certo numero di campioni; sostituisci il tubo in caso di dubbi sulle sue condizioni. I controlli periodici riducono il rischio di dover rimisurare i campioni a causa di problemi coi tubi della pompa. Prima dell'uso è buona norma eseguire il pre-condizionamento dei tubi nuovi. Quando installi tubi nuovi, assicurati che siano tesi in maniera omogenea sui rulli della pompa e non stringerli in misura eccessiva. Regola la pressione sui tubi in modo che il flusso del campione sia regolare e uniforme e fai fluire per qualche minuto una soluzione di bianco attraverso i tubi nuovi per pulire e condizionare la superficie interna.



I controlli periodici del tubo della pompa peristaltica per verificarne usura, scolorimento, flessibilità e rotondità aiutano a far sì che l'erogazione del campione al nebulizzatore sia regolare, uniforme e priva di pulsazioni.

La maggior parte degli strumenti dispone di una funzione che fa ruotare la pompa a una velocità estremamente bassa mentre lo strumento è inattivo, per esempio una volta completata un'analisi notturna senza operatore. In questo modo si evita che si formino tratti appiattiti nei punti in cui i tubi poggiano sui rulli della pompa. Assicurati di utilizzare questa funzione se non usi con continuità il sistema ICP-MS.

La funzione avviso di manutenzione preventiva del sistema ICP-MS Agilent 7850 può essere utilizzata per avvisare l'analista ed esortarlo ad eseguire attività di manutenzione dei tubi. Ad esempio, è possibile impostare un avviso di manutenzione preventiva per ricordare all'analista di controllare o sostituire il tubo pompa con una data frequenza o in base al numero di campioni. Il contatore di avvisi può essere impostato su un valore che si adatti al tipo di matrice del campione. Se analizzi soluzioni di acido nitrico/cloridrico diluite potresti impostare il contatore in modo che emetta un avviso dopo 2.000-3.000 campioni. Se usi una concentrazione di acido più elevata, potresti dover impostare il contatore per gli avvisi su un valore più basso, per esempio ogni 1.000 campioni.

Per i tipi di campione atipici, dovresti tenere conto anche dei tubi della pompa che utilizzi. I tubi di alimentazione del campione devono presentare resistenza chimica alla matrice del campione, il che significa che le soluzioni organiche in genere necessitano di tubi diversi da quelle acquose. Il PVC funziona bene con la maggior parte delle matrici acquose e acide, ma non è adatto all'uso con gran parte dei solventi organici. Molti solventi organici provocano una rapida degradazione del PVC, cosicché questo materiale non garantisce un pompaggio corretto e potrebbe persino rompersi. Molti laboratori che analizzano solventi organici evitano del tutto i tubi della pompa e optano per l'auto-aspirazione per erogare il campione al nebulizzatore. Controllare regolarmente l'elasticità dei tubi è un semplice compito di monitoraggio. Più il tubo si degrada, più si indurisce, si tende e perde elasticità.

È buona abitudine, a fine giornata, far passare una soluzione di lavaggio attraverso lo strumento, allentare i collari e scollegare i tubi pompa (di modo che non siano più tesi sui rulli della pompa), sempre che lo strumento non debba eseguire l'analisi di campioni senza operatore. Questi accorgimenti prolungano la durata dei tubi pompa. Se lasci la matrice del campione nei tubi per tutta la notte potresti causare la percolazione del campione e la contaminazione dei primi campioni analizzati successivamente, nonché una degradazione più rapida dei tubi.

In genere, i tubi della pompa usurati causano un aumento del valore RSD% oltre a un lavaggio inadeguato e a rumori chimici di fondo. L'aumento dell'RSD del segnale misurato può avere diverse cause, ma il sistema ICP-MS può evidenziare il potenziale problema contrassegnando i risultati che superano un limite RSD impostato dall'utilizzatore. Questi contrassegni sono visualizzati mediante la formattazione condizionale dei risultati anomali (OCF) nella tabella dei risultati del sistema Agilent 7850, per esempio. Se si attiva un avviso, hai la possibilità di risolvere il problema prima di completare un lotto di campioni, così da non dover ripetere le misure dopo aver sostituito i tubi della pompa.

Cura di coni di interfaccia e lenti ioniche

La deposizione di matrice sui coni di interfaccia e la sporcizia delle lenti ioniche possono causare scarsa sensibilità, scarsa precisione a lungo termine e fondo elevato.

Riduzione della sensibilità e aumento del fondo sono messi in evidenza dai normali controlli giornalieri delle prestazioni dello strumento effettuati dalla maggior parte dei laboratori. Puoi eseguire rapidamente un'ispezione visiva dei coni se i risultati prestazionali indicano un possibile problema. Una lente d'ingrandimento è utile per esaminare da vicino la superficie del cono.

Verifica l'eventuale accumulo di matrice in corrispondenza della punta o se l'orifizio è danneggiato o allargato.

Se analizzi campioni a matrice elevata, i depositi di matrice sui coni di interfaccia si verificano con maggiore frequenza. Questa è una delle ragioni per cui nel caso delle matrici elevate si impiegano condizioni di maggior stabilità del plasma (rapporto CeO/Ce più basso), in modo da ottenere una decomposizione della matrice il più spinta possibile. Per l'analisi di routine in presenza di matrici elevate è consigliabile ispezionare i coni ogni 500-1.000 campioni e, in caso di depositi visibili, rimuovere i coni e sottoporli a sonicazione in acqua. Asciuga i coni e reinstallali nello strumento. Tieni presente che il condizionamento dei coni puliti apporta vantaggi in termini di stabilità dell'analisi successiva. Dopo la pulizia dei coni o il montaggio di una nuova serie, è vantaggioso condizionarli nuovamente aspirando per 10-15 minuti una matrice del campione, per esempio acqua minerale o standard in matrice EPA ICS.

È buona norma pulire i coni se misuri tipi di campioni differenti quando un elemento principale nel primo tipo di campione è presente in tracce nel secondo. In alcuni casi può essere persino vantaggioso usare set separati di coni dedicati per tipi di campioni estremamente incompatibili. Questo suggerimento vale anche per altri componenti del sistema di introduzione del campione.

Pompe

La frequenza del cambio dell'olio per pompa e della sostituzione dei filtri per nebbia d'olio dipende dal tipo di campioni che in genere misuri. L'analisi di campioni a matrice elevata o l'uso di condizioni del plasma che non determinano un'adeguata decomposizione della matrice del campione si traducono nella necessità di una maggiore frequenza degli interventi di manutenzione della pompa.

Riduzione della frequenza di calibrazione dello strumento

Un modo semplice per ridurre la necessità di ricalibrare lo strumento quando si analizzano campioni a matrice elevata consiste nell'usare un plasma stabile (ad alta energia). L'alta energia del plasma decompone la matrice evitando che si depositi sui coni di interfaccia, dove potrebbe causare deriva del segnale che, a sua volta, determina la necessità di ricalibrare lo strumento.

Utilizzo delle verifiche automatiche dello stato dello strumento

Molti strumenti ICP-MS sono dotati di sensori e contatori che avvertono quando è il momento di eseguire gli interventi di manutenzione. Fai riferimento a "[Corretta esecuzione della manutenzione preventiva](#)".

Preparazione di campioni/standard

La causa della perdita di tempo

Nel sondaggio online la preparazione di campioni e standard è stata votata al primo posto tra le cause delle perdite di tempo per l'analisi ICP-MS. Gli analisti devono spesso preparare i campioni a varie diluizioni e usare più livelli di calibrazione per ottenere la corrispondenza con il livello di concentrazione atteso di ciascun elemento. Non sorprende quindi che la preparazione del campione sia così dispendiosa in termini di tempo. Errori di preparazione, screening dei campioni per valutare i livelli di matrice, errori di QC e ripetizione delle analisi dei campioni dopo aver ottenuto risultati fuori scala non fanno altro che aumentare il carico di lavoro.



Le soluzioni

Prevenzione dei problemi di calibrazione

I problemi di calibrazione sono una causa frequente degli errori analitici. Spesso vediamo come gli analisti si sforzino per capire quali siano le cause degli errori nei risultati, per poi rendersi conto che si trattava semplicemente di un errore di preparazione degli standard. Potrebbe trattarsi di una pipetta non calibrata, di contaminazione da apparecchiature pulite in modo inadeguato, di problemi di stabilità chimica o della scelta accidentale di una soluzione stock sbagliata.

Il fattore cruciale per ridurre gli errori di calibrazione consiste nell'eliminare gli errori umani, il che significa che una formazione e una documentazione adeguate possono fare molto per garantire che il laboratorio non risenta di questi problemi.

Gli enti normativi come l'US EPA promuovono le buone prassi analitiche. I metodi regolamentati prevedono il controllo di qualità (QC) integrato che mira a prevenire o individuare gli errori di calibrazione. Per esempio, molti metodi US EPA per i campioni ambientali includono sia una soluzione di controllo per la verifica della calibrazione iniziale (ICV) sia un controllo di verifica di calibrazione continua (CCV). Questi standard per il controllo della qualità, preparati da una sorgente diversa dagli stock di calibrazione, forniscono un controllo indipendente della validità della calibrazione. Gli strumenti moderni in genere offrono modelli di metodo che predefiniscono questi tipi di standard per il controllo della qualità, unitamente a operazioni e controlli di QC adeguati, che semplificano la configurazione del metodo. Questi tipi di misure di controllo della qualità possono essere usati anche per garantire l'accuratezza delle calibrazioni per i metodi non regolamentati.

Anche l'utilizzo di uno strumento con un ampio intervallo di misurazione lineare aiuta a ridurre i tempi e le risorse dedicati a impostare le calibrazioni. Una risposta lineare su un ampio intervallo di concentrazione permette di preparare un singolo set di calibrazione uniforme, anziché dover ricorrere a calibrazioni personalizzate per livelli distinti di elementi principali in tipi diversi di campioni. Sarai inoltre in grado di misurare livelli ppb di un elemento in un campione e quindi livelli % dello stesso elemento nel campione successivo utilizzando la stessa calibrazione. In questo modo risparmierai moltissimo tempo rispetto all'impiego di set di calibrazione distinti per ciascun set di tipi di campioni.

Prevenzione degli errori di fuori scala

Un errore di fuori scala si verifica quando la lettura di un campione eccede l'intervallo del rivelatore o è superiore allo standard di calibrazione più alto per l'analita. Se il plasma e il rivelatore tollerano livelli di concentrazione elevati, puoi evitare gli errori di fuori scala preparando uno standard ad alta concentrazione per il punto di calibrazione superiore. Se il range dinamico del rivelatore copre 10 o 11 ordini di grandezza, lo standard più concentrato può raggiungere le centinaia di ppm per gli elementi per i quali ti aspetti livelli elevati nei campioni. Questa calibrazione estesa è una sorta di "polizza di assicurazione" nei confronti dei risultati di analisi del campione fuori scala. Prevenire gli errori di fuori scala evita di perdere tempo a diluire e rimisurare i campioni.

Alcuni analisti preparano abitualmente varie diluizioni di ciascun campione per far sì che gli elementi principali e in tracce rientrino nel range del rivelatore. Si prepara una soluzione meno diluita per l'analisi degli analiti in tracce e una più diluita per la misura degli elementi principali. Grazie al sistema Ultra High Matrix Introduction (UHMI), il modello Agilent 7850 è lo strumento praticamente in grado di eliminare la necessità di un'ulteriore diluizione dei normali tipi di campioni ICP-MS. L'UHMI diluisce l'aerosol del campione nel passaggio dalla camera di nebulizzazione alla torcia, eliminando i tempi lunghi delle diluizioni manuali ed evitando i costi di un diluatore automatico convenzionale. Grazie all'UHMI il sistema 7850 può tollerare un intervallo di matrici del campione con un tenore di solidi disciolti totali (TDS) fino al 25%, senza dover diluire ogni campione fino a un livello target di TDS. Le impostazioni di diluizione dell'aerosol vengono calibrate e memorizzate, fornendo una serie di fattori di diluizione preimpostati selezionabili secondo necessità per il tipo o i tipi di campioni da misurare.



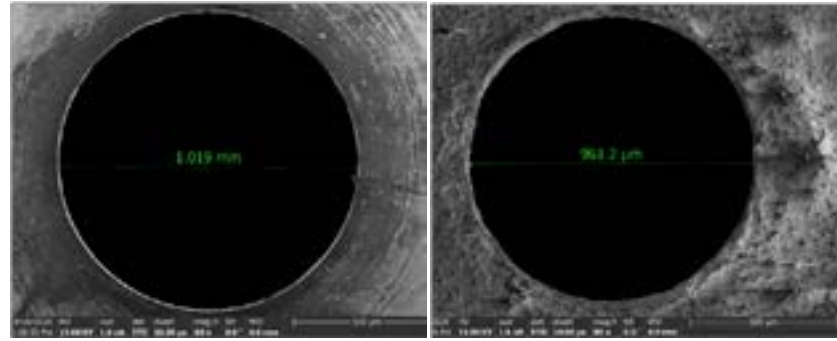
Il sistema Ultra High Matrix Introduction (UHMI) Agilent è in grado di trattare facilmente complesse matrici del campione con un tenore di solidi disciolti totali (TDS) fino al 25%. L'uso dell'UHMI riduce i tempi e gli errori di preparazione del campione e assicura una migliore stabilità a lungo termine per l'analisi.

L'uso di un sistema ICP-MS con tolleranza alle matrici pesanti ti permette di adottare un approccio standard alla preparazione del campione, per esempio impiegando anche per la tecnica ICP-MS una procedura di preparazione del campione esistente per l'ICP-OES. Per risparmiare ancora più tempo, un metodo ICP-MS ottimizzato spesso consente di misurare tutti gli elementi ai livelli richiesti in un'unica analisi (elementi principali, in tracce, idruri e Hg). In questo modo non è più necessario preparare campioni per le diverse tecniche analitiche che in passato potresti aver impiegato per misurare gli elementi principali o gli idruri e il mercurio. Alcuni laboratori, per esempio, usano l'AAS o l'ICP-OES per misurare elementi ad alte concentrazioni e la spettroscopia GFAAS o l'ICP-MS per gli elementi in tracce. Un'ulteriore tecnica distinta, per esempio la fluorescenza atomica, può essere usata per singoli elementi come il Hg che spesso si ritiene non possano essere analizzati su un sistema ICP-MS. Ottenere tutti i dati elementari da un solo campione analizzato con un'unica tecnica si traduce in un enorme risparmio di tempo, riduce gli errori e la contaminazione e semplifica i servizi di laboratorio, le utenze, i prodotti di consumo e persino la formazione del personale.

Evitare la necessità di usare standard abbinati alla matrice

Quando si analizzano tramite ICP-MS campioni a matrice elevata, se l'energia del plasma è troppo bassa può verificarsi soppressione del segnale. L'energia del plasma deve essere sufficiente sia a decomporre completamente la matrice sia a ionizzare gli elementi degli analiti. La soppressione nel plasma determina un segnale meno intenso (e, pertanto, una concentrazione misurata più bassa) per gli elementi degli analiti nei campioni a matrice elevata.

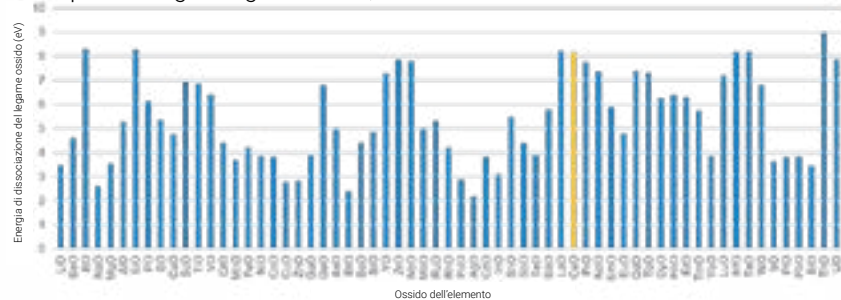
Un approccio per far fronte alle soppressioni di segnale consiste nel tentativo di abbinare la matrice degli standard di calibrazione a quella dei campioni. Questo approccio è afflitto da svariati problemi, incluso il fatto che l'analista deve conoscere in anticipo la matrice del campione, cosa spesso non fattibile nei laboratori che analizzano lotti misti di campioni alimentari o ambientali. Abbinare la matrice degli standard a una matrice equivalente a quella dei campioni è un'attività lenta e noiosa che può persino richiedere lo screening dei campioni prima dell'analisi. Puoi evitare la necessità di abbinamento alla matrice utilizzando un plasma "più stabile". Un plasma stabile è un plasma che funziona a un alto livello di energia. L'alta energia permette al plasma sia di decomporre la matrice sia di disporre di energia residua sufficiente a generare un livello omogeneo di ioni degli analiti anche se il livello di matrice varia.



Queste immagini ingrandite dell'orifizio di un cono di campionamento ICP-MS illustrano l'effetto associato all'acquisizione di campioni a matrice elevata. L'immagine a destra mostra il cono dopo l'analisi del campione; i depositi di matrice causano variazioni microscopiche nelle dimensioni e nella forma dell'orifizio.

La stabilità del plasma è fondamentale anche per la stabilità a lungo termine e la tolleranza alla matrice. Se l'energia del plasma non è sufficiente a decomporre la matrice, parte della matrice si deposita sul cono di interfaccia dello strumento. I depositi alterano la forma del foro nel cono, riducendo la sensibilità e incrementando la deriva del segnale. L'effetto è più pronunciato per i campioni con alto tenore di minerali "refrattari" (punto di fusione elevato) quali gli ossidi di Al, Mg, Si e Ca.

Se misuri spesso campioni a matrice elevata o campioni con matrici variabili, è fondamentale che utilizzi uno strumento con plasma stabile. La stabilità del plasma ICP-MS in genere viene monitorata tramite il rapporto CeO^+/Ce^+ , misurato utilizzando l'intensità di CeO^+ rispetto a Ce^+ . Un rapporto CeO^+/Ce^+ basso (<1,5%) indica che il plasma possiede energia sufficiente a dissociare lo ione molecolare CeO fortemente legato. Un plasma con un basso valore del rapporto CeO/Ce migliora la decomposizione della matrice e degli altri ioni poliatomici, cosicché le interferenze si riducono ed è possibile acquisire campioni a matrice elevata per periodi più lunghi con meno deriva. Inoltre non dovrai ricalibrare e rimisurare i campioni in seguito agli errori di QC dovuti alla deriva.



Se il plasma è sufficientemente stabile da rompere il legame forte Ce-O (mostrato in giallo), l'energia del plasma è sufficientemente elevata da dissociare gli ioni ossido potenzialmente interferenti. È per questa ragione che si usa il rapporto CeO^+/Ce^+ come misura della stabilità del plasma.

Evitare i problemi di stabilità chimica

L'instabilità chimica può causare, tra gli altri, problemi analitici quali wash-in lento, carryover del campione, standard interni instabili e calibrazioni non lineari. Tradizionalmente gli analisti ICP-MS hanno spesso dovuto fare i conti con i problemi di instabilità chimica. Ciò si deve alla combinazione di due fattori: il ricorso all'ICP-MS per l'analisi di più elementi, talvolta incompatibili, e l'urgenza degli analisti di evitare la formazione di interferenze spettrali.

Il maggior numero di analiti misurati con l'ICP-MS, rispetto alle tecniche tradizionali come la spettroscopia GFAAS, significa che elementi chimicamente incompatibili spesso sono misurati insieme. I primi utilizzatori dei sistemi ICP-MS decisero ben presto di usare esclusivamente acido nitrico per la digestione completa e la stabilizzazione del campione. L'acido nitrico (HNO_3) non introduce ulteriori interferenze spettrali nell'ICP-MS, in quanto H, N e O sono già presenti nell'acqua del campione e nell'aria intorno al plasma. Altri acidi, come l'acido cloridrico (HCl) o solforico (H_2SO_4), venivano evitati in quanto gli alti livelli di Cl e S generavano numerose sovrapposizioni aggiuntive di ioni poliatomici nello spettro ICP-MS.

Evitare l'HCl, tuttavia, comportava di per sé problemi in quanto molti elementi non sono solubili o stabili nel solo acido nitrico. Gli strumenti ICP-MS Agilent ora consentono l'aggiunta di routine di HCl per la stabilità dei campioni/degli analiti poiché la cella di collisione/reazione con modalità elio standard tratta efficacemente le interferenze poliatomiche da Cl. In effetti, la modalità elio dello strumento Agilent 7850 permette un controllo efficace e affidabile di tutte le comuni interferenze dovute alla matrice riscontrabili nelle tipiche applicazioni ICP-MS. Tieni presente che il metodo US EPA 200.8 attualmente non consente l'uso della modalità elio nelle misure sull'acqua potabile. Il suo uso è permesso per la misura di altri tipi di acque, per esempio quelle sotterranee e reflue. L'acqua potabile è una matrice relativamente semplice e, pertanto, le interferenze poliatomiche, che la modalità elio rimuove, incidono in grado minore sulla misura.

L'aggiunta di routine di HCl ai campioni per l'analisi ICP-MS è un modo rapido e semplice per eliminare la maggior parte dei problemi di stabilità chimica e ottenere risultati accurati. L'aggiunta di HCl risolve persino i problemi di lavaggio e stabilità associati all'analisi del mercurio. Non devi preparare un campione separato o analizzare l'Hg con un'altra tecnica e, di conseguenza, il flusso di lavoro complessivo risulta molto più semplice.

Prevenzione dei problemi di contaminazione

Pratiche di laboratorio inadeguate possono dar luogo a problemi di contaminazione indipendentemente dalla tecnica analitica, ma la contaminazione può essere più evidente ai livelli di tracce tipici delle analisi ICP-MS. Se prima dell'ICP-MS hai usato un'altra tecnica di spettroscopia atomica, non dimenticare che esiste una considerevole differenza di sensibilità tra l'ICP-MS e, per esempio, l'AAS o l'ICP-OES. Analoghe considerazioni valgono per la migrazione dei metodi da una tecnica a singolo elemento, come la spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma o a fornello di grafite (GF), a un metodo ICP-MS multi-elemento. Mentre gli standard singolo elemento devono essere certificati soltanto per la concentrazione dell'elemento target, gli standard per l'analisi (ICP) multi-elemento devono essere certificati anche per l'assenza di altri elementi. Miscelare tra loro più standard AAS per l'analisi ICP-MS può dare luogo a errori dovuti alla presenza di altri elementi come contaminanti nei vari standard singolo elemento.

Per far sì che i limiti di rivelabilità restino bassi e uniformi, potresti dover modificare l'approccio impiegato per il lavaggio, l'uso delle pipette, i sistemi che erogano acqua e la qualità di acidi/reagenti. Per esempio, potresti eseguire la digestione a microonde con acidi in un vessel. Se non pulisci a sufficienza il vessel tra un campione e l'altro, l'effetto memoria contaminerà il campione successivo da analizzare, generando risultati inaccurati.



Molti autocampionatori, come il modello Agilent SPS 4 dell'immagine, possono essere dotati di involucro per ridurre l'esposizione dei campioni a fonti di contaminazione nel laboratorio.

Puoi rilevare la contaminazione provocata da una pulizia inadeguata includendo un bianco di preparazione con ogni lotto di campione. Un bianco di preparazione è una soluzione di bianco che è stata sottoposta alla stessa procedura di preparazione del campione effettuata per i campioni di interesse. Impostando una soglia QC per il bianco di preparazione, l'eventuale contaminazione verrà rilevata durante l'analisi del bianco.

Tieni presente che i livelli di contaminazione devono essere considerati in relazione ai limiti di reporting richiesti, non alla capacità della tecnica analitica. L'ICP-MS è in grado di misurare la maggior parte degli elementi a livelli ng/L (ppt). La contaminazione a livelli ppt però non è rilevante o importante se misuri e referti analiti al livello ppb o a livelli superiori, così come accade nel caso di molte applicazioni comuni.

La contaminazione può anche interessare il sistema di introduzione del campione ICP-MS, provocando un effetto memoria del segnale da un campione analizzato in precedenza. Un livello insolitamente elevato di un analita in uno o più campioni dello stesso lotto può causare la contaminazione del campione o dei campioni successivi. Questo effetto memoria è particolarmente evidente nel caso degli elementi ad alto adsorbimento o "aderenti" come mercurio, boro, molibdeno, tungsteno e tallio. Questi elementi aderiscono alle superfici del sistema di introduzione del campione, generando risultati errati per i campioni analizzati in seguito. L'uso di una miscela acida ottimizzata per campioni e standard può aiutare a ridurre l'effetto memoria, per esempio includendo acido cloridrico 0,5% oltre all'abituale acido nitrico. Analogamente, un programma di lavaggio articolato in più fasi, in cui la sonda per autocampionatore viene risciacquata in una soluzione di lavaggio basico cui fa seguito un lavaggio acido, può aiutare a rimuovere gli elementi aderenti dal sistema di introduzione del campione.

Le funzioni di lavaggio automatizzato che monitorano il segnale durante il ciclo di lavaggio possono aiutare a prevenire la contaminazione crociata. Nello strumento Agilent 7850 è integrata una funzione Intelligent Rinse che pompa automaticamente soluzione di lavaggio finché il segnale per specifici elementi non scende al di sotto di una soglia impostata. Anche l'uso di una valvola di commutazione può essere utile, riducendo al minimo l'esposizione del sistema di introduzione del campione alla matrice del campione.

Se hai a che fare con un campione completamente incognito o che ha un odore insolito o un colore strano, vale la pena effettuare un'acquisizione semi-quantitativa. In questo modo potrai verificare quali elementi sono presenti nel campione e in quali concentrazioni approssimate. Lo strumento Agilent 7850 è dotato della funzione IntelliQuant che esegue l'analisi semi-quantitativa



Usa un erogatore di acido anziché le pipette per ridurre il rischio di contaminazione.

Quick Scan su ciascun campione di un lotto incognito, aumentando il normale tempo di analisi di soli 2 secondi. Puoi usare i dati IntelliQuant per valutare se è necessaria un'ulteriore ottimizzazione delle impostazioni dello strumento o della preparazione del campione per i lotti successivi di campioni simili.

Le buone pratiche di laboratorio possono ridurre anche il rischio di contaminazione dovuto all'ambiente del laboratorio. Evita la contaminazione dei campioni da parte della polvere aerodispersa eseguendo l'intera procedura di preparazione e manipolazione del campione in una "cappa a flusso laminare". Si tratta in genere di una cappa aspirante per fumi dotata di un sistema di filtrazione HEPA. Punta a ridurre il numero di fasi di manipolazione del campione, per esempio le diluizioni, in quanto ogni fase introduce un'ulteriore sorgente di contaminazione.

È fondamentale anche limitare qualsiasi attività che genera polvere/particelle, per esempio utilizzando guanti in nitrile senza polvere e rimuovendo dal laboratorio le apparecchiature che formano polvere (come le stampanti e i sistemi di refrigerazione dell'acqua).

Di seguito sono illustrati alcuni degli aspetti più importanti di cui tenere conto per ridurre il rischio di contaminazione:

- Reagenti e apparecchiature di laboratorio che entrano in contatto con le soluzioni dei campioni possono causare contaminazione. Vial e puntali per pipette devono essere privi di metallo (evita, per esempio, l'uso di puntali per pipette o tappi per vial colorati).
- Non usare IN NESSUNA CIRCOSTANZA materiale da laboratorio in vetro per l'analisi degli elementi in tracce di campioni acquosi o acidi. Il vetro contiene livelli elevati di molti elementi che vengono estratti nelle soluzioni contaminandole.
- La qualità dell'acqua ultra pura (UPW) e degli acidi impiegati per la stabilizzazione o la diluizione del campione ha un'importanza critica. È consigliato l'uso di un purificatore d'acqua di laboratorio che eroga acqua avente una qualità finale $>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, unitamente all'uso di acidi e altri reagenti ultrapuri.
- Usa dosatori di acidi per bottiglia anziché pipette se devi aggiungere lo stesso acido a un alto numero di campioni.
- Assicurati di utilizzare standard ICP-MS e non standard AAS. Gli standard ICP-MS sono certificati per livelli più bassi di contaminanti; in questo modo eviterai di introdurre altri elementi nelle soluzioni standard.
- Non pipettare direttamente dal recipiente originale dello standard o dell'acido. Decanta in una coppa di plastica pulita. Non riversare la soluzione inutilizzata nel flacone originale.
- Conserva correttamente le soluzioni standard e smaltisci quelle scadute.

Riduzione del numero di fasi di trasferimento

Un altro modo per semplificare e accelerare la preparazione dei campioni consiste nel ridurre il numero di fasi di trasferimento nei passaggi tra digestione, diluizione, filtrazione e analisi.

Alcuni laboratori effettuano la digestione del campione nella stessa provetta che poi caricano nell'autocampionatore. Utilizzano un dispositivo di digestione a microonde o un sistema di digestione con piastra riscaldante, trasferendo direttamente nei rack per autocampionatore la provetta in cui è stato digerito il campione per l'analisi. Questo accorgimento elimina la fase del trasferimento del campione e riduce la probabilità di contaminazione dal vessel aggiuntivo e di errori di scambio accidentale dei campioni.



Con il sistema di filtrazione Agilent FilterMate puoi digerire, filtrare e analizzare i campioni nella stessa provetta. Compatibile con i sistemi di digestione con piastra riscaldante, ma non è indicato per l'uso nei sistemi di digestione a microonde.

Screening dei campioni prima dell'analisi

La causa della perdita di tempo

I laboratori a contratto o di altro tipo che ricevono campioni di composizione incognita possono optare per lo screening dei campioni prima dell'analisi o quando configurano per la prima volta il metodo per nuovi tipi di campioni. Lo screening dei campioni, vuoi con una tecnica diversa come l'ICP-OES vuoi analizzando campioni estremamente diluiti sul sistema ICP-MS, un tempo era una prassi comune nei nuovi laboratori ICP-MS. In entrambi i casi questa scelta implica una doppia analisi, vale a dire o lo screening di campioni rappresentativi del lotto o, nello scenario peggiore, analizzare due volte ogni singolo campione, un'attività dai tempi molto lunghi.

I miglioramenti ICP-MS che hanno interessato la tolleranza alla matrice, il range dinamico del rivelatore e la capacità di risolvere la maggior parte delle interferenze dovute alla matrice hanno reso in gran parte ridondante lo screening di routine nei laboratori dotati dei moderni strumenti ICP-MS. Alcuni utilizzatori dei sistemi ICP-MS, tuttavia, continuano a far ricorso allo screening dei tipi di campioni nuovi per ottimizzare la configurazione del metodo. Secondo le indicazioni del metodo US EPA 200.8, che precede molti dei recenti sviluppi ICP-MS quali le celle di collisione/reazione, è consigliabile eseguire un'analisi di screening semi-quantitativa per individuare elementi ad alta concentrazione presenti in campioni nuovi o insoliti. Lo screening può essere utilizzato per orientare la diluizione del campione oltre che per individuare possibili problemi di preparazione del campione o potenziali fonti di interferenze, che potrebbero essere trattate apportando modifiche al metodo analitico. Se lo screening è ritenuto una scelta adeguata, in che modo i laboratori possono assicurarsi che fornisca informazioni della massima utilità e incida in misura minima sulla produttività?



Le soluzioni

Valutare la necessità o l'utilità dello screening per lo strumento e i tipi di campioni

La necessità di eseguire lo screening può essere in pratica eliminata se il sistema ICP-MS è in grado di trattare i tipi di campioni richiesti in condizioni operative standard. In genere ciò significa disporre di un plasma sufficientemente stabile da trattare i livelli elevati di matrice, di un range dinamico sufficiente per misurare gli elementi principali e di un metodo affidabile per rimuovere le comuni interferenze dovute alla matrice. Lo strumento Agilent 7850, per esempio, impiega un sistema di introduzione di alti livelli di matrice con diluizione variabile dell'aerosol per estendere la tolleranza alla matrice fino al 25% di sali. La modalità elio nella cella di collisione/reazione rimuove la maggior parte delle interferenze comuni senza che siano necessarie impostazioni specifiche per campione o per elemento (fai riferimento a "[Usare la modalità elio per controllare le interferenze poliatomiche](#)"). Infine, l'ampio range dinamico dello strumento permette la misura simultanea degli elementi principali e secondari, eliminando la necessità di preparare due diverse soluzioni di ogni campione.

Modi rapidi per eseguire lo screening dei campioni

Pur disponendo di un metodo e di una configurazione ICP-MS ottimizzati, possono comunque verificarsi casi in cui un laboratorio riceve un nuovo tipo di campione completamente incognito o insolito. In questi casi una funzionalità di screening rapido può far risparmiare tempo evitando i problemi che possono insorgere in seguito all'introduzione accidentale nello strumento di matrici incompatibili. Alcuni strumenti ICP-MS sono dotati di una funzionalità di analisi semi-quantitativa che fornisce le concentrazioni approssimate di tutti gli elementi nel campione. Gli strumenti ICP-MS Agilent, per esempio, includono la funzione IntelliQuant. IntelliQuant esegue un'acquisizione Quick Scan sull'intero intervallo di massa in modalità elio per determinare le concentrazioni di tutti gli elementi nel campione, oltre al livello totale di solidi disciolti. I risultati semi-quantitativi IntelliQuant possono essere presentati sotto forma di mappa calore in una tavola periodica (come nella figura che segue); in questo modo puoi visualizzare facilmente le concentrazioni relative di ogni elemento e confrontare campioni differenti del lotto.

H																					He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	A																			
		L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
		A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				



Configurazione di una sequenza campioni

La causa della perdita di tempo

La configurazione di una sequenza campioni è articolata nelle seguenti fasi:

1. Configurazione dello strumento e accensione del plasma
2. Valutazione delle prestazioni dello strumento e correzione di eventuali problemi
3. Creazione o modifica dei dettagli dei lotti
4. Regolazione e calibrazione, se necessarie
5. Caricamento dell'autocampionatore
6. Preparazione o importazione dell'elenco dei campioni e definizione delle eventuali soluzioni QC necessarie

Ciascuna di queste fasi cela cause potenziali delle perdite di tempo ma offre anche opportunità di semplificare le operazioni.



Le soluzioni

Usare le verifiche periodiche delle prestazioni dello strumento

Uno dei ritardi più frequenti quando configuri il sistema ICP-MS per l'analisi del primo lotto di campione della giornata si verifica quando accendi il plasma, attendi il riscaldamento dello strumento, esegui i normali controlli di sistema e solo allora individui un problema nelle prestazioni che devi risolvere prima di poter analizzare i campioni. A questo punto spesso devi spegnere il plasma e attendere che il sistema si raffreddi prima di implementare la misura correttiva.

Pianificando l'esecuzione automatica di un controllo delle prestazioni al termine di un'analisi notturna puoi individuare e risolvere eventuali problemi prima di accendere il plasma all'inizio del primo lotto di campioni del giorno successivo.

Per maggiori informazioni su come individuare e risolvere i problemi più frequenti, fai riferimento a "[Manutenzione degli strumenti e fermo macchina](#)".

Trattamento di campioni nuovi o insoliti

A seconda dello strumento che usi, puoi dover regolare le impostazioni del metodo se ricevi campioni diversi da quelli che analizzi di solito.

La possibilità di trattare i campioni insoliti senza dover apportare molte modifiche alle impostazioni del metodo standard fa risparmiare molto tempo ma richiede che il sistema ICP-MS possieda alcune specifiche capacità.

- Un aspetto importante se il sistema ICP-MS deve analizzare un'ampia gamma di campioni a matrice elevata è la stabilità del plasma.
- Nel caso di campioni incogniti e variabili, gli elementi principali possono generare sovrapposizioni spettrali nuove e inattese cosicché l'esistenza di una funzione come la modalità di collisione a He per rimuovere gli ioni poliatomici aiuta a ottenere risultati accurati.
- I campioni incogniti possono contenere livelli di analiti target superiori al previsto; pertanto un sistema ICP-MS con un ampio range dinamico può aiutare a ottenere risultati validi, evitando quindi la refertazione di risultati fuori scala che impongono la ripetizione dell'analisi dei campioni.

Aggiunta semplificata dei dettagli dei lotti dei campioni

I moderni strumenti ICP-MS possono semplificare la configurazione dell'analisi dei campioni in molti modi diversi:

- Misura degli elementi principali e secondari in un'unica analisi. Al momento attuale potresti eseguire l'analisi di due diversi lotti di campione: uno per misurare gli elementi presenti ad alte concentrazioni (gli "elementi principali") e un altro per misurare gli elementi presenti a basse concentrazioni (gli "elementi secondari" e le "tracce"). Potresti addirittura eseguire queste analisi con due tecniche distinte. Lo sviluppo di rivelatori ICP-MS caratterizzati da un range dinamico estremamente ampio ha permesso di superare questa limitazione e ora puoi misurare tutti gli elementi in un unico lotto di campioni.
- Misura di elementi diversi in campioni diversi nello stesso lotto di campioni, per esempio 20 elementi in campioni di acqua potabile, 12 elementi in campioni di terreno e 8 in campioni di acque reflue. Con alcuni strumenti sei limitato alla misura degli stessi elementi in ogni campione, così come è stabilito nel metodo. Dovresti impostare tre diverse misure, una per ciascun tipo di campione. Alcuni strumenti ICP-MS come il modello Agilent 7850 usano una funzione "sottoelenchi" che ti permette di selezionare gruppi specifici di analiti da misurare in campioni differenti. Utilizzando i sottoelenchi puoi acquisire tutti i campioni di acqua potabile, terreno e acque reflue in un'unica analisi e con una singola calibrazione globale, senza però perdere tempo nella raccolta di dati per gli elementi che sono di interesse solo per gli altri tipi di campioni.
- Calcolo automatico dei fattori di diluizione. Si tratta di un modo semplice ma efficace di risparmiare tempo durante l'impostazione di un elenco dei campioni e l'immissione degli standard di calibrazione. Immettendo o importando il peso e il volume dei campioni (che possono essere creati dal laboratorio preparativo e scaricati da un LIMS) il software dello strumento determina sia la concentrazione misurata sia quella riportata. Se crei standard di calibrazione tramite diluizione seriale da una soluzione stock mista, il software può essere in grado di compilare al posto tuo l'intera tavola degli standard applicando un moltiplicatore per calcolare tutti i livelli degli analiti; in questo modo non dovrai immettere la concentrazione di ogni elemento in ogni standard.
- Importazione delle informazioni sul campione da un sistema LIMS per evitare la noiosa immissione dei dati.
- Funzionalità che consente di specificare tipi di campioni differenti in una sequenza come "blocchi" di campioni differenti, per esempio un blocco per gli standard di calibrazione, un altro per i campioni incogniti, un altro ancora per le soluzioni QC e dei bianchi e così via. Questi blocchi possono essere analizzati secondo un ordine specificato e/o in corrispondenza di uno specifico numero di campione o di una determinata attivazione temporizzata. I blocchi possono essere predefiniti, salvati in un modello e riutilizzati nel corso di ogni analisi; in tal modo l'analista deve semplicemente aggiornare l'elenco dei campioni incogniti.

Monitoraggio dell'analisi dei campioni

La causa della perdita di tempo

L'ICP-MS può generare un'ingente mole di dati. I lotti di campione spesso includono fino a 200-300 campioni incogniti, oltre forse a 10 calibranti e fino a 50 soluzioni QC acquisite sull'intero lotto. Inoltre, ogni campione può possedere risultati per 30 o più analiti, oltre agli standard interni, ciascuno acquisito in triplicato. In presenza di tipi di campioni differenti e di vari elementi principali, che possono dare luogo a errori distinti in ciascun campione, può essere problematico monitorare l'analisi per garantire la qualità dei dati. La tabella dei dati può essere estremamente complessa, rendendo la revisione dei risultati a schermo un'impresa scoraggiante, soprattutto per gli utilizzatori alle prime armi. La revisione di questo grande volume di dati può far sì che non ci si accorga di un problema, con conseguente riprocessamento dei campioni per far fronte a un problema che avrebbe potuto essere facilmente risolto se fosse stato notato nel corso dell'analisi.



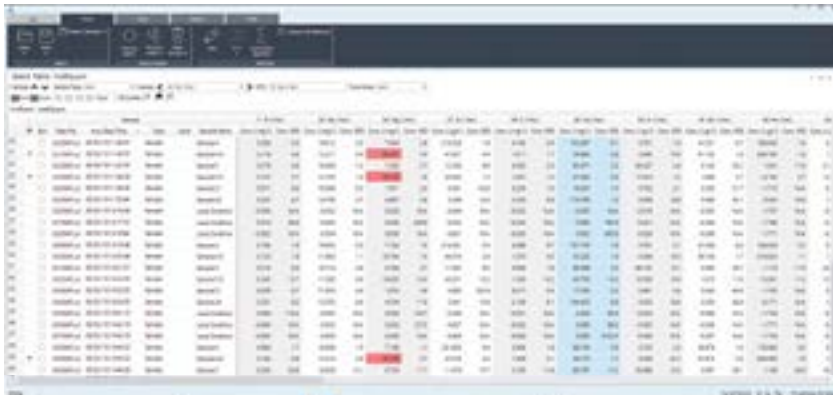
Le soluzioni

Prevenzione degli errori associati al campione

Sia lo strumento sia il metodo impiegati giocano un ruolo rilevante nel semplificare il monitoraggio dei risultati. Fai riferimento a [“Creazione di metodi che riducono al minimo gli errori associati al campione”](#).

Segnalazione dei risultati anomali

L'esperienza e le conoscenze dell'analista sono vantaggiose per l'interpretazione dei risultati ICP-MS. Nei sistemi ICP-MS di ultima generazione sono però integrate numerose funzioni che possono semplificare e accelerare questa attività per gli analisti meno esperti. Per esempio, i metodi e le configurazioni del sistema ICP-MS ottimizzati possono eliminare molte delle fonti di errore che in precedenza gli utilizzatori trovavano difficili da individuare e risolvere. Gli strumenti di analisi dei dati possono anche aiutare i nuovi utilizzatori con il processo di revisione. Spesso è possibile filtrare i risultati via via che compaiono, contrassegnando quelli non conformi a determinati criteri, per esempio l'RSD% o i test QC non superati. In questo modo è semplice individuare i risultati problematici (come mostrato nelle immagini che seguono).

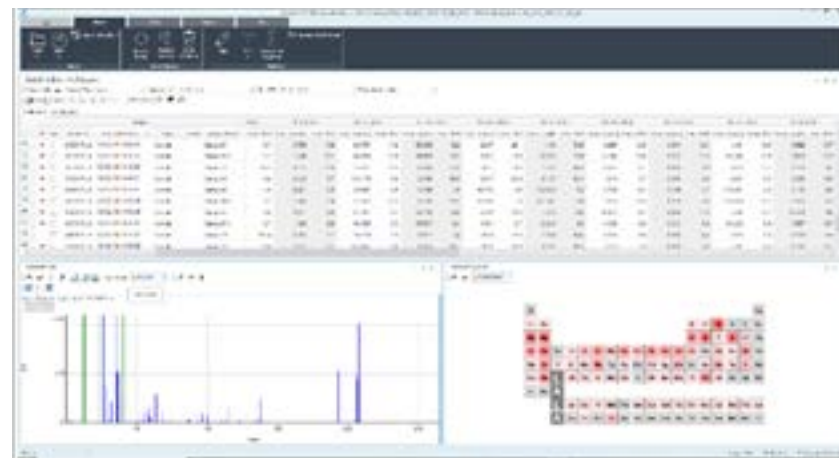


La funzione di formattazione condizionale dei risultati anomali Outlier Conditional Formatting di Agilent MassHunter contrassegna i risultati del campione che non soddisfano i criteri specificati. I contrassegni rossi evidenziano i risultati problematici; puoi quindi visualizzare sullo schermo solo quei risultati per semplificare la risoluzione dei relativi problemi.

Identificazione di errori di preparazione del campione, contaminazione o livelli inattesi o insoliti di campione o matrice

Oltre a contrassegnare i potenziali errori nella tabella dei dati, il software ICP-MS può essere dotato di utilità che assistono l'utilizzatore nell'identificazione della causa del risultato problematico. Se il metodo ICP-MS che usi è in grado di raccogliere uno spettro di massa completo di ciascun campione durante l'analisi, puoi sfruttare questa capacità per la risoluzione dei problemi. Per esempio, un analista occupato può tralasciare un vial di campione quando aggiunge gli acidi durante la preparazione del campione. Se nella scansione di massa completa il Cl manca o è presente a un basso livello, ciò è una valida indicazione del fatto che al campione non era stato aggiunto l'HCl.

In linea più generale, se il laboratorio misura molti campioni incogniti e variabili, in un determinato campione possono essere presenti componenti inattesi della matrice o analiti a livelli elevati. Questi elementi inattesi possono essere identificati in modo rapido e semplice dai dati dello spettro di massa completo. Nell'immagine riportata di seguito, i risultati quantitativi per ciascun campione sono mostrati nella tabella nella parte alta della schermata. In basso a sinistra è mostrato lo spettro Quick Scan di massa completo misurato per la riga del campione selezionato. Alla sua destra, la vista della tavola periodica IntelliQuant mostra l'intervallo di concentrazione di tutti gli elementi rilevati nello spettro Quick Scan. Questi risultati semi-quantitativi possono includere fino a 78 elementi e non semplicemente gli analiti inclusi nell'analisi quantitativa. Grazie a questa presentazione visiva puoi confrontare rapidamente i campioni e individuare l'eventuale presenza di elementi inattesi o insoliti, causata sia da contaminazione che da una matrice del campione anomala o con un'etichetta errata.



Revisione e refertazione dei risultati

La causa della perdita di tempo

Analogamente al controllo in tempo reale dei dati durante l'analisi, il controllo riga per riga dei risultati del campione una volta completata l'analisi è un'attività laboriosa e soggetta a errori. È facile perdersi d'animo quando si è posti di fronte al numero di risultati di un tipico lotto ICP-MS multi-elemento. È possibile non riconoscere valori anomali e falsi positivi o falsi negativi oppure refertare risultati erranei. Non solo la revisione dei dati causa perdite di tempo, ma dover ripetere le misure sui campioni affetti da errori si traduce in ulteriori sprechi di tempo. Senza contare i potenziali danni alla reputazione che derivano dalla refertazione di risultati erranei per i quali un cliente pretende chiarimenti o che usa per prendere importanti decisioni. Ma senza valori target o intervalli attesi per gli analiti in un campione incognito, come puoi confermare, a te stesso e ai tuoi clienti, che i risultati refertati sono accurati? Spesso i laboratori, per giocare sul sicuro, decidono che è necessario analizzare nuovamente i campioni con risultati inattesi oppure analizzarli con un'altra tecnica per confermare i dati. Tutto ciò richiede tempi e risorse extra ed erode la produttività.



Le soluzioni

Creazione di metodi che riducono al minimo gli errori associati al campione

Lo sviluppo del metodo gioca un ruolo chiave nel ridurre il tempo dedicato alla revisione dei risultati. È possibile ridurre al minimo gli errori nei dati se l'ICP-MS è configurato in modo che disponga della robustezza necessaria a trattare la matrice del campione e con il range dinamico per la misura di tutti gli analiti. Analogamente, è possibile controllare le sovrapposizioni spettrali impiegando condizioni adeguate per la cella.

Utilizzando impostazioni che permettono di far fronte alle cause comuni dell'inaffidabilità dei dati, gli analisti ICP-MS possono rendere la revisione e la refertazione dei dati molto più rapide e semplici e meno soggette ad errori. Per esempio, la cella di collisione con modalità elio dello strumento Agilent 7850 riduce al minimo il contributo degli ioni poliatomici, rimuove le sovrapposizioni dovute a elementi inattesi nella matrice e risolve le interferenze sugli standard interni. Ciò significa, inoltre, che non devi utilizzare equazioni di correzione per trattare le comuni sovrapposizioni di ioni poliatomici. Le equazioni di correzione spesso possono introdurre ulteriori errori in quanto l'equazione può non tener conto di tutte le interferenze potenzialmente presenti.

Anche l'utilizzo di una funzione che corregge le interferenze da ioni a carica doppia è utile, in particolare se è probabile che riceverai campioni contenenti bario o terre rare. La correzione può essere inclusa nel metodo in modo che le interferenze da ioni a carica doppia vengano corrette automaticamente nei risultati refertati.

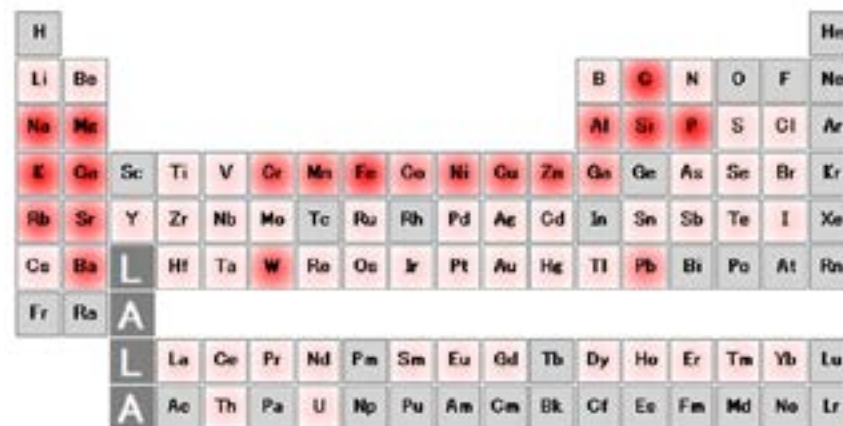
L'uso di isotopi qualificanti secondari per l'analisi è di ausilio nella conferma dei dati di routine, incrementando l'affidabilità dei risultati. I dati dagli isotopi secondari, inoltre, sono un utile punto d'appoggio in caso di richieste di chiarimenti su un risultato. Puoi confrontare i risultati di entrambi gli isotopi: se sono identici ciò conferma l'accuratezza del risultato.

L'uso di uno strumento di analisi semi-quantitativa rapida, come la funzione IntelliQuant del modello 7850, è utile per l'esame dei risultati anomali o delle richieste dei clienti mirate a ottenere chiarimenti sui risultati. IntelliQuant è in grado di controllare l'intera composizione elementare di un campione, determinando la concentrazione approssimata di ogni elemento. I risultati inattesi per un campione possono essere confrontati con i risultati IntelliQuant. La scansione di massa completa IntelliQuant può essere usata anche per confermare la presenza di un elemento in base al rispettivo pattern di abbondanza isotopica. Questa funzione è illustrata per un campione di cioccolato fondente (mostrato in questa pagina), in cui la presenza dell'elemento inatteso tungsteno (W) a livelli ppm è stata confermata dal modello di abbondanza isotopica IntelliQuant.

Utilizzo di strumenti software per l'analisi dei dati

Molti laboratori con alti carichi di lavoro esportano i propri dati in programmi di QC specialistici per automatizzare l'analisi dei dati. Gli strumenti ICP-MS sono spesso dotati di funzioni software che consentono di impostare limiti all'esterno dei quali i risultati vengono contrassegnati o i campioni rianalizzati. La funzione Outlier Conditional Formatting dello strumento Agilent 7850 filtra i risultati dei campioni in modo da visualizzare solo quelli che non soddisfano criteri predefiniti. Ciò semplifica l'identificazione dei risultati da sottoporre un esame approfondito. È possibile configurare la funzione anche in modo che intervenga in caso di esito negativo di un campione QC, ISTD o di un altro tipo di soluzione.

Molti laboratori usano un sistema gestione dati integrato per trasferire informazioni tra i sistemi nel laboratorio, per esempio fornendo pesi e volumi dei campioni dal laboratorio preparativo allo strumento ICP-MS, e segnalando risultati e contrassegni QC dall'ICP-MS a un sistema di gestione delle informazioni di laboratorio (LIMS). In termini di reportistica, la possibilità di esportare facilmente i dati in un sistema LIMS o in un pacchetto di reportistica di terzi può essere utile ad alleggerire l'onere della stesura dei report.



La mappa calore a intensità cromatica della funzione IntelliQuant del sistema ICP-MS Agilent mostra le concentrazioni relative di ogni elemento. Questo campione di cioccolato fondente presenta una concentrazione relativamente elevata di Ca, Cr, Ni, W e Pb. Questi dati possono essere refertati per gli elementi non inclusi negli standard di calibrazione.

Ripetizione delle misure sui campioni

La causa della perdita di tempo

La maggior parte dei laboratori presta particolare attenzione al numero di campioni analizzati e alla produttività, senza però tenere conto del costo associato alla necessità di misurare i campioni più di una volta.

L'esito negativo di un controllo qualità, mentre si usa un metodo regolamentato o sviluppato dal laboratorio, può significare dover ripetere la calibrazione, le varie soluzioni QC, un bianco e analizzare un'altra volta come minimo gli ultimi 10 campioni. Nel caso dei campioni più complessi, ripetere l'acquisizione può richiedere una nuova digestione del campione oltre a una nuova analisi ICP-MS. Tutto ciò comporta ingenti costi in termini di tempo; la ripetizione delle misure sui campioni, in particolare, rappresenta un onere significativo, seppur spesso sottovalutato, per i laboratori ICP-MS.

Fortunatamente esistono molti modi per evitare facilmente le cause potenziali delle ripetizioni delle misure sui campioni e semplificare le operazioni ICP-MS di routine.



Le soluzioni

Molte sono le cause che costringono a misurare i campioni più di una volta. Nel seguito sono illustrate le più frequenti ed è spiegato come evitarle o ridurle al minimo le conseguenze.

Superamento dei problemi associati ai campioni a matrice elevata

L'analisi prolungata di campioni con tenore elevato di solidi può generare deriva provocata dall'accumulo di depositi sui coni di interfaccia. Questi depositi possono provocare scarsa sensibilità, scarsa precisione ed errori di QC. Fai riferimento a "[Suggerimenti per l'acquisizione di campioni a matrice elevata](#)".

La diluizione manuale dei campioni a matrice elevata richiede tempi lunghi, mentre i diluitori automatici sono costosi e complicati; le diluizioni, inoltre, possono introdurre contaminazione ed errori. Il modello Agilent 7850 è dotato del sistema Ultra High Matrix Introduction (UHMI) che impiega gas argon per diluire l'aerosol del campione, evitando i tempi e i costi associati alla diluizione liquida convenzionale. Utilizzando il sistema UHMI con diluizione dell'aerosol puoi eseguire l'introduzione diretta di campioni misti con un carico di matrice elevata contenenti fino al 25% di solidi disciolti totali. L'UHMI riduce deriva ed effetti matrice, diminuendo quindi gli errori di QC durante l'analisi, la probabilità di deriva fuori specifiche degli standard interni, la necessità di ricalibrazione e ripetizione delle analisi e i problemi correlati al campione (per esempio la soppressione).

Prevenzione dell'effetto memoria tra campioni

Un campione a matrice inaspettatamente elevata nel lotto può contaminare il campione successivo a causa dell'effetto memoria da elementi ad alto adsorbimento o "aderenti", per esempio Hg, B, Mo e W. Questo tipo di contaminazione può dar luogo a risultati erroneamente elevati. La stabilizzazione delle soluzioni di campione mediante l'aggiunta di HCl nel corso della preparazione del campione migliora la solubilità e la stabilità di molti elementi, aiutando a limitare gli errori dovuti all'effetto memoria.

Le funzioni di lavaggio automatizzato che monitorano il segnale durante il ciclo di lavaggio possono aiutare anche a prevenire la contaminazione crociata. Nello strumento Agilent 7850 è integrata una funzione Intelligent Rinse che pompa automaticamente soluzione di lavaggio finché il segnale non scende al di sotto di una soglia impostata.

Individuazione di problemi di prestazioni dello strumento prima che incidano sui risultati

Eseguendo un controllo automatizzato delle prestazioni dello strumento ogni giorno prima delle analisi è possibile individuare problemi relativi allo strumento o alle utenze (per esempio pressione dell'argon, flusso dell'acqua di raffreddamento, funzionamento del vent di scarico). Questi controlli, eseguiti durante l'avvio del sistema, segnalano eventuali problemi prima che possano incidere sulle prestazioni analitiche.

Aggiungendo una verifica delle prestazioni post-analisi al termine delle sequenze giornaliere puoi partire col piede giusto il giorno dopo in quanto i risultati saranno disponibili prima ancora di riaccendere lo strumento. La verifica delle prestazioni post-analisi ti permette di individuare e risolvere eventuali problemi prima di avviare lo strumento, consentendoti di risparmiare tempo il giorno dopo. Con il modello Agilent 7850 puoi pianificare l'esecuzione di una verifica delle prestazioni prima di qualsiasi lotto di campione, una possibilità utile ai fini dell'audit della qualità dei dati. Una verifica delle prestazioni post-analisi può essere pianificata anche alla fine della coda di analisi.

Evitare errori nelle impostazioni del metodo

Le impostazioni del metodo dello strumento possono influire sui risultati in modo drastico. Per evitare casi del genere, analizza un materiale di riferimento certificato (CRM) introdotto come campione di controllo del laboratorio (LCS) nel lotto di campione. Nell'ambito del processo di sviluppo di metodi, dovresti sempre cercare di includere un CRM avente una matrice simile a quella dei campioni che analizzi. Quando misuri il CRM, dovresti essere in grado di ottenere buoni tassi di recupero ai livelli di tracce. Se non riesci a ottenere buoni tassi di recupero ai livelli di tracce, dovrai ottimizzare ulteriormente il metodo.

Anche il ricorso a metodi preparati in precedenza e a strumenti di ottimizzazione dei metodi è utile per definire correttamente le impostazioni del metodo. Fai riferimento a "[Sviluppo di nuovi metodi](#)" per maggiori informazioni.

Prevenzione dei problemi dovuti ai tubi del campione

I tubi della pompa peristaltica usurati, che perdono o sono regolati male provocano una scarsa precisione dei risultati, che può comportare la necessità di ripetere le misure sui campioni.

La manutenzione ordinaria periodica previene il verificarsi di problemi dei tubi della pompa peristaltica. Controlla l'elasticità, la rotondità, il collegamento e la tensione del tubo all'inizio di ogni giornata o secondo i tempi dettati dalla procedura operativa standard in uso. Non dimenticare di sbloccare il tubo della pompa peristaltica a fine giornata per prolungarne la durata. Questi controlli possono ridurre il rischio di dover rimisurare i campioni a causa di problemi coi tubi della pompa. Eviterai inoltre di sprecare tempo nell'attesa che i tubi nuovi della pompa si assestino. Fai riferimento a "[Cura dei tubi della pompa](#)" per maggiori informazioni.

Vale quanto osservato in precedenza: eseguendo i test automatizzati delle prestazioni dello strumento ogni giorno prima dell'inizio delle analisi e alla fine di un'analisi è possibile stabilire se la precisione dei risultati soddisfa le specifiche del produttore.

Riduzione al minimo della contaminazione

Poiché l'ICP-MS è una tecnica particolarmente sensibile, la contaminazione può essere una fonte significativa di errori, costringendo a ripetere la misura sui campioni. Fai riferimento a "[Prevenzione dei problemi di contaminazione](#)" per maggiori informazioni.

Gestione delle interferenze

Svariate fonti di interferenze possono causare errori di accuratezza nella determinazione di elementi in tracce tramite ICP-MS⁵. La maggior parte degli strumenti moderni è in grado di trattare le interferenze in vari modi. Il modello Agilent 7850, per esempio, è dotato di modalità con cella a elio (fai riferimento a "[Usare la modalità elio per controllare le interferenze poliatomiche](#)") che in pratica elimina gli errori nei dati dovuti alle interferenze poliatomiche, riducendo quindi il numero di campioni interessati da errori dovuti alla matrice. La modalità di collisione a He ti assiste anche nella conferma della validità dei dati grazie alla possibilità di ricorrere agli isotopi qualificanti. La certezza dei risultati riduce la pressione che spinge a ripetere l'analisi dei campioni per verificare i dati oggetto di richieste di chiarimenti.

Un algoritmo di correzione a metà massa elimina le interferenze provocate dagli ioni a carica doppia delle terre rare. Fai riferimento a "[Correggere le interferenze da ioni a carica doppia](#)".

5. Fai riferimento al metodo US EPA 200.8 per le descrizioni dei diversi tipi di interferenze.



Evitare problemi di calibrazione e campioni fuori scala

Calibrazioni non lineari e campioni che non rientrano nell'intervallo di calibrazione sono una causa comune della ripetizione delle misure.

Il range dinamico del rivelatore incide considerevolmente sulla frequenza di questo problema. Un range dinamico ampio permette la misura degli elementi principali con le impostazioni del metodo standard (senza necessità di attenuazione personalizzata), riducendo quindi il numero di risultati fuori scala e fuori calibrazione. Fai riferimento a ["Prevenzione dei problemi di calibrazione"](#) e a ["Prevenzione degli errori di fuori scala"](#) per maggiori informazioni.

Riduzione degli scambi accidentali di campioni e dei problemi di preparazione del campione

Gli scambi accidentali di campioni non dovrebbero accadere, ma il personale di laboratorio è composto da esseri umani e le persone occupate possono commettere errori. Un banale errore, per esempio collocare un vial nella posizione sbagliata durante il caricamento dei campioni nel rack dell'autocampionatore, può tradursi in errori difficili da individuare e correggere. Un altro possibile errore è scambiare i rack quando li si carica nell'autocampionatore.

Per ridurre al minimo gli scambi di campione, può essere utile ricorrere a un sistema con codici a barre. Applicando un codice a barre alla provetta di un campione sin dall'inizio della preparazione del campione e utilizzando quindi la stessa provetta per il resto della procedura fino all'analisi è possibile ridurre al minimo gli scambi accidentali di campioni. Anche usare soluzioni QC e campioni in duplicato può essere di ausilio all'analisi.

Riducendo il numero di volte in cui un campione viene trasferito da un vessel a un altro si riduce anche il rischio di scambi accidentali, oltre ad aiutare a controllare la contaminazione. Fai riferimento a ["Riduzione del numero di fasi di trasferimento"](#) per maggiori informazioni.

Gestione delle richieste di chiarimenti sui risultati

La richiesta di chiarimenti su un risultato è un'altra causa frequente delle perdite di tempo dovute alla ripetizione delle misure sui campioni. In alcuni casi è possibile evitare la necessità di ripetere le misure confermando il risultato originale mediante dati supplementari che possono essere stati raccolti in occasione della misura eseguita sul campione. I metodi ICP-MS Agilent possono includere la raccolta di uno spettro Quick Scan di massa completo, utilizzabile per calcolare una concentrazione semi-quantitativa per ogni elemento in ciascun campione. Per la maggior parte degli analiti è possibile utilizzare gli isotopi secondari per confermare il risultato.

I dati IntelliQuant possono essere usati anche per individuare gli errori di preparazione del campione. Un basso segnale per il Cl, per esempio, può indicare che durante la preparazione del campione non è stato aggiunto HCl.

I dati dello spettro di massa completo possono essere utili anche per investigare i problemi dei centri di produzione. Per esempio, l'impianto di produzione può iniziare a riscontrare problemi con il titanio (Ti). Non includi il Ti nelle analisi standard dei campioni, ma disponi dei dati dello spettro di massa completo da tutte le analisi dei campioni e puoi utilizzarli per osservare quando i livelli di Ti hanno iniziato ad aumentare. Queste informazioni possono quindi essere utilizzate per risalire alla causa del problema che interessa la produzione.



Non hai dimestichezza con le soluzioni QC?

Non conosci la differenza tra uno standard interno e un campione di controllo qualità? Le definizioni di questi termini si trovano a pagina 5 del metodo US EPA 200.8 disponibile [qui](#).

Manutenzione degli strumenti e fermo macchina

La causa della perdita di tempo

È un pregiudizio comune che la manutenzione degli strumenti ICP-MS sia complessa, dispendiosa in termini di tempo e costosa. Allo stesso modo, alcuni utilizzatori credono che i loro strumenti continueranno a funzionare sempre e comunque, senza bisogno di attenzioni o manutenzione. È comune anche che i laboratori guardino ai tempi di inattività degli strumenti come a uno dei principali motivi di frustrazione. E, ciò nonostante, spesso un tecnico qualificato arrivato sul posto si accorge che lo strumento ha semplicemente bisogno di un intervento di pulizia o regolazione di routine. Si tratta di attività semplici che lo stesso analista avrebbe potuto effettuare, se solo avesse saputo come.



Le soluzioni

Utilizzo delle verifiche integrate delle prestazioni dello strumento

Tenuto conto degli alti carichi di lavoro e dell'urgenza di ottenere la massima produttività che gravano sui laboratori commerciali, stabilire un programma di manutenzione periodico può garantire prestazioni ottimali dello strumento ed evitare quei piccoli problemi che causano il fermo macchina durante l'analisi. Una valida strategia consiste nell'eseguire un controllo automatizzato delle prestazioni dello strumento ogni giorno prima di iniziare le analisi e alla fine delle analisi notturne senza operatore. Il controllo delle prestazioni conferma lo stato dello strumento prima dell'avvio dell'analisi. Questo controllo riduce la probabilità che sia necessario interrompere l'analisi e acquisire nuovamente i campioni in caso di riduzione delle prestazioni nel corso della giornata. La maggior parte degli strumenti ICP-MS è dotata di test delle prestazioni integrati e può anche testare grandezze quali la temperatura del vent di scarico e la pressione di erogazione del gas.

Lo strumento ICP-MS Agilent 7850 offre la possibilità di pianificare una verifica delle prestazioni post-analisi nella coda di analisi, oltre all'esecuzione delle tipiche verifiche pre-analisi. La verifica post-analisi è particolarmente utile se usi lo strumento durante le ore notturne. Quando rientri in laboratorio il giorno dopo, i risultati della verifica post-analisi indicheranno eventuali problemi da risolvere prima dell'avvio dell'analisi successiva. Non dovrai quindi attendere il tempo di riscaldamento e la verifica pre-analisi per scoprire se sono necessarie manutenzione o regolazioni.

Corretta esecuzione della manutenzione preventiva

Per molti laboratori la pulizia e manutenzione degli strumenti sono parte integrante della routine quotidiana o delle procedure operative standard. La tempistica di queste attività può però basarsi su impostazioni strumentali predefinite, su strumenti precedenti o su quanto fatto per tipi di campioni differenti oppure su altre tecniche di analisi di metalli. È possibile che tu pulisca i coni di interfaccia o sostituisca i tubi della pompa con una frequenza molto superiore al necessario, il che equivale a sprechi di tempo e denaro. Al contrario, può succedere che i programmi di pulizia e manutenzione registrati nelle procedure dei laboratori vengano dimenticati o ignorati, soprattutto in periodi molto indaffarati. La mancata esecuzione di queste procedure può incidere in misura considerevole sui risultati e causare quindi perdite di tempo, in quanto devi risolvere il problema e potenzialmente ripetere le misure sui campioni.

Gli strumenti moderni sono spesso dotati di verifiche integrate dello stato e di altre funzioni che ti avvisano quando è il momento di eseguire un intervento di manutenzione o pulizia. Il modello ICP-MS 7850, per esempio, include un sistema di avviso di manutenzione preventiva (EMF) che consente di impostare avvisi che suggeriscono all'analista di effettuare le

comuni attività di manutenzione preventiva. Questi avvisi sono configurabili secondo i requisiti del laboratorio e in base al numero di campioni analizzati, alle ore di funzionamento o al feedback inviato da un sensore. Così come la frequenza consigliata per la manutenzione delle automobili può variare a seconda delle condizioni ambientali e di guida, la manutenzione di routine di un sistema ICP-MS può essere variata tenendo conto del numero e tipo di campioni. In questo modo si ottiene una pianificazione più accurata degli intervalli tra gli interventi di manutenzione e si mantengono meglio le prestazioni dello strumento rispetto al caso in cui si tiene conto solo del tempo trascorso. Gli avvisi possono essere regolati per adattarsi ai tipi di campioni maggiormente analizzati in un laboratorio. Per esempio, un sistema ICP-MS utilizzato per l'analisi di campioni di acqua pulita richiederà una manutenzione meno frequente di uno utilizzato invece per campioni complessi a matrice elevata come i terreni digeriti con acidi.

L'altro grande vantaggio della funzione EMF è il fatto che può essere utilizzata come prova durante un audit. Ad esempio, se il tuo laboratorio ha un ciclo di manutenzione ordinaria di tre settimane, ma durante una di quelle settimane analizza solo 50 campioni, è possibile che la manutenzione venga posposta. Se un auditor dovesse chiedere perché non è stata eseguita la manutenzione, è possibile utilizzare i dati della funzione EMF per provare che la manutenzione programmata non era necessaria a causa del carico ridotto di campioni. In effetti, i laboratori potrebbero scoprire di poter abbandonare completamente i programmi di manutenzione basati su frequenze predefinite ed eliminare i registri cartacei della manutenzione ICP. La funzione EMF conserva tutti i dati e programma le attività di manutenzione al posto tuo. Un'altra funzione utile



I sensori e contatori degli [avvisi di manutenzione preventiva](#) (EMF) del modello 7850 consentono di determinare quando è il momento di procedere alla manutenzione in base alla durata complessiva delle operazioni svolte o al numero di campioni misurati. Gli avvisi con codici colore semaforici rendono praticamente impossibile dimenticare un intervento di manutenzione (per esempio la sostituzione dei tubi della pompa, la pulizia dei coni o il cambio dell'olio della pompa per vuoto) e, allo stesso tempo, evitano che tali interventi siano eseguiti con una frequenza maggiore del necessario.

è il collegamento tra monitor della manutenzione e guide per l'utilizzatore e video tutorial che mostrano come eseguire la specifica attività di manutenzione. È un ottimo modo per risparmiare tempo e assicurarsi che gli interventi di manutenzione siano effettuati correttamente.

Utilizzo di standard interni per rilevare eventuali problemi

La maggior parte degli analisti aggiunge standard interni (ISTD) ai campioni ICP-MS. Molti utilizzatori però non monitorano né controllano i segnali ISTD finché un requisito QC del metodo non viene più soddisfatto. Se i segnali degli standard interni iniziano a presentare deriva, ciò in genere è indice di un problema relativo alla quantità di matrice non dissociata che raggiunge i coni di interfaccia. Solitamente il problema è risolvibile facendo funzionare il sistema ICP-MS in condizioni di plasma più stabile (ottimizzazione per un rapporto CeO^+/Ce^+ più basso o acquisizione con un fattore di diluizione UHMI più alto). In alternativa, i contatori EMF possono indicare la mancata esecuzione di un'attività di manutenzione programmata, cosa che ha determinato la deriva del segnale. I segnali degli standard interni possono essere utilizzati anche per individuare altri problemi correlati al campione come le soppressioni di segnale o della ionizzazione. Anche in questi casi l'ottimizzazione mirata a una migliore stabilità del plasma può ridurre o eliminare questi problemi.

Un modo semplice per evitare le chiamate di assistenza

Problemi come wash-in lento, effetto memoria, standard interni instabili e calibrazioni non lineari spesso costringono a una chiamata al servizio di assistenza. Il fermo macchina associato a questi problemi spesso può essere evitato semplicemente aggiungendo ai campioni almeno lo 0,5% di HCl durante la preparazione del campione. L'aggiunta di HCl risolve persino i problemi di lavaggio e stabilità associati all'analisi del mercurio, un elemento che molti analisti ritengono di non poter misurare con un sistema ICP-MS. L'uso della cella di collisione/reazione in modalità elio del sistema ICP-MS rimuove ogni interferenza da Cl risultante dall'aggiunta di HCl.

La sostituzione periodica dei tubi della pompa peristaltica può limitare anche problemi come il wash-in o wash-out lenti, poiché tubi della pompa datati possono presentare un rivestimento superficiale che incrementa l'adsorbimento di particolari elementi "aderenti".



Suggerimenti per l'acquisizione di campioni a matrice elevata

Le misure su campioni a matrice elevata spesso comportano una maggior frequenza degli interventi di pulizia. Se il plasma non è ben ottimizzato, la matrice non viene completamente decomposta e si deposita sui coni di interfaccia.

Se incontri problemi nel trattare i campioni a matrice elevata, puoi adottare alcune semplici strategie:

- Ottimizza per migliorare la stabilità del plasma (rapporto CeO/Ce più basso). Condizioni stabili sono lo standard per i sistemi ICP-MS Agilent, ma potrebbero essere poco note ai nuovi utilizzatori o a quelli che migrano da sistemi non Agilent.
- Aumenta il livello di diluizione, per esempio utilizzando un fattore di diluizione dell'aerosol più elevato. Puoi servirti anche della diluizione liquida, manuale o con un diluitor automatico, sebbene questi approcci possano allungare i tempi e aumentare i costi.
- Aggiungi una valvola di commutazione, per esempio il sistema integrato di introduzione del campione Agilent (ISIS), per ridurre il tempo di aspirazione del campione e incrementare la durata del risciacquo. Questa modifica riduce complessivamente il carico della matrice sull'interfaccia e di conseguenza la deriva e può anche incrementare in misura significativa il numero di campioni analizzati.

Se il problema è rappresentato dal particolato non disciolto, che provoca frequenti ostruzioni del nebulizzatore, puoi:

- Filtrare o centrifugare i campioni.
- Impostare la profondità della sonda per autocampionatore in modo da campionare da una maggiore distanza dalla base della provetta, così da ridurre al minimo la possibilità che le particelle sul fondo della provetta vengano risucchiate nella sonda.
- Sostituire il tipo di nebulizzatore in uso con uno in cui il percorso del campione ha un diametro interno più ampio, che è più resistente alle ostruzioni.

La frequenza di pulizia dipende dal tipo di campioni analizzati e dal modo in cui il sistema è ottimizzato. Se il segnale dei bianchi è basso, la sensibilità è sufficientemente elevata e la stabilità è buona, probabilmente non hai necessità di procedere alla pulizia del sistema. Spesso i risultati sul lungo termine sono migliori se non riporti continuamente il sistema a condizioni di assoluta pulizia.



Filtri per siringa Agilent Captiva

I filtri Captiva monouso garantiscono alte velocità di flusso e alte capacità di caricamento. Sono disponibili in un'ampia gamma di tipi di membrana e dimensioni dei pori per adattarsi alle diverse applicazioni. Il filtro a disco si monta sulla siringa, permettendo di filtrare la soluzione direttamente in una provetta del campione.

Filtri consigliati per applicazioni di spettroscopia:

- Captiva Premium, 100/conf., PTFE, pori da 0,45 μm , diam. 15 mm (codice 5190-5085) o 25 mm (codice [5190-5087](#))
- Filtri Captiva Econofilter, 1.000/conf., PTFE, pori da 0,45 μm , diam. 13 mm (codice 5190-5266) o 25 mm (codice [5190-5268](#))

Imparare a risolvere i problemi in autonomia

Puoi risolvere da solo molti problemi dello strumento, se solo sai come fare. In effetti, oltre il 40% delle chiamate di assistenza ICP-MS⁶ potrebbe essere evitato se l'utilizzatore fosse in grado di eseguire autonomamente la risoluzione dei problemi di base e la pulizia e manutenzione di routine.

In genere, i nuovi utilizzatori dei sistemi ICP-MS dispongono di istruzioni sulla manutenzione di routine ma potrebbero ignorare a quali attività assegnare la precedenza. Alcuni analisti puliscono i coni di interfaccia tutti i giorni o come prima reazione a qualsiasi problema di prestazioni. Sebbene sia improbabile che la pulizia dei coni peggiori le prestazioni, richiede del tempo e spesso non è necessaria. Inoltre, dopo il montaggio di un cono pulito (o nuovo) deve trascorrere un periodo di stabilizzazione, durante il quale l'esposizione alla matrice del campione ricondiziona la superficie del cono. Nel corso di questo periodo i segnali possono essere meno stabili; pertanto, lasciare installato un cono usato può accelerare l'avvio e migliorare la stabilità. È preferibile eseguire la manutenzione quando serve a preservare le prestazioni, anziché attenersi a un programma che non tiene conto del tipo e del numero di campioni analizzati.

Le risorse tecniche in dotazione con uno strumento, per esempio la guida in linea, i tutorial di formazione e la documentazione di sistema, forniscono indicazioni su come mantenere le prestazioni. L'Help and Learning Center del modello ICP-MS 7850 include molte guide interattive e video tutorial che illustrano come effettuare le comuni attività di manutenzione necessarie a mantenere le buone prestazioni dello strumento. La capacità di diagnosticare e risolvere autonomamente i problemi comuni fa sì che lo strumento rimanga operativo, anziché inattivo mentre attendi l'arrivo di un tecnico qualificato.



Nell'Help and Learning Center del modello 7850 sono inclusi video per le attività più frequenti.

6. In base ai dati delle chiamate di assistenza Agilent.



Il sistema ICP-MS Agilent 7850

Affidati al sistema ICP-MS Agilent 7850 per eliminare dall'analisi ICP-MS le cause più frequenti delle perdite di tempo. È la soluzione intelligente per ridurre il tempo sprecato così da permettere al personale già occupato di dedicarsi ad attività che apportano valore. Lo strumento 7850 è in grado di trattare campioni con un tenore di solidi fino al 25% cosicché non dovrai perdere tempo con la diluizione. Lo strumento è dotato di cella di collisione con modalità elio (He) e di correzione a metà massa che rimuovono sia le interferenze poliatomiche sia quelle da ioni a carica doppia, semplificando lo sviluppo di metodi e consentendo di far fronte a una delle cause più comuni della ripetizione delle misure sui campioni.

Maggiori informazioni sono disponibili all'indirizzo: www.agilent.com/chem/7850icpms

Maggiori informazioni:

www.agilent.com/chem/

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

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

DE44236.3635416667

© Agilent Technologies, Inc. 2021
Pubblicato negli Stati Uniti, 10 febbraio 2021
5994-2895ITE

