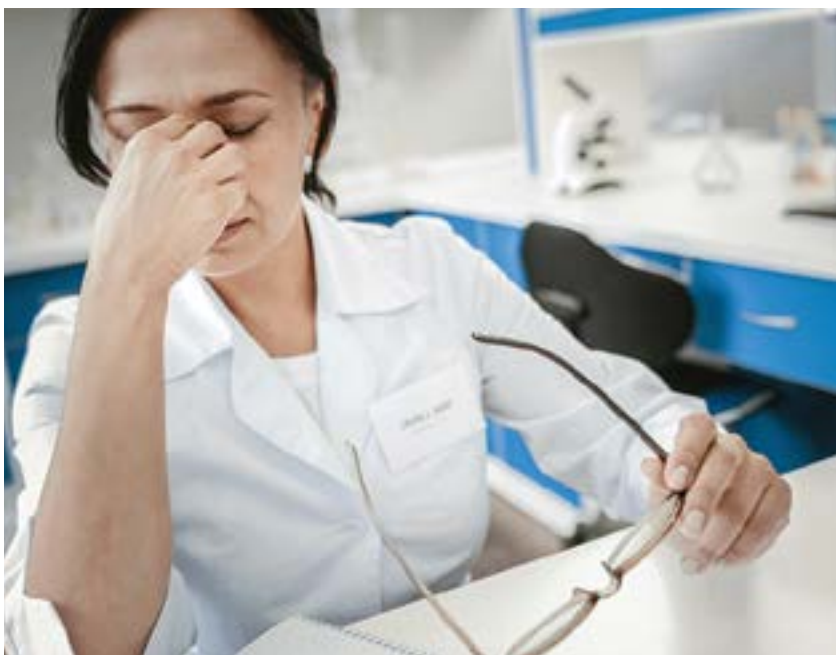




Situações improdutivas
na análise de ICP-MS
e como evitá-las

Situações improdutivas no fluxo de trabalho de ICP-MS

A espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica bem estabelecida para a medição dos elementos principais e em nível de traço em uma grande variedade de tipos de amostras. O ICP-MS é usado nos setores de alimentos, agricultura, meio ambiente, geoquímica e geologia, materiais e semicondutores, petroquímica, biociências, pesquisa clínica e energia nuclear.



O ICP-MS é conhecido por sua alta sensibilidade, tolerância à matriz e capacidade de medição de elementos em uma ampla gama de concentrações. Espectros simples e controle confiável de interferências tornam o ICP-MS a técnica preferencial para aplicações regulamentadas e de rotina, desde o monitoramento de água potável e ambiental até segurança alimentar e fabricação de produtos farmacêuticos.

Muitos laboratórios desejam migrar de outras técnicas de espectroscopia atômica para o ICP-MS ou querem atualizar o seu ICP-MS para alcançar limites de detecção melhores e uma maior frequência analítica. Os laboratórios novos nesta técnica podem considerar o ICP-MS difícil de aprender, difícil de usar e caro para operar e manter. Essas dificuldades percebidas podem até desencorajar alguns a adotarem esta técnica.

Os laboratórios que já usam ICP-MS podem ter dificuldades periódicas na otimização de métodos e fluxos de trabalho, mas muitos assumem que isso é inevitável para a configuração e execução de um ICP-MS. Para laboratórios que não otimizaram a sua metodologia de ICP-MS, as atividades improdutivas e muitas vezes desnecessárias – os desperdícios de tempo – podem afetar a produtividade e a lucratividade. Esses desperdícios de tempo podem custar mais do que apenas tempo perdido. Funcionários sobrecarregados pela configuração manual do método, verificações dos instrumentos e repetições de análises, podem se sentir insatisfeitos no trabalho e têm maior probabilidade de cometer erros. Erros podem levar à necessidade de reanálise, afetar o tempo de processamento da amostra e a qualidade dos resultados. Isso pode colocar em risco a reputação de um laboratório.

Principais situações

Uma pesquisa online¹ recente pediu aos gerentes de laboratório que classificassem as atividades improdutivas mais comuns que têm o maior impacto em suas análises de ICP-MS. Aqui estão os resultados.



Você pode pensar que esses desperdícios de tempo são uma parte inevitável da análise de ICP-MS; algo que você deve aceitar em sua operação diária. Mas pode haver uma maneira melhor e mais eficiente de realizar sua análise. Uma maneira que poderia tornar sua vida mais fácil, seus funcionários mais felizes e seus resultados mais confiáveis.

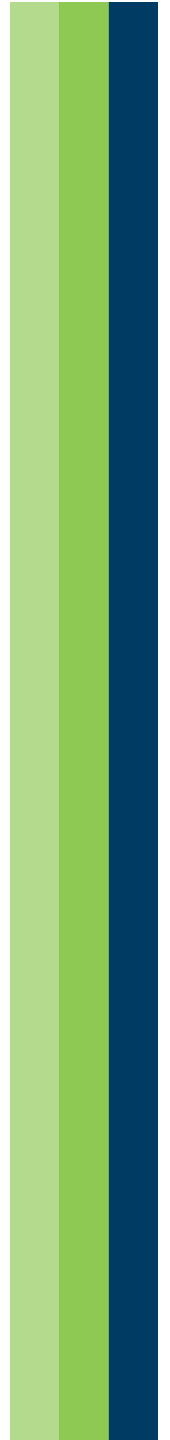
Como a maioria das técnicas científicas sofisticadas, um grau de conhecimento e experiência é necessário para alcançar resultados precisos e reprodutíveis usando um ICP-MS. Felizmente, à medida que os instrumentos se tornam mais automatizados, o nível de especialização necessário para realizar uma análise é reduzido. Os instrumentos ICP-MS modernos contêm modelos de métodos predefinidos, rotinas de otimização automática, verificações de desempenho e sensores e monitores de autodiagnóstico. Esses recursos integrados reproduzem o nível de especialização que apenas um operador experiente poderia alcançar.

Mas não são apenas os recursos do instrumento que podem ajudar. Os processos de laboratório podem ser melhorados com mudanças simples na forma como você realiza as suas análises.

Este e-book examina os desperdícios de tempo mais comuns que afetam a análise de rotina de ICP-MS e oferece soluções para minimizar o seu impacto ou evitá-los completamente.

1. Pesquisa realizada em setembro de 2020 pela Agilent. Uma classificação de 100% significa que todos os entrevistados classificaram o desperdício de tempo como o mais significativo.

Índice



Aprendizagem de um novo instrumento

O desperdício de tempo

Os usuários novos no ICP-MS geralmente presumem que a técnica será difícil de aprender e operar. O mesmo se aplica a usuários que estão familiarizados com uma marca de ICP-MS e não têm certeza se uma marca alternativa será tão simples de usar. É verdade que um ICP-MS, assim como outros instrumentos analíticos avançados, requer algum tempo para ser usado com eficácia. Mas os instrumentos ICP-MS modernos oferecem interfaces de software e soluções de fluxo de trabalho que podem tornar o processo de aprendizagem muito mais curto e simples.

Alguns laboratórios escolhem continuar usando equipamentos antigos ou substituí-los por um por outro do mesmo tipo, apenas para evitar ter que aprender algo novo. Frequentemente, os laboratórios contornam as limitações dos seus equipamentos antigos, considerando isto uma solução mais fácil que a instalação de um instrumento mais novo. Mas os laboratórios comerciais competem por negócios, e pode haver um custo maior para reter equipamentos antigos que não funcionam tão bem quanto um sistema mais novo instalado por um laboratório concorrente. Um instrumento com mais recursos poderia oferecer a capacidade de analisar amostras que você não pode medir atualmente. Além de melhorar a velocidade analítica e a precisão, permitindo que a sua empresa se expanda para oferecer outros serviços. Os sistemas ICP-MS mais recentes incluem recursos para simplificar o processo de configuração do instrumento e a transferência de métodos existentes de equipamentos mais antigos.



As soluções

Fazendo as perguntas certas ao selecionar um novo instrumento

Ao considerar a compra de um novo ICP-MS, estas dicas podem ser úteis:

- Teste os instrumentos usando uma variedade de amostras representativas do que você analisará em sua rotina. Não presuma que todos os instrumentos têm a mesma capacidade e não confie apenas nas especificações publicadas. As diferenças de desempenho real serão mais evidentes para as amostras de matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos mais difíceis e complexas. Portanto, certifique-se de testar o desempenho para as suas amostras mais desafiadoras.
Peça ao fornecedor para demonstrar o sistema de uma forma que corresponda ao fluxo de trabalho do seu laboratório. Se você analisa amostras rotineiramente "conforme são recebidas", sem uma configuração extensiva de método, peça para que a análise das amostras de teste seja realizada dessa maneira. Isso lhe fornecerá uma perspectiva crucial sobre a facilidade de operação do sistema.
- Pense em como seu laboratório funciona. As suas amostras de rotina são executadas por químicos não especializados trabalhando em turnos, usando um método configurado por um analista mais experiente? Em caso afirmativo, certifique-se de verificar se há uma interface simplificada que possa ser usada para garantir que a análise de rotina siga o fluxo de trabalho definido.
- Os seus analistas gerenciam vários instrumentos/técnicas ao mesmo tempo? A opção de uso da interface do instrumento via dispositivos móveis, como um tablet, permitirá que os analistas monitorem a corrida de uma amostra enquanto estão em outro lugar. Também é importante ter indicadores visuais claros na tela que informam o status da análise. Você não quer voltar ao laboratório e descobrir que um CQ falhou há uma hora e que precisará repetir a medição de muitas amostras.
- Durante a demonstração, determine quais configurações de método (se houver) precisarão ser alteradas para diferentes tipos de amostra. Se o seu laboratório analisa uma variedade de tipos de amostra diferentes, ter que ajustar várias configurações de método cada vez que o seu tipo de amostra muda será um grande desperdício de tempo.
- O suporte e os treinamentos disponíveis do fornecedor também são considerações importantes. O treinamento presencial estará disponível em seu laboratório logo após a instalação do instrumento? Você poderá acessar o suporte remoto para ajudar com problemas mais tarde ou precisa esperar a visita de um engenheiro de serviço? Como é a qualidade do suporte? Outra consideração é o treinamento e educação contínuos. Verifique o site de cada fabricante de instrumento para determinar quais cursos de treinamento e educação eles oferecem, a frequência com que são realizados e se são online e/ou em sala de aula. Se eles são em sala de aula, eles estão perto da sua localização?



Acessando o treinamento gratuito

Vídeos práticos costumam estar disponíveis no youtube.com ou em outros sites. Eles são uma ótima fonte para treinamentos e informações. Por exemplo, [a Agilent tem um conjunto de vídeos de ICP-MS](#) no YouTube.

Usando todos os recursos fornecidos com o instrumento

A maioria dos novos instrumentos é fornecida com uma riqueza de informações e ferramentas para torná-la mais fácil para o novo usuário. O instrumento Agilent 7850, por exemplo, inclui vídeos e guias práticos em um abrangente Help and Learning Center (Centro de treinamento e ajuda) que faz parte do software do instrumento. Há também um extenso [centro de recursos do ICP-MS](#) que inclui muitas informações excelentes para usuários novos e experientes.

Os instrumentos também são frequentemente fornecidos com métodos prontos para uso (e/ou ferramentas para desenvolvimento de métodos) que eliminam as suposições no desenvolvimento de método. Esses métodos predefinem a maioria dos parâmetros do método que causam dificuldades aos usuários novos, como seleção de isótopos, seleção de padrão interno, qual modo de gás de célula usar, qual tempo de integração definir etc. Usar um método predefinido simplifica e reduz o tempo de desenvolvimento de novos métodos e diminui a probabilidade de erros de configuração do método.

Documentando fluxos de trabalho de rotina usando POPs

Uma documentação adequada pode realmente ajudar os analistas a aprenderem um novo instrumento rapidamente. Um procedimento operacional padronizado (POP) deve incluir instruções claras e práticas, com muitas imagens e dicas para superar problemas comuns. Fornecedores de instrumentos como a Agilent podem fornecer modelos de POP pré-escritos para análises comuns de ICP-MS que podem ser usados ou modificados para se adequarem ao modelo de POP da sua empresa. Escrever um bom POP para análises de ICP-MS do zero pode levar semanas, portanto, usar um modelo existente economiza muito tempo.



Como escrever POPs que funcionam

Direcionado à indústria farmacêutica, mas aplicável a todos os laboratórios que usam POPs, este e-book mostra como:

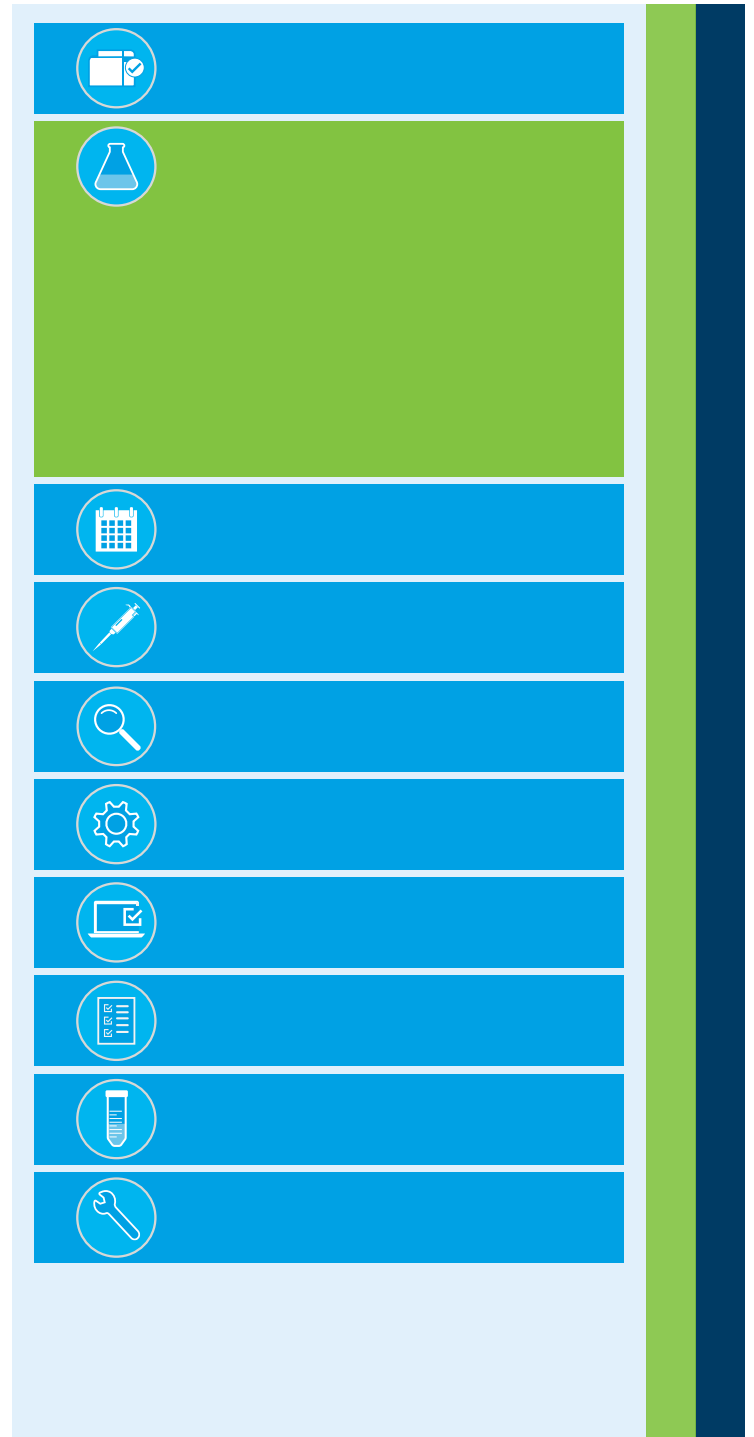
- Escrever um POP que possa ser facilmente lido e compreendido
- Equilibrar as necessidades de conformidade com a criação de um POP útil
- Testar seus POPs e garantir a consistência

[Baixe o e-book](#)

Desenvolvimento de novos métodos

O desperdício de tempo

Pode levar muito tempo para um laboratório desenvolver, otimizar, verificar e documentar um novo método ICP-MS, especialmente se não estiver familiarizado com a técnica. Realizar testes de desempenho e documentar métodos para conformidade regulatória gera trabalhos adicionais, com todo o processo levando semanas ou até meses. Por onde você deve começar se estiver desenvolvendo um novo método ou instalando um novo sistema ICP-MS com o qual não está familiarizado? Como reduzir o tempo necessário?



As soluções

Uso de métodos comprovados e existentes

Um novo instrumento ICP-MS pode incluir modelos de métodos predefinidos. O Agilent 7850 é fornecido com métodos pré-desenvolvidos ou pré-configurados para diversas aplicações, incluindo EPA 6020, 200.8 e ISO 17294 para amostras ambientais e métodos USP/ICH/ChP para fabricação de produtos farmacêuticos. O 7850 também inclui métodos gerais com configurações ideais para amostras com diferentes níveis de matriz, que podem ser modificados para se adequarem aos seus analitos específicos, padrões internos e configurações de introdução de amostra. O método, os parâmetros e informações relacionadas, como níveis de calibração e configurações de CQ, podem ser salvos como um 'arquivo de lote' sempre que uma modificação for aplicada. Os arquivos de lote podem ser usados como modelo para os próximos lotes de amostras, economizando significativamente no tempo de configuração. O arquivo de lote garante que as configurações do método serão aplicadas de forma consistente, mesmo quando um analista diferente está usando o instrumento.

Os instrumentos de ICP-MS também podem ser fornecidos com um método que foi desenvolvido especificamente para você. Caso você envie amostras ou leve-as até uma demonstração de ICP-MS, o químico de aplicação do fornecedor pode salvar o método usado para a análise como um modelo. Este modelo pode ser entregue a você ou carregado no seu sistema durante a instalação, fornecendo um método de trabalho com desempenho comprovado para as suas amostras.

Se métodos predefinidos relevantes não foram fornecidos com o seu instrumento, você pode acessar os sites de métodos publicados da US EPA, métodos de análise oficiais da AOAC e métodos ASTM. É necessário ajustá-los para o instrumento que está usando, mas eles são bons pontos de partida. Acesse comunidades online, como a comunidade Agilent (community.agilent.com), para tirar dúvidas e aprender com outras pessoas que criaram métodos semelhantes. As notas de aplicação publicadas em sites de fornecedores de instrumentos são outra fonte útil de informações. Finalmente, a maioria dos fornecedores de instrumentos oferecem serviços de consultoria para desenvolvimento de métodos, o que pode ser uma boa solução caso suas amostras ou métodos sejam incomuns.

Definindo um novo método

Independentemente de você estar usando um modelo de método existente ou predefinido, ou começando do zero, certos parâmetros são críticos para o sucesso da sua análise a longo prazo. Entre os mais importantes estão garantir que o método seja configurado corretamente para lidar com o nível de matriz das amostras que estão sendo analisadas, e lidar com sobreposições espectrais.

A tolerância à matriz para qualquer ICP-MS é determinada pela robustez do plasma, que é monitorado usando a razão CeO/Ce. Certifique-se de que as condições do plasma definidas no seu método sejam adequadas para lidar com os tipos de amostra e níveis de matriz a serem analisados. Amostras com matriz com teor de sólidos totais dissolvidos maior precisam de condições de plasma mais robustas (CeO/Ce menores). Realizar a análise com menos robustez que o necessário resultará em problemas a longo prazo, como deposição de matriz, intervalos de manutenção mais curtos, drifts de sinal, falhas de CQ e necessidade de reanálise das amostras.

Verifique o desempenho do método usando materiais de referência padrão

A verificação do desempenho do método através da análise de materiais de referência certificados ou padrão (CRMs/SRMs) é uma boa maneira de determinar se o seu método está produzindo resultados precisos. Existem diversos fornecedores para esses materiais, cobrindo uma ampla gama de tipos de amostras, então você provavelmente encontrará um que esteja próximo à matriz de suas amostras.

Para verificar o preparo de amostras, bem como o desempenho analítico, o material de referência deve passar pelo mesmo processo de preparo que as suas amostras. O material de referência é então adicionado a cada lote de amostras e analisado da mesma forma que as amostras desconhecidas. Se o seu método produz resultados que correspondem aos valores certificados para cada elemento no material de referência, é uma boa indicação de que o preparo de amostra está resultando em boas recuperações. A obtenção de resultados precisos para o material de referência também confirma que a sua calibração está correta.

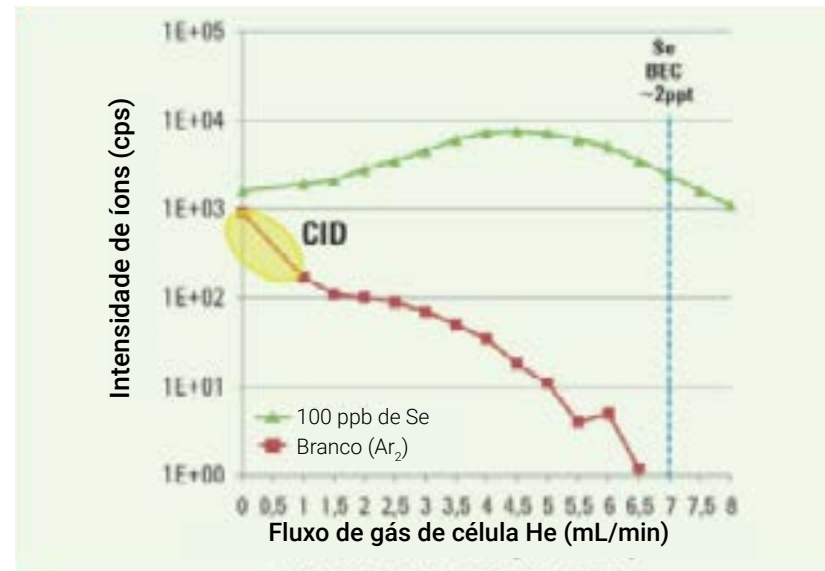
Use o modo hélio para controlar interferências poliatômicas

O controle de interferências poliatômicas é um requisito crítico na maioria dos métodos de ICP-MS. As interferências podem ser problemáticas em aplicações ambientais e alimentares, onde as matrizes de amostra são frequentemente variáveis, complexas e com alto teor de sólidos totais dissolvidos. Os sistemas de ICP-MS Agilent fornecem uma solução simples e confiável para interferências poliatômicas comuns usando células de colisão/reação (CRC) otimizadas para o modo de colisão com hélio (He).

A maioria das células de colisão/reação (CRCs) podem ser usadas no modo de colisão ou reação, embora o modelo da célula possa fornecer melhor desempenho para um dos modos. O modo (colisão ou reação) depende se um gás inerte (como o He) ou um gás reativo (como o H_2 , O_2 , NH_3 etc.) é adicionado à célula. Para análises multielementares de rotina, o modo de colisão (He) é mais universal que qualquer gás de célula reativa, tornando o modo He muito mais adequado para análises multielementares e para tipos de amostra variáveis e desconhecidos.

O modo He usa discriminação de energia cinética (KED) para filtrar íons poliatômicos enquanto permite que os íons atômicos passem pela célula. A KED é um processo físico baseado no fato de que íons poliatômicos (moleculares) têm uma seção transversal maior que íons atômicos de mesma massa. Como resultado, os íons poliatômicos colidem com mais frequência com o gás de célula e perdem mais energia, sendo então rejeitados usando uma tensão de polarização na saída da célula. O modo de colisão com He é eficaz para todas as sobreposições típicas de íons poliatômicos, por isso funciona para a maioria dos elementos e pode ser aplicado a uma ampla gama de tipos de amostra com matrizes complexas e desconhecidas. As interferências poliatômicas comuns da matriz são removidas, permitindo o acesso aos isótopos de interesse de todos os analitos típicos. O modo He também remove as sobreposições poliatômicas comuns em isótopos qualificadores secundários. A medição de isótopos qualificadores aumenta o tempo de análise em alguns segundos, mas permite que você confirme o resultado relatado usando o isótopo primário. O uso de isótopos secundários é recomendado em alguns métodos regulamentados nas indústrias ambiental e farmacêutica, onde isótopos adicionais são usados para fornecer resultados de confirmação.

Usar um único modo hélio no CRC economiza muito tempo, simplificando a configuração do método e reduzindo o tempo de análise entre amostras. Se forem utilizados gases de célula diferente para analitos diferentes, haverá um atraso enquanto a célula é esvaziada e o gás de célula é trocado. Isso adiciona um tempo considerável à análise total, em comparação com o uso de hélio para todos os analitos.



A redução da interferência de Ar_2 no Se é um bom exemplo de como o modo hélio pode diminuir interferências poliatômicas. A uma vazão de hélio de 7 mL/min, o Ar_2 é reduzido a um nível em que a sua contribuição se torna mínima para o sinal de ^{78}Se .

Embora seja eficaz para sobreposições poliatômicas comuns, o modo He não pode resolver sobreposições isobáricas ou interferências com dupla carga. Para níveis de analito muito baixos e sobreposições incomuns, um gás de reação pode fornecer uma remoção mais eficaz de interferências e, portanto, oferecer limites de detecção mais baixos. No entanto, o modo de reação não é geralmente aplicável à análise multielementar no ICP-MS quadrupolo simples. Em um ICP-MS quadrupolo simples, gases de reação podem criar novos erros, por exemplo, a formação de íons produto na reação, causando sobreposições em outros analitos.

A capacidade de controlar a química da reação na célula de colisão/reação é um dos grandes benefícios de um ICP-MS triplo quadrupolo (ICP-QQQ). O ICP-QQQ usa uma etapa de seleção de massa (Q1) adicional para controlar os íons que entram na célula e reagem, eliminando as sobreposições que podem afetar os modos de reação nos instrumentos de quadrupolo simples.

Nota: A US EPA não permite atualmente o uso de gases de célula ao medir água potável usando o método 200.8. Gases de célula são permitidos ao medir outros tipos de amostra, como águas subterrâneas e residuais, onde a matriz mais complexa provavelmente causará interferências poliatômicas, que podem ser removidas pelo modo He.

Correção para interferências com dupla carga

Certas combinações relativamente incomuns de níveis de matriz e analito podem dar origem a interferências de íons com dupla carga que não são removidas usando o modo He. Alguns elementos, incluindo o bário (Ba) e elementos terras raras (REEs), como Nd, Sm e Gd, têm segundos potenciais de ionização relativamente baixos. Isso significa que esses elementos formam uma pequena porcentagem de íons com dupla carga no plasma. As interferências de íons com dupla carga são muito menos problemáticas que íons poliatômicos, mas podem afetar a análise em nível de traços de arsênio e selênio quando uma amostra contém uma concentração relativamente alta de REEs. Se a sua aplicação requer análise em nível de traços de As e Se, a contribuição de REEs com dupla carga pode ser corrigida usando "correção de meia massa", uma ferramenta integrada ao software Agilent ICP-MS MassHunter. Se as suas amostras contiverem Ba ou REEs, o uso da correção de meia massa no seu ICP-MS aumentará a precisão e reduzirá os limites de detecção para As e Se.

Selecione os padrões internos apropriados

Os métodos pré-configurados para aplicações específicas do Agilent 7850 incluem padrões internos (ISTD) predefinidos selecionados para amostras típicas medidas na aplicação. Para novos tipos de amostra e métodos genéricos, a seleção de elementos apropriados do padrão interno ajuda a garantir uma análise precisa e estável. Se os elementos ISTD não forem especificados como parte de um método regulamentado, você pode usar algumas diretrizes simples para ajudá-lo a escolher os elementos adequados, que devem:

- Ser ausentes de suas amostras
- Estar dentro da mesma faixa de massa dos analitos que estarão corrigindo
- Possuir potencial de ionização semelhante aos analitos que estão corrigindo
- Ser quimicamente compatíveis com os elementos do analito e quimicamente estáveis
- Não ser afetados por quaisquer interferências presentes no seu tipo de amostra²
- Não causar interferências nos elementos do analito².

Frequentemente, não é possível encontrar padrões internos que sejam uma combinação perfeita para a massa e o potencial de ionização de todos os analitos, então muitas vezes é necessário balanceá-los. Matrizes de amostra simples, como água potável, muitas vezes podem ser analisadas com sucesso com apenas um padrão interno de massa média. A precisão analítica e a estabilidade em amostras complexas e com matriz com teor de sólidos totais dissolvidos maior podem frequentemente ser melhoradas usando vários padrões internos distribuídos por toda a faixa de massa e com uma variedade de potenciais de ionização.

2. Em um ICP-MS moderno, os últimos dois critérios geralmente podem ser ignorados. Quaisquer sobreposições de íons poliatômicos ou causados por elementos ISTD devem ser removidos usando o modo de células He.



Razão massa/carga: 66

Razão massa/carga: 66

Os filtros de massas do quadrupolo usados em instrumentos ICP-MS separam os íons de acordo com sua razão massa/carga (m/z). Como $^{66}\text{Zn}^+$ e $^{132}\text{Ba}^{2+}$ têm a mesma m/z de 66, um filtro de massas do quadrupolo é incapaz de distingui-los.

É possível encontrar os detalhes completos de como a correção de meia massa remove interferências de íons com dupla carga na visão geral técnica da Agilent: "[Simplificando a correção de interferências de íons com dupla carga com o ICP-MS Agilent MassHunter](#)".

Um ISTD com correspondência próxima com a massa oferece melhor correção em drifts de sinal baseados na massa, enquanto uma combinação próxima no potencial de ionização oferece melhor correção para supressão de ionização. A importância relativa desses fatores dependerá dos tipos de amostra e do ajuste, especialmente da robustez do plasma. Um plasma robusto reduzirá o drift do sinal e a supressão, de modo que a necessidade de combinação de elementos ISTD é reduzida.

Após a definição das atribuições de ISTD e analito-ISTD, eles geralmente podem ser incluídos no método e adicionados no modelo de lote de amostras para as próximas análises.

Conforme discutido em '[Use o modo hélio para controlar interferências poliatômicas](#)', o uso de um ICP-MS com uma célula de colisão/reação otimizada para o modo de colisão com He pode resolver a maioria das interferências poliatômicas, incluindo as presentes ou causadas pelo ISTD. A operação do plasma em condições robustas (baixo CeO) também reduz a formação de íons poliatômicos. O uso dessas duas abordagens como parte do desenvolvimento do método oferece mais opções na seleção de elementos confiáveis do padrão interno.

Uma maneira simples de melhorar a estabilidade química

Por muitos anos, o HNO_3 foi o ácido preferido para o preparo de amostras em análises de ICP-MS. O uso de HNO_3 evita interferências poliatômicas que podem ser formadas com o uso de outros ácidos como H_2SO_4 e HCl. No entanto, a ausência de HCl causa diversos problemas com vários elementos:

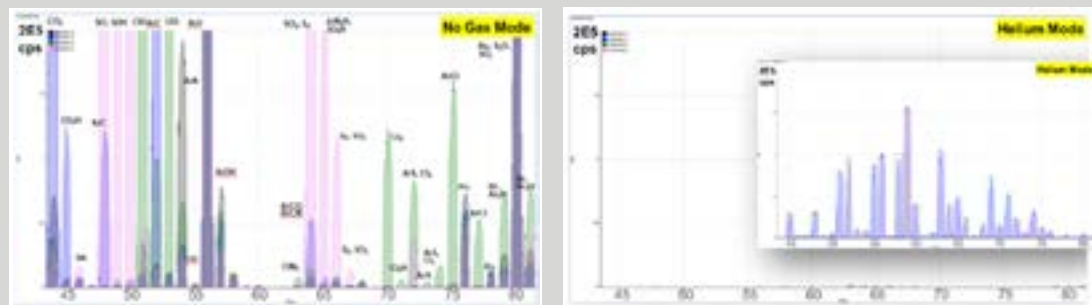
- Fraca eficiência de extração durante o preparo (por exemplo, Sn em extratos de solo).
- Baixa estabilidade para muitos elementos (Hg, Sn, Mo, W, Ag, As, Se, PGMs, REEs).
- Baixa linearidade e estabilidade de diversos elementos em soluções padrão devido à falta de íons/ligantes coexistentes.
- Características lentas de lavagem (estabilização) e enxágue.

O uso de um ICP-MS no modo de colisão com He removerá os íons poliatômicos de Cl, permitindo que você adicione HCl rotineiramente às suas amostras e padrões (mínimo de 0,5%). Isso supera os problemas listados e é uma maneira fácil de simplificar o preparo de amostra e o desenvolvimento de métodos.

Usando o modo de colisão/reação para lidar com sobreposições poliatômicas

Uma vantagem significativa do ICP-MS é o seu espectro simples. Cada elemento que ocorre naturalmente (exceto In) tem pelo menos um isótopo (massa) que é livre de sobreposição direta por qualquer outro elemento. Esses isótopos "livres" são geralmente definidos como os isótopos de preferência para análise de ICP-MS, embora nem sempre sejam os mais abundantes. Na prática, isso significa que a maioria das interferências espectrais que afetam a análise de ICP-MS é devido às sobreposições de íons poliatômicos (moleculares).

Os analistas devem estar cientes de que muitas sobreposições poliatômicas comuns são formadas a partir da matriz de amostras, portanto, as interferências variam com o tipo de amostra e podem ser difíceis de prever. Mas os instrumentos ICP-MS atuais geralmente podem lidar com sobreposições de íons poliatômicos usando uma célula de colisão/reação no modo de colisão com hélio. O efeito do modo He em uma série de íons poliatômicos típicos é ilustrado abaixo.



Esses espectros mostram os íons poliatômicos de background formados a partir de vários componentes comuns da matriz, indicados pela codificação por cores: HNO_3 (cinza), HCl (verde), H_2SO_4 (rosa) e álcool isopropílico (azul). O espectro à esquerda mostra os íons poliatômicos intensos da matriz presentes no modo sem gás, enquanto o espectro à direita mostra a mesma amostra medida no modo de colisão com hélio (He). Todas as interferências poliatômicas são reduzidas a níveis insignificantes no modo He, permitindo uma análise livre de interferências. O espectro em evidência mostra a mesma mistura de matrizes com a adição de 10 ppb dos elementos de transição da primeira linha, também medidos no modo He. Uma boa sensibilidade é mantida para todos os analitos e todos os isótopos correspondem aos modelos teóricos de abundância.

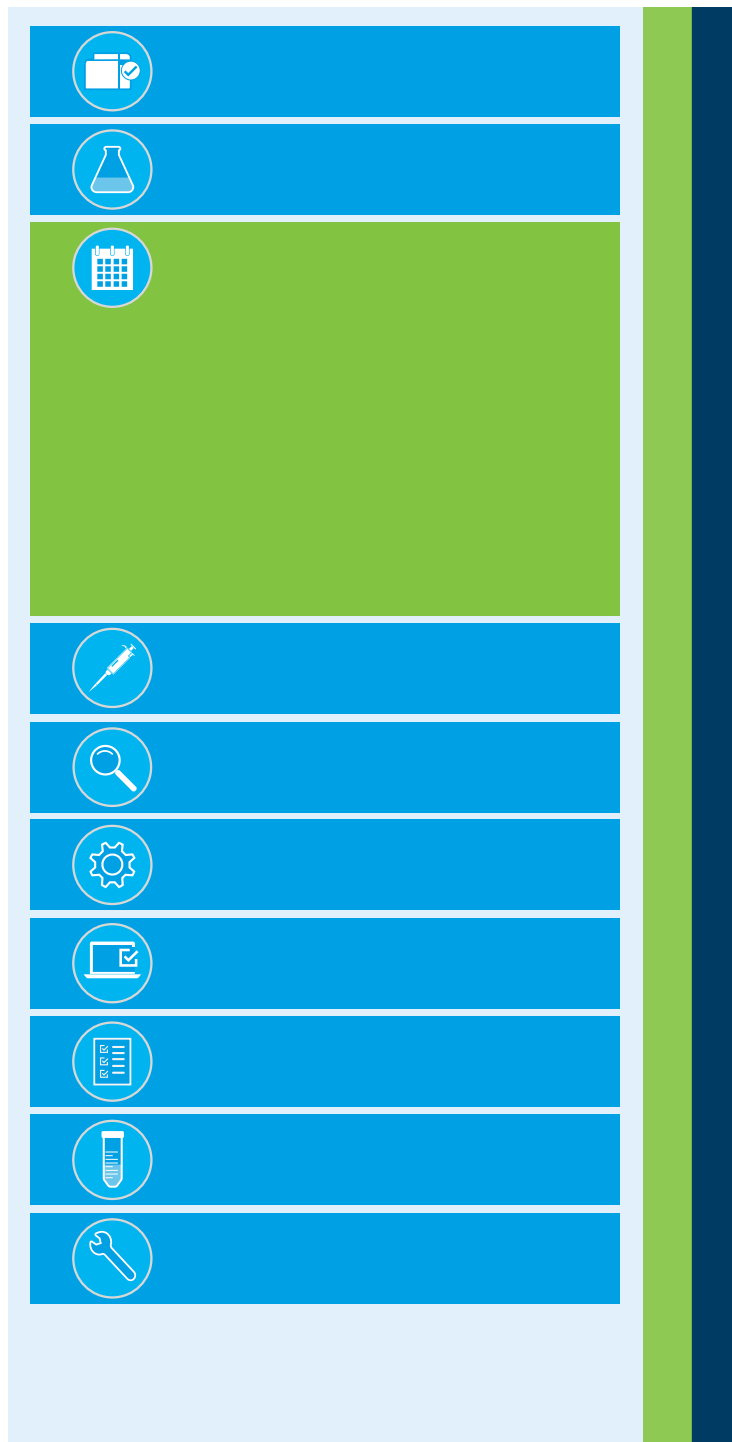
Verificações diárias, limpeza e ajuste

O desperdício de tempo

Quase 10% das chamadas de serviço³ são resultado da não realização da limpeza de rotina. Para alguns laboratórios, é evidente que a melhoria do planejamento da manutenção de rotina ajudaria a evitar a espera desnecessária da chegada de um engenheiro de serviço. Existem seis áreas que os analistas devem considerar para limpeza e manutenção regulares em um ICP-MS:

1. A sonda de amostragem e a tubulação de captação da amostra
2. A tubulação da bomba peristáltica e a tensão do grampo da bomba
3. O nebulizador, a câmara de nebulização, o tubo de transferência e a tocha de plasma
4. Os cones de interface
5. A lente iônica
6. Os filtros de óleo e ar da bomba de vácuo

³ Com base nos dados das chamadas de serviço da Agilent.



As soluções

Evitando problemas no nebulizador

Um nebulizador parcialmente bloqueado causará baixa sensibilidade, baixa precisão e drift de sinal. Os nebulizadores de microfluxo normalmente usados em sistemas de ICP-MS não tolerarão sólidos em suspensão (matéria particulada).

Para ajudar a evitar obstruções do nebulizador:

- Certifique-se de que as amostras sejam digeridas, filtradas ou que qualquer material particulado em suspensão assente antes da análise
- Enxágue por pelo menos 10 minutos com um branco de reagente antes de extinguir o plasma (normalmente configurado no software do instrumento)
- Use apenas lenços sem fiapos
- Use uma ferramenta de limpeza para nebulizador para limpar o nebulizador com o instrumento adequado. Isso removerá qualquer acúmulo de partículas e limpará completamente a ponteira do nebulizador. Você pode comprar um modelo da Agilent usando o part number [G3266-80020](#)

Prevenindo problemas de vidraria (câmara de nebulização, tubulação de transferência e tocha)

Uma câmara de nebulização suja leva a uma precisão insuficiente. A precisão a curto prazo pode ser monitorada por meio de uma corrida programada para verificação de desempenho antes e/ou após a análise, ou revisando a % de RSD para as replicatas da amostra e a precisão a médio prazo pode ser monitorada através do uso de uma solução de CQ, embora isso indique somente que ocorreu um problema, ao invés de impedi-lo.

Uma câmara de nebulização suja ou contaminada leva a uma drenagem incompleta e a uma aspiração irregular do aerossol para o plasma. Este problema pode ser identificado observando como a solução escorre dentro da câmara de nebulização. O líquido deve escorrer uniformemente pela câmara de nebulização como um filme uniforme. Se for possível observar gotículas escorrendo, ao invés de um filme, significa que a câmara de nebulização está suja.

As amostras que contêm muito material orgânico, como óleos, são uma causa comum de problemas de contaminação na câmara de nebulização. A análise de amostras com alto conteúdo orgânico causa variações na drenagem e lavagem insuficiente da câmara de nebulização. O enxágue com uma solução de lavagem, por alguns minutos no final da análise, irá limpar a câmara de nebulização. Alguns laboratórios mantêm um conjunto separado de componentes de introdução da amostra para uso com amostras que contêm um alto nível de material orgânico ou matrizes com alto teor de sal. Esses componentes separados de introdução de amostra podem ser instalados quando necessário, preservando a vida útil do sistema de introdução da amostra usado para amostras mais rotineiras.

Diferentes tipos de câmaras de nebulização possuem diferentes características de lavagem, mas isso não deve ser considerado de forma isolada. Um caminho óptico mais curto e uma gama maior de tamanhos de gotícula em uma câmara de nebulização ciclônica⁴ significam mais fluxos de solução através da câmara de nebulização. Isso pode melhorar a lavagem, mas também aumenta o carregamento da matriz e o nível de óxidos formados no plasma. Isso leva a um plasma menos robusto, má decomposição da matriz, interferências mais altas e menor ionização, o que pode reduzir os benefícios da lavagem.

Inclua a limpeza de vidrarias no seu cronograma de manutenção de rotina. Se disponível, também é útil executar testes de desempenho do instrumento no início e no final da análise de cada dia. Isso permitirá que você monitore facilmente o desempenho do sistema para garantir que o ICP-MS esteja cumprindo com as especificações do fabricante.



A formação excessiva de gotículas dentro da câmara de nebulização é um dos sinais de que ela precisa de limpeza.

4. As câmaras de nebulização ciclônicas não são necessárias para os instrumentos Agilent ICP-MS.

Para ajudar os analistas a gerenciar o seu cronograma de manutenção, a função de informação de manutenção antecipada (EMF) do software Agilent ICP-MS pode ser usada para definir alertas para a realização de tarefas de manutenção de rotina, como a limpeza da câmara de nebulização. Se estiver analisando amostras de óleos, alimentos ou outras amostras de matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos, você pode ajustar os temporizadores EMF para que se adéquem especificamente aos intervalos de manutenção necessários para seus tipos de amostra específicos. Similarmente, ao analisar amostras mais limpas é possível definir o contador para um intervalo mais longo, evitando a perda de tempo com manutenções desnecessárias.

Cuidando da tubulação da bomba

O desgaste da tubulação da bomba é um problema subestimado em muitos laboratórios. Os analistas geralmente mantêm uma tubulação gasta, sem perceber o impacto que ela tem na qualidade dos dados. Não trocar a tubulação da bomba quando necessário pode causar instabilidade de sinal, drift e imprecisões, bem como causar problemas de estabilidade química, como lavagem lenta e carryover de analitos. A substituição da tubulação gasta é uma tarefa de manutenção simples e barata, mas substituir a tubulação da bomba com mais frequência que o necessário aumenta os custos com consumíveis e desperdiça tempo.

Conexões com vazamento, tensão incorreta e bolhas de ar são problemas que podem ocorrer com a falta de manutenção na tubulação de captação e da bomba. Analistas trabalhando sob pressão podem ocasionalmente esquecer de fixar novamente a tubulação da bomba peristáltica antes de iniciar a corrida de uma amostra ou até mesmo instalar a tubulação da bomba de drenagem ao contrário.

Tubos da bomba peristáltica desgastados, com vazamento ou desajustados causarão baixa sensibilidade e drifts durante a análise, pois a eficiência de bombeamento dos tubos desgastados muda com o uso. Tanto a precisão quanto o drift podem ser monitorados com soluções de CQ, mas elas muitas vezes ocorrem em intervalos de 30–40 minutos, portanto, esperar a solução de CQ falhar para identificar e resolver um problema desperdiça muito tempo, especialmente pela necessidade de reanálise das amostras medidas desde o último CQ válido.

A manutenção de rotina regular evita a ocorrência de problemas no tubo da bomba peristáltica. Verificar a elasticidade, arredondamento, conexão e tensão do tubo no início de cada dia ou após um certo número de amostras, é importante e, em caso de dúvida sobre a condição do tubo, realize a troca. As verificações regulares reduzem o risco de precisar reanalisar amostras devido a problemas na tubulação da bomba. Também é uma boa ideia pré-condicionar a nova tubulação antes do uso. Ao instalar uma nova



Verificações regulares do tubo da bomba peristáltica quanto a desgaste, descoloração, flexibilidade e arredondamento ajudam a garantir que a amostra seja aplicada no nebulizador de maneira uniforme e consistente, sem pulsação.

tubulação, certifique-se de que ela esteja esticada uniformemente sobre os roletes da bomba e não aperte demais a tubulação. Ajuste a pressão na tubulação para fornecer um fluxo de amostra uniforme e suave, e passe a solução em branco através da nova tubulação por alguns minutos para limpar e condicionar a superfície interna.

A maioria dos instrumentos possui a função de rotação da bomba em velocidades extremamente baixas enquanto o instrumento está em espera, por exemplo, após a finalização de uma corrida sem supervisão realizada durante a noite. Isso impede que a tubulação forme seções achatadas onde ela se assenta nos roletes da bomba. Certifique-se de utilizar esta função se o seu ICP-MS não estiver sendo usado constantemente.

A função de informação de manutenção antecipada do Agilent ICP-MS 7850 pode ser usada para alertar o analista para a necessidade de realização de tarefas de manutenção da tubulação. Por exemplo, um alerta EMF pode ser configurado para lembrar o analista de verificar ou trocar a tubulação da bomba em uma frequência baseada no tempo ou na amostra. O contador de alerta pode ser definido com um valor adequado ao tipo de matriz de amostras. Se estiver analisando soluções diluídas de ácido nítrico/clorídrico, o contador pode ser definido para alertar após 2000 a 3000 amostras. Caso esteja usando uma concentração de ácido mais alta, pode ser necessário definir o contador de alerta para um número mais baixo, por exemplo, a cada 1000 amostras.

Para tipos de amostra atípicos, também deve-se considerar o tipo de tubulação da bomba usado. A tubulação de captação de amostra precisa ser quimicamente resistente à matriz da amostra, portanto, as soluções orgânicas e aquosas geralmente precisam de diferentes tipos de tubulação da bomba. O PVC funciona bem para a maioria das matrizes aquosas e ácidas, mas não é adequado para uso com a maioria dos solventes orgânicos. O PVC se degrada rapidamente quando exposto a muitos solventes orgânicos, chegando ao ponto de não bombear de forma correta e até mesmo parar de funcionar completamente. Muitos laboratórios que analisam solventes orgânicos evitam totalmente o uso da tubulação da bomba e usam a autoaspiração para transportar a amostra ao nebulizador. A verificação regular da elasticidade do tubo é uma tarefa fácil de monitoramento. Conforme o tubo se degrada, ele endurece, estica e perde elasticidade.

Em última instância, correr uma solução de enxágue através do instrumento, soltar a tubulação e desconectá-la da bomba (para que não fique mais esticada sobre os roletes da bomba) é uma boa prática se o instrumento não estiver operando amostras sem supervisão. Essas ações prolongarão a vida útil da tubulação da bomba. Se você deixar a sua matriz de amostra nos tubos durante a noite, sua amostra pode sofrer lixiviação na tubulação e causar contaminação nas primeiras amostras corridas no dia seguinte, além de degradação acelerada da tubulação.

Normalmente, a tubulação da bomba gasta causará um aumento na % de RSD, bem como uma lavagem deficiente e ruídos químicos de background. Um aumento no RSD do sinal medido pode ocorrer por diversos motivos, mas o ICP-MS pode alertá-lo sobre o potencial problema pela sinalização de resultados que excedem um limite de RSD definido pelo usuário. Essas sinalizações são exibidas usando a formatação condicional de outlier (OCF) na tabela de resultados do Agilent 7850, por exemplo. Se um alerta for disparado, você terá a oportunidade de corrigir o problema antes que muitas amostras sejam concluídas e precisem ser reanalisadas após a troca da tubulação da bomba.

Cuidando dos cones de interface e lentes iônicas

A deposição de matriz nos cones de interface e em lentes iônicas sujas pode causar baixa sensibilidade, baixa precisão a longo prazo e sinal de background elevado.

Sensibilidade reduzida e sinais de background aumentados são perceptíveis nas verificações de desempenho do instrumento diárias que a maioria dos laboratórios executa. Você pode inspecionar visualmente os cones rapidamente se os resultados de desempenho indicarem que pode haver um problema. Uma lupa pode ser útil para verificar de perto a superfície do cone. Verifique se há acúmulo de matriz na ponta e se há algum dano ou alargamento do orifício.

Caso esteja analisando matrizes com alto teor de sólidos totais dissolvidos, os depósitos de matriz nos cones de interface acontecerão mais rapidamente. Essa é uma das razões pela qual as condições de plasma mais robustas (CeO/Ce inferior) são usadas para matrizes mais complexas, para garantir que a matriz seja decomposta da forma mais completa possível. Com análises de rotina de matrizes com alto teor de sólidos totais dissolvidos, é aconselhável verificar os cones a cada 500–1000 amostras e, se houver depósitos aparentes, remover os cones e colocá-los no ultrassom com água. Seque os cones e reinstale-os no instrumento. Tenha em mente que o condicionamento é benéfico para cones limpos, garantindo a estabilidade nas próximas corridas. Após limpar os cones ou conectar um novo conjunto, será benéfico condicioná-los novamente aspirando uma matriz de amostra, como água mineral ou um padrão de matriz, como EPA ICS, durante 10 a 15 minutos.

É recomendado limpar os cones se estiver medindo tipos de amostra diferentes onde um elemento que está em abundância na primeira corrida está em nível de traços na segunda. Em alguns casos, pode até ser benéfico usar diferentes conjuntos de cones dedicados separados para tipos de amostra muito incompatíveis. Esta sugestão também pode ser aplicada a outros componentes do sistema de introdução de amostra.

Bombas

A frequência necessária para trocar o óleo da bomba e os filtros de névoa de óleo dependerá do tipo de amostra que você mede normalmente. A análise de amostras de matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos ou o uso de condições de plasma que não fornecem decomposição adequada da matriz da amostra resultará na necessidade de manutenção mais frequente da bomba.

Reduzindo a frequência de ajuste do instrumento

Uma maneira simples de reduzir a necessidade de realizar novamente o ajuste do instrumento ao correr amostras de matrizes com alto teor de sólidos dissolvidos é usar um plasma robusto (de alta energia). A alta energia do plasma irá decompor a matriz de modo que ela não seja depositada nos cones de interface, onde poderia causar drift do sinal, o que por sua vez leva à necessidade de realizar novamente o ajuste do instrumento.

Usando verificações incorporadas de integridade do instrumento

Muitos instrumentos ICP-MS possuem sensores e contadores para alertar quando as tarefas de manutenção são necessárias. Consulte ['Realizando corretamente a manutenção preventiva'](#).

Preparo de padrão/amostra

O desperdício de tempo

O preparo de amostras e padrões foi votada como a atividade que mais gasta tempo para a análise de ICP-MS na enquete online. Os analistas geralmente precisam preparar amostras em várias diluições e usar diferentes níveis de calibração para corresponder à faixa de concentração esperada de cada elemento. Não é nenhuma surpresa que o preparo de amostras consume muito tempo. Erros durante o preparo, varredura de amostras para avaliar níveis de matriz, falhas de CQ e reanálise de amostras após resultados acima da faixa trazem ainda mais trabalho.



As soluções

Prevenindo problemas de calibração

Problemas de calibração são uma causa comum de erros analíticos. Muitas vezes vemos analistas com dificuldades para descobrir o que há de errado com os seus resultados e após algum tempo perceberem que foi causado por um simples erro durante o preparo do padrão. Pode ser uma pipeta descalibrada, contaminação por equipamento limpo incorretamente, problemas de estabilidade química ou a seleção accidental da solução estoque errada.

Eliminar o erro humano é a chave para reduzir os erros de calibração, portanto, oferecer treinamento e documentação eficientes podem ajudar muito a garantir que seu laboratório não sofra com esses problemas.

Órgãos reguladores como a US EPA estão promovendo boas práticas analíticas. Os métodos regulamentados possuem controle de qualidade (CQ) integrados que visam prevenir ou identificar erros de calibração. Por exemplo, muitos métodos da US EPA para amostras ambientais incluem uma solução de verificação de calibração inicial (ICV) e uma verificação de calibração contínua (CCV). Esses padrões de controle de qualidade, que são preparados de uma fonte diferente dos estoques de calibração, fornecem uma verificação independente sobre a validade da calibração. Os instrumentos modernos normalmente fornecem modelos de métodos que predefinem esses tipos de padrões de controle de qualidade, juntamente com verificações e ações de CQ apropriadas, simplificando a configuração do método. Esses tipos de medidas de controle de qualidade também podem ser usados para garantir a precisão das calibrações para métodos não regulamentados.

Usar um instrumento com uma ampla faixa de medição linear também ajuda a reduzir o tempo e o esforço despendidos na configuração das calibrações. Ter uma resposta linear em uma ampla faixa de concentração significa que você pode preparar um único conjunto de calibração uniforme, ao invés de precisar preparar calibrações personalizadas para atender a diferentes níveis de elementos principais em diferentes tipos de amostra. Você será capaz de medir níveis em ppb de um elemento em uma amostra e, em seguida, níveis em % do mesmo elemento na próxima amostra, usando a mesma calibração. Isso economiza muito tempo, em comparação à necessidade de preparar diferentes conjuntos de calibração para cada conjunto de tipos de amostra.

Prevenindo erros de medição acima da faixa

Um erro de medição acima da faixa ocorre quando a leitura de uma amostra está além da faixa do detector ou acima do padrão de calibração mais alto para o analito. Se o plasma e o detector forem capazes de tolerar altos níveis de concentração, erros de medição acima da faixa podem ser evitados com o preparo de um padrão de alta concentração como seu ponto de calibração superior. Com um detector de faixa dinâmica de 10 ou 11 ordens, seu o padrão mais alto pode ser de até centenas de ppm para elementos que você espera que estejam presentes em níveis elevados nas suas amostras. Esta calibração estendida é uma segurança contra resultados de análise de amostra acima da faixa. A prevenção de tais erros de medição acima da faixa evita o desperdício de tempo de ter que diluir e medir novamente as amostras.

Alguns analistas preparam rotineiramente várias diluições de cada amostra para garantir que elementos principais e em nível de traços estejam dentro da faixa do detector. Uma solução menos diluída é preparada para a análise de analitos em nível de traços e uma solução mais diluída é usada para medir os analitos principais. O Agilent 7850 é um instrumento que pode praticamente eliminar a necessidade de diluição adicional de tipos normais de amostra ICP-MS usando um sistema de introdução com alto teor de matriz (UHMI). A UHMI dilui o aerossol de amostra conforme ele passa da câmara de nebulização para a tocha, eliminando diluições manuais demoradas e evitando a despesa de um diluidor automatizado convencional de líquidos. Com UHMI, o 7850 pode tolerar uma variedade de matrizes de amostra contendo até 25% de sólidos totais dissolvidos (STDs), sem a necessidade de diluição da amostra para um nível-alvo de STD. As configurações de diluição do aerossol são calibradas e armazenadas, fornecendo uma gama de fatores de diluição pré-configurados que podem ser selecionados dependendo do tipo ou tipos de amostra a serem medidos.



O sistema de introdução com alto teor de matriz (UHMI) da Agilent lida facilmente com matrizes de amostras difíceis com até 25% de sólidos totais dissolvidos (STDs). O uso da UHMI reduz o tempo de preparo da amostra e os erros, além de fornecer melhor estabilidade a longo prazo para a análise.

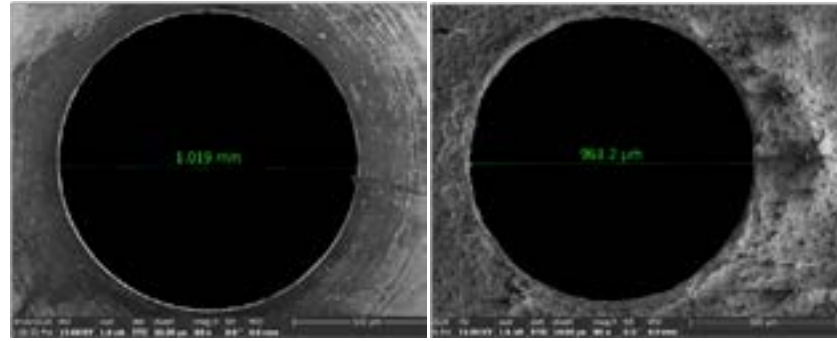
Usar um ICP-MS com alta tolerância a altos sólidos dissolvidos significa que você pode usar uma abordagem padrão para o preparo de amostras, por exemplo, usar um processo de preparo de amostra de ICP-OES existente para o ICP-MS também. Para economizar ainda mais tempo, um método de ICP-MS otimizado geralmente poderá medir todos os elementos nos níveis exigidos em uma única corrida (elementos principais, em nível de traços, de hidreto e Hg). Isso elimina a necessidade de preparar amostras para as diferentes técnicas analíticas que você já pode ter usado anteriormente para medição de elementos principais ou hidretos e mercúrio. Por exemplo, alguns laboratórios usam espectrometria de absorção atômica ou ICP-OES para medir elementos em altas concentrações e GFAAS ou ICP-MS para elementos em nível de traços. Uma técnica adicional separada, como fluorescência atômica, pode ser usada para elementos únicos, como Hg, que geralmente são considerados impossíveis de analisar em um ICP-MS. Obter todos os dados elementares de uma corrida de amostra em apenas uma técnica economiza muito tempo, reduz erros e possibilidades de contaminação e simplifica os serviços de laboratório, utilitários, consumíveis e até mesmo o treinamento da equipe.

Evitando a necessidade de adequar o padrão à matriz

Quando amostras de matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos são analisadas por ICP-MS, a supressão do sinal pode ocorrer se a energia do plasma for muito baixa. O plasma deve ter energia suficiente para decompor totalmente a matriz e ionizar os elementos do analito. A supressão do plasma resulta em um sinal mais baixo (e, portanto, uma concentração medida mais baixa) para elementos do analito em amostras de matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos.

Uma abordagem para lidar com a supressão da matriz é tentar combinar a matriz dos padrões de calibração com a das amostras. Existem vários problemas com essa abordagem, incluindo o fato de que o analista precisa conhecer a matriz da amostra com antecedência, o que nem sempre é prático em laboratórios que executam lotes mistos de alimentos ou de amostras ambientais. Fazer a combinação de matrizes entre padrões e matrizes equivalentes para as suas amostras é uma tarefa tediosa e demorada e pode até exigir a varredura das amostras antes da análise. Você pode evitar a necessidade de combinação de matrizes usando um plasma mais "robusto". Um plasma robusto é aquele que opera em um alto nível de energia. A alta energia permite que o plasma decomponha a matriz e ainda tenha energia para gerar um nível consistente de íons de analito, mesmo se o nível da matriz variar.

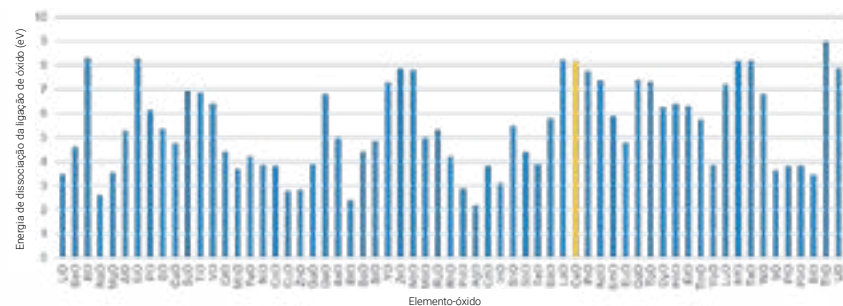
A robustez do plasma também é essencial para a estabilidade e a tolerância à matriz a longo prazo. Se o plasma não tiver energia suficiente para decompor a matriz, parte da matriz será depositada no cone de



As imagens ampliadas do orifício de um cone de amostragem do ICP-MS ilustram o efeito da análise de amostras com alto teor de sólidos totais dissolvidos. A imagem à direita mostra o cone após a análise da amostra, com depósitos de matriz causando alterações microscópicas no tamanho e formato do orifício.

interface do instrumento. Esses depósitos mudam o formato do orifício do cone, proporcionando menor sensibilidade e mais drift de sinal. O efeito é mais evidenciado para amostras que contêm um alto nível de minerais "refratários" (alto ponto de fusão), como óxidos de Al, Mg, Si e Ca.

Se você costuma medir amostras de matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos ou amostras de matrizes variadas, usar um instrumento com um plasma robusto é essencial. A robustez do plasma do ICP-MS é geralmente monitorada usando a razão CeO^+ , medida usando a intensidade de CeO^+ comparada à de Ce^+ . Uma razão baixa de CeO^+ (<1,5%) indica que o plasma tem energia suficiente para dissociar o íon molecular CeO fortemente ligado. Um plasma com uma razão CeO baixa oferece melhor decomposição da matriz e de outros íons poliatômicos, portanto, as interferências são menores e as amostras de matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos podem ser analisadas por mais tempo e com menos drift. Você também não precisará calibrar e medir novamente as amostras devido a falha de seus CQs devido ao drift.



Se um plasma é robusto o suficiente para quebrar a forte ligação Ce-O (mostrada em amarelo), então a energia do plasma é alta o suficiente para dissociar íons de óxido potencialmente interferentes. Por esse motivo, a razão CeO^+/Ce^+ é usado como uma medida de robustez do plasma.

Evitando problemas de estabilidade química

A instabilidade química pode causar problemas analíticos, como lavagem lenta, carryover da amostra, padrões internos instáveis e calibrações não lineares, entre outros problemas. Historicamente, os analistas de ICP-MS frequentemente tiveram que lidar com questões de estabilidade química. Isso se deve à combinação do uso do ICP-MS para a análise de múltiplos elementos, muitas vezes incompatíveis, e analistas trabalhando para evitar a criação de interferências espectrais.

Quanto mais analitos são medidos simultaneamente usando ICP-MS, em comparação com técnicas tradicionais como GFAAS, maior a chance de elementos quimicamente incompatíveis serem medidos juntos. Os primeiros usuários de ICP-MS rapidamente decidiram usar apenas o ácido nítrico para digestão e estabilização de amostras. O ácido nítrico (HNO_3) não contribui com nenhuma interferência espectral adicional no ICP-MS, uma vez que H, N e O já são contribuições da água na amostra e do ar ao redor do plasma. Outros ácidos, como o clorídrico (HCl) ou o sulfúrico (H_2SO_4), passaram a ser evitados, pois os altos níveis de Cl e S causaram numerosas sobreposições de íons poliatômicos adicionais no espectro de ICP-MS.

No entanto, evitar o HCl criou novos problemas, pois muitos elementos não são solúveis ou estáveis apenas em ácido nítrico. Agora os instrumentos Agilent ICP-MS permitem a adição de rotina de HCl para a estabilidade da amostra/analito, uma vez que as interferências poliatômicas com Cl são tratadas com eficácia usando a célula de colisão/reação padrão no modo hélio. Na verdade, o modo hélio no Agilent 7850 oferece controle eficaz e confiável de todas as interferências baseadas em matrizes comuns encontradas em aplicações típicas de ICP-MS. Observe que, atualmente, o método US EPA 200.8 não permite o uso do modo hélio para medição de água potável. Esse modo é permitido para medição de outros tipos de água, como águas subterrâneas e residuais. A água potável é uma matriz relativamente simples, portanto a medição é menos afetada pelas interferências poliatômicas removidas pelo modo hélio.

A adição de rotina de HCl às amostras para análise de ICP-MS é uma maneira rápida e fácil de eliminar a maioria dos problemas de estabilidade química e obter resultados precisos. A adição de HCl também corrigirá os problemas de lavagem e problemas de estabilidade associados à análise de mercúrio. Não será preciso preparar uma amostra separada ou analisar Hg com uma técnica diferente, então o fluxo de trabalho geral é muito mais simples.

Prevenindo problemas de contaminação

Práticas de laboratório inadequadas podem levar a problemas de contaminação para qualquer técnica analítica, mas a contaminação pode ser mais aparente para componentes em nível de traço analisados por ICP-MS. Caso você já tenha trabalhado com outras técnicas de espectroscopia atômica antes do ICP-MS, é preciso estar ciente da diferença considerável na sensibilidade de medição entre ICP-MS e, por exemplo, espectroscopia atômica ou ICP-OES. Considerações semelhantes se aplicam ao migrar métodos de uma técnica monoelementar, como AAS chama ou AAS de forno de grafite (GF) para um método multielementar de ICP-MS. Enquanto os padrões monoelementares precisam ser certificados apenas para a concentração do elemento-alvo, os padrões para análise multielementar (ICP) também precisam ser certificados como livres de outros elementos. Misturar diversos padrões AAS para realizar a análise de ICP-MS pode levar a erros devido à presença de outros elementos, como contaminantes, presentes nos padrões monoelementares.

Para manter limites de detecção baixos e consistentes, pode ser necessário ajustar sua abordagem durante o enxágue, uso da pipeta, sistemas de água e qualidade de ácido/reagente. Por exemplo, você pode estar fazendo uma digestão ácida em um recipiente de microondas. Se o recipiente de microondas não for limpo corretamente entre as amostras, poderá haver contaminação da próxima amostra devido ao carryover, causando resultados imprecisos.



Muitos amostradores automáticos, como o Agilent SPS 4 mostrado aqui, podem ser equipados com uma tampa para reduzir a exposição das suas amostras a fontes de contaminação dentro do laboratório.

A contaminação causada pela limpeza inadequada pode ser detectada incluindo um branco de preparo em cada lote de amostras. Um branco de preparo é uma solução de branco que foi submetida ao mesmo processo de preparo de amostras que as suas amostras. Ao definir um limiar de CQ para o branco de preparo, qualquer contaminação será sinalizada ao ser analisada durante a corrida.

Observe que os níveis de contaminação devem ser considerados relativamente aos limites de relatório exigidos, não à capacidade da técnica analítica. O ICP-MS pode medir a maioria dos elementos em níveis de ng/L (ppt). Porém, a contaminação em nível de ppt não é relevante para medições e relatórios de analitos em nível de ppb ou acima, como é o caso de muitas aplicações comuns.

A contaminação também pode afetar o sistema de introdução de amostra do ICP-MS, causando carryover do sinal de uma amostra analisada anteriormente. Um nível excepcionalmente alto de um analito em uma ou mais amostras do lote de amostras pode causar contaminação da(s) próxima(s) amostra(s). Esse efeito de carryover é particularmente perceptível para elementos com alta adsorção ou persistentes, como mercúrio, boro, molibdênio, tungstênio e tálio. Esses elementos aderem nas superfícies do sistema de introdução de amostra, causando resultados incorretos nas amostras seguintes. Usar uma mistura de ácido otimizada para amostras e padrões pode ajudar a reduzir o carryover, por exemplo, incluindo 0,5% de ácido clorídrico, bem como o ácido nítrico usual. Da mesma forma, um programa de enxágue de vários estágios, em que a sonda do amostrador automático é enxaguada em uma solução básica de enxágue seguida por um enxágue ácido, pode ajudar a eliminar os elementos viscosos da introdução da amostra.

As funções de enxágue automatizadas que monitoram o sinal durante o ciclo de enxágue podem ajudar a prevenir a contaminação cruzada. O instrumento Agilent 7850 inclui um recurso de enxágue inteligente que bombeia automaticamente a solução de enxágue até que o sinal dos elementos selecionados caia abaixo de um limite definido. O uso de uma válvula seletora também pode ajudar, minimizando a exposição causada pela matriz de amostras ao sistema de introdução de amostra.

Caso se depare com uma amostra completamente desconhecida, ou que possua cor ou cheiro estranho, vale a pena realizar uma aquisição semiquantitativa. Isso permitirá que você verifique quais elementos estão presentes na amostra e quais são suas concentrações aproximadas. O Agilent 7850 possui uma função chamada IntelliQuant que realiza uma análise semiquantitativa de varredura rápida em cada amostra de um



Use um dispensador de ácido ao invés de pipetas para reduzir o risco de contaminação.

lote desconhecido, adicionando apenas 2 segundos ao tempo de análise normal. Os dados do IntelliQuant podem ser usados para avaliar se as configurações do instrumento ou de preparo de amostras precisam ser otimizadas ainda mais para os próximos lotes com amostras semelhantes.

As boas práticas de laboratório também podem reduzir o risco de contaminação do ambiente do laboratório. Evite a contaminação da amostra por poeira no ar, realizando todo o preparo e manuseio da amostra em uma 'bancada limpa'. Geralmente, em uma bancada do tipo capela com sistema de filtração HEPA. Procure reduzir o número de etapas de manuseio da amostra, como diluições, pois cada etapa adiciona uma possível fonte de contaminação.

Reduzir quaisquer atividades que gerem poeira/partículas também é essencial, por exemplo, usando luvas nitrílicas sem pó e removendo equipamentos que criam poeira (como impressoras e resfriadores de água) do laboratório.

Aqui estão alguns pontos importantes a serem considerados para reduzir o risco de contaminação:

- Reagentes e instrumentos do laboratório que entram em contato com as soluções de amostra podem causar contaminação. Os vials e ponteiros da pipeta devem ser isentos de metal (evite ponteiros de pipetas coloridas ou tampas de vial, por exemplo).
- NUNCA use materiais de laboratório de vidro para análise de elementos em nível de traços em amostras aquosas ou ácidas. O vidro contém altos níveis de diversos elementos que serão extraídos e contaminarão as suas soluções.
- A qualidade da água ultrapura (UPW) e de ácidos para estabilização ou diluição da amostra é crítica. Recomenda-se o uso de purificador de água de laboratório que forneça uma qualidade final de $>18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, juntamente com ácidos e reagentes ultrapuros.
- Use dispensadores de frascos para ácido ao invés de pipetas caso precise adicionar o mesmo ácido a um grande número de amostras.
- Certifique-se de usar os padrões para ICP-MS, não os padrões para espectrometria de absorção atômica. Os padrões ICP-MS são certificados para níveis mais baixos de contaminantes, portanto você não estará introduzindo outros elementos em suas soluções padrão.
- Não pipete diretamente do padrão original ou do recipiente de ácido. Decante em um copo de plástico limpo. Não devolva a solução não usada ao recipiente original.
- Armazene as suas soluções padrão corretamente e descarte as que estiverem vencidas.

Reduzindo as etapas de transferência

Outra maneira de simplificar e acelerar o preparo de amostras é reduzir o número de etapas de transferência conforme avança pela digestão, diluição, filtração e análise.

Alguns laboratórios fazem a digestão da amostra no mesmo tubo que usam no amostrador automático. Com um digestor de microondas ou um sistema de digestão de amostra "hot block", o tubo em que a amostra foi digerida pode ser transferido diretamente para racks do amostrador automático para análise. Isso elimina a etapa de transferência de amostra, reduz as chances de contaminação eliminando um recipiente adicional e reduz a probabilidade de as amostras serem misturadas acidentalmente.



O sistema de filtração Agilent FilterMate permite digerir, filtrar e analisar amostras usando o mesmo tubo. Eles são compatíveis com sistemas de digestão "hot block", mas não são adequados para uso em sistemas de digestão por microondas.

Varredura de amostras antes da análise

O desperdício de tempo

Os laboratórios contratados ou outros que recebem amostras de composição desconhecida podem desejar fazer a varredura das amostras antes da análise ou ao configurar o método para novos tipos de amostra. A varredura de amostras já foi comum em novos laboratórios de ICP-MS, seja usando uma técnica diferente, como ICP-OES, ou analisando amostras altamente diluídas no ICP-MS. Em ambos os casos, significa correr a amostra duas vezes; seja realizando a varredura de amostras representativas de um lote ou, no pior dos casos, análise de cada amostra duas vezes, o que é uma tarefa muito demorada.

As melhorias no ICP-MS, como a tolerância à matriz, faixa dinâmica do detector e capacidade de resolver as interferências baseadas na matriz mais comuns, tornaram a varredura de rotina redundante em laboratórios que usam instrumentos ICP-MS modernos. Mas os usuários de alguns sistemas ICP-MS ainda contam com a varredura de novos tipos de amostra para otimizar a configuração do método. O método US EPA 200.8, que antecede muitos desenvolvimentos recentes de ICP-MS, como células de colisão/reação, recomenda que uma análise semiquantitativa seja realizada para verificar amostras novas ou incomuns para elementos em alta concentração. A varredura pode ser usada para orientar a diluição da amostra, para identificar possíveis problemas durante o preparo de amostras e identificar potenciais fontes de interferências, as quais podem ser tratadas com alterações no método analítico. Se a varredura for considerada apropriada, como os laboratórios podem garantir que ela forneça as informações mais úteis e tenha um impacto mínimo na produtividade do laboratório?



As soluções

Avalie se a varredura é necessária ou útil para o seu instrumento e tipos de amostras

A necessidade da varredura pode ser praticamente eliminada se o ICP-MS puder lidar com os tipos de amostra presentes nas condições operacionais padrão. Isso normalmente significa ter um plasma robusto o suficiente para lidar com níveis de matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos, faixa dinâmica suficiente para medir os elementos principais e um método confiável para remover interferências comuns da matriz. O Agilent 7850, por exemplo, usa um sistema de introdução de com alto teor de matriz com diluição de aerossol variável para ampliar a tolerância à matriz para até 25% de sal. O modo hélio na célula de reação/colisão remove as interferências mais comuns sem exigir configurações específicas de amostra ou de elemento (consulte ['Use o modo hélio para controlar interferências poliatômicas'](#)). Finalmente, a ampla faixa dinâmica do instrumento permite a medição dos elementos principais e secundários na mesma análise, portanto, não há necessidade de preparar duas diluições diferentes de cada amostra.

Maneiras rápidas de verificar amostras

Mesmo com configuração e método otimizados de ICP-MS, pode haver algumas situações em que um laboratório recebe um novo tipo de amostra realmente desconhecida ou incomum. Nesses casos, o recurso de varredura rápida pode economizar tempo, evitando problemas que podem surgir quando matrizes inadequadas são acidentalmente introduzidas no instrumento. Alguns instrumentos de ICP-MS incluem uma capacidade de realizar análises semiquantitativas para fornecer concentrações aproximadas de todos os elementos da amostra. Por exemplo, os instrumentos ICP-MS Agilent incluem a função IntelliQuant. O IntelliQuant realiza uma varredura rápida de massa total em modo hélio para determinar as concentrações de todos os elementos na amostra, bem como o nível total de sólidos dissolvidos. Os resultados semiquantitativos do IntelliQuant podem ser apresentados como um mapa de intensidade na tabela periódica (conforme mostrado abaixo), para que as concentrações relativas de cada elemento sejam visualizadas facilmente e a comparação de diferentes amostras no lote possa ser realizada.

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					



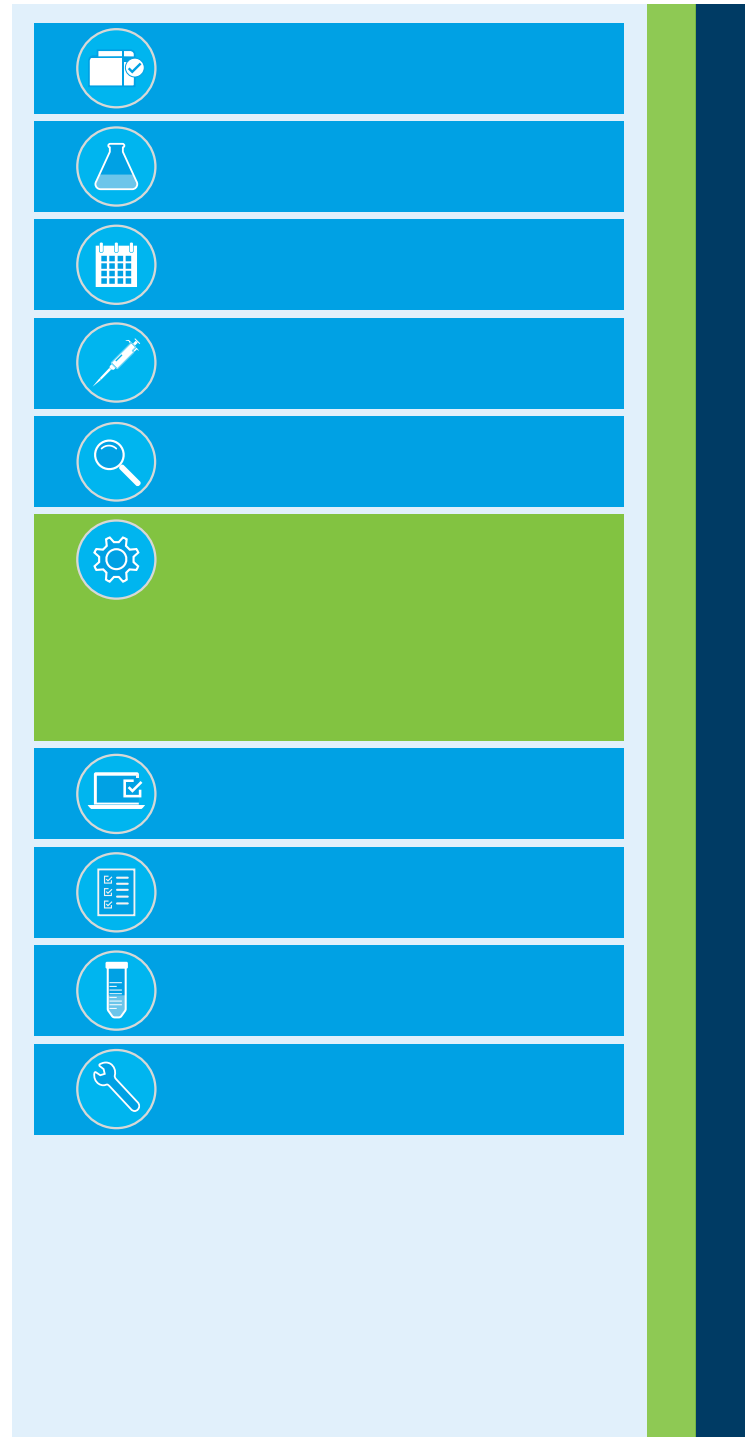
Configuração da sequência de amostra

O desperdício de tempo

A configuração da sequência de amostra consiste em:

1. Configurar o instrumento e acender o plasma
2. Avaliar o desempenho do instrumento e corrigir quaisquer problemas
3. Criar ou modificar detalhes do lote
4. Realizar o ajuste e a calibração, se necessário
5. Carregar o amostrador automático
6. Preparar ou importar a lista de amostras e definir as soluções de CQ necessárias

Em cada uma dessas etapas, existem atividades potencialmente improdutivas e maneiras de agilizar as operações.



As soluções

Use as verificações normais de desempenho do seu instrumento

Um atraso comum ao configurar o ICP-MS para analisar o primeiro lote de amostras do dia é acender o plasma, permitir que o instrumento aqueça, executar as verificações normais do sistema e só então encontrar um problema de desempenho que deve ser corrigido antes de poder dar continuidade às análises. Isso geralmente requer que você apague o plasma e espere o sistema esfriar antes de iniciar uma ação corretiva.

Ao programar uma verificação de desempenho para ser executada automaticamente após o final de uma análise durante a noite, é possível identificar e corrigir quaisquer problemas antes de acender o plasma no início do primeiro lote de amostras do dia seguinte.

Para obter mais informações sobre como identificar e corrigir problemas comuns, consulte '[Manutenção e tempo de inatividade do instrumento](#)' para obter informações.

Lidando com amostras novas ou incomuns

Dependendo do instrumento que está sendo usado, pode ser necessário ajustar as configurações do método no caso de recebimento de amostras diferentes daquelas que normalmente analisa.

Ser capaz de lidar com amostras incomuns sem a necessidade de muitas alterações nas configurações do método padrão economiza muito tempo, mas requer alguns recursos específicos do ICP-MS.

- O ICP-MS pode precisar analisar uma gama de amostras de matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos, portanto, a robustez do plasma é uma consideração importante.
- Com amostras desconhecidas e variáveis, os elementos majoritários podem dar origem a novas e inesperadas sobreposições espectrais, portanto, ter uma facilidade como o modo de colisão He para remover íons poliatômicos ajuda a garantir que os resultados sejam precisos.
- Amostras desconhecidas podem conter níveis mais altos do analito de interesse que o previsto, e por isso, um ICP-MS com uma ampla faixa dinâmica pode ajudar a garantir que resultados válidos sejam obtidos, ao invés de relatar resultados acima da faixa que precisarão ser reanalisados.

Simplificando a adição de informações de lote de amostras

Instrumentos modernos de ICP-MS podem simplificar a configuração para análise de amostra de diversas formas:

- Através da medição de elementos majoritários e secundários em uma corrida. No momento, é possível que você esteja analisando dois lotes de amostras separados, um para medir os elementos presentes em altas concentrações (os 'majoritários') e outro para medir os elementos presentes em baixas concentrações (secundários ou 'traços'). Isso pode até ser feito usando técnicas diferentes. O desenvolvimento de detectores ICP-MS com faixa dinâmica extremamente ampla superou essa limitação, então agora é possível medir todos os elementos em um único lote de amostras.
- Através da medição de diferentes elementos em diferentes amostras no mesmo lote de amostras, por exemplo, 20 elementos em amostras de água potável, 12 elementos em amostras de solo e 8 em amostras de águas residuais. Com alguns instrumentos, você está limitado a medir os mesmos elementos em cada amostra, pois isso é fixo do método. Seria necessário configurar três medições diferentes, uma para cada tipo de amostra. Alguns instrumentos de ICP-MS, como o Agilent 7850, usam uma função "Sublista" que permite selecionar grupos específicos de analitos a serem medidos em diferentes amostras. Usando as sublistas, você pode analisar todas as suas amostras de água potável, solo e águas residuais em apenas uma corrida analítica e usando uma única calibração global, mas sem perder tempo coletando dados para elementos que não são de interesse nesta amostra.
- Cálculo automático do fator de diluição. Esta é uma maneira simples, mas eficaz de economizar tempo na configuração de uma lista de amostras e na inserção dos seus padrões de calibração. Ao inserir ou importar o peso e o volume das amostras (que podem ser criados pelo laboratório de preparo e transferidos de um LIMS), o software do instrumento determinará a concentração medida e a concentração relatada. Se você criar padrões de calibração por diluição em série a partir de um estoque misto, o software pode ser capaz de completar toda a tabela de padrões aplicando um multiplicador para calcular todos os níveis de analito, ao invés de precisar inserir manualmente a concentração de cada elemento em cada padrão.
- A importação de informações de amostra de um sistema LIMS evita a inserção de dados tediosa.
- Dispor de uma funcionalidade que permite especificar diferentes tipos de amostra em uma sequência como diferentes "blocos" de amostra, por exemplo, um bloco para padrões de calibração, outro para amostras desconhecidas, outro para CQ e soluções de branco etc. Esses blocos podem ser analisados em uma ordem especificada e/ou após um número específico de amostra ou acionado por tempo. Os blocos podem ser predefinidos, salvos em um modelo e reutilizados em cada corrida analítica, portanto, o analista só precisa atualizar a lista de amostras desconhecidas.

Monitoramento da análise de amostras

O desperdício de tempo

O ICP-MS pode gerar muitos dados. Lotes de amostras frequentemente analisam uma faixa de 200–300 amostras desconhecidas, além de aproximadamente 10 calibrantes e até 50 soluções de CQ considerando todo o lote. E cada amostra pode conter resultados para 30 ou mais analitos, além de padrões internos e cada corrida em triplicata. Com diferentes tipos de amostra e elementos majoritários potencialmente causando diferentes erros em cada amostra, pode ser complicado monitorar a corrida para garantir a qualidade dos dados. Verificar a tabela de dados pode ser exaustivo, tornando a revisão dos resultados conforme aparecem na tela uma tarefa difícil, especialmente para um usuário inexperiente. A revisão desse grande volume de dados pode fazer com que problemas não sejam detectados, criando a necessidade de reanálise de amostras para resolver um problema que poderia ter sido resolvido facilmente se tivesse sido percebido durante a corrida.



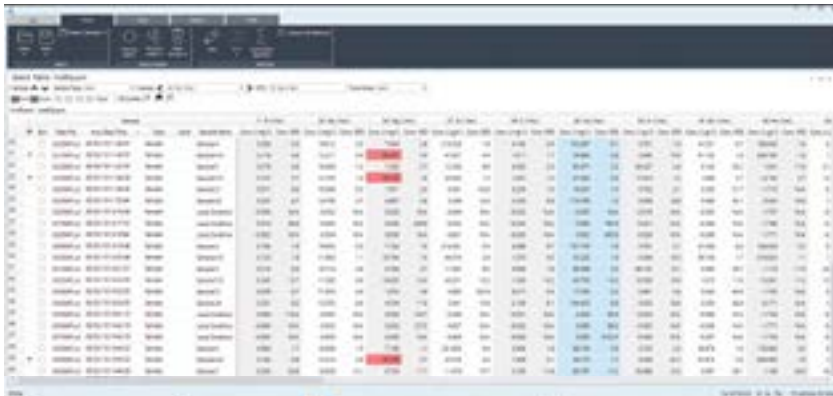
As soluções

Prevenindo a ocorrência de erros de amostra

Tanto o instrumento quanto o método usados desempenham um papel importante na simplificação do monitoramento de resultados. Consulte ['Criando métodos que minimizam os erros de amostra'](#).

Sinalização de resultados discrepantes

A experiência e o conhecimento do analista são importantes ao interpretar os resultados do ICP-MS. Mas existem muitas funções integradas aos sistemas ICP-MS de última geração que podem simplificar e acelerar a tarefa para analistas menos experientes. Por exemplo, configurações de sistema e métodos otimizados de ICP-MS podem eliminar muitas fontes de erro que, anteriormente, os usuários podem ter encontrado dificuldades para identificar e corrigir. As ferramentas de análise de dados também podem ajudar novos usuários no processo de revisão. Muitas vezes, é possível filtrar os resultados à medida que aparecem, sinalizando aqueles que não atendem aos critérios especificados, como a % de RSD ou testes de CQ reprovados. Isso facilita a identificação de resultados problemáticos (conforme mostrado nas imagens a seguir).

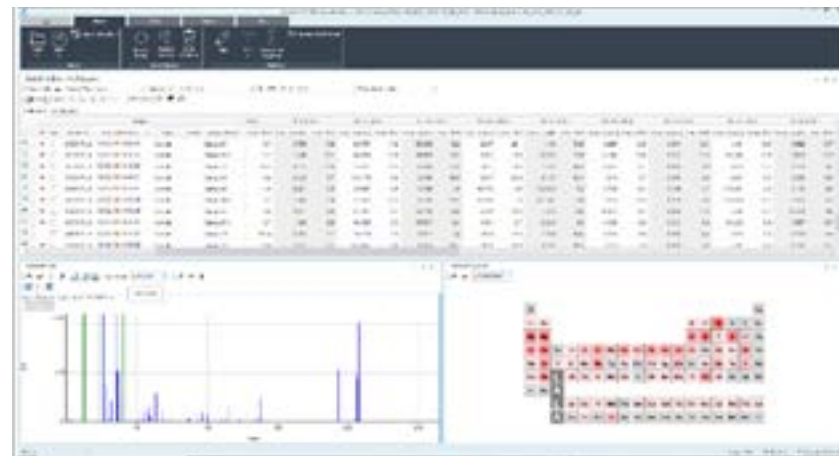


A função de formatação condicional de outliers do Agilent MassHunter sinaliza resultados de amostra que não atendam aos critérios especificados. Os sinalizadores vermelhos destacam os resultados problemáticos e você pode exibir apenas esses resultados na tela para tornar mais fácil solucioná-los.

Detectando erros no preparo de amostra, níveis de analitos ou de matriz inesperados ou incomuns ou contaminação

Além de sinalizar possíveis erros na tabela de dados, o software do ICP-MS pode incluir ferramentas para ajudar o usuário a identificar a causa do resultado problemático. Se o seu método de ICP-MS coletar o espectro de massas completo de cada amostra durante a análise, é possível utilizá-lo para solucionar problemas. Por exemplo, um analista ocupado pode deixar passar um vial de amostra ao adicionar ácidos durante o preparo de amostras. Caso o Cl esteja faltando na varredura de massa completa ou esteja presente em um nível baixo, é um indício de que o HCl não foi adicionado a essa amostra.

De forma mais geral, se o seu laboratório mede muitas amostras desconhecidas e variáveis, componentes da matriz ou analitos de alta concentração inesperados podem estar presentes em uma amostra. Esses elementos inesperados podem ser identificados de forma rápida e fácil a partir dos dados do espectro de massas completo. Na imagem abaixo, os resultados quantitativos para cada amostra são mostrados na tabela na parte superior da tela. O espectro de varredura rápida de massa total medido para a linha de amostra selecionada é mostrado no canto inferior esquerdo. À direita, a visualização da tabela periódica do IntelliQuant mostra a faixa de concentração de todos os elementos encontrados no espectro de varredura rápida. Esses resultados semiquantitativos podem incluir até 78 elementos, não apenas os analitos incluídos na análise quantitativa. Esta apresentação visual permite a comparação rápida de amostras e a identificação de elementos inesperados ou incomuns, seja devido à contaminação ou uma matriz de amostra anormal ou mal identificada.



Revisão e relatórios de resultados

O desperdício de tempo

Assim como na verificação de dados em tempo real durante a corrida, a verificação linha após linha de resultados de amostra após a conclusão da análise é uma atividade entediante e sujeita a erros. Você pode facilmente se sentir sobrecarregado com o número de resultados apresentados para um lote de ICP-MS multielementar típico. Resultados discrepantes e falsos positivos ou negativos podem não ser notados e resultados errôneos podem ser reportados. A revisão de dados não é a única tarefa improdutiva, precisar medir novamente as amostras com problemas aumenta ainda mais o tempo perdido. Os problemas de reputação causados devido ao compartilhamento de resultados errôneos, que podem ser usados como base para decisões importantes, são ainda piores. Mas sem valores-alvo ou intervalos esperados para os analitos em uma amostra desconhecida, como você confirma, para você e para o seu cliente, se os resultados relatados são precisos? Frequentemente, os laboratórios concluem que, por segurança, é preciso reanalisar amostras com resultados inesperados ou analisá-las com uma segunda técnica para confirmar os dados. Tudo isso exige tempo e esforço extras, diminuindo a produtividade.



Medição de amostras

O desperdício de tempo

Muitos laboratórios prestam muita atenção à frequência analítica e produtividade da amostra, mas não consideram o custo de ter que medir as amostras mais de uma vez.

Uma falha de CQ durante o uso de um método regulamentado ou criado no laboratório pode resultar na necessidade de repetição da calibração, de várias soluções de CQ, de um branco e, em seguida, a repetição das últimas 10+ amostras. Para amostras mais difíceis, a nova corrida das amostras pode exigir a repetição da etapa de digestão da amostra, bem como a repetição da análise de ICP-MS. Tudo isso tem um custo de tempo considerável e mesmo sendo subestimada, a necessidade de reanálise de amostras tem um peso significativo para os laboratórios de ICP-MS.

Mesmo com muitas causas possíveis para a reanálise da amostra, existem maneiras relativamente simples de evitar atividades improdutivas e simplificar as operações de rotina de ICP-MS.



As soluções

Existem muitas razões para precisar reanalisar amostras. Veja as mais comuns e como evitar ou minimizar o seu impacto.

Superando problemas de matrizes com alto teor de sólidos totais dissolvidos

A análise estendida de amostras com alto teor de sólidos totais dissolvidos pode causar drifts devido ao acúmulo de sujeira nos cones de interface. Esses depósitos podem causar baixa sensibilidade, baixa precisão e falhas de CQ. Consulte as '[Dicas para análise de amostras com alto teor de sólidos totais dissolvido](#)'.

Diluir manualmente amostras de matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos pode ser demorado e os diluidores automatizados são caros e complexos; além disso, as diluições também podem introduzir contaminação e erros. O Agilent 7850 inclui o sistema de introdução com alto teor de matriz (UHMI), que usa gás argônio para diluir o aerossol da amostra, evitando o tempo e o custo da diluição líquida convencional. Usar o UHMI com diluição de aerossol significa que é possível a introdução direta de amostras misturadas de alta matriz contendo até 25% de sólidos totais dissolvidos. O UHMI reduz efeitos da matriz e o drift, acarretando uma redução nas falhas de CQ na corrida, diminuição da chance de padrões internos fora das especificações, menos recalibrações e reanálise e menos problemas relacionados à amostra (por exemplo, supressão)

Prevenindo o carryover das amostras

A presença inesperada de uma amostra de matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos no lote de amostras pode levar à contaminação da próxima amostra devido ao carryover de elementos de elevada adsorção ou persistentes, como Hg, B, Mo, W. Esta contaminação pode causar um resultado errôneo de nível muito alto. A estabilização das soluções de amostra pela adição de HCl durante o preparo de amostras melhora a solubilidade e a estabilidade de muitos elementos, ajudando a reduzir os erros devido ao carryover.

As funções de enxágue automatizadas que monitoram o sinal durante o ciclo de enxágue também podem ajudar a prevenir a contaminação cruzada. O instrumento Agilent 7850 inclui um recurso de enxágue inteligente que bombeia automaticamente a solução de enxágue até que o sinal caia abaixo de um limite definido.

Encontrando problemas de desempenho do instrumento antes que afetem os resultados

Executar uma verificação de desempenho do instrumento automatizada antes de iniciar a análise a cada dia pode apontar falhas no instrumento ou utilitários (por exemplo, pressão de argônio, fluxo de água para resfriamento, operação da ventilação de exaustão). Essas verificações, realizadas durante a inicialização do sistema, sinalizam quaisquer problemas antes que possam afetar o desempenho analítico.

Adicionar uma verificação de desempenho pós-corrida no final das sequências do dia trás uma vantagem, pois os resultados estarão disponíveis antes de iniciar o instrumento no dia seguinte. A verificação de desempenho pós-corrida permite identificar e corrigir problemas antes de iniciar o instrumento, economizando tempo no dia seguinte. O Agilent 7850 permite que você programe uma verificação de desempenho para ser executada antes de qualquer lote de amostras, o que é útil para auditorias de qualidade de dados. Uma verificação de desempenho pós-corrida também pode ser programada para o final da fila de análise.

Evitando erros de configuração de método

As configurações do método do instrumento podem impactar drasticamente os seus resultados. Para evitar tais situações, analise um material de referência certificado (CRM) introduzido como amostra de controle de laboratório (LCS) no seu lote de amostras. Sempre que possível deve-se tentar incluir um CRM com uma matriz semelhante à das suas amostras como parte do seu processo de desenvolvimento de métodos. Você poderá obter boas recuperações em níveis de traço ao medir o CRM. Caso não consiga obter boas recuperações em níveis de traços, será necessária uma otimização adicional do método.

Usar métodos pré-configurados e ferramentas de otimização de métodos também são maneiras úteis de aprimorar as configurações do método. Consulte '[Desenvolvimento de novos métodos](#)' para obter mais informações.

Prevenindo problemas na tubulação de amostra

Tubos da bomba peristáltica gastos, com vazamento ou desajustados causarão uma precisão insatisfatória dos resultados, o que pode resultar na necessidade de reanalisar as amostras.

A manutenção de rotina regular evita a ocorrência de problemas no tubo da bomba peristáltica. Verifique a elasticidade, arredondamento, conexão e tensão da tubulação no início de cada dia ou quando for indicado no seu procedimento operacional padronizado. Lembre-se de soltar a tubulação da bomba peristáltica no final de cada dia para preservar a sua vida útil. Essas verificações regulares podem reduzir o risco de precisar reanalisar amostras devido a problemas na tubulação da bomba. Evite perda de tempo devido ao desgaste da tubulação da bomba. Consulte '[Cuidando da tubulação da bomba](#)' para obter mais informações.

Mais uma vez, a execução de testes de desempenho do instrumento automatizado no início de cada dia e no final de uma corrida determinará se a precisão dos resultados está de acordo com as especificações do fabricante.

Minimizando a contaminação

Como o ICP-MS é uma técnica muito sensível, a contaminação pode ser uma grande fonte de erros, resultando na reanálise de amostras. Consulte '[Prevenindo problemas de contaminação](#)' para obter mais informações.

Manipulando as interferências

Diversas fontes de interferências podem causar imprecisões na determinação de elemento em nível de traços no ICP-MS⁵. A maioria dos instrumentos modernos tem várias maneiras para lidar com isso. O Agilent 7850, por exemplo, inclui um modo de célula de hélio (consulte '[Use o modo hélio para controlar interferências poliatômicas](#)') que praticamente elimina erros de dados provenientes de interferências poliatômicas, o que significa que há menos amostras afetadas por erros de matriz. O modo de colisão com He também ajuda a confirmar a validade dos dados pelo acesso a isótopos qualificadores. Ter segurança nos resultados significa menos pressão para reanalisar as amostras devido a dúvidas a respeito dos dados.

As interferências causadas pelos íons com dupla carga de elementos terras raras são anuladas por um algoritmo de correção de meia massa. Consulte '[Correção para interferências com dupla carga](#)'.



5. Consulte o método US EPA 200.8 para obter descrições dos diferentes tipos de interferências.

Evitando problemas de calibração e de intervalo de amostras

As calibrações e amostras não lineares que estão além da faixa de calibração são uma causa comum de necessidade de reanálise.

A faixa dinâmica do detector do instrumento terá um grande impacto na frequência desse problema. Uma ampla faixa dinâmica permite que os elementos majoritários sejam medidos de acordo com as configurações do método padrão (sem necessidade de atenuação personalizada), levando a menos resultados acima da faixa e fora da calibração. Consulte ['Prevenindo problemas de calibração'](#) e ['Prevenindo erros de medição acima da faixa'](#) para obter mais informações.

Reduzindo problemas de misturas e preparo de amostras

Erros de mistura de amostra não devem ocorrer, mas funcionários muito ocupados podem cometer erros. Um erro simples, como colocar um vial na posição errada ao inserir as amostras no rack do amostrador automático, pode levar a erros difíceis de detectar e corrigir. Confusão no momento de colocar os racks no amostrador automático também pode ocorrer.

O uso de um sistema de código de barras de amostra pode ajudar a minimizar esses problemas. Inserir um código de barras nos tubos de teste de amostra no início do preparo de amostra e, em seguida, utilizar o mesmo tubo de teste desde o preparo da amostra, até a análise, pode minimizar as misturas de amostras. Usar soluções de CQ e duplicatas de amostra na sua corrida também pode ajudar.

Reduzir o número de vezes que uma amostra é transferida de um recipiente para outro também diminui o risco de confusões, além de ajudar a controlar a contaminação. Consulte ['Reduzindo as etapas de transferência'](#) para obter mais informações.

Lidando com questões dos resultados

Questionamentos sobre um resultado também é uma causa comum de perda de tempo por reanálise de amostras. Às vezes, é possível evitar a necessidade de reanálise, confirmando o resultado original usando dados adicionais que podem ser coletados quando a amostra foi medida. Os métodos de ICP-MS Agilent podem incluir um espectro de varredura rápida de massa completa, que pode ser usada para coletar um espectro de massas completo e calcular a concentração semiquantitativa para cada elemento em cada amostra. Para a maioria dos analitos, isótopos secundários podem ser usados para confirmar o resultado.

Os dados do IntelliQuant também podem ser usados para identificar erros durante o preparo de amostra. Por exemplo, um sinal baixo para Cl pode indicar que HCl não foi adicionado durante o preparo da amostra.

Os dados do espectro de massas completo também podem ser úteis para investigar problemas locais. Por exemplo, sua unidade de produção pode começar a ter problemas com titânio (Ti). Mesmo sem incluir Ti em suas análises de amostra padrão, é possível usar os dados do espectro de massas completo de todas as suas corridas de amostra para visualizar quando os níveis de Ti começam a ficar elevados. Essas informações podem então ser usadas para rastrear a causa do problema na produção.



Não está familiarizado com as soluções de CQ?

Não sabe diferenciar o padrão interno da amostra de controle de qualidade? As definições desses termos podem ser encontradas na página 5 do método US EPA 200.8 disponível [aqui](#).

Manutenção e tempo de inatividade do instrumento

O desperdício de tempo

A impressão de que os instrumentos ICP-MS são difíceis, demorados e caros de manter é um equívoco comum. Da mesma forma, alguns usuários acreditam que os seus instrumentos analíticos continuarão funcionando, dia após dia, sem qualquer manutenção ou atenção. Também é comum que laboratórios classifiquem o tempo de inatividade do instrumento como uma das suas maiores frustrações. Além disso, um engenheiro de serviço frequentemente descobrirá que o instrumento precisa apenas de limpeza ou ajuste de rotina. Essas simples tarefas poderiam ter sido realizadas pelo analista, se ele soubesse como.



se livrar dos registros de manutenção de ICP impressos. A função de EMF retém todos os dados e realizará o cronograma de manutenção para você. A ligação entre os monitores de manutenção e os guias do usuário e tutoriais em vídeo é um recurso muito útil para mostrar como executar a tarefa de manutenção necessária. É uma ótima maneira de economizar tempo e garantir que as ações de manutenção sejam realizadas corretamente.

Usando padrões internos para detectar problemas

A maioria dos analistas adiciona padrões internos (ISTDs) às suas amostras de ICP-MS. Mas muitos usuários não monitoram ou verificam os sinais do ISTD, a menos que falhem em um requisito de CQ do método. Caso seja evidenciado drift nos sinais do padrão interno, pode haver um problema de certa quantidade de matriz não dissociada estar chegando nos cones de interface. Normalmente, isso pode ser resolvido operando o ICP-MS com condições de plasma mais robustas (otimizar para uma razão CeO^+ mais baixa ou executar com um fator de diluição da UHMI mais alto). Alternativamente, os contadores de EMF podem indicar que uma atividade de manutenção programada não foi realizada, causando drift do sinal. Os sinais do padrão interno também podem ser usados para identificar outros problemas relacionados à amostra, como supressão de ionização ou matriz. Novamente, a otimização para melhorar a robustez do plasma pode reduzir ou eliminar esses problemas.

Uma maneira simples de evitar chamadas de serviço

Problemas como lavagem lenta, carryover, padrões internos instáveis e calibrações não lineares geralmente resultam em uma chamada para o serviço de suporte. O tempo de inatividade associado a esses problemas muitas vezes pode ser evitado simplesmente pela adição de pelo menos 0,5% de HCl às amostras durante o preparo. A adição de HCl também corrigirá os problemas de lavagem e problemas de estabilidade associados à análise de mercúrio, algo que a maioria dos analistas pensa não poder ser medido em um ICP-MS. O uso do modo hélio na célula de colisão/reação do ICP-MS remove qualquer interferência de Cl proveniente da adição de HCl.

A troca regular da tubulação da bomba periférica também pode reduzir problemas como lavagem ou enxágue lentos, pois o desgaste da tubulação da bomba pode adquirir um revestimento de superfície que aumenta a adsorção de certos elementos persistentes.



Dicas para análise de amostras com alto teor de sólidos totais dissolvidos

A medição de amostras de matriz com alto teor de sólidos totais dissolvidos frequentemente resulta na necessidade de limpeza mais frequente. Se o plasma não estiver bem otimizado, a matriz não será totalmente decomposta, levando à deposição nos cones de interface.

Se amostras de matrizes com alto teor de sólidos totais dissolvidos estão causando problemas, existem algumas estratégias simples para abordá-los:

- Otimize a robustez do plasma (menor CeO). Condições robustas são o padrão para os sistemas de ICP-MS Agilent, mas elas podem não ser familiares para novos usuários ou usuários que estão migrando de sistemas não Agilent.
- Aumente o nível de diluição, por exemplo, usando um fator de diluição de aerossol mais alto. A diluição líquida (realizada manualmente ou com um acessório de diluição automatizado) também pode ser usada, embora essas abordagens possam aumentar o tempo e o custo.
- Adicione uma válvula seletora, como o sistema integrado de introdução de amostras (ISIS) Agilent para reduzir o tempo de aspiração da amostra e aumentar o tempo de enxágue. Essa mudança irá reduzir o carregamento geral da matriz na interface e reduzir o drift, além da possibilidade de um aumento significativo na produtividade das amostras.

Se o problema for particulados não dissolvidos, por exemplo, levando a obstruções frequentes do nebulizador, você pode:

- Filtrar ou centrifugar as amostras.
- Defina a profundidade da sonda do amostrador automático para uma distância maior acima da base do tubo, minimizando a chance de partículas no fundo do tubo de teste serem sugadas pela sonda.
- Mude o tipo de nebulizador usado para um com um caminho de amostra de diâmetro interno maior, pois são mais resistentes a obstruções.

A frequência de limpeza necessária depende do tipo de amostra que está sendo analisada e da maneira como o sistema é otimizado. Se os brancos forem baixos, a sensibilidade for alta o suficiente e a estabilidade for boa, então provavelmente não há necessidade de limpar o sistema. Os resultados a longo prazo geralmente são melhores se você não voltar para um sistema totalmente limpo com mais frequência que o necessário.



Filtros de seringa Agilent Captiva

Os filtros Captiva de uso único fornecem alta vazão e capacidades de carga de amostra. Eles estão disponíveis em uma variedade de tipos de membrana e medidas de poros, para se adequarem à sua aplicação. O filtro de disco se encaixa na seringa, permitindo que a solução seja filtrada diretamente no tubo de amostra.

Filtros recomendados para aplicações de espectroscopia:

- Captiva Premium, 100/pacote, PTFE, poro de 0,45 μm , 15 mm de diâmetro (P/N 5190-5085) ou 25 mm de diâmetro (P/N [5190-5087](#)).
- Captiva Econofilters, 1000/pacote, PTFE, poro de 0,45 μm , 13 mm de diâmetro (P/N 5190-5266) ou 25 mm de diâmetro (P/N [5190-5268](#)).

Aprendendo a resolver problemas por conta própria

Você pode consertar muitos problemas do instrumento, se souber como. Na verdade, mais de 40% das chamadas de serviço de ICP-MS⁶ poderiam ser evitadas caso o usuário soubesse realizar a solução de problemas básicos e a limpeza e manutenção de rotina por conta própria.

Novos usuários de ICP-MS geralmente recebem instruções sobre tarefas de manutenção de rotina, mas podem não saber priorizar essas atividades. Alguns analistas limpam os cones de interface diariamente ou como primeira resposta a qualquer problema de desempenho. Embora seja improvável que a limpeza do cone prejudique o desempenho, ela demora e geralmente é desnecessária. Além disso, há um período de estabilização após um cone limpo (ou novo) ser colocado, pois é necessário o condicionamento da superfície do cone através da exposição à matriz de amostras. Durante este período, os sinais podem ser menos estáveis, portanto, manter o cone usado pode oferecer uma inicialização mais rápida e melhor estabilidade. É preferível realizar a manutenção apenas quando necessário para manter o desempenho, ao invés de seguir um cronograma que não leva em conta o tipo e o número de amostras analisadas.

Recursos técnicos, como a ajuda online, tutoriais de treinamento e documentação do sistema, fornecidos com um instrumento, oferecem orientação sobre como manter o desempenho. O Help and Learning Center (Centro de treinamento e ajuda) do ICP-MS 7850 inclui muitos guias interativos e tutoriais em vídeo sobre como realizar as tarefas de manutenção comuns para manter o bom desempenho do instrumento. Sua capacidade de diagnosticar e corrigir problemas comuns permitirá que o seu instrumento se mantenha operacional, evitando esperas desnecessárias para atendimento de um engenheiro de serviço.



Vídeos para tarefas comuns estão incluídos no Help and Learning Center do 7850.

6. Com base nos dados das chamadas de serviço da Agilent.



O ICP-MS Agilent 7850

Liberte a sua análise de ICP-MS e evite o desperdício de tempo com o ICP-MS Agilent 7850. É a maneira inteligente de reduzir o tempo perdido para que a equipe possa se concentrar em tarefas que agregam valor. O instrumento 7850 pode trabalhar com amostras com até 25% de sólidos, reduzindo tempo gasto com a diluição. O instrumento apresenta uma cela de colisão em modo hélio (He) e correção de meia massa que remove as interferências de íons poliatômicos e com dupla carga, tornando o desenvolvimento de métodos mais simples e abordando uma causa comum de reanálise de amostras que causam desperdício de tempo.

Saiba mais em: www.agilent.com/chem/7850icpms

Saiba mais:

www.agilent.com/chem/

Comprar online:

www.agilent.com/chem/store

Obtenha respostas para as suas dúvidas técnicas
e acesse recursos na comunidade Agilent:

community.agilent.com

Brasil

0800 7281405

chem_vendas@agilent.com

Europa

info_agilent@agilent.com

Ásia e Pacífico

inquiry_lsca@agilent.com

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

DE44236.3635416667

© Agilent Technologies, Inc. 2021
Publicado nos EUA, 10 de fevereiro de 2021
5994-2895PTBR

