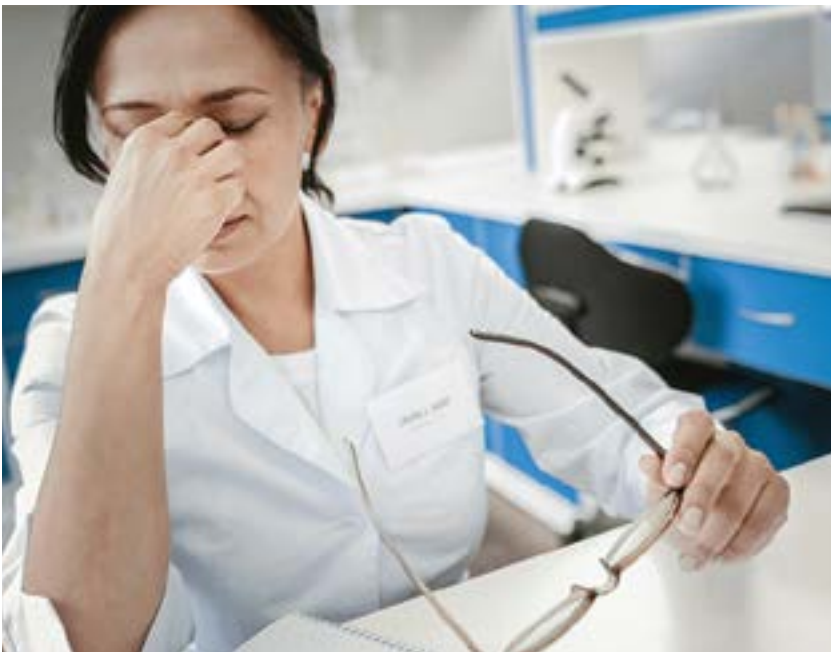


Непродуктивные потери  
времени в ИСП-МС  
и как их избежать

# Потери времени в лаборатории ИСП-МС

Масс-спектрометрия индуктивно-связанной плазмы (ИСП-МС) — это признанный метод элементного анализа растворов. ИСП-МС применяется во многих областях, в том числе в пищевой промышленности, сельском хозяйстве, экологии, геохимии и геологии, в химической, нефтехимической и полупроводниковой промышленности, медико-биологических и клинических исследованиях и в ядерной физике.



ИСП-МС известна своей высокой чувствительностью, устойчивостью к матрице и способностью количественно определять элементы в широком диапазоне концентраций. Простые спектры и надежные способы подавления интерференций делают этот метод исследования лучшим выбором для рутинных и сертифицированных анализов, от исследования питьевой воды и экологического контроля до контроля безопасности пищевых продуктов и фармацевтической промышленности.

Многие лаборатории ищут возможности перейти с других методов атомной спектроскопии на ИСП-МС или хотели бы обновить свой спектрометр ИСП-МС, чтобы снизить пределы обнаружения и увеличить производительность. В лабораториях, которые раньше не сталкивались с этим методом анализа, иногда считают спектрометры ИСП-МС сложными в изучении и работе, а также дорогими в эксплуатации и обслуживании. Эти воображаемые сложности у некоторых могут даже отбить желание внедрить у себя этот метод.

Лабораториям, уже использующим ИСП-МС, иногда не удается оптимизировать свои методики и протоколы, и многие из них считают это неизбежной частью настройки и эксплуатации спектрометра ИСП-МС. В лабораториях, не оптимизировавших свои методики и протоколы ИСП-МС, непродуктивные и зачастую ненужные действия — потери времени — могут негативно повлиять на производительность и прибыль. Эти проблемы могут вылиться не только в потерю времени. Сотрудники, перегруженные введением параметров методик вручную, проверками приборов и постоянным повтором анализов, будут недовольны своей работой и чаще допускать ошибки. А ошибки могут вести к необходимости повторных анализов и снижать производительность и качество результатов. Это может поставить под угрозу репутацию лаборатории.

# Самые опасные потери времени

Недавний интернет-опрос<sup>1</sup> предложил руководителям лабораторий оценить, насколько наиболее распространенные потери времени влияют на анализы ИСП-МС. Вот что они ответили.



Вы можете подумать, что эти потери времени — неизбежная часть анализа ИСП-МС и с ними нужно просто смириться. Но анализ можно выполнить лучше и эффективнее. Так, чтобы сделать вашу жизнь проще, сотрудников веселее, а результаты надежнее.

Как и многие другие сложные аналитические методы, ИСП-МС требует знаний и опыта, чтобы добиться точных и воспроизводимых результатов. К счастью, по мере того как оборудование автоматизируется, уровень знаний, необходимых для выполнения анализа, снижается. Современные приборы ИСП-МС включают в себя стандартные шаблоны методик, функции автоматической оптимизации и проверки характеристик, а также датчики и функции самодиагностики. Эти встроенные возможности позволяют прибору самостоятельно выполнять операции, которые раньше мог выполнить только опытный оператор.

Но помочь здесь могут не только возможности прибора. Рабочие процессы лаборатории также можно улучшить с помощью нескольких простых изменений в своих протоколах анализа.

Эта электронная книга рассматривает распространенные потери времени, которые встречаются в рутинных анализах ИСП-МС, и предлагает решения, которые позволяют снизить их влияние или даже совсем от них избавиться.

1. Опрос проводился компанией Agilent в сентябре 2020 г. Значимость 100% означает, что все опрошенные поставили эту потерю времени на первое место.

# Содержание



# Обучение работе с новым прибором

## Потери времени

Пользователи, которые раньше никогда не сталкивались с ИСП-МС, зачастую принимают как должное, что этот метод анализа будет сложным в изучении и в работе. Это же относится к пользователям, которые знакомы со спектрометрами ИСП-МС одного производителя и не уверены, смогут ли легко работать с оборудованием других производителей. И действительно, для эффективной работы с оборудованием ИСП-МС, как и с большинством других сложных аналитических приборов, вам придется потратить некоторое время на обучение. Однако современные спектрометры ИСП-МС предлагают программные интерфейсы и решения, которые могут значительно сократить и упростить обучение.

Некоторые лаборатории продолжают эксплуатировать старое оборудование или меняют стареющий прибор на другой того же типа, лишь бы не изучать новое. Зачастую лаборатории придумывают сложные способы обхода недостатков своего старого оборудования, считая, что это проще, чем установить новый прибор. Однако то, что коммерческие лаборатории конкурируют друг с другом и держатся за старое оборудование, которое работает заметно хуже установленной у конкурентов новой системы, может стоить очень дорого. Более функциональное оборудование зачастую позволяет работать с пробами, которые вы в настоящий момент анализировать не в состоянии. Оно также может повысить скорость и точность анализа и позволить вам распространить свою деятельность на другие области. Новейшие системы ИСП-МС включают в себя множество функций, которые упрощают настройку прибора и перенос имеющихся методик со старого оборудования.



## Решения

### Задавать правильные вопросы при выборе нового прибора

Когда вы думаете о покупке нового ИСП-МС, вам могут помочь эти советы:

- Протестируйте несколько приборов на наборе проб, схожих с теми, с которыми вам придется работать постоянно. Не думайте, что у всех приборов одинаковые возможности, и не полагайтесь только на опубликованные спецификации. Реальные различия в характеристиках лучше всего проявляются на самых сложных пробах с высоким содержанием матрицы. Поэтому постарайтесь протестировать прибор на самых сложных пробах.

Попросите продавца продемонстрировать систему так, как вы потом будете с ней работать. Если вы постоянно анализируете пробы так, как они получены, не занимаясь постоянной подгонкой методик, то попросите, чтобы ваши тестовые пробы были проанализированы именно так. Это позволит лучше понять, насколько легко будет работать с этой системой.

- Подумайте о том, как работает ваша лаборатория. Возможно, у вас рутинными анализами занимаются сменные лаборанты-неспециалисты с помощью методик, созданных опытным химиком-аналитиком? Если это так, убедитесь в том, что у прибора есть упрощенный интерфейс, который гарантирует, что рутинный анализ будет выполняться в заданном порядке.
- Возможно, вашим аналитикам придется работать с несколькими приборами или методами анализа одновременно? Приборный интерфейс, работающий на мобильном устройстве, таком как планшет, позволит им следить за анализом проб, занимаясь в это время другими делами. Не менее важно иметь на экране яркие визуальные индикаторы, которые показывают состояние анализа. Вы ведь не хотите вернуться в лабораторию и узнать, что час назад результат анализа стандарта контроля качества оказался неудовлетворительным и придется переделывать множество анализов?
- В ходе демонстрации разберитесь, какие параметры методик вам придется менять (если потребуется) для работы с различными типами проб. Если ваша лаборатория работает с пробами различных типов, то на изменение множества параметров методики каждый раз при смене типа пробы может уйти немало времени.
- Важно учитывать также поддержку и обучение, доступные у поставщика. Сможет ли он прислать к вам в лабораторию сотрудника для обучения работе с прибором сразу после его установки? Предлагает ли он дистанционную поддержку в случае проблем позже, или вам придется ждать визита инженера технического обслуживания? Какое качество поддержки он предлагает? Еще один вопрос, который следует учитывать, — периодическое обучение. На сайте производителя прибора узнайте, какие обучающие курсы он предлагает, как часто и как они проходят: дистанционно или аудиторно. Если аудиторно, то насколько далеко вам придется на них ехать?



### Доступ к бесплатному обучению

На youtube.com и других сайтах зачастую можно найти видеоуроки. Это отличный источник для обучения и поиска информации. Например, [у компании Agilent есть неплохая подборка видео по ICP-MS](#) на Youtube.

## Пользоваться всей информацией, которая прилагается к прибору

Как правило, новые приборы поставляются с большим количеством информации и ПО, которые делают их проще для нового пользователя. Спектрометр Agilent 7850, например, поставляется с обширным центром справки и обучения, который входит в состав управляющего ПО и включает в себя видеоуроки и пошаговые руководства. Компания Agilent также имеет обширный [информационный портал по ИСП-МС](#) с подробной информацией, которую найдут полезной как опытные пользователи, так и новички.

Приборы также зачастую поставляются с готовыми методиками (и/или средствами для их разработки), которые позволяют не разрабатывать их методом «научного тыка». Эти методики задают большинство параметров, которые могут быть непонятны новому пользователю, такие как выбор изотопов, внутренних стандартов, газ столкновительной ячейки, продолжительность интегрирования и т. д. Стандартные методики упрощают и ускоряют разработку новых методик и снижают вероятность сделать при этом ошибку.

## Документировать рутинные методики в типовых регламентах

Хорошая документация действительно может помочь аналитику быстро изучить новый прибор. Типовой регламент должен включать в себя ясные пошаговые инструкции с большим числом иллюстраций и советов по решению распространенных проблем. Поставщики оборудования, такие как Agilent, часто предлагают готовые шаблоны типовых регламентов для распространенных видов анализов ИСП-МС, которые можно модифицировать для соответствия регламентам вашей компании. Написание хорошего типового регламента для анализа ИСП-МС с нуля может занять недели, поэтому эти шаблоны могут сэкономить немало времени.



## Как написать типовой регламент, который будет работать

Эта электронная книга написана для фармацевтической промышленности, но будет полезна всем лабораториям, работающим по типовым регламентам. Она научит вас:

- Писать типовые регламенты, которые легко читать и понимать.
- Находить баланс между нормативными требованиями и эффективностью работы.
- Проверять свои типовые регламенты на взаимные противоречия.

[Скачать электронную книгу](#)

# Разработка новых методик

## Потери времени

Разработка, оптимизация, проверка и документирование новой методики ИСП-МС может отнять у лаборатории немало времени, особенно если в ней плохо знакомы с этим методом анализа. Проверка аналитических характеристик и документирование методики для соответствия нормативным требованиям добавляет еще больше работы, и весь процесс может отнять от нескольких недель до месяцев. С чего вы начнете разработку новой методики или установку новой системы ИСП-МС, с которой вы не знакомы? Как ускорить этот процесс?



## Решения

### Пользоваться проверенными существующими методиками

Новые спектрометры ИСП-МС могут поставляться с готовыми шаблонами методик. В комплект Agilent 7850 входят готовые методики для множества видов анализов, в том числе EPA 6020, 200.8 и ISO 17294 для анализа проб из окружающей среды, а также методики фармакопеи США, международной конференции по гармонизации и китайской фармакопеи для фармацевтической промышленности. К нему также прилагаются общие методики с оптимальными параметрами для проб с различным содержанием матрицы, которые можно модифицировать для ваших конкретных элементов, внутренних стандартов и параметров ввода пробы. После внесения изменений в методику, параметры и связанную информацию, такую как концентрация калибровочных стандартов и параметры контроля качества, можно сохранить в виде «файла партии». Такие файлы партии можно использовать в качестве шаблонов для партии анализов, что экономит немало времени на подготовку анализов. Файл партии гарантирует единообразие параметров методики, даже если с прибором работают разные сотрудники.

Спектрометры ИСП-МС могут даже поставляться с методиками, разработанными именно для вас. Если вы отправите им свои пробы или возьмете их с собой на демонстрацию ИСП-МС, то специалист-химик поставщика может сохранить вам методики, которые он использовал для их анализов, в качестве шаблонов. Эти шаблоны поставщик передаст вам или загрузит в вашу систему во время установки, тем самым обеспечив вас работающими методиками с доказанной эффективностью для ваших проб.

Если к вашему прибору не прилагались шаблоны нужных методик, то опубликованные методики можно найти на сайтах фармакопеи США, официальных методик анализа AOAC и методик ASTM. Эти методики придется подогнать к вашему прибору, но они представляют собой хорошую точку старта. Интернет-сообщества, такие как сообщество Agilent ([community.agilent.com](http://community.agilent.com)), позволяют задавать вопросы и учиться у тех, кто уже создавал подобные методики. Другим полезным источником информации являются опубликованные на сайтах поставщика прибора методические рекомендации. И наконец, многие поставщики оборудования предлагают консультации по разработке методик, которые могут быть неплохим решением при работе с крайне нестандартными пробами или методиками.

### Научиться разрабатывать новые методики

Неважно, начинаете ли вы с имеющейся методики, или стандартного шаблона, или с чистого листа, — некоторые параметры особенно важны для долговременного успеха анализа. Среди важнейших вопросов, которые приходится решать во время разработки методики, — подбор параметров, позволяющих работать с присутствующей в анализируемых пробах концентрацией матрицы и со спектральными наложениями.

Устойчивость к матрице любого спектрометра ИСП-МС зависит от устойчивости плазмы, за которой можно следить по отношению  $SeO/Se$ . Убедитесь в том, что заданные в методике параметры плазмы подходят для тех проб и концентраций матрицы, с которыми вы будете работать. Чем выше содержание матрицы в пробе, тем более устойчивой (ниже соотношение  $SeO/Se$ ) должна быть плазма. Недостаточная устойчивость плазмы приведет к постоянным проблемам из-за отложения матрицы, к сокращению интервала технического обслуживания, дрейфу сигнала, непрохождению контроля качества и повторным анализам.

### Контролировать аналитические характеристики методики по эталонным стандартам

Проверка аналитических характеристик методики по сертифицированным эталонным стандартам (государственным стандартным пробам — ГСО) — это хороший способ проверить точность своей методики. Эти эталонные стандарты широкодоступны, покрывают большой диапазон различных типов проб, и среди них часто можно найти такой, матрица которого соответствует вашим пробам.

Для проверки не только аналитических характеристик, но и эффективности пробоподготовки эталонный стандарт следует готовить к анализу точно так же, как и обычную пробу. После этого эталонный стандарт включается в партию проб и анализируется точно так же, как и любая другая проба неизвестного состава. Если для всех элементов эталонного стандарта ваша методика дает результаты, соответствующие сертифицированным значениям, то ваша методика пробоподготовки обеспечивает хорошие степени обнаружения. Точность результатов для эталонного стандарта также подтверждает точность калибровки.

## Используйте гелиевый режим столкновительной ячейки для борьбы с полиатомными интерференциями

Подавление полиатомных интерференций — одно из важнейших требований в большинстве методик ИСП-МС. Эти интерференции могут быть большой проблемой при анализе продуктов питания и проб из окружающей среды, для которых характерна высокая концентрация матрицы сложного и переменного состава. Системы ИСП-МС компании Agilent предлагают простое и надежное решение для борьбы с распространенными полиатомными интерференциями — реакционно-столкновительную ячейку (CRC), оптимизированную для работы в режиме соударения с атомами гелия (He).

Большинство ячеек CRC могут работать либо в режиме соударений, либо в режиме реакции, однако конструкция ячейки может лучше подходить для одного или для другого режима. Режим (соударений или реакции) зависит от того, заполнена ли ячейка инертным газом (таким как He) или активным газом (таким как  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $NH_3$  и др.). Для рутинного многоэлементного анализа режим соударений с применением гелия намного универсальнее, чем любой газ-реактант, поэтому этот режим намного лучше подходит для многоэлементного анализа проб неизвестного и переменного состава.

Режим с применением гелия использует дискриминацию по кинетическим энергиям (KED) для удаления многоатомных ионов, но позволяет одноатомным ионам проходить через ячейку. Дискриминация по кинетическим энергиям — это физический процесс, основанный на том, что эффективное сечение многоатомных (молекулярных) ионов больше, чем одноатомных с той же массой. В результате многоатомные ионы намного чаще соударяются с заполняющим ячейку газом, теряют больше энергии и их можно отфильтровать с помощью смещающего напряжения на выходе из ячейки. Режим соударений с гелием эффективно борется со всеми распространенными полиатомными интерференциями, поэтому он подходит для большинства элементов и может применяться при анализе широкого спектра проб с матрицами сложного и неизвестного состава. Он удаляет распространенные полиатомные интерференции, связанные с матрицей, и позволяет использовать для анализа предпочтительные изотопы всех типичных определяемых элементов. Режим с применением гелия также очищает от полиатомных интерференций вторичные изотопы, применяемые для подтверждения результатов. Измерение вторичных изотопов увеличивает продолжительность анализа на несколько секунд, но позволяет проверить результат, полученный по основному изотопу. Использование вторичных изотопов прямо рекомендуется в некоторых нормативных методиках экологического контроля и контроля качества лекарственных препаратов, где эти дополнительные изотопы применяются для подтверждения результатов.

Применение ячейки CRC в едином режиме с применением гелия экономит немало времени, упрощая создание методики и сокращая общую продолжительность анализа одной пробы. Если для разных ионов ячейка заполняется разными газами, появляется задержка для откачки ячейки и заполнение ее новым газом. Это заметно увеличивает общую продолжительность анализа по сравнению с использованием гелия для всех элементов.



Снижение интерференций от  $Ar_2$  на Se — хороший пример того, как режим с применением гелия может снизить влияние полиатомных интерференций. При подаче гелия в количестве 7 мл/мин сигнал от  $Ar_2$  снижается до такого уровня, когда он уже практически не влияет на сигнал от  $^{78}Se$ .

Несмотря на то, что режим с применением гелия эффективно борется с полиатомными интерференциями, он не позволяет устранить интерференции от изобарных и двухзарядных ионов. А для элементов в сверхмалых концентрациях и для необычных интерференций реакционный газ может обеспечить намного более эффективное подавление интерференций и более низкие пределы обнаружения. Однако для многоэлементного анализа на одноквадрупольных спектрометрах ИСП-МС использование режима реакции не рекомендуется. На них реакционные газы могут вносить в результаты новые ошибки, например из-за продуктов реакции, пики которых налагаются на пики определяемых элементов.

Способность управлять ходом реакции в ячейке CRC — это одно из основных преимуществ трехквадрупольного ИСП-МС (ИСП-МС-QQQ). Он использует дополнительный квадруполь (Q1), который контролирует, какие ионы попадают в реакционную ячейку и реагируют с активным газом. Это позволяет избавиться от пиков интерференций, которые появляются при работе в реакционном режиме на одноквадрупольных приборах.

Примечание. В настоящий момент EPA США запрещает использование газов в ячейках при анализе питьевой воды по методике 200.8. Их применение разрешено для проб других типов, таких как поверхностные и сточные воды, для которых сложные матрицы с большей вероятностью приведут к появлению полиатомных интерференций, с которыми борется режим с применением гелия.

### Вносить поправки на интерференции от двухзарядных ионов

Определенные относительно необычные сочетания матрицы и определяемых ионов в различных концентрациях могут приводить к появлению интерференций от двухзарядных ионов, которые не устраняются режимом с применением гелия. У некоторых элементов, таких как барий (Ba) и редкоземельные элементы, такие как неодим (Nd), самарий (Sm) и гадолиний (Gd), второй потенциал ионизации сравнительно низок. А это значит, что в плазме эти элементы образуют некоторое количество двухзарядных ионов. Интерференции от двухзарядных ионов приносят намного меньше проблем, чем полиатомные интерференции, но могут влиять на определение мышьяка и селена в следовых концентрациях в пробах, содержащих относительно высокую концентрацию редкоземельных элементов. Если вам приходится определять следовые количества мышьяка или селена, вклад двухзарядных ионов редкоземельных элементов можно учесть с помощью т. н. «поправки на половинную массу», которая встроена в пакет Agilent MassHunter для ИСП-МС. Для проб с барием или редкоземельными элементами поправка на половинную массу повышает точность и снижает пределы обнаружения мышьяка и селена.

### Выбирать подходящие внутренние стандарты

Готовые методики Agilent 7850 для определенных областей анализа включают в себя внутренние стандарты по умолчанию, которые хорошо зарекомендовали себя при анализе проб, которые чаще всего анализируются с помощью этих методик. Для новых типов проб и общих методик выбор подходящего внутреннего стандарта может обеспечить точность и стабильность анализа. Если в нормативной методике не указаны элементы, применяемые в качестве внутренних стандартов, то следующие простые советы помогут вам подобрать подходящий элемент, который должен:

- Отсутствовать в пробах.
- Иметь массу, близкую к элементам, для измерения которых он применяется.
- Иметь потенциал ионизации, близкий к элементам, для измерения которых он применяется.
- Быть химически устойчивым и совместимым с определяемыми элементами.
- Быть устойчивым к интерференциям, характерным для вашего типа проб<sup>2</sup>.
- Не приводить к появлению интерференций для определяемых элементов<sup>2</sup>.

Подобрать внутренний стандарт, идеально подходящий как по массе, так и по потенциалу ионизации ко всем определяемым элементам, зачастую не удается, поэтому приходится идти на компромиссы. Пробы с простыми матрицами, такие как питьевая вода, зачастую удается успешно анализировать с использованием одного внутреннего стандарта со средней атомной массой. Для проб с высокой концентрацией матрицы сложного состава использование нескольких внутренних стандартов, распределенных по всему диапазону масс и с разными потенциалами ионизации, зачастую позволяет повысить точность и воспроизводимость анализа.

<sup>2</sup> Для ИСП-МС последние из этих двух критериев зачастую можно игнорировать. Все полиатомные интерференции, как на пиках внутренних стандартов, так и вызываемые ими, должны удаляться в столкновительной ячейке с использованием гелия.



Отношение массы  
к заряду: 66

Отношение массы  
к заряду: 66

Квадрупольные масс-фильтры, применяемые в спектрометрах ИСП-МС, разделяют ионы по их отношению массы к заряду ( $m/z$ ). Так как у  $^{66}\text{Zn}^+$  и  $^{132}\text{Ba}^{2+}$  одинаковое значение  $m/z = 66$ , квадрупольный масс-фильтр не в состоянии их различить.

Подробнее о том, как поправка на половинную массу удаляет интерференции от двухзарядных ионов, можно узнать из обзора технической информации Agilent: [«Simplifying Correction of Doubly Charged Ion Interferences with Agilent ICP-MS MassHunter»](#).

Внутренний стандарт с близкой к определяемому элементу атомной массой лучше исправляет массовый дрейф сигнала, а соответствие потенциалов ионизации лучше исправляет подавление ионизации. Относительная важность этих факторов зависит от типа пробы и настроек, в особенности от устойчивости плазмы. Высокая устойчивость плазмы снижает как дрейф сигнала, так и подавление ионизации и снижает требования к соответствию внутреннего стандарта.

После подбора внутренних стандартов и распределения их по определяемым элементам их можно включить в методику и внести в шаблон партии проб для использования в будущем.

Если вы уже прочитали о том, как [«Пользоваться гелиевой столкновительной ячейкой для борьбы с полиатомными интерференциями»](#), то вы знаете, что использование ИСП-МС с реакционно-столкновительной ячейкой, оптимизированной для работы в режиме соударений с применением гелия, позволяет избавиться от большинства полиатомных интерференций, в том числе вызванных внутренним стандартом. Устойчивая плазма (низкое соотношение CeO/Ce) также снижает образование многоатомных ионов. Применение этих двух подходов во время разработки методики увеличивает число элементов, подходящих для использования в качестве внутреннего стандарта.

## Простой способ повысить химическую устойчивость

В течение многих лет кислоту  $\text{HNO}_3$  чаще всего применяли для подготовки проб к анализу ИСП-МС. Применение  $\text{HNO}_3$  без добавок не вносит полиатомных интерференций, которые могут появляться при использовании других кислот, таких как  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$ . Однако отсутствие  $\text{HCl}$  приводит к множеству проблем с определением некоторых элементов:

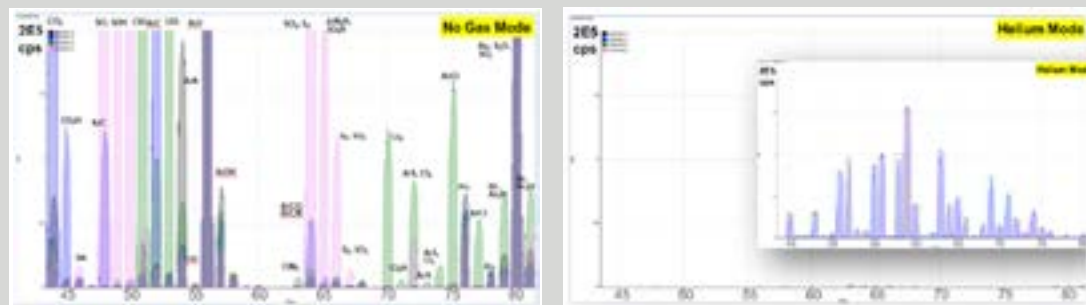
- Плохая эффективность экстракции во время пробоподготовки (например, Sn в почвенных вытяжках).
- Плохая устойчивость для многих элементов (Hg, Sn, Mo, W, Ag, As, Se, металлы платиновой группы, редкоземельные элементы).
- Плохая линейность и устойчивость многих элементов в стандартных растворах из-за отсутствия противоионов или лигандов.
- Медленная стабилизация сигнала и плохое вымывание.

ИСП-МС в режиме соударений с использованием гелия удаляет многоатомные ионы с хлором и позволяет использовать  $\text{HCl}$  в пробах и стандартах (не менее 0,5%). Это решает все перечисленные проблемы и позволяет упростить пробоподготовку и разработку методик.

## Использование реакционно-столкновительной ячейки для устранения полиатомных интерференций

Значительным преимуществом ИСП-МС является простота спектров. У всех встречающихся в природе элементов (за исключением индия) есть хотя бы один изотоп (атомная масса), которая напрямую не перекрывается ни с одним из других элементов. Эти «свободные» изотопы обычно считаются предпочтительными изотопами для анализа ИСП-МС, даже если они не самые распространенные. На практике это означает, что источником большинства спектральных интерференций, мешающих анализу ИСП-МС, являются многоатомные (молекулярные) ионы.

При этом следует иметь в виду, что большинство распространенных мешающих многоатомных ионов формируются из матрицы пробы, поэтому интерференции меняются в зависимости от типа пробы и их может быть очень трудно предсказать. Современные спектрометры ИСП-МС для устранения большинства полиатомных интерференций переключают свою реакционно-столкновительную ячейку в режим соударений с использованием гелия. Результат использования столкновительной ячейки с гелием на ряду распространенных многоатомных ионов показан на рисунке ниже.



Эти спектры показывают фоновые многоатомные ионы, образованные из нескольких распространенных компонентов матрицы, указанных цветом:  $\text{HNO}_3$  (серый),  $\text{HCl}$  (зеленый),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (розовый) и изопропанол (голубой). На спектре слева (без газа в столкновительной ячейке) видно множество интенсивных пиков, связанных с матрицей многоатомных ионов. Спектр слева принадлежит той же самой пробе, измеренной в режиме соударений с применением гелия. В этом режиме все полиатомные интерференции уменьшились до пренебрежимо малых уровней, что позволяет выполнить анализ без интерференций. Спектр на врезке показывает ту же самую смесь матрицы, в которую добавлено по 10 млрд д. переходных элементов первого ряда, также снятый в режиме с применением гелия. На нем для всех определяемых элементов получена хорошая чувствительность, а соотношения интенсивностей всех изотопов отвечают теоретическим.

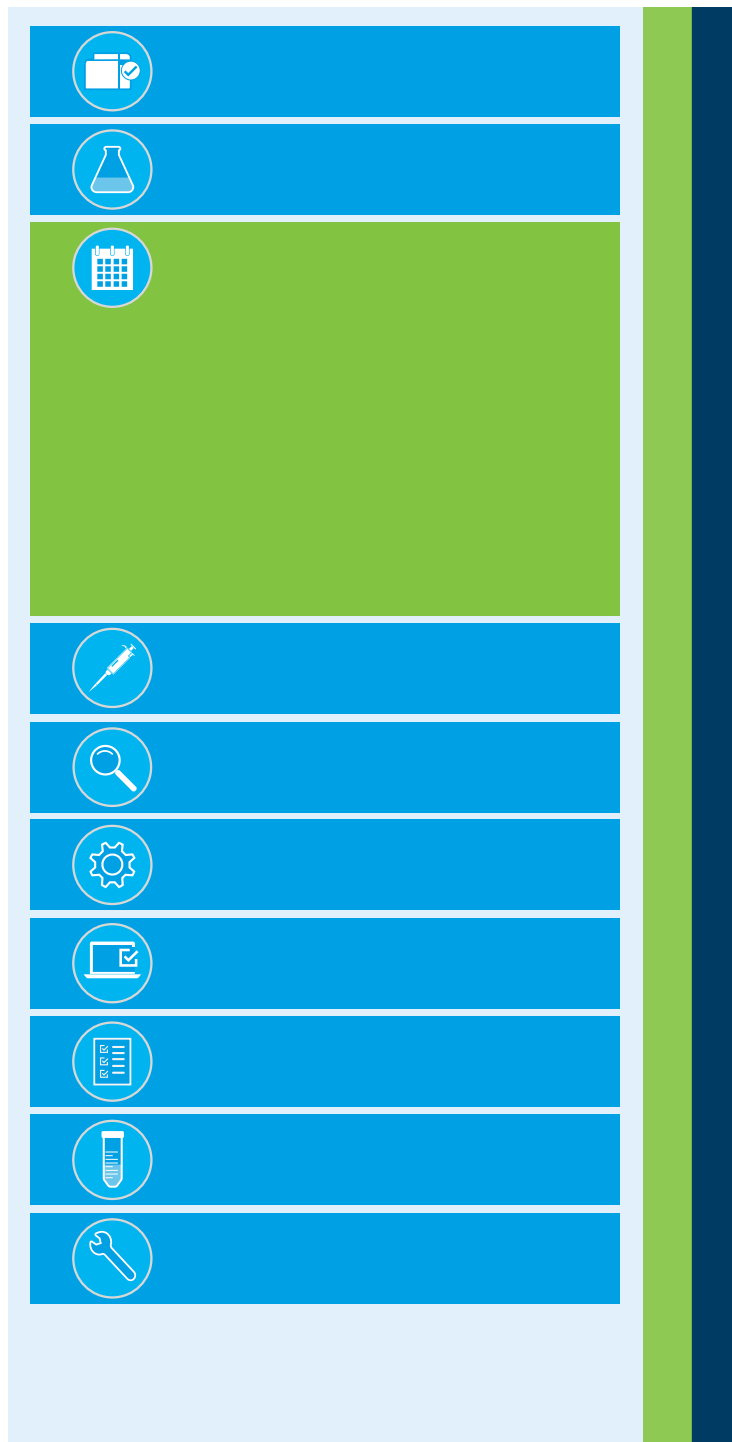
# Ежедневные проверки, чистка и настройка

## Потери времени

Почти 10% всех вызовов инженера технического обслуживания<sup>3</sup> — это результат нерегулярной чистки прибора. Для многих лабораторий оптимизация графика планового технического обслуживания могла бы помочь тратить меньше времени на ожидание ненужного приезда инженера технического обслуживания. У спектрометра ИСП-МС всего шесть мест, которые следует регулярно чистить и обслуживать:

1. Зонд и трубка отбора проб.
2. Трубки и зажимы перистальтического насоса.
3. Распылитель, его камера, транспортная трубка и плазменная горелка.
4. Конусы вакуумного интерфейса.
5. Ионная оптика.
6. Масло вакуумного насоса и воздушные фильтры.

<sup>3</sup> Основано на данных об обращениях в службу технической поддержки Agilent.



## Решения

### Избегайте проблем с распылителем

Частичное засорение распылителя может привести к низкой чувствительности, плохой точности и дрейфу сигнала. Микропоточные распылители, которыми чаще всего оснащаются системы ИСП-МС, не переносят взвешенных твердых частиц.

Чтобы избежать засорения распылителя:

- После минерализации пробы следует отфильтровать или дать им отстояться перед анализом.
- Перед тем как погасить плазму, промывайте систему не менее 10 мин холостой пробой.
- Пользуйтесь только безворсовыми салфетками.
- Специальным инструментом промывайте распылитель подходящим мощным раствором. Это позволит смыть скопления твердых частиц и тщательно прочистить кончик распылителя. Такой инструмент можно приобрести в компании Agilent по каталожному номеру [G3266-80020](http://G3266-80020).

### Избегайте проблем с прочим стеклом (распылительная камера, транспортная трубка и горелка)

Грязная распылительная камера ведет к повышенному разбросу результатов. Следить за краткосрочным разбросом результатов можно с помощью регулярных проверок аналитических характеристик до и/или после анализа, а также с помощью проверки ОСО для повторений анализа одной и той же пробы. За среднесрочным разбросом результатов можно следить по результатам контроля качества, хотя этот способ только указывает на проблему, но не предотвращает ее.

Загрязнение распылительной камеры приводит к плохому стоку жидкости и неравномерному всасыванию аэрозоля в плазму. Чтобы проверить распылительную камеру на чистоту, пронаблюдайте за тем, как раствор стекает по ее стенкам. Жидкость должна стекать по стенкам распылительной камеры равномерной пленкой. Если вместо пленки по стенкам бегут капли, распылительная камера загрязнена.

Особенно сильно распылительную камеру загрязняют пробы с большим количеством органических соединений, таких как масла. Анализ проб с высоким содержанием органики вызывает ряд проблем со стоком жидкости и плохой промывкой распылительной камеры. Промывка системы чистым моющим раствором в конце анализа позволит промыть распылительную камеру. Некоторые лаборатории имеют отдельный набор компонентов системы ввода для проб с высоким содержанием органики или растворенных веществ. Их можно установить при необходимости, тем самым увеличив срок службы компонентов, которые используются для ввода рутинных проб.

У разных распылительных камер разная степень промывки, однако их нельзя рассматривать в отрыве от других параметров системы. Малая дистанция полета капель и их крупный размер, характерные для циклонных распылительных камер<sup>4</sup>, означают, что через распылительную камеру проходит больше раствора. Это может повысить степень промывки камеры, но при этом увеличивает содержание в плазме компонентов матрицы и оксидов. Это снижает устойчивость плазмы, приводит к плохому разложению матрицы, повышенному уровню интерференций и сниженной степени ионизации. Все это может перевесить преимущества повышенной степени промывки.

Включите чистку стеклянных деталей прибора в график регулярного техобслуживания прибора. По возможности может быть полезным выполнять проверку характеристик прибора до начала ежедневной работы и после ее окончания. Это позволит легко следить за аналитическими характеристиками прибора и за тем, соответствуют ли они спецификации производителя.



Большое количество капель на внутренних стенках распылительной камеры — признак того, что ее пора чистить.

4. Спектрометрам ИСП-МС Agilent не нужны циклонные распылительные камеры.

Для того чтобы помочь операторам соблюдать график техобслуживания, можно воспользоваться системой заблаговременного оповещения о необходимости профилактического обслуживания (EMF) ПО Agilent для ИСП-МС и настроить оповещения, которые будут предупреждать о необходимости выполнить рутинное обслуживание, например очистку распылительной камеры. Если вы анализируете масла, продукты питания или другие пробы с высоким содержанием матрицы, таймеры системы EMF можно отрегулировать, чтобы задать интервалы обслуживания, подходящие для ваших проб. И наоборот, если вы работаете с чистыми пробами, вы можете увеличить эти интервалы, чтобы не тратить время на ненужное техобслуживание.

### Ухаживать за трубками насоса

Проблему износа трубок перистальтического насоса во многих лабораториях зачастую недооценивают. Изношенные трубки часто оставляют на месте, не понимая, какое влияние они оказывают на качество данных. Такие трубки могут приводить к неустойчивости сигнала, дрейфу результатов и погрешностям, а также вызывать проблемы с химической устойчивостью, например медленную стабилизацию сигнала и эффект памяти. Замена изношенных трубок — это простая и недорогая процедура, однако замена их чаще, чем нужно, приводит к ненужным тратам времени и расходных материалов.

Неправильное обслуживание трубки забора пробы и трубок перистальтического насоса может привести к подтеканию соединений, плохому натяжению и появлению пузырьков воздуха. В спешке операторы иногда забывают перед началом анализа закрыть зажимы перистальтического насоса или даже устанавливают сливную трубку насоса в обратном направлении.

Изношенные, протекающие или плохо отрегулированные трубки перистальтического насоса могут привести к падению чувствительности и дрейфу результатов, так как эффективность изношенных трубок изменяется в ходе работы. За разбросом и дрейфом результатов можно наблюдать с помощью процедуры контроля качества, однако пробы контроля качества зачастую разделены интервалом 30–40 мин, поэтому получение негативного результата контроля качества может привести к потере немалого времени, особенно если это заставляет вернуться назад и повторить все анализы, сделанные с момента последней прошедшей проверки контроля качества.

Регулярное техническое обслуживание помогает предотвратить проблемы с трубками перистальтического насоса. Важно проверять эластичность, форму, подключение и натяжение трубок в начале каждого рабочего дня или после анализа определенного числа проб. Если состояние трубки вызывает сомнение — замените ее. Регулярные проверки помогут снизить вероятность того, что вам придется переделывать анализы



Регулярные проверки трубок перистальтического насоса на износ, выцветание, потерю эластичности и круглой формы помогают обеспечить равномерную и без пульсаций подачу пробы в распылитель.

из-за проблем с трубками насоса. Новые трубки перед использованием рекомендуется кондиционировать. При установке новой трубки убедитесь в том, что она равномерно натянута на роликах насоса, и не перетягивайте прижимающий ее зажим. Отрегулируйте давление зажима на трубку так, чтобы получить равномерный, без пульсации поток пробы, и в течение нескольких минут прокачивайте через нее холостой раствор для промывки и кондиционирования внутренней поверхности.

У большинства приборов есть функция вращения насоса на особо малой скорости, когда прибор простаивает, например после завершения оставленной на ночь серии анализов. Это предотвращает появление «пролежней» на трубках в тех местах, где они лежат на роликах насоса. Если ваш ИСП-МС не используется постоянно, не забывайте пользоваться этой функцией.

Функция EMF спектрометров ИСП-МС Agilent 7850 может предупредить оператора о необходимости заменить трубки перистальтического насоса. Например, оповещение EMF может напомнить ему заменить трубки после определенного числа проанализированных проб или по истечении определенного времени работы. Счетчик оповещения можно настроить таким образом, чтобы он соответствовал типу матрицы обрабатываемых проб. Если вы анализируете растворы азотной и соляной кислоты, счетчик можно настроить на выдачу оповещений через каждые 2 000–3 000 проб. При работе с кислотами более высокой концентрации этот счетчик можно настроить на выдачу оповещений чаще, например через каждые 1 000 проб.

При работе с необычными пробами следует учитывать, какой тип трубок насоса у вас установлен. Трубки системы отбора проб должны быть устойчивы к матрице, поэтому для водных и органических растворов применяются разные типы трубок. ПВХ хорошо работает в большинстве водных и кислотных матриц, однако не подходит для большинства органических растворителей. В контакте с многими органическими растворителями ПВХ быстро разлагается, после чего насос перестает нормально качать и может даже полностью выйти из строя. Многие лаборатории, работающие с органическими растворителями, вообще избегают перистальтического насоса и используют всасывающий эффект самого распылителя для подачи в него пробы. Периодическая проверка эластичности трубок — одна из простейших задач техобслуживания. По мере деградации трубка делается твердой, растягивается и теряет эластичность.

Хорошей практикой является промывание прибора промывочным раствором и снятие трубок перистальтических насосов с фиксаторов (так, чтобы они не были натянуты на ролики насоса) в конце рабочего дня, если прибор не оставляют выполнять анализы на ночь. Это позволит увеличить срок службы таких трубок. Если оставить трубки на всю ночь заполненными пробой, ее матрица может впитаться в трубки и вызвать загрязнение первых проб следующей серии и ускоренную деградацию трубок.

Чаще всего изношенные трубки насоса приводят к увеличению ОСО результатов, а также к плохому вымыванию и повышенному химическому фону. К увеличению ОСО измеренного сигнала могут приводить разные причины, но спектрометр ИСП-МС может предупредить о потенциальной проблеме, пометив результаты, для которых ОСО превышает заданный пользователем предел. У Agilent 7850, например, эти флаги в таблице результатов выставляет функция условного поиска выпадающих результатов. Предупреждения дают возможность исправить проблему до того, как придется переделать множество анализов из-за того, что они были сделаны с использованием изношенных трубок.

### **Ухаживать за конусами вакуумного интерфейса и ионной оптикой**

Отложение матрицы на конусах вакуумного интерфейса и грязная ионная оптика могут приводить к падению чувствительности, повышенному долгосрочному разбросу результатов и увеличенному фону.

Падение чувствительности и повышения фона проявляются во время нормальной ежедневной проверки характеристик прибора, которую проводят большинство лабораторий. Если результаты этой проверки указывают на наличие проблем, быстро осмотрите конусы. Увеличительное стекло поможет взглянуть на их поверхность поближе. Убедитесь в том, что на кончике конуса нет отложений матрицы, отверстие не повреждено и не увеличено.

При работе с пробами с высоким содержанием растворенных веществ отложения матрицы на конусах вакуумного интерфейса будут появляться быстрее. Это одна из причин, по которым для работы с такими пробами устойчивость плазмы стараются поднять (понизить соотношение  $\text{CeO/Ce}$ ), чтобы обеспечить как можно более полное разложение матрицы. При рутинной работе с пробами с высоким содержанием матрицы конусы рекомендуется проверять через каждые 500–1 000 проб и, если на них появились очевидные отложения, снимать их и чистить в ультразвуковой ванне в воде. После этого конусы высушиваются и устанавливаются назад. Стоит отметить, что очищенные конусы полезно кондиционировать, чтобы обеспечить стабильность характеристик во время следующего анализа. После чистки конусов или установки нового набора их полезно снова кондиционировать, 10–15 мин подавая в спектрометр пробу с матрицей, аналогичной анализируемым, или стандарт матрицы, например EPA ICS.

Хорошей идеей будет почистить конусы перед тем, как перейти к анализу проб другого типа, в которых основной элемент предыдущих проб является следовым. В некоторых случаях может оказаться полезным иметь отдельные наборы конусов для плохо совместимых типов проб. Это соображение относится и к остальным элементам системы ввода проб.

### **Время обслуживать насосы**

Частота замены вакуумного масла и фильтров масляного тумана зависит от типа проб, с которыми вы работаете чаще всего. При работе с пробами с высоким содержанием матрицы и при параметрах плазмы, которые не обеспечивают достаточно полное разложение матрицы, обслуживать насос придется чаще.

### **Уменьшить частоту настройки прибора**

Простой способ реже настраивать прибор при работе с пробами с высоким содержанием матрицы — повысить устойчивость (энергию) плазмы. Высокоэнергетическая плазма разлагает компоненты матрицы и не позволяет им откладываться на конусах вакуумного интерфейса, что может привести к дрейфу сигнала и к необходимости заново настраивать прибор.

### **Пользоваться функциями самопроверки технического состояния**

Многие спектрометры ИСП-МС оснащены датчиками и счетчиками, которые предупреждают о необходимости выполнить те или иные операции технического обслуживания. Узнать о том, как [«Выполнять профилактическое обслуживание правильно»](#).

# Подготовка проб и стандартов

## Потери времени

По результатам опроса в Интернете, подготовка проб и стандартов оказалась на первом месте среди других потерь времени в анализе ИСП-МС. Лаборантам зачастую приходится готовить множество разведений пробы и множество калибровочных стандартов разных концентраций, которые соответствовали бы ожидаемому диапазону концентраций для каждого из элементов. Поэтому неудивительно, что пробоподготовка отнимает столько времени. А ошибки пробоподготовки, скрининг проб для оценки концентрации матрицы, неудачный контроль качества и переделка анализов, которые не попали в диапазон измерения, добавляют еще больше работы.



## Решения

### Предотвращать проблемы с калибровкой

Проблемы калибровки — распространенная причина ошибочных результатов анализа. Часто приходится сталкиваться с химиками, которые долго не могут понять, что не так с их результатами, чтобы затем обнаружить, что причина ошибки была проста, например ошибка в ходе приготовления стандартов. Это может быть, например, неоткалиброванная пипетка, загрязнение от плохо вымытой посуды, проблемы с химической устойчивостью или взятый по ошибке неверный базовый раствор.

Исключение человеческой ошибки — ключ к сокращению числа ошибок калибровки, поэтому хорошее обучение и документация могут сделать очень многое, чтобы лаборатория не страдала от этих проблем.

Регулирующие органы, такие как Министерство охраны окружающей среды США, стараются стимулировать внедрение надлежащей практики анализа. Нормативные методики включают в себя обязательный контроль качества, который должен предотвращать или вовремя обнаруживать ошибки калибровки. Например, многие методики экологического контроля EPA США включают в себя как начальную (ICV), так и периодическую (CCV) проверку пригодности калибровки. Эти стандарты контроля качества, которые приобретаются не там же, где исходные растворы для приготовления калибровочных стандартов, обеспечивают независимую проверку правильности калибровки. Современные приборы, как правило, снабжаются шаблонами методик, в которые включены эти типы стандартов контроля качества, а также все нужные проверки контроля качества и операции, которые упрощают настройку. Такой контроль качества может применяться и для того, чтобы обеспечить точность калибровки не только в нормативных методиках.

Прибор с большим линейным диапазоном измерения также помогает сократить время и усилия, затраченные на калибровку. Большой линейный диапазон означает, что для калибровки можно приготовить один набор калибровочных стандартов в большом диапазоне концентраций вместо множества наборов, соответствующих ожидаемым концентрациям основных элементов в пробах различных типов. Большой линейный диапазон позволяет измерять один и тот же элемент на уровне единиц миллиардных долей в одной пробе и единиц процентов в другой с помощью одной и той же калибровки. Это значительно экономит время по сравнению с необходимостью готовить свой набор калибровочных стандартов для каждого типа пробы.

### Бороться с выходом результатов за диапазон измерения

Результат выходит за пределы измерения, если сигнал во время анализа пробы засвечивает детектор или концентрация определяемого элемента больше, чем в самом концентрированном калибровочном стандарте. Если плазма и детектор в состоянии работать при высоких концентрациях определяемых элементов, то выхода результатов за пределы измерения можно избежать, увеличив концентрацию калибровочного стандарта верхнего уровня. Детектор с динамическим диапазоном в 10–11 порядков позволяет использовать калибровочные стандарты с концентрацией в сотни миллионных долей для элементов с высокой концентрацией в пробе. Такой расширенный диапазон калибровки гарантирует, что во время анализа результаты не выйдут за пределы измерения. Предотвращение таких ошибок с выходом результатов за пределы измерения помогает тратить меньше времени на разбавление и повторный анализ проб.

Некоторые химики постоянно готовят множество разведений каждой пробы, чтобы гарантировать, что и основные, и следовые элементы попадут в диапазон измерения детектора. Более концентрированный раствор готовится для определения следовых элементов, а более разбавленный — для основных. Спектрометр Agilent 7850 — это единственный прибор, который позволяет практически полностью избавиться от дополнительного разведения большинства проб ИСП-МС с помощью системы ввода проб со сверхвысоким содержанием матрицы (UHMI). Система UHMI разбавляет аэрозоль, который подается из распылительной камеры в горелку, тем самым избавляя от необходимости выполнять разведение вручную или с помощью дорогой традиционной системы автоматического разведения. Благодаря UHMI спектрометр Agilent 7850 способен работать с пробами, содержащими до 25% растворенных веществ, и избавляет от необходимости разбавлять каждую пробу до нужного содержания растворенных веществ. Параметры разведения аэрозоля можно откалибровать, сохранить и получить набор готовых коэффициентов разбавления, из которого можно выбрать подходящий для тех проб, с которыми вы работаете.



Система ввода проб со сверхвысоким содержанием матрицы (UHMI) с легкостью работает со сложными пробами с содержанием растворенных веществ до 25%. Использование UHMI сокращает продолжительность пробоподготовки и увеличивает долгосрочную стабильность анализа.

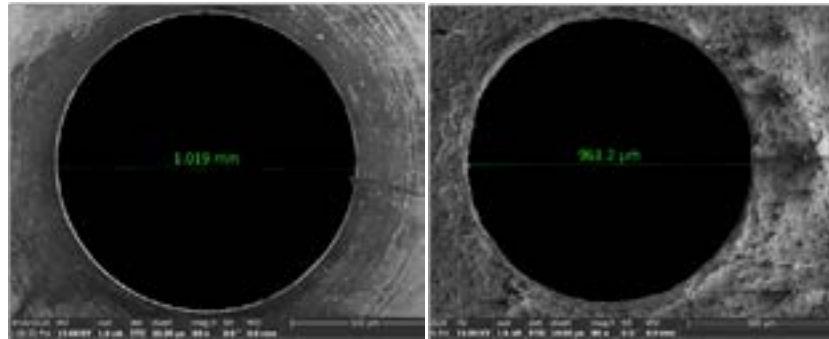
ИСП-МС, который поддерживает работу с пробами с высоким содержанием матрицы, позволяет использовать стандартный подход к пробоподготовке, т. е. перенести на ИСП-МС имеющийся протокол пробоподготовки для ИСП-ОЭС. А еще оптимизированная методика ИСП-МС зачастую позволяет измерить все элементы в нужных концентрациях за один анализ (основные, следовые и гидридообразующие элементы, а также ртуть) и экономит тем самым еще немного времени. Это избавляет от необходимости готовить пробы для разных аналитических техник, которые ранее применялись для определения основных или гидридообразующих элементов и ртути. Например, в некоторых лабораториях основные элементы измеряются с помощью ААС или ИСП-ОЭС, а следовые — с помощью ААС с графитовой печью или ИСП-МС. Кроме того, для отдельных элементов, таких как ртуть, которую, по распространенному мнению, невозможно определить с помощью ИСП-МС, может применяться отдельный метод анализа, например атомная флуоресценция. Определение всех элементов в одном анализе по одному методу экономит очень много времени, снижает вероятность сделать ошибку или загрязнить пробу и упрощает обслуживание лаборатории, коммуникации, снижает число закупаемых расходных материалов и даже упрощает обучение персонала.

### Избегать работы со стандартами в целевой матрице

При анализе проб с высоким содержанием матрицы методом ИСП-МС слишком низкая энергия плазмы может подавлять сигнал. Энергия плазмы должна быть достаточной, чтобы одновременно полностью разложить матрицу и ионизировать определяемые элементы. Подавление сигнала приводит к тому, что измеренный сигнал (и, следовательно, измеренная концентрация) для определяемых элементов в пробах с высоким содержанием матрицы будет ниже.

Один из подходов, позволяющих бороться с супрессией сигнала матрицей, — это приготовление калибровочных стандартов в той же матрице, что и пробы. Этот подход имеет несколько недостатков, в том числе необходимость заранее знать состав матрицы пробы, что не всегда целесообразно для лабораторий, анализирующих смешанные партии различных продуктов питания или проб из окружающей среды. Приготовление стандартов в целевой матрице — это кропотливый и долгий процесс, для которого иногда даже требуется предварительный скрининг проб. Повышение устойчивости плазмы позволяет избавиться от необходимости в стандартах в целевой матрице. Устойчивость плазмы растет с увеличением ее энергии. Больше энергии позволяет плазме полностью разложить компоненты матрицы и сохранить после этого достаточно энергии для воспроизводимой ионизации определяемых элементов, даже если концентрация матрицы изменяется.

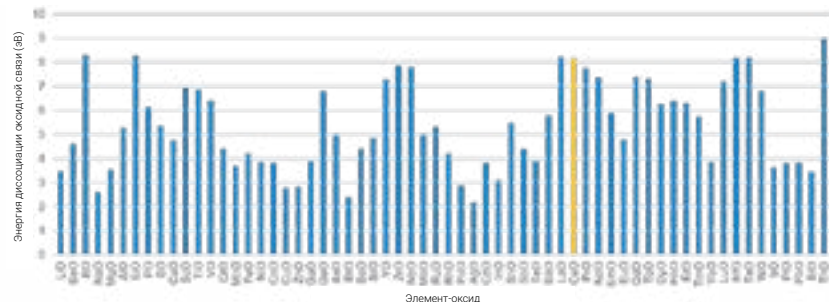
Устойчивость плазмы также играет значительную роль в долгосрочной стабильности и устойчивости к матрице. Если у плазмы не хватает энергии для разложения матрицы, некоторые из ее компонентов



Эти увеличенные изображения отверстия первого конуса вакуумного интерфейса ИСП-МС демонстрируют эффект от работы с пробами с высоким содержанием матрицы. На изображении справа — конус после анализа пробы. Отложения матрицы привели к изменению размера и формы отверстия на микроскопическом уровне.

будут откладываться на конусах вакуумного интерфейса прибора. Эти отложения изменяют форму отверстия конуса, что снижает чувствительность и увеличивает дрейф сигнала. Этот эффект более выражен для проб с высоким содержанием «тугоплавких» минералов, таких как оксиды алюминия, магния, кремния или кальция.

Если вам часто приходится работать с пробами с высоким содержанием или с непостоянным составом матрицы, то для вас очень важно иметь прибор с высокой устойчивостью плазмы. Для контроля устойчивости плазмы приборов ИСП-МС обычно используют уровень  $\text{CeO}^+$ , который рассчитывается отношением интенсивности иона  $\text{CeO}^+$  к интенсивности  $\text{Ce}^+$ . Низкий уровень  $\text{CeO}^+$  (менее 1,5%) говорит о том, что у плазмы достаточно энергии для разложения прочной связи молекулярного иона  $\text{CeO}$ . Плазма с низким уровнем  $\text{CeO}$  лучше разлагает матрицу и другие многоатомные ионы, а это снижает интерференции и позволяет анализировать пробы с высоким содержанием матрицы дольше и с меньшим дрейфом результатов. Вам также не придется повторять калибровку и анализ проб из-за того, что прибор не пройдет контроль качества из-за дрейфа.



Если устойчивость плазмы достаточна для разрыва прочной связи  $\text{Ce-O}$  (выделена желтым), то у нее достаточно энергии для диссоциации потенциально мешающих ионов оксидов. Вот почему отношение  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$  используется для измерения устойчивости плазмы.

## Избегать проблем с химической устойчивостью

Химическая неустойчивость может приводить к таким проблемам, как медленная стабилизация сигнала, эффект памяти, нестабильность сигнала внутренних стандартов и нелинейность калибровки, а также ко многим другим. До сих пор химикам, работающим с ИСП-МС, часто приходилось сталкиваться с проблемами химической устойчивости. Причина этого в том, что, с одной стороны, ИСП-МС часто применяется для определения множества элементов, которые иногда несовместимы между собой, а с другой стороны, во время анализа приходится прилагать максимум усилий, чтобы не допустить появления спектральных интерференций.

Большое число элементов, определяемых с помощью ИСП-МС, по сравнению с традиционными методами, такими как ААС с графитовой печью, означает, что химически несовместимые элементы зачастую определяются совместно. Первые пользователи ИСП-МС быстро пришли к использованию для минерализации и стабилизации проб только азотной кислоты. Азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ) не приносит никаких дополнительных спектральных интерференций в ИСП-МС, так как водород, азот и кислород уже присутствуют в воде, в которой растворена проба, и в воздухе, который окружает плазму. Других кислот, таких как соляная ( $\text{HCl}$ ) или серная ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), старались избегать, так как высокая концентрация хлора и серы приводила к появлению в спектре ИСП-МС множества дополнительных полиатомных интерференций.

Отказ от  $\text{HCl}$ , однако, приводит к ряду других проблем, так как многие элементы не растворяются или недостаточно устойчивы в чистой азотной кислоте. Теперь спектрометры ИСП-МС Agilent позволяют без проблем использовать соляную кислоту для увеличения устойчивости проб и определяемых элементов, так как полиатомные интерференции от ионов хлора с легкостью убираются с помощью реакционно-столкновительной ячейки в режиме с применением гелия. Столкновительная ячейка, заполненная гелием, позволяет спектрометру Agilent 7850 эффективно и надежно подавлять все распространенные связанные с матрицей интерференции, часто встречающиеся в ИСП-МС. Обратите внимание, что в настоящий момент методика 200.8 EPA США запрещает использование режима с применением гелия при анализе питьевой воды. Этот режим разрешен для анализа других типов воды, таких как поверхностные или сточные воды. У питьевой воды сравнительно простая матрица, поэтому полиатомные интерференции, которые удаляет режим с применением гелия, меньше мешают анализу.

Добавление соляной кислоты к пробам для анализа ИСП-МС — это быстрый и простой способ избавиться от большинства проблем с химической устойчивостью и получить точные результаты анализа. Добавление соляной кислоты даже решает проблему медленной стабилизации сигнала и недостаточной устойчивости при определении ртути. С соляной кислотой вам не придется готовить отдельную пробу или определять ртуть с помощью другого метода, что значительно упрощает работу в целом.

## Бороться с загрязнением

Плохие привычки при работе в лаборатории могут привести к проблемам с загрязнением в любой аналитической технике, однако на следовых уровнях, определяемых в ИСП-МС, эта проблема более выражена. Если до ИСП-МС вы сталкивались с другими методами атомной спектроскопии, вам придется учитывать значительную разницу в чувствительности между ИСП-МС и, например, ААС или ИСП-ОЭС. Эти же соображения относятся и к переносу методик с одноэлементных методов анализа, таких как ААС с пламенной или электротермической атомизацией, на многоэлементный ИСП-МС. В то время как одноэлементные стандарты сертифицируются только по концентрации измеряемого элемента, в стандартах для многоэлементных методов анализа (ИСП) также должны отсутствовать другие элементы. Смешивание нескольких стандартов ААС для ИСП-МС может привести к ошибкам из-за наличия примесей посторонних элементов в одноэлементных стандартах.

Чтобы добиться низких и постоянных пределов обнаружения, вам, возможно, потребуется изменить свой подход к мытью посуды, пользованию пипетками, очистке воды и качеству кислот и реагентов. Например, вы разлагаете пробы кислотой в пробирках для микроволнового минерализатора. Плохо вымытая пробирка может привести к попаданию в пробу компонентов предыдущей пробы и к ошибочным результатам.



Многие автосамплеры, например показанный на рисунке Agilent SPS 4, можно оборудовать кожухом, который снизит влияние источников загрязнения в вашей лаборатории на пробы.

Загрязнения, вызванные плохо вымытой посудой, можно обнаружить, включая в каждую партию холостую пробу пробоподготовки. Холостая проба пробоподготовки — это холостая проба, которая была приготовлена точно так же, как и анализируемые пробы. Установка порогового значения контроля качества для холостой пробы пробоподготовки позволяет в ходе ее анализа обнаружить все внесенные на этапе пробоподготовки загрязнения.

Обратите внимание, что уровни загрязнения следует сравнивать с концентрацией определяемых элементов, а не с возможностями аналитической техники. ИСП-МС способен определять большинство элементов на уровне нанogramмов на литр (триллионные доли). Однако загрязнения на уровне триллионных долей не имеют значения, если концентрация определяемых элементов лежит на уровне миллиардных долей и выше, что верно для большинства распространенных типов проб.

Загрязнения также влияют на систему ввода пробы ИСП-МС и вызывают эффект памяти. Неожиданно высокая концентрация определяемого элемента в одной или нескольких пробах в партии может привести к загрязнению одной или нескольких следующих проб. Этот эффект памяти особенно выражен для некоторых хорошо адсорбирующихся, «липких» элементов, таких как ртуть, бор, молибден, вольфрам и таллий. Эти элементы адсорбируются на поверхностях системы ввода пробы и приводят к ошибкам при анализе следующих проб. Оптимизированная смесь кислот для приготовления проб и стандартов может помочь снизить эффект памяти, например добавление 0,5% соляной кислоты в обычную азотную кислоту. Другой способ вымыть «липкие» элементы из системы ввода проб — многостадийная промывка, при которой зонд автосамплера промывается сначала в щелочном, а затем в кислом растворах.

Предотвратить эффект памяти может функция автоматизированной промывки, которая следит за интенсивностью сигнала во время промывки. Спектрометры Agilent 7850 поддерживают интеллектуальную функцию промывки, которая автоматически прокачивает промывочный раствор до тех пор, пока сигнал выбранных элементов не упадет ниже заданного порога. Клапан переключения также может помочь снизить влияние матрицы пробы на систему ввода проб.

Если состав пробы вам абсолютно неизвестен, у нее неправильный цвет или она странно пахнет, ее стоит сначала проанализировать в полуколичественном режиме. Такой анализ позволит узнать, какие элементы присутствуют в пробе и их приблизительные концентрации. Спектрометр Agilent 7850 оснащен функцией IntelliQuant, которая проводит быстрый полуколичественный анализ всех проб в партии.



Чтобы снизить риск загрязнения, пользуйтесь дозирующими насадками вместо пипеток.

Это увеличивает продолжительность анализа всего на две секунды. Данные IntelliQuant позволяют оценить необходимость дальнейшей оптимизации параметров прибора или процесса пробоподготовки для следующих партий похожих проб.

Соблюдение нормативов надлежащей лабораторной практики также снижает риск загрязнения в лабораторных условиях. Избежать загрязнения взвешенной в воздухе пылью можно, проводя пробоподготовку и работая с пробами в «чистом шкафу». Такой шкаф похож на обычный вытяжной шкаф, но оснащен системой фильтров HEPA. Постарайтесь сократить число операций пробоподготовки, таких как разведение, так как каждая операция — это потенциальный источник загрязнения.

Важно также снизить число источников пыли в лаборатории, например пользоваться только нитриловыми перчатками без обсыпки и убрать из лаборатории пылящее оборудование, такое как принтеры и охладители воды.

Вот некоторые моменты, которые следует учитывать, чтобы снизить риск загрязнения проб:

- Загрязнение могут вызвать реагенты и лабораторное оборудование, контактирующее с пробами. Вials и наконечники пипеток не должны содержать металлов (например, по возможности избегайте пользования цветными наконечниками или крышками для vials).
- НИКОГДА не пользуйтесь стеклянной посудой для определения следовых элементов в водных или кислых пробах. В стекле в большом количестве присутствует множество элементов, которые будут выщелачиваться и загрязнять растворы, с которыми вы работаете.
- Крайне важным является качество сверхчистой воды и кислот, которые применяются для стабилизации и разбавления проб. Для этого рекомендуется использовать лабораторную систему очистки воды, которая готовит воду с сопротивлением выше 18 МОм, а также сверхчистые кислоты и другие реагенты.
- Чтобы добавлять одно и то же количество кислоты в большое число проб, пользуйтесь дозирующими насадками на бутылки вместо пипеток.
- Пользуйтесь только стандартами для ИСП-МС, а не стандартами для ААС. Стандарты для ИСП-МС сертифицированы по уровню примесей, поэтому вы не будете вносить посторонние элементы в свои стандартные растворы.
- Не набирайте исходный стандарт или кислоты пипеткой прямо из исходной посуды. Отлейте немного в пластиковый стаканчик. Не сливайте неиспользованный раствор в исходную посуду.
- Храните растворы стандартов в соответствии с требованиями и утилизируйте просроченные стандарты.

### **Сократить число переносов пробы из одной емкости в другую**

Еще один способ упростить и ускорить пробоподготовку — сократить число операций переноса пробы во время минерализации, разбавления, фильтрования и анализа.

Некоторые лаборатории минерализуют пробы в той же пробирке, которую затем помещают в автосамплер. Они пользуются микроволновым минерализатором или сухими блочными нагревателями и перегружают пробирки с разложенными пробами непосредственно в стойку автосамплера для анализа. Это исключает операцию переноса пробы, снижает опасность загрязнения от дополнительной емкости и уменьшает вероятность перепутать пробы.



Система фильтрования Agilent FilterMate позволяет минерализовать, фильтровать и анализировать пробы в одной и той же пробирке. Система совместима с сухими блочными нагревателями, но не с микроволновыми минерализаторами.

# Скрининг проб перед анализом

## Потери времени

Контрактные лаборатории и другие лаборатории, получающие пробы неизвестного состава, иногда решают выполнить скрининг проб до анализа или при разработке методики анализа нового типа проб. Скрининг проб либо с помощью другого метода анализа, такого как ИСП-ОЭС, либо с помощью анализа сильно разбавленных проб на ИСП-МС, был когда-то распространенным явлением в новых лабораториях ИСП-МС. В обоих случаях анализ приходилось выполнять дважды – либо нескольких репрезентативных проб из партии, либо, в худшем случае, всех проб, что отнимало немало времени.

Улучшения в ИСП-МС, такие как устойчивость к матрице, динамический диапазон детектора и способность устранять самые распространенные связанные с матрицей интерференции, сделали регулярный скрининг в основном ненужным для лабораторий с современным оборудованием. Однако пользователи некоторых систем ИСП-МС до сих пор полагаются на скрининг новых типов проб для оптимизации своих методик. Методика EPA США 200.8, которая появилась задолго до большинства современных достижений в области ИСП-МС, таких как ячейки столкновений / реакционные ячейки, рекомендует полуколичественный анализ для скрининга новых и необычных проб на наличие элементов в высокой концентрации. Скрининг может применяться для того, чтобы определить нужную степень разбавления пробы, а также чтобы идентифицировать потенциальные проблемы пробоподготовки или потенциальные источники интерференций, которые можно устранить, внося модификации в методику анализа. В случаях, когда скрининг необходим, как получить от него максимум полезной информации с минимальным влиянием на производительность лаборатории?



## Решения

### Оценивать необходимость или пользу скрининга для вашего прибора и проб

Необходимость в скрининге практически отпадает, если ИСП-МС способен работать с нужным типом проб в стандартных условиях. Это обычно означает, что устойчивость плазмы достаточна для работы с высоким содержанием матрицы, динамический диапазон достаточен для определения основных элементов, а прибор поддерживает надежный метод подавления распространенных связанных с матрицей интерференций. Например, Agilent 7850 оснащен системой ввода проб с высоким содержанием матрицы с переменной степенью разбавления аэрозоля, которая позволяет работать с пробами, содержащими до 25% растворенных веществ. Реакционно-столкновительная ячейка в режиме с применением гелия подавляет большинство распространенных интерференций и не требует специальных настроек для разных типов проб или разных определяемых элементов (узнать о том, как [«Пользоваться гелиевой столкновительной ячейкой для борьбы с полиатомными интерференциями»](#)). И наконец, широкий динамический диапазон прибора позволяет ему определять и основные, и следовые элементы в одном анализе, избавляя от необходимости готовить два разных разведения для каждой пробы.

### Знать быстрые методы скрининга

Даже если настройки и методики вашего ИСП-МС полностью оптимизированы, иногда у вас может появиться новая проба с полностью неизвестным или необычным составом. В таких случаях функция быстрого скрининга может сэкономить время и избежать проблем от случайного ввода в прибор неподходящей для него матрицы. Некоторые спектрометры ИСП-МС поддерживают полуколичественный анализ, который измеряет примерные содержания в пробе всех элементов. Например, приборы ИСП-МС Agilent поддерживают функцию IntelliQuant. IntelliQuant записывает полный спектр в режиме быстрого сканирования с использованием гелиевой ячейки и определяет по нему концентрацию всех элементов и общее содержание растворенных веществ в пробе. Результаты полуколичественного анализа функции IntelliQuant могут быть представлены в виде «тепловой карты» на периодической таблице (см. пример на рисунке ниже), которая позволяет легко оценить относительное содержание каждого из элементов и сравнить разные пробы из одной партии.

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			





## Решения

### Пользоваться функциями регулярной проверки параметров прибора

Распространенная причина задержки при подготовке ИСП-МС к анализу первой за день партии проб — это когда вы зажигаете плазму, даете прибор разогреться и выполняете все обычные проверки системы только для того, чтобы обнаружить проблему с аналитическими характеристиками прибора, которую необходимо устранить перед тем, как начать анализ проб. После этого вам зачастую приходится гасить плазму, ждать, пока система остынет, и только тогда приступить к поиску и устранению неполадки.

Автоматическая проверка параметров прибора после завершения анализа оставленной на ночь партии проб позволит вам идентифицировать и устранить все проблемы до того, как вы зажжете плазму для анализа первой партии проб на следующий день.

Больше информации о поиске и устранении распространенных проблем можно найти в разделе [«Техническое обслуживание и простой приборов»](#).

### Уметь работать с пробами новых и необычных типов

В зависимости от вашего прибора иногда вам придется менять параметры методик, получив пробы, которые отличаются от тех, с которыми вы обычно работаете.

Возможность работать с необычными пробами, не внося множество модификаций в стандартные параметры методики, может сэкономить немало времени, но требует от спектрометра ИСП-МС некоторых особых характеристик:

- Ему, возможно, придется анализировать пробы, в которых содержание матрицы варьируется в широком диапазоне, поэтому важной характеристикой является устойчивость плазмы.
- В пробах неизвестного или переменного состава основные элементы могут приводить к появлению новых и неожиданных спектральных наложений, поэтому такие функции, как режим соударений с использованием гелия для удаления многоатомных ионов, помогают обеспечить точность результатов.
- В неизвестных пробах определяемых элементов может быть больше ожидаемого, поэтому ИСП-МС с широким динамическим диапазоном поможет получить достоверные результаты, а не просто информацию о том, что результаты вышли за пределы измерения и анализ проб нужно повторить.

### Упростить ввод информации о партии проб

Современные спектрометры ИСП-МС имеют несколько функций, которые позволяют упростить подготовку к анализу:

- Одновременное измерение основных и следовых элементов. Сейчас вы, возможно, анализируете свои пробы два раза: первый раз — для определения элементов, которые присутствуют в них в больших концентрациях (основные), и второй — для определения элементов, которые присутствуют в них в малых концентрациях (следовые). Возможно, эти два анализа даже выполняются разными методами. Разработка детекторов ИСП-МС с очень широким динамическим диапазоном позволила преодолеть это ограничение и определять все элементы в одной партии проб.
- Определение разных элементов в разных пробах одной партии, например 20 элементов в пробах питьевой воды, 12 элементов в пробах почвы и 8 — в сточных водах. С некоторыми приборами вы ограничены определением одних и тех же элементов в каждой пробе, это задано в методике. Поэтому вам придется выполнить три разных серии анализов, по одной для каждого типа пробы. Другие спектрометры ИСП-МС, такие как Agilent 7850 с его функцией Sub list, позволяют определить группы элементов, которые будут определяться в разных пробах. Это позволяет выполнить анализ всех проб питьевой воды, почвы и сточных вод в одной серии анализов с использованием одной общей калибровки, но не тратя времени на сбор данных об элементах, которые в пробах этого типа определять не нужно.
- Автоматический расчет коэффициента разбавления. Это простой, но эффективный способ сэкономить время при заполнении списка проб и вводе данных о калибровочных стандартах. Вы вводите или импортируете массу пробы и объем ее разведения (такой список может быть составлен лабораторией пробоподготовки и загружен из LIMS), а ПО прибора автоматически рассчитывает как измеренную концентрацию, так и концентрацию в пробе. Если вы готовите калибровочные стандарты последовательным разведением смешанного исходного раствора, то ПО может автоматически заполнить всю таблицу стандартов, рассчитав концентрации стандартов всех уровней с помощью множителя, вместо того чтобы вручную вводить концентрацию каждого из элементов в каждом из стандартов.
- Импорт информации о пробах из LIMS позволяет избавиться от кропотливого ввода данных вручную.
- Функционал, который позволяет объединить пробы разного типа в последовательности в «блоки», например один блок для калибровочных стандартов, другой — для исследуемых проб, третий — для стандартов контроля качества и холостых проб и т. д. Эти блоки могут анализироваться в заданном порядке, и/или в указанные моменты времени, или в заданных местах в последовательности. Эти блоки можно задать, сохранить в шаблон и позже пользоваться ими в каждой серии анализов, так что химику придется вводить информацию только об анализируемых пробах.

# Наблюдение за ходом анализа

## Потери времени

ИСП-МС может генерировать огромное количество данных. Партии часто могут включать в себя до 200–300 анализируемых проб, порядка 10 калибровочных стандартов и до 50 стандартов контроля качества, распределенных по всей партии. В каждой пробе могут определяться по 30 и более элементов, кроме внутренних стандартов, и каждый из них определяется трижды. С учетом того, что разные типы проб и разные основные элементы потенциально могут давать разные ошибки для каждой пробы, проверить результаты анализа такой серии, чтобы обеспечить качество данных, может быть непросто. Огромная таблица данных может усложнить проверку результатов в том виде, в котором они появляются на экране, особенно для неопытного оператора. При проверке такого большого объема данных проблема может остаться незамеченной и анализ пробы придется повторить, чтобы исправить ошибку, которую можно было бы легко устранить, будь она замечена непосредственно в ходе анализа.



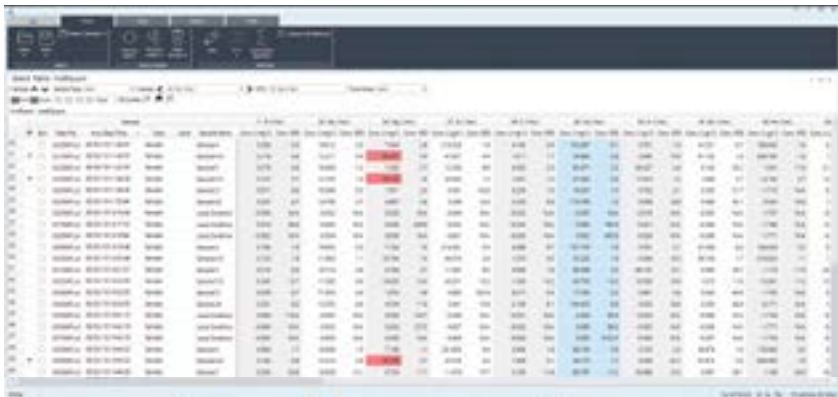
## Решения

### Бороться с ошибками анализа

И прибор, и методика анализа играют большую роль в том, насколько простым будет контроль результатов. Узнать о том, как «[Создавать методики, которые уменьшают число ошибок в ходе анализа](#)».

### Пользоваться функцией подсветки выпадающих результатов

При интерпретации результатов ИСП-МС большую роль играют опыт и знания. Однако последние поколения систем ИСП-МС предлагают множество встроенных функций, которые упрощают и ускоряют эту задачу для менее опытных операторов. Например, оптимизация параметров системы ИСП-МС и методики может избавить от источников многих ошибок, которые ранее приходилось с трудом находить и исправлять оператору. Инструменты анализа данных также могут помочь новым пользователям в процессе проверки. Результаты зачастую можно отфильтровать по мере их появления, помечая те из них, которые не отвечают заданным критериям, таких как относительное стандартное отклонение или не пройденный тест контроля качества. Это позволяет легко выбрать проблемные результаты (как показано на рисунках ниже).

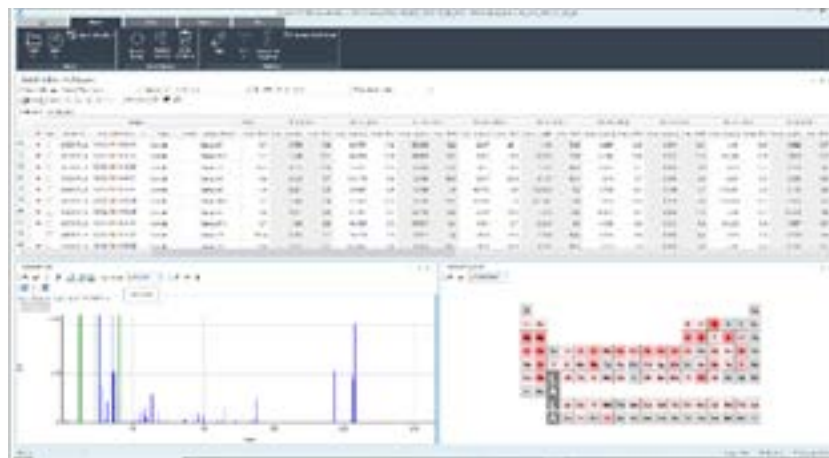


Функция условного поиска выпадающих результатов пакета Agilent MassHunter помечает все результаты анализа, которые не отвечают заданным критериям. Эти результаты выделяются красным флагом, и их можно выделить в отдельную таблицу, чтобы упростить поиск проблемы.

### Пользоваться функциями, которые позволяют заметить ошибки пробоподготовки, неожиданные или необычные элементы, примеси или концентрацию матрицы

Кроме выделения потенциальных ошибок в таблице данных, ПО ИСП-МС может включать в себя утилиты, позволяющие оператору определить причину появления проблемных результатов. Если ваша методика ИСП-МС включает в себя возможность записи полного масс-спектра каждой пробы в ходе анализа, этот спектр может помочь в поиске причины неисправности. Например, загруженный лаборант пропустил одну из виал, добавляя кислоты в ходе пробоподготовки. Если в полном масс-спектре хлор отсутствует или присутствует, но в очень малой концентрации, это верный признак того, что в пробу не была добавлена соляная кислота.

В общем, если ваша лаборатория анализирует много проб с неизвестным или переменным составом, в любой из проб могут встретиться неожиданные компоненты матрицы или необычно высокая концентрация определяемых элементов. Полный масс-спектр позволяет быстро и просто идентифицировать эти неожиданные элементы. На рисунке ниже в таблице в верхней части экрана показаны результаты количественного анализа для каждой из проб. В нижнем левом углу показан полный масс-спектр этой пробы, записанный с помощью функции Quick Scan. Справа «тепловая карта» функции IntelliQuant показывает диапазон концентраций всех элементов, найденных на спектре Quick Scan. Результаты этого полуколичественного анализа могут включать в себя до 78 элементов – не только элементов, включенных в количественный анализ. Такое визуальное представление данных позволяет быстро сравнить пробы и идентифицировать все присутствующие в них неожиданные или необычные элементы, которые могут свидетельствовать либо о загрязнении, либо о необычной или неправильно обозначенной матрице.



# Проверка результатов и составление отчетов

## Потери времени

Как и с проверкой результатов прямо по ходу анализа, проверка этих результатов строчка за строчкой, после того как анализ закончился, — это кропотливая работа, в которой можно допустить ошибку. Количество результатов в типичной партии многоэлементных анализов ИСП-МС легко может перегрузить любого аналитика. Это может привести к тому, что он пропустит выпадающие, ложноположительные или ложноотрицательные результаты и в отчет попадут неверные данные. Время отнимает не только проверка результатов, но и необходимость повторять анализы. Но что хуже всего, так это потенциальный урон репутации, который может нанести отчет с неверными данными, которые заказчик потом поставит под сомнение или использует для принятия важных решений. Но как доказать себе и заказчику, что результаты в отчете верны, не зная заданного содержания или ожидаемого диапазона концентраций определяемых элементов в пробе неизвестного состава? Многие лаборатории решают для надежности повторить анализ пробы с неожиданным результатом, иногда даже с помощью другого метода анализа, чтобы подтвердить полученные данные. Все это требует времени и усилий, что снижает производительность лаборатории.



## Решения

### Создавать методики, которые уменьшают число ошибок в ходе анализа

Хорошая методика анализа — это один из ключевых факторов, которые позволяют уменьшить время, проведенное за проверкой результатов. Ошибок в данных будет меньше, если устойчивость плазмы будет достаточной для разложения матрицы проб, а динамический диапазон детектора — достаточным для измерения всех определяемых элементов. А спектральные наложения можно подавить, задав правильные параметры столкновительной ячейки.

С помощью параметров, которые устраняют распространенные причины ненадежности результатов, химик, работающий со спектрометром ИСП-МС, может сделать процесс проверки данных и составления отчетов быстрее, проще и менее предрасположенным к ошибкам. Например, гелиевая столкновительная ячейка спектрометра Agilent 7850 сокращает вклад многоатомных ионов, убирает налагающиеся пики от неожиданных компонентов матрицы и подавляет интерференции на пиках внутренних стандартов. А это значит, что вам не придется пользоваться поправочными уравнениями для устранения распространенных полиатомных интерференций. Поправочные уравнения зачастую являются источником дополнительных ошибок, так как они не всегда учитывают все потенциальные интерференции.

Полезным может быть также применение функции, вносящей поправку на интерференции от двухзарядных ионов, особенно если ваши пробы могут содержать барий или редкоземельные элементы. Эту функцию можно включить в методику анализа, чтобы автоматически исправлять в результатах ошибки, связанные с интерференциями от двухзарядных ионов.

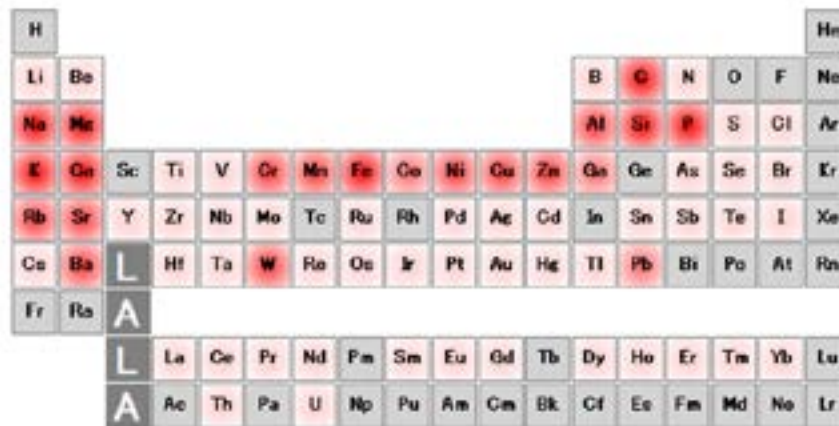
Применение вторичных изотопов позволяет подтвердить данные рутинного анализа и добавляет уверенности в результатах. Данные по вторичным изотопам также полезно иметь, если заказчик ставит под сомнение результаты анализа. Результаты по обоим изотопам можно сравнить, и, если они одинаковые, это подтверждает точность результатов.

Функция быстрого полуколичественного анализа, как, например, IntelliQuant спектрометра Agilent 7850, может быть полезна при поиске выпадающих результатов или если заказчик ставит результаты анализа под сомнение. IntelliQuant проверяет наличие в пробе всех элементов сразу и определяет приблизительные концентрации найденных элементов. Если для пробы получены неожиданные результаты, их можно сравнить с результатами IntelliQuant. Полный масс-спектр IntelliQuant позволяет также подтвердить присутствие элемента по его относительному изотопному составу. На рисунке на этой странице представлен пример работы этой функции на пробе темного шоколада, для которой рассчитанный IntelliQuant относительный изотопный состав позволил подтвердить наличие неожиданного элемента — вольфрама (W) — в концентрации единиц миллионных долей.

### Пользоваться специализированными программами и функциями для анализа данных

Многие загруженные лаборатории для автоматизации анализа данных выгружают их в специализированные программы контроля качества. Спектрометры ИСП-МС зачастую поддерживают программные функции, которые позволяют задать пределы, при выходе за которые результаты будут помечены или пробы будут проанализированы повторно. Спектрометр Agilent 7850 предлагает функцию условного поиска выпадающих результатов, которая позволяет отфильтровать результаты и вывести на экран только те из них, которые не отвечают заранее заданным критериям. Это позволяет легко найти результаты, требующие дальнейшей проверки. Эта функция также позволяет задать действия, выполняемые в случае непрохождения прибором контроля качества, несоответствия параметров внутреннего стандарта заданным значениям или несоответствующих результатов анализа пробы любого другого типа.

Многие лаборатории имеют интегрированные системы сбора и обработки данных, которые позволяют передавать информацию между различными лабораторными системами, например массу и объем разведения проб из лаборатории пробоподготовки на спектрометр ИСП-МС, или отчеты с результатами и флагами контроля качества со спектрометра ИСП-МС в систему управления лабораторной информацией (LIMS). А возможность экспорта данных в систему LIMS или специализированную программу составления отчетов — это отличный способ освободить сотрудников от этой задачи.



«Тепловая карта» функции IntelliQuant ИСП-МС Agilent показывает относительную концентрацию каждого из элементов. В пробе темного шоколада найдена относительно высокая концентрация Ca, Cr, Ni, W и Pb. Эти данные можно включить в отчет для элементов, отсутствующих в калибровочных стандартах.

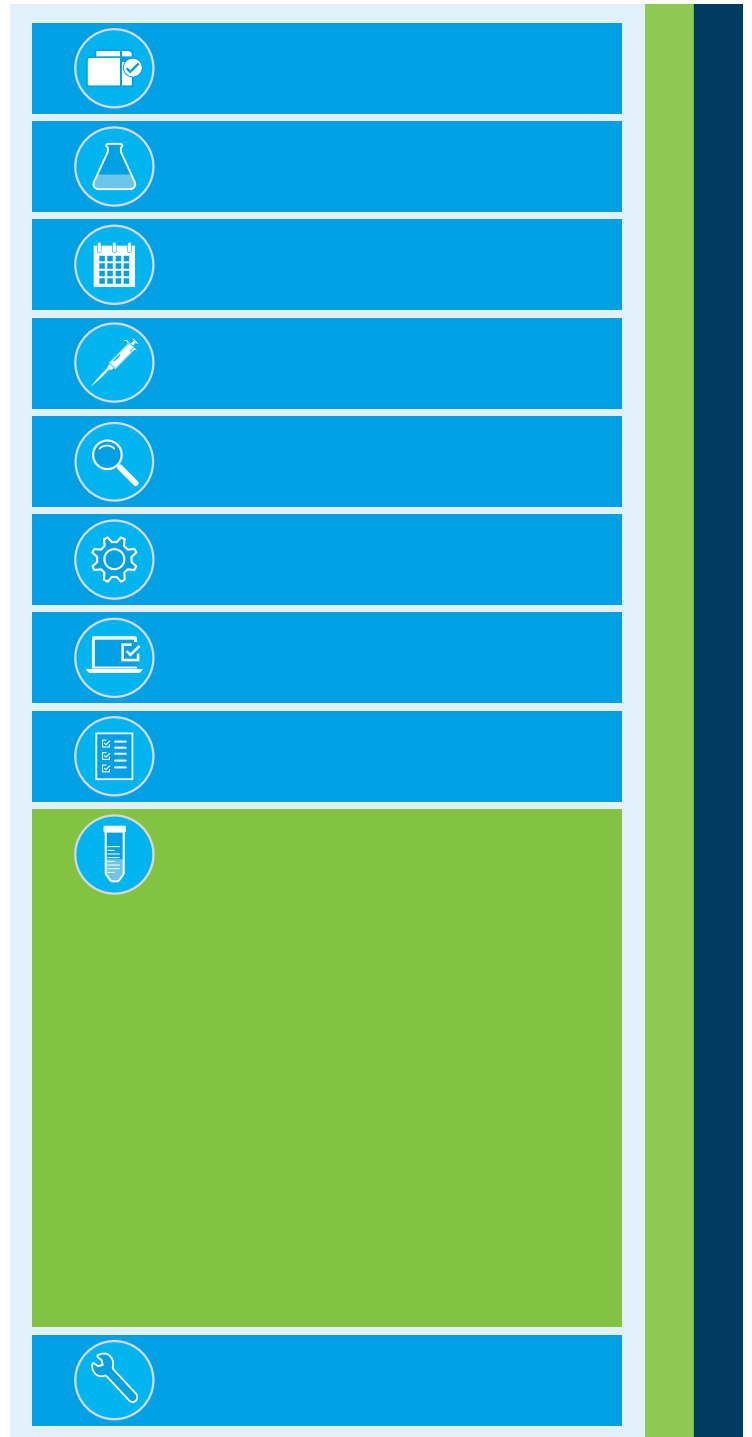
# Повторный анализ проб

## Потери времени

Большинство лабораторий уделяют самое пристальное внимание производительности и количеству обработанных проб, однако не учитывают стоимость повторных анализов.

Неудачная проверка контроля качества для нормативной или собственной методики может привести к необходимости повторить калибровку, анализ нескольких стандартов контроля качества и холостых проб, холостой анализ, а затем переделать десяток или больше последних анализов. Для сложных проб повторный анализ может включать в себя, кроме собственно анализа ИСП-МС, минерализацию пробы. На все это уходит немало времени, поэтому повторение анализов — это значительная, хотя зачастую и недооцениваемая нагрузка на лаборатории ИСП-МС.

Однако большинства причин переделки анализов достаточно легко избежать и ускорить тем самым рутинную работу с ИСП-МС.



## Решения

Есть много причин повторить анализ той или иной пробы. Ниже перечислены самые распространенные из них и то, как уменьшить их влияние.

### **Бороться с проблемами, связанными с пробами с высоким содержанием матрицы**

Множество последовательных проб с высоким содержанием растворенных веществ могут привести к дрейфу результатов, связанному с накоплением отложений на конусах вакуумного интерфейса. Эти отложения могут вызывать плохую чувствительность, большой разброс и непрохождение контроля качества. Узнать [«советы, которые следует соблюдать во время работы с пробами с высоким содержанием матрицы»](#).

Разбавление проб с высоким содержанием матрицы вручную отнимает много времени, а автоматические системы разведения проб — это дорогие и сложные приборы. Кроме того, во время разведения легко внести загрязнение или допустить ошибку. Спектрометр Agilent 7850 оснащен системой ввода проб со сверхвысоким содержанием матрицы (UHMI), которая разбавляет аэрозоль пробы аргонном, позволяя избежать траты времени и денег, связанной с традиционным разведением жидких растворов. Система UHMI, разбавляющая непосредственно аэрозоль, позволяет напрямую вводить в спектрометр смешанные пробы, содержащие до 25% растворенных веществ. Система UHMI снижает связанные с матрицей эффекты и дрейф результатов, а это означает меньше случаев непрохождения контроля качества, меньше вероятность того, что сигнал внутреннего стандарта выйдет за заданные пределы, меньше повторных калибровок и повторных анализов, меньше проблем, связанных с пробой (например, подавления сигнала).

### **Бороться с эффектом памяти**

Проба с неожиданно высоким содержанием матрицы в партии может вызвать загрязнение следующей пробы из-за переноса хорошо адсорбирующихся элементов, например ртути, бора, молибдена или вольфрама. Такое загрязнение может привести к неверным, избыточно высоким результатам анализа. Стабилизация растворов пробы добавлением соляной кислоты во время пробоподготовки повышает растворимость и устойчивость многих элементов и помогает снизить число ошибок из-за эффекта памяти.

Предотвратить эффект памяти может функция автоматизированной промывки, которая следит за интенсивностью сигнала во время промывки. Спектрометры Agilent 7850 поддерживают интеллектуальную функцию промывки, которая автоматически прокачивает промывочный раствор до тех пор, пока сигнал не упадет ниже заданного порога.

### **Стараться обнаружить проблемы с аналитическими характеристиками прибора до того, как они начнут оказывать влияние на результаты**

Ежедневная автоматическая проверка параметров прибора перед началом анализов помогает обнаружить проблемы с прибором или инженерными коммуникациями (например, с давлением аргона, подачей охлаждающей воды, вытяжкой). Эти проверки, проводимые во время запуска системы, помечают все проблемы до того, как они получают шанс повлиять на аналитические характеристики прибора.

Включив проверку параметров прибора в конец последней за день последовательности анализов, вы сразу получите фору, так как результаты этой проверки будут доступны еще до того, как вы включите прибор на следующий день. Такая проверка параметров позволит обнаружить и устранить проблемы до того, как вы включите прибор, сэкономив время на следующий день. Спектрометр Agilent 7850 позволяет включить проверку параметров прибора в начало каждой партии проб, что полезно для аудита качества данных. Проверку параметров прибора можно также включить в конец очереди анализов.

### **Избегать неправильных параметров методики**

Параметры приборной методики могут очень сильно повлиять на результаты анализа. Чтобы предотвратить такие ситуации, включайте в каждую партию анализов государственный стандартный образец (ГСО) в качестве лабораторной контрольной пробы. При разработке методик всегда следует стараться пользоваться ГСО с матрицей, похожей на матрицу проб. Методика должна давать хорошие степени обнаружения для всех следовых элементов ГСО. Если у вас не получается добиться хороших степеней обнаружения для следовых элементов, метод следует оптимизировать дальше.

Использование стандартных методик в сочетании с функциями оптимизации методик — еще один способ подобрать правильные параметры. Больше информации об этом можно найти в разделе [«Разработка новых методик»](#).

## Предотвращать проблемы, связанные с трубками системы ввода пробы

Изношенные, протекающие или плохо отрегулированные трубки перистальтического насоса могут привести к повышенному разбросу результатов и в результате — к необходимости повторить анализ проб.

Регулярное техническое обслуживание помогает предотвратить проблемы с трубками перистальтического насоса. Проверяйте эластичность, форму, подключение и натяжение трубок в начале каждого рабочего дня или тогда, когда этого требует ваш типовой регламент. Не забывайте снять зажимы с трубок перистальтического насоса — так, вы увеличиваете их срок службы. Эти проверки помогут снизить вероятность того, что вам придется переделывать анализы из-за проблем с трубками насоса. Вы также можете не ждать, пока новые трубки насоса приработаются. Узнать о том, как [«Ухаживать за трубками насоса»](#).

Как уже говорилось, автоматизированная проверка параметров прибора перед началом ежедневной работы и после серии анализов покажет, не выходит ли разброс результатов за указанные производителем значения.

## Бороться с загрязнением

ИСП-МС — это настолько чувствительный метод анализа, что загрязнение может быть основным источником ошибок, из-за которых анализы приходится повторять. Узнать о том, как [«Предотвращать проблемы с загрязнением»](#).

## Бороться с интерференциями

Погрешность при определении следовых элементов методом ИСП-МС может быть результатом нескольких источников интерференций<sup>5</sup>. Большинство современных приборов умеет бороться с ними несколькими способами. Agilent 7850, например, оборудован гелиевой столкновительной ячейкой (узнать о том, как [«Пользоваться гелиевой столкновительной ячейкой для борьбы с полиатомными интерференциями»](#)), которая практически полностью исключает погрешности из-за полиатомных интерференций, а значит у вас будет меньше результатов с ошибками из-за влияния матрицы. Режим соударений с использованием гелия также помогает подтвердить правильность данных, давая возможность использовать вторичные изотопы для подтверждения результатов. Уверенность в результатах означает меньше требований переделать анализ для проверки сомнительных данных.

Интерференции, вызванные двухзарядными ионами редкоземельных элементов, устраняются алгоритмом коррекции половинной массы. Узнать о том, как [«Вносить поправки на интерференции от двухзарядных ионов»](#).

5. Описание различных типов интерференций можно найти в методике 200.8 EPA США.



## Избегать проблем с калибровкой и результатов, выходящих за предел измерения

Нелинейность калибровки и пробы, результаты которых выходят за предел измерения, это распространенные причины повторных анализов.

Основной вклад в то, насколько часто встречается эта проблема, вносит динамический диапазон детектора прибора. Большой динамический диапазон позволяет определить основные элементы со стандартными параметрами методики (без использования пользовательского ослабления), а это значит меньше проблем с выходом результатов за предел измерения или предел калибровки. Узнать больше о том, как [«Предотвращать проблемы с калибровкой»](#) и [«Предотвращать выход результатов за пределы измерения»](#).

## Избегать путаницы с пробами и проблем пробоподготовки

В идеале перепутать пробы невозможно, но сотрудники лаборатории всего лишь люди, а занятым людям свойственно ошибаться. Простая ошибка — поместить вилу не в то гнездо во время загрузки штатива автосамплера — может привести к ошибке, которую может быть трудно заметить и еще труднее исправить. Иногда путают даже штативы, когда загружают их в автосамплер.

Снизить риск такой ошибки может система кодирования проб штрихкодами. Пометив пробирку с пробой штрихкодом в самом начале работы и не перенося пробу в другую пробирку на всем протяжении процесса пробоподготовки и анализа, вы можете свести к минимуму опасность перепутать пробы. Добавление в серию проб растворов для контроля качества и дубликатов проб также может помочь.

Чем меньше раз проба переносится из одной емкости в другую, тем меньше вероятность перепутать и загрязнить пробы. Узнать больше о том, как [«Предотвращать проблемы с загрязнением»](#).

## Правильно отвечать на запросы о сомнительных результатах

Сомнение заказчика в правильности результатов — это еще одна распространенная причина траты времени на повторение анализов. Иногда этого можно избежать, подтвердив оригинальные результаты дополнительными данными, полученными во время анализа. Методики спектрометров ИСП-МС Agilent могут включать в себя функцию Quick Scan для быстрой записи полного масс-спектра, который позволяет рассчитать приблизительную концентрацию всех элементов в пробе. Для большинства определяемых элементов результат можно подтвердить с помощью вторичных изотопов.

Данные IntelliQuant также можно использовать для поиска ошибок пробоподготовки. Например, низкий сигнал хлора может указывать на то, что в ходе подготовки пробы в нее не добавили соляную кислоту.

Данные полного масс-спектра также полезны при поиске проблем с лабораторией. Например, на вашем заводе появилась проблема с примесью титана (Ti). Вы не определяете титан в ходе стандартного анализа, однако если у вас есть полные масс-спектры всех проб, которые вы проанализировали, вы можете с их помощью определить, когда в пробах начали появляться повышенные уровни титана. Эта информация затем может помочь определить причину проблемы на производстве.



## Вы не знакомы с контролем качества?

Не знаете, чем отличается внутренний стандарт от стандарта контроля качества? Определения этих терминов можно найти на стр. 5 методики 200.8 EPA США, доступной [здесь](#).

# Техническое обслуживание и простой приборов

## Потери времени

Широко распространено заблуждение о том, что спектрометры ИСП-МС сложны и требуют много времени и расходов на обслуживание. И наоборот, некоторые считают, что их аналитические приборы могут работать день за днем без присмотра и технического обслуживания. Многие лаборатории считают простой оборудования одной из основных проблем. А ведь инженер технического обслуживания зачастую приезжает только для того, чтобы обнаружить, что прибору нужна чистка и периодическая регулировка. Эти простые операции мог бы выполнить оператор, если бы знал, как.



## Решения

### Пользоваться встроенными функциями проверки параметров прибора

В коммерческих лабораториях с высокой загрузкой и постоянными требованиями повысить производительность график периодического техобслуживания может обеспечить оптимальные параметры прибора и предотвратить мелкие проблемы, которые могут вызвать остановку прибора во время анализа. Хорошей стратегией будет выполнять автоматическую проверку параметров прибора ежедневно перед началом работы и в конце серии анализов, выполняемых ночью в автоматическом режиме. Проверка параметров позволит подтвердить техническое состояние прибора до начала работы. Такая проверка снижает вероятность того, что вам придется прекратить работу и повторить уже сделанные анализы из-за того, что аналитические характеристики прибора за день снизились. У большинства спектрометров ИСП-МС есть встроенные функции проверки параметров, которые могут также проверять параметры инженерных коммуникаций, например температуру на входе вытяжки или давление подаваемого газа.

ИСП-МС Agilent 7850 позволяет, кроме обычных проверок до начала работы, включить проверку параметров прибора в конец очереди анализов. Такая проверка особенно полезна, если вы оставляете свой прибор работать на ночь. Вернувшись в лабораторию на следующее утро, вы сможете просмотреть результаты этой проверки на предмет любых проблем, которые следовало бы устранить до начала следующего анализа. Вам не придется ждать, пока прибор прогреется и проведет проверку параметров, чтобы узнать, что ему необходимо техобслуживание или регулировка.

### Выполнять профилактическое обслуживание правильно

Многие лаборатории включают обслуживание и чистку прибора в свой ежедневный распорядок или в типовые регламенты. Однако время выполнения этих операций зачастую определяется, исходя из параметров прибора по умолчанию, из опыта работы с предыдущим прибором или опыта работы с другими типами проб или с другими методами элементного анализа. В результате вы можете чистить конусы вакуумного интерфейса или менять трубки перистальтического насоса намного чаще, чем нужно, и расходовать на это лишние деньги и время. И наоборот, графики техобслуживания из лабораторной документации зачастую не соблюдаются, особенно если лаборатория перегружена работой. Пропуск техобслуживания может крайне негативно сказаться на результатах и привести к дополнительной потере времени, так как вам придется заниматься поиском и исправлением неисправностей и, возможно, переделывать анализы.

Современные приборы зачастую имеют встроенные функции проверки технического состояния и другие функции, которые предупреждают о необходимости техобслуживания или чистки. Например, у ИСП-МС Agilent 7850 есть система заблаговременного оповещения о необходимости профилактического обслуживания (EMF), которая позволяет настроить оповещения о необходимости основных операций профилактического обслуживания. Эти оповещения можно настроить в соответствии с требованиями лаборатории в зависимости от числа проанализированных проб, продолжительности работы или данных, полученных от датчиков. Так же, как рекомендуемая периодичность техобслуживания автомобиля может зависеть от условий эксплуатации, так и график периодического обслуживания спектрометра ИСП-МС может зависеть от количества и типа обработанных проб. Это позволяет точнее настроить интервалы техобслуживания и лучше следить за параметрами прибора, чем просто полагаясь на время работы. Эти оповещения можно настроить в зависимости от типа анализируемых проб. Например, если ваш ИСП-МС анализирует пробы чистой воды, его нужно обслуживать реже, чем спектрометр, который работает со сложными пробами с высоким содержанием матрицы, такими как пробы почвы после кислотной минерализации.

Другое преимущество функции EMF — это возможность использовать ее в качестве доказательства во время аудита. Например, если в лаборатории принят трехнедельный цикл периодического техобслуживания, однако в одну из недель она обработала только 50 проб, техническое обслуживание можно отложить. Если аудитор поинтересуется, почему не было выполнено регулярное техобслуживание, с помощью данных функции EMF можно показать, что оно не требовалось из-за снижения загрузки. Фактически эта функция позволяет полностью отойти от периодического графика



Датчики и счетчики [системы заблаговременного оповещения о необходимости профилактического обслуживания](#) (EMF) ИСП-МС Agilent 7850 позволяют определить, когда прибор требует технического обслуживания, на основании времени работы или количества проанализированных проб. Цветные предупреждения в виде светофора означают, что вы никогда не забудете выполнить техническое обслуживание, такое как замена трубок насоса, чистка конусов или замена масла вакуумного насоса, но при этом не будете выполнять его чаще, чем требуется.

техобслуживания и избавиться от бумажного журнала техобслуживания ИСП-МС. Функция EMF сохраняет все данные и самостоятельно ведет график техобслуживания. Другой полезной особенностью может быть связь функции, напоминающей о необходимости техобслуживания, с руководствами и видеуроками, показывающими, как выполнить соответствующую задачу. Это отличный способ сэкономить время и обеспечить правильность выполнения операции технического обслуживания.

### **Пользоваться внутренними стандартами для поиска проблем**

Большинство химиков добавляют в пробы ИСП-МС внутренние стандарты. Однако многие из них не следят за сигналами внутренних стандартов и проверяют их только после того, как они перестанут соответствовать требованиям контроля качества методики. Если сигнал внутреннего стандарта начинает дрейфовать, это, как правило, указывает на проблему с большим количеством недиссоциированных компонентов матрицы, попадающих на конусы вакуумного интерфейса. Чаще всего эту проблему можно устранить, увеличив устойчивость плазмы (оптимизировать методику, чтобы добиться снижения уровня  $\text{SeO}^+$ , или увеличить коэффициент разбавления системы UHMI). Если проблема не в этом, то, возможно, счетчики EMF указывают на то, что одна из операций регулярного техобслуживания была пропущена и это привело к дрейфу сигнала. Сигналы внутренних стандартов позволяют обнаруживать и другие связанные с пробой проблемы, такие как влияние матрицы и подавление ионизации. И опять же, оптимизация методики с целью увеличить устойчивость плазмы может снизить или совсем устранить эти проблемы.

### **Знать простые способы, как избежать вызова инженера технического обслуживания**

Проблемы, такие как медленная стабилизация сигнала, эффект памяти, неустойчивость сигнала внутреннего стандарта или нелинейность калибровки, зачастую приводят к вызову инженера технической поддержки. Простая, связанная с этими проблемами, часто можно избежать, просто добавив минимум 0,5% соляной кислоты к пробам в ходе пробоподготовки. Добавление соляной кислоты даже решает проблему медленной стабилизации сигнала и недостаточной устойчивости при определении ртути. А ведь многие считают, что ее вообще невозможно определять с помощью ИСП-МС. Использование реакционно-столкновительной ячейки спектрометра ИСП-МС в режиме с применением гелия подавляет все связанные с хлором интерференции, которые возникают из-за добавления в пробы соляной кислоты.

А снизить влияние таких проблем, как медленная стабилизация сигнала или медленное вымывание пробы, помогает регулярная замена трубок перистальтического насоса, так как на поверхности старых трубок может образоваться покрытие, которое увеличивает адсорбцию некоторых «липких» элементов.



## Соблюдать эти советы по работе с пробами с высоким содержанием матрицы

Работа с пробами с высоким содержанием матрицы зачастую заставляет чистить прибор чаще. Если параметры плазмы плохо оптимизированы, матрица может разлагаться не полностью и отлагаться на конусах вакуумного интерфейса.

Если пробы с высоким содержанием матрицы вызывают проблемы, попробуйте эти простые советы:

- Оптимизируйте методику, чтобы увеличить устойчивость плазмы (снизить уровень CeO). По умолчанию системы ИСП-МС Agilent работают при высокой устойчивости плазмы, но новые пользователи или пользователи, перешедшие с системы другого производителя, про это могут не знать.
- Увеличьте степень разведения, например, увеличив коэффициент разведения аэрозоля. Также можно разбавить исходную пробу либо вручную, либо с помощью системы автоматического разведения, хотя этот подход увеличивает продолжительность и стоимость пробоподготовки.
- Установите клапан переключения, например встроенную систему ввода проб Agilent (ISIS), чтобы снизить продолжительность подачи пробы и увеличить продолжительность промывки. Это позволит снизить суммарное количество матрицы, попадающее в интерфейс, и снизит дрейф результатов, а также позволит значительно увеличить производительность.

Если проблемы вызывают нерастворимые частицы, которые, например, приводят к частому засорению распылителя, попробуйте:

- Фильтровать или центрифугировать пробы.
- Отрегулировать глубину погружения зонда автосамплера так, чтобы он забирал пробу дальше от дна пробирки. Это уменьшит вероятность засасывания им осадка на дне пробирки.
- Заменить распылитель другим, с большим внутренним диаметром капилляра и большей устойчивостью к засорению.

Периодичность чистки зависит от типов проб, с которыми вы работаете, и от оптимизации системы.

Если сигнал холостых проб достаточно низкий, а чувствительность и стабильность достаточно высокие, чистить систему, скорее всего, не нужно. Долгосрочная стабильность системы зачастую выше, если не чистить ее без нужды слишком часто.



### Шприцевые фильтры Agilent Captiva

Одноразовые фильтры Captiva обеспечивают быстрое фильтрование и большую емкость. Они доступны в вариантах с различными типами мембран и размерами пор в соответствии с вашими требованиями. Эти дисковые фильтры надеваются на шприц и позволяют фильтровать раствор прямо в пробирку.

Фильтры, рекомендованные для спектроскопии:

- Captiva Premium, 100 шт./уп., ПТФЭ, размер пор 0,45 мкм, диаметр 15 мм (кат. № 5190-5085) или 25 мм (кат. № [5190-5087](#));
- Captiva Econofilter, 1 000 шт./уп., ПТФЭ, размер пор 0,45 мкм, диаметр 13 мм (кат. № 5190-5266) или 25 мм (кат. № [5190-5268](#)).

## Научиться устранять проблемы самостоятельно

Многие проблемы с прибором вы можете устранить самостоятельно, зная как. В реальности более 40% вызовов инженера технического обслуживания к спектрометрам ИСП-МС<sup>6</sup> можно было бы избежать, если бы пользователь знал основы поиска и устранения неисправностей и умел самостоятельно выполнять периодическую чистку и обслуживание.

Новых пользователей ИСП-МС, как правило, обучают операциям периодического обслуживания, однако они не всегда понимают, какие из этих операций важнее. Некоторые чистят конусы вакуумного интерфейса ежедневно или в качестве первой меры при любой проблеме с параметрами прибора. Несмотря на то, что чистка конусов вряд ли сделает прибору хуже, она отнимает время и зачастую не нужна. Также после установки чистых (или новых) конусов прибору нужно время на стабилизацию, во время которой происходит кондиционирование поверхности конусов под действием матрицы проб. В это время устойчивость сигнала может быть ниже, поэтому оставить конусы в покое может ускорить запуск прибора и повысить его стабильность. Обслуживание лучше всего выполнять тогда, когда это необходимо с точки зрения аналитических характеристик прибора, а не по графику, который не учитывает тип и количество проанализированных проб.

Источники технической информации, такие как справочная система, учебные руководства и прилагаемая к прибору документация, расскажут вам о том, как поддержать прибор в хорошем техническом состоянии. Центр справки и обучения ИСП-МС Agilent 7850 содержит множество интерактивных руководств и видеоуроков о том, как выполнять распространенные операции технического обслуживания, которые помогут вашему прибору оставаться на пике своих возможностей. Способность находить и устранять распространенные проблемы самостоятельно означает, что ваш прибор будет продолжать работу, вместо того чтобы простаивать в ожидании визита инженера технического обслуживания.



Справка и центр обучения ИСП-МС Agilent 7850 включают в себя видеоуроки о выполнении самых частых задач.

6. Основано на данных об обращениях в службу технической поддержки Agilent.



### ИСП-МС Agilent 7850

Распрощайтесь с распространенными потерями времени с ИСП-МС Agilent 7850. ИСП-МС Agilent 7850 — это разумный способ перестать тратить время и позволить своим и без того загруженным сотрудникам заниматься тем, что приносит прибыль. Спектрометр Agilent 7850 способен работать с пробами, содержащими до 25% растворенных веществ, сокращая расход времени на разведение проб. Его столкновительная гелиевая ячейка и поправка на половинную массу подавляют интерференции и от многоатомных, и от двухзарядных ионов, упрощают разработку методик и устраняют распространенные причины, заставляющие тратить время на повторение анализов.

Дополнительная информация: [www.agilent.com/chem/7850icpms](http://www.agilent.com/chem/7850icpms)

Дополнительная информация:

**[www.agilent.com/chem/](http://www.agilent.com/chem/)**

Покупка через Интернет:

**[www.agilent.com/chem/store](http://www.agilent.com/chem/store)**

Ответы на технические вопросы и доступ

к ресурсам сообщества Agilent:

**[community.agilent.com](http://community.agilent.com)**

Россия:

**+7 495 664-73-00**

**+7 800 500-92-27**

**[customercare\\_russia@agilent.com](mailto:customercare_russia@agilent.com)**

Европа:

**[info\\_agilent@agilent.com](mailto:info_agilent@agilent.com)**

Азиатско-Тихоокеанский регион:

**[inquiry\\_lsca@agilent.com](mailto:inquiry_lsca@agilent.com)**

Информация в этом документе может быть изменена  
без предупреждения.

DE44236.3635416667

© Agilent Technologies, Inc., 2021  
Напечатано в США 10 февраля 2021 г.  
5994-2895RU

