

Spettrometri al plasma

ICP-AES e ICP-MS

Gli spettrometri ad emissione di plasma, sia con rivelazione ottica sia per spettrometria di massa, erano visti, fino a poco tempo fa, come complementari alle consolidate tecniche basate sull'assorbimento atomico, nei casi in cui era necessario eseguire analisi rapide e multielementari. Benché questo concetto possa essere ancora vero per gli spettrometri ICP-AES, esso non è più attuale per gli spettrometri ICP-MS, la cui evoluzione ha portato alla produzione di strumenti alternativi a quelli in assorbimento atomico. Le differenze nei costi, ancora sensibili, fra le due tecniche sono ormai controbilanciate ampiamente dalla maggiore duttilità e produttività degli strumenti ICP-MS.

di *Stefano Polesello*

La presente rassegna, che segue precedenti articoli apparsi su questa rivista (1-2), si propone di presentare le caratteristiche generali di questa classe di strumenti, dedicando attenzione particolare ai recenti sviluppi di queste strumentazioni e alle possibilità applicative innovative che si sono aperte a queste tecniche negli ultimi anni. Nella prima parte descriveremo le caratteristiche essenziali dei sistemi di introduzione ed eccitazione del campione, comuni ad entrambe le strumentazioni, costituiti da un nebulizzatore ed una torcia al plasma (ICP). Nelle parti successive presenteremo separatamente le tecniche di rivelazione AES, dette anche OES e in spettrometria di massa (MS).

Sistemi di introduzione ed eccitazione del campione

Nebulizzatori

Il campione può essere prelevato da una bottiglia attraverso una pompa peristaltica o, sempre più frequentemente, può giungere direttamente da un sistema HPLC (fig. 1), controllato integralmente dal software. Il campione viene introdotto nel canale centrale della torcia ICP come gas o aerosol fine di particelle liquide o solide. Per ottenere ciò in genere si utilizza un nebulizzatore pneumatico nel quale un flusso di gas ad alta velocità trasforma la soluzione del campione in goccioline finemente disperse. Le gocce più grandi vengono rimosse in una camera di nebulizzazione raffreddata ad acqua o ad effetto Peltier, nella quale solo le particelle con diametro inferiore a 8 μm riescono a superare la distanza che le separa dal plasma. Questo sistema ha il difetto evidente di una scarsa efficienza, in quanto solo l'1% del campione raggiunge il plasma. Esso rimane però molto diffuso, in quanto è conveniente e sufficientemente stabile e riproducibile. Sono in commercio numerosi disegni di nebulizzatori pneumatici (Meinhard, Babington, V-groove, concentrico, microconcentrico, crossflow, ecc.), descritti in modo dettagliato in un precedente articolo (1); ciascun disegno si adatta particolarmente a determinate applicazioni, anche se il più diffuso tra questi è il nebulizzatore Meinhard, generalmente offerto come sistema base negli spettrometri commerciali. I nebulizzatori convenzionali per ICP-MS e ICP-AES forniscono flussi da 0,8 a 2,5 ml/min, perfettamente compatibili coi sistemi di analisi HPLC. Per ridurre l'effetto matrice, molto importante negli ICP-MS, e ridurre così le interferenze spettrali, sono disponibili nebulizzatori a flusso ridotto operanti fra 0,1 e 0,4 ml/min.

Il comparto composto da pompa peristaltica, nebulizzatore e camera spray può risentire del calore riflesso dal cono di campionamento e quindi, per evitare derive del segnale, deve essere ben isolato dal comparto della torcia ICP.

Per migliorare l'efficienza di trasferimento (superiore al 10%), in particolare per alcuni elementi di interesse ambientale, e quindi abbassarne i limiti di rivelabilità (da 5 a 50 volte), sono stati

introdotti da alcuni anni i nebulizzatori ad ultrasuoni (2). Il campione viene introdotto mediante pompa peristaltica sulla faccia di quarzo di un trasduttore piezoelettrico. L'energia di 1,4 MHz, accoppiata al trasduttore, lo fa oscillare ad elevata frequenza.

Queste oscillazioni disperdono il campione in un aerosol fine ed uniforme che viene trasportato da un flusso d'argo nella torcia ICP. Poiché l'efficienza di nebulizzazione è molto elevata, è necessario introdurre un sistema di desolvatazione per "essiccare" l'aerosol prima del trasferimento al plasma. Il solvente così condensato viene rimosso da una pompa peristaltica integrata al sistema. In alcuni modelli viene aggiunto un secondo stadio di desolvatazione a membrana: in questo stadio i composti volatili passano attraverso le pareti di una membrana tubolare in teflon, lambita in controcorrente da un flusso di argo per eliminare i vapori all'esterno della membrana. Grazie a questo secondo stadio si possono ridurre di 100 volte le interferenze da ArO^+ , oppure introdurre direttamente solventi organici senza interferenze da carburi in ICP-MS o dall'emissione di fondo del carbonio in ICP-AES.

La torcia ICP

Per ICP si intende un plasma di argo ad una temperatura di 8000 K nel quale viene introdotto il campione per nebulizzazione a pressione ambiente. Il plasma si forma per scarica priva di elettrodi in un gas e viene mantenuta dall'energia accoppiata ad esso da parte di un generatore di radiofrequenze. La scarica è iniziata da una scintilla di una spira tesla che "semina" il gas argo di elettroni liberi. L'accoppiamento tra il plasma e il generatore di radiofrequenza (rf) è ottenuto da una spira avvolta attorno alla torcia di quarzo che contiene il flusso d'argo.

La torcia consiste di tre tubi di quarzo concentrici che contengono tre flussi separati d'argo. Il campione viene introdotto come aerosol fine o gas trasportato attraverso il tubo più interno. Il flusso di gas più esterno serve invece come gas di raffreddamento per proteggere il quarzo dalla fusione, e anche come gas per sostenere il plasma. Il flusso di gas ausiliare, che passa nel tubo di mezzo, serve a mantenere il plasma caldo lontano dall'estremità del capillare centrale di iniezione. Sia il gas di raffreddamento sia quello ausiliario vengono introdotti da tubi laterali per creare un flusso vorticoso. Negli strumenti di ultima generazione il flusso del gas di nebulizzazione viene controllato da un flussimetro indipendente da quello che regola il flusso totale.

Le spire che avvolgono la torcia sono fatte da 2-4 giri di tubi di rame raffreddati con acqua, posizionati pochi millimetri dietro la bocca della torcia. Un generatore rf, in generale a stato solido (con potenze massime da 1,5 a 2,5 kW), fornisce corrente alle spire, con una frequenza di 27,12 o 40,68 MHz (concesse dalla Federal Communications Commission statunitense), in modo da indurre un campo magnetico diretto come l'asse della torcia. Nei sistemi tradizionali i generatori sono tenuti a frequenze fisse, mentre in alcuni più recenti si utilizzano generatori liberi di oscillare, grazie ai quali la frequenza viene modulata in funzione dell'impedenza effettiva riflessa, in modo da ottenere un più efficiente trasferimento di energia dalle spire al plasma. La stabilità risulta migliore dello 0.1%. Questi ultimi sistemi si adattano meglio alla variazione della matrici, soprattutto quando si analizzano miscele contenenti solventi organici.

L'energia elettrica fornita alle spire viene convertita in energia cinetica degli elettroni del plasma. A pressione atmosferica il cammino medio di un elettrone non è superiore ad 1 μm : infatti gli elettroni collidono con gli atomi d'argo dando luogo ad una scarica luminosa. La maggior parte dell'energia viene immagazzinata nella parte più esterna del plasma (detta zona di induzione), mentre l'apporto del campione nebulizzato viene diretto verso la zona centrale più fredda. Nella zona di induzione si raggiungono 10000 K, mentre il canale centrale, riscaldato principalmente per radiazione e conduzione, ha temperature tra 7000 e 9000 K alla bocca della torcia. Il fatto che la zona che risente della energia elettrica sia diversa da quella in cui viene introdotto il campione, rende possibile mantenere costanti le caratteristiche generali del plasma anche quando si abbiano grandi variazioni nella composizione del campione

L'aerosol del campione, dopo aver lasciato il capillare di iniezione, viene rapidamente essiccato dando luogo a microparticelle solide. A temperature crescenti queste particelle vengono

vaporizzate, atomizzate e ionizzate durante il tragitto di millisecondi nel plasma. Il grado di ionizzazione dipende sia dalle condizioni del plasma sia dai potenziali di ionizzazione di ciascun elemento. Le condizioni del plasma saranno perciò ottimizzate in modo diverso in funzione della tecnica di rivelazione adottata. Nel caso di strumenti ICP-AES si deve massimizzare il processo di atomizzazione, evitando il più possibile, nel contempo, la ionizzazione degli elementi. Per questi strumenti qualche casa costruttrice preferisce adottare perciò un plasma più freddo, ottenibile scegliendo la frequenza di 40,68MHz.

Gli strumenti ICP-AES

Poiché nel plasma tutti gli atomi sono eccitati simultaneamente, la luce emessa dal plasma è una combinazione di tutte le lunghezze d'onda dei singoli atomi e ioni presenti nel campione e nel gas del plasma. Questa emissione a banda larga deve essere raccolta e separata nelle singole lunghezze d'onda mediante un reticolo di diffrazione.

La raccolta radiale del segnale ottico può essere effettuata ad altezze variabili del plasma, in modo da ottimizzare l'analisi per ciascun elemento.

In alcuni strumenti è stata recentemente introdotta una geometria di raccolta assiale rispetto al plasma. Questo sviluppo è nato dalla necessità di fornire uno strumento multielementare con sensibilità simili agli strumenti GFAA (spettrometri di assorbimento atomico con fornetto di grafite). L'intensità del segnale di emissione è direttamente dipendente dal cammino ottico della sorgente, in questo caso il plasma ad argon. Osservando il plasma assialmente, invece che radialmente, il cammino ottico aumenta, con un corrispondente aumento dell'intensità di emissione dell'analita. Purtroppo l'aumento di intensità del segnale dell'analita è accompagnato da un aumento delle interferenze di matrice. Come conseguenza, i limiti di rivelabilità associati a questo tipo di strumentazione sono solo 5-10 volte migliori di quelli ottenibili con sistemi convenzionali a lettura radiale. I produttori stessi del sistema mettono in guardia del fatto che, analizzando campioni reali, vi possono essere casi particolari per i quali la lettura assiale è assolutamente sconsigliata. Per ovviare ai problemi di autoassorbimento del plasma nella zona più fredda (il pennacchio di punta a 6000-6500 K) ed isolare il sistema di trasferimento dal calore del plasma, evitando così interferenze ed abbassando il rumore di fondo, è stato generalmente impiegato un flusso di gas che "taglia" la punta fredda del plasma (fig. 2). Una soluzione alternativa è una interfaccia ottica raffreddata ad acqua che "penetra" all'interno del plasma, nella zona più calda, e trasferisce l'emissione luminosa allo spettrometro (fig. 3).

Un'altra soluzione è l'uso di una interfaccia conica in nichel raffreddata e flussata internamente con argon a 2.8 L/min (Cooled Cone Interface con Anti-Arcing Resonance Coil - AARC - anti scarica) che permette la realizzazione di tre funzioni:

1. protegge la preottica dal calore proveniente dal plasma;
2. minimizza le interferenze generate dalla coda fredda del plasma;
3. assicura una interfaccia priva di aria tra il plasma e la preottica.

Nella maggior parte degli strumenti, per ottimizzare la posizione del campionamento della radiazione, la torcia può muoversi nelle tre direzioni spaziali mediante controllo del software.

Gli spettrometri per l'analisi spettrale adottati negli strumenti ICP-AES possono essere sequenziali o simultanei, ma in questi ultimi anni è andata crescendo la percentuale di strumenti simultanei disponibili in commercio. Gli spettrometri sequenziali o a scansione determinano un elemento alla volta e funzionano mediante un singolo o doppio monocromatore in movimento che compie la scansione dello spettro. I monocromatori sono in genere a reticolo olografico con un sistema di movimento molto veloce che permette l'acquisizione di circa un elemento al minuto. Gli strumenti di disegno più nuovo incorporano reticoli "Echelle" a due dimensioni in sostituzione dei tradizionali reticoli 1D. Il rivelatore è costituito in genere da uno o due tubi fotomoltiplicatori.

Vi sono poi gli spettrometri simultanei a lettura diretta che permettono una rivelazione multielemento quasi-simultanea con tempi di integrazione di 10 s. Essi hanno un reticolo fisso che

funge da policromatore, talvolta disposto nella classica configurazione del cerchio di Rowland (fig. 4), munito di più fenditure in posizione fissa, con fotomoltiplicatori o rivelatori a stato solido posti all'uscita di ciascuna fenditura. Alcuni modelli permettono la scansione in finestre molto ristrette (± 4 nm) nell'intorno del picco di un elemento per evidenziare possibili interferenze. Il campo spettrale di misura, normalmente da 190 a 770 nm, può essere esteso fino a 125 nm sigillando l'intero comparto ottico riempito d'argon. Alla purezza del gas, che non viene più sostituito per l'intero ciclo di vita dello strumento, provvede un setaccio molecolare che è oggetto di manutenzione ordinaria.

Gli strumenti simultanei, non avendo parti in movimento eccetto uno shutter, sono molto rapidi, ma assai poco flessibili. Chi acquista questo genere di strumento deve specificare prima dell'acquisto quale lunghezza d'onda, cioè quale elemento, intende determinare. Determinare un elemento non previsto in partenza comporta in seguito costose modifiche dell'hardware del sistema. Vi è inoltre un limite fisico al numero dei rivelatori che possono essere alloggiati nello strumento.

Uno sviluppo relativamente recente è l'introduzione dei rivelatori a stato solido come i rivelatori CTD a trasferimento di carica (CCD: Charge Coupled Device; o CID: Charge Injection Device), utilizzabili come rivelatori a schiera in ICP-AES. Questi strumenti usano reticoli a due dimensioni tipo echelle per ottenere un'acquisizione realmente simultanea di centinaia, se non migliaia, di righe spettrali con velocità di integrazione dell'ordine dei millisecondi. Questo è stato possibile per il miglioramento della tecnologia dei CTD, che inizialmente avevano una efficienza quantica scarsa al di sotto di 300 nm. L'introduzione dei sistemi CID, in grado di mantenere e rileggere l'informazione di ciascun pixel, ha permesso di ampliare le possibilità di rielaborazione statistica multivariata del segnale, che ha richiesto però un aumento considerevole della capacità di calcolo del microprocessore e la creazione di software molto avanzati.

I dispositivi a stato solido possono contenere un numero elevato di singoli rivelatori in un'area molto ridotta. Ad esempio, un rivelatore CCD, presente sul mercato, è composto da 1.129.000 pixel disposti in un arrangiamento continuo e angolato per coprire in ogni ordine l'intero spettro da 175 a 785 nm. L'immagine bidimensionale Echelle colpisce l'intera superficie del rivelatore. L'area totale è costituita da 904 x 1280 pixels, mentre l'area attiva è composta da 888 x 1272 pixels. Ogni lunghezza d'onda viene definita da $4(\text{vis})/6(\text{uv}) \times 21$ pixels ciascuno di dimensioni di 15 x 15 micron. Questo rivelatore è raffreddato a -30 °C per mezzo di un sistema Peltier a triplo stadio e non necessita di flussaggio con gas inerte. L'efficienza quantica del rivelatore è sempre compresa tra il 50% ed il 90% per lunghezze d'onda comprese tra i 200 nm e gli 800 nm. È inoltre corredato di un sistema di retrocontrollo della temperatura che ne assicura la massima stabilità. La particolare struttura del rivelatore assicura una totale protezione da effetti di passaggio di carica/blooming tra Pixels di righe diverse. Infatti una separazione fisica impedisce ogni trasferimento di carica tra righe adiacenti sul piano orizzontale. Su ogni singola riga invece, è applicata tra pixel e pixel una protezione antiblooming elettronica tale da garantire un livello di saturazione del singolo pixel pari 30 volte la sua capacità prima che possa avvenire qualunque trasferimento ai pixels adiacenti. È possibile coprire un intero dispositivo con rivelatori miniaturizzati oppure, in qualche caso, il costruttore può predeterminare una selezione di lunghezze d'onda da determinare. I rivelatori corrispondenti alle lunghezze d'onda selezionate sono posizionati in punti strategici di un dispositivo a stato solido segmentato. Questi dispositivi hanno la potenzialità di fornire la flessibilità di un ICP-AES sequenziale con la copertura multielementare di un ICP-AES simultaneo. Questo tipo di rivelatori a stato solido è molto costoso da sviluppare e produrre. Ciò vuol dire, che una volta prodotti ed assemblati nello strumento, non possono esser in nessun mondo aggiornati per la determinazione di un altro elemento. La velocità di questo tipo di strumento dipende proprio da come il segnale analitico viene raccolto e trasmesso fuori dal dispositivo per il processamento.

Le interferenze non spettrali e spettrali

La tecnica ICP-OES è soggetta sia ad interferenze spettrali sia a interferenze non-spettrali o fisiche.

Queste ultime sono associate al trasporto fisico del campione nello strumento, cioè le differenze di viscosità e tensione superficiale tra il campione e gli standard acquosi di calibrazione. Queste interferenze fisiche possono essere compensate mediante l'uso di un elemento di riferimento, cioè di uno standard interno. Lo standard interno deve essere aggiunto al bianco, agli standard e ai campioni per correggere la deriva a breve e lungo termine del segnale e anche le interferenze fisiche prima descritte. La situazione ideale dovrebbe prevedere la misura simultanea dello standard interno e dell'analita per individuare e correggere eventuali eventi transienti. Nel caso si debbano analizzare matrici che necessitino dell'uso dello standard interno, gli strumenti sequenziali risultano meno adatti di quelli simultanei, in quanto tra le due misure possono passare anche diversi minuti. Le interferenze spettrali sono ancora più problematiche per questa tecnica. Una interferenza spettrale è dovuta alla presenza di luce alla lunghezza d'onda dell'analita che non è dovuta all'analita o al semplice rumore di fondo. Essa può avere diverse cause, ad esempio la deriva del fondo e l'interferenza diretta di un'altra specie elementare o ionica. Per ovviare a queste interferenze vi sono diverse tecniche e algoritmi di correzione. Una tecnica recente è l'uso di equazioni matematiche di correzione note come correzioni interelementari (IEC). Esse si basano sulla misura dell'entità della sovrapposizione di banda di una specie interferente su un analita. La maggiore difficoltà associata all'uso di queste equazioni è il fatto che esse dipendono dalle condizioni operative correnti e richiedono verifiche ogniqualvolta le condizioni variano da quelle iniziali. Questo è solo uno degli aspetti per comprendere quanto stia diventando grande il contributo del software di elaborazione per il miglioramento delle prestazioni, in particolare per questo tipo di strumentazione che ha raggiunto ormai una notevole maturità costruttiva e quindi presenta solo piccole migliorie nel disegno strumentale.

Accessori

Tra gli accessori disponibili vi è ovviamente l'autocampionatore. Vi sono modelli in grado di contenere in ogni momento fino a 400 campioni assieme a rack dedicati a standard e/o soluzioni di controllo QC. Sono disponibili diversi tipi di rack per coprire volumi fino a 500 ml. Con adattatori si possono alloggiare tubi con diametro diverso localmente più facili da reperire. Ogni rack si distingue per uno specifico riconoscimento magnetico in modo che il software sia in grado di leggere automaticamente tipo e posizione di ciascun rack alloggiato. L'autocampionatore permette un accesso casuale ai campioni. Una rapida occhiata ad opportuna finestra video mostra la completa disposizione dei campioni e degli standard QC nel rack. Sono comprese l'identificazione dei campioni e le posizioni delle soluzioni QC e degli standard.

Gli autocampionatori sono per lo più compatibili con sistemi on-line di autodiluizione dei campioni fuori scala di calibrazione. L'accessorio diluisce in modo seriale e automatico i campioni fino a far rientrare l'analita all'interno dei valori definiti dalla curva di taratura.

Per gli spettrometri ICP-AES si possono usare gli accessori per la produzione di vapori che consentono l'analisi del mercurio e degli elementi che possono formare idruri volatili

Un accessorio specifico per ICP-AES è il Kit per organici volatili che comprende una camera di nebulizzazione raffreddata ad acqua ed una torcia smontabile con iniettore ceramico. Lo scopo di questo accessorio è rendere la torcia ICP più compatibile con campioni che presentano percentuali di solventi organici. Il sistema per organici può essere completato con un sistema in grado di miscelare in modo controllato ossigeno al gas inviato al nebulizzatore, per una più efficace combustione dei composti organici, evitando depositi carboniosi.

Recenti sviluppi degli spettrometri ICP-MS

Fin dalla prima comparsa sul mercato, nel 1983, la tecnica ICP-MS è apparsa immediatamente come la tecnica di elezione per analisi rapide in traccia di elementi. È molto più sensibile delle tecniche di assorbimento atomico e di quelle ICP-AES, e offre limiti di rivelabilità multielementari al di sotto di 1 ng/l per soluzioni e ppb nei solidi. A queste caratteristiche si aggiunge la possibilità

di analisi isotopiche. Nonostante tutti questi vantaggi, la diffusione degli ICP-MS è stata frenata da due limitazioni, l'interferenza da ioni poliatomici e i costi elevati, sia per l'acquisto sia per l'esercizio.

Quando abbiamo presentato la nostra precedente rassegna (2), il mercato era dominato da strumenti quadrupolari, e lo sforzo dei costruttori era in gran parte dedicato a presentare soluzioni per ottimizzare l'interfaccia tra il plasma, operante a pressione ambiente, e lo spettrometro di massa che necessita di alto vuoto. In quella occasione era stata descritta in dettaglio tutta la parte di interfaccia tra torcia e rivelatore di massa, in particolare le problematiche legate al cono di campionamento e alle lenti di focalizzazione. In quegli anni il problema principale era rendere la tecnica ICP-MS tollerante nel confronto di matrici complesse o "sporche", per evitare da una parte la necessità di diluire il campione, dall'altra l'inevitabile elevata frequenza nella manutenzione straordinaria dello strumento, dovuta alla contaminazione dei coni di interfaccia e delle lenti ioniche. Ora sono disponibili diversi disegni che risolvono questo problema. Sistemi di introduzione appositamente disegnati per ICP-MS possono operare con flussi inferiori a 100 µl/min, in grado di prevenire il sovraccarico del plasma e di promuovere una efficiente ionizzazione del campione. Posizionando, poi, lenti coniche di estrazione fuori dalla camera principale a vuoto, in combinazione con un disegno ottimizzato dell'interfaccia, si è ottenuto di ottimizzare l'estrazione degli ioni verso l'analizzatore, proteggendo nel contempo le componenti dello spettrometro dalla deposizione di materiali solidi.

Negli ultimissimi anni vi sono stati, invece, molti progressi e novità per la soluzione del problema delle interferenze da ioni poliatomici, e, in qualche caso, per ridurre i costi (3). Sul mercato sono apparsi diversi sistemi di rivelazione, dai quadrupoli con celle di collisione, alle trappole ioniche, alla seconda generazione dei rivelatori ad analizzatore magnetico ad alta risoluzione per determinazioni accurate di rapporti isotopici, fino all'introduzione dei primi rivelatori a tempo di volo (TOF), evoluzione assai promettente per gli sviluppi futuri. Nei paragrafi seguenti presenteremo le novità nel campo dei sistemi di rivelazione, con particolare riferimento alla soluzione del problema delle interferenze da ioni poliatomici e alle nuove possibilità applicative che si aprono in diversi settori.

Quadrupoli

Poiché i sistemi ICP-MS con rivelatore quadrupolare hanno una risoluzione di massa unitaria, essi soffrono intrinsecamente di interferenze da ioni poliatomici. L'esempio classico da libro di testo è l'interferenza causata da $40\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, che si forma nella torcia a plasma di argon, nella determinazione del ^{56}Fe . I ricercatori hanno sperimentato diversi approcci per superare questo tipo di interferenza, inclusa la tecnica del plasma freddo, che richiede l'abbassamento della potenza rf intorno a 550-650 W, con una conseguente riduzione della temperatura a 2500-3000°C, e l'aumento del flusso del gas di nebulizzazione. Abbassare l'energia del plasma riduce la formazione di specie poliatomiche per reazione tra l'Ar e l'ossigeno o il cloro presenti nella soluzione. Utilizzando infatti le condizioni sopra descritte, la concentrazione di Ar^+ nell'anello centrale del plasma diminuisce notevolmente, con la conseguente riduzione della formazione di specie poliatomiche, con un ridotto sacrificio nella sensibilità assoluta del segnale del ^{56}Fe . Questa tecnica funziona in un limitato numero di casi, spesso però assai importanti. Ai suoi albori, questa tecnologia era applicabile solo a campioni molto puliti e a un limitato numero di elementi, a causa della potenza ridotta del plasma. Negli strumenti di ultima generazione, grazie a dispositivi di schermatura, si possono adottare potenze maggiori ed estendere la tecnica a quasi qualunque tipo di matrice. L'uso di questa opzione, accessibile in teoria a qualunque strumento commerciale, necessita spesso di una speciale interfaccia aggiuntiva. Il principale svantaggio di questa tecnica risiede nel fatto che ciascun campione deve essere analizzato nelle due diverse modalità, quelle normali per la maggior parte degli elementi, e quella a bassa potenza per le specie che soffrono di interferenze (ad esempio Na, K, Fe, Ca), con un aggravio di costi e tempo. Per risolvere questo problema è stato sviluppato un

apposito hardware e software che permette di effettuare la misura nelle due condizioni diverse durante la medesima corsa analitica. Grazie ad un particolare disegno dell'interfaccia e alla motorizzazione molto precisa della torcia (le due modalità necessitano di profondità di campionamento diverse), il tempo di stabilizzazione tra le due modalità è stato infatti ridotto a 45-70 sec.

Benché alcuni costruttori hanno scelto di perseguire la via del plasma freddo per eliminare le interferenze poliatomiche, altri hanno tentato vie alternative. Una delle più interessanti è la tecnologia delle celle di collisione per i rivelatori quadrupolari. Benché non possano essere adottate in usi di routine, le celle di collisioni hanno notevoli vantaggi reali. Questo dispositivo è costituito da una lente quadrupolare o esapolare posta in una cella pressurizzabile con gas inerte (elio o xeno), che funge da ion bridge, cioè fa passare gli ioni in uscita dallo skimmer verso l'analizzatore (lo spettrometro di massa). Questa cella sotto pressione variabile di un gas inerte permette di ottenere una completa decomposizione dei cluster ionici molecolari formati dall'argo con altri elementi, abbattendo così le interferenze isobariche ed aumentando i limiti di rivelabilità; allo stesso tempo viene ridotta la dispersione energetica degli ioni ottenendo una efficace focalizzazione ed un aumentato potere risolvete. La pressione del gas ausiliario può essere regolata dall'operatore mediante un apposito software, tenendo direttamente sotto controllo la scomparsa delle specie interferenti dallo spettro di massa. Questo tipo di sistemi difficilmente sopperisce però alle interferenze dovute alla formazione di ossidi dei metalli refrattari alla dissociazione.

Le celle di collisione offrono comunque sensibilità superiori all'approccio del plasma freddo e rendono possibile l'analisi di elementi con elevato potenziale di ionizzazione, come arsenico, selenio, cromo e zinco, che sono notoriamente difficili da analizzare con plasma a bassa potenza. Gli strumenti con celle di collisione sono visti come una alternativa economica agli strumenti con rivelatore a settore magnetico ad alta risoluzione.

Le più importanti case costruttrici offrono sistemi ICP-MS quadrupolari che incorporano la tecnologia delle celle di collisione. Vi sono differenze di disegno, ma tutte le celle hanno lo scopo specifico di ridurre l'interferenza da ioni poliatomici. Una casa costruttrice presenta una cella di collisione esapolare, l'unica in grado di operare con la cella di collisione in continuo, nelle condizioni operative standard. La casa afferma che oltre a ridurre le interferenze, questo tipo di cella aumenta notevolmente la sensibilità per molti elementi. Un'altra ditta afferma che la propria cella di collisione è in grado di ridurre il segnale di fondo a $< 0,1$ conteggi/s.

Un altro strumento adotta, invece di una cella di collisione convenzionale, una cosiddetta "cella di reazione dinamica" (DRC) (fig. 5), che utilizza energie molto ridotte rispetto alle celle convenzionali, cosicché essa è in grado di modulare selettivamente le reazioni ioniche. Essa è costituita da un quadrupolo all'interno di una camera di reazione. È così possibile eseguire una scansione della cella quadrupolare in modo da creare una finestra di banda passante, sincrona alla scansione del rivelatore effettivo quadrupolare, in modo da ridurre il segnale di fondo.

Benché la tecnologia delle celle di collisioni ha le potenzialità per risolvere in generale il problema delle interferenze poliatomiche, essa è ancora ad uno stadio tecnologico iniziale. È stato dimostrato che funziona molto bene in molte determinazioni utili all'industria dei semiconduttori, mentre si stanno esplorando le possibilità di risolvere il problema delle interferenze da cloruro di argon o da carburo di argon nella determinazione di arsenico e cromo in sangue ed urine per applicazioni biocliniche. Questo sistema potrebbe essere utilizzato anche come strumento per la ricerca sulla formazione e stabilità dei cluster molecolari in fase gassosa per studi di deposizione di film ultrasottili nell'industria micro-elettronica.

Una alternativa economica alle celle di collisione è l'uso di una particolare interfaccia che, per il particolare disegno, promuove la collisione delle specie poliatomiche all'interno, senza uso di celle aggiuntive.

Per la riduzione delle interferenze dovute alla formazione di ossidi di metalli, una casa costruttrice propone invece di operare con plasma più caldi, in grado di rompere queste specie. Temperature del

plasma superiori si possono raggiungere operando alla frequenza di 27,12MHz e con appositi sistemi di introduzione del campione. Tra questi dispositivi, si può ricordare l'uso di camere spray raffreddate a 2°C, in grado perciò di ridurre il carico di vapore acqueo immesso nel plasma che tende a raffreddarlo. L'uso infine di un iniettore con ampio diametro (2,5 mm), per trasferire il campione dal nebulizzatore alla torcia, riduce la velocità del gas nel canale centrale della torcia dando luogo ad un tempo di residenza del campione più lungo, in modo da assicurare un grado superiore di decomposizione degli ossidi indesiderati.

Trappole ioniche

Un approccio innovativo, alternativo ai quadrupoli con celle di collisione, è l'uso come rivelatore di una trappola ionica, che rende possibile avere nello stesso spazio la collisione indotta e l'analisi di massa dello ione. In questo strumento, gli ioni sono intrappolati nel rivelatore da un campo generato da un elettrodo ad anello iperbolico posto in mezzo a due elettrodi di chiusura anch'essi iperbolici (fig. 6). La regolazione dei potenziali dei diversi elettrodi crea le condizioni di apertura o chiusura della trappola ionica. Un campo di radiofrequenze ad ampiezza variabile applicato all'elettrodo ad anello genera un campo potenziale tridimensionale di forma quadrupolare. Questo campo intrappola gli ioni in una traiettoria stazionaria oscillante all'interno della cella, che contiene elio a bassa pressione. Il tempo di intrappolamento può raggiungere alcuni secondi, durante i quali gli ioni possono andare soggetti ad un certo numero di collisioni. Gli effetti di distorsione della carica del campo, indotta dagli ioni prodotti, sono minimizzati dall'applicazione di un campo di correzione. Quando l'uscita è nuovamente aperta, si ha una scansione di potenziale in grado di indirizzare verso il rivelatore pacchetti sequenziali di ioni secondo il loro rapporto m/z .

Gli ioni molecolari prodotti nel plasma, in genere quelli formati dal gas inerte (argon) del plasma, tendono ad essere naturalmente dissociati per collisione durante la permanenza nella trappola. Gli altri ioni poliatomici, specie gli ossidi dei metalli, necessitano di condizioni collisionali più spinte per dissociarsi. Queste condizioni si ottengono applicando un potenziale aggiuntivo che induce collisioni più energetiche tra ioni poliatomici e gas elio nella trappola, creando situazioni analoghe alle tecniche di Tandem MS, tipiche della spettrometria di massa organica.

Variando il tempo di permanenza è possibile avere anche un aumento di sensibilità, raggiungendo limiti di rivelabilità dell'ordine dei ppt. Agendo sempre sul tempo di permanenza degli ioni nella trappola si possono analizzare elementi presenti nello stesso campione in concentrazioni differenti tra loro per ordini di grandezza.

Rivelatori a settore magnetico

Benché alcuni tipici problemi di interferenza isobarica, come quello tra ^{56}Fe e ossido di argon, sono relativamente facili da eliminare, ve ne sono alcuni che non possono essere eliminati alla risoluzione massima di un quadrupolo. L'unico modo di affrontare questi problemi è ricorrere ai rivelatori ad alta risoluzione con settore magnetico.

Gli strumenti con analizzatore magnetico hanno potere risolvete (la capacità di separare due ioni di qualunque definita differenza di massa misurabile come M_1/M_2) maggiore di 5000 (fino a 12000), e quindi, operando ad alta risoluzione, sono in grado di distinguere qualunque specie isobarica che differisca nel peso atomico o molecolare per la terza-quarta cifra decimale; in alternativa, operando in bassa risoluzione, si possono raggiungere sensibilità molto elevate (fino a due ordini di grandezza in più rispetto agli strumenti quadrupolari). Questo aumento di sensibilità è dovuto ad un ridotto rumore di fondo, in quanto i fotoni, principale causa del rumore di fondo per gli strumenti quadrupolari, non possono raggiungere il rivelatore perché il cammino degli ioni in un analizzatore magnetico è curvo. La sensibilità dichiarata per questi strumenti è ad esempio di pochi ppt per il Fe in acque ultrapure, ed in genere a livello di ppq o pg/L, per la maggior parte dei metalli pesanti in acqua. Anche per gli strumenti magnetici vale lo stesso rapporto inverso tra sensibilità e la risoluzione visto in precedenza per gli strumenti quadrupolari. Lavorare a potere risolvete molto

superiore a 5000 porta a sensibilità del tutto confrontabili, se non inferiori, a quelle degli strumenti quadrupolari. Perciò gli strumenti magnetici prevedono la possibilità di operare a bassa o alta risoluzione, cambiando l'ampiezza della fenditura nell'ottica ionica.

Benché presentino elevato potere risolvete e sensibilità eccezionali, la loro diffusione è frenata dal prezzo non indifferente, circa due volte quello di un ICP-MS quadrupolare convenzionale.

Nonostante ciò, questo tipo di strumentazione sta catturando consistenti fette di mercato nel campo degli ICP-MS, ed questo mercato risulta in crescita costante dal 1994 (3). Il loro successo è dovuto soprattutto alle industrie di semiconduttori, che richiedono prodotti di partenza di elevata purezza, privi di tracce di metalli, mentre sono disponibili applicazioni molto promettenti nel campo geochimico.

Questo tipo di strumentazione non è in pratica utilizzabile per lavori di routine, e richiede grande esperienza da parte dell'operatore e continua assistenza tecnica da parte della ditta costruttrice.

L'applicazione fondamentale dei rivelatori a settore magnetico è la determinazione ad alta precisione dei rapporti isotopici. Strumenti con rivelatore singolo non possono comunque superare precisioni di 0,05-0,5%, insufficienti per molte applicazioni, come la geocronologia. Uno dei sistemi per avere precisioni superiori è l'uso di rivelatori multipli, chiamati anche sistemi ad acquisizione multipla (MC, multicollector), nei quali si usa un rivelatore separato per ciascun isotopo da misurare. Questo sistema permette di evitare che fluttuazioni nel plasma possano dar luogo a variazioni istantanee nell'intensità degli ioni acquisiti in modo sequenziale: in questo modo è assicurata la massima accuratezza nella misura dei rapporti isotopici. I rivelatori in genere sono costituiti da una schiera di dispositivi analogici, quali coppe di Faraday, per le concentrazioni elevate, ed elettromoltiplicatori per le basse concentrazioni. I sistemi MC hanno un mercato di nicchia nei settori geologici e nucleari che richiedono la misura precisa di rapporti isotopici, e per la determinazione di elementi tradizionalmente difficili da misurare come uranio, neodimio, stronzio, torio, osmio e piombo.

Analizzatori a tempo di volo (TOF)

In un sistema quadrupolare convenzionale, tutti gli ioni generati nel plasma sono analizzati dal selettore quadrupolare. Solo una specie alla volta giunge al rivelatore, e si deve effettuare una scansione per acquisire un certo intervallo di m/z . Negli spettrometri a tempo di volo (TOF) tutti gli ioni giungono pressoché simultaneamente al rivelatore, in grado perciò di effettuare una determinazione realmente simultanea. Gli ioni introdotti nell'analizzatore, infatti, hanno tutti la medesima energia cinetica, e quindi si muovono con velocità diverse in funzione del rapporto massa/carica: ioni con velocità diverse, percorrendo lo stesso cammino nell'analizzatore, giungono in tempi diversi al rivelatore, e quindi possono essere risolti in base al tempo, con differenze dell'ordine dei microsecondi. L'acquisizione di un intero spettro avviene in decine di microsecondi, e l'intero spettro può perciò essere ottenuto con quantità minime di campione. Vi sono due strumenti TOF-ICP-MS sul mercato, a prezzi paragonabili a quelli di un sistema ICP-MS quadrupolare convenzionale. Questi strumenti possono rappresentare l'alternativa economica ai sistemi magnetici con rivelatore multiplo per la determinazione dei rapporti isotopici. La reale simultaneità nell'acquisizione assicura che non vi siano fluttuazioni nel fascio di ioni durante la determinazione dei diversi isotopi, anche se in pratica la precisione effettiva non supera lo 0,02% ($^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$).

Benché questi strumenti siano molto promettenti, difficilmente in futuro sostituiranno gli strumenti quadrupolari, che risultano più sensibili nella determinazione di elementi singoli.

Il rivelatore

La sensibilità non è l'unico parametro importante di un rivelatore: i campioni reali, infatti, contengono analiti in un ampio campo di concentrazioni, e lo strumento ideale, perciò, dovrebbe essere in grado di effettuare analisi dei vari elementi a diversa concentrazione con precisione ed

accuratezza comparabili. Questo significa che il rivelatore di uno spettrometro di massa deve essere lineare su un elevato intervallo dinamico. A concentrazioni molto basse (decine di ppb o addirittura ppt) il numero totale di ioni, che raggiungono il rivelatore, è relativamente basso: di conseguenza il rivelatore ideale dovrebbe essere sensibile ai singoli ioni. Questo è possibile, allo stato attuale dell'arte, mediante elettromoltiplicatori a dinodi discreti, che, per impatto di uno ione, generano una catena di elettroni, per emissione di elettroni secondari, in numero crescente, che possono essere rivelati come un impulso elettrico (fig. 7). Un tipico elettromoltiplicatore può avere da 12 a 24 dinodi e può raggiungere guadagni di 10^4 - 10^8 . Se però il campione è sufficientemente concentrato, i rivelatori che misurano gli impulsi non sono sufficientemente veloci per misurare tutti gli ioni che impattano. Per misurare perciò elevate concentrazioni (8 ppb o ppm), il rivelatore deve poter misurare la corrente in modo analogico. La soluzione utilizzata dagli strumenti commerciali è l'uso di elettromoltiplicatori bimodali o di rivelatori multipli. In entrambe le configurazioni, per determinare le concentrazioni più basse si usa un contatore di impulsi elettronici a dinodi discreti. Le determinazioni ad alta concentrazione si basano su un rivelatore faraday o sul medesimo rivelatore a dinodi che agisce in modalità analogica. Entrambi questi approcci permettono di ottenere risposte lineari per 8-9 ordini di grandezza di concentrazioni.

Partendo da questi due approcci generali, sono state sviluppate varie configurazioni nelle diverse strumentazioni commerciali. Due strumenti, ad esempio, utilizzano rivelatori singoli con doppia modalità che determinano basse ed alte concentrazioni in una sola scansione e rivelano anche i picchi transienti. Un altro strumento, ideato per l'analisi automatica in tracce, utilizza una scansione di prova per determinare l'intervallo di concentrazione dei singoli analiti, ed evitare che il rivelatore soffra dall'essere investito da un numero troppo elevato di ioni, prima di effettuare l'analisi vera e propria. Questo strumento, connesso ad un autocampionatore con possibilità di diluizione automatica, è programmabile per diluire automaticamente i campioni quando le concentrazioni degli analiti superino una certa soglia.

I sistemi moderni sono perciò dotati di entrambi i tipi di rivelatori, che vengono automaticamente commutati in base all'intensità del segnale misurato. In pratica, ogni qualvolta il flusso di ioni supera una certa soglia, il microprocessore di controllo dello strumento automaticamente commuta dal sistema di rivelazione ad impulsi a quello analogico, in modo che l'intervallo dinamico sia il più ampio possibile, e per preservare il rivelatore a dinodi da un flusso troppo elevato di ioni che potrebbe danneggiarlo.

Un terzo approccio utilizzato dai costruttori è stato quello di utilizzare un solo tipo di rivelatore sensibile, e, operando mediante il controllo da microprocessore, ridurre la focalizzazione del fascio ionico, quando si ci si trovi ad affrontare elementi in elevate concentrazioni.

In uno strumento molto particolare, detto POEMS (Plasma Optical Emission MS), all'ICP-MS è stato aggiunto uno spettrofotometro che utilizza l'analisi in emissione come corsa di prova per determinare gli intervalli di concentrazione degli analiti. Questo strumento ibrido combina un rivelatore ottico con CCD allo spettrometro MS per la rivelazione simultanea di elementi in tracce e ad alte concentrazioni. Il sistema permette all'operatore di stabilire i criteri per i quali scegliere di volta in volta, a seconda dell'analita e della matrice, la rivelazione ottica o quella MS.

Per misure accurate di rapporti isotopici è presente sul mercato uno strumento ad alta risoluzione che utilizzano come rivelatore simultaneo una schiera di coppe di Faraday, posizionate in modo tale per cui è possibile misurare in contemporanea più isotopi dell'analita. Questo sistema permette di evitare che fluttuazioni nel plasma possano dar luogo a variazioni istantanee nell'intensità degli ioni acquisiti in modo sequenziale: in questo modo è assicurata la massima accuratezza nella misura dei rapporti isotopici.

Preparazione del campione e reagenti

Un aspetto non trascurabile, ma strettamente condizionante la qualità dell'analisi, è presentato dalla purezza degli standard e reagenti utilizzabili in ICP. Per gli strumenti ICP-MS, il problema non

diviene più la sensibilità dello strumento, ma i limiti sono determinati dalla possibilità di avere reagenti ed acqua per gli standard sufficientemente puri e privi dell'elemento in esame. Per quanto riguarda l'argon, gas utilizzato nel plasma, si possono avere tre livelli di purezza, 5.0, 5.5 e 6.0 che corrispondono rispettivamente ad un titolo di purezza del 99.999%, 99.9995% e 99.9999%; per applicazioni ICP-MS è consigliabile utilizzare il gas a maggior grado di purezza. Le specifiche e il livello di purezza richiesti sono tali che le case produttrici hanno in catalogo reagenti, standard e gas certificati dagli enti internazionali di controllo. L'uso costante di materiali di riferimento certificati risulta, inoltre, l'unico mezzo utile ad accertare l'accuratezza delle misure effettuate, poiché, essendo un sistema di controllo di qualità esterno, permette di individuare possibili errori sistematici presenti nella procedura analitica globale. Una categoria di standard molto preziosi è quella relativa a composti arricchiti isotopicamente per analisi di diluizione isotopica e la determinazione accurata dei rapporti isotopici.

Un'alternativa all'acquisto di costosi reagenti di purezza per ICP-MS è l'uso di particolari dispositivi di distillazione degli acidi. Essi si basano sul principio della "sub-distillazione", nel quale si vaporizza un liquido per riscaldamento radiativo della superficie, evitando così la formazione di spray e bolle che potrebbero contaminare il liquido distillato di fresco. Il dispositivo prevede l'uso di una doppia unità di distillazione (fig. 8), contenente ciascuna due elementi riscaldanti in quarzo. Il riscaldamento è dovuto a irraggiamento IR che permette un riscaldamento molto controllato. Lo strumento è in grado di preparare 1 litro di solvente ultrapuro in 6 ore, con un risparmio calcolato superiore ad un migliaio di dollari ogni 5 litri.

Per quanto riguarda la fase di preparazione del campione, la quasi totalità dei laboratori utilizza digestori a microonde, per la dissoluzione e digestione del campione prima dell'analisi. Essi dispongono di sistemi di mineralizzazione controllata in funzione della volatilità degli elementi da determinare. Questi sistemi sono evoluti, da semplici forni a microonde ad autentiche stazioni di lavoro in cui si ha il controllo diretto di pressione e temperatura all'interno dei contenitori mediante sensori connessi ad apposito software di acquisizione ed elaborazioni dati. Data l'importanza di questi strumenti nelle procedure analitiche, ad essi sono stati dedicati diversi articoli di Guida alla Scelta su questa rivista, l'ultimo dei quali è apparso nel numero scorso. La contaminazione dei contenitori diventa in questi sistemi il fattore decisivo per applicazioni ICP-MS, per questo motivo sono disponibili contenitori in materiali altamente inerti come quarzo o TFM. Per la pulizia di questi contenitori sono stati disegnati appositi sistemi sigillati per il lavaggio automatico in riflusso di acidi distillati di fresco (fig. 9).

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. Polesello, E. Boeri, S. Guenzi, O. Piglione, S. Polesello: *Attrezzature e strumenti per il laboratorio*, Morgan Edizioni Tecniche, Milano, 1995, pag. 206.
- (2) Anonimo, *Spettrometri ad emissione a plasma (ICP-MS e ICP-AES) e spettrometri a scarica di bagliore (Glow Discharge)*, Laboratorio 2000, Agosto-Settembre, 1997, 42.
- (3) B. Erickson, *ICP-MS, beyond quadrupole. New design emerge to combat interferences and reduce costs*, Anal. Chem., December 1, 1999, 811A.
- (4) A. Polesello, *Strumenti a microonde*, Laboratorio 2000, Dicembre 2001-Gennaio 2002, 52.

(tabelle e formule di questo articolo sono pubblicate integralmente sulla rivista n.1 di gennaio/febbraio 2002)