



Soluciones Instrumentales, Trucos y Consejos en ICP-OES



Fernando Tobalina
Especialista de Producto de Espectroscopía

AGILENT TECHNOLOGIES

Problemas más comunes reportados por usuarios de ICP-OES



Sensibilidad y precisión

- No tengo la sensibilidad necesaria para mi método.
- Tengo mala reproducibilidad en las lecturas.
- Quiero tener el método perfectamente optimizado.

Exactitud

- El instrumento no da los resultados correctos.
- La matriz influye mucho en los resultados.

Productividad / Costes

- Quiero analizar más número de muestras.
- Quiero reducir el coste por muestra

ICP-OES Sensibilidad y Precisión: Comprobaciones

En general los problemas de sensibilidad y precisión están relacionados con el sistema de introducción de muestra.

4. Comprobar que la cámara de nebulización está limpia y en buen estado.

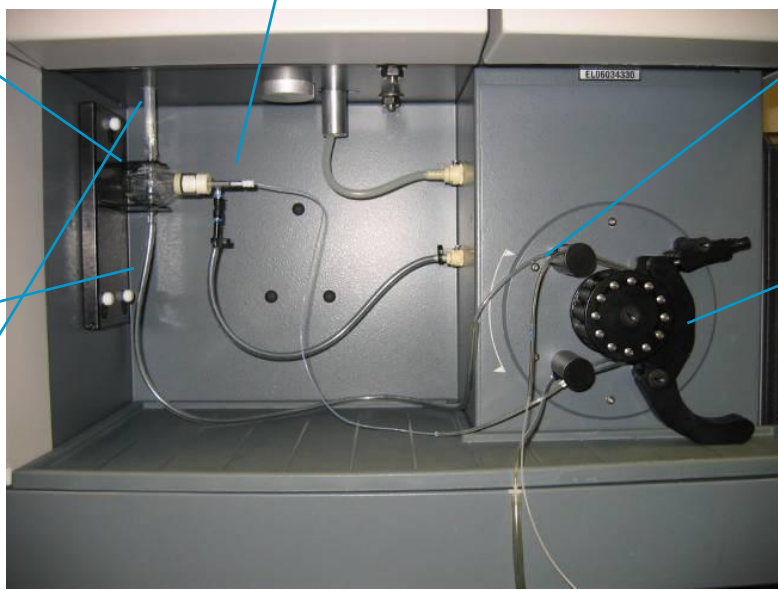
3. Asegurarse de que el nebulizador funciona correctamente y está bien colocado

2. Verificar el correcto estado de los tubos y de las uniones

5. Verificar que el drenaje es correcto y sigue un patrón regular.

6. Evitar condensaciones en el tubo de transferencia a la antorcha

1. Comprobar la presión de las pinzas



ICP-OES Sensibilidad y precisión – Tubos de la bomba

- Selección de los tubos usados para una aplicación basada en 2 factores:
 - Resistencia al disolvente usado

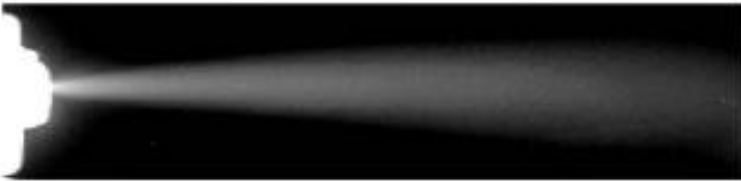
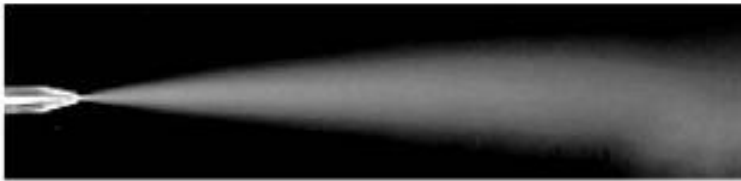
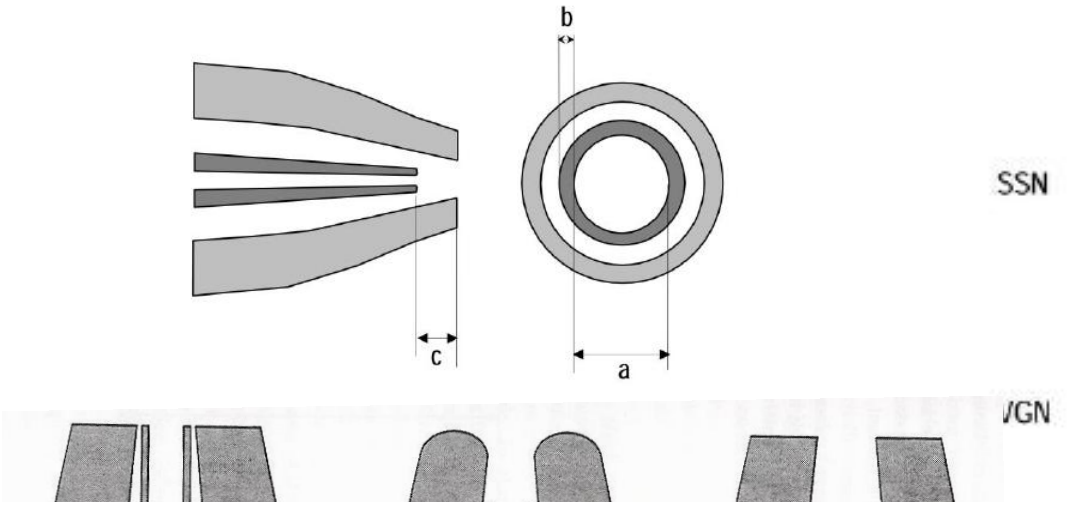
Compatibilidad química de los tubos de la bomba peristáltica	
Tipo de tubo	Recomendaciones
Tubos de PVC Standard	Adecuado para todas las disoluciones acuosas con concentración media de ácidos y bases
Solvent Flexible (Solvaflex)	Adecuado para queroseno, white spirit, alcoholes, acuosas con concentración media de ácidos y bases.
Viton	Adecuado para el análisis de gasolina, naftas, tolueno, xileno (hidrocarburos aromáticos) y acuosos con ácidos y bases muy concentrados.
Marprene	Adecuado para los disolventes cetónicos como MIBK o DIBK

- ID del tubo requerido (indicado por los topes de colores), va en función del nebulizador.

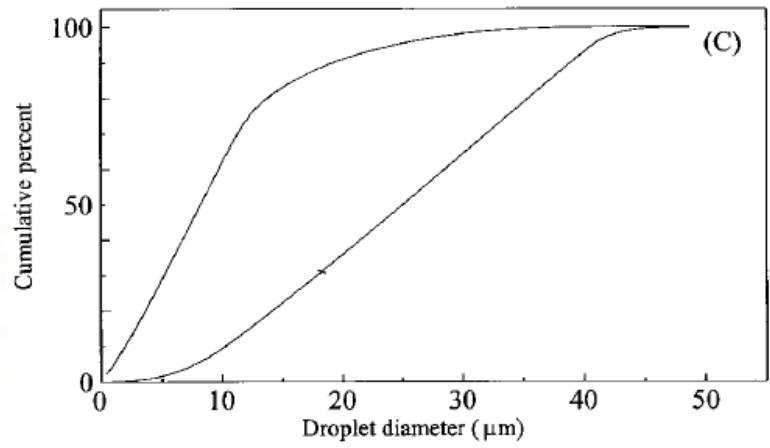
Diámetro de los tubos en función del nebulizador	
Diámetro del tubo	Nebulizador
Blanco/Blanco	Concéntricos
Gris/Gris	V-Groove
Negro/Negro	One - neb
Naranja/blanco	(para standard interno “on line”)



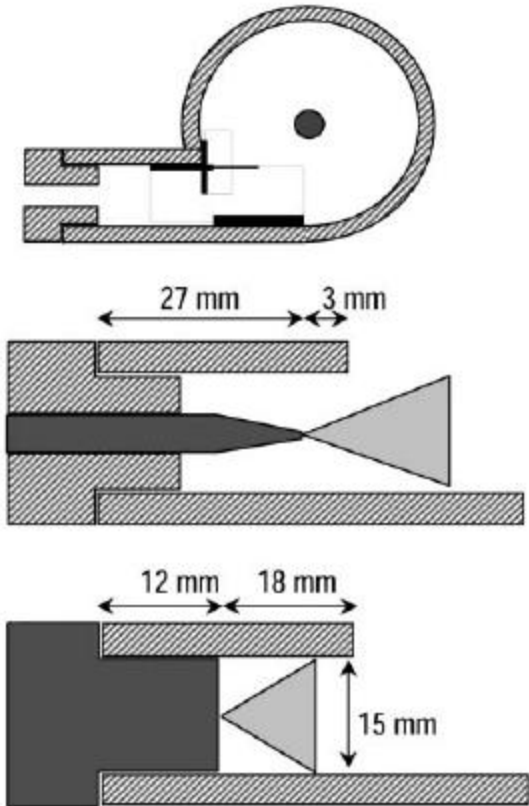
ICP-OES Sensibilidad y precisión – Nebulizadores



One neb P/N 2010126900



ICP-OES Sensibilidad y Precisión – Cámaras de nebulización

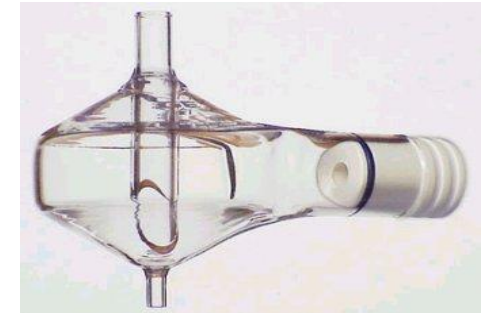


A

Cámara ciclónica de paso sencillo Ref 2010081700
Concéntrico tipo K, One-neb
Aplicaciones con pocos TDS u orgánicos.

B

C



Cámara ciclónica de doble paso Ref 7910043700
Concéntrico Sea Spray,
One-neb
Uso general



Cámara Sturmann Master. Ref 110593190
V groove
Aplicaciones con altos TDS.
Equipos Radiales.



Cámara refrigerada de paso sencillo
Concéntrico tipo K,
One-neb
Orgánicos volátiles

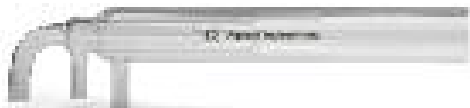
ICP-OES Sensibilidad y Precisión – Antorchas y otros accesorios

Shield torch para altos contenidos de TDS



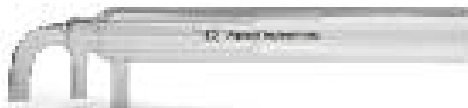
P/N 2010122400 Axiales + AGM-1
P/N 2010095000 Radiales

Antorchas para orgánicos



P/N 2010104800 Axiales
P/N 2010117500 Radiales

Antorchas para orgánicos volátiles



P/N 2010104700 Axiales
P/N 2010117400 Radiales

Humidificador

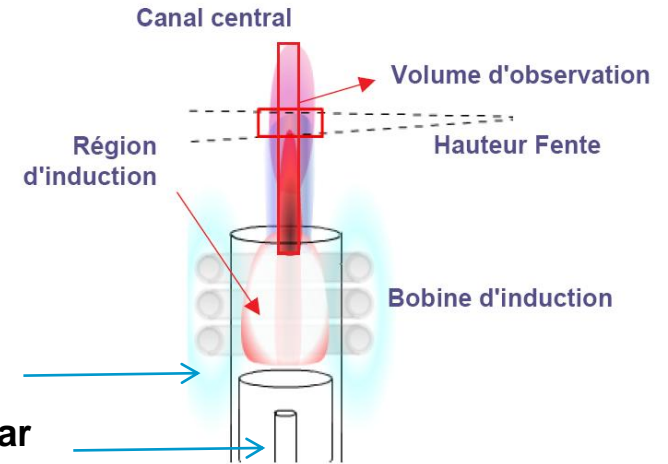
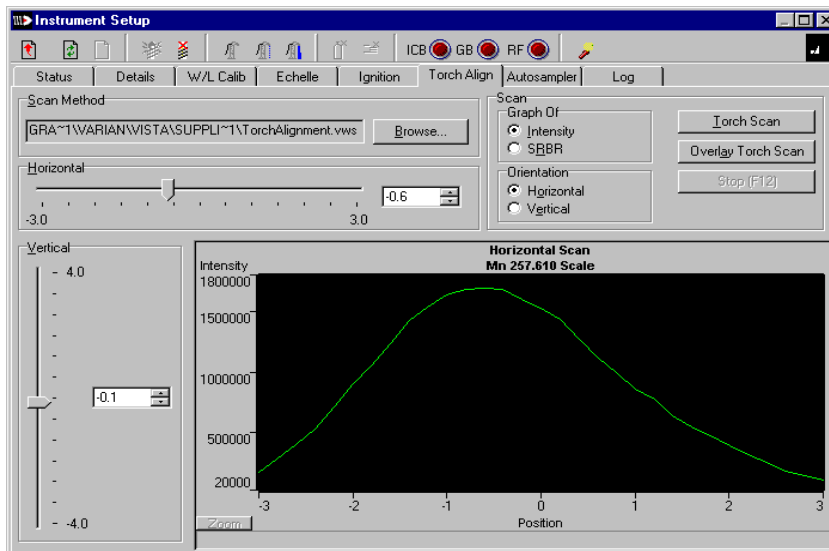


AGM-1
P/N 10055900

ICP-OES Sensibilidad y Precisión: Comprobaciones

1. Verificar la posición correcta de la antorcha

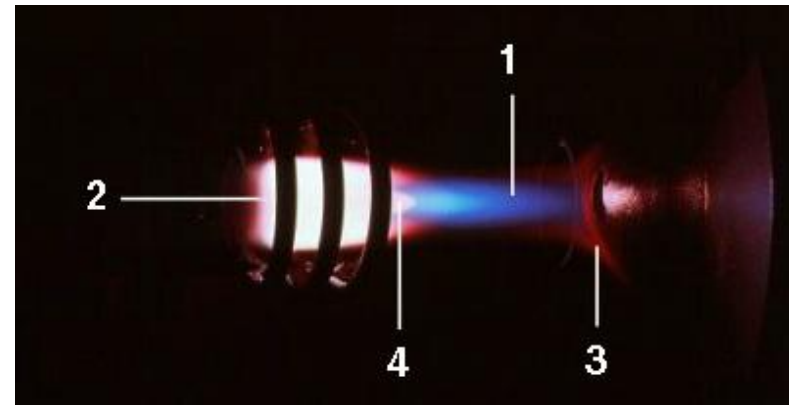
2. Alinear la óptica con la posición de la antorcha



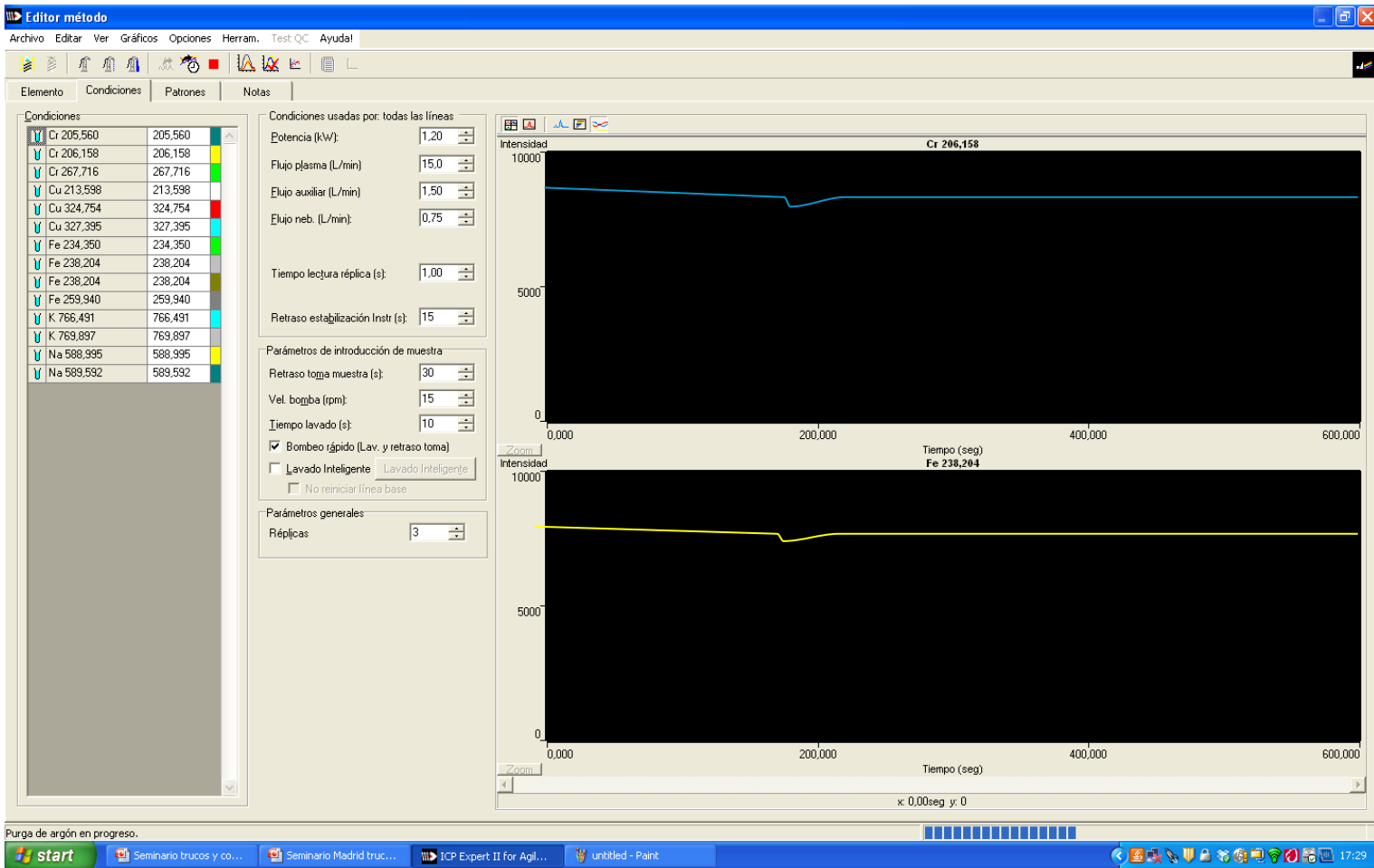
2-3 mm de separación

Comprobar el estado del inyector

3. Comprobar la correcta disposición de las zonas del plasma



ICP-OES Sensibilidad y Precisión: Comprobaciones

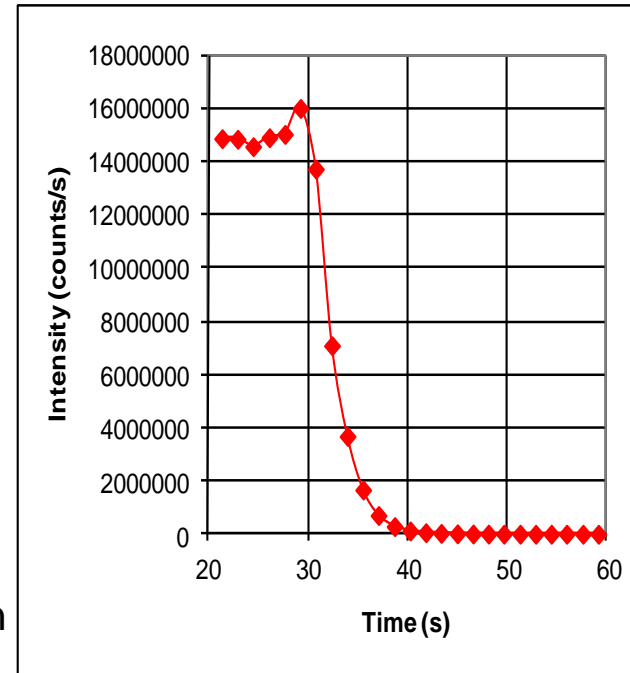


Tiempo de calentamiento recomendado: 10 min

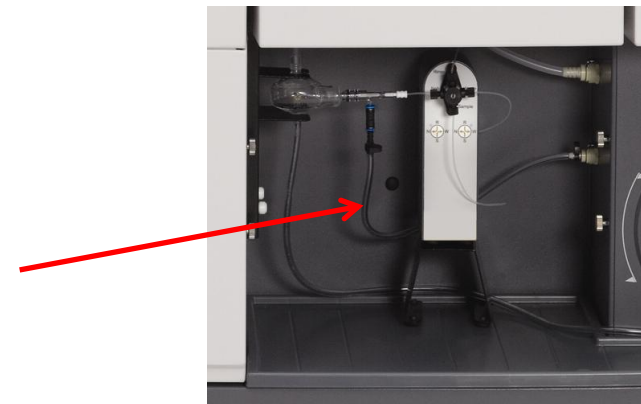
ICP-OES Sensibilidad y Precisión: Comprobaciones

– Efectos memoria?

- Puede ocurrir cuando medimos altas concentraciones de algunos analitos (B, Hg, Ag, Sb)
- Si es posible, organizar las muestras por su naturaleza o procedencia.
 - Quizá es mejor usar muestras pre-diluidas (si se conoce la concentración)
- Acortar en lo posible la longitud de los tubos y usar una cámara de nebulización de poco volumen.
- Asegurar un tiempo de lavado adecuado con una disolución ácida (1% HNO₃)
 - Debe ser al menos igual al retraso de toma de muestra (30-40 seg.)
- Emplear la opción de “Lavado inteligente”.
- Emplear los sistemas de introducción de muestras SVS-1 y sobre todo SVS-2

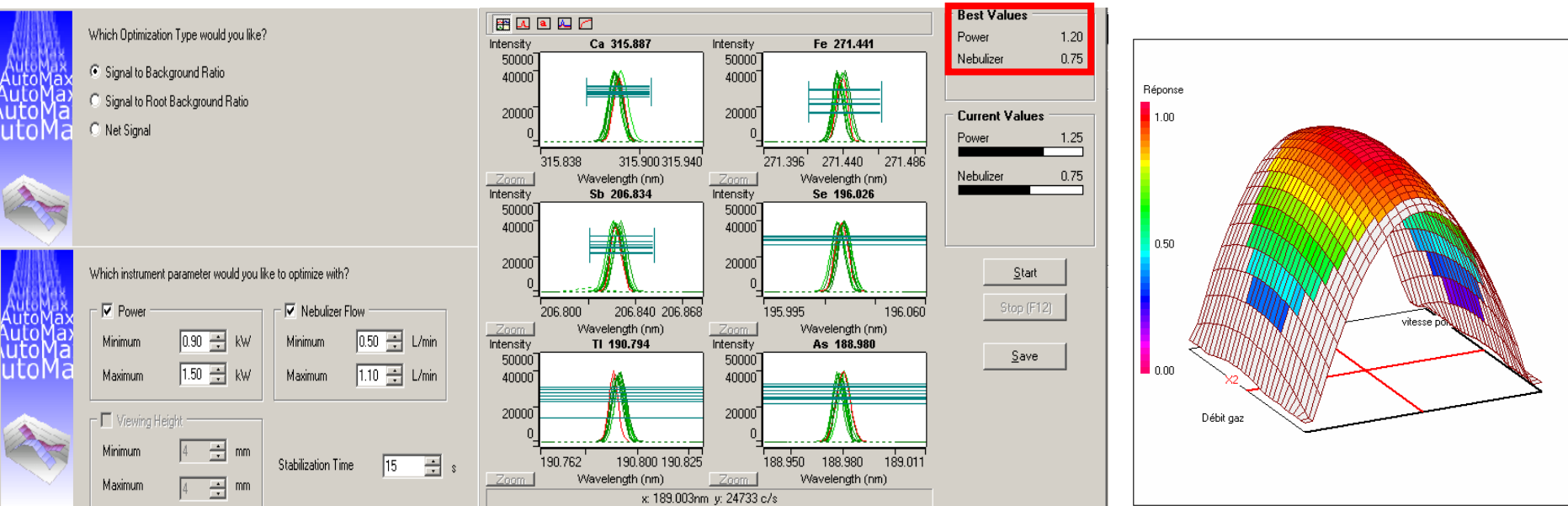


Lavado para 1000 ppm Mn



Sensibilidad: Optimización de las condiciones de análisis. (AUTOMAX)

- **Optimización automática** de la potencia, flujo de nebulizador y, si es aplicable, altura de visión (sólo en modelos Radiales)



Optimización de las condiciones de análisis.

Condiciones usadas por: todas las líneas

Potencia (kW): 1,20

Flujo plasma (L/min): 15,0

Flujo auxiliar (L/min): 1,50

Flujo neb. (L/min): 0,75

Tiempo lectura réplica (s): 1,00

Retraso estabilización Instr (s): 15

Parámetros de introducción de muestra

Retraso toma muestra (s): 30

Vel. bomba (rpm): 15

Tiempo lavado (s): 10

Bombeo rápido (Lav. y retraso toma)

Lavado Inteligente Lavado Inteligente

No reiniciar línea base

Parámetros generales

Réplicas: 3

Atendiendo a la sensibilidad

Las líneas de emisión de alta energía se miden mejor a potencias medias-altas (1.2- 1.3KW) y flujo de plasma medio-alto (15 l/min).

Las líneas de emisión de baja energía se miden mejor a potencias bajas (1.0 KW) y flujos de plasma menores (12 l/min).

Atendiendo a la estabilidad en matrices difíciles.

Es recomendable emplear plasmas muy robustos (1.3 a 1.5 l/min) con flujos de plasma de 15-18 l/min, bajo caudal de aspiración en la bomba peristáltica y no emplear la bomba rápida para la introducción de muestras o el lavado.

Atendiendo al gasto de argón

Utilizar potencias bajas (0.9-1kW), flujos de plasma de 10.5-12 l/min, tiempos de lectura cortos (1 a 5 seg).

Equipos simultáneos con detectores de lectura rápida y sistemas de introducción de muestra por válvulas SVS-1 y SVS-2

Exactitud – ¿Qué podemos chequear?



– Están los patrones preparados correctamente?

- Comprobar la estabilidad de los patrones, si no prepararlos diariamente y emplear una muestra o patrón de control para verificar la recta.
- En matrices complejas preparar el patrón en un medio similar al de las muestras.

– Las muestras se han digerido completamente?

- Muchas digestiones son solo extractos parciales. Su eficacia varía con la matriz de la muestra.
- Algunos analitos volátiles pueden perderse en la digestión.
- Es estable el digerido? Precipita después de la digestión?
- Comprobar cuando sea posible la digestión con materiales de referencia

– Alguna interferencia afecta a los resultados?

- Comprobar el perfil de emisión de los distintos metales y emplear líneas de emisión alternativas como verificadores.
- Fijar la corrección de fondos más eficaz. Fitted background o linear si se emplea el IEC.
- Emplear si es necesario los mecanismos de eliminación de interferencias: (empleo de standard interno, FACT, IEC)

– Tenemos implementados los controles de calidad correctos?

- Blancos, Patrones independientes, Muestras control, Materiales certificados.

Exactitud – Posibles interferencias

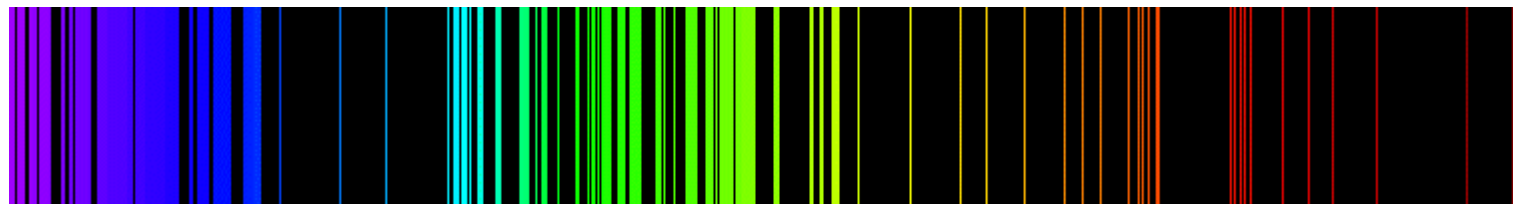
En ICP-OES como en todas las técnicas de análisis la exactitud de los resultados puede alterarse por la presencia de determinados tipos de interferencias

- Interferencias físicas.
 - Cambios en el contenido de ácidos, salino, densidad, viscosidad, partículas.
 - Controlables por una adecuada preparación de la calibración, matrix matching, standard interno, dilución.
- Interferencias químicas.
 - Poco importantes en ICP-OES. Complejos de transferencia de cargas.
 - Matrix matching, Standard interno.
- Interferencias por ionización.
 - Pueden alterar equilibrios en el plasma, alterando sobre todo la señal de las líneas atómicas de baja energía, sobre todo en plasmas axiales.
 - Optimización de las condiciones del plasma. Adición de supresores de ionización. Ajuste de altura de observación del plasma (radiales).
- Interferencias espectrales.
 - Por solapamiento de líneas de emisión procedentes de otros elementos.
 - Por los propios fondos del plasma
 - Selección de líneas alternativas. Corrección de fondos. FACT, IEC.

Exactitud: Selección de las líneas de emisión

Las líneas de emisión deben seleccionarse en función de los siguientes criterios:

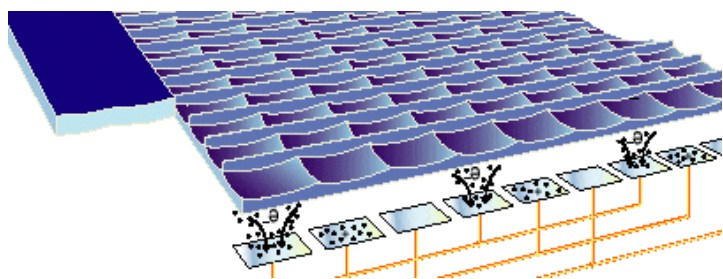
- **Sensibilidad:** Escoger las líneas en función del intervalo de linealidad requerido.
- **Interferencias:** Evitar, en función de la resolución óptica del instrumento la presencia de líneas de emisión cercanas de elementos mayoritarios.
- **Iónicas o atómicas:** En general es preferible el empleo de líneas iónicas.
- **Fondos inespecíficos:** Escoger líneas de emisión que muestren los fondos más bajos, lejos de líneas de emisión del Ar, OH-, y otras especies del plasma.



Exactitud: Sistemas de corrección de fondos

Adaptado :

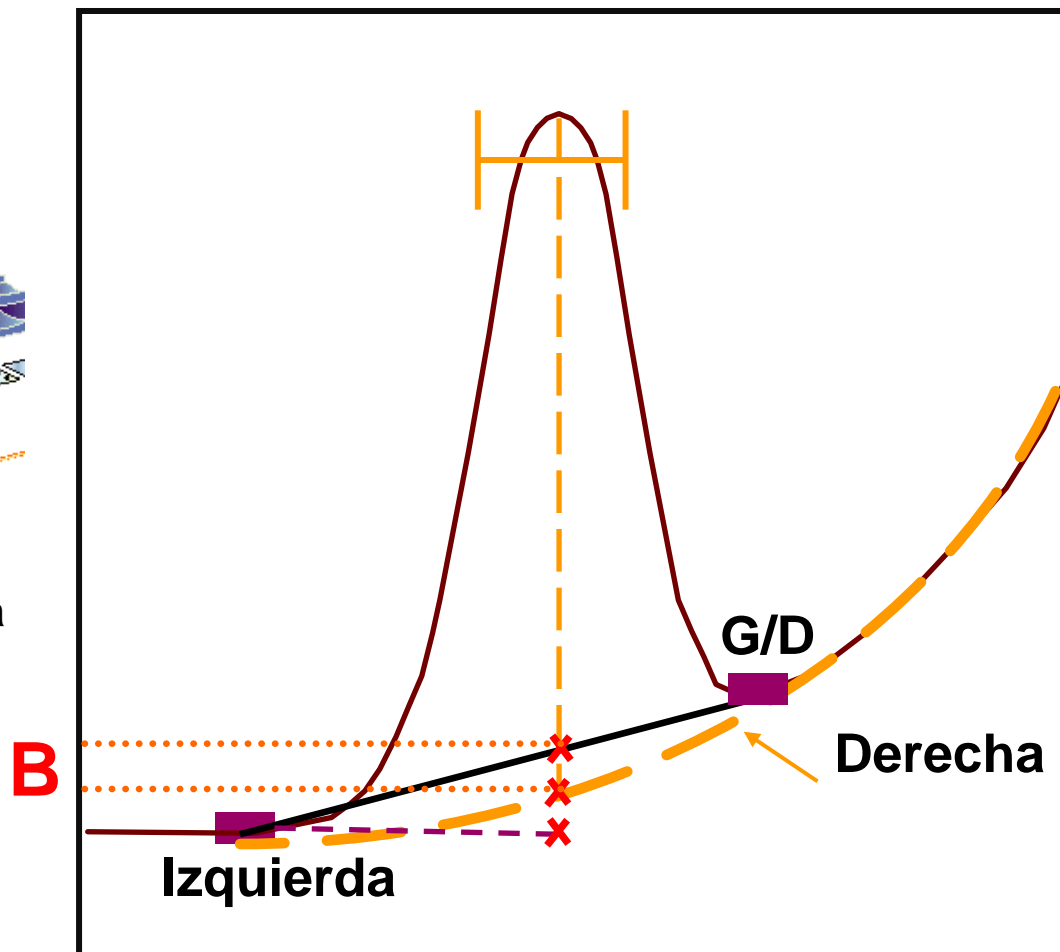
extrapolación automática de la forma del fondo y corrección a tiempo real



Corrección fuera del pico :

utiliza 1 o 2 puntos para ajustar los fondos desde un lado o los dos lados del pico

Corrección adaptada de los fondos



Exactitud: Corrección de interferencias no espectrales por standard interno.

Seleccionar un elemento adecuado como standard interno:

- No presente en las muestras.
- No interferido/ No interferente
- Líneas sensibles.

Introducirlo en el equipo

- “On line”. Con el kit de standard interno.
- “Off line”. Durante la preparación de muestras y patrones



Kit standard interno 2
P/N 9910124100

La corrección por standard interno es “perfecta” en equipos simultaneos como los Agilent 710/715 y 720/725

Añadir línea de análisis - (Y) Ytrio

Elemento: Y Ytrio Long. onda: 371,029 nm

Tipo: Analito Patrón interno: Ninguno

Interferencias potenciales

Intensidad

Long. de Onda (nm)

Líneas de emisión principales

Filtro: Recomendado

Ion	Long. de ...	Intensidad	Orden
II	371,029	277976,8	1
II	360,074	341074,1	2
II	377,433	294787,0	3
II	324,228	62944,4	4
II	361,104	121194,4	5
II	378,869	182838,0	6
II	321,668	106814,8	7
II	332,788	86416,7	8
II	224,303	13009,3	9

Interferencias potenciales

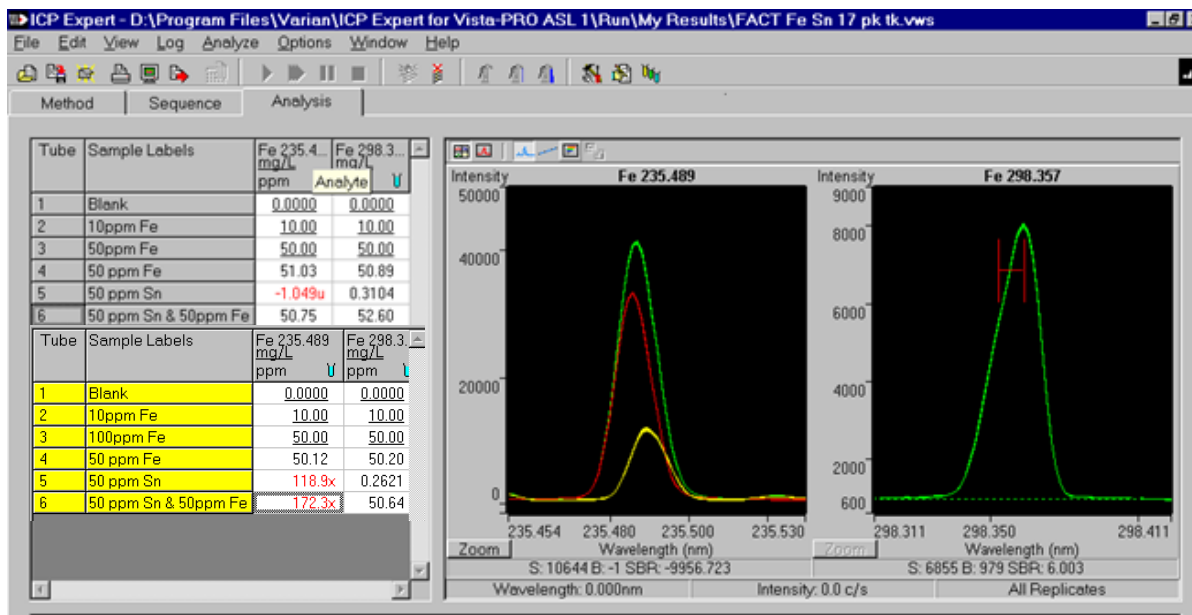
Especies	Long. de ...	Intensidad
Re I	370,993	6,9
Ti I	370,996	69,4
Dy II	371,007	754,5
Cr I	371,009	2,4
Mo I	371,013	4,7
Y II	371,029	277976,8
Yb II	371,033	178,7
Ce II	371,070	57,9
Dy II	371,074	192,3
Mn I	371,074	0,9
Er II	371,079	147,7

OK Aplicar Cerrar Ayuda

Exactitud: Sistemas de corrección de interferencias espectrales: FACT

Agilent usa el patentado corrector de fondo FACT

- Fast Automated Curve-fitting Technique (FACT) se usa para una precisa eliminación de las interferencias espectrales.
- Aproximación de modelado de pico – Usa los datos de los espectros de patrones de analito e interferente para restar por deconvolución espectral el pico de analito de los picos de interferencias próximas



Interferencia de Sn en la línea del Fe 235.489 nm

Ventajas:

- Resuelve interferencias espectrales realmente complejas
- Permite el uso de longitudes de onda alternativas para mejorar la validación
- Permite la resolución de interferencias próximas hasta 3 pm

Exactitud: Sistemas de Corrección Inter-Elemento (IEC)

El método IEC determina un coeficiente entre la sensibilidad de un analito y la de uno o varios interferentes a la longitud de onda del analito.

Se combina con la medida de la concentración del interferente tomada en una línea no interferida, para de esa forma calcular los factores de interferencia.

Puede ser empleado con cualquier interferencia espectral incluso con solapamientos totales de bandas de emisión.

Editor método

Archivo Editar Ver Gráficos Opciones Herram. Test QC Ayuda!

Elemento Condiciones Patrones IEC Notas

Usar soluciones calibración para soluciones de a Import IEC Factors and Calibrations

Aplicar ajuste pendiente IEC

Nº de patrones analitos: 6

Elemento	Unidades	Patrón 1	Patrón 2	F
Ca	g/mL	0,02000	0,10000	
Cr	g/mL	0,02000	0,10000	
Fe	g/mL	0,02000	0,10000	
V	g/mL	0,02000	0,10000	

Nº de patrones interferentes: 2

Elemento	Unidades	Interferente 1	Interferente
Sn	g/mL	5,00000	500,0

Parámetros Multicalibración

Nombre	Por Blanco	Peso estad.	Tipo de
Ca 317,933	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Lineal
Ca 370,602	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Lineal

Parámetros MultiCal

Nombre	Por Blanco	Peso estad.	Tipo de
Sn 189,925	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Lineal

Mejoras en la productividad y costes operativos

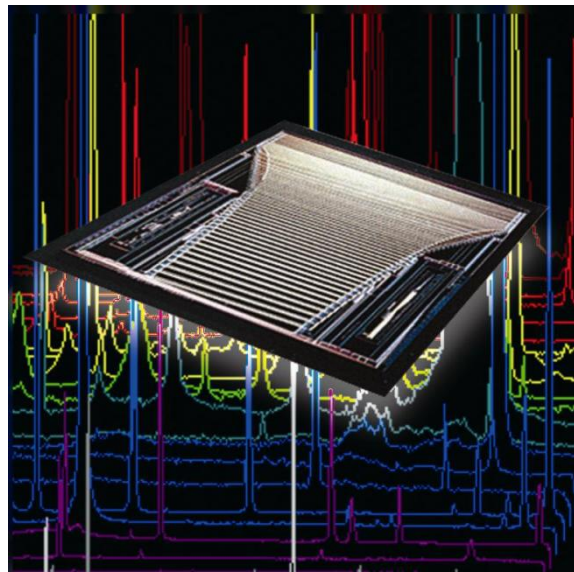
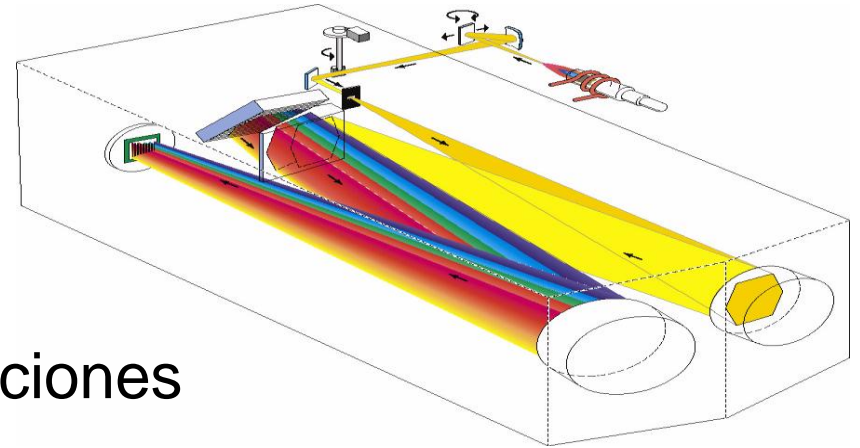
Unica óptica simultánea

Más velocidad de análisis

Mayor precisión en los análisis.

Más estabilidad a largo plazo

Mayor robustez en las determinaciones



Nuevo detector herméticamente sellado

No requiere de purgas de Ar.

Solo 10 minutos de puesta en marcha.

Mejoras en la productividad y costes operativos

Un nuevo nebulizador universal “one neb”

Facilita la concatenación de métodos.

Evita el cambio del sistema de introducción de muestras.



One neb P/N 2010126900



Nuevo sistema generador de hidruros MSIS

Permite analizar hidruros de forma simultánea con el resto de elementos.

Mejoras en la productividad y costes operativos

Switching Valve System 2 (SVS2)

- Reduce al 50% el tiempo de análisis.
- Introducción de muestra más rápida.
- Realiza el lavado mientras se analiza la muestra.
- Tiempos de estabilización más cortos.
- Menos contacto de la muestra con el sistema de introducción de muestra (se carga en un loop).



ICP-OES – Programa de Mantenimiento Recomendado



Diariamente:

- Comprobar la extracción, recirculador y presión de entrada de Ar.
- Inspeccionar los tubos de la bomba por si están estirados o deformados.
- Encender el plasma y comprobar la correcta entrada de muestra y nebulización.
- Después de completar el análisis:
 - Aspirar solución de lavado durante 5 mins antes de apagar
 - Para dejar limpio el sistema de introducción de muestra
 - Liberar la barra de presión y relajar los tubos de la bomba
 - Vaciar el bidón de residuos
 - Dejar el ICP-OES en modo stand-by (power on; gas y software cerrado)

ICP-OES – Programa de Mantenimiento Recomendado



Semanalmente:

- Verificar que la antorcha esté limpia (si es necesario limpiarla en medio ácido).
- Limpiar las superficies exteriores del ICP-OES (especialmente comp. muestra).
- Limpiar la zona de generación del plasma de posibles residuos con un paño o pañuelo de papel. (caja, coil y cono).

ICP-OES – Programa de Mantenimiento Recomendado



Mensualmente:

- Inspeccionar el estado de la bobina de inducción
- Limpiar /chequear el filtro del aire de la entrada de aire de refrigeración
- Limpiar /chequear el filtro en el recirculador de agua
- Revisar el nivel de agua en el recirculador de agua
 - Rellenar con agua si es necesario
 - No añadir más algicida sin activar la bomba de recirculación

ICP-OES – Programa de Mantenimiento Recomendado



Cada 6 meses/un año:

- Limpiar el filtro de partículas del agua en la parte de atrás del equipo.
- Reemplazar el agua del recirculador
 - Dosis con algicida según recomendaciones del fabricante
- Cambiar filtros de Ar en la entrada de gas (si se están usando balas de Ar)

Todas estas acciones (y más!) se realizan como parte del Programa de Mantenimiento Preventivo por un Ingeniero de Servicio Técnico de Agilent.



Resumen – Para conseguir resultados de calidad.

- La mayoría de fallos ‘instrumentales’ tienen lugar en el compartimento de muestra.
 - Una incorrecta selección del sistema de introducción de muestra.
 - Por un mantenimiento poco adecuado.
- Los métodos en ICP-OES son fiables y duraderos, pero han de estar correctamente diseñados en función de la aplicación.
 - Optimizar la selección de líneas, calibraciones y condiciones del método.
 - Consultar con nuestros especialistas de aplicaciones en temas de formación y puesta en marcha de métodos de análisis.
- Establecer los procedimientos de mantenimiento de rutina para evitar la posible aparición de problemas.



Soporte post-venta y atención al cliente

Más de 70 ingenieros especializados

20 de ellos especializados en Espectroscopía

Programa Expertos en Aplicaciones

ANÁLISIS ELEMENTAL

Determinación de metales traza en aguas según norma EPA 200.7

Determinación de 33 elementos en aguas según norma UNE ISO 11885

Análisis de metales en sedimentos, lodos y aceites según norma EPA 3051A

Análisis de metales mayoritarios u trazas en fertilizantes.

Análisis de metales en piensos y alimentación animal.

Metales pesados en alimentos (bebidas, pescados, conservas, alimentos infantiles, etc), Reglamento 881/2006 de la UE.

Metales en aceites vegetales según norma AOSC Ca 17-01.

Análisis de metales mayoritarios y minoritarios en biomasa según norma prCEN-TS 15297

Análisis de P, S y metales Na, K, Ca y Mg en biodiesel según norma UNE 14538.

Análisis de metales en aceites lubricantes según norma ASTM 5185.



Servicio de Atención al Cliente

☎: 901 11 68 90

customer care_spain@agilent.com

Preguntas?



Agilent MP-AES



Agilent AAS



Agilent ICP-OES



Agilent ICP-MS

The Market Leaders in Atomic Spectroscopy