

Rapporti tecnici INGV

**Progettazione e realizzazione di un
box di protezione per gli
autocampionatori degli strumenti ICP
(Inductively Coupled Plasma)
del Laboratorio Elementi in tracce
dell'INGV sezione di Palermo**

229



Direttore

Enzo Boschi

Editorial Board

Raffaele Azzaro (CT)

Sara Barsotti (PI)

Mario Castellano (NA)

Viviana Castelli (BO)

Rosa Anna Corsaro (CT)

Luigi Cucci (RM1)

Mauro Di Vito (NA)

Marcello Liotta (PA)

Simona Masina (BO)

Mario Mattia (CT)

Nicola Pagliuca (RM1)

Umberto Sciacca (RM1)

Salvatore Stramondo (CNT)

Andrea Tertulliani - Editor in Chief (RM1)

Aldo Winkler (RM2)

Gaetano Zonno (MI)

Segreteria di Redazione

Francesca Di Stefano - coordinatore

Tel. +39 06 51860068

Fax +39 06 36915617

Rossella Celi

Tel. +39 06 51860055

Fax +39 06 36915617

redazionecen@ingv.it



Rapporti tecnici

INGV

**PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DI UN BOX DI
PROTEZIONE PER GLI AUTOCAMPIONATORI DEGLI
STRUMENTI ICP (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA)
DEL LABORATORIO ELEMENTI IN TRACCE DELL'INGV
SEZIONE DI PALERMO**

Giuseppe Riccobono, Paolo Cosenza, Lorenzo Brusca, Sergio Bellomo

INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo)

229

Indice

Introduzione	5
1. Principi fondamentali della tecnica ICP	5
2. Il Laboratorio Elementi in Tracce della sezione INGV di Palermo	6
3. Progettazione e costruzione del box per ICP	6
4. Risultati e discussione dati	9
5. Conclusioni	11
Bibliografia	12

Introduzione

La misura analitica degli elementi in tracce richiede un'attenzione particolare nel trattamento di campioni e standard di calibrazione, onde evitare qualsiasi tipo di contaminazione dovuta a fattori esterni che potrebbero introdurre un errore nella quantificazione finale della concentrazione dei diversi analiti compromettendo la qualità del dato [Batini and Scannapieco, 2008]. Una delle fonti principali di contaminazione è l'ambiente stesso del laboratorio d'analisi: i più comuni agenti contaminanti visibili e invisibili presenti nell'aria sono ad esempio gli ioni metallici, la polvere, il fumo di tabacco, i capelli, i cosmetici, le spore vegetali, i pollini e tanti altri. I requisiti di un ambiente non contaminato sono tanto diversi quanto varie possono essere le applicazioni in cui è necessario operare. Ad esempio, i produttori di semiconduttori richiedono un alto grado di purezza dell'ambiente per l'applicazione di migliaia di circuiti su un microchip. Le case farmaceutiche devono controllare la contaminazione aerea per proteggere gli acquirenti dei loro prodotti. A tale scopo alcuni laboratori utilizzano le camere bianche (*cleanroom*) [Normative ISO 14644] per garantire un'alta qualità dell'aria: si tratta di un ambiente ad atmosfera controllata dove la pressione interna è in generale più elevata di quella esterna e l'aria in ingresso passa attraverso appositi filtri per bloccare il particolato. In funzione della quantità di particelle appartenenti a diverse classi granulometriche presenti in 1 m³ d'aria vengono così differenziate le varie classi di laboratori:

Classe	numero massimo di particelle/m ³						FED STD 209E corrispondente
	≥0.1 µm	≥0.2 µm	≥0.3 µm	≥0.5 µm	≥1 µm	≥5 µm	
ISO 1	10	2					
ISO 2	100	24	10	4			
ISO 3	1000	237	102	35	8		Classe 1
ISO 4	10000	2370	1020	352	83		Classe 10
ISO 5	100000	23700	10200	3520	832	29	Classe 100
ISO 6	1000000	237000	102000	35200	8320	293	Classe 1000
ISO 7				352000	83200	2930	Classe 10000
ISO 8				3520000	832000	29300	Classe 100000
ISO 9				35200000	8320000	293000	Aria nella stanza

Tabella 1. Classificazione laboratori [Normative ISO14644]

Come si può dedurre dalla Tab. 1, l'aria in un qualsiasi ambiente è naturalmente carica di particelle micrometriche che per un laboratorio d'analisi diventano un importante quanto primaria fonte d'inquinamento.

1. Principi fondamentali della tecnica ICP

Nel 2005 all'interno della sezione di Palermo dell'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia è stato allestito il Laboratorio Elementi in Tracce dotato di due strumenti di alta precisione per la misura di buona parte degli elementi della Tavola Periodica dal litio all'uranio. I due strumenti si basano entrambi sulla tecnologia del plasma accoppiato induttivamente indicata con ICP dall'inglese *inductively coupled plasma*: il gas argon, comunemente usato per generare il plasma, fluisce attraverso una torcia costituita da tre tubi concentrici solitamente in quarzo, attraversata da tre flussi di gas indipendenti, e alla cui estremità è posta una spirale in materiale conduttivo chiamata bobina di induzione collegata ad un generatore di radio frequenza (RF). Il plasma è generato e mantenuto dall'accoppiamento di un intenso campo RF con il flusso di argon. Nello specifico, la creazione del plasma ha origine dall'azione di elettroni forniti da una breve scarica elettrica, che, accelerati dal campo elettromagnetico, collidono con gli atomi di argon presenti all'interno della torcia. Sono così prodotti ioni Ar⁺ ed elettroni, secondo un processo che si alimenta a catena e che, immediatamente dopo la scarica, si autosostiene [Hill, 2007; Boss and Fredeen, 2002, Thompson and Walsh, 1983]. Attraverso la formazione indotta del plasma, che raggiunge al suo interno temperature di 6000-10000°K, gli elementi chimici contenuti in un aerosol nebulizzato dal campione liquido vengono trasformati in ioni con una carica positiva. L'aerosol prodotto, passando attraverso il plasma, subisce alcuni processi fondamentali per la successiva determinazione: desolvatazione, vaporizzazione, atomizzazione, eccitazione (emissioni ottiche) e ionizzazione. Uno strumento ICP sfrutta l'emissione ottica nel caso di un

ICP-OES (*Optical Emission Spectroscopy*) e la ionizzazione nel caso di un ICP-MS (*Mass Spectrometry*) per la determinazione del contenuto in termini di elementi chimici attraverso opportuni sistemi di separazione e misurazione del segnale. Nel caso di un ICP-OES l'emissione ottica è dovuta al rilascio di energia in eccesso sotto forma di fotoni di lunghezza d'onda specifica sia per elemento che per grado di eccitazione, conseguente al passaggio dallo stato eccitato raggiunto dall'atomo nel plasma al ritorno al suo stato fondamentale appena esce dal plasma. Nel caso di un ICP-MS viene sfruttata la perdita di un elettrone esterno causata dal plasma e gli ioni positivi così prodotti vengono convogliati verso un quadrupolo dove vengono discriminati in funzione del loro rapporto massa su carica (m/z). Naturalmente l'intensità del segnale in termini di emissione ottica per l'ICP-OES e di ioni positivi prodotti nel caso dell'ICP-MS è proporzionale alla quantità dell'elemento contenuta nel campione.

2. Il Laboratorio Elementi in Tracce della sezione INGV di Palermo

Il laboratorio è fornito di un ICP-MS Agilent 7500ce ed un ICP-OES Jobin-Yvon Ultima2, con i quali vengono effettuate quantificazioni nell'ordine finanche dei ppt (parti per trilione) di circa 65 elementi della tavola periodica in acque e soluzioni liquide, come ad esempio il prodotto finale dell'attacco acido di rocce (mineralizzazione) per determinarne la composizione chimica totale. L'altissima sensibilità di tali strumenti agli analiti richiede dunque un'attenzione elevata nella fase di campionamento delle acque e un'estrema pulizia nella fase di preparazione per quanto riguarda la mineralizzazione di rocce. Infine è necessario evitare contaminazioni nel laboratorio stesso d'analisi. Non disponendo di sistemi da *cleanroom*, abbiamo adottato una serie di accorgimenti per minimizzare eventuali inquinamenti ambientali: preparazione dei campioni rigorosamente sotto cappa, tappetini adesivi all'ingresso del laboratorio, uso di dispositivi usa e getta. A tal fine è stato necessario realizzare delle strutture per poter proteggere campioni e standard di lavoro dalla contaminazione ambientale nella fase finale del trattamento dei campioni ossia il momento in cui vengono introdotti negli strumenti di misura. L'introduzione dei campioni avviene automaticamente attraverso un autocampionatore che può accogliere fino a 200 provette che per ovvi motivi non possono essere tappate cosicché i liquidi contenuti possono subire una contaminazione da eventuali particelle presenti in aria. La realizzazione di 2 box di protezione in cui collocare gli autocampionatori dei 2 strumenti, ha richiesto una progettazione da parte del Laboratorio Meccanica della sezione in collaborazione con il Laboratorio Elementi in Tracce per poter costruire un prodotto funzionale ed efficiente che tenesse conto delle necessità di cui sopra.

3. Progettazione e costruzione del box per ICP

In considerazione di quanto esposto precedentemente, la realizzazione di un box in cui inserire l'autocampionatore per uno strumento ICP richiede una serie di accorgimenti per ottimizzarne l'efficienza, per cui si è reso necessario una progettazione preventiva (Fig. 1) per stabilirne il tipo di struttura, i materiali da usare e il sistema che meglio potesse garantire la tenuta dalle infiltrazioni di polveri e materiali esterni e che allo stesso tempo permettesse un facile accesso per la sistemazione dei campioni al suo interno e per la manutenzione periodica delle varie parti dell'autocampionatore stesso.

Il box è stato progettato a forma di parallelepipedo aperto solo su un lato. I pannelli che compongono la struttura vengono realizzati con lastre da 10 mm in polimetilmetacrilato, commercialmente più conosciuto come plexiglass®. Questi vengono fissati tra loro mediante bulloni con testa esagonale (Fig. 2) incassata e ulteriormente incollati tra loro. Questa soluzione costruttiva è sicuramente la più semplice da adottare visto l'ingombro e la forma dello stesso autocampionatore; per quanto riguarda il materiale, il plexiglass presenta le caratteristiche più funzionali alle nostre esigenze [Cangelosi, 2005]: due sono i vantaggi più importanti ossia che è trasparente, per cui permette di controllare dall'esterno la funzionalità dell'autocampionatore durante le analisi, e inoltre è un materiale inerte non attaccabile da acidi e abbastanza compatto ed omogeneo da non rilasciare particolato.

Sul lato aperto del box sono realizzate le guide per i due sportelli a scorrimento verticale con listelli quadrati di plexiglass ed un divisore per lo scorrimento separato dei due sportelli. L'adozione di questo tipo di chiusura a labirinto nasce con l'intento di ostacolare possibili intrusioni di elementi esterni che potrebbero inquinare i campioni da analizzare.

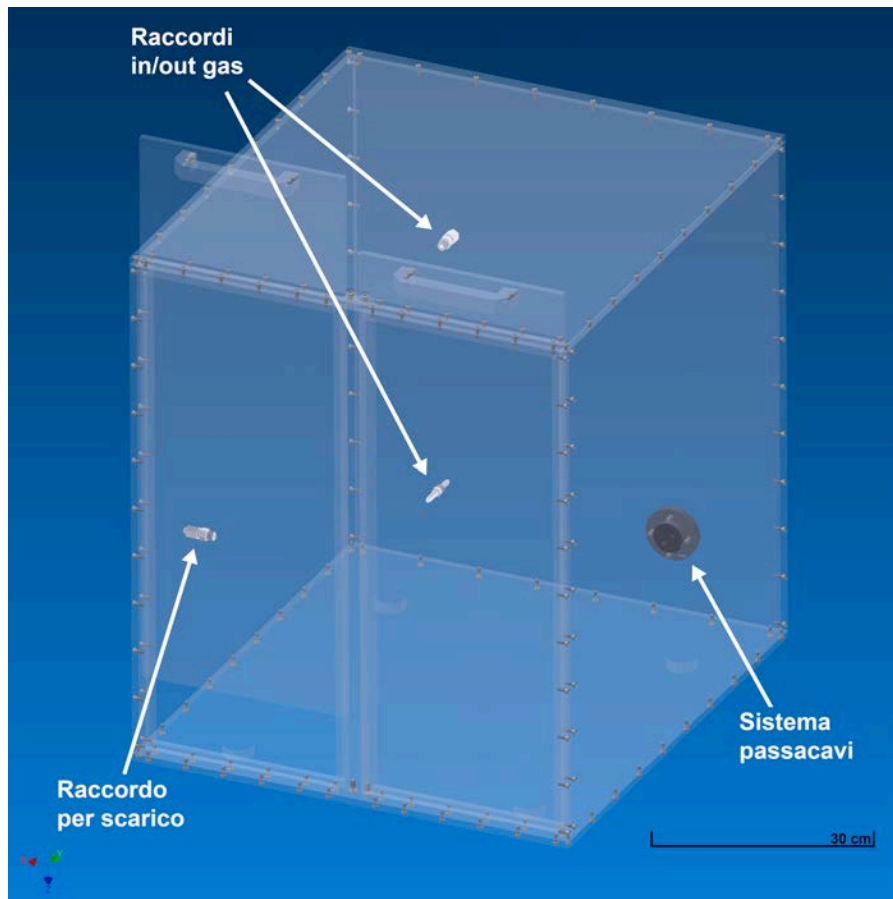


Figura 1. Progetto box auto campionatore.

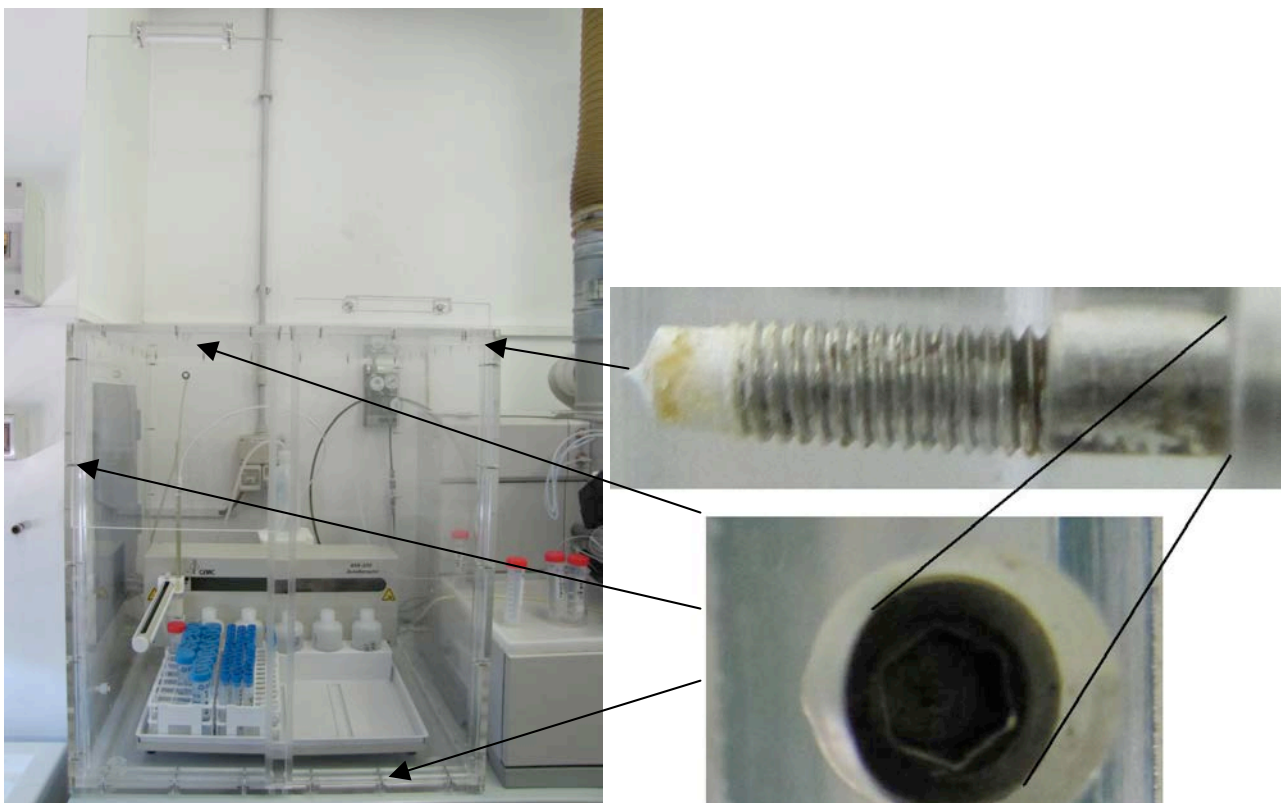


Figura 2. Realizzazione box autocampionatore con particolare dei bulloni a testa esagonale.

L'autocampionatore è alimentato elettricamente ed ha una connessione USB per la gestione da computer quindi va prestata un'ulteriore attenzione al sistema che consentirà di far passare i cavi dello strumento all'esterno del box (Figg. 3a e 3b); essendo presenti dei connettori, sul pannello viene praticato un foro di dimensioni tali da permettere il loro passaggio, su questo viene poi bullonato un tappo in plastica formato da due metà unite con accoppiamento a gradino e che dispone dei fori necessari al passaggio dei soli cavi.



Figura 3a. Progetto passacavi posteriore.



Figura 3b. Realizzazione dei passacavi.

Infine, ispirandoci ad un sistema tipo *cleanroom*, l'ambiente interno del box può essere messo in sovrappressione rispetto l'esterno in modo tale da porre un ulteriore ostacolo al particolato presente naturalmente nel laboratorio (vedi Tab. 1 "Aria nella stanza") tramite due connettori (Fig. 4) per l'ingresso e l'uscita di aria compressa. Il sistema può essere collegato ad un compressore dotato di filtri per bloccare il particolato e a valle ad un sistema di condensazione per eliminare l'umidità, in alternativa si può collegare ad una bombola di aria compressa da 10 mc con grado di purezza 5.0 o di azoto compresso (10 mc) con grado di purezza 5.5. Per le connessioni dello strumento, quali la linea d'ingresso del campione allo strumento, lo scarico del sistema di lavaggio e risciacquo e l'IN/OUT del gas e dei liquidi, vengono realizzati fori filettati di dimensioni tali da ospitare raccordi di collegamento specifici e dotati di guarnizione o-ring.



Figura 4. Particolare dell' Out per il gas.

4. Risultati e discussione dati

Tra gli elementi analizzati nel Laboratorio Elementi in Tracce, alcuni risultano più facilmente inquinabili a causa della loro presenza quasi ubiquitaria in diversi materiali quali l'attrezzatura del laboratorio spesso in materiale metallico, le vernici sia delle pareti della stanza, che delle forniture del laboratorio e microparticelle trasportate dall'esterno. Tra questi elementi possiamo annoverare elementi metallici, alcalini ed alcalino-terrosi. Nelle figure 5a e 5b vengono visualizzate 2 rette di calibrazione effettuate con l'ICP-MS riferite ad uno degli elementi tra i più inquinabili quale lo zinco effettuate prima e dopo l'installazione del box.

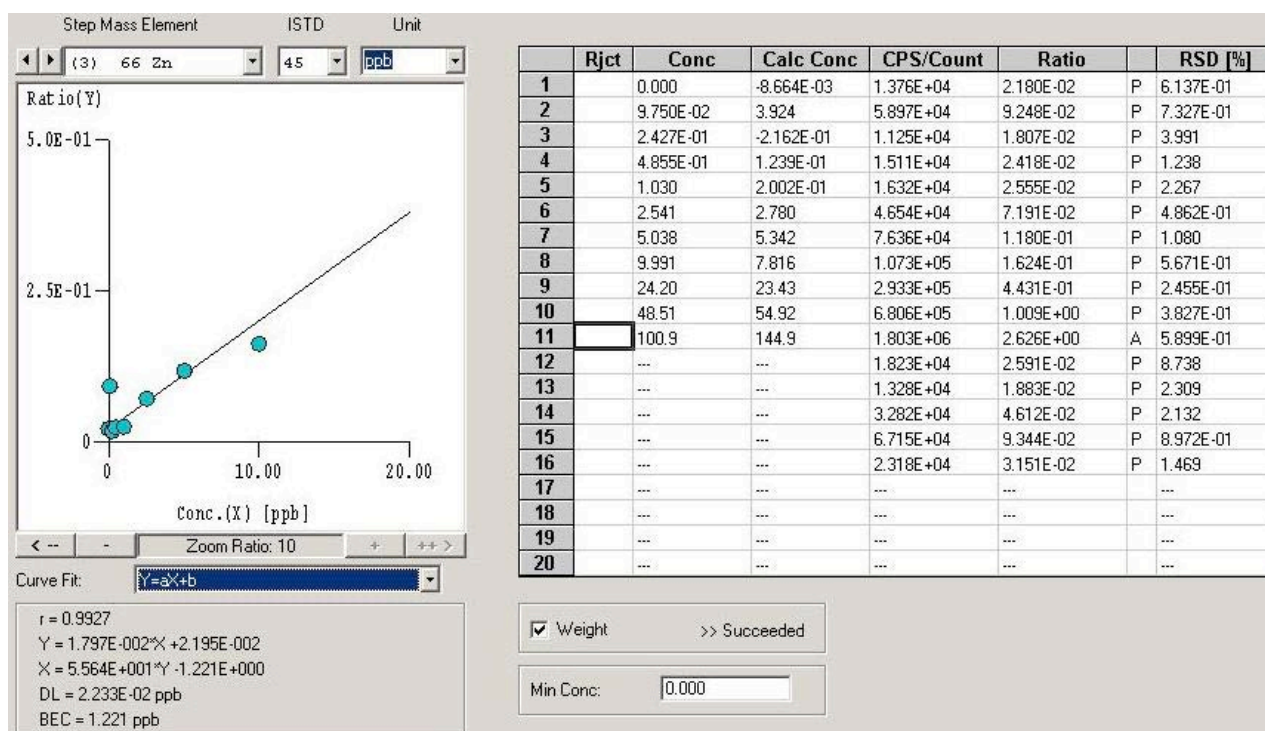


Figura 5a. Retta di calibrazione dello zinco prima dell'installazione del box.

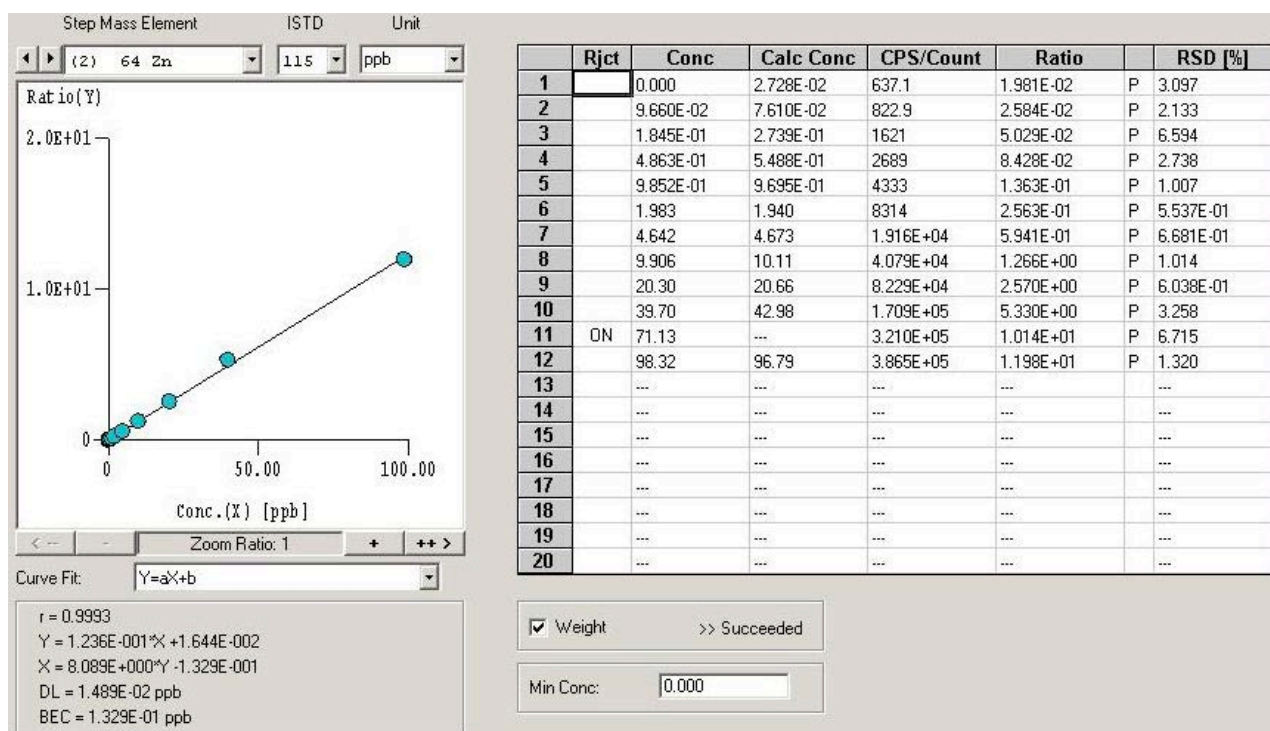


Figura 5b. Retta di calibrazione dello zinco dopo l'installazione del box.

Nella tabella riportata di fianco al grafico sono riportati i valori delle concentrazioni calcolate (colonna Conc) e quelle ricalcolate (colonna Calc Conc) applicando i valori ottenuti per la retta di calibrazione: da qui si evince che soprattutto alle basse concentrazioni si ha una buona corrispondenza tra i due valori nella Fig. 5b rispetto alla Fig. 5a: ciò rende la retta di calibrazione più affidabile in tutto il range di concentrazioni adottato. Un secondo parametro indicatore del miglioramento apportato dal box è la misura dell'accuratezza [Batini and Scannapieco, 2008] tramite standard certificati che viene effettuata ad ogni sessione di analisi. Nella Tab. 2 sono riportate diverse misure effettuate nel tempo con l'ICP-OES su uno stesso standard certificato (SPSSW2 della Spectrapure Standards) e su un elemento quale il calcio. Nel periodo precedente l'installazione del box, i valori misurati rispetto al valore certificato di 10 ppm risultano con errori compresi tra 5.77% e 11.98% e comunque sempre superiori al valore certificato stesso imputabile ad un lieve inquinamento; nel periodo successivo invece l'errore ha valori limitati nel range tra 0.74% e 5.45% e spesso inferiori al valore certificato.

	Sample Name	DateTime Measured	Cc		errore %
Ca 317.933	spssw2	16.09.2008 16:23:	10.94	ppm	9.39
	spssw2	17.09.2008 15:44:	11.20	ppm	11.98
	spssw2	09.09.2009 17:37:	10.58	ppm	5.77
	spssw2	10.09.2009 17:12:	10.78	ppm	7.84
	spssw2	05.10.2009 13:56:	10.71	ppm	7.06
	spssw2	25.01.2010 14:54:	10.80	ppm	7.95
	ISTALLAZIONE BOX				
	spssw2	15.06.2010 13:15:	9.60	ppm	4.04
	spssw2	15.09.2010 17:38:	10.35	ppm	3.55
	spssw2	21.10.2010 17:50:	10.30	ppm	3.04
	spssw2	12.11.2010 12:58:	10.09	ppm	0.89
	spssw2	02.12.2010 14:23:	9.62	ppm	3.84
	spssw2	18.07.2011 14:31:	9.93	ppm	0.74
	spssw2	03.10.2011 17:24:	9.46	ppm	5.45
Valore di concentrazione certificato			10.00	ppm	

Tabella 2. Analisi dello standard certificato.

5. Conclusioni

Le strutture realizzate ed installate nel laboratorio hanno garantito un grado d'accuratezza analitica [Batini and Scannapieco, 2008] non inficiato da problemi di contaminazione ambientale, testato in circa 3 anni di analisi. La conferma dell'efficienza protettiva della struttura viene testata dalla linearità delle rette di calibrazione che contengono standard a concentrazioni inferiori a 0,1 µg/l perfettamente allineati con standard a più elevate concentrazioni (100 µg/l): ciò è estremamente importante in quanto gli standard a più basse concentrazioni sono quelli che più possono risentire da contaminazioni esterne andando così ad inficiare la linearità delle rette di calibrazione. Inoltre vengono effettuate analisi di standard certificati che ad ogni sessione analitica vengono trattati ed analizzati al pari dei campioni incogniti restituendo valori con un errore mai superiore al 10% rispetto al valore certificato.

Tutto ciò conferma che i materiali usati assicurano l'assenza di produzione di microparticolato che potrebbe cadere all'interno delle provette durante le sessioni d'analisi. Inoltre la trasparenza del plexiglass permette il controllo dall'esterno dei movimenti dell'autocampionatore potendo così intervenire in caso di malfunzionamento.

Infine sia il tipo di struttura che la dotazione di un sistema IN/OUT di aria compressa per la sovrappressione interna al box, non permettono in alcun modo l'ingresso di particolato dall'esterno. La presenza di due sportelli indipendenti a scorrimento verticale permette un facile accesso per la messa in posto delle provette. Anche la presenza dei passacavi per l'alimentazione elettrica e i fori per la linee di trasferimento dei campioni allo strumento e dello scarico sono stati realizzati nel modo più funzionale possibile permettendo un facile accesso per la manutenzione periodica.

Bibliografia

- Batini, C. and Scannapieco, M., (2008). *Qualità dei dati. Concetti, metodi e tecniche*. Sprinter- Verlag, Italia, Milano, pp. 280.
- Boss, C.B. and Fredeen, K.J., (2002). *Concetti, Strumentazione e Tecniche nella spettrometria Ottica in Emissione con Plasma Accoppiato Induttivamente (ICP-OES)*. Perkin Elmer instruments, Monza, pp. 147.
- Cangelosi, F., (2005). *Proprietà e lavorazione delle materie plastiche*. EuroPass Editore, Palermo, p. 178.
- Hill, S.J., (2007). *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, pp. 427
- Normative ISO UNI EN 14644 (1999-2007) International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Thompson, M. and Walsh, J.N., (1983) *A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. Blackie, Glasgow, pp. 273.

Coordinamento editoriale e impaginazione

Centro Editoriale Nazionale | INGV

Progetto grafico e redazionale

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2012 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata, 605

00143 Roma

Tel. +39 06518601 Fax +39 065041181

<http://www.ingv.it>



Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia