

Corrección espectral en tiempo real de muestras complejas usando el software de deconvolución espectral FACT

Instrumentos ICP-OES Agilent 5800 y 5900



Introducción

En un mundo ideal, los instrumentos ICP-OES tendrían una resolución espectral infinita y las líneas de emisión más sensibles de cada elemento estarían siempre libres de interferencias espectrales, independientemente de la muestra. Para matrices de muestras complejas, esto no siempre es posible, pero la técnica de deconvolución automática de curvas (FACT) convierte en realidad esta situación ideal. Para ello, aplica una técnica de modelización espectral muy sofisticada, pero fácil de usar, con el fin de modelar con precisión los complejos espectros analíticos que con frecuencia se observan cuando se analizan matrices de muestras complejas mediante ICP-OES.

Las ventajas de la FACT radican en su capacidad de corregir con exactitud picos de intenso solapamiento próximos a la longitud de onda del analito. Los modelos de la FACT se crean de forma sencilla antes o después de la adquisición de datos analíticos, lo que le concede confianza para solucionar cualquier dificultad que puedan presentar las muestras. La FACT también ahorra un valioso tiempo al evitar una mayor preparación de muestras, la repetición del análisis de las muestras o la necesidad de buscar datos erróneos entre las ingentes cantidades de resultados obtenidos.

La FACT es una alternativa más sencilla y potente que la corrección interelemental (IEC). También ofrece la capacidad de realizar una corrección del ruido de fondo precisa, lo que resulta particularmente útil cuando se observan estructuras de ruido de fondo extremadamente complejas y no resultan adecuadas otras técnicas de corrección del ruido de fondo más tradicionales.

Funcionamiento de la FACT

La FACT proporciona una corrección espectral en tiempo real mediante el uso de una avanzada técnica de modelado espectral para realizar una deconvolución matemática (es decir, una separación) de la señal del analito en el espectro sin procesar. Se crean modelos midiendo los componentes esperados por separado y la respuesta de cada uno de ellos. Esto suele implicar la medida de estas soluciones:

1. una solución en blanco
2. una solución de analito puro
3. soluciones interferentes puras

Cada modelo de componente espectral se analiza y se ajusta a una curva gaussiana con el fin de obtener una descripción matemática del pico. Los restos se inspeccionan en busca de estructuras restantes y, si son suficientemente grandes, pueden ajustarse a otras gaussianas adicionales. El componente del modelo se representa entonces como una suma de picos gaussianos y unos restos relativamente pequeños. Cualquier desplazamiento o deriva menores de la longitud de onda que pueda producirse entre la creación del modelo y la aplicación en un análisis se tiene en cuenta monitorizando seis líneas de emisión basadas en el plasma en todo el rango de longitudes de onda. De este modo se mantiene la exactitud de la longitud de onda de los modelos para su uso a largo plazo.

A diferencia de lo que sucede con la IEC, no se necesita la concentración conocida del analito y del interferente en las soluciones respectivas. Solo es necesario que la concentración de la solución sea suficientemente elevada como para que el pico de la señal se pueda distinguir con facilidad del ruido de fondo (normalmente 50 veces el límite de detección).

El ejemplo de la Figura 1 muestra la elaboración de un modelo para la prominente línea de emisión del cadmio a 214,439 nm, que sufre una interferencia parcial por la línea de emisión del hierro a 214,445 nm significativamente menos sensible. La determinación precisa del cadmio a nivel de trazas, muy frecuente en el análisis de muestras de suelos, puede verse afectada por la presencia de elevadas concentraciones de hierro.

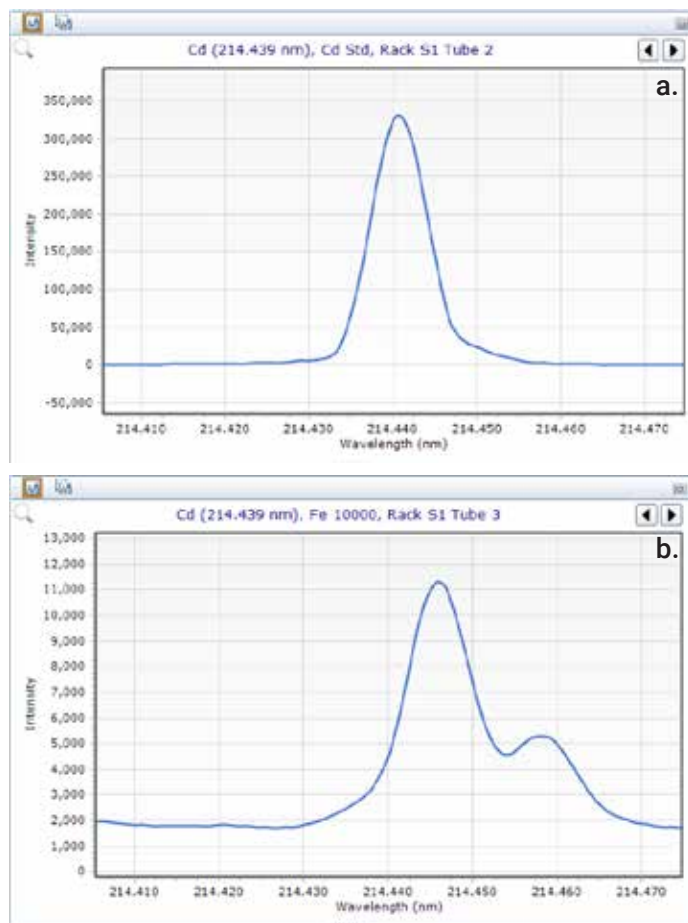


Figura 1. a) Modelo de FACT de una disolución del analito cadmio a 10 mg/l. b) Modelo de FACT de una disolución interferente de hierro a 10.000 mg/l.

Una vez creados los modelos, se actualizan de inmediato todos los resultados de las muestras. Se pueden aplicar hasta diez modelos de interferencias a un mismo analito y todos los modelos se pueden transferir de un método a otro para los análisis futuros.

Separación de los picos <1 pm

La resolución óptica de un sistema ICP-OES se caracteriza por los atributos físicos del sistema óptico y se define como la anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM). Esto representa la anchura del pico del analito a la mitad de la intensidad de la señal del pico. La distancia de separación entre los picos de Cd y Fe en la Figura 2 es de aproximadamente 6 pm, que un sistema óptico ICP-OES suele ser incapaz de resolver por completo. En el ejemplo de la Figura 2, la FACT es capaz de separar matemáticamente los dos picos con una precisión y una exactitud <2 % DER. Incluso a 0,6 pm, la FACT puede determinar la concentración del analito con una precisión (y exactitud) <5 % DER, lo que proporciona una mejora superior a 10 veces la de la resolución óptica del instrumento (Figura 3a).

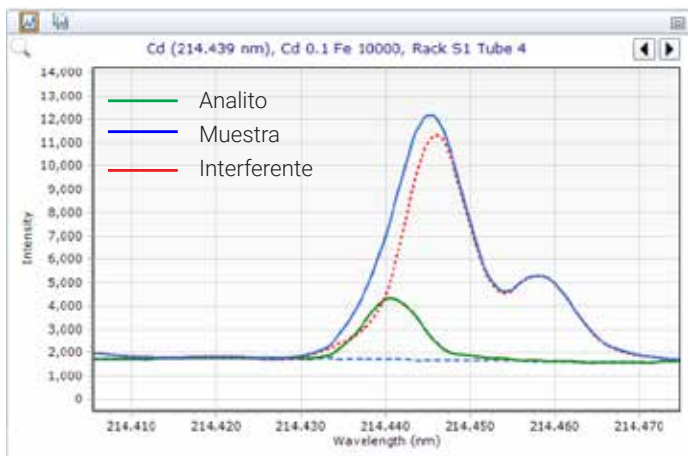


Figura 2. Ejemplo de la aplicación de un modelo de FACT al pico de Cd a 214,439 nm con interferencia de Fe. Se analizó una disolución que contenía ~100 µg/l de Cd en 10.000 mg/l de Fe en un sistema ICP-OES de Agilent.

Si los picos del analito y de la interferencia se solapan exactamente a la misma longitud de onda, suele preferirse la selección de una línea alternativa. Sin embargo, la FACT es capaz de corregir con precisión los picos de interferencias directamente solapadas si en las proximidades hay disponible información espectral adicional relacionada con el interferente. En la Figura 1b, aunque el pico solapado de Fe a 214,445 nm solo se solapa parcialmente con el Cd a 214,439 nm, el segundo pico de Fe a 214,457 nm permitiría la precisa corrección para el analito que se solapa directamente y los picos de interferencia.

Uso de la FACT para la corrección del ruido de fondo

La interferencia espectral en el pico de un analito también puede proceder del propio disolvente, en particular para el caso de los disolventes no acuosos. Es sobradamente conocido que las emisiones procedentes del carbono al analizar muestras diluidas en disolventes orgánicos interfieren con los elementos importantes. Por ejemplo, en el análisis de contaminantes metálicos en aceites, las complejas estructuras del ruido de fondo ponen en riesgo los límites de detección para el sodio y el potasio. Las técnicas tradicionales de corrección del ruido de fondo no pueden determinar con eficacia la señal de fondo situada debajo del pico del analito con una exactitud o precisión adecuada. Es posible lograr una medida mucho más precisa de la señal del analito si se emplea la FACT para crear un modelo de esta compleja estructura de ruido de fondo. En la determinación de sodio en aceite disuelto en un disolvente con base de queroseno, como el Jet-A, la FACT puede reducir el límite cuantitativo en un orden de magnitud.

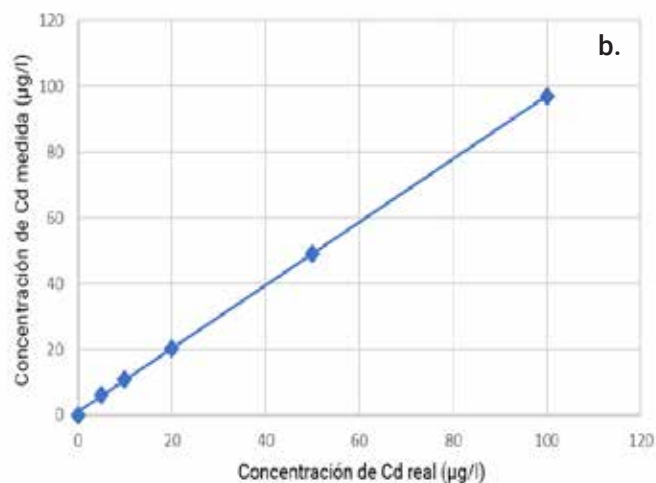
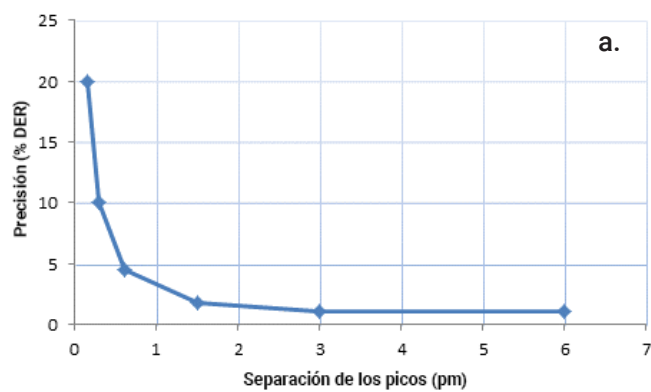


Figura 3. a) Precisión de la concentración de Cd medida (50 réplicas) después de la corrección FACT en función de la separación de los picos. b) Precisión de la concentración de Cd medida a varios niveles en relación con la interferencia de Fe.

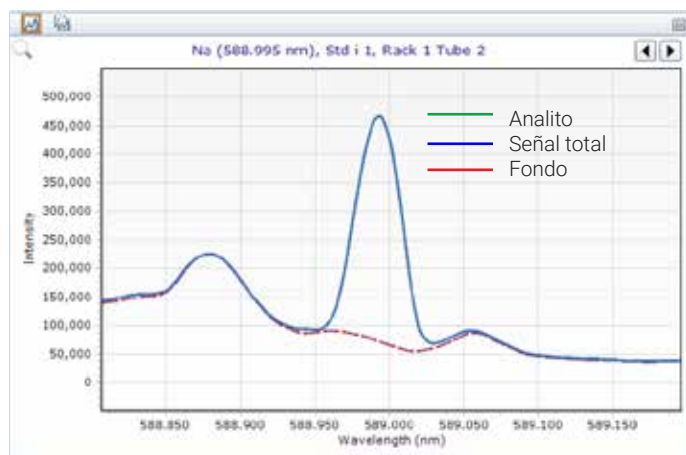


Figura 4. Corrección precisa del ruido para Na de bajo nivel en aceite (diluido en Jet A) con FACT.

Análisis de metales preciosos

En la minería y el refinado de metales preciosos, las muestras que contienen muy altas concentraciones de oro y metales del grupo del platino (PGM) en platino, paladio, rodio, iridio, rutenio y osmio, y de metales comunes tales como cobre, cromo, níquel, cobalto, hierro y cinc se analizan con frecuencia mediante ICP-OES. Normalmente se usa la IEC para corregir posibles interferencias espectrales, lo que implica analizar soluciones de un solo elemento para todos los elementos a concentraciones conocidas para determinar los factores de interferencia en cada combinación de analito/interferente. Con una buena selección de la longitud de onda, la mayor parte de los elementos estarán libres de interferencias espectrales, aunque puede resultar difícil evitar todas las interferencias en unas muestras tan concentradas.

El iridio, cuyas líneas de emisión principales están a 224,268 nm y 212,681 nm, es un importante metal precioso para el que se ha demostrado la importancia de la FACT. Aunque estas dos longitudes de onda ofrecen los límites de detección más bajos para el iridio, son objeto de interferencias espectrales. Sin corrección, la presencia de otros metales preciosos y comunes en las muestras a elevadas concentraciones, como cobre, oro y rodio, pueden producir potencialmente resultados erróneos en los informes.

Ir a 224,268 nm

La línea de Ir a 224,268 nm sufre la interferencia de una línea de emisión de cobre razonablemente intensa a 224,262 nm (Figura 5a). Con una separación de los picos de 6 pm, sin corrección, incluso una concentración moderada de cobre con relación al iridio produciría resultados incorrectos. Aunque significativamente más débil que la interferencia del cobre, las líneas de emisión de oro y níquel, más solapadas, también son identificables a concentraciones >1000 mg/l. Mediante el modelado del analito Ir y del interferente Cu, la FACT es capaz de corregir con precisión la interferencia del cobre. Con una separación de los picos de tan solo 2 pm, la FACT corrige satisfactoriamente la interferencia del oro (Figura 5b). En la Figura 6c se muestra la corrección que hace FACT de las interferencias tanto de Au como de Rh en Ir y se demuestran las ventajas que supone la FACT para proporcionar una corrección precisa de múltiples interferencias. Mientras que el pico de Au interferente se resuelve esencialmente para el analito Ir, la cola de pico procedente de una señal interferente intensa puede suponer una corrección del ruido de fondo poco precisa en el analito. La FACT tiene en cuenta fácilmente estos eventos y es una potente herramienta de software que aporta tranquilidad para el análisis de matrices de muestras difíciles y complejas

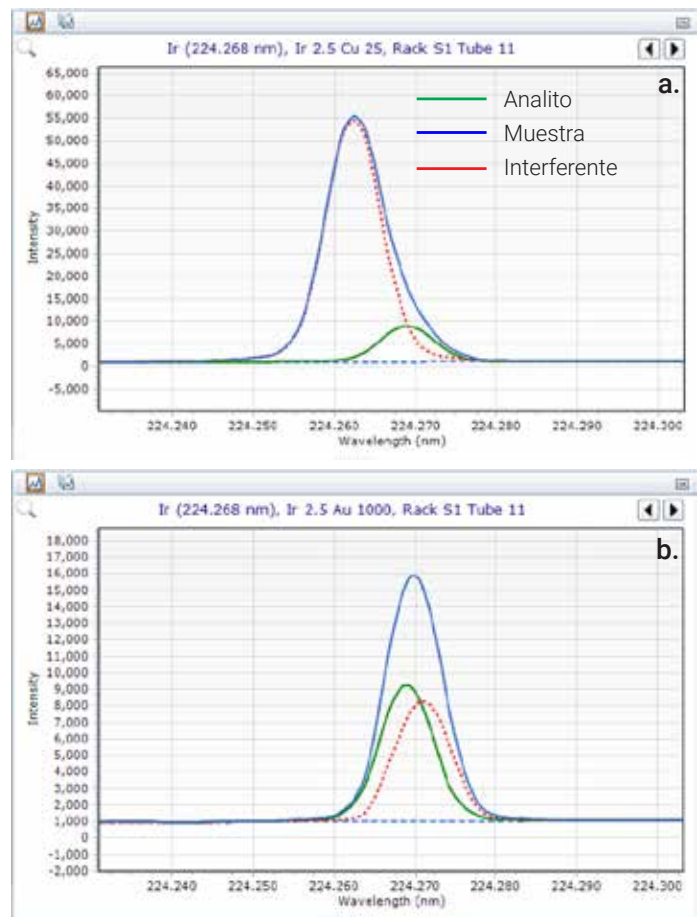


Figura 5. a) Modelo FACT de 2,5 ppm de Ir en 25 ppm de Cu. b) Modelo FACT de 2,5 ppm de Ir en 1000 ppm de Au.

Ir a 212,681 nm

Aunque está libre de interferencia espectral del cobre, hay una línea de emisión del oro moderadamente intensa cerca de la línea de 212,681 nm del iridio (Figura 6a). Mientras que los picos del analito Ir y del interferente Au se resuelven por completo, la intensidad de la señal del oro todavía disminuye la exactitud al medir concentraciones bajas de iridio. Una línea de emisión del Rh a 212,675 nm, significativamente más débil, también se solapa parcialmente con la línea de Ir a 212,681, como se muestra en la Figura 6b.

En la Figura 6c se muestra la corrección que hace la FACT de las interferencias tanto de Au como de Rh en Ir y se demuestran las ventajas que supone la FACT por proporcionar una corrección precisa de múltiples interferencias. Mientras que el pico de Au interferente se resuelve esencialmente para el analito Ir, la cola de pico procedente de una señal interferente intensa puede suponer una corrección del ruido de fondo poco precisa en el analito. La FACT tiene en cuenta fácilmente estos eventos y es una potente herramienta de software que aporta tranquilidad para el análisis de matrices de muestras difíciles y complejas

Resumen

La FACT proporciona una corrección espectral en tiempo real mediante el uso de una avanzada técnica de modelado espectral para separar matemáticamente la señal del analito en el espectro sin procesar. Como alternativa más simple y potente a la corrección interelemental, la FACT proporciona una corrección del ruido de fondo precisa y permite analizar muestras espectralmente complejas con confianza.

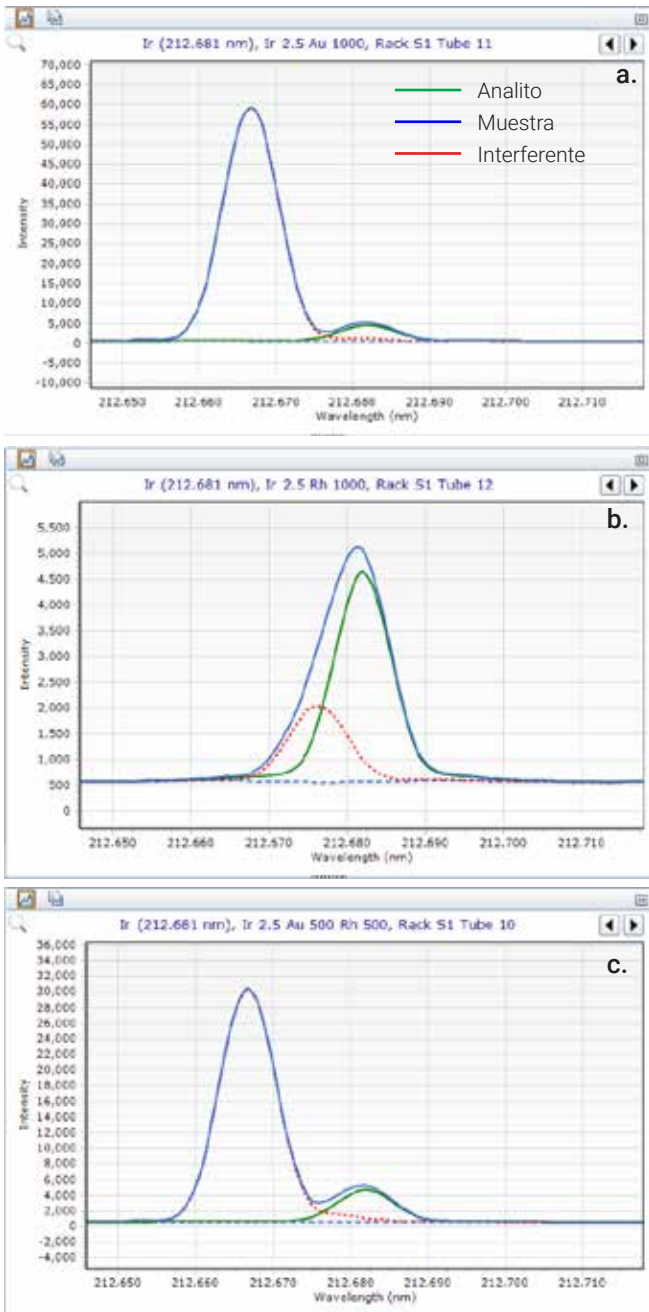


Figura 6. a) Modelo de FACT de Ir a 2,5 ppm en Au a 1000 ppm. b) Modelo de FACT de Ir a 2,5 ppm en Rh a 1000 ppm. c) Modelo de FACT de Ir a 2,5 ppm en Rh y Au a 500 ppm.

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impreso en EE. UU., 19 de diciembre de 2019
5991-4837ES