

Correzione in tempo reale degli spettri di campioni complessi con il software di deconvoluzione spettrale FACT

ICP-OES Agilent 5800 e 5900



Introduzione

In un mondo ideale, gli strumenti ICP-OES avrebbero una risoluzione spettrale infinita e le linee di emissione più sensibili di ogni elemento sarebbero sempre prive di interferenze spettrali, indipendentemente dal campione. Ciò non sempre è possibile nel caso delle matrici di campioni complesse, ma la tecnica di curve-fitting rapida automatica (FACT) di Agilent trasforma in realtà questo scenario ipotetico. A tale scopo, applica una tecnica di modellazione spettrale estremamente avanzata, ma al contempo semplice da usare, per modellare accuratamente gli spettri analitici complessi spesso osservati nelle analisi ICP-OES di matrici di campioni complesse.

I vantaggi della tecnica FACT consistono nella capacità di correggere accuratamente la forte sovrapposizione di picchi vicini alla lunghezza d'onda dell'analita di interesse. È possibile creare facilmente i modelli FACT sia prima sia dopo la raccolta dei dati analitici, offrendo a chi li utilizza la sicurezza di poter far fronte a qualsiasi difficoltà incontrata nell'analisi dei campioni. La tecnica FACT consente inoltre di risparmiare tempo prezioso eliminando la necessità di ulteriore preparazione del campione, di nuove analisi dei campioni o di passare al setaccio ingenti moli di risultati alla ricerca dei dati errati.

La tecnica di curve-fitting rapida automatica è un'alternativa più semplice e più potente alla correzione inter elementare (IEC). Offre inoltre la possibilità di un'accurata correzione del fondo, che risulta particolarmente utile quando si osserva una struttura del fondo molto complessa e le tecniche di correzione del fondo più tradizionali si rivelano inadeguate.

Come funziona la tecnica FACT?

La tecnica di curve-fitting rapida automatica permette la correzione spettrale in tempo reale tramite una tecnica avanzata di modellazione spettrale per eseguire matematicamente la deconvoluzione (ossia la separazione) del segnale dell'analita dallo spettro grezzo. I modelli vengono costruiti misurando separatamente i componenti attesi e la risposta per ciascuno di essi. Questo processo in genere prevede la misura delle seguenti soluzioni:

1. una soluzione di bianco
2. una soluzione di analita puro
3. soluzioni di interferenti puri

Il modello di ciascun componente dello spettro viene analizzato e interpolato su una curva gaussiana per ottenere una descrizione matematica del picco. Gli scarti vengono esaminati per individuare eventuali strutture rimanenti che, se di dimensioni sufficienti, possono essere interpolate su altre gaussiane.

Il componente del modello viene quindi rappresentato come somma di picchi gaussiani e scarti relativamente piccoli. Si tiene conto dell'eventuale lieve deriva od offset della lunghezza d'onda che potrebbe insorgere tra la creazione del modello e la sua applicazione in un'analisi monitorando sei linee di emissione da plasma sull'intervallo di lunghezze d'onda. In questo modo si mantiene l'accuratezza della lunghezza d'onda dei modelli per il loro uso sul lungo periodo.

A differenza della correzione inter elementare, non è necessario conoscere la concentrazione dell'analita e dell'interferente nelle rispettive soluzioni. È sufficiente che la concentrazione in soluzione sia abbastanza elevata da far sì che il picco del segnale sia facilmente distinguibile dal fondo (in genere 50 volte il limite di rilevabilità).

L'esempio in Figura 1 illustra la costruzione del modello per la linea di emissione distintiva del cadmio a 214,439 nm, che è soggetta a parziale interferenza da parte della linea di emissione nettamente meno sensibile del ferro a 214,445 nm. Un fenomeno comune nell'analisi di campioni di terreno è la possibile compromissione della determinazione accurata del cadmio a livello di tracce a causa della presenza di alte concentrazioni di ferro.

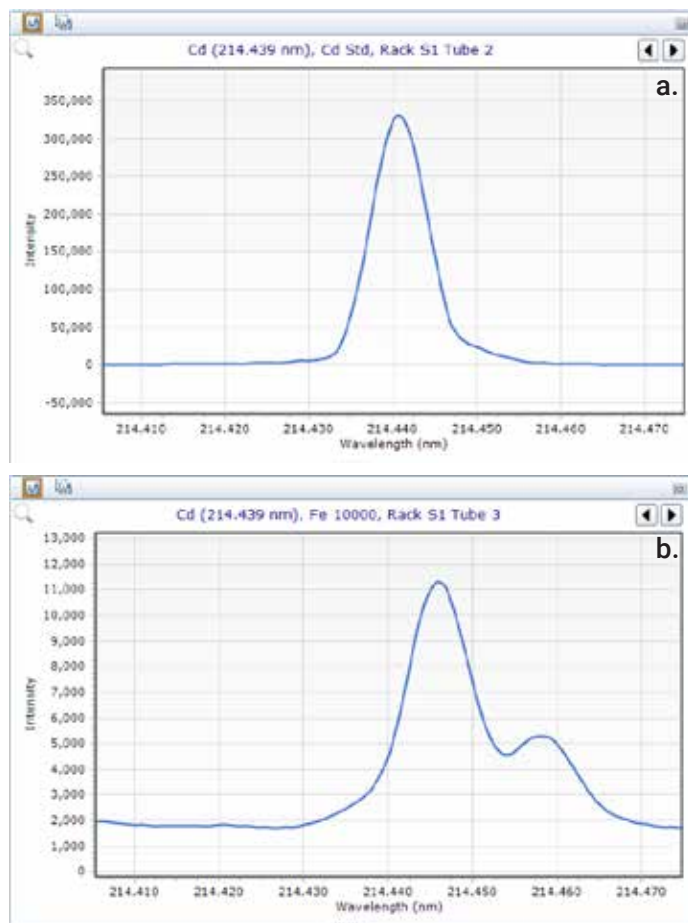


Figura 1. a) Modello FACT di una soluzione dell'analita cadmio a 10 mg/L.
b) Modello FACT di una soluzione dell'interferente ferro a 10.000 mg/L.

Una volta creati i modelli, tutti i risultati dei campioni vengono immediatamente aggiornati. A un analita è possibile applicare fino a dieci modelli delle interferenze e tutti i modelli sono trasferibili tra metodi diversi per le analisi future.

Separazione tra i picchi <1 pm

La risoluzione ottica di uno strumento ICP-OES dipende dalle proprietà fisiche del sistema ottico ed è definita come larghezza a metà altezza (FWHM). Questo parametro rappresenta la larghezza del picco dell'analita a metà intensità del segnale del picco. La distanza che separa i picchi di Cd e Fe in Figura 2 è pari a circa 6 pm, un valore che un sistema ottico ICP-OES in genere non è in grado di risolvere completamente. Nell'esempio di Figura 2, la tecnica FACT riesce a separare matematicamente i due picchi con una precisione e accuratezza <2% RSD. Anche a 0,6 pm, la tecnica di curve-fitting rapida automatica permette di determinare la concentrazione dell'analita con una precisione (e accuratezza) <5% RSD, con un miglioramento di oltre 10 volte rispetto alla risoluzione ottica dello strumento (Figura 3a).

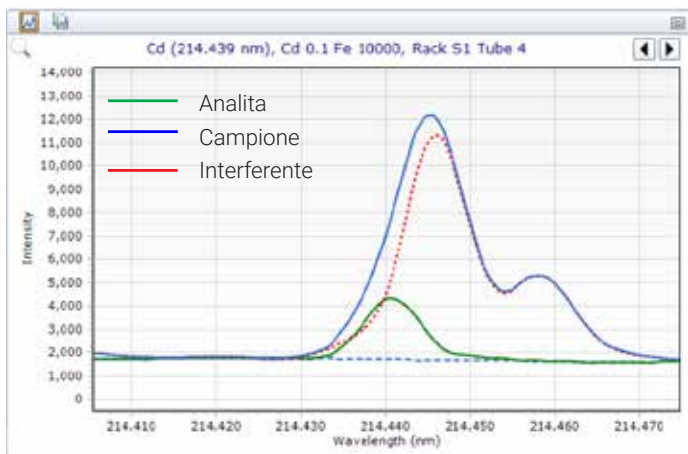


Figura 2. Esempio di applicazione di un modello FACT al Cd a 214,439 nm in presenza di interferenza da Fe. Una soluzione contenente ~100 µg/L di Cd in 10.000 mg/L di Fe è stata analizzata con un sistema ICP-OES Agilent.

Se i picchi dell'analita e delle interferenze sono direttamente sovrapposti esattamente alla stessa lunghezza d'onda, in genere si preferisce optare per una lunghezza d'onda diversa. La tecnica FACT, tuttavia, è in grado di correggere accuratamente la sovrapposizione diretta dei picchi delle interferenze se in prossimità sono disponibili ulteriori informazioni spettrali correlate all'interferente. In Figura 1b, sebbene il picco del Fe a 214,445 nm sia sovrapposto solo parzialmente al Cd a 214,439 nm, il secondo picco del Fe a 214,457 nm renderebbe possibile la correzione accurata della sovrapposizione diretta dei picchi dell'analita e delle interferenze.

Utilizzo della tecnica FACT per la correzione del fondo

L'interferenza spettrale su un picco dell'analita può derivare anche dallo stesso solvente, in particolare nel caso dei solventi non acquosi. È un fatto ben noto che le emissioni dal carbonio interferiscono con elementi importanti quando si analizzano campioni diluiti in solventi organici. Per esempio, nell'analisi di residui di metallo in oli, le strutture complesse del fondo compromettono i limiti di rilevabilità di sodio e potassio. Le tecniche tradizionali di correzione del fondo non sono in grado di determinare efficacemente il segnale del fondo sotto il picco dell'analita con un'accuratezza o precisione adeguate. Utilizzando la tecnica di curve-fitting rapida automatica per modellare la complessa struttura del fondo è possibile effettuare una misurazione molto più accurata del segnale dell'analita. Nella determinazione di sodio in olio disciolto in un solvente a base di cherosene come il Jet-A, la tecnica FACT può abbassare di un ordine di grandezza il limite di quantificazione.

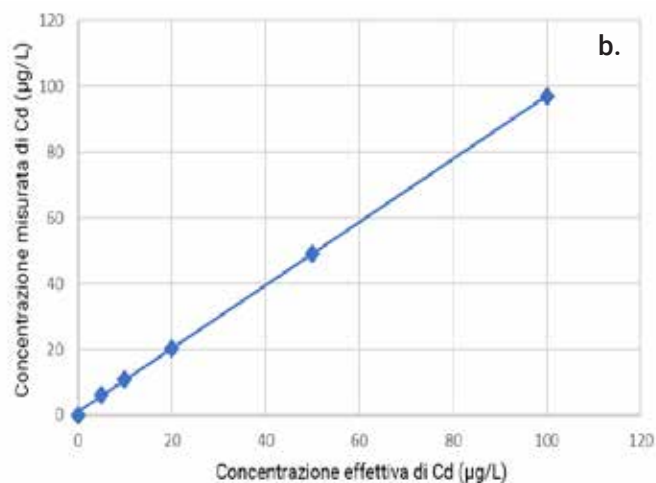
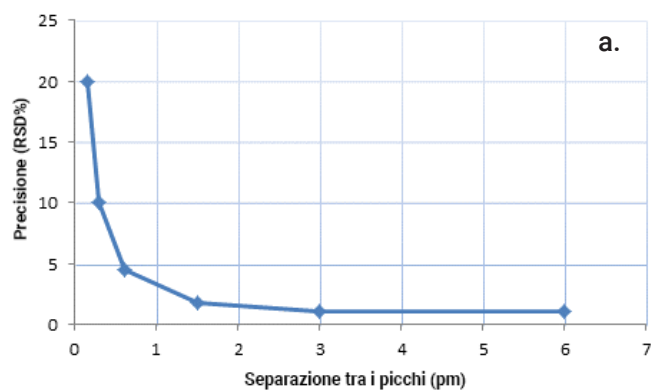


Figura 3. a) Precisione della concentrazione misurata di Cd (50 replicati) in seguito a correzione FACT come funzione della separazione tra i picchi. b) Accuratezza della concentrazione di Cd misurata a vari livelli in relazione all'interferenza da Fe.

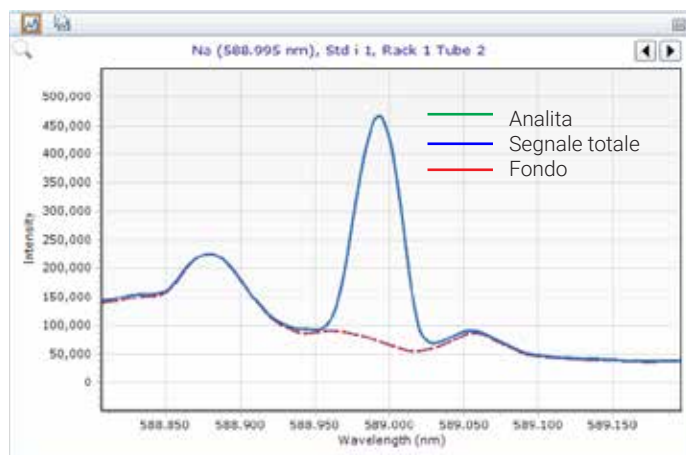


Figura 4. Correzione del fondo accurata di Na a basso livello in olio (diluato in Jet A) tramite la tecnica FACT.

Analisi di metalli preziosi

Nell'estrazione e raffinazione di metalli preziosi, la tecnica ICP-OES è spesso impiegata per analizzare campioni contenenti concentrazioni molto elevate di oro e metalli del gruppo del platino (PGM) in platino, palladio, rodio, iridio, rutenio e osmio, e di metalli vili inclusi rame, cromo, nickel, cobalto, ferro e zinco. In genere si impiega la correzione interelementare per correggere eventuali interferenze spettrali, un processo che richiede per tutti gli elementi l'analisi di soluzioni a singolo elemento a concentrazione nota in modo da determinare i fattori di interferenza per ogni coppia analita/interferente. Una scelta oculata della lunghezza d'onda evita le interferenze spettrali per la maggior parte degli elementi, sebbene possa essere difficile evitare del tutto le interferenze in questi campioni ad alta concentrazione.

L'iridio, le cui principali linee di emissione sono a 224,268 nm e 212,681 nm, è un importante metallo prezioso per il quale la tecnica FACT si è già rivelata vantaggiosa. Queste due lunghezze d'onda sono caratterizzate dai limiti di rilevabilità più bassi per l'iridio, ma sono tuttavia soggette a interferenza spettrale. In assenza di correzione, la presenza di altri metalli preziosi e vili (rame, oro e rodio inclusi) in campioni ad alte concentrazioni può comportare l'inclusione di risultati errati nei report.

Ir a 224,268 nm

La linea dell'Ir a 224,268 nm è soggetta all'interferenza alquanto forte di una linea di emissione del rame a 224,262 nm (Figura 5a). Considerato che la separazione tra i picchi è di 6 pm, in assenza di correzione anche una concentrazione modesta di rame rispetto all'iridio darà luogo a risultati errati. Sebbene siano significativamente più deboli dell'interferenza del rame, anche le linee di emissione più strettamente sovrapposte di oro e nickel sono identificabili a concentrazioni >1000 mg/L. Modellando l'analita Ir e l'interferente Cu, la tecnica di curve-fitting rapida automatica è in grado di correggere accuratamente l'interferenza da rame. Nonostante una separazione tra i picchi di soli 2 pm, la tecnica FACT corregge adeguatamente l'interferenza dell'oro (Figura 5b). In Figura 6c è mostrata la correzione FACT delle interferenze di Au e Rh sull'Ir, a dimostrazione dei vantaggi che questa tecnica offre per la correzione accurata di interferenze multiple. Sebbene il picco interferente dell'Au sia sostanzialmente risolto dall'analita Ir, lo scodamento del picco associato a un forte segnale di interferenza può rendere inaccurata la correzione del fondo per l'analita. La tecnica di curve-fitting rapida automatica tratta agevolmente questi fenomeni ed è un potente strumento software che garantisce l'affidabilità delle analisi di matrici di campioni difficili e complesse.

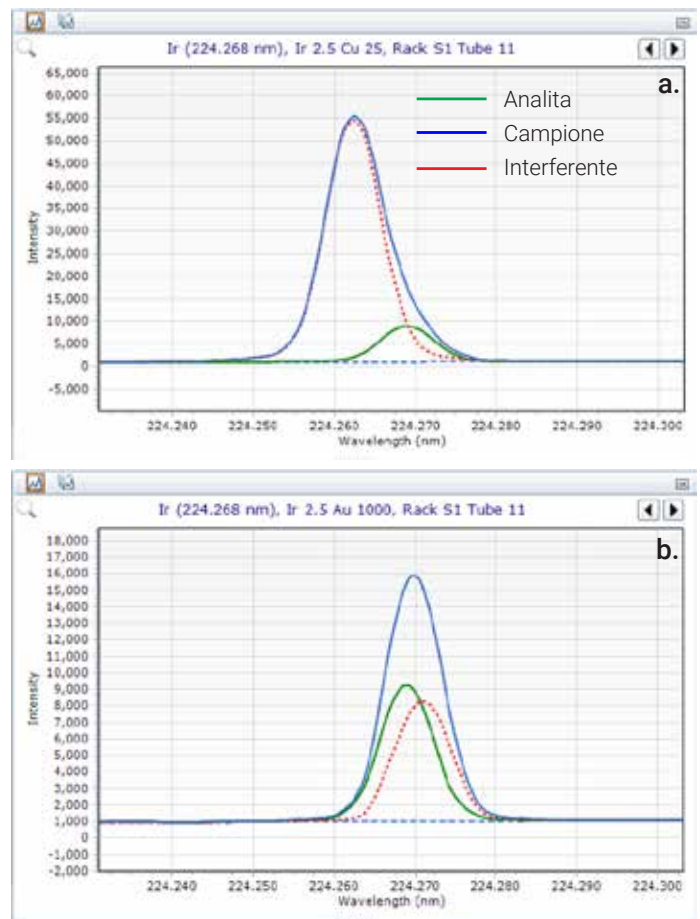


Figura 5. a) Modello FACT di Ir 2,5 ppm in Cu 25 ppm. b) Modello FACT di Ir 2,5 ppm in Au 1000 ppm.

Ir a 212,681 nm

Sebbene non soggetta all'interferenza spettrale da parte del rame, la linea dell'iridio a 212,681 nm si trova in prossimità di una linea di emissione dell'oro relativamente intensa (Figura 6a). Nonostante i picchi dell'analita Ir e dell'interferente Au siano completamente risolti, l'intensità del segnale dell'oro può comunque compromettere l'accuratezza quando si misurano basse concentrazioni di iridio. Anche una linea di emissione nettamente più debole del Rh a 212,675 nm è parzialmente sovrapposta alla linea dell'Ir a 212,681, come mostrato in Figura 6b.

In Figura 6c è mostrata la correzione FACT delle interferenze di Au e Rh sull'Ir, a dimostrazione dei vantaggi che questa tecnica offre per la correzione accurata di interferenze multiple. Sebbene il picco interferente dell'Au sia sostanzialmente risolto dall'analita Ir, lo scodamento del picco associato a un forte segnale di interferenza può rendere inaccurata la correzione del fondo per l'analita. La tecnica di curve-fitting rapida automatica tratta agevolmente questi fenomeni ed è un potente strumento software che garantisce l'affidabilità delle analisi di matrici di campioni difficili e complesse.

Riepilogo

La tecnica di curve-fitting rapida automatica permette la correzione spettrale in tempo reale tramite una tecnica avanzata di modellazione spettrale per separare matematicamente il segnale dell'analita dallo spettro grezzo. Alternativa più semplice e più potente alla correzione interelementare, la tecnica FACT fornisce un'accurata correzione del fondo, permettendo di analizzare in maniera affidabile campioni caratterizzati da spettri complessi.

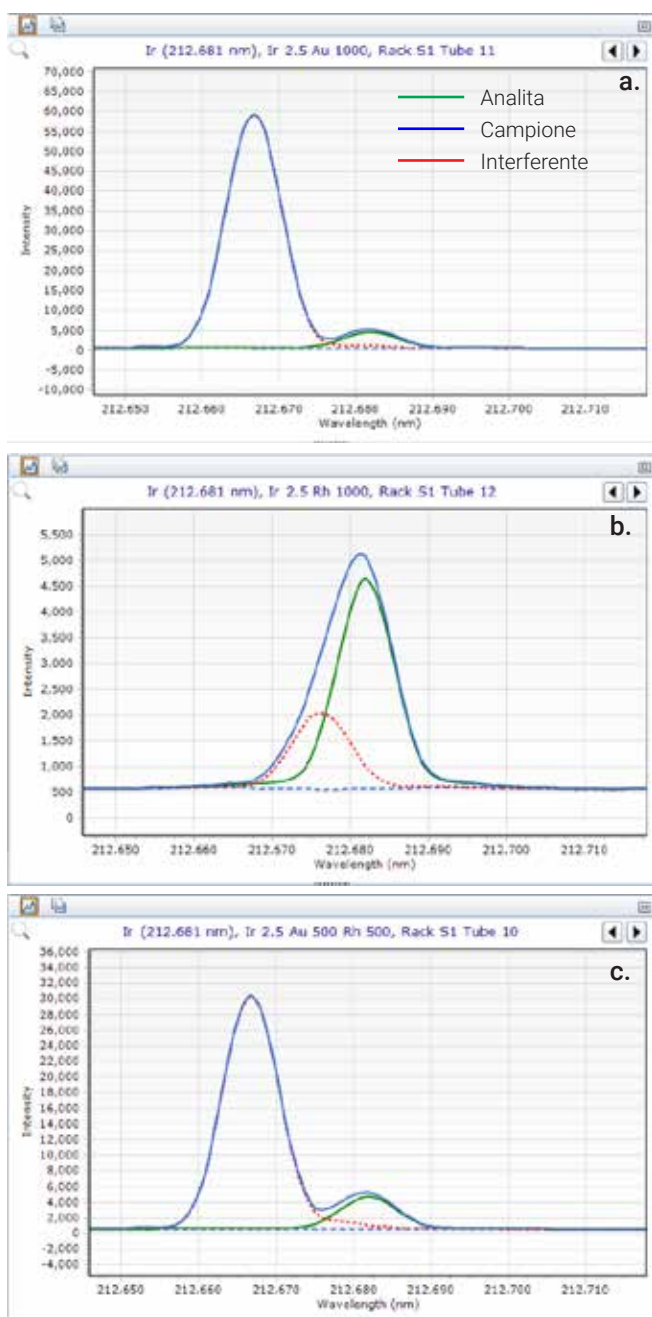


Figura 6. a) Modello FACT di 2,5 ppm di Ir in 1000 ppm di Au. b) Modello FACT di 2,5 ppm di Ir in 1000 ppm di Rh. c) Modello FACT di 2,5 ppm di Ir in 500 ppm di Rh e Au.

www.agilent.com/chem

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Stampato USA Stati Uniti, 19 dicembre 2019
5991-4837ITE