

Спектральная коррекция для проб сложного состава в режиме реального времени с помощью программного обеспечения FACT для спектральной деконволюции

ИСП-ОЭС Agilent 5800 и 5900



Введение

В идеальном мире приборы ИСП-ОЭС обладали бы бесконечным спектральным разрешением, при этом наиболее чувствительные эмиссионные линии для каждого элемента были бы всегда свободными от спектральных интерференций, независимо от пробы. Для проб со сложными матрицами это не всегда возможно, однако метод скоростной автоматической аппроксимации кривых (Fast Automated Curve-fitting Technique, FACT) компании Agilent превращает мечту в реальность. Для этого применяется продуманная и в то же время простая в использовании методика симуляции спектров, позволяющая точно моделировать сложные аналитические спектры, часто встречающиеся при анализе ИСП-ОЭС проб со сложными матрицами.

Преимущества метода FACT состоят в его способности вносить точные поправки на существенно перекрывающиеся пики, находящиеся вблизи длины волны аналита. Модели FACT можно легко создать либо до, либо после сбора аналитических данных, что позволит уверенно справиться с любой задачей, какими бы сложными ни были пробы. FACT позволяет экономить ценный временной ресурс благодаря устранению нужды в дальнейшей пробоподготовке и повторном анализе проб, а также снимает необходимость просмотра больших объемов данных в поисках возможных ошибок.

FACT является более простой и более мощной альтернативой методу поправки на межэлементное влияние (Inter-Element Correction, IEC). Метод также позволяет более точно корректировать фон, что особенно полезно в случае сложной фоновой структуры, когда более традиционные методы фоновой коррекции непригодны.

Как работает FACT?

FACT обеспечивает спектральную коррекцию в режиме реального времени с помощью передовых методик симуляции спектров, позволяющих математически выделить сигнал аналита из исходного спектра. Модели создаются путем измерения ожидаемых компонентов по отдельности и получения отклика для каждого из них. Обычно выполняют измерения следующих растворов:

- 1) холостой раствор;
- 2) чистый раствор аналита;
- 3) чистые растворы интерферирующих веществ.

Модель для каждого спектрального компонента анализируют и аппроксимируют гауссовой кривой для получения математического описания пика. Остаточный спектр исследуют на предмет наличия оставшихся структур, которые в случае достаточно высокой интенсивности могут быть аппроксимированы дополнительными гауссовыми кривыми. Компонент модели затем представляют в виде суммы гауссовых пиков и сравнительно малоинтенсивного остаточного спектра. Любое незначительное смещение или дрейф длины волны, которые могут возникнуть с момента создания модели до ее фактического применения, учитываются путем мониторинга шести эмиссионных линий плазмы, распределенных по спектральному диапазону прибора. Это позволяет сохранить точность установки длины волны при долгосрочном использовании моделей.

В отличие от метода IEC, знание концентрации аналита и интерферирующих веществ в соответствующих растворах не требуется. Единственное, что важно для концентрации раствора, — это то, что она должна быть достаточно высока, чтобы пик сигнала был легко отличим от фона (как правило, в 50 раз больше предела обнаружения).

Например, на рис. 1 показано построение модели для интенсивной линии излучения кадмия при 214,439 нм, на которую накладывается менее интенсивная линия железа при 214,445 нм. При анализе проб почвы часто оказывается, что точное определение следовых количеств кадмия может быть затруднено из-за наличия высоких концентраций железа.

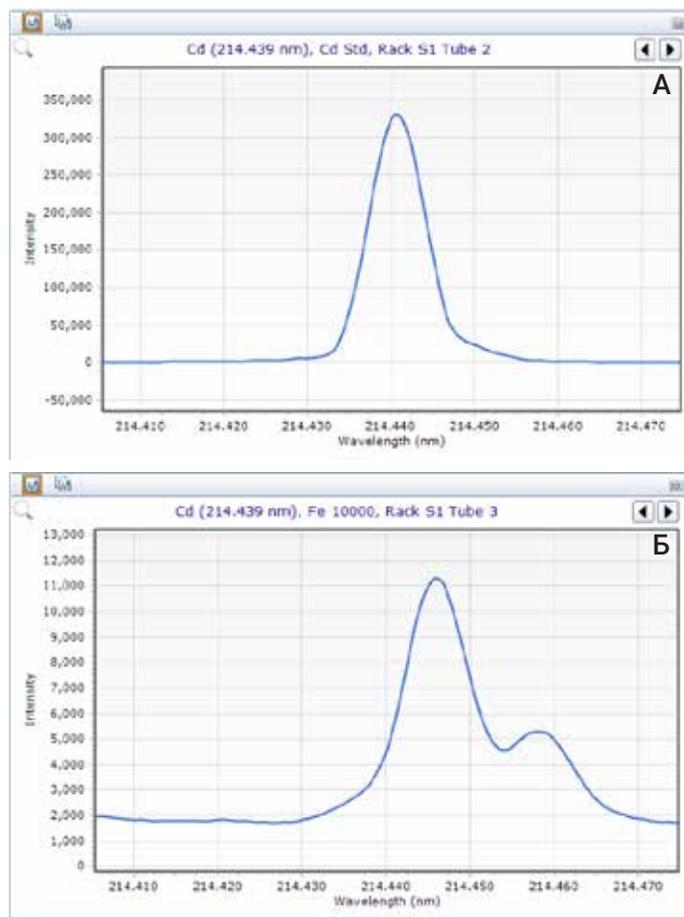


Рис 1. А. Модель FACT для раствора кадмия (аналит) с концентрацией 10 мг/л. Б. Модель FACT для раствора железа (интерферирующее вещество) с концентрацией 10 000 мг/л.

После создания моделей все результаты анализа проб немедленно обновляются. К аналиту может быть применено до десяти разных моделей интерференции, при этом существует возможность переноса моделей между методиками для целей будущего анализа.

Разделение пиков < 1 пм

Оптическое разрешение ИСП-ОЭС определяется физическими характеристиками оптической системы и характеризуется величиной полной ширины пика на половине его высоты (FWHM). Данный параметр показывает ширину пика аналита на половине пиковой интенсивности сигнала. Расстояние, отделяющее пики Cd и Fe на рис. 2, составляет порядка 6 пм, которые оптическая система ИСП-ОЭС, как правило, не в состоянии полностью разрешить. В примере, показанном на рис. 2, FACT способен математически разделить два пика с точностью и воспроизводимостью на уровне менее 2 % СКО. Даже при расстоянии между пиками 0,6 пм FACT позволяет определить концентрацию с точностью (и воспроизводимостью) на уровне менее 5 % СКО, обеспечивая более чем 10-кратное увеличение оптического разрешения прибора (рис. 3а).

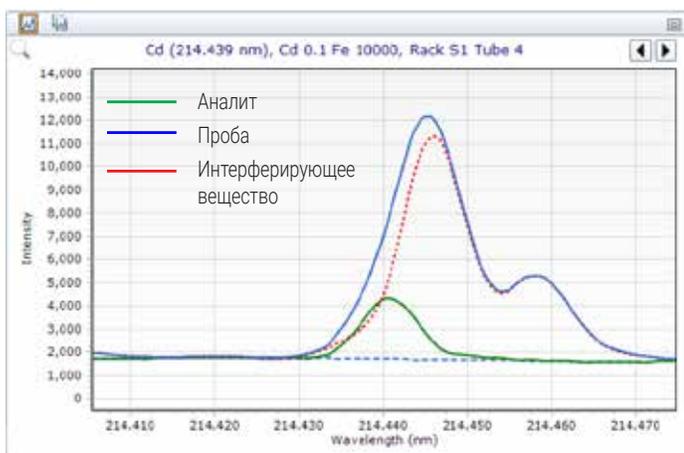


Рис. 2. Пример применения модели FACT к линиям Cd 214,439 нм при интерференции, обуславливаемой Fe. Раствор, содержащий ~100 мкг/л Cd в растворе Fe с концентрацией 10 000 мг/л, был проанализирован на ИСП-ОЭС спектрометре компании Agilent.

В случае если пики аналита и интерферирующей примеси непосредственно перекрываются при одной и той же длине волны, как правило, предпочитают выбор альтернативных линий. Тем не менее FACT позволяет внести точную корректировку на непосредственное перекрывание с пиками интерферирующих примесей, если доступна дополнительная спектральная информация об интерферирующем веществе. Как видно из рис. 1, несмотря на то, что пик Fe при 214,445 нм только частично перекрывается с пиком Cd при 214,439 нм, второй пик Fe при 214,457 нм позволяет внести точную корректировку на непосредственное перекрывание пиков аналита и интерферирующей примеси.

Использование метода FACT для коррекции фона

Спектральные интерференции для пика аналита могут быть порождены также растворителями, в частности неводными. Широко известно, что линии излучения углерода интерферируют с линиями значимых элементов при анализе разбавленных органическими растворителями проб. Например, при анализе степени износа металлов в маслах сложные фоновые структуры негативно влияют на пределы обнаружения натрия и калия. Традиционные методы коррекции фона не способны эффективно, с достаточной точностью или воспроизводимостью, определить фоновый сигнал, накладывающийся на пик аналита. При использовании FACT для моделирования этой сложной фоновой структуры можно гораздо точнее измерить сигнал анализируемого вещества. При анализе пробы натрия в масле, растворенной в растворителе на основе керосина, например Jet-A, метод FACT позволяет снизить количественный предел обнаружения на порядок.

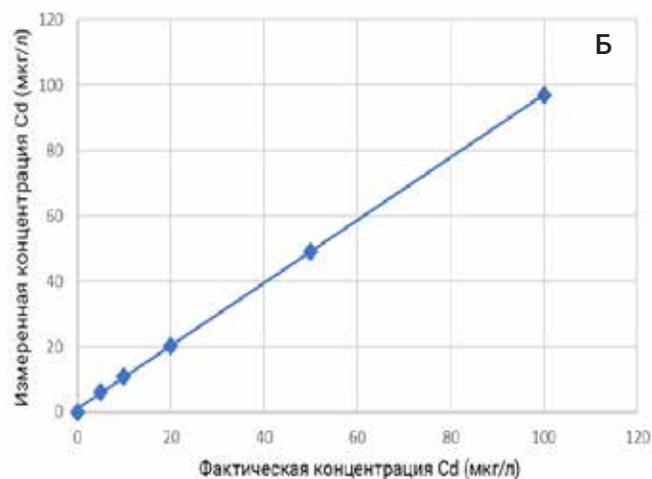
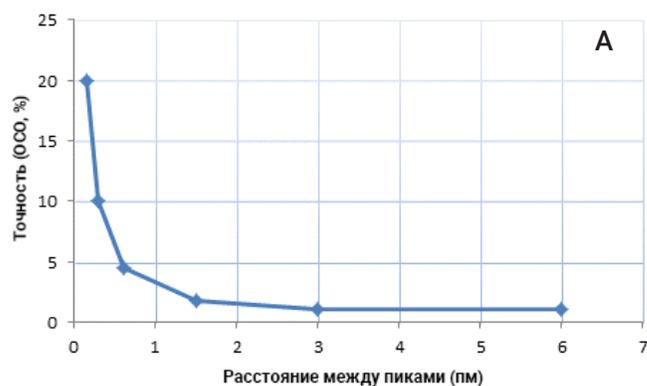


Рис. 3. А. Прецизионность измеренной концентрации Cd (в 50 репликатах) после применения метода коррекции FACT в качестве функции расстояния между пиками. Б. Точность измеренной концентрации Cd на различных уровнях относительно интерференции, обуславливаемой Fe.

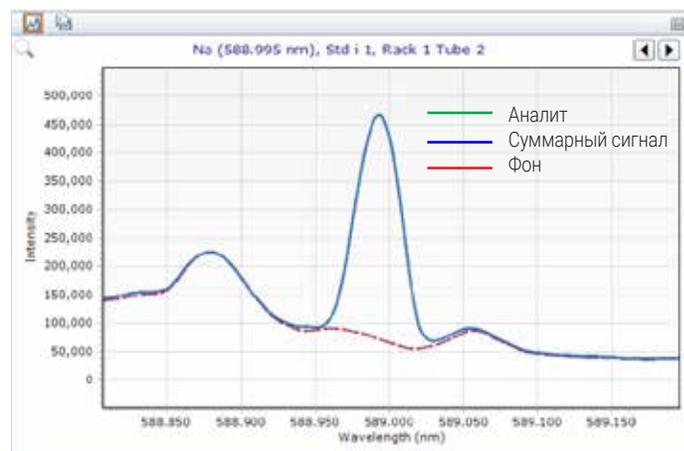


Рис. 4. Точная коррекция фона при низком уровне Na в масле (разведенном в Jet A) с использованием метода FACT.

Анализ драгоценных металлов

В ходе добычи и переработки драгоценных металлов пробы, содержащие очень высокие концентрации золота и металлов платиновой группы (МПГ) в платине, палладии, родии, иридии, рутении и осмии, а также цветные металлы, включая медь, хром, никель, кобальт, железо и цинк, часто анализируют с применением ИСП-ОЭС. Метод поправки на межэлементное влияние (IEC) обычно применяется для устранения возможных спектральных помех и включает в себя анализ одноэлементных растворов известных концентраций для всех элементов с целью оценки коэффициентов интерференции для каждой комбинации аналита и обуславливающих интерференцию веществ. При оптимальном выборе длины волны большинство элементов будет свободно от спектральных интерференций, хотя при высокой концентрации проб полностью избежать интерференций сложно.

Иридий имеет основные линии излучения при 224,268 и 212,681 нм и является важным драгоценным металлом, на котором проявляются преимущества использования метода FACT. При этих длинах волн достигаются самые низкие пределы обнаружения иридия, однако они подвержены влиянию спектральных интерференций. В отсутствие коррекции спектра наличие в пробах высоких концентраций других драгоценных и цветных металлов, включая медь, золото и родий, может потенциально привести к ошибочным результатам.

Ir 224,268 нм

Линия Ir 224,268 нм интерферирует с достаточно сильной линией меди при 224,262 нм (рис. 5а). Поскольку расстояние между пиками составляет 6 пм, при отсутствии коррекции даже умеренная концентрация меди по отношению к иридию приведет к неправильным результатам. Еще более близко накладывающиеся эмиссионные линии золота и никеля также идентифицируются при концентрациях > 1000 мг/л, хотя они и слабее, чем в случае меди. Путем моделирования сигналов аналита (Ir) и интерферирующего вещества (Cu) можно внести точную поправку на интерференцию, связанную с медью. При расстоянии между пиками всего 2 пм FACT позволяет успешно внести поправки на интерференцию, обусловленную золотом (рис. 5б). Рис. 6в демонстрирует применение метода FACT для коррекции интерференций с Au и Rh, влияющих на определение Ir, и показывает преимущества использования этого метода для точной коррекции множественных интерференций. В то время как интерферирующий пик Au в достаточной степени отделен от пика аналита Ir, хвост от сильного интерферирующего сигнала может привести к неточной коррекции фона для аналита. FACT легко учитывает такие моменты, представляя собой мощное программное обеспечение, гарантирующее полную уверенность при анализе проб со сложными матрицами.

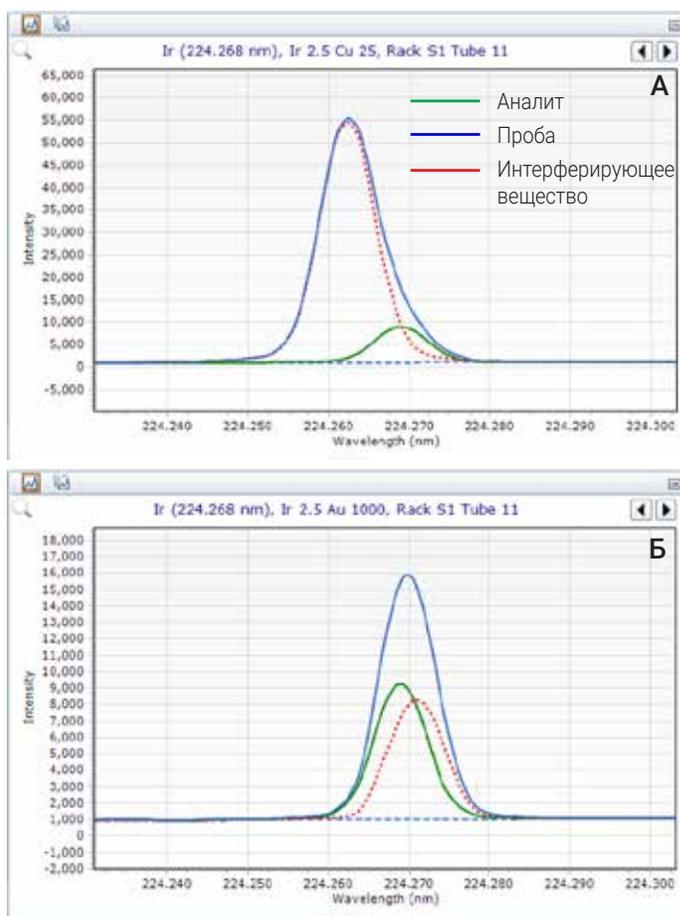


Рис 5. А. Модель FACT для 2,5 млн д. Ir в 25 млн д. Cu. Б. Модель FACT для 2,5 млн д. Ir в 1000 млн д. Au.

Ir 212,681 нм

Несмотря на то, что связанные с медью спектральные помехи отсутствуют, умеренно сильная линия излучения золота находится вблизи линии иридия 212,681 нм (рис. 6а). Хотя пики аналита Ir и интерферирующего Au полностью разделены, интенсивные сигналы золота могут ухудшить точность при измерении низких концентраций иридия. Значительно более слабая линия излучения Rh при 212,675 нм также частично перекрывается с линией Ir при 212,681, как показано на рис. 6б.

Рис. 6в демонстрирует применение метода FACT для коррекции интерференций с Au и Rh, влияющих на определение Ir, и показывает преимущества использования этого метода для точной коррекции множественных интерференций. В то время как интерферирующий пик Au в достаточной степени отделен от пика аналита Ir, хвост от сильного интерферирующего сигнала может привести к неточной коррекции фона для аналита. FACT легко учитывает такие моменты, представляя собой мощное программное обеспечение, гарантирующее полную уверенность при анализе проб со сложными матрицами.

Выводы

Метод скоростной автоматической аппроксимации кривых (ФАСТ) обеспечивает спектральную коррекцию в режиме реального времени с использованием современных способов обработки и моделирования спектров, предназначенных для математического выделения сигнала аналита. ФАСТ представляет собой более простую в использовании и более мощную альтернативу методу поправки на межэлементное влияние, обеспечивает точную поправку на фоновый сигнал и позволяет с уверенностью анализировать сложные спектры проб.

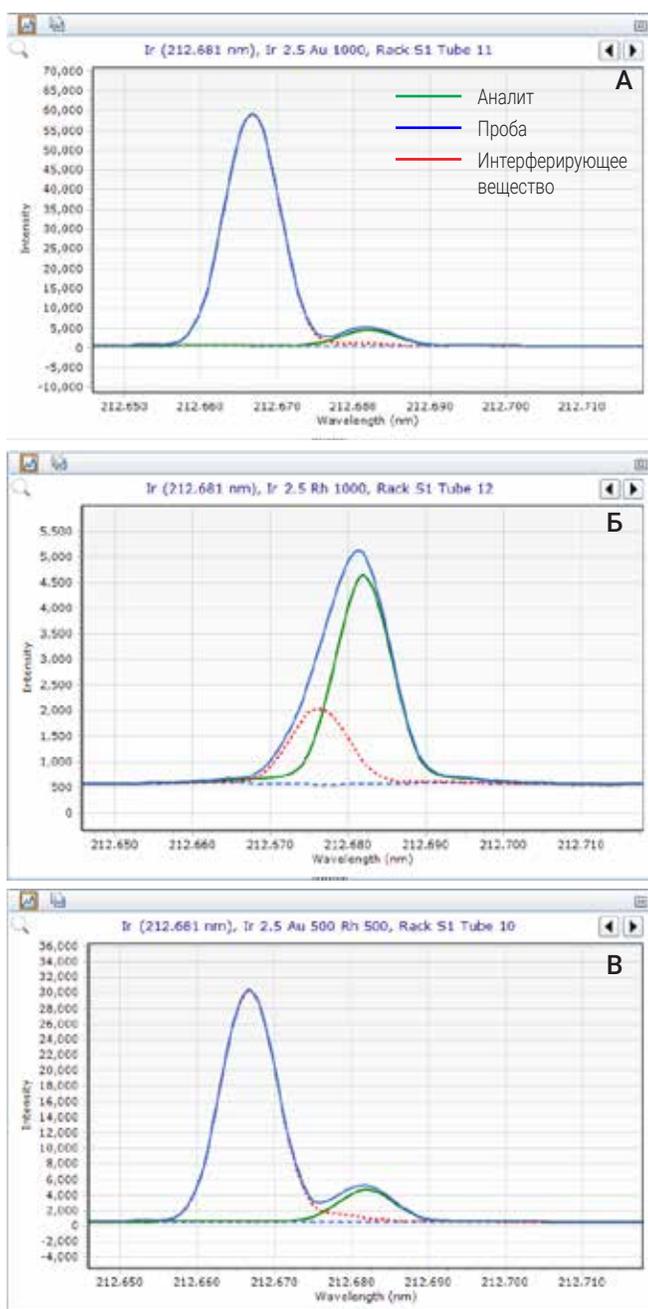


Рис. 6. А. Модель ФАСТ для 2,5 млн д. Ir в 1000 млн д. Au. Б. Модель ФАСТ для 2,5 млн д. Ir в 1000 млн д. Rh. В. Модель ФАСТ для 2,5 млн д. Ir в 500 млн д. Rh и Au.

www.agilent.com/chem

Информация может быть изменена без уведомления.

© Agilent Technologies, Inc., 2019
Напечатано в США 19 декабря 2019 г.
5991-4837RU