

Korrektur von Spektren komplexer Proben in Echtzeit mit der Spektrenentfaltungsoftware FACT

Agilent 5800 und 5900 ICP-OES



Einführung

In einer perfekten Welt hätten ICP-OES-Geräte eine unendliche spektrale Auflösung und die empfindlichsten Emissionslinien für jedes Element wären, unabhängig von der Probe, immer frei von spektralen Störungen. Bei komplexen Probenmatrices ist dies nicht immer möglich, aber die Spektrenentfaltung FACT von Agilent lässt diese Idealsituation Realität werden. Die Software wendet dabei eine moderne benutzerfreundliche Spektrenmodellierungstechnik an, um komplexe Spektren, wie sie bei der Analyse von Proben mit schwierigen Matrices häufig beobachtet werden, mit ICP-OES genau zu modellieren.

Die Vorteile der FACT-Software bestehen in der Möglichkeit, stark überlappende Peaks in der Nachbarschaft einer Analytwellenlänge genau korrigieren zu können. FACT-Modelle lassen sich entweder vor oder nach der Aufnahme der analytischen Daten einfach erstellen und geben Ihnen die Sicherheit, schwierige Proben im Griff zu haben. FACT spart Zeit ein, denn eine weitere Probenvorbereitung wird überflüssig. Proben müssen zudem nicht erneut gemessen werden und Sie müssen nicht mehr riesige Mengen an Ergebnissen nach falschen Daten durchsuchen.

Die Spektrenentfaltung FACT ist eine einfachere und leistungsfähigere Alternative zur Inter-elementkorrektur (IEC). Sie bietet auch die Möglichkeit einer genauen Untergrundkorrektur, insbesondere dann, wenn eine hoch komplexe Untergrundstruktur beobachtet wird und die herkömmlichen Untergrundkorrekturtechniken nicht geeignet sind.

Funktionsweise der FACT-Software

FACT bietet eine Korrektur von Spektren in Echtzeit, indem eine hoch entwickelte Spektrenmodellierungstechnik zur mathematischen Dekonvolution (d. h. Trennung) des Analytsignals vom Rohspektrum verwendet wird. Die Modelle werden erstellt, indem die erwarteten Komponenten und die jeweilige Response separat gemessen werden.

In der Regel werden folgende Lösungen gemessen:

1. die Lösung einer Blindprobe,
2. die Lösung des reinen Analyten,
3. die Lösungen der reinen Störelemente.

Das Modell jeder Komponente im Spektrum wird analysiert und an eine Gauß-Kurve angepasst, um die mathematische Beschreibung des Peaks zu erhalten. Das verbleibende Differenzsignal wird auf vorhandene Strukturen überprüft und, wenn es groß genug ist, an weitere Gauß-Kurven angepasst. Die Modellkomponente wird dann als Summe der Gauß-Peaks und eines relativ kleinen Rests dargestellt. Kleine Versätze oder Driften der Wellenlänge, die zwischen der Erstellung des Modells und der Applikation in einer Analyse auftreten können, werden berücksichtigt, indem sechs Emissionslinien des Plasmas, verteilt über den gesamten Wellenlängenbereich, überwacht werden. Dies erhält die Wellenlängengenauigkeit der Modelle für die langfristige Verwendung.

Im Gegensatz zur IEC muss die Konzentration von Analyt und Störelement in den jeweiligen Lösungen nicht bekannt sein. Die Konzentration der Lösung muss nur hoch genug sein, damit der Signalpeak einfach vom Untergrund unterschieden werden kann (in der Regel das 50-Fache der Nachweisgrenze).

Das Beispiel in Abbildung 1 zeigt den Aufbau des Modells für die prominente Emissionslinie von Cadmium bei 214,439 nm, die teilweise von der weniger empfindlichen Emissionslinie von Eisen bei 214,445 nm gestört wird. Wenn beide Elemente bei der Analyse von Bodenproben vorkommen, kann die genaue Bestimmung von Cadmium im Spurenbereich von der Anwesenheit von Eisen in hoher Konzentration gestört werden.

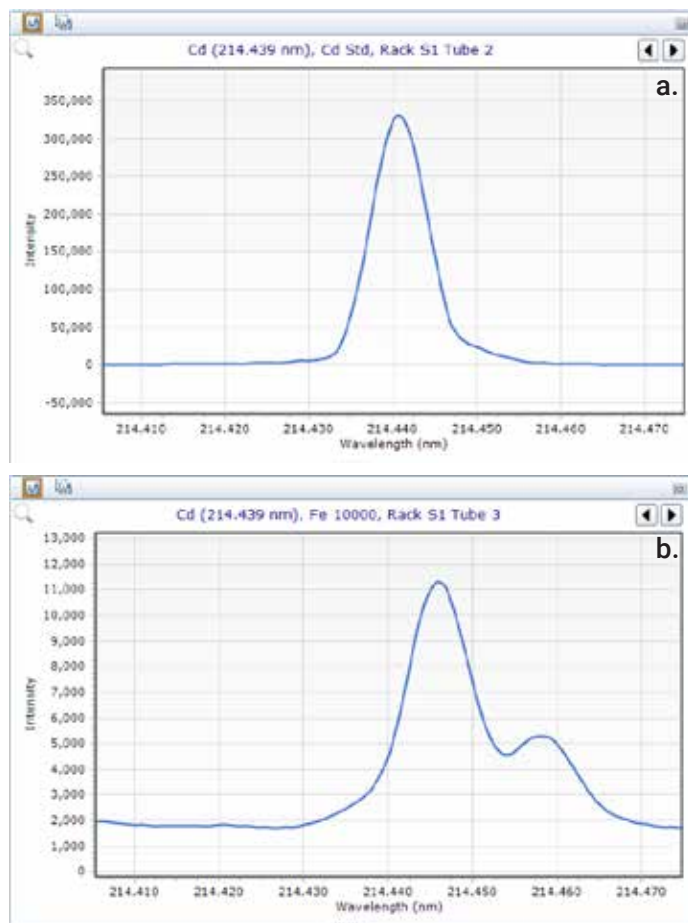


Abbildung 1: a) FACT-Modell einer Cadmiumlösung mit 10 mg/l.
b) FACT-Modell einer Lösung des störenden Eisens mit 10 000 mg/l.

Sobald die Modelle erstellt sind, werden sofort alle Ergebnisse der Proben aktualisiert. Für einen Analyten können bis zu zehn Interferenzmodelle angewendet werden und alle Modelle sind für spätere Analysen zwischen den Methoden transferierbar.

Peak-Trennung < 1 pm

Die optische Auflösung eines ICP-OES-Systems wird durch die physikalischen Eigenschaften des optischen Systems charakterisiert und ist definiert als Halbwertsbreite des Signals (FWHM). Dies ist die Breite des Analytpeaks bei der halben Signalintensität des Peaks (Peakhöhe). Der Abstand zwischen dem Cd-Peak und dem Fe-Peak in Abbildung 2 beträgt ungefähr 6 pm, was das optische System eines ICP-OES in der Regel nicht vollständig auflösen kann. Im Beispiel in Abbildung 2 ist die FACT-Software in der Lage, die zwei Peaks mit einer Präzision und Genauigkeit von < 2 % relativer Standardabweichung mathematisch zu trennen. Selbst bei einem Peakabstand von 0,6 pm kann FACT die Analytkonzentration mit einer Präzision (und Genauigkeit) von < 5 % relativer Standardabweichung bestimmen und damit eine mehr als 10-fache Verbesserung der optischen Auflösung des Geräts bieten (Abbildung 3a).

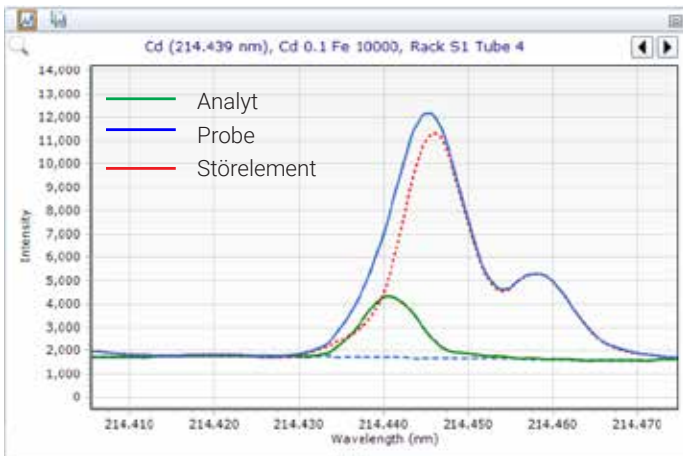


Abbildung 2: Beispiel eines FACT-Modells, bei dem die Cd-Linie bei 214,439 nm von Fe gestört wird. Eine Lösung mit 100 µg/l Cd und 10 000 mg/l Fe wurde mit einem ICP-OES-System von Agilent analysiert.

Wenn die Peaks von Analyt und Störelement direkt bei der gleichen Wellenlänge überlappen, wird in der Regel für die Analyse eine andere Wellenlänge bevorzugt. FACT kann jedoch für direkt überlappende Interferenzpeaks die Korrektur vornehmen, wenn in der Nachbarschaft zusätzliche Informationen zum Störelement im Spektrum zur Verfügung stehen. Wenngleich der Fe-Peak bei 214,445 nm in Abbildung 1b nur teilweise mit dem Cd-Peak bei 214,439 nm überlappt, würde der zweite Fe-Peak bei 214,457 nm eine genaue Korrektur auch für direkt überlappende Peaks von Analyt und Störelement ermöglichen.

Verwendung von FACT zur Untergrundkorrektur

Eine spektrale Störung des Analytpeaks kann auch vom Lösemittel stammen; dies ist insbesondere bei nichtwässrigen Lösemitteln der Fall. Bei der Analyse von Proben, die mit organischen Lösemitteln verdünnt sind, ist allgemein bekannt, dass Emissionen von Kohlenstoff wichtige Elemente stören. Bei der Analyse von Abriebmetall in Öl beispielsweise beeinträchtigen komplexe Untergrundstrukturen die Nachweisgrenzen für Natrium und Kalium. Herkömmliche Untergrundkorrekturtechniken können das Untergrundsignal unter dem Analytpeak nicht effektiv mit ausreichender Genauigkeit und Präzision bestimmen. Mithilfe von FACT zur Modellierung dieser komplexen Untergrundstruktur ist eine deutlich genauere Messung des Analytsignals möglich. Bei der Bestimmung von Natrium in Öl in einem Lösemittel auf Kerosinbasis wie Jet-A kann FACT die Nachweisgrenze für die quantitative Bestimmung um eine Größenordnung verbessern.

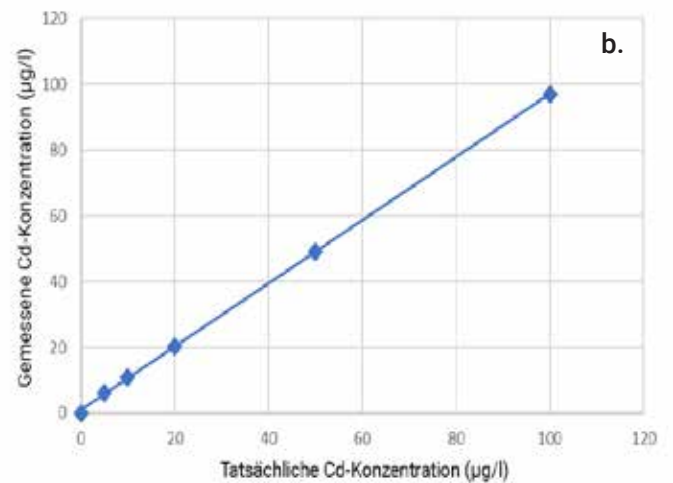
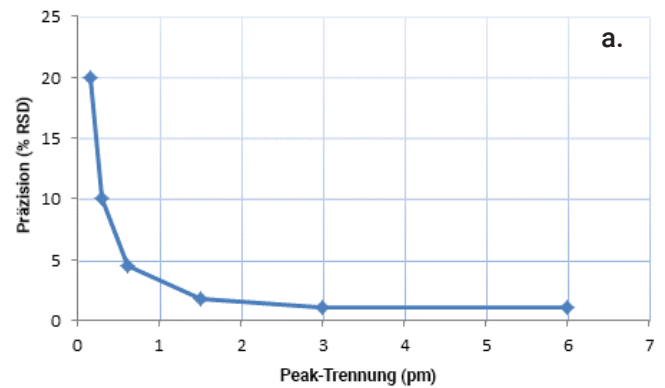


Abbildung 3: a) Präzision der gemessenen Cd-Konzentration (50 Replikate) nach der Korrektur durch FACT als Funktion der Peak-Trennung. b) Genauigkeit der gemessenen Cd-Konzentration in unterschiedlicher Höhe relativ zur Störung durch Fe.

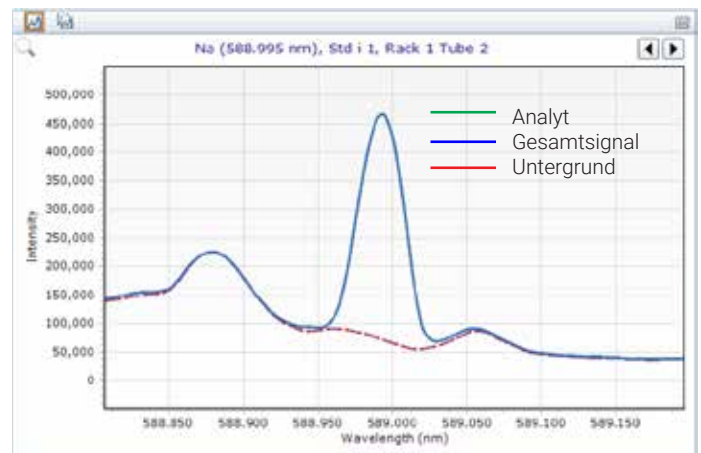


Abbildung 4: Genaue Untergrundkorrektur für Natrium in geringer Konzentration in Öl (in Jet A verdünnt) mit der Spektrenentfaltung FACT.

Analyse von Edelmetallen

Beim Abbau und der Veredelung von Edelmetallen werden Proben, die sehr hohe Konzentrationen von Gold- und Platinmetallen in Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium und Osmium sowie von Grundmetallen wie Kupfer, Chrom, Nickel, Cobalt, Kupfer, Eisen und Zink enthalten, häufig mittels ICP-OES analysiert. In der Regel wird die Inter-elementkorrektur eingesetzt, um mögliche spektrale Störungen zu korrigieren. Dazu müssen Einzelementlösungen aller Elemente mit bekannten Konzentrationen analysiert werden, um die Interferenzfaktoren für jede Analyt-Störelement-Kombination zu bestimmen. Bei geschickter Auswahl der Wellenlänge liegen für die meisten Elemente keine spektralen Störungen vor, wobei es schwierig sein kann, bei solch hochkonzentrierten Proben alle Störungen zu vermeiden.

Iridium, mit den Hauptemissionslinien bei 224,268 nm und 212,681 nm, ist ein wichtiges Edelmetall, bei dem sich die Spektrenentfaltung FACT als vorteilhaft erwiesen hat. Diese beiden Wellenlängen bieten zwar die niedrigsten Nachweisgrenzen für Iridium, sind aber am ehesten von spektralen Störungen betroffen. Ohne Korrektur kann die Anwesenheit anderer Edel- und Grundmetalle wie Kupfer, Gold und Rhodium in hohen Konzentrationen in Proben möglicherweise zu falschen Ergebnissen führen.

Ir 224,268 nm

Die Emissionslinie von Ir bei 224,268 nm wird durch eine starke Emissionslinie von Kupfer bei 224,262 nm gestört (Abbildung 5a). Mit einer Peak-Trennung von 6 pm liefert auch schon eine mittlere Konzentration von Kupfer im Vergleich zu Iridium ohne Korrektur falsche Ergebnisse. Die näher an der Ir-Linie liegenden überlappenden Emissionslinien von Gold und Nickel machen sich bei Konzentrationen von > 1000 mg/l ebenfalls bemerkbar, auch wenn diese Störung deutlich schwächer ist als die Störung durch Kupfer. Durch die Modellierung des Analytsignals für Ir und des Störelements Cu kann die Spektrenentfaltung FACT die Störung durch Kupfer genau korrigieren. Bei einer Peak-Trennung von nur 2 pm korrigiert die Spektrenentfaltung FACT die Störung durch Gold (Abbildung 5b). Abbildung 6c zeigt die FACT-Korrektur der Störungen an Ir durch Au und Rh und verdeutlicht die Vorteile der Spektrenentfaltung FACT mit der Korrektur mehrerer Störungen. Während die Störung durch den Au-Peak im Wesentlichen vom Analyten Ir getrennt ist, kann das Peaktailing eines starken Interferenzsignals zu einer ungenauen Untergrundkorrektur beim Analyten führen. Die Spektrenentfaltung FACT berücksichtigt dies und stellt eine leistungsstarke Software dar, die zuverlässige Analysen schwieriger und komplexer Probenmatrices ermöglicht.

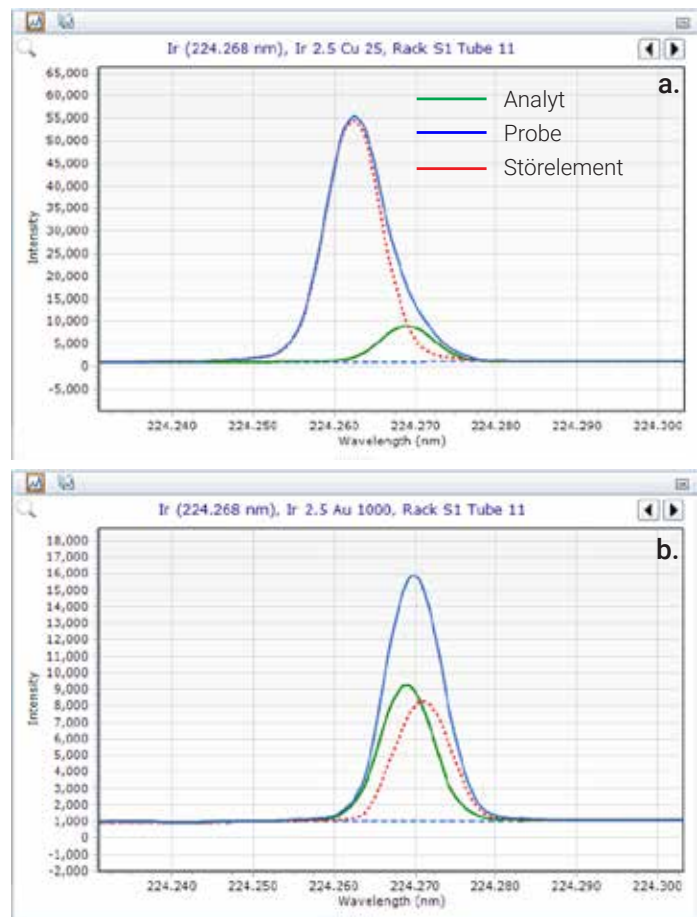


Abbildung 5: a) FACT-Modell von 2,5 ppm Ir in 25 ppm Cu.
b) FACT-Modell von 2,5 ppm Ir in 1000 ppm Au.

Ir 212,681 nm

Bei der Emissionslinie von Iridium bei 212,681 nm besteht zwar keine spektrale Störung durch Kupfer, aber eine mäßig starke Emissionslinie von Gold liegt in der Nähe (Abbildung 6a). Während die Peaks des Analyten Ir und des Störelements Au vollständig aufgetrennt sind, kann die Intensität des Goldsignals dennoch die Genauigkeit bei der Messung geringer Iridiumkonzentrationen beeinträchtigen. Eine deutlich schwächere Emissionslinie von Rh bei 212,675 nm überlappt außerdem teilweise die Linie von Ir bei 212,681 nm, wie in Abbildung 6b gezeigt.

Abbildung 6c zeigt die FACT-Korrektur der Störungen an Ir durch Au und Rh und verdeutlicht die Vorteile der Spektrenentfaltung FACT mit der Korrektur mehrerer Störungen. Während die Störung durch den Au-Peak im Wesentlichen vom Analyten Ir getrennt ist, kann das Peaktailing eines starken Interferenzsignals zu einer ungenauen Untergrundkorrektur beim Analyten führen. Die Spektrenentfaltung FACT berücksichtigt dies und stellt eine leistungsstarke Software dar, die zuverlässige Analysen schwieriger und komplexer Probenmatrices ermöglicht.

Zusammenfassung

Die Spektrenentfaltung FACT bietet eine Korrektur von Spektren in Echtzeit, indem eine hoch entwickelte Spektrenmodellierungstechnik zur mathematischen Trennung des Analytsignals vom Rohspektrum verwendet wird. Als einfachere und leistungsfähigere Alternative zur Interlementkorrektur bietet FACT eine genaue Untergrundkorrektur und ermöglicht damit die zuverlässige Analyse schwieriger Proben mit komplexem Gesamtspektrum.

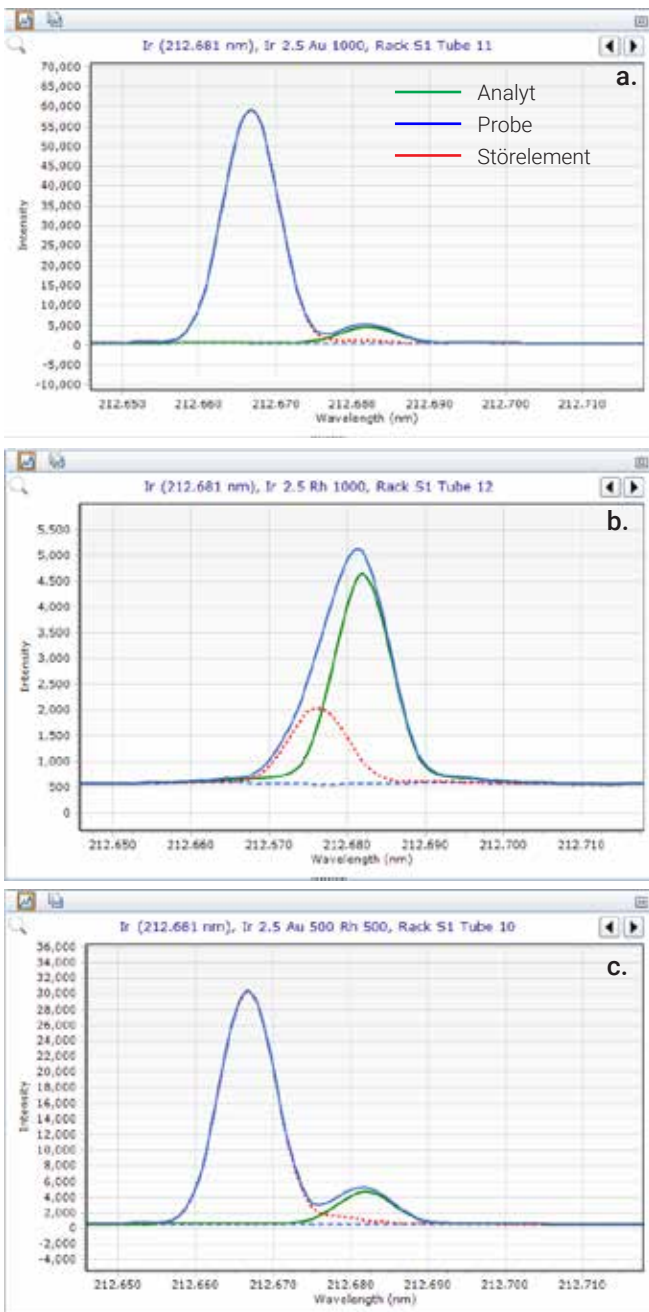


Abbildung 6: a) FACT-Modell von 2,5 ppm Ir in 1000 ppm Au. b) FACT-Modell von 2,5 ppm Ir in 1000 ppm Rh. c) FACT-Modell von 2,5 ppm Ir in 500 ppm Rh und Au.

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Gedruckt in den USA, 19. Dezember 2019
5991-4837DEE