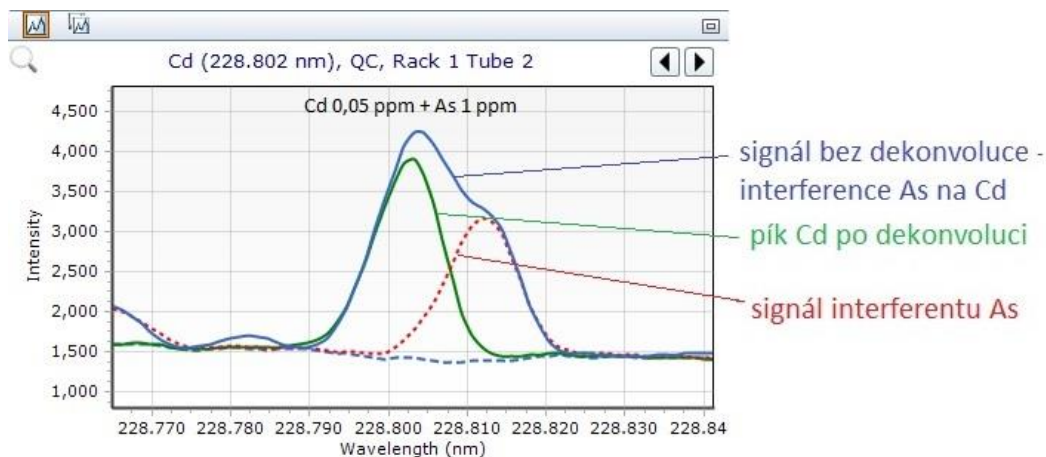




Optické emisní spektrometry s indukčně buzeným plazmatem Agilent ICP-OES

FACT ...to funguje

Jedinečný nástroj pro korekce spektrálních interferencí.



V dokonalém světě by ICP-OES spektrometry poskytovaly neomezené spektrální rozlišení a pro každý prvek bez ohledu na typ vzoru by byly dostupné nejcitlivější emisní čáry prosté spektrálních interferencí. U reálných vzorků s komplexními maticemi však tohoto ideálního stavu není povětšinou možné dosáhnout. Existuje však softwarové řešení, které proměňuje ideály ve skutečnost - FACT. Je toho dosaženo pomocí velmi sofistikované avšak uživatelsky snadno použitelné softwarové techniky, která vytvoří přesný model komplexního analytického spektra, běžného při analýzách matričně složitých vzorků pomocí ICP-OES. Funkce FACT je součástí ovládacího softwaru Agilent ICP Expert pro modely 5800 a 5900 ICP-OES.

Praktickou výhodou FACT je jeho schopnost korekcí překrývajících se píků v blízkosti čáry analytu. Modely FACT je možné snadno vytvořit před, nebo i po změření vzorků, čímž získáváte jistotu, že budete schopni přesně vyhodnotit i ty nejzapeklitější vzorky. FACT také šetří drahocenný čas díky eliminaci opakované přípravy vzorků, re-analýz vzorků a nutnosti chrlení velkého množství výsledků pro odhalení nepravdivých výsledků. FACT je snazší a účinnější alternativou k meziprvkovým korekcím (ICE interelement correction). Poskytuje možnost přesné korekce pozadí, které může být využito u pozadí s velmi komplexní strukturou, kdy tradiční techniky korekce selhávají.



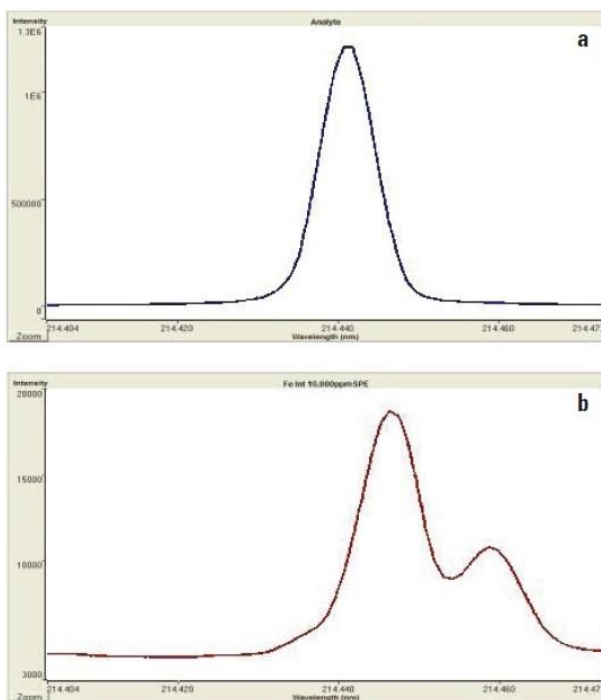
HPST



Jak FACT funguje?

Víme již, že FACT provádí okamžité spektrální korekce. Využívá k tomu značně složitých matematických technik pro modelování průběhu signálů spektra s výsledkem matematické dekonvoluce (tj. rozložení) analytického signálu od celkového (složeného) spektra. Matematické modely jsou vytvořeny změřením odezvy samostatných komponent, které přepokládáme ve vzorku. To v praxi představuje změření roztoku blanku, roztoku čistého analytu a roztoku čistého interferentu. Spektrální model každé složky je softwarově matematicky analyzován a připodobněn Gaussově křivce. Tím je získán matematický popis daného píku. Ve zbytcích spektra jsou kontrolovány zbývající struktury, a pokud jsou dostatečně velké, mohou být připodobněny dalším Gaussovým křivkám. Model složky je pak reprezentován jako soubor Gaussových píků a relativně malých zbytků. Seběmenší odchylka vlnové délky nebo drift, které se mohou projevit od vytvoření daného modelu do doby jeho aplikace při analýze, jsou korigovány díky neustálému monitorování šesti plasmových argonových emisních čar v celém rozsahu vlnových délek. Díky tomu je zajištěna přesnost vlnových délek vytvořených modelů a to umožňuje jejich dlouhodobé použití. Na rozdíl od mezivprvkových korekcí ICE není nutná znalost koncentrace analytu ani interferentu v daných roztocích a model FACT je tak koncentračně nezávislý. Koncentrace roztoků musí být jen dostatečně vysoká, aby bylo možné signál píku rozlišit od šumu (obvykle cca 50-ti násobek detekčního limitu).

Jako první příklad (Obr. 1) můžeme uvést vytváření modelu silné emisní čáry kadmia 214.439 nm, která je částečně ovlivňována výrazně slabší emisní čarou železa 214.445 nm. To je běžným jevem například při analýze vzorků půd, kdy může být přesné stanovení stopového množství kadmia ovlivněno přítomností vysoké koncentrace železa. V momentě, kdy je model vytvořen, jsou všechny výsledky okamžitě updatovány. Na jeden analyt může být aplikováno až sedm interferenčních modelů. Následně lze všechny vytvořené interferenční modely přesunout a použít i v dalších metodách.

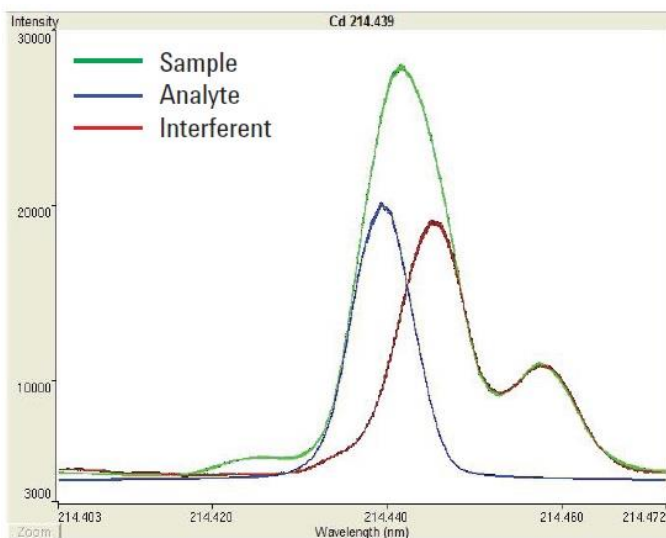


Obr. 1. a) FACT model roztoku analytu Cd (10 mg/l)
b) FACT model roztoku interferentu Fe (10000 mg/l)



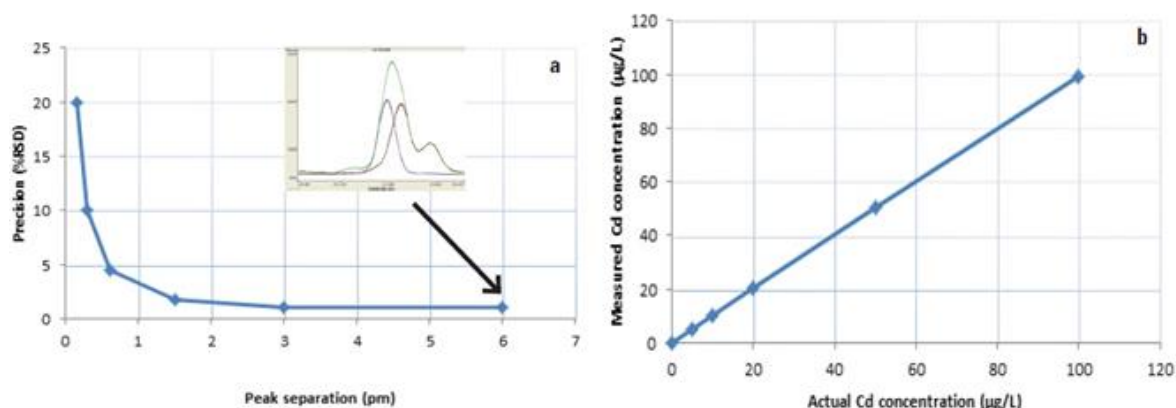
Rozlišení píkú < 1pm

Optické rozlišení ICP-OES je dáno fyzikálními vlastnostmi optického systému. Je definováno jako šířka píku v polovině výšky (FWHM). To představuje šířku píku analytu v polovině intenzity signálu. Vzdálenost oddělující píky Cd a Fe (viz Obr. 2) je zhruba 6 pm. Takovouto vzdálenost neumí běžný optický systém ICP-OES plně rozlišit. V momentě, kdy se Vám na stejných vlnových délkách přímo překrývají píky analytu a interferentu, bývá obvyklou snahou volba jiné emisní čáry. V uvedeném příkladu na Obr. 2 je FACT schopen matematicky rozdělit tyto dva píky s přesností a správností < 2% RSD. FACT umožňuje stanovení koncentrací analytů s přesností (a správností) lepší než 5% RSD dokonce i při rozlišení 0.6 pm. Je tak dosaženo více než 10-krát lepšího výsledného rozlišení v porovnání se



samotným optickým rozlišením přístroje (Obr. 3a). FACT je schopen v případě, kdy je v blízkosti píku dostupná další spektrální informace o chování interferentu, přesné korekce přímo překrývajících interferujících píkú. Ačkoliv se na Obr. 1b pík Fe 214.445 nm překrývá s píkem Cd 214.439 nm, můžeme druhý pík Fe 214.457 nm využít k ještě většímu zpřesnění korekce překrývajících se píkú našeho analytu a interferentu.

Obr. 2. Ukázka FACT modelu aplikovaného na Cd 214.439 nm interferovaného Fe. Roztok obsahuje cca 100 µg/l Cd a 10000 mg/l Fe



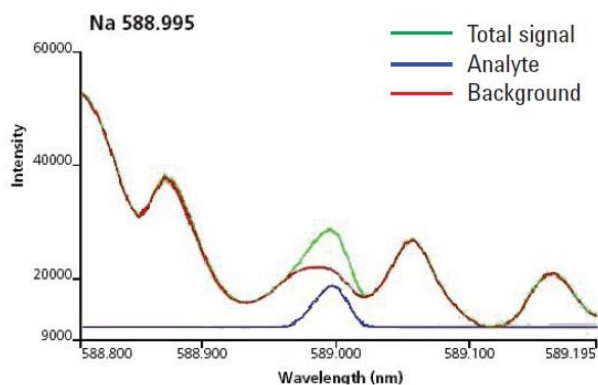
Obr. 3. a) Přesnost měření koncentrace Cd (50 replik) s využitím FACT pro separaci píkú,
b) správnost měření koncentrace Cd v různých hladinách ve vztahu k interferenci Fe



Využití FACT pro korekci pozadí

Spektrální interference, které zasahující do signálu analytu mohou pocházet z rozpouštědla. V případě analýzy kovů rozpuštěných v organických rozpouštědlech jsou známé interferenční vlivy emisního spektra uhlíku na stanovované analyty. Např. víme, že při samotné analýze otěrových kovů v olejích (TRIBO), ovlivňuje komplexní pozadí matrice negativně detekční limity sodíku a draslíku. Tradiční techniky korekce pozadí neumožňují efektivní stanovení signálu pozadí pod píkem analytu s dostatečnou správností a přesností. S využitím techniky FACT, která snadno vymodeluje i takto složitou strukturu pozadí je možné dosáhnout mnohem přesnějších výsledků měření signálu analytu (Obr. 4). Při stanovení Na v oleji rozpuštěném v rozpouštědlech na bázi kerosinu (např. Jet-A) můžeme s využitím FACT snížit meze kvantifikace až o jeden řád.

Obr. 4. Správnost korekce pozadí při měření nízkých koncentrací Na v oleji (ředěném Jet-A) s využitím FACT



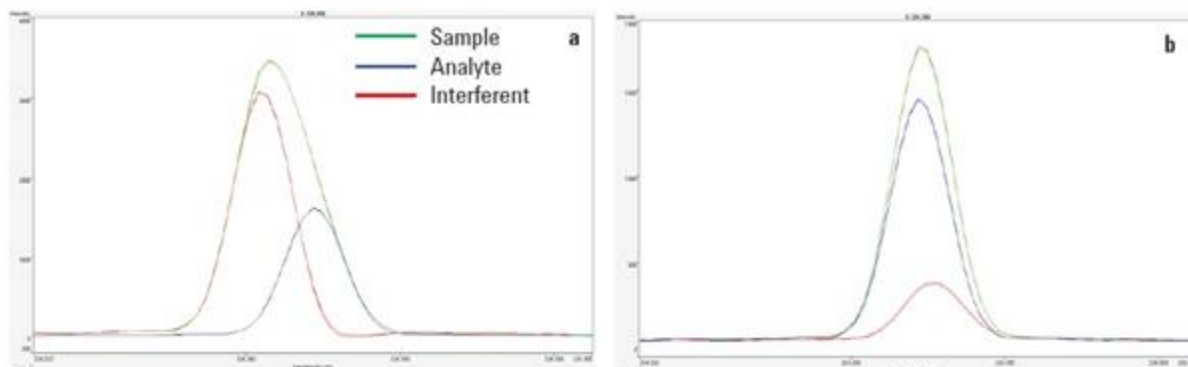
Analýza drahých kovů

V oblasti těžby a rafinace drahých kovů vzorky často obsahují velmi vysoké koncentrace zlata, kovů platinové skupiny (platina, palladium, rhodium, iridium, ruthenium a osmium) a také základních kovů (měď, chróm, nikl, kobalt, měď, železo a zinek) a jsou často analyzovány pomocí ICP-OES. Velmi často je při analýzách pro korekci možných spektrálních interferencí využívána meziprvková korekce, což představuje analýzu jednoprvkových roztoků všech prvků o známé koncentraci pro určení interferenčního faktoru pro každou kombinaci analyt/interferent. S dobrou volbou emisních čar bude většina prvků prosta spektrálních interferencí, i když v takto vysoce koncentrovaných vzorcích může být poměrně složité se interferencím vyhnout.

Názornou ukázkou využití modelů FACT může být příklad stanovení iridia, které je velmi důležitým drahým kovem. Iridium má své hlavní emisní čáry 224.268 nm a 212.681 nm. Zatímco tyto dvě vlnové délky nabízejí pro iridium nejnižší limity detekce, podléhají snadno spektrálním interferencím. Bez účinné korekce může přítomnost ostatních drahých a základních kovů (Cu, Au, Rh) ve vyšších koncentracích potenciálně vést k reportování chybných výsledků. Iridium 224.268 nm je interferováno mědí s docela silnou emisní čarou 224.262 nm (Obr. 5a). S odstupem píků 6 pm, bez korekce, budou i nevelké koncentrace mědi poskytovat chybné výsledky. Přestože výrazně slabší než interference mědi, ale za to s větším překryvem emisních píků, jsou pozorovatelné také interference zlata a niklu v koncentracích >1000 mg/l. Po vytvoření modelu pro Ir (analyt) a Cu (interferent), bude FACT eliminovat interference mědi. S rozlišením pouhých 2 pm bude FACT při vytvoření daného modelu pro Au (interferent) úspěšně korigovat také interference zlata (Obr. 5b).



HPST

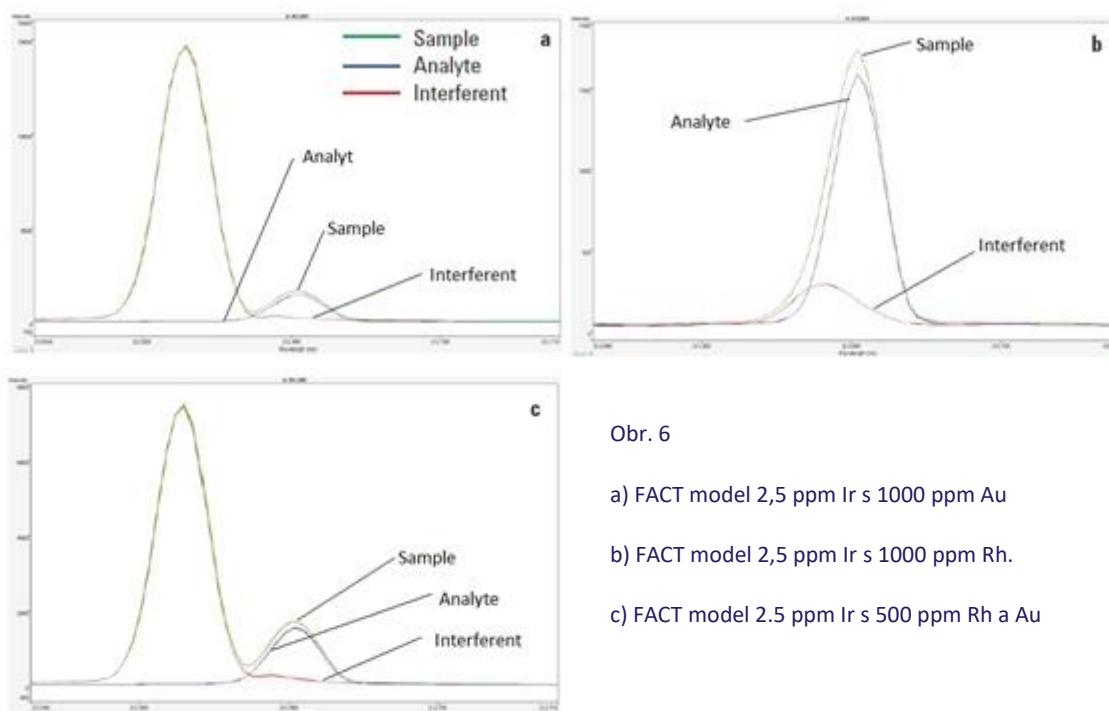


Obr.5. a) FACT model 2.5 ppm Ir s 25 ppm Cu.

b) FACT model 2,5 ppm Ir s 1000 ppm Au

Ir 212.681 nm

Zatímco je druhá nejintenzivnější emisní čára iridia 212.681 nm bez interference mědi, leží v bezprostřední blízkosti nepříliš silné emisní čáry zlata (obr. 6a). I když jsou píky Ir (analytu) a Au (interferentu) plně rozlišeny, může intenzivní emisní signál zlata snižovat správnost při měření nízkých koncentrací iridia. Jak ukazuje Obr. 6b, výrazně slabší čára rhodia 212.675 nm se také částečně překrývá s iridiovou čarou 212.681 nm. Obr. 6c ukazuje FACT korekci obou interferencí - tedy Au i Rh - na Ir a demonstruje výhodu FACT v poskytování správných korekcí v případě násobných interferencí. Zatímco interferující Au pík je v podstatě rozlišen od analytu Ir, chvost silného interferujícího signálu může vést k nesprávné korekci pozadí u analytu. FACT snadno počítá i s takovýmito situacemi a je tak velmi účinným softwarovým nástrojem, který Vám přinese klid na duši i v případě analýz složitých vzorků s komplexní maticí.



Obr. 6

a) FACT model 2,5 ppm Ir s 1000 ppm Au

b) FACT model 2,5 ppm Ir s 1000 ppm Rh.

c) FACT model 2.5 ppm Ir s 500 ppm Rh a Au



HPST



Shrnutí

FACT poskytuje okamžité spektrální korekce. S využitím pokročilé techniky modelování spekter matematicky separuje signál analytu od celkového záznamu spektra. Je jednodušší, výkonnější a kalibračně nezávislou alternativou k jinde využívaným kalibračně závislým mezi-prvkovým korekcím (Inter-element correction). FACT přináší přesné korekce pozadí, které Vám s jistotou a lehkostí umožní analyzovat i spektrálně složité vzorky.