

FACT スペクトルデコンボリューション ソフトウェアによるリアルタイムスペクトル補正

Agilent 5800 ICP-OES/5900 ICP-OES



はじめに

ICP-OES による測定では、サンプルの種類に関わらず、スペクトル干渉を受けずに各元素について最高感度の発光スペクトルを得ることが重要です。複雑なサンプルマトリックスではこれは非常に困難です。しかし、Agilent 高速自動カーブフィッティングテクニック（Fast Automated Curve-fitting Technique : FACT）によって、理想的な結果を得ることができます。性能の高さと使いやすさを両立させたスペクトルモデリング技術を用いて、分析困難なサンプルマトリックスの測定で生じる複雑な分析スペクトルを FACT は正確にモデル化します。

FACT の利点は、分析対象物の波長の近くでオーバーラップするピークを正確に補正できることです。FACT モデルは、分析データの取得の前と後のどちらでも容易に作成できるため、サンプルに伴う難題に自信をもって対処することができます。FACT は貴重な時間も節約します。サンプルの前処理や再分析が不要で、膨大な量の結果からエラーを含むデータを探し回る必要がないためです。

FACT は、元素間干渉補正 (IEC) に代わるシンプルで強力な技術です。正確なバックグラウンド補正も可能です。非常に複雑なバックグラウンド構造が観察され、従来の補正技術が適応できない場合に、特に効果を発揮します。

FACT の仕組み

FACT は、最先端のスペクトルモデリング技術を用いて分析対象物のシグナルを未処理スペクトルから数学的にデコンボリュート (分離) することによって、リアルタイムのスペクトル補正を実現します。予測される成分を個別に測定し、それぞれのレスポンスを測定することによって、モデルが構築されます。通常、次の溶液を測定します。

1. ブランク溶液
2. 分析対象物溶液
3. 干渉の溶液

各スペクトル成分のモデルを解析し、ガウス曲線に適合させることで、ピークを数学的に解釈します。残りの構造についても残差を調べ、十分に大きい場合は、さらにガウス曲線に適合させます。そして、ガウス曲線のピークと比較的小さな残差の合計としてモデル成分が表されます。波長範囲にわたって 6 つのプラズマベースの発光線をモニタリングすることによって、分析中のモデルの作成と適用の間に生じる可能性のある軽微な波長オフセットまたはドリフトが補正されます。この補正により、長期使用中のモデルの波長精度が維持されます。

IEC とは異なり、各溶液中の分析対象物および干渉物の濃度が既知である必要はありません。溶液の濃度は、シグナルのピークをバックグラウンドから容易に区別するのに十分な濃度 (一般的に検出限界の 50 倍) である必要があります。

図 1 の例は、主成分鉄の 214.445 nm の発光線が感度の低い 214.439 nm のカドミウムの発光線に干渉しています。これは土壌サンプルの分析において一般的に生じることで、高濃度の鉄が存在するために、微量のカドミウムの正確な測定が難しくなることがあります。

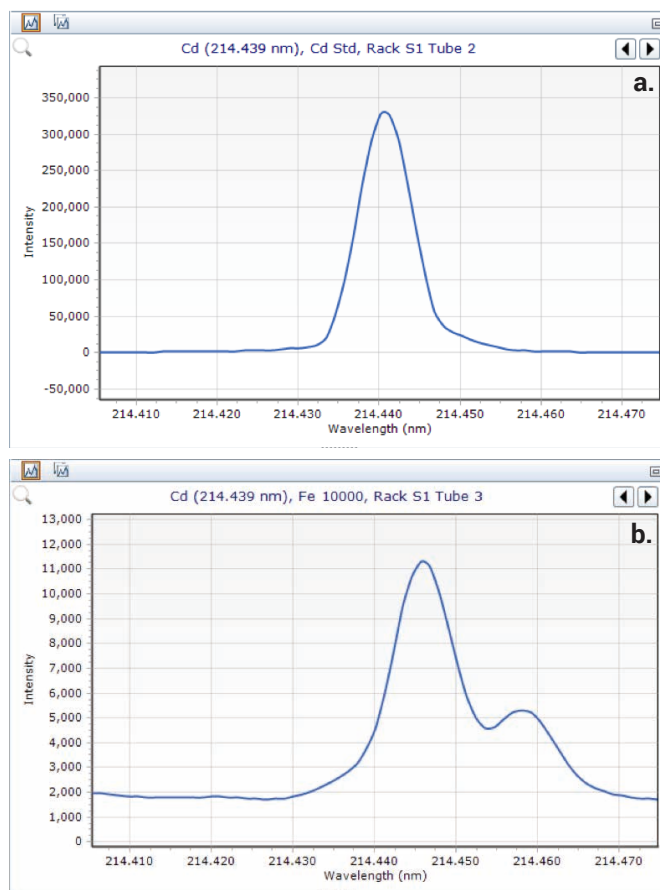


図 1. a) 10 mg/L カドミウム分析対象物溶液の FACT モデル。
b) 10,000 mg/L 鉄干渉物溶液の FACT モデル

モデルが作成されると、すべてのサンプル結果が直ちに更新されます。最大 10 個の干渉物質モデルを 1 個の分析対象物に適用することができ、すべてのモデルは今後の分析のためにメソッド間で移管することができます。

< 1 pm のピーク分離

ICP-OES の光学分解能は、光学系の物理的特性によって特徴付けられ、半値全幅 (FWHM) として定義されます。これは、ピークシグナル強度の半分の強度における分析対象物のピーク幅を示すものです。図 2 の Cd ピークと Fe ピークとの距離は約 6 pm で、ICP-OES の光学系では一般的に完全に分離することはできません。図 2 の例で示すように、FACT では < 2 % RSD の精度および真度で、2 つのピークを数学的に分離しています。0.6 pm であっても、FACT では分析対象物の濃度を < 5 % RSD の精度 (および真度) で測定でき、装置の光学分離能を 10 倍以上向上させます (図 3a)。

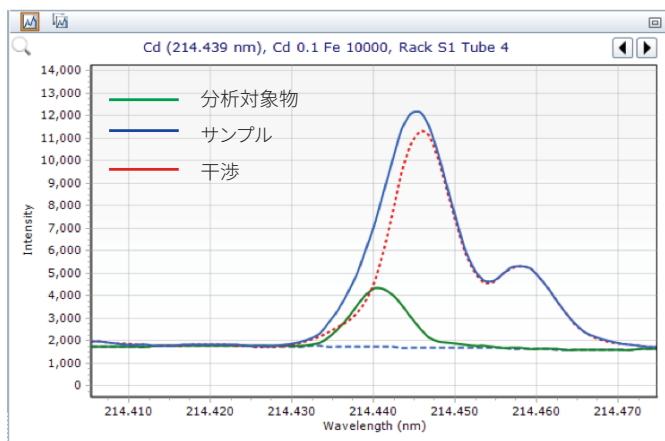


図 2. Fe の干渉を受ける Cd 214.439 nm に適用された FACT モデル例。
Agilent ICP-OES で 10,000 mg/L Fe 中に 100 µg/L までの Cd を含む溶液を
分析した例。

分析対象物と干渉のピークが全く同じ波長で直接オーバーラップしている場合、一般的には別の発光線を選択することが望ましいとされています。しかし、FACT では、近接する干渉と関係付けられる追加のスペクトル情報を用いて、直接オーバーラップする干渉ピークを正確に補正できます。図 1b では、Fe 214.445 nm のピークは Cd 214.439 nm と部分的にオーバーラップしていますが、214.457 nm の 2 つ目の Fe ピークにより直接オーバーラップしている分析対象物と干渉物のピークを正確に補正することが可能になります。

FACT によるバックグラウンド補正

分析対象物のピークのスペクトル干渉は、溶媒自体、特に非水性溶媒から生じることもあります。有機溶媒で希釈されたサンプル分析時に炭素からの発光線が測定元素と干渉し合うことは広く知られています。例えば、オイル中の磨耗金属の分析において、複雑なバックグラウンド構造のためナトリウムとカリウムの検出下限が悪くなります。従来のバックグラウンド補正技術では、分析対象物ピークの下に重なるバックグラウンドを適切な真度と精度で効率的に測定することはできません。FACT を使用してこの複雑なバックグラウンド構造をモデル化すると、分析対象物のシグナルの正確な測定が可能となります。Jet-A のようなケロシンベースの溶媒中に溶解しているオイルに含まれるナトリウムの測定では、FACT により定量下限を 1 桁低くすることが可能です。

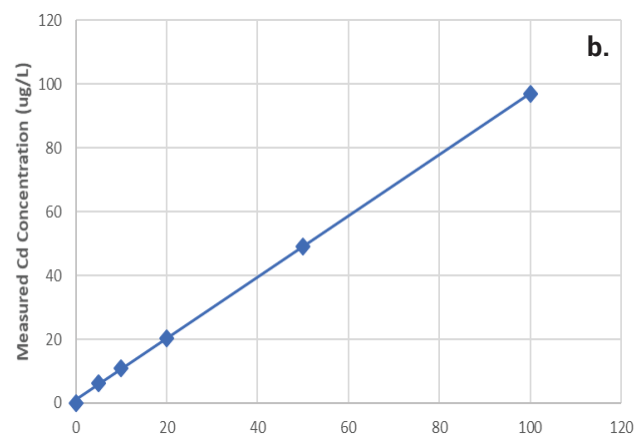
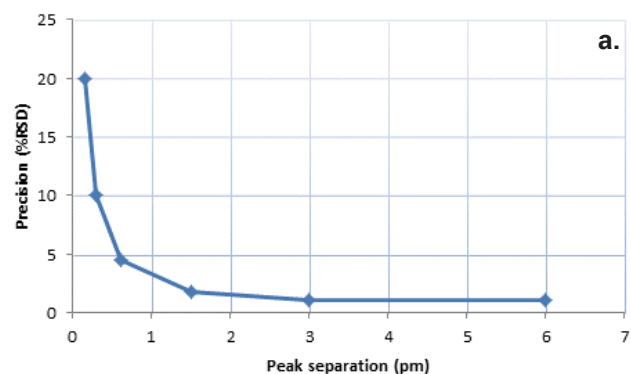


図 3. a) FACT 補正後の Cd 濃度（50 回繰り返し）の精度。b) Fe 干渉に対する
各濃度における Cd 濃度の真度

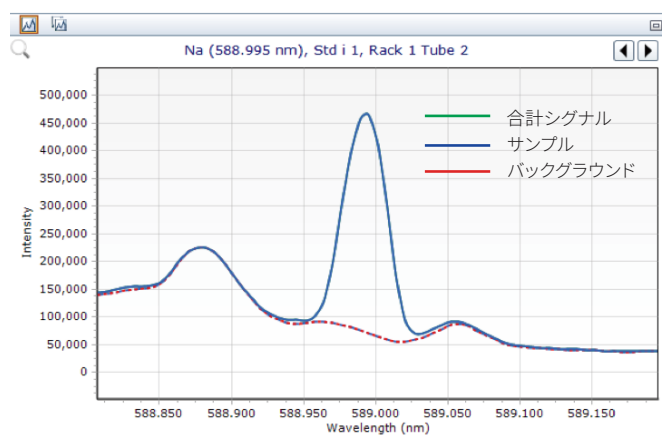


図 4. FACT を用いたオイル中の低濃度 Na（Jet A で希釈）の正確な
バックグラウンド補正

貴金属類の分析

貴金属の採掘や精錬においては、高濃度の金や白金族元素（PGM）の白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、また、銅、クロム、ニッケル、コバルト、鉄、亜鉛などの非金属の分析に ICP-OES が用いられます。IEC は一般的に、スペクトル干渉の補正に用いられ、各分析対象成分/干渉の組み合わせの干渉係数を決定するために、全元素既知濃度の単一元素溶液を分析する必要があります。波長を正しく選択すると、多くの元素はスペクトル干渉を受けなくなりますが、このように高濃度のサンプルにおいては、すべての干渉を避けることは困難です。

主な発光線が 224.268 nm と 212.681 nm にあるイリジウムは、FACT が有効であることが示されている重要な貴金属です。この 2 つの波長から、イリジウム検出下限が得られます。しかし、スペクトル干渉を受けやすい波長です。補正がない場合は、サンプル中に高濃度で存在する他の貴金属と卑金属（銅、金、ロジウムなど）が原因で、間違った結果が報告される可能性があります。

Ir 224.268 nm

Ir 224.268 nm 発光線は、224.262 nm にある強い銅の発光線による干渉を受けます（図 5a）。ピーク分離が 6 pm で、補正を使用しない場合、銅の濃度がイリジウムに対して中程度であっても、間違った結果となります。銅の干渉より大幅に小さいものの、より近接してオーバーラップする金とニッケルの発光線も、> 1000 mg/L の濃度であれば検出できます。FACT では、分析対象物 Ir と干渉 Cu をモデル化することによって、銅の干渉を正確に補正できます。ピーク分離能がわずか 2 pm であっても、FACT では金の干渉を適切に補正します（図 5b）。図 6c に、Ir に対する Au と Rh 両方の干渉に対する FACT の補正を示します。これは、複数の干渉に対して正確な補正をすることができる FACT の利点を実証するものです。Au の干渉ピークは基本的に分析対象物 Ir から分離されますが、強い干渉シグナルからのピークテーリングによって、分析対象物へのバックグラウンド補正が適さない可能性があります。FACT はこのような事象を容易に補正する強力なソフトウェアツールであり、複雑で分析困難なサンプルマトリックスも正確に分析することができます。

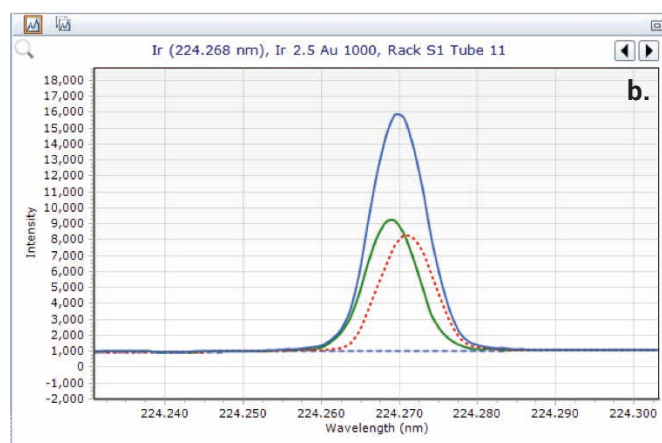
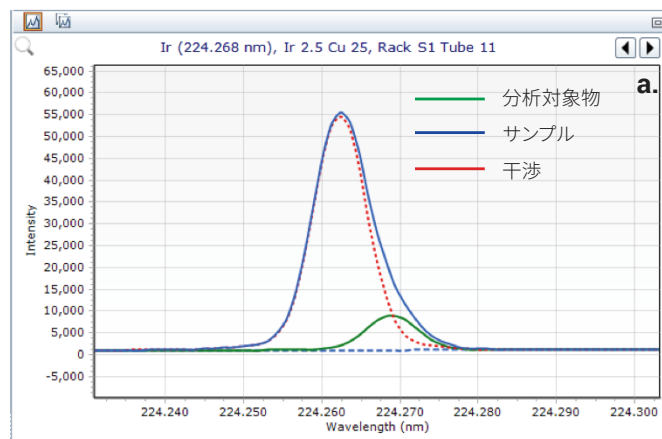


図 5. a) 25 ppm Cu 中の 2.5 ppm Ir の FACT モデル。b) 1000 ppm Au 中の 2.5 ppm Ir の FACT モデル

Ir 212.681 nm

銅のスペクトル干渉はありませんが、中程度の金の発光線がイリジウムの 212.681 nm 発光線の近くにありますが（図 6a）。分析対象物 Ir と干渉 Au のピークは完全に分離されますが、低濃度のイリジウム測定時に金のシグナルの強度により真度が低下する可能性があります。さらに発光線の弱い Rh 212.675 nm は、図 6b に示されるように部分的に Ir 212.681 発光線とオーバーラップします。

図 6c に、Ir に対する Au と Rh 両方の干渉に対する FACT の補正を示します。これは、複数の干渉に対して正確な補正をすることができる FACT の利点を実証するものです。Au の干渉ピークは基本的に分析対象物 Ir から分離されますが、強い干渉シグナルからのピークテーリングによって、分析対象物へのバックグラウンド補正が適さない可能性があります。FACT はこのような事象を容易に補正する強力なソフトウェアツールであり、複雑で分析困難なサンプルマトリックスも正確に分析することができます。

まとめ

FACT は、高度なスペクトルモデリング技術を用いて分析対象物のシグナルを未処理スペクトルから数学的に分離することによって、リアルタイムのスペクトル補正を実現します。元素間干渉補正に代わるシンプルで強力な技術である FACT は、正確なバックグラウンド補正を提供し、複雑なサンプルについて信頼性のあるスペクトル解析を実現します。

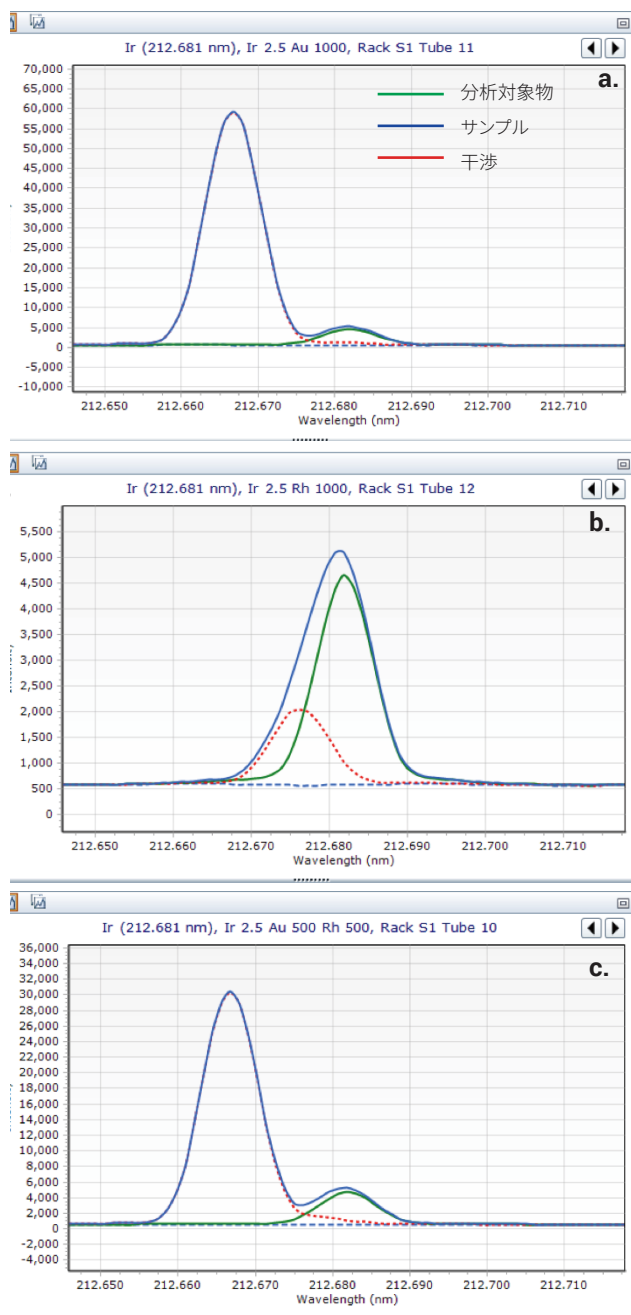


図 6. a) 1000 ppm Au 中の 2.5 ppm Ir の FACT モデル。b) 1000 ppm Rh 中の 2.5 ppm Ir の FACT モデル。c) 500 ppm Rh および Au 中の 2.5 ppm Ir の FACT モデル。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2019

Printed in Japan, December 19, 2019

5991-4837JAJP