

Метод поправки на фон с автоматической аппроксимацией (FBC) – быстрая, точная и полностью автоматизированная коррекция фона

ИСП-ОЭС Agilent 5800 и 5900



Введение

Поправка на фон – это обычная процедура в ИСП-ОЭС, которую следует применять при обработке эмиссионных спектров для выделения сигнала аналита. Это необходимо в связи с влиянием множества факторов на фоновый сигнал при определенной длине волны. При этом некоторые факторы оказывают постоянное влияние на фон, в то время как другие могут вызывать изменение фона от пробы к пробе.

Основным источником постоянного фона в ИСП-ОЭС является аргоновая плазма, создающая так называемый «фоновый континуум». Фоновый континуум представляет собой излучение, распределенное непрерывно в диапазоне длин волн спектрометра. В диапазоне длин волн 167–785 нм, который обычно используется в ИСП-ОЭС, величина фонового сигнала составляет меньшее значение для более коротких длин волн ультрафиолетового излучения и постепенно возрастает с увеличением длины волны. Дополнительный вклад в фоновый сигнал дает так называемый темновой ток, создаваемый детектором прибора ИСП-ОЭС. Поправка на фоновый сигнал, обусловленный темновым током, обычно вносится до анализа проб путем измерения сигнала, поступающего с детектора в тот момент, когда он не подвергается воздействию источника излучения (аргоновой плазмы).

Тип, конструкция и общее качество оптической системы также будут влиять на характеристики фона конкретной системы ИСП-ОЭС.

Величина фонового сигнала, наблюдаемая при определенной длине волны, зависит от основных параметров плазмы, включая конфигурацию плазмы, потоки газа и мощности, поток газа на распылитель и ракурс обзора плазмы. Интенсивность линии излучения анализируемого вещества также зависит от этих ключевых параметров плазмы. Поскольку интенсивность линии излучения и соответствующий ей фоновый сигнал напрямую влияют на предел обнаружения анализируемого вещества, важную роль при этом играет оптимизация параметров плазмы. В зависимости от выбранной длины волны существуют различные оптимальные параметры состояния плазмы для одного и того же элемента. В частности, для достижения минимально возможных уровней обнаружения параметры плазмы будут разными для линии излучения иона алюминия (167 нм) и атома алюминия (396 нм). Как только параметры плазмы установлены, фоновый сигнал аргонной плазмы становится практически постоянным и коррекция фона, как правило, проста.

Высокие концентрации элементов в пробах вносят свой вклад в фоновый сигнал и могут существенно осложнить введение поправок. Эти эффекты включают себя следующее.

- Появление рассеянного света, порождаемого линиями излучения очень высокой интенсивности. Например, линии излучения кальция на длинах волн 393,366 и 396,847 нм.
- Наличие эффекта рекомбинации электронов и ионов. Например, повышенный уровень алюминия влияет на фоновый сигнал в области 193–210 нм.
- Уширение спектральных линий. Например, влияние линии излучения Са при 396,847 нм на линию Al при 396,152 нм и линии излучения Al при 220,467 нм на линию Pb при 220,353 нм.
- Молекулярные полосы. Например, полосы OH-группы от диссоциированных молекул воды и молекулярные полосы, относящиеся к углероду органических растворителей.

Поскольку состав матрицы может сильно меняться от пробы к пробе, в той же степени может меняться и фоновый сигнал, как по интенсивности, так и по структуре. Эта проблема вызвала необходимость создания новых методов внесения поправок на фон, более сложных и совершенных, быстрых и точных, но при этом не зависящих от состава матрицы пробы и простых в использовании.

Внепиковая поправка на фон

Внепиковая поправка на фон (OPBC) является самым старым методом поправки на фон, используемым в ИСП-ОЭС. В простейшем случае линия фонового сигнала, прилегающая к пику аналита, является плоской, и измерения фона в одной

точке достаточно для расчета полной интенсивности сигнала. Учесть изменение фонового уровня от пробы к пробе также довольно легко. Соответствующая точка коррекции фонового сигнала определяется путем сканирования репрезентативной выборки в ходе разработки метода.

В тех ситуациях, когда линия излучения анализируемого вещества расположена близко к уширенной интерферирующей линии, это создает линейный, но наклонный фон. При этом для точного определения фонового сигнала необходимо провести измерение в двух точках, расположенных по обе стороны от пика анализируемого вещества.

Для искривленных или более сложных фоновых структур, расположенных рядом с пиком анализируемого вещества, метод OPBC не подходит из-за большой погрешности. Изменение элементного состава матрицы от пробы к пробе также затрудняет нахождение подходящих точек измерения фона, позволяющих учесть все вариации фона, наблюдаемого во время анализа.

Метод поправки на фон с автоматической аппроксимацией

В дополнение к методу OPBC ИСП-ОЭС Agilent 5800 и 5900 предлагают уникальный метод поправки на фон с автоматической аппроксимацией (FBC). Метод FBC – это очень мощный, но в то же время простой в использовании метод коррекции фона, который использует новейший математический алгоритм для моделирования фонового сигнала, накладывающегося на пик аналита. Метод FBC не только обеспечивает точную коррекцию фона с учетом всех его характеристик, но и не требует разработки методики в каждом конкретном случае. Просто установите систему и забудьте о проблемах фона, все остальное сделает метод FBC, вне зависимости от матриц проб.

FBC проводит математическое моделирование измеренного спектра, включающее следующие элементы.

1. Определение постоянного компонента в положении базовой линии для моделирования бесструктурного фона.
2. Определение наклонного компонента в положении базовой линии для моделирования крыльев интенсивных удаленных пиков.
3. Применение трех гауссовых пиковых компонентов для моделирования:
 - а) пик аналита,
 - б) любой потенциальный интерферирующий пик слева от пика аналита,
 - в) любой потенциальный интерферирующий пик справа от пика аналита.
4. Использование итерационной процедуры для определения ширины и положения пиков.
5. Использование метода наименьших квадратов для вычисления величин сдвигов, наклонов и высот пиков.

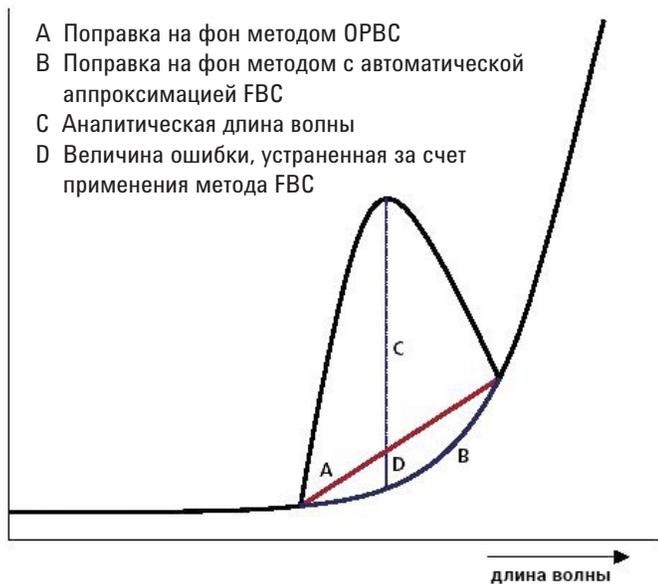


Рис. 1. Метод поправки на фон с автоматической аппроксимацией вычисляет истинное значение фонового сигнала, повышая точность измерения.

После автоматической аппроксимации фона пик анализируемого вещества удаляется из уравнения и остается только модель для расчета фона. Метод FBC применяется одновременно с измерением пика анализируемого вещества, обеспечивая быструю и точную поправку на фон.

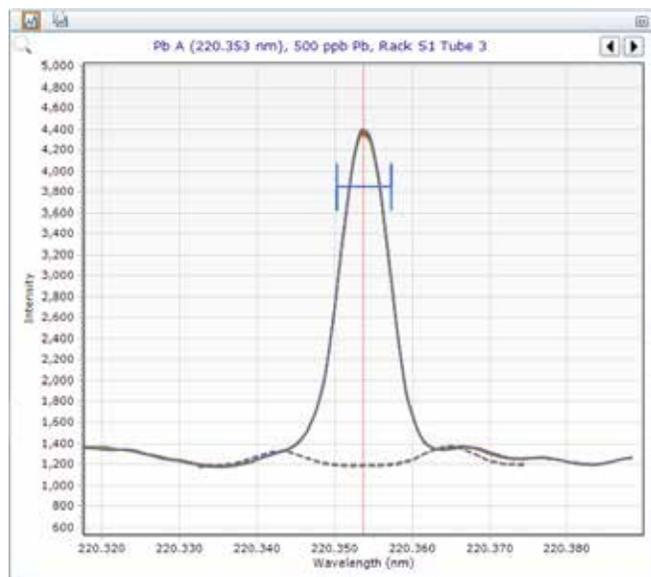


Рис. 2а. Линия излучения Pb 220,353 нм в деионизированной воде. Простой фоновый спектр, для которого может использоваться как ОРВС, так и FBC.



Рис. 2б. Линия излучения Pb 220,353 нм в растворе, содержащем 2 000 мг/л алюминия. Перекрытие с крылом уширенной спектральной линии Al 220,467 нм привело к усилению фонового сигнала с искривленным профилем при длине волны Pb 220,353 нм. Метод FBC успешно выполнил поправку на фон.

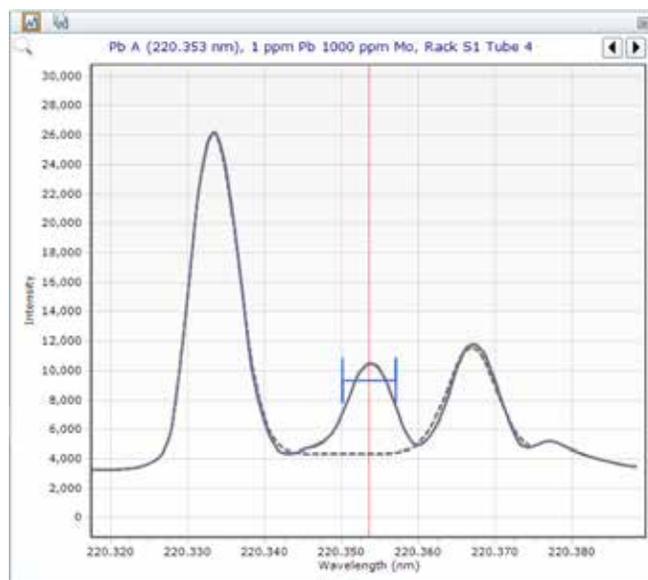


Рис. 2в. Линия излучения Pb 220,353 нм в растворе, содержащем 1 000 мг/л молибдена. Из-за соседних интерферирующих линий излучения Mo применение внепиковой поправки на фон практически невозможно. Однако это не составляет проблемы для алгоритма FBC от Agilent.

Выводы

Метод поправки на фон с автоматической аппроксимацией позволяет исключить неопределенность при устранении фоновой составляющей. Вне зависимости от выбранной пробы метод FBS легко рассчитывает фоновый сигнал, с чем никогда не справится упрощенный метод внепиковой поправки на фон. Эта мощная, но простая в использовании технология также не требует разработки методики. Теперь не придется тратить время на поиск точек, по которым рассчитывается поправка на фон, для всех проб.

www.agilent.com/chem

Информация может быть изменена без уведомления.

© Agilent Technologies, Inc., 2019
Напечатано в США 15 ноября 2019 г.
5991-4836RU