

Автоматический метод поправки на фон — быстро и точно

Обзор технической информации



Введение

Поправка на фон — это обычная процедура в ИСП-ОЭС, которую необходимо применять при обработке эмиссионных спектров для выделения сигнала аналита. Это обусловлено 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 образца к образцу.

Основным источником постоянного фона в ИСП-ОЭС является аргонная плазма, создающая так называемое излучение со сплошным спектром. Сплошной спектр представляет собой излучение, распределенное непрерывно в диапазоне длин волн спектрометра. В диапазоне волн 160–800 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 ИСП. Поправка на фоновый сигнал, обусловленный темновым током, обычно вносится до анализа проб путем измерения сигнала, поступающего с детектора



Agilent Technologies

в момент, когда он не подвергается воздействию источника излучения (аргонной 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, газовый поток, поступающий в распылитель и оптический путь сквозь плазму. 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, то важную роль при этом играет оптимизация параметров плазмы. В зависимости от выбранной длины волны, для одного и того же элемента существуют различные оптимальные параметры состояния плазмы. 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 аргоновой 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. Это может быть обусловлено следующими факторами.

- Появление рассеянного света из-за очень интенсивных линий излучения. Например, линии излучения кальция на длинах волн 393,366 нм и 396,847 нм.
- Наличие эффекта рекомбинации электронов и ионов. Например, повышенный уровень алюминия, отражающийся в фоновом сигнале между 193–210 нм.
- Уширение спектральных линий. Например, линия излучения Са 396,847 нм на длине волны Al 396,152 нм и линия излучения Al 220,467 нм на длине волны Pb 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 образца к образцу, в той же степени может меняться и фоновый сигнал, как по интенсивности, так и по структуре. Такого рода проблема создала необходимость создания новых методов внесения поправок на фон, более сложных и совершенных, быстрых и точных, но при этом не зависящих от состава матрицы образца и простых в использовании.

Поправка на фон. Метод ОРВС. (Off-peak background correction, ОРВС)

Метод ОРВС является самым старым и традиционным 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 образца к образцу также достаточно легко. Соответствующая точка коррекции фонового сигнала определяется путем сканирования репрезентативной выборки в ходе разработки методики.

В тех ситуациях, когда линия излучения анализируемого вещества расположена близко к уширенной интерферирующей линии, это создает линейный 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 линий фона, расположенных рядом с пиком анализируемого вещества, метод ОРВС не подходит из-за большой погрешности. Изменение состава элементов матрицы от образца к образцу также затрудняет поиск подходящих точек измерения фона, удовлетворяющих всем вариациям фона, наблюдаемым во время анализа.

Метод поправки на фон с автоматической аппроксимацией (Fitted background correction, FBC)

В дополнение к ОРВС, ИСП-ОЭС Agilent серии 700 предлагает уникальный метод поправки на фон с автоматической аппроксимацией FBC. Это мощный и одновременно простой в использовании метод, использующий сложные математические алгоритмы для моделирования фонового сигнала в области спектра анализируемого вещества. Метод FBC не только обеспечивает точную поправку на фон 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 следующими способами.

1. Определение сдвига для моделирования сплошного фона.
2. Определение наклона для моделирования “крыльев” крупных удаленных пиков.
3. Применение трех гауссовых пиков:
 - а. Пик аналита.
 - б. Любого interfering пика слева от пика аналита.
 - в. Любого interfering пика справа от пика аналита.
4. Использование итерационной процедуры для определения ширин и положений пиков.
5. Использование метода наименьших квадратов для вычисления величин сдвигов, наклонов и высот пиков.

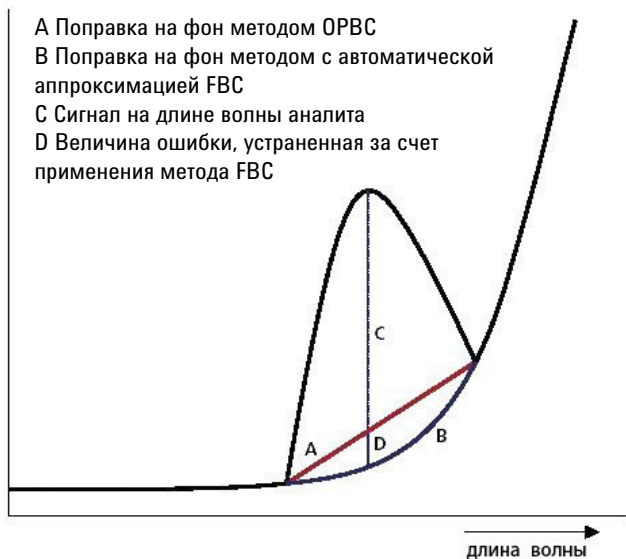


Рис. 1. Метод FBC рассчитывает истинное значение фонового сигнала, повышая точность измерения

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.

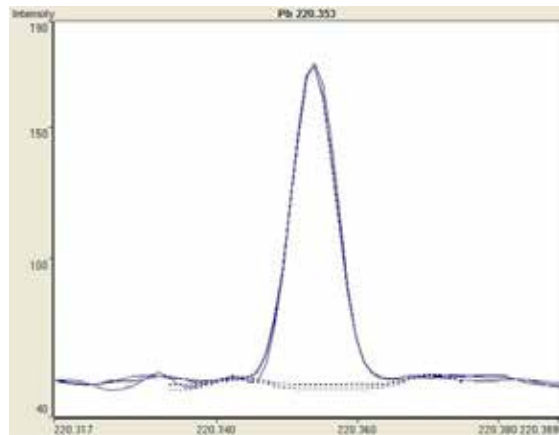


Рис. 2-А. Линия излучения Pb 220,353 нм в деионизированной воде. Простой фоновый спектр, для которого может использоваться как ОРВС, так и FBC.

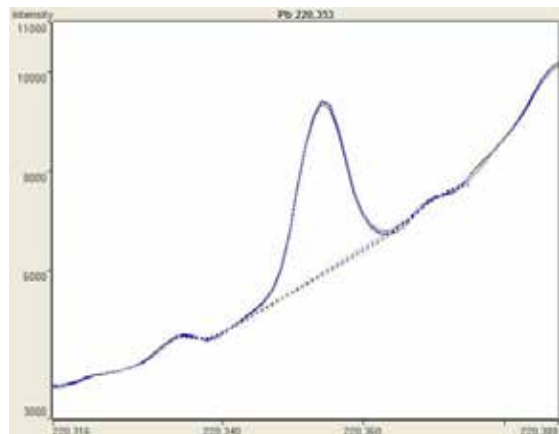


Рис. 2-Б. Линия излучения Pb 220,353 нм в растворе, содержащем 2000 мг/л алюминия. “Крыло” перекрывания, образующееся в результате уширения спектральной линии Al 220,467 нм, привело к усилению фонового сигнала с изогнутым профилем на длине волны Pb 220,353 нм. Метод FBC успешно скорректировал этот фон.

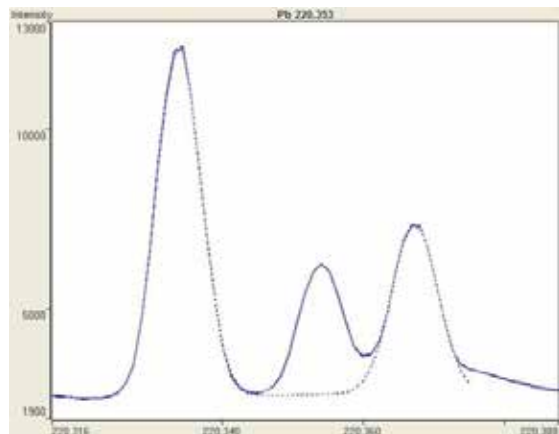


Рис. 2-В. Линия излучения Pb 220,353 нм в растворе, содержащем 1000 мг/л молибдена. Из-за соседних мешающих линий излучения Mo применение ОРВС практически невозможно. Но опять это не составляет проблемы для метода FBC от Agilent.

Выводы

Метод FBS от Agilent 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 ОРВС. Эта мощная, но простая в использовании технология, также не требует разработки методики. Теперь не придется тратить время на поиск точки ввода поправки фона для всех образцов.

www.agilent.com/chem

Фирма Agilent не несет ответственности за возможные ошибки в настоящем документе, а также за убытки, связанные или являющиеся следствием получения настоящего документа, ознакомления с ним и его использования.

Информация, описания и технические характеристики в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc. 2012

Напечатано 1 августа 2012 г.

Номер публикации: 5991-0841RU



Agilent Technologies