

Automatische Untergrundkorrektur („Fitted Background Correction“, FBC) – schnelle, genaue und vollständig automatisierte Untergrundkorrektur

Agilent 5800 und 5900 ICP-OES



Einführung

In der ICP-OES wird die Untergrundkorrektur (Basislinienkorrektur) in der Regel auf das Gesamtsignal einer Emissionslinie für einen Analyten angewandt. Dies geschieht, weil viele Faktoren das Untergrundsignal bei einer bestimmten Wellenlänge beeinflussen. Einige dieser Faktoren sind konstant, während andere Faktoren das Untergrundsignal von Probe zu Probe verändern können.

Eine Hauptquelle des konstanten Untergrundsignalanteils in der ICP-OES stammt vom Argonplasma und wird als „Untergrundkontinuum“ bezeichnet. Das Untergrundkontinuum ist die Strahlung, die kontinuierlich über den Wellenlängenbereich eines Spektrometers emittiert wird. Im Wellenlängenbereich von 167 bis 785 nm, dem Bereich, der in der Regel von einem ICP-OES-Gerät abgedeckt wird, ist das Untergrundsignal für kleine UV-Wellenlängen gering und steigt mit steigender Wellenlänge allmählich an. Eine andere Quelle des Untergrunds ist der sogenannte „Dunkelstrom“. Damit bezeichnet man den Anteil des Untergrundsignals, der vom ICP-OES-Detektor stammt. Der Untergrund aufgrund des Dunkelstroms wird häufig schon vor der Analyse von Proben korrigiert,

indem das Detektorsignal gemessen wird, wenn es nicht der Emissionsquelle (dem Argonplasma) exponiert ist. Die Art, der Aufbau und die Gesamtqualität des optischen Systems bestimmt den relativen Untergrund mit, der für ein bestimmtes ICP-OES-System beobachtet wird.

Die Größe des bei einer bestimmten Wellenlänge beobachteten Untergrundsignals wird von wichtigen Plasmaparametern wie der Plasmakonfiguration, der Leistung und Gasflüsse, des Zerstäubergasflusses und der Plasmabeobachtungsposition beeinflusst. Diese wichtigen Plasmaparameter haben auch Auswirkungen auf die Signalintensität einer Emissionslinie eines Analyten. Da die Intensität einer Emissionslinie und des benachbarten Untergrunds die Nachweisgrenze eines Analyten direkt beeinflussen, ist die Optimierung der Plasmaparameter äußerst wichtig. Ein Element kann je nach ausgewählter Wellenlänge unterschiedliche optimale Plasmabedingungen haben. Beispielsweise sind für das Erzielen der niedrigstmöglichen Nachweisgrenzen die Plasmabedingungen für die Ionenemissionslinie von Aluminium bei 167 nm anders als die erforderlichen Bedingungen für die Atomemissionslinie bei 396 nm. Sind die Plasmaparameter festgelegt, ist der Untergrund vom Argonplasma nahezu konstant und die Untergrundkorrektur ist in der Regel einfach.

Liegen in Proben Elemente in hohen Konzentrationen vor, trägt dies zum Untergrund bei und macht die Untergrundkorrektur wesentlich komplexer. Dabei gibt es folgende Einflüsse:

- Streulicht von sehr intensiven Emissionslinien. Beispielsweise die Emissionslinien von Calcium bei 393,366 nm und bei 396,847 nm.
- Elektron-Ion-Rekombinationseffekte. Beispielsweise erhöhte Aluminiumniveaus im Untergrund zwischen 193-210 nm.
- Verbreiterung der Spektrallinie. Beispielsweise der Einfluss der Emissionslinie von Ca bei 396,847 nm auf die Linie von Al bei 396,152 nm und der Emissionslinie von Al bei 220,467 nm auf die Linie von Pb bei 220,353 nm.
- Molekülbanden. Beispielsweise OH-Banden von dissoziierten Wassermolekülen und Kohlenstoff-Molekülbanden von organischen Lösemitteln.

Da häufig von Probe zu Probe eine andere Matrix vorliegt, kann sich auch das Untergrundsignal in Bezug auf Intensität und Struktur ändern. Diese Herausforderung der Applikation macht eine differenzierte und doch einfache, schnelle und genaue Methode der Untergrundkorrektur, die unabhängig von der Probenmatrix ist, erforderlich.

Off-Peak-Untergrundkorrektur

Die Off-Peak-Untergrundkorrektur ist die älteste Form der Untergrundkorrektur, die in der ICP-OES verwendet wird. Im einfachsten Fall ist das zum Analytpeak benachbarte Untergrundkontinuum nahezu konstant und die Messung eines einzigen Untergrundpunkts reicht für die Berechnung der Nettointensität aus. Schwankungen des Untergrundsignals von Probe zu Probe können einfach korrigiert werden. Während der Methodenentwicklung wird eine repräsentative Probe gescannt und mithilfe dieser Daten wird ein geeigneter Untergrundkorrekturpunkt festgelegt.

Liegt eine Emissionslinie eines Analyten in naher Nachbarschaft zu einer verbreiterten Interferenz, die zu einem linear ansteigenden Untergrund führt, muss auf beiden Seiten des Analytpeaks jeweils ein Punkt gemessen werden, der zur genauen Bestimmung des Untergrunds herangezogen wird.

Für gekrümmte oder komplexere Untergrundstrukturen in der Nachbarschaft zum Analytpeak ist die Off-Peak-Untergrundkorrektur aufgrund von Ungenauigkeit nicht geeignet. Schwankungen der Matrixelemente von Probe zu Probe erschweren es außerdem, geeignete Untergrundpunkte für alle möglicherweise bei der Analyse auftretenden Untergrundschwankungen zu finden.

„Automatische“ Untergrundkorrektur

Neben der Off-Peak-Untergrundkorrektur bieten die Agilent 5800 und 5900 ICP-OES-Systeme die einzigartige automatische Untergrundkorrektur (FBC). Die FBC ist eine leistungsstarke und dennoch einfach anwendbare Untergrundkorrekturtechnik, die differenzierte mathematische Algorithmen zur Modellierung des Untergrundsignals unter dem Analytpeak verwendet. Die automatische Untergrundkorrektur bietet nicht nur eine genaue Korrektur einfacher und auch komplexer Untergrundstrukturen, sie erfordert zudem keine Methodenentwicklung. Nutzen Sie die einfache Einstellung und überlassen Sie den Rest der automatischen Untergrundkorrektur, unabhängig von der vorliegenden Probenmatrix.

Die automatische Untergrundkorrektur arbeitet mit der mathematischen Modellierung des gemessenen Spektrums mit:

1. Bestimmung der Versatzkomponente zur Modellierung des unstrukturierten Untergrundkontinuums.
2. Bestimmung der Steigungskomponente zur Modellierung der Flanken weit entfernter Peaks.
3. Anwendung dreier Gaussscher Peakkomponenten zur Modellierung:
 - a. des Analytpeaks
 - b. eines möglichen Interferenzpeaks links vom Analytpeak
 - c. eines möglichen Interferenzpeaks rechts vom Analytpeak
4. Anwendung eines iterativen Verfahrens zur Abschätzung der Breite und Position der Peaks.
5. Anwendung einer Methode der kleinsten Quadrate zur Bestimmung der Größenordnung von Versatz, Steigung und Peakhöhen.

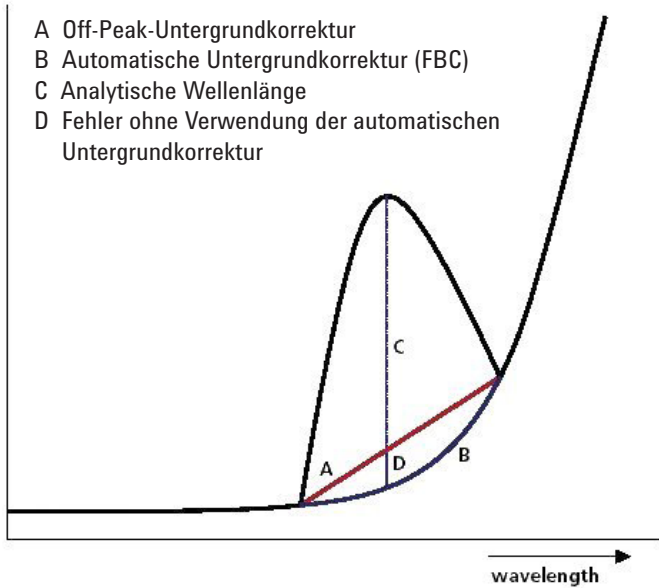


Abbildung 1: Die automatische Untergrundkorrektur berechnet das wahre Untergrundsignal und verbessert dadurch die Genauigkeit.

Ist das Modell erstellt, wird die Komponente des Analytpeaks aus der Gleichung entfernt und nur das Modell für den Untergrund bleibt erhalten. Die automatische Untergrundkorrektur wird zeitgleich mit der Messung des Analytpeaks durchgeführt. Sie liefert eine schnelle und genaue Untergrundkorrektur.

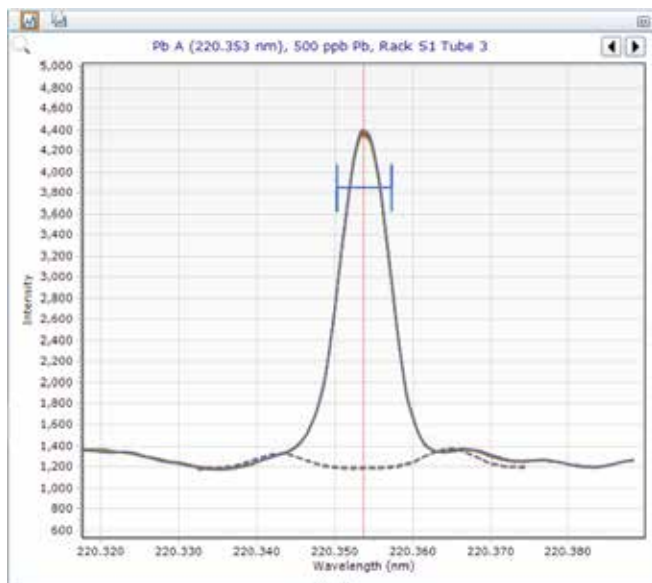


Abbildung 2a: Emissionslinie für Pb bei 220,353 nm in deionisiertem Wasser. Einfaches Untergrundspektrum, bei dem Off-Peak-Untergrundkorrektur oder automatische Untergrundkorrektur geeignet sind.



Abbildung 2b: Emissionslinie für Pb bei 220,353 nm in einer Aluminiumlösung mit 2000 mg/l. Die Überlappung an der Flanke durch die Verbreiterung der Spektrallinie von Aluminium bei 220,467 nm führt zu einem höheren Untergrundsignal mit gekrümmtem Profil für Pb bei 220,353 nm. Dies wird von der automatischen Untergrundkorrektur erfolgreich korrigiert.

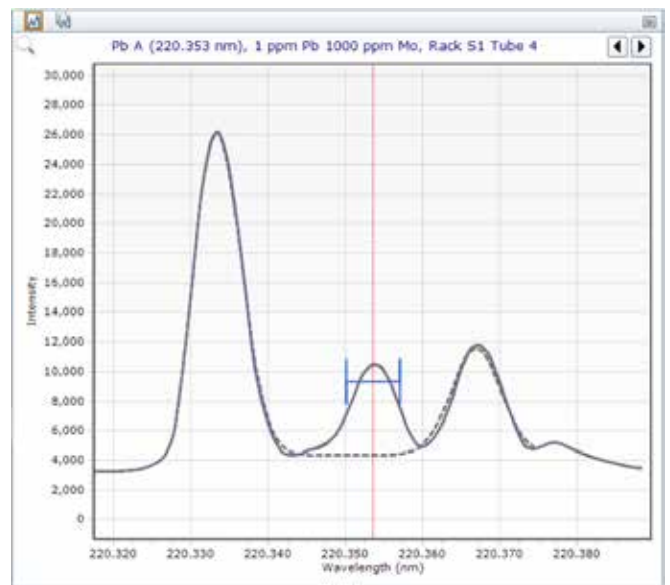


Abbildung 2c: Emissionslinie für Pb bei 220,353 nm in einer Molybdänlösung mit 1000 mg/l. Die nahe gelegenen störenden Emissionslinien von Mo machen die Anwendung der Off-Peak-Untergrundkorrektur praktisch unmöglich. Dies ist erneut kein Problem für den Algorithmus der automatischen Untergrundkorrektur von Agilent.

Zusammenfassung

Dank der automatischen Untergrundkorrektur gibt es kein Rätselraten mehr bei der Untergrundkorrektur. Unabhängig davon, welche Herausforderung bei Ihrer Probe besteht, passt sich die automatische Untergrundkorrektur in einer Weise den Untergrundstrukturen an, wie dies bei der Off-Peak-Untergrundkorrektur nicht möglich ist. Diese leistungsstarke und dennoch einfach anwendbare Untergrundkorrekturtechnik erfordert auch keine Methodenentwicklung, was bedeutet, dass Sie niemals Zeit dafür aufwenden müssen, passende Untergrundkorrekturpunkte für alle Proben zu finden.

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Gedruckt in den USA, 15. November 2019
5991-4836DEE