

Correzione del background interpolata (FBC): correzione del background rapida, accurata e completamente automatizzata

ICP-OES Agilent 5800 e 5900



Introduzione

Una prassi comune nella tecnica ICP-OES consiste nell'applicare la correzione del fondo (linea di base) al segnale totale osservato per la linea di emissione di un analita. Il motivo è che il segnale del fondo risente dell'influsso di molti fattori a una specifica lunghezza d'onda. Alcuni di questi sono costanti, mentre altri possono far variare il fondo da campione a campione.

Uno dei principali fattori che comporta la presenza costante di fondo nella tecnica ICP-OES deriva dal plasma argon ed è noto come "continuo del fondo". Il continuo del fondo è radiazione distribuita in maniera continua sull'intervallo di lunghezze d'onda di uno spettrometro. Nell'intervallo di lunghezze d'onda 167-785 nm, ossia quello tipico delle applicazioni ICP-OES, il segnale del fondo è piccolo per le lunghezze d'onda UV più basse e aumenta gradualmente all'aumentare della lunghezza d'onda. Un'altra forma di fondo è la "corrente di buio", ossia il contributo del rivelatore ICP-OES al segnale del fondo. Spesso prima dell'analisi dei campioni si provvede a correggere il fondo dovuto alla corrente di buio misurando il segnale dal rivelatore quando quest'ultimo non è esposto alla sorgente di emissione (plasma argon). Anche il tipo, il design e la qualità complessiva del sistema ottico definiscono il fondo relativo osservato per un particolare sistema ICP-OES.

L'entità del segnale del fondo osservato a una specifica lunghezza d'onda è influenzata da parametri chiave del plasma tra cui la configurazione del plasma, la potenza e i flussi di gas, il flusso del gas del nebulizzatore e la posizione di visione del plasma. Anche l'intensità del segnale della linea di emissione di un analita è influenzata da questi parametri chiave del plasma. Poiché l'intensità di una linea di emissione e il fondo adiacente incidono direttamente sul limite di rilevabilità di un analita, l'ottimizzazione dei parametri del plasma è un aspetto importante. A seconda della lunghezza d'onda selezionata, per uno stesso elemento le condizioni ottimali del plasma possono differire. Per esempio, le condizioni del plasma per la linea di emissione ionica dell'alluminio a 167 nm differiranno da quelle necessarie per la linea di emissione atomica a 396 nm se l'obiettivo è ottenere i limiti di rilevabilità più bassi. Una volta impostati i parametri del plasma, il fondo dal plasma argon rimane piuttosto costante e la correzione del fondo in genere non comporta particolari difficoltà.

La presenza nei campioni di elementi ad alte concentrazioni contribuisce al fondo e può rendere molto più complessa la correzione. Gli effetti includono:

- Luce diffusa derivante da linee di emissione molto intense. È questo il caso, per esempio, delle linee di emissione del calcio a 393,366 nm e 396,847 nm.
- Effetti di ricombinazione elettrone-ione. Per esempio, livelli elevati di alluminio nel fondo nell'intervallo 193-210 nm.
- Allargamento delle linee dello spettro. Per esempio, la linea di emissione del Ca a 396,847 nm sull'Al a 396,152 nm e la linea di emissione dell'Al a 220,467 nm sul Pb a 220,353 nm.
- Bande molecolari. Per esempio, bande OH da molecole d'acqua dissociate e bande molecolari del carbonio da solventi organici.

Così come la matrice spesso può variare tra un campione e il successivo, anche il segnale del fondo può variare sia in termini di intensità che di struttura. Questo complesso problema applicativo ha reso necessario sviluppare per la correzione del fondo un metodo avanzato ma al tempo stesso semplice, rapido, accurato e indipendente dalla matrice del campione.

Correzione del fondo fuori picco

La correzione del fondo fuori picco (OPBC) è il primo tipo di correzione mai sviluppato per la tecnica ICP-OES. Nel caso più semplice, il fondo continuo adiacente al picco dell'analita è piatto e la misura di un unico punto del fondo è sufficiente per calcolarne l'intensità netta. Inoltre è facile tener conto della variabilità nel livello del fondo tra campioni successivi. Per determinare un adeguato punto di correzione del fondo si esegue la scansione di un campione rappresentativo durante lo sviluppo del metodo.

Nei casi in cui la linea di emissione dell'analita è vicina a un interferente con un picco allargato, con il risultato che il fondo è lineare ma inclinato, per una determinazione accurata del fondo sono necessari due punti misurati uno ciascuno su un lato del picco dell'analita.

Se la struttura del fondo adiacente al picco dell'analita è curva o più complessa, l'OPBC non è indicata a causa della minor accuratezza. Anche la variabilità degli elementi della matrice tra campioni successivi rende estremamente difficile individuare punti del fondo atti a modellare adeguatamente tutte le variazioni del fondo osservabili nel corso di un'analisi.

Correzione del fondo "integrata"

Oltre all'OPBC, gli strumenti ICP-OES Agilent 5800 e 5900 offrono l'esclusiva correzione del fondo integrata (FBC). Si tratta di una tecnica di correzione del fondo potente ma allo stesso tempo semplice da usare, che impiega un sofisticato algoritmo matematico per modellare il segnale del fondo sotto il picco dell'analita. L'FBC, oltre a fornire una correzione accurata di strutture del fondo sia semplici che complesse, non richiede lo sviluppo di metodi. È sufficiente selezionare la correzione FBC e sarà quest'ultima a fare il resto, indipendentemente dalla natura della matrice del campione.

La modellazione matematica FBC dello spettro misurato è articolata nei seguenti passaggi:

1. Determinazione del componente dell'offset per modellare il fondo continuo non strutturato.
2. Determinazione del componente della pendenza per modellare le parti laterali di picchi distanti di grandi dimensioni.
3. Applicazione di tre componenti di picchi gaussiani per modellare:
 - a. il picco dell'analita
 - b. l'eventuale picco delle potenziali interferenze a sinistra del picco dell'analita
 - c. l'eventuale picco delle potenziali interferenze a destra del picco dell'analita
4. Ricorso a una procedura iterativa per la stima della larghezza e della posizione dei picchi.
5. Ricorso a un metodo dei minimi quadrati per determinare l'entità dell'offset, della pendenza e le altezze dei picchi.

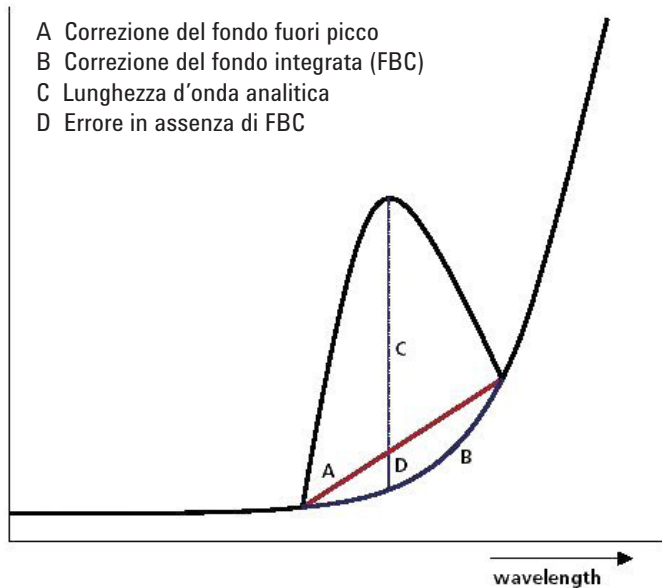


Figura 1. La correzione del fondo integrata calcola il vero segnale del fondo, migliorando l'accuratezza.

Una volta interpolato il modello, il componente del picco dell'analita viene rimosso dall'equazione, lasciando soltanto il modello del fondo. La correzione del fondo integrata viene applicata simultaneamente alla misura del picco dell'analita, fornendo in tal modo una correzione rapida e accurata del fondo.



Figura 2b. Linea di emissione del Pb a 220,353 nm in 2000 mg/L di alluminio. La sovrapposizione laterale dalla linea allargata dello spettro dell'Al a 220,467 nm ha determinato un segnale del fondo più elevato e dal profilo curvo per il Pb a 220,353 nm, un fenomeno che viene corretto adeguatamente dalla tecnica FBC.

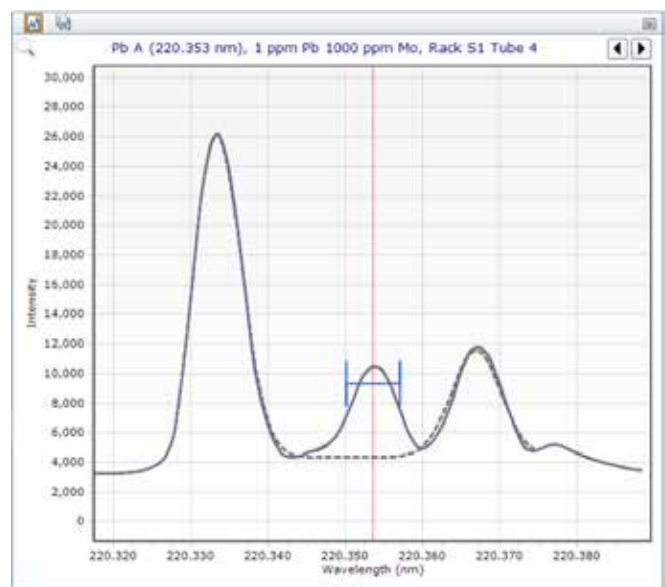


Figura 2c. Linea di emissione del Pb a 220,353 nm in 1000 mg/L di molibdeno. L'interferenza dalle vicine linee di emissione del Mo rende pressoché impossibile il ricorso alla correzione OPBC. Anche in questo caso, l'algoritmo della correzione del fondo integrata Agilent modella adeguatamente il fondo.

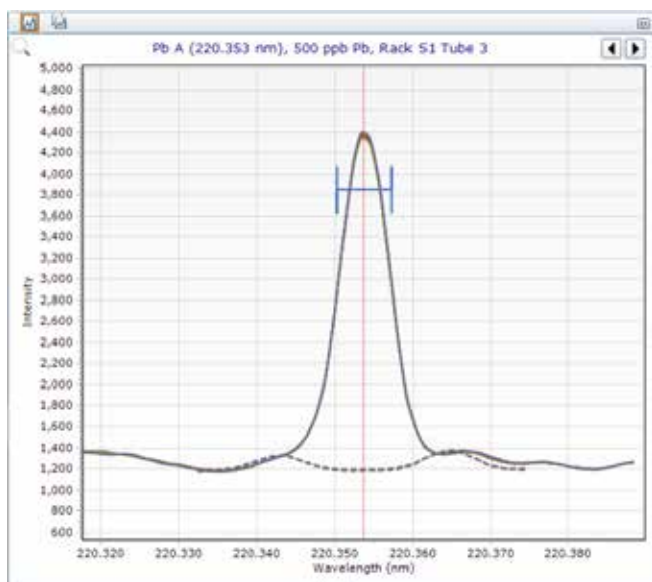


Figura 2a. Linea di emissione del Pb a 220,353 nm in acqua deionizzata. In questo semplice caso, sia la correzione OPBC sia quella FBC modellano adeguatamente lo spettro del fondo.

Riepilogo

L'FBC elimina ogni incognita dal calcolo della correzione del fondo. Indipendentemente dalla complessità del campione, l'FBC si adatta facilmente a strutture del fondo che la correzione del fondo fuori picco non è in grado di trattare. Inoltre, questa tecnica potente ma allo stesso tempo semplice da usare non richiede lo sviluppo di metodi, il che significa che non è necessario perdere tempo a individuare punti di correzione del fondo adeguati per tutti i campioni.

www.agilent.com/chem

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Stampato negli Stati Uniti, 15 novembre 2019
5991-48361TE