



Optické emisní spektrometry s indukčně buzeným plazmatem Agilent ICP-OES

## Korekce pozadí „Fitted“ (FBC)

Rychlá, přesná a plně automatická korekce pozadí ICP-OES



### Úvod

V ICP-OES se korekce pozadí (baseline) uplatňuje na celkový signál dané emisní čáry analytu.

Důvodem je fakt, že signál pozadí na dané emisní čáře je ovlivněn řadou faktorů. Některé z nich jsou stálé, zatímco jiné mohou způsobovat změny pozadí vzorek od vzorku.

Hlavní zdroj stálého pozadí v ICP-OES pochází z argonového plazmatu – tzv. „background continuum“. Jedná se o záření, které je rozloženo kontinuálně v celém rozsahu vlnových délek spektrometru. V oblasti 167 – 785 nm, což je rozsah běžně pokrývaný technikou ICP-OES, je signál pozadí v UV oblasti vlnových délek malý a postupně se zvyšuje s rostoucí vlnovou délkou. Dalším stálým zdrojem pozadí jsou tzv. temné proudy způsobující elektronický šum pocházející především z detektorů ICP-OES.

Pozadí spojené s elektronickým šumem je často korigováno před samotnou analýzou vzorků měřením signálu detektoru v momentě, kdy není vystaven emisnímu zdroji (argonovému plazmatu). Typ, konstrukce a celková kvalita optického systému také předurčí relativní pozadí daného ICP-OES systému. Velikost signálu pozadí pozorovaného při specifické vlnové délce je ovlivněna klíčovými parametry plazmatu, jako jsou konfigurace/výkon plazmatu, průtoky plazmového argonu, průtoky argonu zmlžovačem či pozorovací pozice (výška) plazmového výboje. Těmito parametry je též ovlivněna intenzita signálu emisní čáry analytu. A jelikož intenzita emisní čáry a pozadí v její těsné blízkosti přímo ovlivňují detekční limity analytu, je optimalizace parametrů plazmatu důležitá. Ten samý prvek však může mít v závislosti na zvolené vlnové délce odlišné optimální podmínky nastavení plazmatu. Například optimální podmínky pro měření hliníku na iontové emisní čáře 167 nm se budou lišit od těch, kterou jsou nejvhodnější pro dosažení nejnižšího možného detekčního limitu hliníku na atomové emisní čáře 396 nm. V momentě, kdy jsou parametry plazmatu nastaveny, je pozadí pocházející z argonového plazmatu celkem konstantní a korekce pozadí je obvykle snadná.



# HPST



Přítomnost vysoké koncentrace prvků ve vzorcích však přispívá k vyššímu pozadí a může korekci značně zkomplikovat. Jako hlavní projevy toho chování můžeme uvést:

- Rozptyl záření způsobený velmi intenzivními emisními čarami. Např. emisní čáry vápníku 393,366 nm a 396,847 nm.
- Elektron-iontové rekombinační efekty. Např. zvýšené hladiny Al na pozadí v oblasti 193–210 nm.
- Rozmývání emisních čar. Například emisní čára Ca (396,847 nm) na Al (396,152 nm) a emisní čára Al (220,467 nm) na Pb (220,353 nm) viz. Obr. 2b.
- Molekulární pásy. Například OH pásy z disociovaných molekul vody a molekulární pásy na bázi uhlíku z organických rozpouštědel

Tak jako se může lišit matrice vzorek od vzorku, stejně tak se může odlišovat i intenzita a struktura signálu pozadí. Tento fakt tak dává potřebu pokročilých, ale přesto snadných, rychlých a přesných korekcí pozadí, které budou nezávislé na matrici vzorku.

## Korekce pozadí „off-peak“

Korekce pozadí „off-peak“ je nejstarší metodou korekce pozadí v technice ICP-OES. V ideálním případě je pozadí v okolí píku analytu ploché a pro výpočet čisté intenzity signálu je dostačující změření jen jednoho bodu pozadí v okolí píku (Obr. 1). Rozdíly v úrovni intenzity signálu pozadí jednotlivých vzorků je též snadné zahrnout do kalkulace. Vhodný bod pro korekci pozadí je stanoven na základě skenu reprezentativního vzorku při přípravě metody.

V situacích, kdy je emisní čára analytu blízko širokého píku interferentu, majíc za následek sic téměř lineární, avšak vstoupající/klesající průběhu pozadí (Obr. 2a), je pro přesný odečet pozadí nezbytné stanovit dva odečtové body na úpatích píku analytu.

Pro složitější, různě zakřivené struktury pozadí v okolí píku analytu je však metoda „off-peak“ nevhodná a to díky vyšší míře nepřesnosti. Větší či menší odlišnost mezi jednotlivými vzorky z hlediska jejich prvkového složení též značně znesnadňují volbu vhodných bodů pro odečet pozadí, které by byly schopny pokrýt veškeré změny pozadí, které v průběhu sekvence můžeme pozorovat (Obr. 2b, 2c).

## Korekce pozadí „Fitted“

Kromě obvyklého způsobu korekce pozadí „off-peak“ nabízí ICP-OES Agilent 5800 a 5900 unikátní korekci pozadí „Fitted“ (Fitted Background Correction = FBC).

FBC je velmi účinná a snadno použitelná technika korekce pozadí, využívající pokročilé matematické algoritmy pro modelování průběhu signálu pozadí pod píkem analytu. FBC nejenže přináší přesné korekce pozadí pro jednoduché i složité struktury průběhu pozadových signálů, ale nevyžaduje ani žádný speciální vývoj metody. Stačí jen v softwaru zvolit korekci FBC a FBC udělá vše za Vás, bez ohledu na komplexnost matrice.

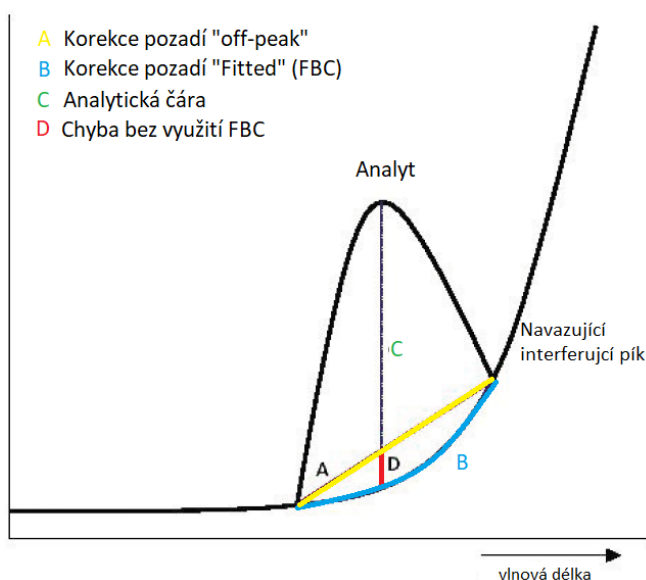
FBC pracuje při matematickém modelování naměřeného spektra s v základu s následujícími matematickými operacemi:

- Stanovení kompenzačních složek k vymodelování průběhu nestrukturovaného průběhu pozadí.
- Stanovení matematických složek určujících sklon úbočí prostorově vzdálených píků.

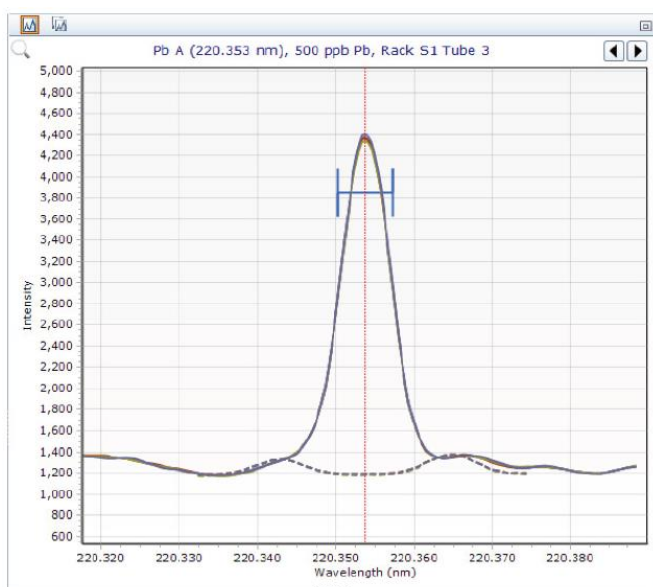


- Aplikace tří Gaussovských složek pro modelování:
  - a) píku analytu
  - b) jakéhokoliv potenciálního interferujícího píku na levé straně píku analytu
  - c) jakéhokoliv potenciálního interferujícího píku na pravé straně píku analytu.
- Iterační odhady šířky a pozic píků.
- Metodou nejmenší čtverců stanovení váhy jednotlivých kompenzačních složek, sklonů křídel píků a výšek píků.

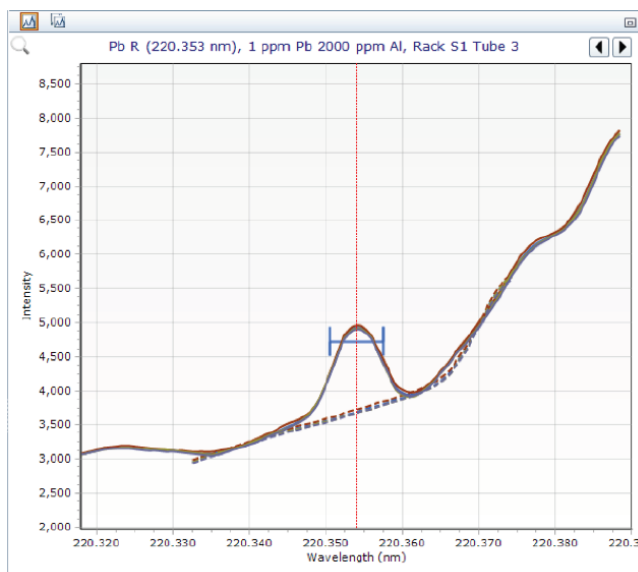
Jakmile je daný matematický model padnoucí pro daný záznam spektra, je matematický příspěvek signálu analytu z modelační rovnice automaticky vypuštěn a pro korekci pozadí zůstane čistý matematický model. Model FBC se aplikuje okamžitě po naměření píku analytu, což poskytuje rychlou, plně automatickou a přesnou korekci pozadí.



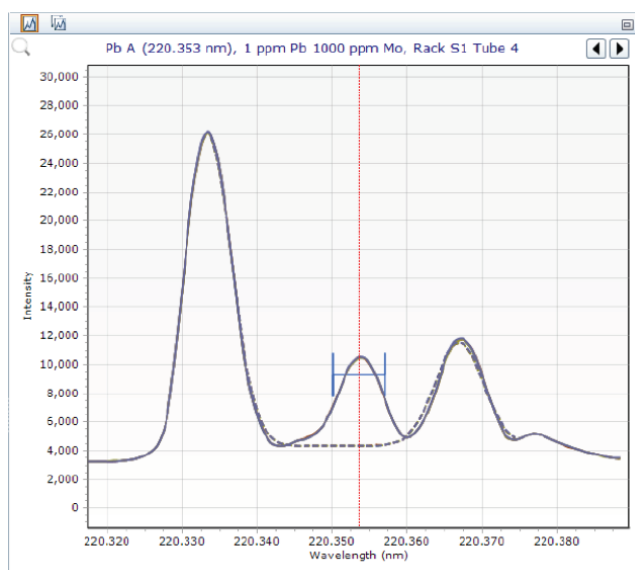
**Obr. 1:** Korekce pozadí „Fitted“ vypočítává skutečný průběh signálu pozadí za píkem analytu a zvyšuje tak přesnost korekce pozadí.



**Obr. 2a:** Emisní čára Pb 220.353 nm v demi vodě. Jednoduché spektrum pozadí – pro korekci pozadí je bez možné bez potíží použít buď metodu „off-peak“ nebo „Fitted“.



**Obr. 2b:** Emisní čára Pb 220.353 nm v roztoku s 2000 mg/l hliníku. Překryv pravého křídla píku Pb širokým píkem Al 220.467 nm vyústil ve vyšší a ještě zvlněný signál pozadí na Pb 220.353 nm. Díky FBC však došlo k účinné automatické korekci a eliminaci chyby měření.



**Obr. 2c:** Emisní čára Pb 220.353 nm v roztoku s 1000 mg/l molybdenu. V okolí interferujících emisních čar Mo je použití metody „off-peak“ téměř nemožné. To však není žádný problém pro unikátní metodu korekce pozadí „Fitted“ Agilent.

## Shrnutí

Funkce pro korekci pozadí „Fitted“ plně automaticky modeluje průběh signálu pozadí za píky analytu a eliminuje tak nutnost Vašeho odhadování korekčních bodů a to bez ohledu na to jak složitou matici právě analyzujete. FBC snadno proloží struktury pozadí tak, jak to metoda off-peak nikdy nedokáže. Tento velmi účinný a přesto extrémně uživatelský snadný nástroj pro korekci pozadí navíc nevyžaduje žádný speciální vývoj metod a to znamená, že s využitím FBC už nikdy nebudete muset ztrácet čas a energii hledáním vhodných bodů pro proložení křivky pozadí u všech Vašich vzorků.