

Corrección de fondos ajustada (FBC): corrección de fondos rápida, precisa y totalmente automatizada

Instrumentos ICP-OES Agilent 5800 y 5900



Introducción

Resulta habitual en la técnica ICP-OES aplicar la corrección del fondo (línea de base) en la señal total observada para la línea de emisión de un analito. Esto se debe a que muchos factores afectan a la señal de fondo a una longitud de onda específica. Algunos de ellos son constantes, mientras que otros pueden hacer que el fondo cambie de una muestra a otra.

Una importante fuente de fondo constante en ICP-OES se origina a partir del plasma de argón en lo que se conoce como el "continuo de fondo". El continuo de fondo es la radiación distribuida continuamente sobre el rango de longitud de onda de un espectrómetro. En el rango de longitud de onda de 167-785 nm, que es el que habitualmente se abarca en ICP-OES, la señal de fondo es reducida para las longitudes de onda UV más bajas y aumenta gradualmente cuando lo hace la longitud de onda. Otra forma de fondo es la "corriente oscura", que es la contribución de la señal de fondo que procede del detector ICP-OES. El fondo relacionado con la corriente oscura suele corregirse antes del análisis de la muestra midiendo la señal del detector cuando no está expuesto a la fuente de emisión (plasma de argón). El tipo, el diseño y la calidad global del sistema óptico también definirán el fondo relativo observado en un sistema ICP-OES en particular.

La magnitud de la señal de fondo observada a una longitud de onda específica se ve afectada por los principales parámetros del plasma, como su configuración, la potencia y los flujos de gas, el flujo de gas del nebulizador y la posición de visualización del plasma. La intensidad de la señal de la línea de emisión de un analito también se ve afectada por estos parámetros clave del plasma. Dado que la intensidad de una línea de emisión y el fondo adyacente afectan directamente al límite de detección de un analito, es importante la optimización de los parámetros del plasma. Un mismo elemento puede tener diferentes condiciones óptimas para el plasma en función de la longitud de onda seleccionada. Por ejemplo, las condiciones del plasma para la línea de emisión iónica a 167 nm del aluminio diferirá de las necesarias para la línea de emisión atómica a 396 si se persigue conseguir los límites de detección más bajos posibles. Una vez configurados los parámetros del plasma, el fondo del plasma de argón es bastante constante y la corrección del ruido de fondo es por lo general sencilla.

La presencia de elevadas concentraciones de elementos en las muestras contribuye al fondo y puede complicar enormemente la corrección. Entre los efectos se incluyen:

- Luz difusa procedente de líneas de emisión muy intensas. Por ejemplo, las líneas de emisión a 393,366 y 396,847 nm del calcio.
- Efectos de la recombinación de electrón-ion. Por ejemplo, los niveles de aluminio elevados en el fondo entre 193-210 nm.
- Ensanchamiento de la línea espectral. Por ejemplo, la línea de emisión a 396,847 del Ca sobre la línea a 396,152 del Al y la línea a 220,467 del Al sobre la línea a 220,353 nm del Pb.
- Bandas moleculares. Por ejemplo, las bandas de OH procedentes de moléculas de agua disociadas y las bandas moleculares basadas en carbono procedente de los disolventes orgánicos.

Dado que la matriz puede variar de una muestra a otra, también puede hacerlo la señal de fondo tanto en intensidad como en estructura. Este desafío de la aplicación ha creado la necesidad de un medio de corrección del ruido que sea sofisticado, pero sencillo, rápido y preciso, independiente de la matriz de la muestra.

Corrección del ruido de fondo fuera del pico

La corrección del ruido de fondo fuera del pico (OPBC) es la forma más antigua de corrección del ruido usada en ICP-OES. En el caso más sencillo, el continuo de fondo adyacente al pico del analito es plano y la medida de un solo punto de fondo es suficiente para calcular la intensidad de la red. También se puede registrar fácilmente la variación entre muestras en el nivel del fondo. Se determina un punto de corrección del ruido de fondo adecuado analizando una muestra representativa durante el desarrollo del método.

En aquellas situaciones en las que la línea de emisión del analito se encuentra próxima a un interferente ensanchado, lo que origina un fondo lineal pero en pendiente, son necesarios dos puntos medidos a ambos lados del pico del analito para una determinación precisa del fondo.

Para estructuras de ruido de fondo curvadas o más complejas que estén adyacentes al pico del analito, la OPBC no se puede usar debido al aumento de la imprecisión. La variación entre muestras de los elementos de la matriz también hace extremadamente difícil encontrar puntos de fondo adecuados que puedan tener en cuenta todas las variaciones de fondo que puedan observarse durante un análisis.

Corrección de fondos "ajustada"

Además de la OPBC, los sistemas ICP-OES Agilent 5800 y 5900 ofrecen la exclusiva corrección de fondos ajustada (FBC). La FBC es una técnica potente, aunque sencilla de usar, para la corrección del ruido de fondo, que emplea un sofisticado algoritmo matemático para crear un modelo de la señal de ruido de fondo debajo del pico del analito. La FBC no solo proporciona una corrección precisa tanto de las estructuras de ruido de fondo simples como complejas, sino que no precisa el desarrollo de métodos. Solo tendrá que configurarlo y olvidarse: la FBC se encargará del resto, independientemente de cuál sea la matriz de la muestra.

La FBC funciona modelando matemáticamente el espectro medido:

1. Determinando el componente de desplazamiento para modelar el continuo de fondo sin estructurar.
2. Determinando el componente de pendiente para modelar las alas de los picos distantes.
3. Aplicando tres componentes de picos gaussianos para modelar:
 - a. el pico del analito
 - b. cualquier potencial pico interferente a la izquierda del pico del analito
 - c. cualquier potencial pico interferente a la derecha del pico del analito
4. Usando un procedimiento iterativo para estimar la anchura y la posición de los picos.
5. Usando un método de mínimos cuadrados para determinar la magnitud del desplazamiento, la pendiente y las alturas de los picos.

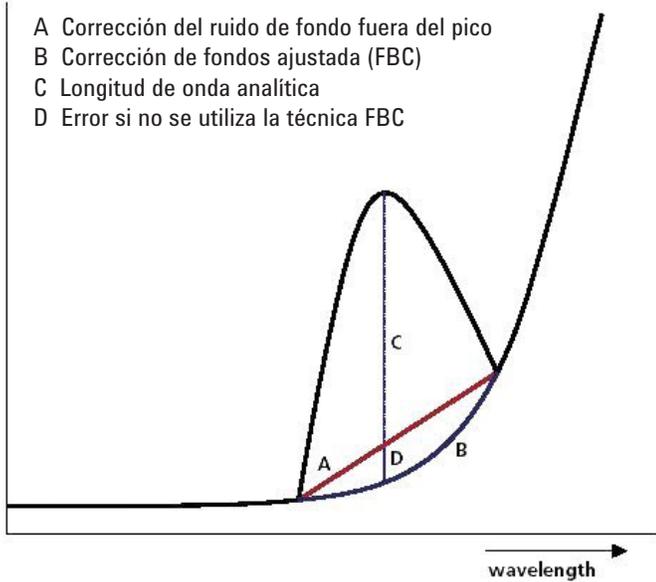


Figura 1. La corrección de fondos ajustada calcula la señal real de ruido de fondo, lo que mejora la precisión.

Una vez ajustado el modelo, el componente del pico del analito se elimina de la ecuación, dejando solo el modelo para el fondo. La FBC se aplica simultáneamente tras la medida del pico del analito, lo que proporciona una corrección del ruido de fondo rápida y precisa.

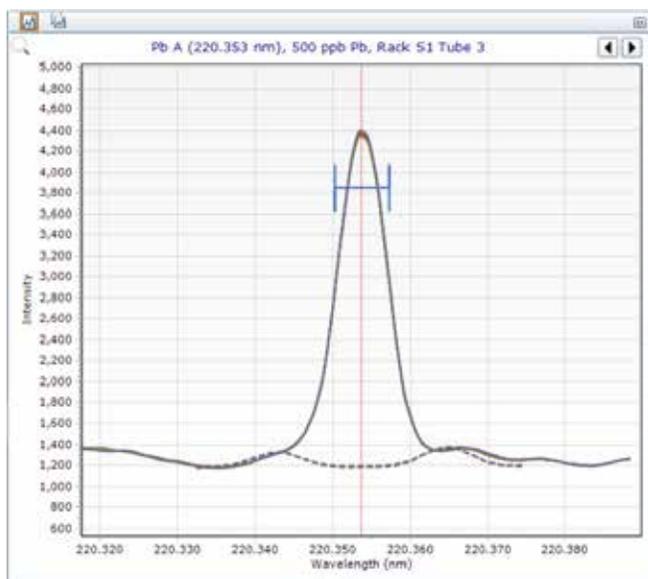


Figura 2a. Línea de emisión a 220,353 nm del Pb en agua desionizada. Espectro con fondo sencillo en el que se pueden usar tanto la OPBC como la FBC.

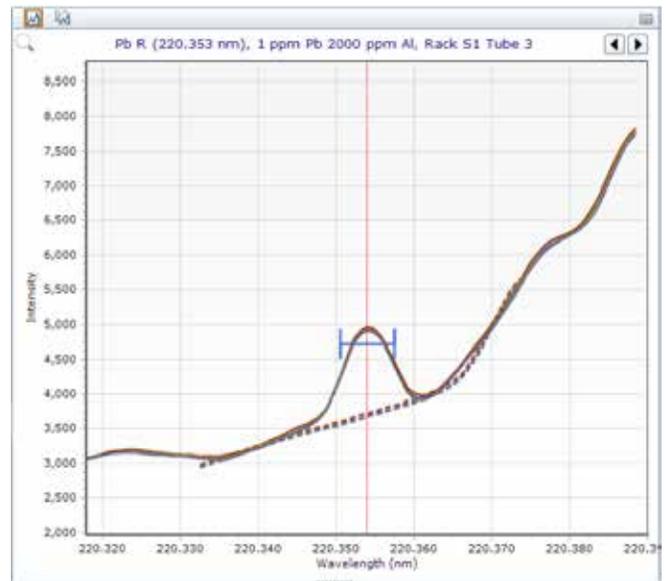


Figura 2b. Línea de emisión a 220,353 nm del Pb en 2.000 mg/l de aluminio. La superposición de las alas debido al ensanchamiento de la línea espectral a 220,467 del Al ha provocado una señal de fondo más alta, con un perfil curvo en la línea a 220,353 del Pb, que FBC corrige sin problemas.

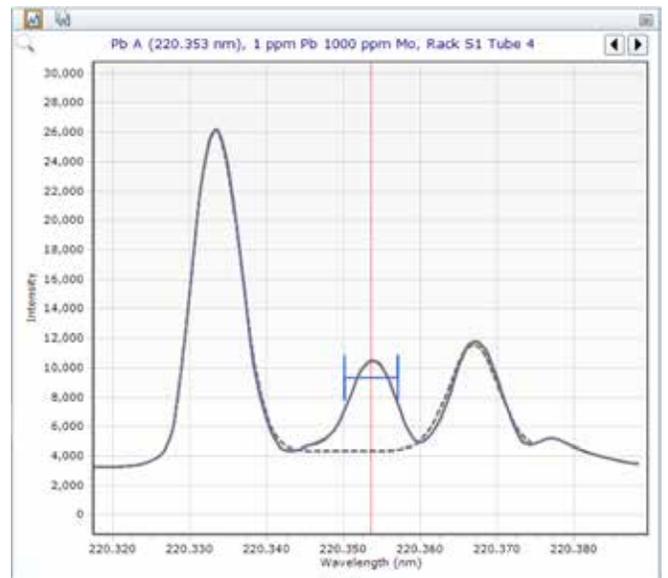


Figura 2c. Línea de emisión a 220,353 nm del Pb en 1.000 mg/l de molibdeno. Las líneas de emisión interferentes próximas de Mo impiden prácticamente el uso de OPBC. De nuevo, no hay problema para el algoritmo de corrección de fondos ajustada de Agilent.

Resumen

La corrección de fondos ajustada evita las conjeturas para la corrección del ruido de fondo. Independientemente de cuál sea el desafío de su muestra, la FBC se adapta con facilidad a las estructuras de fondo de un modo que no consigue la corrección del ruido de fondo fuera del pico. Esta técnica, potente pero sencilla de usar, también tiene la ventaja de que no precisa el desarrollo de métodos, por lo que ya no tendrá que dedicar tiempo a tratar de encontrar puntos de corrección del ruido de fondo adecuados para todas las muestras.

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impreso en EE. UU., 15 de noviembre de 2019
5991-4836ES