



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 312 303 6

(22) 20.01.88

(44) 31.05.89

(71) VEB Carl Zeiss JENA, Carl-Zeiss-Straße 1, Jena, 6900, DD

(72) Mohr, Joachim, Dipl.-Phys.; Kerstan, Felix, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys., DD

(54) Verfahren und Anordnung zur Untergrundkompensation in der Stoffanalytik

(55) Untergrundkompensation, Stoffanalytik, Bruttoanalytischesignal, thermisch, Atomisierung, athermisch, Strahlungsanregung, Messung

(57) Bei einer Untergrundkompensation in der Stoffanalytik wird vom Wert eines Bruttoanalytischesignals, das nach thermischer Atomisierung eines Analytrestes durch athermische Strahlungsanregung erzeugt wird, der Wert des Untergrundsignals abgetrennt. Dazu erfolgt die thermische Atomisierung portionsweise durch stufenweises Aufheizen und jede Stufe ist in einen ersten Abschnitt zur Messung des Bruttoanalytischesignals und einen zweiten Abschnitt zur Messung des Untergrundsignals geteilt. Dadurch werden Verfälschungen des Untergrundsignals weitgehend ausgeschlossen. Fig. 2

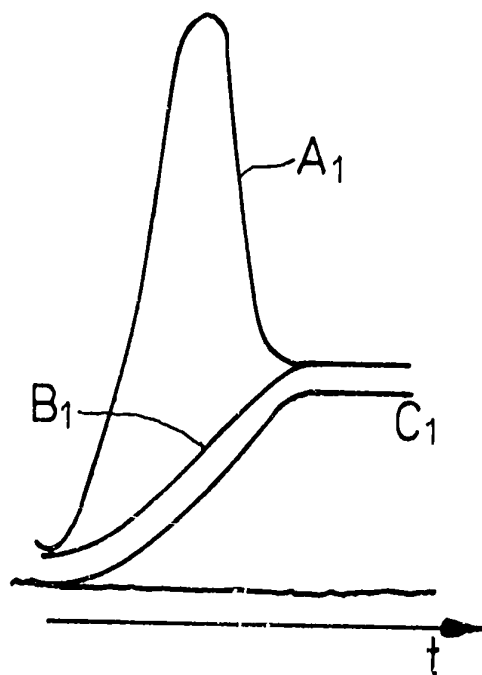


Fig. 2

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Untergrundkompensation in der Stoffanalytik, bei dem vom Wert eines Bruttoanalytsignals, das nach thermischer Atomisierung eines Analytrestes durch athermische Strahlungsanregung erzeugt wird, der Wert eines Untergrundsignals abgetrennt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß die thermische Atomisierung portionsweise durch stufenweises Aufheizen erfolgt und jede Stufe in einen ersten Abschnitt zur Messung des Bruttoanalytsignals und einen zweiten Abschnitt zur Messung des Untergrundsignals geteilt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der erste Abschnitt durch eine Heizrampe bestimmt ist, die Bruttoanalytsignale erzeugt, deren Größe mindestens dem doppelten Betrag der Standardabweichung des Untergrundrauschens entspricht und der zweite Abschnitt als Temperaturhaltephase ohne Atomisierung ausgebildet ist, und daß zur Messung der Signale in beiden Abschnitten gleiche Meßzeiten vorgesehen sind, die mindestens der Halbwertsbreite des Bruttoanalytsignals entsprechen.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß in jedem Abschnitt eine impulsförmige Hohlkatodenladung wirksam ist, deren Impulsdauer mindestens der Dauer des Analytdampfausstoßes entspricht.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß mit den Heißstufen der zur Hohlkatodenentladung notwendige Gasdruck synchron erhöht wird und beim Übergang von der kalten zur bogenähnlichen Hohlkatodenentladung eine sprunghafte Erhöhung erfolgt.
5. Anordnung zur Untergrundkompensation in der Stoffanalytik bei der eine Einheit zur thermischen Atomisierung und athermischen Anregung sowohl mit Steuereinheiten zur Temperaturregelung, Hohlkatodenentladung und Gasdruckregelung als auch über dispergierende optische Mittel mit Detektionsmitteln verbunden ist, deren Ausgangssignale an einen steuerbaren Integrator angelegt sind, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Taktgenerator sowohl mit der Steuereinheit zur Hohlkatodenentladung sowohl mit der Steuereinheit zur Hohlkatodenentladung und dem Integrator zu dessen Freigabesteuerung als auch über einen Frequenzteiler zur Halbierung der Taktfrequenz mit den Steuereinheiten zur Temperatur- und Gasdruckregelung und mit der Vorzeichensteuerung des Integrators verbunden ist.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Untergrundkompensation in der Stoffanalytik, bei dem vom Wert eines Bruttoanalytsignals, das nach thermischer Atomisierung eines Analytrestes durch athermische Anregung erzeugt wird, der Wert des Untergrundsignals abgetrennt wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die optische Atomspektroskopie mit elektrothermischer Atomisierung hat den Vorteil, daß mit geringem Probeneinsatz (im µl-Bereich) eine hohe absolute und relative Nachweisempfindlichkeit für die meisten chemischen Elemente erreichbar ist. Durch eine entsprechende Steuerung der elektrischen Leistung und somit der Temperatur des Atomisators gelingt eine weitestgehende Abtrennung von Matrixbestandteilen, die bei der Atomisierung und Messung der eigentlich interessierenden Atombestandteile (Analytrest) stören. Vollständig beseitigen läßt sich dieser Einfluß jedoch nicht.

Das gilt auch für ein Verfahren, das in Fig. 1 und in Fig. 2 dargestellt ist, und für das eine technische Lösung gemäß DD-WP 143178 oder DE-OS 3600943 eingesetzt wird, wobei ein Analytrest nach einer elektrothermischen Atomisierung a, durch eine i. a. vor der Atomisierung bereits gezündete und stabil brennende Hohlkatodenentladung b, angeregt wird. Ein Meßintervall c, erstreckt sich auf den gesamten Prozeß. Den entstehenden Analytsignalen A₁ sind als störender Untergrund der der Hohlkatodenentladung B₁, das Kontinuum der Atomisatorrohrwand C₁ und das Rauschen der Nachweiselektronik sowie Fremdlicht D₁ überlagert. Um einen derartigen und den bereits genannten störenden Untergrund zu eliminieren, ist es bekannt, in schneller Folge abwechselnd auf der Atomemissionslinie und einer oder mehreren benachbarten Wellenlängen eine Signalmessung durchzuführen und anschließend die Differenz der Signale zu bilden.

Ein analoges Verfahren in der Atomabsorptionsspektroskopie sieht eine abwechselnde Messung der schmalbandigen Extinktion auf der Atomlinie und eine breitbandige Messung der Untergrundextinktion vor. Durch Differenzbildung wird der Einfluß der Untergrundabsorption kompensiert.

Weitere bekannte Verfahren benutzen eine modulierte Zeemann-Aufspaltung in der Strahlungsquelle oder im Probenraum mit anschließender Differenzsignalbildung.

Von Nachteil, insbesondere bei der Variante für die Emissionsspektroskopie ist es, daß außer Signalverlusten beim Ausblenden der Spektrallinie neben dieser liegende Spektrallinien den Untergrundwert verfälschen können. Für eine simultane Mehrelementanalyse ist es bei diesem Verfahren außerdem von Nachteil, daß eine Wellenlängenverschiebung von der Dicke und der Brechzahl einer verwendeten schwenkbaren Platte und von der reziproken linearen Dispersion in der betreffenden Spektralordnung, in der die Nachweislinien liegen, abhängig ist.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, mit geringem Aufwand ein hohes Nachweisvermögen und eine hohe Richtigkeit der Meßergebnisse zu gewährleisten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe besteht darin, bei Vermeidung von Probendampfverlusten eine Untergrundkompensation zu gewährleisten, bei der die Messung des Analytsignals und des Untergrundsignals bei der gleichen Wellenlänge erfolgt und Verfälschungen des Untergrundsignals weitgehend ausgeschlossen werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Untergrundkompensation in der Stoffanalytik gelöst, bei dem vom Wert eines Bruttoanalytsignals, das nach thermischer Verdampfung eines Analytrestes durch athermische Strahlungsanregung erzeugt wird, der Wert eines Untergrundsignals abgetrennt wird, indem die Atomisierung portionsweise durch stufenweises Aufheizen erfolgt, und jede Stufe in einen ersten Abschnitt zur Messung des Bruttoanalytsignals und einen zweiten Abschnitt zur Messung des Untergrundsignals geteilt ist.

Der erste Abschnitt ist durch eine Heizrampe bestimmt, die Bruttoanalytsignale erzeugt, deren Größe mindestens dem doppelten Betrag der Standardabweichung des Untergrundrauschens entspricht. Der zweite Abschnitt ist als Temperaturhaltephase ohne Atomisierung ausgebildet. Zur Messung der Signale in beiden Abschnitten sind gleiche Meßzeiten vorgesehen, die mindestens der Halbwertsbreite des Bruttoanalytsignals entsprechen.

Das stufenweise Aufheizen gewährleistet eine effektive Nutzung bzw. Strahlungsanregung der durch die Atomisierung entstehenden Atomdampf Wolken der Analytkomponenten, da kein Überangebot an die Hohlkatodenentladung störenden Neutralteilchen auftritt, was bei simultaner Mehrelementanalyse oder hohen Alkaligehalten der Fall sein kann.

Vorteilhaft ist es, wenn in jedem Abschnitt eine impulsförmige Hohlkatodenentladung wirksam ist, deren Impulsdauer mindestens der Dauer des bei der Atomisierung auftretenden Analyt-dampfstoßes entspricht.

Außerdem ist von Vorteil, wenn mit den Heizstufen der zur Hohlkatodenentladung notwendige Gasdruck synchron erhöht wird und beim Übergang von der kalten zur bogenähnlichen Hohlkatodenentladung eine sprunghafte Erhöhung erfolgt.

Durch das periodische Zünden der Hohlkatodenentladung werden Spektrallinien mit höherem Anregungspotential effektiver angeregt. Dadurch und durch die stufenweise Erhöhung des Gasdruckes wird es außerdem möglich, einen Gasaustausch, durchzuführen, während die Hohlkatodenentladung nicht brennt und gasstoppähnliche Bedingungen im Zeitraum der Hohlkatodenentladung zu gewährleisten, wodurch die Atomdampf Wolken besser am Entstehungsort gehalten werden können.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem eine Anordnung zur Durchführung des Verfahrens, bei der eine Einheit zur thermischen Atomisierung und athermischen Anregung sowohl mit Steuereinheiten zur Temperaturregelung, Hohlkatodenentladung und Gasdruckregelung als auch über dispergierende optische Mittel mit Detektionsmitteln verbunden ist, deren Ausgangssignale an einen steuerbaren Integrator angelegt sind. Ein Taktgenerator ist sowohl mit der Steuereinheit zur Hohlkatodenentladung und dem Integrator zu dessen Funktionssteuerung als auch über einen Frequenzteiler zur Halbierung der Taktfrequenz mit den Steuereinheiten zur Temperatur- und Gasdruckregelung und mit der Vorzeichensteuerung des Integrators verbunden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend anhand der schematischen Zeichnung näher erläutert werden. Es zeigen:

Fig. 3: Kurvenverläufe, die die Hohlkatodenanregung b_2 als impulsförmigen Betrieb charakterisieren

Fig. 4: die in den Stufen auftretenden Signale

Fig. 5: ein Blockschaltbild einer Anordnung zur Realisierung des beschriebenen Verfahrens

Mit einer stufenweisen Erhöhung der Atomisatortemperatur a_1 ist in jeder Stufe in einem ersten Abschnitt 1 ein Verdampfen eines Teils des Analytrestes verbunden und durch die Anregung b_2 wird ein Bruttoanalytsignal erzeugt, das aus dem Nettoanalytsignal A_2 und dem Untergrundsignal besteht. Die Bestandteile des Untergrundsignals werden durch den Entladungsuntergrund der Hohlkatodenentladung B_2 , das Kontinuum der Atomisatorrohrwandung C_2 und das Rauschen der Nachweiselektronik bzw. das Fremdlicht D_2 gebildet. Ein zweiter sich anschließender Abschnitt 2 ist bestimmt durch eine Temperaturhaltephase, in der das Nettoanalytsignal A_2 abgeklungen ist bzw. sich nicht mehr aus dem Untergrundrauschen abhebt. Synchron zu den Abschnitten sind Messungen in gleichen Meßintervallen c_2 vorgesehen, die mindestens der Halbwertsbreite der Bruttoanalytsignale entsprechen und die aus dem ersten Abschnitt einen Wert $(A_2 + B_2 + C_2 + D_2)_n$ und aus dem zweiten Abschnitt einen Wert für $(B_2 + C_2 + D_2)_n$ ermitteln, wobei n die Bezeichnung der Stufe ist. Eine nachfolgende Differenzbildung dieser Werte und eine Summierung über alle n bildet den Wert des vollständigen Nettoanalytsignals.

Die Hohlkatodenentladung und der Gasdruck können entweder in bekannter Weise ständig eingeschaltet bzw. konstant gehalten werden oder aber dem stufenweisen Aufheizen angepaßt sein. Bei letzterer Verfahrensweise ist in jedem der beiden Abschnitte 1 und 2 eine impulsförmige Hohlkatodenentladung als Anregung b_2 wirksam und der für die Hohlkatodenentladung notwendige Gasdruck wird im Takt mit den Heizstufen erhöht. Beim Übergang von der kalten zur bogenähnlichen Hohlkatodenentladung erfolgt die Erhöhung sprunghaft.

Zur Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach Fig. 5 durch einen Taktgenerator 1 die Hohlkatodenentladung über eine Steuereinheit 2 mit einem ersten Takt gesteuert. Gleichzeitig wird der vom Taktgenerator 1 ausgegebene erste Takt in seiner Frequenz von einem Frequenzteiler 3 in einem Verhältnis 1:2 geteilt, so daß ein zweiter Takt entsteht, der an einer Temperatursteuerung 4 für eine Atomisierungs- und Anregungseinheit 5 anliegt. Nur in der aktiven Phase des zweiten Taktes wird an das in der Atomisierungs- und Anregungseinheit 5 befindliche Atomisatorrohr eine Heizspannung angelegt, so daß sich dessen Temperatur erhöht. In der leistungslosen Aus-Phase des zweiten Taktes, die die Temperaturhaltephase bestimmt, in der jedoch die Temperatur auch geringfügig abfallen kann, erfolgt keine Atomisierung. Damit wird das stufenweise Aufheizen und folglich die portionsweise Atomisierung des Analyten erreicht. Eine mit der Atomisierungs- und Anregungseinheit 5 verbundene Gassteuerung 8 ist ebenfalls mit dem zweiten Takt beaufschlagt.

Das optische Ausgangssignal der Atomisierungs- und Anregungseinheit 5 durchläuft ein dispergierendes optisches System (nicht dargestellt) und gelangt auf Detektionsmittel 6, deren elektrisches Ausgangssignal an einem steuerbaren Integrator 7 anliegt. Zur Freigabe des Integrators 7 liegt an dessen Eingang der erste Takt des Taktgenerators 1 an, so daß nur während der Brenndauer der Hohlkatodenentladung das Signal integriert wird. Das Vorzeichen der Integration wird vom zweiten Takt gesteuert. Dadurch wird vom Wert des Bruttoanalytsignals $(A_2 + B_2 + C_2 + D_2)_n$ der Wert des Untergrundsignals $(B_2 + C_2 + D_2)_n$ subtrahiert und das Nettoanalytsignal A_2 erzeugt. Der erste Takt wird günstigerweise netzsynchron gesteuert, so daß der zweite Takt eine oder mehrere volle Taktperioden umfaßt. Dadurch wird der Transformator für die Heizspannung von Gleichspannungsanteilen entlastet.

Der steuerbare Integrator 7 läßt sich mit wenig Aufwand realisieren, wenn den Detektormitteln 6 ein Strom- bzw. Spannungsfrequenzwandler und ein steuerbarer Vor- und Rückwärtszähler, dessen Freigabe durch den ersten Takt und die Zählrichtung durch den zweiten Takt gesteuert wird, nachgeschaltet ist.

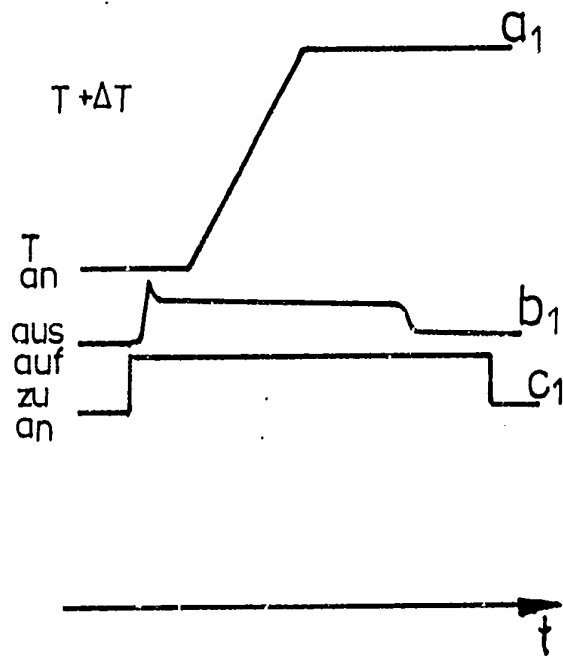


Fig. 1

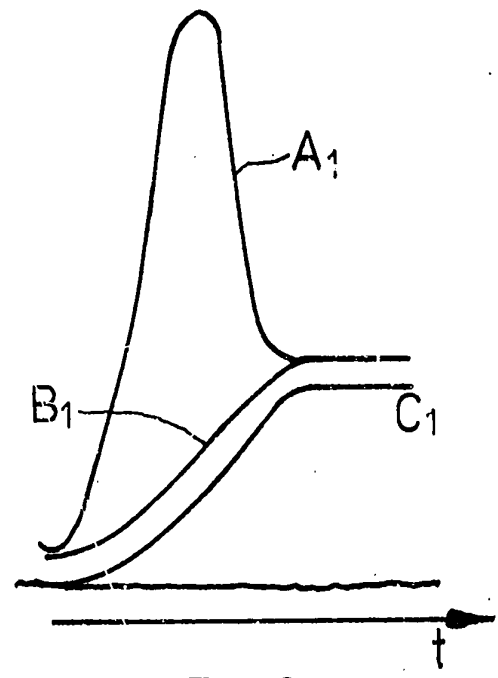


Fig. 2

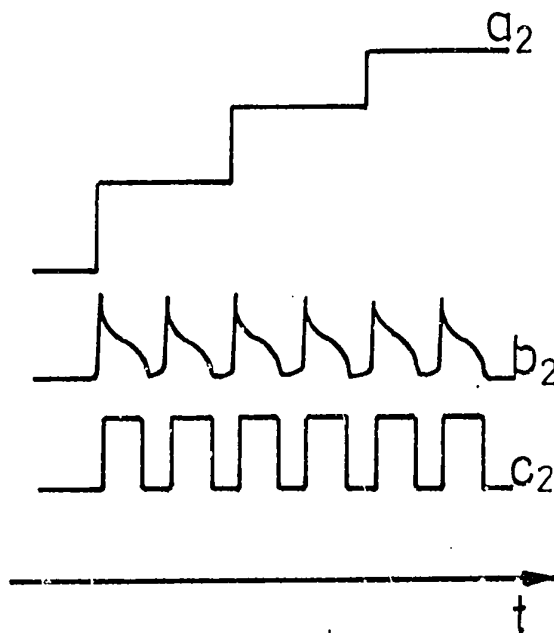


Fig. 3

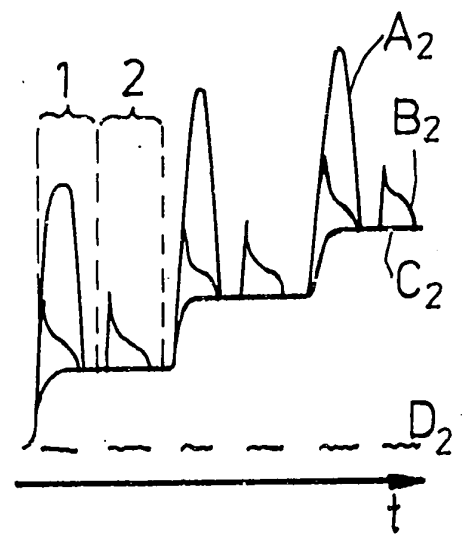


Fig. 4

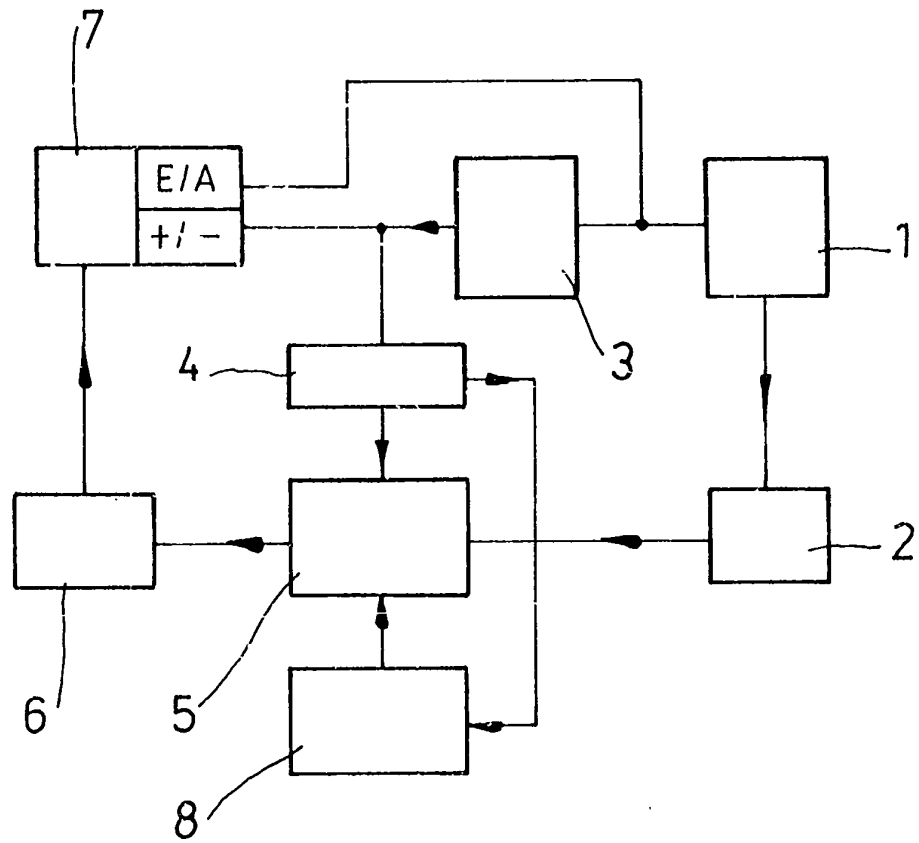


Fig. 5