

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent
aufrechterhalten
nach § 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENTSCHRIFT**
(11) **DD 264 512 B5**

(51) Int. Cl.⁵: **G 01 J 3/00**
G 01 N 21/67

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD G 01 J / 306 719 7	07.09.87	01.02.89	15.07.93

(30) Unionspriorität:
—

(72) Erfinder: Mohr, Joachim, Dipl.-Phys., 07747 Jena, DE; Gerecke, Holger, 39646 Oebisfelde, DE
(73) Patentinhaber: Carl Zeiss JENA GmbH, Zentralbereich Entwicklungsdienste - Patentabt., Tatzendpromenade 1a,
PSF 125, 07745 Jena, DE

(54) **Verfahren zur simultanen Mehrelementanalyse**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-OS 360 094 3 A 1

Patentanspruch:

1. Verfahren zur simultanen Mehrelementanalyse, bei dem der Analyt nach einer thermischen Verdampfung im gleichen Volumen durch eine Hohlkatodenentladung athermisch angeregt wird und die im wesentlichen in zwei Abschnitte geteilte athermische Anregung der nachzuweisenden Elemente durch Entladungsbedingungen bestimmt ist, **gekennzeichnet dadurch**, daß jedem der beiden Abschnitte Entladungsdruckbereiche zugeordnet sind, in denen mit der Atomisierungstemperatur der Druck stetig steigt und der Übergang von einem zum anderen Bereich mit einer Druckänderungsrate von mindestens 40 Pa/K sprunghaft erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zusätzlich zur Entladungsdruckänderung mit steigender Atomisierungstemperatur ein im wesentlichen konstanter Anstieg der Entladestromstärke sowohl in beiden Abschnitten als auch beim Übergang von einem zum anderen erfolgt.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur simultanen Mehrelementanalyse, bei dem der Analyt nach einer thermischen Verdampfung im gleichen Volumen durch eine Hohlkatodenentladung athermisch angeregt wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Nach der in der DE-OS 3600943 beschriebenen technischen Lösung ist es bisher üblich, während des Atomisierungs- und Anregungsschrittes im Analysenzyklus den Entladungsdruck und die Entladungsstromstärke abgestimmt auf das nachzuweisende Element zu optimieren und konstant zu halten. Für eine simultane Mehrelementanalyse ist diese Methode noch zulässig für Analytkomponenten, bei denen bei annähernd gleichen Temperaturen die Atomisierung einsetzt bzw. vollständig abläuft. Solche Elemente sind z. B. Mn, Cr, Fe, Co. Eine andere Gruppe bilden Cd, Zn, Pb, Au, Ag. Sollen Analyten untersucht werden, die Elemente aus beiden Gruppen oder auch weitere Elemente enthalten, so ist mit konstanten Parametern Entladungsdruck und Entladungsstromstärke innerhalb desselben Analysenzyklus kein befriedigendes Analyseergebnis für alle nachzuweisenden Elemente zu erhalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Erhöhung des Nachweisvermögens und der Reproduzierbarkeit für eine gestiegene Anzahl von in einem Analysenzyklus nachweisbaren Elementen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Elemente mit voneinander verschiedenen Atomisierungs- und Anregungsbedingungen in einem Analysenzyklus für ein verwertbares Analysensignal ausreichend zur Strahlung anzuregen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur simultanen Mehrelementanalyse gelöst, bei dem der Analyt nach einer thermischen Verdampfung im gleichen Volumen durch eine Hohlkatodenentladung athermisch angeregt wird und die im wesentlichen in zwei Abschnitte geteilte athermische Anregung der nachzuweisenden Elemente durch Entladungsbedingungen bestimmt ist, in dem jedem der beiden Abschnitte Entladungsdruckbereiche zugeordnet sind, in denen mit der Atomisierungstemperatur der Druck stetig steigt und der Übergang von einem zum anderen Bereich mit einer Druckänderungsrate von mindestens 40 Pa/K sprunghaft erfolgt. Vorteilhaft ist es, wenn die Entladungsstromstärke sowohl in beiden Abschnitten als auch beim Übergang von einem zum anderen mit steigender Atomisierungstemperatur einen im wesentlichen konstanten Anstieg erfährt.

Ausführungsbeispiel

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

Fig. 1: eine Anordnung zur Realisierung des beschriebenen Verfahrens.

Fig. 2: den Entladungsdruck und die Entladungsstromstärke in Abhängigkeit von der Temperatur des Verdampfungsrohres.

Die in der Fig. 1 dargestellte Anordnung besteht aus einem von außen versorgten FANES Furnace Atomic Nonthermal Excitation Spectrometry-Meßkopf, der in einem Gasentladungsgefäß 1 ein Verdampfungsrohr 2 und mindestens eine Anode 3 enthält und der an seinen Stirnseiten durch Fenster 4 verschlossen ist. Das in wassergekühlten Elektroden 5, 6 gehaltene Verdampfungsrohr 2 ist sowohl mit einer Heizstromquelle 7 als auch als Katode wie die Anode 2 mit einer Versorgung zur Hohlkatodenentladung 8 verbunden. Von Pipettieröffnungen 9, 10 ist mindestens 9 durch einen Deckel 11 verschließbar. In der Nähe der Stirnseiten des Verdampfungsrohres 2 sind jeweils ein Gaszuleitungskanal 12 und ein Gasableitungskanal 13 vorgesehen. Mindestens ein Gaszuleitungskanal 14 mündet in einen das Verdampfungsrohr 2 umgebenden Raum 15. Während die Gasableitungskanäle 13 über ein Magnetventil MV_P mit einer Pumpe 16 verbunden sind, sind die Gaszuleitungskanäle 12 und 14 über zwei voneinander getrennte Versorgungsstrecken 17, 18 mit einer Gasversorgung 19 verbunden. Jede der Strecken 17, 18 besitzt ein Gasdruck-Reduzierventil 20, 21 und ein einstellbares Nadelventil 22, 23. In der Strecke 17 ist dem Nadelventil 22 direkt ein Magnetventil MV_K nachgeschaltet. In der Strecke 18 ist zwischen dem Nadelventil 23 und ein Magnetventil MV_H ein Gasreservoir 24 geschaltet. Das Nadelventil 22 ist mit dem Stellglied SG_K , das Nadelventil 23 mit dem Stellglied SG_H verkoppelt und beide Stellglieder sowie die Magnetventile MV_K und MV_H sind mit einer Steuereinheit 25 verbunden. Die Steuereinheit 25 ist außerdem mit der Versorgung der Hohlkatodenentladung 8, der Heizstromquelle 7 und dem Magnetventil MV_P gekoppelt.

Nach thermischer Vorbehandlung der Probe in einem Trocknungsschritt und einem Veraschungsschritt schließt sich die Entladungsvorbereitung und die Atomisierung und Anregung des zu untersuchenden Analyten an. Die Temperatur T_{At} des Verdampfungsrohres 2 wird über die Steuereinheit 25 als RAMP-Verlauf, die Entladungsstromstärke I_{HKE} als Funktion F_1 der Atomisierungstemperatur T_{At} und der Entladungsgasdruck als Funktion F_{2K} bzw. der sogenannten „kalten“ Hohlkatodenentladung, die als erster Abschnitt bis zum Beginn der „heißen“ Hohlkatodenentladung reicht, bei der eine verstärkte thermische Elektronenemission eintritt. F_{2H} ist für den zweiten Abschnitt beschreibend. Die Steuerung der Funktionselemente und die Änderung der Parameter während der Atomisierungs- und Anregungsphase verdeutlicht das in der Tabelle dargestellte Zeitablaufschemata. Es bedeuten:

T_{evak}	=	Temperatur bei der Evakuierung des Meßkopfes
T_{app}	=	Appearance-Temperatur (Beginn der Atomisierung)
T_{opt}	=	optimale Atomisierungstemperatur
P_{Ar}	=	Argon-Gasdruck
P_{Anal}	=	Gasdruck während der Analyse
P_{zund}	=	Gasdruck beim Zünden der Hohlkatodenentladung
P_{evak}	=	minimaler Druck im Meßkopf beim Evakuieren
HKE	=	Hohlkatodenentladung

Die gestrichelte Linie zur Funktion des Magnetventils MV_P verdeutlicht einen möglichen Pumpstopp während der Atomisierung und Anregung.

Mit der gesteuerten Funktion der Magnetventile MV_P , MV_K und MV_H wird der in Fig. 2 dargestellte Entladungsdruckverlauf erzeugt. Die in der Versorgung der Hohlkatodenentladung 8 erzeugte Entladungsstromstärke I_{HKE} wird über die Steuereinheit geregelt.

Während die Entladungsstromstärke im wesentlichen einen konstanten Anstieg besitzt, ist der Entladungsdruck-Verlauf P_{HKE} nach einem Abschnitt A (Zünden der Hohlkatodenentladung) in Abschnitte B, C und D gegliedert, wobei B dem Abschnitt der „kalten“ Hohlkatodenentladung und D dem Abschnitt der „heißen“ Hohlkatodenentladung zugeordnet ist. C stellt einen Übergangsbereich dar, in dem ein steiler, sprunghafter Anstieg des Druckes von mindestens 40 Pa/K notwendig ist. Dem schnellen Erreichen des Druckniveaus der „heißen“ Hohlkatodenentladung dient das zusätzliche Gasreservoir 24 in der Strecke 18.

Der dargestellte Kurvenverlauf gilt für Argon als Entladungsgas, gemessen an der Pipettieröffnung 9.

Das beschriebene Verfahren der Änderung von Entladungsdruck und Entladungsstromstärke mit der Atomisierungstemperatur zur Strahlungsanregung einer Vielzahl von Elementen in einem Analysenzyklus ist natürlich nicht einzig an die beschriebene Anordnung gebunden.

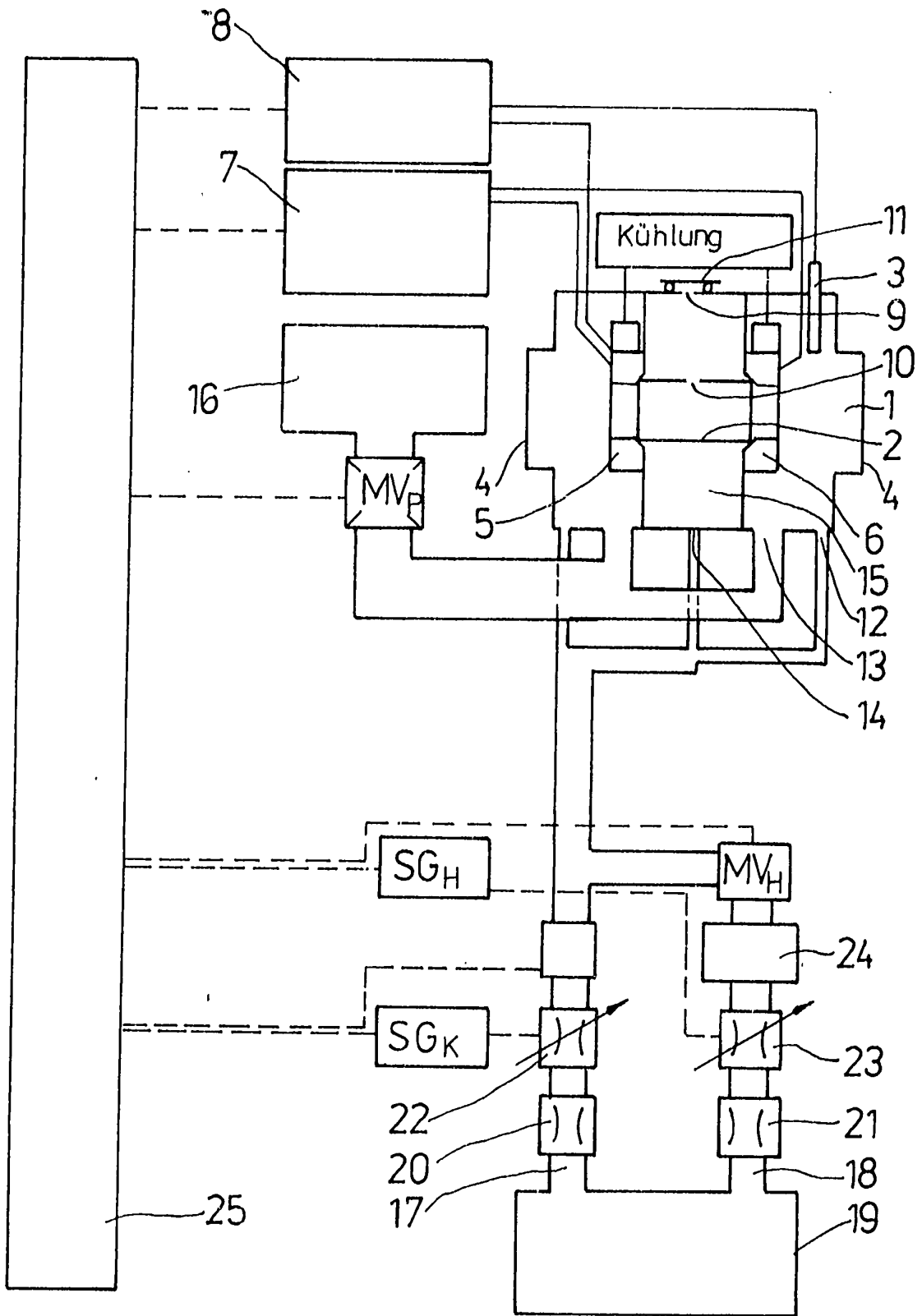


Fig. 1

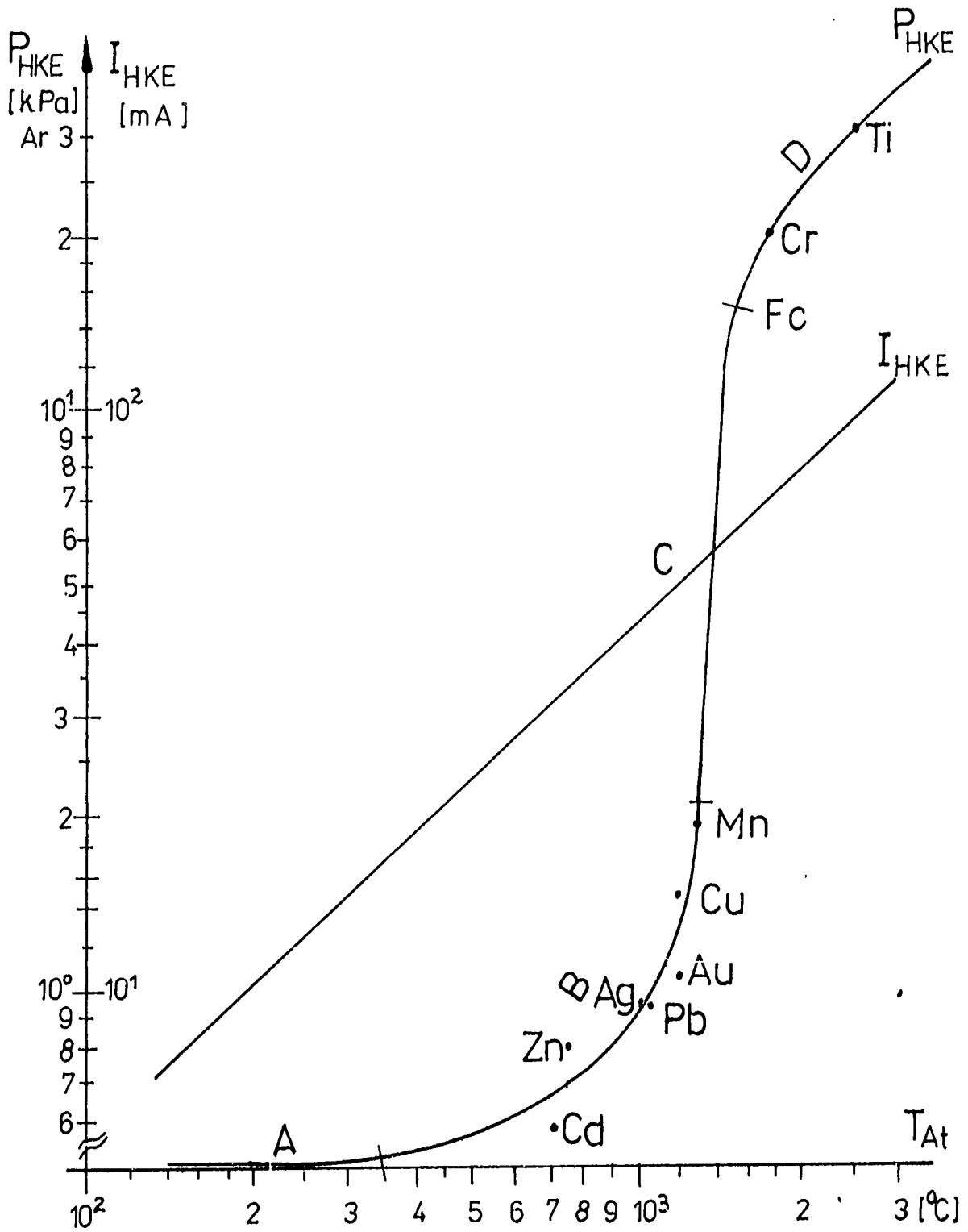
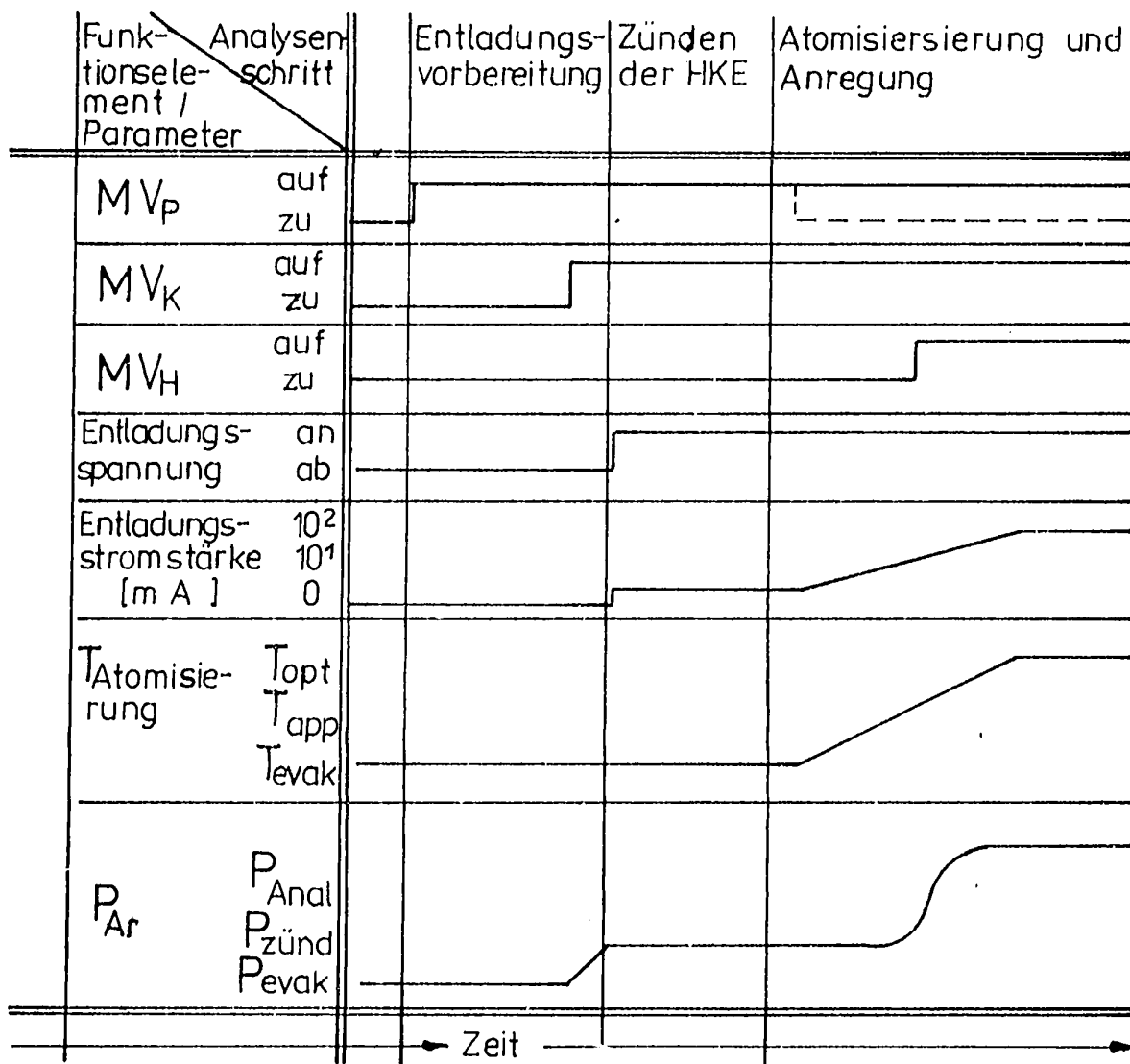


Fig. 2



Tabelle