

## Untergrundkorrektur in der AAS – Hält sie was sie verspricht?

Oliver Büttel, Produktmanager Optische Spektroskopie

Analytik Jena AG

Die Untergrundkorrektur (UGK) ist ein entscheidender Bestandteil jeder spektrometrischen Analyse, da sie einen direkten Einfluss auf die Richtigkeit der Ergebnisse hat. In aller Regel ist ein unspezifisches Messsignal, der spektrale Untergrund, dem analyt-spezifischen Signal überlagert und muss bei der Berechnung des Nettosignals berücksichtigt werden. Unterschiedliche Techniken wurden zu diesem Zweck entwickelt. In der ICP OES mit Array-Detektoren wird zum Beispiel der spektrale Untergrund ermittelt, indem die Basislinie direkt im dargestellten Spektrum untersucht wird.

In der traditionellen Atomabsorptionsspektrometrie dagegen können Spektren nicht verwendet werden. Die verwendeten Strahlungsquellen emittieren äußerst schmalbandig auf den elementspezifischen Linien, und das Detektionssystem ist nicht in der Lage, wellenlängenaufgelöste Spektren darzustellen. Aus diesem Grund muss das Untergrundsignal in einer separaten Messung ermittelt werden. In der Praxis werden die Gesamtabsorption (Analyt + Untergrund) und die Untergrundabsorption in zwei abwechselnden Messungen bestimmt und voneinander abgezogen, um das Netto-Analytsignal zu erhalten.

Es gibt drei gängige traditionelle Methoden zur Untergrundkorrektur in der AAS: Deuterium-, Zeeman- und Selbstumkehr-UGK. In allen drei Fällen zeigt die Steuerungssoftware ausschließlich Zahlenwerte für Atomabsorption (AA) und Untergrund (UG) an. Der Anwender muss sich dabei bewusst sein, dass diese Zahlenwerte nur begrenzte Aussagekraft haben, da nicht erkennbar ist, wie diese Werte tatsächlich entstehen. Ein gewisses Maß an Vertrauen in die Technik ist hier nötig, da der Anwender keine Möglichkeit hat, die Messwerte für AA und UG zu verifizieren.

Es sollte hier auch erwähnt werden, dass alle drei UGK-Methoden wegen der Differenzbildung bei der Berechnung des Nettosignals auch zum Rauschen der Messsignale beitragen. Die Tatsache, dass AA und UG nicht exakt gleichzeitig sondern nacheinander

gemessen werden, stellt eine zusätzliche Fehlerquelle dar. Dies ist besonders relevant für die Graphitrohr-AAS, deren Signale sich zum Teil sehr schnell extrem ändern können. Jede der traditionellen UGK-Methoden hat ihre spezifischen Einschränkungen bezüglich der Korrekturfähigkeit sowie weitere Nachteile

### Traditionelle Untergrundkorrektur

#### Deuterium Untergrundkorrektur

Die Deuterium-UGK ist die älteste der heute verwendeten Methoden und kommt hauptsächlich in der Flammen-AAS und in preisgünstigeren Graphitrohr-AAS Geräten zum Einsatz. Die Breitbandemission einer Deuteriumlampe wird verwendet um die durchschnittliche Untergrundabsorption über die beobachtete Spaltbreite zu ermitteln. Eine gravierende Einschränkung liegt in der Deuteriumlampe selbst: Diese erzeugt nur UV-Strahlung und kann daher nur bei Wellenlängen unter ca. 350 nm verwendet werden. Bei höheren Wellenlängen kann diese Technik nicht mehr eingesetzt werden. Zudem spiegelt sich jede Intensitätsänderung durch Rauschen oder Drift der Deuteriumlampe direkt im AAS-Signal wieder.

Da diese Methode ausschließlich den durchschnittlichen Untergrund über die Spaltbreite messen kann, funktioniert sie nur zuverlässig, wenn der Untergrund konstant ist. Strukturierter Untergrund, zum Beispiel durch Molekülbanden oder andere Atomabsorptionslinien, führt zu einer Fehlkorrektur. Das Graphitrohrsignal in Abbildung 1 zeigt eine

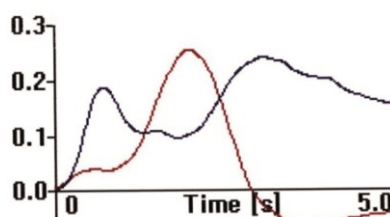


Abb. 1: Überkorrektur des Untergrundes (blau) führt zu einem negativen AA-Signal (rot)

Überkorrektur des Arsen-Signals in Gegenwart von Phosphat-Molekülbanden.

#### Zeeman Untergrundkorrektur

Die Zeeman Untergrundkorrektur, die in den 1980er Jahren kommerziell eingeführt wurde, verwendet ein starkes Magnetfeld, um die Atomabsorption für das Spektrometer „unsichtbar“ zu machen. So kann der Untergrund allein gemessen werden, und zwar exakt auf der Analytwellenlänge unter Verwendung der Analyt-Hohlkathodenlampe. Die Zeeman-UGK wird fast ausschließlich in der Graphitrohr-AAS verwendet, wo die Leistungsfähigkeit der Deuterium-Methode oft nicht ausreicht.

Die Zeeman-UGK ist leistungsfähiger als die Deuterium-UGK, da sowohl AA als auch UG exakt auf der gleichen Wellenlänge und mit derselben Strahlungsquelle gemessen werden. Aus diesem Grund kann strukturierter Untergrund deutlich besser korrigiert werden, vorausgesetzt dass der Untergrund nicht ebenfalls auf das Magnetfeld reagiert. Diese

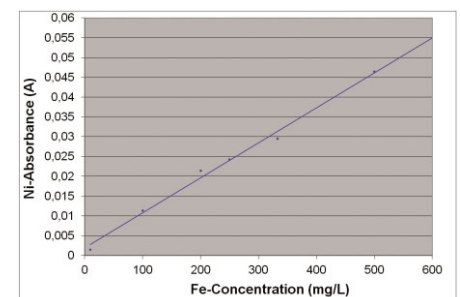
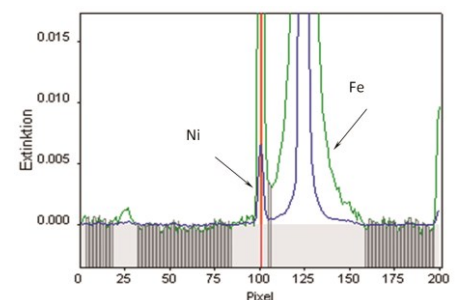


Abb. 2 a und b: Störung der Nickel-Hauptlinie durch hohe Eisengehalte

fundamentale Voraussetzung wird durch fast alle Untergrundstrukturen erfüllt.

Es gibt jedoch einige Moleküle, die ebenfalls den Zeeman-Effekt aufweisen. Ein spektraler Untergrund aus Molekülbanden oder Atomlinien kann also sehr wohl auf das Magnetfeld reagieren und unter bestimmten Bedingungen nicht vollständig korrigiert werden. Einige Beispiele für Fehlkorrekturen sind in der Literatur beschrieben. Ein Beispiel, das AAS-Anwendern gelegentlich begegnen könnte, ist die Störung der Nickel-Primärlinie durch Eisen (Abbildung 2). Das Absorptionsspektrum zeigt die Interferenz eines deutlichen Eisensignals auf der relativ kleinen Nickel-Linie. Diese Interferenz erzeugt ein falsch-positives Nickelsignal, das mit steigender Eisenkonzentration ebenfalls ansteigt. Dieser Fall tritt immer dann auf, wenn Spuren von Nickel neben hohen Eisengehalten bestimmt werden

### Selbstumkehr Untergrundkorrektur

Die Untergrundkorrektur durch Selbstumkehr (Self-Reversal, SR-UGK) der Strahlungsquelle, nach ihren Erfindern auch bekannt als Smith-Hieftje-UGK, ist die am wenigsten gängige der hier vorgestellten Techniken. Durch Anlegen eines Hochstromeimpulses wird die Analyt-Hohlkathodenlampe in den Zustand der Selbstumkehr versetzt, um den Untergrund zu messen.

Die SR-UGK ist kommerziell nur bedingt erfolgreich, derzeit verwendet nur einer der großen Gerätehersteller diese Technik. Die Technik hat einige Einschränkungen, die im Funktionsprinzip begründet liegen. Der Hochstromeimpuls, der zur Erzeugung der Selbstumkehr verwendet wird, verkürzt die Lebensdauer der Strahlungsquelle und erfordert speziell dafür geeignete Lampen. Da die Selbstumkehr der Lampe nicht vollständig erfolgt, werden Linearität und Empfindlichkeit deutlich beeinträchtigt – ein Empfindlichkeitsverlust um bis zu 70% ist in einigen Fällen möglich! Strukturierter Untergrund, der Molekül- oder Atomabsorptionslinien nahe der Analytlinie aufweist, wird falsch korrigiert. Zudem benötigt die Lampe nach einem Hochstromeimpuls eine gewisse Relaxationszeit, die die Frequenz des Wechsels zwischen AA- und UG-Messung begrenzt. Dadurch kann die Technik den schnellen Graphitrohrsignalen nur bedingt folgen, was ebenfalls zu Fehlkorrekturen führen kann.

### Die bessere Art der Untergrundkorrektur

Mit der Einführung der High-Resolution Continuum Source AAS (HR-CS AAS) in der contraAA® Produktlinie im Jahre 2004 eroberte

eine neue Art der Untergrundkorrektur den Markt. Mit einer Strahlungsquelle, die ein kontinuierliches Spektrum emittiert, einem hochauflösenden Echelle-Spektrometer und einem CCD Zeilendetektor zeigt das contraAA® immer das Absorptionsspektrum der Probe an – zum ersten Mal in der AAS!

Der spektrale Untergrund wird simultan direkt im Spektrum korrigiert, indem die Basislinie automatisch bei Ext.=0 fixiert wird. Gleichzeitig werden jegliche Schwankungen der Lampenintensität auf die gleiche Weise korrigiert – Zweistrahl-Funktionalität in einem Einstrahl-System!

Das Probenspektrum enthält wertvolle Informationen: Im einfachsten Fall belegt es, dass der Untergrund vollständig korrigiert wurde, dass keine spektralen Störungen aufgetreten sind und die Analyse störungsfrei abgelaufen ist. Der Anwender sieht, dass er richtig misst und gewinnt mehr Vertrauen in die Messergebnisse (Abbildung 3)

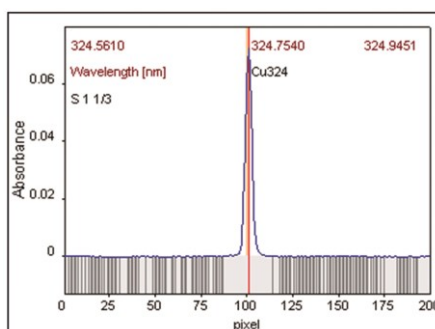


Abb. 3: Störungsfreies Absorptionsspektrum

Neben dem Vertrauensgewinn in die eigene Arbeit erhält der Anwender zusätzliche Informationen aus dem Spektrum. Weitere sichtbare Absorptionslinien geben qualitative Information über weitere in der Probe enthaltene Elemente (Abbildung 4) – und können bei Bedarf simultan quantifiziert werden.

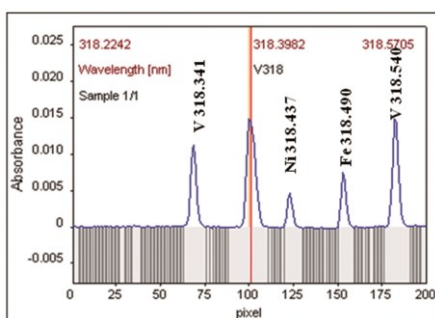


Abb. 4: Die Analyse von Vanadium verrät weitere Elemente

Wie bereits erwähnt, kann strukturierter Untergrund mit herkömmlichen Methoden oft nicht vollständig korrigiert werden. Sollten spektrale Interferenzen auftreten, können

diese dann sogar völlig unbemerkt bleiben, wenn die Ergebnisse nicht sorgfältig überprüft werden. Hier haben HR-CS AAS Geräte mit ihrer speziellen Software deutlich die Nase vorn. Die hohe Auflösung des Spektrometers vermeidet die meisten Interferenzen von vorn herein. Um dem Anwender Sicherheit zu geben, wird jedes Spektrum jeder Probe während der Messung angezeigt und im Messprotokoll dokumentiert. Sollten trotz der hohen Auflösung Interferenzen auftreten, sind diese sofort ersichtlich und können einfach korrigiert werden. Die in der AAS typischerweise auftretenden Störungen sind

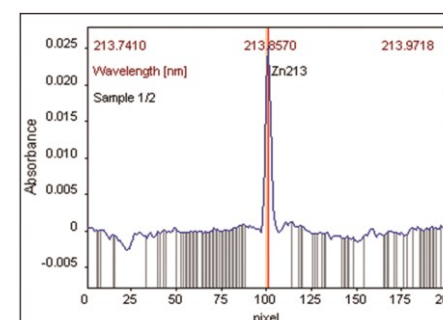
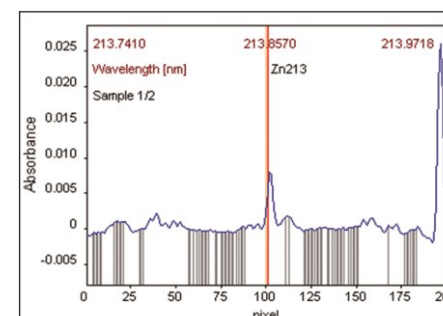
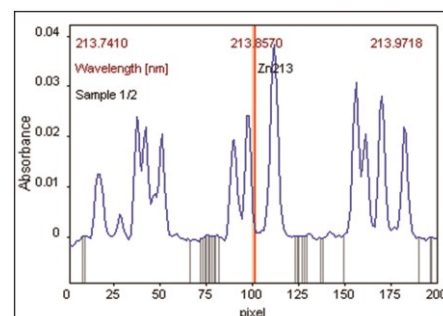
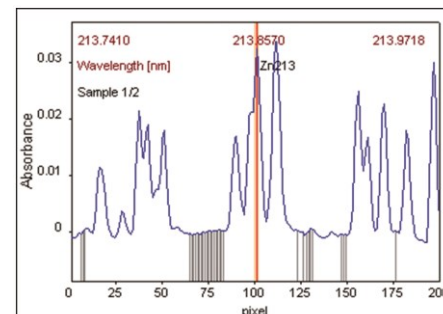


Abb. 5: (a) Absorptionsspektrum von Zn 213,857nm in einer Matrix aus Fe und Nitrat; (b) Nitrat Matrix-Spektrum; (c) Fe Matrix-Spektrum; (d) korrigiertes Zn-Spektrum nach Beseitigung der Interferenzen

zur Identifikation in der Auswertesoftware hinterlegt. Anschließend genügt es, ein Matrix-Spektrum der störenden Komponente aufzunehmen und in den Methodenparametern als Korrekturspektrum abzuspeichern. Nun wird die Interferenz automatisch in jedem gemessenen Spektrum mathematisch beseitigt (Abbildung 5). Diese Korrektur ist von der Intensität bzw. der Konzentration der Störung unabhängig und gewährleistet so immer korrekte Ergebnisse.

## Fazit

Herkömmliche Methoden der Untergrundkorrektur haben eine begrenzte Leistungsfähigkeit insbesondere im Fall von strukturiertem Untergrund. Oft bleiben Fehlerkorrekturen des Untergrundes unbemerkt oder können nicht identifiziert werden, da der Informationsgehalt der Ergebnisse nicht ausreicht. Das Resultat sind Messfehler. Eine komplizierte Methodenentwicklung ist nötig, um den Fehler zu minimieren.

Die HR-CS AAS Geräte der contraAA®-Serie haben deutliche Vorteile wegen ihres revolutionären Optik-Designs. Alle Korrekturen werden simultan direkt im Spektrum erledigt. Dank der Anzeige der Spektren können Interferenzen wie die beschriebene Störung der Ni-Bestimmung durch Fe auf einen Blick erkannt werden und mit einfachsten Mitteln behoben werden.

Zudem sind die Geräte ideal für die Multi-element-Analytik. Die kontinuierliche Strahlungsquelle macht den Lampenwechsel überflüssig, alle Elemente können in einem schnellen sequenziellen Ablauf ohne Eingriff des Anwenders bestimmt werden. Die Möglichkeit, mehrere Linien simultan auszuwerten erhöht den Probendurchsatz ebenfalls. Sogar Nichtmetalle wie die Halogene oder Schwefel können analysiert werden – ein komplett neues Anwendungsgebiet der AAS! Die seit zehn Jahren am Markt bewährte HR-CS AAS Technologie vermag die Produktivität und die Qualität der Ergebnisse im analytischen Labor deutlich zu steigern.