



(19)  
**Bundesrepublik Deutschland**  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 196 17 100 B4 2007.06.06**

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **196 17 100.8**  
 (22) Anmeldetag: **19.04.1996**  
 (43) Offenlegungstag: **23.10.1997**  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: **06.06.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **G01N 21/31 (2006.01)**  
**G01N 21/74 (2006.01)**  
**G01J 3/42 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Berthold GmbH & Co. KG, 75323 Bad Wildbad, DE**

(72) Erfinder:  
**Weisse, Renate, 10827 Berlin, DE**

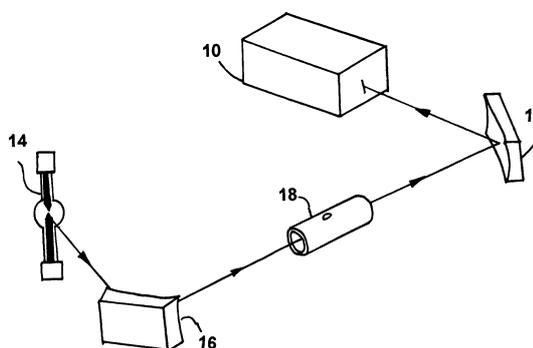
(74) Vertreter:  
**Bosch, Graf von Stosch, Jehle**  
**Patentanwaltsgesellschaft mbH, 80639 München**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:  
**DE 42 30 298 C2**  
**DE 38 11 923 A1**  
**US 43 00 833 A**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Konzentrationsbestimmung mittels Kontinuums-Atomabsorptionsspektroskopie**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Konzentrationsbestimmung mittels Atomabsorptionsspektrometrie, welches ein Atomabsorptionsspektrometer verwendet, welches

- a) einen Kontinuumsstrahler als Strahlungsquelle,
- b) ein hochauflösendes Spektrometer als dispersives Element,
- c) einen Detektor, der aus einer Vielzahl von Detektorelementen besteht, enthält, gekennzeichnet durch
- d) Verfahrensschritte zur Ermittlung der spezifischen Absorption, die eine Untergrundabsorption berücksichtigen, welche eine breitbandige und eine schmalbandige Wellenlängenabhängigkeit aufweist, und in denen
  - i) eine Strahlungsintensität ohne Absorption  $I_0$  für jedes Detektorelement vor einem Atomisierungsschritt bestimmt wird und daraus für jedes Detektorelement  $P$  und zu jedem Zeitpunkt  $t$  einer Atomisierung eine unkorrigierte Extinktion  $A(P, t) = \log(I_0(P)/I(P, t))$  ermittelt wird;
  - ii) breitbandiger Untergrund und strukturierter Untergrund, dessen Wellenlängenabhängigkeit im mittleren Bandbreitenbereich liegt, ermittelt wird, indem eine Funktion von mehreren Variablen und einer Wellenlänge angenommen wird, die lokale Minima des Spektrums beschreibt, und deren Variablen solange variiert werden, bis sich ein optimaler Korrelationskoeffizient ergibt;
  - iii) der solchermaßen ermittelte Untergrund von...



**Beschreibung**

Technisches Gebiet

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Konzentrationsbestimmung mittels Kontinuums-Atomabsorptionsspektroskopie.

Zugrunde liegender Stand der Technik

**[0002]** Bei der üblichen Atomabsorptions-Spektroskopie wird ein Meßlichtbündel erzeugt, das von einer linienemittierenden Lichtquelle ausgeht. Die Lichtquelle, z. B. eine Hohlkathodenlampe, emittiert ein Linienspektrum, das den Resonanzlinien eines bestimmten zu bestimmenden Elements entspricht. Das Meßlichtbündel wird dabei durch einen Atomisierungsbereich geleitet, in welchem die Atome einer Probe in atomarem Zustand vorliegen. Ein solcher Atomisierungsbereich kann beispielsweise das Innere eines Graphitofens sein, in welchem die Probe elektrothermisch atomisiert wird. Das Meßlichtbündel erfährt in dem Atomisierungsbereich durch den Atomdampf eine zeitabhängige spezifische Absorption, die von der Menge des zu bestimmenden Elements in der Probe abhängt. Das Meßlichtbündel tritt dann durch einen Monochromator mittlerer Auflösung, der aus dem Linienspektrum nur eine bestimmte Linie durchläßt, Das Meßlichtbündel fällt dann auf einen einzigen Detektor, üblicherweise einen Photomultiplier. Auf diese Weise kann jeweils nur ein einziges Element auf einmal bestimmt werden, nämlich das Element, dessen Resonanzlinien von der Lichtquelle emittiert werden.

**[0003]** Es ist weiter bekannt, abwechselnd mit dem von der Hohlkathodenlampe ausgehenden Meßlichtbündel ein Referenzlichtbündel durch den Atomisierungsbereich auf den Detektor zu leiten um den Einfluß von Untergrundabsorption zu kompensieren. Dieses Referenzlichtbündel hat dabei eine im Vergleich zur Linienbreite der Hohlkathodenlampe große Bandbreite. Dadurch wird das Referenzlichtbündel von der spezifischen Absorption durch die Probenatome praktisch nicht beeinflusst.

**[0004]** Eine andere Art der Kompensation von Untergrundabsorption besteht darin, an die Lichtquelle oder die atomisierte Probe periodisch ein starkes magnetisches Feld anzulegen. Dadurch werden die emittierten Spektrallinien bzw. die Absorptionslinien infolge des Zeeman-Effektes aufgespalten. Es erfolgt eine periodische Relativverschiebung zwischen den von den Probenatomen absorbierten und den von der Lichtquelle emittierten Spektrallinien. Die Untergrundabsorption wird von dem Magnetfeld i. a. nicht beeinflusst, während die spezifische Atomabsorption bei Anlegen des Magnetfeldes wegfällt. Durch Differenzbildung kann die hinsichtlich Untergrundabsorption korrigierte reine Atomabsorption bestimmt werden.

**[0005]** Es sind weiterhin Atomabsorptionsspektrometer bekannt, die eine kontinuierliche Strahlungsquelle in Kombination mit einem hochauflösenden Spektrometer und einer Vielzahl von Detektorelementen verwenden. Bei diesen Atomabsorptionsspektrometern wird die Untergrundabsorption dadurch bestimmt, daß die Absorption in unmittelbarer Nachbarschaft der Analytlinie gemessen wird. Die spezifische Absorption wird dann bestimmt, indem die solchermaßen bestimmte Untergrundabsorption von der Gesamtaborption, die auf der Analytwellenlänge gemessen wurde, abgezogen wird. Die Auswahl des jeweiligen spektralen Bereichs, in dem der Untergrund bestimmt wird, erfolgt dabei durch Beurteilung des Spektrums durch denjenigen, der die Messung durchführt.

Offenbarung der Erfindung

**[0006]** Liegen in einer Probe nicht nur Atome des zu bestimmenden Elementes vor, sondern auch Moleküle und andere Atome, die eine Absorption innerhalb der spektralen Bandbreite des Monochromators bewirken, so muß die Größe dieser Absorption ermittelt und korrigiert werden. Zeigt dieser Untergrund eine nichtlineare Abhängigkeit von der Wellenlänge, so liegt strukturierter Untergrund vor. Insbesondere bei der Korrektur von strukturiertem Untergrund mittels einer kontinuierlichen Strahlungsquelle als Referenzlichtbündel in der Linien-AAS, bei der Spektrometer mittlerer Auflösung verwendet werden, können sich daher Probleme ergeben. In den meisten Fällen können diese Störungen mit dem Zeeman-Verfahren korrigiert werden. Es sind aber auch Beispiele bekannt, in denen mit diesem Verfahren eine fehlerhafte Untergrundkorrektur vorliegt. Dieses ist insbesondere der Fall, wenn unmittelbar neben der Analysenlinie die Atomlinie eines anderen Elementes liegt, die durch das Magnetfeld ebenfalls aufgespalten wird, und dann in den spektralen Bereich der Emissionslinie des Linienstrahlers gelangt.

**[0007]** Dadurch wird die Untergrundabsorption überschätzt und bewirkt eine Überkompensation bei der Berechnung der Analytkonzentration. Bei einer anderen Gruppe rührt der Untergrund von strukturierten Molekül-

spektren her, die einen Zeeman-Effekt zeigen. In diesem Fall kann eine Über- oder Unterkompensation vorliegen. Dabei bestehen die Molekülspektren i. a. aus einer Vielzahl von dicht beieinanderliegenden Rotationslinien aus denen die Schwingungsbanden eines elektronischen Übergangs eines Moleküls bestehen. In der Kontinuums-Atomabsorptionsspektrometrie wurde bisher eine Methode benutzt, die sowohl breitbandigen, als auch strukturierten Untergrund korrigieren kann. Letzteren jedoch nur, wenn er vollständig zeitlich oder spektral von der spezifischen Absorption getrennt werden konnte. Dies ist aufgrund der Absorptionslinienbreiten (Druck- und Dopplerverbreiterung) auch bei hoher Auflösung nicht immer möglich. Eine zeitliche Trennung liegt nur in Ausnahmefällen vor und hängt stark von der Matrix der Probe, dem verwendeten Temperaturprogramm für den Graphitofenatomisierer und den Atomisierungseigenschaften der Elemente ab. Die Störung kann durch ein geeignetes Temperaturprogramm und geeignete Modifier reduziert werden, wodurch sich das Signal-Rauschverhältnis des Absorptionssignals verbessert. Dies setzt jedoch die Kenntnis der Reaktionsmechanismen im Graphitofen voraus.

**[0008]** DE 42 302 98 C2 beschreibt ein Atomabsorptionsspektrometer mit einer ein Kontinuum emittierenden Hochdrucklampe, einem optischen System zur Erzeugung eines von der Hochdrucklampe ausgehenden Messlichtbündels, einer Atomisierungseinrichtung, einem hochauflösendem Dispersionssystem zur spektralen Zerlegung des Messlichtbündels und einer Detektoranordnung mit einer Mehrzahl von Detektorelementen. Das von der Dispersionseinrichtung erzeugte Spektrum wird von der Detektoranordnung erfasst, wobei ein Detektorelement im Bereich der Absorptionslinie des zu bestimmenden Elements liegt und benachbarte Detektorelemente den Bereich des der Absorptionslinie benachbarten Untergrundes erfassen.

**[0009]** US 4 300 833 A beschreibt ein Absorptionsspektrometer zur simultanen Messung von bis zu 16 Elementen mit einer dynamischen Untergrundkorrektur.

**[0010]** DE 38 119 23 A1 beschreibt ein Atomemissionsspektrometer zur Multielementbestimmung von Elementen in einer Probe mit einer Atomisierungseinrichtung, einer Dispersionseinrichtung und einer Mehrzahl von Halbleiterphotodetektoren. Eine Korrektur des Untergrundes wird analog zu DE 42 302 98 C2 durchgeführt.

**[0011]** Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, die Richtigkeit der Konzentrationsbestimmung mittels Atomabsorptionsspektrometrie zu verbessern.

**[0012]** Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, die Absorption von strukturiertem Untergrund in einem Graphitofen zu ermitteln.

**[0013]** Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Konzentrationsbestimmung mittels Atomabsorptionsspektrometrie

- a) ein Kontinuumsstrahler als Strahlungsquelle verwendet wird,
- b) ein hochauflösendes Spektrometer als dispersives Element verwendet wird,
- c) ein Detektor verwendet wird, der aus einer Vielzahl von Detektorelementen besteht und d) Verfahrensschritte zur Ermittlung der spezifischen Absorption vorgenommen werden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß
  - i) die Strahlungsintensität ohne Absorption  $I_0$  für jedes Detektorelement vor dem Atomisierungsschritt bestimmt wird und daraus für jedes Detektorelement P und zu jedem Zeitpunkt t der Atomisierung eine unkorrigierte Extinktion  $A(P,t) = \log(I_0(P)/I(P,t))$  ermittelt wird
  - ii) breitbandiger Untergrund und strukturierter Untergrund, dessen Wellenlängenabhängigkeit im mittleren Bandbreitenbereich liegt, ermittelt wird, indem eine Funktion von mehreren Variablen und der Wellenlänge angenommen wird, die die lokalen Minima des Spektrums beschreibt, und deren Variablen solange variiert werden, bis sich ein optimaler Korrelationskoeffizient ergibt.
  - iii) der solchermaßen ermittelte Untergrund von der Extinktion auf jedem Detektorelement subtrahiert wird
  - iv) festgestellt wird, ob eine Interferenzlinie mit der Analytlinie überlappt, indem der Zeitverlauf der Extinktion auf dem Detektorelement mit maximaler AnalytabSORPTION in Relation gesetzt wird mit dem Zeitverlauf auf den benachbarten Detektorelementen
  - v) das Linienprofil der Störlinie bei interferierenden Atomlinien vorher durch Messung des Profils dieser Atomlinien ermittelt wird oder bei interferierenden Moleküllinien auf einer anderen ungestörten Moleküllinie im gleichen spektralen Bereich ermittelt wird
  - vi) die spektrale Lage des Peakmaximums der Störlinie zu dem Zeitpunkt ermittelt wird, zu dem die Störabsorption relativ zur AnalytabSORPTION am größten ist,
  - vii) aus der Lage und dem Profil der Störlinie die Größe der Störabsorption auf der Analytwellenlänge berechnet und von der spezifischen Extinktion subtrahiert wird.

**[0014]** Die Aufgabe der Erfindung wird insbesondere dann gelöst, wenn die spektrale Bandbreite des Spektrometers maximal wenige Vielfache der Halbwertsbreite der Analytlinie beträgt.

**[0015]** In einem Spektrum, das einen wellenlängenabhängigen breitbandigen Anteil enthält, kann neben der Analytlinie auch noch ein linienreiches Molekülspektrum überlagert sein. Es reicht also nicht aus, die einzelnen Peaks neben der Analytlinie aufzulösen, sondern man muß auch noch den breitbandigen Anteil ermitteln. Dazu werden die lokalen Minima des Spektrums ermittelt und eine Funktion hindurchgelegt. Diese Funktion kann z.B. ein Polynom sein. Subtrahiert man dieses Polynom vom Spektrum, so ergibt sich ein Spektrum aus Einzelpeaks, in dem die Extinktion auf den Detektorelementen, auf denen sich vorher die Minima befanden, gerade Null ist. Nun kann aber immer noch eine Störlinie mit der Analytlinie überlappen, sodaß weitere Korrekturmaßnahmen vorgenommen werden müssen. Zunächst muß festgestellt werden, ob überhaupt eine solche Störung vorliegt. Dazu wird der Zeitverlauf der Extinktionen auf dem Peakpixel (PP) und den benachbarten Pixeln (PP+/-1), (PP+/-2), ... (PI+/-x) betrachtet. Liegt keine Störung vor, so ist ihr Verhältnis  $A(PP+/-x)/A(PP)$  zeitlich konstant. Ist dies nicht der Fall, so liegt eine Störung vor und man kann mit dem Maximum des Quotienten dasjenige Einzelspektrum auswählen, bei dem die Störung am größten ist und somit die Informationen über das Störmolekül am besten zu erhalten sind.

**[0016]** Aus einer anderen Linie des Störmoleküls kann man in diesem Einzelspektrum die Halbwertsbreite der Störlinie abschätzen und unter Annahme eines z. B. gaußförmigen Linienprofils die genaue Wellenlänge des Maximums der Störlinie berechnen. Aus dem ursprünglichen, über die Zeit integrierten Spektrum wird dann die Höhe des Maximums der Störlinie bestimmt, aus dem sich zusammen mit ihrem Profil die Größe der Störung auf der Analytlinie ergibt.

**[0017]** Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist nachstehend unter Bezugnahme auf die zugehörigen Zeichnungen näher erläutert.

**[0018]** [Fig. 1](#) zeigt den Aufbau eines Kontinuums-Atomabsorptionsspektrometers

**[0019]** [Fig. 2](#) zeigt ein Absorptionsspektrum, das man erhält, wenn man Arsen mit  $NH_4H_2PO_4$  atomisiert

**[0020]** [Fig. 3](#) zeigt ein Absorptionsspektrum, das man erhält, wenn man Selen mit  $NH_4H_2PO_4$  atomisiert

**[0021]** [Fig. 4](#) zeigt ein Absorptionsspektrum, in dem die lokalen Minima gekennzeichnet sind, mit denen die beste Funktion ermittelt wird, die den wellenlängenabhängigen breitbandigen Untergrund beschreibt.

**[0022]** [Fig. 5](#) zeigt einen Spektrumsausschnitt, in dem die spektrale Überlagerung der Analytlinie mit einer Störlinie dargestellt ist, sowie die berechnete Profiffunktion der Störlinie

**[0023]** [Fig. 6](#) zeigt den Zeitverlauf der Extinktionen auf dem Peakpixel und den benachbarten Pixeln und ihrer Quotienten

**[0024]** In [Fig. 1](#) ist mit **14** eine Xenon-Hochdruck-Kurzbogenlampe bezeichnet, die ein Meßlichtbündel mit einem kontinuierliches Spektrum aussendet. Das Meßlichtbündel wird von einem torischen Spiegel **16** in der Bohrung eines Graphitofens **18** fokussiert. Das aus dem Graphitofen **18** austretende, divergente Meßlichtbündel wird durch einen torischen Spiegel **12** wieder gesammelt. Das wieder konvergente Meßlichtbündel fällt dann auf den Eintrittspalt eines hochauflösenden Spektrometers **10**, in dessen Austrittsspaltebene sich eine CCD-Zeile befindet, die die Intensitätswerte an einen Computer weitergibt. Bei dem Spektrometer **10** handelt es sich um einen Doppel-Schelle-Monochromator mit einer Auflösung von 100 000. In [Fig. 2](#) ist ein Extinktionsspektrum dargestellt, wie es sich ergibt, wenn die Strahlung des Kontinuumsstrahlers von Arsen bei 193 nm absorbiert wurde und sich in der Probe große Mengen an  $NH_4H_2PO_4$  befinden. Man findet neben dem Arsenpeak **20** ein stark strukturiertes Molekülspektrum. Der Arsenpeak **20** liegt genau zwischen zwei Molekülpeaks **22** und **24**. Bei der Atomisierung von Selen in Gegenwart von  $NH_4H_2PO_4$  und Palladium ergibt sich jedoch eine andere Situation, wie man in [Fig. 3](#) erkennen kann. Der Selenpeak **26** überlappt mit einem Molekülpeak **28** so stark, daß selbst bei der hohen spektralen Auflösung keine Ausreichende Trennung der Peaks vorliegt. Bei stark gestreckter Extinktionsachse, wie es in [Fig. 4](#) der Fall ist, kann man sehen, daß neben den Molekülpeaks **36**, auch noch ein breitbandiger, wellenlängenabhängiger Anteil im Spektrum vorliegt. Um diesen zu quantifizieren, wird eine Funktion **38** ermittelt, die die lokalen Minima **34** des Spektrums beschreibt. Diese Funktion erhält man nach einem Muster, wie es in Tabelle 1 dargestellt ist.

<b>Prozedur UGKpixel auswählen</b>	
Spektrum A(Pixel) berechnen	
Fenster = 7 Pixel	
Inc(Fenster)	Minimum in jedem Fenster berechnen
	Polynom 2. Ordnung durch Minima legen
	Optimalen Korrelationskoeffizienten merken
Fenster > Pixelzahl/4	
A(Pix) = A(Pix)-Polynom mit optimalen Korrel.Koeff (Pix)	
Standardabweichung von A berechnen	
T=15	
Dec(T)	IF A(Pixel) < Stdabw/T THEN Pixel ist Korrekturpixel T=1 OR 40 Korrekturpixel gefunden

Tabelle 1 Darstellung des Verfahrens zu Ermittlung und Korrektur von breitbandigem, wellenlängenabhängigen Untergrund

**[0025]** Als Korrekturpixel werden dabei die lokalen Minima **34** bezeichnet, durch die die Funktion **38** (hier ein Polynom 2. Ordnung) festlegen, sowie alle diejenigen, die innerhalb einer Extinktionsbreite von einer Standardabweichung um die Funktionwerte herumliegen.

**[0026]** Nach Korrektur von breitbandigem, wellenlängenabhängigen Untergrund, kann sich eine Situation ergeben, wie sie in [Fig. 5](#) dargestellt ist. Die mit **40** und **42** bezeichneten Meßkurven ergeben sich aus 10 Absorptionmessungen, bei denen jeweils die Wellenlänge um 1/10 Pixel verschoben wurde, sodaß mit 10 Messpunkten pro Pixel eine höhere Auflösung erzielt werden konnte. Die Kurve **40** beschreibt das Spektrum einer Selenlinie, die durch eine Moleküllinie in einem Abstand von weniger als 1 Pixel (8 Punkte) gestört wird. Die Kurve **42** beschreibt das gleiche Spektrum ohne Selen. Um nun festzustellen, ob eine derartige Störung vorliegt, geht man vor, wie es in [Fig. 6](#) dargestellt ist. Dazu bildet man zu jedem Zeitpunkt die Quotienten der Extinktionswerte **52** und **56** der benachbarten Pixel auf den Flügeln der Analytlinie mit den Extinktionswerten **54** auf dem Peakpixel. Man erhält dann einen Zeitverlauf, wie er ebenfalls in [Fig. 6](#) dargestellt ist. Liegt keine Störung vor, so müssen die Quotienten konstant in der Zeit sein, wie es in [Graph 50](#) dargestellt ist. Liegt dagegen eine Störung vor, zeigen die Quotienten eine Zeitabhängigkeit wie in [Graph 48](#). Zur Beurteilung ob der [Graph 50](#) konstant ist, kann man zeitlichen Mittelwert und Standardabweichung der Quotienten bilden und sehen, ob alle Werte in einem Intervall von z. B. 2 Standardabweichungen um den Mittelwert liegen. Bei den Quotienten, wie sie in [Graph 48](#) dargestellt sind, ist dies nicht der Fall. Es liegt also eine Störung vor. Um große Werte für Quotienten zu vermeiden, die entstehen, wenn weder auf dem Peakpixel, noch auf den benachbarten Pixeln Werte anliegen, die größer als eine Standardabweichung sind, werden nur Quotienten gebildet, bei denen der Nenner größer als eine Standardabweichung ist.

**[0027]** Anhand der Quotienten **48**, kann man sehen wann die Störung relativ zum spezifischen Signal am größten ist. In **Fig. 6** ist dies in dem 41. Scan der Fall. In dem 41. gemessenen Spektrum erhält man also am meisten Informationen über das Spektrum des Störmoleküls. Um die Größe der Störung auf der Analyselinie zu ermitteln muß man 3 Größen bestimmen: Die Lage des 46 des Peakmaximums, die Breite des Peaks und die Höhe des Peaks. Mit einer geeigneten Profilfunktion, in **Fig. 5** wurde eine Gaußfunktion gewählt, kann man dann den Extinktionswert der Störlinie auf der Peakwellenlänge der Analytlinie bestimmen. Die Breite der Störlinie kann man aus einer anderen Moleküllinie (in **Fig. 3** mit **32** bezeichnet) ermitteln. Zusammen mit der Gaußfunktion und den (ungestörten) Extinktionswerten auf dem Maximum der Störlinie und dem Pixel, das auf der anderen Seite der Störlinie (also nicht auf der Analytlinienseite) liegt, ergibt sich dann das berechnete Maximum der Störlinie und seine Lage. Damit ist die Größe der Störung bestimmt und kann von dem Extinktionswert auf der Wellenlänge des Analytpeaks subtrahiert werden. In Tabelle 2 ist das Verfahren zur Korrektur von überlappenden Linien nocheinmal dargestellt.

**[0028]** Einfacher ist es, wenn die Störung von einer Atomlinie herrührt. Dann kann das Linienprofil und die genaue Lage aus einer vorherigen Messung, in der nur das Störelement dosiert wurde, einfach bestimmt werden. Bei Molekülen ist dies im allgemeinen nicht möglich, da die Moleküle teilweise sehr kurzlebig sind, und ihr Entstehen von der Matrix der Probe abhängt.

<b>Prozedur Automatisches Auswerten</b>	
UGKpixel auswählen	
Zeitpeak berechnen	
Quotienten $A(PP \pm 1)/A(PP)$ für jeden Scan bilden	
IF Maximum(Quotienten) > Mittelwert+2*Stdabw	
THEN Störung vorhanden	
Einzelspektrum für den Scan mit Max(Quotient) berechnen	
Peakpixel PP der Störlinie im Einzelspektrum bestimmen	
Weitere Linien des Störmoleküls vorhanden?	
NEIN	JA
HWB annehmen	weitere Linie des Störmoleküls suchen => Peakpixel = PP2 und ber. Maximum = Max2
	UGKpixel auswählen
UGKpixel auswählen	$a = \ln(A[pp2-1]/A[pp2])$ $/\ln(A[pp2+1]/A[pp2])$
	$max2 = PP2 + (a-1)/(2a+2)$
	$HWB = \sqrt{8 \ln 2 (IPP2 - Max1 - 0.5) / \ln(A(PP2 \pm 1)/A(PP2))}$
$max1 = 0.5 - PP - HWB * (\ln(A[PP-1]/A[PP]) / \sqrt{8 \ln 2})$	
IF max1 < 0 THEN	
$max1 = 0.5 + PP + HWB * (\ln(A[PP-1]/A[PP]) / \sqrt{8 \ln 2})$	
$A(max1) = A[PP] * \exp(0.5 * \sqrt{(PP - max1) / (HWB * \sqrt{8 \ln 2})})$	
$A(UG) = A(max1) * \exp(0.5 * \sqrt{(Pix - max1) / (HWB * \sqrt{8 \ln 2})})$	
<b><math>A(pix) = A(gemessen) - A(UG)</math></b>	

Tabelle 2 Verfahren zur bestimmung des Untergrundes durch überlappende Linien

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Konzentrationsbestimmung mittels Atomabsorptionsspektrometrie, welches ein Atomabsorptionsspektrometer verwendet, welches
  - a) einen Kontinuumsstrahler als Strahlungsquelle,
  - b) ein hochauflösendes Spektrometer als dispersives Element,
  - c) einen Detektor, der aus einer Vielzahl von Detektorelementen besteht, enthält, gekennzeichnet durch
  - d) Verfahrensschritte zur Ermittlung der spezifischen Absorption, die eine Untergrundabsorption berücksichtigen, welche eine breitbandige und eine schmalbandige Wellenlängenabhängigkeit aufweist, und in denen
  - i) eine Strahlungsintensität ohne Absorption  $I_0$  für jedes Detektorelement vor einem Atomisierungsschritt bestimmt wird und daraus für jedes Detektorelement P und zu jedem Zeitpunkt t einer Atomisierung eine unkor-

rigierte Extinktion  $A(P, t) = \log(I_0(P)/I(P, t))$  ermittelt wird;

ii) breitbandiger Untergrund und strukturierter Untergrund, dessen Wellenlängenabhängigkeit im mittleren Bandbreitenbereich liegt, ermittelt wird, indem eine Funktion von mehreren Variablen und einer Wellenlänge angenommen wird, die lokale Minima des Spektrums beschreibt, und deren Variablen solange variiert werden, bis sich ein optimaler Korrelationskoeffizient ergibt;

iii) der solchermaßen ermittelte Untergrund von der Extinktion auf jedem Detektorelement subtrahiert wird;

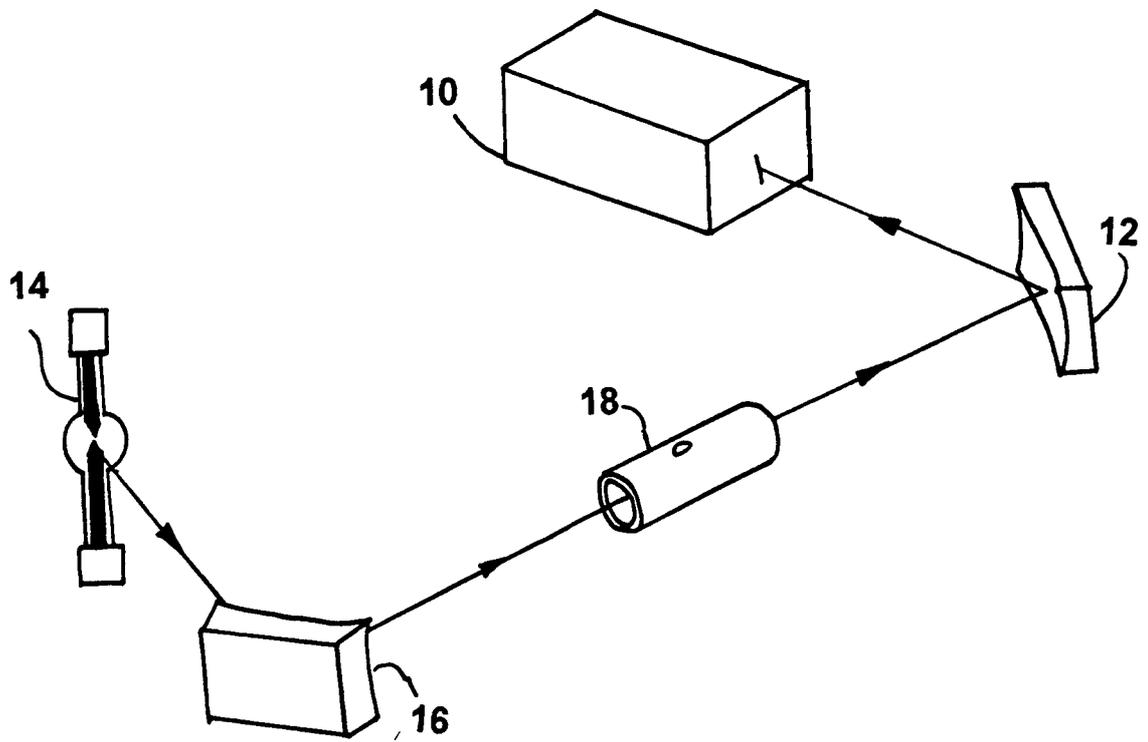
iv) festgestellt wird, ob eine Interferenzlinie mit der Analytlinie überlappt, indem ein Zeitverlauf der Extinktion auf dem Detektorelement mit maximaler AnalytabSORption in Relation gesetzt wird mit einem Zeitverlauf auf benachbarten Detektorelementen;

v) ein Linienprofil einer Störlinie bei interferierenden Atomlinien vorher durch Messung eines Profils dieser Atomlinien ermittelt wird oder bei interferierenden Moleküllinien auf einer anderen ungestörten Moleküllinie im gleichen spektralen Bereich ermittelt wird;

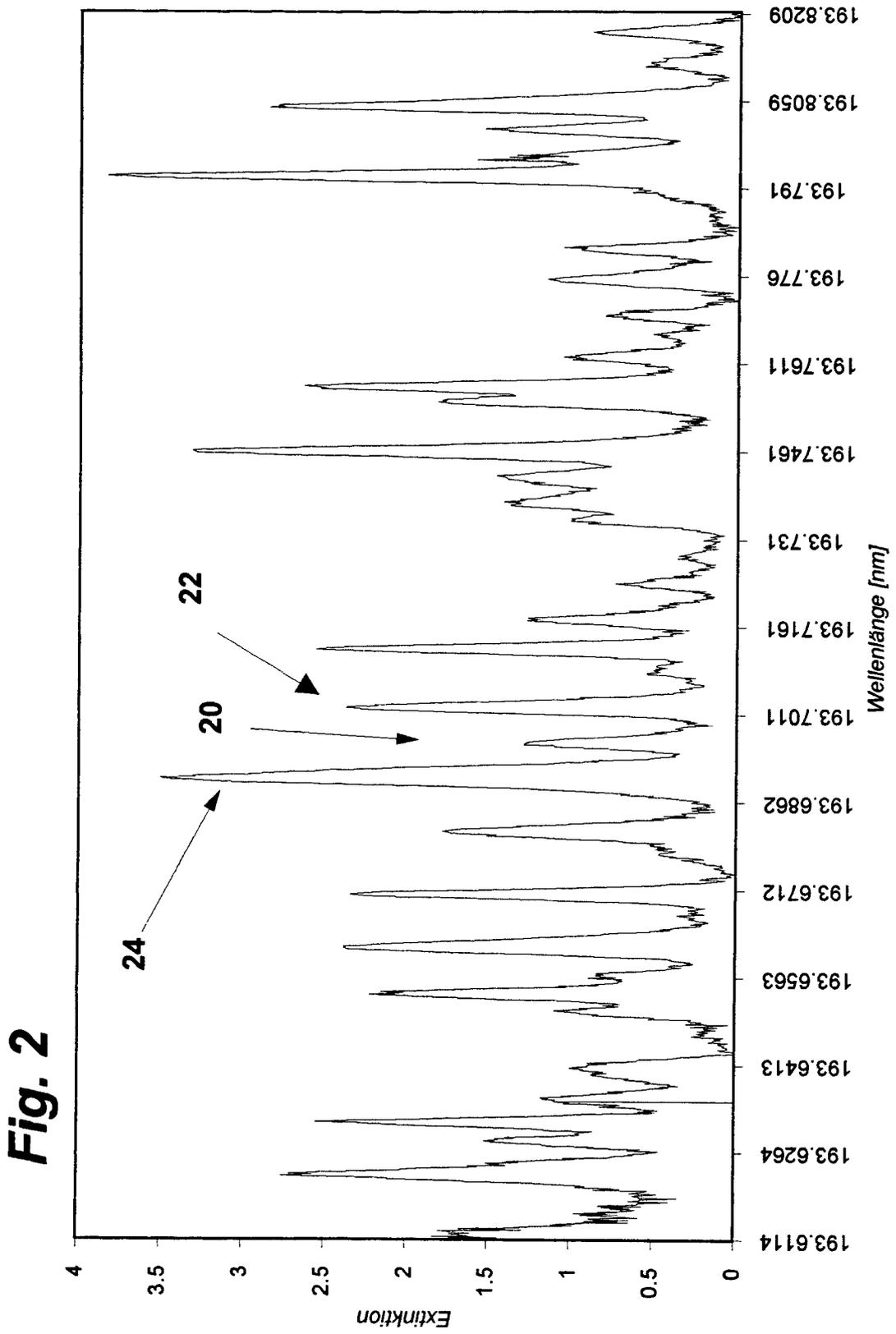
vi) eine spektrale Lage eines Peakmaximums der Störlinie zu einem Zeitpunkt ermittelt wird, zu dem eine Störabsorption relativ zur AnalytabSORption am größten ist;

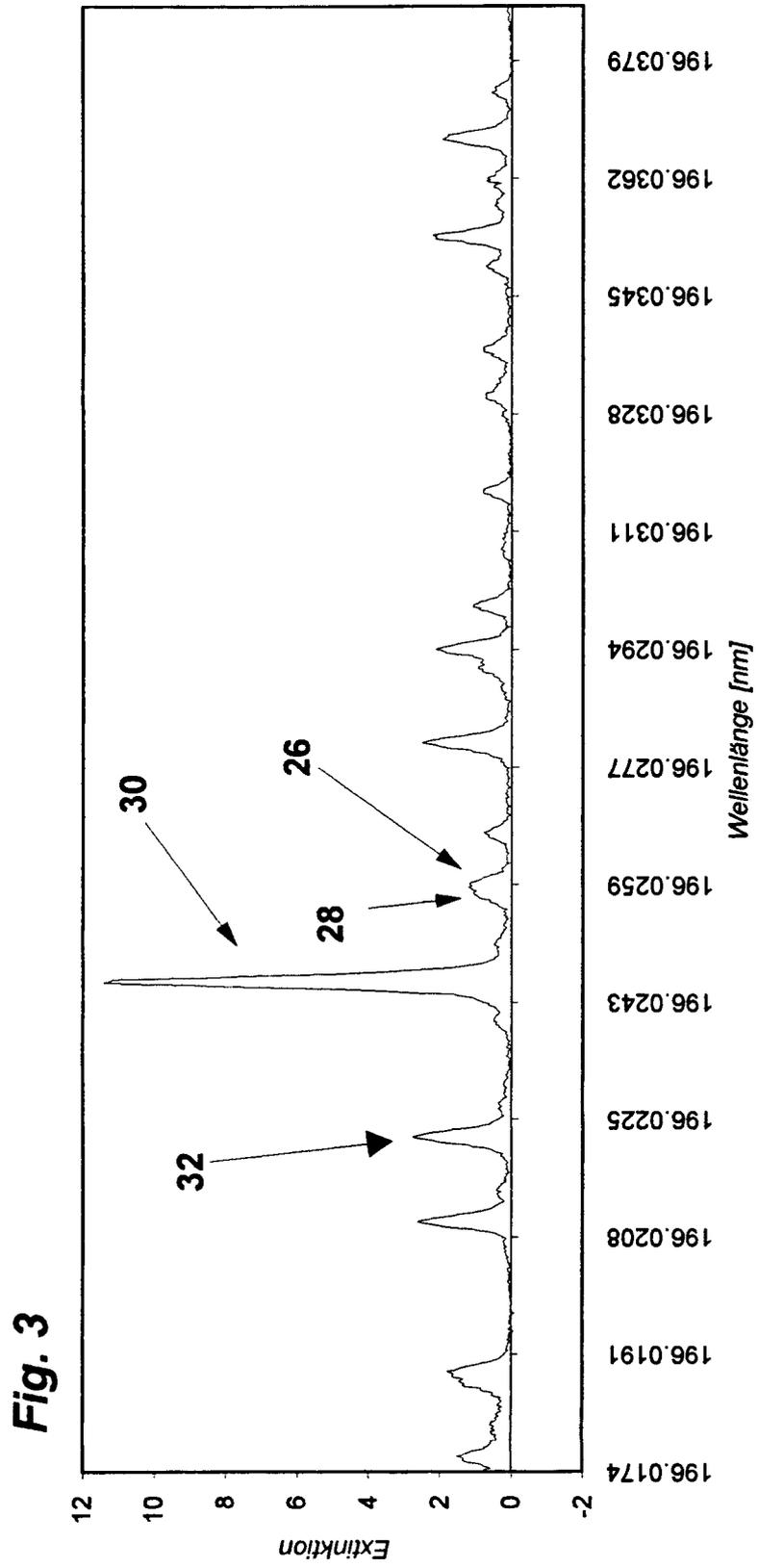
vii) aus der Lage und dem Profil der Störlinie die Größe der Störabsorption auf einer Analytwellenlänge berechnet und von der spezifischen Extinktion subtrahiert wird.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

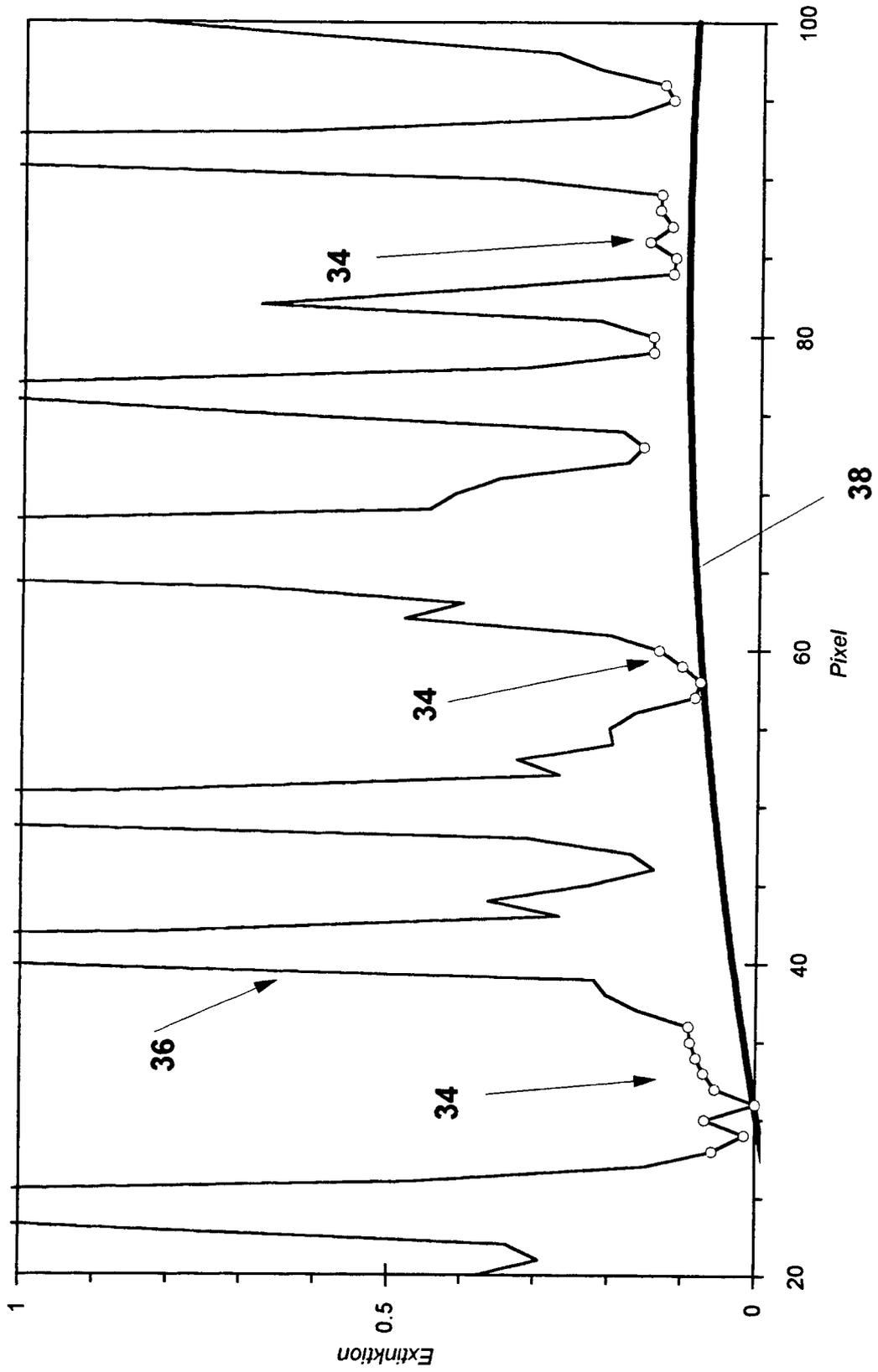


**Fig. 1**

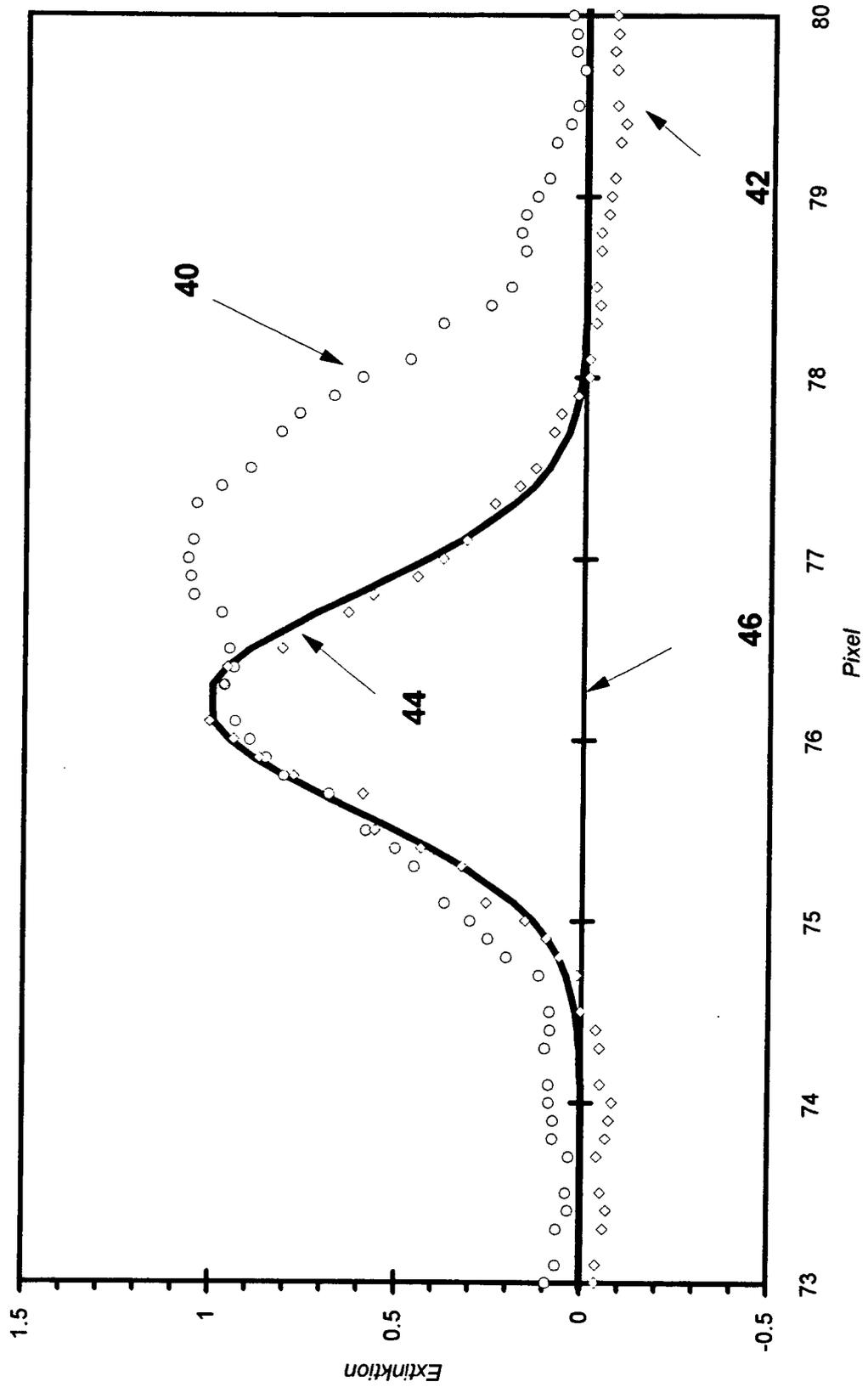




**Fig. 4**



**Fig. 5**



**Fig. 6**

