

# **Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Spektrometrie**

Tips, Tricks und Beispiele für die Praxis

Herausgegeben von  
Lothar Matter



Weinheim · New York  
Basel · Cambridge · Tokyo

This Page Intentionally Left Blank

# **Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Spektrometrie**

Herausgegeben von  
Lothar Matter



This Page Intentionally Left Blank

# **Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Spektrometrie**

Tips, Tricks und Beispiele für die Praxis

Herausgegeben von  
Lothar Matter



Weinheim · New York  
Basel · Cambridge · Tokyo

Dipl.-Ing. Lothar Matter  
Lebensmittelchemiker  
Averbruchstraße 48  
D-46535 Dinslaken

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Lektorat: Dr. Steffen Pauly  
Herstellerische Betreuung: Claudia Grössl

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme  
**Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Spektrometrie :**  
Tips, Tricks und Beispiele für die Praxis / hrsg. von Lothar Matter. –  
Weinheim ; New York ; Basel ; Cambridge ; Tokyo : VCH, 1995  
ISBN 3-527-28751-5  
NE: Matter, Lothar [Hrsg.]

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1995

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.  
Satz: Filmsatz Unger & Sommer GmbH, D-69469 Weinheim  
Druck und Bindung: Druckerei Fortmann KG, D-67346 Speyer  
Printed in the Federal Republic of Germany

# Vorwort

Dieses Buch fügt sich nahtlos an die schon erschienenen Werke „Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Kapillar-GC“ sowie „Lebensmittel- und Umweltanalytik anorganischer Spurenbestandteile“. Die behandelten spektroskopischen Methoden stellen den derzeit aktuellen Stand der Analytik dar. Sie sind für den Anwender/Praktiker ein wertvolles Hilfsmittel bei der Bewältigung seiner täglichen Arbeit.

Mit den ausgewählten Kapiteln haben namhafte Autoren ihre Erfahrungen und ihr Wissen beigetragen. Alle Beispiele sind erprobt und nachvollziehbar.

Wenn die Benutzung dieses Buches dazu führt, Möglichkeiten für den Einsatz der Spektroskopie in der Lebensmittel- und Umweltanalytik aufzuzeigen, so wäre schon eine wichtige Aufgabe dieses Buches erfüllt.

Ich hoffe, daß dieses Buch, wie die beiden ersten, dem Praktiker wertvolle und nützliche Hinweise/Anregungen gibt und die Literaturzitate zur Vertiefung der Materie beitragen.

Den Autoren danke ich für ihre spontane Bereitschaft zur Mitarbeit. Dem Verlag VCH, namentlich Herrn Dr. Steffen Pauly und Frau Claudia Grössl, sei an dieser Stelle für das Entgegenkommen und Verständnis gedankt, mit denen sie die Entstehung und Fertigstellung dieses Buches begleitet haben.

Meiner Familie, insbesondere meiner Frau, gilt mein besonderer Dank. Ohne ihr Verständnis wäre dieses Buch nicht entstanden.

Dinslaken, im August 1995

Lothar Matter

*„Der Nagel, den Theoretiker auf den Kopf treffen,  
ist oft der Daumnagel.“*

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Atomabsorptionsspektrometrie</b>	
	<i>Gerhard Schlemmer</i> . . . . .	1
1.1	Grundlagen . . . . .	1
1.1.1	Einleitung . . . . .	1
1.1.2	Meßprinzip . . . . .	2
1.1.3	Meßkorrekturen . . . . .	3
1.1.4	Kalibrierung . . . . .	7
1.1.5	Kenngößen zur Meßqualität . . . . .	9
1.2	Atomisierungseinrichtungen und ihre Eigenschaften . . . . .	11
1.2.1	Einleitung . . . . .	11
1.2.2	Flamme . . . . .	11
1.2.3	Elektrothermische Atomisierung . . . . .	14
1.2.4	Hydrid/Kaltdampftechnik . . . . .	18
1.3	Probeneingabeverfahren . . . . .	20
1.3.1	Probengeber . . . . .	20
1.3.2	Fließsysteme . . . . .	21
1.3.3	Feststoffeingabe . . . . .	22
1.3.4	Slurry-Technik . . . . .	24
1.3.5	Analytanreicherung/Matrixabtrennung . . . . .	26
1.4	Methodisches Arbeiten mit der Flamme . . . . .	27
1.4.1	Arbeitsbereich und Reproduzierbarkeit . . . . .	27
1.4.2	Störungen . . . . .	30
1.4.3	Chemische Modifikation . . . . .	32
1.4.4	Methodenoptimierung . . . . .	32
1.5	Methodisches Arbeiten mit dem Graphitrohrföfen . . . . .	36
1.5.1	Arbeitsbereich und Reproduzierbarkeit . . . . .	36
1.5.2	Störungen/Interferenzen . . . . .	38
1.5.3	Chemische Modifikation . . . . .	40
1.5.4	Methodenoptimierung . . . . .	41
1.5.4.1	Grundlegende Parameter (Gerätevalidierung) . . . . .	41
1.5.4.2	Trocknung . . . . .	43
1.5.4.3	Pyrolyse . . . . .	44
1.5.4.4	Atomisierung . . . . .	45

VIII	Inhalt	
1.6	Methodisches Arbeiten mit der Hydrid/Kaltdampftechnik . . . . .	48
1.6.1	Arbeitsbereich und Reproduzierbarkeit . . . . .	48
1.6.2	Störungen . . . . .	51
1.6.3	Methodenoptimierung . . . . .	53
1.7	Trends in der Atomabsorptionsspektrometrie . . . . .	54
1.7.1	Koppelverfahren . . . . .	55
1.7.2	Halbleitertechnik . . . . .	56
1.7.3	Polychromatoren . . . . .	58
1.8	Literatur . . . . .	59
<b>2</b>	<b>ICP-OES und ICP-MS</b>	
	<i>Peter Fecher</i> . . . . .	63
2.1	Einleitung . . . . .	63
2.2	Instrumentarium . . . . .	63
2.2.1	Das induktiv gekoppelte Plasma . . . . .	63
2.2.2	Probenzuführung . . . . .	66
2.2.2.1	Pneumatische Zerstäuber . . . . .	66
2.2.2.2	Zerstäubersysteme mit erhöhter Empfindlichkeitsausnutzung . . . . .	69
2.2.2.3	Zerstäuber mit niedrigem Probenverbrauch . . . . .	72
2.2.3	Atomemissionsspektrometrie (AES, OES) . . . . .	74
2.2.3.1	Linearer Bereich . . . . .	76
2.2.3.2	Linienstörungen . . . . .	77
2.2.4	Massenspektrometrie . . . . .	79
2.2.4.1	Störungen . . . . .	82
2.2.4.2	Scan- und Peakjump-Meßarten . . . . .	87
2.3	Anwendungsbeispiele . . . . .	89
2.3.1	Beschwerdeproben . . . . .	90
2.3.2	Lebensmittel . . . . .	90
2.3.3	Bedarfsgegenstände . . . . .	95
2.3.4	Umweltproben . . . . .	98
2.4	Qualitätssicherung . . . . .	100
2.4.1	Stabilität von Standard- und Meßlösungen . . . . .	100
2.4.2	Gerätestabilität . . . . .	103
2.4.3	Richtigkeitskontrolle . . . . .	105
2.5	Ausblick . . . . .	108
2.6	Literatur . . . . .	109

<b>3</b>	<b>UV-VIS-Spektrometrie</b>	
	<i>Heinz-Dieter Winkeler</i> . . . . .	111
3.1	Einführung . . . . .	111
3.1.1	Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit organischen Molekülen . . . . .	112
3.1.2	Definitionen . . . . .	114
3.2	Qualitative US/VIS-Spektrometrie . . . . .	116
3.2.1	US/VIS-Spektren . . . . .	117
3.3	Quantitative UV-Spektroskopie (Photometrie) . . . . .	119
3.3.1	Bouguer-Lambertsches Absorptionsgesetz . . . . .	119
3.3.2	Beersches Gesetz . . . . .	119
3.3.3	Bouguer-Lambert-Beersches Gesetz . . . . .	120
3.3.4	Bestimmung des Extinktionskoeffizienten . . . . .	122
3.3.5	UV/VIS-Spektrometer . . . . .	123
3.3.6	Abweichungen vom Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz . . . . .	124
3.3.6.1	Chemische Abweichungen . . . . .	125
3.3.6.2	Medium- und Lösungsmittelleffekte . . . . .	125
3.3.6.3	Instrumentelle Abweichungen . . . . .	125
3.4	Gehaltsbestimmung mittels UV/VIS-Spektrometrie . . . . .	127
3.4.1	Spektrophotometrische Gehaltsbestimmungen . . . . .	127
3.4.1.1	Gehaltsbestimmung unter Verwendung des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetzes . . . . .	127
3.4.1.2	Gehaltsbestimmung mittels einer Referenzlösung . . . . .	128
3.4.1.3	Gehaltsbestimmung über Kalibriergeraden oder Kalibrierfunktionen . . . . .	128
3.4.1.3.1	Vorgehensweise beim Arbeiten mit Kalibriergeraden . . . . .	128
3.4.1.3.2	Vorgehensweise beim Arbeiten mit einer Kalibrierfunktion . . . . .	129
3.4.2	Computerunterstützte Auswertung von Meßwerten . . . . .	130
3.4.3	Durchführung von Analysenverfahren . . . . .	131
3.5	Applikation im Lebensmittelbereich (Bestimmung von Hydroxyprolin) . . . . .	132
3.5.1	Kurzbeschreibung . . . . .	132
3.5.2	Chemikalien . . . . .	132
3.5.3	Geräte und Hilfsmittel . . . . .	133
3.5.4	Probennahme . . . . .	134
3.5.5	Durchführung . . . . .	134
3.5.5.1	Vorbereitung der Probe . . . . .	134
3.5.5.2	Bestimmung . . . . .	134
3.5.5.3	Erstellung der Kalibriergeraden . . . . .	135
3.5.6	Auswertung . . . . .	135
3.5.6.1	Graphische Auswertung . . . . .	135
3.5.6.2	Auswertung durch Berechnung einer Kalibriergeraden . . . . .	136

X	Inhalt	
3.5.6.3	Berechnung . . . . .	137
3.5.6.4	Zuverlässigkeit der Methode . . . . .	137
3.6	Applikation in der Umweltanalytik . . . . .	138
3.6.1	Quantitative Bestimmung . . . . .	138
3.6.2	Photometrische Bestimmung mit 4-Amino-2.3-dimethyl-1-phenyl- 3-pyrazolin-5-on (4-Aminoantipyrin) gemäß DIN . . . . .	139
3.6.2.1	Prinzip . . . . .	139
3.6.2.2	Störungen und Vorbehandlung . . . . .	139
3.6.2.3	Gesamtphenole . . . . .	140
3.6.2.4	Wasserdampfvlüchtige Phenole . . . . .	140
3.6.2.5	Reagenzien . . . . .	141
3.7	UV/VIS-Spektrometrie mittels Diodenarray-Technik . . . . .	142
3.7.1	Analytik von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) . . . . .	142
3.7.1.1	Bestimmung von PAK mittels HPLC und Diodenarray-Detektion . . . . .	143
3.7.1.2	Anwendungen . . . . .	145
3.7.2	Analytik von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PSM) . . . . .	150
3.7.2.1	Bestimmung von PSM mittels HPLC und Diodenarray-Detektion . . . . .	152
3.7.2.2	Probenvorbereitung . . . . .	155
3.8	Derivatisierung in der UV/VIS-Spektrometrie am Beispiel von Carbonylverbindungen . . . . .	156
3.8.1	Formaldehyd-Bestimmung in Innenräumen . . . . .	159
3.9	Literatur . . . . .	160
<b>4</b>	<b>Infrarotspektroskopie</b>	
	<i>Hartwig Schulz</i> . . . . .	163
4.1	Einleitung . . . . .	163
4.2	Theoretische Grundlagen . . . . .	164
4.3	MIR-Spektroskopie . . . . .	167
4.3.1	Geräteaufbau . . . . .	167
4.3.2	Präparation der Proben . . . . .	169
4.3.3	GC-IR-Kopplung . . . . .	172
4.4	NIR-Spektroskopie . . . . .	173
4.4.1	Aufnahme von Spektren . . . . .	173
4.4.2	Interpretation von NIR-Spektren . . . . .	174
4.5	Applikationsbeispiele . . . . .	176
4.5.1	Charakterisierung von Fetten . . . . .	177
4.5.2	Charakterisierung von Kohlenhydraten . . . . .	178
4.5.3	Charakterisierung von Proteinen . . . . .	180
4.5.4	Charakterisierung von Aromastoffen und Aromaextrakten . . . . .	182

	Inhalt	XI
4.5.5	Charakterisierung von Umweltkontaminanten . . . . .	189
4.6	Literatur . . . . .	193
<b>Register</b>	. . . . .	<b>197</b>

*„Besser ein Streit mit dem Klugen  
als Freundschaft mit dem Dummkopf.“*

# **Autoren**

**Dr. Peter Fecher**  
Landesuntersuchungsamt für das  
Gesundheitswesen Nordbayern  
Henkestraße 9–11  
D-91054 Erlangen

**Dr. Gerhard Schlemmer**  
Bodenseewerk  
Perkin-Elmer GmbH Überlingen  
Postfach 101761  
D-88647 Überlingen

**Dr. H. Schulz**  
Dragoco Gerberding & Co.  
Dragocostraße 1  
D-37603 Holzminden

**Dr. Heinz-Dieter Winkeler**  
Hüfferweg 56  
D-33100 Paderborn

*„Neid und Eifersucht  
sind die beste Anerkennung.“*

# 1 Atomabsorptionsspektrometrie

*Gerhard Schlemmer*

## 1.1 Grundlagen

### 1.1.1 Einleitung

Die Atomabsorptionsspektrometrie beruht auf der selektiven, scharfbandigen Strahlungsabsorption durch Elektronen gasförmiger freier Atome. Der praktisch verwendete Strahlungsbereich liegt zwischen etwa 190 nm und 850 nm im UV- und sichtbaren Bereich des Strahlungsspektrums. Die Selektivität der Methode beruht darauf, daß mit einer Strahlungsquelle (Hohlkathodenlampe oder elektrodenlose Entladungslampe), die meist nur das zu analysierende Element enthält, das Spektrum eingestrahlt wird, das durch die zu bestimmenden Atome auch absorbiert werden kann. Aus dem Spektrum wird eine Wellenlänge ausgewählt, die einen Elektronenübergang aus dem Grundzustand anregt (primäre Resonanzwellenlänge). Jedes der absorbierenden Atome schwächt das eingestrahelte Licht stoffspezifisch um einen bestimmten Prozentsatz. Die ursprüngliche Strahlungsintensität wird demnach gemäß einer logarithmischen Funktion geschwächt. Aus praktischen Gründen rechnet man mit dem Logarithmus der Absorption, der sogenannten Extinktion  $A$ . Diese Extinktion  $A$  ist der Anzahl der absorbierenden Atome und der durchstrahlten Schichtdicke direkt proportional.

$$A = \log I_0/I_D = k \cdot c \cdot d$$

Dieses Bouguer-Lambert-Beersche-Gesetz stellt den Zusammenhang zwischen der Meßgröße  $A$  und der Konzentration der Teilchen  $c$  für einen gegebenen Stoff mit Extinktionskoeffizienten  $k$  und der durchstrahlten Schichtdicke  $d$  – einer Gerätekonstante – her. Aus diesem einfachen Zusammenhang lassen sich die Grundvoraussetzungen für die störfreie Messung der Analytkonzentration in der Probe ableiten:

- Die Atomkonzentration in der Probe muß proportional zur Atomkonzentration im Strahlengang sein. Im günstigsten Fall werden alle zu bestimmenden Atome in der Probe auch atomisiert und gemessen (siehe Abschnitt 1.2).
- Das Linienprofil der ausgewählten Resonanzlinie der Strahlungsquelle soll möglichst vollständig vom Absorptionsprofil der zu bestimmenden Atome überdeckt und absorbiert werden. Nicht absorbierbare Strahlung, sogenanntes Streulicht, bleibt als Restlicht stets vorhanden. Damit wird die Funktion  $c = f(A)$  zunächst gekrümmt und nähert sich schließlich asymptotisch einem Grenzwert  $A_{\max}$ . Strah-

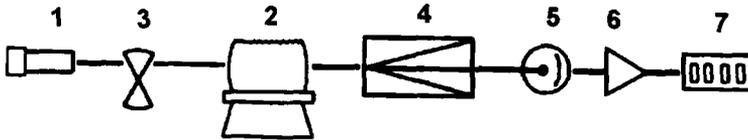
lung, die nicht vom Linienstrahler stammt, z. B. Emissionsstrahlung thermisch angeregter Atome oder Strahlung heißer Oberflächen z. B. von Graphitrohren oder Partikeln in der Flamme stört die Menge an registriertem Gesamtlicht und würde als Streulicht wirken. Sie muß apparatetechnisch erkannt und ausgesondert werden (Emissionskorrektur). Partikel, Moleküle oder Atome, die den Strahler im Bereich der Resonanzwellenlänge durch Strahlungsstreuung oder Absorption schwächen, würden zu einer Fehlmessung führen und müssen ebenfalls apparatetechnisch ausgesondert werden (Korrektur unspezifischer Absorption). Für die Erkennung kleinster Mengen an Atomen im Strahlengang ist es wichtig, die ungeschwächte Strahlung möglichst präzise zu messen, um kleinste Änderungen im Lichtfluß zum Detektor zu erkennen. Für die Nachweisgrenze sind sowohl gerätetechnische Parameter wie auch das Verhältnis Analyt zu Matrix von Bedeutung.

### 1.1.2 Meßprinzip

Der prinzipielle Meßaufbau eines AA-Spektrometers geht aus Abb. 1-1 hervor. Die Strahlung einer spezifischen Quelle (Hohlkathodenlampe bzw. elektrodenlose Entladungslampe) sendet ein Linienspektrum aus, das auch die Resonanzwellenlänge des zu bestimmenden Elements enthält. Die Strahlungsquelle wird elektronisch bzw. mechanisch gepulst. In den Dunkelphasen wird das Gleichlicht von heißen emittierenden Partikeln oder Flächen bzw. die Emission thermisch angeregter Atome gemessen und korrigiert (Emissionskorrektur). Die Strahlung wird durch die Atomisierungsquelle fokussiert und durch entsprechende optische Elemente (Monochromator bzw. Polychromator) zerlegt. Aus dem Spektrum wird mit einer optischen Auflösung von etwa 0.2–1 nm die Resonanzwellenlänge ausgewählt und mit einem Detektor (Photoelektronenvervielfacher oder Halbleiterdetektor) gemessen. Die Strahlungsintensität wird etwa 50–100mal in der Sekunde gemessen und jeweils mit der ungeschwächten Strahlungsintensität (Basislinie) verglichen. Ein maximal erreichter Extinktionswert oder eine Signalfäche werden als Rohdaten ausgelesen und durch Kalibrierung einer Konzentration in der zu bestimmenden Probe gleichgesetzt.

Der einfache; robuste Aufbau des Absorptionsspektrometers wird durch folgende Grundprinzipien erklärt:

- Die optische Auflösung wird durch die Breite der Emissionslinie des Strahlers und nicht durch den Monochromator erreicht. Dadurch ist das optische System verhältnismäßig einfach aufgebaut und praktisch frei von thermischer Drift. Qualitätsmerkmale eines guten Monochromators bzw. Polychromators sind hoher Lichtdurchsatz und gute Streulichtfreiheit.
- Die Meßgröße Extinktion ist von der ursprünglichen Strahlungsintensität weitgehend unabhängig. Wichtig ist nur, daß die Intensität des Strahlers kurzfristig konstant bleibt.



**Abb. 1-1:** Meßaufbau eines Atomabsorptionsspektrometers.

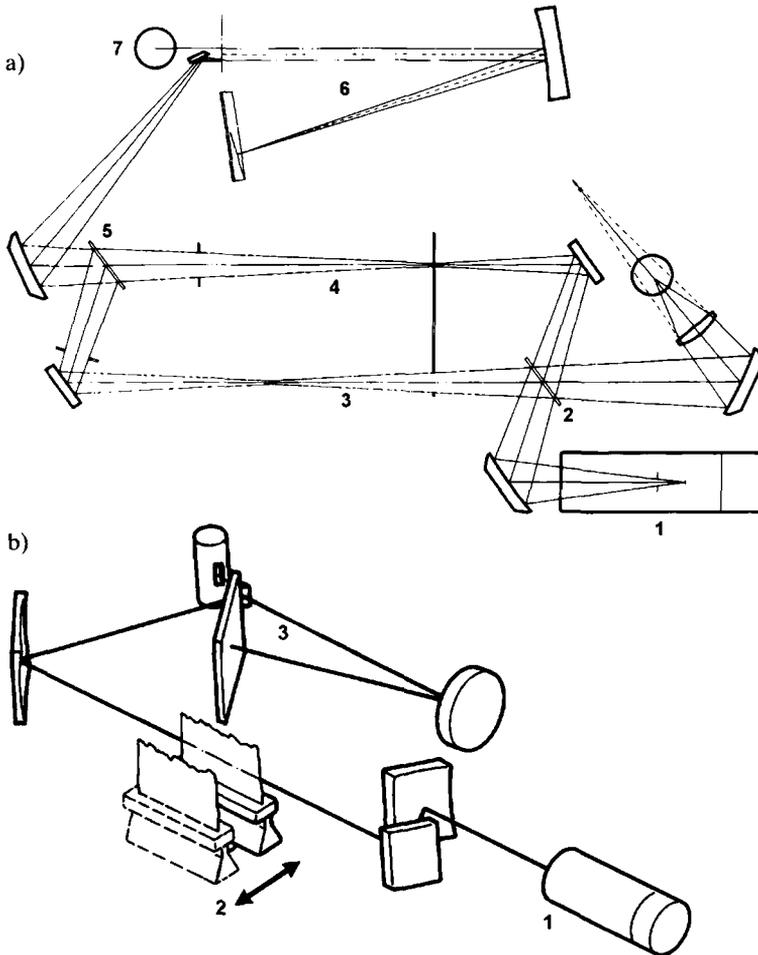
(1) Strahlungsquelle, (2) Atomisierungszelle, (3) Strahlungsmodulation, (4) Monochromator/ Polychromator, (5) Detektor, (6) Verstärker, (7) Meßwerterfassung.

### 1.1.3 Meßkorrekturen

Der Lichtdurchsatz des Strahlers kann durch Effekte verändert werden, die für das Analytelement unspezifisch sind. So kann z. B. die Strahlungsintensität auf der Resonanzwellenlänge schwanken (Versatz der Basislinie). Diese Effekte treten üblicherweise nur kurz nach dem Einschalten der Strahler ein und sind zeitlich recht langsam. Sie können beispielsweise durch Bestimmung der Strahlungsintensität durch einen zweiten optischen Weg, um die Atomisierungszelle herum, in raschem Wechsel mit dem Meßkanal erfaßt und kompensiert werden (optisches Zweistrahlssystem). Die Strahlungsintensität kann auch im gleichen Meßkanal kurz vor der Messung bestimmt und korrigiert werden. Während das erste Verfahren schneller ist, aber ein etwas höheres Basislinienrauschen zur Folge hat, ermöglicht das letzte Verfahren üblicherweise geringeres Basislinienrauschen, stellt aber höhere Anforderungen an die Kurzzeitstabilität der Strahler. In Abb. 1-2 sind die zwei Arten der Kompensation von Intensitätsdrift am Strahler für das Beispiel der Flammen-AAS dargestellt.

Das Emissionsprofil kann sich in seiner Breite oder seiner Position gegenüber dem Absorptionsprofil verschieben. Dieser Effekt wird durch die Erwärmung der Strahlungsquelle hervorgerufen. Dies führt unter Umständen dazu, daß ein größerer Anteil der Resonanzstrahlung nicht mehr absorbiert werden kann und sich Empfindlichkeit und linearer Arbeitsbereich der Methode ändern. Auch eine thermische Drift des Monochromators könnte zu ähnlichen Effekten führen. Während letzteres durch entsprechende Konstruktion des Spektrometers in weiten Temperaturbereichen verhindert wird, kann eine Änderung des Lampenprofils nur durch eine Nachkalibrierung erfaßt werden. Es empfiehlt sich in jedem Fall Hohlkathodenlampen 1–5 Minuten und elektrodenlose Entladungslampen etwa 10–30 Minuten vor der eigentlichen Messung einzuschalten, um ihre Stabilisierung zu ermöglichen.

Heiße Flächen wie die Graphitrohrwand oder Plattform, Partikel in der Flamme oder im Graphitrohr, oder thermisch zur Strahlungsemission angeregte Atome (vor allem Alkali- und Erdalkalielemente), können im Bereich der Resonanzwellenlänge Strahlung emittieren und so ebenfalls einen Versatz der Basislinie hervorrufen. Zur Korrektur dieser Emissionsstrahlung wird die Primärstrahlungsquelle elektronisch bzw. mechanisch moduliert. In der Dunkelphase des Strahlers wird etwa eine Millisekunde lang die zusätzliche Strahlungskomponente gemessen und korrigiert. Hier müssen kurzzeitige, dynamische Änderungen erfaßt werden, und daher wurden geräteseitig recht aufwendige Verfahren zur richtigen Messung und Korrektur der Emissions-



**Abb. 1-2:** Zweistrahlssysteme in der Flammen-AAS.

(a) Messung der Strahlungsintensität durch einen Referenzkanal. (1) Strahlungsquelle, (2) Strahlenteiler, (3) Meßstrahl, (4) Referenzstrahl, (5) Strahlenvereinigung, (6) Monochromator, (7) Photomultiplier.

(b) Messung der Strahlungsintensität durch den Meßkanal kurz vor der eigentlichen Absorptionsmessung. Der Brenner wird kurzzeitig aus dem Strahlengang bewegt. (1) Strahlungsquelle, (2) Brennerbewegung für Meßkanal/Referenzkanal, (3) Monochromator.

strahlung eingesetzt. Auch der optische Aufbau spielt in diesem Bereich eine wichtige Rolle. Der Anwender muß sich dieses Effektes bewußt sein, um z. B. erhöhtes Rauschen im längerwelligen Bereich richtig deuten zu können. Im Graphitrohrofenbetrieb ist insbesondere auf die korrekte Justage des Graphitrohrofens im Strahlengang zu achten.

Häufig werden in der Atomabsorptionsspektrometrie große Mengen an Matrix neben den zu bestimmenden Elementen verdampft. Diese Matrix kann dann als klein-

ste Partikel, als Moleküle oder als Atome Strahlung streuen oder absorbieren und zu einer Verfälschung des Meßwertes führen. Unspezifische Absorption muß daher meßtechnisch erfaßt und korrigiert werden. Die verschiedenen Arten der Untergrundkorrektur sind hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile umfassend beschrieben worden [1-1]. An dieser Stelle sollen nur einige wichtige Grundlagen, Prinzipien zur meßtechnischen Trennung und die Bedeutung unspezifischer Extinktion, in der Meßroutine erläutert werden.

Sämtliche heute gebräuchlichen Methoden der Untergrundkorrektur arbeiten nach dem gleichen Grundprinzip: die Gesamtabsorption, die Summe aus spezifischer und unspezifischer Absorption und die unspezifische Absorption alleine werden im Millisekundenabstand gemessen. Durch Subtraktion der beiden Meßwerte erhält man den gewünschten Wert, die elementspezifische Absorption. Bei der Messung des Untergrundes sollte das zu bestimmende Element also möglichst nicht oder zumindest nur geringfügig absorbieren. Das erreicht man z. B. indem man von einem spektral schmalbandigen Strahler (Hohlkathode, elektrodenlose Entladungslampe) zu einem breitbandig emittierenden Strahler (z. B. zu einer Deuteriumlampe) übergeht. Dieser wird durch den breitbandig absorbierenden Untergrund, nicht aber durch das schmalbandige Profil des Analyten geschwächt (Abb. 1-3 A). Man kann auch die Eigenschaften der Hohlkathodenlampe so verändern, daß sie im Bereich des analytspezifischen Profils nur mehr geringfügig emittiert. Das erreicht man durch Beaufschlagung des Strahlers mit hohem Strom, was zur Selbstumkehr des Linienprofils führt (Untergrundkorrektur durch Linienumkehr oder Smith Hieftje Untergrundkorrektor). Im Zentrum der Emissionslinie wird dann nurmehr geringfügig emittiert, zu beiden Seiten des Absorptionsprofils wird mit mehr oder weniger unveränderter Energie des Strahlers die Untergrundabsorption bestimmt (Abb. 1-3 B). Einen ähnlichen Effekt beobachtet man, wenn man die spezifische Strahlungsquelle in ein Magnetfeld bringt. In diesem Fall werden Wellenlänge und Polarisations-eigenschaften des Strahlers so verändert, daß die Messung des Untergrundes auf beiden Seiten des Absorptionsprofils mit mehr oder weniger geringer Schwächung durch den Analyten durchgeführt werden kann (Untergrundkompensation mittels direktem Zeeman-Effekt). Bringt man hingegen die Atomisierungsquelle in ein starkes Magnetfeld, so erreicht man, daß sich die Absorptionseigenschaften von Atomen verändern. Die Strahlung der Hohlkathodenlampe oder elektrodenlosen Entladungslampe kann daher in erster Näherung nur durch Untergrundabsorption geschwächt werden (Abb. 1-3 C).

Die analytische Leistungsfähigkeit der einzelnen Systeme kann im Einzelfall sehr verschieden sein. Die wichtigsten Kriterien zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit sind:

- ein möglichst geringer relativer Fehler bei der Korrektur von Untergrund;
- die Messung von spezifischer und unspezifischer Extinktion bei der gleichen Wellenlänge und mit gleicher spektraler Auflösung;
- eine unveränderte Leistungsfähigkeit über den gesamten spektralen Bereich;
- ein geringer zeitlicher Abstand zwischen den beiden Meßphasen.

Jedes der vorgestellten Systeme wird den einzelnen Punkten dem Ideal unterschiedlich nahe kommen. Während für die Flammen-AAS und Hydridtechnik üblicherweise der Deuteriumuntergrundkompensator den besten Kompromiß darstellt, erlaubt bei