

Automatische Untergrundkorrektur - ein neues Verfahren zur Verbesserung von LOD und RSD bei GDOES-Spektrometern.

Rüdiger Meihsner, Tatjana Leiböle

Spectruma Analytik GmbH, Fabrikzeile 21, D-95028 Hof Germany,

Email: info@spectruma.de

SPECTRUMA Analytik GmbH

Fabrikzeile 21

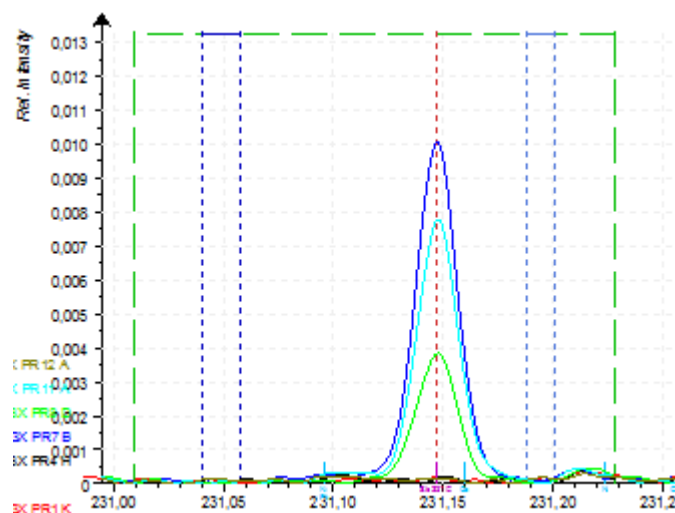
95028 Hof

Phone: + 49 (0) 9281 83308 - 0

Fax : + 49 (0) 9281 83308 - 28

Email: info@spectruma.de

www.spectruma.de



Einführung

Grundsätzlich ist bei der optischen Emissionsspektroskopie ein materialabhängiger spektraler Untergrund einzurechnen. Dieser tritt häufig unterhalb von etwa 400 nm auf.

Er wird durch Molekülbanden, unterschiedliche Abtragsraten bei Tiefenprofilen (z.B. Galvanisierung) sowie durch freie Plätze z.B. auf der D-Schale einiger Metalle beeinflusst (siehe „GDOES – A Practical Guide“).

Auch die Probenreflexion an der Oberfläche spielt eine Rolle.

Reinaluminium weist eine höhere Spiegelung an der Oberfläche auf als es eine Legierung zeigt.

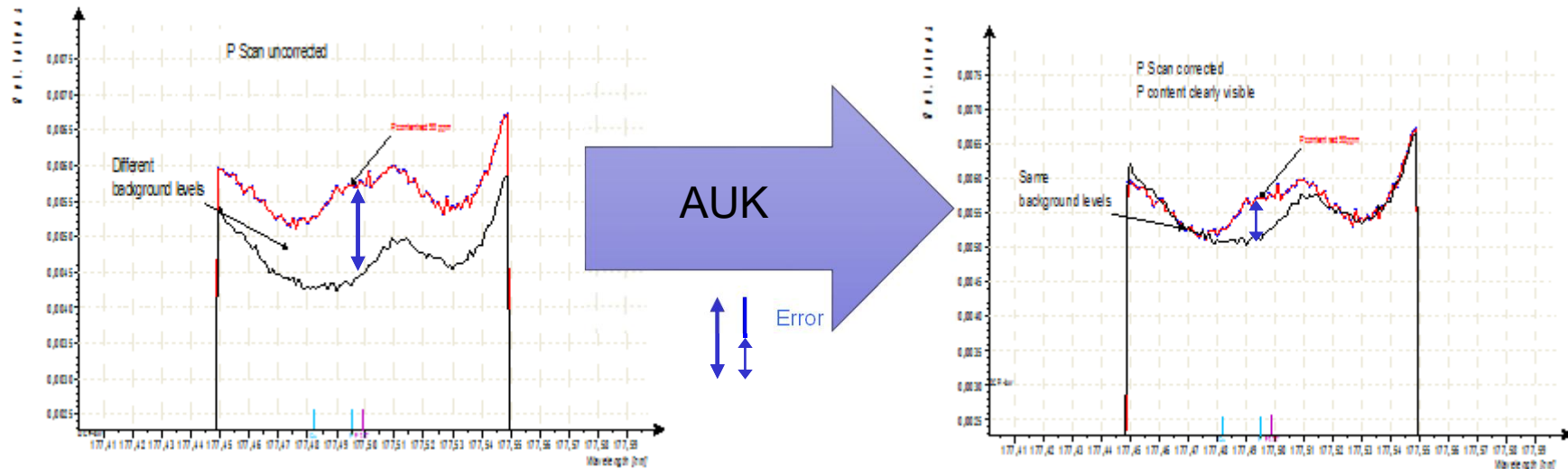
Hier soll keine ausführliche Diskussion über die Gründe für einen unterschiedlichen Untergrund geführt werden. Applikativ, besonders bei Analyse im ppm Bereich, muss ein unterschiedlicher Untergrund mit eingerechnet werden.

Im Fall der unterschiedlichen Abtragsraten bei Verzinkungen wurde dies schon immer eingerechnet.

Aber auch niedriglegiertes Aluminium im Vergleich zu Reinaluminium weist diese Unterschiede auf.

Einführung

Bereits in früheren Präsentationen wurde die Fähigkeit der leistungsstarken Software WinGDOES und den Geräten der Fa. Spectruma vorgestellt, um diesen unterschiedlichen Untergrund bei PMT-Geräten zu kompensieren. Hierfür wurde der Primärspalt im Hintergrund verfahren, um so eine Untergrundkorrektur (AUK) anzuwenden. Dadurch wurden einige Kalibrationsgeraden erst ermöglicht (Beispiel Phosphor in Aluminium).

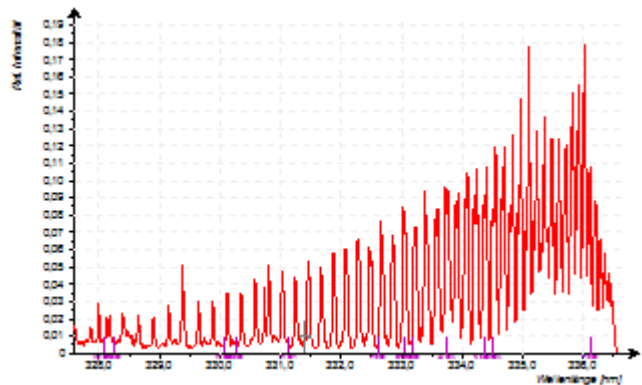


Einführung

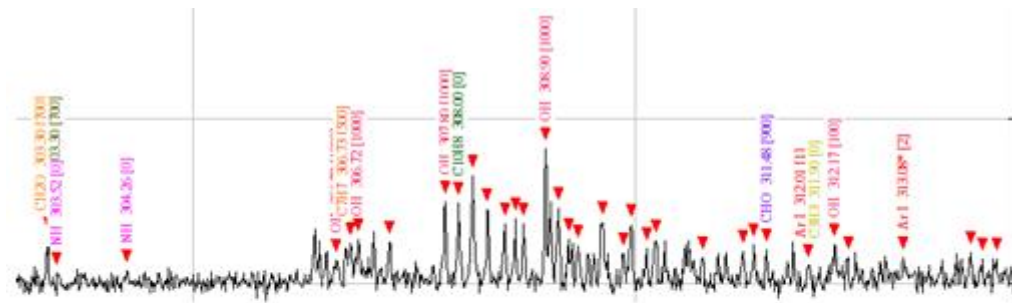
Wie eingangs erwähnt gibt es viele Effekte, die den Untergrund im beobachteten Bereich beeinflussen können.

Die Liniendichte, der Übergang auf freie Plätze in den Elektronenschalen und Molekülbanden als Interferenzelemente gehören zu den häufigsten Effekten.

Bei Molekülbanden stören die vielen verschiedenen Schwingungen einiger wichtiger Wellenlängen. Diese Banden sind durch einen Bandenkopf und viele Valenzschwingungen in eine Richtung ausgeprägt.



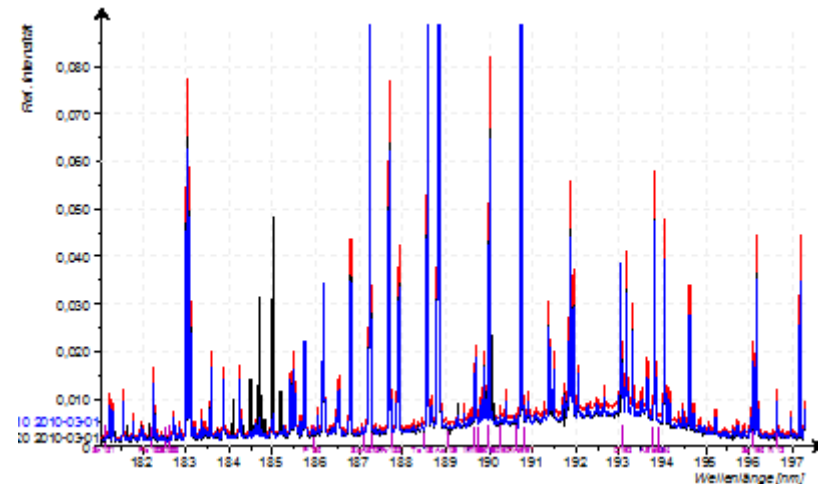
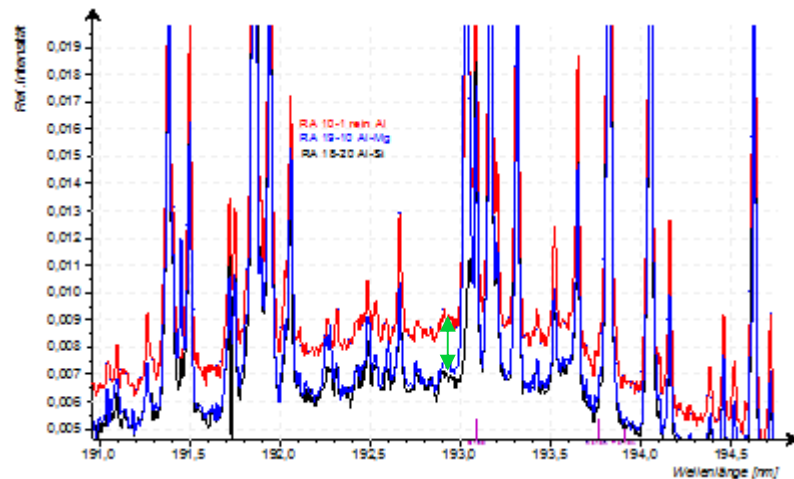
N-H Schwingungen bei 334 nm



In einigen Fällen nutzen die Anwender auch unsere Datenbanken, um diese Peaks zu ermitteln und als Kanäle zu definieren

Einführung

Der matrixspezifische Untergrund kann schwieriger zu erfassen sein. Wie hier im Beispiel von Aluminium zu erkennen, wird um 190 nm herum ein Bereich erfasst, der durch Molekülbanden und Argonlinien erhöht wird.



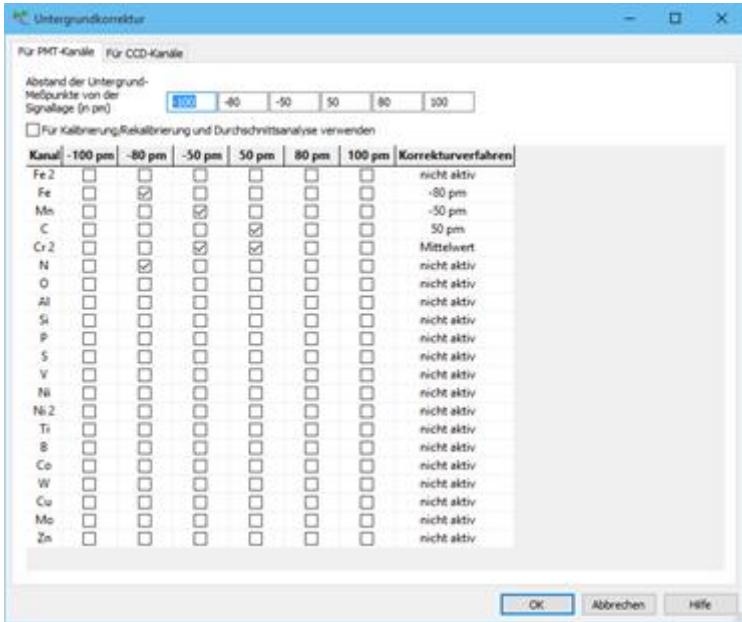
Dieser sogenannte Argonprimer ist dazu aber auch noch unterschiedlich, obwohl man in derselben Matrix bleibt. Wie in diesem Beispiel zu sehen, erzeugt ein Reinaluminium-Standard einen anderen Untergrund als ein Legierungsstandard aus der Aluminium-Matrix.

Erst durch eine intelligente Anpassung kann man hier auswerten.

Handhabung in der Software

Dies alles wird nun in der Software WinGDOES 5.1 auf verständliche Art unterstützt.

Bei Geräten die PMT und CCD haben, kann sowohl der Primärspalt als auch bei der CCD der Untergrund gemessen werden.



Untergrundkorrektur

Für PMT-Kanäle Für CCD-Kanäle

Abstand der Untergrund-Hedpunkte von der Signallage (in pm): -80 -50 50 80 100

☐ Für Kalibrierung, Rekalibrierung und Durchschnittsanalyse verwenden

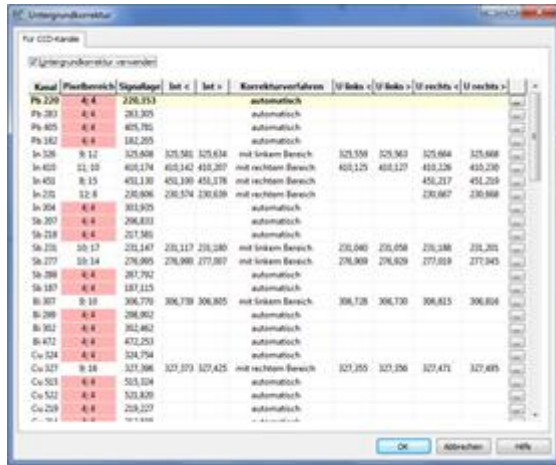
Kanal	-100 pm	-80 pm	-50 pm	50 pm	80 pm	100 pm	Korrekturverfahren
Fe-2	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
Fe	☐	☒	☐	☐	☐	☐	-80 pm
Mn	☐	☐	☒	☐	☐	☐	-50 pm
C	☐	☐	☐	☒	☐	☐	50 pm
Cr-2	☐	☐	☒	☐	☐	☐	Mittelwert
N	☐	☒	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
O	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
Al	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
Si	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
P	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
S	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
V	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
Ni	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
Ni-2	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
Ti	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
B	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
Co	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
W	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
Cu	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
Mo	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv
Zn	☐	☐	☐	☐	☐	☐	nicht aktiv

OK Abbrechen Hilfe

Im folgenden Teil wird nun auf die Untergrundkorrektur bei CCD Kanälen eingegangen.

Handhabung in der Software

Bei dem jeweiligen Kalibrationsgraphen wird in der Software eine „automatische Untergrundkorrektur“ angeboten.

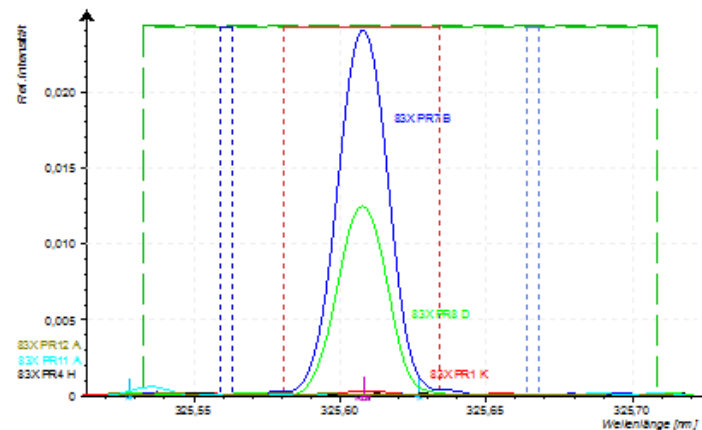


Kanal	Pionenbereich	Signalfolge	Ist x	Ist y	Korrekturvorgang	U links	U links >	U rechts <	U rechts
Pb 220	4:4	220,353			automatisch				
Fe 283	4:4	283,305			automatisch				
Fe 405	4:4	405,750			automatisch				
Pb 382	4:4	382,205			automatisch				
Ni 226	9:12	226,008	325,580	325,634	mit linkem Bereich	325,558	325,563	325,664	325,668
Ni 405	11:15	405,174	405,142	405,207	mit rechtem Bereich	405,125	405,127	405,226	405,230
Ni 450	12:15	450,130	450,100	450,178	mit rechtem Bereich			450,217	450,229
Ni 201	12:4	201,006	200,574	200,638	mit rechtem Bereich			200,667	200,668
Ni 304	4:4	304,925			automatisch				
Ni 307	4:4	306,833			automatisch				
Ni 218	4:4	218,146			automatisch				
Ni 226	10:12	226,147	226,117	226,180	mit linkem Bereich	226,040	226,058	226,188	226,201
Ni 277	10:14	276,985	276,980	277,007	mit linkem Bereich	276,969	276,929	277,018	277,043
Ni 288	4:4	287,792			automatisch				
Ni 187	4:4	187,115			automatisch				
Ni 307	9:10	306,770	306,739	306,805	mit linkem Bereich	306,728	306,730	306,815	306,816
Ni 289	4:4	288,862			automatisch				
Ni 382	4:4	382,462			automatisch				
Ni 472	4:4	472,253			automatisch				
Cu 324	4:4	324,754			automatisch				
Cu 327	9:18	327,396	327,373	327,425	mit rechtem Bereich	327,355	327,356	327,471	327,495
Cu 313	4:4	313,104			automatisch				
Cu 322	4:4	322,829			automatisch				
Cu 229	4:4	229,227			automatisch				

Im neben stehenden Fenster sieht man bereits die Auswertung aller Kanäle.

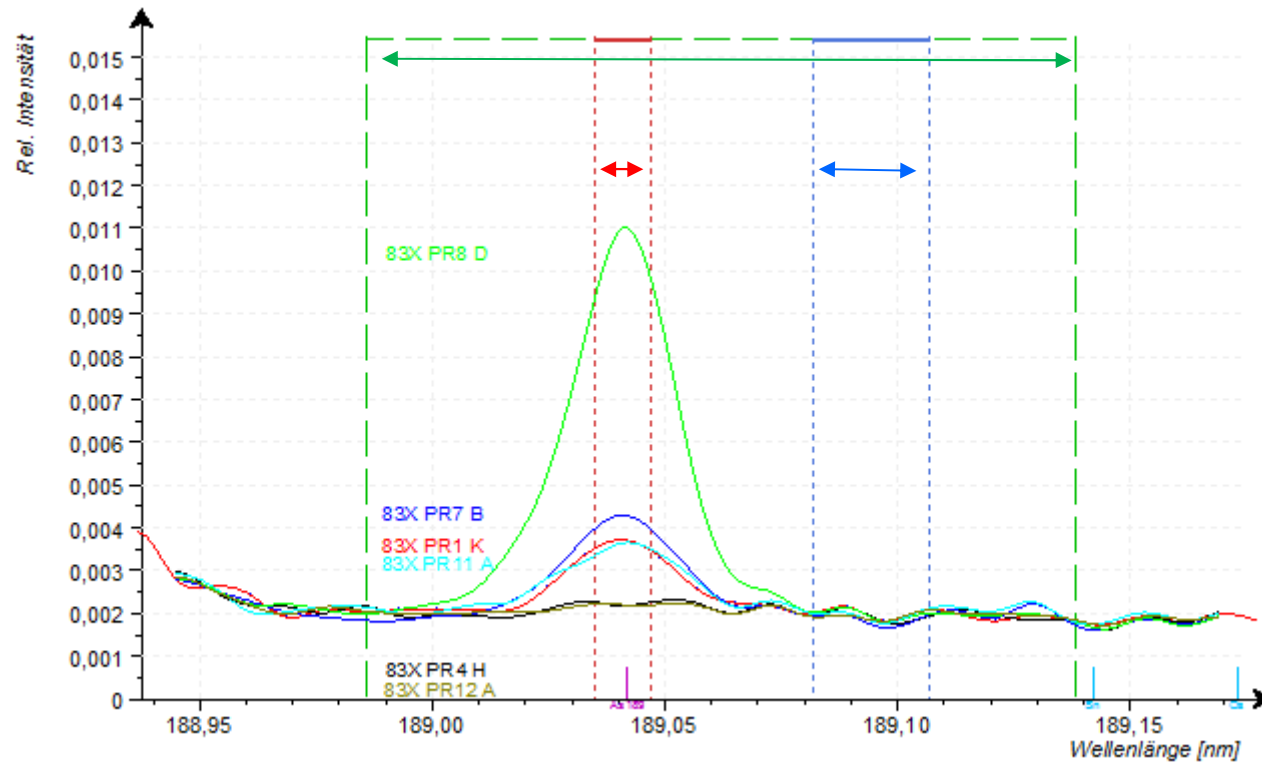


Von allen in der Kalibration gemessenen Proben werden Spektren angelegt.



In einer übersichtlichen Darstellung sieht man nun die markierten Standards für die beobachtete Wellenlänge aufgebracht.

Handhabung in der Software



- Untersuchungsbereich wird automatisch angepasst
- ↔ Signalwertbereich definierbar, auch gesamter Peak auswertbar
- ↔ Untergrundbereich selber auswählen, auch beide Bereiche

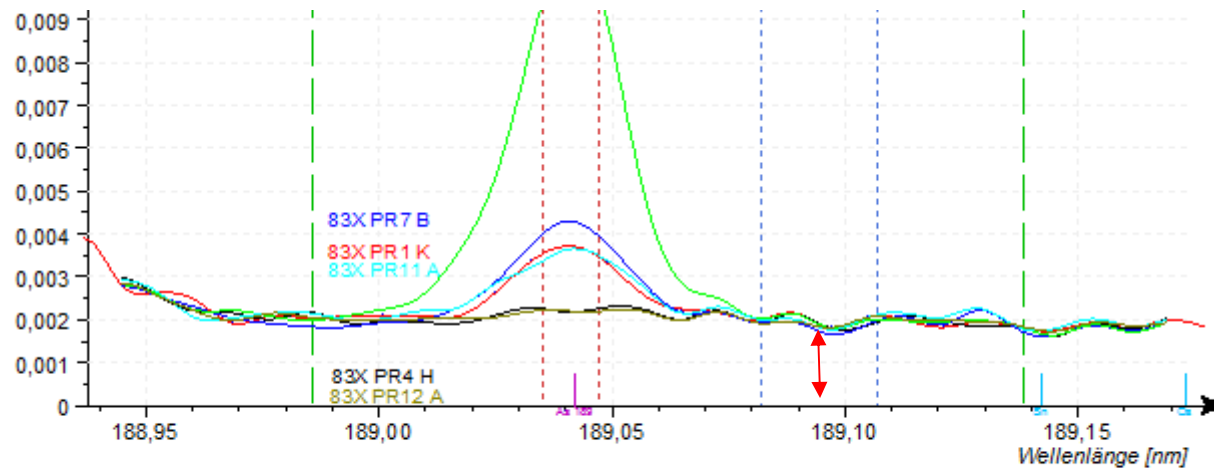
nicht aktiv
automatisch
mit linkem Bereich
mit rechtem Bereich
mit beiden Bereichen
mit rechtem Bereich

Auswertung

Bei vielen Elementen fällt vorrangig der neue reduzierte Untergrund auf, der wiederum direkt im Verhältnis zur Nachweisgrenze steht.

ohne AUK $y = 81,7 \cdot x - 0,030$ $r = 0,99979$ **NWG: 5,1 µg/g**

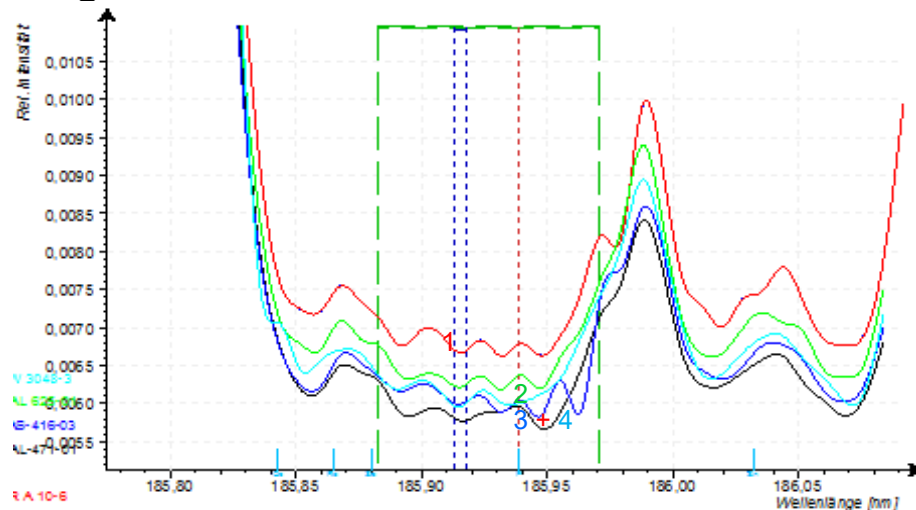
mit AUK $y = 177,4 \cdot x - 0,004$ $r = 0,99984$ **NWG: 0,74 µg/g**



Untergrundkorrektur

Auswertung

In dem bekannten Fall von Phosphor in Aluminium liegen aber alle Konzentrationen im unteren Bereich. Hier gibt es sehr wenige Standards, die mehr als 40 ppm Phosphor in Aluminium aufweisen, sodass das Signal-Rausch-Verhältnis fast nicht existent wäre:



Während der Punkt bei **1** den eigentlichen Untergrund in Reinaluminium darstellt,
 und nur der Unterschied bei **2**, **3** und **4** eine Kalibrationsgerade erzeugen sollte,
 kann dies bei unbekannten Proben zu Fehlinterpretationen führen.
 Das Signal in Reinaluminium liegt höher als das eigentliche Signal in einer
 Legierung.

(Eisenstörung wäre jetzt positiv) www.spectrumba.de

Zusammenfassung

- Durch die neue Software WinGDOES 5.1 wird eine übersichtliche Untergrundkorrektur angeboten, die es jedem Anwender möglich macht, seine Nachweisgrenzen zu verbessern
- Bessere Kalibrationsgeraden für Elemente, die vorher schlecht verfügbar waren (z.B. bekannte Probleme wie P in Al-Matrix und As in Fe-Matrix)

SPECTRUMA Analytik GmbH

Fabrikzeile 21

95028 Hof

Phone: + 49 (0) 9281 83308 - 0

Fax : + 49 (0) 9281 83308 - 28

Email: info@spectruma.de

www.spectruma.de

Weitere Neuerungen bei Spectruma

- Neue **Dichteberechnung** im Tiefenprofil: Die bisher verwendete Funktion für die Abschätzung der Dichte wurde verbessert
- **Erleichterungen bei der Bedienung:** Wieder einmal sind etliche Einstellungen entfallen, die vom Gerät selbst ermittelt werden können. Verschiedene Dialogfelder sind in der Größe veränderbar, so daß deren Inhalt besser zugänglich wird. Im Tiefenprofil gibt es die zusätzliche Möglichkeit, Daten unmittelbar im ods- oder xlsx-Format zu speichern, wodurch lästiges Hantieren mit Textdateien vermieden wird und die volle Anzahl an Nachkommastellen zur Verfügung steht.

Aktuelle Produktlinie

GDA 750 HR
GDA 550 HR



PMT-Spektrometer
2,5-mm-, 4-mm-, 8-mm-Anoden
Hochfrequenzentladung für die Analyse
von Nichtleitern (GDA 750 HR)
Schnelle Auswertung für dünne
Schichten (< 50 nm)
LoD 0,1 - 10 ppm

GDA 650 HR
GDA 150 HR



CCD-Spektrometer
2,5-mm-, 4-mm-, 8-mm-Anoden
Hochfrequenzentladung für die
Analyse von Nichtleitern (GDA 650 HR)
Präzise Durchschnittsanalysen
Tiefenprofilanalysen
LoD 0,1 - 10 ppm

GDA-Alpha



CCD-Spektrometer
2,5-mm-, 4-mm-, 8-mm-Anoden
Präzise Durchschnitts- und
Tiefenprofilanalysen
LoD 0,1 – 10 ppm

Was sind die Vorteile der GDOES?

- Präzise analytische Leistungen:
 - (fast) alle Elemente des PSE messbar
 - niedrige Nachweisgrenzen
 - sehr gute Reproduzierbarkeit
- Elektrisch leitende und nicht leitende Proben messbar
- Keine aufwendige Probenvorbereitung
- Kurze Messzeiten → schnelle Ergebnisse
- Einfache Bedienung
- Niedrige Betriebskosten
- Verschiedene Geometrien möglich



Proben mit Brennflecken verschiedener Größe neben einem 2-Cent-Stück zum Größenvergleich

Erster geschichtlich bekannter
Rowland-Kreis?
Für die Bedienung waren noch 6
Druiden nötig



Weitere Informationen können im Internet
gefunden werden unter

www.spectruma.de

**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit**

SPECTRUMA Analytik
GmbH
Fabrikzeile 21
95028 Hof
Tel. + 49 9281 /83308-0
Fax. + 49 9281 /83308-28

info@spectruma.de

www.spectruma.de