

Analytische Chemie

**Entwicklung und Charakterisierung
optimierter Entladungszylinder
für die ICP-Spektrometrie**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Andre Klostermeier
aus Hamm

- 2003 -

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Dekan: | Prof. Dr. J. Leker |
| Erster Gutachter: | Prof. Dr. K. Cammann |
| Zweiter Gutachter | Prof. Dr. J. Andersson |
| Tag der mündlichen Prüfungen: | 02.06./ 04.06/ 06.06.2003 |
| Tag der Promotion: | 06.06.2003 |

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2000 bis März 2003 am Institut für Chemo- und Biosensorik, Münster, sowie dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster unter der Leitung von Prof. Dr. K. Cammann angefertigt.

Für Eva

Durch unser Wissen unterscheiden wir
uns nur wenig, in unserer grenzenlosen
Unwissenheit aber sind wir alle gleich.

Sir Karl Raimund Popper (1902-1994)

| | |
|---|-----------|
| I. EINLEITUNG | 1 |
| II. ZIEL DER ARBEIT | 3 |
| III. THEORETISCHER TEIL | 4 |
| 1 GRUNDLAGEN | 4 |
| 1.1 Aufbau optischer Emissionsspektrometer | 5 |
| 1.2 Der Plasmazustand..... | 5 |
| 1.3 Anregungsmechanismen im Plasma..... | 6 |
| 1.4 Emission elektromagnetischer Strahlung..... | 8 |
| 1.5 Plasmatemperaturen und Elektronendichte | 10 |
| 1.5.1 Kinetische Gastemperatur (T_{kin})..... | 11 |
| 1.5.2 Anregungstemperatur (T_{exc})..... | 13 |
| 1.5.3 Die Rotationstemperatur (T_{rot}) | 14 |
| 1.5.4 Ionisationstemperatur (T_{ion}) | 14 |
| 1.5.5 Elektronentemperatur (T_e) und Elektronendichte (n_e)..... | 15 |
| 2. AUFNAHME VON EMISSIONSSPEKTREN..... | 16 |
| 2.1 Aufbau des dispersiven Spektralapparates | 17 |
| 2.1.1 Dispergierende Elemente des Spektralapparates | 17 |
| 2.1.2 Gitter-Aufstellungen | 18 |
| 2.1.2.1 Plangitter-Aufstellungen..... | 18 |
| 2.1.2.2 Konkavgitter-Aufstellungen | 19 |
| 2.2 Detektoren..... | 21 |
| 2.2.1 Photomultiplier | 21 |
| 2.2.2 Elektronische Halbleiterdetektoren (CTDs)..... | 21 |
| 2.3 Die Signalbeiträge in der OES..... | 24 |
| 3 ANREGUNGSQUELLEN FÜR DIE OES | 25 |
| 3.1 Nicht-flammenähnliche Plasmen | 25 |
| 3.2 Flammenähnliche Plasmen..... | 26 |
| 3.3 Komponenten und Funktionsweise des ICPs | 27 |
| 3.3.1 Der Generator..... | 27 |
| 3.3.1.1 Der freilaufende Generator | 28 |
| 3.3.1.2 Der kristallstabilisierte Generator | 28 |
| 3.3.1.3 Einfluss der Frequenz | 29 |
| 3.3.2 Induktionsspule und Abstimmung | 30 |
| 3.3.3 Der Entladungszylinder (Torch)..... | 30 |
| 4 LEISTUNGSKENNDATEN IN DER OES | 32 |
| IV. STAND DER TECHNIK : ANSÄTZE ZUR REDUZIERUNG DES ARGONBEDARFS | 35 |

| | |
|---|-----------|
| V. APPARATIVER TEIL | 38 |
| 1 DAS SPECTRO CIROS ^{CCD} -ICP (CIROS) | 38 |
| 1.1 Probenaufgabe | 39 |
| 1.2 Generator und Entladungszylinder..... | 41 |
| 1.3 Detektoreinheit | 42 |
| 1.4 Die Ansteuerung | 43 |
| 2 ULTRASCHALLZERSTÄUBER DER FIRMA PRECISION INSTRUMENT | 45 |
| VI. EXPERIMENTELLER TEIL | 51 |
| 1 ENTWICKLUNG EINES PROBENAUFGABESYSTEMS FÜR GESCHLOSSENE PLASMEN | 51 |
| 1.1 Entwicklung und Aufbau eines miniaturisierten USN (MUSN) | 52 |
| 1.2 Leistungskenndaten des MUSN am CIROS..... | 54 |
| 1.3 Untersuchung des Aerosoltransportes | 60 |
| 2 ÜBERTRAGUNG DER BISHER ERZIELTEN ERGEBNISSE AUF DAS CIROS | 63 |
| 2.1 Der Entladungszylinder | 63 |
| 2.2 Entwicklung geeigneter Kühlsysteme..... | 65 |
| 2.3 Leistungsfähigkeit und technische Rahmenbedingungen | 68 |
| 3 ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VERSCHIEDENER NEUARTIGER ENTLADUNGSZYLINDER | 72 |
| 3.1 Diffusionsprinzip..... | 73 |
| 3.1.1 Entladungszylinder 3..... | 73 |
| 3.1.1.1 Gasförmiger Probeneintrag..... | 74 |
| 3.1.1.2 Eintrag von Aerosol | 78 |
| 3.1.2 Entladungszylinder 4..... | 79 |
| 3.2 Durchflussprinzip..... | 81 |
| 3.2.1 Durchflusszylinder mit hemisphärischem Fenster | 81 |
| 3.2.1.1 Gasförmiger Probeneintrag..... | 82 |
| 3.2.1.2 Eintrag von Aerosol in den Durchflusszylinder 1 | 87 |
| 3.2.2 Durchflusszylinder mit ebenem Fenster..... | 88 |
| 3.3 Der statische Betrieb..... | 90 |
| 3.4 Entladungszylinder mit direkter optischer Ankopplung..... | 93 |
| 3.4.1 Diffusionsprinzip mit direkter Ankopplung | 94 |
| 3.4.2 Durchflussprinzip mit direkter Ankopplung | 98 |
| 4 OPTIMIERUNG DES OFFENEN ZYLINDERS 3 | 101 |
| 4.1 Beschreibung der grundsätzlichen Einflussgrößen..... | 101 |
| 4.2 Systematisierung der weiteren Vorgehensweise | 103 |
| 4.3 Leistungs- und Eckdaten der neuen Anregungseinheit | 105 |
| 4.3.1 Kenndaten ohne Eintrag von Analyt | 105 |
| 4.3.1.1 Die Argonentladung..... | 105 |
| 4.3.1.2 Verträglichkeit von Feuchtigkeit | 111 |
| 4.3.2 Kopplung mit dem MUSN..... | 118 |
| 4.3.3 Kopplung mit dem Precision Instrument Ultraschallzerstäuber | 119 |
| 4.3.3.1 Einfluss des Probengasstromes | 120 |
| 4.3.3.2 Einfluss des Zusatzgasstromes..... | 123 |

| | |
|---|------------|
| 4.3.3.3 Optimierung der Gasströme..... | 127 |
| 4.3.3.4 Überprüfung der Signalstabilität..... | 129 |
| 4.3.3.5 Emissionsprofile..... | 130 |
| 4.3.3.6 Ansprechverhalten und Reproduzierbarkeit..... | 139 |
| 4.3.3.7 Abklingverhalten und Memory-Effekte..... | 144 |
| 4.3.3.8 Einfluss von Kapillarposition und Material..... | 147 |
| 4.3.3.9 Einfluss der Kühlintensität..... | 149 |
| 4.3.3.10 Der Parameter Generatorleistung..... | 152 |
| <i>4.4 Zusammenfassung der Charakterisierung.....</i> | <i>153</i> |
| 5 PLASMADIAGNOSTIK..... | 155 |
| <i>5.1 Die Anregungstemperatur (T_{exc}).....</i> | <i>155</i> |
| 5.1.1 Anregungstemperatur des Entladungszylinders 4..... | 157 |
| 5.1.2 Der statische Betrieb..... | 158 |
| 5.1.3 Anregungstemperatur im offenen Entladungszylinder 3..... | 159 |
| <i>5.2 Die Rotationstemperatur.....</i> | <i>160</i> |
| <i>5.3 Zusammenfassung der plasmadiagnostischen Ergebnisse.....</i> | <i>164</i> |
| VII. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK..... | 165 |
| XIII. ANHANG..... | 170 |
| 1 LITERATURVERZEICHNIS..... | 170 |
| 2 GERÄTE..... | 177 |
| 3 CHEMIKALIEN..... | 177 |
| 4 ABKÜRZUNGEN..... | 178 |
| 5 STATISTIK..... | 179 |
| 5.1 Mittelwerte und Standardabweichung..... | 179 |
| 5.2 Ausgleichsgeraden und Präzision beim BOLTZMANN-Plot..... | 179 |
| LEBENS LAUF..... | 183 |

I. Einleitung

Mit dem Einzug spektroskopischer Methoden zur Elementanalytik wurde der Zeitbedarf zur Aufklärung des Elementgehaltes einer Probe gegenüber den klassischen Methoden drastisch verkürzt. So bietet insbesondere die optische Emissionsspektroskopie mit einer Anregung durch Plasmen die Möglichkeit zur simultanen qualitativen und quantitativen Analyse einer Probe. Die Fähigkeit zur Verarbeitung und Anregung einer großen Bandbreite von Lösungen und sogar Feststoffen sorgte für eine weite Verbreitung des induktiv gekoppelten Plasmas (*inductively coupled plasma*, ICP). Auch die mit diesem Verfahren erzielbaren niedrigen Nachweisgrenzen förderten seine Verbreitung in den letzten 30 Jahren^{1,2}. Unterstützt wurde dieser Vorgang durch die hohen Temperaturen des verwendeten Plasmas, die eine Anregung prinzipiell aller bekannten Elemente ermöglichten. Diese Rahmenbedingungen bedingten somit einen deutlich weiteren Anwendungsbereich als die Flammenphotometrie.

Nachteilig an der ICP-Technologie wirkten sich lediglich die hohen Anschaffungs- und Betriebskosten aus. Diese resultierten sowohl aus einem aufwendigem apparativem Aufbau als auch den laufenden Kosten zur Aufrechterhaltung der Entladung. Der letztgenannte Posten wurde, unabhängig von den Personalkosten, vor allem durch den hohen Bedarf an Edelgas gebildet. Das ICP benötigte, unabhängig ob nun Probe analysiert wurde oder nicht, rund 20 L/min Argon, die v.a. auf den Kühlgasstrom entfielen, der ein Abschmelzen des Entladungszylinders verhinderte. So fehlte es in der Vergangenheit² nicht an Ansätzen zur Reduzierung des Argonbedarfs, die sich jedoch letztendlich alle nicht durchsetzen konnten.

So näherte man sich dieser Problemstellung einerseits durch eine Miniaturisierung, als auch durch die Entwicklung weiterer Plasmacontainer, welche einen reduzierten Gasstrom effizienter nutzten³. Die deutlichste Reduktion erzielte hierbei der Einsatz eingeschlossener Plasmen, zu dessen Leistungsfähigkeit theoretische Überlegungen von ECKERT seit 1978 vorlagen⁴. Leider fehlt bis heute dazu eine experimentelle Verifikation, da die Plasmen mit sehr geringem Gasfluss auch entsprechend empfindlich auf Feuchtigkeitseintrag reagierten.

Dennoch gelang in neuerer Zeit die Kopplung eines stark durchflussreduzierten, induktiv angeregten Plasmas mit einem Ultraschallzerstäuber⁵. Dieses Analytensystem ermöglichte einerseits die Zufuhr eines getrockneten Aerosols ohne Löschung des Plasmas, andererseits wahrte es grundsätzlich die Mutielementfähigkeit

der neuen Plasmaquelle auch von der Probeneintragsseite her. Leider fehlen bisher umfangreichere Daten zur analytischen Leistungsfähigkeit dieses Systems. Diese könnten mit einem modernen Spektrometer und dessen leistungsfähigerem Generator wesentlich besser ermittelt werden.

II. Ziel der Arbeit

Mit einem modernen ICP-Spektrometer und seinem leistungsfähigem Hochfrequenzgenerator (SPECTRO CIROS^{CCD}) sollen die Möglichkeiten zur Anregung eines durchflussreduzierten Plasmas untersucht und die analytischen Leistungsdaten mit verschiedenen Entladungszylindern ermittelt werden. Auch die Möglichkeit eines statischen Betriebes sollte hierbei zur Untersuchung gelangen. In diesem Zusammenhang soll das bekannte Prinzip des Probeneintrags mittels Ultraschallzerstäubung durch technische Weiterentwicklung für kleine Probengasflüsse optimiert werden.

Am Ende soll ein neues Messsystem mit deutlich reduziertem Argonbedarf im Vergleich zum konventionellen ICP stehen, welches vergleichbare Intensitäten bei Analyteintrag aufweist. Bei diesem System sind die grundsätzlichen Einflussgrößen auf das analytische Signal zu bestimmen und deren Einfluss zu quantifizieren. Mit diesem Wissen soll eine Optimierung erfolgen an deren Ende auch eine plasmadiagnostische Untersuchung steht.

III. Theoretischer Teil

1 Grundlagen

Das Wissen um die elementare Zusammensetzung einer jeglichen Probe gehört zu den zentralen Fragen im routineanalytischen Betrieb. Antworten hierzu können die Methoden der Atomspektroskopie geben, welche abhängig von der Fragestellung der Element- oder Speziationsanalytik sind. So werden in analytischen Laboratorien verschiedene Verfahren eingesetzt, welche sich der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Atomen bedienen. Neben den Methoden der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS), findet auch die optische Emissionsspektroskopie (OES) breite Verwendung. Alle genannten Verfahren beruhen auf der Fähigkeit von Atomen (bzw. dessen äußeren Elektronen) Strahlung des elektromagnetischen Spektrums von charakteristischer Wellenlänge zu absorbieren (AAS) oder nach vorheriger Anregung zu emittieren (OES und AFS). Der verwendete Spektralbereich reicht vom NIR- und sichtbaren bis in den Vakuum-UV (VUV)-Bereich^{1,2}.

Während in der AFS die Probe zunächst atomisiert und simultan mit einer externen Quelle angeregt (z.B. mit Hohlkathodenlampen) wird, sind gegensätzlich dazu in der OES die Atomisierung und Anregung vereinheitlicht. Zu diesem Zweck können sowohl Flammen (Flammenphotometrie) als auch elektrische Gasentladungen mit extrem hohen Temperaturen (Plasmen) verwendet werden. Während in der Flammenphotometrie der Anregung durch Temperaturen bis 2400° C enge Grenzen gesetzt sind, ist bei der Verwendung von Plasmen diese prinzipiell für alle Elemente möglich. Beide Methoden erlauben jedoch innerhalb ihrer Möglichkeiten qualitative und quantitative Aussagen über den Elementgehalt einer Probe.

Plasmen werden in erster Linie durch die Art der Energieeinkopplung unterschieden, wobei der Betrieb für analytische Fragestellungen mit verschiedenen Anordnungen möglich ist. Fester Bestandteil routineanalytischer Laboratorien ist das induktiv gekoppelte Plasma (*inductively coupled plasma, ICP*)⁶. Weiterhin finden auch eine kapazitive Anregung (*capacitively coupled plasma, CMP*), ein Gleichstromplasma (*direct current plasma, DCP*) und ein durch Mikrowellen unterhaltenes Plasma (*microwave induced plasma, MIP*) Verwendung⁶.

Der Vorteil der OES gegenüber den anderen Verfahren (AAS und AFS) liegt in der Einheit von Atomisierung und Anregung und erlaubt unter der Voraussetzung eines

leistungsfähigen optischen Systems und Detektors eine simultane qualitative oder quantitative Bestimmung mehrerer Elemente. Nachfolgend werden sowohl die apparativen Voraussetzungen für die optische Emissionsspektroskopie, als auch die Eigenheiten des Plasmazustandes eingehender beschrieben.

1.1 Aufbau optischer Emissionsspektrometer

Ein optisches Emissionsspektrometer zur Anregung und Auswertung elementspezifischer Emissionen besteht üblicherweise aus einem geeignetem System zur Probenaufgabe, einer Anregungseinheit (Flamme oder Plasma), sowie einem optischen System gekoppelt mit einer Detektions- und Auswertungseinheit. Insbesondere die Probenaufgabesysteme und die verschiedenen Möglichkeiten der Anregung unterliegen einer ständigen Forschung und Weiterentwicklung^{7,8}. Für die weit verbreitete Anregung mit einem ICP ist die Verwendung eines pneumatischen Zerstäubers, gekoppelt mit einer Sprühkammer zur Separation des Aerosols nach vorliegendem Tröpfchendurchmesser, weitestgehend Standard. Im Anschluss des Probeneintrages und der nachfolgenden Anregung im Entladungszylinder (Torch) bildet die Separation und Detektion der gewünschten Wellenlänge ein wichtiges Ausstattungsmerkmal für die optischen Emissionsspektrometer. Interferenzfilter oder Monochromatoren, i.d.R. gekoppelt mit Photozellen oder Photomultipliern, sind bezüglich der Möglichkeit einer Mehrelementbestimmung nur eingeschränkt leistungsfähig. Hingegen erlauben Polychromatoren in Verbindung mit *charge transfer devices* (CTD) die Aufnahme eines Emissionsspektrums über einen breiten Spektralbereich und bieten die Möglichkeit einer echten simultanen qualitativen und quantitativen Multielementanalyse. Unabhängig von den apparativen Voraussetzungen weist der Plasmazustand, der die Plasma-Emissionsspektroskopie erst ermöglicht, einige Besonderheiten auf und wird nachfolgend beschrieben.

1.2 Der Plasmazustand

Das Plasma ist ein Gas, dessen Atome oder Moleküle zu einem gewissen Prozentsatz in Elektronen und positive Ladungsträger dissoziiert sind⁹. Gleichzeitig bleibt die Elektroneutralität weitestgehend gewahrt. Der Plasmazustand ist mit 99% der häufigste Massezustand der Materie im Universum und bildet mit seinen speziellen Eigenschaften einen sogenannten vierten Aggregatzustand¹⁰. Diesen

Zustand kann man sich aus einer immer weiteren Erhitzung von Materie vom festen in den flüssigen bis über den Gaszustand hinaus vorstellen¹⁰. Im massereichsten Planeten unseres Sonnensystems, der Sonne selbst, liegt ebenfalls die Materie im Plasmazustand vor und es herrschen Temperaturen, welche die Trennung nahezu aller Elektronen von den Atomkernen (dort bevorzugt Wasserstoff und Helium) bewirken^{11,12}. Die physikalischen Eigenschaften des Plasmas werden weitgehend durch die Anwesenheit dieser freien Ladungsträger bestimmt und charakterisieren so diesen Aggregatzustand.

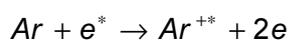
1.3 Anregungsmechanismen im Plasma

Ein Plasma muss zunächst durch die Zuführung freier Ladungsträger, wofür in der Regel thermische Elektronen Verwendung finden, gezündet werden. Dies ist möglich mit glühenden Leitern (z.B. aus Wolfram), als Funke einer piezoelektrischen Entladung oder mit einer Elektronen freisetzenden Teslaspule, wie sie in einem ICP Verwendung findet^{2,12,13,10,14}. Zur Aufrechterhaltung des Plasmas müssen nun Stoßprozesse für die kontinuierliche Bildung neuer Ladungsträger sorgen. Die dafür notwendige Energie kann durch elektromagnetische Felder den bereits vorhandenen geladenen Teilchen zugeführt werden^{10,11,12,14}. So erfolgt die Neubildung von Ladungsträgern in einem chaotischen Prozess von Teilchenkollisionen, der mit Energietransfer begleitet ist. Die sich dabei ausprägenden elektromagnetischen Wechselfelder zeigen ebenso eine Eigenart des Plasmas, wie auch die nahezu gleiche Teilchendichte positiver und negativer Ladungsträger (Elektroneutralität).

Ein stetiges Anwachsen der Konzentration geladener Partikel verhindert die Rekombination von Ionen und Elektronen, wobei innerhalb des Plasmas die Einstellung eines Ionisationsgleichgewichtes erfolgt¹⁵.

Die wichtigsten Prozesse, welche für eine Aufrechterhaltung des Plasmas notwendig sind, werden im folgenden anhand einer klassischen Argonentladung, wie sie z.B. in einem ICP stattfindet, dargestellt.

Stoßionisation (bzw. Dreierstoßrekombination):



Strahlungsrekombination (bzw. Absorption):



mit:

e = Elektron

e^* = Elektron mit hoher kinetischer Energie

Ar = Argonatom

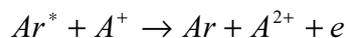
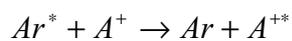
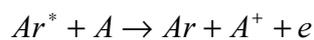
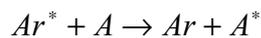
Ar^* = Argonatom im angeregten Zustand

Ar^+ = Argonkation, einfach positiv

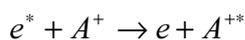
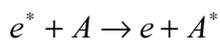
ν = Frequenz der emittierten Strahlung

Auf das Einbringen eines Analyten in das Plasma folgt dessen Atomisierung. In weiteren Stoßprozessen werden nachfolgend die vorhandenen Atome in angeregte energetische Zustände überführt und auch ionisiert. Die Anregung findet über im folgenden dargestellten Prozesse statt^{2,10,11,12,13,14}.

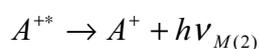
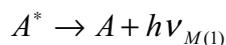
Stöße zwischen Plasmagas (Ar) und Analyt (A):



Stöße zwischen Elektronen und Analyt:



Abgabe von Anregungsenergie:



mit: A = Analyt-Atom

A^* = Analyt-Atom im angeregten Zustand

A^+ = Analyt-Kation

A^{+*} = Analyt-Kation im angeregten Zustand

Ar^* = energiereiche, metastabile Argonatome

$\nu_{M(i)}$ = Frequenzen der charakteristischen Strahlung von A

1.4 Emission elektromagnetischer Strahlung

In Flammen oder Plasmen erfolgt mit Eintrag der Probe zunächst deren Überführung in den gasförmigen Zustand, sowie dessen Atomisierung, welche teilweise von Ionisierung begleitet wird. Nun kann die Anregung der Elemente aus einem definiertem Zustand in einen elektronisch höher liegenden erfolgen. Der anschließende spontane Übergang aus dem höher liegenden Zustand k in den energetisch tieferen Zustand i ist von Aussendung elektromagnetischer Strahlung begleitet, welche der energetischen Differenz ΔE dieser beiden Zustände entspricht^{2,14,15}.

$$(1) \Delta E = E_k - E_i = h\nu_{ki}$$

Die bei der OES zu beobachtenden Energiedifferenzen und die daraus resultierenden Frequenzen (resp. Wellenlängen) reichen vom Vakuumultraviolettbereich (VUV) z.B. bei Fluor (95,48 nm) bis in den nahen Infrarotbereich (NIR) z.B. Cäsium (894,35 nm).

Die entsprechenden Emissionen werden als Spektrallinien bezeichnet und bilden ein Charakteristikum für jedes einzelne Element. Entspricht der Zustand i dem elektronischem Grundzustand des Elements, so werden die resultierenden Emissionen Resonanzlinien genannt. Emissionen sind hierbei sowohl von atomaren Spezies, als auch von Ionen möglich. Abhängig von ihrem Ursprung werden diese als Atom- oder Ionenlinien bezeichnet.

Für die Intensität einer Spektrallinie ist u.a. die Übergangswahrscheinlichkeit A_{ki} verantwortlich. Diese von EINSTEIN eingeführte Konstante gibt die Wahrscheinlichkeit des betrachtenden Übergangs pro Sekunde an^{2,15,16}. Die Strahlungsleistung P ergibt sich somit multiplikativ aus der Strahlungsenergie $h\nu_{ki}$, der Übergangswahrscheinlichkeit A_{ki} , der Teilchendichte n_k der Atome im angeregten Zustand, sowie dem Volumen des Plasmagases ΔV .

$$(2) P = h\nu_{ki} \cdot A_{ki} \cdot n_k \cdot \Delta V$$

Die Messung der Strahlungsleistung P muss über eine definierte Beobachtungsfläche ΔF erfolgen, welche durch die optische Apparatur bestimmt

wird. Das Verhältnis von ΔV und ΔF nennt man spektrale Tiefe L entlang einer Beobachtungslinie. Unter Berücksichtigung der kugelsymmetrischen Emission erhält man schließlich die messbare Strahlungsleistung B (brightness).

$$(3) B = \frac{1}{4\pi} \cdot h\nu_0 \cdot n_k \cdot A_{ki} \cdot L$$

Eine Spektrallinie ist niemals streng monochromatisch, sondern zeigt eine spektrale Breite um die Frequenz ν , welche als Linienprofil bezeichnet wird. Die natürliche Linienbreite, welche auch als Halbwertsbreite (volle Linienbreite bei halben Intensitätsmaximum) bezeichnet wird, resultiert letztendlich aus der HEISENBERGSCHEN Unschärferelation⁹, wobei das resultierende Profil mit einer LORENTZ-Funktion zu beschreiben ist. Die Strahlungsmessung muss immer über das gesamte Profil erfolgen. Zur zusätzlichen Verbreiterung der Emissionslinie tragen noch weitere Effekte bei. So ist u.a. durch die Bewegung der emittierenden Partikel parallel zur Beobachtungsrichtung der DOPPLER-Effekt zu beobachten. Dieser verleiht der Spektrallinie annähernd die Form einer GAUß-Kurve. Zusätzlich führen Druckverbreiterung und STARK-Effekt zu einer weiteren Frequenzverteilung (VOIGT-Profil) die in einer Halbwertsbreite von 3 bis 10 pm resultieren können. Das Profil einer Spektrallinie muss somit als normiertes Integral über die spektrale Breite angegeben werden.

$$(4) \int_0^{\infty} \alpha(\nu) d\nu = 1$$

Hierbei gibt $\alpha(\nu)d\nu$ den Anteil der Photonen an, der eine Frequenz zwischen ν und $\nu+d\nu$ besitzt. Da die messbare Strahlungsleistung von der Besetzungsdichte des angeregten Zustandes abhängt, muss sie zur Gesamteilchendichte in Bezug gesetzt werden, und zwar unter Annahme eines thermischen Gleichgewichts über die BOLTZMANN-Verteilung:

$$(5) \frac{n_k}{n} = \frac{g_k \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right)}{\sum_{j=0}^1 g_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)}$$

mit n_k = Besetzungsdichte des k-ten Zustandes
 n = Besetzungsdichte aller Zustände
 g = Entartung der einzelnen Zustände
 T = absolute Temperatur
 k_B = BOLTZMANN Konstante

Der Nenner der Gleichung (5) beschreibt hier die Zustandssumme $Q(T)$, welche als Summe aller erreichbaren energetischen Zustände bei der Temperatur T vom System erzielbar sind. Sie trifft jedoch keine Aussage darüber, ob diese Zustände auch tatsächlich besetzt werden. Zu den Temperaturen in einem Plasma erfolgen noch Ausführungen im Kapitel 1.5.

Aus den Gleichung (3),(4) und (5) resultiert für die messbare spektrale Strahlungsdichte B :

$$(6) B = \frac{1}{4\pi} \cdot h\nu_0 \cdot \frac{n}{Q(T)} \cdot g_k \cdot A_{ki} \cdot L \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right)$$

Die Formel zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der Strahlungsdichte und (über die Besetzungsdichte aller Zustände) der Anzahl der emittierenden Atome im Plasma und damit der Konzentration eines Analyten. Eine direkte Berechnung der Analytkonzentration aus der Intensität einer Spektrallinie ist aber nicht möglich, da Gleichung (6) nur als Näherung angesehen werden kann. Bei der Herleitung wurde nämlich das ideale Modell, das auf dem thermischen Gleichgewicht basiert, vorausgesetzt, was bei einem Plasma nicht zulässig ist (siehe Kapitel 1.5.) Dies hat zur Folge, dass bei spektralanalytischen Verfahren Kalibrationen unerlässlich sind.

1.5 Plasmatemperaturen und Elektronendichte

Die klassische kinetische Gastheorie bezieht sich auf ein System im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht (*complete thermodynamic equilibrium*, CTE), in dessen sämtlich vorhandenen Teilchen gleiche kinetische Energien und somit gleiche Temperaturen besitzen^{1,2}. In einem Plasma jedoch kann jeder vorhandenen Spezies (Moleküle, Atome, Ionen, Elektronen) eine eigene Temperatur zugewiesen

werden, da grundsätzlich verschiedenen Anregungszustände vorliegen können¹⁰. Örtlich abhängig können lokale Verteilungsgleichgewichte (*local thermodynamic equilibrium*, LTE) definiert und unterschiedlichen Temperaturen zugeordnet werden. Die verschiedenen Temperaturen eines Plasmas sind für dessen spektroskopische und analytische Nutzung von entscheidender Bedeutung und sorgen auch für eine gewisse Vergleichbarkeit verschiedener Anregungsquellen. Grundsätzlich kann der Zustand eines einatomigen Gases im Plasma über folgende Temperaturen beschrieben werden¹⁷:

1.5.1 Kinetische Gastemperatur (T_{kin})

Dieser beschreibt in einer Zone des CTE die kinetische Temperatur T_{kin} von schweren Teilchen, Atomen und Ionen. Die allgemeine MAXWELL'sche Verteilungsfunktion $f(v)$ einer zufälligen Geschwindigkeit v ist gegeben durch:

$$(7) f(v) = 4\pi v^2 \cdot \left(\frac{m}{2\pi k T_{kin}} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT_{kin}} \right),$$

wobei m hier die Masse der betrachteten Partikel ist. Die Bewegung der emittierenden Partikel führt zu einer DOPPLER-Verschiebung um die zentrale Wellenlänge λ_0 . Die Größe der Verschiebung um $\lambda - \lambda_0$ ist abhängig von der Geschwindigkeit der Partikel v . Für eine Fraktion dn/n von Teilchen mit Geschwindigkeiten zwischen v und $v + dv$ gilt dann:

$$(8) \frac{dn}{n} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT_{kin}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT_{kin}} \right) dv$$

Mit Verwendung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit

$$(9) \langle v \rangle = \sqrt{\frac{2kT_{kin}}{m}}$$

ergibt sich

$$(10) \quad \frac{dn}{n} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp\left[-\left(\frac{v}{\langle v \rangle}\right)^2\right] \frac{dv}{\langle v \rangle}$$

Mit der Definition der Doppler-Verschiebung über $\langle v \rangle$ ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$(11) \quad \Delta\lambda = \lambda_0 \cdot \frac{\langle v \rangle}{c}$$

$$(12) \quad \frac{v}{\langle v \rangle} = \frac{(\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda}$$

$$(13) \quad \frac{dv}{\langle v \rangle} = \frac{d\lambda}{\Delta\lambda}$$

Gleichungen (12) und (13) in Gleichung (10) substituiert ergibt

$$(14) \quad \frac{dn}{n} = \frac{1}{\Delta\lambda\sqrt{\pi}} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^2\right] d\lambda$$

Die Linienintensität ist dabei proportional zur Konzentration dn emittierender Teilchen im Intervall $d\lambda$, and die Intensitätsverteilung ist

$$(15) \quad I_\lambda = \frac{I_0}{\Delta\lambda\sqrt{\pi}} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\lambda - \lambda_1}{\Delta\lambda}\right)^2\right]$$

Das Linienprofil folgt einer GAUß-Verteilung. Die Intensität erreicht die Hälfte ihres Maximums, wenn der Wert des Exponenten gleich 1/2 wird, woraus folgt:

$$(16) \quad \lambda - \lambda_0 = \sqrt{\ln 2} \cdot \Delta\lambda$$

Die Halbwertsbreite (*full width at half maximum FWHM*) der DOPPLER-verbreiterten Linie beträgt somit:

$$(17) \quad \Delta\lambda = 2\sqrt{\ln 2} \cdot \Delta\lambda$$

Unter Verwendung von Gleichungen (9) und (11) resultiert daraus

$$(18) \quad \Delta\lambda = 7,1 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda_0 \sqrt{\frac{T_{kin}}{M}},$$

wobei T_{kin} in K und M in Atommasseneinheiten angegeben werden.

Somit kann die kinetische Temperatur des Plasmas über die Linienverbreiterung von Emissionslinien bestimmt werden. Die Werte für FWHM aufgrund des DOPPLER-Effektes liegen zwischen 0,001 und 0,006 nm. Die experimentelle Bestimmung von T_{kin} erfordert somit hochauflösende Spektrometer¹⁸. Zur Beobachtung eignen sich Argonlinien^{19,20}. Es können für T_{kin} Werte bis 6000 K erreicht werden².

1.5.2 Anregungstemperatur (T_{exc})

Die Anregungstemperatur T_{exc} beschreibt den Besetzungsgrad der verschiedenen Energiezustände, welche der allgemeinen BOLTZMANN – Verteilung folgen¹⁷ und bildet ein Maß für die Anregungseffizienz eines Plasmas. Somit ist es möglich die Teilchendichte n_k und n_i von gebundenen Elektronen in den zwei verschiedenen Energieniveaus E_k und E_i (mit $k > i$) zu bestimmen.

$$(19) \quad \frac{n_k}{n_i} = \frac{g_k}{g_i} \cdot \exp\left(-\frac{E_k - E_i}{kT_{exc}}\right)$$

Die gesamte Teilchendichte des jeweiligen Ionisationsstatus, dessen Anregung zur Frage steht, in Betracht gezogen, erhält man

$$(20) \quad \frac{n_k}{n} = \frac{g_k \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{kT_{exc}}\right)}{Q(T)}$$

Aus dem Boltzmann-Gleichgewicht erhält man für die Linienintensität

$$(21) \quad I = \frac{h\nu}{4\pi} \cdot A_{ki}$$

Daraus folgt mit (20)

$$(22) \quad I = \frac{hc}{4\pi} \cdot \frac{A_{ki} g_k}{\lambda} \cdot \frac{n \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{kT_{exc}}\right)}{Q(T)}$$

Die Bestimmung der Anregungstemperatur ist mit Hilfe des BOLTZMANN-Plots möglich, der die Intensität, Wellenlänge, statistische Gewichtung und Übergangswahrscheinlichkeit logarithmisch den Übergangsenergien verschiedener Linien, üblich sind z.B. Argon^{21,22,23} oder Eisen^{24,25,26} gegenüberstellt. Man erhält eine Gerade, aus dessen Steigung T_{exc} folgt.

1.5.3 Die Rotationstemperatur (T_{rot})

Trotz der sehr hohen Temperaturen im Plasma existieren dennoch molekulare Spezies (z.B. N^{2+} , CN, C_2 , OH), welche in verschiedenen Spektralbereichen Rotations- bzw. Rotationsschwingungsspektren zeigen¹⁶. Die Rotationstemperatur kann nun mit der Fähigkeit eines Plasmas Fremdgase und Feuchtigkeit zu tolerieren korreliert werden. Durch die vergleichbar niedrige Energie von Translation und Rotation kann eine Annäherung der kinetischen Gastemperatur durch T_{rot} erfolgen, da diese leichter bestimmbar ist.

Aus dem Übergang zwischen den zwei Rotationszuständen J' und J'' kann die Intensität einer Rotationslinie berechnet werden.

$$(23) \quad I = D \nu^4 S \cdot \exp\left(-\frac{E_{rot}}{kT_{rot}}\right)$$

Der Koeffizient D enthält die Zustandsfunktion der Rotation, das statische Gewicht $(2J'+1)$, sowie die Naturkonstanten. S bezeichnet die Oszillatorstärke und E_{rot} die Rotationsenergie. Mit Ersetzen von ν durch c/λ lässt sich aus einem Rotationsspektrum (z.B. der OH-Bande ab 308 nm) ein BOLTZMANN-Plot erstellen, aus dessen Steigung T_{rot} bestimmbar ist.

1.5.4 Ionisationstemperatur (T_{ion})

Die Verteilung der einzelnen Spezies im Plasma können durch verschiedene Massenflussgesetze beschrieben werden. Ein solches Gesetz ist die SAHA-EGGERT-Beziehung $S(T_{ion})$ für den Fall der Ionisation bzw. Rekombination gilt:

$$(24) \quad S(T_{ion}) = n_{i+1} \left(\frac{n_e}{n_i} \right)$$

$$(25) \quad S(T_{ion}) = 2 \frac{Q_{i+1}}{Q_i} \left(\frac{2\pi m_e k}{h^3} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot T_{ion}^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ion}}{kT_{ion}}\right)$$

Hier sind n_i und n_{i+1} die Teilchendichten des i -ten und $(i+1)$ -ten Ionisationslevels. Q_i und Q_{i+1} sind die entsprechenden Zustandssummen, die Zahl 2 stammt aus der Zustandssumme für die Elektronen mit der Teilchendichte n_e und der Masse m_e .

Die Ionisationstemperatur hat streng genommen keine physikalische Bedeutung, wird aber bei theoretischen Betrachtungen herangezogen, um den Besetzungsgrad der unterschiedlichen Ionisationszustände und die Ionisationsgleichgewichte zu beschreiben¹⁷.

Prinzipiell wäre die Ionisationstemperatur über den Intensitätenvergleich von zwei Linien desselben Elementes in zwei aufeinander folgenden Ionisationszuständen bestimmbar. Dazu wäre allerdings die Ermittlung der *absoluten* Linienintensitäten essentiell; Lichtverluste sind im Experiment aber nie auszuschließen, für das gesamte optische System müsste also ein Korrekturfaktor gefunden werden. Darüber hinaus ist eine genaue Kenntnis von Anregungsverhältnissen vonnöten, und damit von Daten, die derzeit nicht vorliegen.

1.5.5 Elektronentemperatur (T_e) und Elektronendichte (n_e)

Mit dem Betrieb eines Plasmas liegen dort freie Ladungsträger in Form von Kationen und Elektronen vor (vgl. Mechanismen Kap. 1.3). Diese können sowohl aus der Ionisation des Plasmagases, als auch aus einem zugeführten Analyten stammen. Einige ungebundene Elektronen verursachen sowohl *free-free*- (Stoßprozesse) als auch *free-bound*- (Rekombinations-) Übergänge.

Letztere führen zur Emission eines Kontinuums, dessen Intensität (I_{cont}) eine Funktion des Wellenlängenfensters $\Delta\lambda$, der Elektronendichte n_e und der Teilchendichte n_{Ar^+} des ionisierten Plasmagases, hier Argon, ist:

$$(26) \quad I_{cont} = \left(\frac{1}{4\pi} \right) \cdot g(\lambda, T_e) \cdot n_e \cdot n_{Ar^+} \cdot \Delta\lambda = \left(\frac{1}{4\pi} \right) \cdot g(\lambda, T_e) \cdot n_e^2 \cdot \Delta\lambda$$

Der Term $g(\lambda, T_e)$ bildet eine Funktion von Wellenlänge und Temperatur^{27,28}. Dieser Ansatz ist jedoch nur bei der reinen Plasmagasentladung zulässig, da der rechte Teil von (26) voraussetzt, dass alle Elektronen aus der Ionisierung des Argons stammen, bzw. nur mit Argon rekombinieren.

Die Ermittlung von T_e setzt die Kenntnis der Elektronendichte n_e voraus. Dies lässt sich durch die Annahme umgehen, dass $T_e = T_{ion}$. In diesem Fall kann man die Intensität des Kontinuums zur Intensität von Linienemissionen in Beziehung setzen^{29,30}, die SAHA-Gleichung vorausgesetzt:

$$(27) \quad \frac{I_{cont}}{I_{line}} = \frac{g(\lambda, T_e) \cdot \lambda \Delta \lambda}{A_{ki} hc} \cdot \frac{(2\pi m_e k T_e)^{\frac{3}{2}}}{h^3 (2g_{Ar^+} / g_k)} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ion}(Ar^+) - E_k}{k T_e}\right)$$

Hier ist g_{Ar^+} das statistische Gewicht des Grundzustandes des Argon-Ions. Aus der Messung einer Argonlinie mit bekannten Parametern und dem benachbarten Untergrund lässt sich nun die Elektronentemperatur bestimmen. Die für diesen Zweck prominenteste Line ist Ar (I) 430,0 nm. Hier ist

$$(28) \quad g(\lambda, T_e) = 1,013 \cdot 10^{-29} \cdot \sqrt{T_e} \cdot [10^{-24} \text{ nm}^{-2}]$$

Die T_e kann Werte bis 100000 K annehmen³¹. Experimentell ist n_e durch die Nutzung der STARK-Verbreiterung der H_β -Linie bei 486,13 nm^{32,33,34} oder auch mit Hilfe der THOMSON-Streuung^{35,36,37,38} zugänglich.

2. Aufnahme von Emissionsspektren

Um qualitative oder quantitative Aussagen über die elementare Zusammensetzung einer Probe zu ermöglichen, ist in der OES die Detektion eines Emissionsspektrums oder spektralen Ausschnittes der Anregungsquelle mit enthaltenden Analyt notwendig. Die optische Einrichtung zur Erzeugung von Spektren oder Aussonderung schmaler Spektralbereiche wird als Spektralapparat bezeichnet¹⁴. Dieser ist von entscheidender Bedeutung in der optischen Emissionsspektroskopie, wobei grundsätzlich dispersive und nichtdispersive Spektralapparate unterschieden werden können. Bei dem dispersiven Typ erfolgt der Einsatz von Prismen oder

Gittern unter Aufspaltung der Emissionen. Weniger bedeutend ist der nichtdispersive Spektralapparat, bei dem spektrale Anteile des Strahlungsflusses ohne räumliche Entfaltung ausgesondert werden (z.B. beim Interferometer).

Abhängig von dieser optischen Komponente gelangen verschiedene Detektoren zum Einsatz. Für die Erfassung einzelner Wellenlängen sind Photozellen (z.B. in der Flammenphotometrie) oder Photomultiplier geeignet. Moderne Spektrometer verwenden jedoch zur Aufnahme eines Emissionsspektrums über weite Spektralbereiche (VUV- bis VIS) elektronische CTD-Detektoren (*charge transfer devices*).

Nachfolgend werden die Komponenten des dispersiven Spektralapparates und einige benötigten Detektoren zur Erzeugung eines analytischen Signals beschrieben.

2.1 Aufbau des dispersiven Spektralapparates

Die Elemente dieses Aufbaus bestehen aus einem Eingangskollimator, dem dispersiven Element, einem Ausgangskollimator, sowie dem Eintritts- und Austrittsspalt. Hierbei erzeugen Eintrittsspalt und Eingangskollimator ein quasiparalleles Strahlenbündel, welches auf das dispergierende Element fällt, während der Ausgangskollimator die Spektren als Aneinanderreihung reeller Bilder des Eintrittsspalt erzeugt. Beinhaltet der optische Aufbau nur einen Austrittsspalt erhält man einen Monochromator, bei mehreren einen Polychromator¹⁴. Wesentliche Parameter eines Eingangsspalt sind seine geometrische Breite und Höhe. Ein zu kleiner Eintrittsspalt führt zu Beugungserscheinungen und zu geringer Lichtausbeute, eine zu breite Ausführung zu ungünstigen Signal-Untergrundverhältnissen.

2.1.1 Dispergierende Elemente des Spektralapparates

Die Aufspaltung der Strahlung erfolgt bei einem dispersiven Spektralapparat mit Prismen oder Gittern, wobei sich in modernen Spektrometern die Beugungsgitter durchgesetzt haben¹⁴. Diese lassen sich in mehrerer Hinsicht unterscheiden. Eine höhere Anzahl von Gitterlinien pro Fläche, woraus eine höhere Auflösung resultiert, erhält man mit holografisch hergestellten Gittern. Mit diesem Verfahren lassen sich Gitterkonstanten (d) bis 1/6600 mm erzielen, während mechanisch geritzte Gitter auf eine maximale Konstante von 1/3600 mm limitiert sind³⁹. Neben einer Unterscheidung im Herstellungsverfahren, ist die Richtung der Beugung entscheidend. Die eintreffende Strahlung kann sowohl in Reflexion als auch Transmission gebeugt

werden, wobei für die OES letztendlich nur die Reflexionsgitter von Bedeutung sind¹⁴. Mit Reflexion arbeitet auch das Echelle-Gitter⁴⁰, welches ein sägezahnförmiges Profil aufweist und sich darin von den anderen Gittertypen unterscheidet. Bei vergleichsweise großen Gitterkonstanten ($1/150 \leq d \leq 1/30$) wird ein hoher Lichtanteil in die höheren Ordnungen gelenkt^{14,39}. Ein weiteres Unterscheidungskriterium bildet die Verwendung von konkaven oder ebenen Gittern, wobei die letztgenannten eine nur geringe Bedeutung besitzen. Konkave Gitter weisen im Gegensatz zu den ebenen Varianten eine sphärische Anordnung mit einem definierten Radius auf und besitzen auch abbildenden Eigenschaften. Mit der Verwendung von konkaven Gittern kann somit teilweise auf den Eingangs- bzw. Ausgangskollimator verzichtet werden. Abhängig vom verwendeten Gitter leiten sich verschiedene Aufstellungen des Spektralapparates ab, die nachfolgend exemplarisch beschrieben sind.

2.1.2 Gitter-Aufstellungen

Abhängig vom verwendeten Gittertyp unterscheidet man Plangitter-Aufstellungen und Konkavgitter-Aufstellungen.

2.1.2.1 Plangitter-Aufstellungen

Hier hat sich die *CZERNY-TURNER-Aufstellung* durchgesetzt. Das zu untersuchende Licht wird durch einen Eintrittsspalt auf einen Kollimatorspiegel geworfen, der es gebündelt auf ein Dispersionsgitter projiziert. Hier findet die eigentliche eindimensionale Aufspaltung des Lichtes nach Wellenlängen statt. Durch Drehung des Gitters kann ein bestimmter Wellenlängenbereich auf einen zweiten Kollimator fallen, der es fokussiert dem Austrittsspalt zuführt. Dort findet die Detektion in der Regel mit Photomultipliern statt.

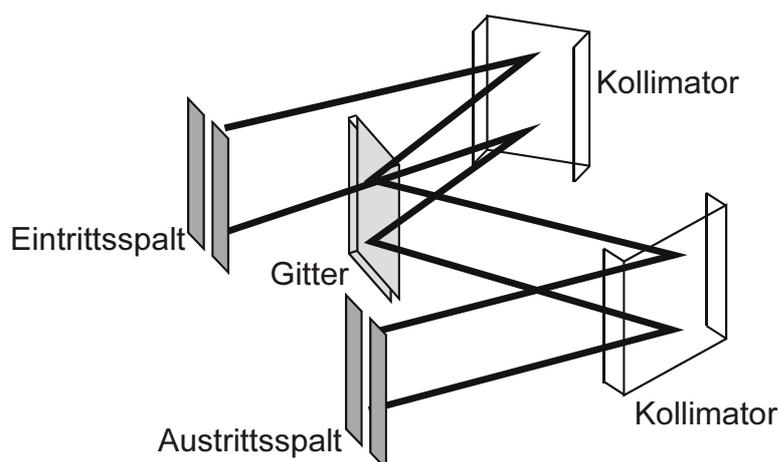


Abbildung 1 : Schema der Czerny-Turner-Aufstellung

Diese Aufstellung reduziert die Abbildungsfehler im Vergleich zur EBERT-Aufstellung, welche nur einem Spiegel verwendet³⁹.

Sowohl die CZERNY-TURNER- als auch die EBERT-Aufstellung arbeiten bei relativ kleinen Gitterkonstanten ($1/3600 \leq d \leq 1/300$ mm) und in den resultierenden niedrigen Ordnungen. Gegensätzlich hierzu werden bei der ECHELLE-Aufstellung Gitter mit großen Gitterkonstanten verwendet ($1/150 \leq d \leq 1/30$). Da die erfassten Wellenlängenbereiche in einer einzigen Ordnung relativ klein sind, erfolgt meist eine Querdispersion mit einem Prisma innerhalb des Spektralapparates. Das Prisma befindet sich senkrecht zur Beugungsrichtung und erlaubt so eine Trennung nach den einzelnen Ordnungen. Die Detektion ist mit einem zweidimensionalen CCD möglich^{14,39}.

2.1.2.2 Konkavgitter-Aufstellungen

Die auf ROWLAND zurückgehenden Konkavgitter bestehen aus einem konkaven sphärischen Spiegel mit parallelen Gitterfurchen, die auf einer gedachten Sehne mit konstantem Abstand angeordnet sind. In der ROWLAND-Aufstellung berührt das Konkavgitter mit seinem Scheitel einen Kreis (ROWLAND-Kreis) vom gleichem Durchmesser wie der Krümmungsradius des Gitters. Die Bilder des Eintrittsspalt erscheinen als Spektrum entlang der Peripherie des Kreises. Als Detektoren eignen sich neben fotografischen Platten auch Photomultiplier und CCDs.

In der PASCHEN-RUNGE-Aufstellung sind Gitter und Strahlungsempfänger ortsfest auf dem ROWLAND-Kreis angebracht. Exemplarisch ist in Abbildung 2 der Spektralapparat des SPECTRO CIROS^{CCD} dargestellt.

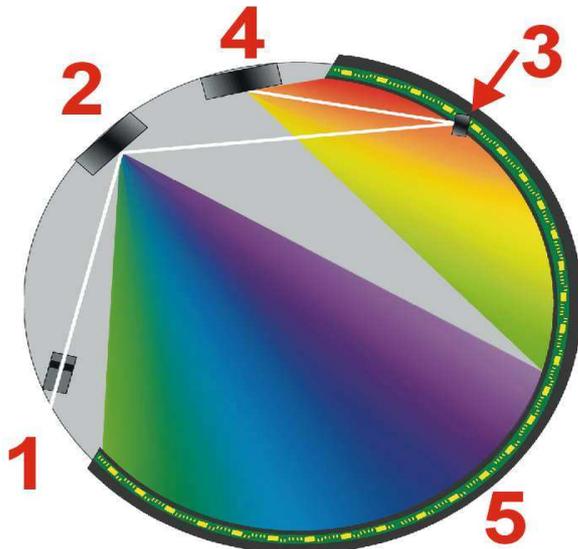


Abbildung 2: Spektralapparat des SPECTRO CIROS^{CCD}

Tabelle 1 : Komponenten des Spektralapparates vom SPECTRO CIROS

| Nr. | Beschreibung |
|-----|---|
| 1 | Eingangsspalt |
| 2 | Primäres Gitter (2924 Linien / mm) |
| 3 | Spiegel als virtueller Eintrittsspalt für sekundäres Gitter |
| 4 | Sekundäres Gitter (2400 Linien / mm) |
| 5 | CCD Detektoren angebracht am ROWLAND-Kreis |

Als Besonderheit dieser PASCHEN-RUNGE-Aufstellung ist die Verwendung von zwei Gittern mit unterschiedlicher Gitterkonstante zu nennen. Diese Anordnung ist für optimale Ergebnisse notwendig, da auch die Leistungsfähigkeit von Gittern eine Abhängigkeit vom Wellenlängenbereich aufweist.

Ergänzend sei erwähnt, dass eine Anordnung mit beweglichem Konkavgitter als EAGLE-Aufstellung bezeichnet wird. Hier sind neben dem Gitter auch der Mittelpunkt

des ROWLAND-Kreises beweglich, sodass nacheinander verschiedene Wellenlängen auf dem Austrittsspalt abgebildet werden können.

2.2 Detektoren

Abhängig vom Spektralapparat können zur Erfassung der Emissionen verschiedenen Detektoren eingesetzt werden, wobei sich Fotozellen oder Photomultiplier nur zur Detektion einzelner Wellenlängen eignen. Durch den Aufbau des ROWLAND-Kreises konnte an den verschiedenen Stellen mehrere dieser Detektoren zur Erfassung verschiedener Wellenlängen angebracht werden. Hingegen erfolgt in modernen Spektrometern der Einsatz elektronischer Halbleiterdetektoren zur simultanen Erfassung eines weiten spektralen Bereiches.

2.2.1 Photomultiplier

Bei diesem Detektor löst die einfallende Strahlung Elektronen aus einer Fotokathode, welche für verschiedene Spektralbereiche aus unterschiedlichen Materialien besteht. Die Elektronen werden zu Dynoden (i. A. 10 –12 Stk.) beschleunigt, schlagen dort neue Elektronen heraus und werden so vervielfacht. Somit wird an der Anode ein messbarer Gesamtphotostrom erzeugt, der über eine vorgegebene Messzeit integriert wird und als Messsignal an einem Kondensator abgegriffen werden kann. Der Gesamtphotostrom ist hierbei der Strahlungsleistung proportional. Im Aufbau unterscheiden sich beim Photomultiplier der Side-On-Typ mit völlig opaker Fotokathode und kreisförmigen Dynoden, sowie der Head-On-Typ mit halbdurchlässiger Fotokathode und hintereinander gestaffelten Dynoden^{9,14}.

2.2.2 Elektronische Halbleiterdetektoren (CTDs)

Bei CTD-Detektoren werden viele Anforderungen an die moderne Spektroskopie erfüllt. Sie ermöglichen bei hohem Ansprechverhalten und geringem Dunkelrauschen ein gutes dynamisches Verhalten und einen großen linearen Arbeitsbereich⁴¹. Der grundsätzliche Aufbau besteht hierbei aus einer Elektrode auf einer isolierenden Metalloxidschicht (MOS) aus SiO₂ mit einer darauffolgenden Schicht n-dotiertem Siliziums. Durch die Absorption eines Photons in der Siliziumschicht wird ein Elektronenloch erzeugt und die positive Ladung unter einer negativ aufgeladenen Elektrode gesammelt. Bei der weiteren Signalverarbeitung unterscheiden sich CCDs

(*charge coupled device*) und CIDs (*charge injection device*). Beide Detektoren werden hier kurz vorgestellt:

CID (*charge injection device*)

CIDs bestehen aus einem Netzwerk von jeweils 2 Elektroden (Sammelelektrode und Richtungselektrode), mit Auslesemöglichkeit der einzelnen Netzwerkpunkte. Nach Erzeugung der Ladung durch die Photonen an der Sammelelektrode, folgt deren zerstörungsfreie Auslesung. Hierzu wird die Spannungsänderung in der Richtungselektrode bei Übertragung der Ladung von der Sammelelektrode erfasst. Die Löschung der Information erfolgt nach dem Messvorgang durch Anlegen einer Trägermaterialspannung. Das zerstörungsfreie Auslesen ist möglich, da durch Potentialbarrieren die Ladung in einem Netzwerknoten isoliert bleibt⁴¹. Durch diesen Prozess wird eine Überlagerung von mehreren Messungen möglich, so dass sich das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert. CIDs werden in ICP-OES-Systemen bei geringen Lichtfluss, sowie als Detektor in der Röntgenbeugung eingesetzt⁴².

CCD (*charge coupled device*)

Nach der Ladungstrennung durch eine Fotoemission wird die Ladung unter einer Fotoelektrode gesammelt. Um jedoch einen Ladungsausgleich zu verhindern, muss die Ladung unterhalb einer Millisekunde weitertransportiert werden. Zu diesem Zweck wird unter einer weiteren Elektrode (Transferelektrode) eine erhöhte Spannung angelegt und zugleich unter der Fotoelektrode abgesenkt, was von einem Fluss der Ladung begleitet wird. Durch Taktung mehrerer Elektroden erfolgt eine Verschiebung der Ladung entlang einer oder mehrerer (CCD-Flächensensor) Sensorzeilen. Am Ende eines Mehrzeilen-CCDs werden die elektrischen Signale über einen Verstärker sequentiell ausgelesen^{41,43}. Bei den Flächensensoren unterscheidet man den Frame-Transfer-Wandler und den Interline-Wandler. Beim erstgenannten Typus wird gemäß den Emissionen ein Ladungsbild erzeugt und in eine Pufferfläche verschoben, aus der die Informationen ausgelesen werden. Währenddessen können in den Fotozellen neue Ladungen erzeugt werden. Bei einem Interline-Wandler liegen jedoch Fotoelektroden und Puffer coplanar und werden simultan in die Transferelektroden verschoben. Nachteilig wirkt sich bei dieser Konstruktion die geringere lichtempfindliche Fläche aus. CCDs mit besonderen konstruktiven Eigenschaften werden für Spektrometer mit ECHELLE-

Optik benötigt, da durch die zwei dispergierenden Elemente eine Detektion in der Fläche notwendig ist⁴⁴.

Generell ist das Signal/Rausch-Verhältnis bei diesen Detektoren abhängig von der Belichtungszeit, wobei sich deren Überlegenheit im Vergleich zu CIDs und Photomultipliern zeigt⁴¹. Eine weitere Möglichkeit der Rauschreduktion ist die zeitliche Mittlung der detektierten Intensitäten. Zu diesem Zweck kann auf dem CCD eine vorgegebene Anzahl von Messungen gemittelt und an eine verarbeitende Einheit weitergeleitet werden. Diese statistische Mittlung kann auch nach Datentransfer in einem Rechner stattfinden, wobei das Mitteln auf dem Detektor gegenüber einer rechnerischen Korrekturvariante ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zeigt⁴¹. So verfügt zum Beispiel das SPECTRO CIROS über die Möglichkeit zur Vorgabe einer individuellen Messstrategie, mit Hilfe derer verschiedene Integrationszeiten der CCDs individuell vorgegeben und miteinander kombiniert werden können. Somit ist eine Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses auch von Seiten des Detektors möglich.

CCDs finden sowohl Verwendung in der optischen Emissionsspektroskopie (VUV- bis NIR-Bereich), als auch in der Raman-Spektroskopie⁴². Hierbei verhindert die Bandlücke des Siliziums eine Detektion von Wellenlängen größer 1200 nm. Es konnte jedoch durch die Verwendung von Germanium-, Indium-, Antimon- oder Platinsiliziden eine Resonanz auch im höheren Wellenlängenbereich erreicht werden⁴¹.

Ein gemeinsames Problem von CCDs und CIDs ist das „Blooming“, wobei durch zu starke Belichtung der Fotozellen die entstandene Ladung auf benachbarte Zeilen übertragen wird. Einerseits erfolgt hierdurch ein Überlaufen der Intensität auf benachbarte Wellenlängen, andererseits ein nicht mehr linearer Zusammenhang zwischen der Intensität des Signals und des gemessenen Fotostromes. Zur Abhilfe kann bei CIDs die überschüssige Ladung in das Trägermaterial abgeführt oder die Integrationszeit jedes einzelnen Netzwerkpunktes der Emissionsintensität angepasst (*random access integration*) werden. Bei CCDs wurden ebenfalls ähnliche anti-blooming-Strukturen entwickelt, die ein Abfließen überschüssiger Ladung, z.B. in das Trägermaterial ermöglichen. Dadurch wird zwar die Linearität einer Kalibration nicht erhalten, aber eine ungestörte Erfassung benachbarter elementspezifischer Emissionen ermöglicht.

2.3 Die Signalbeiträge in der OES

Mit der Erfassung der Intensitäten von Emissionslinien ist der Beitrag des spektralen Untergrundes zu berücksichtigen, der nicht spezifisch auf einen elektronischen Übergang eines betrachteten Analyten zurückzuführen ist. Hierbei sind die häufig verwendeten Begriffe "Untergrund" und "Kontinuum" zu definieren². Mit dem Begriff „Untergrund“ wird die gesamte, von einer Anregungsquelle ohne Analyten ausgehende, spektrale Information bezeichnet. So gehören im Falle eines Argonplasmas auch die Argon-Emissionslinien zum Untergrund. Als Kontinuum bezeichnet man hingegen den Untergrund ohne jegliche Linienemissionen. Dessen Intensität resultiert nicht aus definierten, diskreten elektronischen Übergängen, sondern addiert sich aus den Beiträgen von kontinuierlicher Einelektronenbremsstrahlung, Rekombinationsstrahlung und Streustrahlung an kleinen Partikeln¹⁴. Die resultierende Kontinuumintensität verändert sich bei Zufuhr einer analytischen Probe, welche einen deutlichen Anstieg im Vergleich zur reinen Argonentladung bewirken kann. Hieraus folgt die zwingende Notwendigkeit einer effizienten Korrektur zum Erhalt eines bereinigten analytischen Signals. Für diese Prozedur hat sich der aus der AAS stammende Begriff "Untergrundkorrektur" eingebürgert, der jedoch für die OES eine Korrektur um die Kontinuumintensität beschreibt. Im Rahmen dieser Arbeit wird ebenfalls der gebräuchlichere Begriff der Untergrundkorrektur verwendet.

Einen weiteren Beitrag zur Signalintensität einer betrachteten Emissionslinie können Linien im benachbarten Spektralbereich liefern. Das Überlagern der Intensität zweier verschiedener Emissionslinien wird im allgemeinen "Interferenz" genannt, hat aber mit dem physikalischen Phänomen der Interaktion von Wellen nichts zu tun. Abhilfe kann hier unter gewissen Umständen eine höhere Auflösung schaffen.

Eine Beeinträchtigung der Proportionalität von detektierter Intensität und Konzentration des Analyten kann bei hohen Konzentrationen sowohl durch den Detektor (blooming) als auch durch den Effekt der Selbstabsorption begründet sein. Durch Eintrag des Analyten in die Anregungseinheit geht ein Teil der Atome in einen angeregten Zustand über, um anschließend einem spontanen Übergang mit Strahlungsemission zu unterliegen. Einige der noch im Grundzustand vorliegenden Atome können diese Strahlung aufnehmen (vgl. AAS) und selbst in einen angeregten Zustand übergehen¹³. Diese Selbstabsorption bewirkt eine

Empfindlichkeitsminderung im hohen Konzentrationsbereich und zeigt sich in Kalibrationskurven durch eine Krümmung am oberen Ende des Arbeitsbereiches.

3 Anregungsquellen für die OES

Der Anregungsquelle kommt in der OES eine große Bedeutung zu, da die eigentliche Anregung vorhandener Elemente einer Probe nur einen Teil ihrer Aufgaben darstellt. Möglichst unabhängig von den physikalischen Gegebenheiten wie Viskosität, Temperatur und Partikelgröße der zu untersuchenden Lösung muss zuvor deren Verdampfung und Dissoziation erfolgen. Hierzu können in der OES neben Plasmen auch chemische Flammen Verwendung finden, wobei deren reduzierte Temperatur (maximal 3000 K) eine Anwendung i.d.R. auf Alkali- und einige Erdalkalielemente beschränkt.

Während chemische Flammen neben dem Betriebsgas und einem ggf. beigefügtem Oxidans nach der Zündung keine weitere Energie zu ihrer Unterhaltung benötigen, ist zur Aufrechterhaltung der Entladung bei Edelgas konsumierenden Plasmen ein stetige Energiezufuhr notwendig. So soll hier nur dann von Plasmen gesprochen werden, wenn diese eine Energiezufuhr von einer elektromagnetischen Quelle erfahren.

Mit den ersten erfolgreich gezündeten Plasmen folgte eine stetige Weiterentwicklung¹⁶, woraus die Notwendigkeit einer Klassifizierung folgte. SHARP⁴⁵ schlug hierzu eine Unterteilung in flammenähnliche und nicht-flammenähnliche Plasmatypen vor.

3.1 Nicht-flammenähnliche Plasmen

Bei diesem Plasmatyp findet eine Entladung zwischen zwei Elektroden statt, wobei sogenannte Bogenentladungen mit Gleich- und Wechselstrom erzeugt und betrieben werden können. Ein nur kurzzeitiges betriebenes Plasma wird bei der Funkenentladung genutzt, welche mit einer erhöhten Spannung arbeitet. Beide Verfahren sind gut zur qualitativen Analyse verschiedener Proben geeignet¹⁶. Eine weitere Realisierung dieses Plasmatyps zeigt sich auch bei der Glimmentladung (*glow discharge*, GD). Hier findet eine Gleichstromentladung zwischen zwei Elektroden statt, wobei die Anode vom zu untersuchten Material selbst gebildet wird. Auch eine

Verwendung von elektrisch nicht leitenden Materialien ist durch bestimmte Modifikationen möglich⁴⁶.

3.2 Flammenähnliche Plasmen

Unterschiedlich zu den nicht-flammenähnlichen Plasmen findet bei diesen Anregungsquellen der Hauptteil der Entladung außerhalb der Zone der Energieeinkopplung statt. So können höhere Temperaturen und eine verbesserte Stabilität durch verschiedene Modelle erzielt werden.

Bei einem Gleichstromplasma (*direct current plasma*, DCP) umspült das Betriebsgas (meist Argon) Elektroden aus Kohlenstoff (alternativ Tantal oder Wolfram) und führt gleichzeitig das Aerosol zu. Zur Erzeugung des Plasmas finden Zwei- oder Drei-Elektrodenkonfigurationen Verwendung bei Spannungen zwischen 30 – 70 V und Stromstärken von 2 – 30 A¹⁶.

Das auch Mikrowellen zur Unterhaltung einer Plasmaentladung geeignet sind, zeigt die Entwicklung des MIP (*microwave induced Plasma*, MIP). Hierbei erfolgt die Einspeisung der Mikrowelle in einen Hohlraumresonator (*Cavity*), dessen Abmessung so bestimmt sind, das eine stehende Halbwelle erzeugt wird. Die Entladung wird im Zentrum der *Cavity*, am Ort der höchsten Feldstärke, in einem Röhrchen aus Keramik oder Bornitrid betrieben. Als Betriebsgas kann neben Argon auch Helium mit einem Fluss von 0,5 – 2 L/min Verwendung finden. Üblicherweise arbeitet der Mikrowellengenerator bei einer Leistung von 50 – 200 W und einer Frequenz von 2,45 GHz. Das MIP dient u.a. als spektrale Strahlungsquelle für die AAS^{47,48} und als Anregungseinheit in der Gaschromatographie⁴⁹. Eine kapazitive Einkopplung der Mikrowelle zur Erzeugung von analytisch nutzbaren Plasmen wurde von verschiedenen Forschergruppen realisiert^{50,51,52}. Dieses CMP (*capacitively coupled microwave plasma*) enthält einen Leistungsresonator, welche in einer Brennerspitze endet, die eine Zuführung von Probengas mit Aerosol erlaubt. Durch die eigene Stromführung des CMP und die daraus resultierende relative Unempfindlichkeit gegen Abkühlung, konnte die Fremdgasverträglichkeit im Vergleich zu den anderen Plasmaquellen verbessert werden. Leider folgte daraus keine simultane Verbesserung der analytischen Leistungsfähigkeit, so dass seine Anwendung auf die elementare Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen einer Probe beschränkt blieb¹³.

Eine Energieeinkopplung ohne Verwendung von Elektroden wurde durch das induktiv gekoppelte Plasma (*inductively coupled plasma*, ICP) realisiert. Diese Plasmaquelle gehört zu den mit am häufigst genutzten in der OES² und wird aufgrund seiner Bedeutung nachfolgend ausführlicher beschrieben.

3.3 Komponenten und Funktionsweise des ICPs

Unabhängig von den benötigten Komponenten eines atomspektrometrischen Messsystems besteht allein die Anregungseinheit des induktiv gekoppelten Plasmas aus mehreren Bauteilen. Diese sind im wesentlichen der Generator, die Induktionsspule inkl. Abstimmung und der Entladungszylinder (Torch). Selbstverständlich ist zum Betrieb noch eine Gaszufuhr und eine ansteuernde Einheit notwendig, sowie eine Vorrichtung zur Zündung des Plasmas (z.B. Teslaspule). Mit einer Frequenz im MHz-Bereich wird in der Spule ein elektromagnetisches Wechselfeld erzeugt, in welchem die freien Ladungsträger des Trägergases (meist Argon) einer Beschleunigung unterliegen und für die Ausbildung eines Plasmas in einem Entladungszylinder sorgen. Die Einkopplung der Leistung erfolgt größtenteils in die Oberfläche der Entladung, wobei diese Wechselwirkung exponentiell zur Mitte des Plasmas hin abnimmt. Als Eindringtiefe (*skin depth*) bezeichnet man hierbei die Distanz der äußeren Plasmagrenze hin zum 1/e-fachen des maximalen Wertes der Energieeinkopplung¹, welche bei konventionellem ICPs zwischen 2⁵³ und 3⁵⁴ mm beträgt. Im folgenden werden die genannten Bauteile mit ihrer Charakteristik kurz beschrieben.

3.3.1 Der Generator

Der Radiofrequenzgenerator eines ICPs ist dessen Leistungsquelle und stellt einen Oszillator dar, welcher einen Wechselstrom vorgegebener Frequenz generiert. Vereinfacht beschrieben besteht dieser aus einer Parallelschaltung von Kondensator und Spule. Eine Entladung des Kondensators bewirkt einen Feldaufbau in der Spule, welcher kollabiert und den Kondensator mit umgekehrtem Vorzeichen wieder auflädt. Es handelt sich hierbei um einen realen Schwingkreis mit Dämpfung, der zur Aufrechterhaltung seiner Leistung eine phasenkorrigierte Energiezufuhr benötigt¹. Grundsätzlich können freilaufende^{55,56,57} und kristallstabilisierte^{58,59} Generatoren unterscheiden werden, deren wesentlicher Unterschied in der Art der Energierückführung begründet liegt.

3.3.1.1 Der freilaufende Generator

Die Frequenz bei dieser Bauweise wird durch die verwendeten Komponenten (Induktivität L und Kapazität C) vorgegeben, wobei sich diese durch die Aufrechterhaltung der Plasmaentladung und insbesondere durch die Einbringung von Probe stetig ändern kann. Die benötigte Energieeinspeisung erfolgt hierbei durch eine Verstärkerröhre, welche nur dann einen Stromimpuls einspeist, wenn dies das Gitter zwischen Anode und Kathode zulässt. Dies wird durch eine definierte Anordnung von Spulen und Kondensatoren erzielt. So koppelt die primäre Schwingkreisspule L_1 mit einer sekundären Versorgungsspule L_2 , welche wiederum mit dem Anodenstrom einer Verstärkerröhre verbunden ist. Bei dieser Verstärkerröhre wird durch einen starken Kondensator C_2 im Gitterkreislauf eine hohe Spannung aufrechterhalten, die sich nur dann in den Anodenstrom entladen kann, wenn der Kondensator C_1 im Schwingkreis seinen Maximalwert an positiver Ladung enthält. Durch diesen Pulsbetrieb wird der Schwingprozess aufrechterhalten. Da der Schwingkreis selbst den Zeitpunkt und die Strommenge steuert, mit der ihn der Sekundärkreis versorgt, wird er als "freilaufend" bezeichnet.

Im Laufe der Entwicklungen wurden verschiedene Generatoren für die ICP-Spektrometrie konstruiert, wobei der ARMSTRONG-Oszillator die einfachste Ausführung darstellt. Modelle mit höherer Frequenzstabilität bieten die HARTLEY-Ausführung und der weit verwendete COLPITTS-Oszillator¹. Letztendlich unterscheiden sich diese Generatoren nur in der Kopplungsart von Schwing- und Versorgerkreis^{55,56,57}.

3.3.1.2 Der kristallstabilisierte Generator

Auch bei diesem Generatortypus liegt eine Kopplung von Schwingkreis und Versorgungsstromkreis vor, der jedoch bei dieser Bauweise extern kontrolliert wird. So ist das zentrale Bauteil dieser Generatoren ein piezoelektrischer Kristall, welcher die Frequenz des Schwingkreises aufrechterhält. Wird dieser Kristall zwischen zwei Metallplatten eingeklemmt, so entsteht durch Druck eine Spannungsdifferenz zwischen diesen Platten. Ebenso führt eine angelegte Wechselspannung zu dessen Kontraktion und Expansion im Rhythmus der angelegten Frequenz. Stimmt nun diese angelegte Frequenz mit der Eigenfrequenz des Kristalls überein, so wird eine maximale Kontraktion resp. Expansion erreicht. Da die Eigenfrequenz des

verwendeten Kristalls sehr stabil ist, erfolgt dessen Einsatz sehr häufig in den Radiofrequenzgeneratoren der ICPs als frequenzbestimmende Elemente. Die natürliche Eigenfrequenz beträgt hierbei meist um die 10 MHz. Für höhere Frequenzen wird die entsprechende Frequenz (häufig 13.46 MHz) abgesperrt⁶⁰. Für die meist verwendete Einstellung von 27 MHz wird dann ein Frequenzverdoppler eingesetzt¹.

Dieser Generortyp wurde in den meisten kommerziellen ICP-Spektrometern eingesetzt und durch die sogenannten Halbleiter-Technologie ergänzt. Diese günstigeren Solid-State-Generatoren⁶¹ finden Verwendung seit 1984 und zeigen einen weitgehenden analogen Aufbau zu den kristallstabilisierten Modellen. Lediglich die Röhre wird durch einen Transistor ersetzt und die Möglichkeit der Steuerung durch einen Mikroprozessor geschaffen. Ihr Einsatz ist sowohl für die ICP-OES, als auch für eine Kopplung mit Massenspektrometern (ICP-MS) möglich¹.

3.3.1.3 Einfluss der Frequenz

Die kommerziellen ICP-Spektrometer arbeiten üblicherweise mit einer Frequenz von 27,12 MHz oder 40,68 MHz. Für diese Frequenzen sind einerseits spektroskopische Gründe, andererseits die internationale Freigabe entscheidend. Durch Festlegung auf definierte Frequenzen soll eine Störung von Funkübertragungen vermieden werden. Spektroskopisch genutzte Frequenzen liegen zwischen 5 und 148 MHz, haben jedoch bis auf die o.g. Einstellungen keine Verbreitung erfahren. Trotzdem gibt es einen Einfluss der Generatorfrequenz auf charakteristische Leistungsdaten des Plasmas. So nimmt mit steigender Frequenz sowohl die Höhe der Anregungstemperatur^{62,63} und Ionisierungstemperatur⁶⁴, als auch die Elektronendichte⁶⁴ ab. Andererseits folgt der Erhöhung der Frequenz auch eine Abnahme der Untergrundintensität und eine Verbesserung des Signal/Untergrundverhältnisses, welches niedrigere Nachweisgrenzen ermöglicht^{65,66}. Ebenfalls folgte der Frequenzerhöhung eine höhere Stabilität der Entladung mit verbessertem Signal/Rausch-Verhältnis⁶⁴.

Einen deutlichen Effekt zeigt die Frequenz auch auf die Eindringtiefe in die Entladung. Diese verhält sich umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Frequenz¹. Je höher die Frequenz, desto mehr Leistung wird an der Oberfläche des Plasmas eingekoppelt und es folgt eine Abkühlung des Zentrums der Entladung.

Eine detailliertere Beschreibung des Frequenzeinflusses auf eine ICP-Entladung ist in der Literatur zugänglich^{67,68,69}.

3.3.2 Induktionsspule und Abstimmung

Die verwendeten Induktionsspulen bestehen aus einem üblicherweise dreifach gewundenen Metallrohr, welches durch einen inneren Wasserstrom gekühlt werden kann. Hingegen ist bei dem SPECTRO CIROS^{CCD} die Spule aus massivem Silber gefertigt und benötigt keine Kühlung. Die inneren Durchmesser liegen zwischen 18 und 35 mm. Die Ankopplung des Radiofrequenzgenerators an die Spule erfolgt über einen Koaxialleiter, der diese mit Wechselstrom versorgt. Mit Hilfe der Spule kommt es zu Ausbildung eines elektromagnetischen Wechselfeldes, welches auf zugeführte Ladungsträger eine Beschleunigung ausübt. Für den Betrieb eines Plasmas ist eine Vorionisation zum Zünden der ICP-Entladung zwingend notwendig. Durch das anliegende Feld finden die in Kap.1.3 dargestellten Prozesse statt und das Plasma kann ohne weitere externe Zufuhr von Ladungsträgern aufrecht erhalten werden.

Eine Stabilisierung der Entladung ermöglicht das sogenannte *Impedance Matching Network* (IMN), welches zwischen Koaxialanschluss und Spule geschaltet ist und so für eine Abstimmung der vorliegenden Plasmainpedanzen sorgt. Entscheidend sind hierbei die elektrischen Eigenschaften der Entladung, die sich insbesondere direkt bei der Zündung oder durch den Eintrag von leichtionisierbaren Elementen drastisch ändern können. An diese Schwankungen muss die ausgegebene Impedanz des Leistungsverstärkers des Rf-Generator angeglichen werden^{70,71}. Extremere Schwankungen der Impedanz werden bei der Verwendung von molekularen Plasmagasen (z.B. Stickstoff) beobachtet⁷². Wichtigstes Bauteil des IMN ist ein stimmbarer Kondensator, dessen Plattenabstand durch einen Schrittmotor variiert werden kann⁷². Ein automatisches Tuning ist über die Verwendung einer WHEASTONESchen Brücke möglich.

3.3.3 Der Entladungszylinder (Torch)

Für die Zündung und Betrieb eines induktiv angeregten Plasmas ist ein umgebender Container zwingend notwendig, wobei allein schon eine einfache Quarzröhre ausreicht. Für die Aufrechterhaltung ist lediglich die Zufuhr von Argon und Energie

notwendig, sowie für die Zündung eine kurzzeitige Einspeisung von Elektronen, z.B. aus einer Tesla-Spule. Mit einer solchen Anordnung bildet sich ein sphärisch-länglich geformtes Plasma aus, das sich auch mit fortschreitender Energie- und Argonzufuhr selbst erhält. Abhängig vom Durchmesser des Rohres, dem Gasfluss und der Generatorleistung wird mit deren Erhöhung eine Kühlung des Quarzrohres notwendig um ein Abschmelzen zu verhindern. Die Notwendigkeit einer Kühlung führte bei der Erforschung der induktiven Entladung zu der Verwendung einer zweiten Röhre, die einen äußeren Kühlgasstrom um die innere, die Entladung enthaltende Röhre leitet¹.

Bezüglich der analytischen Leistungsfähigkeit ist die Ausbildung eines annularen Kanals resp. Tunnels in der Mitte der Entladung von entscheidender Bedeutung für die ICP-Spektrometrie. Mit einer sphärischen Entladung besteht die Gefahr einer kurzen Anregungsdauer und eines diffusen Emissionsprofils, was mit einem Fließen durch die Entladung hindurch vermieden werden kann. Mit der Ausbildung dieses Kanals und der vorwiegenden Leistungseinkopplung in die Oberfläche des Plasmas (*skin depth*) resultiert hieraus eine kaum merkliche Auswirkung der zentral eingebrachten Probe auf die Leistungseinkopplung. Dies führt zu einer guten Plasmastabilität unabhängig von deren Zusammensetzung¹.

Eine erste "Torch", welche einen Aufbau aus drei konzentrisch angeordneten Quarzrohren besaß, wurde von WENDT und FASSEL⁷³ 1965 vorgestellt. Das generierte Plasma wies eine länglich kugelige Struktur ohne analytischen Kanal auf. Spätere Modifikationen führten jedoch zu der gewünschten Ausbildung des annularen Gasstromes für den Probeneintrag, verbunden mit einer deutlichen Verbesserung der Nachweisstärke^{74,75}. Als Plasmagas wurde fast ausschließlich Argon verwendet.

REED beobachtete bei seinen Torches die Ausbildung einer annularen Strömung nur bei höheren Generatorfrequenzen um 100 MHz^{76,77,78}, welche jedoch weniger praktikabel sind. Seine Ideen wurden jedoch von GREENFIELD aufgegriffen, der eine Anordnung von drei Röhren verwendete, die einen annularen Gastrom durch das Plasma ermöglichten^{79,80}. Der grundsätzliche Aufbau einer FASSEL-Torch ist in Abbildung 3 dargestellt.

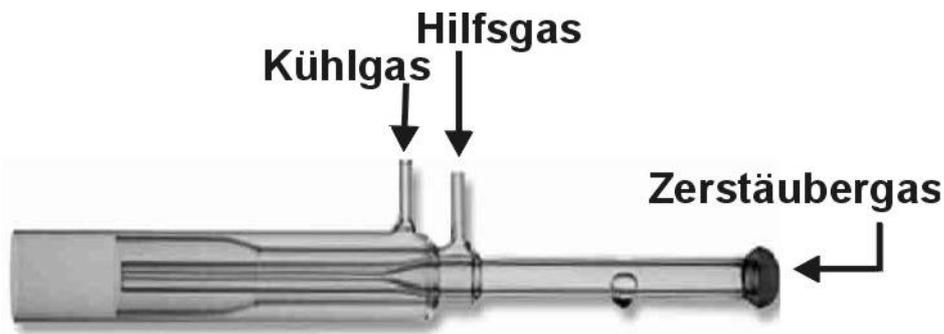


Abbildung 3 : Schematische Darstellung einer FASSEL-Torch

Sowohl mit der GREENFIELD als auch mit der FASSEL-Torch können gleiche Nachweisgrenzen erzielt werden, wobei letztere durch einen kleineren Durchmesser (18 mm gegenüber 25 mm) einen reduzierten Gasbedarf aufweist. Gebräuchliche Argon-Gasflüsse für das ICP sind 16 - 40 L/min für den äußeren Strom, 0 - 9 L/min für den inneren und 1 - 2,7 L/min für den Probengasstrom^{81,82}. Über den Probengasstrom ist prinzipiell ein Eintrag sowohl von feuchtem Aerosol, als auch von staubförmigen oder verdampften Feststoffen in das Plasma möglich¹.

Die Betrachtung des Plasmas kann, wie in der Abbildung angedeutet, radial oder axial erfolgen. Hierbei werden durchaus unterschiedliche Leistungsdaten beobachtet⁸³, wobei eine reduzierte Untergrundintensität bei der axialen Betrachtung vorliegt. Die gemessene Intensität einer elementspezifischen Emissionen wird deutlich durch die Betriebsbedingungen (Gasflüsse, Leistung) und die relative Beobachtungsposition beeinflusst. Die letztgenannte Abhängigkeit ist neben der radialen¹ Betrachtung auch für axiale⁸⁴ Messungen dokumentiert.

4 Leistungskenndaten in der OES

Die Angabe der Leistungsfähigkeit einer analytischen Methode, bzw. Gerätes ist in der optischen Emissionsspektroskopie anhand verschiedener Parameter möglich. Deren Dokumentation, identische Art der Ermittlung vorausgesetzt, erlaubt den Vergleich verschiedener Gerätehersteller und verwendeter Methoden. Hierzu müssen diese Parameter unabhängig vom methodischen oder technischen Hintergrund sein.

Einen elementaren Wert bildet zunächst die Intensität einer Emission (I_{signal}),

bereinigt um die Intensität des spektralen Untergrundes ($I_{\text{background}}$), die Nettointensität (I_{Netto}).

$$(29) I_{\text{Netto}} = I_{\text{signal}} - I_{\text{background}}$$

Da die Nettointensität keine Aussage über die eigentliche Höhe des spektralen Untergrundes enthält, dies aber in Hinblick auf die Belastung des Detektors mit Kontinuumstrahlung sinnvoll scheint, ist das SBR (*signal to background ratio*) ein geeigneterer Parameter.

$$(30) \text{SBR} = I_{\text{Netto}} / I_{\text{background}}$$

Ein SBR ist jedoch aussagekräftiger, wenn er die Konzentration des verwendeten Standards der dieses Verhältnis hervorruft, enthält. Normiert mit der Konzentration des verwendeten Standards für die Signalerzeugung ergibt sich der BEC (*background equivalent concentration*). Die Einheit der Konzentrationsangabe ist üblicherweise $\mu\text{g/L}$.

$$(31) \text{BEC} = C_{\text{Standard}} / \text{SBR}$$

Neben den bisher genannten Werten ist zudem die Stabilität eines analytischen Signals und des spektralen Untergrundes von entscheidender Bedeutung für die Nachweisstärke eines spektrochemischen Messgerätes. Die Angabe erfolgt häufig als RSD (*relative standard deviation*) für Signal (RSD_s) und Untergrund (RSD_b) getrennt. Die Stabilität des Untergrundes limitiert die Nachweisstärke des analytischen Systems, da die Signalintensitäten deutlich höher als die Standardabweichung des Untergrundes liegen müssen. Die Nachweisgrenze (*limit of detection*, LOD) für eine Emissionslinie bietet somit ein optimales Vergleichskriterium von verschiedenen Methoden und Geräten.

Weitestgehend als Grundlage anerkannt für die Definition der Nachweisgrenze ist das 3σ Kriterium, bei dem die durch die Grenzkonzentration erzeugte Nettosignalintensität die Standardabweichung des Untergrundes um den Faktor drei übersteigen sollte. Nach BOUMANS^{85,86,87} ist folgende Definition der Nachweisgrenze weitestgehend akzeptiert.

$$(32) \text{ LOD} = 0,03 \cdot \text{BEC} \cdot \text{RSD}_b$$

Diese berechnete Nachweisgrenze kann jedoch nur ein bescheidenes Vergleichskriterium zu den auf gleichem Weg ermittelten Werten sein. Generell richtig ist die Bestimmung der Nachweisgrenze durch Aufnahme von Kalibrationen und Bestimmung des Vertrauensbereichs. Die obere Grenze des Vertrauensbereiches der noch nach dem 3σ - Kriterium sicher detektierten Emission bildet hierbei die Nachweisgrenze⁸. Gerade mit fortschreitenden technischen Entwicklungen unterliegt dieser Begriff und seine Definition einer ständigen Diskussion^{88,89,90,91,92}.

So liegt mit Verwendung der Gleichung (32) zwar keine allgemeingültige Nachweisgrenze, aber ein gutes Vergleichskriterium vor, da mit der gleichen Berechnung unter Nutzung verschiedensten Probeneintragstechniken u.a. für das SPECTRO CIROS^{CCD} Nachweisgrenzen veröffentlicht sind^{93,94,95}.

IV. Stand der Technik :

Ansätze zur Reduzierung des Argonbedarfs

Mit Verwendung des FASSEL-Entladungszylinders⁹⁶ in der ICP-Spektrometrie, folgten weitere Torches, z.B. von RIED⁹⁷ und GREENFIELD^{98,99}, die sich z.T. heute fast unverändert am Markt befinden.

Deren hoher Gasverbrauch (15 – 50 L/min) forcierte verschiedene Entwicklungen zur Reduktion der eingekoppelten Leistung und der benötigten Argonflüsse³. Realisiert wurden im Laufe der Zeit verschiedene Ansätze, wobei sich jedoch kein Modell langfristig im Gebrauch durchsetzen konnte. Grundsätzlich folgten die bisherigen Verbesserungen den nachfolgend genannten Grundgedanken^{3,13}.

Der größte Argonfluss in einem konventionellen ICP wurde für die Kühlung des Entladungszylinders benötigt. Erste grundsätzliche Untersuchungen zu diesem Gasstrom, sowie die Verbesserung seiner Wirbelgeschwindigkeit erfolgten durch ALLEMAND und BARNES¹⁰⁰. Deren Modifikationen am Gaseinlass (Durchmesser, Position) erlaubte die Reduktion dieses Flusses von 18 auf 12 L/min bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung der bekannten Kühlleistung.

Weiterhin gab es verschiedene Ansätze das kühlende Medium (Argon) durch Wasser^{101,102,103,104,105} oder Luft^{106,107,108,109} zu ersetzen. Hierbei zeigte sich die Überlegenheit der Luftkühlung in bezug auf die der analytischen Leistungsfähigkeit^{3,13}. So konstruierten in neuerer Zeit HOUK et al. eine FASSEL-Torch mit aufgesetztem Kühlmantel und reduzierte den totalen Argonbedarf auf 7 L/min¹¹⁰. Die Betrachtung der Entladung erfolgte axial und die erzielten Nachweisgrenzen waren ähnlich denen der konventionellen axialen ICPs, teilweise sogar niedriger. Auch eine Verwendung dieses Zylinders in der ICP-MS war erfolgreich¹¹¹.

Konsequenterweise fand auch eine Miniaturisierung der konventionellen Entladungszylinder statt. Eine erste funktionsfähige miniaturisierte Torch wurde 1979 von SAVAGE und HIEFTJE beschrieben¹¹². Sie besaß eine auf 2/3 reduzierte Größe der gewöhnlichen FASSEL-Torch, der üblicherweise 18 mm (äußerer Durchmesser) betrug, und benötigte auch nur die entsprechend reduzierten Gasströme und Generatorleistungen. Die analytischen Kenndaten blieben hierbei annähernd gleich im Vergleich zum konventionellen ICP³. ALLEMAND et al.¹¹³ realisierte ebenfalls

1979 Entladungszylindern mit Durchmessern von 13 bzw. 9 mm. Beide Ausführungen zeigten jedoch Schwächen bei der Zufuhr von leicht ionisierbaren Elementen. Zusätzlich wies die 9 mm Torch Stabilitätsprobleme auf³. Der Betrieb der miniaturisierten Entladungszylinder mit EIE (*easily ionized elements*, leicht ionisierbare Elemente) war aufgrund der Eindringtiefe der Leistungseinkopplung ein fundamentales Problem. Bei konventionellen Entladungszylindern betrug die skin depth zwischen 2⁵³ und 3⁵⁴ mm und somit zeigten sich keine Wechselwirkungen des zentral eingebrachten Probengasflusses auf die Leistungseinkopplung. Ein Effekt machte sich jedoch bei den verkleinerten Torch's bemerkbar und konnte prinzipiell nur durch Veränderungen an der Generatorfrequenz oder der Plasmainpedanz behoben werden³.

Andere konstruktive Ansätze zur Gasreduktion und Minderung der eingekoppelten Leistung wurden sowohl von LOWE¹¹⁴, als auch von DEMERS und ALLEMAND¹¹⁵ realisiert. Sie fertigten durchflussreduzierte Entladungszylinder mit speziellen Anordnungen der Zu- und Ableitungen an. Beide Modelle konnten sich nicht durchsetzen, zumal die Torch von DEMERS und ALLEMAND nur für die Atomfluoreszenzspektrometrie gedacht war. Die Entwicklung und Charakterisierung einer leistungsfähigeren 18 mm-Torch gelang 1982 REZAAIYAAN et al¹¹⁶. Dieses Modell benötigte Kühlgasflüsse unter 5 L/min und Generatorleistungen zwischen 125 und 500 W, wobei eine sehr gute analytische Leistungsfähigkeit erreicht wurde³. Letztendlich hatte sich jedoch auch dieser Entladungszylinder nicht durchgesetzt. Neuere konstruktive Verbesserungen wurden 2002 von OKINO et al. veröffentlicht¹¹⁷. Sie reduzierten den Kühlgasfluss durch einen speziellen, zweifachen Gaseinlass für Argon- und Helium-ICPs. Hierzu fanden umfangreiche Untersuchungen bei verschiedenen Gasflüssen von bis zu 5 L/min statt.

Einen reduzierten Gasfluss ermöglichte auch der Betrieb des ICPs unterhalb des Atmosphärendrucks. So nutzten SELISKAR und WARNER¹¹⁸ eine gekühlte Plasmakammer bei Leistungen unter 300 W und Gasflüssen unter 1 L/min für Wasserstoff-Isotopenanalyse bei einem Druck von wenigen Millibar¹¹⁹. Diese Konstruktion blieb jedoch, auch aufgrund intensiver Siliziumemissionen, auf wenige Anwendungen beschränkt¹³.

Die deutlichste Reduktion des Argonbedarfs wurde mit geschlossenen Plasmen erzielt. So arbeiteten Van MONTFORT und AGTERDENBOS mit geschlossenen Behältern in Mikrowellen-Cavities und konnten bei schlechter Reproduzierbarkeit

auch Lösungen analysieren^{120,121,122,123}. ECKERT^{124,125} hingegen experimentierte mit radiofrequenz-angeregten Plasmen und sagte für ein statisches Plasma eine mögliche Detektion von Femtogramm-Mengen von Magnesium voraus¹²⁶. Eine experimentelle Bestätigung dieser Thesen erfolgte jedoch nicht. Unter Verwendung von Argon, sowie Chlor, Arsin und Phosphin als Plasmagas gelang Barnes et al. die Entwicklung und der Betrieb von eingeschlossenen, induktiv angeregten Plasmen^{127,128,129,130,131,132}. Eine Detektion verschiedener Elemente in wiederverwertbaren Entladungszylindern wurde hier erstmals möglich. Allerdings erfolgten die Messungen unter Ausschluss von Feuchtigkeit.

Dies ermöglichte jedoch eine ICP-Torch mit stark reduziertem Durchfluss und Ankopplung eines Ultraschallzerstäubers. Hier konnten ohne Miniaturisierung des Systems bei sehr geringen Gasflüssen elementspezifische Emissionen detektiert und einige Kalibrationen aufgenommen werden^{5,133}.

V. Apparativer Teil

1 Das SPECTRO CIROS^{CCD}-ICP (CIROS)

Als Grundlage für die Entwicklung einer neuen Plasmaquelle diente das SPECTRO CIROS^{CCD} (CIROS). Im Folgenden sollen die wichtigsten Komponenten des verwendeten Gerätes beschrieben und die technische Funktionsfähigkeit dargestellt werden. Bei dem CIROS handelte es sich um ein ICP – OES System (*inductively coupled plasma ICP, optical emission spectroscopy OES*), zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementen durch Nutzung ihrer spezifischen spektralen Emissionen nach vorheriger Anregung. Die Betrachtung der Plasmafackel erfolgt axial über ein wassergekühltes optischen Interfaces (OPI¹³⁴), wodurch Spektren bis zu einer Wellenlänge von 125 nm zugänglich waren. Notwendige Bestandteile eines ICP-OES sind ein geeignetes Probenaufgabesystem, eine Anregungseinheit, sowie die Detektions- und Ausgabekomponenten. Jede der genannten Komponenten ist für qualitative und quantitative Aussagen unerlässlich und wird nachfolgend für das CIROS beschrieben (Abbildung 4, Tabelle 2)



Abbildung 4 : Das SPECTRO CIROS^{CCD}

Tabelle 2 : Anordnung der Komponenten am SPECTRO CIROS^{CCD}

| Nr. | Beschreibung |
|-----|--|
| 1 | Peristaltische Pumpe |
| 2 | Probenaufgabesystem, FASSEL-Torch, Generator und optisches Interface |
| 3 | Rowlandkreis mit CCDs |
| 4 | weitere elektronische Komponenten |

Die Ansteuerung der einzelnen Komponenten, sowie die Ausgabe der aufgenommenen Spektren ermöglichte ein PC mit der zugehörigen Steuersoftware (Version 3.2). Das Programm erlaubte Leistungseinkopplungen für die konventionelle Torch zwischen 750 und 1700 W, sowie die Vorgabe der verschiedenen Gasflüsse innerhalb sicherheitstechnisch unbedenklichen Werten. Bei einem Ausfall des ansteuernden Computers wurde die Plasmaentladung mit den zuletzt eingestellten Betriebsparametern aufrechterhalten.

1.1 Probenaufgabe

Um Aufschluss über die elementare Zusammensetzung einer Probe zu erhalten, musste diese über eine geeignete Vorrichtung dem Plasma zugeführt werden. Üblicherweise lagen hierbei flüssige Matrices vor, deren Einbringung über Zerstäubung und nachfolgender Separation anhand des Partikeldurchmessers erfolgte. Mit speziellen Zerstäubern wäre jedoch auch ein direkter Eintrag des Aerosols in ein ICP möglich gewesen^{135,136}. Für stabile Emissionen musste eine möglichst homogene Partikelgröße der zerstäubten Lösung ins Plasma gelangen. Beim CIROS wurde standardmäßig ein Crossflow-Zerstäuber eingesetzt, bei dem die probenzuführende Kapillare und der Argongasstrom im rechten Winkel aufeinander trafen. Die verwendeten Probengasflüsse betragen hier üblicherweise 0,6 bis 1,1 L/min Ar. Der Tröpfchendurchmesser der auf diese Weise erzeugten Partikel war stark abhängig vom anliegenden Gasdruck und ist in der Literatur mit Werten zwischen 4 und 36 μm dokumentiert¹³⁷. Das erzeugte Aerosol wurde anschließend einer Scott-Sprühkammer zugeführt, in welcher eine Separation anhand der

Tropfendurchmesser erfolgte. In Abbildung 5 ist schematisch eine Scott Sprühkammer dargestellt.

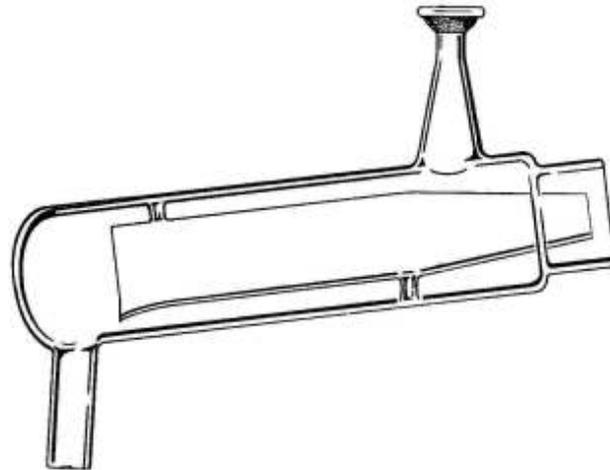


Abbildung 5 : Schematische Darstellung einer Scott Sprühkammer

Die Ankopplung des Entladungszylinders erfolgte über eine Schliiffverbindung, während sich am Kopf der SCOTT-Kammer der Crossflowzerstäuber befand. Überschüssiges Aerosol prallte an den Glasflächen ab und wurde am Auslas über die Pumpe einem Abfallgefäß zugeführt. Die bekannte Effektivität einer solchen Probenaufgabe war bei dieser Aerosolgenerierung gering und betrug lediglich wenige Prozent⁸.

Untersuchung der Probenzuführungsrate

Für die Probenzuführung im ICP-Standardbetrieb, sowie für Anwendungen mit einem miniaturisierten Zerstäuber (MUSN, vgl. Exp. Teil, Kapitel 1.1) wurde die peristaltische Pumpe des CIROS verwendet. Mit der Probenzufuhr durch einen Standardprobenschlauch (TYGON[®], ID 0,89 mm) erfolgte die Bestimmung der Probenzuführungsrate bei definierten Umlaufgeschwindigkeiten. Die Anzahl der Umdrehungen konnte hierbei nicht manuell angegeben werden, sondern erfolgte durch Vorgaben des Steuerprogramms (Version 3.2) unter Einstellung verschiedener Pumpstufen. Die Software ermöglichte Vorgaben von Werten zwischen 0 (keine Umdrehung) und 5 (maximale Umdrehungsgeschwindigkeit). Mit entmineralisiertem Wasser erfolgte die Bestimmung der zugeführten Probenmenge durch Auswägen mit nachfolgender Umrechnung über die Dichte bei 20° C (0,9982 g/mL). Tabelle 3 zeigt die ermittelten Mittelwerte einer Doppelbestimmung mit je einer Minute Versuchsdauer.

Tabelle 3 : Probenzuführungsraten des CIROS

| Pumpe (Stufe Nr.) | Mittelwert des zugeführten Volumens / mLmin ⁻¹ |
|-------------------|---|
| 1 | 1,03 ± 0,02 |
| 2 | 2,02 ± 0,01 |
| 3 | 3,01 ± 0,01 |
| 4 | 4,00 ± 0,02 |

Die Pumpstufe 5 fand zu keiner Zeit Verwendung, was eine Untersuchung für diesen Fall erübrigte.

1.2 Generator und Entladungszylinder

Das CIROS verfügte über einen vollständig luftgekühlten, freilaufenden Generator, der bei einer Frequenz von 27.12 MHz und mit einer Maximalleistung von 2000 W betrieben wurde. Die Zündung des Plasmas erfolgte mit maximaler Leistung, wurde jedoch durch die ansteuernde Software anschließend auf 1200 W eingeregelt. Während des Betriebes war eine Leistungseinkopplung zwischen 750 W und 1700 W stufenlos möglich. Die Spule des CIROS wies einen Innendurchmesser von 25 mm auf, war aus massivem Silber gefertigt und benötigte keine Kühlung.

Als Entladungszylinder fand eine FASSEL-Torch mit einem Außendurchmesser von 18 mm Verwendung (vgl. Abbildung 3).

Bei einer eingekoppelten Leistung von 1200 W summierten sich die verwendeten Gasströme auf ca. 14 L/min (Kühlgas 12 L/min, Hilfgas 1 L/min, Zerstäubergas 1 L/min) im Routinebetrieb. Die Einregelung geringerer Kühlgasströme wurde aus Sicherheitsgründen von der Software nicht akzeptiert. Eine Erhöhung auf Einstellungen zwischen 12 L/min und 17 L/min war jedoch ebenso stufenlos möglich, wie die Manipulation des Hilfgasstromes zwischen 0,4 L/min und 3 L/min. Keiner Einschränkung im laufenden Betrieb unterlag die Zugabe des Zerstäubergases mit Vorgaben zwischen 0 und 1,5 L/min.

1.3 Detektoreinheit

Die Betrachtung des Plasmas erfolgte beim CIROS axial unter Verwendung eines wassergekühlten und mit Argon-gespülten optischen Interfaces (OPI)¹³⁴. Dies ermöglichte in Verbindung mit der Edelgas-gespülten Detektoreinheit die Aufnahme von Spektren bis in den Vakuum-UV-Spektralbereich (VUV). Dieser Spektralbereich umfasst üblicherweise Wellenlängen von 125 nm bis 190 nm¹³⁸. Eine Detektion von Emissionen in diesem besonderen Wellenlängenfenster war nur unter Ausschluss absorbierender Komponenten (z.B. Sauerstoff) im Spektralapparat möglich.

Durch Montage der Spule inkl. Probenzuführung auf einen fahrbaren Schlitten war eine Positionierung des Plasmas vor dem OPI in den drei Raumrichtungen möglich. Während des Betriebes verfügte die Motorik des CIROS über einen horizontalen und vertikalen Spielraum von insgesamt je 10 mm. Die relative Verschiebung des Abstandes zum OPI war bis zu 20 mm möglich.

Die Detektion erfolgte mit 22 einzelnen linearen CCD-Arrays, welche auf einem Rowlandkreis angeordnet waren. Die Paschen-Runge-Aufstellung der Optik verfügte über zwei Gitter mit 2924 Linien/mm für den kurzwelligen und mit 2400 Linien/mm für den längerwelligen Spektralbereich (vgl. Theoretischer Teil).

Um ein Emissionsspektrum zu erhalten war die Vorgabe eines Messzyklus notwendig. Die elektronischen Detektoren arbeiteten hierbei mit unterschiedlichen Auslesezeiten, die mit der Belichtungsdauer in der Fotografie vergleichbar sind. Das CIROS bot die Möglichkeit zur Festlegung einer individuellen Strategie mit einer variablen Auslesezeit der CCDs. Dieses ICP erlaubte die Nutzung verschiedener Detektionszeiten mit individueller Dauer um ein optimales Ergebnis bzgl. des Signal/Rausch-Verhältnisses zu erhalten. Gerätebedingt vorgegeben waren Integrationszeiten beginnend mit tausendstel Sekunden (Phase 1) bis zu 10 Sekunden (Phase 5). Abhängig von den eingestellten Zeiträumen pro Phase erfolgte die Sammlung der detektierten Strahlungsleistung am Gerät selbst. Für die aufsummierten Werte schloss sich eine Übermittlung an den Computer an. Zur Verdeutlichung zeigt die Tabelle 4 die Verteilung von Auslesezeiten der CCDs anhand der in der Software vorinstallierten Strategie „schnell“.

Tabelle 4 : Dauer der Detektion bei verschiedenen Phasen

| Phase (Nr.) | Integrationszeit CCD / sec | Phasendauer / sec |
|-------------|----------------------------|-------------------|
| 1 | 0,001 | 0,5 |
| 2 | 0,01 | 0,5 |
| 3 | 0,1 | 1 |
| 4 | 1 | 1 |
| 5 | 10 | 0 |

Summe: 3 sec

Abhängig von der Aufgabenstellung war somit die Erstellung einer dem analytischen Problem angepassten Messzeit möglich. Für quantitative Messungen konnten die Messstrategien bis zu 999mal wiederholt und daraus automatisch der Mittelwert bestimmt werden.

1.4 Die Ansteuerung

Die Ansteuerung des ICPs und die Aufnahme von Spektren und Messdaten erfolgte über einen Personalcomputer (PENTIUM III, 600 MHz, 256 MB RAM, WINDOWS NT 4.0) mit der zum CIROS gehörenden Software (Version 3.2). Das Programm übermittelte hierbei die notwendigen Parameter für Betrieb und Zündung über eine in den PC integrierte Messkarte an das CIROS. Durch einen eigenen Controller des ICPs wurden bei einem Ausfall des Rechners die zuletzt eingestellten Betriebsparameter beibehalten und ein Weiterbetrieb des Plasmas ermöglicht. Abhängig von der Aufgabenstellung verfügte die Software über verschiedene Anwendungsfenster. Die Aufnahme eines Emissionsspektrums erlaubte das Anwendungsfenster „Scan-Manager“. In diesem Unterprogramm konnte mit einer individuellen Strategie ein Emissionsspektrum der Anregungseinheit aufgenommen werden. Der detektierte Spektralbereich erstreckte sich lückenlos von 125 bis 461 nm, sowie die Abschnitte 586 – 606 nm, 658 – 673 nm und 760 – 772 nm. In den fehlenden Spektralbereichen befanden sich keine Detektoren. Eine Speicherung der aufgenommenen Spektren war in einem programmeigenen Format möglich.

Diese Daten erlaubten jedoch nur eine begrenzte Aussage über die Stabilität der Anregungsquelle. Für Mehrfachmessungen und analytische Fragestellungen musste

zunächst eine geeignete Methode entwickelt werden. Dies ermöglichte das Anwendungsfenster „Methodenentwicklung“. In diesem Programmabschnitt erfolgte neben den Einstellungen für den Plasmabetrieb die Vorgabe von den Messpositionen der zu detektierenden Wellenlängen, ergänzt durch die Strategie und Anzahl der Messungen. Auch verschiedene Modi der Untergrundkorrektur waren hierbei verfügbar. Die Anwendung der erstellten Methode ermöglichte das Anwendungsfenster „Messanwendung“. Unter den gewählten Betriebsparametern wurden die vorgegebenen Intensitäten ermittelt und ggf. gespeichert. Durch die Vorgabe

von Mehrfachmessungen waren folglich auch Aussagen über die Stabilität von Signal und spektralen Untergrund möglich.

2 Ultraschallzerstäuber der Firma Precision Instrument

Zur Erzeugung von getrocknetem Aerosol war das mit dem CIROS gelieferte Probenaufgabesystem nicht vorgesehen. Für eine Kopplung mit neu entwickelten Entladungszylindern stand jedoch auch ein Ultraschallzerstäuber (Modell : PI USN-557, PRECISION INSTRUMENTATION, Englewood, Co., USA) zur Verfügung, der bei diversen Messungen Verwendung fand (vgl. Abbildung 6). Die Probenaufnahmerate betrug 2,5 mL/min.

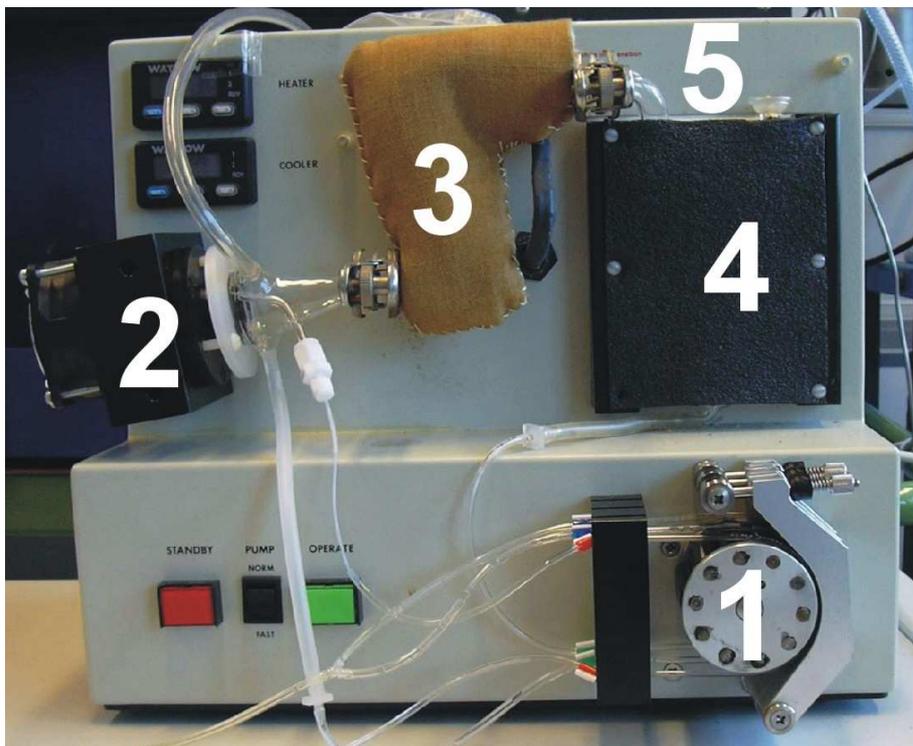


Abbildung 6 : Ultraschallzerstäuber PI USN-557

Tabelle 5 : Komponenten des PI USN-557

| Nr. | Komponente |
|-----|-------------------------------|
| 1 | peristaltische Pumpe |
| 2 | Transducer mit Nebelkammer |
| 3 | Heizstrecke |
| 4 | Kondensationseinheit |
| 5 | Probenauslas über Glasschliff |

Im Gegensatz zu pneumatischen Zerstäubern (z.B. Crossflowzerstäuber) wurde bei einem Ultraschallzerstäuber (*ultrasonic nebulizer*, USN) das Aerosol mit Hilfe eines piezoelektrischen Kristalls erzeugt. Hierbei können diskontinuierlich und kontinuierlich arbeitende USN unterschieden werden. Bei dem hier verwendeten kontinuierlich arbeitenden Modell wurde die Analytlösung mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe über den Transducer geführt, der eine einkoppelte Ultraschallfrequenz auf die Probe übertrug. Die übertragende Schwingung überwand die Oberflächenspannung des Flüssigkeitsfilms und es folgte die Zerstäubung in der angekoppelten Nebelkammer. Die entstehende Tröpfchengröße war dabei von den physikalischen Gegebenheiten der Lösung und der vorgegebenen Frequenz abhängig. Beispielfhaft seien die zerstäubten Partikel aus zugeführtem Wasser genannt, welche bei einer Frequenz von 1 MHz einen durchschnittlichen Durchmesser von ca. 4 μm besitzen⁸. Nicht zerstäubte Probe wurde unterhalb des Transducers bzw. der Nebelkammer mit der peristaltischen Pumpe einem Sammelgefäß zugeführt. Der Transport des erzeugten Aerosols erfolgte mit Hilfe eines über die Nebelkammer zugeführten Argonstromes in eine Heiz – und Kondensationseinheit. Nachfolgend gelangte das getrocknete Aerosol über einen Teflonschlauch in das Plasma. Durch die vorhergehende Prozedur wurde das Lösungsmittel weitestgehend abgetrennt, worauf sich eine für USN dokumentierte massive Verbesserung der Nachweisgrenzen bis zu einem Faktor 50 gründete^{139,140}. Um die Funktionsfähigkeit des USN aufgrund späterer Verwendung zu gewährleisten, sowie die Leistungsfähigkeit bei sinkenden Aerosolgasflüssen am CIROS zu bestimmen, sollte anhand verschiedener Emissionslinien eine systematische Untersuchung erfolgen. Die ermittelten Intensitäten sollten auch als Referenz bei der Kopplung des USN mit neuen Plasmaquellen dienen. Um eine maximale Aussagekraft zu erhalten, mussten die betrachteten Linien verschiedenen Kriterien genügen. Neben den Emissionen von Atomen (Atomlinien) waren ebenso charakteristische Linien von Ionen (Ionenlinien) zu berücksichtigen. Weitere entscheidende Kriterien bildeten die Anregungsenergie, sowie der betrachtete Spektralbereich. Hier sollten Extrema der jeweiligen Spezies vertreten sein. Die Auswahl der Atom- und Ionenlinien sind der Tabelle 6 und der Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 6 : Betrachtete Atomlinien

| Element | Wellenlänge / nm | Anregungsenergie / eV |
|---------|------------------|-----------------------|
| Al | 308,215 | 4,02 |
| K | 766,491 | 1,62 |
| Li | 670,784 | 1,85 |
| Mg | 285,213 | 4,34 |

Tabelle 7 : Betrachtete Ionenlinien

| Element | Wellenlänge / nm | Anregungsenergie / eV | Ionisierungsenergie / eV | Summe / eV |
|---------|------------------|-----------------------|--------------------------|------------|
| Al | 167,081 | 7,42 | 5,99 | 13,41 |
| Ba | 455,403 | 2,72 | 5,21 | 7,93 |
| Mg | 280,27 | 4,42 | 7,65 | 12,07 |
| Ca | 317,933 | 7,04 | 6,11 | 13,15 |
| Ca | 393,366 | 3,15 | 6,11 | 9,26 |
| Cd | 226,502 | 5,47 | 8,99 | 14,46 |

Die dargestellten Anregungs- und Ionisierungsenergien waren in der Literatur¹⁴¹ zugänglich. Mit den in den Tabellen erwähnten Elementen erfolgte mit Hilfe von Einzelelementstandards die Zusammenstellung zweier Multielementstandards unterschiedlicher Konzentration (1 mg/L und 0,01 mg/L).

Die Vermessung zweier unterschiedlicher Konzentration bei der Kopplung des USN mit der FASSEL-Torch des CIROS erschien notwendig, da bei Zerstäubung einer Lösung mit einer Konzentration von 1 mg/L (Standard M1) unter Verwendung von Probegasströmen zwischen 600 mL/min und 800 mL/min für einige Linien bereits eine Sättigung des Detektors vorlag. Es erfolgte eine zweite Messung mit dem Multielementstandard M2, dessen Elementkonzentration 10 µg/L betrug. Die Intensität des spektralen Untergrundes wurde stets simultan mit der Signalintensität neben der elementspezifischen Emission gemessen. Die Verschiebung zum Intensitätsmaximum der Linie belief sich auf maximal 1 nm. Eine simultane Detektion des Untergrundes sollte hier und im späteren experimentellen Verlauf einen evtl. vorhandenen Anstieg durch den Probeneintrag aufzeigen.

USN und FASSEL-Torch des CIROS wurden über die entsprechenden Schiffe und einen Teflonschlauch (Durchmesser 6 mm) verbunden. Abbildung 7 zeigt den Intensitätsverlauf der Ca (II)-393,366 nm-Emission mit steigendem Aerosolgasfluss unter Verwendung des PI USN-557. Der dokumentierte Verlauf war charakteristisch für alle vermessenen Emissionen wobei die hohe Intensität dieser Ionenlinie auch eine Detektion von nur geringen Aerosolmengen erlaubte. Verwendung fand der Multielementstandard M2 (10 µg/L) bei einer Leistung von 1400 W (Kühlgas 12 L/min, Hilfsgas 1 L/min). Diese Einstellungen dienten fortan als Standardbedingungen für den CIROS-Betrieb.

Die Standardabweichung der Intensitäten wurden aus 10 Einzelmessungen bei der Strategie Standard (Messdauer 3 Sekunden) ermittelt. Die Datenaufnahme erfolgte fünf Minuten nach Einstellung des entsprechenden Gasstromes. Der dargestellte Verlauf war charakteristisch für die gemessenen Ionen- und Atomlinien und zeigte insbesondere für die Flüsse von 600 mL/min und 800 mL/min hohe Intensitäten und Standardabweichungen.

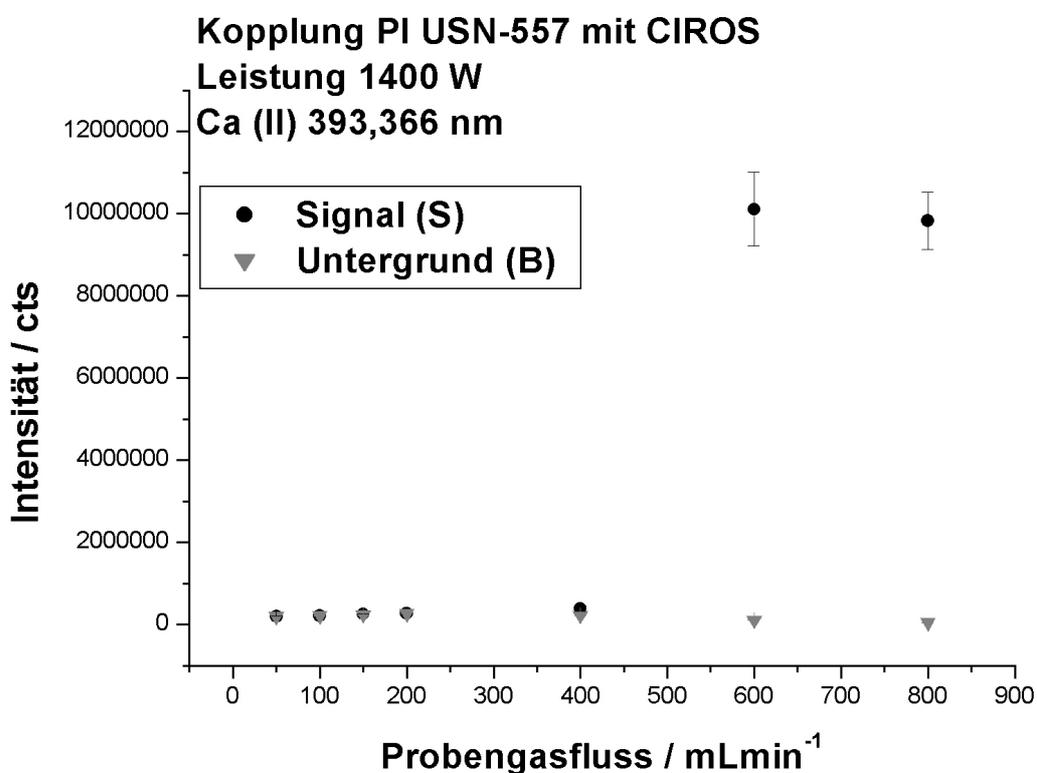


Abbildung 7 : Intensitätsverlauf der Ca(II)-393,366 nm-Emission mit Veränderung des Probengasflusses

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Die RSD_s für diese Ca-Emission betragen 7 % bei 800 mL/min und 9 % bei 600 mL/min. Diese erhöhten Schwankungen wurden offensichtlich durch den USN hervorgerufen, da diese mit dem Standardzerstäuber nicht auftraten. Die RSD_s sollte für analytische Zwecke den Wert von 1% bei Mehrfachmessungen nicht überschreiten¹⁴². Für präzisere Messungen stand jedoch kein weiterer funktionsfähiger USN zur Verfügung, so dass dieser Zerstäuber im Rahmen seiner Fehlergrenzen Verwendung fand. Die Instabilität der Probenzuführung übertrug sich auch auf die RSD des spektralen Untergrundes (RSD_b) und der Argonemissionen (Abbildung 8).

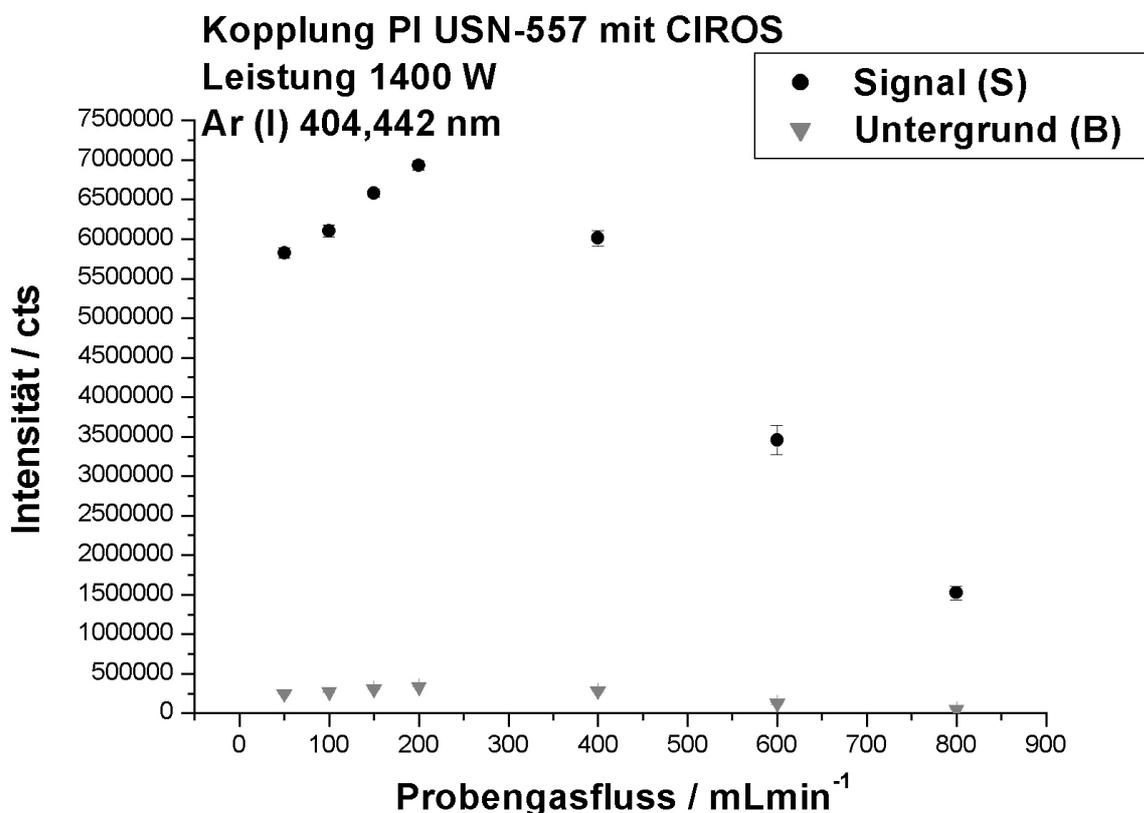


Abbildung 8 : Intensitätsverlauf der Ar(I) 404,442 nm Emission mit Veränderung des Probengasflusses

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Die RSD_b für die Calciumlinie belief sich bei 800 mL/min auf 5 % und bei 600 mL/min auf 7 %. Für die Argonemission lagen bei einem Probengasfluss von 800 mL/min RSD_s von 6%, sowie 5 % (600 mL/min) vor. Bei Verwendung des pneumatischen Zerstäubers betragen die RSD_s für Argonemissionen unter Standardbedingungen mit gleicher Messstrategie immer weniger als 1%.

Somit waren bei der Verwendung dieses USN kaum Aussagen im Rahmen einer analytischen Validierung, aber tendenzielle Aussagen bei Kopplung mit neuen Anregungsquellen möglich. Mit dem Einsatz dieses USN bei neuen Plasmen sollte auch zunächst deren generelle Aerosolverträglichkeit und prinzipielle Möglichkeit zur Anregung eingebrachter Probe im Vordergrund stehen. Ebenfalls möglich mit diesem Zerstäuber waren Optimierungen im Rahmen des beobachteten Fehlerbereiches, da Änderungen von Betriebsparameter einer neuen Anregungsquelle u.U. nochmals deutlich signifikantere Ausschläge bei den Leistungsparametern aufzeigen können.

VI. Experimenteller Teil

1 Entwicklung eines Probenaufgabesystems für geschlossene Plasmen

Die Wahl eines geeigneten Probeneintragesystems für das neue Plasma war von zentraler Bedeutung für dessen analytische Leistungsfähigkeit. Statische bzw. induktiv angeregte Plasmen mit geringem Gasverbrauch waren nicht mit jedem für die ICP bekannten Aufgabesystem zu koppeln, da evtl. vorhandene Feuchtigkeit die Entladung löscht. Erfolgreiche Kopplungen gelangen BARNES et al. mit der Zuführung von Analyten u.a. über leichtflüchtige metallorganische Verbindungen. Hierfür konnten extrem niedrige Nachweisgrenzen erzielt werden¹⁴³. Zusätzliche Möglichkeiten ergaben sich durch die Verwendung der Hydridtechnik, die jedoch nicht für alle Elemente geeignet ist. Erst durch die erfolgreiche Kopplung eines statischen Plasmas, bzw. Niedrigflussplasmas mit einem Ultraschallzerstäuber war grundsätzlich die Multielementfähigkeit auch von der Probeneintragsseite gewahrt. Mit einem USN und flussreduziertem ICP konnten für die Fe(I)-259,940 nm-Emission eine Nachweisgrenze von 55 µg/L und für die Cu(I)-327,400 nm-Emission von 153 µg/L erzielt werden⁵.

Um die Kopplung der bekannten Ultraschallzerstäubung mit einem statischen bzw. einem Niedrigflussplasma zu optimieren erschien die Entwicklung eines miniaturisierten USN notwendig, um auch bei tiefen Flüssen ausreichend Aerosol ins Plasma zu transportieren. Geringere Flussgeschwindigkeiten hätten eine längere Aufenthaltsdauer des Analyten im Plasma bewirken und somit zu einer verbesserter Nachweißstärke führen können. Zusätzlich war ein evtl. vorhandener Einfluss des Probengasstromes auf die grundsätzlichen Anregungseigenschaften des neuen Plasmas zu beachten. Höhere Gasströme hätten diese negativ beeinflussen können. Da bekannte USN üblicherweise mit Gasflüssen zwischen 600 und 800 mL/min arbeiteten schien deren Verwendung für deutlich geringere Probengasströme wenig sinnvoll.

Verringerte Probengasflüsse sollten hier auch einen transienten Messablauf begünstigen, bei dem Probenaerosol in den Entladungszylinder eingebracht und die Emissionen ohne weitere Gas- und Probenezufuhr im statischen Betrieb gemessen werden können.

1.1 Entwicklung und Aufbau eines miniaturisierten USN (MUSN)

Ziel dieser Entwicklungsstufe sollte ein kontinuierlich arbeitender miniaturisierter USN (MUSN) sein, der bei reduzierten Probengasströmen ausreichende Mengen getrocknetes Aerosol produziert. Um den Entwicklungsaufwand für die Miniaturisierung zu begrenzen wurde der Transducer inkl. Nebelkammer und Ansteuerung des PI USN-557 verwendet und eine neue Heiz- und Kondensationseinheit für niedrige Flüsse konzipiert. Für die nachfolgende Optimierung des Systems waren somit Veränderungen bei der eigentlichen Aerosolerzeugung unnötig.

Folgende technische Rahmenbedingungen waren vor der eigentlichen Fertigung des neuen Systems zu klären.

- Volumen, Geometrie und Material der aerosoltransportierenden Komponenten
- Hohe Austauschfläche mit Heizung und Kühlung
- Leistung und Stabilität von Heiz-Kondensationseinheit
- Abtransport der nicht zerstäubten Probe und des kondensierten Lösungsmittels
- Einbau des MUSN nahe des Entladungszylinders

Um einen längeren Transportweg des getrockneten Aerosols bei kleinen Probengasflüssen zu vermeiden, sollte der MUSN vollständig unterhalb des Anregungsbereiches, der Spule und Entladungszylinder enthielt, untergebracht werden. Für diesen Zweck stand nur ein Volumen von 470 * 260 * 140 mm (B / H / T) zur Verfügung, was zu Einschränkungen bei der Dimensionierung von Heiz- und Kondensationseinheit führte.

Im Vergleich zu bekannten Systemen zur Aerosoltrocknung bei Ultraschallzerstäubern sollte die neue Einheit deutlich kleiner ausfallen, mit dem Ziel das Totvolumen zu verringern und die Transporteffizienz auch bei tieferen Flüssen (< 150 mL/min) zu gewährleisten. Bei großen Volumina hätte bei den angestrebten Gasflüssen zudem die Gefahr von Druckschwankungen bestanden, mit denen eine Auswirkung auf die Plasmastabilität verbunden gewesen wäre. Unter diesen ersten Rahmenbedingungen wurde der in Abbildung 9 dargestellte Aufbau gewählt.

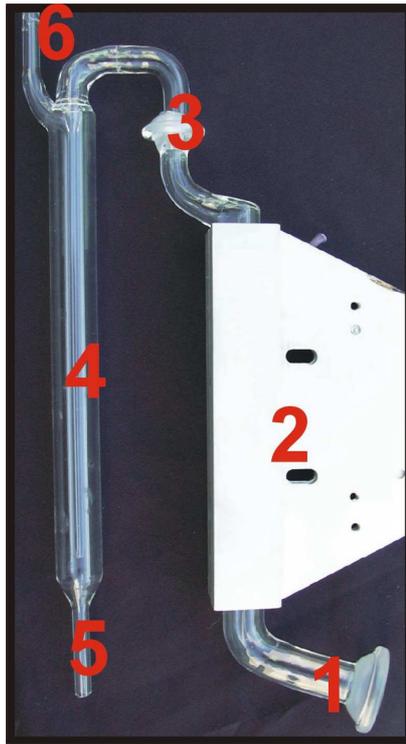


Abbildung 9 : Glaskomponenten des MUSN

Die aerosoltransportierenden Komponenten wurden aus Duranglas gefertigt, da so eine geringe Wechselwirkung des Aerosols mit den Bauteilen und eine individuelle Fertigung gegeben war. Eine Verwendung von Quarzglas für die Heizstrecke erschien nicht notwendig, da die angestrebte Aufheizung des Aerosols 200°C nicht übersteigen sollte.

Die nummerierten Komponenten sind nachfolgend in Tabelle 8 beschrieben.

Tabelle 8 : Komponenten des MUSN

| Nr. | Beschreibung |
|-----|---|
| 1 | Anschluss für den Transducer über Duranschliff |
| 2 | Heizstrecke (Länge: 155 mm) mit Aluminiumplatte |
| 3 | Ankopplung der Kondensationseinheit über Duranschliff |
| 4 | Kühlfalle (Durchmesser: 2 mm, Länge: 160 mm) |
| 5 | Auslass für Kondensat (innerer Durchmesser: 3 mm) |
| 6 | Probenauslass zum Plasma (innerer Durchmesser: 3 mm) |

Die Heiz- und Kondensationseinheit und deren Ansteuerung stellten eine Eigenentwicklung dar. Die Heizung wurde mit einem 8,2 Ohm (100 Watt)

Leistungswiderstand, angeflanscht an einem Aluminiumgehäuse, realisiert (vgl. Abbildung 9, Komponente 2). Die Kondensationseinheit bestand aus zwei Peltierelementen mit verstellbarer Leistung, angebracht zwischen einem Aluminiumblock und einem belüfteten Kühlkörper.

1.2 Leistungskennndaten des MUSN am CIROS

Um die analytische Leistungsfähigkeit des neuen Zerstäubers zu testen, erfolgte eine Ankopplung an das CIROS. Die Leistungskennndaten dieses Plasmas waren durch eigene Messungen und Applikationsberichte der Firma SPECTRO^{94,95} und weitere Literatur¹⁴¹ gut dokumentiert. Deutliche Veränderungen der analytischen Leistungsfähigkeit im Vergleich hierzu sollten somit auf den neu entwickelten MUSN zurückgeführt werden können. Folgende Einflussgrößen waren bei gegebenem Aufbau zu berücksichtigen und bildeten ein Optimierungskriterium:

- Probengasfluss
- Zugeführte Probenmenge
- Heiz- und Kühltemperatur

Den erheblichsten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit bildete vermutlich die Intensität des zugeführten Probengasstromes. Mit Flüssen nahe 0 mL/min sollte kein Aerosol mehr ins Plasma gelangen, während ein hoher Gasfluss nahe den Standardbedingungen von 800 mL/min zu ungünstigen Strömungen führen könnte. Für eine optimale Vergleichbarkeit erschien eine Charakterisierung des MUSN anhand der bekannten Emissionslinien (vgl. Apparativer Teil) mit einem Multielementstandard sinnvoll.

Zu Beginn der Messroutinen war die Ankopplung des MUSN an die FASSEL-Torch des CIROS zu lösen. Hierzu verband ein Teflonschlauch (Innendurchmesser 3 mm) den Probenauslass der Kühlfalle des MUSN mit dem Entladungszylinder. Die Kopplung des Teflonschlauches mit der Torch des CIROS wurde über einen auf passenden Durchmesser ausgezogenen Duranschleiff realisiert. Der Probengastrom, geregelt durch den Gasflussmesser des CIROS, durchlief den MUSN und gelangte über die Schlauchverbindung in den vorgesehenen Kanal der FASSEL-Torch. Vor der Untersuchung der Leistungskennndaten des MUSN mit dem bekannten

Plasma erfolgte eine Positionsoptimierung der Torch vor der Optik mit dem Standardaufgabesystem (Crossflow-Zerstäuber und Scott Sprühkammer). Nach der Optimierung unter Standardbedingungen erzielte das System mit einer 5 mg/L Mn – Lösung einen BEC für die Mn(II)-257,610 nm-Linie von 7,2 (Messdauer 3 sec). Dieses Verfahren dokumentierte die Leistungsfähigkeit des CIROS für die nachfolgenden Messungen und garantierte eine optimale Beobachtungsposition vor der Optik. Die Position der Torch wurde fixiert und der MUSN wie oben geschildert an den Entladungszylinder gekoppelt. Während der Messung mit dem MUSN wurde mehrmals die Torchposition vor der Optik horizontal und vertikal verschoben um die optimale Beobachtungshöhe zu überprüfen. Hierbei bestätigte sich bei den gemessenen Flüssen das relative Emissionsmaximum für die fixierte Position.

Bei der Variation des Probengasstromes wurde der Multielementstandard M1 (1 mg/L) verwendet und am MUSN eine Heiztemperatur von 180° C und Kühltemperatur von 1°C eingestellt. Der Betrieb des ICPs unterlag den üblichen Standardbedingungen. Die Probenzuführungsrate betrug 1 mL/min durch die Pumpe des CIROS. Die folgende Abbildung 10 zeigt den Verlauf der Intensität des Signals (S) und des spektralen Untergrundes (B) der Ca (II)-393,366 nm-Emission mit Veränderung des Probengasstromes unter den vorgenannten Bedingungen. Die relative Intensitätsverteilung war für alle untersuchten Elemente gleich und der Verlauf der Calciumemission repräsentativ. Die Ermittlung der Untergrundintensität erfolgte, wie bei allen folgenden Messungen, simultan mit der Bestimmung der Signalintensität, in spektraler Nähe der elementspezifischen Emission (off-Peak).

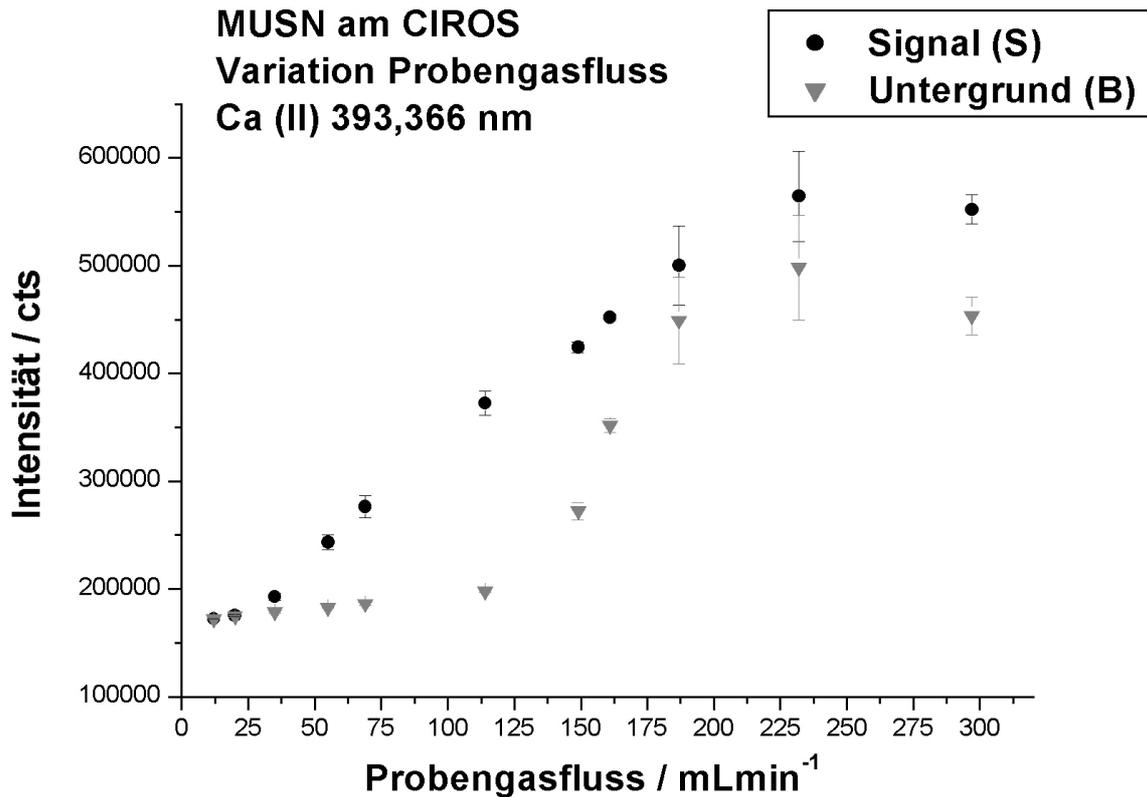


Abbildung 10 : Intensität der Ca(II)-393 nm-Emission und des Untergrundes in Abhängigkeit des zugeführten Probengasflusses

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Die Daten inkl. Standardabweichung resultieren aus jeweils 10 Messungen mit einer Dauer von je 3 Sekunden. Die Datenaufnahme begann jeweils fünf Minuten nach Einstellung eines neuen Probengasflusses. Bereits ab einem Zerstäubergasfluss von 150 mL/min zeigte das Plasma ein von außen sichtbares Pulsieren und Flackern, was sich mit Erhöhung des Gasstromes noch verstärkte. Höhere Flüsse als 300 mL/min führten reproduzierbar zum Erlöschen der Plasmaentladung.

Eine deutliche Nettointensität konnte für alle Analytemission erst ab einem Probengasfluss von 35 mL/min beobachtet werden, die sich bis zum Gasfluss von 114 mL/min steigerte und anschließend wieder abfiel. Auffällig zeigte sich auch der starke Intensitätsanstieg des spektralen Untergrundes ab einem Fluss von 150 mL/min. Mit steigender Argonzugabe erhöhte sich ebenfalls der RSD von Signal und Untergrund, fiel jedoch mit dem Wert von 300 mL/min wieder ab. Eine weitere Erhöhung war jedoch durch die Löschung der Entladung nicht möglich. Die ungewöhnlich hohen Schwankungen von Signal und Untergrund für Flüsse größer

114 mL/min zeigten sich auch bei der Ar (I)-404,442 nm-Linie, dessen Intensitäten simultan mit den Analytemissionen detektiert wurden.

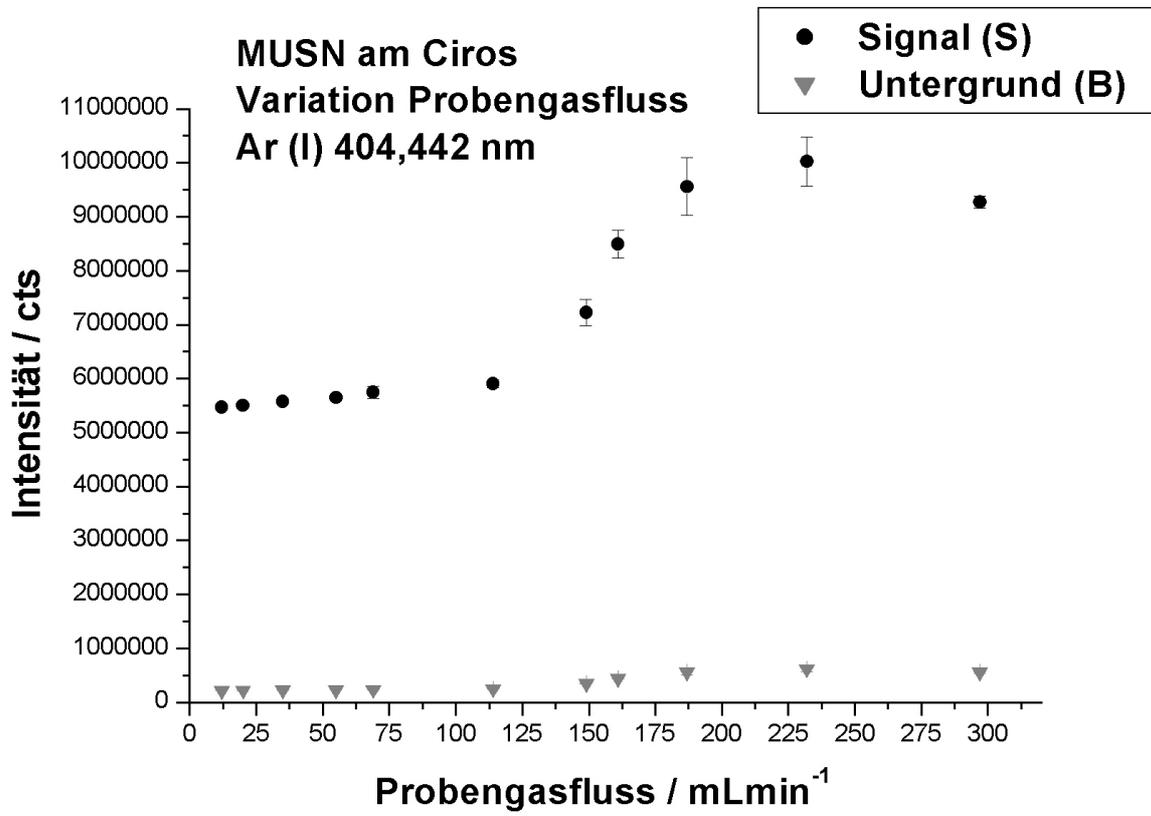


Abbildung 11 : Intensität der Ar (I)-404 nm-Emission und des Untergrundes in Abhängigkeit des zugeführten Probengasflusses

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

In den nachfolgenden Tabellen sind signifikante Daten für die Ar (I)-404,442 nm und Ca (II)-393,366 nm-Emission dokumentiert.

Tabelle 9 : Ar (I)- 404 nm-Intensitäten und RSD in Abhängigkeit des Probengasflusses

| Fluss / mLmin ⁻¹ | Intensität S / cts | Intensität UG / cts | RSD _s / % | RSD _b / % |
|-----------------------------|--------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 12 | 5500000 | 172000 | 0,67 | 0,39 |
| 20 | 5500000 | 220000 | 0,91 | 0,22 |
| 35 | 5570000 | 225000 | 0,46 | 0,22 |
| 55 | 5640000 | 230000 | 0,89 | 0,4 |
| 69 | 5740000 | 235000 | 1,87 | 0,56 |
| 114 | 5900000 | 250000 | 1,33 | 0,36 |
| 150 | 7220000 | 343000 | 3,36 | 3,05 |
| 161 | 8490000 | 440000 | 2,98 | 1,89 |
| 187 | 9560000 | 560000 | 5,6 | 8,74 |
| 232 | 10000000 | 617000 | 4,51 | 9,35 |
| 297 | 9270000 | 562000 | 1,2 | 3,85 |

Tabelle 10 : Ca (II)-393 nm-Intensitäten, RSD und Nachweisgrenze in Abhängigkeit des Probengasflusses

| Fluss / mLmin ⁻¹ | Nettointensität / cts | Nachweisgrenze / µgL ⁻¹ | RSD _s / % | RSD _b / % |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------------|----------------------|----------------------|
| 12 | 0 | -- | 0,30 | 0,30 |
| 20 | 800 | 2900 | 0,54 | 0,42 |
| 35 | 14300 | 156 | 1,67 | 0,42 |
| 55 | 61000 | 25 | 2,76 | 0,29 |
| 69 | 90000 | 38 | 3,74 | 0,62 |
| 114 | 175000 | 12 | 3,05 | 0,37 |
| 150 | 150000 | 155 | 1,16 | 2,89 |
| 161 | 100000 | 191 | 0,7 | 1,82 |
| 187 | 50000 | 2370 | 7,33 | 8,97 |
| 232 | 66000 | 2188 | 7,44 | 9,71 |
| 297 | 98000 | 535 | 2,46 | 3,88 |

Die aufgelisteten Nachweisgrenzen wurden mit der Gleichung (32) berechnet. Aus den Tabellen und Graphiken war ein eindeutiges Optimum der Leistungsfähigkeit des

MUSN mit dem CIROS bei einem Probengasfluss von 114 mL/min zu erkennen. Höhere Flüsse führten zu einer deutlichen Instabilität der Plasmaentladung, wie an den RSD von Signal und Untergrund der Argon- und Calciumemissionen zu erkennen ist. Die relativen Maxima waren für die betrachteten Atom- und Ionenlinien identisch.

Auffällig zeigten sich die hohen relativen Standardabweichungen des Signals ab einem Probengasfluss von 35 mL/min, wobei diese weniger als 1 % betragen sollten¹⁴². Da die RSD des Untergrundes bis zu einem Fluss von 114 mL/min weniger als 1% betragen, lag der Schluss nahe, dass eine Schwankung der Probenaufgabe vorlag.

Der Tabelle 11 sind die Nachweisgrenzen (vgl. Gleichung (32)) für die betrachteten Emissionslinien bei einem Probengasfluss von 114 mL/min zu entnehmen. Zum Vergleich sind in der Literatur veröffentlichte Nachweisgrenzen für ein CIROS mit Ultraschallzerstäuber beigefügt.

Tabelle 11 : Nachweisgrenzen der betrachteten Emissionen bei einem Probengasfluss von 114 mL/min

| Emissionslinie / nm | Nachweisgrenze MUSN / μgL^{-1} | Nachweisgrenze LIT ¹⁴¹ / μgL^{-1} |
|---------------------|---|---|
| Al (I) 308,215 | 902 | 10 |
| K (I) 766,491 | 19 | 2,2 |
| Li (I) 670,784 | 4,60 | 0,11 |
| Mg (I) 285,213 | 9,30 | -, - |
| Al (II) 167,081 | 113 | 0,15 |
| Ba (II) 455,403 | 39 | 0,1 |
| Mg (II) 280,270 | 11 | 0,03 |
| Ca (II) 317,933 | 722 | 0,35 |
| Ca (II) 393,366 | 12 | 0,068 |
| Cd (II) 226,501 | 50 | 0,19 |

Die Leistungsfähigkeit des MUSN war kaum vergleichbar mit herkömmlichen Ultraschallzerstäubern¹⁴¹ und die mit dem entwickelten System erzielten Nachweisgrenzen betragen ein Vielfaches der veröffentlichten Werte. Jedoch blieb es nach erfolgreicher Ankopplung an das CIROS möglich, neue Entladungszylinder

mit den gemessenen Werten zu vergleichen und somit eine relative Veränderung bezüglich der Anregungseffizienz festzustellen. Erwartungsgemäß zeigte der MUSN seine optimale Leistungsfähigkeit bei deutlich niedrigeren Probengasflüssen im Vergleich zu einem Standard USN und besaß auch bei geringeren Flüssen noch genügend Effizienz um Aerosol ins Plasma zu leiten. Somit war auch eine Kopplung an Plasmen mit geringem Gasdurchsatz durchaus sinnvoll.

Um die Erkenntnisse über diesen neuen Zerstäuber zu vervollständigen, erfolgte eine Untersuchung des Aerosoltransportes bei ausgewählten Gasströmen.

Die dargestellten Leistungsdaten wiesen das Betriebsoptimum aus und eine Veränderung der Heiz-Kühltemperatur, sowie der zugeführten Probenmenge führte zu keiner Verbesserung im Sinne der Nachweisgrenze.

1.3 Untersuchung des Aerosoltransportes

Um einen Aufschluss über den Aerosoltransport innerhalb des neuen Zerstäubers zu erhalten, folgte eine Untersuchung über den Verbleib der zugeführten Probe. Von besonderem Interesse war die Nutzung der zugeführten Probenmenge bei verschiedenen Gasströmen. Es galt Auskunft darüber zu erhalten, inwieweit das am Transducer erzeugte Aerosol in die Kühlfalle gelangte, bzw. welche Mengen an Lösungsmittel in der Kühleinheit kondensierten. Die Untersuchung sollte ebenfalls Aufschluss über die Effizienz der Lösungsmittelabtrennung geben.

Durch vorhergehende Messungen (vgl. Apparativer Teil) war das Volumen der zugeführten Flüssigkeiten mit Nutzung der Pumpe des CIROS bekannt. Nicht zerstäubte Probe lief im Routinebetrieb des MUSN bisher durch einen Auslass an der Nebelkammer über die Pumpe des CIROS in ein Sammelgefäß. Für die Quantifizierung dieser Probenmenge wurden nachfolgend Probengefäße mit zuvor ermitteltem Gewicht angeschlossen (L1). Diese Gefäße befanden sich ebenfalls an der Kondensationseinheit um die Menge des kondensierten Lösungsmittels zu untersuchen (L2). Eine dritte Messung fand am Probenauslass der Kühlfalle statt (L3).

Am MUSN wurde an Heiztemperatur von 180°C und eine Kühltemperatur von 1°C eingestellt und dem System entmineralisiertes Wasser zugeführt. Nach Einstellung des Probengasstromes (Argon) und einer anschließenden Wartezeit von fünf

Minuten begann die Sammlung der anfallenden Flüssigkeitsmengen. Alle Messungen erfolgten im Rahmen einer Doppelbestimmung, auch unter Nutzung einer anderen bisher nicht analytisch genutzten Probenzuführungsrate. Die Messdauer betrug immer 300 Sekunden. Die nachfolgende Tabelle 11 zeigt zusammenfassend die Verteilung der Flüssigkeitsmengen, die sich nach dem Auswägen und Umrechnung (Dichte 20°C: 0,9982 g/mL) ergab. Hierbei fanden nur Gasflüsse bis 150 mL/min Verwendung, da bei höheren Strömen, wie am Plasma beobachtet, mit Pulsieren des Systems und nachfolgend höheren Fehlern zu rechnen war. Höhere Argonflüsse fanden auch bei späteren Messungen mit den verschiedenen Entladungszylindern keine Verwendung.

Tabelle 12 : Aerosoltransport des MUSN

| Probengas / mLmin ⁻¹ | zugeführte Menge / mL | Transducer / mL (L1) | Kühlfalle mL (L2) | Probenauslass / mL (L3) | Summe L1, L2, L3 / mL |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 25 | 5 ± 0,1 | 4,9 ± 0,09 | 0,04 ± 0,002 | 0,007 ± 0,001 | 4,9 ± 0,1 |
| 50 | 5 ± 0,1 | 4,7 ± 0,07 | 0,1 ± 0,02 | 0,008 ± 0,001 | 4,8 ± 0,1 |
| 150 | 5 ± 0,1 | 4,3 ± 0,1 | 0,5 ± 0,1 | 0,006 ± 0,001 | 4,8 ± 0,2 |
| 25 | 10 ± 0,2 | 9,4 ± 0,01 | 0,03 ± 0,01 | 0,007 ± 0,001 | 9,5 ± 0,02 |
| 50 | 10 ± 0,2 | 9,3 ± 0,03 | 0,1 ± 0,02 | 0,008 ± 0,001 | 9,5 ± 0,05 |
| 150 | 10 ± 0,2 | 8,8 ± 0,1 | 0,5 ± 0,01 | 0,007 ± 0,001 | 9,3 ± 0,11 |

Die ermittelten Daten verdeutlichten die Verteilung der zugeführten Flüssigkeit unter den gewählten Bedingungen. Zunächst fiel die Steigerung der absoluten Menge des transportierten Aerosols vom Transducer zur Kühlfalle mit Erhöhung des Gasstromes auf. Insbesondere bei einer Erhöhung des Probengasstromes von 50 auf 150 mL/min wurde die Menge des am Kondensator abgepumpten Lösungsmittels für beide Probenzuführungsraten verfünffacht. Über die relative Veränderung mit Verdopplung der Probenzuführungsrate ließen sich im Rahmen der Messgenauigkeit keine Aussagen treffen. Bei einem Gasstrom von 25 mL/min wurde hingegen fast kein Aerosol transportiert, was die nicht vorhandene Intensität von Analytemissionen erklärte.

Bei einer Zufuhr von 10 mL in 300 sec fanden sich beim Abgleich der zugeführten und ausgewogenen Mengen geringe Minderbefunde außerhalb des Fehlerbereiches in Höhe von bis zu 0,4 mL (4 % der zugeführten Menge) bei der Messung mit einem Probengasstrom von 150 mL/min.

Insgesamt war ein verbesserungsfähiger Transport des Aerosols vom Transducer in die Kühlfalle zu beobachten. Je nach gewählten Bedingungen wurden 85 – 98 % der zugeführten Probe direkt an der Nebelkammer wieder abgeführt und gelangen nicht zur Kondensation. Bei maximaler Beanspruchung innerhalb der vorgenommenen Messungen (5 Minuten Zuführung bei 2 mL/min, Probengasstrom 150 mL/min) schien die Kondensatoreinheit maximal belastet zu sein, was die dortigen Minderbefunde der ausgewogenen Flüssigkeit erklären könnte, da Aerosol erst nach Durchlaufen der aerosolzuführenden Kapillare an der Glaswand kondensierte. Es konnte jedoch kein Durchbruch von Flüssigkeit am Probenauslass des MUSN, bzw. in den Verbindungsschläuchen zum Sammelgefäß L3 beobachtet werden. Somit blieb festzustellen, dass bei den gewählten Rahmenbedingungen der MUSN getrocknetes Aerosol produzierte, was durch die Daten für das Sammelgefäß L3 am Probenauslass belegt wurde. In betrachteten Bereich sollte die Kopplung des MUSN mit einem statischem, bzw. Niedrigflussplasma möglich und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse anhand der vorliegenden Messungen möglich sein.

2 Übertragung der bisher erzielten Ergebnisse auf das CIROS

Um erste Daten über die grundsätzlichen Charakteristika des CIROS mit einem neuen Plasma zu erhalten, war es sinnvoll, den bekannten Stand der Technik auf dieses ICP zu übertragen^{133,143}. Hierbei sollten zu Beginn die Ermittlung von Rahmenbedingungen der Betriebssicherheit (Auswirkungen auf Mensch und Gerät) sowie der Funktionalität (Plasmazündung, Betrieb) im Vordergrund stehen. Abhängig von den gewonnenen Erkenntnissen sollten anschließend Modifikationen vorgenommen werden, um ein neues Plasma mit drastisch reduziertem Argonbedarf zu entwickeln.

2.1 Der Entladungszylinder

Wesentlicher Bestandteil des geschlossenen Plasmas war der Entladungszylinder mit seinen Abmessungen. Neben der Anordnung von Zu- und Ableitungen zeigten sich dessen Dimensionierung und Material von elementarer Bedeutung für die analytische Nutzbarkeit. Basierend auf den Arbeiten von BUSCHER¹³³ wurde den gerätetechnischen Möglichkeiten entsprechend folgender Entladungszylinder gefertigt (Abbildung 12).

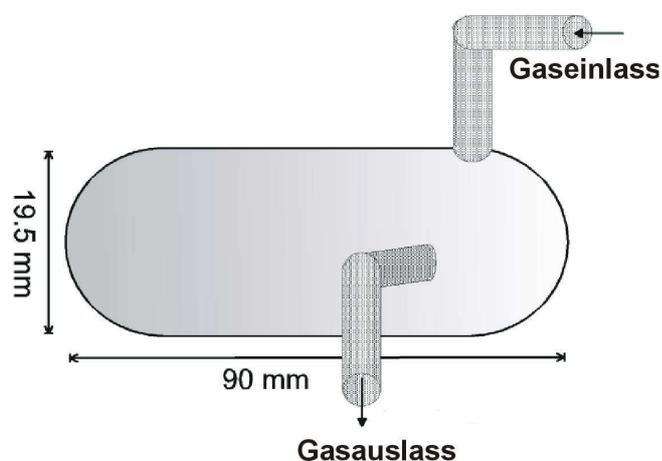


Abbildung 12 : Entladungszylinder 1 als Stand der Technik

Als Material fand Quarz Verwendung, da dieses einige Vorteile aufwies. Es hielt hohen Temperaturen stand bei gleichzeitiger Transparenz für Strahlung im UV-VIS-Bereich und Undurchlässigkeit für Gase. Ferner war eine Fertigung nach individuellen Vorgaben möglich. Die Zu- und Ableitungen hatten einen Durchmesser von 5 mm außen und 3 mm innen und eine Gesamtlänge von 50 mm. Sie waren mit einem rechten Winkel an den Glaskörper angeschmolzen und dienten der Verhinderung von Filamentbildung. Bei Gasströmen ab 1000 mL/min war jedoch unabhängig von der eingekoppelten Leistung gelegentlich der Austritt eines Fadenplasmas am Gasauslass zu beobachten. Der Durchmesser des Zylinders wurde mit ca. 20 mm gewählt, da dieser vergleichbar war mit der am CIROS betriebene FASSEL-Torch. Die Wandstärke des verwendeten Quarzglases betrug 1 mm. Die Fixierung des Zylinders in zentraler Position der Spule vom CIROS erfolgte mit Hilfe der bereits vorhandenen Halterung für die Standard-Torch. Die Zündung des Plasmas mit der FASSEL-Torch im Routinebetrieb des CIROS war möglich durch die Ankopplung einer Teslaspule über eine Kupferleitung an die zuführenden Gassteckverbindungen. Beim Zündvorgang wurde ein Teslafunken mit dem Gasstrom dem elektromagnetischem Feld in der Spule zugeführt und nachfolgend kam es zur Ausbildung der typischen ICP-Plasmafackel. Dieser Aufbau fand auch für die Inbetriebnahme der neuen Zylinder Verwendung. Da eine individuelle Einstellung der Gasströme beim Startvorgang des CIROS nicht möglich war, musste die Zuführung von Argon extern mit einem Gasflussmesser erfolgen. Die bei der Startprozedur des Plasmas über eine Epromsteuerung vorgegebenen Argonströme wurden in die Abluft geleitet und extern ein Fluss von 1 L/min Ar für die Zündung mit dem neuen Zylinder am Gaseinlass vorgegeben. Auf die eingekoppelte Leistung beim Start (2000 W) und die nachfolgende Einregelung (1200 W) konnte gerätebedingt kein Einfluss genommen werden. Abbildung 13 zeigt das Ergebnis des ersten erfolgreichen Zündversuches mit sofortigem Abbruch (Versuchsdauer ca. 15 Sekunden).

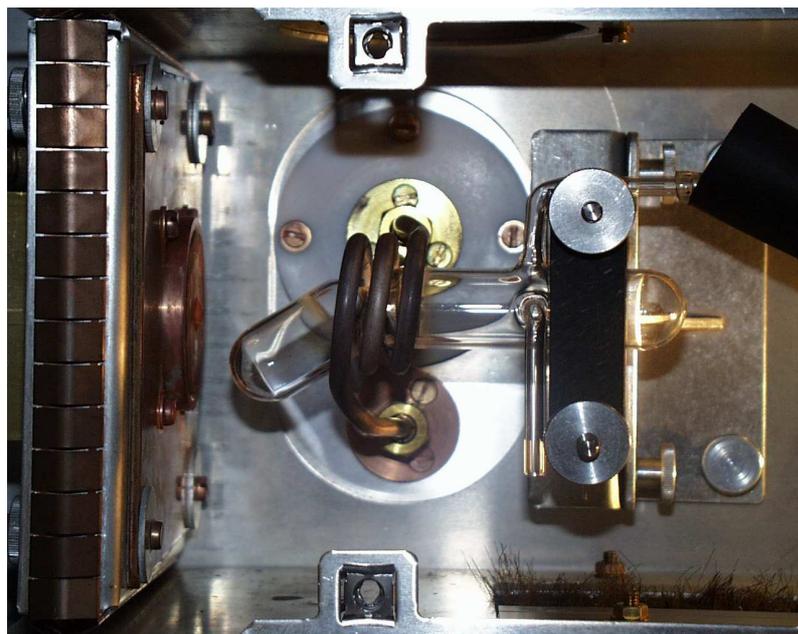


Abbildung 13 : Entladungszylinder 1 nach erfolgreich Zündung

Wie aus der Abbildung ersichtlich, erforderte die Betriebssicherheit und die Notwendigkeit einer andauernden spektroskopischen Untersuchung die Entwicklung einer geeigneten Kühlung. Alternativ war ein Eingriff in die Startprozedur des CIROS mit Einstellung deutlich niedriger Leistung denkbar, der jedoch mit erheblichem Aufwand verbunden gewesen wäre. Weiterhin hätte auch dann keine Garantie auf Reduzierung der thermischen Belastung mit Erhalt des Zylinders bestanden.

2.2 Entwicklung geeigneter Kühlsysteme

Bei der Entwicklung einer geeigneten Kühlung fiel die Entscheidung auf die Verwendung von Pressluft. Alternativ wäre auch eine Wasserkühlung denkbar, die jedoch nur durch Anpassung des Entladungszylinders betrieben werden könnte. Zusätzliche Schwierigkeiten ergäben sich durch evtl. spontan siedendes Kühlwasser, bzw. dessen Verunreinigung durch leitende Ionen. Ferner hätte, bedingt durch die Handfertigung, ein Kühlmantel um den Entladungszylinder zu einer Reduktion von dessen Innendurchmesser geführt. In der Spule des CIROS waren mögliche Abmessungen auf einen maximalen Außendurchmesser von 24 mm mit Fehlertoleranz begrenzt. Mit Verwendung einer aufgesetzten Kühlung wurde gleichzeitig der Durchmesser des innenliegenden Containers auf unter 18 mm

reduziert. Mit diesem Durchmesser konnte jedoch kein Plasma, auch in verschieden geformten Containern, gezündet werden.

Bedingt durch die vorgenannten Schwierigkeiten erfolgte der Einsatz von extern anwendbaren Kühlvorrichtungen unter Nutzung von Pressluft. Einen sicheren Betrieb ermöglichte schon allein die Fixierung eines Gewebeschlauches (Durchmesser 10 mm) unterhalb der Spule des CIROS mit Zufuhr eines gelinden Pressluftstromes. Für eine gleichmäßige Verteilung und zur Gewährleistung der Betriebssicherheit genügte dieser Ansatz jedoch nicht. Mit Verwendung eines aus Duranglas gefertigten Ringes mit ausgezogenen Düsen und einer Olive für den Pressluftanschluss sollte eine gleichmäßigere und intensivere Kühlung möglich sein. Diese Vorrichtung (Abbildung 14) wurde auf den Entladungszylinder geschoben, wobei die Düsen auf die Plasmaentladung wiesen.



Abbildung 14 : Kühlsystem 1

Die Abmessungen der Kühleinheit erlaubten die Verwendung von Containern bis zu einem Durchmesser von 20 mm. Die zugeführte Pressluft wurde zuvor durch einen zusätzlich installierten Wasser- und Ölabscheider geleitet. Der Pressluftfluss betrug im Standardbetrieb 40 L/min.

Dieses System zeigte jedoch wenig Flexibilität bei Veränderung der Entladungszylinder. Bei Erhöhung des Durchmessers war unmittelbar auch die Anfertigung einer neuen Kühleinheit notwendig. Um eine flexiblere, ebenso effektive Pressluftzufuhr zu gewährleisten, wurde Kühlsystem 2 entwickelt. (Abbildung 15)



Abbildung 15 : Kühlsystem 2 mit einer Kupferspule von 25 mm Innendurchmesser

Die Abbildung illustriert die Anwendung des aus Duranglas gefertigten Systems, welches bei Betrieb die vorhandenen Düsen direkt auf die Spule des CIROS richtete. Wie zuvor betrug der verwendete Fluss im Standardbetrieb 40 L/min. Die Systeme 1 und 2 konnten jedoch bzgl. Anwendungsfreundlichkeit nicht dauerhaft überzeugen, wobei der Pressluftstrom zusätzlich viel Lärm verursachte. Eine flexible, gleichmäßige und auch leisere Luftzufuhr wurde durch den Einsatz der Kühlung 3 ermöglicht, welche eine Fixierung des Entladungszylinders und dessen Kühlung zugleich ermöglichte (Abbildung 16).

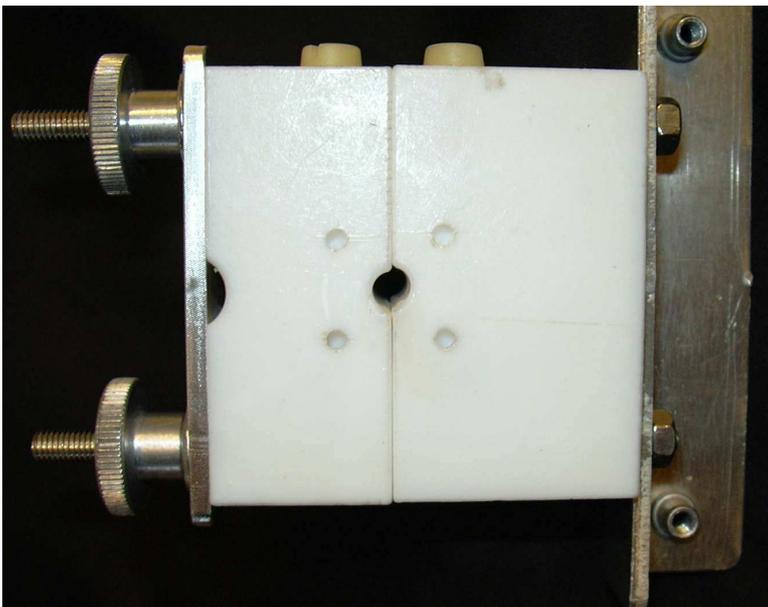


Abbildung 16 : Kühlsystem 3 aus Teflon

Die zwei aus Teflon gefertigten Blöcke besaßen je zwei Düsen, welche über einen auf der Abbildung nicht sichtbaren Kanal miteinander verbunden waren. Die Pressluftspeisung erfolgte an der Rückseite über eine Messingolive. Die Blöcke konnten mit der metallischen Halterung parallel zur Spule an den im CIROS vorgegebenen Verschraubungen eingesetzt werden. Sie gewährleisteten neben der Fixierung der Containerposition einen gleichmäßigen Pressluftstrom in Richtung Spule. Verwendung fand vorwiegend ein Pressluftfluss von 40 L/min im Betrieb mit den neuen Entladungszylindern.

2.3 Leistungsfähigkeit und technische Rahmenbedingungen

Durch Einsatz einer Kühlung sollten zunächst die grundlegenden Rahmenbedingungen (Gasfluss, Leistung) für den Betrieb und die signifikanten Unterschiede zu dem konventionellen Plasma des CIROS ermittelt werden. Nach Festlegung der betriebssicheren Eckdaten sollte eine Kopplung mit einem Probenaufgabesystem und die Feststellung der analytischen Leistungsfähigkeit erfolgen.

Die Zündung einer Plasmaentladung mit dem in Abbildung 12 dargestellten Entladungszylinder 1 war reproduzierbar mit einem Gasfluss von 800 mL/min möglich. Sofort nach erfolgreicher Zündung erfolgte die Einstellung einer reduzierten Leistung auf den softwarebedingten Minimalwert von 750 W. Bei einer Kühlung durch den fixierten Pressluftschlauch war eine Leistungseinkopplung bei 800 mL/min Probengas (Ar) bis maximal 1200 W möglich. Eine weitere Erhöhung auf 1300 W führte zu einem gelbem Leuchten des Zylinders mit Detektion verschiedener Siliziumemissionen. Unter diesen Bedingungen befanden sich die CCDs des CIROS für die Si (I)-212,412 nm und Si (I)-251,612 nm-Emissionen mit einem Wert von 140 Millionen counts [cts] bereits in der Sättigung. Dies traf ebenfalls für weitere Siliziumemissionen zu.

Die Reduktion der Gasflüsse war bei den Leistungen von 750 W bis 1200 W teilweise bis zu einem statischen Betrieb möglich. Eine genauere Untersuchung der statischen Emissionen mit einem anderen Entladungszylinder ist dem Kapitel 3.3 zu entnehmen.

Beim Vergleich von Emissionsspektren des neuen (Abbildung 12) und herkömmlichen Entladungszylinders (FASSEL-Torch) gab es nur wenige

grundsätzliche Unterschiede. Mit dem neuen Zylinder waren aufgrund des Quarzfensters und des nicht mit Argon gespülten optischen Pfades zum Spektrometer keine Spektren im VUV-Bereich unterhalb von 190 nm zugänglich. Des Weiteren waren zwei intensive Kohlenstoffemissionen (C(I)193,091 nm, C(I) 247,856 nm) mit einer Nettointensität von 48000 cts bei 247 nm und ca. 300000 cts bei 193 nm vorhanden. Diese Emissionen wurden vermutlich durch bei der Zündung eingeschleppten Kohlenstoff verursacht und sind mit deutlich geringerer Intensität auch mit der FASSEL-Torch zu sehen. Dort betragen die Nettointensitäten unter Standardbedingungen weniger als ein Zehntel. Einen genaueren Aufschluss über die vorliegenden Temperaturen des Argonplasmas zeigt das Kapitel 5 (Plasmadiagnostik).

Das äußere Erscheinungsbild der Entladung ähnelte der bekannten Kugel⁵. Es unterschied sich somit fundamental von der Fackel wie sie im Routinebetrieb des CIROS zu sehen war. Eine sichtbare Veränderung der Kugelgeometrie durch Erhöhung der Leistung oder zugeführten Gasströme konnte bei Anwendung der hier genannten Parameter nicht beobachtet werden.

Für eine weitergehende Untersuchung der analytischen Leistungsfähigkeit wurde der bekannte Zylinder (Abbildung 12) geringfügig modifiziert und das Kühlsystem 2 mit einem Pressluftstrom von 40 L/min verwendet (Abbildung 14).

Um einen Transport des Aerosols um die Entladung herum zu verbessern, wurde der Durchmesser des Entladungszylinders 2 auf 24 mm erhöht, sowie dessen Gesamtlänge auf 60 mm reduziert. Eine Veränderung der zuführenden Kapillaren fand nicht statt. Mit der Reduzierung des Containervolumens erfolgt eine Annäherung an die Vorstellung ECKERERTS¹²⁵ von einem kleinen, das Plasma umschließenden Entladungszylinder. Abbildung 17 zeigt die Versuchsanordnung mit Zuführung des aerosolbeladenen Probengases vom PI USN-557. Verwendung fand der Multielementstandard M1 mit einer Konzentration von 1 mg/L.

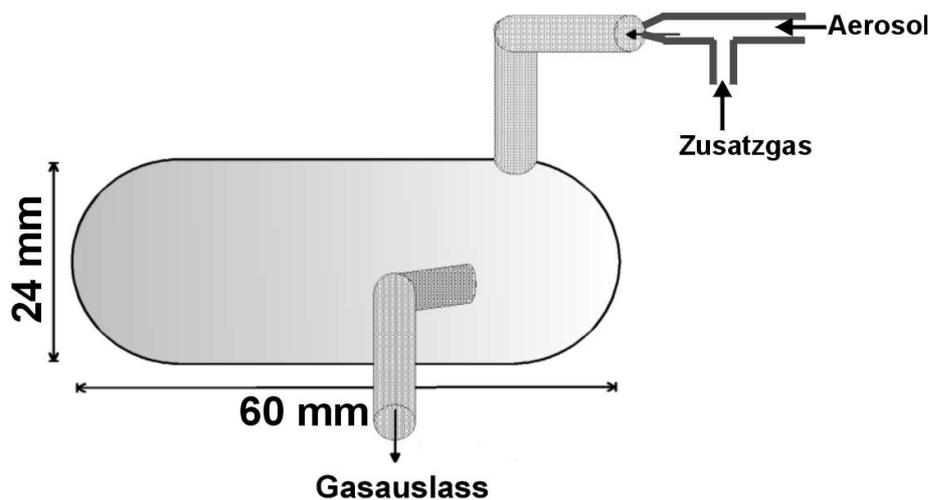


Abbildung 17 : Entladungszylinder 2 mit Ankopplung des USN

Mit der Verwendung eines Zusatzgasstromes war es möglich, dem Plasma höhere Gasmengen zuzuführen, als es die Stabilität des USN erlaubte. Weiterhin konnten mit der Zugabe eines trockenen Gasstromes ohne Aerosol die Anhebungsbedingungen verändert und die Strömungsverhältnisse variiert werden. Die Ankopplung des T-Stückes (Duranglas, Durchmesser 5 mm) erfolgte über einen Teflonschlauch an die Zuleitung des Entladungszylinders. Als Probeneintragssystem fand der PI USN-557 mit einem maximalem Probengasfluss von 800 mL/min Verwendung.

Nach Zündung des Plasmas mit 800 mL/min Argon über den Zusatzgasstrom erfolgte die Einregelung einer Leistung von 1200 W. Pressluft mit einem Fluss von 40 L/min wurde über das Kühlsystem 2 zugeführt. Erst mit einem Probengasstrom von 800 mL/min in Verbindung mit 100 mL/min Zusatzgas erlaubte der Versuchsaufbau die Detektion einiger elementspezifischer Emissionen. Mit Aufnahme mehrerer Spektren (Messdauer 2,5 sec) zeigten sich mit Ausnahme der Cd(II)-226,502 nm-Emission nur geringe Intensitäten. Die aus 3 Spektren ermittelte RSD_s betrug den in Tabelle 13 genannten Emissionen ca. 15 %. Die Tabelle zeigt die Daten detektierter Emissionen bei 1200 W, welche die maximale beobachtete Leistungsfähigkeit abbildeten. Eine Veränderung der Gasströme, der eingekoppelten Leistung führte auch mit Anpassung der Messposition zur weiteren Abnahme von

Nettointensität und SBR. Weitere Emissionen, wie sie bei der Kopplung des PI USN-557 mit der FASSEL-Torch beobachtet wurden blieben bei dieser Kopplung aus.

Tabelle 13 : Linienintensitäten mit Entladungszylinder 2, PI USN - 557 und des Standards M1 (1 mg/L)

| Linie / nm | Signal / cts | Untergrund / cts | SBR |
|-----------------|--------------|------------------|-------|
| K (I) 766,491 | 500000 | 80000 | 5,25 |
| Li (I) 670,784 | 550000 | 140000 | 2,93 |
| Cd (II) 226,501 | 3200000 | 75000 | 41,67 |

Da die ermittelten Werte das Maximum über den betrachteten Bereich der Anregungsbedingungen und Verschiebungen vor dem OPI des CIROS darstellten, wurde aufgrund zu geringer Intensität und Anregungseffizienz keine weitere Untersuchung vorgenommen.

Eine Ankopplung des MUSN anstelle des USN mit maximalen Probengasflüssen von 150 mL/min und Ergänzung mit bis zu 1000 mL/min Zusatzgas zeigte bei einer Leistung von 1200 W keine elementspezifischen Emissionen in auswertbarer Intensität.

3 Entwicklung und Charakterisierung verschiedener neuartiger Entladungszylinder

Bei der Übertragung des bekannten Standes der Technik wurde deutlich, dass eine Anpassung des Entladungszylinders erfolgen muss um möglichst intensive Emissionen einer eingebrachten Probe zu erhalten. Die Vorgaben waren einerseits durch die geometrischen Abmessungen der Spule des CIROS bestimmt, andererseits durch die Zielsetzung, eine Plasmaquelle mit deutlich reduziertem Argonbedarf und der Möglichkeit des Flüssigprobeneintrags zu entwickeln. Grundsätzlich bestanden bei der Führung der Gasströme der neuen Plasmacontainer zwei Möglichkeiten. Einerseits konnte das Argon mit Aerosol dem Entladungszylinder zugeführt werden und durch einen nachfolgenden Diffusionsprozess in das Plasma gelangen. Andererseits war bei einer gegenüberliegenden Anordnung von Ein- und Ausgängen eine Gasströmung durch den Entladungszylinder erzwingbar. Grundsätzlich bestand bei der letzteren Möglichkeit die Gefahr, dass ein Aerosol um das kugelförmige Plasma herumfließt. Ebenso hätte bei den Diffusionsmodellen der hohe Temperaturgradient ein Durchdringen des Plasmas und somit die Anregung eingebrachter Probe verhindern können.

Durch die Freiräume zwischen den Spulenwindungen des CIROS wäre auch eine Zuführung direkt unterhalb der Entladung denkbar gewesen. Für diese Anordnung erfolgte aber keine Umsetzung, da zuführende Glaskapillaren in der Nähe der Entladung sehr schnell zuschmolzen und somit die Gaszufuhr unterbrachen. Trotzdem blieb die Verwendung von Quarzglas als Ausgangsmaterial ohne Alternative, da höher schmelzende Materialien (z.B. Wolfram) teilweise für einen Einsatz in einem elektromagnetischen Hochfrequenzfeld ungeeignet waren. Für die Untersuchung der nachfolgend dargestellten neuen Entladungszylinder auf ihre Anregungseigenschaften erfolgte neben der Verwendung der bekannten Standards M1 und M2, noch der Einsatz eines Multielementstandards M3. Dieser Standard M3 enthielt 23 verschiedene Elemente (MERK, ICP-Mehrelementstandardlösung No.4) gelöst in 1N Salpetersäure in einer Konzentration von 5 mg/L. Der Standard M3 enthielt hierbei auch alle bisher betrachteten Elemente (vgl. Tabelle 6 und Tabelle 7). Die Charakterisierung erfolgte weitestgehend über die Auswertung von aufgenommenen Spektren (Messdauer 2,5 sec) um so einen schnelleren Überblick über die grundsätzlichen

Anregungseigenschaften zu erhalten. Erst nach der Detektion charakteristischer Emissionslinien sollte dessen Untersuchung auf Stabilität beginnen. Ohne ausreichende Intensität war die Vorgabe einer Messposition am CIROS für definierte Wellenlängen wenig sinnvoll, da die Optik einer geringen täglichen Drift unterlag. Weiterhin garantierte dieses Verfahren eine schnelle und umfassendere Untersuchung, als dies mit der reinen Betrachtung bestimmter Emissionen möglich gewesen wäre. Eine neuartige Plasmaquelle könnte grundsätzlich andere Anregungseigenschaften besitzen und einige Übergänge mit nur sehr geringer, andere mit deutlich höherer Wahrscheinlichkeit anregen. Die Aufnahme der Spektren garantierte somit einen möglichst großen Informationsstandard. Sollte bei der Charakterisierung der Entladungszylinder mit Aerosoleintrag andere Methoden als eine Spektrenaufnahme mit 2,5 sec Dauer Verwendung gefunden haben, so ist dies dort ausdrücklich vermerkt. Als Proben- und Plasmagas fand weiterhin ausschließlich Argon Verwendung. Die Angabe von Flussmengen bezieht sich ausschließlich auf die Verwendung dieses Gases.

3.1 Diffusionsprinzip

Mit der Anwendung dieses Prinzips sollte eine zugeführte Probe in das Plasma diffundieren und dabei angeregt werden. Um die Leistungsfähigkeit dieses Prinzips mit dem CIROS zu erfassen, schloss sich eine Variation von Durchmesser, Zuführung und Ankopplung zum OPI an.

3.1.1 Entladungszylinder 3

Mit diesem Modell fand bei der optischen Ankopplung nun ein ebenes Quarzglasfenster (Dicke 2 mm) Verwendung, welches die optischen Effekte eines gebogenen Fensters unterbinden sollte. Ferner wurde durch die Einfügung einer GL-Verschraubung die Ankopplung diverser Probenaufgabesysteme vereinfacht. Der äußere Durchmesser des Containers betrug 20 mm, wobei die Abmessungen der beiden bekannten Zu- und Ableitungen unverändert blieben (vgl. Entladungszylinder1). Durch die zugefügte GL-Verschraubung veränderte sich die Gesamtlänge auf 150 mm (Abbildung 18). Die zuführenden Quarzkapillaren besaßen einen Außendurchmesser von 5 mm (Wandstärke 1 mm).

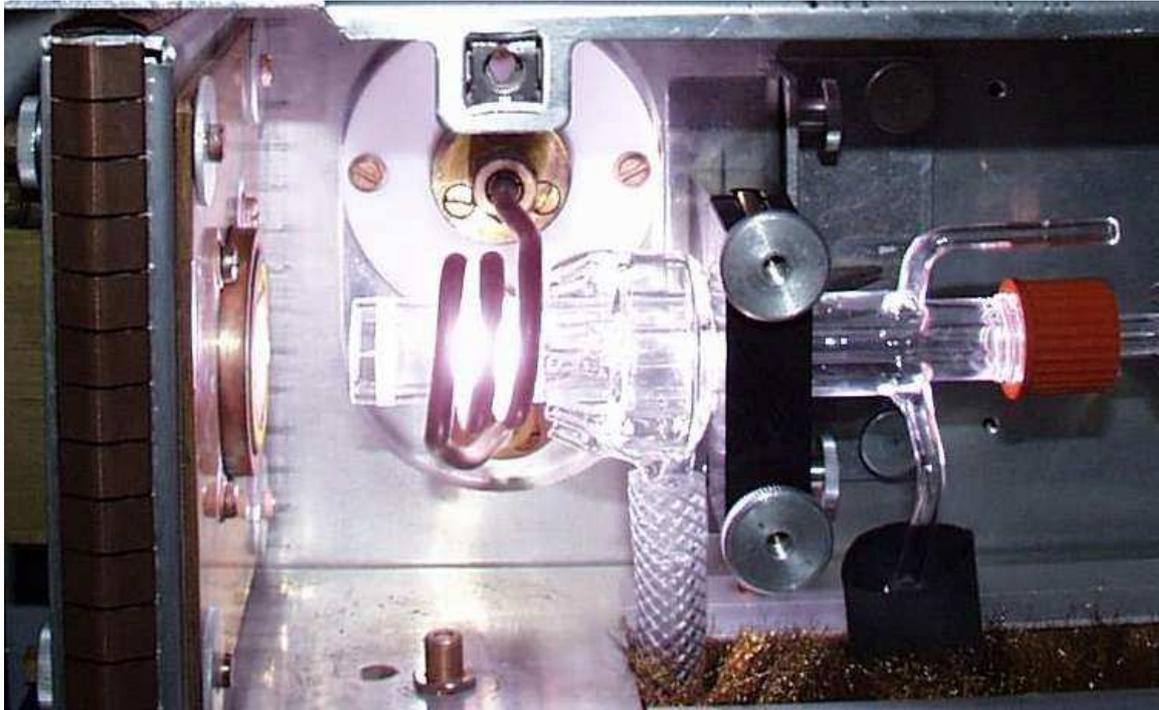


Abbildung 18 : Entladungszylinder 3 mit Kühlsystem 2

3.1.1.1 Gasförmiger Probeneintrag

Für eine erste Untersuchung der Leistungsfähigkeit wurde der Probengasstrom über einen Quecksilbertropfen (Abbildung 19) geleitet und mit einer Glaskapillare (innerer Durchmesser 3 mm) über die GL-Verschraubung dem Plasma zugeführt. Über den vormals vorgesehenen seitlichen Gaseinlass (vgl. Abbildung 12) fand keine weitere Einspeisung statt.



Abbildung 19 : Aufgabesystem für elementaren Quecksilberdampf

Die Intensität der Hg (I)-184,950 nm-Linie in Abhängigkeit vom Fluss des Probengases ist in Abbildung 20 dargestellt.

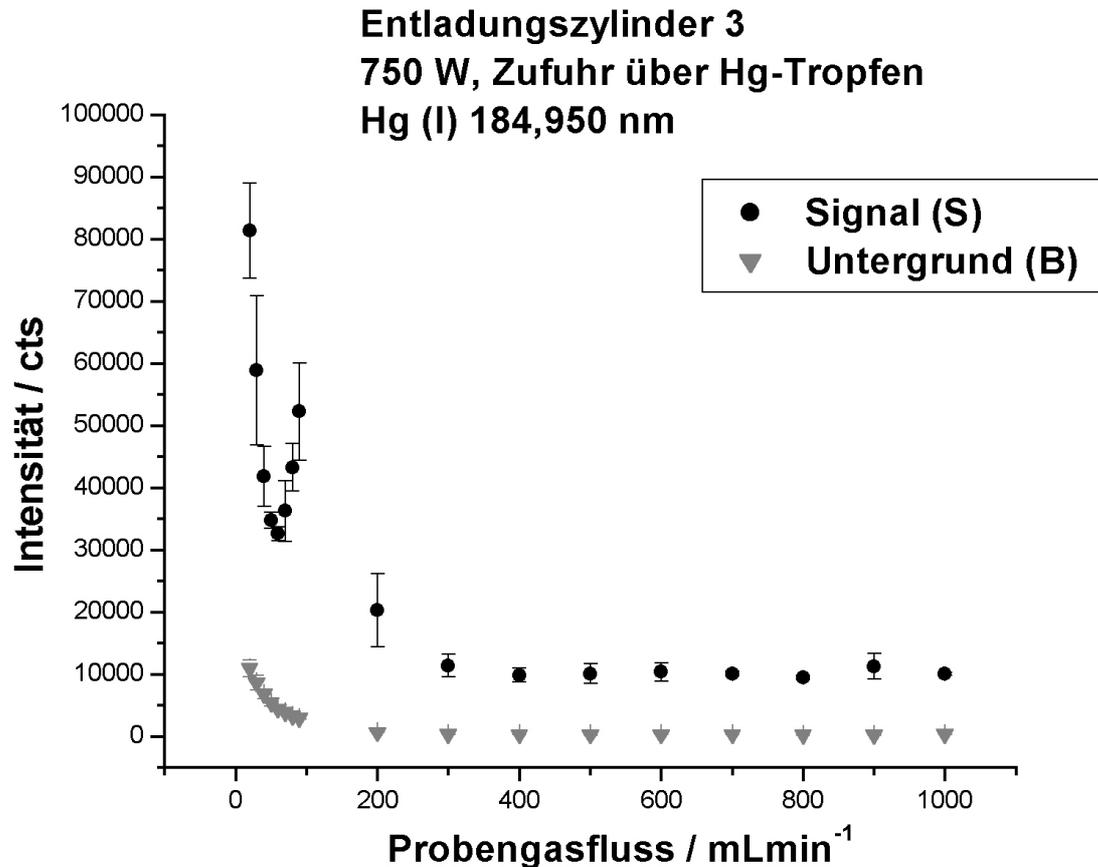


Abbildung 20 : Intensität der Hg (I) 184,950 nm Emission mit Veränderung des Probengasstromes

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 5 Messungen.

Die Standardabweichungen resultierten aus den verschiedenen Intensitäten ermittelt aus fünf Spektren (Messdauer 2,5 sec.) , die das CIROS in einem Abstand von jeweils einer Minute detektierte. Die Leistung betrug 750 W bei Anwendung eines Pressluftstromes von 40 L/min durch das Kühlsystem 2.

Unterhalb eines Probengasflusses von 200 mL/min war die starke Zunahme der Intensität des Untergrundes, der Standardabweichung und des Nettosignals auch für die Ar (I)-404,442 nm-Emission zu beobachten.

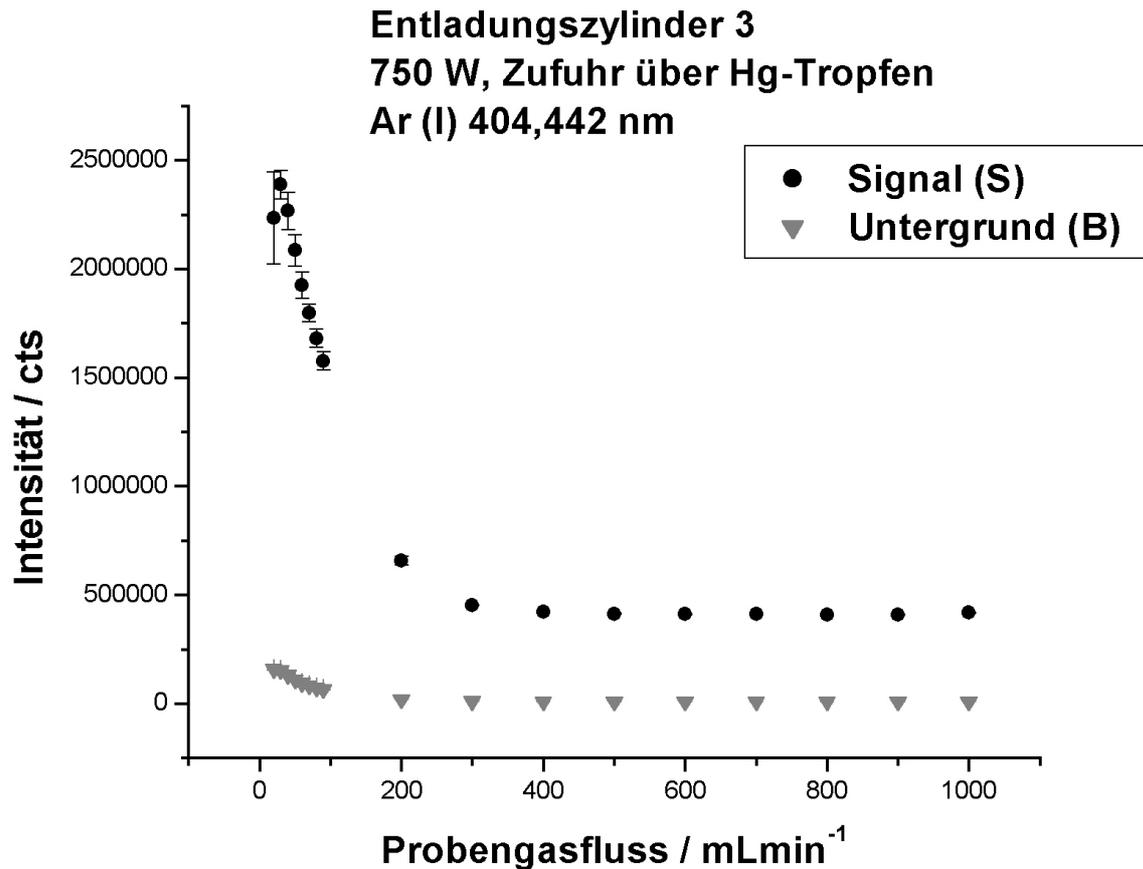


Abbildung 21 : Intensität der Ar (I) 404,442 nm Emission mit Veränderung des Probengasstromes

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 5 Messungen.

Die RSD für die Argonemission und des spektralen Untergrundes beliefen sich bis zum Fluss von 300 mL/min nur auf maximal 0,4% (RSD_s) bzw. 1,5% (RSD_b). Unterhalb von 200 mL/min bis zu einer Einstellung von 20 mL/min Probengas betragen diese durchschnittlich 2,5 % - 3,5 % (RSD_s), bzw. 4 % - 8 % (RSD_b). Mit einem Fluss von 20 mL/min war die RSD für die Argonemission maximal (9,5 % RSD_s, 4 % RSD_b) und eine Einstellung von geringeren Strömen führte zur Löschung des Plasmas. Die RSD_s für die Quecksilberemission betragen für alle Probengasströme zwischen 2 % und 28 % und zeigten keine tendenzielle Abhängigkeit vom Probengasfluss. Diese intensiven Schwankungen waren vermutlich sowohl durch ein instabiles Plasma als auch durch die Probenaufgabe bestimmt.

Die Nettointensität der Quecksilberemission stieg unterhalb eines Flusses von 200 mL/min stark an, sank jedoch wieder auf ein lokales Minimum bei einem Wert

von 50 mL/min, um abschließend auf einen maximalen Wert von ca. 70000 cts bei einem Probengasfluss von 20 mL/min anzusteigen. Die relativen Standardabweichungen beliefen sich bei der letztgenannten Einstellung auf 9 % (RSD_s) und 12 % (RSD_b). Dieser Intensitätsverlauf war geeignet, die Vorstellung von einer besseren Anregung bei reduzierten Gasflüssen zu unterstützen. Das lokale Minimum bei einem Probengasfluss von 50 mL/min konnte sowohl durch besondere Anregungsbedingungen, als auch durch veränderte Strömungsverhältnisse erklärt werden, hierzu lagen keine weiteren Erkenntnisse vor.

Die Intensität des Untergrundes stieg bei den betrachteten Spektralbereichen unterhalb der Einstellung von 100 mL/min deutlich an. So erhöhte sich diese Intensität bei Reduktion der Flüsse von 200 mL/min auf 20 mL/min um den Faktor 8 (404 nm) und im UV (184 nm) sogar um den Faktor 15. Bei Einstellungen von 1000 mL/min bis 400 mL/min Probengas konnte im Rahmen der Messgenauigkeit keine Intensitätszunahme des genannten spektralen Untergrundes beobachtet werden. Die RSD_b im UV-Bereich bei 184 nm fielen durchweg deutlich höher aus als bei 404 nm und beliefen sich bei Flüssen bis 200 mL/min auf Werte zwischen 30 % (800 mL/min) und 9 % (200 mL/min) ohne eine tendenzielle Entwicklung aufzuzeigen. Bei diesen hohen RSD_b war jedoch die absolute Intensität des spektralen Untergrundes zu berücksichtigen. Diese belief sich auf Werte von 400 cts bei 184 nm, bei 404 nm jedoch auf 11000 cts. Mit Erhöhung der Untergrundintensität im UV-Bereich unterhalb eines Flusses von 100 mL/min reduzierten sich auch die gemessenen RSD_b auf Werte zwischen 5,5 % (80 mL/min) bis 12 % (20 mL/min). Hier machte sich offensichtlich ein reduzierter Anteil des elektronischen Detektorrauschens bemerkbar.

Die vorgestellten Ergebnisse waren tendenziell reproduzierbar, jedoch nicht die exakten Quecksilberintensitäten. Auch nach Reinigung des Containers und Austausch der gaszuführenden Komponenten fanden sich Quecksilberblindwerte in stark wechselnden Intensitäten. Der Messverlauf gab jedoch einen guten Einblick in die grundsätzlichen Anregungseigenschaften der neuen Plasmaanregungsquelle und erlaubte eine Ermittlung von Rahmenbedingungen für die Ankopplung von Zerstäubern.

Dieser Versuchsaufbau für gasförmigen Probeneintrag wurde wiederholt, um auch Emissionen weiterer Analyten zu detektieren. Statt elementarem Quecksilber fanden sowohl Ferrocen als auch Eisenpantacarbonyl in der Vorlage (Abbildung 19)

Verwendung. Die Probengaszufuhr erfolgte über den vorgelegten Analyten durch die GL-Verschraubung in den Container. Der Argonstrom wurde wie bei der Verwendung von Quecksilber zwischen 20 mL/min und 1000 mL/min variiert und kein weiteres Gas zugegeben. Die eingekoppelten Leistungen betragen 750 bis 1150 W. Das in den Entladungsraum transportierte Eisenpentacabonyl löschte unabhängig von der eingestellten Leistung und den anliegenden Gasflüssen die Entladung. Auch eine weitere Zugabe von Argon bis zu 1 L/min über den ursprünglich vorgesehenen Gaseinlass zeigte keine stabilisierende Wirkung.

Eine Detektion von Eisenemissionen war auch durch die Verwendung von Ferrocen in der Vorlage nicht möglich. Der Plasmabetrieb erfolgte mit bis zu 1 L/min Probengasfluss über das Ferrocen und einer Leistung von 1200 W ohne Detektion von Eisenemissionen. Eine Veränderung der Torchposition vor der Optik zeigte keine Veränderung dieses Sachverhaltes. Ursächlich war vermutlich eine mangelhafte Durchdringung des Plasmas.

3.1.1.2 Eintrag von Aerosol

Mit den Erkenntnissen aus dem gasförmigen Probeneintrag sollte nun eine Kopplung des Entladungszylinders 3 (Abbildung 18) mit verschiedenen Zerstäubern erfolgen um die Leistungsfähigkeit zu bestimmen. Hierbei fand zunächst, wie bei der Charakterisierung des USN, der Multielementstandard M1 (1 mg/L) Verwendung, der Elemente verschiedenster Anregungsenergien enthielt. Eine Konzentration von 1 mg/L erschien ausreichend, da die enthaltenen Elemente mit dem CIROS und einem USN bereits Sättigung der Detektoren bei einigen betrachteten Emissionslinien hervorriefen und auch mit dem Standardprobenaufgabesystem ausreichende Intensitäten vorlagen. Die Untersuchungen erfolgten durch Aufnahme der Emissionsspektren (Messdauer 2,5 sec.) um einen Aufschluss über die Anregung der zugeführten Analyten zu erhalten.

Einen ersten Aerosoleintrag ermöglichte eine Kopplung des Crossflow-Zerstäubers und der Scott-Sprühkammer an eine Glaskapillare (innerer Durchmesser 3 mm), welche über die GL-Verschraubung in den Entladungszylinder gelangte. Bei einer Leistung von 1200 W, Probengasflüssen zwischen 100 mL/min und 800 mL/min konnten jedoch keine elementspezifischen Emissionen detektiert werden. Die Zufuhr eines weiteren Argonstromes über den vorgesehenen Gaseinlass mit bis zu 1 L/min zeigte diesbezüglich keine Änderung. Da ein Transport des Aerosols in den

Entladungszylinder zumindest bei Flüssen um 700 mL/min vorausgesetzt werden kann^{93,94}, schien die Ursache beim Plasma selbst zu liegen. Zugeführtes Aerosol passierte möglicherweise das Plasma nicht und entzog sich somit der Anregung und Detektion. Ebenso hätten unzureichende Anregungsbedingungen des Plasmas vorliegen können. Eine weitergehende Untersuchung dieses Phänomens fand jedoch nicht statt.

Ähnliche Ergebnisse wies auch die Kopplung des Entladungszylinders 3 mit dem PI USN-557 auf. Wie bei der vorherigen Anordnung erfolgte die Anbindung des Zerstäubers über die gleiche Glaskapillare in den Entladungszylinder. Bei einer Leistung von 1200 W fanden Probengasflüsse bis 600 mL/min und Zusatzgasflüsse bis 1 L/min Verwendung. Auch durch Variation der Torchposition vor der Optik des CIROS konnten keine stabilen, signifikanten Emissionen der Elemente des Multielementstandards M3 (5 mg/L) detektiert werden.

Zusammenfassend blieb die generelle Verträglichkeit der Plasmaentladung mit Probengasflüssen bis 800 mL/min sowohl mit einem USN, als auch einem Crossflow-Zerstäuber mit Scott-Sprühkammer festzustellen. Durch Veränderung von Leistung, Probengasströmen, zusätzlichen Gasströmen in Verbindung mit der relativen Position des Containers vor der Optik, wurde eine Vielzahl von Parametern variiert ohne stabile Emissionen der zugeführten Elemente in signifikanter Intensität zu detektieren. Somit schien der verwendete Entladungszylinder 3 für die Quantifizierung von elementspezifischen Emissionen im betrachteten Arbeitsbereich nicht den Anforderungen an ein state-of-the-art-Analysensystem zu genügen.

3.1.2 Entladungszylinder 4

Nachdem mit Entladungszylinder 3 nur unzureichende Signalintensitäten detektiert werden konnten, erfolgte eine weitere Modifikation des Entladungszylinders zu einer Form mit zentralen Zuleitungen ohne GL-Verschraubung und seitlichen Zuleitungen (Abbildung 22).



Abbildung 22 : Entladungszylinder 4 mit zentraler Gaszuführung

Der Durchmesser des Containers betrug wie beim ersten Modell 24 mm mit einer Wandstärke von 1 mm. Die Zu – und Ableitungen besaßen einen Durchmesser von 5 mm (Wandstärke 1 mm). Die Länge des Containers betrug 35 mm ohne und 90 mm mit Kapillaren. Über den Zugang (2) erfolgte die Zufuhr von Aerosol des PI USN-557, mit Leitung (1) die Ankopplung eines optionalen Zusatzgasstromes. Den Gasaustritt ermöglichte die Leitung (3).

Die Verträglichkeit von Aerosol war bei diesem Modell grundsätzlich schlechter im Vergleich zu den bisherigen Entladungszylindern. Bei einer Leistung von 1200 W konnte bei Betrieb des USN maximal ein Probengasstrom von 350 mL/min eingeregelt werden. Höhere Flüsse führten zur Löschung der Entladung, unabhängig von der Intensität eines Zusatzgasstromes der Leitung (1) bis maximal 800 mL/min.

Bei der gegenseitigen Optimierung der einzelnen Gasströme, Leistung und relativen Position vor der Optik zeigte sich die höchste Nettointensität der Cd(II)-226,501nm-Emission bei einer Leistung von 1000 W, 300 mL/min Probengas und 50 mL/min Zusatzgas. Tabelle 14 zeigt die im Vergleich zum Entladungszylinder 1 deutlich schwächeren Emissionen.

Tabelle 14 : Intensitäten des Entladungszylinders 4 mit dem Multielementstandard M3 (5 mg/L)

| Linie / nm | Signal / cts | Untergrund / cts | SBR |
|-----------------|--------------|------------------|------|
| K (I) 766,491 | 21800 | 18000 | 0,21 |
| Li (I) 670,784 | 115000 | 39000 | 1,95 |
| Cd (II) 226,501 | 82000 | 12500 | 5,56 |

Unter Berücksichtigung der ermittelten Werte im Vergleich mit einem herkömmlichen ICP wurde von der Entwicklung weiterer Entladungszylinder mit Diffusionsprinzip abgesehen.

3.2 Durchflussprinzip

Aufgrund der Ergebnisse der vorangegangenen Messungen bestand Zweifel, dass ein zugeführtes Aerosol vollständig in das Plasma eindringt. Mit einer Anordnung von Zu- und Ableitung auf gegenüberliegenden Seiten war folglich zumindest eine Passierung des Plasmas gewährleistet.

3.2.1 Durchflusszylinder mit hemisphärischem Fenster

Auf Basis der bisherigen Erkenntnisse wurde ein erster Entladungszylinder mit Durchflussprinzip entwickelt.

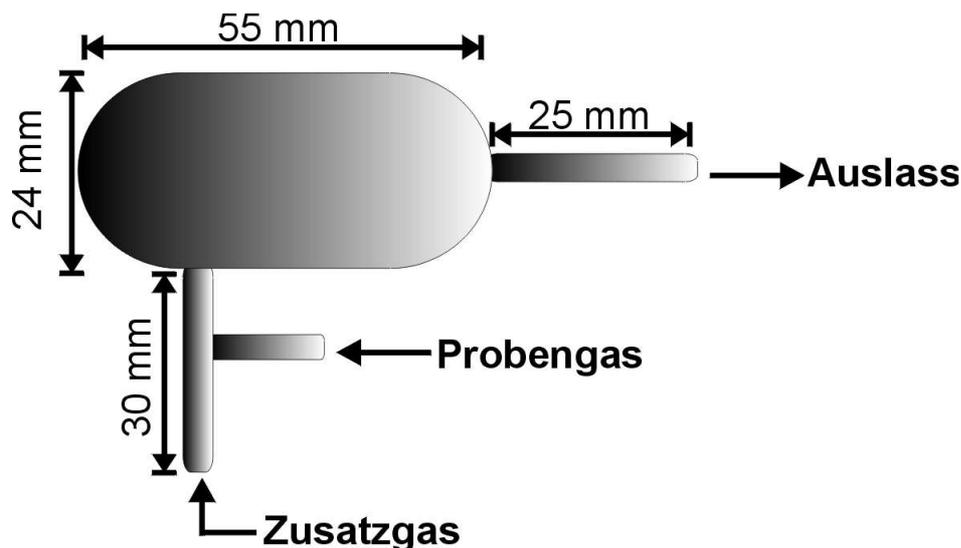


Abbildung 23 Durchflusszylinder 1

Der Durchmesser des Quarzzylinders betrug erneut 24 mm, mit einer Gesamtlänge von 80 mm inkl. Auslass (Länge 25 mm). Die Quarzkapillaren besaßen den bekannten Außendurchmesser von 5 mm (Innendurchmesser 3 mm). Wiederrum war die Möglichkeit zur Ankopplung eines Zusatzgasstromes vorgesehen, da dieser sich als sinnvolle Ergänzung erwiesen hatte.

3.2.1.1 Gasförmiger Probeneintrag

Um einen ersten Einblick in die Leistungsfähigkeit des neuen Entladungszylinders zu erhalten, erfolgte eine Kopplung mit dem System zur gasförmigen Probenaufgabe (Abbildung 19). Das über einen Quecksilbertropfen geleitete Probengas gelangte hierbei über den Probengaseinlass in den Entladungszylinder. Die Kühlung erfolgte mit dem Kühlsystem 2 mit einem Fluss von 40 L/min Pressluft. Die Zündung des Plasmas erforderte eine Einspeisung von 800 mL/min Ar über den Zusatzgaseinlass. Nach erfolgreicher Inbetriebnahme wurde ein Probengasstrom von 80 mL/min über den Quecksilbertropfen geleitet, sowie der Zusatzgasstrom in einem Zeitraum von 1 Minute gedrosselt und anschließend mit einem Quetschhahn abgeklemmt. Nachfolgend detektierte das Spektrometer mit verschiedenen Probengasflüssen jeweils 5 Spektren in einem Abstand von 1 Minute (Messdauer 2,5 sec.), woraus eine Standardabweichung berechnet wurde. Der Verlauf der Hg(I)-184,950 nm-Emissionen mit Veränderung des Probengasstromes ist der Abbildung 24 zu entnehmen.

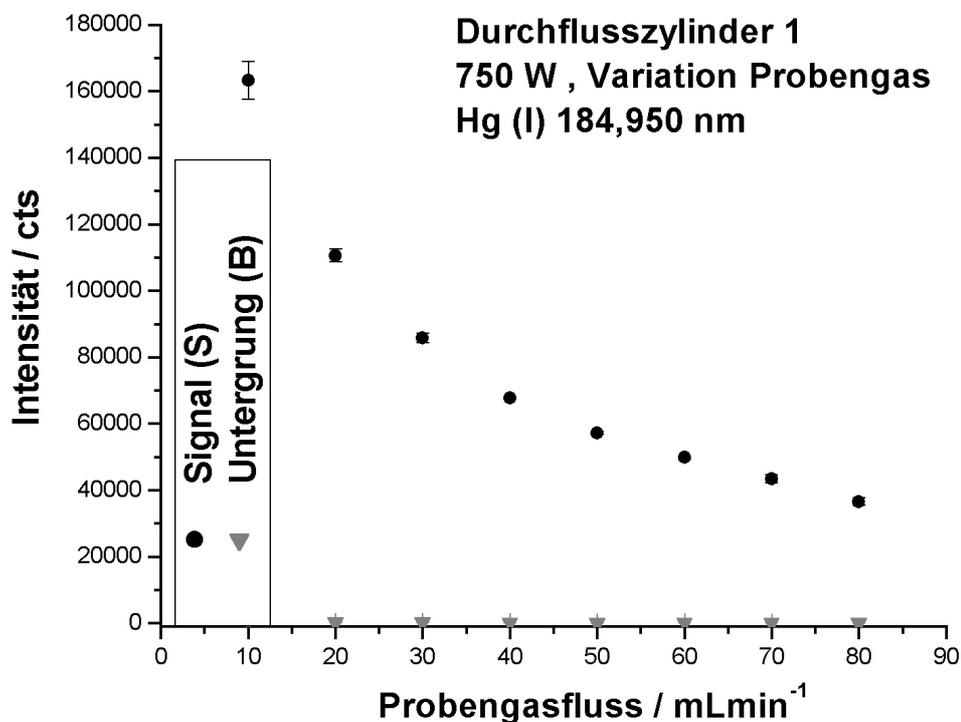


Abbildung 24 : Hg(I)-184,950 nm-Emission bei Veränderung des Probengasstromes

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 5 Messungen.

Wie bei Verwendung des Entladungszylinders 3 war ein deutliches Ansteigen der Nettointensität mit sinkendem Probengasfluss zu beobachten. Jedoch verlief der Anstieg bei dem Durchflusscontainer stetig ohne Ausbildung eines lokalen Minimums. Ebenso auffällig war die deutliche Verbesserung der Signalstabilität. Die RSD_s der Quecksilberlinie betragen lediglich zwischen 0,5 % und 3 % ohne eine generelle Tendenz aufzuzeigen. Die RSD_b fielen auch hier mit ca. 20 % – 30 % sehr hoch aus, wobei sich die absolute Standardabweichung auf Werte unterhalb von 110 cts belief. Die verbesserte Signalstabilität zeigte sich auch bei der Ar(I)-404,442 nm-Emission (Abbildung 25).

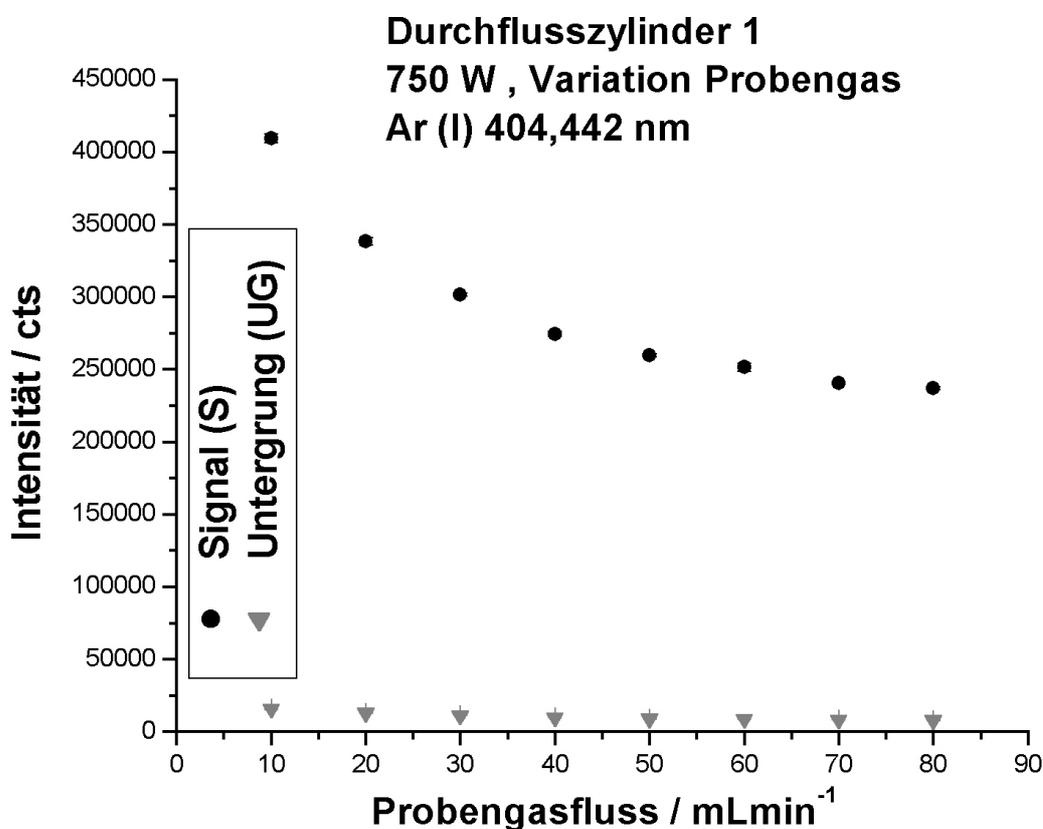


Abbildung 25 : Ar(I)-404,442 nm-Emission bei Veränderung des Probengasstromes

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 5 Messungen.

Die RSD_s für diese Argonemission beliefen sich für die betrachteten Flüsse auf weniger als 1 %. Die RSD_b tendierte mit durchschnittlich 2 % zu höheren Werten und stieg bei einem Gasfluss von 10 mL/min auf 4%. Konnte mit dem Entladungszylinder 3 nur eine maximale Nettointensität der Hg(I)-184,950nm-Emission mit 80000 cts gemessen werden, so folgte mit dem ersten Durchflusszylinder eine Steigerung auf

160000 cts. Weiterhin erzielte der neue Entladungszylinder deutlich verbesserte Stabilitäten von Signal und Untergrund. Um einen genaueren Aufschluss über die Verteilung des Analyten zu erhalten, folgte eine Verschiebung des Containers vor der optischen Achse des Spektrometers in horizontaler und vertikaler Richtung (Abbildung 26,Abbildung 27).

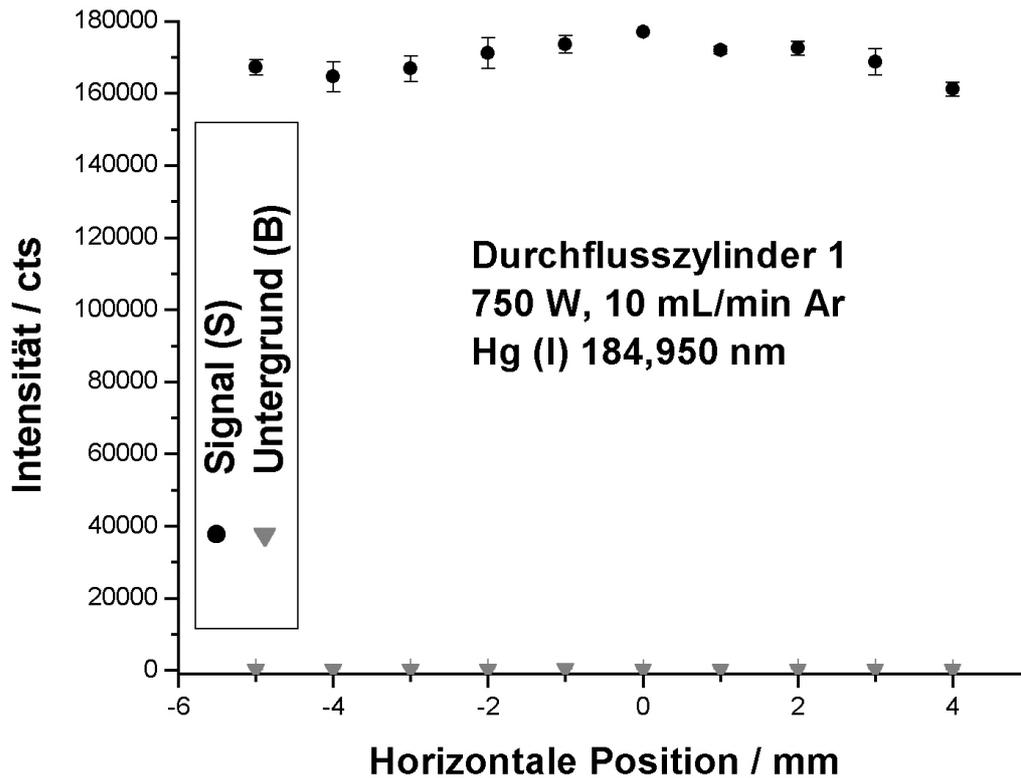


Abbildung 26 : Horizontales Profil der Hg(I)-184,950 nm-Emission

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 5 Messungen.

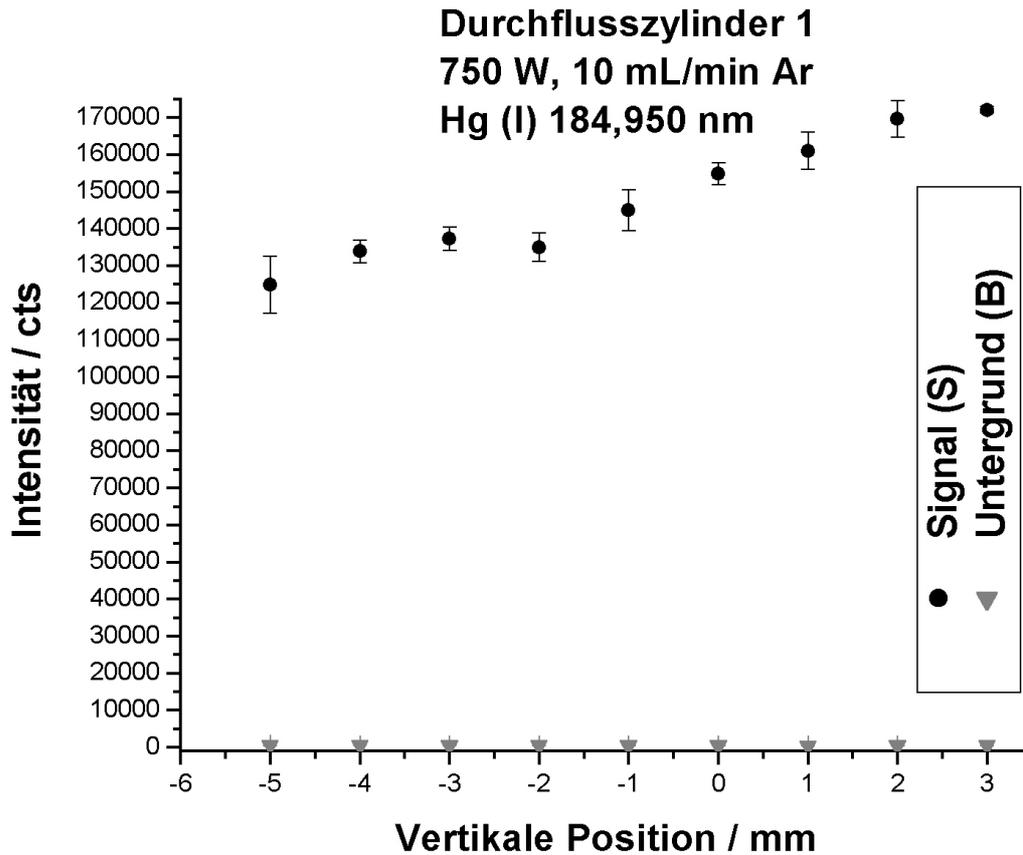


Abbildung 27 : Vertikales Profil der Hg(I)-184,950 nm-Emission

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 5 Messungen.

Bei der vorliegenden Messung befand sich, nach Augenmaß ausgerichtet, das Zentrum des Entladungszylinders auf einer Achse mit dem Lichteinlass des Spektrometers. Eine vertikale Verschiebung des Zylinders nach oben wurde mit negativem, eine Verschiebung nach unten mit positivem Vorzeichen dargestellt. Bei der horizontalen Verschiebung handelte es sich bei einem positiven Vorzeichen um eine Versetzung des Containers vor dem OPI nach links, bei einem negativen um eine Verschiebung nach rechts. Die Aufnahme einer vollständigen Topographie war mit einer gerätebedingten maximalen Auslenkung von insgesamt 10 mm nicht zu leisten.

Auffällig zeigte sich das sehr homogene Emissionsprofil bei einer horizontalen Verschiebung. Im Rahmen des Fehlerbereiches waren im betrachteten Fenster keine Maxima zu erkennen. Gegensätzlich hierzu verhielt sich das CIROS bei Vermessung

einer wässrigen Quecksilberlösung mit der FASSEL-Torch und Crossflowzerstäuber (Konzentration 5 mg/L, Standardbedingungen).

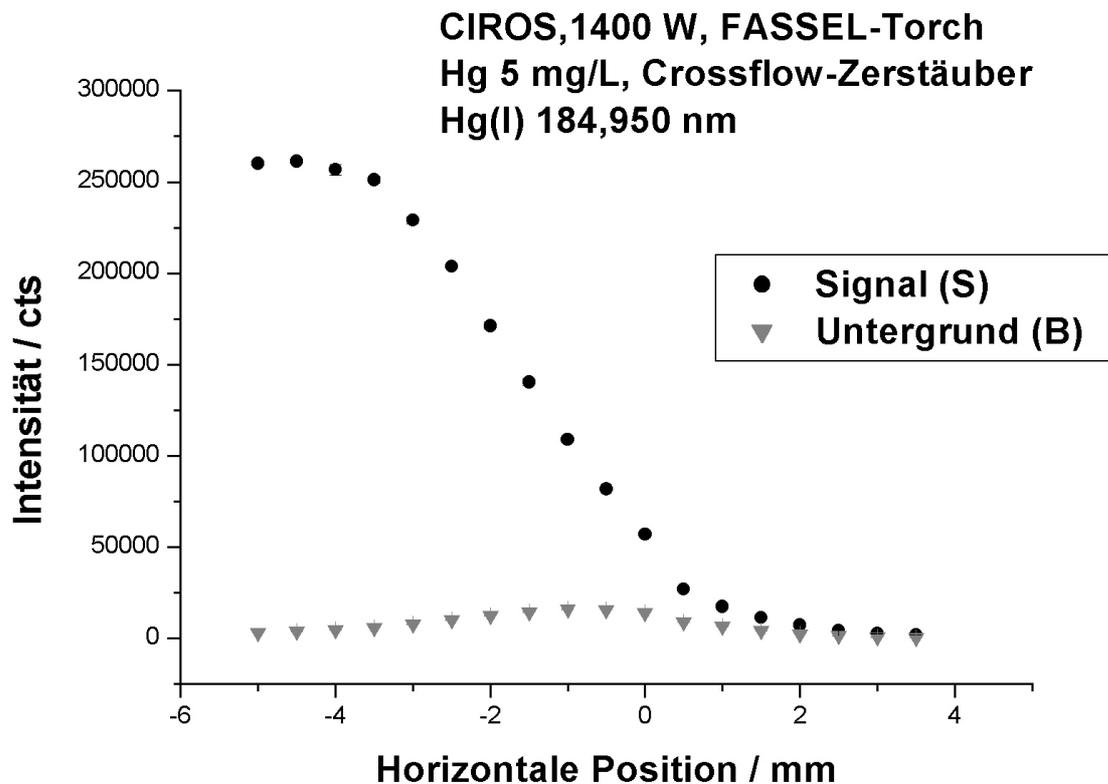


Abbildung 28 : Emissionsprofil der Hg(I)-184,950 nm-Emission mit dem CIROS

Die dargestellten, sehr geringen, Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Das Emissionsprofil der FASSEL-Torch im CIROS zeigte ein eindeutiges Optimum der Position, bei dem die Intensität des Signals Maxima und die des Untergrundes Minima aufweist. Hieraus resultierte bei Routinemessungen eine optimale Messposition.

Bei der gasförmigen Quecksilberaufgabe in den Durchflusszylinder 1 zeigte sich im vertikalen Profil eine leichte Drift, die auf unterschiedliche Strömungen im Plasma oder unterschiedliche Anregungsbedingungen hinweisen kann. Mögliche Ursachen lagen möglicherweise im schiefen Einspannen des Entladungszylinders in die Spule und ein daraus resultierender Temperaturgradient oder in inhomogene Strömungen des Kühlsystems. Eine weitere Untersuchung dieser Erscheinung sollte bei erfolgreichem Flüssigprobeneintrag erfolgen

3.2.1.2 Eintrag von Aerosol in den Durchflusszylinder 1

Der USN PI-557 wurde über einen Teflonschlauch mit dem Probeneinlass des Containers verbunden und zur Vermessung der Multielementstandard M3 (5 mg/L) verwendet. Die eingekoppelte Leistung betrug 1200 W. Anhand der detektierten Spektren (Messdauer 2,5 sec) erfolgte eine Optimierung der eingesetzten Gasströme (Probengas, Zusatzgas), Leistung, sowie der Position vor dem OPI. Die höchsten Nettointensitäten erzielte eine Kombination von 350 mL/min Probengas mit 50 mL/min Zusatzgas bei einer Leistung von 1200 W. Tabelle 15 zeigt die ermittelten Intensitäten.

Tabelle 15 : Intensitäten des Standards M3 mit Durchflusszylinder 1 und PI USN-557

| Emissionslinie / nm | Intensität Signal / cts | Intensität cts | Untergrund/ SBR |
|---------------------|-------------------------|-------------------|--------------------|
| Al (I) 308,215 | -, - | -, - | -, - |
| K (I) 766,491 | 21000 | 10000 | 1,10 |
| Li (I) 670,784 | 55000 | 19000 | 1,89 |
| Mg (I) 285,213 | 55000 | 11000 | 4,00 |
| Al (II) 167,081 | -, - | -, - | -, - |
| Ba (II) 455,403 | 16000 | 5000 | 2,20 |
| Mg (II) 280,270 | 62000 | 10000 | 5,20 |
| Ca (II) 317,933 | 27000 | 15800 | 0,71 |
| Ca (II) 393,366 | 1120000 | 15000 | 73,67 |
| Cd (II) 226,501 | 1390000 | 8000 | 172,75 |

Mit Ausnahme der Aluminiumemissionen konnten erstmals Intensitäten vieler Emissionslinien über einen weiten Spektral- und Anregungsbereich erfolgreich detektiert werden. Die optische Ankopplung verhindert jedoch, aufgrund der Absorptionseffekte, die Detektion einer evtl. vorhandenen Al(II)-167,081 nm-Emission. Dieser Aufbau zeigte deutliche Verbesserungen im Vergleich zu den bisherigen Kopplungen, überzeugte jedoch weiterhin nicht in Konkurrenz zu einem herkömmlichen ICP. Eine Kopplung mit dem MUSN bei verschiedenen Gasflüssen zeigte keine Verbesserung der Leistungsfähigkeit.

3.2.2 Durchflusszylinder mit ebenem Fenster

Um die optischen Effekte eines hemisphärischen Quarzfensters zu minimieren und Aufschluss über den Einfluss der Geometrie des Entladungszylinders zu erhalten, erfolgte die Fertigung eines neuen Containers mit ebenem Quarzfenster (Dicke 2,5 mm).

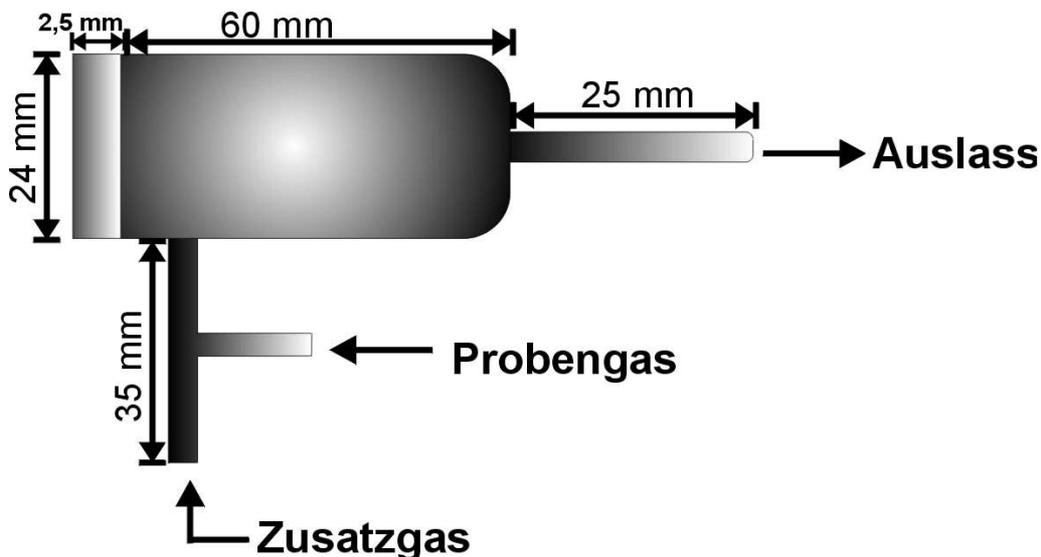


Abbildung 29 : Durchflusszylinder 2 mit ebenem Quarzfenster

Durch das Einfügen eines ebenen Fensters verlängerte sich nur der Container auf ca. 63 mm. Die Länge des anschließenden Gasauslasses blieb mit 25 mm unverändert. Alle Leitungen verfügten weiterhin über einen Außendurchmesser von 5 mm (Innendurchmesser 3 mm). An den Probengasanschluss des Durchflusszylinders 2 erfolgte die Ankopplung des PI USN-557 mittels Teflonschlauch. Als Probe diente der Multielementstandards M3 (Konzentration 5 mg/L). Das Plasma zündete ohne Aerosolzufuhr mit einem Gasfluss von 800 mL/min über den Zusatzgasanschluss. Bei einer eingekoppelten Leistung von 1200 W schloss sich nach der Zündung die Zuführung des Aerosols mit einem Probengasfluss von 400 mL/min an. Nachfolgend wurde anhand der detektierten Emissionsspektren (Messdauer 2,5 sec) die Gasflüsse und Position vor dem OPI gegeneinander optimiert. Mit einer Kombination von 500 mL/min Probengas und 50 mL/min Zusatzgas, sowie einer Leistung von 1200 W zeigte das System die höchsten Nettointensitäten der betrachteten Analyten (Tabelle 16).

Tabelle 16 : Intensitäten des Standards M3 mit einer Kopplung des Durchflusszylinders 2 und PI USN-557

| Emissionslinie / nm | Intensität Signal / cts | Intensität Untergrund / cts | SBR | SBR Durchflusszylinder 1 |
|---------------------|-------------------------|-----------------------------|-------|--------------------------|
| Al (I) 308,215 | -, - | -, - | -, - | -, - |
| K (I) 766,491 | 100000 | 10000 | 9,00 | 1,10 |
| Li (I) 670,784 | 1250000 | 100000 | 11,50 | 1,89 |
| Mg (I) 285,213 | -, - | -, - | -, - | 4,00 |
| Ba (II) 455,403 | 240000 | 160000 | 0,5 | 2,20 |
| Mg (II) 280,270 | 220000 | 120000 | 0,83 | 5,20 |
| Ca (II) 317,933 | 40000 | 12000 | 2,33 | 0,71 |
| Ca (II) 393,366 | 70000 | 7200 | 8,72 | 73,67 |
| Cd (II) 226,501 | 60000 | 7000 | 94,71 | 172,75 |

Die in Tabelle 16 dargestellten maximalen Intensitäten waren jedoch möglicherweise auf Memory-Effekte zurückzuführen, da sich mit Abschluss der Messung am Quarzfenster ein dunkler Niederschlag zeigte. Dieser wurde für den Durchflusszylinder 1 auch nach mehreren Stunden Betriebsdauer mit dem USN nicht gefunden. In diesem Fall waren offenbar die Strömungsbedingungen für die Entfernung des Analyten aus dem Entladungszylinder von entscheidender Bedeutung. Aufgrund der Neigung zu Ablagerungen schlossen sich keine weiteren Untersuchungen des Durchflusszylinders 2 an.

3.3 Der statische Betrieb

Im Idealfall eines statischen Plasmas würde zur Anregung eines Analyten deutlich mehr Zeit zur Verfügung als dies mit dem herkömmlichen ICP möglich wäre. Diese verlängerte Anregungsdauer könnte zu den extrem niedrigen Nachweisgrenzen führen, wie sie ECKERT⁴ vorhersagte. Eine Verlängerung der Anregungsphase kann hier über die Reduktion der Gasflüsse bzw. Gasgeschwindigkeiten erfolgen. Eine Analogie zum statischen Betrieb findet sich bereits bei der Graphitrohratomabsorptionsspektrometrie (Graphitrohr-AAS), bei der die Probe in einem Graphitrohr erhitzt und die Schwächung einer eingestrahlten Intensität definierter Wellenlänge zur Quantifizierung des Analytgehaltes verwendet wird. Die Probe bleibt während der Messung weitestgehend in der Vorlage eingeschlossen und dieses Vorgehen ermöglichte extrem niedrige Nachweisgrenzen^{144,145}. Für die Emission ist die Verwendung eines statischen Betriebes jedoch kaum verbreitet und bleibt auf einige wenige Anwendungen beschränkt^{5,133,143}.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls die Möglichkeit eines statischen Plasmas zur Anregung von eingebrachter Probe untersucht. Im Vordergrund sollte die Möglichkeit zur Anregung von Aerosolen stehen um ähnlich wie bei der Graphitrohr-AAS zuerst die Probe einzubringen und nachfolgend einer statischen Entladung zuzuführen. Zunächst blieb jedoch zu klären, ob das CIROS eine statische Entladung aufrechterhalten kann und was mit zuvor eingebrachten Analyten geschieht. Zu diesem Zweck sollte der Durchflusszylinder 1 (Abbildung 23) in Kombination mit der gasförmigen Probenaufgabe auf die Möglichkeit zur Aufrechterhaltung einer statischen Entladung untersucht werden.

Wie im Kapitel 3.2.1.1 beschrieben, erfolgte lediglich die Einkopplung eines Probengasstromes über eine Vorlage von elementarem Quecksilber in den Probengaseinlass des Entladungszylinders. Für die statische Messung befanden sich zusätzlich am Einlass für das Zusatzgas und am Gasauslass noch TYGON[®]-Schläuche, um durch Verschluss einen vollständig statischen Betriebsmodus zu ermöglichen. Nach Zündung des Plasmas mit 800 mL/min durch den Zusatzgastrom mit Kühlung durch das Kühlsystem 2 (Pressluftfluss 40 L/min), schloss sich die Einregelung der Leistung auf 750 W an. Daraufhin folgte die Zugabe von 10 mL/min Probengas über die Quecksilbervorlage. Während einer Minute wurde der Zusatzgasstrom abgeschaltet und die Zuleitung mit einem Quetschhahn

verschlossen. Die Zufuhr von 10 mL/min Probengas blieb zunächst für weitere fünf Minuten erhalten. Die Aufnahme des ersten Messwertes begann mit der Abschaltung des Probengasstromes und des Verschlusses der verbliebenden Gasleitungen. Im Abstand von einer Minute detektierte das CIROS weitere Spektren mit einer Messdauer von 2,5 sec. Abbildung 30 und Abbildung 31 zeigen die Entwicklung der Hg(I)184,950nm- und der Ar(I)404,442nm-Emissionen im zeitlichen Verlauf des statischen Betriebes.

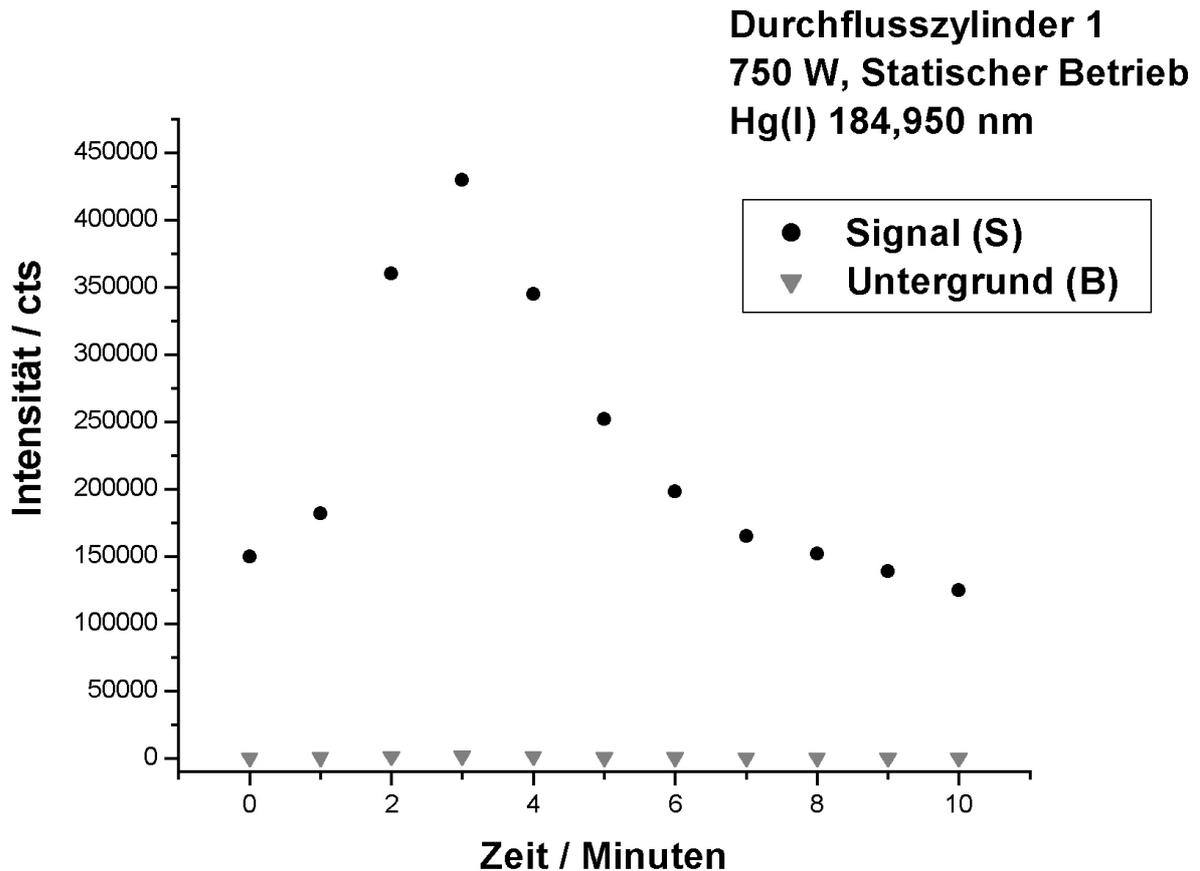


Abbildung 30 : Intensität der Hg(I)-184,950nm-Emission im statischen Plasma

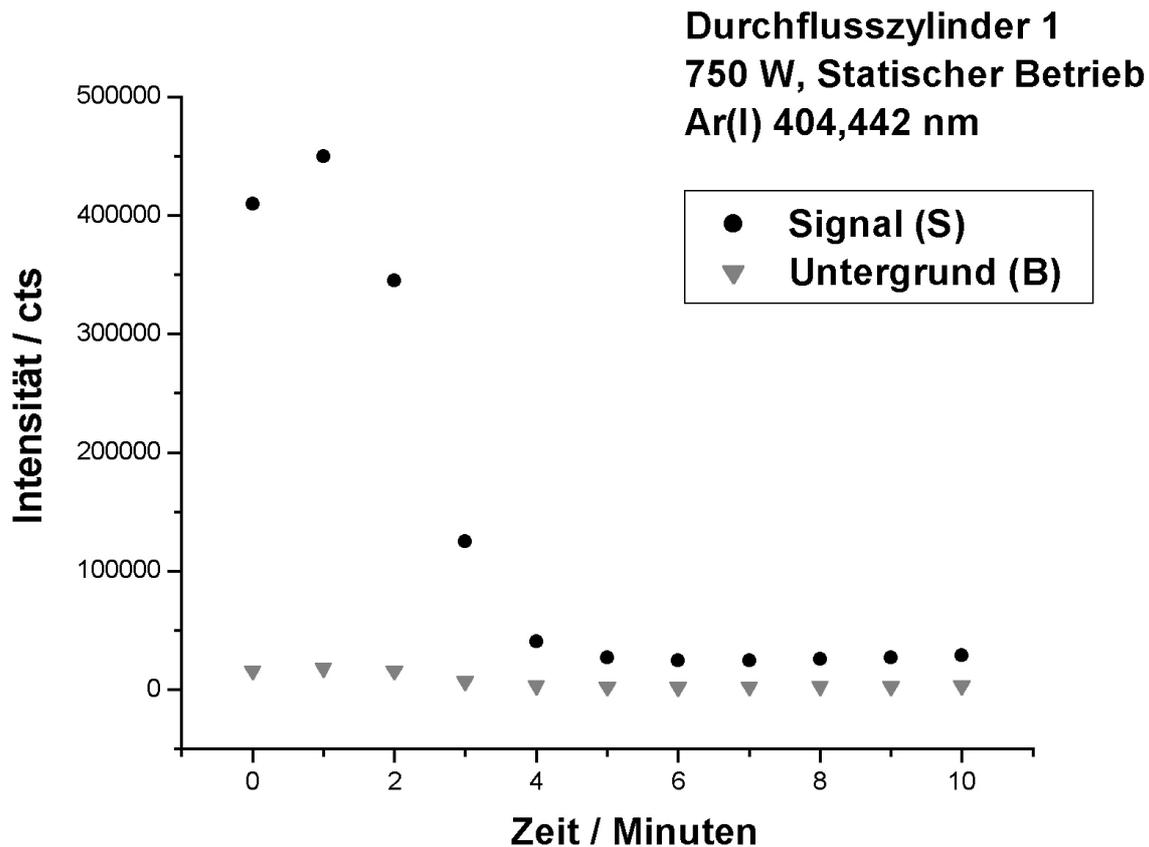


Abbildung 31 : Intensität der Ar(I)-404,442nm-Emission im statischen Plasma

Nach 10 Minuten Versuchsdauer erlosch die Entladung.

Bei der Quecksilberemission zeigte sich ein Maximum der Intensität von Signal und Untergrund nach drei Minuten im statischen Betrieb. An diesem Punkt beliefen sich beide Werte auf jeweils ca. das Dreifache der Ausgangsintensität. Anschließend folgte eine kontinuierliche Intensitätsabnahme von Signal und Untergrund, bis nach 10 Minuten wieder Ausgangsniveau erreicht wurde. Die Zunahme der Nettointensität unterstützte hier die Vorstellung einer verbesserten Anregung im statischen Plasma. Eine Zunahme der Kontinuumstrahlung zeigte sich sowohl für den Untergrund bei 189 nm, als auch bei 404 nm. Der relative Anstieg für den Argonuntergrund war bei dem vorhandenen Maximum nach 1 Minute jedoch geringer als bei 189 nm und betrug nur 12 % im Vergleich zum ersten Messwert. Nach kurzzeitigem Anstieg der Argonintensität, fiel dessen starke Abnahme mit zunehmender Dauer des statischen Betriebes auf. Am Ende des Messzyklus besaß die Ar(I)-404,442nm-Emission nur noch 7% der Ausgangsintensität. Eine Intensitätszunahme anderer Argonemissionen mit fortschreitender Messdauer konnte in den aufgenommenen Spektren nicht

gefunden werden. Somit war einerseits ein Verlust an Argon während des statischen Betriebes nicht auszuschließen, ebenso wie eine zunehmende Relaxation in den Grundzustand. Beide Ursache wären mögliche Erklärungen für den Kollaps des Plasmas.

Einen statischen Betrieb ermöglichten grundsätzlich auch die weiteren, bisher dargestellten Entladungszylinder, jedoch bei deutlich reduzierter Lebensdauer der Entladung von unter einer Minute.

Leider ermöglichte keine Kopplung der vorhandenen Zerstäuber mit dem hier vorgestellten Entladungszylinder einen statischen Betrieb nach vorheriger Einleitung eines Aerosols. Durch Vorgaben verschiedene Leistungen und Gasströme (Maximal 1200 W, 800 mL/min Probengas) und Auswahl verschiedener Intervallzeiten bis zum statischen Betrieb (Maximal 2 Minuten) erlosch die Entladung bei Unterschreitung einer kritischen Gasflussmenge. Diese betrug abhängig vom Entladungszylinder und Zerstäuber zwischen 80 mL/min und 150 mL/min. Diese bei verringerten Gasflüssen aufgenommenen Spektren zeigten keine Verbesserung der bisher erzielten Intensitäten. Eine Verlängerung der Intervallzeiten schien wenig sinnvoll, da neues Aerosol mit fallendem Gasfluss kaum mehr zugeführt, aber vorhandenes aus dem Entladungszylinder entfernt würde. Mit dem Ausbleiben einer erfolgreichen Kopplung von Aerosolzufuhr und statischem Plasma wurde auf eine weitere Untersuchung dieser Möglichkeit verzichtet. Diese Kopplung sollte jedoch Bestandteil weiterer Arbeiten sein, um die Möglichkeiten eines statischen Plasmas weiter zu erforschen. Die vorliegenden Anregungstemperaturen (Ar) sind dem Kapitel 5 (Plasmadiagnostik) zu entnehmen.

3.4 Entladungszylinder mit direkter optischer Ankopplung

Quarzglas war zwar für Emissionen bis in den UV-Bereich transparent, eine Betrachtung von Emissionen im VUV-Bereich (z.B. Al(I) 167,081 nm) konnte jedoch mit den bisherigen Anordnungen aufgrund verschiedener Absorptionseffekte prinzipiell nicht erfolgen. Für die detektierbaren Emissionen mit Wellenlängen zwischen 125 und 190 nm waren diese Effekte hauptsächlich auf das Quarz und den vorhandenen Sauerstoff zurückzuführen.

3.4.1 Diffusionsprinzip mit direkter Ankopplung

Um einen Einblick in diesen Spektralbereich mit einem durchflussreduzierten Plasma zu erhalten, wurde eine direkte optische Ankopplung mit passendem Entladungszylinder entwickelt (Abbildung 32).

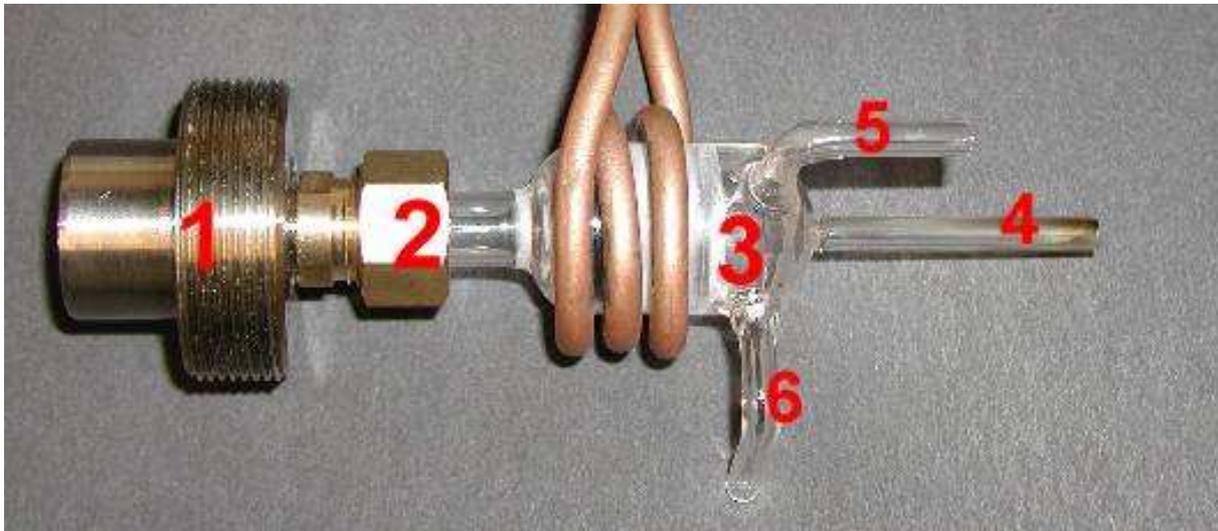


Abbildung 32 : Offener Zylinder 1 mit Verschraubung für das OPI des CIROS

Tabelle 17 : Komponenten des offenen Zylinders 1

| Nr. | Beschreibung |
|-----|--|
| 1 | Messingverschraubung zum Einsatz in das OPI |
| 2 | Ankopplung mit innenliegenden Teflonschneidringen |
| 3 | Entladungszylinder aus Quarz, Durchmesser 24 mm, Länge 50 mm |
| 4 | Quarzkapillare (Durchmesser innen 1,7 mm; außen 5 mm) |
| 5 | Ankopplung Zusatzgas (Durchmesser innen 3 mm, außen 5 mm) |
| 6 | Gasauslass (Durchmesser innen 3 mm, außen 5 mm) |

Die aus Messing gefertigte Verschraubung (Eigenbau) ersetzte bei Messungen den entsprechenden Einsatz des CIROS. Um optische Effekte zu minimieren blieben Form und Durchmesser des Lichteinlasses der CIROS-Konstruktion erhalten. Der Entladungszylinder wurde durch einen 25 mm langen (Durchmesser 10 mm) Quarzaufsatz an die Verschraubung angekoppelt. Ein gasdichter Verschluss erfolgte über innenliegende Schneidringe aus Teflon. Der Container wies einen Durchmesser

von 24 mm, eine Länge von 50 mm auf mit drei angeschmolzenen Zuleitungen. Die zentrale zuführende Kapillare besaß bei diesem Aufbau einen, im Vergleich zu den bisherigen Entladungszylindern, reduzierten Innendurchmesser von 1,7 mm. Damit sollten die Geschwindigkeiten des Probengases erhöht und ein Durchstoßen des Plasmas ermöglicht werden.

Die Zündung des Plasmas verlief erfolgreich mit ca. 1000 mL/min über den Einlass des Zusatzgases, wobei eine Erfassung des VUV-Spektralbereiches nur bei der Einstellung eines entgegengesetzten Gasstromes aus dem OPI des CIROS möglich war. Dieser Gastrom sorgte im Routinebetrieb des CIROS bei der Fackel der FASSEL-Torch für die Ausbildung eines sauerstofffreien Kanals. Somit waren Emissionen des VUV-Bereiches gut zu detektieren und erreichten extrem niedrige Nachweisgrenzen¹³⁸. Dieser Gastrom (0 – 1500 mL/min), der über die Verschraubung und Ankopplung (vgl. Abbildung 32) in den Entladungszylinder gelangte, führte zu einem von außen sichtbaren Flackern des Plasmas und abhängig von den gewählten Betriebsparametern, zur Löschung der Entladung. Nachfolgend wurde zunächst ohne den OPI-Gasstrom gearbeitet und auf die Detektion von VUV-Emissionen verzichtet.

Mit Ankopplung des MUSN an die zentral zuführende Kapillare erfolgte bei 1000 W Leistung die Einregelung von 200 mL/min Zusatzgas und verschiedener Mengen Probengas. Die Kühlung erfolgte durch das Kühlsystem 3 bei einem Pressluftfluss von 40L /min.

Abbildung 33 zeigt die Intensität der K(I) 766,491nm-Emission mit Veränderung des Probengasstromes bei Zerstäubung des Multielementstandards M3 (5 mg/L).

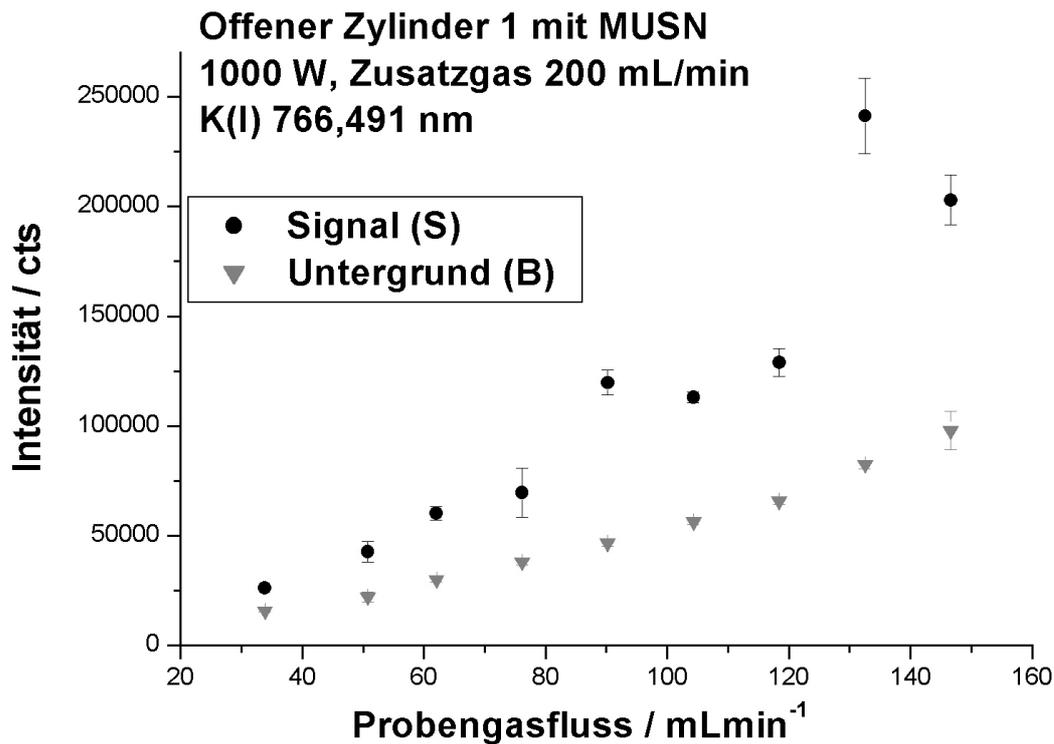


Abbildung 33 : Intensität der K(I)-766,491nm-Emission bei Verwendung des offenen Zylinders 1 mit dem MUSN

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Der verwendete Container zeigte bei der Kopplung mit dem MUSN grundsätzlich die gleichen Schwächen wie die vorherigen mit Diffusionsprinzip. Mit Ausnahme von Alkali-Elementen konnten keine weiteren elementspezifischen Emissionen detektiert werden. Veränderung der Leistung oder des Zusatzgasstromes führte zu keiner Verbesserung der Leistungsfähigkeit, ebenso eine Ankopplung des PI USN-557. Generell wies das Plasma mit Verwendung dieses Zylinders keine so hohe Flexibilität bzgl. der zugeführten Gasströme im Vergleich zu den vormals verwendeten auf. Dies äußerte sich u.a. in der spontanen Löschung der Entladung.

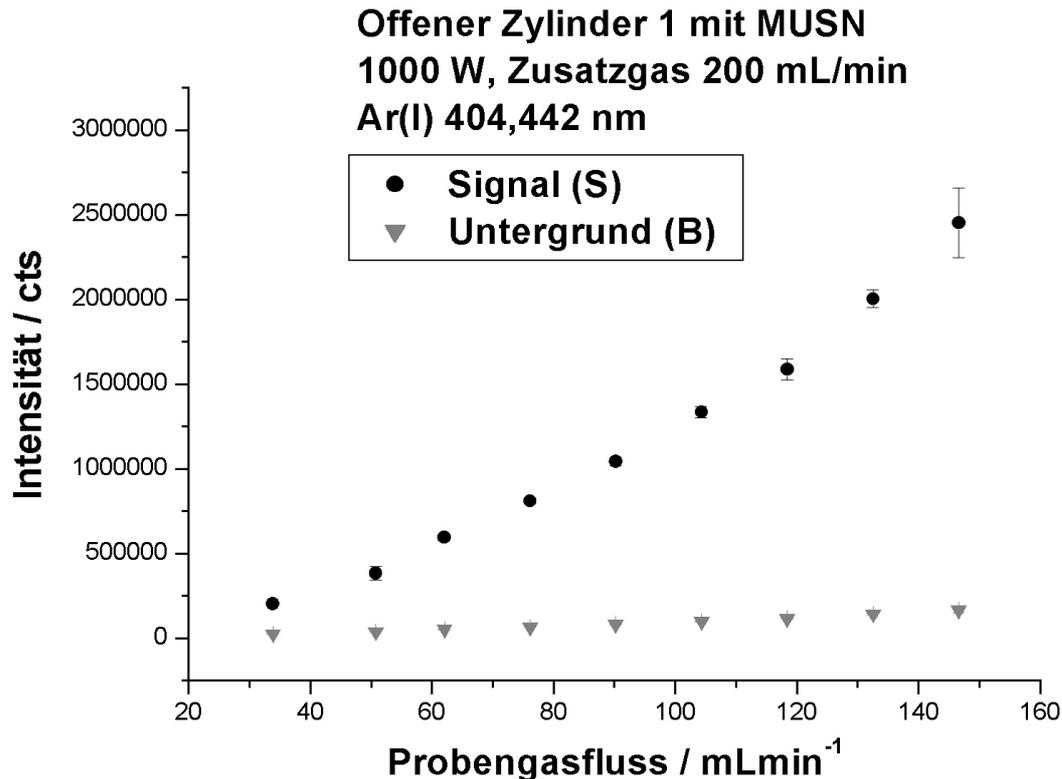


Abbildung 34 : Intensität der Ar(I)-404,442nm-Emission bei Verwendung des offenen Zylinders 1 mit dem MUSN

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Mit Erhöhung des Probengasstromes stieg bei den dargestellten Emissionen die Intensität des Untergrundes deutlich an. Mit einem Fluss von 150 mL/min hatte sich im Vergleich zum Wert bei 30 mL/min die Untergrundintensität um den Faktor 8 (bei 404 nm) bzw. 7 (766 nm) erhöht. Wie aus den vorherigen Messungen bekannt (vgl. Entwicklung MUSN) wies der MUSN ab einem Probengasfluss von 150 mL/min deutliche Instabilität auf. Die RSD_s der Argonemission betragen für diesen Wert 8,5 %. Die RSD_s der Kaliumemissionen beliefen sich, abhängig vom Probengasfluss, auf Werte zwischen 3,5 und 5 %. Im Vergleich zu den bisherigen Entladungszylindern zeigte das offene Modell 1 deutliche Schwächen sowohl bezüglich der Anregungseffizienz, als auch der Signalstabilität. VUV-Spektren konnten detektiert, aber Emissionen aufgrund extrem hoher Schwankungen und Instabilität des Plasmas nicht quantifiziert werden.

3.4.2 Durchflussprinzip mit direkter Ankopplung

Um auch bei direkter optischer Ankopplung einen Fluss durch das Plasma zu erzwingen, schlossen sich mehrere Modifikationen des offenen Zylinders 1 an. Zunächst erfolgte am Quarzverbindungsstück zur Verschraubung die Montage einer Kapillare für den Gasauslass (Abbildung 35). Zusätzlich wurden die seitlichen Leitungen entfernt und durch eine einzige Leitung mit Abzweig für einen Zusatzgasstrom ersetzt. Der Container blieb hinsichtlich seiner Abmessungen konstant. Das Aerosol wurde bei diesem Aufbau über eine Aluminiumoxidkapillare dem Entladungszylinder zugeführt. Für die optische Ankopplung fand die gleiche Messingverschraubung wie beim offenen Zylinder 1 Verwendung. Die Aluminiumoxidkapillare sollte hierbei eine Positionierung der Probenzufuhr näher an der Entladung ermöglichen, denn alternative Quarzzuleitungen schmolzen mehrmals zu. Die Kühlung erfolgte bei einem Fluss von 40 L/min Pressluft mit dem Kühlsystem 3.

Eine deutliche Reduktion der Kühlleistung auf 10 L/min führte zu dem in Abbildung 35 sichtbaren Abknicken des Verbindungsstückes zur Optik.



Abbildung 35 : Darstellung des offenen Zylinders 2 nach einer Versuchsreihe zur Reduzierung des Kühlgasstromes

Tabelle 18 : Komponenten des offenen Zylinders 2

| Nr. | Beschreibung |
|-----|---|
| 1 | Quarzzylinder (Länge 50 mm, Durchmesser 24 mm) inkl. Verbindungsstück (Länge 40 mm) mit Kapillare für Gasauslass (innerer Durchmesser 3 mm) |
| 2 | Messinghalterung für Aluminiumoxidkapillare |
| 3 | Einkopplung Zusatzgasstrom mit Kupferfolie zur Einspeisung des Teslafunken |
| 4 | Aluminiumoxidkapillare (Durchmesser: 1mm (innen) / 2mm (außen); Länge 100 mm) |

Die Zündung des Plasmas erfolgte mit einem Argonstrom von 1000 mL/min über den Zusatzgaseinlass, wobei der Teslafunke über die abgebildete Kupferfolie mit Verbindung zur Teslaspule in den Zylinder gelangte. Um entgegengesetzte Strömungen zu minimieren, blieb der OPI-Gastrom ebenfalls abgestellt. Zum Probeneintrag fand der PI USN-557 Verwendung, dessen Aerosol über die Aluminiumoxidkapillare in den Zylinder gelangte. Mit Zerstäubung des Multielementstandards M3 (5 mg/L) bei 1200 W Leistung, 400 mL/min Probengas, 200 mL/min Zusatzgas, detektierte das CIROS erstmals elementspezifische Emissionen in guter Intensität über einen breiten Spektral- und Anregungsbereich. Die Spektrenaufnahme erfolgte bei einer Integrationszeit von 2,5 sec.

zeigt die gemessenen Intensitäten am Beispiel der getroffenen Elementauswahl.

Tabelle 19 : Intensitäten des Multielementstandards M3 (5 mg/L) mit Verwendung des offenen Zylinders 2 und dem PI USN-557

| Emissionslinie / nm | Intensität Signal / cts | Intensität Untergrund / cts | SBR | SBR Durchflusszylinder 1 |
|------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------|-----------------------------|
| Al (I) 308,215 | 385000 | 270000 | 0,43 | -, - |
| K (I) 766,491 | 545000 | 147000 | 2,71 | 1,10 |
| Li (I) 670,784 | 10400000 | 270000 | 37,51 | 1,89 |
| Mg (I) 285,213 | 1580000 | 209000 | 6,56 | 4,00 |
| Ba (II) 455,403 | 7500000 | 180000 | 40,67 | 2,20 |
| Mg (II) 280,270 | 7100000 | 210000 | 32,81 | 5,20 |
| Ca (II) 317,933 | 950000 | 307000 | 2,09 | 0,71 |
| Ca (II) 393,366 | 70000000 | 250000 | 279,00 | 73,67 |
| Cd (II) 226,501 | 1100000 | 100000 | 10 | 172,75 |

Mit Ausnahme der Cadmiumemission erschienen alle Intensitäten in deutlich höherer Nettointensität und verbessertem SBR im Vergleich zum offenen Entladungszylinder 1. Aus drei hintereinander aufgenommenen Spektren konnte eine Signalschwankung zwischen 4 und 15 % abgeschätzt werden. Hier addierten sich die Instabilitäten der Plasmaentladung und die Unregelmäßigkeiten der Probenaufgabe (vgl. Apparativer Teil) zu sehr ungünstigen Intensitätsschwankungen. Eine Ursache für die Instabilität des Plasmas lag vermutlich auch bei der ungünstigen

Gasströmung, da der Entladungszylinder keinen symmetrischen Aufbau, der eine gleichmäßigere Strömung begünstigen würde, aufwies.

Nachfolgend gelang auch die Inbetriebnahme eines offenen Containers ohne dessen Verschraubung mit dem OPI (Abbildung 36) und somit freier Beweglichkeit vor dem Lichteinlass des Spektrometers.



Abbildung 36 : Offener Zylinder 3 mit Aluminiumoxidkapillare

Seine Abmessungen waren mit Ausnahme der fehlenden Kapillare für den Gasauslass identisch mit denen des offenen Entladungszylinders 2. Dieser Zylinder erlaubte die Zündung und Unterhaltung eines durchflussreduzierten Plasmas ohne weitere Modifikation des OPI. Lediglich eine Kopplung mit dem Kühlsystem 3 war zur Aufrechterhaltung seiner Struktur notwendig. Eine erfolgreiche Zündung und Betrieb ohne die gasdichte Verschraubung war aufgrund bekannter Empfindlichkeit durchflussreduzierter Plasmen gegenüber Fremdgasen nicht zu erwarten. Dieser Entladungszylinder zeigte bei ersten Versuchen die überzeugendsten Intensitäten von elementspezifischen Emissionen. Eine umfassende Darstellung der untersuchten Eigenschaften dieser neuen Plasmaquelle folgt im nächsten Kapitel.

4 Optimierung des offenen Zylinders 3

Mit Detektion der ersten Spektren bei der Kopplung des offenen Zylinders 3 mit dem PI USN-557 oder MUSN zeigte sich dessen deutlich verbesserte Leistungsfähigkeit im Vergleich zu den bisherigen Modellen. Es blieb jedoch zu klären, inwieweit die eingestellten Parameter das Betriebsoptimum bildeten und wie empfindlich die neue Plasmaquelle auf deren Änderungen reagierte. Erst optimierte Leistungsparameter erlaubten einen Vergleich mit bestehenden Plasmaquellen. Weiterhin waren Fragen der analytischen Praxis von zentraler Bedeutung, u.a. wie sich ein Probenwechsel auswirkte. Hierbei waren die Reaktionszeit und die Intensität von Memory-Effekten von besonderer Bedeutung. In Ergänzung wurden auch Eckdaten für einen sicheren Betrieb ermittelt um ein Abschmelzen des Entladungszylinders zu verhindern und eine möglichst lange Betriebsdauer zu ermöglichen.

4.1 Beschreibung der grundsätzlichen Einflussgrößen

Vor einer Optimierung wurden zunächst die Einflussgrößen auf die Signalintensität und Stabilität des neuen Plasmas ermittelt. Ohne deren Erfassung war eine folgende Optimierung wenig sinnvoll und hätte die Reproduzierbarkeit von Ergebnissen erschwert. Ferner blieb zu klären, auf welche Faktoren Einfluss genommen werden konnte und welche im Rahmen dieser Arbeit als konstant angesehen werden durften. Den bedeutendsten Anteil bildeten mit hoher Wahrscheinlichkeit die bekannten spektroskopischen Einflussgrößen. Die Frequenz des Generators war in diesem Fall mit einem Wert von 27.12 MHz als unabänderlich zu betrachten. Ebenso blieb eine Einflussnahme auf die Generatorstartleistung von 2000 W und dessen vorgegebene Leistungseinkopplung im Betrieb zwischen 750 W und 1700 W unmöglich. Als Gas sollte zunächst ausschließlich Argon Verwendung finden, da Plasmen mit Helium bei den hier dargestellten Entladungszylindern bei verschiedenen Gasflüssen mit dem CIROS nicht gezündet werden konnten.

Die Vorgabe der Gasflüsse unterlag bei der Probenaufgabe bestimmten Mindestanforderungen. Auch mit dem MUSN verblieb ein minimaler Gasfluss um Aerosol zu transportieren. Eine Erhöhung dieses Flusses zeigte ansteigende Transporteffizienz, die jedoch ab 150 mL/min starken Schwankungen unterlag. Mit Verwendung des PI USN-557 sollte ein Gasfluss um 400 mL/min vorliegen um

zerstäubte Probe noch in das Plasma zu leiten (vgl. Apparativer Teil). Eine Erhöhung von Flussraten über die bekannten 800 mL/min hinaus schien aufgrund zu erwartender verstärkter Signalschwankungen wenig sinnvoll.

Eine bisher unbekannte Größe bei der Optimierung bildete die Einstellung des Zusatzgasstromes. Hierfür lagen lediglich eigene Erfahrungswerte vor. Von einer Zugabe mit mehr als 800 mL/min wurde jedoch abgesehen, da es dem Ziel einen Entladungszylinder mit geringem Gasfluss zu entwickeln, entgegenwirkte. Ebenfalls zu untersuchen blieb der Einfluss der Intensität des verwendeten Pressluftstromes. Zu intensive Strömungen könnten das Plasma am Rand stärker abkühlen und so Einfluss auf die Intensität von Analytemissionen nehmen. Ein zu schwacher Strom beeinträchtigte eindeutig die Lebensdauer des Entladungszylinders. Die Kühlintensität könnte ebenfalls unterschiedlichen Einfluss auf Emissionen abhängig vom Ort der Messung zeigen. Intensitäten am Rand müssten hier am stärksten betroffen sein. Durch die freie Beweglichkeit des Entladungszylinders vor dem OPI des CIROS bildeten die horizontale und vertikale Position, sowie die Distanz drei weitere Parameter.

Die relativen Positionen der Kapillaren zur Entladung im offenen Entladungszylinder 3 waren die abschließenden Parameter. Hier könnte insbesondere die Position der Aluminiumoxidkapillare die Leistungsfähigkeit und Stabilität des Plasmas beeinflussen. Mit dem Wissen um die Vielzahl der möglichen Einflussgrößen (Tabelle 20) musste zwingend eine plausible Strategie zur weiteren Untersuchung des Entladungszylinders erstellt werden. Überlegungen zu diesem Thema sind dem folgenden Kapitel zu entnehmen.

Tabelle 20 : Optimierungsparameter des Entladungszylinders 3

| Parameter | Anzahl |
|--|----------|
| Gasflüsse (Probengas, Zusatzgas, Pressluft) | 3 |
| Leistung | 1 |
| Messposition vor dem Lichteinlass (Horizontal, Vertikal, Distanz) | 3 |
| Anordnung im Entladungszylinder (Abstand Kapillare zum Plasma, Position des Containers in der Spule) | 2 |
| Summe (N) | 9 |

4.2 Systematisierung der weiteren Vorgehensweise

Vor Beginn weiterer Untersuchungen war neben dem Ziel der Optimierung, auch die Ausgangsbasis und das zu optimierende Kriterium festzulegen. Als Basis der Optimierung sollte die Kopplung des Entladungszylinders 3 im CIROS mit einem System zur Aerosolzuführung dienen. Für diese Verwendung stand neben dem MUSN noch der PI USN-557 zur Verfügung. Eine Kopplung erfolgte mit beiden Systemen, sowie eine Charakterisierung entsprechend der erzielten Leistungsfähigkeit. Das geeigneteste Optimierungskriterium wurde in der Nachweisgrenze einer elementspezifischen Emission gefunden. Bei Anwendung der Gleichung (32) waren neben der Intensität der Emission auch die Intensität des benachbarten spektralen Untergrundes und dessen Stabilität berücksichtigt. Eine Optimierung mit dem Kriterium der Nettointensität allein hätte zu einem Ergebnis mit relativ hoher Untergrundintensität führen können und folglich die Detektoren übermäßig mit unerwünschter Kontinuumintensität belastet. Das SBR berücksichtigte zwar auch die Intensität des spektralen Untergrundes, aber nicht dessen Stabilität. Ein hoher SBR bei starken Schwankungen von Signal und Untergrund wäre wenig aussagekräftig gewesen.

Ziel der Optimierungsreihe war abschließend die Ermittlung jener Betriebsbedingungen, welche die niedrigsten Nachweisgrenzen der betrachteten Emissionen und einen sicheren Betrieb ermöglichte. Diese Betriebsparameter sollten im Idealfall für die verschiedenen elementspezifische Emissionen über einen breiten Spektral- und Anregungsbereich identisch sein. Neben der Bestimmung dieser Bedingungen erschien die Ermittlung der grundsätzlichen Abhängigkeit von einem Parameter von Bedeutung. Es galt die Frage der Empfindlichkeit der neuen Plasmaquelle auf Veränderungen der Betriebsbedingungen zu klären, um ein rapides Absinken der analytischen Leistungsfähigkeit bei geringer Parameteränderung aufzudecken.

Nach Festlegung von Ausgangsbasis, Kriterium und Ziel der Optimierung, sollte diese anhand einer festgelegten Strategie erfolgen. Dies war mit Hilfe verschiedener Routinen möglich. Ein umfassendes Ergebnis lieferte eine vollständige Faktorenanalyse, welche die Summe der Faktoren bestimmt und daraus einen schlüssigen Versuchsplan ableitet¹⁴⁶. Nachteil dieser Vorgehensweise war der exponentielle Anstieg der Versuchsreihen mit Anzahl der einflussnehmenden Parameter. Eine vollständige Charakterisierung des neuen Plasmas anhand eines

vollständigen Faktorenplans (vgl. Tabelle 20) scheiterte hier an der Summe der durchzuführenden Versuchsreihen, welche in diesem Fall 2^N (Mit $N = 9$) betrug. Eine weitere Möglichkeit der Optimierung bot die SIMPLEX-Methode^{147,148}. Ziel dieser Routine ist das Auffinden eines lokalen Maximums mit optimierter Leistungsfähigkeit eines Systems. Bei der gegenseitigen Variation von zwei Faktoren werden Dreiecke ermittelt und der Punkt ungünstigster Leistung an der Verbindungslinie der anderen Messpunkte gespiegelt und so neue Einstellungen ermittelt. Mit steigender Wiederholung kann so eine begrenzte Topographie der Wirkung von Faktoren erstellt und ein Optimum aufgespürt werden. Mit diesem Vorgehen wären jedoch nur lokale Maxima aufzufinden und eine Verallgemeinerung auf allgemeine Tendenzen des neuen Messsystems kaum möglich. Aufgrund mangelnden Erkenntnisgewinnes für eine neue Plasmaanregungsquelle erfolgte keine Anwendung dieser Methode.

Eine Lösung für die zu wählende Strategie verdeutlichte die Betrachtung des gewünschten Ziels. Eine statistisch abgesicherte vollständige Beschreibung des neuen Plasmas erschien vorerst nicht notwendig, da lediglich die optimalen Leistungsparameter und sichere Betriebsbedingungen zu bestimmen waren. Dennoch sollte nicht nur das Leistungsmaximum abgebildet, sondern auch ein Aufschluss über das Verhalten bei nicht nur geringfügiger Faktorenänderung ermittelt werden. Eine akzeptable Vorgehensweise lieferte eine Anlehnung an die Idee der unvollständigen Faktorenpläne von PLACKETT und BURMANN^{149,150}. Deren Strategie basierte auf einer Wertung der einflussnehmenden Faktoren. Eine Bewertung von Einflussfaktoren sollte auch für diesen Fall aufgrund eigener Messergebnisse und dem in der Literatur dokumentierten Verhalten eines ICPs^{1,2,8,142} möglich sein. Die beeinflussbaren Hauptfaktoren des zu optimierenden Systems bildeten hier mit hoher Wahrscheinlichkeit die eingekoppelte Leistung, sowie die Intensität des Proben- und Zusatzgases. Da bei Aerosolzufuhr in den Entladungszylinder 3 zur Aufrechterhaltung der Entladung höhere Leistungen im Vergleich zur reinen Argonentladung benötigt wurden, erfolgte die feste Einstellung eines konstanten Wertes von 1100 W. Weiterhin verblieben die Parameter der Messposition, sowie der Anordnung der zuführenden Kapillare im Entladungszylinder. Um eine einheitliche Anordnung zu erzielen, erfolgte eine Fixierung des Auslasses der Aluminiumoxidkapillare bündig mit dem Ende der

umgebenden Quarzkapillare. Vor Beginn jeder Messungen zeigte nach Augenmaß ausgerichtet der Lichteinlass des OPI zentral auf den Auslas des Containers.

4.3 Leistungs- und Eckdaten der neuen Anregungseinheit

Mit einer einheitlichen Ausrichtung und optischen Ankopplung folgte die Aufnahme der ersten Leistungsparameter. Jede Messreihe starte mit der Überprüfung der Messposition der betrachteten Emissionen im Messprogramm des CIROS. Dieses Vorgehen garantierte die Detektion des Peakmaximums und die Korrektur einer evtl. vorhandenen Drift. Alle nachfolgenden Daten inkl. Standardabweichung resultieren aus 10 Messungen bei einer Messdauer von jeweils drei Sekunden. Für die Aerosolgenerierung wurden ausschließlich die Multielementstandards M1 (1 mg/L) mit Verwendung des PI USN-557 und M3 (5 mg/L) für Kopplungen mit dem MUSN verwendet, die täglich neu angesetzt wurden. Sofern nicht anders vermerkt, erfolgte die Kühlung des Entladungszylinders mit dem Kühlsystem 3 bei einem Fluss von 40 L/min.

4.3.1 Kenndaten ohne Eintrag von Analyt

Zu Beginn sollte zunächst bei zwei exemplarischen Leistungen die Untersuchung des neuen Plasmas ohne Eintrag von Analyt erfolgen. Durch Variation von Probengas- und Zusatzgasfluss bei konstantem Pressluftstrom konnten somit anhand von Argonemissionen ersten Intensitäten und Stabilitäten ermittelt werden.

4.3.1.1 Die Argonentladung

Für die Untersuchung einer reinen Argonentladung erfolgte die Ankopplung der Aluminiumoxidkapillare und des Zusatzgasanschlusses an eine Argonleitung mit Massenflussregler. Die Ausrichtung aller Komponenten folgte dem zuvor beschriebenen Schema. Die Intensität des Opgasstromes wurde so ausgerichtet, dass sein Fluss eine Detektion der O (I)-130,485nm-Emission und somit von VUV-Emissionen ermöglichte. Folglich konnten simultan Werte für den VUV- bis in den VIS-Spektralbereich ermittelt werden. Tabelle 21 zeigt die betrachteten Emissionslinien bei der reinen Argonentladung.

Tabelle 21 : Betrachtete Emissionen der reinen Argonentladung

| Linie / nm |
|-----------------|
| O (I) 130,485 |
| Si (I) 251,612 |
| Ar (II) 357,244 |
| Ar (I) 434,517 |
| Ar (I) 591,209 |
| Ar (I) 660,485 |
| Ar (I) 763,511 |

Um einen möglichst breiten Einblick in das Verhalten zu erhalten, detektierte das CIROS die Emissionen und den Untergrund über einen weiten Spektralbereich inkl. VUV. Die Betrachtung der Siliziumemission sollte eine evtl. vorhandene Anregung des Siliziums im Quarz aufzeigen.

Abbildung 37 zeigt den Intensitätsverlauf der Ar(I)-434,517nm-Emission mit Veränderung des Probengasstromes bei einer Leistung von 1100 W. Eine Einspeisung von Zusatzgas fand nicht statt.

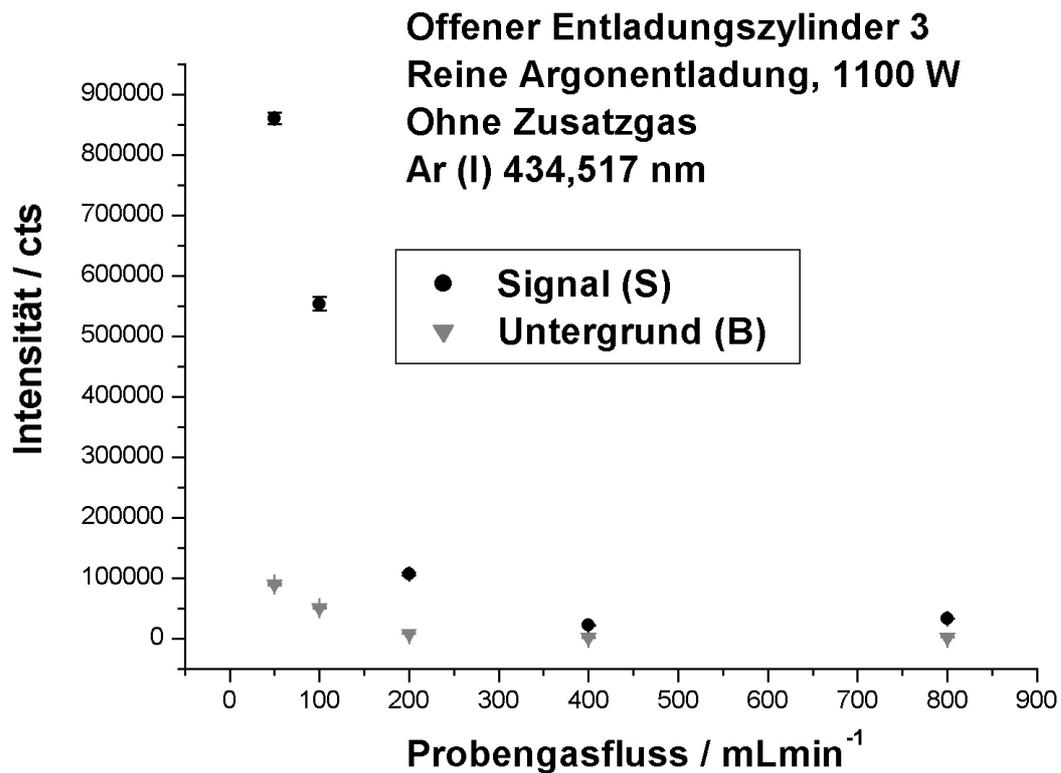


Abbildung 37 : Intensitätsverlauf der Ar (I)-434,517nm-Emission

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Ein ähnlicher Intensitätsverlauf mit reduzierten Intensitäten für diese Emission lag auch bei einer eingekoppelten Leistung von 800 W vor. Unabhängig von der Generatorleistung zeigte sich unterhalb eines Probengasflusses von 200 mL/min eine deutliche Erhöhung der Intensität von Untergrund und Signal. Hierbei stieg die Untergrundintensität proportional stärker als die Signalintensität und es resultierte ein kleineres SBR. Eine weitere Reduzierung des Probengasstromes unterhalb einer Einstellung von 50 mL/min führte bei 800 W und 1100 W zur Löschung der Entladung. Der dargestellte Intensitätsverlauf zeigte sich auch bei den weiteren untersuchten Emissionen, sogar bei der O(I)-130,485nm-Emission.

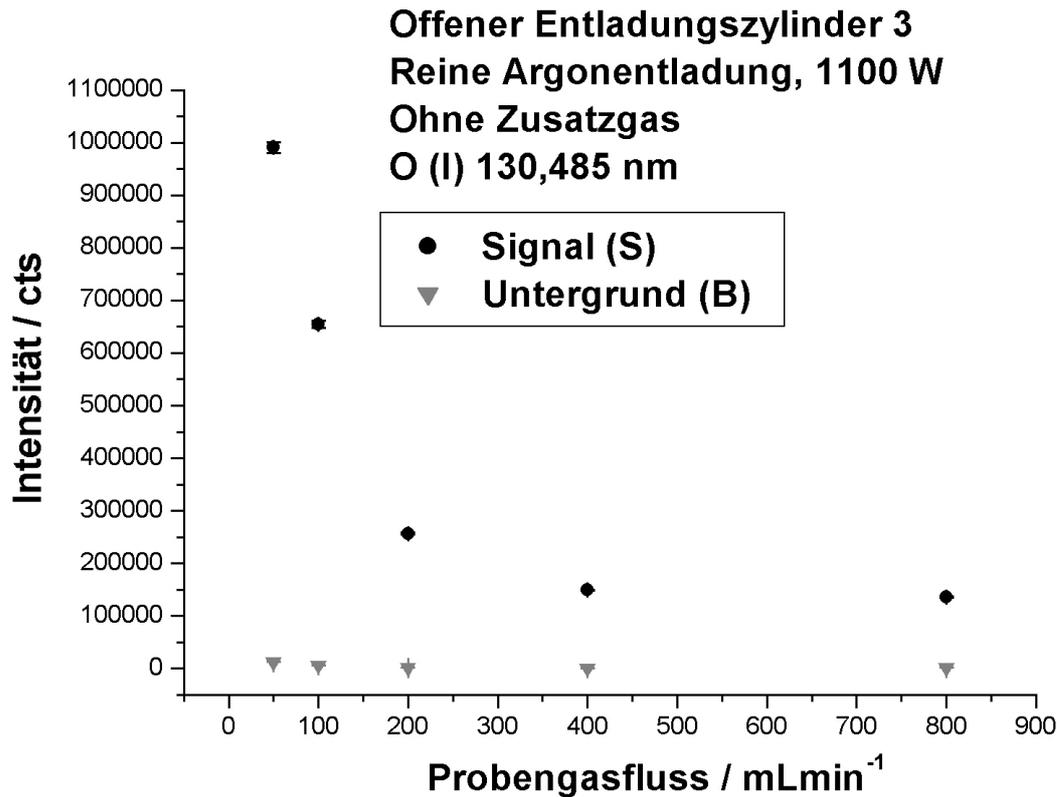


Abbildung 38 : Intensitätsverlauf der O (I)-130,485nm-Emission

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Bei einer Leistung von 1100 W und abnehmenden Probengasflüssen unterhalb von 200 mL/min konnten auch Intensitäten der Si(I)-251,612nm-Emission detektiert werden. Mit fallendem Gasfluss war ein längerer Kontakt des überhitzten Argons mit dem Quarz und begleitender Anregung vorstellbar. Der gemessene maximale Nettowert für diese Emission belief sich auf 8500 cts bei einem Probengasfluss von 50 mL/min. Bei maximalem Probengasfluss konnten im Rahmen der Messgenauigkeit keine Siliziumemissionen detektiert werden.

Neben der Untersuchung der Signalintensität spielte auch die Signalstabilität für eine spätere analytische Verwendung eine entscheidende Rolle. Tabelle 22 und Tabelle 23 zeigen die aus den 10 aufgenommenen Werten ermittelten RSD einiger Emissionen für verschiedene Leistungen bei ausgewählten Probengasflüssen.

Tabelle 22 : RSD der Argonentladung bei 800 W Leistung

| Probengasfluss / mlmin ⁻¹ | RSD _s O (I) | RSD _b O(I) | RSD _s | RSD _b | RSD _s | RSD _b |
|---|------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | 130,485 nm / % | 130,485 nm / % | Ar (I) 434,517 nm / % | Ar (I) 434,517 nm / % | Ar (I) 660,485 nm / % | Ar (I) 660,485 nm / % |
| 50 | 1,75 | 4,94 | 2,09 | 3,47 | 1,47 | 2,78 |
| 200 | 0,85 | 15,93 | 2,99 | 11,96 | 2,50 | 6,14 |
| 800 | 0,47 | 14,39 | 1,08 | 10,03 | 1,50 | 7,54 |

Tabelle 23 : RSD der Argonentladung bei 1100 W Leistung

| Probengasfluss / mlmin ⁻¹ | RSD _s O (I) | RSD _b O(I) | RSD _s | RSD _b | RSD _s | RSD _b |
|---|------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | 130,485 nm / % | 130,485 nm / % | Ar (I) 434,517 nm / % | Ar (I) 434,517 nm / % | Ar (I) 660,485 nm / % | Ar (I) 660,485 nm / % |
| 50 | 1,04 | 2,47 | 1,11 | 1,87 | 1,09 | 1,59 |
| 200 | 0,87 | 5,76 | 1,95 | 2,17 | 1,62 | 2,89 |
| 800 | 1,08 | 10,15 | 1,07 | 3,62 | 0,84 | 3,95 |

Wie aus den Tabellen ersichtlich, folgte der Erhöhung der eingekoppelten Leistung eine sichtbare Verbesserung der relativen Standardabweichungen für Signal und Untergrund. Dieser Effekt war auch durch den absoluten Anstieg v.a. bei der Untergrundintensität bedingt. Durch eine Leistungserhöhung von 300 W stieg die absolute Untergrundintensität der Sauerstoffemission um fast das Dreifache an (Probengasfluss von 200 mL/min). Diese belief sich bei 800 W auf einen Wert von 620 cts, bei 1100 W auf 1620 cts. Durch diese Intensitätserhöhung wurde der Anteil des elektronischen Detektorrauschens reduziert, was zu den verbesserten RSD beitrug. Auf eine genauere Untersuchung der einzelnen Anteile des Signalrauschens wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Zum Beispiel hätten deutlich längere Detektionszeiten ebenfalls den Rauschanteil minimieren können, was jedoch eine schnelle Erfassung verschiedener Parameter verhindert hätte.

Um einen möglichst weiten Bereich der zugeführten Gasmengen zu erreichen, erfolgte bei einem Probengasfluss von 800 mL/min die Addition verschiedener Mengen Zusatzgas über den vorgesehenen Einlass. Abbildung 39 zeigt einen repräsentativen Intensitätsverlauf anhand der Ar (I)-434,517nm-Emission.

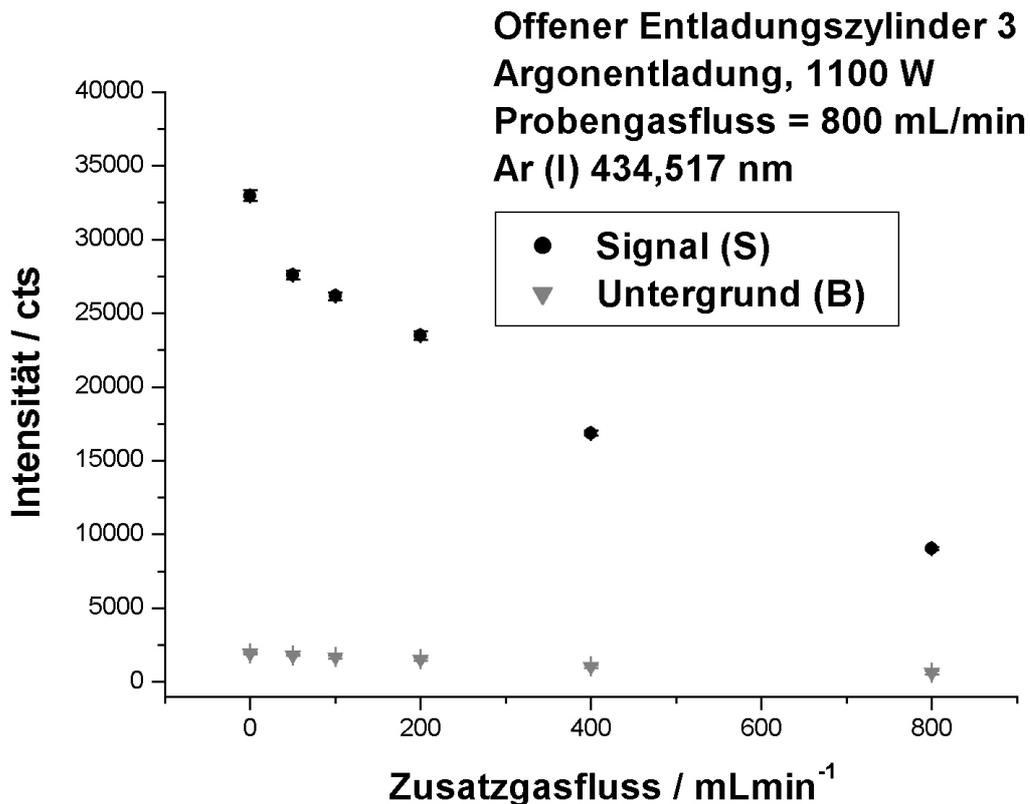


Abbildung 39: Intensität der Ar (I)-434,517nm-Emission unter Addition von Zusatzgas

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Mit steigender Menge des Zusatzgases fielen die Intensitäten von Signal und Untergrund stetig ab. Diese Tendenz war auch bei einer Leistung 800 W vorzufinden und betraf Signal sowie Untergrund im gleichen Maße. Im Vergleich zu den Ausgangswerten ohne Addition von Zusatzgas betragen Signal- und Untergrundintensitäten der erfassten Emissionen bei Zuführung von 800 mL/min Zusatzgas nur noch durchschnittlich 30 %. Die Tabelle 24 zeigt RSD ausgewählter Emissionen bei Addition verschiedener Flüsse Zusatzgas.

Tabelle 24 : RSD der Argonentladung bei 1100 W (Probengasfluss 800 mL/min) mit Addition von Zusatzgas

| Zusatzgasfluss / mLmin ⁻¹ | RSD _s O (I) 130,485 nm / % | RSD _b O(I) 130,485 nm / % | RSD _s Ar (I) 434,517 nm / % | RSD _b Ar (I) 434,517 nm / % | RSD _s Ar (I) 660,485 nm / % | RSD _b Ar (I) 660,485 nm / % |
|---|---|--|---|---|---|---|
| 0 | 1,08 | 10,15 | 1,07 | 3,62 | 0,84 | 3,95 |
| 50 | 0,77 | 12,53 | 1,02 | 2,50 | 0,75 | 4,26 |
| 100 | 0,61 | 9,19 | 0,97 | 6,33 | 0,79 | 4,51 |
| 200 | 0,93 | 17,82 | 1,29 | 6,24 | 0,59 | 3,39 |
| 800 | 0,47 | 11,86 | 1,27 | 17,83 | 1,03 | 8,24 |

Zusatzgasflüsse bis 100 mL/min schienen hierbei trotz der Herabsetzung der Signalintensität einen positiven Einfluss auf die RSD_s auszuüben, die v.a. im VUV-Bereich deutlich wurde. Bei den RSD_b überwog jedoch vermutlich die sinkende Intensität des Untergrundes und der damit steigende Anteil des elektronischen Signalrauschens.

Zusammenfassend konnte für die Argonentladung festgestellt werden, dass Intensitätssteigerungen der betrachteten Emissionen v.a. bei Probengasflüssen unterhalb von 200 mL/min zu beobachten waren. Das Plasma zeigte sich verträglich gegenüber einem Gesamtgastrom von 1,6 L/min (800 mL/min Probengas und 800 mL/min Zusatzgas) ohne extreme Signalschwankungen zu zeigen. Bei den zum Teil hohen RSD_b war dessen geringe Intensität und der damit relativ hohe Anteil des elektronischen Rauschens zu berücksichtigen. Bei 800 mL/min Probengas konnten Zusatzgasmengen bis 100 mL/min trotz Herabsetzung der Signalintensität zu deren Stabilität positiv beitragen. Insgesamt wiesen die Argonemissionen, insbesondere für eine Leistung von 1100 W, eine gute Stabilität (ca. 1 % RSD_s) auf.

4.3.1.2 Verträglichkeit von Feuchtigkeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollte auch die Feuchtigkeitsverträglichkeit des neuen Plasmas unter verschiedenen Bedingungen ermittelt werden. Mit dem Argonbefeuchter des CIROS stand zur kontrollierten Aufgabe ein entsprechendes Hilfsmittel zur Verfügung. Für die folgenden Messungen fand eine Zuleitung des

Probengasstromes über den mit demineralisiertem Wasser befülltem Argonbefeuchter in die Aluminiumoxidkapillare des offenen Entladungszylinders 3 statt. Eine Temperierung des Argonbefeuchters wurde nicht durchgeführt. Bei einer reduzierten Leistung von 800 W führten die bei Raumtemperatur befeuchteten Probengasströme ab einem Fluss 600 mL/min zur Löschung der Entladung. Hingegen konnte mit einer Leistung von 1100 W ohne Beeinträchtigung des Plasmas 800 mL/min befeuchtetes Probengas zugeführt werden. Abbildung 40 zeigt die Entwicklung der Ar (I)-434,517nm-Emission mit Erhöhung des Probengasflusses.

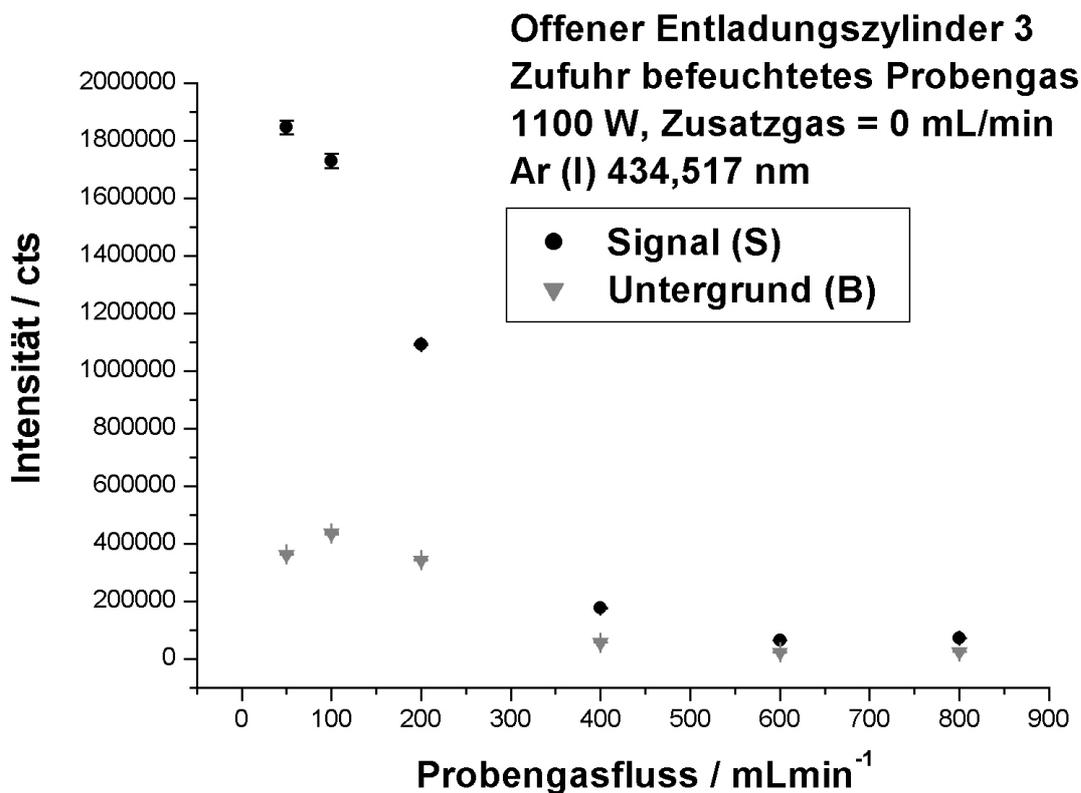


Abbildung 40: Intensitätsverlauf der Ar(I)-434,517nm-Emission bei Zufuhr von bei Raumtemperatur befeuchtetem Argon

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Alle Argonemissionen zeigten unterhalb der Einstellung von 400 mL/min einen deutlichen Anstieg der Signal- und Untergrundintensität mit kleiner werdenden Probengasfluss. Das Maximum der Signalintensität lag bei 50 mL/min, das der Untergrundintensität bei 100 mL/min Probengasfluss. Diese Maxima zeigten auch die Argonemissionen bei einer Leistung von 800 W, wobei der Intensitätsverlauf mit reduzierten Intensitäten bis zu dem möglichen Fluss von 600 mL/min identisch war.

Bei einer Leistung von 1100 W zeigte ein Intensitätsvergleich der Probengasflüsse von 600 mL/min und 100 mL/min eine Erhöhung um den Faktor 19 für die Untergrundintensität und einen Faktor 26 für die Signalintensität. Insgesamt wurde eine deutliche Intensitätssteigerung im Vergleich zur reinen Argonentladung beobachtet. Diese zeigte auch die Si (I)-251,612nm-Emission, welche bei einem Fluss von 50 mL/min eine deutlich erhöhte Nettointensität von 122000 cts aufwies, denn diese betrug bei der reinen Argonentladung lediglich 8500 cts. Die Zufuhr von Feuchtigkeit führte möglicherweise zu einer Vergrößerung des Plasmas und somit zu einem intensiveren Kontakt zur Quarzwand. Möglichkeiten zur weiteren Untersuchung standen jedoch mit dem CIROS nicht zur Verfügung. Tabelle 25 zeigt einige RSD_s und RSD_b bei ausgewählten Probengasflüssen.

Tabelle 25 : RSD bei Zufuhr von befeuchtetem Argon und 1100 W Leistung

| Probengasfluss / mlmin ⁻¹ | RSD _s O (I) | RSD _b O(I) | RSD _s | RSD _b | RSD _s | RSD _b |
|---|------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | 130,485 nm / % | 130,485 nm / % | Ar (I) 434,517 nm / % | Ar (I) 434,517 nm / % | Ar (I) 660,485 nm / % | Ar (I) 660,485 nm / % |
| 50 | 1,02 | 1,08 | 1,27 | 0,48 | 0,46 | 0,24 |
| 200 | 3,20 | 0,75 | 0,28 | 0,42 | 0,79 | 0,43 |
| 800 | 0,59 | 1,74 | 0,64 | 1,19 | 0,87 | 1,03 |

Die relativen Standardabweichungen waren im Vergleich zu der reinen Argonentladung für das Signal, v.a. jedoch für den Untergrund deutlich niedriger. Einzige Ausnahme ist die Sauerstoffemission bei einem Probengasfluss von 200 mL/min. Ursächlich für die höhere Stabilität des Untergrundes blieb vermutlich ein reduzierter Anteil des elektronischen Rauschens durch die massiv erhöhten Intensitäten. So zeigte die Ar (I)-434,517nm-Emission bei der Zufuhr von 100 mL/min befeuchteten Argons eine Signalintensität von 1700000 cts (Untergrund 440000 cts), bei 100 ml reinem Argon lediglich einen Wert von 550000 cts für das Signal und 50000 cts für den Untergrund. Das SBR dieser Emission veränderte sich von 9,9 für das trockene Argon auf 2,9 für das befeuchtete Probengas. Den starken Intensitätsanstieg des Untergrundes mit Addition von Feuchtigkeit verdeutlicht die Abbildung 41.

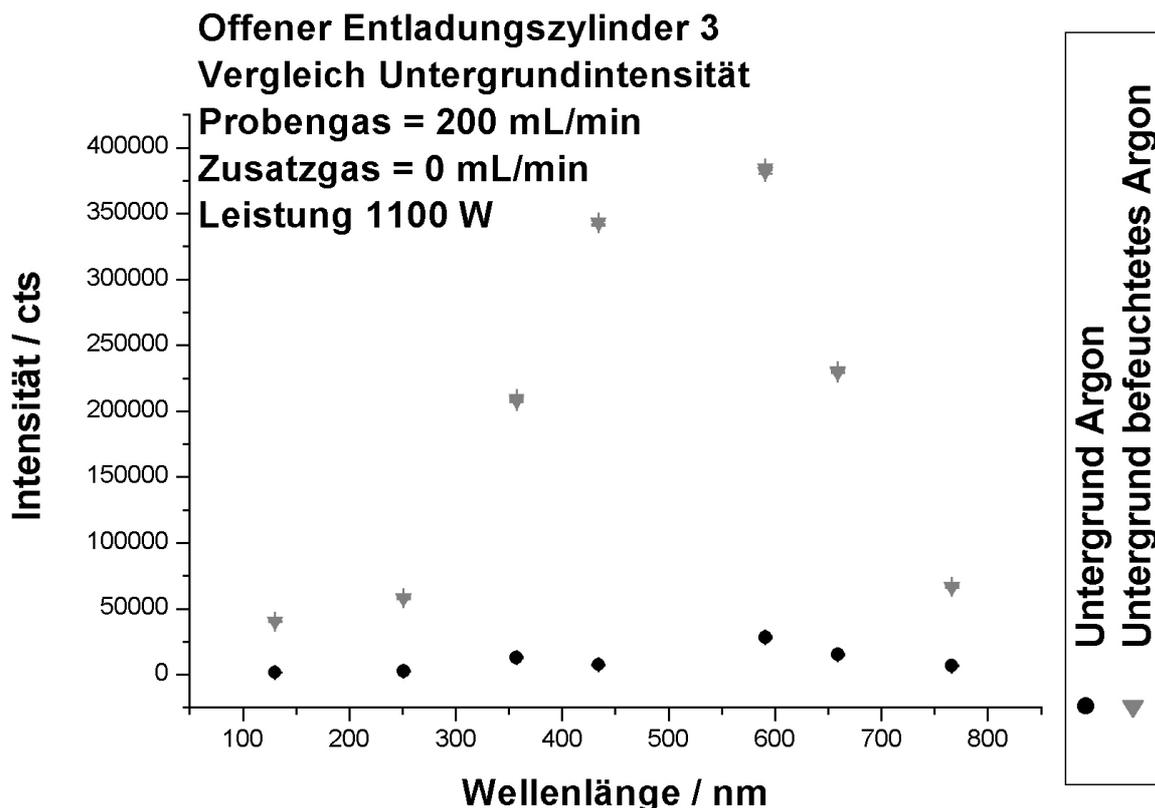


Abbildung 41 : Vergleich der Intensität des spektralen Untergrundes mit trockenem und befeuchtetem Probengas (Ar)

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Abhängig vom Spektralbereich zeigte sich hier die intensive Zunahme der Untergrundintensität bei identischem Probengasfluss. Diese betraf den Wellenlängenbereich von 350 bis 650 nm deutlich stärker als die Ränder des betrachteten Wellenlängenfensters. Eine ähnliche Verteilung der Untergrundintensität war jedoch auch bei Probeneintrag in die konventionelle FASSEL-Torch des CIROS zu beobachten (siehe Kap 4.4).

Bei maximaler Feuchtigkeitsbeladung von 800 mL/min schloss sich nachfolgend eine Addition von Zusatzgas für den offenen Entladungszyylinder 3 an. Abbildung 42 zeigt den Verlauf der Ar (I)-434,517nm-Emission mit steigendem Zusatzgasstrom.

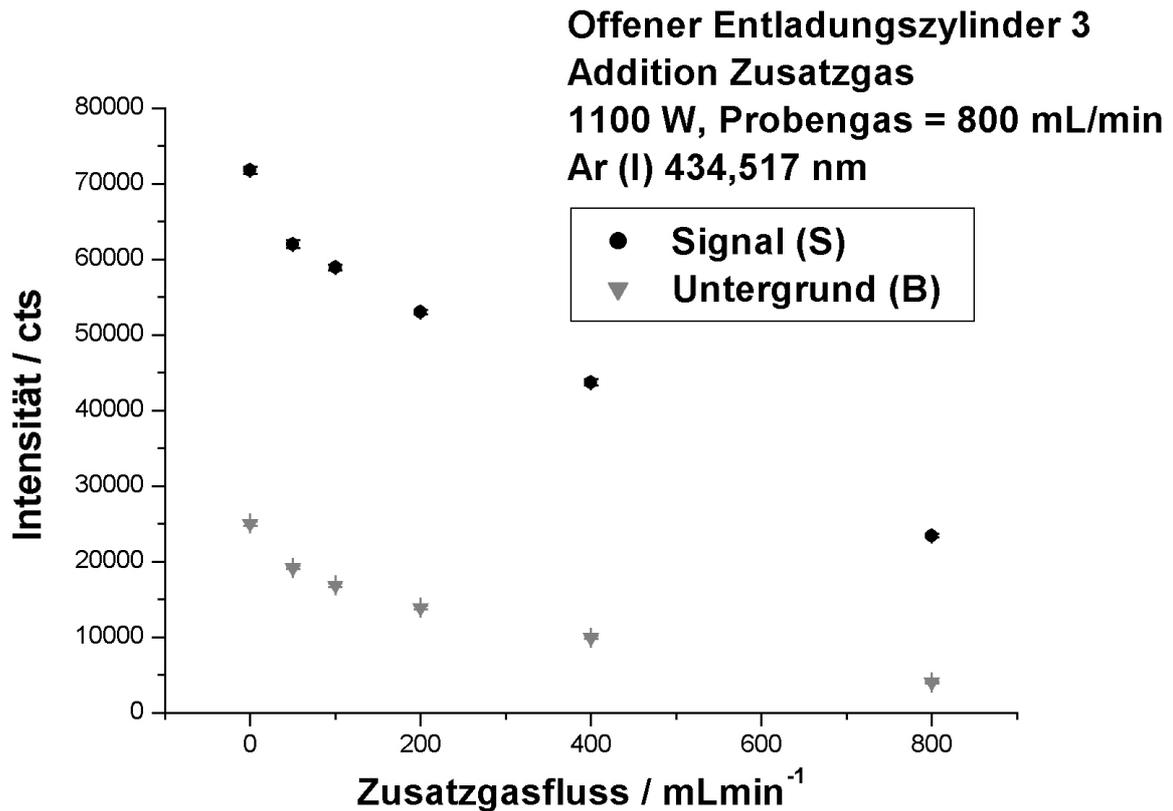


Abbildung 42 : Intensität der Ar (I)-434,517nm-Emission unter Addition von Zusatzgas bei befeuchtetem Probengas und einer Leistung von 1100 W

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Die Intensitäten der Ar(I)-434,517nm-Emission zeigten den schon aus der reinen Argonentladung bekannten Verlauf und waren repräsentativ für die weiteren betrachteten Argon- und Sauerstoffemissionen. Die Nettointensität der Si(I)251,612nm-Emission sank bereits mit Addition von 50 mL/min auf einen Wert von 4600 cts. Mit Flussraten von 200 mL/min war diese Linie im Rahmen der Messgenauigkeit nicht mehr zu detektieren. Die Entwicklung der Signalstabilität mit Addition des Zusatzgases zeigt nachfolgend Tabelle 26.

Tabelle 26: RSD bei Zufuhr von 800 mL/min befeuchtetem Argon, 1100 W Leistung mit Zusatzgas

| Zusatzgasfluss / ml/min ⁻¹ | RSD _s O (I) | RSD _b O(I) | RSD _s | RSD _b | RSD _s | RSD _b |
|--|------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | 130,485 nm / % | 130,485 nm / % | Ar (I) 434,517 nm / % | Ar (I) 434,517 nm / % | Ar (I) 660,485 nm / % | Ar (I) 660,485 nm / % |
| 0 | 0,59 | 1,74 | 0,64 | 1,19 | 0,87 | 1,03 |
| 50 | 0,47 | 1,86 | 0,86 | 1,00 | 0,68 | 1,26 |
| 100 | 0,41 | 3,30 | 0,62 | 1,51 | 0,52 | 0,91 |
| 200 | 0,52 | 1,81 | 0,52 | 1,53 | 0,67 | 1,79 |
| 800 | 0,56 | 5,15 | 0,93 | 3,64 | 0,83 | 3,19 |

Trotz sinkender Intensitäten (vgl. Abbildung 42) lagen die RSD_s bis zu einer Zugabe von 200 mL/min durchschnittlich tiefer im Vergleich zu den RSD_s ohne Zusatzgas. Hier schien sich ein stabilisierender Effekt des Zusatzgasstromes zu bestätigen, wie er geringer ausgeprägt auch bei der reinen Argonentladung vorlag. Die Wirkung dieses Gasstromes auf die Untergrundintensität bei Zufuhr von befeuchtetem Probengas verdeutlicht Abbildung 43.

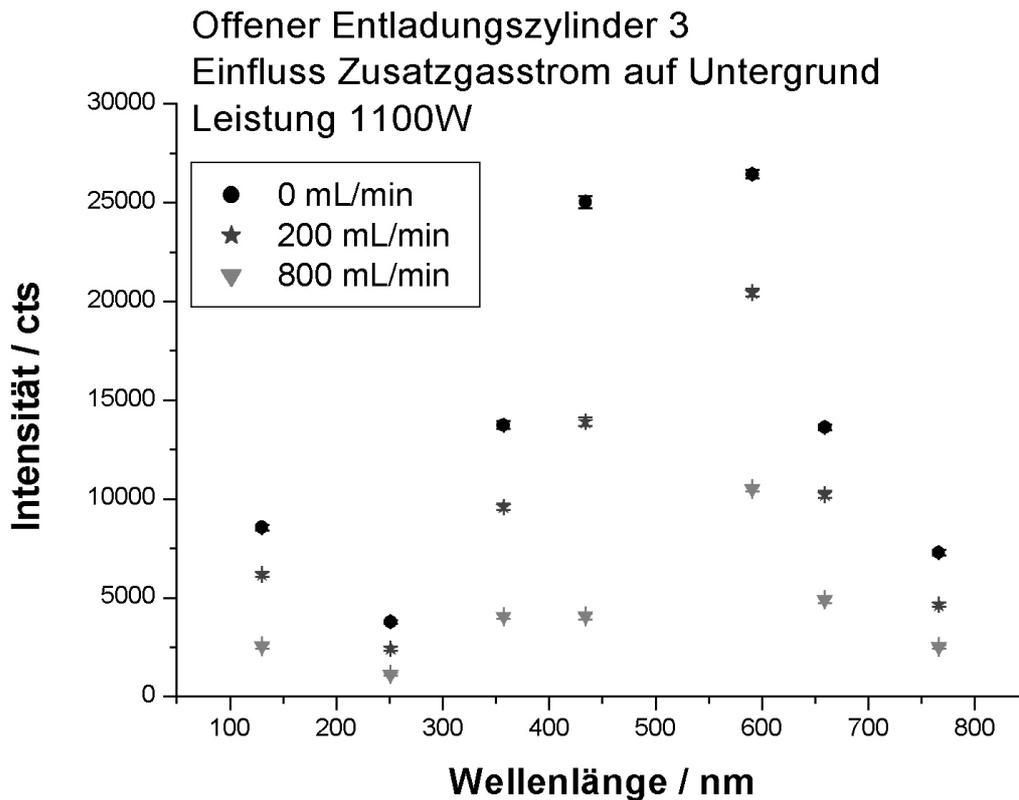


Abbildung 43 : Entwicklung der Untergrundintensität mit Addition verschiedener Mengen Zusatzgas (Leistung 1100W, Probegas: befeuchtetes Argon 800 mL/min)

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Es blieb festzustellen, dass die Addition des Zusatzgasstromes zur Senkung der Intensitäten von Signal und Untergrund und im gewissem Maße zur deren Stabilisierung beitrug. Der Einfluss war stark abhängig vom Spektralbereich und betraf im stärkeren Verhältnis den spektralen Untergrund. Dessen Intensität wurde massiv durch die Zuführung von Feuchtigkeit beeinflusst und sie stieg, abhängig vom Spektralbereich, bis zu einem Faktor 10. Spätere Vergleichsmessungen mit dem CIROS und einer FASSEL-Torch zeigten einen ähnlichen Verlauf der Untergrundintensität bei Eintrag von Aerosol (siehe Kap. 4.4).

Die RSDs der Argonemissionen zeigten keine tendenzielle Abhängigkeit von den gewählten Gasflüssen und beliefen sich auf Werte um die 1 % und wiesen somit eine notwendige Stabilität aus. Das Maximum der Intensität detektierter Argonlinien war zu kleineren Gasflüssen (> 200 mL/min) verschoben und deren vorgenommene Erhöhung auf insgesamt 1600 mL/min führte zu keinem weiterem

Intensitätsmaximum. Nachfolgend schien somit eine Optimierung für die Anregung von Analyten bei kleineren Flüssen sinnvoll.

4.3.2 Kopplung mit dem MUSN

Da ein Betriebsoptimum bei Probengasflüssen unterhalb von 200 mL/min vorzuliegen schien, erfolgte zunächst eine Kopplung des offenen Zylinders 3 mit dem MUSN. Hierzu wurde der Gasauslass des MUSN über einen Teflonschlauch (Durchmesser 4 mm) mit der Aluminiumoxidkapillare des Entladungszylinders verbunden. Nach erfolgreicher Zündung schloss sich die Zerstäubung des M3-Standards (5 mg/L, Probenzuführung 1 mL/min) bei einem Probengasstrom von 150 mL/min an. In Kombination mit 350 mL/min Zusatzgas erfolgte bei einer Leistung von 1200 W zunächst eine Optimierung der Position des Entladungszylinders vor der Optik des CIROS anhand des SBR der Ca(II)-393nm-Emission. Eine weitere Veränderung der Gasströme, Generatorleistung zeigte bei den betrachteten Emissionen keine Verbesserung des SBR.

Tabelle 27 : Intensitäten des offenen Entladungszylinders 3 mit dem MUSN und dem M3-Standard (5 mg/L)

| Emissionslinie nm | Intensität Signal / cts | Intensität Untergrund / cts | SBR |
|----------------------|----------------------------|--------------------------------|-------|
| Al (I) 308,215 | 240000 | 120000 | 1,0 |
| K (I) 766,491 | 530000 | 50000 | 9,6 |
| Li (I) 670,784 | 9200000 | 120000 | 75,7 |
| Mg (I) 285,213 | 1300000 | 90000 | 13,4 |
| Al (II) 167,081 | 410000 | 70000 | 48,6 |
| Ba (II) 455,403 | 3800000 | 80000 | 46,5 |
| Mg (II) 280,270 | 3200000 | 100000 | 31,0 |
| Ca (II) 317,933 | 370000 | 120000 | 2,1 |
| Ca (II) 393,366 | 14000000 | 70000 | 199,0 |
| Cd (II) 226,501 | 2000000 | 44000 | 44,5 |

Die vorgenannten Werte bildeten den Mittelwert aus drei hintereinander aufgenommenen Spektren (Messdauer 2,5 sec). Aus diesen Spektren konnte für die

betrachteten Emissionen eine RSD_s von 2 - 8 % abgeschätzt werden. Eine Verbesserung der Signalstabilität (RSD_s 1,5 – 5 %) erzielten Probengasströme zwischen 100 und 120 mL/min, jedoch begleitet von drastischer Reduktion der Signalintensitäten. Die vorliegenden Messungen dokumentierten die Leistungsfähigkeit des offenen Entladungszylinders 3 im Vergleich zu den bisherigen Modellen, wobei die bekannten Schwächen des MUSN zu beachten waren. Es blieb festzustellen, dass mit dieser Anordnung erstmals alle betrachteten Emissionen, inkl. der Aluminiumemission im VUV-Spektralbereich, in vergleichbarer Intensität der Kopplung MUSN und CIROS vorlagen, wo jedoch der M1 Standard mit einer geringen Elementkonzentration (1 mg/L) Verwendung fand.

Eine weitere Verbesserung der Signalstärke sollte mit einem Aerosoleintrag durch den PI USN-557 erfolgen, da dieser in Kombination mit der FASSEL-Torch des CIROS deutliche höhere Analytintensitäten als der MUSN ermöglichte. So wurde auf eine weitere Charakterisierung des Zylinders mit dem MUSN zugunsten einer Kopplung mit dem alternativen USN verzichtet.

4.3.3 Kopplung mit dem Precision Instrument Ultraschallzerstäuber

Nachdem erste Erkenntnisse über die grundlegenden Eigenschaften der neuen Plasmaquelle für die reine Argonentladung und die Kopplung mit dem MUSN vorlagen, sollte die Kombination des PI USN-557 mit dem offenen Entladungszylinder 3 bei vergleichbaren Betriebsparametern erfolgen. Die Aluminiumoxidkapillare des Plasmacontainers wurde über einen Teflonschlauch an den Aerosolauslass des USN über eine Schliffverbindung gekoppelt. Da eine Variation der Betriebsparameter erfolgen sollte, musste eine definierte Startprozedur gleiche Ausgangsbedingungen bei verschiedenen Messungen mit dem PI USN-557 ermöglichen.

Der Einbau und Ausrichtung des Entladungszylinders folgte dem in Kap. 4.2 dargestellten Schema. Die Zündung des Plasmas gelang mit 1000 mL/min Argon über den Zusatzgaseinlass, gefolgt von einer Leistungseinregelung auf 1100 W. Somit verblieben die Variablen der Gasströme und Position vor der Optik, wobei zu Beginn der Charakterisierung eine Abhängigkeit der Intensität von Signal und Untergrund nur angenommen wurde. Mit Zuschaltung des USN bei einem Probengasstrom von 600 mL/min und Reduzierung des Zusatzgasstromes auf 200 mL/min, sowie der Zerstäubung des Multielementstandards M1 (1 mg/L) begann vor jeder Messreihe

eine Optimierungsroutine, die auf eine Maximierung des SBR der betrachteten Emissionen basierte. Hierfür wurde hauptsächlich die Ca (II)-393,366nm-Emission verwendet, da deren hohe Intensität eine gute Erfassung der Veränderungen ermöglichte. Eine vorhergehende Überprüfung der Messpositionen für die betrachteten Emissionen in der Software des CIROS für Signal und spektralen Untergrund war obligatorisch. Da zu Beginn der Messungen Unklarheit über die Anregungseigenschaften bzgl. der verschiedenen eingebrachten Elemente herrschte, erfolgte auch eine Verifizierung der optimalen Torchposition anhand der Al(II)-167nm- und der Li(I)-670nm-Emission. Hierbei bestätigte sich ein maximaler SBR dieser Emissionen bei gleicher Messposition. Eine Anpassung der Position des Entladungszylinders vor der Optik war jedoch oft nur marginal notwendig. So wies nach dem Einsetzen das Zentrum des Entladungszylinders, nach Augenmaß ausgerichtet, zentral auf die optische Achse des Spektrometers, was sich für fast alle betrachteten Emissionen als die optimale Messposition erwies.

Mit Veränderung der Gasströme schloss sich eine Wartezeit von 5 Minuten zur Stabilisierung der neuen Betriebsbedingungen an, worauf im Anschluss die Messwertaufnahme erfolgte. Die Standardabweichungen der dargestellten Intensitäten resultieren, soweit nicht anders angegeben, aus 10 Messungen mit einer Integrationszeit der CCDs von jeweils drei Sekunden.

4.3.3.1 Einfluss des Probengasstromes

Nach erfolgreicher Startprozedur erfolgte die Abschaltung des Zusatzgasstromes und eine Variation des Probengasstromes bei Aerosoleintrag. Ohne Zusatzgas erlosch die Entladung unterhalb eines Probengasflusses von 250 mL/min. Der Intensitätsverlauf der dargestellten Cadmiumemission war repräsentativ für die vermessenen Emissionen, mit Ausnahme der K (I)-766,491nm-Linie, welche die maximale Intensität bei niedrigeren Flüssen aufwies.

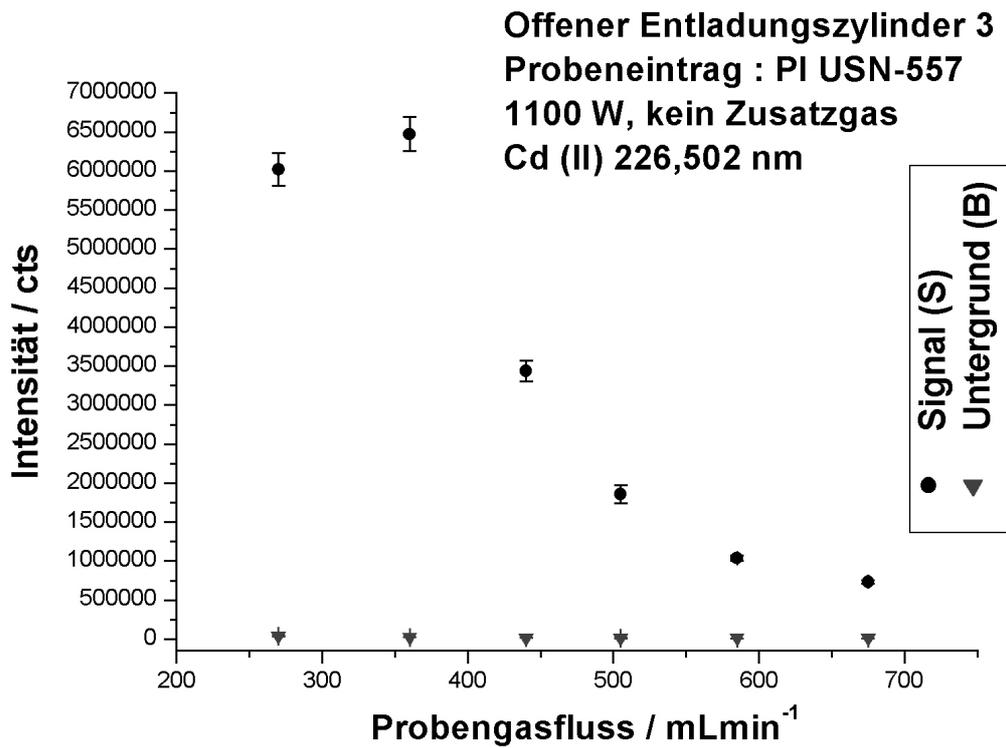


Abbildung 44 : Intensität der Cd (II)-226,502nm-Emission mit Veränderung des Probengasflusses (Standard M1)

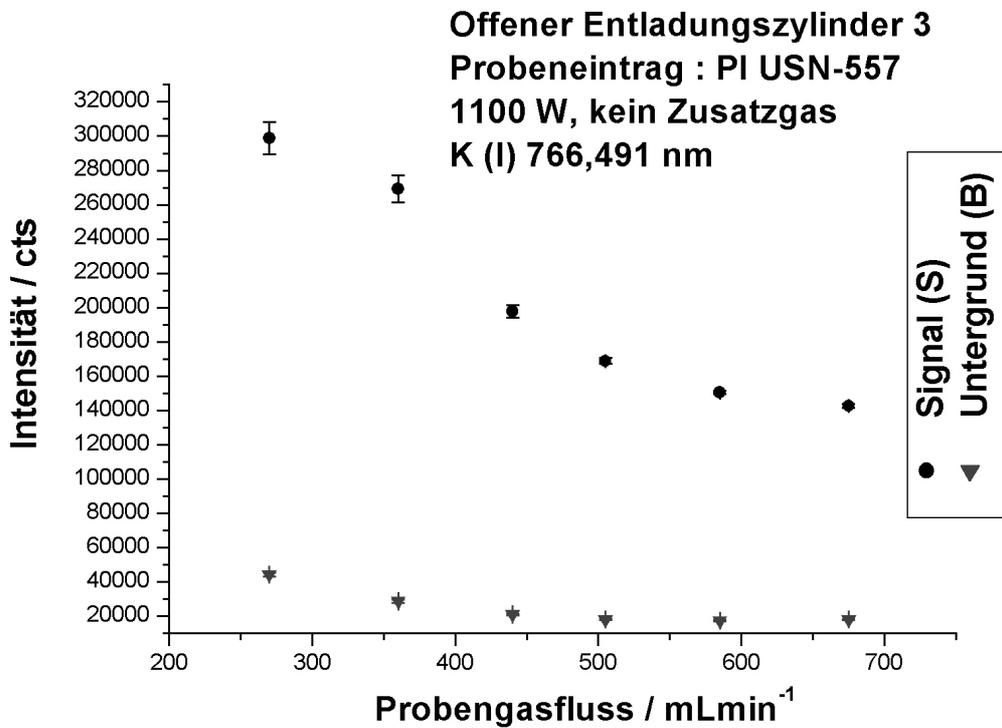


Abbildung 45 : Intensitätsverlauf der K (I)-766,491nm-Emission bei Erhöhung des Probengasstromes (Standard M1)

Die dargestellten Fehlerbereiche in den Abbildungen 44 und 45 resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Erwartungsgemäß zeigte der PI USN-557 auch mit der neuen Plasmaquelle seine Schwächen bei der Signalstabilität. Die RSD_s der betrachteten Emissionen zeigten keine tendenzielle Abhängigkeit vom Gasfluss und betrug zwischen 2 – 5 % bei den elementspezifischen Emissionen und um 1 % für die Ar(I)404,442nm-Emission. Der Intensitätsverlauf der Elementemissionen verdeutlichte die Wechselwirkungen von veränderlicher Transporteffizienz des USN und Anregungseffizienz der neuen Plasmaquelle. Für die Kaliumemissionen war zusätzlich die leichte Ionisierbarkeit dieses Elements zu berücksichtigen. Die maximale Nettointensität dieser Linie lag bei einem Probengastrom von 270 mL/min (vgl. Abbildung 45), während das Maximum der anderen Elementemissionen (siehe Abbildung 44) bei einer Einstellung von 360 mL/min vorlagen. Anregungs- und Transportbedingungen bildeten bei diesen Gasflüssen ein Maximum der analytischen Leistungsfähigkeit. Die Nachweisgrenze als Optimierungskriterium korrelierte bei den betrachteten Emissionen mit der maximalen Signalintensität. Die Tabelle 28 zeigt die nach Gleichung (32) berechneten Nachweisgrenzen der detektierten Linien bei einem Probengasfluss von 360 mL/min. Eine Veränderung des Gasflusses führte zu einer Verschlechterung dieser Kenndaten.

Tabelle 28 : Nachweisgrenzen der Kopplung PI USN-557 und offenen Entladungszylinder 3 (Probengasfluss: 360 mL/min)

| Emissionslinie / nm | Nachweisgrenze / μgL^{-1} |
|---------------------|--------------------------------------|
| Al (I) 308,215 | 46 \pm 1,8 |
| K (I) 766,491 | 12,8 \pm 0,36 |
| Li (I) 670,784 | 1,4 \pm 0,05 |
| Mg (I) 285,213 | 1,0 \pm 0,05 |
| Al (II) 167,081 | 0,4 \pm 0,02 |
| Ba (II) 455,403 | 0,4 \pm 0,02 |
| Mg (II) 280,270 | 0,1 \pm 0,005 |
| Ca (II) 317,933 | 5,8 \pm 0,22 |
| Ca (II) 393,366 | 0,2 \pm 0,01 |
| Cd (II) 226,501 | 0,4 \pm 0,01 |

Die angegebenen Fehler der Nachweisgrenze folgten aus den Schwankungen des Signals und Untergrundes bei 10facher Messung.

Für die K(I)-766,491nm-Emission wurde bei einem Probengasfluss von 270 mL/min trotz der maximalen Nettointensität keine verbesserte Nachweisgrenze bestimmt. Hier zeigte sich der Einfluss des erhöhten RSD_b von 3 % bei reduziertem Probengasfluss. Ein Anwachsen des RSD_b mit Reduzierung des Probengasstromes zeigte der spektrale Untergrund an allen vermessenen Stellen. Dieser belief sich bis zu einer Einstellung von 440 mL/min auf Werte zwischen 1 und 2 %, während er sich auf Werte bis zu 6 % bei einem Fluss von 270 mL/min steigerte. Für den Probengasfluss von 360 mL/min betragen die RSD_b 1- 2 %. Da für die betrachteten Spektralbereiche ein Anstieg der Intensität des Untergrundes bei Verminderung des Probengasstromes vorlag, konnte für den erhöhten RSD_b nicht der elektronische Rauschanteil verantwortlich sein. Das Plasma zeigte bei der trockenen Entladung und einem Probengasfluss von 200 mL/min eine ausreichende Stabilität (vgl. Tabelle 23), so dass die Ursache des zunehmenden RSD mit fallendem Probengasfluss hier mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den USN zurückzuführen war. Analog der Untersuchung bei der trockenen Argonentladung sollte nun eine Quantifizierung des Zusatzgasstromeinflusses erfolgen.

4.3.3.2 Einfluss des Zusatzgasstromes

Nach Beendigung der Startprozedur erfolgte eine Einstellung von 700 mL/min Probengas mit anschließender Optimierung der Messposition. Es schloss sich eine Addition verschiedener Mengen Zusatzgas an und Abbildung 46 zeigt einen repräsentativen Signalverlauf.

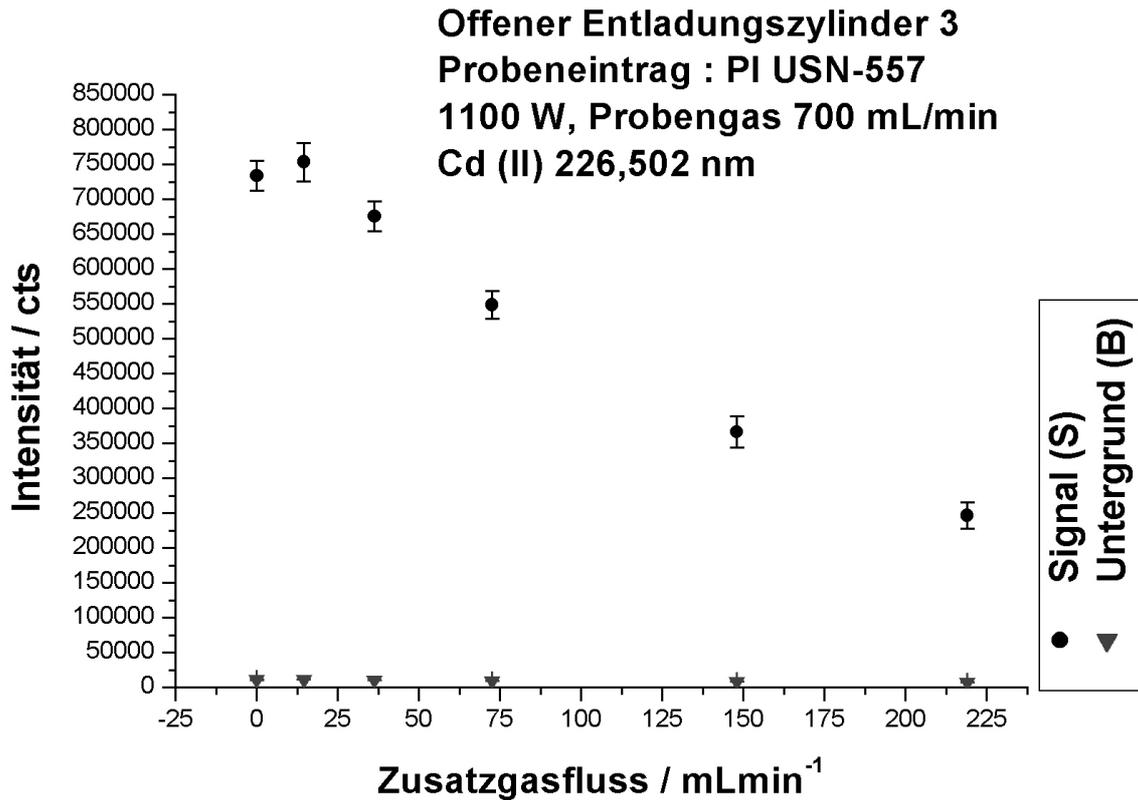


Abbildung 46 : Intensität der Cd(II)-226,502nm-Emission mit steigenden Mengen Zusatzgas

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Im Vergleich zur trockenen Entladung erfolgte hier die Beimischung des Zusatzgases in kleineren Intervallen, um den Effekt auf die Elementemissionen genauer zu untersuchen. Eine Erhöhung der Zusatzgasflüsse über eine Einstellung von 250 mL/min hinaus zeigte keine weiteren Maxima der elementspezifischen Emissionen. Ähnlich der trockenen Entladung wurde eine Intensitätsabnahme der Signalemissionen und des spektralen Untergrundes beobachtet. Eine zusätzliche Stabilisierung und damit verbundene reduzierte RSD_s konnten für diese Gasflüsse aufgrund der schwankenden Probenaufgabe des USN nicht bestätigt werden. Die Intensitätsabnahme der betrachteten Kaliumemission mit steigendem Zusatzgasfluss war, gegensätzlich zu den anderen Emissionen, nur sehr gering. So fiel die Nettointensität von 130000 cts ohne Zusatzgas auf einen Wert von 118000 cts mit 220 mL/min Zusatzgas, während die Nettointensität der Cadmiumlinie um einen Betrag von ca. 500000 cts abnahm. Für die K(I)-766,491nm-Emission verschob sich möglicherweise das Ionisierungsgleichgewicht im Plasma zu Gunsten der

nichtionisierten Spezies. Insgesamt fiel der Nettointensitätsverlust für die Cadmiumlinie am deutlichsten aus. Von Interesse blieb der Einfluss des Zusatzgasstromes auf den RSD_b und damit der Nachweisgrenze von elementspezifischen Emissionen. Zu Untersuchung dieses Einflusses wurde bei einem Zusatzgasfluss von 180 mL/min erneut der Probegasstrom variiert (Abbildung 47).

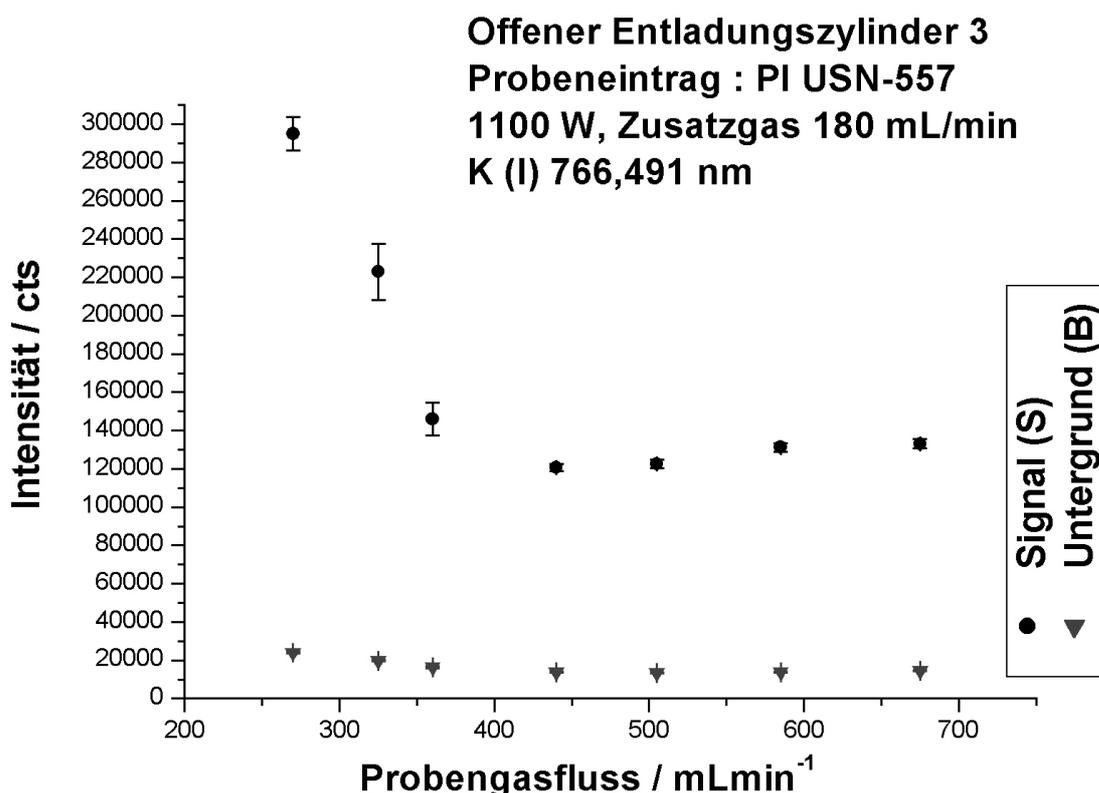


Abbildung 47 : Intensitätsverlauf der K (I)-766,491nm-Emission mit Veränderung des Probegasstromes und Addition von Zusatzgas

Die dargestellten Fehlerbereiche resultieren aus den betreffenden Standardabweichungen bei 10 Messungen.

Bei allen Elementemission lag unabhängig vom Probengasfluss durch die Addition des Zusatzgases eine Reduzierung der Intensitäten von Signal und Untergrund vor. Bei einem Probengasfluss von 440 mL/min betrug die Intensität der K (I)-766,491nm-Linie ca. 190000 cts ohne Zusatzgas und 120000 cts mit 180 mL/min Zusatzgas, gleichzeitig verminderte sich die Intensität des benachbarten spektralen Untergrundes von 21000 cts auf 14000 cts. Das SBR veränderte sich hierbei nur gering von 8,0 auf 7,6. Bezüglich der RSD_s konnte für Probengasflüsse bis einschließlich 360 mL/min eine Verschlechterung mit Addition von 180 mL/min

Zusatzgas bestätigt werden. Ohne dessen Zugabe beliefen sich diese bei genannten Probengasflüssen auf 2- 5 %, mit 200 mL/min Zusatzgas auf 4 - 9 %. Mit einer Erhöhung des Probengasstromes zeigte sich jedoch eine tendenziell verbesserte Signalstabilität mit RSD_s von 1 – 5 %. Unabhängig von den Probengasflüssen reduzierte sich mit Addition des Zusatzgases die RSD_b um ca. 0,1 – 1 %. Das Zusammenspiel der einzelnen Effekte verdeutlichte die Berechnung der Nachweisgrenzen nach Gleichung (32). Tabelle 29 zeigt einen Vergleich der berechneten Nachweisgrenzen für eine Probengasfluss von 360 mL/min.

Tabelle 29 : Vergleich der Nachweisgrenzen mit und ohne Addition von Zusatzgas (180 mL/min) bei einem Probengasfluss von 360 mL/min

| Emissionslinie / nm | Nachweisgrenze / μgL^{-1} - Zusatzgas | Fehler / % | Nachweisgrenze / μgL^{-1} + Zusatzgas | Fehler / % |
|---------------------|--|------------|--|------------|
| Al (I) 308,215 | 46,2 | 3,8 | 33,0 | 4,2 |
| K (I) 766,491 | 12,8 | 2,8 | 10,0 | 5,7 |
| Li (I) 670,784 | 1,4 | 3,5 | 0,4 | 8,0 |
| Mg (I) 285,213 | 1,0 | 4,5 | 0,8 | 6,0 |
| Al (II) 167,081 | 0,4 | 4,6 | 0,5 | 9,0 |
| Ba (II) 455,403 | 0,4 | 3,4 | 0,3 | 6,0 |
| Mg (II) 280,270 | 0,1 | 4,8 | 0,06 | 8,0 |
| Ca (II) 317,933 | 5,8 | 3,8 | 4,1 | 9,0 |
| Ca (II) 393,366 | 0,2 | 5,0 | 0,3 | 6,0 |
| Cd (II) 226,501 | 0,4 | 2,2 | 0,6 | 9,0 |

Die angegebenen Fehler der Nachweisgrenze resultieren aus Schwankungen des Signals und Untergrundes bei 10facher Messung.

Negativ wirkten sich hier die erhöhten Signalschwankungen bei dem Zusammenspiel von Zusatzgas und dem verwendeten Probengasstrom aus. Dennoch verdeutlicht die Tabelle 29 die interessanten Auswirkungen des Zusatzgasstromes auf die Zielgröße der Nachweisgrenze. Die verminderte Intensität wurde hier von einer Verminderung des RSD_b begleitet und führte so zu ähnlichen Nachweisgrenzen. Neben den analytischen Kenndaten zeigte der Zusatzgastrom einen deutlichen Einfluss auf die Intensität von Siliziumemissionen. So betrug die Nettointensität der Si (I)-251,612nm-Emission bei trockener Argonentladung und einem Probengasfluss

von 400 mL/min nur 1200 cts. Durch Addition von Feuchtigkeit stieg dieser Wert bei dem gleichen Probengasfluss auf 85000 cts. Mit der Addition von Zusatzgas reduzierte sich diese deutlich (vgl. Kap 4.3.1.2). Unter der Verwendung des PI USN-557 und einem Probengasfluss von 360 mL/min reduzierte sich die Nettointensität der Si (I)-251,612 nm-Emission von 25000 cts auf 9000 cts durch die Addition von 180 mL/min Zusatzgas.

Unter Nutzung der bisherigen Erkenntnisse, schloss sich eine Optimierung der verwendeten Gasströme an, um die analytische Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Nachweisgrenze weiter zu verbessern.

4.3.3.3 Optimierung der Gasströme

Mit den erlangten Grundkenntnissen über die Wechselwirkungen der Gasströme bezüglich der Nachweisgrenze, sollte eine abschließende Optimierungsreihe stattfinden. Hierzu erfolgte der Einbau und die Ausrichtung des Entladungszylinders nach dem bekannten Schema. Mit einem Probengasfluss von 400 mL/min, der einen sowohl ausreichenden als auch verhältnismäßig stabilen Aerosoltransport gewährleisten sollte, wurde der Zusatzgasstrom geringfügig verändert und die optimale Messposition ständig anhand der bekannten Emissionen (vgl. Kap. 4.3.3) überprüft.

Am Ende fand sich für die verwendete Kopplung des offenen Entladungszylinders 3 mit dem PI USN-557 ein Betriebsoptimum bezüglich der Nachweisgrenze bei Einstellungen von 1100 W Generatorleistung, 400 mL/min Probengas und 180 mL/min Zusatzgas. Die verbesserten Nachweisgrenzen im Vergleich zur Tabelle 29 wurden durch eine Optimierung der Messposition exklusiv für diese Gasflüsse und einen verbesserten Probeneintrag bei leicht erhöhtem Probengasfluss erzielt. Ebenfalls bildeten die RSD_b ein Betriebsoptimum. Die Messposition vor dem Lichteinlass des Spektrometers war einheitlich für alle elementspezifischen Emissionen mit Ausnahme der K(I)766,491nm-Linie, deren Detektion 1,5 mm horizontal versetzt erfolgte. Weiterhin fanden keine Veränderungen bei der Detektion oder der Probenaufgabe (Multielementstandard M1) statt. Die in Tabelle 30 dargestellten Nachweisgrenzen wurden nach der bekannten Gleichung (32) kalkuliert.

Tabelle 30 : Nachweisgrenzen unter optimierten Bedingungen

| Emissionslinie / nm | Nachweisgrenze / μgL^{-1} | Nachweisgrenze ¹⁴¹ / μgL^{-1} |
|---------------------|--------------------------------------|--|
| Al (I) 308,215 | $2,85 \pm 0,06$ | 10,0 |
| K (I) 766,491 | $0,53 \pm 0,01$ | 2,2 |
| Li (I) 670,784 | $0,03 \pm 0,001$ | 0,11 |
| Mg (I) 285,213 | $0,18 \pm 0,003$ | -, - |
| Al (II) 167,081 | $0,13 \pm 0,008$ | 0,15 |
| Ba (II) 455,403 | $0,03 \pm 0,001$ | 0,1 |
| Mg (II) 280,270 | $0,04 \pm 0,001$ | 0,03 |
| Ca (II) 317,933 | $1,13 \pm 0,03$ | 0,35 |
| Ca (II) 393,366 | $0,07 \pm 0,002$ | 0,07 |
| Cd (II) 226,501 | $0,07 \pm 0,003$ | 0,19 |

Die angegebenen Fehler der Nachweisgrenze resultieren aus Schwankungen des Signals und Untergrundes bei 10facher Messung.

Unter den gewählten Betriebsbedingungen verbesserte sich die Signalstabilität im Vergleich zu den vorherigen Messungen mit 360 mL/min Probengasfluss unter Addition von Zusatzgas (vgl. Tabelle 29) auf RSD_s von 1 – 5%. Sie waren jedoch weiterhin nicht akzeptabel für eine analytisch genutzte Plasmaquelle, deren RSD über mehrere Minuten unter 1 % liegen muss¹⁴². Durch die vorherigen Messungen konnte jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit der PI USN-557 als Quelle der Schwankungen angenommen werden, da dieser auch mit einer FASSEL-Torch inakzeptable Signalschwankungen aufzeigte (vgl. Apparativer Teil).

Diese Schwankungen limitierten die Aussagekraft der Nachweisgrenzen der neuen Plasmaquelle, welche im Rahmen des Fehlerbereiches vergleichbar mit den veröffentlichten Werten waren¹⁴¹. Nachfolgend sollte zunächst über einen gasförmigen Probeneintrag die grundsätzliche Fähigkeit des neuen Plasmas zu Generierung stabiler elementspezifischer Emissionen geklärt werden. Im Anschluss daran erfolgte eine Quantifizierung weiterer Einflussgrößen unter den nunmehr optimierten Gasflüssen.

4.3.3.4 Überprüfung der Signalstabilität

Aus vorangegangenen Versuchen waren einerseits die Instabilität des PI USN-557 (vgl. Apparativer Teil) und andererseits die geringen RSD des offenen Entladungszylinders 3 sowohl für die reine Argonentladung, als auch bei der Addition von Feuchtigkeit bekannt (vgl. Kap. 4.3.1). Bei Optimierung der Gasflüsse für die Kopplung des USN mit dem offenen Entladungszylinder 3, wies dieses analytische Messsystem zwar gute Nachweisgrenzen, aber auch erhöhte Signalschwankungen auf. Um zu klären inwieweit die Plasmaquelle die Ursache für die Signalschwankungen war, schloss sich eine Kopplung mit dem bekannten Probenaufgabesystem für gasförmige Analyten an (vgl. Abbildung 19). Als Vorlage fand nun, anstelle des Quecksilbers, Ferrocen Verwendung. Der Probengasstrom von 400 mL/min wurde über die Vorlage und anschließend in die Aluminiumoxidkapillare des Entladungszylinders geleitet. Die Intensität des Zusatzgasstromes betrug, analog den Optimierungsreihen, 180 mL/min. Einbau und Zündung erfolgte bei diesem Versuchsaufbau nach der bekannten Prozedur. Die Optimierung der Messposition fand nun anhand der Nettointensität der Fe(I)259,940nm-Emission statt. Nach 30 Minuten Stabilisierung des gasförmigen Probeneintrages erfolgte eine kontinuierliche Messung dieser und der Ar(I)404,442nm-Emission bei einer Leistung von 1100 W für die Dauer von 20 Minuten. Die Integrationszeit der CCDs belief sich auch hier auf 3 Sekunden. Mit Ablauf dieser Messperiode betrug die RSD_s für die Eisenemission 1,1 % und für die Argonlinie 0,8 %. Die RSD_b waren bei dieser Messung mit Werten von 15,0 % bei 259 nm und 9,1 % bei 404 nm für die gesamte Messdauer relativ hoch. Dies lag vermutlich an einem erhöhten Anteil des elektronischen Rauschens, da vergleichbar der reinen Argonentladung (vgl. Kap. 4.3.3.1, Tabelle 23) nur geringe Intensitäten vorlagen. Bei 259 nm betrug der Mittelwert für die Untergrundintensität 500 cts und bei 404 nm 1000 cts.

Die RSD_s zeigten für einen gasförmigen Probeneintrag und der vorliegenden Messdauer eine sehr gute Stabilität und bestätigten somit die Vermutung, dass der PI USN-557 mitverantwortlich für die Schwankungen der elementspezifischen Emissionen war.

4.3.3.5 Emissionsprofile

Die vorhergehenden Versuchsreihen ließen eine Abhängigkeit der Intensität von elementspezifischen Emissionen von der Messposition vermuten. Um diese näher zu quantifizieren folgte eine Untersuchung dieses vermuteten Zusammenhangs. Hierzu diente die Kopplung des offenen Entladungszylinders 3 mit dem PI USN-557, um alle bisher betrachteten Linien des Multielementstandards M1 auf ihre Eigenschaften bezüglich der Messposition zu überprüfen. Nach dem Einbau des offenen Entladungszylinders 3 in die Spule des CIROS wurde nach Augenmaß die optische Achse des Spektrometers auf das Zentrum der Plasmakammer ausgerichtet. Da das CIROS nur eine horizontale und vertikale Verschiebung von ca. 10 mm erlaubte, erfolgte eine Modifikation des fahrbaren Schlittens, welche die Spule und den Entladungszylinder trug, insoweit, dass eine maximale Auslenkung in eine Richtung möglich war. Diese Vorgehensweise sollte eine Detektion der Emissionen auch näher am Rand des Containers ermöglichen. Die Messwertaufnahme erfolgte bei diesen Messungen mit einer Integrationszeit von drei Sekunden und abweichend von den bisherigen Untersuchungen, mit 5 Wiederholungen je relativer Verschiebung, anstelle von 10 Wiederholungen. Hiermit sollte eine schnellere Erfassung der Daten gewährleistet werden. Nach Zündung des Plasmas schloss sich zunächst die Zerstäubung des Multielementstandards M1 mit einem Probengasfluss von 360 mL/min, bei einer Leistung von 1100 W unter Ausschluss von Zusatzgas an.

Abbildung 48 zeigt den Intensitätsverlauf der Cd (II)-226,502nm-Emission mit Verschiebung der horizontalen Position des Entladungszylinders vor der optischen Achse des Spektrometers.

Der horizontale Wert von 0 mm entsprach hierbei der Position, bei der nach Augenmaß ausgerichtet, die optische Achse des Spektrometers auf das Zentrum des Entladungszylinders zeigte. Bei negativem Vorzeichen erfolgte eine Verschiebung des Entladungszylinders vor der optischen Achse nach rechts, bei positivem Vorzeichen nach links. Bei einer Einstellung von – 2 mm befand sich zwischen dem optischem Weg und der Entladung der Gasauslass des Entladungszylinders. Im weiteren Verlauf der Verschiebung absorbierte das Quarz der Containerwand. Der in Abbildung 48 dargestellte Intensitätsverlauf war charakteristisch für alle betrachteten Emissionslinien mit Ausnahme der K(I)-706,491nm-Emission, bei der eine deutlich andere Verteilung unter den gleichen Bedingungen vorlag (Abbildung 49).

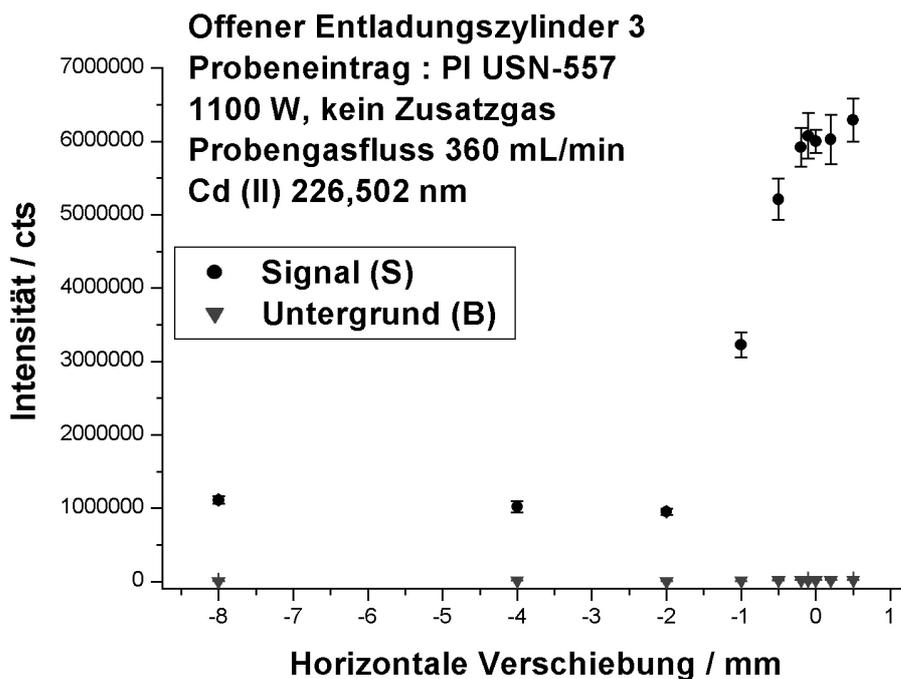


Abbildung 48 : Intensität der Cd (II)-226,502nm-Emission mit Änderung der horizontalen Position vor der optischen Achse des Spektrometers

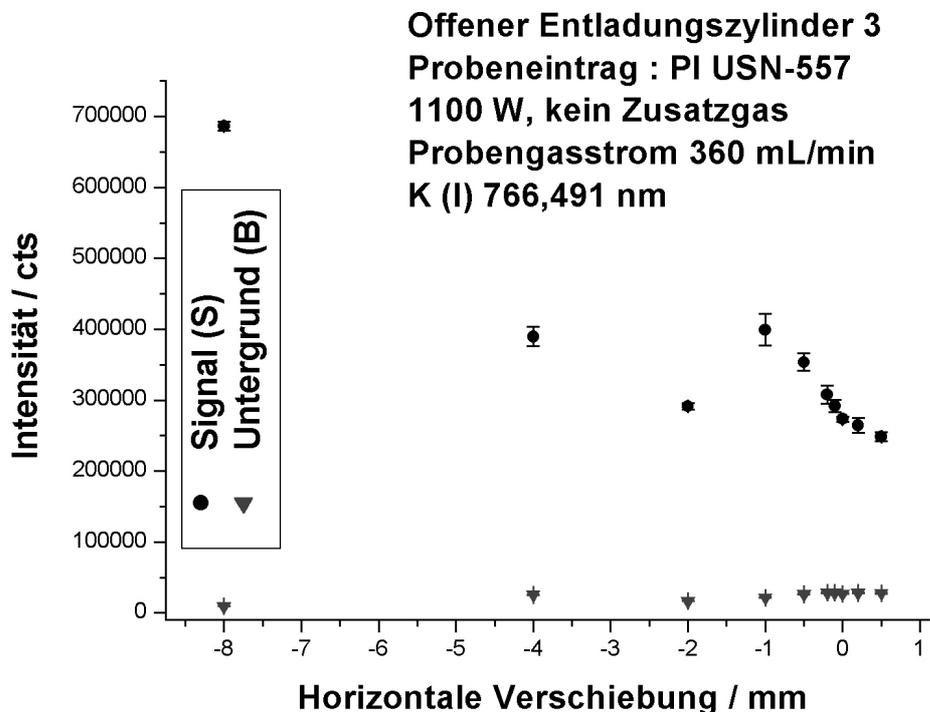


Abbildung 49 : Intensität der K(I)-706,491nm-Emission mit Änderung der horizontalen Position vor der optischen Achse des Spektrometers

Die dargestellten Fehler in den Abbildungen resultieren aus den Standardabweichungen bei 10facher Messung.

Es wurde zunächst ein Probegasfluss von 360 mL/min gewählt, um vergleichbare Bedingungen zu den Messungen bei Veränderungen des Probegasflusses zu erhalten (Kap. 4.3.3.1) und evtl. Messpositionen mit verbesserter Signalstabilität zu finden. Die dargestellten Intensitätsverläufe waren jedoch mit reduzierten Intensitäten auch unter Addition von Zusatzgas ähnlich.

Gemeinsam war allen betrachteten elementspezifischen Emissionen die Abnahme der Untergrundintensität mit Zunahme der horizontalen Verschiebung hin zur Plasmagrenze. Im Zentrum der Entladung verhielt sich unter diesen Bedingungen die neue Anregungseinheit somit anders als das bekannte ICP, bei dem an optimierter Messposition die Signalintensität das Maximum und die Intensität des Untergrundes ein Minimum ausbildeten (vgl. Abbildung 28). Da ab einer Einstellung von -2 mm rel. horizontale Position zusätzlich die Schwächung durch das Quarzglas zu berücksichtigen war, konnte nur die kontinuierliche Intensitätsabnahme des spektralen Untergrundes zwischen der Einstellung von 0 mm und -1 mm verglichen werden. Für die Kaliumemission reduzierte sich dieser Wert von 27000 cts auf 21000 cts und für die Cadmiumlinie von 21000 cts auf 8000 cts. Mit der Einstellung von -2 mm rel. horizontaler Position konnten ebenfalls keine Emissionen im VUV-Bereich (z.B. Al (II) 167,081 nm) mehr detektiert werden, da das Quarz des Entladungszylinders die Emissionen in diesem Spektralbereich absorbierte. Für die elementspezifischen Emissionen, mit Ausnahme der Kaliumlinie, wurde bis zu dieser Messposition eine starke Abnahme der Nettosignalintensität beobachtet. Mit einer weiteren Verschiebung zum Rand konnte ebenfalls, mit Ausnahme der Kaliumlinie, kein Ansteigen der Nettointensität beobachtet werden.

Somit befand sich für fast alle detektierte Linien der Punkt optimaler Nachweisstärke und niedrigster Nachweisgrenzen eher im Zentrum des verwendeten Entladungszylinders und nicht zum Rand verschoben. Leider erlaubte der apparative Aufbau hierbei keine vollständige Aufnahme eines Emissionsprofils über die gesamte Breite des Entladungszylinders von 24 mm. Die gute Korrelation von Nachweisgrenze und Signalintensität verdeutlicht die Abbildung 50.

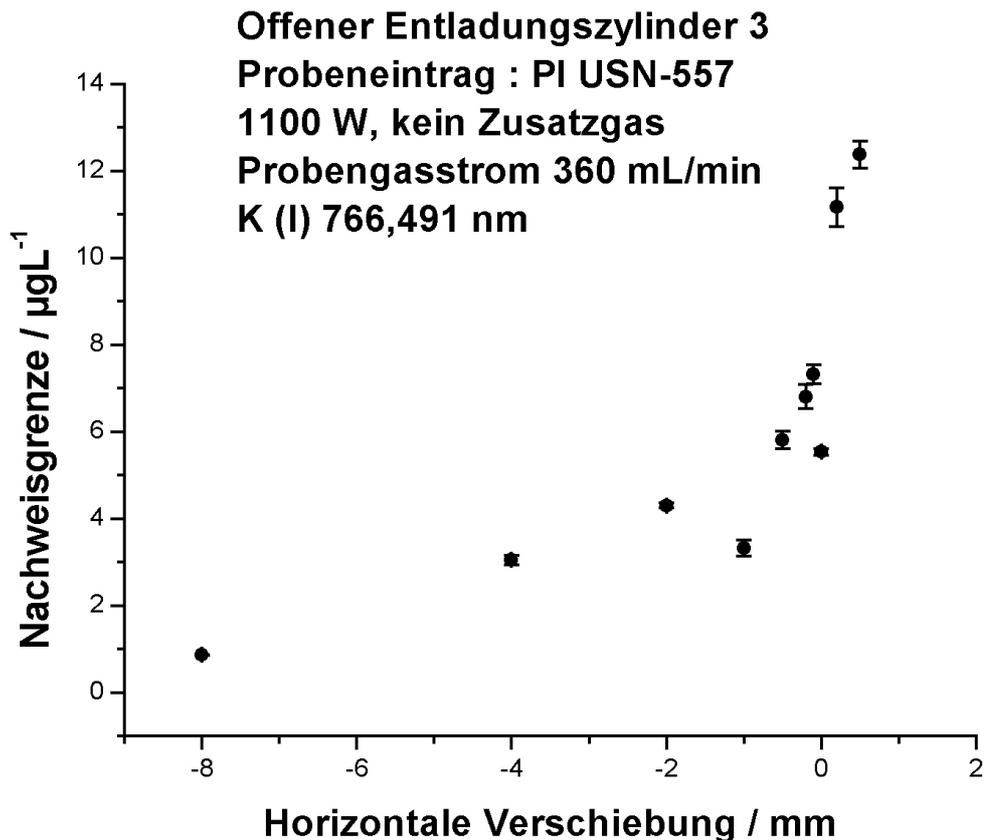


Abbildung 50 : Nachweisgrenze der K (I)-706,491nm-Emission mit Änderung der horizontalen Position vor der optischen Achse des Spektrometers

Die dargestellten Fehler der Nachweisgrenze resultieren aus den Standardabweichungen von Signal und Untergrund bei 5facher Messung.

Wie bei allen detektierten elementspezifischen Emissionen befand sich am Punkt der höchsten Nettointensität auch die niedrigste Nachweisgrenze. So konnte nur für die Kaliumemission bei der verwendeten Gerätekopplung und Probengasstrom die kalkulierte Nachweisgrenze von 12 $\mu\text{g/L}$ (vgl. Tabelle 29) auf 0,9 $\mu\text{g/L}$ durch eine horizontale Verschiebung zum Rand hin verbessert werden. Die Besonderheiten der Kaliumlinie waren durch das vorliegende Ionisationsgleichgewicht dieser Spezies im Plasma erklären.

Da der die Spule bewegende Schlitten des CIROS über keine größere Auslenkung verfügte, konnte kein vollständiger Schnitt der Emission über die gesamte Breite des Entladungszylinders (Durchmesser 24 mm) aufgenommen werden. Für eine Untersuchung des Einflusses des Zusatzgasstromes wurde nun vorwiegend das

Zentrum des offenen Entladungszylinders gewählt, da sich dort bei allen Messungen mit Zusatzgas die intensivsten elementspezifischen Emissionen zeigten.

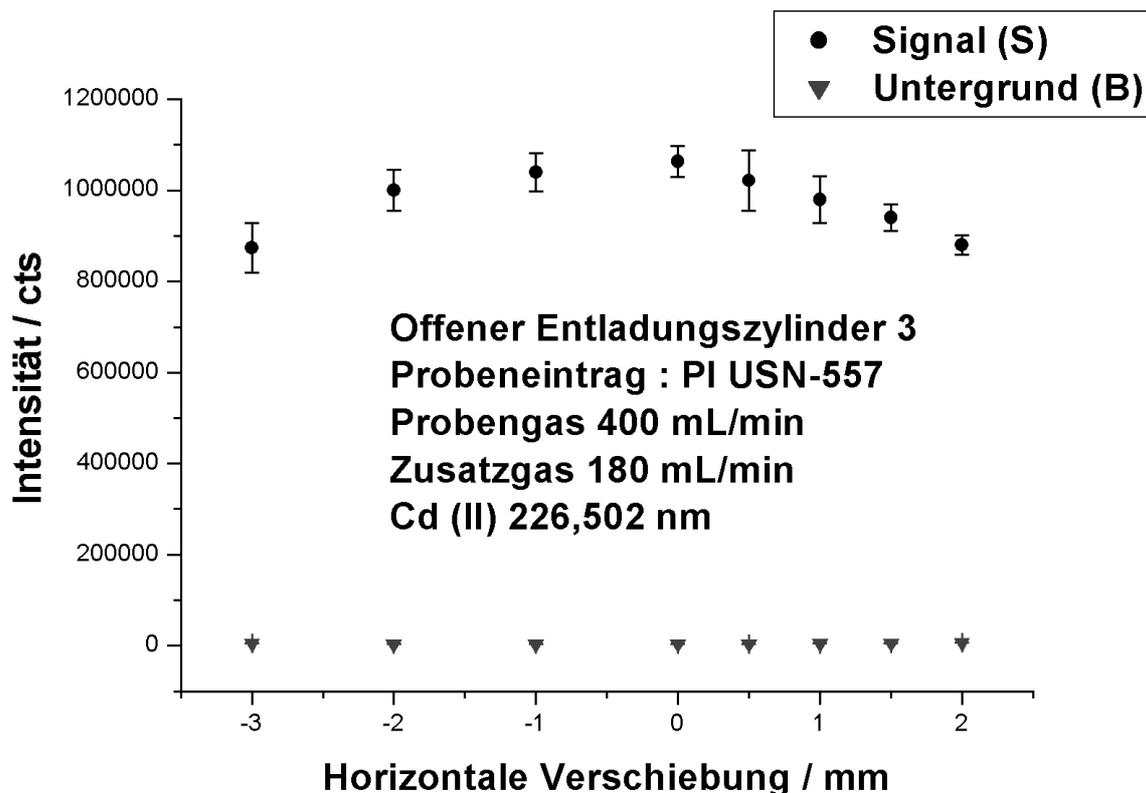


Abbildung 51 : Intensität der Cd (II)-226,502nm-Emission mit Änderung der horizontalen Position vor der optischen Achse des Spektrometers mit Addition von Zusatzgas

Die dargestellten Fehlerbalken resultieren aus den Standardabweichungen von Signal und Untergrund bei 5facher Messung.

Auch hier bildete die Einstellung von 0 mm das nach Augenmaß ausgerichtete Zentrum des Entladungszylinders auf der optischen Achse des Spektrometers, wo auch die höchsten Intensitäten der Elementemission detektiert wurden. Sowohl bei der Verschiebung nach rechts (negatives Vorzeichen), als auch bei der Verschiebung nach links (positives Vorzeichen) wurde eine Verminderung der Nettointensität, des SBR und eine Verschlechterung der Nachweisgrenze beobachtet. Ein fundamentaler Unterschied zu den Messungen ohne Zusatzgas lag jedoch im Verhalten des spektralen Untergrundes vor. Seine Intensität bildete bei der optimalen Messposition ebenso ein Minimum wie der Untergrund einer FASSEL-Torch (vgl. Abbildung 28) und stieg kontinuierlich zu den Rändern hin an. Dessen Intensität betrug mit der neuen Plasmaquelle an der zentralen Messposition 3300 cts und an den gemessenen Rändern ca. 6000 cts. Eine leichte Verschiebung der optimalen

Messposition entlang der horizontalen Achse wurde, wie auch bei den Messungen ohne Zusatzgas, für die Kaliumemission gefunden. Diese Verschiebung fiel jedoch hierbei deutlich geringer aus (vgl. Abbildung 52).

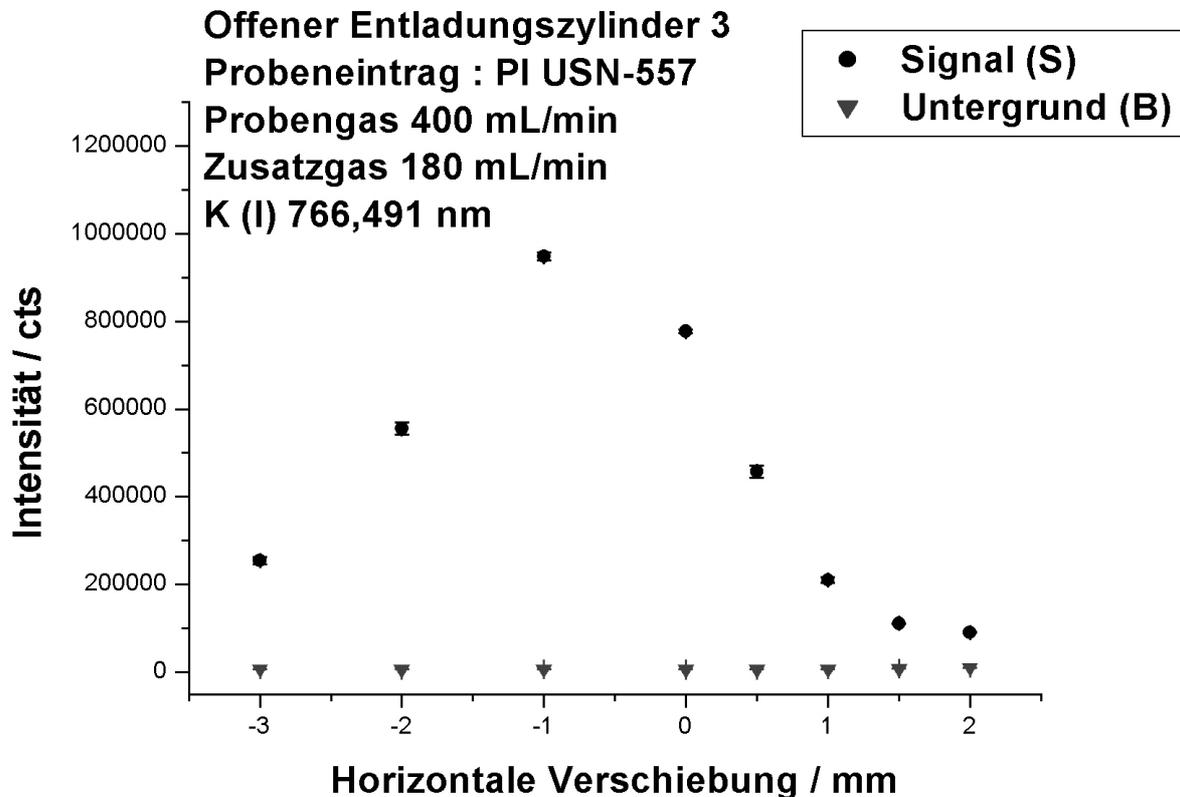


Abbildung 52 : Intensität der K (I)-766,491nm-Emission mit Änderung der horizontalen Position vor der optischen Achse des Spektrometers mit Addition von Zusatzgas

Die dargestellten Fehlerbalken resultieren aus den Standardabweichungen von Signal und Untergrund bei 5facher Messung.

Die optimale Messposition für die Kaliumlinie befand sich, im Vergleich zu den anderen Elementemissionen, um einen Millimeter horizontal verschoben, bei einer Einstellung von – 1mm. An diesem Punkt lag neben der höchsten Nettointensität und des größten SBR, auch die niedrigste Nachweisgrenze vor. Das lokale Minimum der Untergrundintensität befand sich auch hier bei der Einstellung von 0 mm (6300 cts) und stieg zu den betrachteten Rändern hin auf 10000 cts kontinuierlich an.

Nach einer horizontalen Verschiebung schloss sich eine Veränderung der vertikalen Position an. Nachfolgend werden exklusiv die Emissionsprofile mit Zusatzgas dargestellt, da diese mit Ausnahme des Verhaltens des spektralen Untergrundes ähnliche Intensitätsverläufe auch ohne dessen Addition zeigten. Es wurde bei einer

vertikalen Verschiebung eine verstärkte Abhängigkeit des Intensitätsprofils von der Anregungsenergie des Elements vorgefunden. So zeigten die Atomlinien mit niedriger Anregungsenergie ein intensives Profil (vgl. Abbildung 53, Abbildung 54) auf, während dies für die gemessenen Elementemissionen mit höherer Anregungsenergie nicht zutraf. Hier lagen im Rahmen des Fehlerbereichs nahezu konstante Intensitäten vor (vgl. Abbildung 55).

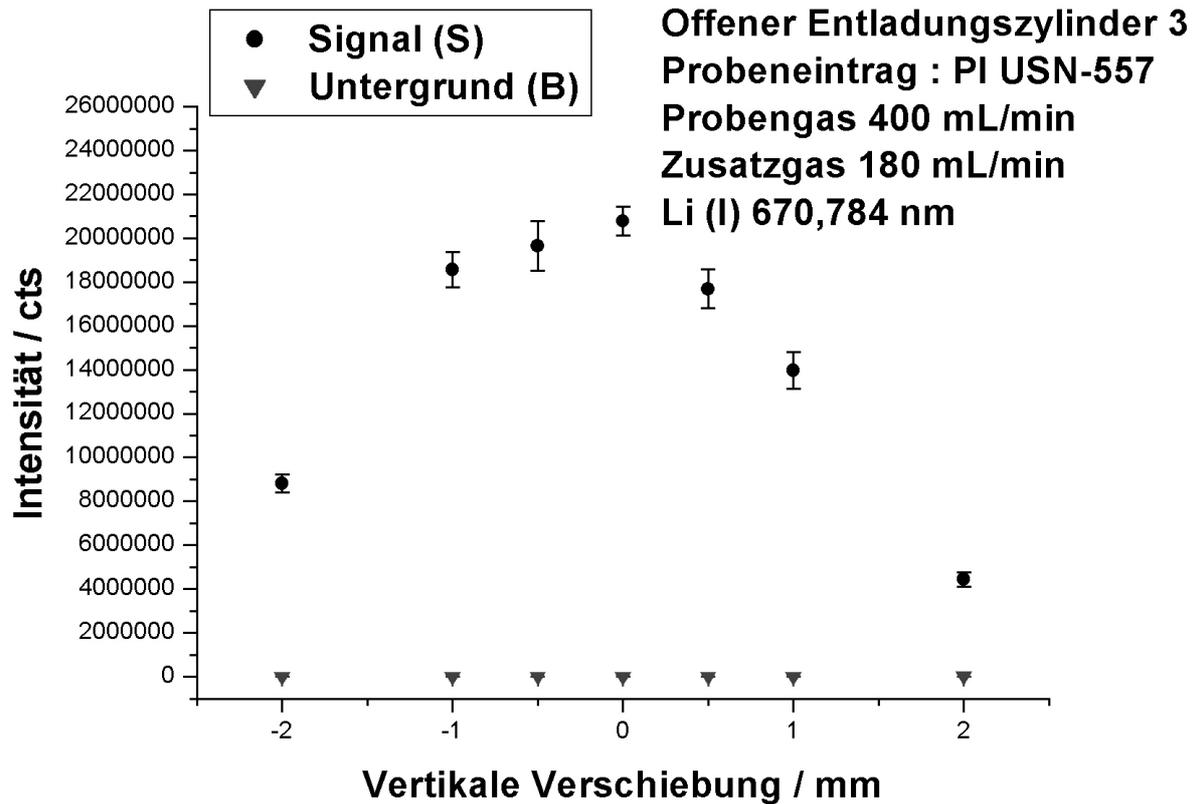


Abbildung 53 : Intensität der Li (I)-670,784nm-Emission mit Änderung der vertikalen Position vor der optischen Achse des Spektrometers

Die dargestellten Fehlerbalken in den Abbildungen 53 bis 55 resultieren aus den Standardabweichungen von Signal und Untergrund bei 5facher Messung.

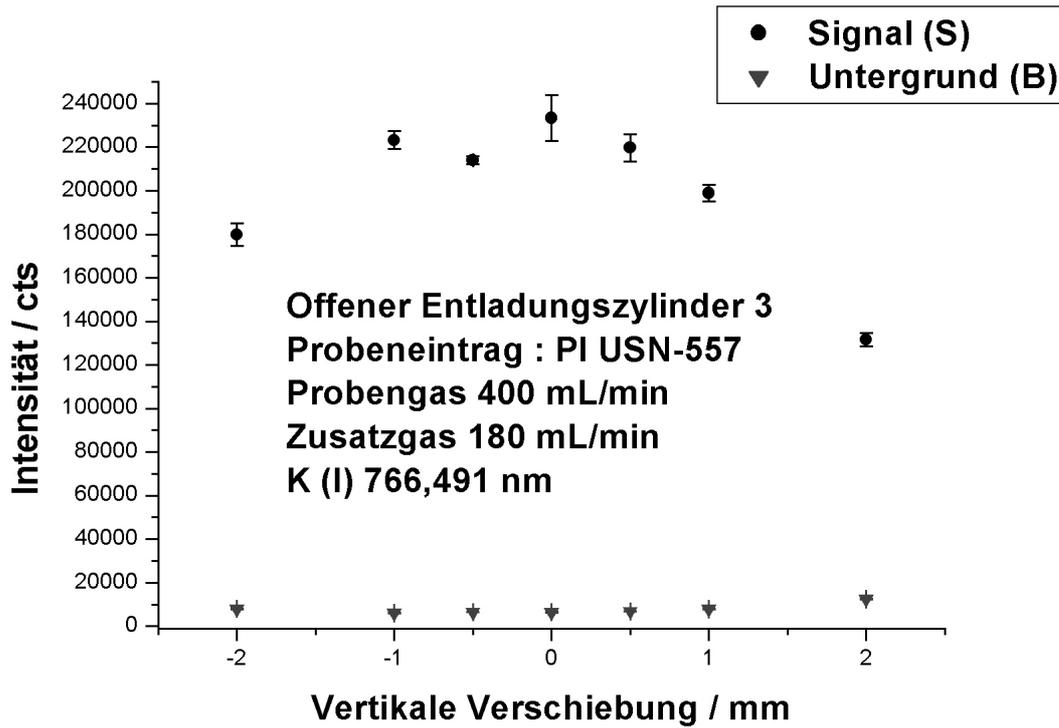


Abbildung 54 : Intensität der K (I)-766,491nm-Emission mit Änderung der vertikalen Position vor der optischen Achse des Spektrometers

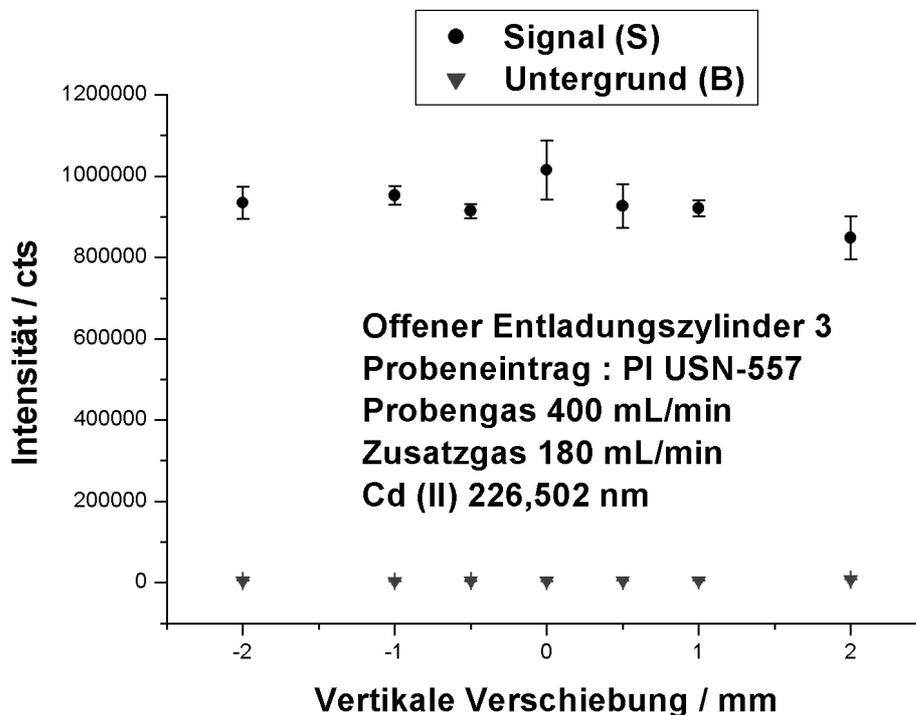


Abbildung 55 : Intensität der Cd(II)-226,502nm-Emission mit Änderung der vertikalen Position vor der optischen Achse des Spektrometers

Ähnlich den horizontalen Profilen wurde ein Anstieg der Untergrundintensität abseits der optimalen Messposition vorgefunden. Dieser belief sich, abhängig vom Spektralbereich, auf 4000 cts bis 6000 cts bei einer vertikalen Verschiebung von ± 2 mm. Abweichend von den Beobachtungen bei einem horizontalen Schnitt durch das Plasma, fand keine Verschiebung der optimalen Messposition für die Kaliumlinie statt. Bei einer vertikalen Variation zeigten alle betrachteten elementspezifischen Emissionen ihre maximale Intensität im Zentrum des Entladungszylinders. An dieser Position lag ebenfalls die niedrigste Nachweisgrenze und das höchste SBR vor. Bezüglich der Signalstabilität, konnte keine generelle Abhängigkeit von der Messposition vorgefunden werden. Die Schwankungen der Probenaufgabe erlaubten diesbezüglich leider keine genaueren Aussagen.

Neben einer Anpassung der horizontalen und vertikalen Messposition, erlaubte die Konstruktion des CIROS auch eine Veränderung des Abstandes vom Gasauslass des Entladungszylinders zu dem OPI des CIROS. Unter optimierten Bedingungen betrug dieser Abstand 3 – 5 mm. Eine weitere Erhöhung dieses Abstandes war gerätetechnisch auf weitere 5 mm begrenzt und zeigte innerhalb dieser Werte nur wenige charakteristische Eigenschaften.

Eine weitere Verminderung des Abstandes vom OPI des CIROS zum Gasauslass des offenen Entladungszylinders 3 führte durch den Gasstrom der Optik zu einem verstärkten, von außen sichtbaren Flackern des Plasmas mit RSD_s für Argonlinien auf über 10 % (10 Mehrfachmessungen je 3 sec). Eine Erhöhung dieses Abstandes zeigte innerhalb des Arbeitsbereiches kaum Auswirkungen auf die Emissionslinien jenseits des VUV-Spektralbereiches. Bei den vermessenen elementspezifischen Emissionen variierte das SBR, die Intensitäten, sowie die Nachweisgrenze nur wenig und erlaubte keine generelle Aussage im Rahmen des Fehlerbereiches der Probenaufgabe (1- 6 % RSD).

Bei der Al (II)-167,081nm-Emission zeigten sich jedoch die deutlichsten Auswirkungen. Der Distanzerhöhung folgte eine sinkende Nettointensität bis, bei Überschreitung einer kritischen Entfernung zum Lichteinlass des Spektrometers, keine Emissionen im VUV-Bereich mehr erfasst werden konnten. Bei konstantem Strom des OPI gelangte wahrscheinlich Sauerstoff in den optischen Weg zum Spektrometer und absorbierte so die Emissionen dieses Spektralbereiches. Eine Erhöhung dieses Gasstromes ermöglichte zwar die erneute, intensitätsschwache

Detektion dieser Emissionen, wirkte sich jedoch äußerst ungünstig auf die RSD_s von Argon- und elementspezifischen Emissionen aus.

4.3.3.6 Ansprechverhalten und Reproduzierbarkeit

Im Rahmen der analytischen Praxis war ebenfalls die Reaktion des Messsystems auf einen Probenwechsel zu untersuchen, bzw. die Zeitdauer zur Einstellung eines konstanten elementspezifischen Signals zu ermitteln. Wiederum waren Aussagen diesbezüglich durch die Signalschwankung der Probenaufgabe limitiert. Jedoch sollte eine grundsätzliche Aussage zur Respons der neuen Plasmaanregungsquelle möglich sein. Zur Untersuchung dieser Fähigkeiten erfolgte die Verwendung der bekannten Kopplung des offenen Entladungszylinders 3 mit dem PI USN-557. Nach dem Einbau des Containers und Zündung des Plasmas mit 1 L/min folgte eine Leistungseinkopplung von 1100 W. Mit 400 mL/min Probengas und 180 mL/min Zusatzgas wurde eine Optimierung der Messposition mit dem Multielementstandard M2 (10 µg/L) vorgenommen und auf entmineralisiertes Wasser gewechselt. Nach einer Wartezeit von 10 Minuten wurde der Multielementstandard M1 (1 mg/L) zerstäubt. Abbildung 56 zeigt einen Vergleich der Ansprechzeiten von FASSEL-Torch und offenem Entladungszylinder 3 bei Kopplung mit dem PI USN-557 und einem identischen Probengasfluss von 400 mL/min. Der Betrieb der konventionellen Torch unterlag ansonsten den bekannten Standardbedingungen (Leistung 1400 W, Kühlgas 12 L/min, Zusatzgas 1 L/min)

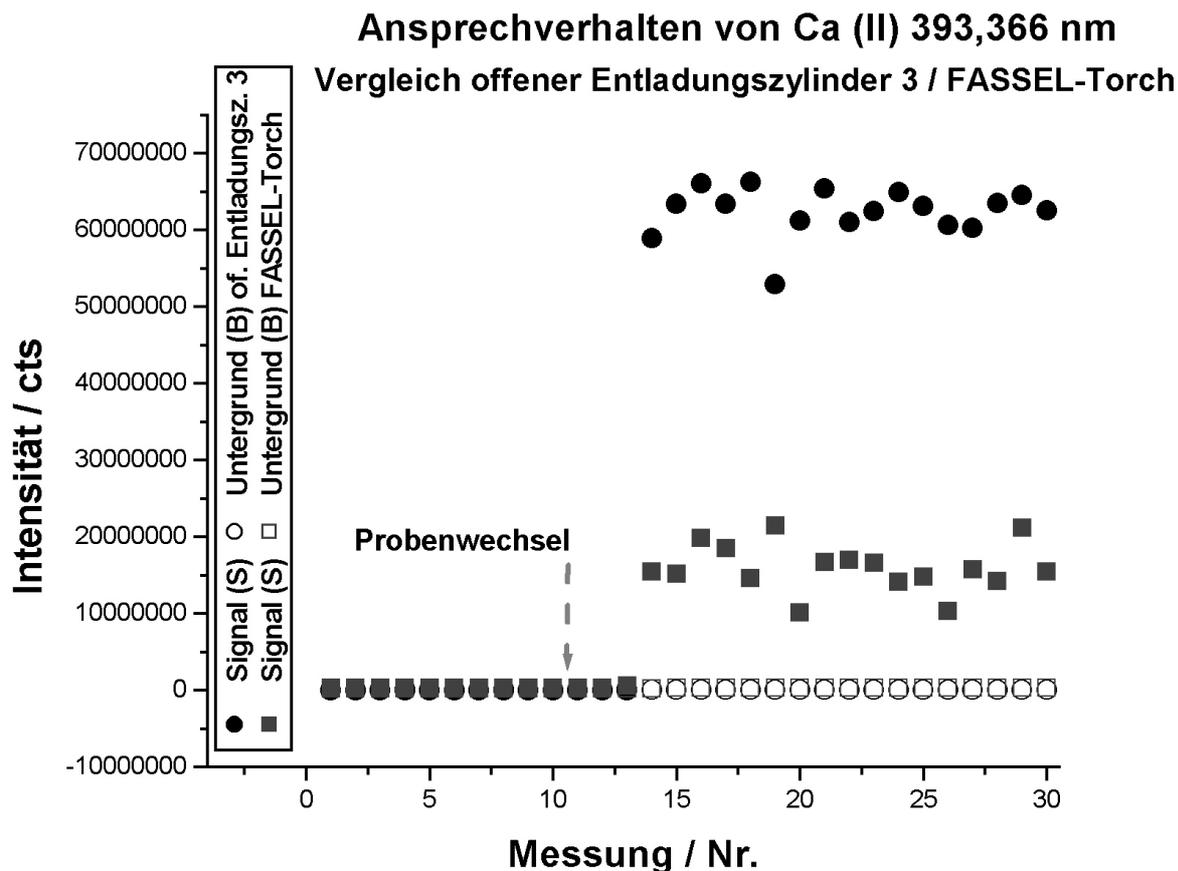


Abbildung 56 : Vergleich der Ansprechzeit anhand der Ca (II)-393,366nm-Emission von konventioneller FASSEL-Torch und dem offenen Entladungszylinder 3

Vergleichbare Ansprechreaktionen lagen auch für die anderen elementspezifischen Emissionen vor. Die sehr intensive Ca (II)-393,366nm-Emission hätte hier einen vorhandenen langsamen Anstieg der Intensitäten gut verdeutlichen können und so das Erkennen einer zeitverzögerten Ansprechreaktion ermöglicht. Bei allen Elementemissionen konnte jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit und zeitlichen Auflösung kein Unterschied der Ansprechzeit zwischen dem offenen Entladungszylinder 3 und der Standard-Torch bei Betrieb mit dem PI USN-557 und gleichen Probengasflüssen festgestellt werden. Diese Reaktionszeit belief sich nach dem Probenwechsel auf ca. 4 Messungen, welche einer Zeitdauer von ca. 24 Sekunden entsprachen. Die Integrationszeit den CCDs betrug auch hier 3 Sekunden, wobei die Dauer der Messwertübermittlung vom CIROS zum Computer eine höhere zeitliche Auflösung verhinderte und somit die gesamte Messzeit verlängerte.

Bedingt durch die reduzierten Probengasflüsse von 400 mL/min zeigten sich für die Kopplung der FASSEL-Torch mit dem USN deutlich reduzierte Nettointensitäten der dargestellten Calciumemission im Vergleich zu dem neuen Analysensystem. Ursächlich könnte, neben dem reduzierten Aerosoltransport, eine unzureichende Ausbildung des analytischen Kanals bei der Standard-Torch gewesen sein. Höhere Probengasflüsse hätten jedoch eine weitestgehende Vergleichbarkeit der beiden Anregungsquellen unter identischen Bedingungen verhindert. So unterstützte diese Beobachtung die Vorstellung einer verbesserten Anregung im neu entwickelten Plasmacontainer.

Neben der zeitlichen Ansprechreaktion, erschien auch eine Untersuchung der Wiederholbarkeit der Emissionsintensität unter identischen Versuchsbedingungen notwendig. Hierzu erfolgte ebenfalls die Erfassung der bekannten Emissionslinien mit Zerstäubung des Multielementstandards M1 allerdings mit erhöhter Versuchsdauer, sowie wiederholtem Probenwechsel. Nach erfolgreichem Einbau und Zündung erfolgte zunächst eine Optimierung der Torchposition anhand der Ca(II)393,366nm-Emission bei den bekannten Standardeinstellungen. Anschließend wurde entmineralisiertes Wasser eingetragen und nach einer Wartezeit von 10 Minuten erneut der Standard M1 zerstäubt. Die Abbildung 57 zeigt den zeitlichen Intensitätsverlauf dieser Linie bei wiederholtem Probenwechsel vom Standard M1 auf entmineralisiertes Wasser. Die Standardabweichungen resultierten aus 10 aufeinanderfolgenden Messungen (Messzeit 3 sec.). Der dargestellte Verlauf war repräsentativ für alle detektierten elementspezifischen Emissionen und verdeutlichte die Wiederholbarkeit unter den gleichen Bedingungen. Die Intensität der Emissionen schien über die Versuchsdauer von 100 Minuten leicht zu driften, was jedoch im Rahmen des erhöhten RSD_s nicht bestätigt werden konnte. Somit blieb für alle elementspezifischen Linien die Wiederholbarkeit unter den gegebenen Versuchsbedingungen festzustellen. Die RSD beliefen sich auf Werte von 2 - 5 % für das Signal und 1,4 - 3 % für den spektralen Untergrund. Eine Zu- oder Abnahme der RSD mit fortschreitender Messdauer konnte nicht ermittelt werden.

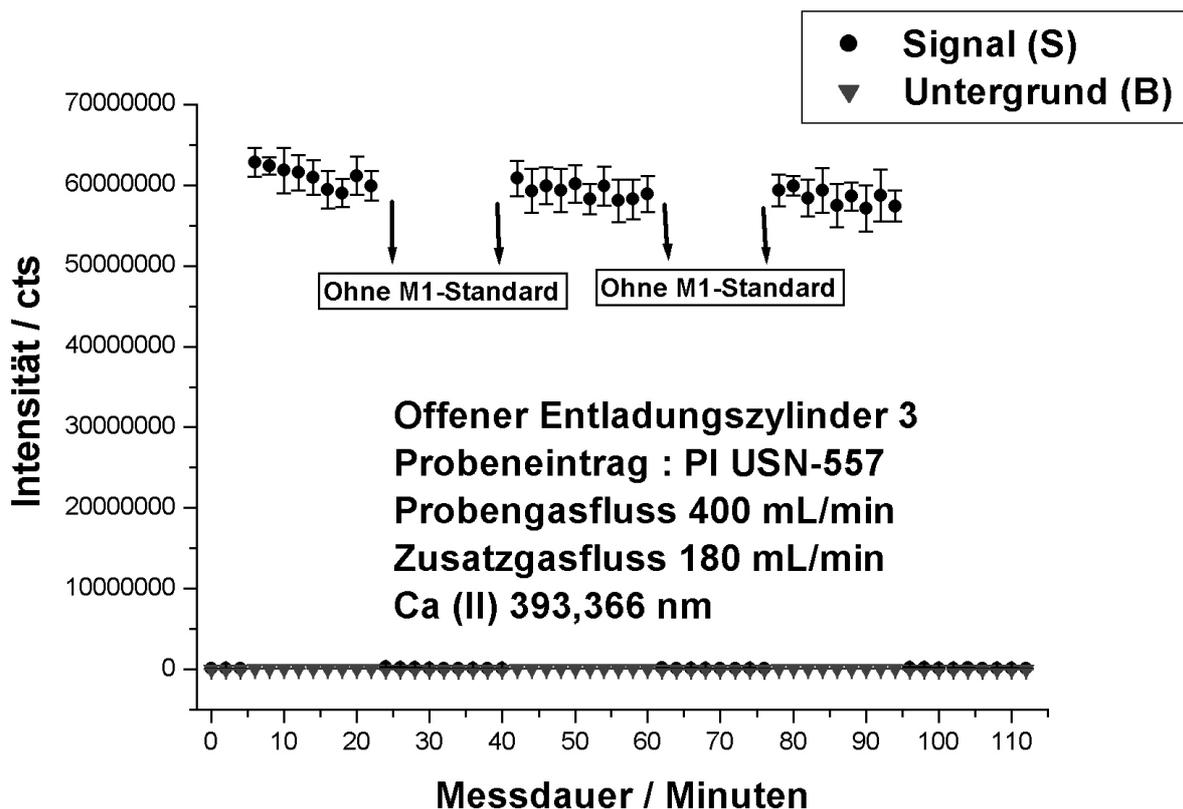


Abbildung 57 : Reproduzierbarkeit der Ca (II)-393,366nm-Emission

Die dargestellten Fehlerbalken resultieren aus den Standardabweichungen von Signal und Untergrund bei 10facher Messung.

Neben dieser Reproduzierbarkeit, sollte auch eine Wiederholbarkeit der bisher erzielten Nachweisgrenzen (vgl. Tabelle 30) an verschiedenen Tagen erfolgen. Hierzu wurden Einbau und Zündung anhand des bekannten Schemas vorgenommen und die Messposition bei Standardbedingungen (Leistung 1100W, Probengas 400 mL/min, Zusatzgas 180 mL/min, Standard M1) anhand der Ca (II)-393,366nm-Emission optimiert. Für alle genannten Emissionen, mit Ausnahme der Kaliumlinie, erfolgte die Berechnung der Nachweisgrenze aus den Intensitäten und den gegebenen Standardabweichungen anhand der Gleichung (32) an dieser Position. Für eine optimale Kaliumintensität schloss sich eine horizontale Verschiebung der Messposition um 1 mm an. Tabelle 31 zeigt die berechneten Nachweisgrenzen an drei verschiedenen Tagen, welche mit den Werten aus Tabelle 30 unterschiedlich gut übereinstimmten. Größere Abweichungen zeigten sich nur bei den betrachteten Aluminiumemissionen und der Kaliumlinie.

Tabelle 31 : Reproduzierbarkeit der Nachweisgrenzen an drei verschiedenen Tagen unter gleichen Betriebsbedingungen

| Emissionslinie / nm | Nachweis- grenze 1 / μgL^{-1} | Nachweis- grenze 2 / μgL^{-1} | Nachweis- grenze 3 / μgL^{-1} |
|------------------------|---|---|---|
| Al (I) 308,215 | $3,20 \pm 0,070$ | $3,90 \pm 0,170$ | $3,90 \pm 0,200$ |
| K (I) 766,491 | $1,50 \pm 0,030$ | $0,34 \pm 0,006$ | $0,80 \pm 0,025$ |
| Li (I) 670,784 | $0,03 \pm 0,001$ | $0,05 \pm 0,002$ | $0,03 \pm 0,002$ |
| Mg (I) 285,213 | $0,22 \pm 0,005$ | $0,24 \pm 0,009$ | $0,18 \pm 0,009$ |
| Al (II) 167,081 | $0,40 \pm 0,024$ | $0,40 \pm 0,014$ | $0,46 \pm 0,028$ |
| Ba (II) 455,403 | $0,03 \pm 0,001$ | $0,05 \pm 0,002$ | $0,04 \pm 0,002$ |
| Mg (II) 280,270 | $0,06 \pm 0,001$ | $0,07 \pm 0,003$ | $0,06 \pm 0,005$ |
| Ca (II) 317,933 | $1,20 \pm 0,026$ | $0,66 \pm 0,016$ | $1,50 \pm 0,053$ |
| Ca (II) 393,366 | $0,10 \pm 0,003$ | $0,12 \pm 0,002$ | $0,24 \pm 0,012$ |
| Cd (II) 226,501 | $0,20 \pm 0,008$ | $0,35 \pm 0,011$ | $0,33 \pm 0,020$ |

Die angegebenen Fehler der Nachweisgrenze resultieren aus dem Fehlerbereich des Signals und Untergrundes bei 10facher Messung.

Die erzielten Nachweisgrenzen ließen sich, abhängig von der betrachteten Linie, unterschiedlich gut reproduzieren. So zeigten die Werte für die Li(I)670,784nm-, Al(II)167,081nm-,Ba(II)455,403nm- und die Magnesiumemissionen eine sehr gute Wiederholbarkeit im Rahmen des Fehlerbereiches des USN. Die anderen Emissionslinien zeigten Schwankungen bis zu einem Faktor fünf (K (I) 766,491 nm) und lagen somit nicht mehr im Fehlerbereich des USN. Da die vorliegenden Unsicherheiten bedingt durch die Signalsschwankungen an bestimmten Messtagen tendenziell höher lagen als an anderen, konnte ein Anteil des USN an der erschwerten Reproduzierbarkeit nicht ausgeschlossen werden. Weiterhin zeigte sich bei den nachfolgenden Messungen ein Einfluss der Aluminiumoxidkapillare auf das analytische Signal. Die Position der Kapillare war zwar auf das Ende der Zuleitung fixiert, aber auch durch eine nur minimal veränderte Position des Containers in der Spule variierte der Abstand der Kapillare zur Plasmaentladung innerhalb verschiedener Messtage um wenige Zehntel Millimeter. Der Einfluss dieses Parameters ist Kap. 4.3.3.8 beschrieben. Diese Auswirkungen wurden als Hauptursache für die geringen Schwankungen in der Reproduzierbarkeit vermutet. Dennoch waren die Ergebnisse diesbezüglich befriedigend, wenn die Fehleranfälligkeit des apparativen Aufbaus berücksichtigt wurde.

4.3.3.7 Abklingverhalten und Memory-Effekte

Neben dem Ansprech- war das Abklingverhalten dieses analytischen Messsystems von entscheidender Bedeutung für die Leistungsfähigkeit. Insbesondere bei einer durchflussreduzierten Plasmaanregungsquelle sollte die Abnahme der Signalintensität bei Probenwechsel von besonderer Bedeutung sein. Zu diesem Zweck erfolgte bei der Kopplung des offenen Entladungszylinders 3 mit dem PI USN-557 nach Inbetriebnahme und der Optimierung der Messposition eine Aufnahme von Abklingkurven der betrachteten elementspezifischen Emissionen. Die Betriebsbedingungen unterlagen dem bekannten Standard. Abbildung 58 zeigt das relative Abklingverhalten der intensiven Ca (II)-393,366nm-Emission bei einem Wechsel vom Standard M1 (1mg/L) auf entmineralisiertes Wasser.

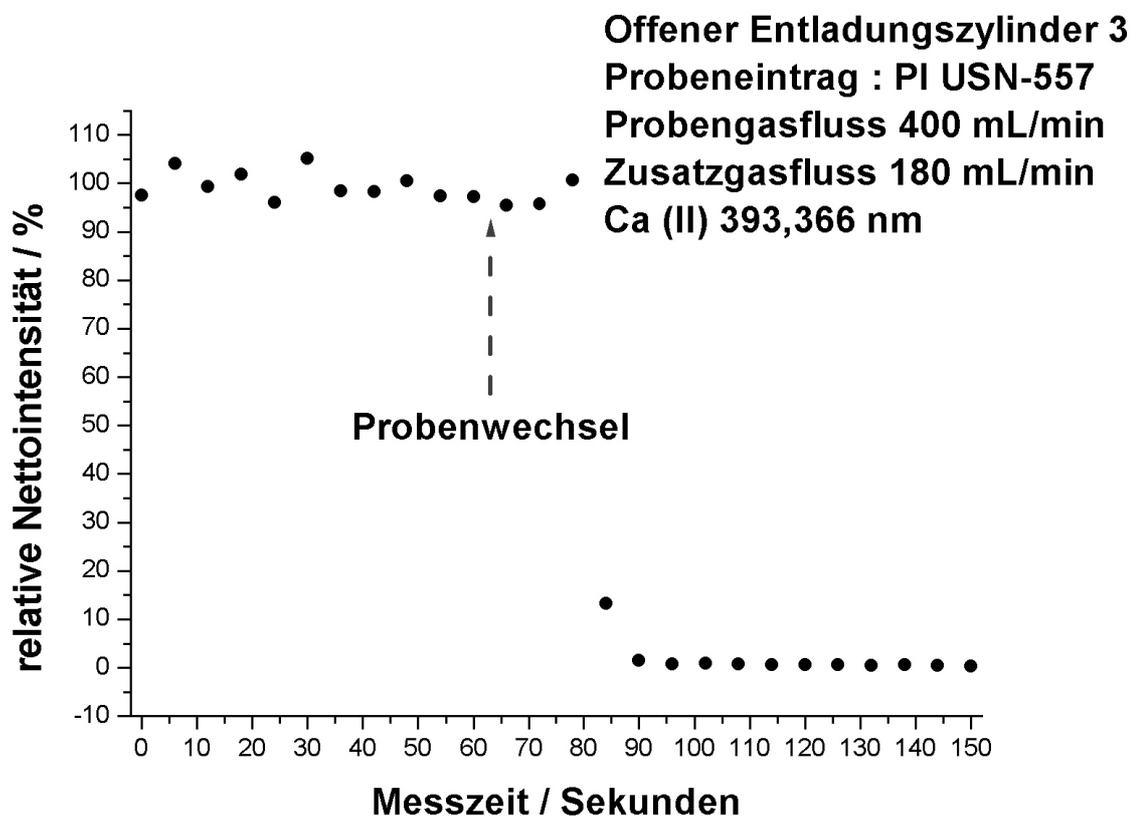


Abbildung 58 : Abklingverhalten der Ca (II)-393,366nm-Emission bei einem Probenwechsel vom Standard M1 auf entmineralisiertes Wasser

Bei den vorgenommenen Messungen zeigte sich eine gute Dynamik des Messsystems beim Probenwechsel. Vergleichbar der FASSEL-Torch wurden die meisten elementspezifischen Intensitäten entsprechend einem exponentiellen

Verlauf reduziert. Tabelle 32 zeigt die relativen Nettointensitäten der detektierten Linien 30 bzw. 60 sec nach einem Probenwechsel vom Standard M1 auf entmineralisiertes Wasser. Die Prozentangaben beziehen relativ auf die zuvor gemessenen, durchschnittlichen Nettointensität des Multielementstandards M1 (10 Messungen).

Tabelle 32 : Verbliebene relative Nettointensität 30 und 60 sec nach einem Probenwechsel vom Standard M1 auf entmineralisiertes Wasser

| Emissionslinie / nm | rel. Intensität nach 30 sec / % | rel. Intensität nach 60 sec / % |
|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Al (I) 308,215 | 1,3 | < 0,1 |
| K (I) 766,491 | 5,4 | 2,9 |
| Li (I) 670,784 | 0,6 | < 0,1 |
| Mg (I) 285,213 | 1,2 | 0,1 |
| Al (II) 167,081 | 0,9 | < 0,1 |
| Ba (II) 455,403 | 0,9 | < 0,1 |
| Mg (II) 280,270 | 1,1 | 0,1 |
| Ca (II) 317,933 | 1,5 | 0,1 |
| Ca (II) 393,366 | 1,3 | 0,5 |
| Cd (II) 226,501 | 13,6 | 4,5 |

Hierbei zeigte die Mehrheit der erfassten elementspezifischen Emissionen einen schnellen Intensitätsabbau vergleichbar dem herkömmlichen Plasma mit USN-Anbindung. Bei einer Vergleichsmessung der CIROS-Standardtorch mit dem PI USN-557 und einem Probengasfluss von 400 mL/min (Leistung 1400 W, Zusatzgas 1 L/min) wurden 30 Sekunden nach einem Probenwechsel vom Standard M1 auf entmineralisiertes Wasser verbliebene relative Nettointensitäten unter 1 % gemessen. Eine Ausnahme bildete die Kaliumemission mit 1,5 %. 60 Sekunden nach dem Probenwechsel verblieben alle relativen Nettointensitäten unterhalb von 0,1 %. Eine erhöhte verbliebene Restintensität bei dem neuen Messsystem wiesen die K(I)766,491nm-, Ca (II)-393,366nm- und insbesondere die Cd(II)226,501nm-Emission auf. Generell schienen diese Memory-Effekte keine strikte Abhängigkeit von der Intensität der Emission aufzuweisen. So war die detektierte Lithiumlinie fast ebenso intensiv wie die Ca (II)-393,366nm-Emission, zeigte jedoch im Gegensatz zu dieser

einen guten Intensitätsabbau. Der ausgeprägteste Memory-Effekt zeigte sich bei der Cadmiumlinie, wo auch nach 60 Sekunden noch 4,5 % der Nettointensität vorhanden waren. Ein Wert von 0,1 % konnte erst nach 25minütigem Zerstäuben von entmineralisiertem Wasser unter Standardbedingungen gemessen werden.

Für eine genauere Untersuchung dieser Effekte wurde ein neuer offener Entladungszylinder 3 ohne vorherigen Aerosolkontakt mit einer vormals benutzten Aluminiumoxidkapillare versehen und der PI USN-557 mit 400 mL/min Probegas unter Zerstäubung von entmineralisiertem Wasser angekoppelt. Unter Zuführung von 180 mL/min Zusatzgas detektierte das CIROS bei einer Leistung von 1100 W folgende Blindwerte (10 Messungen mit einer Integrationszeit von 3 sec).

Tabelle 33 : Unter Standardbedingungen detektierte Blindwerte ohne Eintrag von Analyt

| Emissionslinie / nm | Nettoblindwert / cts |
|---------------------|----------------------|
| Al (I) 308,215 | 2500 ± 1400 |
| K (I) 766,491 | 2000 ± 400 |
| Ca (II) 393,366 | 28500 ± 1000 |
| Cd (II) 226,501 | 10500 ± 400 |

Die angegebenen Fehler resultieren aus den Standardabweichungen des Signals und Untergrundes bei 10facher Messung.

Bei den verbliebenen Emissionen (vgl. Tabelle 32) erfolgte keine Erfassung von Blindwerten außerhalb des Fehlerbereiches. Somit bildet mit hoher Wahrscheinlichkeit die Aluminiumoxidkapillare eine Quelle der Memory-Effekte. Durch 25minütiges Zerstäuben von entmineralisiertem Wasser reduzierten sich die dargestellten Nettointensitäten und ein Nachweis konnte im Rahmen des Fehlerbereiches nicht mehr gelingen. Eine weitere Untersuchung dieser Effekte erfolgte nicht, da erst ein stabilisiertes Probenaufgabesystem präzisere Angaben über die Blindwerte erlauben würde. Für weitere Untersuchungen stand auch keine Quarzkapillare mit den gleichen Abmessungen der verwendeten Aluminiumoxidkapillare zur Verfügung, welche einen genaueren Aufschluss über die Absorptionseigenschaften des verwendeten Materials erlaubt hätten.

4.3.3.8 Einfluss von Kapillarposition und Material

Um einen Einfluss des Kapillarenabstandes zur Entladung zu untersuchen, erfolgte dessen Veränderung während des laufenden Betriebes. Zu diesem Zweck wurde der Entladungszylinder wie üblich mit einem bündigen Abschluss von Kapillare und Quarzzuleitung eingebaut und das Plasma in Betrieb genommen. Unter Standardbetriebsbedingungen (1100 W, 400 mL/min Probengas, 180 mL/min Zusatzgas) schloss sich die Zerstäubung des Standards M1 und eine Positionsoptimierung anhand des SBR der Ca (II)-393,366nm-Emission an. Aus den Werten der Nettointensitäten und der RSD_b erfolgte die Berechnung der Nachweisgrenzen (Messung 1). Nachfolgend wurde der relative Abstand zur Plasmaentladung um ca. 1 mm verkürzt (Messung 2), sowie um ca. 1 mm erhöht (Messung 3). Tabelle 34 zeigt die nach Gleichung (32) berechneten Nachweisgrenzen, sowie die SBR bei den verschiedenen Messungen.

Tabelle 34 : Nachweisgrenzen und SBR des Standards M1 bei verschiedenen Positionen der Aluminiumoxidkapillare im offenen Entladungszylinder 3

| Emissionslinie / nm | SBR M Nr.1 | LOD M Nr.1 / μgL^{-1} | SBR M Nr.2 | LOD M Nr.2 / μgL^{-1} | SBR M Nr.3 | LOD M Nr.3 / μgL^{-1} |
|------------------------|---------------|--|---------------|--|---------------|--|
| Al (I) 308,215 | 11 | 3,0 | 25 | 2,85 | 15 | 4,2 |
| K (I) 766,491 | 29 | 1,9 | 114 | 0,53 | 57 | 1,53 |
| Li (I) 670,784 | 2144 | 0,02 | 3615 | 0,02 | 1561 | 0,05 |
| Mg (I) 285,213 | 296 | 0,32 | 556 | 0,18 | 321 | 0,18 |
| Al (II) 167,081 | 586 | 0,41 | 51 | 19,3 | 177 | 4,6 |
| Ba (II) 455,403 | 1801 | 0,03 | 2714 | 0,04 | 1627 | 0,03 |
| Mg (II) 280,270 | 1578 | 0,03 | 2195 | 0,04 | 1451 | 0,07 |
| Ca (II) 317,933 | 45 | 1,10 | 82 | 1,10 | 52 | 1,21 |
| Ca (II) 393,366 | 701 | 0,08 | 690 | 0,25 | 659 | 0,21 |
| Cd (II) 226,501 | 239 | 0,91 | 359 | 0,33 | 254 | 0,29 |

Die Abkürzungen M Nr. x bezeichnen die vorgenommenen Messungen Nr.1 bis Nr. 3.

Generell zeigte sich bei dieser Versuchsreihe ein uneinheitlicher Trend, wobei die deutlichste Reaktion bei der Al(I)-167,081nm-Emission zu beobachten war. Sowohl eine Abstandserhöhung (Messung 2), als auch eine Distanzminderung zur Entladung

(Messung 3) verschlechterte die Nachweisgrenze deutlich. Dieser Effekt war vorwiegend auf die Reduzierung des SBR zurückzuführen, der eine verminderte Signalintensität illustrierte. Bei den anderen elementspezifischen Emissionen zeigte sich bzgl. der Nachweisgrenzen ein geringerer Effekt.

Im Allgemeinen wirkten sich die vorgenommenen Änderungen am deutlichsten auf das SBR aus. So tendierte dieser Parameter bei den betrachteten Linien (Ausnahme Al(II)167,081nm) mit steigendem Abstand zur Entladung zu höheren Werten, was aber nicht gleichzeitig zu verbesserten Nachweisgrenzen führte. Hier wirkte sich ein, abhängig vom Spektralbereich, um 1 - 2% gesteigerter RSD_b aus.

Die Verminderung des Kapillarabstandes zur Plasmaentladung zeigte im Vergleich zur Messung Nr.1 eher reduzierte SBR und höhere Nachweisgrenzen. Die geringsten Auswirkungen wiesen hierbei die detektierten Magnesium- und Calciumlinien, sowie der Cadmiumemission auf.

Das SBR und die Nachweisgrenzen mussten aufgrund von Signal- (4 – 8 %) und Untergrundschwankungen (2- 3%) als stark fehlerbelastet angesehen werden, was genauere Aussagen über die Ergebnisse dieser Messreihe erschwerte.

Zusammenfassend erwies sich die vormals gewählte Position der Kapillare als optimal, wobei mit dessen Veränderung die größten Auswirkungen bei der Al(II)167,081nm-Emission beobachtet wurden. Neben den Auswirkungen auf das Signal/Untergrundverhältnis zeigten sich auch Auswirkungen auf die Signal- und Untergrundstabilität. Sowohl eine stärkere Annäherung, als auch eine Erhöhung der Distanz zur Entladung führte zu gesteigerten RSD_s und RSD_b . Eine bedeutende Schwierigkeit bei der Annäherung der Kapillare an die Entladung zeigte sich durch das Zuschmelzen der Kapillaröffnung. Auch mit Verwendung des Probengasflusses gelang es nicht, die Kapillare beliebig nahe an der Plasmaentladung zu platzieren.

Um nachfolgend Memory-Effekte zu minimieren und vielleicht die Leistungsfähigkeit zu verbessern, wurde die Aluminiumoxidkapillare gegen eine Quarzglaskapillare (Innendurchmesser 0,5 mm, Außendurchmesser 2,5 mm) ausgetauscht. Da zuvor die Cd (II)-226,502nm-Emission die höchste verbliebene Restintensität aufwies, erfolgte bei den folgenden Messungen die Zerstäubung eines einzelnen Cadmiumstandards mit einer Konzentration von 1 mg/L. Das Ende der neuen Kapillare schloss ebenfalls bündig mit der Zuleitung des Plasmacontainers ab. Einbau sowie Zündung der neuen Anordnung folgten dem bekannten Schema. Nach Einstellung von 400 mL/min Probengas und 180 mL/min Zusatzgas (Leistung

1100 W) begann die Zerstäubung des Einzelementstandards mit einer Positionsoptimierung anhand der Cd(II)226,502nm-Linie. Leider wurden bei diesen Betriebsbedingungen nur unzureichende Leistungskenndaten erzielt. Die Nachweisgrenze konnte zwar durch Optimierung der Gasströme (Probegasstrom 650 mL/min, Zusatzgas 130 mL/min) und anschließender Anpassung der Messposition verbessert werden, blieb jedoch im Vergleich zu den bisherigen Ergebnissen enttäuschend. Tabelle 35 zeigt die erzielten Leistungskenndaten, wobei die Standardabweichungen und RSD aus 10 Messungen mit einer Integrationszeit von 3 sec stammen. Die Berechnung der Nachweisgrenze erfolgte gemäß Gleichung (32).

Tabelle 35 : Leistungsparameter der Cd(II)-226,502nm-Emission mit einer Quarzkapillare

| Betriebsparameter | Intensität (Signal) / [cts] | RSD _s / [%] | Intensität (Untergrund) / [cts] | RSD _b / [%] | Nachweisgrenze / µg/L] |
|-------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|
| Standard | 24000 | 3,3 | 20000 | 1,8 | 254 ± 13 |
| Optimiert | 84000 | 6,5 | 29000 | 0,4 | 6,8 ± 0,5 |

Die angegebenen Fehlerbereiche der Nachweisgrenze resultieren aus den Standardabweichungen des Signals und Untergrundes bei 10facher Messung.

Aufgrund der deutlich schlechteren Leistungsfähigkeit wurde auf eine weitergehende Untersuchung verzichtet.

4.3.3.9 Einfluss der Kühlintensität

Abschließend erschien eine Untersuchung des Einflusses der Pressluftkühlung notwendig. Da die Kaliumemission um 1 mm versetzt zum Rand hin gemessen wurde, hätte sich hier ein Effekt der Kühlintensität stärker bemerkbar machen können. Diese Untersuchung erfolgte mit der bekannten Kopplung des offenen Entladungszylinders 3 mit dem PI USN-557 und dem Kühlsystem 3. Nach Einbau und Zündung gemäß der Standardprozedur folgte eine Optimierung der Messposition anhand der Ca(II)393,366nm-Linie. An dieser Position wurden die charakteristischen Daten für eine Kühlung mit 40 L/min Luft aufgenommen (Messung Z1). Alle Mittelwerte wurden durch 10 Messungen mit jeweils 3 Sekunden Detektionszeit

ermittelt. Im Anschluss folgte eine Verschiebung des Entladungszylinders entlang der horizontalen optischen Achse des Spektrometers um 3 mm mit erneuter Aufnahme (Messung R1) von Signal- und Untergrundintensität. An dieser Position befand sich noch kein Quarzglas im optischen Weg zum Spektrometer. Im weiteren Versuchsverlauf wurden Pressluftströme von 35 L/min (Messung Z2,R2) und 20 L/min (Messung Z3,R3) eingestellt und die Intensitäten nach einer Wartezeit von 5 Minuten im Zentrum und horizontal versetzt vermessen. Eine weitere Reduzierung der Kühlung erschien aus sicherheitstechnischen Erwägungen wenig sinnvoll. Tabelle 36 zeigt die Entwicklung der Leistungsfähigkeit im Zentrum der Entladung mit Reduzierung des Kühlgasstromes.

Tabelle 36: Einfluss des Kühlgasstromes auf die Nachweisgrenzen im Zentrum der Entladung

| Emissionslinie / nm | SBR | LOD | SBR | LOD | SBR | LOD |
|------------------------|------|----------------------------|------|----------------------------|------|----------------------------|
| | Z 1 | Z 1 / µgL ⁻¹ | Z 2 | Z 2 / µgL ⁻¹ | Z 3 | Z 3 / µgL ⁻¹ |
| Al (I) 308,215 | 18 | 4,70 | 21 | 3,58 | 21 | 6,7 |
| K (I) 766,491 | 122 | 0,48 | 140 | 0,98 | 130 | 1,1 |
| Li (I) 670,784 | 4100 | 0,02 | 4300 | 0,02 | 4300 | 0,03 |
| Mg (I) 285,213 | 440 | 0,26 | 540 | 0,13 | 508 | 0,21 |
| Al (II) 167,081 | 660 | 0,30 | 640 | 0,48 | 600 | 0,35 |
| Ba (II) 455,403 | 3070 | 0,02 | 3800 | 0,02 | 3700 | 0,04 |
| Mg (II) 280,270 | 1900 | 0,06 | 2300 | 0,06 | 2300 | 0,05 |
| Ca (II) 317,933 | 64 | 0,78 | 80 | 0,95 | 74 | 1,64 |
| Ca (II) 393,366 | 690 | 0,12 | 690 | 0,23 | 740 | 0,13 |
| Cd (II) 226,501 | 285 | 0,39 | 335 | 0,45 | 403 | 0,35 |

Durch Signal- und Untergrundschwankungen lag ein durchschnittlicher Fehler der nach Gleichung (32) berechneten Nachweisgrenze und des SBR von ca. 10 % vor. Im Rahmen dieses Fehlers waren kaum Auswirkungen der Kühlintensität auf diese Parameter im Zentrum des Entladungszylinders zu beobachten. Eine deutliche Auswirkung wurde jedoch für die Argonemissionen und die Si(I)251,612nm-Linie beobachtet. So erhöhte sich die Nettointensität dieser Siliziumemission von 5000 cts ($\pm 10\%$) auf 26000 cts ($\pm 3\%$) bei der Reduzierung des Kühlgasstromes von

40 L/min auf 20 L/min. Die Nettointensität der Ar (I)-404,442nm-Emission fiel dabei von 210000 cts ($\pm 2,2\%$) auf 140000 cts ($\pm 2,5\%$).

Die Reduzierung der Kühlintensität zeigte auch auf die elementspezifischen Emissionen deutlichere Effekte, bei der um 3 mm horizontal versetzten Messposition.

Tabelle 37 : Einfluss des Kühlgasstromes auf die Nachweisgrenzen bei einer um 3 mm horizontal verschobener Messposition

| Emissionslinie / nm | SBR | LOD | SBR | LOD | SBR | LOD |
|------------------------|------|------------------------------|------|------------------------------|------|------------------------------|
| | R 1 | R 1 / μgL^{-1} | R 2 | R 2 / μgL^{-1} | R 3 | R 3 / μgL^{-1} |
| Al (I) 308,215 | 8 | 4,60 | 10 | 9,3 | 11 | 8,3 |
| K (I) 766,491 | 35 | 2,14 | 50 | 2,57 | 60 | 1,25 |
| Li (I) 670,784 | 1800 | 0,03 | 2200 | 0,04 | 2500 | 0,02 |
| Mg (I) 285,213 | 210 | 0,17 | 290 | 0,46 | 305 | 0,24 |
| Al (II) 167,081 | 400 | 1,1 | 450 | 1,4 | 460 | 0,4 |
| Ba (II) 455,403 | 1500 | 0,05 | 1800 | 0,05 | 2000 | 0,04 |
| Mg (II) 280,270 | 1200 | 0,02 | 1400 | 0,08 | 1600 | 0,03 |
| Ca (II) 317,933 | 32 | 1,40 | 42 | 1,59 | 40 | 1,66 |
| Ca (II) 393,366 | 680 | 0,19 | 680 | 0,06 | 702 | 0,19 |
| Cd (II) 226,501 | 167 | 0,37 | 210 | 0,34 | 250 | 0,65 |

Gemeinsam war den betrachteten Emissionen ein Anstieg des SBR mit Reduzierung des Kühlgasstromes, welche jedoch nicht automatisch zu einer Verbesserung der Nachweisgrenze führte. Abhängig vom Spektralbereich erhöhten sich die RSD_b um 1,2- 2 % und reduzierten somit auch die Nachweisstärke. Den deutlichsten Effekt mit Reduzierung des Kühlgasstromes zeigten die betrachteten Argon – und Siliziumlinien am Rand. Mit Einstellung eines Stromes von 20 L/min fiel die Nettointensität der Ar (I)-404,442nm-Emission von 300000 cts ($\pm 1,2\%$) auf 200000 cts ($\pm 2,2\%$) im Vergleich mit einem Kühlgasstrom von 40 L/min. Gleichzeitig stieg diese für die Si(I)251,612nm-Linie von 5100 cts ($\pm 2,1\%$) auf 25000 cts ($\pm 2,3\%$).

Zusammenfassend konnte bei den eingestellten Flüssen und gegebenen Fehlerbereich eine nur geringe Auswirkung des Kühlgasstromes auf die Leistungsfähigkeit des Messsystems an der optimalen Messposition im Zentrum

gefunden werden. Mit einer Verschiebung zum Rand zeigten sich zwar erhöhte SBR, die jedoch nicht zu verbesserten Nachweisgrenzen führten. Dies lag ursächlich an der negativen Auswirkung auf die RSD_b mit verändertem Kühlgasstrom. Da eine Verminderung des Kühlgasstromes zu einem Intensitätsanstieg der Silizium-Emissionen führte und damit auch die Lebensdauer des Entladungszylinders reduzierte, schien seine Reduzierung somit wenig sinnvoll. Dies wurde durch die Beobachtung unterstützt, dass im Rahmen des Fehlerbereiches kaum Auswirkungen auf die analytische Leistungsfähigkeit bei optimierter Messposition, welche sich eher im Zentrum der Entladung befand, vorlagen.

4.3.3.10 Der Parameter Generatorleistung

Für ein herkömmliches ICP-OES-System spielt die Einstellung der Generatorleistung eine wichtige Rolle für die analytische Leistungsfähigkeit¹. Die eingekoppelte Leistung war auch hier insbesondere für die Signalstabilität und Feuchtigkeitsverträglichkeit (vg. Kap. 4.3.1) von Bedeutung. Mit einem Eintrag von Aerosol fand jedoch bei der Charakterisierung des offenen Entladungszylinders 3 mit dem PI USN-557 nur eine Generatorleistung von 1100 W Verwendung, wofür mehrere Gründe vorlagen. Eine Reduzierung der Leistung führte bei Aerosoleintrag häufig zur Löschung der Entladung und verhinderte somit eine weitere Messwertaufnahme. Hierbei war neben der generellen Belastung mit Aerosol dessen unregelmäßiger Eintrag durch den Zerstäuber von Bedeutung. In allen Vorversuchen zeigten erst Generatorleistungen ab 1000 W eine notwendige Toleranz gegenüber einer weitreichenden Variation des totalen Gasflusses (bis maximal 1,6 L/min) bei Kopplung mit dem PI USN-557. Mit einer stetigen Erhöhung der Leistung erhöhte sich aber gleichzeitig die Intensität von detektierten Siliziumemissionen, begleitet von einer verringerten Lebensdauer des Entladungszylinders. Eine Erhöhung des Kühlgasflusses wirkte sich mit anwachsenden Generatorleistungen oberhalb von 1200 W kaum noch reduzierend auf diese Emissionen aus. Hier schien die Effizienz der verwendeten Pressluftkühlung nicht mehr auszureichen. Somit verblieb für die Charakterisierung des neuen Messsystems lediglich ein schmaler Bereich der wählbaren Generatorleistung. Trotzdem konnten auch mit einer reduzierten Leistung von 1100 W des neuen Messsystems gegenüber 1400 W im Standardbetrieb des CIROS gute Nachweisgrenzen der betrachteten Emissionen erzielt werden. Diese waren sogar vergleichbar mit den veröffentlichten Werten (vgl. Kap. 4.3.3.3). Somit

erfolgte keine weitreichende Variation der eingekoppelten Leistung im Rahmen dieser Arbeit.

4.4 Zusammenfassung der Charakterisierung

Mit Abschluss der Charakterisierung lag für das neue Messsystem umfangreiches Datenmaterial zu ersten Beurteilung der analytischen Leistungsfähigkeit vor. Die Aussagekraft wurde durch ein instabiles Probenaufgabesystem limitiert, welches jedoch ohne leistungsfähige Alternative verblieb.

So wies das neue Plasma eine genügende Signal- und Untergrundstabilität bei einer trockenen Argonentladung, sowie bei Zufuhr von befeuchtetem Probengas auf. Unterhalb eines Probengasflusses von 200 mL/min wurde ein deutlicher Anstieg von Argon- und Untergrundintensitäten beobachtet, was die Vorstellung einer verbesserten Anregung bei reduzierten Flüssen unterstützte. Auch die Fähigkeit zur Ausbildung stabiler elementspezifischer Emissionen wurde durch den gasförmigen Probeneintrag von Ferrocen anhand der Fe(I)259,940nm-Emission nachgewiesen. Neben der Intensität des Probengasstromes zeigte der Zusatzgasstrom eine besondere Wirkung auf die neue Plasmaquelle. So führte er i.A. trotz Reduktion von Intensitäten zu einer leichten Verbesserung der RSD. Ein weiterer Effekt zeigte sich bei den Emissionsprofilen. Ohne Zusatzgasstrom bildeten an der optimalen Messposition mit der niedrigsten Nachweisgrenze, sowohl die Signal- als auch die Untergrundintensität ein Maximum aus. Mit der Addition dieses Gasstromes lag jedoch, wie bei einer FASSEL-Torch, im Zentrum ein lokales Maximum der Element- aber ein Minimum der Untergrundintensität vor.

Die Ansprechreaktion auf eingebrachten Analyten zeigte im Rahmen der untersuchten Emissionen keinen Unterschied zu jener der herkömmlichen FASSEL-Torch mit dem gleichen USN und Probengasflüssen. Die Abklingreaktion des neuen Messsystems erfolgte vergleichbar schnell, wobei einige untersuchte Linien leichte Memory-Effekte aufwiesen. Diese konnten mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Absorptionseffekte der Aluminiumoxidkapillare zurückgeführt werden. Die Positionierung der Probenzuführungskapillare erschwerte auch die Reproduzierbarkeit der Nachweisgrenzen des Systems, die sich jedoch unter Berücksichtigung des Messaufbaus, in akzeptablen Fehlerbereichen hielt (vgl. Tabelle 31). Insgesamt wiesen die erzielten Nachweisgrenzen eine gute

Übereinstimmung mit veröffentlichten Werten herkömmlicher Torchtes auf, wobei es in der letzten Zeit auch dort Verbesserungen gegeben hatte¹⁵¹. Die berechneten Nachweisgrenzen wurden eindeutig durch die vorliegenden Signal- und damit einhergehenden Untergrundschwankungen limitiert und bildeten somit nicht das Leistungsmaximum ab. Diesbezüglich sind zwingend neue Untersuchungen notwendig um einen besseren Vergleich mit bestehenden OES-Systemen zu ermöglichen.

Das neue Messsystem wies durch den Feuchtigkeits- und Analyteintrag eine deutliche Erhöhung der Untergrundintensität aus, die jedoch weiterhin unterhalb der Intensitäten einer Kopplung von FASSEL-Torch und PI USN-557 blieb (vgl. Abbildung 59).

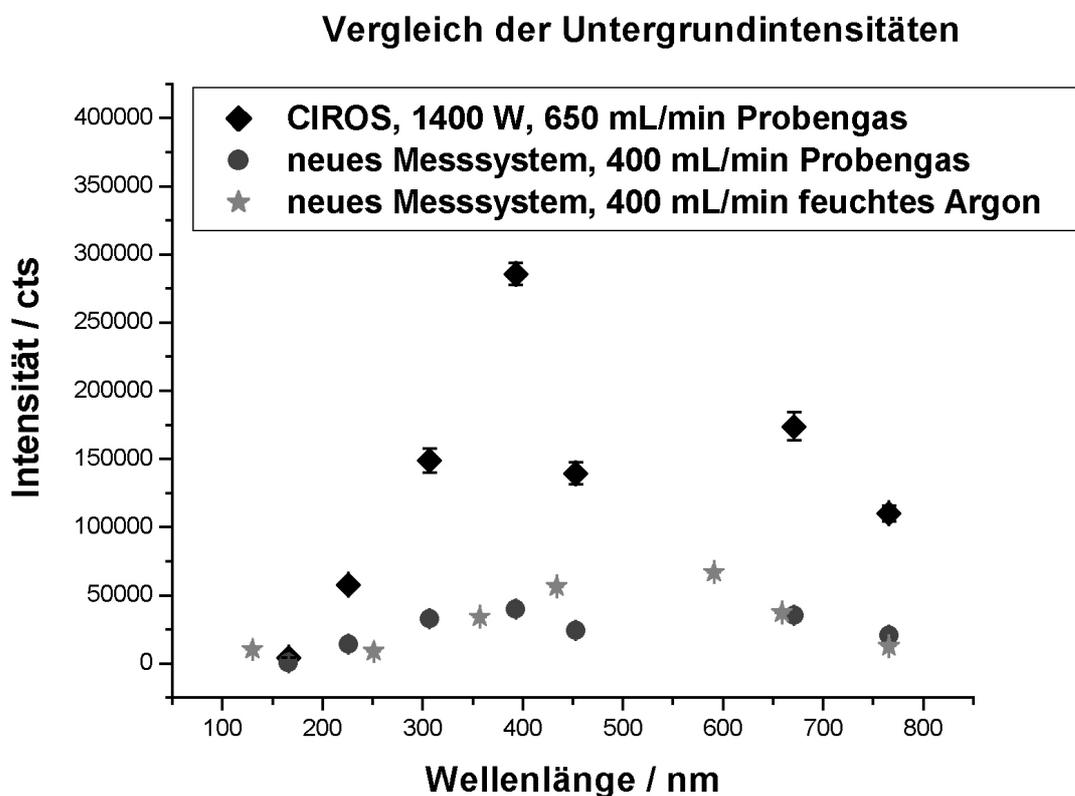


Abbildung 59 : Vergleich der Untergrundintensität einer FASSEL-Torch und des offenen Entladungszylinders 3 mit Aerosoleintrag durch den PI USN-557

Die dargestellten Fehlerbalken resultieren aus den Standardabweichungen des Untergrundes bei 10facher Messung.

Somit konnte unter den gegebenen Betriebsbedingungen eine übermäßige Belastung der Detektoren mit Kontinuumstrahlung nicht nachgewiesen werden.

5 Plasmadiagnostik

Um einen tieferen Einblick in die Anregungseigenschaften der neuen Plasmaquellen zu erhalten, sollte eine plasmadiagnostische Untersuchung erfolgen. Bei den vorgestellten Entladungszylindern und der Plasmaanregung durch das CIROS war jedoch bzgl. der zu bestimmenden Temperaturen (siehe Theoretischer Teil) mit Einschränkungen zu rechnen. Eine Bestimmung der kinetischen Temperatur des Plasmas konnte nur mit einem hochauflösenden Spektrometer¹⁵² erfolgen, welches die Bestimmung der Linienverbreiterung von Argonlinien^{153,154} erlaubte. Die notwendige Auflösung lag mit dem CIROS jedoch nicht vor. Einer Bestimmung entzog sich ebenfalls die Ionisationstemperatur, da einige grundlegende physikalische Daten nicht vorlagen (vgl. Theoretischer Teil).

Die Bestimmung der Elektronendichte und Elektronentemperatur hätte grundsätzlich mit verschiedenen Methoden erfolgen können, deren Anwendung jedoch an den apparativen Gegebenheiten scheiterte. So konnte beispielsweise die Linienverbreiterung der H_{β} -Linie bei 486,13 nm aufgrund fehlender Detektoren in diesem Spektralbereich nicht gemessen werden. Alternativ wäre eine Bestimmung durch die THOMSON-Streuung denkbar gewesen, die jedoch einen hohen apparativen Aufbau benötigte und somit mit der kompakten Konstruktion des CIROS nicht zu realisieren war. Das Anbringen des Lasers und eines Detektors für die THOMSON-Streuung wäre nur durch eine Separierung des Generators mit Spule und Entladungszylinder aus dem ICP möglich gewesen. Hierzu fehlten jedoch die technischen Möglichkeiten.

So verblieben als bestimmbarer Parameter die Anregungs- und Rotationstemperatur, welche durch passive spektroskopische Methoden bestimmbar waren. Beide Verfahren und Ergebnisse werden nachfolgend beschrieben.

5.1 Die Anregungstemperatur (T_{exc})

Die Bestimmung dieser Temperatur ermöglichte einen Einblick in die Anregungseigenschaften der neuen Plasmaquelle. Aus den relativen Nettointensitäten der Linien konnte somit ein Überblick über den Besetzungsgrad der verschiedenen Energiezustände erhalten werden¹. Für die Bestimmung dieser Temperatur waren u.a. die Verwendung von Argon^{21,22,23}-, Helium^{155,156,157}- und

Eisenlinien^{158,159,160} dokumentiert. Hier erfolgte die Bestimmung mit Nutzung der Argonemissionen. Die Auswertung ermöglichte die Gleichung (22), welche einen Zusammenhang zwischen der Linienintensität I , der statistischen Wichtung g_k , der Übergangswahrscheinlichkeit A_{ki} , der Wellenlänge λ , der Anregungsenergie E_{exc} und der Anregungstemperatur T_{exc} lieferte. Mit einer Auftragung von $\log(I\lambda/g_k A_{ki})$ gegen E_{exc} folgte aus der Steigung m der ermittelten Geraden mit Verrechnung der Naturkonstanten folgender Zusammenhang:

$$(33) \quad m = -\frac{0,625}{T_{exc}}$$

Die verwendeten Parameter sind in der Tabelle 38 dokumentiert¹⁶¹.

Tabelle 38: Daten zur Bestimmung der Anregungstemperatur mittels BOLTZMANN-Plot: Wellenlängen (λ), statistische Wichtungen (g_{ki}), Übergangswahrscheinlichkeiten (A_{ki}) und Anregungsenergien (E_{exc})

| λ / nm | g_{ki} | $A_{ki} / 10^7 \text{ cm}^{-1}$ | E_{exc} / cm^{-1} |
|----------------|----------|---------------------------------|----------------------------|
| 357,2 | 1 | 0,0467 | 123385 |
| 404,4 | 5 | 0,0325 | 118469 |
| 418,2 | 3 | 0,0487 | 118460 |
| 419,8 | 1 | 0,242 | 117563 |
| 425,1 | 3 | 0,011 | 116660 |
| 426,0 | 1 | 0,366 | 118871 |
| 426,6 | 5 | 0,033 | 117184 |
| 426,7 | 5 | 0,0265 | 117184 |
| 427,2 | 3 | 0,084 | 117151 |
| 430,0 | 5 | 0,039 | 116699 |
| 433,4 | 5 | 0,0506 | 118469 |
| 434,5 | 3 | 0,0273 | 118407 |
| 451,1 | 1 | 0,102 | 117563 |
| 518,7 | 5 | 0,138 | 123373 |
| 522,1 | 9 | 0,092 | 124610 |
| 549,5 | 9 | 0,176 | 123653 |
| 555,9 | 5 | 0,148 | 122087 |
| 560,7 | 3 | 0,229 | 121933 |

Um einen Vergleich von verschiedenen Plasmaquellen zu ermöglichen, erfolgte die Bestimmung der Anregungstemperatur anhand der Argonlinien sowohl für den optimierten offenen Entladungszylinder 3, als auch ein Diffusionsmodell und den statischen Betrieb.

5.1.1 Anregungstemperatur des Entladungszylinders 4

Da der Entladungszylinder 4 keine befriedigenden Intensitäten von elementspezifischen Emissionen aufwies, schloss sich eine Berechnung der Anregungstemperatur für verschiedene Gasflüsse an. Hierzu wurde der Entladung bei einer Leistung von 1000 W über die zentrale Kapillare reines Argon zugeführt. Eine weitere Absenkung des Flusses unterhalb von 80 mL/min führte zur Löschung der Entladung. Abbildung 60 zeigt die Veränderung der Anregungstemperatur mit Variation des Gasstromes.

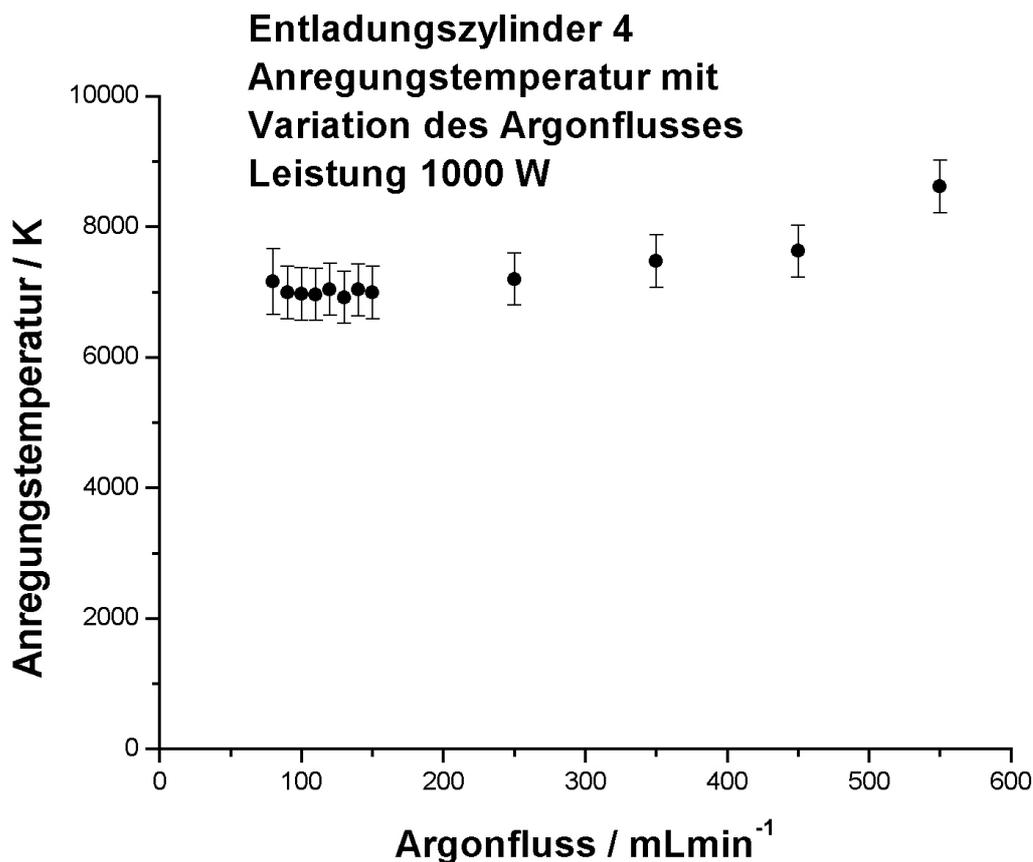


Abbildung 60 : Anregungstemperatur (Ar) des Entladungszylinders 4 (Leistung 1000 W) bei verschiedenen Argonflüssen

Die dargestellten Fehlerbalken resultierten aus Fehlern der ermittelten Steigungen des BOLTZMANN-Plots.

Die Anregungstemperatur wies durch den Fehler der bestimmten Steigung im BOLTZMANN-Plot eine Unsicherheit von durchschnittlich 450 – 500 K auf. Diese starke Streuung war durch die Abweichungen des Plasmazustandes von den idealen Annahmen der BOLTZMANN-Funktion zu erklären.

Bei dem Entladungszylinder 4 konnte kein Trend zu höheren Temperaturen bei reduzierten Flüssen gefunden werden. Dennoch zeigte ein Vergleich mit publizierten Werten für konventionelle ICPs leicht erhöhte Werte. So beliefen sich deren Anregungstemperaturen auf 6100 K bei einer Leistung von 1300 W¹⁶² und 8400 K bei 1800 W¹⁶³. Die Temperatur des Entladungszylinders 4 betrug bei einer Leistung von 1000 W und reduzierten Flüssen unterhalb von 200 mL/min 7000 K (± 500 K).

5.1.2 Der statische Betrieb

Mit Aufnahme der Emissionsspektren im fortlaufenden statischen Betrieb (vgl. Kap. 3.3), konnte auch eine Auswertung bzgl. der vorliegenden Anregungstemperatur erfolgen (siehe Abbildung 61).

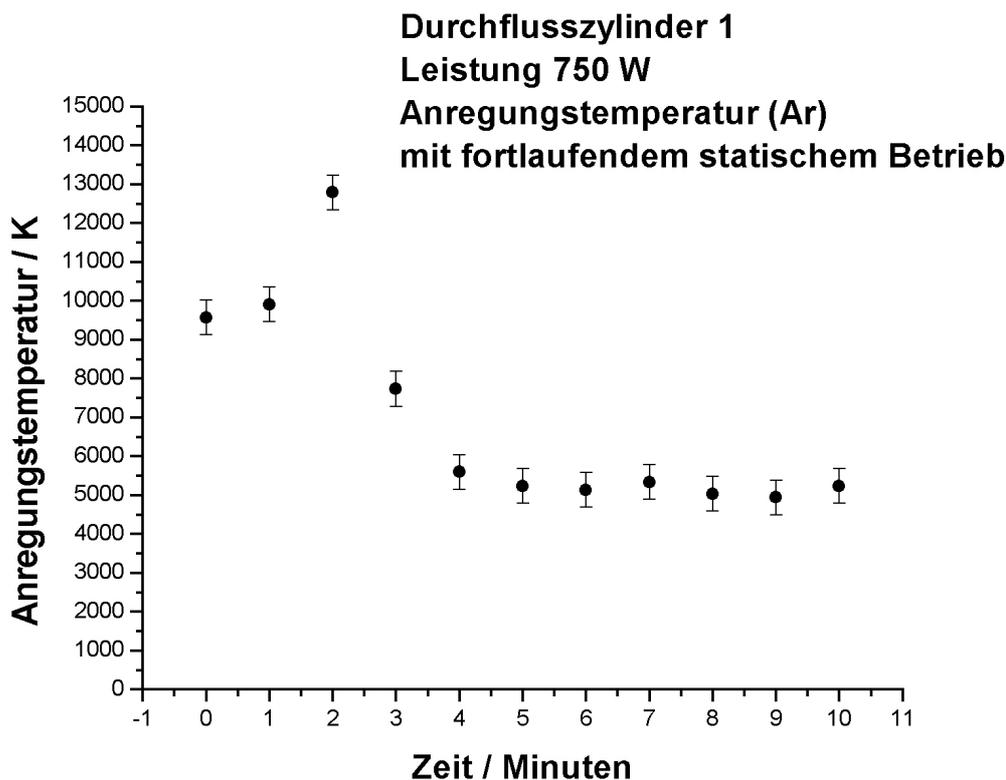


Abbildung 61 : Entwicklung der Anregungstemperatur (Ar) im fortlaufenden statischen Betrieb

Die dargestellten Fehlerbalken resultierten aus Fehlern der ermittelten Steigungen des BOLTZMANN-Plots.

Sowohl im Vergleich zum Entladungszylinder 4, als auch mit den konventionellen ICPs^{162,163} wies die Anregungstemperatur dieses Plasmas nach 2 Minuten im statischen Betrieb eine drastisch erhöhte Anregungstemperatur von 12800 K (± 500 K) auf. Das Maximum der Temperatur deckte sich hier mit dem Maximum der Ar(I)404,442nm-Emission, während die maximale Nettointensität der erfassten Quecksilberemission nach 3 Minuten im statischen Betrieb vorlag. Eine mögliche Erklärung dafür bot die Abwesenheit eines CTE, welches ein thermodynamisches Gleichgewicht aller beteiligten Spezies hätte bewirken können. Die stark erhöhten Temperaturen schienen die Theorien von ECKERT¹²⁶ von einer verbesserten Anregung in einem statischen Plasma zu unterstützen.

5.1.3 Anregungstemperatur im offenen Entladungszylinder 3

Abschließend sollte auch eine Temperaturbestimmung für den offenen Entladungszylinder 3 erfolgen, um einen Einblick in die Anregungseigenschaften dieser neuen Plasmaquelle zu erhalten. Hierzu wurde der Aluminiumoxidkapillare Argon zugeführt und der Probegasstrom bei einer Leistung von 1100 W variiert. Abbildung 62 zeigt die Entwicklung der ermittelten Anregungstemperatur. Einbau und Zündung erfolgten bei dieser Messung der bekannten Prozedur (vgl. Kap. 4.3)

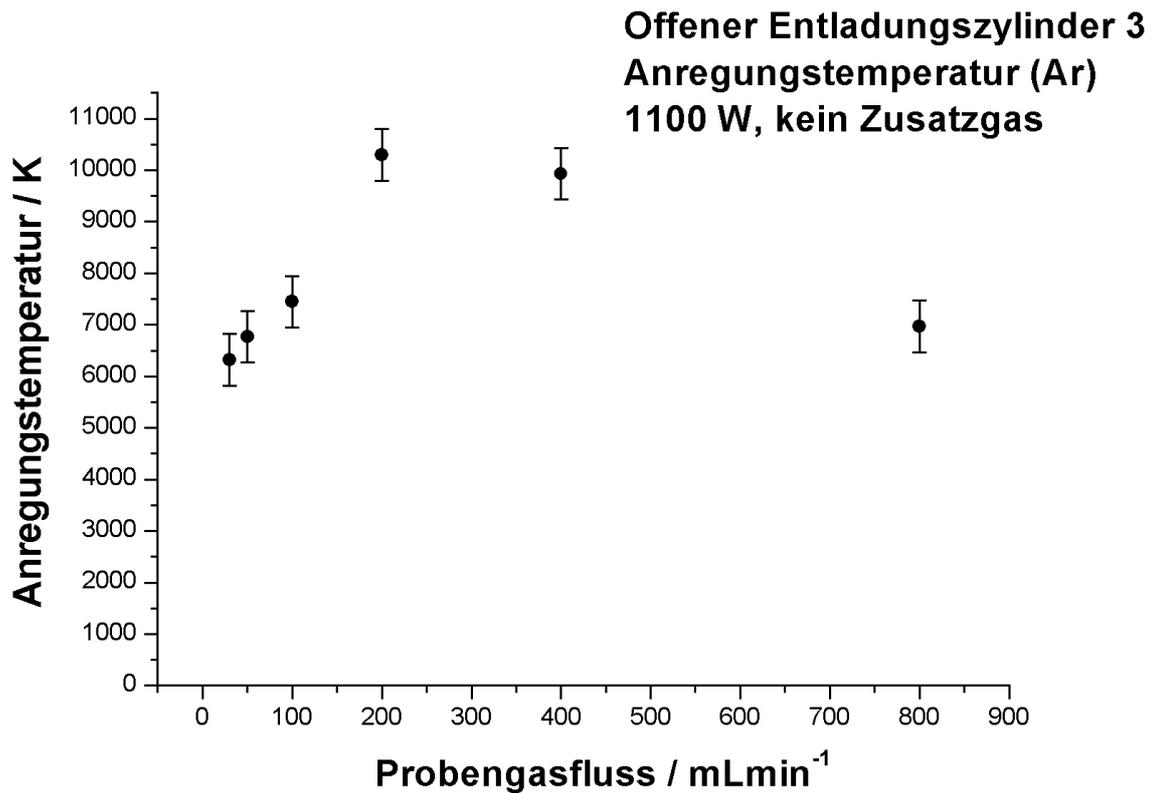


Abbildung 62 : Anregungstemperatur im offenen Entladungszylinder 3 für die reine Argonentladung

Die dargestellten Fehlerbalken resultierten aus Fehlern der ermittelten Steigungen des BOLTZMANN-Plots.

Hierbei konnte, unter Berücksichtigung der vorliegenden Werte, trotz der bekannten Fehlertoleranzen ein Maximum der Temperatur von 10300 K (± 450 K) bei einem Probengasfluss von 200 mL/min (Ar) beobachtet werden. Unterhalb dieser Einstellung fiel die Temperatur deutlich schneller ab, als bei einer Erhöhung des Probengasstromes. Das Minimum von 6200 K (± 500 K) lag bei einer niedrigst möglichen Gasflussmenge von 50 mL/min vor. Auch eine Erhöhung des Probengasstromes über die optimale Einstellung hinaus, bewirkte eine reduzierte Anregungstemperatur. Trotzdem lag auch für die verwendeten Probengasflüsse von 400 mL/min für die USN-Ankopplung noch ein hoher Wert von 9800 K (± 500 K) vor.

5.2 Die Rotationstemperatur

Neben der Anregungstemperatur war auch die Rotationstemperatur der neuen Plasmaquelle einer Bestimmung zugänglich. Diese Temperatur erlaubte eine grundsätzliche Aussage über die Feuchtigkeitstoleranz und Verträglichkeit von

molekularer Spezies in der Anregungseinheit. Die Rotationstemperatur hatte sich generell auch als gute Näherung der kinetischen Gastemperatur erwiesen², da ein schneller Austausch zwischen Rotations- und Translationsenergien bei Molekülen vorlag.

Die Berechnung der Rotationstemperatur erfolgte hier nach BOUMANS *et al.*, der aus dem Übergang zwischen zwei Rotationszuständen J' und J'' die Intensität I der Emissionslinie berechnete² (vgl. Theoretischer Teil).

$$(23) \quad I = D \nu^4 S \cdot \exp\left(-\frac{E_{rot}}{kT_{rot}}\right)$$

Der Koeffizient D enthielt hier die Zustandsfunktion der Rotation, das statistische Gewicht $(2J' + 1)$, sowie die Naturkonstanten. S bezeichnete die Oszillatorstärke, T_{rot} die Rotationstemperatur und E_{rot} die Rotationsenergie. Aus einem aufgenommenen Rotationsspektrum lies sich folglich durch die Auftragung von $\log(I/S\nu^4)$ gegen E_{rot} ein BOLTZMANN-Plot¹⁶⁴ erstellen. Aus der Steigung m wurde T_{rot} unter Einbeziehung der Naturkonstanten bestimmt nach:

$$(34) \quad m = -\frac{0,625}{T_{rot}}$$

Zur Auswertung wurden die Intensitäten aus der Rotationsfeinstruktur des Überganges ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$) der OH-Radikal-Bande bei 306,4 nm herangezogen^{165, 166}. Tabelle 39 zeigt die verwendeten in der Literatur zugänglichen physikalischen Daten dieses Rotationsprozesses.

Tabelle 39 : Verwendete Daten zur Berechnung der Rotationsenergie aus dem Rotationspektrum des ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$)-Überganges ¹⁶⁷.

| Übergänge | Wellenlänge λ / nm | Wellenzahl ν $/ \text{cm}^{-1}$ | Anregungsenergie $E_{\text{rot}} / \text{cm}^{-1}$ | Linienstärke S |
|---------------------|--------------------------------------|--|---|----------------|
| Q ₁ – 2 | 307,995 | 32458,65 | 32543 | 17,0 |
| Q ₁ – 3 | 308,154 | 32444,91 | 32644 | 25,3 |
| Q ₁ – 4 | 308,328 | 32423,63 | 32779 | 33,7 |
| Q ₁ – 5 | 308,520 | 32403,47 | 32948 | 42,2 |
| Q ₁ – 6 | 308,735 | 32380,99 | 33150 | 50,6 |
| Q ₁ – 8 | 309,239 | 32328,06 | 33652 | 67,5 |
| Q ₁ – 9 | 309,534 | 32297,38 | 33952 | 75,8 |
| Q ₁ – 10 | 309,859 | 32263,45 | 34283 | 84,1 |
| Q ₁ – 13 | 311,022 | 32142,73 | 35462 | 108,8 |
| Q ₁ – 14 | 311,477 | 32095,83 | 35915 | 117,0 |
| Q ₁ – 15 | 311,967 | 32045,43 | 36397 | 125,2 |
| Q ₁ – 16 | 312,493 | 31991,48 | 36906 | 133,3 |
| Q ₁ – 17 | 313,057 | 31933,87 | 37444 | 141,5 |
| Q ₁ – 18 | 313,659 | 31872,57 | 38008 | 149,6 |

Versuchsaufbau und Ergebnisse

Das Datenmaterial für die Bestimmung der Rotationstemperatur lag durch die Bestimmung der Feuchtigkeitsverträglichkeit des offenen Entladungszylinders 3 (vgl. Kap. 4.3.1.2) bereits vor. Simultan zu der Detektion von Signal- und Untergrundintensitäten erfolgte eine Aufnahme des zugänglichen Emissionsspektrums (Integrationszeit 2,5 sec), welches die Auswertung der genannten OH-Rotationsbande ermöglichte. Die Temperatur wurde bei einer Leistung von 1100 W ohne Addition von Zusatzgas in Abhängigkeit des, bei

Raumtemperatur befeuchtetem, Probengasstromes ermittelt. Tabelle 40 zeigt die ermittelten Werte.

Tabelle 40 : Rotationstemperatur des offenen Entladungszylinders 3 bei ausgewählten Probengasflüssen

| Probengasfluss / mlmin ⁻¹ | T _{rot} / K |
|--------------------------------------|----------------------|
| 800 | 3800 ± 220 |
| 600 | 3900 ± 220 |
| 400 | 3800 ± 250 |
| 200 | 4100 ± 310 |
| 100 | 4000 ± 220 |
| 50 | 3700 ± 260 |

Die angegebene Unsicherheit resultierte aus dem Fehlerbereich der Steigungen im BOLTZMANN-Plot.

Die Abhängigkeit der Rotationstemperatur vom Probengasfluss war eher gering ausgeprägt, auch wenn sich ein Maximum, ähnlich der Anregungstemperatur, bei einem Probengasfluss von 200 mL/min vermuten lies. Dies konnte jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit nicht bestätigt werden. Im Vergleich zu einem herkömmlichen ICP lagen die hier ermittelten Werte deutlich niedriger. So belief sich die Rotationstemperatur eines Standard-ICP (Frequenz 27 MHz) auf ungefähr 6000 K im Radialzentrum der Entladung und 5 mm oberhalb der Induktionsspule, sowie auf 7500 K 15 mm oberhalb der Spule. Die ermittelten Temperaturen waren jedoch gut vergleichbar mit vorherigen Bestimmungen eines anderen durchflussreduzierten, induktiv angeregten Plasmas¹³³. Dort zeigte sich ebenfalls eine geringe Abhängigkeit vom Propengasfluss bei Werten zwischen 3800 K und 4300 K.

5.3 Zusammenfassung der plasmadiagnostischen Ergebnisse

Durch die vorliegenden Untersuchungen gelang ein grundsätzlicher Einblick in die Anregungseigenschaften durchflussreduzierter, induktiv angeregter Plasmaquellen. Generell fielen die im Vergleich erhöhten Anregungstemperaturen für Argon auf. Ein genereller Trend dieser Temperatur mit Variation des Gasstromes konnte hier nicht bestätigt werden. So tendierte die Anregungstemperatur mit Verwendung des Entladungszylinders 4, welcher auf eine Durchführung des Argonstromes verzichtete, zu niedrigeren Werten mit fallendem Probengasfluss. So lag dessen ungenügende analytische Leistungsfähigkeit möglicherweise in einer mangelnden Eindringung des Aerosols in das Plasma begründet, da über einen weiten Bereich von Probengasflüssen akzeptable Anregungstemperaturen vorlagen.

Im Rahmen der eingestellten Probengasflüsse lag ein eindeutiges Temperaturmaximum bei Verwendung des offenen Entladungszylinders 3 vor, der mit dem Durchflussprinzip arbeitete. So belief sich dieser Wert bei einer Einstellung von 200 mL/min und einer Leistung von 1100 W auf 10300 K (± 500 K). Eine nochmals erhöhte Temperatur erreichte, trotz reduzierter Leistung von 750 W, die statische Entladung nach 2 Minuten für Argon mit 12800 K (± 500 K). Dies entsprach dem höchsten, im Rahmen dieser Arbeit, bestimmten Wert und unterstützte die Theorien von ECKERT⁴ von einer verbesserten Anregung im statischen Betrieb.

Eine Verschiebung zu niedrigeren Werten, im Vergleich mit konventionellen ICPs, wies hingegen die Rotationstemperatur des offenen Entladungszylinders 3 auf. Diese zeigte sich, im Rahmen des Fehlerbereiches und der vorgenommenen Einstellungen, als nahezu unabhängig vom Probengasfluss und belief sich auf Werte um die 3800 K mit Unsicherheiten von 220 bis 310 K (vgl. Tabelle 40). Sie waren jedoch vergleichbar mit den bisher veröffentlichten Temperaturen eines durchflussreduzierten ICPs¹³³.

Zusammenfassend blieb somit die erhöhte Anregungseffizienz anhand der untersuchten Argonemissionen für die betrachteten Entladungszylinder festzustellen. Diese wurde jedoch von einer reduzierten Verträglichkeit von Feuchtigkeit für den offenen Entladungszylinder 3 begleitet.

VII. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten sowohl wichtige Erkenntnisse über das grundsätzliche Verhalten durchflussreduzierter, induktiv angeregter Plasmaquellen bis hin zum statischen Betrieb gewonnen, als auch ein neuer leistungsfähiger Entladungszylinder für die optische Emissionsspektroskopie entwickelt werden. Des Weiteren gelang die Realisierung eines miniaturisierten Ultraschallzerstäubers (MUSN), der sein Leistungsoptimum bei einem reduzierten Aerosolgasfluss von 114 mL/min aufwies.

Bezüglich des Plasmas umgebenden Containers zeigte die Übertragung des bekannten Standes der Technik auf das SPECTRO CIROS^{CCD} (CIROS) Schwächen bei der Erzeugung elementspezifischer Emissionen. So war eine Anregung einiger eingebrachten Analyten zwar grundsätzlich möglich, aber die detektierten Emissionen wiesen eine enttäuschende Intensität auf. Hier waren die bekannten Bedingungen^{5,133} insbesondere bezüglich des Durchmessers des Entladungszylinders und die damit verbundenen Strömungs- und Anregungsbedingungen nicht übertragbar. So belief sich der Spulendurchmesser des CIROS auf 25 mm, während das Referenzmodell einen Durchmesser von 32 mm besaß. Trotzdem bewies dieser Versuchsaufbau die grundsätzliche Fähigkeit des verwendeten ICPs zur Zündung und zum Betrieb eines durchflussreduzierten Plasmas ohne aufwendige gerätetechnische Anpassung.

Bei dieser Übertragung wurde ebenfalls die Notwendigkeit einer Kühlung deutlich, da ansonsten der Plasmacontainer schon bei der Startprozedur abschmolz. Folglich erzwang der Wunsch einer weitergehenden spektroskopischen Untersuchung die Entwicklung geeigneter Kühlsysteme die einen sicheren, langfristigen Betrieb der verschiedenen nachfolgend entwickelten neuartigen Entladungszylinder ermöglichten. Als Kühlmedium wurde ausschließlich Pressluft verwendet, um die dokumentierten Schwierigkeiten einer Wasserkühlung³ zu umgehen. Bei der Pressluftkühlung fand mit fortschreitender Entwicklung dessen stetige Verbesserung bzgl. Effizienz und Flexibilität und damit der Anwendungsfreundlichkeit statt.

Ermutigt durch den Erfolg mit Zündung und Betrieb des ersten Entladungszylinders erfolgte die Entwicklung weiterer Container, die verbesserte Anregungseigenschaften bzgl. eines eingebrachten Aerosols besitzen sollten. Hierbei wurden mehrere Konzepte umgesetzt, die sowohl eine potentielle Diffusion eines zugeführten

Aerosols in das Plasma (Diffusionsprinzip), als auch Flusssysteme berücksichtigten (Durchflussprinzip).

Unter Verwendung des Durchflusszylinders 1 gelang es sogar eine Entladung ohne weitere Gaszufuhr, in einem statischen Betriebsmodus, über eine Dauer von 10 Minuten zu betreiben. Das zuvor gasförmig eingetragene elementare Quecksilber erlaubte hierbei einen Rückschluss auf die Anregungseffizienz eines Analyten. Die simultan ermittelten plasmadiagnostischen und analytischen Daten gestatteten einen grundsätzlichen Einblick in das Verhalten eines induktiv angeregten Plasmas mit fortschreitendem statischem Betrieb. So wurden die Maxima der betrachteten Argon- und Quecksilberlinie bei unterschiedlichen Zeitindizes von 2 (Argon) und 3 Minuten (Quecksilber) vorgefunden. Das Vorliegen unterschiedlicher Anregungsbedingungen mit fortlaufendem statischem Betrieb verdeutlichte auch die Berechnung der Anregungstemperatur anhand von Argonlinien. So wurde nach 2 Minuten Versuchsdauer eine stark erhöhte Anregungstemperatur von 12800 K vorgefunden, die deutlich über den publizierten Werten eines herkömmlichen ICPs lag, die mit Werten zwischen 6100 K und 8400 K^{162,163} angegeben werden. Die beobachtete drastische Erhöhung der Hg(I)184,950nm-Intensität mit fortlaufendem statischem Betrieb bis zu einer Dauer von 3 Minuten war geeignet die Vorstellungen ECKERTS¹²⁶ von einer verbesserten Anregung im statischen Betrieb zu unterstützen. Mit weiter andauerndem statischem Betrieb wurde für beide Emissionslinien eine Intensitätsabnahme beobachtet bis nach einer Versuchsdauer von 10 Minuten die Entladung erlosch. Die Klärung der vorliegenden Effekte und eine mögliche Ankopplung eines geeigneten Probenaufgabesystems könnte Teil weiterer Untersuchungen sein, da es hier nicht gelang eines der vorliegenden Probenaufgabesystems (USN und MUSN) mit einer statischen Entladung derart zu synchronisieren, dass bessere analytische Kenndaten im Vergleich zu einem konventionellen ICP hätten erzielt werden können.

Bei der Charakterisierung verschiedener Entladungszylinder konnten einige grundsätzliche Effekte festgestellt werden, die für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet von großen Interesse sind. So wiesen die verwendeten Container mit Durchflussprinzip durchweg bessere analytische Kenndaten auf, als diejenigen mit einem Diffusionsprinzip. Zum Beispiel zeigten die Intensitäten von elementspezifischen Emissionen bei Verwendung des Entladungszylinders 4 auch bei verschiedenen Probengasflüssen keine befriedigenden Werte, obwohl eine

ausreichende Anregungstemperatur (Ar) zwischen 7000 und 8500 K vorlag. Interessanterweise fand kein Anstieg dieser Temperatur mit Reduzierung dieses Gasstromes statt, sondern wies sein beobachtetes Maximum bei höheren Gasflüssen von 550 mL/min auf. Eine Ursache der ungenügenden Intensitäten lag vermutlich in der mangelhaften Eindringung des Aerosols in das Plasma begründet, da ein ausreichender Aerosoltransport, sowie ausreichende Anregungstemperatur angenommen werden konnten. Weitergehende Veränderungen des Durchmessers der Plasmacontainer scheiterten jedoch an den Abmessungen der Spule des CIROS, welche hier nicht verändert wurde.

Mit Führung der Gasströme durch den Zylinder, welche aufgrund der vorliegenden Beobachtungen sinnvoll erschien, zeigte die Entwicklung des offenen Entladungszylinders 3 die besten analytischen Kenndaten der untersuchten Container. Dieser bildete in Kombination mit dem PI USN-557 ein leistungsfähiges Messsystem mit sehr guten Nachweisgrenzen, die vergleichbar denen eines herkömmlichen ICP waren. Gleichzeitig benötigte das neue Messsystem einen deutlich geringeren Gesamtgasstrom von 580 mL/min Argon gegenüber den konventionellen ICPs von ca. 15 L/min. Tabelle 41 zeigt einen Vergleich der erzielten Nachweisgrenzen, berechnet nach Gleichung (32), mit dokumentierten Daten aus der Literatur.

Tabelle 41 : Nachweisgrenzen des neuen Messsystems und Vergleich mit veröffentlichten Werten

| Emissionslinie / nm | Nachweisgrenze / μgL^{-1} (neues Messsystem) | Nachweisgrenze / μgL^{-1} (Literatur ¹⁴¹) |
|---------------------|--|---|
| Al (I) 308,215 | $2,85 \pm 0,06$ | 10,0 |
| K (I) 766,491 | $0,53 \pm 0,01$ | 2,2 |
| Li (I) 670,784 | $0,03 \pm 0,001$ | 0,11 |
| Mg (I) 285,213 | $0,18 \pm 0,003$ | -, - |
| Al (II) 167,081 | $0,13 \pm 0,008$ | 0,15 |
| Ba (II) 455,403 | $0,03 \pm 0,001$ | 0,1 |
| Mg (II) 280,270 | $0,04 \pm 0,001$ | 0,03 |
| Ca (II) 317,933 | $1,13 \pm 0,03$ | 0,35 |
| Ca (II) 393,366 | $0,07 \pm 0,002$ | 0,07 |
| Cd (II) 226,501 | $0,07 \pm 0,003$ | 0,19 |

Die angegebenen Fehler der Nachweisgrenze resultieren aus Schwankungen des Signals und Untergrundes bei 10facher Messung.

Leider wurden z.T. erhebliche Signalschwankungen vorgefunden, die sich in RSD_s von 1 bis 8 % äußerten. Hierfür zeigte sich mit hoher Wahrscheinlichkeit das Probenaufgabesystem (PI USN-557) verantwortlich, welches unabhängig von der verwendeten Anregungsquelle diese Signalschwankungen aufwies. Auch bei verschiedenen Probengasflüssen zeigten sich mit Verwendung dieses Zerstäubers die unbefriedigenden RSD_s sowohl bei der Kopplung mit der Standard FASSEL-Torch (vgl. Apparativer Teil), als auch bei Betrieb mit dem offenen Entladungszylinder 3. Diese Schwächen limitierten somit auch die Aussagekraft der analytischen Validierung. Dennoch blieb der Einsatz des PI USN-557 ohne Alternative, da zur Anregung eingebrachter Probe getrocknetes Aerosol notwendig erschien. Aufgrund seines ungenügenden Aerosoltransportes bei kleinen Probengasflüssen konnte auch der hier entwickelte MUSN keine Abhilfe schaffen. Somit lag keine verbesserte Leistungsfähigkeit im Vergleich zu einem herkömmlichen USN vor, wie durch Referenzmessungen am CIROS ermittelt werden konnte. Dennoch erlaubte seine Verwendung einen Vergleich der Leistungsfähigkeit von verschiedenen Entladungszylindern bei deutlich reduzierten Aerosolgasflüssen.

So wurde eine weitgehende Charakterisierung des neuen atomspektrometrischen Messsystems (offener Entladungszylinder 3, PI USN-557) vorgenommen, deren Ziel das Auffinden der Betriebsbedingungen mit optimaler Leistungsfähigkeit und die Aufklärung einiger grundsätzlichen Abhängigkeiten war. Die Untersuchung des neuen Messsystems erfolgte hier nach Ermittlung der einflussnehmenden Parameter anhand eines gewichteten Faktorenplans mit dem Optimierungskriterium der Nachweisgrenze. Die Eigenschaften der neuen Plasmaquelle wurden für die reine Argonentladung, mit der Zufuhr von Feuchtigkeit und mit Eintrag von Analyten auf Stabilität und Intensität untersucht. Ein Qualitätskriterium neuer Plasmaquellen ist die Stabilität der Argonemissionen, welche bei Mehrfachmessungen 1 % relative Standardabweichung nicht überschreiten darf¹⁴². Dieses notwendige Kriterium wurde hierbei sowohl für die reine Argonentladung, als auch bei der Zufuhr von Feuchtigkeit erfüllt. Durch Nutzung einer gasförmigen Probenaufgabe gelang auch eine Anregung elementspezifischer Emissionen mit ausreichenden Stabilität (RSD_s ca. 1%). Abschließend konnte der Einfluss zahlreicher Faktoren auf das analytische Signal ermittelt und quantifiziert werden. Einen besonders starken Einfluss übte hierbei der

zugeführte Zusatzgasstrom aus, der neben der Signal- und Untergrundstabilität auch die Intensitätsverteilung bei horizontaler und vertikaler Verschiebung beeinflusste.

Bei der Reproduzierbarkeit von Nachweisgrenzen der betrachteten elementspezifischen Emissionen an unterschiedlichen Tagen lagen nur bei der K(I)766,491nm-Emission Fehler oberhalb von 10 % vor. Bei dieser Linie addierten sich sowohl Blindwerte, als auch die Schwankungen der Probenaufgabe. Ebenfalls unterschied sich, wie bei einem konventionellen ICP, die optimale Messposition vor der Optik, von jener der anderen Elemente und führte so zu Schwierigkeiten bei der Reproduktion. Die erhöhten Schwankungsbreiten waren auch durch die instabil laufende Probenaufgabe bestimmt, auf die kein Einfluss genommen werden konnte.

Geringe Memory-Effekte einzelner elementspezifischer Emissionen stammten mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der aerosolzuführenden Aluminiumoxidkapillare, deren Verwendung Blindwerte, auch ohne Zufuhr von Standard produzierte. Leider konnte, aufgrund der hohen Temperaturen, keine Alternative mit gleichen Abmessungen der verwendeten Kapillare gefunden werden. Die Bedeutung des verwendeten Kapillardurchmessers wurde durch Vergleichsmessungen mit einer Quarzglaskapillare belegt. Generell zeigte das neue Messsystem für die meisten elementspezifischen Emissionen einen guten Intensitätsabbau, vergleichbar einer FASSEL-Torch mit einer Abklingzeit unterhalb von 60 Sekunden.

Ergänzend fand eine Untersuchung der Anregungstemperatur (Ar) mit ausgewählten Probengasflüssen statt, die mit einem beobachteten Maximalwert von 10300 K zu erhöhten Werten im Vergleich zu einem konventionellem ICP tendierte. Gegensätzlich dazu wies die Rotationstemperatur einen reduzierten Wert von durchschnittlich 4000 K (± 300 K) auf und lag damit unterhalb der Temperaturen, die mit einem gewöhnlichen ICP (6000 – 7500 K) beobachtet wurden.

Zukünftig könnte ein alternatives Probenaufgabesystem die Stabilität der Emissionen verbessern und niedrigere Nachweisgrenzen ermöglichen. Dieses würde auch eindeutigere Aussagen bzgl. der Abklingzeit und der Memory-Effekte ermöglichen. Hierbei sollten auch alternativen Materialien für die Probenzuführungskapillare Verwendung finden, deren Einsatz hier durch das Fehlen vergleichbarer Durchmesser begrenzt blieb.

XIII. Anhang

1 Literaturverzeichnis

- [1] A. Montaser, D. W. Golightly, *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2. Aufl. VCH Verlagsges., Weinheim (1992)
- [2] P. W. J. M. Boumans, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Part 2, Applications and Fundamentals, John Wiley & Sons, New York, Volume 90 (1987)
- [3] G.M. Hieftje, *Spectrochimica Acta* **38 B** (1983), 1465-1481
- [4] H.U. Eckert, *Spectrochim. Acta* **40B** (1985), 141
- [5] Claus Breer, *Das geschlossene ICP: Probenzufuhr und Plasmadiagnostik*, Dissertation Universität Münster (1999)
- [6] J.A.C. Broekaert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **59** (1989), 37
- [7] J.A.C. Broekaert, *Spectrochimica Acta* **55B** (2000), 739 - 751
- [8] J.A.C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Verlag Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl. 2002
- [9] H.H. Perkampus, *Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1993)
- [10] Prof. Dr. G. Mierdel, *Was ist Plasma*, Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln, 1974
- [11] S. R. Seshadri, *Fundamental of Plasma Physics*, Elsevier, New York (1973)
- [12] Shih-I Pai, *Magnetogasdynamics and Plasmadynamics*, Springer Verlag, Wien (1962)
- [13] P. W. J. M. Boumans, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Part 1, Methology, Intrumentation and Performance, John Wiley & Sons, New York, Volume **90** (1987)
- [14] K. Laqua, *Emissionsspektroskopie*, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, Eigenvertrieb (1983)
- [15] B. L. Sharp, *Highfrequency Electrodeless Plasma Spectrometry*, Macauly Institute for Soil Research, Aberdeen, Scotland (1987)
- [16] K. Slickers, *Die automatische Atom-Emissions-Spektralanalyse*, Eigener Vertrieb, 2. Auflage (1992)
- [17] W. Lochte-Holtgreven, *Ionisation Measurement at High Temperatures, its Measurements and Control in Science and Industry*, vorgestellt auf dem 3.

- Symposium der Temperatur in Washington DC, Reinhold Publishing Corp., New York (1955)
- [18] T. Hasegawa, H. Haraguchi, *Spectrochim. Acta* **40B** (1985), 123
- [19] I. Kleinmann, J. Caiko, *Spectrochim. Acta* **25B** (1970), 657
- [20] H.G.C. Human, R.H. Scott, *Spectrochim. Acta* **31B** (1976), 365
- [21] D.W. Hughes, E.R. Wooding, *Phys. Lett.* **24A** (1967), 70
- [22] P.D. Scholz, T.P. Anderson, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **8** (1968), 1141
- [23] J.F. Alder, J.M. Mermet, *Spectrochim. Acta* **28B** (1973), 421
- [24] M.C.E. Huber, W.H. Parkinson, *Astrophys. J.* **172** (1972), 229
- [25] J.M. Bridges, R.L. Kornblith, *Astrophys. J.* **192** (1974), 793
- [26] D.E. Blackwell, P.A. Ibbetson, A.D. Petford, R.B. Willis, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **191** (1980) 445
- [27] L.M. Bieberman, G.E. Norman, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **19** (1978), 221
- [28] T. Hasegawa, H. Haraguchi, *Spectrochim. Acta* **40B** (1985), 1505
- [29] A. Batal, J. Jarosz, J.M. Mermet, *Spectrochim. Acta* **36B** (1981), 983
- [30] T. Hasegawa, H. Haraguchi, *Spectrochim. Acta* **40B** (1985), 1067
- [31] A. T. Zander, G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.* **35** (1981), 357
- [32] R.A. Hill, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **7** (1967), 401 - 410
- [33] P. Kepple, H.R. Griem, *Phys. Rev.*, **173** (1968), 317 - 325
- [34] N. Furuta, Y. Nojiri, K. Fuwa, *Spectrochim. Acta*, **40B** (1985), 423 - 434
- [35] D.E. Evans, J. Katzenstein, *Rep. Prog. Phys.*, **32** (1969), 207 - 271
- [36] K. Muraoka, K. Uchino, M.D. Bowden, *Plasma Phys. Control. Fusion*, **40** (1975), 1083
- [37] M. Huang, G.M. Hieftje, *Spectrochim. Acta*, **40B** (1985), 1387
- [38] J. Jonkers, L.J.M. Selen, J.A.M. van der Mullen, E.A.H. Timmermans, D.C. Schram, *Plasma Sources, Sci. And Techn.*, **6** (1997), 533 - 539
- [39] K. Camman (Hrsg.), *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (2001)
- [40] T.W. Barnard, *Anal. Chem.* **65** (1993), 1225-1230
- [41] J. V. Sweedler et al., *Anal. Chem.* **60** (1988), 282A - 291A
- [42] R. E. Fields, M. E. Baker: *Spectroscopy* **7** (1992) 28-35

- [43] Neuanfang (Hrsg.): Lexikon der Elektronik , 1Aufl. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Barunschweig (1983)
- [44] T.W. Barnard et al., *Anal. Chem.* **65** (1993) 1231-1239
- [45] B. L. Sharp, *Highfrequency Electrodeless Plasma Spectrometry*, Macauly Institute for Soil Research, Aberdeen, Scotland (1987)
- [46] R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer, *Analytical Chemistry*, Verlag Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- [47] N. S. Ham, A. Walsh, *Spectrochim. Acta* **12** (1958), 8
- [48] P. Warnbeck, *Appl. Opt.* **1** (1962), 721
- [49] A. J. Cormack, S. C. Tong, W. D. Cooke, *Anal. Chem.* **37** (1965), 1470
- [50] W. Tappe, J. van Calker, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **13** (1963), 198
- [51] R. Mavrodineanu, R. C. Hughes, *Spectrochim. Acta* **19** (1963), 1309
- [52] V. Jecht, W. Kessler, *Fres. Z. Anal. Chem.* **27** (1963), 198
- [53] Weiss,A.D., Savage,R.N., Hieftje,G.M., *Anal. Chim. Acta* **124** (1981), 245
- [54] P. W.J.M Boumans, F.J. de Boer, *Spectrochimica Acta* **27 B** (1972), 391
- [55] H. Linn, *ICP Inf. Newsl.*, **2** (1976), 51
- [56] S. Greenfield, I.L.I. Jones, C.T. Berry, *Analyst*, **89** (1964), 713
- [57] G.W. Dickinson, V.A. Fassel, *Anal.Chem.*, **41** (1969), 1021
- [58] D.R. Demers, A.I. Priede, *ICP Inf. Newsl.* **3** (1977), 221
- [59] R.H. Scott, V.A. Fassel, R.N. Kniseley, D.E. Nixon, *Anal. Chem.* **46** (1974), 75
- [60] I. Ishii, H. Tan, S. Chan, A. Montaser, *Spectrochimica Acta* **46B** (1991), 901 - 916
- [61] A. Montaser, H. Tan, I.Ishii, S. Nam, M. Cai, *Anal.Chem.*, **63** (1991), 2660
- [62] M.H. Abdalla, R. Diemiaszonek, J. Jarosz, J.M. Mermet, J. Robin, C. Trassy, *Anal. Chim. Acta* **84** (1976), 271
- [63] B. Capelle, J.M. Mermet, J.P.Robin, *Appl. Spectrosc.* **36** (1982), 102
- [64] J. Jarosz, J.M. Mermet, J.P. Robin, *Spectrochim. Acta* **33B** (1978), 55
- [65] P.W.J.M. Boumans, J.J.A.M. Vrakking, *Spectrochim. Acta* **42B** (1987), 553
- [66] P.W.J.M. Boumans, *Spectrochim. Acta* **44B** (1989), 1285
- [67] R.M. Barnes, R.G. Schleicher, *Spectrochimica Acta* **30B** (1975),109-134
- [68] J. Mostaghimi, M.I. Boulos, *J. Appl. Phys.* **68** (1990), 2643 - 2648
- [69] P. Yang, R.M. Barnes, *Spectrochimica Acta Rev.* **13**, (1990), 275 - 309
- [70] R.G. Schleicher, R.M. Barnes, *Anal.Chem.* **47** (1975), 724

- [71] J.W. Carr, M.W. Blades, G.M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.* **36** (1982), 689
- [72] A. Montaser, I. Ishii, R.H. Clifford, S.A. Sinex, S.G. Capar, *Anal. Chem.* **2** (1987), 13
- [73] R.H. Wendt, V.A. Fassel, *Anal. Chem.* **37** (1965), 920 - 922
- [74] V.A. Fassel, G.W. Dickens, *Anal. Chem.* **37** (1968), 247 - 249
- [75] R.H. Scott, V.A. Fassel, R.N. Kingsley, D.E. Nixon, *Anal. Chem.* **46** (1974), 75 - 80
- [76] T.B. Reed, *J. Appl. Phys.* **32** (1961), 821 - 824
- [77] T.B. Reed, *J. Appl. Phys.* **32** (1961), 2534 - 2535
- [78] T.B. Reed, *Int. Sci. Technol.* (1962) June, 42 - 48
- [79] S. Greenfield, I.L.I. Jones, C.T. Berry, D.I. Spash, "Improvements Relating to Spectroscopic Methods and Apparatus", *U.K.-Patent* No. 1.109.602 (1968)
- [80] S. Greenfield, I.L.I. Jones, C.T. Berry, "Plasma Light Source for Spectroscopic Investigation", *US-Patent*, No. 3.467.471 (1969)
- [81] S. Greenfield, D.T. Burns, *Anal. Chim. Acta* **113** (1980), 205
- [82] S. Greenfield, M.S. Salman, M. Thomsen, J.F. Tyson, *J. Anal. At. Spectrom.* **4** (1989), 55
- [83] I.B. Brenner, A.T. Zander, *Spectrochimica Acta* **55B** (2000), 1195 - 1240
- [84] L.A. Fernando, N. Kovacic, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **322** (1985), 547 - 550
- [85] P.W.M.J. Boumans, *Spectrochim. Acta* **45B** (1991), 641 - 665
- [86] P.W.M.J. Boumans, *Spectrochim. Acta* **46B** (1991), 431 - 445
- [87] P.W.M.J. Boumans, *Anal. Chem.* **66** (1994), 459A - 467A
- [88] G.L. Long, J.D. Winefordner, *Anal. Chem.* **55** (1983) 7, 712A - 724A
- [89] M. Carre, S. Excoffier, J.M. Mermet, *Spectrochimica Acta* **52 B** (1997), 2043-2049
- [90] P.W.J.M. Boumanns, *Anal. Chem.* **66** (1994) 8, 459A-467A
- [91] L.A. Currie, *Analytica Chim. Acta* **391** (1999), 127 - 134
- [92] H. Kaiser, *Z. Anal. Chem.* **260** (1972), 252 - 260
- [93] P. Heitland *GIT Labor-Fachzeitschrift* **07** (2000), 847 - 849
- [94] P. Heitland, D. Ardelt *SPECTRO Report*, Application Note ICP-6
- [95] P. Heitland, J. Houseaux *SPECTRO ICP-Report* Nr. ICP-28 (2001)
- [96] R.H. Wendt, V.A. Fassel, *Anal. Chem.* **37** (1965), 920
- [97] T.B. Reed, "Induction Plasma Torch with Means for Recirculating the Plasma", *US-Patent* No. 3.324.334 (1967)

- [98] S. Greenfield, I.L.I Jones, C.T. Berry, D.I. Spash, , "Improvements Relating to Spectroscopic Methods and Apparatus", *U.K.-Patent* No. 1.109.602 (1968)
- [99] S. Greenfield, I.L.I. Jones, C.T. Berry, "Plasma Light Source for Spectroscopic Investigation", *US-Patent*, No. 3.467.471 (1969)
- [100] J.L. Genna, R.M. Barnes, C.D. Allemand, *Anal. Chem.* **49** (1977), 1450
- [101] M.E. Britske, J.S. Sukach, L.N. Filimonov, *Zh. Prikl. Spectrosc.* **25** (1976), 5
- [102] G.R. Kornblum, W. Van der Waa, L. de Galan, *Anal. Chem.* **51** (1979), 2378
- [103] P.A.M. Ripson, L. de Galan, *Spectrochim. Acta* **36B** (1981), 71
- [104] H. Kawaguchi, T. Ito, S. Rubi, A. Mizuike, *Anal. Chem.* **52** (1980), 2440
- [105] H. Kawaguchi, T. Tanaka, S. Miura, A. Mizuike, *Spectrochimica Acta* **38B**, Supplement (1983), 176
- [106] P.A.M. Ripson, L. de Galan, J.W. de Ruiter, *Spectrochimica Acta* **37B** (1982), 733
- [107] P.A.M. Ripson, L. de Galan, *Spectrochimica Acta* **37B** (1983), 707
- [108] P.A.M. Ripson, E.B.M. Jansen, L. de Galan, *Spectrochimica Acta* **38B**, Supplement (1983), 283
- [109] P.A.M Ripson, *PhD Dissertation*, Technische Hogeschool Delft, 1983
- [110] Houk et al., *Spectrochimica Acta* **56B** (2001), 409 - 418
- [111] Houk et al, *Spectrochimica Acta* **55B** (2000), 1279 - 1293
- [112] R.N. Savage, G.M. Hieftje, *Anal. Chem.* **51** (1979), 408
- [113] Allemand et al., *Anal. Chem.* **51** (1979), 2392
- [114] M.D. Lowe,, *Appl. Spectroscopy* **35** (1981), 126
- [115] D.R. Demers, C.D. Allemand, *Anal. Chem* **52** (1981) 1915
- [116] Rezaaiyaan et al., *Appl. Spectroscopy* **36** (1982), 627
- [117] A. Okino et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **17** (2002), 1090 - 1095
- [118] C.J. Seliskar, D.K Warner, *Applied Spectroscopy* **39** (1985) 1,181 - 183
- [119] Seliskar et al., *Applied Spectroscopy* **39** (1985) 1, 13 - 19
- [120] A. van Sanwijk, P.F.E. van Montford, J. Agterdenbos, *Talanta* **20** (1973), 495
- [121] A. van Sanwijk, P.F.E. van Montford, *Talanta* **21** (1974) 360
- [122] P.F.E. van Montford, J. Agterdenbos, *Talanta* **21** (1974) 660
- [123] P.F.E. van Montford, J. Agterdenbos, R. Deniisen, M. Piet, *Spectrochim. Acta* **33B** (1978), 47
- [124] H.U. Eckert, *J. Appl. Physics* **48** (1977)4, 1467
- [125] H.U. Eckert, *Spectrochimica Acta* **33B** (1978), 591 - 608

- [126] H.U. Eckert, *Spectrochimica Acta* **40B** (1985), 141
- [127] T. Jacksier, R.M. Barnes, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **9** (1994) 11, 1299
- [128] T. Jacksier, R.M. Barnes, *Spectrochim. Acta.* **49B** (1994) 8, 797
- [129] T. Jacksier, R.M Barnes, *Appl. Spectrosc.* **48** (1994) 3, 382
- [130] M.J. Jahl, T. Jacksier, R.M Barnes, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **7** (1992), 833
- [131] T. Jacksier, R.M Barnes, *Appl. Spectroc.* **48** (1994) 1, 65
- [132] T. Jacksier, R.M. Barnes, *Spectrochim. Acta.* **48B** (1993) 6-7, 941
- [133] W. Buscher et. al, *Applied Spectroscopy* **55** (2001) 11, 1462 - 1468
- [134] SPECTRO Analytical Instruments, U.S. Patent 5731872 (1998)
- [135] B.W. Acon, J.A.McLean, A.Montaser, *Anal.Chem.* **72** (2000), 1885 – 1893
- [136] J.A. McLean, Hao Zhang, A. Montaser, *Anal. Chem.* **70** (1998), 1012-1020
- [137] K.M. Fujishiro, R. Ishada, *Spectrochimica Acta* **39B** (1984), 617-620
- [138] P. Heitland, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **07** (2000), 847 – 849
- [139] C. E. Taylor, T. L. Floyd, *Appl. Spectrosc.*, **35** (1981), 408 - 413
- [140] R. H. Clifford, A. Montaser, S. P. Dolan, S. G. Caper; *Anal. Chem.*, **62** (1990), 2745 - 2749
- [141] I.B. Brenner, A.T. Zander, *Spectrochimica Acta* **55B** (2000), 1195 - 1240
- [142] JM. Mermet, E. Poussel, *Applied Spectroscopy* **49** (1995) 10, 12A – 18A
- [143] T. Jacksier, R.M Barnes, *Spectrochimica Acta* **49B** (1994), 797 - 809
- [144] D,A, Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag ,Berlin, 1.Aufl., 1996
- [145] B. Welz, M. Sperling, *Atomabsorptionsspektrometrie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [146] K. Doerffel, *Statistik in der analytischen Chemie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 5. Aufl., 1990
- [147] S.N. Denning, L.R. Parker, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **7** (1978), 187 - 202
- [148] L. Ebdon, M.R. Cave, D.J. Mowthorpe, *Anal. Chim. Acta* **115** (1980), 179 - 187
- [149] R. Plackett, J.P Burmann, *Biometrika* (London) **33** (1946), 305 - 310
- [150] R. Stowe, R.P Mayer, Efficient Screening of Process Variables, *Ind. Eng. Chem* **58** (1966), 36-39
- [151] mdl. Mitteilung Prof. Falk, Dr. Ardelt bei einem Projekttreffen, November 2002
- [152] T. Hasegava, H. Haraguchi, *Spectrochim. Acta* **40B** (1985), 123

- [153] I. Kleinmann, J. Caiko, *Spectrochim. Acta* **25B** (1970), 657
- [154] H.G.C. Human, R.H. Scott, *Spectrochim. Acta* **31B** (1976), 365
- [155] J. Jonkers, J.A.M. van der Mullen, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **61** (1999), 703 - 709
- [156] M.C. Quintero, A. Rodero, M.C. Garcia, A. Sola, *Appl. Spectrosc.*, **51** (1997), 778
- [157] K. Tanabe, H. Haraguchi, K. Fuwa, *Spectrochim. Acta* **38B** (1983), 49
- [158] M.C.E. Huber, W.H. Parkinson, *Astrophys. J.* **172** (1972), 229
- [159] J.M. Bridges, R.L. Kornblith, *Astrophys. J.* **192** (1974), 793
- [160] J.F. Alder, R.M. Bombelka, G.F. Kirkbright, *Spectrochim. Acta*, **35B** (1980), 163 - 175
- [161] M. Sabsabi, M. Cao, D.V. Gravelle, S. Vacquie, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** (1994), 2388
- [162] M.W. Blades, B.L. Caughlin, *Spectrochim. Acta*, **40B** (1985), 579
- [163] Z. Walker, M.W. Blades, *Spectrochim. Acta*, **41B** (1986), 761
- [164] U. Engel, C. Prokisch, E. Voges, G. M. Hieftje, J.A.C. Broekaert, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998), 955 – 961
- [165] I. Ishii, A. Montaser, *Spectrochim. Acta* **46 B** (1991), 1197
- [166] A.K. Hui, M.R. McKeever, J. Tellinghuisen, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **21** (1979), 387- 396
- [167] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **2** (1961), 97 - 199

2 Geräte

→ SPECTRO CIROS^{CCD}

27.12 MHz ICP Spektrometer der Firma SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, Deutschland

→ Probenaufgabesystem PI USN-557

Ultraschallzerstäuber der Firma PRECISION INSTRUMENTATION, Englewood, Co., USA

→ externe Massenflussmesser

Firma Analyt-MTC, Mülheim, Deutschland

→ Computer

IBM-kompatibel, Pentium III-Prozessor, 256 MB RAM, Betriebssystem Windows NT 4.0

3 Chemikalien

Argon 4.6

Linde, Deutschland

Reinstwasser, Seralpur, Pro 90 CN

Seral, Reinsbach

Salpetersäure, konz.

Merk KaG, Darmstadt

ICP Einzelementstandards

Merk KaG, Darmstadt

ICP Mehrelementstandardlösung No. 4

Merk KaG, Darmstadt

4 Abkürzungen

| | |
|-----|---------------------------------------|
| AAS | Atomabsorptionsspektroskopie |
| AFS | Atomfluoreszenzspektroskopie |
| BEC | Background equivalent concentration |
| CCD | Charge coupled device |
| CID | Charge injection device |
| CMP | Capacitively coupled microwave plasma |
| CTD | Charge transfer device |
| CTE | Complete thermodynamic equilibrium |
| DCP | Direct current plasma |
| LOD | Limit of detection |
| LTE | Local thermodynamic equilibrium |
| ICP | Inductively coupled plasma |
| GD | Glow discharge |
| MIP | Mikrowave induced plasma |
| MS | Massenspektroskopie |
| OES | Optische Emissionsspektroskopie |
| RSD | Relative standard deviation |
| SBR | Signal to background ratio |
| UV | Ultraviolett-Strahlung |
| VIS | Ultraviolett-Strahlung |
| VUV | Strahlung im Vakuum-UV-Bereich |

5 Statistik

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Anwendung verschiedener statistischer Verfahren, deren Grundlagen nachfolgend kurz beschrieben werden.

5.1 Mittelwerte und Standardabweichung

Der angegebene Mittelwert \bar{X} mehrerer Einzelmessungen N wurde wie folgt berechnet.

$$(a) \bar{X} = \frac{\sum X_i}{N}$$

Die resultierende Standardabweichung S folgte konnte mit Gleichung (b) berechnet werden.

$$(b) S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

Die Angabe der Standardabweichung erfolgte in einigen Tabellen als relative Standardabweichung (RSD) wobei Gleichung (c) Verwendung fand.

$$(c) RSD(\%) = \frac{S}{\bar{X}} * 100$$

5.2 Ausgleichsgeraden und Präzision beim BOLTZMANN-Plot

Die Bestimmung der Rotations- und Anregungstemperatur benötigte bei einem BOLTZMANN-Plot (siehe Kap. 5 Plasmadiagnostik) die Berechnung einer linearen Ausgleichsgeraden. Aus deren Steigung (b) erfolgte schließlich die Umrechnung auf die vorliegende Temperatur folgte. Für eine Regression erster Ordnung gilt folgende Grundgleichung (d).

$$(d) y = b \cdot x + a$$

Bei Berechnung der Temperaturen entsprach x hierbei den Energien für Rotation (E_{rot}) bzw. elektronischen Übergang (E_{exc}). Der Faktor y wurde aus betreffenden Naturkonstanten und Intensitäten des Spektrums berechnet (vgl. Kap. 5). So blieben die Faktoren a und b als anzupassende Koeffizienten, wobei der Faktor b die resultierende Steigung der Regression bildete, aus der die Plasmatemperatur bestimmt wurde. Folgende Verfahren zur Bestimmung der Koeffizienten wurden angewandt.

Zunächst galt für das arithmetische Mittel \bar{X} [vgl. Gleichung (a)] und \bar{Y} aus N Messpunkten :

$$(e) \bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$$

Der Funktionskoeffizient a ergab sich aus dem Ordinatenabschnitt der Wiederfindungsfunktion und folgte aus Gleichung (d).

$$(f) a = \bar{y} - b\bar{x}$$

Die Funktionskoeffizient b beschrieb die Steigung der linearen Regressionsfunktion. Diese berechnete sich aus den Quadratsummen Q_{xx} und Q_{xy} :

$$(g) b = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}}$$

Die Quadratsummen ergaben sich dabei aus folgenden Zusammenhängen:

$$(h) Q_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

$$(i) Q_{xy} = \sum [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]$$

Die Präzision der Ausgleichsgeraden wurde über die Reststandardabweichung s_y ausgedrückt. Diese quantifizierte die Streuung der Messwerte um die Regressionsgrade:

$$(j) \quad s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}}, \text{ mit}$$

$$(k) \quad \bar{y}_i = a + bx_i$$

Die Höhe der Reststandardabweichung bestimmte somit auch das Ausmaß der Unsicherheit bei der Temperaturbestimmung im Plasma.

Danken möchte ich an dieser Stelle dem Leiter der Gruppe Atomspektroskopie im Institut für Chemo- und Biosensorik (ICB) Dr. Wolfgang Buscher, der mir die Möglichkeit zu dieser interessanten Arbeit gegeben hat. Ebenso gilt mein Dank Prof. Cammann in dessen Institut ich meine Arbeit erstellen durfte.

Dank gilt allen aktuellen und den ehemaligen Mitgliedern der Gruppe Atomspektroskopie im ICB, die für gutes Betriebsklima und hilfreiche Denkanstöße sorgten. Hier seien besonders Tom Rump, Stephan Evers, Steffen Gützlaff, Carsten Engelhart, Marco Oleimeulen und Frank Lepkojus erwähnt. Die Veranstaltungen außerhalb des Labors riefen stets in Erinnerung, das es ein Leben abseits der Forschung gibt.

Einen nicht unbedeutenden Anteil an dieser Arbeit haben die Glasbläser der Universität Münster Herr Busche und Herr Berendes, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen. Besten Dank auch dafür.

An dieser Stelle möchte auch den Praktikanten danken, die mich bei einigen Messungen unterstützt und durch ihre Fragen auf wichtige Gedanken gebracht haben.

Nicht genügend danken kann ich meinen Eltern und meiner Schwester für die seelische und auch finanzielle Unterstützung während des ganzen Studienzeitraumes. Ohne eure Hilfe wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Dank gilt allen Freunden und Bekannten die an mich geglaubt haben. Dank für jedes Gespräch, jeden Besuch (auch von weit her) und so manche Flasche Bier.

Immer noch danke ich den beteiligten Menschen, die mir nach meinem Unfall wieder auf die Beine geholfen haben. Hier seien insbesondere die Angestellten der Chirurgischen Unfallklinik Münster, meine Familie, Markus, Gina und der 200er Flur des Studentenwohnheims genannt.

Abschließend gilt mein Dank meiner Freundin Eva für Geduld, Aufmunterung und Verständnis. Deine Nähe und Vertrauen gaben mir inneren Frieden und Zuversicht.

Lebenslauf

Andre Klostermeier

geboren am 24.08.1972 in Hamm

ledig

Vater Hartmut Klostermeier

Mutter Regina Klostermeier, geb. Pospiech

| | | |
|-----------------------|-------------------|--|
| Schulbildung | Grundschule | 08/1980 – 06/1983 Grundschule „Overberg“, Hamm |
| | Gymnasium | 08/1983 – 06/1992 Galilei-Gymnasium, Hamm |
| Hochschulreife | | am 15.06.1992 in Hamm |
| Wehrdienst | 10/1992 – 09/1993 | Paracelsus-Kaserne, Hamm |
| Studium | 10/1993 – 3/00 | Diplomstudiengang Chemie WWU Münster |
| | seit 10/1996 | Zweitstudiengang Betriebswirtschaftslehre WWU Münster |
| | seit 04/00 | Promotionsstudiengang Chemie WWU Münster |
| Prüfungen | | Diplom im Fach Chemie am 24.03.2000 (WWU Münster) |
| Tätigkeiten | 08/1999 – 03/2000 | studentische Hilfskraft am Institut für Chemo- und Biosensorik |
| | 04/2000 – 06/2000 | wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemo- und Biosensorik |
| | 07/2000 – 12/2001 | wissenschaftlicher Mitarbeiter der WWU Münster |

02/2001 - heute wissenschaftlicher Mitarbeite der
WWU Münster

Beginn der Dissertation 04/2000 am Lehrstuhl für Analytische Chemie der WWU
Münster, Prof. Dr. Karl Cammann, Dr. Wolfgang Buscher