

# **Anwendung und Entwicklung von Mikrowelleninduzierten Plasmen für die Analytische Atomspektrometrie**

Dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund  
zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
vorgelegte Dissertation.

von  
**Ulrich Engel**  
aus Wolfsburg

Referent: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert  
Korreferent: Prof. Dr. M. Spiteller

Universität Dortmund  
2000

*"Wenn man es nur versucht, so geht's,  
das heißt mitunter, doch nicht stets."*

***Wilhelm Busch***

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von September 1997 bis Januar 2000 unter der Leitung von Prof. Dr. J.A.C. Broekaert im Arbeitskreis Analytische Chemie der Universität Dortmund angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert für die interessante Themenstellung und die gute wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Prof. Dr. E. Voges danke ich ebenfalls für seine Unterstützung und sein stetiges Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. M. Spittler danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich der Graduierten - Förderung des Landes NRW sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danken.

Meine besonderer Dank gilt all den Personen, mit denen ich im Laufe meiner Promotionszeit intensiv zusammengearbeitet habe: Dr. Attila M. Bilgiç, Dr. Martin Bittner, Sascha Gentz, Dipl.-Chem. Oliver Haase, Dr. Andrea Kehden, Dipl.-Ing. Markus Kückelheim, Dr. Katrin Ruße und Dipl.-Phys. Christos Vavitsas sowie den Mitarbeitern des Arbeitskreises Spektroskopische Methoden am Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS): Dipl.-Phys. Manuela Miclea, Cand.-Phys. Kerstin Kunze, Dr. Joachim Franzke und Prof. Dr. K. Niemax.

Herrn Dr. J. Flock (Thyssen Krupp Stahl AG) möchte ich für die Überlassung eines Funkengenerators sowie zertifizierter Metallproben danken. Ich danke dem analytischen Labor „Agrar- und Umweltanalytik (Jena)“ für zertifiziertes Probenmaterial und der Firma „Spectro Analytical Systems (Kleve)“ für die Leihgabe eines „SpectroMerc“ Systems.

Ich danke dem gesamten Arbeitskreis Analytische Chemie der Universität Dortmund für die gute Arbeitsatmosphäre und die vielen gemeinsamen, konstruktiven Arbeitstage.

Für das kritische Durchsehen dieser Arbeit möchte ich Dr. Martin Bittner, Dipl.-Chem. Lars Füchtjohann, Dr. Dirk Merten und Anja Engel herzlich danken.

Ich danke den Mechanischen und Elektronischen Werkstätten sowie der Glasbläserei der Universität Dortmund, ohne deren Einsatz und Einfallsreichtum ich mit der Umsetzung unserer Ideen gescheitert wäre.

Mein besonderer Dank gilt auch meinen Eltern und vor allem meiner Frau Anja für ihr geduldiges Zuhören und ihre Unterstützung.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>1</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>5</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>8</b>
1.1 Prinzip der optischen Emissionsspektrometrie (OES) .....	8
1.2 Plasmen.....	10
1.3 Vorteile von Plasmen im Vergleich zu Flammen in der optischen Emissions- spektrometrie .....	10
1.4 Plasmaquellen für die optische Emissionsspektrometrie .....	12
1.4.1 Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) .....	12
1.4.2 Mikrowelleninduzierte Plasmen (MIPs).....	13
1.4.3 Das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP).....	14
1.4.4 Der $TM_{010}$ - Resonator nach Beenakker .....	14
1.4.5 Das Surfatron .....	15
1.4.6 Die „Microwave Plasma Torch“ (MPT).....	16
1.5 Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit.....	19
<b>2 Einsatz der „Microwave Plasma Torch“ (MPT) - OES zur element- spezifischen Detektion in Verbindung mit der HPLC für die Speziation von Cr(III) und Cr(VI) in Böden</b> .....	<b>21</b>
2.1 Einleitung.....	21
2.2 Einsatz von Ammoniumpyrrolidin - dithiocarbaminat (APDC) zur Komplexierung von Cr(III) und Cr(VI) und anschließende Trennung der Komplexe mit Hilfe der Reversed - Phase (RP) - HPLC.....	23
2.3 Die Speziation von Cr in Böden.....	24
2.4 Interferenzen bei der Speziation von Cr in Böden.....	25
2.5 Einsatz einer Flüssig - flüssig - Extraktion der Dithioat - Komplexe des Cr zur Voranreicherung bei Bestimmungen mit der Plasmen - OES .....	26

2.6	Instrumentation zur Speziation von Cr mittels RP - HPLC und elementspezifischer Bestimmung mit der MPT - OES und der ICP - OES .....	27
2.7	Die elementspezifische Detektion mit Hilfe der MPT - OES .....	28
2.8	Optimierung der Speziation von Cr mittels RP - HPLC in Verbindung mit der MPT - OES .....	32
2.9	Kalibrierung bei der Bestimmung von Cr mittels RP - HPLC in Verbindung mit der MPT - OES .....	33
2.10	Anwendung des Verfahrens zur Speziation von Cr in Bodenproben .....	36
2.11	Zusammenfassung .....	37
<b>3</b>	<b>Metallanalyse mittels Funkerosion (SA) und „Microwave Plasma Torch“ (MPT) - OES .....</b>	<b>40</b>
3.1	Einleitung .....	40
3.2	Die Funkerosion in Verbindung mit der „Microwave Plasma Torch“ (SA - MPT - OES) .....	41
3.3	Aufbau für die SA - MPT - OES .....	41
3.4	Aufbau der verwendeten „Microwave Plasma Torch“ (MPT) .....	43
3.5	Parameter für die Funkerosion (SA).....	43
3.6	Plasmaparameter für die „Microwave Plasma Torch“ (MPT) - OES und die ICP - OES .....	47
3.7	Ergebnisse für Messing-, Stahl- und Aluminiumproben.....	48
3.8	Zusammenfassung .....	53
<b>4</b>	<b>„Das MicroStrip Plasma“ (MSP).....</b>	<b>55</b>
4.1	Einleitung .....	55
4.2	Miniaturisierte Plasmen auf einem Mikrochip .....	56
4.2.1	Prototyp eines miniaturisierten MIPs .....	57
4.3	Entwicklung und Herstellung des „MicroStrip Plasmas“ (MSPs).....	59
4.3.1	Wahl und Bearbeitung eines geeigneten dielektrischen Substrates .....	59
4.3.2	Verkleben der Quarzplatten .....	59
4.3.3	Entwurf der Leiterbahnelektrode .....	60
4.3.4	Beschichten der Quarzplatten mit Cu.....	61
4.3.5	Strukturieren der Elektrode .....	63
4.4	Eigenschaften des MSP - Plasmas .....	64
4.4.1	Untersuchung des MSP - Plasmas mit Hilfe eines elektronischen spaltlosen Spektrographens (ESS) .....	65

4.4.2	Bestimmung der Rotationstemperatur ( $T_{rot}$ ) im Plasma des MSPs .....	66
4.4.3	Bestimmung der Anregungstemperatur ( $T_{exc}$ ) im Plasma des MSPs .....	69
4.5	Bestimmung von Hg mit der Fließinjektions - Kaltdampftechnik (FI - CV) in Verbindung mit der MSP - OES.....	72
4.5.1	Experimenteller Aufbau der FI - CV - MSP - OES.....	72
4.5.2	Verwendete Reagenzien .....	74
4.5.3	Optimierung der Betriebsparameter .....	74
4.5.4	Bestimmung analytischer Güteziiffern.....	75
4.5.5	Versuche mit $NaBH_4$ als Reduktionsmittel .....	76
4.6	Zusammenfassung .....	77
<b>5</b>	<b>Weiterentwicklungen des „MicroStrip Plasmas“ (MSPs) .....</b>	<b>81</b>
5.1	Einleitung .....	81
5.2	Allgemeine Verbesserungen des MSP - Aufbaus.....	82
5.2.1	Verbesserung der Elektrodenherstellung beim MSP .....	82
5.2.2	Verwendung einer zusätzlichen Grundelektrodenschicht für das MSP.....	83
5.2.3	Berechnung der zu erwartenden Feldstärken beim MSP mit Hilfe von Computersimulationen .....	83
5.3	Verbessertes MSP für die OES.....	85
5.3.1	Untersuchungen zum Wassereintrag in das Plasma des MSPs .....	86
5.4	Einsatz der MSP - OES mit He unter atmosphärischem Druck für die elementspezifische Detektion in der GC .....	87
5.5	Das MSP für die Diodenlaser Atom - Absorptionsspektrometrie .....	91
5.6	Weitere Anwendungsmöglichkeiten für das MSP.....	95
5.6.1	Das „Microwave Minitube Plasma“ (MMP) .....	95
5.6.2	Einsatz des „Microwave Minitube Plasmas“ (MMP) zur Atomisierung von Fluorierungsprodukten beim Fluoraufschluß in Verbindung mit der Gas - Massenspektrometrie .....	96
5.7	Zusammenfassung .....	101

---

<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>104</b>
<b>7</b>	<b>Anhang &amp; Literatur .....</b>	<b>111</b>
7.1	Technische Zeichnungen der entworfenen Streifenleitungselektroden des MSPs .....	111
7.2	Statistische Bewertung von Meßergebnissen.....	112
7.3	Die Nachweisgrenze .....	114
7.4	Optimierungsverfahren.....	115
7.5	Eingesetzte Geräte und Chemikalien.....	117
7.6	Literatur.....	122
	Lebenslauf .....	147

## Abkürzungsverzeichnis

AAS	„Atomic absorption spectrometry“, Atomabsorptionsspektrometrie
AED	„Atomic emission detector“, Atomemissionsdetektor
AF	Antwortfunktion
AFS	„Atomic fluorescence spectrometry“, Atomfluoreszenzspektrometrie
APDC	Ammonium-pyrrolidin-dithiocarbaminat
CAD	„Computer aided design“, Computerunterstütztes Zeichnen
CCD	„Charge coupled device“, Detektor auf Halbleiterbasis
CE	„Capillary electrophoresis“, Kapillarelektrophorese
CMP	„Capacitively coupled microwave plasma“, Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma
Cr(VI) - HP	Haupt - Reaktionsprodukt von Cr(VI) mit APDC Bis[pyrrolidin-1-dithioato-S,S']-[pyrrolidin-1-peroxydithioato-O,S]-Cr(VI)
Cr(III) - NP	Nebenprodukt der Reaktion von Cr(VI) mit APDC Tris[pyrrolidin-1-dithioato-S,S']-Cr(III)
Cr(III) - PDC	Produkt der Reaktion von Cr(III) mit APDC Tris[pyrrolidin-1-dithioato-S,S']-Cr(III)
CV	„Cold - vapor“, Kalt - Dampf - Technik
DC	„Direct - current“, Gleichstrom
DNA	„Desoxyribonucleic acid“, Desoxyribonucleinsäure
EC - HG	„Electrochemical HG“, Elektrochemische HG
ECD	„Electron capture detector“, Elektroneneinfangdetektor
ESS	„Electronic slitless spectrograph“, Elektronischer spaltloser Spektrograph
ETV	„Electrothermal vaporisation“, Elektrothermische Verdampfung
FI	„Flow injection“, Fließinjektion
FID	„Flame ionization detector“, Flammenionisationsdetektor
GC	„Gas chromatography“, Gas Chromatographie
HG	„Hydride generation“, Hydriderzeugung
HPLC	„High pressure liquid chromatography“, Hochdruckflüssigkeitschromatographie
ICP	„Inductively coupled plasma“, Induktiv gekoppeltes Plasma



LA	„Laser ablation“, Laserabtrag
LIGA	Lithographie - Galvanik - Abformung
LLE	„Liquid - liquid extraction“, Flüssig - flüssig - Extraktion
LTE	„Local thermal equilibrium“, Lokal thermisches Gleichgewicht
MIP	„Microwave induced plasma“, Mikrowelleninduziertes Plasma
MMP	„Microwave minitube plasma“
MPT	„Microwave plasma torch“
MPLE	„Medium pressure liquid Extraction“, Mitteldruck - Flüssigextraktion
MS	„Mass spectrometry“, Massenspektrometrie
MSP	„MicroStrip plasma“
OES	„Optical emission spectrometry“, Optische Emissionsspektrometrie
PMMA	Polymethylmethacrylat, Plexiglas
PTFE	Polytetrafluorethylen
RP	„Reversed phase“, Umkehrphase
SA	„Spark ablation“, Funkenerosion
S/U	Signal/Untergrund - Verhältnis
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SFC	„Supercritical fluid chromatography“, Chromatographie mit überkritischen Flüssigkeiten
SIGA	Siliziummikrostruktur - Galvanik - Abformung
S - OES	„Spark - OES“, Funken - OES
SPE	„Solid phase extraction“, Festphasenextraktion
TCD	„Thermal conductivity detector“, Wärmeleitfähigkeitsdetektor
T <sub>exc</sub>	„Excitation temperature“, Anregungstemperatur
TOF	„Time - of - flight“, Flugzeit
T <sub>rot</sub>	„Rotational temperature“, Rotationstemperatur
µTAS	„Miniaturized total analysis system“, Miniaturisiertes vollständiges Analysensystem

# 1

Einleitung

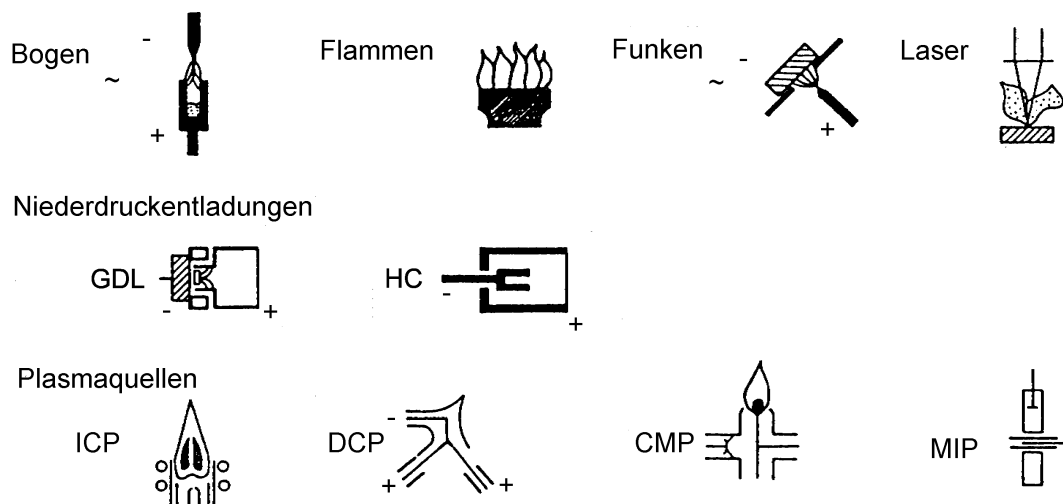
# 1 Einleitung

Die Analytische Chemie befaßt sich mit der Gewinnung von Informationen über die Zusammensetzung und Struktur der Materie. Ihre Aussagen sind Grundlage für Entscheidungen in allen Lebensbereichen des Alltags, ohne die weder eine Produktion von Wirtschaftsgütern, noch eine Überwachung von Industrieemissionen oder etwa eine medizinische Diagnose möglich wären [1]. Die Anforderungen an die Analytische Chemie sind stetig mit den Fortschritten in Wissenschaft und Technik, z.B. im Bereich der Halbleiterindustrie, gestiegen [2]. So ist der reinste Stoff, der heute für die Industrie hergestellt werden kann, das Si, welches durch mehrmaliges Anwenden eines Zonenschmelzverfahrens auf einen Reinheitsgrad von  $< 10^{-9}$  Fremdatom - % gereinigt wird [3,4]. Ohne eine entsprechend leistungsfähige Analytische Chemie wäre eine Gewährleistung dieser für die Computerindustrie notwendigen Reinheit des Si nicht realisierbar.

## 1.1 Prinzip der optischen Emissionsspektrometrie (OES)

Die optische Emissionsspektrometrie (OES) gehört zu den ältesten instrumentellen Methoden der Analytischen Chemie. Aufbauend auf Beobachtungen von Flammen durch Brewster, Herschel, Talbot und Foucault zu Beginn des 19. Jahrhunderts [5] wurde von Bunsen und Kirchhoff bereits 1860 der erste Spektralapparat beschrieben [6], dessen Einsatz 1861 zur Entdeckung der Elemente Rb und Cs führte [4]. Das der OES zu Grunde liegende Prinzip basiert auf der Emission und Detektion der für die einzelnen Elemente charakteristischen Linienspektren. Diese werden bei strahlungserzeugenden Übergängen von energetisch höheren zu energetisch niedrigeren Zuständen bei den äußeren Elektronen der Atome beobachtet. Eine hinreichende Besetzung der für die Beobachtung dieser Spektren benötigten angeregten Zustände des Analyten kann z.B. unter Zufuhr geeigneter Mengen an thermischer Energie erreicht werden. Durch Einsatz eines Spektralapparates lassen sich die für ein Element spezifischen Linien aus dem Spektrum aussondern und deren Intensität einzeln messen, womit sich die Anwesenheit eines Elementes in einer Probe überprüfen läßt und eine qualitative Analyse möglich wird. Über den Zusammenhang zwischen der Intensität einer beobachteten Elementlinie eines Analyten und seiner Konzentration in der Probe läßt sich eine quantitative Analyse durchführen. Obwohl theoretisch eine absolute quantitative Analyse möglich ist [5], wird in den allermeisten Fällen die Beziehung zwischen der Konzentration des Analyten in der Probe und der zu messenden Linienintensität ermittelt. Dies kann durch eine Kalibrierung

mit Standardproben bekannter Konzentration geschehen [7]. Ein Grund für die Schwierigkeit einer absoluten quantitativen Analyse liegt unter anderem in der starken Temperaturabhängigkeit der Strahlungsemission. So führt beim Element Na ein Temperaturanstieg von nur 10 K (von 2500 K auf 2510 K) zu einem Zuwachs von ca. 4 % der Anzahl an Na - Atomen im angeregten 3p - Zustand im Verhältnis zur Anzahl an Na - Atomen im Grundzustand und damit auch zur entsprechenden Zunahme der Intensität für die Linie des von diesem Zustand ausgehenden Übergangs [8]. Es würde einen erheblichen Aufwand bedeuten, für eine absolute quantitative Analyse eine ausreichend genaue Bestimmung der Temperaturen in einer Strahlungsquelle durchzuführen. Dieses Beispiel zeigt aber auch Möglichkeiten zur Verbesserung von Strahlungsquellen für die OES auf. Strahlungsquellen, in denen der Analyt höheren Temperaturen ausgesetzt ist, sollten demnach bis zu einem gewissen Grad intensivere Analytlinien erwarten lassen. Unter anderem diese Erkenntnis führte zur Entwicklung verschiedener Strahlungsquellen für die analytische Atomspektrometrie. Während Bunsen und Kirchhoff [6] noch mit Flammen zur Anregung von Analyten arbeiteten, stehen der OES heute eine große Anzahl an Strahlungsquellen zur Verfügung. Neben den in Abb. 1.1 dargestellten Funken, Bogen, Laserplasmen und Niederdruckentladungen eignen sich zur Analyse von Gasen und Flüssigkeiten vor allem Flammen sowie Plasmaentladungen bei atmosphärischem Druck.



**Abb. 1.1:** Strahlungsquellen für die OES [9].

Obwohl Flammen auch heute noch zur Bestimmung der Alkalimetalle [10] verwendet werden, zeichnen sich Plasmaentladungen durch eine Reihe von Vorzügen aus, die sie zu leistungsfähigen Strahlungsquellen für die OES werden lassen.

## 1.2 Plasmen

Ein Plasma ist ein heißes, teilweise ionisiertes, leuchtendes und elektrisch leitendes Gas. Es besteht aus einem Gemisch aus angeregten und nicht angeregten Atomen und Molekülen, freien Elektronen, Ionen sowie Radikalen und Molekülfragmenten. Plasmen sind nach außen elektrisch neutral und werden unter Energiezuführung durch Strahlungs- und Stoßprozesse der beteiligten Spezies aufrecht erhalten. Durch genügend große Energiezufuhr läßt sich jeder Stoff über den Gaszustand hinaus in den Plasmazustand, der auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet wird, überführen [11].

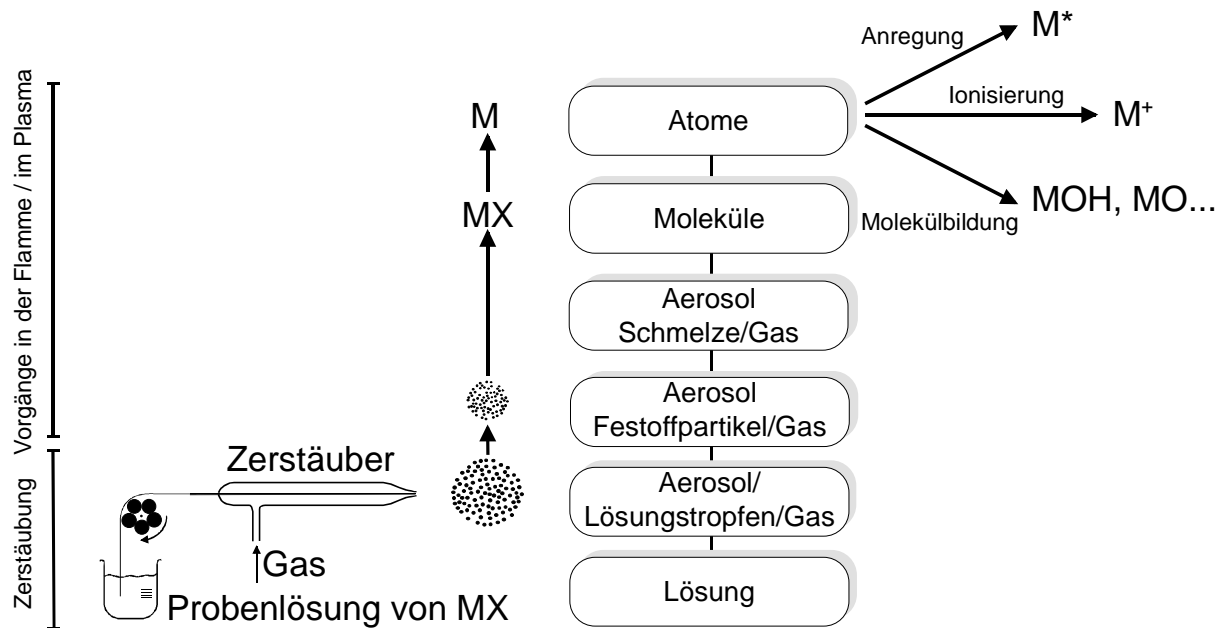
Plasmen für die Atomspektrometrie werden in der Regel durch die Übertragung von elektrischer Energie auf einen Gasstrom erzeugt. Dies kann z.B. durch Einkopplung von Hochfrequenz- oder Mikrowellenenergie erfolgen. Voraussetzung für die Ausbildung und Aufrechterhaltung eines Plasmas ist eine genügend große Anzahl an freien Elektronen, welche die Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen und in kinetische Energie umwandeln. Durch Stoßprozesse mit schwereren Partikeln im Plasma wird diese Energie weitergegeben. Plasmen emittieren sowohl die charakteristischen Linienspektren der am Plasma beteiligten Atome und Ionen, soweit sie bei den dort herrschenden Bedingungen angeregt werden, als auch Molekülbanden und eine kontinuierliche Untergrundstrahlung. Diese wird durch Rekombinationsprozesse und, gemäß den Maxwell'schen Gleichungen, durch im elektromagnetischen Feld beschleunigte Ladungsträger verursacht.

## 1.3 Vorteile von Plasmen im Vergleich zu Flammen in der optischen Emissionsspektrometrie

Die Prozesse, die ablaufen wenn z.B. eine flüssige Probe durch eine pneumatische Zerstäubung in Form eines Aerosols in ein Plasma oder eine Flamme eingebracht wird, sind in Abb. 1.2 wiedergegeben.

Wie effektiv die Atomisierung und Anregung des durch Zerstäubung erzeugten Aerosols im Plasma ist, hängt u.a. stark von der Tröpfchengrößenverteilung des Aerosols, den Verweilzeiten im Plasma und den im Plasma vorherrschenden Temperaturen ab. Hierbei laufen diese Prozesse innerhalb von Millisekunden ab. Zuerst wird das Lösungsmittel der Aerosoltröpfchen verdampft und es bleiben Feststoffpartikel übrig. Diese werden aufgeschmolzen, die Moleküle dissoziieren, und der dann atomar vorliegende Analyt wird zur Emission von Strahlung angeregt und je nach Temperatur

auch ionisiert. Durch die Anwesenheit von Matrixelementen kann es zur Bildung neuer Verbindungen kommen.



**Abb. 1.2:** Atomisierung eines Proben-aerosols in einer Flamme oder in einem Plasma.

Durch die höheren Gastemperaturen in Plasmen (6000 K beim induktiv gekoppelten Plasma (ICP) im Vergleich zu nur 3200 K im Falle einer  $C_2H_2/O_2$ -Flamme [12]), können viele der oben genannten Prozesse wie Desolvatisierung der Aerosoltröpfchen, Dissoziierung, Atomisierung und Anregung des Analyten, aber auch die Zerstörung von Matrixbestandteilen in Plasmen erheblich effektiver ablaufen als in Flammen. Neben diesen hohen Temperaturen tragen die bei Plasmen vorliegenden hohen Dichten an freien Elektronen wesentlich zur effektiven Anregung des Analyten bei. Plasmen für die OES werden häufig in Edelgasen wie Ar, dem preisgünstigsten Edelgas (es ist in der Luft mit ca. 1 % vertreten [4]), betrieben. Durch die relativ hohe Ionisierungsenergie des Ar von 15,76 eV [4] können die meisten Elemente des Periodensystems gut angeregt werden. Da es sich bei Ar um ein monoatomares Gas handelt, sind die Spektren oft einfach, während die Emissionsspektren von Flammen meist einen hohen spektralen Untergrund aufgrund von Molekülbanden aufweisen. Auch findet eine in Flammen mögliche Bildung von refraktären Oxiden oder Carbiden der Analyten bei Argonplasmen kaum statt.

Neben diesen Vorteilen soll aber auch erwähnt werden, daß Plasmen gegenüber Flammen sich nicht durch Verbrennung von Gasen selbst erhalten, sondern nur mit Hilfe von eingekoppelter Energie aufrecht erhalten werden können.

## 1.4 Plasmaquellen für die optische Emissionsspektrometrie

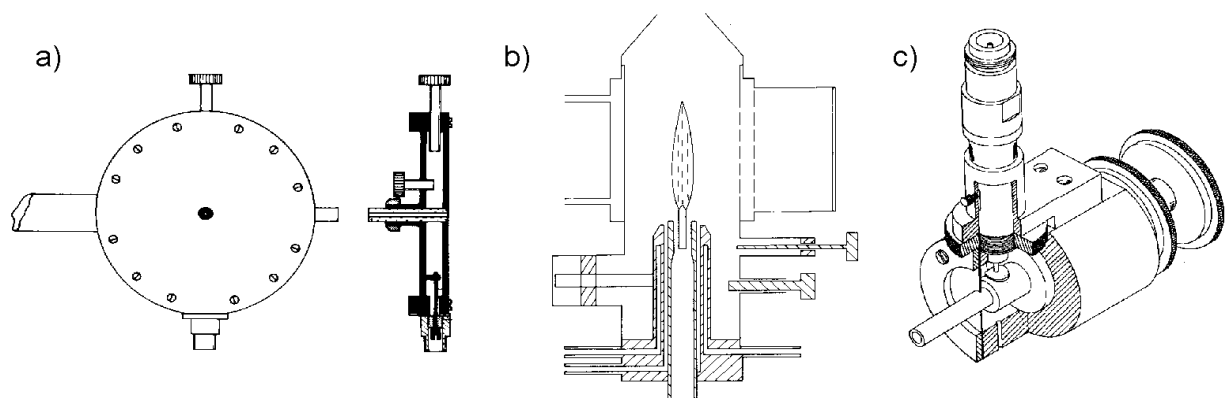
### 1.4.1 Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP)

Von den in der Atomspektrometrie eingesetzten Plasmaquellen ist das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) am weitesten verbreitet. Es wird in der OES vor allem für die Analyse von Flüssigkeiten eingesetzt. Das ICP wurde von Greenfield et al. [13] und Wendt und Fassel [14] in den sechziger Jahren entwickelt. Aufbauend auf dem 1969 von Fassel vorgestellten Plasmabrenner, war 1975 das erste ICP - OES kommerziell erhältlich [15]. Das ICP ist eine elektrodenlose, toroidale Plasmaentladung, die in drei konzentrischen Quarzglasrohren in Ar ( $10 - 20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) betrieben wird und über eine Spule außerhalb dieser Rohre induktiv mit hochfrequenter elektrischer Energie ( $6 - 100 \text{ MHz}$ ,  $1 - 2 \text{ kW}$ ) versorgt wird. Die das Plasma unterhaltende Hochfrequenzenergie wird überwiegend in die äußeren Regionen des Plasmas eingekoppelt. Der sogenannte „skin“ - Effekt, welcher die Eindringtiefe der Hochfrequenzenergie bestimmt, ist von dem verwendeten Arbeitsgas und der Anregungsfrequenz abhängig. Aufgrund dieses „skin“ - Effektes bleibt das Plasmaintere weitgehend stromfrei und das Plasma wird von außen thermisch aufgeheizt. Somit lassen sich ohne große Beeinflussung der Stabilität durch den zentralen Trägergasfluß nasse Aerosole in das, in seiner Form einer Flamme ähnliche Plasma, einbringen [7,9,12]. Heute wird die ICP - OES in analytischen Laboratorien weltweit für Multielementbestimmungen eingesetzt, wie z.B. in der Umweltanalytik [16], der klinischen Chemie [17], der Geologie [18] oder der produktionsbegleitenden Analytischen Chemie [19]. In der ICP - OES ist der lineare Arbeitsbereich groß ( $4 - 5$  Dekaden), die Matrixeffekte sind gering, die Nachweisgrenzen (z.B.  $0,1 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  für Mg und Ca bis  $50 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  für As und Th) sind niedrig und die Präzision hoch (Standardabweichungen von  $< 1 \%$  bei der pneumatischen Zerstäubung) [7]. Die für die genannten analytischen Güteziffern unter anderem entscheidenden hohen Temperaturen im Plasma des ICPs liegen bei  $6000 - 8000 \text{ K}$  [20] und hängen von der betrachteten Zone im Plasma ab. Da sich das Plasma nicht vollständig im lokalen thermischen Gleichgewicht (LTE) befindet, unterscheiden sich die Temperaturen für die einzelnen Spezies im Plasma. So liegen z.B. die Anregungstemperaturen  $T_{\text{exc}}$  bei  $6000 \text{ K}$  [21], während die für die Anregung von Molekülbanden maßgeblichen Rotationstemperaturen  $T_{\text{rot}}$  im ICP etwa bei  $4000 \text{ K}$  [22] liegen.

### 1.4.2 Mikrowelleninduzierte Plasmen (MIPs)

Mikrowelleninduzierte Plasmen (MIPs) [23-30] werden durch elektromagnetische Wechselfelder, deren Frequenzen meistens bei der für technische Anwendungen freigegebenen Frequenz von 2,45 GHz liegen, betrieben. Je nach verwendeter Plasmaquelle werden Leistungen zwischen 50 und 1000 W und Gasflüsse von wenigen  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  bis einigen  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  verwendet. Die eingesetzten Quellen sind in der Regel einfach und robust und lassen sich mit preiswerten Mikrowellengeneratoren, wie z.B. einem Magnetron, [31,32] betreiben.

Obwohl Mikrowellenplasmen, abgesehen von einem Gerät bei dem es zur elementspezifischen Detektion für die Gas - Chromatographie (GC) [33-35] verwendet wird, im Vergleich zum ICP kommerziell kaum Bedeutung erlangt haben, sind MIPs Gegenstand intensiver Forschung. Dieses Interesse hängt mit ihren z.T. hervorragenden analytischen Eigenschaften und der Tatsache zusammen, daß sie aufgrund ihres geringen Leistungs- und Gasbedarfs sowohl in der Anschaffung als auch im Betrieb kostengünstiger als das ICP sind. Auch kann leichter als beim ICP He als Arbeitsgas verwendet werden, so daß umweltrelevante Nichtmetalle wie die Halogene und Chalkogene mit der OES bestimmt werden können. Auch Molekülgase, wie Luft oder  $\text{N}_2$ , können verwendet werden, was die Betriebskosten weiter herabsetzt. Unter den vielen verschiedenen Arten von MIPs sind der  $\text{TM}_{010}$  - Resonator nach Beenakker [36], das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP) und das Surfatron von besonderer Bedeutung (Abb. 1.3).



**Abb. 1.3:**  $\text{TM}_{010}$  - Resonator nach Beenakker [36] (a), CMP [37] (b) und Surfatron [38] (c).



### 1.4.3 Das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP)

Das in Abb. 1.3 b abgebildete kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP) wurde bereits 1951 von Cobine und Wilbur [39] beschrieben und in den sechziger Jahren durch Mavrodineanu und Hughes [40], Jechte und Kessler [41] sowie Tappe und Van Calker [42] als Strahlungsquelle für die OES untersucht. Das Proben-aerosol gelangt zusammen mit dem Arbeitsgas durch Bohrungen in der Elektrode in das Plasma, welches fadenförmig (Ar) oder als buschige Entladung (N<sub>2</sub>) auf der Elektrode aufsitzt. Dies führt unvermeidlich zu einem Elektrodenabbrand, auch bei Einsatz gut wärmeleitender (Cu, Ag, Au) oder hochschmelzender (W, Mo) Elektrodenmaterialien. Durch eine effektive Wasserkühlung oder geeignete Wahl des Arbeitsgases läßt sich dieser Abbrand aber in Grenzen halten. Das CMP wird mit Leistungen zwischen 400 und 800 W und Gasflüssen im L·min<sup>-1</sup> - Bereich betrieben. Es kann mit Ar und He, aber auch mit Molekülgasen wie H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder Luft betrieben werden, was im letzten genannten Fall die Anwendung für on-line Analysen interessant macht [23]. Obwohl das CMP mittlerweile plasmadiagnostisch [43-45] und für viele Anwendungen [23,24] in der Analytische Chemie gut untersucht wurde, konnte es sich gegen das ICP nicht behaupten. Dies liegt zum einen daran, daß es sich bei dem vom CMP erzeugten Plasma nicht um eine elektrodenlose Entladung handelt, was zu erhöhten Blindwerten für die in der Elektrode enthaltenen Elemente führt. Zum anderen ist dies auf die beträchtlichen Matrixeffekte infolge unterschiedlicher Konzentrationen an leicht ionisierbaren Elementen zurückzuführen. Bei diesen treten im Falle des Plasmas im CMP erheblichen Veränderungen in der Plasmageometrie auf [46]. Diesen kann durch Verwendung spektroskopischer Puffer wie NaCl oder CsCl entgegengewirkt werden. Die Nachweisgrenzen liegen im Mittel nur eine Größenordnung über denen der ICP - OES [37,46]. Trotz der erwähnten Nachteile gegenüber der ICP - OES kann das CMP für spezielle Anwendungen aufgrund seiner einfachen Handhabung und durch seine preiswerten sowie erheblich mobileren Einsatzmöglichkeiten eine hervorragende Alternative zum ICP sein. Es ist weiterhin Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen.

### 1.4.4 Der TM<sub>010</sub> - Resonator nach Beenakker

Elektrodenlose Mikrowellenplasmen konnten zu Anfang ihrer Entwicklung nur bei vermindertem Druck betrieben werden, bis es 1976 Beenakker [36] mit dem TM<sub>010</sub> - Resonator gelang, auch bei atmosphärischem Druck stabile Entladungen sowohl in Ar als auch in He zu erhalten und diese für analytische Anwendungen einzusetzen [47].

Der in Abb. 1.3 a wiedergegebene  $TM_{010}$  - Resonator kann bei Leistungen zwischen 50 und 300 W und Gasflüssen von weniger als  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  Ar bzw. He betrieben werden. Dabei wird ein filamentartiges Plasma erhalten. Das Probenaerosol wird bei dieser Plasmaquelle zusammen mit dem Arbeitsgas durch ein Quarzrohr, welches durch das Zentrum des in Abb. 1.3 a abgebildeten Hohlraumresonators geführt wird, dem Plasma zugeführt. Die Energieeinkopplung erfolgt mit Hilfe einer schlaufenförmigen Antenne im Inneren des Hohlraumresonators. Mittels Abstimmuschrauben wird die Geometrie so eingestellt, daß es zur Ausbildung einer stehenden Welle mit einem Feldmaximum im Zentrum des Resonators kommt. Die OES mit dem  $TM_{010}$  - Resonator ist sehr nachweisstark, was u.a. durch die hohe Analytdichte im Quarzrohr des Resonators erklärt werden kann. Wegen der nur geringen Gastemperaturen (2000 K [7]) ist die Toleranz des MIPs im Resonator nach Beenakker gegenüber feuchten Aerosolen (z.B. bei pneumatischer Zerstäubung) im Vergleich zum Plasma des CMPs in Ar (2800 - 4300 K [43]) gering. Die Gastemperatur kann durch die Rotationstemperatur gut angenähert werden. Wegen der nur geringen Toleranz gegenüber Feuchtigkeit wird der Resonator nach Beenakker häufig in Verbindung mit der elektrothermischen Verdampfung (ETV) [48,49] oder als elementspezifischer Detektor für die GC verwendet [50]. In diesem Zusammenhang ist besonders die elementspezifische Detektion mit Hilfe eines mit He betriebenen MIPs zu erwähnen. Hier können auch die Nichtmetalle wie die Halogene und die Chalkogene aufgrund der hohen Ionisierungsenergie des He (24,59 eV [4]) angeregt werden. Somit wird die Bestimmung von Pestiziden und anderen umweltrelevanten Verbindungen möglich.

#### 1.4.5 Das Surfatron

Das Surfatron wurde 1978 von Hubert et al. [51] beschrieben und ist in seinen Betriebsparametern dem Resonator nach Beenakker sehr ähnlich (Abb. 1.3 c). Seinen Namen verdankt es den Oberflächenwellen („surface waves“), die diese Strahlungsquelle entlang der Oberfläche ihres Plasmas ausbildet. Durch diese entstehen bei atmosphärischem Druck in Ar und He ein bzw. mehrere Plasmafilamente, die je nach eingekoppelter Leistung unterschiedlich weit aus dem Surfatron herausragen. Im Vergleich zum Resonator nach Beenakker zeichnet sich das Surfatron durch eine erhöhte Stabilität gegenüber Feuchtigkeitseintrag [38] oder den bei der Erzeugung flüchtiger Hydride entstehenden Überschuß an  $\text{H}_2$  [52] aus. Die Mikrowellenenergie wird hier über eine seitlich zum Quarzrohr angebrachte Einkopplungsplatte über einen Mikrowellenanschluß zugeführt. Durch diese seitliche Zuführung der Mikrowellenenergie sind

die Plasmaformen immer leicht asymmetrisch. Das Surfatron ist im Vergleich zum Resonator nach Beenakker leichter abstimmbare und Änderungen der Betriebsparameter wie die des Gasflusses rufen deutlich geringere Plasmaänderungen hervor [38]. Das Surfatron hat sich im Vergleich zum  $TM_{010}$  - Resonator nach Beenakker als robuste Strahlungsquelle für die OES auch wegen des besseren Nachweisvermögens bewährt [38,53,54]. Wie der Resonator nach Beenakker ist auch das mit He betriebene Surfatron besonders zur Bestimmung von Elementen mit hohen Anregungsenergien geeignet. So wurden z.B. von Galante et al. [55] Cl, Br, I, C, S und P erfolgreich in Lösungen bestimmt. Hierbei wurden Nachweisgrenzen im unteren  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  - Bereich erreicht. Auch wurde das Surfatron in Verbindung mit der GC [56,57] und der Chromatographie mit überkritischen Flüssigkeiten (SFC) [58] eingesetzt.

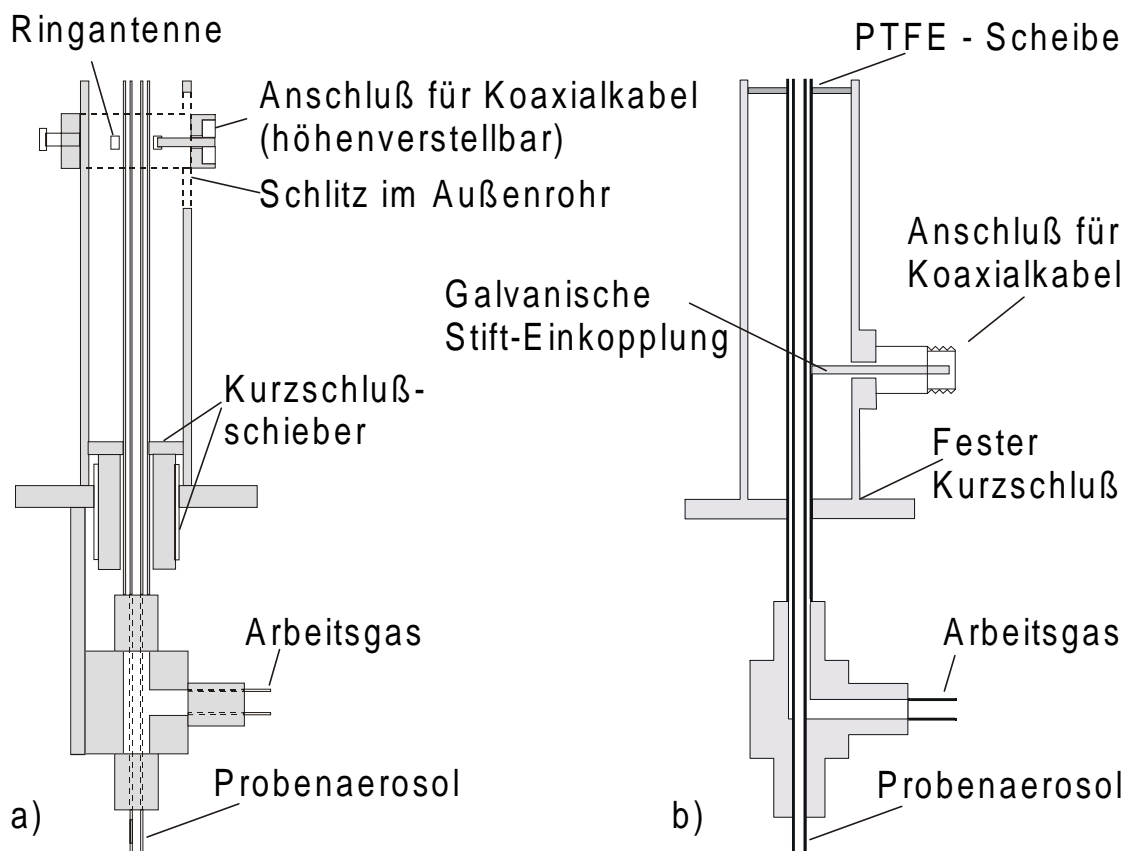
#### 1.4.6 Die „Microwave Plasma Torch“ (MPT)

Die „Microwave Plasma Torch“ (MPT) ist ein relativ neues, aber inzwischen etabliertes, Mikrowellenplasma und Gegenstand aktueller Untersuchungen. Diese im Aufbau dem ICP ähnliche Plasmaquelle wurde 1985 von Jin et al. [59] erstmalig auf der Konferenz Pittcon'85 in New Orleans vorgestellt und dann 1991 in einer verbesserten Form als neue Plasmaquelle für die OES beschrieben [60] (Abb. 1.4 a).

Die MPT besteht aus drei konzentrisch angeordneten Metallrohren, von denen die äußeren beiden als Außen- und Innenleiter dieser koaxialen Anregungsstruktur dienen und aus Messing gefertigt sind. Dagegen besteht das zentrale Metallrohr aus Cu oder in einem von Pack et al. [61] vorgeschlagenen verbesserten Aufbau aus Quarzglas. Während das Arbeitsgas durch den Innenleiter dem Plasma zugeführt wird, erfolgt der Aerosoleintrag mit einem zusätzlichen Gasstrom über das zentrale Rohr und wird somit direkt ins Plasma der MPT injiziert. Die Mikrowelleneinkopplung erfolgt über einen seitlich an der Torch höhenverstellbar angebrachten Koaxialanschluß, dessen Innenleiter über eine Ringantenne mit dem mittleren Metallrohr als Innenleiter der Torch kapazitiv verbunden ist. Innen- und Außenleiter der MPT sind in dem von Jin et al. [60] beschriebenen Aufbau über einen höhenverstellbaren Kurzschlußschieber galvanisch miteinander verbunden.

In der MPT wird bei 2,45 GHz mit Leistungen zwischen 50 und 500 W und Argon- oder Heliumgasflüssen von 50 bis  $5000\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ein toroidales flammenähnliches Plasma (Abb. 1.5) von ca. 3 - 4 cm Länge erzeugt. Es handelt sich hierbei um eine elektrodenlose Entladung. Das Plasma der MPT sitzt nicht auf dem Koaxialaufbau auf, und es werden keine Kontaminationen des Plasmas durch Elemente des Aufbaus

beobachtet [60]. Wie beim ICP wird ein Analytkanal ausgebildet. Durch eine elektrische Entladung oder kurzzeitiges Kurzschließen von Innen- und Außenleiter wird das Plasma der MPT über dem mittleren Metallrohr gezündet. Die zur Abstimmung höhenverstellbaren Bauteile der MPT, die sich in der Praxis als schwer in der Handhabung und fehleranfällig herausstellten, konnten nach einem Vorschlag von Bilgiç et al. [62] in einem optimierten Aufbau (Abb. 1.4 b) eliminiert werden. Die ebenfalls mechanisch aufwendige Ringantenneneinkopplung konnte gegen eine galvanische Stift-einkopplung ersetzt werden [62]. Grundlagen für derartige Verbesserungen waren unter anderem Computer-simulationen und theoretische Überlegungen [62-64] zu den Feldstärkeverteilungen bei der MPT.

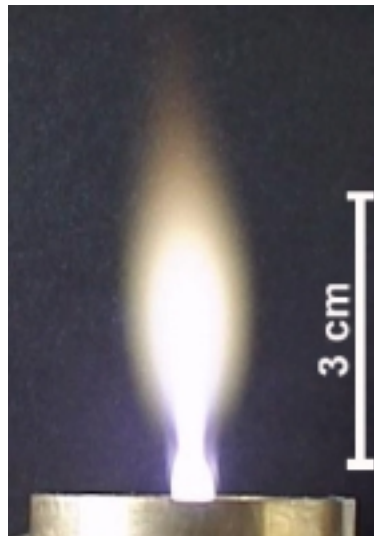


**Abb. 1.4:** „Microwave Plasma Torch“ (MPT):  
MPT nach Jin et al. [60] (a) und modifizierte MPT nach Bilgiç et al. [62] (b).

Das MIP in einer MPT ist als Niedrigleistungsplasma gegenüber dem Eintrag von Molekülspezies wie  $H_2O$  oder Acetonitril sehr stabil. Dieses kann unter anderem auf die getrennte Zuführung von Arbeitsgas und Analytstrom zurückgeführt werden, da auf diese Weise kein Analyt in die für die Generierung des Plasmas kritischen Zonen direkt über

der Torch gelangt. Somit kann die OES mit dem MIP in einer MPT zur Detektion in der Hochdruck - Flüssigkeits - Chromatographie (HPLC) verwendet werden, um z.B. eine Speziation von Cr (III) und Cr (VI) durchzuführen. Erste Untersuchungen zur prinzipiellen Machbarkeit haben bereits stattgefunden [65].

Das MIP in der MPT ist in den letzten Jahren plasmadiagnostisch untersucht [66-71] und für eine Vielzahl von analytischen Aufgaben erfolgreich eingesetzt worden [66,72]. Hier sind z.B. die Bestimmung von Seltenen Erden [73], Edelmetallen [74] oder Hg [75,76] zu nennen. Auch wurde das MIP in der MPT zur Bestimmung von Tetraethylblei [77] ebenso erfolgreich eingesetzt wie zur Bestimmung von Si in Stahl- und Aluminiumproben [78]. Außerdem wurde das MIP der MPT in Verbindung mit Probenzuführungstechniken wie der ETV [79] und dem Thermospray [80] oder zur element-spezifische Detektion in Verbindung mit der GC und der SFC [81] betrieben. Das MIP in der MPT wurde nicht nur in der OES, sondern auch als Ionenquelle für die Flugzeitmassenspektrometrie (TOF) [82] oder als Atomreservoir für die Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) [83] eingesetzt.



**Abb. 1.5:** Plasma der „Microwave Plasma Torch“ (äußerer und innerer Gasfluß  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  bzw.  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  Ar sowie  $100 \text{ W}$  Mikrowellenleistung).

## 1.5 Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit

Im **Kapitel 2** werden Untersuchungen zum Einsatz der MPT - OES in Verbindung mit der HPLC zur Speziation von Cr (III) und Cr (VI) in Bodenproben beschrieben. Die MPT - OES wird hier im Vergleich zur ICP - OES als kostengünstige Alternative zur elementspezifischen Detektion eingesetzt, um Interferenzen bei der sonst üblichen UV - spektralphotometrischen Detektion durch andere in den Böden enthaltene Metalle zu vermeiden. In **Kapitel 3** wird eine direkte Metallanalyse mittels MPT - OES in Verbindung mit der Funkenerosion dargestellt. Es werden Stahl-, Aluminium- und Messingproben untersucht. Auch hier wird gezeigt, daß das MIP in einer MPT eine kostengünstige Alternative zum ICP sein kann.

In den **Kapiteln 4** und **5** werden die Entwicklung und der Einsatz eines neuartigen miniaturisierten Mikrowellenplasmas wiedergegeben. Die hier beschriebene Anregungsstruktur basiert auf Mikrochiptechnologie und eröffnet die Möglichkeit des integrierten Einsatzes der analytischen Atomspektrometrie mit Plasmen und miniaturisierten Analysensystemen. Dieses sehr kleine MIP zeichnet sich neben seinem miniaturisierten Aufbau besonders durch seinen geringen Leistungsbedarf aus, so daß der Einsatz kleiner und kostengünstiger Halbleitergeneratoren möglich wird. Während in **Kapitel 4** die Entwicklung des sogenannten „MicroStrip Plasmas“ (MSPs) und dessen Einsatz zur Bestimmung von Hg in flüssigen Proben mit der OES unter Verwendung der Fließinjektions Kaltdampftechnik (FI - CV) beschrieben wird, werden in **Kapitel 5** weitere Entwicklungen des MSPs aufgezeigt. Es werden verschiedene Weiterentwicklungen und Verbesserungen des MSPs vorgestellt sowie die möglichen analytische Anwendungen für diese Aufbauten beschrieben.

In **Kapitel 6** werden die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt und ein allgemeiner Ausblick gegeben.

# 2

## Einsatz der „Microwave Plasma Torch“ (MPT) - OES zur elementspezifischen Detektion in Verbindung mit der HPLC für die Speziation von Cr(III) und Cr(VI) in Böden

M. Bittner, U. Engel, J. A. C. Broekaert, Determination of chromium(III) and chromium(VI) in soils by medium pressure liquid extraction of their pyrrolidin-dithioate complexes and reversed phase high performance liquid chromatography with UV spectrophotometric detection as well as detection by optical emission spectrometry (OES), in Vorbereitung.

## 2 Einsatz der „Microwave Plasma Torch“ (MPT) - OES zur element-spezifischen Detektion in Verbindung mit der HPLC für die Speziation von Cr(III) und Cr(VI) in Böden

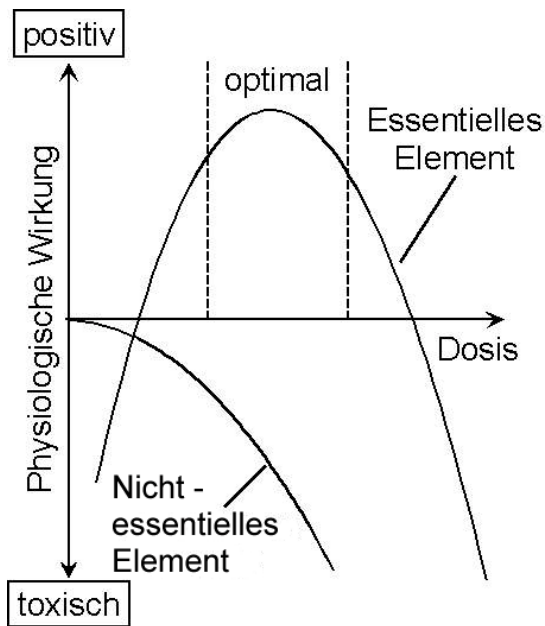
### 2.1 Einleitung

Die direkte Bestimmung eines Elementes in seinen Verbindungen je nach seiner physikalischen oder chemischen Form wird als Speziation bezeichnet [84]. Wichtig ist die Speziation eines Elementes immer dann, wenn sich die verschiedenen Elementspezies in dem zu untersuchenden System unterschiedlich verhalten. Die wertigkeitsselektive Bestimmung des Cr ist eine wichtige Aufgabe für die Analytische Chemie, da sich bereits geringe Konzentrationen an Cr(VI) - Verbindungen toxisch auf den Menschen auswirken können, wohingegen Cr(III) in die Gruppe der essentiellen Metallspezies einzuordnen ist [85]. Die letale Dosis an CrO<sub>3</sub> für einen erwachsenen Menschen liegt bei 1 - 2 g [86]. Die Toxizität der Cr(VI) - Verbindungen beruht darauf, daß das CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Anion in der Lage ist, aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zum PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Anion in das Zellinnere zu gelangen, wo es intrazelluläre Reaktionen mit dem Zytoplasma eingehen kann [87,88]. Das hierbei zum Cr(V) und Cr(III) reduzierte Cr kann Komplexbildungsreaktionen mit den Zellproteinen oder der Desoxyribonucleinsäure (DNA) eingehen, wodurch es zu Mutationen und Krebsbildungen kommen kann [89,90]. Cr(VI) - Verbindungen wirken akut nephrotoxisch und stark hautallergen [91,92]. Cr(III) - Komplexe mit Nicotinsäure- und verschiedenen Aminosäureliganden hingegen sind ein wichtiger Kofaktor der Insulinwirkung und greifen somit in den Glucosestoffwechsel ein [93]. Ein Mangel an Cr(III) kann zu Gewichtsverlust und Diabetes führen [85].

In Abb. 2.1 wird die physiologische Wirkung von essentiellen sowie nicht-essentiellen Elementen auf den Organismus als Funktion der Dosis dargestellt. Während für ein essentielles Element im Allgemeinen eine für den Organismus optimale Dosis existiert, ist jede Dosis eines nicht-essentiellen Elementes als schädlich anzusehen [94].

Aufgrund seiner weiten Verbreitung, z.B. mit durchschnittlich 125 mg·kg<sup>-1</sup> in der Erdkruste, ist das Element Cr als ubiquitär anzusehen. Es ist in der unbelasteten Umgebungsluft in Konzentrationen von ca. 5 pg·m<sup>-3</sup> und in unbelasteten Gewässern in Konzentrationen von < 1 µg·L<sup>-1</sup> vorhanden. In Böden werden Konzentrationen an Cr von durchschnittlich 2 - 60 mg·kg<sup>-1</sup> gefunden, welche für die Pflanzenwelt aber nur zum Teil bioverfügbar sind [91].





**Abb. 2.1:** Dosis - Wirkungs - Relation von essentiellen und nicht - essentiellen Elementen [94].

Das in Umweltkompartimenten vorhandene toxische Cr(VI) ist nahezu ausschließlich anthropogenen Ursprungs. So wurden 1985 weltweit ca. 11 Mio. t Chromerz abgebaut, was einer Cr - Menge von ca. 5 Mio. t pro Jahr entspricht [85,91]. Von dieser Jahresproduktion werden 76 % im Bereich der Metallurgie und der Oberflächentechnik, z.B. zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Stahlerzeugnissen oder zum Korrosionsschutz, eingesetzt. Weitere 12 % werden in der Feuerfestindustrie, 5 % in der Lederindustrie zur Gerbung, 3 % in der Pigmentherstellung und die restlichen 4 % für die Herstellung verschiedener Produkte, wie z.B. Video- und Tonbandkassetten, eingesetzt [85].

Zum Schutz der Umwelt und des Menschen vor einer schädlichen Exposition mit Cr oder seinen Verbindungen sind die maximal zugelassenen industriellen Emissionen von Cr gesetzlich festgelegt. Im Abwasserabgabengesetz (AbwAG) wurden in seiner Fassung aus dem Jahre 1991 die Maximalwerte für Cr bei der Einleitung von Abwässern mit Schmutzfracht in Gewässer festgelegt. Die höchstzulässige Konzentration für Cr(VI) beträgt  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  und für die Gesamtkonzentration an Cr  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [95]. Ein Verfahren zur Bestimmung von Cr(III) und  $\text{CrO}_4^{2-}$  wird in der Norm DIN 38405 der Deutschen Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung beschrieben [96]. Hier wird eine Überführung des  $\text{CrO}_4^{2-}$  in den 1,5 - Diphenylcarbazon - Komplex vorgeschrieben sowie die anschließend erfolgende spektralphotometrische Bestimmung. Eine Gesamtbestimmung des Cr kann nach Oxidation des Cr(III) zum  $\text{CrO}_4^{2-}$  durchgeführt werden. Diese Verfahren ist zeitaufwendig, und es können Probleme mit den häufig in Abwässern vorkommenden

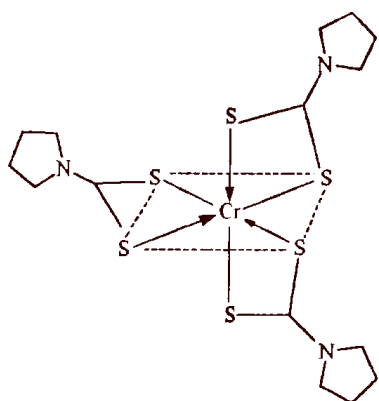
Begleitstoffen auftreten. Auch hat dieses Verfahren keine niedrige Nachweisgrenze ( $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [85]) und sein linearer Bereich ist gering [97].

Für Routineanwendungen wird nach Verfahren gesucht, die sich online für eine Speziation von Cr einsetzen lassen. In den letzten Jahren wurden eine Vielzahl an Verfahren zur Speziation von Cr erarbeitet [85,97]. Es wurden hierzu sowohl chromatographische und elektrochemische Methoden, als auch Extraktionen und Mitfällungsreaktionen verwendet. Außer bei den elektrochemischen Methoden erfolgen die Bestimmungen atomspektrometrisch oder spektralphotometrisch. Besonders hervorzuheben soll hier ein Verfahren zur Speziation von Cr in Gewässern, welches basierend auf Untersuchungen von Schwedt [98] durch Andriele und Broekaert [97,99-101] sowie Bittner und Broekaert [102] ausgearbeitet und optimiert wurde.

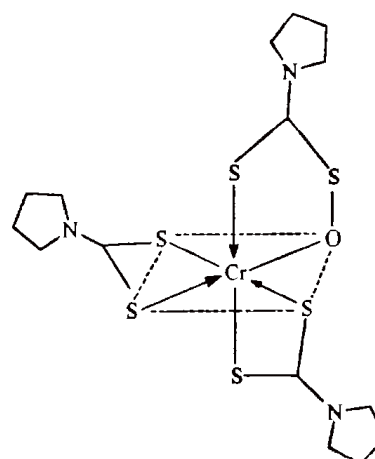
## 2.2 Einsatz von Ammoniumpyrrolidin - dithiocarbamat (APDC) zur Komplexbildung von Cr(III) und Cr(VI) und anschließende Trennung der Komplexe mit Hilfe der Reversed - Phase (RP) - HPLC

Ammonium - pyrrolidin - dithiocarbamat (APDC) bildet mit Cr(III) und Cr(VI) unter Erwärmen zwei unterschiedliche Komplexe: Mit Cr(III) wird der Tris-[Pyrrolidin-(dithioato)]-Cr(III) - Komplex (Abb. 2.2a) und mit Cr(VI) der Bis-[Pyrrolidin-(dithioato)]-[Pyrrolidin-peroxydithioato]-Cr(III) - Komplex (Abb. 2.2b) gebildet. Diese Komplexe werden im folgenden Cr(III) - PDC (a) und Cr(VI) - HP (Hauptprodukt) (b) genannt. Das bei der Reaktion von Cr(VI) mit APDC als Nebenprodukt ebenfalls gebildete Cr - PDC wird als Cr(VI) - NP (Nebenprodukt) bezeichnet [103].

a)



b)

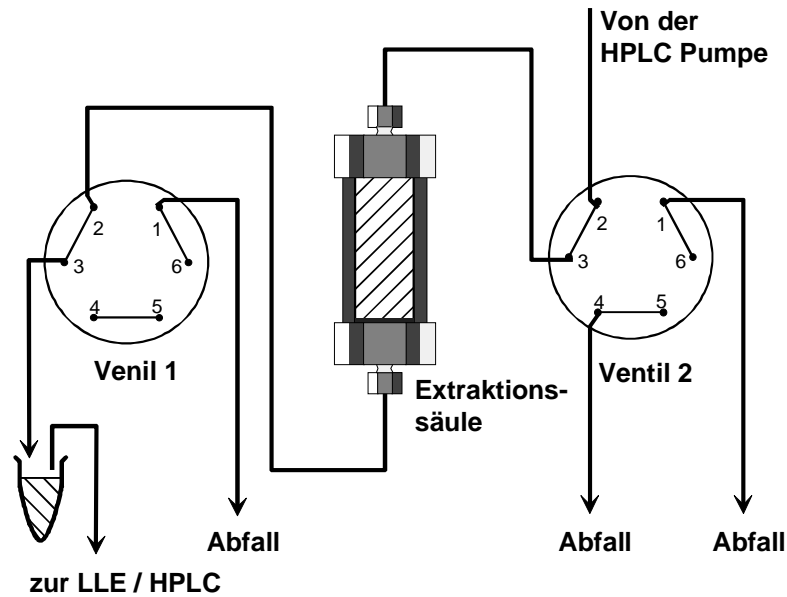


**Abb. 2.2:** Reaktionsprodukte von APDC mit Cr(III) und Cr(VI): a) Tris-[Pyrrolidin-(dithioato)]-Cr(III) - Komplex und b) Bis-[Pyrrolidin-(dithioato)]-[Pyrrolidin-(peroxydithioato)] - Cr(III) - Komplex [101].

Diese Komplexe können chromatographisch mit Hilfe der Reversed - Phase (RP) - HPLC voneinander getrennt und z.B. UV - spektralphotometrisch durch Messung der Absorption bei einer Wellenlänge von 254 nm bestimmt werden [101]. Die Speziation von Cr in wäßrigen Proben nach Bildung der Dithioat - Komplexe mit Hilfe der RP - HPLC wurde unter Einsatz verschiedenen Detektionsmethoden von Andrie, Bittner und Broekaert gut untersucht und für Bestimmungen in Abwasserproben aus Galvanikbetrieben eingesetzt [97,99]. Für die Speziation von Cr in Böden sind aber kaum Verfahren bekannt, obwohl das Verhalten von Cr und seinen Spezies in Böden aus umweltspezifischen Gesichtspunkten sehr wichtig ist [104-111].

### 2.3 Die Speziation von Cr in Böden

In einem für die Speziation von Cr in Böden von Bittner [103,112] entwickelten Verfahren wird, aufbauend auf Arbeiten von Hüttenhain und Windrich [113,114], der zu analysierende Boden zusammen mit einem unmodifizierten Kieselgel (Partikelgröße < 63 µm) als Extraktionssorbens im Verhältnis 1 : 1 vermischt und gemahlen. Hierbei wird die Bodenmatrix zerstört und eine einheitliche vom Bodentyp unabhängige Matrix erhalten. Der Mahlzusatz dient sowohl als Inertstoff zur Zerstörung der Bodenmatrix als auch als Sorbens für eine Festphasenextraktion (SPE). Das in dieser Weise hergestellte Gemisch aus Boden und Sorbens wird in eine auf die Arbeiten von Bittner [103] zurückgehende Mitteldruck - Flüssigextraktions (MPLE) - Säule gefüllt und bei Drücken von 10 - 40 bar ähnlich wie bei der SPE eluiert. Die MPLE - Säule ist aus einem Edelstahlmantel mit einer an ihrem Ende abschließenden Edelstahlfritte totvolumenarm gefertigt. Um den Kontakt zwischen dem Extraktionsmittel und dem Edelstahlkörper der MPLE möglichst gering zu halten, ist die Säule mit einem Einsatz aus Polytetrafluorethylen (PTFE) versehen. Die MPLE - Säule kann über zeitabhängig gesteuerte Schaltventile automatisch eluiert werden (Abb. 2.3). Wie von Bittner [103] gezeigt werden konnte, ist es nicht möglich, die Dithioat - Komplexe direkt auf der MPLE - Säule zu bilden. Aus diesem Grund wurde die Komplexbildung als separater Schritt durchgeführt. Es wurden hierfür 5 g des gemahlene Boden/Kieselgel - Gemisches (1 : 1) mit 17 mL Acetatpuffer (pH 4,6) und 1 mL einer 0,6 %-igen APDC - Lösung versetzt und das Gemisch 20 min bei 60 °C in einem Gefäß thermostatiert. Bei einem pH von 4,6 sollte die Änderung des Gleichgewichtes zwischen Cr(III) und Cr(VI) im Boden minimal sein [97]. Die Reaktionsmischung wird nach 20 min in die vorgewärmte MPLE - Säule gegeben.



**Abb. 2.3:** Aufbau der MPLC zur Elution der Dithioat - Komplexe des Cr.

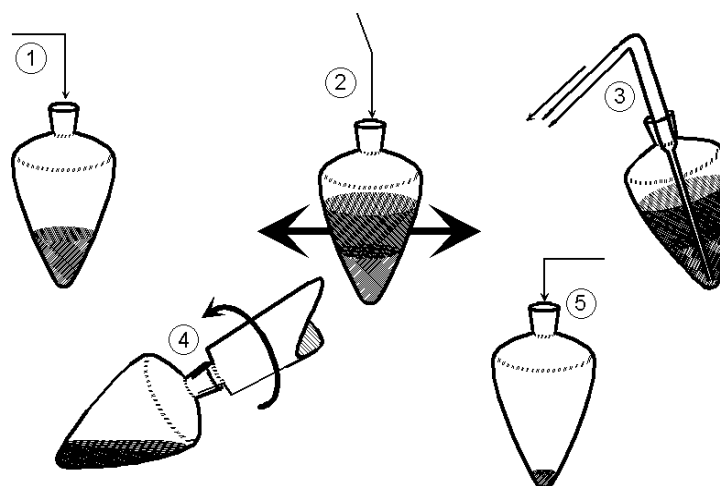
Die optimierte Elution der Dithioat - Komplexe des Cr wurde mit Tetrahydrofuran bei einer Flußrate von  $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  durchgeführt, wobei sich in der Extraktions-säule ein Druck von 30 - 40 bar aufbaut. Die Dithioat - Komplexe wurden in der zwischen 2,5 und 5 min erhaltenen Fraktion eluiert. Diese Fraktion kann anschließend mittels der (RP) - HPLC mit UV - spektralphotometrischer Detektion analysiert werden. Dazu werden, wie von Andrle und Broekaert [97] beschrieben, LiChrospher 60 RP - select B als stationäre Phase und als Laufmittel ein Gemisch aus 67 % Acetonitril und 33 % Wasser bei einer Flußrate von  $0,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  und einer Probenschleife von  $20 \mu\text{L}$  verwendet.

## 2.4 Interferenzen bei der Speziation von Cr in Böden

Andrle et al. [101] zeigten, daß neben Cr auch andere Schwermetalle mit APDC Komplexe bilden. Diese können wegen gleichen oder ähnlichen Retentionszeiten bei den Trennungen mit der RP - HPLC und einer nicht elementspezifischen Detektion zu Interferenzen führen. Bei der Speziation von Cr sind hier vor allem Ni und Fe als mögliche Interferenzen zu nennen [101]. In Wasserproben sind die Konzentrationen dieser Metalle nicht groß genug, als daß bei der Bestimmung der Dithioat - Komplexe des Cr mittels RP - HPLC - UV Störungen auftreten [97]. Bei der Analyse von Böden jedoch kann bei der Bestimmung von Cr(III) - PDC eine Störung durch die Dithioat - Komplexe des Fe nicht ausgeschlossen werden [103]. Aus diesem Grund soll dazu der Einsatz der OES mit der MPT und vergleichend mit dem ICP zur element-spezifischen Detektion untersucht werden.

## 2.5 Einsatz einer Flüssig - flüssig - Extraktion der Dithioat - Komplexe des Cr zur Voranreicherung bei Bestimmungen mit der Plasmen - OES

Aus Untersuchungen von Andrie [115] mit atomspektrometrischen Detektionsmethoden zur Bestimmung der Dithioat - Komplexe des Cr ist bekannt, daß beim Einsatz der ICP - OES, und damit auch der MPT - OES, meistens eine Voranreicherung notwendig ist, um das erforderliche Nachweisvermögen zu erhalten. Dieses hängt mit den um ca. zwei Dekaden höheren Nachweisgrenzen der ICP - OES gegenüber der UV - Spektralphotometrie oder der ICP - Massenspektrometrie (MS) für Cr zusammen. Im Rahmen unserer Arbeiten wurde die von Andrie [115] entwickelte Flüssig - flüssig - Extraktion (LLE) der Dithioat - Komplexe von Cr aus wäßrigen Proben beim Eluat der MPLE eingesetzt. Dazu werden der Elutionsfraktion der MPLE 30 mL an Ethylacetat zugegeben. Diese Mischung wird 15 min auf einem Flachbettschüttler geschüttelt. Nach einer Entmischungszeit von weiteren 15 min wird die Tetrahydrofuran - Phase abgesaugt, das Ethylacetat mit Hilfe eines Rotationsverdampfers abdestilliert und der erhaltene Rückstand, der die Dithioat - Komplexe des Cr enthält, mit 1 mL Acetonitril aufgenommen. Die gesamte Extraktion wird, wie in Abb. 2.4 dargestellt, in einem einzigen Kolben durchgeführt, um Verluste und Kontaminationen zu minimieren. Die erhaltene Lösung kann mit der RP - HPLC chromatographisch getrennt werden.

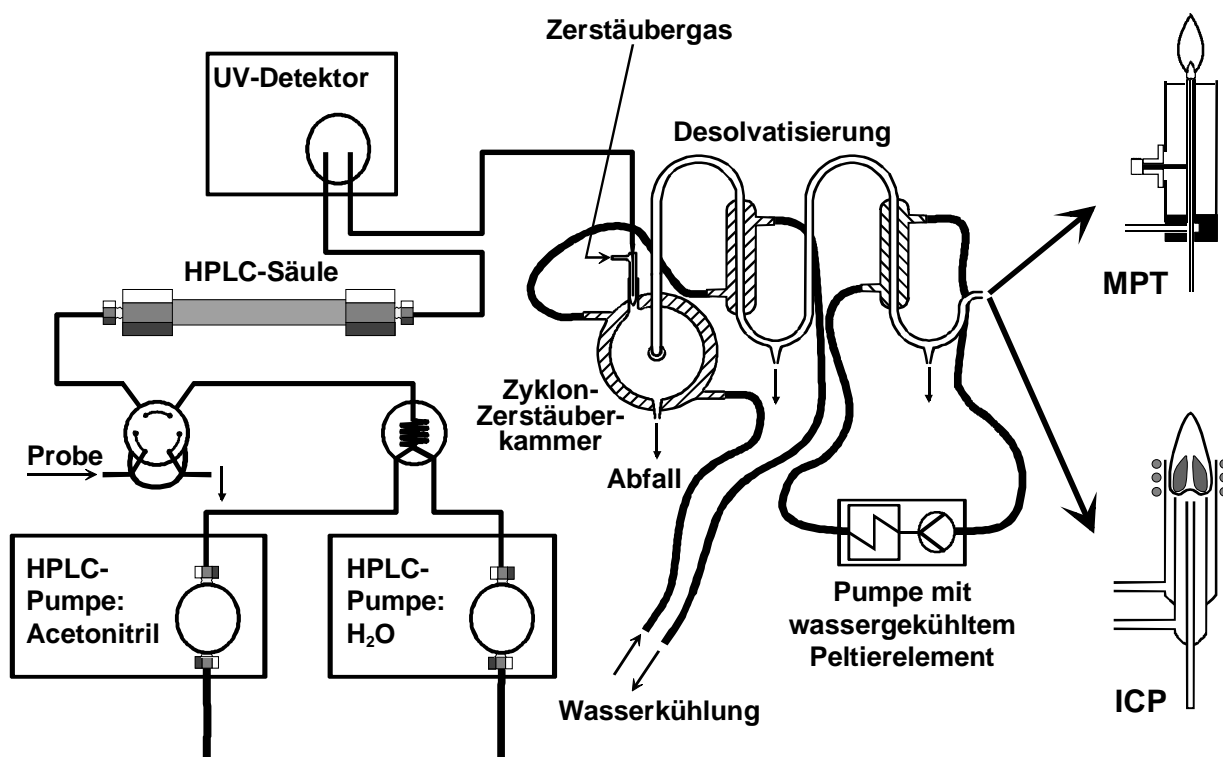


**Abb. 2.4:** Durchführung der Flüssig - flüssig Extraktion [103]:

Sammeln des Eluats der MPLE (1.), Zugabe von 30 mL Ethylacetat sowie 15 min schütteln und 15 min absetzen lassen (2.), Tetrahydrofuran - Phase absaugen (3.), Ethylacetat abdestillieren (4.) und Rückstand in Acetonitril aufnehmen und mit der RP - HPLC analysieren (5.).

## 2.6 Instrumentation zur Speziation von Cr mittels RP - HPLC und element-spezifischer Bestimmung mit der MPT - OES und der ICP - OES

In Abb. 2.5 ist der Aufbau zur Speziation von Cr mittels RP - HPLC in Verbindung mit der MPT - OES bzw. ICP - OES dargestellt. Die mobile Phase der RP - HPLC aus  $H_2O$  und Acetonitril, die mit zwei HPLC - Pumpen gefördert werden, wird über einen statischen Mischer in das System gegeben. Über ein Probenaufgabeeventil werden 20  $\mu L$  Probe in die mobile Phase injiziert. Nach der chromatographischen Trennung und der üblichen UV - spektralphotometrischen Detektion wird der Effluent mit Hilfe eines pneumatischen Zerstäubers in ein Aerosol überführt. Anstatt der üblichen Zerstäuberkammer nach Scott wird hier eine Zyklon - Zerstäuberkammer mit tangentialer Aerosoleinführung genutzt. Bei derartigen Zyklon - Kammern ist die Transporteffizienz hoch und Matrixeffekte sind gering [116]. Um das Probenaaerosol weitgehend zu desolvatisieren, wird ein Teil des Lösungsmitteldampfes bereits innerhalb der Zyklon - Kammer auskondensiert, indem die doppelwandige Kammer mit Hilfe einer Wasserkühlung auf 9 °C temperiert wird.



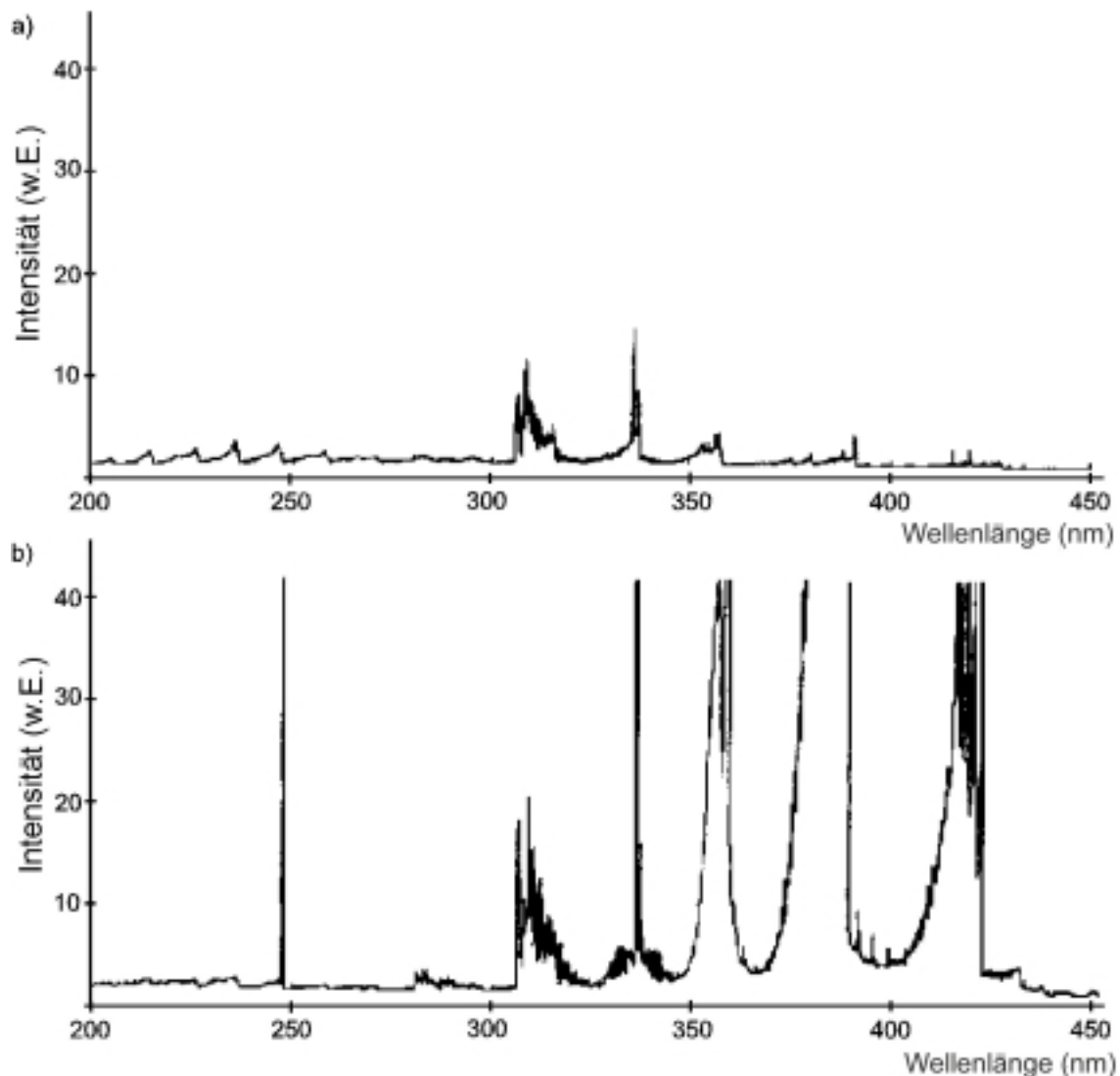
**Abb. 2.5:** RP - HPLC in Verbindung mit der MPT bzw. ICP - OES zur Speziation von Cr.

Nachdem das Aerosol die Zerstäuberammer verlassen hat, wird es durch eine kompakte zweistufige Desolvatisierung geleitet (Abb. 2.5). Die Bereiche der Strecken zwischen den beiden Kühlern und den jeweiligen Plasmabrennern sind mit Heizdraht umwickelt und können durch eine Widerstandsheizung (Strom bis ca. 2 A) auf Temperaturen von bis zu 140 °C gehalten werden. Die erste Kühlstrecke wird ebenfalls auf 9 °C und die zweite mittels eines separaten Kühlmittelkreislaufes und einem Peltierelement auf 3 °C gekühlt. Im Laufe der Experimente stellte sich jedoch heraus, daß die besten Plasmastabilitäten erreicht werden, wenn nur die Strecke kurz vor dem Plasma beheizt wird.

Die Signale der Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) an den beiden für die unterschiedlichen Plasmen genutzten Spektralapparaten werden mittels eines Strom/ Spannungswandlers und eines mit einer Datenerfassungskarte ausgestatteten Computers erfaßt. Zur Signalerfassung der transienten Signale wird die Programmiersprache LabVIEW 3.0 genutzt [117,118]. Wie von Andrie [115] beschrieben, wurden die Peakflächen der erhaltenen Signale unter Einsatz des Softwarepaketes Grams 3.0 ermittelt und als Analysensignal verwendet.

## 2.7 Die elementspezifische Detektion mit Hilfe der MPT - OES

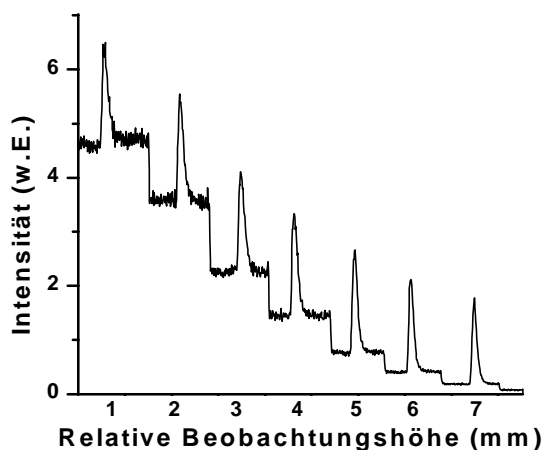
In Arbeiten von Prokisch und Broekaert [65,72] konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, Aerosole acetonitrilhaltiger Lösungen in das Plasma der MPT einzubringen und das darin enthaltene Cr zu bestimmen. Leider wird durch den Eintrag organischer Lösungsmittel in einem Ausschnitt des Emissionsspektrums der spektrale Untergrund beim MPT stark angehoben, wie in Abb. 2.6 zu erkennen ist. Im Spektralbereich von 300 nm bis 450 nm treten intensive Emissionen von OH - und CN - Molekülbanden auf. Trotzdem ist eine nachweisstarke Bestimmung von Cr mit Hilfe der Linie Cr (I) 357,869 nm, wie von Prokisch und Broekaert [65] gezeigt wurde, möglich. Diese Linie bildet zusammen mit den beiden Emissionslinien bei 361,318 nm und 363,169 nm ein für Cr charakteristisches Triplet (Abb. 2.8). Wie in vorangehenden Arbeiten mit der MPT gezeigt werden konnte, ist eine sorgfältige Optimierung der Beobachtungszone für erfolgreiche Bestimmungen mit der MPT - OES entscheidend. Das Plasma der MPT läßt sich grob in zwei Bereiche einteilen: Den Plasmakegel oberhalb des Fackelendes und den Plasmaschweif. Während die Strahlungsintensitäten im Plasmakegel gegenüber denen im Schweif sehr hoch sind, ist die Intensität des spektralen Untergrundes in dieser Zone des Plasmas ebenfalls hoch. Dies wirkt sich bei Eintrag eines Lösungsmittels verstärkt aus.



**Abb. 2.6:** Emissionsspektren der MPT im Spektralbereich von 200 - 450 nm bei einer Entladung in Ar ohne Aerosoleintrag (a) und bei Zerstäubung von Acetonitril (b) [65].

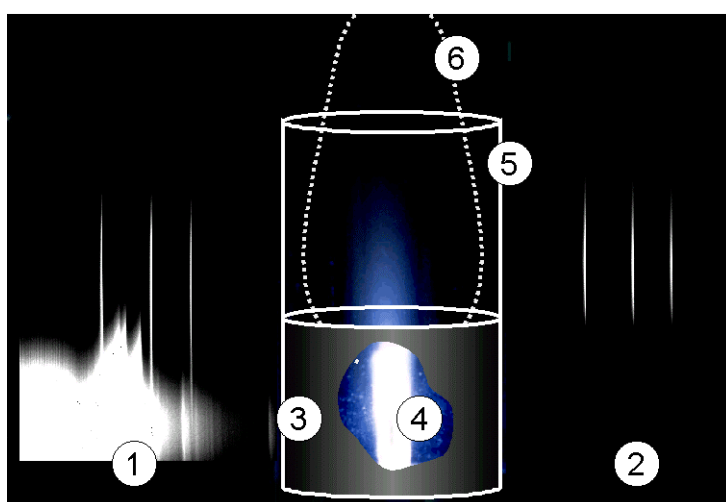
Zur Ermittlung der optimalen Beobachtungshöhe der MPT für die Speziation von Cr wurde die Beobachtungshöhe über mehrere cm oberhalb der Plasmafackel in Schritten von 1 mm variiert. Mit Hilfe eines 0,5 - m Czerny - Turner - Monochromators wurde die Strahlung spektral zerlegt und die transienten Emissionssignale für eine Standardlösung von  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  Cr(III), die ohne die HPLC - Säule in das System direkt über die  $20 \mu\text{L}$  - Probenschleife injiziert wurde, aufgezeichnet. Die MPT wurde mit einer Mikrowellenleistung von 120 W und Gasflüssen von  $450 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  bzw.  $700 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  an Ar für den Aerosol- bzw. den Arbeitsgasfluß betrieben. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.7 wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß die Intensität des spektralen Untergrundes bei ansteigender Beobachtungshöhe sinkt. Dies führt zu höheren Signal/Untergrund - Verhältnissen.





**Abb. 2.7:** Emissionssignale für 20  $\mu\text{L}$  einer Lösung mit einer Konzentration von  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  an Cr(III) bei verschiedenen Beobachtungshöhen im MPT - Plasma (in 1 mm Schritten).

Um einen Überblick über die vertikale Variationen der Untergrundstörungen zu erhalten, wurden die stigmatischen Eigenschaften des hier eingesetzten Czerny - Turner - Monochromators in Verbindung mit einem zweidimensionalen Detektorsystem ausgenutzt. Anstatt des SEVs wurde eine CCD - Kamera (Charge coupled device) in der fokalen Ebene des Monochromators eingebracht und zur Strahlungsmessung eingesetzt [119-121]. Durch Abbildung des Plasmas auf den Eintrittsspalt des Monochromators lässt sich neben einer spektralen Zerlegung in der einen Richtung des CCD - Detektors eine räumliche Auflösung der Intensitäten als Funktion der Beobachtungshöhe im Plasma der MPT realisieren. In Abb. 2.8 ist das Ergebnis eines derartigen Experimentes dargestellt.

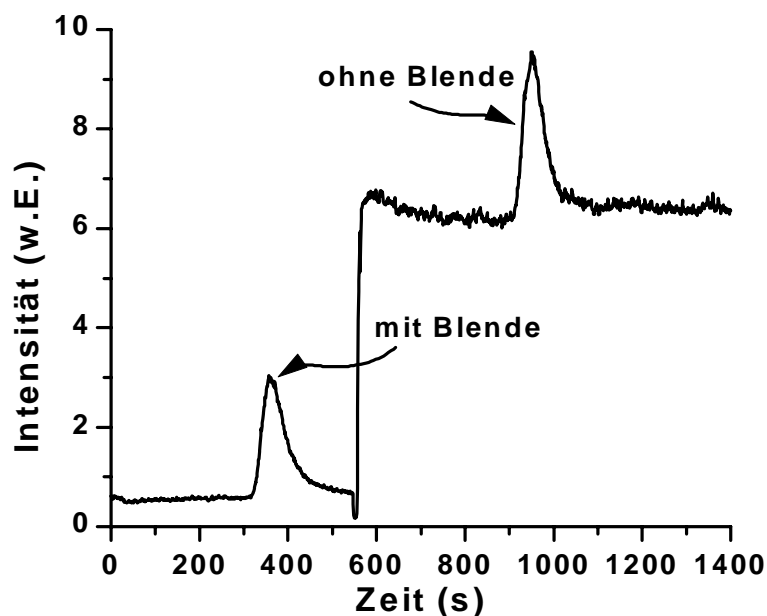


CCD - Spektrum im Bereich von 355 - 365 nm ohne Blende (1), CCD - Spektrum im Bereich von 355 - 365 nm mit Blende (2), Blende (3), Photo des Plasma-kegels des Plasmas der MPT (4), Quarzglaskamin (5) und Plasma-schweif der MPT (6).

**Abb. 2.8:** Spektraler Untergrund bei orts aufgelösten CCD - Spektren im Bereich der drei Analysenlinien Cr (I) 357,869 nm, Cr (II) 361,318 nm und Cr (II) 363,169 nm.

Die in Abb. 2.8 gezeigten CCD - Spektren wurden mit einer Lösung von  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  an Cr (III) in 67 %-igen Acetonitril erhalten, die kontinuierlich durch die oben vorgestellte Apparatur mittels der HPLC - Pumpen zusammengemischt und über den Zerstäuber und die Desolvatisierungseinheit in das Plasma der MPT eingebracht wurde. Das hierbei erhaltene Spektrum für Cr und den spektralen Untergrund ist in Abb. 2.8 (1) wiedergegeben. Man erkennt deutlich die Abhängigkeit des spektralen Untergrundes von der Beobachtungshöhe. Während im Plasmakegel der spektrale Untergrund sehr intensiv ist, wird seine Intensität im Plasmaschweif des MPT - Plasmas sehr niedrig. Um die einzelnen Zonen im Plasma der MPT besser darstellen zu können, ist in Abb. 2.8 (4) eine Photographie des MPT - Plasmas eingebracht, und es wurden die Umrisse des Plasmaschweifes (6) eingezeichnet.

Um die von den intensiven CN - Banden resultierende Störungen zu vermeiden, wurde das Plasma der MPT mit einem Quarzglasschacht ummantelt und der Bereich des Plasmakegels mittels einer Strahlungsblende, die um den Glasschacht gelegt wurde, ausgeblendet. Dieser Glasschacht sowie die Strahlungsblende sind in Abb. 2.8 ebenfalls angegeben (5 und 3). So kann der spektrale Untergrund, wie in Abb. 2.8 (2) gut zu erkennen ist, um bis zu einer Größenordnung abgesenkt werden.



**Abb. 2.9:** *Transiente Emissionssignale für  $5 \mu\text{g}$  Cr mit und ohne Herabsetzung des spektralen Untergrundes bei der MPT im Fall der elementspezifischen Detektion in der RP - HPLC.*

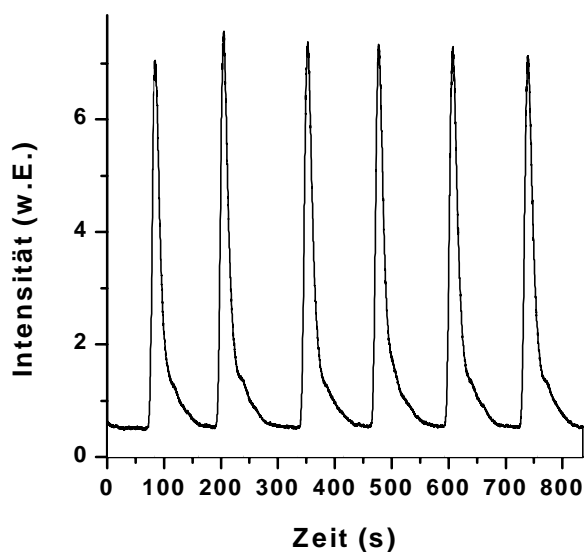
## 2.8 Optimierung der Speziation von Cr mittels RP - HPLC in Verbindung mit der MPT - OES

Nach Einsatz der Strahlungsblende konnten weitere Parameter, wie die Gasflüsse für Ar und die Flußrate der HPLC unter Verwendung eines modifizierten Simplex - Verfahrens nach Nelder und Mead [122], optimiert werden. Bei einer Leistung der MPT von 120 W stellte sich die Plasmastabilität als optimal heraus. Die Strahlungsblende wurde mit Hilfe der CCD - Kamera so angepaßt, daß jeweils nur aus den in Abb. 2.8 mit (2) gekennzeichneten Bereich des Plasmas Strahlung gemessen wird. In Tab. 2.1 sind die optimierten Parameter wiedergegeben.

**Tab. 2.1:** Optimierte Parameter für eine elementspezifische Detektion mit der MPT - OES bei der Speziation von Cr mit APDC und RP - HPLC.

Mikrowellenleistung	120 W
Verwendete Analysenlinie für Cr	Cr (I) 357,869 nm
Aerosolgasstrom der MPT	450 mL·min <sup>-1</sup> Ar
Arbeitsgasstrom der MPT	850 mL·min <sup>-1</sup> Ar
Flußrate der mobilen Phase der HPLC	0,4 mL·min <sup>-1</sup>
Zusammensetzung der mobilen Phase der HPLC	67 % Acetonitril & 33 % H <sub>2</sub> O

Die Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung der Dithioat - Komplexe wurde anhand von sechs Wiederholungsmessungen für 20 µg Cr(III) - PDC ermittelt; das Ergebnis ist in Abb. 2.10 wiedergegeben.



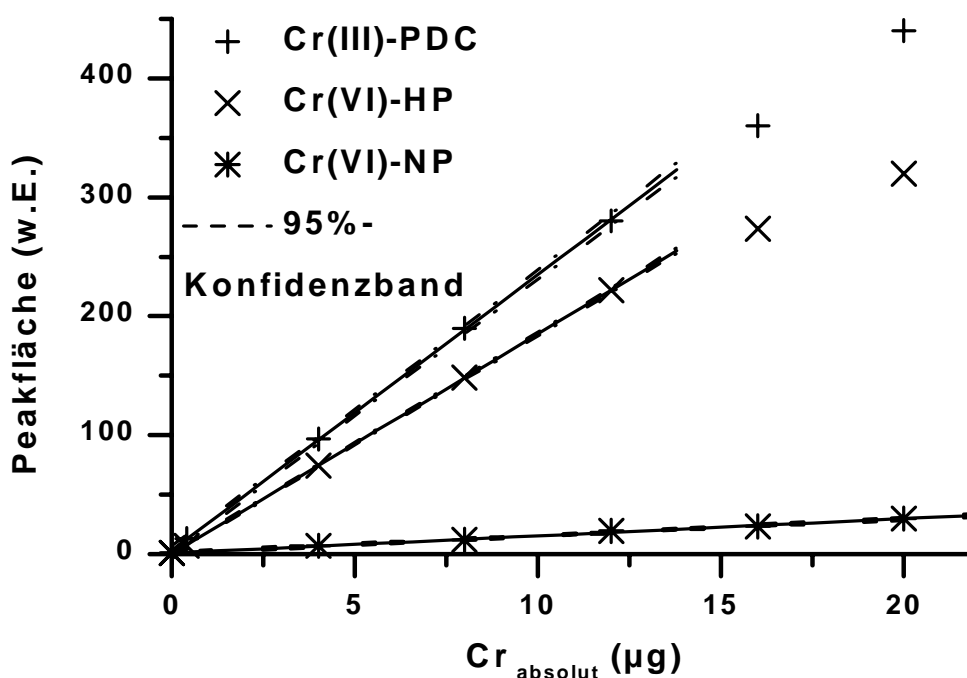
**Abb. 2.10:** Reproduzierbarkeit für die Bestimmung von 20 µg an Cr(III) - PDC mittels RP - HPLC in Verbindung mit der MPT - OES.

Die erhaltenen Signale weisen ein leichtes Tailing auf und besitzen aufgrund der Flußrate der HPLC von  $0,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  eine Halbwertsbreite von ca. 19 s. Bei einer Auswertung der Peakflächen als Analysensignale wird eine Standardabweichung von 1,4 % erhalten gegenüber 3,0 % bei einer Auswertung der Signalhöhen.

## 2.9 Kalibrierung bei der Bestimmung von Cr mittels RP - HPLC in Verbindung mit der MPT - OES

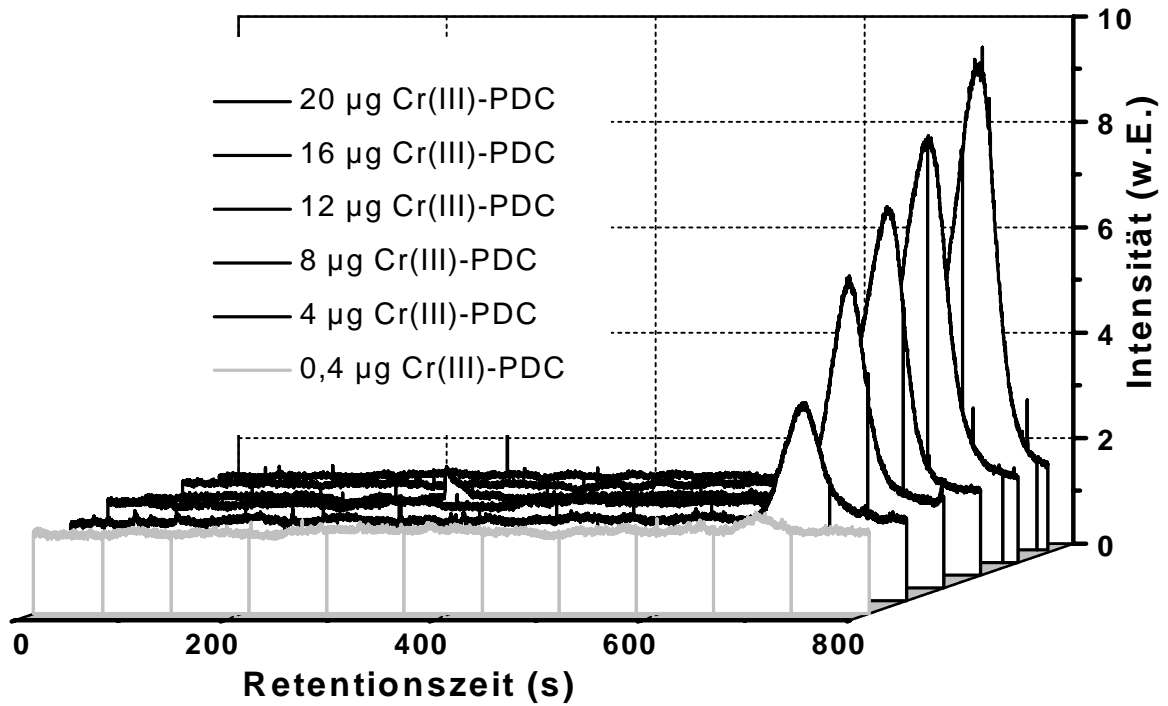
Um die analytischen Güteziiffern bei der Speziation von Cr mittels RP - HPLC und MPT - OES zu bestimmen, wurden Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Cr(III) und Cr(VI) zunächst mit APDC komplexiert und dann der in Kapitel 2.5 beschriebenen LLE unterzogen. Es wurden jeweils 20 mL einer wäßrigen Lösung mit Konzentrationen von 1, 10, 20, 30, 40 und 50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  an Cr(III) bzw. Cr(VI) mit 5 mL einer 1 %-igen Lösung von APDC sowie 4 mL Acetatpuffer mit einem pH von 4,6 in einem Spitzkolben bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  20 min zur Reaktion gebracht. Wie in Kapitel 2.5 dargestellt, wurde nachfolgend eine LLE mit 30 mL Ethylacetat in dem gleichen Kolben durchgeführt.

Die zum Abschluß der LLE in 1 mL Acetonitril vorliegenden Dithioat - Komplexe des Cr wurden direkt über die 20  $\mu\text{L}$  Probenschleife in das RP - HPLC System injiziert. In Abb. 2.11 sind die sich aus den Chromatogrammen in Abb. 2.12 (a) und (b) ergebenden Kalibrationen für Cr(III) (a) und Cr(VI) (b) mit den zugehörigen Konfidenzintervallen von 95 % dargestellt.

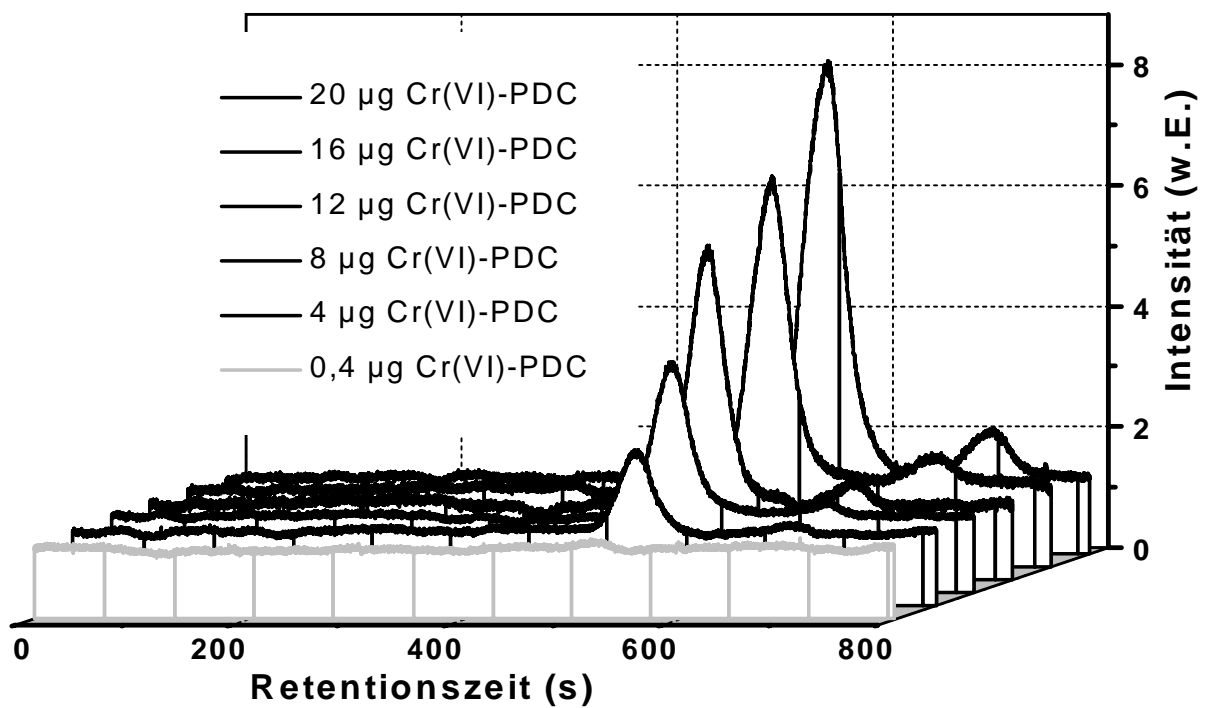


**Abb. 2.11:** Kalibrierkurven bei der RP - HPLC und MPT - OES für die Komplexe Cr(III) - PDC, Cr(VI) - HP und Cr(VI) - NP.

(a)



(b)



**Abb. 2.12:** Chromatogramme für Cr(III) - PDC (a) bzw. für Cr(VI) - HP und Cr(VI) - NP(b) in unterschiedlichen Konzentrationen bei der RP - HPLC in Verbindung mit der elementspezifischen Detektion mittels MPT - OES.

Die mit der MPT - OES erhaltenen analytischen Güteziffern sind in Tab. 2.3 denen für die Speziation von Cr über RP - HPLC und ICP - OES gegenübergestellt. Im Falle der ICP - OES wurden für das ICP - OES JY24 (Fa. ISA Jobin Yvon) die in Tab. 2.2 angegebenen Parameter verwendet [103].

**Tab. 2.2:** Parameter für die Speziation von Cr durch Komplexierung mit APDC, Trennung der Komplexe mit der RP - HPLC und elementspezifische Detektion mit der ICP - OES.

RF - Leistung	1200 W
Verwendete Linie für Cr	Cr (II) 283,562 nm
Zerstäubergasstrom	500 mL·min <sup>-1</sup> Ar
Äußerer Gasstrom des ICPs	16000 mL·min <sup>-1</sup> Ar
Hilfs - Gasstrom des ICPs	500 mL·min <sup>-1</sup> Ar
Flußrate der mobilen Phase der HPLC	0,8 mL·min <sup>-1</sup>
Zusammensetzung der mobilen Phase der HPLC	67 % Acetonitril & 33 % H <sub>2</sub> O

Die In Tab. 2.3 angegebenen Nachweisgrenzen wurden gemäß dem 3  $\sigma$  - Kriterium nach Kaiser und Specker [123] berechnet.

**Tab. 2.3:** Analytische Güteziffern bei der Bestimmung der Komplexe Cr(III) - PDC und Cr(VI) - HP mit Hilfe der RP - HPLC in Verbindung mit der MPT - OES und der ICP - OES.

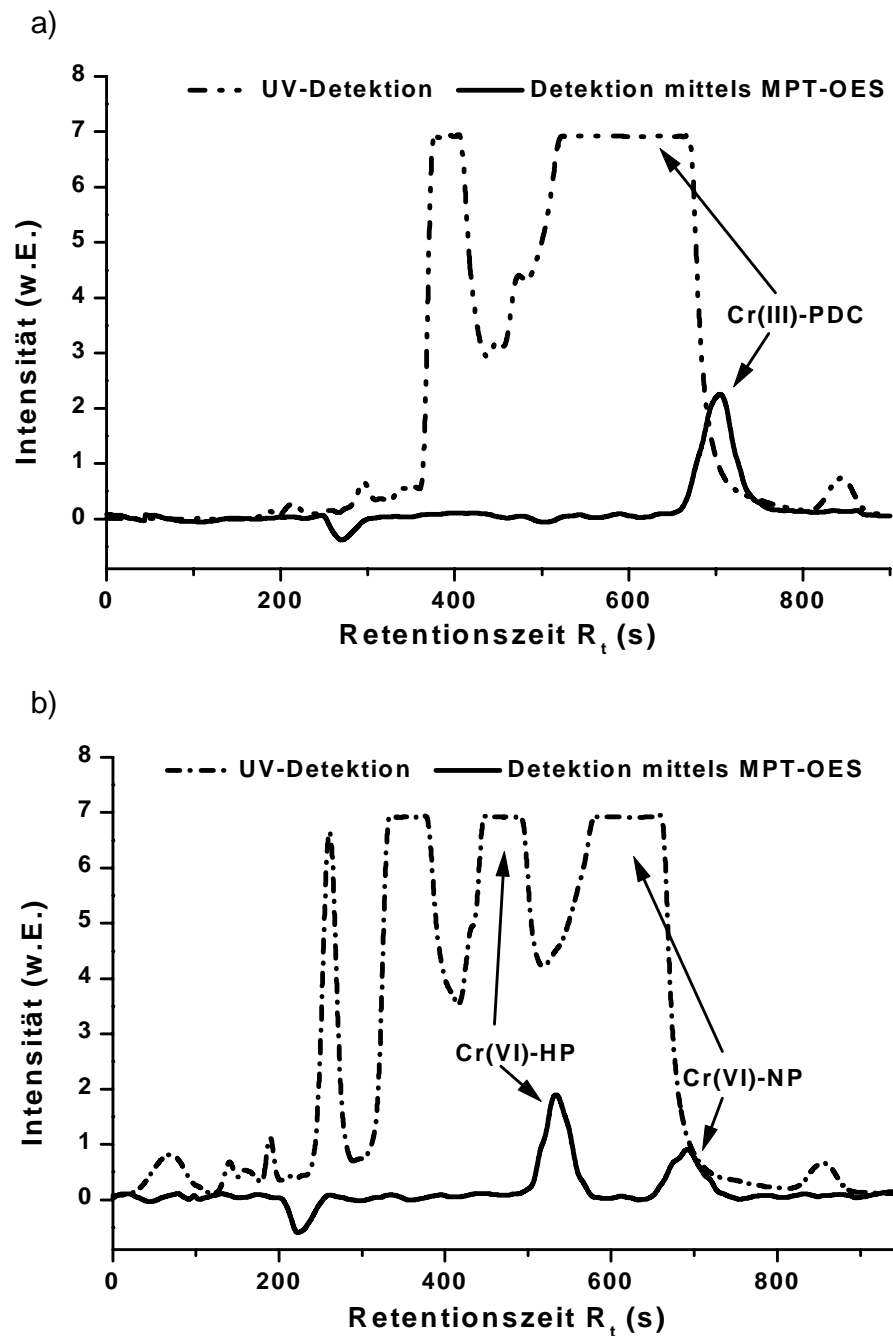
	MPT - OES		ICP - OES	
	Cr(III) - PDC	Cr(VI) - HP	Cr(III) - PDC	Cr(VI) - HP
<b>Nachweisgrenze:</b>				
absolut (ng)	24	58	3	4
in Lösung ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )*	60	145	9	9
im Boden ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )**	480	1160	68	70
<b>Rel. Standardabweichung:</b>				
bei 4 $\mu\text{g}$ (n = 5) (%)	3	3		
bei 100 ng (n = 5) (%)			4	2

\*) bei 20 mL an Probe und einer Probenschleife von 20  $\mu\text{L}$

\*\*) bei 2,5 g an Boden und einer Probenschleife von 20  $\mu\text{L}$

## 2.10 Anwendung des Verfahrens zur Speziation von Cr in Bodenproben

Abschließend wurde das optimierte Verfahren, bestehend aus der MPLE in Verbindung mit der RP - HPLC und der MPT - OES, zur Analyse eines mit Cr(III) bzw. mit Cr(VI) konditionierten Quarzsandes (siehe Bittner [103]) eingesetzt werden. In Abb. 2.13 werden die Chromatogramme für den mit Cr(III) (a) und Cr(VI) (b) konditionierten Quarzsand wiedergegeben.



**Abb. 2.13:** Chromatogramme für die Eluate der MPLE und LLE bei der RP - HPLC in Verbindung mit der MPT - OES für mit Cr(III) (a) und mit Cr(VI) (b) konditionierten Quarzsand.

In den Chromatogrammen sind die Signale für die extrahierten Dithioat-Komplexe sowohl bei einer Detektion mit der MPT - OES als auch bei der UV - spektral-photometrischen Detektion gut erkennbar. Während jedoch der dynamische Bereich des UV - Detektors weit überschritten wird, ist mit der MPT - OES eine elementspezifische Detektion möglich. Bei dieser wird im Gegensatz zur UV - Detektion auch eine Basislinienauftrennung der Signale erreicht. In Abb. 2.13 ist auch der durch den ebenfalls entstandenen Dithioat - Komplex des Fe verbreiterte Peak für Cr(III) - PDC deutlich zu erkennen.

Mit Hilfe der in Kapitel 2.9 beschriebenen Kalibrierung der RP - HPLC in Verbindung mit der MPT - OES lassen sich die durch die MPLE eluierten Mengen an Chromspezies ermitteln. Die Auswertung über die Signalflächen ergibt für den mit Cr(III) konditionierten Quarzsand eine Konzentration von  $1,84 \pm 0,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  an Cr(III). In dem mit Cr(VI) konditionierten Quarzsand wird, unter Berücksichtigung der Nebenproduktbildung der Komplexbildungsreaktion des Cr(VI), für Cr(VI) eine Konzentration von  $1,57 \pm 0,02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  und für Cr(III) eine Konzentration von  $0,45 \pm 0,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  zurückgefunden. Dies ist als der mit der MPLE eluierbare Anteil des Cr im untersuchten Boden anzusehen. Diese Werte stimmen mit den als bioverfügbaren Anteilen des Quarzsandbodens bezeichneten Konzentrationen von 10 % für das bei der Konditionierung auf den Boden zugegebenen Cr(VI) gut überein [124].

## 2.11 Zusammenfassung

Die von Bittner [103] entwickelte MPLE zur Speziation von Cr in Böden ist für eine Extraktion des in Böden vorkommenden Cr gut geeignet. Der eluierte Anteil des Cr scheint, wie anhand von ersten Untersuchungen mit Cr(III) bzw. Cr(VI) konditioniertem Quarzsand gezeigt wurde, mit dem als bioverfügbaren Anteil bezeichnete Teil des im Boden vorkommenden Cr gut übereinzustimmen [124]. Aufgrund der hohen Konzentrationen an Fe in Böden ist eine elementselektive Detektion bei der Bestimmung der Dithioat - Komplexe des Cr notwendig. Sowohl die ICP - OES als auch die MPT - OES sind hierfür gut geeignet. Während mit der ICP - OES Nachweisgrenzen erreicht werden (Tab. 2.3), die um eine Größenordnung tiefer liegen als die der MPT - OES, ist die MPT eine ökonomische Alternative zum ICP. Diese Tatsache hängt sowohl mit den niedrigen Anschaffungskosten, als auch mit dem jeweils um eine Größenordnung geringeren Leistungs- und Gasbedarf zusammen. Dies ist vor allem beim Einsatz der MPT zur elementspezifischen Detektion in der Chromatographie wichtig, da die Analysenzeiten hier sehr lang sind und somit ein hoher Gasverbrauch die Folge ist. Beide



Bestimmungsmethoden erweisen sich nach der Anreicherung für die Speziation von Cr in Böden als genügend nachweisstark.

Es konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, auch aus acetonitrilhaltigen Lösungen erzeugte Aerosole nach einer partiellen Desolvatisierung in das Plasma der MPT einzubringen. Hierfür wurde eine kompakte und preiswerte Desolvatisierungseinheit verwendet. Ebenfalls konnte gezeigt werden, daß durch Optimierung der Beobachtungshöhe im Plasma der MPT und mit Hilfe einer Strahlungsblende die Intensität des spektralen Untergrundes, der durch den Eintrag des organischen Lösungsmittels hervorgerufen wird, herabgesetzt werden kann. Somit ist eine nachweisstarke Bestimmung des Cr durch die OES am Schweif der MPT möglich. In diesem Bereich des Plasmas ist der organische Anteil des Aerosols offensichtlich soweit abgebaut, daß Störungen durch die Intensitäten der Bandenspektren von Molekülen oder Molekülfragmenten im Emissionsspektrum sehr niedrig sind.

# 3

## Metallanalyse mittels Funkenerosion und „Microwave Plasma Torch“ (MPT) - OES

U. Engel, A. Kehden, E. Voges, J.A.C. Broekaert, Direct Solid Atomic Emission Spectrometric Analysis of Metal Samples by an Argon Microwave Plasma Torch coupled to Spark Ablation, *Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 1279-1289 (1999).

### **3 Metallanalyse mittels Funkenerosion (SA) und „Microwave Plasma Torch“ (MPT) - OES**

#### **3.1 Einleitung**

Für die direkte Analyse fester leitender Proben mit der Plasmaspektrometrie sind sowohl die Laserablation (LA) [125,126] als auch die Funkenerosion (SA) [127] häufig als Technik der Probenzuführung vorgeschlagen worden. In beiden Fällen läßt sich eine schnelle und damit kostengünstige Probenvorbereitung realisieren, da zeitaufwendige und mit der Gefahr von Kontaminationen und Analytverlusten behaftete Aufschlüsse entfallen. Auch findet keine Verdünnung der Probe mit Reagenzien statt. Bei der LA wird mit Hilfe jedes kurzen Laserpulses ( $\mu\text{s}$  - ns) hoher Energie (10 - 100 mJ) aus einem lokal meist sehr begrenzten Bereich ( $\varnothing = 5 \mu\text{m}$  - 1 mm) einer festen Probe Material verdampft und der Dampf mittels eines Argonflusses dem ICP zugeführt [128]. Bei der SA werden die leitenden Proben als Gegenelektrode zu einer oft aus W bestehenden punktförmigen Elektrode geschaltet. Die SA wurde zuerst von Human et al. [129] 1976 vorgestellt und ist heute eine weitverbreitete Technik zur direkten Erzeugung von Aerosolen an festen elektrisch leitenden Proben bei der Analyse mittels ICP - OES [130,131]. Durch Anlegen einer Wechselspannung von 0,5 kV bis 1 kV [7] wird zwischen den beiden Elektroden ein Funken gezündet, mit dem aus der zu analysierenden Probe Material abgetragen wird. Das in seiner Zusammensetzung für die untersuchte Probe repräsentative Proben-aerosol wird ebenfalls mittels eines Argonflusses in das ICP geleitet. Hierbei bildet sich ein Funkenkrater von mehreren mm bis cm Durchmesser. Mit der LA lassen sich im Unterschied zur SA auch nichtleitende Proben analysieren. Häufig wird die LA auch für die Mikroverteilungsanalyse eingesetzt [128], was mit der SA nur bedingt möglich ist. Im Gegensatz hierzu stellt die SA jedoch eine in der Anschaffung erheblich kostengünstigere Methode zur Analyse fester Proben dar. Im Vergleich zur ebenfalls weitverbreiteten direkten OES mit dem Funken (S - OES) [127] lassen sich bei der SA - OES der Probenabtrag und die Anregung des Analyten im Plasma getrennt voneinander optimieren. Dies kann zu geringeren Matrixeffekten [127,131] und weniger komplexen Emissionsspektren führen [132]. Phänomene wie die Selbstumkehr, die ein Problem bei der S - OES darstellen können, werden durch die geringeren Analytdichten im anregenden Plasma bei der SA - ICP - OES vermieden, weshalb der lineare dynamische Bereich bei dieser Methode größer ist als bei des S - OES [127].

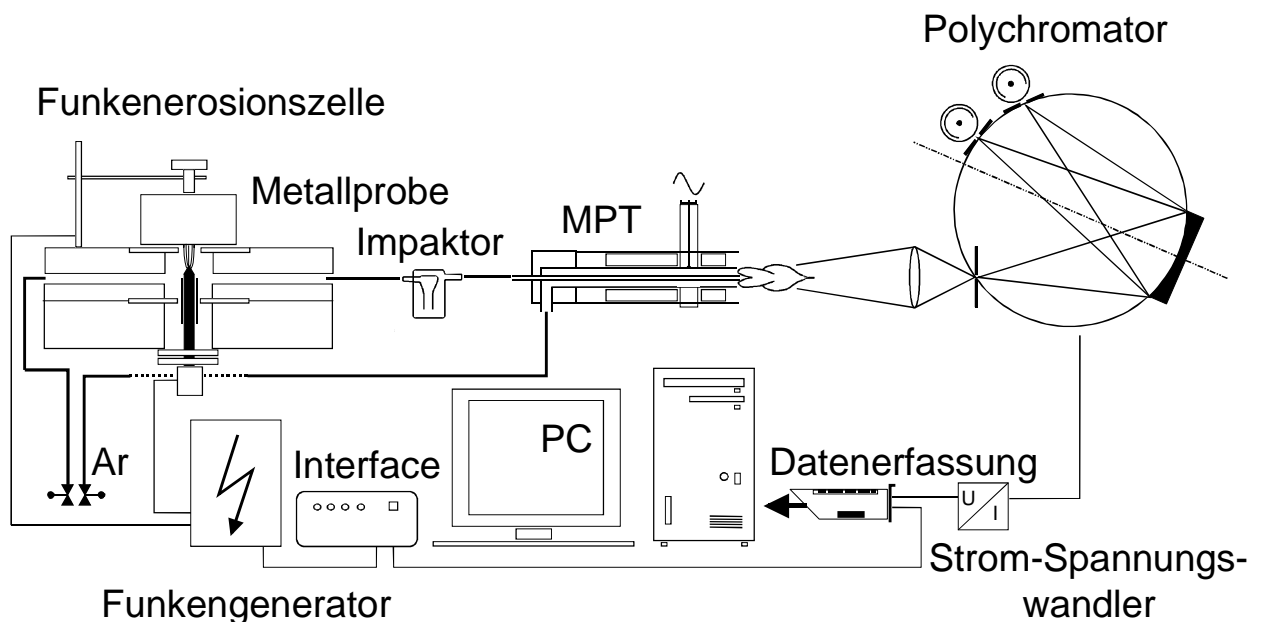
### 3.2 Die Funkerosion in Verbindung mit der „Microwave Plasma Torch“ (SA - MPT - OES)

Der Einsatz eines MIPs wie der MPT als Plasmaquelle für die OES in Verbindung mit der SA sollte eine geeignete Möglichkeit zur Reduktion der bei Verwendung der ICP - OES entstehenden Anschaffungs- und Betriebskosten darstellen. Trotzdem wurden bislang nur wenige Untersuchungen zur Analyse von festen Proben mit Hilfe der SA in Verbindung mit MIPs durchgeführt [132-134].

In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob eine direkte Analyse metallischer Proben mittels SA - MPT - OES möglich ist. Die mit ca. 4000 K [67] hohen Gas-temperaturen im Plasma der MPT lassen auf eine ausreichende Kapazität zur Verdampfung der festen Partikel des SA - Aerosols schließen. Der im folgenden beschriebene Aufbau wurde optimiert, und die analytischen Güteziffern der SA - MPT - OES für verschiedene Elemente in Messing-, Aluminium- und Stahlproben wurden ermittelt.

### 3.3 Aufbau für die SA - MPT - OES

In Abb. 3.1 ist der für die Analyse von Metallproben mittels SA - MPT - OES verwendete Aufbau wiedergegeben.

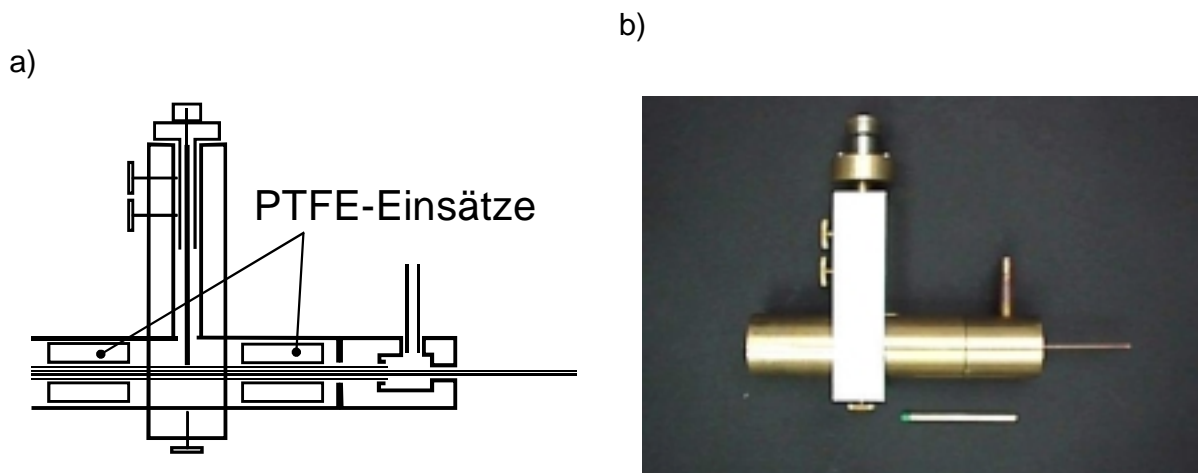


**Abb. 3.1:** Aufbau zur Analyse von Metallproben mittels SA und OES mit der MPT.

Der Ausgang einer Funkerosionszelle wurde mit dem Innenrohr der MPT über einen 1 m langen Schlauch aus PTFE und einen Impaktor aus Glas verbunden. Der Impaktor dient zur Abscheidung größerer Probenpartikel, die das Plasma der MPT zum Flackern bringen könnten. Als elektrische Versorgung für die Funkerosion wird ein Funkengenerator mit 450 V und einer Frequenz von wahlweise 370 Hz bzw. 185 Hz im unidirektionalen Betrieb eingesetzt. Als SA - Zelle wurde eine modifizierte LISA - Zelle (Fa. Spectro) eingesetzt, in der die Probe in einer Punkt - zu - Flächen - Aufstellung gegenüber einer spitz zulaufenden Wolframelektrode geschaltet wird. Der untere Teil der Zelle besteht aus PTFE, während der obere Teil aus Messing angefertigt wurde (Abb. 3.1). Beide Zellenhälften sind mittels Keramikscheiben und O - Ringen gegen Gaslecks abgedichtet. Mit einem tangentialen Argongasstrom wird das von der Probe ablatierte Material aus der SA - Zelle in das Plasma der MPT transportiert. Der Abstand zwischen der Wolframelektrode mit einem Durchmesser von 4 mm und der zu analysierenden Probe beträgt 3,2 mm. Um die zu Beginn der Untersuchungen aufgetretenen Funkenüberschläge zwischen dem aus Messing gefertigten Teil der SA - Zelle und dem unteren Teil der Wolframelektrode zu vermeiden, wurde diese von einem 18 mm langen Quarzglasröhrchen ummantelt. Das Plasma der MPT wird axial auf dem Eintrittsspalt eines 1 - m Paschen - Runge - Polychromators abgebildet (Abb. 3.1). Aufgrund der simultanen Messung der Intensitäten von mehreren Spektrallinien wird eine interne Standardisierung möglich. Die Signale der SEVs des Polychromators werden mittels Strom/Spannungswandler und einem mit einer Datenerfassungskarte ausgestatteten Computer ausgelesen. Mit Hilfe der Programmiersprache LabVIEW 3.0 [117,118] und einem selbstgebauten Interface, welches über vier Glasfasern den Funkengenerator kontrolliert (Zeiten des Vor- und Analysefunken sowie die Funkenfrequenz), ist es möglich, den gesamten Analysenvorgang mit einer Zeitauflösung von 0,1 s zu steuern. Über ein in LabVIEW geschriebenes Programm lassen sich so die Steuerung des Funkengenerators und die simultane Erfassung der transienten Signale durch die SEVs des Polychromators sowie die Berechnung der Nettosignale mit Hilfe des Computers durchführen. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, eine gute Präzision zu erhalten. Zu Vergleichszwecken wurde die SA für die selben Proben auch in Verbindung mit der sequenziellen ICP - OES durchgeführt.

### 3.4 Aufbau der verwendeten „Microwave Plasma Torch“ (MPT)

Bei der hier verwendeten Plasmaquelle handelt es sich um eine nach Bilgiç et al. [62] modifizierte Version der ursprünglich von Jin et al. [60] vorgestellten MPT. Zusätzlich wurde die mechanische Ausführung der MPT durch zwei ringförmige Einsätze aus PTFE (Abb. 3.2) stabiler gemacht. Wegen der gegenüber Luft größeren Dielektrizitätskonstante des PTFEs ( $\epsilon_r = 2,1$  [135]) wird eine Verkürzung der Wellenlänge der Mikrowellen proportional zu  $(\sqrt{\epsilon_r})^{-1}$  und somit eine Verringerung der Länge des gesamten Aufbaus erreicht. Um eine Feinabstimmung der MPT zu gewährleisten, ist die Mikrowelleneinkopplung in ihrer Höhe verstellbar. Die Gaszuführung wurde fest in den Rumpf der MPT unterhalb des Kurzschlusses von Innen- und Außenleiter integriert, um den Aufbau mechanisch stabiler zu gestalten.



**Abb. 3.2:** Modifizierte „Microwave Plasma Torch“ (MPT):  
Aufbau (a) und photographische Aufnahme (b).

### 3.5 Parameter für die Funkenerosion (SA)

Die optimalen Werte der Funkenparameter, wie die Zeiten für den Vor- und Analysefunken sowie die Integrationszeit, hängen stark von der Zusammensetzung der einzelnen Proben, aber vor allem auch von der Zusammensetzung der Matrix der untersuchten Proben ab. Die optimierten Parameter sind in Tab. 3.1 für die verschiedenen untersuchten Probenarten zusammengefaßt. Während des Vorfunkens wird die oberste Schicht der Probe abgetragen und aufgeschmolzen. Damit soll eine Homogenisierung der Probe im Funkenkrater realisiert werden. Hierzu muß mit einer größeren Funkenleistung gearbeitet werden.

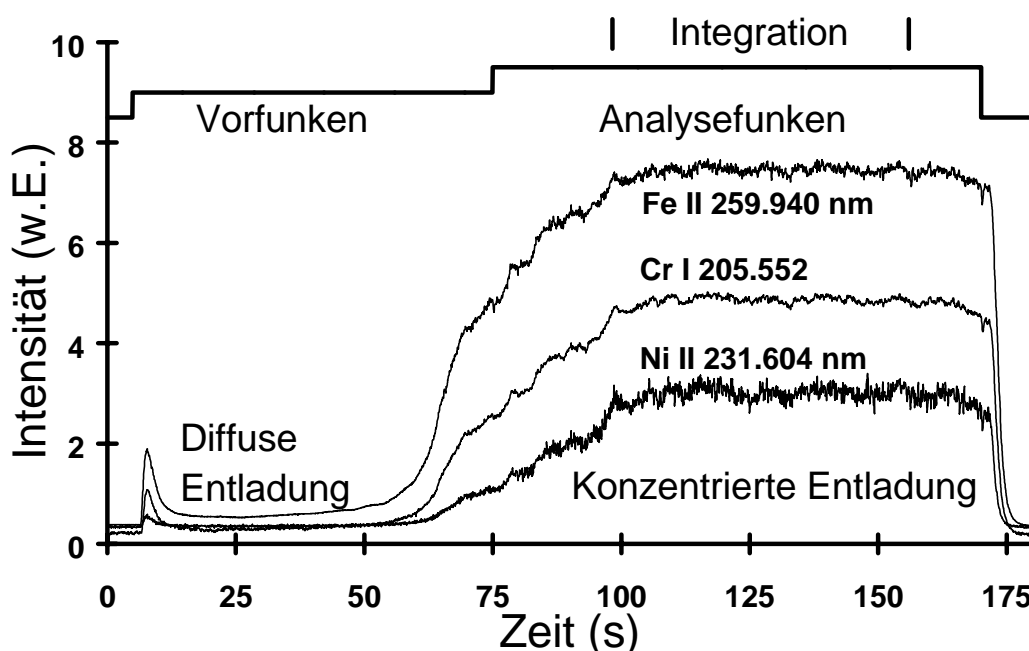
In Abb. 3.3 sind die während eines Abfunkvorganges für Fe, Cr, und Ni erhaltenen transienten Emissionssignale bei der Analyse einer niedriglegierten Stahlprobe wieder-

gegeben. Es lassen sich zwei verschiedene zeitabhängige Stadien der Funkenerosion erkennen.

**Tab. 3.1:** Zeiten des Vor- und Analysefunken sowie der Integration der Emissionssignale bei der SA - MPT - OES.

	Vorfunken (s)	Analysefunken (s)	Integrationszeit (s)	Gesamtzeit (s)
<b>Messing</b>	15	55	30	70
<b>Stahl</b>	70	95	65	165
<b>Aluminium</b>	70	125	55	195

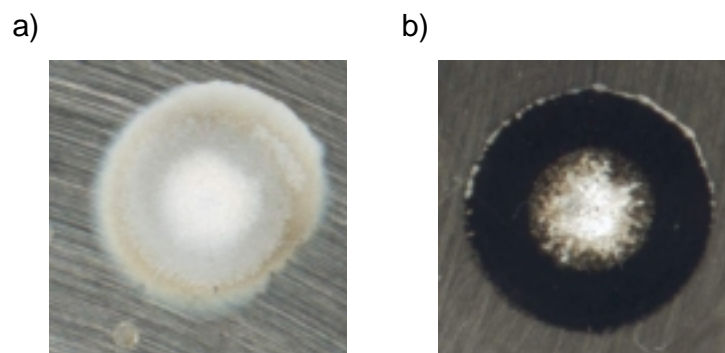
Zu Beginn einer Analyse kann sich der Funke nicht vollständig auf der Probe ausbilden und es findet eine diffuse Entladung statt. Dieser Funke besteht aus vielen tausend kleinen Entladungen [127], und es wird so gut wie kein Material von der Probe ablatiert. Während dieses Funkenstadiums ist eine Analyse der Probe nicht möglich. Die Emissionssignale der Analyten unterscheiden sich kaum vom spektralen Untergrund (Abb. 3.3). In Abb. 3.4a ist ein Funkenfleck, der durch eine diffuse Entladung auf einer Stahlprobe entstanden ist, wiedergegeben. Die Oberfläche der Probe wurde durch den Funken nur leicht aufgeraut, und es hat kein sichtbarer Materialabtrag stattgefunden.



**Abb. 3.3:** Intensitäts - Zeit - Verlauf für die Linienintensitäten bei den Elementen Fe, Cr und Ni während eines Funkenvorganges bei der Analyse einer niedriglegierten Stahlprobe.

Nach Ablauf einer von der Art der Probe abhängigen Zeit etabliert sich der Funke auf der Probenoberfläche und geht in eine konzentrierte Entladung über. Während für die Bildung einer konzentrierten Entladung bei Messingproben meist nur wenige s benötigt werden, ist bei der Analyse von Stahl- und Aluminiumproben aufgrund zum Teil lang anhaltender diffuser Entladungen eine erheblich längere Analysenzeit nötig (Tab. 3.1).

Wie in Abb. 3.3 zu erkennen ist, wird während der konzentrierten Entladung eine für eine Analyse der Probe ausreichende Menge an Material ablatiert. Der durch eine konzentrierte Entladung entstandene Funkenfleck (Abb. 3.4b) weist einen typischen schwarzen Rand von kondensiertem Metall um den eigentlichen Funkenfleck herum auf. Im Funkenkrater sind deutliche Spuren eines Materialabtrages zu erkennen.

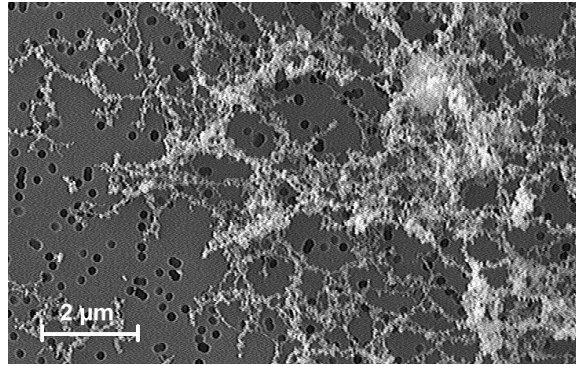


**Abb. 3.4:** Funkenflecken einer diffusen (a) und konzentrierten Entladung (b) auf einer Stahlprobe.

Um die Morphologie der erodierten Partikel zu untersuchen, wurden diese, wie bei Raeymaekers et al. [136] beschrieben, auf Membranfiltern gesammelt (Porengröße = 0,1  $\mu\text{m}$ ) und mit der Elektronenmikrosonde untersucht (Abb. 3.5). Es werden überwiegend Partikel mit Größen im nm - Bereich gefunden, die sich netzartig auf dem Filter verteilt haben.

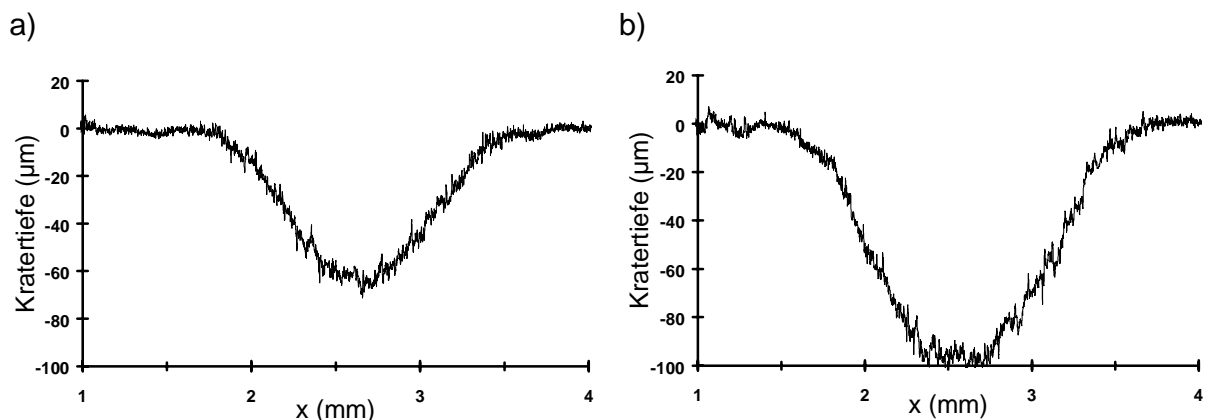
Der bei diesen Untersuchungen eingesetzte Funkengenerator kann wahlweise bei 370 Hz oder bei 185 Hz betrieben werden. Aus Untersuchungen von Funkenkratern bei Messingproben (Abb. 3.6) geht hervor, daß bei gleicher Funkendauer die Kratertiefe für einen Funken von 370 Hz 100  $\mu\text{m}$  und für 185 Hz nur 70  $\mu\text{m}$  beträgt.





**Abb. 3.5:** Aufnahme von ablatierten Partikeln einer Messingprobe, die auf einem Filter gesammelt wurden, mit Hilfe der Elektronenmikrosonde.

Sammelt man das bei der Funkenablation an Messingproben erhaltene Aerosol auf Filtern und wiegt es, so erhält man bei einer Verdopplung der Funkenfrequenz einen Anstieg an erodiertem Material von  $2,1 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$  auf  $2,9 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ . Aus diesem Grund wurden alle weiteren Messungen mit einer Funkenfrequenz von 370 Hz durchgeführt.



**Abb. 3.6:** Kraterprofile auf einer Messingprobe nach einer Funkenablation bei 185 Hz (a) und 370 Hz (b); Funkendauer: 250 s.

Um Memory - Effekte zu vermeiden, wurden die Wolframelektrode und die Funkenzelle nach jedem Funkenvorgang gereinigt und zusätzlich zusammen mit dem Verbindungsschlauch aus PTFE und dem innersten Rohr der MPT durch Anlegen eines erhöhten Gasstromes von ca.  $5000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  Ar gespült. Das Plasma der MPT wird bei diesem Reinigungsschritt nicht zum Erlöschen gebracht. Um eine Aufheizung der Proben während des Funkenprozesses zu vermeiden, werden diese durch Auflegen eines von Wasser durchspülten Metallblocks während des Funkenvorganges gekühlt. Als Proben wurden die in Tab. 3.3 aufgelisteten zertifizierten Proben verwendet, die vor der Analyse mit einer Schleifmaschine naß angeschliffen sowie mit deionisiertem Wasser und Aceton gereinigt wurden.

**Tab. 3.2:** Bei der SA - MPT - OES verwendete zertifizierte Metallproben.

Messing	BS <sup>a</sup> 482, BS <sup>a</sup> 360, BS <sup>a</sup> 675 BS <sup>a</sup> 485 CSFR <sup>b</sup> 301C
Aluminium	NBS <sup>c</sup> 1258, VAW <sup>d</sup> 2412, VAW <sup>d</sup> 3031-1, VAW <sup>d</sup> 2300
Stahl	BAS <sup>e</sup> SS 406/1 ... BAS <sup>e</sup> SS 410/1

<sup>a</sup> Brammer Standard Company, <sup>b</sup> Czechoslovakian Spectrometer Standard Sample (Thyssen Krupp Stahl AG), <sup>c</sup> National Bureau of Standards, <sup>d</sup> Vereinigte Aluminium Werke und <sup>e</sup> Bureau of Analyzed Samples.

### 3.6 Plasmaparameter für die „Microwave Plasma Torch“ (MPT) - OES und die ICP - OES

Das Plasma in der MPT wurde axial und radial beobachtet. Bei der axialen Beobachtung des Plasmas wurden Experimente mit einem Schergasstrom (Luft) durchgeführt, um zu untersuchen, inwieweit die Selbstumkehr eine Reihe von Analysenlinien beeinflusst. Durch univariate Optimierung in Hinsicht auf möglichst hohe Signal/Untergrund - Verhältnisse konnten ein Argongasstrom von 550 mL·min<sup>-1</sup> für den Aerosolgasfluß, bzw. 850 mL·min<sup>-1</sup> für den äußeren Gasfluß, als optimal ermittelt werden. Das Plasma der MPT wird mit einer Leistung von 100 W betrieben.

Um die mit der MPT - OES erhaltenen Ergebnisse mit denen der ICP - OES zu vergleichen, wurde die gleiche Funkenablation auch in Verbindung mit einer sequenziellen ICP - OES betrieben. Das ICP wird bei einer Frequenz von 40,68 MHz und einer Leistung von 800 W betrieben. Als Spektralapparat wurde ein hochauflösender 0,64 - m Czerny - Turner - Monochromator, dessen Gitter eine Strichdichte von 2400 mm<sup>-1</sup> aufweist, eingesetzt. Bei dem ICP wurde ebenfalls mit einem Aerosolgasfluß von 850 mL·min<sup>-1</sup> und zusätzlich einem Hilfgasfluß von 300 mL·min<sup>-1</sup> sowie einem äußeren Gasfluß von 16 L·min<sup>-1</sup> Ar gearbeitet. Die Strahlung des ICPs wurde seitlich bei einer Höhe von 7 mm über der Spule abgenommen. Es wurden die gleichen Funkenprogramme wie bei der SA - MPT - OES verwendet, aber die Integrationszeiten betragen für jede Analysenlinie nur 0,5 s.

### 3.7 Ergebnisse für Messing-, Stahl- und Aluminiumproben

Es wurden Untersuchungen mit radialer und axialer Beobachtung des Plasmas in der MPT durchgeführt. Bei Verwendung der axialen Beobachtungsrichtung sind die Empfindlichkeiten und die Korrelationskoeffizienten für die erhaltenen Kalibrierkurven höher als bei einer radialen Beobachtung des Plasmas. Die Einstellungen für die Argongasflüsse und die Beobachtungshöhe sind bei einer radialen Beobachtungsrichtung sehr kritisch, und bereits kleine Änderungen der Gasflüsse oder Abweichungen von der optimalen Beobachtungshöhe können zu starken Intensitätsverlusten bei den beobachteten Linienintensitäten führen. Aus diesem Grund wurden die weiteren Messungen bei einer axialen Beobachtung der MPT durchgeführt.

Unter Einsatz eines zusätzlichen Schergasstroms (Luft), mit Hilfe dessen der Plasmaschweif des Plasmas weitgehend aus der optischen Achse entfernt wird, konnte das Plasma in der MPT auf das eventuelle Auftreten einer Selbstumkehr hin untersucht werden. Es stellte sich heraus, daß nur bei den Hauptbestandteilen der eingesetzten Proben eine Erhöhung der Emissionsintensitäten beim Einsatz des Schergasstromes erhalten werden kann. Dies deutet darauf hin, daß nur bei hohen Analytdichten im Plasmaschweif eine Selbstumkehr auftritt. Für die Hauptkomponenten können so die Nettointensitäten durch Eliminierung des Plasmaschweifes mit Hilfe des Schergasstromes erhöht werden. Auf der anderen Seite ist der Schergasstrom schwierig in der Handhabung und führt leicht zu Turbulenzen in dem relativ kleinen Plasma der MPT und damit zu einer Erhöhung der Schwankungen der Emissionsintensitäten.

Die Untersuchungen der Ablationsraten zeigten, daß bei der Verwendung einer höheren Funkenfrequenz die Menge an ablatierten Material ansteigt, wie es auch in der Literatur beschrieben ist [137]. Im Fall von Messing steigt die Ablationsrate von  $2,1 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$  (185 Hz) auf  $2,9 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$  (370 Hz) an. Diese Zunahmen korrelieren mit der Tiefe der entstehenden Funkenkrater (Abb. 3.5) und dem Anstieg der Intensitäten für die Analyselinien Fe (II) 259,940 nm und Ni (II) 231,604 nm um 30 % im Falle einer Messingprobe. Die relativen Standardabweichungen der Intensitäten halbieren sich bei einer Frequenzverdopplung. Die Ablationsraten für die untersuchten Stahl- und Aluminiumproben betragen bei 370 Hz  $3,8 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$  bzw.  $2,1 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Tab. 3.3:** Nachweisgrenzen der SA - MPT - OES, der SA - ICP - OES und der S - OES [127].

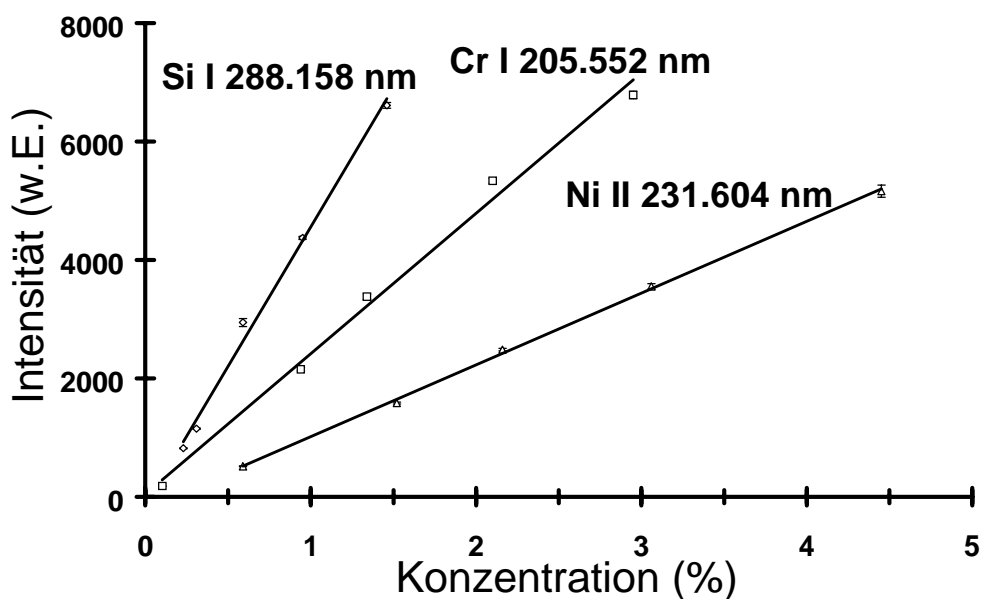
Probe	Analysen- linie (nm)	Konzentrations- bereich (%)	Nachweisgrenze ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )		
			SA - MPT	SA - ICP	S - OES [127]
Messing	Fe II 259,940	0,022 - 0,73	9	1	-
	Ni II 231,604	0,007 - 0,36	22	2	-
	Pb II 220,353	0,49 - 3,01	210	26	-
	Sn II 189,989	0,19 - 0,92	330	4	-
Stahl	Cr I 205,552	0,102 - 2,95	15	6	3
	Cu I 324,754	0,048 - 0,66	6	4	0,5
	Ni II 231,604	0,59 - 4,45	56	4	3
	Mn II 257,610	0,047 - 0,61	2	1	3
	Mo II 202,030	0,09 - 1,00	74	4	1
	Si I 288,158	0,23 - 1,46	9	4	3
	V II 292,402	0,017 - 0,37	17	1	1
Aluminium	Cu I 324,754	0,021 - 1,32	42	6	0,03
	Fe II 259,940	0,079 - 0,98	76	2	0,2
	Mg II 279,079	0,16 - 0,98	180	3	0,05
	Mn II 257,610	0,22 - 1,15	37	4	0,1
	Si I 288,158	0,20 - 1,15	63	7	0,1
	Zn I 213,856	0,12 - 1,03	64	5	1

Für verschiedene Elemente in Messing-, Stahl und Aluminiumproben (Tab. 3.2) wurden Nachweisgrenzen gemäß dem  $3\sigma$ -Kriterium bestimmt [123]. Diese liegen im  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -Bereich. Die für die Berechnung der Nachweisgrenzen benötigten Schwankungen der Intensitäten des spektralen Untergrundes wurden aus Messungen bei Wellenlängen neben den entsprechenden Analysenlinien bestimmt. In Tab. 3.3 werden die erhaltenen Nachweisgrenzen für die SA - MPT - OES denen der SA - ICP - OES und den Literaturwerten für die S - OES [127] gegenübergestellt. Die für die SA - MPT - OES erhaltenen Nachweisgrenzen liegen im Durchschnitt um den Faktor 20 höher als die mit der SA - ICP - OES erreichten Werte.

Dieser Unterschied ist allerdings nur zum Teil auf die Unterschiede der Plasmen zurückzuführen. Wesentlicher Grund für die Unterschiede beim Nachweisvermögen sind

die Unterschiede bei den verwendeten Spektralapparaten. Während bei der MPT ein Polychromator, welcher Austrittsspalt von 50  $\mu\text{m}$  (bzw. 37,5  $\mu\text{m}$  für Mo) und einen Eintrittsspalt von 20  $\mu\text{m}$  hat, eingesetzt wurde, ist bei den Messungen für die SA - ICP - OES das in das ICP - OES System eingebaute hochauflösende sequenzielle Spektrometer mit Ein- und Austrittsspalten von 20  $\mu\text{m}$  bzw. 30  $\mu\text{m}$  verwendet worden. Die daraus resultierenden Unterschiede in der spektralen Bandbreite können bereits für einen Unterschied in den Linien/Untergrundverhältnissen und damit auch in den Nachweisgrenzen von bis zu einer halben Größenordnung verantwortlich sein [138]. Somit sind die Nachweisgrenzen für MPT und ICP von der gleichen Größenordnung und sie stimmen gut mit den Nachweisgrenzen von anderen MIPs überein [133,134]. Die in Tab. 3.3 ebenfalls angegebenen Nachweisgrenzen für die S - OES [127] liegen unter den in dieser Arbeit erhaltenen, was mit Unterschieden bei den Ablationsraten im Fall der verschiedenen eingesetzten Geräten oder mit Transportverlusten zwischen der Funkenkammer und der Strahlungsquelle zusammenhängen könnte.

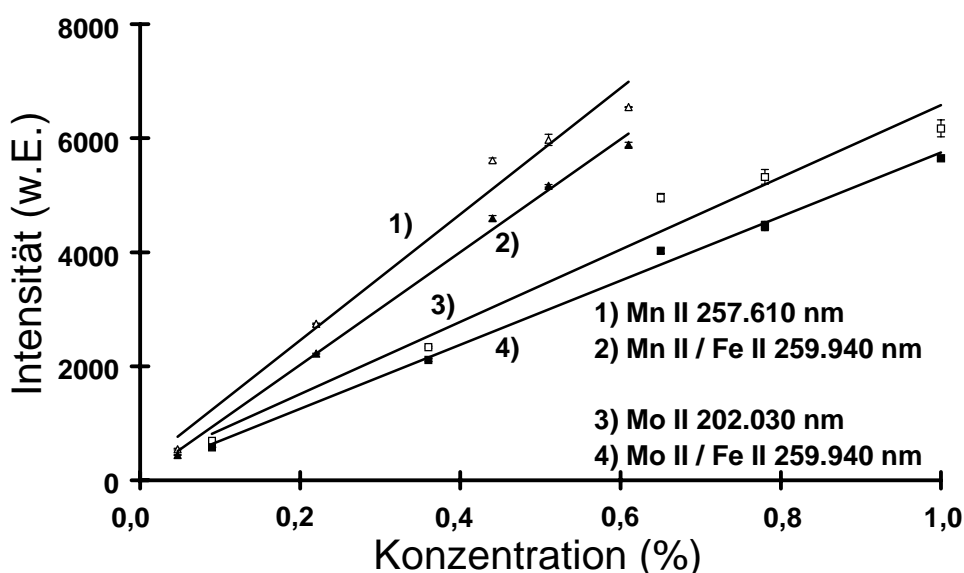
Die Aufnahme mit der Elektronenmikrosonde (Abb. 3.5) gibt Informationen über das auf einem Membranfilter gesammelte Aerosol beim Abfunkvorgang an einer Messingprobe. Die netzartig angeordneten Partikel weisen eine räumliche Ausdehnung im nm - Bereich auf. Bedenkt man, daß die Gastemperaturen des MPT - Plasmas bei ca. 4000 K [67] liegen, so ist eine effiziente Verdampfung dieses sehr feinen Aerosols der Funkenablation in der MPT verständlich und führt zu diesen niedrigen Nachweisgrenzen (Tab. 2.3).



**Abb. 3.7:** Mittels SA - MPT - OES erhaltene Kalibrierkurven für Si, Cr und Ni in niedriglegiertem Stahl.

Die Nachweisgrenzen der Elemente, die in Stahl und Aluminium bestimmt wurden, liegen für Stahl im Mittel um den Faktor 10 niedriger als die für Aluminium. Dieses hängt wahrscheinlich mit den bei Stahl ( $3,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) gegenüber Aluminium ( $2,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) größeren Abtragsraten zusammen. Die Kalibrierkurven (Abb. 3.7) weisen in den untersuchten Konzentrationsbereichen (Tab. 3.3) Korrelationskoeffizienten von  $> 0.95$  auf.

Die relativen Standardabweichungen für die Linienintensitäten variieren von Element zu Element und liegen zwischen 0,5 % und 3,5 %. Sie werden durch alle Vorgänge beim gesamten Analysenvorgang von der Probenvorbereitung bis zum Abfunken der einzelnen Proben bestimmt.



**Abb. 3.8:** Mittels SA - MPT - OES erhaltene Kalibrierkurven für Mn und Mo in niedriglegiertem Stahl mit und ohne Verwendung eines internen Standards.

Da bei der Verwendung eines Polychromators eine simultane Messung mehrerer transienter Linienintensitäten möglich ist, bietet es sich an, interne Standards zu verwenden [7]. Bei der internen Standardisierung werden die Verhältnisse der Intensitäten einer Analysenlinie zu der Intensität einer Linie des internen Standards gebildet. Bei festen Proben wählt man als internen Standard in der Regel das in der Probe in der höchsten Konzentration vorkommende Element, wie z.B. Fe im Falle von niedriglegierten Stahlproben. Kommt es während des Analysenvorganges zu Fluktuationen der Linienintensitäten, z.B. infolge eines Flackern des Plasmas oder des

Funkens, so führt dies bei beiden Linienintensitäten zu einer Depression oder Erhöhung der Intensitäten. Das Verhältnis aus beiden Emissionsintensitäten bleibt konstant. Bei einer geeigneten Wahl des internen Standards und dessen Spektrallinie kann somit eine beträchtliche Verbesserung der Präzision und der Richtigkeit von Analysen erhalten werden [8]. Durch die sehr eingeschränkte Linienauswahl beim verwendeten Polychromator konnte diese Verbesserung hier allerdings nur für Mo und Mn (Abb. 3.8) in niedriglegiertem Stahl aufgezeigt werden. Die in Abb. 3.8 wiedergegebenen Kalibrierkurven für Mo und Mn weisen bei Verwendung des internen Standards eine deutliche Verbesserung des Korrelationskoeffizienten auf.

Die Bestimmung von Cr, Cu, Ni, V und Si in einer zertifizierten Stahlprobe (BAS SS 410/1) konnte mit der SA - MPT - OES in guter Richtigkeit und Präzision durchgeführt werden. Die in Tab. 3.4 aufgelisteten Konzentrationen stimmen sehr gut mit den zertifizierten und den mit der SA - ICP - OES gefundenen Werten überein. Die angegebenen Analysenwerte [139] und ihre 95 %-igen Konfidenzintervalle tragen sowohl den Fehlern der Kalibrierkurven als auch der Präzision bei den Wiederholungsmessungen Rechnung.

**Tab. 3.4:** Analyseergebnisse für die Stahlprobe BAS SS 410/1.

**Element    Konzentration (%)**

	<b>Zertifiziert</b>	Bestimmt mittels SA - <b>MPT</b> - OES	Bestimmt mittels SA - <b>ICP</b> - OES
Cr	<b>1,34</b>	<b>1,4</b> ± 0,3 (n = 8)	<b>1,32</b> ± 0,09 (n = 8)
Cu	<b>0,36</b>	<b>0,40</b> ± 0,09 (n = 8)	<b>0,31</b> ± 0,04 (n = 7)
Ni	<b>2,16</b>	<b>2,2</b> ± 0,1 (n = 8)	<b>2,2</b> ± 0,4 (n = 8)
V	<b>0,37</b>	<b>0,34*</b> ± 0,04 (n = 8)	<b>0,35*</b> ± 0,05 (n = 8)
Si	<b>0,95</b>	<b>0,9</b> ± 0,2 (n = 9)	<b>1,03</b> ± 0,05 (n = 8)

*n* = Anzahl der Wiederholungsmessungen

\* = Erhalten durch Extrapolation der Kalibrierkurve

Kalibrierproben: BAS SS 406/1 ... 410/1

### 3.8 Zusammenfassung

Es wurde ein rechnergesteuerter Aufbau für die Analyse von festen Metallproben mittels Funkenerosion und der OES mit der MPT vorgestellt und auf seine analytischen Möglichkeiten auch im Vergleich zum ICP untersucht. Als Spektrometer wurde ein Polychromator eingesetzt, womit eine simultane Erfassung mehrerer Spektrallinien und somit der Einsatz von internen Standards möglich ist. Die erhaltenen Nachweisgrenzen liegen im  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  - Bereich und sind unter Berücksichtigung der Unterschiede in den verwendeten Spektralapparaten mit denen der ICP - OES vergleichbar. Die relativen Standardabweichungen der Linienintensitäten liegen zwischen 0,5 % und 3,5 %. Durch Einsatz der internen Standardisierung kann die Linearität der Kalibrierkurven für einzelne Elemente verbessert werden, wie es für den Fall der Bestimmung von Mn und Mo in niedriglegiertem Stahl aufgezeigt wurde. Im Plasma der MPT können die Aerosolpartikel die mit Hilfe der SA erzeugt wurden, verdampft und die Analyten effizient angeregt werden. In einer niedriglegierten Stahlprobe (BAS SS 410/1) konnten Cr, Cu, Ni, V und Si in guter Übereinstimmung mit den zertifizierten Elementkonzentrationen und den mit der SA - ICP - OES erhaltenen Ergebnissen bestimmt werden [140].

Berücksichtigt man die hohen Anschaffungskosten für ein ICP - OES System und vergleicht man den Leistungs- und Gasbedarf der MPT (100 W und  $1,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  Ar) mit denen des ICPs (800 W und  $17,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), so ist die MPT deutlich preisgünstiger in Beschaffung und Betrieb.

Die MPT kann somit in Verbindung mit der SA eine interessante und kostengünstige Alternative zum ICP für die direkte Analyse fester Metallproben sein. Dies ist besonders für die Materialidentifizierung oder die Bestimmung von Nebenbestandteilen in Metallproben der Fall, wo es nicht erforderlich ist, die niedrigsten Nachweisgrenzen zu erreichen.



# 4

## Das „MicroStrip Plasma“ (MSP)

A.M. Bilgiç, U. Engel, M. Kückelheim, E. Voges, J.A.C. Broekaert, A New Low Power Plasma Source using Microstrip Technology for Atomic Emission Spectrometry, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **9**, 1-4 (2000).

U. Engel, A.M. Bilgiç, O. Haase, E. Voges, J.A.C. Broekaert, A Microwave-Induced Plasma Based on Microstrip Technology and its Use for the Atomic Emission Spectrometric Determination of Mercury with the Aid of the Cold-Vapour Technique, *Anal. Chem.*, **72**, 193-197 (2000).

## 4 Das „MicroStrip Plasma“ (MSP)

### 4.1 Einleitung

In der Analytischen Chemie nimmt der Trend zu immer kleineren Instrumenten, die sich durch preisgünstige Herstellungsverfahren, niedrigen Chemikalienverbrauch und hohe Leistungsfähigkeit auszeichnen, stetig zu. So wurde Ende der achtziger Jahre der Begriff der „micro Total Analysis Systems“ ( $\mu$ TASs) geprägt [141,142]. Hierunter sind Systeme zu verstehen, bei denen alle Bestandteile, die bei einer analytischen Methode benötigt werden, in stark miniaturisierter Form vorliegen [143]. Dies können z.B. miniaturisierte Pumpen [144], Ventile, Reaktionskammern [141], Detektoren [145] oder Trennsäulen [146] sein. Alle Schritte einer vollständigen Analyse können so miniaturisiert auf kleinstem Raum realisiert werden.

Miniaturisierungen der Instrumentation für analytische Methoden können eine Reihe von Vorteilen bringen. Neben der Reduzierung des Proben- und Reagenzienverbrauches, und somit der geringeren Produktion von Chemikalienabfällen, können infolge der verkürzten und optimierten Massentransportwege bei chemischen Reaktionen und Trennungen die Analysenzeiten ebenfalls verringert werden. Die Einsatzfähigkeit an schwer zugänglichen Orten und die Mobilität bei miniaturisierten Analysensystemen macht diese vor allem für die Umwelt- und Prozeßkontrolle interessant. Mit solchen Systemen lassen sich erheblich einfacher umwelt- oder prozeßrelevante Verbindungen on - line und direkt am Entstehungsort erfassen, als es mit herkömmlichen Methoden der Fall ist [145,147].

Mikrostrukturierungstechniken wie Photolithographie und Ätzverfahren [148], die vor allem für die Halbleiterindustrie entwickelt wurden, können erfolgreich bei der Herstellung von  $\mu$ TASs eingesetzt werden. Hiermit lassen sich im Extremfall alle einzelnen miniaturisierten Komponenten eines Analysensystems auf einem einzigen Mikrochip integrieren. Als Substrate bieten sich je nach Aufgabenstellung z.B. Gläser, Keramiken und Si, aber auch Kunststoffe an [141,148]. Bei dem Einsatz von Kunststoffen wie Polymethylmethacrylat (PMMA, Plexiglas) als Substrat können Herstellungsverfahren wie das am Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelte LIGA - Verfahren (**L**ithographie, **G**alvanik, **A**bformung) [149,150] oder das auf einer preisgünstigeren Si - Technik basierende SIGA - Verfahren (**S**ilizium - Mikrostruktur, **G**alvanik, **A**bformung) [151-153], welches an der Universität Dortmund entwickelt wurde, angewendet werden. Bei diesen beiden Verfahren werden in einem aufwendigen Prozeß Metallformeinsätze

produziert, die dann als Werkzeuge für massenfertigungstaugliche Abformprozesse wie der Spritzguß- oder Heißprägetechnik dienen. Strukturen mit Abmessungen im unteren  $\mu\text{m}$  - Maßstab können hiermit ohne weiteres hergestellt werden. Auf diese Weise können  $\mu\text{TAS}$ s schnell, kostengünstig und in großer Stückzahl hergestellt werden. Viele Einheiten können in einem Herstellungsprozeß produziert und zu Arrays mit erhöhter Leistungsfähigkeit zusammengeschaltet werden.

Das erste vollständige  $\mu\text{TAS}$  war ein GC, der auf einem Silizium - Wafer integriert mit Ventilen und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) realisiert und bereits 1979 von Terry et al. [154] beschrieben wurde. Leider blieb diese Veröffentlichung ein Jahrzehnt lang eher unbeachtet und erst mit Beginn der neunziger Jahre setzte eine stürmische Entwicklung von  $\mu\text{TAS}$  ein [155]. Heute gibt es eine Vielzahl an  $\mu\text{TAS}$  - Komponenten [156,157] und Systemen, wie z.B. Trennsystemen auf flüssig - chromatographischer [158] oder elektrophoretischer [159] Basis.

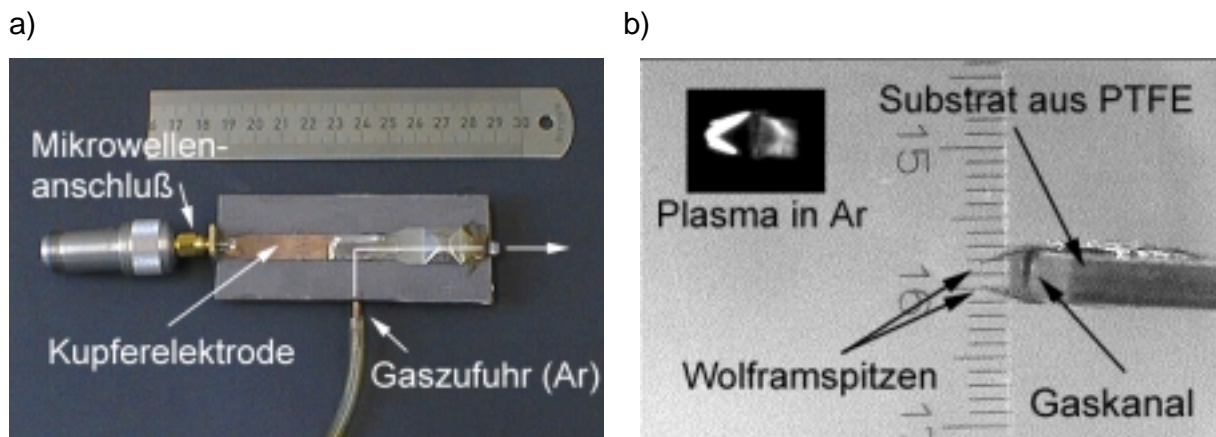
#### **4.2 Miniaturisierte Plasmen auf einem Mikrochip**

Neben früheren Arbeiten an miniaturisierten Plasmaquellen, wie z.B. RF - Plasmaquellen [160], wurde im Juli 1999 von Eijkel et al. [161] erstmals ein System zur OES mit einem miniaturisierten Plasma auf einem Mikrochip beschrieben. Es handelt sich hierbei um eine Gleichstromentladung (DC) in He, mit deren Hilfe  $\text{CH}_4$  über eine Emissionsbande des CH - Radikals detektiert werden kann [162]. Dieses System ist für Anwendungen als elementspezifischer Detektor für die GC von potentiell Interesse. Nachteilig an der von Eijkel et al. gewählten Form der Plasmaerzeugung ist jedoch der bei einer DC - Entladung auftretende Elektrodenabbrand, der bisher leider die Lebensdauer des Mikrochip mit ca. 2 h sehr begrenzt.

In enger Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik der Universität Dortmund von Prof. Dr. E. Voges wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf einem Quarzglaswafer ein miniaturisiertes MIP, das von mittels Photolithographie erzeugten Leiterbahnen Gebrauch macht, entwickelt [64,163-168]. Aufgrund seiner Herstellung, seiner Leistungsdaten und räumlichen Abmessungen ist es als neue Plasmaquelle für die Analytische Atomspektrometrie als Teil eines  $\mu\text{TAS}$  von potentieller Bedeutung.

#### 4.2.1 Prototyp eines miniaturisierten MIPs

Das Ziel der beschriebenen Arbeit war die Entwicklung eines miniaturisierten MIPs, welches sich durch einen reduzierten Gas- und Leistungsverbrauch auszeichnet und sich durch kostengünstige Produktionsverfahren herstellen läßt. Der Einsatz von Standardprozessen für die Produktion von Platinen in der Mikroelektronik schien hierfür geeignet zu sein. In ersten Versuchen mit herkömmlichen Hochfrequenzplatinen aus PTFE konnte die prinzipielle Möglichkeit zur Erzeugung eines Plasmas mit Hilfe dieser Technik gezeigt werden. In Abb. 4.1a ist der erste Prototyp eines auf Streifenleitungs- („MicroStripline“) - technik basierenden MIPs dargestellt. Er besteht aus zwei miteinander verklebten Platinen aus PTFE, welche einen Gaskanal einschließen und dessen Unterseite mit einer Schicht aus Cu (ca. 30  $\mu\text{m}$ ) überzogen ist, die als Grundelektrode dient. Auf der Oberseite ist eine durch Photolithographie strukturierte Elektrode ebenfalls aus Cu aufgebracht. Beide Elektroden sind über Lötstellen am Ende des Gaskanals mit Wolframspitzen und am anderen Ende mit einem SMA - Mikrowellenanschluß verbunden. Der Innenleiter des SMA - Mikrowellenanschlusses ist mit der oberen Elektrode und der Außenleiter mit der Grundelektrode verbunden. Wird nun bei einem Argongasstrom von 200 - 1500  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  eine Mikrowellenenergie von 20 - 40 W eingekoppelt, so bildet sich zwischen den beiden Wolframspitzen eine bogenförmige Entladung im Ar aus (Abb. 4.1b).



**Abb. 4.1:** Miniaturisiertes MIP auf Hochfrequenz (HF)- Platinen aus PTFE (a).  
Wolframspitzen und Entladung in Ar bei 20 W (b).

Trotz des gegenüber herkömmlichen MIPs niedrigen Gas- und Leistungsbedarfes weist dieser Aufbau noch erhebliche Schwächen auf. Schon nach einigen Minuten Betriebsdauer beginnen die Lötstellen, mit denen die Wolframspitzen und die Elektroden

verbunden sind, zu erweichen. Ferner erhitzt sich der gesamte Aufbau, so daß auch das PTFE merklich angegriffen wird. Abgesehen von diesen auffälligen Mängeln des ersten Prototyps wurden auch die prinzipiellen Nachteile einer derartigen Konstruktion schnell sichtbar:

- Es handelt sich um eine Entladung zwischen zwei Elektroden, auf denen das Plasma aufsitzt. Dies führt zwangsläufig zu einem Elektrodenabbrand und damit zur Kontamination des Plasmas mit dem eingesetzten Elektrodenmaterial.
- Durch das Aufsitzen des Plasmas auf den Elektroden wird diesem eine große Menge an Wärme entzogen, die den Aufbau aufheizt. Diese führt, vor allem bei der Verwendung von Lötzinn als leitendem Kontakt zwischen den einzelnen Komponenten der Elektroden und PTFE als dielektrischem Substrat, schnell zur Auflösung des gesamten Aufbaus.
- Die Verwendung von herkömmlichen Hochfrequenzplatinen ist aus analytischer Sicht nicht zu empfehlen, da diese Platinen für die Analytische Chemie nur in ungenügender Reinheit erhältlich sind.
- Ein in das Plasma eingebrachter Analyt kann nur zum Teil von einem bogenförmigen Plasma, wie es in Abb. 4.1b zu sehen ist, angeregt werden. Ein großer Teil des Gasstromes, und damit auch des Analyten, strömt am Plasma vorbei und entzieht sich so der Verdampfung, Anregung und Ionisierung.
- In ein frei brennendes Plasma können Kontaminationen aus der Umgebungsluft hinein gelangen, die zu einem erhöhten und strukturierten Untergrund führen können.

Nachdem gezeigt werden konnte, daß mit Leiterbahnen auf dielektrischen Substraten Systeme zur Erzeugung von miniaturisierten Plasmaquellen hergestellt werden können, sollten die oben genannten Schwächen des ersten Aufbaus durch Verwendung alternativer Materialien und durch Neugestaltung der mikrowellen-einkoppelnden Struktur behoben werden.

### 4.3 Entwicklung und Herstellung des „MicroStrip Plasmas“ (MSPs)

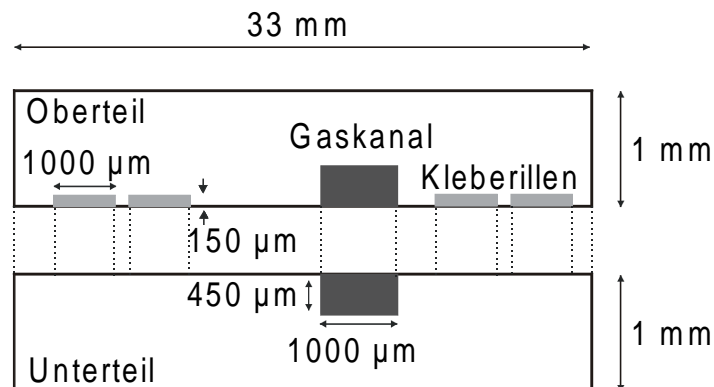
#### 4.3.1 Wahl und Bearbeitung eines geeigneten dielektrischen Substrates

Der erste Schritt zur Konzipierung eines neuen Aufbaus ist die Wahl eines geeigneten dielektrischen Substrates, auf das die Leiterbahnen aufgebracht und in welches Gaskanäle eingearbeitet werden können. Quarzglas ist für diese Aufgabe ein idealer Werkstoff. Es ist in hoher Reinheit und in der Form präzise geschnittener planer Platten erhältlich und gut strukturierbar. Es ist chemisch sehr widerstandsfähig, hat einen hohen Schmelzpunkt von 1400°C (normales Geräteglas nur 600 - 700°C) [169] und einen niedrigen linearen Ausdehnungskoeffizienten, der nur 1/18 desjenigen von gewöhnlichem Glas beträgt [4]. Somit ist eine Zerstörung des Aufbaus bei hohen Temperaturen oder durch Auftreten von thermischen Spannungen aufgrund lokaler Temperaturgradienten ausgeschlossen. Wegen der gegenüber anderen Glassorten geringen Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas wird die im Plasma entstehende Hitze nicht in den Rest des Aufbaus abgeleitet, und so werden andere temperaturempfindliche Bauteile nicht zerstört. Aufgrund der Durchlässigkeit von Quarzglas für UV - Strahlung ist bei Bedarf eine Erfassung der emittierten Strahlung durch den Glaskörper hindurch möglich.

Das Zuschneiden der Quarzwafer auf die gewünschten Abmessungen sowie das Erzeugen von unterschiedlich tiefen und breiten Sägefurchen im Quarzsubstrat kann mit einer Genauigkeit von wenigen  $\mu\text{m}$  mittels Wafersägen, wie sie normalerweise zur Bearbeitung von Silizium - Wafern Verwendung finden, durchgeführt werden. Es werden diamantbeschichtete Kunststoffsägeblätter mit Stärken von 100, 200 und 1000  $\mu\text{m}$  verwendet, die mit einer Umdrehungszahl von ca.  $25000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ , einem Vorschub von ca.  $0,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und einer maximalen Eindringtiefe von ca. 350  $\mu\text{m}$  pro Schnitt eingesetzt werden. Das Quarzsubstrat kann unter dem Sägeblatt auf einem xyz - Tisch auf  $\mu\text{m}$  genau positioniert und vorgeschoben werden. Mit Hilfe dieser Technik können allerdings nur gerade geführte Sägeschnitte bzw. -furchen erzeugt werden.

#### 4.3.2 Verkleben der Quarzplatten

Werden zwei Quarzglasplatten mit Furchen passend zueinander strukturiert, so entsteht beim Verkleben der beiden Platten miteinander ein Gaskanal mit einem rechteckigen Profil, wie es in Abb. 4.2a wiedergegeben ist.



**Abb. 4.2:** Seitenprofile der Quarzglasplatten (Ober- und Unterteil) mit Gas- und Kleberkanälen.

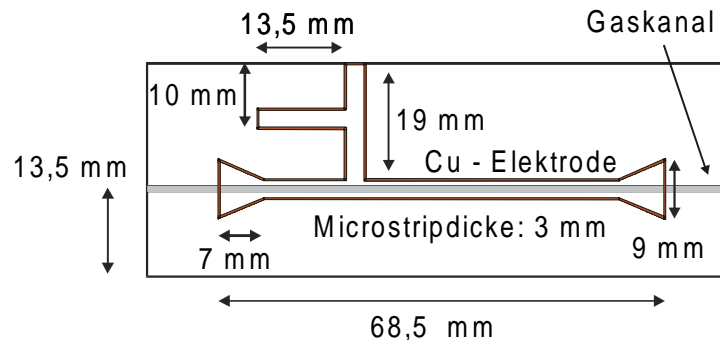
Als geeigneter Kleber kann hier eine Lösung von Wasserglas ( $[M_2O \cdot n \cdot (SiO_2)]$  mit  $n = 1 - 4$  und  $M = Na$  oder  $K$  [4]) eingesetzt werden, welche zwischen die Platten und in die dafür vorgesehenen Kleberillen gegeben wird. Sie härtet im Trockenschrank bei  $50^\circ C$  innerhalb von 24 h aus. Vorteilhaft an diesem preiswerten anorganischen Kleber sind seine Temperaturbeständigkeit, seine guten Verarbeitungseigenschaften (die Viskosität läßt sich durch den Wasseranteil beliebig einstellen), seine Transparenz und die Möglichkeit, den Kleber durch langsames Auflösen in Wasser nachträglich zu entfernen.

#### 4.3.3 Entwurf der Leiterbahnelektrode

Mit Hilfe einer guten Leiterbahnelektrode soll bei möglichst geringer Leistung ein stabiles, leicht zu zündendes Plasma erzeugt werden können. Der Aufbau sollte keine Leistung reflektieren und nur eine geringe Abstrahlung der Mikrowellenenergie aufzeigen, so daß die gesamte Energie in das Plasma gegeben wird. Die abgestrahlte Leistung kann mittels eines einfachen Mikrowellenstrahlungsmessers qualitativ bis semi-quantitativ festgestellt werden. Die Vorwärts- und die Rückwärtsleistung lassen sich mit Hilfe von Richtkopplern und Mikrowellenleistungsmeßgeräten messen.

Da mit der oben beschriebenen Sägetechnik in Quarzwafern nur gerade Schnitte erzeugt werden können, muß die Einkopplung der Mikrowellenenergie durch eine zusätzliche Leiterbahn von der Seite auf die eigentliche Elektrode, die sich über dem Gaskanal befindet, stattfinden. An einem Ende der Elektrode sind eine gleichzeitige Einkopplung der Mikrowellenenergie (Abb. 4.1a) und eine Gaszuführung mechanisch nicht möglich.

Zur Herstellung eines vorläufigen Systems wurden zwei 1 mm starke Quarzglasplatten, jeweils mit einer 1000 x 450  $\mu\text{m}$  breiten bzw. tiefen Furche über die ganze Platte, miteinander verklebt und auf einer Kupfergrundplatte montiert. Mittels einer Stahlkanüle wurde in den so entstandenen Gaskanal Ar eingeleitet. Eine erste Elektrode, die sich an den Längenverhältnissen des Prototyps anlehnte, wurde mit Hilfe von Kupferfolie über dem Gaskanal aufgebracht. Die optimale Einkoppelposition, Länge und Breite der Elektrode wurden anhand der gemessenen Vorwärts- und Rückwärtsleistung ermittelt. Durch Aufbringen einer weiteren parallel zum Gaskanal verlaufenden Leiterbahn gelang es, eine gute Anpassung des Wellenwiderstandes im Aufbau an den 50  $\Omega$  - Wellenwiderstand der Koaxialleitung zu erhalten. Somit ist ein Betrieb des Aufbaus mit möglichst niedriger Rückwärtsleistung möglich. In Abb. 4.3 ist der endgültige Entwurf der Elektrode wiedergegeben.



**Abb. 4.3:** Kupferleiterbahnelektrode des MSPs.

#### 4.3.4 Beschichten der Quarzplatten mit Cu

Zur Herstellung einer stabilen Leiterbahnelektrode in der optimalen Form muß eine dauerhaft haltbare Kupferschicht auf dem Quarzsubstrat aufgebracht werden. Aus diesem Grund wird zuerst ein industrieller Sputterprozeß eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird das Quarzsubstrat zusammen mit einem sogenannten Kupfer - Target in einer Unterdruckkammer (ca.  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar) einem Plasma in Ar ausgesetzt, welches durch eine Hochspannung von 1 kV erzeugt wird. Das Kupfer - Target wird dabei als Kathode geschaltet, auf welche die Argonionen ( $\text{Ar}^+$ ) des Plasmas beschleunigt werden und dabei Atome aus der Oberfläche herausschlagen. Diese fliegen mit hoher Geschwindigkeit auf das gegenüber dem Target positionierte Substrat zu und kondensieren auf dessen Oberfläche zu einer gut haftenden Schicht. Durch Umpolen der angelegten Spannung kann mit einem sogenannten Rückspattern eine extrem gute Reinigung der Oberfläche vor dem eigentlichen Sputterprozeß durchgeführt werden. Mit Hilfe dieser Technik lassen sich auch dielektrische Substanzen beschichten oder als



Beschichtungsmaterial nutzen [148]. Die Dicke der Kupferschicht hängt bei konstanten Bedingungen linear von der Beschichtungsdauer ab. In der verwendeten Anlage wurde bei den oben genannten Bedingungen und einem Kathodenstrom von ca. 0,16 A eine Aufwuchsrate von  $15 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  erreicht.

Die Güte der entstehenden Kupferschicht hängt stark von der Vorbehandlung des Quarzsubstrates ab. Die Oberfläche muß vor der Beschichtung in geeigneter Weise von Verunreinigungen befreit werden. Eine Behandlung in Chromschwefelsäure (25 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 500 ml 97-%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [170]) über 24 Stunden und ein anschließendes intensives Spülen mit destilliertem Wasser ist ausreichend. Die Haftung der Kupferschicht kann durch Aufrauen der Quarzglasplatten noch verbessert werden, wie es durch Einlegen der Platten in 5 %-ige HF über 1,5 Stunden möglich ist. Bevor die Platten in die Sputteranlage gebracht werden, müssen sie 2 Stunden bei  $90^\circ\text{C}$  in einem Trockenschrank getrocknet werden. Um im Inneren der Aufdampfanlage die Konzentrationen der Fremdatome möglichst niedrig zu halten, wird diese mit dem Kupfer - Target und den Glassubstraten 12 Stunden lang unter Hochvakuum ( $< 10^{-5}$  mbar) gehalten, bevor mit der Beschichtung begonnen wird. Es wird eine Kupferschicht mit einer Dicke von ca.  $1 \mu\text{m}$  erzeugt.

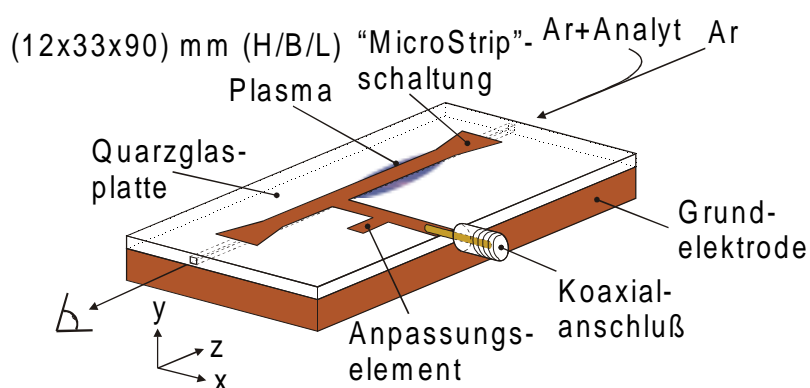
Nach dem Sputterprozeß muß die Dicke dieser nur ca.  $1 \mu\text{m}$  dünnen Kupferschicht galvanisch auf ca. 20 - 30  $\mu\text{m}$  gebracht werden. Dies ist notwendig, um die Dicke der Kupferschicht um mehr als die Eindringtiefe von Mikrowellen bei 2,45 GHz in Kupfer von 1 - 2  $\mu\text{m}$  [164] zu erhöhen und um zu gewährleisten, daß die Schicht die sich anschließenden Prozeßschritte der Photolithographie und den späteren Einsatz gut übersteht. Die Dicke der Kupferschicht kann innerhalb von 20 min unter Anlegen einer Spannung von ca. 1 V und möglichst geringer Stromstärke in einem mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten (45 ml 20 %-ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1 L Elektrolyt) kommerziellen Kupferelektrolyten ( $\text{CuSO}_4$ ) galvanisch auf ca. 30  $\mu\text{m}$  erhöht werden. Die Durchführung des Galvanisierungsprozesses erfordert besondere Aufmerksamkeit und Erfahrung, denn die Stromstärke, Konzentration des Galvanisierungsbad und Galvanisierungsdauer haben einen entscheidenden Einfluß auf die Güte und damit auf die Lebensdauer der entstehenden Kupferschicht und der fertigen Elektrode. Es wurde eine speziell für diese Zwecke erhältliche Spannungsversorgung mit Strombegrenzung verwendet. Ziel ist es, eine dichte und gut haftende homogene Kupferschicht zu erhalten.

### 4.3.5 Strukturieren der Elektrode

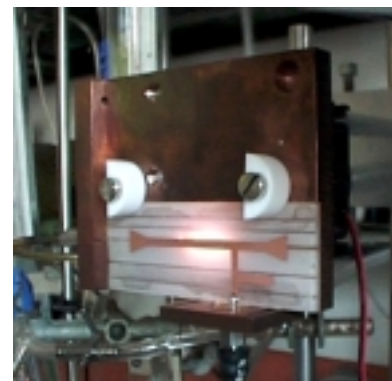
Eine gewünschte Strukturierung der Elektrode kann mit Hilfe eines standardmäßigen Belichtungsverfahrens realisiert werden. Bei diesem wird die Kupferschicht mit einem UV - empfindlichen Photolack beschichtet und anschließend durch eine Maske hindurch belichtet. Da ein Positiv - Photolack verwendet wird, muß auch die Photomaske eine positive Abbildung der zu erzielenden Elektrode sein. Die Maske wird mit Hilfe eines CAD - Programms („Computer aided design“) erstellt und mittels eines Laserdruckers auf einer Overheadfolie ausgedruckt. Diese wird auf der mit dem Photolack beschichteten Kupferschicht genau positioniert. Nach einer Belichtungszeit von ca. 1 min unter einer speziellen UV - Belichtungsapparatur wird der Photolack mit einer 10 %-igen Lösung von NaOH entwickelt, d.h. der belichtete Anteil des Lackes wird gelöst. In einer auf 45°C erhitzten 25 %-igen Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  wird das nicht mehr durch den Photolack geschützte Cu in 5 - 6 min aufgelöst, und die gewünschte Kupferelektrode bleibt auf dem Substrat erhalten. Nach sorgfältiger Reinigung der Oberfläche mit Aceton und destil-liertem Wasser wird die Kupferelektrode mit Hilfe eines Schutzlacks versiegelt.

Nach Verkleben der beiden Platten miteinander kann der Aufbau auf einer massiven Kupferplatte, die als Grundelektrode dient, montiert werden. Der SMA - Mikrowellenanschluß wird so mit dem Aufbau verbunden (Abb. 4.4), daß der Innenleiter leitend mit der strukturierten Elektrode und der Außenleiter mit der als Grundelektrode und Hitzesenke dienenden Kupferplatte verbunden ist. Es ist wichtig, die Kontakte präzise und gut leitend anzubringen, damit es nicht zu Reflexionen der Mikrowellenleistung am SMA - Anschluß kommt. Die Kupferplatte wird mit Hilfe eines handelsüblichen Computerlüfters gekühlt. Das Arbeitsgas wird durch Edelstahlkanülen ( $\text{Ø}_{\text{außen}} = 0,9 \text{ mm}$ ) dem Aufbau zugeführt. In Abb. 4.4 ist der komplette Aufbau des als „MicroStrip Plasma“ (MSP) bezeichneten Systems wiedergegeben.

a)



b)

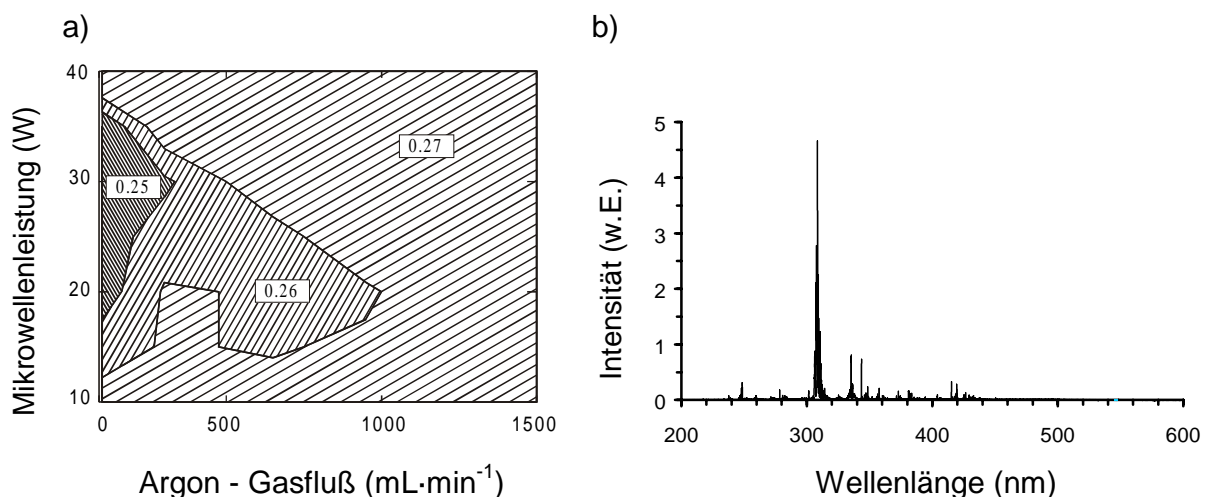


**Abb. 4.4:** Schema des MSPs (a) und fertiger experimenteller Aufbau des mit Ar betriebenen Plasmas bei 20 W (b).

#### 4.4 Eigenschaften des MSP - Plasmas

In Abb. 4.4b ist ein elektrodenloses Argonplasma innerhalb des Quarzwafers bei 20 W und einem Argongasfluß von ca.  $700 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  zu erkennen. Es handelt sich um eine ca. 20 - 30 mm lange Entladung, die mit einem Hochspannungsfunken gezündet und bei Argongasflüssen von  $50 - 1500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  und Mikrowellenleistungen von 10 - 40 W betrieben werden kann. Wegen des geringen Leistungsbedarfs ist ein Betrieb des Plasmas mit Hilfe eines preisgünstigen und kompakten Halbleitersenders möglich. Dieser wird mit Hilfe eines Hohlleiterüberganges und eines Isolators gegen eine Zerstörung durch auftretende Überspannungen oder reflektierte Leistung geschützt. Es wurde maximal eine reflektierte Leistung bzw. ein Reflexionsfaktor von 4 W bzw. 0,3 erhalten (Abb. 4.5a). Dies weist auf eine gute Anpassung des Aufbaus an den  $50 \Omega$  - Wellenwiderstand der Koaxialleitung hin, zeigt aber auch Möglichkeiten für weitere Verbesserungen auf.

Das erhaltene Plasma ist eine elektrodenlose Entladung, die in reinem Ar erzeugt wird. In Abb. 4.5b wird ein Emissionsspektrum des in reinem Ar erhaltenen Plasmas bei 15 W wiedergegeben, welches mit Hilfe eines 0,5 - m Czerny - Turner - Monochromators mit einem SEV und LabVIEW zur Datenerfassung [117,118] aufgenommen wurde. Bei  $306,4 \text{ nm}$  ist ein starkes Signal für den OH - Bandenkopf zu erkennen, welcher durch den Restwassergehalt des verwendeten Ar verursacht wird. Auch ist ein relativ schwaches Signal des NH - Bandenkopfes bei  $336,0 \text{ nm}$  zu beobachten.



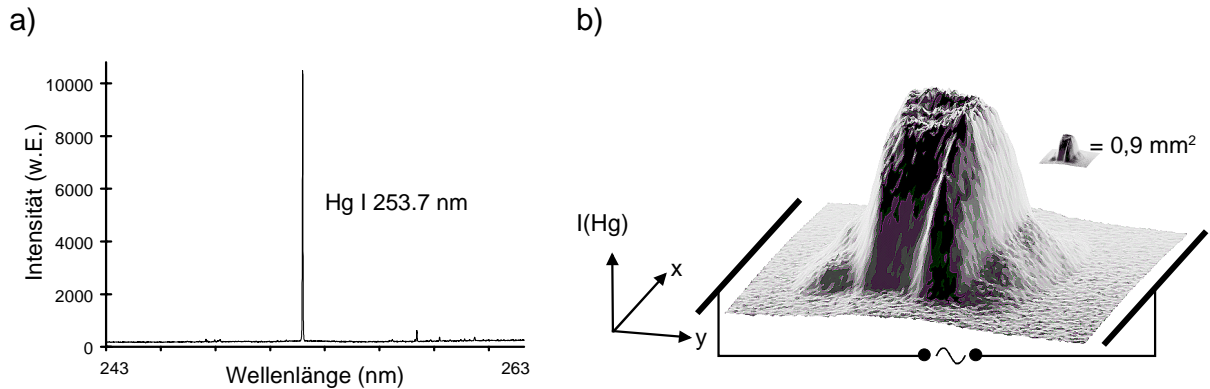
**Abb. 4.5:** Reflexionsfaktoren für den Bereich von  $50 - 1500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  Gasfluß an Ar und 10 - 40 W Mikrowellenleistung, in dem ein stabiles Plasma erzeugt werden kann (a). Emissionsspektrum für ein Plasma des MSPs in reinem Ar bei 15 W und einem Gasfluß von  $700 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (b).

#### 4.4.1 Untersuchung des MSP - Plasmas mit Hilfe eines elektronischen spaltlosen Spektrographens (ESS)

Das Plasma des MSPs entsteht unterhalb der Leiterbahnelektrode. Ein nicht reproduzierbares Zünden an den beiden Enden der Elektrode kann durch das Anbringen von Verbreiterungen der Elektrode an diesen Stellen vermieden werden (Abb. 4.3). Wenn der Arbeitsgasfluß sehr niedrig ist, bildet sich innerhalb des Gaskanals kein homogenes Plasma aus, sondern es entstehen mehrere kleine Entladungen zwischen den beiden Wänden des Gaskanals, die parallel zum elektrischen Feld verlaufen. Wächst der Gasstrom an, so überlappen diese kleinen Entladungen sich in der Richtung des Gasflusses schließlich zu einer Entladung, die den Gaskanal in Abhängigkeit von der eingekoppelten Leistung über eine Strecke von 20 bis 30 mm homogen füllt.

Um die Geometrie des MSP - Plasmas weiter zu untersuchen, wurde ein elektronischer spaltloser Spektrograph (ESS) eingesetzt, wie er von Olesik und Hieftje [171] beschrieben wurde. Dieser läßt sich durch Einsatz eines zweidimensionalen Strahlungsempfängers in der Fokalebene des verwendeten Monochromators, der aufgrund seiner Czerny - Turner - Aufstellung stigmatisch abbildet, verwirklichen. Als zweidimensionaler Strahlungsempfänger wurde die bereits in Kapitel 2 beschriebene CCD - Kamera eingesetzt. Wird nun mit Hilfe einer Linse auf dem Eintrittspalt ein Bild der Plasmaquelle erzeugt (hier 1:1) und der Eintrittsspalt weit geöffnet (hier 1500  $\mu\text{m}$ ), so läßt sich die Strahlung aus einem Teilausschnitt der Plasmaquelle, der in seinen Abmessungen von der Spaltbreite und -höhe abhängt, spektral und lateral auflösen. In diesem Fall wird ein vollständiges Bild aus einer Ebene im Plasma erhalten, da die räumliche Ausdehnung des Gaskanals nur 0,9  $\text{mm}^2$  beträgt. Wird eine Spektrallinie gemessen, so erhält man ein monochromatisches Bild bzw. einen Bildausschnitt der Plasmaquelle, wenn in der unmittelbaren spektralen Umgebung der Linie keine anderen Spektrallinien auftreten. Hierbei ist der minimale noch zulässige Wellenlängenunterschied zur nächsten benachbarten Linie von der Auflösung des Monochromators und der eingestellten Spaltweite abhängig. In diesem Fall wurde die Linie Hg (I) 253,7 nm gewählt.

In Abb. 4.6a wird das Signal des MSP für diese Linie, wie es mit Hilfe der CCD - Kamera gemessen wurde, sowie der Spektrenausschnitt in einem Wellenlängenbereich von ca.  $\pm 10$  nm um die Linie herum bei einem Gasfluß von 700  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  Ar und einer eingekoppelten Mikrowellenleistung von 30 W wiedergegeben. Um ein stabiles Signal für Hg zu erhalten, wurde das Arbeitsgas über einen Tropfen elementares Hg geleitet. In Abb. 4.6b ist eine Aufnahme der Quelle, die mit Hilfe der Programmiersprache IDL dargestellt wurde, wiedergegeben.



**Abb. 4.6:** Signal für die Linie Hg (I) 253,7 nm im Spektrum des MSP - Plasmas bei einem Gasfluß von  $700 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  Ar und einer Mikrowellenleistung von 30 W (a). Räumlich aufgelöste Intensitätsverteilung für dieselbe Linie beim MSP (b).

In Abb. 4.6b ist gut zu erkennen, daß das Plasma den Gaskanal des MSPs weitgehend homogen ausfüllt. Im Zentrum des Gaskanals ist die Intensität der Linie Hg (I) 253,7 nm etwas geringer und das Plasma ist an den Seiten etwas eingeschnürt.

#### 4.4.2 Bestimmung der Rotationstemperatur ( $T_{\text{rot}}$ ) im Plasma des MSPs

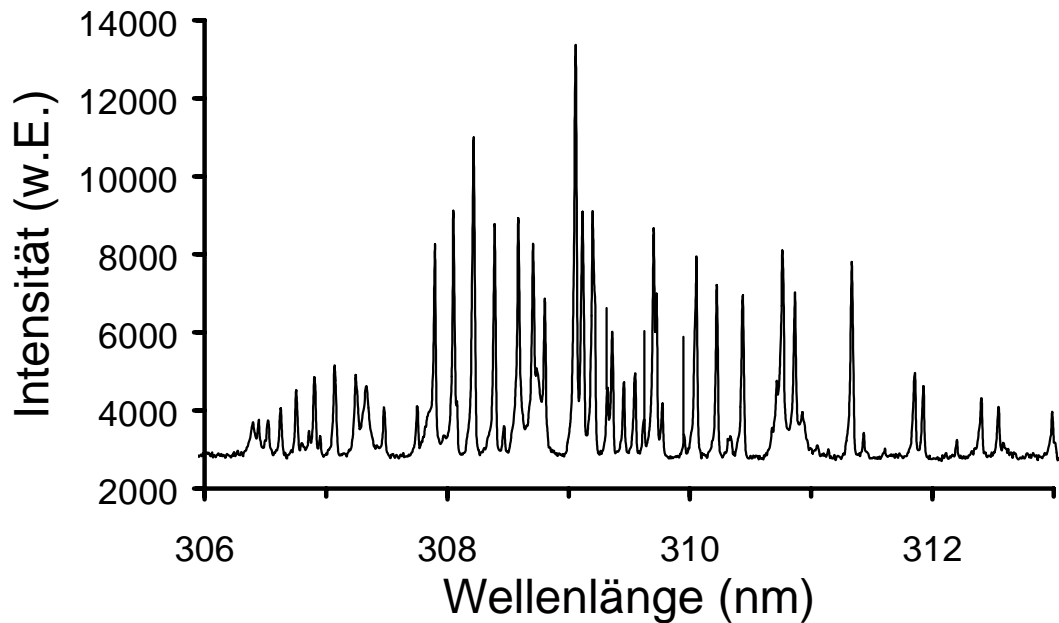
Zur Bestimmung der im Plasma vorherrschenden Temperaturen lassen sich aus der Literatur bekannte Verfahren heranziehen [172,173]. Aus den Intensitätsverhältnissen einzelner Emissionslinien, die durch Übergänge zwischen diskreten Rotationszuständen zweiatomiger Moleküle entstehen, lassen sich unter Berücksichtigung der Boltzmannschen Verteilungsfunktion (Gleichung 1) Aussagen über die sogenannte Rotationstemperatur ( $T_{\text{rot}}$ ) im Plasma treffen. Die  $T_{\text{rot}}$  ist zum Verständnis aller Vorgänge im Plasma entscheidend, an denen Moleküle, Radikale und deren Dissoziationsprodukte beteiligt sind [173,174]. Sie sind im allgemeinen ein gutes Maß für die Gastemperaturen [7,172,175] eines Plasmas. Die  $T_{\text{rot}}$  beschreiben die kinetische Energie der neutralen schwereren Partikel im Plasma und geben somit Aufschluß über die Atomisierungskapazität eines Plasmas. In der Gleichung 1:

$$n_p = n_q \cdot \frac{g_p}{g_q} \cdot e^{-\left(\frac{E_p - E_q}{k \cdot T}\right)} \quad (\text{Gleichung 1})$$

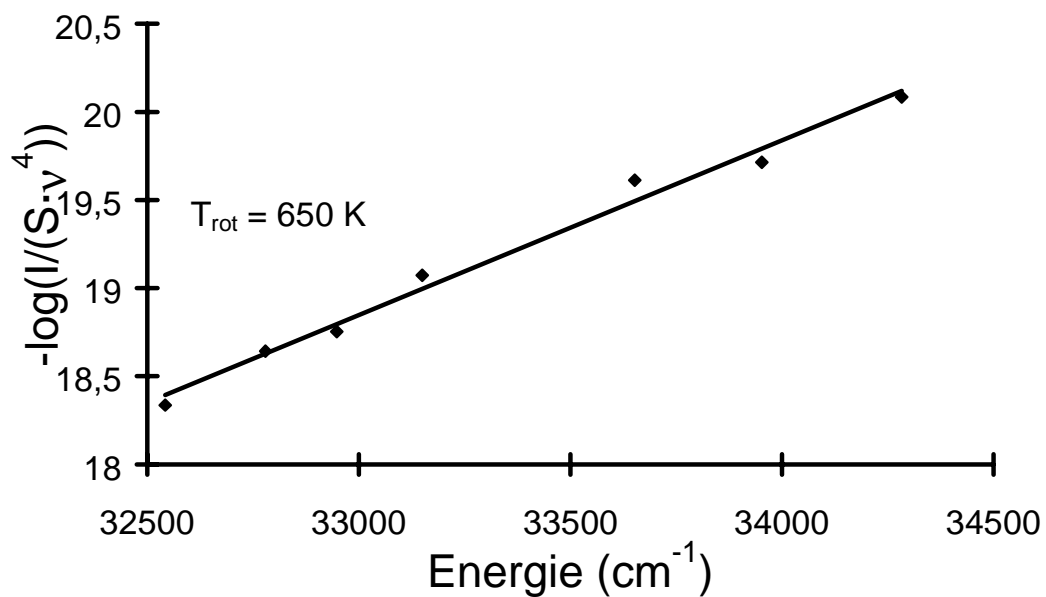
sind  $n_{p,q}$  die Besetzungsdichten,  $g_{p,q}$  die statistischen Gewichte und  $E_{p,q}$  die Energien der entsprechenden Zustände. Als thermometrische Spezies bietet sich das aufgrund von Restfeuchtigkeit im verwendeten Ar das im Plasma auftretenden OH - Radikal an

Dieses emittiert, wie in Abb. 4.5b und in Abb. 4.7a gut zu erkennen, Molekülbandenspektren mit einem intensiven Rotationsbandenkopf bei 306,4 nm.

a)



b)



**Abb. 4.7:** Spektrum der Rotationslinien des Q<sub>1</sub>-Zweigs des  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$  (0,0) Übergangs des OH-Radikals mit dem Bandenkopf bei 306,4 nm (a). Boltzmann-Plot zur Bestimmung der Rotationstemperatur im Plasma des MSPs (b).

Der intensive  $Q_1$  - Zweig für diesen  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i(0,0)$  Übergang wurde zur Bestimmung der sogenannten Rotationstemperatur  $T_{rot}$  herangezogen. Häufig wird als thermometrische Spezies auch das  $N_2^+$  - Molekülion verwendet [172].

Wie z.B. von Ishii und Montaser [22] beschrieben, wird die  $T_{rot}$  mit Hilfe eines Boltzmann - Plots bestimmt (Abb. 4.7b). Die Intensität einer Rotationslinie ist von der Übergangswahrscheinlichkeit  $A$  für spontane Emission und der Anzahl der emittierenden Moleküle abhängig. Drückt man die Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit  $A$  in Termen der Linienstärken  $S$  aus und berücksichtigt die Boltzmannverteilung, so ergibt sich für die Intensität einer Rotationslinie:

$$I_{J',J''}^{J'} = C \cdot \tilde{\nu} \cdot S_{J',J''} \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot F(J')}{k \cdot T}} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Hier sind  $J'$  bzw.  $J''$  die Rotationsquantenzahlen für die betrachteten Zustände des OH - Moleküls,  $C$  eine Konstante,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $k$  die Boltzmannkonstante. Die  $T_{rot}$  wird aus der Steigung  $m$  der Kurve, die durch die Auftragung von  $\log(I \cdot (S \cdot \tilde{\nu}^4)^{-1})$  gegen die Energie  $F$  entsteht, erhalten. Hierbei muß  $F$  in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben werden, und die  $T_{rot}$  wird gemäß  $m = -0,625 \cdot T_{rot}^{-1}$  berechnet. Die benötigten Linienstärken  $S$ , Energieterme  $F$ , Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  und Wellenlängen  $\lambda$  sind bei Dieke und Crosswhite [176] tabelliert. In Tab. 4.1 sind die hier verwendeten Daten aufgelistet.

**Tab. 4.1:** Wellenlängen, Linienstärken, Wellenzahlen und Energieniveaus zur Bestimmung von  $T_{rot}$  [22, 176].

Wellenlänge $\lambda$ (nm)	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Linienstärke $S_{Q1}$	Energierm $F$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
307,995	32458,65	17,0	32543
308,328	32423,63	33,7	32779
308,520	32403,47	42,2	32948
308,734	32380,99	50,6	33150
309,239	32328,06	67,5	33652
309,534	32267,45	75,8	33952
309,859	32226,47	84,1	34283

Im Plasma des MSPs wird bei einem Gasfluß von  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  an Ar und bei einer Mikrowellenleistung von  $15 \text{ W}$  für die  $T_{\text{rot}}$  ein Wert von  $650 \pm 30 \text{ K}$  erhalten. Der Fehler der gemessenen  $T_{\text{rot}}$  wurde aus der Standardabweichung für die Steigung des Boltzmann - Plots errechnet.

#### 4.4.3 Bestimmung der Anregungstemperatur ( $T_{\text{exc}}$ ) im Plasma des MSPs

Die Anregungstemperatur  $T_{\text{exc}}$  ist ein Maß für die Besetzung der angeregten Zustände der Atome oder Ionen im Plasma [7]. Ihre Bestimmung kann ebenfalls über einen Boltzmann - Plot erfolgen. Geht man hierbei wieder von dem allgemeinen Ausdruck für die Intensität einer Spektrallinie aus:

$$I = \frac{h \cdot \tilde{\nu}}{4\pi} \cdot A \cdot n_0 \frac{g_q}{g_0} \cdot e^{\left(\frac{-E_q}{k \cdot T_{\text{exc}}}\right)}, \quad (\text{Gleichung 3})$$

so erkennt man, daß nach Umformung und Logarithmieren von Gleichung 3

$$\log \left( \frac{I \cdot \lambda}{g_q \cdot A} \right) = \log \left( \frac{h}{4\pi \cdot c} \cdot \frac{n_0}{g_0} \right) + \left( \frac{-1}{k \cdot T_{\text{exc}}} \right) \cdot E_q \quad (\text{Gleichung 4})$$

der Term  $\log (I \cdot \lambda \cdot (A \cdot g)^{-1})$  proportional zur Anregungsenergie  $E_q$  ist.

Ersetzt man die Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit  $A$  durch die Oszillatorstärke  $f$  gemäß  $f = A \cdot \lambda^2$ , so erhält man aus Gleichung 4 die Gleichung für den Boltzmann - Plot:

$$\log \left( \frac{I \cdot \lambda^3}{g_q \cdot f} \right) = \log \left( \frac{h}{4\pi \cdot c} \cdot \frac{n_0}{g_0} \right) + \left( \frac{-1}{k \cdot T_{\text{exc}}} \right) \cdot E_q \quad (\text{Gleichung 5})$$

Hierzu werden die Intensitäten verschiedener Spektrallinien eines Elementes gemessen und der  $\log (I \cdot \lambda^3 \cdot (g \cdot f)^{-1})$  gegen die Anregungsenergie  $E_q$  aufgetragen. Aus der Steigung  $m$  kann gemäß  $m = -(k \cdot T_{\text{exc}})^{-1}$  die  $T_{\text{exc}}$  erhalten werden [177]. Als thermometrische Spezies bietet sich Fe an, da für dieses Element viele Linien in einem engen Wellenlängenbereich liegen, ihre Anregungsenergien über einen großen Bereich variieren und ihre  $g \cdot f$  - Werte genau bekannt sind [178]. Durch Eintragung des bei



Raumtemperatur sublimierenden Ferrocens in das Plasma, können diese Spektrallinien angeregt werden und somit die  $T_{\text{exc}}$  bestimmt werden, ohne das Plasma bei dieser Temperaturbestimmung zu sehr zu beeinflussen. Bei diesen Messungen wurde das Arbeitsgas über eine kleine Menge Ferrocen geleitet.

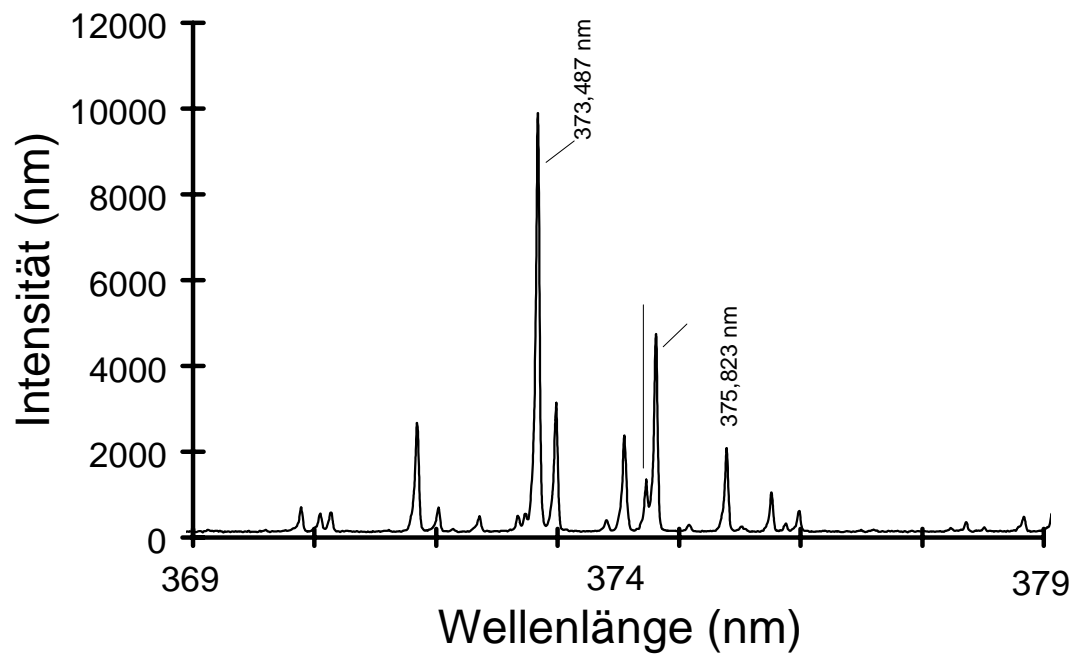
Es wurden die Linien innerhalb eines Wellenlängenbereiches von ca. 20 nm mit Hilfe der CCD - Kamera aufgezeichnet. Die verwendeten thermodynamischen Daten sind in Tab. 4.2 wiedergegeben. Der Fehler der Temperaturbestimmung wurde wieder aus der Standardabweichung der Steigung des Boltzmann - Plots berechnet.

**Tab. 4.2:** Spektrallinien von Fe und ihre Konstanten zur Bestimmung von  $T_{\text{exc}}$  [177].

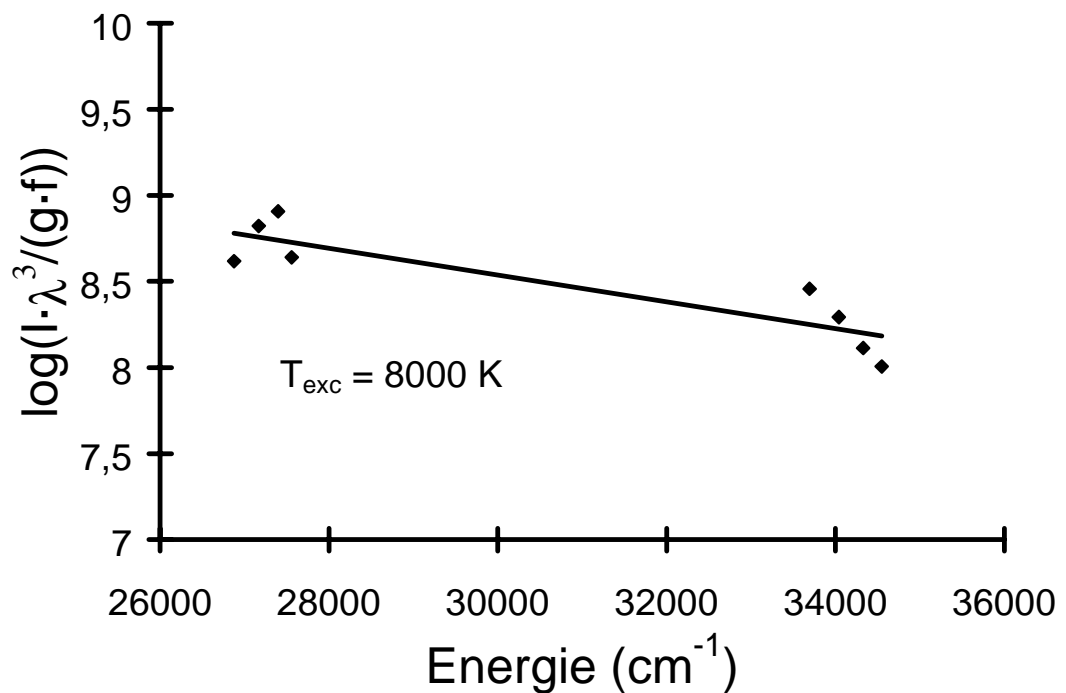
Wellenlänge $\lambda$ (nm)	Produkt aus statistischem Gewicht (g) und Oszillatorstärke (f): (g-f)	Anregungsenergie E ( $\text{cm}^{-1}$ )
371,99	0,3719	26875
373,49	2,0746	33695
373,71	0,2675	27167
374,56	0,1693	27395
374,82	0,0964	27560
374,95	1,4491	34040
375,82	0,9396	34329
376,38	0,5776	34547

Ähnlich wie von Rahman und Blades [177] beschrieben, können im Plasma des MSPs unter den gleichen Bedingungen, wie sie für die Bestimmung der Rotations- temperatur gewählt wurden ( $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  an Ar und eine Mikrowellenleistung von 15 W),  $T_{\text{exc}}$  von  $8000 \pm 1600 \text{ K}$  ermittelt werden (Abb. 4.8).

a)



b)



**Abb. 4.8:** Mit der CCD - Kamera registrierte Eisenlinien im Emissionsspektrum des Plasmas des MSPs (a) und Boltzmann - Plot zur Bestimmung der Anregungstemperatur im Plasma des MSPs (b).

#### **4.5 Bestimmung von Hg mit der Fließinjektions - Kaltdampftechnik (FI - CV) in Verbindung mit der MSP - OES**

Das MSP wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die Bestimmung von Hg in flüssigen Proben mittels Fließinjektions - Kaltdampftechnik (FI - CV) eingesetzt. Es handelt sich bei der Kaltdampftechnik für die Bestimmung von Hg um eine etablierte Probenzuführungstechnik der AAS [179], mit der eine effiziente und matrixfreie Zuführung des Analyten in eine Plasmaquelle möglich ist. Wegen seiner Stabilität kann das MSP gut als Emissionsquelle verwendet werden. Diese Anwendung ist von großem umweltanalytischen Interesse [180,181] aufgrund der Toxizität des Hg und seiner Verbindungen [182,183]. Hg gelangt z.B. über Batterien oder Pigmente und industrielle Prozesse in die Umwelt. Im zuletzt genannten Fall ist die Chloralkalielektrolyse zur Herstellung von NaOH nach wie vor eine der Hauptursachen für die anthropogene Belastung der Umwelt mit Hg.

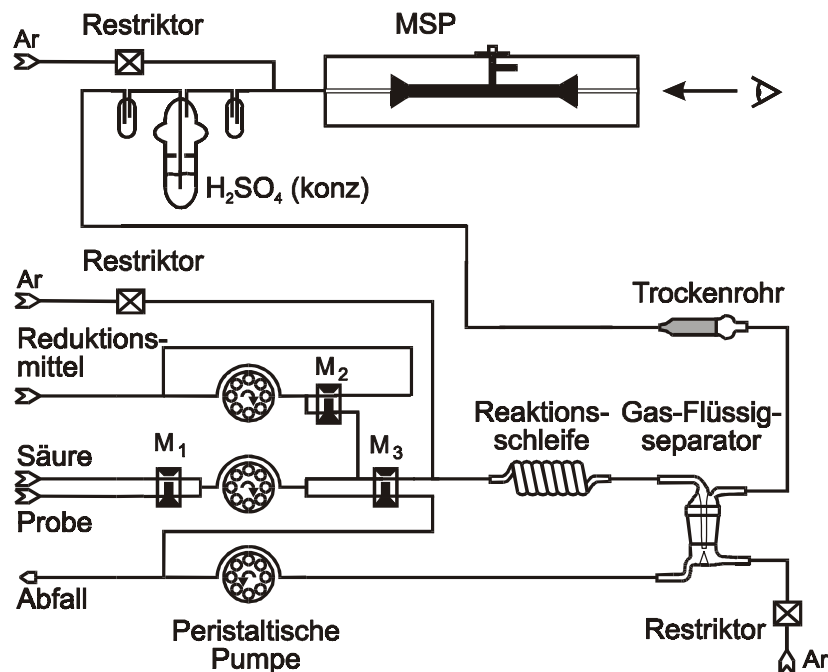
Bei der Bestimmung von Hg mit Hilfe der Kaltdampftechnik wird eine flüssige Probe mit einem Reduktionsmittel wie  $\text{NaBH}_4$  oder  $\text{SnCl}_2$  versetzt und so das in einer Probe enthaltene Hg zum Element reduziert. Hg ist als einziges Metall bei Raumtemperatur flüssig und besitzt mit 0,0013 mbar [4] einen erheblichen Dampfdruck. Somit kann es sehr effizient mit einem Trägergasstrom aus einer Lösung oder einer flüssigen Probe ausgetrieben werden. Bei der Trennung von Gas und Flüssigkeit in einem Gas/Flüssigkeitsseparator erfolgt eine vollständige Matrixabtrennung, woraufhin der Analyt mit dem Trägergas dem Plasma zugeführt wird. Dieser Vorgang kann durch Einsatz von Fließinjektionstechniken in hohem Maße automatisiert werden [184]. Um eine weitere Empfindlichkeitssteigerung zu erreichen, kann der erzeugte Quecksilberdampf mit einem Goldnetz als Amalgam aufgefangen und so angereichert werden [185]. Durch thermische Desorption wird das Hg dann wieder freigesetzt.

##### **4.5.1 Experimenteller Aufbau der FI - CV - MSP - OES**

Bei einem kommerziellen Gerät zur FI - CV - AAS wurde die Atomabsorptionseinheit gegen das MSP in Verbindung mit einem 0,5 - m Czerny - Turner - Monochromator ausgetauscht. Zusätzlich zur Trocknung des Trägergases durch eine im FI - CV - Gerät integrierte Trockenfalle, die mit  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  gefüllt ist, wurde der Trägergasstrom durch konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geleitet, um ihn von Spuren an  $\text{H}_2\text{O}$  zu befreien. Während das FI - CV - AAS - Gerät normalerweise mit  $\text{N}_2$  betrieben wird, wurden alle Gaszuführungen mit einer Argonversorgung verbunden. Über ein T - Stück wurde das Trägergas aus dem FI - CV - Gerät mit dem Arbeitsgasstrom

vermischt und dem MSP zugeführt. In Abb. 4.9 ist der Aufbau schematisch wiedergegeben.

Das Plasma des MSPs wird mit einer Linse 1 : 1 auf dem Spalt des Monochromators abgebildet. Die Breite des Eintritts- bzw. Austrittsspalt des Monochromators beträgt 40 bzw. 70  $\mu\text{m}$ . Als Mikrowellengenerator für das MSP wurde ein kompakter Mikrowellenhalbleitersender verwendet. Die eingekoppelte und die reflektierte Leistung wurden mit Hilfe von Mikrowellenleistungsmessgeräten kontrolliert. Die Intensität der Linie Hg (I) 253,7 nm wurde mit einem SEV gemessen, der über einen Strom/ Spannungswandler mit einer LabVIEW - Datenerfassungskarte in einem Computer verbunden ist. Die transienten Signale wurden mit Hilfe eines LabVIEW 3.0 - Programmes [117, 118] aufgezeichnet und mit dem Softwarepaket Grams 3.0 ausgewertet.



**Abb. 4.9:** Aufbau zur Bestimmung von Hg mittels FI - CV - MSP - OES.

Das FI - CV - Gerät arbeitet nach dem Prinzip einer Durchflußzelle, bei der die Probenlösung, die Säure und das Reduktionsmittel in separaten Schläuchen mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe und computergesteuerter Magnetventile ( $M_{1-3}$ ) in eine Reaktionsschleife eingespeist werden. Eine detaillierte Beschreibung dieses Systems und dessen optimierte Parameter werden durch Haase et al. [184] gegeben. Für die Messungen mit der MSP - OES müssen im Gegensatz zu den in Ref. [184] beschriebenen AAS - Messungen die Wartezeiten zwischen den Messungen verlängert werden, und die Gasventile während des gesamten Meßzyklusses geöffnet bleiben.

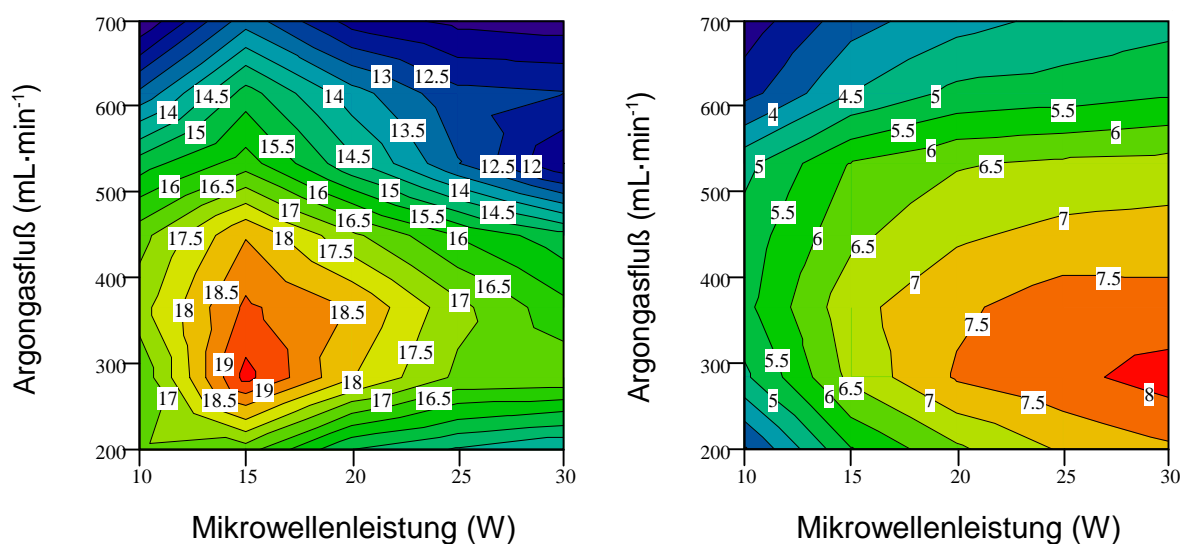
### 4.5.2 Verwendete Reagenzien

Alle eingesetzten Chemikalien (HCl, Hg, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ferrocen, SnCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O) sind von „zur Analyse“ (p.A.) Qualität. Es wurden, ausgehend von einer Stammlösung von Hg (1 g·L<sup>-1</sup>, als Chlorid), Kalibrierlösungen zwischen 0,5 ng·mL<sup>-1</sup> und 10 ng·mL<sup>-1</sup> hergestellt. Die Spüllösung (HCl, 5 % V/V), die Reduktionslösung (SnCl<sub>2</sub>) und die Standardlösungen sowie die zu untersuchende Probe wurden gemäß DIN EN 1483 [186] vorbereitet. Die Kalibrier- und Probelösungen wurden mit 5 % (V/V) HCl und 1 % (V/V) einer Stabilisierungslösung versetzt, die aus 0,5 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und 50 mL konzentrierter HNO<sub>3</sub> auf 100 mL H<sub>2</sub>O besteht.

### 4.5.3 Optimierung der Betriebsparameter

In Abb. 4.10 werden der Einfluß des Arbeitsgasflusses und der eingekoppelten Mikrowellenleistung auf das Signal/Untergrund (S/U) - Verhältnis und die relative Intensität der Linie Hg (I) 253,7 nm wiedergegeben. Der Trägergasstrom liegt bei 400 mL·min<sup>-1</sup> an Ar und wird durch das FI - CV - Gerät vorgegeben.

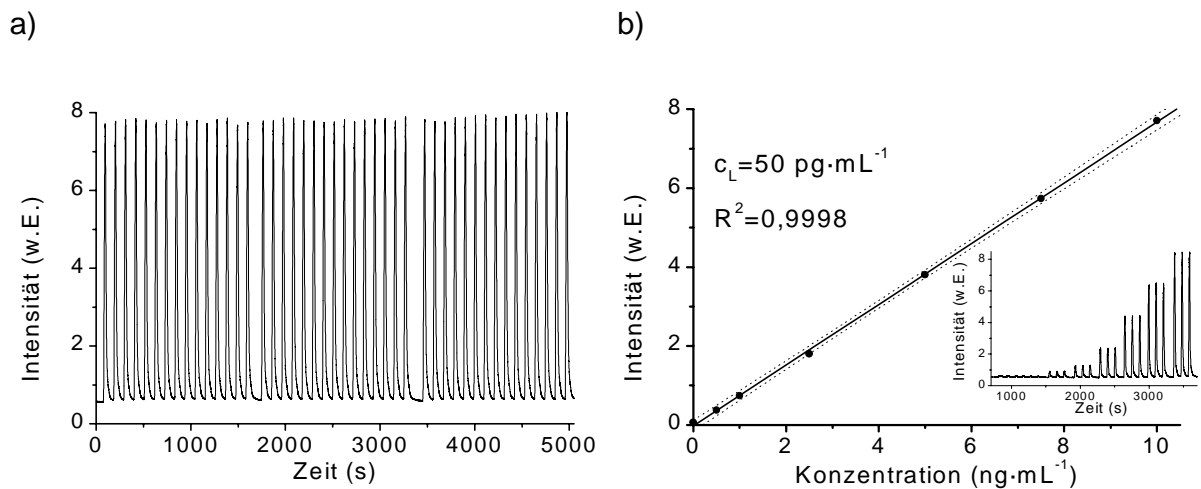
Während das Signal/Untergrund - Verhältnis bei 15 W und einem Argongasfluß von ca. 300 mL·min<sup>-1</sup> ein Maximum aufweist, liegt das Maximum der relativen Intensität bei einer eingekoppelten Leistung von 30 W. Um eine bessere Plasmastabilität zu gewährleisten, wird bei den folgenden Messungen bei einer Leistung von 30 W gearbeitet.



**Abb. 4.10:** Einfluß des Arbeitsgasflusses und der eingekoppelten Mikrowellenleistung auf das Signal/Untergrund - Verhältnis (a) und auf die relative Intensität der Linie Hg (I) 253,7 nm (b).

#### 4.5.4 Bestimmung der analytischen Güteziffern

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität und der erreichbaren Präzision über eine Zeitdauer von ca. 80 min wurden für eine Lösung von  $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  Hg 45 Wiederholungsmessungen durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.11a wiedergegeben. Die relative Standardabweichung der Linienintensitäten, erhalten aus den Signalhöhen für die transienten Signale, beträgt nur 1,4 %.



**Abb. 4.11:** Untersuchung der Langzeitstabilität der FI - CV - MSP - OES: 45 Wiederholungsmessungen für eine Lösung von  $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  an Hg (a), Kalibrierkurve für Hg mit Lösungen zwischen  $0,5$  und  $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  an Hg (b).

In Abb. 4.11b ist eine Kalibrierung mit Lösungen, die zwischen  $0,5$  und  $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  an Hg enthalten, wiedergegeben. Die relative Standardabweichung der Wiederholungsmessungen lag immer zwischen 0,5 und 1,0 %, wenn die Peakhöhen als analytisches Signal gewählt wurden. Der Korrelationskoeffizient lag bei 0,9998, und die Nachweisgrenze ( $c_L$ ) von  $50 \text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$  wurde errechnet nach der Formel:

$$c_L = 3 \cdot \sqrt{2} \cdot \left( \frac{dI}{dc} \right)^{-1} \cdot \sigma_U \quad (\text{Gleichung 6})$$

Dabei ist  $\sigma_U$  ist die Standardabweichung der Intensität der spektralen Untergrundes.

Die Richtigkeit der Methode wurde anhand der Analyse einer zertifizierten Bodenprobe (STSD-4), welche vom Umweltanalytiklabor „Agrar- und Umweltanalytik Jena“ gemäß DIN 38414 S-7 [187] mit Königswasser aufgeschlossen wurde, analysiert.

Es wurde sowohl mit synthetischen Lösungen als auch mit der Standardaddition kalibriert. In Tab. 4.3 werden die Ergebnisse aufgelistet und mit den Ergebnissen der FI - CV - AAS [184] verglichen.

**Tab. 4.3:** Bestimmung von Hg in STSD-4 ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

	Kalibrierung mit synthetischen Lösungen	Kalibrierung durch Standardaddition
<b>Zertifizierter Wert</b>	930 ± 76	
<b>FI-CV-MSP-OES</b>	1002 ± 40	890 ± 36
<b>FI-CV-AAS [184]</b>	1000 ± 11	913 ± 15

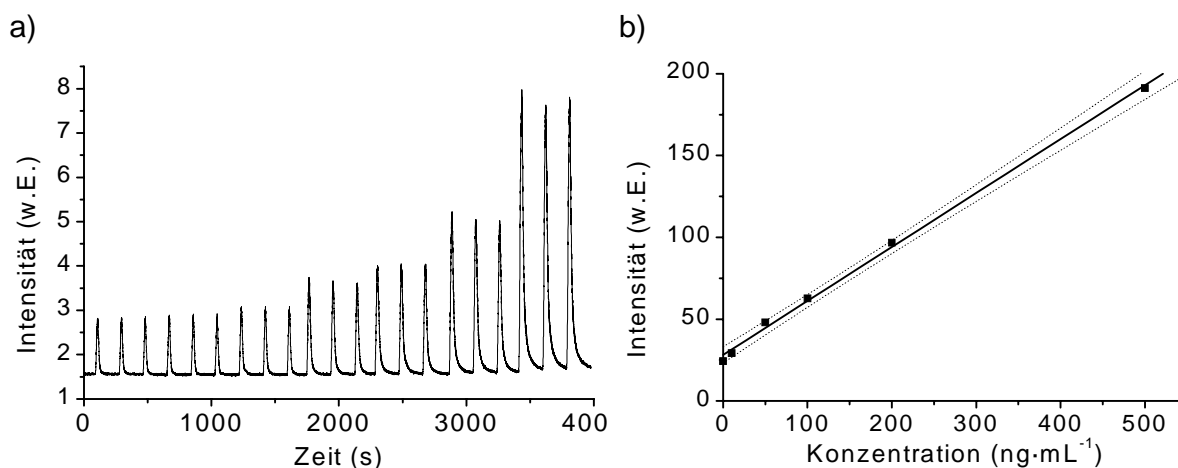
Die ermittelten Konzentrationen für Hg im Standardreferenzmaterial STSD-4 stimmen sowohl bei einer Kalibrierung mit synthetischen Lösungen als auch bei der Standardaddition gut mit den Ergebnissen der FI - CV - AAS und dem zertifizierten Wert überein.

#### 4.5.5 Versuche mit $\text{NaBH}_4$ als Reduktionsmittel

Der oben beschriebene Aufbau kann zur Bestimmung flüchtiger Hydride von z.B. As, Se, Pb, Sb usw. eingesetzt werden, wenn anstelle von  $\text{SnCl}_2$  andere Reduktionsmittel wie z.B.  $\text{NaBH}_4$  [188] oder eine elektrochemische Hydridherzeugung (EC - HG) [189-191] eingesetzt werden. Bei diesen Verfahren entsteht jedoch als Nebenprodukt molekularer  $\text{H}_2$ , der die Stabilität des Plasmas beeinträchtigen kann, da Niederleistungs - MIPs häufig eine geringe Toleranz gegenüber einem Eintrag molekularer Gase aufweisen. Um zu untersuchen, ob es möglich ist, die EC - HG mit der OES direkt in Verbindung mit dem Plasma des MSPs zu betreiben, wurde die Toleranz des Plasmas im MSP gegen  $\text{H}_2$  überprüft. Aus diesem Grunde wurde untersucht, ob bei der CV - Technik auch mit  $\text{NaBH}_4$  als Reduktionsmittel gearbeitet werden kann.

Es wurden Lösungen mit 0, 10, 50, 100, 200 und 500  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  an Hg sowie eine Reduktionslösung mit einer Konzentration von 0,1 % (m/V) an  $\text{NaBH}_4$  und 1,0 % (m/V) an NaOH eingesetzt und mit den unter 4.9.3 optimierten Plasmaparametern gearbeitet.

Bei den Versuchen wurde trotz des entstehenden  $H_2$  ohne aufwendige Optimierung eine lineare Kalibrierkurve (Abb. 4.12) mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,998 erhalten (Abb. 4.12). Der beim Einsatz von  $NaBH_4$  als Reduktionsmittel entstehende  $H_2$  beeinflusst die Stabilität des Plasmas im MSP nur wenig, führt aber zu einer erheblichen Zunahme des spektralen Untergrundes. Trotzdem konnte für Hg eine Nachweisgrenze von  $5\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  erhalten werden.



**Abb. 4.12:** Signale (a) und Kalibrierkurve der FI - CV - MSP - OES für Hg (b) bei Lösungen mit Konzentrationen an Hg zwischen  $0$  und  $500\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  und  $NaBH_4$  als Reduktionslösung.

#### 4.6 Zusammenfassung

Es wurde ein neues, auf Streifenleitungstechnik basierendes MIP, das „MicroStrip Plasma“ (MSPs), entwickelt. Ausgehend von einem Aufbau, bestehend aus HF - Platinen aus PTFE mit Wolframelektroden, mit dem bei  $20 - 40\text{ W}$  Leistung in Ar eine bogenförmige, auf den Wolframelektroden aufsitzende Entladung zu erzeugt werden konnte, wurde die Entwicklung hin zu einem Aufbau aus Quarzglas beschrieben. Bei diesem ist es möglich, mit nur  $10\text{ W}$  eine elektrodenlose Entladung in Ar zu erhalten, die innerhalb des Glasaufbaus gezündet werden kann. Aufgrund der gezielt eingesetzten Materialien sind am Aufbau nach bis jetzt über hundert Betriebsstunden kaum Abnutzungserscheinungen erkennbar. Das MSP lässt sich aufgrund seiner Leistungsdaten (geringer Leistungs- und niedriger Gasverbrauch), seines Herstellungsprozesses (Einsatz herkömmlicher Platinentechnik) und seiner räumlichen Abmessungen in Verbindung mit der OES als Detektionssystem in  $\mu\text{TAS}$  - Systemen einsetzen.



Die Rotations- und Anregungstemperaturen im Plasma des MSPs betragen  $650 \text{ K} \pm 30 \text{ K}$  bzw.  $8000 \pm 1600 \text{ K}$ . Die relativ geringe  $T_{\text{rot}}$  könnte eine Erklärung für die geringe Toleranz des Plasmas im MSP für Wasserdampf und ein Grund für die Notwendigkeit einer zusätzlichen Trocknung des Quecksilberdampfes bei der Kombination mit der Kaltdampftechnik sein. Die gute Anregungskapazität des MSPs für Hg hängt mit der hohen  $T_{\text{exc}}$  und den hohen Analytdichten im Gaskanal des MSPs zusammen. Wie erwartet, ist das Plasma weit entfernt vom lokalen thermischen Gleichgewicht (LTE), wie es bei MIPs häufig der Fall ist [23]. Dies kann auf die im Vergleich zum ICP hohen Anregungsfrequenzen zurückgeführt werden. Während die leichten Elektronen dem elektromagnetischen Wechselfeld in ihren Bewegungen noch folgen können, trifft dies für die schweren Argonionen nicht mehr zu. Mit Hilfe eines elektronischen spaltlosen Spektrographen (ESS) wurde die Intensitätsverteilung für die Linie Hg (I) 235,7 nm in einer Querschnittsebene des Plasmas im MSP untersucht. In Übereinstimmung mit dem visuell erhaltenem Bild vom MSP wird eine relativ symmetrische Intensitätsverteilung gemessen, und der Gaskanal des MSPs wird fast vollständig mit dem Plasma ausgefüllt.

Das MSP konnte bereits in Verbindung mit einem kommerziellen FI - CV - System erfolgreich für die Bestimmung von Hg eingesetzt werden. Es wurde mit relativen Standardabweichungen für 45 Wiederholungsmessungen einer Lösung mit  $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  an Hg von nur 1,4 % innerhalb von ca. 80 min eine gute Langzeitstabilität erhalten. Die Nachweisgrenze für Hg liegt bei  $50 \text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Die relativen Standardabweichungen liegen zwischen 0,5 % und 1,0 % und die Richtigkeit konnte anhand der Analyse eines zertifizierten Referenzmaterials überprüft werden. Die Analysenergebnisse für eine mit Königswasser aufgeschlossene Bodenprobe stimmen sowohl mit dem zertifizierten Wert als auch mit dem durch die FI - CV - AAS erhaltenen Wert gut überein [184]. Die erhaltene Nachweisgrenze ist vergleichbar mit denen kommerzieller CV - AAS Geräte [184]. Der Einsatz eines Plasmas als Quelle für die OES bietet aber den Vorteil von Multielementbestimmungen. Die Nachweisgrenzen für Hg bei anderen MIPs sind im Falle der Kaltdampftechnik und der OES von der gleichen Größenordnung wie dem hier erhaltenem Wert (Tab.4.4) wobei aber eine Abtrennung des Überschusses an  $\text{H}_2$  erforderlich sein kann [76].

---

**Tab. 4.4:** Nachweisgrenzen von MIPs für Hg mit der OES in Verbindung mit der Kaltdampftechnik [76] in  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

	<b>Nachweisgrenze</b>	<b>Eingekoppelte Leistung</b>
<b>Resonator nach Beenaker</b>	0.15	70 W
<b>Surfatron</b>	0,02	50 W
<b>MPT</b>	0,8	70 W

---

Eine Bestimmung der Elemente As und Se soll über ihre flüchtigen Hydride unter Einsatz des MSPs untersucht werden. Das Plasma des MSPs wurde bereits auf die Toleranz des dabei entstehenden  $\text{H}_2$  untersucht, und es stellte sich heraus, daß es für diese Aufgabe hinreichend stabil ist. Die Bestimmung dieser Elemente kann auch mit einem miniaturisierten Spektrometer durchgeführt werden, wie man es heute bereits auf Computerkarten erhalten kann [192,193]. Die Strahlungseinkopplung bei diesen Spektrometern geschieht über Lichtleiter, die bei einem auf den Gaskanal des MSPs angepaßten Öffnungswinkel eine einfachere und vor allem empfindlichere Strahlungsmessung bei einer in Längsrichtung ausgedehnten Plasmaquelle ermöglichen. Auch gibt es sehr vielversprechende Ansätze für die Konstruktion kleiner und preisgünstig herzustellender Echellespektrometer [194-196]. Zusammen mit einem kleinen Halbleitersender, wie er auch in dieser Arbeit schon eingesetzt wurde, können so kompakte Analysensysteme realisiert werden.

# 5

## Weiterentwicklungen des „MicroStrip Plasmas“ (MSPs)

A.M. Bilgiç, E. Voges, U. Engel, J.A.C. Broekaert, A Low - Power Microwave Induced Helium Plasma Source at Atmospheric Pressure based on Microstrip Technology, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 579-580 (2000).

## 5 Weiterentwicklungen des „MicroStrip Plasmas“ (MSPs)

### 5.1 Einleitung

Bei der Weiterentwicklung des MSPs sollte durch Einsatz besserer Herstellungstechnologien das Einsatzgebiet des MSPs durch höhere Betriebsstabilität auf weitere analytische Fragestellungen ausgedehnt werden. Darüber hinaus sollte angestrebt werden, die für die Plasmaerzeugung benötigte Leistung weiter zu senken und die Abmessungen des MSPs noch mehr zu reduzieren. Hierbei können Computersimulationen für die zu erwartenden Feldstärken beim MSP [62-64,164,168] oder für die Gasflußgeschwindigkeiten [64,167] im Gaskanal des MSPs sehr hilfreich sein. Sie können im Vorfeld richtungsweisend bei den Entwicklungen neuer Entwürfe sein. Gelingt es, die zur Erzeugung eines Plasmas in Ar benötigte Leistung weiter zu senken, so sollte auch eine Zündung eines Plasmas in He bei vergleichbarer eingekoppelter Leistung möglich werden. Dies wäre vor allem bei Einsatz der Plasmen für die Bestimmung der Nichtmetalle z.B. in Verbindung mit der GC interessant. Würde es gelingen, den Leistungsbedarf auf wenige Watt zu beschränken, so könnten Halbleitersender mit Größenabmessungen von wenigen  $\text{cm}^3$  verwendet werden. Diese sind heute bereits in der Mobilfunktechnik im Einsatz und können sehr preisgünstig produziert werden [197]. Damit wäre der Weg frei für eine vollständige Integration von Mikrowellensender, MSP und Minispektrometer in Verbindung mit einer entsprechenden Probenzuführung auf einer einzigen Computerplatine, was vor allem für die mobile Analytische Chemie von großem Nutzen wäre.

In diesem Kapitel sollen Ideen zu einer Reihe von möglichen Verbesserungen des MSP besprochen sowie deren Umsetzung aufgezeigt werden. Neben diesen Verbesserungen werden auch eine Reihe von neuen möglichen Anwendungsbeispielen angesprochen. So wird z.B. ein Aufbau vorgestellt, der speziell als Atomisator in Verbindung mit der Diodenlaser - AAS aussichtsreich ist. Erste Ergebnisse für die Detektion von Cl werden ebenfalls präsentiert. Durch Übertragung der bei der Entwicklung des MSPs gewonnenen Erfahrungen auf größere Systeme lassen sich auch dem MSP ähnliche Plasmaquellen entwickeln. Diese sind in ihrer Herstellung oft weniger aufwendig und können so, schneller als es mit dem MSP möglich ist, verwendet werden, um neue Anwendungsgebiete zu erschließen.

## 5.2 Allgemeine Verbesserungen des MSP - Aufbaus

### 5.2.1 Verbesserung der Elektrodenherstellung beim MSP

Mit Hilfe von besseren Techniken der Elektrodenherstellung kann die Stabilität des Aufbaus für das MSP verbessert und der Leistungsbedarf des Plasmas entscheidend gesenkt werden. So konnte eine neue Methode zur Herstellung der Leiterbahnen entwickelt werden. Hierbei werden die Glasplatten nicht mehr mit 5 %-iger HF aufgeraut, sondern zur Verbesserung der Haftung der Kupferschicht auf dem Glaswafer wird diese mit einer Schicht von nur ca. 100 nm Ti besputtert. Diese Schicht weist zwar schon einen metallischen Glanz auf, ist aber noch halbdurchsichtig. Danach wird eine erheblich dickere Schicht an Cu (ca. 4  $\mu\text{m}$ ) als bisher durch entsprechend langes Sputtern aufgebracht. Somit ist die sich anschließende galvanische Beschichtung mit Cu überflüssig. Die durch den Sputterprozeß erzeugte Kupferschicht sollte nicht dicker als 4  $\mu\text{m}$  sein, da sie sich sonst aufgrund von inneren Spannungen selbständig vom Glaswafer abhebt. Im Extremfall führt dies zu einer Zerstörung des Wafers, indem die oberste Schicht des Glases mitgerissen wird. Die Kupferschicht wird, wie in Kapitel 4 beschrieben, strukturiert, wobei die Titanschicht erhalten bleibt. Diese wird anschließend durch Behandlung mit 5 %-iger HF selektiv entfernt. Lokale Fehler bei der Herstellung in der Kupferschicht, wie nicht vollständig weggeätzte Anteile, können mit Hilfe von konzentrierter  $\text{HNO}_3$  leicht beseitigt werden. Um die Elektrode weiter zu verstärken und vor Korrosion zu schützen, wird nach der Herstellung eine dünne Silberschicht galvanisch auf der Elektrode abgeschieden. Dazu wird der Aufbau als Kathode geschaltet und mittels einer Anode aus Silberwolle in einer Lösung aus 0,5 g  $\text{AgNO}_3$  und 1,0 g KCN in 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  innerhalb von ca. 1 min galvanisiert [198]. Dabei wird mit einer Spannung von ca. 2 V gearbeitet. Es wird eine dünne Schicht von Ag aufgetragen, so daß die Kupferschicht gerade nicht mehr durchscheinend ist. Wichtig ist es, den Wafer vor der Galvanisierung zu reinigen, da sich das Ag sonst schwammartig abscheidet. Um organische und anorganische Verschmutzungen zu beseitigen, wird der Wafer mit Aceton und destilliertem Wasser gereinigt. Auch wird der Aufbau abschließend mit Methanol behandelt, um die bereits korrodierten Anteile der Kupferelektrode wieder zu blankem Cu zu reduzieren. Nach einer Behandlung von ca. 1 min in Methanol ist dieser Vorgang abgeschlossen und die Elektrode kann galvanisch mit Ag beschichtet werden. Abschließend wird die Elektrode (mit Ausnahme des Anschlußstückes) mit einem Lack versiegelt oder mit einem Schutzüberzug von 1 - 2  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  versehen, was sich als die beste Maßnahme gegen ein mögliches Ablösen der Elektrode vom Glaswafer oder eine

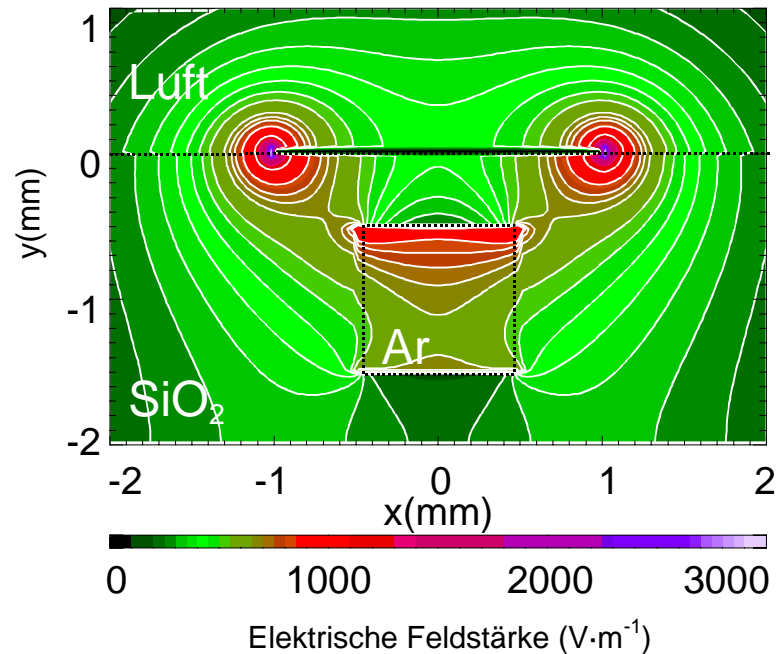
auftretende Korrosion erwiesen hat. Diese Schutzschicht wird ebenfalls mit Hilfe des beschriebenen Sputterprozesses aufgetragen und hat sich als sehr widerstandsfähig erwiesen.

### **5.2.2 Verwendung einer zusätzlichen Grundelektrodenschicht für das MSP**

Es stellte sich als schwierig heraus, den Glasaufbau vollständig plan auf der Kupferplatte, die als Hitzesenke und Grundelektrode dient, aufzulegen. Folglich kam es zu kleinen Luftspalten zwischen den Glasplatten und der Kupferplatte, was beim MSP zu einem erhöhten Leistungsbedarf führt. Um dies zu vermeiden, wird auch die Unterseite des MSPs mit einer leitenden Schicht aus Ti, Cu und Ag überzogen. Wichtig ist dabei, daß diese Schicht ca. 1 mm vor den Plattenkanten endet. Sonst besteht die Gefahr, daß der Abstand zu einem leitenden Bauteil, welches mit dem Innenleiter verbunden ist, zu klein wird und es so zu Kurzschlüssen kommt. Außerdem kann es, wenn die Grundelektrode zu dicht an einer Gaskanalöffnung endet, zu einer Verhinderung der Plasmazündung mit dem Hochspannungsfunken kommen.

### **5.2.3 Berechnung der zu erwartenden Feldstärken beim MSP mit Hilfe von Computersimulationen**

Mit Hilfe von kommerziellen Programmen wie dem Softwarepaket MAFIA ist es möglich, die zu erwartende elektrische Feldstärkeverteilung im Aufbau des MSPs zu berechnen. Diese wird realisiert durch numerische Lösungen der Maxwell'schen Gleichungen. Obwohl das Programm MAFIA hier nur für statische Berechnungen der Felder mittels numerischer Lösungen der Laplace - Gleichung [164] eingesetzt wurde, stimmen die die in Abb. 5.1 und Abb. 5.2 wiedergegebenen elektrischen Feldstärkeverteilungen gut mit den realen Bedingungen im MSP überein [197], und es sind somit qualitative Aussagen möglich. Bei den in Abb. 5.1 und Abb. 5.2 dargestellten Feldstärkeverteilungen wurde bei der Berechnung eine Spannung von 1 V zwischen den Elektroden zugrunde gelegt. Dargestellt sind Querschnitte durch den Aufbau des MSPs, die unter der Annahme, daß die Leiterbahn sich in z - Richtung des Aufbaus unendlich ausdehnt, erhalten wurden. Diese Berechnungen berücksichtigen neben der Geometrie des Aufbaus in der x - y - Ebene auch Materialkonstanten wie z.B. die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ . Die Berechnungen berücksichtigen allerdings nicht die Ausbildung eines Plasmas im Gaskanal des MSPs.



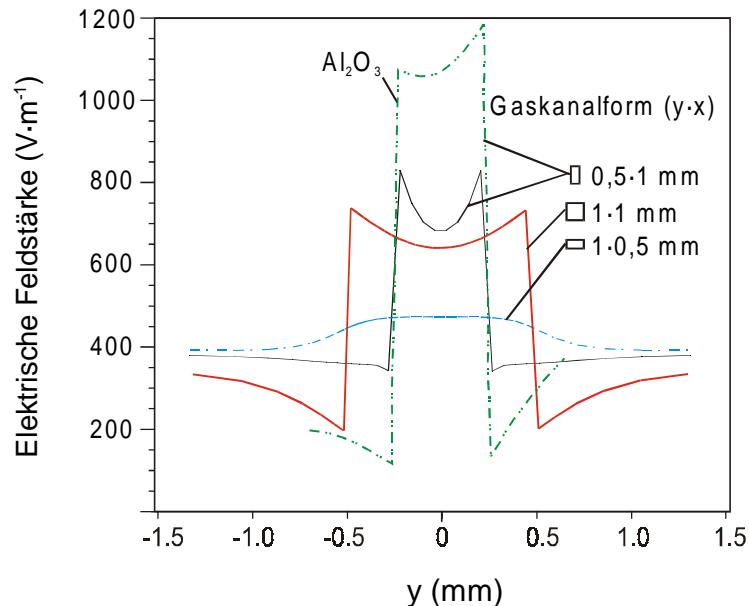
**Abb. 5.1:** Mit MAFIA berechnete elektrische Feldstärkeverteilung in einer Querschnittsebene ( $xy$ ) des MSPs.

In Abb. 5.1 ist ein Konturplot für die Feldstärkeverteilung im Aufbau des MSPs wiedergegeben. Auffällig sind die Ähnlichkeiten mit der in Abb. 4.6b dargestellten Intensitätsverteilung für die Linie Hg (I) 253,7 nm, die mit Hilfe des CCD - Spektrometers aufgezeichnet wurde. Die gleichen Einschnürungen treten sowohl bei der Feldverteilung als auch in der Intensitätsverteilung der Linie von Hg auf. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, daß die höchsten Feldstärken direkt unterhalb der Elektrode innerhalb des Gaskanals zu erwarten sind. Offensichtlich treten auch an den Kanten der Elektrode Feldmaxima auf. Durch Einsatz von schmalere Elektroden würden sich diese direkt über dem Gaskanal etablieren und somit die Feldstärken innerhalb des Gaskanals verstärken. Hier wurde die Berechnung für eine Elektrode mit 2 mm Breite durchgeführt. Bei niedrigerem Abstand zwischen den Elektroden durch Einsatz schmalere dielektrischer Substrate sollte die Feldstärke innerhalb des Gaskanals ebenfalls zunehmen.

In Abb. 5.2 sind die Feldstärkeverteilungen im Gaskanal in der  $y$  - Richtung des MSPs für verschiedene Gaskanalformen und für Glas sowie für Korund ( $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) als dielektrischem Substrat dargestellt. Letzteres hat eine Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  von ca. 10, während das  $\epsilon_r$  von  $\text{SiO}_2$  nur 3,75 beträgt [135].

Es wird deutlich, daß die gewählte Kanalform einen entscheidenden Einfluß auf die Feldstärken im Aufbau des MSPs hat. Bei den hier untersuchten Gaskanalformen

ändert sich die elektrische Feldstärke um einen Faktor von bis zu 2. Auch eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  des verwendeten Substrates hat einen großen Einfluß auf die Feldstärke. So wird bei der günstigsten Gaskanalform eine Erhöhung von  $\epsilon_r$  um einen Faktor von 2,6 zu einer Erhöhung der elektrischen Feldstärke im Gaskanal um einen Faktor von 1,5 führen.



**Abb. 5.2:** Räumliche Verteilung der elektrischen Feldstärke im Gaskanal des MSPs ( $y$  - Richtung) bei verschiedenen Kanalformen und dielektrischen Substraten.

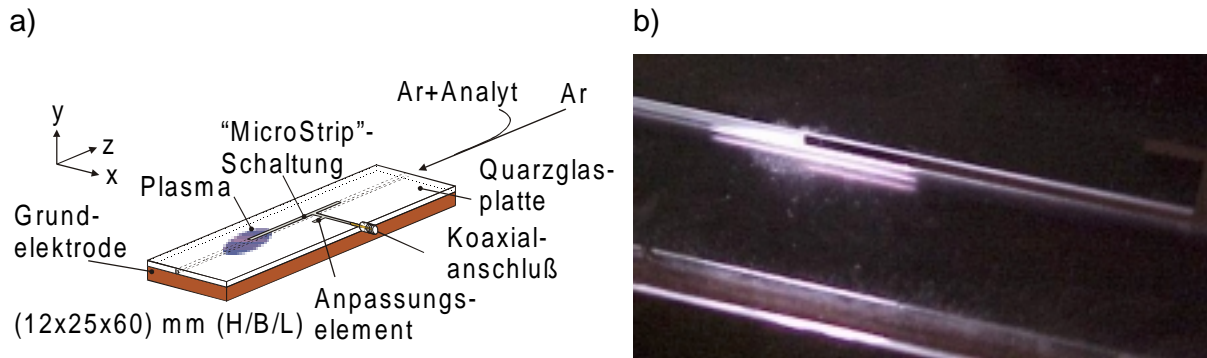
Von den hier gewonnen Erkenntnissen soll bei der Entwicklung weiterer Aufbauten Gebrauch gemacht werden, um den Leistungsbedarf weiter zu senken.

### 5.3 Verbessertes MSP für die OES

Unter 5.2.3 wurde beschrieben, daß der Leistungsbedarf des MSPs durch Einsatz von schmalere Elektroden deutlich gesenkt werden kann. In Abb. 5.3 ist ein neues MSP (das MSP - II) dargestellt, bei dem eine kleinere Grundplatte, eine andere Leiterbahnelektrode sowie eine zusätzliche Grundelektroden-schicht (siehe 5.2.2) verwendet wurden. Die Elektroden wurden, wie unter 5.2.1 beschrieben, hergestellt. Im Vergleich zu den 3,0 mm beim MSP - I beträgt die Breite der Elektroden nur noch 0,8 mm.

Dieser Aufbau ermöglichte erhebliche Verbesserungen der Betriebsdaten. Beim MSP - II kann, bei Gasflüssen wie beim MSP - I, aber bereits bei Leistungen von nur 5 - 10 W, ein stabiles 20 - 30 mm langes Plasma erzeugt werden. So wird der Leistungsbedarf um einen Faktor 2 reduziert. Ebenfalls konnte in He ein Plasma gezündet werden, allerdings erst oberhalb einer eingekoppelten Mikrowellenleistung von 25 W.

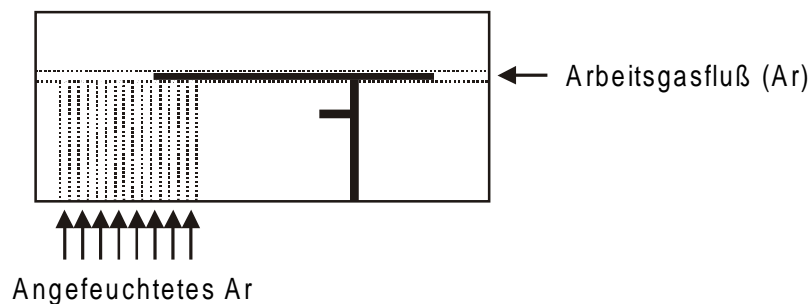




**Abb. 5.3:** Aufbau für das MSP - II (a). Photographische Aufnahme des Plasmas im MSP - II bei einer Leistung von 10 W in Ar (b).

### 5.3.1 Untersuchungen zum Wassereintrag in das Plasma des MSPs

Wie in Kapitel 4 besprochenen, soll bei zukünftigen Arbeiten mit der MSP - OES ebenfalls versucht werden, die elektrochemisch erzeugten Hydride der Elemente As und Se mit dem neuen Aufbau zu bestimmen. Bei diesem neuen Aufbau sollte das Plasma erheblich robuster sein gegenüber einem Probeneintrag. Ob auch ein Eintrag von lösungsmittelbeladenen Aerosolen zu einem gewissen Grad möglich ist, sollte mit Hilfe des in Abb. 5.4 wiedergegebenen Aufbaus untersucht werden.



**Abb. 5.4:** MSP - II mit einer von der Arbeitsgaszuführung getrennten Aerosolzuführung.

Beim MSP - I reagiert das Plasma sehr empfindlich auf einen Feuchteintrag (siehe Kapitel 4). Bei dem in Abb. 5.4 gezeigten Aufbau des MSP - II könnten die Einflüsse von Feuchtigkeit, ähnlich wie beim MPT, geringer sein.

Einer der Gründe für die geringen Einflüsse des Eintrags von Molekülspezies auf die MPT als Niedrigleistungsplasma (ca. 100 W) liegt in der getrennten Zuführung von Arbeitsgas- und Aerosolgasstrom. Durch Injektion der Probensubstanz an einer für die Plasmagenerierung unkritischen Stelle im Plasma wird der Probeneintrag in das Plasma

durch pneumatische Zerstäubung von Flüssigkeiten ohne Entfernung des Lösungsmittels erst möglich. Entfernt man hingegen das für die reine Plasmaerzeugung nicht essentielle innerste Rohr der MPT und mischt man das Proben aerosol direkt in den Arbeitsgasfluß, so bringen bereits geringe Beladungen mit Lösungsmittel das Plasma der MPT zum Erlöschen.

Beim in Abb. 5.4 wiedergegebenen Aufbau für das MSP - II sind zusätzliche Gaskanäle vorgesehen, die seitlich z.T. unter bzw. hinter der Elektrodenspitze in dem eigentlichen Arbeitsgaskanal enden. Durch diese Gaskanäle kann an unterschiedlichen Stellen des Plasmas ein zusätzlicher, z.B. mit einem Aerosol beladener, Argongasfluß zugeschaltet werden.

Bei einer Leistung von 15 W und einem Arbeitsgasfluß von  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  bleibt so die Entladung stabil, auch wenn  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  eines mit Wasserdampf gesättigten Argonflusses durch einen der seitlichen Kanäle in das Plasma des MSPs geleitet werden. Bei einer direkten Zumischen dieser Menge an angefeuchtetem Ar in das Arbeitsgas würde das Plasma sofort erlöschen. Das Ar wurde mit Hilfe von Gaswaschflaschen angefeuchtet. Die visuell als optimal ermittelte Position für die Einleitung des angefeuchteten Ar in Hinblick auf die Plasmastabilität liegt 5 mm unterhalb des Elektrodenendes.

Diese ersten Versuche zeigen deutlich, daß durch weitere Entwicklungen der Einsatz des MSPs als elementspezifischer Detektor für die Flüssigchromatographie aussichtsreich ist. Somit wären integrierte Anwendungen, wie z.B. die auf Mikrochips schon realisierten CE - Trennungen, mit einer ebenfalls als Mikrosystem fertigmachen miniaturisierten Desolvatisierungseinheit denkbar. Die Herstellung der verschiedenen Komponenten könnte mit Hilfe von geeigneten Produktionsverfahren, wie z.B. einem Ätzprozeß [199], in einem Schritt erfolgen.

#### **5.4 Einsatz der MSP - OES mit He unter atmosphärischem Druck für die elementspezifische Detektion in der GC**

Für die Bestimmung der Nichtmetalle, wie den Halogenen, den Chalkogenen oder den Elementen der Stickstoffgruppe (Pentete) wäre die Möglichkeit der Erzeugung eines Plasmas in He im MSP bei Leistungen, die denen bei Ar im MSP - I und - II vergleichbar sind, sehr wichtig. Diese Elemente können aufgrund ihrer hohen Anregungsenergien nur schwer in Argonplasmen angeregt werden (Ionisierungsenergie von Ar bzw. He: 15,76 eV bzw. 24,59 eV [4]). Die elementspezifische Detektion von Nichtmetallen mit der GC wäre vor allem in der Umweltanalytik von großem Interesse [50]. MIPs wurden

bereits Mitte der sechziger Jahre als elementspezifische Detektoren für die GC eingesetzt, was auf Arbeiten von McCormack et al. [200] und Bache und Lisk [201] zurückgeht. Eine Kommerzialisierung eines MIP - Plasmas mit der GC erfolgte hingegen erst Ende der achtziger Jahre [33]. Heute stellt der sogenannte Atomemissionsdetektor (AED) von der Firma Hewlett Packard/Agilent Technologies die jüngste Entwicklung der GC - Detektoren dar [202]. Anders als bei üblichen Detektoren für die GC, wie dem Wärmeleitfähigkeits- (TCD), dem Elektroneneinfang- (ECD) oder dem Flammenionisations- (FID) Detektor, ist mit dem AED neben der Retentionszeit der einzelnen Verbindungen auch eine elementspezifische Detektion als wichtige zusätzliche analytische Information möglich [8]. Im Vergleich mit anderen Plasmen, die als Strahlungsquelle auch in Frage kommen, wie z.B. dem ICP, zeichnet sich das MIP auch im Fall von He als Arbeitsgas durch deutlich geringere Betriebs- und Anschaffungskosten aus. Die Verbindung der GC - Kapillare mit dem Plasma ist leicht herzustellen, da letzteres im AED bei atmosphärischem Druck arbeitet.

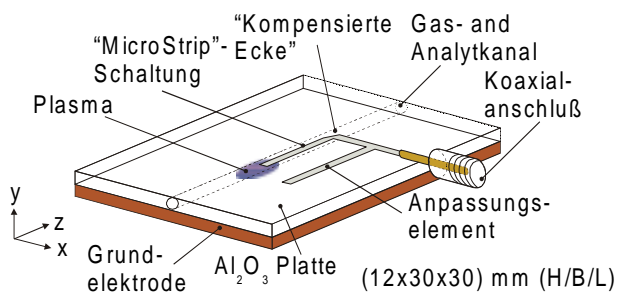
Das MIP beim AED ist in seiner Bauweise im Vergleich zum MSP sehr aufwendig. Die komplette Detektionseinheit nimmt mit einem 0,25 - m Czerny - Turner - Monochromator einen Raum von  $52 \times 57 \times 41 \text{ cm}^3$  ein und erfordert einen 70 W Magnetronsender sowie eine Wasserkühlung. Der Einsatz eines MSPs in Verbindung mit einem Minispektrometer könnte hier zu einer Einsparung von Raum, Gewicht und Kosten führen.

Um eine Entladung in He bei atmosphärischem Druck auf einem Mikrochip zu realisieren, wurde auf die in Kapitel 5.2.3 beschriebenen Erkenntnisse zurückgegriffen. Durch Einsatz eines Substrates mit einer höheren Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  sollten beträchtliche Erhöhungen der Feldstärke im Gaskanal des MSPs ermöglicht werden. Aus diesem Grund wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als chemisch und mechanisch sehr widerstandsfähiger Werkstoff bzw. eine aus der Schmelze gezogene Korundplatte (Schmelzpunkt =  $2050 \text{ }^\circ\text{C}$  [135]) in optischer Qualität für den neuen Aufbau des MSPs verwendet. Die 1,5 mm dicke Platte wurde mit Hilfe eines speziellen Herstellungsverfahrens direkt mit einem runden, 0,9 mm breiten Gaskanal hergestellt. Die Dielektrizitätskonstante von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beträgt ca. 10 und ist somit um einen Faktor von 2,6 größer als die von  $\text{SiO}_2$ . Es wurden Leiterbahnen mit einer Breite von 0,8 mm verwendet. Die Leiterbahnschaltung mußte neu gestaltet werden, da die Wellenlänge der Mikrowellen aufgrund der höheren Dielektrizitätskonstante abnimmt. Somit wird auch der Aufbau entsprechend kleiner, was im Vergleich zum MSP - I oder - II zu größeren Problemen mit den Fertigungstoleranzen führt. Da die Korundplatten nur in einer Größe von  $30 \times 30 \text{ mm}^2$  zur Verfügung standen,

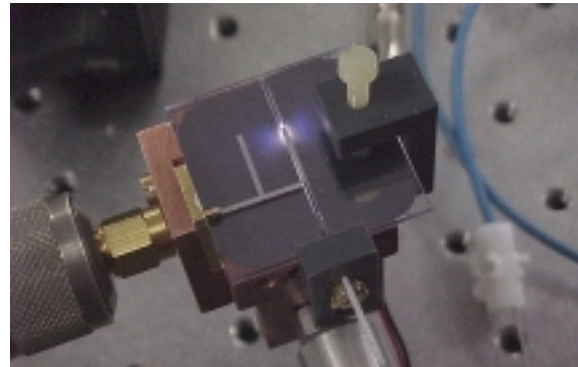
wurde die Elektrode nach bekannten Regeln der Hochfrequenztechnik für Mikrowellenschaltungen in einem Winkel (kompensierte Ecke) angebracht, um ausreichend Platz auf dem Wafer zu erhalten [203].

Die Leiterbahnen wurden hergestellt, wie unter 5.2.1 und 5.2.2 beschrieben. Der Grundaufbau wurde den neuen Dimensionen angepaßt. In Abb. 5.5 sind das Schema des neuen Aufbaus und eine photographische Aufnahme mit gezündetem Plasma wiedergegeben.

a)



b)

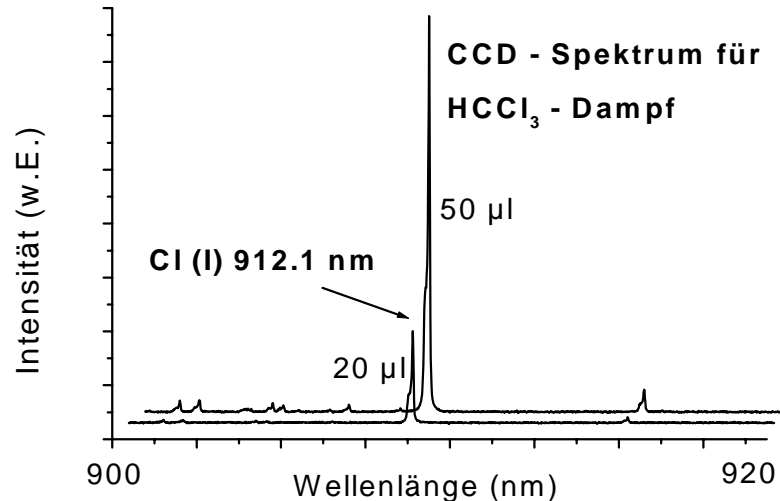


**Abb. 5.5:** Schema für das MSP - III (a) und photographische Aufnahme vom MSP - III mit Entladung in He bei einer Leistung von 15 W (b).

Mit diesem MSP - III ist es möglich, in He bei atmosphärischem Druck mit nur 10 - 40 W ein selbstzündendes Plasma zu erzeugen. Das Selbstzünden als neue Eigenschaft des MSPs vereinfacht den endgültigen Aufbau erheblich. Auch wird hierdurch ein gepulster oder modulierter Betrieb möglich. Dies ist von Vorteil, wenn man das Plasma mit preiswerten und sehr kleinen Halbleitersendern, wie sie in der Mobilfunktechnik üblich sind, betreiben will. Deren Leistung ist in der Regel vergleichsweise niedrig (1 - 2 W), sie können im Pulsbetrieb aber erheblich höhere Spitzenleistungen (ca. eine Größenordnung mehr) erzeugen. Vergleicht man die Formen der bisherigen in Ar betriebenen Plasmen beim MSP mit denen eines Plasmas in He, so fällt auf, daß im letzteren Fall das Plasma unterhalb der Elektrodenspitze ausgebildet wird. Ein Plasma in Ar hingegen ist fadenförmig, wobei es sich unterhalb der Elektrode befindet und sich über das Elektrodenende hinaus ausdehnt. Das Plasma in Ar wird auch durch Probeneintrag, Leistungsverminderung, Gasflußschwankungen usw. erheblich stärker beeinflusst, als das bei dem Plasma in He der Fall ist.

Um die Möglichkeiten des MSP - III in He für die Bestimmung von Halogenen wie z.B. Cl zu untersuchen, wurde in ein Plasma bei einer Mikrowellenleistung von 15 W

und einem Heliumgasfluß von  $700 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  eine geringe Menge an Chloroformdampf injiziert. In Abb. 5.6 ist das erhaltene Emissionsspektrum für diesen Versuch wiedergegeben. Es wurde mit Hilfe eines 0,5 - m Czerny - Turner - Monochromators mit einer CCD - Kamera als Strahlungsempfänger registriert.



**Abb. 5.6:** Mit Hilfe einer CCD - Kamera registriertes Emissionsspektrum beim Plasma des MSP - III in He bei Zugabe von 20 µL bzw. 50 µL Chloroformdampf.

Der Chloroformdampf wurde mit Hilfe einer Mikroliterspritze aus der Gasphase eines „Headspace“ - Gefäßes entnommen und über ein Septum in die Gasversorgung des Plasmas im MSP injiziert. Hierbei wurde versucht, das Volumen der Spritze möglichst schnell in den Gasfluß einzugeben. Es wurden Volumina von 20 µL und 50 µL verwendet. Aus den Ergebnissen in Abb. 5.6 wird deutlich, daß im Plasma das organische Molekül HCCl<sub>3</sub> atomisiert und beim freigesetzten Cl die Linie Cl (I) 912,1 nm angeregt werden kann. Somit ist das Plasma des MSP - III prinzipiell als element-spezifischer Detektor für die GC geeignet.

Wird im MSP - III anstatt mit He mit Ar ein Plasma erzeugt, so kann bereits bei nur 1 - 2 W eine stabile Entladung aufrecht erhalten werden. Ein derartiges Plasma läßt sich mit heutigen standardmäßigen Halbleitersendern der Mobilfunkindustrie betreiben. Der Platzbedarf für einen derartigen Aufbau wäre minimal und läge im Bereich von nur wenigen cm<sup>3</sup>. Würde man nun eine Kopplung mit µTAS - Komponenten, wie einer auf einem Mikrochip integrierten GC und einem Minispektrometer realisieren, so könnte man ein vollständiges Analysensystem auf einer üblichen Computereinsteckkarte unterbringen. Um dieses auch mit He als Arbeitsgas zu betreiben, müßten die Korundplatten noch dünner sein als 1 mm und die mikrowelleneinkoppelnde Struktur noch weiter optimiert werden.

### 5.5 Das MSP für die Diodenlaser Atom - Absorptionsspektrometrie

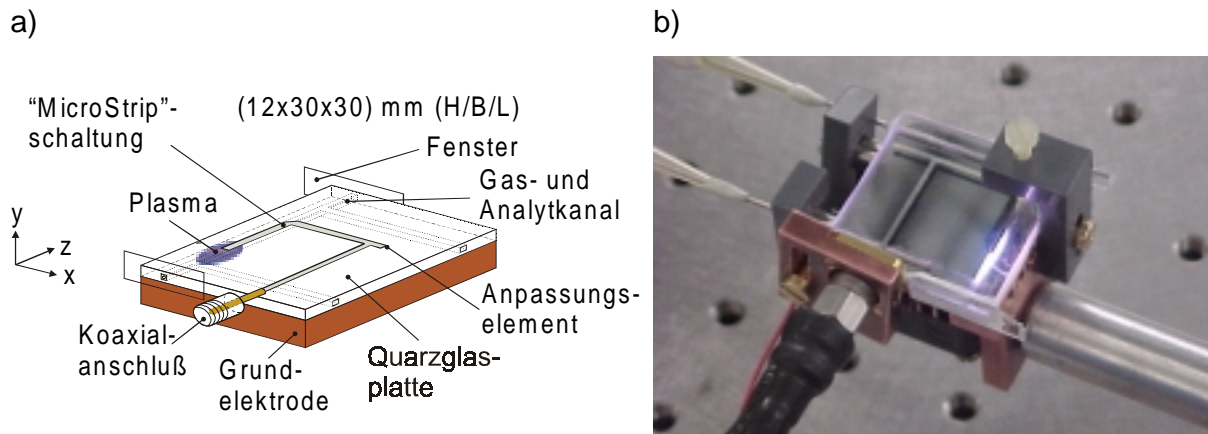
Laser nehmen als Primärstrahler seit ihrer Einführung einen sehr wichtigen Platz in der analytischen Atom- und Molekülspektroskopie ein. Trotzdem blieb ihr Einsatz aufgrund der hohen Anschaffungs- und Betriebskosten sowie der Komplexität der Laserquellen lange auf die Forschung beschränkt. Seit der Einführung von Diodenlasern finden diese zunehmend auch Einzug in die Analytische Chemie [204]. Diodenlaser werden heute als opto - elektronische Halbleiterbauteile für die HiFi - und Informationstechnologie als Massenprodukt gefertigt und sind entsprechend preisgünstig zu erhalten. In der analytischen Atomspektrometrie ist besonders ihr Einsatz als Primärstrahler in der AAS zu erwähnen [205]. Der in der AAS durch die heute erhältlichen Diodenlaser (ca. 620 nm bis 2000 nm) verwendbare Wellenlängenbereich bleibt trotz Einsatz von Frequenzverdopplerkristallen und der Ausnutzung der Durchstimmpbarkeit der Diodenlaser von einigen Nanometern durch Variation des Versorgungsstroms und der Temperatur [206] bis etwa  $> 315$  nm eingeschränkt. Trotzdem konnten durch den Einsatz von Diodenlasern in der AAS schon eine Reihe von relevanten Problemen mit Ultrapurenelementbestimmungen erfolgreich bearbeitet werden [204,205,207,208]. Erste AAS - Geräte mit Diodenlasern sind bereits kommerziell erhältlich [209]. Die Entwicklung von Diodenlasern mit höheren Leistungen und geringeren Wellenlängen wird unter großem Einsatz von den Diodenlaserherstellern verfolgt, um z.B. die Informationsdichte von Computerspeichermedien, die mit Hilfe von Laserstrahlung beschrieben werden (z.B. CD - ROM - oder DVD - Medien), weiter zu erhöhen. Dies ist nur mit kürzeren Wellenlängen zu erreichen. Es ist also damit zu rechnen, daß sich die noch vorhandenen Lücken im Spektrum der Diodenlaser bald schließen werden [204,205].

Die AAS mit Diodenlasern zeichnet sich durch ihre sehr kompakte und preiswerte Bauweise aus. Da die hier eingesetzten „single - mode“ - Diodenlaser nur bei einer einzigen Wellenlänge emittieren, wird neben einer sehr kleinen Photodiode mit entsprechender Verstärkerelektronik kein Spektralapparat benötigt. Dieses macht einen Einsatz dieser Technik für mobile Analysengeräte interessant.

Vergleicht man die analytischen Güteziffern der konventionellen AAS mit denen der AAS mit Diodenlasern, so zeichnet sich letztere vor allem durch ihre extreme Nachweisstärke aus. So können mit den Diodenlasern z.B. in Reinstchemikalien für die Halbleiterindustrie Konzentrationen an Fremdelementen von  $< 0,1 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  noch bestimmt werden. Diese sehr niedrigen Nachweisgrenzen (bis in den sub -  $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$  - Bereich) lassen sich durch Wellenlängenmodulationstechniken [210,211] und aufgrund

des extrem niedrigen Eigenrauschens der Diodenlaser realisieren. Selbst mit Strahlungsleistungen von 0,1  $\mu\text{W}$ , z.B. aufgrund von Frequenzverdopplung, lassen sich Absorptionen von 0,01 % noch messen, während die Grenzen der konventionellen AAS mit Hohlkathoden etwa bei 0,1 % liegen. Viele der mit der AAS mit Diodenlasern bestimmbaren Elemente lassen sich bereits heute mit ein bis zwei Größenordnungen niedrigeren Nachweisgrenzen als mit der herkömmlichen AAS bestimmen, und dies auch dann, wenn aufgrund fehlender Diodenlaser auf weniger empfindliche Linien ausgewichen werden muß [205]. Durch Einsatz der Modulationstechnik der im GHz-Bereich durchstimmbaren Diodenlaser lassen sich unter Verwendung mehrerer Diodenlaser mit unterschiedlichen Modulierungsfrequenzen, anders als bei der konventionellen AAS, Multielementbestimmungen durchführen [212]. Aufgrund der Schmalbandigkeit der von den Diodenlaser emittierten Strahlung ist es sogar möglich, isotopenselektive Bestimmungen durchzuführen [213,214]. Nichtmetalle, wie H, O, S, die Edelgase und die Halogene, lassen sich mit der herkömmlichen AAS nicht bestimmen, da ihre Resonanzlinien im Vakuum - UV - Bereich liegen. Da viele dieser Elemente aber langlebige metastabile Zustände mit empfindlichen Absorptionslinien im VIS - und IR - Bereich haben, lassen sich diese mit Hilfe der AAS mit Diodenlasern im roten bis nahen IR - Bereich bestimmen. Zur Erzeugung dieser metastabilen Zustände können Niederdruck - Plasmen als Atomreservoirs genutzt werden. Unter reduziertem Druck lassen sich für diese metastabilen Zustände Besetzungsdichten von 0,1% - 1 % der Gesamteilchendichte erhalten. Dies ermöglicht es, zur Bestimmung der oben genannten Elemente mit Hilfe von MIPs bei niedriger Leistung sehr niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen [204,208,215].

Das MSP könnte aufgrund seiner kompakten Bauweise sehr gut als Atomisator für die AAS mit Diodenlasern verwendet werden. Es nimmt nur wenige  $\text{cm}^3$  an Raum ein, benötigt nur eine geringe Leistung und bildet ein 20 - 30 mm langes Plasma aus. Für die Bestimmung mit der AAS ist die Länge der Absorptionsstrecke sehr wichtig. Der Einsatz eines Plasmas als Atomisator ist aber analytisch nur dann von Interesse, wenn es sich im reduziertem Druck betreiben läßt, damit mit Hilfe der metastabilen Zustände die Nicht-metalle, wie oben beschrieben, bestimmen werden können. Um die Möglichkeiten einer solchen Technik zu untersuchen, wurde ein völlig neuer Aufbau des MSPs entwickelt und erprobt, der als MSP - IV (Abb. 5.7) bezeichnet wird.



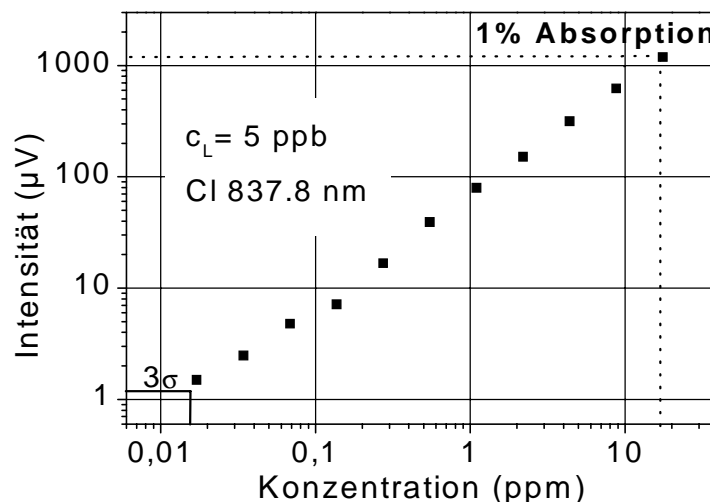
**Abb. 5.7:** Aufbau für das MSP - IV (a) und photographische Aufnahme vom MSP - IV mit einem Plasma in Ar bei einer modulierten Leistung von 13,5 W (b).

Beim in Abb. 5.7 wiedergegebenen Aufbau wurde im Vergleich zu den bisherigen MSPs eine Reihe von Modifikationen vorgenommen. Um eine Absorptionsküvette mit einer für den Laserstrahl zugänglichen Wegstrecke zu erhalten, mußten zusätzliche Kanäle für Ab- und Zuführung des Gases in den Wafer eingebracht werden. Die Enden des Plasmakanales im Quarzwafer wurden mit Quarzfenstern verschlossen. Um optische Reflektionen beim Durchgang des Laserstrahls durch den Plasmakanal im MSP - IV zu vermeiden, mußte der Plasmakanal so kurz wie möglich gehalten werden, ohne das Plasma in seiner Länge zu verkürzen. Um dies zu erreichen, wurde wieder auf eine Elektrode mit eingebautem Winkel (Kapitel 5.4) zurückgegriffen. Auch wurde der Kupfergrundblock inklusive neuer Anschlüsse übernommen. Um die Niederdruckanforderungen (ca. 20 mbar) zu erfüllen, mußte der gesamte Aufbau mit einem geeigneten Kleber abgedichtet werden. Die Wahl des Klebers ist hier ein entscheidender Punkt beim Aufbau der Plasmaquelle. Der Kleber muß vakuumdicht abschließen, möglichst flexibel auf unvermeidbare mechanische Spannungen beim Auf- und Umbauen des MSPs reagieren, d.h. auch im trockenen Zustand eine gewisse Viskosität aufweisen, und höhere Temperaturen aushalten. Die höchsten Temperaturen entstehen am Fenster in der Nähe des Gasauslasses. Aufgrund des Vakuums erfüllt der bisher verwendete Wasserglaskleber diese Anforderungen nicht, da er im Niederdruck permanent Kristallwasser an das Plasma im MSP abgibt. Als geeigneter Kleber stellte sich Torr - Seal<sup>®</sup> heraus. Dieser Kleber erfüllt die gestellten Anforderungen, ist aber nur bedingt temperaturbeständig. Aus diesem Grund mußte bei den Experimenten genau auf die Höhe der eingekoppelten Leistung und auf die Einstellung eines genügend hohen Gasflusses, welcher den Hauptanteil der entstehenden Wärme aus dem Aufbau



abtransportiert, geachtet werden. Wie in Abb. 5.7 zu sehen ist, kann im MSPs unter reduziertem Druck (hier 20 mbar) ein stabiles Plasma gezündet werden. Wie nicht anders zu erwarten, liegen die hierfür benötigten Leistungen unter denen für ein Plasma bei atmosphärischem Druck. Bei Gasflüssen von  $100 - 500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ist ein stabiler Betrieb im Fall von Ar zwischen 5 W und 15 W und im Fall von He zwischen 10 W und 20 W möglich.

Um in ersten Versuchen zu zeigen, daß es möglich ist, Cl mit Hilfe der Diodenlaser - AAS im Fall des MSP - IV zu bestimmen, wurden Messungen mit einem experimentellen Aufbau im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS) in Dortmund durchgeführt. Einzelheiten zu dem verwendeten Aufbau sind in Ref. [208] wiedergegeben. In Abb. 5.8 wird eine Kalibrierkurve für Cl, die mit der Diodenlaser - AAS unter Einsatz des MSP - IV als Atomreservoir erhalten wurde, wiedergegeben.



**Abb. 5.8:** Kalibrierkurve für Cl bei der Diodenlaser - AAS und einem Plasma in He im MSP - IV.

Da im Fall von Ar die Stabilität des Plasmas, wie bereits in Kapitel 5.4 besprochen wurde, stärker durch Probeneintrag beeinflusst wird als bei He, wurde hier mit He gearbeitet (Abb. 5.8). Dabei wurde anders als mit Ar eine gut lineare Kalibrierkurve erhalten. Das  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  wurde als gasförmige Verbindung in geeigneter Verdünnung dem Arbeitsgas zugemischt. Es wurde mit Proben der Konzentrationen zwischen  $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  und  $17,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  gearbeitet. Diese wurden durch Zumischung des  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  zum Arbeitsgas erhalten. Die Wellenlänge für den  $4s \ ^4\text{P}_{5/2} \rightarrow 4p \ ^4\text{D}_{7/2}^0$  - Übergang für Cl liegt bei  $837,824 \text{ nm}$ . Es wurde bei einer Plasmamodulationsfrequenz von  $12,5 \text{ kHz}$  und einer mittleren Leistung von  $13,5 \text{ W}$  gearbeitet. Hierbei wurde für Cl eine Nachweisgrenze von  $c_L = 5 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  bei einem linearen Bereich von mindestens drei Dekaden erhalten.

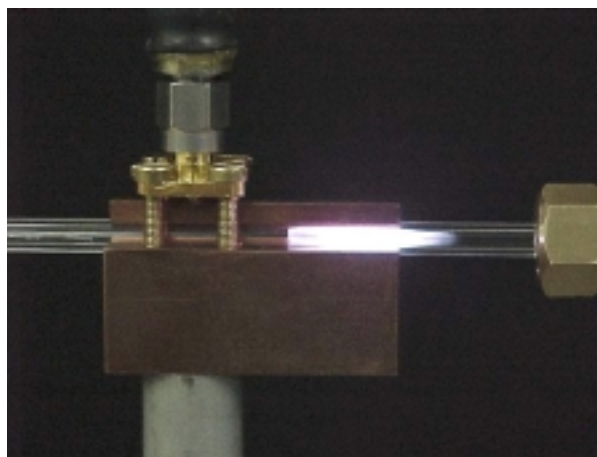
So konnte gezeigt werden, daß im Fall eines MSPs als Atomreservoir für die Diodenlaser - AAS CI erfolgreich detektiert werden kann. Durch weitere Verbesserungen am Aufbau sowie Optimierungen der Gasflüsse und der Modulationsfrequenzen ließen sich diese Ergebnisse noch erheblich verbessern, und die Messungen könnten auch auf andere Elemente ausgedehnt werden.

## 5.6 Weitere Anwendungsmöglichkeiten für das MSP

Aus den Erfahrungen, die bei der Entwicklung des MSPs und seines Einsatzes gewonnen wurden, lassen sich auch größere Systeme und somit andere Plasmaquellen entwickeln. Auch lassen sich so weitere Anwendungen für das MSP untersuchen.

### 5.6.1 Das „Microwave Minitube Plasma“ (MMP)

Überträgt man die Dimensionen des MSPs (z.B. die Einkoppelposition auf der Elektrode) auf größere Systeme, hier ein Quarzrohr mit einem Außendurchmesser von 0,4 mm, so ist es ebenfalls möglich, nach empirischer Optimierung der Dimensionen, bei entsprechend höherer Leistung ein Plasma zu zünden. Die Vorrichtung beim „Microwave Minitube Plasma“ (MMP) besteht nur aus vier Schrauben, einem Kupferblock, einer Kupferelektrode und einem SMA - Mikrowellenanschluß. Eine photographische Aufnahme des Aufbaus mit gezündetem Plasma sowie weitere Einzelheiten sind in Abb. 5.9 bzw. Abb. 5.10 wiedergegeben.

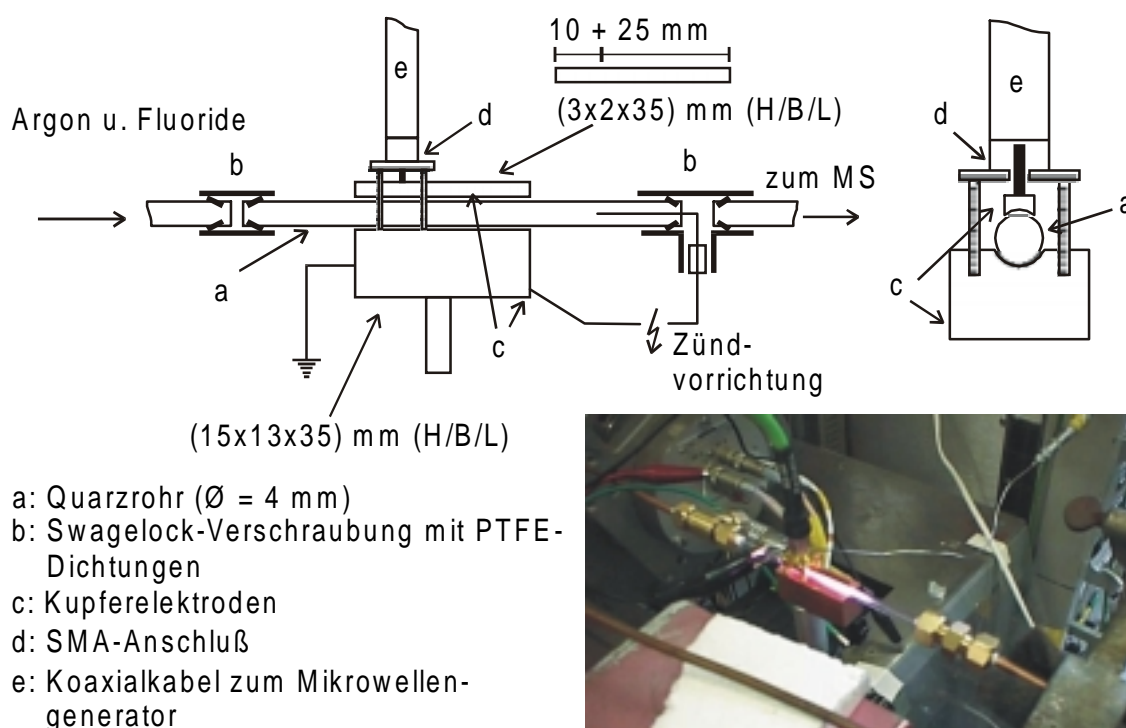


**Abb. 5.9:** MMP mit gezündetem Plasma bei 20 W und einem Gasfluß von  $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  an Ar.

### 5.6.2 Einsatz des „Microwave Minutube Plasmas“ (MMP) zur Atomisierung von Fluorierungsprodukten beim Fluoraufschluß in Verbindung mit der Gas-Massenspektrometrie

Elementares  $F_2$  ist das elektronegativste Element des Periodensystems und reagiert mit Ausnahme der leichten Edelgase He, Ne und Ar beim Erwärmen mit allen anderen Elementen unter Bildung von Fluoriden und Oxidfluoriden. Mit  $N_2$  und  $O_2$  werden nur unter drastischen Bedingungen Verbindungen gebildet [216]. Somit ist elementares  $F_2$  ein ideales Aufschlußreagenz für viele refraktäre Materialien, deren Aufschluß mit Säuren sehr langwierig oder unvollständig ist. Unter Verwendung von elementarem  $F_2$  mit spektroskopischer Reinheit werden bei einer Temperatur von bereits  $550\text{ }^\circ\text{C}$  und einem hohen Fluorüberschuß anorganische Materialien vollständig aufgeschlossen und in die z.T. leichtflüchtigen Fluoride überführt. Für die leichtflüchtigen (z.B. Fluorierungsprodukte der Nichtmetalle) und mäßigflüchtigen (z.B. Fluorierungsprodukte vieler Übergangsmetalle) Fluoride ist eine Bestimmung mit der Gas-MS möglich. Das monoisotopische Element  $F_2$  ( $^{19}\text{F}$ ) bildet mit den Elementen Fluoride aus, die das gleiche Isotopenmuster wie die Elemente haben, was eine Bestimmung vereinfacht. Während für die organische Elementaranalyse eine Verbrennung mit  $O_2$  schon seit langem universell verwendet wird, ist diese jedoch aufgrund der Bildung schwerlöslicher Oxide für anorganische Verbindungen kaum praktikabel. So fehlte das Analogon in der anorganischen Elementaranalyse lange. Der Grund liegt in der Schwierigkeit der gefahrlosen Handhabung von elementarem  $F_2$  und in dessen erforderlichen Reinheit. Jacob löste die meisten dieser Probleme [217,218] und legte damit die Grundlagen für eine anorganische Elementaranalytik durch Verbrennung in elementarem  $F_2$ . Seit diesen Arbeiten sind verschiedene Untersuchungen zu dieser Aufschlußmethode durchgeführt worden [219-226], da das zunehmende Interesse an sogenannten Hochleistungskeramiken [227,228] auf Basis von z.B. Oxiden, Nitriden, Boriden und Carbiden einen entsprechenden Bedarf an leistungsfähigen Analysenverfahren hervorrief [229,230]. Bei der Detektion der Verbrennungsprodukte von anorganischen Materialien mit elementarem  $F_2$  mit der MS treten aber häufig Masseninterferenzen vor allem infolge der Bildung uneinheitlicher Reaktionsprodukte auf. Zwar werden viele Elemente beim Aufschluß vollständig in die Gasphase überführt, doch ist eine quantitative Bestimmung aufgrund der Komplexität des entstehenden Produktgemisches oft nicht oder nur schwer möglich. Abhilfe könnte hier eine Detektionsmethode schaffen, in der eine element-spezifische Bestimmung unabhängig von der Bindungsform möglich ist. Dies könnte z.B. durch eine vollständige Atomisierung der Reaktionsprodukte vor Eintrag in das MS mit

Hilfe eines Plasmas erfolgen. Orientierende Versuche zu dieser Vorgehensweise wurden mit dem MMP durchgeführt. Die Einzelheiten zum Aufbau der verwendeten Fluor-aufschlußapparatur sind in den Ref. [219-221] wiedergegeben.



**Abb. 5.10:** Einsatz des MMPs zur Atomisierung beim Aufschluß durch Fluorierung in Verbindung mit der Gas - MS.

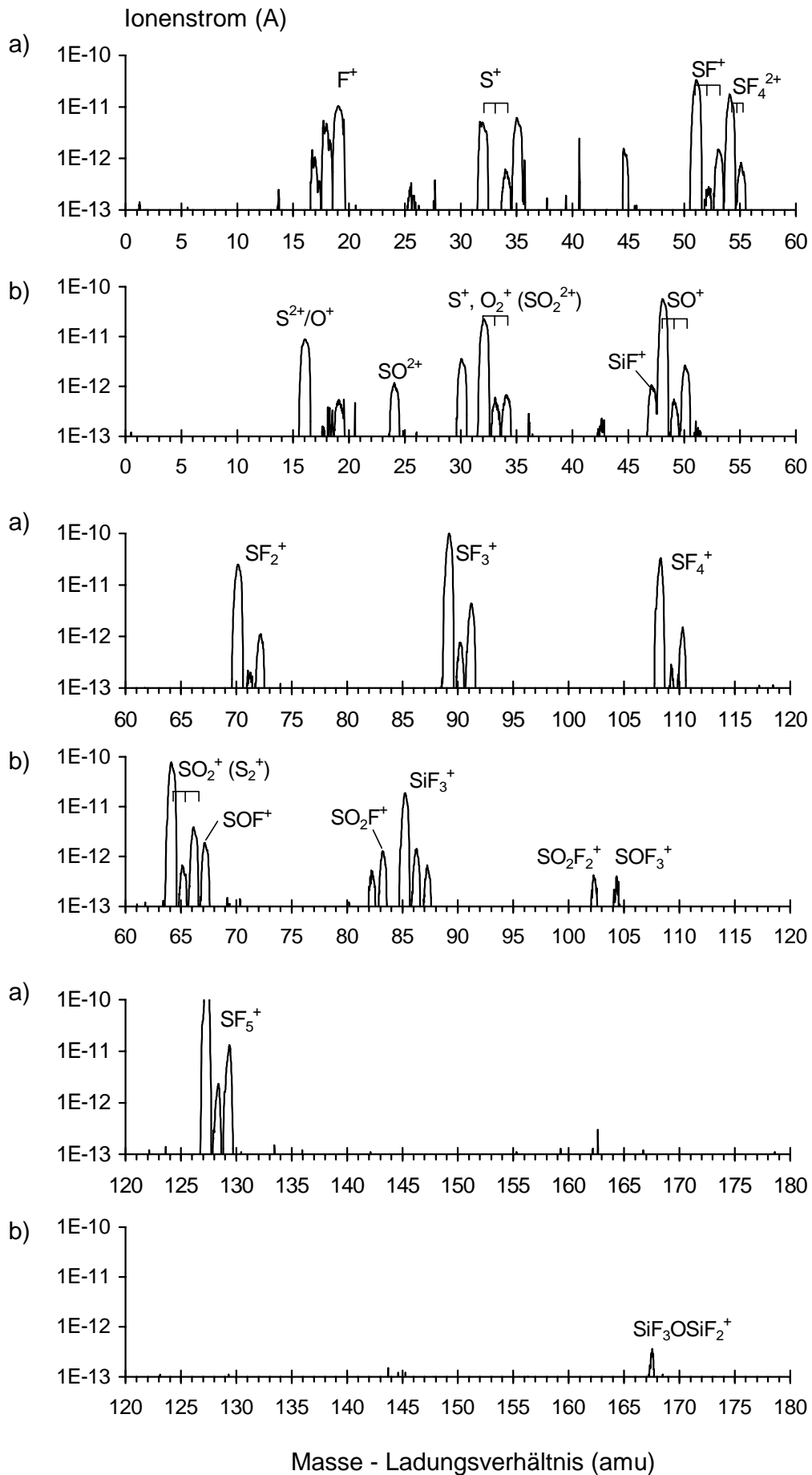
In Abb. 5.10 wird der Aufbau für das MMP in Verbindung mit der Fluorierungsapparatur wiedergegeben. Das Quarzrohr wird zwischen dem MS und der dem Fluorierungsreaktor nachgeschalteten, mit flüssigem  $N_2$  gekühlten, Kühlfalle eingebaut. Diese besteht aus einem spiralförmig gebogenen, 180 cm langen Edelstahlrohr in einem Dewargefäß und dient einer fraktionierten Trennung der im Reaktor dargestellten Fluoride. Dabei werden die Fluoride nach ihren Siedepunkten aufgetrennt, bevor sie in das MS geleitet werden. Bei dieser Art der Trägergasdestillation wird der flüssige  $N_2$  nach vollständiger Abkühlung der Edelstahlspirale aus dem Dewargefäß entfernt und das Dewargefäß mittels eines Heizelementes langsam erwärmt, so daß es zur Ausbildung eines Temperaturgradienten innerhalb dieser Kühlstrecke kommt. Beim Verlassen der Kühlfalle durchlaufen alle Aufschlußprodukte die Mikrowellenentladung im MMP.

Zunächst galt es zu untersuchen, ob sich im bisher nur unter atmosphärischem Druck verwendeten MMP auch unter Vakuum und mit sehr geringen Gasflüssen, wie sie für die MS benötigt werden, ein Mikrowellenplasma betreiben läßt. Wie in Abb. 5.10 zu

erkennen ist, kann bei einem Druck von nur 500 Pa in Ar auch ein Plasma erhalten werden. Es wurde bei der niedrigsten am eingesetzten Magnetron einstellbaren Mikrowellenenergie (50 W) gearbeitet. Es bildete sich ein stabiles Plasma aus, das den gesamten Quarzrohrquerschnitt ausfüllt und eine Länge ca. 8 cm hat. Anders als beim atmosphärischen Betrieb kam es häufig zur Selbstzündung des Plasmas.

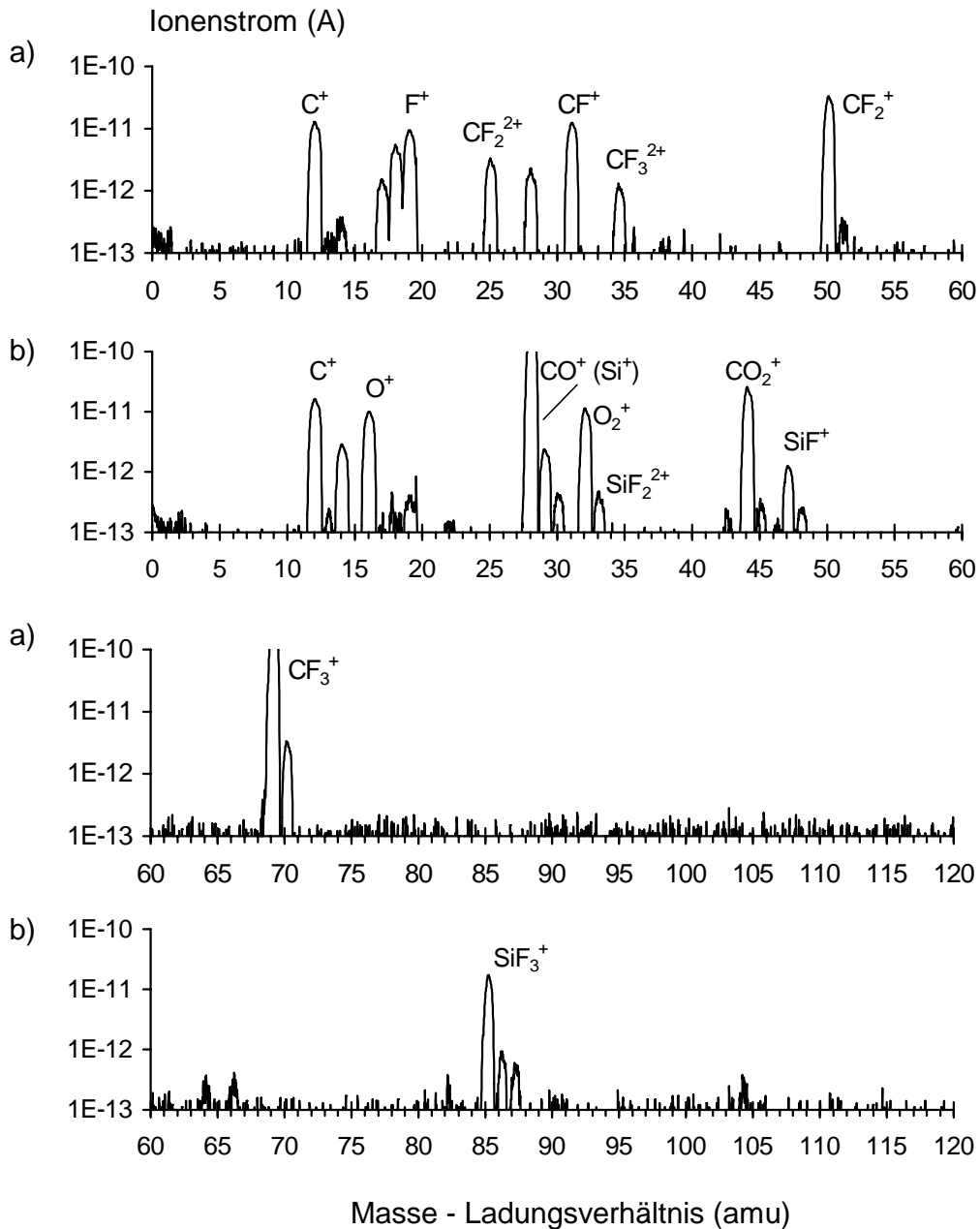
In ersten Untersuchungen sollte herausgefunden werden, ob im Plasma des MMPs die Fluorierungsprodukte atomisiert werden können. Als Testsubstanzen wurden SF<sub>6</sub> aus der Fluorierung von elementarem S<sub>8</sub> und Kohlenstofffluoride aus der Fluorierung von Graphit jeweils in der Kühlfalle kondensiert und einer fraktionierten Verdampfung unterzogen. Bei zwei Verdampfungsvorgängen wurden Massenspektren mit und ohne Plasma zu den jeweils gleichen Zeitpunkten mit dem Quadrupol - MS aufgenommen. Die Massenspektren, die bei der Verdampfung von SF<sub>6</sub> mit und ohne Plasma erhalten wurden, und von denen die reinen Trägergasspektren (hier Ar) subtrahiert wurden, sind in Abb. 5.11 wiedergegeben.

Wie erwartet, treten ohne zusätzliche Atomisierung in einem Mikrowellenplasma im Massenspektrum deutliche Signale von SF<sub>6</sub> - Fragmenten auf, wie z.B. das SF<sub>5</sub><sup>+</sup> - Fragment bei m/z = 127-131. Nach Einschalten des Plasmas konnten dieses Fragment und seine Zerfallsprodukte im Spektrum nicht mehr festgestellt werden. Dieses weist auf eine vollständige Atomisierung der Fluorierungsprodukte durch das Plasma im MMP hin. Die zusätzlichen Signale von SiO<sub>2</sub> und SiF<sub>4</sub> sowie anderer Produkte, die Si und O enthalten, lassen auf Reaktionen von F mit dem Quarzrohr des MMPs rückschließen. Nach Abschluß der Experimente konnten beim Quarzrohr entsprechende Trübungen am Ort der Plasmazone festgestellt werden. Ferner wurde an kälteren Stellen des Quarzrohres außerhalb der Plasmazone ein gelblich gefärbtes pulverförmiges Material gefunden. Mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde konnte festgestellt werden, daß es sich bei diesem Pulver um eine Verbindung aus Si und O handelte. Obwohl reines Quarzglas bei Abwesenheit von Feuchtigkeit prinzipiell durch elementares F<sub>2</sub> und seine Verbindungen nicht angegriffen wird [216], reichen hier höhere Temperaturen (Außenseite des Quarzrohres: ca. 70 °C) und eventuell geringe Mengen an atomarem F aus, um Reaktionen am Quarzrohr zu erhalten. Dies deutet ebenfalls auf eine Atomisierung der aus der Fluorierung stammenden Verbindungen hin. Bei steigender Konzentration an SF<sub>6</sub> nehmen die Intensitäten der Signale von SiF<sub>4</sub> und der Schwefel - Oxyfluoride (m/z = 102, 105) zu.



**Abb.5.11:** Massenspektren von  $SF_6$  ohne (a) und mit Atomisierung im MMP (b).

Die für die Kohlenstofffluoride erhaltenen Ergebnisse (Abb. 5.11) lassen analoge Folgerungen zu. Die den Verbindungen  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  und  $\text{C}_3\text{F}_8$  zugehörigen Fragmente, z.B. das  $\text{CF}_3^+$ -Fragment bei  $m/z = 69$  und  $70$ , werden bei Betrieb des Plasmas nicht mehr im Spektrum wiedergefunden. Stattdessen treten im Spektrum Signale für Fragmente von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SiF}_4$  auf.



**Abb.5.12:** Massenspektren von  $\text{CF}_4$  ohne (a) und mit Atomisierung im MMP (b).

Zusammenfassend läßt sich rückschließen, daß das Plasma im MMP eine ausreichende Atomisierungskapazität für die beim Aufschluß mit  $\text{F}_2$  entstehenden Reaktionsprodukte besitzt. Die durch den Angriff vom Quarzrohr entstehenden zusätzlichen Fragmente, die im Massenspektrum gefunden werden, ließen sich durch den Einsatz eines dielektrischen Materials, das chemisch widerstandsfähiger ist als

Quarz, wie z.B. Korund oder PTFE, eliminieren. Um eine Kondensation des entstehenden elementaren C oder S auf dem Weg zwischen Fluorierungsreaktor und MS zu verhindern, wäre die Positionierung des Plasmas direkt vor der Ionenquelle zu bevorzugen. Möglicherweise kann das MMP auch direkt als Ionenquelle für das MS eingesetzt werden.

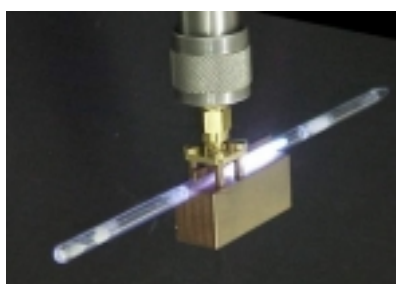
## 5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Überblick über allgemeine Verbesserungen des MIPs im MSP gegeben, wodurch die Stabilität des Aufbaus verbessert werden kann und eine weitere Miniaturisierung möglich wird. Eine weitere wichtige Verbesserung wurde bezüglich der für die Zündung eines Plasmas benötigten minimalen Leistung erreicht. So konnte mit dem neu entwickelten Aufbau des MSPs (das MSP - II) nach Verbesserungen der Elektrodenherstellung und dem Einsatz einer zusätzlichen Grundelektrodenschicht der Leistungsbedarf für ein Plasma in Ar auf 5 - 10 W gesenkt werden. Mit dem MSP - II ist auch eine Zündung eines Plasmas in He bei 25 W möglich. Es wurden durch die Verwendung eines zusätzlichen Aerosolgaskanals erste erfolversprechende Schritte zur Verbesserung der Plasmastabilität gegenüber feuchten Aerosolen unternommen. Weitere Verbesserungen sind aufgrund von Computersimulationen möglich und konnten durch den Einsatz von Korundsubstraten realisiert werden. So gelang es, in einem 1,5 mm starken Korundwafer ein Plasma in He bei nur 10 W zu zünden. Dieses Plasma ist sogar selbstzündend, was einen Puls- oder Modulationsbetrieb ermöglicht. Mit diesem Aufbau (MSP - III) läßt sich bei 1 - 2 W ein Plasma in Ar unterhalten, was bereits mit üblichen kompakten (wenige cm<sup>3</sup>) und extrem preisgünstigen Mobilfunksendern möglich ist. In ersten Versuchen konnte gezeigt werden, daß eine Atomisierung organischer Verbindungen und eine Anregung der Emissionslinien von Cl möglich ist, womit sich das MSP - III prinzipiell als elementspezifischer Detektor für die GC eignet [168]. Auch kann das MSP als Atomreservoir für die Diodenlaser - AAS eingesetzt werden. Das hierfür entwickelte MSP - IV eignet sich für die Detektion von Cl, was durch eine Kalibrierkurve gezeigt werden konnte. Vorteile einer derartigen Detektionsmethode liegen in dem kompakten Aufbau, da neben einem Diodenlaser und einer Photodiode, die sich beide gut in den Aufbau für das MSP - IV integrieren lassen, kein Spektralapparat benötigt wird.

Durch die Übertragung der Größenverhältnisse des MSPs auf ein größeres System wurde das MMP entwickelt. Es eignet sich aufgrund seiner einfachen Bauweise und seiner mechanischen Robustheit gut für weitere Anwendungen der Mikrowellen-



plasmen. So konnte das MMP zur Atomisierung von Fluorierungsprodukten beim Fluoraufschluß eingesetzt werden. Anhand von Massenspektren konnte gezeigt werden, daß im Plasma des MMPs die gasförmigen Aufschlußprodukte vollständig atomisiert werden können. Unter Umständen ließe sich das Plasma im MMP und damit wahrscheinlich auch das Plasma des MSPs als Ionenquelle in der MS einsetzen. Beim MSP wäre dies z.B. mit einem auf einem Mikrochip integrierten MS möglich [231]. Neben Anwendungen in der Analytischen Chemie kann man aber auch über andere Einsatzbereiche für derartige auf Mikrochiptechnologie basierende Plasmaquellen nachdenken. Man könnte z.B. das Gas in einer Küvette einschließen, um eine sehr intensive Strahlungsquelle mit je nach miteingeschlossenem Element variierbarem Spektrum z.B. für medizinische Anwendungen [232] oder für Belichtungsapparaturen der Photolithographie [197] zu erhalten. Auch die Entwicklung sehr kleiner Primärstrahler für die AAS wäre denkbar. In Abb. 5.13 ist ein in einem geschlossenen Quarzrohr betriebenes Plasma in einem MMP wiedergegeben. Es kann bei mindestens 5 W bei  $10^{-3}$  bar in Ar mit einer kleinen Menge von mit eingeschmolzenem S betrieben werden. Ein derartiges Plasma sollte sich auch in einem MSP bei entsprechend geringerer Leistung erzeugen lassen.



**Abb.5.13:** In einem Quarzrohr eingeschlossenes Plasma (MMP) bei  $10^{-3}$  bar in Ar.

Wenn man das Plasma in Form eines Plasmajets aus dem Aufbau herausbrennen ließe, könnte mit dem MSP eine extrem kleine und z.B. mit einem Roboterarm entsprechend gut manövrierbare Quelle zum lokalen Heizen oder Plasmaätzen erhalten werden. Würde man dem Plasma entsprechende Zusatzstoffe, wie in Kapitel 5.3.1 besprochen, zusetzen, so könnten mit dem Plasma im MSP auch Plasma-beschichtungen durchgeführt werden. Größere Flächen ließen sich auch mit Hilfe von MSP - Arrays bei atmosphärischem Druck bearbeiten. Für eine Umsetzung dieser Ideen sind jedoch weitere Studien vor allem auf dem Gebiet der Herstellung geeigneter Plasmaquellen nötig.

# 6

Zusammenfassung und Ausblick

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß MIPs kostengünstige Alternativen zum ICP für die Analytische Atomspektrometrie sein können. MIPs zeichnen sich aufgrund ihrer einfachen Bauweise und ihres reduzierten Leistungs- und Gasverbrauchs durch niedrige Anschaffungs- und Betriebskosten aus. Gerade der niedrige Gasverbrauch macht MIPs z.B. für Anwendungen mit langen Analysenzeiten, wie in der Chromatographie, interessant. Dieses gilt vor allem, wenn der Einsatz des im Vergleich zum Ar teureren He für die Bestimmung von Nichtmetallen erforderlich ist.

Die MPT ist als neue Plasmaquelle für die OES ein gegenüber dem Eintrag von Lösungsmitteln robustes MIP, das sich bereits in vorhergehenden Arbeiten [65] als geeignete Plasmaquelle für die elementenspezifische Detektion in Verbindung mit der HPLC herausstellte. Die MPT wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur element-spezifischen Detektion bei der Speziation von Cr(III) und Cr(VI) in Böden durch Komplexierung von Cr mit APDC und anschließender Trennung der hierbei entstehenden Dithioat - Komplexe mit der RP - HPLC verwendet. Durch Einsatz der MPT - OES konnte eine bei der sonst üblichen Detektion mittels UV - Spektralphotometrie auftretende Interferenz beseitigt werden. Diese wurde durch das in Böden in hohen Konzentrationen vorkommende Fe verursacht, das ebenfalls mit APDC entsprechende Dithioat - Komplexe bildet und zeitgleich mit dem Cr(III) - PDC in der RP - HPLC eluiert wird.

Nach einer von Bittner [103] entwickelten Vorschrift wurden die Dithioat - Komplexe des Cr mit der MPLE aus dem mit Cr konditionierten Quarzsand eluiert. Anschließend wurden diese mit Hilfe einer durch Andrlé [115] beschriebenen Flüssig - flüssig - Extraktion vorangereichert und durch die RP - HPLC getrennt. Mit Hilfe eines pneumatischen Zerstäubers wurde aus dem Effluenten der RP - HPLC, bestehend aus 67 % Acetonitril und 33 % H<sub>2</sub>O, ein Aerosol erzeugt und dieses über eine Zyklon - Zerstäuberkammer und eine kompakte Desolvatisierung in das Plasma der MPT eingebracht. Der beim Eintrag von Lösungsmitteln wie Acetonitril auftretende spektrale Untergrund zwischen 300 und 450 nm wurde axial aufgelöst untersucht. Hierbei zeigte sich, daß dieser in der als Plasmakegel bezeichneten Region, in der Nähe des Fackelendes, am intensivsten ist. In der als Plasmaschweif bezeichneten Region des Plasmas in der MPT ist der spektrale Untergrund kaum meßbar. Offenbar sind die Lösungsmittelmoleküle und deren Fragmente in diesem höheren Bereich des Plasmas bereits

weitgehend abgebaut und atomisiert. Der Plasmaschweif eignet sich somit gut zur Bestimmung des Cr mit der MPT - OES. Die vom Plasmakegel herrührende Strahlung kann mit Hilfe einer Blende wirkungsvoll entfernt werden. Die für eine Einwaage von 2,5 g Boden erhaltenen Nachweisgrenzen liegen für Cr(III) bei  $480 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  und für Cr(VI) bei  $1160 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Die Nachweisgrenzen sind bei Verwendung der selben Voran-reicherungs- und Trennmethode in Verbindung mit der ICP - OES um eine bis zwei Größenordnungen niedriger. Im Falle der MPT - OES reichen sie jedoch aus, um in belasteten Böden eine Speziation von Cr durchzuführen. Dieses kann bei der MPT als alternative Plasmaquelle zum ICP erheblich kostengünstiger geschehen. Bei weitergehenden Optimierungen und Verbesserungen dieses Verfahrens zur Speziation von Cr in Böden sollte eine direkte Kopplung der MPLE mit der HPLC Gegenstand der Arbeiten sein. Unter Einsatz einer in die MPLE integrierbaren Heizung sollten die Dithioat - Komplexe direkt in der MPLE gebildet werden. In Verbindung mit einem Polychromator könnten neben Cr auch andere Metalle, die ebenfalls Dithioat - Komplexe bilden, simultan mit erfaßt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die MPT in Verbindung mit der SA ebenfalls erfolgreich zur direkten Bestimmung von verschiedenen Elementen in Metallproben eingesetzt werden. Das bei der SA an festen Proben gebildete feine Aerosol kann im Plasma der MPT aufgrund der hohen Gastemperaturen von ca. 4000 K [67] ausreichend aufgeschmolzen und der Analyt effizient zur Strahlung angeregt werden. Da bei der SA die Probe mittels eines Funkens abgetragen und als Aerosol direkt in das Plasma eingebracht wird, handelt es sich um eine schnelle und verlustarme Probenzuführungstechnik, bei der kein zusätzlicher Eintrag von Lösungsmittel in das Plasma stattfindet. Aus diesem Grund kann die Beobachtungszone auch im Bereich des Plasmakegels des Plasmas in der MPT gewählt werden. Dadurch werden nachweisstarke Bestimmungen bei Beobachtung des Plasmas in axialer Richtung möglich. Zur Analyse von Metallproben mittels SA - MPT - OES wurde ein rechnergesteuerter Aufbau mit einer Funken-erosionszelle, einer MPT und einem Polychromator entwickelt und betrieben. Zum Vergleich wurde der gleiche Aufbau auch in Verbindung mit der ICP - OES betrieben. Hier wurde bei der ICP - OES aber ein hochauflösender Monochromator verwendet. Es wurden in zertifizierten Stahl-, Messing und Aluminiumproben verschiedene Elemente bestimmt. Die erhaltenen Nachweisgrenzen liegen im  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  - Bereich und sind unter Berücksichtigung der Unterschiede in den Spektralapparaten mit den beim ICP erhaltenen Werten vergleichbar. Durch interne Standardisierung und simultane

Erfassung mehrerer Spektrallinien können sowohl die Präzision als auch die Richtigkeit der Ergebnisse verbessert werden, wie es am Beispiel einer niedriglegierten Stahlprobe gezeigt werden konnte. Somit konnte auch hier das MPT als alternative kostengünstige Plasmaquelle für die OES erfolgreich eingesetzt werden.

Beim Einsatz der MPT konnte gezeigt werden, daß sich der Leistungs- und Gasbedarf gegenüber dem ICP problemlos um jeweils eine Größenordnung reduzieren lassen. Somit können MIPs mit kompakten Magnetronsendern und aufgrund des geringeren Gasbedarfes auch mit erheblich kleineren Gasversorgungseinheiten betrieben werden. Wegen dieser Eigenschaften ist der Aufbau portabler Systeme für den Vor - Ort - Einsatz in der Umwelt- oder der Produktionsüberwachung an schwer zugänglichen Stellen möglich.

Wie durch diese Arbeit gezeigt werden konnte, lassen sich die MIPs selber noch erheblich weiter miniaturisieren. Dadurch können der Gas- und Leistungsbedarf wiederum um eine Größenordnung gesenkt werden.

Ausgehend von einem ersten Aufbau aus PTFE - Platinen gelang es, in Quarzglaswafern integrierte Plasmaquellen zu entwickeln. Diese können, basierend auf kommerzieller Mikrochiptechnologie, sehr preisgünstig hergestellt werden und nehmen nur wenige  $\text{cm}^2$  auf einer 2 mm starken Quarzglasplatte ein. Das sogenannte MSP kann mit Mikrowellenleistungen zwischen 10 W und 40 W, die mit einem kompakten Halbleitersender erzeugt werden können, und Gasflüssen von 200 - 1500  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  an Ar betrieben werden. Mit einem solchen Plasma konnte Hg in flüssigen Proben mittels der automatisierten FI - CV - Technik bestimmt werden. Es konnte eine Nachweisgrenze von 50  $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$  erreicht werden, was mit der CV - AAS vergleichbar ist. Gegenüber der AAS bietet das MSP als Quelle für die OES jedoch Möglichkeiten für Multielementbestimmungen. So ist die simultane Bestimmung flüchtiger Hydride z.B. von As und Se mit dem MSP durchaus möglich, besonders dadurch, daß das Plasma im MSP gegenüber dem hierbei entstehenden  $\text{H}_2$  hinreichend stabil ist. Eine zertifizierte Bodenprobe konnte mit Hilfe der FI - CV - OES in guter Richtigkeit und Präzision analysiert werden. Das MSP bietet sich aufgrund seiner Betriebsparameter, seiner Herstellung und seiner räumlichen Abmessungen insbesondere zur Detektion bei  $\mu\text{TAS}$  - Anwendungen an. Es könnte zusammen mit anderen  $\mu\text{TAS}$  - Komponenten in einem Herstellungsschritt produziert werden und somit Teil eines auf einem Mikrochip integrierten vollständigen Analysensystems werden.

Anhand von Computersimulationen der elektrischen Feldstärken im Aufbau des MSPs konnten die für Weiterentwicklungen des MSPs notwendigen Modifikationen ermittelt werden. Diese sind notwendig, um den Leistungsbedarf weiter zu senken, so noch kleinere und preisgünstigere Halbleitersender einzusetzen sowie bei vergleichbaren Leistungen ein Plasma in He zünden zu können. Hiermit wäre die Bestimmung von umweltrelevanten Nichtmetallen, wie der Halogene und der Chalkogene, möglich. Auch könnte das MSP somit als neuer elementspezifischer Detektor für die GC eingesetzt werden.

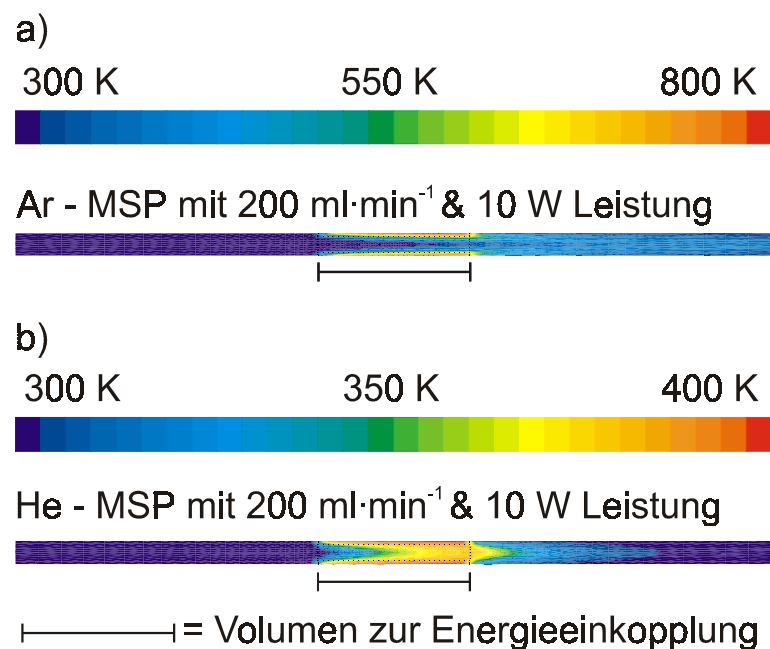
Durch Verbesserungen der Elektrodenherstellung und mit einem anderen Elektrodendesign mit dünneren Elektroden sowie einer zusätzlichen Grundelektroden-schicht konnte der Aufbau des MSPs weiter verkleinert und der Leistungsbedarf auf nur 5 - 10 W gesenkt werden. In diesem neuen Aufbau, der als MSP - II bezeichnet wurde, kann in He bei nur 25 W ein Plasma gezündet werden. Weitere Ergebnisse der Simulationen der elektrischen Feldstärken für das MSP zeigten, daß beim Einsatz eines dünneren Substrates sowie bei Verwendung eines anderen dielektrischen Werkstoffes mit einer größeren Dielektrizitätskonstanten, wie z.B. Korund, höhere Feldstärken erreicht werden.

Das MSP - III konnte auf einer 1,5 mm starken Korundplatte optischer Qualität mit einem runden, 0,9 mm breiten integrierten Gaskanal, welcher direkt bei der Herstellung in den Wafer eingearbeitet wurde, realisiert werden. Nach erneuter Anpassung des Elektrodendesigns konnte dann auf einer Fläche von ca. 4 cm<sup>2</sup> eine Plasmaquelle realisiert werden, die bereits bei 1 - 2 W mit Ar betrieben werden kann. Dieses liegt bereits unterhalb der Leistungsgrenze üblicher Halbleitersender der Mobilfunktechnik. Diese Halbleitersender sind extrem preisgünstig herzustellen und benötigen auf einer Platine nur wenige cm<sup>2</sup> Platz, womit sie leicht in die Plasmaquelle integriert werden könnten. Beim MSP - III kann bereits bei 10 - 40 W in He ein Plasma erhalten werden. Durch erste Messungen konnte gezeigt werden, daß es auch möglich ist, mit diesem neuen selbstzündenden Plasma in He Nichtmetalle wie Cl zur Strahlung anzuregen.

In weiteren Vorversuchen konnte gezeigt werden, daß das MSP als Atomreservoir der Diodenlaser - AAS eingesetzt werden kann. Hierbei kann auf den in der OES benötigten Spektralapparat verzichtet werden, so daß komplette Systeme entsprechend kompakt verwirklicht werden können. Bei ersten Versuchen mit einem Plasma in He auf einem Quarzwafer bei 13,6 W und einem reduzierten Druck von 20 mbar konnte für Cl eine Nachweisgrenze von 5 ng·ml<sup>-1</sup> erreicht werden. Auch sind Anwendung vom MSP als Ionisationsquelle für die MS vorstellbar.

Außer in der Analytischen Chemie könnten miniaturisierte Plasmaquellen wie das MSP auch bei Plasmabeschichtungen oder bei der Oberflächenreinigung eingesetzt werden. Hierbei sollte das Plasma als Plasmajet aus dem Aufbau herausragen. Eine derart kleine und leichte Plasmaquelle ließe sich gut mit Hilfe von Robotersystemen bewegen und auch innerhalb kleiner Systeme einsetzen. Die Bedeutung eines MSPs als intensive miniaturisierte Strahlungsquelle konnte im Rahmen dieser Arbeit bereits aufgezeigt werden.

Weitere Arbeiten mit dem MSP sollten auf integrierte Anwendungen abzielen, bei denen kompakte Systeme für spezielle analytische Fragestellungen entwickelt werden müssen. Die Integration des MSPs zusammen mit einem Minispektrometer, einem Halbleitersender sowie einem geeigneten Probenzuführungssystem könnten dabei im Vordergrund stehen. Hierbei muß die Plasmaquelle an die jeweilige Anwendung angepaßt und dabei unter Umständen auf alternative Substrate zurückgegriffen werden.



**Abb.5.14:** Simulationen der Gastemperaturen im Gaskanal beim MSP - III aufgrund von Berechnungen mit dem Programm FLUENT für Ar (a) und He (b) [64].

Der Einsatz von computerunterstützten Simulationen kann hierbei schon in der Planungsphase eines neuen Aufbaus sehr hilfreich sein. Durch Berechnungen der zu erwartenden Gasdichteverteilungen, Temperaturen und Gasflußgeschwindigkeiten lassen sich optimale Werte für die einzelnen Parameter des Aufbaus gezielt ermitteln. In Abb. 5.14 ist beispielhaft das Ergebnis einer Simulation der zu erwartenden

Gastemperaturen wiedergegeben, die unter der Annahme einer homogenen Energie-einkopplung in das in Abb. 5.15 gekennzeichnete Volumen im Gaskanal beim MSP - III, erhalten wurden. Bei der Verwendung von Ar bzw. He sind deutliche Unterschiede in den nach dem hier verwendeten strömungsmechanischen Ansatz des Programmes FLUENT zu erwartenden Temperaturverteilungen zu erkennen.

Sowohl die zu erwartenden maximalen Temperaturen als auch deren Verteilung unterscheiden sich bei dieser Simulation für den Fall von Ar und He erheblich. Bei Ar wird eine erheblich längere Strecke zur Abkühlung auf Raumtemperatur benötigt, wohingegen sich das He bereits kurz nach Verlassen des Volumens der Energie-einkopplung wieder abgekühlt hat. Diese Tendenz ließ sich auch bei den oben beschriebenen Plasmen visuell erkennen. Während bei Ar das Plasma ein relativ langes Filament ausbildet, ist das Plasma in He sehr lokal unterhalb des Elektrodenendes konzentriert. Erkenntnisse über diese Temperaturen sind für die Auswahl von neuen Wafersubstraten hilfreich.

Als bis jetzt einziges realisiertes MIP auf einem Mikrochip ist das MSP eine sehr interessante Plasmaquelle für die analytische Atomspektrometrie. In Verbindung mit bereits bestehenden  $\mu$ TAS - Komponenten stellt es wegen seiner Multielementkapazität bei Einsatz von Minispektrometern einen wichtigen Schritt in der Realisierung von sehr kleinen, aber universell einsetzbaren Analysengeräten dar. Seine, aufgrund des gewählten Herstellungsprozesses, leichte Integrierbarkeit mit bestehenden  $\mu$ TAS - Komponenten könnte zu einer weiteren Verbreitung dieser Plasmaquelle beitragen.



# 7

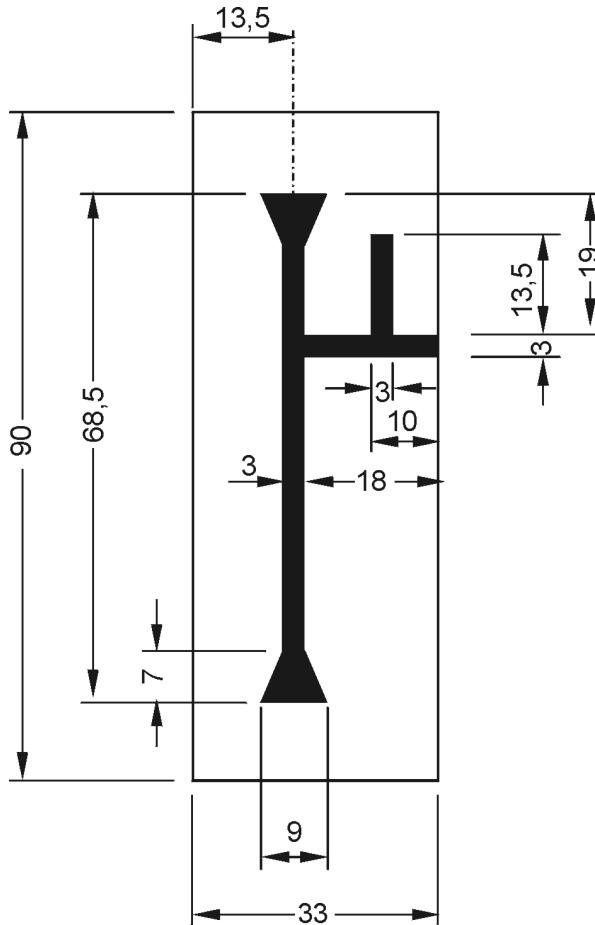
Anhang & Literatur

## 7 Anhang & Literatur

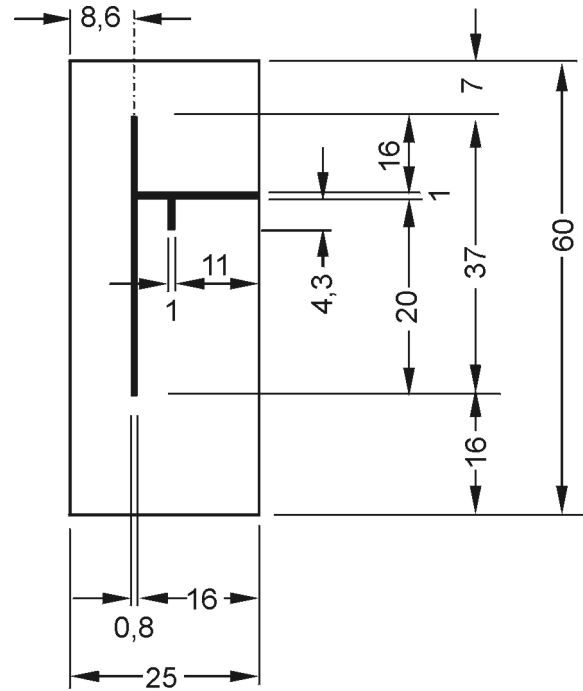
### 7.1 Technische Zeichnungen der entworfenen Streifenleitungselektroden des MSPs

Alle Angaben in mm (Abbildungen 1:1)

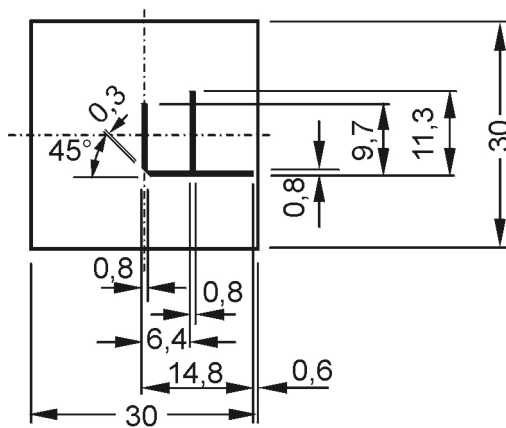
**MSP I**



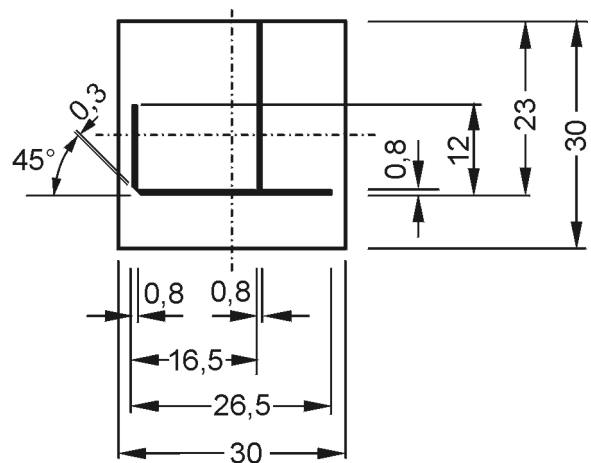
**MSP II**



**MSP III**



**MSP IV**



## 7.2 Statistische Bewertung von Meßergebnissen

Zur Beurteilung der in der Analytischen Chemie erhaltenen Meßwerte ist eine statistische Auswertung erforderlich [233].

Wird eine Messung n - mal wiederholt, so schwanken die Meßwerte  $x_j$  statistisch um einen arithmetischen Mittelwert  $\bar{x}$ , der gegeben wird durch:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j \quad (\text{Gleichung 6})$$

Die Standardabweichung  $\sigma$  ist ein Maß für die Streuung der einzelnen Meßwerte in einer Meßreihe um den arithmetischen Mittelwert  $\bar{x}$  und für die Präzision einer Analyse. Sie wird bei einer Normalverteilung der Meßwerte gegeben durch:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2} \quad (\text{Gleichung 7})$$

Die relative Standardabweichung  $\sigma_{\text{rel}}$  wird angegeben durch:

$$\sigma_{\text{rel}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (\text{Gleichung 8})$$

Da es sich bei atomspektrometrischen Verfahren um Relativ - Verfahren handelt, müssen die erhaltenen Meßwerte  $y_j$  in eine Beziehung zu den Analytkonzentrationen  $x$  gesetzt werden. Dazu ist eine Kalibrierung erforderlich. Häufig liegt dieser Beziehung ein linearer Zusammenhang zugrunde:

$$y_j = m \cdot x_j + a \quad (\text{Gleichung 9})$$

Dabei ist  $a$  der  $y$  - Achsenabschnitt und  $m$  die Steigung der Kalibrierkurve. Die Steigung  $m$  ist ein Maß für die Empfindlichkeit eines analytischen Verfahrens und wird mittels linearer Regression erhalten:

$$m = \frac{n \sum_{j=1}^n x_j y_j - \sum_{j=1}^n x_j \sum_{j=1}^n y_j}{n \sum_{j=1}^n x_j^2 - \left( \sum_{j=1}^n x_j \right)^2} \quad (\text{Gleichung 10})$$

Der  $y$  - Achenabschnitt  $a$  kann wie folgt berechnet werden:

$$a = \frac{\sum_{j=1}^n x_j^2 \sum_{j=1}^n y_j - \sum_{j=1}^n x_j \sum_{j=1}^n x_j y_j}{n \sum_{j=1}^n x_j^2 - \left( \sum_{j=1}^n x_j \right)^2} \quad (\text{Gleichung 11})$$

Bei Rechenoperationen mit Meßwerten pflanzt sich der Fehler der Meßwerte in den Rechnungen fort. Für die Fehlerfortpflanzung gilt bei einer Addition oder Subtraktion der Meßwerte für die Standardabweichungen:

$$\sigma_z^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 \quad (\text{Gleichung 12})$$

Bei Multiplikationen und Divisionen berechnen sich die Fehler gemäß:

$$\left( \frac{\sigma_z}{x_z} \right)^2 = \left( \frac{\sigma_x}{x_x} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_y}{x_y} \right)^2 \quad (\text{Gleichung 13})$$

Ein gutes Maß für die Linearität des Zusammenhanges zwischen  $y_j$  und  $x_j$  ist der Korrelationskoeffizient  $r$ :

$$r = \left| m \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \cdot \bar{x}^2}{\sum_{j=1}^n y_j^2 - n \cdot \bar{y}^2}} \right| \quad (\text{Gleichung 14})$$

Die in Gleichung 14 angegebene Formel wird in vielen gängigen Rechenprogrammen genutzt [234]. Liegt der Korrelationskoeffizient nahe  $r = (0,95 \leq r \leq 1)$ , so kann der Zusammenhang als linear angesehen werden.

### 7.3 Die Nachweisgrenze

Eine wichtige analytische Güteziffer ist die Nachweisgrenze. Sie ist nach Kaiser und Speker [123] die kleinste Menge oder Konzentration, für die das Signal mit einer geforderten statistischen Sicherheit noch von dem maßgeblichen Untergrundsignal unterschieden werden kann. Legt man den Meßwerten eine Gaußverteilung zugrunde, so erhält man bei der Verwendung der dreifachen Standardabweichung eine statistische Sicherheit von 99,86 %. Oft ist das maßgebliche Untergrundsignal das Signal des Blindwertes, welcher durch Kontaminationen hervorgerufen wird. Der Blindwert kann mit Proben, die den selben Operationen wie die Kalibrierungsproben unterzogen wurden, den Analyten aber nicht enthalten, ermittelt werden. Die Nachweisgrenze  $c_L$  läßt sich dann aus der Standardabweichung für die Blindwertsignale und der Empfindlichkeit  $m$  eines Verfahrens berechnen:

$$c_L = m^{-1} \cdot 3\sigma_B \quad (\text{Gleichung 15})$$

Geht man davon aus, daß im Bereich der Nachweisgrenze die Streuungen der Analyt- und Blindwertsignale gleich groß sind, so erhält man nach Anwendung der Fehlerfortpflanzung für die Nachweisgrenze folgenden Ausdruck:

$$c_L = m^{-1} \cdot 3\sigma_B \cdot \sqrt{2} \quad (\text{Gleichung 16})$$

## 7.4 Optimierungsverfahren

Um die höchste Leistungsfähigkeit eines analytischen Verfahrens hinsichtlich bestimmter Güteziffern zu erhalten, müssen die jeweils optimalen Parameter für eine analytische Methode vorab bestimmt werden. Wichtige Güteziffern bei der OES sind z.B. die Nachweisgrenze und die Präzision, die von Betriebsparametern wie den Gasflüssen oder der Beobachtungshöhe abhängen.

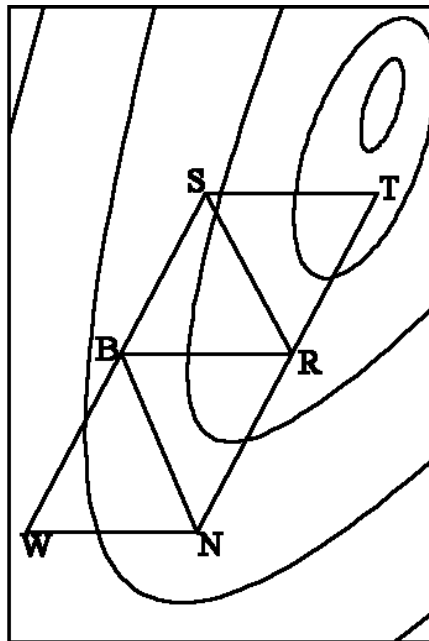
Diese Parameter können mit Hilfe einer univariaten Optimierung bestimmt werden. Hier wird ein Parameter innerhalb sinnvoller Extremwerte variiert, und alle anderen Betriebsparameter werden konstant gehalten. Diese ist eine einfache, aber dennoch sehr zeitaufwendige Verfahrensweise, da jeder einzelne Parameter für sich optimiert werden muß. Deshalb ist die univariate Optimierung nur sinnvoll, wenn die Zahl der zu optimierenden Parameter niedrig ist. Nachteil dieser Art der Optimierung ist auch, daß die wechselseitigen Beeinflussungen der Betriebsparameter nicht erfaßt werden können. Um diese zu berücksichtigen, werden multivariate Optimierungen, wie das Simplex - Verfahren, eingesetzt.

Bei Optimierungen nach dem Simplex - Verfahren wird ebenfalls eine experimentelle Antwortfunktion AF gewählt, die von verschiedenen variablen Geräteparametern  $x_1; x_2; x_3; \dots x_n$  abhängt:

$$AF = f(x_1; x_2; x_3; \dots x_n) \quad \text{(Gleichung 17)}$$

Ein Simplex ist eine geometrische Figur mit  $n + 1$  Eckpunkten (Vertices), welcher während der Optimierung über die  $n$  - dimensionale Antwortoberfläche zum Optimum wandert (Abb. 7.1). Bei der Durchführung einer Simplex - Optimierung werden zunächst die  $n$  zu optimierenden Parameter  $x_1; x_2; x_3; \dots x_n$  sowie die Schrittweite, die bei den einzelnen Optimierungsschritten zu tätigen ist, festgelegt und eine Antwortfunktion AF definiert. Danach wird innerhalb sinnvoller Grenzen der Parameter ein willkürlicher Startsimplex mit  $n + 1$  Eckpunkten bestimmt und durch Messungen der AF als Funktion von  $x_1; x_2; x_3; \dots x_n$  die Antwortoberfläche gebildet. Bei der Simplex - Optimierung wird immer der Vertex mit dem schlechtesten Antwortsignal an der Spiegelachse bzw. -fläche der anderen Eckpunkte des Simplex zu den neuen Parametern gespiegelt. Ein Optimum wird durch ein Kreisen des Simplex angezeigt.

Beim ermittelten Optimum kann es sich jedoch auch um ein lokales Maximum der AF handeln. Um dieses Problem zu umgehen, lassen sich in das Simplex - Verfahren, wie von Nedler und Mead [122] beschrieben, Expansions- und Kontraktionsvorschriften für den Simplex miteinbeziehen. Bei dieser modifizierten Simplex - Optimierung kann der Simplex einerseits schnell über die Antwortoberfläche wandern und mit möglichst wenigen Schritten ein Optimum auffinden, andererseits kann die Schrittweite in der Nähe des Optimums verkleinert werden, um so das Optimum genau zu lokalisieren. Das Ende einer Optimierung ist erreicht, wenn die Schwankungen der AF einen vorher festgelegten Wert unterschreiten oder die Schwankungen der AF innerhalb der statistischen Schwankungen der Signale liegen.



**Abb. 7.1:** *Bewegungen eines zweidimensionalen Simplex über die Antwortoberfläche auf das Optimum zu: Im ersten Simplex bildet der Punkt B mit dem besten Antwortsignal mit dem Punkt N eine Spiegelachse, an der der Punkt W mit dem schlechtesten Antwortsignal gespiegelt wird. Es wird ein neuer Simplex aus N, B und R erhalten. Wieder wird der Punkt mit dem schlechtesten Signal (jetzt N) an der Verbindung der beiden anderen gespiegelt, usw. bis das Optimum T erhalten wird.*

## 7.5 Eingesetzte Geräte und Chemikalien

### Plasmaquellen

- „Microwave Plasma Torch“ (Eigenbau & Werkstätten der Universität Dortmund)
- „MicroStrip Plasma“ (Eigenbau & Werkstätten der Universität Dortmund)

### Mikrowellengeneratoren

- Magnetron (Kaltveraschung Typ 120, 2,45 GHz, 55 - 450 W, Fa. Erbe Elektromedizin)
- Halbleitersender (2,45 GHz, 0 - 40 W, Fa. Dirk Fischer Elektronik)

### Mikrowellenzubehör

- Mikrowellenleistungsmeßgeräte (432A PowerMeter, Fa. Hewlett Packard)
- Richtkoppler (Coaxial Directional Coupler FSN 5985-448-7026 Model Nr. 2301-30 und 3003-30, 30 dB Abschwächung, Fa. Narda Microwave Corporation)
- Abschwächer (40 dB Abschwächung, Fa. Narda Microwave Corporation)
- Zweistufen - Tuner (DS-109M, Fa. Weinschel Engineering)
- Hohlleiterübergang (Eigenbau & Werkstätten der Universität Dortmund)
- Mikrowellenisolator (D44S5, Fa. Sperry Microwave Electronics Co.)
- Mikrowellenstrahlungsmesser, Koaxialkabel, Stecker, Verbinder, Adapter, HF - Platinen etc. (Fa. RS Components GmbH und Fa. Conrad - Elektronik)

### Spektrometrische Apparatur

- Monochromator (500 M, 0,5 m Czerny - Turner Aufbau, Gitterkonstante: 1/1200 mm, Fa. Spex Industries)
- CCD - Kamera (ST-8 KAF 1600, 1530·1020 Pixel, 9·9 µm, Fa. St. Barbara Instruments Group)
- Sekundärelektronenvervielfacher und Spannungsversorgung (1P28, Fa. Hamamatsu und Fa. Kontron)
- Linse (Suprasil, f = 70 mm, Ø = 30 mm, Fa. Beckmann)
- Polychromator (Emissions Quantometer 34000, Fa. Applied Research Laboratories)
- Optische Bänke und Montagevorrichtungen (Mikrobenchsystem, Fa. Spindler & Hoyer, Eigenbau & Werkstätten der Universität Dortmund)



**ICP - OES - System**

- Sequentielles ICP - OES (JY 24, Fa. ISA Jobin Yvon)

**FI - CV - AAS - System**

- SpectroMerck (Fa. Spectro Analytical Instruments)

**Funken - System**

- Funkenkammer (Modifiziert, Spectro - LISA, Fa. Spectro Analytical Instruments GmbH)
- Funkengenerator (Unidirektionaler Funken, 450 V, 370 Hz/185 Hz, 4  $\mu$ F, Vorfunkens: 1,15  $\Omega$ , Analytischer Funken: 4,6  $\Omega$ , Modifiziert, Belec - Anregung 100 Hz/400 Hz)

**Tiefenprofil- und Schichtdickenbestimmung**

- Microfocus (Fa. UBM Meßtechnik)

**Elektronenmikrosonde**

- Stereoscan 360 (Fa. Cambridge Instruments)

**Galvanik**

- Spannungsversorgung (Galvano - Master, Fa. Conrad - Elektronik)
- Kupferelektrolyt (Art.-Nr. 531227-77, Fa. Conrad - Elektronik)

**Zubehör**

- Lüfter, Leitsilber, Lötzinn, selbstklebende Cu - Folie, Heizdraht, Spannungsversorgungen, Peltier - Element, Membranpumpe etc. (Fa. Conrad - Elektronik)
- Edelstahlkanülen ( $\varnothing_{\text{außen}} = 0.90 \times 40$  bzw 80 mm, Fa. NeoLab)

**Dielektrische Substrate**

- Quarzplatten (optische Qualität in den Stärken 0,5; 1,0 und 1,5 mm, Sico Quarzschmelze, Fa. Jena GmbH)
- Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) - Platten mit Gaskanal (ISSP RAS Chernogolovka, Moskau )
- HF - Platinen (PTFE, Fa. RS Components GmbH)

**Kleber**

- Natronwasserglas 5621 (Fa. Merck)
- Hi - Purity Alumina Ceramic Resbon 989 - 1650°C (Fa. Polytech)
- Thermeez Hi - Seal Ceramic Epoxy - 1750°F (Fa. Polytech)
- Thermokitt Roth 1100°C (Fa. Carl Roth GmbH & Co.)
- Torr Seal 953 - 0001 (Fa. Varian Vacuum Products)

**Lacke**

- Schutzlack (Plastik 70 Kontaktchemie, Fa. CRC Industries)
- Photopositivlack (Positiv 20 Kontaktchemie, Fa. CRC Industries)

**Ätzapparaturen**

- Ätzanlage (Laborätzmaschine JET 34d, Fa. Bungard)
- Belichtungseinheit (Hefela Hz 540 W, Fa. Bungard)

**Quarzsäge**

- Wafersäge (Dicing Saw 8003, Fa. European Semiconductor Equipment Center)
- Sägeblätter (100 µm: Microkerf 2.187-40-30S3, 200 µm: Microkerf 2.187-8-30S3, 500 µm: Microkerf 2.187-20-30S5, 1000 µm: Microkerf 2.187-40-30S3, Fa. Minitron electronic GmbH)

**Sputternvorrichtung**

- Sputteranlage (BAK 604, Fa. Balzer Prozess - Systeme)

**Arbeitsgase**

- Ar (4,8 und 4,6), 99,998 % bzw 99,996 % Reinheit, Fa. Messer - Griesheim)
- He (4,8), 99,998 % Reinheit, Fa. Messer - Griesheim)

**Pneumatische Zerstäubung**

- Zyklon - Kammer (nach R. Nehm, Werkstätten der Universität Dortmund)
- Konzentrischer Zerstäuber nach Meinhard (Fa. Analysentechnik Feuerbacher)
- Desolvatisierung (Eigenbau & Werkstätten der Universität Dortmund)

**RP - HPLC**

- HPLC - Steuereinheit (BT 8300 System Controller, Fa. Biotronik)
- HPLC - Pumpen (BT 8100 HPLC - Pumpe, Fa. Biotronik)
- HPLC - Säule (RP - 8 125 - 4 mm LiChrospher 60 RP - select B (5µm), Fa. Merck)
- HPLC - Säulenofen (BT 7960 Block Heater, Fa. Biotronik)
- UV - Detektor (BT 8200 Spectrophotometer, Fa. Biotronik)
- Integrator (C-R6A Chromatopac, Fa. Shimadzu)
- Injektionsventil (Mod. 7125, Fa. Rheodyne)

**MPLE - Säule**

- Eigenbau (nach M. Bittner, Werkstätten der Universität Dortmund)
- Zeitgesteuerte Schaltventile (OSP - 2 On - line Sample Preparator, Fa. Merck)
- Pumpe (Lichrograph L - 6200A Gradienten - Pumpe, Fa. Merck)
- Filterfritte (Edelstahl, Ø = 25,4 mm, Porengröße: 0,5 µm, Fa. Alltech)

**Datenerfassungssystem (Hardware)**

- Datenerfassungskarte (AT - MIO 16L - 9, Fa. National Instruments)
- Strom - Spannungswandler (564 current preamplifier, Fa. Ithaco)
- Funkenstandinterface (Eigenbau & Werkstätten der Universität Dortmund)

**Wissenschaftliche Software**

- MAFIA 3.2 für UNIX (Fa. CST GmbH)
- LabVIEW 3.0 für Windows 3.11 (Fa. National Instruments)
- Grams/386 3.0 für Windows 3.11 (Fa. Galactic Industries Corp.)
- Origin 5.0 für Windows (Fa. Microcal Software Inc.)
- IDL (Interactive Data Language) 4.0 für Linux (Fa. Creaso)
- CCDOPS 3.04 für MS - DOS (Fa. St. Barbara Instruments Group)
- FLUENT 4.0 für Unix (Fa. Fluent Inc.)

**Diverse Geräte**

- Pulvermühle (Pulverisette 02.102m, Fa. Fritsch)
- Flachbettschüttler (Fa. Köttermann)
- Rotationsverdampfer (Rotavapor - R, Fa. Büchi)
- Thermostat (C3, Fa. Lauda)

**Optische und elektronische Aufbauten sowie eingesetzte Chemikalien und Gase für die Messungen mit der Diodenlaser - AAS:**

- Siehe Ref. [208].

**Aufbau zum Fluoraufschluß in Verbindung mit der Gas - MS:**

- Siehe Ref. [219,220].

## 7.6 Literatur

- [1] M. Grasserbauer,  
Reflections on the science of analytical chemistry: competition „Analytical Chemistry“ - today's definition and interpretation,  
*Fresenius J. Anal. Chem.*, **347**, 19-24 (1993).
- [2] M. Grasserbauer and G. Stingeder,  
The challenge of microelectronics for analytical chemistry,  
*Fresenius J. Anal. Chem.*, **337**, 701-714 (1990).
- [3] J. Böcker,  
Spektroskopie,  
Vogel Buchverlag, Würzburg (1997).
- [4] A.F. Hollemann und N. Wiberg,  
Lehrbuch der Anorganischen Chemie,  
Walter de Gruyter, Berlin (1995).
- [5] R. Keller, J.M. Mermet, M. Otto and H.M. Widmer,  
Analytical Chemistry,  
Wiley - Verlag Chemie, Weinheim (1998).
- [6] G. R. Kirchhoff and R. Bunsen,  
Chemical Analysis by Spectrum Observation,  
*Phil. Mag.*, **20**, 89-98, 106-109 (1860).
- [7] J.A.C. Broekaert,  
Atomic Spectroscopy,  
in: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry,  
Vol. **B 5**, Verlag Chemie, Weinheim (1994).
- [8] D.A. Skoog und J.J. Leary,  
Instrumentelle Analytik,  
Springer, Berlin (1996).
- [9] J.A.C. Broekaert,  
Plasma optical emission and mass spectrometry,  
in: Z.B. Alfassi (ed.), Determination of Trace Elements,  
Verlag Chemie, Weinheim (1994).
- [10] R. Hermann and C.T.J. Alkemade,  
Chemical Analysis by Flame Photometry,  
Interscience Publishers, New York (1983).

- [11] R. Lenk (Hrsg.),  
Brockhaus Physik,  
VEB F.A. Brockhaus Verlag, Leipzig (1989).
- [12] L. Ebdon, E.H. Evans, A. Fisher and S.J. Hill,  
An introduction to analytical atomic spectrometry,  
John Wiley & Sons Ltd. (1998).
- [13] S. Greenfield, I.L. Jones and C.T. Berry,  
High - pressure plasma as spectroscopic emission sources,  
*Analyst*, **89**,713-720 (1964).
- [14] R.H. Wendt and V.A. Fassel,  
Induction - coupled plasma spectrometric excitation source,  
*Anal. Chem.*, **37**, 920-922 (1965).
- [15] S.J. Hill (ed.),  
Inductively coupled plasma spectrometry and its applications,  
Sheffield Academic Press, Sheffield (1999).
- [16] M.R. Cave, O. Butler, J. M. Cook, M.S. Cresser, L.M. Garden, A.J. Holden and  
D.L. Miles,  
Atomic spectrometric update - environmental analysis,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14**, 279-352 (1999).
- [17] P. Schramel,  
Consideration of inductively coupled plasma spectroscopy for trace - element  
analysis in biomedical and environmental fields,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **38**, 199-206 (1983).
- [18] I.B. Brenner and A. Zander,  
Geoanalysis using plasma spectrochemistry - milestones and future prospects,  
*Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**, 559-570 (1996).
- [19] B. Fairmen, M.W. Hinds, S.M. Nelms, D.M. Penny and P. Goodall,  
Atomic spectrometry update - industrial analysis: metals, chemicals and advanced  
materials,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13**, 233R-266R (1998).

- [20] M. Huang, S.A. Lehn, E.J. Andrews and G.M. Hieftje,  
Comparison of electron concentrations, electron temperatures, gas kinetic  
temperatures, and excitation temperatures in argon ICPs operated at 27 and  
40 MHz,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **52**, 1173-1193 (1997).
- [21] D.J. Kalnicky, R.N. Kniseley and V.A. Fassel,  
Inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy.  
Excitation temperatures experienced by analyte species,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **30**, 511-525 (1975).
- [22] I. Ishii and A. Montaser,  
A tutorial discussion on measurements of rotational temperature in inductively  
coupled plasmas,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **46**, 1197-1206 (1991).
- [23] J.A.C. Broekaert and U. Engel,  
Microwave - induced plasma systems in atomic spectroscopy,  
Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, im Druck.
- [24] Q. Jin, Y. Duan and J.A. Olivares,  
Development and investigation of microwave plasma techniques in analytical  
atomic spectrometry,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **52**, 131-161 (1997).
- [25] J.D. Winefordner, E.P. Wagner and B.W. Smith,  
Status of and perspectives on microwave and glow discharges for  
spectrochemical analysis. Plenary lecture,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 689-702 (1996).
- [26] A.T. Zander and G.M. Hieftje,  
Microwave - supported discharges,  
*Appl. Spectrosc.*, **35**, 357-371 (1981).
- [27] M.M. Abdillahi,  
Microwave - induced plasmas for trace elemental analysis,  
*Int. Lab.*, **18**, 16-24 (1988).
- [28] R.C. Culp and K.C. Ng,  
Recent developments in analytical microwave - induced plasmas,  
in: J. Sneddon (ed.), *Advances in Atomic Spectrometry*,

JAI Press, Greenwich (1995).

- [29] J.P. Matousek, B.J. Orr and M. Selby,  
Microwave - induced plasmas: implementation and application,  
*Prog. Anal. Atom. Spectrosc.*, **7**, 275-314 (1984).
- [30] J.A.C. Broekaert, C. Schickling and N.H. Bings,  
Microwave plasmas for atomic spectrometry - state of the art and analytical  
applications,  
*GIT Fachz. Lab.*, **40**, 323-327 (1996).
- [31] S.R. Goode and K.W. Baughmann,  
Review of instrumentation used to generate microwave - induced plasmas,  
*Appl. Spectrosc.*, **38**, 755-763 (1984).
- [32] O. Zinke und H.L. Hartnagel,  
Lehrbuch der Hochfrequenztechnik,  
Springer, Berlin (1987).
- [33] B.D. Quimby and J.J. Sullivan,  
Evaluation of a microwave cavity, discharge tube and gas flow system for  
combined gas chromatography - atomic emission detection,  
*Anal. Chem.*, **62**, 1027-1034 (1990).
- [34] R.L. Firor,  
Multi - element detection using GC - atomic - emission spectroscopy,  
*Int. Lab.*, **19**, 44-52 (1989).
- [35] T. Bandemer,  
Element - selective GC detection by AES,  
*Int. Lab.*, **20**, 28-35 (1990).
- [36] C.I.M. Beenakker,  
A cavity for microwave - induced plasmas operated in helium and argon at  
atmospheric pressure,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **31**, 483-486 (1976).
- [37] A. Disam, P. Tschöpel und G. Tölg,  
Emissionsspektrometrische Bestimmung von Elementspuren in wäßrigen  
Lösungen mit einem mantelgasstabilisierten, kapazitiv angekoppelten Mikro-  
wellenplasma,  
*Fresenius Z. Anal. Chem.*, **310**, 131-143 (1982).



- [38] M. Selby and G.M. Hieftje,  
Taming the surfatron,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **42**, 285-298 (1987).
- [39] J.D. Cobine and D.A. Wilbur,  
The electronic torch and related high frequency phenomena,  
*J. Appl. Phys.*, **22**, 835-841 (1951).
- [40] R. Mavrodineanu and R.C. Hughes,  
Excitation in radio - frequency discharges,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **19**, 1309-1317 (1963).
- [41] U. Jecht und W. Kessler,  
Über den Anregungsmechanismus einer HF - Fackelentladung bei 2400 MHz,  
*Z. Phys.*, **178**, 133-145 (1964).
- [42] W. Tappe und J. van Calker,  
Quantitative Spektrochemische Untersuchungen mit hochfrequenten Plasma-  
flammen,  
*Z. Anal. Chem.*, **198**, 13-20 (1963).
- [43] N.H. Bings, M. Olschewski and J.A.C. Broekaert,  
Two - dimensional spatially resolved excitation and rotational temperatures as well  
as electron and rotational temperatures as well as electron number density  
measurements in capacitively coupled microwave plasmas using argon, nitrogen  
and air as working gases by spectroscopic methods,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **52**, 1965-1981 (1997).
- [44] B. Kirsch, B.S. Hanamura and J.D. Winefordner,  
Diagnostical measurements in a single - electrode, atmospheric - pressure,  
microwave plasma,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **39**, 955-963 (1984).
- [45] N.H. Bings and J.A.C. Broekaert,  
The use of different plasma gases (argon, nitrogen and air) for capacitively  
coupled microwave - plasma optical emission spectrophotometry (CMP OES):  
Figures of Merit and Temperature Measurements,  
*Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**, 242-243 (1996).

- [46] P.W.J.M. Boumans, F.J. de Boer, F.J. Dahmen, H. Hoelzel and A. Meier,  
A comparative investigation of some analytical performance characteristics of an  
inductively coupled radio frequency plasma and a capacitively coupled microwave  
plasma for solution analysis by emission spectrometry,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **30**, 449-469 (1975).
- [47] C.I.M. Beenakker,  
Evaluation of a microwave - induced plasma in helium at atmospheric pressures  
as an element - selective detector for gas chromatography,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **31**, 173-187 (1977).
- [48] A. Aziz, J.A.C. Broekaert and F. Leis,  
A contribution to the analysis of microamounts of biological samples using a  
combination of graphite furnace and microwave induced plasma atomic emission  
spectroscopy,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **37**, 318-389 (1982).
- [49] E.I. Brooks and K.I. Timmins,  
Sample introduction device for use with a microwave - induced plasma,  
*Analyst*, **110**, 557-558 (1985).
- [50] P.C. Uden (ed.),  
Element - specific chromatographic detection by atomic emission spectroscopy,  
American Chemical Society, Washington DC (1992).
- [51] J. Hubert, M. Moisan and A. Richard,  
A new microwave plasma at atmospheric pressure,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **33**, 1-10 (1978).
- [52] S. Luge and J.A.C. Broekaert,  
Use of optical emission spectrometry with microwave - induced plasma (MIP)  
discharges in a surfatron combined to different types of hydride generation for the  
determination of arsenic,  
*Mikrochim. Acta*, **113**, 277-286 (1994).
- [53] M.H. Abdallah, S. Coulombe, J. Mermet and J. Hubert,  
An assessment of an atmospheric pressure helium microwave plasma produced  
by a surfatron as an excitation source in atomic emission spectroscopy,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **37**, 583-592 (1982).

- [54] U. Richts, J.A.C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg,  
Comparative study of a Beenakker cavity and a surfatron in combination with  
electrothermal evaporation from a tungsten coil for microwave plasma optical  
emission spectrometry (MIP - AES),  
*Talanta*, **38**, 863-869 (1991).
- [55] L.J. Galante, M. Selby and G.M. Hieftje,  
A low - power, surfatron source for the atomic - emission - spectrometric detection  
of nonmetals in aqueous solution,  
*Appl. Spectrosc.*, **42**, 559-567 (1988).
- [56] R.L.A. Sing, and J. Hubert,  
Noise characterization of a 'surfatron' MIP and the implications for fourier -  
transform - based detection in GC - MIP - AES,  
*Appl. Spectrosc.*, **44**, 1605-1612 (1990).
- [57] M. Caetano, R.E. Golding and E.A. Key,  
Factorial analysis and response surface of a gas chromatography microwave -  
induced plasma system for the determination of halogenated compounds,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **7**, 1007-1011 (1992).
- [58] L.J. Galante, M. Selby, D.R. Luffer, G.M. Hieftje and M. Novotny,  
Characterization of the microwave - induced plasma as a detector for supercritical  
fluid chromatography,  
*Anal. Chem.*, **60**, 1370-1376 (1988).
- [59] Q. Jin, G. Yang, A. Yu, J. Liu, H. Zhang and Y. Ben,  
Abstracts book of Pittcon '85, Abstract no. 1171 (1985).
- [60] Q. Jin, C. Zhu, M.W. Borer and G.M. Hieftje,  
A microwave plasma torch assembly for atomic emission spectrometry,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **46**, 417-430 (1991).
- [61] B.W. Pack and G.M. Hieftje,  
An improved microwave plasma torch for atomic spectrometry,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **52**, 2163-2168 (1997).
- [62] A.M. Bilgic, C. Prokisch and J.A.C. Broekaert, E. Voges,  
Design and modelling of a modified 2.45 GHz coaxial plasma torch for atomic  
spectrometry,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **53**, 773-777 (1998).

- [63] A.M. Bilgic, K. Garloff and E. Voges,  
Finite difference calculations of electro - magnetic fields in arbitrary curvilinear coordinates for coaxial microwave plasma sources,  
*Plasma Sources Sci. Technol.*, **8**, 325-331 (1999).
- [64] A.M. Bilgiç,  
Microwave Induced Plasma Sources at Atmospheric Pressure and Atomic Spectroscopy,  
Dissertation, Universität Dortmund (2000).
- [65] C. Prokisch and J.A.C. Broekaert,  
Element determinations in aqueous and acetonitrile containing solutions by atomic emission spectrometry using a microwave plasma torch,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **53**, 1109-1119 (1998).
- [66] Q. Jin, W. Yang, F. Liang, H. Zhang, A. Yu, Y. Cao, J. Zhou and B. Xu,  
Recent advances in microwave plasma torch atomic emission spectrometry,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13**, 377-384 (1998).
- [67] U. Engel, C. Prokisch, E. Voges, G.M. Hieftje and J.A.C. Broekaert,  
Spatially resolved measurements and plasma tomography with respect to the rotational temperatures for a microwave plasma torch,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13**, 955-961 (1998).
- [68] C. Prokisch, A.M. Bilgic, E. Voges, J.A.C. Broekaert, J. Jonkers, M. van Sande, and J.A.M. van der Mullen,  
Photographic plasma images and electron number density as well as electron temperature mappings of a plasma sustained with a modified argon microwave plasma torch (MPT) measured by spatially resolved Thomson scattering,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 1253-1266 (1999).
- [69] C. Prokisch,  
Plasmadiagnostische Untersuchungen an einer modifizierten Mikrowellenplasma-fackel (MPT) und Einsatz der MPT - OES zur elementspezifischen Detektion,  
Dissertation, Universität Dortmund (1999).
- [70] Y. Madrid, M.W. Borer, C. Zhu, Q.H. Jin and G.M. Hieftje,  
Noise characterization of the microwave plasma torch (MPT) source,  
*Appl. Spectrosc.*, **48**, 994-1002 (1994).

- [71] M. Huang, D.S. Hanselmann, Q. Jin and G.M. Hieftje,  
Non - thermal features of atmospheric - pressure argon and helium microwave -  
induced plasmas observed by laser - light Thomson scattering and Rayleigh  
scattering,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **45**, 1339-1352 (1990).
- [72] J.A.C. Broekaert, N. Bings, C. Prokisch and M. Seelig,  
A close - up of three microwave plasma sources in view of improved element-  
specific detection in liquid chromatography,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **53**, 331-338 (1998).
- [73] Y. Duan, Y. Li, X. Tian, H. Zhang and Q. Jin,  
Analytical performance of the microwave plasma torch in the determination of rare  
earth elements with optical emission spectrometry,  
*Anal. Chim. Acta*, **295**, 315-324 (1994).
- [74] F. Liang, D.X. Zhang, Y.H. Lei, H.Q. Zhang and Q.H. Jin,  
Determination of selected noble metals by MPT - AES using a pneumatic  
nebulizer,  
*Microchem. J.*, **52**, 181-187 (1995).
- [75] X.Y. Duan, X.G. Du and Q.H. Jin,  
Comparative studies of surfatron and microwave plasma torch sources for  
determination of mercury by atomic - emission spectrometry,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **9**, 629-633 (1994).
- [76] J.F. Camuna-Aguilar, R. Pereiro-Garcia, J.E. Sanchez-Uria and A. Sanz-Medel,  
Comparative study of three microwave induced plasma sources for atomic -  
emission spectrometry. I. Excitation of mercury and its determination after online  
continuous cold vapour generation,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **49**, 475-484 (1994).
- [77] B.W. Pack, G.M. Hieftje and Q. Jin,  
Use of an air/argon microwave plasma torch for the detection of tetraethyl - lead,  
*Anal. Chim. Acta*, **383**, 231-241 (1999).
- [78] F. Liang, H.Q. Zhang, Q. Jin, D.X. Zhang, Y.H. Lei and Q.H. Jin,  
Use of microwave plasma torch atomic emission spectrometry for the  
determination of silicon,  
*Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 384-388 (1997).

- [79] Q.H. Jin, H.Q. Zhang, W.J. Yang, Q. Jin and Y.H. Shi,  
Determination of trace silver, gold, germanium, lead, tin, and tellurium by  
microwave plasma torch atomic emission spectrometry coupled with an  
electrothermal vaporization sample introduction system,  
*Talanta*, **44**, 1605-1614 (1997).
- [80] C.L. Yang, Z.X. Zhuang, Y. Tu, P.Y. Yang and X.R. Wang,  
Thermospray nebulizer as a sample introduction technique for microwave plasma  
torch atomic - emission spectrometry,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **53**, 1427-1435 (1998).
- [81] Q. Jin, F. Wang, C. Zhu, D.M. Chambers and G.M. Hieftje,  
Atomic - emission detector for gas chromatography and supercritical - fluid  
chromatography,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **5**, 487-494 (1990).
- [82] B.W. Pack, J.A.C. Broekaert, J.P. Guzowski, J. Poehlman and G.M. Hieftje,  
Determination of halogenated hydrocarbons by helium microwave plasma torch  
time - of - flight mass spectrometry coupled to gas chromatography,  
*Anal. Chem.*, **70**, 3957-3963 (1999).
- [83] Y.X. Duan, X.G. Du, Y.M. Li and Q.H. Jin,  
Characterization of a modified, low - power argon microwave plasma torch (MPT)  
as an atomization cell for atomic - fluorescence spectrometry,  
*Appl. Spectrosc.*, **49**, 1079-1085 (1995).
- [84] T.M. Florence,  
The speciation of trace elements in waters,  
*Talanta*, **29**, 345-364 (1982).
- [85] C. Harzdorf,  
Spurenanalytik des Chroms,  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1990).
- [86] S. Mousulin,  
Klinik und Therapie der Vergiftungen,  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1980).

- [87] S.N. Mattagajasingh and H.P. Misra,  
Mechanisms of the carcinogenic chromium(VI) - induced DNA - protein  
crosslinking and their characterization in cultured human cells,  
*J. Biol. Chem.*, **271**, 33550-33560 (1996).
- [88] M. Costa,  
Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans,  
*Crit. Rev. Toxicol.*, **271**, 431-442 (1997).
- [89] P. Connett and K. Wetterhahn,  
Metabolism of Carcinogen Chromate by Cellular Constituents,  
*Structure and Bonding*, **54**, 93-104 (1983).
- [90] A.G. Lewis and V. Bianchi,  
Mutagenic and cytogenic effects of chromium compounds,  
in: S. Lanagard (eds.), *Topics in Environmental Health: Biological and  
Environmental aspects of chromium*,  
Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, 171-208 (1979).
- [91] R. Koch,  
Umweltchemikalien,  
Verlag Chemie, Weinheim (1995).
- [92] G. Eisenbrand und M. Mehler,  
Toxikologie wichtiger Organe und Organsysteme,  
in: *Toxikologie für Chemiker*,  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1994).
- [93] Health Assessment Document for Chromium (Review Draft).  
Environmental Protection Agency, United States, Springfield (1983).
- [94] C. Bliefert,  
Schwermetalle,  
in: *Umweltchemie*,  
Verlag Chemie, Weinheim (1994).
- [95] Abwasserabgabengesetz (AbwAG),  
§3 Absatz 1, November 1990.
- [96] DIN 38405:  
Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5 Diphenyl - carbazid,  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung,  
DE, 1-10 (1987).

- [97] C.M. Andrie and J.A.C. Broekaert,  
Speziation von Cr(III) und Cr(VI),  
*Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **42**, 1140-1146 (1994).
- [98] G. Schwedt,  
Zur Anwendung der Hochdruck - Flüssigkeits - Chromatographie in der  
anorganischen Analyse: IV. Bestimmung von Chrom(III)- und Chrom(VI) - Ionen im  
Abwasser als Dithiocarbamatkomplexe,  
*Fresenius Z. Anal. Chem.*, **295**, 382-387 (1979).
- [99] C.M. Andrie and J.A.C. Broekaert,  
Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by reversed phase high - performance liquid  
chromatography using UV - detection,  
*Fresenius J. Anal. Chem.*, **346**, 653-658 (1993).
- [100] C.M. Andrie and J.A.C. Broekaert,  
Comparison of different silica gel columns for the speciation of Cr(III) and Cr(VI)  
by RP - HPLC,  
*Kontakte (Darmstadt)*, **1**, 26-29 (1994).
- [101] C.M. Andrie, N. Jakubowski and J.A.C. Broekaert,  
Speciation of chromium using reversed phase - high performance liquid  
chromatography coupled to different spectrometric detection methods,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **52**, 189-200 (1997).
- [102] M. Bittner and J.A.C. Broekaert,  
Speciation of chromium by solid - phase extraction coupled to reversed - phase  
liquid chromatography with UV detection,  
*Anal. Chim. Acta*, **364**, 31-40 (1998).
- [103] M. Bittner,  
Untersuchungen zur Speziation von Chrom in Böden durch Mitteldruck - Flüssig -  
extraktion der Dithioat-Komplexe von Cr und anschließende Bestimmung mittels  
RP - HPLC in Verbindung mit verschiedenen spektrometrischen Bestimmungs-  
methoden,  
Dissertation, Universität Dortmund (2000).
- [104] R. Bartlett and J.M. Kimble,  
Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms,  
*J. Environ. Qual.*, **5**, 379-383 (1976).



- [105] R. Bartlett and J.M. Kimble,  
Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms,  
*J. Environ. Qual.*, **5**, 383-386 (1976).
- [106] R. Bartlett and B. James,  
Behavior of chromium in soils: III. Oxidation,  
*J. Environ. Qual.*, **8**, 31-35 (1979).
- [107] D.S. Ross, R.E. Sjogren and R.J. Bartlett,  
Behavior of chromium in soils: IV. Toxicity of microorganisms,  
*J. Environ. Qual.*, **10**, 145-148 (1981).
- [108] B.R. James and R.J. Bartlett,  
Behavior of chromium in soils: V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil,  
*J. Environ. Qual.*, **12**, 169-172 (1983).
- [109] B.R. James and R.J. Bartlett,  
Behavior of chromium in soils: VI. Interactions between oxidation - reduction and organic complexes,  
*J. Environ. Qual.*, **12**, 173-176 (1983).
- [110] B.R. James and R.J. Bartlett,  
Behavior of chromium in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms,  
*J. Environ. Qual.*, **12**, 177-181 (1983).
- [111] B.R. James and R.J. Bartlett,  
Plant - soil interactions of chromium,  
*J. Environ. Qual.*, **13**, 67-70 (1984).
- [112] M. Bittner, U. Engel, J. A. C. Broekaert,  
Unveröffentlichte Arbeiten.
- [113] S. Hüttenhain und U. Wahle,  
Verfahren zur Bestimmung von Verunreinigungen kontaminierter Bodenproben,  
Deutsches Patentamt, DE 4129195C2.
- [114] S.H. Hüttenhain and J. Windrich,  
Medium - pressure liquid extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons from soil,  
*Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **63**, 245-249 (1996).

- [115] C.M. Andrie, Speziation von Chrom durch „On-line“ Komplexierung mit APDC und anschließende Bestimmung mittels RP - HPLC in Verbindung mit verschiedenen spektroskopischen Detektionsmethoden, Dissertation, Universität Dortmund (1995).
- [116] S. Maestre, J. Mora, J.L. Todoli and A. Canals, Evaluation of several commercially available spray chambers for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14**, 61-67 (1999).
- [117] C. Doubrava and M. Kay, Advanced laboratory applications of PCs, *Int. Lab.*, **24**, 24-28 (1994)
- [118] A. Krauß, U. Weimar and W. Göpel, LabView™ for sensor data acquisition, *Trends Anal. Chem.*, **18**, 312-318 (1999).
- [119] J.V. Sweedler, K.L. Ratzlaff and M.B. Denton (eds.), Charge - transfer devices in spectroscopy, Verlag Chemie, New York (1994).
- [120] P.M. Epperson, J.V. Sweedler, R.B. Bilhorn, G.R. Sims and M.B. Denton, Applications of charge transfer devices in spectroscopy, *Anal. Chem.*, **60**, 327A-335A (1988).
- [121] J.V. Sweedler, R.B. Bilhorn, P.M. Epperson, G.R. Sims and M.B. Denton, High - performance charge transfer device detectors, *Anal. Chem.*, **60**, 283A-291A (1988).
- [122] J.A. Nelder and R. Mead, A simplex method for function minimization, *Computer J.*, **7**, 308-313 (1965).
- [123] H. Kaiser und H. Specker, Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **149**, 44-66 (1956).
- [124] M. Bittner, Persönliche Mitteilung, Universität Dortmund (2000).

- [125] L. Moenke - Blankenburg,  
Laser microanalysis,  
John Wiley & Sons, Toronto (1989).
- [126] M. Gagean and J.M. Mermet,  
Comparison of ultraviolet laser ablation and spark ablation of metals and alloys for  
analysis by axially viewed inductively coupled plasma atomic emission  
spectrometry,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **12**, 189-193 (1997).
- [127] K. Slickers,  
Die automatische Atom - Emissions - Spektralanalyse,  
Brühl Universitätsdruckerei, Giessen (1992).
- [128] D. Günther, S.E. Jackson and H.P. Longerich,  
Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled  
plasma mass spectrometers,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 381-409 (1999).
- [129] H.G.C. Human, R.H. Scott, A.R. Oakes and C.D. West,  
The use of a spark as a sampling - nebulising device for solid samples in atomic -  
absorption, atomic - fluorescence and inductively coupled plasma emission  
spectrometry,  
*Analyst*, **101**, 265-271 (1976).
- [130] A. Lemarchand, G. Labarraque, P. Masson and J.A.C. Broekaert,  
Analysis of ferrous alloys by spark ablation coupled to inductively coupled plasma  
atomic emission spectrometry,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2**, 481-484 (1987).
- [131] A. Aziz, J.A.C. Broekaert, K. Laqua and F. Leis,  
A study of direct analysis of solid samples using spark ablation combined with  
excitation in an inductively coupled plasma,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **39**, 1091-1103 (1984).
- [132] D.J.C. Helmer and J.P. Walters,  
Analysis of the effluent from a high voltage spark discharge with a microwave -  
induced plasma,  
*Appl. Spectrosc.*, **38**, 392-398 (1984).

- [133] M.M. Mohamed, T. Uchida and S. Minami,  
Direct sample introduction of solid material into a pulse - operated MIP,  
*Appl. Spectrosc.*, **43**, 794-800 (1989).
- [134] Y.N. Pak and S.R. Koirtyohann,  
Direct solid sample analysis in a moderate - power argon microwave - induced  
plasma with spark generation,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **9**, 1305-1310 (1994).
- [135] D.R. Lide (eds.),  
Handbook of chemistry and physics,  
CRC Press LLC, London (1998).
- [136] B. Raeymakers, P. van Espen, F. Adams and J.A.C. Broekaert,  
A characterization of spark - produced aerosols by automated electron probe  
micro - analysis,  
*Appl. Spectrosc.*, **42**, 142-150 (1988).
- [137] C. Webb, C.B. Copper III, A.T. Zander, J.T. Arnold and E.S. Anderson,  
Direct solid sampling for analysis with inductively coupled plasma using a novel  
electronic spark source, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **9**, 263-266 (1994).
- [138] U. Haisch,  
Über die Bestimmung kleinster Konzentrationen chemischer Elemente in der  
Emissionsspektralanalyse mit photoelektrischer Strahlungsmessung - I,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **25**, 597-612 (1970).
- [139] W. Funk, V. Dammann und G. Donnevert,  
Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie,  
Verlag Chemie, Weinheim (1992).
- [140] U. Engel, A. Kehden, E. Voges and J.A.C. Broekaert,  
Direct solid atomic emission spectrometric analysis of metal samples by an argon  
microwave plasma torch coupled to spark ablation,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 1279-1289 (1999).
- [141] S.J. Haswell,  
Development and operating characteristics of micro flow injection analysis  
systems based on electroosmotic flow,  
*Analyst*, **122**, 1R-10R (1997).

- [142] A. Manz, N. Graber and H.M. Widmer,  
Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing,  
*Sensors and Actuators*, **B1**, 244-248 (1990).
- [143] S.C. Jakeway, A.J. de Mello and E.L. Russel,  
Miniaturized total analysis systems for biological analysis,  
*Fresenius J. Anal. Chem.*, **366**, 525-539 (2000).
- [144] H.T.G. van Lintel, F.C.M. Van de Pol and S. Bouwstra,  
A piezoelectric micropump based on micromachining of silicon,  
*Sensors and Actuators*, **15**, 153-167 (1988).
- [145] H.J. Ache,  
Chemical microanalytical systems: objectives and latest developments,  
*Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**, 467-474 (1996).
- [146] M. McEnery, A. Tan, J. Alderman, J. Patterson, S.C. O'Mathuna and J.D. Glennon,  
Liquid chromatography on - chip: progression towards a  $\mu$  - total analysis system,  
*Analyst*, **125**, 25-27 (2000).
- [147] M.D. Luque de Castro and L. Gámiz-Garcia,  
Miniaturisation: a well - defined trend in separation and preconcentration techniques,  
*Anal. Chim. Acta*, **351**, 23-40 (1997).
- [148] W. Menz und J. Mohr,  
Mikrosystemtechnik für Ingenieure,  
Verlag Chemie, Weinheim (1997).
- [149] E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner and D. Münchmeyer,  
Fabrication of microstructures with aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofarming, and plastic molding (LIGA process),  
*Microelectron. Eng.*, **4**, 35-56 (1986).
- [150] P. Bley,  
The Liga Process for Fabrication of Three - Dimensional Microscale Structures,  
*Interdisc. Sci. Rev.*, **18**, 267-272 (1993).

- [151] A. Neyer, T. Knoche and L. Müller,  
Fabrication of low polymer waveguides using injection moulding technology,  
*Electronic. Lett.*, **29**, 399-400 (1993).
- [152] R. Klein and A. Neyer,  
Silicon micromachining for microreplication techniques,  
*Electronic. Lett.*, **30**, 1672-1674 (1994).
- [153] A. Neyer,  
Mikrostrukturen für die optische Kommunikationstechnik,  
*Uni Report - Forschung der Universität Dortmund*, **26**, 15-22 (1998).
- [154] S.C. Terry, J.H. Jerman and J.B. Angell,  
A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer,  
*IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-26**, 1880-1886 (1979).
- [155] H. Becker und C. Gärtner,  
Mikrosystemtechnik in den Life Sciences,  
*Phys. Blätter*, **55**, 51-53 (1999).
- [156] A. Van den Berg and P. Bergveld (eds.),  
Micro total analysis systems,  
MESA, Kluwer Academics Publishers, Dordrecht (1994).
- [157] J.D. Harisson and A. Van den Berg (eds.),  
Micro total analysis systems '98,  
MESA, Kluwer Academics Publishers, Dordrecht (1998).
- [158] G. Ocvirk, E. Verpoorte, A. Manz, M. Grasserbauer and H.M. Widmer,  
High performance liquid chromatography partially integrated onto a silicon chip,  
*Anal. Methods. Instrum.*, **2**, 74-82.
- [159] D.J. Harrison, A. Manz, Z. Fan, H. Lüdi and H.M. Widmer,  
Capillary electrophoresis and sample injection systems integrated on a planar  
glass chip,  
*Anal. Chem.*, **64**, 1926-1932 (1992).
- [160] J. Franzke, M.-T. Bratescu, D. Veza and K. Niemax,  
Impedance laser spectroscopy in a small RF - excited neon discharge,  
*Microchim. Acta.*, **113**, 349-355 (1994).
- [161] J.C.T. Eijkel, H. Stoeri and A. Manz,  
A molecular emission detector on a chip employing a direct current microplasma,  
*Anal. Chem.*, **71**, 2600-2606 (1999).

- [162] J.C.T. Eijkel, H. Stoeri and A. Manz,  
An atmospheric pressure dc glow discharge on a microchip and its application as  
a molecular emission detector,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 297-300 (2000).
- [163] U. Engel, A.M. Bilgic, O. Haase, E. Voges and J.A.C. Broekaert,  
A microwave - induced plasma based on microstrip technology and its use for the  
atomic emission spectrometric determination of mercury with the aid of the cold -  
vapour technique,  
*Anal. Chem.*, **72**, 193-197 (2000).
- [164] A.M. Bilgic, U. Engel, E. Voges, M. Kückelheim and J.A.C. Broekaert,  
A new low power microwave plasma source using microstrip technology for  
atomic emission spectrometry,  
*Plasma Sources Sci. Technol.*, **9**, 1-4 (2000).
- [165] J.A.C. Broekaert,  
Neue Impulse für die Atomspektrometrie durch Flugzeitmassenspektrometer und  
Mikroplasmen,  
*GIT Laborfachzeitschrift*, **43**, 1066-1069 (1999).
- [166] U. Engel, A.M. Bilgic, O. Haase, E. Voges and J.A.C. Broekaert,  
A new low - power microwave plasma source based on microchip technology for  
the optical emission spectrometric determination of mercury,  
Posterbeitrag, XXXI. CSI, Ankara (1999).
- [167] A.M. Bilgic, U. Engel, E. Voges and J.A.C. Broekaert,  
Recent developments of miniaturized microwave induced plasma sources -  
modelling and applications,  
Book of Abstracts, 2000 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry,  
Fort Lauderdale, Florida (2000).
- [168] A.M. Bilgiç, E. Voges, U. Engel and J.A.C. Broekaert,  
A low - power 2.45 GHz microwave induced plasma source at atmospheric  
pressure based on microstrip technology,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 579-580 (2000).
- [169] R. Kaltofen, R. Opitz, K. Scumann und J. Ziemann,  
Tabellenbuch Chemie,  
Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main (1994).

- [170] G. Jander und E. Blasius,  
Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie,  
S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1989).
- [171] J.W. Olesik and G.M. Hieftje,  
Optical imaging spectrometers,  
*Anal. Chem.*, **57**, 2049-2055 (1985).
- [172] J.F. Mermet,  
Spectroscopic diagnostics: basic concepts in inductively coupled plasma emission  
spectroscopy, in ICP- AES, Part 2,  
P.W.J.M. Boumans (eds.), Wiley and Sons, New York (1987).
- [173] A. Montaser and D.W. Golightly,  
Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry,  
Verlag Chemie, Weinheim (1992).
- [174] B.M. Spencer, B.W. Smith and J.D. Winefordner,  
Diagnostics in a high - flow - rate ( $> 6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) helium capacitively coupled  
microwave plasma: aqueous versus organic solution,  
*Appl. Spectrosc.*, **48**, 289-296 (1994).
- [175] I. Ishii, M. Cai, A. Montaser, B.A. Palmer and L.R. Layman,  
Rotational temperatures of argon - nitrogen ICP discharges measured by high -  
resolution Fourier transform spectrometry,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **49**, 1111-1119 (1994).
- [176] G.H. Dieke and H.M. Crosswhite,  
The ultraviolet bands of OH - fundamental data,  
*J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **2**, 97-199 (1962).
- [177] M.M. Rahman and M.W. Blades,  
Atmospheric pressure, radio frequency, parallel plate capacitively coupled  
plasma-excitation temperatures and analytical figures of merit,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **52**, 1983-1993 (1997).
- [178] S. Nakamura,  
Evidence for the distribution of iron atoms in argon inductively coupled plasmas  
according to the Boltzmann population,  
*J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 467-469 (1995)



- [179] W.L. Clevenger, B.W. Smith and J.D. Winefordner,  
Trace determination of mercury: a review,  
*Crit. Rev. Anal. Chem.*, **27**, 1-26 (1997).
- [180] M. Morita, J. Yoshinaga and J.S. Edmonds,  
The determination of mercury species in environmental and biological samples  
(Technical report),  
*Pure and Appl. Chem.*, **70**, 1585-1615 (1998).
- [181] M.S. Adams, H. Kausch, T. Gaumert and K.E. Krüger,  
The effect of the reunification of Germany on the water chemistry and ecology of  
selected rivers,  
*Environ. Conserv.*, **23**, 35-43 (1996).
- [182] P.J. Craig,  
Organometallic compounds in the environment,  
Longmann, Harlow (1986).
- [183] M. Hempel, Y.K. Chau, B.J. Dutka, R. McInnis, K.K. Kwan and D. Liu,  
Toxicity of organomercury compounds: bioassay results as a basis for risk  
assessment,  
*Analyst*, **120**, 721-724 (1995).
- [184] O. Haase, M. Klare, K. Krenzel-Rothensee and J.A.C. Broekaert,  
Evaluation of the determination of mercury at the trace and ultra - trace levels in  
the presence of high concentrations of NaCl by flow injection - cold vapour atomic  
absorption spectrometry using SnCl<sub>2</sub> and NaBH<sub>4</sub> as reductands,  
*Analyst*, **123**, 1219-1222 (1998).
- [185] H. Mertens und A. Althaus,  
Bestimmung von Quecksilber mit Hilfe der Amalgamtechnik unter Verwendung  
von Hydroxylammoniumchlorid und Natriumborhydrid oder Zinn(II) - chlorid,  
*Fresenius. Z. Anal. Chem.*, **316**, 696-698 (1983).
- [186] DIN EN 1483, Teil 12: Bestimmung von Quecksilber,  
Normausschuß Wasserwesen im DIN, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-,  
Abwasser- und Schlammuntersuchung,  
DEV, 1-22 (1997).

- [187] DIN 38414 , Teil 7: Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen, Normausschuß Wasserwesen im DIN, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, DEV, 1-6 (1983).
- [188] A.G. Howard, (Boro)hydride techniques in trace element speciation, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **12**, 267-272 (1997).
- [189] V.I. Rigin and G.N. Verkhoturov, Atomic absorption determination of arsenic using prior electrochemical reduction, *Zh. Anal. Khim.*, **32**, 1965-1968 (1977).
- [190] C. Schickling, J. Yang and J.A.C. Broekaert, Optimization of electrochemical hydride generation coupled to microwave - induced plasma atomic emission spectrometry for the determination of arsenic and its use for the analysis of biological tissue samples, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 739-745 (1996).
- [191] S. Schermer, Dissertation, Universität Dortmund (2000).
- [192] L.J. Jerrell, M.R. Dunn, J.E. Anderson and H.B. Fannin, Low-power inductively coupled plasma source for element - selective atomic emission detection in gas chromatography, *Appl. Spectrosc.*, **53**, 245-248 (1999).
- [193] K.A. Wagner, K.E. Levine and B.T. Jones, A simple, low cost, multielement atomic absorption spectrometer with a tungsten coil atomizer, *Spectrochim. Acta. Part B*, **53**, 1507-1516 (1998).
- [194] S. Florek, H. Becker-Roß and T. Florek, Adaptation of an echelle spectrograph to a large CCD detector, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**, 269-271 (1996).
- [195] H. Becker-Roß and S.V. Florek, Echelle spectrometers and charge - coupled devices, *Spectrochim. Acta. Part B*, **52**, 1367-1375 (1997).

- [196] H. Becker-Roß,  
Auf Spurensuche mit der elektronischen Photoplatte,  
*Uni Report - Forschung der Universität Dortmund*, **28**, 38-39 (1998).
- [197] Attila M. Bilgiç.  
Persönliche Mitteilung, Universität Dortmund (2000).
- [198] R. Arendt und L. Dörmer,  
Technik der Experimentalchemie,  
Quelle & Meyer, Heidelberg (1972).
- [199] R.W. Tjerkstra, M. de Boer, E. Berenschot, J.G.E. Gardeniers, A.van den Berg  
and M.C. Elwenspoek,  
Etching technology for chromatography microchannels,  
*Electrochim. Acta*, **42**, 3399-3406 (1997).
- [200] A.J. McCormack, S.C. Tong and W.D. Cooke,  
Sensitive selective gas chromatography detector based on emission spectrometry  
of organic compounds,  
*Anal. Chem.*, **37**, 1470-1476 (1965).
- [201] C.A. Bache and D.J. Lisk,  
Determination of organophosphorus insecticide residues using the emission  
spectrometric detector,  
*Anal. Chem.*, **37**, 1477-1480 (1965).
- [202] <http://chem.external.hp.com/cag/products/aed.html>
- [203] R.K. Hoffmann,  
Integrierte Mikrowellenschaltungen,  
Springer, Berlin (1983).
- [204] K. Niemax, A. Zybin, C. Schnürer-Patschan and H. Groll,  
Semiconductor diode lasers in atomic spectrometry,  
*Anal. Chem.*, **68**, 351A-356A (1996).
- [205] C. Schnürer-Patschan und A. Stangassinger,  
Laserdioden - Atomabsorptionsspektrometrie - von der Forschung in die Routine,  
*Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **46**, 861-866 (1998).
- [206] A. Zybin and K. Niemax,  
Improvement of the wavelength tunability of etalon - type laser diodes and mode  
recognition and stabilization in diode laser spectrometers,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **52**, 1215-1221 (1997).

- [207] A. Zybin, G. Schaldach, H. Berndt and K. Niemax,  
Metal speciation in the ppt range by HPLC and diode laser atomic absorption  
spectrometry in a flame,  
*Anal. Chem.*, **70**, 5093-5096 (1998).
- [208] J. Koch and K. Niemax,  
Characterization of an element selective GC - plasma detector based on diode  
laser atomic absorption spectrometer,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **53**, 71-79 (1998).
- [209] <http://www.laserspec.de>
- [210] V. Liger, A. Zybin, Y. Kuritsyn and K. Niemax,  
Diode - laser atomic - absorption spectrometry by the double - beam - double -  
modulation technique,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **52**, 1125-1138 (1997).
- [211] A.V. Zybin, V.V. Liger and Y.A. Kuritsyn,  
Dynamic range improvement and background correction in diode laser atomic  
absorption spectrometry,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 613-619 (1999).
- [212] C. Schnürer-Patschan, A. Zybin, H. Groll and K. Niemax,  
Improvements in detection limits in graphite furnace diode laser atomic absorption  
spectrometry by wavelength modulation technique,  
*J. Anal. Atom. Spectrom.*, **8**, 1103-1107 (1993).
- [213] H.D. Wizemann and K. Niemax,  
Isotope selective element analysis by diode laser atomic absorption spectrometry,  
*Mikrochim. Acta*, **129**, 209-216 (1998).
- [214] H.D. Wizemann and K. Niemax,  
Cancellation of matrix effects and calibration by isotope dilution in isotope -  
selective diode laser atomic absorption spectrometry,  
*Anal. Chem.*, **69**, 4291-4293 (1997).
- [215] J. Koch, M. Miclea and K. Niemax,  
Analysis of chlorine in polymers by laser sampling and diode laser atomic  
absorption spectrometry,  
*Spectrochim. Acta Part B*, **54**, 1723-1735 (1999).

- [216] D. Naumann,  
Fluor und Fluorverbindungen,  
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH, Darmstadt (1980).
- [217] E. Jacob,  
Inorganic multi - elemental analysis by fluorine volatilization systems (TV - FTIR  
and FV - MS),  
*Fresenius Z. Anal. Chem.*, 333, 760-762 (1989).
- [218] E. Jacob,  
Method and apparatus for multielemental analysis by combustion with elemental  
fluorine,  
US Patent 5.081.043 (1992).
- [219] K. Ruße and J.A.C. Broekaert,  
The analysis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC and BN by combustion with elemental fluorine coupled  
to mass spectrometry,  
*Fresenius J. Anal. Chem.*, **361**, 582-584 (1998).
- [220] K. Ruße,  
Aufschluß refraktärer Materialien durch Fluorierung, Trennung flüchtiger  
Reaktionsprodukte und Bestimmung mit der Gas - Massenspektrometrie,  
Dissertation, Universität Dortmund (1999).
- [221] K. Ruße, H. Kipphardt and J.A.C. Broekaert,  
Determination of main and minor components of silicon based materials by a  
combustion with elemental fluorine, separation of gaseous fluorination products by  
a carrier gas distillation and gas mass spectrometry,  
*Anal. Chem.*, im Druck (1999).
- [222] H. Kipphardt,  
Fluoraufschluß für die anorganische Elementaranalyse,  
*Nach. Chem. Techn. Lab.*, **46**, 743-747 (1998).
- [223] R.P.H. Garten, U. Richts, E. Jacob and G. Tölg,  
Fluorine as a decomposition reagent,  
*LaborPraxis*, **17**, 22-23 (1993).
- [224] U. Richts, R.P.H. Garten, E. Jacob and G. Tölg,  
Decomposition applying elemental fluorine for the analysis of element traces in  
fine ceramics,  
*Fresenius J. Anal. Chem.*, **349**, 251-253 (1994).

- [225] G. Kaiser, A. Meyer, M. Friess, R. Riedel, M. Harris, E. Jacob and G. Tölg, Critical comparison of ICP - OES, XRF and fluorine volatilization - FTIR spectrometry for the reliable determination of the silicon main constituent in ceramic materials,  
*Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**, 318-326 (1995).
- [226] H. Kipphardt, R.P.H. Garten, E. Jacob and J.A.C. Broekaert, G. Tölg, Mass spectrometric analysis of ceramics after decomposition with elemental fluorine,  
*Mikrochim. Acta*, **125**, 101-105 (1997).
- [227] E. Hornbogen,  
Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik, Metallen, Polymer- und Verbundstoffen,  
Springer, Berlin (1991).
- [228] F. Aldinger und H.J. Kalz,  
Die Bedeutung der Chemie für die Entwicklung von Hochleistungskeramiken,  
*Angew. Chem.*, **99**, 381-391 (1987).
- [229] J.A.C. Broekaert und R.P.H. Garten,  
Analytik von Hochleistungskeramik,  
in: Analytiker - Taschenbuch **14**, 219-255, Springer, Wien (1996).
- [230] J.A.C. Broekaert and G. Tölg,  
Advanced ceramics and their basic products: a challenge to the analytical sciences,  
*Mikrochim. Acta.*, **2**, 173-188 (1990).
- [231] A. Feustel, J. Müller and V. Relling,  
A microsystem mass spectrometer,  
in: A. van den Berg and P. Bergveld (eds.), Micro Total Analysis Systems, MESA, Kluwer Academics Publishers, Dordrecht (1994).
- [232] J. Engemann,  
Persönliche Mitteilung, FMT Wuppertal (1999).
- [233] K. Doerffel, R. Geyer und H. Müller,  
Analytikum,  
Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1994).

- [234] E. Hering, R. Martin und M. Stohrer  
Physik für Ingenieure  
VDI Verlag, Düsseldorf (1992).

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name Ulrich Engel  
Geburt 25.11.1971 in Wolfsburg  
Familienstand verheiratet

### Schulbildung

1978 - 1982 Grundschule Fallersleben  
1982 - 1984 Orientierungsstufe Fallersleben  
1984 - 1991 Gymnasium Fallersleben  
Mai 1991 Abitur am Gymnasium Fallersleben

### Zivildienst

1991 - 1992 Kindertagesstätte der Caritas Braunschweig

### Studium

Okt. 1992 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Dortmund  
Okt. 1994 Vordiplom  
Okt. 1995 - Juli 1996 Anstellung als Tutor in der Organischen Chemie  
Okt. 1996 Diplomprüfungen  
Feb. 1997 - Juli 1997 Diplomarbeit an der Universität Dortmund in Analytischer Chemie  
Betreuung: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert  
Thema: *Tomographie am Plasma der Mikrowellenplasmafackel (MPT) in bezug auf die Rotationstemperaturen.*  
Sep. 1997 - April 2000 Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Dortmund  
Sep. 1997 - April 2000 Doktorarbeit in Analytischer Chemie an der Universität Dortmund  
Betreuung: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert  
Thema: *Anwendung und Entwicklung von Mikrowelleninduzierten Plasmen für die Analytische Chemie.*

### Stipendien

Jan. 1995 - Dez. 1996 Stipendium der WASAG-Studienstiftung  
Okt. 1995 - Sep. 1997 Stipendium der Fritz-Ter-Meer-Studienstiftung  
März 1996 - Mai 1996 ERASMUS Auslandsstipendium  
April 1998 - März 2000 Promotionsstipendium des Landes Nordrhein-Westfalen

### Praktika

Aug. 1994 - Sep. 1994 Praktikum am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) in Dortmund  
März 1996 - Mai 1996 Praktikum in Elektronenstrahlmikroanalyse und Oberflächenanalytik an der Universität von Antwerpen (UIA) in Belgien  
Juli 1999 - Aug. 1999 Erwerb der Ausbildereignung (AEVO) an der IHK zu Dortmund