

# **Untersuchungen zum direkten Probeneintrag bei der Analyse von metallischen Werkstoffen mittels Laser- ablation und Funkenerosion in Verbindung mit der Plasmaemissionsspektrometrie**

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

vorgelegt von  
**Dipl.-Chem. Andrea Kehden**  
aus Essen

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. A. C. Broekaert

2. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Spiteller

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 2000

Universität Dortmund

2000

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit von Mai 1996 bis September 1998 im Fachbereich Chemie, Arbeitskreis Analytische Chemie der Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. A. C. Broekaert durchgeführt, dem ich hiermit für die interessante Aufgabenstellung und die sehr gute Betreuung danke.

Herrn Prof. Dr. M. Spittler danke ich ganz besonders für die Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt besonders Herrn Dr. Flock (Fa. Thyssen Krupp Stahl AG), sowie seinen Mitarbeitern für ihre hilfreiche Unterstützung und die Bereitstellung der Metallproben sowie des Funkengenerators. Herrn W. Vogel möchte ich für die Bereitstellung des LINA-Sparks und ganz besonders für seine nette Betreuung und Diskussionsbereitschaft danken. Der Fa. FMS-Cetac danke ich für die Leihgabe des Laserablation-Systems. Herrn Dr. Holger Alexi und insbesondere Herrn Prof. Dr. Ohls möchte ich für ihre kritische und produktive Hilfestellung danken.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die vielen gemeinsam verbrachten Stunden danken. Herrn Uli Engel danke ich dabei besonders für seine Einsatzbereitschaft bei unseren gemeinsamen Messungen und Herrn Sascha Gentz für seine große Unterstützung bei den Arbeiten mit dem Funkenstand.

Den Mitarbeitern der Werkstätten des Fachbereichs Chemie möchte ich für ihre schnelle und ausgezeichnete Arbeit danken, ohne die viele der durchgeführten Untersuchungen nicht möglich gewesen wären.

Frau Charlotte Zweig und Frau Britta Knie danke ich ganz besonders für ihren Einsatz am Rasterelektronenmikroskop.

Herrn Dr. Christian Schepers und meinen Kollegen der Abt. Arbeits- und Umweltschutz möchte ich für ihre Unterstützung während der letzten arbeitsreichen Monate danken.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie und besonders meinem Freund Martin danken, ohne deren Hilfe und Unterstützung ein Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Danke.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>1</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Metallische Werkstoffe</b>	<b>3</b>
2.1 Stahl	3
2.2 Messing	5
2.3 Aluminium	7
<b>3. Direktanalytik von Feststoffen</b>	<b>9</b>
3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse	9
3.2 Funkenemissionsspektrometrie	11
3.3 Andere Methoden	12
<b>4. Methoden der Probenzuführung</b>	<b>14</b>
4.1 Funkenerosion	14
4.2 Laserablation	18
<b>5. Optische Emissionsspektrometrie</b>	<b>27</b>
5.1 Grundlagen der Atomemissionsspektrometrie	27
5.2 ICP-OES	28
5.3 Mikrowellenplasmen	34
<b>6. Statistische Bewertung der Daten</b>	<b>37</b>
6.1 Relative Standardabweichung	37
6.2 Kalibrierfunktion und Analysenfunktion	37
6.3 Nachweisgrenze	38
6.4 Streuung über die Regressionsgerade	39
6.5 Gesamtstandardabweichung der Analyse	39
<b>Experimenteller Teil</b>	<b>40</b>
<b>7. Untersuchungen mit dem Laserablation-System LSX-100</b>	<b>40</b>
7.1 Instrumentation	40
7.2 Fokussierung des Laserstrahls auf die Probenoberfläche	42
7.3 Kraterabmessungen	44
7.4 Partikelgrößenverteilung	54
7.5 Selektive Verdampfung	56

---

<b>8. Kopplung eines "LINA-Spark-Atomizers" mit der ICP-OES</b>	<b>60</b>
8.1 Instrumentation	60
8.2 Einstellung der Linsenhöhe	64
8.3 Bestimmung der Abtragsraten	65
8.4 Bestimmung der Partikelgrößen	67
8.5 Selektive Verdampfung	69
8.6 Bestimmung von Spurenelementen in metallischen Werkstoffen	71
<b>9. Einsatz der Funkenerosion als Probeneintragssystem</b>	<b>78</b>
9.1 Instrumentation	78
9.2 Abtragsraten und Tiefenprofile	80
9.3 Bestimmung der Partikelgrößen	84
9.4 Selektive Verdampfung	86
9.5 Funkenerosion in Verbindung mit der OES an der Mikrowellenplasmatorch	89
9.6 Einsatz der Funkenerosion in Verbindung mit der ICP-OES	97
<b>10. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>102</b>
<b>11. Geräte und Chemikalien</b>	<b>107</b>
<b>12. Literaturverzeichnis</b>	<b>108</b>
<b>13. Anhang</b>	<b>124</b>

---

## Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AF	Analytisches Funken
CCD	„Charge coupled device“
CID	„Charge injected device“
CMP	„Capacitively coupled microwave plasma“ / Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma
DCP	„Direct current plasma“ / Gleichstromplasma
EDX	„Energy dispersive X-ray spectrometry“ / Energiedispersive Röntgenspektrometrie
GD	„Glow discharge“ / Glimmentladung
HF	Hochfrequenz
ICP	„Inductively coupled plasma“/ Induktiv gekoppeltes Plasma
LA	Laserablation
LIBS	„Laser induced breakdown spectroscopy“
LIF	„Laser induced fluorescence“ / Laserinduzierte Fluoreszenz
LIMS	„Laser induced mass spectrometry“ / Laserinduzierte Massenspektrometrie
LIPS	„Laser induced plasma spectrometry“/ Laserinduzierte Plasmaspektrometrie
LMA	Laser Mikroanalyse
MIP	Mikrowelleninduziertes Plasma
MPT	Mikrowellenplasmatorch
MS	Massenspektrometrie
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PTFE	Polytetrafluoroethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
VF	Vorfunkten

# Allgemeiner Teil

## 1. Einleitung

Wegen der heutigen Entwicklungen in Wissenschaft und Technik werden immer größere Anforderungen an metallische und nichtmetallische Werkstoffe gestellt. Da die Eigenschaften von Werkstoffen entscheidend von deren Zusammensetzung abhängen, ist es eine wichtige Aufgabe der analytischen Chemie, diese exakt bestimmen zu können. Dabei ist es besonders wichtig, dass die genaue Zusammensetzung des Werkstoffes schon während der Produktion verfolgt wird und somit der Produktionsprozess überwacht werden kann. Diese Forderung kann nur durch schnelle Analyseverfahren erfüllt werden, wobei die Analyseergebnisse keine Einbußen an Richtigkeit und Präzision erleiden dürfen.

Ein zusätzliches Problem stellt die Tatsache dar, dass Materialproben von Werkstoffen üblicherweise in festem Zustand vorliegen und somit für viele leistungsfähige analytische Methoden erst durch aufwendige Aufschlussverfahren in Lösung gebracht werden müssen. Diese Verfahren haben den Nachteil, dass sie meist sehr zeitaufwendig sind und es Gefahren von Kontaminationen oder Verlusten des Analyten gibt. Die chemische Resistenz vieler Werkstoffe gegenüber den herkömmlichen Lösungsmitteln und Aufschlusshilfen bereitet zusätzliche Schwierigkeiten.

Während der letzten Jahrzehnte wurden daher vermehrt Verfahren zur direkten Analyse von festen Proben entwickelt und weiter verfeinert, die zum Teil schon lange erfolgreich für Routineaufgaben eingesetzt werden. Aber auch bei diesen Methoden treten bei bestimmten Anwendungen Schwierigkeiten auf. Die Funkenemissionspektrometrie z. B. stellt hohe Ansprüche an die Kalibrierproben und bei der Röntgenfluoreszenzspektrometrie bereitet die Bestimmung von Elementen mit niedriger Ordnungszahl Probleme. Zudem reicht oft das Nachweisvermögen dieser direkten Methoden nicht aus, um auch Elemente im unteren Spurenbereich ausreichend exakt bestimmen zu können.

Verfahren, bei denen einige dieser Schwierigkeiten umgangen werden können, wurden auf der Basis der Kopplung von Methoden zum direkten Probeneintrag mit leistungsstarken Methoden der optischen Emissionsspektrometrie, wie der ICP-OES oder ICP-MS konzipiert. Solche Kopplungstechniken sind heute teilweise schon kommerziell erhältlich.

Bei dem Einsatz dieser Kopplungstechniken für Routineanalysen ergeben sich immer noch Probleme, die vielfach mit den Prozessen des Probenabtrags zusammenhängen. Schwan-

kende Abtragsraten oder die Möglichkeit, dass die Zusammensetzung des Probenaaerosols nicht der Zusammensetzung der Probe entspricht, führen dann zu fehlerhaften Ergebnissen. Weitere Schwierigkeiten ergeben sich auch durch den Abtrag zu großer Partikel, die in der verwendeten Strahlungsquelle nicht mehr vollständig verdampft und angeregt werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurden die physikalischen Aspekte des Probenabtrags bei drei unterschiedlichen Probenzuführungssystemen untersucht. Neben der bereits kommerziell erhältlichen Funkenerosion und der Laserablation kam ein neuentwickeltes System, der sogenannte Laser-Funken, zum Einsatz. Bei diesem System wird ebenfalls von der Ablation mittels Laserstrahlung Gebrauch gemacht, da der Prozess des Probenabtrags in gewisser Hinsicht aber eher mit dem Abtrag beim elektrischen Funken vergleichbar ist, wird die Bezeichnung Laser-Funken gewählt.

Zur Untersuchung der Aspekte des Probenabtrags bei Stahl-, Messing- und Aluminiumproben wurden Abtragsraten und Kratergrößen in Abhängigkeit verschiedener Parameter bestimmt und abgetragenes Probenmaterial auf seine Partikelgrößenverteilung untersucht. Der Effekt der selektiven Verdampfung von Probenbestandteilen bei der Verdampfung von festen Proben wurde insbesondere an Werkstoffen auf Messingbasis untersucht.

Die Probenabtragssysteme wurden zur Ermittlung ihrer analytischen Möglichkeiten mit der optischen Emissionsspektrometrie mit verschiedenen Plasmen gekoppelt. Neben dem Einsatz der ICP-OES wurde im Rahmen dieser Arbeit die Funkenerosion auch mit einem neuartigen mikrowelleninduzierten Plasma als Strahlungsquelle für die Emissionsspektrometrie, der Mikrowellenplasmatorch, gekoppelt. Durch seinen geringen Gasverbrauch, den damit verbundenen geringen Betriebskosten, und der sich als günstig herausstellenden analytischen Eigenschaften konnte gezeigt werden, dass das mikrowelleninduzierte Plasma eine interessante Alternative zur ICP-OES für Routineanalysen, auch im Falle der Direktanalyse fester Proben, werden könnte.

## 2. Metallische Werkstoffe

In Rahmen dieser Arbeit wurden Verfahren zur Direktanalyse der Werkstoffe Stahl, Messing und Aluminium erarbeitet. Daher soll hier etwas näher auf die Eigenschaften und die Verwendung dieser Werkstoffe eingegangen werden.

### 2.1 Stahl

Eisen ist nach Aluminium das zweithäufigste Metall in der Geosphäre und ist am Aufbau der Erdkruste mit 4,7 % als vierthäufigstes Element beteiligt. Eisenwerkstoffe und insbesondere Stähle gehören zu den wichtigsten und vielseitigsten Werkstoffen der heutigen Zeit.

Die Gewinnung von Stahl aus Roheisen erfolgt in erster Linie durch Entfernung der im Roheisen vorhandenen und unerwünschten Begleitelemente. Roheisen ist aufgrund seines hohen Gehalts an Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor spröde und erweicht beim Erhitzen plötzlich. Deshalb steht bei der Stahlherstellung die Absenkung der Konzentrationen dieser Elemente, allen voran des Kohlenstoffs, im Vordergrund. Ab einer Konzentration von maximal 2 % Kohlenstoff spricht man von Stahl. Neben Eisen können im Stahl noch bis zu 30 weitere Elemente in solchen Konzentrationen enthalten sein, dass sie die Eigenschaften des Stahls mitbestimmen. Die Konzentrationen der Legierungsbestandteile im Stahl können stark variieren, in Tab. 2.1 sind die üblichen Konzentrationsbereiche bei den sogenannten „unlegierten“, „niedrig legierten“ und „hoch legierten“ Stählen wiedergegeben [1].

*Tab. 2.1: Konzentrationsbereiche für Legierungselemente in Stahl*

Element	unlegierter Stahl / %	niedriglegierter Stahl / %	hochlegierter Stahl / %
C	0,05 – 1,5	0,05 - 1	0,05 – 2
Si	0,1 – 1,5	0,05 - 2	1 – 4
Ni	max. 0,5	0,2 - 2	2 – 20
Cr	max. 0,5	0,2 - 3	2 – 25
Mn	0,2 – 1,5	0,2 - 2	2 – 25
Mo	max. 0,5	0,2 - 1	0,5 – 5
Al	max. 0,2	0,02 - 1	0,5 – 1,8
V	max. 0,1	0,05 – 0,5	0,5 – 4
P	0,03 – 0,06		
S	0,03 – 0,06		
N		0,01- 0,02	0,1 – 0,6

---

Der Einfluss einiger der oben aufgeführten Legierungselemente soll an dieser Stelle kurz erläutert werden [1, 2].

*Kohlenstoff* ist das wichtigste und einflussreichste Legierungselement im Stahl. Festigkeit und Härte nehmen mit steigender Konzentration an Kohlenstoff zu. Nachteilig wirkt sich Kohlenstoff auf die Dehnbarkeit, Schmiedbarkeit und Bearbeitung mit spanabhebenden Werkzeugen aus. Um Roheisen in schmiedbaren Stahl zu überführen, muss der Kohlenstoffgehalt bis  $< 1,7\%$  gesenkt werden. Beträgt der Kohlenstoffgehalt zwischen  $0,4$  und  $1,7\%$ , so lässt sich Eisen durch Erhitzen auf etwa  $800^{\circ}\text{C}$  und rasches Abkühlen härten (Werkzeugstahl), während der nicht härtbare Stahl, der Kohlenstoffkonzentrationen unter  $0,4\%$  besitzt, häufig als Baustahl bezeichnet wird.

*Aluminium* besitzt als Metall eine hohe elektrische Leitfähigkeit, Schweißbarkeit und Zerspanbarkeit und ist somit ein wichtiger Legierungsbestandteil bei Stählen. So wird es als Desoxidations- und Denitrierungsmittel eingesetzt, wodurch der Stahl beständiger gegen Alterung wird. Bei Nitrierstählen wird Aluminium zugesetzt, da nach der Formgebung durch Einwirkung von Stickstoff an der Oberfläche Nitride hoher Härte gebildet werden. Auf diese Weise gelangt man zu einem besonders hartem Stahl. Auch wegen seines geringen spezifischen Gewichtes, seiner Korrosionsbeständigkeit und guter mechanischer Stabilität wird Aluminium in vielen Speziallegierungen eingesetzt.

Als Legierungsbestandteil verbessert *Kobalt* die Warmfestigkeit und Warmleitfähigkeit bei Stählen. Dieses beruht auf der Hemmung des Kornwachstums bei hohen Temperaturen durch die Anwesenheit von Kobalt. So können mit Kobalt legierte Stähle als Schnell- und Warmarbeitsstähle sowie als Hochtemperaturwerkstoffe eingesetzt werden. In Stählen die beim Kernreaktorbau eingesetzt werden ist Kobalt unerwünscht, da es unter Neutronenbestrahlung ein stark radioaktives Isotop bildet.

Durch Zugabe von *Chrom* kann die Festigkeit, Warmfestigkeit und die Zunderbeständigkeit des Stahls erhöht werden, ohne dabei die Dehnbarkeit herabzusetzen. Stähle mit höheren Konzentration an Chrom sind wegen ihrer Oberflächenpassivierung rostbeständig und durch die Bildung von Chrom-Carbiden extrem verschleißfest. Nachteilig wirkt sich Chrom auf die Schweißbarkeit aus. Durch zusätzliche Zugabe von Nickel werden Stähle beständig bei hohen Temperaturen. So erhält man durch die Zulegierung von Chrom und Nickel einen harten Werkstoff mit hoher Zähigkeit (Chromnickelstahl), das sich z. B. zur Herstellung von Eisenbahnradern eignet. Besonders bekannt ist der V2A-Stahl, der  $71\%$  Eisen,  $20\%$  Chrom,  $8\%$  Nickel und je etwa  $0,2\%$  Silizium, Mangan und Kohlenstoff enthält. Er wird wegen seiner chemischen Widerstandsfähigkeit gegen Luft und Säuren viel im Anlagenbau und für die Anfertigung von Gebrauchsgegenständen eingesetzt.

Als Legierungsbestandteil wird *Mangan* zur Verbesserung der Festigkeit, der Schmiedbarkeit und der Schweißbarkeit des Stahls verwendet. Es wird ebenfalls als Desoxidationsmittel eingesetzt. In Gegenwart von Kohlenstoff führen höhere Konzentrationen an Mangan zu einem besseren Widerstand gegen Verschleiß.

Durch Zugabe von *Molybdän* wird die Zugfestigkeit und besonders die Warmfestigkeit des Stahls verbessert. Ebenfalls erhöht sich die Schweißbarkeit mit zunehmender Konzentrationen an Molybdän, jedoch leidet hierbei die Schmiedbarkeit. Molybdän wird häufig gemeinsam mit Chrom zulegiert. Hohe Streckgrenzen und Zähigkeiten werden erreicht, wenn zusätzlich noch mit Nickel legiert wird. Weiterhin wirkt sich die Anwesenheit von Molybdän positiv auf die Korrosionsbeständigkeit von Stählen aus. Da Molybdän ein starker Carbidgebildner ist, wird es auch zur Verringerung der Anlasssprödigkeit zulegiert.

*Nickel* erhöht in hohem Maße die Zähfestigkeit des Stahls. Eine Legierung, die 25 % an Nickel enthält, kann auf die doppelte Länge gezogen werden, ohne zu zerreißen. Nickelstahl mit 36 % an Nickel hat die Eigenschaft, sich beim Erwärmen fast nicht auszudehnen, und wird daher vielfach für die Anfertigung von Präzisionsmessgeräten genutzt. Durch Zugabe von Nickel wird Stahl widerstandsfähiger gegen Säure und Hitze. Chromnickelstähle sind rost- und zunderbeständig, wobei sie eine gute Schweißbarkeit behalten.

Als Legierungsbestandteil verleiht *Titan* dem Stahl eine hohe Festigkeit bei geringem Gewicht. Diese Stähle sind ebenfalls sehr korrosionsbeständig. Aufgrund der kostenintensiven Herstellung wird Titan nur für Spezialanwendungen, z. B. in der Luft- und Raumfahrttechnik, eingesetzt.

Durch Zugabe von *Vanadium* können die Warmfestigkeit verbessert und die Empfindlichkeit gegen Überhitzung bei Stählen verringert werden. Die Verschleißfestigkeit wird ebenfalls verbessert, was auf Carbidgebildung zurückzuführen ist. Ebenfalls wird durch die Anwesenheit von Vanadium die Zugfestigkeit erhöht

Durch Zugabe von *Wolfram* als Legierungsbestandteil kann erreicht werden, dass der Stahl auch bei beginnender Rotglut noch nicht enthärtet. Diese Stähle werden daher als Werkstoffe für die Herstellung von schnelllaufenden Werkzeugen verwendet. Schnelldrehstähle enthalten 15-18 % Wolfram, 2-5 % Chrom und 1-3 % Vanadium.

## 2.2 Messing

Unter den Kupferlegierungen kommt dem Messing die größte technische Bedeutung zu. Neben mindestens 50 % Kupfer enthalten diese Kupfer-Zink-Legierungen Zink als Hauptlegierungsbestandteil. Eine für viele Zwecke wichtige Eigenschaft der Messinge ist ihre Farbe. Mit

zunehmendem Zinkgehalt ändert sich diese von der roten Farbe des Kupfers immer mehr nach gelb. Messinge werden hauptsächlich als Knetlegierungen verwendet. Zur Verbesserung ihrer Zerspanbarkeit können bis zu 3,5 % Blei zulegiert werden [2, 3].

In technischem Maßstab wird Messing durch Einschmelzen von Kupfer und Zink in Niedrigfrequenz-Induktionsöfen hergestellt. Da Zink ein starkes Desoxidationsmittel ist, erübrigt sich eine besondere Desoxidation der Schmelze. Die Legierung wird in Kokillen zu Walzplatten oder Rundblöcken gegossen, auch kontinuierliches Stranggießen von Messing ist üblich.

Die gebräuchlichsten Messinge sind in ihrer Zusammensetzung genormt. Hierbei sind die hauptsächlich verwendeten Legierungen CuZn39Pb3 und CuZn37 (wobei der prozentuale Anteil der Hauptlegierungsbestandteile angegeben wird). Messing wird z. B. für die Herstellung von Formdrehteilen aller Art, Druckwalzen, Reißverschlüsse oder Kugelschreiberminen verwendet.

Kupfer-Zink-Legierungen, die neben Zink noch ein oder mehrere weitere Legierungselemente enthalten, bezeichnet man als Sondermessinge. Sie werden dann verwendet, wenn die Eigenschaften der binären Legierung, namentlich ihre mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit, nicht ausreichen, oder wenn zu dekorativen Zwecken ein besonderer Farbton gewünscht wird. Die wichtigsten weiteren Legierungsbestandteile und ihr Einfluss auf die Eigenschaften der Legierung werden im folgenden kurz erläutert.

Durch *Nickel*, das sich im Mischkristall löst, wird vor allem die Warmfestigkeit und die Korrosionsbeständigkeit verbessert.

Durch Zugabe von *Mangan* kann die Zugfestigkeit (auch bei erhöhter Temperatur) und die Korrosionsbeständigkeit, namentlich gegen Meerwasser verbessert werden.

Die Zugabe von *Eisen* wirkt ebenfalls festigkeitssteigernd. Eisen gilt heute jedoch nur noch als zulässige Verunreinigung in kleinen Mengen.

Wenn *Zinn* im Mischkristall gelöst wird, wirkt es sich günstig auf Zugfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit aus. Gerade Zinn verursacht aber in zu hoher, nicht in fester Lösung aufgenommener Menge die Bildung einer neuen Kristallart, wodurch die Formgebungsfähigkeit stark vermindert wird. Die Löslichkeit für Zinn nimmt mit zunehmenden Kupfergehalt zu.

Durch Zugabe von *Aluminium* kann vor allem eine beträchtliche Erhöhung der Zunderbeständigkeit erreicht werden.

## 2.3 Aluminium

Aluminium kommt in der Natur nicht in gediegenem Zustand, sondern nur in Form von zahlreichen oxidischen Verbindungen vor. Es ist mit 7,5 % das häufigste Metall in der Erdkruste. Die Herstellung von Reinaluminium erfolgt in zwei Schritten, der Gewinnung von reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tonerde) aus Bauxit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Verunreinigungen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ ) und der anschließenden Elektrolyse dieses Oxids [2, 4].

Reinaluminium hat eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit und wird daher für viele Zwecke z.B. in der Nahrungsmittelindustrie und im Bauwesen eingesetzt. Wegen seiner niedrigen Dichte ist Aluminium im Flugzeugbau unentbehrlich geworden. Unlegiertes Aluminium besitzt eine besonders niedrige Festigkeit, wodurch die Zulegierung anderer Elemente meistens nötig ist. Auch gibt es Legierungen, die eine ebenso gute oder bessere Korrosionsbeständigkeit aufweisen als Reinaluminium.

Als Legierungszusätze werden hauptsächlich Silizium, Kupfer, Mangan, Magnesium und Zink verwendet, andere Elemente wie Eisen, Chrom, Blei, Nickel oder Titan werden nur in sehr geringen Mengen und für spezielle Verwendungszwecke zugegeben.

Heute werden ca. 50 verschiedene Aluminiumlegierungen, die sich in Knet- und Gusslegierungen unterteilen lassen, als Werkstoffe verwendet. Hier soll deshalb nur für einige wichtige Legierungen auf die Eigenschaften der Legierungselemente eingegangen werden [2, 5].

Durch Zugabe von *Mangan* kann die Korrosionsbeständigkeit und die Festigkeit von Aluminium und seinen Legierungen verbessert werden. In der Legierung AlMn ist bis zu 1,4 % Mangan neben 0-0,3 % an Magnesium enthalten und als Beimengungen dürfen bis zu 0,5 % der anderen o.g. Elemente enthalten sein. Verwendet wird diese Legierung vor allem für Dach- und Wandverkleidungen.

*Silizium*: Aluminium-Silizium-Legierungen zeichnen sich durch ihre vorzüglichen Gießeigenschaften aus, sie lassen sich gut schweißen und besitzen eine bessere Korrosionsbeständigkeit als Reinaluminium. Es werden heute eine Reihe von Legierungen mit Siliziumgehalten von 5,0-13,5 % eingesetzt. Aus ihnen werden hauptsächlich Gussstücke, auch als Ersatz für Stahlguss, hergestellt.

*Magnesium*: Aluminium-Magnesium-Legierungen besitzen eine hohe Eigenhärte und Festigkeit, die auch beim Schweißen nicht vermindert wird. Sie sind wegen ihrer guten Korrosionsbeständigkeit, besonders gegen Seewasser und schwach alkalische Lösungen von technischer Bedeutung. Sie werden daher vermehrt im Schiffsbau eingesetzt.

Durch Zugabe von *Kupfer* kann in starkem Maße die Zugfestigkeit von Aluminiumlegierungen, die neben 3,0-5,0 % Kupfer auch bis zu 1,0 % Magnesium und Mangan enthalten,

erhöht werden. Diese Legierungen haben gute mechanische Eigenschaften und werden im Fahrzeug- und Maschinenbau eingesetzt.

*Zink:* Bei Aluminium-Zink-Magnesium-Legierungen (4,0-5,0 % Zink, 1,0-1,4 % Magnesium) können höchste Festigkeiten erzielt werden. Aus ihnen werden hochbeanspruchte Konstruktionen hergestellt.

*Eisen* ist stets in geringen Mengen in Aluminium und seinen Legierungen vorhanden und wirkt bis zu 0,5 % nicht störend. Ab Konzentrationen von 0,5 % an Eisen wird der Werkstoff spröde. Lediglich Legierungen mit Kupfer und Nickel wird bis zu 1,3 % Eisen zugesetzt, um die Warm schmiedbarkeit zu erhöhen.

### 3. Direktanalytik von Feststoffen

Im Zuge des technischen Fortschrittes werden fortlaufend neue Werkstoffe entwickelt. Für gezielte Anwendungen werden Werkstoffe mit genau definierten Eigenschaften benötigt, die durch ihre chemische Zusammensetzung und metallographische Struktur bestimmt werden. Durch die ständig steigenden und komplexen Anforderungen an die Werkstoffeigenschaften sind für gezielte Weiterentwicklungen fundierte Kenntnisse über die genaue chemische Zusammensetzung der Werkstoffe notwendig. Die chemische Analyse von modernen Werkstoffen ist sehr anspruchsvoll, da meist komplexe Matrices vorliegen.

Bei analytischen Bestimmungsverfahren kann zwischen Direkt- und Verbundverfahren unterschieden werden [6]. Bei einem Direktverfahren kann die Probe ohne große Probenvorbereitung direkt auf ihre Bestandteile hin untersucht werden. Dies ist jedoch meist nicht möglich, da durch die Vielzahl an anwesenden Elementen und unterschiedlichen Strukturmerkmalen Matrixstörungen auftreten können. Auch ist es mit dem gewählten Direktverfahren oft nicht möglich, alle interessierenden Elemente mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Bei den Verbundverfahren wird die Probe gelöst, die zu bestimmende Elemente isoliert und einem geeigneten Bestimmungsverfahren zugeführt. Die Vorteile liegen hier in der Isolierung der einzelnen Analyten. Dadurch können Störungen durch die anderen anwesenden Elemente vermieden werden und durch die Anreicherung der Elementspuren erhält man ein ausreichendes Nachweisvermögen. Ein weiterer Vorteil liegt in der Möglichkeit, wässrige Standardlösungen zur Kalibrierung zu verwenden. Nachteile der Verbundverfahren sind der hohe Personal- und Kostenaufwand und die größere Anfälligkeit für systematische Fehler durch die vielen Analysenschritte .

Für die direkte Multielementanalyse von metallischen Werkstoffen werden heute hauptsächlich atomspektrometrische Methoden angewendet, insbesondere die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), die Funkenemissionsspektrometrie und die Atomemissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) in Verbindung mit verschiedenen Arten der Probenzuführung. Bei der RFA wird dabei die Emission einer charakteristischen Röntgenstrahlung genutzt, die anderen beiden Verfahren beruhen auf der Anregung eines element-spezifischen Emissionsspektrums im Bereich der UV- und der sichtbaren Strahlung.

#### 3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der RFA wird die Probe mit primärer Röntgenstrahlung bestrahlt, welche von einer Röntgenröhre emittiert wird. Die Primärstrahlung tritt mit den Atomen in der Probe in Wech-

selwirkung, dabei gehen Elektronen aus den inneren Schalen der Atome zu höherenergetischen Schalen über. Durch Elektronenübergänge aus den äußeren Schalen werden die freigewordenen Schalen wieder besetzt. Die bei diesem Vorgang freiwerdende Energie wird in Form von Röntgenfluoreszenzstrahlung emittiert.

Die Energie der Primärstrahlung muss dabei größer oder gleich der anzuregenden Fluoreszenzstrahlung sein, damit Elektronenübergänge stattfinden können. Die Wellenlängen der Fluoreszenzlinien sind für die angeregten Elemente charakteristisch und liegen im Bereich von 0,01-10 nm [7, 8]. Ihre Intensität ist eine Funktion der Konzentration des betrachteten Elementes in der Probe.

Mit Hilfe des Spektrometers wird die emittierte Strahlung spektral zerlegt, wobei im Falle der Röntgenspektrometrie zwischen zwei Methoden unterschieden werden kann. Bei der wellenlängendispersiven Methode verwendet man zur Strahlungszerlegung Kollimatoren und Analysatorkristalle und bei der energiedispersiven Methode wird mit Halbleiterdetektoren (z.B. Si(Li)-Detektoren) gearbeitet. Die Intensitätsmessung erfolgt im Falle der energiedispersiven RFA direkt mit Hilfe des Halbleiterdetektors, während bei der wellenlängendispersiven Methode oft Gasdurchfluss- und Szintillationszähler verwendet werden. Über die erhaltenen Intensitäten können Aussagen über die quantitative Zusammensetzung der Probe gemacht werden, während aus dem Vorhandensein der respektiven Röntgenlinien auf die qualitative Zusammensetzung der Proben rückgeschlossen werden kann.

Für die Kalibrierung benötigt man bei der RFA Kalibrierproben, deren Matrixzusammensetzung der zu analysierenden Probe entsprechen, da die Röntgenlinienintensitäten wesentlich von der Matrixzusammensetzung abhängen. Zur Korrektur von Interelementeffekten kann zusätzlich von mathematischen Korrekturrechnungen Gebrauch gemacht werden.

Die RFA ist eine Methode, die viele Vorteile bietet: Mit Ausnahme einiger Elemente mit niedriger Ordnungszahl lassen sich alle Elemente des Periodensystems nachweisen und bestimmen, es können feste, flüssige und pulverförmige Proben analysiert werden. Röntgenspektren sind linienarm, daher kommt es zu weniger Linieninterferenzen als z.B. in der optischen Atomspektrometrie. Die Analyse erfolgt ohne Materialverbrauch und ist zerstörungsfrei, so dass eine Probe beliebig oft analysiert werden kann. Auch ihre chemische Zusammensetzung ändert sich durch die Analyse nicht und die Analyse wird somit nicht verfälscht.

Die Analyse lässt sich ohne viel Aufwand und relativ schnell durchführen, was für die Produktions- und Qualitätsüberwachung bei industriellen Prozessen von Vorteil ist. Nachteilig

sind die schlechten Nachweisgrenzen für die leichteren Elemente ( $Z \leq 12$ ) [7] und oft auftretende Matrixeffekte.

### 3.2 Funkenemissionsspektrometrie

Bei der Funkenemissionsspektrometrie wird von einer Messung der Strahlung, die bei der Anregung von Atomen emittiert wird, Gebrauch gemacht. Hierbei bewerkstelligt eine Funkenentladung zwischen zwei Elektroden die Verdampfung, Atomisierung und Anregung der Probe, wobei die Probe eine der Elektroden darstellt. Oft wird die ebene Probe einer spitzen Gegenelektrode gegenüber angebracht ("Point-to-plane"-Geometrie). Da die Probe selbst als Elektrode dient, muss sie den elektrischen Strom leiten. Dies ist bei Metallen erfüllt, es können aber auch nichtmetallische Substanzen analysiert werden, wenn sie als Pulver vorhanden sind und mit Graphit- oder Kupferpulver gemischt und zu Presslingen verarbeitet werden [9].

Zum Betrieb eines Funkens wird über einen Ladekreis ein Kondensator aufgeladen, welcher sich über die Funkenstrecke entlädt. Bei Mittel- und Hochspannungsfunken wird mit Spannungen von 0,4-1 kV bzw. 5-20 kV gearbeitet. Die Funken können durch Überspringen eine charakteristische Frequenz bis zu vielen kHz haben.

Bei Verwendung eines unipolaren Funkens und positiver Polung der Gegenelektrode werden ein Materialabtrag der Gegenelektrode und die damit verbundenen spektralen Störungen durch Elementlinien des Materials der Gegenelektrode vermieden. Die Gegenelektrode besteht meistens aus Wolfram, da dieses einen hohen Schmelzpunkt besitzt und sich aufgrund seiner hohen Härte gut von Ablagerungen reinigen lässt. Während der Analyse wird die Funkenkammer mit Argon durchspült, einerseits um Oxidbildungen an der Probenoberfläche zu vermeiden, andererseits auch oft um die Absorption der emittierten Strahlung im VUV durch den Sauerstoff der Luft zu verhindern.

Bei geeigneten Abfunkbedingungen ist das durch den Funken abgetragene Material repräsentativ für die Probe [10]. Die Ermittlung solcher Bedingungen ist ein wichtiger Schritt bei der Ausarbeitung von Arbeitsvorschriften für die Funkenatomemissionsspektrometrie. Vor der eigentlichen Messung wird mit hoher Energie vorgefunkt, dabei wird das Material lokal geschmolzen und die Analyten können dann aus der Schmelze verdampfen.

Die Funkenemissionsspektrometrie besitzt eine große Schnelligkeit. Die Probenvorbereitung ist nicht aufwendig, die Metallstücke müssen nur plan geschliffen sein, auch die Zeit für eine Analyse ist kurz (ca. 20-30 s). Die Präzision der Funkenemissionsspektrometrie kann hoch sein, die relativen Standardabweichungen können, besonders bei der Verwendung eines internen Standards, bei etwa 1 % liegen [9].

Nachteilig sind die oft erheblichen Matrixeinflüsse, wodurch zur Kalibrierung viele Standards benötigt werden. Zudem muss für jeden Legierungstyp eine eigene Kalibrierung durchgeführt werden.

Die Funkenemissionsspektrometrie wurde schon in den 40er Jahren entwickelt [18,19] und wird vor allem zur schnellen Produktions- und Qualitätskontrolle in der Stahlindustrie eingesetzt [11-14, 20].

### **3.3 Andere Methoden**

Es gibt eine ganze Reihe weiterer Methoden, die zur direkten Analyse von metallischen Proben verwendet werden können, hier soll kurz auf zwei weitere eingegangen werden.

Bei der Glimmentladungs-Emissionsspektrometrie wird von elektrischen Gasentladungen unter vermindertem Druck in einer Edelgasatmosphäre Gebrauch gemacht. Bei dieser Strahlungsquelle wird die zu analysierende Probe als Kathode geschaltet. Mit Gleichspannungsentladungen können nur elektrisch leitende Proben analysiert werden, während mit hochfrequenten Glimmentladungen auch Isolatoren wie Keramiken direkt analysiert werden können. Man unterscheidet zwischen Hohlkathoden- (HCGD) und Flachkathoden-Glimmentladungen (GD). Bei der Gleichspannungsglimmentladungslampe wird mit einer anomalen Entladung, bei Drücken zwischen 5 und 15 mbar, Stromstärken bis 0,3 A und Spannungen von 600-1800 V gearbeitet [15].

Die Analysenprobe wird bei der GD-OES nicht thermisch verdampft, sondern durch Impulsübertragung atomar zerstäubt. Im Abbaugleichgewicht hat der atomare Dampf die gleiche Zusammensetzung wie die Probe. Durch den niedrigen Druck im Entladungsraum werden die Wechselwirkungen der verschiedenen Plasmakomponenten vermindert, Matrix- und Interelement-Effekte treten kaum auf. Durch geringe Dopplerverbreiterung, Selbstumkehr und Selbstabsorption der Analysenlinien ist der erfassbare Konzentrationsbereich groß (bis zu mehreren Zehnerpotenzen). Die Kalibrierung ist meist einfach und es können gegebenenfalls sehr verschiedene Probenarten mit Hilfe des gleichen Kalibrierprobensatzes analysiert werden, oft können auch synthetische Kalibrierproben benutzt werden [9]. Nachteilig ist der oft geringe Materialabbau, was hohe Ansprüche an die Oberflächenbeschaffenheit der Probe stellt.

Untersuchungen an Kupfer-Zink-Legierungen haben gezeigt, dass sich die GD-OES für Präzisionsbestimmungen eignet, im Vergleich zur RFA liegen die Werte für die Genauigkeit und Präzision jedoch etwas ungünstiger [16].

Die bisher beschriebenen Methoden ermöglichen es alle, Direktanalysen bei festen Proben in einem Schritt durchzuführen. Eine andere Möglichkeit ist die Kombination von bewährten Analysemethoden, wie ICP-OES oder Plasmamassenspektrometrie mit verschiedenen Probeneintragsystemen wie Funkenerosion oder Laserablation (LA).

Durch diese Kombination können Nachteile der Funken-OES, wie starke Matrixeffekte, die die oben beschriebenen Probleme bei der Kalibrierung mit sich bringen, umgangen und gleichzeitig Vorteile, wie die unkomplizierte Vorbereitung- und Zuführung der Probe, genutzt werden.

Zudem ist der Einsatz der Laserablation nicht auf metallische Werkstoffe beschränkt, mit ihr lassen sich nahezu an allen Arten von festen Stoffen Aerosole erzeugen. Gute Nachweisgrenzen, die mit der ICP-OES, und besonders mit der Massenspektrometrie erzielt werden können, machen diese Methoden zu geeigneten Verfahren für die direkte Analyse von Feststoffen.

## 4. Methoden der Probenzuführung

### 4.1 Funkenerosion

Das in Kapitel 3.2 bereits erwähnte Abfunken von elektrisch leitenden Proben kann auch für sich als Probeneintragssystem in der optischen Emissionsspektrometrie genutzt werden. Im folgenden soll auf das Prinzip des elektrischen Funkens sowie seine Anwendungen in der analytischen Chemie näher eingegangen werden.

#### 4.1.1 Grundlagen

Ein Funke wird erzeugt in einem R-L-C-Kreis, indem ein Kondensator aufgeladen und über eine sogenannte Funkenstrecke entladen wird.

In Abb. 4.1 ist das Schaltbild eines dazu verwendeten Funkengenerators dargestellt [10]:

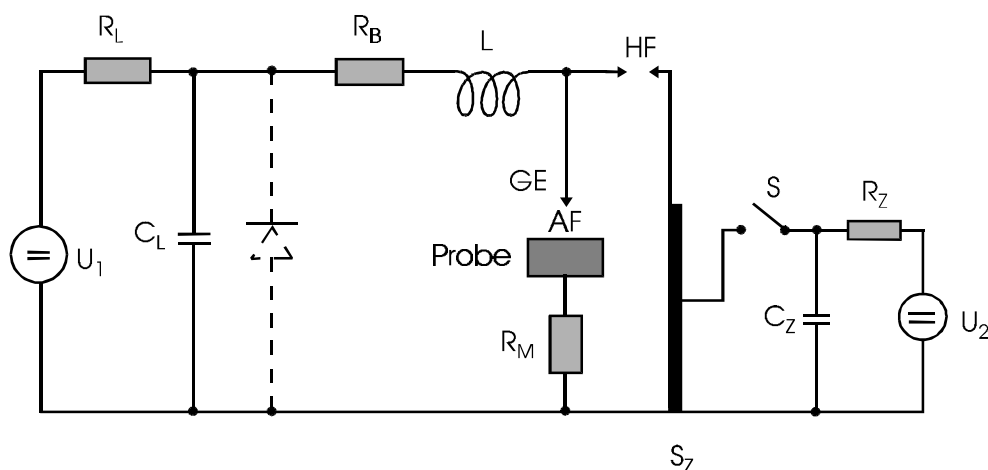


Abb. 4.1: Funkengenerator

$U_1$  - Ladespannung,  $C_L$  - Kondensator,  $R_L$  - Ladewiderstand,  $R_B$  - Entladewiderstand,  $L$  - Induktivität,  $HF$  - Hilfsfunkenstrecke,  $GE$  - Gegenelektrode,  $R_M$  - Messwiderstand,  $AF$  - Analysenfunkenstrecke,  $U_2$  - Zündspannung,  $S_Z$  - Zündspule,  $C_Z$  - Zündkondensator,  $R_Z$  - Zündwiderstand,  $S$  - Schalter

Der Kondensator  $C_Z$  wird mit Hilfe einer Gleichspannungsquelle  $U_2$  über den Widerstand  $R_Z$  aufgeladen und entlädt sich nach dem Schließen des Schalters  $S$  über die Primärwicklung der Zündspule  $S_Z$ . Die auf der Sekundärseite induzierte Hochspannung durchschlägt die Hilfsfunkenstrecke  $HF$  und die Analysenfunkenstrecke  $AF$ . Durch den so erzeugten kurzzeitigen Zündfunken entsteht in der Analysenfunkenstrecke zwischen den Elektroden ein elektrisch leitendes Plasma. Der durch die Spannungsquelle  $U_1$  über den Widerstand  $R_L$  aufge-

ladene Kondensator  $C_L$  entlädt sich anschließend über den Widerstand  $R_B$ , die Spule  $L$  und die Analysenfunktstrecke.

Der elektrische Charakter des Funkens ist dabei von den eingestellten Parametern  $U_1$ ,  $C_L$ ,  $R_B$  und  $L$  abhängig.

Für die Funkenerosion werden, wie für die Funkenemissionspektrometrie, bevorzugt Gleichspannungsfunken eingesetzt, bei denen der Materialabbau nur an der Probe geschieht, während bei Wechselfspannungsfunken sowohl an der Probe als auch an der Gegenelektrode ein Materialabbau stattfindet.

Die Funkenstrecke wird mit Argon gespült, was einerseits die elektrischen Eigenschaften des Funkens beeinflusst und andererseits für die Funkenerosion den Vorteil bietet, dass die Korrosion der Gegenelektrode stark herabgesetzt wird. Die Kathodenfallspannung ist bei einer Entladung in Argon sehr hoch [10]. In Abb. 4.2 wird der Potentialverlauf zwischen den Elektroden wiedergegeben, wie er bei einem Mittelspannungsfunken bis zu 1 kV auftritt [17].

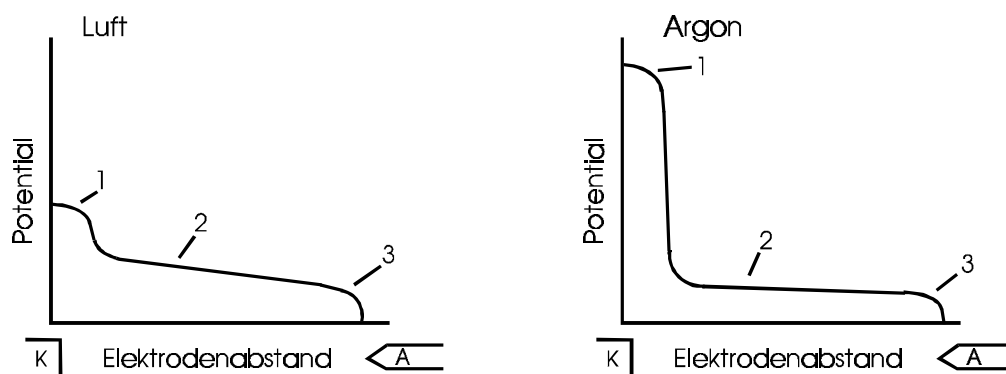


Abb. 4.2: Potentialverlauf bei Entladungen in Luft und Argon

1 - Kathodenfallgebiet, 2 - Bogensäule, 3 - Anodenfallgebiet

Durch die hohe Kathodenspannung in Argon wird die Energie sehr wirkungsvoll in die abzutragende Probe, welche als Kathode geschaltet ist, übertragen. Dabei erhitzt sich die Anode im Regelfall nur so wenig, dass von ihr kein Material verdampft. Sie wird somit wenig abgetragen und das Probenaerosol wird nicht mit dem Elektrodenmaterial kontaminiert.

Um die Funkenerosion erfolgreich zum Probeneintrag in Verbindung mit der Plasmaspektrometrie einsetzen zu können, muss ein hoher Probenabtrag, der von der Probenzusammensetzung unabhängig ist, erreicht werden. Die Zusammensetzung des abgefunkteten Probenaerosols muss der Probenzusammensetzung entsprechen und die abgetragenen Partikel

sollten möglichst klein sein, damit im Plasma eine vollständige Verdampfung und Anregung erfolgen kann [15].

Die Abtragsrate lässt sich durch eine Erhöhung der Spannung und der Funkfrequenz relativ einfach optimieren. Damit die Zusammensetzung des erzeugten Aerosols mit der Probenzusammensetzung möglichst identisch ist, müssen weitere Abfunkbedingungen, wie Elektrodenabstand oder Gasströme optimiert werden.

Auch müssen die Vorgänge im Brennfleck betrachtet werden, die den Probenabtrag und somit den Verlauf der spektralen Intensitäten im Falle der Funken-OES (Abfunkkurven), die durch den Funken als Strahlungsquelle emittiert werden, bestimmen.

Bei Funkenentladungen in Argon sind Unregelmäßigkeiten in der Probenoberfläche, z. B. Ausscheidungen oder Oxidpartikel, bevorzugte Ansatzpunkte (Kathodenansätze) des Zündfunken [17]. Sind viele dieser Unregelmäßigkeiten vorhanden, so kommt es zu einer sogenannten diffusen Entladung (Abb. 4.3 a), und es bilden sich viele kleine Krater auf der Probenoberfläche. Sind wenig Unregelmäßigkeiten auf der Metalloberfläche vorhanden, so gibt es keine bevorzugten Angriffspunkte für den Funken. In diesem Fall erhält man eine konzentrierte Entladung (Abb. 4.3 b).

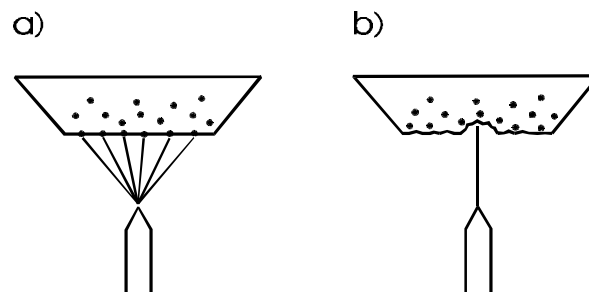


Abb. 4.3: Diffuse (a) und konzentrierte (b) Funkenentladungen [17]

Die abgetragene Probenmenge und somit die spektrale Strahlungsdichte ist bei diffusen Entladungen wesentlich geringer als bei konzentrierten, so dass Oberflächeninhomogenitäten bei der quantitativen Analyse im Fall von diffusen Entladungen stark ins Gewicht fallen.

Eine Homogenisierung an der Probenoberfläche hat daher zwei Vorteile. Zum einen erhält man danach eine konzentrierte Entladung und somit einen genügend hohen Probenabtrag, zum anderen gewährleistet eine an der Oberfläche homogenisierte Probe eher, dass das Probenaerosol in seiner Zusammensetzung dem der Analysenprobe entspricht.

Eine Homogenisierung an der Probenoberfläche erreicht man dadurch, dass vor dem eigentlichen analytischen Funken mit höherer Energie vorgefunkt wird. Dabei wird die Probe an der

Oberfläche im Brennfleckbereich lokal umgeschmolzen. Die Umschmelztiefen beim sogenannten Vorfunkens sind abhängig vom Probenmaterial. Bei Gusseisen betragen die Umschmelztiefen beim Vorfunkens 30-50  $\mu\text{m}$ , während beim analytischen Funken nur 10-20  $\mu\text{m}$  umgeschmolzen werden [10]. Auch der Kraterdurchmesser verringert sich nach dem Vorfunkens. Dadurch wird gewährleistet, dass für die eigentliche Analyse nur Material verdampft wird, welches zuvor umgeschmolzen und homogenisiert wurde.

#### 4.1.2 Anwendungen

Die Elektroerosion wurde als Methode der Probenzuführung für elektrisch leitende Proben 1971 von JONES et al. [18] zum ersten mal beschrieben. Dabei wurde ein Gleichstrombogen als Ablationsquelle genutzt. Schon bei dieser Arbeit konnten relative Standardabweichungen von unter 1% für einzelne Elemente bei der Direktanalyse von Stahlproben erreicht werden.

Seither wurde die Funkenerosion für die unterschiedlichsten Anwendungen genutzt, wobei die Methode durch Veränderungen des apparativen Aufbaus (z.B. Elektrodenmaterial, Kammergeometrie [19], Abfunkparameter) kontinuierlich weiterentwickelt wurde. Grundlegende Untersuchungen brachten Erkenntnisse über die Vorgänge während des Funkens und trugen damit zu einer Optimierung der Methode bei [10, 17]. Das erzeugte Probenaerosol wurde auf seine Größe und Zusammensetzung untersucht, um Bedingungen für seine vollständige Verdampfung und Atomisierung zu ermitteln [20-25]. Vor allem die Frage, ob die chemische Zusammensetzung des Probenaerosols dem der ursprünglichen Probe entspricht und somit richtige Analysen durchgeführt werden können, ist von zentraler Bedeutung. Diese Thematik wird im Rahmen des experimentellen Teils dieser Arbeit ausführlich behandelt.

Da die Funkenerosion nur die Methode der Probenzuführung ist, hängen die analytischen Güteziffern entscheidend von der Wahl der Methode ab, die zur Verdampfung, Atomisierung und Anregung des erzeugten Aerosols eingesetzt wird. Die weitaus am häufigsten verwendete Methode ist die ICP-OES. Aber auch andere Plasmen, die ICP-MS und in wenigen Arbeiten auch die AAS wurden bereits in Verbindung mit der Funkenerosion verwendet.

Die Art der untersuchten Proben beschränkt sich nicht, wie zu erwarten wäre, auf metallisch leitende Proben. Es wurden verschiedene Wege untersucht, um auch an nichtleitenden Materialien mit Hilfe der Funkenerosion ein Aerosol zu erzeugen. Meistens wird dabei das zu untersuchende Material als Pulver mit Graphit [26, 27] oder Kupferpulver [28, 29] gemischt und das Gemisch zu Presslingen verarbeitet. STEFFAN et al. [30] setzten den Graphitpresslingen zusätzlich etwas Wachs zu, und erzielten hiermit einen besseren Probenabtrag. SCOTT [31] beschrieb eine Anordnung, bei der durch eine Funkenentladung zwischen zwei Graphitelektroden ein sich darunter befindliches Pulver zerstäubt und mit einem Argongasstrom in ein ICP transportiert wird.

Viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Analyse von hoch- und niedriglegierten Stählen [19, 22, 32-37] sowie von anderen Eisenlegierungen [38-40] mit Hilfe der Funkerosion in Verbindung mit der ICP-OES. Aber auch andere Metalle und Legierungen wie Kupfer oder Messing [33, 41, 35, 19], Aluminium und seine Legierungen [22, 28, 29, 33, 41], Nickel [42] oder geologische Proben [43, 44] wurden mit Hilfe dieser Methode analysiert.

In den 90er Jahren wurde auch die ICP-Massenspektrometrie verstärkt in Verbindung mit der Funkerosion zum Probenabtrag eingesetzt. Hiermit wurden hauptsächlich Stahl- [45-48] und Kupferproben [49] analysiert. BORISOV et al. [27] analysierten Konverter aus Autokatalysatoren mit Hilfe der Funkerosion-ICP-MS. Das elektrisch nichtleitende Probenmaterial wurde hier mit Graphitpulver vermischt.

In wenigen Arbeiten wurde die Funkerosion auch als Technik der Probenzuführung in Verbindung mit mikrowelleninduzierten Plasmen [50, 51], sowie der Atomabsorptionsspektrometrie [41, 52] verwendet.

## **4.2 Laserablation**

### **4.2.1 Laserstrahlung**

Das Wort „Laser“ ist ein Akronym aus „Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation“ und kennzeichnet das physikalische Prinzip zur Erzeugung von Laserstrahlung. Im heutigen Sprachgebrauch wird mit dem Wort Laser hauptsächlich die technische Ausführung des Prinzips - also das Lasergerät – bezeichnet [53].

Die Wirkung des Lasers beruht auf der Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung, die 1917 von Einstein als Gegenstück zur spontanen Emission und Absorption postuliert wurde [54].

Lichtverstärkung durch Emission kann nur auftreten, wenn Materie - genauer gesagt die in ihr enthaltenen Atome oder Ionen – in den sogenannten Inversionszustand gebracht werden. Bei diesem Zustand ist die Besetzungsdichte des höheren Energieniveaus der Atome oder Moleküle höher als die der tieferen. Der natürliche Zustand des thermischen Gleichgewichts, bei dem die Besetzung des unteren Niveaus höher ist, muss somit invertiert werden. Wenn Strahlung Materie im Inversionszustand durchläuft, so wird die Strahlung bei der entsprechenden Wellenlänge des invertierten Termübergangs verstärkt und die Substanz wird als Lasermedium bezeichnet. Die Wellenlänge des Lasers wird somit vom verwendeten Medium bestimmt.

Die durch stimulierte Emission erzeugte Laserstrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung mit besonderen Eigenschaften. Laserstrahlung ist monochromatisch, hat einen

geringen Öffnungswinkel und eine hohe Leistungsdichte. Sie kann somit für viele anspruchsvolle Anwendungen zur Energieübertragung verwendet werden.

Abb. 4.4 zeigt den schematischen Aufbau eines Lasers:

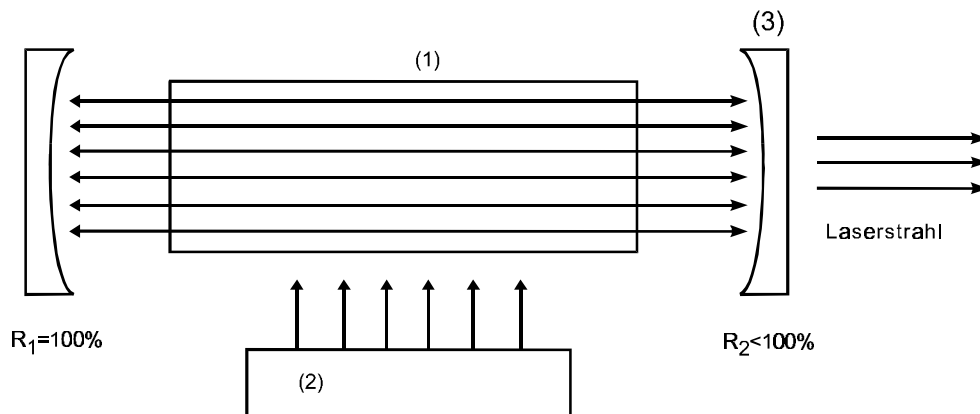


Abb. 4.4: Aufbau eines Lasers

Lasermedium (1), Energiequelle (2), Resonator (3)

Ein Laser besteht grundsätzlich aus drei Bestandteilen, dem Pumpsystem oder der Energiequelle, dem Lasermedium und dem Resonator. Mit Hilfe der Energiequelle, z.B. einer Blitzlampe, werden genügend viele Atome oder Moleküle des Lasermediums in einen angeregten Zustand gebracht. Anschließend kommt es zur stimulierten Emission von Photonen entlang der sogenannten optischen Achse der Anordnung und zu einer Verstärkung des Photonflusses. Ist das Lasermedium zwischen zwei Spiegeln (Resonatoren) angeordnet, werden die emittierten Photonen in das System zurückreflektiert und die Verstärkung nimmt noch zu. Damit die so erzeugte Strahlung auch außerhalb des optischen Systems als Laserstrahlung zur Verfügung steht, muss mindestens einer der Reflektoren aus einem teildurchlässigen Material gefertigt sein.

Es gibt verschiedene Arten von Lasern mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften, je nach Lasermedium unterscheidet man zwischen Gaslasern, Festkörperlaser, Farbstofflasern und Halbleiterlasern [53-55].

Abgesehen von der Anwendung von Lasern in der Chemie und insbesondere in der analytischen Chemie, auf die später ausführlicher eingegangen wird, werden Laser heute in fast allen Lebensbereichen eingesetzt. Man findet sie in Druckern oder an Scannerkassen, in der Medizin werden sie für Operationen eingesetzt [56], Metalle können mit Lasern bearbeitet

werden und auch in der Datenverarbeitung und in der Telekommunikation wird von der Lasertechnik Gebrauch gemacht.

In Tab. 4.1 wird eine Übersicht von verschiedenen Lasern und einigen ihrer Anwendungen wiedergegeben.

Tab. 4.1: Laser und ihre Anwendung [55]

Lasertyp	Wellenlänge / nm	Anwendung
CO <sub>2</sub>	95000 - 106000	Metallbearbeitung, Spektroskopie, Medizin
He-Ne	633	Messtechnik, Holographie
Ar <sup>+</sup>	350 – 528	Messtechnik, Medizin, Pumplaser, Spektroskopie,
N <sub>2</sub>	337	Pumplaser, Spektroskopie, Photochemie
Excimerlaser	193 – 351	Materialbearbeitung, Pumplaser, Medizin, Photochemie
Nd:YAG	1064	Materialbearbeitung, Messtechnik, Medizin
Rubin	690	Holographie, Medizin
Farbstofflaser	300 – 1300	Spektroskopie, Medizin
GaAlAs	650 – 900	Informationstechnik, Drucker, Messtechnik

Der *He-Ne-Laser* ist der am häufigsten verwendete Gaslaser und er hat seine Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich. Seine Leistung ist mit einigen Milliwatt gering, reicht aber für viele Anwendungen, insbesondere in der Messtechnik aus.

Einer der wichtigsten Laser für industrielle Anwendungen, insbesondere für die Metallbearbeitung, ist der *CO<sub>2</sub>-Laser*. Er zeichnet sich durch sehr hohe Leistungen bis zu einigen 10 Kilowatt im kontinuierlichen Betrieb aus und er hat einen hohen Wirkungsgrad von mehr als 10 %. Der Lasereffekt beruht hier auf Übergängen zwischen Schwingungs- und Rotationsniveaus der Moleküle. Als Gas wird ein Gemisch aus Kohlendioxid, Stickstoff und bis ca. 70 % Helium verwendet. Das Edelgas dient zur Stabilisierung der elektrischen Entladungen und der Stickstoff zur Energieübertragung auf die CO<sub>2</sub>-Moleküle.

Der *Argonlaser* ist für die Medizin und insbesondere für die Ophthalmologie von großer Bedeutung. Es handelt sich um einen Ionenlaser. Die Gasentladung wird mit einem so hohen

Strom betrieben, dass ein beträchtlicher Teil der Atome ionisiert wird. Das  $\text{Ar}^+$  Ion im angeregten Zustand ist das Medium des Lasers.

*Excimerlaser* enthalten ein Gemisch aus einem Edelgas und einem Halogen. Wird durch das Anlegen einer Spannung eine Gasentladung gezündet, so bilden sich kurzzeitig Moleküle wie z.B.  $\text{ArF}^*$ . Diese Moleküle existieren nur im angeregten Zustand. Sie fallen durch Aussendung von intensiver Laserstrahlung in ihren Grundzustand zurück und zerfallen dabei wieder in die Ausgangssubstanzen. Excimerlaser emittieren im ultravioletten Bereich, ihre mittlere Leistung liegt bei 10 Watt.

Der wichtigste Festkörperlaser ist der *Nd:YAG-Laser*. Das Medium ist hier ein mit  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen dotierter Yttrium-Aluminium-Granat Kristall ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). Bei Feststofflasern erfolgt die Energiezuführung meist mit Hilfe von Blitz- oder kontinuierlichen Bogenlampen. Sie werden sozusagen optisch gepumpt. Das eingestrahlte Licht wird von den Nd-Ionen absorbiert. Große Bedeutung in Wissenschaft und Technik haben gepulste Neodymlaser. Sie werden durch eine Blitzlampe gepumpt und durch besondere technische Maßnahmen (Güteschaltung) gelingt es, Laserpulse im Nanosekundenbereich aufeinander folgen zu lassen. Bei Raumtemperatur liegt die Laserwellenlänge bei 1064 nm. Durch Frequenzvervielfachung in Kristallen kann die Wellenlänge der Strahlung des Nd:YAG-Lasers in den sichtbaren und ultravioletten Bereich verschoben werden. Bedeutung haben Systeme mit Wellenlängen bei 532 nm und 266 nm erlangt.

#### 4.2.2 Grundlagen des Laserabtrags

Bei der Einwirkung von Laserstrahlung mit hoher Energiedichte auf feste Materialien wird die Laserenergie von der Probenoberfläche absorbiert. Die Probe wird lokal aufgeschmolzen und verdampft, ionische und atomare Spezies können herausgesprengt werden, Fragmente können aus der Oberfläche durch Schockwellen herausgelöst werden oder es treten Mischformen dieser Effekte auf. Bei UV-Lasern kann auch eine direkte Spaltung von chemischen Bindungen und eine direkte Fragmentierung von Molekülen erfolgen [57, 58].

Wie stark die Energie von der Probe absorbiert wird, hängt vor allem vom Material der Probe, aber auch von ihrer Oberflächenbeschaffenheit und von der Wellenlänge der Laserstrahlung ab. Matte, dunkle Oberflächen absorbieren die Energie besser als stark reflektierende [58, 59]. Materialien mit einer guten thermischen Leitfähigkeit transportieren die Energie schneller, so dass weniger Material verdampft wird.

Welche der oben genannten Wechselwirkungen zwischen Laser und Material auftreten, bzw. überwiegen, hängt auch von weiteren Parametern des Lasers, wie Leistung oder Pulsdauer ab. RUSSO [60] beschreibt zwei Grenzfälle für den Mechanismus des Probenabtrags: Bei einer Pulsdauer im  $\mu\text{s}$ -Bereich und einer Energiedichte des Lasers von weniger als

$10^6$  W/cm<sup>2</sup> tritt eine Laserverdampfung auf. Die Absorption der Laserstrahlung hängt sehr von den optischen Eigenschaften der Probe ab. Gleiches gilt für die Menge an abgetragenen Probenmaterial. Die absorbierte Energie wird sehr schnell in Wärme umgewandelt

Bei diesem Vorgang schmilzt das Probenmaterial meist vor dem Verdampfen, und es kann auch zu fraktionierter Destillation kommen. Dann werden Elemente mit höherem Dampfdruck, bzw. geringerem Schmelz- oder Siedepunkt im Dampf angereichert. Dieses Phänomen tritt vor allem bei Materialien auf, die Elemente enthalten, deren Schmelz- oder Siedepunkte sich stark unterscheiden. Besonders bei Kupferlegierungen, insbesondere Messing, können solche Effekte beobachtet werden [61, 62]. Da in dieser Arbeit auch Analyseverfahren zur Direktanalyse von Messingproben erarbeitet wurden, wird auf diese Problematik im experimentellen Teil ausführlicher eingegangen.

Bei Leistungsdichten von mehr als  $10^9$  W/cm<sup>2</sup> und Pulsdauern von ns oder weniger können bei der Interaktion von Laserstrahlung mit Festproben Explosionen auftreten, deren Mechanismus als Laserablation bezeichnet wird. Die Energie des Lasers wird dann innerhalb eines Zeitintervalls, das nur Bruchteile der Pulsdauer beträgt, absorbiert. Die Oberfläche der Probe kann die Energie nicht schnell genug durch Verdampfung abführen, bevor die unteren Schichten verdampft werden und es kommt zu Explosionen, wobei Drücke bis zu  $10^6$  atm auftreten können. Der Prozess läuft dann nicht-thermisch ab und es entsteht ein Plasma mit Temperaturen von mehr als  $10^4$  K und einer Lebensdauer im Bereich von ms. Durch Wechselwirkungen zwischen dem induzierten Plasma und der Probe kann es auch hier zu einer fraktionierten Destillation kommen.

Für den Mechanismus und die Effektivität des Probenabtrags ist die Leistungsdichte des Lasers somit ausschlaggebend. Daher ist eine gute Fokussierung des Lasers notwendig. Für einen Laserstrahl mit gaußförmigen Strahlprofil kann der kleinste beugungsbegrenzte Brennfleckdurchmesser  $d$  durch folgende Gleichung angegeben werden [63]:

$$d = \frac{1,2 \cdot f \cdot \lambda}{D} \quad (4.1)$$

Dabei ist  $f$  die Brennweite,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $D$  der Durchmesser des Laserstrahls.

Der bei der Laserablation entstehende Krater ist infolge von thermischen Effekten zwar immer größer als der minimale Strahldurchmesser, es können aber Brennflecken mit Durchmessern bis zu wenigen  $\mu\text{m}$  erreicht werden. Dieses ist ein großer Vorteil der Laserablation gegenüber der Funkenerosion und es lassen sich so mit der Laserablation Mikroanalysen durchführen.

Die Fokussierung des Lasers ist sehr wichtig. Eine Plasmabildung findet nur statt, wenn der Fokus innerhalb der Probenoberfläche liegt. Wird der Laserstrahl genau auf die Oberfläche fokussiert, so findet überwiegend die Laserverdampfung statt [58, 64].

Die Probenabtragsrate ist außer von der Laserleistung auch von einer Reihe von weiteren Parametern wie z. B. der Wellenlänge des Lasers, der Art des Transportgases [65], dem Gasfluss [66], dem Druck in der Probenkammer, sowie vom verwendeten Probenmaterial abhängig. SDORRA et al. [67, 68] haben diese Abhängigkeiten für den Fall eines Nd:YAG Lasers ausführlich untersucht. Sie fanden u.a., dass die Abhängigkeit der Menge an abgetragenen Probenmaterial von der Laserleistung nicht für alle Wellenlängen gleich ist. Bei 266 nm nimmt die Abtragsrate linear mit der Energie zu, bei 1064 nm ist sie aber im Rahmen der Messungenauigkeit von der Laserleistung unabhängig. Der Druck in der Probenkammer und die Art des Transportgases haben ebenfalls einen Einfluss auf die Menge an abgetragenen Material: Bei niedrigeren Drücken nimmt die Abtragsrate zu und mit Argon als Arbeitsgas wird mehr Material abgetragen als bei Luft oder Helium.

Der experimentelle Aufbau eines Laserabtrag-Systems besteht im wesentlichen aus dem Laser, einem optischen System zur Fokussierung des Lasers, sowie der Kammer, in der die Probe gehalten wird. Oft ist außerdem ein Mikroskop oder eine Kamera vorhanden, mit der der genaue Ort der Analyse festgelegt werden kann. In Abb. 4.5 wird der Aufbau eines Systems für die Laserablation wiedergegeben.

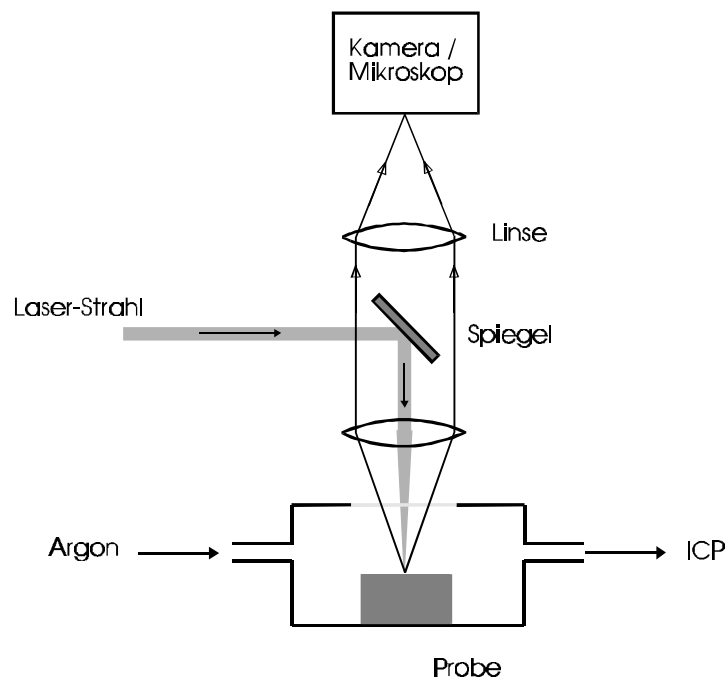


Abb 4.5: Aufbau eines Laserablation-Systems

Die Probenkammer wird meist auf einem „Tisch“ befestigt, der in  $\mu\text{m}$ -Schritten in alle Raumrichtungen bewegt werden kann. So kann die Probe exakt positioniert werden und es ist möglich, während des Abtragprozesses die Probenkammer zu bewegen, um eine Rasterung der Probenoberfläche vorzunehmen. Die Geometrie der Probenkammer ist wichtig für die Effizienz des Transports des abgetragenen Probenmaterials [59, 69]. Durch ungünstige Strömungsverhältnisse kann nämlich nicht nur die Ausbildung des Plasmas gestört werden, sondern es kann auch zu Ablagerungen des Probenaerosols in sogenannten Toträumen der Kammer kommen. Das Probenaerosol wird über eine Schlauchverbindung zur Strahlungsquelle transportiert, dabei stellte sich der Einfluss der Länge des Schlauches auf die Transporteffizienz als eher gering heraus. FURUTA [70] konnte zeigen, dass die größten Transportverluste in der Probenkammer und beim Eintritt des Aerosols in die Schlauchverbindung auftreten.

Zur Steuerung des Lasers und der Einstellung der Laserparameter, wie Leistung, Pulsdauer oder Pulsfrequenz, wird meistens von einem Computer Gebrauch gemacht. Die Leistung des Lasers wird dabei meist über die Energie der Blitzlampe eingestellt. Für die Laser Ablation werden fast ausschließlich Nd:YAG und Excimerlaser verwendet, nur in wenigen Arbeiten wurden auch Rubin Laser eingesetzt [71, 72].

#### **4.2.3 Anwendungen**

Als Probeneintragstechnik wurde die Laserablation bereits in den 70er Jahren in Verbindung mit der ICP-OES eingesetzt [73-75]. Ihr entscheidender Vorteil gegenüber anderen Techniken zur direkten Analyse von festen Proben, wie Funkenerosion oder Glimmentladungen liegt in der Tatsache, dass auch an nichtleitenden Materialien ein Abtrag realisiert werden kann. Dieses führt zu einer stetigen Weiterentwicklung der Methode und einem immer größer werdenden Einsatzbereich.

In den meisten Arbeiten über die Laserablation in Verbindung mit der ICP-OES wird die Analyse von nichtmetallischen Proben wie Glas oder Quarz [76-79], keramischen Materialien [80], geologischen Proben [81-83], Polymeren [84-86] oder Bodenproben [87] untersucht. Aber auch die Direktanalyse wichtiger metallischer Werkstoffe wie Stahl [69, 88], Messing und Kupfer [61, 69] und Aluminium [69] wurde beschrieben. IIDA et al. [89] verwendeten eine Technik, bei der keramische Materialien unter Flüssigkeiten von einem Laser abgetragen wurden. Die dabei erhaltene Suspension wurde zerstäubt und direkt mit der ICP-OES analysiert. LIU et al. [90] beschrieben die *In situ*-Laserablation, bei der eine Probe unterhalb der ICP-Plasmafackel positioniert und das mit dem Laser abgetragene Material direkt in das Plasma geleitet wird.

GRAY et al. [71] setzten 1985 zum ersten Mal den Laserabtrag in Verbindung mit der ICP-Massenspektrometrie ein. Aufgrund der sehr guten analytischen Möglichkeiten der ICP-Massenspektrometrie und der guten Ortsauflösung der Laserablation setzte sich diese Methode in den folgenden Jahren immer mehr durch. Bevorzugt wurde die Methode zur Analyse von Glas und Quarz [91-95], Keramiken [80, 96], Mineralien [97-100], geologischen Proben [101, 102] sowie metallischen Werkstoffen [72, 103-106] eingesetzt.

WATLING et al. [107] verwendeten die LA-ICP-MS für Aufgaben aus der Kriminalistik und Forensik. CHIN et al. [108] und TANAKA et al. [109] sammelten Partikel aus der Luft auf PTFE-Filtern und analysierten diese mit der LA-ICP-MS. RATH et al. [110] beschrieben ein Verfahren, bei dem die zu analysierende Probe mit einer Diamantschleifscheibe poliert wird, und eine Analyse von dem an der Schleifscheibe haftenden Material durchgeführt wird.

Die Laserablation wurde ebenso erfolgreich in Verbindung mit anderen Plasmen, wie dem mikrowelleninduzierten Plasma [112-115] und dem Gleichstromplasma (DCP) [116] betrieben.

Die oben aufgeführten Referenzen stellen nur eine Auswahl der in den den letzten Jahrzehnten veröffentlichten Arbeiten zum Thema der Laserablation dar. Weitere Übersichtsarbeiten wurden in der Literatur veröffentlicht [117-119].

#### **4.2.4 Andere Anwendungen von Lasern in der analytischen Chemie**

Schon bald nach der Entwicklung der ersten kommerziell erhältlichen Lasern wurden Laser bereits in der analytischen Chemie eingesetzt. Eine der ersten Anwendungen war die Laser-Mikro-Emissionsspektrometrie (LMA), wie sie Anfang der 60er Jahre von MOENKE und MOENKE-BLANKENBURG [120] eingesetzt wurde. Hierbei wird das vom Laser erzeugte Proben aerosol mit Hilfe einer Funkenentladung zwischen zwei Graphitelektroden direkt oberhalb der Probenoberfläche zusätzlich atomisiert und angeregt.

Natürlich kann das Laserplasma selber bereits als Strahlungsquelle dienen, wie es bei der „Laser induced plasma spectrometry“ (LIPS), die auch als LA-OES bezeichnet wird, der Fall ist [121-125]. Häufig wird dabei unter vermindertem Druck in der Probenkammer gearbeitet [115, 126] oder es wird ein zweiter Laser verwendet, um zum Zweck einer selektiven Nachanregung einzelner Analyten das Plasma nachzuerhitzen [127].

In der Laserinduzierten Fluoreszenzspektrometrie (LIF) wird die bei der Anregung im Laserplasma entstehende Fluoreszenzstrahlung gemessen [128-133].

Da durch die Wechselwirkung von hochenergetischer Laserstrahlung mit festen Proben die Probenbestandteile ionisiert werden können, lässt sich Laserstrahlung auch zum Zweck der

Ionisation für die Massenspektrometrie verwenden. Diese Anwendung wird als LIMS für „Laser ionization mass spectrometry“ bezeichnet [134-137].

Seit einigen Jahren werden Laser auch vermehrt als Primärstrahlungsquelle für die Atomabsorptionsspektrometrie eingesetzt. Besonders durchstimmbare Diodenlaser haben sich hierfür bewährt [138, 139].

Laser finden weiterhin Verwendung in der IR- oder RAMAN-Spektroskopie bei der Strukturklärung organischer Substanzen [140, 141].

Ausführlich werden die angesprochenen Methoden in verschiedenen Monographien beschrieben [138, 142, 143].

## 5. Optische Emissionsspektrometrie

### 5.1 Grundlagen der Atomemissionsspektrometrie

Bei der Spektroskopie wird von der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Teilchen verschiedener Art (Atomkerne, Atome, Ionen oder Moleküle), zur Erforschung von deren Aufbau, Gebrauch gemacht. Mit Hilfe der Spektroskopie kann ebenso eine Charakterisierung von Stoffen mit Hilfe ihrer Spektren durchgeführt werden. Bei Beschränkung auf den optischen Bereich des Spektrums, also vom ultravioletten bis zum infraroten Licht, spricht man von der optischen Spektroskopie, bei Beschränkung auf freie Atome und Ionen von der optischen Atomspektroskopie [9].

Die Grundlagen der Atomemissionsspektrometrie wurden schon 1860 Kirchhoff und Bunsen aufgezeigt. Sie beschrieben, wie jedes Element, auch in Gegenwart anderer Elemente, mittels charakteristischer Strahlung nachgewiesen werden kann [4, 10].

Durch Zuführung von Energie können Atome oder Ionen aus ihrem energetischen Grundzustand in einen angeregten Zustand höherer Energie gebracht werden. Unter Emission von Strahlung bzw. Energie gehen sie wieder in den Grundzustand zurück. Der Zusammenhang zwischen der Energiedifferenz und der Wellenlänge der emittierten Strahlung wird durch das Planck'sche Gesetz gegeben:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (5.1)$$

Dabei ist  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\nu$  die Frequenz und  $\lambda$  die Wellenlänge der emittierten Strahlung.

Jedes Element emittiert ein charakteristisches Linienspektrum, anhand dessen es eindeutig identifiziert werden kann. Dabei ist die Intensität der Linien direkt proportional zur Anzahl der in der Probe vorhandenen Atome des jeweiligen Elementes. So kann in der Atomemissionsspektrometrie sowohl eine qualitative wie auch eine quantitative Analyse einer Probe durchgeführt werden .

Die Energie, die einer Probe zugeführt werden muss, um ihre Bestandteile zur Emission zu bringen, kann mit verschiedenen Methoden aufgebracht werden.

Als Strahlungsquellen können bei der OES Flammen, Plasmen, Funken, Bögen sowie Glimmentladungen oder Laser verwendet werden. Die Flammen, Funken und Bögen wurden bereits seit der Jahrhundertwende in der Atomspektrometrie eingesetzt und fanden schon

Anfang der 30er Jahre weite Verbreitung für Elementbestimmungen [144]. Plasmen und Laser wurden als neuere Quellen für die optische Emissionsspektrometrie erst in den 60er Jahren entwickelt und haben seitdem eine große Bedeutung erlangt [145].

Die verschiedenen Plasmaquellen sind besonders für die Analyse flüssiger Proben wichtig. Sehr vorteilhaft ist die hohe Reproduzierbarkeit der Atomisierungsbedingungen, welches zu einer guten Präzision bei den Analysen führt.

Auf eine der wichtigsten Plasmaquellen, das induktiv gekoppelte Plasma, sowie die Mikrowellenplasmen wird im folgenden ausführlicher eingegangen.

## 5.2 ICP-OES

Die ICP-OES ist eine emissionsspektrometrische Methode bei der ein induktiv gekoppeltes Plasma als Strahlungsquelle eingesetzt wird. Die grundlegenden Arbeiten zu dieser Methode wurden von GREENFIELD und FASSEL [146, 147] unabhängig voneinander geleistet und 1964 und 1965 veröffentlicht. Das erste Gerät für die ICP-OES war im Jahr 1975 kommerziell erhältlich.

### 5.2.1 Prinzip

Ein Plasma ist ein Gas, dessen Atome oder Moleküle zu einem gewissen Prozentsatz ionisiert sind, es liegen neben neutralen Teilchen auch Ionen und Elektronen vor. Die Erzeugung eines Plasmas erfolgt durch die Übertragung von elektrischer Energie; im Falle des ICP's geschieht dieses durch Übertragung von HF-Energie mit Hilfe einer Induktionsspule, wobei die Ionisation durch einen Funken hoher Energiedichte (Tesla-Funken) initiiert wird [10, 148].

Als Arbeitgas wird im allgemeinen Argon verwendet, da es relativ leicht zu ionisieren ist, zudem ist es chemisch inert und als einatomiges Gas emittiert es keine Bandenspektren. Bei der Übertragung der HF-Energie wird ein Magnetfeld induziert und dieses induziert wiederum ein elektrisches Feld. Befindet sich im elektrischen Feld elektrisch leitendes Material (ionisiertes Gas), so wird in diesem ein Hochfrequenzstrom induziert (Abb. 5.1). Die von den Ladungsträgern aufgenommene elektrische Energie wird in Bewegungsenergie umgesetzt und durch Stöße zwischen den

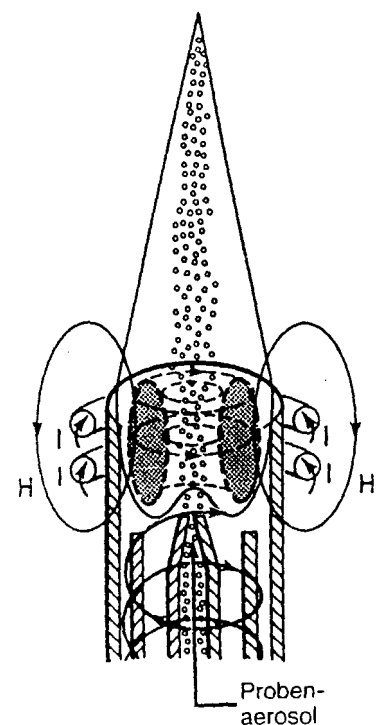


Abb. 5.1: ICP-Plasma

Teilchen wird Wärmeenergie freigesetzt, die wiederum zu einer Verdampfung, Dissoziation, Anregung und Ionisation des Proben-aerosols führt. Die Temperatur in einem Plasma ist nicht an jedem Ort gleich (4000-10000 K), sie kann nur jeweils für eine kleine Zone definiert werden. Jedem der im Plasma ablaufenden Prozessen ist dabei eine bestimmte Temperatur zugeordnet. So spricht man von Elektronentemperaturen, Anregungstemperaturen, Ionisationstemperaturen und Gastemperaturen. Wenn diese Temperaturen nicht identisch sind, befindet sich das Plasma nicht im lokalen thermischen Gleichgewicht. Für die Emission von Linienstrahlung der Atome ist die Anregungstemperatur (ca. 6000 K) maßgeblich. Die Ionisierung und die Anregung von Ionenlinien ist im ICP ausgeprägter, als es aus der Anregungstemperatur von Atomlinien zu erwarten wäre. Ursache ist der Einfluss von metastabilen Argon-Atomen, über welche Energie gespeichert und zur Ionisierung zur Verfügung gestellt wird. Dieser sogenannte Ionisierungsbonus führt dazu, dass die nachweisstärksten Analysenlinien in vielen Fällen Ionenlinien sind [9].

### 5.2.2 Aufbau

Eine Apparatur für die ICP-OES besteht im wesentlichen aus dem Hochfrequenzgenerator, dem Plasmabrennersystem, einem Zerstäuber und dem Spektrometer [9, 10, 145].

Mit Hilfe des Hochfrequenzgenerators wird eine Hochfrequenzleistung von 0,5-5 kW mit Frequenzen von 1-100 MHz erzeugt. Man unterscheidet zwischen freischwingenden Generatoren, bei welchen die Frequenz geringen Schwankungen unterliegt und frequenzstabilisierten (quarzgesteuerten) Generatoren. Die an das Plasma abgegebene Leistung wird sowohl bei quarzgesteuerten als auch bei freischwingenden Generatoren konstant gehalten [10].

Der Brenner bildet mit der dazu koaxial angeordneten Induktionsspule eine Einheit. Der Plasmabrenner besteht meistens aus drei konzentrischen Rohren aus nichtleitendem, wärmebeständigem Material (meist Quarz). Durch das innere Rohr wird die zerstäubte Probenlösung mit Hilfe eines Argonstroms in das Plasma transportiert, im mittleren Rohr wird als Hilfsgas Argon mit einer relativ geringen Geschwindigkeit eingeleitet. Das eigentliche Arbeitsgas wird im äußeren Rohr zugeführt (Abb. 5.2). Die tulpenförmige Konstruktion des mittleren Rohrs sorgt zunächst für einen Stau und dann für eine starke Beschleunigung des Argonflusses entlang der Innenseite des äußeren Rohrs. Durch diese Anord-

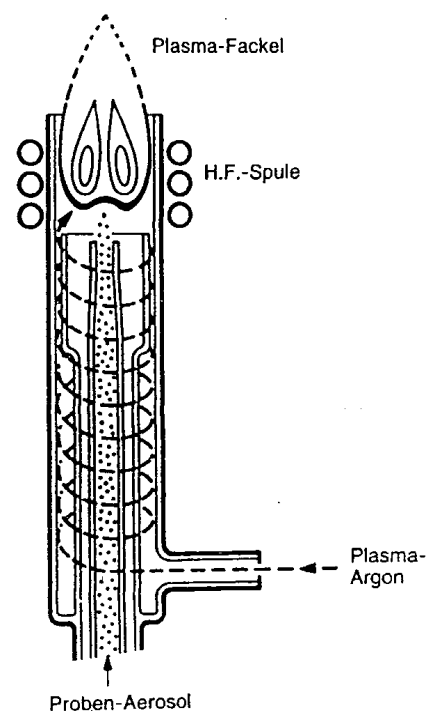


Abb. 5.2: ICP-Torch

nung werden im wesentlichen die Argonatome ionisiert, die sich im Wirbelbereich zur Mitte hin befinden, während die schnelle Strömung entlang der Außenwand für eine Kühlung sorgt [148].

Am Brenner bildet sich bei geeigneten Gasströmen ein toroidales Plasma, bei dem die axiale Zone kühler ist als der umgebende Ring [149]. Dieses wird durch den Skineffekt hervorgerufen, der darauf beruht, dass sich ein hochfrequenter Strom stets an der Außenseite eines Leiters konzentriert. Das durch das innere Rohr zugeführte Probenaerosol wird zentral durch das Plasma geleitet, ohne dessen Stabilität zu beeinflussen. Die hohen Temperaturen und die relativ lange Verweilzeit der Probe im Plasma sind entscheidend für die Effizienz der Energieübertragung von dem ionisierten Gas auf die Probensubstanz und somit für deren Atomisierung, Ionisierung und Anregung [145].

Sowohl zur Analyse von flüssigen Proben wie auch von Feststoffen muss in der ICP-OES von geeigneten Probenezuführungstechniken Gebrauch gemacht werden. Die Probensubstanz muss in Form von möglichst kleinen Tröpfchen, Partikeln oder in Form von Dampf oder Gas vorliegen, damit die Verweilzeit im Plasma zur Verdampfung, Ionisation und Anregung der Probe ausreicht. Zur Zuführung flüssiger Proben wird bei der ICP-Atomspektrometrie in der Regel von der pneumatischen Zerstäubung Gebrauch gemacht. Man verwendet dabei "Cross-flow", Babington-, Glasfrittenzerstäuber oder konzentrische Zerstäuber (siehe Abb. 5.3.). Alle Zerstäuber arbeiten bei Überdruck mit einem Probendurchsatz von einigen ml/min und haben einen Wirkungsgrad von wenigen %.

Beim konzentrischen Zerstäuber, der in der Ausführung nach Meinhard völlig aus Glas gefertigt ist, wird die Probe durch eine feine Kapillare gepumpt. Der Argongasstrom strömt dabei konzentrisch an der Spitze der Kapillare vorbei, wobei feine Flüssigkeitströpfchen mitgerissen werden. Ein Vorteil des konzentrischen Zerstäubers ist, dass er auch ohne peristaltische Pumpe betrieben werden kann. Nachteilig ist, dass die feine Kapillare bei hohen Salzfrachten leicht verstopft.

Beim „Cross-flow“- oder Knierohrzerstäuber strömt die Probenflüssigkeit rechtwinklig zum Trägergasstrom. Um eine gute Effizienz zu erhalten, müssen die Kapillaren exakt justiert werden, was sich in der Praxis oft als schwierig erweist. Vorteilhaft ist die Austauschbarkeit der Kapillaren. Diese müssen nicht aus Glas gefertigt sein und das Material kann der Problemstellung angepasst werden.

Beim Babington-Zerstäuber wird die Probenflüssigkeit durch ein Rohr mit relativ großem Durchmesser gepumpt, so dass dieser Zerstäuber auch bei der Analyse von Suspensionen eingesetzt werden kann, ohne zu verstopfen.

Der Glasfrittenzerstäuber hat eine gute Effizienz und einen geringen Probenverbrauch, er wird häufig bei der Zerstäubung organischer Lösungen verwendet.

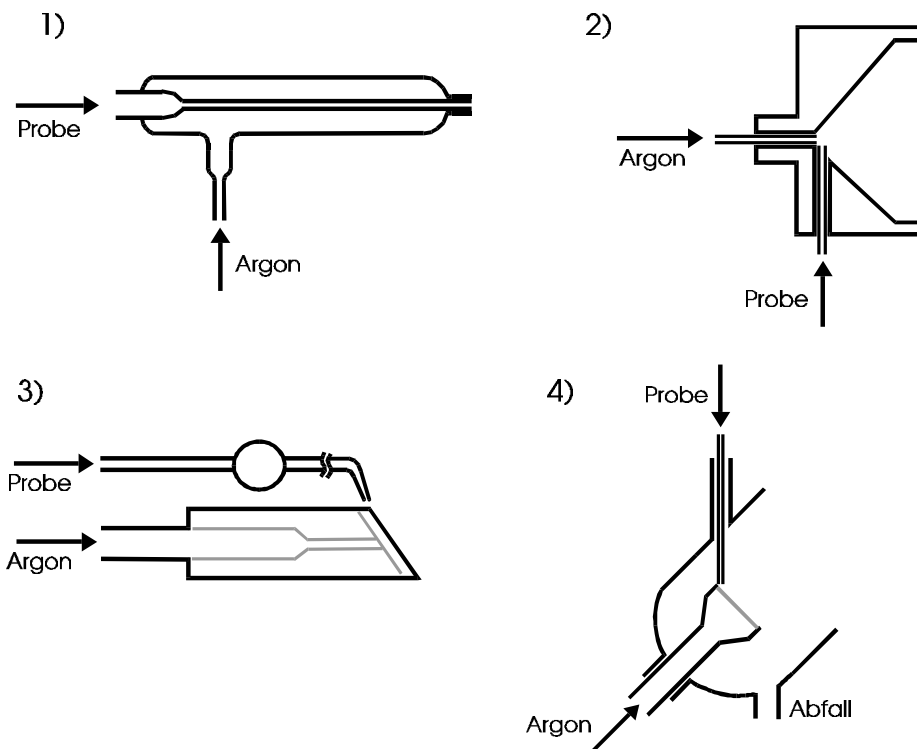


Abb. 5.3: Pneumatische Zerstäuber [150]

Konzentrischer Zerstäuber (1), „Cross-flow“-Zerstäuber (2),  
Babington-Zerstäuber (3), Glasfrittenzerstäuber (4)

Neben den pneumatischen Zerstäubern gibt es auch Ultraschallzerstäuber, mit deren Hilfe eine sehr kleine Tröpfchengröße erreicht werden kann. Die Nachteile des Ultraschallzerstäubers liegen in seiner Anfälligkeit für Memoryeffekte und dem hohen Anschaffungspreis [151].

Für die Erzeugung von Aerosolen aus festen Proben kann von der Funkenerosion und der Laserablation Gebrauch gemacht werden. Auch können bei der ICP-OES die Hydrid- oder Kaltdampftechnik eingesetzt werden [145].

Mit Hilfe des Spektralapparates wird die von der Strahlungsquelle emittierte Strahlung spektral zerlegt. Durch den Eingangsspalt wird die Strahlung auf den Kollimator geleitet. Der Kollimator bündelt die Strahlung und führt sie als paralleles Strahlbündel auf ein Gitter oder Prisma, wo sie spektral zerlegt wird (Dispersion). In der OES werden heute ausschließlich Reflexionsgitter als dispersives Element eingesetzt [9]. Am Austrittsspalt wird die monochromatische Strahlung der betreffenden Linie ausgesondert und dem Detektor zugeleitet.

Für die Aussonderung der Analyselinien können sowohl Mono- als auch Polychromatoren eingesetzt werden. Monochromatoren werden bei Einzelelementbestimmungen und bei sequentiellen Multielementbestimmungen verwendet. Dabei werden die verschiedenen Wellenlängen durch Drehen des Gitters an einem festen Ausgangsspalt vorbeigeführt. Es werden verschiedene Aufstellungen, wie die Czerny-Turner- oder Ebert-Aufstellung verwendet [152]. Durch die Verwendung von Gittern mit mehr als 1000 Strichen/mm wird bereits in der 1. Ordnung eine hohe Auflösung erreicht. In Abb. 5.4 wird der Aufbau eines Czerny-Turner und eines Ebert-Monochromators schematisch wiedergegeben.

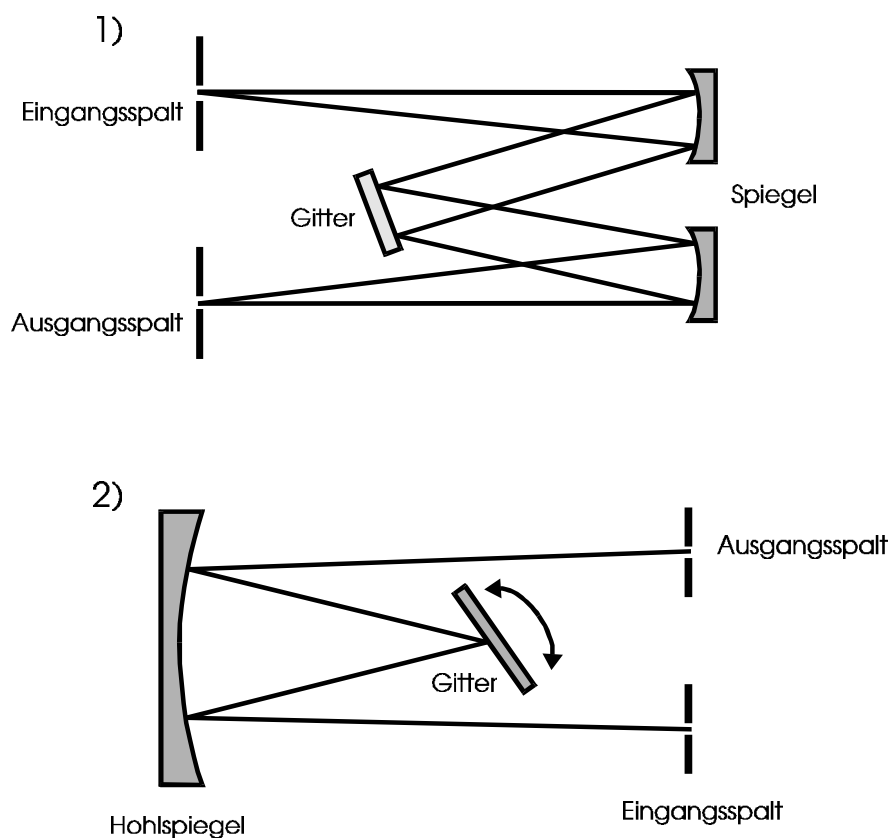


Abb. 5.4: Aufbau eines Czerny-Turner- (1) und eines Ebert-Monochromators (2)

Eine besondere Stellung nimmt der Echelle-Monochromator ein. Das bei dieser Aufstellung verwendete Gitter besitzt nur etwa 50 Striche pro mm. Um dennoch eine gute Auflösung zu erhalten, wird in der 40. bis 120. Ordnung gemessen. Um Überlagerungen von Linien verschiedener Ordnungen zu vermeiden, wird bei Echelle-Monochromatoren ein Prisma vorgeschaltet, das die verschiedenen Ordnungen trennt. Insgesamt ergibt sich dadurch eine sehr hohe spektrale Auflösung [153].

Polychromatoren werden bei simultanen Multielementbestimmungen eingesetzt. Als dispersives Element findet ein Konkavgitter Verwendung. Bei der Paschen-Runge-Aufstellung werden der Eintrittsspalt, das Gitter und bis zu 60 Austrittsspalte auf dem sogenannten Rowlandkreis angeordnet (siehe Abb. 5.5). Die Austrittsspalte empfangen monochromatische Bilder des Eintrittsspaltess bei bestimmten Wellenlängen. Die gemessenen Signale werden für jeden Austrittsspalt zur gleichen Zeit erfasst, so dass eine simultane Bestimmung mehrerer Elemente möglich ist.

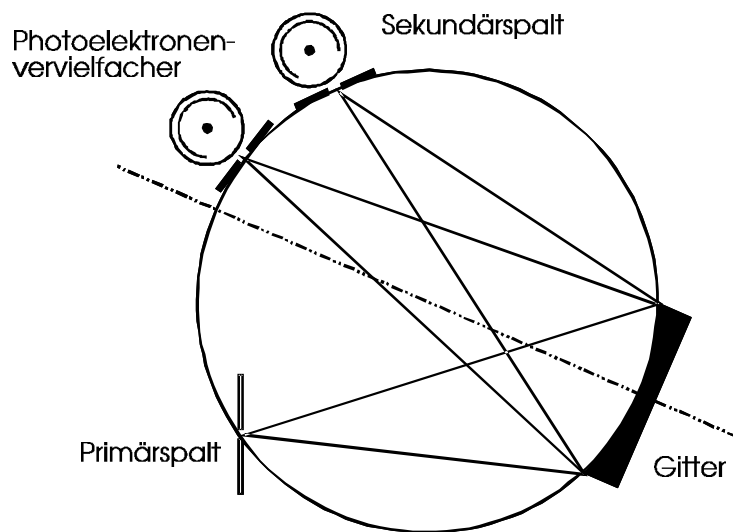


Abb. 5.5: Darstellung eines Polychromators in Paschen-Runge-Aufstellung

Der Nachteil der Polychromatoren liegt darin, dass durch die fest montierten Austrittsspalte die verwendbaren Analysenlinien und somit auch die bestimmmbaren Elemente festgelegt sind. Polychromatoren finden daher im Routinebetrieb Verwendung, wenn immer die gleichen Elemente in ähnlichen Matrices bestimmt werden müssen.

Hinter jedem Austrittsspalt trifft die spektral zerlegte Strahlung auf einen Empfänger, meistens ein Photoelektronenvervielfacher, und wird dort detektiert. Ein Photoelektronenvervielfacher besitzt eine lichtempfindliche Kathode, aus der bei Bestrahlung Elektronen austreten. Diese werden über ein nachgeschaltetes System von Dynoden vervielfacht. Der entstehende Elektronenstrom ist ein Maß für die Intensität der gemessenen Strahlung. Neue Halbleiterdetektoren wie „Charge coupled device“ (CCD) und „Charge injected device“ (CID) finden in der Atomspektrometrie immer mehr Verwendung. Es handelt sich dabei um Multikanal-detektoren, die es ermöglichen, das Spektrum über mehrere Nanometer bei allen Wellenlängen simultan aufzunehmen. Dadurch ist es möglich, mit einer Messung das Signal der Analysenlinie und den spektralen Untergrund neben der Analysenlinie zu beobachten. Die

Empfindlichkeit im UV und Vakuum-UV ist, verglichen mit den Photoelektronenvervielfachern, nicht besser.

### 5.2.3 Analytische Anwendungen der ICP-OES

Wegen der hohen Temperaturen im Plasma und der langen Verweilzeiten der Probe ist das ICP eine sehr geeignete Strahlungsquelle für die Emissionsspektrometrie. Mit der ICP-OES lassen sich auch sehr schwer atomisierbare Elemente, wie Bor, Titan oder Tantal gut bestimmen, da selbst sehr stabile Verbindungen aufgebrochen und thermisch in ihre Atome dissoziiert werden. Auch ist die chemisch inerte Umgebung im Plasma sehr vorteilhaft. Im Gegensatz zu Flammen ist im ICP der Partialdruck von  $O_2$  sehr gering, wodurch die Bestimmung von Elementen, die eine hohe Sauerstoffaffinität besitzen, verbessert wird. In Flammen bilden diese Elemente (z.B. Bor, Silizium, Erdalkalielemente) sehr stabile Oxide oder Hydroxidradikale, die nicht weiter dissoziiert werden [148].

Bei der ICP-OES liegen die Nachweisgrenzen, bei Verwendung der pneumatischen Zerstäubung, im ng/ml Bereich, die Präzision ist hoch und der lineare Messbereich erstreckt sich über 4-6 Zehnerpotenzen. Beim Einsatz simultaner und sequentieller ICP-Geräte können viele Elemente nebeneinander und relativ schnell bestimmt werden. Die ICP-OES ist heute eine Standardmethode für die Wasseranalytik [154] und für andere analytische Routineaufgaben.

Als nachteilig ist der Linienreichtum der Spektren zu nennen, wodurch in der ICP-OES oft spektrale Interferenzen auftreten. Diese können häufig durch Interferenzkorrektur beseitigt werden. Auch können durch die Auswahl anderer, weniger gestörter Linien spektrale Störungen umgangen werden.

## 5.3 Mikrowellenplasmen

Eine weitere Strahlungsquelle für die optische Emissionsspektrometrie ist das Mikrowellenplasma [155]. Mikrowellenplasmen werden durch elektromagnetische Hochfrequenzfelder im GHz-Bereich erzeugt. Meist wird bei einer Frequenz von 2,45 GHz gearbeitet, da diese für technische Anwendungen freigegeben ist. Mikrowellenplasmen sind analytisch deshalb besonders interessant, weil sie bei einem geringen Gasverbrauch betrieben werden können. Sie sind somit für viele Anwendungen eine kostengünstige Alternative zur ICP-OES.

Das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP) wurde bereits 1951 von COBINE und WILBUR [156] beschrieben und 1963 von MAVRODINEAU und HUGHES [157] für die spektrochemische Analyse eingesetzt. Das Arbeitsgas wird zusammen mit dem Probenaerosol

durch das innere Rohr zur Elektrode geführt, wo sich ein flammenförmiges Plasma ausbildet, das auf der Elektrodenspitze aufsitzt.

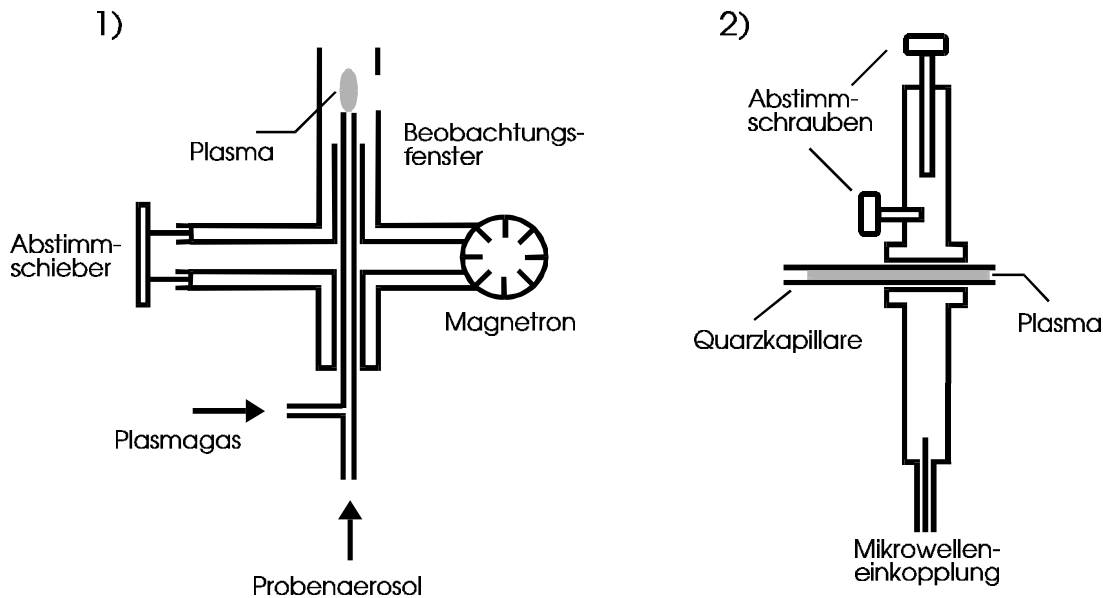


Abb. 5.6: Aufbau von Mikrowellenplasmen

Kapazitiv gekoppeltes Plasma [158] (1), Beenakker-Resonator [145] (2)

Als Arbeitsgase können neben Argon und Helium auch Stickstoff oder Luft eingesetzt werden. Insbesondere bei der Verwendung von Luft kann das Plasma sehr kostengünstig betrieben werden [158, 159].

1976 wurde von BEENAKKER ein Resonator beschrieben, in dem unter atmosphärischem Druck ein elektrodenloses Plasma gezündet werden kann [160]. Die Mikrowellenleistung wird dabei mit Hilfe einer Antenne in den zylinderförmigen Hohlraumresonator eingekoppelt (siehe Abb. 5.6). Mit Hilfe von zwei Abstimm-schrauben kann der Resonator so eingestellt werden, dass eine stehende Welle entsteht, die im Zentrum des Zylinders ein Feldmaximum aufweist. An dieser Stelle ist eine Quarzkapillare in den Resonator eingebracht, in der ein filamentartiges Plasma unterhalten werden kann. Da beim Beenakker-Resonator das Plasma in axialer Richtung beobachtet wird und das gesamte Probenmaterial in der Kapillare in einem geringen Volumen vorliegt, ist die optische Emissionsspektrometrie mit einem MIP im Beenakker-Resonator sehr nachweisstark. Dieses MIP ist besonders für Probenzuführungssysteme geeignet, bei denen ein trockenes Aerosol entsteht, da das Plasma empfindlich auf größere Mengen an Wasser und Probensubstanz reagiert. Das MIP in einem Beenakker-Resonator hat als elementspezifischer Detektor in der Gaschromatographie große Bedeutung erlangt, wofür es auch kommerziell erhältliche Geräte gibt [161].

Ein weiteres MIP ist die Mikrowellenplasmatorch (MPT), die 1991 von JIN et al. beschrieben wurde [162]. Die MPT besteht aus drei konzentrischen Rohren, wobei das Äußere aus Messing und die Inneren aus Kupfer gefertigt sind (siehe Abb. 5.7).

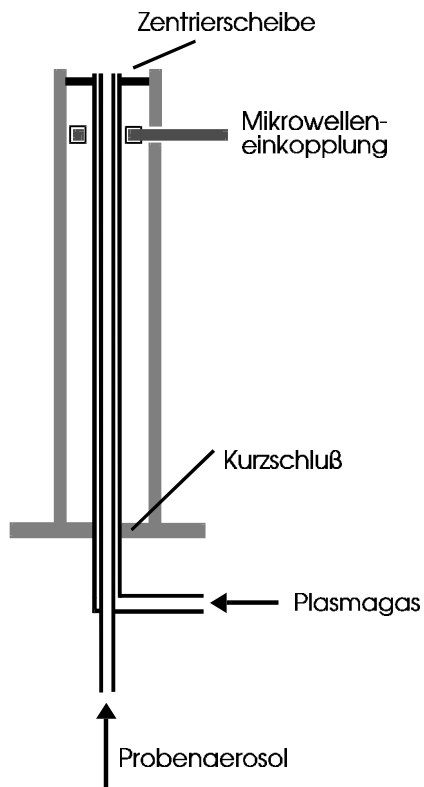


Abb. 5.7: Aufbau der Mikrowellenplasmatorch [163]

Die Mikrowellenleistung wird über eine ringförmige Antenne im oberen Teil des Aufbaus eingekoppelt. Im Falle eines Arbeitsgasstroms von etwa 1 l/min und einer Leistung ab 20 W wird ein toroidales, flammenartiges Plasma über dem mittleren Rohr erzeugt. Das Probenaerosol wird über das innere Rohr ins Plasma geführt. Das mit der MPT erzeugte Plasma ist auch stabil bei Aerosolen, die Wasser oder auch organische Lösungsmittel (z.B. Acetonitril) enthalten [163].

BILGIC et al. [164] haben eine modifizierte MPT entwickelt, bei der sich das MIP durch eine höhere Betriebsstabilität auszeichnet. Da in dieser Arbeit die modifizierte MPT eingesetzt wurde, wird auf deren Aufbau und Eigenschaften im experimentellen Teil näher eingegangen.

## 6. Statistische Bewertung der Daten

Da in der analytischen Chemie bei Wiederholungsmessungen statistische Schwankungen auftreten, sind die Ergebnisse mit einem Fehler behaftet und es ist notwendig, diese mit Hilfe statistischer Berechnungen zu ermitteln. Hier sollen die gebräuchlichsten statistischen Kenngrößen und die analytischen Güteziffern von Analysenmethoden aufgeführt und definiert werden [165-167].

### 6.1 Relative Standardabweichung

Die Standardabweichung ist ein Maß für die Präzision bei einer Anzahl von Wiederholungsmessungen. Sie berechnet sich wie folgt:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6.1)$$

Hierbei sind  $x_i$  die individuellen Messwerte  $i$ ,  $\bar{x}$  der Mittelwert der Messwerte und  $n$  die Anzahl der Wiederholungsmessungen.

Die relative Standardabweichung  $\sigma_{\text{rel}}$  wird auf den Mittelwert bezogen und sie wird in Prozent angegeben:

$$s_{\text{rel.}} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (6.2)$$

### 6.2 Kalibrierfunktion und Analysenfunktion

Atomspektrometrische Methoden sind Relativmethoden, daher muss durch eine Kalibrierung der Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und dem Messsignal erst ermittelt werden.

Die Kalibrierfunktion ist meist linear und wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den Messwerten für die Kalibrierproben und ihren Konzentrationen berechnet. Hierbei wird in der Regel vorausgesetzt, dass die Konzentrationen fehlerfrei bekannt sind und nur die Intensitäten mit einem Fehler behaftet sind.

Bei der Methode der kleinsten Fehlerquadrate werden die Differenzen zwischen den Messwerten und den aus der Kalibrierfunktion errechneten Werten minimiert. Bildet die Summe

der Quadrate dieser Differenzen ein Minimum, so ist die optimale Kalibrierfunktion gefunden. Dies kann für lineare Funktionen, jedoch auch für Funktionen 2. und höherer Ordnung durchgeführt werden.

Die Koeffizienten der Geradengleichung

$$I = Ac + B \quad (6.3)$$

können mit Hilfe folgender Gleichungen errechnet werden:

$$A = \frac{n \cdot \sum (x_i \cdot y_i) - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (6.4)$$

$$B = \frac{\sum y_i - b \cdot \sum x_i}{n} \quad (6.5)$$

Der Korrelationskoeffizient  $r$  ist ein Maß für die Güte der Kalibrierung und wird definiert als:

$$r = \frac{n \cdot \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{\sqrt{(n \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2) \cdot (n \cdot \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}} \quad (6.6)$$

Die inverse Funktion der Kalibrierfunktion ist die Analysenfunktion; sie gibt die gemessenen Intensitäten als Funktion der Konzentrationen in den Proben an. Die Empfindlichkeit ist die Steigung der Regressionsgeraden.

$$A = \frac{dI}{dc} \quad (6.7)$$

### 6.3 Nachweisgrenze

Die nach dem  $3\sigma$ -Kriterium errechnete Nachweisgrenze  $c_L$  ist die Konzentration, bei der das Signal gerade noch mit einer statistischen Sicherheit von 99,7 % vom Untergrund unterschieden werden kann. Sie lässt sich berechnen als:

$$c_L = A^{-1} \cdot 3 \cdot \sqrt{2} \cdot s_U \quad (6.8)$$

Dabei ist  $A$  die Steigung der Kalibriergeraden und  $\sigma_U$  die Standardabweichung des spektralen Untergrundes.

## 6.4 Streuung über die Regressionsgerade

Mit Hilfe der Streuung über die Regressionsgerade (SR) kann ein Vergleich der Güte verschiedener Kalibrierfunktionen, die mit Kalibrierproben der gleichen Analytkonzentrationen aufgenommen werden, durchgeführt werden. Sie wird gegeben durch:

$$SR = \sqrt{\frac{\sum \Delta_i^2}{n-a}} \quad \text{mit} \quad \Delta_i = c_{\text{ber.}} - c_{\text{Probe}} \quad (6.9)$$

Hier ist  $n$  die Anzahl der Kalibrierproben,  $c_{\text{ber.}}$  die mit Hilfe der Kalibrierfunktion berechnete Konzentration der Kalibrierprobe und  $c_{\text{Probe}}$  die tatsächliche Konzentration der Probe. Bei einer linearen Kalibrierfunktion nimmt  $a$  den Wert 2 an und bei einem Polynom 2. Ordnung ist  $a = 3$ .

Sollen Kalibrierfunktionen miteinander verglichen werden, die nicht mit Proben der gleichen Konzentration aufgenommen werden, benutzt man die relative SR.

$$SR_{\text{rel.}} = \frac{SR}{\sum \frac{c_i}{n}} \quad (6.10)$$

## 6.5 Gesamtstandardabweichung einer Analyse

In die Gesamtstandardabweichung gehen sowohl die Anzahl der Kalibrierproben und Wiederholungsmessungen als auch die Streuung über die Regressionsgerade ein. Sie kann folgendermaßen berechnet werden:

$$S_x = \frac{SR}{A} \cdot \sqrt{\frac{1}{m_e} + \frac{1}{n_e} + \frac{(I_x - I)^2}{A^2 (\sum c_i^2 - m_e \cdot c^2)}} \quad (6.11)$$

Hier ist  $A$  die Empfindlichkeit (aus  $I = Ac + B$ ),  $m_e$  die Zahl der Kalibrierproben,  $n_e$  die Anzahl der Parallelbestimmungen für die unbekannte Probe,  $I_x$  die gemessene Intensität,  $I$  die mittlere Intensität für die Kalibrierproben,  $c_i$  die Konzentration der Kalibrierprobe  $I$  und  $c$  die mittlere Konzentration der Kalibrierproben.

## Experimenteller Teil

### 7. Untersuchungen mit dem Laserablation-System LSX-100

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden mit einem Laserablation-System *LSX-100* der Fa. *Cetac* durchgeführt. Dies ist ein kommerziell erhältliches Gerät, das speziell als Probenzuführungssystem für die ICP-Atomspektrometrie entwickelt wurde.

#### 7.1 Instrumentation

In Abb. 7.1 ist der Aufbau des verwendeten Laser-Systems schematisch dargestellt.

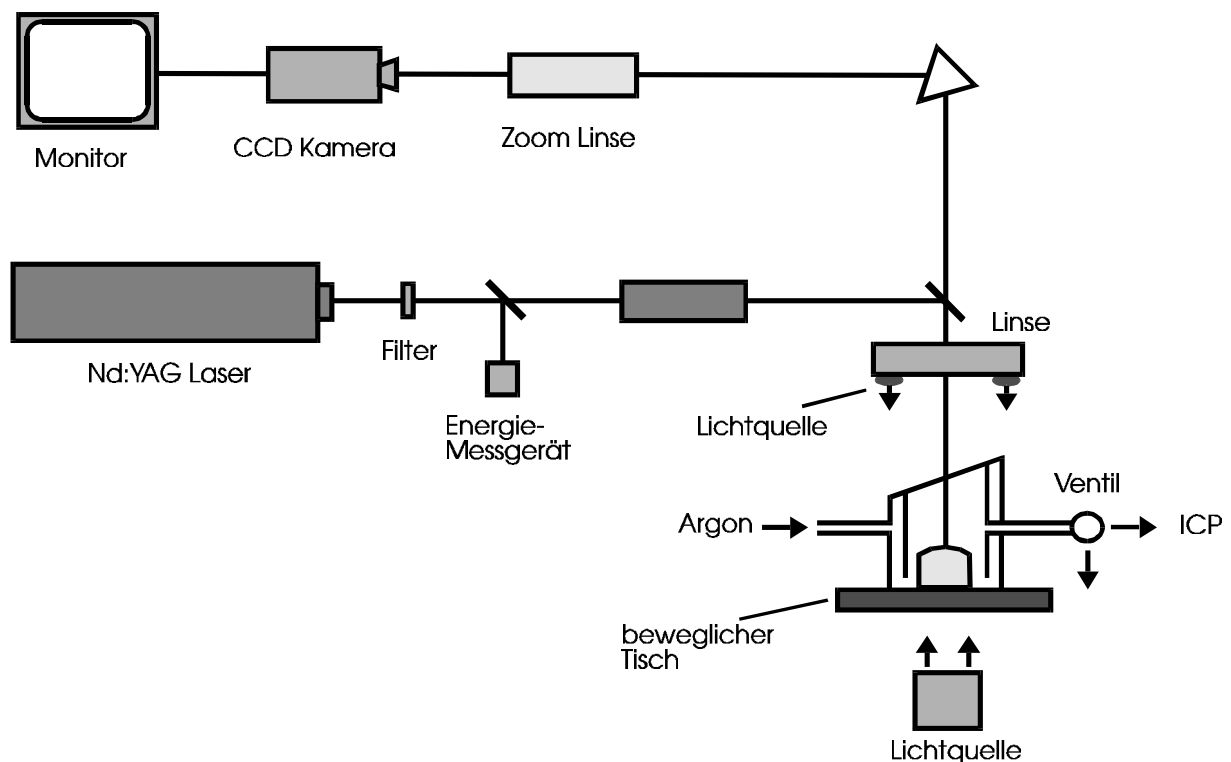


Abb. 7.1: Aufbau des LSX-100

Beim Laserablation-System LSX-100 wird ein Nd:YAG Laser bei 266 nm verwendet, wobei auch von den Wellenlängen 532 nm und 1064 nm Gebrauch gemacht werden kann. Der Laser wird mit Hilfe einer Blitzlampe gepumpt, die Energie des Lasers kann dabei über die Energie der Blitzlampe gesteuert werden. Die maximale Energie des Lasers beträgt

5 mJ/Puls. Die Pulsfrequenz ist zwischen 1 und 20 Hz regelbar und die Pulsdauer beträgt 8 ns. Die Probe wird in einer mit Argon gespülten Probenkammer positioniert, welche in alle drei Raumrichtungen bewegt werden kann. Die Probenoberfläche kann, auch während des Abtragprozesses, mit Hilfe einer CCD-Kamera beobachtet werden. Das System arbeitet bei Atmosphärendruck. Für die Einstellung der Parameter und für die Steuerung des Proben-tisches wird von einem angeschlossenen Computer Gebrauch gemacht. Die Betriebsparameter des Systems sind in Tab. 7.1 aufgelistet.

*Tab. 7.1: Betriebsparameter des Laserablation-Systems*

Laser	Lasertyp	Nd:YAG, Q-Switch Modus
	Wellenlänge	266 nm
	Pulsdauer	8 ns
	Pulsfrequenz	1-20 Hz in 1 Hz-Schritten regelbar
	maximale Energie	5 mJ/Puls
	Energie der Blitzlampe	maximal 6 J in 0,3 J-Schritten regelbar
Proben-tisch	Bewegungsradius	50 mm in alle Richtungen
	Auflösung	X,Y-Richtung 1,25 $\mu\text{m}$ Z-Richtung 2,5 $\mu\text{m}$
Optik	Kamera	hochauflösende CCD-Kamera
	Zoom Linse	20 bis 128-fache Vergrößerung

Da die Laserenergie über die Energie der Blitzlampe eingestellt wird, wurde zu Beginn der Untersuchungen der Zusammenhang zwischen der Laserenergie und der eingestellten Energie der Blitzlampe ermittelt. Mit Hilfe eines hinter den Laser geschalteten Messgerätes („Energy-Meter“) wurde bei je 50 Laserpulsen die Energie bestimmt und der resultierende Mittelwert gebildet.

In Abb. 7.2 wird der Zusammenhang zwischen der Laserenergie und der Energie der Blitzlampe wiedergegeben. Im Rahmen dieser Arbeit werden, aufgrund der gerätespezifischen Handhabung des LSX-100, anstelle der Laserenergie immer die Energiewerte der Blitzlampe

angegeben. Dabei entspricht der Messbereich zwischen 1,5 und 6,0 J Blitzlampenenergie etwa einem Bereich zwischen 0,3 und 5 mJ Laserenergie.

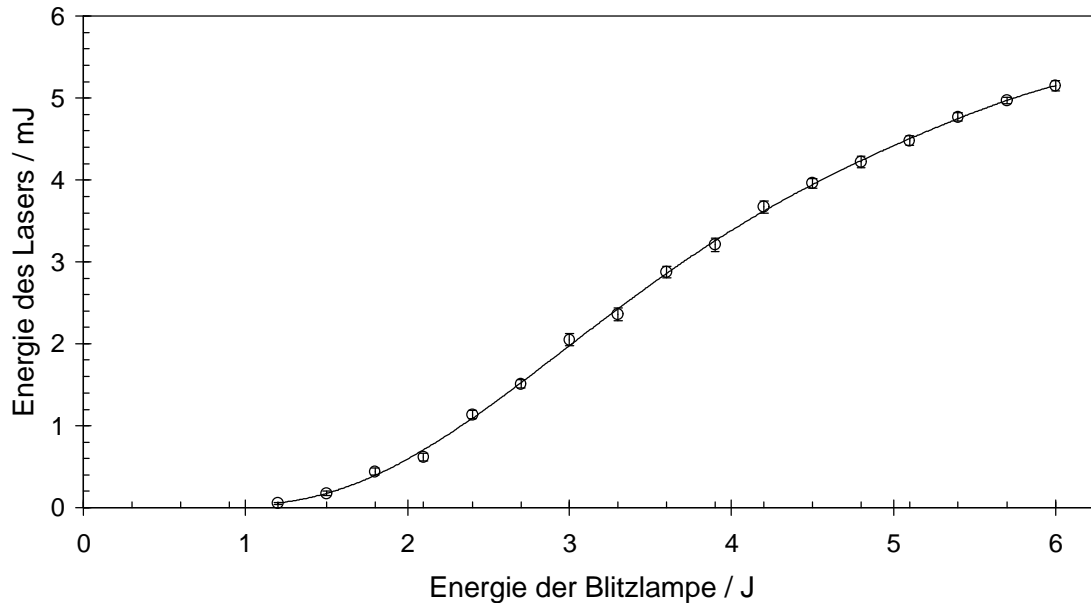


Abb. 7.2: Zusammenhang zwischen der Laserenergie und der Energie der Blitzlampe

## 7.2 Fokussierung des Laserstrahls auf die Probenoberfläche

Um eine möglichst große Energieabsorption durch die Probe zu erreichen und um, im Hinblick auf Mikroanalysen, möglichst kleine Brennfleckdurchmesser zu erhalten, sollte der Fokus des Laserstrahls möglichst direkt auf der Probenoberfläche liegen. Um dies zu erreichen, kann die Entfernung zwischen der Probe und der Laseroptik durch die Verstellung des Probenstisches variiert werden. Anhand des Durchmessers des erhaltenen Laserkraters kann dann die optimale Entfernung ermittelt werden. Der Probenstisch lässt sich relativ zu seiner Nullposition verstellen und es wird der Abstand zwischen der Tischhöhe und der Optik angezeigt. Die Nullposition wurde mit Hilfe der CCD-Kamera bzw. dem von der Probe erhaltenen Bild auf dem Monitor ermittelt. Die Position der Probe, bei der das Bild als scharf erscheint, wurde als Nullposition festgelegt.

Um zu verhindern, dass bei jedem Probenwechsel die Entfernung des Probenstisches zum Laser neu ermittelt werden muss und um reproduzierbare Ergebnisse bei verschiedenen Probenhöhen zu erreichen, wurde ein spezieller Probenhalter entwickelt. Dieser gewährleistet, dass sich alle Proben, unabhängig von ihrer Höhe, im gleichen Abstand zum Probenstisch befinden. In Abb. 7.3 ist dieser Probenhalter schematisch dargestellt. Er besteht aus

einem Edelstahlzylinder, der an der Unterseite mit einem Schraubverschluss mit Federspannung, verschlossen wird.

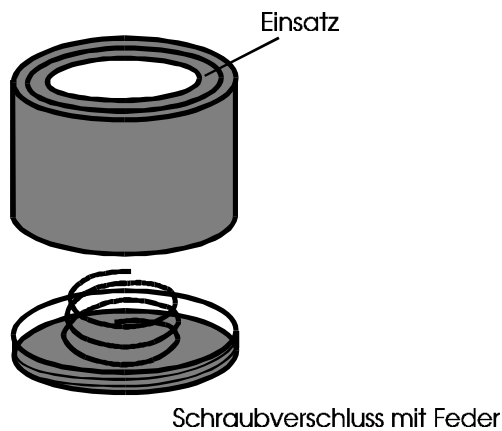


Abb. 7.3: Probenhalter

Der Durchmesser der oberen Öffnung kann durch die Verwendung von Einsätzen mit unterschiedlichen Innendurchmessern variiert werden, so dass Proben mit verschiedenen Durchmessern in den Probenhalter eingesetzt werden können.

Zur Bestimmung des optimalen Abstandes zwischen der Probenoberfläche und der Laseroptik wurden auf einer Messingprobe (Messing Z 33/1) bei verschiedenen Höhen des Probentisches Krater erzeugt, deren Durchmesser mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops ermittelt wurden. Die Krater wurden mit einer Blitzlampenenergie von 3 J und einer Pulsfrequenz von 1 Hz erhalten. Es wurden jeweils 4 Laserpulse auf eine Stelle der Probenoberfläche abgegeben. Die Höhe des Probentisches wurde in Schritten von 0,5 mm nach oben und unten variiert.

In Abb. 7.4 sind die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen für einige Laserkrater in Abhängigkeit von der Position des Probentisches wiedergegeben. Man kann erkennen, dass der Durchmesser des Laserkraters in der sogenannten Nullposition (Z) am geringsten ist. Auch wurde bei dieser Höheneinstellung die beste Symmetrie erhalten. Man kann zudem erkennen, dass die Position des Probentisches, bzw. der Abstand der Probe von der Laseroptik, keine gravierende Rolle spielt. Erst bei einer Veränderung des Abstandes um mehrere mm wirkt sich dies auf die Geometrie des Kraters aus. Er wird etwas größer und ist nicht mehr kreisförmig, sondern wird oval (siehe Abb. 7.4 d).

Die weiteren Untersuchungen wurden daher alle bei der optimierten Höheneinstellung des Probentisches durchgeführt.

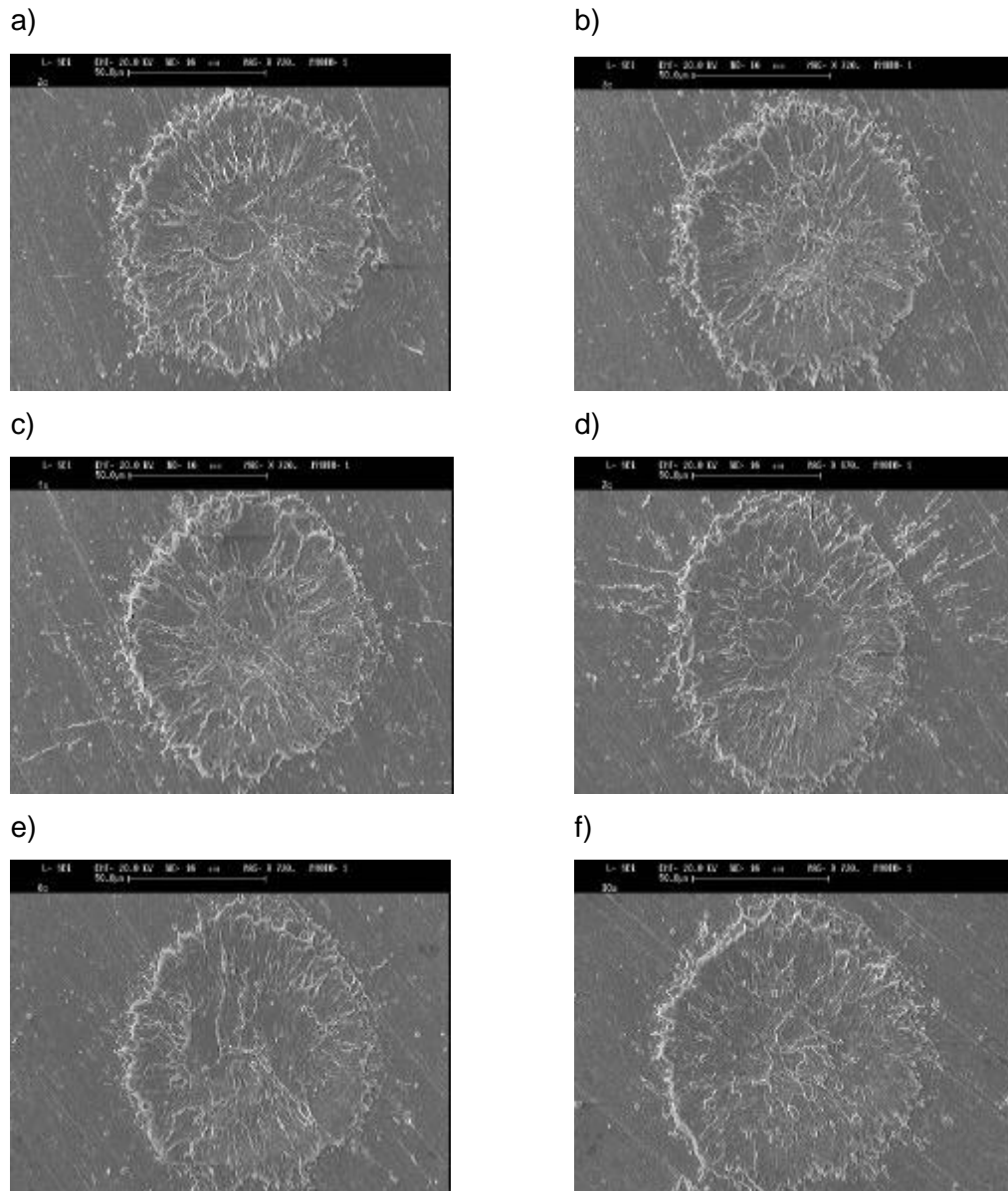


Abb. 7.4: Einfluss der Position des Probenfisches auf die Kraterform

Position Z (Nullposition) (a), Z+2 mm (b), Z +3 mm (c),  
Z+8 mm (d), Z-1 mm (e), Z-3 mm (f)

### 7.3 Kraterabmessungen

Zur Ermittlung des Einflusses der verschiedenen Betriebsparameter des Lasers auf den Probenabtrag, wurden die Abmessungen von Laserkratern, die bei unterschiedlichen Bedingungen erhalten wurden, bestimmt. Als Betriebsparameter wurden die Energie des Lasers, die Anzahl der Pulse und die Pulsfrequenz des Lasers variiert. Der Durchmesser und die Tiefe der Krater wurden mit Hilfe eines Lichtmikroskops, das über eine  $\mu\text{m}$ -Skalierung verfügt, ausgemessen. Es wurden Messing-, Stahl- und Aluminiumproben untersucht.

### 7.3.1 Messing

Die Untersuchungen wurden an der Messingprobe Z33/1 der Fa. *Wieland Werke* durchgeführt, deren Zusammensetzung im Anhang (siehe Tab. 13.6) aufgeführt ist.

In den folgenden Abbildungen wird der Einfluss der verschiedenen Laserparameter auf die Kraterdurchmesser und Kratertiefen wiedergegeben.

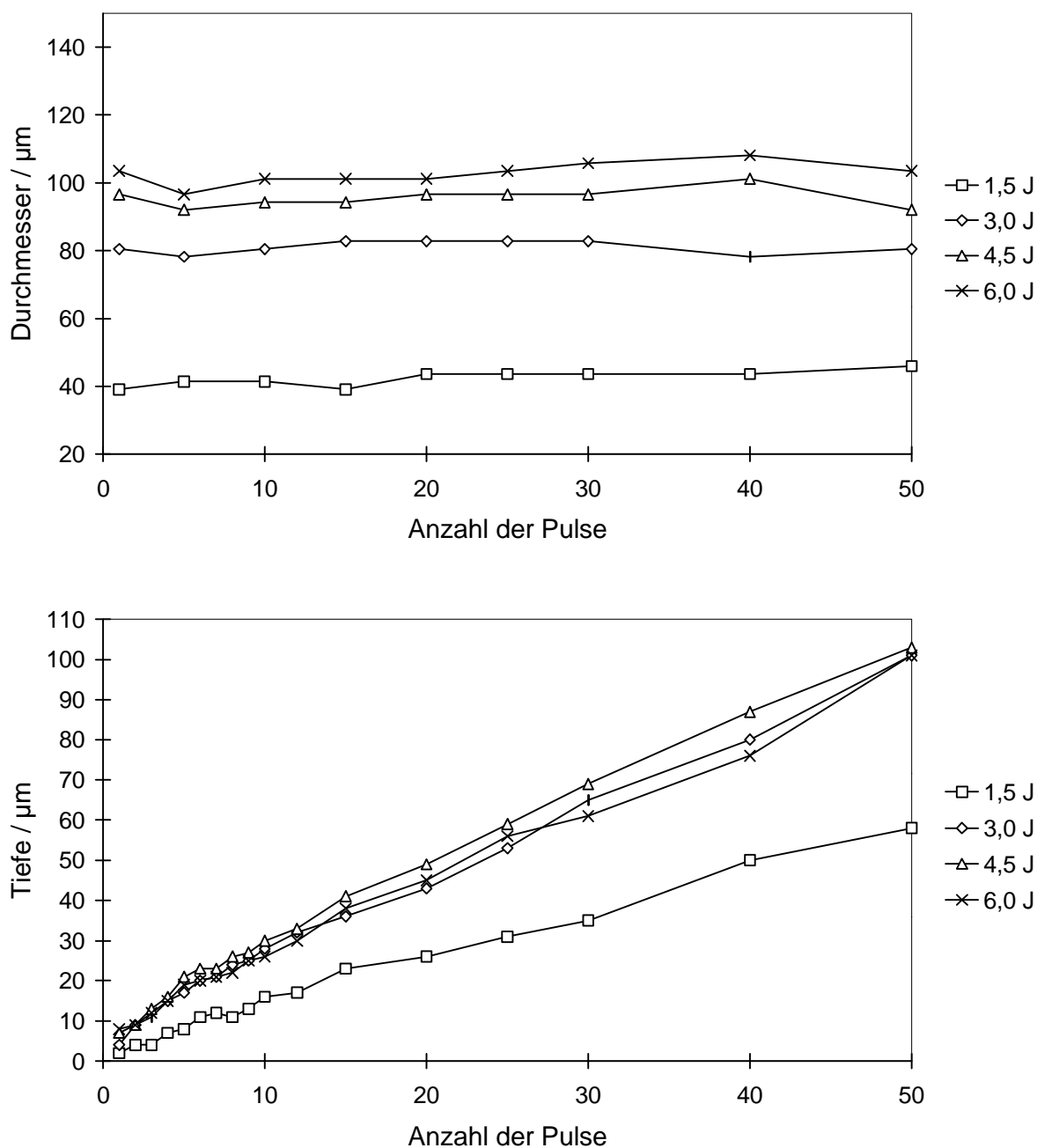


Abb. 7.5: Einfluss der Anzahl der Pulse auf die Kraterabmessungen bei Messing (Frequenz: 1 Hz)

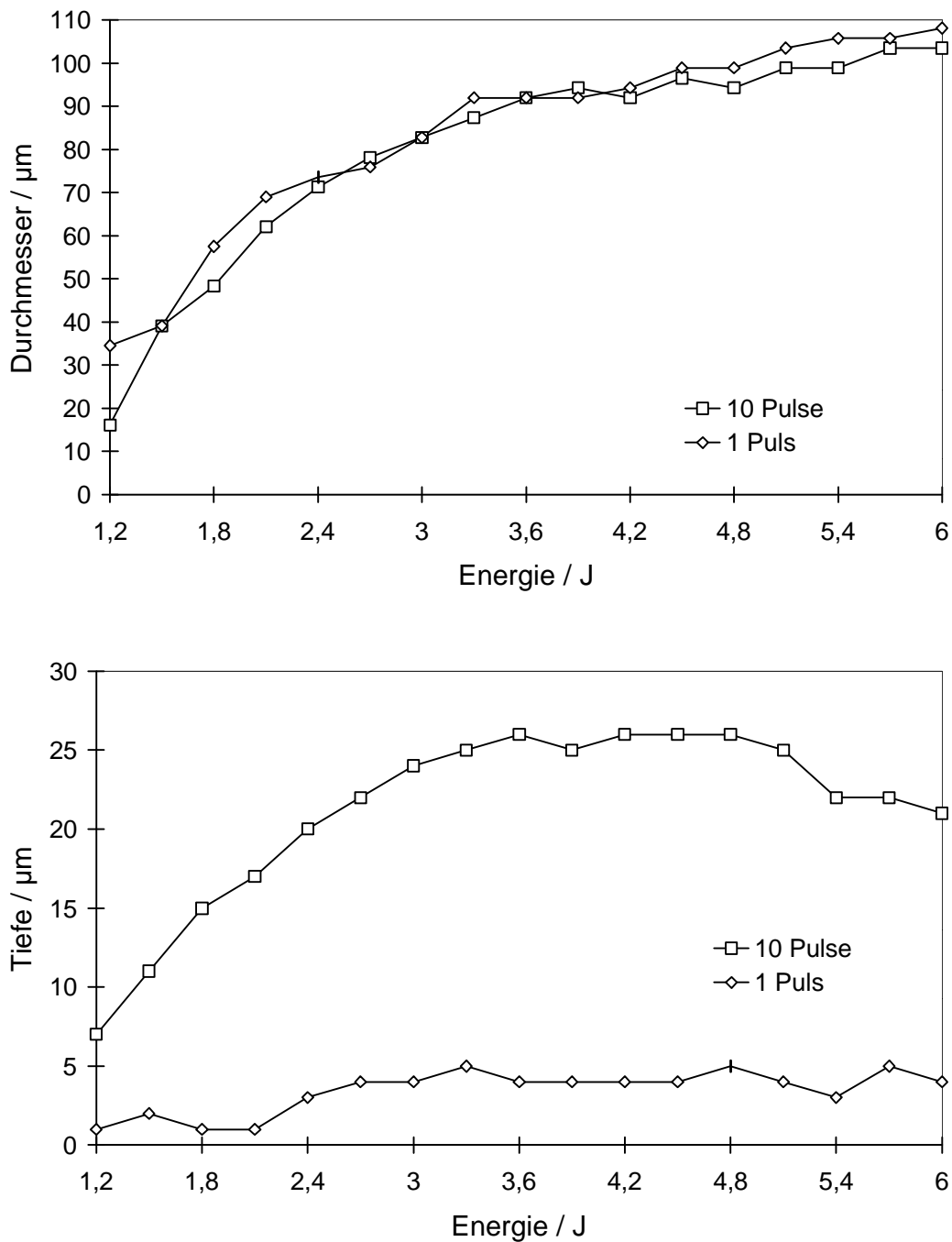


Abb. 7.6: Einfluss der Energie der Blitzlampe auf die Kraterabmessungen bei Messing  
(Frequenz: 1 Hz)

An den Ergebnissen ist zu erkennen, dass die Anzahl der Laserpulse kaum einen Einfluss auf den Durchmesser der Krater hat. Die Tiefe der Krater steigt nahezu linear mit steigender Anzahl der Pulse an. Dabei fällt auf, dass bei höheren Energien die Tiefe der Krater fast energieunabhängig ist. Dies wird ebenfalls aus den Ergebnissen in Abb. 7.6 deutlich, in der der Einfluss der Energie auf die Kraterabmessungen wiedergegeben wird. Der Durchmesser

der Krater steigt mit steigender Energie an, dabei ist allerdings der Einfluss der Energie im oberen Energiebereich nicht mehr so groß wie im unteren, und die Kurve flacht im oberen Bereich ab. Dieser Effekt tritt bei der Tiefe der Krater noch deutlicher auf, hier nimmt die Tiefe mit steigender Energie bis etwa 3,6 J Blitzlampenenergie zu, danach bleibt sie annähernd konstant. Bei sehr hohen Energien nimmt die Tiefe sogar wieder etwas ab. Das kann dadurch erklärt werden, dass mit zunehmender Tiefe des Kraters der Laserstrahl nicht mehr auf den Kraterboden fokussiert wird. Bei nur einem Laserpuls hat die Energie quasi keinen Einfluss auf die Tiefe des Kraters.

Die Pulsfrequenz wurde bei einer konstanten Energie von 3,0 J und einer Anzahl von 40 Pulsen (siehe Abb. 7.7) variiert.

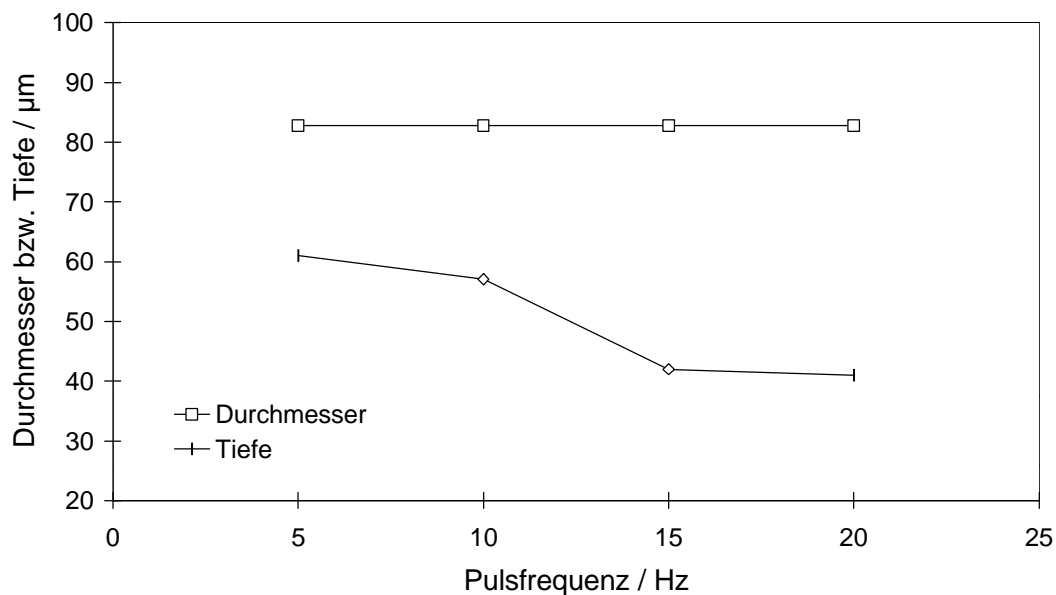


Abb. 7.7: Einfluss der Pulsfrequenz auf die Kraterabmessungen  
(Energie: 3,0 J, 40 Pulse)

Es stellte sich heraus, dass die Pulsfrequenz nur einen geringen Einfluss auf die Kratertiefe und keinen Einfluss auf den Durchmesser hat. Dies kann durch die Tatsache erklärt werden, dass die Zeit zwischen den einzelnen Pulsen bei einer hohen Pulsfrequenz zu gering ist, um die Energie der Laserpulse in dieser Zeit vollständig an die Probe abzugeben. Daher wird bei einer hohen Frequenz insgesamt weniger Energie an die Probe abgegeben und somit weniger Material verdampft.

### 7.3.2 Stahl

Die Untersuchung der Kraterabmessungen bei Stahl wurde an der Stahlprobe E-260 der Fa. Thyssen durchgeführt. Es handelt sich dabei um einen hochlegierten Stahl. Die Zusammensetzung wird im Anhang (Tab. 13.1) wiedergegeben. In den folgenden Abbildungen wird der Einfluss der verschiedenen Laserparameter auf die Kraterabmessungen wiedergegeben.

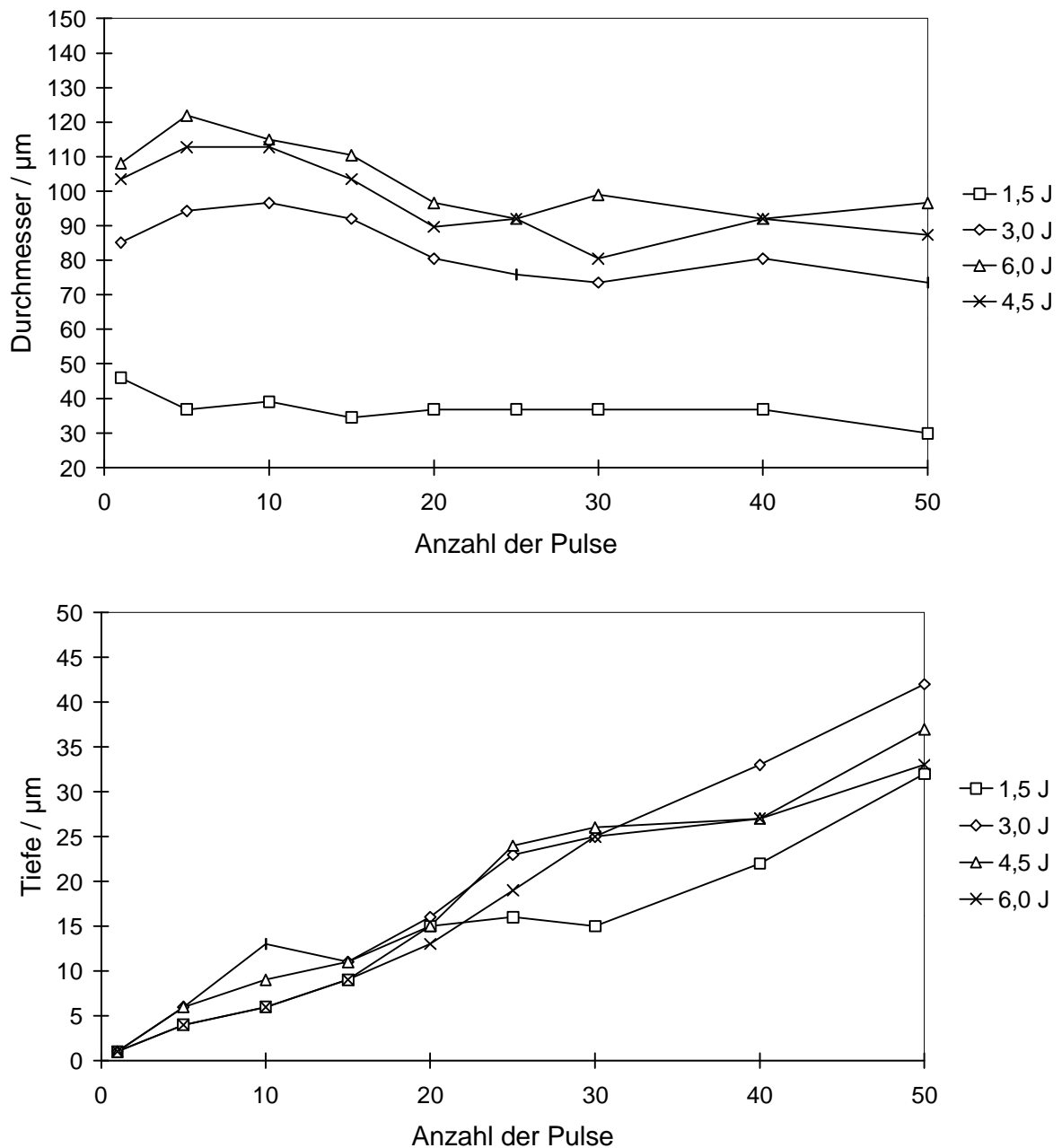


Abb. 7.8: Einfluss der Anzahl der Pulse auf die Kraterabmessungen bei Stahl  
(Frequenz: 1 Hz)

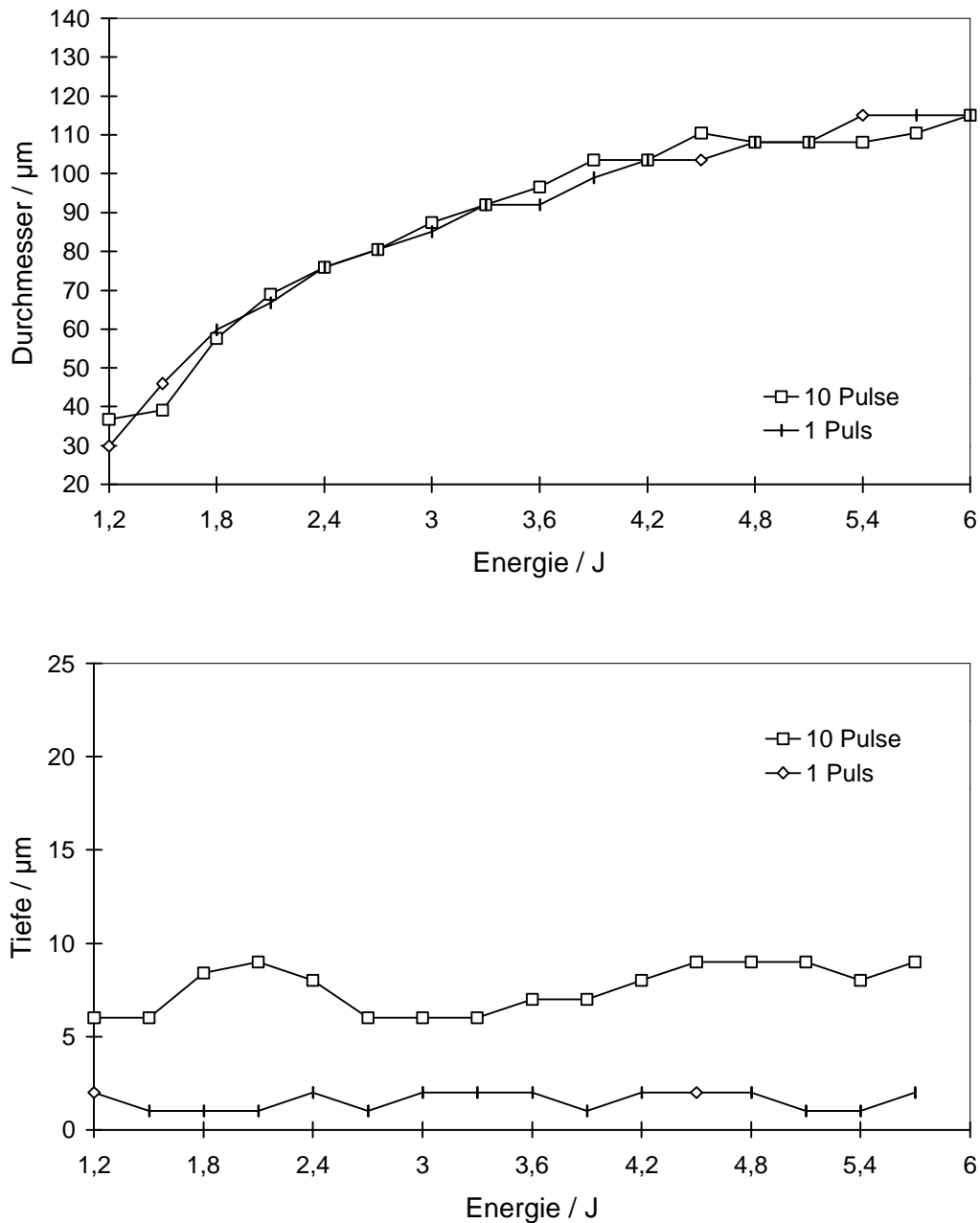


Abb. 7.9: Einfluss der Energie der Blitzlampe auf die Kraterabmessungen bei Stahl  
(Frequenz: 1 Hz)

Der Einfluss der Laserparameter auf die Kraterabmessungen ist bei Stahl ähnlich wie bei Messing. Es stellte sich heraus, dass die Anzahl der Pulse kaum einen Einfluss auf den Durchmesser der Krater hat. Es ist stattdessen so, dass die Durchmesser mit steigender Anzahl der Pulse geringer werden. Die Tiefe der Krater steigt mit der Anzahl der Pulse.

Die Energie des Lasers hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Tiefe der Krater. Insgesamt sind die Krater bei Messing wesentlich tiefer als bei Stahl. Der Durchmesser der Krater

steigt, wie bei Messing, kontinuierlich mit der Energie an. Der Einfluss der Frequenz ist ähnlich wie bei Messing: Die Durchmesser ändern sich kaum bei Erhöhung der Frequenz, die Kratertiefen nehmen etwas ab.

### 7.3.3 Aluminium

Zur Durchführung der Untersuchungen an Aluminium wurde eine Aluminiumprobe der Fa. *Balzers* mit 99,99 % Al verwendet. Die Ergebnisse sind in den Abb. 7.10 und 7.11 dargestellt.

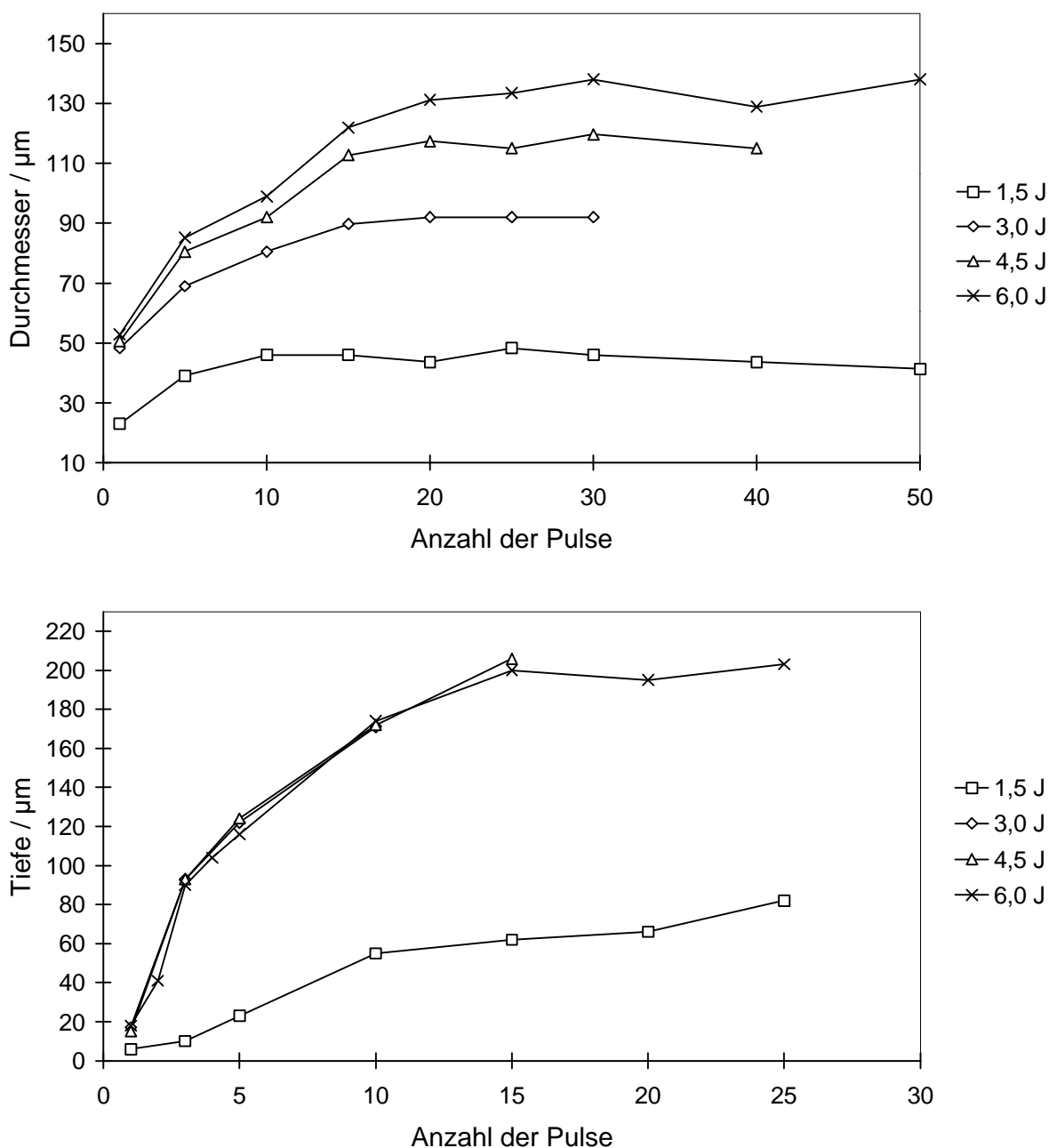


Abb. 7.10: Einfluss der Anzahl der Pulse auf die Kraterabmessungen bei Aluminium  
(Frequenz: 1 Hz)

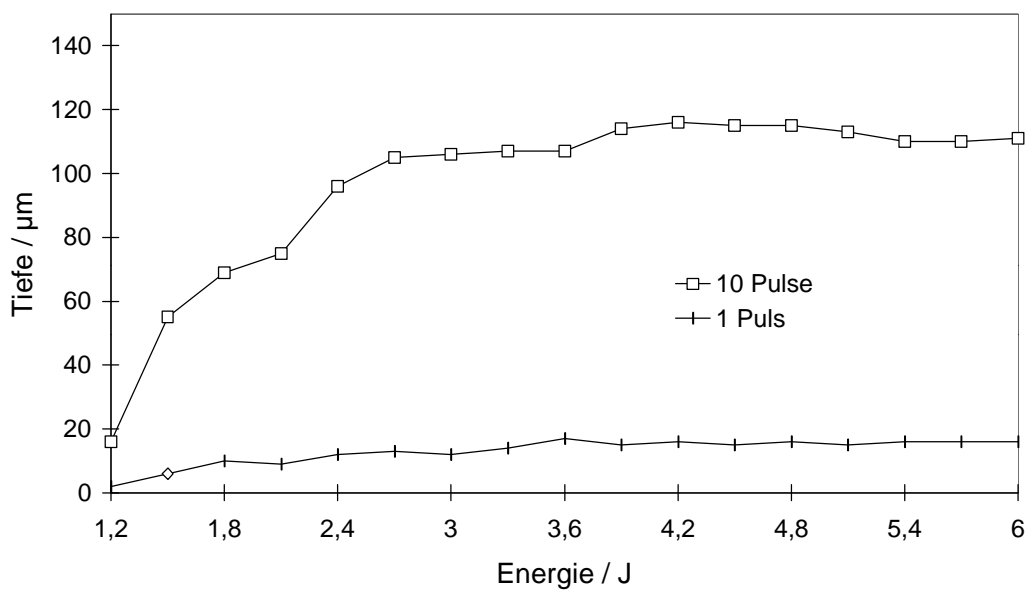
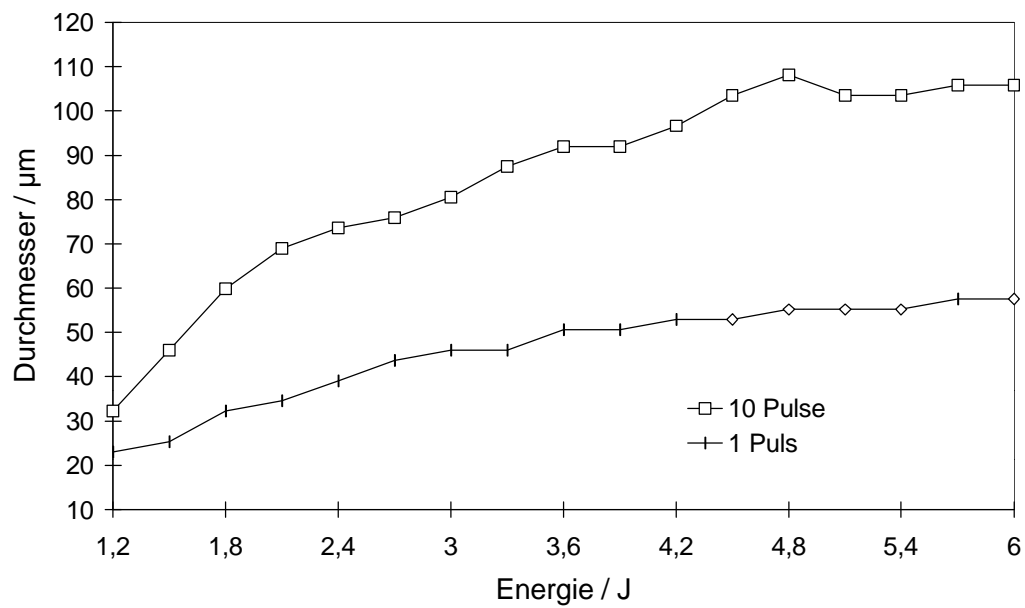


Abb. 7.11: Einfluss der Energie der Blitzlampe auf die Kraterabmessungen bei Aluminium (Frequenz: 1 Hz)

Bei Aluminium hat die Anzahl der Pulse, anders als bei Messing und Stahl, einen etwas größeren Einfluss auf den Durchmesser der Krater. Ansonsten sind die Einflüsse der Arbeitsparameter ähnlich wie bei den anderen Werkstoffen. Insgesamt sind die Krater in Aluminium wesentlich tiefer als in Messing und Stahl. Das führte dazu, dass die Tiefe einiger Krater mit dem verwendeten Mikroskop nicht mehr bestimmt werden konnte.

### 7.3.4 Vergleich der Ergebnisse bei den verschiedenen Materialien

Um den Abbau der verschiedenen Materialien besser verstehen zu können, werden in den Abb. 7.12 und 7.13 einige der oben vorgestellten Ergebnisse für die verschiedenen Materialien miteinander verglichen.

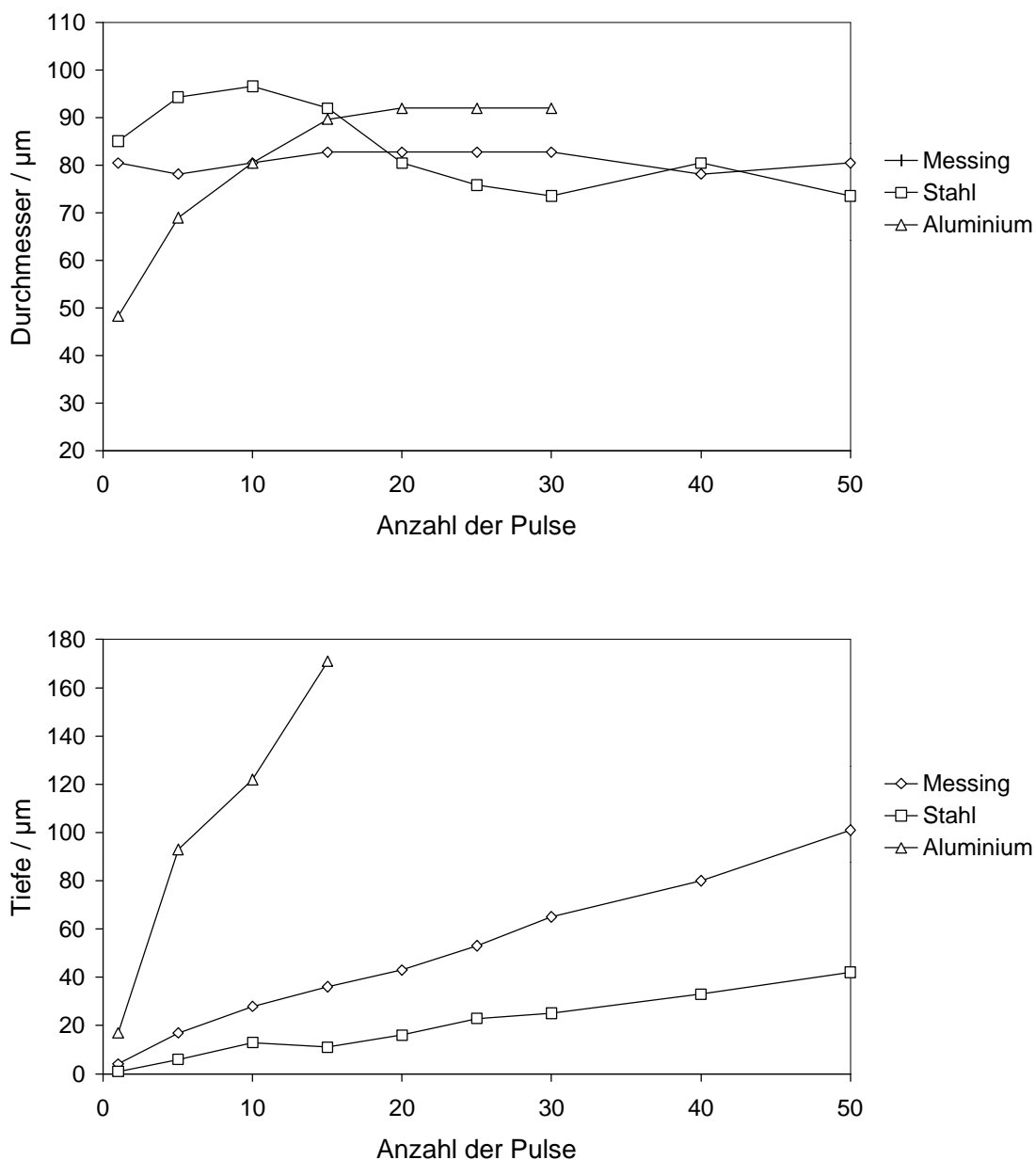


Abb. 7.12: Einfluss der Anzahl der Pulse auf die Kraterabmessungen  
(Energie: 3,0 J, Frequenz: 1 Hz)

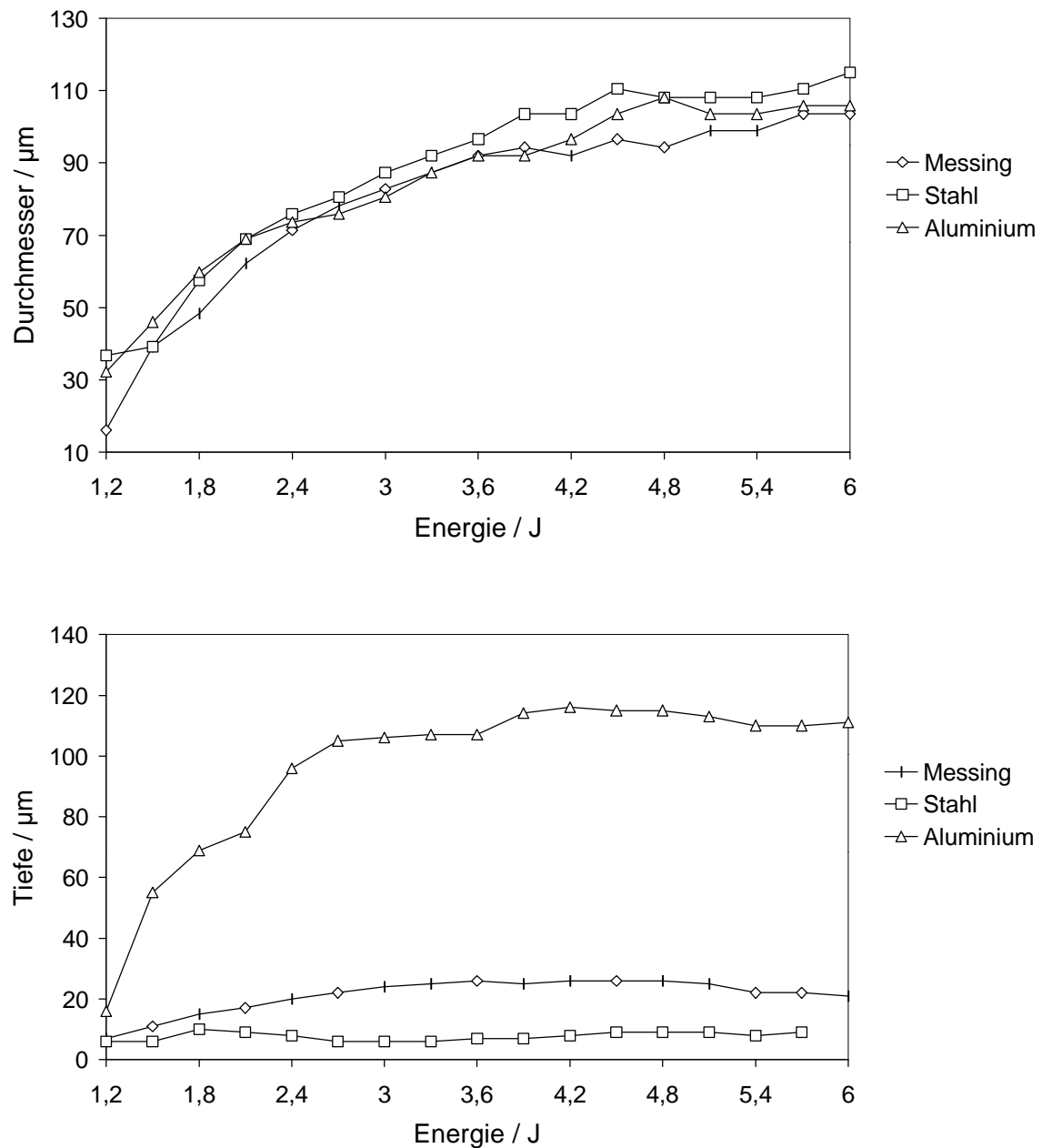


Abb. 7.13: Einfluss der Energie der Blitzlampe auf die Kraterabmessungen  
(10 Pulse, Frequenz: 1 Hz)

Man kann erkennen, dass sich die unterschiedlichen Materialeigenschaften vor allem in der Kratertiefe bemerkbar machen. Die Durchmesser variieren deutlich weniger. Bei Aluminium ist der Probenabtrag erwartungsgemäß am größten, da es im Vergleich zu Stahl und Messing einen niedrigeren Schmelzpunkt und eine wesentlich geringere Dichte besitzt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass vor allem die Anzahl der Pulse und die Laserenergie einen Einfluss auf den Materialabtrag haben. Die Laserenergie wirkt sich stärker auf

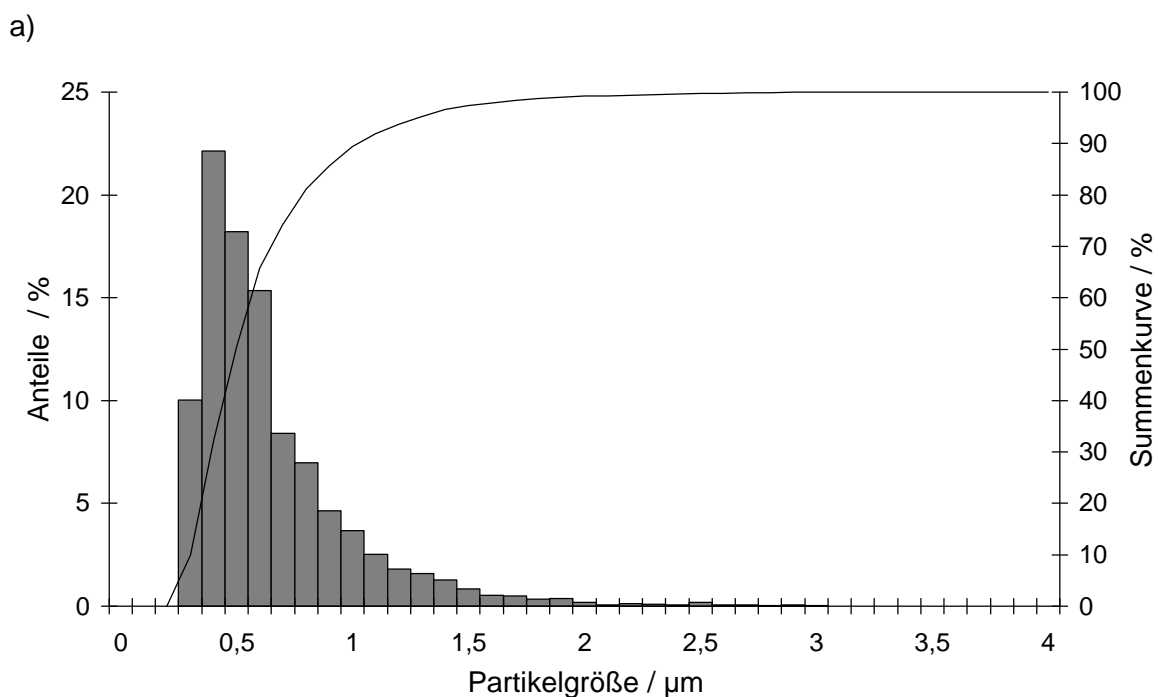
den Durchmesser als auf die Tiefe der Krater aus, während es bei der Anzahl der Laserpulse umgekehrt ist. Die insgesamt abgetragene Menge ist umgekehrt proportional zu der Frequenz der Laserpulse (siehe Abb. 7.7), die Abtragsrate steigt bei höheren Frequenzen an.

Für Mikroanalysen sollten geringere Energien gewählt werden, da der Durchmesser der Krater die entscheidende Größe für eine gute Ortsauflösung ist.

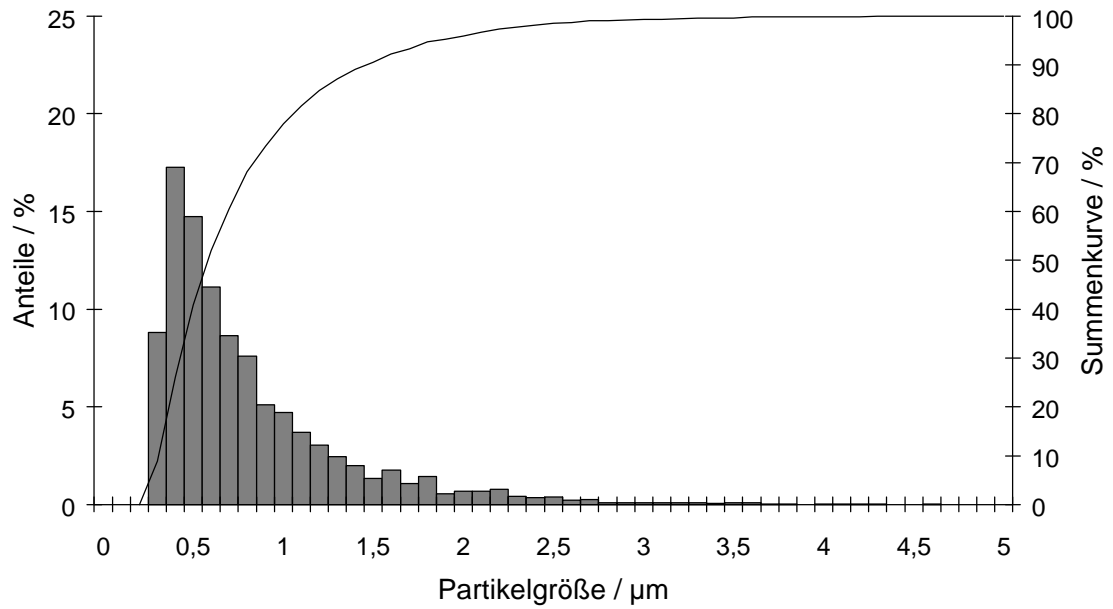
## 7.4 Partikelgrößenverteilung

Um die Größenverteilung des abgetragenen Materials zu bestimmen, wurde das erzeugte Proben aerosol auf Nuclepore-Filtern mit einer Porengröße von  $0,05 \mu\text{m}$  gesammelt. Der Filter wurde dazu in einen Filterhalter aus PTFE eingesetzt. In den Probenhalter wurde auf einer Seite das Proben aerosol eingeleitet, auf der anderen Seite wurde ein leichter Unterdruck erzeugt. Über die Messung des erzeugten Drucks mittels eines U-Rohr-Manometers wurde sichergestellt, dass die Probenahme isokinetisch erfolgt. Das Proben aerosol wurde bei einer Pulsfrequenz von 20 Hz und einer Energie von 6,0 bzw. 3,0 J gesammelt. Die Größenverteilung der so gesammelten Partikel wurde mit Hilfe der automatisierten Elektronenmikrosonde an der Universität Antwerpen (UIA) bestimmt [168].

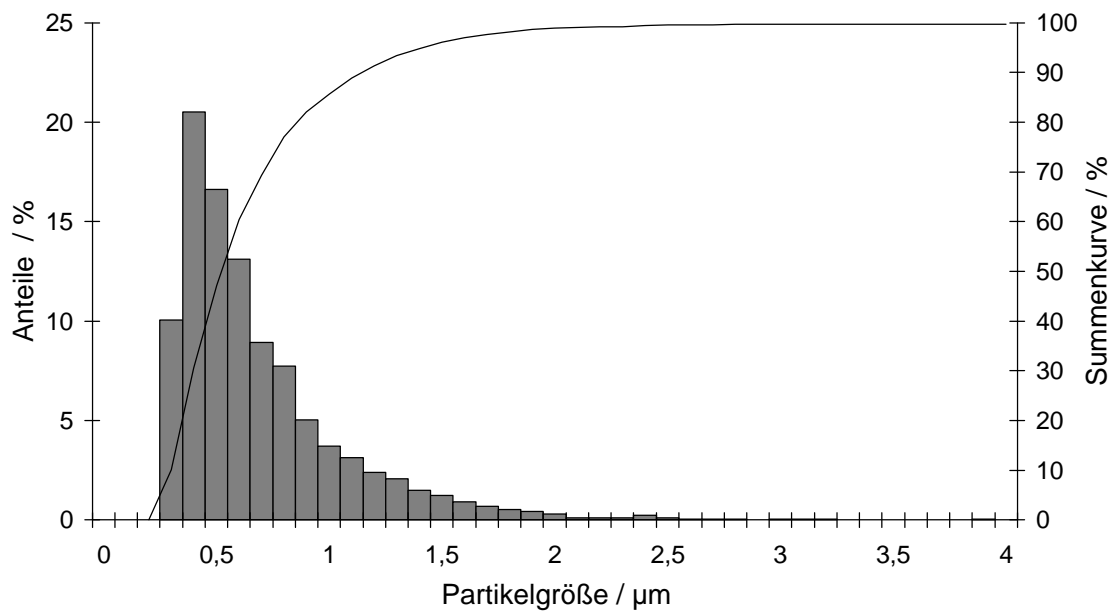
In Abb. 7.14 ist die Partikelgrößenverteilung für Messing, Stahl und Aluminium wiedergegeben.



b)



c)



d)

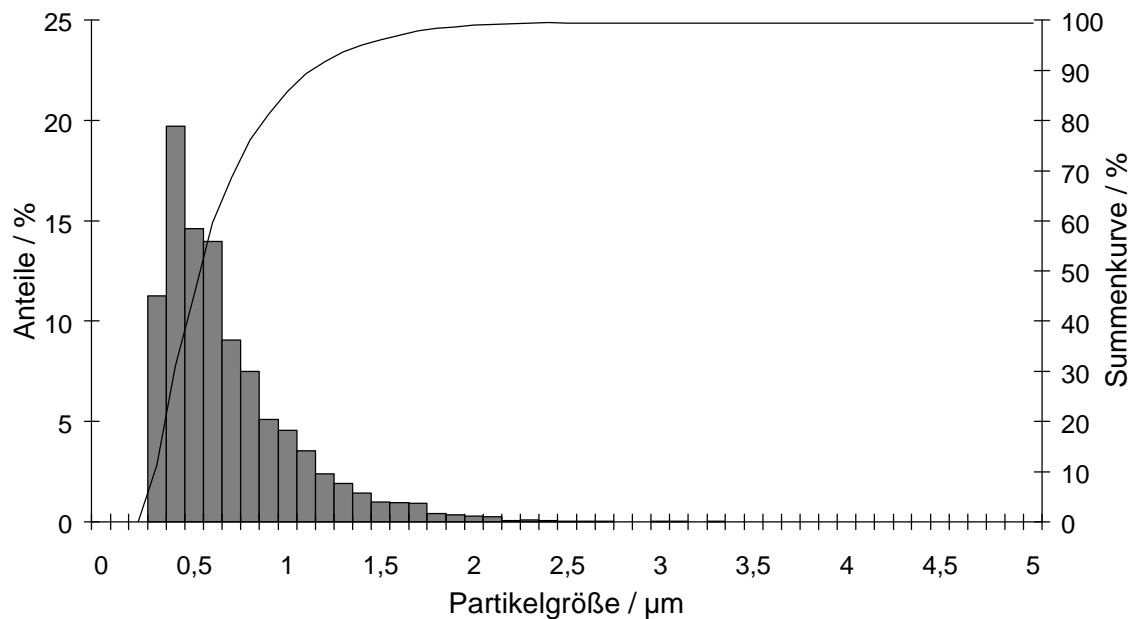


Abb. 7.14: Partikelgrößenverteilung für Stahl (20 Hz, 6,0 J) (a), Aluminium (20 Hz, 6,0 J) (b), Messing (20 Hz, 6,0 J) (c) und Messing (20 Hz, 3,0 J) (d)

Man erkennt, dass die bei der Laserablation abgetragenen Partikel sehr klein sind, bei Stahl sind ca. 90 % der Partikel kleiner als 1  $\mu\text{m}$ . Partikel kleiner als 0,35  $\mu\text{m}$  sind in der Fraktion von 0,3 bis 0,4  $\mu\text{m}$  zusammengefasst. Vergleicht man die verschiedenen Materialien miteinander, erkennt man, dass die von Messing und Aluminiumproben abgetragenen Partikel etwas größer sind, als die der Stahlprobe. Bei Messing sind ca. 85% der Partikel kleiner als 1  $\mu\text{m}$ , bei Aluminium sind es ca. 80 %. Das Maximum in der Partikelgrößenverteilung für verschiedene Laserenergien bei Messing verschiebt sich bei niedrigeren Energien zu kleineren Partikeln. Bei 6,0 J sind ca. 37 % der Partikel zwischen 0,4 und 0,6  $\mu\text{m}$  groß, bei einer Energie von 3,0 J sind es ca. 34 %.

Insgesamt sind die abgetragenen Partikel so klein, dass sie problemlos in einem Plasma bei Atmosphärendruck verdampft und angeregt werden können.

## 7.5 Selektive Verdampfung

Die Probenoberfläche wird bei der Laserablation sichtbar aufgeschmolzen und am Krater wird ein Rand aufgeworfen. Dabei werden auch Teile des Materials herausgeschleudert. In Abb. 7.15 ist ein Laserkrater auf einer Messingprobe, der durch 40 Pulse bei einer Blitzlampenenergie von 3,0 J und einer Pulsfrequenz von 1 Hz entstanden ist, wiedergegeben.

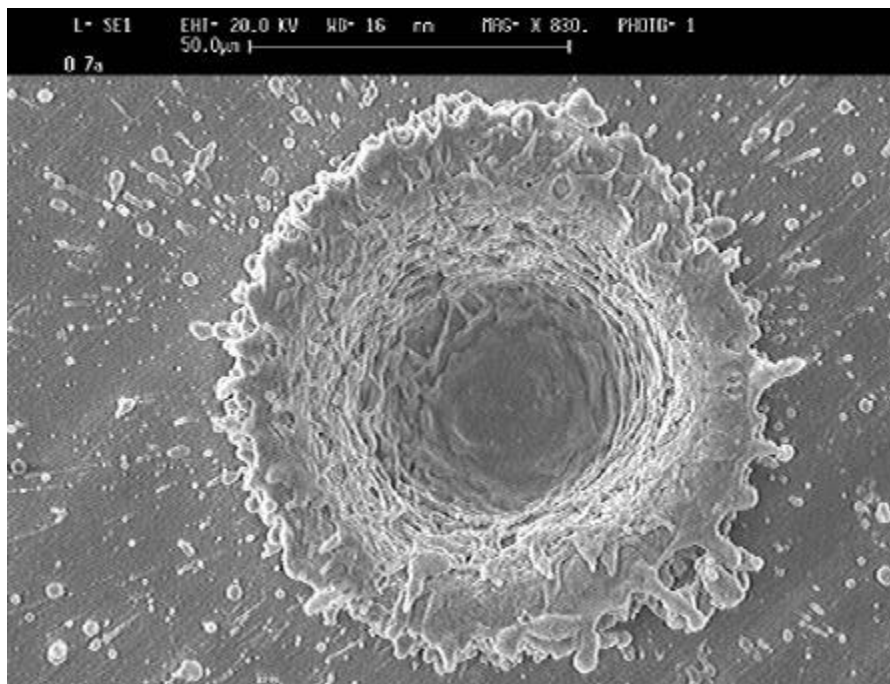


Abb. 7.15: Krater in einer Messingprobe ( 3,0 J, 1 Hz, 40 Pulse)

Da das Probenmaterial aufgeschmolzen wird, stellt sich die Frage, ob eine selektive Verdampfung der einzelnen Bestandteile der Probe stattfindet. Gerade für Messing ist diese Fragestellung interessant, da sich die Schmelzpunkte der beiden Hauptbestandteile Kupfer und Zink stark unterscheiden. Der Schmelzpunkt von Kupfer liegt bei 1083,4 °C, der von Zink beträgt 419,6 °C.

Verschiedene Autoren haben das Problem der selektiven Verdampfung in Kupfer-Zink-Legierungen beschrieben und Ansätze gefunden, um diesen Effekt zu unterdrücken. MAO et al. [62] fanden, dass bei der Laserverdampfung verschiedene Mechanismen der selektiven Verdampfung in Abhängigkeit von der Laserenergie, der Pulsdauer und der Wellenlänge auftreten. Danach überwiegen bei Pulsdauern im ns-Bereich mit Energiedichten bis zu 0,3 GW/cm<sup>2</sup> thermische Effekte, die eine selektive Verdampfung begünstigen. Bei Pulsdauern im ps-Bereich überwiegen nicht-thermische Effekte und selektive Verdampfung tritt auch bei kleinen Energiedichten in geringerem Maße auf. Auch die Wellenlänge hat einen Einfluss auf das Auftreten einer selektiven Verdampfung, je kleiner die Wellenlänge, desto geringer wird die selektive Verdampfung. GAGEAN et al. [61] stellten ebenfalls eine Abnahme der selektiven Verdampfung bei kleineren Wellenlängen und höheren Energiedichten fest. BORISOV et al. [105] beschrieben die Möglichkeit einer externen Kalibrierung mit Hilfe der Menge an abgetragenem Material. Die Menge an abgetragenem Material konnte als Indikator für die

Abtragseffizienz und zur Normierung der Kupfer- und Zinkintensitäten genutzt werden. Mit diesem Verfahren konnten für Messingproben lineare Kalibrierkurven erhalten werden.

Um den Effekt der selektiven Verdampfung zu untersuchen, wurde die Zusammensetzung der Probe im Kraterrand sowie die Zusammensetzung von Tropfen von herausgeschleudertem Material analysiert und die Ergebnisse mit der Zusammensetzung der ursprünglichen Probenoberfläche verglichen. Dies geschah mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops mit EDX (Stereoscan 360, Fa. *Cambridge Instruments*). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7.2 dargestellt. Es wurde die Messingprobe S 40/2 (Fa. *Wieland Werke*) für die Untersuchungen verwendet.

*Tab. 7.2: Selektive Verdampfung bei Messing (3,0 J, 20 Hz, 60 Pulse)*

Ort der Analyse	Konzentration / %	
	Cu	Zn
ursprüngliche Probenoberfläche	58 ± 1	42 ± 1
Kraterrand	66 ± 1	34 ± 1
Tropfen	65 ± 1	34 ± 1

Man erkennt deutlich, dass eine selektive Verdampfung der Hauptbestandteile stattfindet. Kupfer wird zu ca. 7 % angereichert, bei Zink tritt eine entsprechende Verarmung auf. Die Ergebnisse einer Analyse an einem Krater, der mit einer Energie von 6,0 J erzeugt wurde, sind in Tab. 7.3 wiedergegeben.

*Tab. 7.3: Selektive Verdampfung bei Messing (6,0 J, 20 Hz, 60 Pulse)*

Ort der Analyse	Konzentration / %	
	Cu	Zn
ursprüngliche Probenoberfläche	59 ± 1	41 ± 1
Kraterrand	63 ± 1	37 ± 1
Tropfen	63 ± 1	37 ± 1

Bei der doppelten Laserenergie ist die selektive Verdampfung der Probenbestandteile ebenfalls sehr deutlich. Auch die Variation anderer Laserparameter, wie der Pulsfrequenz, bewirkte keine signifikante Änderung.

Diese Ergebnisse zeigen, dass es nicht möglich ist, mit dem verwendeten Laserablation-System eine Einstellung zu finden, bei der eine selektive Verdampfung von Kupfer und Zink aus Messingproben vermieden wird. Bei diesen Untersuchungen wurde bereits mit der Wellenlänge von 266 nm gearbeitet, so dass mit einem Nd:YAG Laser eine weitere Verbesserung ausgeschlossen erscheint.

Eine Verbesserung des Phänomens der selektiven Verdampfung kann zum einen durch die Verwendung anderer Laser, die bei kleineren Wellenlängen emittieren, erreicht werden [61]. GÜNTHER et al. [174] verglichen einen ArF-Excimerlaser (193 nm) mit einem Nd:YAG Laser für die LA-ICP-Massenspektrometrie. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Verwendung des ArF-Lasers eine wesentlich geringere Fraktionierung der zu bestimmenden Elemente auftritt. Auch die Verwendung von kürzeren Pulsdauern wurde als geeignet gefunden, die selektive Verdampfung herabzusetzen [62, 105].

Eine weitere Möglichkeit den Prozess des Probenabtrags, und somit auch die selektive Verdampfung zu beeinflussen stellt die Variation des Drucks in der Probenkammer dar [68]. Bei einem geringeren Druck in der Probenkammer entsteht ein weniger dichtes Laserplasma, wodurch ein effektiverer Energieeintrag in die Probe ermöglicht wird.

Aufgrund des geringen Nachweisvermögens der EDX war es nicht möglich, zu untersuchen, ob auch die in der Messingprobe vorhandenen Spurenelemente selektiv verdampft werden.

Untersuchungen an hochlegiertem Stahl zeigten, dass für die untersuchten Elemente Eisen, Nickel und Chrom im Rahmen der Messgenauigkeit keine selektive Verdampfung auftritt (siehe Tab. 7.4).

*Tab. 7.4: Selektive Verdampfung bei Stahl (3,0 J, 20 Hz, 40 Pulse)*

Ort der Analyse	Konzentration / %		
	Fe	Ni	Cr
ursprüngliche			
Probenoberfläche	51 ± 2	20 ± 1	28 ± 1
Kraterrand	50 ± 2	20 ± 1	30 ± 1

## 8. Kopplung eines „LINA-Spark-Atomizers“ mit der ICP-OES

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden mit dem von VOGEL [169] beschriebenen „LINA-Spark-Atomizer“ der Fa. LSA durchgeführt. Dieses System, das nicht in jeder Hinsicht mit üblichen Laserablation-Systemen vergleichbar ist, wird nachfolgend beschrieben.

### 8.1 Instrumentation

#### 8.1.1 „LINA-Spark“

Der LINA-Spark-Atomizer arbeitet nach dem Prinzip der LIBS (Laser induced breakdown spectroscopy). LINA ist das Akronym für „Laser induzierte Argon Anregung“, was schon einen Hinweis auf das Funktionsprinzip gibt. Bei der LINA-Technik wird die Strahlung des Nd:YAG-Lasers hinter die Probe fokussiert, so dass der Laser nicht nur Material verdampft, sondern dass sich auch über der Probenoberfläche ein Plasma ausbildet. Die gesamte Energie eines Laserimpulses wird in dieses fast kugelförmige Plasma eingekoppelt. Die Dauer des Laserimpulses beträgt ca. 7 ns, die Lebensdauer des Plasmas ca. 1  $\mu$ s. Das Probenmaterial wird im Argonplasma verdampft und kondensiert anschließend im Argongasstrom, wodurch ein sehr feines Aerosol entsteht. Da es sich hier bei der Materialverdampfung um einen Einzelvorgang im  $\mu$ s-Bereich handelt, der über Minuten konstant wiederholbar ist, liegt der Vergleich mit dem elektrischen Funken nahe. Daher wird bei dieser Methode oft vom Laser-Funken gesprochen, um das LINA-Prinzip von der üblichen Laserablation abzugrenzen. OHLS [170] hat dieses System diskutiert und einen Vergleich zu ähnlichen Methoden gezogen. In Tab. 8.1 sind die Betriebsparameter des verwendeten Lasers aufgelistet.

Tab. 8.1: Betriebsparameter des „LINA-Sparks“

---

Lasertyp	Nd:YAG, gütegeschaltet
Wellenlänge	1064 nm
Pulsdauer	7 ns
Pulsfrequenz	maximal 20 Hz
maximale Energie des Lasers	ca. 300 mJ/Puls
Spannung der Blitzlampe	maximal 1,08 kV regelbar in 0,3 kV-Schritten

---

Bei dem „LINA-Spark“ wird ein Nd:YAG Laser bei 1064 nm mit einer maximalen Energie von 300 mJ pro Laserpuls verwendet. Der Laserstrahl hat einen Durchmesser von 6 mm und wird über eine Anordnung von verschiedenen Spiegeln von unten zur Probenkammer geführt (siehe Abb. 8.1). Zur Fokussierung des Laserstrahls wird eine Linse mit einer Brennweite von 150 mm verwendet. Die Linse lässt sich in der Höhe verstellen, so dass für jede Probe und Lasereinstellung die optimale Fokussierung des Laserstrahls gefunden werden kann. Die Linse kann mit Hilfe von zwei Motoren kreisförmig bewegt werden. Dadurch wird das Plasma über die Probenoberfläche bewegt und der Brennfleckdurchmesser kann zwischen ca. 1,2 mm und mehreren mm variiert werden.

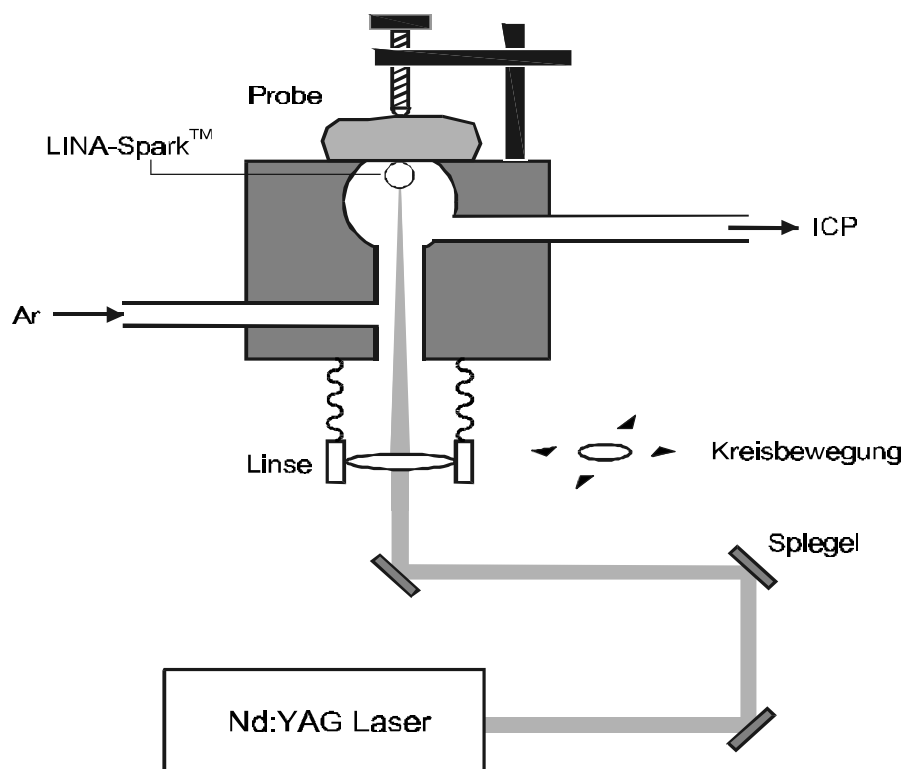


Abb. 8.1: Aufbau des „LINA-Spark-Atomizers“

Die Probe wird von oben auf die Probenkammer, die eine kugelförmige Geometrie besitzt, aufgelegt und mit Hilfe einer Klemmschraube fixiert. In den Abb. 8.2 und 8.3 sind Aufnahmen des Probenstisches sowie des Aufbaus unterhalb der Probenkammer wiedergegeben.

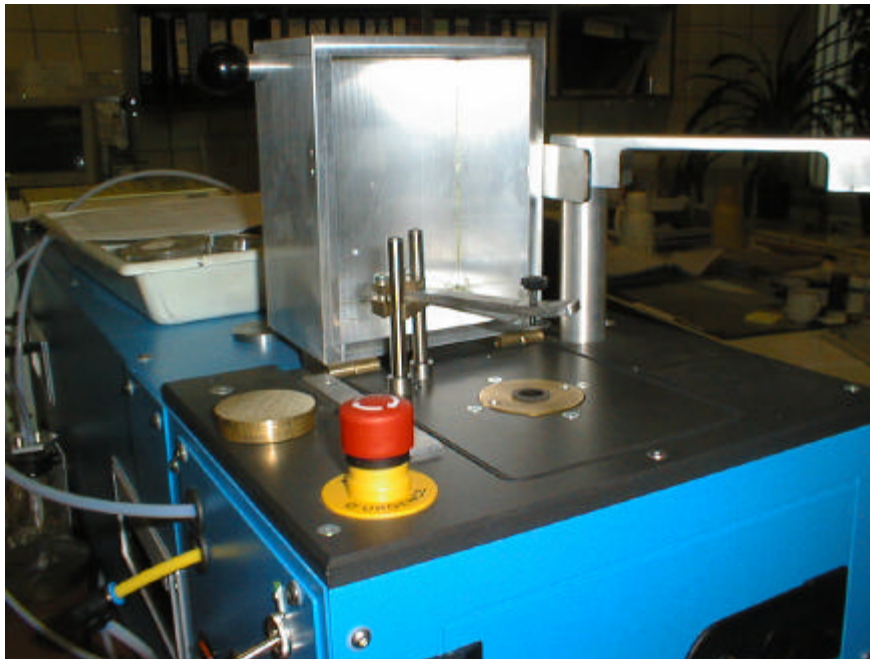


Abb. 8.2: Proben-tisch des „LINA-Spark-Atomizers“

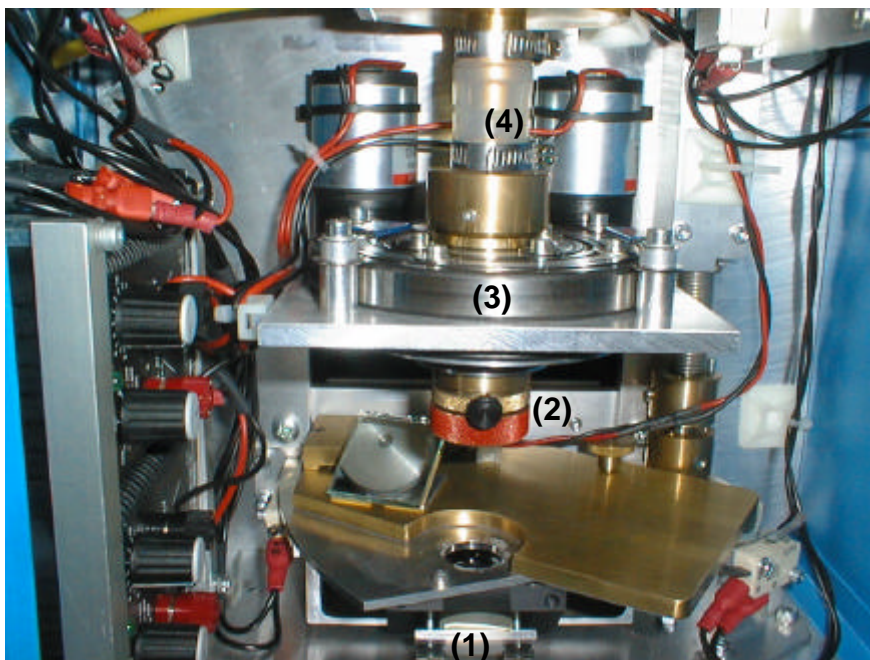


Abb. 8.3: Instrumenteller Aufbau unterhalb des Proben-tisches des „LINA-Spark Atomizers“  
Spiegel (1), Linse (2), Antrieb für die Kreisbewegung (3), flexible Schlauchverbindung zur Probenkammer (4)

Die maximale Pulsfrequenz des Lasers beträgt 20 Hz, sie kann verringert werden auf 10, 6,7, 5 oder 4 Hz.

Die Leistung des Lasers wird über die Spannung der Blitzlampe geregelt, die von 0,90 kV bis 1,08 kV in 0,3 kV Schritten eingestellt werden kann. Der Zusammenhang zwischen der Spannung der Blitzlampe und der Leistung des Lasers bzw. der Energie pro Laserpuls wird in Abb. 8.4 wiedergegeben

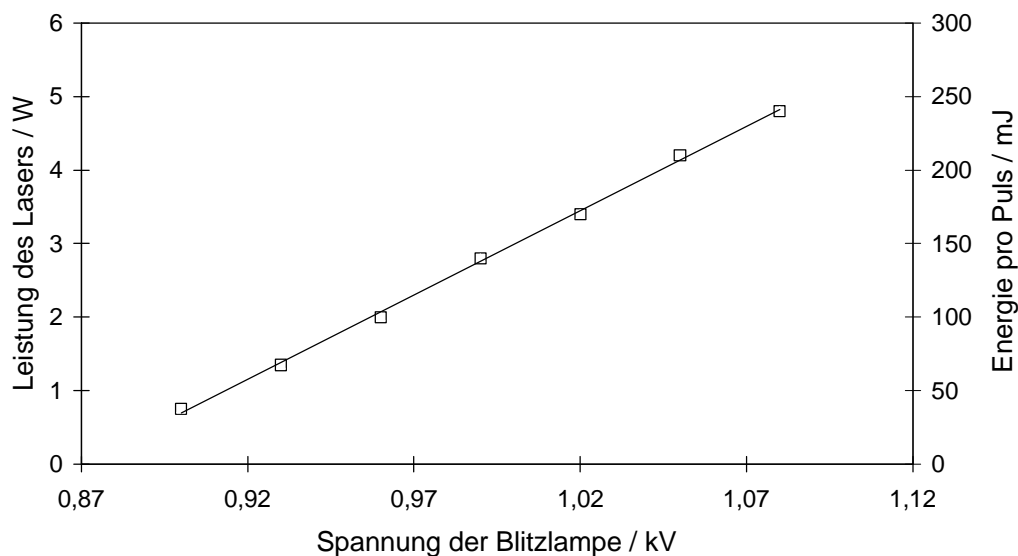


Abb. 8.4: Zusammenhang zwischen der Spannung der Blitzlampe und der Leistung bzw. Energie des Lasers

Der Argongasfluss sollte zwischen 0,7 und 1,0 l/min betragen, es ist somit möglich, direkt den Zerstäubergasstrom des ICP-Spektrometers zu nutzen.

### 8.1.2 ICP-Atomemissionsspektrometer

Für die Atomemissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma wurde das ICP-Atomemissionsspektrometer *Plasma 2000* der Fa. *Perkin-Elmer* verwendet. Dabei handelt es sich um ein sequentielles Gerät, das mit zwei Monochromatoren in Ebert-Aufstellung ausgestattet ist. Es ist somit möglich, die Intensitäten von zwei Analysenlinien gleichzeitig zu messen. Die Betriebsparameter sind in Tab. 8.2 aufgelistet.

Tab. 8.2: Betriebsparameter des ICP-Atomemissionsspektrometers

Leistung	maximal 1800 W	
Frequenz	27,12 MHz	
Spule	3,5 Windungen aus Kupfer (wassergekühlt)	
Beobachtungshöhe	variabel	
Monochromator A	160 – 800 nm; Ebert-Aufstellung	
Gitter	1800 Striche/mm; Auflösung: 0,016 nm	
Monochromator B	160 – 440 nm; Ebert-Aufstellung	
Gitter	3600 Striche/mm; Auflösung: 0,009 nm	
Messweise	sequentiell	
Gasflüsse	Hilfsgas:	1 l/min
	äußeres Gas:	10 l/min

## 8.2 Einstellung der Linsenhöhe

Da der Abstand zwischen der Linse und der Probe für die Fokussierung des Lasers und somit für die Ausbildung des Plasmas entscheidend ist, muss dieser vor der Analyse optimiert werden. Dazu wurde eine Stahlprobe (QS 80) verwendet und, als Maß für den Probenabtrag, die Intensität der Linie Fe 273,955 nm beobachtet. Die Linse wurde, ausgehend von ihrer obersten Stellung (Abstand zur Probe: 133,5 mm), um jeweils 2 mm nach unten bewegt.

Da die optimale Linsenstellung und somit die Ausbildung des Plasmas von der Energie des Lasers abhängt, wurde diese Optimierung für drei verschiedenen hohe Energien durchgeführt. Die Pulsfrequenz betrug 5 Hz. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.5 wiedergegeben.

Es wird deutlich, dass bei höheren Laserenergien der Abstand zwischen Linse und Probe kleiner sein muss als bei geringeren Energien. Bei einer Verringerung der Spannung der Blitzlampe um 0,3 kV muss die Entfernung zwischen der Linse und der Probe um 2 mm verringert werden.

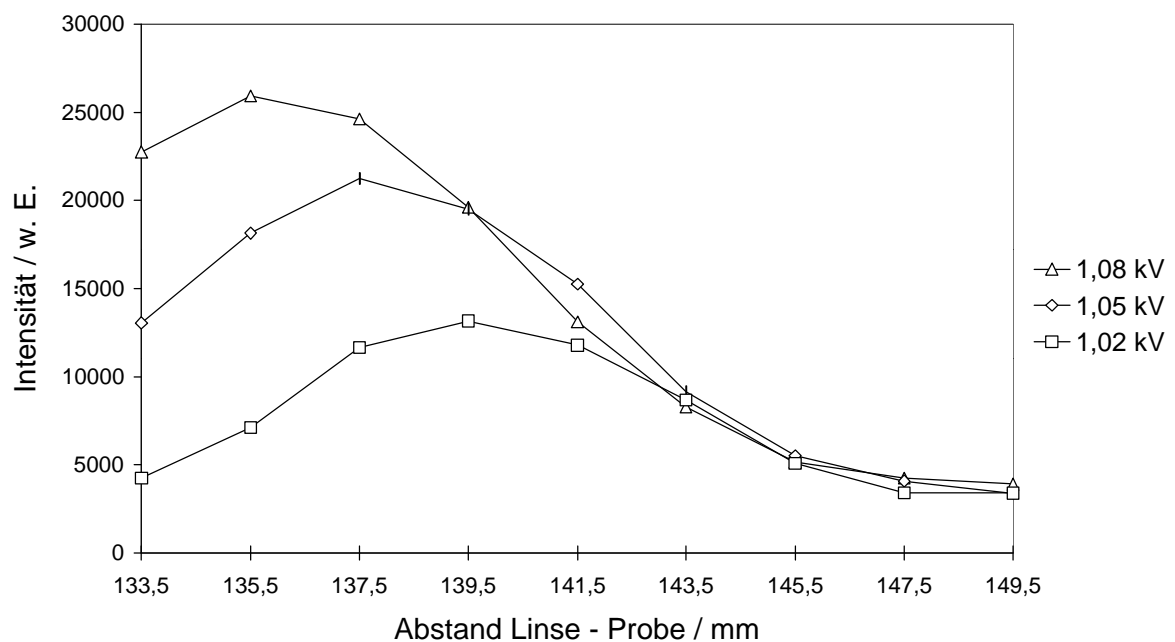


Abb. 8.5: Optimierung des Abstandes zwischen Linse und Probe

### 8.3 Bestimmung der Abtragsraten

Zur Bestimmung der Abtragsraten verschiedener Materialien wurde von der entsprechenden Probe für jeweils 5 –15 min Material abgetragen. Vor und nach dem Abtrag wurde die Probe mit einer Analysenwaage gewogen. Für diese Messungen wurde eine Spannung der Blitzlampe von 1,08 kV und eine Frequenz von 20 Hz verwendet. Die Abtragsraten für die untersuchten Materialien sind in Tab. 8.3 wiedergegeben.

Tab. 8.3: Abtragsraten für verschiedene Materialien

Material	Abtragsrate / $\mu\text{g/s}$	Material	Abtragsrate / $\mu\text{g/s}$
Stahl (niedrig legiert)	1,7	Zink	4,8
Stahl (hoch legiert)	1,9	Platin	3,0
Aluminium	3,9	Blei	16,7
Nickel	2,4	Boratschmelze	80,3
Kupfer	1,0	Quarzglas	47,1
Messing	3,3	Cobaltglas	42,0
Titan	1,7		

Für niedrig legierten Stahl wurde der Einfluss der Pulsfrequenz sowie der Energie des Lasers auf die Abtragsrate untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abb. 8.6 und 8.7 wiedergegeben.

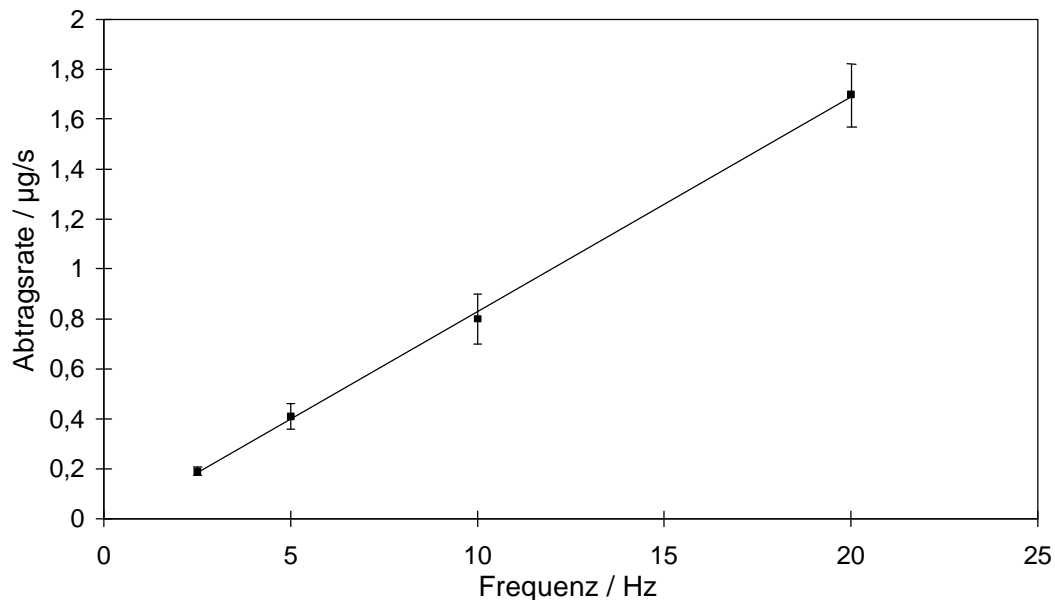


Abb. 8.6: Einfluss der Pulsfrequenz auf die Abtragsrate  
(Spannung der Blitzlampe: 1,08 kV)

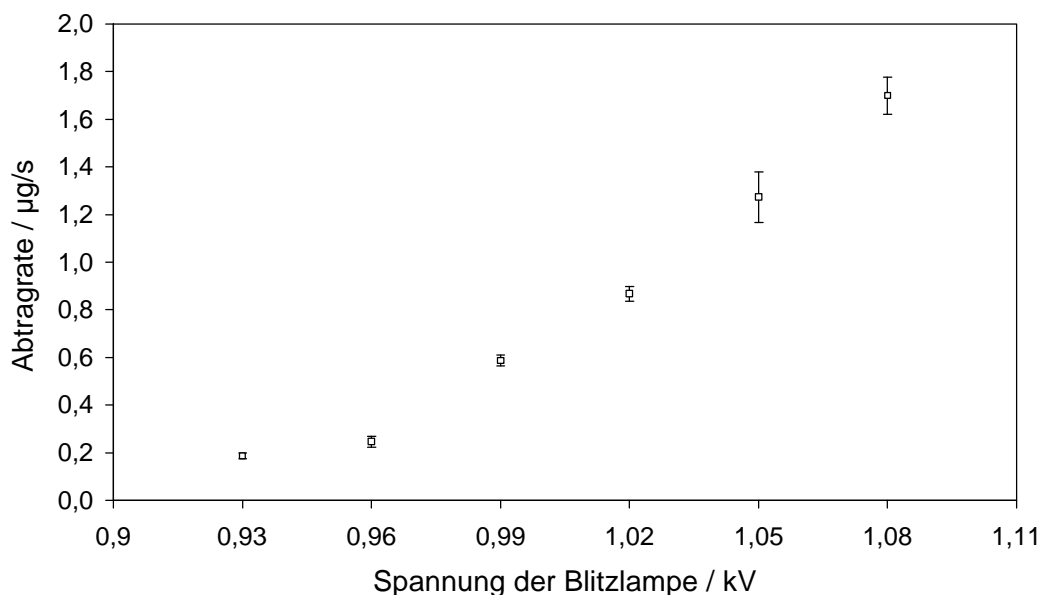


Abb. 8.7: Einfluss der Spannung der Blitzlampe auf die Abtragsrate  
(Frequenz: 20 Hz)

Erwartungsgemäß besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Abtragsrate und der Pulsfrequenz. Die Abtragsrate nimmt im unteren Energiebereich eher exponentiell mit der Energie zu, während sie im oberen Bereich annähernd linear mit der Energie zunimmt.

Es wurde ebenfalls der Zusammenhang zwischen den Abtragsraten der verschiedenen metallischen Materialien und ihren physikalischen Eigenschaften untersucht. In Betracht kamen der Schmelz- und Siedepunkt des Materials, die Dichte, die Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit. Es lässt sich nur beim Schmelzpunkt ein direkt erkennbarer Zusammenhang feststellen, der allerdings mit keiner einfachen mathematischen Funktion beschrieben werden kann. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 8.8 wiedergegeben.

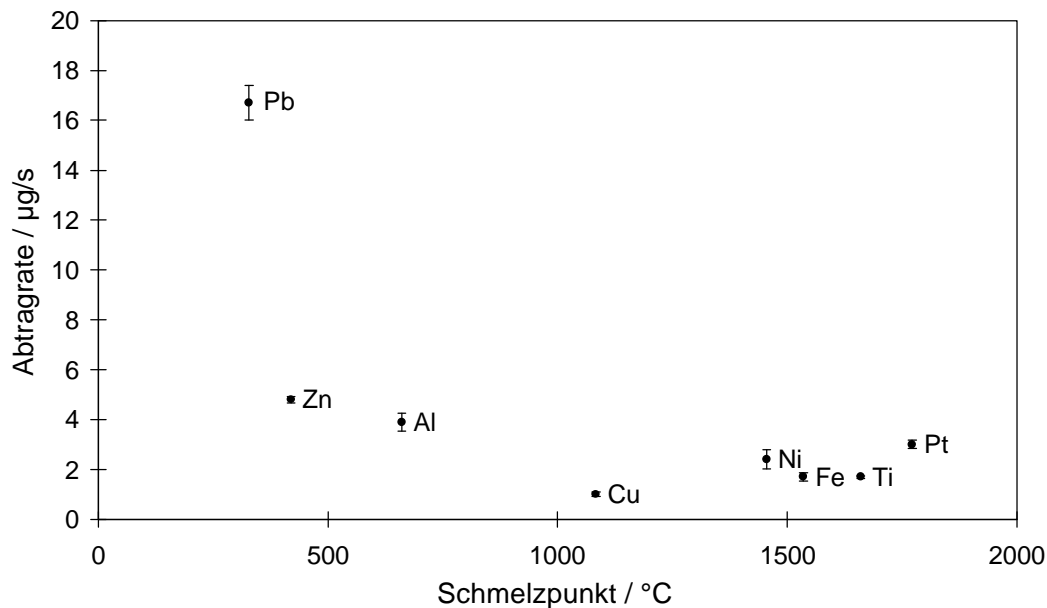


Abb. 8.8: Zusammenhang zwischen der Abtragsrate und dem Schmelzpunkt der Materialien

#### 8.4 Bestimmung der Partikelgrößen

Zur Untersuchung der Größe der abgetragenen Partikel, wurde auch bei diesem Laserablation-System das abgetragene Proben aerosol auf Nuclepore-Filtern gesammelt, wie es mit dem in Kap. 7.4 beschriebenen experimentellen Aufbau möglich ist.

Bei der Betrachtung der belegten Filter mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops konnten keine einzelnen Partikel beobachtet werden, vielmehr wurden netzartige Strukturen wahrgenommen, die aus sehr kleinen Partikeln aufgebaut sind. Die Partikel sind so klein, dass sie mit dem verwendeten Rasterelektronenmikroskop nicht mehr ausreichend scharf abgebildet werden konnten. Daher kann die Größe der einzelnen Partikel nur abgeschätzt werden, sie beträgt etwa 100 nm und weniger.

Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, dass das Probenmaterial beim Abtrag mit dem „LINA-Spark“ im Plasma verdampft und später als ein sehr feines Aerosol wieder kondensiert.

In Abb. 8.9 werden Aufnahmen von abgetragenem Probenmaterial einer Messingprobe mit Hilfe eines REM wiedergegeben. Dabei wurde mit einer Spannung von 1,02 kV und einer Pulsfrequenz von 20 Hz bzw. 5 Hz gearbeitet. Die Abtragszeit betrug 30 s.

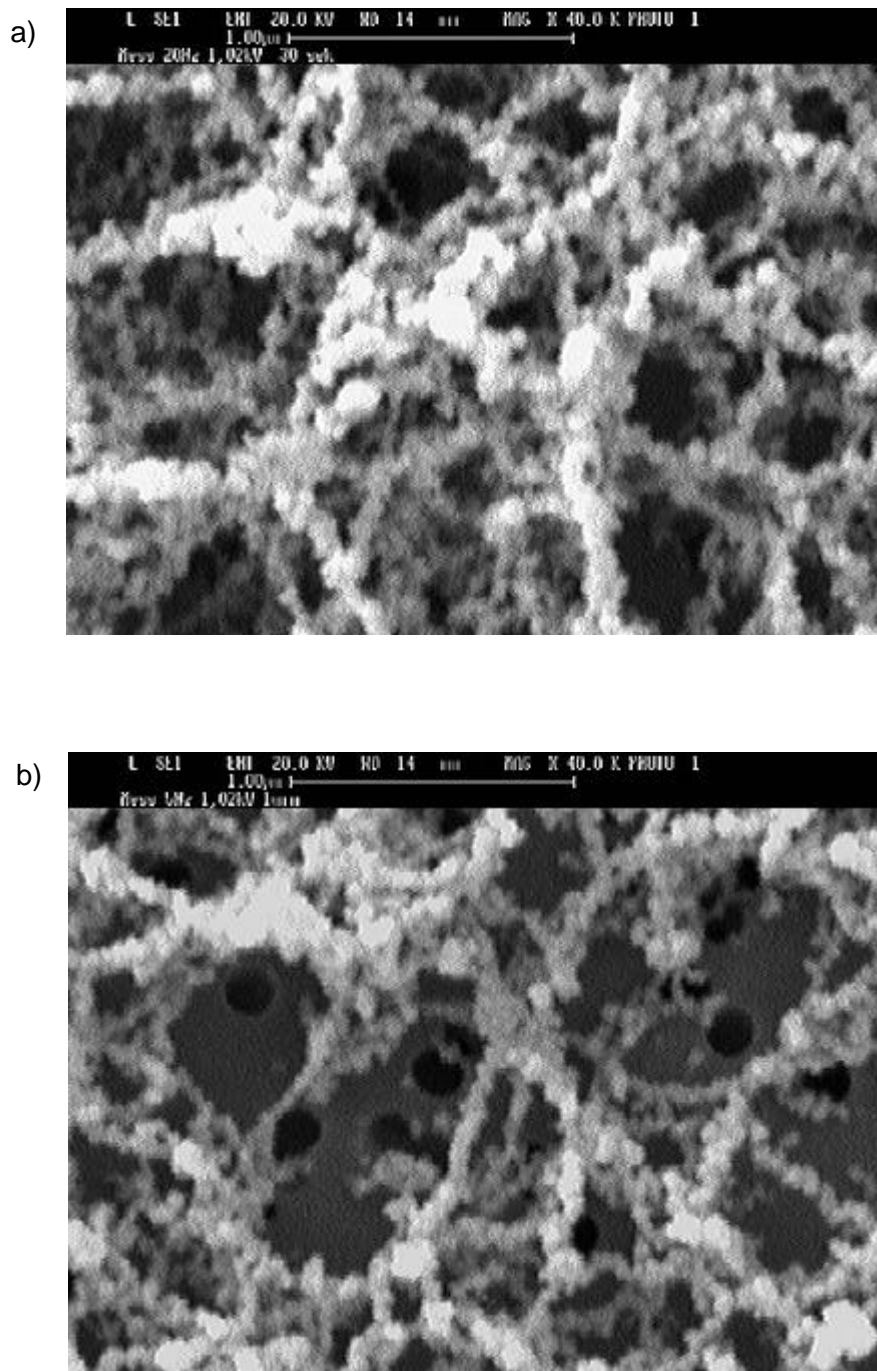
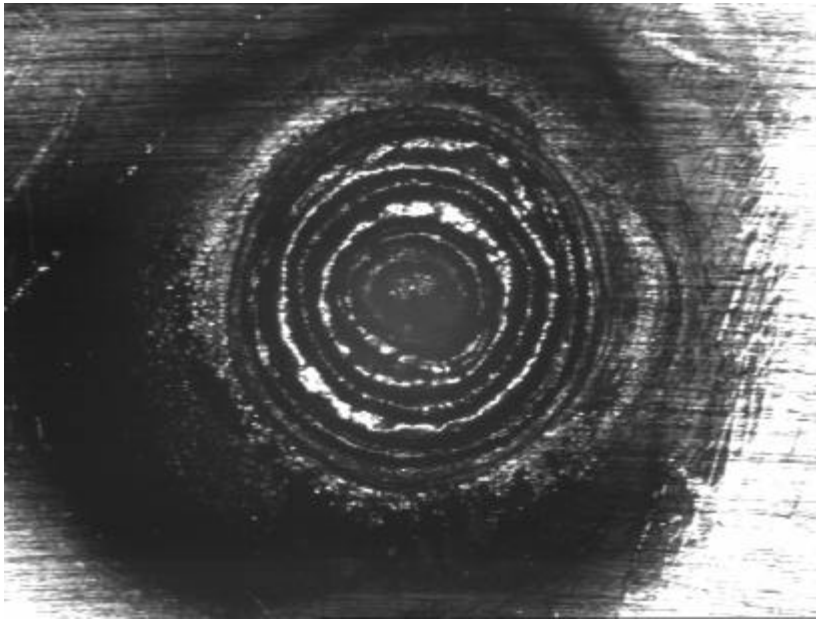


Abb. 8.9: Von einer Messingprobe abgetragenes Material bei 1,02 kV, 20 Hz (a) und 1,02 kV, 5 Hz (b)

Man erkennt, dass sich bei einer Verringerung der Pulsfrequenz die Größe der abgetragenen Partikel nicht signifikant ändert.

## 8.5 Selektive Verdampfung

Da bei dem Probenabtrag mit dem „LINA-Spark“ die Probe an der Oberfläche aufgeschmolzen wird, stellte sich auch hier die Frage nach einer möglichen selektiven Verdampfung von Kupfer und Zink bei der Analyse von Messingproben.



*Abb. 8.10: Laserkrater in einer Messingprobe*

In Abb. 8.10 erkennt man einen Laserkrater mit einem Durchmesser von ca. 2 mm, der durch die kreisförmige Bewegung des Laserplasmas auf der Probenoberfläche entstanden ist.

Die Untersuchungen zur selektiven Verdampfung wurden mit der Messingprobe Z33/1 der Fa. *Wieland Werke* durchgeführt. Dazu wurden, wie schon in Kap. 7.5 beschrieben, die Analysen mit Hilfe der EDX durchgeführt. Als Orte der Analyse wurden hier die Mitte des Laserkraters und die ursprüngliche Probenoberfläche gewählt.

Die Spannung der Blitzlampe, die Laserpulsfrequenz sowie die Abfunkzeit wurden variiert, um einen möglichen Einfluss dieser Parameter auf die selektive Verdampfung festzustellen.

Die Ergebnisse der Analysen sind in Tab. 8.4 wiedergegeben.

Tab. 8.4: Selektive Verdampfung bei Messing (Z33/1)

Abfunkbedingungen			Konzentration / %	
U / kV	v / Hz	t / min	Cu	Zn
1,02	5	1	66 ± 4	34 ± 3
		2	69 ± 4	31 ± 3
		5	70 ± 4	30 ± 3
	20	2	68 ± 4	32 ± 3
		2	70 ± 4	30 ± 3
		2	70 ± 4	30 ± 3
1,05	5	2	69 ± 4	31 ± 3
		2	70 ± 4	30 ± 3
		2	69 ± 4	31 ± 3
1,08	5	2	67 ± 4	33 ± 3
		2	69 ± 4	31 ± 3
		2	70 ± 4	30 ± 3
ohne Bewegung des Plasmas				
1,02	10	1	69 ± 4	31 ± 3
ursprüngliche Probenoberfläche			60 ± 3	40 ± 3

Man erkennt, dass auch hier eine selektive Verdampfung von Kupfer und Zink stattfindet. Die Anreicherung von Kupfer in der Kratermitte beträgt zwischen 7 und 10 %. Bei einer Veränderung der Abfunkbedingungen konnten im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikanten Änderungen in der selektiven Verdampfung festgestellt werden. Da die selektive Verdampfung somit nahezu unabhängig von den Abfunkbedingungen ist, liegt die Vermutung nahe, dass sie keinen Einfluss auf die Bestimmung von Spurenbestandteilen in Messingproben hat.

Bei den folgenden Bestimmungen von Spurenelementen in Stahl,- Messing- und Aluminium-Matrizes wurde daher die selektive Verdampfung der Hauptbestandteile nicht berücksichtigt.

## 8.6 Bestimmung von Spurenelementen in metallischen Werkstoffen

Mit Hilfe des „LINA-Sparks“ wurden in Verbindung mit der ICP-OES verschiedene Spurenelemente in Stahl-, Messing- und Aluminiumproben bestimmt. Dazu wurde das ICP-Atomemissionsspektrometer *Plasma 2000* der Fa. *Perkin-Elmer* verwendet. Der Anschluss des Zerstäubergasstroms des ICP's wurde mit dem Aerosolgasstrom des Lasers verbunden und das erzeugte Aerosol direkt in das ICP geleitet.

Zur Auswahl der optimalen Laserpulsfrequenz wurde die Langzeitstabilität des Signals im Falle der Fe II 273,955 nm Linie aufgenommen. In Abb. 8.11 wird der Intensitätsverlauf für Pulsfrequenzen von 5 und 10 Hz über einen Zeitraum von knapp 10 min wiedergegeben.

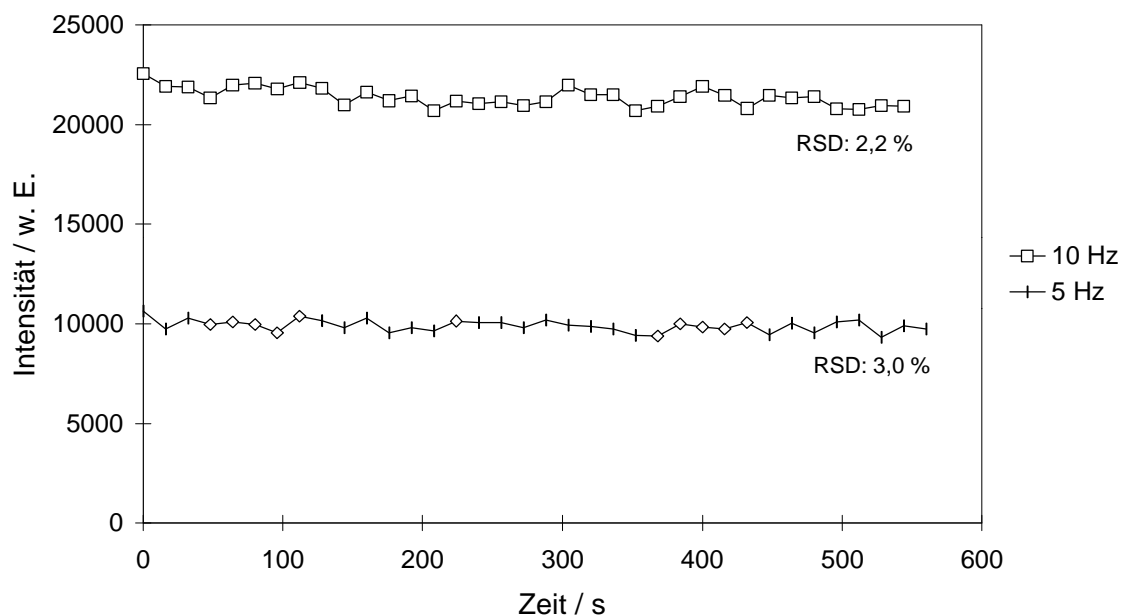


Abb. 8.11: Langzeitstabilität des Signals für die Fe II 273,955 nm Linie (Probe QS 80)

Man erkennt, dass die Signalstabilität auch über einen langen Zeitraum sehr gut ist. Bei einer Laserpulsfrequenz von 10 Hz wird eine etwas niedrigere relative Standardabweichung als bei 5 Hz erhalten.

Eine Pulsfrequenz von 20 Hz wurde für die analytischen Bestimmungen nicht in Betracht gezogen, da dann die Analytkonzentration im Plasma für einige Elemente zu hoch war und die Intensitäten mit Hilfe der Photoelektronenvervielfacher nicht mehr gemessen werden konnten.

Die Beobachtungshöhe im ICP wurde im Falle der Probe QS 81 für jedes Element einzeln optimiert.

In Abb. 8.12 ist die Intensität der verschiedenen Elemente in Abhängigkeit von der Beobachtungshöhe wiedergegeben.

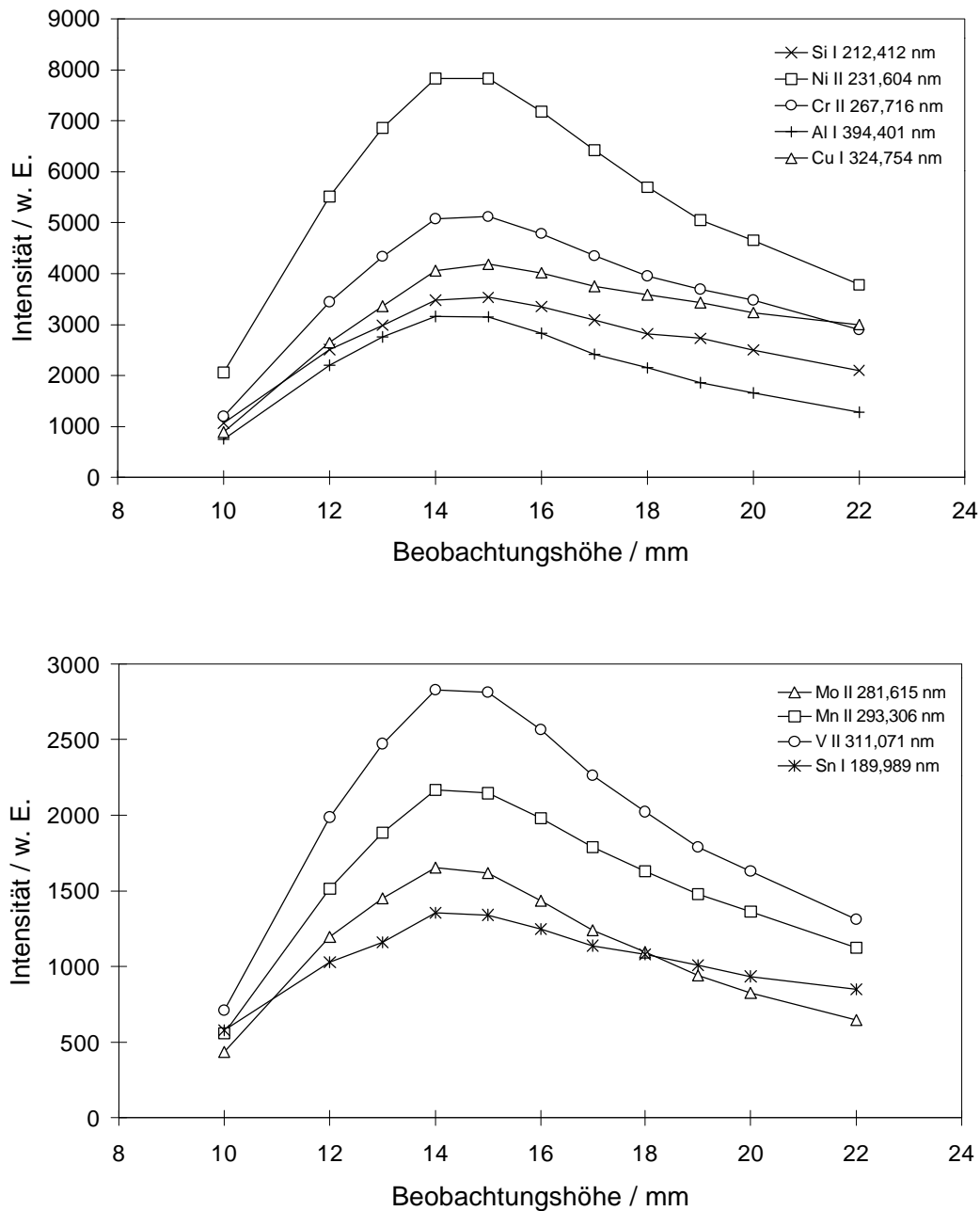


Abb. 8.12: Optimierung der Beobachtungshöhe

### 8.6.2 Analyse von niedrig legiertem Stahl

Bei der Bestimmung von Spurenelementen in niedrig legiertem Stahl wurden zertifizierte Standardproben des *Bureau of Analyzed Samples* mit den Bezeichnungen SS 406/1-410/1 und SS 431-435 verwendet. Ihre genaue Zusammensetzung ist im Anhang (Tab. 13.4 und 13.5) aufgeführt.

Es wurden für Nickel, Chrom, Mangan, Molybdän und Silizium die Kalibrierkurven ermittelt und die Nachweisgrenzen bestimmt. Zur Bestimmung des spektralen Untergrundes wurde eine Reineisenprobe der Fa. *Thyssen-Krupp Stahl* AG verwendet, da es mit dem verwendeten ICP-Atomemissionsspektrometer leider nicht möglich war, die Intensität des spektralen Untergrundes neben der Analysenlinie direkt zu messen.

Die Analysen wurden bei einer Laserpulsfrequenz von 5 Hz, einer Spannung der Blitzlampe von 1,02 kV und einem Argongasfluss von 1,0 l/min durchgeführt. Die Analyse wurde 1 min nach Beginn der Ablation gestartet. In Abb. 8.13 sind die erhaltenen Kalibrierkurven wiedergegeben.

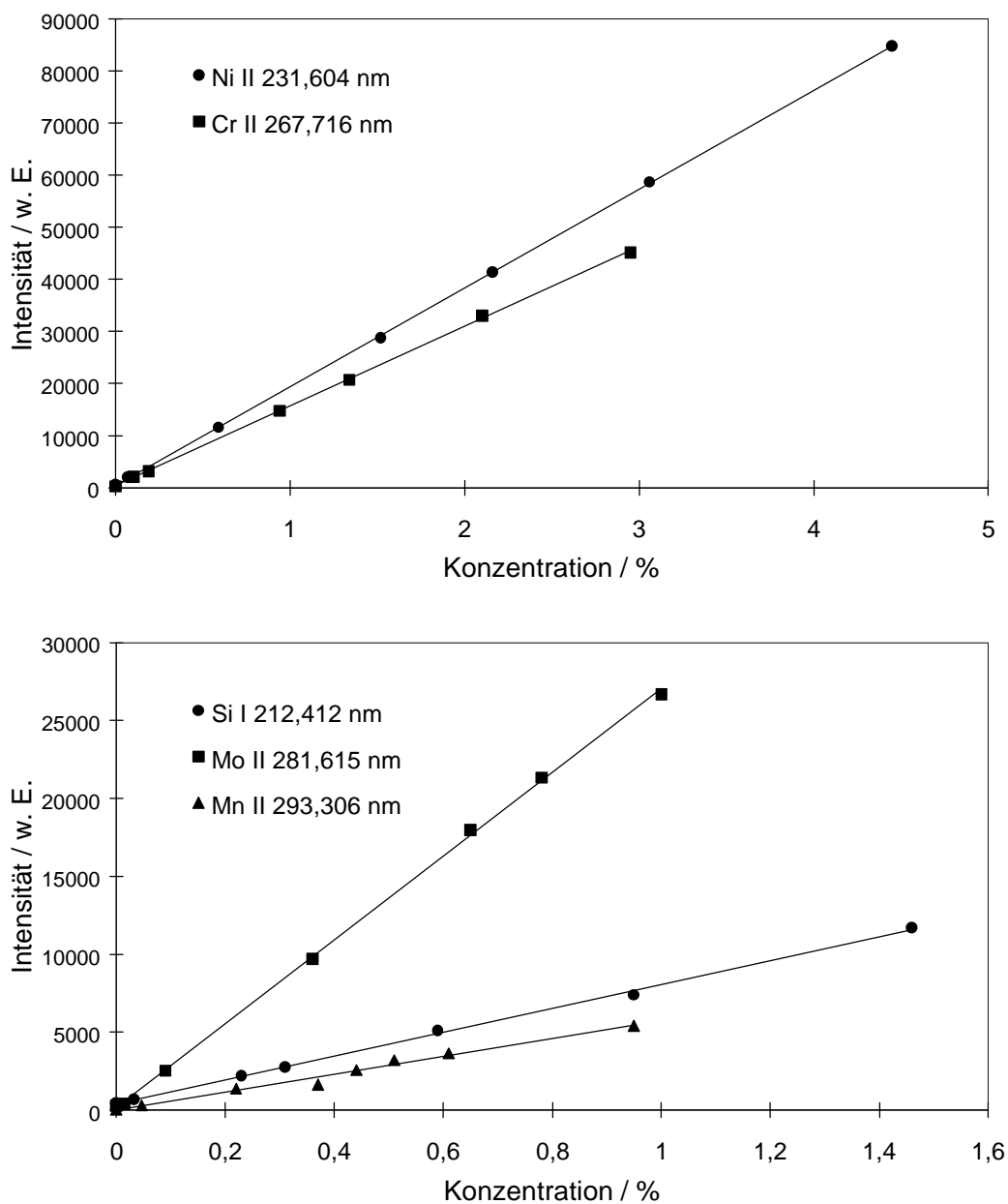


Abb. 8.13: Kalibrierkurven bei der Bestimmung von Ni, Cr, Si, Mo und Mn in niedrig legiertem Stahl

Die Nachweisgrenzen ( $c_L$ ) sowie die Korrelationskoeffizienten ( $r$ ) der erhaltenen Kalibrierkurven sind in Tab. 8.5 wiedergegeben.

Tab. 8.5: Nachweisgrenzen bei der Analyse von niedrig legiertem Stahl

Element	Linie / nm	Konzentrationsbereich / %	$c_L$ / %	$r$
Ni	231,604	0,59 – 4,45	0,002	0,9999
Cr	267,716	0,102 – 2,95	0,004	0,9997
Mo	281,615	0,09 – 1,00	0,007	0,9995
Mn	293,306	0,047 – 0,95	0,002	0,9843
Si	212,412	0,033 – 1,46	0,006	0,9987

Man erkennt, dass die Kalibrierkurven für die meisten Elemente eine sehr gute Linearität aufweisen. Die Nachweisgrenzen werden beschränkt durch die teilweise recht hohe Standardabweichung des Untergrundes, der mit Hilfe einer Reineisenprobe erhalten wurde.

### 8.6.3 Analyse von Messingproben

Zur Bestimmung von Spurenelementen in Messingproben wurde eine Reihe zertifizierter Standardproben mit den Bezeichnungen BS 482, BS 360, BS 675, BS 485 und CSFR 301C (*Brammer Standard Company, Czechoslovakian Spectrometer Standard Sample*) verwendet.

Entsprechend den Analysen von Stahl wurden Kalibrierkurven für die Elemente Nickel, Eisen, Blei und Zinn ermittelt und die Nachweisgrenzen bestimmt. Als Laserparameter wurde eine Spannung der Blitzlampe von 1,02 kV, eine Pulsfrequenz von 10 Hz und ein Gasfluss von 1,0 l/min verwendet. Die Vorfunkzeit betrug für den Fall von Nickel und Eisen 1 min. Für die Bestimmung von Blei und Zinn konnte erst 2 min nach Beginn der Ablation mit der Analyse begonnen werden, da erst dann ein stabiles Signal erhalten wurde.

Zur Bestimmung der Schwankungen des spektralen Untergrundes wurde auch im Fall von Messing eine Reineisenprobe genutzt.

In Abb. 8.14 sind die erhaltenen Kalibrierkurven wiedergegeben.

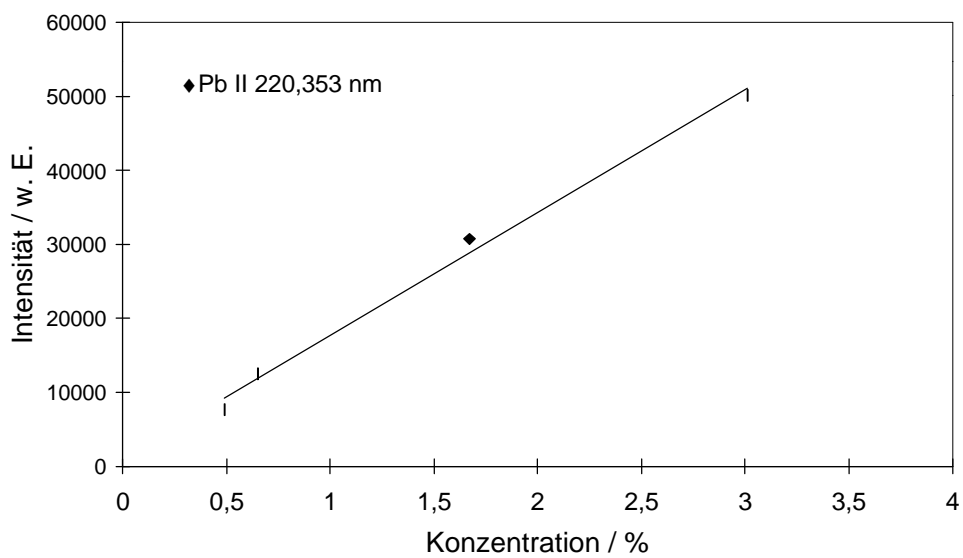
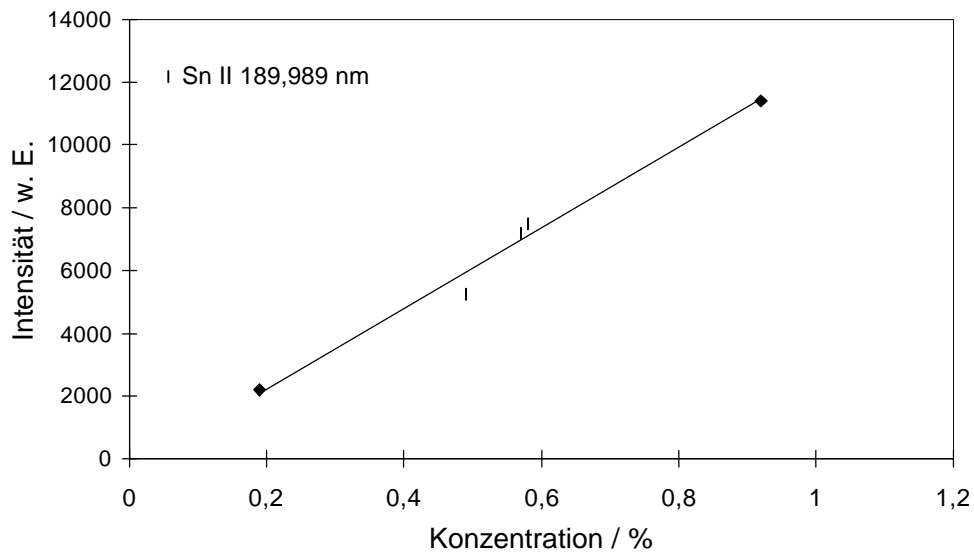
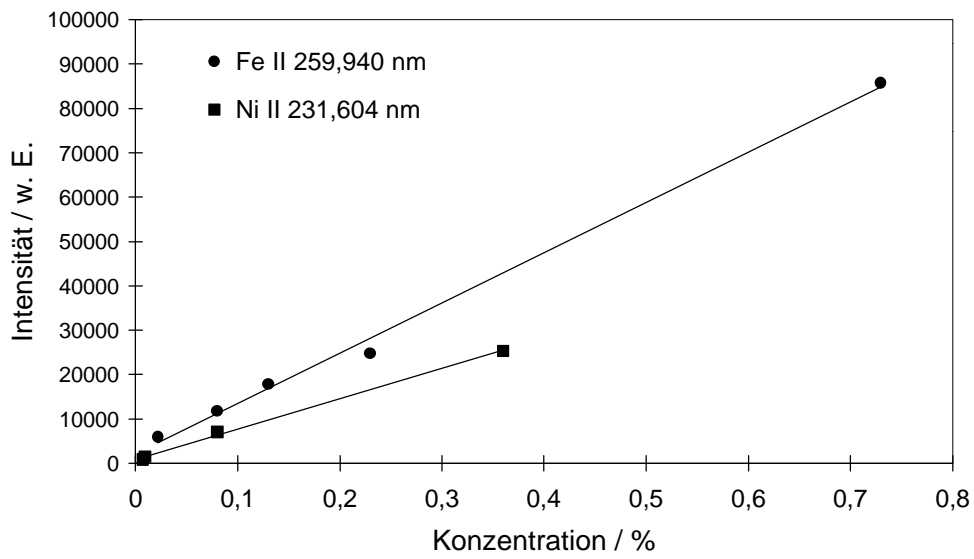


Abb. 8.14: Kalibrierkurven bei der Bestimmung von Fe, Ni, Sn und Pb in Messing

Die Nachweisgrenzen sowie die Korrelationskoeffizienten der erhaltenen Kalibrierkurven sind in Tab. 8.6 wiedergegeben.

*Tab. 8.6: Nachweisgrenzen bei der Analyse von Messing*

Element	Linie / nm	Konzentrations- bereich / %	c <sub>L</sub> / %	r
Fe	259,940	0,022 – 0,73	0,004	0,9963
Ni	231,604	0,009 – 0,36	0,004	0,9980
Sn	189,989	0,19 – 0,92	0,018	0,9844
Pb	220,353	0,49 – 3,01	0,095	0,9935

#### 8.6.4 Analyse von Aluminiumproben

Für die Bestimmung von Eisen, Kupfer und Silizium in Aluminium wurden die Proben VAW 2412, VAW 3031-1, VAW 2300 und VAW 3048 (*Vereinigte Aluminium Werke, Lünen*) sowie die Probe NBS 1258 (*National Bureau of Standards, Washington, USA*) verwendet. Die Betriebsparameter des Laserablation-Systems sowie des ICP-OES-Spektrometers wurden wie bei der Analyse von Stahlproben gewählt (Blitzlampenspannung: 1,02 kV, Pulsfrequenz: 5 Hz, Argongasstrom: 1,0 l/min). Die Laserablation wurde 1 min vor der Analyse gestartet.

Die Nachweisgrenzen sowie die Korrelationskoeffizienten für die erhaltenen Kalibrierkurven sind in Tab. 8.7 wiedergegeben.

*Tab. 8.7: Nachweisgrenzen bei der Analyse von Aluminium*

Element	Linie / nm	Konzentrations- bereich / %	c <sub>L</sub> / %	r
Fe	259,940	0,0079 – 0,98	0,004	0,9994
Cu	324,754	0,021 – 2,8	0,035	0,9987
Si	212,412	0,20 – 9,22	0,024	0,9972

Auch in Aluminium erhält man gute lineare Kalibrierkurven, die Nachweisgrenze wird durch die recht starke Schwankung des spektralen Untergrundes, der mit Hilfe einer Reinaluminiumprobe ermittelt wurde, beschränkt.

In Abb. 8.15 sind die erhaltenen Kalibrierkurven wiedergegeben.

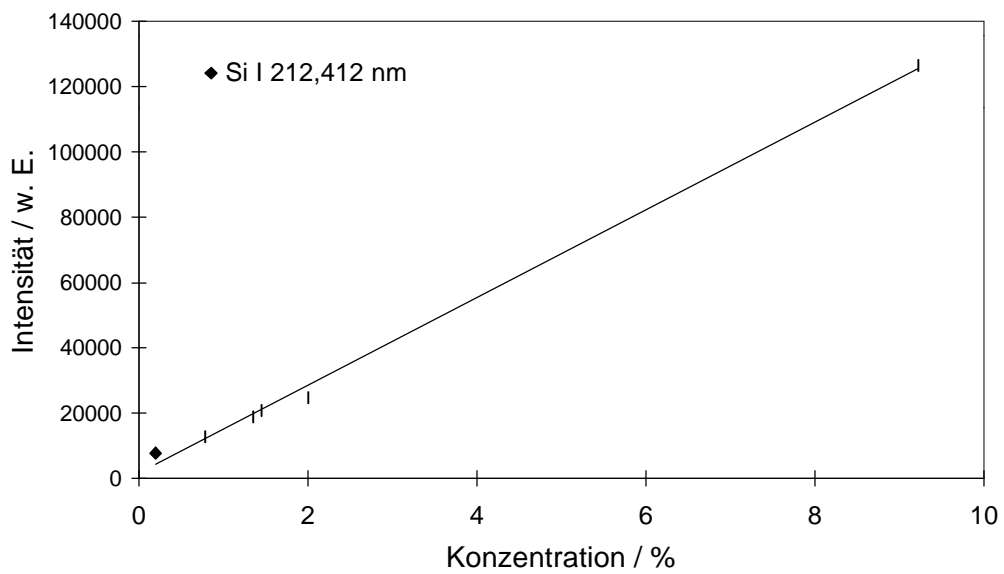
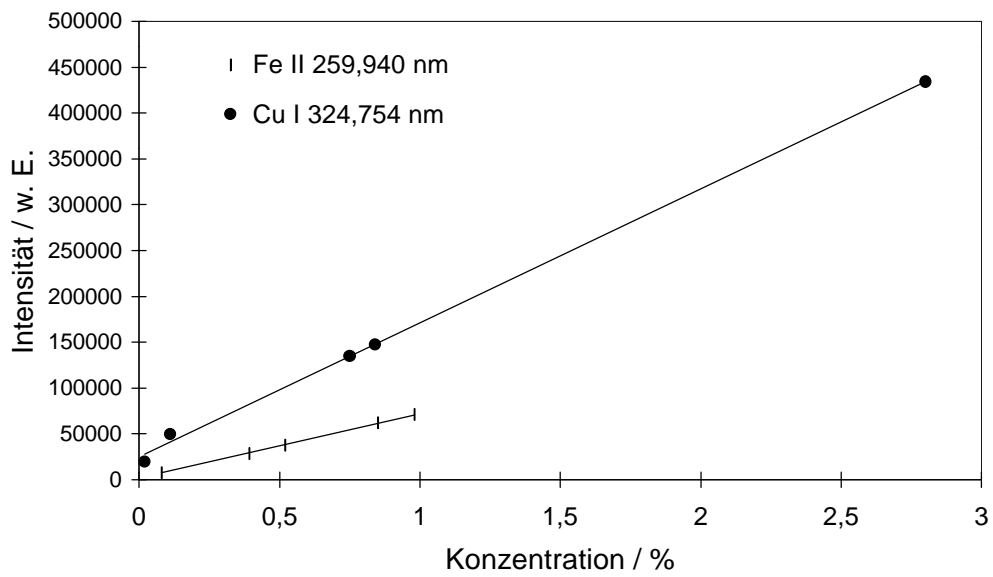


Abb. 8.15: Kalibrierkurven bei der Bestimmung von Fe, Cu und Si in Aluminium

## 9. Einsatz der Funkenerosion als Probeneintragssystem

Als weitere Technik zur Direktanalyse fester Proben wurde in dieser Arbeit die Funkenerosion als Probeneintragssystem für die Analyse metallischer Proben in ihren Grundlagen und analytischen Möglichkeiten untersucht. Dabei wurden Untersuchungen zum Probenabtrag, zu den Partikelgrößen der erzeugten Aerosole und zur selektiven Verdampfung durchgeführt. Die analytische Leistungsfähigkeit der Funkenerosion in Verbindung mit der ICP-OES sowie mit einem mikrowelleninduzierten Plasma wurde ermittelt und zur Direktanalyse von Messing-, Stahl- und Aluminiumproben eingesetzt.

### 9.1 Instrumentation

Für den Probenabtrag mittels Funkenerosion wurde ein Funkenstand der Fa. *Spectro Analytical Instruments GmbH* und ein Funkengenerator der Fa. *Belec* verwendet. In Abb. 9.1 ist der Aufbau der Funkenkammer schematisch wiedergegeben.

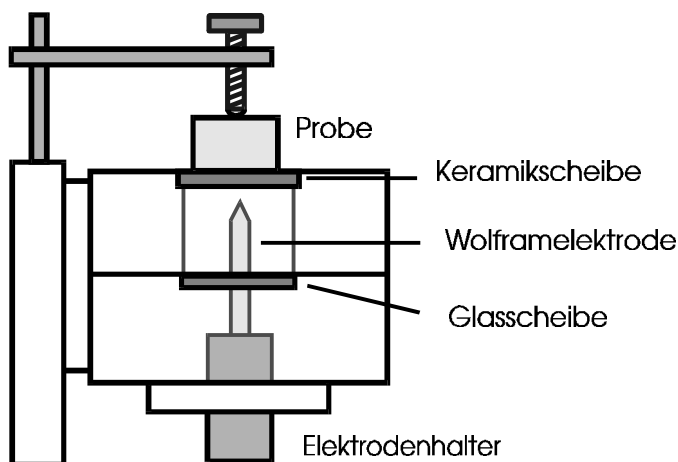
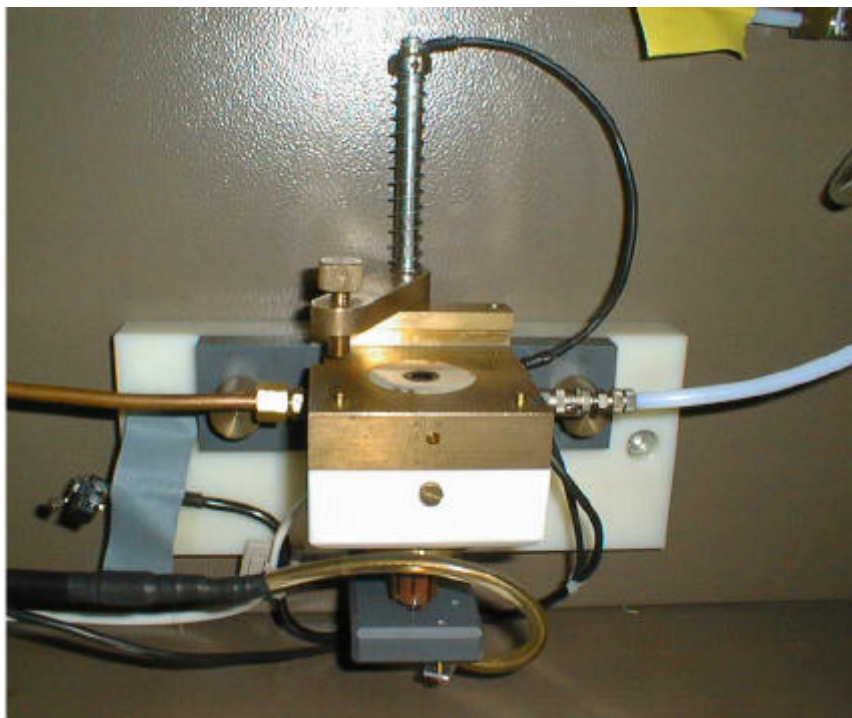


Abb. 9.1: Schematischer Aufbau des Funkenstandes

Der obere Teil der Funkenkammer besteht aus Messing, während der untere Teil aus PTFE gefertigt ist. An der Kontaktstelle zwischen dem unteren und dem oberen Teil ist in einer Vertiefung eine Glasscheibe eingesetzt, die in der Mitte ein Loch von ca. 7,5 mm Durchmesser hat. Mit Hilfe von O-Ringen aus Gummi wird dafür gesorgt, dass keine Luft in die Funkenkammer eintreten kann. Durch das Loch in der Glasscheibe ragt eine Elektrode, die als Anode geschaltet ist, in die Abfunkammer. Die Elektrode ( $\varnothing$ : 4 mm) wird von einem Quarzglasröhrchen umgeben, um Funkenentladungen an die Kammerwand zu verhindern. Die Elektrode ist in der Höhe verstellbar, so dass mit Hilfe einer Schieblehre der Abstand zwi-

schen Probe und Elektrode reproduzierbar und variabel eingestellt werden kann. An der Oberseite wird die Funkenkammer durch eine herausnehmbare Keramikscheibe abgeschlossen, die in der Mitte ebenfalls ein Loch ( $\varnothing$ : 7,5 mm) besitzt. Die Probe muss plan geschliffen sein, um Lufteinbrüche zu vermeiden. Sie wird mit Hilfe einer Schraube auf der Keramikscheibe befestigt. Die Abfunkkammer wird mit Argon gespült, dessen Fluss über zwei Rotameter geregelt werden kann. Es lässt sich ein Analysengasstrom von 0,2-1,0 l/min und ein Spülgasstrom von 1-12 l/min einstellen.



*Abb. 9.2: Aufnahme der Funkenkammer*

Der verwendete Funkengenerator arbeitet im mittleren Spannungsbereich bei 450 V und die Zündspannung beträgt 20 kV. Die Abfunnfrequenz kann 370 oder 185 Hz betragen. Zum Abfunken kann zwischen zwei Einstellungen gewählt werden, dem Vorfunkens (VF) und dem analytischen Funken (AF). Während des analytischen Funkens wird die Energie durch eine Erhöhung des Widerstandes verringert und der Funken so stabilisiert.

Der Funkengenerator wird mit Hilfe einer elektronischen Steuereinheit, die über Lichtleiterfasern mit dem Generator verbunden ist, angesteuert. Über diese Steuereinheit (Eigenbau), kann die Abfunkezeit, die Frequenz sowie der Abfunkemodus (analytischer Funken/ Vorfunkens) gewählt und der Generator gestartet werden. Mit Hilfe eines Interfaces kann der Funkengenerator auch über einen Computer angesteuert werden.

Die Betriebsparameter der Funkenerosion sind in Tab. 9.1 wiedergegeben.

Tab. 9.1: Betriebsparameter der Funkenerosion

Funkenstand	Material	Messing, PTFE
	Anode	Wolfram; $\varnothing$ : 4 mm
	Elektrodenabstand	2,6-4,1 mm
	Arbeitsgas	Argon; 0,2-1,0 l/min
	Spülgas	Argon; 1-12 l/min
Funkengenerator	Kapazität	4 $\mu$ F
	Widerstand	Vorfunken: 1,15 $\Omega$
		analytisches Funken: 4,6 $\Omega$
	Spannung	450 V
Zündspannung: 20 kV		
Frequenz	185 / 370 Hz	

## 9.2 Abtragsraten und Tiefenprofile

Zur Bestimmung von Abtragsraten wurde das abgetragene Probenmaterial von Messing-, Stahl- und Aluminiumproben mit Hilfe eines Filterhalters auf Nuclepore-Filtern gesammelt. Die Sammelzeit betrug dabei zwischen 7 und 10 min. Die Filter wurden vor und nach dem Beladen mit einer Analysenwaage gewogen. Bei einer Frequenz von 370 Hz und für Messing auch bei 185 Hz wurden die Abtragsraten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 9.2 wiedergegeben.

Tab. 9.2: Abtragsraten bei der Funkenerosion

Material	Abtragsrate / $\mu$ g/s	
	370 Hz	185 Hz
Messing	2,9	2,1
Stahl	3,8	
Aluminium	2,1	

Es konnte festgestellt werden, dass bei der Funkenerosion die Abtragsrate kaum mit dem Schmelzpunkt des Materials zusammenhängt. Der höchste Probenabtrag wurde bei Stahl beobachtet, welches von den untersuchten Materialien den höchsten Schmelzpunkt hat. Bei Aluminium, obwohl es das Material mit dem geringsten Schmelzpunkt ist, ist die Abtragsrate am niedrigsten. Bei der Funkenerosion sind auch Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit des Materials und die Morphologie der Probe für den Materialabtrag wichtig. Als bevorzugte Einschlagstellen (Kathodenansätze) für den elektrischen Funken dienen Unregelmäßigkeiten an der Probenoberfläche, wie z. B. Ausscheidungen oder Oxidpartikel. In Abhängigkeit solcher Unregelmäßigkeiten kann es zu einer diffusen oder einer konzentrierten Entladung kommen und dies bestimmt dann die Abtragsraten.

Bei der Bestimmung der Abtragsraten wurde das Material nur während der konzentrierten Entladung gesammelt, aber es ist nicht auszuschließen, dass es in Abhängigkeit des Materials auch Unterschiede in der Güte von konzentrierten Entladungen gibt.

An den Ergebnissen für Messing konnte festgestellt werden, dass bei einer Halbierung der Abfunkfrequenz die abgetragene Probenmenge nicht ganz halbiert wird, die Abtragsrate verringert sich nur um etwa ein Drittel. Diesen Effekt kann man auch beobachten, wenn man die Tiefen der entstandenen Krater vergleicht. Die Durchmesser und Tiefen der Abfunkkrater wurden mit Hilfe des Tiefenprofilmessers *Microfocus* (Fa. *UBM, Ettlingen*) bestimmt, bei welchem die Reflexion von Laserstrahlung zur Tiefenmessung genutzt wird.

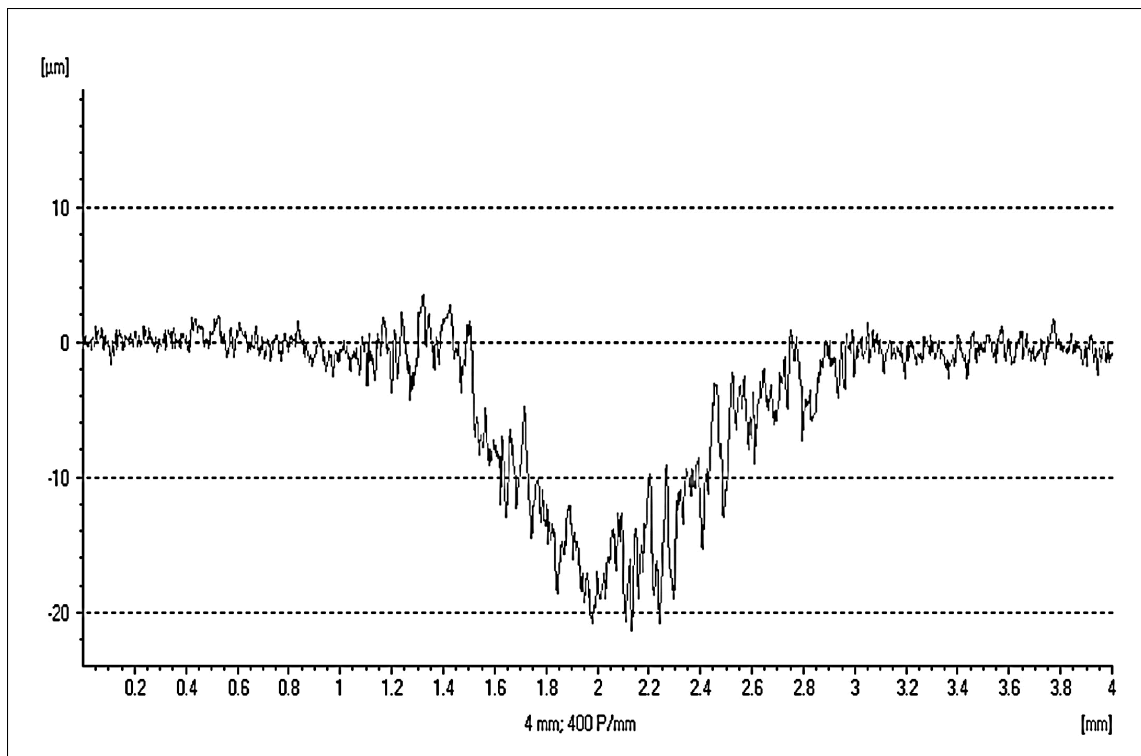
In Abb. 9.3 und 9.4 sind die Tiefenprofile von Abfunkkratern im Falle von Messing und Stahl bei jeweils 185 und 370 Hz wiedergegeben. Die übrigen Abfunkbedingungen waren: Vorfunkens: 5 s, analytisches Funken: 20 s, Elektrodenabstand: 3,2 mm, Argongasstrom: 350 ml/min.

Bei den Darstellungen muss beachtet werden, dass die Einheit der beiden Achsen unterschiedlich ist. Bei der x-Achse (Durchmesser) werden die Abmessungen in mm angegeben, die Tiefe der Krater (y-Achse) in  $\mu\text{m}$ . Die ungefähr abgeschätzten Tiefen und Durchmesser der Krater sind in Tab. 9.3 aufgelistet.

*Tab. 9.3: Kraterabmessungen*

Material	Tiefe / $\mu\text{m}$		Durchmesser / mm	
	185 Hz	370 Hz	185 Hz	370 Hz
Messing	18	30	1,4	2,5
Stahl	15	30	1,2	2,5

a)



b)

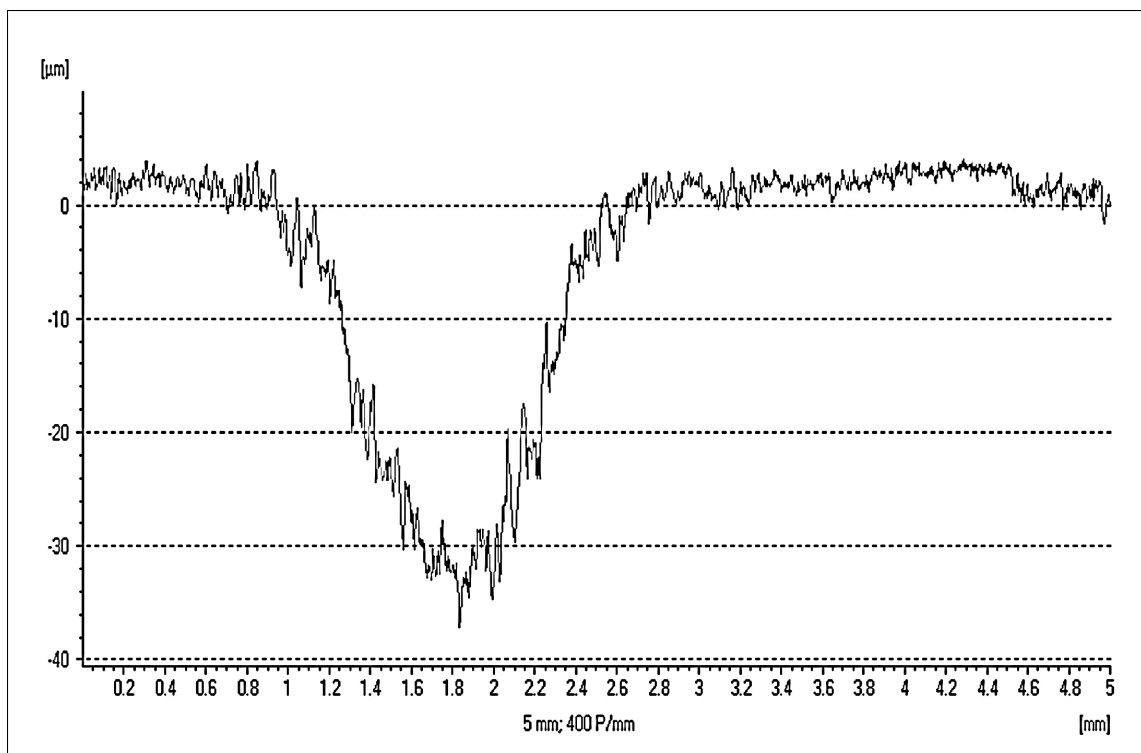
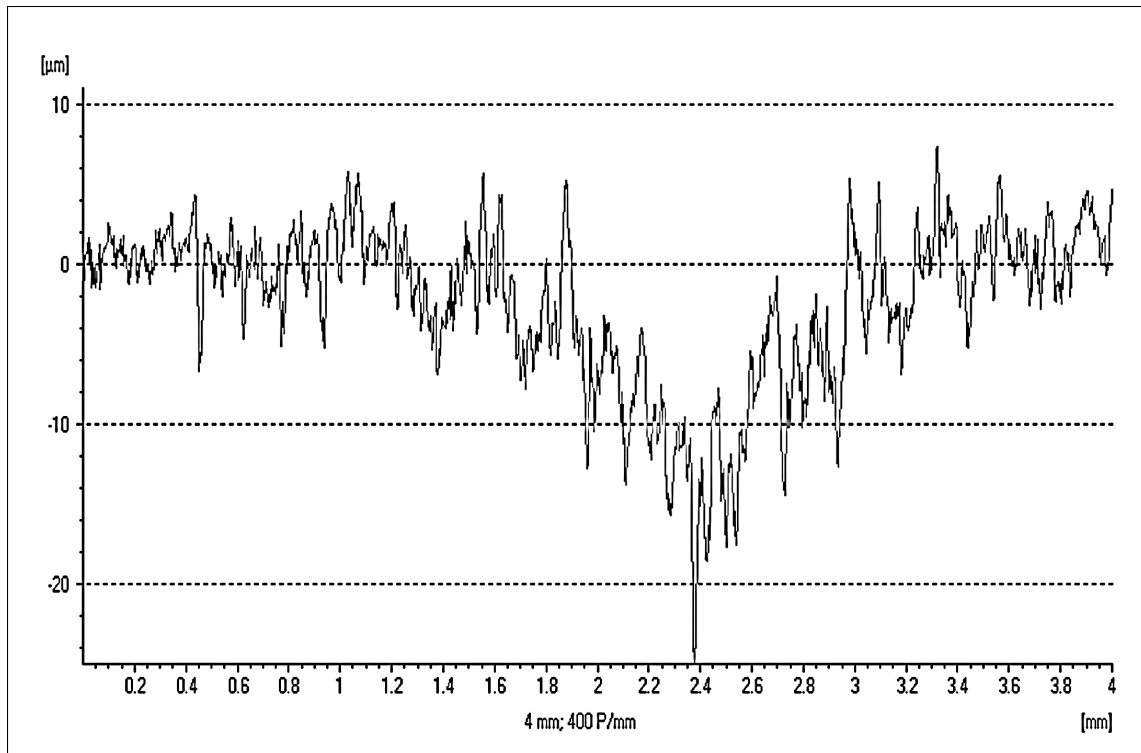


Abb. 9.3: Tiefenprofile von Abfunkkratern in Messing bei Abfunkfrequenzen von 185 Hz (a) und 370 Hz (b)

a)



b)

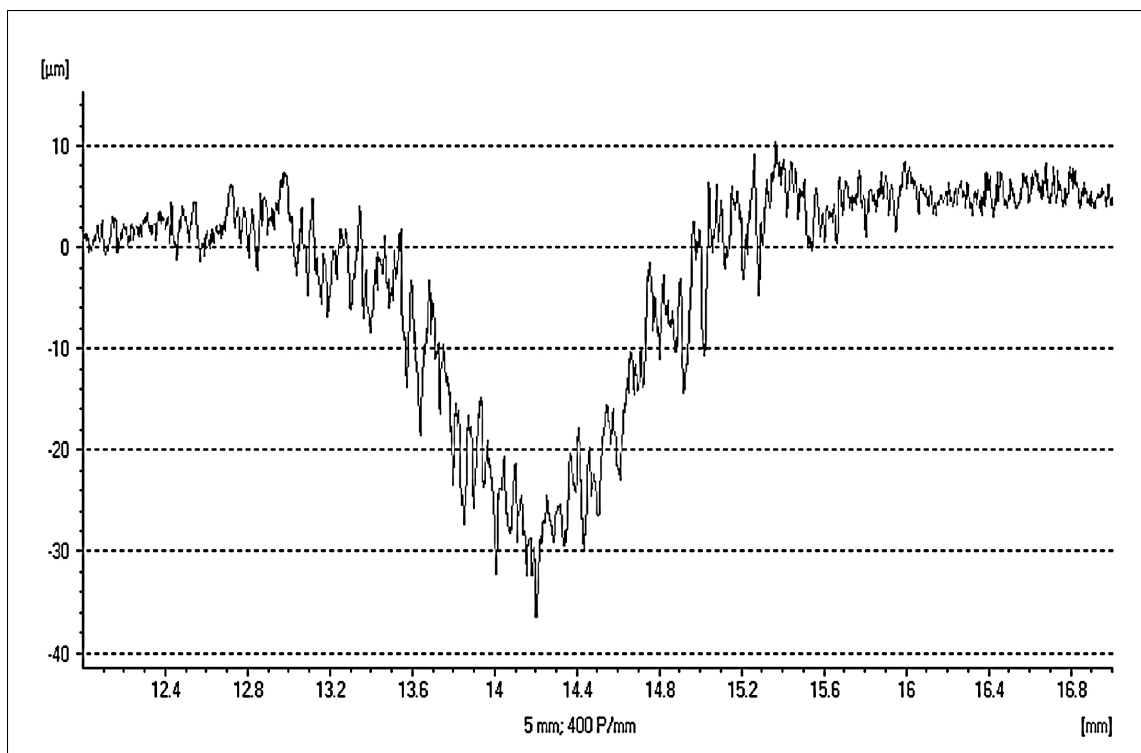


Abb. 9.4: Tiefenprofile von Abfunkkratern in Stahl für Abfunkfrequenzen von 185 Hz (a) und 370 Hz (b)

Es stellte sich heraus, dass die Tiefe der Krater und deren Durchmesser bei der Verdoppelung der Frequenz um etwa ein Drittel zunehmen. Aus den registrierten Profilen können die Abmessungen der Krater natürlich nur relativ ungenau ermittelt werden, dafür informieren die Tiefenprofile aber auch über die Rauheit des Materials an der Oberfläche und im Krater. So konnte z. B. auch gezeigt werden, dass bei 185 Hz das Kraterinnere eine wesentlich gröbere Struktur aufweist, als es bei 370 Hz der Fall ist. Dieses kann mit der geringeren Einschlaghäufigkeit des Funkens erklärt werden. Insgesamt scheint bei Stahl die Materialoberfläche und das Kraterinnere rauher zu sein als bei Messing. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass bei dem Tiefenprofilmesser unterschiedliche Reflexionen des Materials zu unterschiedlichen Grundschwankungen führen.

### 9.3 Bestimmung der Partikelgrößen

Das bei der Funkenerosion erzeugte Proben aerosol wurde ebenfalls auf Nuclepore-Filtern (Porendurchmesser 0,2 bzw. 0,05  $\mu\text{m}$ ) gesammelt, mit dem Ziel die Abmessungen der abgetragenen Partikel zu ermitteln. Beim Betrachten der Filter unter dem Rasterelektronenmikroskop ergab sich ein ähnliches Bild, wie bei dem Material, das mit Hilfe des „LINA-Sparks“ abgetragen wurde. Es können keine einzelnen Partikel beobachtet werden, vielmehr traten netzartige Strukturen auf, die aus vielen kleinen Partikel zusammengesetzt sind. Dieses weist darauf hin, dass auch beim Abfunken das Material verdampft und anschließend wieder kondensiert. In den Abb. 9.5 und 9.6 sind REM-Aufnahmen des gesammelten Proben aerosols von Messing- und Stahlproben wiedergegeben.

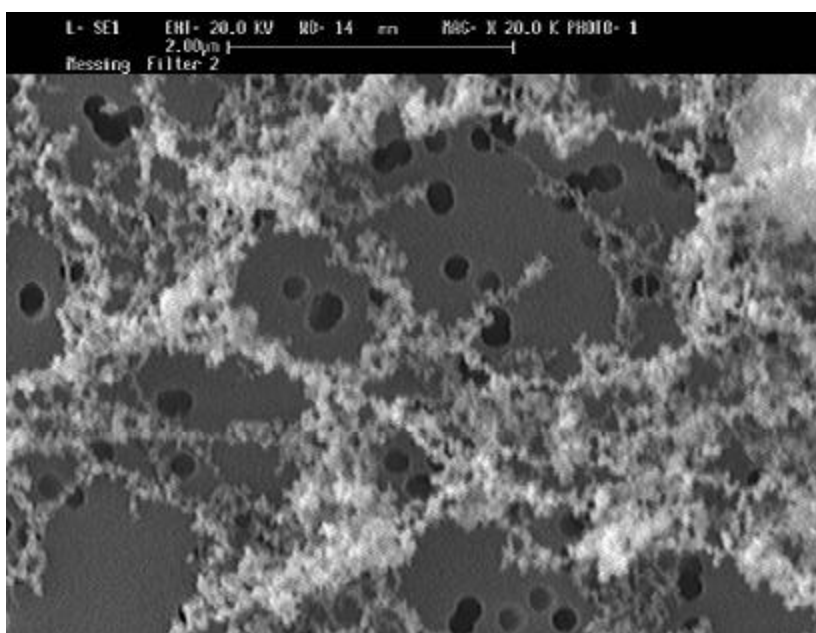


Abb. 9.5: Abgetragenes Probenmaterial im Falle einer Messingprobe (370 Hz, 5 s VF, 20 s AF)

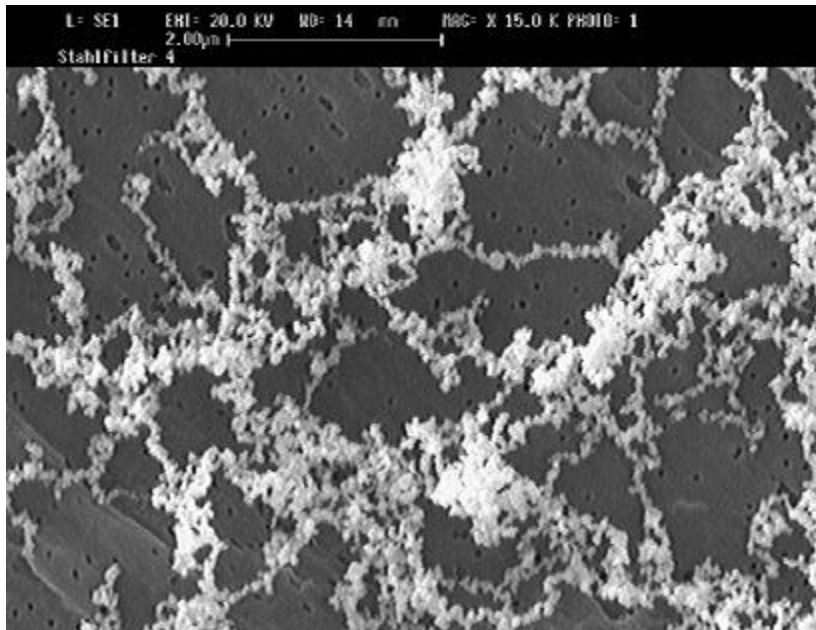


Abb. 9.6: Abgetragenes Probenmaterial im Falle einer Stahlprobe (370 Hz, 5 s VF, 20 s AF)

Auch von dem Kondensat, das sich beim Funken am Rand des Funkenflecks niederschlägt, wurden REM-Aufnahmen gemacht (siehe Abb. 9.7). Hier wurden die gleichen Strukturen wie auf den Filtern gefunden, jedoch war die Belegung wesentlich dichter. Die Filter wurden absichtlich nur leicht beladen, um die Strukturen des kondensierten Materials besser erkennen zu können.

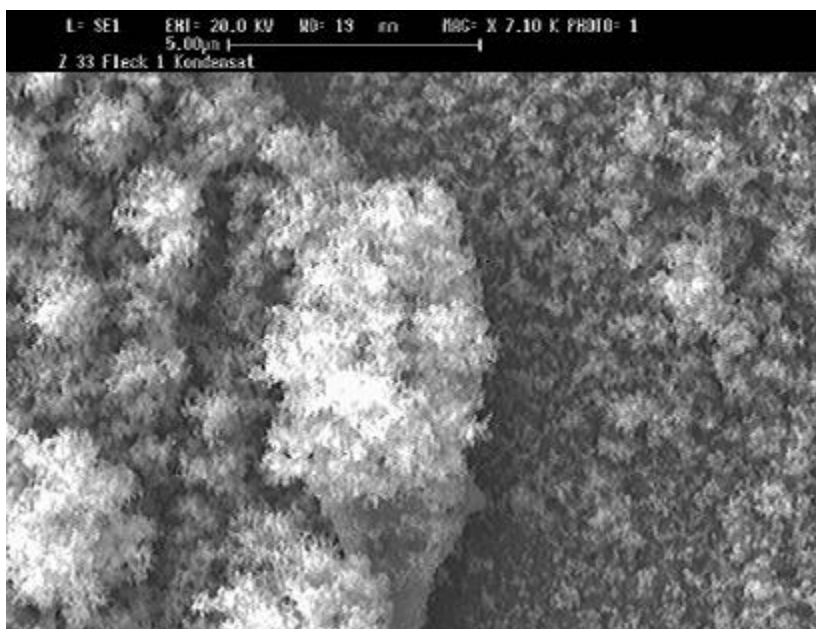


Abb. 9.7: REM-Aufnahme des Probenkondensats am Kraterrand (Messing)

Es stellte sich heraus, dass auch bei der Funkenerosion das Probenmaterial verdampft wird und im Argongasstrom wieder kondensiert. Somit treten kaum Partikel auf, die so groß sind, dass sie nicht in der Strahlungsquelle vollständig verdampft und angeregt werden können.

## 9.4 Selektive Verdampfung

Da auch bei der Funkenerosion die Probe an der Oberfläche aufgeschmolzen und somit das Probenmaterial verdampft wird, stellte sich auch hier die Frage nach der selektiven Verdampfung einzelner Probenbestandteile. In Abb. 9.8 wird eine REM-Aufnahme der Mitte eines Abfunkkraters dargestellt, an der gut erkennbar ist, dass die Probe an der Oberfläche aufgeschmolzen wird.

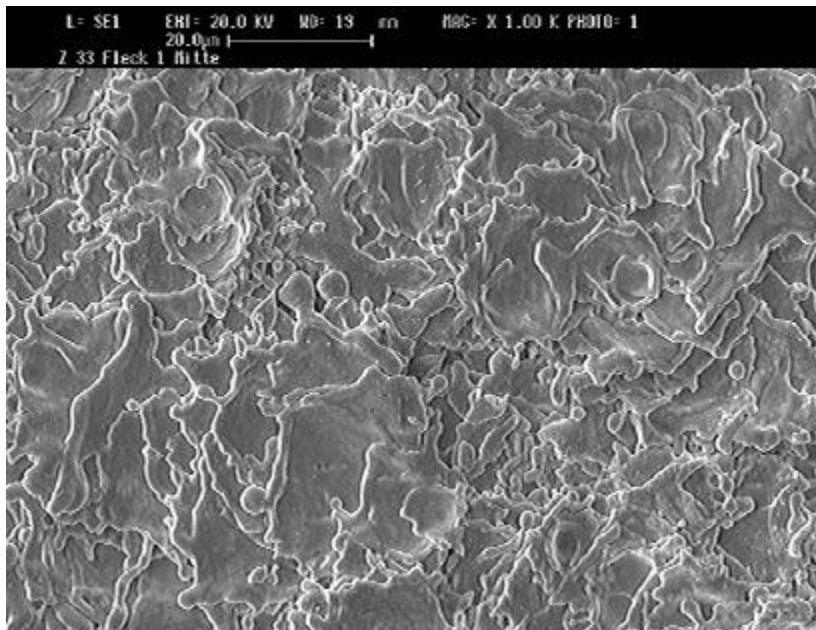


Abb. 9.8: Abfunkfleck auf einer Messingprobe (185 Hz)

Um zu untersuchen, ob eine selektive Verdampfung auftritt, wurden Funkenkrater, die unter unterschiedlichen Bedingungen erzeugt wurden, mit Hilfe der EDX auf die Zusammensetzung des Materials im Krater untersucht.

Dabei wurde die Konzentration von Kupfer und Zink in der Mitte des Abfunkflecks mit der Zusammensetzung der Probe an der ursprünglichen Probenoberfläche verglichen. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe der Messingprobe Z33 (Fa. Wieland Werke) durchgeführt.

Die Ergebnisse werden in Tab. 9.4 und in der Abb. 9.9. wiedergegeben.

Tab. 9.4: Selektive Verdampfung bei einer Messingprobe in Abhängigkeit von der Zeit und der Funkenfrequenz (Gasfluss: 300 ml/min, Elektrodenabstand: 3,2 mm)

Abfunkbedingungen			Konzentration / %	
v / Hz	t (VF) / s	t (AF) / s	Cu	Zn
370	5	--	71 ± 2	29 ± 2
	10	--	70 ± 2	30 ± 2
	5	5	73 ± 2	27 ± 2
	5	10	73 ± 2	27 ± 2
	5	15	74 ± 2	26 ± 2
	5	20	73 ± 2	27 ± 2
185	5	--	71 ± 2	29 ± 2
	5	20	70 ± 2	30 ± 2
	5 (370 Hz)	20 (185 Hz)	73 ± 2	27 ± 2
	5 (185 Hz)	20 (370 Hz)	73 ± 2	27 ± 2
ursprüngliche Probenoberfläche			60 ± 3	40 ± 3

Man sieht, dass auch bei der Funkenerosion eine selektive Verdampfung von Kupfer und Zink aus Messing stattfindet. Hier beträgt die Anreicherung von Kupfer im Funkenkrater bis zu 13 %. Man erkennt auch, dass die Abfunkzeit und die Frequenz im Rahmen der Messgenauigkeit keinen nennenswerten Einfluss auf das Ausmaß der selektiven Verdampfung haben.

Als weitere Parameter wurden der Gasfluss und der Elektrodenabstand variiert, und die Konzentration von Kupfer und Zink im Brennfleck nach dem Funkvorgang bestimmt. Dabei wurde bei einer Frequenz von 370 Hz und einer Zeit von 25 s (5s VF und 20 s AF) gearbeitet.

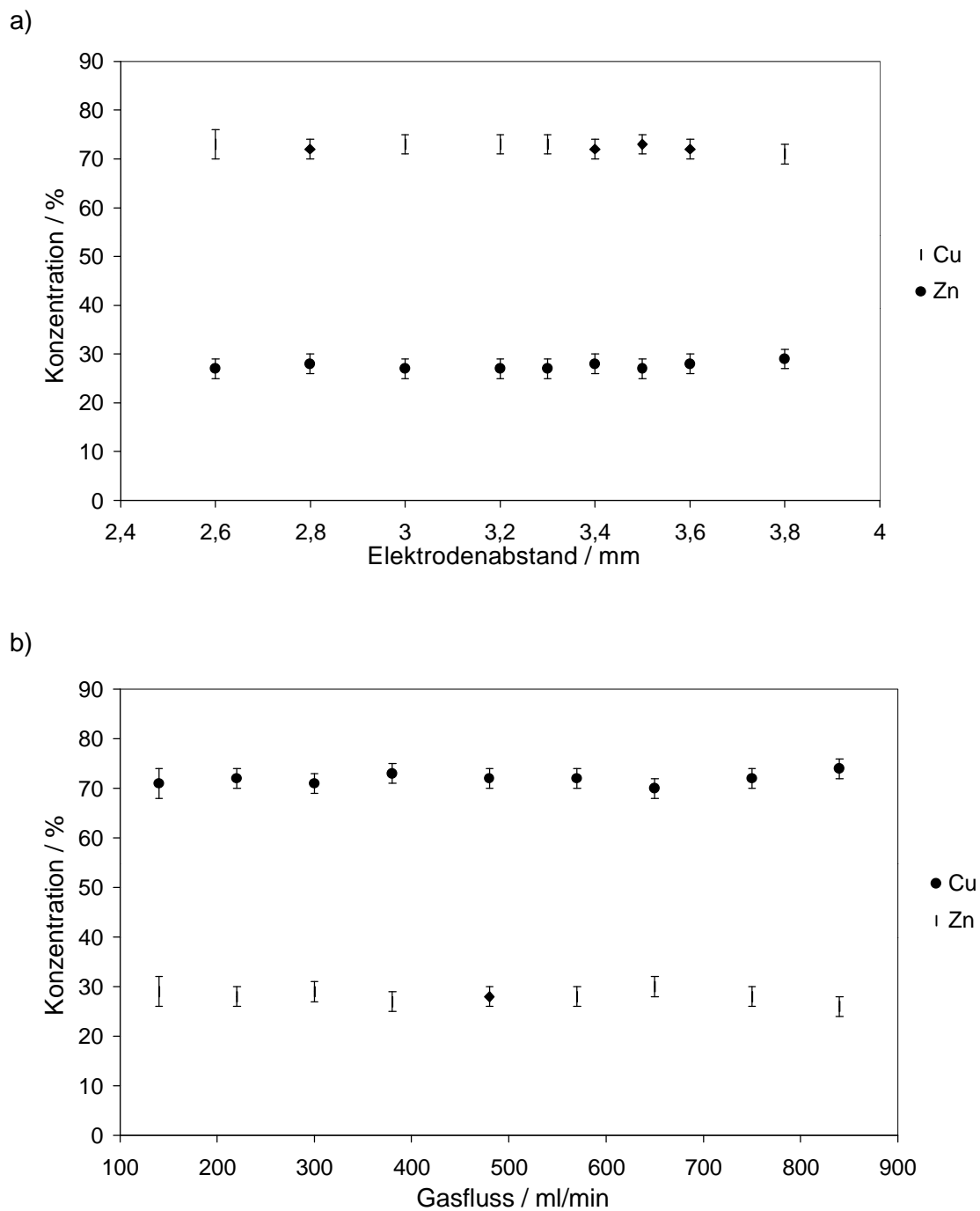


Abb. 9.9: Einfluss des Elektrodenabstandes (a) und des Gasflusses (b) auf die selektive Verdampfung (Gasfluss: 300 ml/min (a), Elektrodenabstand: 3,2 mm (b))

Auch durch eine Veränderung des Elektrodenabstandes und des Gasflusses konnte kein signifikanter Einfluss auf die Anreicherung von Kupfer bzw. Verarmung von Zink festgestellt werden.

Da die selektive Verdampfung von Kupfer und Zink bei Messingproben offensichtlich weitgehend unabhängig von den Abfunkbedingungen ist, sollte dieser Effekt, ähnlich wie bei der Laserverdampfung, kaum einen Einfluss auf die Bestimmung weiterer Elemente in Messing haben. Die selektive Verdampfung findet sowohl bei den zur Kalibrierung verwendeten Proben als auch bei den Analysenproben statt, und dadurch heben sich auftretende Fehler auf.

## 9.5 Funkerosion in Verbindung mit der OES an der Mikrowellenplasmatorch

Die Funkerosion wird üblicherweise in Verbindung mit der ICP-OES eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, inwieweit die Funkerosion auch mit dem, in der Beschaffung und Betrieb wesentlich günstigeren, Mikrowellenplasma erfolgreich eingesetzt werden kann. Der hierzu verwendete instrumentelle Aufbau wird im folgenden näher beschrieben.

### 9.5.1 Instrumentation

In Abb. 9.10 ist der verwendete Aufbau zum Einsatz der Funkerosion in Verbindung mit der MIP-OES schematisch wiedergegeben.

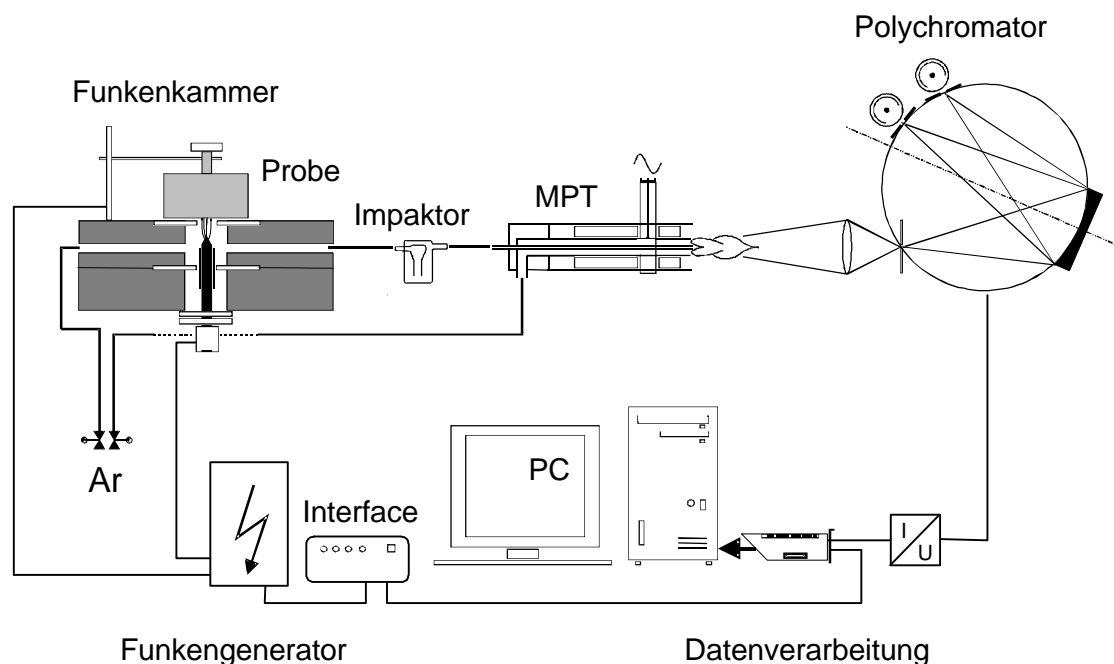


Abb. 9.10: Instrumenteller Aufbau zum Einsatz von Funkerosion in Verbindung mit der MIP-OES

Das in der Funkenkammer abgetragene Probenmaterial wurde über einen PE-Schlauch von 1 m Länge und einen kleinen Glas-Impaktor in die Strahlungsquelle geleitet. Im Impaktor sollten größere Materialagglomerate zurückgehalten werden, um ein Flackern des Plasmas zu vermeiden.

Als Strahlungsquelle wurde eine modifizierte Mikrowellenplasmatorch (MPT) verwendet, wie sie von BILGIC et al. [164] beschrieben wurde. Die modifizierte MPT unterscheidet sich von dem durch JIN et al. [162] eingeführten Aufbau darin, dass die Ringantenne zur Einkopplung der Mikrowellenleistung durch einen Koppelstift ersetzt wurde. Der Kurzschlusschieber wurde durch ein feststehendes Kurzschlusselement ausgetauscht, so dass die Handhabung des Plasmas besser reproduzierbar wurde. Bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten MPT wurden durch den Einsatz von zwei PTFE-Inlays die Abmessungen der Torch verringert [171] und der feststehende Stift zur Einkopplung der Mikrowellenleistung wurde durch einen verschiebbaren ersetzt, so dass eine Feinabstimmung des Plasmas möglich wurde.

Das Plasma wurde bei etwa 100 W Leistung und mit einem Gasstrom von ca. 550 ml/min betrieben. Als Aerosolgasstrom stellte sich ein Gasfluss von 850 ml/min als optimal heraus.

Die vom Plasma emittierte Strahlung wurde über eine Linse in einen Polychromator gelenkt, dabei wurde das Plasma „end-on“ beobachtet. Der Rowland-Kreis des verwendeten Polychromators (Paschen-Runge Aufstellung; *Emissions Quantometer 34000*, Fa. ARL) hat einen Durchmesser von 1 m und es sind 36 Sekundärspalte für die verschiedenen Analysenlinien vorhanden. Zur Signalerfassung wurden die Ströme der Photoelektronenvervielfacher über Strom-Spannungs-Wandler und eine Datenaquisitionskarte an einen Rechner übermittelt. Mit Hilfe der Software Labview™ [172] konnten die Signale zeitaufgelöst aufgezeichnet und die Intensitäten integriert werden. In Abb. 9.11 ist exemplarisch das Signal für die Cu I 324,754 nm Linie wiedergegeben.

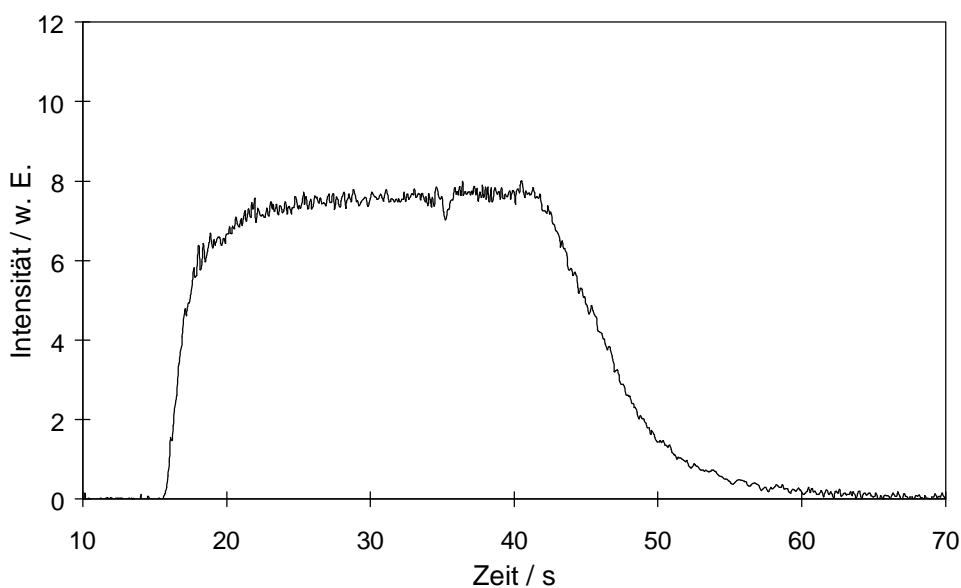


Abb. 9.11: Zeitaufgelöstes Signal für die Cu I 324,754 nm Linie

Der Funkengenerator wurde unter Verwendung des Steuergerätes ebenfalls über den PC mit Hilfe der Labview<sup>TM</sup>-Software gesteuert.

Die instrumentellen Parameter der Funkenerosion in Verbindung mit der MPT-OES werden in Tab. 9.5 wiedergegeben.

Tab 9.5: Instrumentelle Parameter der Funkenerosion in Verbindung mit der MPT-OES

Funkenerosion	Funkenstand	<i>Spectro LISA (Spectro Analytical Instruments GmbH, Kleve); modifiziert</i>
	Generator	Belec-Anregung ( <i>Belec, Georgsmarienhütte</i> )
MIP-OES	Plasmafackel	modifizierte MPT nach BILGIC et al. [164], mit verstellbarer Einkopplung
	Mikrowellen-generator	2,54 GHz, 55-450 W ( <i>Erbe Elektromedizin, Tübingen</i> )
	Polychromator	<i>Emissions Quantometer 34000 (ARL, Lausanne)</i>
Datenverarbeitung	Strom-Spannungswandler	<i>Model 564 current preamplifier (Ithaco, Leverkusen)</i>
	Datenakquisitionskarte	<i>AT MIO 16L-9 (National Instruments<sup>TM</sup>, München)</i>
	Software	<i>Labview<sup>TM</sup> 3.0 für Windows<sup>TM</sup> 3.11 (National Instruments<sup>TM</sup>, München)</i>
	PC	IBM PC-AT, 486 CPU 100 MHz

### 9.5.2 Optimierung der Abfunkparameter

Als Arbeitsparameter musste vor allem der Aerosolgasfluss optimiert werden. Er hat nicht nur einen Einfluss auf den Materialabtrag in der Abfunkkammer sondern auch auf die Form und die Stabilität des Plasmas. In Abb. 9.12 sind Abfunkkurven bei verschiedenen Gasflüssen wiedergegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass bei geringen Gasflüssen das Signal niedrig und verschmiert ist. Bei einer Erhöhung des Gasflusses werden die Signale größer und schärfer bis bei einem zu hohen Gasfluss der Funke abreißt.

Für analytische Zwecke ist aber nicht nur die Form des erhaltenen Signals ausschlaggebend, sondern auch die Stabilität des Signals während der Messzeit. Daher wurde auch der Einfluss des Aerosolgasflusses auf die Stabilität der Signale untersucht. In Abb. 9.13 werden die Signale für eine Eisen- und eine Nickellinie und deren Standardabweichungen während

der Integrationszeit in Abhängigkeit vom Gasfluss wiedergegeben. Dabei muss beachtet werden, dass die dargestellten Fehlerbalken nicht die Streuung der Wiederholmessungen, sondern die Schwankung der Signale während der Integrationszeit angeben.

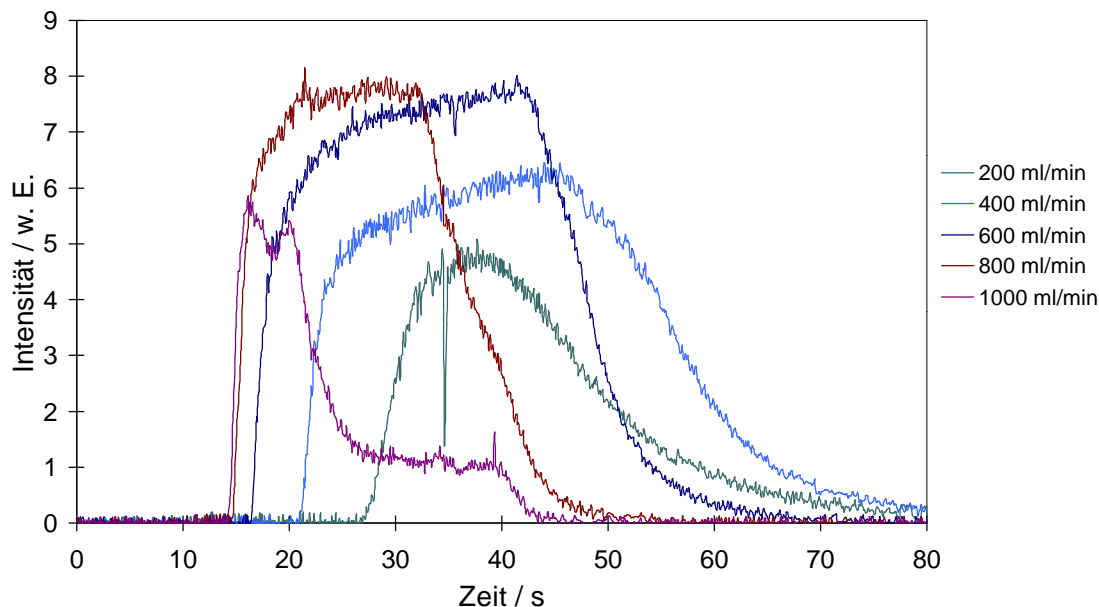


Abb. 9.12: Einfluss des Gasflusses auf die Abfunkkurven (Cu I 324,754 nm Linie)

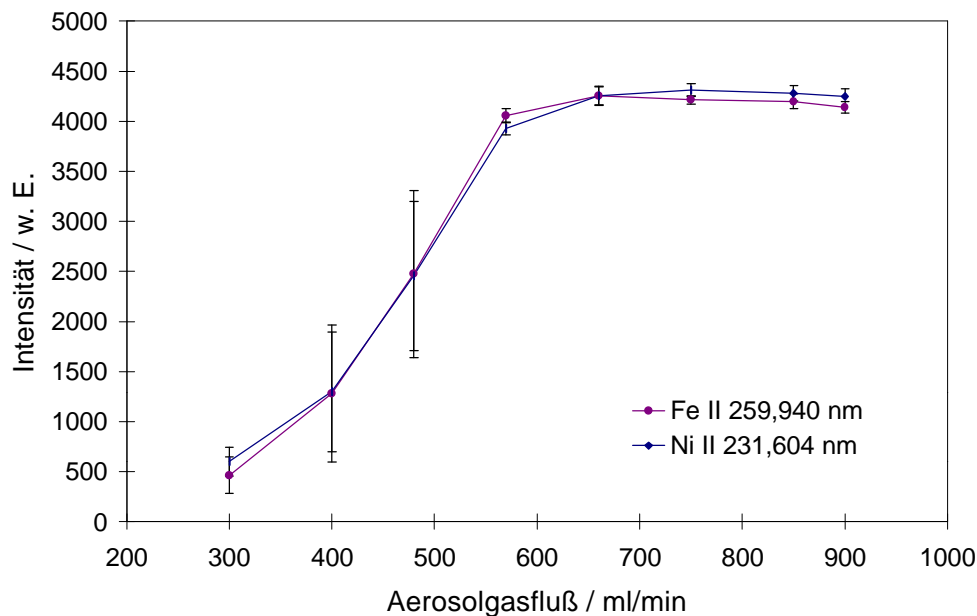


Abb. 9.13: Einfluss des Aerosolgasflusses auf die Signale und deren Standardabweichung

Aus den Ergebnissen in Abb. 9.12 und 9.13, der Plasmaform und der Plasmastabilität wurde rückgeschlossen, dass ein Aerosolgasfluss von 850 ml/min im Hinblick auf die analytischen Eigenschaften der Methode optimal ist.

In Abb. 9.14 ist der Einfluss des Abstandes zwischen Probe und Elektrode auf die Abfunkkurven wiedergegeben. Es stellte sich heraus, dass dieser Parameter keinen signifikanten Einfluss auf die Signalform und -höhe hat. Es wurde daher bei allen weiteren Messungen mit einem Abstand von 3,2 mm gearbeitet.

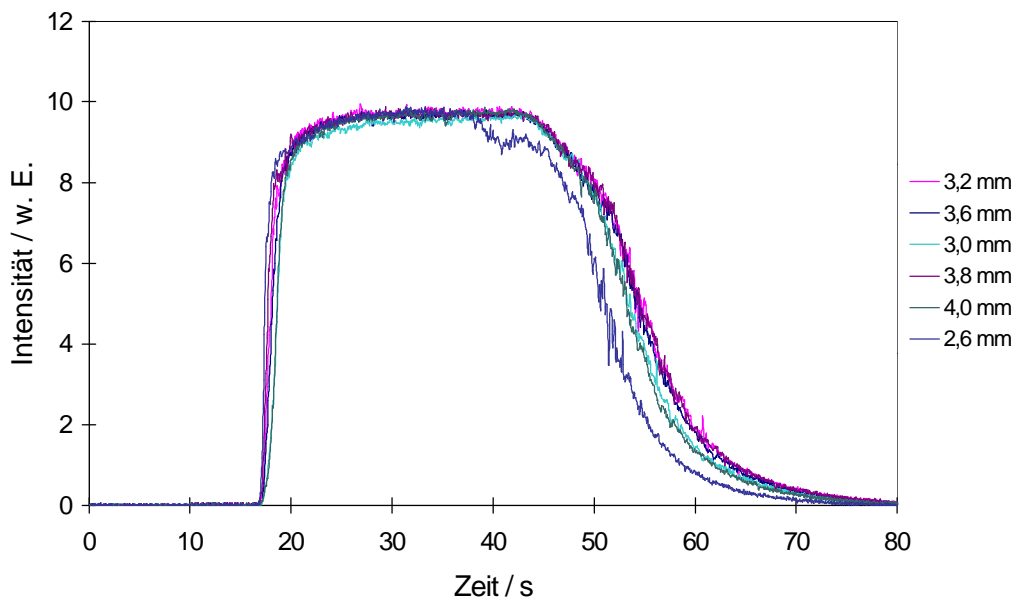


Abb. 9.14: Einfluss des Abstandes zwischen Probe und Elektrode auf die Abfunkkurven

Die Abfunkzeiten mussten für jede Probenart einzeln optimiert werden. Es traten besonders bei Stahl- und Aluminiumproben diffuse Entladungen auf, die erst nach einer bestimmten Vorfunkzeit in konzentrierte Entladungen übergingen. Bei diffusen Entladungen wird wenig Probenmaterial abgetragen, so dass dann nur sehr geringe oder keine Signale erhalten werden. In Abb. 9.15 werden die Abfunkflecken nach einer diffusen bzw. einer konzentrierten Entladung im Falle einer Stahlprobe wiedergegeben.

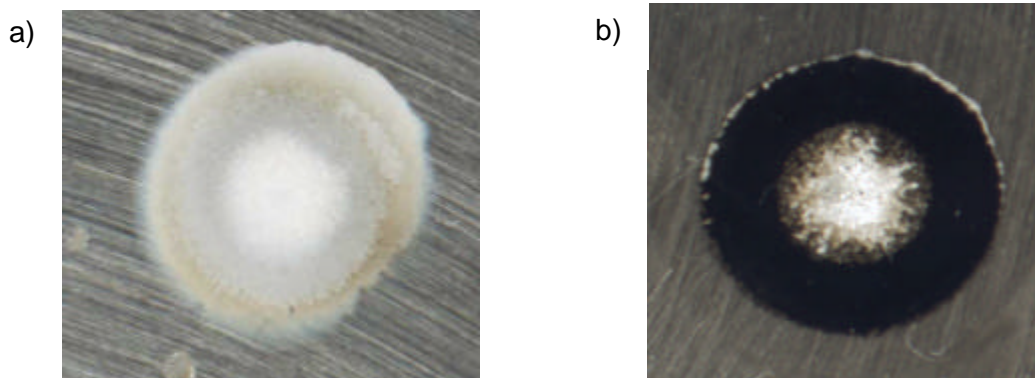


Abb. 9.15: Abfunkflecken nach einer diffusen (a) und einer konzentrierten (b) Funkenentladung im Falle einer Stahlprobe

Die Abfunkzeiten wurden für jede Probenmatrix so angepasst, dass die diffuse Entladung schon während des Vorfunkens in eine konzentrierte Entladung überging und so während der ganzen Integrationszeit immer eine konzentrierte Entladung erhalten wurde (Abb. 9.16).

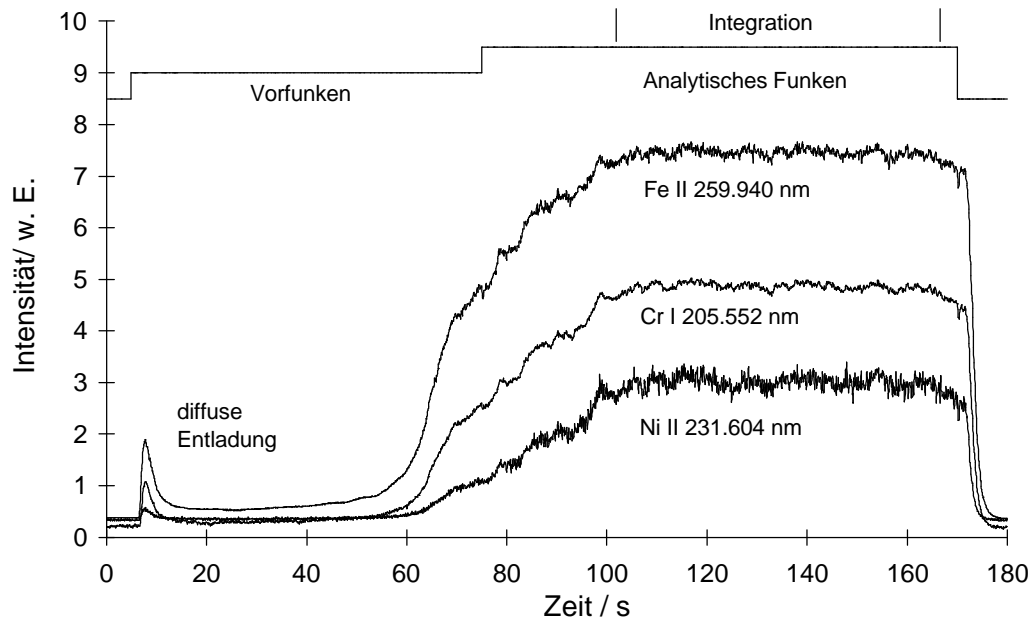


Abb. 9.16: Abfunkkurven für Fe, Cr und Ni bei niedrig legiertem Stahl

In Tab. 9.6 sind die verwendeten Abfunkprogramme für die untersuchten Probenarten zusammengefasst.

Tab. 9.6: Abfunkprogramme

Probenmatrix	Vorfunkens / s	Analytisches Funken / s	Integrationszeit / s
Messing	15	55	30
Stahl	70	95	65
Aluminium	70	125	55

### 9.5.3 Bestimmung von Spurenbestandteilen in metallischen Werkstoffen

Mit den oben beschriebenen Abfunkbedingungen wurde eine Reihe von Spurenbestandteilen in Messing-, Stahl- und Aluminiumproben bestimmt. Als Kalibrierproben wurden die bereits bei der Analyse mit dem „LINA-Spark“ verwendeten Proben eingesetzt.

Während eines Abfunkvorgangs wurden die Intensitäten von zwei Analysenlinien der zu bestimmenden Elemente und einer Matrixlinie simultan gemessen. Um eine ausreichende Analysenpräzision zu erreichen, wurde jede Probe jeweils acht mal auf verschiedenen Stellen der Oberfläche abgefunkt. Zwischen den einzelnen Abfunkvorgängen wurde die Abfunkammer gereinigt und die Elektrode mit einer kleinen Metallbürste von niedergeschlagenem Kondensat befreit. Der ganze Aufbau wurde vor jedem Abfunkvorgang mit Hilfe eines Spülgasstromes von 12 l/min jeweils 6 s gespült. Die Proben wurden vor dem Abfunken mit destilliertem Wasser und Aceton gereinigt.

In Tab. 9.7 sind die erhaltenen Nachweisgrenzen und die Korrelationskoeffizienten der Kalibrierkurven aufgelistet.

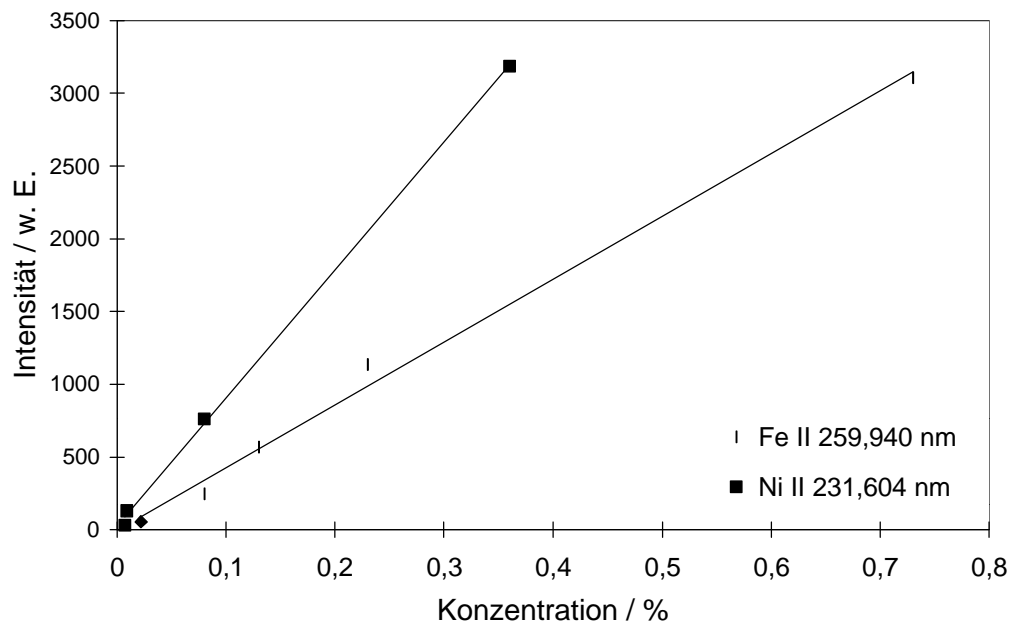
*Tab. 9.7: Nachweisgrenzen, Konzentrationsbereiche und Korrelationskoeffizienten bei der Funkenerosion in Verbindung mit der MPT-OES*

Matrix	Elementlinie / nm	Konzentrationsbereich / %	$c_L$ / %	r
Messing	Fe II 259,940	0,022 - 0,73	0,0009	0,9946
	Ni II 231,604	0,007 - 0,36	0,0022	0,9992
	Pb II 220,353	0,49 - 3,01	0,021	0,9977
	Sn II 189,989	0,19 - 0,92	0,033	0,8493
Stahl	Cr I 205,552	0,102 - 2,95	0,0015	0,9922
	Cu I 324,754	0,048 - 0,66	0,0006	0,9863
	Ni II 231,604	0,59 - 4,45	0,0056	0,9991
	Mn II 257,610	0,047 - 0,61	0,0002	0,9805
	Mo II 202,030	0,09 - 1,00	0,0074	0,9403
	Si I 288,158	0,23 - 1,46	0,0009	0,9933
	V II 292,402	0,017 - 0,37	0,0017	0,9955
Aluminium	Cu I 324,754	0,021 - 1,32	0,0042	0,9847
	Fe II 259,940	0,079 - 0,98	0,0076	0,9878
	Mg II 279,079	0,16 - 0,98	0,018	0,9852
	Mn II 257,610	0,22 - 1,15	0,0037	0,9997
	Si I 288,158	0,20 - 2,00	0,0063	0,9928
	Zn I 213,856	0,12 - 1,03	0,0064	0,9996

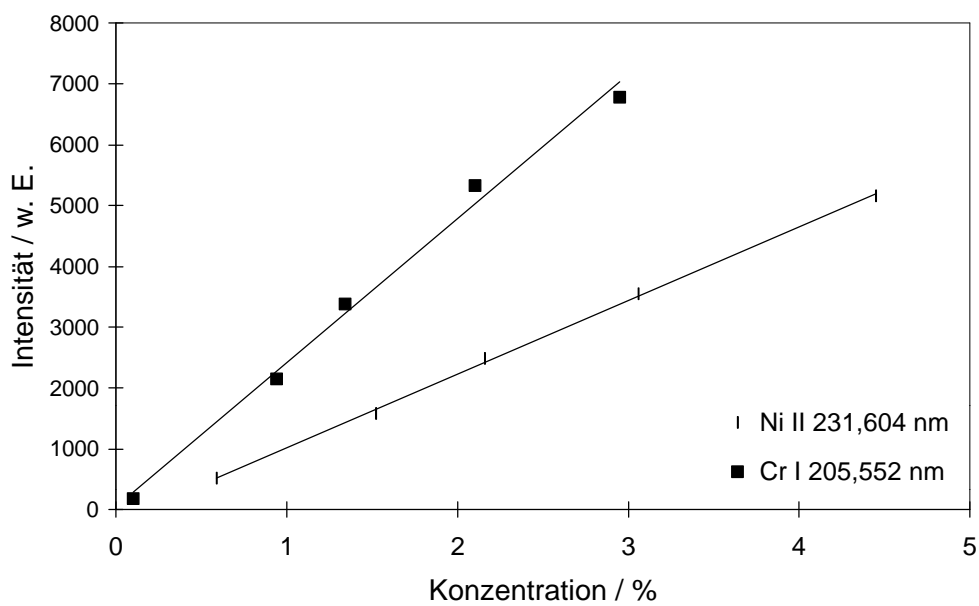
Die Standardabweichung der Intensität des spektralen Untergrundes wurde durch eine Verstellung des Eintrittspaltes des Polychromators neben der jeweiligen Analyselinie gemessen.

In den folgenden Abbildungen sind einige der erhaltenen Kalibrierkurven exemplarisch wiedergegeben.

a)



b)



c)

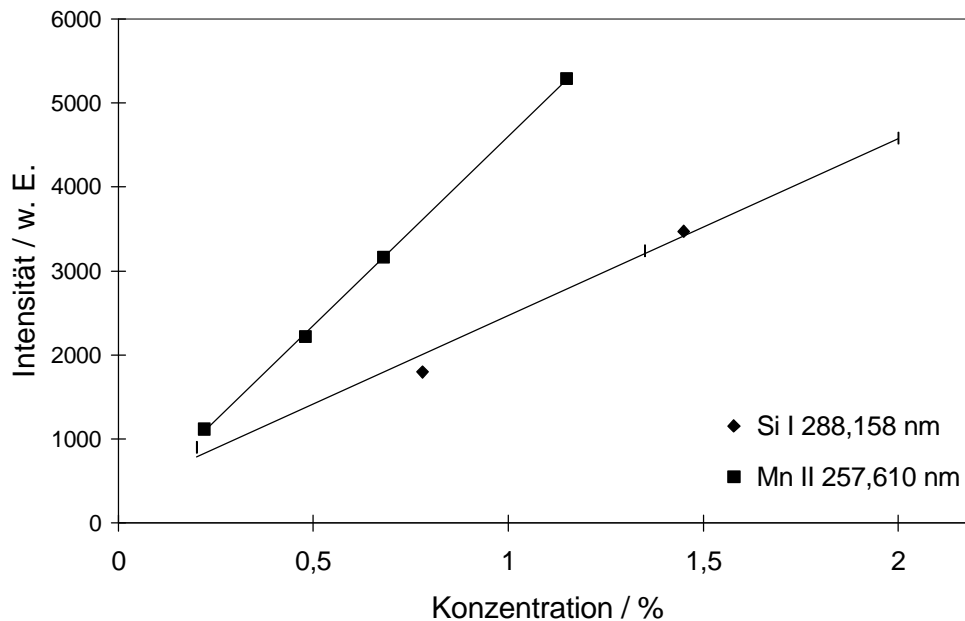


Abb. 9.17: Kalibrierkurven bei der Bestimmung von Ni und Fe in Messing (a), von Ni und Cr in Stahl (b) sowie von Si und Mn in Aluminium (c)

## 9.6 Einsatz der Funkerosion in Verbindung mit der ICP-OES

Zur Einschätzung der Möglichkeiten der MPT-OES wurde die Funkerosion ebenfalls mit der ICP-OES gekoppelt. Dazu wurde das ICP-Spektrometer JY 24 der Firma *Instruments S.A. / Jobin Yvon* verwendet, dessen Betriebsparameter in Tab. 9.8 aufgeführt sind.

Tab. 9.8: Betriebsparameter der ICP-OES

Maximale Leistung	1,5 kW
Frequenz	40,68 MHz
Spule	3,5 Windungen aus versilbertem Kupfer (wassergekühlt)
Beobachtungshöhe	7 mm oberhalb der Spule
Monochromator	0,64 m; Czerny Turner-Aufstellung
Gitter	2400 Striche/mm
Praktische Auflösung	0,015 nm
Messweise	sequentiell
Gasflüsse	Hilfsgas: 0,3 l/min Arbeitsgas: 16 l/min

Der Aerosolgasschlauch des Funkenstandes wurde mit Hilfe eines Kugelschliffes an die ICP-Torch angeschlossen.

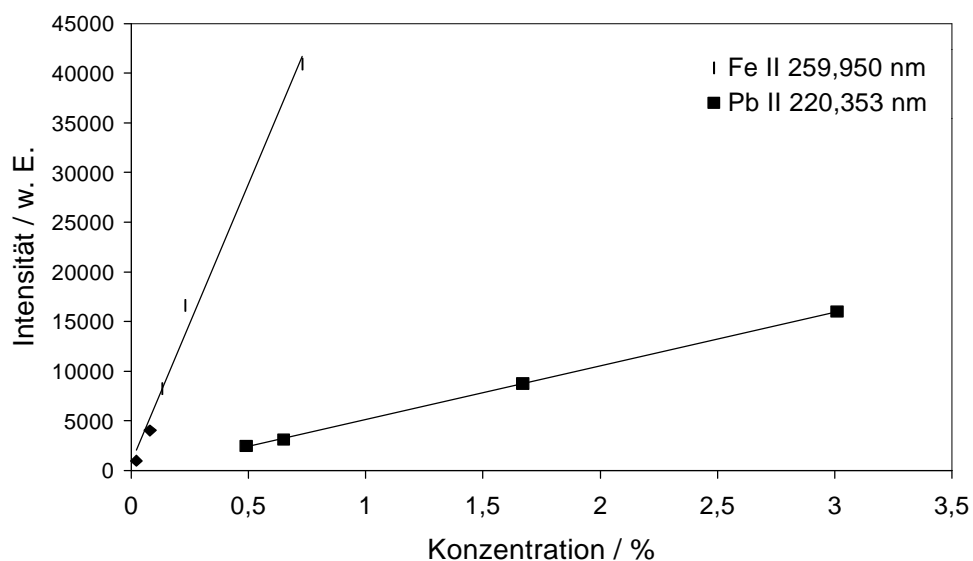
Die Steuerung des Funkengenerators erfolgte über einen PC und das Programm Labview™.

Als Abfunkparameter wurden ebenfalls die in Verbindung mit der MPT-OES als optimal ermittelten Parameter verwendet. Nach der eingestellten Vorfunkzeit (siehe Tab. 9.6) wurde so lange abgefunkt, bis die Abfunkkurve ein Plateau erreicht hatte, dann wurde die Integration am ICP-Spektrometer gestartet. Mit dem verwendeten ICP-Spektrometer wurden die Intensitäten der ausgewählten Analysenlinien sequentiell gemessen, wobei alle zu bestimmenden Elemente während eines Abfunkvorgangs bestimmt wurden. Dazu wurde eine Integrationszeit von 0,5 s gewählt. Jede Probe wurde acht mal bei verschiedenen Stellen auf der Probenoberfläche abgefunkt. Die Vorbereitung der Proben sowie die Reinigung der Funkenkammer und der Schläuche zwischen den einzelnen Abfunkvorgängen wurden wie bei den Messungen mit der MPT-OES durchgeführt.

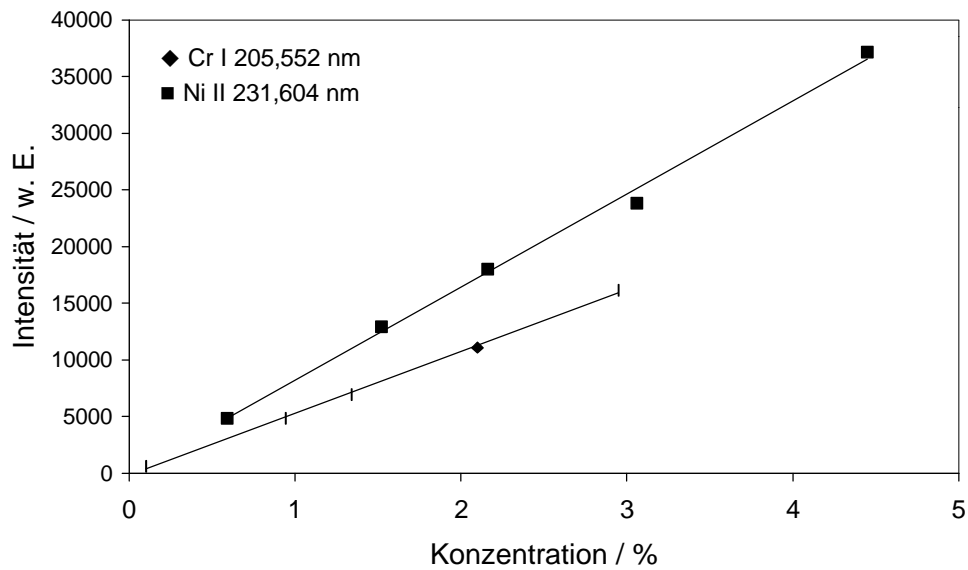
Um sicherzustellen, dass die Messung auch wirklich während einer konzentrierten Entladung erfolgt, wurde die vom ICP emittierte Strahlung über einen Lichtleiter zusätzlich in den Polychromator geleitet und die Intensität einer Matrixlinie simultan gemessen.

In den folgenden Abbildungen sind exemplarisch einige der erhaltenen Kalibrierkurven wiedergegeben.

a)



b)



c)

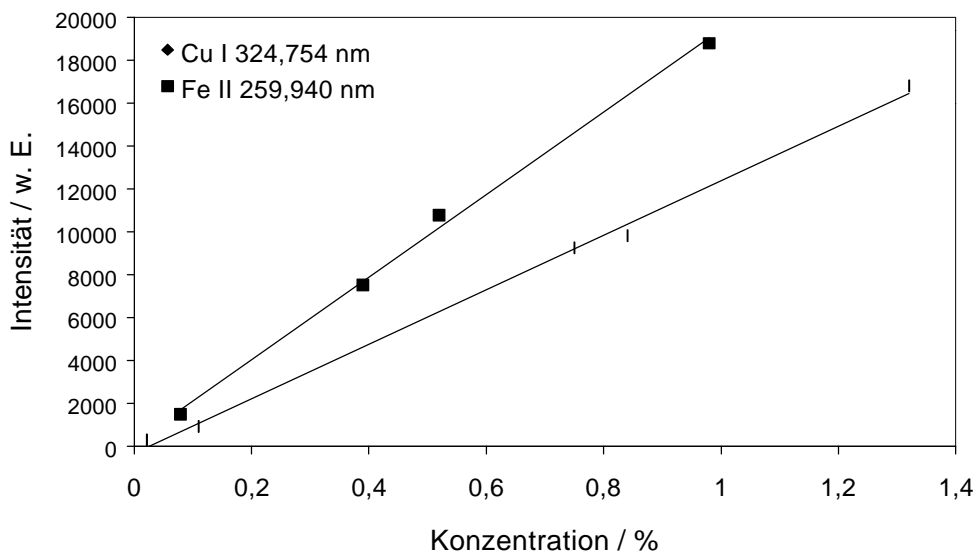


Abb. 9.18: Kalibrierkurven bei der Bestimmung von Fe und Pb in Messing (a), von Cr und Ni in Stahl (b) und von Cu und Fe in Aluminium (c)

In Tab. 9.9 sind die erhaltenen Nachweisgrenzen und Korrelationskoeffizienten der Kalibrierkurven zusammengefasst.

Tab. 9.9: Nachweisgrenzen, Konzentrationsbereiche und Korrelationskoeffizienten bei der Funkenerosion in Verbindung mit der ICP-OES

Matrix	Elementlinie / nm	Konzentrationsbereich / %	$c_L$ / %	r
Messing	Fe II 259,940	0,022 - 0,73	0,0001	0,9886
	Ni II 231,604	0,007 - 0,36	0,0002	0,9998
	Pb II 220,353	0,49 - 3,01	0,0026	0,9998
	Sn II 189,989	0,19 - 0,92	0,0004	0,9465
Stahl	Cr I 205,552	0,102 - 2,95	0,0006	0,9987
	Cu I 324,754	0,048 - 0,66	0,0004	0,9910
	Ni II 231,604	0,59 - 4,45	0,0004	0,9959
	Mn II 257,610	0,047 - 0,61	0,0001	0,9940
	Mo II 202,030	0,09 - 1,00	0,0004	0,9948
	Si I 288,158	0,23 - 1,46	0,0004	0,9955
	V II 292,402	0,017 - 0,37	0,0001	0,9990
Aluminium	Cu I 324,754	0,021 - 1,32	0,0006	0,9971
	Fe II 259,940	0,079 - 0,98	0,0002	0,9969
	Mg II 279,079	0,16 - 0,98	0,0003	0,9994
	Mn II 257,610	0,22 - 1,15	0,0004	0,9929
	Si I 288,158	0,20 - 2,00	0,0007	0,9603
	Zn I 213,856	0,12 - 1,03	0,0005	0,9935

Es fällt auf, dass die Nachweisgrenzen im Falle der Funkenerosion in Verbindung mit der MPT-OES bis zu einer Größenordnung höher sind als im Fall der ICP-OES. Dies kann dadurch erklärt werden, dass für die Analysen an den beiden Plasmen zwei unterschiedliche spektrale Systeme eingesetzt wurden. Der verwendete Monochromator des ICP-Spektrometers besitzt einen Eintrittsspalt von 20  $\mu\text{m}$  und einen Austrittsspalt von 30  $\mu\text{m}$ . Der Polychromator, der in Verbindung mit der MPT eingesetzt wurde, hat einen Eintrittsspalt von 20  $\mu\text{m}$  und einen Austrittsspalt von 50  $\mu\text{m}$ . Der allein daraus resultierende Unterschied in der spektralen Auflösung des Systems kann sich beträchtlich auf die erreichbare Nachweisgrenze auswirken. Beispiele und Berechnungen finden sich dazu in klassischen Veröffentlichungen zur optischen Atomspektrometrie [175]. Grob geschätzt müssen danach die mit dem Polychromator erreichbaren Nachweisgrenzen um einen Faktor 2-3 größer sein als die

mit der ICP-OES erreichbaren. Berücksichtigt man zusätzlich die weiteren Unterschiede im spektralen System, wie die z. B. die Verwendung unterschiedlicher Gitter, ist es nicht ausgeschlossen, dass allein durch die unterschiedlichen Spektralapparate ein Unterschied in der Nachweisgrenze von bis zu einer halben Größenordnung auftreten kann.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Systeme zur Direktanalyse fester Proben in Verbindung mit der Plasmaemissionsspektrometrie im Hinblick auf ihre analytische Leistungsfähigkeit untersucht. Dabei wurde den Aspekten des Probenabtrags, wie Kratergrößen, Abtragsraten und Partikelgrößen sowie den physikalischen Effekten der Probenverdampfung aber auch den analytischen Möglichkeiten und Grenzen der Methoden besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

### 10.1 Abtragsraten und Partikelgrößen

Bei der Verwendung von Methoden zum direkten Probeneintrag hat vor allem die Menge und die Beschaffenheit des Probenaerosols oder Dampfes einen großen Einfluss auf die analytischen Güteziffern. Die Größenverteilung der abgetragenen Partikel beeinflusst insbesondere die Verdampfung und Anregung des Materials in einer Strahlungsquelle. Kratergrößen sind im Hinblick auf die Möglichkeiten von Mikro- oder Bulkanalysen von enormer Bedeutung.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Laserablation-System LSX-100 wurde der Einfluss der Laserparameter auf die Kraterabmessungen aufgenommen. Dabei wurde festgestellt, dass die Energie des Lasers vor allem die Kraterdurchmesser beeinflusst. Eine Erhöhung der Anzahl der Laserpulse führt zu größeren Kratertiefen. Die kleinsten mit diesem System gefundenen Kraterdurchmesser liegen bei 10-15  $\mu\text{m}$ , was für die Mikroanalyse mit der Laserablation bereits einer recht guten Auflösung entspricht.

Das „LINA-Spark“-System wurde eher für Durchschnitts- oder Bulkanalysen entwickelt. Hier liegen die Kraterdurchmesser im mm-Bereich und der Durchmesser der Laserkrater kann durch die Bewegung der Linse zwischen 1 und 4 mm variiert werden. Die Abtragsraten sind stark abhängig von der Art des Materials, sie liegen für die üblichen metallischen Werkstoffe im Bereich von einigen  $\mu\text{g/s}$ . Die Abtragsraten bei der Laserablation hängen hauptsächlich von dem Schmelzpunkt des jeweiligen Metalles ab und nahmen in der Reihe Stahl, Messing und Aluminium zu.

Bei der Funkenerosion sind die Abfunkflecken ebenfalls einige mm groß und die Abtragsraten liegen auch hier im  $\mu\text{g/s}$ -Bereich. Allerdings ist bei der Funkenerosion die Abtragsrate bei Stahl am größten und bei Aluminium am geringsten. Hier hängt also die Abtragsrate nicht in erster Linie mit dem Schmelzpunkt des Materials zusammen, sondern eher mit elektrischen Eigenschaften, wie der elektrischen Leitfähigkeit oder der Anwesenheit bzw.

der Bildung von oxidischen elektrisch leitenden Schichten. Auch die metallographische Struktur der Probe hat bei der Funkenerosion einen Einfluss auf den Probenabtrag.

Zur Untersuchung der Partikelgrößen des abgetragenen Materials wurde das Probenaeosol auf Nuclepore-Filtern gesammelt und, im Falle des Laserablation-Systems LSX-100, mittels der automatisierten Elektronenmikrosonde die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Es stellte sich heraus, dass 90 % der entstandenen Partikel kleiner als 1  $\mu\text{m}$  sind und dass ihre Größe nahezu unabhängig von der Laserenergie ist.

Das gesammelte Probenaeosol der Laserablation mit dem „LINA-Spark“ und der Funkenerosion wurde hinsichtlich seiner Form mit der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass auf den beladenen Filtern keine einzelnen Partikel ausgemacht werden können, es entstehen vielmehr netzartige Strukturen, die aus vielen sehr kleinen Partikeln (<100 nm) aufgebaut sind. Es kann somit angenommen werden, dass das Probenmaterial sowohl bei der Laserablation als auch beim elektrischen Funken nicht abgesputtert, sondern verdampft wird und anschließend im Argonstrom in den gezeigten Strukturen kondensiert. Es sollten sich somit auch bei leistungsschwachen Plasmen als Strahlungsquelle keine Probleme mit zu großen Partikel ergeben, die in der Strahlungsquelle nicht vollständig verdampft und angeregt werden können.

## 10.2 Selektive Verdampfung

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektrometrie wurde die Probenzusammensetzung im Innern des Laser- bzw. Abfunkkraters im Vergleich zur ursprünglichen Probenoberfläche untersucht.

Es konnte festgestellt werden, dass bei den eingesetzten Methoden der Direktanalyse von festen Proben bei Messingproben eine selektive Verdampfung von Kupfer und Zink auftritt. Bei der Funkenerosion ist dieser Effekt am stärksten, hier wird im Abfunkkrater eine Anreicherung von Kupfer bis zu 13 % festgestellt. Bei der Laserablation beträgt die Anreicherung zwischen 7 und 10 %. Es wurde festgestellt, dass die Laser- bzw. Abfunkparameter kaum einen Einfluss auf diesen Effekt haben.

Da somit deutlich geworden ist, dass die selektive Verdampfung unabhängig von den gewählten Parametern immer in der gleichen Größenordnung auftritt, kann man davon ausgehen, dass dieser Effekt die Bestimmung von anderen Elementen in Messingproben nicht beeinträchtigt. Für die Bestimmung von Kupfer oder Zink in entsprechenden Legierungen müssen allerdings Kalibrationsverfahren, die von interner Standardisierung Gebrauch machen, eingesetzt werden, um dieses Problem zu umgehen [105].

Im Fall von hochlegierten Stahlproben findet bei den untersuchten Elemente Eisen, Nickel und Chrom keine selektive Verdampfung statt. Diese Effekte treten also offensichtlich nur auf, wenn sich die Schmelzpunkte der Bestandteile extrem unterscheiden.

### 10.3 Analytische Güteziffern

Die beiden Probenabtragssysteme wurden in Verbindung mit der ICP-OES und der MIP-OES verwendet, um Spurenelemente in den metallischen Werkstoffen Messing, Stahl und Aluminium zu bestimmen. Das „LINA-Spark“-System wurde dazu mit der ICP-OES gekoppelt, die Funkenerosion mit der ICP-OES unter Einsatz eines Monochromators und mit der Mikrowellenplasmafackel in Verbindung mit einem Polychromator. In Tab. 10.1 werden alle ermittelten Nachweisgrenzen zusammengefasst

*Tab. 10.1: Vergleich der Nachweisgrenzen verschiedener Verfahren zur Direktanalyse metallischer Proben mit Hilfe der Plasmaemissionsspektrometrie*

Matrix	Element	c <sub>L</sub> / %		
		LINA-Spark-ICP-OES	Funkenerosion-MPT-OES	Funkenerosion-ICP-OES
Messing	Fe	0,004	0,0009	0,0001
	Ni	0,004	0,0022	0,0002
	Pb	0,018	0,021	0,0026
	Sn	0,095	0,033	0,0004
Stahl	Cr	0,004	0,0015	0,0006
	Cu	--	0,0006	0,0004
	Ni	0,002	0,0056	0,0004
	Mn	0,002	0,0002	0,0001
	Mo	0,007	0,0074	0,0004
	Si	0,006	0,0009	0,0004
	V	--	0,0017	0,0001
Aluminium	Cu	0,035	0,0042	0,0006
	Fe	0,004	0,0076	0,0002
	Mg	--	0,018	0,0003
	Mn	--	0,0037	0,0004
	Si	0,024	0,0063	0,0007
	Zn	--	0,0064	0,0005

Es fällt auf, dass die Nachweisgrenzen, die mit der LA-ICP-OES mit Hilfe des „LINA-Spark“-Systems bestimmt wurden, um ein bis zwei Größenordnungen größer sind als die der Funkenerosion. Das hängt teilweise damit zusammen, dass es mit dem verwendeten ICP-Spektrometer *Plasma 2000* nicht möglich war die Schwankungen des spektralen Untergrundes neben der Analysenlinie zu messen. Daher wurde die Intensität des spektralen Untergrundes bzw. dessen Schwankungen über Messungen an einer Blindprobe ermittelt, die aus einer Reinstprobe des jeweiligen Metalls bestand.

Die Handhabung des „LINA-Sparks“, dessen Prototyp in dieser Arbeit zum Einsatz kam, hat sich insgesamt als sehr zuverlässig erwiesen. Das System arbeitet auch im Dauerbetrieb sehr stabil und es ergeben sich keine Probleme durch Instabilitäten des Lasers oder Veränderungen des optischen Aufbaus infolge von mechanischen Einwirkungen. Das System kann, auf einem Rolltisch montiert, problemlos zu verschiedenen Einsatzorten transportiert werden.

Die Nachweisgrenzen der Funkenerosion in Verbindung mit der MPT-OES sind um etwa eine Größenordnung schlechter als die der Funkenerosion in Verbindung mit der ICP-OES, was nach Bereinigung durch die Unterschiede in der optischen Leistungsfähigkeit der verwendeten Emissionsspektrometer (siehe Kap. 9.6) auf einen Faktor 2-3 reduziert werden kann. Dieser Unterschied kann durch die unterschiedlich hohen Gastemperaturen, ca. 3600 K [173] im Falle des MPT's und 4000-6000 K [176] für das ICP, erklärt werden.

Damit konnte gezeigt werden, dass auch eine im Vergleich zum ICP schwächere Strahlungsquelle wie das MPT in der Lage ist, durch Funkenerosion abgetragenes Probenaerosol zu verdampfen und anzuregen. Besonders der im Vergleich zum ICP kostengünstige Betrieb eines solchen Plasmas kann es für bestimmte Anwendungen zu einer wirklichen Alternative zum ICP machen.

Abschließend kann gesagt werden, dass die untersuchten Probenzuführungssysteme in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie für die direkte Analyse fester Proben gut geeignet sind, wenn keine extrem niedrigen Nachweisgrenzen erforderlich sind. Eine Verbesserung der Nachweisgrenzen kann durch den Einsatz der ICP-Massenspektrometrie in Verbindung mit der Laserablation erreicht werden [118].

Die Laserablation bietet gegenüber der Funkenerosion den Vorteil, dass auch nichtleitende Materialien untersucht werden können, was im Hinblick auf die Entwicklung immer neuer Werkstoffe im keramischen Bereich von Bedeutung ist. Auch Mikroanalysen, z. B. von Einschlüssen im Material, sind nur mit der guten Ortsauflösung der Laserablation möglich. Die Funkenerosion bietet dagegen den Vorteil des wesentlich günstigeren

Anschaffungspreises. Auch ist üblicherweise ein System zur Funkenerosion robuster und einfacher handzuhaben, da keine empfindliche Optik zur Fokussierung benötigt wird.

Der „Laser-Spark“ stellt eine interessante Alternative zur klassischen Laserablation dar. Dieses System vereint die o.g. Vorteile des elektrischen Funkens mit der Möglichkeit, auch nichtleitende Materialien analysieren zu können.

Interessant für weitere Untersuchungen sind besonders die Funkenerosion sowie die Laserablation in Verbindung mit der MPT-OES. Verglichen mit früheren Arbeiten zum Einsatz der Funkenerosion in Verbindung mit einem Mikrowellenplasma [50, 51] konnten in der vorliegenden Arbeit gute Ergebnisse hinsichtlich der Nachweisgrenzen und der Korrelationskoeffizienten der Kalibrierkurven erreicht werden.

Hier kann durch weitere Optimierung und Verwendung leistungsfähigerer optischer Systeme sowie durch den Einsatz der Massenspektrometrie in Verbindung mit der MPT [177] eine echte Alternative zur ICP-Atomemissionsspektrometrie im Routinebetrieb entstehen.

## 11. Geräte und Chemikalien

### *Probenzuführungssysteme*

Laserablation	LSX-100, Cetac
Laser-Funken	„LINA-Spark™ Atomizer“, LSA
Funkenerosion	Funkenstand Spectro LISA, Spectro Analytical Instruments Funkengenerator, Belec

### *ICP-OES*

Spektrometer	Plasma 2000, Perkin-Elmer JY 24, Jobin-Yvon / Instruments S.A.
--------------	---

### *MIP-OES*

Mikrowellenplasmafackel	Eigenbau der Werkstätten der Universität Dortmund
Mikrowellengenerator	Erbe Elektromedizin
Polychromator	Emissions Quantometer 34000, ARL

### *Datenverarbeitung*

Strom-Spannungs-Wandler	Model 564 current preamplifier, Ithaco
Datenakquisitions- Karte	AT MIO 16L-9, National Instruments™
Software	Labview™ 3.0 für Windows™ 3.11, National Instruments™
PC	IBM PC-AT, 486 CPU 100 MHz

Rasterelektronenmikroskop	Stereoscan 360, Cambridge Instruments
Tiefenprofilmesser	Microfocus, UBM Messtechnik

### *Chemikalien*

deionisiertes Wasser	MilliQ Water System, Millipore
Aceton, techn.	Merck
Argon 4.8	99,998 %, Messer-Griesheim

## 12. Literaturverzeichnis

- [1] H. J. Eckstein, „Werkstoffkunde Stahl and Eisen II“, 1. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1972)
- [2] H. Schumann, „Metallographie“, 13. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1990)
- [3] G. Wassermann, „Kupfer-Legierungen“ in „Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie“, 4. Auflage, Band **15**, 547-559, VCH, Weinheim (1978)
- [4] A. F. Holleman und E. Wiberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, 91. Auflage, Verlag de Gruyter, Berlin (1985)
- [5] G. Wassermann, „Aluminium-Legierungen“ in „Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie“, 4. Auflage, Band **7**, 281-288, VCH, Weinheim (1974)
- [6] M. Otto, „Analytische Chemie“, VCH, Weinheim (1995)
- [7] R. Klockenkämper, „Röntgenspektralanalyse“ in „Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie“, 4. Auflage, Band **5**, 501-518, VCH, Weinheim (1980)
- [8] H. Naumer und W. Heller, „Untersuchungsmethoden in der Chemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1986)
- [9] K. Laqua, „Emissionsspektroskopie“ in „Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie“, 4. Auflage, Band **5**, 441-500, VCH, Weinheim (1980)
- [10] K. Slickers, „Die automatische Atom-Emissions-Spektralanalyse“, 2. Ausgabe, Brühl-sche Universitätsdruckerei, Gießen (1992)
- [11] G. Herberg und P. Höller, „Abbauvorgänge und Interelementeffekte bei der optischen Emissionsspektralanalyse von Stahl-II“, Spectrochim. Acta **23 B**, 363-371 (1968)
- [12] P. Höller, C. Thoma und U. Brost, „Zur Verkürzung der Analysenzeit durch Erhöhung der Funkenfolgefrequenz im Bereich 50-500 Hz bei der optischen Emissionsanalyse von Stahl und Anregung mit unipolarem Mittelspannungsfunken“, Spectrochim. Acta **27 B**, 365-375 (1972)
- [13] D. Demeny, „Analysis of heat-treated steels by spark excitation and glow discharge optical emission spectrometry“, J. Anal. Atom. Spectrom. **7**, 545-549 (1992)

- 
- [14] T. R. Dulski, „Steel and related materials“, *Anal. Chem.* **65**, 29R-39R (1993)
- [15] J. A. C. Broekaert, F. Leis, B. Raeymaekers and G. Zaray, „A study of some techniques for direct solid sampling in plasma spectrometry“, *Spectrochim. Acta* **43 B**, 339-353 (1988)
- [16] J. A. C. Broekaert, R. Klockenkämper und J. B. Ko, „Emissionsspektrometrische Präzisionsbestimmung der Hauptbestandteile von Cu/Zn-Legierungen mittels Glimmlampe und ICP“, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **316**, 256-260 (1983)
- [17] K. Slickers und J. Iten, „Abbauvorgänge bei der spektrometrischen Metallanalyse mit Funkenentladungen in Argon“, *Spectrochim. Acta* **42 B**, 791-805 (1987)
- [18] J. L. Jones, R. L. Dahlquist and R. E. Hoyt, „A spectroscopic source with improved analytical properties and remote sampling capability“, *Appl. Spectrosc.* **25**, 628-635 (1971)
- [19] C. Webb, C. B. Cooper III, A. T. Zander, J. T. Arnold and E. S. Lile, „Direct solid sampling for analysis with inductively coupled plasma using a novel electronic spark source“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **9**, 263-266 (1994)
- [20] A. Scheeline, J. A. Norris, J. C. Travis, J. R. DeVoe and J. P. Walters, „Particulates formed by a stabilized high voltage spark discharge“, *Spectrochim. Acta* **36 B**, 373-383 (1981)
- [21] D. J. Helmer and J. P. Walters, „Microscopic investigations of the material eroded by a high voltage spark discharge“, *Appl. Spectrosc.* **38**, 399-405 (1984)
- [22] L. J. Prell and S. R. Koirtyohann, „Analytical performance and transport studies using spark sampling followed by ICP excitation with a sequential spectrometer“, *Appl. Spectrosc.* **42**, 1221-1228 (1988)
- [23] B. Raeymaekers, 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)
- [24] R. L. Watters Jr., J. R. DeVoe, F. H. Shen, J. A. Small and R. B. Marinenko, „Characteristics of aerosols produced by the spark discharge“, *Anal. Chem.* **61**, 1826-1833 (1989)
- [25] C. A. Bye and A. Scheeline, „Analyte matrix excitation investigations in the high-voltage spark discharge using an echelle/CCD system“, *Appl. Spectrosc.* **47**, 2031-

- 2035 (1993)
- [26] I. B. Brenner, A. Zander, S. Kim and C. Holloway, „Multielement analysis of geological and related non-conducting materials using spark ablation and a sequential spectrometer“, *Spectrochim. Acta* **50 B**, 565-582 (1995)
- [27] O. G. Borisov, D. M. Coleman and R. O. Carter III, „Determination of vanadium, rhodium and platinum in automotive catalytic converters using inductively coupled plasma mass spectrometry with spark ablation“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **12**, 231-237 (1997)
- [28] 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* **39 B**, 1091-1103 (1984)
- [29] J. A. C. Broekaert, F. Leis and K. Laqua, „A contribution to the direct analysis of solid samples by spark erosion combined with ICP-OES“, in B. Sansoni (ed.), „Instrumentelle Multielementanalyse“, VCH, Weinheim, 359-362 (1985)
- [30] I. Steffan and G. Vujicic, „ICP-AES analysis of nonconductive materials after spark ablation“, *Spectrochim. Acta* **47 B**, 61-70 (1992)
- [31] R. H. Scott, „Spark elutriation of powders into an inductively coupled plasma“, *Spectrochim. Acta* **33 B**, 123-125 (1978)
- [32] A. G. Coedo, M. T. Dorado, E. Escudero and I. G. Cobo, „Boron determination in steels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Comparative study of spark ablation and pneumatic nebulization sampling systems“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 827-831 (1993)
- [33] 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)
- [34] 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)
- [35] K. Ohls und D. Sommer, „Direkte Analyse fester Proben mit der induktiv gekoppelten Plasma-Emissionsspektrometrie bei hoher Leistung“, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **296**, 241-246 (1979)

- 
- [36] G. Vujicic and I. Steffan, „Spark ablation as sample introduction device for ICP-AES: Analysis of free cutting steels“, *Microchim. Acta* **II**, 315-325 (1990)
- [37] A. G. Coedo, M. T. Dorado, J. L. Jimenez Seco and I. G. Cobo, „Determination of aluminium, titanium, niobium and vanadium in low-alloyed steels by spark ablation coupled with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **7**, 11-14 (1992)
- [38] A. G. Coedo, M. T. Dorado, C. J. Rivero and I. G. Cobo, „Study of x-ray fluorescence spectrometry and spark ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for chromium determination in ferrochromium from bulk metal samples“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 1023-1027 (1993)
- [39] A. G. Coedo, T. Dorado Lopez, I. G. Cobo and E. E. Baquero, „Analytical system for the analysis of ferrovanadium using spark ablation coupled with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **7**, 247-250 (1992)
- [40] Z. Weiss, „Analysis of graphitized cast iron by optical emission spectroscopy: Matrix effects in the glow discharge and the spark excitation“, *Spectrochim. Acta* **51 B**, 863-876 (1996)
- [41] 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)
- [42] J. Y. Marks, D. E. Fornwalt and R. E. Yungk, „Application of a solid sampling device to the analysis of high temperature alloys by ICP-AES“, *Spectrochim. Acta* **38 B**, 107-113 (1983)
- [43] D. W. Golightly, A. Montaser, B. L. Smith and A. F. Dorrzapf Jr., „Spark ablation-inductively coupled plasma spectrometry for analysis of geologic materials“, *Talanta* **36**, 299-303 (1989)
- [44] D. A. Rusak, R. L. Litteral, B. E. Smith and J. D. Winefordner, „DC arc vaporisation as a sample introduction technique for analysis of solids by ICP-OES“, *Talanta* **44**, 1987-1993 (1997)
- [45] N. Jakubowski, I. Feldmann, B. Sack and D. Stuewer, „Analysis of conducting solids by inductively coupled plasma mass spectrometry with spark ablation“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **7**, 121-125 (1992)

- 
- [46] N. Jakubowski, I. Feldmann and D. Stüwer, „Comparison of ICP-MS with spark ablation and GDMS for direct element analysis of conductive solids“, *Spectrochim. Acta* **50 B**, 639-654 (1995)
- [47] R. Maibusch, H.-M. Kuss, A.G. Coedo, T. Dorado and I. Padilla, „Spark ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of minor and trace elements in low and high alloy steels using single calibration curves“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **14**, 1155-1162 (1999)
- [48] A. G. Coedo, M. T. Dorado and B. Fernandez, „Spark ablation as sampling device for inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of low-alloyed steels“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **10**, 859-863 (1995)
- [49] K. A. Ivanovic, D. M. Coleman, F. W. Kunz and D. Schuetzle, „Spark ablation of solid samples for analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry“, *Appl. Spectrosc.* **46**, 894-899 (1992)
- [50] 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)
- [51] M. M. Mohamed, T. Uchida and S. Minami, „Direct sample introduction of solid material into a pulsed-operated MIP“, *Appl. Spectrosc.* **43**, 794-800 (1989)
- [52] B. V. L'vov and A. V. Novichikhin, „Analysis of metals by graphite furnace AAS using spark ablation“, *Atom. Spectrosc.* **11**, 1-6 (1990)
- [53] J. M. Hollas, „Moderne Methoden in der Spektroskopie“, 1. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig (1995)
- [54] U. Köpf, „Laser in der Chemie“, 1. Auflage, Verlag Salle und Sauerländer, Frankfurt a. M. (1979)
- [55] H. J. Eichler und J. Eichler, „Laser“, Springer-Verlag, Berlin (1995)
- [56] W. Demtröder, „Laserspektroskopie“, 2. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg (1991)
- [57] E. H. Piepmeier, „Laser ablation for atomic spectroscopy“, in E. H. Piepmeier (ed.), „Analytical applications of lasers“, Wiley, New York, 627-669 (1986)
- [58] W. T. Chan and R. E. Russo, „Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic spectrometry“, *Spectrochim. Acta* **46 B**, 1471-1486 (1991)
- [59] G. Su and S. Li, „Studies on the complete laser vaporisation of powdered solid

- samples into an inductively coupled plasma for atomic emission spectrometry“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **3**, 841-847 (1988)
- [60] R.E. Russo, „Laser Ablation“, *Appl. Spectrosc.* **49**, 14A-28A (1995)
- [61] M. Gagean and J.-M. Mermet, „Study of laser ablation of brass materials using inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection“, *Spectrochim. Acta* **53 B**, 581-591 (1998)
- [62] X. L. Mao, A. C. Ciocan and R. E. Russo, „Preferential vaporization during laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy“, *Appl. Spectrosc.* **52**, 913-918 (1998)
- [63] K. Laqua, „Analytical spectroscopy using laser atomizers“, in N. Omenetto (ed.), „Analytical laser spectroscopy“, Wiley, New York, 47-118 (1979)
- [64] A. Fernandez, X. L. Mao, W. T. Chan, M. A. Shannon and R. E. Russo, „Correlation of spectral emission intensity in the inductively coupled plasma and laser-induced plasma during laser ablation of solid samples“, *Anal. Chem.* **67**, 2444-2450 (1995)
- [65] X. L. Mao, O. V. Borisov and R. E. Russo, „Enhancements in laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry based on laser properties and ambient environment“, *Spectrochim. Acta* **53 B**, 731-739 (1998)
- [66] X. Mao and R. E. Russo, „Optimization and calibration of laser ablation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by measuring vertical spatial intensity profiles“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **12**, 177-182 (1997)
- [67] W. Sdorra, J. Brust and K. Niemax, „Basic investigations for laser microanalysis IV: The dependence on the laser wavelength in laser ablation“, *Mikrochim. Acta* **108**, 1-10 (1992)
- [68] W. Sdorra and K. Niemax, „Basic investigations for laser microanalysis III: Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes“, *Mikrochim. Acta* **107**, 319-327 (1992)
- [69] T. Ishizuka and Y. Uwamino, „Inductively coupled plasma emission spectrometry of solid samples by laser ablation“, *Spectrochim. Acta* **38 B**, 519-527 (1983)
- [70] N. Furuta, „Fundamental studies of laser ablation for the introduction of powdered solid samples into an inductively coupled plasma“, *Appl. Spectrosc.* **45**, 1372-1376 (1991)

- 
- [71] A. L. Gray, „Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry“, *Analyst* **110**, 551-556 (1985)
- [72] P. P. Mahoney, G. Li and G. M. Hieftje, „Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry with a time-of-flight mass analyser“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **11**, 401-405 (1996)
- [73] F. N. Abercrombie, M. W. Silvester and G. S. Stoute, *ICP Inf. Newsl.* **2**, 309 (1977)
- [74] M. Thompson, J. E. Goulter and F. Sieper, „Laser ablation for introduction of solid samples into an inductively coupled plasma for atomic-emission spectrometry“, *Analyst* **106**, 32-39 (1981)
- [75] J. W. Carr and G. Horlick, „Laser vaporization of solid metal samples into an inductively coupled plasma“, *Spectrochim. Acta* **37B**, 1-15 (1982)
- [76] D. P. Baldwin, D. S. Zamzow and A. P. D’Silva, „Aerosol mass measurement and solution standard addition for quantitation in laser ablation-inductively coupled plasma emission spectrometry“, *Anal. Chem.* **66**, 1911-1917 (1994)
- [77] M. Ducreux-Zappa and J.-M. Mermet, „Analysis of glass by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 1. Effects of the laser parameters on the amount of ablated material and the temporal behaviour of the signal for different types of laser“, *Spectrochim. Acta* **51 B**, 321-332 (1996)
- [78] M. Ducreux-Zappa and J.-M. Mermet, „Analysis of glass by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Part 2. Analytical figures of merit“, *Spectrochim. Acta* **51 B**, 333-341 (1996)
- [79] R. E. Russo, X. L. Mao, W. T. Chan, M. F. Bryant and W. F. Kinard, „Laser ablation sampling with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the analysis of prototypical glasses“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **10**, 295-301 (1995)
- [80] S. Rings, R. Sievers and M. Jansen, „Analysis of the spatial distribution of the constituting elements in amorphous solids: Laser ablation with ICP spectrometry“, *Fresenius J. Anal. Chem.* **363**, 165-173 (1999)
- [81] V. Kanicky and J.-M. Mermet, „Selection of internal standards for the determination of major and minor elements in silicate rocks and limestones by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“, *Appl. Spectrosc.* **51**, 332-336 (1997)

- 
- [82] V. Kanicky and J.-M. Mermet, „Use of a single calibration graph for the determination of major elements in geological materials by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with a added internal standards“, *Fresenius J. Anal. Chem.* **363**, 294-299 (1999)
- [83] M. Mtelica-Heino, O. F. X. Donard and J.-M. Mermet, „Laser ablation of synthetic geological powders using ICP-AES detection: Effects of the matrix, chemical form of the analyte and laser wavelength“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **14**, 674-682 (1999)
- [84] M. Hemmerlin and J.-M. Mermet, „Determination of elements in polymers by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Effect of the laser beam wavelength, energy and masking on the ablation threshold and efficiency“, *Spectrochim. Acta* **51 B**, 579-589 (1996)
- [85] M. Hemmerlin, J.-M. Mermet, M. Bertucci and P. Zydowicz, „Determination of additives in PVC material by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“, *Spectrochim. Acta* **52 B**, 421-430 (1997)
- [86] J.-L. Todoli and J.-M. Mermet, „Study of polymer ablation products obtained by ultraviolet laser ablation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“, *Spectrochim. Acta* **53 B**, 1645-1656 (1998)
- [87] L. Moenke-Blankenburg, T. Schumann and J. Nölte, „Direct solid soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **9**, 1059-1062 (1994)
- [88] J. Nölte, L. Moenke-Blankenburg and T. Schumann, „Laser solid sampling for a solid-state-detector ICP emission spectrometer“, *Fresenius J. Anal. Chem.* **349**, 131-135 (1994)
- [89] Y. Iida, A. Tsuge, Y. Uwamino, H. Morikawa and T. Ishizuka, „Laser ablation in a liquid medium as a technique for solid sampling“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **6**, 541-544 (1991)
- [90] X. R. Liu and G. Horlick, „In situ laser ablation sampling for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“, *Spectrochim. Acta* **50 B**, 537-548 (1994)
- [91] J. L. Imbert and P. Telouk, „Application of laser ablation ICP-MS to elemental analysis of glasses“, *Mikrochim. Acta* **110**, 151-160 (1993)
- [92] H. P. Longerich, S. E. Jackson and D. Günther, „Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentra-

- tion calculation“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **11**, 899-904 (1996)
- [93] M. D. Norman, W. L. Griffin, N. J. Pearson, M. O. Garcia and S. Y. O'Reilly, „Quantitative analysis of trace element abundances in glasses and minerals: A comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, solution inductively coupled plasma mass spectrometry, proton microprobe and electron microprobe data“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **13**, 477-482 (1998)
- [94] S. Shuttleworth and D. T. Kremser, „Assessment of laser ablation and sector field inductively coupled plasma mass spectrometry for elemental analysis of solid samples“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **13**, 697-699 (1998)
- [95] A. J. Walder, I. D. Abell, I. Platzner and P. A. Freedman, „Lead isotope ratio measurement of NIST 619 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry“, *Spectrochim. Acta* **48 B**, 397-402 (1993)
- [96] T. Westheide, J. S. Becker, R. Jäger, H.-J. Dietze and J. A. C. Broekaert, „Analysis of ceramic layers for solid oxide fuel cells by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **11**, 661-666 (1996)
- [97] S. Chenery and J. M. Cook, „Determination of rare earth elements in single mineral grains by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma mass spectrometry-Preliminary study“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 299-303 (1993)
- [98] D. Günther, A. Audetat, R. Frischknecht and C. A. Heinrich, „Quantitative analysis of major, minor trace elements in fluid inclusions using laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **13**, 263-270 (1998)
- [99] B. Wanner, C. Moor, P. Richner, R. Brönnimann and B. Magyar, „Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for spatially resolved trace element determination of solids using an autofocus system“, *Spectrochim. Acta* **54 B**, 289-298 (1999)
- [100] J. G. Williams and K. E. Jarvis, „Preliminary assessment of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for quantitative multi-element determination in silicates“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 25-34 (1993)
- [101] H. P. Longerich, D. Günther and S. E. Jackson, „Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry“, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 538-542 (1996)

- 
- [102] P. M. Outridge and R. D. Evans, „Effect of laser parameters and tooth type on the ablation of trace metals from mammalian teeth“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **10**, 595-600 (1995)
- [103] P. Richner, D. Evans, C. Wahrenberger and V. Dietrich, „Applications of laser ablation and electrothermal vaporization as sample introduction techniques for ICP-MS“, *Fresenius J. Anal. Chem.* **350**, 235-241 (1994)
- [104] H. Yasuhara, T. Okano and Y. Matsumura, „Determination of trace elements in steel by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry“, *Analyst* **117**, 395-399 (1992)
- [105] O. V. Borisov, X. L. Mao, A. Fernandez, M. Caetano and R. E. Russo, „Inductively coupled plasma mass spectrometric study of non-linear calibration behavior during laser ablation of binary Cu-Zn-alloys“, *Spectrochim. Acta* **54 B**, 1351-1365 (1999)
- [106] Y. Huang, Y. Shibata and M. Morita, „Micro laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. 1. Instrumentation and performance of micro laser ablation system“, *Anal. Chem.* **65**, 2999-3003 (1993)
- [107] R. J. Watling, B. F. Lynch and D. Herring, „Use of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for fingerprinting scene of crime evidence“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **12**, 195-203 (1997)
- [108] C. J. Chin, C. F. Wang and S. L. Jeng, „Multi-element analysis of airborne particulate matter collected on PTFE-membran filters by laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **14**, 663-668 (1999)
- [109] S. Tanaka, N. Yasushi, N. Sato, T. Fukasawa, S. J. Santosa, K. Yamanaka and T. Ootoshi, „Rapid and simultaneous multi-element analysis of atmospheric particulate matter using inductively coupled plasma mass spectrometry with laser ablation sample introduction“ *J. Anal. Atom. Spectrom.* **13**, 135-140 (1998)
- [110] A. Raith, R. C. Hutton, I. D. Abell and J. Crighton, „Non-destructive sampling method of metals and alloys for laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* Vol. **10**, 591-594 (1995)
- [111] A. Ciocan, L. Hiddemann, J. Uebbing and K. Niemax, „Measurement of trace elements in ceramic and quartz by laser ablation microwave-induced plasma atomic emission spectrometry“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 273-278 (1993)

- 
- [112] A. Ciocan, J. Uebbing and K. Niemax, „Analytical application of the microwave induced plasma used with laser ablation of solid samples“, *Spectrochim. Acta* **47 B**, 611-617 (1992)
- [113] L. Hiddemann, J. Uebbing, A. Ciocan, O. Dessenne and K. Niemax, „Simultaneous multi-element analysis of solid samples by laser ablation-microwave-induced plasma optical emission spectrometry“, *Anal. Chim. Acta* **283**, 152-159 (1993)
- [114] J. Uebbing, A. Ciocan and K. Niemax, „Optical emission spectrometry of a microwave induced plasma used with laser ablation of solid samples“, *Spectrochim. Acta* **47 B**, 601-610 (1992)
- [115] J. Uebbing, A. Ciocan, L. Hiddemann and K. Niemax, „Element analysis of solid samples by laser ablation and optical spectroscopy“, in J. C. Miller and D. B. Geohegan (Eds.) „Laser Ablation“, Springer Series in Material Science **28** (1994)
- [116] P. G. Mitchell, J. Sneddon and L. J. Radziemski, „A sample chamber for solid analysis by laser ablation/DCP spectrometry“, *Appl. Spectrosc.* **40**, 274-275 (1986)
- [117] N. Omenetto, „Role of lasers in analytical atomic spectroscopy: Where, when and why“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **13**, 385-399 (1998)
- [118] 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* **54 B**, 381-409 (1999)
- [119] L. Moenke-Blankenburg, „Laser-ICP-spectrometry“, *Spectrochim. Acta Rev.* **15**, 1-37 (1993)
- [120] H. Moenke und L. Moenke-Blankenburg, „Einführung in die Laser-Mikro-Emissions-spektralanalyse“, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig (1968)
- [121] L. St-Onge, M. Sabsabi and P. Cielo, „Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in double-pulse mode“, *Spectrochim. Acta* **53 B**, 407-415 (1998)
- [122] C. Chaleard, P. Mauchien, N. Andre, J. Uebbing, J. L. Lacour and C. Geertsen, „Correction of matrix effects in quantitative elemental analysis with laser ablation optical emission spectrometry“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **12**, 183-188 (1997)
- [123] C. Geertsen, J. L. Lacour, P. Mauchien and L. Pierrard, „Evaluation of laser ablation optical emission spectrometry for microanalysis in aluminium samples“, *Spectrochim.*

- Acta **51 B**, 1403-1416 (1996)
- [124] J. B. Ko, W. Sdorra and K. Niemax, „On the internal standardization in optical emission spectrometry of microplasmas produced by laser ablation of solid samples“, Fresenius Z. Anal. Chem. **335**, 648-651 (1989)
- [125] X. Z. Zhao, L. J. Shen, T. X. Lu and K. Niemax, „Spatial distributions of electron density in microplasmas produced by laser ablation of solids“, Appl. Phys. **B55**, 327-330 (1992)
- [126] F. Leis, W. Sdorra, J. B. Ko and K. Niemax, „Basic investigations for laser microanalysis: I. Optical emission spectrometry of laser-produced sample plumes“, Mikrochim. Acta **II**, 185-199 (1989)
- [127] J. Uebbing, J. Brust, W. Sdorra, F. Leis and K. Niemax, „Reheating of a laser-produced plasma by a second pulse laser“, Appl. Spectrosc. **45**, 1419-1423 (1991)
- [128] J. Pfab, „Laser-induced fluorescence spectroscopy“ in D. L. Andrews (ed.), „Applied laser spectroscopy“, VCH, Weinheim, 111-184 (1992)
- [129] W. Demtröder, „Molecular absorption and fluorescence spectroscopy with lasers“ in N. Omenetto (ed.), „Analytical laser spectroscopy“, Wiley, New York, 219- 294 (1979)
- [130] A. Quentmeier, W. Sdorra and K. Niemax, „Internal standardization in laser induced fluorescence spectrometry of microplasmas produced by laser ablation of solid samples“, Spectrochim. Acta **45 B**, 537-546 (1990)
- [131] D. J. Swart and J. B. Simeonsson, „Direct determination of selenium in serum by electrothermal atomization laser-induced fluorescence spectrometry“, J. Anal. Atom. Spectrom **14**, 929-932 (1999)
- [132] W. Sdorra and K. Niemax, „Temporal and spatial distribution of analyte atoms and ions in microplasmas produced by laser ablation of solid samples“, Spectrochim. Acta **45 B**, 917-926 (1990)
- [133] W. Sdorra, A. Quentmeier and K. Niemax, „Basic investigations for laser microanalysis: II. Laser-induced fluorescence in laser-produced sample plumes“, Mikrochim Acta **II**, 201-218 (1989)
- [134] J. S. Becker and H.-J. Dietze, „Trace analysis of ceramic surfaces by laser ionization mass spectrometry“, Fresenius J. Anal. Chem. **346**, 134-137 (1993)

- 
- [135] C. G. Gill and M. W. Blades, „Laser ablation ion trap mass spectrometry: Atomic and molecular mass spectrometry of metal, ceramic and polymer samples“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 261-267 (1993)
- [136] S. S. Alimpiev, M. E. Belov and S. M. Nikiforov, „Laser ablation/ionization technique for trace element analysis“, *Anal. Chem.* **65**, 3194-3198 (1993)
- [137] K. W. D. Ledingham and T. P. Singhal, „Laser mass spectrometry“, in D. L. Andrews (ed.), „Applied laser spectroscopy“, VCH, Weinheim, 365-400 (1992)
- [138] M. A. Bolshov, „Laser analytical spectroscopy“ in Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry, Vol. **B5**, VCH, Weinheim, 653-674 (1994)
- [139] E. H. Piepmeier, „Atomic absorption spectroscopy with laser primary sources“, in N. Omenetto (ed.), „Analytical laser spectroscopy“, Wiley, New York, 219-294 (1979)
- [140] B. J. Howard and J. M. Brown, „High-resolution infrared spectroscopy“, in D. L. Andrews (ed.), „Applied laser spectroscopy“, VCH, Weinheim, 185-226 (1992)
- [141] M. D. Morris, „Modern techniques in Raman spectroscopy“, in D. L. Andrews (ed.), „Applied laser spectroscopy“, VCH, Weinheim, 227-266 (1992)
- [142] L. Moenke-Blankenburg, „Laser-Microanalysis“, Wiley, New York (1989)
- [143] E. H. Piepmeier (ed.), „Analytical applications of lasers“, Wiley, New York (1986)
- [144] S. Eckhardt, „Funken- und Bogenspektren“, in „Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie“, 3. Auflage, Bd. **2/1**, Urban und Schwarzenberg, München (1961)
- [145] J. A. C. Broekaert, „Atomic Spectroscopy“, in „Ullmann’s encyclopädia of industrial chemistry“, Vol. **B5**, VCH, Weinheim, 559-652 (1994)
- [146] R. Greenfield, L. I. Jones and C. T. Berry, „High-pressure plasma as spectroscopic emission source“, *Analyst* **89**, 713 (1964)
- [147] R. H. Wendt and V. A. Fassel, „Induction-coupled plasma spectrometric excitation source“, *Anal. Chem.* **37**, 920 (1965)
- [148] B. Welz, „Atomabsorptionsspektrometrie“, 3. Auflage, VCH, Weinheim, 270-279 (1983)
- [149] I. Ishii and A. Montaser, „Radial excitation temperatures in argon/oxygen and argon/air ICP’s“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **5**, 57-60 (1990)

- 
- [150] J. A. C. Broekaert, "Sample introduction techniques in ICP-AES", in P. W. J. M. Boumans (ed.), „Inductively coupled plasma emission spectroscopy“, Vol. **I**, Wiley, New York, 296-357 (1987)
- [151] V. A. Fassel and B. R. Boer, „Ultrasonic nebulization of liquid samples for analytical ICP atomic spectroscopy, an update“, *Spectrochim. Acta* **41 B**, 1098-1114 (1986)
- [152] A. Montaser and D. W. Golightly, „Inductively coupled plasma in analytical atomic spectrometry“, VCH, New York, 201-237 (1987)
- [153] P. W. J. M. Boumans and J. J. A. M. Vrakking, „High resolution spectroscopy using an echelle spectrometer with predisperser. I. Characteristics of the instrument and approach for measuring physical line width in an ICP“, *Spectrochim. Acta* **39 B**, 1239-1260 (1984)
- [154] J. A. C. Broekaert, „Einsatz der ICP-Atomspektroskopie in der Wasseranalytik“, *Technisches Messen* **59**, 147-153 (1992)
- [155] J. A. C. Broekaert and U. Engel, „Microwave induced plasma sources for atomic spectrometry“ in „Encyclopedia of analytical chemistry“, Wiley, New York, in press
- [156] J. D. Cobine and D. A. Wilbur, „The electronic torch and related high frequency phenomena“, *J. Appl. Phys.* **22**, 835-841 (1951)
- [157] R. Mavrodineau and R. C. Hughes, „Excitation radio-frequency discharges“, *Spectrochim. Acta* **19 B**, 1309-1317 (1963)
- [158] N. H. Bings, M. Olschewski and J. A. C. Broekaert, „Two-dimensional spatielly resolved excitation 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* **52 B**, 1965-1981 (1997)
- [159] M. Seelig, N. H. Bings and J. A. C. Broekaert, „Use of a capacitively coupled microwave plasma (CMP) with Ar, N<sub>2</sub> and air as working gases for atomic spectrometric elemental determinations in aqueous solutions and oils“, *Fresenius J. Anal. Chem.* **360**, 166-166 (1998)
- [160] C. I. M. Beenakker, „Evaluation of a microwave-induced plasma in helium at atmospheric pressure as an element selective detector for gas chromatography“, *Spectrochim. Acta* **31 B**, 173-187 (1977)

- 
- [161] P. Uden „Element specific chromatographic detection by atomic emission spectroscopy“, American Chemical Society, Washington D.C. (1992)
- [162] Q. Jin, Z. Zhu, M. W. Borer and G. M. Hieftje, „A microwave plasma torch assembly for emission spectrometry“, *Spectrochim. Acta* **46 B**, 417-430 (1991)
- [163] 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* **53 B**, 1109-1119 (1998)
- [164] A. M. Bilgic, C. Prokisch, J. A. C. Broekaert and E. Voges, „Design and modelling of a modified 2.45 GHz coaxial plasma torch for atomic spectroscopy“, *Spectrochim. Acta* **53 B**, 773-777 (1998)
- [165] K. Doerffel, „Statistik in der Analytischen Chemie“, 5. Auflage, VEB Leipzig (1990)
- [166] H. Kaiser und H. Specker, „Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren“, *Z. Anal. Chem.* **149**, 46 (1956)
- [167] V. V. Nalimov, „The application of mathematical statistics to chemical analysis“, Pergamon Press, Oxford (1963)
- [168] B. Raeymaekers, P. van Espen and F. Adams, „Morphological characterization of particles by automated scanning electron microscopy“, *Microchim. Acta* **II**, 437-454 (1984)
- [169] W. Vogel, „Stahl und Roheisenanalyse mittels Laser-Funken“, Tagungsband 3. Anwendertreffen Röntgenfluoreszenz- und Funkenemissionsspektrometrie, Dortmund, 27-31 (1996)
- [170] K. Ohls, „Die Laser-Induzierte-Argon-Anregung“, *LaborPraxis* **22**, 44-49 (1998)
- [171] 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* **54 B**, 1279-1289 (1999)
- [172] C. Doubrava and M. Kay, „Advanced laboratory applications of PC's“, *Int. Lab.* **24**, 24-28 (1994)
- [173] 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)

- [174] D. Günther and C. A. Heinrich, "Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd:YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis" *J. Anal. Atom. Spectrom.* **14**, 1369-1374 (1999)
- [175] U. Haisch, "Über die Bestimmung kleinster Konzentrationen chemischer Elemente in der Emissionsspektralanalyse mit photoelektrischer Strahlungsmessung-I" *Spectrochim. Acta* **25 B**, 597-612 (1970)
- [176] B. Raeymaekers, J. A. C. Broekaert and F. Leis, "Radially resolved rotational temperatures in nitrogen-argon, oxygen-argon, air-argon and argon ICP's", *Spectrochim. Acta* **43 B**, 941-949 (1988)
- [177] 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 (1998)

## 13. Anhang

### 13.1 Zusammensetzung der verwendeten Stahlproben

Tab. 13.1: E-260 (Thyssen , Duisburg)

Konzentration / %												
C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	Ti	V	Ni	Co	Nb
0,07	1,61	0,64	0,020	0,003	0,06	26,9	0,11	<0,01	0,02	20,8	0,14	<0,01

Tab. 13.2: Kalibrierproben (Thyssen Krupp Stahl AG, Dortmund)

Probe	Konzentration / %								
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cu	Cr
QS 80	0,194	0,200	1,13	0,014	0,0075	0,030	0,0082	0,013	1,150
QS 81	0,042	0,047	0,132	0,020	0,0098	0,013	0,0060	0,054	0,054

Tab. 13.3: Kalibrierproben (Thyssen Krupp Stahl AG , Dortmund), Fortsetzung

Probe	Konzentration / %								
	Ni	Sn	V	Mo	Ti	Nb	B	As	Zr
QS 80	0,024	0,003	0,005	0,008	0,030	0,002	0,0026	0,003	0,0015
QS 81	0,045	0,025	0,026	0,047	0,020	0,018	0,0018	0,007	0,007

Tab 13.4: Zertifizierte Stahlproben "Low alloy steel"

(Bureau of Analyzed Samples, Ltd., Middlesbrough, England)

Probe	Konzentration / %										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Co	Cu	V
SS 406/1	0,230	0,31	0,61	0,009	0,049	2,10	1,00	1,52	0,006	0,28	0,017
SS 407/1	0,47	0,59	0,047	0,030	0,010	2,95	0,78	0,59	--	0,57	0,18
SS 408/1	0,285	0,23	0,51	0,037	0,028	0,102	0,09	4,45	--	0,66	0,031
SS 409/1	0,082	1,46	0,44	0,025	0,021	0,94	0,65	3,06	0,014	0,048	0,09
SS 410/1	0,39	0,95	0,22	0,072	0,055	1,34	0,36	2,16	--	0,36	0,37

Tab. 13.5: Zertifizierte Stahlproben "Plain carbon steel"

(Bureau of Analyzed Samples, Ltd. , Middlesbrough, England)

Probe	Konzentration / %											
	C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo	Al	Cu	Sn	Nb
SS 431	0,019	0,033	0,014	0,009	0,95	0,069	0,19	0,015	0,012	0,062	0,006	0,022
SS 432	0,093	0,042	0,053	0,016	1,10	0,24	0,21	0,039	0,020	0,16	0,016	0,029
SS 433	0,19	0,20	0,073	0,070	0,60	0,055	0,52	0,085	0,016	0,058	0,010	0,032
SS 434	0,37	0,51	0,010	0,056	1,54	0,015	0,13	0,11	0,026	0,017	0,011	0,100
SS 435	0,49	0,57	0,037	0,025	0,37	0,051	0,56	0,014	0,070	0,046	0,013	0,020

### 13.2 Zusammensetzung der verwendeten Messingproben

Tab. 13.6: Proben der Fa. Wieland Werke (Ulm)

Probe	Konzentration / %									
	Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	Ni	Mn	Mg	Si	S
Z 33/1	60,63	37,60	1,676	0,033	0,015	0,032	--	--	--	--
S 40/2	58,21	37,24	0,691	0,079	0,030	0,020	1,973	0,035	0,397	0,011

Tab. 13.7: Zertifizierte Proben (Brammer Standard Company ,Houston, USA)

Probe	Konzentration / %					
	Cu	Zn	Ni	Pb	Fe	Sn
BS 482	58,6	40,1	0,009	0,65	0,080	0,57
BS 360	61,7	34,85	0,08	3,01	0,13	0,19
BS 675	58,5	38,0	--	--	0,73	0,92
BS 485	59,7	39,7	0,007	1,67	0,022	0,58
CSFR 301C <sup>a)</sup>	67,25	30,75	0,36	0,49	0,23	0,49

<sup>a)</sup> Czechoslovakian Spectrometer Standard Sample

### 13.3 Zusammensetzung der verwendeten Aluminiumproben

Tab. 13.8: Referenzproben (Thyssen Krupp Stahl AG, Dortmund)

Probe	Konzentration / %						
	Al	Fe	Si	Mg	Mn	Cu	Zn
NBS 1258	95,81	0,0079	0,78	0,98	0,48	0,84	1,03
VAW 2412	95,9	0,98	1,45	0,16	1,15	0,021	0,22
VAW 3031-1	95,38	0,39	2,00	0,26	0,22	1,32	0,065
VAW 2300	95,96	0,22	0,20	3,2	0,106	0,11	0,12
VAW 3048	95,05	0,85	9,22	0,28	0,36	2,8	1,01
I2	94,75	0,52	1,35	0,92	0,68	0,75	1,03