Direkte Probenzuführung für das stabilisierte kapazitive Plasma (SCP) zur emissionsspektrometrischen Bestimmung leichtflüchtiger Elemente in Flüssigkeiten

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

vorgelegt von
Frank Herwig

Referent: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert
Koreferent: Prof. Dr. K. Jurkschat

Universität Dortmund
2000

Die vorliegende Arbeit wurde von März 1997 bis Dezember 2000 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 gute Betreuung danken möchte.
Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Herrn A. Schalk der Fa. Anton Paar KG (Graz, Österreich) danke ich herzlich für die freundliche Unterstützung bei allen auftretenden Problemen und Fragen und für die Bereitstellung der erforderlichen Hilfsmittel.

Bei der elektrotechnischen und der mechanischen Werkstatt sowie der Glasbläserei der Universität Dortmund möchte ich mich für die jederzeit freundliche Unterstützung meiner Arbeit bedanken.

Frau Charlotte Zweig danke ich für die von ihr durchgeführten REM-Aufnahmen und der Durchführung von EDX-Messungen.

Den Herren Dr. Nicolas Bings sowie Dr. Stephan Luge möchte ich für die zahlreichen konstruktiven und anregenden Diskussionen auch telefonischer Art herzlich danken.

Frau Bianca Kalb möchte ich ebenfalls für ihre Unterstützung dieser Arbeit danken.

Bei den Herren Oliver Haase, Lars Füchtjohann, Dirk Geilenberg, Ulrich Engel und Thorsten Ebbinghaus möchte ich mich für ihre ständige Diskussionsbereitschaft im Arbeitskreis bedanken.

Den Herren Lars Füchtjohann und Oliver Haase möchte ich für ihre kritische Revision der vorliegenden Arbeit danken.

Außerdem möchte ich meiner Freundin Susanne Steffen für ihre große Geduld, ihr Verständnis und den hilfreichen Worten während der Erstellung dieser Arbeit herzlich danken.

Mein abschließender Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten.

Man gibt immer den Verhältnissen,
die Schuld für das, was ist.
Ich glaube nicht an die Verhältnisse.
Diejenigen die in der Welt vorankommen,
gehen hin und suchen sich
die Verhältnisse, die sie wollen,
und wenn sie sie nicht finden können,
schaffen sie sie selbst.

George B. Shaw

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
A.D.	Außendurchmesser
c_L, NWG	„limit of detection“ (Nachweisgrenze)
CMP	„capacitive microwave induced plasma“ (kapazitives mikrowelleninduziertes Plasma)
DCP	„direct current plasma“ (Drei-Elektroden-Gleichstrom-Plasma)
ETV	„electrothermal vaporization“ (Elektrothermische Verdampfung)
HPLC	„high pressure liquid chromatography“ (Hochdruckflüssigkeitschromatographie)
ICP	„inductively coupled plasma“ (induktiv gekoppeltes Plasma)
I.D.	Innendurchmesser
LA	„laser ablation“
LDB	linearer dynamischer Bereich
LTE	„local thermal equilibrium“ (Lokal thermisches Gleichgewicht)
MIP	„microwave induced plasma“ (mikrowelleninduziertes Plasma)
MS	Massenspektrometrie
OES	„optical emission spectrometry“ (Optische Emissionsspektrometrie)
SCP	„stabilized capacitive plasma“ (Stabilisiertes kapazitives Plasma)
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
T_{exc}	Anregungstemperatur
T_{ion}	Ionentemperatur
T_{kin}	Kinetische Temperatur
T_{rot}	Rotationstemperatur

1 Einleitung und Zielsetzung

Besonders seit Mitte dieses Jahrhunderts werden durch den Fortschritt in Wissenschaft und Technik immer größere Ansprüche an die analytische Chemie gestellt. So spielt diese bei der Entwicklung neuer Technologien und Materialien sowie in der Medizin und im Umweltschutz eine herausragende Rolle. Aufgrund der kontinuierlich steigenden Forderungen der Industrie nach effizienteren, zeit- und kostengünstigeren Verfahren entwickelte sich dabei die analytische Chemie in den letzten 20 Jahren zu einer eigenständigen und interdisziplinären Wissenschaft mit stetig wachsender Bedeutung. Durch sie können die vielfältigen analytischen Fragestellungen der Entwicklung neuer Materialien und der Qualitätssicherung bei ihrer Produktion sowie besonders auch bei umweltrelevanten Problemstellungen erfolgreich bearbeitet werden. Insbesondere durch die verstärkte Sensibilität der Bevölkerung bezüglich der Toxizität einer Reihe von Elementen und deren Verbindungen werden an die analytische Chemie höhere und größere Anforderungen gestellt.

In diesem Zusammenhang hat sich der Bedarf an Analysen in den letzten 20 Jahren um ein vielfaches erhöht. In der analytischen Chemie mußten deshalb leistungsfähigere, effizientere, und kostengünstige Analyseverfahren entwickelt werden um die gestiegene Anzahl an Aufgaben bewältigen zu können. Maßgebliche Ziele hierbei sind die stetige Verkürzung der Analysenzeiten und das Streben nach immer niedrigeren Nachweisgrenzen. Als Methode entwickelte sich die instrumentelle Atomspektrometrie im Bereich der Elementanalytik zu einem der wichtigsten Hilfsmittel im chemischen Labor. Ihr Prinzip wurde bereits 1860 von Bunsen und Kirchhoff [1] formuliert und dieses bildet die Grundlage jeglicher Form der Atomspektrometrie. Die Atomspektrometrie macht Gebrauch von dem Prinzip, daß Materie Strahlung derselben Wellenlänge emittieren kann, wie sie auch zu absorbieren vermag. Für jedes Element gibt es dementsprechend ein charakteristisches Linienspektrum. Das Auftreten dieser Linien erlaubt deren qualitativen Nachweis. Die Linienintensität der emittierten Strahlung sowie die Absorption einer Spektrallinie sind außerdem der Konzentration des Analyten proportional, was eine quantitative Bestimmung der Elemente ermöglicht. Aufgrund der Experimente von Bunsen und Kirchhoff wurden mit Hilfe von chemischen Flammen die Elemente Rb und Cs entdeckt. Die Flamme ist als Strahlungsquelle für viele Elemente jedoch nur unzureichend einsetzbar. Aufgrund der niedrigen Temperaturen, die in der Flamme erreicht werden, können nämlich Elemente mit hohen Anregungsenergien kaum angeregt werden. Im Laufe der Entwicklung der Atomspektrometrie konnte aber mit den neuen Strahlungsquellen die Empfindlichkeit der Elementanalytik deutlich verbessert werden und die Atomspektrometrie entwickelte sich zu dem wichtigsten Hilfsmittel für Elementbestimmungen im analytischen Labor. Mit der Atomabsorptionsspektrometrie stand ab den 60´er Jahren eine bedeutende Bestimmungsmethode zur Bestimmung von Metallen und Halbmetallen zur Verfügung. Durch die Verwendung von elektrisch erzeugten Plasmen wurde eine neue Ära der Atomspektrometrie eingeläutet. In diesen analytischen Plasmen konnten Temperaturen bis zu 9000 K erreicht werden. Es wurden dabei unterschiedliche Techniken zur Erzeugung von Plasmen erprobt.

Das induktiv gekoppelte Plasma ist von allen elektrisch erzeugten Plasmen am weitesten verbreitet. Es wird heutzutage wegen der geringen Matrixempfindlichkeit, seines guten Nachweisvermögens und des sehr großen linearen dynamischen Bereich in fast allen analytischen Laboratorien für Routinebestimmungen eingesetzt. Neben dem ICP stehen aber auch andere elektrisch erzeugte Plasmen zu Verfügung. Hier sind unter anderem das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP), das durch Gleichstrombogen erzeugte Plasma (DCP) und auch das stabilisierte kapazitive Plasma (SCP) zu nennen. Trotz der Weiterentwicklung dieser Plasmen [2], konnte sich neben dem ICP jedoch kein anderes Plasma entscheidend durchsetzen. Mikrowelleninduzierte Plasmen sind trotzdem oftmals eine kostengünstige Alternative zum ICP, das hinsichtlich der hohen Anschaffungskosten und der hohen Betriebskosten, durch seinen hohen Gasverbrauchs (8-15 L/min), für einige Anwendungen zu kostenintensiv ist. Für die elementspezifische Detektion in der Chromatographie oder bei „on-line monitoring“ Verfahren sind daher Mikrowellenplasmen attraktiv [3,4]. Ähnlich wie das ICP können Mikrowellenplasmen auch als Ionisationsquelle für die Massenspektrometrie eingesetzt werden [5].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen mit dem stabilisierten kapazitiven Plasma (SCP) durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein Niederleistungsplasma, das bei einer Frequenz von 27,12 MHz betrieben wird. In der vorangegangenen Diplomarbeit [6] wurde eine völlig neue Probenzuführungstechnik für das SCP entwickelt. Dabei handelt es sich um ein Mikroverfahren, bei dem die Probe direkt in das Plasma eingebracht wird. Ziel war es dabei dieses Probeneintragsverfahren, das bereits ähnlich schon für das ICP erprobt wurde, bei einem kleinen und preiswertem Niedrigleistungsplasma zu realisieren. Ziel dieser Arbeit ist es diese Probenzuführung zu optimieren, so daß der Probeneintrag problemlos zu bewerkstelligen ist. Bei dieser direkten Probenzuführung wurde ein möglichst kleines Volumen an Probenlösung auf einen inerten Träger aufgebracht, eingetrocknet und anschließend der Probenträger direkt in das Plasma eingeführt. In ersten Messungen wurde Quarz als Probenträger eingesetzt und die analytischen Güteziffern für Pb bestimmt.

In Rahmen dieser Arbeit wird die Probenzuführung durch die Nutzung eines pneumatischen Systems automatisiert und verbessert. Außerdem wird neben Quarz auch Graphit als Material für den Probenträger eingesetzt, da beim Graphit ähnlich wie bei Quarz auch keine gravierenden spektralen Interferenzen zu erwarten sind. Da die Temperaturen in dem Plasma deutlich niedriger liegen als beispielsweise beim ICP, sollte Graphit ebenso wie Quarz temperaturstabil sein. Während in der Diplomarbeit Ar als Arbeitsgas benutzt wurde, sollte nunmehr auch der Einsatz von He als Arbeitsgas untersucht werden. Dementsprechend ist die Kenntnis der im SCP herrschenden Temperaturen mit He als Arbeitsgas unerläßlich. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit die Rotations- und Anregungstemperaturen bestimmt, um das Verdampfungs- und Anregungsverhalten des Plasmas mit He als Arbeitsgas zu charakterisieren. Die entwickelte Probeneintragstechnik wurde in seinen analytischen Güteziffern untersucht und erste Analysen von realen Proben wurden durchgeführt.

2 Theoretischer Teil

2.1 Elektrisch erzeugte Plasmen

2.1.1 Grundlagen und Definitionen

Ein Plasma ist ein heißes, leuchtendes und teilweise ionisiertes Gasgemisch. Es besteht aus Atomen, Molekülen, Radikalen, Molekülfragmenten sowie positiven (Ionen) und negativen (Elektronen) Ladungsträgern. Die verschiedenen Spezies können sich dabei im elektronischen Grundzustand oder in angeregten Zuständen befinden. Die Gesamtladung des Plasmas ist nach außen hin neutral [7-9]. Die in der Atomspektrometrie verwendeten Plasmen werden meist durch Übertragung von elektrischer Energie auf eine geeignetes Medium, vorzugsweise ein Edelgas wie Ar oder He, erzeugt [10]. Die Energieübertragung auf das Gas kann unter anderem durch Einwirkung eines elektrischen Feldes, wie im Falle von elektrischen Wechsel- und Gleichstromentladungen (Bogen, Funken) oder auch durch Absorption von Strahlung, wie bei den Laserplasmen, geschehen [11]. Durch die Energiezufuhr läßt sich jedes Gas in den als vierten Aggregatzustand bezeichneten Plasmazustand überführen [12,13]. Grundvoraussetzung für die Bildung eines Plasmas ist eine ausreichende Anzahl von Elektronen, die sich im elektrischen Feld frei im Gas bewegen und ihre kinetische Energie an die anderen Spezies übertragen können. Bei der periodischen Änderung des auf das Gas einwirkenden elektrischen Feldes wird zwischen zwei Fällen unterschieden, die nachfolgend erläutert werden.

1. Ist die Frequenz des einwirkenden elektromagnetischen Feldes im Vergleich zur Stoßfrequenz der Elektronen groß, wie es z.B. beim Arbeiten unter niedrigem Druck der Fall ist, so werden die sich im Gasraum befindlichen Elektronen vom elektrischen Feld in einer halben Periode beschleunigt und in der anderen halben Periode vom Feld abgebremst, ohne dabei mit anderen Teilchen zusammenzustoßen. Dabei nehmen die Elektronen im zeitlichen Mittel nur eine geringe Menge an Energie auf.

2. Ist die Frequenz des einwirkenden elektromagnetischen Feldes Im Vergleich zur Stoßfrequenz der Elektronen klein so stoßen die Elektronen in einer Periode häufig mit den anderen Spezies im Gasraum zusammen und die Elektronenwolke ist in einer Phase mit dem elektrischen Feld. Im zeitlichen Mittel wird die Leistung P (Gl. 1) vom Feld auf die Elektronen im Einheitsvolumen übertragen. Die Elektronen übertragen ihrerseits die Energie auf die anderen Spezies.

$$P = \frac{n_e \cdot e^2 \cdot E_0^2}{2m} \cdot \frac{\nu}{\nu^2 + \omega^2} \qquad \text{Gl. 1}$$

mit n_e: Elektronendichte, e, m: Ladung und Masse eines Elektrons, E_0: Amplitude der elektrischen Feldstärke, ν: Stoßfrequenz der Elektronen und ω: Kreisfrequenz des elektromagnetischen Feldes.

Aus Gl. 1 wird ersichtlich, daß die in das Plasma eingekoppelte Leistung nicht nur von der Frequenz und der Amplitude des elektromagnetischen Feldes abhängt, sondern das die Leistung auch eine Funktion der Elektronendichte im Gasraum ist. Bei der Erzeugung des Plasmas durch die Einwirkung von Mikrowellen oder von Hochfrequenzenergie auf ein Gas tritt der vorher beschriebene zweite Fall ein. Im Vergleich zu den Geräteabmessungen ist dabei die mittlere freie Weglänge und die Amplitude der Driftbewegung klein. In dem durch das elektrische Wechselfeld erzeugte Plasma entstehen infolge der Stoßprozesse von Elektronen mit den anderen Spezies hohe Temperaturen. Dadurch werden die in das Plasma eingebrachten Proben verdampft, atomisiert und angeregt. Die Teilchen verweilen nur ca. 10^{-9} s in dem angeregten Zustand und kehren unter Emission von elektromagnetischer Strahlung in den Grundzustand zurück wobei ein für jedes Element charakterististisches Linienspektrum emittiert wird. Durch das Plank`sche Gesetz (Gl. 2) wird der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge und der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand wiedergegeben.

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad \text{Gl. 2}$$

mit E_2: Energie des angeregten Zustandes, E_1: Energie des Grundzustandes, h: Planck-Konstante, c: Lichtgeschwindigkeit, ν: Frequenz und λ: Wellenlänge.

Nicht nur Stoßprozesse kommen für solche Energieübertragungsprozesse in Frage sondern auch durch Absorption von Strahlung kann ein Teilchen angeregt werden. Voraussetzung dafür ist die Aufnahme eines Energiequants der nach Gl. 2 beschriebenen Größen.

Im Plasma liegt ein thermisches Gleichgewicht vor, wenn alle im Plasma ablaufenden Prozesse im Gleichgewicht mit ihren Umkehrprozessen sind. Bei thermischem Gleichgewicht lassen sich alle Prozesse im Plasma durch eine Reihe von Verteilungsfunktionen, die Funktionen der Temperaturen für die unterschiedlicher Spezies sind, mikroskopisch vollständig beschreiben. Die Geschwindigkeitsverteilung für eine Teilchenart in einem Plasma wird durch die Maxwell'sche Verteilungsfunktion in Abhängigkeit von der kinetischen Gastemperatur und der Masse der betrachteten Teilchen beschrieben (Gl. 3) [8]:

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

mit m: Masse der Teilchen, T_{kin}: gaskinetische Temperatur, v: Geschwindigkeit der Teilchen und k: Boltzmann-Konstante.

Unter der Berücksichtigung einiger quantenstatistischer Faktoren, wird die Besetzung von Grund- und angeregtem Zustand einer Teilchenart in Abhängigkeit von der im Plasma herrschenden Anregungstemperatur durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben (Gl. 4):

$$\frac{n_p}{n_q} = \frac{g_p}{g_q} \cdot \exp\left(\frac{-(E_p - E_q)}{kT_{exc}} \right) \qquad \text{Gl. 4}$$

mit $n_{p,q}$: Besetzungsdichten für Teilchen in den Zuständen p und q, $g_{p,q}$, $E_{g,q}$: statistischen Gewichte und die Anregungsenergien der Zustände und $T_{exc:}$: Anregungstemperatur.

Die Ionisierung in einem Plasma kann mit Hilfe der Saha-Gleichung beschrieben werden (Gl. 5):

$$S = \frac{2g_p^+}{g_q} \cdot \frac{(2\pi m_e)^{3/2}(kT_{Ion})^{5/2}}{h^3} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{p,q}}{kT_{Ion}}\right) \qquad \text{Gl. 5}$$

mit S: Saha-Konstante, $g_{g,q}$: statistische Gewichte für die beiden Ionisierungszustände, T_{ion}: Ionisierungstemperatur, h: Planck-Konstante und $E_{p,q}$: Energiedifferenz zwischen den beteiligten Zuständen.

Die Dissoziation von Molekülen im Plasma wird durch das Massenwirkungsgesetz mit der Gl. 6 beschrieben:

$$AB \rightleftarrows A + B \qquad \text{Gl. 6}$$

Über das Massenwirkungsgesetz ergibt sich für die Teilchendichten n (Gl. 7) folgende Beziehung:

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{{}^{A}Q(T)\,{}^{B}Q(T)}{{}^{AB}Q(T)} \cdot \left(\frac{m_A m_M}{m_{AB}}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2\pi k T_{Diss}}{h^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{AB}}{kT_{diss}}\right) \qquad \text{Gl. 7}$$

mit Q(T): interne Verteilungsfunktion, E_{AB}: Dissoziationsenergie des Moleküls und T_{diss}: Dissoziationstemperatur.

Für die Strahlungdichte in einem sich in thermischem Gleichgewicht befindlichen Plasma gilt das Plancksche Gesetz für die Strahlung eines schwarzen Körpers. Die Strahlungsdichte U(T) wird in Abhängigkeit von der Temperatur durch Gl. 8 gegeben:

$$U(T)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{d\lambda}{\exp\left(\frac{h\lambda}{kT_{rad}}\right) - 1} \qquad \text{Gl. 8}$$

mit c: Lichtgeschwindigkeit, λ: Wellenlänge der Strahlung und T_{rad}: Strahlungstemperatur.

Befindet sich das betrachtete Plasma im vollständigem thermischen Gleichgewicht so sind alle durch die vorstehenden Beziehungen definierten Temperaturen gleich (Gl. 9):

$$T_{kin} = T_{exc} = T_{ion} = T_{diss} = T_{rad} \qquad \text{Gl. 9}$$

2.1.2 Lokal thermisches Gleichgewicht

Analytische Plasmen sind jedoch in der Regel optisch dünn. Das führt dazu, das kein vollständiges thermisches Gleichgewicht erreicht wird. Die Strahlungsemission des Plasmas steht mit ihrem Umkehrprozeß der Strahlungsabsorption des Plasmas oft nicht vollständig im Gleichgewicht. Der daraus resultierende Energieverlust verhindert das Erreichen eines vollständigen thermischen Gleichgewichtes. Zusätzlich treten in den analytischen Plasmen aufgrund der nur endlichen Ausdehnung starke Temperaturgradienten auf und das Planksche Strahlungsgesetz wird in den analytischen Plasmen meistens nicht erfüllt.
In einem begrenzten Volumenelement können die Temperaturen, bis auf T_{Rad}, dennoch übereinstimmen. Alle Prozesse, bis auf die Strahlungsemission und Absorption, stehen mit ihren Umkehrprozessen im Gleichgewicht und die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen stimmt mit Gl. 3 überein. Diese Anforderung wird bei einem schnellen

Energieaustausch der Elektronen erfüllt, wie es bei Elektronendichten größer als 10^{11} cm^{-3} auftritt [14,15]. Nach Griem [16] soll beim lokal thermischem Gleichgewicht die Elektronendichte

$$n_e >> 1{,}6 \cdot 10^{12} \sqrt{T_e} \Delta E^3 / cm^3 \qquad \text{Gl. 10}$$

betragen, wobei n_e die Elektronendichte, T_e die Elektronentemperatur und ΔE die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Energiezuständen sind. Wenn das der Fall ist, wird von einem lokal thermischem Gleichgewicht gesprochen [8,17]. Dabei wird die Abweichung der spektroskopisch ermittelbaren Elektronendichte als Kriterium für die Abweichung vom Gleichgewichtszustand benutzt [18-20].

Im Falle des ICPs sind zahlreiche Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt worden (siehe z.B. [21-23]).
Durch Mermet [24] wurde folgender Zusammenhang postuliert:

$$T_{exc} < T_{gas} < T_{ion} < T_e \qquad \text{Gl. 11}$$

Wohingegen Marshall et al. [21] für das ICP die folgende Reihenfolge formulierte:

$$T_{gas} < T_{Ion} < T_{Anr} < T_e \qquad \text{Gl. 12}$$

Mit Ausnahme der Elektronentemperatur T_e sind die Abweichungen der einzelnen Temperaturen voneinander gering. Fey et al. [25] klärte diesen scheinbaren Widerspruch auf indem er die Temperaturen aus absoluten Linienintensitäten und nicht nach der Zwei-Linien-Methode bestimmt hat.

2.2 Plasmadiagnostik

Die Spektroskopie eignet sich hervorragend zur Bestimmung einer Reihe von physikalischen Parametern eines Plasmas. Durch Robinson und Lenn [26] Mermet [27], Montaser [28] und Boumans [29] sind Übersichten der verschiedenen Möglichkeiten zur spektroskopischen Bestimmung der Temperaturen veröffentlicht worden.

Bei Betrachtung der Intensitäten von Emissionlinien, die z.B. bei einem zweiatomigen Molekül durch Übergänge von diskreten Rotationsübergängen entstehen, können unter Berücksichtigung der Boltzmann´schen Verteilungsfunktion (Gl. 4) über die Verhältnisse der Intensitäten von Emissionslinien Temperaturbestimmungen durchgeführt werden.

2.2.1 Spektroskopische Temperaturbestimmung

Nach Planck tritt die Energie in unteilbaren Portionen (Quanten) auf. So konnte er den Energieaustausch zwischen Materie und Strahlung erklären und dieses bildet die Grundlage der Quantentheorie, ohne die eine quantitative Beschreibung sämtlicher atomarer, subatomarer und molekularer Vorgänge nicht möglich wäre.

Bei einem Molekül setzt sich die innere Energie aus der elektronischen Energie E_{el}, der Schwingungsenergie E_{vib}, der relativen Bewegung der Kerne zueinander und der Rotationsenergie E_{rot} zusammen.

$$E_{gesamt} = E_{el} + E_{rot} + E_{vib} \qquad \text{Gl. 13}$$

Im Normalfall werden bei einem elektronischem Übergang die Rotations- und Schwingungsübergänge mitangeregt, da die Anregungsenergie für elektronische Übergänge größer ist als die Anregungsenergie für Schwingungs- und Rotationsübergänge. Statt eines einfachen Linienspektrums erhält man so ein Bandenspektrum, das aus einzelnen, dicht beieinander liegenden Linien besteht und Bandenköpfe ausbildet. Im elektromagnetischen Spektrum liegen die reinen Rotationsspektren im langwelligem Infrarot- und Mikrowellenbereich, die Rotationsschwingungsspektren im Infrarotbereich und die Elektronen und Elektronenbandenspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich [30-32]

2.3 Temperaturen

In der Atomspektrometrie ist es notwendig, die in die Strahlungsquelle eingebrachte Probensubstanz zu trocknen, effizient zu atomisieren und ionisieren und anschließend anzuregen. Die Strahlungsquelle muß somit eine große Energiemenge bereitstellen, um eine maximale Empfindlichkeit und geringe Matrixeffekte zu erreichen. Von größter Bedeutung für das Verständnis der im Plasma ablaufenden Prozesse sind die verschiedenen Temperaturen im Plasma [7].

Die Temperatur T in einem Plasma ist ein Maß für die mittlere kinetische Energie E_{kin} der im Plasma vorliegenden Spezies:

$$E_{kin} = \frac{3}{2} k\, T \qquad \text{Gl. } 14$$

Im Idealfall besitzen alle im Plasma vorliegenden Partikel die gleiche kinetische Energie. Dementsprechend müssen auch sämtliche im Plasma meßbaren Temperaturen gleich sein und das Plasma befindet sich im vollständigen thermischen Gleichgewicht. In der Praxis ist jedoch der Idealfall nicht zu erreichen und daher müssen in der Strahlungsquelle auch sämtliche für das Verständnis der ablaufenden Prozesse relevanten Temperaturen bestimmt werden. Zu diesen Temperaturen zählen unter anderem die Anregungstemperatur, Rotationstemperatur, Gastemperatur und die Ionisationstemperatur. Wichtig bei den spektroskopischen Bestimmungen der Temperaturen sind die Energien der verschiedenen im Plasma vorhandenen Spezies [33-35].

2.3.1 Anregungstemperatur T_{exc}

Die Verteilung der Atome und Ionen über ihren Grund- und angeregten Zustände wird durch die Anregungstemperatur beschrieben. Über die Anregungstemperatur können somit Linienintensitäten mit den unterschiedlichen Prozessen im Plasma in Verbindung gebracht werden [27] und die Anregungstemperatur kann mit Hilfe der Intensitäten verschiedener Linien eines Elementes in einer Ionisationsstufe über einen Boltzmann-Plot bestimmt werden. Für die Berechnung müssen quantenstatistische Daten der Thermometerspezies wie z.B. die Anregungsenergien E_{exc}, die Übergangswahrscheinlichkeiten A für spontane Emission sowie die statistischen Gewichte g der einzelnen Zustände bekannt sein, damit aus den relativen Intensitäten der Spektrallinien die Anregungstemperaturen ermittelt werden können [36-38]. Dazu wird $\log((I\lambda)/(g A))$ gegen die Anregungsenergie E_{exc} verschiedener Linien aufgetragen, wobei I die Intensitäten und λ die Wellenlängen sind. Man erhält eine Gerade mit der Steigung $-1/kT_{exc}$, aus der die Anregungstemperatur berechnet wird. Die verwendeten Emissionslinien sollten in einem relativ engen Wellenlängenbereiches liegen, um Einflüsse von Änderungen in der spektralen Transmission des optischen Systems zu minimieren. Die Anregungsenergien müssen sich zudem über einen hinreichend großen Energiebereich erstrecken und das Plasma soll im lokal thermischem Gleichgewicht sein. Für Fe und Ar sind die quantenstatistischen Daten bekannt und deshalb werden diese Elemente häufig zur Bestimmung der Anregungstemperatur herangezogen.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Anregungstemperatur ist die „Linienpaar“-Methode [39,40]. Bei dieser Bestimmungsart werden die Intensitätsverhältnisse eines Linienpaares eines Elementes in der gleichen Ionisationsstufe ermittelt und darüber die Anregungstemperatur bestimmt.

2.3.2 Rotationstemperatur T_{rot}

Die Rotationstemperatur ist wichtig für die Beschreibung aller Vorgänge, an denen Moleküle, Radikale und deren Dissoziationsprodukte beteiligt sind [41]. Die Rotationstemperatur entspricht in etwa der kinetischen Gastemperatur [5,42], so daß mit Hilfe der Rotationstemperatur die kinetische Energie der neutralen schwereren Partikel im

Plasma beschrieben werden kann [43,44]. In den Molekülen finden neben den elektronischen Übergängen auch Rotations- und Schwingungsübergänge statt. Anhand der Intensitätsverteilung der Linien die bei Übergängen zwischen den einzelnen Rotationszuständen emittiert werden, können die Temperaturen über einen Boltzmann-Plot ermittelt werden. Zur Bestimmung der Rotationstemperatur werden verschiedene thermometrische Spezies genutzt. Voraussetzung für diese Art der Temperaturbestimmung ist eine genaue Kenntnis der spektroskopischen Daten und Übergangswahrscheinlichkeiten der untersuchten thermometrischen Spezies. Im allgemeinen wird das OH-Radikal verwendet [45-47] und dabei werden die relativen Linienintensitäten des (0,0) Überganges der OH-Rotationsbande im Wellenlängenbereich 307-311 nm herangezogen [48,49]. Der Zusammenhang zwischen den Intensitäten I der Rotationslinien und der korrespondierenden Temperatur wird durch Gl. 15 beschrieben [50,51]:

$$I_{J''}^{J'} = C \cdot \tilde{\nu}^4 S_{J',J''} e^{-\frac{hcF(J')}{kT}} \qquad \text{Gl. 15}$$

mit $S_{J^{7}S^{77}}$ die Übergangswahrscheinlichkeit der Rotationsübergänge, auch Hönl-London Faktor genannt, C eine Konstante, F die Rotationsenergie und ν die Wellenzahl. Durch die Auftragung von $\ln\frac{I_{J''}^{J'}}{S_{J'J''}\tilde{\nu}^4}$ gegen $-\frac{hcF(J')}{k}$ kann die Rotationstemperatur T_{rot} aus der Steigung der resultierenden Geraden berechnet werden [50].

Als thermometrische Spezies werden aber auch CN-Radikale [52], N_2^+- [53-55] oder O_2^+-Molekülionen [56] und C_2-Moleküle [57,58] genutzt und die Temperaturen in ähnlicher Weise wie im Falle des OH-Radikals bestimmt.

2.3.3 Gastemperatur T_{kin}

Die Gastemperatur beschreibt die kinetische Energie neutraler Teilchen und Ionen. Die Gastemperatur wird in den meisten Fällen bei thermischen Plasmen, wie von Marshall et al. [21] beschrieben, über die Rayleigh Streuung an Ar-Atomen [43] bestimmt. Die Gastemperatur kann aber auch aus der Dopplerverbreiterung von Spektrallinien [52,59] bestimmt werden. Die Bestimmung der Gastemperatur über die Dopplerverbreiterung ist jedoch mathematisch aufwendig, da die Beträge der Temperatur- und Dopplerverbreiterung durch Berechnungen getrennt werden müssen [60]. Außerdem werden hohe Anforderungen an die Auflösung des verwendeten Spektrometers gestellt. Häufig wird daher von hochauflösenden Echelle-Spektrometern [61] oder von der Fourier-Transformations-Spektrometrie für die Bestimmung der Dopplerverbreiterung von Linien [62] Gebrauch gemacht.

2.3.4 Ionisationstemperatur T_{ion}

Die Ionisationstemperatur ist maßgeblich für die Beschreibung der Gleichgewichte zwischen Analytatomen, Ionen und Elektronen in einem Plasma. Im Falle eines Plasmas im thermischen Gleichgewicht kann die Ionisationstemperatur über die Saha-Gleichung über die Intensitätsverhältnisse von Atom- und Ionenlinien bestimmt werden [34,35]. Bei einer zweiten Möglichkeit zur Ermittlung der Ionisationstemperatur in einem Plasma wird von der Messung der Stark-Verbreiterung von Spektrallinien Gebrauch gemacht [63].

Aus dem Vergleich der verschiedenen Temperaturen in den unterschiedlichen Strahlungsquellen, stellte sich heraus, daß nur in Bögen und Funken ein lokal thermisches Gleichgewicht erreicht wird. Bei der Nutzung des Bogens als Strahlungsquelle liegen im allgemeinen alle Temperaturen bei ca. 5000 K und bei dem Funken bei ca. 20000 K [7]. Das ICP ist annähernd im LTE, wobei die ermittelten Temperaturen zwischen 4800 K für T_{rot} und 6000 K für T_{ion} liegen [7]. Ob ein lokal thermisches Gleichgewichtes erreicht wird, hängt stark von der Anregungsfrequenz der Strahlungsquelle ab. Bei höherfrequenten Strahlungsquellen wie z.B. den Mikrowellenplasmen, die bei einer Anregungsfrequenz von 2,45 GHz betrieben werden, wird in der Regel das lokal thermische Gleichgewicht nicht erreicht. Die Temperaturen schwanken im MIP liegen zwischen 2000 K für T_{rot} und 6000 K für T_e [7]. Ursache für die großen Temperaturunterschiede sind die starken Gradienten der hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfelder. Dem schnellen Feldwechsel können nur die schnellen Elektronen folgen. Sie können dem Feld bedeutend mehr Energie als die schweren Atome und Ionen entziehen. Diese folgen dem Feldwechsel nur noch in einem geringeren Maß und erhalten von dem Feld dementsprechend weniger Energie. Dadurch ist die kinetische Energie der leichten Elektronen größer als die kinetische Energie der schwereren Teilchen und deswegen ist die Elektronentemperatur sehr viel größer als die Rotations- oder Gastemperatur.

2.4 Anregungsprozesse

In einem Inertgasplasma können die Analytatome durch Stöße angeregt werden. Von größter Wichtigkeit ist die Kenntnis der Art der Anregungsenergien der an den Stoßprozessen beteiligten Spezies [7,15]. Durch Stöße der Atome oder Ionen und angeregten und nichtangeregten Neutralteilchen sowie mit den im Plasma vorhandenen Elektronen wird Energie übertragen [64-66]. Eine Energieübertragung ist aber auch durch Absorption oder Emission von Strahlung möglich. Die daraus resultierende Anregung des Analyten geschieht über verschiedene Mechanismen [67-69].

Unter anderem erfolgt die Anregung von Analytatomen (M) und –ionen (M^+) durch Stöße mit schnellen Elektronen (Gl. 16 + 17):

$$e + M \quad \rightarrow \quad M^* + e \qquad \text{Gl. 16}$$

$$e + M^+ \quad \rightarrow \quad M^{+*} + e \qquad \text{Gl. 17}$$

Durch diese schnellen und hochenergetischen Elektronen wird ein Plasma erzeugt und aufrechterhalten, da das Arbeitsgas durch sie ionisiert wird (Gl. 18 + 19):

$$e + Ar^+ \quad \rightarrow \quad Ar^+ + 2e \qquad \text{Gl. 18}$$

$$e + He^+ \quad \rightarrow \quad He^+ + 2e \qquad \text{Gl. 19}$$

Die im Plasma vorhandenen langsameren Elektronen regen über Rekombinationsprozesse den Analyten an und sind für die Emission der Kontinuumstrahlung durch die Strahlungsquelle verantwortlich. Diese überlagert die Linien- und Bandenspektren der emittierenden Atome und Moleküle:

$e + Ar + M^{+} \rightarrow Ar + M^{*} + h\nu$ Gl. 20

$e + Ar^{+} \rightarrow Ar^{*} + h\nu$ Gl. 21

Auch durch Stöße mit Inertgasatomen kann der Analyt oft direkt ionisiert und angeregt werden. Voraussetzung für diesen Fall ist, daß die Summe der Ionisations- und Anregungsenergie des Analytatoms von der gleichen Größenordnung ist wie die Ionisierungsenergie des Edelgases [70]:

$Ar^{+} + M \rightarrow Ar + M^{+*}$ Gl. 22

Inertgasatome besitzen auch metastabile Energiezustände (Ar^{m}). Dabei befinden sich die Atome im niedrigsten Triplet-Zustand. Der metastabile Energiezustand wird von einem Inertgasatom nach Anregung meistens durch einen Stoß mit einem Gasatom im Grundzustand erreicht [71]. Inertgasatome im metastabilen Energiezustand sind auf unterschiedliche Weise am Anregungs- und Ionisationsprozeß des Analyten beteiligt [70]:

$Ar^{m} + M \rightarrow Ar + M^{+} + e$ Gl. 23

$Ar^{m} + M^{+} \rightarrow Ar + M^{+*} + e$ Gl. 24

$Ar^{m} + M \rightarrow Ar + M^{*}$ Gl. 25

$Ar^{+} + M^{+} \rightarrow Ar + M^{+*}$ Gl. 26

Die Teilschritte in Gl. 23 und in Gl. 24 werden als „Penning Ionisation“ bezeichnet. Die

„Penning Ionisation“ ist bei energiereichen Teilchen möglich, wenn die Energie vor dem Stoß größer ist als die Summe der Anregungs- und Ionisationsenergie des Analyten. Überschüssige Energie wird in Form von kinetischer Energie an die Umgebung abgegeben. Bei den in Gl. 25 und Gl. 26 beschriebenen Teilschritten wird der Analyt durch metastabile Gasatome angeregt. Voraussetzung für die beschriebenen Prozesse ist, daß die Energie der metastabilen Zustände (11,4 eV bei Ar) von der gleichen Größenordnung wie die Summe der Ionisations- und Anregungsenergien ist.

Die direkte Anregung von Atomen und Ionen durch Stöße mit Elektronen hat nach Zander et al. [15] bei mikrowelleninduzierten und hochfrequenzerzeugten Plasmen nur eine geringe Bedeutung. Dahingegen sind die Penning-Ionisation des Analyten (Gl. 23 + Gl. 24) und die darauffolgende Rekombinationsreaktion (Gl. 20) entscheidend für die Anregung von Atomen und Ionen im Plasma. Diese Aussage wird durch die oft festgestellte bis zu drei Größenordnungen erhöhte Intensität der Ionenlinien gestützt. Boumans et al. [72] untersuchten dies am Beispiel des ICPs. Die Ionenlinien sind dort im Vergleich zu den Atomlinien um Größenordnungen intensiver als bei der Annahme des lokal thermischem Gleichgewichtes aus Berechnungen erwartet werden kann. Erklärt wurde dieses Phänomen durch die deutlich erhöhte Konzentration an metastabilen Argonatomen im Vergleich zu der für lokal thermischem Gleichgewicht errechneten.

2.5 Analytische Plasmen

In der Atomspektrometrie wurde bis Anfang der sechziger Jahre für die Lösungsanalyse vorwiegend von der Atomabsorptionsspektrometrie Gebrauch gemacht. Mit ihr war jedoch keine Simultanbestimmungen möglich. Da auch die Anzahl der durchzuführenden Analysen anstieg, mußten schnellere Analysemethoden entwickelt werden. Mit der Verwendung von elektrisch erzeugten Plasmen Mitte der 70´er Jahre wurde die Atomspektrometrie revolutioniert. Bei den neuen analytischen Plasmen konnten Temperaturen von bis zu 8000 K erreicht werden. Dabei gibt es unterschiedliche Möglichkeiten zur Erzeugung der elektrischen Plasmen und es kommen immer neue Möglichkeiten hinzu. Erzeugt werden können diese Plasmen durch eine teilweise elektrodenlose Übertragung von elektrischer Energie auf das Arbeitsgas. Das wichtigste analytische Plasma ist das induktiv gekoppelte Hochfrequenzplasma, das geringe Matrixeffekte und ein gutes Nachweisvermögen hat. Zu den weiteren Plasmen gehören das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma, das Gleichstrombogenplasma und das im Rahmen dieser Arbeit benutzte stabilisierte kapazitive Plasma. Diese Plasmen werden jedoch meist nur für Sonderfälle genutzt. Ihre Funktionsweisen und Charakteristika werden nachfolgend erläutert.

2.5.1 Gleichstrombogenplasmen (DCP)

In der Atomspektrometrie werden Gleichstrombogenplasmen (DCP) mit Ar als Strahlungsquelle für die OES verwendet. Dabei gibt es zwei Klassen von Gleichstrombogenplasmen, wobei es in der einen Klasse zu stromführenden und in der anderen Klasse zu stromfreien Plasmaentladungen kommt. Durch Margoshes und Scribner [73] sowie Korolev und Vainshtein [74] wurde 1959 erstmals ein stromführendes Bogenplasma für die OES beschrieben. Das erste stromfreie Plasma wurde durch Kranz [75] entwickelt. Das DCP mit der Drei-Elektroden-Anordnung wie es auch in Abb. 1 dargestellt ist, wird heute verwendet. Zwischen zwei Graphitanoden und einer Wolframkathode wird bei einer Leistung von 1 kW und einem Gasfluß von 6-10 L/min Ar ein Y-förmiges Plasma erzeugt. In dem Plasma werden Temperaturen bis ca. 6000 K bei Elektronendichten um $n_e = 10^{14}$ erreicht. Das Plasma befindet sich dabei annähernd in lokal thermischem Gleichgewicht [76]. Nachteilig für das DCP ist der Abbrand der eingesetzten Elektroden. Um den Abbrand der Elektronen zu minimieren werden die Elektroden des Plasmas mit einem Schutzgas umspült. Das Plasma kann durch einen senkrecht zur Brennrichtung gerichteten Gasstrom leicht deformiert werden. Das hat zur Folge, daß die Beobachtungszone außerhalb des stromführenden Bogens verschoben wird. Dann sind die zu erwartenden Matrixeffekte nur gering, da die Plasmaentladung in dem stromlosen Bereich durch den Eintrag von leicht ionisierbaren Elementen nur geringfügig beeinflußt wird. Das Plasma reagiert jedoch empfindlich auf eine Kühlung des Plasmas durch Änderungen des Aerosoleintrags, da an dieser Stelle keine Energie zugeführt werden kann. Die optimale Emissionszone bei dem DCP ist demnach klein wobei die erzielte

Reproduzierbarkeit bei einer Standardabweichung von ca. 1 % liegt.

In der OES wird das DCP unter anderem für Spurenbestimmungen in Gewässerproben eingesetzt [77]. In der DCP-OES können Nachweisgrenzen im Bereich von 10 bis 100 ng/mL erreicht werden. Bei Elementen wie As, B oder P, die besonders empfindliche Atomlinien haben, sind die Nachweisgrenzen bei der DCP-OES niedriger als diese bei der ICP-OES [78].

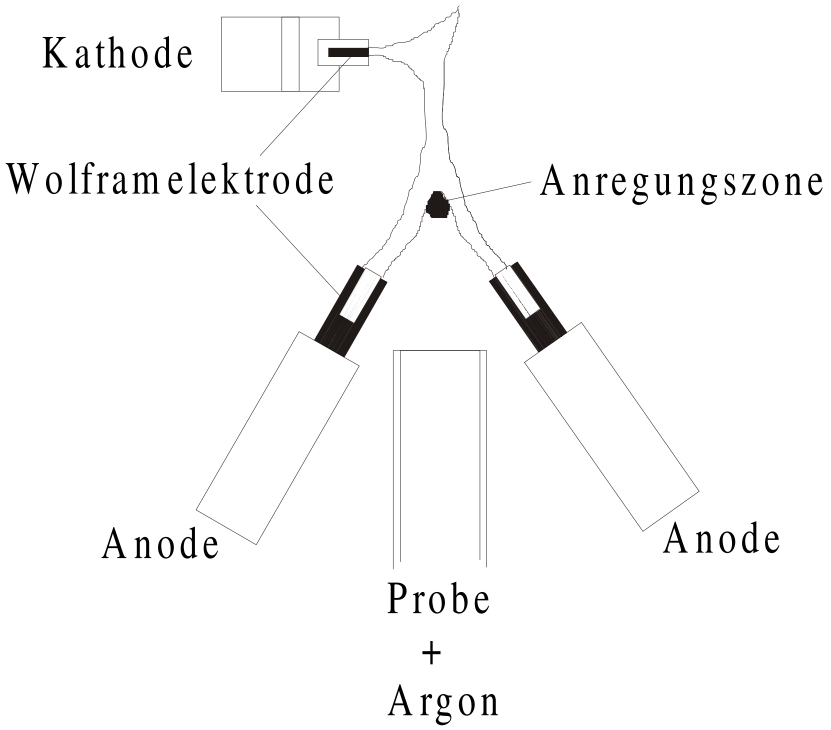


Abb. 1: Drei-Elektroden-Gleichstrombogenplasma (DCP)

2.5.2 Induktiv gekoppelte Plasmen (ICP)

Erste Untersuchungen mit dem ICP gehen auf Reed [79] zurück, der dieses Plasma zur Kristallzüchtung nutzte. Durch Greenfield et. al. [80] und Wendt et. al. [81] wurde das ICP in seiner heutigen Form in die optische Emissionsspektrometrie eingeführt. Von allen Plasmen wird das ICP am häufigsten für analytische Zwecke verwendet und es wird in fast allen analytischen Laboratorien in der Routine für Multielementbestimmungen eingesetzt [82]. Die ICP-OES wird unter anderem für Aufgaben in der Umweltanalytik [83], bei der Analyse von Metallen [84], in der Geologie [85] oder auch im klinischen

Laboratorien [86] verwendet. Das ICP wird auch als Ionenquelle für die Massenspektrometrie [87] eingesetzt, wobei Bestimmungen im extremen Spurenbereich sowie Isotopenverdünnungsanalysen durchgeführt werden können [88].

Bei dem ICP handelt es sich um ein elektrodenloses Plasma, bei dem die hochfrequente Energie (1-100 MHz) mit Hilfe eines Hochfrequenzgenerators über eine Ringspule an das durch drei konzentrische Rohre strömende Arbeitsgas übertragen wird. Aufgrund des chemisch inerten Charakters und der hohen Ionisierungsenergie wird in der Regel Ar als Arbeitsgas benutzt. Das zerstäubte Probenaerosol wird durch das innere Rohr mit Hilfe eines Trägergasstroms in das Plasma transportiert. Durch das mittlere Rohr fließt ein Hilfsgas um Ablagerung von Verunreinigungen am Brenner zu verhindern und durch das äußere Rohr wird ein weiterer Gasstrom geführt. Das Plasma wird durch einen Teslafunken gezündet. Die elektrische Energie des Wechselfeldes wird durch die freien Elektronen des Arbeitsgases aufgenommen. Durch Stöße der freien Elektronen mit den Gasatomen werden im Plasma Anregungstemperaturen bis zu 6000 K erzeugt [89]. Die Rotationstemperaturen liegen im Bereich von 4000 – 6000 K [44,90] wobei sich das Plasma annähernd in lokal thermischem Gleichgewicht befindet. Es wurden im Plasma Elektronendichten im Bereich von $n_e = 10^{14}$-10^{16} cm^{-3} gemessen. Nach Optimierung der Brennergeometrie und der Gasströme erhält das Plasma eine toroidale Form. Die Probenlösung wird mit einem pneumatischen Zerstäuber zerstäubt und das nasse Aerosol kann zentral in das toroidale Plasma eingeleitet werden ohne die Stabilität des Plasmas zu beeinträchtigen. Der Gasverbrauch bei diesem Plasma beträgt zwischen 8 und 15 L/min und es kann dabei eine Leistung von 0,5 bis 3 KW auf das Plasma übertragen werden. Bei diesem Gasverbrauch beträgt die Verweildauer des Analyten ca. 3 ms und der Analyt kann im Plasma wirkungsvoll verdampft und angeregt werden. Die Nachweisgrenzen liegen im Bereich von 0,1 ng/mL (Ca, Mg) bis 50 ng/mL (Th, As). Die Standardabweichungen in den Intensitätsmessungen sind meistens unter 1 % und der lineare dynamische Bereich erstreckt sich über 4-5 Dekaden.

Aufgrund der hohen Temperaturen im Plasma sind die Matrixeffekte im Vergleich zu denen bei chemischen Flammen niedrig. Außerdem können mit dem ICP selbst refraktäre Verbindungen wie SiC oder Al_2O_3 analysiert und auch Elemente mit empfindlichen Ionenlinien schnell und zuverlässig bestimmt werden, wie es mit der AAS kaum möglich ist [91,92]. Der schematische Aufbau eines ICP-Brenners ist in der Abb. 2 dargestellt.

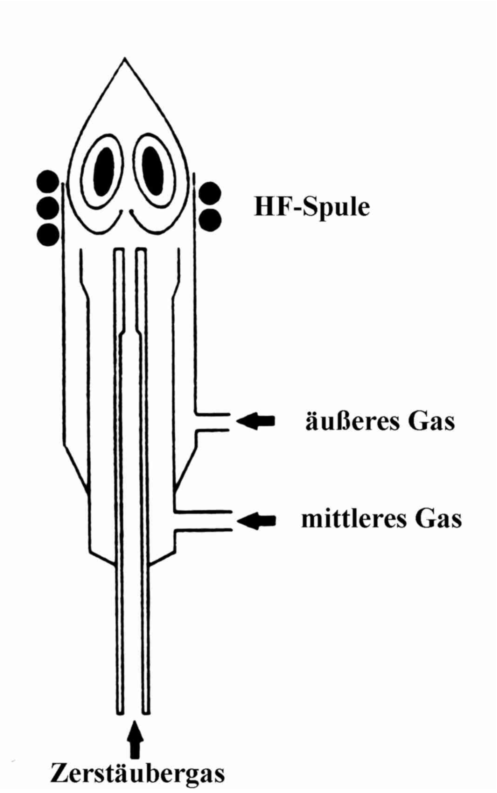


Abb. 2: Aufbau des ICP

2.5.3 Mikrowellenplasmen

2.5.3.1 Mikrowellen

Mikrowellen sind elektromagnetische Wellen im Frequenzbereich von 10^9-10^{12} Hz und sie werden durch hochfrequente elektrische Ströme generiert. Die Wellenlängen liegen im Bereich von 0,3 mm bis 30 cm. Mikrowellen finden in den verschiedensten Bereichen der Technik Anwendung. Sie werden unter anderem in herkömmlichen Mikrowellengeräten in Haushalten zum Erhitzen von Lebensmitteln, für Mikrowellenaufschlußverfahren in der analytischen Chemie [95] oder aber auch in Richtfunkanlagen gebraucht.

Die Wärmeübertragung durch Mikrowellen beruht auf der Wechselwirkung der elektromagnetischen Wellen mit heteropolaren Molekülen. Je größer das Dipolmoment der Stoffe ist um so größer ist die Wechselwirkung miteinander. Die Rotations- und Schwingungsbewegung der Dipole wird erhöht und dieses führt zu einer direkten Energieeinkopplung mit gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur [93,94]. In der Elektrotechnik werden elektrische hochfrequente Wechselfelder durch Trioden oder andere Elektronenröhren, wie z.B. das Magnetron, erzeugt. Zur Erzeugung analytischer Plasmen durch Mikrowellen müssen Resonatoren verwendet werden. Diese bestehen aus einem Volumen das von ideal leitenden Wänden umgeben ist. Die erzeugte Mikrowellenenergie dringt durch eine kleine Öffnung in eine der mit dem Mikrowellensystem gekoppelten Wände ein. Bei den meisten Frequenzen ist die Energie nur gering. Wird jedoch bei der Resonanzfrequenz des Hohlraums eingekoppelt, so entzieht der Hohlraum dem Mikrowellensystem Leistung. Eine stehende Welle wird in dem Hohlraum erzeugt sobald die Größe des Hohlraumes der halben Wellenlänge oder dem ganzzahligem Vielfachen entspricht [93,94] Die erhaltene Resonanzfrequenz ist für jedes einzelne Hohlraumvolumen charakteristisch. Durch die Einführung leitender Stempel in den Resonator kann die Resonanzfrequenz variiert werden, und eine optimale Anpassung der analytischen Plasmen an die jeweiligen Betriebsbedingungen wird ermöglicht [95]. Die Mikrowellenenergie wird über einen Koaxialleiter auf das Arbeitsgas übertragen [96]. Mikrowellenplasmen können sowohl mit He als auch mit Ar als Arbeitsgas und unter reduziertem oder auch atmosphärischen Druck erzeugt werden, was den Einsatz als Strahlungsquelle für die OES wie auch als Ionenquelle für die Massenspektrometrie ermöglicht [7]. Auch in Stickstoff und Luft lassen sich Mikrowellenplasmen erzeugen [97,98]. Durch die Möglichkeit verschiedene Arbeitsgase einzusetzen, lassen sich die Betriebsbedingungen des Plasmas optimal an die analytische Fragestellungen anpassen. Für Bestimmungen von Elementen mit hohen Anregungs- und Ionisierungsenergien eignen sich am besten Plasmen in He, wobei Metalle besser mit Ar als Arbeitsgas bestimmt werden. Mikrowellenplasmen können elektrodenlos oder an einer Elektrode, die als Antenne fungiert, generiert werden. Die Generatorfrequenz für den Betrieb der analytischen Plasmen liegt meistens bei 2,45 GHz. Mikrowellenplasmen sind aufgrund des niedrigeren Gas- und Energieverbrauchs preiswert zu betreiben. Im Vergleich zum ICP sind die Anschaffungskosten gering [99] und es besteht die Möglichkeit das Plasma zu miniaturisieren [100], wie es für die Entwicklungen, wie das „Lab on the chip“ wichtig ist.

2.5.3.2 Mikrowelleninduzierte Plasmen (MIP)

Anfänglich wurden elektrodenlose Mikrowellenplasmen nur unter reduziertem Druck betrieben [96,101], wobei wegen der geringen Leistung im Plasma und der schwierigen Probeneinführung oft Probleme auftraten. Besonders der Betrieb des Plasmas mit He als Arbeitsgas erwies sich als problematisch, da sich hier nur schwer ein Plasma zünden lies. Mc Cormack et. al. [102] nutzten das MIP erstmals als Detektor in der Gaschromatographie. Durch die Entwicklung des TM_{010} Resonators von Beenakker [103] konnte erstmals bei Atmosphärendruck ein stabiles MIP betrieben werden. Der Gasverbrauch betrug dabei weniger als 1 L/min bei einer Leistung unterhalb von 100 W. Beim MIP nach Beenakker wird die Energie mit einem Mikrowellengenerator elektrodenlos und induktiv auf einen durch einen Resonator fließenden Gasstrom übertragen [104,105]. Die Mikrowellenenergie wird über ein Koaxialkabel in den Resonator eingekoppelt, wobei sich eine Entladung bildet [106]. Die eingekoppelte Leistung kann von 10 bis 1000 W und der Druck kann von 0,1 Pa bis Atmosphärendruck variiert werden [107].

Infolge der hohen Frequenz und der niedrigen Leistung ist das MIP nicht im lokal thermischem Gleichgewicht. Das wird durch den großen Unterschied zwischen der Anregungstemperatur (4000-6000 K) [95], der Gastemperatur (1500-3500 K) [108] und der Elektronentemperatur (30000-50000 K) [105] aufgezeigt. Aufgrund der relativ niedrigen Gastemperaturen, und der damit verbundenen schlechteren Atomisierungseigenschaften des Plasmas, können nur trockene Aerosole verwendet werden, da beim Betrieb mit nassen Aerosolen das Plasma instabil wird und leicht erlischt. Das Plasma läßt sich jedoch in Verbindung mit der elektrothermischen Verdampfung sehr gut nutzen [86,109]. Durch weitere Verbesserungen der Abstimmungsmöglichkeiten des Resonators [110] konnte die Stabilität des Plasmas verbessert werden. Bei einer höheren Leistung und dem tangentialem Einleiten des Arbeitsgases wurden toroidale Plasmen erhalten [108,111]. In diese Plasmen können auch nasse Aerosole eingeleitet werden. Somit konnte dieses MIP als elementspezifischer Detektor für die HPLC genutzt werden [112]. Beim Einsatz von He als Arbeitsgas ist es auch möglich Elemente mit hohen Anregungsenergien wie z.B. B, P, S und den Halogenen zu bestimmen [113,114].

Weitere Fortschritte wurden mit der Entwicklung des Surfatrons [115] erreicht. Beim Surfatron wird die Mikrowellenenergie über eine Oberflächenwelle „surface wave“ an der Grenzschicht des Arbeitsgases eingekoppelt. Die Zuführung der Mikrowellenenergie geschieht über eine senkrecht zur Brennrichtung des Plasmas angebrachten Antenne. Ein gewisser Teil der Energie der Oberflächenwelle wird auf das Arbeitsgas übertragen und unter geeigneten Bedingungen wird ein Plasma erzeugt [116,117]. Das Surfatron (Abb. 3) besitzt gegenüber dem TM_{010}-Resonator diverse Vorteile. Unter anderem verfügt das Surfatron über eine größere Stabilität und es ist robuster bei den verschiedensten Probenzuführungsmöglichkeiten. Die bei der Variation des Gasflusses auftretenden Störungen sind gering [117] und beim Surfatron sind die Nachweisgrenzen im Vergleich zum Resonator nach Beenakker niedriger. Das Surfatron kann unter reduziertem und bei atmosphärischem Druck bei Leistungen unter 200 W mit Ar und He betrieben werden. Unterschiede bei den im Plasma erreichten Temperaturen deuten ebenso wie beim Resonator nach Beenakker auf starke Abweichungen vom lokal thermischem Gleichgewicht hin [118,119]. Nichtmetalle konnten mit dem Surfatron mit Nachweisgrenzen im unteren µg/mL-Bereich bestimmt werden [120]. Das Surfatron wurde bereits in Verbindung mit der Hydridtechnik [121,122] und auch mit der elektrothermischen Verdampfung [123] sehr erfolgreich genutzt.

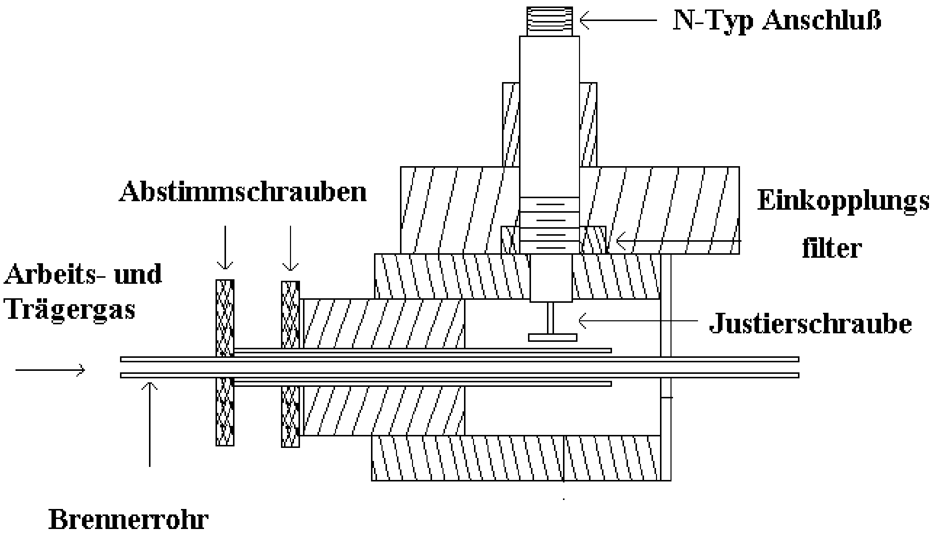


Abb. 3: Surfatron in einem MIP

2.5.3.3 Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma (CMP)

In den 60´er Jahren wurde das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP) durch Mavrodineau [124] erstmals als Strahlungsquelle für die OES genutzt, wobei es schon 1951 von Cobine et al. [125] beschrieben wurde. Erste Anwendungsmöglichkeiten des CMPs wurden dabei von Jecht et al. [126,127], Jantsch [128], Murayama [129,130] und Tappe et al. [131,132] beschrieben.

Das CMP wird bei einer Leistung von 400-600 W und Gasströmen zwischen 2 und 4 L/min auf dem oberen Ende einer durchbohrten Elektrode bei einer Frequenz von 2,45 GHz betrieben [29]. Dabei sitzt das Plasma direkt auf der Elektrode auf. Die Energie wird über ein koaxiales Kabel über die Elektrodenspitze in den vom Brennersystem ausgebildeten Resonanzkäfig eingekoppelt [133]. Der Innenleiter des CMPs bildet eine gut wärmeleitende Elektrode und ragt als Koppelstift in den Bereich starker elektromagnetischer Feldstärken im Resonanzraum hinein. Der Resonanzraum wird durch den auf den Außenleiter gesetzten Kamin begrenzt, wobei sich der Innenleiter und Außenleiter nicht berühren. Dadurch liegt zwischen den Leitern ein durch kapazitive Kopplung generiertes lokalisiertes Plasma vor. Dieses stromführende Plasma ist mit dem Dielektrikum eines Kondensators vergleichbar. Über das Abstimmglied wird der größte Teil der Leistung in das Resonanzvolumen eingekoppelt. Die reflektierte Energie ist gering und das Magnetron wird dabei wenig belastet. Als Arbeitsgase können neben Ar und He auch H_2, N_2, O_2 und auch Luft verwendet werden. Dadurch ist das CMP sehr kostengünstig.

Im CMP wurden Rotationstemperaturen zwischen 3000-5000 K und Anregungstemperaturen von ca. 3000-5500 K gemessen [134]. Das Plasma wird durch leicht ionisierbare Elemente, wie die Alkalimetalle, in seiner Form stark beeinflußt. Die Nachweisgrenzen beim CMP liegen gegenüber denen bei der ICP-OES etwa um den Faktor 100 höher [135]. In Abb. 4 ist das kapazitiv gekoppelten Mikrowellenplasmas (CMP) schematisch dargestellt [133,136]. Es besteht aus einem Brennersystem mit integrierter Gasversorgung, einem Magnetron zur Generierung der Mikrowellenenergie und einer Probenzuführungseinheit. Mit Probenzuführungstechniken [137], wie z.B. der elektrothermische Verdampfung von einem Wolframdraht, können Absolutnachweisgrenzen im Picogramm-Bereich erreicht werden [138,139].

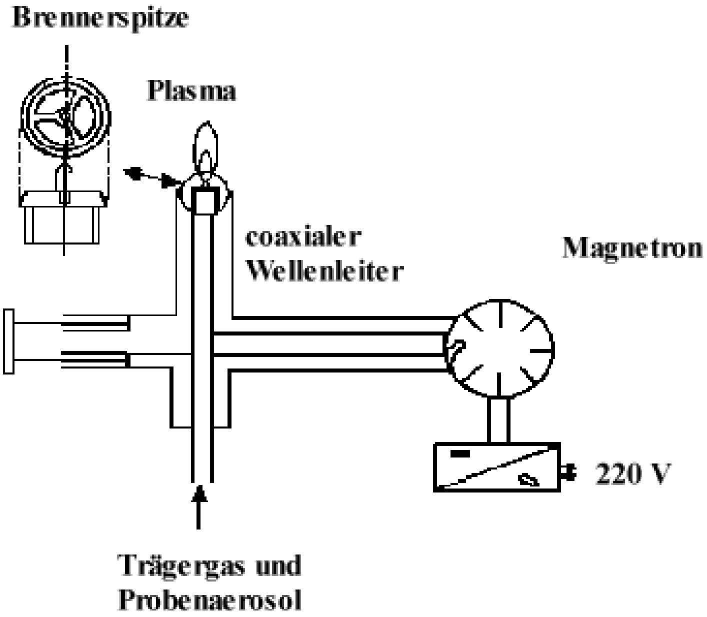


Abb. 4: Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma (CMP) [140]

2.6 Optische Spektrometer

2.6.1 Spektralapparat

Um die von der Strahlungsquelle emittierte Strahlung spektral zu zerlegen werden in der Atomspektrometrie Spektralapparate benutzt. Ein dispersiver Spektralapparat besteht aus einem Eintrittsspalt und einem Eingangskollimator. Mit Hilfe des Eingangskollimators wird die Strahlung über ein Kollimatorlinsen- und Spiegelsystem parallelisiert und auf ein dispersives Element wie z.B. ein Beugungsgitter oder ein Prisma gelenkt. Ein reelles Bild des Eingangsspaltes wird über einen Ausgangskollimator auf dem Austrittsspalt abgebildet [141].

Für flexible Einkanalmessungen werden meistens Monochromatoren und für Simultanbestimmungen in vielen Fällen Polychromatoren und eingesetzt. Bei einem Monochromator können verschiedene Anordnungen verwendet werden, wovon die häufigste Aufstellung die Czerny-Turner-Aufstellung ist. Hier wird die Strahlung über zwei getrennte sphärische Spiegel geführt. Abbildungsfehler, wie z. B. Koma und chromatische

Abberationen, lassen sich mit diesem Aufbau auf ein Minimum reduzieren. In Abb. 5 ist der Strahlengang in einem Gittermonochromator mit einer Czerny-Turner Aufstellung wiedergegeben und in Abb. 6 wird ein Gittermonochromator in der Littrow-Aufstellung schematisch dargestellt. Die vom Plasma emittierte Strahlung kann direkt oder, wie im Rahmen dieser Arbeit, mit Hilfe eines Lichtleiters in die Optik des Monochromators übertragen werden.

Nachteilig für Polychromatoren sind die fest montierten Austrittsspalte, wodurch die verwendbaren Analysenlinien und somit auch die bestimmbaren Elemente festgelegt werden. Daher werden Polychromatoren hauptsächlich für Routinebestimmungen eingesetzt, bei denen immer die gleichen Elemente in Proben mit ähnlichen Matrices bestimmt werden müssen. In der Regel wird die Paschen-Runge-Aufstellung verwendet. Hier wird als dispergierendes Element ein Konkavgitter genutzt, welches den Eintrittsspalt je nach Wellenlänge an unterschiedlichen Stellen auf dem Rowland-Kreis auf die einzelnen Austrittsspalte abbildet. Die Signale werden bei allen Kanälen gleichzeitig gemessen, so daß die Möglichkeit besteht simultane Multielementbestimmungen durchzuführen.

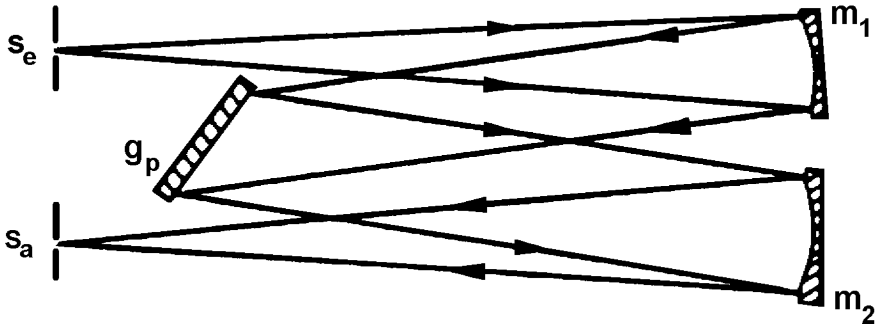


Abb. 5: Gittermonochromator mit Czerny-Turner Aufstellung [7]

S_e: Eintrittsspalt, S_a: Austrittsspalt, g_p: Gitter und m_1, m_2: Spiegel

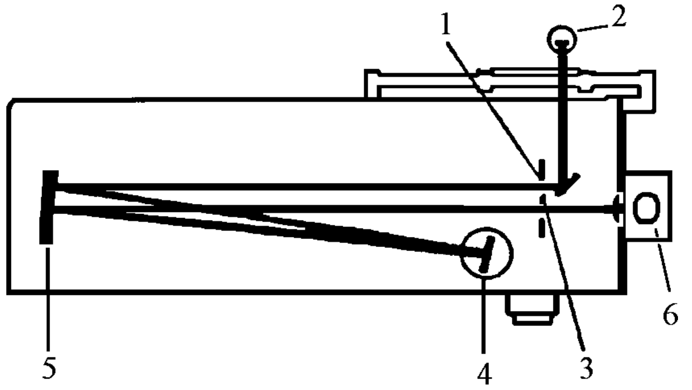


Abb. 6: Gittermonochromator mit Littrow-Aufstellung
1: Eintrittsspalt, 2: Lichteintritt, 3: Austrittsspalt, 4: Gitter, 5: Kollimator und 6: SEV

In fast allen Fällen werden holographische Reflektionsgitter mit sägezahnähnlichem Profil benutzt. Die Strahlung wird an diesem System feiner Spalte gebeugt und es entsteht durch Interferenz ein Spektrum. Die Leistungsfähigkeit eines Spektralapparates wird durch verschiedene Güteziffern charakterisiert. Charakteristische Größen sind hierbei das Auflösungsvermögen R, die Lineardispersion D_l, die spektrale Bandbreite $\Delta\lambda$ und die geometrische Spaltbreite. Die spektrale Bandbreite $\Delta\lambda$ ist die Wellenlängendifferenz zwischen zwei wellenlängenmäßig eng benachbarter Linien, die gerade noch aufgelöst werden können. Nach dem Rayleigh`schen Kriterium werden zwei Linien dicht benachbarter Wellenlängen λ und $\lambda+\Delta\lambda$ in der m-ten Ordnung aufgetrennt, wenn zwischen den Intensitätsmaxima bei $\lambda+\Delta\lambda$ und λ ein Minimum, das um 1/3 niedriger ist als die Maxima, erreicht wird. Die geometrische Spaltbreite ist die effektive Breite des Ein- und Austrittsspaltes. Durch die reziproke Lineardispersion $1/D_l$ werden die spektrale Bandbreite und die geometrischen Spaltbreite verknüpft. Die Lineardispersion ist der Wellenlängenbereich, der auf einer Entfernung von 1 mm in der Abbildungsebene erscheint.

$$\frac{1}{D_l} = \frac{d \cdot \cos\varphi}{f \cdot m} = \frac{spektrale\ Bandbreite}{geometrische\ Spaltbreite} \qquad \text{Gl. 27}$$

mit: d: Gitterkonstante, f: Brennweite der Spiegel und φ: Beugungswinkel.

Das Auflösungsvermögen R wird durch Gl. 28 definiert [142]:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = p \cdot m, \qquad \text{Gl. 28}$$

mit p: Anzahl der ausgeleuchteten Gitterstriche und m: Ordnung der Interferenz in der gemessen wird.

Um ein hohes Auflösungsvermögen zu erreichen, sollen die Gitterkonstante (p/mm), die Ordnung und die Leneardispersion des Monochromators hoch sowie die Spaltbreiten möglichst eng sein.

2.6.2 Strahlungsempfänger

Die aus dem Austrittsspalt des Monochromator austretende elementspezifische Strahlung wird mit Hilfe eines Strahlungsempfängers gemessen. In der OES werden dafür meistens Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) verwendet. Diese besitzen eine strahlungsempfindliche Kathode (Photokathode), die aus einem Metall mit einer geringen Elektronenaustrittsarbeit hergestellt wird, und eine Reihe von Emissionskathoden (sog. Dynoden). Die Emissionskathoden besitzen gegenüber der Photokathode ein zunehmend positiveres Potential. Die ankommenden Photonen aus der einfallenden Strahlung lösen aus der Photokathode Elektronen heraus. Durch die in der Dynodenkette vorherrschende Potentialdifferenz werden diese in Richtung der Dynoden beschleunigt und treffen auf die Dynodenoberfläche, an der eine Reihe von Sekundärelektronen freigesetzt werden. Diese werden ihrerseits zur nächsten Dynode beschleunigt und wachsen zu einer Elektronenlawine an. Nach diesem Prinzip wird durch jedes Photoelektron eine Kaskade von Sekundärelektronen ausgelöst, wobei der Photoelektronenstrom um den Faktor 10^5 verstärkt wird [143]. Die Verstärkung eines SEV´s hängt hierbei direkt mit der Höhe der angelegten Spannung über den Dynoden (ca. 100 V pro Dynode) zusammen.

Wenn keine Strahlung auf die strahlungsempfindliche Kathode fällt fließt normalerweise trotzdem ein geringer Strom durch den SEV. Dieser Strom wird als Dunkelstrom bezeichnet und ist ein Qualitätsmerkmal für einen SEV. SEV sollen einen möglichst geringen Dunkelstrom haben (< 10^{-9}A). Die Quantenausbeute des SEV`s gibt die Anzahl der benötigten Photonen an um ein Photoelektron aus der Photokathode zu schlagen und sie sollte möglichst hoch sein (10 - 30 %).

2.7 Die Probenzuführung

In der Atomspektrometrie kommen bei den verschiedenen Strahlungsquellen viele Arten von Probenzuführungen zum Einsatz. Um die unterschiedlichsten Problemstellungen lösen zu können, ist die Wahl einer geeigneten Probenzuführungstechnik für die betreffende Strahlungsquelle sehr wichtig. Die Art der Probenzuführung bestimmt, mit welcher Effizienz und in welcher Form der Analyt der Strahlungsquelle zugeführt wird. Ideal ist es den Analyten mit hoher Effizienz und guter Reproduzierbarkeit sowie mit möglichst geringer Beeinflussung durch die Matrix in die Strahlungsquelle einzubringen [144]. In der Realität können dies idealen Bedingungen nur teilweise erreicht werden. Für die meist diversen analytischen Fragestellungen sind daher die unterschiedlichsten Probenzuführungstechniken entwickelt worden um die jeweils im Hinblick auf die gestellten Anforderungen am besten geeignete Probenzuführung zu realisieren. Durch Browner [145] sind einige Kriterien genannt worden, die neben den physikalisch chemischen Eigenschaften der Probe auch den Konzentrationsbereich des Analyten oder die vorhandenen Probenmenge berücksichtigen. Wirtschaftliche Aspekte, wie z.B. die Möglichkeit von Multielementbestimmungen und die Anzahl der Bestimmungen sind ebenfalls zu beachten. Als Probenzuführungstechniken werden heutzutage unter anderem die pneumatische Zerstäubung [146], die elektrothermische Verdampfung [147,148], die Hydrid- oder Kaltdampftechnik [149,150], die Laserverdampfung [151] und der Probenabtrag mittels elektrischer Funken [152,153] verwendet.

2.8 Zerstäubung von Flüssigkeiten

2.8.1 Pneumatische Zerstäubung

In der Atomspektrometrie ist die pneumatische Zerstäubung die am häufigsten verwendete Probenzuführungstechnik. Bei pneumatischen Zerstäubern wird durch Wechselwirkung eines beschleunigten Gasstroms mit einer Flüssigkeit ein Aerosol, das aus feinsten Tröpfchen besteht, erzeugt [146]. Dieses primäre Aerosol hat eine sehr breite Tröpfchengrößeverteilung. Durch in der Mischkammer angebrachte Prallkörper und Mischflügel wird eine Homogenisierung des Aerosols erreicht. Die Prallkörper und Mischflügel bilden mit der Mischkammer eine Einheit mit charakteristischen Eigenschaften. In der Sprühkammer wird das primäre Aerosol in sekundäre und tertiäre Aerosole umgewandelt. Größere Tröpfchen scheiden sich ab und der mittlere Tröpfchendurchmesser wird zu einem kleinerem Wert verschoben. Die Tröpfchen des Aerosols dürfen eine bestimmte Größe nicht überschreiten, da sie sonst während der Verweilzeit (ca. 5 ms) in der Quelle nicht vollständig verdampft werden können und der Analyt so nur zu einem geringeren Maße in der Strahlungsquelle atomisiert werden kann. Nachteilig für pneumatische Zerstäuber sind ihre aufgrund der ungünstigen Tröpfchengrößeverteilung geringen Ausbeuten an tertiärem Aerosol. Für die in der Atomabsorptionsspektrometrie verwendeten Zerstäuber liegt der auf die geförderte Flüssigkeitsmenge bezogene Anteil von transportierter Probensubstanz bei ca. 5-10 % und für die Plasmaemissionsspektrometrie bei den verwendeten pneumatischen Zerstäubern bei ca. 1-3 %. Die Erhöhung der Transporteffizienz bringt aber auch einige Nachteile mit sich. Neben einer Zunahme der Menge an Analyt wird auch eine größere Menge an Lösungsmittel in das Plasma eingebracht, wodurch die Temperatur in der Strahlungsquelle absinkt. Trotz eines erhöhten Massentransportes kommt es dadurch zu einer Verringerung des Analytsignales [154,155]. Dieser Effekt kann mit Hilfe einer sogenannten Desolvatisierung minimiert werden, wobei der Lösungsmittelanteil im Aerosol herabgesetzt wird. Durch Erhöhung des Massentransportes und der Transporteffizienz kann so das Analytsignal gesteigert werden.

Die Vorgänge bei der pneumatischen Zerstäubung sind sehr komplex und können theoretisch nur unvollständig beschrieben werden. Erste Versuche zur Beschreibung der

Vorgänge bei der Zerstäubung von Flüssigkeiten gehen auf Nukiyama und Tanasawa zurück [156] und wurden durch Sharp weiter vertieft [157,158]. Der sogenannte Sauter-Durchmesser des Aerosols kann durch die Nukiyama-Tanasawa Gleichung beschrieben werden (Gl. 29).

$$d_s = \frac{585}{V}\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{0,5} + 597\left(\frac{\eta}{(\sigma\rho)}\right)^{0,45}\left(\frac{10^3 Q_l}{Q_g}\right)^{1,5} \qquad \text{Gl. 29}$$

d_s: Sauterdurchmesser, V: Gasgeschwindigkeit, σ: Oberflächenspannung der Flüssigkeit, ρ: Dichte der Flüssigkeit, η: Viskosität der Flüssigkeit und $Q_{l,g}$: Durchfluß für Flüssigkeit und Gas

Mit der Nukiyama-Tanasawa Gleichung läßt sich der Sauterdurchmesser nur annähernd berechnen. In der Realität sind die mit der Nukiyama Tanasawa Gleichung erhaltenen Werte im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten um den Faktor 10 zu groß [159]. Dieser Unterschied geht auf die Tatsache zurück, daß mit der Nukiyama-Tanasawa Gleichung die Abmessungen für die Aerosoltröpfchen erhalten werden, wie sie direkt vom Zerstäuber erzeugt werden. Da aber durch die Sprühkammer, Mischflügel und Konverterkugeln der mittlere Tröpfchendurchmesser verändert wird, stimmen die errechneten und gemessenen Werte nicht genau überein.

Der konzentrische Zerstäuber nach Meinhard und der „Cross-Flow“-Zerstäuber (Knierohr-Zerstäuber) sind die am häufigsten benutzten pneumatischen Zerstäuber in der Atomemissionsspektrometrie.

Beim konzentrischen Zerstäuber nach Meinhard wird die Probenlösung durch eine zentrale Glaskapillare gepumpt oder durch den an der Düse vorherrschenden Venturieffekt selbst angesaugt. Der Zerstäubergasstrom strömt konzentrisch an der Spitze vorbei und reißt winzige Tröpfchen mit. Bei höheren Salzkonzentrationen treten an der dünnen Glaskapillare leicht Verstopfungen auf [160]. Um die Einflüsse der Matrix auf die freie Ansaugrate zu minimieren wird die Probe in den meisten Fällen mit einer peristaltischen Pumpe gefördert.

Der „Cross-Flow“-Zerstäuber ist unempfindlicher gegenüber hohen Salzfrachten in der Probenlösung. Der Zerstäubergasstrom strömt im rechten Winkel zur Probenlösung und nicht konzentrisch wie beim Meinhard Zerstäuber. Vorteilhaft für den „Cross-Flow“-Zerstäuber ist auch, daß er leicht aus inerten Materialien wie z.B. aus Kunststoff angefertigt werden kann und es dementsprechend möglich ist mit ihm HF-haltige Lösungen zu zerstäuben und die Aerosole in die Strahlungsquelle einzubringen. Nachteilig ist jedoch, daß eine exakte Justierung der Kapillaren bei der Optimierung der Zerstäubungsraten schwer zu erreichen ist. Dies ist sehr zeitaufwendig und in der Praxis schwer realisierbar. In Abb. 7 ist der Aufbau des „Cross-Flow“-Zerstäubers schematisch wiedergegeben.

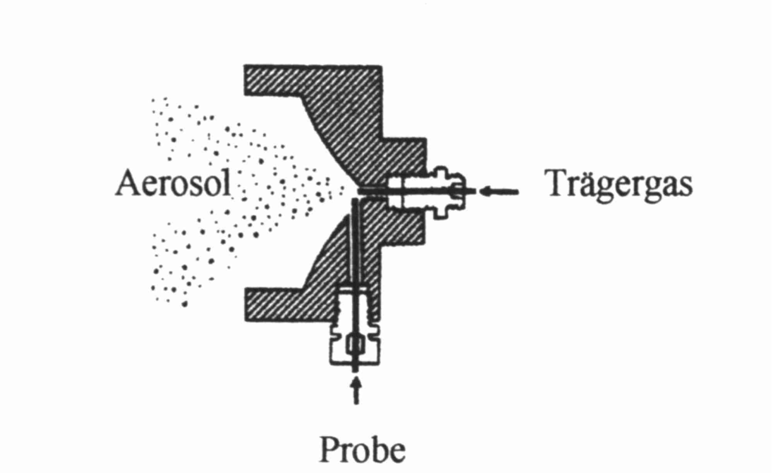


Abb. 7: Aufbau eines „Cross-Flow“-Zerstäubers

2.8.2 Hochdruckzerstäubung (HHPN)

Bei der hydraulischen Hochdruckzerstäubung wird der erforderliche Druck durch eine normale HPLC-Pumpe, die für Drücke bis zu 400 bar geeignet ist, erzeugt [161]. Es wird ein konstanter Flüssigkeitsstrom durch eine kreisrunde Düse von 5-30 µm Durchmesser in einem Pt/Ir-Düsenplättchen gepumpt. Die Düse wird mit einem Ti-Siebfilter [162] vor Verunreinigungen geschützt. Hinter der Düse baut sich somit ein Druck von bis zu 200 bar auf. Beim Durchtritt durch die Düse wird aus der Flüssigkeit ein Niederdruckaerosolstrahl erzeugt, der an einer Prallkugel aufgefächert wird. Hierbei verändert sich die Tröpfchengrößeverteilung im Aerosol erheblich. Im Durchschnitt liegt die Tröpfchengröße dann bei ca. 5 µm und der Anteil an großen Tröpfchen (>16 µm) verringert sich erheblich. Bei dieser Zerstäubungsart beträgt die Ausbeute an feinem Aerosol bis zu 50 % und sie ist hiermit um den Faktor 7 höher als bei der pneumatischen Zerstäubung. Bei der Atomspektrometrie kann somit die Empfindlichkeit gesteigert und der Einfluß von Änderungen in der Matrix auf die Signale herabgesetzt werden. Selbst hochsalzhaltige Lösungen können mit dieser Technik ohne größere Probleme zerstäubt werden [163,164]. Es ist meistens nur ein um 20-40 bar größerer Druckanstieg zu beobachten. Auch können Flüssigkeiten mit hoher Viskosität zerstäubt werden. Nachteilig ist, daß infolge des erhöhten Flüssigkeitseintrags größere Matrixeffekte auftreten können, die aber durch eine vorherige Desolvatisierung minimiert werden können [165,166].

2.8.3 Ultraschallzerstäubung

Beim Ultraschallzerstäuber wird die Probenflüssigkeit mit Hilfe einer Pumpe auf die Oberfläche eines Ultraschallzerstäubers gebracht und bei Leistungen von ca. 50 W und Frequenzen von 1 MHz wird im Ultraschallzerstäuber das Aerosol gebildet. Im Gegensatz zu der pneumatischen Zerstäubung wird kein Zerstäubergasstrom benötigt. Daher kann der Transportgasstrom unabhängig von der Zerstäubung optimiert werden.

Die Ultraschallzerstäubung hat gegenüber der pneumatischen Zerstäubung einige Vorteile. Die Aerosolausbeute liegt beim Ultraschallzerstäuber bei bis zu 30 %. Das Aerosol besteht aus feinsten Aerosoltröpfchen mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser von < 5µm. Dabei ist die Tröpfchengrößeverteilung nur sehr schmal. Da durch die größere Zerstäubereffizienz auch mehr Lösungsmittel in die Strahlungsquelle gelangt, muß das generierte Aerosol desolvatisiert werden bevor es in das Plasma geleitet wird. Es kommt nicht nur zu Empfindlichkeitsverlusten sondern das Plasma kann infolge der Kühlung, die mit dem erhöhten Lösungsmitteleintrag verbunden ist, erlöschen. Nachteilig für den Ultraschallzerstäuber sind die im Vergleich zu den pneumatischen Zerstäubern größeren Memoryeffekte.

2.9 Direkte Probenzuführung

Mit Hilfe der Plasmaatomemissionsspektrometrie können oftmals Feststoffe auch direkt analysiert werden. Damit wird das zeit- und arbeitsintensive Lösen von Feststoffen und der Einsatz von Lösungsmitteln, der eine Kontaminationsgefahr in sich birgt, vermieden. Zur direkten Analyse von Feststoffen können verschiedene Probeneintragsmöglichkeiten verwendet werden. Eine direkte Analyse von Metallen ist unter anderem durch den Abtrag mittels Funken [167,168], mit der Laserverdampfung [169] und auch mit Hilfe der elektrothermischen Verdampfung möglich [170]. Bei allen drei Techniken wird der erzeugte Probendampf oder das Aerosol mit Hilfe eines Trägergasstrom in das Plasma gebracht, wobei diese verschiedenen Probenzuführungstechniken unterschiedliche Probeneinführungsraten aufweisen. Auch ist der Anteil an selektiver Verdampfung bei diesen Techniken unterschiedlich. Die Effizienz der Aerosolerzeugung liegt oft bei ca. 80 % und ist dann um 20-mal besser als bei der pneumatischen Zerstäubung. Beim Transport mit dem Trägergas in die Strahlungsquelle kann jedoch ein Teil des Analyten verloren gehen [171]. Vorteilhaft für die direkte Analyse ist, daß keine Lösungsmittel genutzt werden, so daß nur mit geringeren Blindwerten gerechnet werden kann [172,173].

2.9.1 Elektrothermische Verdampfung

Die elektrothermische Verdampfung wurde erstmals in der Atomabsorptionsspektrometrie als Probenzuführungstechnik durch L`vov [174] und Maßmann [175] eingesetzt. Vorteilhaft für die elektrothermische Verdampfung ist die hohe Probeneintragseffizienz. Im Vergleich zur pneumatischen Zerstäubung mit Zerstäubungseffizienzen von ca. 5 %, werden bei der elektrothermischen Verdampfung in der Praxis Werte zwischen 80 und 90 % erreicht. Außerdem gelangt ein trockenes Aerosol in das Plasma, da die Probe vor der Verdampfung des Analyten getrocknet wird. Somit muß kein Lösungsmittel vom Plasma verdampft werden, wodurch das Plasma abkühlt. Die Empfindlichkeit der Analysemethode und die Nachweisgrenzen der Atomabsorptionsspektrometrie konnten mit dieser Art der Probenzuführung erheblich verbessert werden. Die elektrothermische Verdampfung kann aber nicht nur in der Atomabsorptionsspektrometrie sondern auch in der Atomemissionsspektrometrie als Probenzuführungstechnik benutzt werden. Übersichten über die Verwendungsmöglichkeiten der elektrothermischen Verdampfung wurden durch Matusiewicz [176] und Carey und Caruso [177] veröffentlicht.

Bei der elektrothermischen Verdampfung ist die von der Strahlungsquelle zu liefernde Energiemenge geringer als bei anderen Probenzuführungstechniken. In der Verdampfungseinheit wird die Analytsubstanz vorher schon teilweise atomisiert, so daß in dem Plasma eine bessere Anregung stattfinden kann. Die Elektrothermische Verdampfung wurde häufig für die Probenzuführung in Niederleistungsplasmen bei der OES [178] und als Quelle für die Massenspektrometrie [179] verwendet.

2.9.2 Laserverdampfung

Infolge der Entwicklung von leistungsfähigen Lasern wird in den letzten Jahren auch die Laserablation zunehmend als Probenzuführungstechnik genutzt. Die Laserverdampfung ist ebenfalls eine Methode der direkten Probenzuführung. Auch hier wird das an festen Proben erzeugte Aerosol mit Hilfe eines Trägergasstroms in ein Plasma transportiert. In dem Plasma wird der Analyt atomisiert und angeregt. Die Laserverdampfung wurde unter anderem in Verbindung mit der ICP-OES [180], der ICP-MS [181] als auch mit einem Ar-MIP [182] eingesetzt. Die Laserverdampfung wurde z.B. bereits zur Direktanalyse von Keramiken genutzt [183]. Mit der Laserverdampfung kann auch die räumliche Verteilung von Feststoffen wie z.B. von Spurenverunreinigungen in Halbleitern untersucht werden. Da die Laserkrater sehr kleine Abmessungen haben, können bei solchen Verteilungsanalysen laterale Auflösungen von bis zu 10 µm und Abtragstiefen zwischen 1 und 10 µm erreicht werden. In dem Laserplasma werden dabei Temperaturen zwischen 3000 und 8000 K erreicht [184]. Dann liegen in dem erzeugten Plasma Atome, Ionen, Elektronen, Moleküle und Partikel vor.

2.9.3 Direktes Einbringen von Proben in ein Plasma

Durch Salin und Horlick [185] wurde erstmals in der Atomemissionsspektrometrie eine Technik zum direkten Einbringen von Proben in ein ICP beschrieben. Dabei konnte eine Probe mit 100 % Effizienz direkt in ein Plasma gebracht werden. Kleine Probenmengen konnten mit dieser neuen Technik leicht analysiert werden. Bei dieser Probenzuführung mußte die konventionelle ICP-Torch leicht modifiziert werden. In das zentrale Aerosolrohr wurde eine Elektrode, die als Probenträger dient, eingebracht. Als Probenträger werden aufgrund ihrer guten thermischen Leitfähigkeit und ihres einfachen Emissionsspektrums meistens Graphit-Elektroden benutzt. Als Elektrodenmaterial können aber auch andere Elemente als Kohlenstoff genutzt werden. So wurden für die direkte Probenzuführung auch Molybdän und Tantal als Elektroden gebraucht, da diese Materialien einen hohen Schmelzpunkt besitzen und mit denen auch Elemente, die refraktäre Carbide bilden, bestimmt werden können. Die Elektrode wird über einen einfaches mechanisches Probenzuführungssystem gehalten und nach der Probenaufgabe in das ICP-Plasma eingeführt. Feste und pulverisierte Proben können mit diesem System direkt analysiert werden.

Mit Hilfe der direkten Probenzuführung können Öle [186], refraktäre Oxide [187] und auch pflanzliche Proben [188] analysiert werden. Der schematische Aufbau für eine im Labor realisierte direkte Einbringung von Proben in ein Ar/N_2 ICP [171] ist in der Abb. 8 dargestellt.

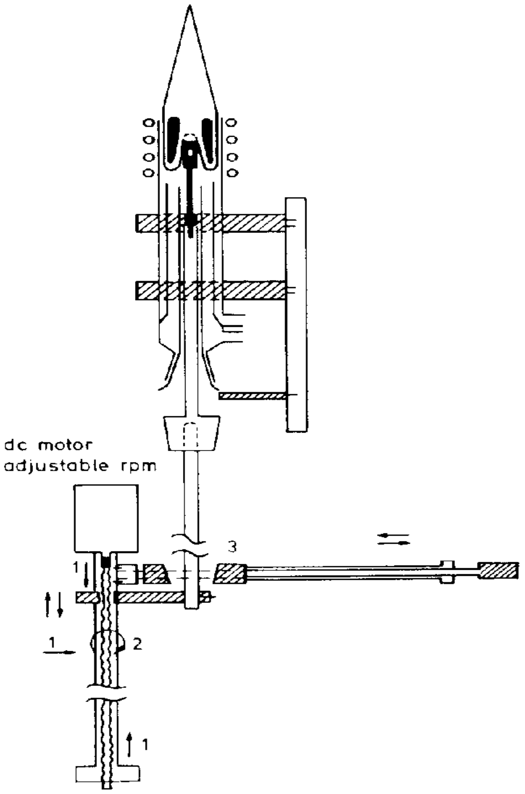


Abb. 8: Direkte Probeneinbringung in ein ICP [171]

2.10 Statistische Bewertung von Meßergebnissen

In der analytischen Chemie gibt es eine Reihe von Kenngrößen die zur Bewertung der Analysenergebnisse verwendet werden und mit denen die Grenzen eines analytischen Verfahrens angegeben werden können [189 -191].

Mittelwert:

Wird eine Messung die n-mal wiederholt, so schwanken die Meßwerte um den Mittelwert $\bar{x}$. Der Mittelwert für eine Sammlung von Meßwerten (x_1, x_2,...,x_n) wird berechnet als:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \ldots + x_n}{n} = \frac{\sum x_n}{n} \qquad \text{Gl. 30}$$

mit x_n: die Ergebnisse der Einzelmessungen und n: die Anzahl der Einzelmessungen.

Standardabweichung:

Zur Beschreibung der Streuung der einzelnen Meßwerten bei einem Datenkollektor kann im Falle einer Normalverteilung der Meßdaten die Standardabweichung σ benutzt werden. Sie gibt an, wie sehr die Einzelmessungen um den Mittelwert $\bar{x}$ streuen und ist ein Maß für die Präzision:

$$\sigma = \frac{\sum_{i}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}{n-1} \qquad \text{Gl. 31}$$

mit x_i: Einzelmeßwerte und $\bar{x}$: Mittelwert der Meßwerte.

Die relative Standardabweichung wird definiert als:

$$\sigma_{rel} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \qquad \text{Gl. 32}$$

Lineare Regression:

Bei Relativverfahren muß der Zusammenhang zwischen den Meßsignalen und den zu Grunde liegenden Analytkonzentrationen erst ermittelt werden. Er wird durch die sogenannte analytische Kalibrierfunktion beschrieben. Innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches besteht oft ein linearer Zusammenhang zwischen den Meßsignalen und den Analytkonzentrationen, der mit Hilfe der allgemeinen Geradengleichung beschrieben werden kann:

$$y = mx + b \qquad \text{Gl. 33}$$

mit m: Steigung der Kalibrierkurve und b: Achsenabschnitt.

Die Größen werden mit Hilfe einer Regressionsrechnung ermittelt. Die Parameter der Geraden erhält man nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe der Analytkonzentrationen bei den Kalibrierproben und den dafür erhaltenen Signalen (y). Die Steigung wird gegeben durch:

$$m = \frac{n\Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \Sigma y_i}{n\Sigma x_i^2 - \left(\Sigma x_i\right)^2}$$

Gl. 34

und der Achsenabschnitt b durch:

$$b = \frac{\sum x_j^2 \sum y_j - \sum x_j \sum x_j y_j}{n\sum x_j^2 - \left(\sum x_j\right)^2}$$

Gl. 35

Die Linearität der Kalibrierkurve wird durch den Korrelationskoeffizienten r angegeben. Je mehr sein Wert von 1 abweicht, um so weniger ist zwischen den ermittelten Signalen ein linearer Zusammenhang gegeben (Gl. 36):

$$\mathrm{r} = \frac{n \cdot \sum (xy_i) - \sum x_i \cdot \sum y_i}{\sqrt{(n \cdot \sum x_i^{\;2} - (\sum x_i)^2 \cdot (n \cdot \sum y_i^{\;2} - (\sum y_i)^2))}}$$

Gl. 36

Der Fehler, der in der Steigung durch die Kalibrierkurve auftritt, wird gegeben durch:

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\sum (y_i - mx_i - c)^2}{(n-2)\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

Gl. 37

Fehlerfortpflanzung:

Wenn mit den Meßwerten teilweise Rechenoperationen durchgeführt werden, pflanzen sich die Fehler der Meßwerte fort. Es ergeben sich dabei für Additionen und Subtraktionen die Werte der Standardabweichungen nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\sigma_z^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 \qquad \text{Gl. 38}$$

mit σ: Standardabweichung der Meßwerte.

Für Multiplikation und Division werden die Fehler nach Gl. 39 berechnet:

$$\left(\frac{\sigma_z}{x_z}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_x}{x_x}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_y}{x_y}\right)^2 \qquad \text{Gl. 39}$$

Linearer Bereich:

Der Konzentrationsbereich, in dem noch ein linearer Zusammenhang zwischen den Meßsignalen und den Konzentrationen des Analyten gegeben ist, ist der linearer Bereich. Der Korrelationskoeffizient soll dabei nahe 1 sein.

Blindwert (BW):

Der Blindwert BW ist die Analytkonzentration, die mit dem Signal für eine Lösung übereinstimmt, in die der Analyt nicht zugegeben wurde. In einer Blindwertlösung sollen die Konzentrationen an den zugegebenen Chemikalien gleich der Konzentrationen in den Proben und Kalibrierlösungen dieser Substanzen sein. Für den Blindwert können ein Mittelwert $\overline{BW}$ und eine Stichprobe der Standardabweichung S_{BW} ermittelt werden:

$$\overline{BW} = \frac{\sum \overline{BW_i}}{n} \qquad \text{Gl. 40}$$

$$(\sigma_{BW} = \left(\frac{1}{n-1} \cdot \sum (BW_i - \overline{BW})^2\right)^{1/2} \qquad \text{Gl. 41}$$

mit n: Anzahl der Messungen.

Empfindlichkeit (S):

Die Empfindlichkeit S ist der erste Differenzialquotient der Kalibrierfunktion. Die Empfindlichkeit ist die Steigung der Kalibrierkurve:

$$S = \frac{\partial x}{\partial c} \qquad \text{Gl. 42}$$

Nachweisgrenze (NWG, c_L):

Nach Kaiser und Specker [189] ist die Nachweisgrenze die kleinste Konzentration c, wofür das Signal noch mit ausreichender statistischer Sicherheit nachgewiesen werden kann, definiert. Dieses Signal muß mit hinreichender Sicherheit vom maßgeblichen Untergrund- bzw. Blindwertsignal unterscheidbar sein:

$$\frac{I}{I_U} = 3\,\sigma_B^{abs} \qquad \text{Gl. 43}$$

Die Wahrscheinlichkeit beträgt im Falle des $3\sigma_B^{abs}$ – Konzeptes ca. 99,86 %.

Man erhält für die Nachweisgrenze c_L:

$$c_L = \sigma_B^{abs} \cdot S^{-1} \qquad \text{Gl. 44}$$

Unter der Annahme, daß im Bereich der Nachweisgrenze Analyt- und Untergrundsignale gleich streuen, erhält man gemäß der Fehlerfortpflanzung:

$$c_L = 3\sqrt{2}\sigma_B^{abs} \cdot S^{-1} \qquad \text{Gl. 45}$$

2.11 Optimierungsverfahren

Der Einfluß der Geräteparameter auf die Analysensignale, wie die Intensitäten der Analysenlinien oder die Ionenströme für die bestimmten Elemente ist sehr groß. In der Atomspektrometrie müssen oftmals die Geräteparameter für das gewählte Bestimmungsverfahren optimiert werden, um überhaupt quantitative Bestimmungen durchführen und um die zur Lösung der analytischen Aufgabe erforderlichen Güteziffer realisieren zu können.

Zur Optimierung der Geräteparameter kann sowohl eine Simplexoptimierung der Parameter oder eine univariate Optimierung durchgeführt werden. Bei der Nutzung der univariaten Optimierung wird jeweils nur ein Geräteparameter des Bestimmungsverfahrens geändert und die anderen Geräteparameter werden konstant gehalten.

Die univariate Optimierung wird auch „Trial-and-error"-Verfahren genannt. Als Antwortfunktion dient dabei der optimierte Parameter. Bei Verbesserung der Antwortfunktion wird in der gleichen Form weiter optimiert. Dieses Optimierungsverfahren ist jedoch nur beschränkt einsetzbar, wenn die verschiedene Geräteparameter nicht unabhängig voneinander sind. Das Verfahren der univariaten Optimierung wird daher in den meisten Fällen zur Voroptimierung eingesetzt um die Startparameter für eine anschließende Optimierung nach dem Simplex-Verfahren zu bestimmen.

Die folgende Optimierung nach dem Simplex-Verfahren geschieht mit Hilfe einer experimentell bestimmbaren Antwortfunktion. Als Antwortfunktionen bei der Simplex-Optimierung kann unter anderem das Signal/Untergrundverhältnis dienen. Eine Simplex-Optimierung kann aber auch zur Optimierung anderer Antwortfunktionen wie z.B. der Wiederfindungsrate oder der erzielbaren Präzision verwendet werden. Die experimentell bestimmbaren Signale für die Antwortfunktion wird durch verschiedene Messungen nach Variation der optimierbaren Geräteparameter ermittelt. In der Plasmaemissionsspektrometrie kommen als optimierbare Geräteparameter unter anderem die Beobachtungshöhe, die unterschiedlichen Gasströme, die Pumprate der verwendeten Pumpe oder auch der Zerstäuberdruck in Frage. Die experimentell bestimmbare Antwortfunktion OF kann dabei als Funktion der verschiedenen Geräteparameter (x) betrachtet werden:

$$OF = f(x_1, x_2,....., x_n) \qquad \text{Gl. 46}$$

Ein Simplex ist eine geometrische Figur, die aus N+1 Eckpunkten (Vertices) besteht, wobei N die Anzahl der zu optimierenden Parameter ist. Die Figur wandert über eine Antwortoberfläche, wobei der Eckpunkt mit dem schlechtesten Wert für die Antwortfunktion verworfen und ein neuer Eckpunkt durch Spiegelung dieses Eckpunktes an der Verbindungsgeraden zwischen den zwei anderen Eckpunkten erhalten wird. Durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens wandert die Figur auf das Optimum zu. Durch Kreisen des Simplex um ein Optimum wird das Ende der Optimierung angezeigt. In manchen Fällen wird ein globales Optimum durch Vorlage eines lokalen Optimums vorgetäuscht. Daher ist es unerläßlich die Optimierung ausgehend von verschiedenen Startsimplices durchzuführen. Bei der Wahl einer engen Schrittweite wird eine präzisere Ermittlung des Maximums möglich. Dieses ist aber mit einem erhöhten Zeitaufwand für die Optimierung verbunden. Beim ‘modified-simplex’-Verfahren kann die Schrittweite durch Anwendung von Expansions- und Kontraktionsregeln verändert werden, wodurch die effektive Zeit der Optimierung verkürzt wird und auch Maxima nicht übersehen werden können [192, 193]. Der Simplex wandert somit auf der einen Seite schnell über die Antwortoberfläche und in der Nähe des Optimums wird die Schrittweite verkleinert. Der Verlauf einer Simplexoptimierung ist in Abb. 9.wiedergegeben.

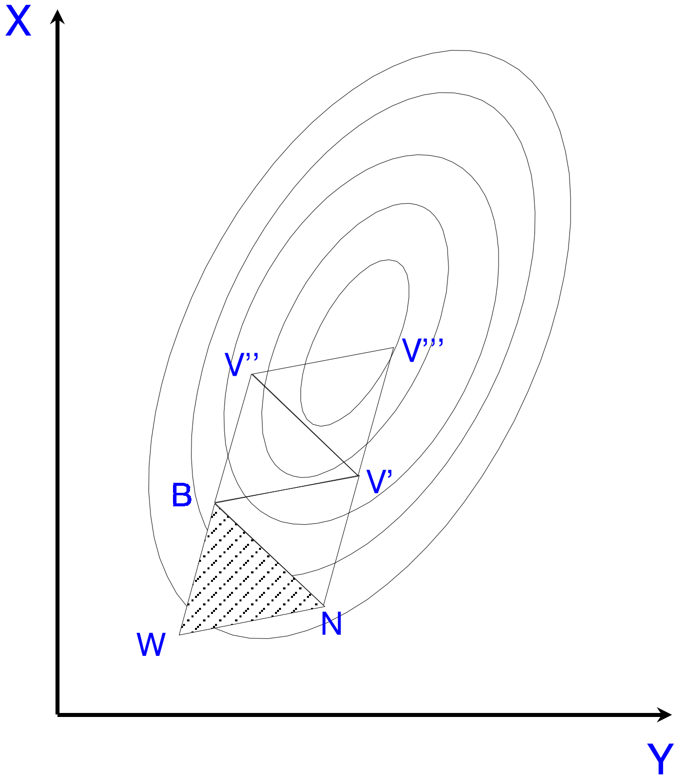


Abb. 9: Verlauf einer Simplexoptimierung

3 Experimenteller Teil

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren mit einem direkten Probeneintrag in ein stabilisiertes kapazitives Plasma (SCP) als Strahlungsquelle für die OES realisiert, in seinen analytischen Güteziffern charakterisiert und analytisch eingesetzt. Im Rahmen der Diplomarbeit wurde dieses Verfahren im Falle von Ar als Arbeitsgas erstmals beschrieben. Nunmehr sollten auch Untersuchungen mit He als Arbeitsgas durchgeführt werden. Um die beiden Arbeitsgase vergleichen zu können, wurde im Falle von He auch die Rotations- und Anregungstemperatur im SCP bestimmt. So konnten das Verdampfungs- und Anregungsverhalten des Plasmas mit He als Arbeitsgas charakterisiert werden.

Für das SCP wurde im Rahmen der Diplomarbeit der direkte Probeneintrag für die Bestimmung von Pb in Lösungen erprobt. Dabei wurde die Nachweisgrenze für das Element Pb bestimmt. In dieser Arbeit werden mit dieser Probenzuführung die analytischen Güteziffern für verschiedene leicht und schwer verdampfbare Elemente bestimmt. Die Elektronenmikrosonde wurde eingesetzt, um die nach der Verdampfung der Probenlösungen zurückbleibenden Rückstände auf den Probenträgern zu untersuchen. Die Möglichkeiten einer verbesserten Vorrichtung zum direkten Einbringen von Lösungsmittelrückständen in das SCP wurden für den Fall der Bestimmung von Spurenelementen in Blutserum diskutiert. Die entwickelte Vorrichtung konnte erfolgreich für die Analyse von Leitungs- als auch Regenwasser hinsichtlich ihrer Spurenbestandteile eingesetzt werden.

3.1 Beschreibung des apparativen Aufbaus

Durch Knapp et al. [194] wurde das stabilisierte kapazitive Plasma (SCP) mit He als Arbeitsgas für die elementspezifische Detektion von Nichtmetallen in der Gaschromatographie entwickelt und genutzt. Das SCP ist von der Firma A. Paar in Graz (Österreich) kommerziell erhältlich und arbeitet bei einer Frequenz von 27,12 MHz. Das Hochfrequenzfeld im SCP wird durch einen in seiner Impedanz abgleichbaren Schwingkreis, der aus einem Oszillator, einem Netzwerk und zwei Halbleiterverstärkern besteht, generiert [195,196]. Es wird im Generator eine Leistung von 280 Watt erzeugt und dabei eine Leistung von 150 Watt auf das Arbeitsgas übertragen. Der Aufbau des Brenners für das SCP ist in Abb. 10 wiedergegeben. Die Plasmatorch besteht aus einem

Plexiglaskern, in dem zwei goldbeschichtete, scheibenförmige und zueinander parallele Elektroden angeordnet sind. Zwischen den Elektroden wird das in dem Netzwerk erzeugte Wechselfeld angelegt. Die beiden Elektroden besitzen genau in der Mitte ein Loch mit einem Durchmesser von ca. 4 mm. Durch diese beiden Löcher führt eine Quarzkapillare (3 mm A.D., 2 mm I.D.) hindurch. Die Ausgänge aus dem Plexiglaskern sind mit zwei O-Ringen aus Gummi abgedichtet. Durch die Quarzkapillare fließt ein Edelgasstrom und unter Verwendung eines Zündfunkens sowie des angelegten Wechselfeldes wird in der Quarzkapillare zwischen den Elektroden ein Plasma generiert. Dabei ist das Plasma genau zwischen den beiden Elektroden in der Entladungszone fixiert und es hat eine Länge von ca. 20 mm [197]. Als Arbeitsgase werden sowohl Ar als auch He verwendet. Wird Ar als Arbeitsgas benutzt, so beobachtet man zwei definierte Plasmafäden mit einer blauvioletten Farbe. Bei der Nutzung von He erkennt man eine intensive rote und diffuse Entladung, wobei der gesamte Querschnitt der Quarzkapillare mit der Plasmaentladung ausgefüllt wird [200]. Mittels einem internen Kühlwasserkreislauf und einer Durchflußrate von 500 mL/min destilliertem Wasser wird die äußere Wand der Quarzkapillare auf etwa 100 °C herab gekühlt. Durch die Kühlung wird die Korrosion der Quarzkapillare durch das heiße Plasma minimiert und die Quarzkapillaren können ca. 150 Betriebsstunden genutzt werden.

Das SCP kann mit extrem geringen Arbeitsgasströmen im Bereich von 2 - 100 L/h an Edelgas betrieben werden. Die Entladung wird mit einem eingebauten Hochspannungszünder bei niedriger Stromstärke (2,8 A) mit einem Gasstrom von ca. 30 L/h Arbeitsgas gezündet. Wenn Ar als Arbeitsgas verwendet wird, muß mit Hilfe eines externen Zünder gearbeitet werden. Der Hochfrequenzgenerator wird nach erfolgter Zündung erneut auf die minimale Stromstärke abgestimmt. Sie beträgt bei der Nutzung von Ar als Arbeitsgas ca. 3,8 A und für He ca. 4,8 A.

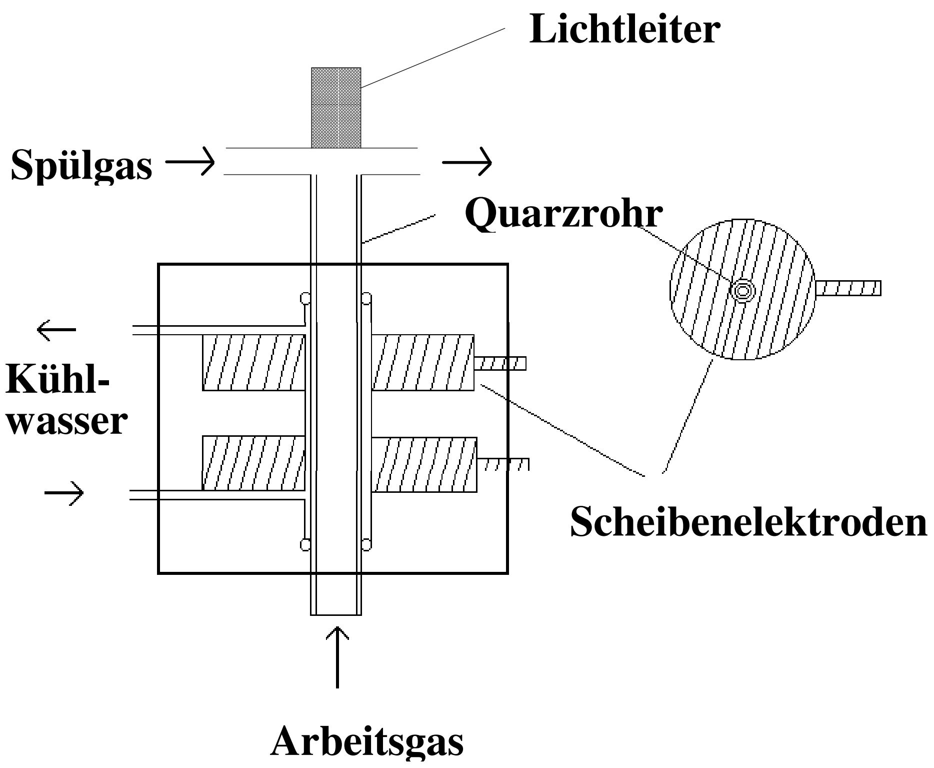


Abb. 10: Aufbau der Plasmafackel für das SCP [201]

Das SCP kann nicht nur als Detektor für die Gaschromatographie verwendet werden. Es konnte auch in Verbindung mit anderen Probenzuführungstechniken wie z.B. der elektrothermischen Verdampfung, der Hydriderzeugung und der pneumatischen Zerstäubung nach Desolvatisierung verwendet werden [122,199,200]. Mit diesen Methoden wurden sehr gute Nachweisgrenzen erreicht. In Abb. 11 ist der schematische Aufbau für Verwendung für das SCP als Strahlungsquelle für die OES wiedergegeben.

Die durch das Plasma emittierte Strahlung wird über einen flexiblen Lichtleiter, der ab einer Wellenlänge von ca. 220 nm ausreichend transparent ist, über ein Linsensystem in die Optik des Monochromator gelenkt. Die emittierte Strahlung wird mit Hilfe einer Linse in den Eintrittskollimator des Monochromators abgebildet und mit Hilfe eines Beugungsgitters spektral zerlegt. Mit der Linse wird das Gitter im Monochromator nahezu vollständig ausgeleuchtet. Die Linienintensitäten werden mit Hilfe eines SEV gemessen, die Signale verstärkt und die, über die Zeit integrierten, Intensitäten angezeigt. Die Strahlungsquelle wird in der „end-on“ Beobachtungsrichtung verwendet. Der Lichtleiter wird an der Seite des Plasmas durch eine vorgesetzte Quarzscheibe geschützt. So kommt es infolge der Hitze zu keinen Beschädigungen des empfindlichen Lichtleiters. Die vorgesetzte Quarzscheibe wird zusätzlich mit einem Hilfsgasstrom von ca. 20 L/h gespült um Ablagerungen von Probenresten an der Scheibe und daraus resultierende Strahlungsverluste zu minimieren.

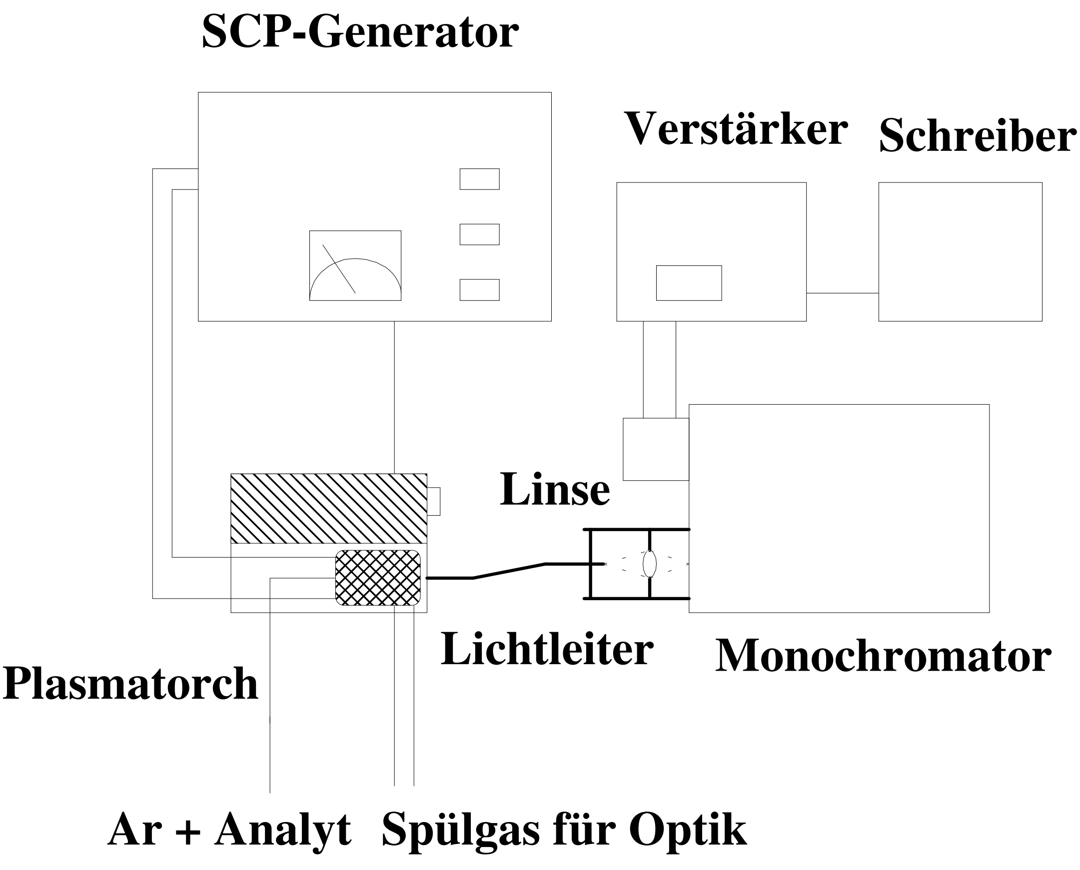


Abb. 11: Aufbau für die SCP-OES

3.2 Diagnostische Messungen am SCP

3.2.1 Bestimmung der Rotationstemperatur mit Hilfe der OH-Bandenspektren

Bei Molekülen finden neben den elektronischen Übergängen auch Vibrations- und Rotationsübergänge statt. Es können damit bei den Plasmen Rotationstemperaturen bestimmt werden. In der Regel wird dazu der Bandenkopf des OH-Radikals bei der Wellenlänge von 306,4 nm verwendet, der einem $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$ (0,0)-Übergang zu Grunde liegt. Das Suffix i bezeichnet einen sogenannten invertierten Term und die Zahlen in den Klammern geben die Quantenzahlen der beteiligten Schwingungszustände an. Der elektronisch angeregte Zustand $A^2\Sigma^+$ des OH-Radikals entspricht nach Ishii et al. [56] dem Hundfall b und der $X^2\Pi_i$-Grundzustand dem Hundfall a. In diesem Fall ist auch die Wechselwirkung zwischen Spin- (S) und Bahnmoment (L) nicht zu vernachlässigen. In der Abb. 12 sind die Vektordigramme der Hund`schen Kopplungsfälle a und b dargestellt.

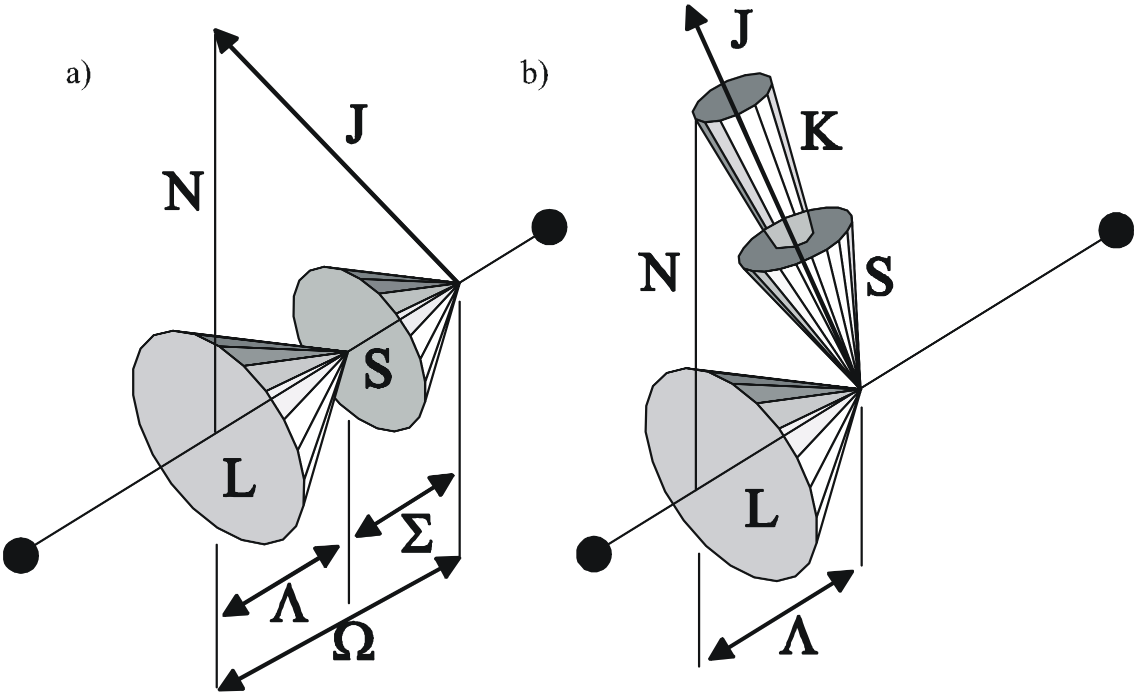


Abb. 12: Vektordiagramme für die Hund`schen Kopplungsfälle a und b [31]

mit J: Gesamtdrehimpuls, S: Gesamtspindrehimpuls, L: Bahndrehimpuls, N: Drehimpuls des Molekülgerüsts, K: Drehimpuls, Λ: Projektion von L, Ω: Gesamtimpuls und Σ: Projektion von S.

In dem Rotationsschwingungsspektrum gibt es zwölf Zweige. Die Bestimmung der Rotationstemperatur geschieht mit Hilfe der Rotationslinien beim intensivsten Zweig, dem Q_1-Zweig ($\Delta K=0$ und $\Delta J=0$). Die Linienstärken in den Spektren der einzelnen Rotationslinien können nach Dieke und Crosswhite [202] in Abhängigkeit von den Kopplungsparametern zwischen den beiden Hundfällen $Y = {}^{a}\!/_{b}$ errechnet werden. Zur Ermittlung der Rotationstemperatur werden die Rotationsübergänge des OH-Radikals verwendet. Für die Bestimmung der Rotationstemperatur aus den Intensitäten der Rotationslinien in den Bandenspektren ist eine Kenntnis der Linienstärken S oder der Übergangswahrscheinlichkeiten A sowie der Energieterme E und Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ des OH-Radikals erforderlich. Diese Konstanten werden in dem Standardwerk von Dieke et al. [202] aufgelistet. Über die Intensitäten von 6 ausgewählten Rotationslinien der OH-Bande im Wellenlängenbereich von 307 bis 309 nm und der Auftragung von $\log(I/S\tilde{\nu}^4)$ gegen E (Boltzmann-Plot) erhält man eine Gerade mit der Steigung –(log e)hc/kT oder -0,625/T. Aus den letzteren können die Rotationstemperaturen ermittelt werden. Das Bandenspektrum des OH-Radikals im Wellenlängenbereich von 307 bis 311 nm ist in Abb. 13 wiedergegeben.

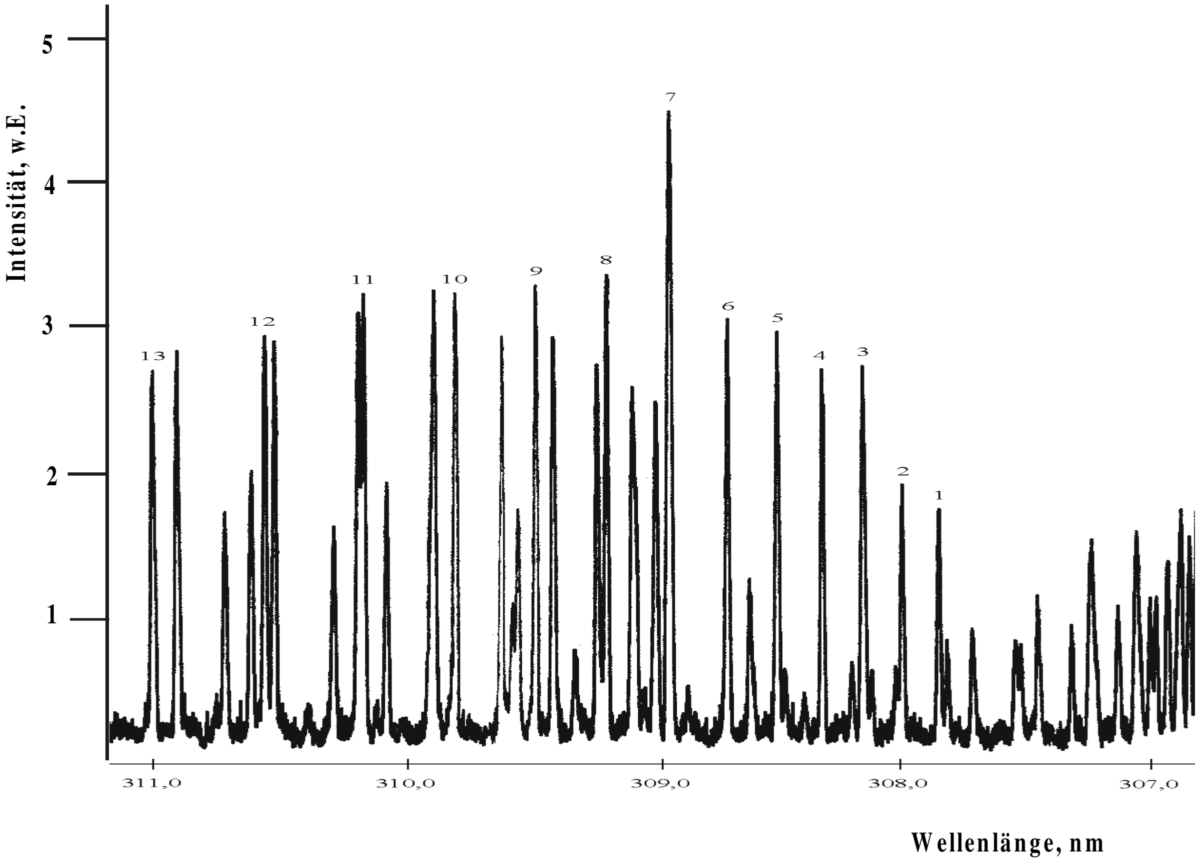


Abb. 13: Bandenspektrum des OH-Radikals von 307 bis 311 nm [203]

3.2.1.1 Befeuchtung des Arbeitsgasstroms

Da für die Bestimmung der Rotationstemperatur von dem OH-Radikal als thermometrische Spezies Gebrauch gemacht wird muß das OH-Radikal in ausreichender und immer gleicher Konzentration im Plasma zugegen sein. Eine Möglichkeit zur Befeuchtung des Arbeitsgasstromes ist in Abb. 14 dargestellt. Um einerseits einen gleichmäßigen Gasstrom in dem System zu gewährleisten und andererseits verschiedene Gasströme einstellen zu können, sind sowohl ein Rotameter als auch ein Nadelventil zur Regelung des Gasstroms erforderlich. Das Arbeitsgas wird über ein Schlauchsystem in eine mit bidestilliertem Wasser gefüllte Gaswaschflasche geleitet. In der Gaswaschflasche wird das Arbeitsgas mit dem Wasser gesättigt und um Instabilitäten des Arbeitsgasstromes aufgrund der Bläschenbildung in der Gaswaschflasche zu minimieren, wird eine Fritte in der Gaszuleitung eingesetzt. Die erzeugten Gasbläschen sind dadurch kleiner als es beim Durchleiten durch eine Glaskapillare der Fall ist. Wenn das befeuchtete Gas durch die Gaswaschflasche austritt, wird es über ein Puffergefäß mit einem Volumen von 50 mL in das SCP eingeleitet.

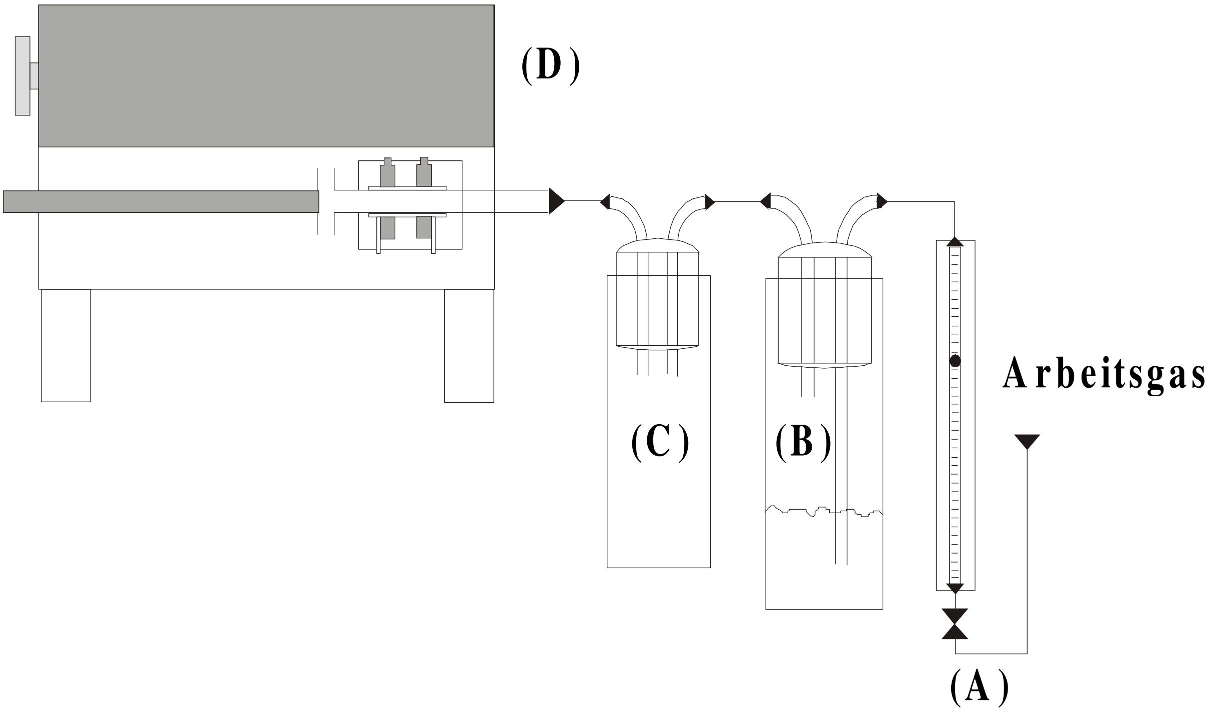


Abb. 14: Aufbau zur Befeuchtung des Arbeitsgases: Nadelventil und Rotameter zur Regelung des Arbeitsgasstromes (A), Gaswaschflasche mit deionisiertem Wasser (B), Puffervolumen (C) , SCP (D)

3.2.2 Bestimmung der Rotationstemperatur

Wie schon vorher beschrieben, wird das OH-Radikal als thermometrische Spezies verwendet. Unter Zuhilfenahme der molekülspektroskopischen Daten wurden aus den relativen Intensitäten der ausgewählten Linien der Rotationsbanden des OH-Radikals die Rotationstemperaturen bei verschiedenen Heliumgasflüssen bestimmt. Es stellte sich heraus, daß bei dem SCP die Rotationstemperatur im Falle eines Arbeitsgasflusses von 5 L/h bei ca. 2000 K ± 200 K liegt. Aufgrund der geringen Abmessungen des SCPs und der Nutzung eines Lichtleiters, konnten beim verwendeten Aufbau im SCP keine räumlich aufgelösten Temperaturbestimmungen durchgeführt werden. Deswegen ist z.B. die geringe Änderung der ermittelten Temperaturen im Falle verschiedener Arbeitsgasflüsse nur sehr schwer zu erklären.

Zur Abschätzung der Änderung des Verdampfungsvermögen des He-SCPs bei einer Erhöhung des Arbeitsgasflusses wurden die Rotationstemperaturen im SCP bei verschiedenen Arbeitsgasflüssen im Bereich von 5 L/h bis 60 L/h ermittelt. Die Rotationstemperaturen bei den verschiedenen Arbeitsgasflüssen sind in Abb. 15 wiedergegeben. Es stellte sich heraus, daß die über die ganze Länge des Plasmas erhaltenen Rotationstemperaturen beim SCP sich nur wenig mit Erhöhung des Arbeitsgasstroms ändern. Im Mittel liegen sie bei ca. 1900 K ± 200 K, wobei sich sicherlich verschiedene Effekte überlagern können.

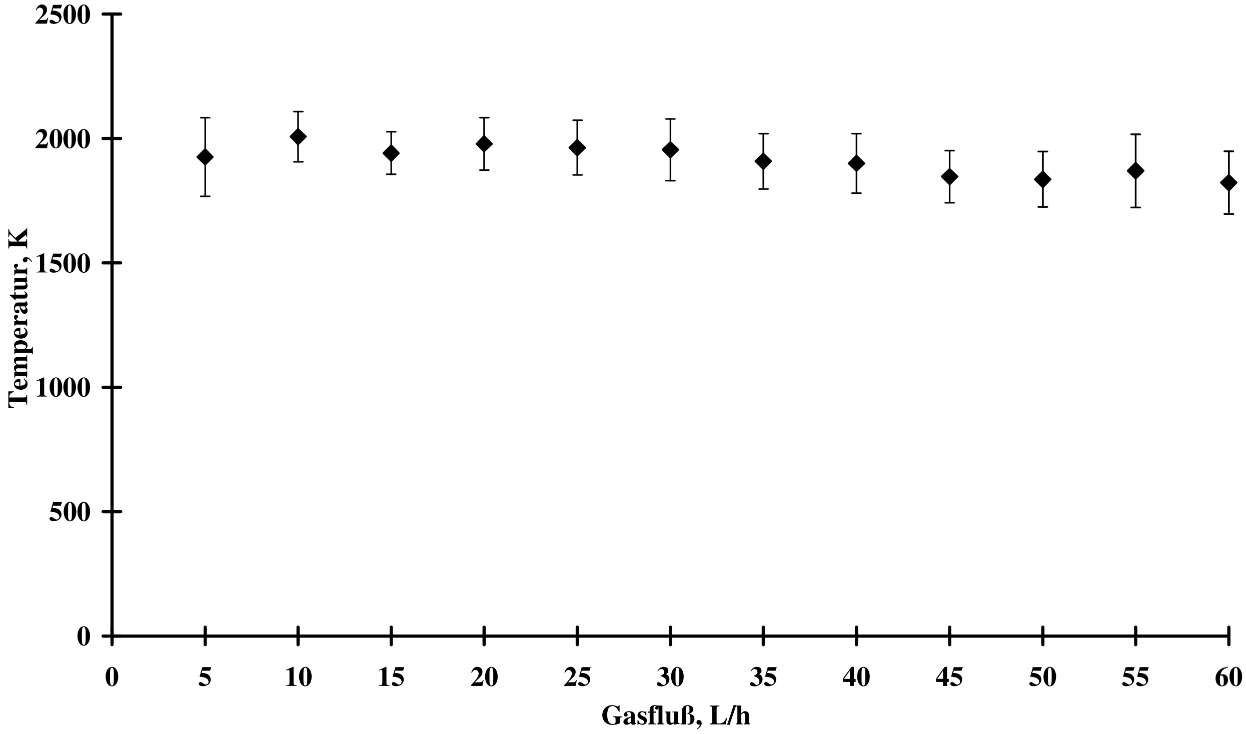


Abb. 15: Einfluß des Arbeitsgasflusses auf die Rotationstemperaturen beim SCP

3.2.3 Bestimmung der Anregungstemperatur

3.2.3.1 Zuführung von Fe als thermometrische Spezies

Bei der Bestimmung der Anregungstemperaturen im SCP wurde Fe als thermometrische Spezies verwendet. Deshalb muß dem Plasma Fe in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt werden. Dies geschieht schnell und einfach durch Zugabe von Ferrocen mit Hilfe des in Abb. 16 dargestellten Aufbaus. Das Arbeitsgas wird durch ein mit Ferrocen gefülltes Glasrohr geleitet.

Um auch bei der Bestimmung der Anregungstemperatur einen gleichmäßigen Gasstrom zu garantieren sowie verschiedene Gasströme einstellen zu können, wird wiederum ein Rotameter mit einem Nadelventil verwendet. Über ein Schlauchsystem gelangt das Arbeitsgas in ein Puffergefäß von 50 mL Volumen und von dort aus wird das mit Ferrocen versetzte Gas in das SCP geleitet.

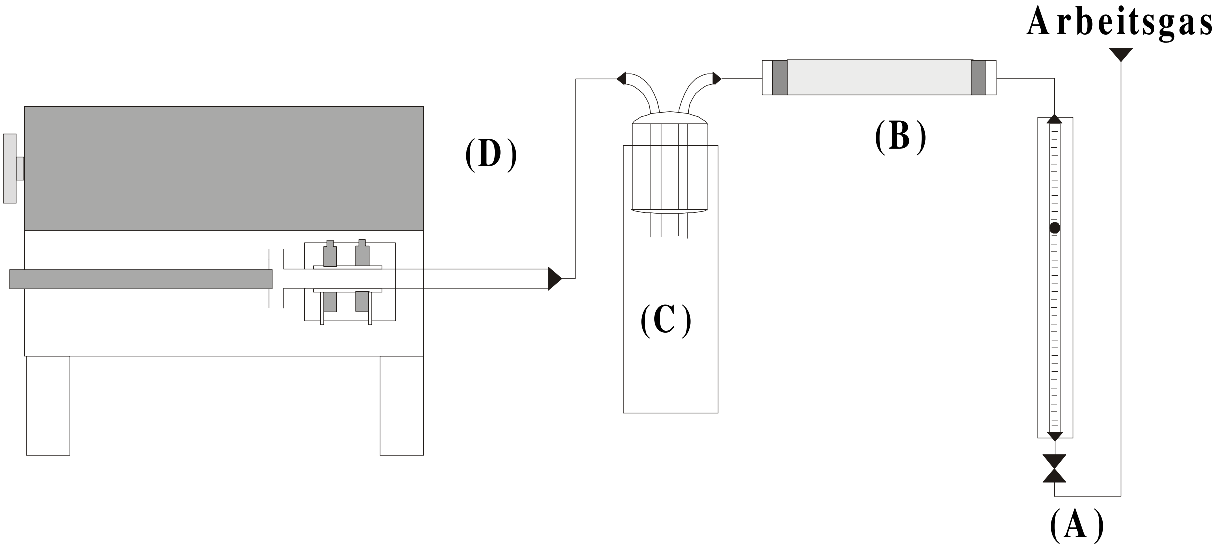


Abb. 16: Aufbau zur Beladung des Arbeitsgases mit Fe: Nadelventil mit Rotameter zur Regelung des Arbeitgasstromes (A), Glasrohr gefüllt mit Ferrocen (B), Puffervolumen (C), SCP (D)

3.2.3.2 Emissionsspektrum von Eisen

Beim Einbringen von Fe in das SCP wird das Linienspektrum von Fe emittiert. In Abb. **17** ist das bei Zuleitung von Ferrocen mit Hilfe der in Abb. 16 wiedergegebenen Apparatur erhaltene Emissionsspektrum von Fe für den Wellenlängenbereich von 371-377 nm wiedergegeben [204].

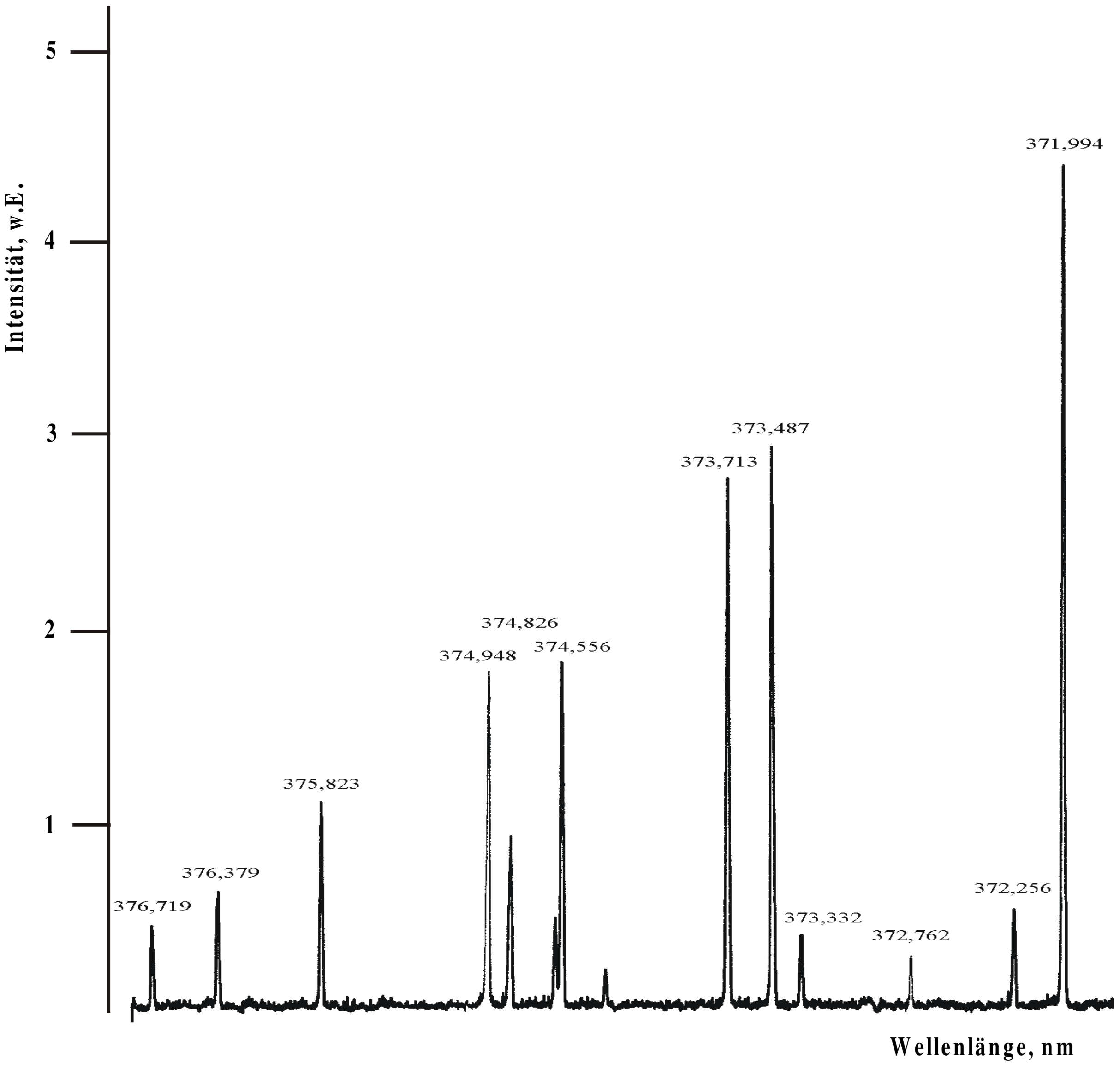


Abb. 17: Emissionspektrum von Fe im Wellenlängenbereich von 371 bis 377 nm unter Angabe der Wellenlängen der respektiven Eisenlinien

3.2.3.3 Bestimmung der Anregungstemperatur

Zur Bestimmung der Anregungstemperatur wurde Fe als thermometrische Spezies verwendet. Wie schon vorher im Abschnitt 2.3.1 erwähnt, wird die Anregungstemperatur im Plasma vom SCP mit Hilfe der Intensitäten von 6 ausgewählten Linien von Fe im Wellenlängenbereich von 371 bis 377 nm über einen Boltzmann-Plot bestimmt. Atomspektrometrische Daten wie die statistischen Gewichte g_f, die Oszillatorenstärke f die Wellenlängen der Spektrallinien und die Energien der angeregten Zustände des Fe bei den

Linien, die zur Berechnung der Anregungstemperatur verwendet wurden, konnten Standardwerken entnommen werden [202,205]. An den Intensitäten der ausgesuchten Linien von Fe sowie der Auftragung von log ((I λ)/(g A)) gegen die Anregungsenergie, dem sogenannten Boltzmann-Plot, kann die Anregungstemperatur T_{exc} aus der Steigung der Geraden, die $\frac{-0{,}625\,K}{T}$ beträgt, berechnet werden.

Im SCP mit He wurde die Anregungstemperatur bei einer Variation des Arbeitsgasflusses im Bereich von 5 – 60 L/h bestimmt. Bei einem Arbeitsgasfluß von 5 L/h wurde eine Anregungstemperatur im SCP von ca. 4600 K ± 400 K gemessen. In Abb. 18 sind die in Abhängigkeit vom Arbeitsgasfluß bestimmten Anregungstemperaturen aufgetragen. Es ist zu erkennen, das im untersuchten Bereich der Arbeitsgasflüsse die Anregungsstemperatur im SCP nahezu unabhängig von dem Arbeitsgasstrom ist. Im Durchschnitt beträgt die Anregungstemperatur ca. 4500 K ± 400 K. Es konnten wie bei den Rotationstemperaturen aufgrund der geringen Abmessungen des SCP´s und der Nutzung eines Lichtleiters im SCP keine räumlich aufgelösten Temperaturbestimmungen durchgeführt werden. Der Wert für die Anregungstemperatur ist also wieder ein über die ganze Länge des Plasmas integrierter Wert, der somit in seinen Änderungen schwer zu deuten ist.

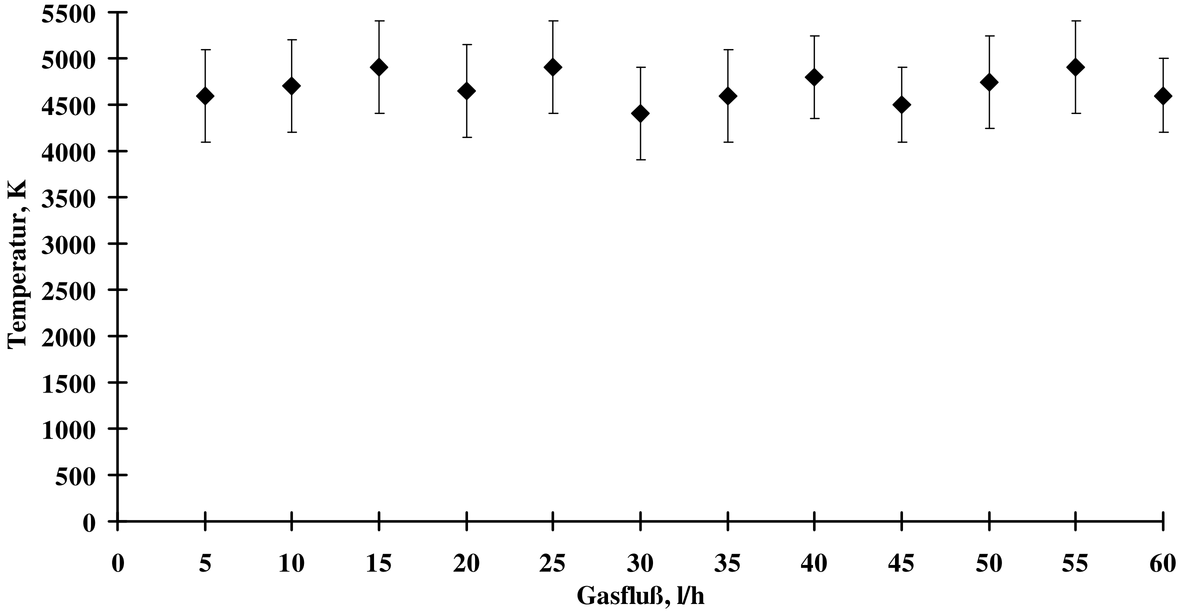


Abb. 18: Einfluß des Arbeitsgasflusses auf die Anregungstemperatur

Die Messungen der Anregungs- und Rotationstemperaturen haben gezeigt, daß es im Falle von He als Arbeitsgas mit diesem Plasma ebenfalls möglich sein sollte, leicht verdampfbare Elemente zu bestimmen. In der Tab. 1 sind die mit He als auch mit Ar als Arbeitsgas am SCP gemessenen Anregungs- und Rotationstemperaturen aufgelistet.

Tab. 1: Rotations- und Anregungstemperaturen beim SCP mit Ar und He als Arbeitsgas

Arbeitsgas	**Rotationstemperatur T_{rot}**	**Anregungstemperatur T_{exc}**
Ar [6]	2000 K ± 200 K	4500 K ± 500 K
He	1900 K ± 200 K	4500 K ± 400 K

3.3 Aufbau für die direkte Probenzuführung zur Bestimmung von Cd

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde eine Vorrichtung zum direkten Probeneintrag in das stabilisierte kapazitive Plasma (SCP) entwickelt. Dabei handelt es sich um eine Technik, womit möglichst geringe Mengen an Probe mit Hilfe des kleinen und preiswerten Niedrigleistungsplasmas (SCP) direkt analysiert werden können. Der Aufbau zum direkten Probeneintrag ist in Abb. 19 wiedergegeben. Die Probenzuführungseinheit besteht aus einem verschiebbaren PTFE-Stempel. In dem PTFE-Stempel ist zentral eine an der Spitze zugeschmolzene Quarzglaskapillare angebracht. Der Stempel wird durch einen PTFE-Zylinder geführt, so daß eine zentrale Zuführung des Probenträgers in das Plasma gewährleistet wird.

Die gesamte Probenzuführungseinheit ist gasdicht mit dem SCP über eine passgenaue PTFE-Steckverbindung verbunden und auf einer Metallplatte fest montiert. Die zu analysierende flüssige Probe wird mit Hilfe einer µL-Spritze durch ein Septum auf die Spitze des Probenträgers aufgebracht. Der Probenträger wird mit der Spitze in die Trockenkammer geführt. Diese Trockenkammer ist mit einem Heizdraht umwickelt, um dort während der Trocknungsphase Temperaturen von ca. 100 °C zu erreichen. Der bei der Trocknung der Probe entstehende Lösungsmitteldampf wird durch das Arbeitsgas kontinuierlich entfernt. Nachdem die Probe vollständig getrocknet ist, werden die trockenen Lösungsmittelrückstände mit dem Probenträger direkt durch das Plasmarohr in das Plasma eingeführt. Der Probeneintrag geschieht durch die schnelle Einführung des Stempels in den Zylinder per Hand. Nach der Verdampfung der Rückstände durch das Plasma wird die Probensubstanz zur Emission elementspezifischer Strahlung angeregt. Damit während der Einführung des PTFE-Stempels in den PTFE-Zylinder keine Luft in das Plasma gelangt, wurden in dem Stempel drei Aussparungen eingefräst damit die Luft am Ende entweichen kann. Die Abmessungen der Probenzuführungsapparatur werden in Tab. 2 angegeben.

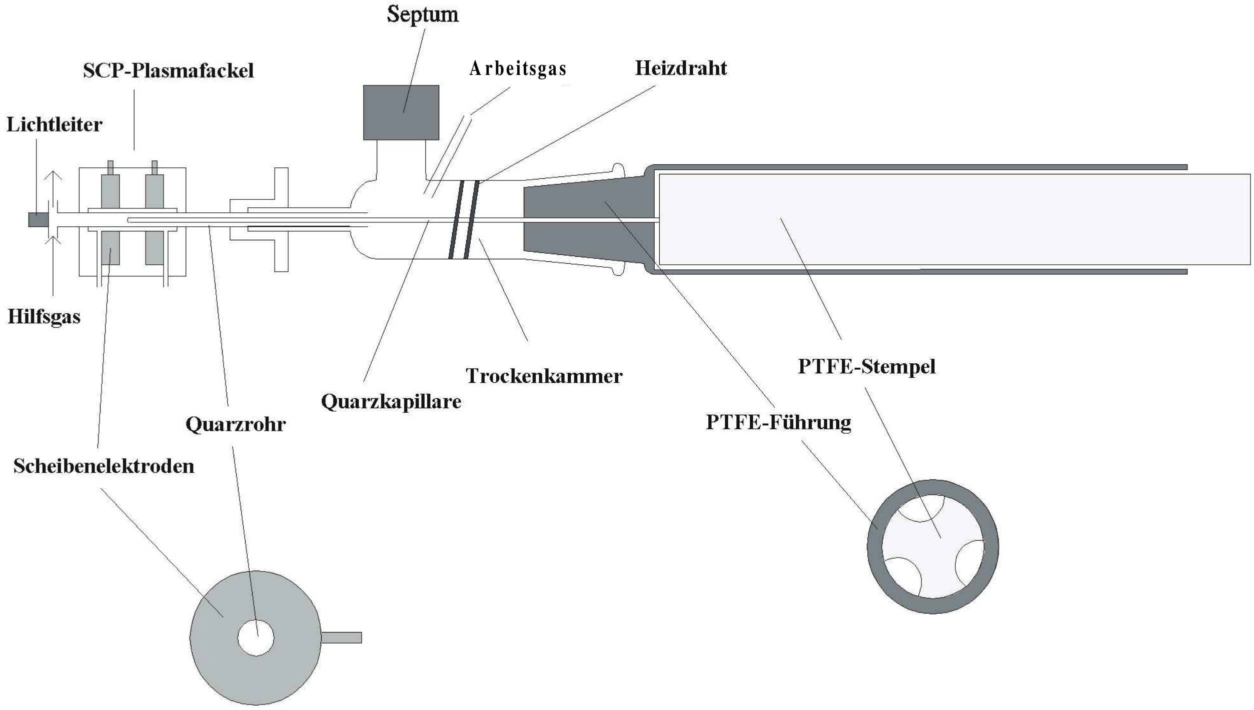


Abb. 19: Alte Probenzuführungseinheit zum direkten Probeneintrag von Lösungsmittelrückständen in das SCP

Tab. 2: Abmessungen der Probenzuführungsapparatur

Probenträger (Quarz)		**Plasmarohr**	
Länge	14,2 cm	I.D.	2 mm
Durchmesser	1 mm	A.D.	3 mm

Während bereits die Bestimmung von Pb in der Diplomarbeit untersucht wurde, werden im Rahmen dieser Arbeit die analytischen Güteziffern bei der Bestimmung von Cd ermittelt. Dazu müssen die Betriebsparameter des direkten Probeneintrags in das SCP im Hinblick auf ein maximales Signal-Untergrundverhältnis optimiert werden.

3.3.1 Optimierung des Arbeitsgasstroms

Mit Hilfe der direkten Probenzuführung werden die auf dem Probenträger befindlichen eingetrockneten Lösungsmittelrückstände analysiert. Der Arbeitsgasstrom wurde mit dem Ziel ein möglichst großes Signal bei der Anregung des Analyten im SCP zu erreichen, optimiert. Auch wurde auf möglichst große Signal-Rauschverhältnisse hin optimiert. Es wurden Arbeitsgasströme zwischen 5 L/h und 60 L/h verwendet. Arbeitsgasströme unterhalb von 5 L/h wurden nicht untersucht, da dann die Meßwerte erheblich streuen, weil es wahrscheinlich zu Rückvermischungen im Plasmaraum kommt. Für die Optimierung wurden Probenvolumen von 20 µL und eine Lösung mit 0,5 mg/L verwendet. Es wurde die Cd I 361,1 nm als Analysenlinie gewählt. Aus den Ergebnissen in Abb. 20 ist ersichtlich, daß die Linienintensität mit zunehmendem Gasstrom abnimmt. Der optimale Arbeitsgasstrom beträgt 5 L/h und bei allen folgenden Bestimmungen von Cd wurde dieser Gasstrom gewählt. Hier wird nicht nur das Maximum für die Linienintensität sondern auch der maximale Wert für das Linien/Untergrundverhältnis für die Cd I 361,1 nm Linie erhalten, da die Intensität des spektralen Untergrundes sich mit dem Arbeitsgasstrom nur wenig ändert.

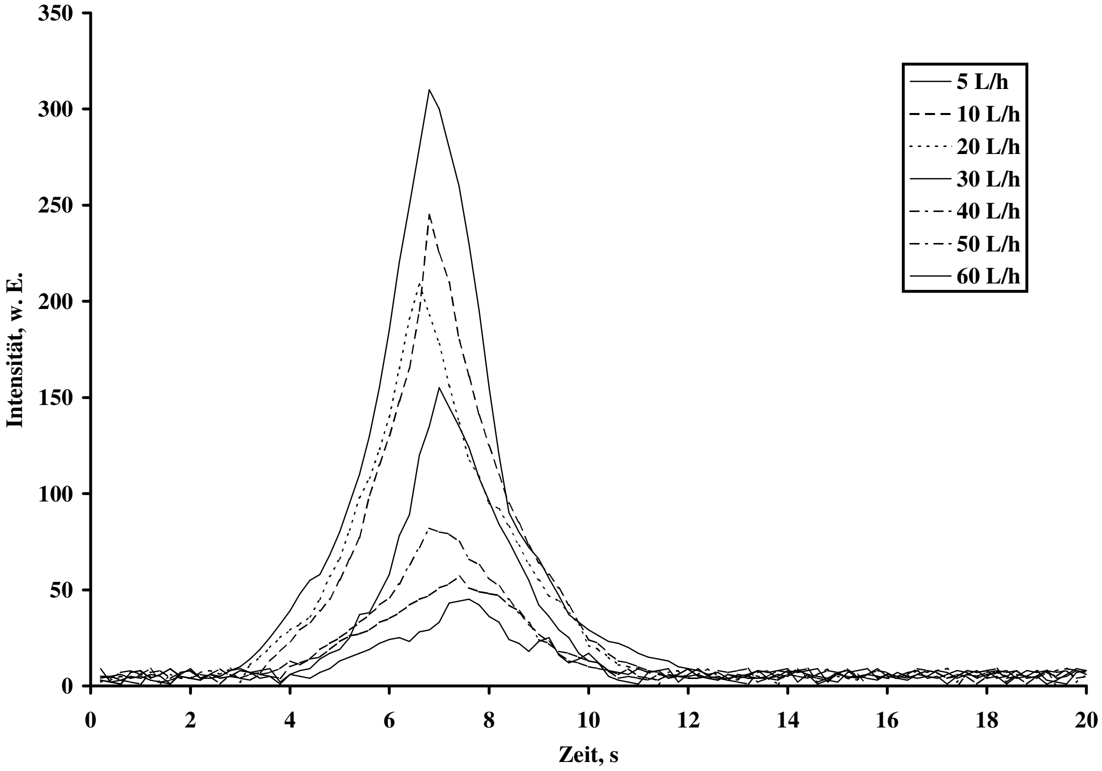


Abb. 20: Einfluß des Arbeitsgasstroms bei20 µL einer Lösung mit 0,5 mg/L an Cd auf die Signale für die Linie Cd I 361,1 nm

3.3.2 Optimierung des Probenvolumens

Da die Signalhöhe nahezu linear mit der Menge an Analyten auf dem Probenträger zunimmt, bedürfte das Probenvolumen keiner Optimierung in der Hinsicht. Allerdings hat die Größe des Probenvolumens einen erheblichen Einfluß auf die Präzision der Analyse. Deshalb wurde auch für Cd die Probenmenge im Hinblick auf die erreichbare Präzision optimiert, wobei Volumina von 5 bis 20 µL bei einer Konzentration an Cd von 0,5 mg/L verwendet wurden. Die Ergebnisse der Optimierung sind in der Abb. 21 dargestellt. Bei Probenvolumen größer als 20 µL fällt der Tropfen vom Probenträger ab. Als Optimum stellte sich somit eine Probenmenge von 20 µL heraus. Die relative Standardabweichung beträgt in diesem Fall ca. 7-8 %. Die Abnahme der relative Standardabweichung mit einer Erhöhung des Probenvolumens ist darauf zurückzuführen, daß der Fehler der verwendeten µL-Spritze kleiner wird und die Probensubstanz reproduzierbarer auf das Ende der Spitze der Quarzglaskapillare aufgebracht werden kann.

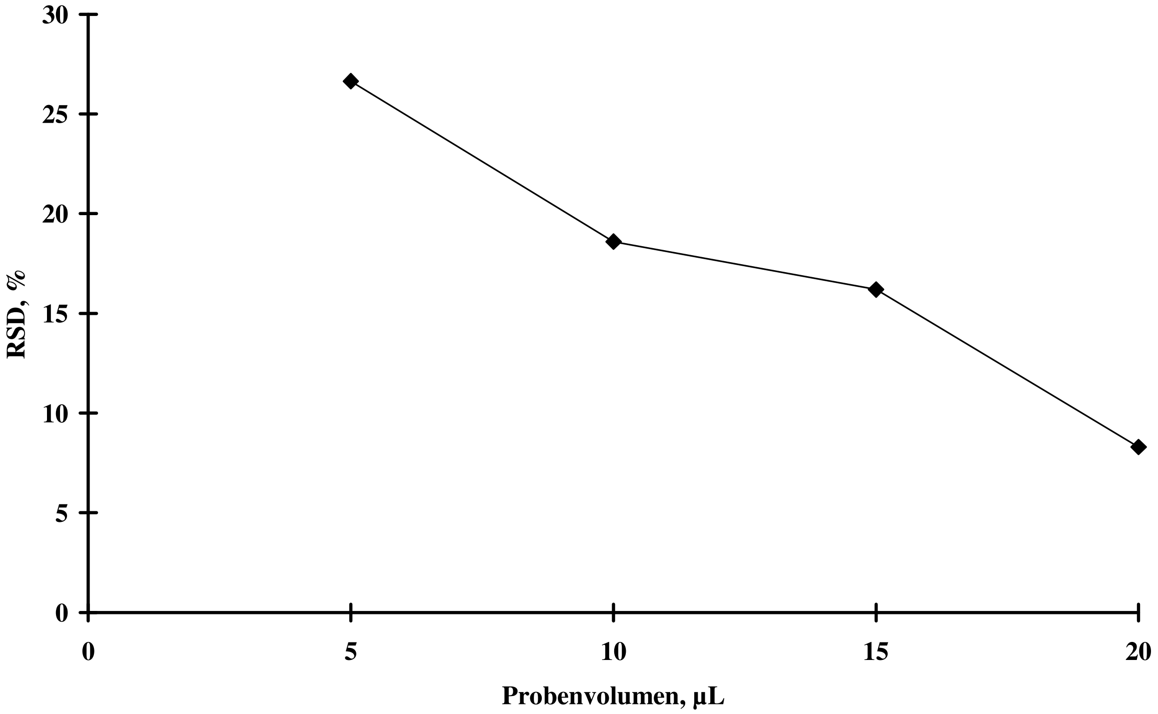


Abb. 21: Einfluß des Probenvolumens auf die RSD bei der Analyse einer Lösung von 0,5 mg/L an Cd. Analysenlinie: Cd I 361,1 nm

Die optimierten Betriebsparameter und die Arbeitsbedingungen bei dem direkten Probeneintrag in das SCP sind in der Tab. 3 aufgelistet.

Tab. 3: Betriebsparameter für das System zum direkten Probeneintrag in das SCP

Betriebsparameter	**Größe**
Spannung SEV	950 V
Analysenlinie	Cd I 361,1 nm
Hilfsgasstrom	20 L/h
Arbeitsgasstrom	5 L/h
Probenmenge	20 µL
Heizung	
Spannung	9,5 V
Stromstärke	1 A
Temperatur	100 °C

3.3.3 Analytische Güteziffern der direkten Bestimmung von Cd mit Hilfe des direkten Probeneintrags in das SCP

Zur Ermittlung der analytischen Kenndaten wurde bei den optimierten Bedingungen eine Kalibrierkurve aufgenommen. Dazu wurden Lösungen von Cd mit Konzentrationen zwischen 0,01 mg/L und 1 mg/L benutzt. Es ergab sich eine Nachweisgrenze von 30 µg/L bzw. 600 pg absolut und der erhaltene lineare Bereich erstreckt sich von 30 µg/L bis 1 mg/L.

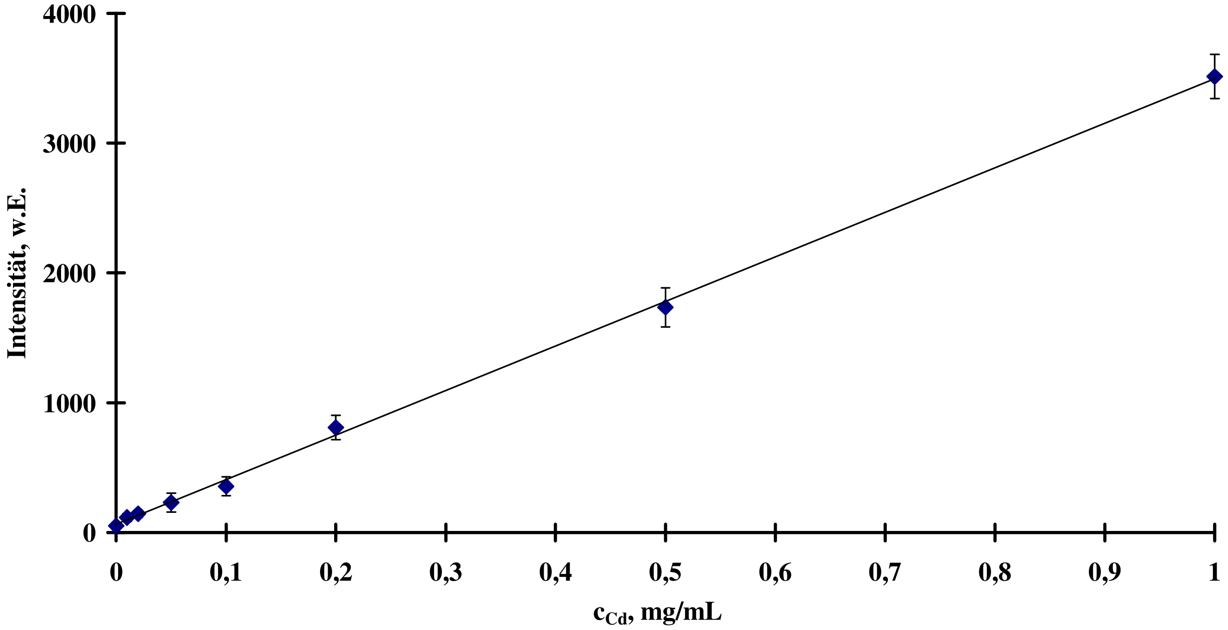


Abb. 22: Kalibrierkurve für Cd beim direkten Probeneintrag in das SCP und Ar als Arbeitsgas. Analysenlinie: Cd I 361,1 nm

3.4 Verbesserung der direkten Probenzuführung

Die im Rahmen der Diplomarbeit entwickelte Vorrichtung zum direkten Probeneintrag von Lösungsmittelrückständen in das stabilisierte kapazitive Plasma (SCP) besitzt jedoch einige Nachteile. Die Probeneinführung des Probenträger geschieht per Hand und die Einführungsgeschwindigkeit des Trägers ist daher ungleichmäßig. Außerdem kann der Stempel sich während der Einführung um einen gewissen Anteil drehen und es wird infolge der geringen Krümmung des Probenträgers nicht immer der gleiche zentrale Punkt im Plasmarohr erreicht. Dieser Effekt ist in der Abb. 19 verdeutlicht. Im Fall (a) befindet sich der Probenträger ideal und zentral im Plasmarohr. Im Fall (b) wird der Probenträger infolge seiner Krümmung aus der zentralen Lage gebracht und die Strömungsverhältnisse des Arbeitsgases um den Probenträger im Plasmarohr verändern sich. Im Fall (c) berührt der Probenträger sogar das Plasmarohr. Dadurch kommt es zu einer Abkühlung des Probenträgers und der Probensubstanz und der Analyt kann in diesem Fall nicht mehr oder nur noch unvollständig verdampft werden.

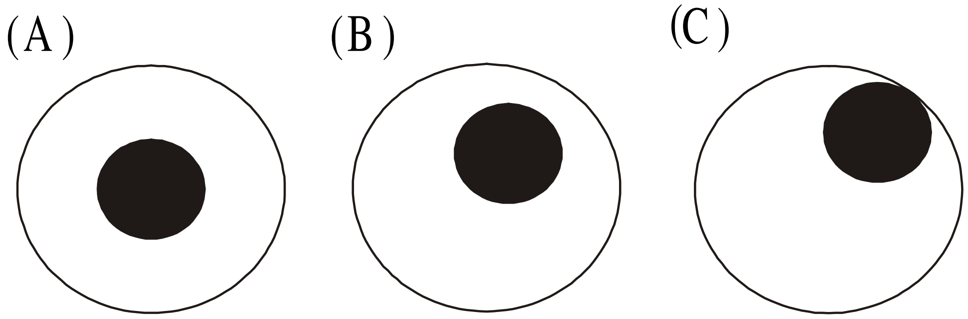


Abb. 23: Lage des Probenträgers im Plasmarohr bei idealer Probenführung (A), nicht mehr zentralem Einführen (B) und bei Berührung des Plasmarohrs (C).

Die direkte Probenzuführung wurde mit dem Ziel, immer eine ideale und zentrale Einführung des Probenträgers in das SCP zu erhalten, verbessert. Der verbesserte Aufbau ist in Abb. 24 wiedergegeben. Mit Hilfe dieses weiterentwickelten Probeneintrags können die eingetrockneten Lösungsmittelrückstände nunmehr mit einer größeren Genauigkeit mit Hilfe der SCP-OES analysiert werden. Bei dem verbesserten Probeneintrag wird von einem Metallstempel, der sich in einem Preßluftzylinder bewegt, Gebrauch gemacht. An dem Ende des Metallstempels ist der PTFE-Halter des Probenträgers angebracht. Mit Hilfe von Preßluft kann der Probenträger über Einlaß- und Auslaßventile bewegt werden. Wie bei der ersten Probeneintragseinheit befindet sich die gleiche Trockenkammer in der Mitte der Apparatur. Diese ist fest an der Bodenplatte angebracht. Über die Steuerung der Preßluft wird der Probenträger zur Stelle der Probenaufgabe bewegt, dann in den Trockenkammerteil gezogen und anschließend mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit in das Plasmarohr eingeführt, wo der Analyt verdampft und angeregt wird.

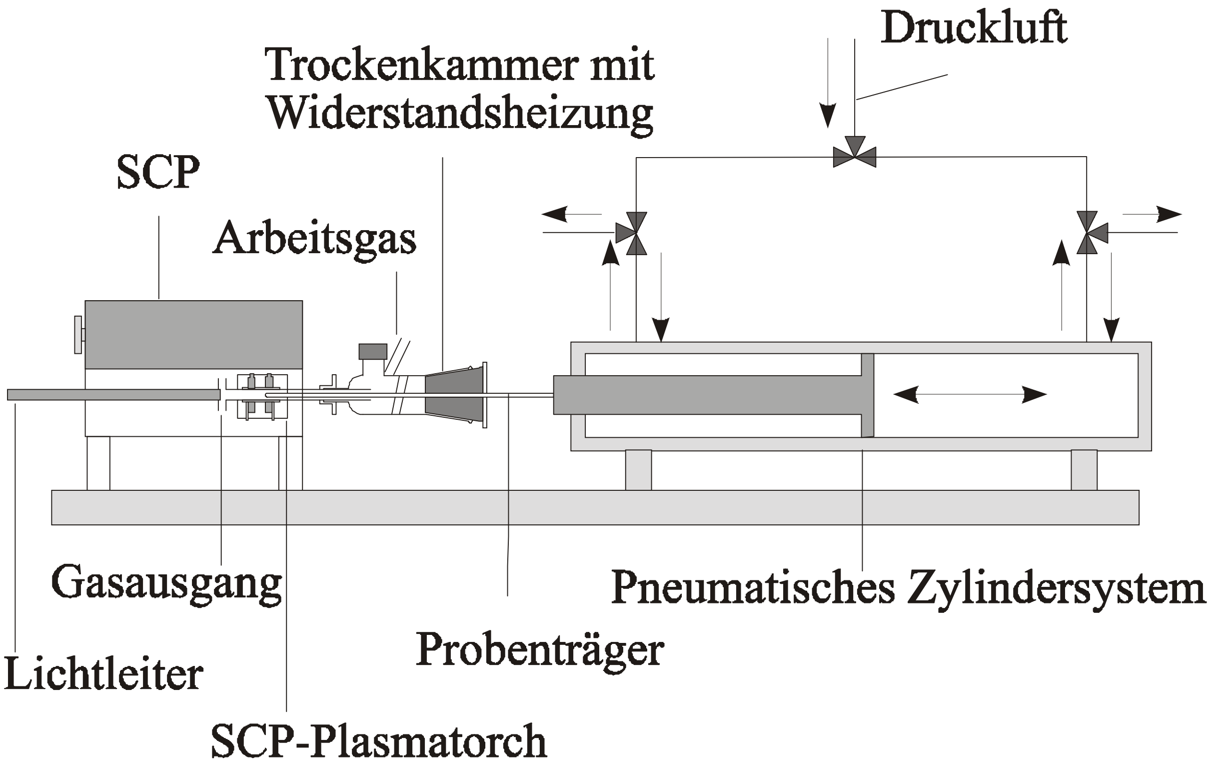


Abb. 24: Verbesserte Apparatur zum direkten Probeneintrag in das SCP

Der auf den Probenträger aufgebrachte Lösungstropfen benetzt die Spitze nur zu einem geringen Teil. Der Großteil des Tropfens hängt an dem Probenträger in einem Abstand von ca. 2 mm von der Spitze entfernt. Um das Plasma so gering wie möglich zu beeinflussen und den Probenträger nur soweit wie unbedingt notwendig in das Plasma zu bringen, wird die gesamte Apparatur auf eine winkelverstellbare Platte angebracht. Dabei können verschiedene Winkel zwischen 0 und 10° eingestellt werden. Durch unterschiedliche Neigung der Grundplatte ändert sich die Lage des aufgebrachten Lösungstropfens, wie es in Abb. 25 dargestellt ist. Es ist dabei deutlich zu erkennen, daß der aufgebrachte Probentropfen sich bei einem größeren Winkel in die Richtung der Spitze verschiebt und der Großteil der aufgebrachten Probe dann dort lokalisiert ist. Der Probenträger muß daher nicht so tief in das Plasma eingeführt werden, um die Probe zu verdampfen. Daher kann die Probe effizienter verdampft und angeregt werden was zu einer Verbesserung der analytischen Kenndaten führt.

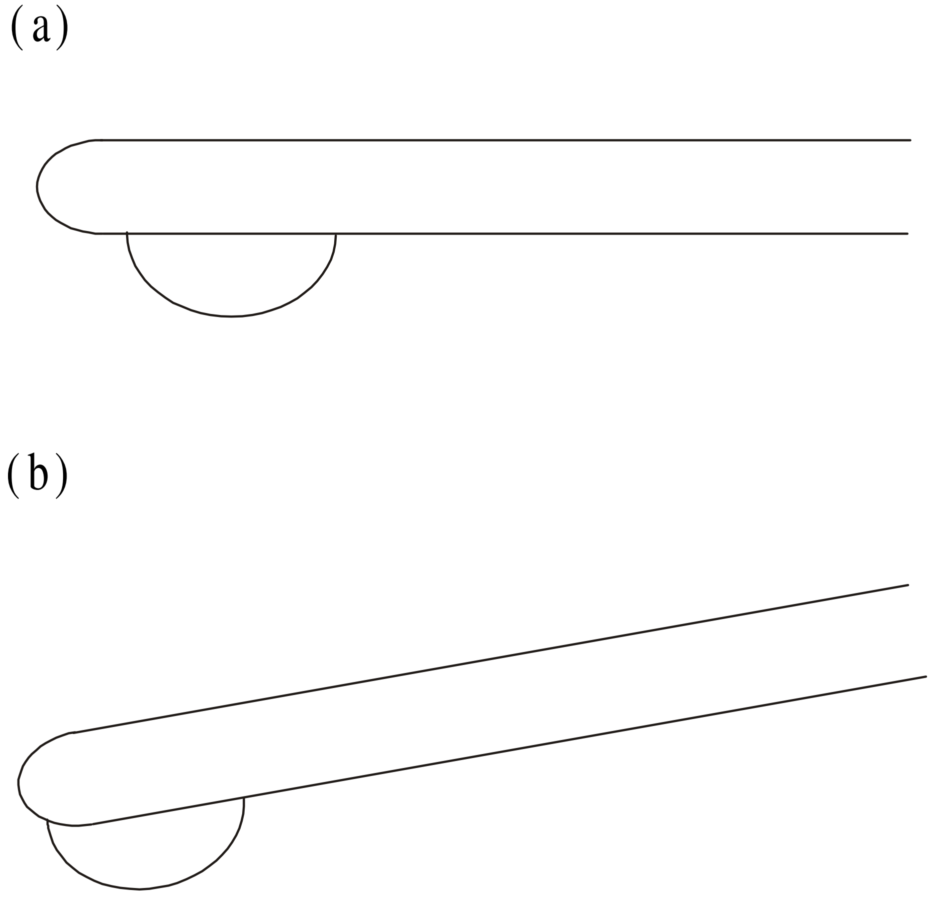


Abb. 25: Lage des aufgebrachten Probetropfens bei verschiedenen Winkeleinstellungen, Probenträger mit Tropfen im Winkel 0° (a) und Probenträger mit Tropfen im Winkel 10° (b)

In der Abb. 26 wird der Einfluß des gewählten Winkels auf die relative Intensität des Signals und der relativen Standardabweichung dargestellt. Bei den Messungen wurden jeweils 20 µL einer Lösung von Pb mit einer Konzentration von 0,5 mg/L verwendet. Das Signal für die Pb I 405,7 nm Linie ist bei einem Winkel von 10° am größten und wurde als 100 % festgelegt. Alle anderen Werte bei den eingestellten Winkeln beziehen sich auf diesen Basiswert. In der Abbildung ist zu erkennen, das die Intensität mit einer Erhöhung des Winkels konstant ansteigt und bei 10° maximal wird. Aus konstruktiven Gründen konnten keine größeren Winkel verwendet werden. Mit Erhöhung des Winkels wird die relative Standardabweichung immer geringer und sie erreicht bei einem Winkel von 10° ebenfalls ihren niedrigsten Wert.

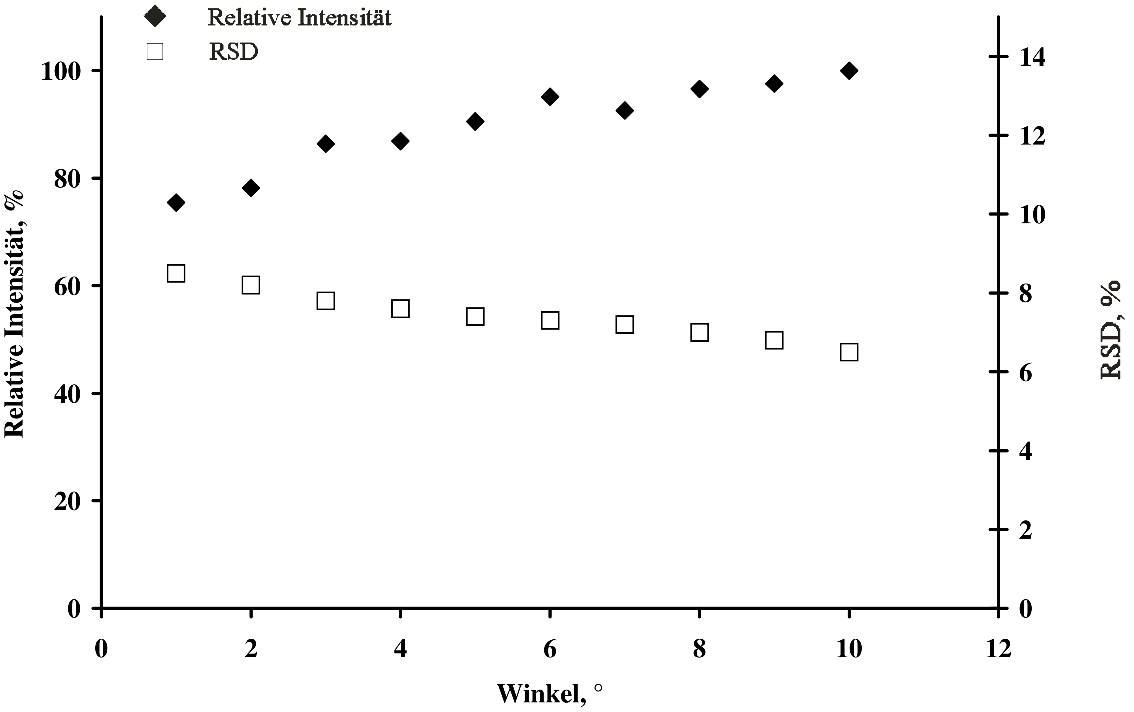


Abb. 26: Einfluß des eingestellten Winkels auf die relative Intensität für die Pb I 405,7 nm Linie und ihre relative Standardabweichung

3.4.1 Optimierung der Geräteparameter

3.4.1.1 Arbeitsgasstrom

Die aufgebrachten und eingetrockneten Lösungsmittelrückstände wurden ebenfalls mit Hilfe der SCP-OES und einer verbesserten direkten Probenzuführung sowie verstellbarem Winkel analysiert. Mit der verbesserten Probenzuführung ist es dann auch notwendig, die Betriebsparameter neu zu optimieren um auch dann ein möglichst großes Signal und die niedrigsten Intensitäten des Untergrundes zu erhalten. Es wurde bei Arbeitsgasströmen zwischen 5 L/h und 60 L/h gearbeitet. und jeweils 20 µL einer Lösung mit 0,5 mg/L an Pb verwendet. Der Arbeitsgasbereich unterhalb von 5 L/h wird dabei nicht untersucht, da es dann, wie bereits erwähnt, zu Rückvermischungen im Plasmaraum kommt. Wie bei den vorangegangenen Optimierungen des Arbeitsgasstromes wird aus den Ergebnissen in Abb. 27 ersichtlich, daß beim Einsatz von Ar als Arbeitsgas die Intensität der Linie von Pb mit zunehmendem Gasstrom stark abnimmt und das sie bei 5 L/h am größten ist.

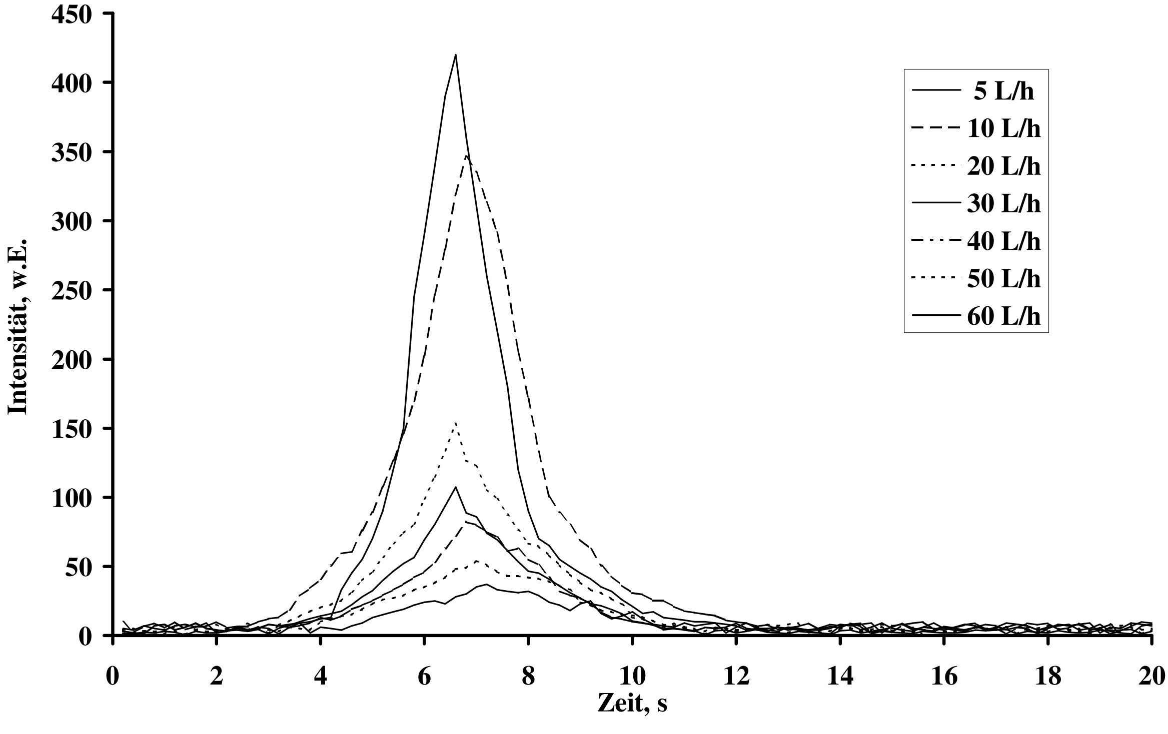


Abb. 27: Einfluß des Arbeitsgasstroms bei 20 µL einer Lösung mit 0,5 mg/L an Pb auf die Signale für die Linie Pb I 405,7 nm

3.4.1.2 Optimierung des Probenvolumens

Mit dem verbesserten Probeneintrag wurde in dem Bereich von 5 bis 20 µl das eingesetzte Probenvolumen der aufgebrachten Probe mit einer Probe von 0,5 mg/L an Pb auf der Pb I 405,7 nm Linie optimiert.

Die Ergebnisse der Optimierung sind in Abb. 28 wiedergegeben. Es stellte sich heraus, daß wie bei den vorherigen Untersuchungen die RSD bei einer Probenmenge von 20 µL am niedrigsten ist. Die relative Standardabweichung nimmt mit dem Probenvolumen ab und beträgt bei einem Probenvolumen von 20 µL ca. 7 %.

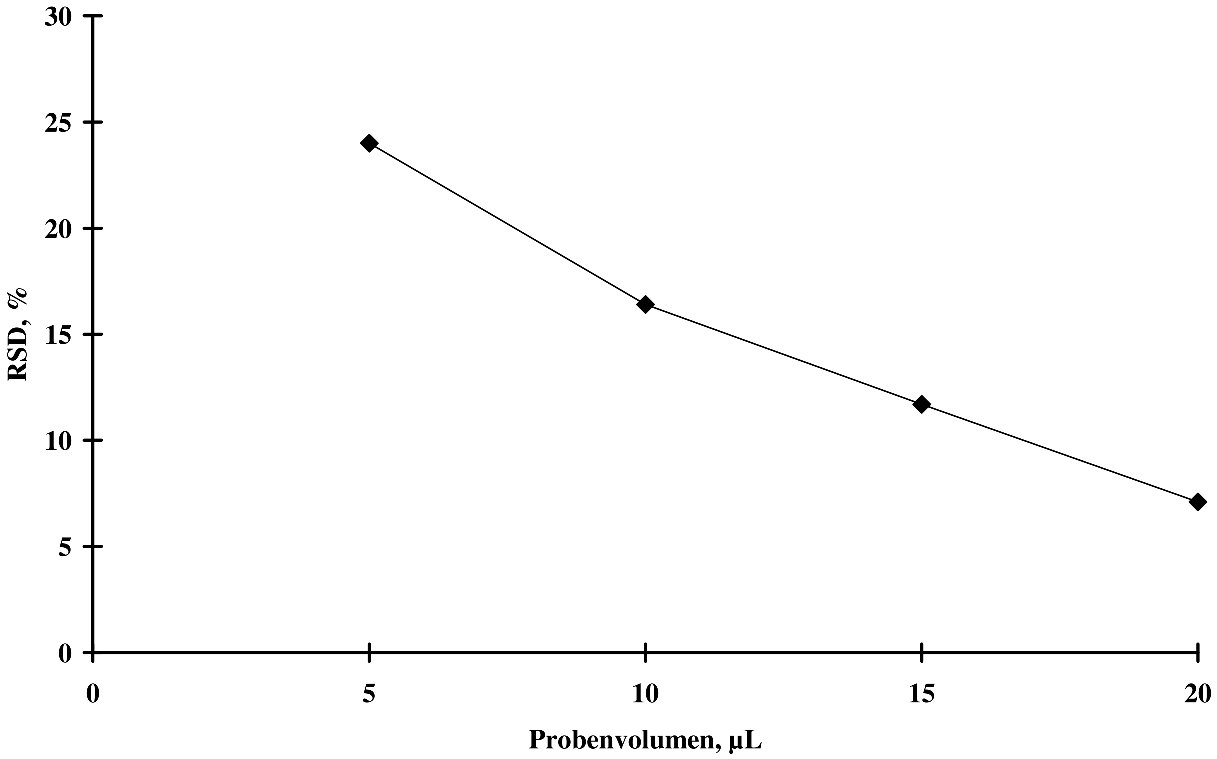


Abb. 28: Einfluß des Probenvolumens auf die RSD bei dem verbesserten Probeneintrag für den Fall einer Lösung von 0,5 mg/L an Pb. Analysenlinie: Pb I 405,7 nm

3.4.2 Vergleich der Signalverläufe bei dem ursprünglichen und dem verbessertem Probeneintragssystem

Durch die Verbesserung des direkten Probeneintragssystems verändert sich der Verlauf des für Pb erhaltene Signal signifikant. Der Anstieg des Signals ist bei der verbesserten Probenzuführung steiler und das Signal ist nicht so breit wie es bei der ursprünglichen Probeneintragsapparatur der Fall war. Durch die Änderung des Signalverlaufes kommt es auch zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Meßwerte. Der Signalverlauf für eine Lösung von Pb mit einer Konzentration von 0,5 mg/L bei einem Arbeitsgasstrom von 5 L/h und einer Probenmenge von 20 µL ist in der Abb. 29 wiedergegeben.

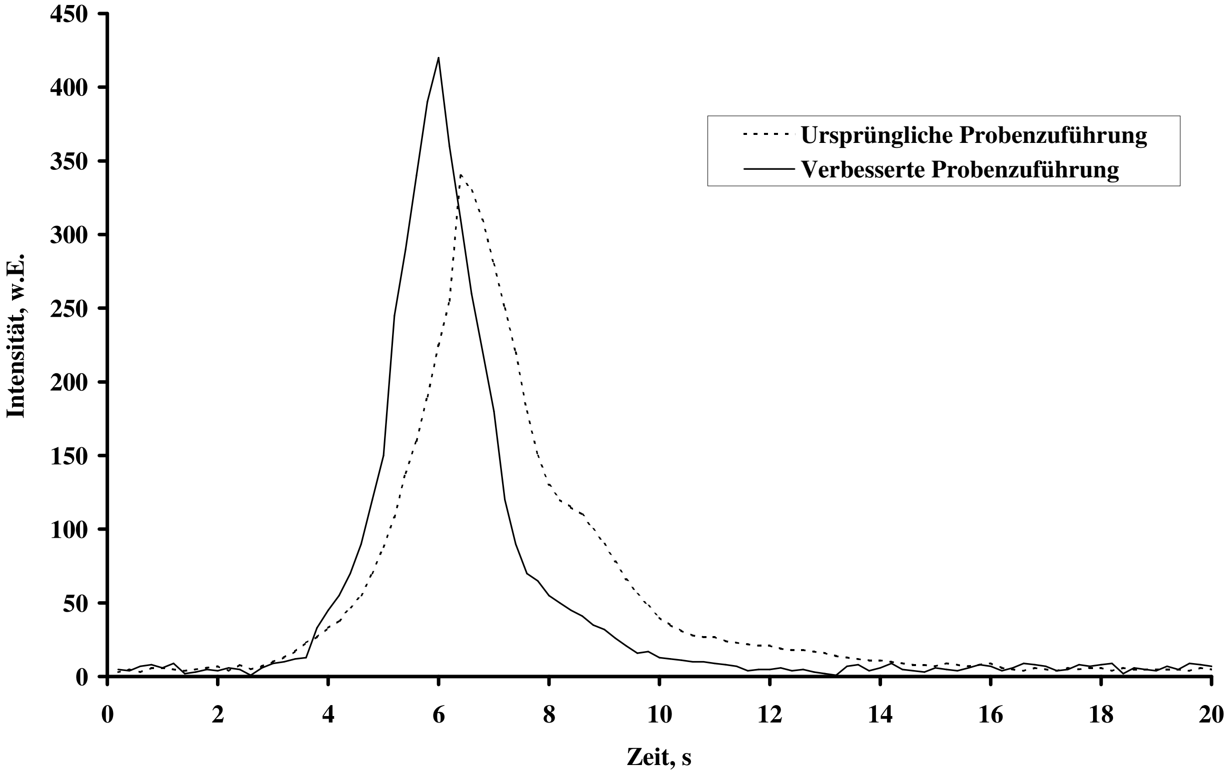


Abb. 29: Signalverlauf bei einer Lösung mit 0,5 mg/L an Pb für die Linie Pb I 405,7 nm im Falle des ursprünglichen und eines verbessertem Probeneintragssystems

3.4.3 Analytische Kenndaten für Pb mit Ar als Arbeitsgas

Mit Hilfe des verbesserten Probeneintragssystems und mit Ar als Arbeitsgas wurden unter den optimierten Bedingungen Lösungen von Pb im Konzentrationsbereich von 0,01 mg/L bis zu 1 mg/L eine Kalibrierkurve erstellt. Es wurde eine Nachweisgrenze von 10 µg/L bzw. 200 pg absolut und einem linearen Bereich, der sich von 10 µg/L bis 1000 µg/L erstreckt, erhalten. Die Kalibrierkurve für Pb im Falle der SCP-OES mit Ar als Arbeitsgas ist in der Abb. 30 wiedergegeben.

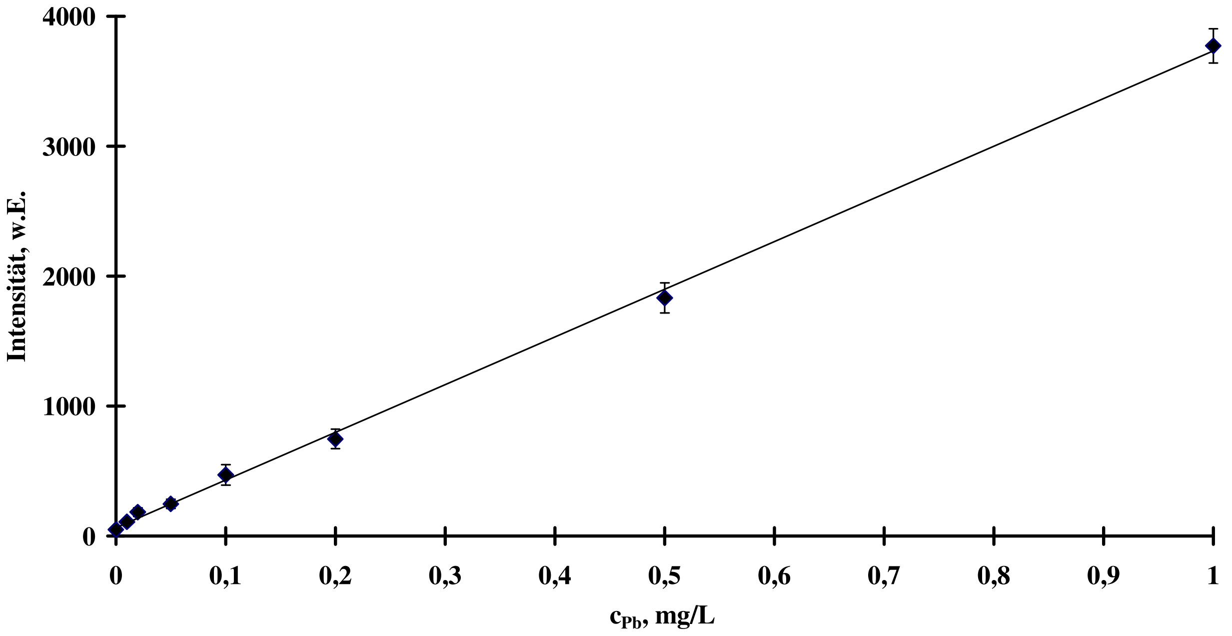


Abb. 30: Kalibrierkurve für Pb bei der SCP-OES mit Ar als Arbeitsgas und dem verbesserten Probeneintragssystem. Analysenlinie: Pb I 405,7 nm

3.4.4 Vergleich der Kalibrierkurven im Falle des ursprünglichen und des verbesserten Probeneintragssystems

Ein Vergleich der erhaltenen Kalibrierkurven mit dem ursprünglichen und dem verbesserten Probeneintragssystem für das SCP (Abb. 31) zeigt, daß die Steigung der Kalibrierkurve im Falle des verbessertem Probeneintragssystems größer ist was zu einer Verbesserung der analytischen Kenndaten führt. Mit Hilfe des verbessertem Probeneintragssystems ist es möglich den Analyten präziser in das SCP einzubringen und effektiver zu verdampfen und anzuregen, da der Probenträger nicht so tief in das Plasma eingeführt werden muß.

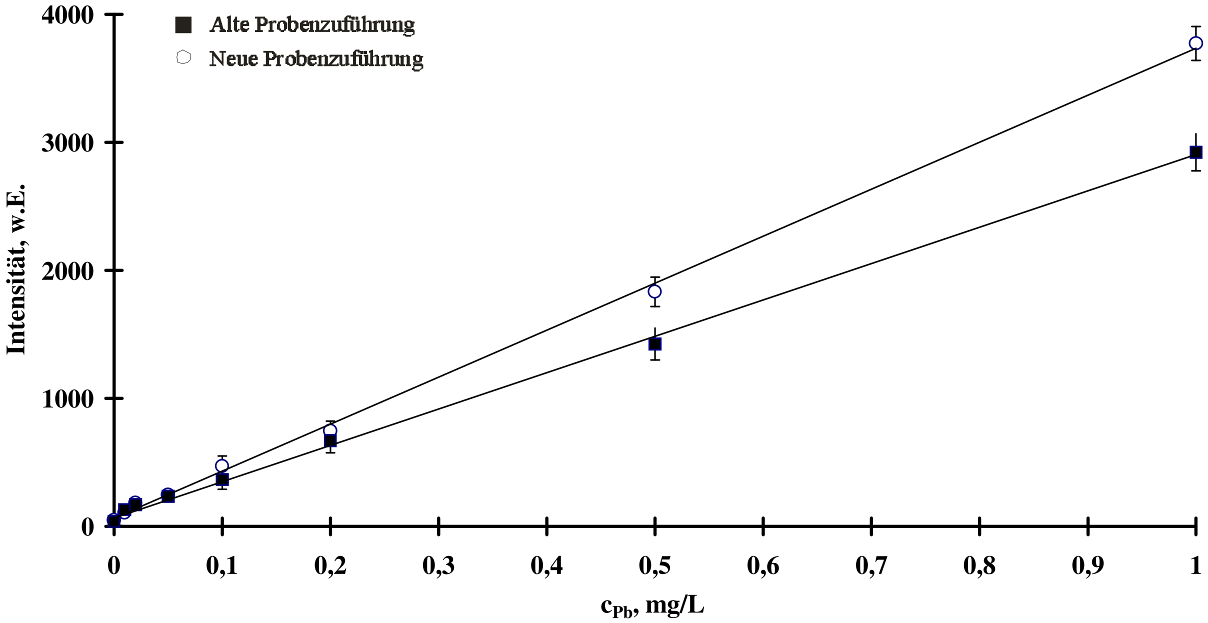


Abb. 31: Kalibrierkurven für Pb mit der ursprünglichen und dem verbesserten Probeneintragssystem mit Ar als Arbeitsgas. Analysenlinie: Pb I 405,7 nm

3.4.5 Analytische Kenndaten für Pb im Falle von He als Arbeitsgas

Neben dem Einsatz von Ar als Arbeitsgas wurde auch der Einsatz von He untersucht und die analytischen Kenndaten für Pb im Falle von He als Arbeitsgas ermittelt. Unter den optimierten Bedingungen wurden mit dem verbesserten Probeneintragssystem Lösungen von Pb im Konzentrationsbereich von 0,01 mg/L bis zu 1 mg/L analysiert und eine Kalibrierkurve aufgenommen. Die Kalibrierkurve von Pb mit He als Arbeitsgas ist in der Abb. 32 wiedergegeben. Es ergibt sich für Pb im Falle von He als Arbeitsgas eine Nachweisgrenze von 5 µg/l oder 100 pg absolut und der lineare Bereich erstreckt sich von 0,01 mg/L bis 1 mg/L.

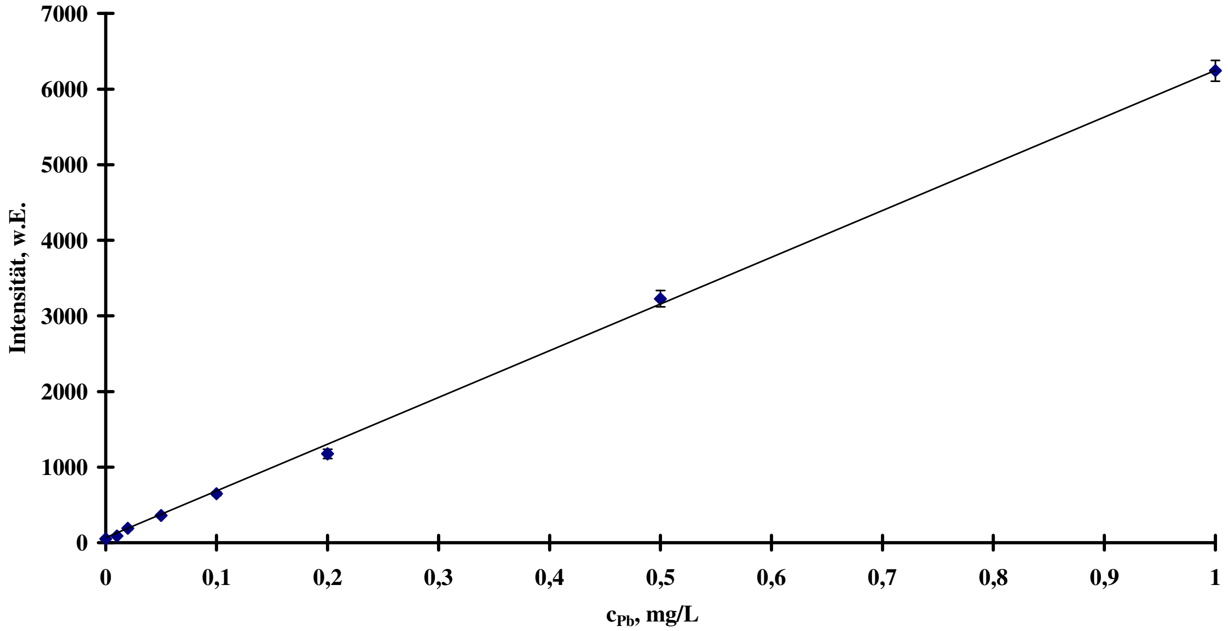


Abb. 32: Kalibrierkurve für Pb bei der SCP-OES mit He als Arbeitsgas und dem verbesserten Probeneintragssystem. Analysenlinie: Pb I 405,7 nm

3.4.6 Analytische Kenndaten für die Bestimmung von Cd mit Ar und He als Arbeitsgas

Mit Hilfe des verbesserten Probeneintrags in das SCP sollen neben Pb auch andere Elemente bestimmt werden. Es stellte sich hierbei die Frage inwieweit es möglich ist, Elemente mit unterschiedlichem Verdampfungsverhalten mit dieser Technik zu bestimmen. Für Cd wurde, wie schon im Abschnitt 3.3.3 beschrieben, bereits die Nachweisgrenze bestimmt. Interessant ist dabei auch, ob die Nachweisgrenze mit Hilfe des verbesserten Probeneintragssystems verbessert werden kann. Für Cd wurden sowohl mit Ar als auch mit He als Arbeitsgas die Nachweisgrenzen bestimmt und die Kalibrierkurve im Konzentrationsbereich von 0,01 mg/L bis zu 1 mg/L aufgenommen (Abb. 33). Der lineare Bereich erstreckt sich bei beiden Edelgasen von 0,02 mg/L bis 1 mg/L und die Nachweisgrenze für Cd beträgt bei Ar als Arbeitsgas 20 µg/l und bei He 15 µg/l.

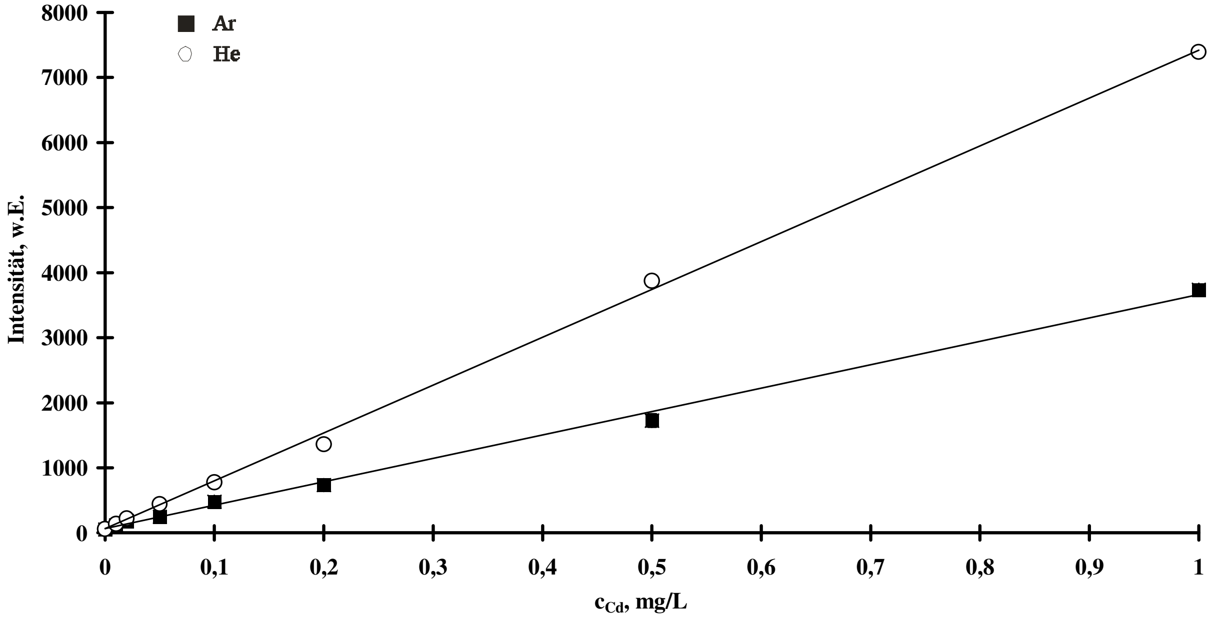


Abb. 33: Kalibrierkurven für Cd bei der SCP-OES mit Ar und He als Arbeitsgas und dem verbesserten Probeneintragssystem. Analysenlinie: Cd I 361,1 nm

3.4.7 Analytische Güteziffern weiterer verdampfbarer Elemente

Im Nachfolgenden wird untersucht, ob neben Pb und Cd auch andere Elemente mit Hilfe des verbesserten Probeneintragssystems ausreichend gut verdampft und mit der SCP-OES bestimmt werden können. Zu den zu untersuchenden Elementen zählen Sr, Mg, Cu, Zn, Na, K, Sb, Ni, Cr, Mo, Al, Co, Fe, Sn, Mn und Ba. Da die im Plasma erreichten Gastemperaturen nur bei ca. 2000 K liegen, können dabei nur Elemente bestimmt werden, deren Siedepunkte nicht zu hoch sind und die leicht verdampft werden können. Es zeigte sich bei den Untersuchungen, daß nur Sr, Cu, Mg und Zn zu diesen Elementen zählen. Neben Pb und Cd wurde für diese vier Elemente der direkte Probeneintrag in das SCP erfolgreich untersucht.

In der Tab. 4 sind die Nachweisgrenzen für alle Elemente, bei denen der direkte Probeneintrag in das SCP möglich ist, aufgelistet.

Tab. 4: Nachweisgrenzen beim direkten Probeneintrag in das SCP mit Ar und He als Arbeitsgas und Quarz als Probenträger

		Nachweisgrenzen			
		Arbeitsgas			
Element	Linie (nm)	Ar		He	
		(µg/L)	(pg)	(µg/L)	(pg)
Pb I	405,7	5	100	5	100
Mg I	285,2	30	600	15	300
Cd I	361,1	20	400	15	300
Cu I	324,7	30	600	20	400
Zn I	213,8	120	2400	100	2000
Sr I	407,7	50	1000	40	800

In den Abb. 34 a-d) sind die Kalibrierkurven im Falle der verschiedenen Arbeitsgase für die einzelnen untersuchten Elemente wiedergegeben.

(a)

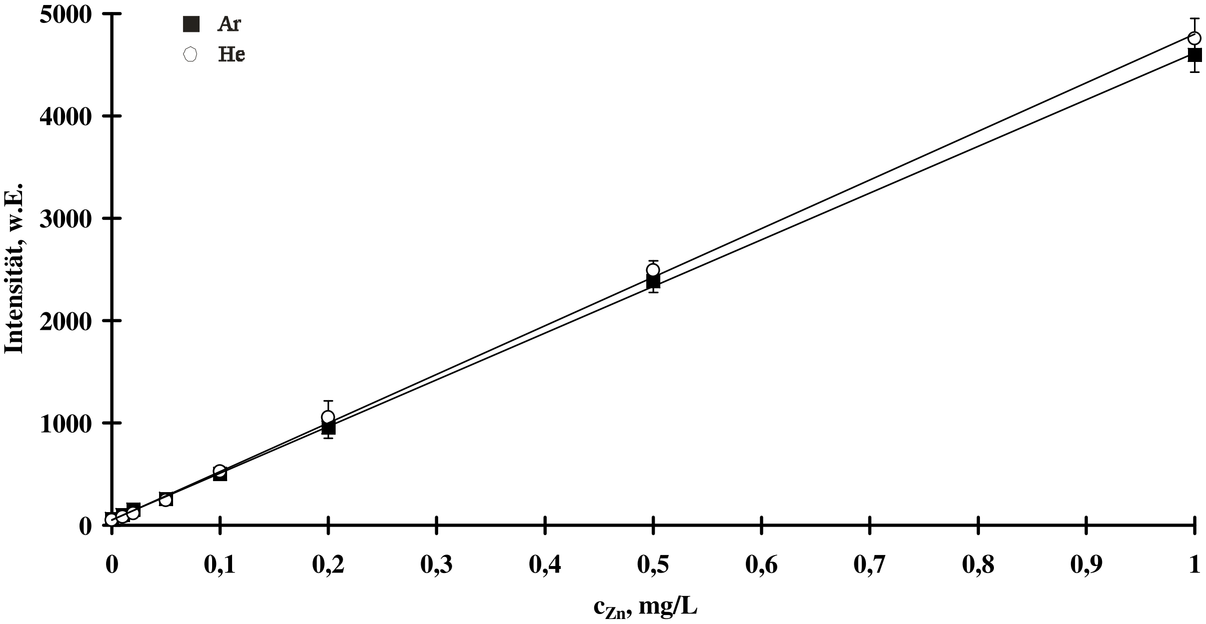
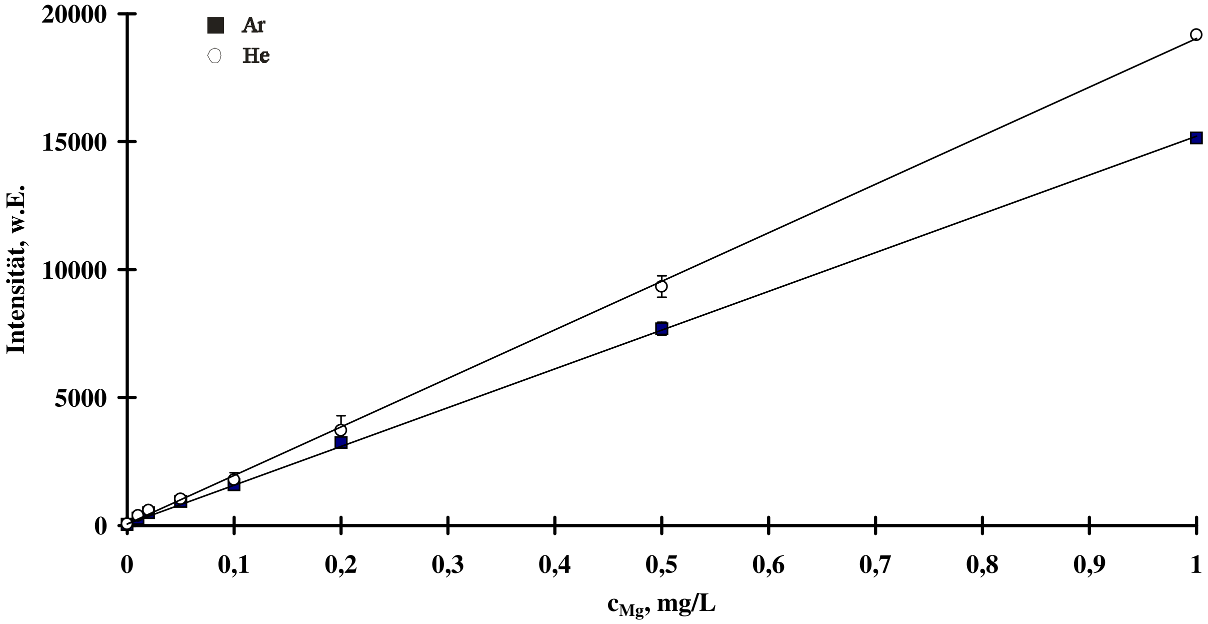
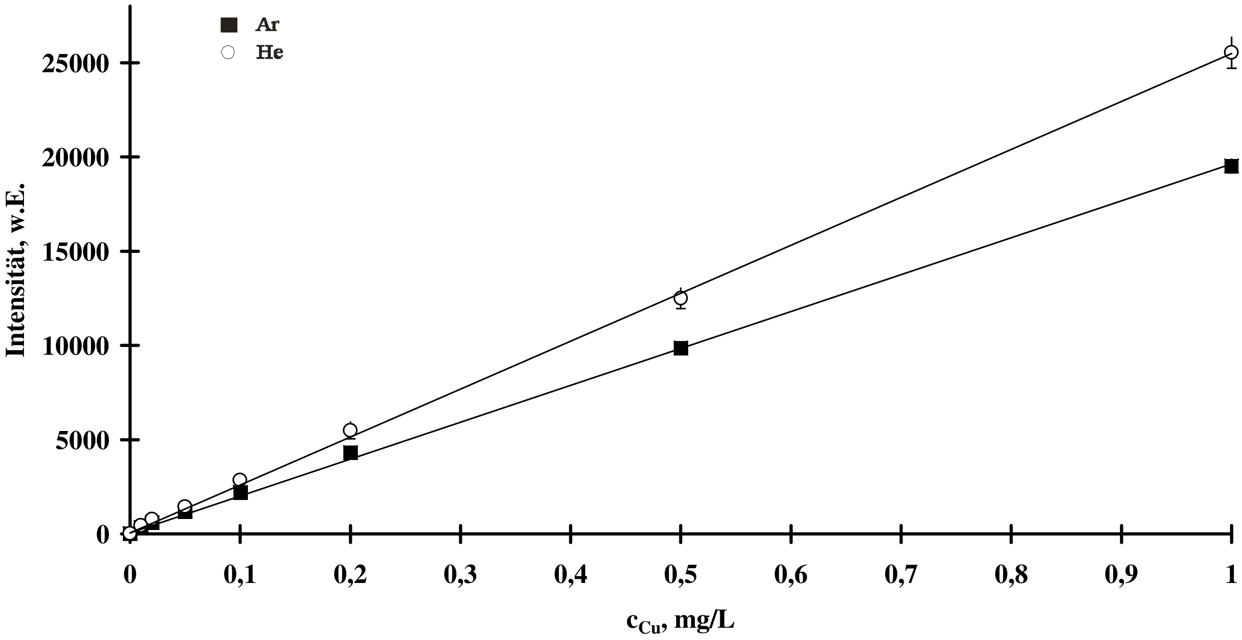


Abb. 34: Kalibrierkurven beim direkten Probeneintrag ins SCP für Zn, Mg, Cu und Sr und Ar und He als Arbeitsgas. (a) Zn I 213,8 nm, (b) Mg I 285,2 nm, (c) Cu I 324,7 nm und (d) Sr I407,7 nm

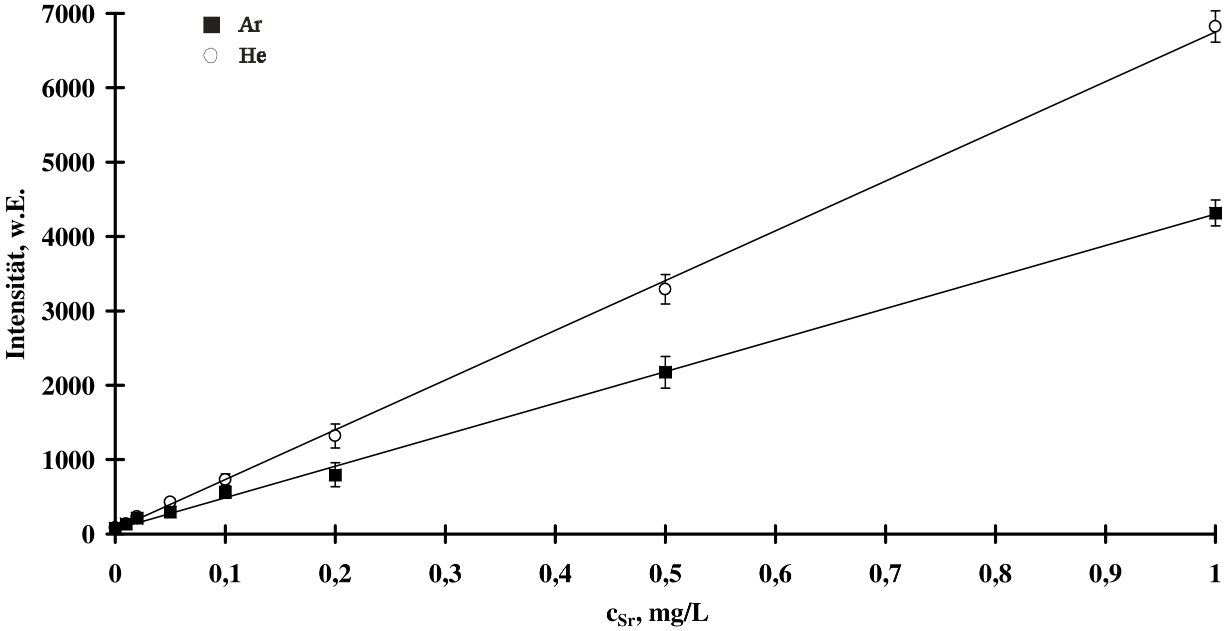
(b)



(c)


■ Ar
○ He
Intensität, w.E.
25000
20000
15000
10000
5000
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
c_{Cu}, mg/L

(d)


■ Ar
○ He
Intensität, w.E.
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
c_{Sr}, mg/L

3.4.8 Untersuchungen zur Bestimmung weiterer Elemente mit dem direkten Probeneintrag in das SCP mit Quarz als Probenträger

Im Abschnitt 3.4.7 wurde beschrieben, wie neben Pb und Cd die Elemente Cu, Mg, Sr und Zn die mit dem direkten Probeneintrag in das SCP bestimmt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben diesen sechs Elementen auch noch die Elemente Na, K, Sb, Ni, Cr, Mo, Al, Co, Fe, Sn, Mn und Ba untersucht.

Eine Kalibrierung war mit diesen Elementen nicht möglich und auf den Probenträgern blieb eine erhebliche Menge des Analyten zurück. Um die Rückstände vergleichen zu können wurden in der gleichen Art wie bei Pb, Cd, Zn, Sr, Cu und Mg 25mal jeweils 20 µL der Lösung mit einer Konzentration des jeweiligen Analyten von 0,5 mg/l auf den Probenträger aus Quarz aufgebracht, darauf eingetrocknet und dieser dann in das SCP eingeführt. Für jedes untersuchte Element wurden dabei am Monochromator verschiedene Elementlinien ausgesondert und ihre Intensität gemessen. Es stellte sich dabei heraus, daß bei allen untersuchten Elementen die erhaltenen Linienintensitäten sehr niedrig waren. Daraus resultiert die Schlußfolgerung, daß der auf den Probenträger aufgebrachte Analyt nicht ausreichend verdampft wird und auf den Probenträgern eine große Menge des Analyten zurückbleibt. Anschließende Untersuchungen der Probenträger und der darauf haftenden Rückstände der Proben mit der Elektronenmikrosonde gaben weiterhin Aufschluß über die Rückstände auf den Probenträgern. Die Untersuchung der nach dem direkten Probeneintrag zurückbleibenden Rückstände ergab, daß die auf den Probenträger aufgebrachten Elemente nach dem Eintrag in das SCP auf den Probenträgern noch in erheblichen Mengen nachgewiesen werden konnten. Bei der visuellen Betrachtung der Quarzstäbe sind die Rückstände der Proben als dunkle Flecken sichtbar. Mit der Elektronenmikrosonde wurden Bilder der Rückstände aufgenommen und in den folgenden Abb. 35 (a) – (d) sind die bei den Elementen Ni, Co, Fe und Na erhaltenen Rückstände deutlich zu erkennen. Es stellte sich heraus, daß teilweise kristalline Rückstände des Analyten und kraterförmige Vertiefungen auf dem Probenträger zurückbleiben. Auf den Bildern sind die Rückstände bei den verschiedenen untersuchten Elementen spezifisch zu erkennen. Bei Ni sind die Rückstände kraterförmig mit einigen Vertiefungen, bei Co ist der Probenträger fast glatt mit den Rückständen überzogen, bei Na sehen die Rückstände teilweise plattenförmig aus und bei Fe bildeten sich besonders an der Spitze die Rückstände unebenmäßig aus.

(a)

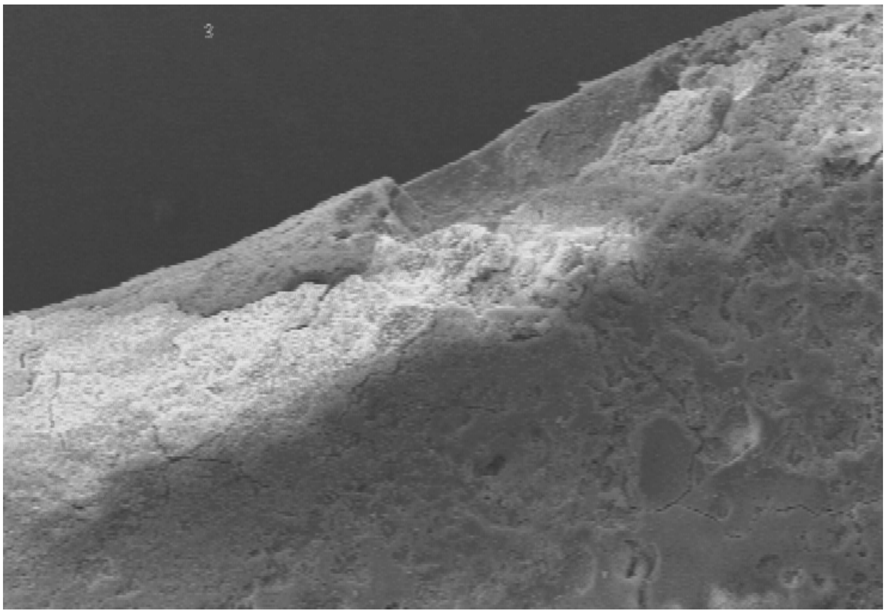
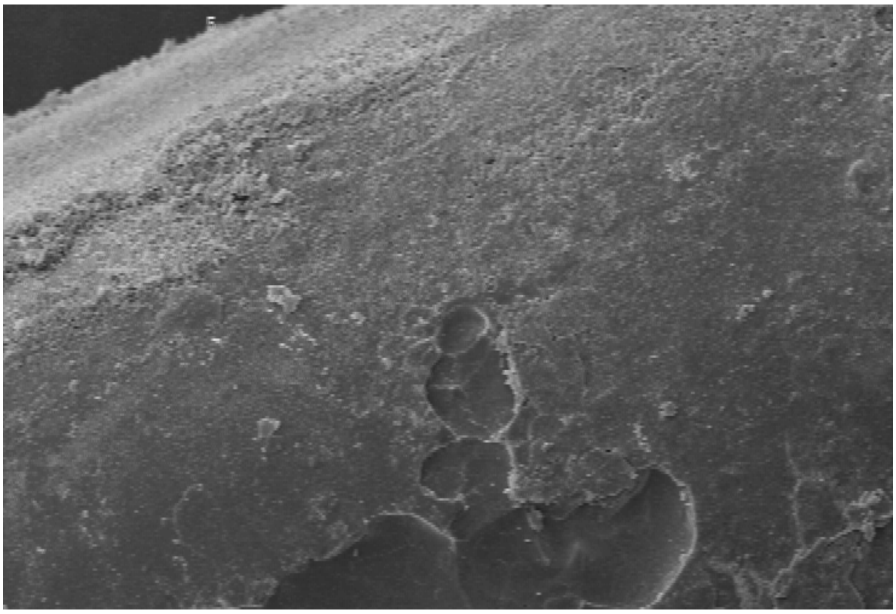
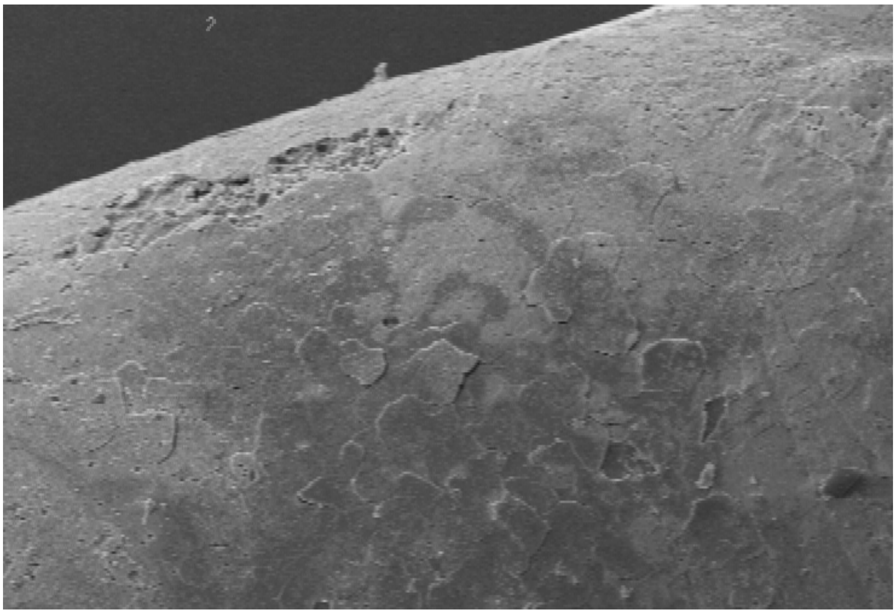


Abb. 35: Aufnahmen mit dem REM von einem Probenträger mit dem 25 Analysen von einer (a) 0,5 mg/L Ni-Lösung, (b) 0,5 mg/L Co-Lösung, (c) 0,5 mg/L Na-Lösung und (d) 0,5 mg/L Fe-Lösung durchgeführt wurden (Probenvolumen von 20 µL, Vergrößerung 2000 fach).

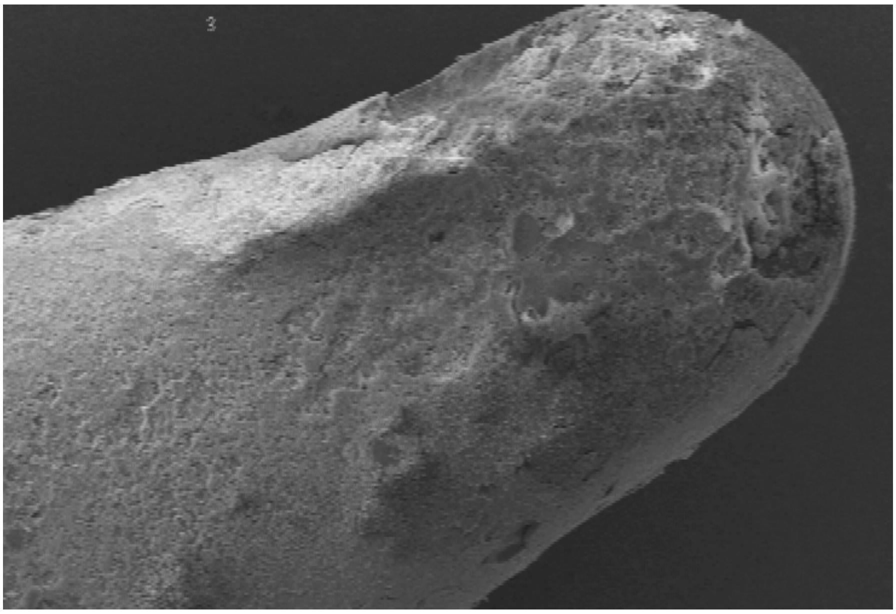
(b)



(c)



(d)



In der Abb. 36 wird ein noch nicht verwendeter Probenträger aus Quarz gezeigt. Der Quarzstab besitzt vor der Nutzung als Probenträger eine glatte Struktur und es ist ein deutlicher Unterschied zu den vorher abgebildeten Probenträgern zu erkennen.

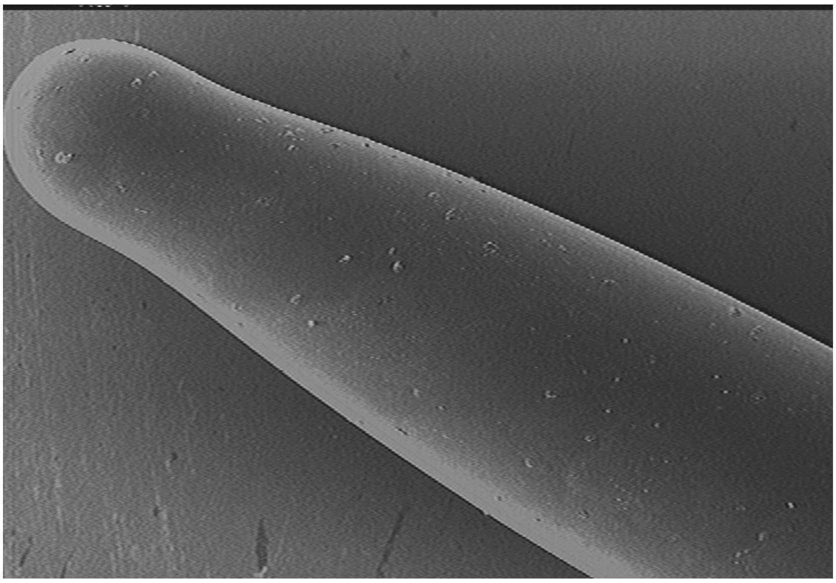


Abb. 36: Probenträger aus Quarz vor dem Eintrag eines Lösungsmittelrückstandes in das SCP (Vergrößerung 500 fach)

3.4.9 Matrixeffekte

3.4.9.1 Einfluß von leichtionisierbaren Elementen auf das Cd Signal

Bei der Analyse von realen Proben kommt es in der OES häufig zu Matrixeffekten auf die detektierten Signale. Es ist daher notwendig den Einfluß verschiedener Matrices auf die Signale der einzelnen Elemente einschätzen zu können. In vielen Arten von realen Proben wie z.B. organische und biologische Proben sind die Elemente aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalielemente als Hauptbestandteile anwesend. Um das neuentwickelte Probeneintragssystem bei der SCP-OES hinsichtlich des Einflusses der verschiedenen Matrices auf die Signale näher zu untersuchen, wurden verschiedene Proben mit unterschiedlichen Matrices analysiert.

Exemplarisch für die Gruppen der Alkali- und Erdalkalielemente wurde als Modellsubstanz KCl gewählt. Es wurden Lösungen mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen an KCl hergestellt und die Intensitäten der Linie Cd (I) 361.1 nm gemessen. Es werden dabei Lösungen mit einer Konzentration von 0,5 mg/L an Cd benutzt, die Mengen an KCl im molaren Verhältnis zwischen 100 zu 1 und 1 zu 100 von K zu Cd enthalten. In der Abb. 37 ist der Verlauf der Signale für Cd bei 20 µL der jeweiligen Probenlösungen wiedergegeben. Es ist erkennbar, daß ab einem molaren Verhältnis von 10 zu 1 für K zu Cd ein geringer Anstieg der Signale auftritt. Bei einem Verhältnis von 100 zu 1 für K zu Cd wird das Cd Signal im Vergleich zu dem Signal von 20 µL der Cd Lösung ohne Kalium um den Faktor 1,3 verstärkt. Bei niedrigeren molaren Verhältnissen kommt es nur zu einer geringen Änderung der Intensität für die Linie von Cd, die noch im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt.

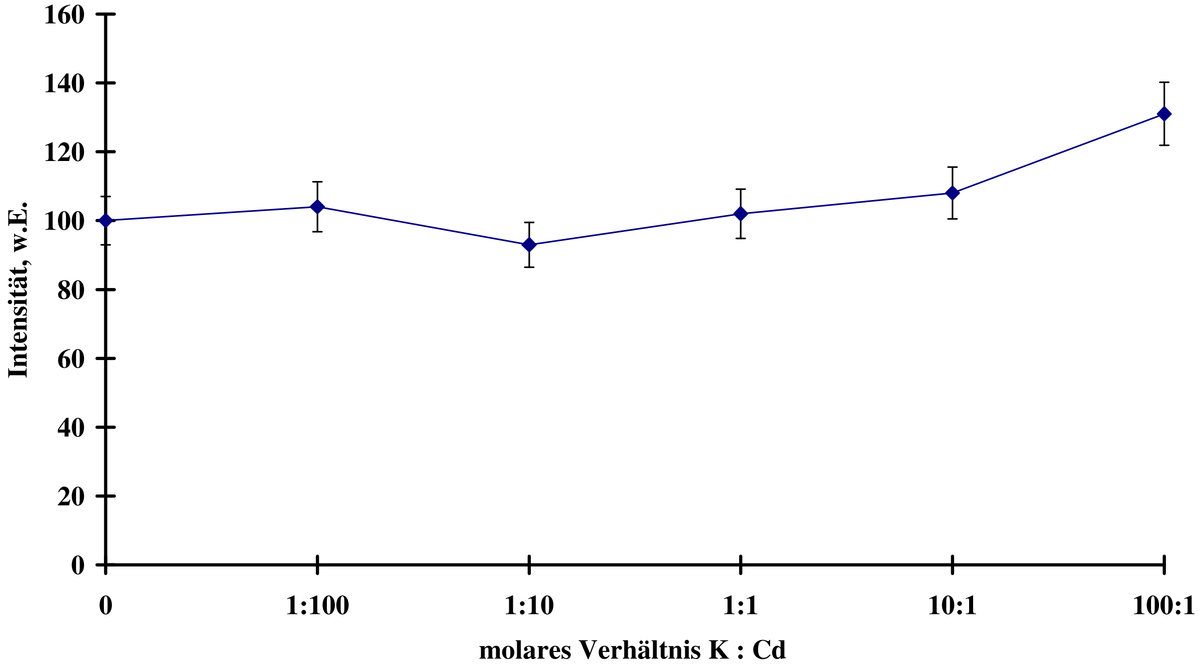


Abb. 37: Einfluß zunehmender Menge K auf die Intensität der Linie Cd I 361.1 nm im Falle von Probenträgern aus Quarz.

3.4.9.2 Einfluß von leichtflüchtigen organischen Substanzen auf das Cd Signal

Neben den Alkali- und Erdalkalimetallen enthalten reale Proben häufig organische Substanzen. Als organischer Bestandteil bei Flüssigkeiten wurde Propanol gewählt und der Einfluß von steigenden Konzentrationen an Propanol auf die Intensitäten der Linie Cd I 361.1 nm untersucht. Den verschiedenen Meßlösungen werden unterschiedliche Mengen an Propanol zugegeben und deren Einfluß auf die Intensität der Linie Cd I 361.1 nm untersucht. Hierzu werden den verschiedenen Lösungen von Cd mit einer Konzentration von 0,5 mg/L soviel Propanol zugegeben, daß die Lösungen 0 bis 16 Vol-% an Propanol enthalten. In der Abb. 38 ist der Einfluß der zugesetzten Menge an Propanol auf die Intensität der Linie Cd I 361.1 nm wiedergegeben. Es ist aus den Ergebnissen zu erkennen, daß mit der Änderung des Propanolzusatzes keine signifikante Änderung der Linienintensität auftritt, so daß rückgeschlossen werden kann, daß Propanol keinen meßbaren Matrixeinfluß hat.

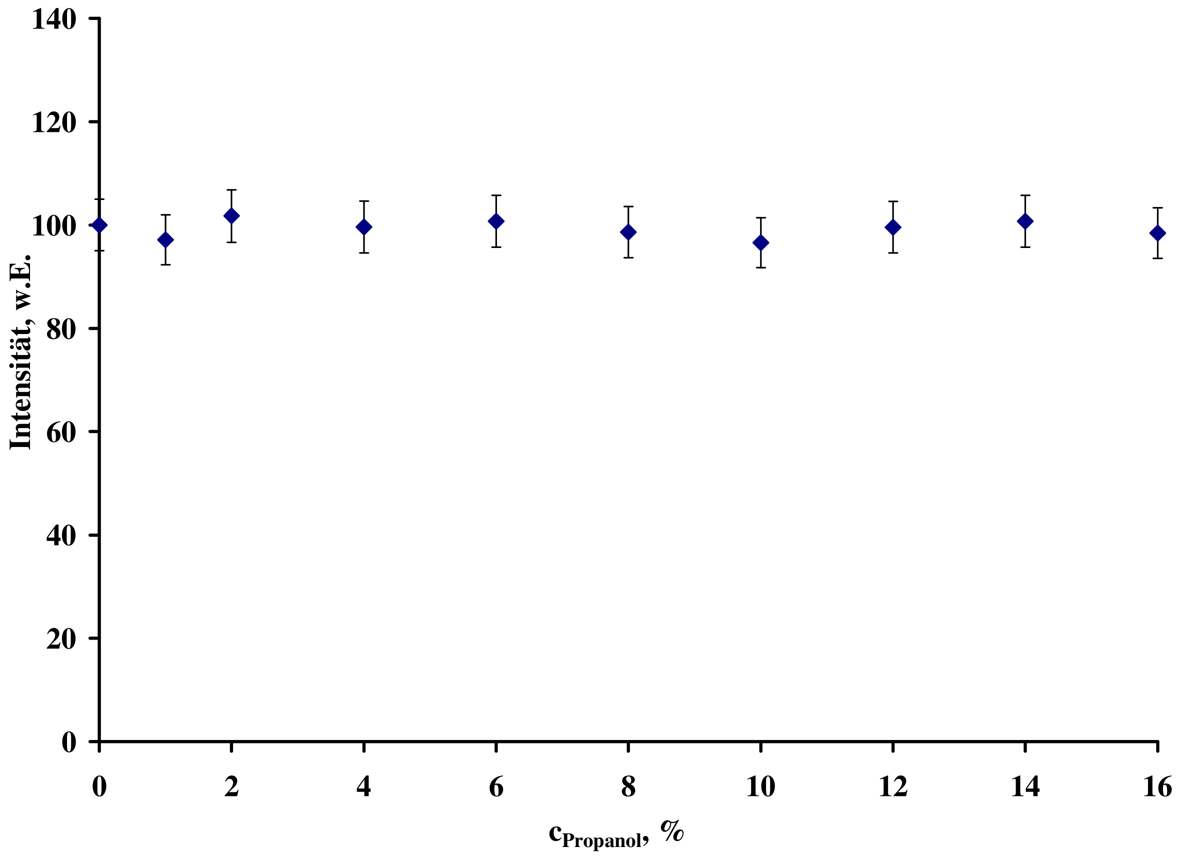


Abb. 38: Einfluß von Propanol auf die Intensität der Linie Cd I 361,1 nm

4 Einsatz von Graphit als Probenträger

Im bisherigen Verlauf der Arbeit wurde ausschließlich Quarz als Material für den Probenträger verwendet. Interessant ist es jedoch auch andere Probenträgermaterialien auf ihre Eignung für die direkten Probenzuführung in das SCP zu testen und mit diesen Materialien die analytischen Güteziffern zu bestimmen.

Da es sich dabei um Materialien handeln sollte, die in einer hohen Reinheit erhältlich sein müssen und bei dem wenig spektrale Interferenzen auftreten sollen, ist Graphit als Vertreter dieser Materialklasse erprobt worden. Es sollte aufgrund der größeren Porösität von Graphit auch bei größeren Probenvolumina einsetzbar sein.

4.1 Umbau des direkten Probeneintrags in das SCP für den Einsatz von Graphit als Probenträger

Die Länge des Probenträgers für die direkte Probenzuführung beträgt 14,2 cm. Zur Verfügung standen aber nur Graphitstäbe mit einer maximalen Länge von 10 cm, da man bei der Herstellung von Graphitstäben mit einem Durchmesser von 1 mm auf diese Länge beschränkt ist.

Um trotzdem Untersuchungen mit Graphitstäben durchführen zu können, wurde ein Probenträger hergestellt, dessen Spitze aus Graphit besteht und der eine Verlängerung aus Quarz hat. Der Graphitstab mit einer Länge von 2,5 cm wurde mit Hilfe einer Kapsel aus Kupfer mit dem 11,7 cm langen Quarzstab verbunden. Die Kapsel darf dabei nur aus dünnem Kupfer bestehen, da sie mit in das Plasmarohr eingeführt werden muß, jedoch mit dem Plasma nicht in Kontakt kommt. Die Kapsel besitzt einen Durchmesser von 1,3 mm. Deshalb muß bei der Justierung des Probenträgers noch genauer auf die Lage im Plasmarohr geachtet werden, da dann im Plasmarohr zu jeder Seite nur noch 0,35 mm Platz übrig bleibt.

4.2 Optimierung der Parameter

4.2.1 Optimierung des Arbeitsgasstroms

Zur Optimierung der analytischen Güteziffern des direkten Probeneintrags in das SCP wurden unter dem eingestellten Winkel von 10° der Arbeitsgasstrom und die auf den Probenträger aufgebrachte Probenmenge variiert. Dabei wurde auf ein gutes Signal-Untergrundverhältnis für eine Lösung mit 0,5 mg/mL an Pb optimiert. Der Arbeitsgasstrom wurde zwischen 5 L/h und 60 L/h variiert. Aus den Ergebnissen in Abb. 39 ist deutlich zu erkennen, daß auch mit Graphit als Probenträger mit zunehmendem Gasstrom die Linienintensitäten der Linie Pb I 405,7 nm stark abnimmt und das maximale Signal bei einem so geringen Gasstrom (5 L/h) erhalten wurde.

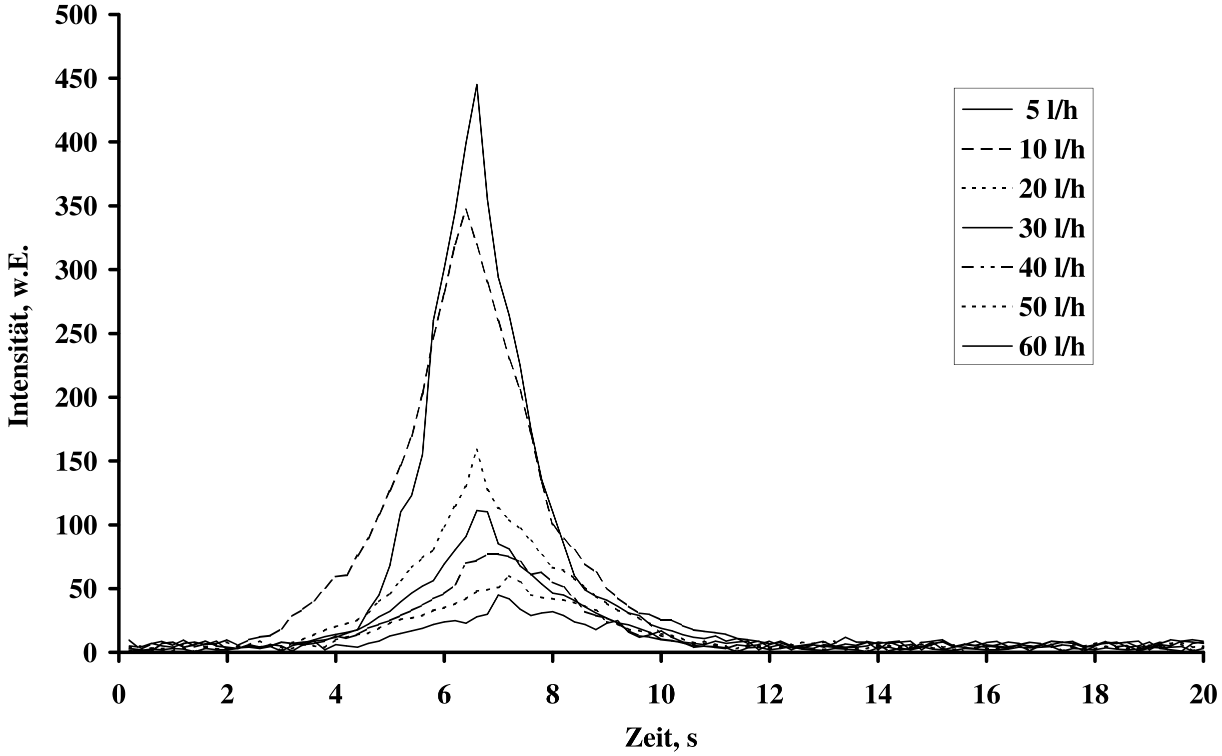


Abb. 39: Einfluß des Arbeitsgasstroms von Ar auf die Signale einer Lösung von 0.5 mg/L an Pb. Analysenlinie: Pb I 405,7 nm

In Abb. 40 sind die Signalverläufe bei verschiedenen Optimierungen des Arbeitsgasstroms vergleichend dargestellt. Der Arbeitsgasstrom betrug jeweils 5 L/h und das auf den Probenträger aufgebrachte Volumen einer Lösung mit einer Konzentration von 0,5 mg/L an Pb betrug 20 µL. Als Probenträgermaterialien wurden sowohl Quarz als auch Graphit verwendet. Die Signalverläufe bei allen Optimierungen sehen ähnlich aus und es wurde festgestellt, daß die maximale Signalhöhe bei einem Gasstrom von 5 L/h erhalten wurde. Wegen der ähnlichen Signalverläufe sind außerdem keine großen Unterschiede in den analytischen Güteziffern bei der Bestimmung verschiedener Elemente mit unterschiedlichen Gasen und Probenträgermaterialien zu erwarten.

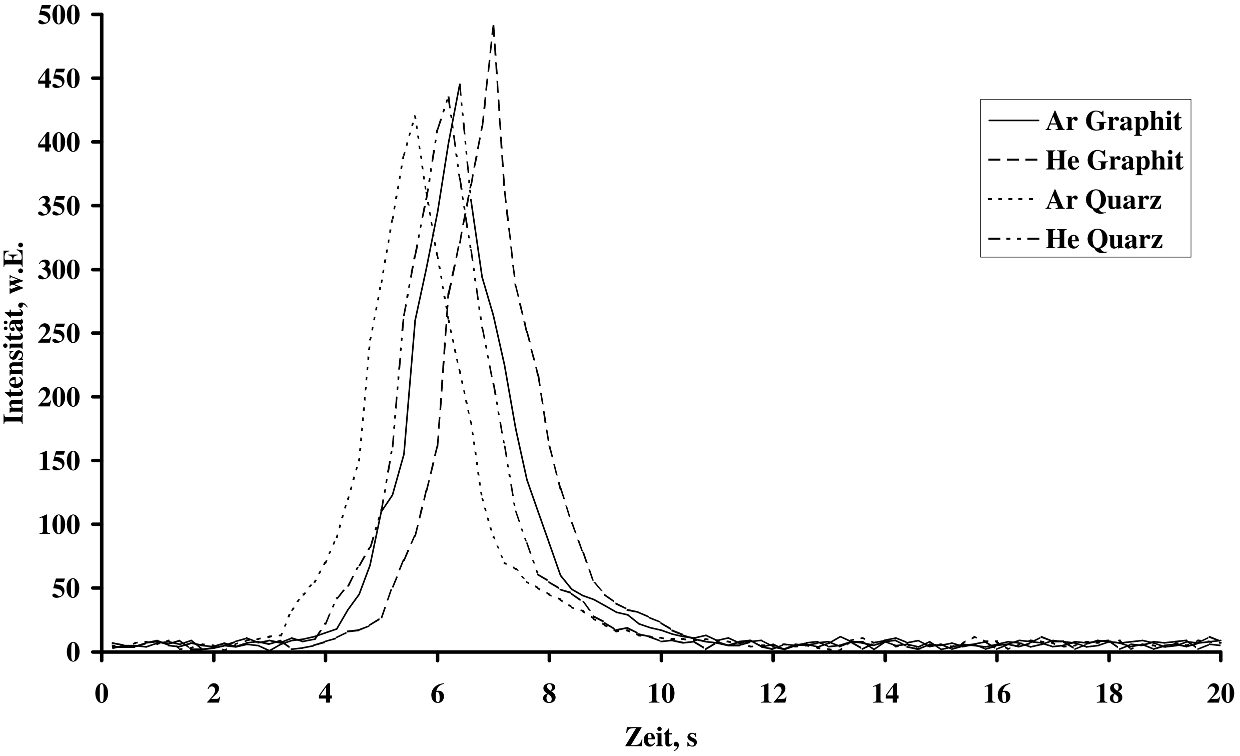


Abb. 40: Signalverläufe für 20 µL einer Lösung von 0.5 mg/L an Pb Signale mit Ar und He als Arbeitsgas und Graphit und Quarz als Probenträger bei einem Arbeitsgasstrom von 5 L/h. Analysenlinie: Pb I 405,7 nm

Optimierung des Probenvolumens bei Ar und He als Arbeitsgas

Graphit hat im Vergleich zu Quarz eine größere Porösität. Dementsprechend sollte es möglich sein bei Graphit eine größere Probenmenge auf den Probenträger aufzubringen, als es bei Quarz der Fall ist. Die auf den Probenträger aus Graphit aufgebrachte Probenmenge wurde im Falle der modifizierten Probenzuführung optimiert und die Ergebnisse der Optimierung mit Ar und He als Arbeitsgas werden in der Abb. 41 wiedergegeben. Es wird dabei mit einer Lösung von 0,5 mg/mL an Pb auf der Pb(I) 405,7 nm Linie optimiert und das Volumen im Bereich von 5 bis 25 µL variiert. Die relative Standardabweichung nimmt sowohl bei Ar als auch bei He als Arbeitsgas mit zunehmender Probenmenge ab und bei einem Probenvolumen von 25 µL wird das größte Signal mit der geringsten RSD erhalten. Somit kann auf dem Graphitstab eine um 5 µL größere Probenmenge aufgebracht werden und außerdem ist die relative Standardabweichung der Werte bei Graphit niedriger. Aus den Ergebnissen in der Abb. 41 ist zu erkennen, daß die relative Standardabweichung bei einer Erhöhung des Probenvolumens abnimmt. Sie liegt sowohl bei Ar als auch bei He als Arbeitsgas im Bereich um 5 bis 6 % wobei für He eine etwas geringere Standardabweichung erhalten wird.

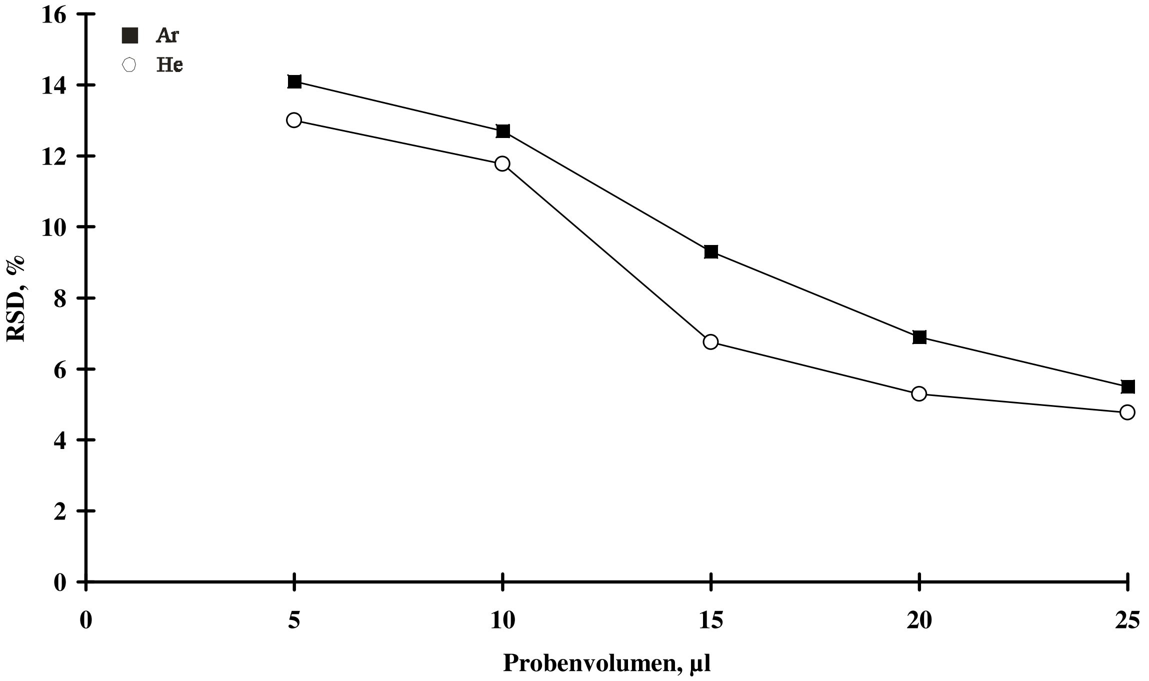


Abb. 41: Optimierung des Probenvolumens bei der verbesserten Probenzuführung für das SCP im Falle von Ar und He als Arbeitsgas und Graphit als Probenträger

Beim Einsatz von Graphit als Probenträger für die direkte Probenzuführung ist bei der Optimierung des Probenvolumens ein ähnlicher Verlauf wie bei dem Einsatz von Quarz festzustellen. Die relative Standardabweichung wird bei größeren Probenvolumina erheblich niedriger. Bei Volumen über 15 µL wird aber bei Graphit die Verbesserung geringer (Abb. 42).

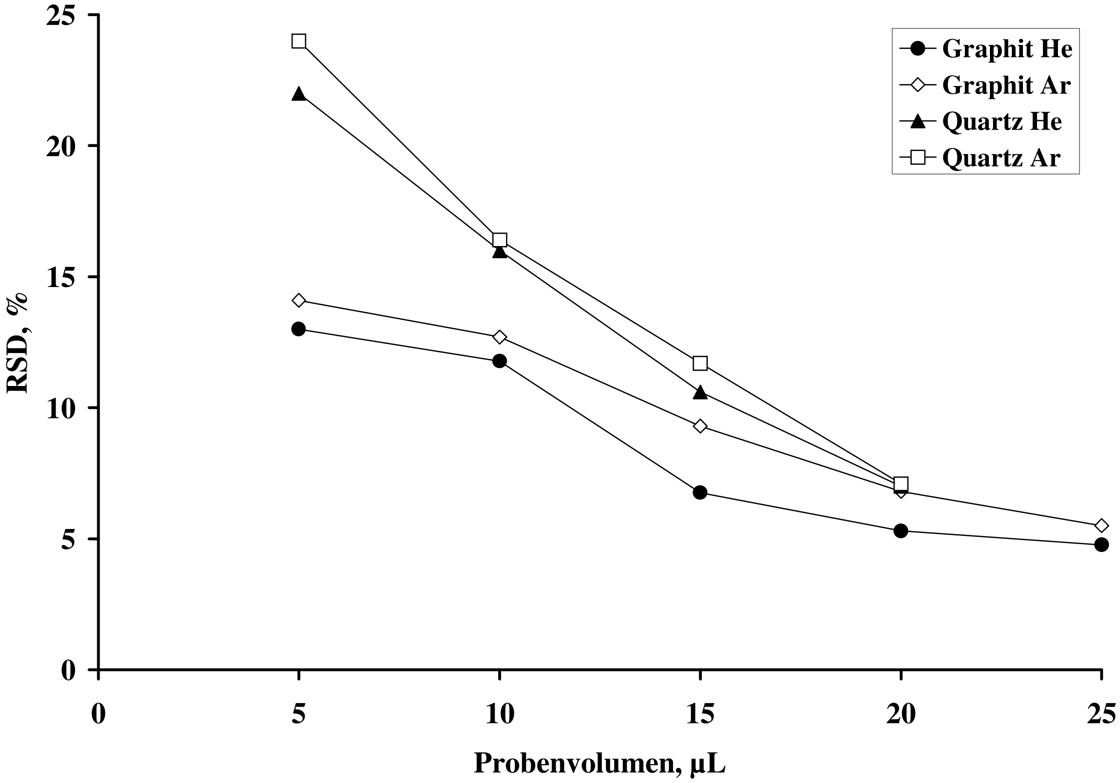


Abb. 42: Optimierung des Probenvolumens bei Ar und He als Arbeitsgas sowie Quarz und Graphit als Probenträgermaterial

4.3 Analytische Güteziffern mit Graphit als Probenträger

Im Falle von Graphit als Probenträger wurden die gleichen Elemente wie bei Quarz untersucht. Es handelt sich dabei um Pb, Cd, Sr, Mg, Cu, Zn, Na, K, Sb, Ni, Cr, Mo, Al, Co, Fe, Sn, Mn und Ba. Es stellte sich bei den Untersuchungen heraus, daß die gleichen Elemente wie bei der Nutzung von Quarz bei dem SCP quantitativ verdampft und angeregt werden können. Für die restlichen untersuchten Elemente blieben Rückstände auf dem Probenträger zurück.

In der Tab. 5 sind die Nachweisgrenzen für Pb, Cd, Sr, Mg, Cu und Zn, bei denen bei der direkten Probenzuführung eine vollständige Verdampfung in das SCP möglich ist, zusammengefaßt und in den Abb. 43 a) - f) sind die Kalibrierkurven für diese Elemente wiedergegeben.

Tab. 5: Relative und absolute Nachweisgrenzen im Falle von Ar und He als Arbeitsgas und Graphit als Probenträger

		Nachweisgrenzen			
		Arbeitsgas			
Element	Linie (nm)	Ar		He	
		(µg/L)	(pg)	(µg/L)	(pg)
Pb I	405,7	5	100	5	100
Mg I	285,2	20	600	15	300
Cd I	361,1	20	500	15	300
Cu I	324,7	25	600	20	400
Zn I	213,8	90	2200	90	1800
Sr I	407,7	70	1600	60	1400

(a)

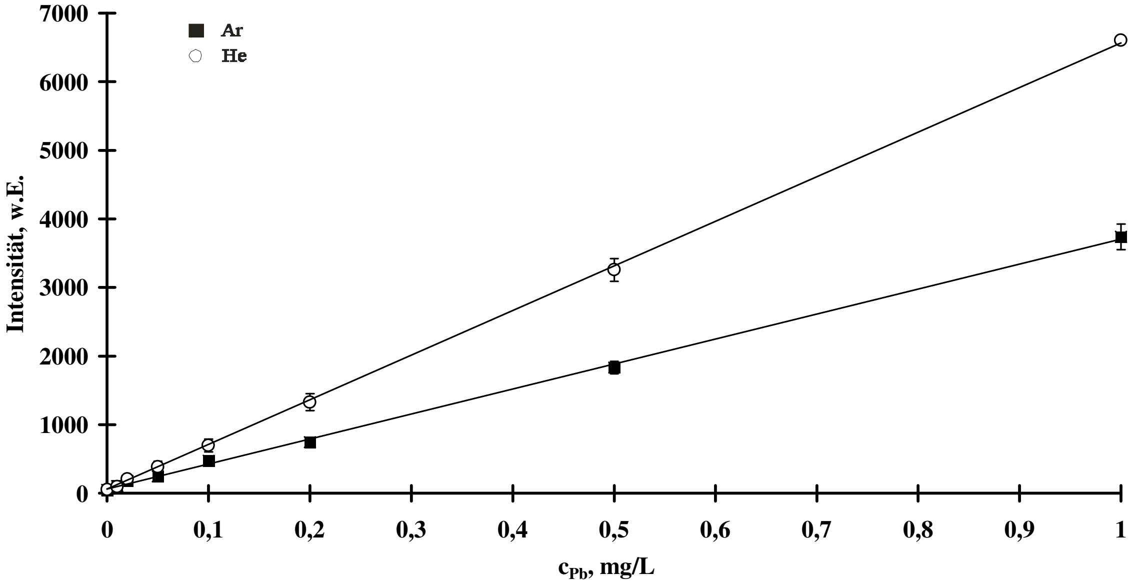
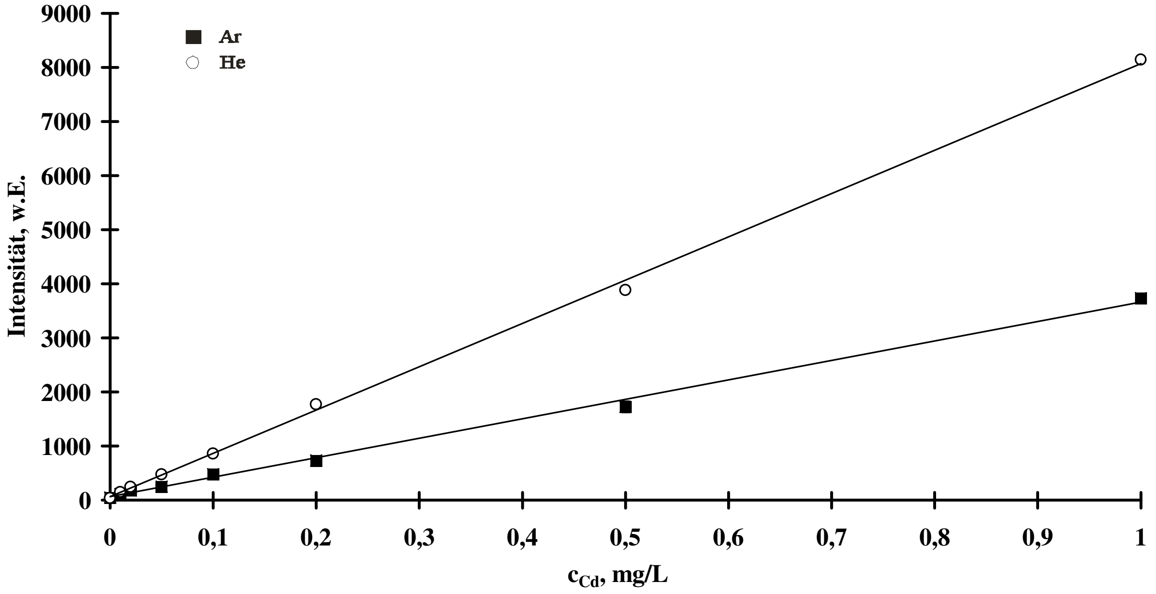
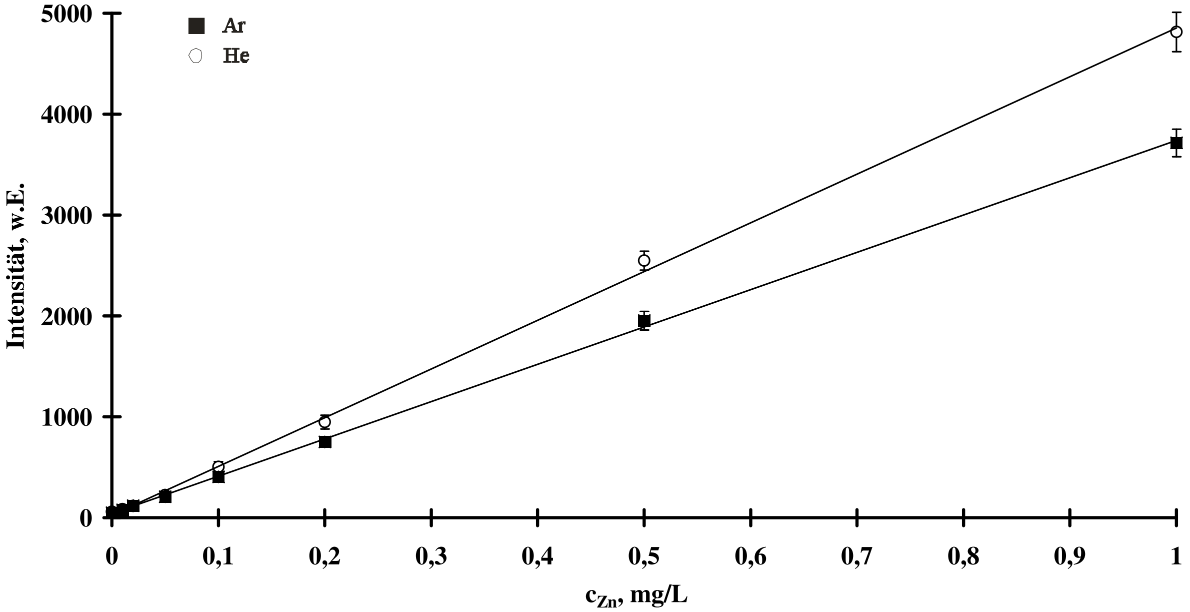


Abb. 43: Kalibrierkurven beim direkten Probeneintrag ins SCP für Pb, Cd, Zn, Mg, Cu und Sr und Ar und He als Arbeitsgas. Analysenlinien (a) Pb I 405,7 nm, (b) Cd I 361,1 nm, (c) Zn I 213,8 nm, (d) Mg I 285,2 nm, (e) Cu I 324,7 nm und (f) Sr I407,7 nm

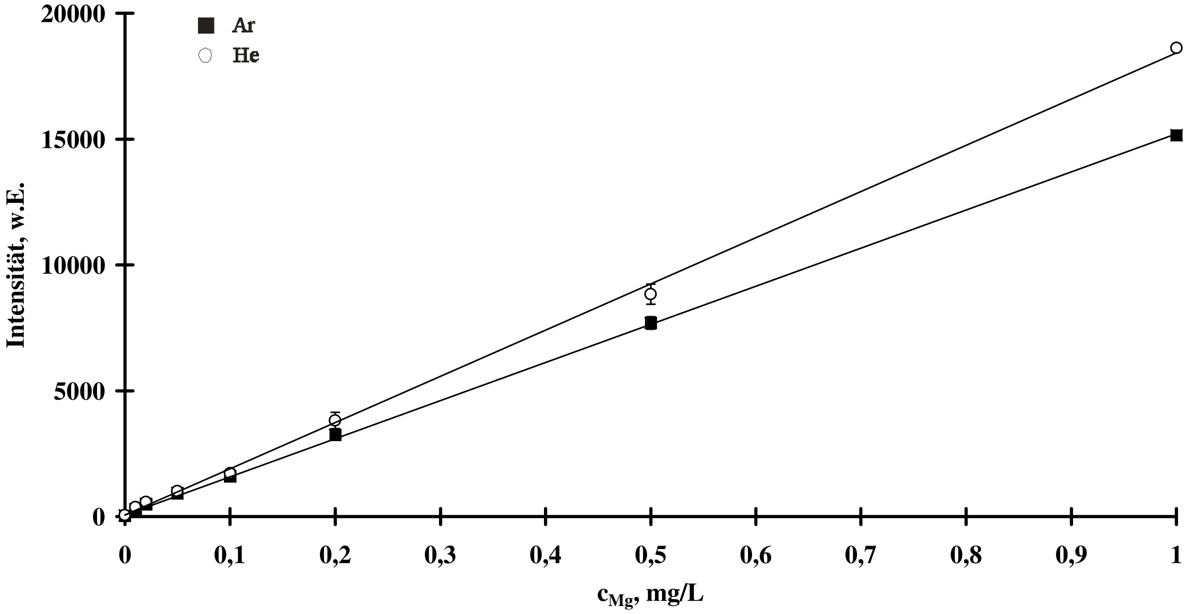
(b)



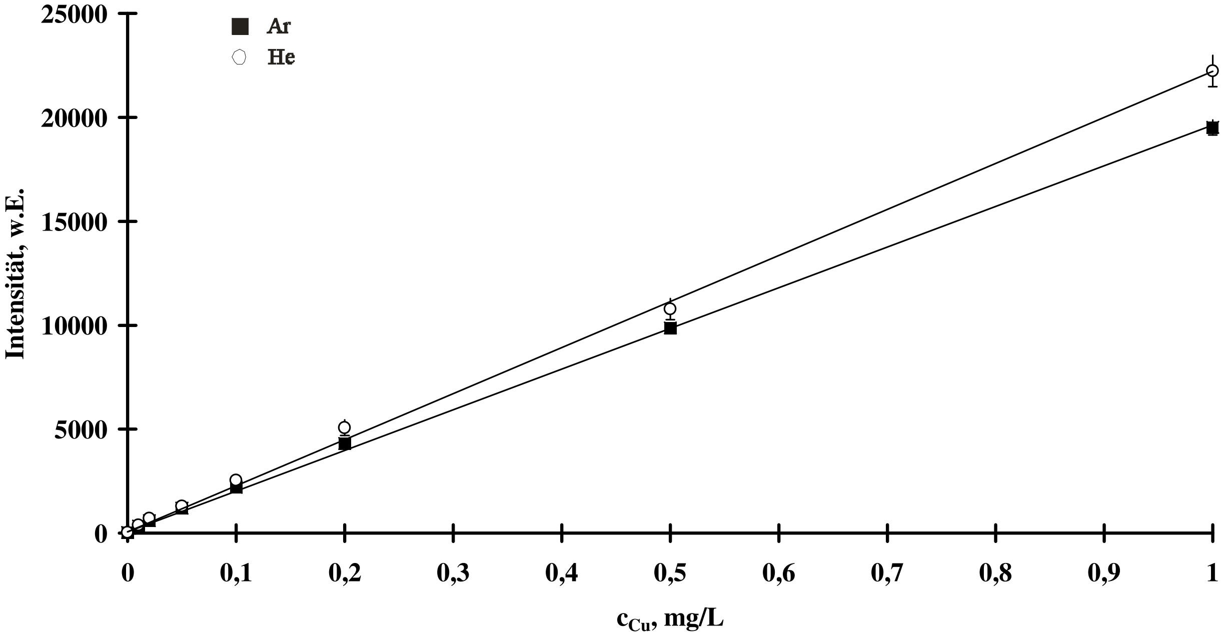
(c)


■ Ar
○ He
Intensität, w.E.
5000
4000
3000
2000
1000
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
c_{Zn}, mg/L

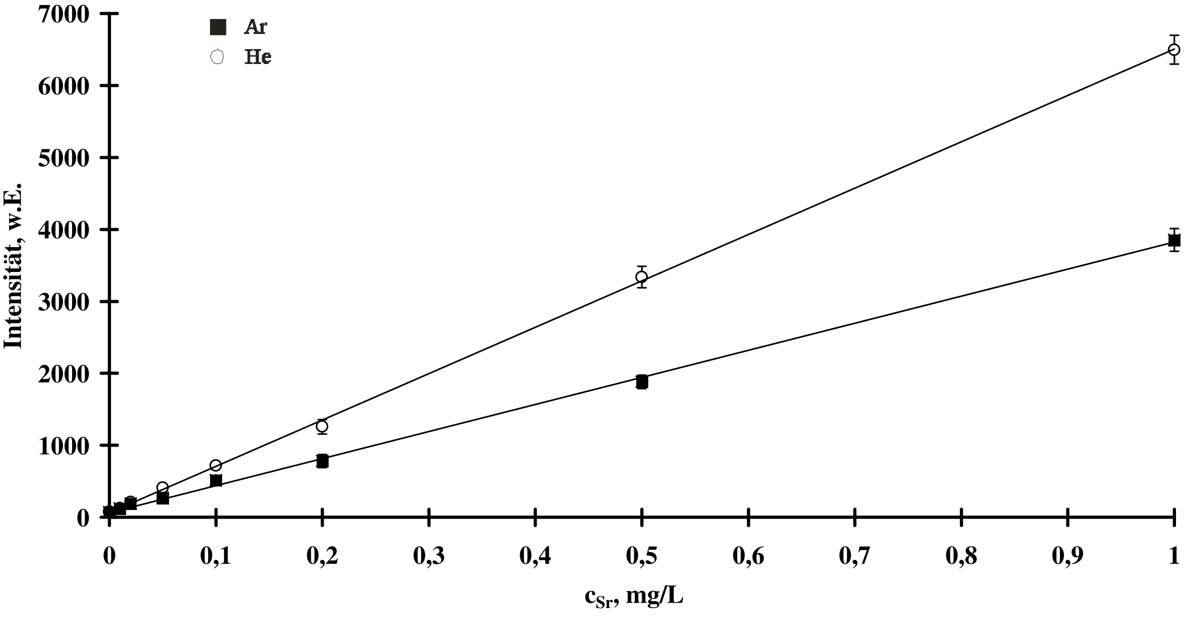
(d)


■ Ar
○ He
Intensität, w.E.
20000
15000
10000
5000
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
c_{Mg}, mg/L

(e)


■ Ar
○ He
25000
20000
15000
10000
5000
0
Intensität, w.E.
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
c_{Cu}, mg/L

(f)


■ Ar
○ He
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
Intensität, w.E.
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
c_{Sr}, mg/L

4.3.1 Vergleich der Nachweisgrenzen mit Ar und He als Arbeitsgas sowie Quarz und Graphit als Probenträgermaterial

Beim Vergleich der Nachweisgrenzen, die mit der direkten Probenzuführung in das SCP im Falle der beiden Probenträgermaterialien und Ar und He als Arbeitsgase erreicht werden, zeigt sich, daß bei fast allen untersuchten Elementen mit He eine bessere Nachweisgrenze erhalten wurde. Bei Pb liegt bei allen Messungen die erreichte Nachweisgrenze bei 5 µg/L. Ansonsten wird mit He als Arbeitsgas und bei Graphit als Probenträger meist eine etwas bessere Nachweisgrenze erhalten. Das könnte daran liegen, daß Helium über bessere Anregungseigenschaften gegenüber dem Ar verfügt und das sich beim Graphit aufgrund der poröseren Oberfläche der Analyt besser verteilt.

In der Abb. 44 sind die erhaltenen Nachweisgrenzen, die mit Quarz und Graphit als Probenträger und Ar und He als Arbeitsgas erhalten wurden, verglichen.

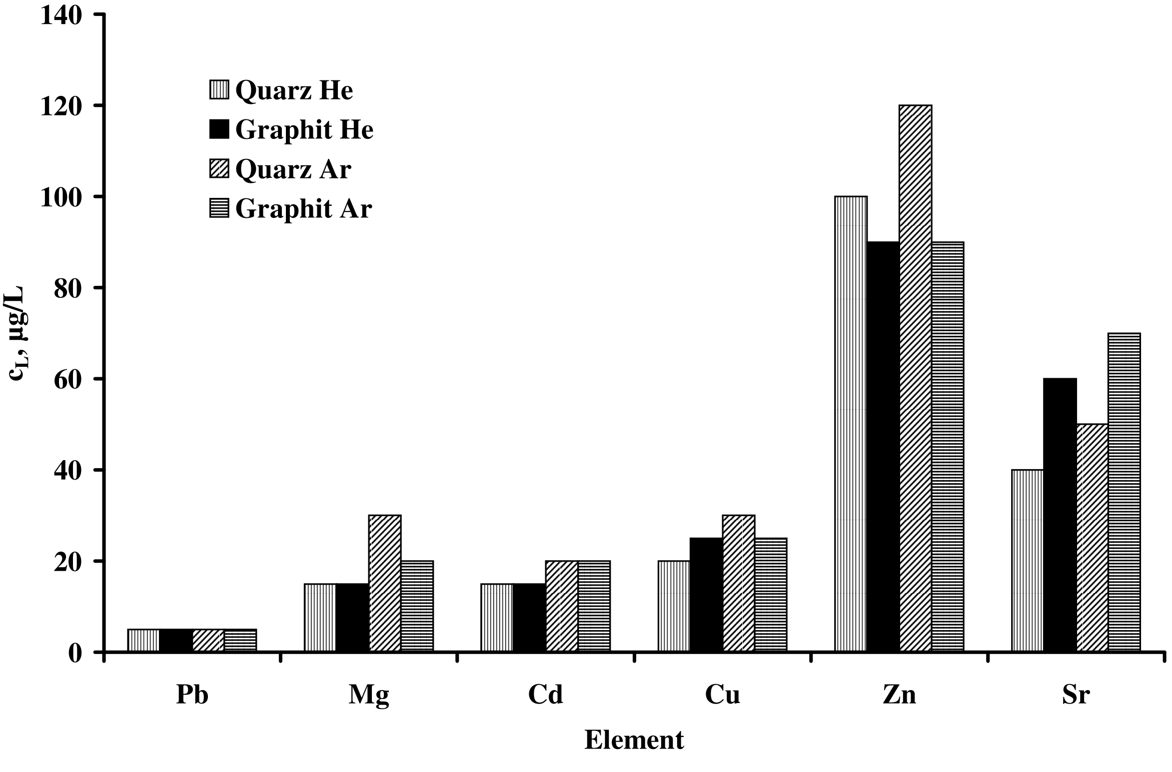


Abb. 44: Vergleich der NWG bei Ar und He als Arbeitsgas und bei Quarz und Graphit als Probenträger

4.3.2 Untersuchungen zur Bestimmung weiterer Elemente durch den direkten Probeneintrag in das SCP bei Graphit als Probenträger

Es wurde ebenfalls versucht, die Elemente Na, K, Sb, Ni, Cr, Mo, Al, Co, Fe, Sn, Mn und Ba mit dem direkten Probeneintrag in das SCP und Graphit als Probenträger zu bestimmen. Bei den Analysen wurden 25 mal ein Volumen von 25 µL an Analytlösung mit einer Elementkonzentration von 0,5 mg/L auf den Probenträger aus Graphit aufgebracht, auf diesem eingetrocknet und der Träger anschließend in das SCP eingeführt. Mit Hilfe des Monochromators wurden die verschiedenen Elementlinien spektral ausgesondert und die während des direkten Probeneintrags emittierten elementspezifischen Linienintensität gemessen. Bei den untersuchten Elementen kam es ähnlich wie bei der Nutzung von Quarz nur zu einer geringfügigen Emission an Strahlung. Ähnlich wie bei der Nutzung Quarz blieben beim Graphit Reste des aufgebrachten Analyten auf dem Probenträger zurück.

Untersuchungen der Probenträger und der darauf haftenden Rückstände mit der Elektronenmikrosonde ergaben, daß große Ablagerungen des Analyten auf dem Probenträger zurückbleiben wobei das jeweils untersuchte Element qualitativ und in großer Menge nachgewiesen werden konnte. Exemplarisch dafür ist ein EDX Spektrum der Analyse eines Graphitstabes (Fe als Analyt) in der Abb. 45 wiedergegeben. Die Fe-Peaks sind darauf gut zu erkennen.

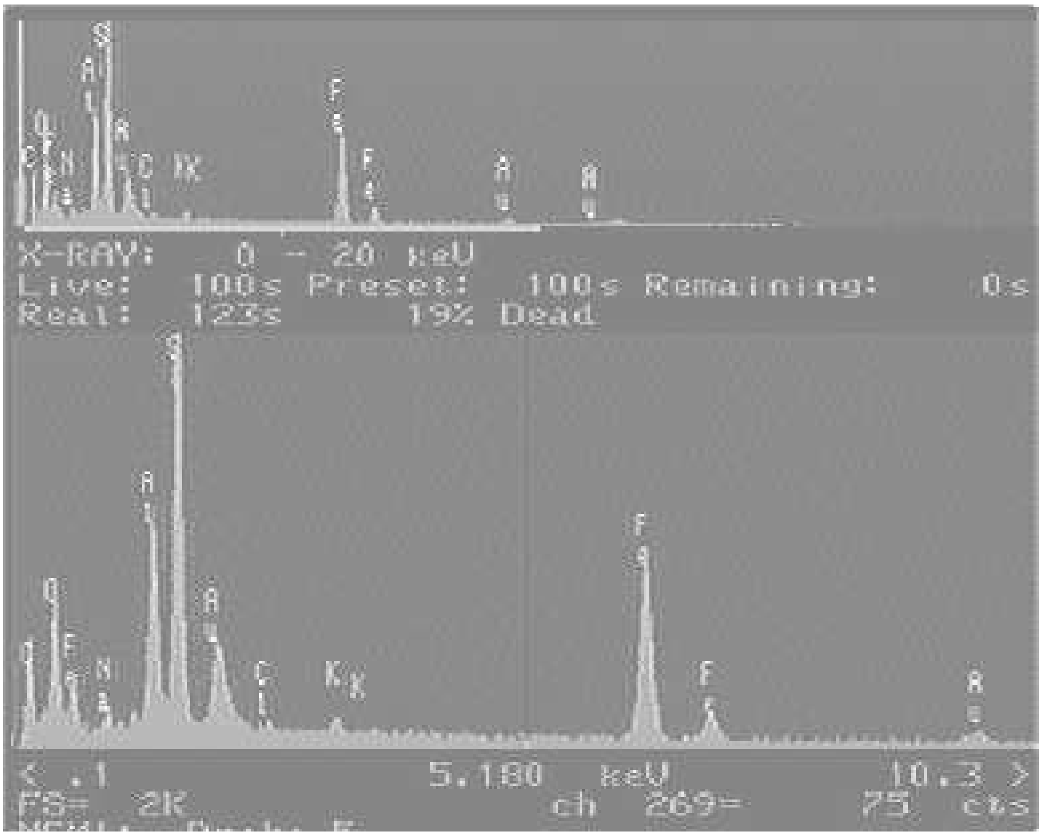


Abb. 45: EDX-Spektrum eines Probenträgers aus Graphit mit dem 25 Analysen von einer 0,5 mg/L Fe-Lösung durchgeführt wurden

Die Formen der Ablagerungen wurden mit Hilfe der Elektronenmikrosonde untersucht und sind in den folgenden Abbildungen auf den Probenträgern deutlich zu erkennen.
Exemplarisch für die untersuchten Elemente, bei denen es nicht zu einer quantitativen Verdampfung der Elemente kommt, sind die Rückstände für die Elemente Ni, Fe, Co und Mn in den folgenden Abbildungen als Ablagerungen und Kristalle sichtbar.

(a)

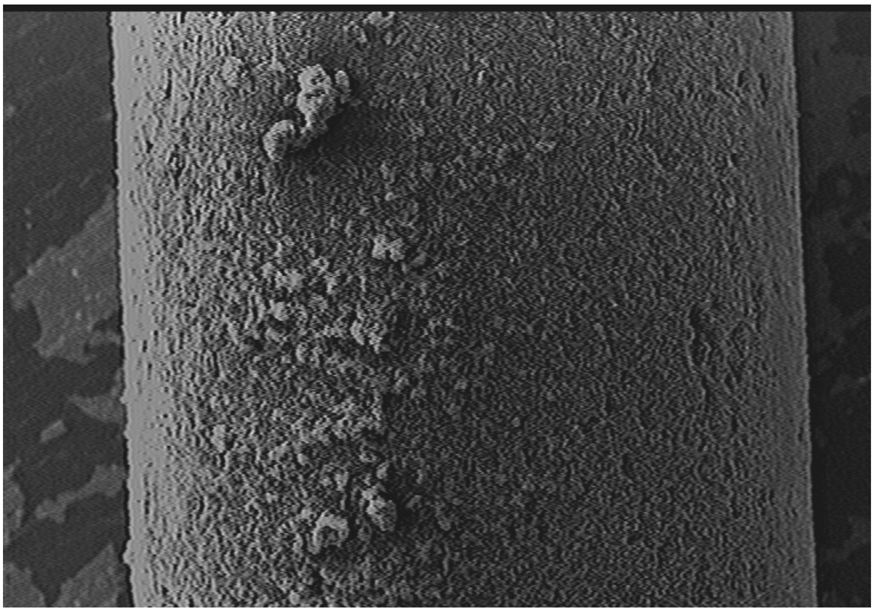
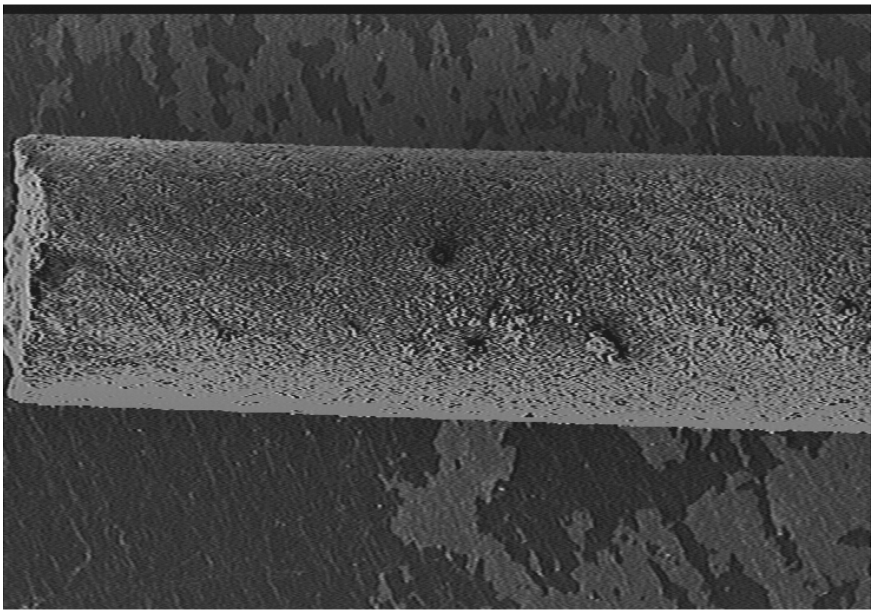
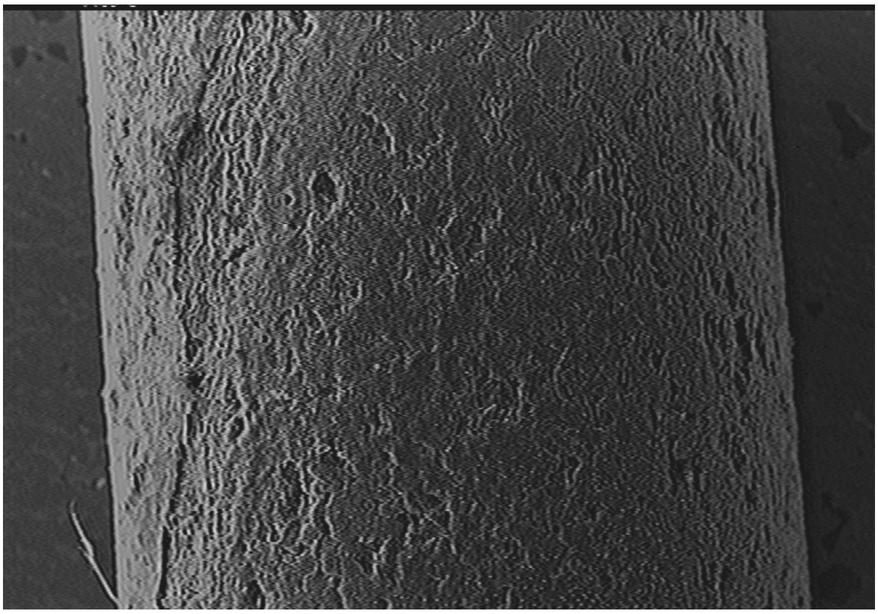


Abb. 46: Aufnahmen mit dem REM von einem Probenträger aus Graphit mit dem 25 Analysen von einer (a) 0,5 mg/L Co-Lösung, (b) 0,5 mg/L Fe-Lösung, (c) 0,5 mg/L Ni-Lösung und (d) 0,5 mg/L Mn-Lösung durchgeführt wurden (Probenvolumen von 25 µL, Vergrößerung 500-2000 fach).

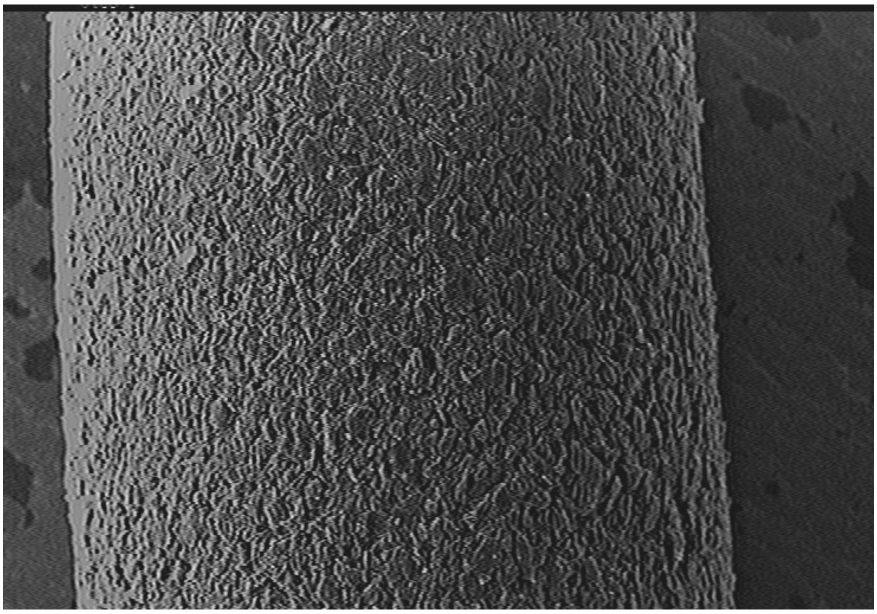
(b)



(c)



(d)



In der Abb. 47 wird ein unbehandelter Probenträger aus Graphit wiedergegeben. Es ist die poröse Struktur darauf deutlich zu erkennen und im Vergleich zu den vorherigen Abbildungen sieht die Oberfläche gleichmäßig strukturiert aus.

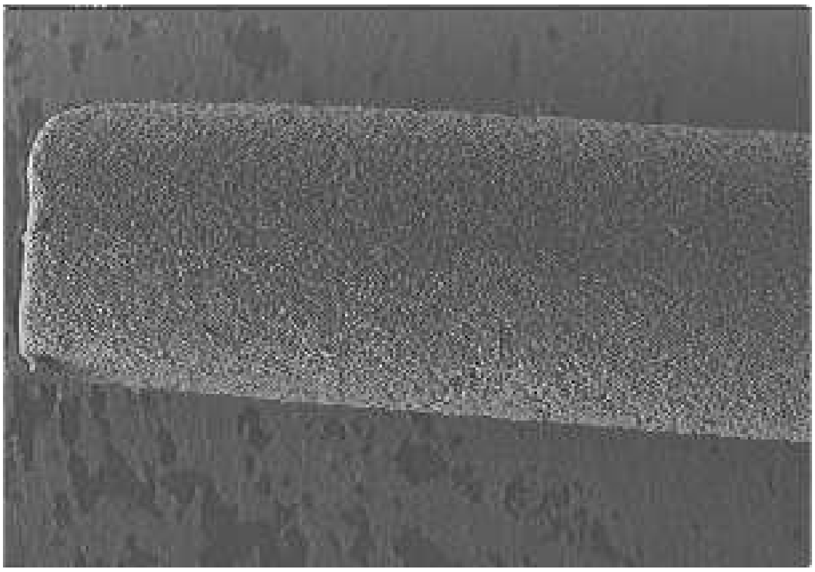


Abb. 47: Aufnahme mit dem REM eines Probenträger aus Graphit vor der Analyse mit dem SCP (Vergrößerung 500 fach)

4.3.3 Untersuchung der Matrixeffekte

4.3.3.1 Einfluß von leicht ionisierbaren Elementen auf die Bestimmung von Cd

In Abschnitt 3.4.9.1 wurde der Einfluß von leichtionisierbaren Elementen auf das Cd Signal am Beispiel von K für Quarz als Probenträger aufgezeigt. Um die Einflüsse von K bei den verschiedenen Probenträgermaterialien vergleichen zu können, wurden die gleichen Untersuchungen mit Probenträgern aus Graphit wiederholt. Wieder wurden die Konzentrationen an KCl im molaren Verhältnis zwischen 100 zu 1 und 1 zu 100 von Cd zu K variiert und die Intensitäten der Linie Cd (I) 361.1 nm gemessen. Der Verlauf der Signale für Cd bei 20 µL der jeweiligen Probenlösungen wird in Abb. 48 wiedergegeben. Es kommt gleichermaßen wie beim Quarz als Probenträger erst ab einem molaren Verhältnis von 10 zu 1 von K zu Cd zu einem geringeren Anstieg. Ab einem molaren Verhältnis von 100 zu 1 von K zu Cd wird das erhaltene Signal für Cd um den Faktor 1,2 größer als das Signal von 20 µL der Cd Lösung ohne K. Bei niedrigeren molaren Verhältnissen sind die Zunahmen der Intensitäten innerhalb der Meßgenauigkeit. Im Vergleich zu Quarz als Probenträgermaterial ist beim Graphit der Einfluß von K auf das Signal für Cd etwas niedriger.

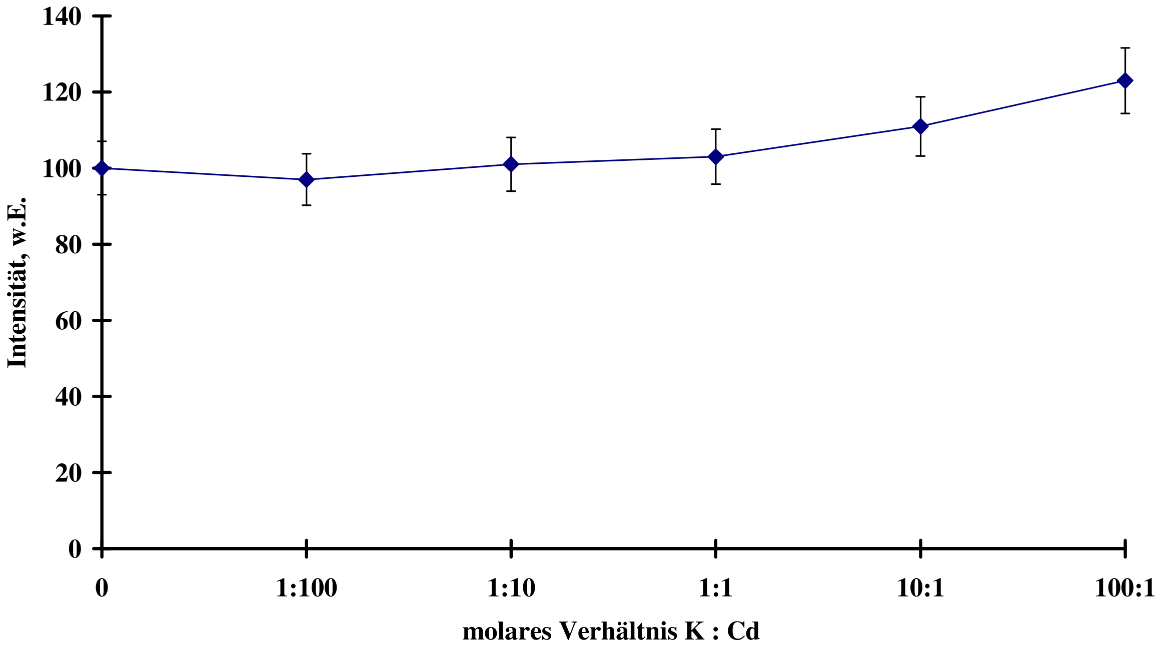


Abb. 48: Einfluß von K auf die Intensität der Linie Cd I 361.1 nm im Falle von Graphit als Probenträger

4.4 Reale Proben

Durch die vorherigen orientierenden Versuche zur Matrixabhängigkeit des direkten Probeneintragssystems, ist es nun interessant inwieweit sich diese Methode zur Analyse von realen Proben eignet. Als reale Proben standen unter anderem wenig matrixbelastete Proben wie z.B. Regen- und Leitungswasser sowie höher matrixbelastete Proben wie z.B. Blutseren zur Verfügung. Diese verschiedenen Proben wurden im Folgenden untersucht.

4.4.1 Analyse von Leitungs- und Regenwasser

Da das entwickelte Verfahren sich für wenig matrixbehaftete Proben als sehr nachweisstark herausstellte, wurde es zunächst für die Bestimmung von wenig belasteten Regen- und Leitungswasser eingesetzt. Es wurde nachfolgend mit der direkten Probenzuführung für das SCP versucht, die umweltrelevanten Elemente Cu und Mg zu bestimmen. Diese Elemente wurden gewählt, da sie mit dem direkten Probeneintrag in das SCP sehr nachweisstark bestimmt werden können und oftmals in realen Proben zu finden sind. Zur Absicherung der Ergebnisse der Analysen des Leitungs- und Regenwassers mit der SCP-OES wurden sie anschließend mit denen der ICP-OES verglichen.

4.4.1.1 Analyse von Leitungs- und Regenwasser durch direkten Probeneintrag in das SCP mit Quarz und Graphit als Probenträger

Bei der Analyse des Leitungs- und Regenwassers mit dem direkten Probeneintrag in das SCP wurden die Elemente Cu und Mg untersucht. Dazu wurden Lösungen von Cu im Konzentrationsbereich von 0,01 mg/L bis zu 1 mg/L und Lösungen von Mg im Konzentrationsbereich von 0,01 mg/L bis zu 2 mg/L verwendet. Für Cu wurde die Cu I 324,7 nm Linie und für Mg die Mg I 285,2 nm Linie verwendet. In Tab. 6 sind die Ergebnisse der Analysen von Leitungs- und Regenwasser mit der SCP-OES und dem direkten Probeneintrag mit Quarz und Graphit als Probenträgermaterial wiedergegeben. Mg und Cu konnten in den beiden realen Proben sehr gut bestimmt werden.

Man sieht, daß die gefundenen Werte für Mg und Cu im Falle der beiden Arbeitsgase miteinander übereinstimmen.

Tab. 6: Analyse von Leitungs- und Regenwasser durch direkten Probeneintrag in das SCP mit Ar und He als Arbeitsgas und Quarz sowie Graphit als Probenträgermaterial

Element / Linie (nm)		Arbeitsgas			
		Ar		He	
		c, (µg/L)		c, (µg/L)	
		Leitungswasser	Regenwasser	Leitungswasser	Regenwasser
a) Quarz als Probenträger					
Mg	285,2	1900 ± 90	1300 ± 60	1830 ± 80	1420 ± 70
Cu	324,7	320 ± 20	110 ± 10	340 ± 20	90 ± 10
b) Graphit als Probenträger					
Mg	285,2	1840 ± 80	1390 ± 50	1920 ± 90	1490 ± 60
Cu	324,7	350 ± 20	80 ± 10	310 ± 20	100 ± 10

Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen mit den beiden Arbeitsgasen und Probenträgermaterialien die gefundenen Werte für Mg und Cu und Graphit als Probenträger gut überein.

4.4.1.2 Vergleichende Analysen von Regen- und Leitungswasser mit Hilfe der ICP-OES

Um die Richtigkeit der Analysen mit der SCP-OES zu untersuchen, wurden die Ergebnisse mit denen der ICP-OES als Referenzmethode verglichen. Dazu wurden das sequentielle ICP-OES Gerät JY 24 eingesetzt. Die Analysen mit der ICP-OES wurden für Cu mit der Cu I 224 nm und der Cu I 324 nm Linie und für Mg mit der Mg II 279 nm und Mg I 285 nm Linie durchgeführt.

Die Analysenergebnisse der ICP-OES für Leitungs- und Regenwasser stimmen mit den Werten der SCP-OES gut überein, wie es aus den folgenden Abbildungen hervorgeht.

(a)

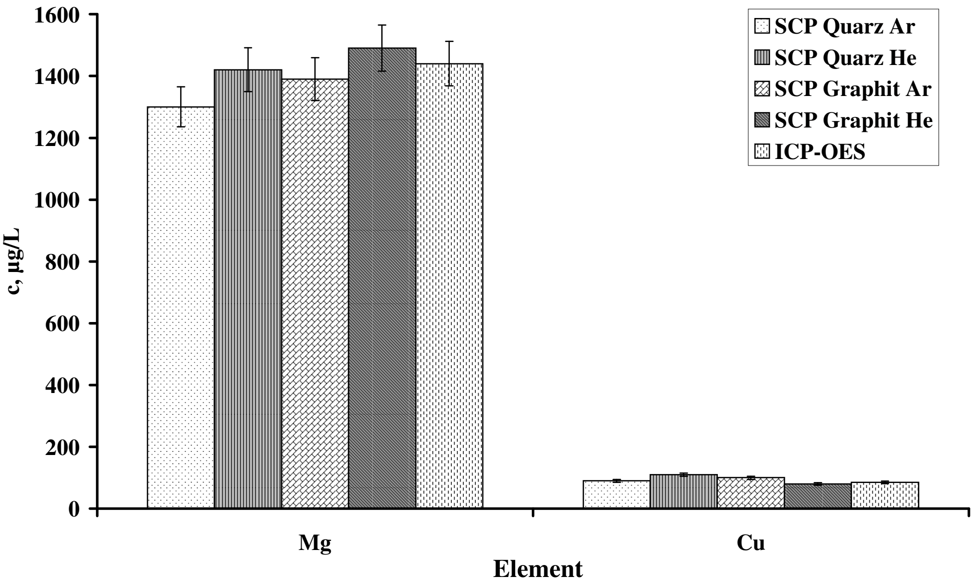
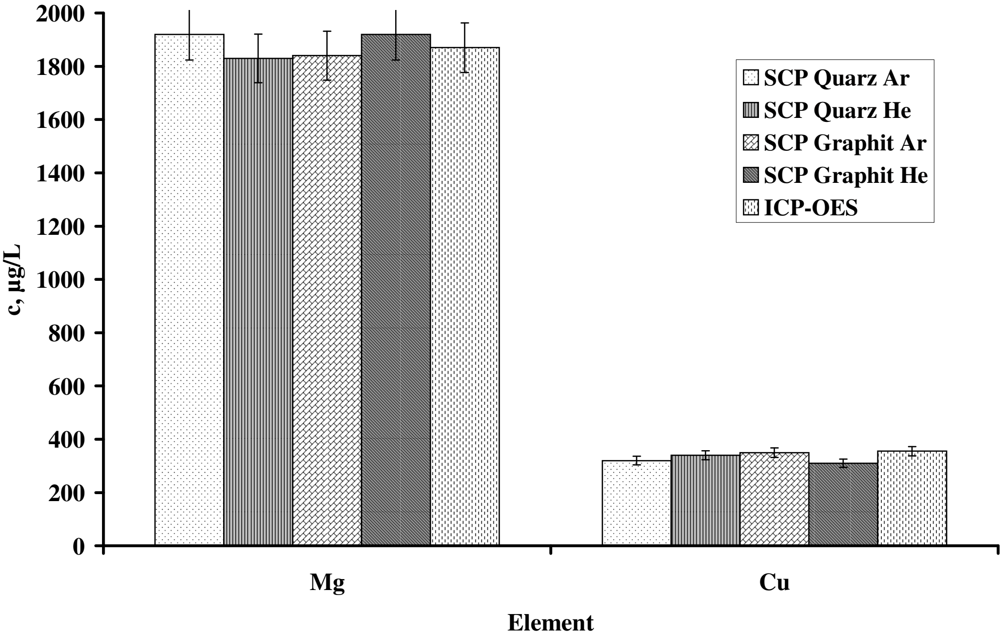


Abb. 49: Vergleich der Analysenergebnisse mit der SCP-OES und der ICP-OES für den Fall von Regenwasser (a) und Leitungswasser (b)

(b)



4.4.2 Serumanalyse

Bei der direkten Probenzuführung in das SCP handelt es sich um ein Verfahren bei dem es möglich ist, Mikromengen zu analysieren. Einsatzmöglichkeiten wären somit auch in der Biologie zu finden, vorausgesetzt, daß Probleme der Matrixbelastung gelöst werden könnten. Interessant wäre das Verfahren bei der Analyse von Humanseren. Bei Humanseren handelt es sich aber um eine sehr komplexe Matrix und es ist daher sicherlich notwendig die Seren vor der Analyse zu verdünnen, wobei der Verdünnungsfaktor nicht zu groß gewählt werden darf, um die Nachweisgrenzen für die untersuchten Elemente nicht zu unterschreiten. Als Arbeitsgas für die Vorstudien zu dieser Anwendung wurde He gewählt, da mit He bisher die niedrigsten Nachweisgrenzen erreicht wurden. Für orientierende Untersuchungen wurde ein Humanserum einmal in fünffacher und einmal in zehnfacher Verdünnung verwendet. Den Probenlösungen wurde vor der Analyse soviel an Pb zugesetzt, daß in den verdünnten Proben eine Pb-Konzentration von 0,5 mg/L vorhanden ist. Als Analyt wurde wegen der Relevanz als toxisches Element Pb gewählt. Die beiden Proben wurden sowohl auf Quarz als auch auf Graphit als Probenträger in das SCP eingeführt.

4.4.2.1 Untersuchungen mit Serum in 5 facher sowie 10 facher Verdünnung mit Quarz als Probenträger und He als Arbeitsgas

Volumina von 20 µL an verdünnter Humanserumprobe wurden auf den Quarzprobenträger aufgebracht, eingetrocknet und in dem SCP verdampft und angeregt. Es stellte sich heraus, daß die Intensität des Signals von Pb mit der Anzahl der Messungen abnimmt und nach 20 Messungen nur noch ca. 20 % des Ausgangswertes besitzt, was auf große Ablagerungen auf dem Probenträger zurückzuführen ist, wie sie in Aufnahmen mit der Elektronenmikrosonde sichtbar sind (Abb. 50). Diese Ablagerungen traten auch bei einer zehnfachen Verdünnung der Humanserumprobe auf (Abb. 53), wobei die Intensität für die Pb I 405,7 nm Linie auch nach 20 Messungen nur noch 40 % des Ausgangssignals betrug (Abb. 52).

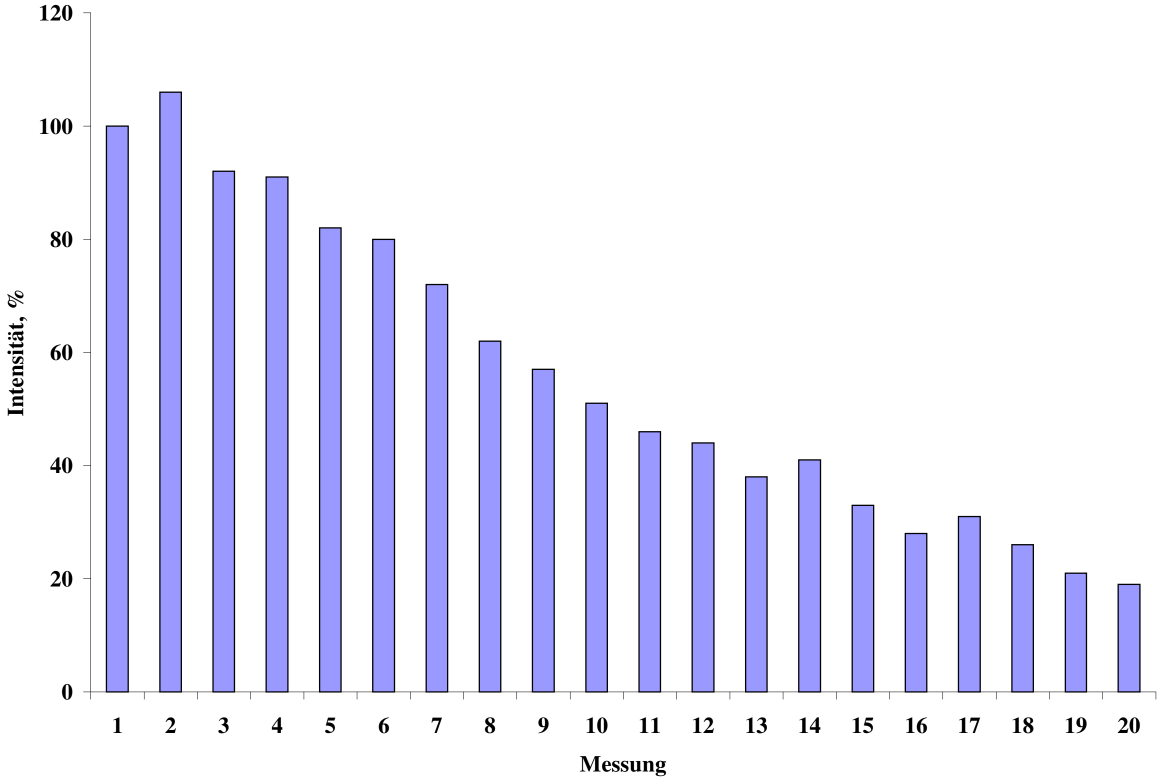


Abb. 50: Relative Signalintensität des Pb-Signals auf der Pb (I) 405,7 nm Linie von 20 µL des 5fach verdünntem Humanserum bei einer Pb-Konzentration von 0,5 mg/L mit Quarz als Probenträger. Analysenlinie: Pb I 405,7 nm

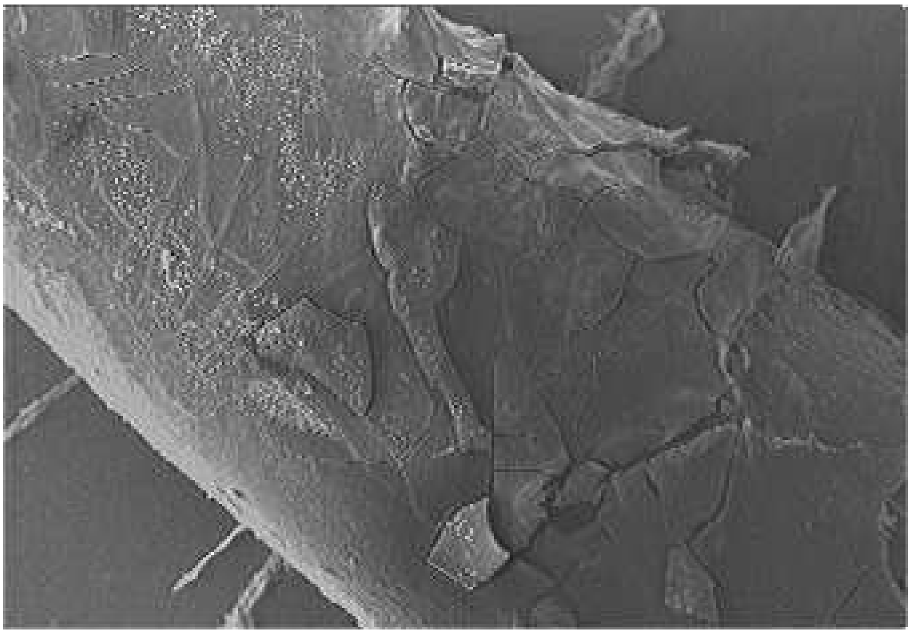


Abb. 51: Rückstände auf dem Probenträger aus Quarz nach 20 Analysen einer 5-fach verdünnten Humanserumlösung (Vergrößerung 1000fach)

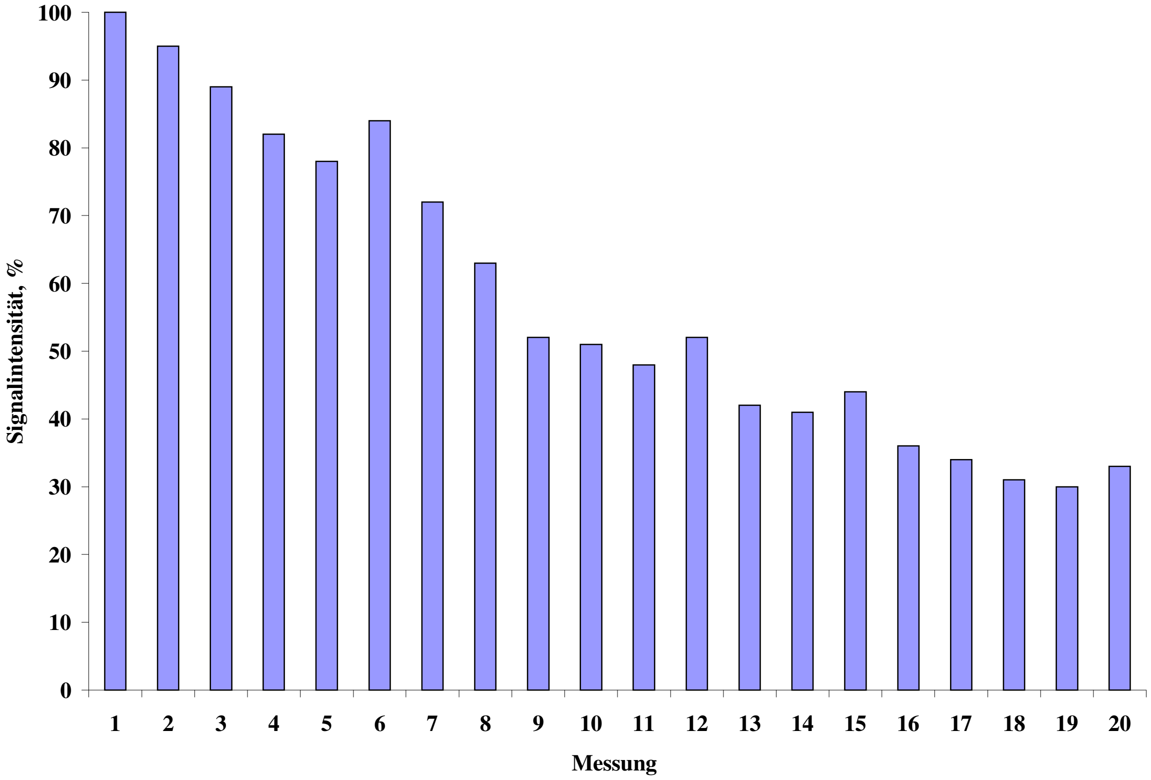


Abb. 52: Relative Intensitäten des Signals von 20 µL des 10fach verdünntem Humanserum bei einer Konzentration von 0,5 mg/L an Pb mit Quarz als Probenträger. Analysenlinie: Pb I 405,7 nm

Abb. 53: Rückstände auf dem Quarz-Probenträger nach 20 Analysen einer 10-fach verdünnten Humanserumlösung (Vergrößerung 500fach)

Bei der Verwendung von Graphit als Probenträger fiel das Signal auf ca. 60 % des Ausgangswertes zurück, wie es für fünffach bzw. zehnfach verdünnten Probenlösungen in Abb. 54 gezeigt wird. Dieses ist allerdings noch unzureichend um das Verfahren für die Serumanalyse in Betracht ziehen zu können. In Verbindung mit „clean-up“ Methoden, die es gestatten die Analyten von der organischen Matrix und den hohen Mengen an Serumelektrolyten, vorwiegend Na und K, abzutrennen, wäre das Verfahren unter Umständen brauchbar. Es stände dabei dann sicherlich in Konkurrenz mit der AAS, welche aber eine Monoelementmethode ist.

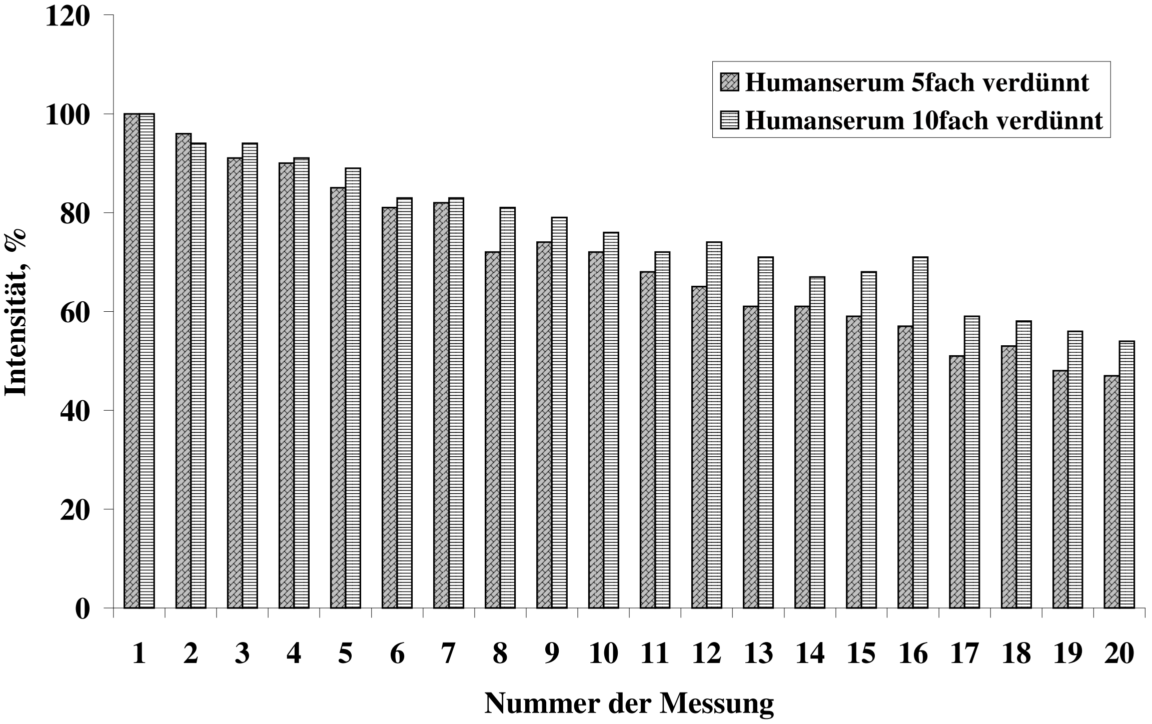


Abb. 54: Relative Signalintensität des Signals von Pb von 20 µL der 5 und 10fach verdünntem Humanserum bei einer Konzentration von 0,5 mg/L an Pb mit Graphit als Probenträger. Analysenlinie: Pb I 405,7 nm

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der heutigen analytischen Chemie findet in den letzten Jahren ein großer Umbruch statt. Da in der modernen Atomspektrometrie die ICP-OES immer noch eine herausragende Stelle einnimmt, aber aufgrund von hohen Anschaffungs- und Betriebskosten auch große Kosten mit sich bringt, bewegt sich das Interesse in Richtung leistungsfähiger Niedrigleistungsplasmen. Diese sind aufgrund der geringeren Anschaffungs- und Betriebskosten, insbesondere des geringeren Gasverbrauches, und der Verbesserung der analytischen Eigenschaften für eine Reihe von Anwendungen eine gute Alternative zum ICP als Strahlungsquelle für die optische Atomemissionsspektrometrie. Teilweise können sogar einige Niedrigleistungsplasmen sogar mit preiswerten Gasen wie z.B. Luft oder auch N_2 betrieben werden. Andere Niedrigleistungsplasmen, wie das im Rahmen dieser Arbeit benutzte SCP, stechen durch gute analytische Eigenschaften, sehr gute Stabilität und einem extrem niedrigen Gasverbrauch von 2-60 L/h im Vergleich zum ICP von 8-15 L/min hervor. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der direkte Probeneintrag in ein modernes Niedrigleistungsplasma, dem SCP, weiterentwickelt und verbessert. Da auch He als Arbeitsgas eingesetzt wurde, sind hier plasmadiagnostische Messungen im Falle von He für das SCP durchgeführt worden. Um das Verdampfungs- und Anregungsvermögen des SCPs mit He als Arbeitsgas einschätzen zu können, wurden die Rotations- und die Anregungstemperatur bei Gasflüssen im Bereich von 5 L/h bis 60 L/h bestimmt. Dabei wurde eine durchschnittliche Rotationstemperatur von 1900 K und eine durchschnittliche Anregungstemperatur von 4600 K ermittelt. Diese Temperaturen liegen in dem Bereich der Temperaturen, die beim SCP mit Ar als Arbeitsgas erreicht werden. Dementsprechend erschien es analytisch als sehr aussichtsreich bei dem SCP He als Arbeitsgas für diese Probenzuführung zu nutzen.

Mit der direkten Probenzuführung in das SCP wurde es gezeigt, daß es prinzipiell möglich ist, mit dieser Technik und den geringen Probenvolumina gute analytische Güteziffern zu erreichen. Es konnte die Reproduzierbarkeit der neuentwickelten Methode verbessert werden. In der vorangegangenen Diplomarbeit wurde gezeigt, daß es möglich ist, Lösungen von Pb auf einem Probenträger aus Quarz einzutrocknen, den Probenträger in das Plasma des SCP einzuführen und den Analyten quantitativ zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die analytischen Güteziffern für Cd im Falle der in der Diplomarbeit entwickelten direkten Probenzuführungseinheit ermittelt. Dabei wurde eine Nachweisgrenze von 30 µg/L erreicht. Bei der in der Diplomarbeit entwickelten direkten Probenzuführungseinheit traten aber immer noch technische Probleme auf. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Einheit konstruktiv sehr verbessert. Für die Einführung des Probenträgers wurde nunmehr ein pneumatisches Zylindersystem verwendet und der Probenträger wurde darin fixiert und genau justiert. Damit wurde es möglich die flüssige Probe auf den Probenträger exakt in der gleichen Position aufzugeben, in der Trocknungseinheit zu trocknen und mit einer konstanten Geschwindigkeit in das Plasma einzuführen. Zusätzlich wurde die Neigung des Aufbaus so verändert, daß bei der Probenaufgabe der Probentropfen genau am äußersten Ende des Probenträgers aufgebracht wird und der Quarzstab weniger tief in das Plasma eingeführt werden muß. Durch eine anschließende Zentrierung des Probenträgers konnte zusätzlich gewährleistet werden, daß dieser sich immer an die gleiche Stelle in der Plasmatorch bewegt, wodurch so die Reproduzierbarkeit des gesamten Systems verbessert werden konnte. Durch die Verbesserung des Probeneintragssystems für das SCP konnten sehr gute analytische Güteziffern für die Elemente Pb, Cd, Cu, Zn, Mg und Sr erreicht werden. Die Nachweisgrenzen für diese Elemente liegen im Bereich von 5 bis 120 µg/L und werden für Ar und He als Arbeitsgas mit Quarz als Probenträger in Tab. 7 aufgelistet.

In Rahmen dieser Arbeit wurden neben den zuvor erwähnten Elementen auch noch die Bestimmung von Na, K, Sb, Ni, Cr, Mo, Al, Co, Fe, Sn, Mn und Ba untersucht. Es stellte sich bei diesen Untersuchungen heraus, daß es nicht möglich war mit dem direkten Probeneintrag in das SCP diese Elemente zu bestimmen. Auf den Probenträgern blieben erhebliche Rückstände an Analyten zurück, wie es durch Aufnahmen der Elektronenmikrosonde gezeigt werden konnte.

Der direkte Probeneintrag in das SCP wurde in der Diplomarbeit ausschließlich mit Quarz als Probenträger erprobt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch Graphit als Probenträger eingesetzt und die analytischen Güteziffern bestimmt. Es stellte sich heraus, daß aufgrund der größeren Porösität des Graphits ein Volumen von 25 µL der flüssigen Probe reproduzierbar auf den Probenträger aufgebracht werden konnte was zu einer Verbesserung der analytischen Güteziffern führt. Es wurden mit Graphit die gleichen Elemente untersucht wie im Falle von Quarz als Probenträger. Die mit dem direkten Probeneintrag ins SCP und Graphit als Probenträger erreichten Nachweisgrenzen für diese Elemente liegen im Bereich von 5 bis 90 µg/L und sind für Ar und He als Arbeitsgas in Tab. 7 den mit Probenträgern aus Quarz erhaltenen Werten gegenübergestellt.

Tab. 7: Nachweisgrenzen mit der direkten Probenzuführung mit Ar und He als Arbeitsgas und Quarz als Probenträger

Element	Linie (nm)	Nachweisgrenzen (µg/L)	
		a) Quarz als Probenträger	b) Graphit als Probenträger
Pb I	405,7	5	5
Mg I	285,2	15-30	15-20
Cd I	361,1	15-20	15-20
Cu I	324,7	20-30	20-25
Zn I	213,8	100-120	90
Sr I	407,7	40-50	60-70

Sie liegen etwas niedriger als es bei Quarz als Probenträger der Fall ist. Es konnten jedoch keine zusätzlichen Elemente mit Graphit als Probenträger bestimmt werden. Für die Elemente Na, K, Sb, Ni, Cr, Mo, Al, Co, Fe, Sn, Mn und Ba blieben auch bei Probenträgern aus Graphit große Rückstände der Elemente auf den Probenträgern zurück, wie es durch Aufnahmen mit der Elektronenmikrosonde gezeigt werden konnte.

Der direkte Probeneintrag in das SCP konnte erfolgreich für Analysen von Trockenrückständen von Regenwasser und Leitungswasser verwendet werden. Die Elemente Cu und Mg konnten mit guter Präzision durch Kalibrierung von synthetischen Lösungen der zu bestimmenden Elemente analytisch bestimmt werden. Beide Probenträgermaterialien und die Arbeitsgase Ar und He konnten dabei eingesetzt werden. Die Ergebnisse der Analysen lagen dabei in den gleichen Konzentrationsbereichen und stimmten mit denen der ICP-OES gut überein.

Mit der direkten Probenzuführung wurde weiter versucht, Bestimmungen in Humanserumproben durchzuführen. Aufgrund der komplexen Matrix mußten die Humanseren vor der Analyse verdünnt werden. Trotzdem war es weder mit Quarz noch mit Graphit als Probenträger möglich wegen der erheblichen Ablagerungen und Rückstände zuverlässige Ergebnisse zu erreichen. Die Ablagerungen führten zu Driften bei den Signalen was die Bestimmungen unmöglich machte. So ist der Einsatz des entwickelten Verfahrens bis jetzt auf die Analyse weniger mit Matrix belasteter Flüssigkeiten beschränkt . Dabei reichen aber kleine Probenmengen (≥20 µL) für Multielementbestimmungen aus. So könnte das Verfahren für Aufgaben wie z.B. die Analysen von Wolkenwassern, wie sie bei der atmosphärischen Chemie gefordert werden, durchaus genutzt werden.

Mit dem direkten Probeneintrag ins SCP ist es somit prinzipiell möglich, sehr niedrige Absolutnachweisgrenzen zu erhalten. Aufgrund der guten Stabilität des Plasmas reagiert es auf die Einführung eines Probenträgers nur im geringen Umfang. Jedoch ist die Einsatzmöglichkeit eingeschränkt. Es stellte sich heraus, daß es nicht für alle untersuchten Elemente möglich ist, beim direkten Probeneintrag eine vollständige Verflüchtigung ins SCP zu erreichen. Bei sechs der untersuchten Elemente, die leicht verdampfbar sind, ist es sehr gut möglich diese Technik einzusetzen. Für diese Elemente konnten bei der Untersuchung von verschiedenen Wassern als reale Proben gute Analyseergebnisse erzielt werden. Der Einsatz von weiteren Probenträgermaterialien neben Quarz und Graphit sollte weiterhin untersucht werden. Im Hinblick auf die Miniaturisierung von Niedrigleistungsplasmen ist es jedoch nur schwer möglich dann noch diese Technik anzuwenden, da durch den eingesetzten Probenträger die Ausmaße begrenzt werden. Es sollte jedoch das Plasma des SCPs durch den eventuellen Einsatz von Probenträgern mit geringeren Durchmesser weniger beeinflußt werden und dadurch könnte das Verdampfungs- und Anregungsvermögen im Plasma noch weiter verbessert werden. Der Einsatzbereich des direkten Probeneintrags ins SCP könnte dadurch noch vergrößert werden.

6 Geräte und Chemikalien

6.1 Geräte

SCP

Stabilisiertes kapazitives Plasma (SCP)	Fa. Anton Paar KG, Graz, Österreich
Monochromator	Modell CF4, Fa. Optica S.p.A., Milano, Italien
Aufstellung:	Littrow-Aufstellung
Brennweite:	0,8 m
Gitterkonstante:	1/600 mm
reziproke Lineardispersion:	1,5 nm/mm
Ein- und Ausgangsspaltbreite:	20 µm
Monochromator für Temperaturmessungen	ARL 35000 (Fa. Applied Research Laboratories)
Aufstellung:	Czerny-Turner Aufstellung
Brennweite:	1,0 m
Gitterkonstante:	1200 mm^{-1}
Ein- und Ausgangsspaltbreite:	20 µm
Sekundärelektronenvervielfacher	1P28 Fa. Hamamatsu, Tokio, Japan
Spannungsversorgung/Verstärker/Integrator	LEP Ltd. Scarsdale N.Y., U.S.A.
Potentiometrischer Schreiber	PM 8251 Fa. Philips, Deutschland

ICP

ICP-OES	Sequentielles ICP-OES Spektrometer JY 24, ISA Jobin Yvon, Frankreich, Arbeitsfrequenz: 40,68 MHz
Spektralapparat	Monochromator in Czerny-Turner Aufstellung, Brennweite 0,64 m, holographisches Gitter mit 2400 Linien/mm
Probenzuführung	Peristaltische Pumpe; Perimax Antipuls, Fa. Spetec, Erding, Deutschland
Zerstäuber	Cross-Flow, Fa. Analysentechnik Feuerbacher, Tübingen, Deutschland

Wasseraufbereitungssystem

Ionenaustauschsystem	MilliQ, Fa. Millipore, Eschborn, Deutschland

Sonstiges

Ultraschallbad	Sonorex Super RK 510H, Fa. Bandelin, Berlin, Deutschland Frequenz: 35 kHz, Leistung: 450 W
Feinwaage	Model 2474, Fa. Sartorius, Göttingen, Deutschland
Grobwaage	Model 3716, Fa. Sartorius, Göttingen, Deutschland
Pipetten	Vollpipetten, diverse Größen (1-100 mL), Fa. Brand, Wertheim, Deutschland Transferpipette 0,5-5 mL, Fa. Brand, Wertheim, Deutschland
Meßkolben	diverse Größen (100-1000 mL), Fa. Brand, Wertheim, Deutschland

6.2 Chemikalien

Es wurden Maßlösungen und Reagenzien der Fa. Merck (Darmstadt, Deutschland) und Fa. Riedel de Haen (Seelze, Deutschland) mit dem Qualitätsmerkmal „pro analysis“ (p.a.) verwendet.

Elementstammlösungen

Standardlösung von Al als $AlCl_3$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9967 (Fa. Merck)
Standardlösung von Ba als $BaCl_2$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9968 (Fa. Merck)
Standardlösung von Ca als $CaCl_2$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9943 (Fa. Merck)
Standardlösung von Cd als $CdCl_2$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9960 (Fa. Merck)
Standardlösung von Co als $CoCl_2$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 38607 (Fa. Riedel de Haen)
Standardlösung von Cr als $KCrO_4$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 38559 (Fa. Riedel de Haen)
Standardlösung von Cu als $CuCl_2\cdot 2H_2O$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9987 (Fa. Merck)
Standardlösung von Fe als $FeCl_3$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9972 (Fa. Merck)
Standardlösung von K als KCl	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9924 (Fa. Merck)
Standardlösung von Mg als $MgCl_2$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9949 (Fa. Merck)
Standardlösung von Mn als $MnCl_2$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9988 (Fa. Merck)
Standardlösung von Na als $NaNO_3$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 6404 (Fa. Merck)
Standardlösung von Ni als $NiCl_2$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9989 (Fa. Merck)
Standardlösung von Pb als $Pb(NO_3)_2$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9969(Fa. Merck)
Standardlösung von Sb als $SbCl_2$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 38551 (Riedel de Haen)
Standardlösung von Sn als $SnCl_4$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9929 (Fa. Merck)
Standardlösung von Sr als $SrCl_2$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9993 (Fa. Merck)
Standardlösung von Zn als $ZnCl_2$	(1,000 ±0,002) g/l, Nr. 9953 (Fa. Merck)

Gase

Ar 4.8	Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt/Main, Deutschland
He 4.6	Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt/Main, Deutschland

Säuren

Salpetersäure (HNO_3)	65%, Nr. 07006 (Fa. Merck)
Salzsäure (HCl)	37%, Nr. 07102 (Fa. Riedel de Haen)
Schwefelsäure (H_2SO_4)	95-97%, Nr. 07208 (Fa. Riedel de Haen)

7 Literatur

[1] G. Kirchhoff and R. Bunsen,
„Chemical Analysis by Spectrum Observation".
Phil. Mag. **20**, 89-98 (1860)

[2] J.A.C. Broekaert,
„Trends in optical spectrochemical trace analysis with plasma sources".
Anal. Chim. Acta **196**, 1-21 (1987)

[3] J.A.C. Broekaert,
„Trends of Development in Plasma Techniques for Atomic Spectrometric Analysis: a Review".
Mikrochim. Acta **120**, 21-38 (1995)

[4] J. Marshall, A. Fisher, S. Chenery and S.T. Sparkes,
„Atomic Spectrometry Update – Atomic Emission Spectrometry".
J. Anal. Atom. Spectrom. **11**, 213R-238R (1996)

[5] Q. Jin, Y. Duan, J.A. Olivares,
„Development and investigation of microwave plasma techniques in analytical atomic spectrometry".
Spectrochim. Acta **52B**, 131-161 (1997)

[6] Frank Herwig,
„Entwicklung einer direkten Probenzuführung für das stabilisierte kapazitive Plasma (SCP) zur atomemissionsspektrometrischen Bestimmung von Pb in Flüssigkeiten"
Diplomarbeit, Universität Dortmund (1997)

[7] J. A. C. Broekaert,
„Atomic Spectroscopy".
Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry.
5. Ed., Vol. **B5**, VCH, Weinheim, 559-652 (1994)

[8] M.W. Blades,
„Excitation Mechanisms and Discharge Characteristics - Recent Developments".
P.W.J.M. Boumans (Ed.): Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy **2**, Wiley and Sons, New York (1987)

[9] J.A.C. Broekaert and G. Tölg,
„Recent developments in atomic spectrometry methods for elemental trace determinations“.
Fresenius Z. Anal. Chem. **326**, 495-509 (1987)

[10] J. Böcker,
„Spektroskopie: Instrumentelle Analytik mit Atom- und Moleküspektrometrie“.
Vogel-Verlag, Würzburg (1997)

[11] P.W.J.M. Boumans,
„Introduction to Atomic Emission Spectrometry“.
In: Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy - Part 1
P.W.J.M. Boumans (Ed.), Wiley and Sons, New York 1-44 (1987)

[12] R. Lenk,
„Brockhaus Physik“.
2. Aufl., VEB F.A. Brockhaus Verlag, Leipzig (1989)

[13] J. Falbe,
„M. Regitz, CD Römpp Chemie Lexikon-Version 1.0“.
9. Aufl., Georg Thieme Verlag (1995)

[14] C. Park,
„Calculation of radiative properties of monequilibrium hydrogen plasmas“.
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **22**, 101-112 (1979)

[15] A.T. Zander and G.M. Hieftje,
„Microwave-supported Discharges“.
Appl. Spectrosc. **35**, 357-371 (1981)

[16] H.R. Griem,
„Plasma spectroscopy“.
MacGraw-Hill, New York (1964)

[17] N. Kläntschi, P. Lienemann, P. Richner, H. Vonmont,
„Elementanalytik – Instrumenteller Nachweis und Bestimmung von Elementen und deren Verbindungen“.
Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1996)

[18] H.W. Drawin,
„Spectroscopic measurements of high temperatures (A review)“.
High Pressures- High Temperatures **2**, 259-409 (1970)

[19] H.R. Griem,
„Validity of local thermal equilibrium in plasma spectroscopy“.
Phys. Rev. **131**, 1170-1176 (1973)

[20] H.W. Drawin,
„Validity conditions for local thermal equilibrium“.
Z. Phys. **228**, 99-119 (1969)

[21] K.A. Marshall and G.M. Hieftje,
„Measurement of True Gas Kinetic Temperatures in an Inductively Coupled Plasma by Laser-light Scattering“.
J. Anal. Atom. Spectrom. **2**, 567-571 (1987)

[22] J.F. Alder, R.M. Bombelka and G.F. Kirkbright,
„Electronic excitation and ionization temperature measurements in a high frequency inductively coupled argon plasma source and the influence of water vapour on plasma parameters“.
Spectrochim. Acta **35B**, 163-175 (1980)

[23] T. Hasegawa and H. Haraguchi,
„Appreciation of a collisional-radiative model for the description of an inductively coupled argon plasma“.
Spectrochim. Acta **40B**, 1067-1084 (1985)

[24] J.M. Mermet,
„Ionic to atomic line intensity ratio and residence time in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry“.
Spectrochim. Acta **44B**, 1109-1116 (1989)

[25] F.H.A.G. Fey, W.W. Stoffels, J.A.M. van der Mullen, B. van der Sijde and D.C. Schram,
„Instantaneous and delayed responses of line intensities to interruption of the RF power in an argon inductively coupled plasma“.
Spectrochim. Acta **46B**, 885-900 (1991)

[26] D. Robinson and P.D. Lenn,
„Plasma Diagnostics by Spectroscopic Methods".
Appl. Optics **6**, 983-1000 (1967)

[27] J.M. Mermet,
„Spectroscopic Diagnostics: Basic Concepts".
In: P.W.J.M. Boumans (Ed.): Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy **2**, Wiley and Sons, New York (1987)

[28] A. Montaser, D.W. Golightly,
„Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry"
2. Aufl., VCH, Weinheim (1992)

[29] P. W. J. M. Boumans, F. J. De Boer, F. J. Dahmen, H. Hoelzel and A. Meier,
„A comparative investigation of some analytical performance of an inductively-coupled radio frequency plasma and a capacitively-coupled microwave plasma for solution analysis by emission spectrometry".
Spectrochim. Acta **30B**, 449-469 (1975)

[30] W.A. Bingel,
„Theorie der Molekülspektren".
VCH, Weinheim (1967)

[31] P.W. Atkins,
„Molecular Quantum Mechanics".
2. Aufl., Oxford University Press, Oxford (1983)

[32] G. Herzberg,
„Einführung in die Molekülspektroskopie – Die Spektren und Strukturen von einfachen freien Radikalen".
Steinkopff Verlag, Darmstadt (1973)

[33] R. Avni and J.D. Winefordner,
„Some considerations on the microwave electrodeless discharge. Plasma diagnostics in argon, helium or nitrogen atmospheres".
Spectrochim. Acta **30B,** 281-303 (1975)

[34] W.R.L. Masamba, A.H. Ali and J.D. Winefordner
„Temperature and electron density measurements in a helium/hydrogen capacitively coupled microwave plasma".
Spectrochim. Acta **47B**, 481-491 (1992)

[35] W.R.L. Masamba and J.D. Winefordner,
„Analytical characteristics of a helium/hydrogen capacitively coupled microwave plasma“.
Spectrochim. Acta **48B**, 521-529 (1993)

[36] D. J. Kalnicky , V. A. Fassel and R. N. Kniseley,
„Excitation temperatures and electron number densities experienced by analyte species in inductively coupled plasmas with and without the presence of an easily ionized element“.
Appl. Spectrosc. **31**, 137-150 (1977)

[37] J. Jaroz, J. M. Mermet and J. P. Robin,
„A spectrometric study of an 40-MHz inductively coupled plasma. III. Temperatures and electron number density“.
Spectrochim. Acta **33B**, 55-78 (1978)

[38] R. M. Barnes and J. L. Genna,
„Gas flow dynamics of an inductively coupled plasma discharge“.
Spectrochim. Acta **36B**, 299-323 (1981)

[39] G.R. Kornblum and L. De Galan,
„Spatial distribution of the temperature and the number densities of electrons and atomic and ionic species in an inductively coupled RF argon plasma“.
Spectrochim. Acta **32B**, 71-96 (1977)

[40] W.B. Barnett, V.A. Fassel and R.N. Kniseley,
„An experimental Study of internal standardization in analytical emission spectroscopy“.
Spectrochim. Acta **25B**, 139-161 (1970)

[41] B.M. Spencer, B.W. Smith, J.D. Winefordner,
„Diagnostics in a High – Flow – Rate (>6 L min^{-1}) Helium Capacitively Coupled Microwave Plasma: Aqueous versus Organic Solution“.
Appl. Spectrosc. **48**, 289-296 (1994)

[42] I. Ishii, M. Cai, A. Montaser, B.A. Palmer and L.R. Layman,
„Rotational temperatures of argon-nitrogen ICP discharges measured by high-resolution fourier transform spectrometry“.
Spectrochim. Acta **49B**, 1111-1119 (1994)

[43] T. Hasegawa, M. Umemoto, H. Haraguchi, C. Hsiech and A. Montaser,
„Fundamental Properties of Inductively Coupled Plasmas“.
In: A. Montaser, D.W. Golightly (Eds.): Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH, Weinheim (1992)

[44] B. Raeymaekers, J.A.C. Broekaert and F. Leis,
„Radially resolved rotational temperatures in nitrogen-argon, oxygen-argon, air-argon and argon ICPs“.
Spectrochim. Acta **43B**, 941-949 (1988)

[45] G.R. Kornblum and L. de Galan,
„Arrangement for measuring spatial distributions in an argon induction coupled RF plasma“.
Spectrochim. Acta **29B**, 249-261 (1974)

[46] M.A. Abdallah and J.M. Mermet,
„Comparison of Temperature Measurements in ICP and MIP with Ar and He as Plasma Gas“.
Spectrochim. Acta **37B**, 391-397 (1982)

[47] L. Klein,
„Strenghts of the rotational lines of OH and occupation of the molecular energy levels in arc plasmas“.
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **13**, 581-594 (1973)

[48] G. Herzberg,
„The Spectra and Structures of Simple Free Radicals - An Introduction to Molecular Spectroscopy“.
Dover Publications, Inc., New York (1971)

[49] G. Herzberg,
„Molecular Spectra and Molecular Structures Volume [I]. Spectra of Diatomic Molecules“.
2nd Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1950)

[50] P.W. J. M. Boumans,
„Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy - Part 2“.
John Wiley & Sons, New York (1987)

[51] J. Kovacs,
„Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules".
Adam Hilger Ltd., London (1969)

[52] I. Kleinmann and J. Cajko,
„Spectrophysical properties of the plasma of a high-frequency low power discharge in argon at atmospherical pressure“.
Spectrochim. Acta **25B**, 657-668 (1970)

[53] D. Robinson,
„Heavy particle temperature measurements in a nitrogen plasma by a spectroscopic method“.
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **4**, 335-342 (1964)

[54] M.A. Abdallah and J.M. Mermet,
„The Behaviour of Nitrogen Excited in an Inductively Coupled Argon Plasma“.
J. Quant. Radiat. Transfer. **19**, 83-91 (1978)

[55] J.A.C. Broekaert,
„Determination of rotational temperature in a transition type hollow cathode glow discharge“.
Bull. Soc. Chim. Belg. **86**, 895-906 (1977)

[56] I. Ishii and A. Montaser,
„A Tutorial Discussion on Measurements of Rotational Temperatures in Inductively Coupled Plasmas“.
Spectrochim. Acta **46B**, 1197-1206 (1991)

[57] R. Bleekrode and W.C. Niewpoort,
„Absorption and emission measurements of C_2 and CH electronic bands in low pressure oxyacetylene flames“.
J. Chem. Phys. **43**, 3681-3687 (1965)

[58] J.F. Alder and J.M. Mermet,
„A spectroscopic study of some radio frequency mixed gas plasmas“.
Spectrochim. Acta 2**8B**, 421-433 (1973)

[59] L.M. Faires, B.A. Palmer and J.W. Braut,
„Line width and line shape analysis in the inductively coupled plasma by high resolution Fourier transform spectrometer“.
Spectrochim. Acta **40B**, 135-143 (1985)

[60] N.P. Ferreira, H.G.C. Human and L.R.P. Butler,
„Kinetic temperatures and electron intensities in a plasma of a side view Grimm-type glow discharge“.
Spectrochim. Acta **35B**, 287-295 (1980)

[61] P.W.J.M. Boumans and J.J.A.M. Vrakking,
„The widths and shapes of about 350 prominent lines emitted by an inductively coupled plasma“.
Spectrochim. Acta **41B**, 1235-1275 (1986)

[62] L.M. Faires and B.A. Palmer,
„Line width and line shape analysis in an inductively coupled plasma by high resolution Fourier transform spectrometry“.
Spectrochim. Acta **40B**, 135-143 (1985)

[63] J. Cotrino, M. Saez, M.C. Quintero, A. Menendez, E. Sanchez Uria and A. Sanz Medel,
„Spectroscopic determination of fundamental parameters in an argon microwave-induced plasma (surfatron) at atmospheric pressure“.
Spectrochim. Acta **47B**, 425-435 (1992)

[64] P. Brassem and F.J.M.J. Maessen,
„The influence of flow rate and pressure on the excitation conditions in low-pressure microwave induced plasmas“.
Spectrochim. Acta **30B**, 547-556 (1975)

[65] P. Brassem and F.J.M.J. Maessen and L. de Galan,
„Excitation conditions in a mixed-gas low pressure microwave induced plasma“.
Spectrochim. Acta **31B**, 537-545 (1976)

[66] P. Brassem and F.J.M.J. Maessen,
„Electron temperatures and electron concentrations at low pressure in microwave-induced plasmas“.
Spectrochim. Acta **29B**, 203-210 (1974)

[67] K.W. Busch and T.J. Vickers,
„Fundamental properties characterizing low-pressure microwave-induced plasmas as excitation source for spectroanalytical chemistry“.
Spectrochim. Acta **28B**, 85-104 (1973)

[68] C.C. Garber and J.W. Taylor,
„Characteristics of vacuum ultraviolet emission from a pulsed microwave helium discharge“.
Anal. Chem. **48**, 2070-2077 (1977)

[69] F.W. Lampe, T.H. Risby and F.A. Serravallo,
„Steady-State kinetic treatment of the emission from reduced pressure microwave induced discharges in helium“.
Anal. Chem. **49**, 560-563 (1977)

[70] 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 **32B**, 173-187 (1977)

[71] P.M. Houpt,
„Physical phenomena and analytical applications of helium microwave discharges“.
Anal. Chim. Acta **86**, 129-138 (1976)

[72] P.W.J.M. Boumans and F. De Boer,
„An experimental study of a 1 kW, 50 MHz RF inductively coupled plasma with pneumatic nebulizer and a discussion of experimental evidence for a non-thermal mechanism“.
Spectrochim. Acta **32B**, 365-395 (1977)

[73] M. Margoshes and B. F. Scribner,
„The plasma jet as a spectroscopic source“. Spectrochim. Acta **15**, 138-145 (1959)

[74] V.V. Korolev and E.E. Vainshtein,
„The use of a plasma generator as a spectrum excitation source in spectral analysis“.
Zh. Anal. Chim. **14**, 658-662 (1959)

[75] E. Kranz,
„Emissionsspektroskopie“.
Akademie Verlag, Berlin (1964)

[76] R.J. Decker,
„Some analytical characteristics of a three D.C. argon plasma source for optical emission spectrometry“.
Spectrochim. Acta **35B**, 19-31 (1980)

[77] G.W. Johnson, H.E. Taylor and R.K. Skogerboe,
„Determination of trace elements in natural water by the d.c. argon plasma multielement atomic emission spectrometer (DCP-MAES)“.
Spectrochim. Acta **34B**, 197-212 (1979)

[78] F. Leis, J. A. C. Broekaert and H. Waechter,
„A three-electrode direct current plasma as compared to an inductively coupled argon plasma“.
Fresenius Z. Anal. Chem. **333**, 2-5 (1989)

[79] T.B. Reed,
„Induction-coupled plasma torch“.
J. Appl. Phys. **32**, 821-824 (1961)

[80] S. Greenfield, I.L. Jones and C.T. Berry,
„High pressure plasma as spectroscopic emission sources“.
Analyst **89**, 713-720 (1964)

[81] R.H. Wendt and V.A. Fassel,
„Induction coupled plasma spectrometric excitation sources“.
Anal. Chem. **37**, 920-922 (1965)

[82] P.W.J.M. Boumans,
„Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy : ist present and future position in analytical chemistry“.
Fresenius Z. Anal. Chem. **299**, 337-361 (1979]

[83] DIN 38406,
„Bestimmung der 24 Elemente Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Ti, V, Zn und Zr durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) (E22)“.
Beuth Verlag, Berlin 1987

[84] R. Lobinski, W. Van Borm, J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Optimization of slurry nebulization inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry for the analysis of ZrO_2“.
Fresenius J. Anal. Chem. **342**, 563-568 (1992)

[85] J. A. C. Broekaert, F. Leis and K. Laqua,
„Application of an inductively coupled plasma to the emission spectroscopic determination of rare earths in mineralogical samples".
Spectrochim. Acta **34B**, 73-84 (1979)

[86] A. Aziz, J. A. C. Broekaert and F. Leis,
„Analysis of microamounts of biological samples by evaporation in a graphite furnace and inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy".
Spectrochim. Acta **37B**, 369-379 (1982)

[87] A. L. Gray,
„A plasma source for mass analysis".
Proc. Soc. Anal. Chem. **11**, 182-183 (1974)

[88] K. E. Jarvis, A. L. Gray and R. S. Houk,
„Inductively coupled plasma mass spectrometry".
Blackie, Glasgow and London (1992)

[89] D.J. Kalnicky, V.A. Fassel and R.N. Kniseley,
„Excitation Temperatures and Electron Number Densities Experienced by Analyte Species in Inductively Coupled Plasmas with and without the Presence of an Easily Ionized Element".
Appl. Spectrosc. **31**, 137-150 (1977)

[90] J.M. Worhman, P.A. Fleitz, H.B. Fannin, J.A. Caruso and C.J. Seliskar,
„A Comparitive Study of Rotational Temperatures in a Microwave Plasma: OH Versus N_2^+".
Appl. Spectrosc. **42**, 96-100 (1988)

[91] B. Raeymaekers, T. Graule, J.A.C. Broekaert, F. Adams and P. Tschöpel,
„Characteristics of nebulized suspensions of refractory oxide powders for the production of ceramics and their evaporation behaviour in an inductively coupled plasma".
Spectrochim. Acta **43B**, 923-940 (1988)

[92] J.A.C. Broekaert, C. Lathen, R. Brandt, C. Pilger, D. Pollmann, P. Tschöpel and G. Tölg,
„The use of plasma atomic spectrometric methods for the analysis of ceramic powders".
Fresenius J. Anal. Chem. **349**, 20-25 (1994)

[93] A.J. Baden Fuller,
„Mikrowellen“.
Vieweg und Sohn, Braunschweig (1974)

[94] F. Leis,
„Mikrowellenplasmen, Ausbildungskurs Analytische Plasmaspektrometrie“.
ISAS, Dortmund (1994)

[95] R.K. Skogerboe and G.N. Coleman,
„Microwave plasma emission spectrometry“.
Anal. Chem. **48**, 611A-622A (1976)

[96] S. Greenfield, H. McD. McGeachin and P.B. Smith,
„Plasma emission sources in analytical spectroscopy-II“.
Talanta **22**, 553-562 (1975)

[97] W.R.L. Masamba,
„B.W. Smith and J.D. Winefordner, Direct introduction of steel samples into a capacitively coupled microwave plasma for atomic emission spectrometry“.
Appl. Spectrosc. **46**, 1741-1744

[98] W.R.L. Masamba and J.D. Winefordner,
„Analytical characteristics of a helium/hydrogen capacitively coupled microwave plasma“.
Spectrochim. Acta **48B**, 521-529 (1993)

[99] B.M. Patel, J.P. Deavor and J.D. Winefordner,
„Solution nebulization of aqueous samples into the tubular-electrode torch capacitively coupled plasma“.
Talanta **35**, 641-645 (1988)

[100] U. Engel, A.M. Bilgic, O. Haase, E. Voges and J.A.C. Broekaert,
„A Microwave-Induced Plasma Based on Microstrip Technology and ist use for the Atomic Emission Spectrometric Determination of Mercury with the Aid of the Cold-Vapor Technique“
Anal. Chem. **72**, 193-197 (2000)

[101] H. Kawaguchi, I. Atsuya and B.L. Valle,
„Interelement effects and a possible excitation mechanism in a low-pressure microwave induced helium plasma“.
Anal. Chem. **49**, 266-270 (1970)

[102] A. J. McCormack, S. C. Tong and W. D. Cooke,
„Sensitive selective gas chromatography detector based on emission spectrometry of organic compounds“.
Anal. Chem. **37**, 1470-1476 (1965)

[103] C.I.M. Beenakker,
„A cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure“.
Spectrochim. Acta **31B**, 483-486 (1976)

[104] J.P. Matousek, B.J. Orr and M. Selby,
„Microwave-Induced Plasmas: Implementation and Application“.
Prog. Analyt. Atom. Spectrosc. **7**, 275-314 (1984)

[105] A.T. Zander and G.M. Hieftje,
„Microwave supported Discharges“.
Appl. Spectrosc. **35**, 357-371 (1981)

[106] M.W. Wensing, B.W. Smith and J.D. Winefordner,
„Capacitively coupled microwave plasma atomic emission spectrometer for the determination of lead in whole blood“.
Anal. Chem. **66,** 531-535 (1994)

[107] S.R. Goode and K.W. Baughman,
„A review of instrumentation used to generate microwave induced plasma“.
Appl. Spectrosc. **38**, 755-763 (1984)

[108] G. Heltai, J.A.C. Broekaert, F. Leis and G. Tölg,
„Study of a toroidal argon and a cylindrical helium microwave induced plasma for analytical atomic emission spectrometry – I. Configurations and spectroscopic properties“.
Spectrochim. Acta **45B**, 301-311 (1990)

[109] E.I. Brooks and K.I. Timmins,
„Sample introduction device for use with a microwave induced plasma“.
Analyst **110**, 557-558 (1985)

[110] J.P.J. van Dalen, P.A. de Lezenne Coulander and L. de Galan,
„Improvements of a cylindrical TM_{010} cavity for an atmospheric pressure microwave-induced plasma“.
Spectrochim. Acta **33B**, 545-549 (1978)

[111] A. Bollo-Kamara and E.G. Codding,
„Considerations in the design of a microwave induced plasma utilising the TM_{010} cavity for optical emission spectrometry“.
Spectrochim. Acta **36B**, 973-982 (1981)

[112] D. Kollotzek, D. Oechsle, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Application of a mixed-gas microwave induced plasma as on-line element-specific detector in high-performance liquid chromatography“.
Fresenius. Z. Anal. Chem. **318**, 485-489 (1984)

[113] G.R. Ducatte and G.L. Long,
„Effect of carbon dioxide and hydrogen on nonmetal emission intensities in a helium microwave-induced plasma“.
Appl. Spectrosc. **48**, 493-501 (1994)

[114] J.M. Gelhausen and J.W. Carnahan,
„Determination of aqueous fluoride with a helium microwave-induced plasma and flow injection analysis“.
Anal. Chem. **61**, 674-677 (1989)

[115] M. H. Abdallah, S. Coulombe, J. Mermet and J. Hubert,
„An assessment of an atmospheric pressure helium microwave plasma produced by a surfatron as an excitation source in atomic emission spectroscopy“.
Spectrochim. Acta **37B**, 583-592 (1982)

[116] H. M. Barlow and J. Brown,
„Radio surface waves“.
Clarendon Press, Oxford (1962)

[117] M. Selby and G. M. Hieftje,
Taming the surfatron“.
Spectrochim. Acta **42B**, 285-298 (1987)

[118] M.H. Abdallah and J.M. Mermet,
„Comparison of temperature measurements in ICP and MIP with Ar and He as plasma gas“.
Spectrochim. Acta **37B,** 391-397 (1982)

[119] M. Selby, P. Rezaiyaan and G.M. Hieftje,
„Spatial emission properties of a surface-wave sustained plasma (surfatron) in helium“.
Appl. Spectrosc. **41**, 749-761 (1987)

[120] L.J. Galante, M. Selby and G.M. Hieftje,
„A low-power surfatron source for atomic emission-spectrometric detection of nonmetals in aqueous solution“.
Appl. Spectrosc. **42**, 559-567 (1988)

[121] E. Bulska, J.A.C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Comparitive study of argon and helium plasmas in a TM_{010} cavity and a surfatron and their use for hydride generation microwave-induced plasma atomic emission spectrometry“.
Anal. Chim. Acta **276**, 377-384 (1993)

[122] S. Luge and J.A.C. Broekaert,
„The use of optical emission spectrometry with microwave induced plasma (MIP) discharges in a surfatron combined to different types of hydride generation for the determination of arsenic“.
Microchim. Acta **113**, 277-286 (1994)

[123] U. Richts, J.A.C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Comparitive study of a Beenakker cavity and a surfatron in combination with electrothermal evaporation from a tungsten coil for microwave plasma optical emission spectrometry (MIP-AES)“.
Talanta **38**, 863-869 (1991)

[124] R. Mavrodineanu and R. C. Hughes,
„Excitation in radiofrequency discharges“.
Spectrochim. Acta **19**, 1309-1317 (1963)

[125] J.D. Cobine and D.A. Wilbur,
„The Electronic Torch and Related High Frequency Phenomena“.
J. Appl. Phys. **22**, 835-841 (1951)

[126] U. Jecht und W. Kessler,
„Über den Anregungsmechanismus einer HF-Fackelentladung bei 2400 MHz“.
Z. Phys. **178**, 133-145 (1964)

[127] W. Kessler und F. Gebhardt,
„Quantitative Emissionspektrometrische Bestimmung der Nebenbestandteile in Kalkstein und Dolomit mit einem Hochfrequenz-Plasmabrenner“.
Glasttechn. Ber. **40**, 194-200 (1967)

[128] W. Jantsch,
„Der Einsatz eines 2,4 GHz HF-Plasmabrenners in der qualitativen und quantitativen Analytik anorganischer Substanzen“.
Dissertation, TH München (1960)

[129] M. Yamamoto and S. Murayama,
„UHF torch discharge as an excitation source“.
Spectrochim. Acta **23A**, 773-776 (1967)

[130] S. Murayama,
„Ultrahigh-Frequency Discharges in Atmospheric-Pressure Gas“.
J. Appl. Phys. **39**, 5478-5484 (1968)

[131] W. Tappe and J. van Calkae,
„Quantitative Spektrochemische Untersuchungen mit hochfrequenten Plasmaflammen“.
Z. Anal. Chem. **198**, 13-20 (1967)

[132] J. van Calkae and W. Tappe,
„Die Anwendung hochfrequenter Plasmaflammen als spektrochemische Lichtquelle“.
Arch. Eisenhüttenwes. **34**, 679-683, (1963)

[133] B. M. Spencer, B. W. Smith and J. D. Winefordner,
„Diagnostics in a high-flow-rate (>6 L/min) helium capacitively coupled microwave plasma : Aqueous versus organic solution“.
Appl. Spectrosc. **48**, 289-296 (1994)

[134] N. Bings and J.A.C. Broekaert,
„The use of different plasma gases (Ar, N_2 and air) for CMP-OES: figures of merit an temperature measurements“.
Fresenius J. Anal. Chem. **355**, 242-243 (1996)

[135] A. Disam, P. Tschöpel und G. Tölg,
„Emissionsspektrometrische Bestimmung von Elementspuren in wäßrigen Lösungen mit einem mantelgasstabilisierten, kapazitiv angekoppelten Mikrowellenplasma (CMP)“.
Fresenius Z. Anal. Chem. **310**, 131-143 (1982)

[136] R. Mavrodineanu and R. C. Hughes,
„Excitation in radiofrequency discharges“.
Spectrochim. Acta **19**, 1309-1317 (1963)

[137] A. H. Ali and J. D. Winefordner,
„Microsample introduction by tungsten filament electrode into capacitively coupled microwave plasma for atomic emission spectroscopy : analytical figures of merit“.
Anal. Chim. Acta **264**, 327-332 (1992)

[138] A. H. Ali, K. C. Ng and J. D. Winefordner,
„Microsampling in graphite cup capacitively coupled microwave plasma atomic emission spectroscopy“.
Spectrochim. Acta **46B**, 1207-1214 (1991)

[139] B. M. Patel, E. Heithmar and J. D. Winefordner,
„Tubular electrode torch for capacitively coupled helium microwave plasma as a spectrochemical excitation source“.
Anal. Chem. **59**, 2374-2377 (1987)

[140] P. W. J. M. Boumans,
„Plasma sources other than inductively coupled plasmas“.
In: P. W. J. M. Boumans (Ed.): Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy - Part 2, John Wiley & Son, New York (1987)

[141] K. Laqua,
„Emissionsspektroskopie“.
In: Ullmann’s Enzyklopädie der technischen Chemie **5**, 4. Aufl., VCH, Weinheim (1980)

[142] E. Hering, R. Martin und M. Stohrer,
„Physik für Ingenieure“.
3. Aufl., VDI, Düsseldorf (1989)

[143] B. Welz,
„Atomabsorptionsspektrometrie“.
3. Aufl., VCH, Weinheim (1983)

[144] R.F. Browner and A.W. Boorn,
„Sample introduction : the achilles´ heel of atomic spectroscopy“.
Anal. Chem. **56**, 787A-798A (1984)

[145] R.F. Browner and A.W. Boorn,
„Sample introduction techniques for atomic spectrometry“.
Anal. Chem. **56**, 875A-888A (1984)

[146] M. Cresser,
„Pneumatic Nebulization. In: Sample Introduction in Atomic Spectroscopy“.
J. Sneddon (Ed.), Elsevier, Oxford (1990)

[147] R. E. Sturgeon,
„Atomic-absorption spectroscopy - present and future aspects“.
Analyst **117**, 233-236 (1992)

[148] J. M. Carey and J.A. Caruso,
„Electrothermal vaporization for sample introduction in plasma source spectrometry“.
Crit. Rev. Anal. Chem. **23**, 397-439 (1992)

[149] K.W. Jackson and S. Lu,
„Atomic Absorption, Atomic Emission, and Flame Emission Spectrometry“.
Anal. Chem. **70**, 363R-383R (1998)

[150] J.A.C. Broekaert,
„Plasma optical emission and mass spectrometry“.
in Z.B. Alfassi (Ed.): Determination of Trace Elements, VCH, Weinheim (1994)

[151] R.E. Russo,
„Laser Ablation“.
Appl. Spectr. **9**, 14A-28A (1995)

[152] J.A.C. Broekaert,
„Atomic spectroscopic analysis of solids - direct or digestion“.
Anal. Proc. **27**, 336-338 (1990)

[153] 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 **39B**, 1091-1103 (1984)

[154] A.W. Boorn and R.F. Browner,
„Effects of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“.
Anal. Chem. **54**, 1402-1410 (1982)

[155] P.W.J.M. Boumans and M. Ch. Lux-Steiner,
„Modification and optimization of a 50 MHz inductively coupled argon plasma with special references to analysis using organic solvents“.
Spectrochim. Acta **37B**, 97-126 (1982)

[156] S. Nukiyama and Y. Tanasawa,
„Experiments on the atomization of liquids in an air stream“.
E. Hope, Transl., Defense Research Board Department of National Defense, Ottawa, Ontario, Canada (1950)

[157] B.L. Sharp,
„Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. Part 1. Nebulizers“.
J. Anal. Atom. Spectrom. **3**, 613-652 (1988)

[158] B.L. Sharp,
„Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. Part 2. Spray chambers“.
J. Anal. Atom. Spectrom. **3**, 939-963 (1988)

[159] A. Canals, V. Hernandis and R.F. Browner,
„Experimental evaluation of the Nukiyama Tanasawa equation for pneumatic nebulisers used in plasma atomic emission spectrometry“.
J. Anal. Atom. Spectrom. **5**, 61-69 (1990)

[160] E. Michaud-Poussel and J.M. Mermet,
„Comparison of nebulizers working below 0.8 L/min in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“.
Spectrochim. Acta **41B**, 49-61 (1986)

[161] H. Berndt,
„High pressure nebulization: a new way for sample introduction for atomic spectroscopy“.
Fresenius Z. Anal. Chem. **331** , 321-323 (1988)

[162] J. Posta, H. Berndt and B. Derecskei,
„Comparism of droplet-size distribution and matrix effects in flame atomic absorption spectrometry applying hydraulic high pressure/ performance nebulization and pneumatic nebulization“.
Anal. Chim. Acta **262** , 261-267 (1992)

[163] H. Berndt, G. Schaldach, B.Y. Spivakov and V.M. Shkinev,
„Atomic absorption determination of Cd, Co, Cu, Fe, Ni in viscous aqueous solutions of poly(ethyleneimine) using a high-pressure flow and nebulization system for sample introduction“.
Fresenius J. Anal. Chem. **345**, 428-431 (1993)

[164] H. Berndt and A. Müller,
„Reduction of matrix interferences and improvement of detection power in flame AAS by a high-performance flow/ hydraulic high-pressure nebulization system for sample introduction (HPF/HHPN)“.
Fresenius J. Anal. Chem. **345**, 18-24 (1993)

[165] E. Ivanova, G. Schaldach and H. Berndt,
„Hydraulic high pressure nebulization sample introduction for direct analysis or on-line matrix separation and trace preconcentration in flame AAS“.
Fresenius J. Anal. Chem. **342** , 47-50 (1992)

[166] J. Mora, V. Hernandis and A. Canals,
„Influence of Solvent Physical Properties on Drop Size Distribution, Transport and Sensitivity in Flame Atomic Absorption Spectrometry with Pneumatic Nebulization“:
J. Anal. Atom. Spectrom. **6**, 573-579 (1991)

[167] A. Aziz, J.A.C. Broekaert, K. Laqua and F. Leis,
„A study of direct analysis of solid sample using spark ablation combined with excitation in an inductively coupled plasma“.
Spectrochim. Acta **39B**, 1091-1104 (1984)

[168] H.G.C. Human, R.H. Scott, A.R. Oakes and C.D. West,
„The use of a spark as a sampling and nebulising device for solid samples in atomic absorption, Atomic fluorescence and ICP emission spectrometry“.
Analyst **101**, 265-271 (1976)

[169] M. Thompson, J.E. Goulter and F. Sieper,
„Laser ablation for the introduction of solid samples into an inductively coupled plasma for atomic emission spectrometry“.
Analyst **106**, 32-39 (1981)

[170] A.M. Gunn, D.L Millard and G.F. Kirkbright,
„Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequently Argon plasma source and sample introduction with a graphite rod electrothermal vaporization device“.
Analyst **103**, 1066-1073 (1978)

[171] G. Zaray, J.A.C. Broekaert and F. Leis,
„The use of direct sample insertion into a nitrogen-argon inductively coupled plasma for emission spectrometry- I. Technique optimization and application to the analysis of aluminium oxide“.
Spectrochim. Acta **43B**, 241-253 (1988)

[172] G. Zaray, P. Burba, J.A.C. Broekaert and F. Leis,
„The use of direct sample insertion into a nitrogen-argon inductively coupled plasma for emission spectrometry- II. Determination of trace elements in high purity aluminium after preconcentration on cellulose collectors“.
Spectrochim. Acta **43B**, 255-262 (1988)

[173] 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 **43B**, 339-353 (1988)

[174] B.V. L`vov,
„The analytical use of atomic absorption spectrometry“.
Spectrochim. Acta **17B**, 761-770 (1961)

[175] T. Maßmann
„Vergleich von Atomabsorption und Atomfluoreszenz in der Graphitküvette“.
Spectrochim. Acta **23B**, 215-226 (1968)

[176] H. Matusiewicz,
„Thermal vaporisation for inductively coupled plasma optical emission spectrometry“.
J. Anal. Atom. Spectrom. **1**, 171-184 (1986)

[177] J.M. Carey and J.A. Caruso,
„Electrothermal vaporisation for sample introduction in plasma source spectrometry“.
Crit. Rev. Anal. Chem. **23**, 397-439 (1992)

[178] N.W. Barnett and G.F. Kirkbright,
„Electrothermal vaporisation sample introduction into an atmospheric pressure helium microwave-induced plasma for the determination of iodine in hydrochloric acid“.
J. Anal. Atom. Spectrom. **1**, 337-342 (1986)

[179] E.H. Evans, J.A. Caruso and R.D. Satzger,
„Evaluation of a Ta-Tip electrothermal vaporization sample introduction device for microwave-induced plasma mass-spectrometry and atomic emission spectrometry“.
Appl. Spectrosc. **45**, 1478-1484 (1991)

[180] M. Thompson, J.E. Goulter and F. Sieper,
„Laser ablation for the introduction of solid samples into an inductively coupled plasma for atomic emission spectrometry“.
Analyst **106**, 32-39 (1981)

[181] P. Arrowsmith,
„Laser ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry“.
Anal. Chem. **59**, 1437-1444 (1987)

[182] T. Ishizuka and Y. Uwamino,
„Atomic emission spectrometry of solid samples with laser vaporization microwave induced-plasma systems“.
Anal. Chem. **52**, 125-129 (1980)

[183] 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)

[184] K. Dittrich and R. Wennrich,
„Laser vaporization in atomic spectrometry“.
In: Sample introduction in atomic spectroscopy. J. Sneddon (Ed.) Elsevier, Oxford (1990)

[185] E.D. Salin and G. Horlick,
„Direct sample insertion device for inductively coupled plasma emission spectrometry“.
Anal. Chem. **51**, 2284-2286 (1979)

[186] K. Ohls,
„Die Bestimmung kleiner Cadmium-Anteile in verschiedenen Materialien durch Festprobeneinsatz bei ICP und flammenloser Atomabsorptionsspektrometrie“.
Spectrochim. Acta **39B**, 1105-1111 (1985)

[187] A. Lorber and Z. Goldbart,
„Convenient method for the determination of trace elements in solid samples using an inductively coupled plasma“.
Analyst **110**, 155-157 (1985)

[188] M. Abdallah and H. Haraguchi,
„Computer-controlled graphite cup direct insertion device for direct analysis of plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“.
Anal. Chem. **57**, 2059-2064 (1985)

[189] H. Kaiser und H. Specker
„Bewertung und Vergleich von Analyseverfahren“.
Z. Anal. Chem. **149**, 46-66 (1956)

[190] K. Doerffel, R. Geyer und H. Müller,
„Analytikum“.
9. Aufl., Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1994)

[191] F. Bandermann,
„Auswertung von Meßdaten“.
In: Ullmann´s Enzyklopädie der technischen Chemie **5**, 4. Aufl., VCH, Weinheim (1980)

[192] K. Doerffel und K. Eckschläger,
„Optimale Strategien in der Analytik“
Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main (1981)

[193] E. Reh,
„Laborstatistik - Quo Vadis - II. Versuchsplanung mittels Simplexstrategie“.
GIT Fachz. Lab. , 552-555 (1992)

[194] B. Platzer, R. Gross, E. Leitner, A. Schalk, H. Sinabell, H. Zach and G. Knapp,
„An element-specific detector for gas chromatography based on a novel capacitively coupled plasma“.
In : P.C. Uden: Element-specific chromatographic detection by atomic emission spectroscopy, ACS Symposium Series 479, Washington D.C., (1990)

[195] G. Knapp and A. Schalk, Ger. Pat. PE 36 38 889 A1 (1987)

[196] G. Knapp and A. Schalk, United States Pat. 4,877,999 (1989)

[197] G. Knapp and A. Schalk, UK Pat. GB 2 183 087 B (1990)

[198] G. Knapp, E. Leitner, M. Michaelis, B. Platzer and A. Schalk,
„Element specific GC detection by plasma atomic emission spectroscopy - a powerful tool in environmental analysis“.
Intern. J. Environ. Anal. Chem. **38**, 369-378 (1990)

[199] S. Luge,
„Untersuchung des stabilisierten kapazitiven Plasmas (SCP) als Strahlungsquelle für die optische Emissionsspektrometrie bei der Kopplung mit elektrothermischer Verdampfung und pneumatischer Zerstäubung“.
Dissertation, Universität Dortmund (1995)

[200] S. Luge, J.A.C. Broekaert, A. Schalk and H. Zach,
„The use of different sample introduction techniques in combination with the low power stabilized capacitive plasma (SCP) as a radiation source for atomic emission spectrometry“.
Spectrochim. Acta **50B**, 441-452 (1995)

[201] B. Platzer, E. Leitner, G. Knapp, A. Schalk and A. Grillo,
„An element-specific GC detector“.
Am. Lab. **22**, 12-17 (1990)

[202] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite,
„The Ultraviolett Bands of OH - Fundamental Data".
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **2**, 97-199 (1962)

---

[203] J. Nellesen,
„Axial aufgelöste Messungen der Rotations- und Anregungstemperaturen in kapazitiv-gekoppelten Mikrowellenplasmen c(CMPs) unter Verwendung verschiedener Plasmagase“.
Wahlpflichtpraktikum Universität Dortmund (1994)

[204] M.H. Abdallah and J. M. Mermet,
„Comparison of Temperature Measurements in ICP and MIP with Ar and He as Plasma Gas".
Spectrochim. Acta **37B**, 391-397 (1982)

[205] J.M. Mermet,
„Spectroscopy Diagnostics“.
In: Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy-Part 2
P.W.J.M. Boumans (Ed.), Wiley, New York (1987)

Curriculum vitae

••••••••••••••••••••••••••••••••••

Persönliche Daten

Name	**Frank Herwig**
Geburtsdatum	16.08.1968
Geburtsort	Bottrop
Familienstand	ledig
Nationalität	deutsch

••••••••••••••••••••••••••••••••••

Schulausbildung

08/1975 – 07/1979	Grundschule Kirchderne
08/1979 – 05/1988	Heisenberg Gymnasium Dortmund Abschluß : Hochschulreife

••••••••••••••••••••••••••••••••••

Wehrdienst

07.1988 - 09.1989	Wehrdienst als ABC-Abwehrsoldat in Albersdorf (Schleswig Holstein)

••••••••••••••••••••••••••••••••••

Hochschulausbildung

10.1989 - 03.1997	Studium der Chemie an der Universität Dortmund Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis für Analytische Chemie der Universität Dortmund **Titel der Arbeit:** „Entwicklung einer direkten Probenzuführung für das stabilisierte kapazitive Plasma (SCP) zur atomemissionsspektrometrischen Untersuchung von Pb in Flüssigkeiten“
03.1997 - 12.2000	Promotion im Arbeitskreis für Analytische Chemie der Universität Dortmund **Titel der Dissertation:** „Direkte Probenzuführung für das stabilisierte kapazitive Plasma (SCP) zur emissionsspektrometrischen Bestimmung leichtflüchtiger Elemente in Flüssigkeiten“

••••••••••••••••••••••••••••••••••