Physik

Untersuchungen zur derivativen Diodenlaser-Spektrometrie an mikrowellen-induzierten Niederdruckplasmen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des
Fachbereichs Physik der Universität Dortmund

vorgelegt von

Joachim Koch

aus Neuwied

Dortmund 1999

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Niemax
2. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Suter

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 2000

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Kapitel 1

Einführung in die Thematik

Die Entwicklung durchstimmbarer Lasersysteme und die Einführung innovativer, spektrometrischer Techniken haben im Bereich der instrumentellen Analytik die Realisierung sensitiver Detektionsschemata innerhalb der letzten beiden Dekaden entscheidend beeinflußt. In diesem Zusammenhang stellt insbesondere der Einsatz absorptionsspektrometrischer Anordnungen auf der Basis kommerziell erhältlicher Halbleiter-Diodenlaser eine konkrete Alternative zu den klassischen Verfahren der optischen Spektrometrie dar und nimmt bei der Umsetzung laserspektrometrischer Ansätze in der elementspezifischen Routineanalytik eine Sonderstellung ein. Als klassische Anordnungen werden hierbei Absorptions-Spektrometer bezeichnet, welche inkohärente Linienstrahler (elementspezifische Hohlkathoden) mit zusätzlichen wellenlängen-dispersiven Komponenten, wie Interferenz-Filtern bzw. Monochromatoren kombinieren.

Abgesehen von der inhärenten Selektivität laserspektrometrischer Techniken, die auf der geringen spektralen Breite der Laserstrahlung beruht (Monochromasie), zeichnen sich diese Verfahren gegenüber herkömmlichen Anordnungen im allgemeinen durch eine effiziente Rauschunterdrückung und damit eine signifikante Erhöhung der Empfindlichkeit aus.

1.1 Derivativ-Spektrometrie

Als ein Standardverfahren zur Erhöhung des methodischen Nachweisvermögens hat sich die Derivativ-Spektrometrie etabliert. Sie basiert im wesentlichen auf der phasensensitiven Detektion eines über Wellenlängenmodulation generierten, periodischen Signals, dessen *Fourier*-Komponenten im Grenzfall kleiner Modulationsamplituden proportional den Ableitungen des Linienprofils $\alpha(\nu)$ sind und durch den Ausdruck

$$H_n(\nu) = \frac{2^{1-n}}{n!}\, a^n \, \frac{\mathrm{d}^n \alpha(\nu)}{\mathrm{d}\nu^n} \tag{1.1}$$

mit: a : Modulationsamplitude
ν : Laserfrequenz

approximiert werden können (siehe Figur 1.1). Historisch betrachtet wurde diese Technik zum Studium komplexer molekularer bzw. stark strukturierter atomarer Übergänge in der Mikrowellenspektroskopie entwickelt, da die Detektion harmonischer Profile höherer Ordnung neben einer effizienten Diskriminierung des unspezifischen Signaluntergrunds und Eleminierung diverser, technisch bedingter Rauschbeiträge auch eine Reduktion der registrierten Linienbreite ermöglicht. [1]

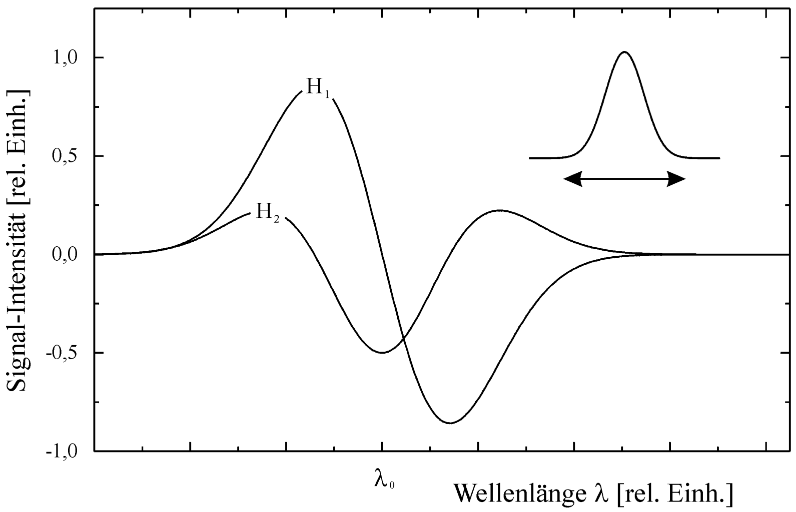

Abbildung 1.1: Linienprofil eines inhomogen verbreiterten Überganges sowie simulierte Signalverläufe der ersten und zweiten Harmonischen

[1] *A. N. Dharamsi* und *Y. Lu* [1] gelang durch die Analyse höherer Harmonischer die Auflösung nahezu entarteter Linienstrukturen im ${}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$ System des O_2.

Primäres Ziel der vorliegenden Arbeit war der Aufbau, die Charakterisierung sowie die Erprobung eines sensitiven, element-selektiven Detektors, der auf den Prinzipien der derivativen Diodenlaser-Atomabsorptionsspektrometrie beruht und dessen analytische Kapazität bei der Detektion transienter Signale sowohl in gaschromatographischer Kopplung als auch in Kombination mit laserinduziertem Abtrag von Polymerproben demonstriert werden sollte. Die durch Laserabtrag bzw. Elution eingetragenen Partikel wurden dazu in ein mikrowelleninduziertes Niederdruckplasma transportiert, woraufhin molekulare Komponenten des Eluats bzw. der polymeren Matrix dissoziiert wurden. Die freien Analyten - Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff - wurden daraufhin elektronisch angeregt und mittels der Fundamentalstrahlung kommerzieller Diodenlaser phasenempfindlich nachgewiesen.

Im folgenden Kapitel soll zunächst der mathematische Formalismus, welcher der derivativen Absorptionsspektroskopie zugrunde liegt, überblickartig zusammengefaßt und wesentliche Aspekte der photometrischen Detektion, die in direktem Zusammenhang mit den Rauschcharakteristiken des Detektors stehen, erörtert werden. Eine umfassende Charakterisierung des Detektors hinsichtlich des methodischen und analytischen Nachweisvermögens wird anschließend in Kapitel 3 am Beispiel des Nachweises von Argon in einer mikrowellen-induzierten Helium-Entladung durchgeführt. Bevor in Kapitel 5 abschließend die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefaßt und im Kontext der instrumentellen Elementanalytik diskutiert werden, widmet sich Kapitel 4 ausführlich den Untersuchungen zum gaschromatographischen bzw. laserinduzierten Probeneintrag.

Kapitel 2

Prinzipien der derivativen Absorptions-Spektrometrie

Das Grundprinzip der derivativen Absorptions-Spektroskopie beruht auf der hochfrequenten Wellenlängenmodulation der mit dem absorbierenden Medium wechselwirkenden Strahlung und der simultanen, phasensensitiven Detektion der periodischen, transmittierten Lichtintensität auf einer bestimmten Harmonischen der Modulationsfrequenz. Die Realisierung eines Detektors, der auf diesem Prinzip basiert, erfordert daher neben einer geeignet konfigurierten Detektionselektronik die Integration einer schnell modulierbaren, schmalbandigen Laserquelle. Im Hinblick auf eine potentielle Kommerzialisierung bzw. den Einsatz solcher Systeme im Bereich der Routineanalytik ist insbesondere die Verwendung kompakter, über den Injektionsstrom modulierbarer Halbleiter-Diodenlaser von praktischer Bedeutung [2].

Der im folgenden skizzierte mathematische Formalismus zur Beschreibung der theoretischen bzw. methodischen Grundlagen der derivativen Absorptions-Spektroskopie orientiert sich im wesentlichen an den Ausführungen von *J. Reid* und *D. Labrie* [3].

2.1 Theoretische Grundlagen / Methodik

Die transmittierte Intensität $I(\nu)$ einer, ein homogenes Medium der Länge L passierenden, elektromagnetischen Welle der Frequenz ν und der Ausgangsintensität

$I_0(\nu)$ ist allgemein durch die *Beer*'sche Relation

$$I(\nu) = I_0(\nu)\, e^{-\alpha(\nu,I)\,L}, \quad \alpha(\nu,I) = \sigma_{i\to k}\frac{n_i^0 - n_k^0}{1 + I/I_S} \tag{2.1}$$

mit:

$\sigma_{i\to k}$	:	Optischer Wirkungsquerschnitt des Überganges $i \to k$
$n_{i,k}^0$	:	Besetzungsdichten für $I(\nu, L) \ll I_S$
I_S	:	Sättigungsintensität des Überganges $i \to k$

gegeben, die im Falle kleiner Absorptionen, für die $\alpha(\nu,I)\,L \ll 1$ gilt, durch den Ausdruck

$$I(\nu) \simeq I_0(\nu)\,[1 - \alpha(\nu,I)\,L] \tag{2.2}$$

angenähert werden kann.

Die Generierung eines periodischen Absorptionssignals erfolgt nun über die harmonische Modulation der in das absorbierende Medium eingestrahlten Licht- bzw. Laserfrequenz

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a\,\cos(\omega t)\,. \tag{2.3}$$

mit:

a	:	Modulationsamplitude
$\bar{\nu}$	:	Frequenz des Lasers
ω	:	Modulationsfrequenz

Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\bar{\nu}, t)$ kann daraufhin in eine *Fourier*-Reihe der Form

$$\alpha(\bar{\nu} + a\,\cos(\omega t)) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\bar{\nu})\,\cos(n\omega t) \tag{2.4}$$

mit $H_n(\bar{\nu})$ als *Fourier*-Koeffizient n-ter Ordnung, entwickelt werden. Die Laserfrequenz $\bar{\nu}$ wird hierbei als eine über den Modulationszyklus konstante Größe angenommen. Ist die Modulationsamplitude a hinreichend klein und vernachlässigt man darüberhinaus die Intensitätsabhängigkeit, d.h. ist $I_0(\nu) \simeq I_0$, so läßt sich Gleichung (2.2) mit Hilfe von (1.1) zu

$$\begin{aligned} I(\nu) &= I_0(\nu)\left[1 - \left\{2\,\alpha(\nu) + a\,\frac{\mathrm{d}\alpha(\nu)}{\mathrm{d}\nu}\bigg|_{\nu=\bar{\nu}}\cos(\omega t) + \frac{a^2}{4}\,\frac{\mathrm{d}^2\alpha(\nu)}{\mathrm{d}\nu^2}\bigg|_{\nu=\bar{\nu}}\cos(2\,\omega t)\right.\right. \\ &\qquad \left.\left. + \frac{a^3}{24}\,\frac{\mathrm{d}^3\alpha(\nu)}{\mathrm{d}\nu^3}\bigg|_{\nu=\bar{\nu}}\cos(3\,\omega t) + \ldots\right\} L\right] \end{aligned} \tag{2.5}$$

umformen. Dieser Ausdruck entspricht formal einer Reihenentwicklung der transmittierten Intensität in den Ordnungen des Differentialquotienten $\frac{\mathrm{d}\alpha(\nu)}{\mathrm{d}\nu}$ und repräsentiert daher den sogenannten *derivativen* Grenzbereich der Modulationsspektroskopie. Experimentell wird die Selektion einer individuellen *Fourier*- bzw. Signalkomponente durch die phasenempfindliche Detektion auf der entsprechenden Harmonischen der Modulationsfrequenz $n\omega$ realisiert. In Abbildung 2.1 ist das Grundprinzip der derivativen Absorptionsspektrometrie graphisch veranschaulicht.

Im allgemeinen kann jedoch die für Diodenlaser typische Frequenzabhängigkeit der emittierten Intensität, die durch

$$I_0(\nu) = I_0\left[1 + \frac{\mathrm{d}I(\nu)}{\mathrm{d}\nu}\bigg|_{\nu=\bar{\nu}} a\,\cos(\omega t)\right] \tag{2.6}$$

gegeben ist, nicht vernachlässigt werden und erfordert im Einzelfall eine Modifikation in der *Fourier*-Entwicklung von (2.2). [1] Ein verallgemeinerter Formalismus, der *„ab initio"* sowohl Wellenlängen- als auch Amplitudenmodulation berücksichtigt, ist sowohl von *J. A. Silver* als auch *A. N. Dharamsi* entwickelt worden [5, 6].

Die Registrierung des periodischen Absorptionssignals erfolgt grundsätzlich über die opto-elektronische Konversion der transmittierten Intensität. Für den Betrag des induzierten Photostromes ergibt sich unter Berücksichtigung der Quan-

[1] Eine Konsequenz dieser residualen Amplitudenmodulation (RAM) besteht in der Ausprägung von Asymmetrien in Linienprofilen niedriger Ordnung ($n \leq 2$) und kann in Abhängigkeit des - laserspezifischen - Intensitätsgradienten $\frac{\mathrm{d}I(\nu)}{\mathrm{d}\nu}$ zu starken Deformationen des detektierten Signals führen [4].

teneffizienz des Photodetektors η und des Transmissionskoeffizienten $T(\bar{\nu})$ des optischen Systems auf der n-ten Harmonischen

$$i_{n\omega}(\bar{\nu}) = \frac{e\eta}{h\bar{\nu}}\, T(\bar{\nu})\; H_n(\bar{\nu})\, L \underbrace{\int_F I_0 \,\mathrm{d}F}_{P_0} \tag{2.7}$$

mit: F : Strahlquerschnitt
P_0 : Laserleistung

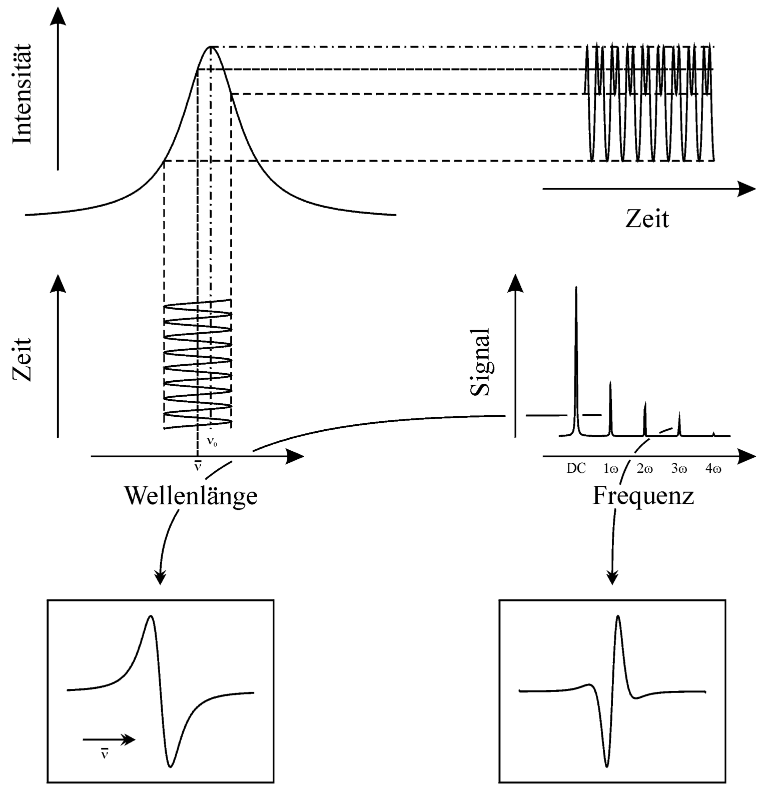

Abbildung 2.1: Prinzip der Derivativen Absorptions-Spektroskopie am Beispiel der hypothetischen Detektion der ersten bzw. dritten Harmonischen eines *Lorentz*-Profils

Abgesehen von der grundlagenspektroskopischen Relevanz bei der Untersuchung komplexer Linienstrukturen ist der derivative Grenzbereich jedoch von geringer praktischer Bedeutung, da für kleine Modulationsamplituden die Beträge der Koeffizienten $H_n(\bar{\nu})$ weit unterhalb ihres Optimums liegen. Aus analytischer

Sicht ist vielmehr eine Anpassung der Modulationsamplitude a im Hinblick auf die Maximierung harmonischer Signale und damit des Signal-Rausch-Verhältnisses von Interesse. Da optimale Modulationsamplituden jedoch typischerweise in der Größenordnung der Linienbreite selbst liegen, ist ein Einfluß des Linienprofils auf Signalform und -intensität evident. Konsequenterweise verliert der universelle Ausdruck (1.1) seine Gültigkeit, so daß zur Bestimmung der Koeffizienten $H_n(\bar{\nu})$ eine linienspezifische Berechnung des *Fourier*-Integrals

$$H_n(x,m) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \alpha(\bar{\nu}, a, \theta)\, \cos(2\,\theta)\, \mathrm{d}\theta, \quad \theta := \omega t \tag{2.8}$$

notwendig ist [3].

Im Rahmen theoretischer Studien zur Interpretation derivativer NMR-Spektren führten *H. Wahlquist* und *R. Arndt* [7, 8] die Integration am Beispiel eines homogen verbreiterten Linienprofils aus und zeigten, daß die *Fourier*-Koeffizienten geschlossen durch

$$H_n^{\mathrm{L}}(x,m) = \mathrm{Re}\left[\frac{(2-\delta_{0n})i^n}{2m^n}\,\frac{\left(\sqrt{(1-ix)^2+m^2}-(1-ix)\right)^n}{\sqrt{(1-ix)^2+m^2}} + \text{k.k.}\right] \tag{2.9}$$

mit: $m := a\,\Delta\nu^{-1}$
$x := (\bar{\nu}-\nu_0)\Delta\nu^{-1}$

dargestellt werden können. Die Definition der dimensionslosen Parameter x und m beruht auf einer von *R. Arndt* eingeführten Konvention. Der Parameter $\Delta\nu$ indiziert die homogene Linienbreite des atomaren Überganges.

Eine individuelle Charakterisierung der Koeffizienten $H_n^{\mathrm{L}}(x,m)$ hinsichtlich des Einflusses der Modulationsamplitude m gibt daraufhin Aufschluß über das Intensitätsprofil des harmonischen Signals. In Abbildung 2.2 ist die Peakintensität der zweiten Harmonischen $|H_2^{\mathrm{L}}(\nu_0)|$ sowie das Intensitätsverhältnis $|H_2^{\mathrm{L}}(\nu_0)|\,/\,|H_2^{\mathrm{L}}(\nu_0+\frac{\Delta\nu}{2})|$ in Abhängigkeit von der Modulationsamplitude exemplarisch dargestellt. Wie aus der Abbildung hervorgeht, beträgt die optimale Modulationsamplitude in diesem Fall $m_{opt.} = 2.2$.

Während die Berechnung des *Fourier*-Integrals im Falle eines *Lorentz*-Profils zur Bestimmung der optimalen Modulationsamplitude mathematisch exakt durchgeführt werden kann, erfordert die Analyse gänzlich oder teilweise inhomogen verbreiterter Linienstrukturen (*Doppler*- bzw. *Voigt*-Profile) generell eine numerische Integration. Im mathematischen Anhang A sind einige, auf numerischen Kalkulationen basierende Daten ausgewählter *Fourier*-Komponenten eines inhomogen verbreiterten Linienprofils den Kenngrößen eines homogen verbreiterten Absorptionsprofils exemplarisch gegenübergestellt.

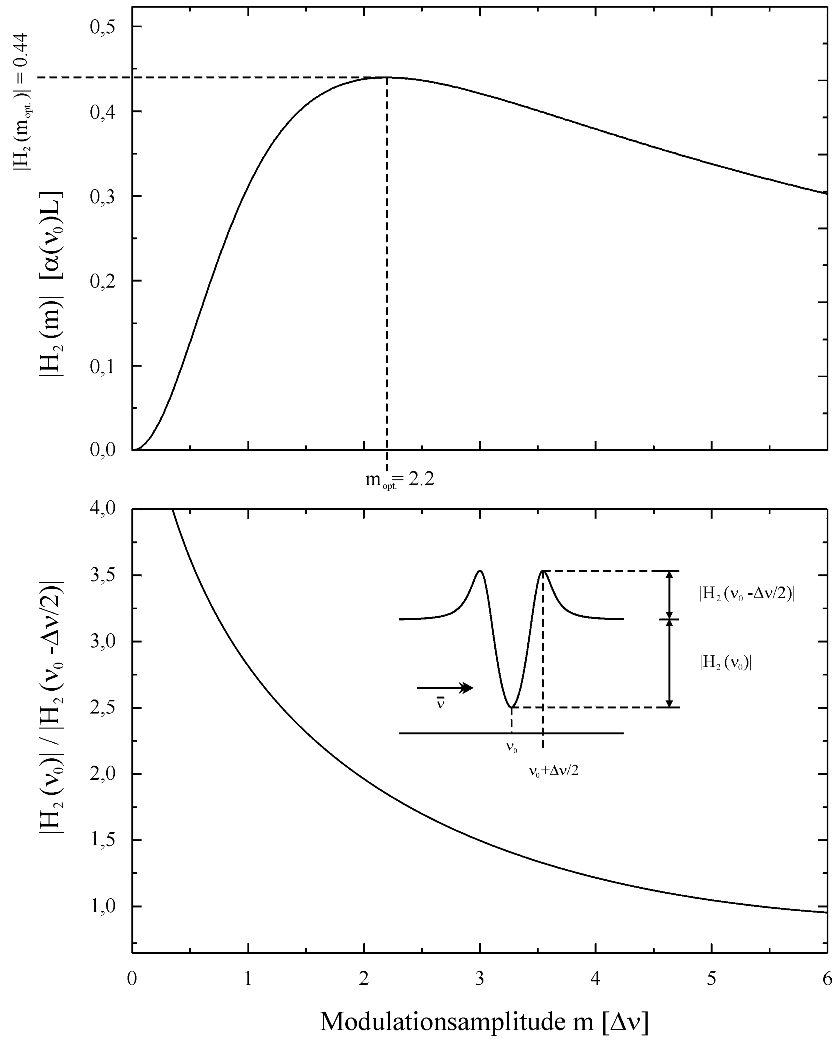

Abbildung 2.2: Abhängigkeit der *Fourier*-Koeffizienten $|H_2^{\mathrm{L}}(\nu_0)|$ von der Modulationsamplitude m

2.2 Nachweisvermögen modulierter Systeme

Detektionsschemata, die auf den Prinzipien der derivativen Absorptionsspektrometrie beruhen, zeichnen sich grundsätzlich durch eine effiziente Reduktion diverser, insbesondere technisch bedingter Rauschfaktoren aus. Zur Charakterisierung des *methodischen* Nachweisvermögens modulierter Systeme ist daher - neben der Betrachtung technischer Rauschprozesse - die Diskussion fundamentaler, d.h. systemunabhängiger Rauschprozesse essentiell.

2.2.1 Technische Rauschprozesse

Sieht man von dem Einfluß äußerer Rauschfaktoren ab, so ist das *technische* Nachweisvermögen eines modulierten Systems primär durch die laser- bzw. modulationsinduzierten Intensitätsfluktuationen des implementierten Detektionsschemas bestimmt. Man unterscheidet in diesem Zusammenhang zwischen:

- Rauschen aufgrund von Anharmonizitäten der residualen Amplitudenmodulation (RAM-Rauschen)
- Intensitätsfluktuationen der emittierten Diodenlaserstrahlung (Laserintensitätsrauschen)
- Rauschen infolge von Variationen in der Transparenz des optischen Systems (Optisches Intensitätsrauschen)

Während die Anharmonizitäten der residualen Amplitudenmodulation im wesentlichen durch Variationen in der Modulationsamplitude induziert werden und somit in letzter Konsequenz auf elektronische Instabilitäten des externen Modulators zurückzuführen sind, resultieren die Fluktuationen in der Intensität von Diodenlasern vorwiegend aus Variationen der Resonatorverluste, des Injektionsstromes sowie der partiellen, nicht-dispersiven Rückkopplung der emittierten Strahlung. Darüberhinaus können marginale Variationen des Bandlückenabstandes und des Brechungsindexes im Bereich der Rekombinationszone des Laserchips zu den Intensitätsfluktuationen beitragen.

Das *Fourier*-Spektrum der laserinduzierten Intensitätsfluktuationen verläuft im niederfrequenten Bereich grundsätzlich invers proportional ($\omega^{-\alpha}$). Der Exponent α variiert dabei in Abhängigkeit des betrachteten Spektralbereichs typischerweise in einer Größenordnung von 0.2 bis 1.5. In Abbildung 2.3 ist das *Fourier*-Spektrum eines kommerziellen Diodenlasers (Sharp LT 16 MDO), welches über eine in Sperrichtung betriebene Photodiode detektiert wurde, exemplarisch darge-

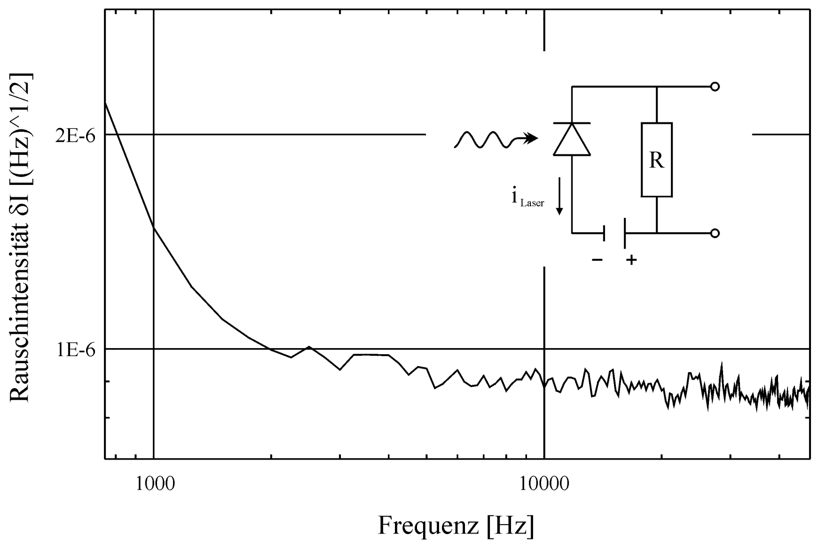

Abbildung 2.3: *Fourier*-Spektrum eines kommerziellen Diodenlasers des Typs Sharp LT 16 MDO

stellt. Die induzierte Rauschintensität wurde unter Verwendung der Relation

$$\begin{aligned} \delta \mathrm{I}_{\Delta\omega} \quad &:= \quad \underbrace{\frac{i_{\mathrm{Laser}}(\omega)}{i_0}}_{=:\delta\mathrm{I}(\omega)} \frac{1}{\sqrt{\Delta\omega}} \\ &= \quad \delta\mathrm{I}(\omega)\frac{1}{\sqrt{\Delta\omega}} \end{aligned} \tag{2.10}$$

in relative Intensitätsfluktuationen δI umgerechnet und auf eine effektive Detektionsbandbreite $\Delta\omega$ von 1 Hz normiert.

Die transmittierte Intensität unterliegt ferner Fluktuationen infolge von Variationen in der Transparenz des optischen Systems, die in erster Linie auf Interferenzen, d.h. multiple Reflektionen der modulierten Strahlung an optischen Komponenten wie Filtern, Strahlteilern, Fenstern etc. sowie geringfügige Dichtefluktuationen des absorbierenden Mediums zurückzuführen sind. In Abbildung 2.4 ist dieser Effekt am Beispiel eines mechanisch instabilen Etalons geringer Finesse graphisch veranschaulicht.

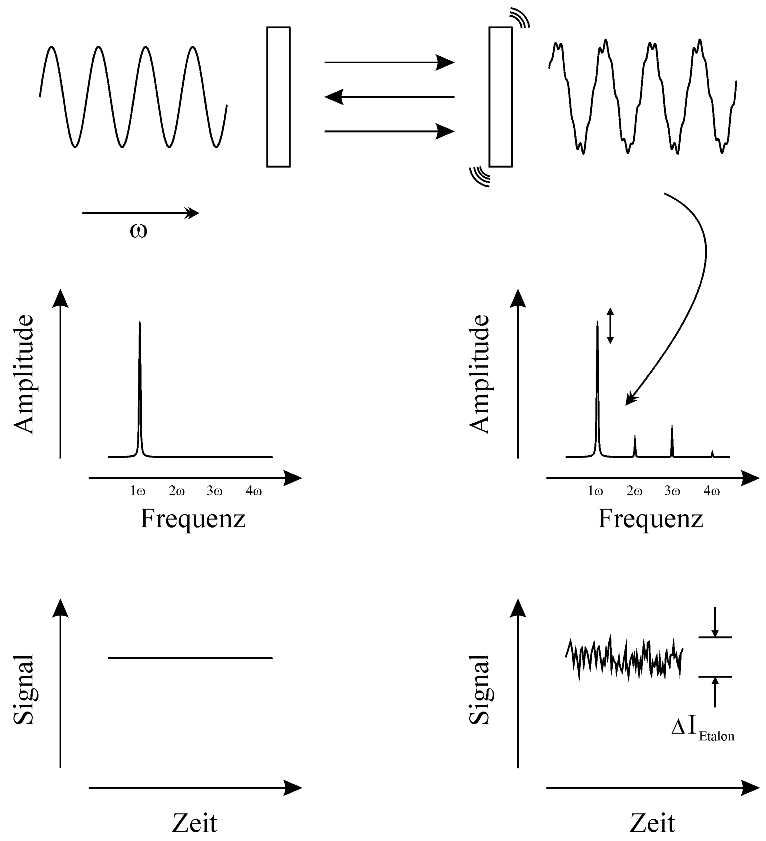

Abbildung 2.4: Entstehung von Intensitätsfluktuationen infolge multipler Reflektionen der transmittierten Strahlung an einem mechanisch instabilen Etalon

2.2.2 Fundamentale Rauschprozesse

Das prinzipielle Nachweisvermögen eines modulierten Systems ist durch die fundamentalen Rauschprozesse der photometrischen Detektion gegeben. Im einzelnen sind diese:

- Rauschen infolge eines permanenten, bestrahlungsunabhängigen Detektorstroms (Dunkelstromrauschen)

- Verstärkungs- bzw. thermisches Rauschen realer Wirkwiderstände (*Johnson*- bzw. *Niquist*-Rauschen)
- Rauschen aufgrund des quantenstatistischen Charakters der Strahlung und des Detektionsprozesses (Quantenrauschen)

Das Dunkelstromrauschen beruht auf geringfügigen Fluktuationen eines intrinsischen, strahlungsunabhängigen Detektorstroms i_0, der im Falle einer photoaktiven Halbleiterdiode über die Diffusion thermisch erzeugter Minoritätsladungsträger in den Raumladungsbereich des pn-Übergangs entsteht. Die spektrale Rauschstromdichte ist durch

$$Z_{\text{Dunkel}} = \sqrt{2e|i_0[1 - e^{-x}]|}, \quad x := \frac{eU}{k_B T} \tag{2.11}$$

mit: U : Angelegte Spannung
T : Temperatur

gegeben.

Johnson- bzw. *Niquist*-Rauschen ist die Folge fluktuierender Inhomogenitäten in der Elektronendichte realer Wirkwiderstände R und somit - in Analogie zum Dunkelstromrauschen - auf die thermische Bewegung der freien Ladungsträger zurückzuführen. Die spektrale Rauschstromdichte beträgt

$$Z_{\text{Johnson}} = \sqrt{\frac{4k_B T}{R\,(e^y - 1)}}, \quad y := \frac{h\omega}{2\pi k_B T} \tag{2.12}$$

und kann über einen weiten Frequenzbereich, der durch $\frac{h\omega}{2\pi} \gg k_B T$ gekennzeichnet ist als konstant angesehen werden [9]. [2]

Die mittlere Photonendichte eines elektromagnetischen Strahlungsfeldes unterliegt infolge ihres quantenstatistischen Charakters Variationen, die selbst unter idealen Detektionsverhältnissen ($T \to 0$) zu Fluktuationen im opto-elektronischen

[2] Der Grenzbereich der Frequenzunabhängigkeit ist durch $\frac{h\omega}{2\pi} \approx k_B T$ festgelegt und liegt für T=300 K bei einer Frequenz von 10^{11} Hz.

Nachweis der Strahlung führen. Die spektrale Stromdichte dieses Quantenrauschens ist durch

$$Z_{\text{Quanten}} = \sqrt{\frac{2e^2\eta P_0}{h\bar{\nu}}} \tag{2.13}$$

gegeben und stellt aus physikalischer Sicht die ultimative Nachweisgrenze der photometrischen Detektion dar.

Signal-Rausch-Verhältnis modulierter Systeme

Unter Berücksichtigung sowohl der technischen als auch fundamentalen Rauschprozesse ergibt sich für das Signal-Rausch-Verhältnis eines modulierten Systems auf der n-ten Harmonischen der Modulationsfrequenz der verallgemeinerte Ausdruck

$$\mathrm{SNR}_{n\omega} = \frac{i_n^2}{\sum\limits_j i^2_{\text{techn.},j} + \underbrace{[\sum\limits_j Z^2_{\text{fund.},j}]\Delta\omega}_{=\sum\limits_j i^2_{\text{fund.},j}}} \,. \tag{2.14}$$

, wobei $Z_{\text{fund.,j}}$ die spektrale Rauschstromdichte der genannten, fundamentalen Rauschprozesse bezeichnet.

Sind die fundamentalen Rauschprozesse gegenüber den technischen Beiträgen vernachlässigbar klein und wird ferner das technische Rauschen von den laserinduzierten Intensitätsfluktuationen dominiert, d.h. gilt $i_{\text{Laser}} \gg i_{\text{RAM}} + i_{\text{Etalon}}$, so läßt sich die Gesamtrauschintensität über die kontinuierliche Erhöhung der Modulations- bzw. Detektionsfrequenz auf ein Niveau verringern, das im wesentlichen den durch optische Interferenzen und residuale Amplitudenmodulation verursachten Intensitätsfluktuationen entspricht. In realen absorptionsspektrometrischen Anordnungen variiert dieser kritische Frequenzbereich in Abhängigkeit der Transmissionseigenschaften der optischen Komponenten sowie der Operationscharakteristika des verwendeten Diodenlasers zwischen 1 und 10 kHz. Das Absorptionsäquivalent der durch die Ströme i_{RAM} und i_{Etalon} induzierten Rauschintensität beträgt dabei typischerweise $10^{-4} - 10^{-5}$ $[\alpha L]$ [10].

2.3 Balanciert-heterodyne Detektionsschemata

Im Gegensatz zu den laserinduzierten Intensitätsfluktuationen i_{Laser} sind die modulationsspezifischen Rauschanteile i_{RAM} und i_{Etalon} originär mit der Detektionsfrequenz bzw. deren Harmonischer korreliert. Ein systematischer Ansatz zur Eleminierung dieser Beiträge, der darüberhinaus eine frequenzunabhängige Kompensation der laserinduzierten Intensitätsfluktuationen beinhaltet, besteht in der Implementierung eines *balanciert-heterodynen* Detektionsschemas, d.h. der Verla-

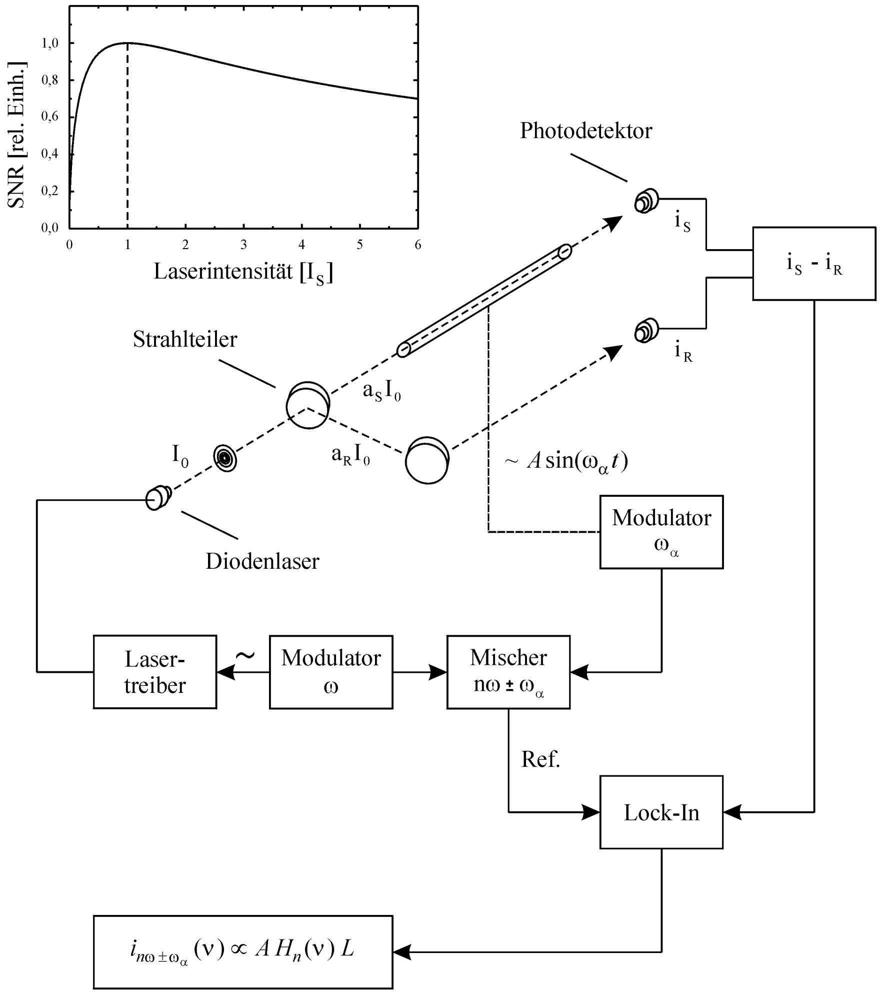

Abbildung 2.5: Grundprinzip der balanciert-heterodynen Diodenlaserspektrometrie am Beispiel einer harmonischen Absorptionsmodulation ($a_S = a_R, H_m^\alpha = 1$)

gerung der Detektionsfrequenz auf ein durch eine zusätzliche Absorptionsmodulation generiertes Seitenband der Lasermodulationsfrequenz sowie der Normierung spezifischer Signalkomponenten über die synchrone Subtraktion eines absorptionsunabhängigen Referenzsignals. Die Generierung der simultanen Absorptionsmodulation kann dabei sowohl durch eine Verstimmung der Resonanzfrequenz via *Zeemann*- bzw. *Stark*-Modulation realisiert werden [11] als auch über die periodische Änderung der atomaren Besetzungsdichte des nachzuweisenden Analyten mittels eines modulierbaren Atomisators erfolgen [12].

Der Absorptionskoeffizient eines heterodynen Modulationsschemas kann - entsprechend des in Abschnitt 2.1 skizzierten Formalismus der derivativen Absorptionsspektroskopie - in eine *Fourier*-Reihe der Form

$$\alpha(\bar{\nu}, t) = A \sum_{n,m=0}^{\infty} H_n(\bar{\nu}) \, \cos(n\omega t) \, H_m^{\alpha} \, \cos(m(\omega_\alpha t - \phi)) \tag{2.15}$$

entwickelt werden, wobei H_m^{α} den m-ten *Fourier*-Koeffizienten der Absorptionsmodulation, A die Modulationsamplitude und ϕ die Phasendifferenz zwischen Laser- und Absorptionsmodulation bezeichnet. Für den Betrag des registrierten Signalstroms auf der Summen- bzw. Differenzfrequenz der n-ten Harmonischen der Laser- und der m-ten Harmonischen der Absorptionsmodulationsfrequenz ergibt sich daraufhin der Ausdruck

$$i_{n\omega \,\pm\, m\omega_\alpha}(\bar{\nu}) = \frac{e\eta}{h\bar{\nu}} \; P_0 \, T(\bar{\nu}) \; \underbrace{\frac{A}{2} \; H_n(\bar{\nu}) \, H_m^{\alpha}}_{:= \alpha_{n\omega \,\pm\, m\omega_\alpha}(\bar{\nu})} \; L \, . \tag{2.16}$$

Implizite Voraussetzung für die Gültigkeit des Ausdrucks (2.16) ist jedoch die Vermeidung jeglicher Koinzidenzen der Detektionsfrequenz mit den Harmonischen der Modulationsfrequenzen ω und ω_α, sodaß

$$n\omega \,\pm\, m\omega_\alpha \overset{!}{\neq} k\omega \,\pm\, l\omega_\alpha, \quad (n,\, m) \neq (k,\, l) \tag{2.17}$$

als notwendige Bedingung erfüllt sein muß. In Abbildung 2.5 ist das Grundprinzip der balanciert-heterodynen Detektion am Beispiel einer harmonischen Absorptionsmodulation sowie der Registrierung des periodischen Signals auf der ersten Harmonischen der Modulationsfrequenz ω_α schematisch dargestellt.

Methodisches Nachweisvermögen balanciert-heterodyner Detektionsschemata

Die methodische Nachweisgrenze eines balanciert-heterodynen Detektionsschemas ist im Idealfall lediglich durch die fundamentalen Rauschprozesse bestimmt, so daß das äquivalente Signal-Rausch-Verhältnis

$$\mathrm{SNR}_{n\omega \pm m\omega_\alpha} = \frac{i^2_{n\omega \pm m\omega_\alpha}}{\left[i^2_{\mathrm{Dunkel}} + i^2_{\mathrm{Johnson}} + i^2_{\mathrm{Quanten}}\right]} \tag{2.18}$$

beträgt und für $i_{\mathrm{Quanten}} \gg i_{\mathrm{Dunkel}} + i_{\mathrm{Johnson}}$ - unter Berücksichtigung der Relation (2.7) - durch den modifizierten Ausdruck

$$\simeq T(\bar{\nu})\, \alpha_{n\omega \pm m\omega_\alpha}(\bar{\nu})\, L \sqrt{\frac{8\pi^2 \eta P_0 \Delta\omega}{h\bar{\nu}}} \tag{2.19}$$

approximiert werden kann. Im oberen Teil der Abbildung 2.5 ist das Signal-Rausch-Verhältnis (2.19) als Funktion der eingestrahlten Laserintensität graphisch dargestellt.

Abgesehen von den Anforderungen an Präzision und Stabilität des Signalabgleichs erweist sich die Detektion spezifischer Absorptionen an der prinzipiellen Nachweisgrenze jedoch insofern kritisch, als durch die multiplikative Struktur der induzierten Photoströme i_{Signal} und i_{Referenz} niederfrequente Intensitätsfluktuationen sukzessive in den Bereich des Detektionsbandes transferiert werden können [13]. Detektionsschemata, die auf der linearen Konversion der registrierten Photoströme beruhen, erfordern somit im allgemeinen eine Adaption bzw. Optimierung der Modulations- bzw. Detektionsfrequenz hinsichtlich der individuellen Rauschcharakteristika [14].

2.3.1 Logarithmische Konversion

Ein alternativer Ansatz zur linearen Detektion besteht in der logarithmischen Konversion der registrierten Photoströme, die eine Transformation der multiplikativen Signalstruktur (2.7) in additive Komponenten und daher eine effektive Unterdrückung des Transfers niederfrequenter Intensitätsfluktuationen ermöglicht.

Nach *V. Liger* [13] ist die Signalstruktur eines derart modifizierten Detektionsschemas durch

$$
\begin{aligned}
i(\bar{\nu},t) \;\propto\; \ln\frac{i_{\text{Signal}}}{i_{\text{Referenz}}} &= \ln\frac{a_S P_0 T_S\, e^{-\alpha(\bar{\nu},t)L}}{a_R P_0 T_R} \\
&= \ln\frac{a_S}{a_R} + \ln\frac{T_S}{T_R} - \alpha(\bar{\nu},t)L
\end{aligned}
\tag{2.20}
$$

gegeben, wobei $\frac{a_S}{a_R}$ das Aufspaltungsverhältnis der Laserintensität in Proben- und Referenzstrahl bezeichnet (siehe Abb. 2.5). Die Diskriminierung der spezifischen Signalkomponenten geschieht - in Analogie zur linearen Detektion - über die phasensensitive Demodulation des periodischen Absorptionssignals auf der Summen- bzw. Differenzfrequenz des heterodynen Modulationsschemas, sodaß der induzierte Detektorstrom innerhalb des gesamten Extinktionsbereichs durch

$$
i_{n\omega\,\pm\,m\omega_\alpha}(\bar{\nu}) \propto \alpha_{n\omega\,\pm\,m\omega_\alpha}(\bar{\nu})\,L, \quad 0 \leq \alpha(\bar{\nu})\,L \leq 1 \tag{2.21}
$$

gegeben ist. Neben der Eleminierung laserinduzierter Intensitätsfluktuationen beinhaltet die logarithmische Konversion der induzierten Photoströme somit für $I_0 \ll I_S$ eine prinzipielle Unabhängigkeit der detektierten Absorption von der eingestrahlten Laserintensität sowie eine inhärente Erweiterung des linear-dynamischen Detektionsbereiches bis hin zu hohen Extinktionen.

Kapitel 3

Absorptions-Spektrometrie an Niederdruckplasmen

Der element-selektive Nachweis geringster Substanzmengen ist aufgrund der Relevanz im industriellen Bereich (z.B. Qualitätssicherung) und im medizinisch-toxikologschen Umfeld unverzichtbarer Bestandteil der modernen Spurenanalytik. Die unzureichende Ionisations- bzw. Anregungseffizienz atmosphärischer Plasmen limitiert jedoch das Applikationspotential etablierter Verfahren der Spurenanalytik, wie der ICP-MS, der ICP-OES oder der Flammen-OES generell auf den empfindlichen Nachweis metallischer Elemente. Eine Quantifizierung des Kontaminationsgrades realer Matrices bzgl. nicht-metallischer Konstituenten erfordert daher im allgemeinen eine Modifikation der klassischen Instrumentierung. [1]

3.1 Mikrowellen-induzierte Plasmen

Eine Möglichkeit zur Steigerung der Anregungseffizienz und somit zur systematischen Erhöhung des analytischen Nachweisvermögens besteht in der Verwendung von Niederdruckplasmen. In Kombination mit einem geeignet dimensionierten Emissions- bzw. Absorptionsspektrometer läßt sich auf diese Weise im allgemeinen eine hinreichende Sensitivität hinsichtlich der Detektion nicht-metallischer Elemente erzielen.

[1] Die geringe dissoziative Kapazität analytischer Flammen führt ferner über die breitbandige Emission molekularer Banden zu spektralen Interferenen und reduziert somit die Selektivität entsprechender Anordnungen.

Die Nachweisstärke eines Detektors, der auf den Prinzipien der Atomabsorptionsspektroskopie basiert, hängt - abgesehen von der Sensitivität des individuellen Detektionsschemas - kritisch von der Besetzungsdichte des unteren Atomniveaus sowie der Oszillatorenstärke des betrachteten Überganges ab. Die Messung atomarer Absorptionen erfolgt daher vorzugsweise über Resonanzen des makroskopisch besetzten Grundzustandes oder eines stark bevölkerten metastabilen Niveaus.

In diesem Zusammenhang ist insbesondere der Einsatz mikrowellen-induzierter Niederdruckplasmen als Anregungsquelle von Bedeutung, deren charakteristisches Merkmal eine hohe, vom thermodynamischen Gleichgewicht abweichende Besetzungsdichte metastabiler Atomniveaus ist, welche über die Fundamentalwellenlänge kommerzieller Diodenlaser geprobt werden können.

3.1.1 Fundamentale Anregungsmechanismen mikrowellen-induzierter Plasmen

Neben der durch direkte Elektronenstöße induzierten Besetzungsdichte, erfolgt die Population metastabiler Niveaus dabei im wesentlichen über energetisch resonante Stöße der freien Analytatome A mit metastabilen Plasmapartikeln P_m. Phänomenologisch können diese Stoßprozesse durch die Reaktionsschemata

$$e^- + A \quad \longrightarrow \quad e^- + A^* \tag{3.1}$$

$$P_m + A \quad \longrightarrow \quad P + A^* \tag{3.2}$$

beschrieben werden. Ein weiterer, potentieller Anregungsmechanismus, der im Gegensatz zu (3.2) keinerlei energetische Entartung zwischen den Stoßpartnern erfordert, ist die Rekombination eines durch den *Penning*-Effekt einfach ionisierten Atoms

$$P_m + A \longrightarrow P + A^+ + e^- \longrightarrow P + A^* + h\nu \tag{3.3}$$

In diesem Fall muß die Energie des metastabilen Plasmapartikels E_m lediglich oberhalb der Ionisierungenergie des Analyten liegen $E_{A,\mathrm{ion.}}$, d.h. die Bedingung

$E_m \geq E_{A,\,\mathrm{ion.}}$ erfüllen. Der Ionisations-Rekombinationsprozess bildet die theoretische Grundlage des kontrovers diskutierten RIR-Models, das 1963 von *H. Schlüter* formuliert wurde [15]. [2] Eine Liste der für die Analytanregung relevanten Plasmapartikel findet sich in Anhang B.

3.1.2 Erzeugung mikrowellen-induzierter Plasmen

Die Erzeugung mikrowellen-induzierter Niederdruckplasmen erfolgt in der Regel über die Dissipation eines intensiven Mikrowellenfeldes innerhalb eines metallischen Hohlraumresonators, der zu einer lokalen Überhöhung der elektrischen Feldstärke führt und somit eine effiziente Kopplung an das Entladungsvolumen ermöglicht. Im stationären Betrieb ist die mittlere Leistungsaufnahme des Entladungsvolumens dabei durch den Realteil des integralen Poynting-Vektors

$$\vec{S} = \frac{1}{2}\,\mathrm{Re}\int_V \sigma|\vec{E}|^2 \mathrm{d}V \tag{3.4}$$

mit: σ : Komplexe Leitfähigkeit des Plamas
V : Plasmavolumen
$\vec{E}$: Elektrische Feldstärke

gegeben. In Abhängigkeit von der individuellen Resonatorgeometrie kann die Kopplungseffizienz des lokalen Mikrowellenfeldes jedoch stark variieren, so daß ein stationärer Betrieb häufig nur in einem bestimmten Druckbereich aufrecht erhalten werden kann [17]. Darüberhinaus können bereits geringfügige Abweichungen in der Impedanz oder der Resonanzfrequenz des Hohlraumresonators zu einer Erhöhung der reflektierten Leistung und somit einer zusätzlichen Verminderung der Kopplungseffizienz führen. Eine Reduktion der reflektierten Leistung erfordert daher generell eine variable Anpassung dieser Parameter durch die Integration kompensatorischer Elemente, wie der Implemetierung verstimmbarer Antennen bzw. Dielektrika.

[2] Die experimentelle Validierung des RIR-Models, die Ende der Siebziger Jahre von *D. Brassem* et. al. [16] im Rahmen emissionsspektrometrischen Studien an mikrowellen-induzierten Wasserstoff-Entladungen durchgeführt wurde, ergab jedoch hinsichtlich der relativen Linienintensitäten signifikante Abweichungen von den modellierten Intensitätsverhältnissen, woraufhin die Anregung über den Prozeß der Ionisations-Rekombination im Bereich geringer Teilchenzahldichten von den Autoren als unzureichend klassifiziert wurde.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zur Erzeugung des mikrowelleninduzierten Plasmas eine modifizierte Version des zylindrischen TM_{010}-Resonators verwendet, dessen Resonanzfrequenz durch

$$f = \frac{2\,x_{01}}{\sqrt{\mu\epsilon}}\,\frac{c}{\pi D}, \quad x_{01} = 2.405 \tag{3.5}$$

mit: D : Durchmesser des Resonators
x_{01} : Erste Nullstelle der Besselfunktion J_0

gegeben und somit unabhängig von der Höhe des Resonators ist [18]. [3] Die Leis-

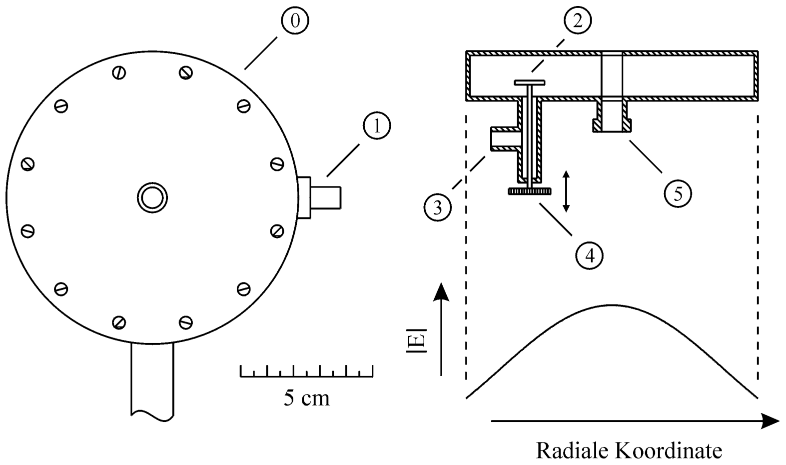

Abbildung 3.1: Technisches Design des modifizierten TM_{010}-Resonator und radiale Feldstärkeverteilung / ⓪ Zylindrischer Resonator ① Quarzstab zur Verstimmung der Resonanzfrequenz ② Antenne zur Einkopllung des Mikrowellenfeldes ③ Adapter für Koaxialwellenleiter ④ Metallschraube zur Anpassung des Wellenwiderstandes ⑤ Halterung für Quarzkapillare

[3] Im allgemeinen sind die Resonanzfrequenzen der zylindrischen TM_{mnl}-Moden eine Funktion der Resonatorhöhe und betragen

$$f_{mnl} = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon}}\sqrt{\frac{x_{mn}^2}{D^2} + \frac{\pi^2 l^2}{h^2}} \tag{3.6}$$

mit: h : Höhe des Resonators
x_{mn} : m-te Nullstelle der Besselfunktion n-ter Ordnung J_n

[19]. Der Faktor $\sqrt{\mu\epsilon}$ läßt sich dabei in Abwesenheit eines Dielektrikums durch eins annähern.

tungs- bzw. Energiedichte im Bereich des Entladungsvolumens einer solchen Anordnung kann durch eine Veränderung der Resonatorhöhe kontinuierlich variiert und auf diese Weise den druckabhängigen Operationsbedingungen des Plasmas flexibel angepaßt werden. In Abbildung 3.1 ist das technische Design sowie die radiale Feldstärkeverteilung des modifizierten TM_{010}-Resonators graphisch dargestellt. Eine umfassende Darstellung der in der analytischen Spektrochemie verwendeten Resonatoranordnungen sowie deren individuelle Operationsmerkmale findet sich in diversen Übersichtsartikeln [20].

3.2 Charakterisierung des Detektors

Das im folgenden beschriebene Verfahren repräsentiert ein alternatives Konzept zu den in der analytischen Spektrochemie etablierten Techniken der elementselektiven Detektion. Es beruht auf den Prinzipien der balanciert-heterodynen Diodenlaserspektrometrie. Die Charakterisierung des Verfahrens beinhaltet sowohl Aspekte zum methodischen Nachweisvermögen des implementierten Detektionsschemas als auch quantitative Untersuchungen, die exemplarisch an der absorptionsspektrometrischen Detektion metastabiler Argonatome in einer modulierten, mikrowellen-induzierten Helium-Entladung durchgeführt wurden.

3.2.1 Konfiguration des Diodenlaser-Spektrometers / Modulationsschema

In Abbildung 3.2 sind die primären Komponenten der experimentellen Anordnung, die aus der modulierten Gasentladung, dem assoziierten Vakuumsystem sowie dem Diodenlaserspektrometer bestand, schematisch dargestellt.

Die Gasentladung wurde in einer Quarzkapillare aufrechterhalten, die innerhalb eines wassergekühlten TM_{010}-Resonators entlang einer zentralen Bohrung (6 mm) axial angeordnet und beidseitig mittels spezieller *Brewster*-Aufsätze hermetisch abgeschlossen wurde. Der Innendurchmesser der Quartzkapillare betrug 4 mm. Die von einem Magnetron generierte Mikrowellenstrahlung wurde mit Hilfe eines Funktionsgenerators stufenförmig moduliert und über einen flexiblen Koaxialwellenleiter in den Hohlraumresonator eingespeist. Durch eine Anpassung von

Impedanz und Resonanzfrequenz konnte die Entladung spontan gezündet und die reflektierte Mikrowellenleistung auf ein Minimum reduziert werden. Druck und Gasflußrate des Systems wurden unter Verwendung eines Satzes kalibrierter Präzisionsnadelventile unabhängig voneinander variiert.

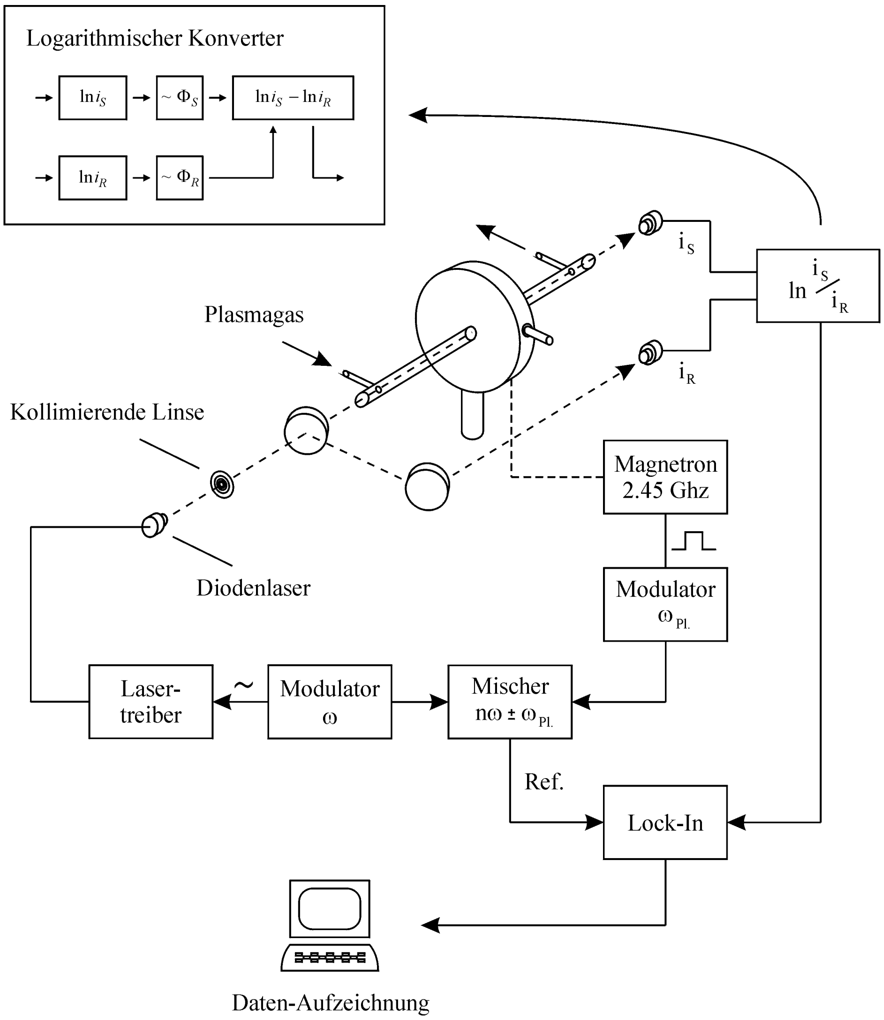

Abbildung 3.2: Primäre Komponenten der experimentellen Anordnung zum balanciert-heterodynen Absorptionsnachweis metastabiler Argon-Atome

Detektionsschema

Die von einer sphärischen Linse (NA=0.45) kollimierte Laserstrahlung wurde mittels eines Strahlteilers in einen Proben- und einen Referenzstrahl aufgespalten, in die Quarzkapillare eingekoppelt und von einer rauscharmen Silizium-Photodiode (Hamamatsu S6036) detektiert; eine zweite Photodiode registrierte simultan das Referenzsignal. Die induzierten Photoströme i_S und i_R wurden daraufhin von einem selbstgebauten Strom-Spannungs-Konverter, der aus zwei Kaskaden von jeweils 10 Halbleiterdioden bestand, logarithmiert und anschließend subtrahiert. Potentielle Phasenunterschiede zwischen Referenz- und Probensignal konnten dabei durch einen integrierten Phasenschieber manuell kompensiert werden.

Die Hauptkomponenten des logarithmischen Konverters sind im oberen Teil der Abbildung 3.2 als Blockdiagramm dargestellt; ein detaillierter Schaltplan findet sich im Anhang C. Aufgrund der physikalischen Eigenschaften eines in Durchlaßrichtung betriebenen p-n-Übergänge war die Gesamtspannung am Ausgang des logarithmischen Konverters durch

$$V(\bar{\nu},t) = \frac{Nk_BT}{e}\left[\ln\frac{a_\mathrm{S}}{a_\mathrm{R}} + \ln\frac{T_\mathrm{S}}{T_\mathrm{R}} - \alpha(\bar{\nu},t)\,L\right] \tag{3.7}$$

mit: $\alpha(\bar{\nu},t) = A\sum_{n,m=0}^{\infty} H_n(\bar{\nu})\,\cos(n\omega t)\,H_m^\alpha\,\cos(m(\omega_\alpha t - \phi))$

gegeben. Der Parameter N entsprach hierbei der Anzahl der p-n-Übergänge innerhalb der Diodenkaskade. Im Anschluß an die logarithmische Subtraktion wurde das Absorptionssignal über einen Lock-In-Verstärker (Stanford Research Systems SR 830) auf der Differenzfrequenz der ersten bzw. zweiten Harmonischen der Laser- und der ersten Harmonischen der Plasmafrequenz phasenempfindlich demoduliert

$$V(\bar{\nu},t) \;\rightarrow\; V_{n\omega\,\pm\,\omega_\alpha}(\bar{\nu}) = -\,\frac{Nk_BT}{e}\,\alpha_{n\omega\,\pm\,\omega_\alpha}(\bar{\nu})\,L \tag{3.8}$$

und schließlich mittels einer AD-Wandlerkarte (Keithley Metrabyte 1601) via PC aufgezeichnet. Während die Frequenz des Diodenlasers innerhalb eines Frequenzbereichs von 7.5 bis 10 kHz variiert wurde, betrug die Modulationsfrequenz des Plasmas typischerweise zwischen 2.5 und 5 kHz. Optional konnte die logarithmische Konversion des Absorptionssignals auch unbalanciert durchgeführt werden. Die in Sperrichtung betriebene Referenzphotodiode wurde zu diesem Zweck durch einen *Ohm*'schen Widerstand R ersetzt, der einen bestrahlungsunabhängigen Strom induzierte und eine der logarithmischen Last entsprechende Spannungsdifferenz erzeugte. Für die Gesamtspannung ergab sich in diesem Fall

$$V(\bar{\nu},t) = \frac{N k_B T}{e} \left[\ln\left(\frac{e\eta}{h\bar{\nu}} \, a_S T_S P_0 \, \underbrace{R V_0^{-1}}_{i_R} \right) - \alpha(\bar{\nu},t)\, L \right]. \tag{3.9}$$

mit: η : Quanteneffizienz der Photodiode
V_0 : Versorgungsspannung

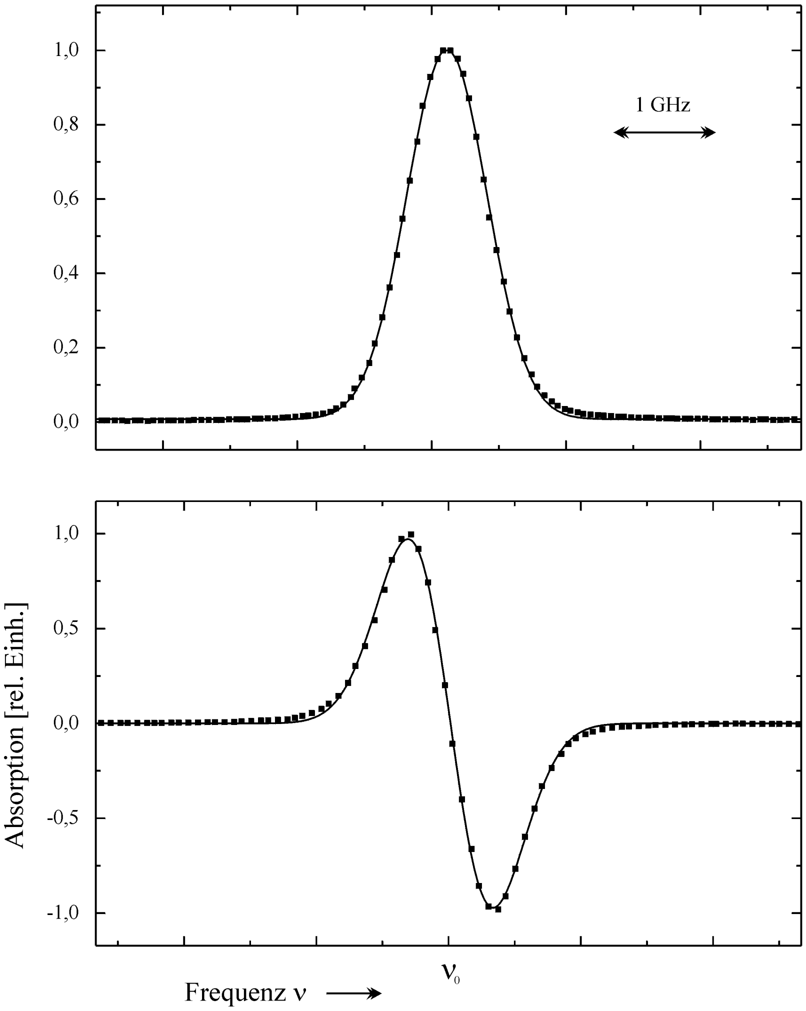

Abbildung 3.3: Inhomogen verbreitertes Absorptionsprofil des Ar $1s_4 \rightarrow 2p_6$-Überganges im Vergleich zum Signalverlauf der ersten Harmonischen

Die Erzeugung eines finiten Referenzstromes ist insofern erforderlich, als die logarithmische Konversion des Absorptionssignals für i_R=0 eine Divergenz der Signalspannung zur Folge hätte und somit einem undefinierten Zustand des Strom-Spannungs-Konverters entspräche.

Alternativ zur Detektion auf der Summen- bzw. Differenzfrequenz konnte das Absorptionssignal darüberhinaus auch unmittelbar über den phasenempfindlichen Nachweis auf der Plasma-Modulationsfrequenz ω_α registriert werden. In Abbildung 3.3 ist ein auf diese Weise gemessenes Absorptionsprofil dem Signalverlauf der ersten Harmonischen, welche auf der Differenzfrequenz $2\,\omega - \omega_\alpha$ für $m \ll m_{\mathrm{opt}}$ (Derivativer Grenzbereich) nachgewiesen wurde, exemplarisch gegenübergestellt.

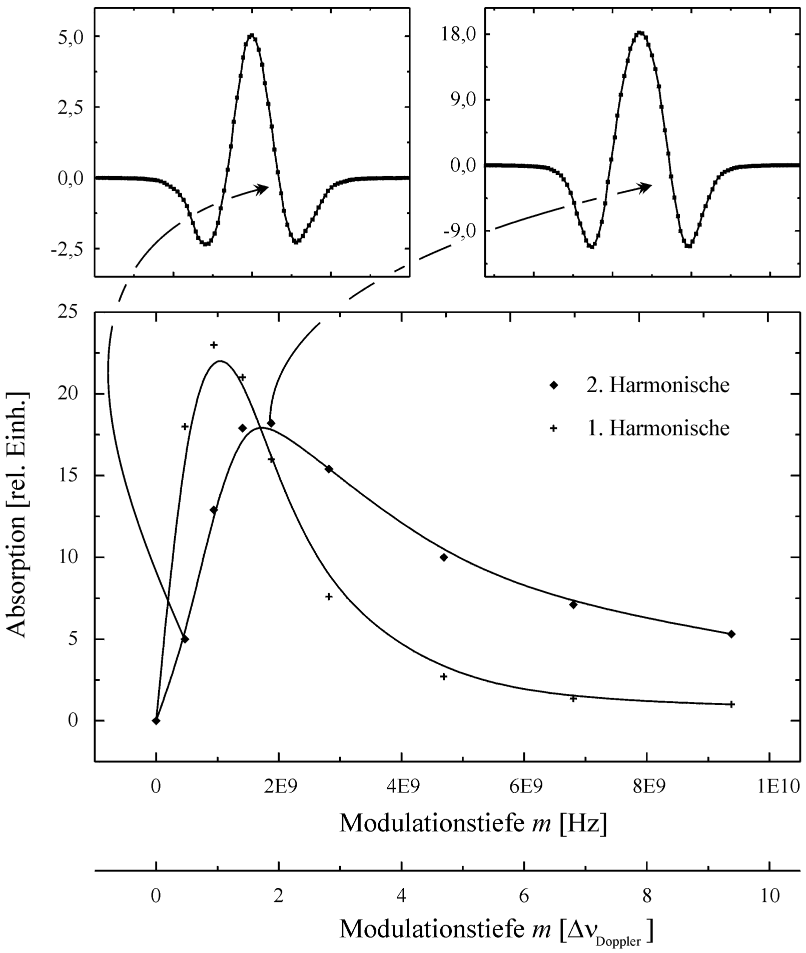

Abbildung 3.4: Einfluß der Modulationsamplitude auf Absorptionsintensität sowie Linienprofil der ersten und zweiten Harmonischen für $m \to 0$ bzw. $m = m_{\mathrm{opt.}}$

Der Einfluß der Modulationsamplitude m auf die maximale Absorptionsintensität und das Linienprofil der zweiten Harmonischen ist in Abbildung 3.4 veranschaulicht.

Anmerkungen zur Normierung des analytischen Detektorsignals

Die Normierung des analytischen Detektorsignals auf physikalische Absorptionseinheiten $\alpha(\bar{\nu})\,L$ erforderte aufgrund potentieller Abweichungen der über die Plasmamodulation generierten Besetzungsdichte des Ar $1s_4$-Niveaus vom stufenförmigen Verlauf eine Analyse der periodischen Absorptionsintensität im Hinblick auf die relevante *Fourier*-Komponente H_1^{α}. Im Rahmen der quantitativen Messungen

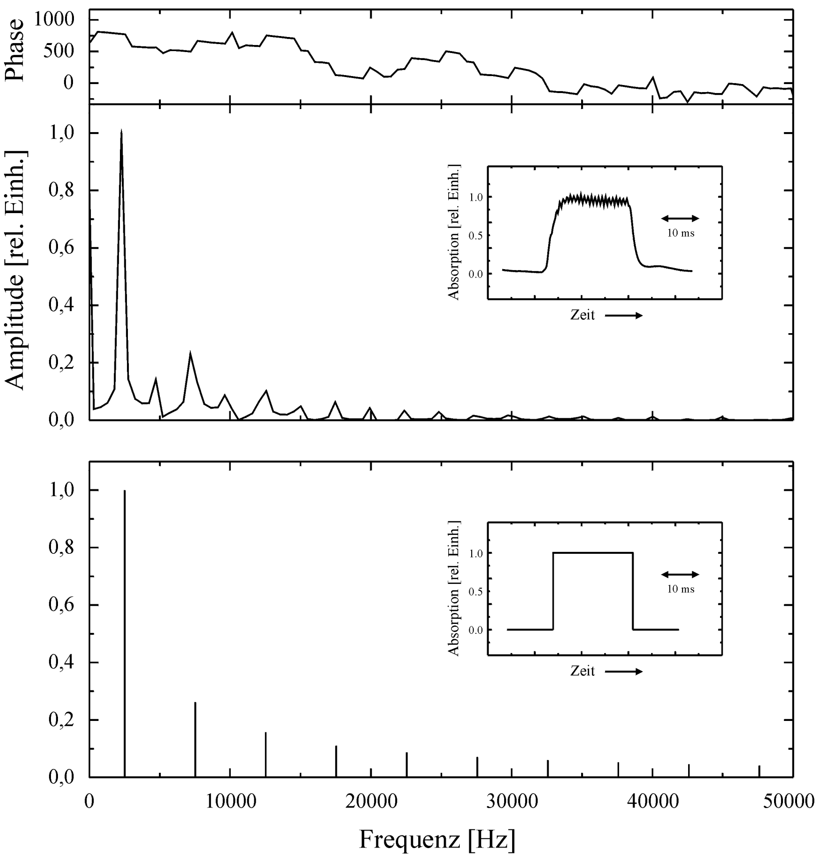

Abbildung 3.5: FFT-Spektrum der periodischen Besetzungsdichte des Ar $1s_4$-Niveaus für ω_α=2.5 kHz im Vergleich zum *Fourier*-Spektrum eines idealen Rechteckpulses gleicher Frequenz

wurde daher zunächst der Einfluß der Plasmafrequenz auf das *Fourier*-Spektrum der modulierten Absorptionsintensität untersucht. In Abbildung 3.5 ist ein solches Spektrum, welches unter Verwendung eines kommerziellen FFT-Spektrum-Analysators für eine Plasmafrequenz von 2.5 kHz ermittelt wurde, graphisch dargestellt. Offensichtlich wichen die relativen *Fourier*-Koeffizienten jedoch nur marginal von den Entwicklungskoeffizienten eines idealtypischen Stufenprofils ab, so daß die Absorptionsintensität innerhalb des betrachteten Frequenzbereichs durch den Ausdruck

$$\alpha(\bar{\nu})\, L \simeq \frac{2e}{N k_B T}\, |V_{n\omega \pm \omega_\alpha}(\bar{\nu})|\, [H_1^\alpha\, H_n(\bar{\nu})]^{-1}\,, \quad H_1^\alpha = \frac{4}{\pi} \tag{3.10}$$

approximiert werden konnte. [4]

3.2.2 Logarithmische Konversion / Methodisches Nachweisvermögen

Die logarithmische Detektion der registrierten Photoströme ermöglichte über die Transformation der multiplikativen Signalstruktur in additive Komponenten eine effiziente Kompensation der laserinduzierten Intensitätsfluktuationen. Zur Quantifizierung des methodischen Nachweisvermögens des implementierten Detektionsschemas wurde die Empfindlichkeit in Abhängigkeit der detektierten Laserleistung bzw. des induzierten Photostromes ermittelt.

Die Ausgangsleistung der emittierten Laserstrahlung wurde zu diesem Zweck über einen Satz von Transmissionsfiltern sukzessive reduziert und die induzierten Spannungsfluktuationen daraufhin am Ausgang des logarithmischen Konverters sowohl balanciert als auch unbalanciert registriert. Die Spannungsfluktuationen wurden unter Verwendung von Gleichung (3.10) in physikalische Absorptionseinheiten umgerechnet und auf eine effektive Detektionsbandbreite von 1 Hz normiert. In Abbildung 3.6 sind die experimentellen Resultate graphisch dargestellt.

[4] Die Entwicklungskoeffizienten H_n^α einer stufenförmigen Wellenform sind allgemein durch die Relation

$$H_n^\alpha = \begin{cases} 4(n\pi)^{-1} & n \text{ ungerade,} \\ 0 & n \text{ gerade} \end{cases} \tag{3.11}$$

gegeben.

Wie aus der Abbildung hervorgeht, wies das unbalancierte Detektionsschema für $i_{\text{Photo}} \leq 2.0 \cdot 10^{-4}$ A einen nahezu konstanten Rauschpegel von $8.0 \cdot 10^{-7}$ $[\alpha L]$ auf. Demgegenüber zeichnete sich das balancierte Detektionsschema innerhalb des gesamten Meßbereichs durch eine systematische Reduktion der laserinduzierten Intensitätsfluktuationen aus. So betrug die registrierte Rauschintensität für $i_{\text{Photo}} = 4.8 \cdot 10^{-4}$ A, $3.0 \cdot 10^{-7}$ $[\alpha L]$ und lag lediglich einen Faktor 2 oberhalb des kalkulierten, effektiven Quantenrauschlimits, welches gemäß (3.10) durch den Ausdruck

$$\delta V_{\text{Quanten}} = \sqrt{2e(\frac{1}{i_S} + \frac{1}{i_R})\Delta\omega}\ \left[H_1^{\alpha}\, H_n(\bar{\nu})\right]^{-1} \tag{3.12}$$

gegeben ist.

Grundsätzlich war ein Absorptionsnachweis an der methodischen Nachweisgrenze jedoch insofern kritisch, als aufgrund unspezifischer Absorptionen im Be-

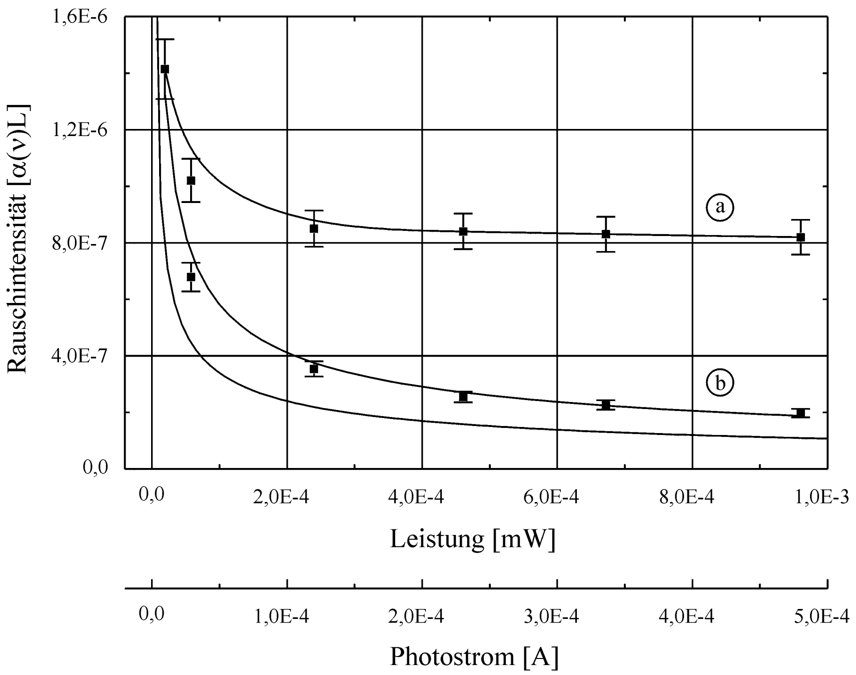

Abbildung 3.6: Rauschintensität des implementierten Detektionsschemas in Abhängigkeit der registrierten Laserleistung bzw. des induzierten Photostromes (a) unbalanciert (b) balanciert

reich des Entladungsvolumens die Rauschintensität selbst unter optimierten experimentellen Bedingungen in einer Größenordnung von 10^{-6} $[\alpha L]$ lag. In Abbildung 3.7 ist die Rauschintensität eines argonspezifischen Absorptionsspektrums als Ausschnittsvergrößerung dargestellt. Das Spektrum wurde unter Verwendung einer effektiven Zeitkonstanten von 1 s - entsprechend einer Detektionsbandbreite von 1 Hz - aufgezeichnet; die Abtastgeschwindigkeit des Lasers betrug 500 MHz s^{-1}.

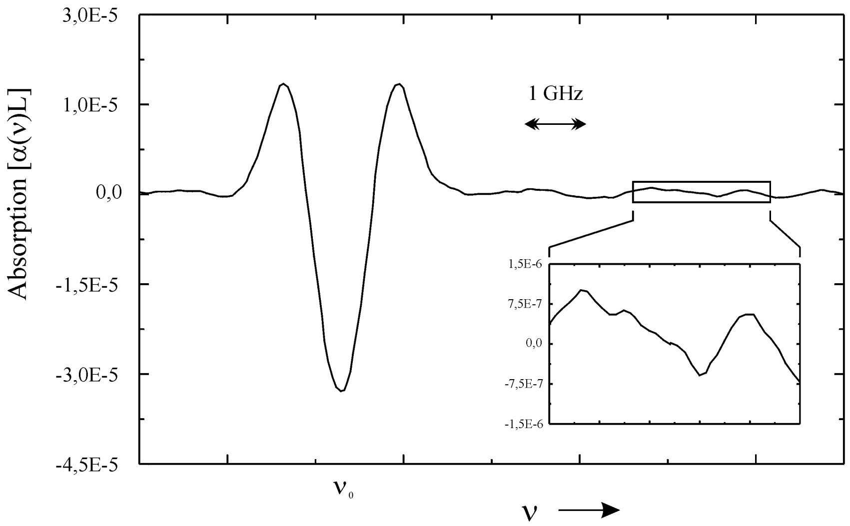

Abbildung 3.7: Rauschintensität eines argonspezifischen Absorptionsspektrums, detektiert auf der zweiten Harmonischen

Einfluß der eingestrahlten Laserintensität auf das registrierte Detektorsignal / Optische Sättigung

Die logarithmische Konversion der induzierten Photoströme beinhaltete ferner eine prinzipielle Unabhängigkeit der detektierten Absorption von der eingestrahlten Laserintensität und ermöglichte somit - neben der Erweiterung des lineardynamischen Meßbereichs und der Eleminierung laserinduzierter Rauschanteile - eine inhärente Normierung des Absorptionssignals. In Abbildung 3.8 ist dieser Effekt am Beispiel des Absorptionsnachweises des optisch gesättigten Ar $1s_4 \rightarrow 2p_6$-Überganges demonstriert. Erwartungsgemäs verlief die Absorption im Bereich geringer Laserintensitäten annähernd konstant, wohingegen die Signalspannung für Intensitäten ≤ 1.5 mW aufgrund der zunehmenden Sättigung des atomaren Überganges stetig abfiel.

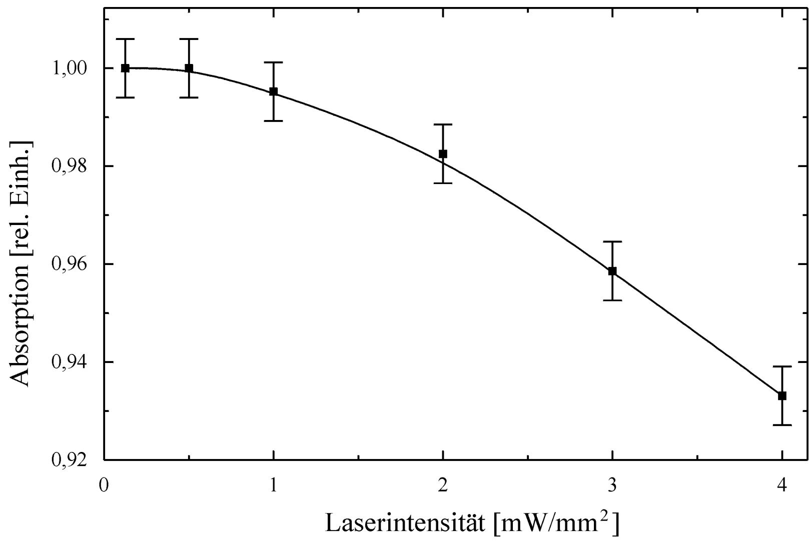

Abbildung 3.8: Demonstration der detektorinternen Signalnormierung am Beispiel des absorptionsspektrometrischen Nachweises des optisch gesättigten Ar $1s_4 \rightarrow 2p_6$-Überganges

3.3 Plasmaspezifische Operationscharakteristika / Kalibration

Neben den Untersuchungen zum methodischen Nachweisvermögen wurde zur Quantifizierung der plasmaspezifischen Operationsmerkmale des Detektors der Einfluß der Gasflußrate, des Kapillardrucks sowie der eingekoppelten Mikrowellenleistung auf die Besetzungsdichte des Ar $1s_4$-Niveaus ermittelt. Die experimentellen Resultate sind in der Abbildung 3.9 überblickartig zusammengefaßt. Wie aus den Abbildungen zu ersehen ist, zeichneten sich die Charakteristika bzgl. der Durchflußrate sowie der eingespeisten Mikrowellenleistung durch einen kontinuierlichen Anstieg der Signalintensität aus, wohingegen die Druckabhängigkeit innerhalb des gesamten Meßbereich invers proportional der Teilchenzahldichte skalierte. Der stetige Abfall des Absorptionssignals war dabei eine unmittelbare Konsequenz der stoßinduzierten Deaktivierung des Ar $1s_4$-Niveaus bei höheren

Partikeldichten. Eine ausgeprägte Korrelation der Parameter untereinander konnte nicht festgestellt werden.

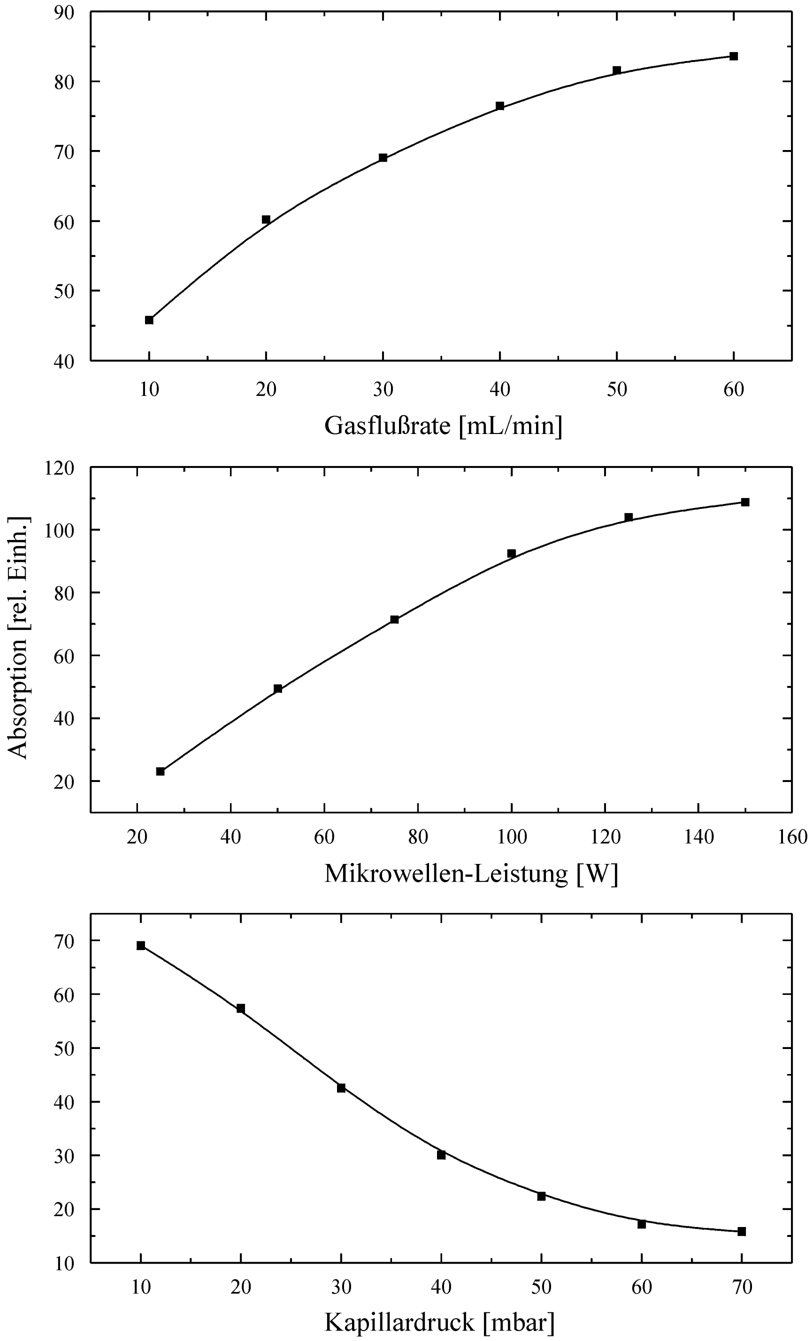

Abbildung 3.9: Einfluß des Kapillardrucks, der eingespeisten Gasflußrate und der Mikrowellenleistung auf die Besetzungsdichte des Ar $1s_4$-Niveaus

Darüberhinaus wurde eine argonspezifische Kalibration über einen vier Grössenordnungen umfassenden Konzentrationsbereich erstellt. Der Argongehalt des Plasmagases wurde zu diesem Zweck - ausgehend von einer zehnprozentigen Basis-

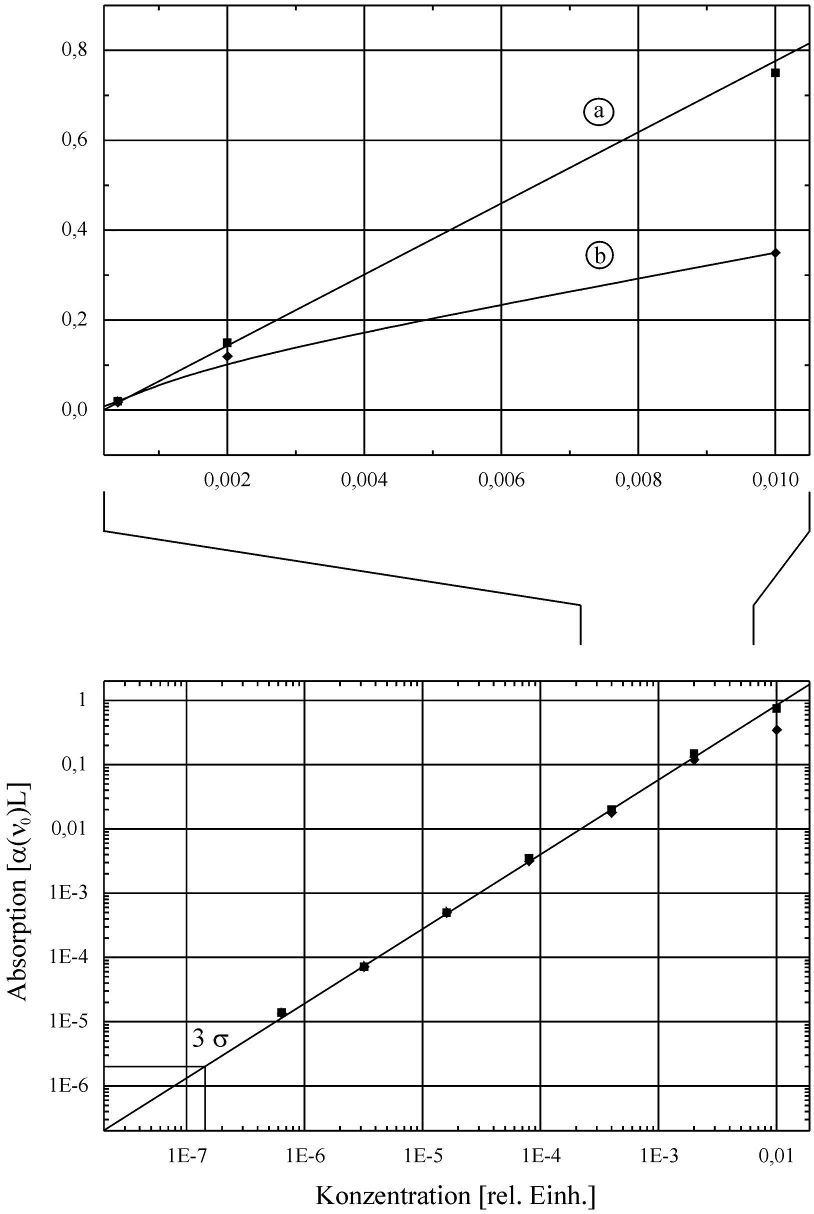

Abbildung 3.10: Argonspezifische Kalibration des Detektors ⓐ logarithmisch (balanciert-heterodyn) ⓑ linear. Die lineare Detektion erfolgte mittels einer in Sperrichtung betriebenen Photodiode sowie eines *Ohm*'schen Lastwiderstandes von 10 kΩ (vergl. Abb. 2.3)

konzentration - sukzessive um den Faktor 5 reduziert und unter Verwendung der in Tabelle 3.1 spezifizierten Versuchsbedingungen quantifiziert. Im Unterschied zum methodischen Nachweisvermögen, welches lediglich durch die Rauschcharakteristiken des Detektionschemas bestimmt war, hing die analytische Nachweisgrenze entscheidend von der Intensität des spezifischen Signaluntergrundes und somit der Blankkonzentration des Analyten innerhalb des Absorptionsvolumens ab. In diesem Zusammenhang erwies sich der Nachweis von Argon insofern kritisch, als aufgrund von Diffusionsprozessen über die Versorgungsschläuche und Ventilmembranen der Apparatur sowie einer residualen Leckrate des evakuierten Rezipienten Analytspuren aus der Umgebungsluft kontinuierlich in die Gasentladung eingetragen wurden und zu einem Signaluntergrund von $2.1 \cdot 10^{-5}$ $[\alpha L]$ führten. Gemäß des in Abbildung 3.11 dargestellten Kalibrationsgraphen entsprach dieser Untergrund einer Blankkonzentration von ca. 1 ppm. Die Nachweisgrenze, welche auf der Basis des 3σ-Kriteriums ermittelt wurde, betrug 150 ppb. [5]

Konfiguration des Diodenlaser-Spektrometers	
Atomarer Übergang / Wellenlänge	Ar $1s_4 \rightarrow 2p_6$ / 801.835 nm
Laserleistung	1 mW
Detektionsfrequenz / Bandbreite	$2\omega - \omega_\alpha = 12$ kHz / 1 Hz
Konfiguration des Vakuumsystems / Plasmas	
Plasmagas / Flußrate	Helium / 20 mL min^{-1}
Kapillardruck	10 mbar
Mikrowellenleistung	75 W

Tabelle 3.1: Experimentelle Konfiguration des Diodenlaser-Spektrometers sowie des Plasmas

[5]Das 3σ-Nachweisgrenze ist definiert als die dreifache Standardabweichung der dem registrierten Rauschpegel äquivalenten Analyt-Konzentration.

Bestimmung der kritischen Besetzungsdichte

Unter Berücksichtigung der linienspezifischen Oszillatorenstärke f_{ik} sowie des integralen Absorptionskoeffizienten α_{Integral} ist die absolute Besetzungsdichte N_i eines atomaren bzw. molekularen Niveaus generell über die Relation

$$\underbrace{\int_{\text{Linie}} \alpha(\nu)\mathrm{d}\nu}_{:=\alpha_{\text{Integral}}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c}\; N_i\, f_{i\to k} \tag{3.13}$$

gegeben. Liegt dem betrachteten Übergang ein inhomogener Verbreiterungsmechanismus, d.h. ein *Doppler*-Profil der Breite $\Delta\nu_{\text{Doppler}}$ zugrunde, kann der integrale Absorptionskoeffizient durch

$$\alpha_{\text{Integral}} = \alpha_0\, \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\;\Delta\nu_{\text{Doppler}} \tag{3.14}$$

substituiert werden. Die dem analytischen Nachweisvermögen äquivalente, kritische Besetzungsdichte kann daraufhin über den modifizierten Ausdruck

$$N_{\text{Kritisch}} = 6.3\cdot 10^{-1}\;\frac{\alpha_{3\sigma}}{f_{i\to k}}\;\Delta\nu_{\text{Doppler}} \qquad \left[\text{cm}^{-3}\right] \tag{3.15}$$

abgeschätzt werden, wobei $\alpha_{3\sigma}$ das Absorptionsäquivalent des analytischen Nachweisvermögens bezeichnet.

Ausgehend von den in Abschnitt 3.2 dokumentierten Ergebnissen lag die inhomogene Linienbreite des Ar $1s_4 \to 2p_6$-Überganges im Niederdruckbereich in einer Größenordnung von 1 GHz, so daß sich für N_{Kritisch} schließlich ein Wert von $2.0\cdot 10^4$ cm^{-3} ergab. [6]

[6] Die Oszillatorenstärke f_{ik} des Ar $1s_4 \to 2p_6$-Überganges ist nach *R. L. Kurusz* [21] durch 0.075 gegeben.

Kapitel 4

Analytische Anwendungen

Die analytische Kapazität des charakterisierten Detektors wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit sowohl in gaschromatographischer Kopplung am Beispiel der Analyse organischer Verbindungen als auch in Kombination mit dem laserinduzierten Probeneintrag von Polymerfragmenten demonstriert [22, 23].

Die durch Elution bzw. Ablation eingetragenen Partikel wurden zu diesem Zweck über einen geeignet dimensionierten Trägergasstrom (Träger- und Plasmagase: Argon / Helium) in das mikrowellen-induzierte Niederdruckplasma transportiert, woraufhin molekulare Komponenten des Eluats bzw. der polymeren Matrix dissoziiert wurden. [1] Die freien Analyt-Atome wurden daraufhin elektronisch angeregt und balanciert-heterodyn auf der Differenzfrequenz der zweiten Harmonischen des Lasers und der ersten Harmonischen des Plasmas nachgewiesen. In Abbildung 4.1 sind die primären Komponenten der experimentellen Anordnung graphisch dargestellt.

4.1 Analyse volatiler Verbindungen / Gaschromatographischer Probeneintrag

Die Studien zum gaschromatographischen Probeneintrag beinhalteten neben einer quantitativen Analyse in erster Linie fundamentale Untersuchungen hinsichtlich des Dissoziationsgrades organischer Spezies unterschiedlichen chemischen Bin-

[1] Die Dissoziation der Analyten erfolgt im Niederdruckbereich vorwiegend über Stöße mit hochenergetischen Elektronen.

dungscharakters (aliphatisch / zyklisch) innerhalb des mikrowellen-induzierten Niederdruckplasmas.

Dazu wurden die stöchiometrischen Proportionen der in Tabelle 4.1 aufgelisteten Verbindungen über die absorptionsspektrometrische Detektion der Elemente Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff - unter Verwendung von $C_5H_{11}Cl$ als internem Standard - empirisch ermittelt und den theoretischen Werten gegenübergestellt. Die Detektion der Elemente erfolgte dabei auf den in Tabelle 4.2 spezifizierten Übergängen.

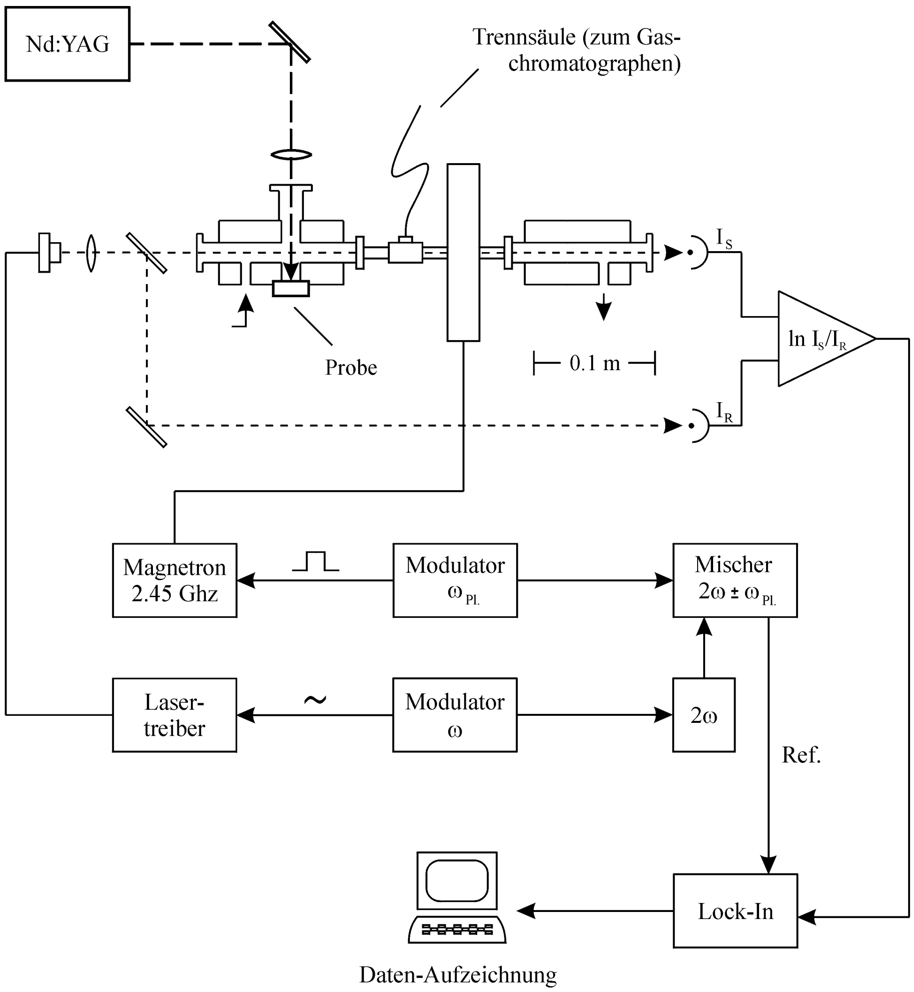

Abbildung 4.1: Experimentelle Anordnung zur Detektion gaschromatographischer Eluate und ablatierter Polymerfragmente. Die Komponenten zur Ablation der Polymerproben sind fett hervorgehoben

Spezies / Nomenklatur	Summenformel	Retensionszeit [s]
n-Heptan	C_7H_6	112.5
Chlorpentan†	$C_5H_{11}Cl$	138.1
1-Octen	C_8H_{16}	143.6
1-Octin	C_8H_{14}	167.9
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	182.0
1,4-Dichlor-Butan	$C_4H_8Cl_2$	209.5

† Interner Standard

Temperatur-Programm des Gaschromatographen	
Anfangstemperatur	50 °C
Temperaturanstieg	30 °C min^{-1}
Endtemperatur	225 °C

Tabelle 4.1: Konstituenten der zu analysierenden Matrix / Temperatur-Programm des Gaschromatographen

Das injezierte Probenvolumen der zu analysierenden Matrices betrug generell 1 μL. Die Spezies wurden mittels einer chromatographischen Trennsäule des Typs FS-SE-54-CB-1 separiert und über ein beheiztes Aluminium-Interface, welches unmittelbar vor dem Plasma angebracht war, eingetragen. Die Verbindung zwischen dem Interface und der Quarzkapillare wurde mittels zweier temperaturresistenter O-Ringe (Kalrez® / Busak+Shamban) abgedichtet. Zur Trennsäule hin wurde das Interface über ein Graphit-Ferrul versiegelt.

Zur Prävention von Kohlenstoff-Ablagerungen an der Innenwand der Quarzkapillare, die gelegentlich zu erheblichen Verbreiterungen bzw. Interferenzen der chromatographischen Peaks führten, wurde dem tangentialen Gasstrom ein Prozent Sauerstoff als Reagenz beigemischt. Obwohl die Verwendung solcher Reagenzien in Abhängigkeit der Konzentration sowie der experimentellen Parametrisierung zu einer substantiellen Depopulation der Besetzungsdichte metastabiler Plasma-Partikel und konsequenterweise einer Reduktion sowohl des Anregungs- als auch des Dissoziationspotentials führen kann, war die Applikation zur Erhöhung der chromatographischen Selektivität hinsichtlich des kohlenstoffspezifischen Absortionsnachweises essentiell. So konnte in Kombination mit dem im unteren Teil der Tabelle 4.1 spezifizierten Temperaturprogramm die chromatographische Peak- bzw. Halbwertsbreite auf nahezu zwei Sekunden verringert werden.

Element	Atomarer Übergang	λ [nm]†	Diodenlaser
Cl^m	$4p^4P_{5/2} \rightarrow 4p^4D^o_{7/2}$	837.824	Hitachi HL 8325G
C	$3s^1P^o_1 \rightarrow 3p^1S_0$	833.744	Hitachi HL 8325G
H^m	$2s^2S_{1/2} \rightarrow 3p^2P^o_{3/2}$	656.453	Toshiba TOLD 9410

† Vakuumwellenlänge ^{m} Metastabiles Ausgangsniveau

Tabelle 4.2: Atomare Übergänge, die zum absorptionsspektrometrischen Nachweis der Elemente Cl, C und H verwendet wurden

Modifikation des Spektrometers für Simultanmessungen

Die Detektion der Analyten erfolgte bzgl. der stöchiometrischen Untersuchungen grundsätzlich simultan und erforderte somit eine Erweiterung der Basiskonfiguration des Spektrometers um zwei zusätzliche Diodenlasersysteme.

Die kollimierten Laserstrahlen wurden dazu mittels eines Satzes von 50%-Strahlteilern kollinear in die Kapillare eingekoppelt und synchron über die Signalphotodiode registriert. Die induzierten Photoströme wurden daraufhin auf unterschiedlichen Referenzfrequenzen $2\,\omega_j - \omega_\alpha$ demoduliert und via Personal-Computer separat aufgezeichnet. Die simultane Detektion erforderte jedoch eine lineare Konversion der induzierten Photoströme, da infolge der inhärenten Normierung

$$\ln \frac{i_S}{i_R} \propto \ln \frac{a_s \sum_j P_0^j \, e^{-\alpha_j L}}{a_R \sum_j P_0^j} \tag{4.1}$$

mit:	P_0^j	:	Emittierte Laserleistung
	α_j	:	Elementspezifischer Absorptionskoeffizient

Variationen in der Gesamtintensität des Photostromes, welcher unter Berücksichtigung der Quanteneffizienz η des Photodetektors durch

$$i = \frac{e\eta}{h\bar{\nu}} \sum_j P_0^j \tag{4.2}$$

gegeben ist, zu einer Korrelation der registrierten Absortionen führten. [2]

4.1.1 Dissoziation organischer Spezies / Stöchiometrische Untersuchungen

In Kombination mit den chromatographischen Retensionszeiten repräsentiert die spektrometrische Ermittlung der stöchiometrischen Proportionen über die element-selektive Detektion der eluierenden Spezies einen systematischen Ansatz zur Identifikation flüchtiger Verbindungen [24, 25]. So diskutierten *J. M. McCormac* et. al. bereits Mitte der sechziger Jahre im Rahmen emissionsspektrometrischer Studien zur gaschromatographischen Kopplung mikrowellen-induzierter Plasmen die Möglichkeit der Bestimmung empirischer Summenformeln mittels der element-selektiven Analyse chromatographischer Eluate.

Neben dieser - analytisch motivierten - Anwendung ermöglicht die emissions- bzw. absorptionsspektrometrische Analyse einer chromatographisch separierten

[2] Alternativ zur simultanen Detektion hätten die induzierten Absorptionen auch sequentiell über einen phasenempfindlichen Verstärker, d.h. quasi-simultan registriert werden können. Dies hätte jedoch eine Reduktion der Zeitkonstanten t erfordert, welche aufgrund der impliziten Erhöhung der Detektionsbandbreite zu einer entsprechenden Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses geführt hätte (SNR$\propto\sqrt{t}$). Aus diesem Grund wurde eine simultane Detektion auf drei unabhängigen Kanälen vorgezogen.

Matrix *definierter* Zusammensetzung darüberhinaus die Ermittlung potentieller Diskrepanzen der empirischen Stöchiometrie von den realen Proportionen und somit eine Quantifizierung der dissoziativen Kapazität des mikrowellen-induzierten Plasmas hinsichtlich des Bindungscharakters eluierender Spezies.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurden die stöchiometrischen Proportionen der Konstituenten Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff unter Verwendung der Relation

$$N = N_{\text{ref.}} \, \frac{R}{R_{\text{ref.}}} \, \frac{\rho_{\text{ref.}}}{\rho} \, \frac{V_{\text{ref.}}}{V} \tag{4.3}$$

ermittelt, wobei N die Anzahl der Atome pro Molekül, R die integrale Absorptionsintensität, ρ die Dichte der analysierten Verbindung und V das entsprechende Probenvolumen innerhalb der injezierten Matrix bezeichnet. In Abbildung 4.2 sind typische chlor-, kohlenstoff- und wasserstoffspezifische Chromatogramme, die zur Ermittlung der stöchiometrischen Proportionen verwendet wurden, dargestel-

Verbindung	Argon-Plasma			Helium-Plasma		
	C	**H**	**Cl**	**C**	**H**	**Cl**
C_7H_{16}	7.3	16.2	–	7.1	16.3	–
$C_5H_{11}Cl$ †	*5.0*	*11.0*	*1.0*	*5.0*	*11.0*	*1.0*
C_8H_{16}	8.1	16.0	–	8.0	15.9	–
C_8H_{14}	8.4	13.7	–	8.4	14.0	–
C_6H_5Cl	7.0	4.8	1.0	7.1	5.0	1.0
$C_4H_8Cl_2$	4.0	8.0	2.0	3.9	8.4	2.0

† Interner Standard

Tabelle 4.3: Empirische Stöchiometrie der Matrix-Konstituenten im Vergleich zu den theoretischen Summenformeln lt. Die experimentellen Resultate, welche auf der Basis jeweils dreier Chromatogramme ermittelt wurden, sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, wich die empirische Stöchiometrie der Matrix-Konstituenten C_7H_{16}, C_8H_{16}, C_8H_{14} und $C_4H_8Cl_2$ nur unwesentlich von den realen Proportionen ab. Eine Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der aliphatischen Bindungsstruktur konnte somit ausgeschlossen werden.

Im Unterschied dazu ergab sich für die kohlenstoffspezifische Stöchiometrie des Chlorbenzols eine relativ signifikante Abweichung von $+1$. Eine Interpretation dieser Diskrepanz als direkte Folge einer partiellen Dissoziation des aromatischen Eluats ist jedoch insofern hypothetisch, als die chlor- und wasserstoffspezifische Stöchiometrie - unter Berücksichtigung einer statistischen Unsicherheit von ± 0.5

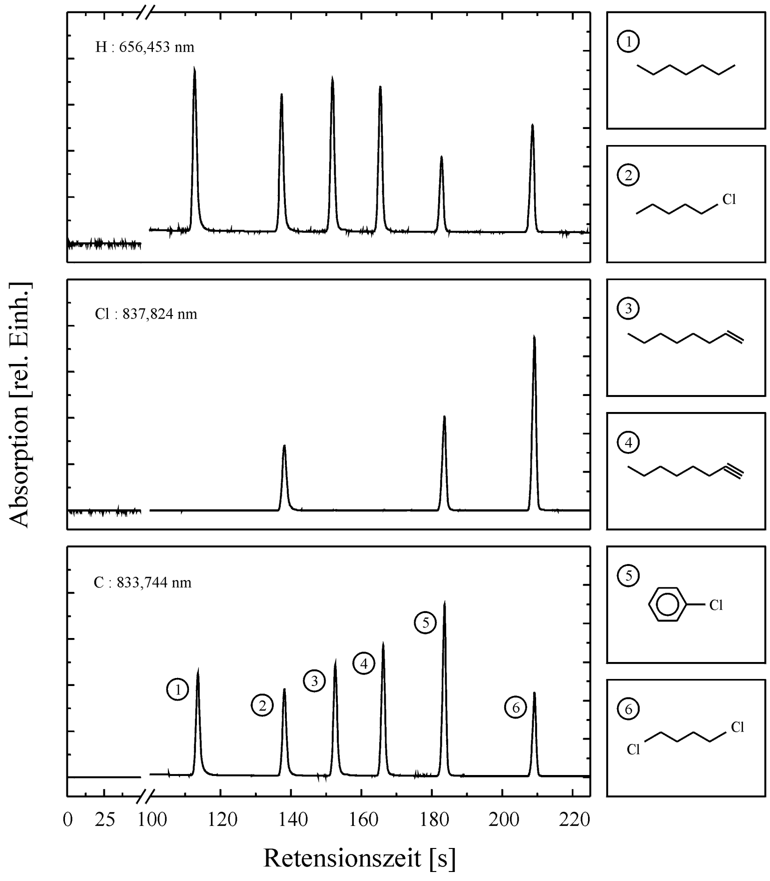

Abbildung 4.2: Typische chlor-, kohlenstoff- und wasserstoffspezifische Chromatogramme zur empirischen Bestimmung der Stöchiometrie (Analyt-Konzentration: 4.4 mg mL^{-1})

(1σ-Konfidenzintervall) - nahezu exakt reproduziert werden konnte. Neben einer potentiellen Insuffizienz des Plasmas hinsichtlich der Dissoziation aromatischer Verbindungen müssen daher ebenso chromatographische Interferenzen infolge geringfügiger Verunreinigungen des injezierten Probenvolumens mit nichtchlorierten bzw. schwach hydrierten, organischen Verbindungen als primäre Ursache der registrierten Abweichungen in Betracht gezogen werden.

Einfluß der Analyt-Konzentration auf das Dissoziationsvermögen des Plasmas

Neben der stöchiometrischen Analyse wurde ferner der Einfluß der Analytkonzentration auf das Dissoziationsvermögen des mikrowellen-induzierten Plasmas während der Elution des Chlorpentans untersucht. Dazu wurden dem Trägergasstrom geringe Mengen Krypton zugesetzt (ca. 100 ppm) und der zeitliche Verlauf

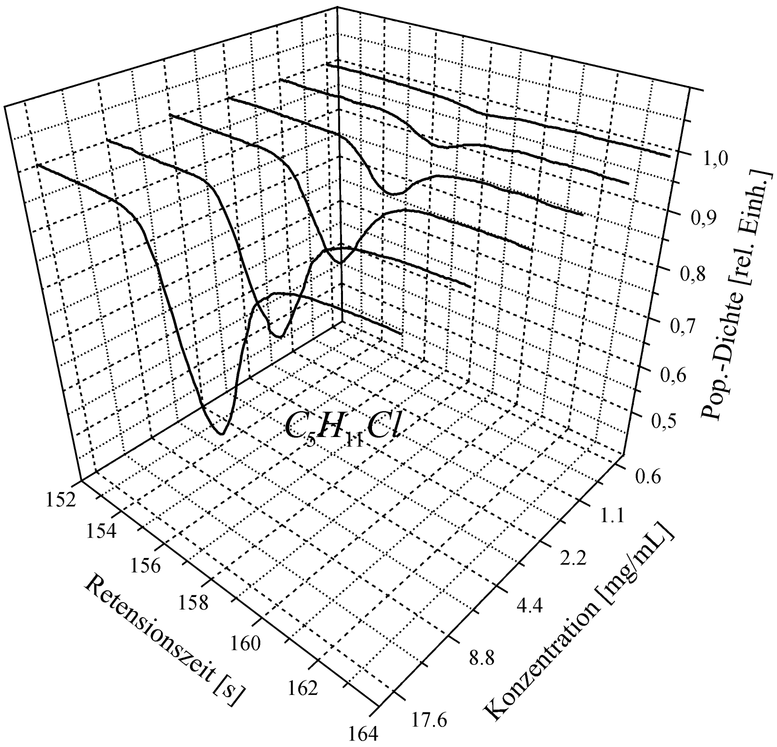

Abbildung 4.3: Zeitlicher Verlauf der Populationsdichte des Kr $1s_5$-Niveaus während der Elution des 1-Chlorpentans für unterschiedliche Analyt-Konzentrationen

der Depopulation des metastabilen Kr $1s_5$-Niveaus - als repräsentativer Indikator des Dissoziationsvermögens - in Abhängigkeit des Kapillardrucks registriert. Die experimentellen Resultate sind in den Abbildungen 4.3 und 4.4 zusammengefaßt. Offensichtlich wies die relative Depopulationsrate innerhalb des Helium-Plasmas eine nur geringfügige Druckabhängigkeit auf. Demgegenüber war die Depopulationsrate innerhalb des Argon-Plasmas aufgrund der Formation lokaler Inhomogenitäten (Filamentierung des Plasmas [22]) durch einen vergleichsweise starken

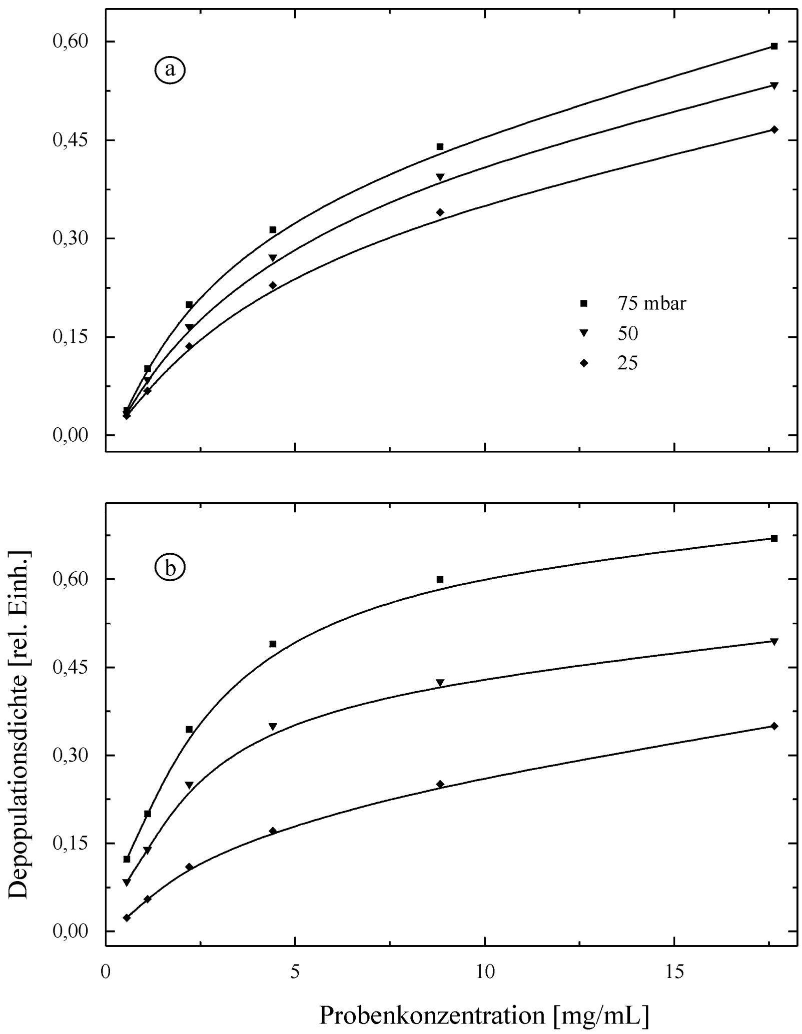

Abbildung 4.4: Einfluß des Kapillardrucks auf die maximale Depopulationsdichte (Kurvenminimum) des Kr $1s_5$-Niveaus innerhalb eines Argon-Plasmas (b) und eines Helium-Plasmas (a). Experimentelle Konfiguration: Mikrowellenleistung 100 W / Tangentiale Gasflußrate 20 mL min^{-1}

Einfluß des Kapillardrucks gekennzeichnet. Oberhalb eines kritischen Konzentrationsbereichs von ca. 5 mg mL^{-1} zeichneten sich die Druckcharakteristiken infolge der chromatographischen Peak-Verbreiterung sowie einer partiellen Dissoziation des Eluats generell durch eine ausgeprägte Abweichung von der Linearität aus. Der Beitrag der chromatographischen Peak-Verbreiterung konnte durch eine Integration der Depopulationsdichte D kompensiert werden. Eine residuale Abweichung der Charakteristika von der Linearität, welche über den Exponenten der Funktion

$$n(c) = i + j\, c^k, \quad n(c) := \int_{\mathrm{Peak}} D(c,t)\,\mathrm{d}t \tag{4.4}$$

mit: $n(c)$: Integrale Depopulationsdichte
c : Analyt-Konzentration

quantifiziert wurde, konnte daraufhin unmittelbar auf eine unzureichende bzw. partielle Dissoziation der eingetragenen Analyten zurückgeführt werden. In Tabelle 4.4 sind die auf der Analyse eines Argon-Plasmas basierenden Regressionskoeffizienten k den Resultaten eines Helium-Plasmas identischer Konfiguration für unterschiedliche Konzentrationsbereiche gegenübergestellt. Offensichtlich konnte die Abweichung bis zu einer Konzentration von 4.4 mg mL^{-1} grundsätzlich vernachlässigt werden, wohingegen der Exponent für Analyt-Konzentrationen $\geq$

Konzentration [mg mL^{-1}]	k_{Argon}	k_{Helium}
$0.6 \leq 4.4$	0.91	0.94
$0.6 \leq 8.8$	0.71	0.59
$0.6 \leq 17.6$	0.68	0.30

Tabelle 4.4: Regressions-Koeffizienten k in Abhängigkeit des Konzentrationsbereichs. Experimentelle Konfiguration: Mikrowellenleistung 100 W / Kapillardruck 25 mbar / Tangentiale Gasflußrate 20 mL min^{-1}

4.4 mg mL^{-1} eine stark reduzierte Dissoziationskapazität indizierte. In Abbildung 4.5 ist die Analyse des Argon-Plasmas (Integration / Regression) graphisch veranschaulicht.

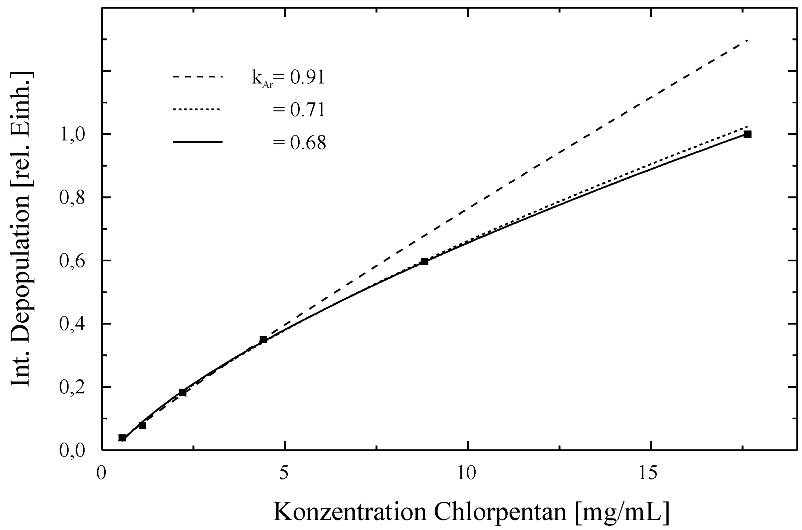

Abbildung 4.5: Integrale Depopulationsdichte $n(c)$ des Kr $1s_5$-Niveaus (Argon-Plasma) in Abhängigkeit der applizierten Analyt-Konzentration. Die eingezeichneten Regressionskurven beziehen sich auf die in Tabelle 4.4 angegebenen Konzentrationsbereiche

Korrelation zwischen der integralen Depopulation des Kr $1s_5$-Niveaus und der Dissoziationsenergie der Analyten

Wie bereits erwähnt, ist aufgrund der empirischen Reproduktion der stöchiometrischen Proportionen eine Unabhängigkeit der dissoziativen Kapazität des Plasmas hinsichtlich des Bindungscharakters der eluierenden Spezies evident. Konsequenterweise sollte im Bereich niedriger Analyt-Konzentrationen ($\leq$ 4.4 mg mL^{-1}), für die eine partielle Dissoziation des chromatographischen Eluats ausgeschlossen werden kann, eine Korrelation zwischen der integralen Depopulationsdichte des metastabilen Kr $1s_5$-Niveaus und der totalen Bindungsenergie $E_{\text{tot.}}$ des Eluats bestehen. In erster Näherung kann dabei ein linearer Zusammenhang, d.h. $n(c) \propto E_{\text{tot.}}$, angenommen werden. [3]

[3] Diese Annahme ist insofern gerechtfertigt, als die Dissoziation der eingetragenen Analyten u.a. über energetisch resonante Stöße mit metastabilen Plasma-Partikeln erfolgt.

Zur experimentellen Überprüfung dieser Hypothese wurden zunächst die integralen Depopulationsdichten, welche durch die Dissoziation der Matrix-Konstituenten C_7H_{11}, C_8H_{16}, C_8H_{14}, C_6H_5Cl und $C_4H_8Cl_2$ induziert wurden, ermittelt. Die Resultate wurden daraufhin auf die Depopulationsrate, die durch die Elution des internen Standards $C_5H_{11}Cl$ hervorgerufen wurde, normiert und den theoretischen Bindungsenergien gegenübergestellt (siehe Tabelle 4.5).

In Abbildung 4.6 ist ein kryptonspezifisches Absorptionsspektrum, welches zur Charakterisierung des Argon-Plasmas herangezogen wurde, exemplarisch dargestellt. Wie aus der Tabelle 4.5 hervorgeht, konnten die experimentellen Bindungsenergien der Konstituenten C_7H_{11}, C_8H_{16} und C_8H_{14} - innerhalb einer statistischen Unsicherheit von ± 0.04 - in Übereinstimmung mit den theoretischen Werten gebracht werden. Signifikante Diskrepanzen zu den theoretischen Werten ergaben sich hingegen für die Komponenten C_6H_5Cl und $C_4H_8Cl_2$. Zusätzliche Messungen mit einer Matrix bestehend aus $C_5H_{11}Cl$ und C_7H_8 (Xylol) führten zu ähnlichen Resultaten, so daß im Falle des Chlorbenzols die registrierte Abweichung möglicherweise auf den aromatischen Bindungscharakter zurückgeführt werden kann.

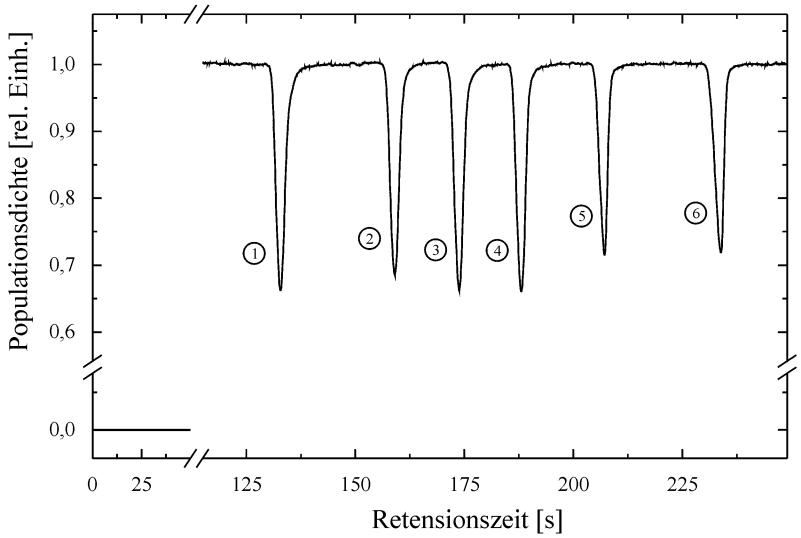

Abbildung 4.6: Populationsdichte des Kr $1s_5$-Niveaus in Abhängigkeit der Retensionszeit. Experimentelle Konfiguration: Mikrowellenleistung 100 W / Kapillardruck 25 mbar / Tangentiale Gasflußrate 20 mL min^{-1}

Verbindung	Relative Depopulation		Bindungsenergie[‡]
	Argon	**Helium**	
C_7H_{16}	1.16	1.13	1.14
$C_5H_{11}Cl$[†]	*1.00*	*1.00*	*1.00*
C_8H_{16}	1.13	1.12	1.15
C_8H_{14}	1.10	1.09	1.14
C_6H_5Cl	0.83	1.00	1.00
$C_4H_8Cl_2$	0.91	1.06	0.87

[†] Interner Standard [‡]Normiert auf $C_5H_{11}Cl$

Tabelle 4.5: Korrelation zwischen der relativen Depopulationsrate des Kr $1s_5$-Niveaus und der totalen Bindungsenergie der Eluenten

4.1.2 Quantitative Analyse organischer Verbindungen

Zur Ermittlung des analytischen Nachweisvermögens der vorliegenden Anordnung hinsichtlich des element-selektiven Nachweises organischer Verbindungen wurden ferner chlor-, kohlenstoff- und wasserstoffspezifische Kalibrationen erstellt. Dazu wurde die Analyt-Konzentration der in Tabelle 4.6 spezifizierten Matrix, ausgehend von einer einprozentigen Basislösung, sukzessive um den Faktor 4 reduziert und im Anschluß an die chromatographische Separation der Matrix-Konstituenten quantifiziert. Im Unterschied zu den Untersuchngen hinsichtlich der dissoziativen Kapazität des mikrowellen-induzierten Plasmas wurden die Verbindungen jedoch balanciert-heterodyn detektiert.

In Abbildung 4.7 ist der chlorspezifische Kalibrationsgraph des Chlorpentans sowie das Chromatogramm einer $4.0 \cdot 10^{-3}$-prozentigen Lösung dargestellt. Die Nachweisgrenzen, welche unter Berücksichtigung des 3σ-Kriteriums ermittelt wurden, sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Während die chlor- und wasserstoffspezifischen Nachweisgrenzen in einer Größenordnung 60 pg Cl bzw. 500 pg H absolut lagen, ergab sich bzgl. der kohlenstoffspezifischen Kalibration - aufgrund der moderaten Besetzungsdichte des resonanten C $3s^1P^o_1$-Niveaus - eine mittlere Nachweisgrenze von ca. 3 ng.

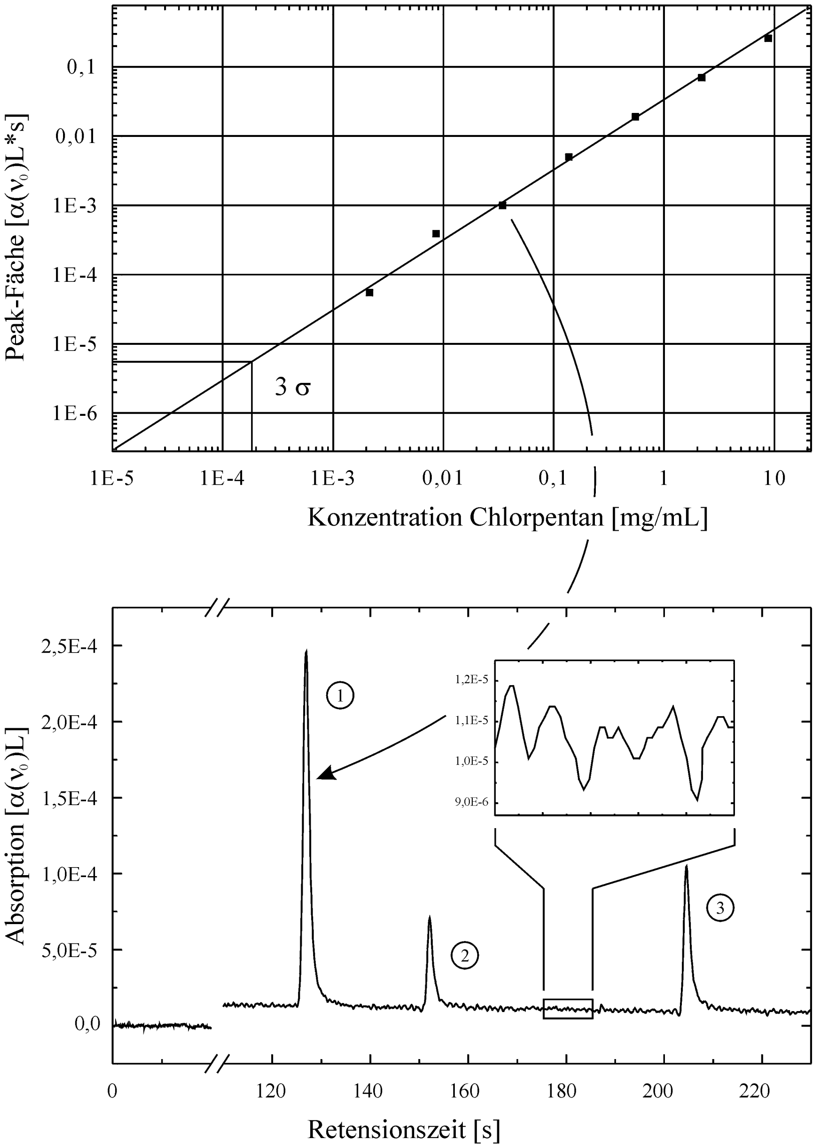

Abbildung 4.7: Kalibrationsgraph des Chlorpentans sowie das chlorspezifische Chromatogramm einer $4.0 \cdot 10^{-3}$-prozentigen Lösung bestehend aus ① $C_5H_{11}Cl$, ② $C_3H_6Cl_2$, ③ C_6H_5Cl. Experimentelle Konfiguration: Mikrowellenleistung 100 W / Kapillardruck 25 mbar / Tangentiale Gasflußrate 20 mL min^{-1}

Matrix-Konstituenten	Summenformel	Nachweisgrenzen [ng]		
		C	**H**	**Cl**
Chlorpentan	$C_5H_{11}Cl$	3.4	0.4	$6.5 \cdot 10^{-2}$
Dichlorpropan	$C_3H_6Cl_2$	2.6	0.2	$6.2 \cdot 10^{-2}$
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	3.5	0.3	$6.0 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4.6: Konstituenten der zu analysierenden Matrix / Chlor-, kohlenstoff- und wasserstoffspezifische Nachweisgrenzen

4.2 Analyse von Polymeren / Laserinduzierter Probeneintrag

Neben der element-selektiven Analyse gaschromatographischer Eluate wurden zur Untersuchung des Applikationspotentials des charakterisierten Detektors Messungen zum laserinduzierten Probeneintrag chlorhaltiger Polymerfragmente durchgeführt.

Generelle Aspekte der Polymeranalytik / Motivation

Erhöhte Anforderungen an die Effizienz von Recycling-Prozessen erfordern in zunehmenden Maße eine akkurate Identifikation polymerer Matrices bzw. eine Quantifizierung deren Nebenbestandteile. Von analytischer Relevanz sind in diesem Zusammenhang - neben diversen organo-metallischen Verbindungen und Metalloxiden - insbesondere Halogene, die der polymeren Matrix als Additiv zur thermischen bzw. mechanischen Stabilisierung zugesetzt werden. [4]

Konventionelle Techniken zur Quantifizierung der Nebenbestandteile erfor-

[4] Eine Bestimmung des Halogengehaltes ist zudem bei der Bewertung potentieller Umweltrisiken im Rahmen der großtechnischen Entsorgung nicht-gekennzeichneter Kunststoffe von maßgeblicher Bedeutung, da während des Verbrennungsprozesses chlor- und bromhaltiger Matrices unter bestimmten Bedingungen hochtoxische Dioxine freigesetzt werden können [26].

dern jedoch oftmals einen partiellen bzw. totalen Aufschluss der zu analysierenden Matrix. Ein Ansatz zur Reduktion des Probenvolumens, der darüberhinaus die Möglichkeit der Lokal- bzw. Mikrobereichsanlalyse beinhaltet, besteht in der Verdampfung geringster Analytmengen mittels eines intensiven Laserpulses [27, 28]. Die element-selektive Analyse des verdampften Partikelensembles geschieht daraufhin vorzugsweise massenspektrometrisch - sowohl direkt als auch in Kombination mit atmosphärischen, induktiv gekoppelten Plasmen, welche zur Nachionisation der Polymerfragmente eingesetzt werden [29, 30]. Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, ist das Applikationspotential solcher Detektoren ausschließlich auf den empfindlichen Nachweis metallischer Elemente beschränkt, so daß zur halogenspezifischen Spurenanalyse polymerer Matrizes grundsätzlich der Einsatz emissions- bzw. absorptionsspektrometrischer Nachweisverfahren erforderlich ist.

4.2.1 Fundamentale Operationscharakteristika

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zur Verdampfung der polymeren Matrix ein kommerzielles, blitzlampengepumptes Nd:YAG Lasersystem (Spectron SL 401: 1.06 μm, 5 ns) verwendet. Der kollimierte Laserstrahl wurde über einen Satz hochreflektierender, dielektrischer Spiegel auf eine Linse der Brennweite 7.5 cm umgelenkt und daraufhin auf die Oberfläche der zu analysierenden Probe fokussiert (siehe Abb. 4.1 / S. 40). Zur Vermeidung von Störsignalen, die gelegentlich während des Verdampfungsprozesses infolge der intensiven Emission des laserinduzierten Plasmas sowie partiell reflektierter bzw. gestreuter Anteile der einfallenden Laserstrahlung auftraten, wurde die Probe relativ zur Hauptachse des Rezipienten um eine Länge von ca. 1 cm versetzt.

Im Unterschied zu konventionellen Gasversorgungssystemen wurde der Trägergasstrom tangential appliziert. Die verringerte Transporteffizienz dieser Strömungsgeometrie, welche im wesentlichen durch die Konvektion bzw. Diffusion der verdampften Partikel senkrecht zur Primärachse der Probenkammer zurückzuführen war, konnte hierbei durch eine erhöhte Gasflußrate kompensiert werden. Unter optimalen experimentellen Bedingungen lag diese - in Abhängigkeit des verwendeten Trägergases - in einer Größenordnung von 200 - 400 mL min^{-1}. Infolgedessen betrug die effektive Wechselwirkungsdauer der eingetragenen Polymerfragmente mit dem mikrowellen-induzierten Plasma lediglich einige Millisekunden, so daß eine entsprechende Anpassung der Zeitkonstanten des phasenempfindlichen Nachweises erforderlich war, um Verzerrungen des transienten Absorptionssignals durch den RC-Bandpass des Lock-In-Verstärkers zu verhindern. [5] Die fundamentalen Operationscharakteristika des Detektors wurden daher unter Verwendung einer unkritischen Zeitkonstanten von 3 ms ermittelt. Demgegenüber wurden die quantitativen Messungen im Hinblick auf ein günstigeres Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Integrationszeit von 100 ms durchgeführt. Eine anschließende Mittelung des transienten Signals über acht Ereignisse reduzierte die Detektionsbandbreite in diesem Fall auf ca. 1 Hz. In Abbildung 4.8 ist der Einfluß der Integrationszeit auf den zeitlichen Verlauf eines chlorspezifischen Absorptionssignals illustriert.

Neben dem Einfluß der Integrationszeit waren die Intensität und Dynamik, d.h. der zeitliche Verlauf des chlorspezifischen Detektorsignals in erster Linie von der Gasflußrate, dem Kapillardruck und der Pulsenergie des einfallenden Nd:YAG-Strahls bestimmt. In Abbildung 4.9 ist die Abhängigkeit der chlorspezi-

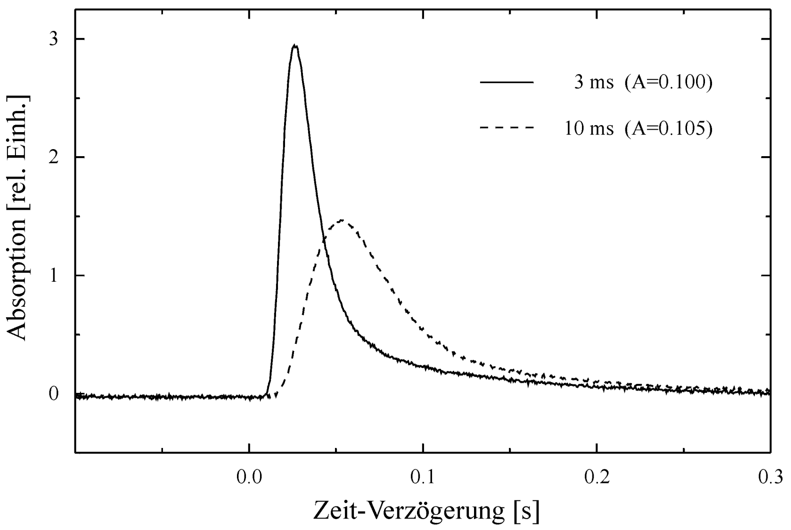

Abbildung 4.8: Einfluß der Integrationszeit auf die Dynamik der chlorspezifischen Absorption. Aufgrund der Linearität der Signal-Transformation bleibt die integrale Absorptionsintensität erhalten

[5]Mathematisch betrachtet entspricht diese Verzerrung einer Faltung der induzierten Signalspannung $V(t)$ mit der Antwortfunktion eines RC-Gliedes, d.h. einer linearen Transformation der Form $\int V(t')\, e^{\frac{t-t'}{RC}}\, \mathrm{d}t'$.

fischen Absorption, welche durch den laserinduzierten Eintrag von PVC-Fragmenten erzeugt wurde, graphisch dargestellt. Die Spektren wurden hierbei unter Verwendung einer konstanten Laserpulsenergie und Mikrowellenleistung von 10 mJ bzw. 75 W gemessen. Wie bereits erwähnt, konnte die Konvektion der Polymerfragmente orthogonal zur Primärachse der experimentellen Anordnung durch einen Gasfluß $\geq$ 200 mL min^{-1} nahezu vollständig kompensiert werden. Die Verwendung solch hoher Gasflußraten hatte jedoch eine starke Verminderung der Analytkonzentration innerhalb des Absorptionsvolumens zur Folge und resultierte somit in einer Reduktion der für die quantitativen Messungen relevanten, integralen Absorptionsintensität (siehe Abb. 4.9 c).

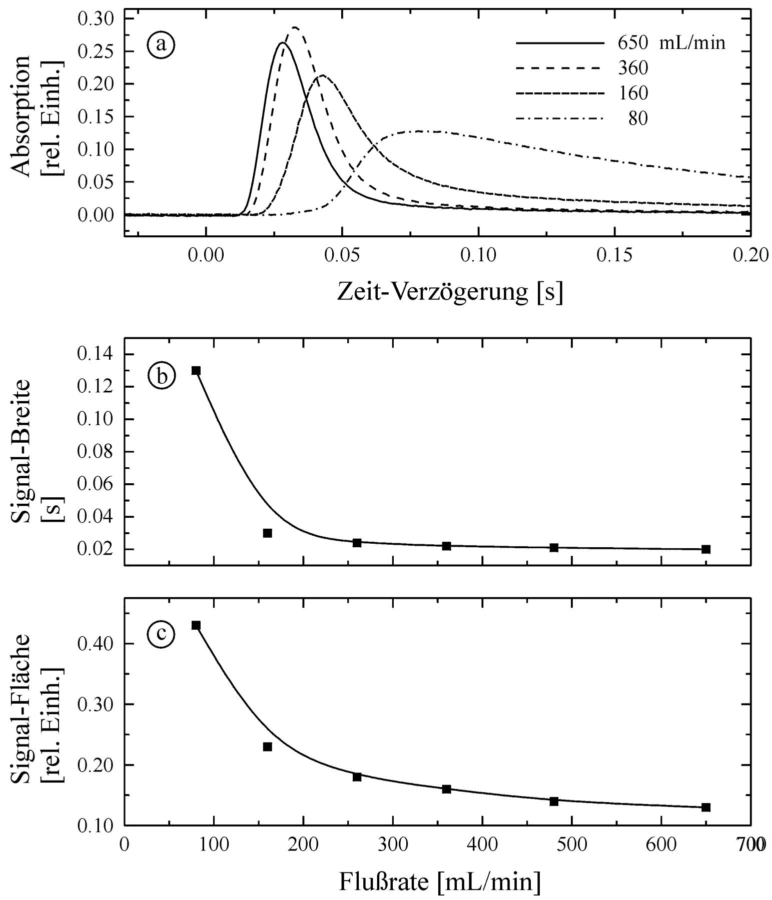

Abbildung 4.9: Einfluß der Gasflußrate auf die durch den laserinduzierten Eintrag von PVC-Fragmenten (55% Cl) induzierte, chlorspezifische Absorption. Experimentelle Konfiguration: 75 W Mikrowellenleistung / 20 mbar Kapillardruck

Unterhalb einer kritischen Flußrate von 200 mL min^{-1} dominierte dagegen der konvektive Masse-Transport der ablatierten Partikel in das Totvolumen zwischen Primärachse und Eintrittsfenster des Nd:YAG-Strahls und führte zu einer substantiellen Verbreiterung des transienten Signals. Darüberhinaus wies die Signalform in diesem Bereich ein ausgeprägtes 'Tailing' infolge einer verstärkten Adsorption von Polymerfragmenten an der Innenwand des Rezipienten und der Quarzkapillare auf. Die retadierte Desorption dieser Ablagerungen verursachte zudem einen kontinuierlich ansteigenden Signaluntergrund für Laser-Repititionsraten oberhalb von 2 Hz. Der Einfluß des Kapillardrucks auf die registrierte Absorption ist in Abbildung 4.10 veranschaulicht. Wie zu ersehen ist, zeichnete sich die inte-

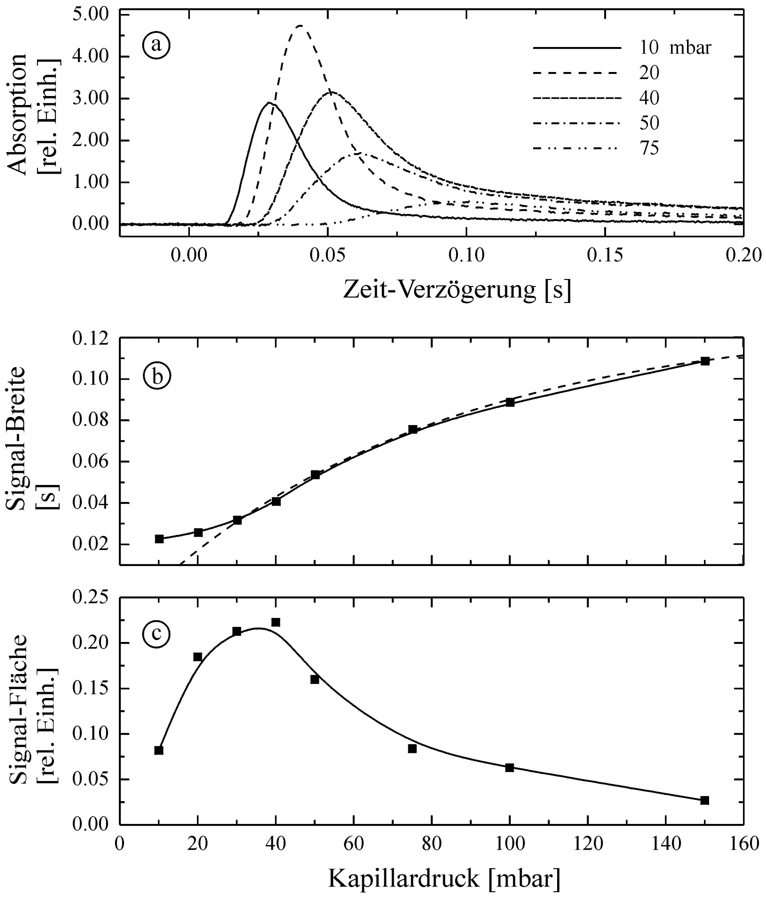

Abbildung 4.10: Einfluß des Kapillardrucks auf die durch den laserinduzierten Eintrag von PVC-Fragmenten (55% Cl) induzierte, chlorspezifische Absorption. Experimentelle Konfiguration: 75 W Mikrowellenleistung / 400 mL min^{-1} Gasflußrate

grale Absorption innerhalb eines Druckbereichs von 10 bis 40 mbar durch eine stetige Zunahme aus. Jenseits eines optimalen Kapillardrucks von 40 mbar war die Charakteristik hingegen aufgrund der zunehmenden stoßinduzierten Deaktivierung des metastabilen Ausgangsniveaus durch einen nahezu exponentiellen Abfall der integralen Absorption geprägt. Der Anstieg der Signalbreite ist dabei vermutlich die Folge thermalisierender Stoßprozesse der Polymerfragmente mit den Atomen des Trägergases.

Der Grad der Thermalisierung, der in direktem Zusammenhang mit der Geschwindigkeitsdispersion der abgetragenen Partikel während der Expansion steht, kann durch die quadratische Standardabweichung der mittleren Ausbreitungsgeschwindigkeit charakterisiert werden. Legt man eine deltaförmige Geschwindigkeitsverteilung $\delta(v - v_0)$ unmittelbar nach dem Ablationsprozess zugrunde, so kann die Expansion des Partikelensembles in einem gasförmigen Medium durch $v_0\, e^{-\beta t}$ beschrieben werden, wobei v_0 die Ausbreitungsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t=0 bezeichnet [31]. Die quadratische Standardabweichung ist in diesem Fall durch

$$\delta v(\beta, t) = \frac{k_B T}{m_p}\,(1 - e^{-2\beta t}) \tag{4.5}$$

mit:	m_p	:	Mittlere Partikelmasse
	T	:	Gastemperatur
	β	:	Viskositätskoeffizient

gegeben. Der Viskositätskoeffizient β ist hierbei über die kinematische Gleichung $\frac{\mathrm{d}v(t)}{\mathrm{d}t} = -\beta v(t)$ definiert.

Da die Ablation im Niederdruckbereich durchgeführt wurde, konnte aufgrund der moderaten Partikeldichte lediglich ein kleiner Anteil der Laserenergie von den Elektronen oberhalb der exponierten Probenorberfläche absorbiert werden. Konsequenterweise sollte der laserinduzierte Plasmadurchbruch in der umgebenden Atmosphäre durch einen vergleichsweise geringen Temperaturanstieg gekennzeichnet sein, was wiederrum einen stark verminderten Dissoziationsgrad des verdampften Probenmaterials impliziert. Die in das Plasma eingetragenen Polymerfragmente sollte sich infolgedessen vorwiegend aus undissoziierten Partikeln wie

Clustern, Molekülen oder Molekülfragmenten zusammensetzen. Gemäß der kinematischen Eigenschaften eines Partikelstromes, welcher sich in einem isotropen Medium bestehend aus Atomen mit hinreichend geringer Masse ausbreitet, sollte die Mobilität β^{-1} invers proportional zu p skalieren, so daß $\beta \propto p$. Für die quadratische Standardabweichung ergibt sich daraufhin

$$\delta v(p,t) = \frac{k_B T}{m_p} \, (1 - C \, e^{-2pt}) \tag{4.6}$$

Wie aus Abbildung 4.10 ⓑ hervorgeht, entsprach der Anstieg der Signalbreite qualitativ dem deduzierten Ausdruck und bestätigte somit die Konsistenz dieses heuristischen Expansions-Modells für Kapillardrücke $\geq$ 40 mbar.

Während Variationen der Gasflußrate und des Kapillardruck neben der integralen Absorptionsintensität insbesondere die Breite bzw. Dynamik der chlorspezifischen Detektorsignals entscheidend beeinflußten, konnte eine entsprechende Abhängigkeit von der Laserpulsenergie nicht festgestellt werden. Dies ist insofern

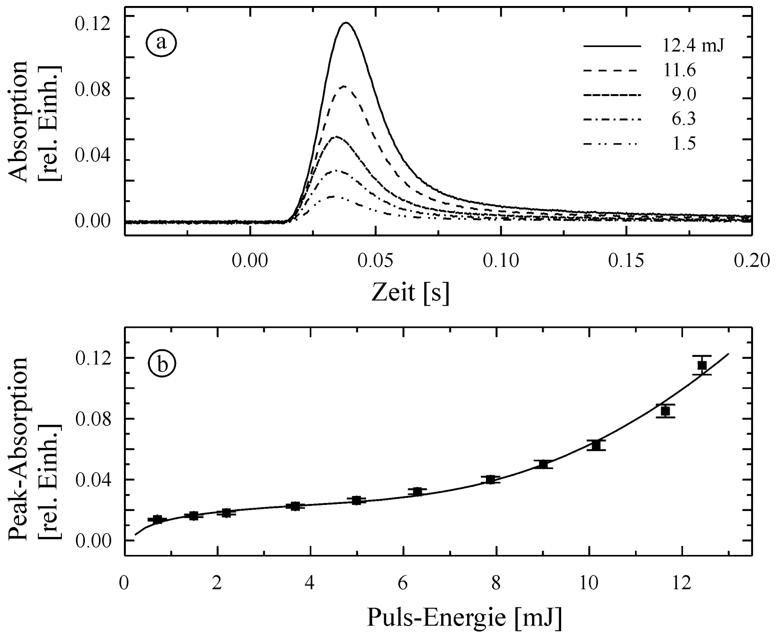

Abbildung 4.11: Abhängigkeit der Peak-Intensität der chlorspezifischen Absorption von der applizierten Laserpulsenergie. Experimentelle Konfiguration: 75 W Mikrowellenleistung / 350 mL min^{-1} Gasflußrate / 20 mbar Kapillardruck

evident, als sich weder die transiente Natur des Verdampfungsprozesses ($\sim 100\,\mu$s) noch die Expansionsbedingungen der massereichen Polymerfragmente in dem hier betrachteten Energiebereich wesentlich änderten. Demzufolge konnten registrierte Peak-Absorptionen für eine konstante Parametrisierung hinsichtlich Gasflußrate und Kapillardruck unmittelbar mit der abgetragenen Masse assoziiert werden. In Abbildung 4.11 ⓐ ist das chlorspezifische Absorptionsspektrum für unterschiedliche Pulsenergien dargestellt. Die entsprechenden Peak-Absorptionen sind im unteren Teil der Abbildung aufgetragen.

Gemäß eines semi-empirischen Modells, welches von *V. Srinivisan* et. al. [32] zur Beschreibung des laserinduzierten Polymerabtrags verwendet wurde, kann die Verdampfung polymerer Matrizes in erster Näherung als Überlagerung photochemischer und photothermischer Prozesse angesehen werden. Der photochemische Beitrag bezieht sich dabei auf den Anteil der absorbierten Laserenergie, der unmittelbar zur Fragmentierung molekularer Bindungen führt (Photodissoziation). Dagegen beruht die photothermische Dekomposition der polymeren Matrix in dieser Modellvorstellung auf der sukzessiven Anregung von Grundzustands-Schwingungsniveaus via Multiphotonenabsorption bis hin zur Dissoziationsgrenze. Eine Dekomposition infolge des resonanten Energietransfers zwischen Schwingungsniveaus angeregter Moleküle zu schwächer gebundenen Matrixkonstituenten muß in diesem Zusammenhang ebenfalls den photothermischen Prozessen zugeordnet werden. [6] Für Laserintensitäten oberhalb des matrixspezifischen Schwellwertes $I_{\text{thr.}}$ ist die abgetragene Masse nach *V. Srinivasan* durch den Ausdruck

$$m = \Big[\underbrace{\frac{1}{\kappa}\,\ln\frac{I}{I_{\text{thr.}}}}_{d_{\text{ph.}}} + \underbrace{C\,\frac{I}{I_{\text{th.}}}\,e^{-\frac{E_{\text{act.}}}{k_B I}}}_{d_{\text{th.}}}\Big]\,\rho\, w \tag{4.7}$$

mit:	$d_{\text{th.},\,\text{ph.}}$	:	Photothermische bzw. photochemische Abtragstiefe
	w	:	Kraterdurchmesser
	ρ	:	Dichte der polymeren Matrix

gegeben. Hierbei indiziert κ den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten der polymeren Matrix, I die Intensität des einfallenden Laserpulses und $E_{\text{act.}}$

[6] Betrachtet man den Abtrag von Polymeren mittels ultravioletter Laserstrahlung, so trägt die interne Konversion bzw. Relaxation elektronisch angeregter Moleküle ebenfalls zur photothermischen Dekomposition der Matrix bei.

die Aktivierungsenergie in Einheiten von [J m^{-3}]. Im Gegensatz zur photothermischen Abtragsrate $d_{\mathrm{th.}}$ hängt der photochemische Beitrag $d_{\mathrm{ph.}}$ offensichtlich logarithmisch von der absorbierten Laserenergie ab und ist daher prinzipiell durch eine konvexe Kurvenform gekennzeichnet. Der Verlauf der Peak-Absorption in Abbildung 4.11 wies jedoch über den gesamten Meßbereich einen kontinuierlich ansteigenden Gradienten, d.h. eine konkave Kurvenform auf und implizierte somit hinsichtlich der vorliegenden Konfiguration eine Dominanz photothermischer Prozesse.

4.2.2 Quantitative Analyse von Polymeren

Zur Demonstration des analytischen Nachweisvermögens des Detektors in Bezug auf den chlorspezifischen Nachweis von Polymerfragmenten wurden diverse polymere Matrizes, deren Chlorgehalt einen Konzentrationsbereich von drei Dekaden - von 0.1 bis 50 % - umfaßte, analysiert. In Tabelle 4.7 sind die analysierten Matrizes sowie deren Chlorkonzentration im Detail aufgelistet. Die experimentelle

Probe	Polymer	Cl-Konzentration [%]
1	PVC†	50
2	PVC	40
3	PVC	30
4	PVC	20
5	PMMA‡	2.5
6	Lexan®	0.1

† Polyvinylchlorid ‡ Polymethacrylsäuremethylester

Tabelle 4.7: Analysierte Polymere sowie deren relative Chlorkonzentration. Für Probe 6 (Lexan®, GE-Plastics Inc.) bezieht sich der angegebene Wert auf die Maximal-Konzentration

Parametrisierung ist in der Unterschrift der in Abbildung 4.12 dargestellten Kalibration beschrieben. Die Gesamtzahl der auf die Probenoberfläche abgegeben Laserschüsse wurde auf 50 begrenzt bei einer konstanten Repititionsrate von 0.75 Hz; die Pulsenergie des Lasers betrug 10 mJ pro Schuß. Variationen der registrierten Absorptionsintensität infolge differierender Abtragsmengen wurden über die Bestimmung entsprechender Korrekturfaktoren

$$T_j = \frac{m_j}{m_{\text{ref.}}} \tag{4.8}$$

kompensiert, wobei $m_{\text{ref.}}$ die Masse bezeichnet, die pro Schuß von einer Referenzprobe abgetragen wurde. [7] Im Rahmen der vorliegenden Kalibration wurden die chlorspezifischen Absorptionsintensitäten auf die Abtragsrate der Probe 4 normiert.

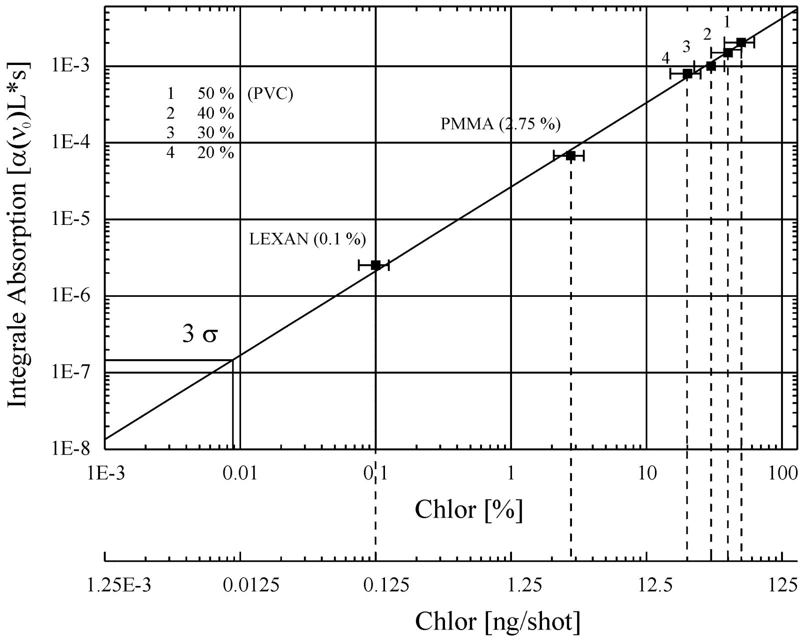

Abbildung 4.12: Chlorspezifische Kalibration basierend auf der Analyse der in Tabelle 4.7 aufgelisteten Polymere. Experimentelle Konfiguration: 75 W Mikrowellenleistung / 400 mL min^{-1} Gasflußrate (He) / 20 mbar Kapillardruck

[7] Aufgrund der Unsicherheit bei der Bestimmung der Abtragsmengen, die mittels der Kraterdimensionen sowie der matrixspezifischen Dichte abgeschätzt wurde, mußte für m_j ein Fehler von 25 % angenommen werden.

Typische Absorptionsspektren, die zur Quantifizierung der Chlorkonzentration verwendet wurden, finden sich in Abbildung 4.13. Die analytische Nachweisgrenze, die auf der Basis des 3σ-Kriteriums ermittelt wurde, lag bei 85 ppm. Unter Berücksichtigung der Detektionsbandbreite (1 Hz) sowie einer mittleren, abgetragenen Masse von 90 ng entsprach dies einer absoluten Nachweisgrenze von 10 pg. [8]

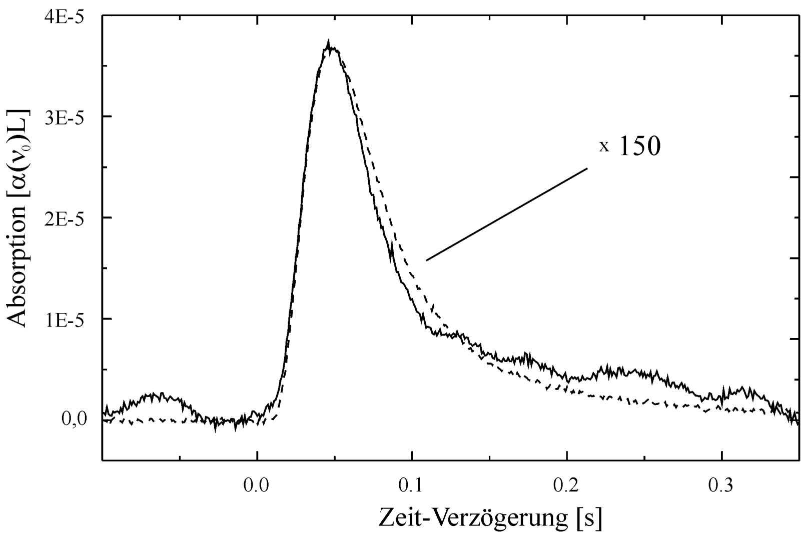

Abbildung 4.13: Vergleich zweier Absorptionsspektren, die im Rahmen der chlorspezifischen Analyse von Lexan® (durchgezogene Linie) und PVC 40 % (gestrichelte Linie) aufgezeichnet wurden

4.2.3 Untersuchungen zur fraktionierten Verdampfung von Polymeren / Interne Standardisierung

Neben den bereits angesprochenen Fluktuationen in der abgetragenen Masse hängt die integrale Absorption kritisch von der Intensität potentieller Fraktionierungseffekte während des Ablationsprozesses sowie der Transportperiode der abgetragenen Polymerfragmente in das mikrowellen-induzierte Plasma ab. Von

[8] Ein alternatives Verfahren zur Quantifizierung des Halogengehalts polymerer Matrizes besteht in der Spektralanalyse eines an der Probenoberfläche erzeugten Gleitfunkens, der sogenannten 'Sliding Spark Spectrometry'. Die minimal detektierbare Chlorkonzentration einer solchen Anordnung beträgt nach *A. Golloch* et. al. [33] 0.5 % und liegt somit einen Faktor 60 oberhalb der hier ermittelten Nachweisgrenze.

besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die thermische Wechselwirkung zwischen dem laserinduzierten Plasma und der exponierten Probenoberfläche, die zu einer fraktionierten Verdampfung der Matrix und somit einer lokalen Anreicherung schwerflüchtiger Komponenten führen kann. Als eine Folge kann die Stöchiometrie der in das mikrowellen-induzierte Plasma eingetragenen Substanzmenge stark von der realen Zusammensetzung der analysierten Probe abweichen [34].

Um den Einfluß der Fraktionierung auf den element-selektiven Nachweis der analysierten Polymerfragmente quantifizieren zu können, wurden - in Analogie zu den stöchiometrischen Untersuchungen der gaschromatographischen Eluate - die spezifischen Absorptionen der Elemente Cl, C und H simultan ermittelt und anschließend auf die kohlenstoffspezifische Absorptionsintensität einer Referenzprobe normiert. In Abbildung 4.14 sind typische chlor-, kohlenstoff- und wasserstoffspezifische Absorptionssignale exemplarisch dargestellt. Wie zu ersehen ist, waren die registrierten Signale durch ein nahezu identisches Abklingverhalten des transienten Verlaufs gekennzeichnet, was auf eine lediglich geringfügige Fraktionierung infolge von Partikelablagerungen während der Transportperiode schließen läßt. Die Konformität der Spektren bestätigt ferner die in Abschnitt 4.2.1 formu-

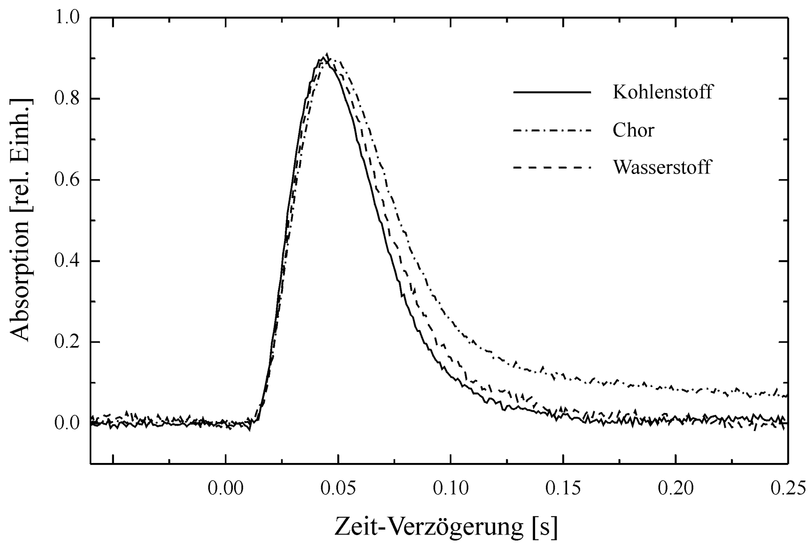

Abbildung 4.14: Chlor-, kohlenstoff- und wasserstoffspezifische Absorptionsspektren im Vergleich

lierte Hypothese, daß der Dissoziationsgrad der abgetragenen Substanzmenge im Niederdruckbereich vergleichsweise gering ist, da im Falle eines Partikelensembles, welches vorwiegend aus Atomen bzw. Ionen bestanden hätte, infolge des großen Masseunterschiedes der Analyten ($m_{\mathrm{H}} \ll m_{\mathrm{C}}$, m_{Cl}) eine stärkere Dispersion des wasserstoffspezifischen Detektorsignals registriert worden wäre.

Die Zusammensetzung der analysierten Polymerfragmente wurde unter Verwendung des generalisierten Ausdrucks

$$P_k = A\left[g_k(1+\sum_{i,\,i=k} g_i)+1\right]^{-1}, \quad g_k = \frac{R_{k,\,\mathrm{ref.}}\,P_{C,\,\mathrm{ref.}}\,R_C}{R_{C,\,\mathrm{ref.}}\,P_{k,\,\mathrm{ref.}}\,R_k} \tag{4.9}$$

ermittelt. Hierbei bezeichnet $P_{k,\,\mathrm{ref.}}$ die Konzentration des Elements k innerhalb der Referenzprobe und $R_{k,\,\mathrm{ref.}}$ die assoziierte, elementspezifische Absorptionsintensität; R_k entspricht der Absorptionsintensität hinsichtlich der analysierten Matrix. Der Parameter A, der durch $\sum_i P_i + P_C$ gegeben ist, gibt die Gesamtkonzentration der betrachteten Elemente in der analysierten Probe an. [9]

In Tabelle 4.8 sind die über die Relation (4.9) ermittelten, empirischen Analytkonzentrationen den realen Konzentrationen gegenübergestellt. Signifikante Abweichungen zu den theoretischen Analyt-Konzentration aufgrund alternierender Absorptionsintensitäten waren für sämtliche Matrizes bis zu einer Schußzahl von 10 zu beobachten. Dabei war insbesondere die chlorspezifische Absorptionsintensität, welche durch den Eintrag der PMMA-Fragmente induziert wurde, von einem unverhältnismäßig starken Anstieg gekennzeichnet. Asymptotische Werte, die zur Bestimmung der empirischen Konzentrationen herangezogen wurden, ergaben sich generell nach ca. 25 Schüssen. Wie aus der Tabelle 4.8 zu entnehmen ist, wich die Stöchiometrie der PMMA-Fragmente um ca. 20 % von den realen Proportionen der Matrix ab. Demgegenüber konnte die Zusammensetzung der PVC-Proben - unter Berüchsichtigung einer statistischen Unsicherheit von 10 % - reproduziert werden. Eine ausgeprägte Fraktionierung der abgetragenen Subst-

[9] Im Falle der Spurenanalyse identischer bzw. ähnlicher Matrizes, für die $P_C \simeq P_{C,\,\mathrm{ref.}}$ und $\sum_i P_i \gg P_C$ gilt, kann (4.9) durch

$$P_k = g_k P_{C,\,\mathrm{ref.}} \tag{4.10}$$

approximiert werden.

anzmenge während des Verdampfungsprozesses konnte in diesem Fall somit ausgeschlossen werden.

Probe	Stöchiometrie			C [%]	Cl [%]	H [%]
	C	**Cl**	**H**			
1	62	20	6	66.3	15	6.7
2	56	30	7	62.6	26	6.4
3	50	40	6	46.9	42	7.1
4†	*43*	*50*	*4*	*43.0*	*50*	*4*
5	60	2.5	8	60.6	3	7.4
6‡	–	0.1	–	–	–	–

† Interner Standard ‡ Lediglich Cl war spezifiziert

Tabelle 4.8: Empirische Stöchiometrie der analysierten Polymerfragmente im Vergleich zu der realen Matrix-Zusammensetzung. Experimentelle Konfiguration: 75 W Mikrowellenleistung / 400 mL min^{-1} Gasflußrate (He) / 20 mbar Kapillardruck

Anmerkungen zur Verfügbarkeit polymerer Referenzstandards

Die Validierung eines elementspezifischen Analyseverfahrens erfordert grundsätzlich die Verfügbarkeit zertifizierter Referenzstandards, d.h. Proben definierter Zusammensetzung. Im Falle polymerer Matrizes erweist sich ist die Beschaffung solcher Standards jedoch in aller Regel problematisch, da die Hersteller von Polymeren aus Gründen der Geheimhaltung produktionsrelevanter Informationen keinerlei detaillierte Angaben über die Hauptbestandteile bzw. die der Matrix zugesetzten Additive machen.

Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen charakterisierten Polymerproben wurden von der Abfallentsorgungs-Gesellschaft Ruhrgebiet mbH (Essen) zur Verfügung gestellt. Die in Tabelle 4.7 und 4.8 angegebenen Element-Konzentrationen der Matrizes beruhen auf einer mündlichen Mitteilung und können - laut Aussage [35] - geringfügig von den realen Werten abweichen.

Kapitel 5

Zusammenfassung / Diskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Charakterisierung eines element-selektiven Detektors, der auf den Prinzipien der derivativen, balanciert-heterodynen Diodenlaser-Atomabsorptionsspektrometrie beruht und dessen analytische Kapazität in gaschromatographischer Kopplung am Beispiel der Analyse flüchtiger Kohlenwasserstoffe sowie in Kombination mit dem laserinduzierten Probeneintrag von Polymerfragmenten demonstriert werden sollte.

Die methodische Charakterisierung des Verfahrens beinhaltete - neben einer detaillierten Diskussion der für den photometrischen Absorptionsnachweis relevanten Rauschprozesse - eine Adaption des mathematischen Formalismus, welcher der homodynen Derivativ-Spektroskopie üblicherweise zugrundegelegt wird. Im Rahmen der analytischen Charakterisierung, die anhand des element-selektiven Nachweises metastabiler Argonatome innerhalb eines mikrowellen-induzierten Helium-Plasmas durchgeführt wurde, konnte ein analytisches Nachweisvermögen von $2.1 \cdot 10^{-6}$ $[\alpha L]$ ermittelt werden. Unter Berücksichtigung der Oszillatorenstärke sowie der Halbwertsbreite des betrachteten Übergangs (Ar $1s_4 \rightarrow 2p_6$) entsprach dies einer kritischen, d.h. minimal meßbaren Besetzungsdichte von ca. $2.0 \cdot 10^4$ cm^{-3} ($L \simeq 0.1$ m). Das methodische Nachweisvermögen des implementierten Detektionsschemas betrug $3.0 \cdot 10^{-7}$ $[\alpha L]$ - entsprechend einer hypothetischen Besetzungdichte von $2.5 \cdot 10^3$ cm^{-3} - und lag somit ca. 3 dB oberhalb des kalkulierten Quantenrauschlimits.

Im Rahmen der Studien zur gaschromatographischen Kopplung wurden in erster Linie grundlegende Untersuchungen zum Dissoziationsgrad organischer Spezies unterschiedlichen Bindungscharakters durchgeführt. Die Quantifizierung des Dissoziationsgrades basierte dabei im wesentlichen auf der Bestimmung potentieller Diskrepanzen zwischen der empirischen Stöchiometrie der eluierenden Spezies hinsichtlich der Konstituenten Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff und den realen Proportionen. Abgesehen von geringfügigen Abweichungen in der kohlenstoffspezifischen Stöchiometrie der aromatischen Verbindung, konnten die theoretischen Summenformeln der Spezies exakt reproduziert werden. Eine Unabhängigkeit des Dissoziationsgrades von dem Bindungscharakter der analysierten Spezies war somit evident.

Im Vordergrund der Messungen zum laserinduzierten Probeneintrag stand - neben der Ermittlung der fundamentalen Operationscharakteristiken des Detektors im Hinblick auf den chlorspezifischen Nachweis verdampfter Polymerfragmente - die quantitative Analyse diverser Matrizes. Darüberhinaus wurde in Analogie zu der Analyse der gaschromatographischen Eluate die Zusammensetzung der eingetragenen Polymerfragmente bestimmt und der realen Stöchiometrie der analysierten Matrizes gegenübergestellt. Auf der Basis der vorliegenden Resultate konnte eine ausgeprägte Fraktionierung während des Verdampfungsprozesses und der Transportperiode der abgetragenen Partikel ausgeschlossen werden. Dies impliziert die prinzipielle Möglichkeit einer matrixunabhängigen Kalibration unter Verwendung eines internen Standards.

5.1 Analytische Relevanz des beschriebenen Verfahrens

Der Nachweis geringster Chlorkonzentrationen ist aufgrund der Bedeutung im medizinisch-toxikologischen Umfeld unverzichtbarer Bestandteil der modernen Spurenanalytik. In diesem Zusammenhang ist - neben der Identifikation chlorhaltiger Polymere - insbesondere der Nachweis chlorierter, mono- sowie polyzyklischer Aromate (Phenole) von Interesse. Die unzureichende Ionisationseffizienz der in der Element-Analytik üblicherweise verwendeten, atmosphärischen Plasmen begrenzt jedoch das Anwendungs-Spektrum elaborierter Standardverfahren, wie der ICP-MS und Graphitrohrofen-AAS auf den sensitiven Nachweis metallischer Konstituenten. Im Unterschied dazu zeichnet sich der charakterisierte Detektor durch eine vergleichsweise hohe chlorspezifische Sensitivität aus und repräsentiert somit ein zu den klassischen Methoden der instrumentellen Elementanalytik komplementäres Verfahren. So konnte im Rahmen der quantitativen Analyse chlorhaltiger Polymerfragmente eine Nachweisgrenze von 10 pg Cl absolut ermittelt werden.

Der potentielle Einsatz des beschriebenen Verfahrens im Bereich der Routineanalytik steht jedoch in direkter Konkurrenz zu den bereits etablierten Atomemissionsspektrometern, deren Funktionsweise auf der sequentiellen bzw. simultanen Erfassung eines durch ein mikrowellen-induziertes Plasma generierten Emissionsspektrums mittels eines Mono- oder Polychromators beruht. Die chlorspezifischen Nachweisgrenzen kommerziell erhältlicher Geräte diesen Typs liegen allerdings in einer Größenordnung von 100 pg absolut und können daher häufig den in der Spurenanalyse erforderlichen Empfindlichkeiten nicht gerecht werden.

5.2 Ansätze zur Steigerung der Empfindlichkeit / Alternative Verfahren

Neben der *Empfindlichkeit* des implementierten Detektionsschemas ist das Nachweisvermögen eines Detektors, der auf den Prinzipien der Atomabsorptionsspektrometrie beruht, in erster Linie eine Funktion der *Besetzungsdichte* des atomaren Ausgangsniveaus sowie der *Oszillatorenstärke* des betrachteten Übergangs.

Eine Optimierung des Nachweisvermögens kann konsequenterweise dadurch erreicht werden, daß man die in das Plasma eingetragenen Analyten über eine Resonanz des Grundzustandes nachweist. Im Falle des Chlors erweist sich dies jedoch insofern problematisch, als sich die halogenspezifischen Resonanzübergänge generell im ultravioletten Spektralbereich befinden und weder über die Fundamental- noch die durch Frequenzkonversion generierte, harmonische Strahlung der zur Zeit zur Verfügung stehenden Diodenlaser erreicht werden können. Darüberhinaus würde der Nachweis spezifischer Absorptionen in diesem Spektralbereich hohe Anforderungen an die optischen Komponenten der experimentellen Anordnung stellen, da die Transmittanz der üblicherweise verwendeten Gläser bzw. Quarze auf Wellenlängen ≤ 200 nm limitiert ist und somit den Einsatz spezieller Kristalle, wie z.B. Magnesium- oder Lithiumfluorid erfordern würde. Der Absorptionsnachweis über einen chlorspezifischen Resonanzübergang stellt derzeit somit noch keine konkrete Alternative zu der Messung metastabiler Analyt-Atome dar.

Eine Möglichkeit zur Steigerung der *Empfindlichkeit* kann hingegen durch eine Verringerung des relativen Quantenrauschlimits über die kontinuierliche Erhöhung der Laserleistung bzw. -Intensität erreicht werden. Hierbei muß allerdings beachtet werden, daß mit ansteigender Laserintensität die optische Sättigung des atomaren Übergangs ebenfalls zunimmt, so daß eine Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses lediglich bis zu einer Laserleistung möglich ist, die - unter Berücksichtigung des Strahlquerschnitts - der Sättigungsintensität des atomaren Übergangs entspricht.

Cavity-Ring-Down-Spektroskopie

Ein alternativer Ansatz zur Steigerung der Empfindlichkeit besteht in der Verwendung einer sogenannten Cavity-Ring-Down-Anordnung. Das Grundprinzip dieses Verfahrens beruht im wesentlichen auf der Überhöhung der verfügbaren Absorptionsstrecke unter Verwendung eines optischen Resonators hoher Güte. Der Strahl eines gepusten oder modulierten Lasers wird kolinear in den Resonator eingekoppelt, woraufhin die injezierten Photonen in Abhängigkeit der Spiegelreflektivität aufgrund von Mehrfachreflektionen eine Wegstrecke von bis zu einigen Kilometern zurücklegen. Im Unterschied zur klassischen Single-Pass-Anordnung wird hierbei der zeitliche Verlauf der transmittierten Intensität, der für eine hinreichend kurze Wechselwirkungsdauer des Lasers mit den longitudinalen Moden des Resonators durch den Ausdruck

$$I(t,\bar{\nu}) = I_0\, e^{-\frac{t}{\tau} - c\alpha(\bar{\nu})t}, \quad \tau := \frac{l}{c\,(1 - R + \gamma_B)} \tag{5.1}$$

mit: γ_B : Beugungsverluste
l : Resonatorlänge
R : Spiegelreflektivität

gegeben ist, registriert. Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\bar{\nu})$ kann daraufhin durch eine Anpassung von Gleichung (5.1) an den registrierten Intensitätsverlauf ermittelt werden. [1]

Die ultimative Empfindlichkeit eines solchen Detektionsschemas ist nach *D. Romanini* et. al. [36] durch

$$\alpha(\bar{\nu})\,L \simeq 4\sqrt{\frac{h\bar{\nu}(1-R)}{\Delta t \eta P_0}} \tag{5.2}$$

gegeben. Ist die Wechselwirkungsdauer auf einige Mikrosekunden limitiert und legt man darüberhinaus eine Laserleistung P_0 von 1 mW sowie eine Transmittanz 1-R von 10^{-6} zugrunde, so ergibt sich in dem hier betrachteten Spektralbereich nach (5.2) eine theoretische Nachweisgrenze von ca. 10^{-8} [αL]. In realen Anordnungen hängt die Empfindlichkeit ferner von Fluktuationen bzgl. der Kopplungs-

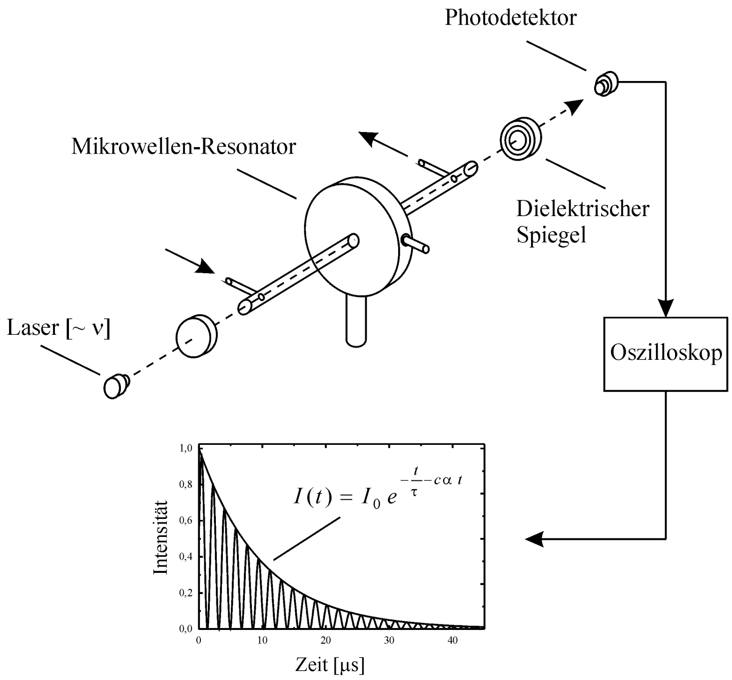

Abbildung 5.1: Grundprinzip der CRDS / Hypothetische Anordnung zur Kopplung mit einem mikrowellen-induzierten Plasma

[1]Im Falle eines cw-Lasers kann die Wechselwirkungsdauer durch eine Variation der über den Injektionsstrom durchstimmbaren Modulationsfrequenz angepaßt werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die Linienbreite des verwendeten Lasers klein gegenüber dem freien Spektralbereich des Resonators gewählt werden muß, um eventuelle Interferenzeffekte infolge einer sequentiellen Anregung benachbarter Longitudinalmoden zu vermeiden.

effizienz des Laserstrahls an die Grundmode des Resonators ab. Dies liegt darin begründet, daß aufgrund der modenspezifischen Laufzeitunterschiede (Modendispersion) ein bereits geringfügiges Kopplungsdefizit zugunsten höherer Transversalmoden zu ausgeprägten Oszillationen während des exponentiellen Abfalls der transmittierten Intensität führt. Eine akkurate Anpassung des Strahlprofils an die Grundmode des Resonators ist daher essentiell. In Abbildung 5.1 ist das Grundprinzip der Cavity-Ring-Down-Spektrometrie (CRDS) graphisch dargestellt.

Die Überlegenheit der CRDS gegenüber konventionellen Single- bzw. Multi-Pass-Anordnungen wurde seit der Einführung des Verfahrens im Jahr 1984 durch *D. Z. Anderson* et. al. [37] in einer Vielzahl wissenschaftlicher Arbeiten, die sich vorwiegend mit dem Nachweis molekularer Spezies beschäftigten, dokumentiert. So erzielte *D. Romanini* [38] im Rahmen experimenteller Studien zum absorptionsspektrometrischen Nachweis von NO_2 eine Nachweisempfindlichkeit von $5.0 \cdot 10^{-8}$ $[\alpha L]$. Inwieweit sich die CRDS für die elementspezifische Spektrometrie an Niederdruckplasmen eignet, ist allerdings unklar, da aufgrund der hohen Ionen- bzw. Radikalendichte innerhalb des Absorptionsvolumens eine stetig fortschreitende Degeneration der Resonatorspiegel zu erwarten ist, die wiederum zu einer starken Verminderung der Reflektivität und somit des Nachweisvermögens führen kann. Eine Möglichkeit zur Unterdrückung dieses Effektes besteht in der Applikation eines zusätzlichen Gasstromes zum Schutz der Spiegeloberflächen. Darüberhinaus sind die Anforderungen an die mechanische Stabilität des Resonators gegenüber klassischen Anordnungen vergleichsweise hoch, so daß häufig ein Mechanismus zur Kontrolle bzw. Korrektur des Spiegelabstandes l installiert werden muß, um Variationen infolge thermisch bedingter Längenänderungen δl ausgleichen zu können. Ansätze zur Realisierung dieses 'Cavity Tunings' bestehen in der Kompensation der Längenänderung δl mittels eines Resonatorspiegels, dessen Position über einen Piezo-Kristall variiert werden kann sowie der Änderung der optischen Weglänge nl durch die Verkippung einer innerhalb des Resonators unter dem *Brewster*-Winkel angebrachten Glasplatte [39].

Laserinduzierte Fluoreszenz

Eine weitere Methode zur Messung kleinster Absorptionen ist die derivative, laserinduzierte Fluoreszenz. Hierbei werden die von den Analyten emittierten Fluoreszenzphotonen phasenempfindlich auf der Modulationsfreqenz des Lasers bzw. einer höherern Harmonischen registriert. Die methodische Empfindlichkeit des Fluoreszenznachweises ist - in Analogie zur Detektion der transmittierten Laserintensität - prinzipiell durch das Quantenrauschen des Signalträgers, d.h. der detektierten Photonen bestimmt. Im Hinblick auf den Nachweis an mikrowellen-

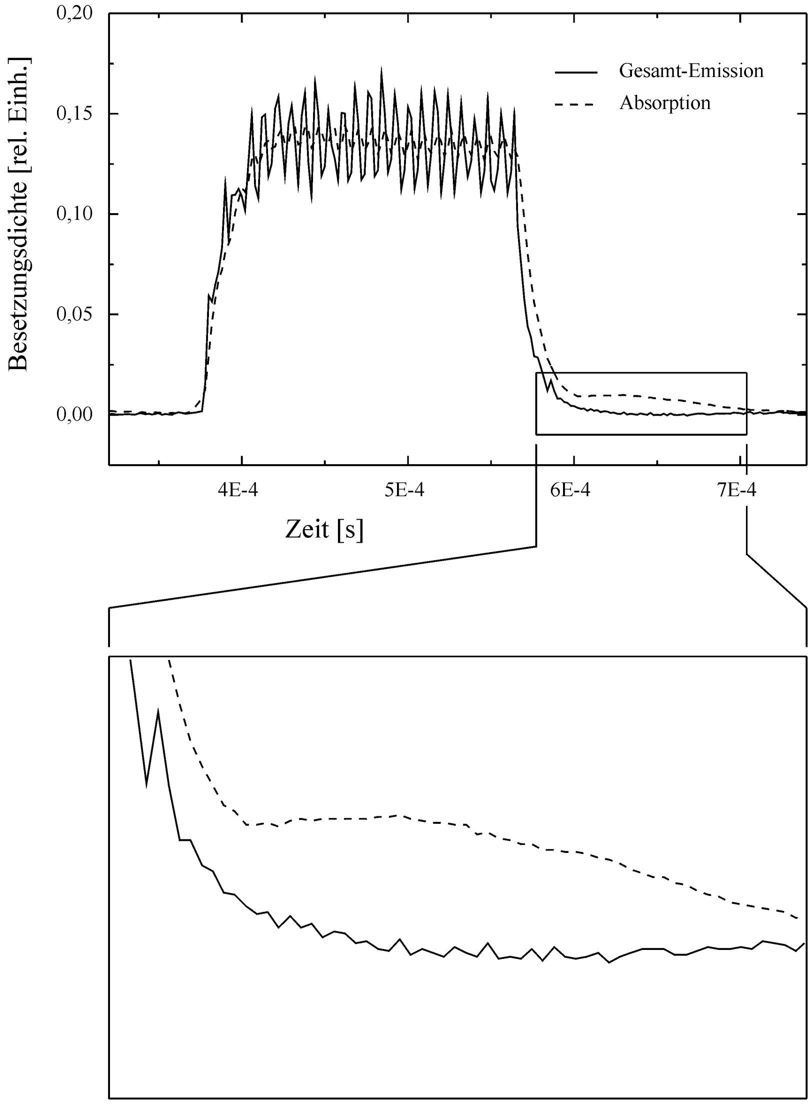

Abbildung 5.2: Zeitlicher Verlauf der modulierten Besetzungsdichte des metastabilen Ar $1s_4$-Niveaus im Vergleich zur Emissionsintensität innerhalb einer modulierten Helium-Entladung ($\omega_\alpha = 2.5$ kHz)

-induzierten Niederdruck-Plasmen ist die Empfindlichkeit ferner von spektralen Interferenzen, welche durch die breitbandige Emission der Plasmaquelle induziert werden, abhängen. Möglichkeiten zur Reduktion dieser Interferenzen bestehen in der spektralen Filterung des spezifischen Signals sowie der phasenempfindlichen Detektion der Nachfluoreszenz an einem gepulsten bzw. modulierten Plasma (siehe Abbildung 5.3).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden bereits erste Vergleichsmessungen zwischen der laserinduzierten Fluoreszenz und der heterodynen Absorptions-Spektrometrie am Beispiel des Nachweises metastabiler $1s_4$ Argon-Atome durch-

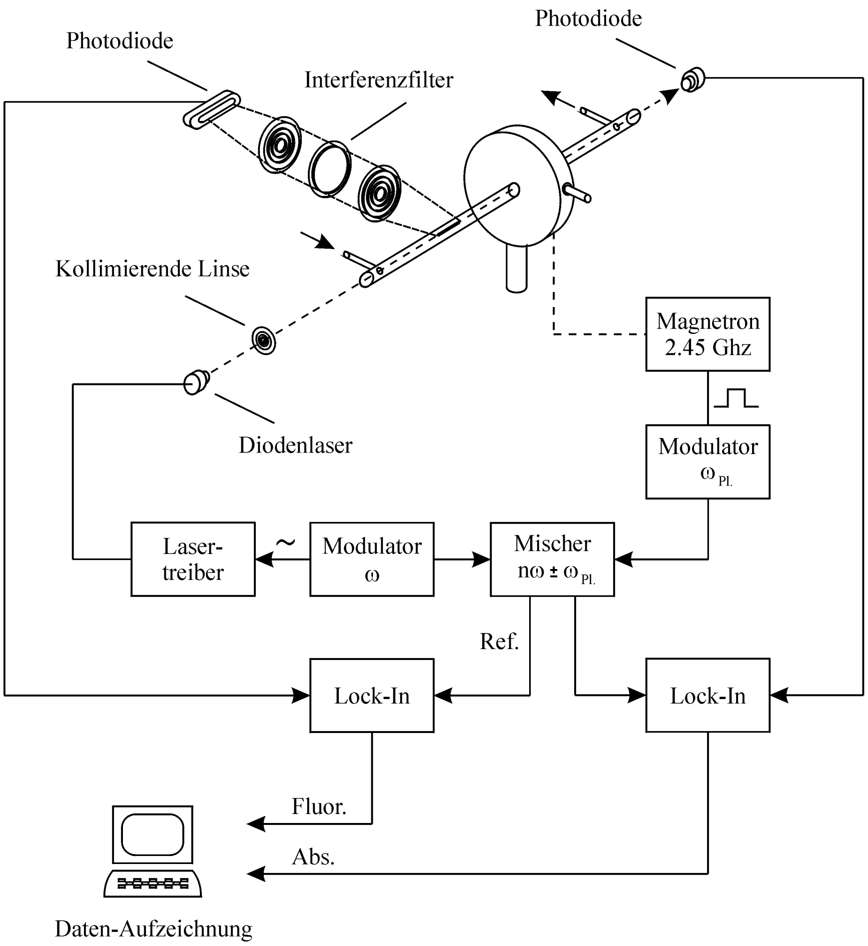

Abbildung 5.3: Experimentelle Anordnung zum heterodynen Fluoreszenz- und Absorptionsnachweis metastabiler Argon-Atome

geführt. Dazu wurde innerhalb eines mikrowellen-induzierten Helium-Plasmas eine argonspezifische Absorption von 1 % (Übergang: $1s_4 \rightarrow 2p_6$) generiert und die Fluoreszenz der angeregten Argon-Atome nicht-resonant auf dem $2p_6 \rightarrow 1s_5$ Übergang ($\lambda_{2p_6 \rightarrow 1s_5} = 763.709$ nm, Quantenausbeute $\eta_{2p_6 \rightarrow 1s_5} = 0.72$) unter Verwendung der in Abbildung 5.2 dargestellten Anordnung phasenempfindlich nachgewiesen. Zur Selektion der $2p_6 \rightarrow 1s_5$ Linie wurde ein Interferenzfilter mit einer spektralen Breite 10 nm verwendet. Der von der Sammeloptik erfaßte Raumwinkel betrug ca. 0.1 %. In Analogie zum direkten Absorptionsnachweis erfolgte die Detektion der Fluoreszenz auf der ersten Harmonischen des Plasmas und der zweiten Harmonischen des Lasers. Auf der Basis der vorliegenden Resultate ergab sich ein moderates Signal-Rauschverhältnis von 140, entsprechend einer analytischen Nachweisgrenze von $7.0 \cdot 10^{-5}$ $[\alpha L]$. Die registrierte Rauschintensität wurde in erster Linie durch die intensive Plasma-Emission hervorgerufen.

Anhang A

Normierte Peak-Höhen $|H_n(\nu_0)|$ harmonischer Profile

Harmonische	Doppler		Lorentz	
	$m_{\text{opt.}}$	$\|H_n(\nu_0)\|$	$m_{\text{opt.}}$	$\|H_n(\nu_0)\|$
1	1.6	0.574	2.0	0.509
2	2.1	0.438	2.2	0.345
4	3.6	0.236	3.9	0.179
6	5.2	0.260	7.4	0.146

Tabelle A.1: Normierte Peakhöhen $|H_n(\nu_0)|$ ausgewählter Harmonischer für homogen und inhomogen verbreiterte Linienprofile nach *J. A. Silver* [5]. Die Modulationsamplituden $m_{\text{opt.}}$ sind in Einheiten der vollen Halbwertsbreite angegeben

Anhang B

Anregungsenergien metastabiler Plasmapartikel

Spezies	Zustand	Energie [eV]
Helium-Plasma		
He^m	$2s\,^3S$	19.73
He_2^+	$X\,^2\Sigma_u^+$	18.3 - 20.5
He_2^m	$a\,^3\Sigma_u^+$	13.3 - 15.9
Argon-Plasma		
Ar^m	$4s\,^1S$	11.67
Ar^m	$4s\,^1S$	11.50
Ar_2^+	$X\,^2\Sigma_u^+$	14.0
Ar_2^m	$a\,^3\Sigma_u^+$	10.2

Tabelle B.1: Energien metastabiler Plasmapartikel, die potentiell an der elektronischen Anregung freier Analytatome beteiligt sind [17]

Anhang C

Schaltskizze des logarithmischen Konverters

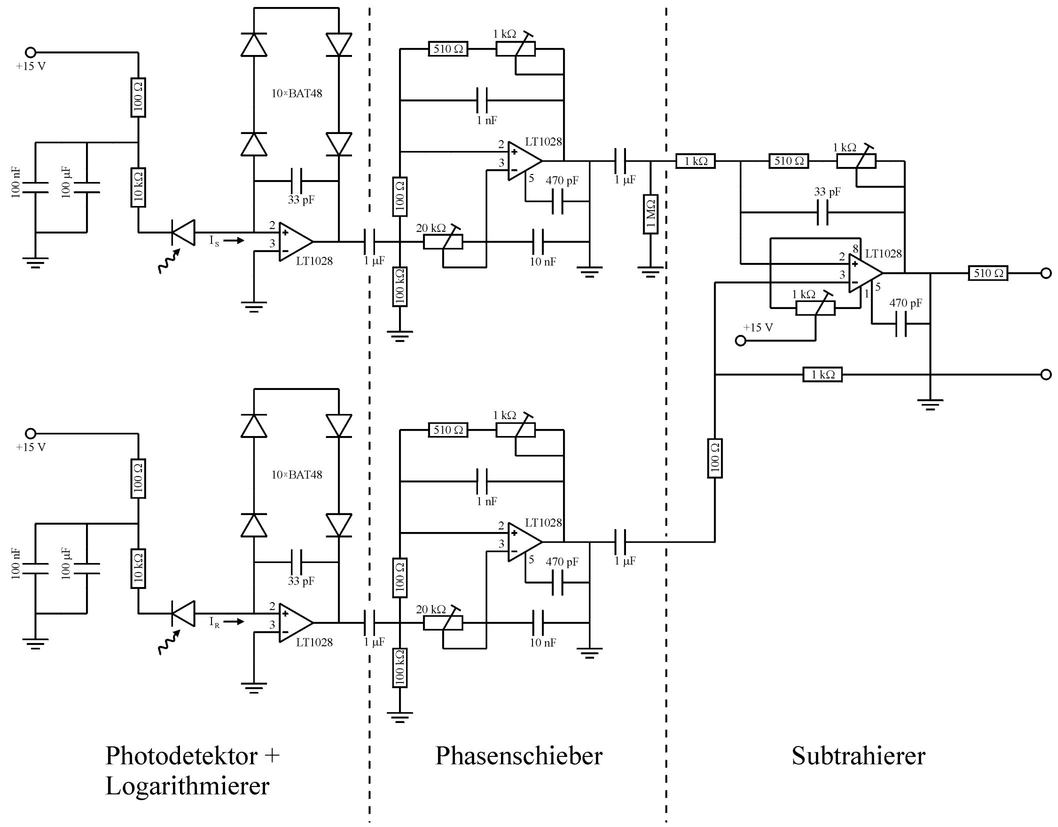

Abbildung C.1: Schaltskizze des logarithmischen Konverters / Funktionale Einheiten

Literaturverzeichnis

[1] A. N. Dharamsi, Y. Lu: *High-Resolution Spectroscopy using High-Order Derivative Techniques*
Appl. Phys. Lett. **65** (18), 2257 (1994)

[2] K. Niemax, A. Zybin, C. Schnürer-Patschan, H. Groll: *Semiconductor Diode Laser in Atomic Spectrometry*
Anal. Chem. **68**, 351 A (1996)

[3] J. Reid, D. Labrie: *Second-Harmonic Detection with Tunable Diode Lasers - Comparison and Theory*
Appl. Phys. **26 B**, 203 (1981)

[4] A. Lucchesini, M. De Rosa, D. Pelliccia, A. Ciucci, C. Gabbanini, S. Gozzini: *Diode Laser Spectrometry of Overtone Bands of Acetylene*
Appl. Phys. **63 B**, 277 (1996)

[5] J. A. Silver: *Frequency-Modulation Spectroscopy for Trace Spezies Detection: Theory and Comparison among Experimental Methods*
Appl. Opt. **31** (6), 707 (1992)

[6] A. N. Dharamsi: *A Theory of Modualtion Spectroscopy with Applications of Higher Harmonic Detection*
Appl. Phys. **29**, 540 (1996)

[7] H. Wahlquist: *Modulation Broadening of Unsaturated Lorentzian Lines*
J. Chem. Phys. **35** (5), 1708 (1961)

[8] R. Arndt: *Analytical Line Shape for Lorentzian Signals Broadened by Modulation*
J. Appl. Phys. **36** (8), 2522 (1965)

[9] W. Budde: *Optical Radiation Measurements Vol. 4*
Academic Press (1983)

[10] J. Koch, A. Zybin, K. Niemax: *Element-Selective Trace Detection of Toxic Species in Environmental Samples using Chromatographic Techniques and Derivative Diode Laser Absorption Spectrometry*
Appl. Phys. **67 B**, 475 (1998)

[11] R. Stephens: *Applications of the Zeeman Effect to Analytical Atomic Spectroscopy - VI*
Talanta **25** (5), 435 (1978)

[12] A. Zybin, C. Schnürer-Patschan, K. Niemax: *Wavelength-Modulation Diode Laser Atomic Absorption Spectrometry in Modulated Low-Pressure Helium Plasmas for Element-Selective Detection in Gas Chromatography*
J. Anal. At. Spectrom. **10**, 563 (1995)

[13] V. Liger, A. Zybin, Y. Kuritsyn, K. Niemax: *Diode-Laser Atomic-Absorption Spectrometry by the Double-Beam-Double-Modulation Technique*
Spectrochim. Acta **52 B**, 1125 (1997)

[14] G. Modugno, C. Corsi, M. Gabrysch, F. Marin, M. Inguscio: *Fundamental Noise Sources in a High-Sensitivity Two-Tone Frequency Modulation Spectrometer and Detection of CO_2 at 1.6* μm *and 2* μm
Appl. Phys. **67 B**, 289 (1998)

[15] H. Schlüter: *Rekombination und Ionisation in einer stationären Hochfrequenzentladung*
Z. Naturforsch. **18 A**, 439 (1963)

[16] D. Brassem, F. J. M. J. Maessen, L. de Galan: *The Radiative Ionization Recombination Model and the Non-Thermal Excitation in a Microwave-Induced Plasma at 0.2 Torr*
Spectrochim. Acta **33 B**, 753 (1978)

[17] J. P. Matousek, B. J. Orr, N. Selby: *Mikrowave-Induced Plasmas: Implementation and Application*
Prog. Anal. Atom. Spectrosc. **7**, 275 (1984)

[18] C. I. M. Beenakker: *A Cavity for Mikrowave-Induced Plasmas operated in Helium and Argon at Atmospheric Pressure*
Spectrochim. Acta **31 B**, 483 (1976)

[19] W. Greiner: *Theoretische Physik - Klassische Elektrodynamik*
Verlag Harri Deutsch (1986)

[20] A. T. Zander, G. M. Hieftje: *Microwave-Supported Discharges*
Appl. Spectrosc. **35** (4), 357 (1981)

[21] P. L. Smith, C. Heise, J. R. Esmond, R. L. Kurucz: *Atomic Spectral Line Database*
http://cfa-www.harvard.edu/ampdata/kurucz23/secur.html

[22] J. Koch, K. Niemax: *Characterization of an Element-Selective GC-Plasma Detector based on Diode Laser Atomic Absorption Spectrometry*
Spectrochim. Acta **53 B**, 71 (1998)

[23] J. Koch, M. Miclea, K. Niemax: *Analysis of Chlorine in Polymeres by Laser Ablation and Diode Laser Atomic Spectrometry*
Spectrochim. Acta **54 B**, 1723 (1999)

[24] J. M. McCormack, S. C. Tong, W. D. Cooke: *Sensitive Selective Gas Chromatography Detector based on Emission Spectrometry of Organic Compounds*
Anal. Chem. **37** (12), 1471 (1965)

[25] W. R. McLean, D. L. Stanton, G. E. Penketh: *A Quantitative Tunable Element-Selective Detector for Gas Chromatography*
Analyst **98**, 432 (1973)

[26] K. Ballschmitter, R. Bacher: *Dioxine*
VCH, Weinheim (1996)

[27] R. E. Russo: *Laser Ablation*
Appl. Spectrosc. **49**, 14 A (1995)

[28] A. Ciocan, L. Hiddemannn, J. Übbing, K. Niemax: *Measurements of Trace Elements in Ceramic and Quartz by Laser Abaltion Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry*
J. Anal. At. Spectrom. **8**, 273 (1993)

[29] J. Marshall, J. Francs, I. Abell, C. Tye: *Determination of Trace Elements in Solid Plastic Materials by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
J. Anal. At. Spectrom. **6**, 145 (1991)

[30] P. J. Fordham, J. W. Gramshaw, L. Castle, H. Crews, D. Thompson, S. J. Parry: *Determination of Trace Elements in Food Contact Polymeres by Semi-Quantitative Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Performance Evaluation using Alternative Multi-Element Techniques and In-House Polymer Reference Materials*
J. Anal. At. Spectrom. **10**, 303 (1995)

[31] R. Becker: *Theorie der Wärme*
Springer-Verlag (1966)

[32] V. Srinivasan, M. A. Smrtic, S. V. Babu: *Excimer Laser Etching of Polymeres*
J. Appl. Phys. **59** (11), 3861 (1986)

[33] A. Golloch, D. Siegmund: *Sliding Spark Spectroscopy - Rapid Survey Analysis of Flame Retardants and other Additives in Polymeres*
J. Anal. Chem. **358**, 804 (1997)

[34] R. E. Russo, X. Mao, O. V. Borisov: *Laser Ablation Sampling*
Trends Anal. Chem. **17** (8, 9), 461 (1998)

[35] Mündliche Mitteilung Dr. T. Seidel
Abfallentsorgungs-Gesellschaft Ruhrgebiet mbH (Essen)

[36] D. Romanini, K. K. Lehmann: *Ring-Down Cavity Absorption Spectroscopy of the very weak* HCN *Overtone Bands with six, seven and eight Stretching*

Quanta
J. Chem. Phys. **99** (9), 6287 (1993)

[37] D. Z. Anderson, J. C. Frisch, C. S. Masser: *Mirror Reflektometer based on Optical Cavity Decay Time*
Appl. Opt. **23**, 1238 (1984)

[38] D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi, F. Stoeckel: *CW Cavity Ring Down Spectroscopy*
Chem. Phys. Lett. **264**, 316 (1997)

[39] W. Demtröder: *Laserpektroskopie, 3. Auflage*
Springer-Verlag (1993)

Chronologie der Arbeit

Die vorliegende Arbeit wurde im Februar 1996 am Institut für Physik der Universität Hohenheim unter der Betreuung von Prof. Dr. K. Niemax begonnen. Im Rahmen der dortigen Forschungstätigkeit, die bis November 1997 andauerte, wurden sämtliche Untersuchungen zur gaschromatographischen Kopplung des Detektors, welche die Grundlage des Artikels

- *Characterization of an Element-Selective GC-Plasma Detector based on Diode Laser Atomic Absorption Spectrometry*
  J. Koch, K. Niemax
  Spectrochim. Acta **53 B**, 71 (1998)

bildeten, durchgeführt. Die Arbeiten zum laserinduzierten Probeneintrag sowie die vollständige Charakterisierung des beschriebenen Verfahrens entstanden in dem sich anschließenden Zeitraum von November 1997 bis April 1999 am Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS) in Dortmund. Auf der Basis dieser Tätigkeit, die unter Mithilfe von Dr. A. Zybin und Frau M. Miclea durchgeführt wurde, entstanden die Artikel

- *Element-Selective Trace Detection of Toxic Species in Environmental Samples using Chromatographic Techniques and Derivative Diode Laser Absorption Spectrometry*
  J. Koch, A. Zybin, K. Niemax
  Appl. Phys. **67 B**, 475 (1998)

- *Analysis of Chlorine in Polymeres by Laser Ablation and Diode Laser Atomic Spectrometry*
  J. Koch, M. Miclea, K. Niemax
  Spectrochim. Acta **54 B**, 1723 (1999)

Danksagung

Zur Entstehung der vorliegenden Arbeit haben viele Personen - sowohl direkt als auch indirekt - einen Beitrag geleistet. An erster Stelle möchte ich meinen Eltern danken, die mir die universitäre Ausbildung ermöglicht und mich darüberhinaus in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Niemax für die Vergabe, Förderung und engagierte Betreuung der Arbeit. Herrn Prof. Dr. D. Suter danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Desweiteren möchte ich allen Mitarbeitern des Instituts für Physik der Universität Hohenheim sowie den Mitgliedern der Arbeitsgruppe 313 des Instituts für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS) in Dortmund für die Unterstützung und angenehme Arbeitsatmosphäre, meinen Dank aussprechen. Sehr herzlich danken möchte ich in diesem Zusammenhang insbesondere Herrn Prof. Dr. M. Bolshov, Dr. J. Franzke, Dr. R. Hergenröder und Dr. A. Zybin, deren wertvolle Anregungen und stetige Diskussionsbereitschaft wesentlich zum Fortgang bzw. Gelingen der Arbeit beigetragen haben.