Untersuchungen zum Einsatz des kapazitiv gekoppelten Mikrowellenplasmas zur „on-line“ Bestimmung von Schwermetallen in Luftströmen mit der optischen Emissionsspektrometrie

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

vorgelegt von
Marco Seelig
aus Unna

Referent: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert
Korreferent: Prof. Dr. M. Spiteller
Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2000

Universität Dortmund
2000

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von November 1996 bis September 2000 unter der Leitung von Prof. Dr. J.A.C. Broekaert im Arbeitskreis Analytische Chemie der Universität Dortmund, sowie von August 1998 bis September 1999 am Institut für Analytische Chemie der Universität Leipzig angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. J.A.C. Broekaert für die interessante Themenstellung und die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.
Herrn Prof. M. Spiteller danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Bei Frau Dipl.-Chem. Susanne Schermer, Herrn Dipl.-Chem. Jörg Reisel, Herrn Dipl.-Chem. Martin C. Wende und Frau Dr. Katrin Ruße möchte ich mich für ihre ständige Diskussionsbereitschaft zu jeder Zeit bedanken.

Den Herren Dipl.-Chem. Jörg Reisel und Dipl.-Chem. Markus Kleber und Frau Dr. Katrin Ruße danke ich für ihre kritische Revision der vorliegenden Arbeit ganz herzlich.

Den anderen Mitarbeitern des Arbeitskreises Analytische Chemie an der Universität Dortmund und des Institutes für Analytische Chemie an der Universität Leipzig möchte ich für die gute Zusammenarbeit in der vergangenen Zeit recht herzlich danken.

Ferner danke ich allen, die durch ihre Hilfe und Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

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

Inhaltsverzeichnis

A Einleitung und Problemstellung 1

B Theoretischer Teil 4

B.1 Optische Emissionsspektrometrie 4

B.1.1 Elektrisch erzeugte Plasmen 6

B.1.2 Spektroskopische Temperaturbestimmungen 9

B.1.2.1 Termsymbole 10

B.1.2.2 Die Hund'schen Kopplungsfälle 10

B.1.2.3 Elektronenbandenspektren 11

B.1.2.4 Auswahlregeln 12

B.1.2.5 Bandenköpfe 13

B.1.2.6 Intensität der Rotationslinien 15

B.1.2.7 Rotationstemperaturen 16

B.1.2.8 Anregungstemperaturen 18

B.1.2.9 Weitere Temperaturen.....20

B.1.3 Strahlungsquellen.....22

B.1.3.1 Gleichstrombogenplasma (DCP) 23

B.1.3.2 Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) 25

B.1.3.3 Mikrowellenplasmen.....27

a) Mikrowelleninduziertes Plasma (MIP).....28

b) Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma (CMP).....31

B.1.4 Probenzuführung.....34

B.1.4.1 Konzentrischer Zerstäuber nach Meinhard 35

B.1.4.2 Zerstäuber nach Babington 36

B.1.4.3 Hochdruckzerstäubung (HHPN) 37

B.1.4.4 Ultraschallzerstäuber (USN) 38

B.1.5 Spektralapparate.....40

B.1.5.1 Monochromator.....41

B.1.5.2 Polychromator.....42

B.1.5.3 Echelle-Spektrometer 43
B.1.6 Strahlungsempfänger 45
B.2 Umweltproblematik bei Luftströmen in Verbrennungsanlagen 47
B.3 Statistische Bewertung von Meßergebnissen 52

C Experimenteller Teil 55

C.1 Aufbau 55
C.2 Optimierung der OES am CMP 56
C.2.1 Wahl des Arbeitsgases 56
C.2.2 Beobachtungshöhe 58
C.2.3 Optimierung der verwendeten Zerstäuber 60
C.2.3.1 GMK-Zerstäuber nach Légère 60
C.2.3.2 Hochdruckzerstäubung 64
C.2.3.3 Ultraschallzerstäuber 66
C.3 Einfluß verschiedener Komponenten von Abgasen auf die analytischen Güteziffern für die Elemente Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Ni und Pb 70
C.3.1 Eintrag von CO_2 71
C.3.2 Eintrag von H_2O 74
C.3.2.1 Aerosolausbeuten und Wasserbeladungen 74
C.3.2.2 Analytische Güteziffern 77
C.3.2.3 Rotationstemperaturen 83
C.3.2.4 Anregungstemperaturen 93
C.3.3 Zusammenfassung und Diskussion 99
C.4 Suspensionen 101
C.4.1 Herstellung der Suspensionen und verwendete Geräte 103
C.4.2 Variation der Betriebsparameter 103
C.4.3 Zumischung von O_2 zum Arbeitsgas Luft 108
C.4.4 Zusammenfassung und Diskussion 110

D Ausblick 112

E Chemikalien und Geräte 117

E.1 Chemikalien 117

E.2 Geräte 117

E.2.1 CMP 117

E.2.2 Probenzuführung und Zerstäuber 118

E.2.3 Spektralapparat und Meßwerterfassung 118

E.2.4 Sonstiges 119

F Literaturverzeichnis 120

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
BG	Bestimmungsgrenze
CMP	kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma, „capacitively coupled microwave plasma“
DCP	Gleichstrombogenplasma, „direct current plasma“
EIE	leicht ionisierbare Elemente, „easily ionizable elements“
GC	Gaschromatographie
HHPN	hydraulische Hochdruckzerstäubung, „hydraulic high-pressure nebulization“
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie, „high performance liquid chromatography“
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma, „inductively coupled plasma“
IR	Infrarot
LTE	lokal thermisches Gleichgewicht, „local thermal equilibrium“
MIP	mikrowelleninduziertes Plasma, „microwave induced plasma“
MS	Massenspektrometrie
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NWG	Nachweisgrenze
OES	optische Emissionsspektrometrie
PTFE	Polytetrafluorethylen
T_{Anr}	Anregungstemperatur
T_e	Elektronentemperatur
T_{Ion}	Ionisierungstemperatur
T_{Gas}	Gastemperatur
T_{Rad}	Strahlungstemperatur
T_{Rot}	Rotationstemperatur
TE	thermisches Gleichgewicht, „thermal equilibrium“
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbar, „visible“
WFR	Wiederfindungsrate

A Einleitung und Problemstellung

Die Bedeutung der Chemie hat sich in den letzten Jahren teilweise sehr stark gewandelt. Wurde sie früher als eigenständige Disziplin gehandelt, wo sie für neue Entwicklungen in der Medizin oder im Ernährungsbereich bedeutend war, so ist sie heute unter anderem in einem Verbund mit anderen Wissenschaftsbereichen wie Biologie, Mikrobiologie, Biochemie oder Medizin zu nennen. Hier hat sich der Begriff der „Life Sciences“ entwickelt. „Life Sciences“ verbindet Biologie, Chemie, Lebensmittel- und Ernährungswissenschaften, Medizin und Pharmazie zu einer neuen interdisziplinären Wissenschaft.

In diesem Verbund spielt die Analytische Chemie eine wichtige Rolle. Früher war sie eine Subdisziplin der organischen und anorganischen Chemie. Heute hat sie sich zu einer eigenständigen Wissenschaft entwickelt. Gerade durch die Entwicklung neuer Technologien und Materialien und dem Fortschritt im Bereich der Umweltchemie werden immer größere Anforderungen an die Analytische Chemie gestellt. Auch durch das gestiegene Umweltbewußtsein und das zunehmende Wissen über die Toxizität einer Reihe von Elementen in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen (z.B. Cr III und Cr VI) und deren Verbindungen hat die Analytische Chemie an Bedeutung gewonnen. Als treibende Kräfte in ihrer Entwicklung sind die Verkürzung der Analysenzeiten, die Verbesserung der Nachweisgrenzen gerade in Hinblick auf neue, toxische Substanzen und eine Miniaturisierung der analytischen Geräte sowie eine Reduzierung der Analysenkosten zu nennen.

Aus Umweltgesichtspunkten ist der Ausstoß von Verunreinigungen bei industriellen Prozessen ein wichtiges Thema. Bei der Müllverbrennung oder der Zementherstellung entstehen eine Vielzahl von Verbindungen, die über die Abluft an die Umwelt abgegeben werden und sie im hohem Maße belasten können. Hierzu zählen Verbindungen wie CO_2, Stickoxide (NO_x), Schwefel- und Chlor-Verbindungen (HCl, SO_2), Dioxine und Furane sowie Schwermetalle wie Cr, Fe, Pb oder Cd. Aufgabe der Analytischen Chemie ist es, diese Schadstoffe „on-line“ zu bestimmen, so daß Steuerungen der Prozesse anhand der Analysenergebnisse selbst durchgeführt werden können. Dabei sollen die toxischen Bestandteile von Emissionen schon bei der Entstehung im Prozeß erkannt und ihre Konzentration bestimmt werden, so daß direkt auf Prozeßparameter Einfluß genommen werden kann.

In der Atomspektrometrie stehen eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, mit denen „on-line“ Bestimmungen durchgeführt werden können. Als wichtigste Methoden sind die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und die Atomemissionsspektrometrie (OES) zu nennen. Als Atomreservoirs werden für die AAS Flammen und Öfen verwendet, in der OES kommen neben der Flamme hauptsächlich elektrisch erzeugte Plasmen zum Einsatz. Gerade der Einsatz von Plasmen, deren Temperatur bis zu 8000 K erreichen kann, eröffnet neue Wege in der Atomemissionspektrometrie.

Wegen des anhaltenden Interesses an leistungsstarken Verfahren für die OES wurden bis heute eine große Anzahl an Strahlungsquellen entwickelt, um die Analyten in einer Probe zur Strahlungsemission anzuregen. Neben dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP) werden auch das Gleichstrombogenplasma (DCP) und Mikrowellenplasmen wie das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP) und das mikrowelleninduzierte Plasma (MIP) verwendet. Aufgrund der geringen Matrixstörungen, eines großen linearen Arbeitsbereiches und des hohen Nachweisvermögens hat sich die OES am ICP für Routinebestimmungen der Elemente in der Analytischen Chemie durchgesetzt. Den Vorteilen der OES am ICP stehen die hohen Anschaffungskosten und die durch den hohen Argongasstrom von 10 - 15 L min^{-1} bedingten hohen Betriebskosten als Nachteile gegenüber. Eine preisgünstigere Alternative zum ICP stellen wegen der niedrigeren Gasflüsse und den damit verbundenen geringeren Betriebskosten und den geringeren Anschaffungskosten die Mikrowellenplasmen dar. Hier bietet sich das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP) an, welches in seiner heutigen Form erstmals im Jahre 1963 von *Jecht* und *Kessler* [1] beschrieben wurde. Durch den niedrigen Gasfluß von 2 - 3 L min^{-1} und der Verwendung von preiswerten Arbeitsgasen wie N_2 und Luft sind die Betriebskosten gering. Auch können beim CMP neben aus wäßrigen Lösungen erzeugten nassen Aerosolen auch aus organischen Lösungen erzeugte Aerosole oder Feststoffe als Suspensionen in das Plasma eingebracht werden, ohne daß es zu einer Beeinträchtigung der Stabilität des Plasmas kommt. Aufgrund dieser Möglichkeiten ist das CMP als Strahlungsquelle für atomspektrometrische „on-line“ Bestimmungen von hohem potentiellen Interesse. Außerdem sind CMPs relativ einfach aufgebaut und sie gewährleisten deshalb einen störungsfreien Routinebetrieb. Den genannten Vorteilen der OES am CMP stehen um eine Größenordnung schlechtere Nachweisgrenzen als ein Nachteil im Vergleich zur OES am ICP gegenüber. Außerdem treten durch die Verwendung von Molekülgasen wie

N_2 oder Luft linienreiche Bandenspektren auf, die wegen spektraler Interferenzen die Bestimmung einzelner Elemente erschweren können.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Einsatzmöglichkeiten des CMPs als Strahlungsquelle in der OES für die „on-line“ Bestimmung von Schwermetallen in Industrieabgasen wie z.B. Rauchgasen zu untersuchen. Dabei bietet sich dank der Verwendbarkeit von Luft als Arbeitsgas die Möglichkeit der direkten Bestimmung von toxisch relevanten Elementen im Rauchgas an.

Infolge der Zersetzung von organischen Bestandteilen bei Verbrennungsprozessen entstehen größere Mengen an CO_2 und H_2O. Diese Bestandteile sind in immer unterschiedlichen Konzentrationen in der Abluft vorhanden, so daß es ein wichtiges Thema in dieser Arbeit war, den Einfluß dieser Bestandteile auf die analytischen Güteziffern für umweltrelevante Elemente wie Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Ni und Pb zu untersuchen. Hierzu wurden dem Arbeitsgas Luft unterschiedliche Mengen an CO_2 zugemischt. Um unterschiedliche Mengen an H_2O im Arbeitsgas zu erhalten, wurden unterschiedliche Zerstäuber mit verschiedenen Aerosolausbeuten eingesetzt. Das Verhalten des Plasmas bei unterschiedlichen Mengen an H_2O wurde studiert, indem Rotations- und Anregungstemperaturen für jeden Zerstäuber bestimmt und Änderungen der analytischen Güteziffern für die oben genannten Elemente hierbei diskutiert wurden.

Da in Abgasen die Verunreinigungen sowohl in Flüssigkeitströpfchen als auch in festen Partikeln vorkommen können, indem sie an anderen Bestandteilen ad- oder absorbiert werden, wurden die Möglichkeiten der Bestimmungen von Verunreinigungen in Feststoffen untersucht. Hierzu wurden SiC-Pulver mit bekannten Konzentrationen an Verunreinigungen als Modellsubstanz verwendet und die Verunreinigungen in diesem Feststoff mittels der Suspensionstechnik bestimmt.

B Theoretischer Teil

B.1 Optische Emissionsspektrometrie

Zur Bestimmung der Elemente können viele atomspektrometrische Methoden verwendet werden. Dabei treten unterschiedliche Arten der Anregung auf. Bei der Röntgenspektrometrie werden Elektronen der inneren Schalen angeregt. Hierbei beträgt die Energie der Strahlung ca. 10^2 eV. Bei der Anregung der Valenzelektronen wird Strahlung im UV und im sichtbaren Bereich emittiert. Die Energie der Strahlung ist geringer als bei der Röntgenspektrometrie und liegt im Bereich von 1 bis 10^2 eV. Zu den verwendeten Methoden zählen hier u.a. die UV / VIS-Spektroskopie, die AAS und die OES. Diese Methoden werden hauptsächlich zur Bestimmung verschiedener Elemente und Verbindungen in Proben sehr diverser Art verwendet. Eine andere spektroskopische Methode ist die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie). Hier werden Moleküle zur Rotation und/oder Schwingung angeregt. Die Energie der Strahlung liegt im Bereich von 0,05 bis 0,5 eV [2]. Die IR-Spektroskopie wird vorwiegend für die chemische Strukturbestimmung unbekannter Substanzen verwendet.
In den Geräten für die optische Emissionsspektrometrie ist eine Strahlungsquelle mit einer geeigneten Probenzuführung, ein Spektrometer und ein Detektor, welcher mit einer Datenerfassung und -verarbeitung gekoppelt ist, vorhanden. Dabei kann es sich um ein Einkanal- oder Vielkanal-Spektrometer handeln. Es wird die Intensität einer bzw. verschiedener Emissionslinien gemessen (vgl. Kap. B.1.5). Bei Massenspektrometern werden die Analytatome in einer Probe ionisiert und die Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m / z) getrennt und anschließend detektiert.

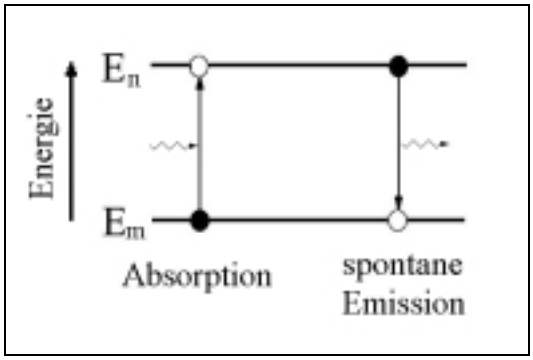

Abb. 1: Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung

Bei der optischen Emissionsspektrometrie gehen Elektronen der äußeren Schale von einem niederenergetischen Zustand (oft der Grundzustand) in einen höheren (angeregten) Zustand über (Abb. 1). Durch Strahlungsemission kehren die Atome und Ionen nach ca. 10^{-8} bis 10^{-9} s wieder in ihren Grundzustand zurück und die emittierte Strahlung wird gemessen.
Die Wellenlänge der Spektrallinie, die durch die Atome und Ionen dann emittiert wird, läßt sich nach dem Gesetz von Planck berechnen [3]:

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad \text{Gl. 1}$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, ν die Frequenz und λ die Wellenlänge der emittierten Strahlung.
Die Energiedifferenzen, die für den Übergang in den angeregten Zustand benötigt werden, sind für jedes Element charakteristisch, da sie durch den Atombau bestimmt werden. Somit kann jedes Element anhand der Wellenlängen der beobachteten Spektrallinien identifiziert werden. Die Wellenlängen der in der optischen Emissionsspektrometrie verwendeten Spektrallinien liegen zwischen 200 und 800 nm, somit im ultravioletten Bereich sowie im Bereich des sichtbaren Lichtes und im nahen Infrarot-Bereich. Die emittierte Intensität I_{mn} einer Spektrallinie ist dabei abhängig von der Anzahl n der in der Strahlungsquelle anwesenden Atome [4] nach der Gleichung:

$$I_{mn} = A_{mn} \cdot n \cdot h \cdot \nu_{mn} \qquad \text{Gl. 2}$$

Hier ist A_{mn} die Einstein'sche Übergangswahrscheinlichkeit für den Übergang und ν_{mn} die Frequenz der Linienstrahlung.

Aufgrund dieser Gesetzmäßigkeit können quantitative Bestimmungen durchgeführt werden. Hierbei ist zu beachten, daß es sich bei der Emissionsspektrometrie um Relativverfahren handelt. Um den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen und den Analysensignalen zu ermitteln, muß erst eine Kalibrierung des Systems mit Proben bekannter Konzentration des zu bestimmenden Elementes durchgeführt werden (vgl. Kap. B.3). Bei Absolutverfahren (z.B. Gravimetrie, Titration) wird dagegen die zu bestimmenden Konzentrationen in der Probe direkt aus dem Meßergebnis erhalten.

Die Anregung der Atome erfolgt bei der optischen Emissionsspektrometrie mit Hilfe von Plasmen. In diesen Plasmen ist die Temperatur hoch genug, um die Probensubstanz effizient

zu atomisieren und anzuregen. Wegen der hohen Anzahl von möglichen Übergängen treten in der OES sehr linienreiche Spektren auf [5]. Hier kann es durch Überlagerungen verschiedener Spektrallinien zu spektralen Interferenzen kommen, was die Bestimmung dann erschwert. Der Eintrag der Atome und Ionen in das Plasma kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Bei der OES mit Bogen- und Funkenquellen wird die Probe verdampft und in das Plasma gebracht. Bei der Glimmentladung erfolgt der Probeneintrag über eine kathodische Zerstäubung der Probe. In der Plasmaemissionsspektrometrie wird vorwiegend die pneumatische Zerstäubung von Flüssigkeiten verwendet. Dabei wird ein Aerosol erzeugt, welches aus Tröpfchen mit sehr kleinen Durchmessern besteht, das dann in das Plasma geleitet wird. Hier werden die Intensitäten elementspezifischer Spektrallinien bei ihrer jeweiligen Wellenlängen nach spektraler Zerlegung mit einem geeigneten Strahlungsempfänger gemessen. Die hier genannten Schritte werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

B.1.1 Elektrisch erzeugte Plasmen

Ein Plasma ist ein teilweise ionisiertes Gasgemisch, das aus Gas-Ionen, freien Elektronen, Molekülen, Radikalen und Atomen besteht [4]. Plasmen können durch Einwirkung von Energie auf ein Medium erzeugt werden. Die Energie kann als elektromagnetische Energie z.B. aus einem elektrischen Feld, einem Magnetfeld oder durch Einwirkung von Strahlung (z.B. mit einem Laser) zugeführt werden. Die vorliegenden Spezies können sich sowohl im Grundzustand als auch in angeregten Zuständen befinden. Übergänge zwischen diesen Zuständen sind aufgrund von Energieübertragungsprozessen möglich, wobei sowohl Stoßprozesse als auch Absorption und Emission von Strahlung eine Rolle spielen. Wenn alle Prozesse (Anregung, Ionisation etc.) im Gleichgewicht mit den Umkehrprozessen sind und nach außen keine Energieverluste auftreten, so befindet sich das Plasma im thermischen Gleichgewicht (TE).

Betrachtet man aber Laborplasmen wie das ICP, so sieht man, daß für die Charakterisierung dieser Plasmen eine einzige Temperatur wegen der großen Anzahl an unterschiedlichen physikalischen Prozessen nicht mehr ausreicht. Man beobachtet außerdem bei diesen Plasmen starke Temperaturgradienten. So ist die Absorption von Strahlung gering und sie steht nicht im Gleichgewicht mit der Strahlungsemission. Solche Plasmen werden als optisch dünn

bezeichnet. Plasmen sind im lokal thermischen Gleichgewicht (LTE), wenn alle Prozesse mit Ausnahme des Strahlungsprozesses mit ihren Umkehrprozessen im Gleichgewicht stehen.
Bei atomspektrometrischen Verfahren ist es wichtig, die Proben unabhängig von ihrem Aggregatzustand, der Struktur oder der chemischen Zusammensetzung mit Hilfe geeigneter Probenzuführungstechniken in das Plasma einzubringen, um anschließend eine effiziente Trocknung und Verdampfung, Atomisierung bzw. Ionisierung und Anregung zu ermöglichen. Hierzu wird Energie benötigt, wie sie von der Strahlungsquelle zur Verfügung gestellt wird. Dieser Energiebetrag kann aber nicht beliebig groß sein, da mit steigender Temperatur der Ionisationsgrad im Plasma zunimmt. Dadurch sinkt die Anzahl an neutralen Atomen und damit auch die Intensität der betrachteten Atomlinie [6]. Somit durchläuft die Linienintensität in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum. Die Temperatur, wofür die Intensität einer Linie ein Maximum hat, wird als Normtemperatur bezeichnet. Sie ist für jede Linie eines jeden Elements unterschiedlich.

Wenn ein Plasma im thermischen Gleichgewicht ist, dann können alle Prozesse im Plasma durch eine Reihe von Verteilungsfunktionen beschrieben werden [7].
Für die Dissoziation einer Verbindung im Plasma gilt folgendes Gleichgewicht:

$$AB \quad A + B \qquad \text{Gl. 3}$$

Aus quantenmechanischen Rechnungen ergibt sich für die Teilchendichten n die Beziehung:

$$\frac{n_A\, n_B}{n_{AB}} = \frac{{}^{A}Q(T)\,{}^{B}Q(T)}{{}^{AB}Q(T)} \cdot \left(\frac{m_A m_B}{m_{AB}}\right)^{3/2} \left(\frac{2\pi\, kT_{Diss}}{h^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{AB}}{kT_{Diss}}\right) \qquad \text{Gl. 4}$$

Hierbei ist $n_{A,B,AB}$ die Teilchendichte, $m_{A,B,AB}$ die Masse der jeweiligen Spezies, Q(T) die interne Verteilungsfunktion, E_{AB} die Dissoziationsenergie des Moleküls und T_{Diss} die Dissoziationstemperatur.
Die Verteilung über zwei Energiezustände kann mit der Boltzmann-Verteilungsfunktion beschrieben werden. In der Regel betrachtet man hier den Übergang von einem niedrigen zu einem höheren Zustand:

$$\frac{n_p}{n_q} = \frac{g_p}{g_q} \cdot e^{-\left(\frac{E_p - E_q}{kT_{Anr}}\right)} \qquad \text{Gl. 5}$$

Dabei sind $n_{p,q}$ die Besetzungsdichten für Teilchen in den Zuständen p und q, $g_{p,q}$ und $E_{p,q}$ sind die statistischen Gewichte bzw. die Anregungsenergien der Zustände, T_{Anr} ist die Anregungstemperatur.

Die Maxwell'sche Verteilungsfunktion beschreibt die Geschwindigkeitsverteilung für eine Teilchenart in einem Plasma:

$$f(v) = 4\pi v^2 \cdot \left(\frac{m}{2\pi\ kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \qquad \text{Gl. 6}$$

Dabei ist m die Masse der Teilchen, T und v sind die Temperatur bzw. die Geschwindigkeit der Teilchen und k ist die Boltzmann-Konstante.

Die Dichte der kontinuierlichen Strahlung eines Plasmas kann mit Hilfe des Planckschen Gesetzes beschrieben werden. Die Strahlungsdichte U(T) wird in Abhängigkeit von der Temperatur gegeben durch

$$U(T)\ d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{d\lambda}{\exp\left(\frac{h\lambda}{kT_{Rad}}\right) - 1} \qquad \text{Gl. 7}$$

Hier ist c die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge der Strahlung und T_{Rad} die Strahlungstemperatur.

Der Ionisierungsgrad für ein Element kann mit Hilfe der Saha-Gleichung beschrieben werden:

$$S = \frac{2g_p^+}{g_q} \cdot \frac{(2\pi\ m_e)^{3/2}\ (kT_{Ion})^{5/2}}{h^3} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{p,q}}{kT_{Ion}}\right) \qquad \text{Gl. 8}$$

S ist die Saha-Konstante, $g_{p,q}$ sind die statistischen Gewichte für die Atome und Ionen, m_e ist die Masse eines Elektrons, T_{Ion} ist die Ionisierungstemperatur und $\Delta E_{p,q}$ ist die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Atomen und Ionen.

Die Temperatur in einem Plasma ist ein Maß für die kinetische Energie E_{Kin} der einzelnen Spezies:

$$E_{Kin} = \frac{3}{2}\ kT \qquad \text{Gl. 9}$$

Im Idealfall haben alle Spezies im Plasma die gleiche mittlere kinetische Energie und somit auch die gleiche Temperatur. Dann sind alle in den Gl. 3 - Gl. 9 angegebenen Temperaturen gleich.

$$T_{Anr} = T_{Ion} = T_{Diss} = T_{Rad} \qquad \text{Gl. 10}$$

Da Laborplasmen wie das ICP im allgemeinen aber im lokal thermischen Gleichgewicht sind, sind alle Temperaturen mit Ausnamhme von T_{Rad} in einem endlichen Volumenelement in etwa gleich. Doch gibt es unterschiedliche Temperaturen, die eine bessere Charakterisierung der Plasmen erlauben. Dazu gehören die Elektronentemperatur (T_e), die Anregungstemperatur (T_{Anr}), die Ionentemperatur (T_{Ion}), die Gastemperatur (T_{Gas}) und die Rotationstemperatur (T_{Rot}) [8,9].

Bei den Methoden zur Temperaturbestimmung in Plasmen werden meistens Verhältnisse von Linienintensitäten gemessen. Absolute Linienintensitäten können nur nach aufwendiger Kalibrierung des optischen Systems gemessen werden [10,11]. Es sind jedoch Methoden entwickelt worden, die eine Temperaturbestimmung durch Messung der absoluten Intensität von Emissionslinien ermöglichen [11]. Eine Übersicht über die gängigen Methoden zur Temperaturbestimmung wurde durch *Mermet* gegeben [10]. Außerdem findet man im folgenden einen Überblick über die wichtigsten Temperaturen und Methoden zu ihrer Bestimmung.

B.1.2 Spektroskopische Temperaturbestimmungen

In der klassischen Mechanik kann ein System jeden beliebigen Energiezustand annehmen. Auf atomarer bzw. molekularer Ebene können die Spezies sich nur in diskreten Energiezuständen befinden. Zur Erklärung des Energieaustausches zwischen Materie und Strahlung wurde von *Planck* angenommen, daß Energie in unteilbaren Portionen (Quanten) auftritt. In dieser Arbeit wurden anhand der Intensitätsverteilung der Spektrallinien, die bei Übergängen zwischen den einzelnen Rotationszuständen beim OH-Radikal emittiert werden, die Rotationstemperaturen im CMP beim Eintrag unterschiedlicher Mengen an H_2O in das Plasma bestimmt. Diese Zustände sind quantisiert, d.h. die Moleküle können nicht mit jeder beliebigen Kreisfrequenz rotieren, so daß für die Temperaturbestimmung die Anwendung der Quantenmechanik nötig ist. Im folgenden werden die dazu erforderlichen Grundlagen näher erläutert.

B.1.2.1 Termsymbole

Die Nomenklatur der Energiezustände bei zweiatomigen Molekülen ist vergleichbar mit der von Atomen [12,13]. Der elektronische Zustand wird mit einem großen vorangestellten lateinischen Buchstaben angegeben, wobei der Grundzustand des Moleküls immer die Bezeichnung X hat. Alle weiteren Zustände werden nach aufsteigender Energie mit A, B, C... usw. bezeichnet. Die Projektion des Bahndrehimpulses Λ auf die Verbindungsachse der beiden Kerne wird durch einen großen griechischen Buchstaben beschrieben: bei Λ = 0, 1, 2... hat man die Zustände Σ, Π, Δ... Die Parität, welche das Verhalten der Wellenfunktion bei der Inversion beschreibt, wird als Index unten rechts angefügt. Hierbei unterscheidet man bei homonuklearen Molekülen zwischen g und u, wobei g für gerade (gleiches Vorzeichen der Wellenfunktion) und u für ungerade (Vorzeichenwechsel) steht. Eine weitere Symmetrieeigenschaft wird durch ein „+“ oder „-“ als rechts stehendes Superskript angegeben. Es beschreibt das Verhalten der Wellenfunktion beim Spiegeln an einer zur Molekülverbindungsachse senkrecht stehenden Spiegelebene. Weiterhin werden die Größe der Projektion des Gesamtspins S auf die Molekülbindung durch ihre Multiplizität 2S+1 als vorangestellte Hochzahl und die Projektion des Gesamtdrehimpulses $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ als Postskript angegeben.

B.1.2.2 Die Hund’schen Kopplungsfälle

Die Hund‘schen Kopplungsfälle [12,13] müssen bei der Ermittlung des Gesamtdrehimpulses J eines zweiatomigen Moleküls verwendet werden. Sie berücksichtigen die Eigendrehung des Molekülgerüstes mit ihrem Drehimpuls O. Von den vier möglichen Kopplungsfällen sollen hier nur die relevanten Fälle a) und b) dargestellt werden, da sie die Kopplungsweise der Drehimpulse bei dem hier als thermometrische Spezies verwendeten OH-Radikal beschreiben.

Beim Hund-Fall (a), der in Abb. 2a dargestellt ist, koppeln L und S miteinander. Die Summe ihrer Projektionen auf die Molekülachse Λ und Σ ergibt den Drehimpuls Ω (starke Spin-Bahn-Kopplung). Der Gesamtdrehimpuls J ist dann die Summe aus dem Drehimpuls Ω und dem Eigendrehimpuls O. Beim Hund-Fall (b) (Abb. 2b) koppeln L und S nur schwach. Deswegen

koppelt der Spin S mit der Resultierenden N aus Molekülrotation O und Bahndrehimpuls Λ. Es kommt zu einer Addition von N und S zu J. In diesem Fall kann die Quantenzahl Ω nicht mehr verwendet werden, weil die Spin-Bahn-Kopplung nahezu aufgehoben ist.

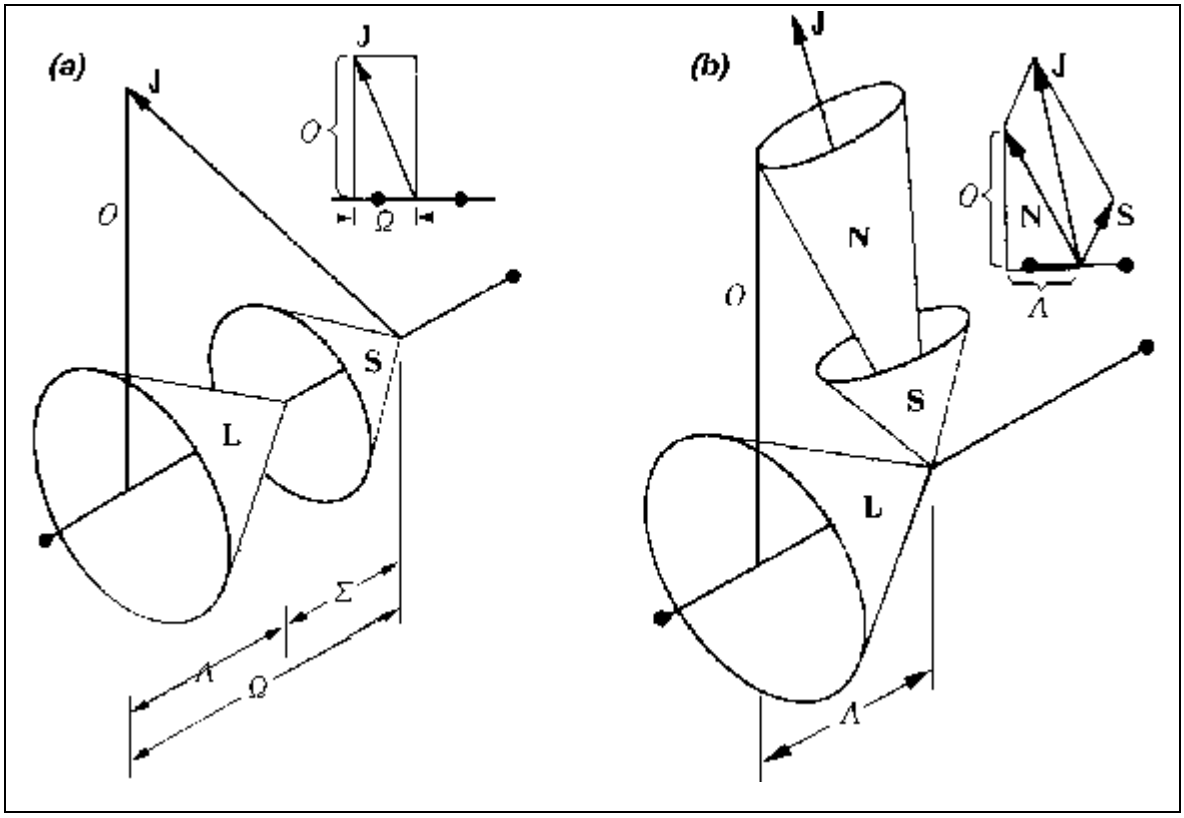

Abb. 2: Hund'sche Kopplungsfälle (a) und (b) [13]

B.1.2.3 Elektronenbandenspektren

In Molekülen können elektronische Zustände, Vibrations- und Rotationszustände angeregt werden. Deshalb setzt sich die innere Energie E_{gesamt} aus drei Beiträgen zusammen:

$$E_{gesamt} = E_e + E_v + E_r \qquad \text{Gl. 11}$$

Hierbei ist der Energiebetrag der elektronischen Anregung E_e sehr viel größer als die Energiebeträge von Vibration E_v und Rotation E_r. Die drei Energiebeträge können aber in der Regel nicht unabhängig voneinander betrachtet werden, da bei einer elektronischen Anregung auch Schwingungs- und Rotationsanregungen erfolgen. Dieses führt dazu, daß man keine einfachen Linienspektren wie bei Atomen erhält, sondern sogenannte Bandenspektren, bei

denen die Banden aus vielen, dicht beieinander liegenden Linien bestehen. Die Gesamtenergien liegen im Bereich von 1 eV bis 10 eV, d.h. die Banden liegen im Wellenlängenbereich von 125 - 1250 nm [14], also im UV-Bereich, im sichtbaren Bereich und im IR-Bereich.

In der Spektroskopie wird in der Regel anstelle von Energien mit Energietermen gerechnet, die in Einheiten von cm^{-1} angegeben werden. Gl. 11 kann wie folgt geschrieben werden:

$$T = T_e + G(v) + F(J) \qquad \text{Gl. 12}$$

Dieser Term besteht aus dem Elektronenterm T_e, dem Schwingungsterm G(ν) und dem Rotationsterm F(J). Der Vorteil dieser Rechnung liegt darin, daß man die Wellenzahlen der korrespondierenden Linien direkt aus der Differenz der Energieterme von Anregungs- und Grundzustand berechnen kann:

$$\tilde{v} = T'' - T' \qquad \text{Gl. 13}$$

Mit Gl. 12 folgt:

$$\Rightarrow \tilde{v} = (T_e'' - T_e') + \left[G(v)'' - G(v)'\right] + \left[F(J)'' - F(J)'\right] \qquad \text{Gl. 14}$$

$$\tilde{v} = \tilde{v}_e + \tilde{v}_v + \tilde{v}_r \qquad \text{Gl. 15}$$

Dabei ist X' der Grundzustand, X'' der angeregte Zustand und J die Rotationsquantenzahl.

B.1.2.4 Auswahlregeln

Ein Rotationsübergang erfordert ein Übergangsmoment R, welches nach Gl. 16 gegeben wird durch:

$$R = \int \Psi' M \Psi'' d\tau \qquad \text{Gl. 16}$$

Dabei sind Ψ' und Ψ'' die Wellenfunktionen des Grund- bzw. des angeregten Zustandes und M bei gewöhnlicher Dipolstrahlung das elektrische Dipolmoment.

Beim Übergangsmoment R unterscheidet man zwischen zwei Fällen: Wenn R von Null verschieden ist, handelt es sich um einen sogenannten erlaubten Übergang, ist R gleich Null, so ist der Übergang „verboten“. Man betrachtet aber nur den Fall, wenn R von Null verschieden ist, wenn also die Übergänge erlaubt sind. Wenn wenigstens für einen

elektronischen Zustand $\Lambda = 0$ gilt, erhält man für den Gesamtdrehimpuls J folgende Auswahlregeln:

$$\Delta J = -1, 0, +1 \qquad \text{Gl. 17}$$

Dabei ist $\Delta J = J'' - J'$ die Änderung von J bei einem Übergang zwischen den beiden Zuständen.

Der Übergang von einem Zustand, für den J = 0 ist, zu einem weiteren Zustand mit J = 0 ist nicht möglich. Weitere Auswahlregeln hängen mit der Symmetrie der Rotationswellenfunktionen zusammen. Es sind nur Übergänge zwischen solchen Rotationsniveaus erlaubt, deren Wellenfunktion unterschiedliche ±-Symmetrien aufweisen. Zusätzlich müßten bei homonuklearen Molekülen die Symmetrieeigenschaften s und a berücksichtigt werden, die dem Austausch der beiden Kerne Rechnung tragen. Es sind nur Rotationsübergänge zwischen Zuständen gleicher Symmetrie der Gesamteigenfunktion symmetrisch (s) bzw. antisymmetrisch (a) erlaubt. Im Falle eines Moleküls mit Kernen gleicher Ladung kombinieren gerade (g) Elektronenzustände nur mit ungeraden (u). Dieses führt dazu, daß z.B. ausgehend von einem Σ_g-Zustand nur Übergänge zu einem Σ_u-Zustand auftreten, aber nicht zu einem Σ_g-Zustand [15].

Nach dem Spinverbot ist ein Übergang nur dann erlaubt, wenn sich der Gesamtspin bzw. die Multiplizität M = 2S + 1 nicht ändert. Dies bedeutet, daß nur Übergänge von Singulett-Zuständen zu Singulett-Zuständen erlaubt sind, aber nicht zu Triplett-Zuständen.

B.1.2.5 Bandenköpfe

Bei der Ermittlung der Rotationstemperaturen genügt es, nur die Rotationsfeinstruktur eines Elektronenbandenspektrums zu betrachten. Die Terme $\tilde{\nu}_e$ und $\tilde{\nu}_v$ sind konstant, so daß nur $\tilde{\nu}_r$ berücksichtigt werden muß. Man erhält folgende Gleichung [14]:

$$\tilde{\nu}_r = \left[F(J)'' - F(J)' \right] = B' J' (J' + 1) - B'' J'' (J'' + 1) \qquad \text{Gl. 18}$$

Dabei ist B die Rotationskonstante, die gegeben ist durch:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \qquad \text{Gl. 19}$$

h ist das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und I das Trägheitsmoment des starren Rotators.

Nach den spektroskopischen Auswahlregeln sind nur Übergänge erlaubt, für die ΔJ = -1, 0, +1 ist. Hieraus folgt, daß man ausgehend von Gl. 18 für $\tilde{\nu}_r$ drei Gleichungen erhält [14]:

$$\tilde{\nu}_r = -\left(B' + B''\right) J'' + \left(B' - B''\right) J''^2 \qquad (P - Zweig) \qquad \text{Gl. 20}$$

$$\tilde{\nu}_r = \left(B' - B''\right) J'' + \left(B' - B''\right) J''^2 \qquad (Q - Zweig) \qquad \text{Gl. 21}$$

$$\tilde{\nu}_r = 2B' + \left(3B' - B''\right) J'' + \left(B' - B''\right) J''^2 \qquad (R - Zweig) \qquad \text{Gl. 22}$$

Anhand der Gleichungen erkennt man, daß es einen quadratischen Zusammenhang zwischen der Wellenzahl einer Rotationslinie $\tilde{\nu}_r$ und der Rotationsquantenzahl J gibt. Bei einer Auftragung der Rotationsquantenzahl gegen die Wellenzahl erhält man das Fortrat-Diagramm (Abb. 3). Jeder Datenpunkt im Fortrat-Diagramm entspricht einer Rotationslinie im Elektronenbandenspektrum.

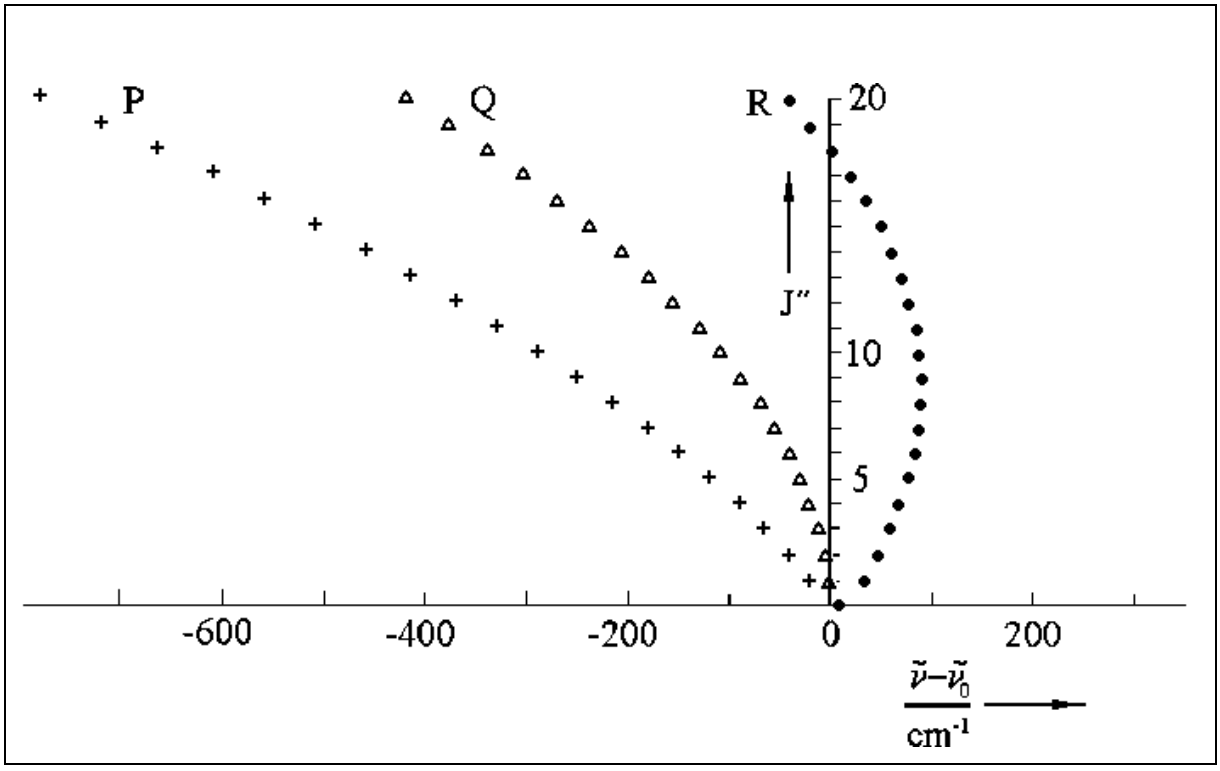

Abb. 3: Fortrat-Diagramm für B' = 0,9 B'' [14]

Durch die quadratische Abhängigkeit wird es möglich, daß die Wellenzahl zum einen mit steigendem J zunimmt, zum anderen bei weiter ansteigendem J wieder abnimmt, so daß ein Bandenkopf gebildet wird.

B.1.2.6 Intensität der Rotationslinien

Für die Intensität I der Spektrallinie, die bei einem Übergang auftritt, gilt [15]:

$$I = N\ h\ c\ \tilde{\nu}\ A \qquad \text{Gl. 23}$$

Hierbei ist N die Zahl der emittierenden Moleküle und A ist die Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission.

Der Faktor A wird in der Wellenmechanik mit der Summe der Matrizenquadrate $\sum |R|^2$ des Übergangsdipolmoments R des Moleküls in Beziehung gesetzt. Dieses ist das Produkt der Matrizenelementquadrate der Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsübergänge [16,17]. Interessant sind aber in diesem Zusammenhang nur die Übergangswahrscheinlichkeiten der Rotationsübergänge, die als Linienstärke oder *Hönl-London*-Faktor $S_{J',J''}$ bezeichnet werden. Sie sind folgendermaßen definiert:

$$S_{J',J''} = \sum_{M=-J}^{+J} \left| R_{rot}^{J'J''} \right| \qquad \text{Gl. 24}$$

Unter Einbeziehung der Boltzmann-Verteilungsfunktion kann man Gl. 24 umstellen und man erhält [17,18]:

$$I_{J''}^{J'} = C \cdot \tilde{\nu}^4\ S_{J',J''}\ e^{-\frac{hcF(J')}{kT}} \qquad \text{Gl. 25}$$

$$\text{mit } C = \frac{64}{3}\pi^4\ \frac{N}{Q}\ (2-\delta)\ \left|R_e^{n'n''}\right|^2\ \left|R_{vibr}^{v'v''}\right|^2\ e^{-\frac{hc[T_e(n')+G(v')]}{kT}} \qquad \text{Gl. 26}$$

Hierbei berücksichtigt der Faktor (2 - δ) die Λ-Verdopplung. Wenn $\Lambda' = 0$, dann ist δ = 1, ansonsten ist δ = 0 [17]

Anhand einer Auftragung von $\log\left(I_{J''}^{J'} / S_{J'J''}\ \tilde{\nu}^4\right)$ gegen $-F(J')$ für eine Anzahl von Rotationslinien kann die Rotationstemperatur T_{Rot} bestimmt werden.

Gl. 23 kann in einer allgemeineren Form geschrieben werden:

$$I = C\,\tilde{\nu}\; g_A\, A\, e^{-\frac{E}{kT}} \qquad \text{Gl. 27}$$

Somit kann diese Gleichung auch für die Bestimmung der Anregungstemperatur T_{Anr} herangezogen werden, weil sie in der allgemeinen Form keine Aussage über die Art der Übergänge macht. Im Falle der Bestimmung der Anregungstemperatur bezeichnet man A als die Übergangswahrscheinlichkeit bei Elektronenübergängen in den Atomen bzw. Ionen und g_A ist das statistische Gewicht der jeweiligen Elektronenzustände.

B.1.2.7 Rotationstemperaturen

Die Rotationstemperatur kann dann bestimmt werden, wenn Moleküle, Radikale und deren Dissoziationsprodukte an Prozessen im Plasma teilnehmen. Sie ist ein gutes Maß für die Gastemperatur, da die Massen der Moleküle bzw. Radikale von der gleichen Größenordnung wie die der neutralen Atome sind [19,20]. Zur Bestimmung der Rotationstemperatur wurde die $A^2\Sigma^+ \rightarrow X\,^2\Pi_i$ (0,0) Bande des OH-Radikals verwendet, deren Bandenkopf bei einer Wellenlänge von 306,4 nm liegt. Die Zahlen in den Klammern geben die beiden Quantenzahlen der Schwingungszustände an. Das Suffix i am Termsymbol bedeutet, daß es sich bei diesem Term um einen sogenannten invertierten Term handelt. Das bedeutet, daß die Spin-Bahn-Kopplungskonstante einen negativen Wert annimmt und somit die Multiplettkomponenten in der umgekehrten Reihenfolge ihrer Ω-Werte liegen. Dies bedeutet, daß die Energie des $^2\Pi_{1/2}$-Terms höher als die des $^2\Pi_{3/2}$-Terms ist [15].

Nach *Ishii et al.* [21] entspricht der $A^2\Sigma^+$-Zustand des OH dem sogenannten Hundfall b (vgl. Kap. B.1.2.2). Beim $X\,^2\Pi_i$-Zustand unterscheidet man zwischen einer langsamen und einer schnellen Rotation. Bei langsamer Rotation wird der Zustand besser durch den Hundfall a, bei schneller Rotation besser durch den Hundfall b beschrieben. Hier liegt eine Mischung zwischen beiden Fällen vor, und die Wechselwirkung zwischen Spin- und Bahnmoment darf nicht vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung der Rotationstemperatur wurde aus den zwölf vorhandenen Zweigen der Q_1-Zweig ($\Delta K = 0$ und $\Delta J = 0$) als intensivster Zweig ausgewählt. *Dieke* und *Crosswhite* [22]

berechneten die sogenannte Linienstärke in Abhängigkeit des Kopplungsparameters zwischen den beiden Hundfällen $Y = \bar{A}/B$ anhand folgender Gleichung:

$$S_Q = \frac{(2J+1)\left[\left(4J^2+4J-1\right)+U\left(8J^3+12J^2-2J-7+2Y\right)\right]}{32J\left(J+1\right)} \qquad \text{Gl. 28}$$

Hier sind $U = \left[Y^2 - 4Y + (2J+1)^2\right]^{\frac{1}{2}}$ und Y = -7,547.

Zur Berechnung der Rotationsenergie für den angeregten $^2\Sigma$-Zustand, in denen sich das Molekül im Falle des Q_1-Zweig befindet, kann folgende Gleichung verwendet werden:

$$F_1(K) = A(K+\frac{1}{2}) + BK\,(K+1) - DK^2\,(K+1)^2 + R(K+\frac{1}{2}) \qquad \text{Gl. 29}$$

Hier sind A = -0,0894 cm^{-1}, B = 16,961 cm^{-1}, D = 0,00204 cm^{-1} und R = 0,1122 cm^{-1}.

Aufgrund des ersten linearen Summanden kommt es zu einer guten Übereinstimmung mit den beobachteten Werten. Da das Molekül nicht völlig starr ist, was bei den Berechnungen angenommen wurde, wurde ein dritter Summand eingefügt. Dieser wird auch als Zentrifugalterm bezeichnet, da aufgrund der Zentrifugalkraft eine geringe Zunahme des Kernabstandes beim rotierenden Molekül auftritt [16]. Die Größe D ist dabei die Zentrifugalkonstante. Aufgrund der Spinaufspaltung wird ein vierter Term verwendet, wobei R die Kopplungskonstante ist.

Aufgrund der Gl. 25 und Gl. 27 ist für die Ermittlung der Rotationstemperatur anhand der Intensitätsverteilung bei den Rotationslinien des OH-Radikals die Kenntnis der Linienstärke S bzw. der Übergangswahrscheinlichkeiten A sowie der Energieterme E und Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ erforderlich. Diese Werte können den Arbeiten von *Dieke* und *Crosswhite* [22] entnommen werden. Trägt man $\log\left(I / S\,\tilde{\nu}^4\right)$ gegen E in einem sogenannten Boltzmann-Plot auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung $-(\log e)hc/kT$ oder -0,625/T, aus der die Rotationstemperatur berechnet werden kann.

Neben OH-Radikalen [23-26,28,29] können andere thermometrische Spezies zur Bestimmung von Rotationstemperaturen verwendet werden. In der Literatur wurde die Verwendung der Rotationslinien von N_2^+- [27-32] oder O_2^+- [21] Molekülionen, CN-Radikalen [33] sowie C_2-Molekülen [34,35] beschrieben.

B.1.2.8 Anregungstemperaturen

Die Anregungstemperatur wird durch das Verhältnis der Besetzungsdichten von Grund- und Anregungszustand von Atomen bzw. Ionen bestimmt. Deswegen ist die Anregungstemperatur in plasmadiagnostischen Untersuchungen, d.h. bei der Beschreibung der Korrelation von Linienintensitäten mit unterschiedlichen physikalischen Parametern, von großer Bedeutung [10]. Zur Bestimmung der Anregungstemperatur werden zum einen die „Linienpaar-Methode“ [6,36,37], zum anderen der in Kap. B.1.2.7 beschriebene Boltzmann-Plot verwendet.

Für die Ableitung der zur Berechnung der Temperatur benötigten Gleichungen sei auf das Kap. B.1.2.6 verwiesen. Die absolute Strahlungsdichte für eine Spektrallinie wird nach Gl. 27 gegeben durch [38]:

$$I_{mn} = \frac{(E_m - E_n) A_{mn} g_m N}{Q} \exp\left(-\frac{E_m}{kT_{Anr}}\right) \qquad \text{Gl. 30}$$

A_{mn} ist die Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission, $E_{m,n}$ die Energien des oberen und unteren Niveaus des Übergangs, g_m das statistische Gewicht des oberen Zustandes, N die Dichte der thermometrischen Spezies, Q die Zustandssumme der thermometrischen Spezies und T_{Anr} die Anregungstemperatur.

Häufig wird auch die sogenannte Oszillatorstärke f verwendet:

$$f = 1{,}5 \cdot 10^{-15}\ \lambda^3\ A_{mn} \qquad \text{Gl. 31}$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der betrachteten Linie, die bei einem Übergang von Zustand m nach Zustand n emittiert wird.

Setzt man Gl. 31 in Gl. 30 ein, so erhält man:

$$I_{mn} = 13{,}2\ \frac{f_{mn}\ g_m\ N}{\lambda_{mn}^3\ Q} \exp\left(-\frac{E_m}{kT_{Anr}}\right) \qquad \text{Gl. 32}$$

Betrachtet man bei der Linienpaar-Methode die Intensitätsverhältnisse zweier Linien, so erkennt man, daß die Dichteangabe N und die Zustandssumme Q entfallen, weil diese für sich in einer Ionisationsstufe befindlichen Spezies des betrachteten Elementes gleich sind. Setzt man die gemessenen Intensitäten I_1 und I_2 der beiden Linien ins Verhältnis, so sieht man, daß für die Bestimmung der Anregungstemperatur T_{Anr} alle anderen Variablen bekannt sind:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1\ A_1\ \nu_1}{g_2\ A_2\ \nu_2} \exp\left(-\frac{E_{m1} - E_{m2}}{kT_{Anr}}\right) \qquad \text{Gl. 33}$$

Man erhält für T_{Anr}:

$$T_{Anr} = \frac{0{,}625\ (E_1 - E_2)}{\log\frac{g_1\ A_1\ \lambda_2}{g_2\ A_2\ \lambda_1} - \log\frac{I_1}{I_2}} \qquad \text{Gl. 34}$$

Die Linienpaar-Methode ist relativ ungenau, da hierbei die Intensitäten zweier Spektrallinien verwendet werden. Das Verhältnis I_1/I_2 ändert sich schon durch kleine Meßfehler sehr stark. Eine Abschätzung des Fehlers kann anhand folgender Formel gemacht werden [10]:

$$\Delta T = \frac{T_{Anr}^2}{0{,}625(E_1 - E_2)}\left(\frac{\Delta A_1}{A_1} + \frac{\Delta A_2}{A_2} + \frac{\Delta I_1}{I_1} + \frac{\Delta I_2}{I_2}\right) \qquad \text{Gl. 35}$$

Hierbei ist $\Delta A_{1,2}$ der Fehler in den Übergangswahrscheinlichkeiten und $\Delta I_{1,2}$ der Fehler in den Intensitätsmessungen.

Anhand der Gl. 35 erkennt man, daß der größte Fehler durch die Ungenauigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten hervorgerufen wird. Diese Werte sollten sehr genau bekannt sein. Hier kann aber ein Fehler von bis zu 20 % auftreten, so daß bei einer Temperatur von 5000 K und bei Linien, die bei Übergängen zwischen Termen mit Energiedifferenzen E_1 - E_2 von 16000 cm^{-1} emittiert werden, ein Fehler von ± 1000 K auftreten kann [39]. Somit sind die nach der Linienpaar-Methode erhaltenen Werte sehr kritisch zu betrachten, sobald Aussagen über absolute Temperaturen gemacht werden müssen. Diese Methode eignet sich aber dazu, Veränderungen der Temperatur z.B. bei Änderungen von Betriebsparameter des Plasmas zu erkennen.

Benutzt man zur Bestimmung der Anregungstemperatur den Boltzmann-Plot, so ist die Genauigkeit dieser Methode besser als bei der Linienpaar-Methode, weil mehrere Linien einer thermometrischen Spezies herangezogen werden. Betrachtet man die logarithmierte Form der Gl. 32

$$\ln\left(\frac{I_{mn}\ \lambda_{mn}^3}{f_{mn}\ g_{mn}}\right) = \ln(13{,}2\ N) - \left(\frac{E_m}{kT_{Anr}}\right) \qquad \text{Gl. 36}$$

so erhält man bei einer Auftragung von $\ln\left(I_{mn}\ \lambda_{mn}^3\ /\ f_{mn}\ g_{mn}\right)$ gegen E_m eine Gerade mit der Steigung $-1/kT_{Anr}$. Aus der Steigung ist eine Bestimmung der Anregungstemperatur mit hoher Genauigkeit möglich.

An die thermometrische Spezies werden verschiedene Anforderungen gestellt. So müssen die Anregungsenergien, die statistischen Gewichte und die Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Oszillatorstärken bekannt sein (s.o.). Außerdem sollten die Linien im gleichen Wellenlängenbereich liegen, um Verfälschungen bei der Intensitätsmessung bedingt durch das optische System zu minimieren. Fe erfüllt die oben genannten Bedingungen gut. Zusätzlich decken die Anregungsenergien der Übergänge, für denen die Spektrallinien im Bereich von 367 - 382 nm liegen, einen großen Bereich ab, so daß Fe für präzise Temperaturbestimmungen sehr häufig als thermometrische Spezies verwendet wird [40,41].

B.1.2.9 Weitere Temperaturen

Die Gastemperatur ist ein Maß für die kinetische Energie neutraler Teilchen und Ionen. Sie ist von der gleichen Größenordnung wie die Rotationstemperatur [10]. Außerdem ist die Gas- bzw. Rotationstemperatur maßgeblich für die Effizienz der Verdampfung von in das Plasma eingebrachten Tröpfchen und festen Stoffen verantwortlich (vgl. Kap. B.1.2.7). Die Gastemperatur kann mittels Rayleigh-Streuung an Argonatomen [8,39] oder aus der Doppler-Verbreiterung von Spektrallinien [33,42,43] bestimmt werden.

Die Elektronentemperatur ist ein Maß für die kinetische Energie der Elektronen. Sie ist bei der Untersuchung von Anregungen und Ionisierungen durch Stöße mit Elektronen relevant [4]. Bei thermischem oder lokal thermischem Gleichgewicht im Plasma wird die Anregungstemperatur benutzt, um die Elektronentemperatur abschätzen zu können [44]. Die Elektronentemperatur kann aus der Intensität der Kontinuumstrahlung, die bei Rekombinationsprozessen von Gas- oder Analytionen mit langsamen Elektronen emittiert wird, ermittelt werden [8,10,45]. Außerdem kann sie aus Linien-zu-Kontinuum Intensitätsverhältnissen [8,10] oder mit Hilfe der *Thomson*-Streuung an den im Plasma frei beweglichen Elektronen [44,46,47] bestimmt werden.

Die Ionisationstemperatur ist für Gleichgewichte zwischen Analytatomen, Ionen und Elektronen im Plasma maßgeblich. Die Ionisationstemperatur kann bei thermischem Gleichgewicht im Plasma mit Hilfe der Saha-Gleichung (Gl. 8) bestimmt werden. Hierbei wird das Verhältnis der Intensitäten von einer Atom- und Ionenlinie des gleichen Elementes

gemessen [8]. Für die Ermittlung der Temperatur ist die Kenntnis der Elektronendichte wichtig. Diese kann aus der *Stark*-Verbreiterung von Spektrallinien bestimmt werden [10].

Für verschiedene Strahlungsquellen sind die verschiedenen Temperaturen in Tab. 1 wiedergegeben. Man erkennt, daß die höchsten Temperaturen beim Funken erreicht werden. Anschließend folgen der Bogen und das ICP mit fast identischen Temperaturen. Es kann angenommen werden, daß Bögen und Funken im lokal thermischen Gleichgewicht sind, da alle Temperaturen in etwa gleich sind. Das ICP ist ein Grenzfall. Hier erhält man leicht unterschiedliche Temperaturen, so daß es im Plasma Abweichungen vom lokal thermischen Gleichgewicht gibt [18]. Beim MIP und bei der Niederdruckentladung unterscheiden sich die einzelnen Temperaturen sehr stark, so daß man hier nicht mehr von einem lokal thermischen Gleichgewicht im Plasma sprechen kann.

Tab. 1: Temperaturen bei verschiedenen Strahlungsquellen [4]

Strahlungsquelle	Temperatur / K				
	T_{Rot}	T_{Anr}	T_e	T_{Ion}	
Bogen	5.000	5.000	5.500	5.000	LTE
Funken		20.000	20.000	20.000	LTE
ICP	4.800	5.000	6.000	6.000	≈ LTE
MIP	2.000	4.000	6.000	6.000	kein LTE
Niederdruckentladung	600	20.000	30.000	30.000	kein LTE

Ist ein Plasma im lokal thermischen Gleichgewicht, dann sind alle Temperaturen außer der Strahlungstemperatur gleich. Anhand der bei Messungen der unterschiedlichen Temperaturen auftretenden Temperaturdifferenzen kann somit eine Aussage über mögliche Abweichungen vom lokal thermischen Gleichgewicht gemacht werden.

Als weiteres Kriterium für lokal thermisches Gleichgewicht kann die Elektronendichte benutzt werden. Nach *Griem* [48] gilt beim lokal thermischen Gleichgewicht:

$$n_e >> 1{,}6 \cdot 10^{12} \sqrt{T_e} \left(\Delta E\right)^3 / cm^3 \qquad \text{Gl. 37}$$

Dabei ist n_e die Elektronendichte, T_e die Elektronentemperatur und ΔE die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Energiezuständen.

Liegt die Elektronendichte für eine gegebene Temperatur über dem mit Hilfe von Gl. 37 errechneten Wert, so befindet sich das Plasma im lokal thermischen Gleichgewicht. Die Elektronendichte kann auf verschiedene Weise bestimmt werden. Sie kann anhand der *Stark*-Verbreiterung von Spektrallinien [49] oder anhand der Intensität der Kontinuumstrahlung [37,45] bestimmt werden. Außerdem kann sie aus dem Intensitätsverhältnis der Atom- und Ionenlinie eines Elementes ermittelt werden, z.B. aus dem Verhältnis der Intensitäten der Mg I 285,21 nm Linie zu der Mg II 279,55 nm Linie oder der Fe I 252,28 nm Linie zu der Fe II 258,58 nm Linie [50,51]. In der Literatur werden Beispiele für in Plasmen gemessene Elektronendichten und die korrespondierenden Temperaturen T_{LTE} aufgeführt [39,45,46].

B.1.3 Strahlungsquellen

Die Atomspektrometrie ist eine der ältesten Prinzipien für instrumentelle Elementbestimmungen. Sie geht auf Arbeiten von *Bunsen* und *Kirchhoff* aus der Mitte des 19. Jahrhunderts zurück. Sie erkannten, daß jedes Element ein charakteristisches Linienspektrum emittiert, wenn es in eine Flamme eingebracht wird. Der limitierende Faktor der Flamme stellt aber die Temperatur dar. Aufgrund der niedrigeren Temperatur der Flamme ist eine Bestimmung von Elementen mit hohen Anregungsenergien nicht mit ausreichender Empfindlichkeit möglich.

Seit den 70er Jahren hat eine bemerkenswerte Wiederbelebung der optischen Emissionsspektrometrie stattgefunden. Infolge der Entwicklung der analytischen Hochtemperaturplasmen können Elemente mit hohen Anregungsenergien nunmehr mit viel niedrigeren Nachweisgrenzen bestimmt werden. Die Flammenemission ist nur noch für die Bestimmung von Elementen mit niedrigen Anregungsenergien (Alkalimetalle wie z.B. Na, K) von Bedeutung. Neben der Bestimmung von Elementen in wäßrigen Lösungen ist die Analyse von Feststoffen eine wichtige Aufgabe in der analytischen Chemie. Für die Direktanalyse von Feststoffen können u.a. Bögen, Funken oder Glimmentladungen verwendet werden. Bögen werden z.B. zur Analyse von Gesteinsproben eingesetzt. Man erreicht mit dieser Methode Nachweisgrenzen im unteren $\mu g\ g^{-1}$-Bereich, wobei die relative Standardabweichung hoch

(> 30 %) sein kann. Bei der Funkenspektrometrie liegen die Nachweisgrenzen in etwa wie beim Bogen, wobei Standardabweichungen um 1 % auftreten. Hauptanwendungsgebiet für die OES mit Funken ist die Analyse von Metallen, z.B. die Bestimmung von Al, Cu, Cr, Nb, V in Stählen. Eine weitere Methode für direkte Elementbestimmungen in Feststoffen ist die OES mit Glimmentladungen. Diese wird hauptsächlich für die Bulk-Analyse von Metallen und für die Registrierung von Tiefenprofilen bei einer Abtragsrate von ca. 1 - 3 µm min^{-1} verwendet. Für genauere Informationen über den Aufbau und die Funktionsweise dieser drei Methoden sei auf die Literatur verwiesen [4,146].
Für die Bestimmung von Elementen mit hohen Anregungsenergien oder auch von Elementen mit thermisch stabilen Verbindungen in Flüssigkeiten oder Feststoffen nach Aufschluß haben sich die Hochtemperaturplasmen durchgesetzt. Zu diesen neueren Plasmen zählen das Gleichstrombogenplasma („direct current plasma“, DCP), das induktiv gekoppelte Plasma („inductively coupled plasma“, ICP), das mikrowelleninduzierte Plasma („microwave induced plasma“, MIP) und das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma („capacitively coupled microwave plasma, CMP). Die Prinzipien und die wichtigsten analytischen Güteziffern werden im folgenden beschrieben.

B.1.3.1 Gleichstrombogenplasma (DCP)

Die Entwicklung von Gleichstrombogenplasmen für die Analyse von Flüssigkeiten geht auf die Arbeiten von *Margoshes* und *Scribner* [52] und von *Korolov* und *Vainshtein* [53] zurück. Es wird zwischen einem strom-führenden Bogenplasma und einem stromfreien Gleichstrombogenplasma unterschieden.

Beim stromführenden Plasma kann eine Kühlung des Plasmas infolge von Veränderungen in der Zusammensetzung des Aerosols durch einen Anstieg der Spannung kompensiert werden, wodurch eine Stabilisierung der Strahlungsquelle erreicht wird. Steigt dagegen die Elektronendichte im Plasma an, wie es durch einen Anstieg der Konzentration von leicht ionisierbaren Elementen (EIE) verursacht wird, so kann es zu einem Zusammenbruch der Spannung und einem Erlöschen des Plasmas kommen. Anders als beim stromführenden Plasma wird die Beobachtungszone beim stromlosen Plasma außerhalb des stromführenden Bereiches gewählt. Die Unterhaltung der Entladung in diesem Bereich wird durch einen

zusätzlichen Gasfluß ermöglicht, der senkrecht zu der Richtung des Stromes und der Beobachtungsrichtung geführt wird. Weil die Beobachtungszone stromlos ist, reagiert das Plasma sehr stark auf unterschiedliche Zusammensetzungen des Aerosols, da hier keine Leistung zur Kompensation dem Plasma zugeführt werden kann. Deswegen ist das stromfreie Plasma unempfindlich gegenüber dem Eintrag von leicht ionisierbaren Elementen. Es kommt nur zu einer Verschiebung des Ionisierungsgleichgewichtes und es tritt eine sogenannte „Ambipolare Diffusion“ auf. Diese bezieht sich darauf, daß es in der Beobachtungszone des Plasmas aufgrund eines Anstiegs der Ionisation zu einem Druckanstieg kommt. Dieses hängt mit der Tatsache zusammen, daß der Druck der Partikeldichte proportional ist. Infolge dieses Druckes bewegen sich die Elektronen und Ionen zu den Randbereichen des Plasmas. Da Elektronen leichter sind als Ionen, bewegen sie sich im Plasma schneller nach außen und es baut sich ein Kraftfeld auf, welches den Druck auf die positiven Ionen verstärkt, so daß sie sich verstärkt zu den Randbereichen des Plasmas bewegen. Dadurch erhöht sich das Volumen des Plasmas.

Heute hat sich das Drei-Elektroden-Gleichstromplasma durchgesetzt, wie es in Abb. 4 abgebildet ist.

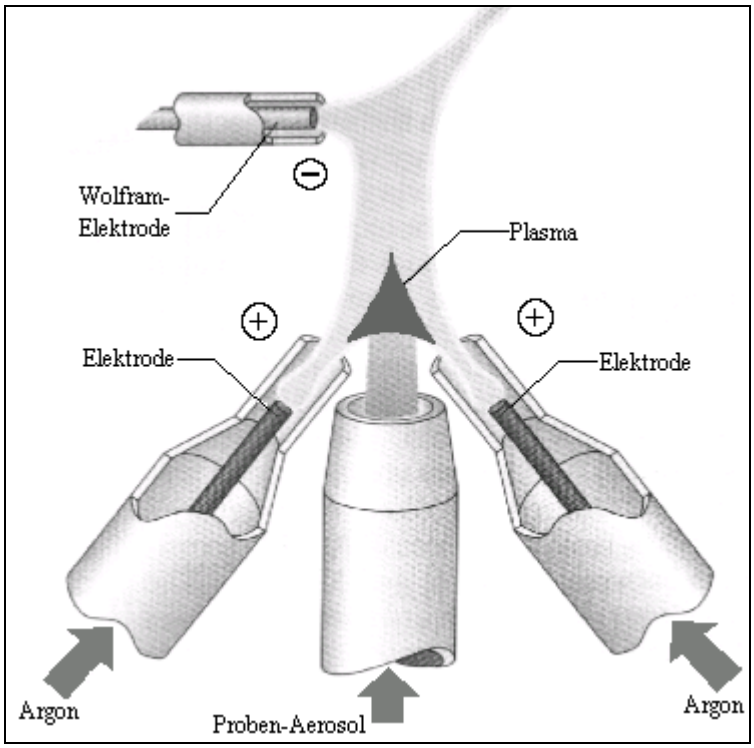

Abb. 4: DCP [54]

Das DCP hat zwei aus Graphit gefertigte Anoden, die jeweils eine eigene Spannungsversorgung (~ 10 A, 60 V) besitzen, und eine Kathode aus Wolfram. Um ein Abbrennen der Elektroden zu vermeiden, werden die Elektroden von einem Schutzgas umspült. Der Gesamtgasstrom bei diesem Plasma liegt bei ca. 8 L min^{-1}. Die optimale Beobachtungszone befindet sich unterhalb der Verbindungsstrecke der beiden positiven Elektroden und somit außerhalb des stromführenden Bereiches des Plasmas. In einem Drei-Elektroden-Gleichstromplasma liegen die Temperaturen bei ca. 6000 K und die Elektronendichte bei $n_e = 10^{14}$ cm^{-3}. Das Plasma ist nahezu im lokal thermischen Gleichgewicht [55]. Die Probensubstanz kann mit Hilfe der pneumatischen Zerstäubung in das Plasma gebracht werden. Bei der OES am DCP werden Nachweisgrenzen von 5 - 100 ng ml^{-1} erreicht. Für Elemente wie z.B. Co oder Si sind die Nachweisgrenzen mit 0,009 µg mL^{-1} bzw. 0,008 µg mL^{-1} sogar niedriger als bei der OES am ICP [56]. Dabei haben hohe Salzfrachten (> 100 g L^{-1}) nur einen geringen Einfluß auf die Nachweisgrenzen. Aus diesem Grund wird das DCP für die Bestimmung von Spurenbestandteilen in Gewässern eingesetzt [57]. In Verbindung mit einem Echelle-Spektrometer (vgl. Kap. B.1.5.3) können auch in Materialien mit linienreichen Spekten, wie z.B. Stahllegierungen, Bestimmungen durchgeführt werden.

B.1.3.2 Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)

Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) wurde erstmals 1961 von *Reed* beschrieben [58,59]. Er benutzte das Plasma für die Kristallzüchtung. Von *Greenfield* et al. [60] und *Wendt* und *Fassel* [61] wurde das ICP 1964 zuerst als Strahlungsquelle für die optische Emissionsspektrometrie eingesetzt. Heute ist das ICP die meistverwendete Strahlungsquelle in der analytischen Atomspektrometrie. Der Aufbau eines ICP-Spektrometers ist in Abb. 5 wiedergegeben. Der Plasmabrenner besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren, die innerhalb der Spule eines HF-Generators (27,12 MHz oder 40,68 MHz) angeordnet sind. Die Zündung des Plasmas erfolgt mit Hilfe eines Tesla Funkens, wobei ein Teil des als Arbeitsgas verwendeten Argons ionisiert wird und freie Elektronen entstehen. Durch die Induktion eines HF-Stroms in dem leitfähigen Gas kommt eine lawinenartige Ionisierung zu Stande. Infolge der effizienten Energieeinkopplung kommt es im Plasma ohne direkten Elektrodenkontakt zu Temperaturen von 6000 - 10000 K. Durch Optimierung der Gasströme und der

Brennergeometrie kann ein toroidales Plasma erzeugt werden, bei dem das aus Lösungen erzeugte Aerosol zentral durch das innere Quarzrohr in das Plasma geleitet werden kann, ohne daß es zu einer Beeinträchtigung der Stabilität des Plasma kommt. Um ein Schmelzen der Plasmatorch zu verhindern, wird durch das mittlere Rohr weiteres Argon als Hilfsgas geleitet. Beim ICP werden meistens Gasströme von 10 - 20 L min^{-1} benötigt, was sich nachteilig auf die Betriebskosten auswirkt. Neuerdings werden auch sogenannte „Minitorches“ entwickelt, die nur einen Gasfluß von ca. 6 L min^{-1} [62] benötigen und dadurch geringere Betriebskosten verursachen.

Im ICP sind die Anregungstemperaturen (T_{Anr}) in etwa 6000 K und die Rotationstemperaturen (T_{Rot}) 4000 - 6000 K [28]. Die Elektronendichte liegt dabei bei $n_e = 10^{14}$ - 10^{16} cm^{-3} und das Plasma befindet sich nahezu im lokal thermischen Gleichgewicht.

Aufgrund der Temperaturen im Plasma und einer relativ langen Verweilzeit der Probe (ca. 1 ms) kann eine effiziente Atomisierung, Ionisierung und Anregung der Atome und Ionen stattfinden [2,63]. Es werden in der OES am ICP für viele Elemente Nachweisgrenzen im Bereich von 0,1 ng mL^{-1} (Mg, Ca) bis 50 ng mL^{-1} (As, Th) erreicht, wobei sich der lineare Bereich über 4 – 5 Dekaden erstreckt. Bei einer geeigneten Wahl der Anregungsbedingungen kann auf diese Weise eine Vielzahl von Elementen optimal angeregt werden, so daß die OES am ICP sich sehr gut für Multielementbestimmungen eignet. Hierbei ist aber die Zusammensetzung der Matrix zu beachten. Infolge des Eintrages von leicht ionisierbaren Elementen in das Plasma werden dessen Eigenschaften in starkem Maße beeinflußt. So kann es zu einem Absinken der Anregungstemperaturen im Plasma kommen [64], da für die Ionisation dieser Elemente extra Energie benötigt wird. Außerdem werden die Ionisierungsgleichgewichte der Elemente im Plasma beeinflußt, da infolge der Ionisierung von leicht ionisierbaren Elementen die Elektronendichte im Plasma sich verändert. Zusätzlich kann es aufgrund der „Ambipolaren Diffusion“ (vgl. Kap. B.1.3.1) zu Änderungen des Plasmavolumens kommen [4]. Die OES am ICP kann wegen der hohen, im Plasma erreichten Temperaturen auch für die Analyse von refraktären Verbindungen (z.B. SiC, Al_2O_3, ZrO_2) und die Bestimmung deren Verunreinigungen verwendet werden [65,66]. Weiter kann die OES am ICP für Spurenbestimmungen in der Umweltanalytik [67], in der Geologie [68], bei der Analyse von Metallen [69] und in der klinischen Chemie [76] eingesetzt werden.

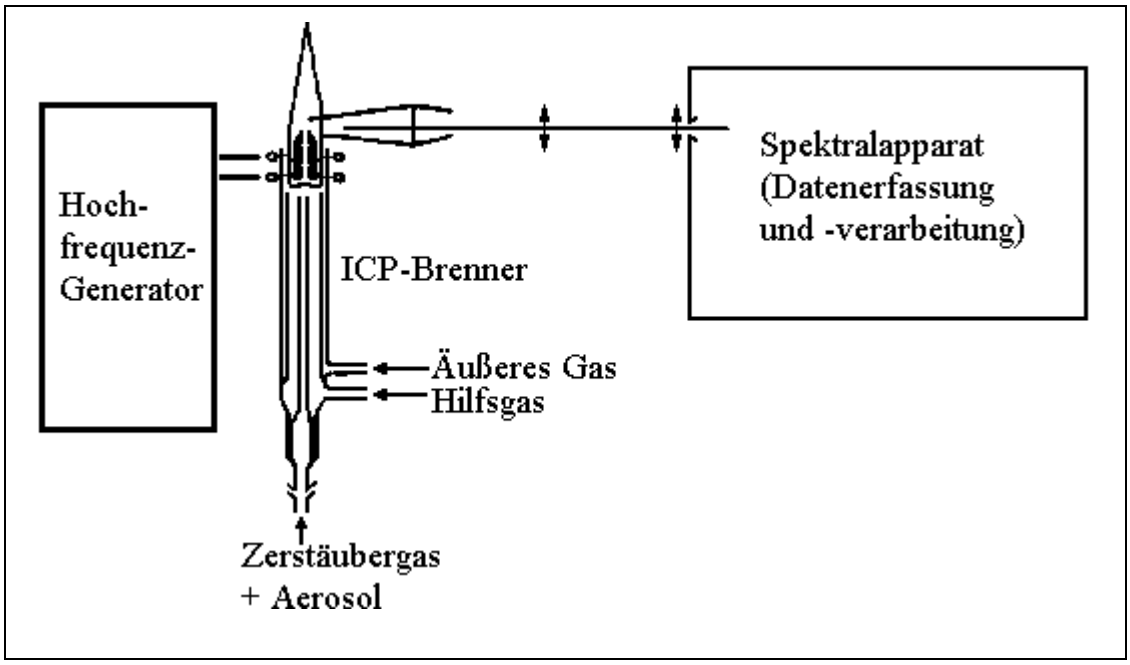

Abb. 5: ICP-Spektrometer

B.1.3.3 Mikrowellenplasmen

Neben den hochfrequenten Plasmen gibt es auch Plasmen, die mit Hilfe von Mikrowellen erzeugt werden. Mikrowellen sind elektromagnetische Wellen mit Frequenzen im Bereich von 10^9 bis 10^{12} Hz. Ihre Wellenlänge liegt bei 30 cm bis 0,3 mm [70]. Sie werden in der Regel in einem Magnetron erzeugt. Dazu werden innerhalb des Magnetrons Elektronen aus einer Glühkathode emittiert. Diese bewegen sich radial von der Kathode nach außen zu einer Anode, die eine Anzahl von gekoppelten Resonatoren enthält. Neben einem starken statischen Magnetfeld wird auch ein radiales statisches elektrisches Feld angelegt, weil ansonsten die Elektronen bei einem alleinigen Einfluß des Magnetfeldes auf unregelmäßigen Bahnen zur Anode gelangen würden. Aufgrund dieser beiden Felder entsteht ein elektromagnetisches Feld, welches die Elektronen abbremst und die Energie der Elektronen aufnimmt [70].

Um die Energie dieser Mikrowellenfelder zu nutzen, werden sogenannte Resonatoren verwendet. Sie nehmen einen Raum ein, der von ideal leitenden Metallwänden umschlossen ist. In einer der Wände befindet sich eine kleine Öffnung, die mit einem Mikrowellensystem gekoppelt ist. Die Übertragung der Mikrowellenenergie erfolgt in der Regel über ein Koaxialkabel. In einem Hohlraum wird dieser dem Mikrowellensystem bei ganz bestimmten Frequenzen Leistung entziehen, wenn Resonanz auftritt. Diese Frequenzen werden als

Resonatorfrequenzen des Hohlraumes bezeichnet. Innerhalb des Hohlraumes ensteht eine stehende Welle, wenn die Größe des Hohlraumes die halbe Wellenlänge oder ganzzahlige Vielfache davon ist. Mit Hilfe eines beweglichen Stempels kann die Geometrie des Hohlraumes verändert und somit auf die Resonatorfrequenz abgestimmt werden. So wird erreicht, daß ein Maximum an Mikrowellenenergie dem Plasma zugeführt wird.

a) Mikrowelleninduziertes Plasma (MIP)

Das sogenannte mikrowelleninduzierte Plasma kann sowohl unter reduziertem als auch bei atmosphärischem Druck betrieben werden. Am Anfang der Entwicklung dieser Art von Plasmen wurde das MIP unter reduziertem Druck betrieben [71]. *Kawaguchi* und *Vallee* [72] setzten die OES am MIP zur Bestimmung von Metallen in biologischen Proben ein. Der Nachteil dieses Plasmas war aber, daß es bei zu geringer Leistung betrieben wurde und es daher nur wenig stabil war. Außerdem reichte aufgrund der geringen Leistung die Temperatur im Plasma nicht aus, um Elemente mit höheren Anregungsenergien ausreichend anzuregen.

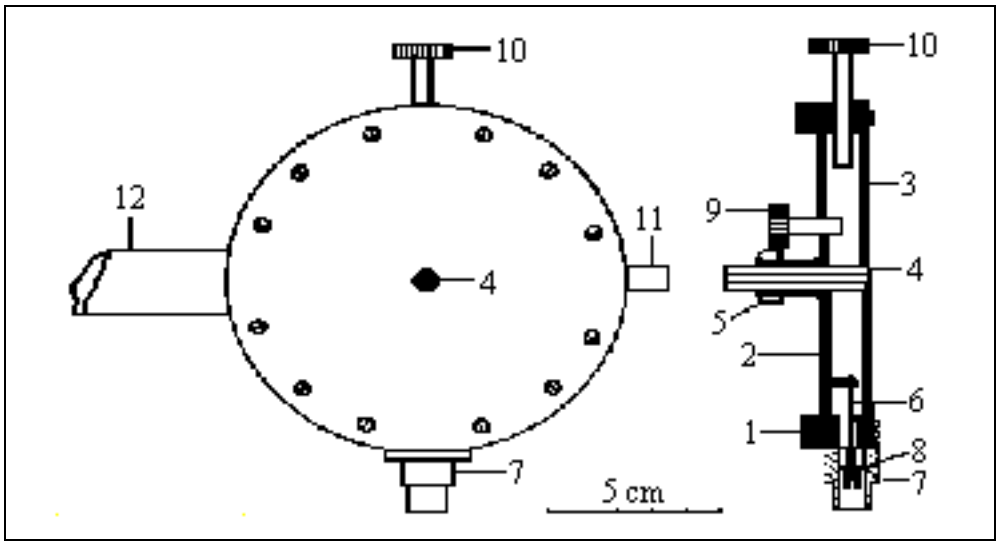

Abb. 6: TM_{010}-Resonator nach *Beenakker* [73]: Zylinderwände (1 - 3); Quarzrohr mit Halterung (4 + 5); Kurzschlußschleife (6); HF-Koaxialanschluß (7); Dichtring (8); Abstimmschrauben (9 + 10); Luftkühlung (11); Resonatorhalterung (12)

Mit der Entwicklung eines sogenannten TM_{010}-Resonators durch *Beenakker* 1976 [73] nahm die Bedeutung der Mikrowellenplasmen in der Atomspektrometrie sehr stark zu. Er entwickelte ein Plasma, das unter atmosphärischem Druck bei einem Gasverbrauch von weniger als 1,0 L min^{-1} Ar oder He und bei einer Leistung unterhalb von 100 W betrieben werden kann. Der Aufbau eines TM_{010}-Resonators ist in Abb. 6 wiedergegeben. Dieser Resonator ist zylindrisch, wobei der Durchmesser bei ca. 10 cm liegt [73].

Die Energie wird mittels einer Antenne in das Innere des Resonators übertragen, wo eine stehende Welle erzeugt wird. Am Ort der größten Feldstärke durchläuft ein Brennerrohr den Resonator. Das Brennerrohr ist aus Quarz oder Keramik gefertigt und enthält das Plasma. Es werden beim MIP Anregungstemperaturen von 4000 – 6000 K [74], Rotationstemperaturen von 1500 – 3500 K und Elektronentemperaturen zwischen 30000 und 50000 K [75] erreicht. Die großen Unterschiede in den Temperaturen machen deutlich, daß sich dieses Plasma nicht im lokal thermischen Gleichgewicht befindet.

Für die Probenzuführung sind nur eine beschränkte Anzahl von Techniken geeignet. Wegen der niedrigen Temperatur im Plasma konnten zuerst keine nassen Aerosole eingebracht werden, da hierdurch das Plasma instabil wurde und erlosch. Aus diesem Grund wurde für das MIP hauptsächlich die elektrothermische Verdampfung als Probenzuführungstechnik eingesetzt [76]. Nach einer Reihe von Maßnahmen konnte die Stabilität des Plasmas über einen größeren Arbeitsbereich verbessert werden [77], und es gelang, toroidale Plasmen zu erzeugen. Hierzu ist eine höhere Leistung erforderlich und das Arbeitsgas muß u.U. tangential in das Entladungsrohr eingeleitet werden [78-80]. Dann wird es möglich, nasse Aerosole in das Plasma einzuleiten und das MIP z.B. als elementspezifischen Detektor in der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) einzusetzen [81]. Das MIP im TM_{010}-Resonator ist besonders für die elementspezifische Detektion in der Gaschromatographie (GC) geeignet. Hier wird im TM_{010}-Resonator mit He ein MIP erzeugt [82,83]. Da im allgemeinen die Nachweisgrenzen für die OES am MIP höher liegen als bei der OES am ICP, hat sich die Anwendung des MIPs auf spezielle Gebiete beschränkt. Da anders als beim ICP leicht He als Arbeitsgas verwendet werden kann, können auch Elemente mit hohen Anregungsenergien wie z.B. B, P, S und die Halogene bestimmt werden [84]. Dabei kann die Fließ-Injektion oder die Zerstäubung mit einem Ultraschallzerstäuber verwendet werden. Für F wurden mit der Fließ-Injektion in wäßrigen Lösungen Nachweisgrenzen von 36 µg mL^{-1} für das Fließ-Injektions-System und 10 µg mL^{-1} für die Zerstäubung mit einem

Ultraschallzerstäuber erhalten. Außerdem eignet sich das MIP für die Bestimmung von Elementen mit flüchtigen Hydriden. Hier werden Nachweisgrenzen von 1,3 ng mL^{-1} [85] für As und nach Abtrennung von H_2 und H_2O-Dampf sogar von 0,3 ng mL^{-1} für As und 6,1 ng mL^{-1} für Sb erhalten [86]. In umweltrelevanten Proben konnte eine Speziation von Organoblei- und Organozinn-Verbindungen durchgeführt werden [87]. Auch wurde das MIP zur kontinuierlichen Bestimmung von Spuren an Hg in Abgasen (bis zu 0,3 µg m^{-3}) vorgeschlagen [88].

Das Surfatron wurde 1978 zuerst von *Hubert et al.* [89] beschrieben (Abb. 7). Hier wird die Mikrowellenenergie über eine senkrecht zur Brennerrichtung befindliche Antenne in den Resonator übertragen. Dieser Resonator ist am Ort der maximaler Feldstärke durchbohrt und mit einem Brennerrohr aus Quarz oder Keramik versehen, in dem das Plasma betrieben wird [4]. Als Arbeitsgas können auch hier Ar und He verwendet werden. Die Vorteile dieses Plasmas liegen in seiner im Vergleich zum TM_{010}-Resonator höheren Stabilität, so daß der Probeneintrag sich einfacher gestaltet.

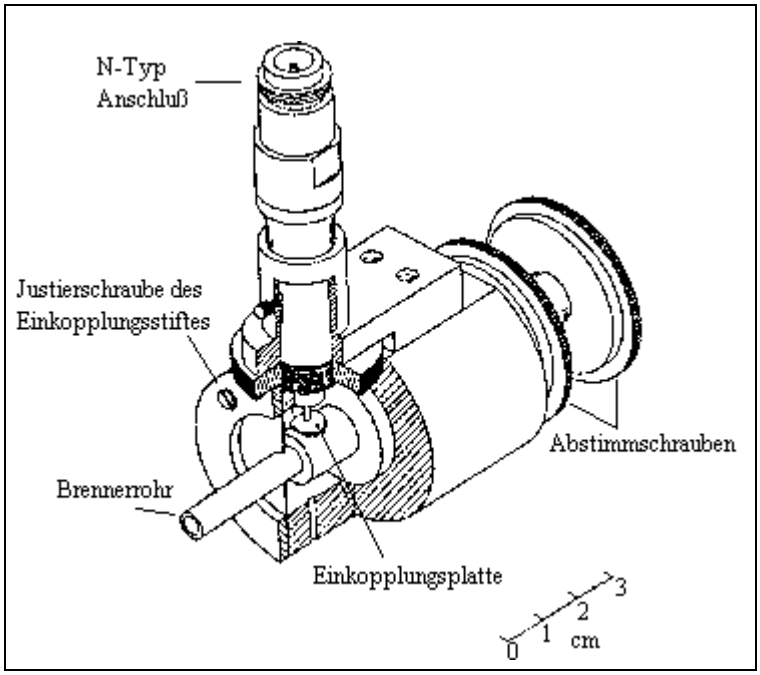

Abb. 7: Surfatron [90]

Das Surfatron konnte mit He als Arbeitsgas in Verbindung mit der Hydridtechnik zur Bestimmung von As [91] und für die Bestimmung von Nichtmetallen in wäßrigen Lösungen eingesetzt werden [92]. Beim Surfatron ist es nicht unbedingt erforderlich, das Lösungsmittel

durch Einsatz einer Desolvatisierungseinheit zu entfernen. Untersuchungen haben aber gezeigt, daß dieses zu einer Steigerung der Empfindlichkeit führt. So wurden von *Galante et al.* [92] unter Einsatz einer Desolvatisierungseinheit Nachweisgrenzen für P und I von 0,37 bzw. 1,6 $\mu g\ g^{-1}$, für B, S und Cl zwischen 4 und 20 $\mu g\ g^{-1}$ und für C von 12 $\mu g\ g^{-1}$ erhalten.

b) Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma (CMP)

Das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma wurde erstmals 1951 von *Cobine* und *Wilbur* [93] in der Literatur erwähnt. In den 60er Jahren setzten *Mavrodineanu* und *Hughes* [94] das CMP erstmals als Strahlungsquelle für die optische Emissionsspektrometrie ein. Die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten des CMPs wurden von *Jecht* und *Kessler* [1,95,96] und von *Tappe* und *van Calker* [97,98] beschrieben. Für die in der Literatur erwähnten Anwendungen des CMPs waren in den 80er Jahren verschiedene Geräte kommerziell erhältlich [99].

Beim CMP werden die Mikrowellen in einem Magnetron erzeugt und die Energie über ein Koaxialkabel zu dem Brennersystem geführt (Abb. 8). Im Brenner ist der Innenleiter etwas länger als der Außenleiter und ragt in den Resonanzraum hinein. Auf dem Außenleiter sitzt ein Kamin, der den Resonanzraum begrenzt. Weil Innen- und Außenleiter nicht in direktem Kontakt miteinander stehen, ist eine kapazitive Einkopplung der Energie in das zwischen den beiden Leitern lokalisierte Plasma gegeben. Man kann beim CMP das stromführende Plasma mit dem Dielektrikum eines Kondensators vergleichen. Mit Hilfe eines Abstimmgliedes kann die Resonanzfrequenz im Plasma der Arbeitsfrequenz von 2,45 GHz angepaßt und die reflektierte Leistung minimiert werden.

Das CMP wird bei Leistungen zwischen 400 und 800 W, in Ausnahmefällen auch bis 1600 W [100], betrieben, wobei Gasflüsse zwischen 0,5 und 4,0 L min^{-1} verwendet werden. Es können als Arbeitsgase Ar und He aber auch preiswertere Gase wie O_2, N_2 oder sogar Luft eingesetzt werden.

Zur Probenzuführung können die in Kapitel B.1.4 beschriebenen Techniken verwendet werden. Hierbei wird das erzeugte Aerosol durch den Innenleiter in das Plasma geführt. Zum

Schutz des Innenleiters vor Korrosion wird dieser mit einem PTFE- oder Quarzrohr ausgekleidet.

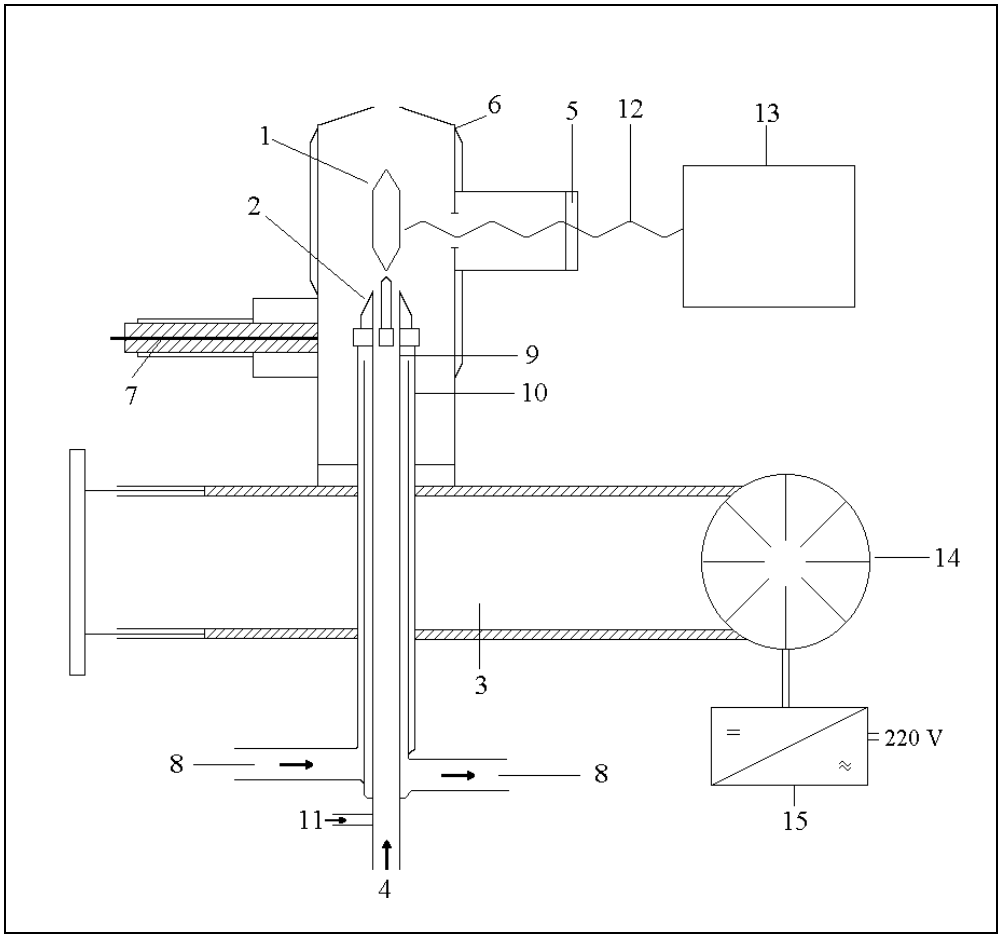

Abb. 8: Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma (CMP): Plasma (1); Brennerspitze (2); Hohlleiter mit Abstimmglied (3); Zuleitung des Probenaerosols mit dem Arbeitsgas (4); Austrittsspalt mit Quarzfenster (5); Brennermantel (gekühlt) (6); Zündkabel (7); Wasserkühlung (8); Innenleiter (9); Außenleiter (10); Hilfsgasfluß (11); Lichtleiter (12); Spektralapparat mit SEV und Ausgabeeinheit (13); Mikrowellen-Generator (14); Spannungsversorgung (15)

Die elementspezifische Strahlung, die infolge der Anregung der in das Plasma eingebrachten Spezies emittiert wird, wird mit Hilfe eines Spektrometers spektral zerlegt. Dazu wird die Strahlung mit Hilfe eines Lichtleiters und einer Linse auf den Eintrittsspalt eines Monochromators fokusiert. Die Strahlungsquelle kann aber auch direkt auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet werden. Der Einsatz des Lichtleiters ermöglicht es, zum

einen den Aufbau der Apparatur zu vereinfachen, da Strahlungsquelle und Monochromator nicht mehr in einer Linie aufgebaut sein müssen. Zum anderen können auf einfache Weise axiale und radiale Emissionsverteilungen aufgenommen werden. Bei der Aufnahme solcher Verteilungen muß nur das plasmaseitige Ende des Lichtleiters nebst der vorgeschalteten Linse und nicht mehr die komplette Strahlungsquelle vor dem Eintrittsspalt des Monochromators bewegt werden (vgl. Kap. C.3.2.3).

Im Vergleich zum ICP sind im CMP die Anregungs- und Rotationstemperaturen niedriger (T_{Anr} = 3100 – 5300 K, T_{Rot} = 2100 - 4300 K) [101]. Wegen der niedrigeren Anregungs- und Rotationstemperaturen ist die Effizienz der Verdampfung und der Atomisierung bzw. Ionisierung der in das Plasma eingeleiteten Analyten geringer als beim ICP. Dementsprechend sind die Linien-Untergrund-Verhältnisse niedriger und die Nachweisgrenzen für die meisten Elemente liegen im Falle von wäßrigen Lösungen in der Regel um eine Größenordnung höher als bei der OES am ICP [102].

Infolge der höheren Nachweisgrenzen, aber besonders auch wegen der rasanten Entwicklung der OES am ICP wurde die OES am CMP sehr stark in den Hintergrund gedrängt. Es wurde lange Zeit angenommen, daß in der OES am ICP keine Matrixeffekte auftreten, während man beim CMP schon früh erkannte, daß Änderungen der Probenmatrix einen entscheidenden Einfluß auf die Geometrie des Plasmas haben [103]. Die OES am CMP ist aber aus wirtschaftlichen Gründen attraktiver, da ihre Anschaffungs- und Betriebskosten im Vergleich zur OES am ICP insbesondere wegen des wesentlich niedrigeren Gasverbrauch erheblich geringer sind. Auch die einfache Handhabbarkeit ist ein großer Vorteil. Im Vergleich zum MIP, das aufgrund der niedrigeren Betriebsleistung bei vielen Techniken der Probenzuführung leicht erlöschen kann [9,104], können beim CMP sowohl nasse Aerosole als auch organische Substanzen [105] in das Plasma eingebracht werden, ohne daß es zu einer Beeinträchtigung seiner Stabilität kommt. Ein weiterer Vorteil des CMPs ist die Verwendbarkeit von verschiedenen Arbeitsgasen. So kann durch eine geeignete Wahl des Arbeitsgases eine Vielzahl an analytischen Fragestellungen optimal gelöst werden. Die Verwendung von Luft als Arbeitsgas ist nicht nur wegen der Einsparung von Kosten attraktiv, sondern es wird auch eine „on-line“ Analyse von strömenden Gasen oder Flüssigkeiten möglich.

In der Literatur wurden im Laufe der Jahre eine große Anzahl von Anwendungsmöglichkeiten beschrieben. Übersichtsartikel über die Entwicklung und die analytischen Anwendungen der OES am CMP wurden durch *Dahmen* im Zeitraum von 1981 bis 1992 verfaßt [106-117]. Beim CMP wurden Messungen von Anregungs- und Rotationstemperaturen sowie der Elektronendichte durchgeführt [9,20,102,118,119]. Auch wurden durch Begleitsubstanzen verursachte Analysenstörungen untersucht [120,124]. *Atsuya* und *Akatsuka* zeigten, daß mit der OES am CMP Bestimmungen von Haupt- (Fe), Neben- (Cr, Mn) und Spurenbestandteilen (As) in Stählen durchgeführt werden können [121-123]. *Burman* und *Boström* beschrieben die Bestimmung von den Elementen Co, Cr, Cu, Ni, Sr, V, Zn und Zr im Konzentrationsbereich von 0 - 2250 $\mu g\ g^{-1}$ in verschiedenen Gesteinen [124]. Hierbei traten starke Matrixeffekte auf, die durch den Zusatz von sogenannten „spektroskopischen Puffern“, z.B. $Sr(NO_3)_2$, beseitigt werden konnten. *Winefordner* analysierte organische bzw. biologische Proben [125,126], und bestimmte z.B. Pb in Blut [20,127]. Hierbei wurde das Blut weder verdünnt noch mit einem Matrixmodifier versetzt. Es wurden Nachweisgrenzen von 7 $ng\ g^{-1}$ erhalten. *Disam et al.* [128] beschrieben die Möglichkeiten der Spurenanalyse mit der OES am CMP. Sie bestimmten die Nachweisgrenzen für eine Reihe von Elementen und untersuchten den Einfluß verschiedener Matrixbestandteile, wie z.B. Cs_2SO_4, $CdSO_4$ und $(NH_4)H_2PO_4$. *Boumans et al.* [103] und *Jin et al.* [129] verglichen das CMP mit anderen Strahlungsquellen. Auch die Bestimmung von Halogenen mit Hilfe eines CMPs mit He wurde beschrieben [130]. Auch kann das CMP in der Gas- oder Flüssigchromatographie als elementspezifischer Detektor für verschiedene Halogene benutzt werden [131,132].

B.1.4 Probenzuführung

In der optischen Atomspektrometrie ist neben der verwendeten Strahlungsquelle die Art der Probenzuführung von großer Bedeutung. *Browner* [133] beschrieb Kriterien für die Auswahl der Probenzuführungstechnik. Zu diesen Kriterien gehören der Aggregatzustand der Probe, die vorhandene Probenmenge, die in das Plasma einzubringende Probenmenge, die Anzahl an Bestimmungen, die innerhalb eines bestimmten Zeitraumes durchgeführt werden sollen, und die Anforderungen an Genauigkeit und Richtigkeit der Analyse. Es wurden sehr viele verschiedene Probenzuführungstechniken entwickelt. Da jede Probenzuführung ihre Vor- und Nachteile besitzt, muß für jede Anwendung die passende Technik ausgewählt werden. Hierbei

muß man unter Umständen Kompromisse schließen. Sollen feste, schwerlösliche Proben analysiert werden, so können hauptsächlich Verfahren zur direkten Feststoffanalyse wie z.B. elektrische Funken [134,135], Laserverdampfung [136] oder elektrothermische Verdampfung [137] eingesetzt werden. Handelt es sich um Proben, die leicht in Lösung gebracht werden können, so können diese entweder aufgeschlossen werden oder als Suspension analysiert werden. Lösungen oder Suspensionen werden in der Regel mit einer peristaltischen Pumpe zu einem Zerstäuber transportiert. Dort wird die Probenlösung zerstäubt und das Aerosol eventuell mit Hilfe eines zusätzlichen Gasstromes zum Plasma geführt. Der Zerstäuber befindet sich meistens in einer Zerstäuberkammer, um zu verhindern, daß größere Tröpfchen in das Plasma gelangen. Diese größeren Tröpfchen würden im Plasma nicht vollständig verdampft und so die Stabilität des Plasmas beeinträchtigen. Die Flüssigkeit kann pneumatisch oder durch Zuführung von Ultraschallenergie zerstäubt werden. Bei der pneumatischen Zerstäubung wird die kinetische Energie eines schnell fließenden Gasstromes genutzt, um aus einer Flüssigkeit Aerosoltröpfchen abzulösen [138]. Die am meisten verwendeten Zerstäuber sind der Knierohr-Zerstäuber, der Zerstäuber nach Meinhard und der GMK-Zerstäuber. Bei der Hochdruckzerstäubung und dem Ultraschallzerstäuber erfolgt die Zerstäubung ohne Einsatz eines Gasstromes. Es wird lediglich ein Transportgasstrom verwendet, um das Aerosol vom Zerstäuber zum Plasma zu transportieren. Im folgenden soll auf die genannten Zerstäuber eingegangen werden.

B.1.4.1 Konzentrischer Zerstäuber nach Meinhard

Bei sogenannten konzentrischen Zerstäubern wird die Kapillare, durch die die Probenlösung angesaugt wird, vom Zerstäubergasfluß konzentrisch umströmt (Abb. 9). Beim Austreten der Flüssigkeit reißt der Gasfluß winzige Tröpfchen mit. Der Zerstäuber nach Meinhard ist selbstansaugend, d.h. es wird keine peristaltische Pumpe zur Förderung der Probenlösung benötigt. Bei der Zerstäubung von Lösungen mit hoher Salzfracht kann es allerdings in der dünnen Kapillare zu Verstopfungen kommen. Ein Nachteil des Zerstäubers nach Meinhard ist seine geringe Aerosolausbeute. Nur ca. 1 - 3 % der vom Zerstäuber angesaugten Probenlösung gelangt als Aerosol in das Plasma. Der Rest wird an den Wänden der Zerstäuberkammer abgeschieden und läuft in den Abfluß.

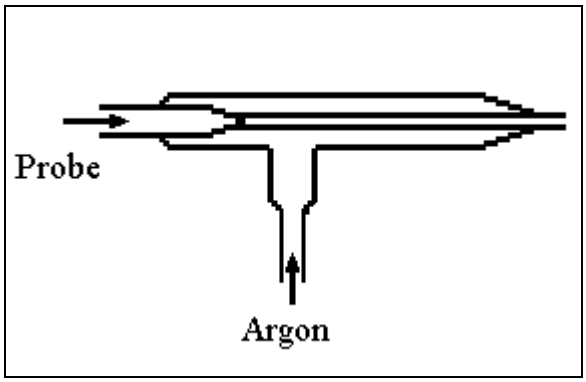

Abb. 9: Zerstäuber nach Meinhard

B.1.4.2 Zerstäuber nach Babington

Mit dem im Jahre 1973 entwickelten Zerstäuber nach Babington können Lösungen mit hohen Salzkonzentrationen und suspendierten Feststoffteilchen ohne Probleme zerstäubt werden. Es tritt keine Verstopfung der Kapillare auf. Eine häufig verwendete Variante des Zerstäubers nach Babington ist der von *Gieß, McCinnon* und *Knight* [139] entwickelte GMK-Zerstäuber. Bei diesem Zerstäuber fließt die Probenlösung bzw. die Suspension in einer Rinne als dünner Film über eine Öffnung, aus der der Zerstäubergasfluß austritt.

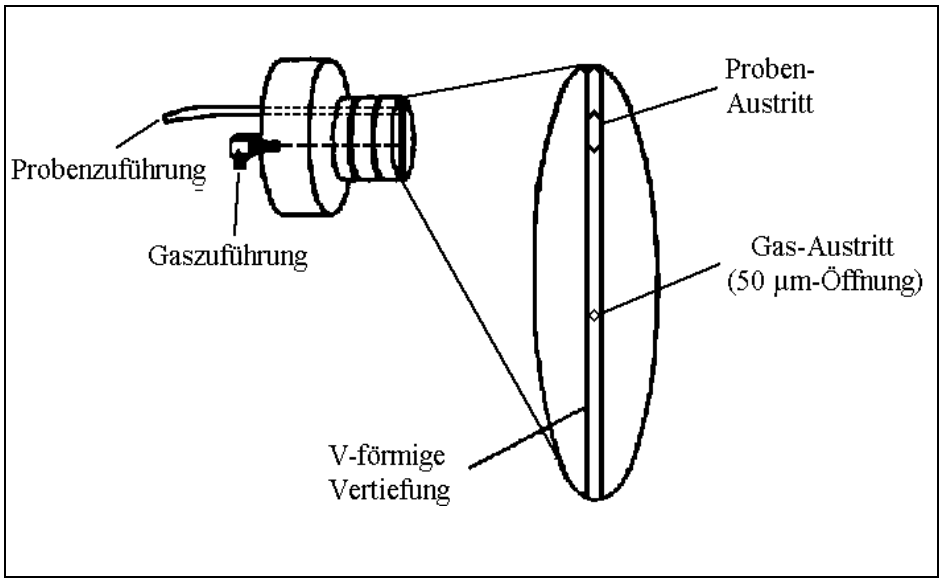

Abb. 10: GMK-Zerstäuber nach Légère

Der Zerstäuber nach Légère (Abb. 10) ist eine Sonderausführung des GMK-Zerstäubers. Hier wird anstelle der Rinne ein V-förmiger Spalt verwendet, an dessen oberen Ende sich eine Öffnung für die Probenzuführung befindet. Im Gegensatz zum Zerstäuber nach Meinhard ist der GMK-Zerstäuber nicht selbstansaugend. Hier wird die Lösung mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe zum Zerstäuber befördert. Genau wie beim Zerstäuber nach Meinhard ist auch beim GMK-Zerstäuber die Aerosolausbeute mit 1 - 3 % sehr niedrig.

B.1.4.3 Hochdruckzerstäubung (HHPN)

Bei der Hochdruckzerstäubung nach *Berndt* [140] wird die Probenlösung mittels einer HPLC-Pumpe durch eine kreisrunde Öffnung mit einem Durchmesser von 10 – 30 µm in einem Pt/Ir-Düsenplättchen gepumpt. Dabei entsteht vor dem Düsenplättchen ein Druck von 100 – 400 bar. Das gebildete Aerosol tritt als feiner Strahl aus dem Düsenplättchen aus. Der Aerosolstrahl wird mit Hilfe einer Prallkugel, die sich vor der Öffnung des Düsenplättchens befindet, aufgeweitet. Anders als bei den vorherigen beschriebenen Zerstäubern wird bei der Hochdruckzerstäubung kein Gasstrom zur Erzeugung des Aerosols benötigt. Nur für den Transport des Aerosols vom Zerstäuber zum Plasma wird ein Gasfluß verwendet. In Abb. 11 ist das Prinzip der Hochdruckzerstäubung wiedergegeben.

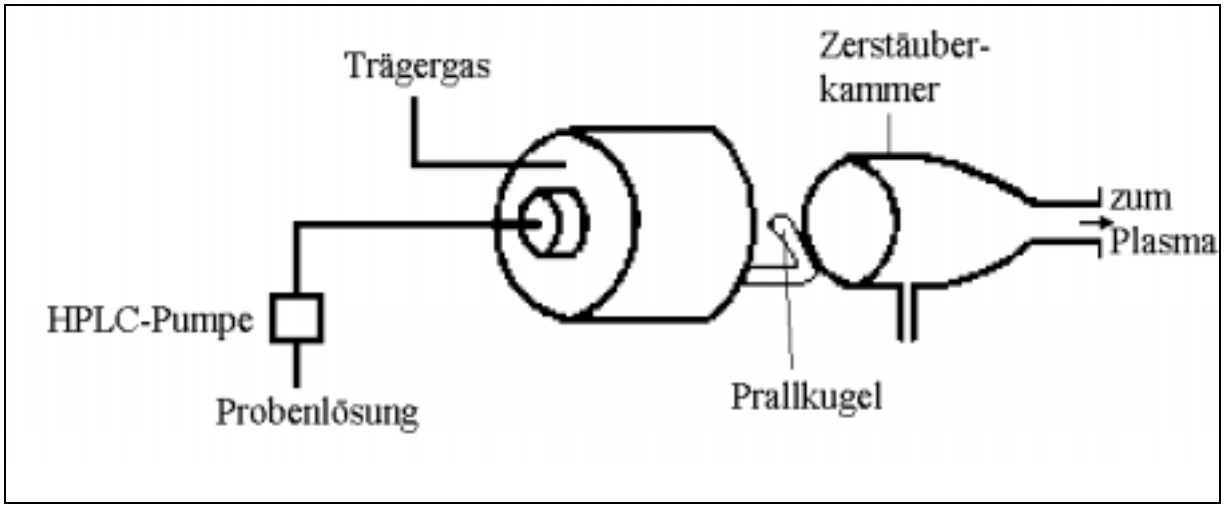

Abb. 11: Hochdruckzerstäubung nach *Berndt* [140]

Diese Zerstäubungsart wurde für die Erzeugung von Aerosolen für die AAS entwickelt. Sie kann aber nach geringfügigen Veränderungen auch bei der optischen Emissionspektrometrie eingesetzt werden. Die Aerosolausbeute liegt im Falle der AAS bei über 50 % [140], bei der OES am ICP bei über 30 % [141]. Vorteilhaft bei der Hochdruckzerstäubung sind zum einen die hohe Aerosolausbeute, zum anderen die Möglichkeit, wäßrige Lösungen mit hoher Salzfracht oder hoher Viskosität oder auch organische Lösungen zu zerstäuben. Aufgrund der hohen Aerosolausbeute gelangen große Mengen an Lösungsmittel in das Plasma. Deswegen kommt es zu einem Anstieg des spektralen Untergrundes, wodurch sich das Nachweisvermögen verschlechtert. Durch den Einsatz einer Desolvatisierungseinheit kann das Lösungsmittel vor der Einleitung der Probensubstanz in das Plasma aus dem Aerosol entfernt werden. Dazu wird das Aerosol über den Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt und anschließend wieder abgekühlt. Durch Kondensation des Lösungsmittel erhält man ein „trockenes“ Aerosol.

Um das Lösungsmittel aus dem Aerosol zu entfernen, kann auch von einer hygroskopischen NAFION-Membran [142] Gebrauch gemacht werden. NAFION ist ein Polymer ähnlich dem Teflon, bei dem eine Sulfonsäuregruppe zu der Kette hinzugefügt wurde, um eine höhere Affinität zum Wasser zu erzielen [142]. Das in dem Aerosol anwesende Wasser tritt durch diese Membran und wird mit Hilfe eines Gasstromes entfernt. Die Effizienz der Wassereliminierung für eine Länge der Membran von 30 cm liegt bei über 90 %. Beim „flachen Membran-Desolvator“ [143] wird anstelle der NAFION-Membran eine ebenfalls hygroskopische Membran aus Polypropylen benutzt. Die Funktionsweise entspricht der von NAFION, wobei diese Einheit bis zum Siedepunkt des zu entfernenden Lösungsmittel aufgeheizt wird. Mit der Polypropylen-Membran können für die Eliminierung von Wasser Effizienzen von 99 % erreicht werden.

B.1.4.4 Ultraschallzerstäuber

Der Ultraschallzerstäuber wurde bereits in den 60er Jahren entwickelt [61]. Aufgrund der niedrigen Aerosolausbeute des Zerstäubers nach Meinhard reichen die Nachweisgrenzen für die Bestimmung einiger Elemente in bestimmten Probenarten wie z.B. im Oberflächenwasser nicht aus. So wurde nach Zerstäubern mit größeren Effizienzen gesucht. Beim

Ultraschallzerstäuber erfolgt die Bildung des Aerosols durch Instabilitäten der Oberfläche der Probenlösung, welche durch einen Ultraschallschwingkörper erzeugt werden. Es wird hierzu mit Ultraschallleistungen von 50 W bei einer Frequenz im Bereich von 0,1 bis 10 MHz gearbeitet. Der Aufbau eines Ultraschallzerstäubers ist in Abb. 12 wiedergegeben.

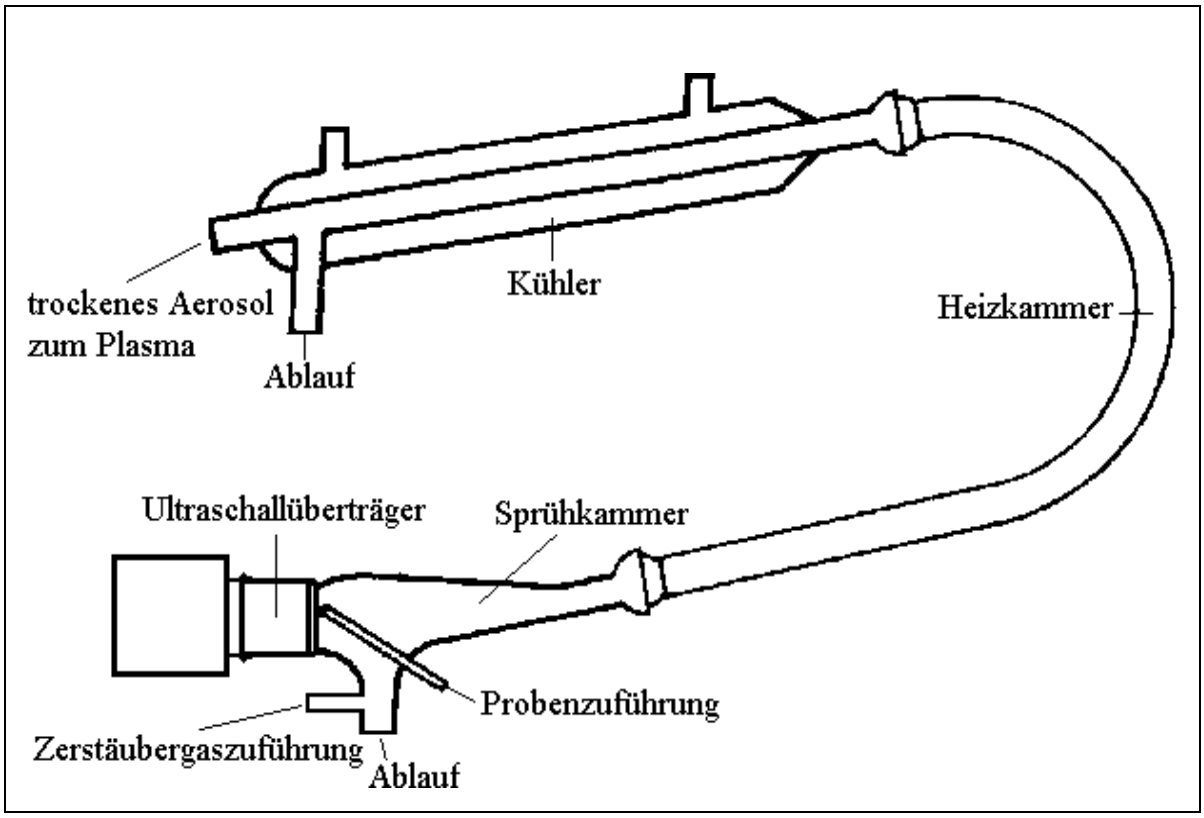

Abb. 12: Ultraschallzerstäuber mit Desolvatisierungseinheit

Als Vorteil des Ultraschallzerstäubers ist die hohe Aerosolausbeute von über 30 % zu nennen [144]. Diese ist auf die Bildung von feinen Aerosoltröpfchen mit einem Durchmesser von weniger als 5 µm und einer schmalen Tröpfchengrößenverteilung [145] zurückzuführen. Wie bei der Hochdruckzerstäubung ist auch beim Ultraschallzerstäuber die durch die hohe Aerosolausbeute verursachte hohe Lösungsmittelbeladung des Plasmas nachteilig. Abhilfe kann durch eine Desolvatisierung des Aerosols erfolgen (vgl. Kap. B.1.4.3). Bei ausreichender Desolvatisierung können so die Nachweisgrenzen im Vergleich zu denen beim Zerstäuber nach Meinhard um eine Größenordnung verbessert werden.

B.1.5 Spektralapparate

Zur Bestimmung der Elemente mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie wird die Intensität elementspezifischer Spektrallinien bei ihren respektiven Wellenlängen gemessen. Um eine Analysenlinie aus der Strahlung auszusondern, werden Spektralapparate verwendet. In der früheren Zeit verwendete man Prismen zur spektralen Zerlegung der Strahlung, heute kommen hauptsächlich Gitter zum Einsatz.

Die Eigenschaften des Gitter haben einen großen Einfluß auf die optische Leistung des Spektrometers. Die Gitter besitzen eine Vielzahl von Furchen mit einem sägezahnähnlichen Profil und haben eine Furchenzahl >1000 mm^{-1}.

Das Spektrum entsteht durch die Beugung von Strahlung. Für das Auflösungsvermögen R (Resolution) des Gitters gilt:

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = m \cdot N \qquad \text{Gl. 38}$$

Hier ist λ die mittlere Wellenlänge der durchgelassenen Strahlung, $d\lambda$ die kleinste noch unterscheidbare Wellenlängendifferenz, m die Beugungsordnung und N die Anzahl der Gitterfurchen.

Das Auflösungsvermögen des Gitters nimmt mit der Anzahl der Furchen des Gitters wie auch mit der verwendeten Ordnung zu.

Die spektrale Bandbreite eines Monochromators hängt mit der Breite der Spalte des Monochromators zusammen. Sie ist der Quotient aus der Breite des maßgeblichen Spaltes w und der Lineardispersion D:

$$\Delta\lambda = \frac{w}{D} \qquad \text{Gl. 39}$$

Die Lineardispersion ist:

$$D = \frac{f \cdot m}{d \cdot \cos\varphi} \qquad \text{Gl. 40}$$

Hierbei ist d die Gitterkonstante, f die Brennweite des Spektrometers und φ der Beugungswinkel.

Aus Gl. 39 und Gl. 40 folgt, daß eine vollständigen Trennung zweier Linien nur dann möglich ist, wenn die effektive spektrale Bandbreite des Monochromators kleiner als die Hälfte ihrer Wellenlängendifferenzen ist [146].

Ein sogenannter dispersiver Spektralapparat besteht aus einem Eintrittsspalt, einem Eintrittskollimator, der die einfallenden Lichtstrahlen parallel bündelt, einem dispergierenden Medium (z.B. Prisma oder Gitter), einem Austrittskollimator, der die austretende monochromatische Strahlung in der Fokalebene abbildet, und einem Austrittsspalt. Man unterscheidet zwischen sequentiellen und simultanen Spektralapparaten. Sequentielle Spektralapparate werden als Monochromatoren, simultane Spektralapparate als Polychromatoren bezeichnet.

B.1.5.1 Monochromator

Die Strahlung wird bei Monochromatoren und Polychromatoren in der Regel in der 1. oder 2. Ordnung gemessen. In diesen Ordnungen ist die Strahlung normalerweise am intensivsten. Mit einem Monochromator kann immer nur die Strahlung einer Linie ausgesondert werden. Es werden verschiedene Anordnungen verwendet. Am gebräuchlichsten ist die Czerny-Turner Aufstellung (Abb. 13a). Die einfallende Strahlung wird über zwei getrennte, sphärische Spiegel geleitet. Bei der Ebert-Aufstellung (Abb. 13b) wird anstelle der zwei getrennten Spiegel nur ein Spiegel verwendet.

Der Vorteil der Czerny-Turner Aufstellung liegt in der Verwendung von zwei Spiegeln. Da beide Spiegel in einem leicht unterschiedlichem Winkel angebracht werden können, werden Abbildungsfehler, wie z.B. Koma und chromatische Abberationen, minimiert,.

Der Vorteil von Monochromatoren liegt darin, daß sie sehr flexibel sind, weil mit ihnen beliebige Elementlinien ausgesondert werden können. Zusätzlich ist es bei Monochromatoren möglich, über einen bestimmten Wellenlängenbereich einen Scan durchzuführen. Dieses ist z.B. für die Durchführung einer Übersichtsanalyse an einer unbekannten Probenlösung nützlich. Bei der Bestimmung von vielen Elementen wirkt sich jedoch der hohe Zeitaufwand nachteilig aus, da für jede Elementlinie die Wellenlänge neu angefahren werden muß. Für Multielementbestimmungen sind Polychromatoren deutlich besser geeignet, da simultan eine große Anzahl von elementspezifischen Linien ausgesondert werden können.

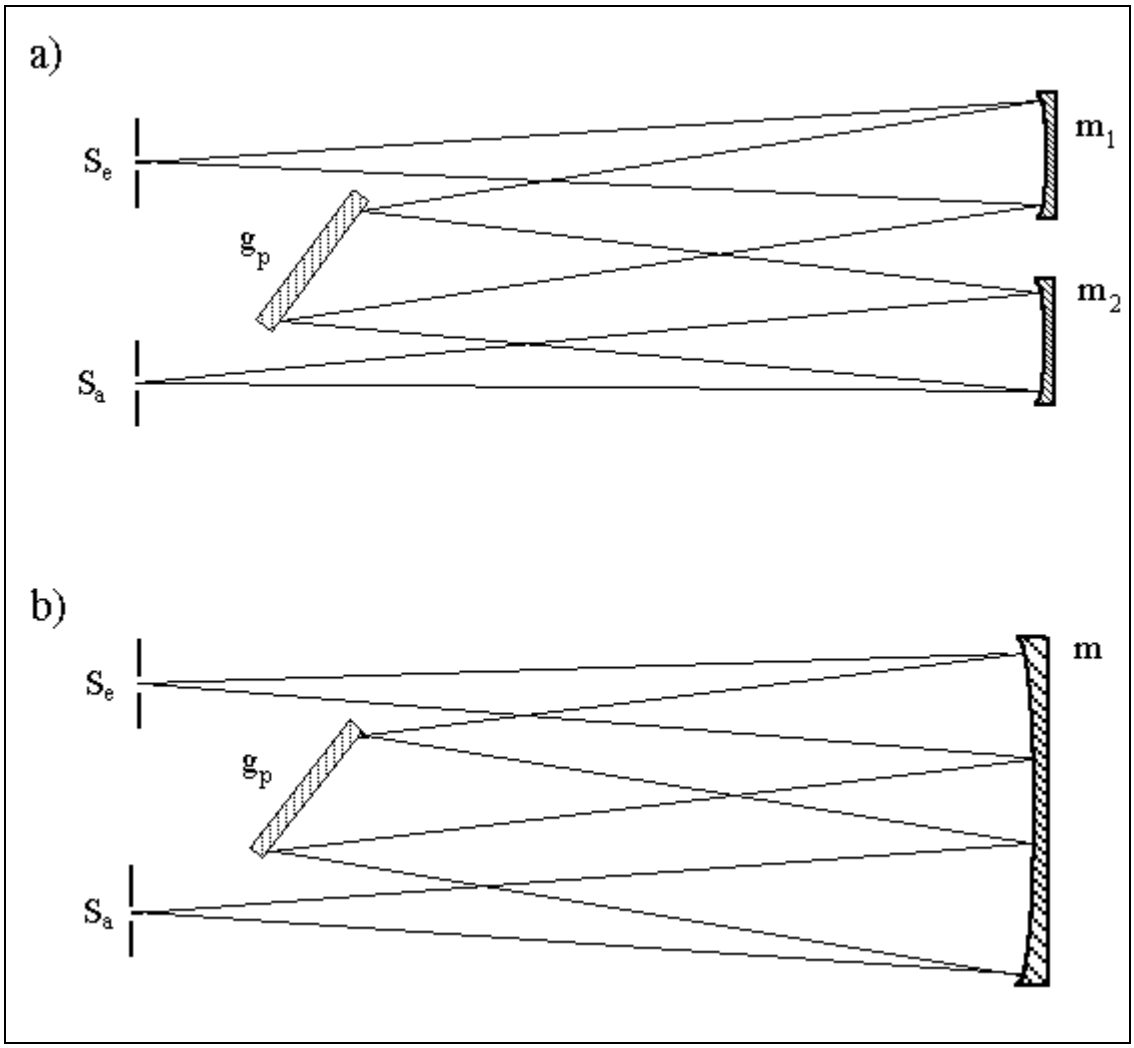

Abb. 13: Czerny-Turner (a) und Ebert-Anordnung (b); S_e: Eintrittsspalt; S_a: Austrittsspalt; m: Spiegel; g_p: ebenes Gitter

B.1.5.2 Polychromator

Polychromatoren haben meistens eine Paschen-Runge Aufstellung (Abb. 14). Hier wird die einfallende Strahlung an einem Konkavgitter spektral zerlegt. Die Austrittsspalte sind ebenfalls auf dem Rowland-Kreis aufgestellt. Hinter jedem Austrittsspalt steht ein eigener Detektor. So können die Intensitäten der entsprechenden Anzahl von Linien simultan gemessen werden. Nachteilig ist bei den Polychromatoren, daß die zu bestimmenden Elemente und ihre Analysenlinien festgelegt sind, da eine Variation der Spaltposition nicht möglich ist. Deswegen ist es auch nicht möglich, einen Scan über einen bestimmten Wellenlängenbereich durchzuführen. Polychromatoren werden hauptsächlich für

Routinemessungen verwendet, bei denen in einer großen Anzahl an Proben mit gleicher Matrix immer die gleichen Elemente bestimmt werden müssen.

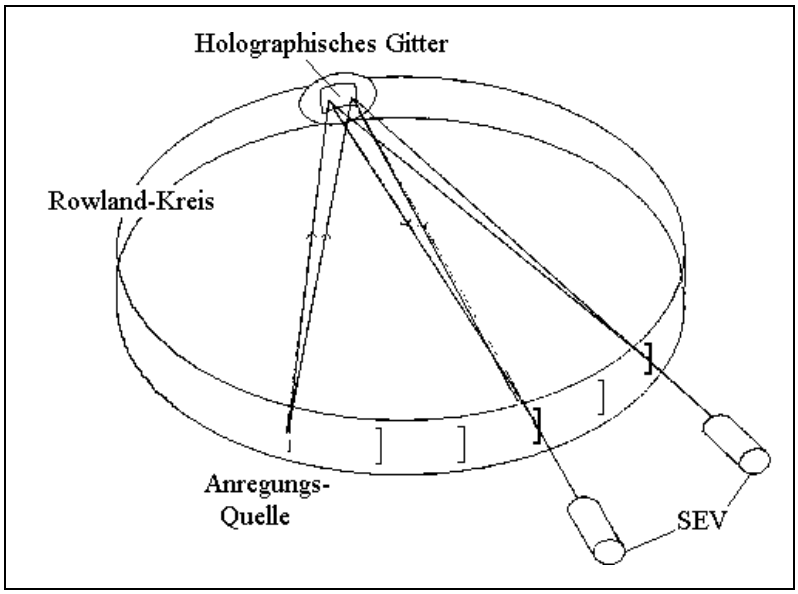

Abb. 14: Polychromator mit Paschen-Runge Aufstellung

B.1.5.3 Echelle-Spektrometer

Eine weitere Art von Spektralapparaten stellen die Echelle-Spektrometer dar. Hier wird ein Gitter mit einer geringeren Anzahl an Furchen eingesetzt. Im Vergleich zu Monochromatoren, bei denen Gitter mit >1000 Furchen mm^{-1} verwendet werden, besitzen diese Gitter ca. 50 Furchen mm^{-1}. Durch Verwendung einer höheren Beugungsordnung (40. bis 120. Ordnung) und durch Einsatz eines Prismas zur Vermeidung von Überlagerungen verschiedener Ordnungen wird eine bessere Auflösung als bei den zuvor beschriebenen Geräten erreicht. Meistens werden die Dispersionsrichtungen von Prisma und Gitter senkrecht zueinander gewählt, so daß man ein zweidimensional aufgelöstes Spektrum erhält. Der Aufbau eines Echelle-Spektrometers ist in Abb. 15 dargestellt.

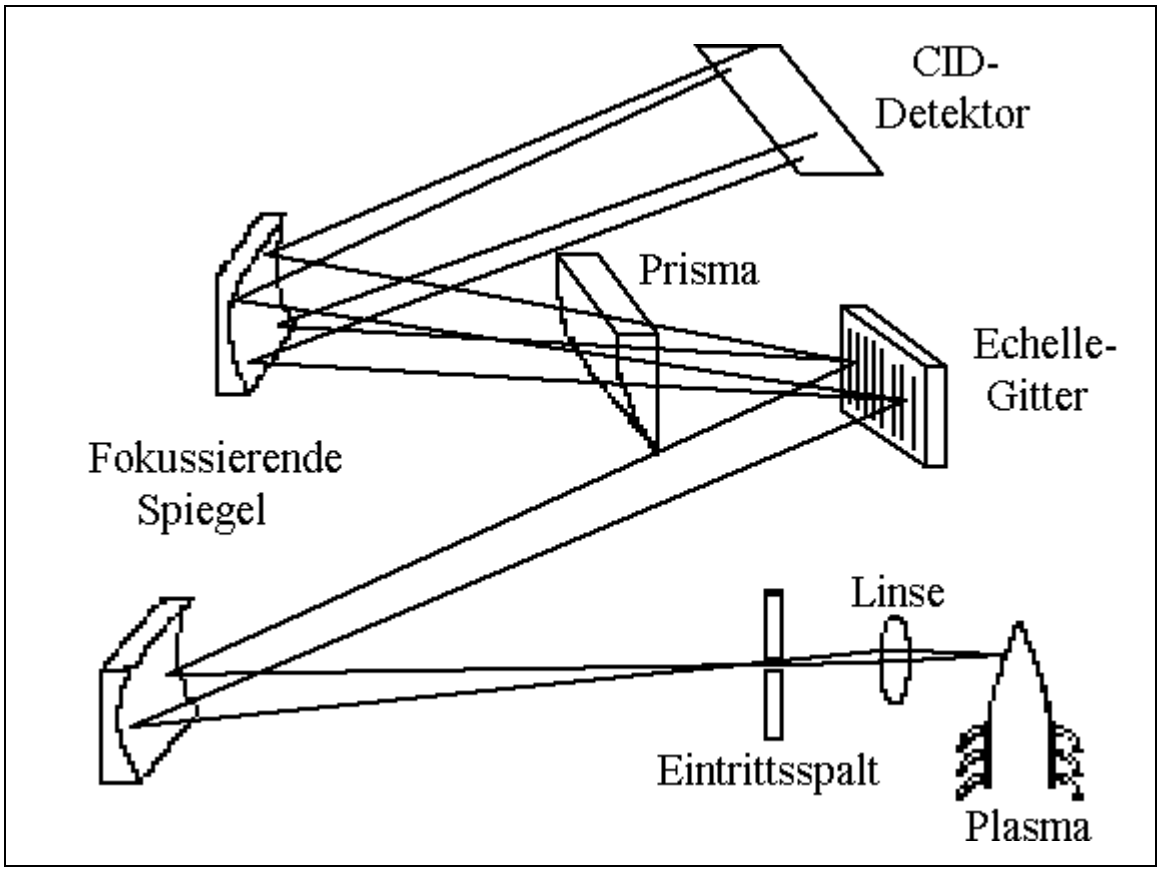

Abb. 15: Echelle-Spektrometer für die OES am ICP

Bei der Bestimmung einer größeren Anzahl von Elementen können meistens Spektrallinien im ultravioletten Bereich erfolgreich verwendet werden, da diese oft nicht durch spektrale Interferenzen gestört werden und auch oft sehr nachweisstark sind. Bei diesen Messungen führt die Anwesenheit von O_2 zu Problemen, da es zu Absorptionen der Strahlung kommt, wodurch die Empfindlichkeit dieser Spektrallinien erheblich verschlechtert wird. Deshalb evakuiert man hier die Spektralapparate für solche Messungen oder man spült sie mit Ar oder N_2.

B.1.6 Strahlungsempfänger

Um die Intensität einer bestimmten Spektrallinie zu messen, werden unterschiedliche Strahlungsempfänger verwendet. Photoplatten und Filme wurden früher für qualitative und quantitative Analysen mit Bogenentladungen verwendet. Heute benutzt man hauptsächlich Photovervielfacher und Halbleiterdetektoren, wie Photodioden, Diodenarrays oder „Charge-coupled Devices“ (CCD) und „Charge-injection Devices“ (CID) [147].

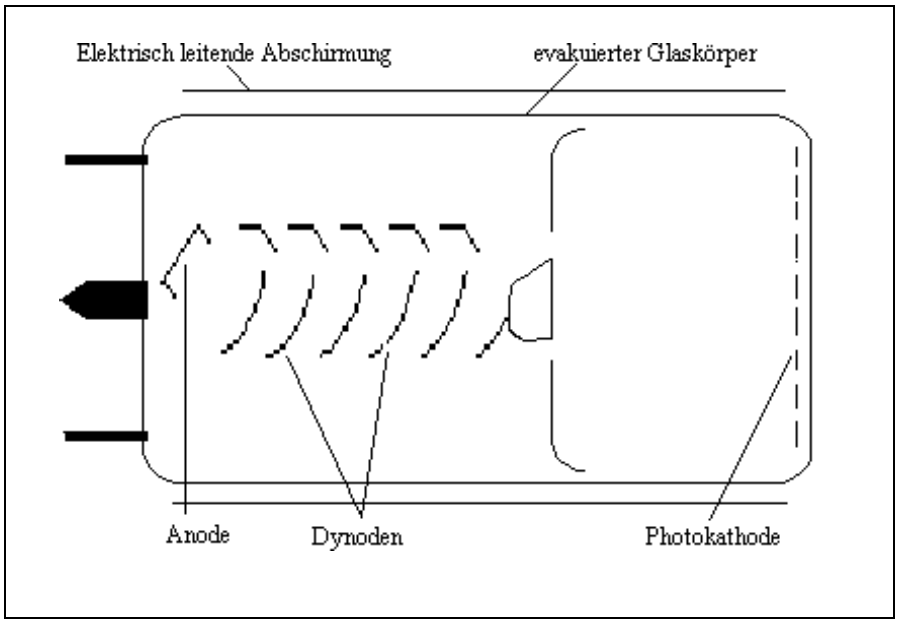

Abb. 16: Photovervielfacher

Photovervielfacher sind folgendermaßen aufgebaut (Abb. 16):
Innerhalb eines evakuierten Glasbehälters befinden sich eine lichtempfindliche Kathode, eine Anode und dazwischen mehrere Elektroden, auch Dynoden genannt. Die Kathode hat eine Multialkalimetallschicht, bei der durch Auftreffen von Photonen infolge des Photoeffektes Photoelektronen aus dem Material ausgelöst werden können. Aufgrund des elektrischen Feldes bei einer Spannung von einigen 100 V wird ein freigesetztes Elektron zur ersten Dynode hin beschleunigt, trifft dort auf und erzeugt eine größe Anzahl an Sekundärelektronen, die wiederum zur nächsten Dynode hin beschleunigt werden. In der Regel werden 8 – 14 Dynoden verwendet. Schließlich gelangen die Elektronen zur Anode, wo sie als Strom registriert werden. Der Photoelektronenstrom wird je nach Anzahl der Dynoden um den Faktor 10^4 bis 10^7 verstärkt. Er ist proportional zur eintreffenden Strahlungsintensität

und kann z.B. mittels eines Integrators und eines Schreibers registriert werden. Bei Photovervielfachern ist die Präzision hoch und die Signale sind über viele Dekaden (bis zu 5) den Intensitäten proportional.

Neben SEVs werden zunehmend auch Halbleiterdetektoren verwendet. In Abb. 17 ist der Aufbau eines CCD-Systems dargestellt. Bei diesen CCD-Systemen wird die durch Photonen erzeugte Ladung in einem zweidimensionalen Array gespeichert. Es handelt sich dabei um p-dotiertes Si, das auf einem n-dortierten Substrat aufgebracht ist. Diese Struktur wird mit einer Schicht aus SiO_2 versiegelt.

Bei Absorption von Strahlung in der p-dotierten Zone gelangt ein Elektron in das Leitungsband und hinterläßt ein Loch im Valenzband. Das Elektron wandert zu der positiven Elektrode, das Loch zum n-dotierten Substrat, wo eine Rekombination stattfindet. Das Speichervermögen jeder Elektrode beträgt ca. 10^5 Elektronen.

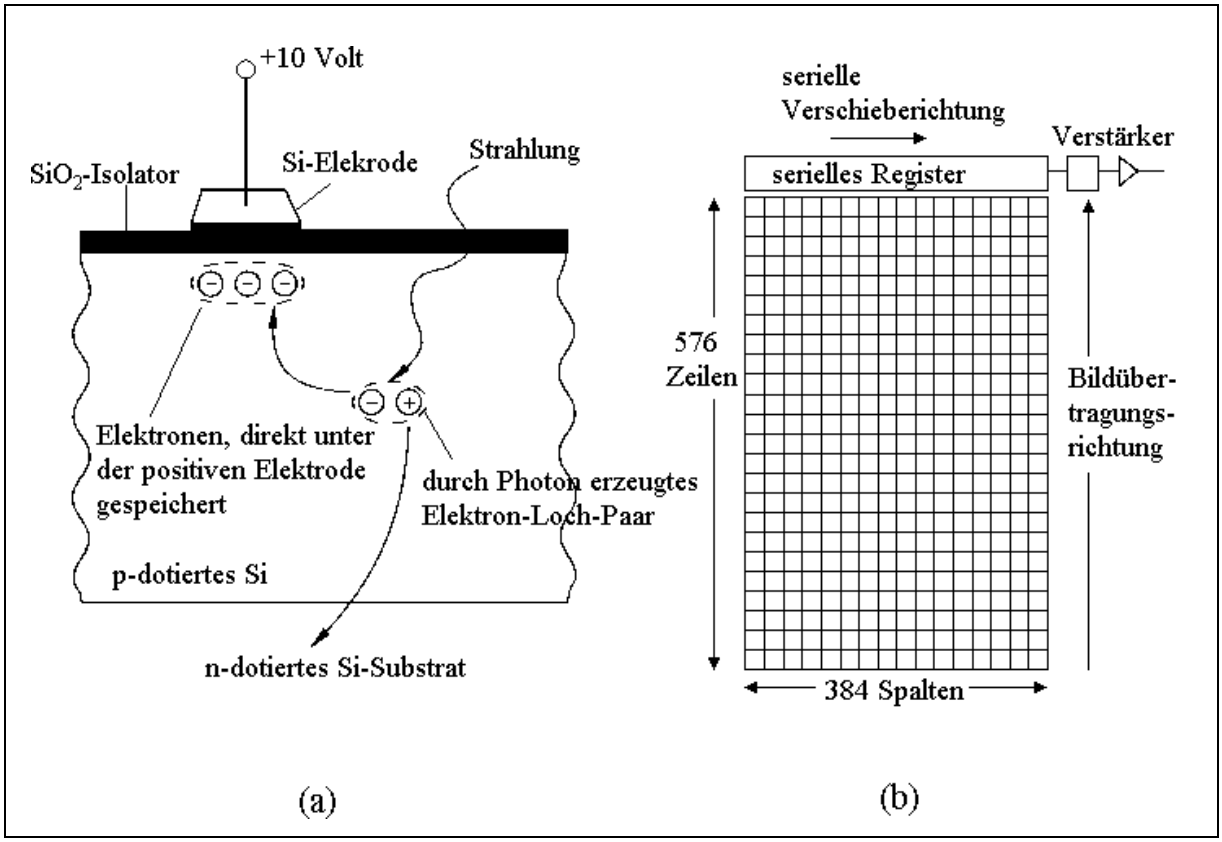

Abb. 17: CCD-Detektor [148]; Ladungserzeugung und Speicherung in jedem Pixel (a); zweidimensionaler Aufbau des Arrays (b)

Das CCD-System ist ein zweidimensionales Array. Nach Beendigung der Messung werden die in jedem Pixel der obersten Reihe gespeicherten Elektronen in das Serienregister am oberen Ende gebracht und dann Pixel für Pixel in die obere rechte Position verschoben, wo die gespeicherte Ladung ausgegeben wird. Danach werden die folgenden Reihen bis zum Ende nach oben bewegt und ausgelesen [148].

Im Vergleich zu Photovervielfachern besitzen CCD-Systeme ebenfalls eine hohe Empfindlichkeit und sie gestatten es, die Intensität mehrerer Spektrallinien gleichzeitig zu bestimmen. Grund hierfür ist die hohe Quantenausbeute (erzeugte Elektronen je einfallendem Photon), das niedrige elektrische Untergrundrauschen und das niedrige Rauschen bei der Ausgabe. Ein Nachteil der CCD-Systeme ist der Blooming-Effekt. Wenn ein Pixel keine Ladung mehr aufnehmen kann, wird diese auf den benachbarten Pixel übertragen, wodurch es beim Auslesen zu falschen Ergebnissen kommen kann. Bei Echelle-Spektrometern und in Polychromatoren mit Paschen-Runge-Aufstellung haben sich CCD-Systeme bewährt. Außerdem kann man räumlich aufgelöste Bilder der Strahlungsquelle erhalten, was bei der Ermittlung von Tomographien von Plasmen ein Vorteil ist, da die Strahlungsquelle nur noch vertikal oder horizontal und nicht mehr mit einer Lichtleiteroptik zweidimensional abgetastet werden muß [149].

B.2 Umweltproblematik bei Luftströmen in Verbrennungsanlagen

In den 70er Jahren trat das Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) in Kraft, das dazu beitragen sollte, Menschen, Tiere, Pflanzen und andere Sachen vor schädlichen Emissionen, wie z.B. Luftverunreinigungen, Geräuschen, Erschütterungen, zu schützen [150]. Man hat erkannt, daß eine Reihe von Elementen und deren Verbindungen, die durch die Abgase von industriellen Anlagen in die Umwelt gelangen, toxische Auswirkungen für die Umwelt haben. Gerade Metallpartikel mit einer Größe zwischen 0,1 und 10 µm, die vor allem in Abgasen von Verbrennungsanlagen vorkommen, haben eine schädliche Wirkung auf Menschen und Tiere, da sie durch Inhalation direkt in den Körper gelangen und dort den Atmungstrakt schädigen [151]. Daher ist es notwendig, die industriellen Anlagen besser zu überwachen und den Ausstoß an Verunreinigungen zu kontrollieren. Die Analyse von Abluft ist jedoch

problematisch. In der Luft können Verunreinigungen in allen drei Aggregatzuständen auftreten: als Gas oder Dampf und als Aerosol in fester oder flüssiger Form. Darüberhinaus treten auch Kombinationen dieser Aggregatzustände auf, da z.B. Gase oder Dämpfe in Flüssigkeiten gelöst oder an festen Partikeln adsorbiert werden können. Dieses führt dazu, daß die Abluft ein inhomogenes, mehrphasiges Vielstoffgemisch ist, für das entsprechende Überwachungsmethoden erforderlich sind. Zu den für die Umwelt gefährlichen Verunreinigungen gehören anorganische Stäube, HCl, HF, SO_2, Hg und Dioxine und Furane [152]. Neben diesen Verunreinigungen sind in der Luft noch andere Komponenten zu bestimmen. Dazu zählen Cl_2, anorganische Hydride (SiH_4, GeH_4), Halogenide ($SiCl_4$, $GeCl_4$, $POCl_3$, BBr_3) und organometallische Verbindungen (Et_2Zn, Me_2Cd) [153].

Zur Bestimmung von partikelförmigen Stoffen in Abgasen von industriellen Anlagen, z.B. bei der Müllverbrennung, der Zementherstellung oder in Kohle- und Öl-Kraftwerken, benutzt man oft sehr zeitaufwendige Verfahren. Bei sogenannten „off-line“ Verfahren werden die partikelförmigen Bestandteile des Luftstromes auf einem Filter gesammelt, indem der Luftstrom für eine bestimmte Zeit (mindestens 30 Minuten) durch den Filter gesaugt wird. Anschließend wird der Filter pyrolysiert oder mit Säure aufgeschlossen, um eine Lösung zu erhalten, in der dann viele Elemente mittels Neutronenaktivierungsanalyse (NAA), AAS oder OES am ICP bestimmt werden können. Neben der Bestimmung von verschiedenen Elementen ist die Bestimmung von Elementverbindungen und Metallorganylen wichtig. In vielen Arbeiten wurde die Bestimmung der Bleiverbindungen in Autoabgasen untersucht, die infolge der Zugabe von Bleiorganylen als „Antiklopfmittel“ in Motorkraftstoffen in die Umwelt gelangten [154].

Eine andere Möglichkeit, die Luft mittels eines geeigneten Gefäßes zu beproben, macht Gebrauch von Edelstahlbehältern mit passivierten inneren Oberflächen. Die Überführung der Probe kann durch Absaugen mit Hilfe einer Vakuumpumpe oder durch Spühlen des Kanisters mit hochreinem Helium unter Überdruck und Abströmen durch ein Adsorbensrohr oder einer Kühlfalle erfolgen. Hierbei wird eine richtige und reproduzierbare Bestimmung des Probenvolumens durch die hohe Kompressibilität des Gases und den damit verbundenen großen Druck- und Temperatureinflüssen erschwert. Zur Probennahme kann auch mit Kaskadenimpaktoren, Adsorptionsröhrchen oder Prezipitatoren gearbeitet werden. Mit dem Kaskadenimpaktor werden Staub und Aerosole aus der Luft gesammelt und mittels einer fraktionierten Probenahme getrennt. Im Kaskadenimpaktor strömt die Luft durch Düsen mit

abnehmendem Innendurchmesser. Hierdurch werden die Partikel nach ihrer Größe aufgetrennt und auf mehreren Substraten gesammelt. Zur Bestimmung der einzelnen Substanzen wird das auf den Substraten anwesende Material durch geeignete Maßnahmen in Lösung gebracht (s.o.). Bei Adsorptionsröhrchen werden die Gase oder Dämpfe an einem oberflächenaktiven Träger adsorbiert und anschließend durch Erhitzen oder Elution mit einem geeigneten Lösungsmittel wieder desorbiert. Beim elektrischen Prezipitator werden die Partikel mit Hilfe einer Sprühelektrode negativ aufgeladen und an der positiven Elektrode auf einem Filter gesammelt, wovon sie dann wieder gelöst werden können.

Der große Nachteil dieser „off-line“ Methoden besteht aber darin, daß zwischen der Probenahme und dem Erhalten der Ergebnisse ein sehr langer Zeitraum von bis zu einem Tag liegt. Außerdem geben die erhaltenen Ergebnisse nur Mittelwerte über einen bestimmten Zeitraum an. Die oben genannten Punkte machen es daher schwierig, einen Prozeß in einer industriellen Anlage kontinuierlich zu kontrollieren und gegebenenfalls hinsichtlich minimaler Emissionen zu optimieren.

Bei neuen Vorgehensweisen ist man deshalb bestrebt, den Abgasstrom direkt in eine Strahlungsquelle einzuleiten. Dies hat den Vorteil, daß dann mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie innerhalb weniger Sekunden eine Analyse durchgeführt werden kann (Abb. 18). Als Strahlungsquelle fand bis jetzt hauptsächlich das ICP Verwendung, da es in den analytischen Laboratorien für Routineanalysen weit verbreitet ist.

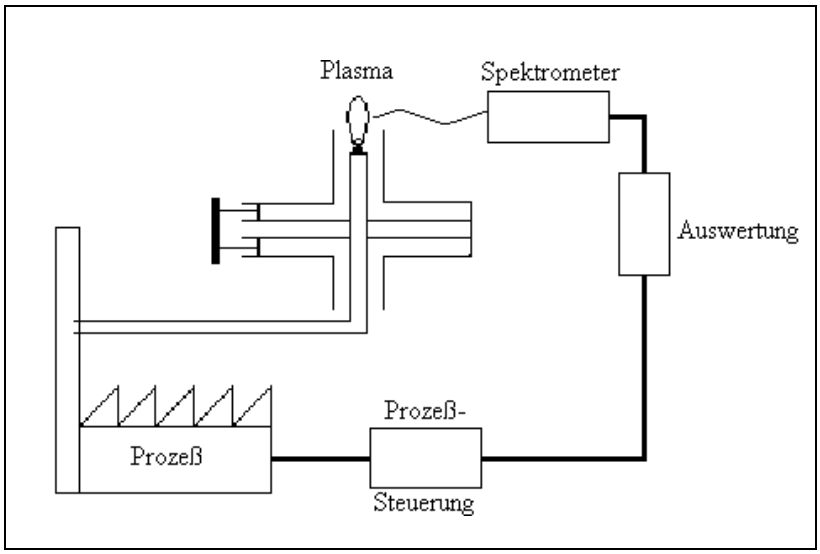

Abb. 18: Prozeßkontrolle mit integrierter Emissionsüberwachung

In der Literatur sind bereits verschiedene Verfahren zum Eintrag von Abgasen in das ICP beschrieben. *Meyer* und *Lee* [155] benutzten ein ICP, das mit Ar als Arbeitsgas betrieben wurde. Die verunreinigte Luft wurde als Gasprobe mit Hilfe eines „virtuellen Impaktors“ in das Plasma geführt. Dieser „virtuelle Impaktor“ teilt mit Hilfe einer Absaugpumpe den hohen Gasfluß (20 L min^{-1}) volumetrisch so auf, daß ein geringerer konstanter Gasfluß (1 L min^{-1}) entsteht, der dem ICP dann direkt zugeführt werden kann, ohne die Konzentrationen an Bestandteilen zu verändern. *Trassy* und *Diemiaszonek* [156] leiteten die Gasprobe direkt in das Ar-Plasma ein. Der äußere Gasfluß beim ICP betrug dabei 12 L min^{-1} Ar, der Coater-Gasfluß 0,2 L min^{-1} Ar und die Analytzufuhrrate 0,14 L min^{-1} Luft. Dabei erhielten sie Nachweisgrenzen von 200 µg m^{-3} für As und 10 µg m^{-3} für Cr, Fe, Ni und Pb. Im Gegensatz zu den bisher genannten Arbeiten benutzten *Nore et al* [151] Luft als Arbeitsgas für das ICP. Hier wurde die zu untersuchende Luftprobe direkt als äußeres Gas verwendet. Mit dieser Methode erhielt man Nachweisgrenzen von 0,07 µg mL^{-1} für Be, 0,57 µg mL^{-1} für Cd, 0,24 µg mL^{-1} für Co und 1,57 µg mL^{-1} für Pb. Auch *Seltzer* und *Green* [157] verwendeten Luft als Arbeitsgas. Jedoch wurde hier die zu untersuchende Gasprobe dem Arbeitsgas zugemischt. In der Gasprobe bestimmten sie die Elemente Cu, Ba und Sr und erhielten Nachweisgrenzen von weniger als 0,4 µg m^{-3}. Von *Baldwin et al.* [158] wurden verschiedene Metalle und radioaktive Elemente in Abgasen mittels der OES mit einem mit Luft betriebenen ICP bestimmt. Die Nachweisgrenzen liegen hier im Bereich von 1,3 mg m^{-3} für Se bis 0,4 µg m^{-3} für Mn. Vergleicht man die erhaltenen Nachweisgrenzen, so erkennt man, daß bei der Verwendung von Luft als Arbeitsgas für das ICP bessere Werte erhalten werden als bei der Verwendung von Ar. *Meyer* und *Barnes* [159] verglichen das Emissionsspektrum des ICPs bei der Verwendung von Ar, N_2 und Luft als Arbeitsgas. Sie zeigten, daß bei der Verwendung von Luft im Vergleich zu N_2 und Ar eine geringere Intensität der Molekularbanden von NO und CN und damit eine geringere Intensität des spektralen Untergrundes erhalten wird.

In der Literatur sind neben den oben genannten Möglichkeiten weitere Verfahren zur Bestimmung von Metallen in Abgasen beschrieben. Hier muß aber auch wieder zwischen „on-line“ und „off-line“ Methoden unterschieden werden. Zu den „off-line“ Methoden gehört die Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF). Von *West* [160] wurden partikelförmige Bestandteile in Luft an Arbeitsplätzen bestimmt. Dazu wurden die Partikel auf Filtern gesammelt und anschließend direkt mit Hilfe der Röntgenspektrometrie bestimmt. Die Nachweisgrenzen für Pb, Cd, Zn und Co liegen im Bereich von 0,01 bis 0,0013 mg m^{-3}. *Dixkens et al.* [161]

bestimmten das Br-Pb-Verhältnis in verschiedenen Umweltproben (u.a. Autoabgase) mit Hilfe der XRF, um anhand dieses Verhältnisses Aussagen über die Herkunft des Pb treffen zu können.

Neben den Metallen werden auch Nichtmetalle in Abgasen mit Hilfe von „on-line“ Verfahren bestimmt. *Fujii et al.* [162] benutzten die OES am ICP zur Bestimmung von I_2 in Abgasen und erreichten eine Nachweisgrenze von 0,014 ng s^{-1} bei einem Gasfluß der Probe von 400 mL min^{-1}. Bei den „on-line“ Verfahren werden neben der OES am ICP auch andere atomspektrometrische Methoden verwendet. Mit Hilfe der ICP-MS wurden von *Nomizu et al.* [163] Zn und Pb in Aerosolen bestimmt. *Kirschner et al.* [164] benutzten die OES am MIP zur Bestimmung von Fe in einem zertifizierten Standardgas (Fe als $Fe(CO)_5$ in Ar). Hierbei erreichten sie eine Nachweisgrenze von 0,25 µg L^{-1} für Fe. Eine weitere Methode ist die „Laser-induced breakdown spectrometry“ (LIBS). Diese Methode eignet sich sowohl für die Bestimmung von Metallen [165] als auch von Nichtmetallen wie z.B. das Cl von chlorierten Kohlenwasserstoffen [166]. Einen Überblick über die in der Literatur beschriebenen Bestimmungen mit den verschiedenen „off“- und „on-line“ Verfahren wurde durch *Dean et al.* [167] gegeben.

„On-line“ Verfahren bieten im Vergleich zu den „off-line“ Verfahren viele Vorteile. So ist bei „on-line“ Verfahren der Zeitgewinn bei den Bestimmungen groß. Durch das Sammeln von Partikel auf Filtern ist zum einen die Probennahme und -vorbereitung sehr zeitintensiv, zum anderen erfolgt eine Aufkonzentration auf dem Filter, so daß zeitliche Schwankungen in den Emissionen nicht mehr festgestellt werden können. Bei „on-line“ Verfahren kann das zu untersuchende Gas direkt ohne zeitaufwendige Probenvorbereitung analysiert werden. Zusätzlich können zeitliche Schwankungen in den Konzentrationen der Bestandteile ermittelt werden, so daß bei industriellen Prozessen Gefahren für die Umwelt infolge von Emissionen früh erkannt werden können.

B.3 Statistische Bewertung von Meßergebnissen

Zur Bewertung der Präzision von Analysenergebnissen ist die Angabe des statistischen Fehlers erforderlich, mit dem das Meßergebnis behaftet ist [6].

Wird eine Messung n-mal wiederholt, so schwanken die Meßwerte x_i um einen Mittelwert $\bar{x}$. Das arithmetische Mittel ist gegeben durch:

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \qquad \text{Gl. 41}$$

Die Standardabweichung σ der Meßwerte ist ein Maß für die Streuung der Einzelmeßwerte um den arithmetischen Mittelwert und somit für die Präzision der Messungen. Im Falle einer Normalverteilung wird sie durch Gl. 42 beschrieben.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \qquad \text{Gl. 42}$$

Die relative Standardabweichung ist definiert als:

$$\sigma_{rel} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \qquad \text{Gl. 43}$$

Bei Absolutverfahren wird die zu bestimmende Konzentration direkt als Meßwert erhalten. Bei Relativverfahren muß eine Kalibrierfunktion, die den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen und den Analysensignalen beschreibt, ermittelt werden. Dieser Zusammenhang wird anhand von Messungen an Kalibrierproben mit bekannten Konzentrationen ermittelt. In den meisten Fällen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den erhaltenen Analysesignalen y_i und den Konzentrationen x_i:

$$y_i = m\, x_i + b \qquad \text{Gl. 44}$$

Man erhält die Koeffizienten m und b der Geraden aus einer Regressionsrechnung für die Wertepaare (x_i, y_i) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit folgenden Gleichungen:

$$m = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i\, y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2} \qquad \text{Gl. 45}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i - m \sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \qquad \text{Gl. 46}$$

Die Steigung der Kalibriergeraden m wird als die Empfindlichkeit des Verfahrens bezeichnet. Ein Maß für die Güte der Korrelation zwischen zwei Datensätzen wird durch den Pearsonschen Korrelationskoeffizienten r wiedergegeben.

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^{n} (x_i y_i) - \sum_{i=1}^{n} x_i - \sum_{i=1}^{n} y_i}{\sqrt{\left[m \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i \right)^2 \right] \left[n \sum_{i=1}^{n} y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} y_i \right)^2 \right]}} \qquad \text{Gl. 47}$$

Je näher sich das Quadrat des Pearsonschen Korrelationskoeffizienten dem Wert eins nähert, um so linearer ist der funktionale Zusammenhang. Für r = 0 sind die Meßgrößen voneinander unabhängig.

Wenn mit den Ergebnissen der Messungen weitere Rechenoperationen durchgeführt werden, so pflanzt sich der Fehler der Meßwerte in der Rechnung fort. Für die Fehlerfortpflanzung gilt bei Addition und Subtraktion für die Standardabweichung:

$$\sigma_z^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 \qquad \text{Gl. 48}$$

Für Multiplikation und Division berechnet sich der Fehler nach:

$$\left(\frac{\sigma_z}{z} \right)^2 = \left(\frac{\sigma_x}{x} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_y}{y} \right)^2 \qquad \text{Gl. 49}$$

Hierbei ist z = $x \cdot y$ bzw. z = x/y. $\frac{\sigma_x}{x}$ und $\frac{\sigma_y}{y}$ sind die Relativfehler.

Die Nachweisgrenze c_L ist die kleinste Konzentration, bei der das Analysensignal sich noch gerade signifikant vom Blind- oder Untergrundsignal abhebt. Mit einer statistischen Sicherheit von 99,86 % ist dies der Fall, wenn für das Signal y gilt [6]:

$$y - y_U = 3\sigma_y \qquad \text{Gl. 50}$$

y_U ist das Untergrundsignal; σ_y ist die Standardabweichung, die sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den statistischen Schwankungen des Untergrundsignals, des Analytsignals und der eventuell auftretenden Blindwertbeiträge zusammensetzt. Die

Nachweisgrenze c_L kann man anhand der Empfindlichkeit m der Kalibrierfunktion errechnen als:

$$c_L = 3\sqrt{2}\,\sigma_U \; {}^{1}\!/_{m} \qquad \text{Gl. 51}$$

Diese Gleichung gilt unter der Voraussetzung, daß in der Nähe der Untergrundsignale die statistischen Fehler für Analyt- und Untergrundsignale gleich sind. Bei Blindwerteinträgen ist anstelle der Standardabweichung des Untergrundes σ_U die Standardabweichung des Blindwertes σ_{BU} einzusetzen.

Die Bestimmungsgrenze (BG) ist die Konzentration, ab der eine Berechnung mit einer geforderten Präzision durchgeführt werden kann. In der Regel wird die Bestimmungsgrenze gegeben durch:

$$BG = 5 \cdot c_L \qquad \text{Gl. 52}$$

Bei der Berechnung der Konzentration einer unbekannten Probe aus einem Meßsignal y unter Zuhilfenahme einer Bezugsfunktion (Kalibrierfunktion) sind Vertrauensbereiche für c einzuführen, da die Kalibrierfunktion nur eine Schätzung der wahren Kalibrierfunktion darstellt.

Die Wiederfindungsrate WFR ist ein Maß für die Richtigkeit eines analytischen Verfahrens. Sie gibt den prozentualen Anteil der wiedergefundenen Konzentration x an der vorgelegten Konzentration x_W an.

$$WFR = \frac{x}{x_W} \cdot 100 \qquad \text{Gl. 53}$$

Der statistische Fehler in der Wiederfindungsrate kann mit Hilfe von Gl. 49 berechnet werden.

C Experimenteller Teil

C.1 Aufbau

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zum Einsatz der OES mit dem CMP für „on-line“ Bestimmungen von Metallen in Luftströmen, wie sie als Abluft bei industriellen Anlagen auftreten, durchgeführt. Der Aufbau des verwendeten CMPs wurde bereits in Kap. B.1.3.3 beschrieben. Zum Zünden des Plasmas werden der Innen- und Außenleiter mit Hilfe eines Stiftes überbrückt. Die dabei entstehenden Funken erzeugen freie Elektronen und die Mikrowellenenergie kann in das elektrisch leitende Gas einkoppeln, so daß ein flammenähnliches Plasma entsteht. Dabei sollte der Gasfluß bei 0,2 bis 0,5 L min^{-1} liegen, da das Plasma ansonsten nicht auf der Spitze der Elektrode aufsitzt. Nach erfolgter Zündung des Plasmas wird der Gesamtgasfluß je nach verwendetem Zerstäuber auf einen Wert zwischen 0,9 und 1,4 L min^{-1} eingestellt. Der Gesamtgasfluß setzt sich aus dem Zerstäubergasfluß und dem Hilfsgasfluß zusammen. Die im Plasma dissipierte Leistung beträgt beim verwendeten Generator 600 W und ist nicht regelbar.

Die zu analysierenden Probenlösungen werden mit Hilfe eines geeigneten Zerstäubers in Aerosolform gebracht. Das Gemisch wird mit dem Arbeitsgas durch den Innenleiter geführt und tritt durch eine mit Öffnungen versehene Kupferelektrode in das Plasma ein (Abb. 19).

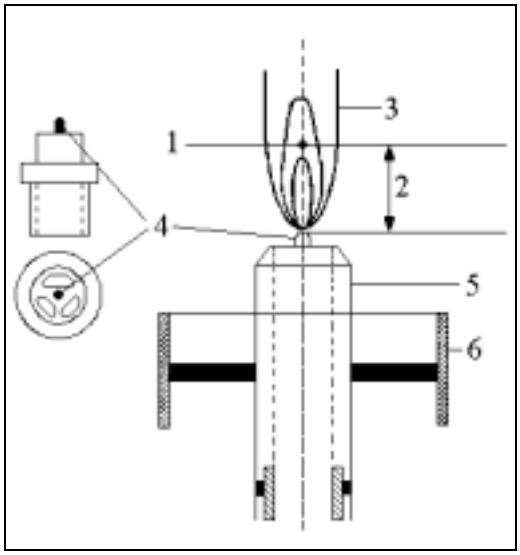

Abb. 19: CMP-Brenner nach Kessler [96] mit modifizierter Spitze; optische Achse (1); Beobachtungshöhe (2); Plasmafackel (3); Brennerspitze (4); Innenleiter (5); Außenleiter (6)

Unabhängig vom Zerstäubergasfluß muß dem Arbeitsgas ein Hilfsgasfluß zugemischt werden. Dieser ist notwendig, da das Plasma direkt auf der Elektrode aufsitzt, was zu einer Erosion des Elektrodenmaterials führen würde, wodurch spektrale Interferenzen entstehen und das Plasma instabil wird. Um dieses zu verhindern, kann der Gesamtgasfluß durch Zugabe eines Hilfsgasflusses erhöht werden, um die Wärme besser über den Kamin abzuführen. Außerdem wird die Elektrode mit Wasser gekühlt und es werden Elektrodenmaterialien verwendet, die einen hohen Schmelzpunkt besitzen (z.B. W, Mo) bzw. eine hohe Wärmeleitfähigkeit haben (Ag, Au, Cu). Cu hat sich als preiswerte Alternative zu Ag und Au bewährt [168]. Zusätzlich kann es durch Ablagerungen von Kohlenstoff auf der Elektrode zu Memory-Effekten kommen, wodurch die Ergebnisse der Bestimmungen verfälscht werden können [102,127]. Wegen der Erosion und der Ablagerungen auf der Elektrode muß diese nach einer bestimmten Zeit ausgewechselt werden. Dieses Zeitintervall ist von dem verwendeten Arbeitsgas abhängig. Bei Ar, das ein fadenförmiges Plasma bildet, ist der Abtrag um den Faktor drei größer als beim buschförmigen N_2-Plasma. Beim letzteren muß erst nach ca. 100 Betriebsstunden die Elektrode gewechselt werden [169]. Bei der Verwendung von Luft als Arbeitsgas ist die Erosion der Elektrode vergleichbar mit der bei N_2.

Die vom Plasma emittierte Strahlung wird mit Hilfe eines Lichtleiters und einer Linse auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokusiert (vgl. Kap. B.1.3.3). Die Brennweite der verwendeten Linse beträgt f = 50 mm. Die Linse wird in einem Abstand von 26 cm vor dem Eintrittsspalt des Monochromators und 19,5 cm vom Ende des Lichtleiters auf einer optischen Bank montiert.

C.2 Optimierung der OES am CMP

C.2.1 Wahl des Arbeitsgases

Ein Vergleich der Nachweisgrenzen der OES am CMP für die Arbeitsgase Ar, N_2 und Luft zeigt, daß sie in allen drei Fällen von der gleichen Größenordnung sind (Tab. 2). Nur bei Elementen mit hoher Anregungsenergie wie z.B. Zn sind beim mit Luft betriebenen CMP die Nachweisgrenzen höher als bei dem mit Ar oder N_2 betriebenen CMP. Für diese Elemente reicht die Temperatur des Plasma offensichtlich nicht aus, um sie vollständig anzuregen.

Dieser Unterschied wird durch die unterschiedlichen Temperaturen im Plasma noch verstärkt [170]. Beim mit Luft betriebenen CMP sind die Temperaturen am niedrigsten. So liegt die Rotationstemperatur bei 3400 K und die Anregungstemperatur bei 4600 K. Beim Plasma mit Ar erhält man Rotationstemperaturen von 4300 K und Anregungstemperaturen von 4900 K, beim Plasma in N_2 von 4300 K bzw. 5500 K.

Tab. 2: Nachweisgrenzen für verschiedene Elemente in wäßrigen Lösungen bei der OES am CMP im Falle von Ar, N_2 und Luft als Arbeitsgas und optimierten Beobachtungshöhen und Gasflüssen [105]

Element / Line / nm	Arbeitsgas	Beobachtungs-höhe / mm	Gasfluß / L min^{-1}	Nachweisgrenze / ng mL^{-1}
Fe I 371,99	Ar	36	1,5	70
	N_2	33	1,5	50
	Luft	39 / 15[a]	1,5 / 0,9[a]	200 / 23[a]
Cr I 425,43	Ar	35	1,7	40
	N_2	35	1,7	15
	Luft	35 / 15[a]	1,7 / 0,9[a]	90 / 23[a]
Zn I 481,05	Ar	35	1,9	230
	N_2	15	1,9	400
	Luft	10	1,9	4000
Mg I 285,21	Ar	5	1,9	100
	N_2	20	1,9	30
	Luft	5 / 15[a]	1,9 / 0,9[a]	50 / 17[a]
Mg II 279,55	Ar	5	1,9	40
	N_2	20	1,9	50
	Luft	35	1,9 / 0,9[a]	1000 / 130[a]

Monochromatoren:

CF4 (Optica S.p.A., Milano, Italien), 0.8-m Littrow Aufstellung

[a] 1-m Czerny-Turner Monochromator (ARL)

Frühere Untersuchungen [105] haben gezeigt, daß beim Eintrag von organischen Lösungsmitteln in ein mit Luft betriebenes CMP ein stabileres Plasma erhalten wird als bei der Verwendung von Ar oder N_2 als Arbeitsgas. Bei Ar und auch bei N_2 beobachtete man nach ca. 30 min einen starken Anstieg der Intensitäten des spektralen Untergrundes. Dies hatte zur Folge, daß die Intensitäten der zu beobachtenden Spektrallinien teilweise nicht mehr vom spektralen Untergrund unterschieden werden konnten. Beim Plasma in Luft können organische Bestandteile oder eine größere Menge an Wasser in das Plasma eingebracht werden, ohne daß es zu einer großen Beeinträchtigung der Stabilität des Plasmas oder der Intensitäten der Spektrallinien kommt.
Dieses sind gute Voraussetzungen, um das mit Luft betriebene CMP als Strahlungsquelle für eine „on-line“ Bestimmung von Metallen in Luftströmen, wie sie als Abluft bei industriellen Anlagen auftreten, zu verwenden. Die Versorgung des CMPs mit Luft erfolgte über eine hausinterne Druckleitung. Der Vordruck der Luft in dieser Leitung beträgt ca. 6 bar.

C.2.2 Beobachtungshöhe

Das Plasma kann in drei Hauptbereiche unterteilt werden: der „innere Bereich“, der „äußere Bereich“ und der „Fackelschweif“. Je nach Art der zerstäubten Probenlösung ergibt sich eine andere Geometrie des Plasmas. Gerade leichtionisierbare Elemente beeinflussen die Plasmageometrie sehr stark. Von *Boumans et al.* [103] wurde der Einfluß von Cs auf die Form des Plasmas beim CMP untersucht (Abb. 20). Hierbei kommt es bei steigenden Konzentrationen an Cs einerseits zu einer Verkleinerung des Plasmas, andererseits nimmt die Breite des Plasma zu. Ursache für diese Veränderung in der Plasmageometrie ist die „ambipolare Diffusion“ (vgl. Kap. B.1.3.1). Es hat sich herausgestellt, daß der sogenannte „äußere Bereich“ des Plasmas als Beobachtungszone bei den Bestimmungen besonders geeignet ist, da hier gute Bedingungen für die Anregung der Analytatome herrschen. Anhand der Temperaturprofile für die Anregungs- und Rotationstemperatur [169] erkennt man, daß in einer Höhe von 15 - 20 mm über der Elektrode, was den sogenannten „äußeren Bereich“ des Plasma entspricht, sehr hohe Temperaturen erreicht wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Plasmageometrien ist es notwendig, bei Änderungen in der Matrixzusammensetzung eine Optimierung der Beobachtungshöhe durchzuführen. Dieses gilt vor allem bei der Analyse von Proben, in denen eine hohe Konzentration an Begleitsubstanzen, wie z.B. hohe Salzgehalte

bei Abwässern, vorhanden ist. Durch den Zusatz von spektroskopischen Puffern wie NaCl oder CsCl lassen sich jedoch diese zu systematischen Fehlern führenden Effekte ausschalten [103].

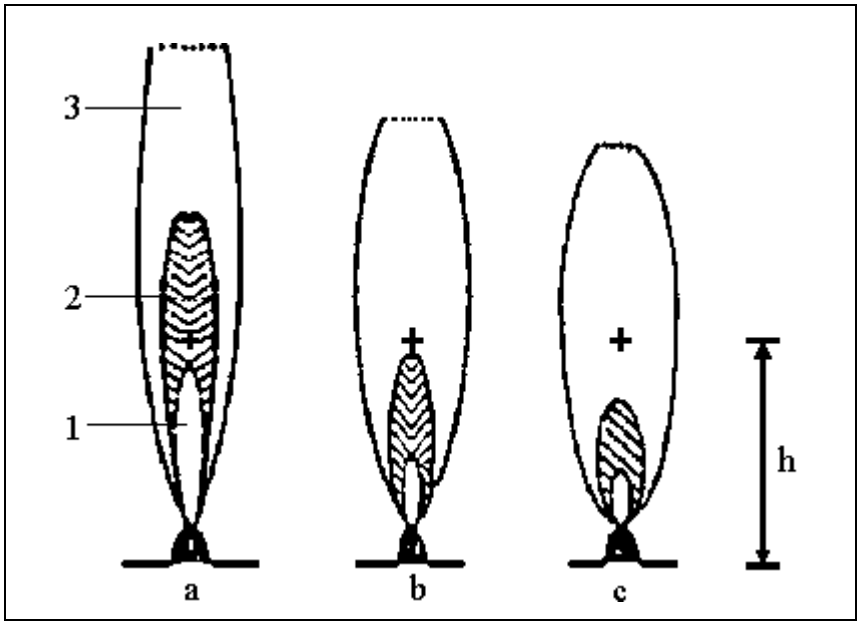

Abb. 20: Einfluß leichtionisierbarer Elemente auf die Geometrie des CMPs; wäßrige Lösung (a); Lösung mit 2 mg mL^{-1} Cs (b); Lösung mit 5 mg mL^{-1} Cs (c); „innerer Bereich“ (1); „äußerer Bereich“ (2); „Fackelschweif“ (3); h = Beobachtungshöhe; + = optische Achse

Um für reine wäßrige Lösungen der zu bestimmenden Elemente die optimale Beobachtungshöhe zu ermitteln, wurde eine Lösung von Cr mit der Konzentration 50 µg mL^{-1} und eine Blindwertlösung zerstäubt und das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Cr I 425,43 nm Linie gemessen. Der untersuchte Bereich lag zwischen 5 und 35 mm oberhalb der Brennerspitze. In Abb. 21 sind die für die Linien-Untergrund-Verhältnisse erhaltenen Werte wiedergegeben. Man erkennt, daß für Cr die optimale Beobachtungshöhe bei 15 - 20 mm liegt. Für andere Elemente war die optimale Beobachtungshöhe in etwa die gleiche. Deswegen wurde für alle Elemente eine Beobachtungshöhe von 15 mm gewählt. Dieses geschah auch unter dem Gesichtspunkt, daß für Bestimmungen in Abgasen eine simultane Messung erfolgen sollte, bei dem nicht für jedes Element eine andere Beobachtungshöhe eingestellt werden kann.

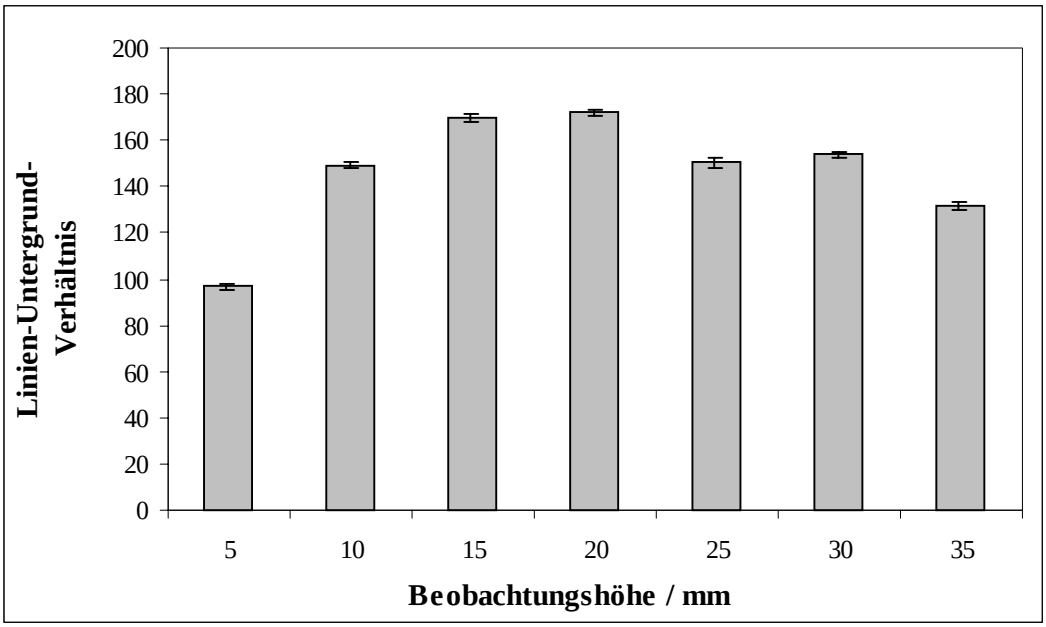

Abb. 21: Einfluß der Beobachtungshöhe auf das Linien-Untergrund-Verhältnis bei der Analyse einer wäßrigen Lösung von Cr mit der OES am mit Luft betriebenen CMP; c = 50 µg mL^{-1}; Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,1 L min^{-1}; Anzahl der Messungen: n = 10

C.2.3 Optimierung der verwendeten Zerstäuber

Mit Hilfe von Zerstäubern werden wäßrige Lösungen in ein Aerosol überführt, welches dann mit dem Arbeitsgas in das CMP transportiert wird. Im folgenden werden die optimalen Betriebsparameter der verwendeten Zerstäuber (z.B. Zerstäubergasfluß, Pumprate) ermittelt. Eingesetzt wurden ein GMK-Zerstäuber nach Légère, die Hochdruckzerstäubung und ein Ultraschallzerstäuber.

C.2.3.1 GMK-Zerstäuber nach Légère

Der Aufbau eines GMK-Zerstäubers nach Légère wurde in Kap. B.1.4.2 erläutert. Der Zerstäuber wird am besten bei einem möglichst hohen Zerstäubergasdruck betrieben. Es stellte sich heraus, daß mit sinkendem Druck das Linien-Untergrund-Verhältnis der Cr I 425,43 nm Linie sehr stark abnimmt (Abb. 22), da bei einem geringeren Druck weniger

Aerosol erzeugt wird. Dieses wird aus der Nukiyama-Tanasawa-Gleichung [171] deutlich. Mit Hilfe dieser Gleichung kann die durchschnittliche Tröpfchengröße bei einem pneumatischen Zerstäuber berechnet werden. Die Gleichung lautet:

$$d_0 = \frac{585}{V}\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{0,5} + 597\left[\frac{\eta}{(\sigma\ \rho)^{0,5}}\right]^{0,45}\left[1000\,\frac{Q_l}{Q_g}\right]^{1,5} \qquad \text{Gl. 54}$$

Hierbei sind d_0 der mittlere Tröpfchendurchmesser, V die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Gas und Flüssigkeit zum Zerstäuber, σ die Oberflächenspannung, ρ die Flüssigkeitsdichte, η die Viskosität der Flüssigkeit und Q_l und Q_g die Durchflußmenge an Flüssigkeit bzw. Gas.

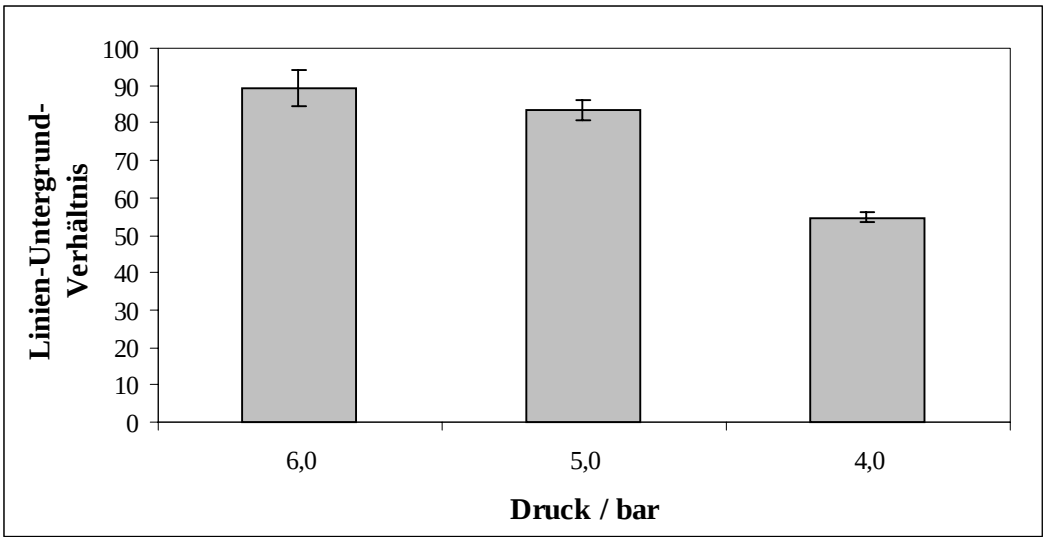

Abb. 22: Einfluß des Druckes auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Cr I 425,43 nm Linie; wäßrige Lösung von Cr; c = 100 µg mL^{-1}; Beobachtungshöhe: 15 mm; Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,4 L min^{-1}; Anzahl der Messungen: n = 10

Senkt man nun den Zerstäubergasdruck, so bedeutet dies, daß es zu einem Abfall der Strömungsgeschwindigkeit des Gases kommt. Dadurch nimmt V ab. Zusätzlich wird der Quotient Q_l / Q_g größer. Dieses hat zur Folge, daß der mittlere Durchmesser d_0 ansteigt. Aufgrund eines größeren Tröpfchendurchmessers wird ein größerer Teil des Aerosols an den Wänden der Zerstäuberkammer abgeschieden und es gelangt weniger Aerosol und somit auch weniger Atome und Ionen in das Plasma und die Intensität der Spektrallinie nimmt ab. Da die

hausinterne Druckgasversorgung einen Druck von max. 6 bar besitzt, wurde der GMK-Zerstäuber mit diesem Druck betrieben. Der Zerstäubergasfluß betrug dann 0,8 L min^{-1}

Um den Einfluß des Hilfsgasflusses auf das Nachweisvermögen zu untersuchen, wurden eine wäßrige Lösung von Cr mit der Konzentration 50 µg mL^{-1} und eine Blindwertlösung zerstäubt und das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Cr I 425,43 nm Linie bestimmt.

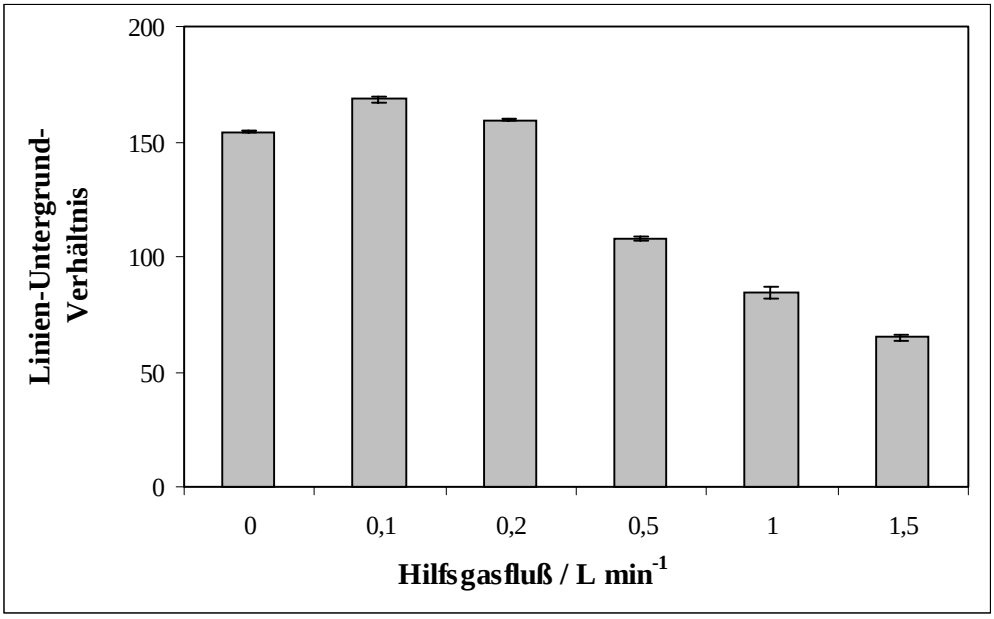

Abb. 23: Einfluß des Hilfsgasflusses auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Cr I 425,43 nm Linie; wäßrige Lösung von Cr; c = 50 µg mL^{-1}; Beobachtungshöhe: 15 mm; Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Anzahl der Messungen: n = 10

In Abb. 23 ist das Linien-Untergrund-Verhältnis bei verschiedenen Hilfsgasflüssen wiedergegeben. Man erkennt, daß bei einem Hilfsgasfluß von 0,1 L min^{-1} das Linien-Untergrund-Verhältnis ein Maximum hat. Wird kein Hilfsgasfluß verwendet, so wurde das Plasma instabil. Aufgrund der großen Wärmemenge kommt es zu Erosionen der Kupferelektrode, wodurch spektrale Interferenzen auftreten und das Linien-Untergrund-Verhältnis der beobachteten Spektrallinie niedriger wird. Erhöht man den Hilfsgasstrom über das Maximum, so beobachtet man ebenfalls eine Abschwächung des Linien-Untergrund-Verhältnisses. Die Gründe für diese Abschwächung liegen in der kürzeren Verweilzeit der Atome und Ionen im Plasma. Ein weiterer möglicher Grund wäre eine Abnahme der Temperaturen im Plasma, da es aufgrund des höheren Gasflusses zu einer Abkühlung

kommen kann. Bestimmungen der Rotations- und Anregungstemperaturen im Plasma [170] haben aber gezeigt, daß keine signifikanten Änderungen in den Temperaturen bei höheren Gasflüssen auftreten. Deswegen wurde bei der Analyse von wäßrigen Lösungen ein Hilfsgasfluß von 0,1 L min^{-1} verwendet. Wegen starker Erosion der Kupferelektrode kann es bei den Analysen nötig sein, den Gasfluß geringfügig um 0,1 bis 0,2 L min^{-1} zu erhöhen, da die Erosion sowohl die Stabilität des Plasmas als auch die Linien-Untergrund-Verhältnisse beeinflußt.

Es stellte sich heraus, daß die Pumprate, mit der die Probenlösung zum Zerstäuber gepumpt wird, nur einen geringen Einfluß auf die Aerosolbildung hat und somit auch auf die Menge an Probelösung, die als Aerosol in das Plasma gelangt. Man erkennt, daß bei steigender Pumprate das Linien-Untergrund-Verhältnis geringfügig zunimmt (Abb. 24).

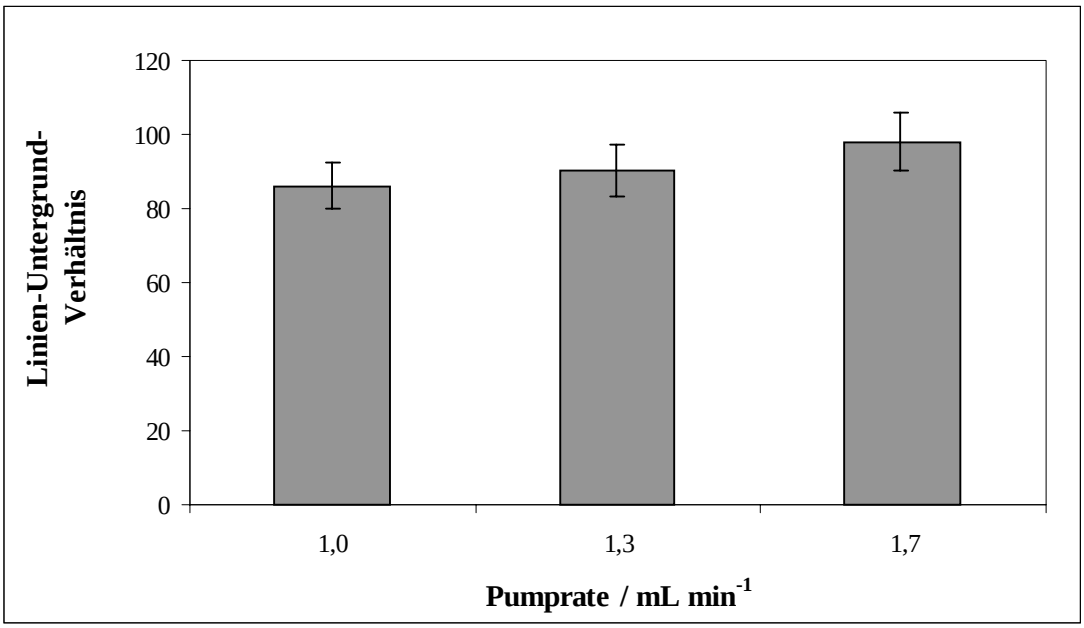

Abb. 24: Einfluß der Pumprate beim GMK-Zerstäuber auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Cr I 425,43 nm Linie; wäßrige Lösung von Cr; c = 50 µg mL^{-1}; Beobachtungshöhe: 15 mm; Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,1 L min^{-1}; Anzahl der Messungen: n = 10

Die Pumprate kann nicht beliebig gesteigert werden, da bei einer bestimmten Menge an Probelösung der Zerstäuber aufgrund von physikalischen Gesetzen (u.a. laminare oder turbulente Strömung) und seiner Geometrie (z.B. Kapillardurchmesser) [172] keine größere

Menge an Aerosol erzeugen kann. Zusätzlich kommt es aufgrund einer höheren Pumprate zur Bildung von Aerosoltröpfchen mit einem größeren Durchmesser, da bei zunehmender Pumprate die gleiche Energie des Gasstromes zur Bildung von Aerosoltröpfchen aus einer größeren Probenmenge verwendet werden muß. Anhand der Nukiyama-Tanasawa-Gleichung (Gl. 54) erkennt man, daß bei einem Anstieg der Pumprate V abnimmt und der Quotient Q_l / Q_g größer wird. Dieses führt zu einem größeren Durchmesser der Tröpfchen, wodurch mehr Tröpfchen abgeschieden werden und ein geringerer Teil des Aerosols zum Plasma gelangt.
Da bei der verwendeten peristaltischen Pumpe die Pumpleistung nicht über 1,7 mL min^{-1} erhöht werden konnte, wurden die folgenden Messungen bei einer Pumprate von 1,7 mL min^{-1} durchgeführt.

C.2.3.2 Hochdruckzerstäubung

Zur Erzeugung eines Aerosols mit der Hochdruckzerstäubung können Düsenplättchen mit unterschiedlichen Bohrungen verwendet werden. Zur Verfügung standen zwei Plättchen mit einer Bohrung von 10 µm bzw. 20 µm. Für die Messungen mit der Hochdruckzerstäubung wurde das 20 µm-Plättchen verwendet, da mit diesem ein Betrieb ohne Störungen über einen längeren Zeitraum möglich war. Das 10 µm-Plättchen verstopfte nach einiger Zeit, so daß immer wieder eine aufwendige Reinigung erfolgen mußte.
Um das erzeugte Aerosol aus der Zerstäuberkammer zum CMP zu transportieren, wird ein Trägergasfluß benötigt. Bei einem Trägergasfluß von 0,8 L min^{-1} war die Effizienz des Transports für das Aerosol zum CMP gering. Die Wasserbeladung des Aerosols (vgl. Kap. C.3.2.1) konnte aufgrund der geringen Menge an Aerosol und der damit verbundenen hohen Standardabweichung nicht bestimmt werden. Deshalb wurde ein Trägergasfluß von 0,4 L min^{-1} gewählt. Um ein Flackern des Plasmas zu vermeiden und zu gewährleisten, daß es stabil ist, muß ein Hilfsgasfluß von 0,8 L min^{-1} verwendet werden. Dabei kann es aufgrund der großen Wärmemenge zu Erosionen an der Kupferelektrode kommen.
Zur Optimierung der Pumprate der HPLC-Pumpe wurden eine wäßrige Lösung von Cr der Konzentration 1,0 µg mL^{-1} und eine Blindwertlösung zerstäubt und das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Cr I 425,43 nm Linie bestimmt.

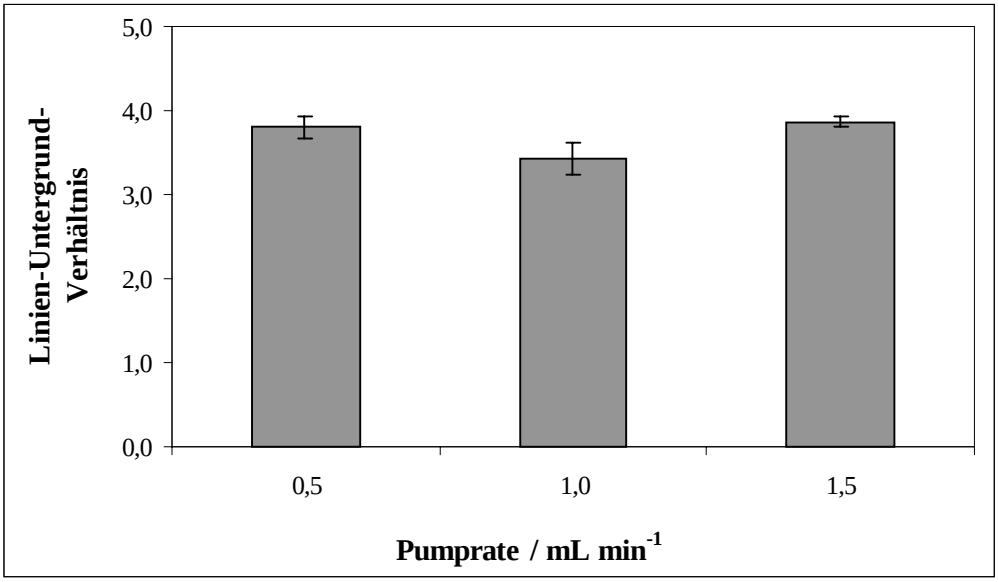

Abb. 25: Einfluß der Pumprate der HPLC-Pumpe beim Hochdruckzerstäuber auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Cr I 425,43 nm Linie; wäßrige Lösung von Cr; c = 1,0 µg mL^{-1}; Beobachtungshöhe: 15 mm; Zerstäubergasfluß: 0,4 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,8 L min^{-1}; Anzahl der Messungen: n = 10

In Abb. 25 ist das Linien-Untergrund-Verhältnis bei verschiedenen Pumpraten wiedergegeben. Man erkennt, daß die Pumprate nur einen geringen Einfluß auf die Linien-Untergrund-Verhältnisse hat. In der Literatur wird für die HPLC-Pumpe eine optimale Pumprate von 1,0 mL min^{-1} [141] angegeben. Diese Untersuchungen haben ergeben, daß man bei einer Pumprate von 1,5 mL min^{-1} ein geringfügig besseres Linien-Untergrund-Verhältnis bekommt. Die weiteren Messungen mit der Hochdruckzerstäubung wurden bei einer Pumprate von 1,5 mL min^{-1} durchgeführt. Wegen des hohen Druckes, der vor der Öffnung im Düssenplättchen herrscht, und des geringen Durchmessers der Öffnung, erhält man das Aerosol als einen dünnen Strahl. Zur Erhöhung der Zerstäubereffizienz wird hinter dem Zerstäuber eine Prallkugel befestigt. Durch die Prallkugel wird der Aerosolstrahl aufgeweitet, was zu einer besseren Zerteilung der Tröpfchen führt. Da der Strahl nicht gerade, sondern leicht gekrümmt aus der Öffnung des Düsenplättchens heraus tritt, wurde im Falle dieser Hochdruckzerstäubung die Prallkugel in einer Entfernung von 0,7 cm hinter dem Zerstäuber angebracht (vgl. Abb. 11), so daß der Strahl auch direkt auf die Prallkugel auftritt. Ein Grund für die Krümmung des Aerosolstrahls konnte bis jetzt nicht angegeben werden.

C.2.3.3 Ultraschallzerstäuber

Der Ultraschallzerstäuber kann sowohl mit als auch ohne Desolvatisierung betrieben werden. Beim Betrieb ohne Desolvatisierungseinheit wird die Zerstäuberkammer direkt mit dem Innenrohr der CMP-Fackel verbunden. Infolge der Verengung am Ende der verwendeten Zerstäuberkammer bildete sich am Anfang des Verbindungsstücks nach einiger Zeit Kondensat, welches nicht abfließen konnte. Dadurch verstopfte das Verbindungsrohr und dieses führte schließlich zu einem Flackern des Plasmas. Aufgrund dessen wurde direkt hinter der Zerstäuberkammer ein T-Stück aus Glas angebracht. An diesem T-Stück sind ein Rundkolben und ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 5 mm angeschlossen (Abb. 26).

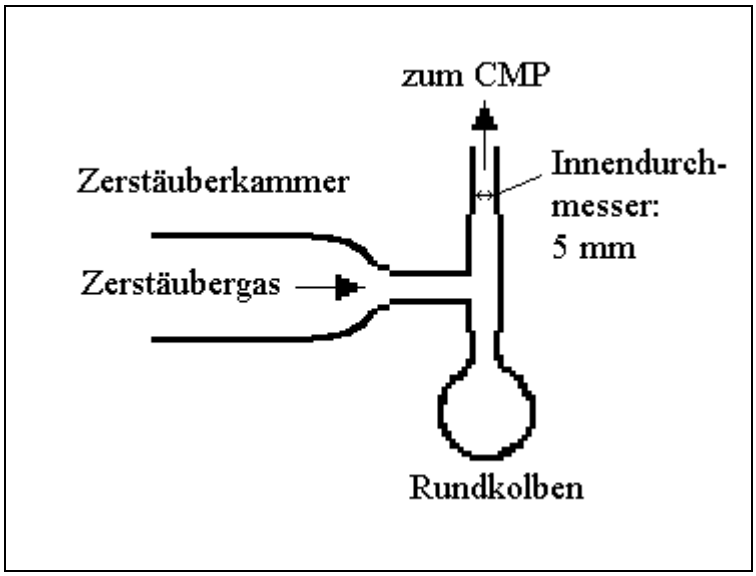

Abb. 26: T-Stück zwischen Zerstäuberkammer und CMP bei der Verwendung eines Ultraschallzerstäubers ohne Desolvatisierungseinheit

Das Rohr ist direkt mit Hilfe eines Schlauches mit dem Brenner des CMPs verbunden. Das in dem Rohr gebildete Kondensat kann nun direkt in den Kolben fließen und verstopft somit das Verbindungsstück zum Plasma nicht mehr. Da für den Betrieb des Ultraschallzerstäubers ohne Desolvatisierung keine Heizung und Kühlung benötigt wird, erfolgen die Messungen bei Raumtemperatur. Um das gebildete Aerosol aus der Zerstäuberkammer in das CMP transportieren zu können, wurde ein Trägergasfluß von 0,8 L min^{-1} benutzt. Zusätzlich wurde auch der Hilfsgasfluß benötigt, da es infolge des Einbringens großer Wassermengen in das Plasma zu einer starken Erosion der Elektrode kam. Deswegen mußte die entstehende Wärme

mit Hilfe des Hilfsgasflusses abtransportiert werden. Bei der Verwendung des Ultraschallzerstäubers ohne Desolvatisierung beträgt der Gesamtgasfluß für das Plasma 1,3 - 1,4 L min^{-1}. Bei der Verwendung des Zerstäubers mit Desolvatisierung kann der Gesamtgasfluß auf 1,2 L min^{-1} gesenkt werden. Wie auch beim GMK-Zerstäuber muß die Probenlösung mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe in den Zerstäuber gebracht werden. Dieses macht eine Optimierung der Pumprate erforderlich. Hierzu wurden eine wäßrige Lösung von Cr mit einer Konzentration von 100 µg mL^{-1} und eine Blindwertlösung zerstäubt und das Linien-Untergrund-Verhältnis ermittelt. In Abb. 27 sind die für das Linien-Untergrund-Verhältnis erhaltenen Werte bei verschiedenen Pumpraten wiedergegeben.

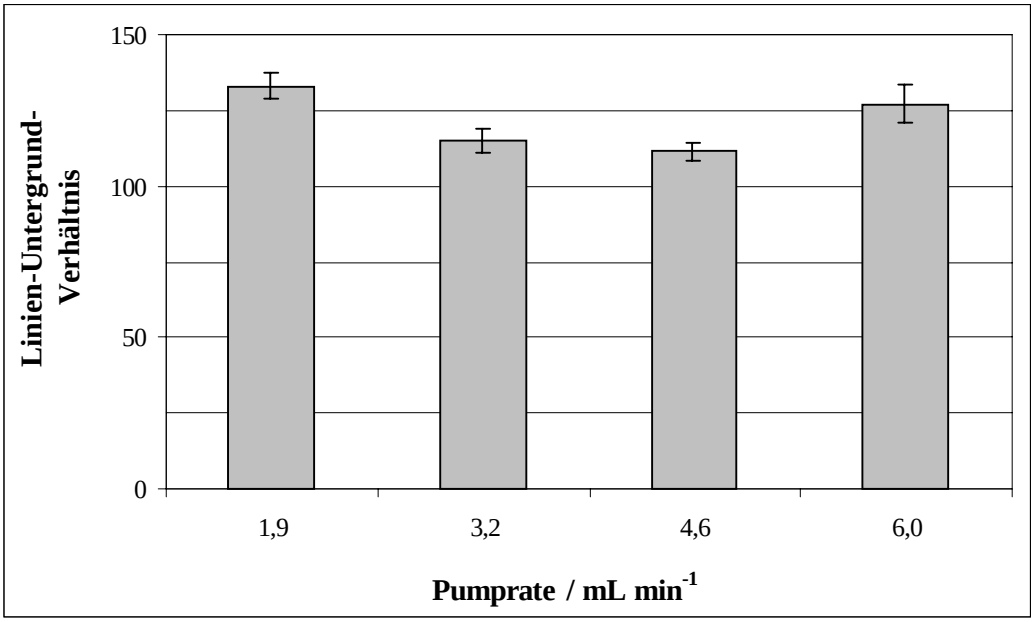

Abb. 27: Einfluß der Pumprate beim Ultraschallzerstäuber ohne Desolvatisierung auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Cr I 425,43 nm Linie; wäßrige Lösung von Cr; c = 100 µg mL^{-1}; Beobachtungshöhe: 15 mm; Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,5 L min^{-1}; Anzahl der Messungen: n = 10

Man erkennt, daß das Linien-Untergrund-Verhältnis bei einer Pumprate von 1,9 mL min^{-1} optimal ist. Im Gegensatz zum GMK-Zerstäuber nimmt beim Ultraschallzerstäuber das Linien-Untergrund-Verhältnis mit zunehmender Pumprate ab. Grund hierfür kann die große Menge an Wasser sein, die in das Plasma eingebracht wird. Dadurch wird die thermische und elektrische Leitfähigkeit innerhalb des Plasmas verändert, was auf die Intensitäten der Atom- und Ionenlinien einen Einfluß haben kann [176]. Durch den Eintrag von H_2O in das Plasma

wird sehr viel Energie für die Verdampfung und Dissoziation der Moleküle benötigt, die dann dem Plasma entzogen wird [177]. Man beobachtet, daß beim mit Luft betriebenen CMP mit steigender Pumprate die Untergrundintensität zunimmt, wodurch eine Verschlechterung des Linien-Untergrund-Verhältnisses eintritt. Untersuchungen am mit Luft betriebenen ICP [177] haben gezeigt, daß bei einem höheren Eintrag von Wasser die Elektronendichten und die Temperaturen je nach gewählten Plasma-Parametern sowohl ansteigen als auch abfallen können. *Gomes et al.* [178] verglichen „trockene“ Luft mit Umgebungsluft, die eine natürlicher Feuchtigkeit besitzt. Sie beobachteten eine Abnahne der Anregungstemperaturen um ca. 80 K beim Eintrag der Umgebungsluft. Auch nahm die Intensität der Spektrallinien von Cu und Cd um 17 % bzw. 29 % ab.

Beim mit Luft betriebenen CMP beobachtet man ab einer Pumprate von 6,0 mL min^{-1} eine zunehmende Instabilität beim Plasma, wodurch Bestimmungen nur mit einer hohen Standardabweichung duchgeführt werden können.

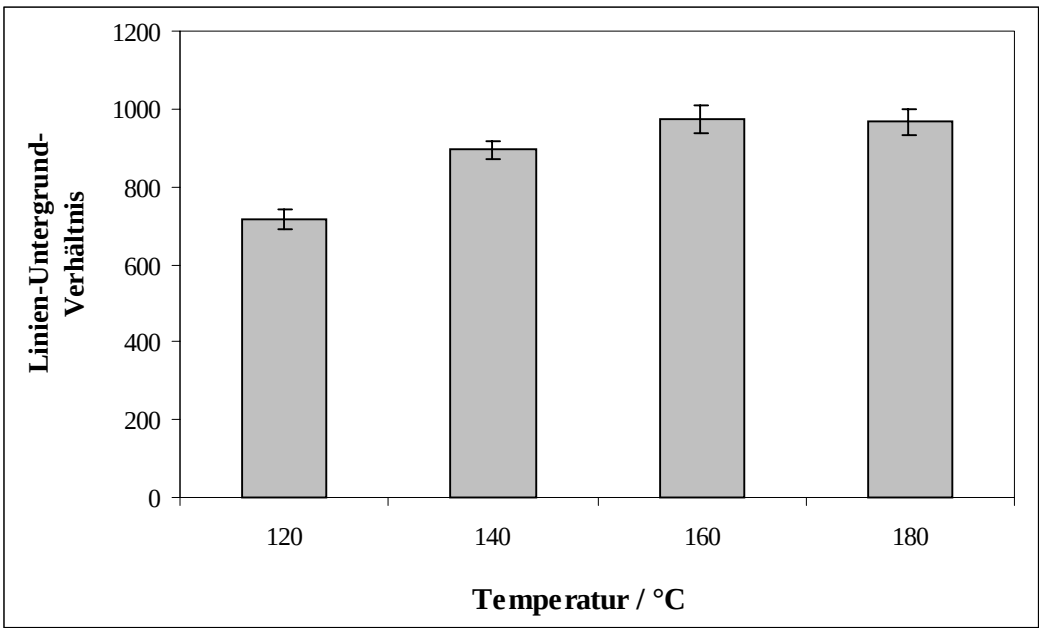

Abb. 28: Einfluß der Temperatur der Desolvatisierungseinheit beim Ultraschallzerstäuber auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Cr I 425,43 nm Linie; wäßrige Lösung von Cr; c = 100 µg mL^{-1}; Beobachtungshöhe: 15 mm; Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,4 L min^{-1}; Anzahl der Messungen: n = 10

Bei der Verwendung einer Desolvatisierung muß zusätzlich zu der Pumprate der Probenlösung auch die Temperatur, bei der das Lösungsmittel verdampft wird, optimiert werden. In Abb. 28 sind die Werte für das Linien-Untergrund-Verhältnis der Cr I 425,43 nm Linie bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben. Es stellte sich heraus, daß bei einer Temperatur zwischen 120 und 140 °C keine vollständige Verdampfung des Lösungsmittels im Zerstäuber erreicht wird. Dieses geschieht erst ab einer Temperatur von 160 °C, was man anhand der Intensität des spektralen Untergrundes sieht. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität des spektralen Untergrundes ab. Zur Kondensation des verdampften Lösungsmittels wird ein Umlaufkühler verwendet. Dieser Umlaufkühler sollte bei einer möglichst tiefen Temperatur betrieben werden, aber nicht unterhalb von 0 °C, weil ansonsten das kondensierte Wasser frieren und das gebildete Eis den Durchfluß zum Plasma verstopfen würde. Aus diesem Grund wird der Umlaufkühler bei einer Temperatur von + 5 °C betrieben.

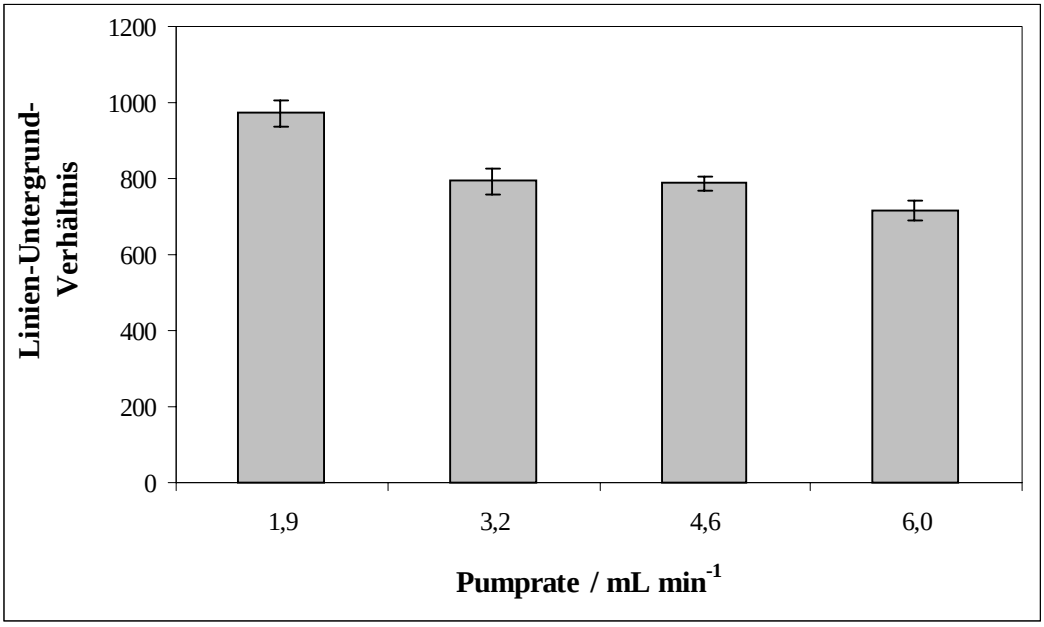

Abb. 29: Einfluß der Pumprate beim Ultraschallzerstäuber mit Desolvatisierung auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Cr I 425,43 nm Linie; wäßrige Lösung von Cr; c = 100 µg mL^{-1}; Beobachtungshöhe: 15 mm; Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,4 L min^{-1}; Anzahl der Messungen: n = 10

In Abb. 29 sind die Linien-Untergrund-Verhältnisse für die Cr I 425,43 nm Linie in Abhängigkeit von der Pumprate wiedergegeben. Es wurden die gleichen Lösungen wie beim Betrieb ohne Desolvatisierung verwendet. Man erkennt, daß die Werte beim Betrieb mit der Desolvatisierung um eine Größenordnung besser sind als ohne Desolvatisierung. Durch die Entfernung des Lösungsmittels aus dem Aerosol werden bessere Bedingungen für die Anregung der Analytatome geschaffen. Ebenso wie beim Betrieb ohne Desolvatisierung beobachtet man eine Abnahme der Linien-Untergrund-Verhältnisse mit steigender Pumprate.
Die weiteren Messungen sowohl ohne Desolvatisierung als auch mit Desolvatisierung werden bei einer Pumprate von 1,9 mL min^{-1} durchgeführt, wobei die Temperatur der Heizung bei der Desolvatiserung 160 °C und die Temperatur der Kühlstrecke 5 °C betragen.

C.3 Einfluß verschiedener Komponenten von Abgasen auf die analytischen Güteziffern für die Elemente Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Ni und Pb

In Industrieabgasen kommen je nach Art der Anlage eine große Menge an unterschiedlichen Verbindungen vor. Gerade bei Verbrennungsprozessen entstehen je nach gewählten Bedingungen und der Art des zu verbrennenden Materials unterschiedliche, zum Teil sehr toxische Verbindungen. Die Bestandteile reichen von CO_2, H_2O, CO, HCl über Staubanteile, organisch gebundenen Kohlenstoff, anorganische Chlor- und Fluorverbindungen, Schwefeloxide bis hin zu Dioxinen und Furanen [152]. Gerade CO_2 und H_2O sind in einer sehr großen Menge anwesend, da sie bevorzugte Endprodukte bei der Verbrennung sind. Da es sich hierbei um molekulare Spezies handelt, die die Stabilität und die physikalischen Parameter des CMPs beeinflussen können, werden im folgenden die Auswirkungen des Eintrages von CO_2 und H_2O in das Plasma auf die analytischen Güteziffern für verschiedene Elemente untersucht. Zusätzlich werden anhand von Bestimmungen der Rotations- und Anregungstemperaturen die Veränderungen im Plasma beim Eintrag unterschiedlicher Mengen an H_2O studiert.

C.3.1 Eintrag von CO_2

Um den Einfluß von CO_2 auf die analytischen Güteziffern für die Elemente Cd, Cr und Pb mit Hilfe der OES am CMP zu untersuchen, wurde dem Arbeitsgas Luft ein bestimmter Anteil an CO_2 zugemischt. Die Elemente Cd, Cr und Pb wurden gewählt, da sie umweltrelevant sind und hauptsächlich durch Verbrennungsanlagen in die Umwelt gelangen, weil sie in vielen Produkten enthalten sind (z.B. Pb in Kabelummantelungen, Cd in Batterien, Cr in Legierungen). In ihren spektrochemischen Eigenschaften unterscheiden sich die drei Elemente sehr stark. Bei Pb und Cd besitzen die gewählten Atomlinien eine hohe Anregungsenergie (4,38 bzw. 3,80 eV), wogegen sie bei Cr eine relativ niedrige Anregungsenergie (2,91 eV) besitzt. Aufgrund der unterschiedlichen Anregungsenergien werden die Elemente unterschiedlich stark im Plasma angeregt und man erhält z.T. stark voneinander abweichende Nachweisgrenzen (vgl. Kap. C.3.2.2), so daß die Möglichkeiten und Grenzen des mit Luft betriebenen CMP aufgezeigt werden können.

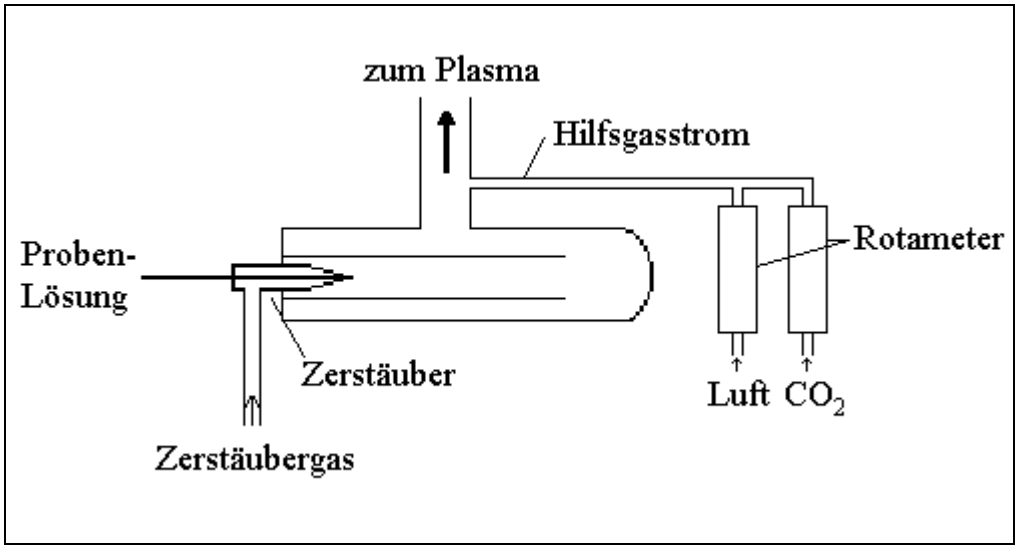

Abb. 30: Aufbau der Apparatur für die Messungen mit CO_2

Bei der Zumischung von CO_2 zum Arbeitsgas wird der Gesamtgasfluß konstant bei 1,2 L min^{-1} gehalten. Die Zumischung erfolgt über den Hilfsgasstrom. Hierbei kann mit Hilfe zweier Rotameter sowohl der Gasfluß für Luft als auch der Gasfluß für CO_2 eingestellt werden (Abb. 30). Die Konzentration von CO_2 in Abgasen von Verbrennungsanlagen liegt in der Regel zwischen 5 und 10 %. Bei der Zementherstellung können sogar Werte von über

20 % auftreten [173]. Aus diesem Grund wurden dem Arbeitsgas CO_2 in Konzentrationen bis zu 22 % zugemischt. Bei diesen Zugaben von CO_2 zu dem Arbeitsgas Luft konnte keine Beeinträchtigung der Stabilität des Plasmas mit steigender Konzentration an CO_2 festgestellt werden. Lediglich wurde eine leichte bläuliche Verfärbung des Plasma beobachtet. Erst ab einer Konzentration an CO_2 von 25 % begann die Kupferelektrode zu erodieren und es traten dadurch spektrale Interferenzen auf, die die Bestimmung stark beeinträchtigten. Zur Stabilität des Plasmas mußte der Hilfsgasfluß um 0,1 - 0,2 L min^{-1} erhöht werden, wodurch ein Vergleich mit den vorherigen Werten nicht mehr möglich war.

Tab. 3: Umrechnungsfaktoren für die Konzentrationsnachweisgrenzen [ng mL^{-1}] auf Nachweisgrenzen, die auf das Volumen bezogen wurden [µg m^{-3}] für die jeweiligen Zerstäuber

Zerstäuber-Typ	Umrechnungsfaktor
GMK-Zerstäuber nach Légère	0,024
Hochdruckzerstäubung (HHPN)	0,044
Ultraschallzerstäuber (USN)	0,250

Tab. 4: Auf das Volumen bezogene Nachweisgrenzen [µg m^{-3}] bei verschiedenen Konzentration an CO_2

Element / Line	Konzentration an CO_2 / %				
/ nm	0	3	5	11	22
Cd I 326,10	0,03	0,1	0,1	0,2	0,2
Cr I 425,44	1,1	0,8	1,0	1,8	3,2
Pb I 405,78	9,6	15	15	22	84

Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen wurden wäßrige Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Cd, Cr und Pb mit Hilfe des GMK-Zerstäubers zerstäubt und die Aerosole in das CMP geleitet. Aus der Kalibrierkurve für jedes Element erhält man die Empfindlichkeiten, aus denen dann die Nachweisgrenzen berechnet werden können (Gl. 51). Die Konzentrationsnachweisgrenzen haben die Einheit ng mL^{-1}. Zur Umrechnung dieser

Nachweisgrenzen auf die auf Volumen bezogenen Nachweisgrenzen (Einheit: µg m^{-3}) wurden die Konzentrationsnachweisgrenzen mit den in Tab. 3 genannten Umrechnungsfaktoren für den jeweiligen Zerstäuber multipliziert.

In Tab. 4 sind die Nachweisgrenzen für Cd, Cr und Pb bei Konzentrationen an CO_2 von 3, 5, 11 und 22 % wiedergegeben. Man erkennt, daß mit zunehmenden Konzentrationen an CO_2 die Nachweisgrenzen zunehmen. Für Cd und Pb sind die Nachweisgrenzen bei einer Konzentration an CO_2 von 22 % um eine Größenordnung, bei Cr um den Faktor 3 höher als ohne Zumischung von CO_2 zum Arbeitsgas. Grund für die Erhöhung der Nachweisgrenzen ist sowohl der starke Anstieg des spektralen Untergrundes als auch die Abnahme der Intensitäten der Spektrallinien infolge des zusätzlichen Eintrags von molekularen Spezies in das Plasma. Da für die Dissoziation von CO_2 Energie benötigt wird, sollte die Anregungstemperatur im Plasma mit steigender Konzentration an CO_2 abnehmen. Anhand von Temperaturmessungen bei unterschiedlichen Wasserbeladungen des Aerosols (vgl. Kap. C.3.2.4) konnte gezeigt werden, daß mit steigender Wasserbeladung die Anregungstemperatur im Plasma um ca. 300 K abnimmt. Da es sich bei CO_2 ebenfalls um eine molekulare Verbindung handelt, sollte sich CO_2 ähnlich im Plasma verhalten wie H_2O. Folglich sollte die Anregungstemperatur im Plasma mit steigender Konzentration an CO_2 abnehmen.

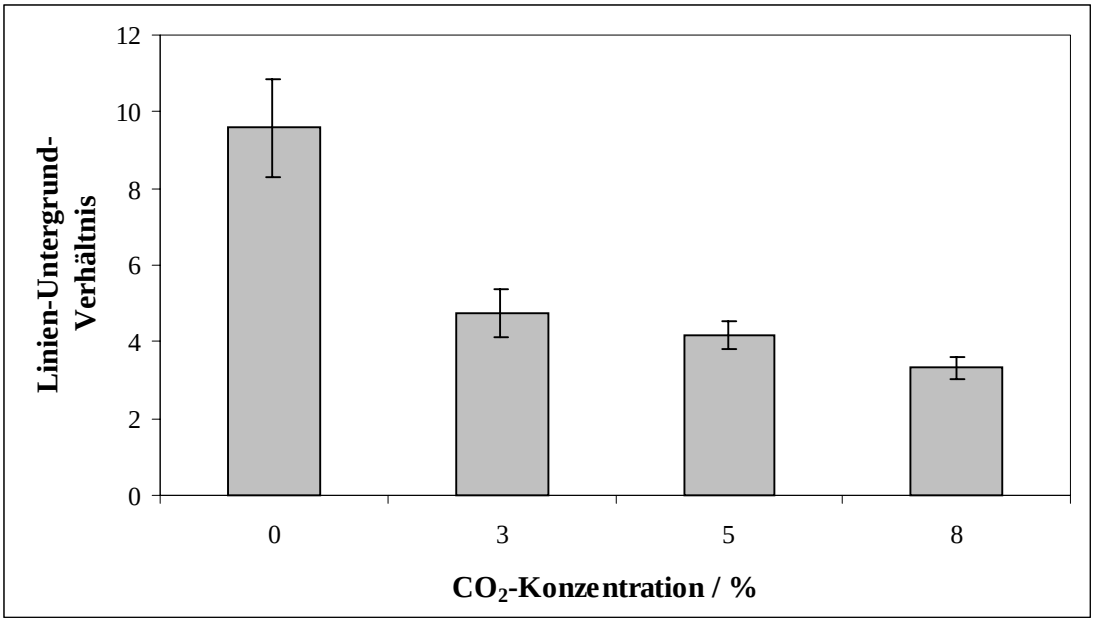

Abb. 31: Einfluß der Konzentration an CO_2 auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Cr I 425,43 nm Linie; wäßrige Lösung von Cr; c = 1 µg mL^{-1}; Gesamtgasfluß konstant bei 1,2 L min^{-1}; Anzahl der Messungen: n = 10

In Abb. 31 sind die Linien-Untergrund-Verhältnisse für die Cr I 425,43 nm Linie bei unterschiedlichen Konzentrationen an CO_2 wiedergegeben. Bei einer Konzentration an CO_2 von 8 % nimmt das Linien-Untergrund-Verhältnis um den Faktor 3 ab im Vergleich zu einem Plasma ohne Zumischung von CO_2.

C.3.2 Eintrag von H_2O

H_2O ist neben CO_2 das Hauptprodukt bei Verbrennungsprozessen. Deswegen ist es in großen Mengen in der Abluft von Verbrennungsprozessen vorhanden. Bei einer „on-line“ Bestimmung von Elementen in der Abluft gelangt das gebildete H_2O mit in das Plasma. Um den Einfluß verschiedener Mengen an H_2O auf die Stabilität und die physikalischen Eigenschaften des Plasmas zu untersuchen, wurden unterschiedliche Zerstäuber mit unterschiedlichen Aerosolausbeuten verwendet. Zum Einsatz kamen ein GMK-Zerstäuber nach Légère, eine Hochdruckzerstäubung und ein Ultraschallzerstäuber, der sowohl ohne als auch mit Desolvatisierung genutzt werden konnte. Zur Charakterisierung der verschiedenen Zerstäuber wurden die Aerosolausbeute und die Wasserbeladung der Aerosole bestimmt. Beim Betrieb des Plasmas mit den unterschiedlichen Zerstäubern konnte keine Veränderung der Plasmageometrie festgestellt werden. Es kam zu keiner Kontraktion oder Expansion des Plasmas. Weiterhin wurden im folgenden die Nachweisgrenzen für die Elemente Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Ni und Pb bestimmt. Hierbei sollte untersucht werden, ob die Nachweisgrenzen für die relevanten Metalle beim Einsatz der OES am CMP mit Luft als Arbeitsgas im oder unterhalb des Bereiches der zulässigen Emissionsgrenzwerte liegen.

C.3.2.1 Aerosolausbeuten und Wasserbeladung

Die Aerosolausbeute bestimmt nicht nur die Wasserbeladung sondern auch den Anteil des Analyten, der das Plasma erreicht. Folglich wird dadurch auch die Intensität der Analysenlinien bestimmt (vgl. Gl. 2). Außerdem hat das Lösungsmittel einen zusätzlichen Einfluß auf die Aerosolausbeute. Daher ist es wichtig, bei den verschiedenen Zerstäubern die Aerosolausbeute zu kennen. Die optimalen Betriebsparameter für die einzelnen Zerstäuber wurden, wie in Kap. C.2.3 beschrieben, ermittelt.

Organische Lösungsmittel haben im Vergleich zum Wasser eine geringere Oberflächenspannung. Aus der Nukiyama-Tanasawa-Gleichung (Gl. 54) folgt, daß eine geringere Oberflächenspannung zu einer Abnahme des Tröpfchendurchmessers führt. Da aber gleichzeitig auch die Dichte geringer ist als bei Wasser, kann es auch zu einem Anstieg der Tröpfchendurchmesser kommen, da dann der zweite Term der Nukiyama-Tanasawa-Gleichung dominant wird. So liegt der Tröpfchendurchmesser bei Butanol oder Ethanol im Falle eines Zerstäubers nach Meinhard, einer Pumprate von 1,0 L min^{-1} und Ar als Zerstäubergas höher als bei Wasser [174].

Zur Bestimmung der Aerosolausbeute einer Zerstäubereinheit wird über einen bestimmten Zeitraum eine wäßrige Lösung zerstäubt. Das gebildete Aerosol wird mittels eines Molekularsiebes aufgefangen. Durch Differenzwägung des Molekularsiebes vor und nach der Zerstäubung kann die Menge an zerstäubter Flüssigkeit und somit an gebildetem Aerosol bestimmt werden. Durch Verhältnisbildung von der Menge an gebildetem Aerosol zu angesaugter Menge an H_2O wird die Aerosolausbeute erhalten. Die für die drei untersuchten Zerstäuber bestimmten Aerosolausbeuten sind in Tab. 5 wiedergegeben. Man erkennt, daß beim GMK-Zerstäuber die niedrigste Aerosolausbeute erreicht wird. Bei diesem Zerstäuber gelangt ca. 30 µl min^{-1} der angesaugten Probenlösung in das Plasma. Die größte Aerosolausbeute erhält man mit dem Ultraschallzerstäuber. Von der angesaugten Probenlösung gelangt ca. 0,3 mL min^{-1} in das Plasma.

Tab. 5: Aerosolausbeuten unterschiedlicher Zerstäuber

Zerstäuber-Typ	angesaugte Menge an H_2O / mL min^{-1}	Aerosolausbeute / %
GMK-Zerstäuber nach Légère	1,7	1,7 ± 0,2
Hochdruckzerstäubung (HHPN)	1,5	4,0 ± 0,4
Ultraschallzerstäuber (USN)	1,7	17 ± 1

Zur Bestimmung der Wasserbeladung der Aerosole wird die Aerosolausbeute und der Gesamtgasfluß für die Berechnung berücksichtigt. In Tab. 6 ist die Wasserbeladung der Aerosole der verschiedenen verwendeten Zerstäuber wiedergegeben. Man erkennt, daß mit steigender Aerosolausbeute die Wasserbeladung des Aerosols zunimmt. Eine Bestimmung der

Wasserbeladung des Aerosols beim Ultraschallzerstäuber mit Desolvatisierung war aufgrund der geringen Menge an H_2O im Aerosol und den damit verbundenen hohen Standardabweichungen nicht möglich.

Tab. 6: Wasserbeladung des Aerosols bei unterschiedlichen Zerstäubern

Zerstäuber-Typ	Gesamtgasfluß / L min^{-1}	Wasserbeladung des Aerosols / g m^{-3}
GMK-Zerstäuber nach Légère	0,9	32 ± 4
Hochdruckzerstäubung (HHPN)	1,2	50 ± 5
Ultraschallzerstäuber (USN)	1,3	222 ± 13 (ohne Desolvatisierung)

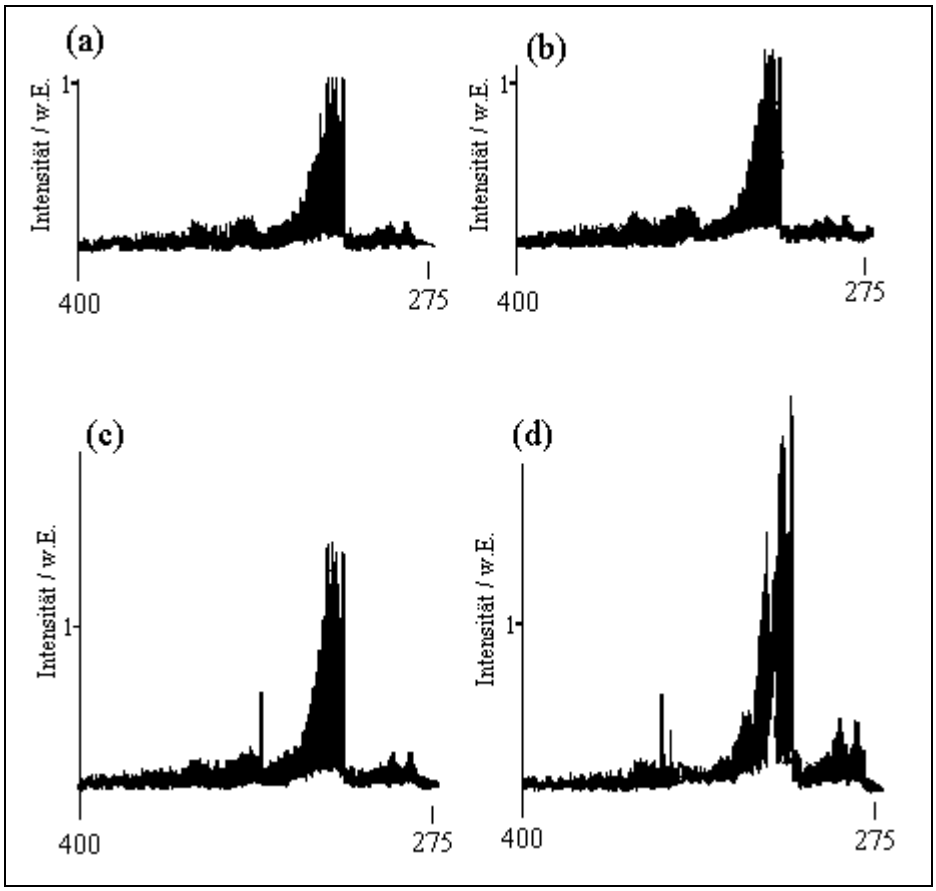

Abb. 32: Spektren für die verschiedenen Zerstäubertypen bei Zerstäubung einer wäßrigen Lösung; Beobachtungshöhe: 15 mm; Arbeitsgas: Luft; Gesamtgasfluß: 1,3 L min^{-1}; USN mit Desolvatisierung (a); GMK -Zerstäuber (b); HHPN (c); USN ohne Desolvatisierung (d)

Bei der Betrachtung der Spektren für eine wäßrige Lösung (Abb. 32) fällt auf, daß im Wellenlängenbereich von 275 - 400 nm der spektrale Untergrund stark strukturiert ist. So treten im Wellenlängenbereich von 300 - 320 nm sehr intensive Signale auf. Sie stammen von OH-Banden, die beim Einbringen von H_2O in das Plasma zur Emission angeregt werden. Die Intensität der OH-Banden ist je nach eingetragener Menge an H_2O verschieden. Sie nimmt vom Ultraschallzerstäuber mit Desolvatisierung (a) über den GMK-V-Spalt-Zerstäuber (b) und der HHPN (c) bis zum Ultraschallzerstäuber ohne Desolvatisierung (d) zu. Dieses ist im Einklang mit dem Anstieg der Wasserbeladung bei den erzeugten Aerosolen.

C.3.2.2 Analytische Güteziffern

Bei den oben genannten Zerstäubern wurden die Nachweisgrenzen für die Elemente Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Ni und Pb mit Hilfe der OES am CMP mit Luft als Arbeitsgas bestimmt. Bei allen Elementen handelt es sich mit Ausnahme des Mg um Schwermetalle.

Mg ist ein Leichtmetall, das in größeren Mengen in der Umwelt vorkommt, aber keine toxische Wirkung besitzt. Es wurde trotzdem ausgewählt, weil damit das mit Luft betriebene CMP spektroskopisch charakterisiert werden kann. Für Mg können Aussagen über die Verhältnisse der Intensitäten von Atom- und Ionenlinien gemacht werden, wodurch dann Rückschlüsse auf den Ionisationsgrad und auf die Elektronendichten im Plasma gezogen werden können.

Die anderen oben genannten Elemente kommen in unterschiedlichen Mengen in Erdöl, Kohle und Holz vor und werden somit als Folge von Verbrennungsprozessen in die Atmosphäre eingeleitet. Dort gelangen sie entweder gebunden an Aerosole oder mit dem Niederschlagswasser auf oder in den Boden, wo sie dann von Pflanzen, Tieren und Menschen aufgenommen werden können. In Tab. 7 sind die toxischen Verbindungen von Schwermetallen und ihre Wirkung auf den Menschen dargestellt. In Tab. 8 sind die Auswirkungen einiger Spurenelemente beim Menschen einschließlich eventueller Mangelerscheinungen wiedergegeben.

Tab. 7: Toxische Verbindungen von Schwermetallen und ihre Wirkung auf den menschlichen Körper [175]

Element	Verbindung	Wirkung (u.a.)
Cd	metallisch oder als Oxide	Lungenschäden
Pb	anorganische Verbindungen von Blei	Übelkeit, Darmkoliken
	Blei-Organyle	Störung des Zentralnervensystems
Cr	Verbindungen von Cr (VI)	Magen- u. Darmgeschwüre, Hautausschläge, Leber- und Nierenschäden
Co	in großen Konzentrationen	Magen- u. Darmbeschwerden, Leber- und Nierenschäden
Ni	Stäube mit Ni und Verbindungen von Nickel	krebserzeugend

Tab. 8: Funktionen von Spurenelementen sowie Folgen eines vollständigen Mangels im menschlichen Organismus [152]

Element	Bestandteil von...	Vollständiger Mangel bewirkt u.a.
Cr	Glucosetoleranzfaktor	Diabetes
Fe	Hämoglobin	Unterbrechung der Verteilung von Sauerstoff
Co	Vitamin B12	Anämie
Ni	Stoffwechsel von Kohlenhydrat	

Aufgrund der toxischen Wirkung vieler Schwermetalle, ist es wichtig, ihre Konzentrationen in den verschiedenen Kompartimenten der Umwelt bestimmen zu können. Die Bestimmungen dieser Elemente in der Abluft bei industriellen Prozessen kann mit der OES am CMP mit Luft als Arbeitsgas durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die linearen Bereiche und die Nachweisgrenzen für toxikologisch relevante Elemente nach dem 3σ-Kriterium ermittelt.

Tab. 9: Nachweisgrenzen der OES am CMP mit Luft als Arbeitsgas und beim Einsatz verschiedener Zerstäuber

Element / Linie / nm	Nachweisgrenzen / µg m^{-3}			
	GMK-Zerstäuber	HHPN ohne Desolvatisierung	USN ohne Desolvatisierung	USN mit Desolvatisierung
Cd I 326,10	29		2000	760
Co I 345,35	0,9		100	18
Cr I 425,43	0,6	0,5	13	2,5
Fe I 371,99	0,6	1,2	51	20
Mg I 285,21	0,4		25	5,1
Mg II 279,55	3,1		250	51
Ni I 361,93	2,2	4,3	130	38
Pb I 405,78	7,2	4,3	250	25

In Tab. 9 sind die für die Elemente Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Ni und Pb erhaltenen Nachweisgrenzen wiedergegeben. Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen wurden die Intensitäten der Spektrallinien der zu bestimmenden Elemente bei der Zerstäubung wäßriger Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen gemessen. Über die Empfindlichkeiten können dann die Nachweisgrenzen berechnet werden (Gl. 51). Zur Umrechnung der volumenbezogenen Nachweisgrenzen in µg m^{-3} wurden die Umrechnungsfaktoren aus der Tab. 3 verwendet. Es stellte sich heraus, daß bei allen Elementen der linearer Bereich sich über vier Dekaden erstreckt. Ausnahmen bilden die Elemente Co und Mg, im Falle der Mg I 285,21 nm Linie. Hier erstreckt sich der lineare Bereich nur über drei Dekaden.

Es stellte sich heraus, daß mit dem GMK-Zerstäuber die besten Nachweisgrenzen erreicht werden können. Erwartet hätte man eigentlich, daß die niedrigsten Nachweisgrenzen mit dem Ultraschallzerstäuber mit Desolvatisierung erzielt werden müßten. Die höheren Nachweisgrenzen kommen dadurch zustande, daß beim Betrieb des Ultraschallzerstäubers ein höherer Gasfluß benötigt wird, weil ansonsten die Wärme, die im Brenner des CMPs entsteht, nicht abtransportiert werden kann. Demzufolge würde die Elektrode abbrennen, wodurch es zu einer Instabilität des Plasmas kommt. Wegen des höheren Gasflusses wird der Analyt

schneller durch das stärker gekühlte Plasma transportiert. So nimmt die Effizienz der Anregung ab.

Vergleicht man die Nachweisgrenzen im Falle des GMK-Zerstäubers mit denen beim Ultraschallzerstäuber ohne Desolvatisierung, so erkennt man, daß bei allen Elementen die Nachweisgrenzen im Falle des Ultraschallzerstäubers ohne Desolvatisierung um etwa zwei Größenordnungen höher sind. Eine Ausnahme bildet das Cr. Im Vergleich zu den anderen Elementen besitzt Cr die niedrigste Anregungsenergie. Dies mag ein Grund sein, warum die Nachweisgrenze beim Ultraschallzerstäuber ohne Desolvatisierung für Cr nur um eine Größenordnung höher wird. Die Nachweisgrenzen, die mit der Hochdruckzerstäubung erhalten werden, liegen in dem gleichen Bereich wie die des GMK-Zerstäubers. Infolge des Unterschieds in der Wasserbeladung von 18 g m^{-3} verschlechtern sich die Anregungs-bedingungen im Plasma offensichtlich nicht.

Tab. 10: Nachweisgrenzen [µg m^{-3}] bei unterschiedlicher Wasserbeladung des Aerosols

Element / Line	Wasserbeladung / g m^{-3}		
/ nm	9,0	13	135
Co I 345,35	0,9		6,8
Cr I 425,43	0,3	0,4	3,4
Fe I 371,99	0,8	4,0	11
Ni I 361,93	2,3		14
Pb I 405,78	4,5	6,7	27

In Tab. 10 sind die Nachweisgrenzen bei unterschiedlicher Wasserbeladung des Aerosols wiedergegeben. Dazu wurden die drei verwendeten Zerstäubertypen miteinander kombiniert, indem ein Zerstäuber mit dem Zerstäubergasfluß und der andere mit dem Hilfsgasfluß betrieben wurde. Die beiden Gasflüsse wurden zusammengeführt und der Wassergehalt des erzeugten Aerosols gemessen. Anschließend wurde das Aerosol in das Plasma eingeleitet und die Nachweisgrenzen für die Elemente Co, Cr, Fe, Ni und Pb bestimmt. Wie auch bei den Nachweisgrenzen im Falle der verschiedenen Zerstäubern lassen sich auch hier die gleichen Tendenzen feststellen. Ab einem Wassergehalt über 20 g m^{-3} verschlechtern sich die Nachweisgrenzen. Durch einen so hohen Eintrag von H_2O entstehen im Plasma offensichtlich

so viele Gase bei der Dissoziation von H_2O in O_2 und H_2, daß es zu einer starken Absorption der Plasmaenergie kommt, wodurch die für Anregungsprozesse noch zur Verfügung stehende Energie im Plasma zu niedrig wird [176,177].

Trassy und *Diemiaszonek* [156] fanden im Falle der OES am ICP Nachweisgrenzen für die Elemente Cd, Cr, Fe, Ni und Pb im Bereich von 1 bis 12 µg m^{-3}. Dabei wurde das ICP mit Luft als Arbeitsgas betrieben. *Gomes et al.* [178] erhielten für Cd und Cu Nachweisgrenzen von 10 bzw. 1,5 µg m^{-3} mit der OES an einem mit Luft betriebenen ICP. Vergleicht man die mit dem CMP erhaltenen Nachweisgrenzen aus Tab. 9 und Tab. 10 mit den oben genannten, so stellt man fest, daß sie im gleichen Bereich liegen.

Aussagen über den Ionisationsgrad eines Plasmas können über das Verhältnis der Intensitäten einer Atom- und einer Ionenlinie eines Elementes erhalten werden. Hierfür eignet sich Mg besonders. Beim Betrieb des CMPs mit unterschiedlichen Arbeitsgasen wurde gefunden, daß beim Ar als Arbeitsgas die Ionenlinie am intensivsten ist. Dagegen ist beim mit N_2 und Luft betriebenen CMP die Atomlinie am intensivste [169]. Man kann also vermuten, daß der Ionisationsgrad im Falle von Ar größer ist als bei N_2 oder Luft als Arbeitsgas.

In Tab. 11 sind die Nachweisgrenzen für die Linien Mg I 285,21 nm und Mg II 279,55 nm beim Einsatz des mit Luft betriebenen CMPs mit unterschiedlichen Zerstäubern wiedergegeben. Man erkennt, daß der Wassergehalt des Aerosols offensichtlich kaum einen Einfluß auf die Ionisierung von Mg beim CMP hat. Bei allen drei Zerstäubern sind die Nachweisgrenzen im Falle der Atomlinie im Vergleich zu denen bei der Ionenlinie um den Faktor 10 niedriger.

Tab. 11: Nachweisgrenzen für Mg im Falle unterschiedlicher Zerstäuber

Zerstäuber	Nachweisgrenze / µg m^{-3}	
	Mg I 285,21 nm	Mg II 279,55 nm
GMK-Zerstäuber	0,4	3,1
USN ohne Desolvatisierung	25	254
USN mit Desolvatisierung	5,1	51

Aufgrund der potentiellen Gefahr der Emission von Schwermetallen für Mensch und Umwelt sind in Deutschland Grenzwerte für Verbrennungsanlagen festgelegt worden. So soll

ausgeschlossen werden, daß gesundheitsgefährdende Stoffe, wie z.B. Schwermetalle, in die Umwelt gelangen. In Tab. 12 sind die zur Zeit in Deutschland gültigen Emissionsgrenzwerte wiedergegeben. Hierbei handelt es sich um Summenkonzentrationen für eine ganze Reihe von Elementen.

Tab. 12: In Deutschland geltende maximal zugelassene Emissionsgrenzwerte einiger Elemente bei Verbrennungsanlagen [179]

Elemente	Grenzwert / µg m^{-3}
Cd + Tl + Hg	50
As + Co + Cr + Cu + Mn + Ni + Pb + Sb + Sn + V	500

Entscheidend für eine Eignung der OES am CMP mit Luft als Arbeitsgas für die „on-line“ Bestimmung von Schwermetallen in Abgasen sind nicht die Summenkonzentrationen der in Tab. 12 aufgeführten Elemente sondern die Einzelkonzentrationen. So muß auf jeden Fall die Bestimmunsgrenze (vgl. Kap. B.3) für jedes einzelne Element weit unterhalb der Emissionsgrenzwerte liegen. Betrachtet man nun die Nachweisgrenzen in Tab. 9, so erkennt man, daß die Nachweisgrenzen und somit auch die Bestimmungsgrenzen weit unterhalb der Emissionsgrenzwerte liegen. Lediglich bei sehr hoher Wasserbeladung, wie bei der Nutzung des Ultraschallzerstäubers ohne Desolvatisierung, liegen die Nachweisgrenzen für einige Elemente sehr nahe an den zulässigen Grenzwerten, wodurch die Bestimmungsgrenze über den zulässigen Emissionsgrenzwerten liegt. Probleme treten vor allem beim Element Cd auf, da die Nachweisgrenze sehr nahe an den zulässigen Grenzwerten liegt. Außerdem liegen die Konzentrationen an Cd in verschiedenen Abfallverbrennungsanlagen oft im Bereich von 1 - 15 µg m^{-3} (Tab. 13).

Vergleicht man die Bestimmungsgrenzen für die anderen Elemente mit den bei industriellen Anlagen in den Abgasen erhaltenen Konzentrationen (Tab. 13), so erkennt man, daß diese niedrigen Bestimmungsgrenzen auch benötigt werden. Die Konzentrationen für die Elemente Cr, Ni und Pb liegen im Bereich von 25 bis 250 µg m^{-3}, wobei die Konzentration je nach Anlagenart sehr stark variiert. So liegt z.B. die Konzentration von Pb bei

Verbrennungsanlagen von industriellen Rückständen oft bei 25 µg m^{-3}, dahingegen bei der Hausmüllverbrennung oft bei 243 µg m^{-3}.
Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß eine Bestimmung der Elemente Cd, Co,Cr, Fe, Ni und Pb in Abgasströmen von Verbrennungsanlagen möglich ist. Die erhaltenen Nachweisgrenzen liegen zum Teil weit unterhalb der gesetzlich festgeschriebenen Emissionsgrenzwerte, so daß zuverlässige „on-line“ Bestimmungen möglich sind. Bei der hohen Wasserbeladung, die mit dem Ultraschallzerstäuber ohne Desolvatisierung erreicht wurde, oder bei einer hoher Konzentration an CO_2 in den Abgasströmen liegen die Nachweisgrenzen im Bereich der Emissionsgrenzwerte. Hier ist eine Einzelbestimmung möglich, eine Summenbestimmung von mehreren Elementen bereitet dahingegen Schwierigkeiten.

Tab. 13: Mittlere Konzentrationen von Elementen in Abgasen bei Abfallverbrennungsanlagen [180]

Anlagenart	Meßort	Mittlere Konzentration / µg m^{-3}			
		Cd	Cr	Ni	Pb
Abfallverbrennung					
-industrielle Rückstände	Reingas	1		170	25
-Hausmüll	Reingas	15			243
-Klärschlamm	Reingas	7	55	80	70

C.3.2.3 Rotationstemperaturen

Bei den Spektren in Abb. 32, die beim Eintrag unterschiedlicher Mengen an H_2O im Falle der OES an einem CMP mit Luft als Arbeitsgas erhalten wurden, erkennt man die im spektralen Bereich von 300 bis 320 nm auftretenden OH-Banden. Die Änderungen der Plasmaeigenschaften beim Eintrag unterschiedlicher Mengen an H_2O können anhand der Veränderungen der Rotations- und Anregungstemperaturen im Plasma studiert werden.

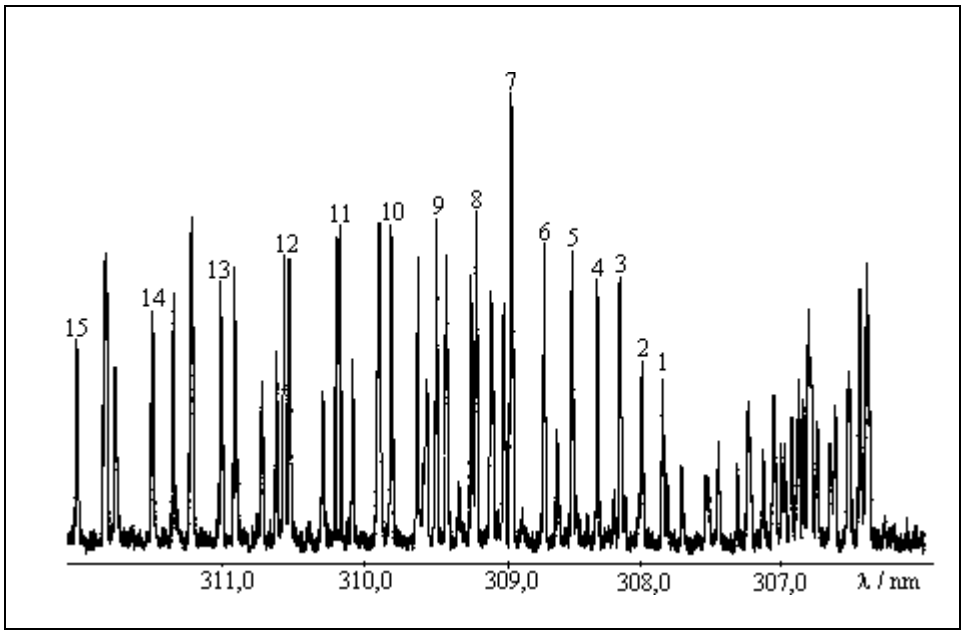

Abb. 33: Vergleichsspektrum des OH-Bandenkopfes bei 306,4 nm [28]

Zur Bestimmung der Rotationstemperaturen wurden die Rotationslinien einer Bande des OH-Radikals verwendet. Dieses wird aus dem bei ausreichender Konzentration in das Plasma eingetragenen H_2O gebildet. Die Bestimmung der Rotationstemperaturen kann anhand von Messungen am Bandenkopf bei 306,4 nm durchgeführt werden, da er den intensivsten Zweig, den Q_1-Zweig, besitzt (vgl. Kap. B.1.2.7). In Abb. 33 ist das Emissionsspektrum des OH-Radikals im Bereich von 306 bis 312 nm dargestellt [28]. Zur Identifikation der einzelnen Linien im Q_1-Zweig wurde das erhaltene Spektrum mit diesem Referenzspektrum verglichen.
Zur Ermittlung der Rotationstemperatur müssen auch die Linienstärken, die Energieterme und die Wellenzahlen der Rotationslinien bekannt sein. In
Tab. **14** ist eine Übersicht der zur Bestimmung der Rotationstemperaturen herangezogenen Linien und ihre Konstanten wiedergegeben. Hierbei ist K die Rotationsquantenzahl für den Grundzustand.
Um Verwechselungen der Linien bei der Auswertung zu vermeiden, vergleicht man die experimentell ermittelten Wellenlängen der Signale mit den theoretischen Wellenlängen aus Ref. [22]. Dieser Vergleich ist für die verwendeten Rotationslinien in Tab. 15 wiedergegeben.

Tab. 14: Zur Bestimmung von Rotationstemperaturen benötigte Wellenlängen, Wellenzahlen, Linienstärken und Energieterme der verwendeten Rotationslinien [21,22,181]

K	Wellenlänge λ / nm	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	Linienstärke S_{Q_1}	Energieterm F(K) / cm^{-1}
4	308,328	32423,63	33,7	32779,49
5	308,520	32403,47	42,2	32948,31
6	308,734	32380,99	50,6	33150,14
8	309,239	32328,06	67,5	33652,29
13	311,022	32142,73	100,6	35462,01
15	311,477	32045,43	125,2	36396,66

Die mittlere Abweichung beträgt 1,57 nm. Dieser Wert ist auf Fehler in der Justierung der Wellenlängenskala des Monochromators zurückzuführen. Die Abweichung variiert maximal um ± 0,03 nm, so daß eine korrekte Identifizierung der Rotationslinien möglich ist.

Tab. 15: Vergleich zwischen theoretischen und experimentell ermittelten Wellenlängen

K	theoretische Wellenlänge λ / nm	experimentelle Wellenlänge λ / nm	Abweichung λ / nm
4	308,33	306,78	1,55
5	308,52	306,93	1,59
6	308,73	307,15	1,58
8	309,24	307,65	1,59
13	311,02	309,48	1,54
15	311,98	310,39	1,59

Zur Bestimmung der Rotationstemperaturen im Plasma werden die Intensitäten der einzelnen in Tab. 14 genannten Rotationslinien des OH-Bandenspektrums gemessen. Um radiale Emissionsprofile für das CMP zu erhalten, müssen die wegen der räumlichen Inhomogenität des Plasmas erhaltenen lateral gemessenen Intensitäten erst in radiale Intensitäten umgerechnet werden. Plasmen haben eine radialsymmetrische Form. Aus diesem Grund kann

man die Plasmastruktur mit einem Modell konzentrischer Ringe beschreiben (Abb. 34), wobei in den verschiedenen Ringsegmenten Strahlung unterschiedlicher Intensität und Intensitätsverteilung für die einzelnen Linien emittiert wird. Jedes einzelne Segment an sich hat eine homogene räumliche Verteilung und somit ein gleichförmiges Emissionsprofil.

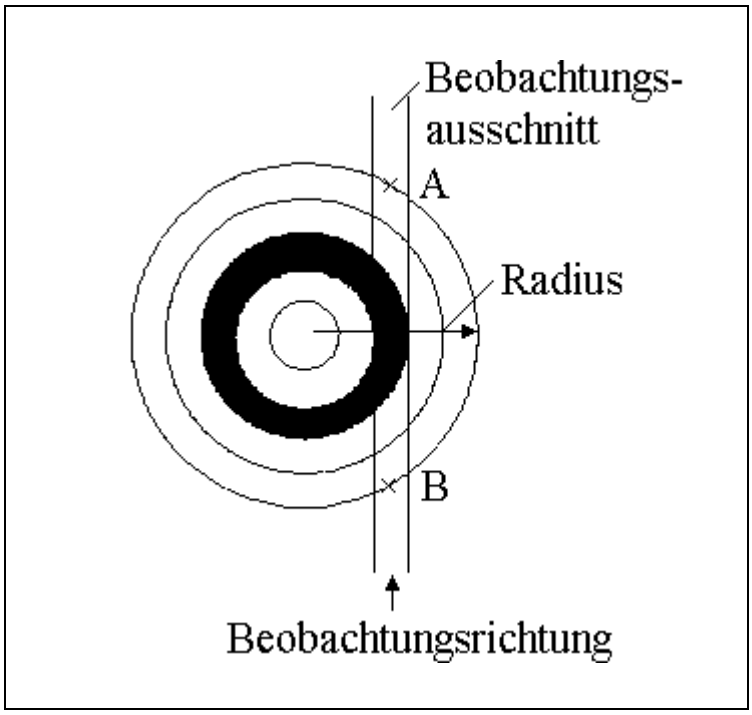

Abb. 34: Schichtmodell eines radialsymmetrischen Plasmas

Betrachtet man die Ergebnisse lateraler Emissionsmessungen an radialsymmetrischen Plasmen, so erhält man als resultierendes Signal die Summe aus den Einzelemissionen der Plasmaschichten, die sich innerhalb des Beobachtungsausschnittes befinden (Abb. 34). Es handelt sich also nicht um radiale Intensitäten, sondern um einen Wert für den betrachteten gesamten Beobachtungsausschnitt, z.B. die Strecke A-B in Abb. 34. Um aber radial aufgelöste Temperaturverteilungen entlang des Radius des Plasmas zu erhalten, müssen die lateral gemessenen Intensitäten erst in radiale Werte umgewandelt werden. Diese Umwandlung kann bei radialsymmetrischen Plasmen mittels der Abel-Inversion durchgeführt werden. Dabei ist dieser Begriff nicht für einen bestimmten Algorithmus, sondern als Oberbegriff für verschiedene Methoden anzusehen [182,183].

Die Beziehung zwischen der lateral gemessenen Intensität I(x) und der radialen Intensität I(r) kann beschrieben werden durch:

$$I(x) = 2 \cdot \int_{x}^{r_0} \frac{I(r) \cdot r\, dr}{\sqrt{\left(r^2 - x^2\right)}} \qquad \text{Gl. 55}$$

Hier ist r der Abstand vom Meßort zum Plasmazentrum und r_0 der Radius des gesamten Plasmas. Daraus folgt die Abel-Gleichung:

$$I(r) = -\frac{1}{\pi} \int_{r}^{r_0} \frac{dI(x)/dx}{\sqrt{\left(x^2 - r^2\right)}}\, dx \qquad \text{Gl. 56}$$

Zur mathematischen Lösung der Abel-Gleichung (Gl. 56) werden häufig mathematisch unkomplizierte, schnell berechenbare Näherungen verwendet. Ziel ist es nicht, eine exakte mathematische Lösung der Abel-Inversion durchzuführen, sondern über Vereinfachungen zu akzeptablen Ergebnissen zu kommen. Die in der vorliegenden Arbeit anfallenden lateralen Intensitäten wurden unter Verwendung der von *Bockasten* [184] entwickelten Näherungen in radiale Werte umgerechnet. Mit Hilfe der in tabellarischer Form vorliegenden Abel-Koeffizienten [184] lassen sich durch geringen Rechenaufwand radiale Emissionsprofile erstellen.

Zur Bestimmung der Rotationstemperaturen im CMP beim Eintrag unterschiedlicher Mengen an H_2O werden die Intensitäten der in Tab. 14 aufgeführten Rotationslinien in radialer Richtung und bei verschiedenen Beobachtungshöhen gemessen. Da es sich um ein symmetrischen Plasma handelt, wird jeweils nur eine Seite des Plasmas betrachtet. Der untersuchte Plasmaausschnitt erstreckt sich von 5 bis 35 mm über der Brennerspitze und in radialer Richtung von 1 bis 10 mm (Abb. 35). Direkt über der Elektrode werden im Plasmazentrum keine Intensitäten gemessen. Es ist bekannt, daß infolge des Algorithmus der Abel-Inversion in dem Bereich entlang der zentralen Achse des Plasmas große Ungenauigkeiten auftreten [149]. Nach erfolgter Abel-Inversion wurden die erhaltenen radial aufgelösten Rotationstemperaturverteilungen graphisch mit Hilfe des Computerprogramms STATISTICA dargestellt. Dabei wurde sowohl das Profil über den gesamten Durchmesser als auch der Verlauf innerhalb einer Hälfte des Plasmas dargestellt. Bei der zuletzt genannten Darstellungsart befindet sich das Zentrum des Plasmas am linken Rand der Abbildungen und die Randbereiche des Plasmas am rechten Rand.

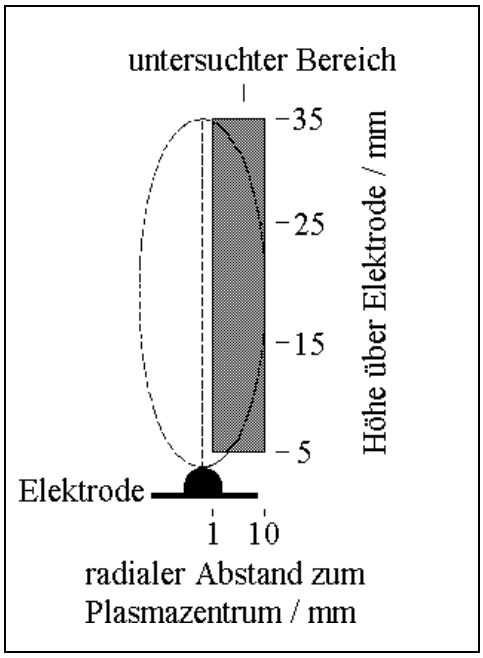

Abb. 35: Plasmaausschnitt, in dem Rotationstemperaturen bestimmt wurden

Zur Ermittlung radial aufgelöster Temperaturprofile müssen bestimmte Anforderungen an die verwendete Apparatur gestellt werden. Über den gesamten zu untersuchenden Plasmaausschnitt müssen ohne Einschränkungen Intensitätsmessungen durchgeführt werden können. Dazu wurde ein Kamin mit einem großen Beobachtungsfenster verwendet. Außerdem muß man jede Position im Plasma exakt ansteuern können, damit die emittierte Strahlung aus genau definierten Bereichen gezielt gemessen werden kann. Hierzu wird ein Lichtleiter verwendet. Zur Fokussierung der in den Lichtleiter einfallenden Strahlung benutzt man eine Linse [185]. Mit Hilfe der Linse wird gewährleistet, daß nur Strahlung aus einem sehr schmalen Beobachtungskanal erfaßt wird. Dieses ist eine wichtige Voraussetzung für die Aufnahme lateraler Emissionsprofile und für die Anwendbarkeit der Abel-Inversion. Die Linse und der Lichtleiter wurden in einem Metallrohr fixiert. Dieses Metallrohr konnte über einen Bereich von 10 mm im radialen Abstand zum Plasmazentrum und in der Höhe mittels eines Präzisionsverschiedetisches verschoben werden [185].

In den Abb. 37 - Abb. 39 sind die radialen Verteilungen der Rotationstemperaturen bei der Zerstäubung von H_2O im Falle der drei verwendeten Zerstäubertypen (GMK-Zerstäuber, Hochdruckzerstäubung, Ultraschallzerstäuber ohne Desolvatisierung) wiedergegeben. Die erhaltenen Temperaturen liegen im Bereich von 3500 - 5000 K. In Abb. 36 ist exemplarisch der bei der Benutzung des GMK-Zerstäubers für eine Beobachtungshöhe von 25 mm und

einem radialen Abstand von 1 mm vom Plasmazentrum erhaltene Boltzmann-Plot (vgl. Kap. B.1.2.7) dargestellt. Man erhält aus diesem eine Rotationstemperatur von 5000 K, wobei die Standardabweichung aufgrund des Fehlers in der Steigung 300 K beträgt.

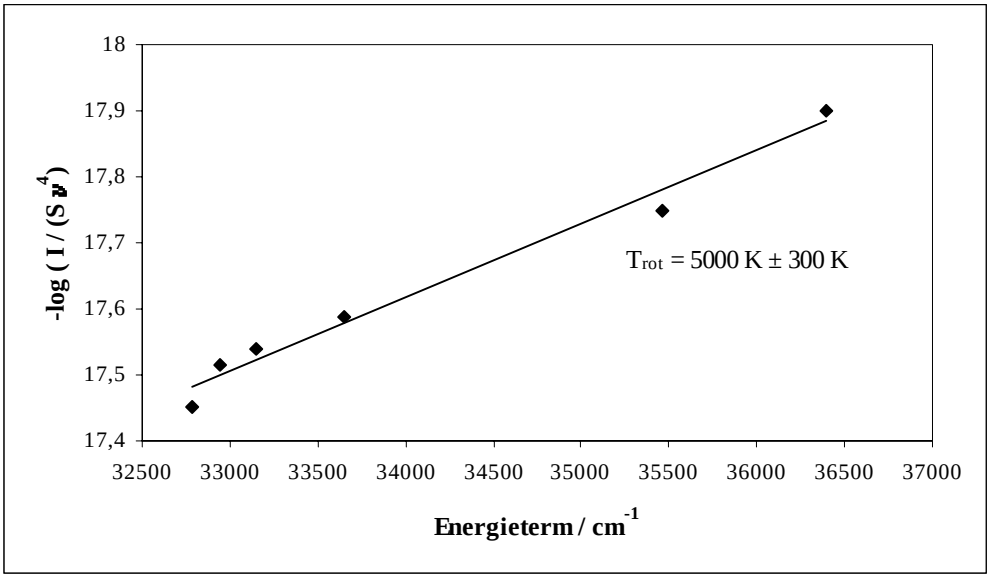

Abb. 36: Boltzmann-Plot zur Bestimmung der Rotationstemperatur beim GMK-Zerstäuber; Arbeitsgas: Luft; Pumprate: 1,8 mL min^{-1} Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,4 L min^{-1}; Beobachtungshöhe: 25 mm; radialen Abstand vom Plasmazentrum: 1 mm

Bei vorherigen Messungen wurden für die Rotationstemperatur bei Verwendung des GMK-Zerstäubers Werte zwischen 2800 und 3400 K erhalten [101]. Somit liegen die erhaltenen Temperaturen um ca. 1000 K höher. Bei Untersuchungen mit einem CMP, bei dem ein Gemisch aus He und H_2 als Arbeitsgas benutzt wurde, wurden Rotationstemperaturen von maximal 3000 K gefunden [9,119]. Bei einem CMP mit Helium als Arbeitsgas liegen die Rotationstemperaturen bei 1660 K [20], wobei das CMP mit einem Gasfluß >6 L min^{-1} an Helium betrieben wurde. Betrachtet man dagegen ein ICP, das mit einem Gemisch aus Ar und Luft betrieben wird, so erhält man Rotationstemperaturen von 5300 K [28]. Aufgrund der großen Temperaturdifferenz zu anderen Messungen und der auftretenden Fehler sind die erhaltenen Temperaturen kritisch zu betrachten.

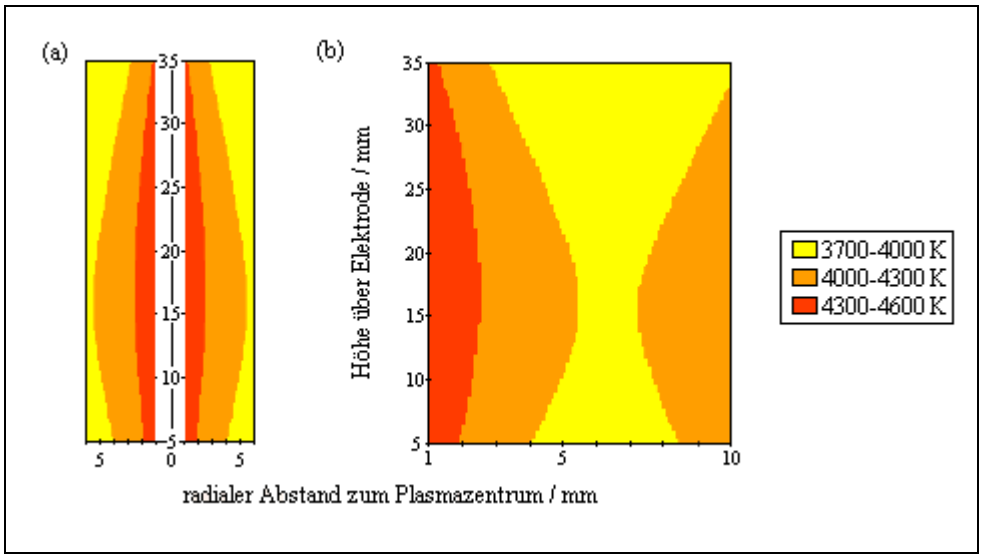

Abb. 37: Räumliche Verteilung der Rotationstemperaturen beim GMK-Zerstäuber; gesamtes Plasma (a); halber Ausschnitt (b); Arbeitsgas: Luft; Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,4 L min^{-1}; Pumprate: 1,8 mL min^{-1};

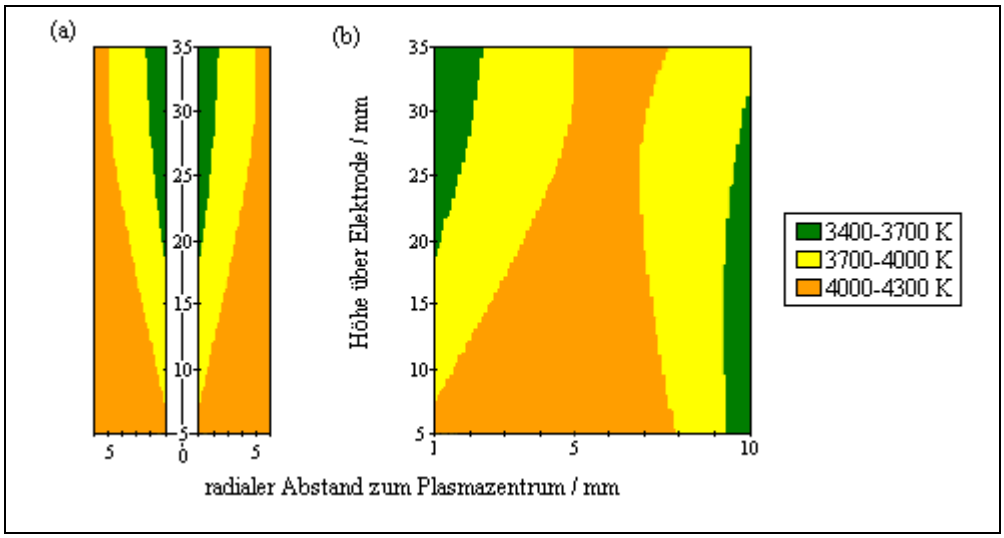

Abb. 38: Räumliche Verteilung der Rotationstemperaturen bei der Hochdruckzerstäubung; gesamtes Plasma (a); halber Ausschnitt (b); Arbeitsgas: Luft; Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,4 L min^{-1}; Pumprate: 1,5 mL min^{-1}

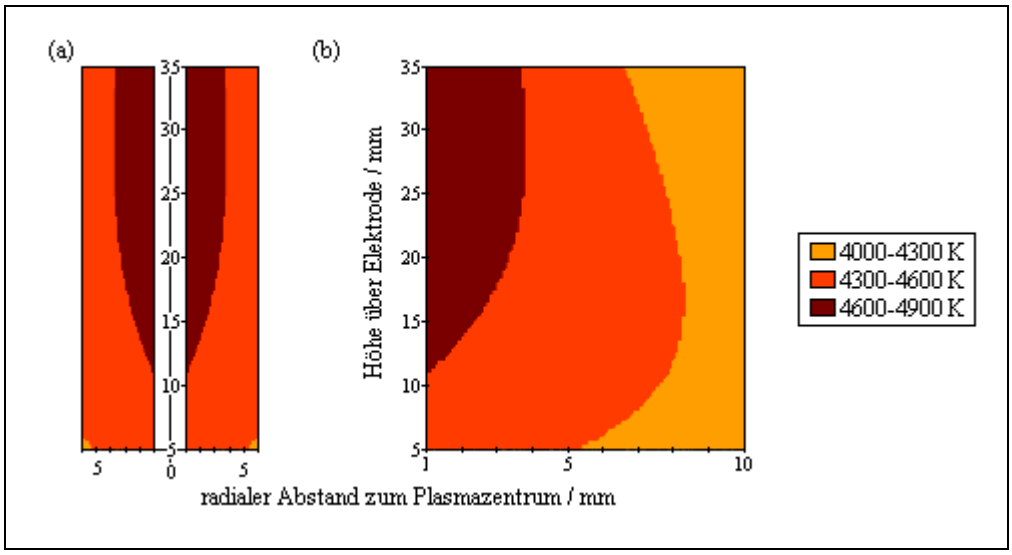

Abb. 39: Räumliche Verteilung der Rotationstemperaturen beim Ultraschallzerstäuber; Arbeitsgas: Luft; gesamtes Plasma (a); halber Ausschnitt (b); Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,4 L min^{-1}; Pumprate: 1,8 mL min^{-1}

Zur Untersuchung der relativen Änderungen der Temperaturen im Plasma beim Eintrag unterschiedlicher Mengen an H_2O kann aber die spektroskopische Methode der Temperaturbestimmung trotz der Fehler benutzt werden. Der systematische Fehler bei den Temperaturbestimmungen ist hier von untergeordneter Rolle.

Beim GMK-Zerstäuber (Abb. 37) kann man das erhaltene Profil in drei Bereiche unterteilen. Direkt über der Brennerspitze (Zone A) erhält man einen Bereich mit sehr hohen Temperaturen von 4300 - 4600 K. In einem radialen Abstand von 5 bis 8 mm zum Plasmazentrum sinkt die Temperatur auf 3700 - 4000 K ab (Zone B), um in den Randbereich des Plasmas wieder etwas anzusteigen (Zone C). Die Temperaturen im Randbereich von 4000 - 4300 K liegen etwas niedriger als in der Zone A. Diese Änderungen der Temperaturverteilung wurde auch schon bei früheren Messungen gefunden [169]. Sie sind auf die Gaseintrittsöffnungen in der Elektrode (Abb. 40) zurückzuführen, die sich bei einer radialen Position von 3 - 5 mm befinden. Sie sind 2 mm vom Mittelpunkt der Elektrode entfernt und haben einen Durchmesser von 3 mm. Aufgrund dieser Öffnungen erfolgt die Energiezuführung auf halbem Radius des Plasmas. Dadurch wird das Plasma auseinandergedrückt und ein Teil des aufgeheizten Gases wird zum Plasmarand gedrückt, wodurch es dort zu einem Temperaturanstieg kommt. Vom Verlauf der Temperaturprofile ist

anzunehmen, daß mit steigender Beobachtungshöhe die Temperatur abnimmt, was aber aufgrund der relativ großen Standardabweichungen kaum festgestellt werden konnte.

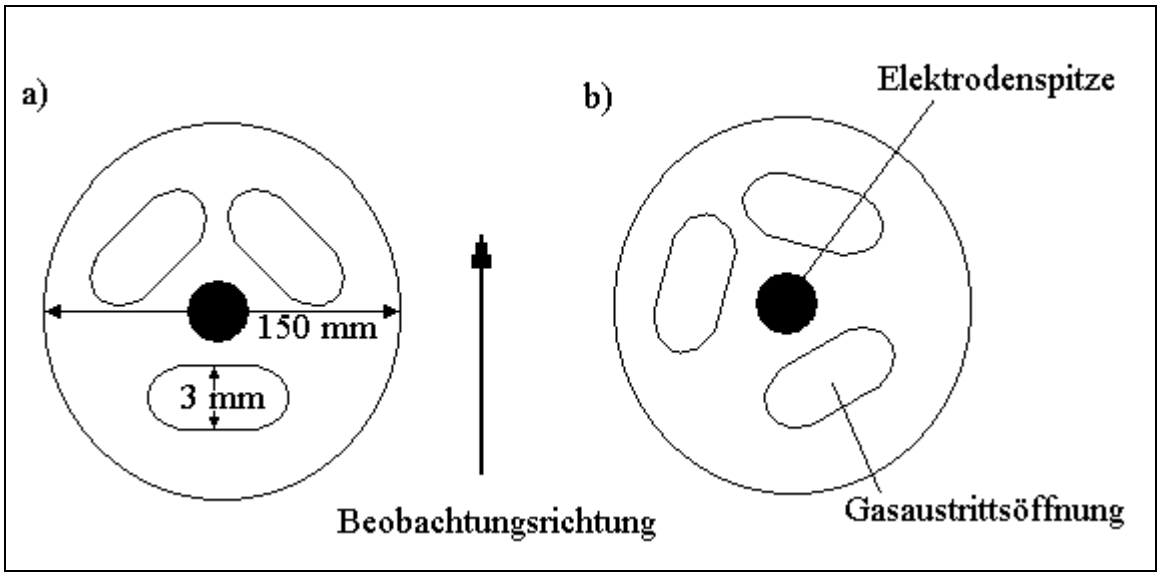

Abb. 40: Anordnung der Kupferelektrode

Im Falle des Ultraschallzerstäubers erhält man etwas höhere Temperaturen von 4000 bis 4900 K als beim GMK-Zerstäuber (Abb. 39). Hier läßt sich die Unterteilung in drei Zonen nicht mehr durchführen. Man erkennt, daß die höchsten Temperaturen von 4900 K oberhalb der Elektrode ab einem Abstand von 10 mm und bis zu einem radialen Abstand zum Plasmazentrum von 3 mm erreicht werden. Direkt über der Elektrode, bei einem Abstand von 5 - 10 mm zum Zentrum des Plasmas, erhält man Temperaturen zwischen 4300 und 4600 K. Vergleicht man die beiden radialen Temperaturverteilungen für die Rotationstemperaturen, so erkennt man, daß sich durch den größeren Eintrag an H_2O in das Plasma die Zone mit den höchsten Temperaturen nach oben verschoben hat. Dieses könnte dadurch erklärt werden, daß sich bei der Verwendung eines Ultraschallzerstäubers infolge der höheren Aerosolausbeute eine größere Anzahl an Wassermolekülen bildet, die sich aufgrund ihrer Trägheit direkt über der Elektrode ansammeln und dadurch das Plasma stärker kühlen. Es wurde weiter festgestellt, daß die beim GMK-Zerstäuber beobachteten Zonen A und B beim Ultraschallzerstäuber eine größere Ausdehnung haben. Je größer der radiale Abstand zum Plasmazentrum wird, desto niedriger werden die Temperaturen. In dem Randbereich des Plasmas erhält man Temperaturen von 4000 - 4300 K.

Bei der Hochdruckzerstäubung liegen die erhaltenen Temperaturen im Bereich von 3400 - 4300 K. Die heißeste Stelle innerhalb des Plasmas findet man direkt über der Elektrode. Mit steigender Höhe über der Elektrode nimmt die Temperatur ab. Man findet bei einem radialen Abstand von 4 bis 8 mm vom Plasmazentrum eine Zone mit den größten Temperaturen von 4000 bis 4300 K, die sich über die gesamte Höhe erstreckt. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den vorherigen Messungen. Erwartet hätte man eine andere Verteilung der Temperaturen [169]. So liegen die höchsten Temperaturen in der Zone B, also bei einem radialen Abstand von 4 bis 7 mm zum Plasmazentrum. Außerdem liegen die erhaltenen Temperaturen unterhalb denen beim GMK-Zerstäuber.
Ein Grund für diese Ergebnisse kann der Zustand der Elektrode sein. Je stärker die Elektrode angegriffen ist, desto unruhiger ist das Plasma und desto größer werden die Standardabweichungen bei der Temperaturbestimmung. Ein weitere Grund kann in der Justierung der Elektrode liegen. Die Elektrode besitzt drei Gasaustrittsöffnungen, aus denen das Arbeitsgas mit dem Aerosol in das Plasma eingeleitet wird. Je nach Stellung der Elektrode erhält man eine Position mit maximaler Symmetrie (Abb. 40a) und eine Position mit geringerer Symmetrie (Abb. 40b). Eine Abweichung von der maximalen Symmetrie führt zu einer unsymmetrischen Verteilung der Intensitäten [185], die dazu führt, daß das Plasma nicht mehr als radialsymmetrisch bezeichnet werden kann und somit die Bedingungen für eine Abel-Inversion nicht mehr erfüllt sind.

C.3.2.4 Anregungstemperaturen

Zur Bestimmung der Anregungstemperaturen wurde Fe als thermometrische Spezies verwendet. Dieses wurde durch Zerstäubung einer Lösung von 100 µg mL^{-1} an Fe in das Plasma eingebracht. Wie auch bei der Bestimmung der Rotationstemperaturen müssen vor der eigentlichen Temperaturbestimmung die geeigneten Atomlinien ermittelt werden. Dazu wurde im Wellenlängenbereich von 373 bis 378 nm das Spektrum registriert und mit einem Vergleichsspektrum [29] verglichen. In Abb. 41 ist das Spektrum von Fe im angegebenen Wellenlängenbereich wiedergegeben.

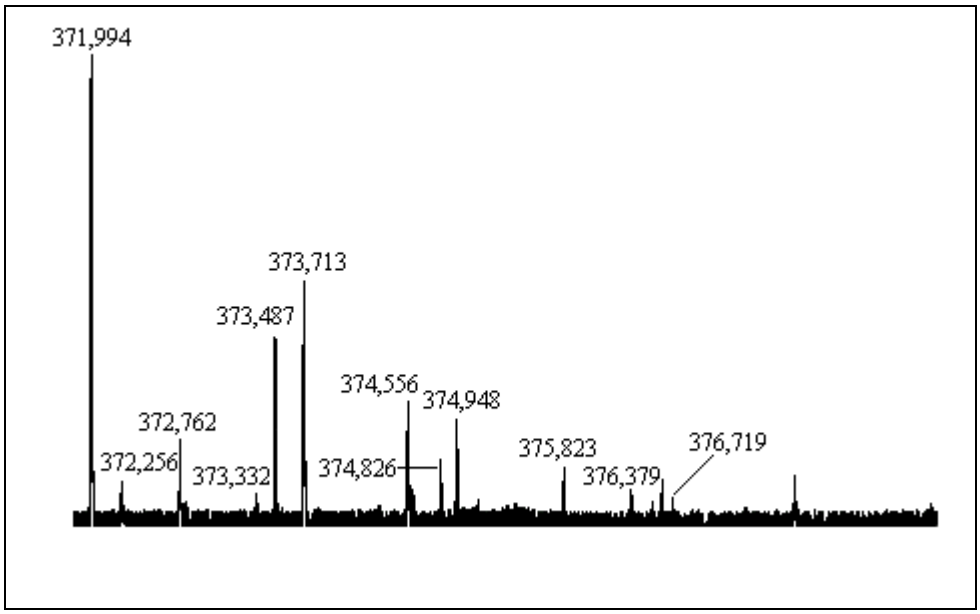

Abb. 41: Spektrum von Fe im Wellenlängenbereich von 371 bis 378 nm beim CMP mit Luft als Arbeitsgas

Tab. 16: Vergleich zwischen theoretischen und experimentell ermittelten Wellenlängen einzelner Spektrallinien des Fe

theoretische Wellenlänge λ / nm	experimentelle Wellenlänge λ / nm	Abweichung $\Delta\lambda$ / nm
371,994	371,13	0,86
373,487	372,64	0,85
373,713	372,87	0,84
374,826	373,97	0,86
374,948	374,09	0,86
375,823	374,96	0,86

Angesichts der großen Anzahl an Spektrallinien, die bei den Temperaturbestimmung verwendet werden können, wählten wir für die weiteren Messungen die 6 Linien mit den höchsten Intensitäten aus. In Tab. 16 ist ein Vergleich zwischen den theoretischen Wellenlängen und den experimentell ermittelten Wellenlängen wiedergegeben. Die mittlere Abweichung beträgt 0,85 nm. Es wurde festgestellt, daß je nach Beanspruchung des mechanischen Motors zur Wellenlängeneinstellung der Fehler in der Justierung der

Wellenlängenskala des Monochromators sich ändern kann. Aufgrund von Vergleichsmessungen am Anfang und am Ende der Temperaturbestimmungen konnte aber gewährleistet werden, daß sich der Fehler in der Justierung während dieser Messungen nicht änderte und daß somit eine eindeutige Zuordnung der Spektrallinien möglich war. Da die Abweichung maximal ± 0,01 nm beträgt, war eine korrekte Identifizierung der einzelnen Spektrallinien möglich. In Tab. 17 sind die Wellenlängen, die statistischen Gewichte g_f, die Oszillatorenstärken f und die Energien für die bei den Temperaturmessungen verwendeten Linien von Fe aufgelistet.

Tab. 17: Bei der Bestimmung von Anregungstemperaturen verwendeten Wellenlängen, statistische Gewichte g_f, Oszillatorenstärken f und Energien der Spektrallinien von Fe

Wellenlänge / nm	lg (g_f f)	E / cm^{-1}
371,994	-0,43	26875
373,487	0,31	33695
373,713	-0,57	27167
374,826	-1,01	27560
374,948	0,17	34040
375,823	0,00	34329

Wie auch bei den Bestimmungen der Rotationstemperaturen liegen die Standardabweichungen bei den Anregungstemperaturen bei ± 300 K. In Abb. 42 ist beispielhaft ein Boltzmann-Plot, der bei der Verwendung der Hochdruckzerstäubung bei einer Beobachtungshöhe von 30 mm und einem radialen Abstand von 1 mm vom Plasmazentrum erhalten wurde, wiedergegeben. Die erhaltene Anregungstemperatur beträgt 4800 K ± 300 K.

In den Abb. 43 - Abb. 45 sind die räumlichen Verteilungen der Anregungstemperaturen für den Fall der Zerstäubung von H_2O mit den drei verwendeten Zerstäubertypen wiedergegeben. Im Durchschnitt liegen die Anregungstemperaturen im Bereich von 5000 bis 7000 K. Hierbei sind die absoluten Werte der Anregungstemperaturen aufgrund möglicher systematischer Fehler wieder kritisch zu betrachten. Durch *Bings* [169] wurden bei der Benutzung eines GMK-Zerstäubers und dem Eintrag einer wäßrigen Lösung von Fe Anregungstemperaturen

von 3000 bis 5200 K für den Fall eines mit Luft betriebenen CMP gefunden. Bei einem CMP, das mit N_2 als Arbeitsgas betrieben wird, liegen die Anregungstemperaturen um ca. 1000 K höher als beim mit Luft als Arbeitsgas betriebenen CMP [118,169]. Wird ein Gemisch aus He und H_2 als Arbeitsgas verwendet, so erhält man Anregungstemperaturen, die im Bereich von 3000 - 5000 K liegen [9,119]. Somit liegen die in dieser Arbeit erhaltenen Temperaturen um ca. 1500 K über den in der Literatur erwähnten Werten.

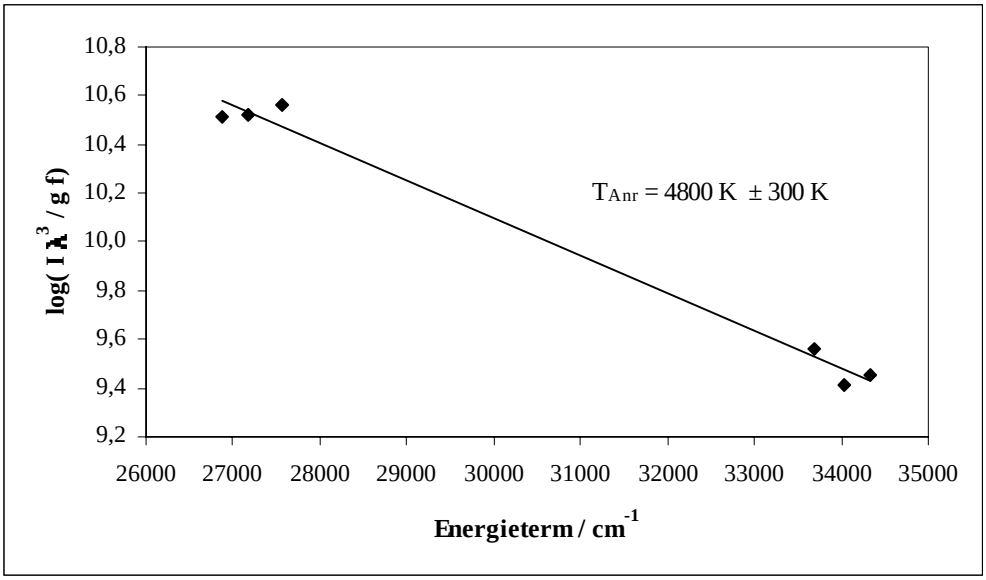

Abb. 42: Boltzmann-Plot bei der Bestimmung der Anregungstemperatur im Falle der Hochdruckzerstäubung; Arbeitsgas: Luft; Pumprate: 1,8 mL min^{-1}; Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,4 L min^{-1}; Beobachtungshöhe: 30 mm; radialen Abstand vom Plasmazentrum: 1 mm

Untersuchungen über den Einfluß von H_2O auf die Anregungstemperaturen beim Gebrauch verschiedener Zerstäubertypen lassen sich aber trotzdem durchführen, da nicht die absoluten Werte sondern die Veränderung dieser Werte entscheidend ist. Betrachtet man die drei erhaltenen räumlichen Verteilungen der Anregungstemperaturen, so kann man hier wie bei räumlichen Verteilungen der Rotationstemperaturen wieder eine Unterteilung des Plasmas in drei Zonen vornehmen. Die höchsten Temperaturen findet man in den drei Fällen im Bereich der Zone B. Bei einem Abstand von 4 bis 7 mm zum Plasmazentrum erstreckt sich eine Zone, in der mit zunehmender Höhe die Temperatur etwas abnimmt, aber ab einer Höhe von 30 mm oberhalb der Elektrode wieder leicht ansteigt.

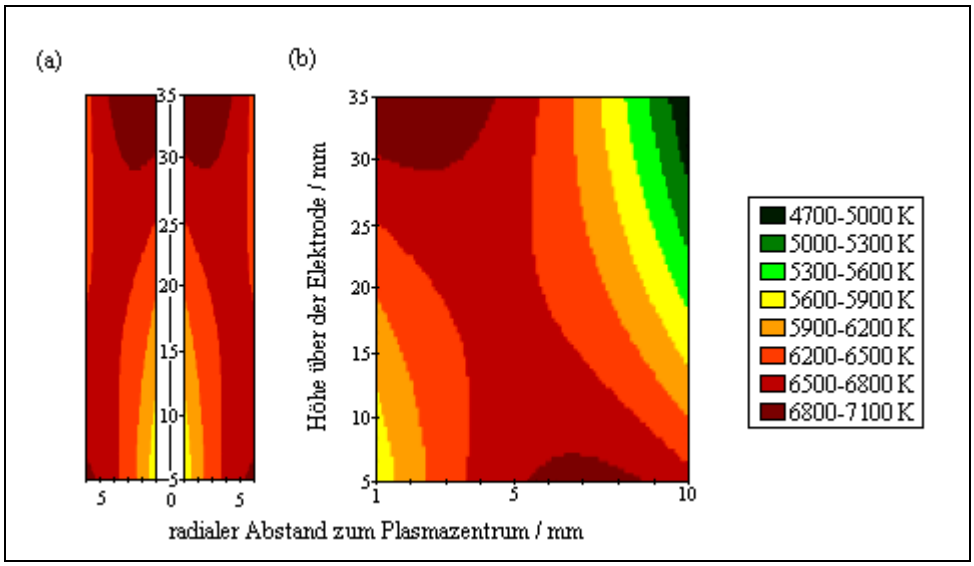

Abb. 43: Räumliche Verteilung der Anregungstemperaturen beim GMK-Zerstäuber; gesamtes Plasma (a); halber Ausschnitt (b); Arbeitsgas: Luft; Zerstäubergasfluß: 0,8 L^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,4 L min^{-1}; Pumprate: 1,8 mL min^{-1}

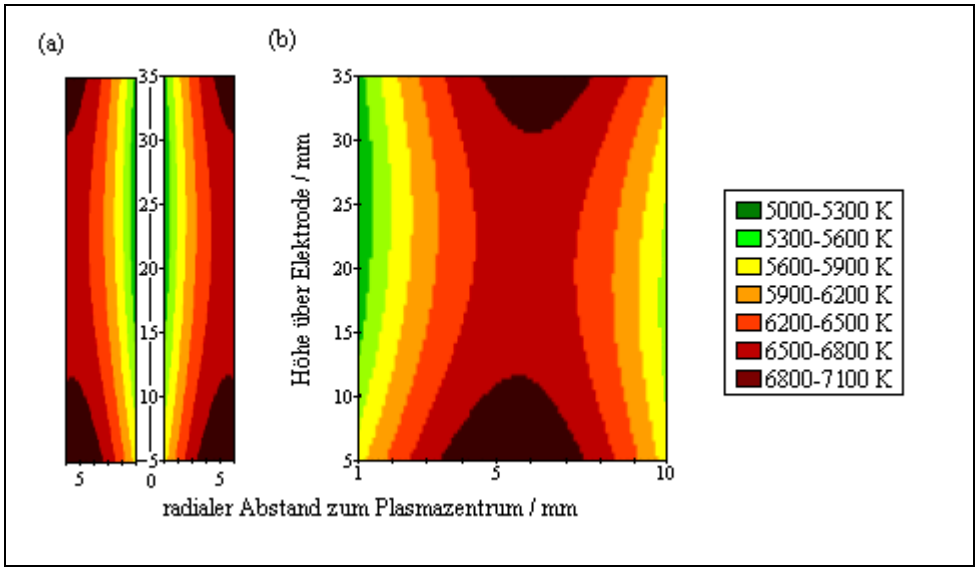

Abb. 44: Räumliche Verteilung der Anregungstemperaturen bei der Hochdruckzerstäubung; gesamtes Plasma (a); halber Ausschnitt (b); Arbeitsgas: Luft; Zerstäubergasfluß: 0,8 L^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,4 L min^{-1}; Pumprate: 1,5 mL min^{-1}

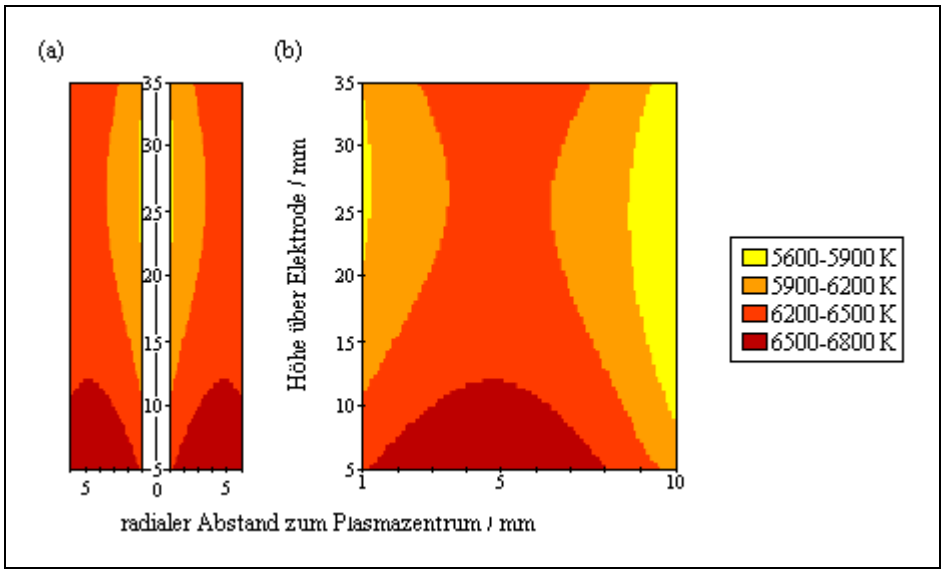

Abb. 45: Räumliche Verteilung der Anregungstemperaturen beim Ultraschallzerstäuber; gesamtes Plasma (a); halber Ausschnitt (b); Arbeitsgas: Luft; Zerstäubergasfluß: 0,8 L^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,5 L min^{-1}; Pumprate: 1,8 mL min^{-1}

In den Zonen A und C, die sich zum einen direkt oberhalb der Elektrode, zum anderen am Plasmarand befinden, nimmt die Temperatur mit steigender Höhe ab. Bei einem Abstand von 3 bis 5 mm vom Plasmazentrum befinden sich die Öffnungen in der Elektrode, aus denen das Arbeitsgas mit dem Probenaerosol in das Plasma eintritt. Je größer die Menge an eingebrachtem Probenaerosol wird, desto mehr dehnt sich der heißeste Bereich aus. Beim GMK-Zerstäuber hat dieser Bereich in einer Höhe von 5 bis 10 mm über der Elektrode eine Breite von 2 mm. Bei der Hochdruckzerstäubung dagegen hat dieser Bereich bereits eine Breite von 4 mm und eine Höhe von 10 mm. Hierbei liegt die Temperatur im Bereich von 6800 - 7100 K. Wird das von dem Ultraschallzerstäuber erzeugt Aerosol in das Plasma geleitet, so hat dieser Bereich eine Breite von 6 mm und eine Höhe von 10 mm. Die Temperatur nimmt dabei um ca. 300 K ab. Dieses könnte zum einen mit den großen Mengen an H_2O zusammenhängen, die zur Dissoziation zusätzliche Energie benötigen. Zum anderen ist der Gasfluß im Vergleich zum GMK-Zerstäuber etwas höher. Die Teilchen im Plasma werden daher besser durchmischt und es ergibt sich ein engerer Temperaturbereich von 5600 bis 6800 K gegenüber 4700 bis 7100 K beim GMK-Zerstäuber und 5000 bis 7100 K bei der Hochdruckzerstäubung. Hierbei beobachtet man, daß die Temperaturunterschiede sowohl in radialer Richtung als auch entlang der Achse des Plasmas abnehmen. Beim GMK-Zerstäuber verschieben sich die Temperaturbereiche ab einer Höhe von 20 mm über der Elektrode. Der

Grund hierfür könnte eine Instabilität des Plasmas sein, da man je nach Zustand der Elektrode ein leichtes Schwingen des Fackelschweifes beobachtet.

C.3.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß gerade durch den Eintrag von H_2O die Nachweisgrenzen für einige Elemente sehr stark zunehmen. Man beobachtet bei sehr hohen Konzentrationen an H_2O eine Verschlechterung der Nachweisgrenzen um den Faktor 100 gegenüber geringen Konzentrationen an H_2O. So liegen die erhaltenen Nachweisgrenzen dann nahe den Emissionsgrenzwerten für Verbrennungsanlagen. Hier wird es dann problematisch, die OES am CMP für eine „on-line“ Bestimmung von Schwermetallen in Abgasen von Verbrennungsanlagen einzusetzen. Aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzung des zu verbrennenden Materials ändert sich auch die Konzentration von H_2O in der Abluft z.B. einer Müllverbrennungsanlage ständig. Mit einer Änderung der Konzentration an H_2O in der Abluft ändern sich aber die Linienintensitäten und somit auch die Nachweisgrenzen für jedes einzelne Element. Also muß bei den Bestimmungen die Konzentration an H_2O bekannt sein, um die entsprechenden Kalibrierfunktionen verwenden zu können.
Ein weiterer Hauptbestandteil der Abgase ist CO_2. Dieses hat auf die Nachweisgrenzen der Elemente Cd, Cr und Pb nur einen geringen Einfluß. CO_2 wurde in Konzentrationen von 3 bis 22 % zugemischt. Vergleicht man die Nachweisgrenzen bei der größten Zumischung von 22 % mit denen der geringsten Zumischung, so ändern sich die Nachweisgrenzen maximal um den Faktor 5. Um die Verschlechterung der Nachweisgrenzen beim Eintrag größerer Mengen an H_2O besser zu verstehen, wurden die Plasmaeigenschaften beim Betrieb mit den unterschiedlichen Zerstäubern untersucht. Es wurde festgestellt, daß sich infolge des Eintrags unterschiedlicher Mengen an H_2O die Temperaturen ändern, wie es durch Messungen mit dem GMK-Zerstäuber bzw. mit dem Ultraschallzerstäuber gezeigt werden konnte. Bei allen Zerstäubern liegen die Rotationstemperaturen im Bereich von 3500 bis 4900 K, die Anregungstemperaturen im Bereich von 4700 bis 7000 K. Diese Ergebnisse machen deutlich, daß sich bei einem CMP mit Luft als Arbeitsgas das Plasma nicht im thermischen Gleichgewicht befindet. Sowohl bei den Rotations- als auch bei den Anregungstemperaturen beobachtet man keine signifikanten Änderungen der räumlich aufgelösten Temperaturverteilungen, wenn man die Ergebnisse beim GMK-Zerstäuber mit denen der

Hochdruckzerstäubung vergleicht. Bei beiden Zerstäubern sind die räumlich aufgelösten Verteilungen für die Anregungstemperaturen gleich. Es hat den Anschein, daß die unterschiedlichen Mengen an H_2O, die in das Plasma eingebracht werden, keinen großen Einfluß auf die Temperaturen haben. Betrachtet man dagegen den Ultraschallzerstäuber, so stellt man leichte Änderungen sowohl bei den Rotations- als auch bei den Anregungstemperaturen fest. Die Rotationstemperaturen sind etwas höher (ca. 300 K) als bei den anderen Zerstäubern, wogegen die Anregungstemperaturen etwas niedriger (ca. 300 K) sind. Bei den Rotationstemperaturen beobachtet man eine Verbreiterung der einzelnen Temperaturzonen, während man bei den Anregungstemperaturen eine fast einheitliche Verteilung der Temperatur feststellt. Die Temperaturdifferenzen zwischen dem wärmsten und dem kältesten Punkt betragen innerhalb des Plasma 1000 K.

Anhand dieser Ergebnisse für die Rotations- und Anregungstemperaturen erwartet man, daß man mit dem Ultraschallzerstäuber ohne Desolvatisierung niedrigere Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Schwermetalle erreichen kann, da sich dieser in den Profilen für die verschiedenen Temperaturen des Plasmas nicht stark von den anderen Zerstäubern unterscheidet. Die Ergebnisse für die Nachweisgrenzen in Tab. 9 zeigen aber, daß man nicht nur ausgehend von den Temperaturen im Plasma Vorhersagen zu den Nachweisgrenzen machen kann, sondern daß noch andere Faktoren die Bestimmung beeinflussen. Zu diesen Faktoren zählt u.a. die Änderung der Intensität des spektralen Untergrundes. Beim Ultraschallzerstäuber ohne Desolvatisierung beobachtet man einen starken Anstieg der Intensität des spektralen Untergrundes, was auf den vermehrten Eintrag an H_2O in das Plasma zurückzuführen ist. Deswegen werden mit diesem Zerstäuber Nachweisgrenzen erreicht, die im Vergleich zu denen der anderen Zerstäuber um ein bis zwei Größenordnungen höher sind. Verwendet man den Ultraschallzerstäuber mit Desolvatisierung, so wird man vermutlich keine signifikanten Änderungen in den räumlich aufgelösten Temperaturverteilungen erkennen, da die Nachweisgrenzen mit denen des GMK-Zerstäubers vergleichbar sind.

C.4 Suspensionen

Das Verdampfungsverhalten pulverförmiger, insbesondere refraktärer Substanzen im mit Luft betriebenen CMP ist in Hinblick auf einen Einsatz als Strahlungsquelle bei der „on-line“ Analyse von Rauchgasen und Industrieabgasen von besonderem Interesse. Dabei ist es wichtig, daß nicht nur die Analyten, die auf den Partikeln adsorbiert sind, erfaßt werden, sondern auch die, die in dem Feststoff eingeschlossen sind. Um mit der Methode auch das Material in hochschmelzenden Partikeln zu erfassen, muß ein hoher Verdampfungsgrad erreicht werden.

Als Modellsubstanz für hochschmelzende Pulver wurde im Rahmen dieser Arbeit ein SiC-Pulver (A10, Fa. H.C. Starck, Goslar) mit verschiedenen Verunreinigungen für die Untersuchungen verwendet. Als Verunreinigungen sind in dem Pulver u.a. Cr, Fe und Mg enthalten. Zur Bestimmung der Konzentration der Verunreinigungen wurden die Intensitäten der Analysenlinien von Cr, Fe und Mg bei Suspensionen mit denen von wäßrigen Lösungen mit der gleichen Konzentration an Cr, Fe und Mg verglichen. Hierbei ist es wichtig, daß Lösungen und Suspensionen sich gleich verhalten, d.h. die Transporteffizienz für Lösungen und Suspensionen muß gleich sein [186]. Auch muß eine vollständige Verdampfung im Plasma erreicht werden. Einblicke in die grundlegenden Mechanismen der Zerstäubung, des Transports des Aerosols und der Verdampfung von Partikeln aus Suspensionen keramischer Pulver sind in der Literatur beschrieben [187-189].

Um eine Suspension herzustellen, werden die Pulver mit einer Flüssigkeit, in der Regel H_2O, aufgeschlämmt. Zusätzlich können verschiedene Suspendierhilfen [190] hinzugegeben werden. Diese dienen dazu, eine möglichst stabile Suspension zu erhalten. Außerdem soll vermieden werden, daß es nach einiger Zeit zur Bildung von Agglomeraten kommt. Desweiteren hängt die Stabilität von Suspensionen auch vom pH-Wert und von der Korngröße der Pulver ab [191]. Die Stärke der auftretenden Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln in der Suspension ist für die Stabilität maßgeblich. Aufgrund der Ausbildung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen und von elektrolytischen Doppelschichten (in polaren Flüssigkeiten) ziehen sich die Partikel in der Suspension an und bilden dann Agglomerate. Haben aber alle Partikel die gleiche Ladung, so stoßen sie sich gegenseitig ab und es bildet sich eine stabile Suspension. Dieses kann man durch Optimierung

des pH-Wertes (Abb. 46), durch Zugabe von Elektrolyten oder von organischen Stabilisatoren erreichen [191].

Untersuchungen [169] haben gezeigt, daß bei neutralen Suspensionen gute Wiederfindungsraten erreicht werden können. Man beobachtet zwar einen Anstieg der Stabilität mit zunehmendem pH, dieses gilt aber nur für die kleinsten Partikel, die größeren scheiden sich auch hier nach einiger Zeit ab.

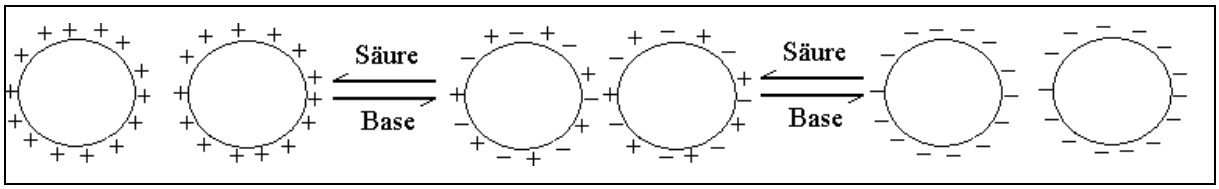

Abb. 46: Einfluß vom pH auf die Stabilität von Suspensionen

In Abb. 47 ist die Partikelgrößenverteilung für das verwendete SiC-Pulver dargestellt. Sie wurde mittels Laserstreuung ermittelt [169]. Mit dieser Methode ist eine Partikelgrößenbestimmung nur in einem Größenbereich von 1,9 bis 188 µm möglich. Für diese Bestimmung wurde eine Suspension verwendet, die 0,2 g Pulver in 100 mL H_2O enthielt [169]. Bei dem SiC-Pulver ist der durchschnittliche Partikeldurchmesser 2,3 µm und die maximale Größe der Partikel im Pulver liegt bei 4,0 µm, wobei ca. 40 % aller Partikel kleiner als 1,9 µm sind.

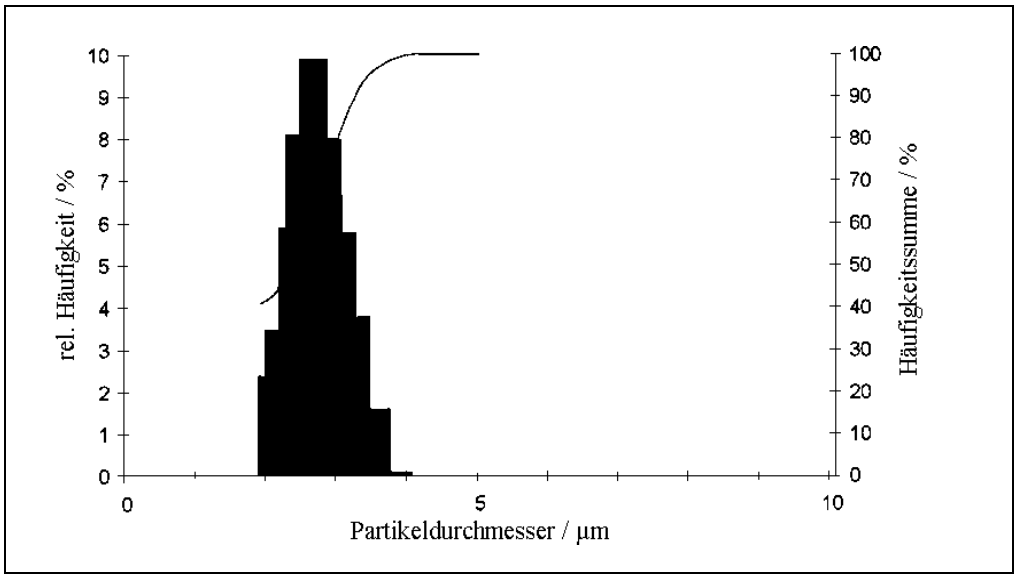

Abb. 47: Mit der Laserstreuung bestimmte Partikelgrößenverteilung für das SiC-Pulver [169]

C.4.1 Herstellung der Suspensionen und verwendete Geräte

Die verwendeten Suspensionen enthielten 1,0 g des SiC-Pulvers (A10, Fa. H.C. Starck, Goslar) in 100 mL H_2O. Der pH der Suspension wurde mit KOH auf einen Wert von 7 eingestellt. Zur Zerstörung von Agglomeraten wurde die Suspension anschließend 30 min in einem Ultraschallbad behandelt. Während der Messung wurde die Probe mit einem magnetischen Rührer intensiv durchmischt und mit einer peristaltischen Pumpe zum Zerstäuber transportiert. Zur Erzeugung des Aerosols aus der Suspension wurde der GMK-Zerstäuber verwendet. Von den drei Zerstäubern, die in dieser Arbeit verwendet wurden, ist dieser am besten für das Arbeiten mit Suspensionen geeignet. Sowohl bei der Hochdruckzerstäubung als auch beim Ultraschallzerstäuber kommt es infolge der Partikel zu Verstopfungen im Zerstäuber. Frühere Untersuchungen [65,66,169,188] haben gezeigt, daß bei der Zerstäubung von Suspensionen mit dem GMK-Zerstäuber keine solcher Störungen auftreten.

C.4.2 Variation der Betriebsparameter

Die im SiC-Pulver vorhandenen Verunreinigungen von Cr, Fe und Mg wurden mit Hilfe unterschiedlicher Methoden bereits bestimmt [65,66]. In Tab. 18 sind die Konzentrationen dieser Elemente im SiC-Pulver wiedergegeben.

Tab. 18: Verunreinigungen im SiC-Pulver (A10)

Element	Konzentration / $\mu g\ g^{-1}$
Cr	5,0 ± 0,2
Fe	135 ± 7
Mg	1,8 ± 0,2

Zur Bestimmung der Konzentration der oben genannten Elemente mittels der OES am mit Luft betriebenen CMP wird eine Optimierung der Pumprate der Suspension durchgeführt. In Abb. 48 sind die Intensitäten für die Fe I 371,99 nm Linie wiedergegeben. Man erkennt, daß bei einer Pumprate von 0,7 mL min^{-1} die Intensität der Spektrallinie am niedrigsten ist. Bei

dieser Pumprate wird die niedrigste Menge an Aerosol erzeugt. Ab einer Pumprate von 1,2 mL min^{-1} hat diese nur noch einen geringen Einfluß auf die Intensität der Fe I 371,99 nm Linie. Zusätzlich kommt es bei Pumpraten oberhalb von 3,3 mL min^{-1} nach ca. 30 min zu starken Ablagerungen der aus dem Aerosol ausgeschiedenen Tröpfchen sowohl in der Zerstäuberkammer als auch im Schlauch zum Plasma, wobei es sogar zu Verstopfungen des Schlauches kommt und dadurch die Stabilität des Plasmas in großem Maße beeinträchtigt wird. Wegen der oben genannten Beobachtungen und der Tatsache, daß auch die Bestimmungen der Elemente mit wäßrigen Lösungen bei einer Pumprate von 1,7 mL min^{-1} durchgeführt worden sind, wurde für alle weiteren Messungen diese Pumprate gewählt.

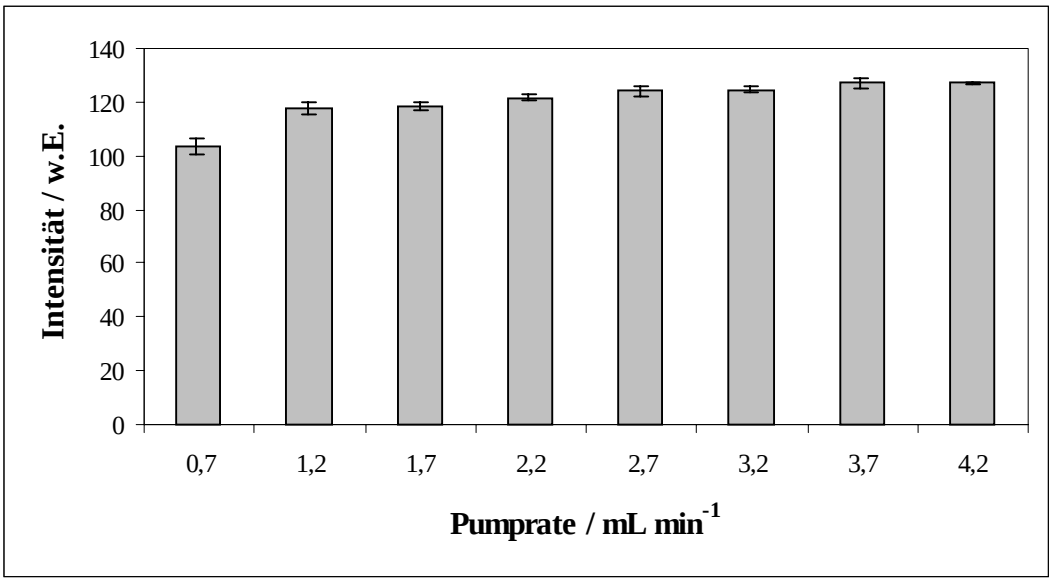

Abb. 48: Einfluß der Pumprate auf die Intensität der Fe I 371,99 nm Linie; Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,4 L min^{-1}; Beobachtungshöhe: 15 mm

Zur Optimierung der Arbeitsbedingungen für eine Bestimmung von Fe, Cr, und Mg in der Suspension wurde der Gasfluß zwischen 0,8 und 1,3 L min^{-1} und die Beobachtungshöhe von 10 bis 30 mm oberhalb der Elektrodenspitze variiert. Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate wurden die Intensitäten der Fe I 371,99 nm Linie, der Cr I 425,43 nm Linie und der Mg I 285,21 nm Linie bei der Zerstäubung einer Blindlösung, einer wäßrigen Lösung mit der jeweiligen Konzentration (vgl. Tab. 18) und der Suspension gemessen.

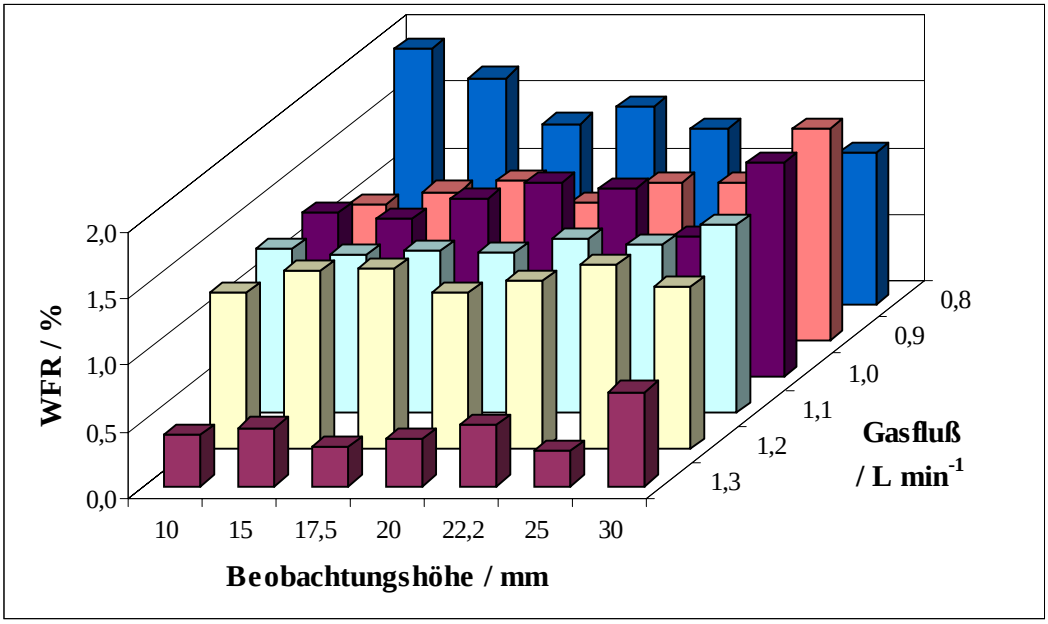

Abb. 49: Wiederfindungsraten für Fe in der Suspension

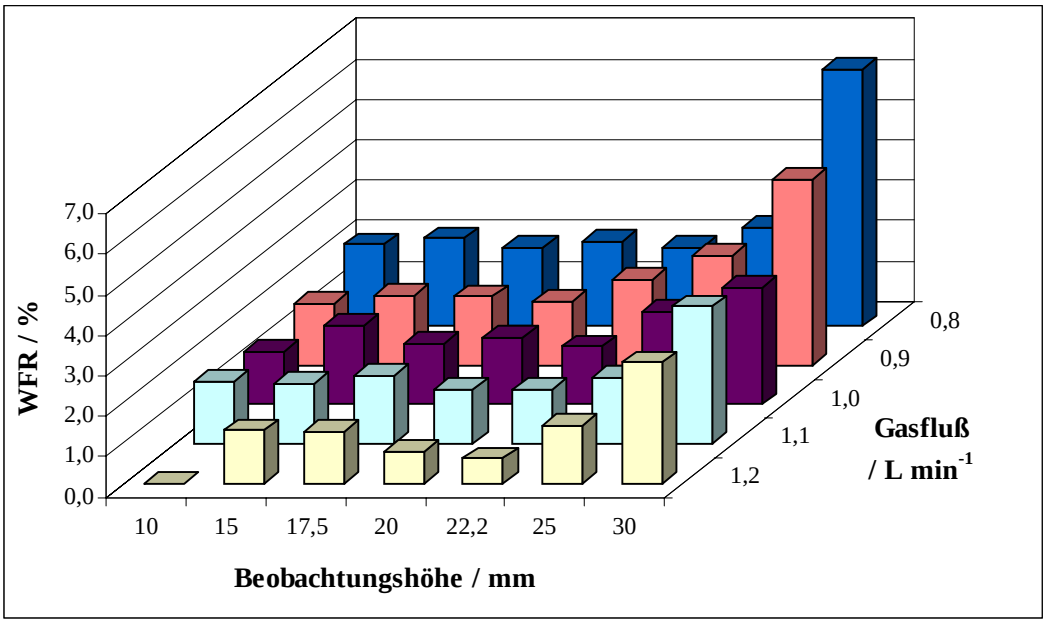

Abb. 50: Wiederfindungsraten für Cr in der Suspension

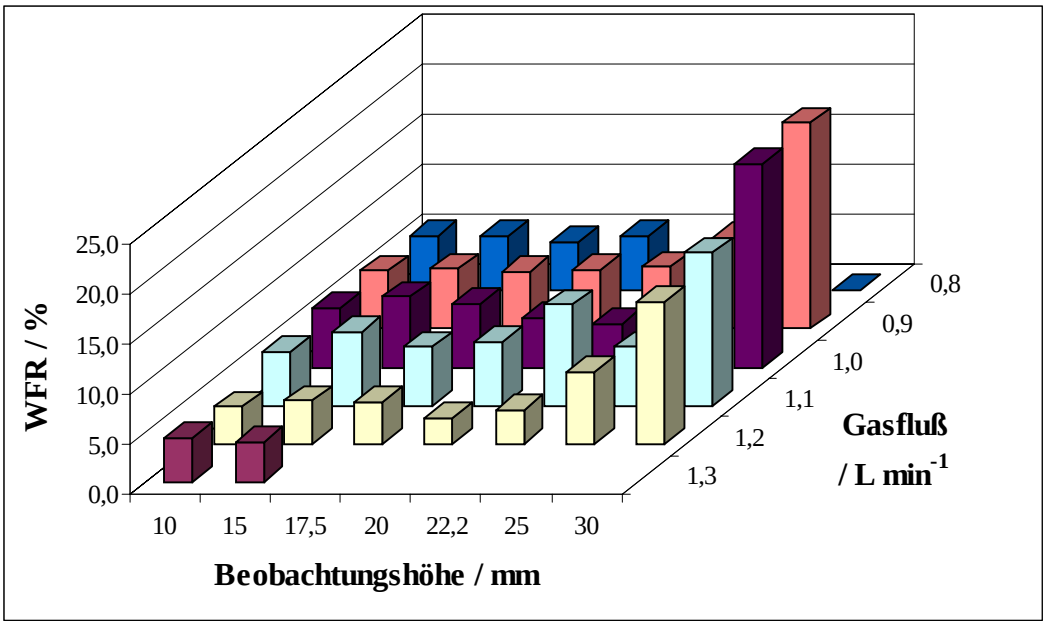

Abb. 51: Wiederfindungsraten für Mg in der Suspension

In Abb. 49 - Abb. 51 sind die Wiederfindungsraten für die Elemente Fe, Cr und Mg in der Suspension wiedergegeben. Es zeigte sich, daß für die Elemente Cr, Fe und Mg nur sehr niedrige Wiederfindungsraten erhalten werden. Sie liegen für Cr bei 7 %, für Fe bei 2 % und für Mg bei 20 %. Die besten Wiederfindungsraten treten bei einer Beobachtungshöhe von 30 mm auf. Dies hängt mit dem Verlauf der Intensitäten für wäßrige Lösung zusammen, der in Abb. 52 exemplarisch für eine wäßrige Lösung von Cr und einer Suspension wiedergegeben ist. Man sieht, daß bei einer Beobachtungshöhe von 30 mm die geringste Intensität für die wäßrige Lösung erhalten wird.

Die optimale Beobachtungshöhe von 30 mm bei Suspensionen könnte aufgrund der langsameren Verdampfung der Partikel im Plasma verstanden werden. Untersuchungen von *Chen* und *Pfender* [192] haben gezeigt, daß bei einem 12000 K heißen Plasma die Verdampfung eines 50 µm großen Al_2O_3-Partikels 41,5 ms dauert, während bei C und W bereits 50,2 bzw. 60,1 ms benötigt werden. Hierzu ist anzumerken, daß sich die oben genannten Werte auf Plasmen beziehen, die zur Oberflächenveredlung durch thermische Spritzverfahren verwendet werden. Außerdem sind die Temperatur in analytischen Plasmen und die Partikelgröße der verwendeten refraktären Substanzen hier niedriger.

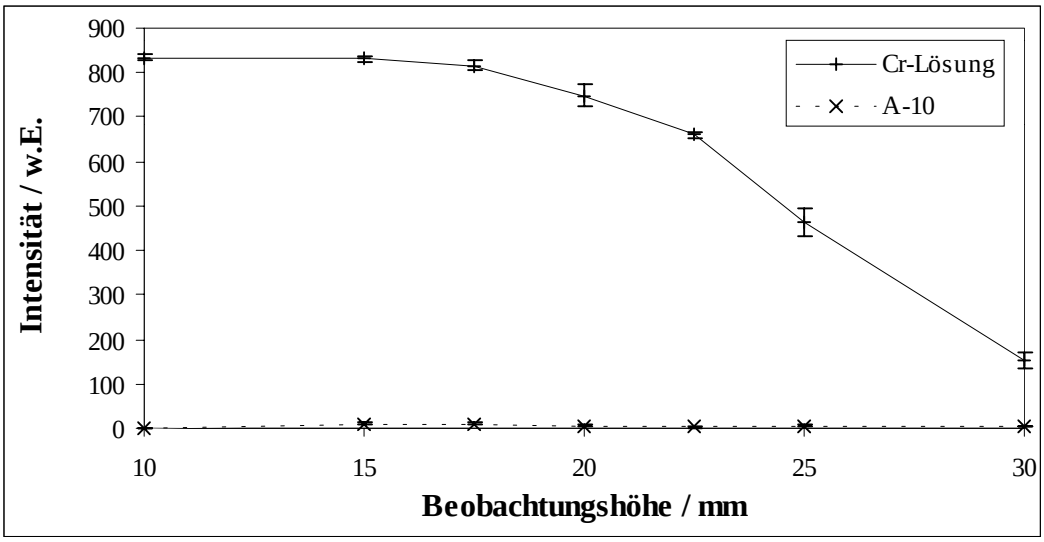

Abb. 52: Einfluß der Beobachtungshöhe auf die Intensität der Cr I 425,43 nm Linie; Zerstäubergasfluß: 0,8 L min^{-1}; Hilfsgasfluß: 0,4 L min^{-1}; Anzahl der Messungen: n = 10

Für den Gasfluß läßt sich ein eindeutiger Trend feststellen. Je niedriger der Gasfluß ist, desto höher liegen die Wiederfindungsraten für die Elemente. Dieses ist dadurch begründet, daß bei abnehmendem Gasfluß die Verweilzeit des Analyten im Plasma zunimmt und dadurch eine bessere Verdampfung der Partikel erreicht wird. Bei einem Gasfluß von 0,8 L min^{-1} beobachtet man nach einiger Zeit eine Erosion der Kupferelektrode, was auf die nicht mehr abgeführte Wärme zurückzuführen ist. Die Kühlung der Elektrode reicht dann nicht aus, um die entstandene Wärme aufzunehmen, so daß eine Erhöhung des Gasflusses um 0,1 L min^{-1} erforderlich wird. Bei einem Gasfluß von 1,3 L min^{-1} kann die Intensität der Mg I 285,21 nm Linie nicht mehr vom spektralen Untergrund unterschieden werden, so daß keine Wiederfindungsraten mehr ermittelt werden konnten. Bei diesem Gasfluß wird die Verweilzeit der Partikel so gering, so daß sie nicht mehr genügend verdampft und angeregt werden können.

C.4.3 Zumischung von O_2 zum Arbeitsgas Luft

Um die Verdampfung und Anregung der in das Plasma eingebrachten Substanzen zu verbessern, wurden dem Arbeitsgas andere molekulare Gase wie O_2, H_2 oder N_2 zugemischt. Durch die Zumischung könnten u.a. die Gas- bzw. Rotationstemperatur erhöht und ein besserer Wärmeübergang zwischen Plasma und der eingebrachten Probe erreicht werden. Folglich ließe sich u.U. die Wiederfindungsraten für die zu bestimmenden Elemente verbessern [193-195]. Außer mit Luft kann das CMP auch mit Ar und N_2 betrieben werden. Bei diesen Arbeitsgasen wurde der Einfluß von H_2 auf die Wiederfindungsraten von Si bereits untersucht [169]. Es wurde festgestellt, daß durch den Zusatz von H_2 die Wiederfindungsrate verbessert werden konnte. Eine Zufügung von H_2 beim CMP mit Luft konnte wegen der starken Reaktion zwischen H_2 und O_2 zu H_2O („Knallgasreaktion“) nicht untersucht werden. Da man beim Zusatz von O_2 auch eine Erhöhung der Wärmeübertragung zwischen Plasma und eingebrachter Probe beobachtete, wurde der Einfluß der Zugabe von O_2 auf die Wiederfindungsraten für die Elemente Cr, Fe und Mg untersucht. Dazu wurde dem Arbeitsgas Luft O_2 in unterschiedlichen Mengen zugemischt. Es wurde dazu der in Kap. C.3.1 beschriebene Aufbau verwendet. Anstelle von CO_2 kann nun O_2 über den Hilfsgasfluß dem Arbeitsgas zugemischt werden. Bei allen Messungen wurde der Gesamtgasfluß konstant bei 1,2 L min^{-1} gehalten. In Abb. 53 - Abb. 55 sind die Wiederfindungsraten für die Elemente Cr, Fe und Mg wiedergegeben. Man erkennt, daß diese Raten etwas niedriger sind als es ohne Zugabe von O_2 der Fall ist. Außerdem beobachtet man eine Verschiebung der optimalen Betriebsparameter. Liegt die optimale Beobachtungshöhe bei den Messungen ohne Zugabe von O_2 bei 30 mm, so findet man, daß bei einem Zusatz von O_2 die optimale Beobachtungshöhe bei 5 bis 10 mm liegt. Bei der Zumischung von O_2 läßt sich ein eindeutiger Trend feststellen. Bei einem Gasfluß von 0,2 - 0,3 L min^{-1} an O_2 erhält man für alle drei Elemente die besten Wiederfindungsraten. Durch die Zugabe von O_2 zum Arbeitsgas Luft wird im Plasma die thermische Leitfähigkeit erhöht. Dadurch erfolgt ein besserer Energieübergang zwischen dem Plasma und den eingebrachten Partikeln, so daß die Partikel besser verdampft werden können. Erfolgt eine weitere Erhöhung der Zugabe von O_2, so wird mehr Energie für die Dissoziation der O_2-Moleküle benötigt. Für die Verdampfung der Partikel steht dann weniger Emergie zur Verfügung und die Wiederfindungsrate für diese Elemente nimmt ab.

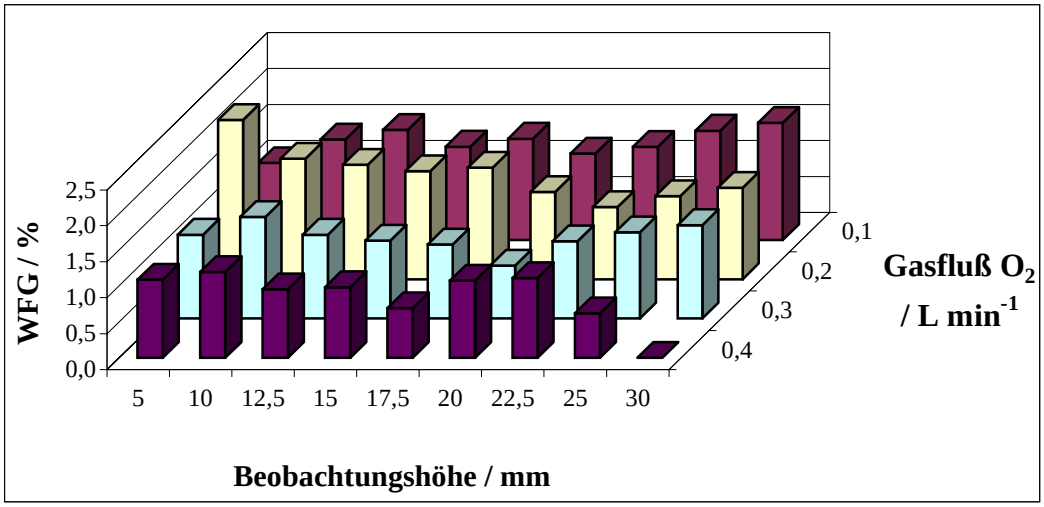

Abb. 53: Einfluß von O_2 und der Beobachtungshöhe auf die Wiederfindungsrate für Cr

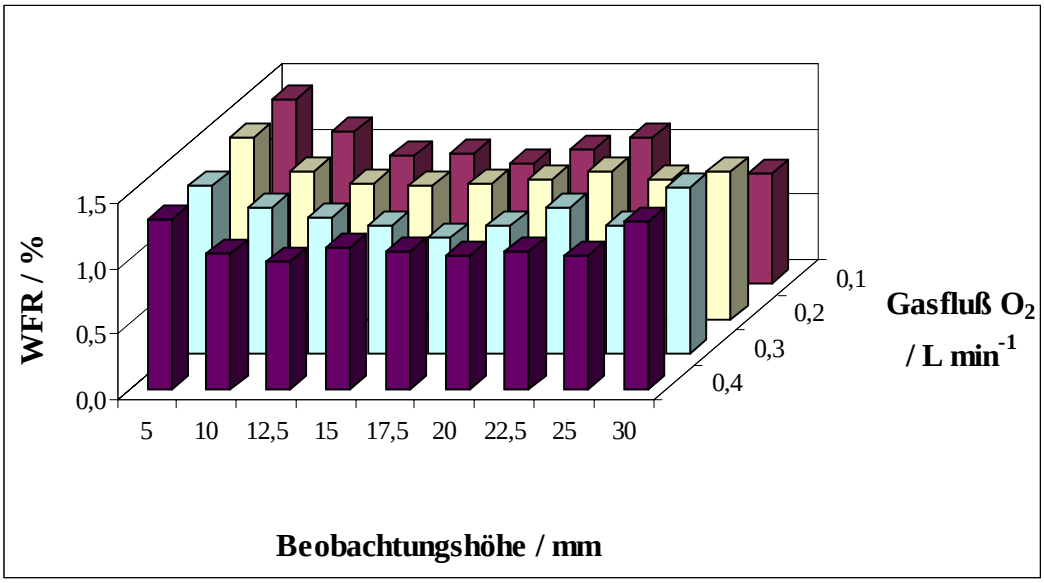

Abb. 54: Einfluß von O_2 und der Beobachtungshöhe auf die Wiederfindungsrate für Fe

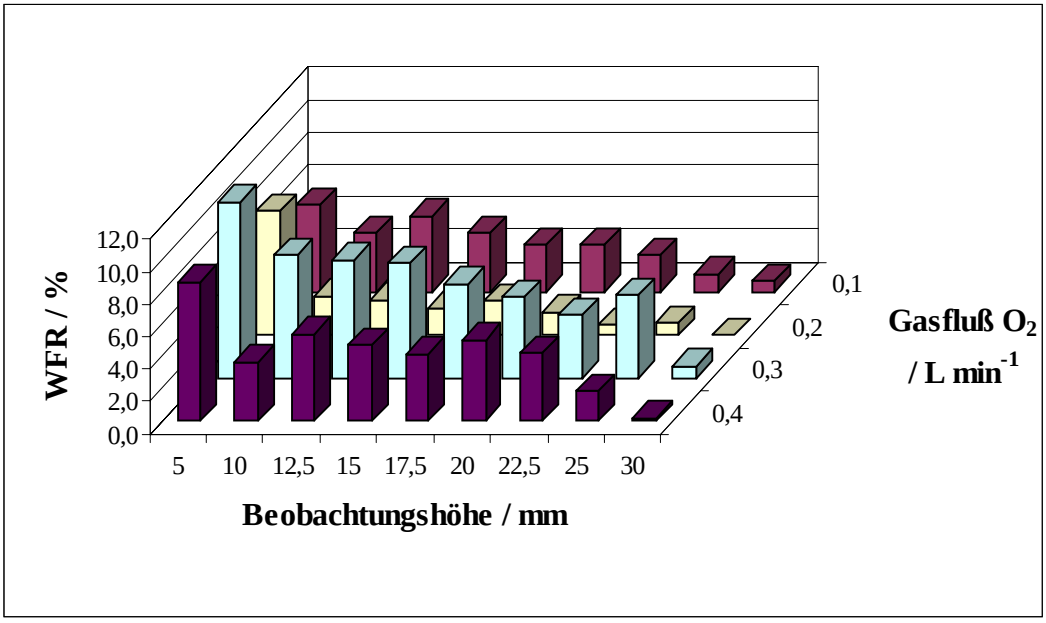

Abb. 55: Einfluß von O_2 und der Beobachtungshöhe auf die Wiederfindungsrate für Mg

C.4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Aus den oben genannten Ergebnissen wird deutlich, daß die Bestimmung von Elementen in Suspension von festen Proben mit der OES am mit Luft betriebenen CMP problematisch ist. Es werden für die Elemente Cr, Fe und Mg Wiederfindungsraten von maximal 20 % erreicht. Auch durch eine Zugabe von O_2 zu dem Arbeitsgas Luft konnten keine höheren Wiederfindungsraten erhalten werden. Bei einem Zusatz von O_2 zum Arbeitsgas Luft nimmt die Intensität der Spektrallinien der Elemente bei der Zerstäubung der Suspensionen ab, wobei die Intensitäten bei den wäßrigen Lösungen konstant bleiben. Dadurch werden die Wiederfindungsraten weiter gesenkt. Da das Arbeitsgas aus molekularen Spezies besteht, führt der Zusatz von O_2 offensichtlich nicht zu einem besseren Wärmeübergang zwischen dem Plasma und den eingebrachten Partikeln. Für die Dissoziation des eingebrachten O_2 im Plasma wird zusätzliche Energie benötigt, die dann für das Aufschmelzen und die Anregung der Probensubstanz nicht mehr zur Verfügung steht.

Die unterschiedlichen Wiederfindungsraten für die drei Elemente lassen Rückschlüsse auf die Art der Bindung an die Partikel von SiC zu. Da Mg die höchste Wiederfindungsrate besitzt, kann man annehmen, daß ein größerer Teil des Mg an der Oberfläche der Partikel adsorbiert ist. Durch die hohen Temperaturen im Plasma wird das Mg von dem SiC desorbiert und kann

anschließend im Plasma angeregt werden. Die Partikel von SiC müssen also nicht erst aufgeschmolzen werden, um freie Atome bzw. Ionen von Mg zu erhalten. Für Fe werden Wiederfindungsraten von ca. 2 % gefunden. Es hat den Anschein, daß der größte Teil der Verunreinigungen an Fe in den Partikeln von SiC eingeschlossen ist. Die Energie im Plasma reicht nicht aus, um die Partikel aufzuschmelzen und Atome bzw. -Ionen von Fe hieraus freizusetzen. Aufgrund der Wiederfindungsrate von 5 % bei Cr kann man sagen, daß im Vergleich zum Fe beim Cr ein größerer Teil an den Partikeln von SiC adsorbiert ist, welches im Plasma leichter desorbiert und anschließend angeregt werden kann. Trotzdem ist offensichtlich ein großer Teil an Cr wie auch beim Fe in den Partikeln von SiC eingeschlossen und kann nur bei einem Aufschmelzen der Partikel von SiC freigesetzt und angeregt werden.

In Hinblick auf eine Bestimmung der untersuchten Elemente in Rauchgasen kann man sagen, daß bei den für eine optimale Wiederfindungsrate ermittelten Parametern das Nachweisvermögen niedrig ist. Die niedrigsten Nachweisgrenzen werden bei wäßrigen Lösungen bei einer Beobachtungshöhe von 15 mm und einem Gasfluß von 1,0 L min^{-1} erreicht, wogegen die besten Wiederfindungsraten bei einem möglichst niedrigen Gasfluß und einer Beobachtungshöhe von 30 mm gefunden werden.

D Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Möglichkeiten und Grenzen der OES am mit Luft betriebenen CMP zur Bestimmung von Schwermetallen in Abgasen von Verbrennungsanlagen untersucht. Hierbei zeigte sich, daß mit der optischen Emissionsspektrometrie am mit Luft betriebenen CMP eine „on-line“ Bestimmung der Elemente Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Ni und Pb in Luftströmen ohne großen Zeitbedarf möglich ist. Aus diesem Grund kann man das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma als Alternative zu dem ICP als Methode der OES zur Direktbestimmung von Schwermetallen in Abgasen betrachten, da es sich u.a. durch niedrigere Anschaffungs- und Betriebskosten auszeichnet.

Da in den Luftströmen von Verbrennungsanlagen hohe Konzentrationen an H_2O und CO_2 zu finden sind, die aufgrund der Verbrennung entstehen, wurde der Einfluß dieser Bestandteile auf die Güteziffer der OES am mit Luft betriebenen CMP untersucht. Dazu wurden dem Arbeitsgas des CMPs unterschiedliche Mengen an CO_2 bzw. H_2O zugemischt.

Die durchschnittliche Konzentration an CO_2 in Abgasen von Verbrennungsanlagen liegt bei 5 bis 10 %, bei der Zementherstellung maximal bei 20 %. Es hat sich herausgestellt, daß solche Konzentrationen an CO_2 die Nachweisgrenzen für die oben genannten Elemente kaum beeinträchtigen. Lediglich tritt bei steigender Konzentration an CO_2 eine leichte bläuliche Verfärbung des Plasmas auf. Die Nachweisgrenzen nehmen bei den Elementen Cd und Pb um eine Größenordnung zu, wenn die maximal untersuchte Konzentration von 22 % CO_2 in das Plasma eingebracht wird. Bei Cr tritt nur eine Verschlechterung um einen Faktor 3 auf.

Einen weitaus größeren Einfluß auf die Nachweisgrenzen hat der Eintrag von H_2O. Dazu wurden drei unterschiedliche Zerstäubertypen verwendet. Zum Einsatz kamen ein GMK-Zerstäuber nach Légère, eine Hochdruckzerstäubung und ein Ultraschallzerstäuber. Der Ultraschallzerstäuber wurde sowohl mit als auch ohne Desolvatisierung betrieben. Diese drei Zerstäubertypen wurden gewählt, weil jeder Zerstäuber eine andere Aerosolausbeute besitzt. Dadurch gelangen bei der Zerstäubung einer wäßrigen Lösung unterschiedliche Mengen an H_2O in das Plasma. Die Aerosolausbeute variiert zwischen 1,7 % beim GMK-Zerstäuber und 17 % beim Ultraschallzerstäuber. Die Wasserbeladung liegt somit zwischen 32 g m^{-3} und 222 g m^{-3}. Diese unterschiedliche Beladung des Plasmas mit H_2O wirkt sich auf die Spektren aus. Mit steigender Beladung mit H_2O steigen die Intensitäten der OH-Banden im Wellenlängenbereich von 300 bis 320 nm.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Konzentration an H_2O im Plasma einen erheblichen Einfluß auf die Nachweisgrenzen der oben genannten Elemente hat. Vergleicht man die Nachweisgrenzen, die mit dem GMK-Zerstäuber erhalten wurden, mit denen im Falle eines Ultraschallzerstäubers ohne Desolvatisierung, so erkennt man, daß sich die Nachweisgrenzen um zwei Größenordnungen verschlechtern. Dieses ist sehr gravierend, da hierdurch erhebliche Probleme bei der schnellen Bestimmung von Schwermetallen in Abgasen auftreten können. Theoretisch müßte vor jeder Bestimmung die Konzentration an H_2O im Plasma bzw. in der Abluft der Verbrennungsanlage, mit der das Plasma beprobt wird, bestimmt werden, um anschließend mit der passenden Kalibrierfunktion eine richtige Bestimmung von Schwermetallen durchführen zu können. Da aber die Konzentration an H_2O von der Zusammensetzung des verbrannten Materials abhängt und sich diese Zusammensetzung innerhalb kurzer Zeit ändern kann, sollte man die Konzentration an H_2O auf einen konstant niedrigen Wert bringen. Dies könnte mit Hilfe einer Desolvatisierungseinheit geschehen. Mit dieser kann man sicherstellen, daß nur möglichst geringe Mengen an H_2O in das Plasma geleitet werden. Es stellte sich heraus, daß mit abnehmender Konzentration an H_2O die Nachweisgrenzen abnehmen. Diese Beobachtung trifft nicht nur auf das CMP zu, sondern auch auf alle anderen Plasmen, da beim Eintrag von molekularen Spezies in das Plasma zusätzliche Energie für die Dissoziation und Anregung benötigt wird.

Aus diesem Grund wurde anhand der Messungen von Rotations- und Anregungstemperaturen im Plasma bei einer Benutzung von drei verschiedenen Zerstäuber versucht, den Einfluß von H_2O und molekularen Gasen auf das Plasma besser zu verstehen. Zur Bestimmung der Rotationstemperaturen wurden die Banden des OH-Radikals und für die Bestimmung von Anregungstemperaturen die Atomlinien von Fe verwendet. Die Rotationstemperaturen liegen bei 3500 bis 4900 K und die Anregungstemperaturen bei 4700 bis 7000 K. Aufgrund der hohen Standardabweichungen sind diese Absolutwerte aber kritisch zu betrachten.

Bei der Betrachtung der räumlich aufgelösten Verteilungen der Rotationstemperaturen ist ein eindeutiger Trend festzustellen. Je größer die eingebrachte Konzentration an H_2O ist, desto breiter werden die einzelnen Temperaturzonen. Konnte man beim GMK-Zerstäuber noch drei Zonen im Plasma beobachten, so ist beim Ultraschallzerstäuber ohne Desolvatisierung nur noch eine Zone im Plasma zu erkennen. Die höchste Temperatur wurde direkt über der Elektrode bei einer radialen Entfernung von 1 bis 2 mm zum Plasmazentrum gefunden. Beim

Ultraschallzerstäuber hat sich aufgrund des höheren Eintrages an H_2O diese Zone nach oben verschoben. Die räumlich aufgelöste Temperaturverteilung im Falle der Hochdruckzerstäubung weicht von den vorher beschriebenen Verläufen ab. Durch weiter verfeinerte Messungen könnte versucht werden, dieses zu erklären.

Für Temperaturbestimmungen im Plasma könnte auch die *Thomson*-Streuung mit Hilfe eines Lasers eingesetzt werden. Wenn es möglich ist, den Laserstrahl direkt an die Position zu bringen, an der die Beobachtung durchgeführt werden soll, können direkte lokale Werte gemessen werden [44], so daß sich bei Ermittlung der räumlich aufgelösten Temperaturverteilungen die Abel-Inversion erübrigt. Dieses führt zu geringeren Standardabweichungen in den Messungen.

Die erhaltenen Profile für die Anregungstemperaturen zeigen bei allen drei Zerstäubern die gleichen Verläufe. Hier beobachtet man bei einem radialen Abstand von 4 bis 8 mm zum Plasmazentrum die höchsten Temperaturen. Mit zunehmender Konzentration an H_2O im Plasma gleichen sich diese in den einzelnen Zonen an. Die um ca. 300 K insgesamt niedrigeren Temperaturen werden zum einen durch den vermehrten Eintrag an H_2O verursacht, da es aufgrund der Dissoziation und Anregung des Wassers zu einem Energieverlust im Plasma kommt. Zum anderen führt der höhere Gasfluß zu einer besseren Durchmischung des Plasmas, wodurch sich die Temperaturen im Plasma angleichen.

Anhand der oben genannten Ergebnisse kommt man zu dem Schluß, daß durch den vermehrten Eintrag an H_2O in das mit Luft betriebene Plasma nur geringe Änderungen zu beobachten sind. Diese äußern sich in einer Temperaturdifferenz von maximal 600 K und einer Verschiebung der Plasmazonen.

Zum Vergleich der erhaltenen Temperaturprofile sollten die Anregungs- und Rotationstemperaturen im CMP bei der Verwendung des Ultraschallzerstäubers mit Desolvatisierung ermittelt werden. Anzunehmen ist, daß auch hier keine signifikanten Unterschiede in den räumlich aufgelösten Verteilungen der Anregungs- und Rotationstemperaturen auftreten. Außerdem sollten die Güteziffern in Abhängigkeit der radialen Beobachtungsposition bestimmt werden. Die unterschiedlichen Temperaturen führen zu verschiedenartigen Bedingungen für die Anregungen der Spezies im Plasma und damit auch zu unterschiedlichen Intensitäten der Spektrallinien, was wiederum die Nachweisgrenzen beeinflußt.

Neben CO_2 und H_2O sind auch SO_2 und HCl in den Abgasen von Verbrennungsanlagen vorhanden. Sie entstehen aus schwefel- bzw. chlorhaltigen Verbindungen, die in den Verbrennungsofen gelangen. Da es sich hierbei auch um molekulare Verbindungen handelt, muß der Einfluß dieser Verbindungen auf die Stabilität des Plasmas und auf die analytischen Güteziffern der zu bestimmenden Elemente untersucht werden. Hierbei haben aber Untersuchungen gezeigt, daß es aufgrund der Bildung von SO_2 und HCl in Verbrennungsöfen bei einer Temperatur von 500 bis 600 °C verstärkt zu Korrosionen an Stählen kommt [196,197]. Werden diese Verbindungen in ein Plasma geleitet, so kann es durch die korrosive Wirkung zu einer Zerstörung des Brenners kommen. Um dieses zu verhindern, kann der Brenner z.B. mit einem Quarzrohr ausgelegt werden, wodurch SO_2 und HCl nicht mehr mit der Brennerwand in Berührung kommen.

Die Weiterentwicklung der verwendeten Strahlungsquellen in der optischen Emissionsspektrometrie führt zu immer kleineren Geräten, da diese meistens kostengünstiger in der Anschaffung und im Betrieb sind, weniger Platz benötigen und die gleichen analytischen Güteziffern erreicht werden können. Auch beim CMP wäre eine Miniaturisierung möglich. Hierbei wäre in Hinblick auf weitere Untersuchungen zu bedenken, daß ein korrosionsbeständiges Material zur Herstellung des Brenners verwendet wird. Zusätzlicher Platzeinsparung kann durch die Verwendung von kleineren Spektrometern erreicht werden.

Da es in Abgasen von Verbrennungsanlagen zur Bildung von festen Partikeln kommt, an denen sich Verunreinigungen ablagern können, wurden die Möglichkeiten des mit Luft betriebenen CMPs für die Bestimmung von Verunreinigungen in festen Partikeln eines Pulvers untersucht. Hierzu wurde die Suspensiontechnik gewählt, da sie eine einfache und schnelle Probenvorbereitung beinhaltet. Als Feststoff wurde ein SiC-Pulver gewählt, in dem verschiedene Verunreinigungen enthalten sind. Es wurden für die Elemente Cr, Fe und Mg Wiederfindungsraten von maximal 20 % gefunden. Die optimalen Wiederfindungsraten treten in der Regel an den Plasmarändern auf. Durch den Zusatz von O_2 zum Arbeitsgas wurde versucht, die Wiederfindungsraten zu verbessern, da in der Regel durch den Zusatz von O_2 oder H_2 zum Plasma die Wärmeübertragung zwischen Plasma und eingebrachter Probe gesteigert wird. Dieses Ziel konnte nicht erreicht werden. Beim Zusatz von O_2 nehmen nur die Intensitäten der Spektrallinien der bestimmten Elemente bei der Zerstäubung einer Suspension ab, was zu einer weiteren Verschlechterung der Wiederfindungsrate führt.

Anstelle von molekularen Gasen wie O_2 oder H_2 könnte dem Arbeitsgas Luft auch Ar zugemischt werden. Da es sich bei der Luft um ein molekulares Gas handelt, würde durch die Zumischung von Ar im Plasma weniger Energie für die Dissoziation der molekularen Gase benötigt. Dadurch könnte ein besserer Wärmeübergang zwischen dem Plasma und der eingebrachten Probe erreicht werden. Der Nachteil der Zumischung liegt aber zum einen in den höheren Betriebskosten für das CMP, zum anderen in der geringeren Mobilität der Apparatur. Ar müßte immer für die Messung bereit gestellt werden.

Zur Erhöhung der Wiederfindungsraten könnten auch Auswaschverfahren durchgeführt werden. Da ein großer Teil der Verunreinigungen an den SiC-Partikeln adsorbiert ist, könnte bei einem Auswaschen der Partikel im Rauchgas eine höhere Wiederfindungsrate erreicht werden, da nach dem Auswaschen nur noch kleine Partikel übrig bleiben, die dann im Plasma leichter verdampft werden können.

E Chemikalien und Geräte

E.1 Chemikalien

Druckluft	Druckluftversorgung Universität Dortmund bzw. Leipzig (durch Ölabscheider gereinigt)
Wasser	deionisiertes Wasser (Modulab ModuPure Plus), Fa. Continental, San Antonio, Texas, USA
Standardlösung von Cr als $Cr(NO_3)_2$	Art. 9779, Fa. Merck, Darmstadt
Standardlösung von Fe als $Fe(NO_3)_3$	Art. 9781, Fa. Merck, Darmstadt
Standardlösung von Co als $Co(NO_3)_3$	Art. 9785, Fa. Merck, Darmstadt
Standardlösung von Mg als $Mg(NO_3)_2$	Art. 9788, Fa. Merck, Darmstadt
Standardlösung von Ni als $Ni(NO_3)_2$	Art. 9792, Fa. Merck, Darmstadt
Standardlösung von Cd als $Cd(NO_3)_2$	Art. 9777, Fa. Merck, Darmstadt
Standardlösung von Pb als $Pb(NO_3)_2$	Art. 9776, Fa. Merck, Darmstadt
Molekularsieb 5Å	Art. 9717, Porendurchmesser 5 Å, Fa. Merck, Darmstadt
Molekularsieb UOP Typ 4A	Art. 69838, Porendurchmesser 4 Å, Fa. Fluka, Deisenhofen
SiC	A 10, Fa. H.C. Starck, Goslar
KOH, min 30 %	Art. 5542, Fa. Merck, Darmstadt

E.2 Geräte

E.2.1 CMP

Plasmabrenner	16/30 Koaxialtyp nach Kessler/ARL mit modifizierter Brennerspitze aus Kupfer und Aerosolführung durch ein PTFE-Rohr im Innenleiter, Fa. Analysentechnik Feuerbach, Tübingen
Magnetron	Matsushita Electronics Corporations ZM 167 B

	Maximale Leistung	900 W
	Arbeitsleistung	600 W
	Frequenz	2,45 GHz
Hochspannungsgenerator	Fa. Analysentechnik Feuerbach, Tübingen	

E.2.2 Probenzuführung und Zerstäuber

Pumpe	Peristaltische Pumpe mit 2 Kanälen, Perimax 12, Fa. Spetec, München
Zerstäubertyp	- GMK-Zerstäuber nach Légère Gasfluß 0,8 L min^{-1} bei 6 bar - Hochdruckzerstäubung, bestehend aus HPLC-Pumpe 64, Fa. Knauer, Berlin, und Hochdruckzerstäuberdüse mit 20 µm Düsenplättchen aus Pt/Ir - Ultraschallzerstäuber, U-5000 AT Ultrasonic nebulizer, Fa. Cetac Technologies Inc., Omaha, NE, USA

E.2.3 Spektralapparat und Meßwerterfassung

Monochromator	Applied Research Laboratories (ARL) 1 m Czerny-Turner Aufstellung Gitterkonstante a = 1/1200 Ein- und Ausgangsspaltbreiten: 20 µm
Sekundärelektronenvervielfacher	1P28, Fa. Hamamatsu
Verstärker/Integrator	LEP Ltd. Scasdale N.Y.
Lichtleiter	HCG-M0550T-10, Fa. Ensign-Bickford, Optics-Company, Connecticut, USA
Schreiber	Philips PM 8251
Rechner	PC mit 386-Prozessor zur Datenerfassung
Datenerfassung	Serielle 10-Bit/8-Kanal-Datenerfassungskarte (0-5 V), Fa. Conrad Electronics

Meßverstärker	Eigenbau der elektronischen Werkstätten der Universität Dortmund: Meßsignal: schaltbar: 0-2, 0-5, 0-10, 0-20, 0-50 und 0-100 mV
Software für Datenerfassung	Ser10bit, Vers. 1.01, Bernd Kunze, Fa. Conrad Electronics
Software für Datenauswertung	STATISTICA für Windows, Vers. 4.5, Fa. Stat. Soft (1993)

E.2.4 Sonstiges

Für die Herstellung von Lösungen und Suspensionen wurden folgenden Geräte verwendet:

Pipetten	Vollpipetten, diverse Größen (1-10 mL), Fa. Eppendorf, Hamburg
Meßkolben	diverse Größen (50 – 1000 mL), Fa. Brand, Wertheim

F Literaturverzeichnis

[1] U. Jecht and W. Kessler,
„Beobachtungen und Untersuchungen an HF-Plasmaflammen“,
Z. Anal. Chem. **198**, 13-20 (1963)

[2] M. Otto,
„Analytische Chemie“,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1995)

[3] M. Alonso and E.J. Finn,
„Physik“,
Addison-Wesley, Bonn (1988)

[4] J.A.C. Broekaert,
„Atomic Spectroscopy“,
in: Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry **B5**,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1994)

[5] „Wavelength tables“,
Massachusetts Institute of Technology,
The M.I.T. Press, Cambridge (Massachusetts) (1991)

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

[7] M.W. Blades,
„Excitation mechanisms and discharge characteristics – recent developments“,
in P.W.J.M. Boumans (Ed.): Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy - Part 2,
Wiley, New York (1987)

[8] T. Hasegawa, M. Umemoto, H. Haraguchi, C. Hsiech and A. Montaser,
„Fundamental properties of inductively coupled plasmas“,
in A. Montaser and D.W. Golightly (Ed.): Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 373-449 (1992)

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

[10] J.M. Mermet,
„Spectroscopic diagnostics: basic concepts“,
in P.W.J.M. Boumans (Ed.): Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy - Part 2**,**
Wiley, New York (1987)

[11] P. Yang and R.M. Barnes,
„A low power oxygen inductively coupled plasma for spectrochemical analysis –
II. Plasma diagnostics“,
Spectrochim. Acta **44B**, 1093-1107 (1989)

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

[13] P.W. Atkins,
„Molekular quantum mechanics“,
2. Auflage, Oxford University Press, Oxford (1983)

[14] G. Wedler,
„Lehrbuch der physikalischen Chemie“,
3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1987)

[15] G. Herzberg,
„The spectra and structures of simple free radicals - an introduction to molecular spectroscopy“,
Dover Publications, Inc., New York (1971)

[16] G. Herzberg,
„Molecular spectra and molecular structure - Volume I. Spectra of diatomic molecules“,
2nd Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1950)

[17] I. Kovacs,
„Rotational structure in the spectra of diatomic molecules“,
Adam Hilger Ltd., London (1969)

[18] P.W.J.M. Boumans,
„Introduction to atomic emission spectrometry“,
In: P.W.J.M Boumans, Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy - Part 1, Wiley, New York, 1-44 (1987)

[19] A. Montaser and D.W. Golightly,
„Inductively coupled plasma in analytical atomic spectrometry“,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1992)

[20] B.M. Spencer, B.W. Smith and J.D. Winefordner,
„Diagnostics in a high-flow-rate (> 6 L min^{-1}) helium capacitively coupled microwave plasma: aqueous versus organic solution“,
Appl. Spectrosc. **48**, 289-296 (1994)

[21] I. Ishii and A. Montaser,
„A tutorial discussion on measurements of rotational temperatures in inductively coupled plasmas“,
Spectrochim. Acta **46B**, 1197-1206 (1991)

[22] G.H. Dieke and H.M. Crosswhite,
„The ultraviolett bands of OH - fundamental data“,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **2**, 97-199 (1962)

[23] J.M. Workman, P.A. Fleitz, H.B. Fannin, J.A. Caruso and C.J. Seliskar,
„A comparative study of rotational temperatures in a microwave plasma: OH radical versus N_2^+“,
Appl. Spectrosc. **42**, 96-100 (1988)

[24] A.K. Hui, M.R. McKeever and J. Tellinghuisen,
„Temperatures of tesla discharges from OH A→X intensity measurements“,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **21**, 387-396 (1979)

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

[26] G.A. Petrucci, D. Imbrosi, R.D. Guenard, B.W. Smith and J.D. Winefordner,
„High-Spatial-Resolution OH rotational temperature measurements in an atmospheric pressure flame using an indium-based resonance ionization detector“,
Appl. Spetrosc. **49**, 655-659 (1995)

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

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

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

[30] M.H. Abdallah and J.M. Mermet,
„The behavior of nitrogen excited in an inductively coupled argon plasma“,
J. Quant. Radiat. Transfer. **19**, 83-91 (1978)

[31] A.H. Ali and J.D. Winefordner,
„Microsample introduction by tungsten filament electrode into capacitively coupled microwave plasma for atomic emission spectroscopy: diagnostics“,
Anal. Chim. Acta **264**, 319-325 (1992)

[32] F. Cramarossa and G. Ferrano,
„Evaluation of the rotational temperature of N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+$) in an R.F. discharge at moderate pressure in nitrogen: A comparison of methods“,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **14**, 159-165 (1974)

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

[34] J.F. Alder and J.M. Mermet,
„A spectroscopic study of some radio frequency mixed gas plasmas“,
Spectrochim. Acta **28B**, 421-433 (1973)

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

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

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

[38] D. Robinson and P.D. Lenn,
„Plasma diagnostics by spectroscopic methods“,
Appl. Optics **6**, 983-1000 (1967)

[39] K.A. Marshall and G.M. Hieftje,
„Measurement of true gas kinetic temperatures in an inductively coupled plasma by laser-light scattering : Plenary Lecture“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **2**, 567-571 (1987)

[40] I. Reif, V.A. Fassel, R.N. Kniseley and D.J. Kalnicky,
„Spectroscopic flame temperature measurements and their physical significance – V. Experimental determination of relative transition probabilities for 43 Fe (I) lines in the 3450-3950 Å wavelength region“,
Spectrochim. Acta **33B**, 807-815 (1978)

[41] J.R. Furth, G.A. Martin, W.L. Wiese and S.M. Younger,
„Atomic transition probabilities for iron, cobalt and nickel (a critical compilation of allowed lines)“,
J. Phys. Chem. Ref. Data **10**, 305-565 (1981)

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

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

[44] M. Huang, K.A. Marshall and G.M. Hieftje,
„Electron temperatures and electron number densities measured by Thomson scattering in the inductively coupled plasma“,
Anal. Chem. **58**, 207-210 (1986)

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

[46] M. Huang and G.M. Hieftje,
„Thomson scattering from an ICP“,
Spectrochim. Acta **40B**, 1387-1400 (1985)

[47] M. Huang, K.A. Marshall and G.M. Hieftje,
„Electron temperature and electron number densities measured by Thomson scattering in the inductively coupled plasma“,
Anal. Chem. **58**, 207-210 (1986)

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

[49] S. Chan and A. Montaser,
„Determination of electron number density via Stark broadening with an improved algorythm“,
Spectrochim. Acta **44B**, 175-184 (1989)

[50] D.J. Kalnicky, R.N. Kniseley and V.A. Fassel,
„Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. Excitation temperatures experienced by analyte species“,
Spectrochim. Acta **30B**, 511-525 (1975)

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

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

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

[54] G. Schwedt,
„The essential guide to analytical chemistry“,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1997)

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

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

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

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

[59] T.B. Reed,
„Growth of refractory crystals using the induction plasma torch“,
J. Appl. Phys. **32**, 2534-2535 (1961)

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

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

[62] R. Rezaaiyaan and G.M. Hieftje,
„Analytical characteristics of a low-flow, low-power inductively coupled plasma“,
Anal. Chem. **57**, 412-415 (1985)

[63] G. Schwedt,
„Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis“,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995)

[64] J.A.C. Broekaert, F. Leis and K. Laqua,
„Some aspects of matrix effects caused by sodiumtetraborate in the analysis of rare earth minerals with the aid of inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy“,
Spectrochim. Acta **34B**, 167-175 (1979)

[65] B. Docekal, J.A.C. Broekaert, T. Graule, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Determination of impurities in silicon carbide powders“,
Fresenius J. Anal. Chem. **342**, 113-117 (1992)

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

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

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

[69] A. Lemarchand, G. Labarraque, P. Masson and J.A.C. Broekaert,
„Analysis of ferrous alloys by spark ablation coupled to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **2**, 481-484 (1987)

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

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

[72] H. Kawaguchi and B.L. Vallee,
„Microwave excitation emission spectrometry. Determination of picogram quantities of metals in metalloenzymes“,
Anal. Chem. **47**, 1029-1034 (1975)

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

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

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

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

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

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

[79] D. Kollotzek, P. Tschöpel und G. Tölg,
„Lösungsemissionsspektrometrie mit mikrowelleninduzierten Mehrfaden- und Hohlzylinderplasmen-I; Die radiale Verteilung von Signal- und Untergrund-intensitäten“,
Spectrochim. Acta **37B,** 91-96 (1982)

[80] D. Kollotzek, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Three filament and toroidal microwave-induced plasma as radiation sources for emission spectrometric analysis of solutions and gaseous samples-II. Analytical performance“,
Spectrochim. Acta **39B**, 625-636 (1984)

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

[82] R. Lobinski and F.C. Adams,
„Recent advances in speciation analysis by capillary gas chromatography microwave induced plasma atomic emission spectrometry, Trends“,
Anal. Chem. **12**, 41-49 (1993)

[83] K. Cammann, L. Lendro, H. Feuerbacher and K. Ballschmiter,
„Power modulated microwave-induced plasma with enhanced sensitivity and practicability as an element-specific GC-detector“,
Fresenius Z. Anal. Chem. **316**, 194-200 (1983)

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

[85] J. Yang, C. Schickling, J.A.C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Evaluation of continuous hydride generation combined with helium and argon microwave induced plasmas using a surfatron for atomic emission spectrometric determination of arsenic, antimony and selenium“,
Spectrochim. Acta **50B**, 1351-1363 (1995)

[86] H. Tao and A. Miyazaki,
„Determination of germanium, arsenic, selenium and mercury at trace level by continuous hydride generation - helium microwave-induced plasma atomic emission spectrometry“,
Anal. Sci. **7**, 55-59 (1991)

[87] W.M.R. Dirkx, R. Lobinski and F.C. Adams,
„A comparative study of gas chromatography with atomic absorption and atomic emission detection for the speciation analysis of organotin“,
Anal. Sci. **9**, 273-278 (1993)

[88] K. Larjava, T. Laitinen, T. Vahlman, S. Artmann, V. Siemens, J.A.C. Broekaert and D. Klockow,
„Measurement and control of mercury species in flue gases from liquid waste incineration“,
Intern. J. Environm. Anal. Chem. **49**, 73-85 (1992)

[89] J. Hubert, M. Moisan and A. Ricard,
„A new microwave plasma at atmospheric pressure“,
Spectrochim. Acta **33B**, 1-10 (1978)

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

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

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

[93] J.D. Cobine and D.A. Wilbur,
„The electronic torch and related high frequency phenomena“,
J. Appl. Phys. **22**, 835-841 (1951)

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

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

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

[97] J. van Calker und W. Tappe,
„Quantitative spektrochemische Untersuchungen mit hoch-frequenten Plasma-flammen“,
Z. Anal. Chem. **198**, 13-20 (1963)

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

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

[100] J.D.W. Masamba, B.W. Smith and J.D. Winefordner,
„Development of high power, capacitively-coupled microwave helium plasma for atomic emission spetrometry (CMP-AES)“,
Can. J. Spectrosc. **33**, 156-160 (1988)

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

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

[103] P.W.J.M. Boumans, F.J. de Boer, F.J. Dahmen, H. Hoelzel and A. Meier,
„A comparative investigation of some analytical performance characteristics of an ICP and a CMP for solution analysis by emission spectrometry“,
Spectrochim Acta **30B**, 449-469 (1975)

[104] H. Uchida, A. Berthold and J.D. Winefordner,
„Determination on non-metallic elements by capacitively coupled microwave plasma for atomic emission spectroscopy: analytical figures of merit“,
Anal. Chem. **264**, 327-332 (1992)

[105] M. Seelig, N.H. Bings and J.A.C. Broekaert,
„Use of a capacitively coupled microwave plasma (CMP) with Ar, N_2 and air as working gases for atomic spectrometric elemental determinations in aqueous solutions and oils“,
Fresenius J. Anal. Chem. **360**, 161-166 (1998)

[106] J. Dahmen,
„Capacitively coupled microwave plasma: A status report“,
ICP Inf. Newsl. **6**, 576-595 (1981)

[107] J. Dahmen,
„Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MIP, CMP) – Review 1981“,
ICP Inf. Newsl. **7**, 441-448 (1982)

[108] J. Dahmen,
„1982 Review of microwave plasma atomic emission spectroscopy (MIP, CMP)“,
ICP Inf. Newsl. **9**, 81-85 (1983)

[109] J. Dahmen,
„1983 Review of microwave plasma atomic emission spectroscopy (MIP, CMP)“,
ICP Inf. Newsl. **10**, 1-9 (1984)

[110] J. Dahmen,
„1984 Review of microwave plasma atomic emission spectroscopy (MIP, CMP)“,
ICP Inf. Newsl. **11**, 71-76 (1985)

[111] J. Dahmen,
„1985 Review of microwave plasma atomic emission spectroscopy (MIP, CMP)“,
ICP Inf. Newsl. **12**, 7-15 (1986)

[112] J. Dahmen,
„1986 Review of microwave plasma atomic spectroscopy (MIP, CMP)“,
ICP Inf. Newsl. **13**, 77-83 (1987)

[113] J. Dahmen,
„1987 Review of microwave plasma atomic spectroscopy (MIP, CMP)“,
ICP Inf. Newsl. **14**, 195-201 (1988)

[114] J. Dahmen,
„1988 Review of microwave plasma atomic spectroscopy (MIP, CMP)“,
ICP Inf. Newsl. **15**, 94-98 (1989)

[115] J. Dahmen,
„1989 Review of microwave plasma atomic spectroscopy (MIP, CMP)“,
ICP Inf. Newsl.**16**, 321-324 (1990)

[116] J. Dahmen,
„1990 Review of microwave plasma atomic spectroscopy (MIP, CMP)“,
ICP Inf. Newsl. **178**, 267-272 (1991)

[117] J. Dahmen,
„1991 Review of microwave plasma atomic spectroscopy (MIP, CMP)“,
ICP Inf. Newsl. **18**, 103-106 (1992)

[118] G. Wünsch, G. Hegenberg und N. Czech,
„Das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP) als Atomisierungsquelle in der Atomabsorptions-Spektralanalyse“,
Spectrochim. Acta **38B**, 1135-1141 (1983)

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

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

[121] I. Atsuya,
„Determination of Cr in Fe and steels by UHF plasma-torch spectrometry“,
Anal. Chim. Acta **74**, 1-9 (1975)

[122] I. Atsuya and K. Akatsuka,
„Determination of manganese in iron and steels by UHF plasma-torch emission spectrometry“,
Anal. Chim. Acta **81**, 61-67 (1976)

[123] I. Atsuya and K. Akatsuka,
„Determination of trace amounts of arsenic using a capacitively coupled microwave plasma combined with hydride generation: application to sewage sludge, iron and steels“,
Spectrochim. Acta **36B**, 747-755 (1981)

[124] J.-O. Burman and K. Boström,
„Comparison of different plasma excitation and calibration methods in the analysis of geological materials by optical emission spectrometry“,
Anal. Chem. **51**, 516-520 (1979)

[125] M.W. Wensing, D.Y. Liu, B.W. Smith and J.D. Winefordner,
„Determination of lead in whole blood using a capacitively coupled microwave plasma atomic emission spectrometer“,
Anal. Chim. Acta **299**, 1-7 (1994)

[126] H. Uchida, P.A. Johnson and J.D. Winefordner,
„Evaluation of the capacitively coupled helium microwave plasma as an excitation source for the determination of inorganic and organic tin“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **5**, 81-85 (1990)

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

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

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

[130] B.M. Spencer, A.R. Raghani and J.D. Winefordner,
„Investigation of halogen determination in a helium capacitively coupled microwave plasma atomic emission spectrometer“,
Appl. Spectrosc. **48**, 643-646 (1994)

[131] H. Uchida, A. Berthodt and J.D. Winefordner,
„Determination of non-metallic elements by capacitively coupled helium microwave plasma atomic emission spectrometry with capillary gas chromatography“,
Analyst **115**, 933-937 (1990)

[132] J.A.C. Broekaert, N. Bings, C. Prokisch and M. Seelig,
„A close-up of three microwave plasma sources in view of improved element-specific detection in liquid chromatography“,
Spectrochim. Acta **53B**, 331-338 (1998)

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

[134] A. Aziz, J.A.C. Broekaert, K. Laqua and F. Leis,
„A study of direct analysis of solid samples using spark ablation combined with excitation in an inductively coupled plasma“,
Spectrochim. Acta **39B**, 1091-1103 (1984)

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

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

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

[138] M. Cresser,
„Pneumatic nebulization“,
in J. Sneddon (Ed.): Sample introduction in atomic spectroscopy,
Elsevier, Oxford (1990)

[139] G.L. Moore, P.J. Humphries-Cuff and A.E. Watson,
„The transport efficiency of a GMK-nebulizer in emission spectrometry using an ICP“,
ICP Inf. Newsl. **9**, 763-778 (1984)

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

[141] S.K. Luo and H. Berndt,
„Sample introduction in ICP spectrometry by hydraulic high-pressure nebulization“,
Spectrochim. Acta **49B**, 485-492 (1994)

[142] N.G. Sundin, J.F. Tyson, C.P. Hanna and S.A. McIntosh,
„The use of Nafion dryer tubes for moisture removal in flow injection chemical vapor generation atomic absorption spectrometry“,
Spectrochim. Acta **50B**, 369-375 (1995)

[143] O.T. Akinbo and J.W. Carnahan,
„Investigation of a flat sheet membrane desolvator for aqueous solvent removal with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“,
Talanta, **45**, 137-146 (1997)

[144] M.B. Denton, J.M. Freelin and T.R. Smith,
"Ultrasonic, babington and thermospray nebulization",
in J. Sneddon (Ed.): Sample introduction in atomic spectroscopy,
Elsevier, Oxford (1990)

[145] K.W. Olson, W.J. Haas and V.A. Fassel,
„Multielement detection limits and sample nebulization efficiencies of an improved ultrasonic nebulizer and a conventional pneumatic nebulizer in ICP-AES“,
Anal. Chem. **49**, 632-637 (1977)

[146] D.A. Skoog und J.J. Leary,
„Instrumentelle Analytik“,
Springer-Verlag, Berlin (1996)

[147] C.A. Bye and A. Scheeline,
„Two-Dimensional array detectors for plasma diagnostics“,
in J.V. Sweedler, K.L. Ratzlaff and M.B. Denton: Charge – transfer devices in spectroscopy,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1994)

[148] D.C. Harris,
„Lehrbuch der Quantitativen Analyse“,
Vieweg Lehrbuch Analytische Chemie, Braunschweig (1996)

[149] U. Engel, C. Prokisch, E. Voges, G.M. Hieftje and J.A.C. Broekaert,
„Spatially resolved measurements and plasma tomography with respect to the rotational temperatures for a microwave plasma torch“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **13**, 955-961 (1998)

[150] „Umweltrecht“,
12. Aufl., Beck-Texte im dtv, München (1999)

[151] D. Nore, A.M. Gomes, J. Bacri and J. Cabe,
„Development of an apparatus for the detection and measurement of the metallic aerosol concentrations in atmospheric air in situ and in real time: preliminary results“,
Spectrochim. Acta **48B**, 1411-1419 (1993)

[152] C. Bliefert,
„Umweltchemie“,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1997)

[153] U. Telgheder and V.A. Khvostikov,
„Collection and determination of metal contaminants in gases - a review“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **12**, 1-6 (1997)

[154] H. Vermaak, O. Kujirai, S. Hanamura and J.D. Winefordner,
„A potential method for determination of gaseous and particulate lead in exhaust gas by microwave-induced air-plasma emission spectrometry and Zeeman furnace atomic absoprtion spectrometry“,
Can. J. Spectrosc. **31**, 95-99 (1986)

[155] G.A. Meyer and K.W. Lee,
„Real-time determination of metal hazardous air pollutants in flue gas emissions: laboratory study“,
Process Control Qual. **6**, 187-194 (1994)

[156] C. Trassy and R. Diemiaszonek,
„Heavy elements in gaseous effluents: study of an on-line analytical method“,
High Temp. Chem. Processes **3**, 449-458 (1994)

[157] M.D. Seltzer and R.B. Green,
„Instrumentation for continuous emissions monitoring of airborne metals“,
Process Control Qual. **6**, 37-46 (1994)

[158] D.P. Baldwin, D.S. Zamzow and A.P. D’Silva,
„Detection limits for hazardous and radioactive elements in airborne aerosols using inductively coupled air plasma-atomic emission spectrometry“,
Air & Waste Manage. Assoc. **45**, 789-791 (1995)

[159] G.A. Meyer and R.M. Barnes,
„Analytical inductively coupled nitrogen and air plasmas“
Spectrochim. Acta **40B**, 893-905 (1985)

[160] N.G. West,
„Applications of Atomic Spectroscopy to Environmental Analysis“,
Anal. Proc. **21**, 102-106 (1984)

[161] J. Dixkens, H. Fissan and T. Dose,
„A new particle sampling technique for direct analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry“,
Spectrochim. Acta **48B**, 231-238 (1993)

[162] T. Fujii, T. Uehiro, Y. Nojiri, Y. Mitsutsuka and H. Jimba,
„Real-time monitoring of iodine in process off-gas by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy“,
Anal. Chem. **62**, 414-416 (1990)

[163] T. Nomizu, S. Kaneco, T. Tanaka, T. Yamamoto and H. Kawaguchi,
„Determination of femto-gram amounts of zinc and lead in individual airborne particles by inductively coupled plasma mass spectrometry with direct air-sample introduction“,
Anal. Sci. **9**, 843-846 (1993)

[164] S. Kirschner, A. Golloch and U. Telgheder,
„First investigations for the development of a microwave-induced plasma atomic emission spectrometry system to determine trace metals in gases“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **9**, 971-974 (1994)

[165] D.W. Hahn, W.L. Flower and K.R. Hencken,
„Discrete particle detection and metal emissions monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy“,
Appl. Spectrosc. **51**, 1836-1844 (1997)

[166] C. Haisch, R. Niessner, O.I. Matveev, U. Panne and N. Omenetto,
„Element-specific determination of chlorine in gases by laser-induced-breakdown-spectroscopy (LIBS)“,
Fresenius J. Anal. Chem. **356**, 21-26 (1996)

[167] J.R. Dean, O. Butler, A. Fisher, L.M. Garden, M.S. Cresser, P. Watkins and M. Cave,
„Atomic spectrometry update – environmental analysis“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **13**, 1R-56R (1998)

[168] M. Bittner,
„Elementbestimmungen mit dem kapazitiv gekoppelten Mikrowellenplasma (CMP) unter Verwendung verschiedener Plasmagase“,
Wahlpflichtpraktikum, Universität Dortmund (1993)

[169] N.-H. Bings,
„Diagnostische und analytische Messungen am kapazitiv gekoppelten Mikrowellenplasma (CMP) unter Verwendung verschiedener Arbeitsgase“,
Dissertation, Universität Dortmund (1996)

[170] N.H. Bings, M. Olschewski and J.A.C. Broekaert,
„Two-dimensional spatially resolved excitation and rotational temperatures as well as electron number density measurements in capacitively coupled microwave plasmas using argon, nitrogen and air as working gases by spectroscopic methods“,
Spectrochim. Acta **52B**, 1965-1973 (1997)

[171] A.W. Boorn and R.F. Browner,
„Applications: organics“,
in P.W.J.M. Boumans (Ed.): Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 2,
Wiley and Sons, New York (1987)

[172] E. Kranz,
„Untersuchungen über die optimale Erzeugung und Förderung von Aerosolen für spektrochemische Zwecke“,
Spectrochim. Acta **27B**, 327-343 (1972)

[173] M.D. Seltzer,
„Continuous air monitoring using inductively coupled plasma atomic emission soectrometry: correction of spectral interferences arising from CN emission“,
Appl. Spectrosc. **52**, 195-199 (1998)

[174] R.F. Browner,
„Fundamental aspects of aerosol generation and transport“,
in P.W.J.M. Boumans (Ed.): Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 2,
Wiley and Sons, New York (1987)

[175] R.K. Müller und K. Lohs,
„Toxikologie“,
Gustav Fischer Verlag, Stuttgart (1987)

[176] S.E. Long and R.F. Browner,
„Influence of water on conditions in the inductively coupled argon plasma“,
Spectrochim. Acta **43B**, 1461-1471 (1988)

[177] I. Novotny, J.C. Farinas, W.Jia-liang, E. Poussel and J.-M. Mermet,
„Effect of power and carrier gas flow rate on the tolerance to water loading in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“,
Spectrochim. Acta **51B**, 1517-1526 (1996)

[178] A.-M- Gomes, A. Almi, P. Teulet and J.-P. Sarette,
„The effects of natural moisture and of argon addition on the plasma temperature and on the detection limits of an apparatus for online control of metal pollutants by air inductively coupled plasma“,
Spectrochim. Acta **53B**, 1567-1582 (1998)

[179] Emissionsgrenzwerte, Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BlmSchV) vom 23.11.1990

[180] W. Jockel,
„Emissionsmessungen metallischer Abgasinhaltsstoffe“,
Staub Reinhaltung der Luft **49**, 359-364 (1989)

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

[182] W.L. Barr,
„Method for computing the radial distribution of emitters in a cylindrical source“,
J. Opt. Soc. Am. **52**, 885-888 (1962)

[183] C.J. Cremers und R.C. Birkebak,
„Application of the Abel integral equation to spectrographic data“,
Appl. Optics **5**, 1057-1064 (1966)

[184] K. Bockasten,
„Transformation of observed radiances into radial distribution of the emission of a plasma“,
J. Opt. Soc. Am. **51**, 943-947 (1961)

[185] M. Olschewski,
„Temperaturmessungen im kapazitiv gekoppelten Mikrowellenplasma mittels spektroskopischer Methoden“,
Diplomarbeit, Universität Dortmund (1995)

[186] W.A.H. Van Borm, J.A.C. Broekaert, R. Klockenkämper, P. Tschöpel and F.C. Adams,
„Aerosol sizing and transport studies with slurry nebulization in inductively coupled plasma spectrometry“,
Spectrochim. Acta **46B**, 1033-1049 (1991)

[187] D. Merten, P. Heitland and J.A.C. Broekaert,
„Modelling of the evaporation behaviour of particulate material for slurry nebulization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“,
Spectrochim. Acta **52B**, 1905-1922 (1997)

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

[189] M.C. Wende,
„Untersuchungen zum Verdampfungsverhalten von chrom- und nickelhaltigen Partikeln im induktiv gekoppelten Plasma: Monte Carlo Simulation und experimentelle Überprüfung“,
Diplomarbeit, Universität Dortmund (1997)

[190] L. Ebdon and J.R. Wilkinson,
„Direct atomic spectrometric analysis by slurry atomisation. Part 1. Optimisation of whole coal analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **2**, 39-44 (1987)

[191] J.C. Farinas and R. Moreno,
„Effect of colloidal stability of ceramic suspensions on nebulization of slurries for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **9**, 841-849 (1994)

[192] X. Chen and E. Pfender,
„Heat transfer to a single particle exposed to a thermal plasma“,
Plasma Chem. Plasma Process. **2**, 185-212 (1982)

[193] P. Heitland and J.A.C. Broekaert,
„Addition of small amounts of helium and hydrogen to the working gases in slurry nebulization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the analysis of ceramic powders“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **12**, 981-986 (1997)

[194] N.N. Sesi, A. MacKenzie, K. Shanks, P. Yang and G.M. Hieftje,
„Fundamental studies of mixed-gas inductively coupled plasmas“,
Spectrochim. Acta **49B**, 1259-1282 (1984)

[195] L. Ebdon and P. Goodall,
„Slurry atomization using hydrogen-modified inductively coupled plasmas“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **7**, 1111-1116 (1992)

[196] M. Spiegel und H.J. Grabke,
„Hochtemperaturkorrosion hochlegierter Stähle unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen“,
Materials and Corrosion **47**, 179-189 (1996)

[197] M. Spiegel und H.J. Grabke,
„Hochtemperaturkorrosion des 2.25Cr-1Mo-Stahls unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen“,
Materials and Corrosion **46**, 121-131 (1995)

Lebenslauf

Name:	Marco Seelig
Geburtsdatum:	09.04.1970
Geburtsort:	Schwerte (Ruhr)
Familienstand:	ledig

Schulbildung

1976 - 1980	Grundschule Dortmund-Lichtendorf
1980 - 1989	Gymnasium an der Schweizer Allee in Dortmund-Aplerbeck

Grundwehrdienst

06/1989 - 08/1990	Grundwehrdienst in Eutin und Schleswig

Studium

10/1990	Grundstudium der Chemie an der Universität Dortmund
10/1993	Abschluß der Diplom-Vorprüfung
10/1993 - 09/1995	Hauptstudium der Chemie an der Universität Dortmund
09/1995 - 10/1995	Abschluß der Diplom-Hauptprüfung
11/1995 - 11/1996	Diplomarbeit an der Universität Dortmund: „Atomspektrometrische Elementbestimmungen in Ölen mit dem kapazitiv gekoppelten Mikrowellenplasma in Luft“ Betreuung: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert
11/1996	Abschluß: Dipl.-Chem.

Promotion

11/1996	Beginn der Dissertation an der Universität Dortmund „Untersuchungen zum Einsatz des kapazitiv gekoppelten Mikrowellenplasmas zur „on-line“ Bestimmung von Schwermetallen in Luftströmen mit der optischen Emissionsspektrometrie“ Betreuung: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert
08/1998	Fortsetzung der Dissertation an der Universität Leipzig Betreuung: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert
30.10. 2000	Promotionsprüfung an der Universität Dortmund