

**Absolute Elementbestimmung von
Nanopartikeln durch ICP-Spektrometrie und
Untersuchung der
Plasma-Partikel-Wechselwirkung**

DISSERTATION

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Fakultät Physik
der Technischen Universität Dortmund

angefertigt am



Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften - ISAS - e.V.

vorgelegt von
Sebastian Groh

April 2012

Für meine Eltern.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Untersuchungsobjekte und Messmethoden	13
2.1	Das ICP als Atomisator für Nanopartikel	13
2.2	Anregung und Ionisierung	15
3	Experimenteller Aufbau	17
3.1	Das eingesetzte ICP	20
3.2	Tropfenerzeugung	21
3.3	Optik und Monochromatoren	25
3.4	Datennahme und Verarbeitung	29
3.5	Eingesetzte Standardlösungen und -partikel	30
4	Messergebnisse und Diskussion	32
4.1	Elementbestimmung von Partikeln in Flüssigkeiten durch ICP-Spektrometrie	32
4.2	Untersuchung der Massenverteilung von Partikelensembles	42
4.3	Erzeugung von Partikeln durch Desolvatisierung von Tropfen .	50
4.4	Übergang zur Massenspektrometrie	58
4.5	Interpretation von Linienemissionsintensitäten beim Tropfeneintrag	63
4.6	Abhängigkeiten der Analytatomisierung	69
4.7	Ionisationsprozesse im ICP	80
4.8	Diffusion unterschiedlicher Elemente im ICP	89
4.9	LIBS als Alternative	96

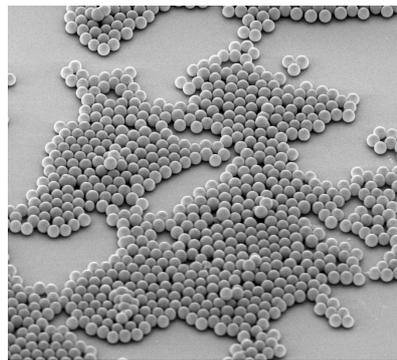
Inhaltsverzeichnis

5 Zusammenfassung	101
Literaturverzeichnis	111
Im Rahmen dieser Dissertation entstandene Publikationen	112
Danksagung	115

Kapitel 1

Einleitung

Nanotechnologie ist ein boomendes Gebiet. Extreme Miniaturisierung und der Einsatz von Nanopartikeln hält Einzug in immer mehr Bereiche der technischen Entwicklung [1–6]. Ein Material hat in Form von Nanopartikeln meist andere Eigenschaften als in massiver Form.



Nanopartikel werden unter anderem im großen Maßstab in der Industrie eingesetzt und dienen hier z.B. zur Funktionalisierung von Oberflächen. Bekannte Beispiele hierfür sind etwa die Herstellung keimfreier oder -armer Oberflächen durch die Beschichtung mit Silbrenanopartikeln [7] oder die Veränderung der Benetzungseigenschaften im Kontakt mit Flüssigkeiten („Lotuseffekt“) [8, 9].

Von *Nanopartikeln* im engeren Sinn spricht man, wenn ihr Durchmesser weniger als 100 nm beträgt [10]. Ein Grund für die besonderen Eigenschaften dieser Partikel ist das extrem große Verhältnis der Oberfläche zum Volumen (Abb. 1.1). Dies hat Auswirkungen auf den Ablauf von chemischen Reaktionen an dieser Oberfläche.

Aufgrund ihrer geringen Größe gelten für Nanopartikel zudem Besonderheiten in Bezug auf ihre Mobilität und Ausbreitung. Mit geringerer Größe steigt beispielsweise der Aufwand Partikel aus Industrieabgasen oder -abwässern herauszufiltern. Eine steigende Konzentration insbesondere von Silbrenano-

partikeln in Oberflächengewässern wird festgestellt, bzw. vorhergesagt [11–13]. Über das Grundwasser können Nanopartikel dann mangels effizienter Filtermethoden bis ins Trinkwasser gelangen.

Hieraus entstehen gesundheitlich und ökologisch bedeutende Konsequenzen. Nach der Injektion von Nanopartikeln wurde in Organismen eine partikelgrößenabhängige Anreicherung der Partikel im Gewebe unterschiedlicher Organe festgestellt. Je kleiner die injizierten Partikel waren, umso mehr Organe waren betroffen. Es wurde beobachtet, dass Nanopartikel mit einer Größe von weniger als 10 nm die Blut-Hirn-Schranke passieren können [14, 15].

Die medizinische Forschung versucht diese speziellen Eigenschaften von Nanopartikeln therapeutisch zu nutzen. Als ein Beispiel sei die Krebstherapie genannt. Die Größenabhängigkeit der Ansammlung von Nanopartikeln in verschiedenen Gewebearten kann ausgenutzt werden, um gezielt Tumorzellen mit Goldnanopartikeln anzureichern [16] und sie durch anschließende Bestrahlung mit Infrarotstrahlung oder Mikrowellen bis zum Absterben zu erhitzen [17].

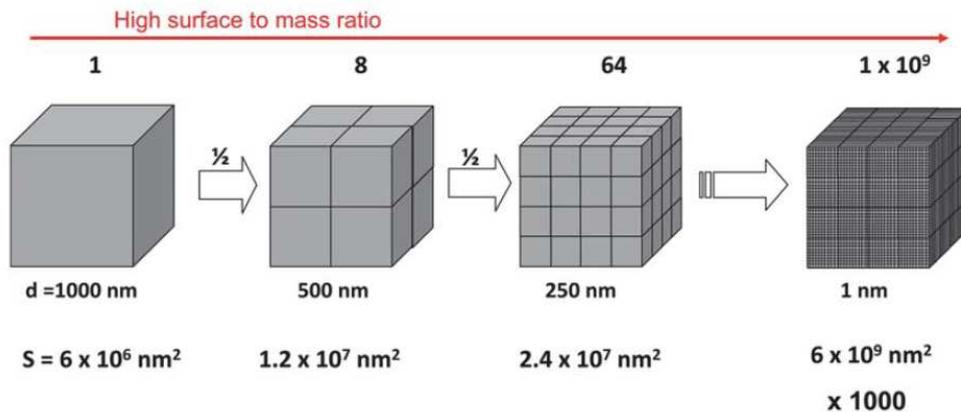


Abbildung 1.1: Zunahme des Verhältnisses der Oberfläche zum Volumen bei der Verringerung der Partikelgröße, aus [18]

Wegen der zum großen Teil unerforschten biologischen Wirkung von Kleinstpartikeln in Verbindung mit der hohen Gewebedurchdringungsfähigkeit wird der verbreitete Einsatz von Nanopartikeln von vielen Seiten zunehmend kritisch gesehen [19–22].

In Zusammenhang mit der Fragestellung nach gesundheitlichen Auswirkungen

gen werden häufig Parallelen zur Geschichte von Asbest aufgezeigt [23, 24]. Asbest wurde zunächst wegen seiner vorteilhaften Eigenschaften als bevorzugtes Baumaterial eingesetzt. Seine gesundheitsschädliche Wirkung wurde erst spät entdeckt [25].

Mit dem verbreiteten, großtechnischen Einsatz von Nanopartikeln geht daher die Notwendigkeit einer verlässlichen Methode zur Kontrolle dieser Technologie einher.

Derzeit können Nanopartikel z.B. mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) visualisiert werden. Dazu müssen sie jedoch zunächst gesammelt und flüssige Proben getrocknet werden. Bei der Untersuchung der Elementzusammensetzung kleinster Partikel stößt die häufig eingesetzte energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX für *engl.: energy dispersive x-ray spectroscopy*) an die Grenzen ihrer Genauigkeit und Nachweisstärke.

Allgemein mangelt es an Methoden, die hinsichtlich des Kosten- und Zeitaufwands, sowie der Einfachheit der Anwendung und Verlässlichkeit der Aussagen als weitverbreitete Kontrollmöglichkeit für Nanotechnologie in Frage kommen.

Dies bedeutet, dass in hohem Maße und mit steigender Tendenz eine Technologie zur Anwendung kommt, die nicht vollständig zu kontrollieren ist und deren mittel- und langfristige Auswirkungen auf die Umwelt und den Menschen kaum abschätzbar sind.

Als Basis für die Entwicklung einer geeigneten Methode zur Charakterisierung von Kleinstteilchen bezüglich ihrer Masse und Elementzusammensetzung kann die Plasmaspektroskopie dienen. Diese Sammelbezeichnung steht für eine Reihe von in der analytischen Chemie weitverbreiteten Verfahren, bei denen verschiedene Plasmen mit spektroskopischen Detektionsmethoden gekoppelt werden. Je nach Anwendung werden die Plasmen auf unterschiedliche Weise generiert. Neben den in dieser Arbeit eingesetzten *induktiv gekoppelten* und *lasererzeugten* Plasmen kommt die *Glimmentladung* weitverbreitet zur Anwendung.

Im Rahmen der Methode der *laser induced breakdown spectroscopy* (LIBS) werden Informationen üblicherweise aus der optischen Emission des lasererzeugten Plasmas gewonnen. Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP für *engl.:*

inductively coupled plasma) dient sowohl als leistungsstarke Anregungsquelle für die optische Emissionsspektrometrie (OES), als auch als Ionisierungsquelle für die Massenspektrometrie (MS).

Eine Methode, die auf plasmaspektroskopischen Verfahren basiert, könnte einen Ansatz darstellen, Nanopartikel hinsichtlich ihrer Masse und Elementzusammensetzung zu charakterisieren. Die Form oder das Volumen von Partikeln kann hingegen nicht plasmaspektroskopisch erfasst werden. Für eine vollständige Beschreibung von Partikeln müssen stets verschiedene Methoden gekoppelt werden.

Vom Status der Plasmaspektroskopie als Standardmethode der analytischen Chemie und dem damit verbundenen hohen Verbreitungsgrad entsprechender Instrumente würde eine derartige Methode hinsichtlich der Anwenderfreundlichkeit und der Einsatzkosten profitieren.

Ein wesentliches Problem für eine solche Entwicklung ist die mangelnde Verfügbarkeit von Referenzmaterialien. Analytische Messungen können nur aussagekräftige Informationen über die Zusammensetzung von Proben liefern, wenn sie durch Vergleichsmessungen mit Standardreferenzmaterial kalibriert werden. Im Fall von Nanoteilchen ist die Zahl von geeigneten, kommerziell verfügbaren Standards auf wenige Elemente, bzw. Stoffe limitiert. Einige Firmen bieten monodisperse SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Au und Pt Nanopartikel in verschiedenen Größen an. Diese beschränkte Auswahl reicht für einen praktischen Einsatz nicht aus. Viele der erhältlichen Partikel entsprechen bezüglich der Form und Monodispersität zudem nicht den nötigen Anforderungen.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob der Einsatz von Lösungstropfen eine Alternative zur Kalibration mit Standardpartikeln sein kann. Flüssige Standards zur Kalibration sind für nahezu alle Elemente verfügbar. Zudem existieren Tropfengeneratoren, die einzelne Mikrotröpfchen mit hoher Reproduzierbarkeit erzeugen können. Aus der bekannten, bzw. einstellbaren Größe und Konzentration der Tropfen lässt sich die absolut enthaltene Analytmenge bestimmen.

Eine wichtige Grundlage für die Entwicklung einer Methode zur Elementmas-

senbestimmung von Nanopartikeln auf Basis der nachweisstarken ICP-MS ist ein weitreichendes Verständnis der physikalischen Prozesse im Plasma. Hierzu zählen insbesondere die Partikelatomisierung und ihr lokaler Einfluss auf die Plasmaparameter, sowie die atomare Diffusion und Wechselwirkungsprozesse im ICP.

Strömungsbedingungen und Temperaturverteilungen im Plasma, aber auch Eigenschaften der Probe, wie Analytmasse, Elementmischverhältnisse und unterschiedliche Tropfengrößen, die zu verschiedenen Massenverhältnissen von Analyt und Lösungsmittel führen, haben entscheidenden Einfluss auf das Atomisierungs- und Ionisationsverhalten der Probe.

Bereits in der Vergangenheit wurden wesentliche Prozesse im Zusammenhang mit der Probenzuführung und der Atomisierung unabhängig von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht [26–31]. Insbesondere Untersuchungen mit monodispersen Lösungstropfen bekannter Zusammensetzung und Konzentration gaben näheren Aufschluss über die Wechselwirkungen zwischen Analyten und dem Plasma. Beispielsweise wurden Studien zur Bewegung von Tröpfchen bei der Atomisierung und zur Diffusion von Analyten während des Transports durch das ICP mit Hilfe von Hochgeschwindigkeitskameras [32–35] oder mittels side-on Beobachtung von Spektrallinien von Analytatomen durchgeführt [26–29]. Zum Eintrag von Einzeltropfen ins ICP wurde von John Olesik 1997 ein umfangreicher Review-Artikel verfasst [29]. Aus seinen und weiteren Arbeiten (siehe [29]) geht hervor, dass Tropfen vor der Atomisierung und Ionisierung der Analytelemente zunächst vollständig verdampfen, und dass sich nahezu perfekt sphärisch geformte Wolken der Analytatom- und -ionen bilden, die auf dem Weg durch das ICP stetig anwachsen. Ebenfalls wurde der Einfluss von Begleitelementen auf die Analytdetektion anhand von Einzeltropfenexperimenten untersucht. Den von Olesik gegebenen Hinweisen auf eventuelle Mechanismen hinter den beobachteten Matrixeffekten wurde jedoch bisher nicht nachgegangen.

Alle Untersuchungen auf Basis des Eintrags von monodispersen Einzeltröpfchen ins ICP gehen auf die früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe von Gary Hieftje zurück. Von ihnen wurde erstmals ein Einzeltropfengenerator eingesetzt, um die Verdampfungs- und Atomisierungsprozesse in analytischen Flammen zu studieren [36].

Ausgehend von diesen Überlegungen wurden im Rahmen einer Diplomarbeit [37] zu den genannten Punkten bereits einige Voruntersuchungen unternommen, die von der vorliegenden Arbeit weitergeführt werden.

Kapitel 2

Untersuchungsobjekte und Messmethoden

2.1 Das ICP als Atomisator für Nanopartikel

Ein Plasma ist ein Gas, das neben Atomen oder Molekülen auch Ionen und Elektronen enthält, also teilweise oder vollständig ionisiert ist. Nach außen besitzen Plasmen jedoch Ladungsneutralität.

In der analytischen Chemie kommen Plasmen in verschiedener Form zur Anwendung. Das *induktiv gekoppelte Plasma* (ICP für *engl.: inductively coupled plasma*) ist dabei eines der am weitesten verbreiteten Plasmen REF.

Seit seinen Anfängen [38] haben sich der Einsatz des induktiv gekoppelten Plasmas in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie oder der Massenspektrometrie zu Standardverfahren im Bereich der analytischen Chemie entwickelt. Als solche haben diese Methoden Eingang in Standardwerke der Literatur dieses Bereichs gefunden. Als Beispiele seien die sehr umfassende Beschreibung der *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy* von Paul Boumans in zwei Bänden [39, 40], sowie die Bücher von Akbar Montaser [41, 42] genannt.

Das ICP ist ein Plasma mit einer vergleichsweise hohen Gastemperatur. Flüssige Proben werden in der Regel zerstäubt und treten als kleine Tröpfchen unterschiedlicher Größe in das ICP ein. Dort werden sie zunächst verdampft,

und die trockenen Analytrückstände daraufhin atomisiert. Freie Atome werden elektronisch angeregt und zum Teil ionisiert, wobei die Ionen ihrerseits ebenfalls angeregt oder zu höherwertigen Ionen weiterionisiert werden können. Damit eignet sich das ICP sowohl als Anregungsquelle für die optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES), als auch als Ionenquelle für die Massenspektrometrie (ICP-MS) [43].

Beim ICP wird Energie durch eine von innen wassergekühlte Induktionsspule mit einer geringen Windungszahl in das Gasvolumen im Innern eingekoppelt. Hierzu wird an die Spule eine hochfrequente Wechselspannung angelegt, die von einem Hochfrequenzgenerator erzeugt wird.

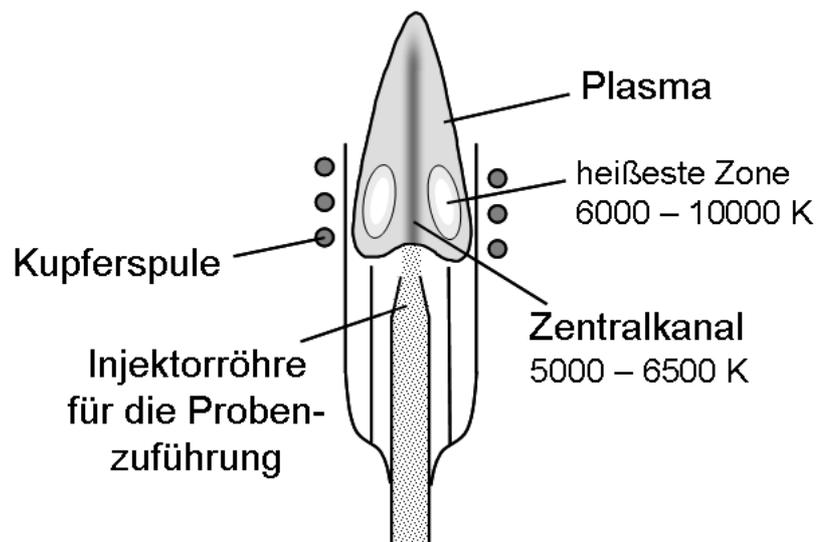
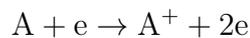


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Plasmafackel

Die abgegebene Leistung des Generators zum Betrieb des Plasmas liegt typischerweise in der Größenordnung um 1 kW. Das Plasma brennt im Innern der sogenannten Plasmafackel (im folgenden nach dem in der Literatur üblichen, englischen Begriff als *Torch* bezeichnet). Diese besteht aus mehreren, konzentrischen Quarzzylindern unterschiedlicher Länge (vgl. Abb. 2.1). Das ICP wird in der Regel in Argon betrieben, das durch die Torch geleitet wird. Der Volumenfluss des Gases ist dabei mit typischerweise mehr als 15 l/min vergleichsweise hoch und setzt sich aus verschiedenen Teilen zusammen, die

durch die einzelnen, zylindrischen Röhren dem Plasma zugeführt werden. Den größten Anteil macht hierbei der äußere Plasmagasfluss aus. Hinzu kommen ein Hilfgasfluss, der häufig etwa 1 l/min beträgt, sowie ein variabler Zentralgasfluss für die Probenzuführung durch den Injektor, die innerste Röhre.

Bei der Plasmazündung stoßen zunächst freie Elektronen (hier durch eine Funkenstrecke generiert) mit Schwerteilchen des Gases und ionisieren diese. Durch diese Elektronenstoßionisation der Form



steigt die Elektronendichte weiter an. Aus einem äußeren elektrischen Feld wird den Elektronen und Ionen Energie zugeführt. Das Feld kann stationär oder, wie beim ICP, ein Wechselfeld sein.

Durch wenige Stöße der Elektronen untereinander stellt sich die *Elektronentemperatur* T_e in einer Zeit von $10^{-17} - 10^{-15}$ s ein. In Stößen der Elektronen e mit den schwereren Gasteilchen S wird vom Energieüberschuss der Elektronen aus dem äußeren Feld $2m_e/m_S$ pro Stoß übertragen. Die Einstellzeit der Schwerteilchen- oder *Gastemperatur* T_g beträgt damit etwa $10^{-7} - 10^{-5}$ s. Die Elektronen entnehmen während der Einstellzeit neue Energie aus dem Feld, so dass $T_e > T_g$ ist, solange das Feld vorhanden ist.

2.2 Anregung und Ionisierung

Die Besetzungsdichte elektronisch angeregter Zustände für Atome im Ionisationszustand i unterliegt einer Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{n_{im}}{n_i} = \frac{g_{im}}{Z_i(T)} e^{-\frac{E_{im}}{k_B T}} \quad (2.1)$$

mit dem statistischen Gewicht

$$g_{im} = 2J_m + 1 \quad , \quad (2.2)$$

der Zustandssumme

$$Z(T) = \sum_k g_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \quad (2.3)$$

und der Boltzmannkonstante $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$.

Die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Dichten n von Teilchen in unterschiedlichen Ionisationszuständen ($j, j+1$) wird durch die Saha-Eggert-Gleichung beschrieben:

$$\frac{n_{j+1}}{n_j} = \frac{2}{n_e} \frac{Z_{j+1}}{Z_j} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_{\text{ion}}}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_j}{k_B T_{\text{ion}}}} \quad (2.4)$$

mit der Ionisationstemperatur T_{ion} , der Boltzmannkonstante k_B , der Elektronendichte n_e , den Zustandssummen Z_i , der Ionisationsenergie des j -ten Zustands E_j , dem Planckschen Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ und der Masse des Elektrons $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

Sind alle Temperaturen im Plasma im Gleichgewicht, d.h. jeder Prozess steht mit seinem Umkehrprozess im Gleichgewicht, so ist das Plasma im *thermischen Gleichgewicht*. Das Annähern der verschiedenen Temperaturen wird dabei als *Thermalisierung* bezeichnet.

Sind alle Temperaturen mit Ausnahme der Strahlungstemperatur T_{Planck} im Gleichgewicht, so spricht man vom *lokalen thermischen Gleichgewicht* (LTE für *engl.: local thermal equilibrium*).

Beim ICP liegen die einzelnen Plasmatemperaturen (Elektronen- und Gas-temperatur, Ionisationstemperatur und Anregungstemperatur) dicht beieinander. Aus diesem Grund wird häufig von LTE-Bedingungen im ICP gesprochen.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Abbildung 3.1 zeigt die Versuchsanordnung, mit der die optisch-spektroskopischen Experimente durchgeführt wurden.

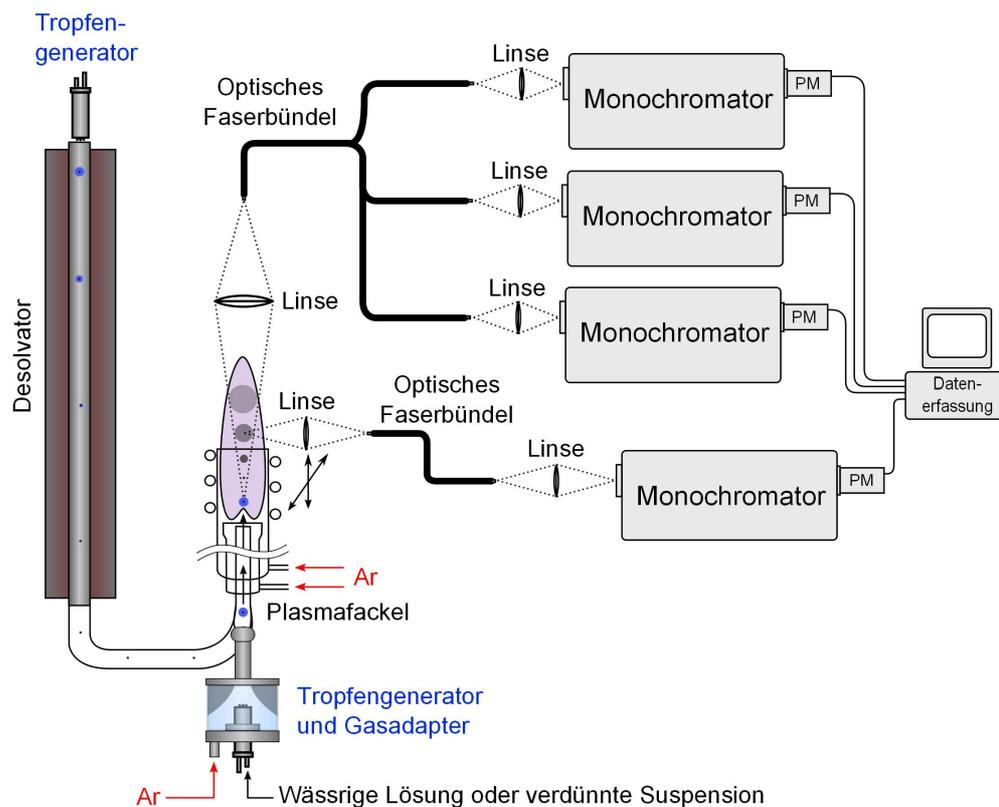


Abbildung 3.1: Übersicht des für die ICP-OES-Experimente eingesetzten Versuchsaufbau

Wesentliche Elemente sind der Tropfengenerator als Probenzuführungseinheit, das vertikal betriebene ICP-System zur Atomisierung der Probe und Anregung, bzw. Ionisierung der Analytatoome, das optisch-spektroskopische System mit der Möglichkeit einer simultanen end-on- und side-on-Beobachtung und die Einrichtung zur Digitalisierung, Speicherung und Weiterverarbeitung der aufgezeichneten Daten.

End-on bezieht sich dabei auf die Beobachtung in Verlängerung der Achse des Plasmas, *side-on* steht für die Beobachtung senkrecht zur Achse.

Zudem stand eine Desolvatisierungseinheit aus Eigenfertigung durch die ISAS-Feinwerkstatt zur Verfügung (Abb. 3.2). Mit dieser war es möglich, die erzeugten Tropfen zu trocknen, bevor die Probe ins ICP eingeführt wurde. Sie besteht aus zwei konzentrisch angeordneten Kupferröhren. Die innere Röhre ist von einem Heizdraht umwickelt, der das System thermostategesteuert auf eine definierte Temperatur erwärmt. Am unteren Ende der Säule strömt Argon mit geringer Flussrate ein, wird zwischen innerer und äußerer Röhre nach oben geleitet und auf diesem Weg aufgeheizt. Am oberen Ende strömt das heiße Gas in die innere Röhre, in die auch die vom oberhalb montierten Tropfengenerator erzeugten Tropfen eingeleitet werden. Auf der Fallstrecke werden die Lösungstropfen durch Wärmeübertragung aus dem heißen Umgebungsgas getrocknet. Die erzeugten Partikel werden dann ins ICP transportiert.

In Abschnitt 4.3 wurden diese Partikel mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX für *engl.: energy dispersive x-ray spectroscopy*) untersucht.

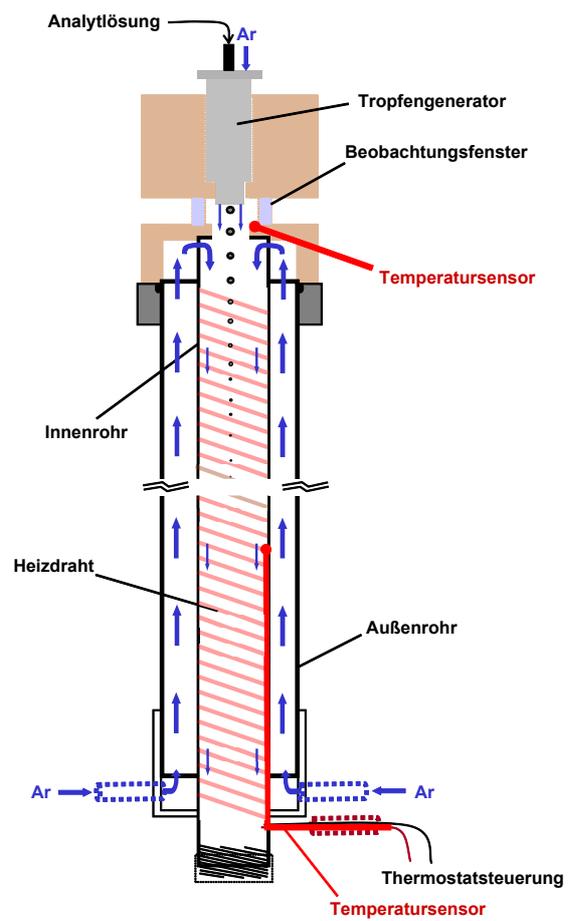
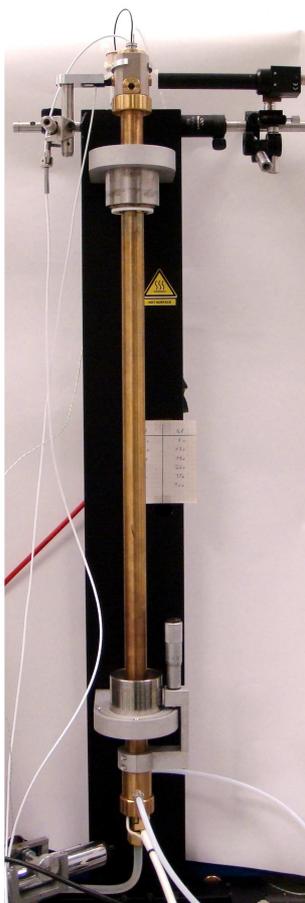


Abbildung 3.2: Desolvatisierungseinheit zur Trocknung von Tropfen und ihr schematischer Aufbau

Die Hochfrequenz von 27,12 MHz zum Betrieb des Plasmas wurde von einem Generator (ICP20P, RF Power Products, Marlton, NJ, USA) erzeugt. Eine Anpassungseinheit (AMNPS-2A, RF Power Products) regelt die Energieeinkopplung für einen stabilen Betrieb des ICP. Die abgegebene Hochfrequenzleistung des Generators kann reguliert werden und betrug im Regelfall 1000 W.

Die Induktionsspule besteht aus Kupfer und ist in 2,5 Wicklungen um den oberen Bereich der Torch geführt. Der Spulendraht hat einen Durchmesser von 3 mm und ist von innen wassergekühlt.

3.2 Tropfenerzeugung

Die Tropfen werden von einem piezoelektrischen Tropfengenerator erzeugt. Ein Piezoaktuator umschließt ringförmig eine Quarzkapillare. Beim Anlegen eines Spannungspulses wird er kontrahiert und erzeugt in der Flüssigkeit im Innern der Kapillare eine Schockwelle, die reproduzierbar zum Austritt von Tropfen an der Kapillaröffnung führt. Der Hersteller *microdrop* (Norderstedt) gibt für die Reproduzierbarkeit des Tropfendurchmessers eine maximale Abweichung von weniger als 1% an.



Abbildung 3.4: Der eingesetzte Tropfengeneratorkopf

Der Spannungspuls kann an der Steuereinheit in den Parametern Länge t_{Puls} und Höhe U_{Puls} variiert werden, so dass Einfluss auf die Größe, Geschwindigkeit und Anzahl der ausgeworfenen Tropfen genommen werden kann. Die Veränderung von U_{Puls} und t_{Puls} erfolgt in kontinuierlichen Werten bis zu 270 V,

bzw. $155\ \mu\text{s}$ über Drehpotentiometer. Es ist jedoch zu beachten, dass nicht jede Kombination von Pulshöhe und -länge einen stabilen Betrieb ermöglicht. Dies schränkt die Möglichkeit einer freien Wahl der Tropfeneigenschaften ein.

Zur Kontrolle der generierten Tropfen dient eine Mikroskopkamera mit fester Brennweite. Mit dieser wird das monochrome Bild der von einer LED stroboskopisch beleuchteten Tropfen im Bereich bis 2 mm oberhalb der Kapillaröffnung auf einem Kontrollmonitor dargestellt. Zusätzlich wird das Videosignal mit einem Digitalisierer in einen PC eingespielt, um Bilder der Tropfen zu speichern, anhand derer die Größe der Tropfen bestimmt werden kann.

Zur Kalibration des Kamerabildes wurden Aufnahmen einer Mikrometerskala auf einem Mikroskopobjektträger sowohl in horizontaler, als auch in vertikaler Orientierung gemacht. Anhand der bekannten Länge der Skala wurden Umrechnungsfaktoren für beide Fälle bestimmt, mit denen von der Ausdehnung im digitalen Bild auf die tatsächlichen Abmessungen des Objektes geschlossen werden kann. Ein Pixel in horizontaler Ausdehnung des Kamerabildes entspricht dabei $2,59\ \mu\text{m}$. In vertikaler Richtung beträgt die Auflösung $2,38\ \mu\text{m}$ pro Pixel.

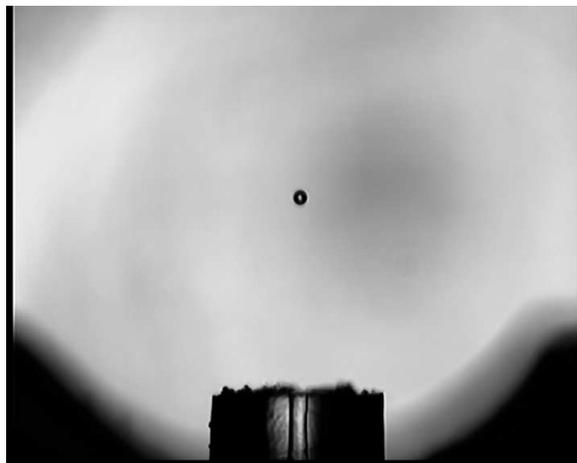


Abbildung 3.5: Kamerabild der erzeugten Tropfen, Tropfengröße: $50\ \mu\text{m}$

Zur Rauschminderung und zur Vermeidung von Bildstörungen durch Fluktuation der Tropfen wird ein Mediandurchschnitt aus 100 Einzelbildern des eingehenden Videosignals bestimmt. Die Größenbestimmung der Tropfen er-

folgt durch Analyse des Helligkeitsprofils der Bildzeile durch den Mittelpunkt des Tropfens.

Die Verzögerungszeit der Stroboskop-LED gegenüber dem Puls zur Tropfenerzeugung ist zwischen 20 und 800 μs einstellbar, so dass unterschiedliche Phasen der Tropfenentstehung als stehendes Bild beobachtet werden können. Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente standen Generatorköpfe mit einem Kapillareninnendurchmesser von 30 μm und 50 μm zur Verfügung. Mit diesen war es möglich, Tropfen mit Durchmessern von 20 μm bis annähernd 100 μm zu erzeugen. Dies entspricht einem Volumenintervall von 4 – 524 pl. Die Wiederholrate der Tropfenerzeugung kann über eine interne oder externe Triggerung eingestellt werden und beträgt bis zu 2000 Hz.

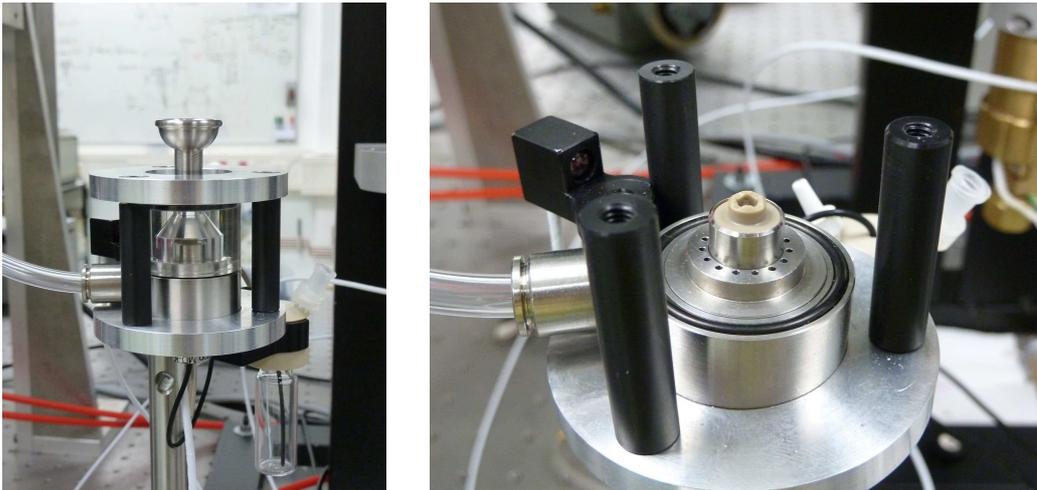


Abbildung 3.6: Vorrichtung zur Aufnahme des Tropfengeneratorkopfes mit Düsen für den Injektorgasfluss

Die Köpfe bieten die Möglichkeit, über einen speziellen Anschluss einen Gassstrom um die Kapillaröffnung herum zu erzeugen. Anders als bei vorhergehenden Arbeiten [37, 44] wurde diese Möglichkeit in den hier beschriebenen Experimenten nicht für den Transport der Tropfen ins ICP benutzt. Der entsprechende Anschluss wurde abgedichtet. Stattdessen wurde ein eigens angefertigter Adapter (siehe Abb. 3.6) eingesetzt, der den Tropfengeneratorkopf in einer Kammer aufnimmt. Das Transportgas wird in diese Kammer durch 15 Auslassdüsen ($d = 0,9 \text{ mm}$) eingeleitet, die rings um den Generatorkopf

angeordnet und in einem Winkel von 14° zur Mittelachse gekippt sind. Mit diesem symmetrisch geformten Adapter war es möglich, den Transportgasfluss über weite Bereiche zu variieren und trotzdem einen reproduzierbaren Transport zu gewährleisten.

Der Gasfluss wurde mit einem digitalen Massenflussregler (Tylan FC-260, Mykrolis, Billerica, MA, USA) eingestellt. Dessen Genauigkeit wird mit 1% des Maximalflusses von etwa $\sim 21/\text{min}$ angegeben. Der Massenflussregler wurde mit einem Volumenflussmeter (DryCal DC-Lite, Bios Int. Corp., Butler, NJ, USA) kalibriert. Zum Auslesen und Einstellen des Ist- und des Sollwertes diente eine Flussmeter-Steereinheit (RO 7031, Mykrolis, Billerica, MA, USA).

3.3 Optik und Monochromatoren

Das vom ICP emittierte Licht wird end-on mit einer Quarzlinse ($d = 40 \text{ mm}$, $f = 115 \text{ mm}$) auf die Eingangsöffnung eines optischen Faserbündels (UV 189/200 P, CeramOptec, East Longmeadow, MA, USA; $NA = 0,22$, Eintrittsdurchmesser: $4,9 \text{ mm}$) projiziert (vgl. Abb. 3.7). Der Abbildungsmaßstab beträgt 1:1.

Das Faserbündel teilt sich in drei Unterbündel auf, deren Ausgangsöffnungen ($d = 2,8 \text{ mm}$) ebenfalls mit Quarzlinzen 1:1 auf die Eingangsspalte dreier Monochromatoren abgebildet werden, deren Eigenschaften in Tabelle 3.1 aufgeführt sind.

Die Anordnung des optischen Systems mit den genauen Abständen ist in Abb. 3.7 dargestellt.

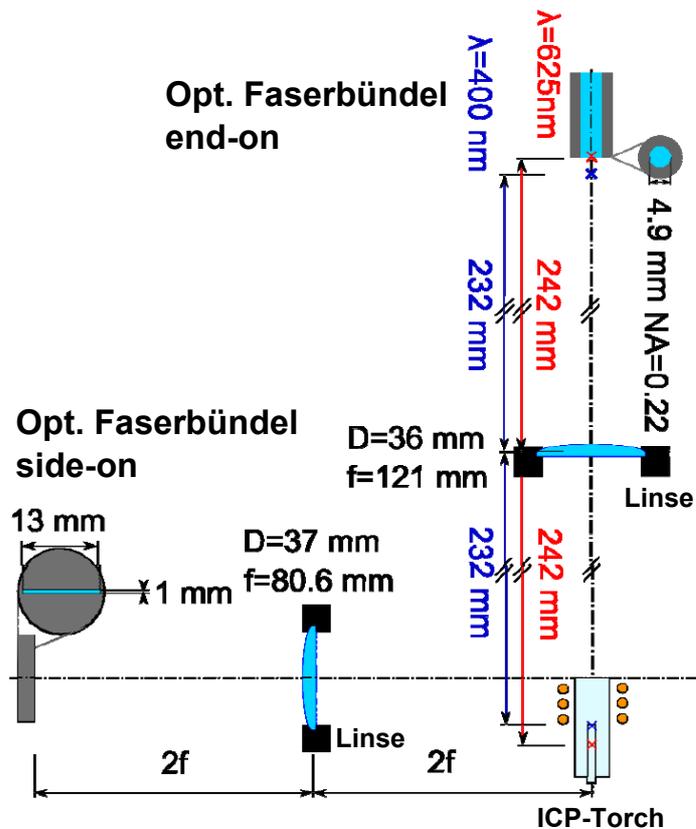


Abbildung 3.7: Optischer Aufbau mit Abständen

Zusätzlich zur end-on-Beobachtung des Plasmas ist ein weiterer Kanal zur Beobachtung senkrecht zur Achse des Plasmas eingerichtet. Das Plasma, bzw. die Ebene durch seine Symmetrieachse, wird mit einer Quarzlinse ($d = 40 \text{ mm}$, $f = 80,6 \text{ mm}$ bei $\lambda = 400 \text{ nm}$) auf die Eingangsöffnung eines Faserbündels abgebildet. Die Eintrittsöffnung hat die Form eines Rechtecks mit den Maßen $13 \times 1 \text{ mm}$ (s. Abb. 3.8). Hierdurch wird das emittierte Licht aus einer 1 mm dicken Schicht des Plasmas gesammelt. Linse und Faserbündeleingang können mittels zweier Mikrometerschrauben gemeinsam in der Höhe um maximal 40 mm verstellt werden, wodurch die Beobachtung an verschiedenen Positionen ermöglicht wird.



Abbildung 3.8: Für side-on-Beobachtungen eingesetztes optisches Faserbündel

Die Austrittsöffnung des Faserbündels ist rund mit einem Durchmesser von 4 mm und wird mit einer Quarzlinse auf den Eintrittsspalt eines Monochromators mit den in Tab. 3.1 angegebenen Eigenschaften abgebildet.

3.3 Optik und Monochromatoren

Kanal	end-on 1	end-on 2	end-on 3	side-on
Hersteller	McPherson	Jobin-Yvon SPEX	McPherson	Jobin-Yvon
Modell	EU700	1000M	2051	H20
Brennweite	0,3 m	1 m	1 m	0,2 m
Gitter [Linien/mm]	1200	2400	2400	1200
Spaltweite	50 μm	100 μm	100 μm	50 μm
Photomultiplier	EMI 9789QA / 9202B (für $\lambda > 600 \text{ nm}$)	EMI 9789QA	EMI 9784QA	Hamamatsu R928

Tabelle 3.1: Eigenschaften der eingesetzten Monochromatoren

Aufgrund chromatischer Aberration hängt die Lichtsammlungseffizienz der fest positionierten Quarzlinse neben den geometrischen Parametern des Aufbaus auch von der Wellenlänge des Lichts ab. Daher müssen Korrekturen miteinbezogen werden, wenn Spektrallinien mit deutlichem Wellenlängenunterschied gemessen werden. Für die Gegebenheiten des vorliegenden Aufbaus wurden Berechnungen mit einer von Paul Farnsworth entwickelten Software [45, 46] durchgeführt, die auf dem Ray-Tracing-Algorithmus von Nussbaum [47] basieren. In Abb. 3.9 ist die Sammlungseffizienz zweidimensional für vier verschiedene Wellenlängen zwischen 210 nm und 600 nm dargestellt. Der untere Teil von Abb. 3.9 zeigt die relative Sammlungseffizienz der benutzten Quarzlinse bei den verschiedenen Wellenlängen.

Um den unterschiedlichen spektralen Empfindlichkeiten des eingesetzten Monochromatoren, bzw. Photomultipliern Rechnung zu tragen, wurde das gesamte optische System mit einer Deuterium-/Halogenlampe (DH-2000, Ocean Optics / Mikropack, Ostfildern) kalibriert. Das Emissionsspektrum dieser Lampe ist kalibriert und zertifiziert vom National Institute for Standards and Technology (NIST, USA).

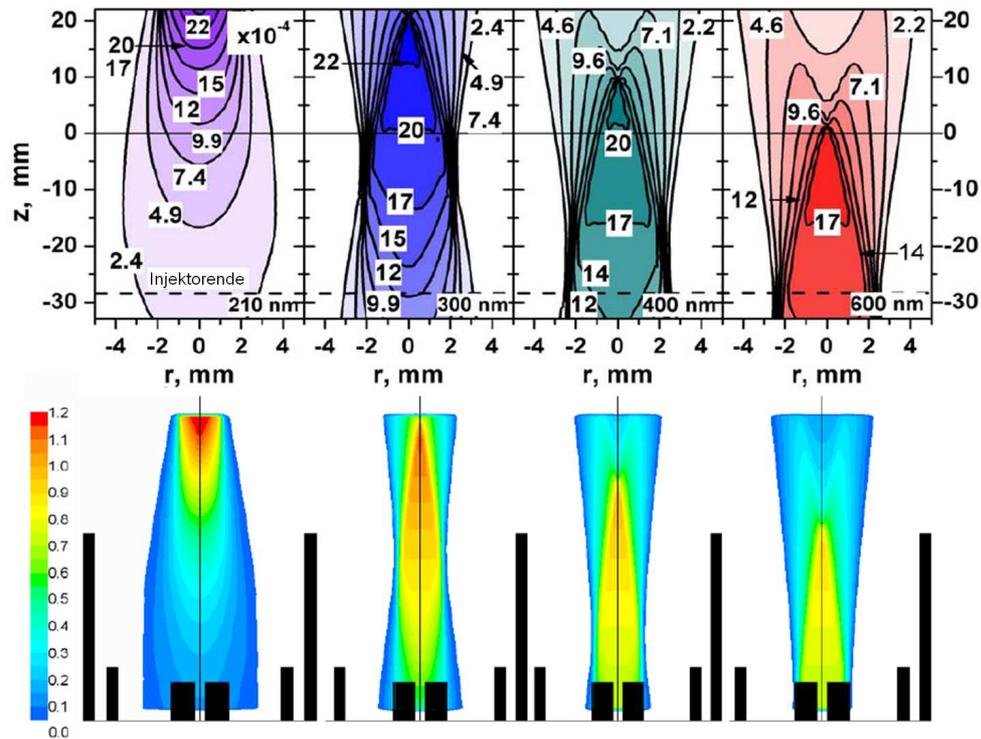


Abbildung 3.9: Optische Sammlungseffizienz für verschiedene Wellenlängen

Für quantitative Messungen muss der side-on-Kanal kalibriert werden, da die Beobachtung des Plasmas durch die Wandung der Quarztorch durch Absorption und Verzerrungen beeinträchtigt wird. Dazu tragen nicht-entfernbar Ablagerungen an der Innenwand bei. Auch die um die Torch geführten Spulenwindungen schatten das emittierte Licht zum Teil ab. Die Kalibration wurde mit einer homogenen Lichtquelle (Elektrolumineszenzfolie EL-13, Zigan Displays, Apelnstedt/Sickte) durchgeführt, die in die ICP-Torch eingebracht wurde. Das optische System aus Linse und Eintrittsöffnung des optischen Faserbündels wurde entlang der Achse der ICP-Torch bewegt und das Signal am Ausgang des Photomultipliers gemessen. Der Monochromator war dabei fest auf eine Wellenlänge eingestellt ($\lambda = 420 \text{ nm}$). Die ermittelte Responsekurve ist in Abb. 3.10 dargestellt.

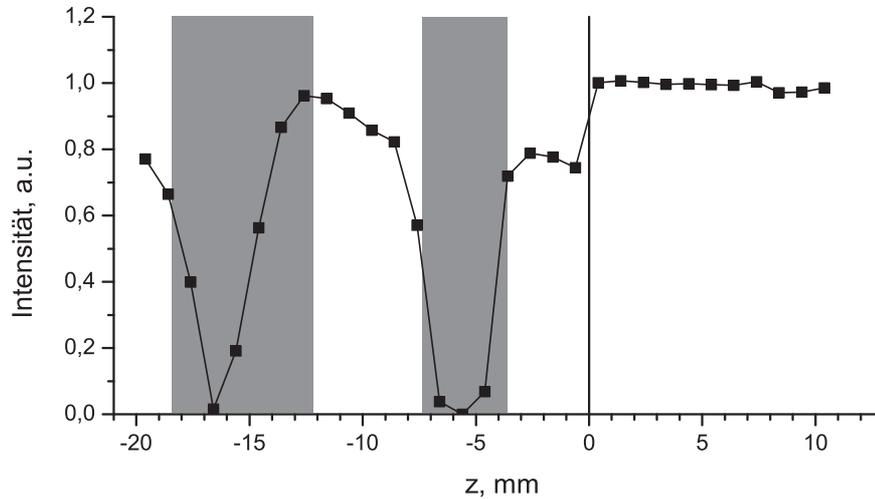


Abbildung 3.10: Höhenabhängige Responsekurve für die side-on-Beobachtung des Plasmas. $z = 0$ mm markiert das obere Ende der Quarztorch. Die Position der Spulenwindungen ist durch graue Bereiche angezeigt.

3.4 Datennahme und Verarbeitung

Die Stromsignale von den Photomultipliern wurden mit Stromverstärkern in definierte Spannungswerte umgewandelt und invertiert. Die am Verstärker- ausgang anliegenden Signale wurden entweder mit einem Mehrkanal-Analog-Digital-Wandler (DAQPad-6015, National Instruments, Austin, TX, USA) digitalisiert und mit einem PC gespeichert, um sie danach weiter zu bearbeiten, oder direkt in mit einem digitalen Speicheroszilloskop (DSO7014B, Agilent, Santa Clara, CA, USA) visualisiert, aufgezeichnet und in Teilen weiterverarbeitet, d.h. gemittelt und vermessen.

3.5 Eingesetzte Standardlösungen und -partikel

Für die Untersuchung der Transport- und Atomisierungsprozesse im Plasma und die quantitativen Partikelmessungen wurden die folgenden Standards benutzt. Von diesen ausgehend wurden Proben in der gewünschten Konzentration durch Verdünnung mit deionisiertem Wasser hergestellt.

Element	Hersteller	Konzentration
Ca	Merck	$1001 \pm 2 \mu\text{g/ml}$ Ca in 3,15% (0,5 mol/l) HNO_3 $2000 \pm 4 \mu\text{g/ml}$ Ca in verd. HCl
Si	Merck	$998 \pm 2 \mu\text{g/ml}$ Si als $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ in H_2O
Be	Merck	$2000 \mu\text{g/ml}$ Be in verd. HNO_3
Au	Johnson Matthey ALFA	$1000 \mu\text{g/ml}$ Au in 20% HCl
Mg	Merck	$1000 \mu\text{g/ml}$ Mg in 3,15% (0,5 mol/l) HNO_3
Sr	Johnson Matthey ALFA	$1000 \mu\text{g/ml}$ Sr in 5% HNO_3
Ba	Johnson Matthey ALFA	$1000 \mu\text{g/ml}$ Ba in 2% HNO_3
La	Johnson Matthey ALFA	$1000 \mu\text{g/ml}$ La in 5% HNO_3

Tabelle 3.2: Benutzte Standardlösungen

3.5 Eingesetzte Standardlösungen und -partikel

Partikel	Durchmesser	CV	Hersteller
Au	250 nm	< 8%	Corpuscular (Cold Spring, NY, USA)
	530 nm	~ 4,7%	
	873 nm	~ 4,7%	
SiO ₂	1,16 µm	4,2%	microParticles GmbH (Berlin)
	1,55 µm	2,3%	
	2,06 µm	2,2%	
	2,08 µm	6,1%	

Tabelle 3.3: Eingesetzte Standardpartikel mit Angabe des nominellen Durchmessers und des Variationskoeffizienten CV

Im Fall der SiO₂-Partikel mit nominellen Durchmessern von 530 nm und 873 nm weichen die tatsächlichen Partikeldurchmesser deutlich von den nominellen Werten ab. Mittels rasterelektronenmikroskopischer Messungen wurden die Durchmesser zu 470 nm statt 530 nm und 830 nm statt 873 nm bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit werden daher durchgehend die Werte 470 nm, bzw. 830 nm für diese Partikel verwendet.

Kapitel 4

Messergebnisse und Diskussion

4.1 Elementbestimmung von Partikeln in Flüssigkeiten durch ICP-Spektrometrie

Werden Lösungstropfen einzeln ins ICP eingetragen und die Emissionsintensität von Spektrallinien der enthaltenen Elemente beobachtet, so erhält man transiente Signale, die grundsätzlich der in Abb. 4.1 gezeigten Form entsprechen. Die Emission steigt zunächst rasch an und fällt vom Maximalwert über den Zeitraum von einigen Millisekunden auf die Intensität des Untergrundes ab. Später wird gezeigt werden, dass die Form stark von den experimentellen Parametern, insbesondere vom Transportgasfluss, abhängig ist.

Für analytische Zwecke kann entweder die Maximalintensität des Signals, oder die durch Integration bestimmte Fläche benutzt werden.

4.1 Elementbestimmung von Partikeln in Flüssigkeiten durch ICP-Spektrometrie

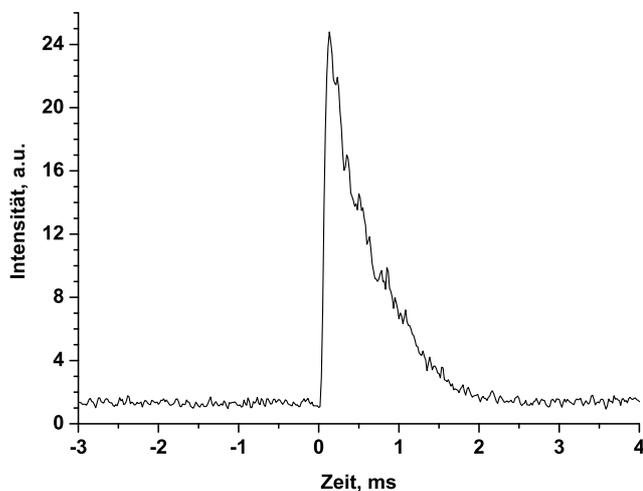


Abbildung 4.1: Typische Form des transienten Linienemissionssignals bei Einführung eines Lösungstropfens ins ICP, end-on gemessen (Calciumlösung, Ca-Konzentration: 100 ng/ml, Tropfengröße: 48 μm , Injektorgasfluss: 0,208 l/min)

Die Voraussetzung für den Einsatz von Mikrotropfen zur Kalibration bei der Bestimmung der Masse und Elementzusammensetzung von Partikeln ist eine hohe Reproduzierbarkeit der gemessenen Emissionssignale beim wiederholten Eintrag von Tropfen. D.h. nur wenn die relative Standardabweichung (RSD von *engl.: relative standard deviation*) der Intensitätsmaxima, bzw. der Signalfächen hinreichend klein ist, können diese Werte als Referenz in analytischen Messungen benutzt werden.

Abb. 4.2 zeigt die RSD der Maximalintensität und der Signalfäche, sowie des zeitlichen Abstands zwischen den Einzelsignalen. Dieser gibt Aufschluss über die Stabilität des Tropfentransports.

In analytischen Messungen können quantitative Aussagen nur oberhalb der *Nachweisgrenze* getroffen werden. Als Nachweisgrenze gilt nach Definition der IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) die Konzentration oder Stoffmenge, deren Messsignal der dreifachen Standardabweichung σ des Untergrundrauschens entspricht. Man spricht daher von einer 3σ -Regel.

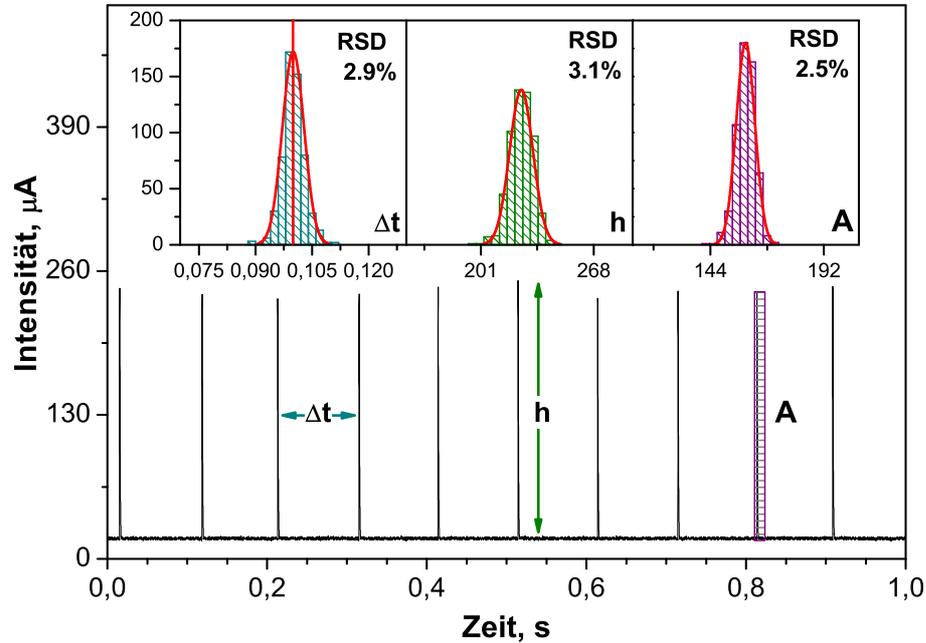


Abbildung 4.2: Reproduzierbarkeit der Emissionssignale von Einzeltropfen bzgl. Maximalintensität h , Peakfläche A und zeitlichen Abstands Δt (Ca II, $\lambda = 393,4 \text{ nm}$). Die Daten wurden anhand von 570 Einzelsignalen beim Eintrag von $50 \mu\text{m}$ -Tropfen einer Calciumlösung (Ca-Konzentration: $1 \mu\text{g/ml}$) bei einer Tropfenrate von 10 Hz und einem Gasfluss von $0,2061/\text{min}$ gewonnen.

4.1.1 Kalibration mit Standardpartikeln

Analytische Messungen müssen durch Vergleichsmessungen mit Referenzmaterialien kalibriert werden. Zur Erstellung einer Kalibration mit Standardpartikeln wurden SiO_2 -Partikel verschiedener Durchmesser bei gleichbleibendem Gasfluss von $0,2081/\text{min}$ von Tropfen mit einem Durchmesser von $50 \mu\text{m}$ in das ICP eingetragen. Für die unterschiedlichen Partikel wurde ausgehend vom Durchmesser und einer Dichte von $1,85\text{g/cm}^3$ (laut Herstellerangabe) die entsprechende Si-Masse im Partikel berechnet.

Abb. 4.3 zeigt die end-on gemessenen, maximalen Emissionsintensitäten der neutralen Si-Linie bei $\lambda = 288,2 \text{ nm}$ in Abhängigkeit von der jeweils pro Tropfen eingetragenen Gesamtmasse an Silizium. Zum Teil waren mehr als ein Partikel in den Tropfen enthalten. Die Messungen zeigen, dass eine Kali-

bration mit monodispersen Standardpartikeln unter den vorliegenden Bedingungen bis zu einer SiO_2 -Partikelgröße von 470 nm im Durchmesser, entsprechend einer Si-Masse von etwa 50 fg, möglich ist. Die Abweichung von der linearen Abhängigkeit im Fall von einem oder mehr $2,06 \mu\text{m}$ großen SiO_2 -Partikeln ist auf die in Abschnitt 4.6.3 beschriebenen Auswirkungen der Analytmasse auf die Atomisierungsposition zurückzuführen. Durch die große zu atomisierende Si-Masse verzögert sich der Prozess und findet vornehmlich in einem Bereich des Plasmas statt, in dem die Lichtsammlungseffizienz geringer ist (vgl. Abb. 3.9).

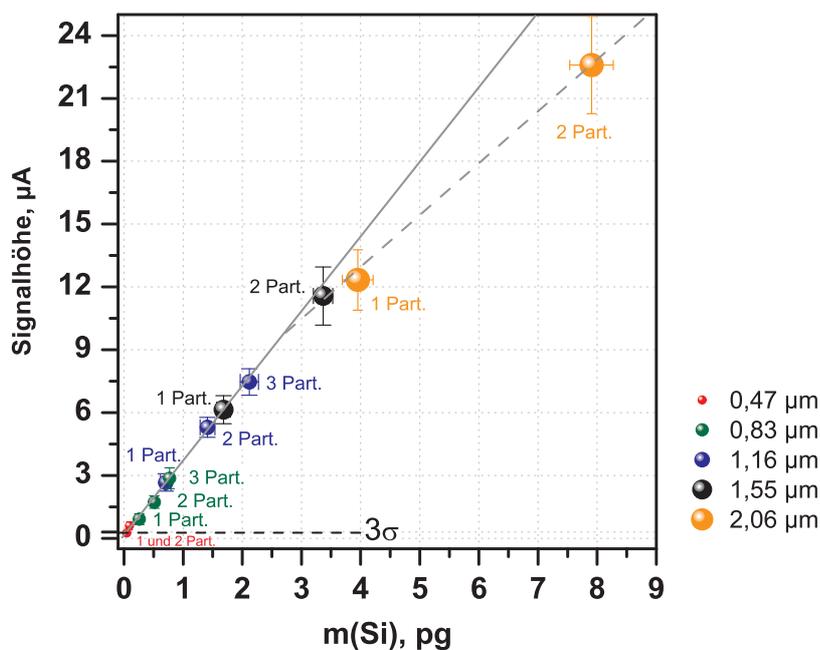


Abbildung 4.3: Kalibration mit SiO_2 -Partikeln verschiedener Größe

4.1.2 Kalibration mit Flüssigkeitstropfen

In eine Goldlösung wurden zusätzlich Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 250 nm eingebracht. Die Konzentration der Lösung war mit $3 \mu\text{g}/\text{ml}$ so gewählt, dass bei einer Tropfengröße von $49 \mu\text{m}$ die Masse des Goldes in Lösung pro Tropfen etwa der Masse eines 250 nm Goldnanopartikels ent-

spricht. Die Partikelkonzentration wurde derart eingestellt, dass im Mittel ein Partikel pro Tropfen zu finden ist.

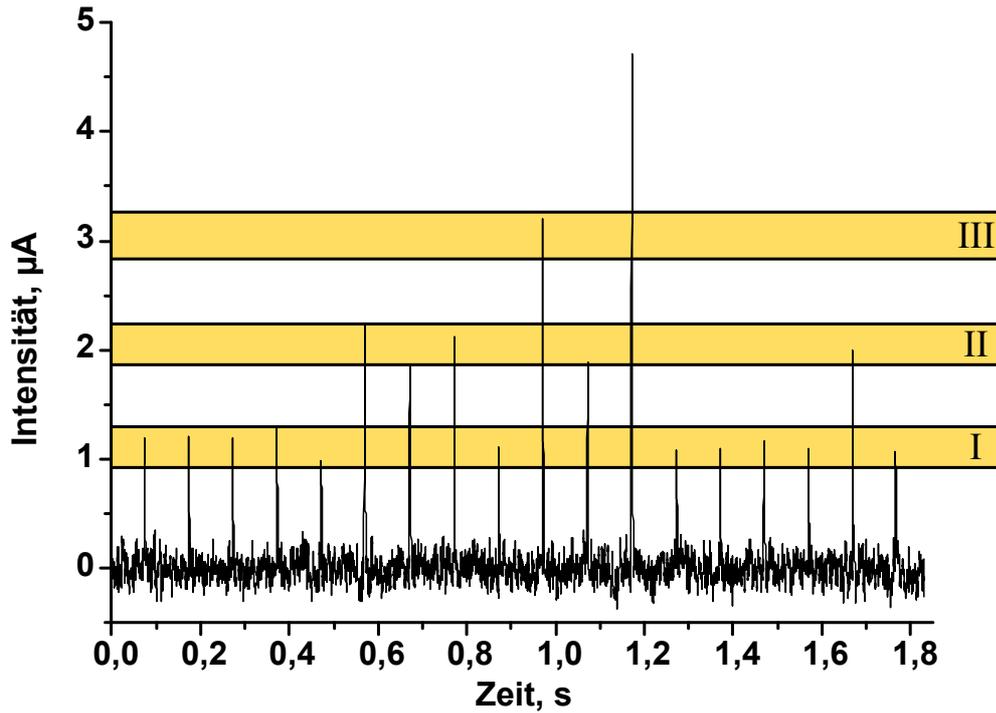


Abbildung 4.4: Zeitlicher Signalverlauf der Emissionslinie Au I ($\lambda = 267,6 \text{ nm}$) beim Eintrag von Tropfen einer Au-Lösung ($c(\text{Au}) = 3 \mu\text{g/ml}$) mit enthaltenen Au Nanopartikeln ($d = 250 \text{ nm}$)

Abb. 4.4 zeigt die Emissionssignale, die beim Eintrag der oben beschriebenen Tropfen ins Plasma gemessen wurden. Jede Signalspitze gehört dabei zu jeweils einem Tropfen. Bereits am aufgezeichneten Zeitsignal lassen sich die Einzelereignisse bezüglich ihrer Maximalintensität zu verschiedenen Gruppen zuordnen. Diese Gruppierung wird deutlicher, wenn die Häufigkeit der Intensitätsmaxima als Histogramm dargestellt werden. Für die in Abb. 4.5 gezeigten Ergebnisse wurden die maximalen Intensitäten von 1985 Einzelsignalen ausgewertet.

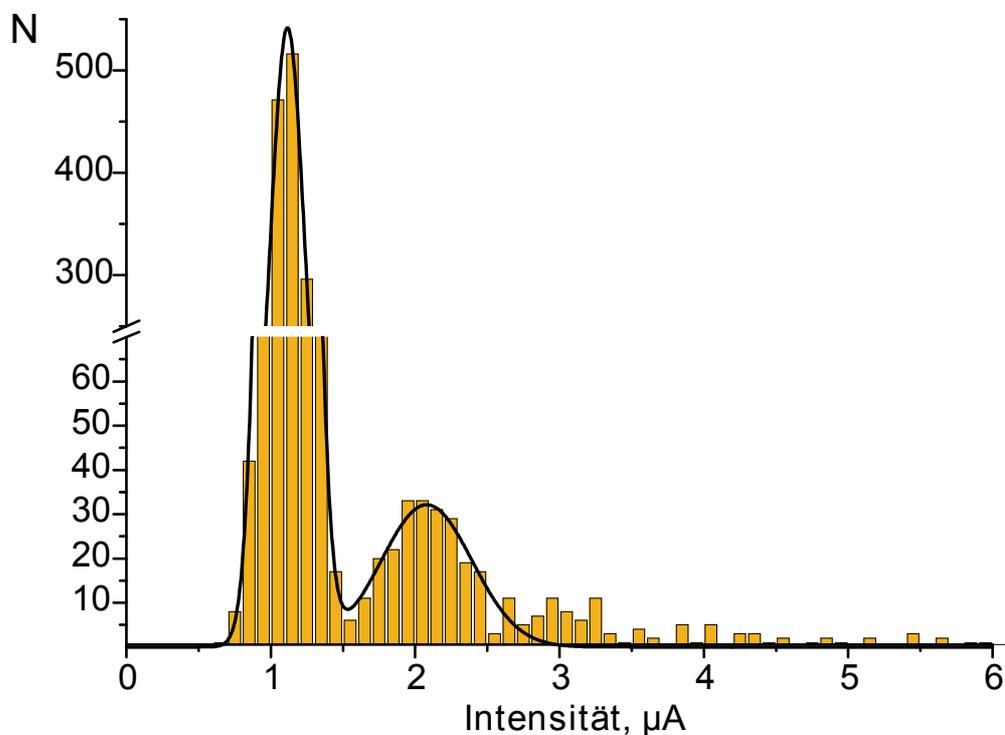


Abbildung 4.5: Häufigkeitsverteilung der Intensitätsmaxima der Signalspitzen aus Abb. 4.4, 1985 Einzelsignale

Die erste Gruppe von Signalen (Mittlere Intensität: $1,12 \mu\text{A}$, Standardabweichung: $0,12 \mu\text{A}$) ist dabei Tropfen zuzuordnen, die neben dem gelösten Gold kein weiteres Gold in Form von Partikeln beinhalten. Die Signale der Gruppe mit nächsthöherer Intensität ($2,05 \mu\text{A}$, Standardabweichung: $0,24 \mu\text{A}$) rührt von Tropfen her, die zusätzlich zur Masse an Gold in Lösung einen Goldnanopartikel enthalten. Es wurden die Mittelwerte beider Unterverteilungen per Gaußschem Fit bestimmt und das Verhältnis gebildet. ($2,05/1,12 = 1,83$) Durch Kenntnis der Tropfengröße, der Konzentration der Goldlösung, der Partikelgröße und der Dichte des Goldpartikels von $\rho_{\text{Au}} = 19,3 \text{ g/cm}^3$ lässt sich die in den Tropfen der ersten, bzw. zweiten Gruppe jeweils enthaltene Gesamtmasse an Gold berechnen (185 fg für reine Lösungstropfen und $185 \text{ fg} + 158 \text{ fg} = 343 \text{ fg}$ für Tropfen mit einem Au-Partikel) und ebenfalls ins Verhältnis setzen. ($343/185 = 1,85$)

Ein Vergleich der Verhältnisse zeigt, dass diese bis auf eine relative Abweichung von 2% übereinstimmen. Es ist die Bildung einer weiteren Gruppe

von Ereignissen im Intensitätsbereich um $3\ \mu\text{A}$ erkennbar, die Tropfen mit zwei Partikeln zugeordnet werden kann. Aufgrund der geringen Partikelkonzentration ist die Gesamtzahl von Ereignissen dieser Art zu gering für eine belastbare statistische Auswertung.

Ähnliche Untersuchungen wurden mit SiO_2 -Partikeln mit einem Durchmesser von 830 nm durchgeführt.

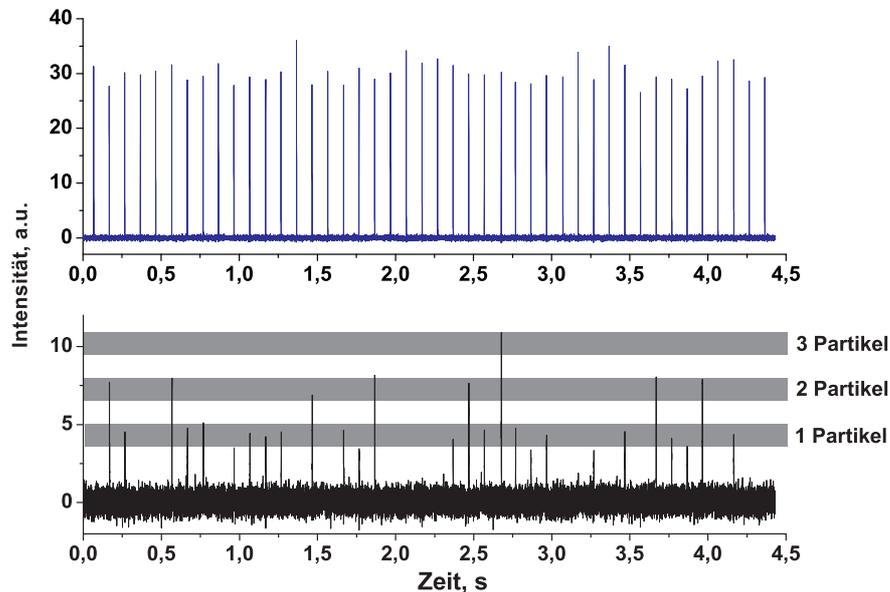


Abbildung 4.6: Simultan aufgezeichnete Emissionssignale einer Ca II-Linie (393,4 nm, blau) und einer Si I-Linie (288,2 nm, schwarz) beim Eintrag von Tropfen mit 830 nm SiO_2 -Partikeln und zugegebenem Ca-Marker

Abb. 4.6 zeigt die Emissionssignale einer Calcium- (a) und einer Siliziumlinie (b) im zeitlichen Verlauf, gemessen bei Wellenlängen von 393,36 nm (a), bzw. 288,16 nm (b). Diese wurden simultan beim Eintrag von $47\ \mu\text{m}$ großen Tropfen einer verdünnten Suspension von 830 nm SiO_2 -Partikeln gemessen. Unter Annahme sphärischer Symmetrie und einer Dichte der SiO_2 -Partikel von $\rho_{\text{SiO}_2} = 1,85\ \text{g}/\text{cm}^3$ (gemäß Herstellerangabe) beträgt die Siliziummasse pro Partikel 257 fg. Das Signal auf der Calciumlinie stammt von einer geringen Menge Calcium, die in Lösung der Suspension zugegeben wurde,

4.1 Elementbestimmung von Partikeln in Flüssigkeiten durch ICP-Spektrometrie

und dient hier als Marker zur Anzeige von Tropfen ohne SiO₂-Partikel. In Abb. 4.6 ist erkennbar, dass von den 44 Tropfen, deren Signale abgebildet sind, 27 Tropfen SiO₂-Partikel enthalten. Dabei können 19 Signale Tropfen mit jeweils genau einem enthaltenen Partikel, sieben Signale Tropfen mit jeweils zwei Partikeln und ein Signal einem Tropfen mit drei Partikeln zugeordnet werden.

Am regelmäßigen Calciumsignal ist die Reproduzierbarkeit der Tropfenerzeugung bei einer Rate von 10 Hz ablesbar. Die Standardabweichung des zeitlichen Abstandes zweier Einzelsignale lag bei 6%, während die Schwankung der Maximalintensitäten mit $\sim 10\%$ etwas größer war. Diese verhältnismäßig große Standardabweichung der Intensitätsmaxima ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Fluktuationen im Plasma zurückzuführen, wie sie von Olesik und Hobbs beschrieben wurden [48].

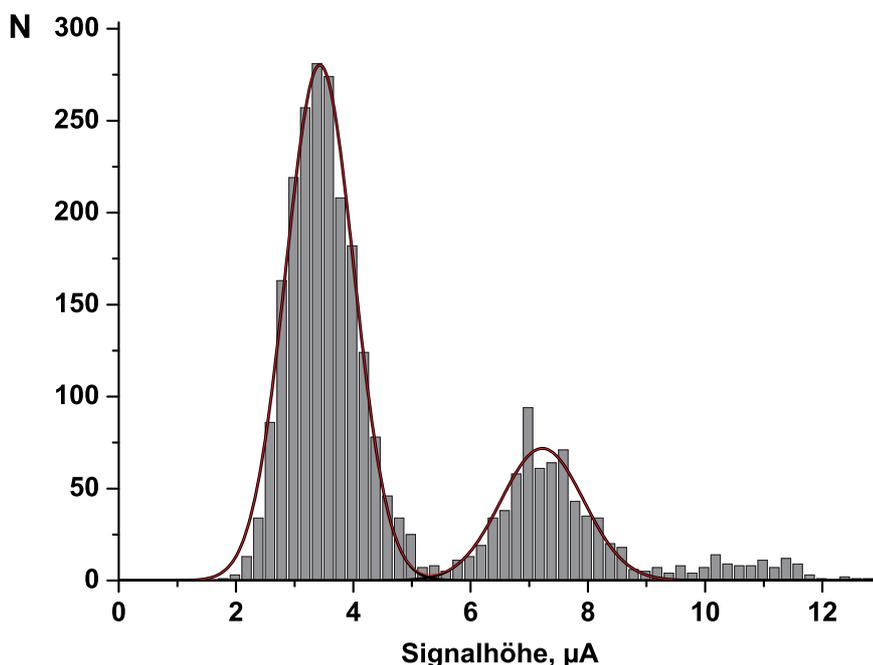


Abbildung 4.7: Häufigkeitsverteilung der Signalwerte beim Eintrag von 830 nm großen SiO₂-Partikeln, transportiert von Wassertropfen, 2811 Einzelsignale

Abb. 4.7 zeigt die Häufigkeitsverteilung der maximalen Intensitäten von 2811 Emissionssignalen. Für die Intensitätsverteilungen zu den Ereignissen mit einem und zwei Partikeln wurde trotz der leichten Asymmetrie im Fall von einem Partikel wurden jeweils die Mittelwerte und Standardabweichungen per Gaußschem Fit bestimmt. Das Verhältnis der Mittelwerte $3,43 \mu\text{A}$ und $7,33 \mu\text{A}$ entspricht mit 1:2,1 etwa dem erwarteten Verhältnis von 1:2. Die Standardabweichungen betragen $0,58 \mu\text{A}$, bzw. $0,71 \mu\text{A}$.

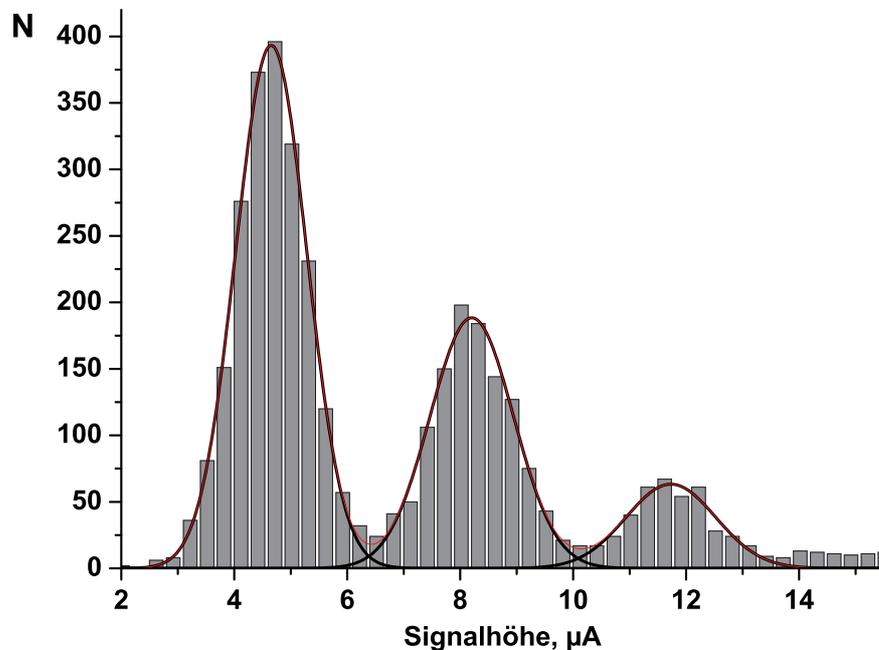


Abbildung 4.8: Häufigkeitsverteilung der Signalwerte beim Eintrag von 830 nm großen SiO_2 -Partikeln, transportiert von Tropfen einer $4,55 \mu\text{g/ml}$ Si-Lösung, 3830 Einzelsignale

Zusätzlich wurde eine weitere Untersuchung mit SiO_2 -Partikeln durchgeführt, die dem Prinzip der oben beschriebenen Messung mit Goldnanopartikeln ähnelt. SiO_2 -Partikel wurden verdünnt in eine Siliziumlösung eingebracht und die Emissionssignale auf der Si-Linie (288,2 nm) beim Eintrag der Tropfen ins ICP gemessen. Die Si-Konzentration der Lösung betrug hierbei $4,55 \mu\text{g/ml}$, der Tropfendurchmesser $47 \mu\text{m}$. Dies entspricht einer Si-Masse in Lösung von

4.1 Elementbestimmung von Partikeln in Flüssigkeiten durch ICP-Spektrometrie

247 fg pro Tropfen. Die Konzentration wurde bewusst so gewählt, dass dieser Wert in der Größenordnung der Si-Masse in einem 830 nm Partikel liegt. Abbildung 4.8 zeigt die Häufigkeitsverteilung der maximalen Intensitäten von 3830 Emissionssignalen. Die Intensitätsverteilung um den Mittelwert von $4,66 \mu\text{A}$ (Standardabw.: $0,63 \mu\text{A}$) beinhaltet dabei die Signale von Tropfen ohne Partikel. Die nächsten zwei Verteilungen (bei $8,22 \mu\text{A}$ mit Standardabw. $0,74 \mu\text{A}$ und $11,74 \mu\text{A}$ mit Standardabw. $0,79 \mu\text{A}$) gehören entsprechend zu Tropfen mit einem, bzw. zwei Partikeln.

Die Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit einer bestimmten Zahl von Partikeln k in einem Tropfen folgt einer Poissonverteilung gemäß (4.1), deren Erwartungswert λ durch die Wahl der Partikelkonzentration und der Tropfengröße eingestellt werden kann.

$$P_{\lambda}(k) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} \quad (4.1)$$

λ ist dabei das Verhältnis der Partikelanzahl in der Suspension zu der Anzahl von Tropfen einer bestimmten Größe, die das Gesamtvolumen der Suspension ausmachen. Es ist hierbei darauf zu achten, dass die Partikel tatsächlich statistisch verteilt in der Suspension vorliegen, d.h. insbesondere Agglomerate nicht auftreten.

Abbildung 4.9 zeigt die theoretisch erwartete Wahrscheinlichkeit bei der eingestellten Verdünnung der Suspension eine bestimmte Anzahl k SiO_2 -Partikel in einem $50 \mu\text{m}$ Tropfen zu finden. Die berechneten Daten wurden für vier verschiedenen Proben bei unterschiedlicher Partikelgröße mit den experimentell ermittelten Daten aus ICP-OES Messungen verglichen. In allen Fällen stimmen experimentelle Daten und Theoriewerte gut überein.

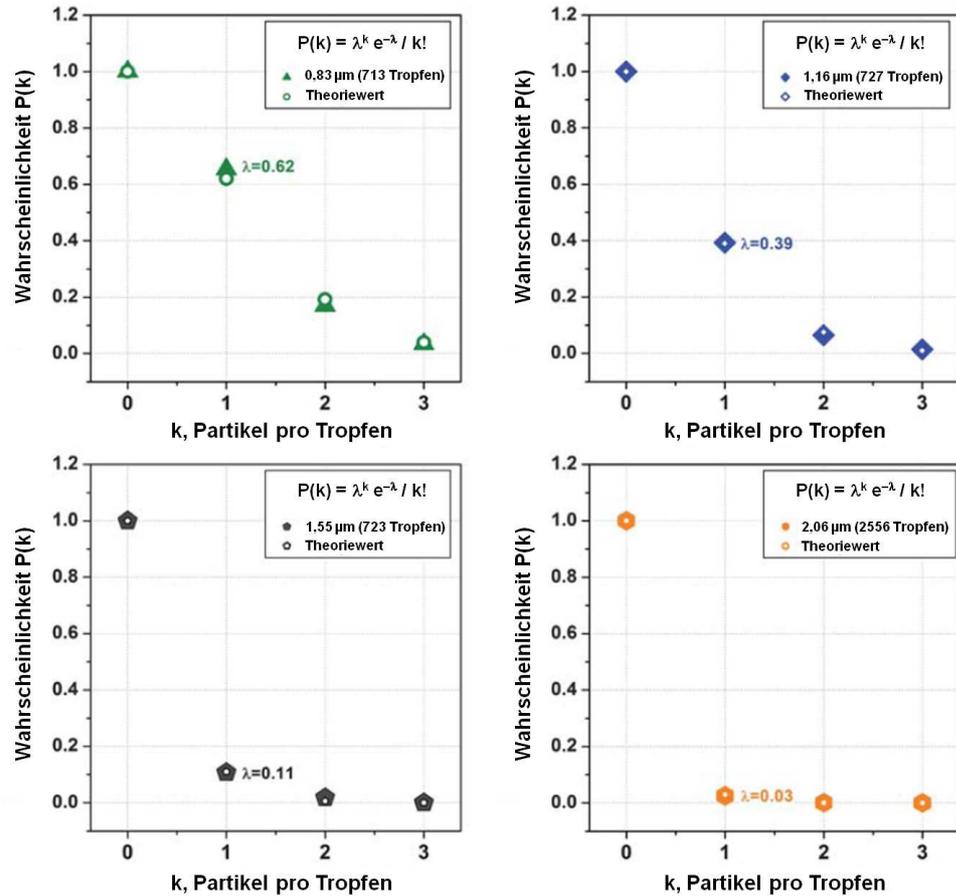


Abbildung 4.9: Vergleich der theoretischen Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Anzahl k SiO_2 -Partikel in einem $50 \mu\text{m}$ Tropfen verdünnter Suspension zu finden (nicht-ausgefüllte Symbole) mit experimentell gewonnenen Daten (ausgefüllte Symbole). Die Anzahl der ins ICP eingebrachten Tropfen ist jeweils hinter der Partikelgröße angegeben.

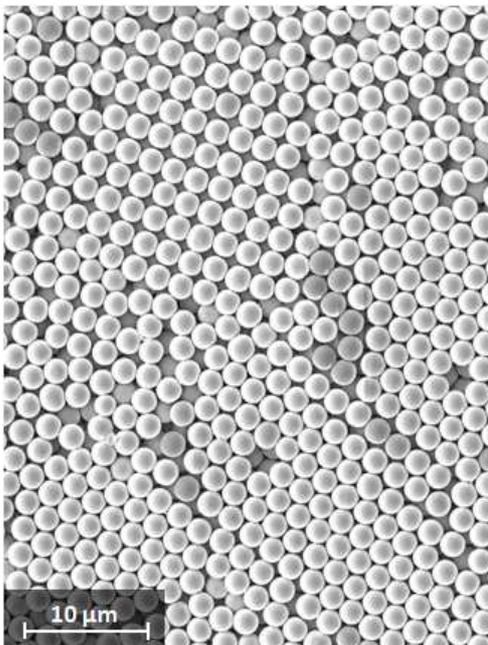
4.2 Untersuchung der Massenverteilung von Partikelensembles

Bei der Elementmassenbestimmung von Partikeln im vorhergehenden Abschnitt unterlagen die gemessenen Signale stets einer relativ breiten Verteilung um den entsprechenden Mittelwert. Es stellt sich die Frage nach den Gründen für die Breite der Verteilung. Ist es möglich, mit der Methode die Breite der Massenverteilung von Partikeln zu bestimmen oder handelt es sich

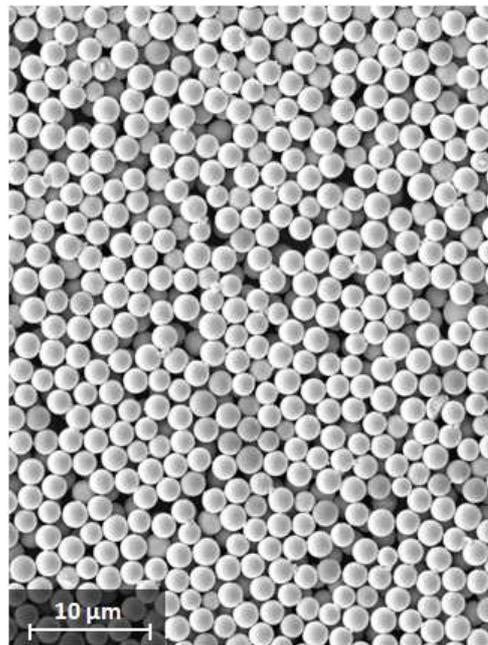
4.2 Untersuchung der Massenverteilung von Partikelensembles

um statistische Signalschwankungen, beispielsweise aufgrund von Fluktuationen des Plasmas oder unterschiedlicher Partikeltrajektorien?

Zur Klärung dieser Frage wurden von zwei Proben von SiO_2 -Partikeln mit annähernd gleichen Durchmessern, aber unterschiedlichen Verteilungsbreiten des Durchmessers Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop angefertigt (Abb. 4.10). Bei der ersten Probe handelt es sich um Partikel mit einem nominellen Durchmesser von $2,06 \mu\text{m}$ und einem vom Hersteller angegebenen Variationskoeffizienten des Durchmessers von $2,2\%$. Die hohe Monodispersität spiegelt sich auch in der gleichmäßigen, kubischen und hexagonalen Anordnung der Partikel wider (Abb. 4.10a). Die Partikel der zweiten Probe hatten einen nominellen Durchmesser von $2,08 \mu\text{m}$. Der Variationskoeffizient war mit $6,1\%$ größer als in der Vergleichsprobe.



(a) Nomineller Durchmesser: $2,06 \mu\text{m}$, Variationskoeffizient des Durchmessers (CV) laut Hersteller: $2,2\%$



(b) Nomineller Durchmesser: $2,08 \mu\text{m}$, Variationskoeffizient des Durchmessers (CV) laut Hersteller: $6,1\%$

Abbildung 4.10: REM-Aufnahmen der untersuchten SiO_2 -Partikel

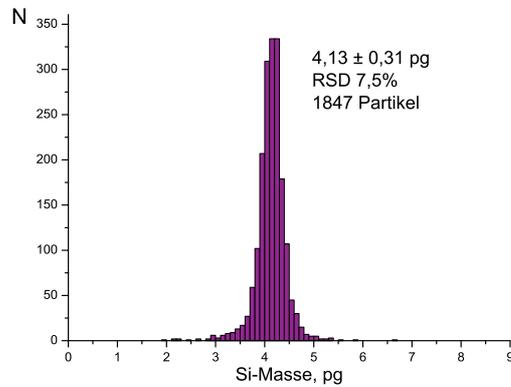
Zur Bestimmung der statistischen Verteilung der Partikelgröße wurde einige Mikroliter der unverdünnten Suspension auf einen Siliziumwafer aufgetragen und nach Trocknung im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Von jeder Probe wurden ca. 1900 Partikel erfasst und mit der freien Bildverarbeitungssoftware ImageJ v1.42q [49] hinsichtlich ihrer Größe analysiert.

Die Software beinhaltet eine Funktion zur automatischen Erfassung und Vermessung partikelförmiger Bereiche in Bildern. Vor der Anwendung dieser Funktion sind die Bilder entsprechend vorzubehandeln. Dazu wurde jedes Bild zunächst binarisiert, d.h. die Farbtiefe wurde von 256 Graustufen auf die zwei Werte „schwarz“ und „weiß“ reduziert, wobei das Bild zunächst invertiert und der Schwellwert für die Binarisierung derart festgelegt wurde, dass die Partikel als schwarze Kreise und der Hintergrund weiß dargestellt werden. Auf die so erhaltenen Schwarzweißbilder wurde die „Watershed“-Funktion der Software angewendet. Hierbei werden zunächst die Schwerpunkte großflächiger schwarzer Bereiche, in diesem Fall der Partikel, bestimmt. Um diese Punkte werden daraufhin Zonen definiert, die schrittweise erweitert werden. Die Erweiterung erfolgt konzentrisch bis zur Kollision zweier oder mehr benachbarter Zonen. An den Berührungspunkten stoppt das Wachstum der Zonen. Erreicht die Zonengrenze vor der Kollision mit anderen Zonen einen Übergang von schwarz zu weiß, so stoppt das Wachstum an diesen Stellen ebenfalls. Durch die Definition solcher Zonen lassen sich auch Partikel diskriminieren, die sich berühren und daher im Binärbild als nicht durch weiße Bereiche getrennte Kreise erscheinen. Die Funktion „Analyze Particles“ erlaubt die Festlegung von Erfassungsparametern und Filterkriterien in einer Eingabemaske. Um nur vollständig abgebildete und genähert kugelförmige Partikel zu erfassen, wurden die Option zur Nichtberücksichtigung der Randbereiche („Exclude on Edges“) aktiviert und ein Bereich für die Kreisförmigkeit („Circularity“) festgelegt. Durch die Einschränkung des Wertebereichs für die ermittelte Fläche pro Partikel lassen sich kleinere Partikel aus Verunreinigungen der Proben, sowie Bruchstücke von Partikeln von der statistischen Erfassung ausschließen. Diese werden in der späteren ICP-OES-Messung zwar mitgemessen, jedoch sind sie dort als deutliche Ausreißer am linken Rand der gemessenen Intensitätsverteilung erkennbar (s. Abbn. 4.11 und 4.12). Die automatische Erfassung von Partikeln im Bild geschieht nach der Bestätigung

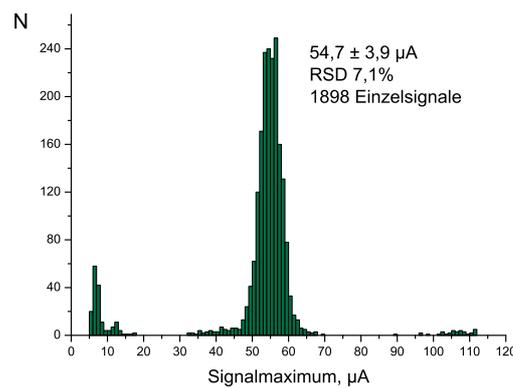
der Einstellung gemäß der festgelegten Regeln und liefert die unter „Set Measurements“ ausgewählten Daten zu den einzelnen Partikeln in tabellarischer Form.

Aus den Flächen der Partikel wurden unter Annahme sphärischer Symmetrie die Radien, Volumina und unter Einbeziehung einer Dichte für SiO₂ von $\rho = 1,85 \text{ g/cm}^3$ die Masse der einzelnen Partikel berechnet. Die berechneten Durchmesser wichen geringfügig von den nominellen ab (2,09 μm statt 2,06 μm und 2,07 μm statt 2,08 μm).

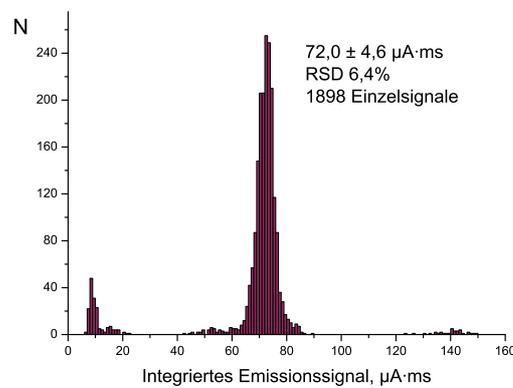
Die erhaltenen Daten lassen sich als Histogramm darstellen. Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen die errechneten Massenverteilungen zu den hier untersuchten Partikelproben (a), sowie die Verteilung der Signalmaxima der ICP-OES Messung (b) und die durch Integration erhaltene Fläche der Emissionspeaks. Dazu sind die Relativen Standardabweichungen (RSD) vom Mittelwert angegeben. Da der Radius in das Volumen, bzw. die Masse zur dritten Potenz eingeht, liegen die Werte für die RSD der Masse erwartungsgemäß etwa beim Dreifachen des vom Hersteller angegebenen Variationskoeffizienten für den Radius. Die zuvor mittels Auswertung der REM-Aufnahmen bestimmten Si-Massenverteilungen der Partikel können durch die ICP-OES Messung in Form und Breite reproduziert werden. Bei hinreichend großem Signal-Rauschabstand kann also die Massenverteilung von Partikelproben mit der untersuchten Methode bestimmt werden.



(a) Aus den REM-Aufnahmen ermittelte Si-Masse pro Partikel

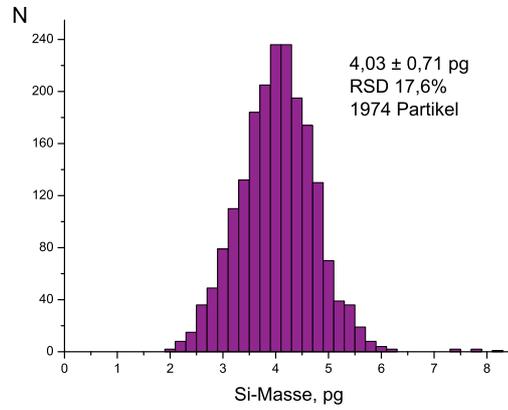


(b) Optisch spektroskopisch gemessene Maximalintensitäten

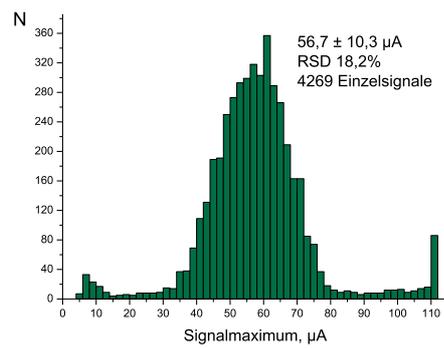


(c) Durch Integration der Signale erhaltene Peakflächen

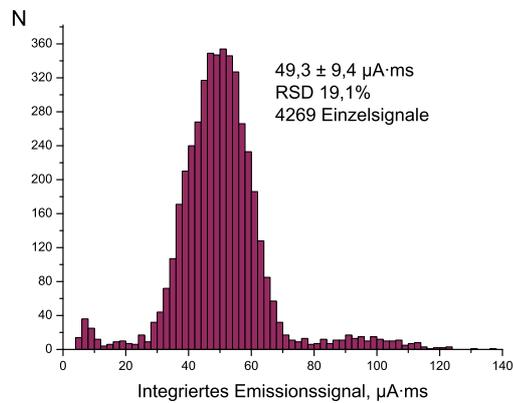
Abbildung 4.11: Vergleich der Häufigkeitsverteilungen der aus der Untersuchung der $2,06 \mu\text{m-SiO}_2$ -Partikel gewonnenen Daten



(a) Aus den REM-Aufnahmen ermittelte Si-Masse pro Partikel



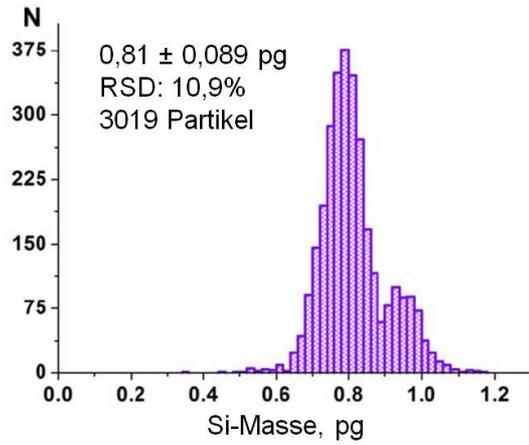
(b) Optisch spektroskopisch gemessene Maximalintensitäten



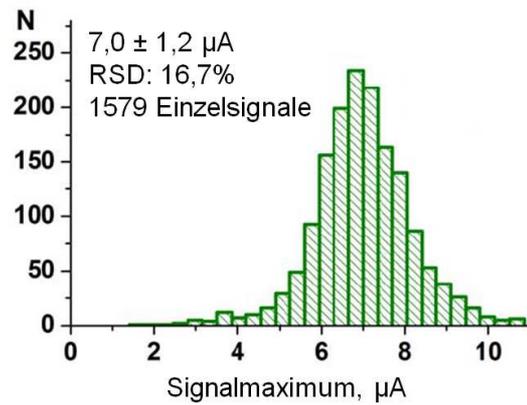
(c) Durch Integration der Signale erhaltene Peakflächen

Abbildung 4.12: Vergleich der Häufigkeitsverteilungen der aus der Untersuchung der 2,08 µm-SiO₂-Partikel gewonnenen Daten

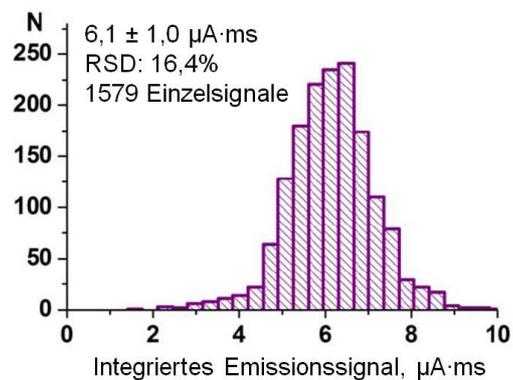
Ist die Masse der zu untersuchenden Partikel zu klein, so heben sich die entsprechenden Emissionssignale bei der ICP optisch-spektroskopischen Untersuchung nicht hinreichend stark vom Rauschen ab. D.h. die Verteilung der Signalintensitäten überlappt mit der des Rauschens. Ebenso können im Fall geringer Partikelmassen kleinere Massenunterschiede nicht oder nur unzureichend durch die ICP-Spektrometrie erfasst werden. Beispielsweise wird die in Abb. 4.13a erkennbare bimodale Verteilung der Si-Masse von einer 1,16 μm Partikelprobe nicht von der Häufigkeitsverteilung der entsprechenden ICP-OES-Intensitätssignale (Abb. 4.13b) wiedergegeben.



(a) Aus den REM-Aufnahmen ermittelte Si-Masse pro Partikel



(b) Optisch spektroskopisch gemessene Maximalintensitäten



(c) Durch Integration der Signale erhaltene Peakflächen

Abbildung 4.13: Vergleich der Häufigkeitsverteilungen von Daten aus der Untersuchung von 1,16 µm-SiO₂-Partikeln

4.3 Erzeugung von Partikeln durch Desolvatisierung von Tropfen

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, inwiefern eine Kalibration mit Lösungstropfen bei der Elementbestimmung von Partikeln in Flüssigkeiten möglich ist. Häufig liegen die zu analysierenden Partikel jedoch in trockener, oft luftgetragener Form vor. In einem solchen Fall ist es einerseits denkbar, die Partikel zunächst in Suspension zu bringen, zu verdünnen und anschließend auf die oben beschriebene Weise zu untersuchen.

Sollen luftgetragene Partikel alternativ dazu direkt ICP-spektrometrisch analysiert werden, so stellt sich die Frage nach der Kalibration mit ebenfalls trockenen Partikeln wohldefinierter Masse und Zusammensetzung.

Die Lösungstropfen mit bekannter Elementkonzentration werden vom Tropfengenerator mit einer hohen Reproduzierbarkeit erzeugt. Daher wird erwartet, dass sich durch Trocknung dieser Tropfen aus den gelösten Elementen partikelartige Objekte vergleichbarer Größe, bzw. Masse formen. Um einschätzen zu können, ob sich die so erzeugten Partikel zur Kalibration bei der Elementbestimmung luftgetragener Partikel eignen, wurden sie gesammelt und mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Der Tropfengenerator wurde dazu am oberen Ende der in Abschnitt 3 beschriebenen Desolvatationseinheit eingesetzt und die generierten Tropfen auf dem Weg durch die geheizte Röhre verdampft. Die Fallstrecke betrug hierbei 80 cm. Durch die Säule wurde Argon geleitet, das in der äußeren der zwei konzentrisch angeordneten Röhren zunächst aufsteigt und gemeinsam mit den Tropfen am oberen Ende in das innere Rohr eintritt und darin nach unten strömt. Die Verdopplung der Wegstrecke, die das Gas im Innern des Desolvators zurücklegt, dient dazu, das Gas vor dem Kontakt mit den Tropfen auf die eingestellte Temperatur vorzuheizen.

Die festen Partikel, die durch die Verdampfung des Wassers entstehen, wurden am unteren Ausgang der Trockensäule auf einem Siliziumwafer aufgefangen und zur weiteren Untersuchung in ein Rasterelektronenmikroskop eingeführt.

4.3 Erzeugung von Partikeln durch Desolvatisierung von Tropfen

Es wurden Tropfen verschiedener Calciumlösungen (Calciumnitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und Calciumchlorid CaCl_2) und einer Goldlösung desolvatisiert, sowie Tropfen einer verdünnten Suspension von Goldnanopartikeln des Durchmessers 250 nm.

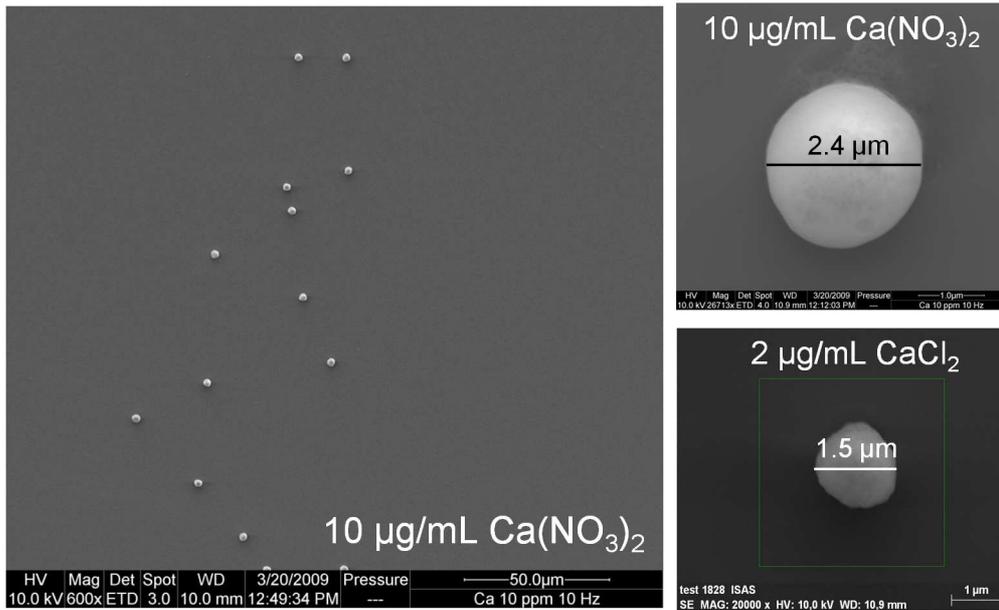


Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen von Partikeln, erzeugt durch Desolvatisierung von Tropfen einer Calciumnitratlösung (Ca-Konzentration 10 µg/ml) und einer Calciumchloridlösung (Ca-Konzentration 2 µg/ml, Tropfengröße jeweils 75 µm, Desolvatisierungstemperatur jeweils 150°C

Abb. 4.14 zeigt Partikel, die durch Desolvatisierung von 75 µm-Tropfen einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit einer Konzentration von 10 µg/ml Ca bei einer Temperatur von 150°C erzeugt wurden. Der Durchmesser der gesammelten Partikel betrug 2,4 µm und nahm erwartungsgemäß bei geringerer Ca-Konzentration ab. So betrug der Durchmesser von Partikeln, die durch Trocknung von ebenfalls 75 µm großen Tropfen einer 2 µg/ml CaCl_2 -Lösung bei gleicher Temperatur erzeugt wurden, 1,5 µm. Kleinere Partikel, die aus Tropfen mit einer Konzentration von weniger als 1 µg/ml generiert wurden, konnten nicht untersucht werden, da sie vom Elektronenstrahl des Mikroskops zu schnell aufgeheizt und verdampft wurden.

Nach Berechnungen (benutzte Dichten aus [50]) würde je nach Art des vorliegenden Hydrats im Fall von 75 µm-Tropfen einer CaCl_2 -Lösung mit einer

Ca-Konzentration von $2 \mu\text{g}/\text{ml}$ Partikeldurchmesser von $1,55 \mu\text{m}$ (Dihydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder $1,39 \mu\text{m}$ (Hexahydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) erwartet. Im Fall der Calciumnitratlösung mit einer Ca-Konzentration von $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ würde gemäß vorheriger Berechnungen ein Partikeldurchmesser von $1,9 \mu\text{m}$ erwartet. Während die Größen der erhaltenen Partikel beim Einsatz der CaCl_2 -Lösung in der aufgrund von Berechnungen erwarteten Größenordnung lagen, übertrafen die tatsächlichen Ausmaße der mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungstropfen hergestellten Partikel die berechneten.

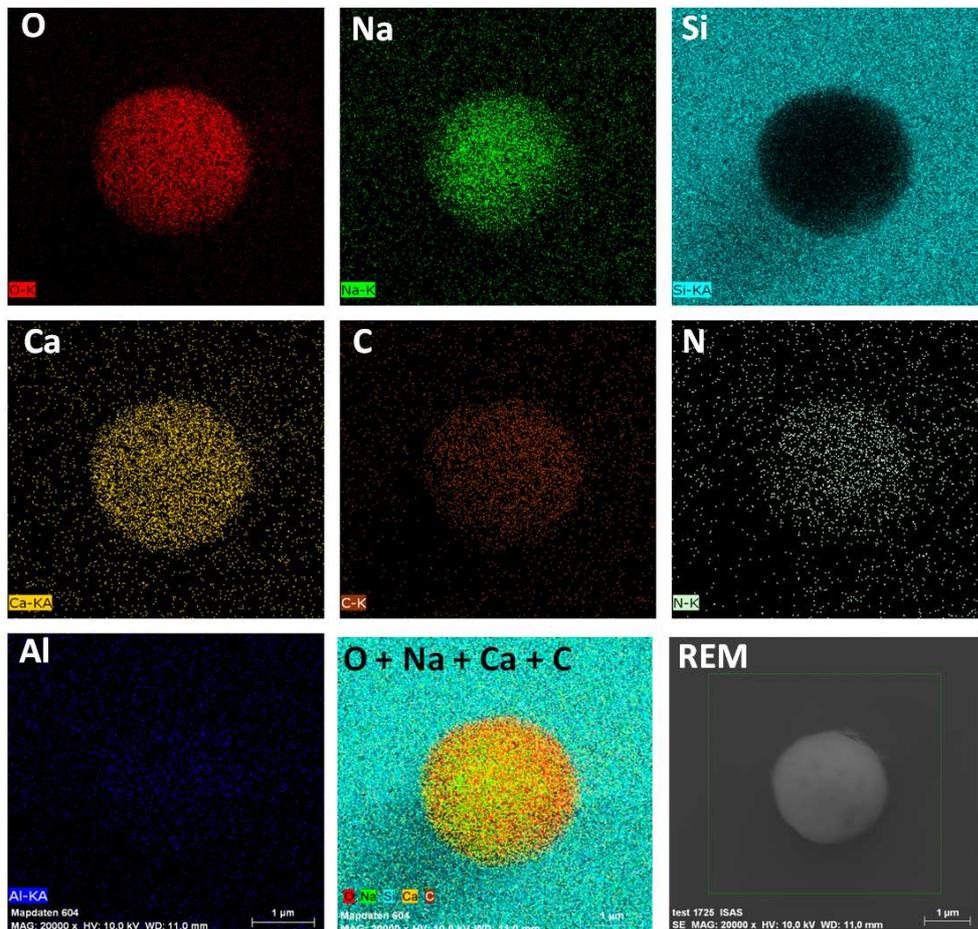


Abbildung 4.15: Elementverteilungen in einem Partikel, erzeugt durch Desolvatisierung eines $75 \mu\text{m}$ -Tropfens Calciumnitratlösung (Ca-Konzentration $10 \mu\text{g}/\text{ml}$) bei 150°C

4.3 Erzeugung von Partikeln durch Desolvatisierung von Tropfen

Ein flächenaufgelöster EDX-Scan (Abb. 4.15) zeigt, dass eine verhältnismäßig große Kontamination des verwendeten Standards durch Begleitelemente für den Größenunterschied verantwortlich ist, und dass diese Elemente in den Partikeln mit offenbar amorpher Struktur weitgehend homogen verteilt sind.

Der Versuch mit Tropfen einer Calciumnitratlösung zeigt, dass bei der Trocknung von Lösungstropfen grundsätzlich sphärische Partikel annähernd gleicher Größe erwartet werden können. Jedoch bildeten sich in einigen Fällen andere interessante Partikelstrukturen.

Wurden Tropfen der CaCl_2 -Lösung bei einer Temperatur von 190°C desolvatisiert, so bildeten sich häufiger Doppelstrukturen aus, die aus einem sphärischen und einem kristallinen Teil zusammengesetzt waren (Abb. 4.16). Ein EDX-Scan zeigte, dass es sich beim kristallinen Teil um NaCl handelte, während im sphärischen Partikel vor allem Calcium, Sauerstoff und in geringerer Konzentration auch Kohlenstoff, Stickstoff und Chlor in homogener Verteilung gefunden wurde. Bei einer Temperatur von 190°C reicht also die Zeit von ca. 1 s, die der Tropfen für den Weg durch den Desolvator benötigt, für die Trocknung und eine vollständige Separation des NaCl von den übrigen Elementen in der Lösung aus.

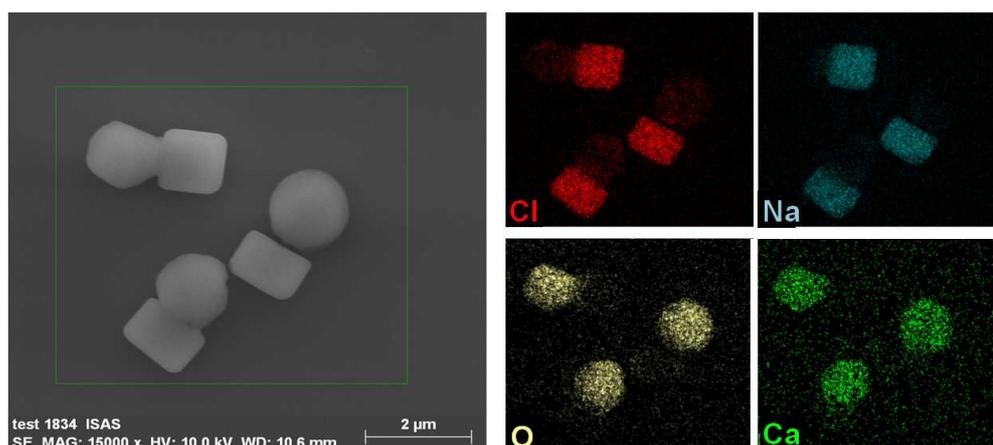


Abbildung 4.16: REM-Aufnahme von Partikeln, erzeugt durch Desolvatisierung von $75\ \mu\text{m}$ -Tropfen einer CaCl_2 -Lösung (Ca-Konzentration $2\ \mu\text{g}/\text{ml}$) bei 190°C , und entsprechende Elementverteilungen

Atomabsorptionsspektroskopische Messungen haben gezeigt, dass die Natriumkonzentration in der Ca-Lösung mit $1 \mu\text{g/ml}$ in der gleichen Größenordnung wie die Calciumkonzentration von $2 \mu\text{g/ml}$ liegt.

Bei der Untersuchung von Partikeln, die durch Desolvatation von Tropfen einer Goldchloridlösung (AuCl_3) erzeugt wurden, konnte ebenfalls eine Separation der gelösten Elemente beobachtet werden. Jedoch bildeten sich keine zusammenhängenden Strukturen ähnlich den in Abb. 4.16 dargestellten. Nach der Desolvatisierung von $65 \mu\text{m}$ -Tropfen einer Goldchloridlösung mit einer Goldkonzentration von $1 \mu\text{g/ml}$ bei 200°C wurden die in Abb. 4.17 gezeigten, sphärischen Partikel gefunden. Ihr Durchmesser beträgt ca. $2,3 \mu\text{m}$, und sie weisen einen hohen Grad an Monodispersität auf. In EDX-Messungen konnte jedoch in diesen Partikeln kein Gold nachgewiesen werden. Enthalten waren neben Cl weitere Kontaminanten aus der Lösung wie Na, Ca, C und O.

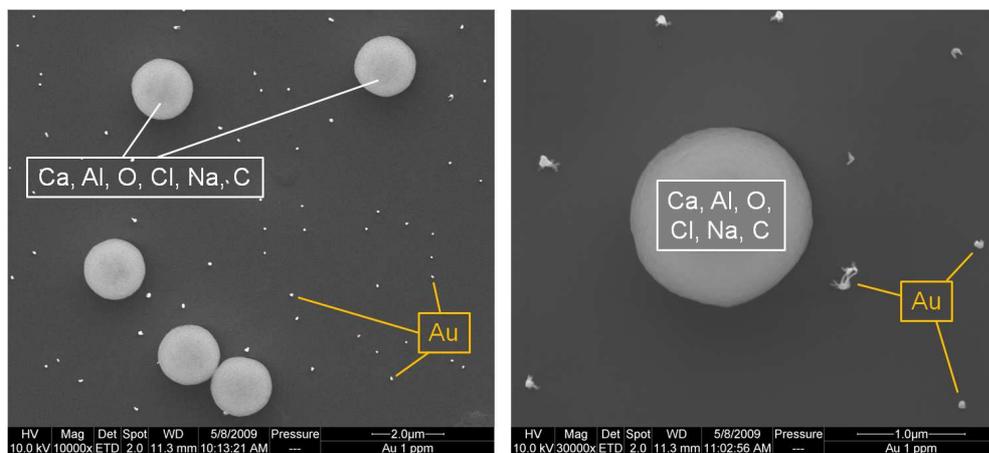


Abbildung 4.17: REM-Aufnahmen von Partikeln, erzeugt durch Desolvatisierung von $65 \mu\text{m}$ -Tropfen einer AuCl_3 -Lösung (Au Konzentration $1 \mu\text{g/ml}$) bei 200°C

Gold lag in Form kleinster Partikelsplitter vor, die um die größeren, sphärischen Partikel verteilt waren. Diese Splitter waren nicht sphärisch und hatten eine maximale Längenausdehnung von 250 nm . Neben Au konnten in ihnen keine weiteren Elemente nachgewiesen werden. Es wird angenommen, dass sich das in der Lösung enthaltene Gold bei der Desolvatisierung auf der Ober-

4.3 Erzeugung von Partikeln durch Desolvatisierung von Tropfen

fläche der entstehenden Partikel in Form kleiner Splitter sammelt und beim Auftreffen des Partikels auf den Siliziumwafer, mit dem die Partikel aufgefangen werden, abfallen, so dass sich die beobachteten Anordnungen von großen Partikeln und Goldsplintern ergeben.

Neben Tropfen einer Goldlösung wurden auch Tropfen desolvatisiert (bei $T = 200^\circ\text{C}$), die bereits Goldpartikel mit einem Durchmesser von 250 nm in fester Form enthielten. Dazu wurde eine Suspension von monodispersen Goldnanopartikeln hinreichend stark verdünnt, so dass im Mittel weniger als ein Partikel pro Tropfen enthalten war.

Gemäß des zuvor beobachteten Verhaltens von Goldlösungstropfen bei der Desolvatisierung wurde die Bildung von massiven, sphärischen Partikeln erwartet, die aus den Begleitelementen bestehen und von denen die Goldpartikel abgesetzt sind.

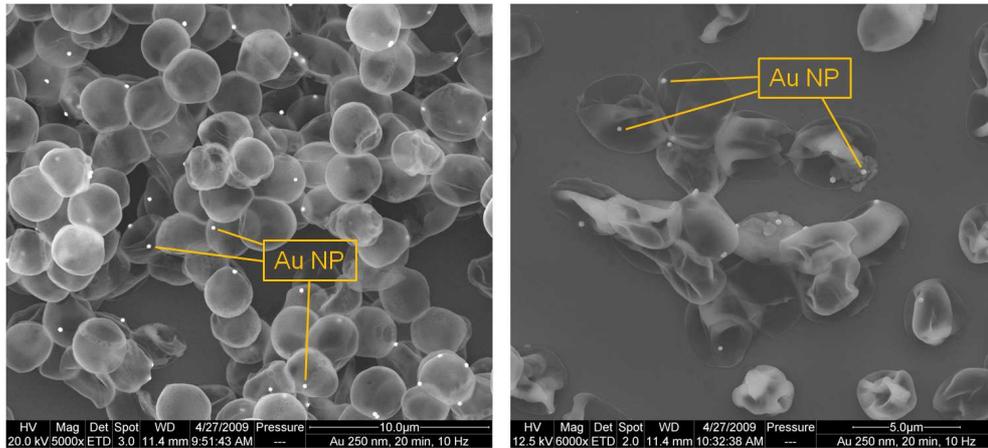


Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen von Strukturen, erzeugt durch Desolvatisierung von Tropfen einer verdünnten 250-nm-Au-Nanopartikel-Suspension bei 200°C

Das in Abb. 4.18 gezeigte Ergebnis überrascht. Es wurden hohle, sphärische Gebilde gefunden, die dünnwandig genug sind, dass der Elektronenstrahl des REM sie durchdringen kann. Die Goldpartikel sind als helle Punkte zu erkennen, die in die Wände der ballonartigen Strukturen eingebettet sind. Diese Strukturen blieben intakt, wenn sie auf eine bereits vorhandene Schicht ihrer selbst aufgetroffen waren, die den Aufprall gedämpft hat. Jedoch wurde an Stellen, an denen die Objekte aus dem Desolvator direkt auf die Wafer-

oberfläche auftreten, beobachtet, dass die Strukturen kollabiert waren (vgl. Abb. 4.18).

Das Bildungsverhalten von Partikeln bei der Trocknung von Flüssigkeitstropfen hängt wesentlich vom Verhältnis der Konvektion zur Diffusion der gelösten Komponenten ab. Dieses Verhältnis wird durch die Péclet-Zahl Pe beschrieben. In der Beziehung für die Péclet-Zahl eines gelösten Stoffes x

$$Pe_x = \frac{\kappa}{8D_x} \quad (4.2)$$

steht κ für die Verdampfungsrate des flüssigen Lösungsmittels und D_x für den Diffusionskoeffizienten des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit [51].

Ist das Verhältnis dieser Größen, d.h. die Péclet-Zahl, klein, so entstehen massive Partikel, da sich infolge der hohen Mobilität der gelösten Stoffe während der Desolvatisierung kein starker radialer Konzentrationsgradient einstellt. Entsprechend den oben beschriebenen Beobachtungen liegt dieser Fall bei der Trocknung von Tropfen der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - und CaCl_2 -Lösung bei 150°C vor.

Bei Vorliegen einer großen Péclet-Zahl, d.h. wenn die Verdampfungsrate groß ist gegen die ablaufende Diffusion, kommt es zu einer Anreicherung des gelösten Stoffes an der Oberfläche von Tropfen. Dort kann sich eine feste Schicht ausbilden, die einen noch flüssigen Kern umgibt. Wird die verbleibende Flüssigkeit weiter erhitzt, so verdampft sie und entweicht durch Brüche in der äußeren Schicht, die infolge des Innendrucks entstanden sind [51]. Zurück bleiben ballonartige Gebilde, wie sie in Abb. 4.18 dargestellt sind.

Die Bildung massiver Partikel im Fall der Desolvatisierung von CaCl_2 -Tropfen bei 190°C lässt insgesamt auf eine niedrige Péclet-Zahl schließen. Die beobachtete Trennung der NaCl -Kristalle von den amorphen, sphärischen Partikeln aus den weiteren Elementen kann auf den deutlich höheren Diffusionskoeffizienten von Na^+ -Ionen gegenüber Ca^{++} -Ionen [50] zurückzuführen sein. Gleichzeitig trägt die hohe chemische Affinität von Na^+ und Cl^- -Ionen zur Bildung der Kristalle bei.

4.3 Erzeugung von Partikeln durch Desolvatisierung von Tropfen

Es wird angenommen, dass die beobachteten Goldsplitter sich durch Reduktion von AuCl_3 zu Au an verschiedenen Stellen im Tropfen bilden. So entstandene Ansammlungen elementaren Goldes werden durch Konvektion bei der Trocknung des Tropfens an dessen Oberfläche transportiert, wo sie durch die Oberflächenspannung gehalten werden und sich zu großer Zahl sammeln, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist und die Splitter sich auf der Oberfläche des entstandenen Partikels befinden.

Durch die Trennung und die starken Größenunterschiede der entstandenen Objekte würden in einer ICP-spektroskopischen Analyse solcher Partikel verschiedene im ursprünglichen Lösungstropfen enthaltene Elemente unter Umständen zu unterschiedlichen Zeiten detektiert werden, oder die Signalformen würden sich deutlich voneinander unterscheiden, so dass ein Vergleich erschwert oder unmöglich wird.

Derartige Untersuchungen konnten aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden.

4.4 Übergang zur Massenspektrometrie

In Bezug auf die Nachweisstärke ist die ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) der ICP optischen Emissionsspektrometrie (ICP-OES) überlegen. Üblicherweise geht man beim Übergang zur ICP-MS von einer Senkung der Nachweisgrenze um drei Größenordnungen aus.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Detlef Günther an der ETH Zürich wurden Experimente durchgeführt, um die Methode des Einsatzes einzelner Mikrotröpfchen mit der ICP-Massenspektrometrie zu koppeln [52].

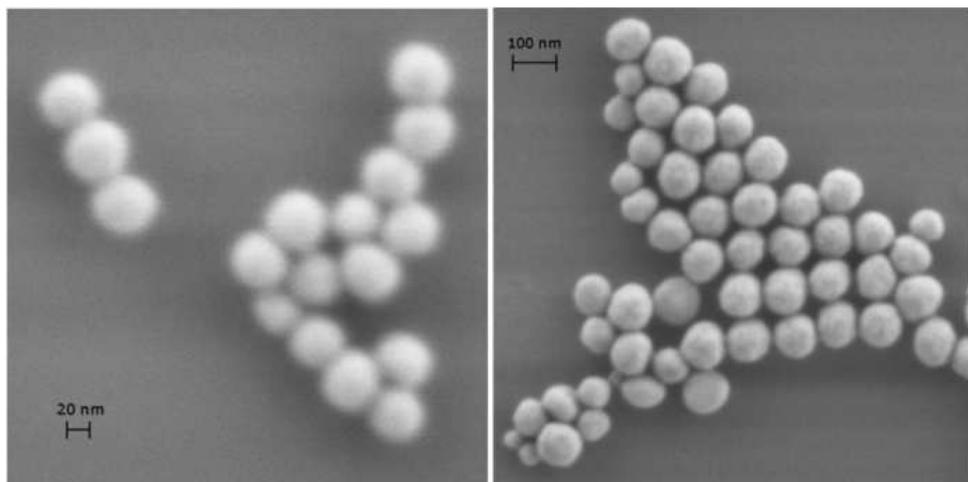


Abbildung 4.19: REM-Aufnahmen der eingesetzten Au Nanopartikel mit Durchmessern von 50 nm (links) und 90 nm (rechts), aus [52]

Im Experiment wurden Gold- und Silber-Nanopartikel mit Durchmessern von 30 bis 110 nm mittels Mikrotröpfchen in das ICP eingetragen und die Signale eines nachgeschalteten Quadrupolmassenspektrometers (Elan 6000, Perkin Elmer) aufgenommen.

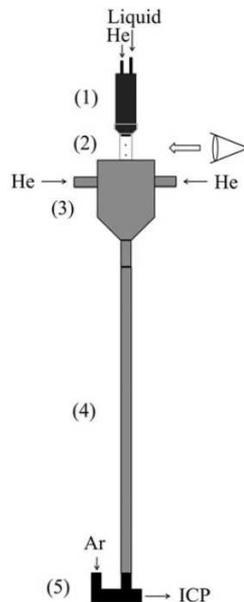


Abbildung 4.20: Schematische Darstellung der benutzten Anordnung für die Desolvatisierung der Tropfen und den Eintrag ins ICP (1: Tropfengenerator, 2: PMMA-Rohrstück zur Tropfenbeobachtung, 3: Gasadapter, 4: Stahlrohr (Innendurchmesser 4 mm), 5: T-Stück), aus [52]

Die Tropfen passierten nach ihrer Erzeugung ein 35 cm langes Fallrohr (Innendurchmesser 4 mm, s. Abb. 4.20), so dass sie desolvatisiert wurden, bevor sie ins ICP geleitet wurden. Dies war notwendig, um einen verlustfreien Transport zu gewährleisten.

Die Häufigkeit eines Messereignisses bei einem bestimmten Masse-Ladungs-Verhältnis aufgetragen gegen die Signalhöhe in Counts pro Sekunde wurde in Form von Histogrammen dargestellt (s. Abbn. 4.21 und 4.22).

Abb. 4.19 zeigt REM-Aufnahmen der untersuchten Au-Partikel. Es ist erkennbar, dass die Partikel, die zur Verfügung standen, keine einheitlich sphärische Form besitzen und eine breite Massenverteilung aufweisen. So sind die in Abbn. 4.21 und 4.22 gezeigten breiten Signalverteilungen, die gemessen wurden, zu erklären.

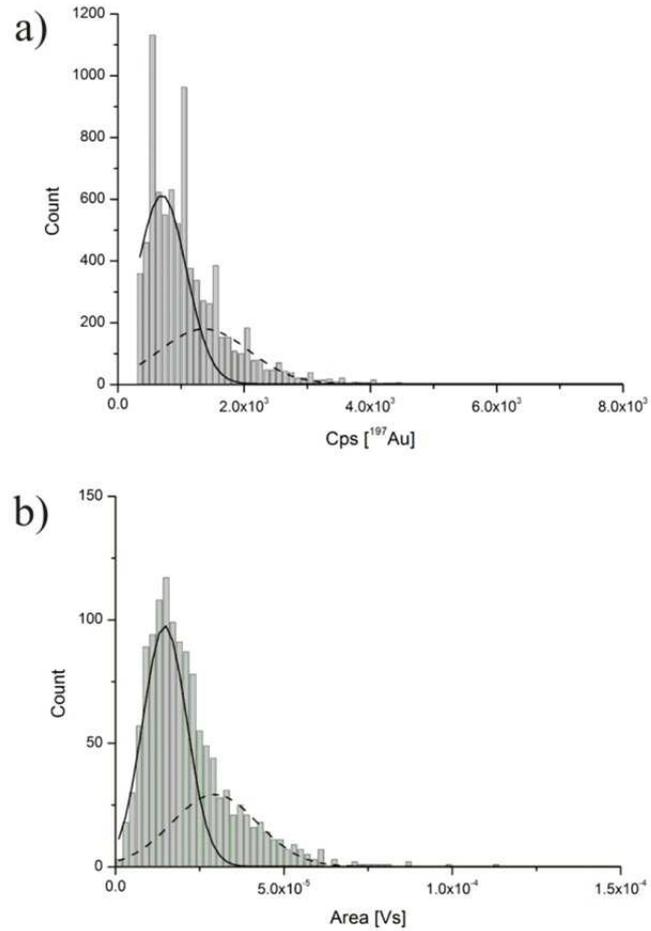


Abbildung 4.21: Histogrammdarstellung der Signalintensitäten beim Eintrag von Au-Nanopartikeln ($d = 50$ nm), ermittelt mit der ICP-MS Steuer- und Messsoftware (a) und durch Verarbeitung von direkt gemessenen Oszilloskopdaten (b) für einen (durchgezogene Linie) und zwei (gestrichelte Linie) Partikel pro Tropfen, aus [52]

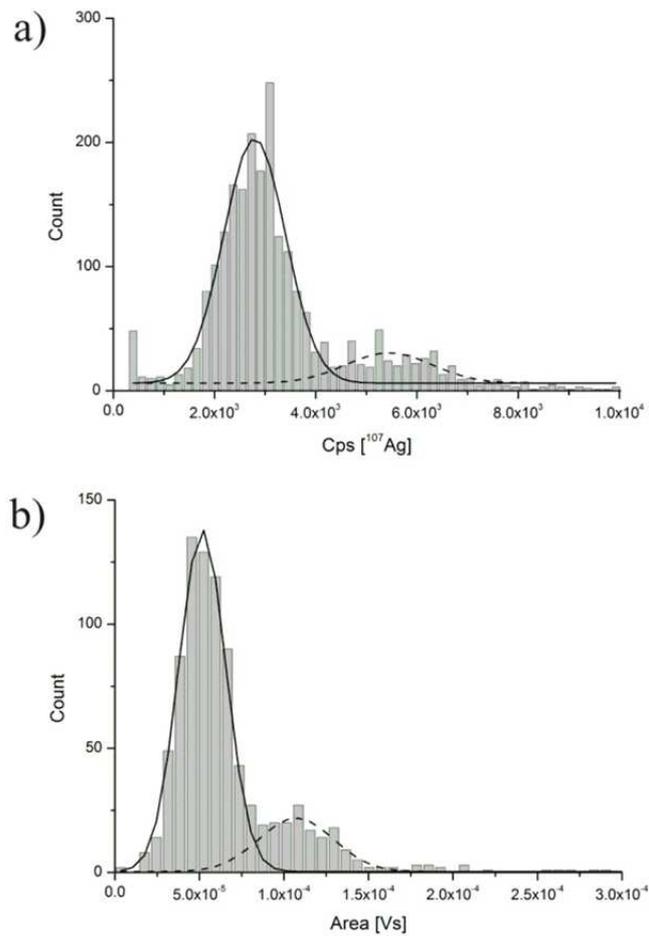


Abbildung 4.22: Histogrammdarstellung der Signalintensitäten beim Eintrag von Ag-Nanopartikeln ($d = 110$ nm), ermittelt mit der ICP-MS Steuer- und Messsoftware (a) und durch Verarbeitung von direkt gemessenen Oszilloskopdaten (b) für einen (durchgezogene Linie) und zwei (gestrichelte Linie) Partikel pro Tropfen, aus [52]

Eine Abschätzung der 3σ -Nachweisgrenze, sowohl für Au-, als auch für Ag-Nanopartikel ist in Tab. 4.1 angegeben.

Element	Nachweisgrenze, Partikelgröße	Nachweisgrenze, Masse
Au	21 nm	0,09 fg
Ag	33 nm	0,2 fg

Tabelle 4.1: 3σ -Nachweisgrenzen für die massenspektrometrische Analyse von Au und Ag Nanopartikeln, aus [52]

Weitere Experimente mit Partikelproben schmalere Massenverteilung sind geplant.

4.5 Interpretation von Linienemissionsintensitäten beim Tropfeneintrag

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, dass eine ICP-spektrometrische Elementmassenbestimmung von Partikeln, sowie eine Kalibration der Messungen mit monodispersen Lösungstropfen grundsätzlich möglich sind. Die in den gezeigten Beispielen benutzten Partikel waren jedoch vergleichsweise groß. Um dem Ziel einer Charakterisierung von Nanopartikeln bis zu einer kritischen Größe von 10 nm mittels ICP-Spektrometrie (insbesondere ICP-Massenspektrometrie) näher zu kommen, muss die Methode optimiert werden. Notwendig für eine solche Optimierung ist das Verständnis der Prozesse, die bei der Probenatomisierung auftreten, ihrer Wechselwirkungen und Abhängigkeiten von den experimentellen Parametern.

Anhand optisch-spektroskopischer Messungen kann die Entwicklungsgeschichte eines Tropfens oder Partikels bei der Bewegung durch das ICP nachvollzogen werden. Die end-on Beobachtung der Emission von Spektrallinien liefert dabei Informationen über die gesamte zeitliche Abfolge von Ereignissen, da Licht aus dem Plasma über die komplette Länge gesammelt wird. Durch die side-on Beobachtung lassen sich diese Ergebnisse durch räumliche Informationen über den Einsatz und Ablauf der Atomisierung erweitern.

Abbildung 4.23 zeigt die simultan end-on gemessenen Intensitätsverläufe von zwei Emissionslinien der Balmer-Serie des Wasserstoffs (H_{α} bei 656,3 nm und H_{β} bei 486,1 nm), einer neutralen Sauerstofflinie (777,2 nm) und der Calciumionen-Resonanzlinie bei 393,4 nm. In den Abbn. 4.24 - 4.27 sind dazu die nacheinander an verschiedenen Positionen der Torch gemessenen side-on-Intensitäten der selben Emissionslinien dargestellt. Es wurden 49 μm -Tropfen einer 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Ca-Standardlösung mit einer Injektorgasflussrate von 0,2431/min in das ICP eingetragen. Die in den Abbn. 4.23 - 4.27 dargestellten Intensitätsverläufe wurden aus jeweils ca. 750 Einzelsignalen gemittelt. Am linken Rand jedes Diagramms sind die entsprechenden Standardabweichungen durch Balken angezeigt.

Wie erwartet fallen die Einsatzpunkte der end-on-Signale von Wasserstoff

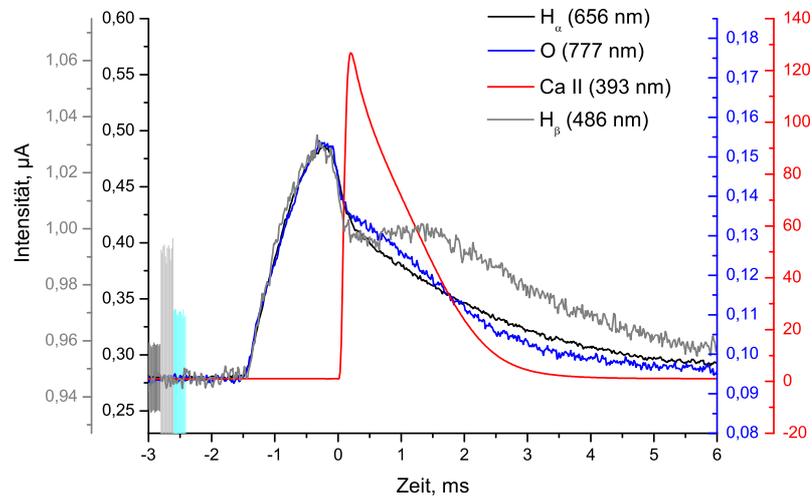


Abbildung 4.23: Zeitlicher Verlauf der end-on gemessenen Emissionslinien von Wasserstoff ($\lambda_{H\alpha} = 656,3 \text{ nm}$, $\lambda_{H\beta} = 486,1 \text{ nm}$), Sauerstoff ($\lambda_O = 777,2 \text{ nm}$) und Calcium ($\lambda_{Ca} = 393,4 \text{ nm}$), Gasfluss: 0, 2431/min

und Sauerstoff zusammen. Dieser Punkt zeigt das Einsetzen der Tropfenverdampfung und der Dissoziation des Wassers, sowie die daran anschließende Anregung von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen an. Wie bereits in [44] gezeigt, beginnt die Atomisierung des Analyten, wenn die Verdampfung des Tropfens abgeschlossen ist. Von diesem Zeitpunkt an wächst die Dampfwolke aus Analytatomen und -ionen infolge der Diffusion, während sie sich entlang des Plasmas bewegt. Der Einsatz des end-on-Analytsignales wurde in allen Messungen als Nullpunkt der Zeitskala gewählt, um eine einheitliche zeitliche Referenz zu erhalten. Obwohl die Wasserstoff- und Sauerstoffwolken aufgrund der Diffusion zum Zeitpunkt der Analytatomisierung bereits ausgedehnt sind, ist in den entsprechenden Signalen in Abb. 4.23 deutlich die Einsenkung in der Intensität zu sehen, die auf die starke lokale Kühlung durch die Atomisierung zurückzuführen ist. Das H_{β} -Signal weist verglichen mit dem H_{α} -Signal eine größere relative Einsenkung auf, da die Besetzungsdichte des oberen Energieniveaus der H_{β} -Linie stärker von der lokalen Temperaturänderung beeinflusst wird, als die des oberen Energieniveaus der H_{α} -Linie. Das Intensitätsverhältnis der H_{α} - und H_{β} -Linie wird im Rahmen der Messgenauigkeit

4.5 Interpretation von Linienemissionsintensitäten beim Tropfeneintrag

ab ca. 2 ms zeitunabhängig, d.h. der Einfluss der Analytatomisierung auf die Emissionssignale der Elemente des Lösungsmittels ist nicht mehr messbar.

In einem Vergleichsexperiment wurden Tropfen gleicher Größe einer um den Faktor 100 schwächeren Ca-Lösung, sowie Tropfen reinen Wassers bei gleichem Gasfluss in das ICP eingetragen. Der oben beschriebene Effekt der Analytatomisierung auf die Wasserstoff- und Sauerstoffsignale tritt deutlich schwächer auf, verschwindet jedoch auch bei Abwesenheit von Calcium nicht gänzlich. Es ist anzunehmen, dass in der Lösung enthaltene Kontaminationselemente geringer Konzentration für das Bestehen des Effekts verantwortlich sind.¹ Überraschend ist jedoch, dass ein lokal, d.h. in einem kleinen Untervolumen der ausgedehnten H- und O-Elementwolken, wirkender Prozess deutlich messbare Effekte auf das Gesamtemissionssignal von Wasserstoff und Sauerstoff hat.

Durch die seitliche Beobachtung kann die Position des Einsatzes der Atomisierung bestimmt werden. Im hier vorliegenden Fall der 49 μm -Tropfen einer Ca-Lösung (10 $\mu\text{g}/\text{ml}$) und bei einem Gasfluss von 0,243 l/min liegt diese knapp unterhalb der niedrigsten einstellbaren Beobachtungsposition von $z = -19,6 \text{ mm}$, d.h. 19,6 mm unter dem oberen Ende der ICP-Torch. Dieser Punkt liegt dabei 8,2 mm oberhalb der Öffnung des Injektors, durch den die Tropfen ins Plasma eingebracht werden.

Die side-on an den Positionen $z = -19,6 \text{ mm}$ und $z = -10,6 \text{ mm}$ (unterhalb Torchende), sowie $z = +0,4 \text{ mm}$ und $z = +10,4 \text{ mm}$ (oberhalb Torchende) gemessenen Intensitäten der Ca II-Ionenresonanzlinie (393,4 nm), der Linien H_α und H_β des Wasserstoffs und einer Sauerstofflinie (777,2 nm) sind in den Abbn. 4.24 - 4.27 wiedergegeben.

¹Messungen, die im Februar 2012 von George Chan in der Arbeitsgruppe von Prof. Gary Hieftje an der Indiana University in Bloomington, IN, USA durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass dieser Effekt auf eine geringfügige, transiente Impedanz- und Volumenänderung ($\sim 1\%$) des Plasmas durch das Wasser des Tropfens zurückgeht.

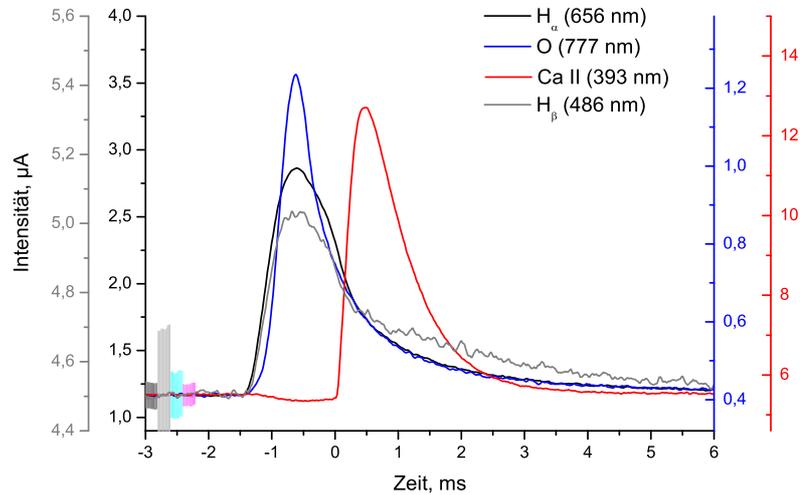


Abbildung 4.24: Zeitlicher Verlauf der side-on gemessenen Emissionslinien von Wasserstoff ($\lambda_{\text{H}\alpha} = 656,3 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{H}\beta} = 486,1 \text{ nm}$), Sauerstoff ($\lambda_{\text{O}} = 777,2 \text{ nm}$) und Calcium ($\lambda_{\text{Ca}} = 393,4 \text{ nm}$), Gasfluss: $0,2431/\text{min}$, Tropfengröße: $49 \mu\text{m}$, Ca-Konzentration: $10 \mu\text{g}/\text{ml}$, $z = -19,6 \text{ mm}$

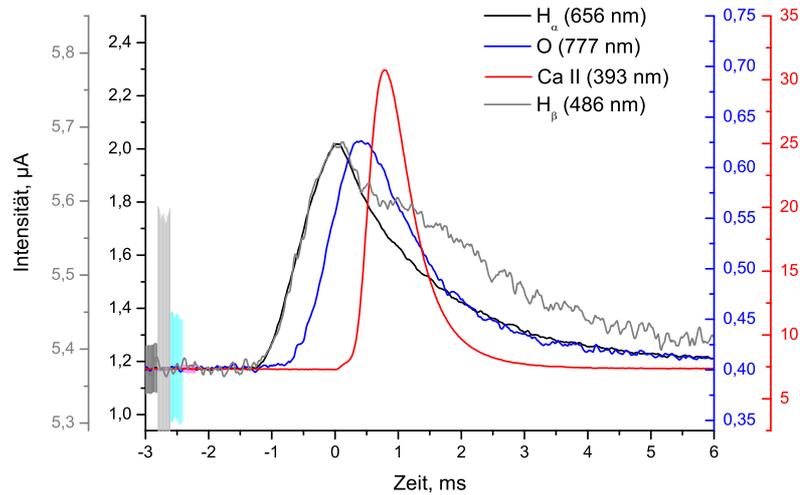


Abbildung 4.25: Zeitlicher Verlauf der side-on gemessenen Emissionslinien von Wasserstoff ($\lambda_{\text{H}\alpha} = 656,3 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{H}\beta} = 486,1 \text{ nm}$), Sauerstoff ($\lambda_{\text{O}} = 777,2 \text{ nm}$) und Calcium ($\lambda_{\text{Ca}} = 393,4 \text{ nm}$), Gasfluss: $0,2431/\text{min}$, Tropfengröße: $49 \mu\text{m}$, Ca-Konzentration: $10 \mu\text{g}/\text{ml}$, $z = -10,6 \text{ mm}$

4.5 Interpretation von Linienemissionsintensitäten beim Tropfeneintrag

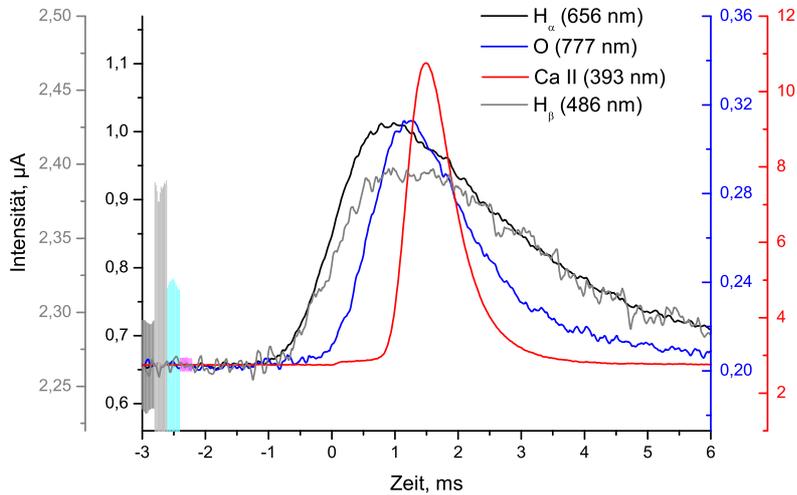


Abbildung 4.26: Zeitlicher Verlauf der side-on gemessenen Emissionslinien von Wasserstoff ($\lambda_{H\alpha} = 656,3 \text{ nm}$, $\lambda_{H\beta} = 486,1 \text{ nm}$), Sauerstoff ($\lambda_{O} = 777,2 \text{ nm}$) und Calcium ($\lambda_{Ca} = 393,4 \text{ nm}$), Gasfluss: $0,2431/\text{min}$, Tropfengröße: $49 \mu\text{m}$, Ca-Konzentration: $10 \mu\text{g}/\text{ml}$, $z = +0,4 \text{ mm}$

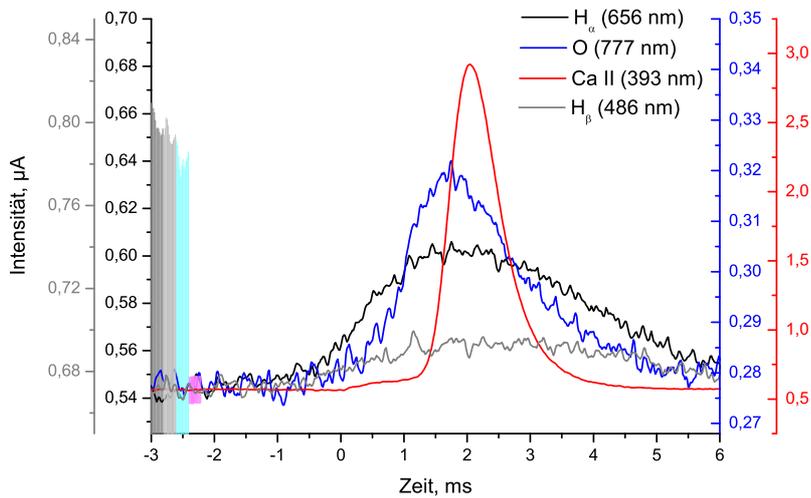


Abbildung 4.27: Zeitlicher Verlauf der side-on gemessenen Emissionslinien von Wasserstoff ($\lambda_{H\alpha} = 656,3 \text{ nm}$, $\lambda_{H\beta} = 486,1 \text{ nm}$), Sauerstoff ($\lambda_{O} = 777,2 \text{ nm}$) und Calcium ($\lambda_{Ca} = 393,4 \text{ nm}$), Gasfluss: $0,2431/\text{min}$, Tropfengröße: $49 \mu\text{m}$, Ca-Konzentration: $10 \mu\text{g}/\text{ml}$, $z = +10,4 \text{ mm}$

Bei $z = -19,6$ mm setzen die Wasserstoff- und Sauerstoffsignale nahezu zeitgleich ein, und auch die maximale Intensität wird zur etwa gleichen Zeit erreicht. Der Beginn liegt 1,5 ms vor dem Einsatz der Emission der Calciumionenlinie. Da der Beginn des side-on- und end-on-Signals der Calciumlinie zusammenfallen, ist davon auszugehen, dass bei den gewählten experimentellen Parametern (d.h. Gasfluss, Tropfengröße und Konzentration) der Einsatzpunkt der Atomisation des Analyten nahe der Position $z = -19,6$ mm, und damit in einem sehr früh durchlaufenen Bereich des Plasmas, liegt. Die Wasserstoff- und Sauerstoffatome, die der Tropfenverdampfung entstammen, erreichen diesen Punkt früher. Da sowohl der Einsatz der Emission, als auch das Erreichen der Maximalintensitäten zeitgleich bei Wasserstoff und Sauerstoff erfolgen, obwohl beide Elemente deutlich verschiedene Diffusionseigenschaften besitzen, ist davon auszugehen, dass auch die Position des Beginns der Tropfenverdampfung in der Nähe von $z = -19,6$ mm liegt.

Bei einer Beobachtungshöhe von $z = -10,6$ mm tritt der Anstieg der Emission der H-Linie bei $t = -1$ ms auf. Der Einsatz des Sauerstoffsignals folgt mit einer Verzögerung von 0,5 ms bei $t = -0,5$ ms. Die zeitlichen Positionen der Signalmaxima sind ebenso gegeneinander verschoben. Hier wird der Einfluss der unterschiedlichen Diffusionsraten von H und O ersichtlich.

Bei $z = +0,4$ mm ist eine weitere Verschiebung von Einsatz und Maximum der Signale erkennbar. Der Abstand der Einsatzpunkte der O- und Ca-Signale zum Beginn der H-Signale ist hier um ca. 0,2 ms größer als bei $z = -10,6$ mm.

Der Rückgang der H- und O-Intensität während der Atomisierung des Calciums, die bereits in den end-on-Signalen deutlich erkennbar war, tritt auch in den side-on gemessenen Signalen auf. So zeigt sich etwa eine Einsenkung des H_{β} -Signals bei $z = -10,6$ mm zur Zeit der Ca-Emission, deren Maximum bei 0,8 ms liegt. Ähnlich wie im Fall der end-on-Signale ist auch hier eine Zeitunabhängigkeit des H_{α}/H_{β} -Verhältnisses ab 2 ms zu finden. Ein ähnliches Verhalten der H-Signale zeigt sich bei der Beobachtungshöhe $z = 0,4$ mm. Es ist jedoch weniger ausgeprägt in der Zeit vor 2 ms. Dies bedeutet, dass die Analytwolke sich annähernd im Temperaturgleichgewicht mit dem Plasmavolumen befindet, in dem auch H und O anwesend sind.

Die Breiten der side-on-Signalverläufe geben eine ungefähre Auskunft über

die Durchmesser der Atomwolken, deren Größen zu einer bestimmten Zeit an einer bestimmten Position im ICP vom Einsatzpunkt der Atomisierung und damit vom Gasfluss abhängen. Die Asymmetrie der Signale spiegelt dabei das Maß der Diffusion der Wolke während des Passierens des Beobachtungspunktes wider. Hierbei ist zu beachten, dass das Plasma keine homogene Temperaturverteilung besitzt, so dass insbesondere bei stark ausgedehnten Wolken Bereiche des Plasmas mit unterschiedlichen Gastemperaturen erreicht werden, und dass dies Einfluss auf die Anregungsbedingungen und damit auf die Signalintensität hat. Für stark ausgedehnte Atomwolken ist aufgrund des radialen Profils der Gasgeschwindigkeit und ihres axialen Gradienten [53] zudem nicht mehr von einer streng sphärischen Form der Wolke auszugehen.

4.6 Abhängigkeiten der Analytatomisierung

4.6.1 Abhängigkeit vom Transportgasfluss

Der zentrale Gasfluss durch den Injektor sorgt für den Transport und Eintrag der zu untersuchenden Probe zum, bzw. in das ICP. Eine Veränderung der Flussrate und die damit verbundene Veränderung der Gasgeschwindigkeit bedingt unterschiedliche Transportbedingungen der Tropfen. Gleichzeitig bewirken die veränderten Flussbedingungen eine Änderung der Temperaturverteilung im Plasma, insbesondere im Zentralkanal des ICP, da sich neben der Gasgeschwindigkeit auch das pro Zeiteinheit in das Plasma eingebrachte Gasvolumen ändert, das mit Raumtemperatur im Vergleich zu den Gastemperaturen im Plasma kalt ist. Durch die starke lokale Kühlung des Plasmas im Zentralkanal bei Erhöhung des Injektorgasflusses wird der Einsatzpunkt der Atomisierung stromabwärts im ICP verschoben. Zusätzlich wird die Wechselwirkungszeit der eingebrachten Proben, d.h. einzelner Tropfen oder Partikel, mit dem heißen Plasma verkürzt.

Von der Arbeitsgruppe PLASMANT unter der Leitung von Prof. Dr. Anemie Bogaerts in Antwerpen durchgeführte numerische Simulationen der Strömungsverhältnisse im ICP für verschiedene Gasflüsse [54] haben gezeigt, dass bei Werten unterhalb von 0,141/min bei einem Enddurchmesser des

Injektors von 1 mm Turbulenzen im vorderen Bereich des Plasmas und teilweise rückwärts gerichtete Gasströmungen auftreten, die die Trajektorien von Tropfen, bzw. Partikeln beeinflussen können (vgl. Abb. 4.28).

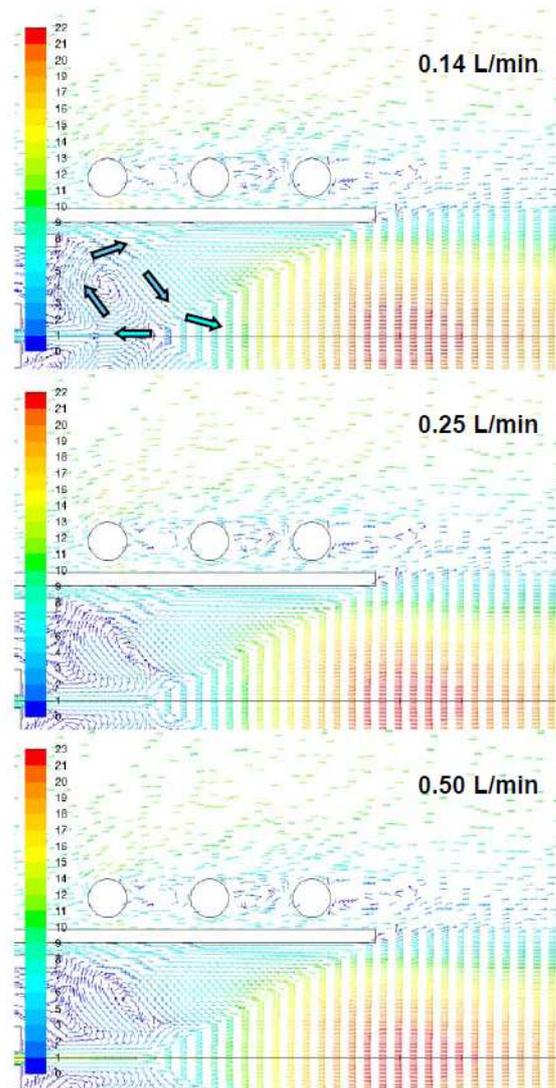


Abbildung 4.28: Strömungsbedingungen im benutzten ICP bei Injektorgasflüssen von 0,141/min, 0,251/min und 0,51/min, berechnet von der PLASMANT Arbeitsgruppe in Antwerpen. [54] Die angegebenen Zahlenwerte stehen für die Gasgeschwindigkeit in m/s. Der wirbelförmige Strömungsverlauf und die teilweise rückwärts gerichtete Strömungsrichtung bei 0,141/min werden durch Pfeile verdeutlicht.

Die Modellierung basiert auf den Parametern des für die Experimente in der vorliegenden Arbeit eingesetzten ICP und der Annahme von LTE-Bedingungen.

Abb. 4.29 zeigt die Position des Einsatzpunktes der Atomisierung des Analyten in Abhängigkeit vom eingestellten Injektorgasfluss. Es wurden dazu Tropfen einer Ca-Lösung in das ICP eingetragen und mittels side-on-Messung der Ca II-Linie bei $\lambda = 393,4 \text{ nm}$ die Position des ersten Auftretens eines Signals bestimmt. Die Konzentration betrug stets $10 \mu\text{g/ml}$, während die Tropfengröße im Bereich von $49 - 54 \mu\text{m}$ variierte. Dies verursacht eine relativ starke Streuung der Daten (vgl. Abschnitt 4.6.2).

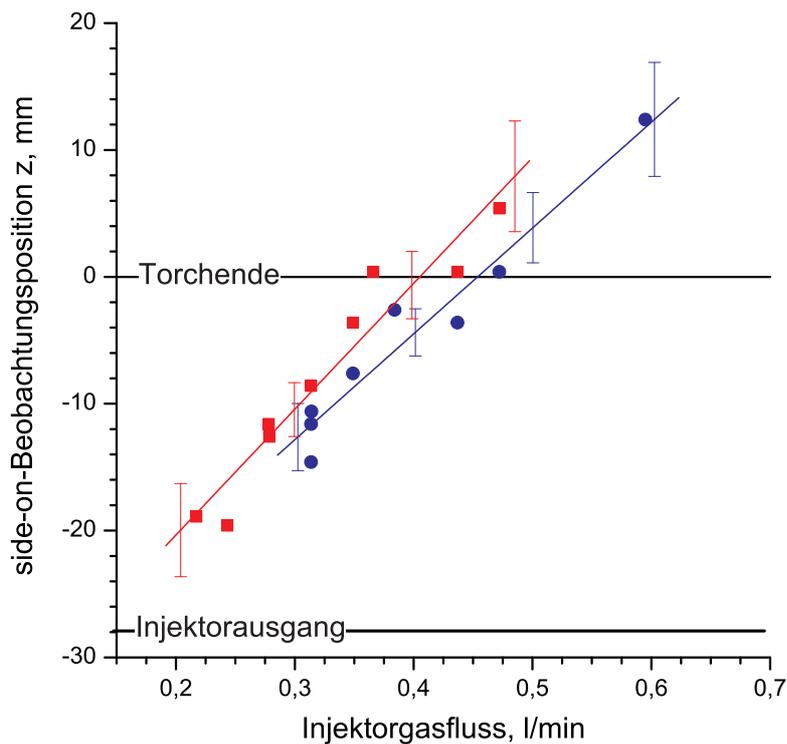


Abbildung 4.29: Einsatzposition der Atomisierung (blau) und Position, an der maximale side-on-Signale gemessen wurde (rot), relativ zum oberen Ende der ICP-Torch ($z = 0 \text{ mm}$) in Abhängigkeit vom eingestellten Zentralgasfluss. Dargestellt sind Messpunkte, sowie die errechnete Ausgleichsgerade.

Der Einsatzpunkt der Atomisierung hängt stark vom eingestellten Injektorgasfluss ab. Wird dieser von 0,25 l/min auf 0,5 l/min erhöht, so verschiebt sich der Einsatzpunkt von $Z \approx -20$ mm unterhalb des Torchendes um 25 mm bis zur Position $z = +5$ mm außerhalb der ICP-Torch. Eine Variation von 0,01 l/min verursacht demnach im Mittel eine räumliche Verschiebung des Startpunktes der Atomisierung von 1 mm. Aufgrund der Genauigkeit des Gasflusssteuergerätes von etwa 0,02 l/min (2% des Maximalflusses von ca. 2 l/min) kann eine derartige Präzision von Experiment zu Experiment nicht gewährleistet werden. Aus diesem Grund kann eine Einstellung des Gasflusses mit höherer Reproduzierbarkeit nur erfolgen, indem dieser derart angepasst wird, dass die side-on-Signalform der Form im vorhergehenden Experiment entspricht.

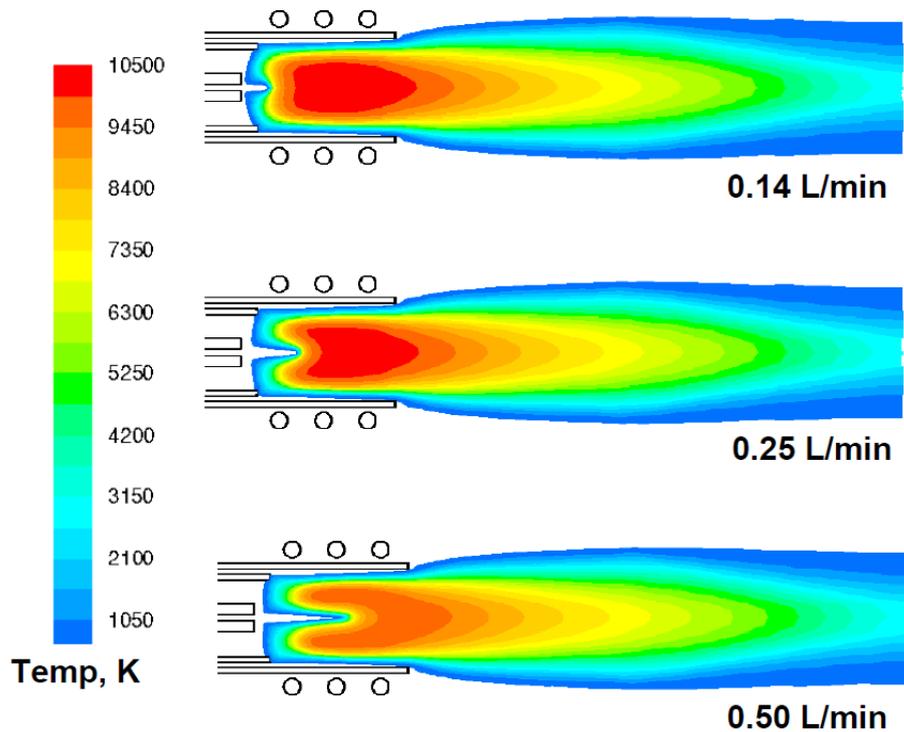


Abbildung 4.30: Durch Modellierung erhaltene Temperaturverteilung im benutzten ICP für Injektorgasflüsse von 0,14 l/min, 0,25 l/min und 0,5 l/min. Die Berechnungen wurden durchgeführt von der PLASMANT Arbeitsgruppe in Antwerpen [54].

Die numerischen Simulationen von PLASMANT zeigen, dass sich durch eine Veränderung der Gasflussrate der Ort des starken Temperaturanstiegs im Zentralkanal des ICP verschiebt [54] (vgl. Abb. 4.30). Die Positionsverschiebung des Anfangspunktes der Atomisierung ist eine direkte Konsequenz dieses Effekts.

4.6.2 Abhängigkeit von der Tropfengröße

Die Verdampfung einer größeren Masse ist energieaufwendiger und verursacht daher eine stärkere lokale Kühlung des Plasmas. Daher wird erwartet, dass beim Eintrag von Tropfen die Position, an der die Atomisierung des Analyten einsetzt, neben dem eingestellten Transportgasfluss auch von den Eigenschaften der Probe, wie z.B. der Tropfengröße, abhängt.

Die Stärke dieser Abhängigkeit wurde in einem Experiment untersucht, in dem mit jedem Spannungspuls von Generator gleichzeitig zwei Tropfen unterschiedlicher Größe erzeugt werden (vgl. Abb. 4.31) und gemeinsam, jedoch ohne sich auf dem Transportweg zu vereinigen, zum ICP transportiert werden, in das sie in kurzem zeitlichen Abstand eintreten. Beide Tropfen erfahren auf diese Weise identische Plasmabedingungen.

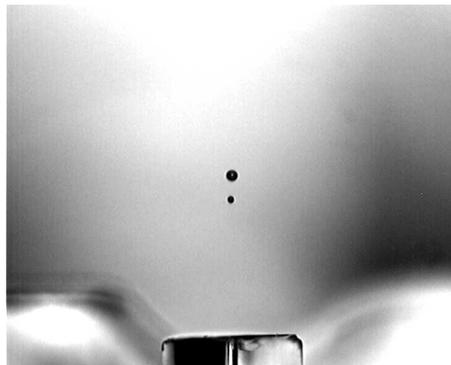


Abbildung 4.31: Kamerabild der erzeugten Doppeltropfen einer 10 µg/ml Ca-Lösung, Durchmesser: 49 µm (oberer Tropfen) und 30 µm (unterer Tropfen)

Die Wiederholrate des Tropfengenerators wurde dabei mit 5 Hz so gewählt, dass der zeitliche Abstand der Signale beider gleichzeitig erzeugten Tropfen klein ist gegen die Zeit zwischen zwei Generatorpulsen. Als Analyt wurde Calcium verwendet, das in einer Lösung mit einer Konzentration von 10 µg/ml

vorlag. Die Durchmesser der Tropfen wurden zu $30\ \mu\text{m}$ und $49\ \mu\text{m}$ bestimmt.

Der Abstand zwischen den Signalen beider Tropfen ist stark gasflussabhängig. So beträgt die Zeit vom Eintreffen des $30\ \mu\text{m}$ -Tropfens zu dem des $49\ \mu\text{m}$ -Tropfens $52\ \text{ms}$ bei einer Flussrate von $0,3841/\text{min}$. Wird der Gasfluss auf $0,4721/\text{min}$ erhöht, so verkürzt sich diese Differenz auf $23\ \text{ms}$.

Es ist zu beachten, dass die angegebenen Tropfendurchmesser sich auf den Zustand direkt nach der Erzeugung ($< 1\ \text{mm}$ nach der Austrittsöffnung des Generators) beziehen. Zum Zeitpunkt, an dem die Tropfen das Plasma erreichen, sind sie kleiner, da sie bereits auf dem Transportweg zum Teil verdampfen, wobei die Verdampfungsrate größenabhängig ist.

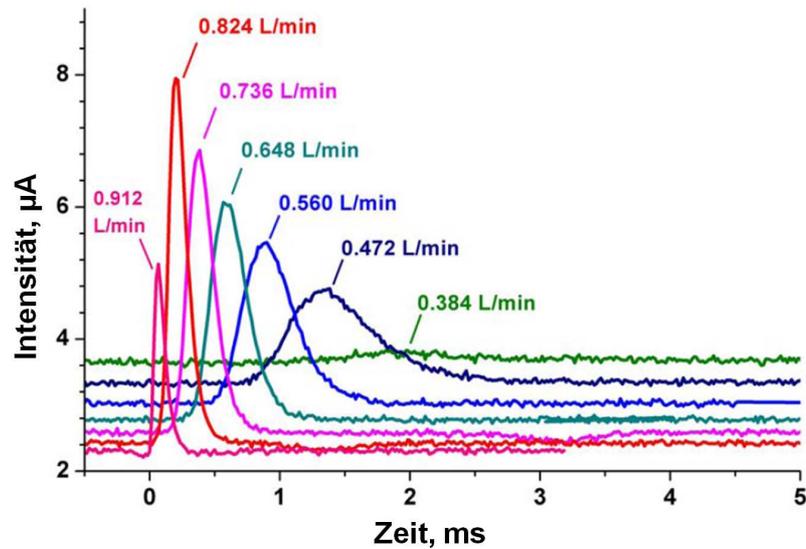


Abbildung 4.32: Side-on-Signal der Ca II-Linie bei $z = +0,4\ \text{mm}$ für verschiedene Injektorgasflüsse, $30\ \mu\text{m}$ -Tropfen

In Abb. 4.32 ist das bei $z = +0,4\ \text{mm}$ gemessene side-on-Emissionssignal der Ca II-Linie ($393,4\ \text{nm}$) für verschiedene Injektorgasflüsse im Fall von $30\ \mu\text{m}$ -Tropfen dargestellt. Die Zeitskala repräsentiert den Verlauf relativ zum Einsatz des end-on gemessenen Signals bei $t = 0$. Das side-on-Signal ist bei $0,3841/\text{min}$ gegenüber dem end-on-Signal um $2\ \text{ms}$ verzögert und die Signallänge mit $2\ \text{ms}$ verhältnismäßig groß.

Eine Erhöhung des Gasflusses auf 0,472 l/min reduziert den zeitlichen Abstand auf 1,3 ms.

Bei 0,824 l/min beträgt der Abstand des side-on- zum end-on-Signal gerade noch 0,2 ms. Die Atomisierung setzt also nahe der Position $z = +0,4$ mm ein.

Im Fall von 0,921 l/min wird die maximale Intensität beinahe an der Stelle $t = 0$, also etwa zeitgleich mit dem end-on-Signal, erreicht.

Für größere Gasflüsse konnte kein Emissionssignal bei $z = +0,4$ mm beobachtet werden. D.h. der Einsatzpunkt der Atomisierung war zu einer Position von mehr als 0,4 mm oberhalb der ICP-Torch verschoben.

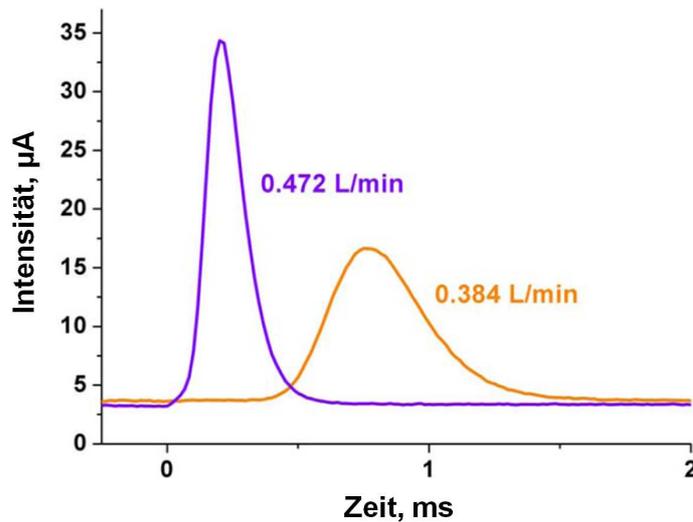


Abbildung 4.33: Side-on-Signal der Ca II-Linie bei $z = +0,4$ mm für verschiedene Injektorgasflüsse, 49 μm -Tropfen

Abbildung 4.33 ist die zeitliche Verzögerung des side-on-Emissionssignals der Ca II-Linie gegenüber dem entsprechenden end-on-Signal (entsprechend $t = 0$) für 49 μm -Tropfen zu entnehmen. Die maximalen Intensitäten für 0,384 l/min und 0,472 l/min werden hier bei 0,75 ms, bzw. 0,2 ms erreicht, statt bei 2 ms, bzw. 1,3 ms im Fall der 30 μm -Tropfen. Für Flussraten von 0,56 l/min und mehr wurde mit 49 μm -Tropfen side-on keine Emission mehr gemessen. Dies bedeutet, dass bereits bei diesem Gasfluss die Atomisierung erst oberhalb des Beobachtungspunktes bei $z = +0,4$ mm einsetzt.

In den Abbn. 4.32 und 4.33 fällt zudem die deutliche Abnahme der Signalbreite mit steigendem Gasfluss auf. Unter Berücksichtigung der beschriebenen Verschiebung des Einsatzpunktes der Atomisierung weist dies auf die Diffusion der Calciumatome, bzw. -ionen hin.

Bei geringem Injektorgasfluss setzt die Atomisierung früh ein, so dass die Calciumwolke an der gewählten Beobachtungsposition eine größere Ausdehnung erreicht hat als im Fall eines höheren Gasflusses (vgl. Abschnitt 4.8).

4.6.3 Einfluss der Analytmasse auf die Atomisierung

Ähnlich wie die Verdampfung des Wassers des Tropfens bezieht auch die Atomisierung des Analyten lokal Energie aus dem Plasma. Es ist daher auch ein Einfluss der Analytmasse auf den Ablauf der Atomisierung zu erwarten. Die Abhängigkeit wird deutlich, wenn monodisperse Tropfen ins ICP eingetragen werden, die Partikel unterschiedlicher Masse beinhalten. Dazu wurden drei Suspensionen mit SiO₂-Partikeln der Größen 0,83 µm, 1,16 µm und 1,55 µm soweit verdünnt, dass die Wahrscheinlichkeit mehr als einen Partikel pro Tropfen zu finden klein war. Zudem wurde Ca in geringer Konzentration (100 ng/ml) in Lösung hinzugegeben. Die Tropfen wurden bei einem Injektorgasfluss von 0,208 l/min ins ICP eingebracht und die Emission der Si I-Linie bei 288,2 nm, sowie der Ca II-Linie bei 393,4 nm simultan end-on gemessen.

Abb. 4.34 zeigt die gemittelten Intensitätsverläufe beider Linien im ungestörten Fall, sowie bei Anwesenheit von Partikeln unterschiedlicher Größe. Abhängig von der Partikelgröße, bzw. -masse ist eine deutliche Veränderung der Ca-Signale in Form einer zeitlichen Verschiebung und der Verringerung der Maximalintensität erkennbar. Neben den jeweiligen Signalen zu einzelnen Partikeln der verschiedenen Durchmesser ist auch das Signal von Tropfen mit je zwei 1,55 µm-Partikeln gezeigt. Hier sei darauf hingewiesen, dass das Si-Signal so groß war, dass es den linearen Bereich der eingesetzten Verstärker verlassen hat und daher nur bedingt mit den anderen Si-Signalen vergleichbar ist.

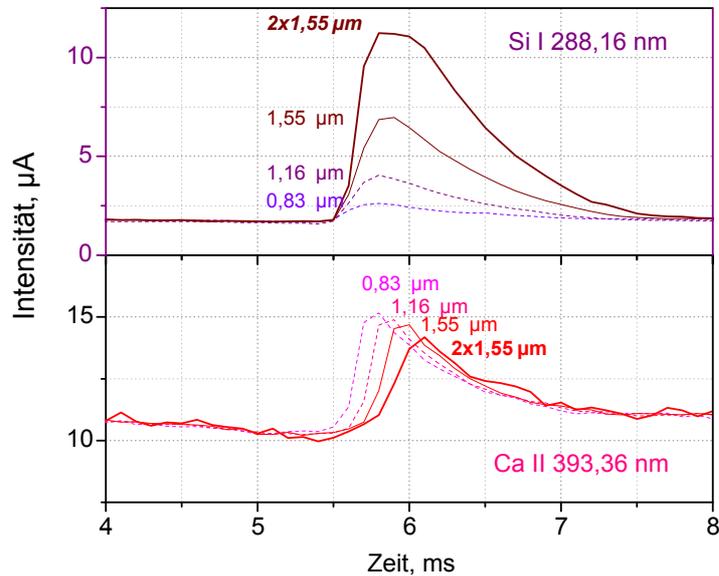


Abbildung 4.34: Intensitätsverlauf der Ca II-Linie in Anwesenheit unterschiedlich großer SiO₂-Partikel, Gasfluss: 0,208 l/min

Die Emissionssignale der Ca-Linie, die in Anwesenheit von einem 0,83 µm-Partikel und zwei 1,55 µm-Partikeln gemessen wurden, erreichen ihre maximale Intensität mit einem Zeitunterschied von 0,4 ms. Unter Berücksichtigung einer mittleren Gasgeschwindigkeit im ICP von 20 m/s [54], kann aus dieser zeitlichen Verzögerung eine räumliche Verschiebung von 8 mm berechnet werden, die durch die Atomisierung der 13-fach größeren SiO₂-Masse hervorgerufen wird.

Die energieaufwendige Verdampfung einer höheren Masse verursacht lokal eine starke Kühlung des Plasmas [44]. Infolge der niedrigeren Temperatur benötigt der Atomisierungsprozess mehr Zeit. Der Einsatzpunkt der Atomisierung wird dadurch mit steigender Analytmassse stromabwärts im ICP verschoben.

4.6.4 Konsequenzen für analytische Messungen

Eine Verschiebung des Einsatzpunktes der Atomisierung im ICP hat direkte Konsequenzen für analytische Anwendungen.

Bei optisch-spektroskopischen Messungen führt die Verschiebung dazu, dass Prozesse in Bereichen unterschiedlicher Sammlungseffizienz des optischen Aufbaus stattfinden (vgl. Abb. 3.9). Quantitative Aussagen oder ein direkter Vergleich von Messungen werden dadurch erschwert oder unmöglich gemacht (vgl. die Abweichung für $2,06 \mu\text{m-SiO}_2$ -Partikel in Abb. 4.3).

In der ICP-Massenspektrometrie wirkt sich eine Verschiebung der Atomisierung direkt auf die Detektionseffizienz aus. Setzt die Atomisierung verzögert ein, so ist der Durchmesser der Analytwolke deutlich kleiner, wenn sie die Sampleröffnung des Massenspektrometers erreicht (siehe Abb. 4.35). Hierbei wird die gleiche Ausdehnungsgeschwindigkeit der Wolke in beiden Fällen vorausgesetzt. Durch die geringere Ausdehnung, bzw. die höhere Dichte der Wolke am Ort des Samplers gelangt ein größerer Teil der Ionen in das Massenspektrometer als im Fall der früher einsetzenden Atomisierung.

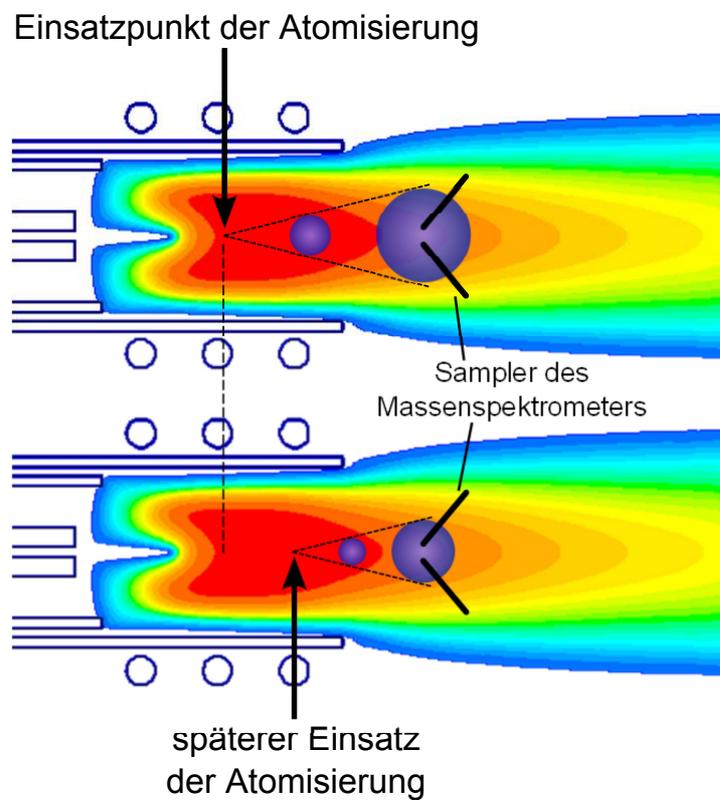


Abbildung 4.35: Auswirkung einer Verschiebung des Einsatzpunktes der Atomisierung auf die Detektionseffizienz bei der ICP-Massenspektrometrie

4.7 Ionisationsprozesse im ICP

Aus der simultanen Beobachtung von Atom- und Ionenlinien desselben Elements lassen sich Informationen über den Ionisationsprozess des Analyten im ICP gewinnen.

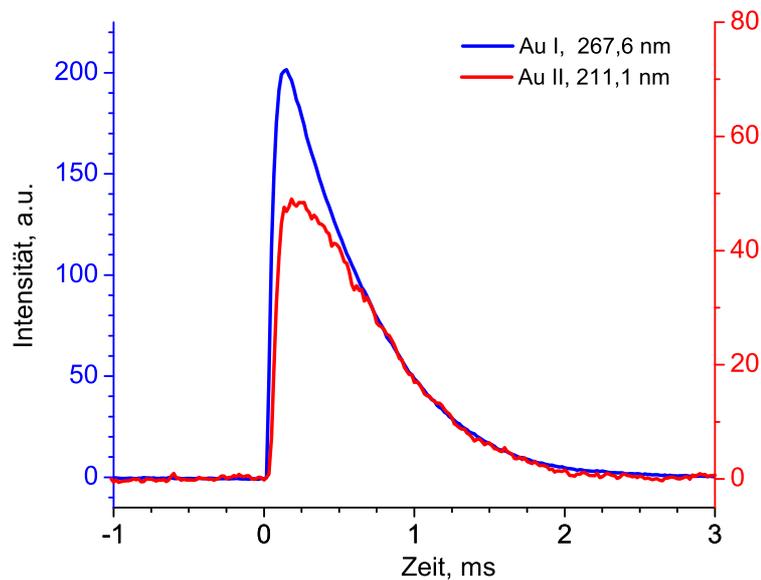


Abbildung 4.36: End-on-Intensitätsverlauf der gemessenen Au I-Linie ($\lambda = 267,6 \text{ nm}$) und Au II-Linie ($\lambda = 211,1 \text{ nm}$), normiert auf die Intensität bei $t = 1 \text{ ms}$

Abb. 4.36 stellt die Intensitätsverläufe der gleichzeitig gemessenen neutralen $267,6 \text{ nm}$ Au I-Linie und der $211,1 \text{ nm}$ Au II-Linie des einfach ionisierten Ions dar. Die Au-Konzentration betrug $100 \mu\text{g/ml}$ und der Tropfendurchmesser $54 \mu\text{m}$. Der Eintrag wurde mit einem Gasfluss von $0,208 \text{ l/min}$ bewerkstelligt. Das Au II/Au I-Intensitätsverhältnis steigt bis $t = 0,6 \text{ ms}$ nach Beginn der Atomisierung an und wird für Zeiten $> 0,6 \text{ ms}$ zeitunabhängig (vgl. Abb. 4.36). Dies zeigt, dass ein Gleichgewichtszustand zwischen Ionisation und Rekombination erreicht wurde.

Mit der Elektronendichte von $n_e = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, die aus der experimentell bestimmten Linienbreite der H_β -Linie des Wasserstoffs abgeleitet wurde [55], den entsprechenden Zustandssummen Z^+ und Z^0 für Au II und Au I [56]

und einer LTE-Temperatur von 7600 K, die unter ähnlichen Bedingungen beim Eintrag einer Si-Lösung bestimmt wurde [44], lässt sich aus der Saha-Eggert-Gleichung (2.4) ein Ionisierungsgrad von

$$[\text{Au}^+] / [\text{Au}] \approx 0,35$$

berechnen.

Aus den experimentell (mit kalibriertem System) gemessenen Intensitäten beider Linien (vgl. Abb. 4.36) lässt sich zusammen mit den zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten [57, 58] unter Annahme einer Boltzmannbesetzung der jeweiligen oberen Energieniveaus ($E_{\text{up,Au II}} = 65003,594 \text{ cm}^{-1}$, $E_{\text{up,Au I}} = 37358,991 \text{ cm}^{-1}$) ebenfalls der Ionisationsgrad bei 7600 K bestimmen (vgl. Abb. 4.37). Er beträgt 0,35 für $t > 0,6 \text{ ms}$ und ist damit in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch bestimmten Wert.

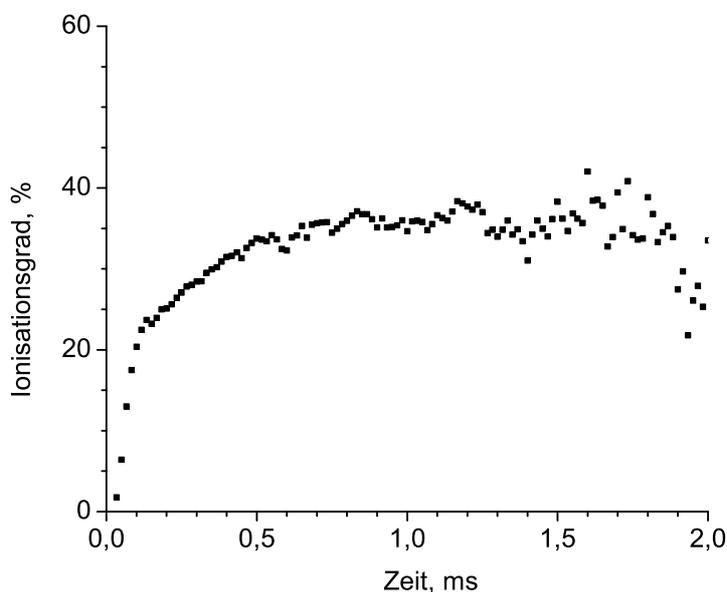


Abbildung 4.37: Aus dem Au II/Au I Linienvverhältnis bestimmter Ionisationsgrad im zeitlichen Verlauf

Handelt es sich bei dem Analyten um ein Element mit deutlich geringerer Ionisationsenergie als Gold, so ist die Emissionsintensität von Neutrallinien nur schwach. Um in diesem Fall Signale messen zu können, muss die Konzentration drastisch erhöht werden. Dies hat jedoch zur Folge, dass die Linien optisch dick werden, quantitative Messungen also nicht möglich sind.

Als Beispiel für ein leicht ionisierbares Element wurde im Fall von Calcium ein Ionisationsgrad von etwa 99% berechnet.

Zur simultanen Messung von Neutral- und Ionenlinien des Calciums in Abhängigkeit von der Tropfengröße und dem Zentralgasfluss wurden, wie bei der Untersuchung des Atomisationsverhaltens in Abhängigkeit von der Tropfengröße (vgl. Abschnitt 4.6.2), zwei gleichzeitig erzeugte Tropfen mit Durchmessern von 30 μm , bzw. 49 μm in das ICP eingetragen, um zu gewährleisten, dass für beide Tropfen jeweils identische Plasmabedingungen herrschen. Als Gasflüsse wurden 0,3841/min und 0,4721/min gewählt.

Abb. 4.38 zeigt die end-on gemessenen Intensitäten der Ca I-Linie bei 422,7 nm und der Ca II-Linie bei 393,4 nm. Die Unterschiede der zeitlichen Abstände der Signale von 49 μm - und 30 μm -Tropfen zueinander sind vor allem auf verschiedene Transportzeiten durch die Injektorröhre bei den verschiedenen Gasflüssen zurückzuführen.

Wie in Abschnitt 4.6.1 beschrieben, kommt es mit steigendem Injektorgasfluss zu einer Verschiebung des Atomisationspunktes stromabwärts im ICP. Aufgrund der somit kürzeren Wechselwirkungsdauer des Analyten mit dem Plasma nimmt die Signallänge der Ca-Ionenlinie ab. Ebenso ist der Rückgang der maximalen Signalthöhe mit steigendem Gasfluss eine Folge der Verschiebung des Atomisationspunktes. Am Signal werden damit die Unterschiede in der Lichtsammlungseffizienz entlang des ICP sichtbar. So entspricht auch das experimentell bestimmte Verhältnis der Ca II-Signalmaxima von 49 μm - und 30 μm -Tropfen nicht dem aufgrund des Massenverhältnisses zu erwartenden Wert von etwa 4,4. Die ermittelten Verhältnisse sind kleiner (vgl. Abb. 4.38), da größere Tropfen weiter in das Plasma, und damit zu Orten geringerer Sammlungseffizienz (vgl. Abb. 3.9) eindringen, bevor die Analytatomisation beginnt.

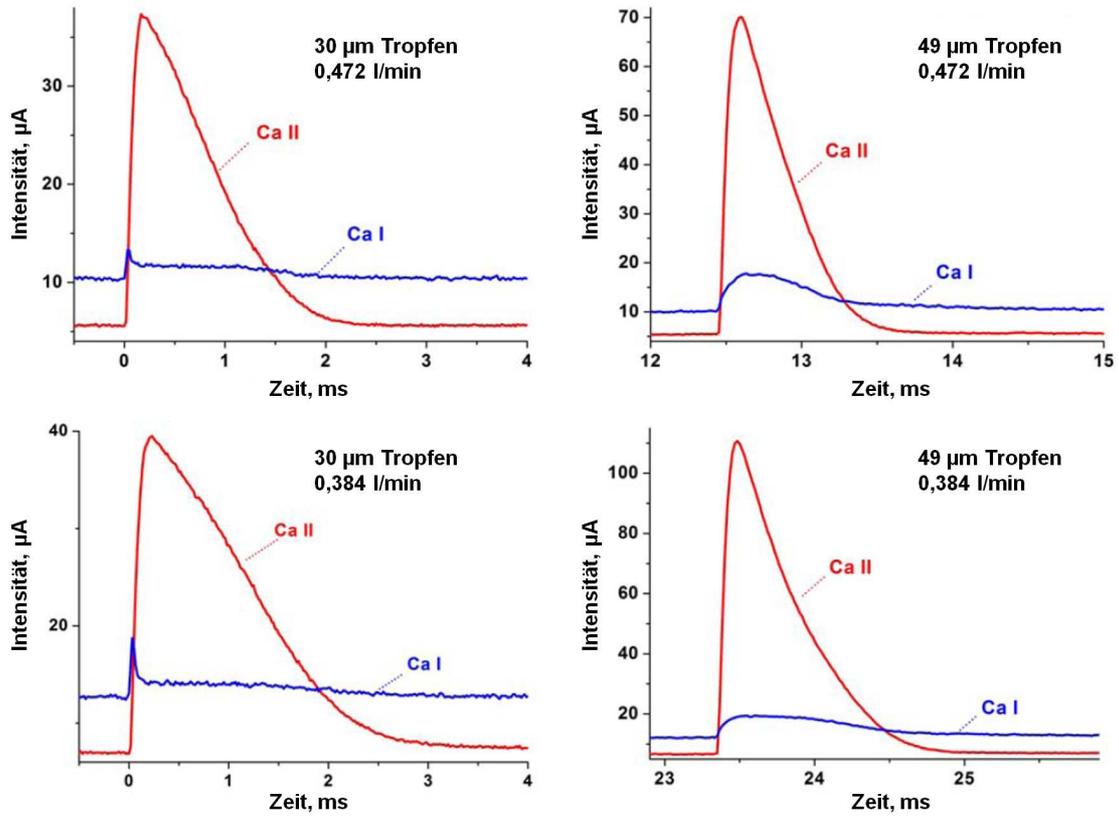


Abbildung 4.38: End-on gemessene Intensität je einer neutralen Ca-Linie (Ca I, $\lambda = 422,7 \text{ nm}$) und einer Ca-Ionenlinie (Ca II, $\lambda = 393,4 \text{ nm}$) beim Eintrag von $30 \mu\text{m}$ - und $49 \mu\text{m}$ -Tropfen bei Gasflüssen von $0,384 \text{ l/min}$ und $0,472 \text{ l/min}$, Ca-Konzentration: $10 \mu\text{g/ml}$

Bei der Betrachtung der relativ schwachen Ca I-Signale beider Tropfengrößen bei zwei verschiedenen Gasflüssen fällt eine ausgeprägte Spitze bei den Signalen der $30 \mu\text{m}$ -Tropfen auf, die bei höherem Gasfluss weniger stark ausgeprägt ist und bei den gemessenen Intensitätsverläufen der $49 \mu\text{m}$ -Tropfen gänzlich fehlt. Dies deutet darauf hin, dass im Fall der $30 \mu\text{m}$ -Tropfen bei geringeren Flussraten die Atomisierung bereits sehr früh, d.h. in den Randbereichen des Plasmas beginnt. Da die Temperatur an diesem Ort deutlich niedriger ist, als im Innern des Plasmas, ist die Ionisierungsrate zu Beginn geringer und die Intensität der neutralen Ca-Linie vergleichsweise hoch. Da größere Tropfen weiter in das ICP eindringen, bevor die Atomisierung einsetzt, findet diese

an Orten höherer Temperatur statt. Daher ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit schon zu Beginn größer, so dass eine Überhöhung der Intensität der Neutrallinie nicht auftritt.

Messungen der schwach ausgeprägten Ca I-Resonanzemissionslinie (422,7 nm) aus der side-on-Position liefern nur bei sehr großer Ca-Konzentration ein hinreichend großes Signal-Rausch-Verhältnis. Daher wurden Tropfen des unverdünnten Ca-Standards mit einer Konzentration von 1000 µg/ml ins ICP eingebracht. Die dabei side-on und end-on gemessenen Intensitäten der Ca I- und Ca II-Linie sind in Abb. 4.39 dargestellt. Der Tropfendurchmesser betrug 49 µm, und die Messungen wurden an den Positionen $z = -10,6$ mm und $z = +0,4$ mm durchgeführt.

Es besteht ein zeitlicher Versatz zwischen den Intensitätsmaxima des Ca I- und des Ca II-Signals, der zeigt, dass der Ionisationsprozess gegenüber der Rekombinationsrate überwiegt. Zur höheren Beobachtungsposition nimmt dieser Effekt ab.

Aufgrund der hohen Konzentration ist von optisch dicken Bedingungen auszugehen. Dies sollte jedoch nur geringe Auswirkungen auf das zeitliche Verhalten der Signale haben.

Es fällt auf, dass die Signalform der end-on gemessenen Ca I-Linie in Abb. 4.39 trotz gleicher Gasflusseinstellung und Tropfengröße von der Form in Abb. 4.38 abweicht. Die Ursache ist ebenfalls die hohe Ca-Konzentration, die zu einer stärkeren lokalen Kühlung des ICP führt und damit die Anregung von neutralen Ca-Atomen gegenüber ihrer Ionisation begünstigt, was sich in einer höheren Ca I-Emission äußert und zu der beobachteten Veränderung der Signale führt.

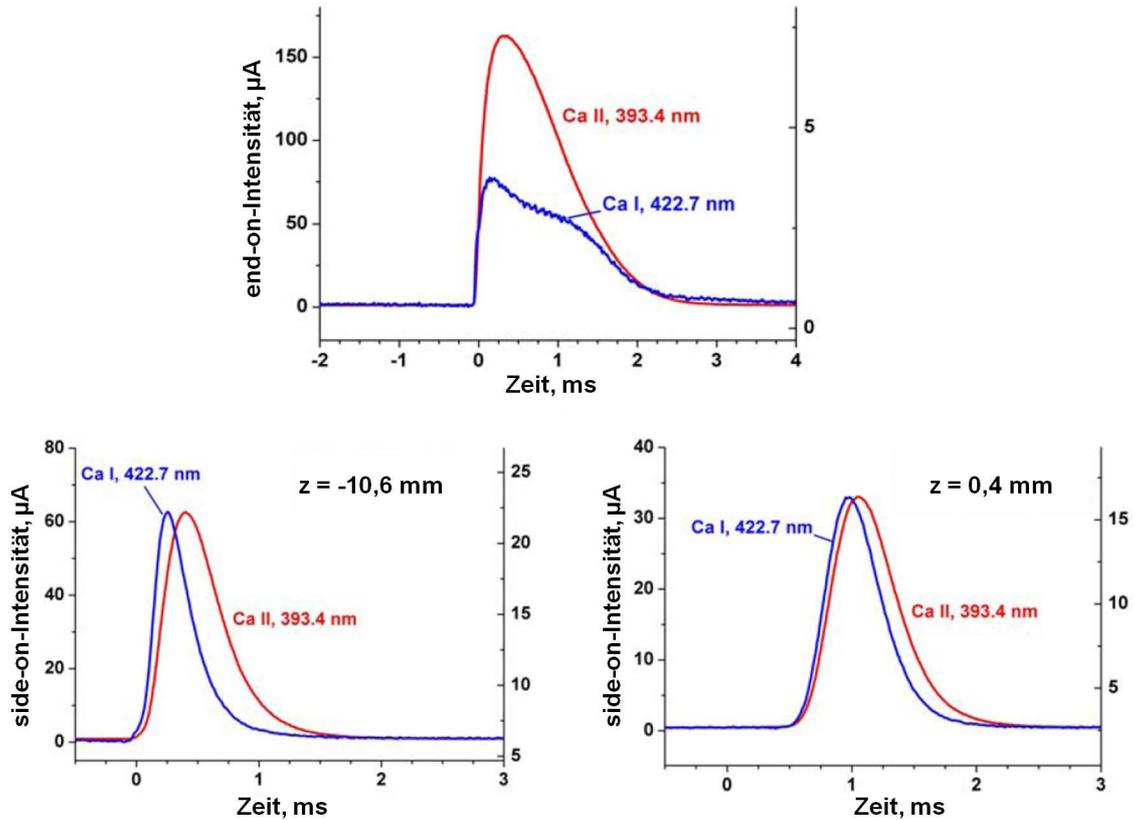


Abbildung 4.39: End-on, sowie side-on bei $z = -10,6 \text{ mm}$ und $z = +0,4 \text{ mm}$ gemessene Intensitäten der Ca I- ($\lambda = 422,7 \text{ nm}$) und Ca II-Linie ($\lambda = 393,4 \text{ nm}$) beim Eintrag von $49 \mu\text{m}$ -Tropfen, Gasfluss: $0,3841/\text{min}$, Ca-Konzentration: $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$

Besitzt ein Element eine hinreichend niedrige zweite Ionisierungsenergie, so kann man die Linienemission von doppelt ionisierten Atomen beobachten. Lanthan ist ein solches Element. Es hat eine Ionisierungsenergie von

$$E_{\text{ion},1} = 6,99 \text{ eV} \text{ für das neutrale Atom und}$$

$$E_{\text{ion},2} = 11,06 \text{ eV} \text{ für das Ion.}$$

Für die in Abbn. 4.40 und 4.41 gezeigten Messungen der end-on- und side-on-Intensitäten der La II- und La III-Linie des einfach, bzw. zweifach geladenen La-Ions wurden $49 \mu\text{m}$ große Tropfen einer zu $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ konzentrierten La-Lösung bei einem Gasfluss von $0,3841/\text{min}$ in das ICP eingetragen.

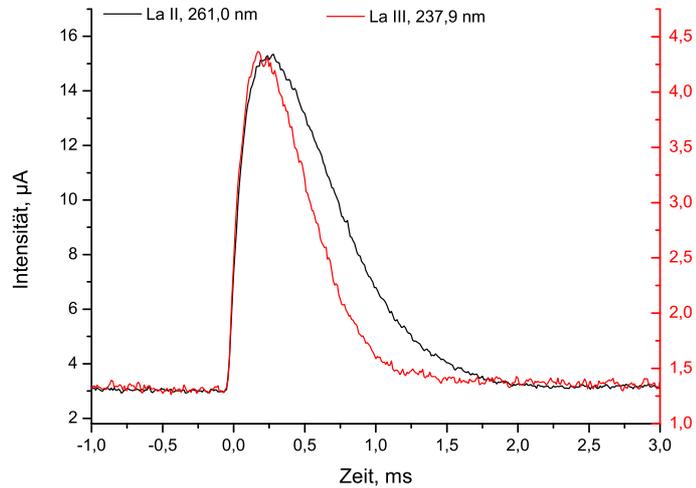


Abbildung 4.40: End-on-Intensitätsverlauf der La II- ($\lambda = 261,0$ nm) und La III-Linie ($\lambda = 237,9$ nm), Tropfengröße: 49 μm , La-Konzentration: 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Gasfluss: 0,3841/min

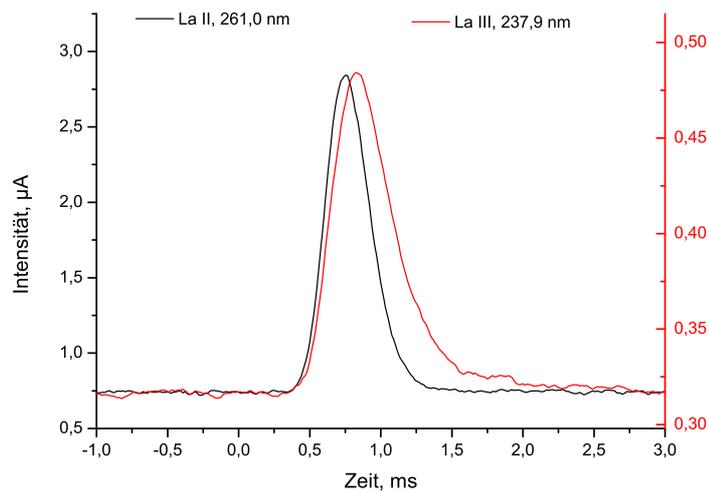


Abbildung 4.41: Side-on-Intensitätsverlauf ($z = +0,4$ mm) der La II- ($\lambda = 261,0$ nm) und La III-Linie ($\lambda = 237,9$ nm), Tropfengröße: 49 μm , La-Konzentration: 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Gasfluss: 0,3841/min

Trotz der vergleichsweise hohen Konzentration konnten keine Emissionslinien des neutralen La-Atoms mit hinreichend großem Signal-Rausch-Verhältnis gemessen werden.

Ein Vergleich zeigt, dass der relative Verlauf der side-on-Signale der La II- und La III-Linie denen der Ca I- und Ca II-Linie bei der entsprechenden Beobachtungshöhe ähnelt.

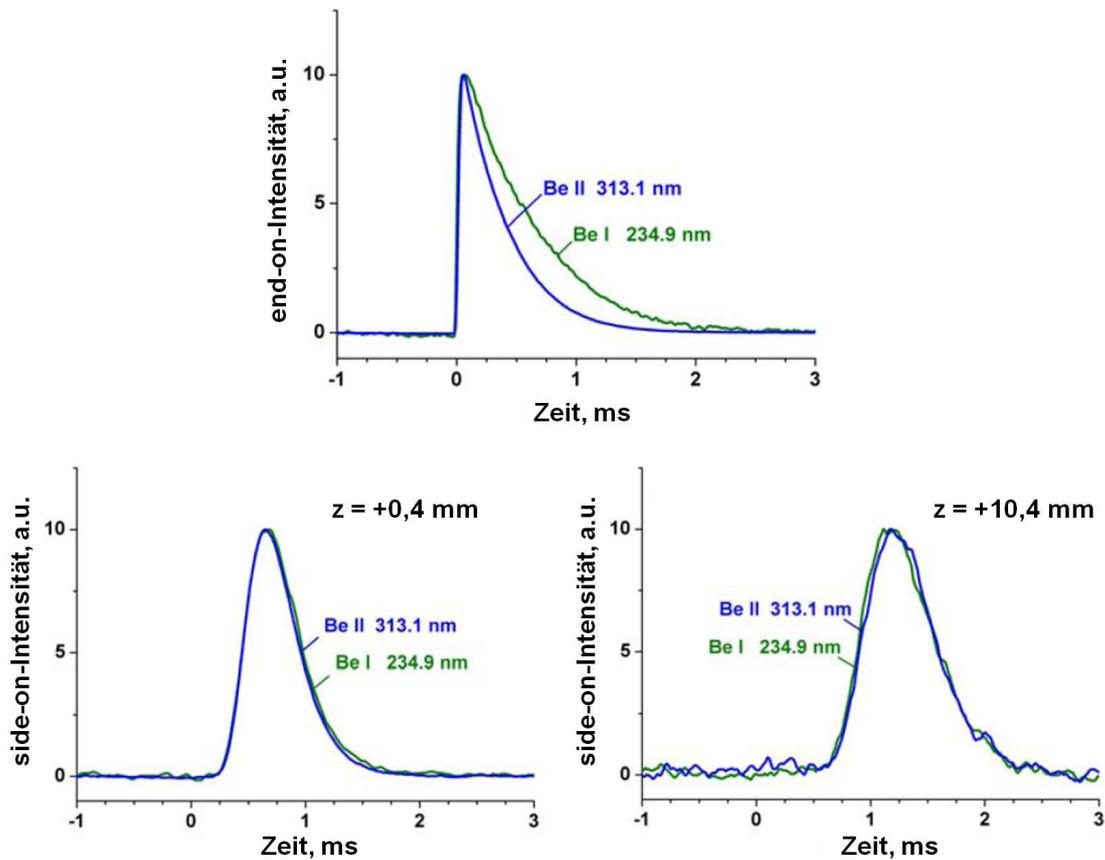


Abbildung 4.42: Maximalwertnormierte end-on- und side-on-Emission (0,4 mm und 10,4 mm oberhalb der ICP-Torch) der Be I- ($\lambda = 238,9$ nm) und Be II-Resonanzlinie ($\lambda = 313,1$ nm) beim Eintrag von $54 \mu\text{m}$ -Tropfen einer Berylliumlösung mit einer Konzentration von $2 \mu\text{g/ml}$ bei einem Gasfluss von $0,3841/\text{min}$

Ähnliche Messungen mit einer $2 \mu\text{g/ml}$ starken Berylliumlösung bei einem Gasfluss von $0,3841/\text{min}$ zeigten kein Verhalten, dass auf weitergehende Ioni-

sierungsprozesse schließen lässt. Die maximalwertnormierten side-on-Signale einer Emissionslinie des neutralen Be-Atoms ($\lambda_{\text{Be I}} = 238,9 \text{ nm}$) und des einfach ionisierten Be-Ions ($\lambda_{\text{Be II}} = 313,1 \text{ nm}$), die an den Positionen $z = +0,4 \text{ mm}$ und $z = +10,4 \text{ mm}$ gemessen wurden, stimmen in ihrem Verlauf überein (vgl. Abb. 4.42).

Aufgrund seiner geringen Masse besitzt Beryllium eine höhere Diffusionsrate als etwa Calcium oder Lanthan. Daher erstreckt sich zu einem bestimmten Zeitpunkt die Berylliumwolke über ein größeres Plasmavolumen als die Wolke der schwereren Elemente. Durch ihre höhere Beweglichkeit befindet sich eine vergleichsweise große Zahl von Berylliumatomen in Bereichen des Plasmas, die von der stark lokalisierten Kühlung infolge des Atomisationsprozesses nur wenig betroffen sind. Im Vergleich zu Calcium und Lanthan ist daher zu erwarten, dass ein deutlich größerer Teil der Berylliumatome und -ionen früh einen Gleichgewichtszustand erreicht.

Es kann also festgehalten werden, dass sich die Emission von Analytatomen und -ionen verändert, solange kein Gleichgewichtszustand zwischen Ionisation und Rekombination erreicht ist. Die räumliche und zeitliche Position, an der dieser Gleichgewichtszustand erreicht wird, ist dabei abhängig vom eingestellten Injektorgasfluss, sowie von der Masse und der Beweglichkeit des Analyten.

4.8 Diffusion unterschiedlicher Elemente im ICP

Den Berechnungen aus [54] ist zu entnehmen, dass mit zunehmendem radialen Abstand von der Achse des ICP die Gasgeschwindigkeit abnimmt und auch die Temperatur radialen und axialen Gradienten unterworfen ist. Unterschiedliche Temperaturen beeinflussen das Emissionsverhalten von Atomen und Ionen. Für sehr große Durchmesser der Analytwolke ist aufgrund der verschiedenen Gasgeschwindigkeiten zudem nicht zwingend von einer streng sphärischen Form der Wolke auszugehen.

Während die Bestimmung absoluter Werte für die Diffusionsraten verschiedener Elemente im ICP eine präzise Kenntnis der räumlichen Verteilung von Temperatur und Gasgeschwindigkeiten erfordert, ist es prinzipiell möglich, mittels spektroskopischer side-on-Messungen die relative Diffusion von Analytatomen zu ermitteln.

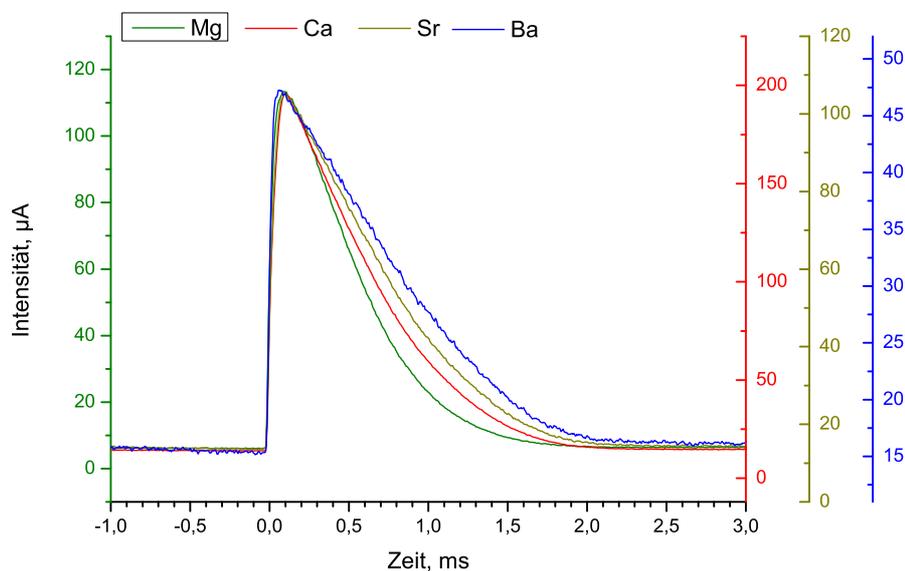


Abbildung 4.43: End-on-Intensitätsverläufe der Ionenresonanzlinien verschiedener Erdalkalimetalle, Tropfengröße: 49 μm , Konzentrationen jeweils 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Gasfluss: 0,3841/min

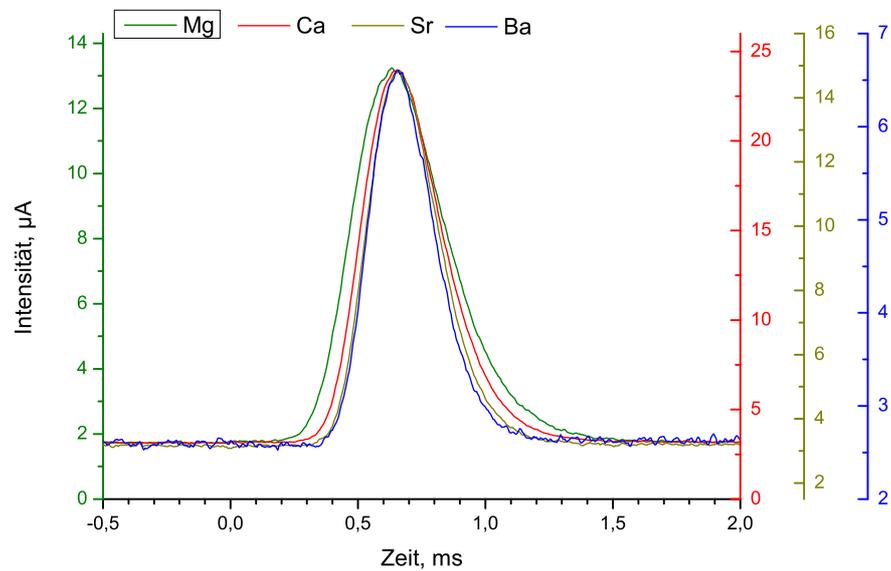


Abbildung 4.44: Side-on-Intensitätsverläufe der Ionenresonanzlinien verschiedener Erdalkalimetalle, $z = +0,4$ mm, Tropfengröße: $49 \mu\text{m}$, Konzentrationen jeweils $10 \mu\text{g/ml}$, Gasfluss: $0,3841/\text{min}$

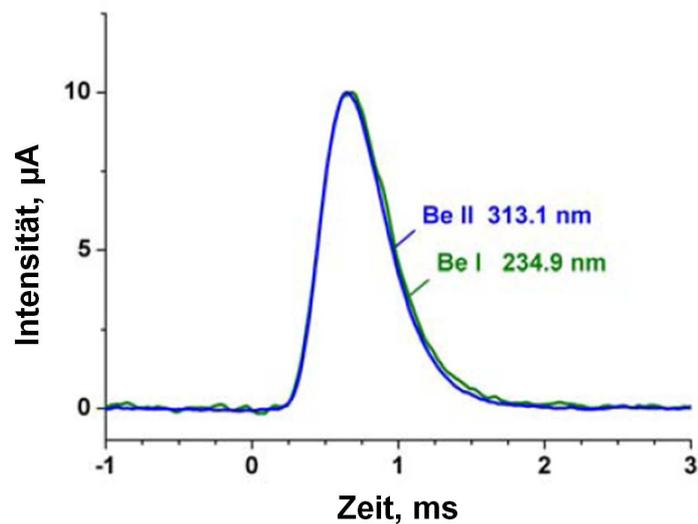


Abbildung 4.45: Side-on-Emission bei $0,4$ mm der Be I- ($\lambda = 238,9$ nm) und Be II-Resonanzlinie ($\lambda = 313,1$ nm) beim Eintrag von $54 \mu\text{m}$ -Tropfen einer Berylliumlösung mit einer Konzentration von $2 \mu\text{g/ml}$ bei einem Gasfluss von $0,3841/\text{min}$

In den Abbn. 4.43 und 4.44 sind die end-on und side-on bei $z = +0,4$ mm gemessenen Intensitätsverläufe der Ionenresonanzlinien verschiedener Erdalkalimetalle dargestellt. Der Injektorgasfluss betrug 0,384 l/min. Es wurden 49 μm große Tropfen einer gemischten Lösung benutzt, die Mg, Ca, Sr und Ba in Konzentrationen von je 10 $\mu\text{g/ml}$ enthielt.

Zusätzlich wurden die ebenfalls bei einem Gasfluss von 0,384 l/min gemessenen Intensitäten der Be-Linien (Tropfengröße: 54 μm , Be-Konzentration: 2 $\mu\text{g/ml}$) aus Abschnitt 4.7 einbezogen (siehe Abb. 4.45).

Es wurden die folgenden Feinstrukturkomponenten der entsprechenden Ionenresonanzlinien gemessen:

Linie	λ
Be II	313,11 nm
Mg II	279,55 nm
Ca II	393,34 nm
Sr II	407,77 nm
Ba II	455,40 nm

Für diese Untersuchungen wurden Emissionslinien der einfach geladenen Ionen gemessen, da wegen der vergleichsweise niedrigen Ionisationsschwelle bei Erdalkalielelementen die infrage kommenden Resonanzlinien der neutralen Atome bei den verwendeten Konzentrationen zu schwach ausgebildet waren. Die Breite der entsprechenden side-on-Signale nimmt mit zunehmender Elementmasse deutlich ab. So besitzt das Mg-Signal eine Halbwertsbreite von 426 μs , die bis zum Ba auf 291 μs zurückgeht. Dies dokumentiert die Unterschiede der Diffusion.

Infolge der fortschreitenden Ausdehnung der Analytwolke beim Passieren des side-on beobachteten Volumens besitzen die Signale eine von Ba II zu Mg II zunehmend asymmetrische Form. Gleichzeitig äußert sich in der zunehmenden Asymmetrie auch der Anstieg der Diffusionsrate vom schweren Element Barium zum leichteren Magnesium.

Unterschiede in der Signalform sind auch bei den end-on-Signalen erkennbar. Das Mg-Signal fällt schneller ab als die die Intensitäten der schwereren Elemente, da ein größerer Teil der Mg-Ionen das begrenzte beobachtete Volumen verlässt (vgl. Abb. 3.9).

Aussagen zur relativen Diffusion lassen sich nur dann treffen, wenn die Ionisationsprozesse sich im Gleichgewicht mit den entsprechenden Rekombinationsprozessen befinden. Im Fall der vorliegenden Erdalkalielemente tritt wegen der niedrigen zweiten Ionisierungsenergie zusätzlich die weitere Ionisierung eines nicht vernachlässigbaren Teils der einfach geladenen Ionen auf. Ausgehend von den Halbwertsbreiten der side-on-Signale sind jedoch Abschätzungen der Durchmesser der Analytwolken möglich. Unter der Annahme einer homogenen Temperaturverteilung im betrachteten Bereich, des Gleichgewichts zwischen Ionisations- und Rekombinationsrate und sphärischer Symmetrie der Wolke, sowie unter Verwendung einer gemessenen Gasgeschwindigkeit von 20 m/s lassen sich die ungefähren Durchmesser d der Elementwolken aus Abbn. 4.44 und 4.45 zu folgenden Werten bestimmen:

Element	d
Be	11 mm
Mg	8 mm
Ca	7,5 mm
Sr	6,5 mm
Ba	6 mm

Als direkte Folge der Verschiebung der Atomisierungsposition mit der Veränderung des Gasflusses verringert, bzw. vergrößert sich auch die Halbwertsbreite der side-on-Signale mit höherem, bzw. niedrigerem Gasfluss (vgl. auch Abb. 4.33).

4.8 Diffusion unterschiedlicher Elemente im ICP

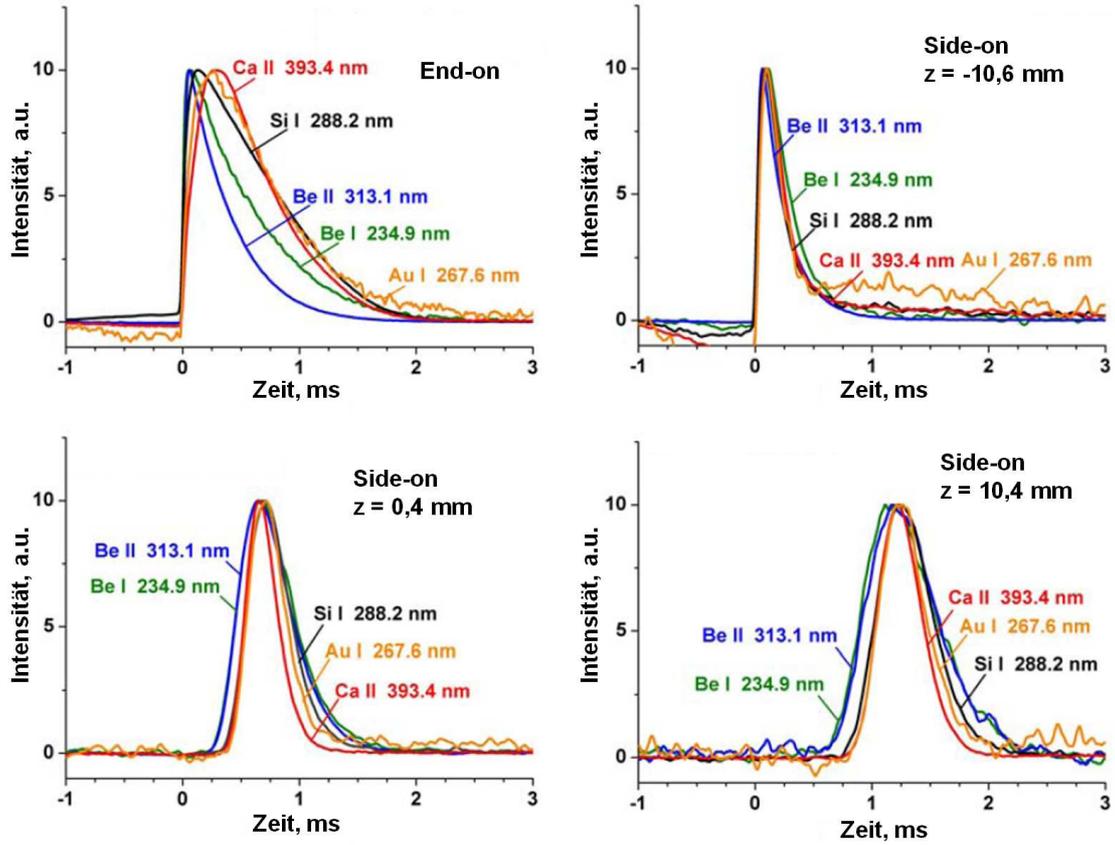


Abbildung 4.46: End-on- und side-on-Intensitäten von Be I-, Be II-, Ca II-, Si I- und Au I-Linien bei $z = -10,6$, $z = +0,4$ und $z = +10,4$ beim Eintrag von $54 \mu\text{m}$ -Tropfen einer Multielementlösung bei einem Gasfluss von $0,3841/\text{min}$, Konzentrationen: $2 \mu\text{g}/\text{ml}$ (Be), $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ (Si), $100 \text{ng}/\text{ml}$ (Ca), $50 \mu\text{g}/\text{ml}$ (Au)

Abb. 4.46 zeigt die maximalwertnormierten end-on- und side-on-Intensitätssignale, die mit $54 \mu\text{m}$ -Tropfen einer gemischten Lösung von $2 \mu\text{g}/\text{ml}$ Be, $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ Si, $100 \text{ng}/\text{ml}$ Ca und $50 \mu\text{g}/\text{ml}$ Au bei einem Gasfluss von $0,3841/\text{min}$ gemessen wurden.

Die Messungen wurden an den Beobachtungspositionen $z = -10,6$ mm (Anfangspunkt der Atomisierung), $z = +0,4$ mm und $+10,4$ mm vorgenommen. Die side-on bei $z = +0,4$ mm gemessenen Intensitäten aller betrachteten Elemente erreichen ihr Maximum bei $t = 650 \mu\text{s}$; an der Position $z = +10,4$ mm bei $t = 1,15$ ms. Aus dem Zeitunterschied von $500 \mu\text{s}$ und dem räumlichen

Abstand von 10 mm ergibt sich eine mittlere Geschwindigkeit der Analytwolke von $v = 20 \text{ m/s}$.

Die normierten side-on-Signale von Be I und Be II überlagern sich und ihre Breite ist größer als die der anderen Elemente. Den Unterschiedlichen Elementmassen entsprechend ist die Breite des Si I-Signals kleiner als die der Be-Signale. Auch der Intensitätsverlauf beim Gold passt zu dieser Gesetzmäßigkeit.

Die Calciumsignale verhalten sich jedoch entgegen dem Trend. Sie haben die schmalste Halbwertsbreite, trotz der vergleichsweise geringen Masse von Calcium. Es ist hierbei zu beachten, dass Calcium in einer anderen Ionisationsstufe gemessen wurde als z.B. Gold, und von den Atomen und Ionen noch kein Gleichgewichtszustand erreicht wurde, wie den side-on-Messdaten in Abb. 4.39 zu entnehmen ist.

4.8.1 Konsequenzen unterschiedlicher Diffusionsraten für analytische Messungen

Ähnlich dem in Abb. 4.35 veranschaulichten Effekt, haben auch Unterschiede der Diffusionsraten verschiedener Elemente Einfluss auf die Detektionseffizienz bei der ICP-Massenspektrometrie.

In der Literatur ist die Beobachtung elementabhängiger Unterschiede der Detektionseffizienz bei der ICP-MS beschrieben [59] (vgl. Abb. 4.47).

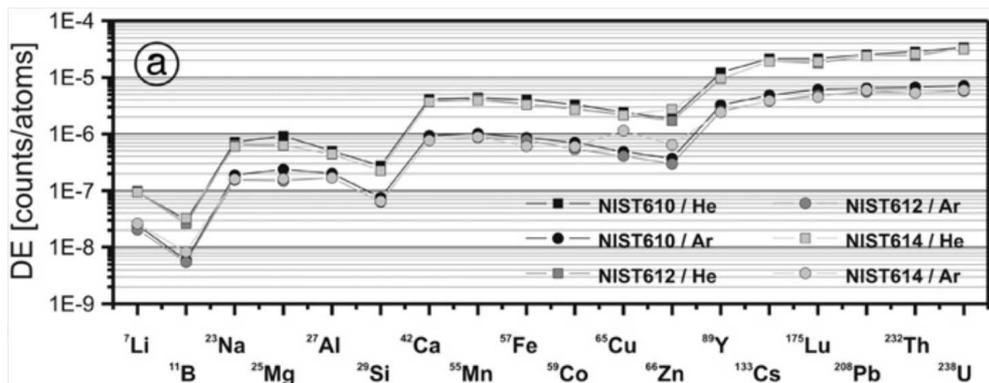


Abbildung 4.47: Detektionseffizienzen für verschiedene Elemente bei der ICP-MS, aus [59]

Wenn die Atomisierung zeitgleich einsetzt, unterscheiden sich an der Position der Sampleröffnung des Massenspektrometers die Durchmesser der Atom-, bzw. Ionenwolken zweier Elemente aufgrund der verschiedenen Ausdehnungsgeschwindigkeiten infolge unterschiedlicher Diffusionsraten (siehe Abb. 4.48). Daher werden vom Sampler unterschiedliche Anteile der anfänglichen Analytmasse erfasst.

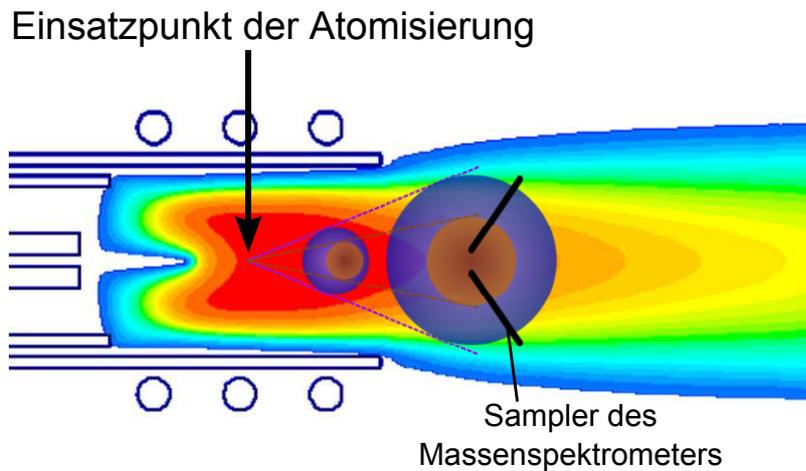


Abbildung 4.48: Auswirkungen unterschiedlicher Diffusionsraten auf die Detektionseffizienz bei der ICP-Massenspektrometrie

4.9 LIBS als Alternative

Im Rahmen der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der amerikanischen National Science Foundation (NSF) geförderten Projektkooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. David W. Hahn an der University of Florida in Gainesville, FL, USA wurde während eines Gastaufenthalts untersucht, inwieweit sich LIBS (*laser induced breakdown spectroscopy*) als alternative Methode zur Analyse von Nanopartikeln, bzw. einzelner Tropfen eignet.

4.9.1 Experiment

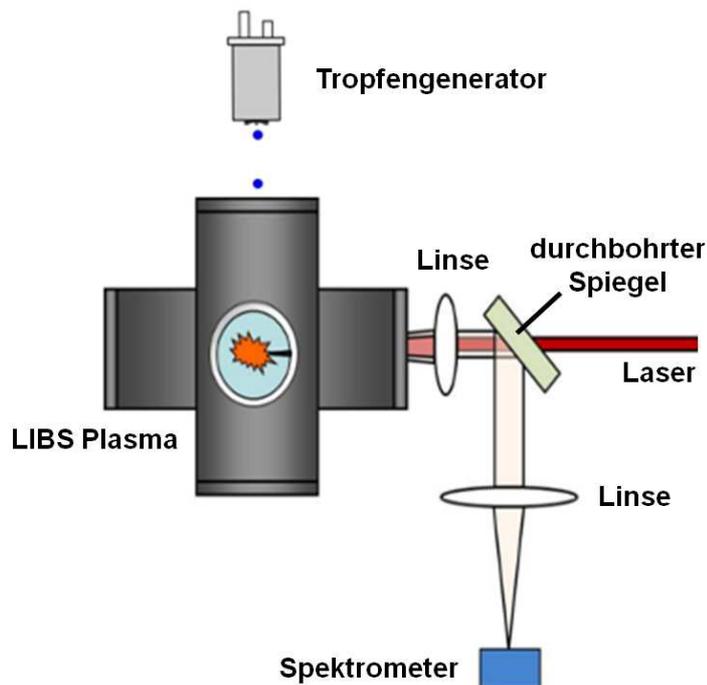


Abbildung 4.49: Für die LIBS-Experimente benutzter Versuchsaufbau, aus [60]

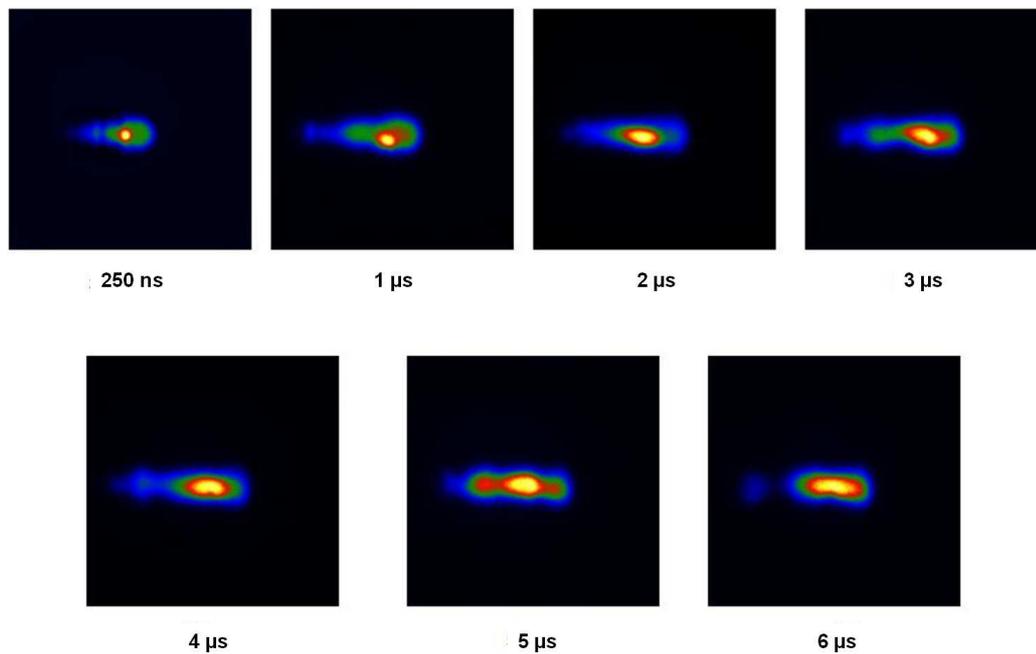
Im Experiment wurden Tropfen einer Calciumlösung der Konzentration 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ mit einem Durchmesser von 50 μm von oben in eine Kammer eingebracht, in die der Strahl eines gepulsten Nd:YAG-Lasers fokussiert wurde, der auf der Fundamentalwellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$ betrieben wurde. Die Tropfen

wurden von dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Tropfengenerator erzeugt. Die Halbwertsbreite des Laserpulses betrug 5 ns bei einer Pulsenergie von 315 mJ.

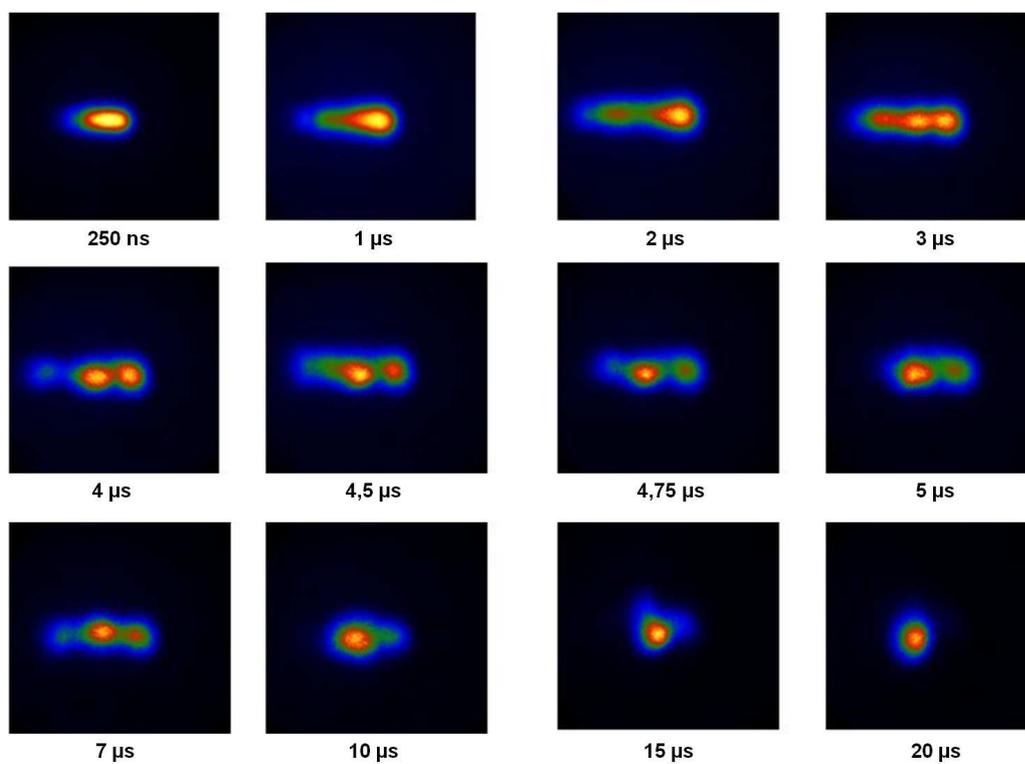
Im Fokuspunkt erzeugt der Laserpuls eine hinreichend hohe Energiedichte, dass es zum Plasmadurchbruch kommt. Das dabei entstehende Plasma besitzt eine Lebensdauer von einigen Mikrosekunden.

Mit einem Verzögerungspulsgenerator (DG535, Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA, USA) wurde der Zeitabstand zwischen Tropfenerzeugung und Laserpuls derart eingestellt, dass sich die Tropfen zur Zeit des Plasmadurchbruchs im vom Plasma ausgefüllten Volumen befinden. Mit einer intensivierten CCD-Kamera und einem vorgesetzten Interferenzfilter wurden senkrecht zur Einfallsrichtung des Lasers und zur Fallrichtung der Tropfen Bilder des Plasmas in ausgewählten Wellenlängenbereichen aufgenommen. Die Verzögerungs- und Integrationszeit der Kamera wurde dabei variiert.

Es wurden Aufnahmen bei Wellenlängen von 656,3 nm, entsprechend der H_{α} -Linie des Wasserstoffs, und 393,4 nm (Ca II) gemacht. Die erhaltenen Bilder sind in Abb. 4.50 dargestellt.



(a) Wasserstoff: H_{α} , $\lambda = 656,3 \text{ nm}$



(b) Calcium: Ca II, $\lambda = 393,4 \text{ nm}$

Abbildung 4.50: Zeitliche Entwicklung der Intensitätsverteilung der Linienemission von Wasserstoff und Calcium

Der Tropfen wird in Abb. 4.50a zunächst als kreisförmiges Objekt sichtbar. Im Zuge der Tropfenverdampfung dehnt sich die Wasserstoffwolke aus und füllt das Plasma mehr und mehr aus. Zum Zeitpunkt $t = 4 \mu\text{s}$ ist die Wasserstoffwolke über nahezu das gesamte Plasmavolumen ausgedehnt und in den Aufnahmen auf der Calcium-Ionenlinie bei 393,4 nm (Abb. 4.50b) wird ein lokaler Anstieg der Emission erkennbar.

Erst nach vollständiger Desolvatisierung des Tropfens setzt also die Atomisierung des Analyten Calcium ein. Dieses Verhalten deckt sich mit früheren Ergebnissen, die beim Tropfeneintrag ins ICP gewonnen wurden [44]. Im weiteren Verlauf kann die Ausdehnung der Calciumwolke verfolgt werden (siehe Abb. 4.50b).

Zum Vergleich der Verfahren LIBS und ICP-OES wurden in beiden Fällen Kalibrationen mit den Elementen Au und Ca angefertigt, indem Tropfen gleicher Größe, aber unterschiedlicher Konzentrationen, in das entsprechende Plasma eingebracht wurden und die Linienemission im Vergleich zur Intensität des Rekombinationsuntergrundes gemessen wurde. Im Falle der ICP-Experimente wurde die Emission end-on gemessen.

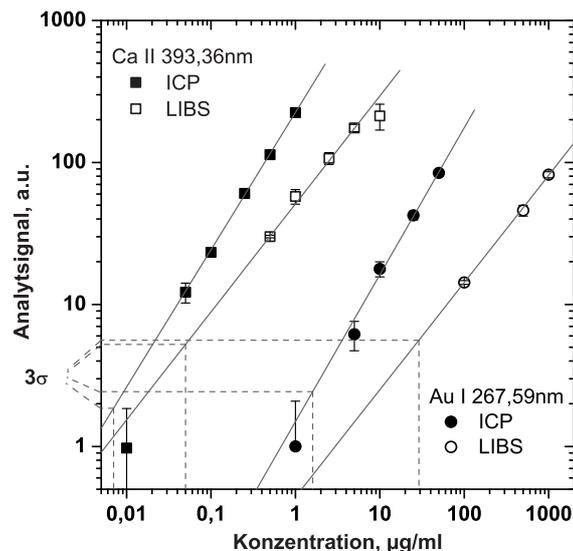


Abbildung 4.51: Kalibration für Au und Ca, ermittelt mittels ICP-OES und LIBS

Abb. 4.51 zeigt die Kalibrationskurven für Au und Ca, die jeweils mittels ICP-OES und LIBS erhalten wurden. Die erreichten 3σ -Nachweisgrenzen (s. Tab. 4.2) liegen bei der ICP-OES niedriger als beim Einsatz von LIBS.

Element	NWG mit LIBS	NWG mit ICP-OES
Ca	50 ng/ml, bzw. 23 fg/Tropfen	7 ng/ml, bzw. 0,5 fg/Tropfen
Au	29 μ g/ml, bzw. 12,7 pg/Tropfen	1,6 μ g/ml, bzw. 0,1 pg/Tropfen

Tabelle 4.2: Mit LIBS und ICP-OES erreichte 3σ -Nachweisgrenzen für die Analyse von Au- und Ca-Lösungstropfen

Kapitel 5

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass eine Elementmassenbestimmung von Partikeln durch ICP-spektrometrische Methoden grundsätzlich möglich ist. Neben der Anwendbarkeit der ICP-Massenspektrometrie konnte in optisch-spektrometrischen Messungen die Kalibration mit Hilfe von monodispersen Lösungstropfen im Mikrometerbereich demonstriert werden.

Dabei war es auch möglich, bei hinreichend großem Signal-Rausch-Verhältnis, die Breite der Massenverteilungen von Partikelproben zu messen.

Als Grundlage für die Optimierung der Methode, d.h. insbesondere zur Verbesserung der Detektionseffizienz der Massenspektrometrie, mit dem Ziel der Analyse von Nanopartikeln bis zu einer Größe von 10 nm, wurden Untersuchungen der Atomisierung, der Ionisation und der Diffusion im ICP durchgeführt. Dabei wurden überraschend große Abhängigkeiten vom Transportgasfluss und den Eigenschaften der Probe, d.h. der Tropfengröße und der Analytmasse, festgestellt.

Aus der Kombination von Injektordurchmesser und Volumengasfluss resultieren bestimmte Bedingungen im Plasma bezüglich der Verteilung von Strömungsgeschwindigkeiten und -richtungen, und gleichzeitig der Temperatur. Änderungen dieser Parameter haben zum einen eine Veränderung der Temperatur im Zentralkanal des ICP zur Folge. Zum anderen verändert sich durch Unterschiede in der Strömungsgeschwindigkeit auch die Wechselwirkungszeit

der Probe mit dem heißen Bereich des Plasmas.

Darüber hinaus führt die energieaufwendige Verdampfung des Wassers aus dem Tropfen ebenso wie die Atomisierung der Analytmasse zu einer starken lokalen Kühlung des Plasmas.

Eine Erhöhung des Transportgasflusses, der Tropfengröße und der Analytmasse führt durch die Verringerung der Temperatur jeweils dazu, dass die Analytatomisierung verzögert einsetzt und ihr Einsatzpunkt damit tiefer ins ICP verschoben wird.

Ein späterer Beginn der Atomisierung hat zur Folge, dass die expandierende Analytwolke an einer vorgegebenen Position im ICP einen vergleichsweise kleineren Durchmesser hat.

Die Sammlungseffizienz mit einem fest positionierten Sampler eines Massenspektrometers erhöht sich somit deutlich durch die verzögert einsetzende Atomisierung der Probe.

Unterschiede in der Diffusionsrate verschiedener Elemente haben einen ähnlichen Effekt. An einer bestimmten Position erreicht die Wolke eines schwereren Elements infolge der geringeren Diffusionsrate einen kleineren Durchmesser als die Wolken leichter Elemente.

Ohne Berücksichtigung, bzw. Kenntnis dieser Effekte führen sie zu systematischen Fehlern in analytischen Messungen. Zudem muss die Atomisation des Analyten vor dem Erreichen des Samplers abgeschlossen sein, und Ionisation und Rekombination müssen einen Gleichgewichtszustand erreicht haben.

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) ist als Verfahren zur Elementmassenbestimmung von Partikeln prinzipiell anwendbar. Die Methode ist jedoch gegenüber der ICP-Spektrometrie, insbesondere der nachweisstarken ICP-MS, in ihrer Genauigkeit und Richtigkeit eingeschränkt. Die erreichbaren Nachweisgrenzen liegen erwartungsgemäß deutlich über den ICP-spektrometrisch bestimmten.

LIBS bietet jedoch den Vorteil einer vergleichsweise einfachen Versuchsanordnung und der Möglichkeit Fernanalysen („Tele-LIBS“) durchzuführen [61,62].

So eignet sich die Methode beispielsweise dazu schnelle, semi-quantitative Analysen in der Industrie bei laufendem Betrieb durchzuführen. Als Monitoring-Anwendung lässt sich der Laserstrahl etwa in den Aerosolstrom einer Abgasanlage fokussieren und die spektrale Emission aus der Ferne messen. Aufwendige Verfahren zur Probennahme vor der Zuführung zu einem ICP-OES- oder ICP-MS-System entfallen damit.

Die analytischen Aussagen, die sich mit Hilfe der ICP-Spektrometrie und LIBS über Nanopartikel machen lassen, sind auf die Elementzusammensetzung und die Masse der Partikel limitiert. Zur vollständigen Charakterisierung von Partikeln müssen die Methoden mit weiteren Techniken, etwa zur Erfassung der Form und Oberflächenbeschaffenheit, kombiniert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] SCHMID, KASPAR und MICHAEL RIEDIKER: *Use of Nanoparticles in Swiss Industry: A Targeted Survey*. Environ. Sci. Technol., 42(7):2253–2260, 2008.
- [2] ZEHNDER, T., P. SCHWALLER, F. MUNNIK, S. MIKHAILOV und J. PATSCHEIDER: *Nanostructural and mechanical properties of nanocomposite nc-TiC/a-C:H films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering*. J. Appl. Phys., 95:4327–4334, 2004.
- [3] SCHLAPBACH, LOUIS und ANDREAS ZÜTTEL: *Hydrogen-storage materials for mobile applications*. Nature, 414:353–358, 2001.
- [4] FERRARI, MAURO: *Cancer Nanotechnology: Opportunities and Challenges*. Nat. Rev. Cancer, 5:161–171, 2005.
- [5] ZIMMERMANN, T., E. PÖHLER und P. SCHWALLER: *Mechanical and Morphological Properties of Cellulose Fibril Reinforced Nanocomposites*. Adv. Eng. Mater., 7(12):1156–1161, 2005.
- [6] KAOUNIDES, L., H. YU und T. HARPER: *Nanotechnology innovation and applications in textiles industry: current markets and future growth trends*. Mater. Tech., 22(4):209–237, 2007.
- [7] RAI, MAHENDRA, ALKA YADAV und ANIKET GADE: *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*. Biotechnology Advances, 27(1):76–83, 2009.
- [8] GU, ZHONG-ZE, HIROSHI UETSUKA, KAZUYUKI TAKAHASHI, RIE NAKAJIMA, HIROSHI ONISHI, AKIRA FUJISHIMA und OSAMU SA-

- TO: *Structural Color and the Lotus Effect*. *Angew. Chem. Ind. Ed.*, 42(8):894–897, 2003.
- [9] PARKIN, IVAN P. und ROBERT G. PALGRAVE: *Self-cleaning coatings*. *J. Mater. Chem.*, 15:1689–1695, 2005.
- [10] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate*, 2008. ISO/TS 27687.
- [11] BENN, TROY M. und PAUL WESTERHOFF: *Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics*. *Environ. Sci. Technol.*, 42:4133–4139, 2008.
- [12] MUELLER, NICOLE C. und BERND NOWACK: *Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment*. *Environ. Sci. Technol.*, 42:4447–4453, 2008.
- [13] GOTTSCHALK, FADRI, TOBIAS SONDERER, ROLAND W. SCHOLZ und BERND NOWACK: *Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions*. *Environ. Sci. Technol.*, 43:9216–9222, 2009.
- [14] HILLYER, JULIÁN F. und RALPH M. ALBRECHT: *Gastrointestinal Per-sorption and Tissue Distribution of Differently Sized Colloidal Gold Nanoparticles*. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 90(12):1927–1936, 2001.
- [15] DE JONG, WIM H., WERNER I. HAGENS, PETRA KRYSSTEK, MARINA C. BURGER, ADRIËNNE J.A.M. SIPS und ROBERT E. GEERTSMA: *Particle size-dependent organ distribution of gold nanoparticles after intravenous administration*. *Biomaterials*, 29:1912–1919, 2008.
- [16] HAINFELD, JAMES F., DANIEL N. SLATKIN und HENRY M. SMILOWITZ: *The use of gold nanoparticles to enhance radiotherapy in mice*. *Phys. Med. Biol.*, 49:N309–N315, 2004.

- [17] O'NEAL, D. PATRICK, LEON R. HIRSCH, NAOMI J. HALAS, J. DONALD PAYNE und JENNIFER L. WEST: *Photo-thermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles*. Cancer Letters, 209:171–176, 2004.
- [18] KRISTEK, PETRA, ANDREA ULRICH, CARMEN CECILIA GARCIA, SRIRANG MANOHAR und ROB RITSEMA: *Application of plasma spectrometry for the analysis of engineered nanoparticles in suspensions and products*. J. Anal. At. Spectrom., 26:1701–1721, 2011.
- [19] ZHAO, YULIANG, GENGMEI XING und ZHIFANG CHAI: *Are carbon nanotubes safe?* Nature Nanotech., 3:191–192, 2008.
- [20] KIPEN, HOWARD M. und DEBRA L. LASKIN: *Smaller is not always better: nanotechnology yields nanotoxicology*. Am. J. Physiol. Lung Cell. Mol. Physiol., 289:L696–L697, 2005.
- [21] KAGAN, VALERIAN E., HÜLYA BAYIR und ANNA A. SHVEDOVA: *Nanomedicine and nanotoxicology: two sides of the same coin*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 1(4):313–316, 2005.
- [22] LIMBACH, LUDWIG K., PETER WICK, PIUS MANSER, ROBERT N. GRASS, ARIE BRUININK und WENDELIN J. STARK: *Exposure of Engineered Nanoparticles to Human Lung Epithelial Cells: Influence of Chemical Composition and Catalytic Activity on Oxidative Stress*. Environ. Sci. Technol., 41:4158–4163, 2007.
- [23] HETT, A. und THOMAS K. EPPRECHT: *Nanotechnologie: Kleine Teile – große Zukunft? Auswirkungen auf die Versicherung*. J. Verbr. Lebensm., 3:302–307, 2008.
- [24] WÖRLE-KNIRSCH, J. M. und H. F. KRUG: *Risikoforschung und toxikologische Bewertung von Nanomaterialien*. In: *Nano: Chancen und Risiken aktueller Technologien*. André Gzásó and Sabine Greßler and Fritz Schiemer, 2007.
- [25] ROSS, MALCOLM und ROBERT P. NOLAN: *History of asbestos discovery and use and asbestos-related disease in context with the occurrence*

- of asbestos within ophiolite complexes.* Geological Society of America Special Paper 373, Seiten 447–470, 2003.
- [26] HOBBS, S.E. und J.W. OLESIK: *Influence of incompletely desolvated droplets and vaporizing particles on chemical matrix effects in inductively coupled plasma spectrometry: time gated optical emission and laser induced fluorescence measurements.* Spectrochim. Acta Part B, 52:353–367, 1997.
- [27] OLESIK, J.W., J.A. KINZER und G.J. MCGOWAN: *Observation of atom and ion clouds produced from single droplets of sample in inductively coupled plasmas by optical emission and laser-induced fluorescence imaging.* Appl. Spectrosc., 51:607–616, 1997.
- [28] OLESIK, J.W. und J.A. KINZER: *Measurement of monodisperse droplet desolvation in an inductively coupled plasma using droplet size dependent peaks in Mie scattering intensity.* Spectrochim. Acta Part B, 61:696–704, 2006.
- [29] OLESIK, JOHN W.: *Investigating the Fate of Individual Sample Droplets in Inductively Coupled Plasmas.* Appl. Spectrosc., 51(5):158A–175A, 1997.
- [30] LAZAR, ALEXANDRU C. und PAUL B. FARNSWORTH: *Matrix Effect Studies in the Inductively coupled Plasma with Monodisperse Droplets. Part I: The Influence of Matrix on the Vertical Analyte Emission Profile.* Appl. Spectrosc., 53:457–464, 1999.
- [31] LAZAR, ALEXANDRU C. und PAUL B. FARNSWORTH: *Matrix Effect Studies in the Inductively coupled Plasma with Monodisperse Droplets. Part II: The influence of matrix on spatially integrated ion density.* Appl. Spectrosc., 53:465–470, 1999.
- [32] HOUK, R. S., ROYCE K. WINGE und XIAOSHAN CHEN: *High Speed Photographic Study of Wet Droplets and Solid Particles in the Inductively Coupled Plasma.* J. Anal. At. Spectrom., 12:1139–1148, October 1997.

- [33] AESCHLIMAN, D.B., S.J. BAJIC, D.P. BALDWIN und R.S. HOUK: *High-speed digital photographic study of an inductively coupled plasma during laser ablation: comparison of dried solution aerosols from a microconcentric nebulizer and solid particles from laser ablation.* J. Anal. At. Spectrom., 18:1008–1014, 2003.
- [34] PERDIAN, D.C., S.J. BAJIC, D.P. BALDWIN und R.S.HOUK: *Time-resolved studies of particle effects in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry – Part 1.* J. Anal. At. Spectrom., 23:325–335, 2009.
- [35] PERDIAN, D.C., S.J. BAJIC, D.P. BALDWIN und R.S.HOUK: *Time-resolved studies of particle effects in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry – Part 2.* J. Anal. At. Spectrom., 23:336–341, 2009.
- [36] RUSSO, R.E., R. WITHNELL und G.M. HIEFTJE: *Simple and inexpensive design for an isolated droplet generator useful in studies of atomization in flames.* Appl. Spectrosc., 35:531–536, 1981.
- [37] GROH, SEBASTIAN: *Atomisierung von Mikrotröpfchen im induktiv gekoppelten Plasma.* Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund, November 2008.
- [38] REED, THOMAS B.: *Induction-Coupled Plasma Torch.* J. Appl. Phys., 32:821–824, 1961.
- [39] BOUMANS, P. W. J. M. (Herausgeber): *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 1, Methodology, Instrumentation and Performance.* John Wiley and Sons, New York, NY, 1987.
- [40] BOUMANS, P. W. J. M. (Herausgeber): *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 2, Applications and Fundamentals.* John Wiley and Sons, New York, NY, 1987.
- [41] MONTASER, AKBAR und D.W. GOLIGHTLY: *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry.* VCH Publishers, Inc., New York, 2 Auflage, 1992.

-
- [42] MONTASER, AKBAR: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Wiley-VCH, New York, 1998.
- [43] HOUK, R. S. und JOSEPH J. THOMPSON: *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. Mass Spectrometry Reviews, 7:425–461, 1988.
- [44] GROH, SEBASTIAN, CARMEN C. GARCIA, AYRAT MURTAZIN, VLASTA HORVATIC und KAY NIEMAX: *Local effects of atomizing analyte droplets on the plasma parameters of the inductively coupled plasma*. Spectrochim. Acta Part B, 64(3):247–254, 2009.
- [45] FARNSWORTH, P.B., B.W. SMITH und N. OMENETTO: *Computer modeling of collection efficiency of laser excited fluorescence from a graphite furnace*. Spectrochim. Acta Part B, 45:1151–1166, 1990.
- [46] FARNSWORTH, P.B.: *Efficiency calculations for spectroscopic collection optics*. Spectrochim. Acta Part B, 50:1159–1161, 1995.
- [47] NUSSBAUM, A.: *Advanced geometric optics on a programmable pocket calculator*. Am. J. Phys., 47:351–354, 1979.
- [48] OLESIK, JOHN W. und STEEVEN E. HOBBS: *Monodisperse Dried Microparticulate Injector: A New Tool for Studying Fundamental Processes in Inductively Coupled Plasmas*. Anal. Chem., 66(20):3371–3378, October 1994.
- [49] <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.
- [50] LIDE, DAVID R. (Herausgeber): *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 2008.
- [51] VEHRING, REINHARD, WILLARD R. FOSS und DAVID LECHUGA-BALLESTEROS: *Particle formation in spray drying*. J. Aerosol Sci., 38(7):728–746, 2007.
- [52] GSCHWIND, SABRINA, LUCA FLAMIGNI, JOACHIM KOCH, OLGA BO-ROVINSKAYA, SEBASTIAN GROH, KAY NIEMAX und DETLEF GÜNTHER: *Capabilities of inductively coupled plasma mass spectrometry for*

- the detection of nanoparticles carried by monodisperse microdroplets.* J. Anal. At. Spectrom., 26:1166–1174, 2011.
- [53] LINDNER, HELMUT und ANNEMIE BOGAERTS: *Multi-element model for the simulation of inductively coupled plasmas: Effects of helium addition to the central gas stream.* Spectrochim. Acta Part B, 66(6):421–431, 2011.
- [54] LINDNER, HELMUT, AYRAT MURTAZIN, SEBASTIAN GROH, KAY NIEMAX und ANNEMIE BOGAERTS: *Simulation and Experimental Studies on Plasma Temperature, Flow Velocity, and Injector Diameter Effects for an Inductively Coupled Plasma.* Anal. Chem., 83:9260–9266, 2011.
- [55] GRIEM, HANS R.: *Plasma Spectroscopy.* New York: McGraw-Hill, 1964.
- [56] SHOZO TAMAKI, TSUKASA KURODA: *The electronic partition functions of atoms and ions between 7000 and 12000 K.* Spectrochim. Acta Part B, 42(10):1105–1111, 1987.
- [57] SMITH, PETER L., CLAAS HEISE, JIM R. ESMONDA und ROBERT L. KURUCZ: *Atomic spectral line database.* Website. <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>.
- [58] FIVET, V., P. QUINET, É. BIÉMONT und H. L. XU: *Transition probabilities and lifetimes in gold (Au I and Au II).* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 39:3587–3598, 2006.
- [59] WÄLLE, M., J. KOCH, L. FLAMIGNI, S. HEIROTH, T. LIPPERT, W. HARTUNG und D. GÜNTHER: *Detection efficiencies in nano- and femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.* Spectrochim. Acta Part B, 64:109–112, 2009.
- [60] GROH, S., P. K. DIWAKAR, C. C. GARCIA, D. W. HAHN und K. NIEMAX: *100% Efficient Sub-Nanoliter Sample Introduction in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Inductively Coupled Plasma Spectrometry: Implications for Ultralow Sample Volumes.* Anal. Chem., 82:2568–2573, 2010.

- [61] SALLÉ, BÉATRICE, JEAN-LUC LACOUR, EVELYNE VORS, PASCAL FICHET, SYLVESTRE MAURICE, DAVID A. CREMERS und ROGER C. WIENS: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements*. Spectrochim. Acta Part B, 59:1413–1422, 2004.
- [62] GONZÁLEZ, R., P. LUCENA, L. M. TOBARIA und J. J. LASERNA: *Standoff LIBS detection of explosive residues behind a barrier*. J. Anal. At. Spectrom., 24:1123–1126, 2009.

Im Rahmen dieser Dissertation entstandene Publikationen

Den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnissen gehen Untersuchungen im Rahmen einer Diplomarbeit voraus, die in der folgenden Publikation beschrieben sind.

Local effects of atomizing analyte droplets on the plasma parameters of the inductively coupled plasma

Sebastian Groh, Carmen C. Garcia, Ayrat Murtazin, Vlasta Horvatic, Kay Niemax

Spectrochim. Acta Part B, 64 (2009), 247–254

Im Rahmen dieser Dissertation sind dazu die folgenden Publikationen entstanden:

1. Characterization of particles made by desolvation of monodisperse microdroplets of analyte solutions and particle suspensions for nanoparticle calibration in inductively coupled plasma spectrometry

Carmen C. Garcia, Ayrat Murtazin, Sebastian Groh, Maria Becker, Kay Niemax

Spectrochim. Acta Part B, 65 (2010), 80–85

2. Characterization of single Au and SiO₂ nano- and microparticles by ICP-OES using monodisperse droplets of standard solutions for calibration
Carmen C. Garcia, Ayrat Murtazin, Sebastian Groh, Vlasta Horvatic, Kay Niemax
J. Anal. At. Spectrom., 25 (2010), 645–653
3. 100% Efficient Sub-Nanoliter Sample Introduction in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Inductively Coupled Plasma Spectrometry: Implications for Ultralow Sample Volumes
S. Groh, P. K. Diwakar, C. C. Garcia, A. Murtazin, D. W. Hahn, K. Niemax
Anal. Chem., 82 (2010), 2568–2573
4. Measurement of element mass distributions in particle ensembles applying ICP-OES
Ayrat Murtazin, Sebastian Groh, Kay Niemax
J. Anal. At. Spectrom., 25 (2010), 1395–1401
5. Study of analyte dissociation and diffusion in laser-induced plasmas: implications for laser-induced breakdown spectroscopy
Prasoon K. Diwakar, Sebastian Groh, Kay Niemax, David W. Hahn
J. Anal. At. Spectrom., 25 (2010), 1921–1930
6. Capabilities of inductively coupled plasma mass spectrometry for the detection of nanoparticles carried by monodisperse microdroplets
Sabrina Gschwind, Luca Flamigni, Joachim Koch, Olga Borovinskaya, Sebastian Groh, Kay Niemax, Detlef Günther
J. Anal. At. Spectrom., 26 (2011), 1166–1174
7. Simulation and Experimental Studies on Plasma Temperature, Flow Velocity, and Injector Diameter Effects for an Inductively Coupled Plasma
Helmut Lindner, Ayrat Murtazin, Sebastian Groh, Kay Niemax, Annie Bogaerts
Anal. Chem., 83 (2011), 9260–9266

8. Investigation of sample introduction- and plasma-related matrix effects in inductively coupled plasma spectrometry applying single analyte droplet and particle injection

Ayrat Murtazin, Sebastian Groh, Kay Niemax

Spectrochim. Acta Part B, 67 (2012), 3-16

Danksagung

Viele Menschen haben mich auf meinem Weg begleitet. Für die Unterstützung bin ich jedem Einzelnen dankbar. Alle in ihrer Gesamtheit hier aufzuführen, würde den vertretbaren Rahmen bei weitem übersteigen.

Einigen möchte ich jedoch meinen ganz speziellen Dank aussprechen.

Zunächst danke ich Herrn **Prof. Dr. Dr. h.c. Kay Niemax** für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit unter seiner Betreuung anzufertigen und an die interessanten Ergebnisse der Diplomarbeit anzuknüpfen. Durch seine motivierende und gleichsam geduldige Art war die Forschung in seiner Arbeitsgruppe eine äußerst positive Erfahrung.

Herrn **Prof. Dr. Thomas Weis** danke ich für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbringt, und seine Bereitschaft das Koreferat zu übernehmen.

Meinem Kollegen **Dr. Ayrat Murtazin** danke ich für die langjährige gute Zusammenarbeit, für die vielen Dinge aus seinem Erfahrungsschatz, die er an mich weitergegeben hat, und für die stets angenehme Atmosphäre im Büro und im Labor.

Herrn **Dr. Alex von Bohlen** möchte ich meinen Dank zum einen für die Anfertigung der Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop aussprechen. Zum anderen bin ich ihm dankbar für die Motivation während der Phase des Niederschreibens der Arbeit.

Ohne die fachliche Kompetenz der **Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstatt** des ISAS wären viele Experimente nicht zu realisieren gewesen.

Zudem danke ich der **Deutschen Forschungsgemeinschaft** für die finanzielle Förderung des Projekts, in dessen Rahmen die Ergebnisse für diese Dissertation erarbeitet wurden.

Meinen Eltern **Christa und Friedhelm Groh** danke ich für die uneingeschränkte Unterstützung und Förderung meiner Interessen über all die Jahre.

Meine Freundin **Margareta Neuhaus** hat mir zu jeder Zeit liebevoll Rückhalt gegeben, wenn ich ihn brauchte. Für die Kraft, die sie mir gegeben hat, und für die Zeit, die sie sich für mich genommen hat, danke ich ihr aus ganzem Herzen.